

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2020.06.007

黏结剂对 TKX-50 基压装炸药机械感度和成型性的影响^{*}

姚李娜 王彩玲 韩仲熙 戴致鑫 赵省向
西安近代化学研究所(陕西西安,710065)

[摘 要] 为了研究黏结剂对 TKX-50 单质炸药的机械感度和成型性能的影响,通过粒度分布试验分析了高速剪切粉碎机处理 TKX-50 原料后的形貌和粒度。借助机械感度试验研究了 TKX-50 原料、TKX-50 预处理样品、黏结剂氟橡胶和含能热塑性弹性体 ETPE 包覆处理后 TKX-50 炸药的安全性能;利用压制成型试验分析了压力、温度对含不同黏结剂的 TKX-50 基压装炸药成型性的影响规律。结果表明,预处理后 TKX-50 的粒度变小,分布变窄,形貌比较规整,机械感度降低;氟橡胶或 ETPE 包覆处理 TKX-50 炸药的机械感度降低,在一定程度上提高了炸药的安全性;压力、温度对含氟橡胶或 ETPE 黏结剂的 TKX-50 基压装炸药的成型性影响较大,且 ETPE 黏结剂的 TKX-50 基混合炸药的成型性较好,特定压力和温度条件下其相对密度可达 98.1% 以上。

[关键词] TKX-50 基压装炸药;机械感度;成型相对密度

[分类号] TJ55

Effects of Binders on Mechanical Sensitivity and Molding Properties of TKX-50-based Pressed Explosive

YAO Lina, WANG Cailing, HAN Zhongxi, DAI Zhixin, ZHAO Shengxiang
Xi'an Modern Chemistry Research Institute (Shaanxi Xi'an, 710065)

[ABSTRACT] A series of experiments was conducted in current research to better understand the influence of binder on the mechanical sensitivity and molding performance of TKX-50-based pressed explosive. They were focused on the morphology and particle size of TKX-50 raw material processed by high-speed shearing mill using scanning electron microscopy, the safety performance of TKX-50 explosive at different stages of raw material, after treatment and coating by various binders such as fluororubber and ETPE by mechanical sensitivity test, and the moldability of TKX-50-based pressed explosives with different binders under assigned pressures or temperatures by press molding test. Results show smaller particle size, narrower size range, more regular appearance, and reduced mechanical sensitivity of TKX-50 after treatment. The lower mechanical sensitivity of TKX-50 explosives coated with fluororubber or ETPE may improve its safety to a certain extent. Pressure and temperature have a greater impact on the moldability of TKX-50-based pressed explosives containing fluororubber or ETPE binder. TKX-50-based explosive with ETPE binder has good moldability and can reach a relative density of more than 98.1% under specific pressure and temperature.

[KEYWORDS] TKX-50-based explosive; mechanical sensitivity; relative density of molding

引言

安全弹药伴随着炸药材料的发展而不断发展,制备并应用具有高能量水平和良好安全性能的单质

炸药是目前国内外新型高能量密度材料(HEDM)的重要发展方向^[1]。因此,研究不敏感高含能材料也就显得尤为重要。近年来,1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二羟胺(TKX-50)作为一种结构新颖且能量与感度较优的富氮类材料的优秀代表,展现出一定的性能

^{*} 收稿日期:2020-07-25

基金项目:院级青年科技创新项目

第一作者:姚李娜(1983-),女,硕士,副研究员,从事含能材料的研究。E-mail:yaolina0503@163.com

通信作者:赵省向(1963-),男,博士,研究员,从事含能材料的研究。E-mail:zsx58@sina.com

优势^[2-3]。

TKX-50 是一种多氮元素的离子盐^[4-6],不同于常规的 CHNO 类共价化合物炸药,具有以下优点:晶体密度为 1.879 g/cm³;热分解温度达到249.1℃,热稳定性优于 RDX;真空安定性较好,特性落高为 100 cm,撞击感度(爆炸概率)为 16%,摩擦感度(爆炸概率)为 24%;爆速高(计算爆速 9 698 m/s),高于 RDX、HMX 和 CL-20;毒性低。TKX-50 是现阶段最有价值的高含能材料之一,在混合炸药和推进剂领域具有潜在的应用前景^[7]。

目前,国内外 TKX-50 的合成工艺研究比较成熟^[8],但关于 TKX-50 在炸药配方中的应用基础研究,相关文献报道较少。为了研究 TKX-50 炸药在压装混合炸药中的应用基础性能,以 TKX-50 作为原材料,从安全性能和成型性能方面设计了含不同黏结剂的 TKX-50 基压装炸药,探讨黏结剂对 TKX-50 成型性能的影响规律,为 TKX-50 基压装混合炸药在炸药配方的研制及应用方面提供参考。

1 试验部分

1.1 试剂和仪器

试剂:TKX-50, D_{50} 为 202.593 μm ,西安近代化学研究所;氟橡胶(fluororubber),中昊集团晨光化工研究院;含能热塑性弹性体(ETPE),分子量 1.8 万,西安近代化学研究所;乙酸乙酯,分析纯,陕西恒致精细化学品有限公司。

仪器:高速剪切粉碎机,非标;QUANTA 600 扫描电子显微镜,美国 FEI 公司;MS2000 激光粒度仪,英国马尔文公司;H3.5-10W 落锤式撞击感度仪,非标;DM-1 型摩擦感度仪,非标;63T 精密压机,非标。

1.2 试验过程

1.2.1 TKX-50 单质炸药预处理

采用研磨粉碎机,常温下在水介质中对 TKX-50 原样品预处理 2 h,水料比为 1 kg : 10 L。抽滤,60℃烘干 8 h 以上,得到高品质的 TKX-50 样品。

1.2.2 样品制备

按照现有的压装炸药的直接法工艺制备样品。设计了含不同黏结剂(氟橡胶、ETPE)的 TKX-50 基压装炸药配方, $m(\text{TKX-50}) : m(\text{黏结剂})$ 为 97 : 3。使用处理后的 TKX-50 作为主原料。

1.3 试验方法

1.3.1 形貌及粒度分析

电子扫描显微镜分析 TKX-50 原料、TKX-50 预

处理样品的微观形貌,测试前对样品进行喷金处理。

激光粒度仪表征 TKX-50 原料、TKX-50 预处理样品的粒度及粒度分布。

1.3.2 机械感度

撞击感度试验:根据 GJB772A—1997 标准中 601.1 试验方法,采用 H3.5-10W 落锤式撞击感度仪测定炸药的爆炸百分率。落锤质量:10 kg;药量:(50±1)mg。试验分 2 组,每组 25 发,共 50 发。

摩擦感度试验:根据 GJB772A—1997 标准中 602.1 试验方法,采用 DM-1 型摩擦感度仪测定炸药试样的爆炸百分率。表压:3.92 MPa;摆角:90°±1°;药量:(50±1)mg。每组 25 发,共 50 发。

1.3.3 成型性试验

将含不同黏结剂的 TKX-50 基压装炸药粉末装入模具(Ø20 mm)中,63T 精密压机在不同压力或不同温度条件下将其压制成一定尺寸的药柱,每个条件下压制 3 个药柱,3 个药柱相对成型密度作为此条件下药柱成型密度。

2 结果与讨论

2.1 预处理对 TKX-50 炸药形貌、粒度和感度的影响

利用研磨粉碎机对 TKX-50 原样品进行了预处理,得到了高品质 TKX-50 炸药,其粒度、粒度分布见图 1、图 2;形貌如图 3 所示。

对于预处理前、后 TKX-50 样品的粒度(图 1)及分布(图 2)来说,经过研磨粉碎后 TKX-50 的粒度($D_{50}=121.479\ \mu\text{m}$)变小,且粒度分布变窄;从形貌(图 3)看出,TKX-50 处理后形貌比较规整,形状为类球形,晶体缺陷比较少,利于对 TKX-50 炸药的包覆钝感效果。

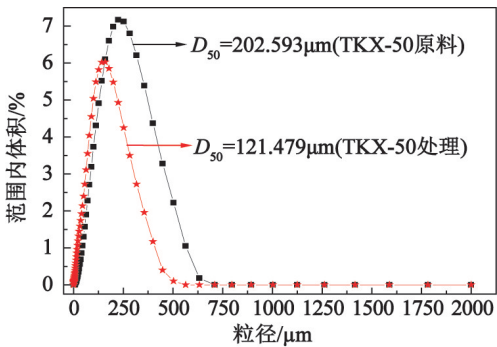


图 1 预处理前、后 TKX-50 的粒径

Fig. 1 Particle sizes of TKX-50 before and after pretreatment

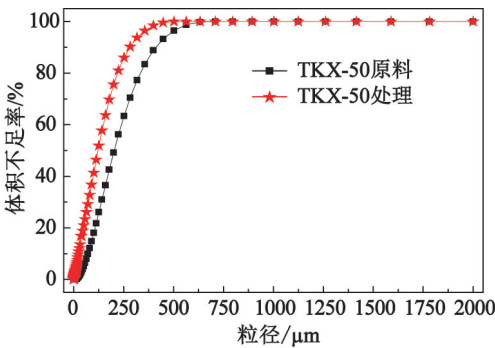
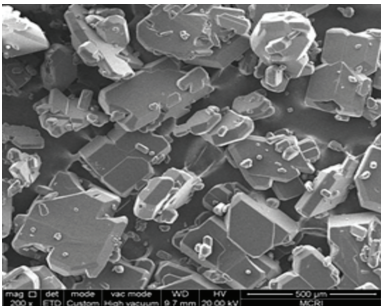
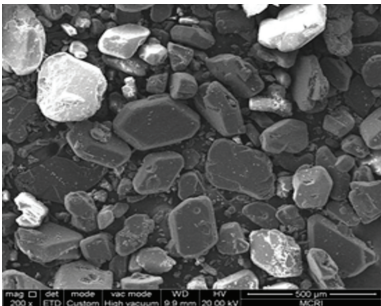


图 2 预处理前、后 TKX-50 的粒度分布
Fig.2 Particle size distributions of TKX-50 before and after pretreatment



(a) 原料



(b) 处理后

图 3 TKX-50 原料形貌和处理后形貌

Fig.3 SEM of TKX-50 raw material and TKX-50 after processing

通过机械感度试验结果(表1)发现,TKX-50原料的摩擦感度为50%,撞击感度为56%;而经过高

表 1 含不同黏结剂的 TKX-50 基压装炸药的机械感度

Tab.1 Mechanical sensitivity of TKX-50-based pressed explosives containing different binders

样品组成	撞击感度	摩擦感度
TKX-50 原料	50	56
TKX-50 处理	34	30
TKX-50 + 氟橡胶	14	20
TKX-50 + ETPE	22	24

速剪切粉碎机粉碎 2 h 后,TKX-50 的摩擦感度为 34%,撞击感度为 30%。

2.2 安全性试验

从表 1 数据得知,在 TKX-50 单质炸药中加入不同黏结剂(ETPE 或氟橡胶),混合炸药的撞击感度、摩擦感度低于 TKX-50 单质炸药,且黏结剂不同对 TKX-50 基压装炸药的机械感度影响不是很大,但是在一定程度上提高了 TKX-50 炸药的安全性。

出现这样的结果可能是由于:ETPE 或者氟橡胶黏结剂包覆 TKX-50 单质炸药,填充了 TKX-50 单质炸药的空隙和空洞,导致炸药颗粒间的空隙减少;当受到外界机械冲击载荷作用时,黏结剂在炸药颗粒中的相对运动速率低于 TKX-50 单质炸药颗粒间的,且炸药内部受力不易集中到某一微小区域或某一点上,导致在撞击和摩擦过程中形成的热点较少,最终使得 TKX-50 基压装炸药的机械感度低于 TKX-50 单质炸药。

2.3 炸药成型性研究

炸药的压制成型过程实质上是炸药颗粒粉末在压力作用下相互错动、镶嵌、挤实,使孔隙减小,最终产生弹塑性形变的过程。由于炸药散粒体的滑动能力及力学特性差异,致使其可压性和密度分布存在着差异。在炸药中加入了高聚物黏结剂,目的是提高炸药的力学性能,便于混合炸药的加工和成型。因此,以氟橡胶和 ETPE 作为黏结剂,开展含不同黏结剂的 TKX-50 基压装炸药的成型性试验。

2.3.1 成型压力

在常温条件下,选择 50、100、150、200、250、300、350 MPa 7 个压力点,压制尺寸为 $\varnothing 20\text{ mm} \times 20\text{ mm}$ 的炸药药柱,分析炸药在成型过程中相对密度与压力的变化规律。将含 ETPE 或氟橡胶的 TKX-50 基压装炸药相对密度与压力的关系曲线进行拟合^[9],拟合曲线见图 4,拟合方程见表 2。表 2 中, y 为相对密度; x 为成型压力; R 为相关系数。

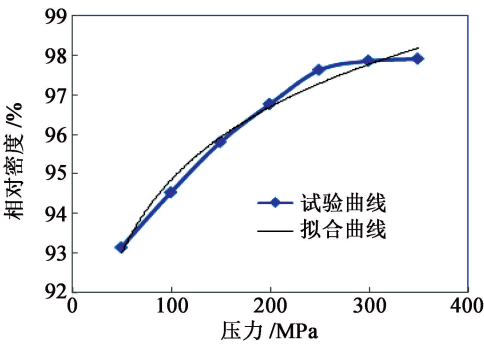
从图 4 和表 2 知,含氟橡胶的 TKX-50 基压装炸药拟合曲线与试验结果一致性较好。

图 4 可见,在压制温度恒定(常温,25℃)的条件下,含不同黏结剂的 TKX-50 基压装炸药颗粒受压后发生位移和变形。随着成型压力的增加,颗粒的相对成型密度出现有规律的变化:

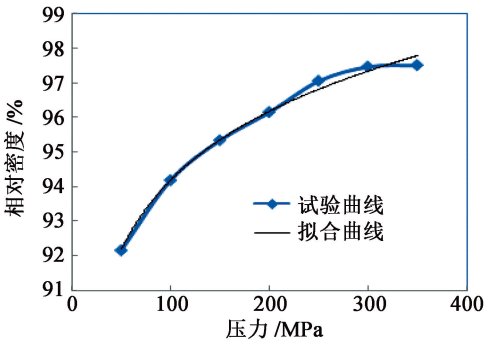
1)压力在 0 ~ 200 MPa 范围内,炸药的相对密度随压力增加而快速增大;

2)继续增加压力为 200 ~ 250 MPa 时,炸药的相对密度增速趋缓;

3)压力增加到 300 MPa 时,含 ETPE 的 TKX-50



(a) TKX-50 + ETPE



(b) TKX-50 + 氟橡胶

图 4 含不同黏结剂的 TKX-50 基压装炸药相对密度与压力的关系

Fig. 4 Relationship between relative density and pressure for TKX-50-based pressed explosives containing different binders

表 2 含不同黏结剂的 TKX-50 基压装炸药相对密度与压力的拟合方程

Tab. 2 Fitting equation of relative density and pressure for TKX-50-based pressed explosives containing different binders

样品	拟合方程	R^2
TKX-50 + ETPE	$y = 2.660 \ln x + 82.60$	0.983 0
TKX-50 + 氟橡胶	$y = 2.864 \ln x + 81.02$	0.993 0

基压装炸药相对密度接近 98%，高于含氟橡胶的 TKX-50 基压装炸药的相对密度(97%)；

4)继续增加压力,炸药的相对密度增加比较缓慢。

说明随着成型压力的增加,含 ETPE 或氟橡胶的 TKX-50 基压装炸药颗粒之间的孔隙率减小,分子间距减小,分子间的作用力逐渐增大,颗粒间的黏附力增强,药柱的相对成型密度响应增加。

出现这些现象,主要是由于:

1)压力在 0 ~ 200 MPa 之间,因成型压力作用,炸药颗粒之间发生位移,填充空隙,随着压力的增大,密度增加很快,但是颗粒与颗粒之间产生的摩

擦、剪切和挤压作用都相对较弱,称为滑动阶段;

2)压力为 200 ~ 250 MPa 时,随着颗粒间隙的减小,颗粒出现一定的压缩阻力,继续提高压力,但压实密度的增加变缓,此时颗粒间的位移大大减少,这一阶段,由于颗粒间的挤压、剪切作用增强,主要为颗粒的破碎阶段;

3)300 MPa 以上,由于颗粒处于相对平衡的状态,颗粒填隙基本完成,颗粒间的孔隙率很难继续减小,压实密度增量很小。

从图 4 和表 2 还可以看出,压制温度一定,压力越大,含 EPTE 的 TKX-50 基压装炸药成型性较好,但是含氟橡胶的 TKX-50 基压装炸药相对密度与压力的拟合曲线与试验结果一致性较好。分析其原因,可能是由于加入的黏结剂(ETPE 或氟橡胶)对 TKX-50 单质炸药的影响。ETPE 作为一种叠氮类含能热塑性弹性体黏结剂^[10],具有良好的柔韧性和弹性,包覆 TKX-50 单质炸药颗粒后容易变形,炸药颗粒与 ETPE 分子之间易于运动,使得炸药颗粒间孔隙率减少,导致压制药柱的相对密度增加,提高了药柱的成型性,影响到了与试验结果的拟合效果;而氟橡胶是一种主链或侧链的碳原子上含有氟原子的合成高分子弹性体,具有优异的耐油、耐高温、耐酸碱、耐高真空等性能,但存在流动性差和易压缩变形等缺陷^[11];而相对于 ETPE 黏结剂来说,氟橡胶包覆 TKX-50 单质炸药时,颗粒不易变形,炸药颗粒与氟橡胶分子之间难以运动,压制药柱的孔隙率增加,成型密度低于含 ETPE 的 TKX-50 基压装炸药,导致含氟橡胶的 TKX-50 基压装炸药压力与密度拟合与试验结果一致性较好。

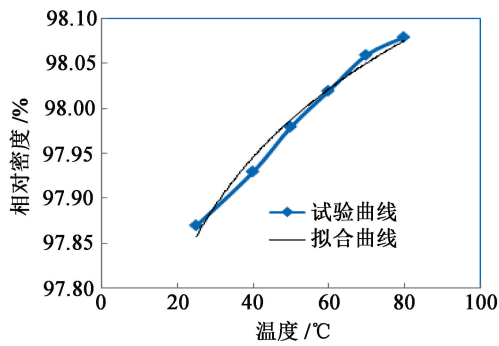
2.3.2 温度

在压制压力为 300 MPa 条件下,选择 25、40、50、60、70 ℃ 和 80 ℃ 6 个温度,将炸药药粉和模具在不同温度下加热 2 h,然后压制尺寸为 Ø20 mm × 20 mm 的炸药药柱,将含 ETPE 或氟橡胶的 TKX-50 基压装炸药相对密度随温度的变化曲线进行拟合,拟合曲线见图 5。拟合方程见表 3。表 3 中,y 为相对密度;x 为温度;R 为相对系数。

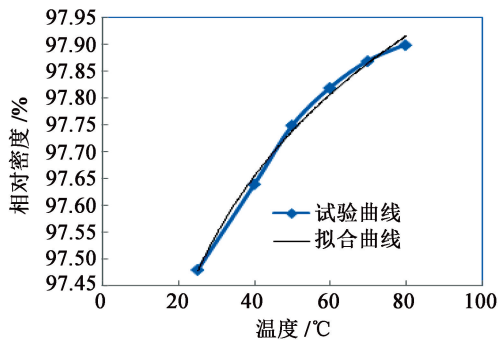
从图 5 和表 3 可知,含氟橡胶的 TKX-50 基压装炸药的拟合曲线与试验结果一致性较好。图 5 可以看出,温度对含不同黏结剂的 TKX-50 基压装炸药成型密度影响很大,且含氟橡胶的 TKX-50 基压装炸药成型密度的趋势变化较大。

1)温度在 25 ~ 40 ℃ 范围内,TKX-50 基压装炸药的相对密度随温度增加而快速增大;

2)温度超过 40 ℃,其相对密度的增速趋缓;



(a) TKX-50 + ETPE



(b) TKX-50 + 氟橡胶

图 5 含不同黏结剂的 TKX-50 基压装炸药
相对密度与温度的关系

Fig. 5 Relationship between relative density
and temperature for TKX-50-based pressed
explosives containing different binders

表 3 含不同黏结剂的 TKX-50 基压装炸药
相对密度与温度的拟合方程

Tab. 3 Fitting equation of relative density
and temperature for TKX-50-based pressed
explosives containing different binders

样品	拟合方程	R^2
TKX-50 + ETPE	$y = 0.187 \ln x + 97.25$	0.982 0
TKX-50 + 氟橡胶	$y = 0.374 \ln x + 96.27$	0.993 0

3) 温度升至 80 ℃ 时,含 ETPE 的 TKX-50 基压装炸药相对密度可接近 98.1 %。

所以在相同压力条件下,提高药粉温度可以有效提高炸药的压实密度,使相对成型密度提高。这主要是由于:药粉温度增加,含 ETPE 或氟橡胶分子的 TKX-50 基压装炸药颗粒之间的孔隙率减小,分子间距减小,分子间的作用力逐渐增大,颗粒间的黏附力增强,药柱的相对成型密度就越高,且含 ETPE 的 TKX-50 基压装炸药相对密度高于含氟橡胶的 TKX-50 基压装炸药。

从图 5 和表 3 还可以看出,随着温度的增加,含氟橡胶的 TKX-50 基压装炸药相对密度与温度的拟

合曲线与试验结果拟合一致性好于含 ETPE 的 TKX-50 基压装炸药。因为氟橡胶在高温条件下流动性弱于 ETPE,且 ETPE 熔化温度较低,使得 ETPE 分子的流动性增加,导致炸药颗粒的空隙率降低;黏结剂塑性变形和填充得越充分,黏附力就越强,炸药样品的相对成型密度就越高,但是流动性影响到拟合结果与试验结果的一致性。

3 结 论

1) TKX-50 经高速剪切粉碎处理后,粒度变小,分布变窄,形貌比较规整,机械感度降低。

2) 研究了 ETPE 或者氟橡胶黏结剂包覆 TKX-50 单质炸药后样品的安全性。从机械感度试验数据可知,ETPE 或氟橡胶包覆 TKX-50 后,炸药的机械感度都有所降低,在一定程度上提高了 TKX-50 单质炸药的安全性。

3) 分析了压力、温度对含黏结剂(ETPE 或氟橡胶)的 TKX-50 基压装炸药成型性的影响规律。得出不同压力、温度对炸药的成型性影响较大。高温、高压条件下,含黏结剂 ETPE 的 TKX-50 基压装炸药的成型性较好,相对密度可达 98.1 % 以上。因此,可以通过调节压制压力和温度来设计满足特定要求的炸药配方。

参 考 文 献

[1] 刘佳辉,范桂娟,卢校军,等. TKX-50 基混合炸药的爆轰及安全性能[J]. 含能材料,2019,27(11):902-907.
LIU J H, FAN G J, LU X J, et al. Detonation and safety performance of TKX-50 based PBX [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2019, 27(11): 902-907.

[2] 熊晓雪,薛向贵,杨海君,等. 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二羟胺盐(TKX-50)研究进展[J]. 含能材料,2020,28(8):810-816.
XIONG X X, XUE X G, YANG H J, et al. Review on dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate (TKX-50) [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2020, 28(8):810-816.

[3] FISCHER N, FISCHER D, KLAPÖTKE T M, et al. Pushing the limits of energetic materials the synthesis and characterization of dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate [J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22 (38) : 20418-20422.

[4] 余晨,李苗,李倩,等. 新型含能材料 TKX-50 的力学性能研究[J]. 化学与生物工程,2019,36(8):49-53.

- [5] 葛忠学, 毕富强. 高能不敏感含能材料:HATO[J]. 含能材料, 2014, 22(4): 434-435.
GE Z X, BI F Q. High-energy insensitive energetic materials:HATO [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2014, 22 (4) : 434-435.
 - [6] 许诚, 张敏, 赵娟, 等. 重结晶工艺对 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二羟胺盐热性能和机械感度的影响[J]. 含能材料, 2017, 25(5): 409-412.
XU C, ZHANG M, ZHAO J, et al. Influence of recrystallization process on the thermal properties and mechanical sensitivity of dihydroxylam-monium 5, 5'-bistetrazole-1,1'-diolate(HATO) [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2017, 25 (5) : 409-412.
 - [7] 彭泓静, 黄开书, 万力伦, 等. 高氮含能化合物 TKX-50 侵彻安全性试验研究[J]. 兵工自动化, 2018, 37(12): 89-96.
PENG H J, HUANG K S, WAN L L, et al. Experiment research on security of TKX-50 energetic compound high content nitrogen during penetration [J]. Ordnance Industry Automation, 2018, 37 (12) : 89-96.
 - [8] 郝彩丽, 赵子祯, 曹端林, 等. TKX-50 的合成工艺研究[J]. 山西化工, 2016, 36(2): 25-28.
HAO C L, ZHAO Z Z, CAO D L, et al. Synthesis techniques research of TKX-50 [J]. Shanxi Chemical Industry, 2016, 36 (2) : 25-28.
 - [9] 梁华琼, 韩超, 雍炼, 等. 高聚物黏结炸药的压制成型性[J]. 火炸药学报, 2010, 33(4): 44-48.
LIANG H Q, HAN C, YONG L, et al. Pressing mechanism of polymer-bonded explosive[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2010, 33(4): 44-48.
 - [10] 罗运军, 葛震. 含能黏合剂合成研究新进展[J]. 火炸药学报, 2011, 34(2): 1-5.
LUO Y J, GE Z. New research progress in the synthesis of energetic binders [J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2011, 34 (2) : 1-5.
 - [11] 毕家林, 王士民, 韩春, 等. 氟橡胶的并用改性研究进展[J]. 弹性体, 2014, 24(5): 81-84.
BI J L, WANG S M, HAN C, et al. Research on blending modification of fluoroelastomers [J]. China Elastomerics, 2014, 24 (5) : 81-84.