

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2015.05.002

浇注型 PBX 混合工艺参数优化*

席 鹏 王晓峰 李媛媛 南 海 杨建刚 譙 娟

西安近代化学研究所(陕西西安,710065)

[摘 要] 为消除高聚物黏结炸药(PBX)中的低密度缺陷,采用正交试验法和单因素分析法设计了工艺试验,研究了捏合时间、捏合温度、转速、药浆静置时间 4 个混合工艺参数对热塑性高聚物黏结炸药均匀性的影响。结果表明:黏结剂分布不均匀,在 CT 检测中表现为低密度点,在剖面试验中表现为黏结剂胶团,胶团与炸药之间逐渐过渡,没有明显的界面;药浆静置时间是影响黏结剂分布的主要因素,其次是捏合机转速;当温度 80~90℃、捏合时间 60~180 min 时,捏合温度和捏合时间是次要因素;确定最佳工艺参数为:捏合温度 85℃,捏合时间 120 min,转速 30 r/min,静置时间 60~120 min,试验验证了参数的有效性。

[关键词] 材料科学;浇注型高聚物黏结炸药;低密度;正交试验;工艺参数;CT 检测

[分类号] TQ564

引言

浇注型高聚物黏结炸药(PBX)是一种采用聚合物为载体的注装低易损炸药,广泛应用于水中兵器、侵彻武器等^[1-2]。与 TNT 基熔铸炸药不同^[3-4],浇注型 PBX 不存在明显的相变密度差异,因此不存在缩孔、疏松和粗结晶等缺陷^[5]。浇注型 PBX 中含有较多黏结剂,如果黏结剂分布不均匀,会在炸药局部富集,导致装药成型后出现低密度区(点)。黏结剂均匀分布是保证弹药组分均匀性的必要条件,直接影响到弹药的功能性、安全性和可靠性。热塑性浇注型 PBX 中的颗粒浸润过程对温度、剪切速率和剪切时间等工艺参数比较敏感,黏结剂在分布均匀后还会因为环境变化而产生二次富集。为实现黏结剂均匀分布,传统的混合工艺转速和捏合时间均达到极限,增加了安全性风险和工艺成本,但是依然无法避免炸药中出现低密度缺陷。

本研究以 HMX 基热塑性浇注型高聚物黏结炸药(PBX-3)为研究对象,采用正交试验法,对捏合温度、捏合机转速、捏合时间和静置时间等 4 个因素进行分析和讨论,在确定影响黏结剂分布均匀性的主要因素后,对主要因素进行单因素分析,获得最佳的工艺参数,并验证工艺参数有效性,提供一条消除低密度缺陷的技术途径。

1 试验

1.1 配方及工艺

PBX-3,西安近代化学研究所研制,其配方(质

量分数)为:热塑性黏结剂,11%;HMX, $a\%$;球形 Al 粉, $b\%$;添加剂,1%。

样品采用真空捏合-真空浇注工艺。称量 1 kg 样品进行真空捏合,捏合温度 80~90℃,捏合时间 60~180 min,捏合机转速 10~30 r/min;捏合后,药浆在烘箱内静置 60~360 min,真空浇注到 $\varnothing 80$ mm \times 120 mm 模具内,室温固化 48 h。

1.2 正交试验

浇注型 PBX 的制备通过真空捏合-真空浇注完成。真空捏合工艺是将液相载体和固相填料通过剪切作用捏合成均匀流体的过程。根据流体流变特性,确定炸药捏合温度 80~90℃,捏合时间 60~180 min,捏合机转速 10~30 r/min。浇注工序是在高温真空条件下将炸药注入模具,固化形成具有一定形状的固体炸药。真空捏合-真空浇注工艺属于间歇式工艺,炸药在装填到战斗部之前经过高温储存,高温储存时间即为静置时间。由于捏合机投料量差异及浇注装填速度的不同,静置时间一般为 60~360 min。在上述工艺参数下,炸药性能基本满足爆轰要求和装药工艺要求,但是在 CT 检测中,偶尔会存在低密度疑点,经剖析试验确认属于黏结剂的不均匀分布。

根据以往工艺经验判断,捏合温度、捏合机转速、捏合时间、静置时间等 4 因素可能影响炸药中黏结剂的分布。选取上述因素进行 4 因素 3 水平正交试验,优化工艺参数,消除炸药中黏结剂不均匀分布

* 收稿日期:2015-01-09

作者简介:席鹏(1985~),男,硕士,高级工程师,主要从事炸药配方及工艺研究。E-mail:xipeng-57@163.com

的质量隐患。因素水平选择如表 1 所示。

表 1 试验因素水平表
Tab.1 Factors and levels

水平	因素			
	A(捏合温度)/ ℃	B(捏合时间)/ min	C(捏合机转速)/ (r · min ⁻¹)	D(静置时间)/ min
1	80	60	10	60
2	85	120	20	120
3	90	180	30	360

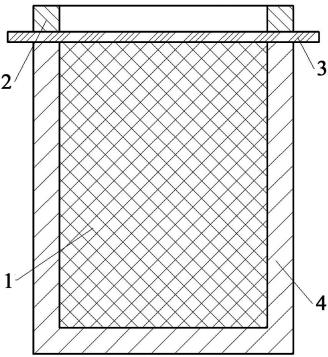
1.3 分布均匀性测试及表征方法

CT 扫描分析:将固化成型药柱退出模具,去除表面 5 mm 的残药,采用 4MeV 工业 CT 对剩余药柱进行 DR 检测和 CT 检测。如果 DR 检测中能够看到明显的质量疑点,则在质量疑点处进行断面 CT 复查;如果 DR 图中无质量疑点,则对药柱进行 CT 抽检,抽检断面每隔 10 mm 一层。对于单发药柱,如果 CT 检测药柱中未发现质量差异,则分布均匀性标识数为“0”;出现 1~2 处质量疑点且未出现连续分布时(最大直径小于 3 mm),则标识数为“1”;出现 3 处及 3 处以上疑点或出现连续质量疑点分布(最大直径大于 3 mm)的标识数为“2”。

药柱剖面分析:药柱 CT 检测完成后进行剖面分析。将药柱沿径向逐层剖面分析,每 2 层间距不大于 1.5 mm。药柱中未发现质量差异,则分布均匀性标识数为“0”;出现 1~2 处缺陷(或质量疑点)且未出现连续分布时(最大直径小于 3 mm),则标识数为“1”;出现 3 处及 3 处以上缺陷(或质量疑点)或出现连续质量疑点分布(最大直径大于 3mm)的标识数为“2”。

1.4 黏结剂析出试验

黏结剂析出试验装置如图 1 所示,主要由壳体、滤纸和压环组成。将 PBX-3 炸药装填到药筒中,采用电子天平称量药量。在烘箱内静置不同时间后,取出滤纸,称量滤纸质量增量,计算炸药中黏结剂析出百分数。滤纸为 Watman 1#定性滤纸,直径 150 mm;电子天平分度值 0.000 1 g。



1 - PBX-3;2 - 压环;3 - 滤纸;4 - 壳体
图 1 黏结剂析出试验装置示意图

Fig.1 Test device used for binder precipitation experiment

2 结果与分析

正交试验设计 4 因素 3 水平,选择 $L_9(3^4)$ 型正交表^[6]进行试验,所设计的试验方案及试验结果如表 2 所示。

2.1 均匀性试验结果

如表 2 所示,在 9 组试验中,7 组 CT 试验结果与剖面结果一致,其中 4 组标识数结果为 0,分布均匀性良好;有 3 组标识数结果为 4,发现较多分布不均匀点;剩余 2 组试验中,CT 试验结果检测出的不均匀点标识数高于剖面试验。

表 2 正交试验方案及试验结果
Tab.2 Scheme and results of orthogonal experiment

序号	试验代号	因素				分布均匀性标识数		
		A/℃	B/min	C/(r · min ⁻¹)	D/ min	CT 法	剖面法	合计
1 [#]	A1B1C1D1	80	60	10	60	2	2	4
2 [#]	A1B2C2D2	80	120	20	120	0	0	0
3 [#]	A1B3C3D3	80	180	30	360	2	1	3
4 [#]	A2B1C2D3	85	60	20	360	2	2	4
5 [#]	A2B2C3D1	85	120	30	60	0	0	0
6 [#]	A2B3C1D2	85	180	10	120	1	0	1
7 [#]	A3B1C3D2	90	60	30	120	0	0	0
8 [#]	A3B2C1D3	90	120	10	360	2	2	4
9 [#]	A3B3C2D1	90	180	20	60	0	0	0

X 射线检测的基本原理是 X 射线透射构件后,射线强度被部分衰减,以强度分布图形投射在底片上^[7]。如果构件的厚度或密度发生变化或存在密度与基材不同的缺陷,影响了射线的透射强度,在显影的底片上就会呈现不同的对比度,产生试件不均匀分布的图像。CT 试验中未发现夹杂、孔穴等缺陷,检测出的质量差异主要表现为药柱截面 CT 中存在椭圆形、长条环形和其他无规则形状的低密度点(或斑)。图 2 是试验中出现的一处椭圆形低密度点。

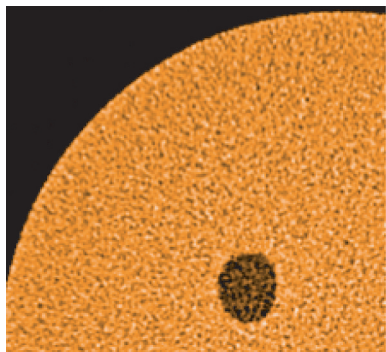


图 2 3[#]试验中出现的一处低密度点

Fig. 2 A low density dot appears in test 3[#]

经过对 CT 检测出的低密度点进行剖面分析,这种低密度点在炸药中表现为黏结剂胶团,但是胶团与炸药之间是逐渐过渡的,没有明显的边界,如图 3 所示。

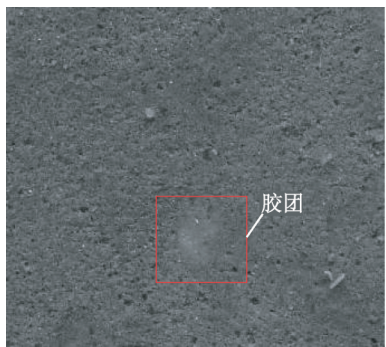


图 3 剖面分析中出现的均匀分布现象

Fig. 3 Uneven distribution in section test

在混合过程中黏结剂凝聚或混合后黏结剂析出,均会导致装药中黏结剂富集,表现为胶团现象。胶团中主要组分是黏结剂,同时含有少量的固体填料。如果胶团中的固体填料(高密度)组分进一步增加,则很难通过肉眼观测到分布均匀性差异。在保证 CT 精度和穿透能力的前提下,CT 分析方法对于黏结剂均匀性的判断准确性优于剖面分析。

2.2 正交试验结果

根据表 2 所示试验结果,分别以 CT 检测结果和 CT/剖面分析综合判定结果作为效果衡量指标,

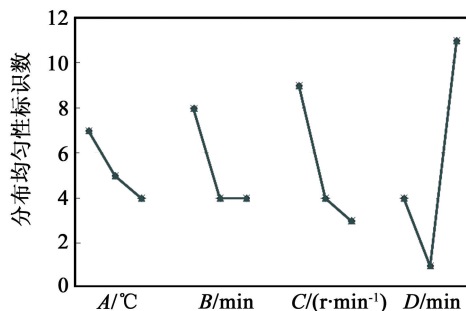
根据正交试验分析法^[6]对试验结果进行分析,如表 3 所示。

表 3 正交试验结果分析

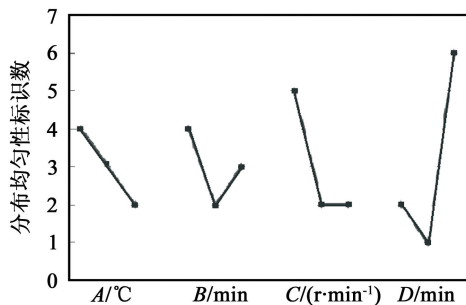
Tab. 3 Results analysis of orthogonal experiment

指标	CT/剖面分析				CT			
	A	B	C	D	A	B	C	D
K_1	7	8	9	4	4	4	5	2
K_2	5	4	4	1	3	2	2	1
K_3	4	4	3	11	2	3	2	6
极差	3	4	6	10	2	2	3	5
主次因素	$D > C > B > A$				$D > C > B = A$			

从表 3 可以看出,在捏合温度 80 ~ 90 ℃、捏合时间 60 ~ 180 min、捏合机转速 10 ~ 30 r/min、捏合完成样品放在烘箱内静置 60 ~ 360 min 范围内,采用 CT/剖面综合分析方法分析,影响试验结果的主次因素依次是 D (静置时间) $> C$ (捏合机转速) $> B$ (捏合时间) $> A$ (捏合温度);以 CT 结果单独分析,影响试验结果的主次因素依次是 D (静置时间) $> C$ (捏合机转速) $> B$ (捏合时间) $= A$ (捏合温度)。无论采用 CT/剖面综合分析方法还是以 CT 结果单独分析,因素 D (静置时间)都是影响试验结果的主要因素,其次是捏合机转速,捏合温度和捏合时间属于影响试验结果的次要因素。分析各因素和水平对试验结果的影响趋势,结果如图 4 所示。



(a) CT/剖面分析



(b) CT 分析

图 4 试验因素及水平对均匀性的影响

Fig. 4 Influence of experimental factors and levels on the mixing uniformity

从图 4(a)可以看出,随着温度升高,捏合时间延长,捏合机转速增加,分布均匀性标示数下降,试验结果向有利方向发展。再参考图 4(b),由于捏合时间对试验影响处于次要因素,且在 120 min 存在拐点,从降低成本的角度讲,选择捏合时间 120 min。从图 4 还可以看出,选择温度 90 ℃,捏合时间 120 min,转速 30 r/min,静置时间 120 min 时,质量疑点标识数最低,质量最好。但是,考虑到设备的供热能力等因素,由于捏合温度不是影响炸药该性能的主要因素,因此适当降低温度,可以保证水浴设备的适应性,因此选择捏合温度为 85 ℃。

2.3 静置时间对分布均匀性的影响

正交试验表明,静置时间是影响炸药黏结剂分布均匀性的主要因素。分布均匀的流体在静置过程中,必然产生粒子沉降,低密度组分(液相载体)在表面析出。黏结剂析出量越大,则在最终装药中形成不均匀分布的隐患越高。在正交试验基础上,对静置时间采用单因素分析,试验结果如图 5 所示。

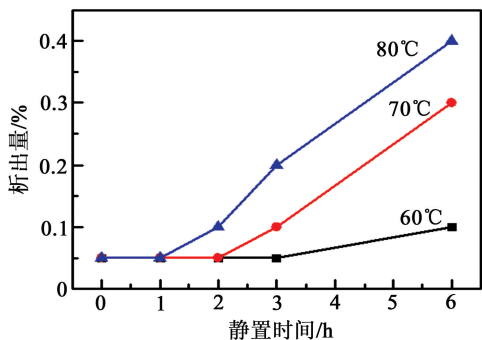


图 5 黏结剂析出量和静置时间的关系

Fig. 5 Relationship between binder precipitation and standing time

从图 5 可以看出,PBX-3 炸药在静置过程中,黏结剂析出量与静置时间、温度有关。温度越高,静置时间越长,黏结剂析出量越大。在 80 ℃ 静置 2 h 后,药浆中析出黏结剂 0.1%,约等效于 70 ℃ 3 h 或 60 ℃ 6 h。浇注型 PBX 炸药采用真空捏合-真空浇注工艺,对于这种间歇式制备工艺而言,无法避免药浆静置现象。在充分考虑捏合机物料供给能力和浇注速度的前提下,尽量降低静置时间。对正交试验确定的静置时间 120 min 进一步优化并限制,静置时间在 60 ~ 120 min 时,静置温度与捏合温度相同,静置时间必须大于 120 min 的情况下,应将静置时物料温度降低到 60 ℃。

2.4 试验验证

以捏合温度 85 ℃,捏合时间 120 min,转速 30 r/min,静置时间 60 ~ 360 min 时进行试验验证,每

组试验重复 3 次,取平均值,结果如表 4 所示。

表 4 验证试验结果

Tab. 4 Validate test results

序号	静置时间/ min	静置温度/ ℃	分布均匀性标识数	
			CT 法	剖面法
10	60	85	0	0
11	120	85	0	0
12	120	70	0	0
13	360	60	0	0

由表 4 可以看出,在工艺参数优化后,能够解决浇注型 PBX 黏结剂分布不均匀的问题。通过多因素正交试验和静置时间单因素试验,确定的工艺参数为:捏合温度 85 ℃,捏合时间 120 min,转速 30 r/min;静置时间在 60 ~ 120 min 时,静置温度与捏合温度相同;当静置时间大于 120 min 时,物料温度降低到 60 ℃。

3 结论

1) 浇注型 PBX 炸药黏结剂分布不均匀在 CT 中表现为低密度点(或斑),在实物中表现为黏结剂的富集分布,但是低密度点与炸药之间没有明显的边界,CT 检测精度高于剖面分析。

2) 影响炸药中黏结剂不均匀分布的主要因素是药浆静置时间,其次依次是捏合机转速、捏合时间和温度。

3) 确定最佳工艺参数为捏合温度 85 ℃,捏合时间 120 min,转速 30 r/min,静置时间在 60 ~ 120 min 时,静置温度与捏合温度相同;静置时间大于 120 min 时,物料温度降低到 60 ℃。经过验证,能够解决浇注型 PBX 炸药黏结剂分布不均匀的现象。

参 考 文 献

- [1] 孙华,郭志军. PBX 炸药技术特性及在水中兵器上的应用[J]. 装备指挥技术学院学报,2009,20(3):108-111.
Sun Hua, Guo Zhijun. Characteristics of PBX dynamite and its application in undersea weaponry[J]. Journal of the Academy of Equipment Command & Technology, 2009,20(3):108-111.
- [2] 席鹏,南海. 串联侵彻战斗部装药技术及发展趋势[J]. 飞航导弹,2014(6):87-90.
- [3] 孙业斌,惠君明,曹欣茂. 军用混合炸药[M]. 北京:兵器工业出版社,1995:169-212.
- [4] 黄勇,郑保辉,谢志毅,等. 熔铸炸药加压凝固过程研究[J]. 含能材料,2013,21(1):25-29.
Huang Yong, Zheng Baohui, Xie Zhiyi, et al. Pressured solidification process of melt-cast explosive [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2013,21(1):25-29.

- [5] 席鹏,王晓峰,郑亚峰,等. 压应力对浇注 PBX 装药侧隙缺陷的影响[J]. 含能材料. 2014,22(5):674-677.
Xi Peng, Wang Xiaofeng, Zheng Yafeng, et al. Influence of compressive stress on annular gap defect of casting-PBX charge [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2014,22(5):674-677.
- [6] 李云雁,胡传荣. 试验设计与数据处理[M]. 2 版. 北京:化学工业出版社,2008.
- [7] 戴斌,张伟斌,田勇,等. 含能材料损伤裂纹的工业 CT 图像分析[J]. CT 理论和应用研究,2009,18(4):68-74.
Dai Bin, Zhang Weibin, Tian Yong, et al. Analysis of damaging crack in industrial CT image of energetic material[J]. Computerized Tomography Theory and Applications, 2009,18(4):68-74.

Optimization of Mixing Process Parameters for Casting PBX Charge

XI Peng, WANG Xiaofeng, LI Yuanyuan, NAN Hai, YANG Jiangang, QIAO Juan

Xi'an Modern Chemistry Research Institute (Shaanxi Xi'an, 710065)

[ABSTRACT] In order to eliminate the defect of low density in the polymer bonded explosives (PBX), the influence of four parameters including kneading time, kneading temperature, rotation speed and standing time of slurry on mixing uniformity of a thermoplastic PBX were investigated by orthogonal experiment and single factor analysis method in technological test. Results show that the binder uneven distribution exhibits as low density dot in CT detection and micellar in section test respectively, and there is no obvious interface between explosive and micellar due to their mutual gradual transition. Standing time of slurry is the major factor affecting binder dispersibility, followed by kneader rotation speed. The kneading temperature and kneading time are subordinate factors within interzone of 80 ~ 90 °C and 60 ~ 180 min respectively. Finally, the optimal process parameters determined and validated by tests are kneading temperature 85 °C, kneading time 120 min, rotation speed 30 r/min and standing time of slurry 60 ~ 120 min.

[KEY WORDS] material science; casting polymer bonded explosive; low density; orthogonal experiment; process parameter; CT detection

(上接第 4 页)

Formulation Design of Energetic Ink and Its Application in Microporous Charge

SHEN Longsheng, DAI Ji, YE Yinghua, HU Yan

School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology (Jiangsu Nanjing, 210094)

[ABSTRACT] In order to optimize micro-charge methods and design appropriate energetic ink formulations, two kinds of charge, the ink-jet printing and wet press charge, were combined. Charge density has been significantly improved and better charge uniformity was obtained. Combustion process and combustion products were analyzed and characterized by means of laser ignition combined with high-speed photography and X-ray diffraction (XRD). The influences of carrier type, Nano Al/CuO content and Φ value of energetic ink to combustion were researched. Results show that NC has excellent properties with respect to ink performance, charge performance, ignition and combustion performances. NC is the preferred energetic ink suitable for acting as a carrier, and when the optimal carrier NC content is 7.5% and the optimal thermite Φ value is 1.6, the measured average impulse is 145 $\mu\text{N} \cdot \text{s}$ in this pharmaceutical formulations.

[KEY WORDS] ink-jet printing; nano Al/CuO; energetic ink; micro-charge