

文章编号: 1006-9941(2010)02-0152-06

RDX/HMX 炸药晶体内部缺陷表征与冲击波敏感度研究

花成, 黄明, 黄辉, 李金山, 聂福德, 戴斌

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要: 采用折光匹配显微观察 (OMS) 和原子力显微镜 (AFM) 表征、X 射线小角散射 (SAXS)、表观密度浮沉法 (SFM)、微聚焦 CT 扫描等方法, 研究了不同结晶品质 RDX/HMX 晶体缺陷。OMS 观察结果表明, 普通 RDX/HMX 较降感 RDX/降感 HMX (RS-RDX/RS-HMX) 晶体含有更多的表面裂纹与内部孔洞; X 射线小角散射与高精度 CT 扫描统计测试结果表明, RS-RDX/RS-HMX 晶体内部也含有一定数量较小尺寸的缺陷, 但较普通 RDX/HMX 晶体内部含较大尺寸缺陷数量少。冲击波敏感度实验结果表明, 炸药晶体缺陷数量、尺寸对 PBX 冲击波敏感度有较大影响。

关键词: 爆炸力学; 晶体缺陷; 降感 RDX; 降感 HMX; 冲击波敏感度; 表征方法

中图分类号: TJ55; O38

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.02.007

1 引言

炸药晶体是组成各种高聚物粘结炸药 (PBX) 的主体材料, 研制高能低感单质炸药以期降低 PBX 的冲击波敏感度是炸药研究的重要内容。对现有高能单质炸药进行晶体改性的方法被认为是有效的技术途径之一, 有关炸药晶体粒度、形状、密度等对炸药冲击波起爆性能的影响已进行了大量研究工作^[1-4], 近年进行的晶体缺陷对炸药敏感度影响的研究表明, 晶体缺陷对热固 PBX 和使用低软化点、低杨氏模量粘结剂 PBX 的冲击波敏感度有较大的影响^[5-13]。与普通炸药晶体比较, 降感 RDX/降感 HMX (RS-RDX/RS-HMX) 的晶体特性发生了很大改变, 但直到目前国内外仍然没有形成统一的 RS-RDX/RS-HMX 结晶品质鉴定方法, 这主要是由于炸药的晶体特性尤其是炸药晶体的内部特性过于复杂, 单一的表征方法只是表征出了炸药晶体特性的部分信息。为此, 本试验采用原子力显微镜 (AFM) 表征、表观密度浮沉法 (SFM)、X 射线小角散射 (SAXS)、微聚焦 CT 扫描等方法, 探索研究了炸药晶体内部缺陷的表征方法, 期望获得对炸药晶体内部缺陷定性或定量的完整描述, 并在此基础上进行了模型炸药配方

隔板实验, 研究了炸药晶体缺陷对其配方冲击波敏感度的影响, 并对结果进行了分析讨论。

2 样品制备与表征方法

2.1 样品制备

普通 RDX 和普通 HMX 原料: 均购自银光化工厂, 密度分布范围分别为 $1.788 \sim 1.793 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 和 $1.8969 \sim 1.8984 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

使用普通 RDX、HMX 为原料, 采用不同的优化结晶工艺, 制备了 RDX、HMX 晶体, 根据不同的结晶工艺和批次分别命名为 RS-RDX-1、RS-RDX-2、RS-HMX-1、RS-HMX-2。待表征的普通 RDX、HMX 原料分别命名为 RDX-1、RDX-2、HMX-1、HMX-2。

2.2 表征方法

炸药晶体内部存在组分的非均一性、不同物相的含量及分布、晶体内部的缺陷及杂质夹杂物、晶体晶粒度的大小等微结构特性。对于炸药晶体的聚集体, 这些晶体微结构信息会以一定的统计意义表现出特定的宏观特征物理量。为了寻求表征炸药晶体内部缺陷的宏观统计物理量, 本试验采用了以下表征方法。

折光匹配显微观察技术 (OMS): 主要用于表征炸药晶体内部的空洞、裂纹、断层以及杂质等多种缺陷。将炸药晶体置于溶液中, 在光学显微镜下观察, 当溶液的折光指数与炸药晶体的折光指数匹配时, 晶体内部的缺陷就可以在显微镜视窗中观察到, 光穿透样品时, 当晶体内部的缺陷与溶液的折光指数不匹配时,

收稿日期: 2009-03-16; 修回日期: 2009-12-04

基金项目: 国家自然科学基金 (10972205/A020601) 和中国工程物理研究院学科发展基金 (200830302028) 资助

作者简介: 花成 (1967-), 男, 硕士, 副研究员, 主要从事含能材料安全性能测试、研究工作。e-mail: huaci1988@126.com

就会在显微镜的视窗内出现黑斑。

表观密度浮沉法(SFM):对 RDX/HMX 测试样品,按公式 $\rho = 2.7928c + 0.2679$ 配制溴化锌水溶液,其中, ρ 为溶液浓度; c 为溴化锌在溶液中的质量百分含量。浓度可在 $1.60 \sim 2.15 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 范围进行调节。通过 RDX/HMX 晶体在溴化锌水溶液中的悬浮情况测试样品的密度分布。如果测试样品的表观密度大,则表明该样品晶体内部缺陷总体积较少。

X 射线小角散射(SAXS):测量和研究几纳米至几百纳米尺度范围内炸药晶体内部杂质或体缺陷的典型尺度和不同尺度微孔洞的数量、分布等信息。采集在 X 射线作用下炸药晶体内部的散射体信号,这些信号即对应了晶体内部不同大小、不同数量的晶体缺陷。其中,散射体的数量、大小与缺陷数量存在如下关系: $n = \frac{I}{kR^6}$,其中 I 代表散射体的散射强度,反映散射体的数量; R 代表散射体的回转半径,反映散射体的大小(即缺陷的最可几尺寸); n 代表缺陷数量; k 为与仪器有关的常数。

原子力显微镜(AFM):采用环氧树脂包埋颗粒样品,固化后用切片机进行不同深度的切片,对切片进行 AFM 断面扫描,根据 AFM 断面扫描图片进行晶体内部缺陷定性研究。

微聚焦 CT 扫描(mirco-CT):测量、研究微米以上尺度范围内晶体内部封闭缺陷的体积及其数量。从颗粒度分布相近的普通 RDX 晶体、RS-RDX-1 两种晶体中随机抽取相同体积的样品进行 CT 扫描测试研究。该方法无法测试晶体表面与空气连通缺陷。

3 测试与表征结果

3.1 折光匹配显微观察结果

图 1 为普通 HMX-1 与 RS-HMX-1 晶体的折光匹配显微观察结果。图 1 表明,普通 HMX-1 比 RS-HMX-1 晶体含有更多的表面裂纹与内部孔洞,由于 RS-HMX-1 晶体含缺陷较少,晶体透光率明显提高,晶体包含的缺陷尺寸总体偏小。

RDX-1 与 RS-RDX-1 样品的折光匹配显微观察结果如图 2 所示。从图 2 也可以看出,RDX-1 晶体中明显地存在较多缺陷,而 RS-RDX-1 晶体中缺陷较少。

3.2 浮沉法表观密度测试结果

使用密度相同的溴化锌水溶液测试 HMX-1 与 RS-HMX-1 的表观密度,结果见图 3。图 3 表明,

HMX-1 密度分布范围 $1.8969 \sim 1.8984 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, RS-HMX-1 密度分布范围 $1.9004 \sim 1.9010 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。这表明,RS-HMX-1 晶体中内部缺陷总体积较 HMX-1 小、晶体更为密实。

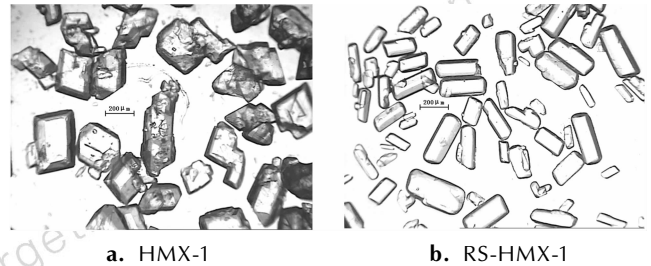


图 1 HMX-1 和 RS-HMX-1 的 OMS 图

Fig. 1 OMS photographs of HMX-1 and RS-HMX-1

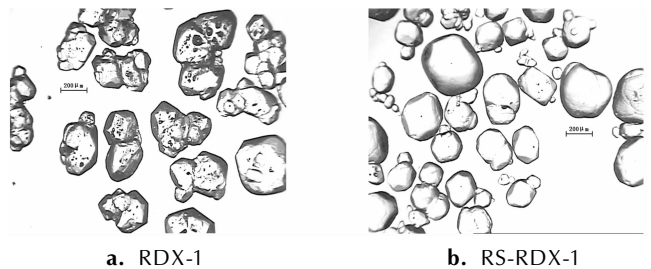


图 2 RDX-1 和 RS-RDX-1 的 OMS 图

Fig. 2 OMS photographs of RDX-1 and RS-RDX-1

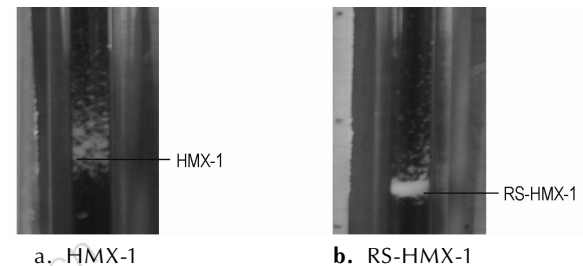


图 3 HMX-1 和 RS-HMX-1 的表观密度

Fig. 3 Apparent densities of HMX-1 and RS-HMX-1

同时使用浮沉法测试了 RDX-1 与 RS-RDX-1 样品的表观密度,测试结果为 RDX-1 密度分布范围 $1.785 \sim 1.793 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, RS-RDX-1 密度分布范围 $1.796 \sim 1.799 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,也表明 RS-RDX-1 内部缺陷总体积较 RDX-1 少。

3.3 X 射线小角散射测试结果

使用 X 射线小角散射测试方法研究了 RDX 晶体的内部纳米尺度缺陷数量与分布, RDX-1、RDX-2、RS-RDX-1、RS-RDX-2 四种样品的 X 射线小角散射测试结果见表 1,其中晶体内几纳米至几百纳米范围内最可几小尺寸和大尺寸散射体的半径分别假定为 R_1 、 R_2 , I_1 、 I_2 代表尺寸为 R_1 、 R_2 散射体的散射强度。

表 1 四种 RDX 样品的 X 射线小角散射测试结果

Table 1 Testing results of X-ray small angle scattering of four RDX samples

sample	RS-RDX-1	RS-RDX-2	RDX-1	RDX-2
I_1	38.5	36.3	237.5	56.3
R_1 /nm	7.5	7.0	8.5	7.4
I_2	447.3	740.2	3194	812.3
R_2 /nm	17.5	15.9	17.8	18.1

由于进行 X 射线小角散射测试时未对入射光子数进行标定, 所以从表 1 数据只能得出部分半定量结果。根据表 1 可知, 四种 RDX 试样晶体缺陷的最可几尺寸 R_1 和 R_2 都分别接近, 其中 RS-RDX-1 和 RS-RDX-2 的散射强度分别为 38.5, 36.3 和 447.3, 740.2, 与 RDX-1 和 RDX-2 相比相对较弱, 根据散射体的数量 $n = \frac{I}{kR^6}$ 计算, RS-RDX-1 和 RS-RDX-2 晶体内大、小尺寸散射体的数量相对较少, 结晶质量总体来说比较好, 且 RS-RDX-1 优于 RS-RDX-2; RDX-1、RDX-2 样品中散射体数目多于 RS-RDX-1 和 RS-RDX-2; 从散射强度 I_1 与 I_2 分析, RDX-1 的最强, 由此判断 RDX-1 样品中杂质或缺陷相对较多。

总体分析, 四种样品中 RDX-1 样品所含的十几纳米范围内缺陷或杂质体最多, 尺寸也是最大的; RS-RDX-1 样品的结晶程度相对最好; RS-RDX-2 样品的结晶相对也较好。

利用 X 射线小角散射技术还测试了 RS-HMX-1、RS-HMX-2、HMX-1、HMX-2 四种样品, 结果见表 2。分析表 2 四种 HMX 样品晶体内部缺陷的最可几尺寸 R_1 、 R_2 及相应的散射强度可知, 四种样品中较大尺寸缺陷数量由小到大的顺序为: RS-HMX-1 < RS-HMX-2 < HMX-1 < HMX-2, 其中 RS-HMX-1 样品中较大尺寸缺陷的数量最少, HMX-2 中大尺寸缺陷最多。RS-HMX-1 样品中小尺寸缺陷最少, 结晶品质最好; HMX-2 样品中缺陷最多, 结晶品质最差; RS-HMX-2 与 HMX-1 相当。

表 2 四种 HMX 样品的 X 射线小角散射测试结果

Table 2 Testing results of X-ray small angle scattering for four HMX samples

sample	RS-HMX-1	RS-HMX-2	HMX-1	HMX-2
I_1	42409.4	22619.6	31089.9	13701.0
R_1 /nm	42.0	33.1	36.8	25.3
I_2	2283.3	1147.2	1646.8	139.1
R_2 /nm	17.4	13.8	15.5	6.5

3.4 原子力显微表征结果

HMX-1 和 RS-HMX-1 的原子力显微表征结果见图 4。从图 4 可以看出, HMX-1 样品的断面有较多黑斑, RS-HMX-1 的断面无明显黑斑, 表明在测试区域普通 HMX 的晶体内部存在较多的孔隙或杂质等缺陷, 而 RS-HMX-1 晶体内部缺陷较少。RDX-1 和 RS-RDX-1 样品的原子力显微定性表征研究也有类似结果。

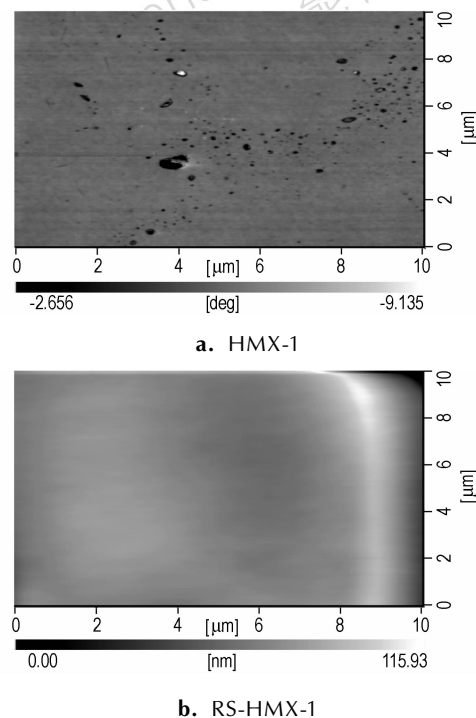


图 4 HMX 的原子力显微表征图

Fig. 4 Atomic force microscope photographs of HMX

3.5 微聚焦 CT 扫描测试结果

为了研究炸药晶体内部较大尺寸封闭缺陷的尺寸及数量分布, 对 RS-RDX-1 与 RDX-1 晶体进行了微聚焦 CT 扫描研究。

图 5 和图 6 分别为 RS-RDX-1 测试样品内不同范围内体缺陷的数量和晶体内部不同体积缺陷的分布。

从图 5 可以看出, 对于 RS-RDX-1 测试样品, 大部分晶体内部缺陷体积在 $2 \times 10^{-4} \text{ mm}^3$ 以内, 缺陷体积按球形计算, 等效半径大部分在 $25 \mu\text{m}$ 以下; 分析图 6 可知, RS-RDX-1 测试样品内部缺陷分布范围较为狭窄, 主要集中于 $2 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-4} \text{ mm}^3$ 范围内。

RDX-1 测试样品内体缺陷的数量及晶体内部不同体缺陷分布的 CT 扫描测试结果分别如图 7 和图 8 所示。从图 7 可以看出, 对于 RDX-1 测试样品, 晶体内部存在大量尺寸较大缺陷, 缺陷体积按球形计算, 有较多等效半径大于 $25 \mu\text{m}$ 的体缺陷; 从图 8 还可以看

出, RDX-1 测试样品内部缺陷分布范围较宽, 在 $2 \times 10^{-5} \text{ mm}^3$ 到 0.01 mm^3 的范围内均有分布。

对比分析图 6 和图 8 还可以看出, 对 RS-RDX-1 晶体, 总量约 80% 左右晶体内部缺陷的体积在 0.0002 mm^3 以内, 而 RDX-1 晶体内部缺陷体积较大, 个别内部缺陷体积甚至达到 0.004 mm^3 以上, 80% 左右的晶体内部缺陷体积在 0.007 mm^3 以内。RS-RDX-1 晶体与普通 RDX-1 晶体内部缺陷的微聚焦 CT 扫描测试结果还表明, RS-RDX-1 晶体内部缺陷占总体积的 0.36%, RDX-1 晶体为 0.72%。

炸药晶体的微聚焦 CT 测试研究表明, RDX-1 与 RS-RDX-1 样品的 CT 扫描测试结果有明显差异, 通过随机抽取一定体积的炸药晶体, 可以定量研究不同工艺制备的炸药晶体内部 $5 \mu\text{m}$ 以上不与空气连通的密闭缺陷的数量与分布。

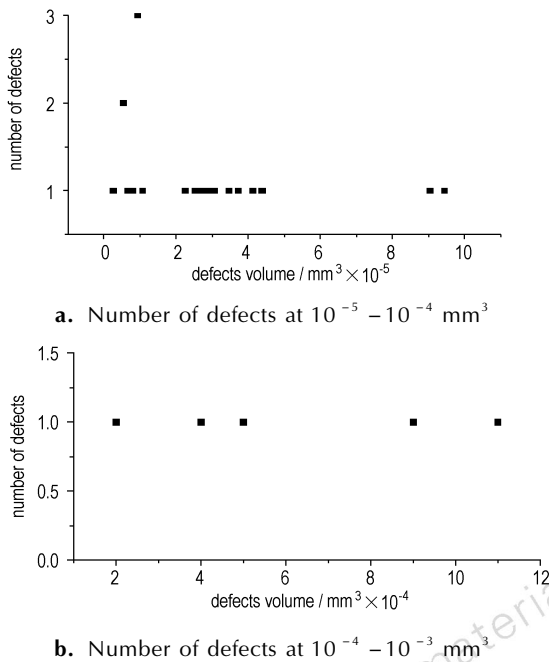


图 5 RS-RDX-1 晶体内部缺陷数量

Fig. 5 Number of defects in the interior RS-RDX-1

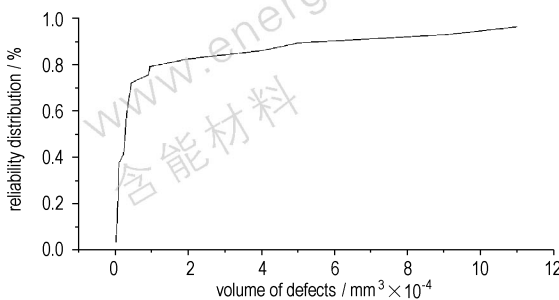


图 6 RS-RDX-1 晶体内部缺陷分布

Fig. 6 Size distribution of defects in the interior RS-RDX-1

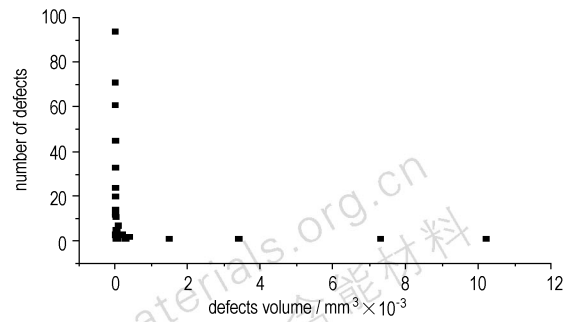


图 7 RDX-1 晶体内部缺陷数量

Fig. 7 Number of defects in the interior RDX-1

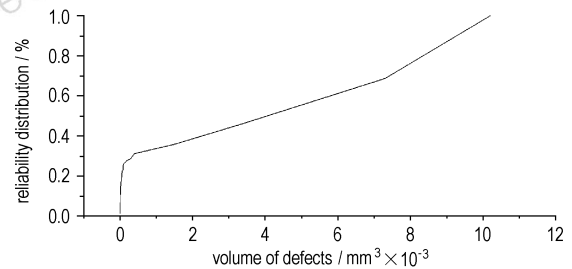


图 8 RDX-1 晶体内部缺陷分布

Fig. 8 Size distribution of defects in the interior RDX-1

4 含不同内部缺陷炸药冲击波敏感度

为了研究炸药晶体缺陷对冲击波感度的影响, 对 HMX、RDX 先采用一种 PBXs 模型配方进行试验。采用低软化点、低杨氏模量的聚丙烯酸酯为粘结剂, 制备了 PBXs 模型配方 RDX/聚丙烯酸酯 97/3, 在 120 MPa 低压条件下, 压制成尺寸为 $\Phi 20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ 、相对密度为 98.5% 的炸药试样, 参照 GJB-772A-97 方法 605.1 冲击波感度隔板试验法, 使用 LY-12 铝隔板对 PBXs RDX-1/聚丙烯酸酯和 RS-RDX-1/聚丙烯酸酯两种 PBX 模型配方同时进行冲击波感度试验, 用 Bruceton 升降法进行试验数据处理, 试验结果见表 3。为了比较, 同时将国外实验室的相关文献结果也列在表中。

表 3 几种普通 RDX 与 RS-RDX 基 PBX 的冲击波感度

Table 3 Shock sensitivities of some common RDX based and RS-RDX based PBX explosives

common RDX based PBX	50% gap /mm	RS-RDX based PBX	50% gap /mm
Norway, Dyno Nobel II	168 ^[11-12]	France, SNPE I-RDX	123 ^[11-12]
Australian, ADI Grade B	171 ^[5,15]	Australian, ADI Grade A	119 ^[5,15]
China, ICM RDX-1	17.5 ¹⁾	China, ICM RS-RDX-1	12.0 ¹⁾

Note: 1) standard aluminum gap test according to GJB-772A-97.

表3 实验结果表明,本试验中(ICM 实验室)RS-RDX-1基PBX的冲击波敏感度较RDX-1基PBX明显降低,铝隔板厚度从17.5 mm降低至12.0 mm,降幅达50%,同国外其它几种类似降感RDX模型配方的冲击波敏感度降低幅度相当。说明对于低比压成型炸药,晶体缺陷对冲击波敏感度影响很大,通过优化炸药晶体结晶参数,改善PBX成型工艺,可以有效降低PBX的冲击波敏感度。

5 小结

(1) X射线小角散射测试、微聚焦CT统计测试,可以对炸药晶体内部缺陷进行定量表征。微聚焦CT扫描测试可进行炸药晶体内部 10^{-6} mm³量级以上不与空气连通的密闭缺陷数量及分布研究,并可分辨出等效半径5 μm以上晶体内部缺陷数量及分布的变化,这对进一步研究晶体内部缺陷尺寸及数量分布对冲击波感度的影响具有重要作用。

(2) 晶体内部缺陷表征与模型配方冲击波敏感度实验结果表明,随着晶体内部缺陷尺寸增大和数量增多,其冲击波敏感度也相应增高。因此研究炸药晶体内部缺陷调控技术,制备具有较少内部缺陷的炸药晶体,是提高炸药与武器的安全性能的可行途径。

参考文献:

- [1] Conley P A. Microstructural effects in shock initiation [C] // Proceedings of the 11th Symposium (International) on Detonation, 1998: 768-780.
- [2] Borne L. Influence of intragranular cavities of RDX particle batches on the sensitivity of cast wax bonded explosives [C] // 10th International Detonation Symposium, USA: Boston, Massachusetts, 1993: 286-293.
- [3] Caulder S M, Miller P J. Effect of particle-size and crystal quality on the critical shock initiation pressure of RDX/HTPB formulations [C] // 13th International Detonation Symposium, 2006.
- [4] 章冠人, 陈大年. 凝聚炸药起爆动力学 [M]. 北京: 国防工业出版社, 1991.
- [5] Ian J Lochert, Mark D Franson, Brian L Hamshere. Reduced sensitivity RDX (RS-RDX) Part II: Sympathetic reaction [R]. DSTO-TR-1941, DSTO, 2003.
- [6] Swinton R J, McVay L. Critical diameter study of unconfined Australian manufactured composition B, grades A and B [R]. DSTO-TR-0517, DSTO, 1997.
- [7] FU Hua, LIU Cang-li, WANG Wen-qiang. A combined discrete/finite element method applied to energetic materials at the meso-scale simulation under shock loading [C] // Proceedings of the 13th International Detonation Symposium, 2006.
- [8] 陈鹏万, 黄风雷. 含能材料结构与损伤研究 [M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2006.
- [9] Borne L. Explosive crystal microstructure and shock-sensitivity of cast formulations [C] // 11th International Detonation Symposium, USA: Snowmass Village, Colorado, 1998: 657-663.
- [10] Borne L, Beaucamp A. Effects of explosive crystal internal defects on projectile impact initiation [C] // 11th International Detonation Symposium, USA: Snowmass Village, Colorado, 1998: 657-663.
- [11] Borne L, Beauchamp A. Effects of explosive crystal internal defects on projectile impact initiation [C] // 12th International Detonation Symposium, San Diego, CA, 2002.
- [12] Doherty R M, Nock L A, Watt D S. Reduced sensitivity RDX round Robin programme-update [C] // 37th International Annual Conference of ICT on Energetic Materials, Karlsruhe, Germany, 2006.
- [13] Bardenhagen G. Direct numerical simulation of weak shocks in granular material [C] // Proceedings of the 13th International Detonation Symposium, 2002.
- [14] Sutherland G, Schlegel E, Caulder S, et al. Detonation properties of two research explosives: One containing RDX and one containing insensitive RDX [C] // Insensitive Munitions and Energetic Materials Technology Symposium, San Francisco, California, 2004.
- [15] S Bouma R H B. Evaluation of crystal defects by the shock sensitivity of energetic crystals suspended in a density-matched liquid [C] // 32nd International Annual Conference of ICT, July 3-July 6, 2001, Germany.
- [16] Lochert I J, Franson M D, Hamshere B L. Reduced sensitivity RDX Part I: Literature Review and DSTO Evaluation. DSTO-TR-1447, DSTO, 2003.
- [17] 孙锦山, 朱建士. 理论爆轰物理 [M]. 北京: 国防工业出版社, 1995.

Intragranular Defects and Shock Sensitivity of RDX/HMX

HUA Cheng, HUANG Ming, HUANG Hui, LI Jin-shan, NIE Fu-de, DAI Bin

(Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China)

Abstract: The crystal internal defects of RDX/HMX were studied by optical microscopy with matching refractive (OMS), small angle scattering of X-ray (SASX), atomic force microscope (AFM), sink-flood method (SFM) and Mirco-CT. OMS and AFM results show that RDX/HMX has more defects and cracks than reduced sensitivity-RDX/reduced sensitivity-HMX. SASX results show that crystal internal defects of RDX/HMX are larger than that of RS-RDX/RS-HMX, and mirco-CT results show that RDX has larger internal defects than RS-RDX. Furthermore, shock sensitivity of RDX based PBXs and RS-RDX based PBXs were studied, and the results show that internal defects of RDX has great influence on shock sensitivity of RDX.

Key words: explosion mechanics; crystal internal defect; reduced sensitivity RDX; reduced sensitivity HMX; shock sensitivity; characterization method

CLC number: Tj55; O38

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.02.007