

文章编号: 1006-9941(2005)06-0378-04

用正电子湮没寿命谱研究热处理对 TATB 基高聚物粘结炸药微结构的影响

李敬明¹, 田 勇¹, 郝小鹏², 王宝义²

(1. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900;

2. 中国科学院高能物理研究所, 北京 100049)

摘要: 用正电子湮没寿命谱仪测试了 TATB 基高聚物粘结炸药在热处理前后的正电子湮没寿命谱, 并就热处理对其内部微结构的影响进行了探讨和分析。结果表明: 正电子在 TATB 基 PBX 中的湮没模式主要为自由态湮没和捕获态湮没, 热处理后其内部微孔隙的数量明显减少, 但孔隙的平均尺寸却出现了一定程度的增大。

关键词: 物理化学; 高聚物粘结炸药 (PBX); 热处理; 正电子湮没寿命谱; 微孔隙

中图分类号: TJ55; O572

文献标识码: A

1 引 言

TATB(1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯)是一种钝感高能炸药,其主要特点是能量较高,对机械刺激高度钝感,对热和化学试剂都具有非常好的稳定性^[1]。由 TATB 与氟聚物粘结剂组成的高聚物粘结炸药 (PBX) 除了具备高能钝感的特性以外,还具有较好的成型性和力学性能,因此 TATB 基高聚物粘结炸药得到了广泛应用。美国在 20 世纪 70 年代就研制了 PBX-9502 炸药(95% TATB,5% Kel-F800 粘结剂),并将其应用于多种型号的核武器^[2]。

由于高聚物粘结炸药是由粘结剂和炸药晶体颗粒在高温高压下压制而成,因而在压制成型过程中炸药晶体有可能出现位错、破碎等缺陷;另外,由于粘结剂和炸药晶体的性能(如热性能和力学性能)存在较大差异,因而在降温过程中高聚物粘结炸药内部将存在残余应力,从而导致粘结剂和炸药晶体的界面处也有可能出现微孔隙等。高聚物粘结炸药内部的微观特征(如粒度大小和分布、微孔及缺陷的状况等)对其宏观性能(如力学性能、起爆性能及贮存寿命等)有着明显的影响^[3]。因此,研究 TATB 基高聚物粘结炸药内部微孔大小、数量和分布等微结构特征是一项有意义的工作。在这方面,Mang 等人^[4]曾采用 X 射线小角散射 (SAXS) 与中子小角散射 (SANS) 方法研究了 TATB、HMX 和 PBX 等含能材料的微观结构,测量了它

们的颗粒分布及孔隙尺度,指出材料的微结构特征对其感度有重要影响。陈波等人也采用 SAXS 方法研究过 TATB 基高聚物粘结炸药内部孔隙的大小^[5]。另外,美国 Los Alamos 国家实验室也曾经采用正电子湮没寿命谱 (PALS) 方法研究过高聚物粘结炸药内部的微孔隙,但他们并没有公布具体的测试结果。本研究主要采用正电子湮没寿命谱仪测试了 TATB 基高聚物粘结炸药在热处理前后的正电子湮没寿命变化,并就热处理对其内部微结构的影响进行了探讨和分析。

2 正电子湮没寿命谱学简介

自从 1930 年由英国物理学家 P. Dirac 从理论上预言了正电子的存在,以及 1932 年美国物理学家 C. D. Anderson 在宇宙射线中发现了正电子的存在以后^[6,7],正电子湮没谱学首先在固体物理中得到了应用,并在 20 世纪 60 年代后期得到了飞速发展。目前,它已在材料科学,特别是缺陷研究和相变研究中发挥了重大的作用。

正电子是电子的反粒子,除所带电荷与电子相等、符号相反之外,其它特性均与电子相同。正电子进入物质后遇到电子会发生湮没,同时放射两个或三个湮没 γ 光子。用核谱学方法探测这些湮没辐射光子,可以得到有关物质微观结构的信息^[6,7]。

正电子在完整晶格中往往是自由湮没。如果介质中存在缺陷如空位、位错、微空洞等,正电子就容易被缺陷所捕获,形成捕获态。因为在介质中,正电子总是受到带正电荷的离子实的库仑排斥力,而在空位型缺陷中,没有离子实存在,因此空位、位错、微空洞这类缺陷就成了正电子的捕获中心。由于在缺陷处电子密度

收稿日期: 2005-01-14; 修回日期: 2005-05-10

作者简介: 李敬明(1972-),男,副研,主要从事炸药及高分子材料环境试验和性能表征。e-mail: Jmli7288@sina.com

比较低,正电子在缺陷处的湮没寿命将大于体寿命。在分子固体以及高分子材料中,正电子除了与电子直接发生湮没外,还容易局限在自由体积内,与电子形成类似于氢原子的束缚态-电子偶素(Positronium,即Ps)。根据其总自旋,Ps可分为仲-电子偶素(para-Positronium,即p-Ps,其电子与正电子自旋方向相反)和正-电子偶素(ortho-Positronium,即o-Ps,其电子与正电子自旋方向相同)。p-Ps在真空中自发湮没发生两个 γ 光子,寿命为125 ps,而o-Ps在真空中的 2γ 湮没被禁止,只能通过 3γ 湮没,其湮没寿命为142 ns。在介质中,o-Ps原子中的正电子可以拾起环境中的电子以更快的速率湮没,即拾取湮没(pick-off Annihilation)。这导致材料中o-Ps的寿命大大缩短,通常只有1~10 ns。表1列出了正电子的几种不同状态的寿命数量级。

表 1 正电子湮没的种类及其寿命范围

Table 1 Types and lifetime ranges of positron annihilation

variety	number of photons	annihilation lifetime/ns
e^+ free annihilation	2γ	0.1 - 0.2
e^+ capture annihilation	2γ	0.2 - 0.4
p-Ps self-annihilation	2γ	0.125
o-Ps self-annihilation	3γ	142
o-Ps pick-off annihilation	2γ	1 - 10

正电子湮没寿命谱技术是一种非破坏性的探测手段,它不需特殊的样品制备,对材料的结构缺陷特别是对空位型缺陷非常敏感,任何过程导致正电子湮没位置的电子密度发生变化,必然使正电子寿命随之改变,而湮没数量的变化又会使相应寿命成分的强度发生变化。通过正电子寿命测量,可以获得材料内部微观缺陷的类型及浓度等方面的信息。因此,正电子湮没寿命谱学已成为研究材料微观结构非常有用且独具特色的工具之一^[6,7]。

3 实验

3.1 样品

对两组配方相同的TATB基PBX样品进行了测试,其中一组样品未经热处理,另一组样品在90℃条件下进行了100h的热处理,样品的尺寸为 $\Phi 20\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ 。

3.2 正电子湮没寿命测量

正电子湮没寿命谱的测试是在中国科学院高能物理研究所完成的,正电子放射源为0.37 MBq的 ^{22}Na 正电子源,由NaCl溶液滴在Kapton膜上制成。测试时,放射源夹在两片相同的试样中间成夹心式,经标定,系统的时间分辨率为188 ps,每个正电子寿命谱的

累计计数为 1×10^6 ,每个谱的采集时间约为4 h。

4 结果与讨论

图1给出了经热处理和未经热处理的TATB基PBX的正电子湮没寿命谱图。

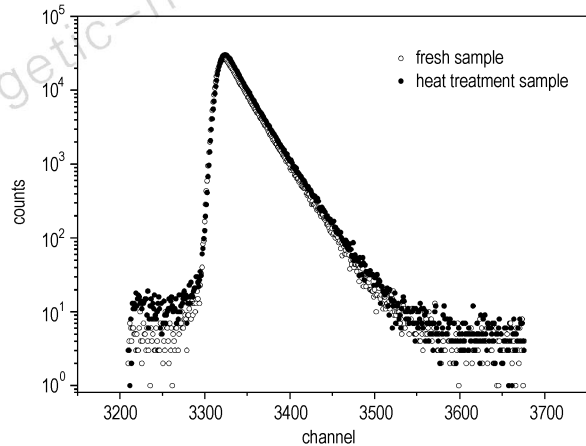


图 1 热处理和未经热处理的 TATB 基 PBX 的正电子湮没寿命谱图

Fig. 1 Positron annihilation lifetime spectra of heat-treated and as-recieved TATB based PBX

如前所述,由于正电子在介质中可能有不同的湮没方式,因此必须将实测寿命谱进行分解,目前在数据处理中一般将其表示成多指数成分的迭加,式(1)给出了具体的表达式。

$$y(t) = \sum_{j=1}^k I_j e^{-\lambda_j t} \quad (1)$$

式中, $y(t)$ 为正电子湮没寿命谱; k 为寿命分量的个数; I_j 为各分量的强度; λ_j 为第 j 组分的湮没率,其倒数 $\tau_j = 1/\lambda_j$ 为第 j 组分的寿命。

利用解谱程序PATFIT-88进行拟合,就可以求出各个分量的寿命 τ_j 及其相对强度 I_j 。在扣除源效应后,本工作采用两成份自由拟合,所得结果列于表2。

表 2 TATB 基 PBX 的正电子湮没寿命谱参数

Table 2 Positron annihilation parameters of TATB based PBX

parameters		as-received samples	heat-treated samples
lifetime	τ_1	229.8	286.8
	τ_2	351.9	545.5
intensity	I_1	35.5	90.6
	I_2	64.5	9.4
variance	χ_2	0.975	0.924

由于PBX内部结构较复杂,正电子在PBX内部可

能存在多种湮没模式。为了合理解释正电子各寿命组分的归属,我们首先对 TATB 基 PBX 的结构及内部可能存在的微孔隙进行了分析,图 2 给出了其简单示意图。

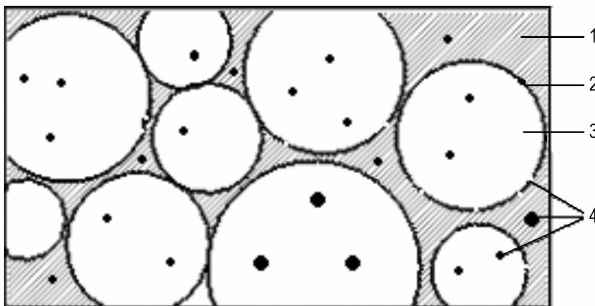


图 2 以 TATB 为基的 PBX 结构示意图

1—粘结剂, 2—界面, 3—TATB 晶体, 4—微孔隙

Fig. 2 Structure of TATB based PBX

1—binder, 2—interface, 3—TATB crystal, 4—micro-pore

从图 2 可知,在 TATB 基 PBX 中,微孔隙可能存在于粘结剂中、TATB 晶体中及二者的界面处。另外,由于粘结剂是一种高分子材料,正电子也有可能在其中形成电子偶素。因此,正电子在 TATB 基 PBX 中可能存在着 p-Ps 自湮没、 e^+ 自由态湮没、 e^+ 捕获态湮没及 o-Ps 的拾取湮没共四种模式。为了确定表 2 中正电子寿命组分的归属,我们单独对该种粘结剂材料进行了电子湮没寿命谱测量,测试结果表明,该粘结剂的 o-Ps 的拾取湮没寿命 τ_3 为 1271.6 ps,且其相对强度 I_3 只有 3.9%,这说明正电子在纯粘结剂材料中很难形成电子偶素。此外,由于 PBX 中粘结剂的含量较少(只有百分之几),因此在 PBX 中形成电子偶素的几率就更小。另外,从表 2 的数据也可以看出, τ_1 和 τ_2 的值远小于正电子在粘结剂材料中的 o-Ps 的拾取湮没寿命。因此我们认为,在 TATB 基 PBX 中,正电子不太可能形成电子偶素。故正电子在 TATB 基 PBX 只存在 e^+ 自由态湮没和 e^+ 捕获态湮没两种模式。

经过上述分析,我们可以确定:表 2 中的短寿命成分 τ_1 是正电子在 PBX 材料中的自由态湮没所致,长寿命成分 τ_2 是正电子在 PBX 材料中微孔隙位置的捕获态湮没所致。从表 2 的数据可见,TATB 基 PBX 在热处理后其长寿命成分 τ_2 的值明显变大,而 τ_2 在所有正电子湮没中所占的比重 I_2 却显著下降。这说明 TATB 基 PBX 在 90 °C 处理 100 h 后,其内部微孔隙的大小比处理前有一定程度的增大,但孔隙的数量却显著减少。我们认为,该热处理过程导致 TATB 基 PBX 材料的一些超细孔隙出现了自闭合,但其中部分相邻

的孔隙可能合并成一个稍大的孔隙团;另外,有一些超出了可能出现自闭合临界直径大小的孔隙在热处理后也会出现一定程度的长大,从而导致在热处理后其内部微孔隙的数量明显减少,但微孔隙的平均大小却出现了一定程度的增大。

5 结论与展望

本实验测试了 TATB 基高聚物粘结炸药的正电子湮没寿命谱,并采用二寿命模型进行了解谱。分析了正电子在 TATB 基高聚物粘结炸药中只存在二寿命的原因,进而确定了各寿命组分的归属,认为短寿命成分 τ_1 是正电子在 PBX 材料中的自由态湮没所致,长寿命成分 τ_2 是正电子在 PBX 材料中微孔隙位置的捕获态湮没所致。另外还研究和分析了热处理过程对 TATB 基 PBX 内部微结构的影响,发现了热处理将导致 PBX 内部部分微孔隙出现自闭合,部分微孔隙将合并成孔隙团,从而使 TATB 基 PBX 在热处理后内部孔隙数量减少,但孔隙的平均尺寸变大。

由于测试条件的限制,未能对不同处理时间和不同处理温度下 PBX 内部微孔隙的变化进行研究,但本研究可以表明,利用正电子湮没寿命谱学来表征 PBX 内部微孔隙的变化是完全可行的。此外,由于正电子湮没寿命谱对材料内部微孔隙的变化是相当敏感的,因此应用该技术研究 PBX 在库存老化过程中内部微结构的变化也是可以预期的。

参考文献:

- [1] 董海山,周芬芬. 高能炸药及相关物性能[M]. 北京: 科学出版社,1989.
- [2] Skidmore C B, Idar D J. Aging and PBX 9502[R]. LANL Report LA-UR-98-1206, 1998.
- [3] Geibler E, Eisenreich N, Geibler A, et al. Aging mechanism and test methods for service life prediction of energetic materials[A]. 33rd International Annual Conference of ICT[C], Karlsruhe, Germany, 2002. 151.1-151.17.
- [4] Mang J T, Skidmore C B, Howe P M, et al. Structural characterization of energetic materials by small angle scattering[R]. LLNL report LAUR 99-3194, 1999.
- [5] 陈波,董海山,董宝中,等. 同步辐射 SAXS 技术在 TATB 含能材料微孔结构研究中的初步应用[J]. 原子与分子物理学报, 2003, 20(2): 191-196.
CHEN Bo, DONG Hai-shan, DONG Bao-zhong, et al. Application of SAXS in determination for microstructure of energetic material TATB [J]. Chinese Journal of Atomic and Molecular Physics, 2003, 20(2): 191-196.
- [6] 郁伟中. 正电子物理及其应用[M]. 北京: 科学出版社, 2003.
- [7] 滕敏康. 正电子湮没谱学及其应用[M]. 北京: 原子能出版社,2000.

Effect of Heat Treatment on the Microstructure of TATB Based PBX by PALS

LI Jing-ming¹, TIAN Yong¹, HAO Xiao-peng², WANG Bao-yi²

(1. Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China;

2. Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: TATB based polymer bonded explosive (PBX) was studied by positron annihilation lifetime spectra (PALS) before and after heat treatment. The effect of heat treatment on the microstructure of TATB based PBX was analyzed. The results show that the component of positron annihilation lifetime τ_2 is related to the micropores in PBX. After heat treatment, τ_2 increases while its intensity decreases significantly. Therefore, the dimension of pores in PBX increases while the number of pores decreases after heat treatment.

Key words: physical chemistry; polymer bonded explosive (PBX); heat treatment; positron annihilation lifetime spectroscopy; micro-pore

(上接 377 页)

Spectral Studies on Shock Ignition of Propyl-nitrate

HU Dong^{1,2}, WU Jing-he², YAN Zheng-xin², CHENG Xin-lu²,

LIU Jin-chao², YUAN Chang-ying¹, LI Ping², SUN Zhu-mei^{1,2}

(1. Laboratory of Shock Wave Physics and Detonation Physics, Institute of Fluid Physics, CAEP, Mianyang 621900, China;

2. Institute of High Temperature and High Pressure Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: A molecular structure of propyl-nitrate is calculated by using *ab initio* calculation method. The calculation results indicate that NO₂ radical is fallen away more easily. The delay time of shock ignition is determined by using the method, i. e. intermediate product of the most early emergence for the loaded propyl-nitrate is determined at first with spectrometer, the emergence of intermediate product of NO₂ for propyl-nitrate after shock ignition is always the most early. The monochromator is adjusted to 463 nm wave length of NO₂, and the time of arriving for shock wave is measured with gauge. The delay time of shock ignition for propyl-nitrate is determined. The delay time determined by the method is closer than that of by using photo-electric diode whose peak wave length is about 800 nm. The measurement results show that the emergence of intermediate product of O for propyl-nitrate after shock ignition is different, and radiation intensity for the radicals is also different. The emergence times for O, NO₂, CO, C₂, CH, CO₂, H₂O radicals is obtained after the shock wave enters into the propyl-nitrate. The emergence time of NO₂ radical is the most early. The method combined the theory with the experiment may obviously decrease tests to determine shock ignition time.

Key words: physical chemistry; molecular structure; spectrograph technique; ignition; shock