

文章编号:1006-9941(2021)04-0338-07

HNIW/FOX-7基高能低易损性PBX的老化性能

李静¹,金韶华¹,兰贯超²,晁慧³,鲁志艳³,陈树森¹,李丽洁¹

(1.北京理工大学材料学院,北京100081;2.中北大学化学工程与技术学院,山西太原030051;3.甘肃银光化学工业集团有限公司,甘肃白银730900)

摘要:为研究炸药老化后对武器可靠性和安全性的影响,按照GJB736.8-90火工品试验方法71℃试验法对HNIW/FOX-7基高能低易损性压装PBX进行了7、14、21 d以及28 d的老化试验。对老化前后PBX造型粉的表现形貌和热分解性能进行了表征,且对造型粉进行了FTIR和XRD测试,测定了PBX药柱老化前后的尺寸和质量变化率及力学性能变化。结果表明,老化后HNIW/FOX-7基PBX药柱仍有效,质量变化率和尺寸变化率均小于1%,符合美军标MIL-STD-1751的评价标准;老化PBX造型粉表面形貌随着老化时间增加,裂纹增多,不平整;但PBX造型粉的分子结构和晶型未改变;随着老化时间的增加,其活化能下降都不超过10%,具有较好的热稳定性;老化7、14、21 d以及28 d后HNIW基PBX的抗压强度(σ_c)分别增加3.18、3.40、3.67 MPa和3.79 MPa,弹性模量(E)分别增加0.65、0.79、0.91 GPa和0.96 GPa, σ_c 、 E 的变化率与老化时间成正相关,经老化试验后PBX药柱的抗压强度增加。

关键词: HNIW/FOX-7基PBX;老化;热稳定性;力学性能

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2020310

1 引言

高聚物粘结炸药(PBX)广泛应用于高效毁伤武器弹药装药,是战斗部毁伤敌方军事目标的能量来源^[1]。PBX在贮存、运输和使用过程中会受到各种自然环境和诱发环境的影响,这些环境因素可能导致PBX自身以某种形式发生缓慢的物理和化学变化(尺寸的变化、组成材料的老化、结构的损伤等)^[2],这些变化进而影响炸药的安全性能、力学性能和能量特性等,最终影响战斗部的总体功能和武器系统的安全使用。因此,研究其老化性能对于弹药的长期贮存和安全使用都至关重要。在国内,对此类炸药的老化行为也有较多的研究报告。尹俊婷等^[2]报道了压装HMX基PBX老化损伤及力学环境适应性。试验表明随着贮存年限增加,

裂纹数量增加;装药细微损伤表现为界面脱粘及基体开裂;带缺陷的装药受到冲击和振动后,增加了径向裂纹,但能够保证安全。黄奕刚等^[3]研究了TATB基高聚物粘结炸药低温老化后的结构和热性能。实验表明TATB基高聚物粘结炸药经低温处理后分子结构未发生改变且热稳定性也较好,表明在0、-10、-20、-30及-40℃的条件下贮存120天对TATB基高聚物粘结炸药的分子结构、热稳定性影响不大。李凯丽等^[4]采用71℃高温加速老化试验讨论了加速老化对RDX基压装PBX炸药的性能影响。实验表明经高温处理后,药柱的质量和体积变化率均小于1%且炸药表面未见明显裂纹;抗压强度和抗拉强度分别增加74%和117%;撞击感度和摩擦感度均有降低;高温老化过程中炸药的安定性未有明显变化,表明RDX基压装PBX炸药在加速老化过程中由于碳碳双键的不稳定性,粘结剂发生氧化交联反应,使包覆和粘结效果增强,进而提升了炸药的力学性能并降低了机械感度。

六硝基六氮杂异伍兹烷(HNIW)作为高能量炸药的代 表,具有能量高、密度大、爆压大和爆速高等特点^[5-7]。二氨基二硝基乙烯(FOX-7)是目前应用较广

收稿日期:2020-11-19;修回日期:2021-03-16

网络出版日期:2021-03-22

基金项目:中央高校基本科研业务费专项资金资助

作者简介:李静(1989-),女,博士研究生,主要从事含能材料研究。e-mail:360018908@qq.com

通信联系人:李丽洁(1978-),女,高级实验师,主要从事含能材料研究。e-mail:lilijie2003@bit.edu.cn

引用本文:李静,金韶华,兰贯超,等. HNIW/FOX-7基高能低易损性PBX的老化性能[J]. 含能材料,2021,29(4):338-344.

LI Jing, JIN Shao-hua, LAN Guan-chao, et al. Aging Studies on HNIW/FOX-7-Based PBX with High Energy and Low Vulnerability[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2021, 29(4):338-344.

的钝感单质炸药,具有能量高、感度低、耐热性好等特点^[8-10]。HNIW/FOX-7 基 PBX 炸药是一种高能低易损性高聚物粘结炸药,其组分含有 HNIW、FOX-7 及粘结剂体系,在高温下长期贮存可能会影响炸药的理化性能。对 HNIW/FOX-7 基 PBX 开展了 71 °C 老化试验,监测了炸药经老化处理前后的质量、体积、形貌、晶型、热分解性能及力学性能的变化,探讨了 HNIW/FOX-7 基 PBX 高温老化后的结构和性能。

2 实验部分

2.1 试验样品

HNIW 和 FOX-7,甘肃银光化学工业集团有限公司,纯度大于 99.5%(液相色谱分析)。

采用水悬浮法^[11]制备了 HNIW/FOX-7 基高能低易损性 PBX 造型粉,将 PBX 造型粉压制成 Φ 20 mm×20 mm 的药柱。压制条件:25 °C,400 MPa 条件下压制 1 h,此条件下压药密度能达到理论密度的 97%。

2.2 实验过程

(1) 老化试验。将 20 发 Φ 20 mm×20 mm 的 HNIW/FOX-7 基高能低易损性 PBX 药柱及 40 g 造型粉置于搪瓷盘中放入防爆型恒温恒湿箱中,接通电源,按照 GJB736.8-90 火工品试验方法 71 °C 试验法^[12]设定恒温恒湿箱的温度程序,为避免温度冲击效益,恒温恒湿箱内的温度以 2 °C·min⁻¹ 的升温速率升至 71 °C,并开始计时、记录试验箱内的温度,在 71 °C 恒温时间分别达到 7、14、21 d 及 28 d 时,分别取出 5 发药柱和 10 g 造型粉,对造型粉的表现形貌、热分解性能及晶型稳定性和 PBX 药柱的质量、尺寸、力学性能(抗压强度)等进行表征。以上性能表征均以未经老化处理的样品为参考。

(2) 尺寸与质量测量。取 20 发原始药柱,分成 5 发一组,采用分析天平(XS105DU,梅特勒-托利多仪器有限公司)测量老化前 PBX 药柱的质量,用电子数显游标卡尺(150T,德国美耐特公司)测量老化前 PBX 药柱的尺寸,最终结果为测量数据的平均值,四组药柱分别进行 7、14、21 d 及 28 d 的老化试验后再次测量其质量和尺寸,计算 5 发药柱的平均值和变化率。

(3) 造型粉表征。采用冷场发射扫描电子显微镜(MIRA3 XM,捷克 TESCAN 公司)对老化处理前后的 HNIW/FOX-7 基高能低易损性 PBX 造型粉进行形貌表征。采用傅里叶红外光谱仪(Nicolet6700,赛默飞世尔科技公司),对老化前后 PBX 造型粉进行红外光谱表征。

采用 X 射线粉末衍射仪(Rigaku Ultima IV,北京嘉德利达科技有限公司)对老化前后 PBX 造型粉进行 XRD 测试。SEM 测试条件为:测试前对造型粉进行喷金处理,测试电压为 3.5 kV。红外测试条件为:溴化钾压片,波数范围 4000~400 cm⁻¹,测试温度 20~25 °C。XRD 测试条件为:测试电压 40 kV,电流 44 mA,扫描范围 10~70°,扫描速度为 0.2 °·s⁻¹,测试温度 20~25 °C。

(4) DSC 测试。采用差示扫描量热仪(DSC 200 F3,德国耐驰公司)测试老化前后 PBX 造型粉的热分解性能。测试条件如下:温度范围:35~350 °C,造型粉质量为(0.7±0.02) mg,测试采用 N₂ 气氛,流速 70 mL·min⁻¹,样品采用顶部扎有小孔的 Al₂O₃ 坩埚,参比坩埚使用空坩埚,升温速率分别为 0.5、1.0、1.5 °C·min⁻¹ 和 2.0 °C·min⁻¹,每个升温速率下重复测试 3 次。

(5) 力学性能测试。按照 GJB772A-97 方法 416.1 压缩法,利用机电万能试验机(CMT4502,MTS Systems(中国上海)有限公司)对老化前后 PBX 药柱进行抗压强度测试。选取 5 发药柱作为一组进行抗压强度测试。在 20 °C 条件下,向药柱施加轴向压缩载荷,加载速率为 0.5 mm·min⁻¹,直至药柱破坏或达到试验机的极限载荷(4.5 kN)。抗压强度(δ_c)可以通过公式 $\delta_c = 4P/\pi d^2$ 计算,其中 δ_c 为药柱抗压强度,Pa; d 为药柱直径,m; P 为药柱集中载荷,N。

3 结果与讨论

3.1 尺寸与质量变化

在炸药的老化试验中,质量的损失通常都作为判定炸药失效的重要参量,一般规定质量损失超过 1%,即视为炸药失效的判据^[13]。不同老化时间 HNIW/FOX-7 基高能低易损性 PBX 药柱的尺寸与质量变化情况见表 1。

表 1 老化试验前后 PBX 药柱的尺寸与质量变化

Table 1 Variations of size and mass of the PBX columns before and after aging

aging time/d	($\Delta d/d$)/%	($\Delta h/h$)/%	($\Delta V/V$)/%	($\Delta m/m$)/%
7	0.050	-0.291	-0.192	-0.114
14	0.058	-0.397	-0.281	-0.129
21	0.050	-0.339	-0.240	-0.142
28	0.091	-0.259	-0.077	-0.153

Note: d , h , V and m are the diameter, height, volume and mass of PBX columns, respectively. Δd , Δh , ΔV and Δm are variations of diameter, height, volume and mass of PBX columns before and after aging, respectively.

由表1可以看出,HNIW/FOX-7基高能低易损性PBX在老化试验过程中随着老化时间的增长质量下降,且遵循 $28\text{ d}>21\text{ d}>14\text{ d}>7\text{ d}$,药柱质量减小主要是因为配方中低沸点增塑剂的气化。显然,尺寸变化率比质量变化率要更为复杂,经过老化试验后,药柱的直径都增大了,但其高度和体积都减小了,这主要是由于药柱的质量损失、热胀冷缩效应以及药柱内部交变热应力等因素造成的。

经老化试验后,HNIW/FOX-7基高能低易损性PBX的质量损失率最大为 -0.153% ,直径变化率最大为 0.091% ,高度变化率最大为 -0.397% ,体积变化率最大为 -0.281% ,HNIW/FOX-7基高能低易损性PBX

药柱的尺寸与质量变化率都在 1% 以内,这意味着采用 $71\text{ }^\circ\text{C}$ 老化试验法进行试验后,PBX炸药的质量稳定性和尺寸稳定性好,根据美军标MIL-STD-1751^[13]可知,该炸药在经过不同时间的老化处理后没有失效仍为合格品。

3.2 表面形貌变化

采用SEM对 $71\text{ }^\circ\text{C}$ 老化不同时间前后的PBX造型粉进行了表面形貌表征,表征结果如图1所示。

从图1中可以看出,老化前的PBX造型粉包覆效果很好,粘结剂体系完全将HNIW和FOX-7晶体包裹在内,造型粉表面比较光滑,无气孔、无裂纹,未见任何裸露晶体。

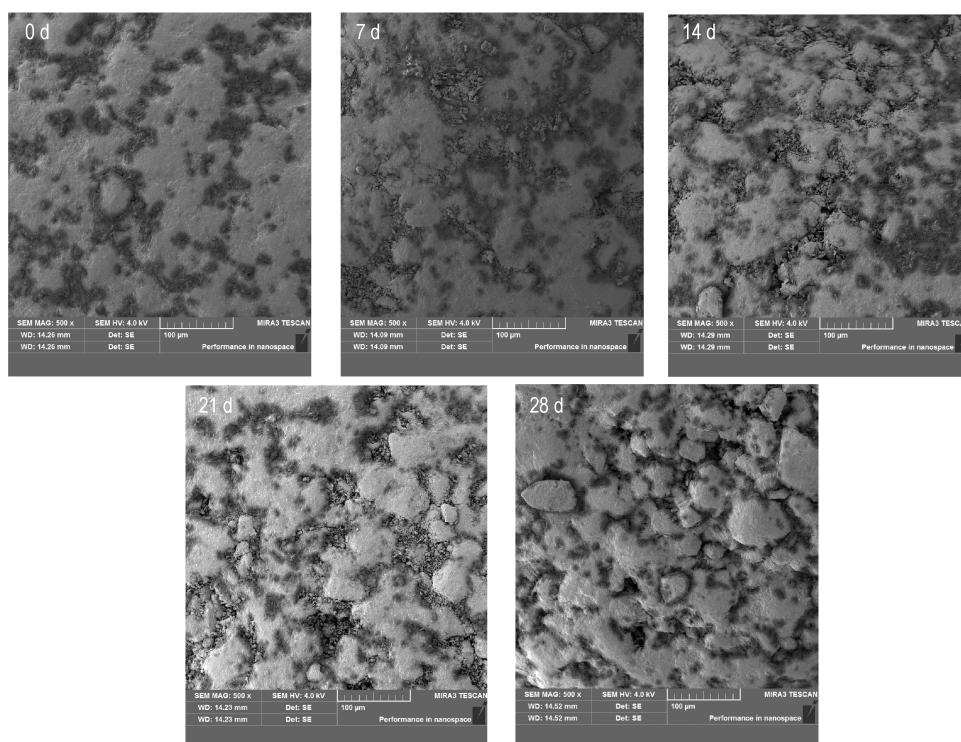


图1 老化前后PBX造型粉表面形貌

Fig.1 Surface morphology of PBX molding powder before and after aging

经过老化处理后的PBX造型粉表面形貌发生了不同程度的变化,表面形貌逐渐出现细小晶体和裂纹,且随着老化天数的增加,造型粉表面的裂纹和沟壑越明显。说明PBX造型粉的形貌受老化时间影响,随着老化时间的增长,粘结剂体系与炸药晶体间的结合能力降低,导致小颗粒炸药晶体慢慢析出,到老化 28 d 时,裂纹明显,说明粘结剂体系在HNIW/FOX-7晶体界面上粘附形成的聚合物网络由于热应力的作用,粘附体系分子之间的结合能降低,从而使该网络自身收缩而团聚于HNIW/FOX-7晶体表面。尽管如此,从图1明显

仍可以看出粘结剂体系对大颗粒HNIW/FOX-7晶体的包覆仍然很好。

3.3 晶型变化情况

HNIW和FOX-7均为多晶型单质炸药^[14-16]。为了研究HNIW/FOX-7基高能低易损性PBX在老化过程中是否发生晶型转变,通过FTIR和XRD粉末衍射技术对老化前后的HNIW/FOX-7基PBX造型粉进行表征,结果如图2和图3所示。

图2为老化前后PBX造型粉的FTIR图,可以看出炸药样品在老化前和经高温贮存后的红外光谱图一

致,主要体现在 1600 cm^{-1} 附近的 $-\text{NO}_2$ 的伸缩振动峰,在 3300 cm^{-1} 附近有一 $-\text{NH}_2$ 的伸缩振动峰以及 3000 cm^{-1} 处的 $\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动峰。由于 HNIW、FOX-7、粘结剂体系以及其它添加剂的红外吸收峰相互叠加,使 FTIR 谱图变得非常复杂,很难通过红外谱图确认某一种成分是否发生变化。但经老化处理 7、14、21 d 及 28 d 后 HNIW/FOX-7 基 PBX 造型粉红外谱图特征峰的峰形和出峰位置与处理前一致,说明经高温老化试验后,HNIW/FOX-7 基 PBX 造型粉的组分

没有发生改变。

图 3 为老化前后 PBX 造型粉的 XRD 图,由图 3 可知,PBX 造型粉在老化前和经高温贮存后的 XRD 谱图的特征峰峰形和出峰位置一致,表明在进行老化试验过程中,主体炸药 HNIW 和 FOX-7 并未发生晶型改变。

图 2 和图 3 的 FTIR、XRD 结果表明,HNIW/FOX-7 基高能低易损性 PBX 造型粉在经老化试验后稳定性依然很好,晶型和分子结构均未发生改变。

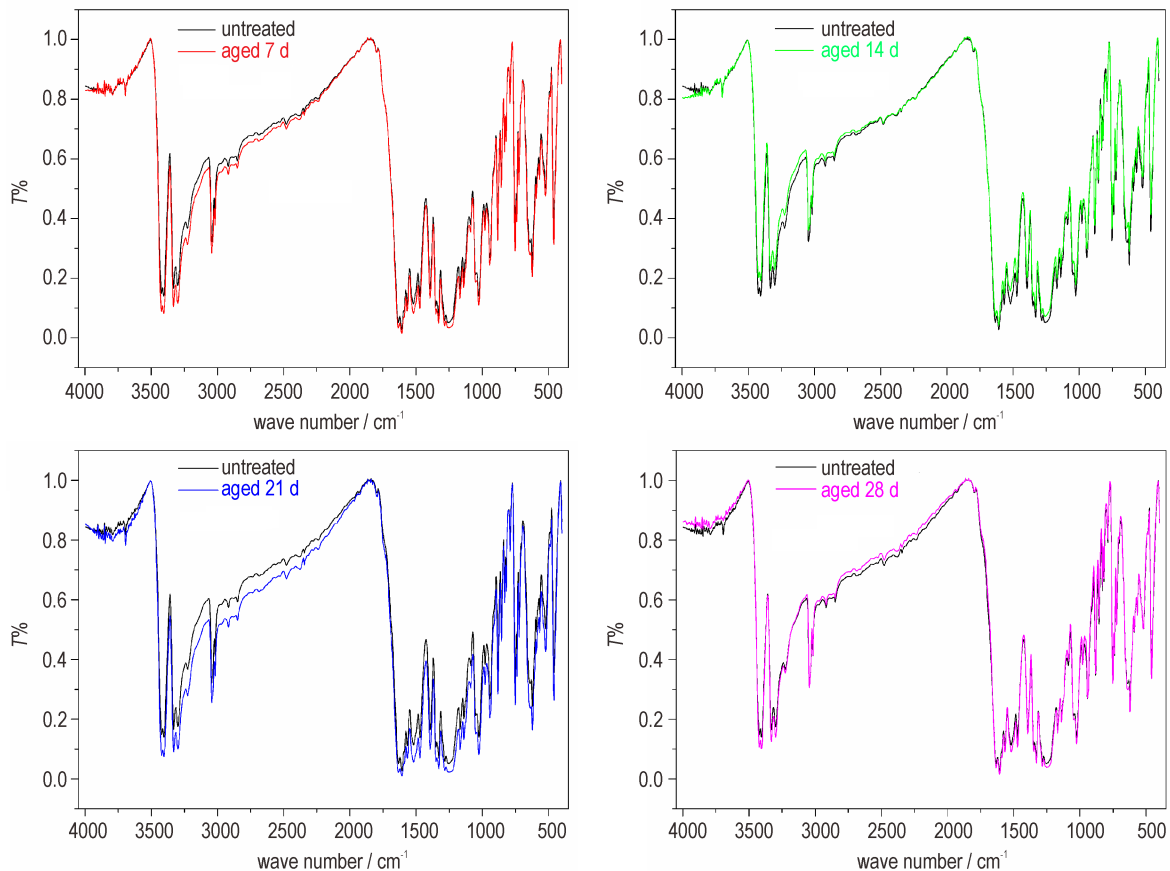


图 2 老化前后 PBX 造型粉的红外谱图

Fig.2 FTIR of PBX molding powder before and after aging

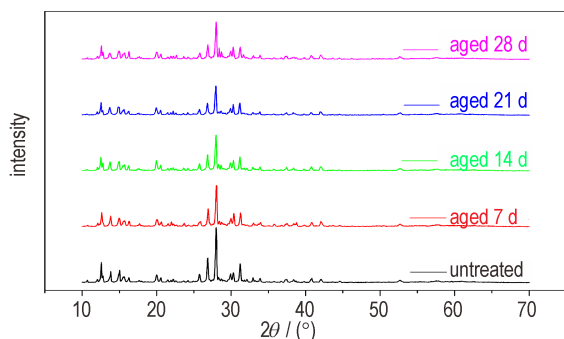


图 3 老化前后 PBX 造型粉的 XRD 图

Fig.3 XRD of PBX molding powder before and after aging

3.4 热分解性能

PBX 在热的作用下会发生分解,放出热量,如果反应失控,就容易引起火灾和爆炸事故。为保证生产、贮存和运输等方面的安全,有必要对 PBX 的热稳定性进行分析。

采用 DSC 研究了老化前后 HNIW/FOX-7 基高能低易损性 PBX 造型粉的热分解性能。以老化 28 d 为例,图 4 展示了其老化前后的 DSC 图。比较 PBX 造型粉的吸收峰和放热峰,各 DSC 曲线上 $114\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右均有一个吸热峰,为 FOX-7 的转晶峰,且在 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右均

有一个HNIW的转晶吸热峰,但由于此转晶峰的强度较低且有仪器干扰信号的存在,导致该峰不够清晰。此外,216~231 °C左右的放热峰为样品不同升温速率下的分解峰,可以看出,在老化试验进行28 d后,PBX造型粉的热分解峰值和峰形均没有明显差异。

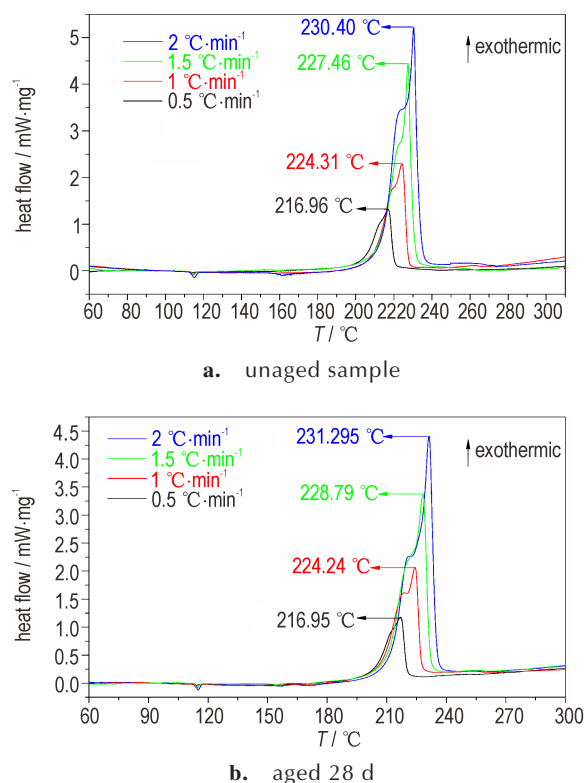


图4 老化28 d前后PBX造型粉的DSC曲线

Fig.4 DSC curves of PBX molding powder before and after 28 d aging

老化试验过程中,PBX各组分往往会发生老化,从而导致PBX热分解机理和热反应动力学的改变,甚至引发加速老化。为保证PBX的安全贮存和正常使用,对老化28 d的PBX造型粉进行了热分解动力学研究。

为了获得热分解反应的动力学参数活化能(E_a)和指前因子(A),分别采用了Kissinger^[17]和Ozawa^[18]方法,分别如方程(1)和(2)所述。

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_a}\right) - \frac{E_a}{RT_p} \quad (1)$$

$$\lg\beta = \lg\left[\frac{AE_a}{RG(\alpha)} - 2.315 - 0.4567 \frac{E_a}{RT_p}\right] \quad (2)$$

式中, E_a 为表观活化能, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; R 为气体常数, $8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; β 为升温速率, $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$; T_p 为 β 对应的热分解峰值温度, K ; A 为指前因子, s^{-1} 。

表2列出了老化试验前后PBX造型粉的热分解动力学参数。可以看出,两种方法计算的动力学参数值相差不大,表明结果可靠。一般情况下, E_a 反映了热组分的反应活性, E_a 值越大,表明整个体系稳定性越好。表2表明,经老化处理后PBX造型粉的热分解活化能均出现不同程度的降低,这是因为老化过程中小分子添加剂的挥发、迁移降低了PBX的稳定性使得活化能降低。经7、14、21 d和28 d老化后,HNIW/FOX-7基PBX造型粉活化能分别降低-5.23%、-5.88%、-7.00%、-8.23%,以20%作为显著性变化的标准(GJB772A-97 502.1),老化处理后的HNIW/FOX-7基PBX的热稳定性均未发生显著性变化。

表2 老化试验前后PBX造型粉的热分解动力学参数

Table 2 Thermal decomposition kinetic parameters of the PBX molding powder before and after aging

aging time/d	Kissinger			Ozawa	
	$E_a/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	A/s^{-1}	R^2	$E_a/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	R^2
untreated	204.532	5.27×10^{18}	0.9955	202.343	0.9958
7	193.832	2.44×10^{17}	0.9999	192.185	0.9999
14	192.511	1.79×10^{17}	0.9976	190.929	0.9978
21	190.216	1.03×10^{17}	0.9996	188.744	0.9996
28	187.705	3.73×10^{17}	0.9984	187.032	0.9985

Note: E_a , A and R are the activation energy, pre-exponential factor and gas constant, respectively.

3.5 力学性能

现代武器的发展,不仅要求炸药装药具有较大的爆炸威力,同时也要求其具有较好的力学性能。因此,成型药柱的抗压强度和抗拉强度等也必须符合战术技术要求,以确保药柱在机械加工、装配及运输等使用过程中有较好的适应性。

对老化前后的HNIW基PBX药柱的抗压强度(σ_c)和弹性模量(E)进行测定,测试结果见表3,压缩应力-应变曲线见图5。

表3 71 °C老化试验前后PBX药柱的抗压强度和弹性模量

Table 3 The compressive strength and elastic modulus of PBX columns before and after 71 °C aging

aging time/d	σ_c / MPa	E / GPa
untreated	8.07	2.30
7	11.25	2.95
14	11.47	3.09
21	11.74	3.21
28	11.86	3.26

Note: σ_c and E are the compressive strength and elastic modulus of PBX columns, respectively.

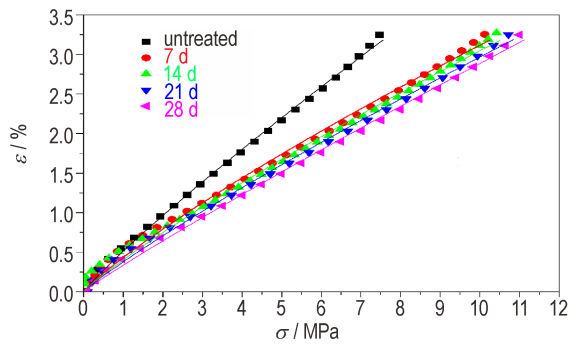


图5 老化前后PBX药柱的压缩应力-应变曲线

Fig.5 The compressive stress-strain curves of PBX columns before and after aging

由表3和图5可知,老化7、14、21 d及28 d后HNIW基PBX药柱的 σ_c 分别增加3.18、3.4、3.67 MPa和3.79 MPa, E 分别增加0.65、0.79、0.91 GPa和0.96 GPa,由此可得, σ_c 、 E 的变化率与老化时间成正相关。造成这种结果的主要原因有两个,其一,71 °C老化一定时间后,药柱内部残余应力释放使得抗压强度增大;其二,粘结体系内小分子的液体增塑剂在老化过程中挥发、迁移,使得粘结体系中增塑剂含量降低,造成PBX的抗压强度增大。此外,在贮存过程中可能因为粘结剂的流动和铺展修复了一些压装成型时造成的缺陷,使药柱力学性能增加。另外,老化试验后PBX炸药中的粘结剂体系受温度影响发生氧化交联反应^[19],使得反应后形成的高聚物网络交联点增加,交联密度提高,进而改善了其力学性能。

4 结论

通过研究HNIW/FOX-7基PBX经7、14、21 d和28 d老化处理后的性能,得到以下主要结论:

(1)经老化试验后,HNIW/FOX-7基高能低易损性PBX的质量损失率最大为-0.153%,直径变化率最大为0.091%,高度变化率最大为-0.397%,体积变化率最大为-0.281%,质量变化率和尺寸变化率均在1%以内,表明HNIW/FOX-7基PBX药柱经老化试验后没有失效。

(2)经老化试验后HNIW/FOX-7基PBX造型粉的表面形貌都发生了不同程度的变化,且随着老化时间延长,造型粉表面裂纹越多,越不平整。老化前后HNIW/FOX-7基PBX造型粉的红外光谱图和XRD谱图特征峰峰形和出峰位置一致,表明HNIW/FOX-7基高能低易损性PBX经老化试验后分子结构和晶型未发生改变。

(3)经老化试验后,HNIW/FOX-7基PBX造型粉的热分解活化能均下降但仍有较高的 E_a 值,但随着老化时间的增加,热分解活化能下降分别为-5.23%、-5.88%、-7.00%、-8.23%,表明老化试验后PBX热稳定性有所下降,但活化能降低都不超过10%,表明PBX仍具有较好的热稳定性。

(4)经老化试验后,HNIW/FOX-7基高能低易损性PBX药柱的抗压强度有所增大,且抗压强度的变化率与老化时间成正相关。

参考文献:

- [1] 张林军, 杜姣姣, 栾洁玉, 等. 热老化对RDX基含铝压装炸药发射安全性的影响[J]. 含能材料, 2018, 26(2): 156-160. ZHANG Lin-jun, DU Jiao-jiao, LUAN Jie-yu, et al. Effect of thermal-aging on launching safety of RDX-based aluminized and pressed explosive charge[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2018, 26(2): 156-160.
- [2] 尹俊婷, 袁宝慧, 石玮伟, 等. 压装HMX基PBX老化损伤及力学环境适应性[J]. 含能材料, 2016, 24(7): 674-677. YING Jun-ting, YUAN Bao-hui, SHI Wei-wei, et al. Aging damage and mechanical environment adaptability of pressed HMX-based PBX[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2016, 24(7): 674-677.
- [3] 黄奕刚, 王晓川, 郑敏侠, 等. TATB基高聚物粘结炸药低温老化后的结构和热性能研究[J]. 含能材料, 2002, 10(2): 81-83. HUANG Yi-gang, WANG Xiao-chuan, ZHENG Min-xia, et al. Structure and thermal performance study of PBX based on TATB aged by low temperature[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2002, 10(2): 81-83.
- [4] 李凯丽, 徐同, 李席, 等. 加速老化对RDX基压装PBX炸药性能的影响[J]. 含能材料, 2018, 26(5): 416-421. LI Kai-li, XU Tong, LI Xi, et al. Effect of accelerated aging on the performances of RDX-based pressed PBX[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2018, 26(5): 416-421.
- [5] 欧育湘. 炸药学[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2014: 290-291. OU Yu-xiang. Explosives [M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Industry Press, 2014: 290-291.
- [6] LAN Guan-chao, JIN Shao-hua, WANG Dong-xu, et al. Investigation of the effect of the CAB/A3 system on HNIW-based PBXs using molecular dynamics[J]. *Journal of Molecular Modeling*, 2018, 24(7): 186.
- [7] Nair U R, Sivabalan R, Gore G M, et al. Hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20) and CL-20-based formulations (review) [J]. *Combustion Explosion and Shock Waves*, 2005, 41(2): 121-132.
- [8] LAN Guan-chao, JIN Shao-hua, LI Jing, et al. Molecular dynamics simulation on the morphology of 1, 1-diamino-2, 2-dinitroethylene (FOX-7) affected by dimethyl sulfoxide (DMSO) and temperature[J]. *Canadian Journal of Chemistry*, 2019, 97(7): 538-545.
- [9] 蔡华强, 舒远杰, 郁卫飞, 等. 1, 1-二氨基-2, 2-二硝基乙烯的研究进展[J]. 含能材料, 2004, 12(2): 124-128. CAI Hua-qiang, SHU Yuan-jie, YU Wei-fei, et al. Research

- development of 1, 1-diamino-2, 2-dinitroethylene [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004, 12 (2): 124-128.
- [10] ZHOU Tian-hong, LI Yan-feng, XU Kang-zhen, et al. The new role of 1, 1-diamino-2, 2-dinitroethylene (FOX-7): two unexpected reactions [J]. *New Journal of Chemistry*, 2017, 41 (1): 168-176.
- [11] WANG Dong-xu, CHEN Shu-sen, JIN Shao-hua, et al. Investigation into the coating and desensitization effect on HNIW of paraffin wax/stearic acid composite system [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2016, 34(1): 26-37.
- [12] GJB 736.8-90, 火工品试验方法-71 °C试验法[S]. 北京: 国防科学技术工业委员会, 1991.
GJB 736.8-90, Initiating explosive device-Method of the test at 71 °C [S]. Beijing: The Commission of Science, Technology, Industry for National Defense, 1991.
- [13] MIL-STD-1751. Safety and performance tests for qualification of explosives[S]. 1982.
- [14] Nielsen A T, Chafin A P, Christian S L, et al. Synthesis of polyazapolycyclic caged polynitramines [J]. *Tetrahedron*, 1998, 54(39): 11793-11812.
- [15] Russell T R, Miller P J, Piermarini G J, et al. High-pressure phase transition in gamma-hexanitrohexaazaisowurtzitanite [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1992, 96(13): 5509-5512.
- [16] 周诚, 黄新萍, 周彦水, 等. FOX-7的晶体结构和热分解特性 [J]. *火炸药学报*, 2007, 30(1): 60-63.
ZHOU Cheng, HUANG Xin-ping, ZHOU Yan-shui, et al. Crystal structure and thermal decomposition of FOX-7 [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2007, 30 (1): 60-63.
- [17] Kissinger H E. Reaction kinetics in different thermal analysis [J]. *Analytical Chemistry*, 1957, 29: 1702-1706.
- [18] Ozawa T. A new method of analyzing thermogravimetric data [J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1965, 38: 1881-1886.
- [19] 范丽雄. 橡胶的老化现象及其老化机理 [J]. *化工设计通讯*, 2018, 44(8): 54, 66.
FAN Li-xiong. Study on rubber aging and its mechanism [J]. *Chemical Engineering Design Communications*, 2018, 44 (8): 54, 66.

Aging Studies on HNIW/FOX-7-Based PBX with High Energy and Low Vulnerability

LI Jing¹, JIN Shao-hua¹, LAN Guan-chao², CHAO Hui³, LU Zhi-yan³, CHEN Shu-sen¹, LI Li-jie¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China; 2. School of Chemical Engineering and Technology, North University of China, Taiyuan, 030051, China; 3. Research Institute of Gansu Yin Guang Chemical Industry Group Co. Ltd, Baiyin 730900, China)

Abstract: The HNIW/FOX-7-based PBX has been aged 7, 14, 21 d and 28 d at 71 °C according to GJB736.8-90 initiators and pyrotechnics test method, respectively. And the morphology and thermal decomposition properties of PBX molding powder before and after aging were characterized. The PBX molding powder was tested by FTIR and XRD. The variations of size, mass and mechanical properties of the PBX columns have been measured before and after aging tests. Results show that the mass and size change rate are both within 1%, which meets the evaluation standard of MIL-STD-1751, indicating that PBX columns are still at an acceptable level after aging tests. The surface morphology of PBX molding powders has changed in varying degrees. There are more surface cracks and the surface morphology are more uneven with the increase of aging time. Moreover, FTIR and XRD results indicate that the molecular structure and crystal form of HNIW/FOX-based PBX have not changed after aging tests. Besides, the analyses of thermal decomposition performance show that the thermal decomposition activation energy of PBX molding powders have decreased after aging tests with the decreases of -5.23%, -5.88%, -7.00% and -8.23%, respectively, which demonstrates that PBX still has good thermal stability after aging tests. The results of mechanical properties show that the compressive strength of HNIW/FOX-7-based PBX increases by 3.18, 3.40, 3.67 MPa and 3.79 MPa, respectively, and the modulus increases by 0.65, 0.79, 0.91 GPa and 0.96 GPa respectively after aging for 7, 14, 21 d and 28 d. Therefore, the change rate of compressive strength and elastic modulus of PBX columns are positively correlated with the aging time, indicating that the compressive strength of PBX columns increases after aging test.

Key words: HNIW/FOX-7-based PBX; aging; thermal stability; mechanical properties

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2020310

(责编: 姜梅)