

DOI: 10.11943/CJEM2024226

文章编号: 1006-9941(2024)10-1011-03



含能材料的多尺度结构及其研究意义

各种材料,不论其形状大小如何,其宏观性能都是由其化学组成和组织结构决定的,所以,对材料本质的完整反映,均需涵盖化学组成和组织结构两个要素。在含能材料领域,对含能化合物分子的表征,这两个要素是齐全的,而对复合含能材料的描述,以往偏重于组成(即配方),对材料结构则重视不够。当前含能材料的发展,不再单纯依赖含能化合物的创制,复合含能材料的组装成为一个深具潜力的方向,为此,必须建立材料结构的概念。

1. 复合材料的多尺度结构

复合材料是由两种或多种不同性质的材料,通过物理或化学方法,在不同尺度上经过一定的空间组合而形成的多相材料系统。尽管复合材料在宏观尺度上常被视为均质材料,但在微观尺度上的非均匀性是其最本质的特征,据此也可将复合材料定义为空间分布非均匀的材料,其性能不仅取决于各组分材料的含量和性质,还与各组分材料的分布形式及其界面特性密切相关。

复合材料的多尺度结构通常指的是在宏观($>mm$)、细观($\mu m \sim mm$)和微纳观($nm \sim \mu m$)等不同尺度上材料的结构特征(陈玉丽,马勇,潘飞,王升涛.多尺度复合材料力学研究进展[J].固体力学学报,2018,39(1):1-68)。理解材料的多尺度结构对于设计和开发新材料具有重要意义,如何建立起复合材料的宏观性能与组分性能以及微观组织结构参数之间的内在联系,一直是复合材料研究的重点,也是复合材料研究的核心目标之一。随着新材料和新工艺快速发展,复合材料的多尺度结构设计和性能优化已成为高性能材料研发和应用的关键。

2. 含能材料的多尺度结构对性能的影响

按照组成,含能材料可分为单质含能材料和复合含能材料。对于单质含能材料(即含能化合物),通过晶体形貌及结构的调控可以有效改善其性能,但相对于应用需求的复杂性,这种改善是非常有限的,而复合含能材料则可以有针对性地弥补单质含能材料的短板,实现综合性能的平衡,所以,目前能够实用化的基本都是复合含能材料。

复合含能材料一般由含能化合物、氧化剂、金属燃料、粘结剂、钝感剂、其他功能助剂等按照一定比例,通过一定制备工艺加工而成。目前对其结构特征的认识,基本还处于宏观层面,即基于均匀化假设,将其当作宏观均匀介质,视各个组分相为一体,不考虑组分相的相互影响,仅考虑复合含能材料的平均表现性能。这种认识,对于解决一般性工程问题是足够了,但越来越不适应含能材料高性能、高安全、更可控、更可靠、精细化的发展需要。随着细观力学的发展和渐近均匀化理论的深化,材料细观结构影响宏观性能的观点越来越受到重视,建立宏观尺度和细观尺度之间的联系,并把二者结合起来应用到工程实践中去,已成为复合含能材料领域的研究热点。

在细观尺度上,复合含能材料可视为由连续相基体(如浇注PBX炸药和复合固体推进剂中的HTPB、NEPE、GAP和PEG等黏合剂体系,双基推进剂中NG增塑的NC黏合剂体系,熔铸炸药中的TNT、DNAN等熔铸载体炸

药)或非连续相基体(如压装PBX炸药中的氟橡胶、丙烯酸酯等高分子黏结剂和石蜡等低分子黏结剂)、固体颗粒(例如AP、HMX、RDX和铝粉等主体含能材料以及组分功能助剂)以及基体和固体之间的粘接界面共同组成的多级多相分散体系。在组分含量一定的情况下,上述体系在细观乃至微纳尺度上的结构(通常称之为微结构)变化,都会对复合含能材料的宏观性能产生不同程度的影响。对这种影响的研究(尤其是定量研究)无疑是非常复杂的,但从应用角度可以将其归纳为两个重点问题。

一是微结构的设计、调节和控制问题

在复合含能材料中各组分含量确定的情况下,微结构首先与组分的规格和质量有关,改变单组分的规格、形貌和质量,就可以调节复合含能材料的性能。如反应性材料的细化、超细化乃至纳米化,可以显著改善复合含能材料的能量释放特性。典型的如黑火药被引入欧洲后,欧洲人不仅从热力学角度确定了黑火药的爆炸反应方程式,优化了组分配比,而且在黑火药的制造工艺上,采用重型滚轮将燃料和氧化剂研磨并压成密实药片,随后破碎成小粒,制成的黑火药具有优良的物理和弹道性能(王泽山. 火炸药科学技术[M]. 北京:北京理工大学出版社,2002)。因此,在鸦片战争中,同样用黑火药,英军和清军火器的性能形成了鲜明的对比(茅海建. 天朝的崩溃:鸦片战争再研究[M]. 北京:生活·读书·新知三联书店,2014)。又如,研究发现铝粉颗粒尺寸从10 μm 减小到100 nm时,AP基推进剂的燃烧速率从1 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 增加到100 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 以上。而炸药晶体的高致密化和高品质化,可以有效降低感度,提高安全性。

在组分规格确定的前提下,调节组分间的结合/组合方式及其在一定空间范围内的排列/分布方式,可以有目的地调控复合含能材料的相关性能,最突出的就是能量释放速率和能量输出结构。复合含能材料是一类具有高化学焓的反应性材料,通过分子内或分子间的氧化还原反应快速释放热量,微结构调控对于分子间反应释能尤为重要。因其能量主要依靠物理分离的各组分间的反应释能,各组分反应存在明显的时间及空间的尺度效应,时间尺度和空间尺度又是关联的,可以进行时空转化,因此,调节空间尺度的微结构,就可以转化为调控时间尺度的反应速率、空间尺度的反应完全性以及释放出的能量的时空分布。典型的如联合效应炸药(CEE),通过调节配方中铝粉与炸药晶体或含能增塑剂的接触距离和结合状态,就提高了铝粉与爆炸产物的反应速率和反应完全性,从而既提高了配方的爆炸前期能量又提高了总能量,解决了传统含铝炸药二者不能兼顾的矛盾。

上述微结构的变化同时会引起复合含能材料力学性能(本构)的变化,这是当前所有复合材料研究的重点,在此不再赘述。

二是微结构的完整性和稳定性问题

谈到结构,就必然离不开结构的完整性和稳定性,以往我们关注的是宏观结构,即装药中的缺陷(如底隙、环隙、裂纹、气泡等)对装药性能的影响,而对材料微结构层面的微损伤和微缺陷及其对宏观结构和宏观性能的影响则研究不够。

根据微损伤和微缺陷发生的原因,可将复合含能材料的损伤形式分为初始损伤以及在外载荷作用下出现的诱导损伤。初始损伤是由于加工制造、成型工艺等原因在复合含能材料内部产生的微裂纹或微缺陷,存在于基体、固体颗粒或粘接界面中,也可能同时存在于上述多个部位。这些微损伤和微缺陷在宏观检验中难以发现,也没有列入工艺研究中对产品质量的控制要求,但它们的存在,已经改变了材料的感度和力学等性能,并且在外载荷作用下更易增长和恶化,在后续材料的应用中埋下了隐患。

诱导损伤是在机械、温度、压强等外载荷作用下,复合含能材料内部出现的微损伤和微缺陷,典型的如基体和

固体颗粒之间粘接界面破坏(即固体填充颗粒与基体发生分离的“脱湿”现象)。在环境适应性、老化和寿命研究中,当前的研究多关注宏观现象(在环境作用下是否产生宏观缺陷),在材料失效机制方面,多从安全贮存目的出发而局限于含能化合物的热分解,对因材料微结构变化引起的力学性能下降、安全性能恶化等导致的应用性能失效则缺乏关注。典型的如不敏感复合含能材料,其要求是在外部多种刺激下不发生比燃烧更剧烈的反应,在材料刚制成时是满足此要求的,可经过长期贮存后,如果产生大量微缺陷,则其冲击波感度会显著上升,在子弹/破片撞击、殉爆等冲击起爆试验中很可能发生高烈度反应,而在烤燃等非冲击试验中,点火后的燃烧很可能由稳定的层流燃烧转化为不稳定的对流燃烧,导致燃烧转爆轰的发生。

综上所述,无论是对含能材料的性能设计和提升,还是对含能材料的安全使用和控制,都必须高度重视其多尺度结构所带来的影响。

3. 含能材料多尺度结构研究的意义

有机化学的发展推动了含能化合物的发展,含能化合物奠定了现代火炸药的基础,一直作为火炸药能量的主要来源。但时至今日,这条道路越走越艰难,似乎已达极限,这不能不令人重新思考含能材料的发展路径。一方面,整个含能材料领域的发展如果建立在重点依赖含能化合物发展的基础上将难以有蓬勃的生命力,另一方面,应用方对含能材料性能的多样化强烈需求也促使我们克服路径依赖去开辟更为广阔的天地。

含能材料的多尺度结构研究为我们提供了一个新视角,具有重要的意义。

(1)含能材料的多尺度结构研究将会带来含能材料创制途径的拓展。由单质含能材料扩展到复合含能材料,组成和结构这两个要素不可或缺,组成决定了热力学状态,结构则影响着动力学性质,含能材料的研制将进入以热力学为基础、以动力学为关键的新时期。一些有潜力的、吸引人的热力学组合,过去难以应用的原因是动力学上无法实现,随着各种尺度的材料结构组装技术的发展,这些热力学组合重新焕发了活力。各种尺度的结构组装,将会带来含能材料性能的极大变化,极大地拓展含能材料的发展空间。

(2)含能材料的多尺度结构研究将会促进含能材料工艺技术的进步。含能材料当前粗放的工艺方法将会被各种尺度的组装方法所取代,而多尺度组装方法的集成可以使材料在各个尺度上都实现优化,并跨越配方和装药间的间隔,实现一体化设计和制造。

(3)含能材料的多尺度结构研究将会带动含能材料表征技术的发展。我们对含能材料的认识将会进入到一个新的尺度,我们会“看”到更多样的现象,了解更深入的机理,把握更准确的规律,从而到达一个新的境界。

(4)含能材料的多尺度结构研究将会催生含能材料研发模式的变革。在宏观尺度层面研究时,常采用试验-观测-总结的模式,可以得到工程上可用的结论,而多尺度结构研究需考虑空间和时间的跨尺度与跨层次特征并将相关尺度耦合,必须开展模拟和理论计算来求解各种复杂问题并预估材料性能(张迺龙,郭小明. 多尺度模拟与计算研究进展[J]. 计算力学学报,2011,28(S1):1-5),将会促使我们改变传统做法,形成基于多尺度数据和模型的正向研发新模式。

含能材料的多尺度结构研究需要多专业、跨学科的协同和合作,它将在一个新的维度上重塑行业。

王晓峰

西安近代化学研究所