

文章编号:1006-9941(2023)10-0986-08

热刺激作用下FOX-7颗粒形貌演化对其力学特性及感度的影响

谢斌¹,艾进¹,黄靖伦¹,郑保辉¹,黄辉²

(1. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621999; 2. 中国工程物理研究院, 四川 绵阳 621900)

摘要: 为研究1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯(FOX-7)颗粒在热刺激作用下的形貌演化过程及其对力学特性及机械感度的影响规律,选取4种具有典型粒径及形貌差异的FOX-7颗粒,通过控制加热时间及温度,并采用扫描电子显微镜、压缩刚度实验、机械感度测试等手段研究了FOX-7颗粒在受热后的形貌、力学特性及机械感度演化历程。结果表明,受热并恢复室温后,FOX-7颗粒表面会出现裂纹,随着加热温度升高或加热时间延长,大粒径颗粒($>100\ \mu\text{m}$)的表面裂纹进一步扩展生长并形成贯穿,颗粒层状开裂、发生片状剥离;小粒径颗粒($<100\ \mu\text{m}$)的表面裂纹不会随着加热温度升高或加热时间延长而进一步扩展生长。采用Kawakita方程对加热前后的FOX-7颗粒压制曲线进行拟合,发现受热后颗粒模量均增大,而小粒径颗粒的增幅更大。在颗粒粒径较大的情况下,FOX-7机械感度相对较低,在受热并恢复室温后仍可维持较低的机械感度;当颗粒粒径较小,FOX-7机械感度相对较高,在受热并恢复室温后,机械感度显著上升,可能与其模量增幅更大有关。

关键词: FOX-7(1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯);颗粒形貌;压缩刚度;Kawakita方程;机械感度

中图分类号: TJ55;O64

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2023052

0 引言

1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯(FOX-7)是90年代末瑞典国防研究院在寻找高能低感含能材料过程中发现的一种新型单质炸药,其能量密度与作功能力与黑索今(RDX)相当,热感度、机械感度、冲击波感度均优于RDX,在不敏感弹药领域具有广阔应用前景^[1]。FOX-7特殊的热性质已受到国内外学者广泛关注,在不同温度下,FOX-7存在 α 、 β 、 γ 三种晶型,不同晶型的FOX-7具有不同的分子排布方式以及不同的晶体密度和热膨胀系数^[2-4]。因此,FOX-7的晶型转变必然导致晶胞体积变化及颗粒形貌变化,进而导致其性能发生变化。有研究表明,受热后的FOX-7颗粒形貌呈现为多层、多孔的结构,其机械感度显著上升^[5]。

单质炸药的感度不仅取决于分子稳定性,也取决于炸药晶体颗粒的形貌与结构。在机械刺激等作用下,裂纹、孔洞等缺陷(常以形貌等表征)易在颗粒内部形成绝热压缩的热点,导致感度上升^[6-9]。不同形貌的FOX-7颗粒具有显著的机械感度差异。例如,片状、块状、棱柱状或球形形貌的FOX-7颗粒,其机械感度都比较低;而棒状或针状颗粒结构不致密,易折断,机械感度较高^[10-11]。因此,热刺激作用下FOX-7颗粒的形貌演化可能对其机械感度产生显著影响。

目前各国研究者已开展了包括FOX-7晶型转变及其机理、热分解过程及机理、颗粒形貌与溶剂等因素对其热性质影响等方面的研究^[12-15]。但热刺激作用下FOX-7颗粒形貌的演化及其性能的变化规律是以往研究中较少探讨的问题。本研究选取了具有典型粒径及形貌差异的FOX-7颗粒,通过加热至其相变温度以上并控制加热时间的方式,研究其形貌演化过程及影响因素;通过热刺激作用的方式获得形貌发生变化的FOX-7颗粒后,进一步探讨颗粒形貌对力学特性及机械感度的影响规律,为FOX-7的有效应用提供理论依据及技术支撑。

收稿日期: 2023-03-11; 修回日期: 2023-05-20

网络出版日期: 2023-07-04

基金项目: 国家自然科学基金(11702269)

作者简介: 谢斌(1986-),男,高级工程师,主要从事混合炸药配方设计研究。e-mail: 3s-xiexiao@caep.cn

通信联系人: 黄辉(1961-),男,研究员,主要从事含能材料及弹药工程研究。e-mail: huanghui@caep.cn

引用本文: 谢斌,艾进,黄靖伦,等. 热刺激作用下FOX-7颗粒形貌演化对其力学特性及感度的影响[J]. 含能材料, 2023, 31(10):986-993.

XIE Xiao, AI Jin, HUANG Jing-lun, et al. Effect of Morphology Evolution on Mechanical Properties and Sensitivities for FOX-7 Particles Under Thermal Stimulus[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2023, 31(10):986-993.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

FOX-7 原料由黎明化工研究院提供,纯度 $\geq 99.0\%$;重结晶 FOX-7 颗粒由中物院化工材料研究所自制,纯度 $\geq 99.5\%$;4 种具有典型粒径、形貌差异的不同批次重结晶 FOX-7 颗粒分别命名为:FOX-7-a、FOX-7-b、FOX-7-c、FOX-7-d,其形貌如图 1 所示。

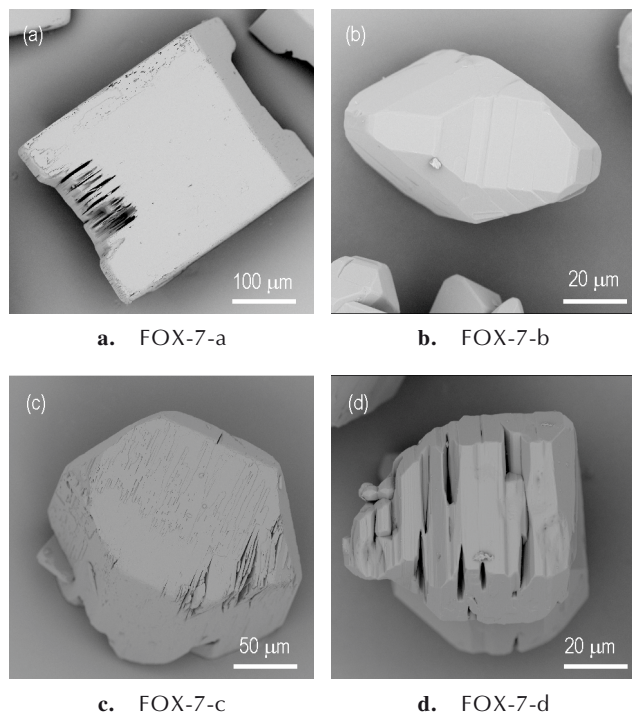


图 1 4 种 FOX-7 颗粒的 SEM 照片

Fig.1 SEM images of the four kinds of FOX-7 particles

火炸药真空安定性测试仪,ICM-III 型,中物院化工材料研究所自制;DSC 热分析仪,STA 449C 型,德国 NETSCH 公司。万能材料试验机,INSTRON 5582 型。落锤仪,WL-1 型,中物院化工材料研究所自制。摩擦感度仪,WM-1 型,中物院化工材料研究所自制。台式扫描电子显微镜,Phenon One 型,荷兰飞纳公司。激光粒度仪,LS13320 型,美国贝克曼公司。

1.2 实验过程

FOX-7 连续加热实验仪器及条件:参照《炸药试验方法》(GJB772A-1997)中的方法 501.2“真空安定性实验-压力传感器法”执行。每种 FOX-7 样品(FOX-7-a、FOX-7-b、FOX-7-c、FOX-7-d)各称量 5 份,每份 5 g。样品首先在 55 °C,真空度为 10 KPa 的真空烘箱内烘干 2 h。随后在精密恒温油浴中实施连续加

热,温度为 120 °C,以保证 FOX-7 完成 α 到 β 的晶型转变。每份样品分别加热 1,2,4,8,48 h,然后取出进行编号,加热后样品名称在原命名后分别加-1 h、-2 h、-4 h、-8 h、-48 h 后缀。例如,FOX-7-a 连续加热 48 h 后获得的样品命名为 FOX-7-a-48h。

FOX-7 加热至不同温度实验仪器及条件:使用 DSC 热分析仪对 FOX-7 加热至不同温度,升温范围为室温至 160 °C;升温速率:10 °C \cdot min $^{-1}$ 。采用氮气氛围,氮气流量为 30 mL \cdot min $^{-1}$ 。单次样品质量为 35~40 mg。

使用扫描电子显微镜(SEM)观察经历不同加热时间、加热温度后 FOX-7 颗粒形貌的变化。进一步对上述样品进行颗粒压缩刚度试验与机械感度测试。

颗粒压缩刚度实验仪器及条件:万能材料试验机,INSTRON 5582 型。将 FOX-7 颗粒装入厚壁高强度不锈钢圆筒,再通过压头进行准静态加载^[16]。计算机自动记录压头的位移与压缩应力。压缩速率设置为 0.5 mm \cdot min $^{-1}$;压头直径和模套内直径均为 10 mm。

机械感度实验仪器及条件:撞击感度测试(特性落高)按照《炸药试验方法》(GJB 772A-1997)中,方法 601.2“撞击感度-特性落高法”执行,落锤质量 5 kg,单次测试药量 35 mg。摩擦感度(爆炸概率)按照《炸药试验方法》(GJB 772A-97)中,方法 602.1“摩擦感度-爆炸概率法”执行,摆角 90°,摆锤质量 1.5 kg,表压 3.92 MPa,单次测试药量 30 mg。机械感度测试前先将试样均匀散布在表面皿内(铺放厚度不超过 3 mm),放入水浴烘箱内,在 60 °C 下烘干 2 h,每个样品均测试 25 次。

2 结果与讨论

2.1 热刺激作用下 FOX-7 颗粒形貌演化规律

首先选取了 4 种具有典型粒径及形貌差异的 FOX-7 颗粒:FOX-7-a、FOX-7-b、FOX-7-c、FOX-7-d,采用激光粒度仪测得其粒径(D_{50})分别为:246.8, 89.7, 179.4, 97.8 μ m。由图 1 以及粒径数据可知,FOX-7-a 粒径最大,FOX-7-c 次之,这两种 FOX-7 颗粒粒径都超过了 100 μ m,而 FOX-7-b、FOX-7-d 粒径相对较小。4 种 FOX-7 颗粒形貌存在显著差异,FOX-7-a 与 FOX-7-c 在颗粒边缘部分存在少量裂纹。FOX-7-b 表面无明显裂纹,FOX-7-d 表面具有大量裂纹。

首先对 FOX-7-a、FOX-7-b 两种颗粒进行连续加热,加热温度为 120 °C,每份样品加热时间分别为 1, 2, 4, 8, 48 h。两种 FOX-7 颗粒在经历不同加热时间

后的形貌变化分别如图2、图3所示。

由于加热温度为120℃,FOX-7会发生 α 到 β 的晶型转变,该转变过程是可逆的,当温度由120℃恢复至室温后,则会发生 β 到 α 的晶型转变^[2]。在此过程中,由于晶型转变导致晶胞体积发生变化,可能在颗粒中产生裂纹。由图2可知,初始FOX-7-a颗粒存在层状的缺陷,当加热时间达到1h后,FOX-7中存在的初始层状缺陷进一步扩展生长,形成贯穿裂纹。当加热时间进一步延长至2h后,片层之间发生分离。当加热时间继续延长至4h或8h后,层状结构并未发生进一步演化。直至加热达到48h后,片层表面出现更小的碎片,表面变得粗糙,并出现了孔洞等缺陷。由图3可知,初始FOX-7-b表面并不存在裂纹,在120℃下加热2h后颗粒表面才出现裂纹,加热时间延长至4h后,裂纹继续增加并扩展,但随着加热时间进一步延长,FOX-7的形貌并不发生进一步演化。相较于粒径

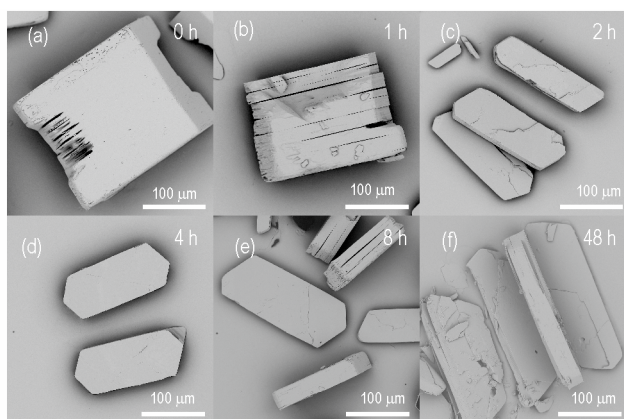


图2 不同加热时间后的FOX-7-a颗粒SEM图

Fig.2 SEM images of FOX-7-a particles with different heating time

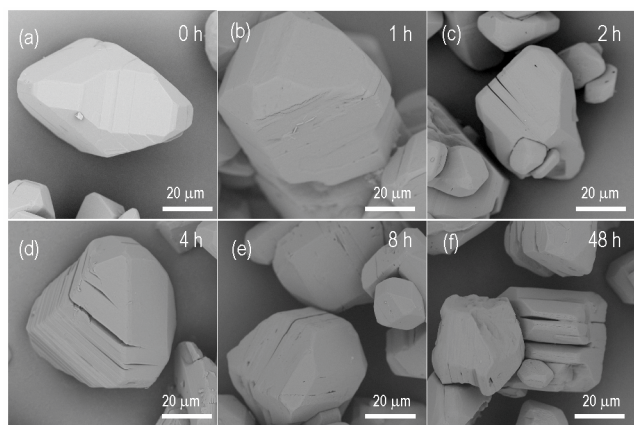


图3 不同加热时间后的FOX-7-b颗粒SEM图

Fig.3 SEM images of FOX-7-b particles with different heating time

较大的FOX-7-a颗粒,粒径较小的FOX-7-b颗粒的裂纹不会随着加热时间的增加而进一步扩展生长。综合上述情况可知,两种颗粒的初始形貌状态与加热后的裂纹生长过程紧密相关:若颗粒表面存在初始层状缺陷,在加热后会形成贯穿裂纹;若颗粒表面不存在初始的表面缺陷,在加热后不会形成贯穿裂纹。

为进一步观察FOX-7-a与FOX-7-b两种颗粒在不同温度下形貌演化过程差别,分别将两种样品在DSC中以10℃·min⁻¹的升温速率加热至120,140,160℃,然后冷却至室温。对比观察加热温度对这两种颗粒形貌演化的影响。结果如图4、图5所示。

由图4可知,与加热时间对FOX-7-a颗粒形貌演化影响规律相似,随着加热温度上升,粒径较大的FOX-7-a发生层状开裂、形成更薄的碎片,表面变得粗糙。由图5可知,随着加热温度升高,FOX-7-b的裂纹并不进一步扩展生长,颗粒不会发生片状剥离,只是表面变粗糙。在该实验过程中,FOX-7-a与FOX-7-b两种颗粒的升温速率均为10℃·min⁻¹。例如,FOX-7-a升温至140℃或160℃比升温至120℃用时长约2~4min,进一步对比图2中的实验结果,当加热温度为120℃,加热时间继续延长至4h或8h后,FOX-7-a颗粒层状结构并未发生进一步演化。由此可以推断,在2~4min的加热时间差异中,颗粒形貌应不会发生较显著变化。影响FOX-7颗粒形貌显著变化的主要因素应为加热温度。

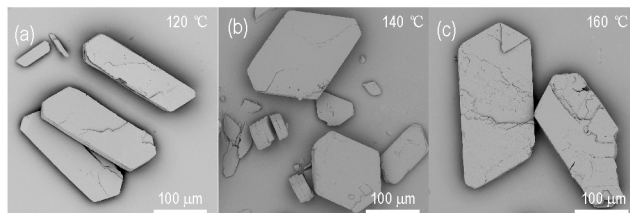


图4 加热至不同温度后FOX-7-a颗粒SEM图

Fig.4 SEM images of FOX-7-a particles after heating to different temperatures

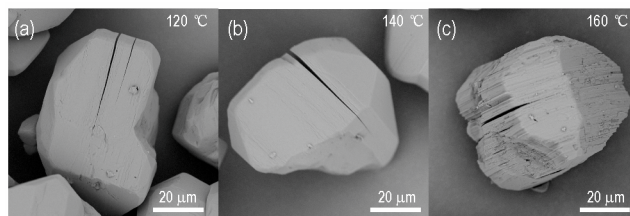


图5 加热至不同温度后FOX-7-b颗粒SEM图

Fig.5 SEM images of FOX-7-b particles after heating to different temperatures

上述实验结果表明,当 FOX-7 受热发生晶型转变后,晶体的层状结构会发生分离,出现缺陷甚至颗粒破碎,随着温度升高,该效应在粒径更大的颗粒上体现得更加显著。

2.2 FOX-7 颗粒形貌演化对力学特性的影响

如 2.1 节中所述,在热刺激作用下,FOX-7-a 与 FOX-7-b 颗粒的形貌演化规律并不一致,随着加热时间延长,粒径较大的 FOX-7-a 颗粒倾向于发生片层剥离,而粒径较小的 FOX-7-b 颗粒中的裂纹并不会发生进一步生长扩展,颗粒不会发生碎裂。一方面,这种形貌演化的差异可能与颗粒的力学特性有关;另一方面,在热刺激作用下 FOX-7 颗粒发生形貌演化后(产生裂纹、颗粒碎裂),其颗粒力学特性会随之变化。因此采用颗粒压缩刚度实验进一步考察具有不同粒径形貌 FOX-7 颗粒的力学特性差异,以及经历不同加热时间后 FOX-7 颗粒力学特性的变化。压缩刚度法是一种准静态带约束的压缩法,它可从炸药颗粒聚集体的力学响应的角度来评价含能晶体的品质^[17]。

进行颗粒压缩刚度实验时,FOX-7 颗粒被装入厚壁高强度不锈钢圆筒,单次称量样品量为 0.5 g,圆筒内径 10 mm。在万能材料试验机上通过压头进行准静态加载。颗粒聚集体内的相互作用,如压缩、剪切和摩擦等引起颗粒的形变和破碎。而颗粒的形变和破碎取决于压制颗粒的力学特性或品质特点^[18],压缩应力随压头位移的变化被计算机记录。加载速率为 $0.5 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。压缩应力达到 80 MPa 时结束施加压力。每个样品做 3 次平行实验。4 种 FOX-7 样品的压缩应力-压缩率曲线如图 6 所示。以 FOX-7-b 为例,不同加热时间(1, 2, 4, 8, 48 h)的 FOX-7 颗粒的压缩应力-压缩率曲线如图 7 所示。

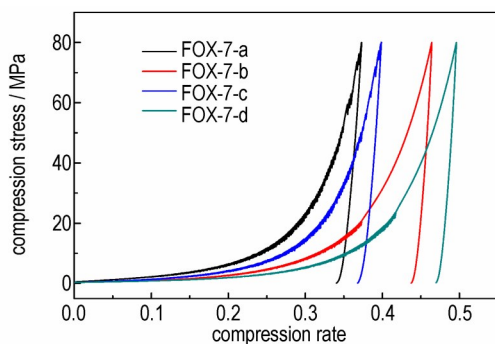


图 6 4 种 FOX-7 颗粒压缩应力-压缩率曲线

Fig. 6 Compressive stress-compressibility curves of the four kinds of FOX-7 particles

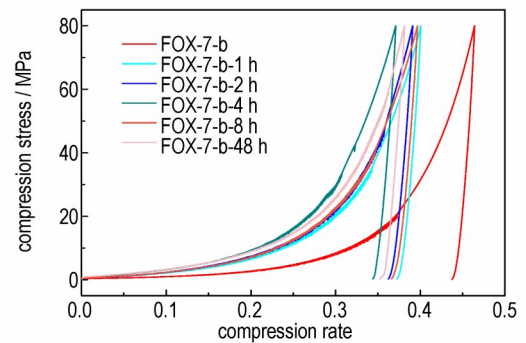


图 7 不同加热时间的 FOX-7-b 颗粒压缩应力-压缩率曲线

Fig. 7 Compressive stress-compressibility curves of FOX-7-b particles with different heating time

由图 6 可知,随着压缩率上升,FOX-7-a 颗粒的压力上升最快,其次是 FOX-7-c、FOX-7-b,压力上升最慢的是 FOX-7-d 颗粒。由图 7 可知,随着压缩率上升,受热后的 FOX-7-b 颗粒压力上升比初始颗粒更快。

Kawakita(川北公夫)模型在粉体等行业中应用较为广泛,该模型方程可与压制颗粒材料的力学特性建立关联^[19-21],因此,采用 Kawakita 方程^[20]对 FOX-7 颗粒的压缩刚度实验数据进行模型分析。Kawakita 方程的形式如下:

$$P/C = \frac{1}{ab} + \frac{1}{a}P \quad (1)$$

式(1)中, P 为压缩应力,MPa; C 为压缩率; a 为拟合常数,等于颗粒集合体初始孔隙率 e_0 , $1/b$ 为拟合常数,MPa,表征了颗粒的“软”、“硬”程度,即“可压性”。以 P 对 P/C 做线性拟合即可得到参数 a 、 $1/b$,值得注意的是,Kawakita 方程中的拟合常数 b 具有模量倒数的量纲,它能反应颗粒的力学特性^[17]。在本研究中以参数 a 、 $1/b$ 对 FOX-7 颗粒的堆积初始孔隙率以及力学特性进行评价。初始以及经历不同加热时间 FOX-7 颗粒的 Kawakita 方程拟合参数如表 1 所示。

由表 1 中参数 a 可知,4 种 FOX-7 颗粒初始孔隙率大小排序为:FOX-7-a<FOX-7-c<FOX-7-b<FOX-7-d,这与压力上升的快慢排序一致。由参数 $1/b$ 可知,颗粒模量排序为:FOX-7-a>FOX-7-c>FOX-7-b>FOX-7-d。结合表 1 数据可知,4 种样品粒径的排序为:FOX-7-a>FOX-7-c>FOX-7-b>FOX-7-d,由此可以推断,粒径较大的 FOX-7-a、FOX-7-c 颗粒,其孔隙率相对较小,模量更高,相对“较硬”。

4 种 FOX-7 颗粒在受热后,其参数 $1/b$ 都增加,其中,FOX-7-a 的增幅相对较小,仅为 2.89%~19.27%。FOX-7-b、FOX-7-c、FOX-7-d 3 种样品的参数 $1/b$ 增幅较大,而在这三者中,增幅相对较大的是 FOX-7-b 与

表1 初始及经历不同加热时间后 FOX-7 颗粒的 Kawakita 方程拟合参数

Table 1 Fitting parameters of Kawakita equation for original and heated FOX-7 particles with different heating time

samples	a ¹⁾	variance rate of a / %	(1/b) / MPa ²⁾	variance rate of (1/b) / %
FOX-7-a	0.391	-	6.470	-
FOX-7-a-1 h	0.388	-0.77	7.697	18.96
FOX-7-a-2 h	0.379	-3.07	6.657	2.89
FOX-7-a-4 h	0.378	-3.32	7.717	19.27
FOX-7-a-8 h	0.384	-1.79	6.855	5.95
FOX-7-a-48 h	0.367	-6.14	6.718	3.83
FOX-7-b	0.475	-	4.431	-
FOX-7-b-1 h	0.419	-11.79	8.121	83.28
FOX-7-b-2 h	0.426	-10.32	7.811	76.28
FOX-7-b-4 h	0.411	-13.47	10.565	138.43
FOX-7-b-8 h	0.426	-10.32	8.320	87.77
FOX-7-b-48 h	0.417	-12.21	9.480	113.95
FOX-7-c	0.416	-	4.863	-
FOX-7-c-1 h	0.371	-10.82	9.061	86.33
FOX-7-c-2 h	0.366	-12.02	8.350	71.70
FOX-7-c-4 h	0.355	-14.66	9.166	88.48
FOX-7-c-8 h	0.368	-11.54	9.900	103.58
FOX-7-c-48 h	0.377	-9.38	8.290	70.47
FOX-7-d	0.494	-	3.533	-
FOX-7-d-1 h	0.427	-13.56	6.890	95.02
FOX-7-d-2 h	0.427	-13.56	5.832	65.07
FOX-7-d-4 h	0.423	-14.37	6.982	97.62
FOX-7-d-8 h	0.413	-16.40	7.078	100.34
FOX-7-d-48 h	0.425	-13.97	6.372	80.36

Note: 1), 2) a and 1/b are fitting parameters of Kawakita equation.

FOX-7-d。通过对表2中参数1/b分析可知,在经历加热后,所有种类颗粒的模量均增加,变得更“硬”,可压性下降;而粒径相对较小颗粒的这种变化趋势更加明显,可能是其内部应力释放更加完全,应力得到释放后,小粒径颗粒的模量甚至超过大颗粒的初始状态(FOX-7-a)。

进一步结合 FOX-7-c、FOX-7-d 颗粒经历不同加热时间后的 SEM 图(图8、图9)进行分析。

比较图8以及图9可知,虽然 FOX-7-c 的粒径小于 FOX-7-a,但比 FOX-7-b、FOX-7-d 更大,在加热后仍发生了碎裂。粒径较大的 FOX-7-c 颗粒随着加热时间的延长,发生了碎裂。而粒径较小的 FOX-7-d 颗粒与 FOX-7-b 颗粒的形貌演化规律相似,并未出现碎片的剥离。综合 FOX-7-c、FOX-7-d 颗粒经历不同加热时

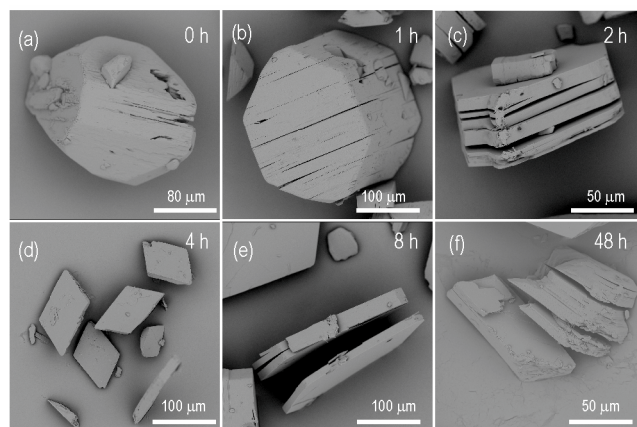


图8 不同加热时间后的 FOX-7-c 颗粒 SEM 照片

Fig. 8 SEM images of FOX-7-c particles with after different heating time

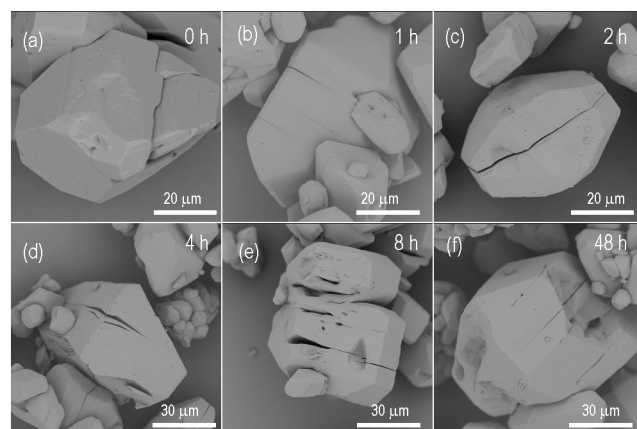


图9 不同加热时间后的 FOX-7-d 颗粒 SEM 照片

Fig. 9 SEM images of FOX-7-d particles with different heating time

间的形貌以及力学性能演化规律进行分析:FOX-7 颗粒受热恢复室温后,内部应力得到释放。一方面,粒径较小的颗粒表面出现裂纹,但裂纹并不会进一步生长,颗粒不会发生破碎且不剥离形成薄片;另一方面,相较于大粒径的 FOX-7,在热刺激作用下,小粒径颗粒的内部应力释放更加充分,“退火”效应更显著。这可能是其在经历加热后模量增加且增幅更大的原因。基于粒径相对较小 FOX-7 颗粒的力学特性演化规律,预期通过热处理可提升其模量。

此外,4种颗粒在加热4~8h后,模量均达到最大值,结合图2、图3、图8、图9中的形貌演化过程分析,推测可能是在加热到4~8h后,颗粒裂纹的生长达到最大状态,应力释放最为完全,若继续加热,FOX-7可能已发生部分分解,可发现颗粒表面变得粗糙并出现孔洞,这可能会导致颗粒结构疏松、模量下降。

2.3 FOX-7 颗粒形貌演化对机械感度的影响

决定单质炸药机械感度的不仅是其分子结构、分子排列方式,炸药颗粒的粒径、形貌等颗粒特性也是关键影响因素^[22-24]。如 2.1 节中所述,在热刺激作用下 FOX-7 颗粒的形貌会发生变化,进而可能导致其机械感度改变。FOX-7-a、FOX-7-b、FOX-7-c、FOX-7-d 经历不同加热时间后,其机械感度测试结果如表 2 所示。

表 2 初始及经历不同加热时间后 FOX-7 颗粒的机械感度
Table 2 Mechanical sensitivities of original and heated FOX-7 particles with different heating time

samples	H_{50}/cm	friction sensitivity (explosion probability)/%
FOX-7-a	>112.2	0
FOX-7-a-1 h	>112.2	4
FOX-7-a-2 h	>112.2	0
FOX-7-a-4 h	>112.2	8
FOX-7-a-8 h	>112.2	4
FOX-7-a-48 h	>112.2	0
FOX-7-b	106.9 ($S=0.14$) ¹⁾	4
FOX-7-b-1 h	85.0 ($S=0.11$)	4
FOX-7-b-2 h	50.1 ($S=0.14$)	0
FOX-7-b-4 h	72.2 ($S=0.10$)	4
FOX-7-b-8 h	85.8 ($S=0.09$)	0
FOX-7-b-48 h	77.9 ($S=0.03$)	4
FOX-7-c	>112.2	0
FOX-7-c-1 h	>112.2	4
FOX-7-c-2 h	>112.2	12
FOX-7-c-4 h	>112.2	0
FOX-7-c-8 h	>112.2	4
FOX-7-c-48 h	108.0 ($S=0.08$)	0
FOX-7-d	81.0 ($S=0.05$)	4
FOX-7-d-1 h	64.5 ($S=0.03$)	4
FOX-7-d-2 h	30.4 ($S=0.14$)	0
FOX-7-d-4 h	53.1 ($S=0.18$)	0
FOX-7-d-8 h	32.2 ($S=0.10$)	4
FOX-7-d-48 h	58.4 ($S=0.12$)	0

Note: 1) S is standard deviation.

结合表 1 与表 2 可知,FOX-7-a、FOX-7-c 两种样品粒径相对较大,其特性落高(H_{50})都大于 112.2 cm,摩擦感度均为 0,机械感度较低。比较 FOX-7-b、FOX-7-d 两种样品,其粒径都相对 FOX-7-a 与 FOX-7-c 更小, H_{50} 值也更小,摩擦感度增加至 4%;但 FOX-7-d 颗粒存在大量缺陷,而 FOX-7-b 颗粒无明显缺陷,因此,FOX-7-d 相对 FOX-7-b 的撞击感度更高。与现有研究结果相似,FOX-7 的粒径越小,其撞击感度

越高。欧洲含能材料公司的研究结果表明^[3],在 4 种不同粒径范围(>300 μm 、100~300 μm 、50~100 μm 、<50 μm)的 FOX-7 颗粒中,粒径越小,其撞击感度越高。而国内也有研究结果表明^[25],细颗粒的 FOX-7 (<0.17 mm)的机械感度要显著高于粗颗粒的 FOX-7 (0.17~1.5 mm),机械感度随颗粒粒径的减小而上升。一方面,当 FOX-7 粒径越小,比表面越大,受机械刺激时,黏滞流动所产生的热量就越多,温度上升越快越高;另一方面,小颗粒缺陷更多,颗粒之间的空隙更多,当发生撞击或摩擦时,气泡受到挤压后温度迅速上升,产生“热点”的几率远远大于大颗粒。

经历不同加热时间后,FOX-7-a 颗粒的机械感度并未显著上升。如 2.1 节中所述,其颗粒形貌已发生显著改变,表明此情况下,粒径仍是影响其机械感度的主要因素。与 FOX-7-a 经历加热后的机械感度演化规律相似,由于 FOX-7-c 的颗粒粒径较大(>100 μm),虽然其颗粒形貌发生了显著变化、产生了碎片的剥离,但其机械感度没有显著变化。只有当加热至 48 h 后,其撞击感度略微上升。此外由表 3 数据可知,在粒径相对较小的情况下(如 FOX-7-b、FOX-7-d),FOX-7 颗粒形貌对机械感度的影响更加显著。此外,结合 2.2 节中对 FOX-7 颗粒力学特性演化规律的分析可知,当 FOX-7 粒径较小,在热刺激作用下其模量增幅更大,变得“更硬”,这可能是其机械感度上升更为显著的原因之一。

综上所述,大粒径的 FOX-7 颗粒(>100 μm)机械感度相对较低,在受热并恢复室温后仍可维持较低的机械感度;而小粒径的 FOX-7 颗粒(<100 μm)机械感度相对较高,在受热并恢复室温后,机械感度进一步显著上升。

3 结论

(1)热刺激作用下,FOX-7 颗粒表面会出现裂纹。当颗粒粒径较大(>100 μm),随着加热温度升高或加热时间延长,FOX-7 颗粒表面裂纹进一步扩展生长并形成贯穿,颗粒层状开裂、发生碎片剥离;粒径较小 FOX-7 颗粒(<100 μm)表面出现的裂纹不会随着加热温度升高或加热时间延长而进一步扩展生长,形貌不发生进一步演化。

(2)FOX-7 颗粒受热恢复室温后,内部应力得到释放、模量增加。相较于大粒径的 FOX-7 颗粒(>100 μm),粒径相对较小 FOX-7 颗粒(<100 μm)在热刺激作用

下,其内部应力释放更加充分,模量增幅更大。基于该力学特性演化规律,预期可通过热处理方式提升其模量。

(3)在颗粒形貌对机械感度的影响规律方面,当颗粒粒径较大($>100\ \mu\text{m}$),FOX-7机械感度相对较低,在受热并恢复室温后仍可维持较低的机械感度,其颗粒形貌的演化对其机械感度的影响不显著。当颗粒粒径较小($<100\ \mu\text{m}$),FOX-7的机械感度相对较高,在受热并恢复室温后,机械感度进一步显著上升,颗粒形貌的演化对其机械感度的影响更加显著。另一方面,受热并恢复室温后,小粒径FOX-7颗粒模量增幅更大,这可能是其机械感度上升更为显著的原因之一。

参考文献:

- [1] LATYPOV N V, BEMM J, LANGLET A, et al. Synthesis and reactions of 1, 1-diamino-2, 2-dinitroethylene [J]. *Tetrahedron*, 1998, 54: 11525-11536.
- [2] KEMPA P B, HERRMANN M. Temperature resolved X-ray diffraction for the investigation of the phase transitions of FOX-7 [J]. *Particle & Particle Systems Characterization*, 2006, 22: 418-422.
- [3] TRZCIŃSKI W A, BELAADA A. 1, 1-Diamino-2, 2-dinitroethylene (DADNE, FOX-7)-properties and formulations (a review) [J]. *Central European Journal of Energetic Materials*, 2016, 13 (2): 527-544.
- [4] 付秋波, 舒远杰, 黄奕刚, 等. 1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯的晶型研究[J]. 四川大学学报(工程科学版), 2007, 39: 65-69.
FU Qiu-bo, SHU Yuan-jie, HUANG Yi-gang, et al. The polymorphism of 1, 1-diamino-2, 2-dinitroethylene [J]. *Journal of Sichuan University (Engineering Science Edition)*, 2007, 39: 65-69.
- [5] LI T, LI R, NIE F, et al. Facile preparation of self-sensitized FOX-7 with uniform pores by heat treatment [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2014, 39: 260-266.
- [6] MADER C L. Shock and hot spot initiation of homogeneous explosives [J]. *Physics of Fluids*, 1963, 6(3): 375-381.
- [7] FIELD J E. Hot spot ignition mechanisms for explosives [J]. *Accounts of Chemical Research*, 1992, 25: 489-496.
- [8] TARVER C M, CHIDESTER S K, NICHOS A L. Critical conditions for impact- and shock-induced hot spots in solid explosives [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1996, 100: 5794-5799.
- [9] ARMSTRONG R W, AMMON H L, ELBAN W L, et al. Investigation of hot spot characteristics in energetic crystals [J]. *Thermochimica Acta*, 2002, 384:303-313.
- [10] 周群, 陈智群, 郑朝民, 等. FOX-7 晶体形貌对感度的影响 [J]. 火炸药学报, 2014, 37(5): 67-76.
ZHOU Qun, CHEN Zhi-qun, ZHENG Chao-min, et al. Effect of morphology of FOX-7 crystals on its sensitivity [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2014, 37(5): 67-76.
- [11] 刘畅, 叶宝云, 刘乾, 等. 不同形貌 FOX-7 炸药的制备及其性能表征 [J]. 含能材料, 2022, 30(7): 659-665.
- [12] LIU Chang, YE Bao-yun, LIU Qian, et al. Preparation and characterization of FOX-7 explosives with different shapes [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2022, 30(7): 659-665.
- [13] RYAN S B, LAURIE J B. Thermal decomposition pathways for 1, 1-diamino-2, 2-dinitroethene (FOX-7) [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2014, 141:134315.
- [14] YUAN B, YU Z, BERNSTEIN E R. Initial decomposition mechanism for the energy release from electronically excited energetic materials: FOX-7 (1, 1-diamino-2, 2-dinitroethene, $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_4$) [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2014, 140: 074708.
- [15] ZHANG H L, LIU Y, ZHANG H B, et al. Investigation of the phase transitions of FOX-7 by temperature-dependent FTIR spectroscopy [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2016, 24(9): 880-885.
- [16] BORIS E K, TIMOFEY M S. New thermolysis routes of diamino-dinitroethylene (DADNE). *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2021, 46: 1079-1096.
- [17] 李明, 温茂萍, 黄明, 等. 压缩刚度法评价含能晶体颗粒的凝聚强度 [J]. 含能材料, 2007, 15(3): 244-247.
LI Ming, WEN Mao-ping, HUANG Ming, et al. Evaluation of coherence strength of energetic crystalline granules by compressive stiffness method [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(3): 244-247.
- [18] LI M, HUANG M, KANG B, et al. Quality evaluation of RDX crystalline particles by confined quasi-static compression method [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2007, 32 (5): 401-405.
- [19] 吴成义, 张丽英. 粉体成形力学原理 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2003.
- [20] 谭武军, 李明, 黄辉. Kawakita 模型在含能晶体颗粒压制中的应用研究 [J]. 含能材料, 2008, 16(1): 29-33.
TAN Wu-jun, LI Ming, HUANG Hui. Application of Kawakita equation in compression of energetic crystalline particles [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(1): 29-33.
- [21] KAWAKITA K, LUDDE K. Some considerations on powder compression equations [J]. *Powder Technology*, 1970, 4(71): 61-68.
- [22] DENNY P J. Compaction equations: A comparison of the Heckel and Kawakita equations [J]. *Powder Technology*, 2002, 127: 162-172.
- [23] HUANG B, QIAO Z, NIE F, et al. Fabrication of FOX-7 quasi-three-dimensional grids of one-dimensional nanostructures via a spray freeze-drying technique and size-dependence of thermal properties [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 184(1-3): 561-566.
- [24] MANDAL A K, THANIGAIVELAN U, PANDEY R K, et al. Preparation of spherical particles of 1, 1-diamino-2, 2-dinitroethene (FOX-7) using a micellar nanoreactor [J]. *Organic Process Research & Development*, 2012, 16(11): 1711-1716.
- [25] XU R, AN C, HUANG H, et al. Preparation of multi-scale FOX-7 particles and investigation of sensitivity and thermal stability [J]. *RSC Advances*, 2019, 9(36): 21042-21049.
- [26] 南海, 王晓峰. DADE 及其混合炸药的机械感度 [J]. 火炸药学报

报, 2006, 29(1): 23-25.

NAN Hai, WANG Xiao-feng. Mechanical sensitivity of DADE

and the composite explosive containing DADE [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2006, 29(1): 23-25.

Effect of Morphology Evolution on Mechanical Properties and Sensitivities for FOX-7 Particles Under Thermal Stimulus

XIE Xiao¹, AI Jin¹, HUANG Jing-lun¹, ZHENG Bao-hui¹, HUANG Hu²

(1. Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621999, China; 2. China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

Abstract: In order to study the morphology evolution of 1, 1-diamino-2, 2-dinitroethylene (FOX-7) particles under thermal stimulus and its influence on mechanical properties and mechanical sensitivities, four kinds of FOX-7 particles with typical size and morphology differences were selected. By controlling heating time and temperature, the morphology, mechanical properties and mechanical sensitivities evolutions of FOX-7 particles after heating were studied by scanning electron microscope, compressive stiffness experiment and mechanical sensitivities tests. The results show that the surface cracks of FOX-7 particles appear after heating and returning to room temperature. With the increase of heating temperature or heating time, the surface cracks of large-size particles ($>100\ \mu\text{m}$) grow and break through, thus the particles crack in layers and exfoliate. While, the surface cracks of small-sized particles ($<100\ \mu\text{m}$) do not grow with the increase of heating temperature or heating time. Kawakita equation was used to fit the compaction curves of FOX-7 particles before and after heating. It is found that the modulus of FOX-7 particles increase after heating, and the increase is even greater for small particle size. Under the condition of larger particle size, FOX-7 has relatively low mechanical sensitivities, and still maintains low mechanical sensitivities after being heated and returning to room temperature. When the particle size is small, the mechanical sensitivities of FOX-7 are relatively high, and after heating and returning to room temperature, the mechanical sensitivities increase significantly, which may be related to the greater increase of modulus.

Key words: FOX-7 (1, 1-diamino-2, 2-dinitroethylene); particle morphology; compressive stiffness; Kawakita equation; mechanical sensitivity

CLC number: TJ55;O64

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2023052

Grant support: National Natural Science Foundation of China(No. 11702269)

(责编:姜梅)