

文章编号: 1006-9941(2018)04-0334-05

# 微纳米 HMX 基 PBX 力学、导热性能及药片撞击感度

李宇翔, 吴鹏, 花成, 黄兵, 王军, 谯志强, 杨光成

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621999)

**摘要:** 为了研究微纳米尺度下颗粒尺寸对于炸药撞击感度的影响规律及作用机制, 将三种奥克托今 (HMX, 粒径为 100~300 nm, 1~2  $\mu\text{m}$ , 10~20  $\mu\text{m}$ ) 基高聚物粘接炸药 (PBX) 造型粉压制成药片, 研究了 HMX 粒径与表观密度对 PBX 样品压缩力学性能、导热性能以及药片撞击感度的影响。使用扫描电镜观察了样品受落锤撞击前后的微观形貌, 并通过自行设计的试验装置测试了落锤撞击加载过程中样品的受力情况。结果表明, PBX 样品的压缩强度、压缩模量、导热系数及热扩散系数均随 HMX 粒径的减小而显著增大。在相同表观密度下, PBX 样品的撞击感度随 HMX 粒径减小而明显降低; 对于含同种粒径 HMX 的 PBX 样品, 撞击感度随表观密度的增加而略微升高。撞击作用下 HMX 粒径较大的样品主要发生孔穴压缩与颗粒破碎, HMX 粒径较小的样品主要发生颗粒层的剪切滑移。在相同撞击条件下, 作用于试样力的峰值随表观密度的增大或粒径的减小而增大。认为炸药颗粒细化所带来的撞击感度降低是细化后炸药内部孔隙尺寸减小、孔隙结构均匀化程度提高以及导热性能提升等因素共同作用的结果。

**关键词:** 奥克托今 (HMX); 高聚物粘接炸药 (PBX); 撞击感度; 粒径; 表观密度

**中图分类号:** TJ55

**文献标志码:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2018.04.008

## 1 引言

纳米炸药作为一种新型含能材料, 因其特殊的感度与爆轰性能引起了含能材料领域科研人员的广泛关注<sup>[1-2]</sup>。近年来人们对于纳米炸药的研究主要集中在制备技术开发与工艺优化上, 但关于纳米化对炸药性能的影响规律及内在影响机制仍缺乏深入清晰的认识。尽管多数研究表明, 当炸药颗粒细化到亚微米乃至纳米级别后, 其撞击感度较传统炸药有明显降低<sup>[3-4]</sup>, 然而部分研究却得到了较复杂甚至相反的结果。Stepanov 等<sup>[5]</sup>采用超临界快速膨胀法制备了不同粒径的微纳米黑索今 (RDX), 发现样品的特性落高值随粒径的减小先增大后减小。Risse 等<sup>[6]</sup>通过喷雾闪蒸法制得的纳米奥克托今 (HMX) 撞击起爆能仅为 1.5 J, 低于原料微米 HMX 的 6.5 J。Radacsi 等<sup>[7]</sup>认为标准撞击感度测试使用的粉体样品形态松散, 样品表

观密度的不确定性可能导致测试误差。因此要消除表观密度的影响考察粒径与撞击感度的定性关系, 需要对测试样品的状态加以控制。

关于细化对撞击感度的影响机制, 目前文献中通常解释为粒径减小带来的孔隙尺寸减小使得撞击作用下不易形成热点。根据热点理论, 炸药在撞击作用下形成热点是一个力-热-化学耦合过程, 因此炸药的力学性能、导热性能等也是影响撞击感度的重要参数<sup>[8]</sup>。由于微纳米尺度下表面效应、小尺寸效应等逐渐显现, 纳米炸药的力学、热学性能较传统炸药可能发生很大变化, 但目前这方面的研究还较少。

基于此, 本研究选用三种 HMX (粒径 0.1~20  $\mu\text{m}$ ) 基 PBX 造型粉, 与 F<sub>2311</sub> 压制成药片, 测试了 6 种 PBX 样品的压缩力学性能、导热性能以及药片撞击感度。用扫描电镜观察了撞击后样品的微观形貌, 并采用自行设计的试验装置测量了落锤撞击作用于样品的压力变化历程。分别从微观结构、力学性能、导热性能等方面分析了颗粒细化对于撞击感度的影响机制。

## 2 实验部分

### 2.1 测试样品

三种粒径分布的 HMX 基 PBX 分别记作 PBX-1

收稿日期: 2017-05-03; 修回日期: 2017-10-23

基金项目: 国家自然科学基金资助 (11272292, 11372288, 11502247, 11502242)

作者简介: 李宇翔 (1992-), 男, 硕士研究生, 主要从事纳米炸药性能研究。e-mail: liyx\_ich@foxmail.com

通信联系人: 杨光成 (1976-), 男, 研究员, 主要从事纳米含能材料与微含能器件相关研究。e-mail: ygcheng@hotmail.com

(100~300 nm), PBX-2(1~2  $\mu\text{m}$ ) 以及 PBX-3(10~20  $\mu\text{m}$ )。各 PBX 组成均为 HMX(质量分数 97.5%) 与  $F_{2311}$  粘结剂(质量分数 2.5%)。采用冷压法将三种 PBX 造型粉压制成药片, 共得到 6 种状态的 PBX 样品, 对应代号及具体参数见表 1。试验中所用 PBX 样品均由中国工程物理研究院化工材料研究所提供。

表 1 各 PBX 样品的表观密度与粒径分布

Table 1 Apparent density and particle size distribution of PBX samples

| sample  | apparent density / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ | particle size distribution / $\mu\text{m}$ |
|---------|--|--|
| PBX-1-A | 1.74   | 0.1-0.3                                    |
| PBX-1-B | 1.50   |  |
| PBX-2-A | 1.74   | 1-2  |
| PBX-2-B | 1.50   |  |
| PBX-3-A | 1.74   | 10-20                                      |
| PBX-3-B | 1.50   |  |

## 2.2 测试仪器与条件

扫描电镜表征: 采用德国 ZEISS 公司 SIGMA-HD 型场发射扫描电子显微镜观察样品的微观结构。

力学性能测试: 参考 GJB772A-1997 方法 416.1 (抗压强度 压缩法), 采用 INSTRON5582 材料万能试验机对尺寸为  $\Phi 10.0 \text{ mm} \times 10.0 \text{ mm}$  的样品在 25  $^{\circ}\text{C}$  下进行单轴准静态压缩试验。试验压缩速度:  $0.5 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

导热性能测试: 参考 GJB772A-1997 方法 406.2 (比热容、热导率和热扩散率激光脉冲法), 采用德国 Netzsch 公司 LFA 447Nanoflash 型激光热导仪测试尺寸为  $\Phi 12.9 \text{ mm} \times 2.0 \text{ mm}$  的样品在 25  $^{\circ}\text{C}$  下的导热系数与热扩散系数。

药片撞击敏感度测试: 参考了 GJB772A-1997 方法 601.2(特性落高法), 采用 KAST 落锤仪按照升降法测试并统计获得尺寸为  $\Phi 9.4 \text{ mm} \times 0.75 \text{ mm}$  的样品的特性落高值  $H_{50}$ , 落锤质量为 2 kg。

落锤撞击压力测试: 采用瑞士 Kistler 公司 9331B 型压电式力传感器测量了 KAST 落锤仪中落锤撞击样品产生的动态冲击力, 所搭建的测试装置如图 2 所示。传感器所得测的电荷信号经由电荷放大器转化为电压信号并由瞬态记录仪记录, 测试中数据采集频率为  $8 \mu\text{s}/\text{pt}$ 。同样选用 2 kg 落锤, 为了确保撞击作用下样品均不发生反应, 落高固定为 12 cm。测试所用药片样品与撞击敏感度测试中所用样品相同。

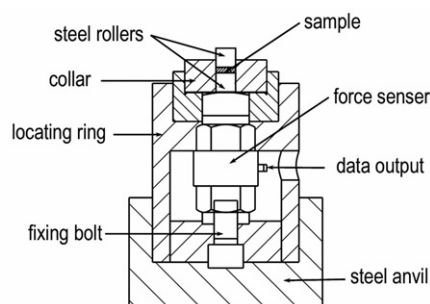


图 1 落锤撞击压力测试装置图

Fig.1 Diagram of drop hammer impact force test device

## 3 结果与讨论

### 3.1 粒径与密度对压缩力学性能的影响

6 种 PBX 样品的压缩力学性能见表 2。由表 2 可以看出, HMX 粒径与样品表观密度均对样品的压缩力学性能有较大影响。表观密度相同时, 样品的压缩强度与压缩模量随着粒径减小而显著增大。PBX-1-A 的压缩强度与压缩模量值较 PBX-3-A 分别提升了 201% 与 152%, 而 PBX-1-B 的压缩强度与压缩模量值均较 PBX-3-B 提升了约 5 倍。而当 HMX 粒径相同时, 表观密度高的样品压缩强度与压缩模量均较高。粒径减小后力学强度提升的现象在其他材料中也同样存在<sup>[9]</sup>, 这是因为材料的塑性变形需要通过材料内的位错运动实现, 细化后单位体积内晶界面积增大, 而位错在应力作用下进行滑移时无法穿过晶界, 使得位错运动的障碍相应增大, 宏观上即表现为需要加大外力才能使晶体发生变形。

表 1 6 种 PBX 样品的压缩强度与压缩模量

Table 1 Compressive strength and compressive modulus of six kinds of PBX samples

| sample  | compressive strength /MPa | compressive modulus /GPa |
|---------|---------------------------|--------------------------|
| PBX-1-A | 43.76                     | 1.75                     |
| PBX-1-B | 14.89                     | 0.69                     |
| PBX-2-A | 37.67                     | 1.17                     |
| PBX-2-B | 11.45                     | 0.41                     |
| PBX-3-A | 14.55                     | 0.69                     |
| PBX-3-B | 2.51                      | 0.11                     |

### 3.2 粒径与密度对导热性能的影响

6 种 PBX 样品的导热性能见表 3。由表 3 可知, 在相同表观密度下 PBX 样品的导热系数与热扩散系

数均随 HMX 粒径减小而增加,且在较高表观密度下更为显著。PBX-1-A 的导热系数与热扩散系数较 PBX-3-A 分别提升了 66%与 28%,而 PBX-1-B 的导热系数与热扩散系数也较 PBX-3-B 分别提升了 30%与 46%,说明颗粒细化能够大幅度提升 PBX 的导热性能。分析可能的原因是:随着 HMX 粒径的减小,颗粒之间的接触点增多,更容易形成导热通路。此外当粘结剂含量相同时,细颗粒样品由于比表面积较大,HMX 颗粒间的粘结剂层厚度较小,使得热量更容易在导热网络中传递。这与 Wang 等<sup>[10]</sup>通过数值模拟得到的结论相吻合。

表 3 6 种 PBX 样品的导热系数与热扩散系数

Table 3 Thermal conductivity and thermal diffusivity of six kinds of PBX samples

| sample  | thermal conductivity<br>/ $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ | thermal diffusivity<br>/ $mm^2 \cdot s^{-1}$ |
|---------|---|--|
| PBX-1-A | 0.406   | 0.202  |
| PBX-1-B | 0.247   | 0.195  |
| PBX-2-A | 0.321   | 0.149  |
| PBX-2-B | 0.230   | 0.167  |
| PBX-3-A | 0.244   | 0.158  |
| PBX-3-B | 0.190   | 0.134  |

### 3.3 药片撞击感度测试

6 种 PBX 样品的特性落高  $H_{50}$  测试结果见图 2。从图 2 可以看出,在相同表观密度下,样品的  $H_{50}$  值随粒径的减小而大幅度升高。表观密度为  $1.74 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  时,PBX-1-A 的  $H_{50}$  值达到了 94.4 cm,较 PBX-3-A 的 47.9 cm 提升了约 97%;而当表观密度为  $1.50 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  时,PBX-1-B 的  $H_{50}$  值也较 PBX-3-B 提升了约 76%,说明粒径减小能够显著降低炸药的撞击感度。另一方面,对于含同种粒径 HMX 的样品,低密度样品的特性落高均略高于高密度样品,表明低密度样品的撞击感度更低。

撞击感度随粒径以及表观密度减小而降低,是因为粒径与表观密度减小后炸药在撞击作用下形成热点的难易程度发生了改变。在相同的表观密度下,粒径减小后的炸药内部的孔隙尺寸减小且数量增多。孔隙尺寸减小后孔隙的压缩更难以进行,使得单个孔隙形成热点所需要的能量更高<sup>[11]</sup>;而孔隙数量的增多意味着撞击能量将被分散在更多的孔隙中,应力不易集中。此外粒径减小所带来导热性能的提升会使得产生的热量迅速散失,进一步降低热点的温度与持续时间。这些因素共同作用,综合即表现为撞击感度随粒径的

减小而显著降低。另一方面,对于同种粒径的样品,虽然提升表观密度同样会带来样品内部的孔隙尺寸减小,导热性能提升,但相伴随的力学强度的提升会导致撞击作用下更容易形成较高应力<sup>[12-13]</sup>,炸药内部的摩擦、剪切等过程更加剧烈,更容易引发炸药的分解,因而表现为提升表观密度后撞击感度反而略微升高。

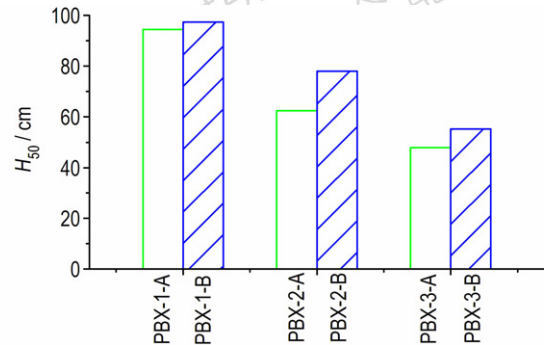


图 2 各 PBX 样品的特性落高值

Fig.2 Characteristic drop height value of PBX samples

### 3.4 微观形貌表征

在药片撞击感度测试中,部分样品受撞击后未发生爆炸,将这部分样品进行回收,使用扫描电镜观察样品断面的微观形貌,并与原始样品进行对比。图 3 为三种粒径样品在表观密度为  $1.74 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  时落锤撞击前后的扫描电镜图像。

从图 3 可以看出,撞击后样品的微观结构较原始样品发生了明显的变化,且不同粒径样品撞击后的形貌特征存在明显差异。对于撞击后的 PBX-1-A 与 PBX-2-A 样品(图 3d,图 3e),可以观察到明显的带状熔化区域,但该区域周边仍保持类似初始药片的多孔结构,颗粒粒径也未发生明显变化;而对于撞击后的 PBX-3-A(图 3f),其颗粒间的孔隙基本消失,且部分颗粒发生破碎或产生了裂纹。这是因为:PBX-3-A 中 HMX 粒径较大,颗粒堆积形成的孔隙尺寸相应较大,且其力学强度较低,撞击作用下易发生孔隙压缩及颗粒破碎并形成热点<sup>[14]</sup>,颗粒受热相互熔合使孔隙基本消失;而 HMX 粒径在数微米以及百纳米级别的 PBX-1-A 与 PBX-2-A,其力学强度较高、内部孔隙尺寸很小,孔隙难以直接被压缩,撞击作用下主要发生颗粒层的剪切滑移<sup>[15]</sup>,形成的高温剪切带将局部炸药加热至熔化或反应温度形成熔化带。该结果也表明,炸药粒径对撞击作用下热点形成的机制存在一定影响,随着 HMX 粒径的减小,撞击下的热点机制逐渐由孔隙压缩与颗粒破碎的方式向绝热剪切的方式发生转移。



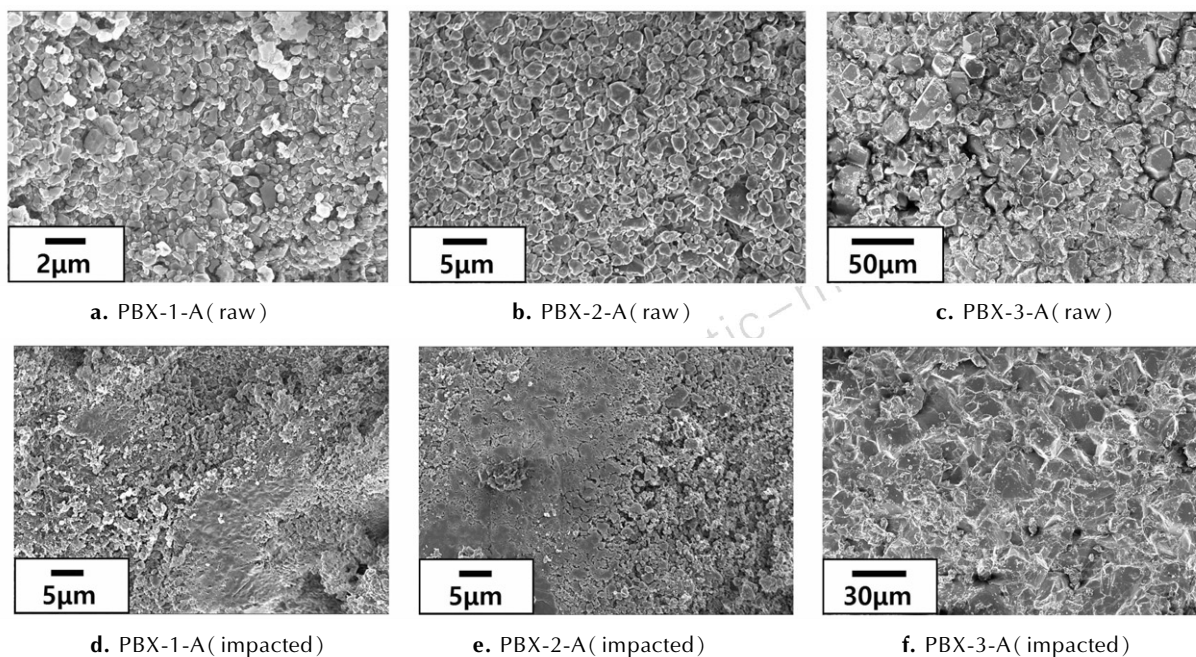


图3 撞击前后 PBX 样品扫描电镜图像

Fig.3 SEM images of PBX samples before and after impact

### 3.5 落锤撞击压力测试

为了进一步考察样品在撞击敏感度测试条件下的力学响应特征,采用压电式力传感器测试了在一定落锤撞击条件下(2 kg 落锤,落高 12 cm)样品受到冲击压力的变化历程。两种表观密度下 PBX-1 与 PBX-3 的压力-时间曲线见图 4。从图 4 可以看出,对于含同种粒径 HMX 的样品,作用于高密度样品的压力波波峰更加尖锐且峰值压力更高。当样品表观密度从  $1.74 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  减小到  $1.50 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  时, PBX-1 所受动态冲击压力峰值从 232.8 MPa 减少到 175.0 MPa; 而 PBX-3 所受动态冲击压力的峰值则从 213.2 MPa 减少到 156.3 MPa,二者均降低了约 60 MPa。另一方面,在相同表观密度下, PBX-3 的压力峰值略低于 PBX-1 的压力峰值,降低了约 20 MPa。这是因为表观密度低、HMX 粒径大的样品压缩强度与模量较低,撞击下应力不易集中且变形作用时间更长,因而压力波更加平缓。该结果也证明了本研究中提高表观密度所带来样品力学强度的提升足以使得样品在落锤撞击作用下更容易形成较高应力,从而导致撞击敏感度的提升;而颗粒粒径减小所带来的力学强度提升对材料动态冲击性能的则影响相对较小,此时其他因素对感度的影响占主导地位。

值得注意的是,虽然在等静态压缩试验中 PBX-3-A 与 PBX-1-B 的压缩强度与压缩模量值都非常接近,然而对于落锤撞击的响应压力二者却相差了约 40 MPa。这

一方面是因为本测试条件下撞击产生的压力(150~230 MPa)已超过由等静态压缩试验得到的压缩强度(2~40 MPa),此后的塑性变形阶段的力学性能无法用初始弹性变形阶段的力学性能参数进行评估;另一方面,材料的强度会随着加载条件下应变率的升高而增大<sup>[16]</sup>,而不同材料的应变率敏感性存在差异。因此,采用与撞击敏感度测试相近的加载条件所得到的样品力学响应对于分析炸药的撞击敏感度更具参考价值。

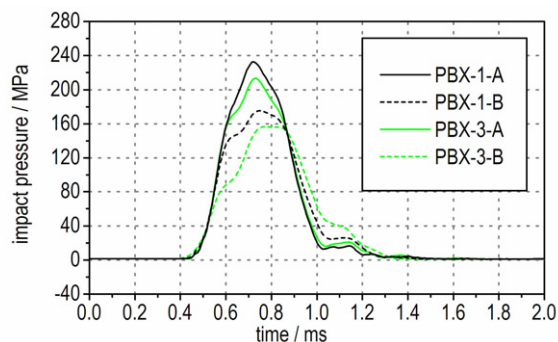


图4 落锤撞击下样品压力-时间曲线

Fig.4 Pressure-time curves of samples during drop hammer impact

## 4 结论

(1) 在相同表观密度下,随着 HMX 粒径的减小, PBX 样品的压缩力学性能与导热性能均有大幅度提升。表观密度为  $1.74 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  时, PBX-1 较 PBX-3 的

压缩强度、压缩模量、导热系数与热扩散系数分别提升了201%、152%、66%与28%。

(2) HMX 粒径与样品表观密度均对 PBX 撞击感度有一定影响。在相同表观密度下, PBX 的撞击感度随 HMX 粒径减小而明显降低, 这与 HMX 粒径减小后炸药内部孔隙尺寸减小、孔隙结构均匀化程度提高以及导热性能提升相关。当 HMX 粒径相同时, 高密度样品的撞击感度略高于低密度样品的撞击感度, 这与高密度样品力学强度较高使得样品受撞击时更易形成高应力相关。

(3) 撞击作用下 HMX 粒径较大的样品主要发生孔穴压缩与颗粒破碎; 而 HMX 粒径较小的样品主要发生颗粒层的剪切滑移。

#### 参考文献:

- [1] 莫红军, 赵风起. 纳米含能材料的概念与实践[J]. 火炸药学报, 2005, 28(3): 79-82.  
MO Hong-jun, ZHAO Feng-qi. The concept and practice of energetic nanomaterials[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2005, 28(3): 79-82.
- [2] Zohari N, Keshavarz M H, Seyedsadjadi S A. The advantages and shortcomings of using nano-sized energetic materials[J]. *Central European Journal of Energetic Materials*, 2013, 10(1): 135-147.
- [3] An C W, Li H Q, Guo W J, et al. Nano cyclotetramethylene tetranitramine particles prepared by a green recrystallization process[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2014, 39: 701-706.
- [4] 刘杰, 姜炜, 李凤生, 等. 纳米级奥克托今的制备及性能研究[J]. 兵工学报, 2013, 34(2): 174-180.  
LIU Jie, JIANG Wei, LI Feng-sheng, et al. Preparation and study of nano octahydro-1, 3, 5, 7-tetranitro-1, 3, 5, 7-tetrazocine[J]. *Acta Armamentarii*, 2013, 34(2): 174-180.
- [5] Stepanov V, Anglade V, Hummers W, et al. Production and sensitivity evaluation of nanocrystalline RDX-based explosive com-

- positions[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2011, 36: 240-246.
- [6] Risse B, Schnell F and Spitzer D. Synthesis and desensitization of Nano- $\beta$ -HMX[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2014, 39: 397-401.
- [7] Radacsi N, Bouma R, Haye E, et al. On the reliability of sensitivity test methods for submicrometer-sized RDX and HMX particles[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2013, 38: 761-769.
- [8] Massoni J, Saurel R, Baudin G, et al. A mechanistic model for shock initiation of solid explosives[J]. *Physics of Fluids*, 1999, 11(3): 710-736.
- [9] Nakamura Y, Yamaguchi M, Okubo M, et al. Effects of particle size on mechanical and impact properties of epoxy resin filled with spherical silica[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1992, 45(7): 1281-1289.
- [10] Wang M, Pan N, Wang J, et al. Mesoscopic simulations of phase distribution effects on the effective thermal conductivity of microgranular porous media[J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2007, 311(2): 562-570.
- [11] Levesque G, Vitello P, Howard W M. Hot-spot contributions in shocked high explosives from mesoscale ignition models[J]. *Journal of Applied Physics*, 2013, 113, 233513.
- [12] Schedlbauer F, Kretschmer A. The influence of particle size and mechanical properties on the sensitivity of high Explosive Charges (PBX)[C]//10th International Detonation Symposium, Boston, Massachusetts, 1993: 876-881
- [13] 申春迎, 黄谦, 刘世俊. 一种 HMX 基 PBX 炸药在热与落锤撞击复合作用下的响应特性[J]. 含能材料, 2016, 24(11): 1070-1074.  
SHEN Chun-ying, HUANG Qian, LIU Shi-jun. Response of a HMX based explosive under thermal and drop hammer impact coupling effect[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2016, 24(11): 1070-1074.
- [14] Bourne N K, Field J E. Explosive ignition by the collapse of cavities[C]// Proceedings Mathematical Physical & Engineering Sciences, 1999, 455: 2411-2426.
- [15] Frey R B. The initiation of explosive charges by rapid shear[C]// 7th International Detonation Symposium, Annapolis, Maryland, 1981: 36-42.
- [16] Williamson D M, Siviour C R, Proud W G, et al. Temperature-time response of a polymer bonded explosive in compression (EDC37)[J]. *Journal of Physics D Applied Physics*, 2008, 41(8): 085404.

## Mechanical, Thermal Conductive Properties and Tablet Impact Sensitivity of Micro-nano-HMX Based PBX

LI Yu-xiang, WU Peng, HUA Cheng, HUANG Bing, WANG Jun, QIAO Zhi-qiang, YANG Guang-cheng

(Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621999, China)

**Abstract:** To investigate the influence law of particle size on the impact sensitivity of explosives in micro- and nano-scale and mechanism of action, the polymer-bonded explosives (PBXs) samples with apparent density as  $1.74 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  and  $1.50 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  were pressed from octogen (HMX, 100-300 nm, 1-2  $\mu\text{m}$  and 10-20  $\mu\text{m}$ ) based PBX molding powder. The effect of HMX particle size and apparent density on the compression mechanical properties, thermal conductive properties and tablet impact sensitivity of PBX samples were studied. The micromorphology of samples before and after impact with drop hammer was observed by SEM, and the histories of force acting on samples during drop hammer impact loading were measured by a self-designed test device. Results show that the compressive strength, compressive modulus, thermal conductivity and thermal diffusivity of PBX increase dramatically with decreasing particle size of HMX. In same apparent density, the impact sensitivity of PBX decreases significantly with decrease of HMX particle size; for PBX samples with HMX of same particle size, the impact sensitivity increases slightly with the increase of apparent density. Under impact action, HMX samples with larger particle size mainly happen the pore compression and particle crack and HMX samples with smaller particle size mainly happen the shearing slip of particle layer. Under same impact condition, the peak of force acting on sample increases with increasing apparent density or decreasing particle size. Considering that the decrease of impact sensitivity caused by explosive particle refinement is the result of the combined effect of the edecrease of pore size, uniformity of pore structure, and enhancement of thermal conductivity etc. factors.

**Key words:** octogen (HMX); polymer-bonded explosive (PBX); impact sensitivity; particle size; apparent density

**CLC number:** TJ55

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2018.04.008