

文章编号: 1006-9941(2011)02-0200-04

# TATB 基 PBX 纳米孔隙的正电子湮没寿命谱

杨仍才, 田勇, 张伟斌, 杜宇

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

**摘要:** 为研究压制参数对 TATB 基高聚物粘结炸药(PBX)微观结构的影响, 压制了密度为  $1.6 \sim 1.9 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  的 PBX, 采用了正电子湮没寿命谱(PALS)技术表征了其微观结构, 讨论了不同压制密度 PBX 的纳米孔隙的变化。结果显示: 压制密度越大, PBX 中纳米孔隙浓度越小, 平均尺寸越大, 这表明压制过程中, PBX 界面孔隙不断减小, TATB 晶体内部孔隙却不断增大。

**关键词:** 高能物理学; TATB 基 PBX; 压制; 纳米孔隙; 正电子湮没寿命谱

中图分类号: TJ55; O572

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.02.017

## 1 引言

1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯(TATB)是一种常用高能钝感炸药,其主要特点是机械感度和热感度等较低,具有良好的安全性和稳定性<sup>[1]</sup>。实际使用时 TATB 中会加入一定比例的高分子粘结剂,再在高温高压下压制成具有更好力学性能的高聚物粘结炸药(PBX)。在压制过程中,炸药的孔隙、粒度分布等都会发生变化,影响其性能(如力学性能、爆轰性能等)<sup>[2-5]</sup>。因此,研究 PBX 压制过程中的微观结构演化以及压制参数对 PBX 微观结构的影响具有重要意义。

现有对压制过程的研究,主要是针对 HMX 基 PBX: 如 Skidmore 等<sup>[2]</sup>研究了多种 HMX 基 PBX 压制过程的微观结构变化; Peterson 等<sup>[3]</sup>研究了压制强度对 PBX-9501 晶体粒度分布的影响; Tompson 等<sup>[4]</sup>研究了不同压制参数对 PBX-9501 的力学性质的影响; Mang 等<sup>[5]</sup>用中子超小角散射研究了不同压制强度导致的 PBX-9501 微观孔隙分布的差别。TATB 基 PBX 的压制过程与 HMX 类似,在其压制后的孔隙分布方面 Mang 和 Willey 等<sup>[6-7]</sup>用小角散射方法研究了 PBX-9502、LX-17 和超细 TATB 的孔隙分布。这些研究主要关注 PBX 中微孔隙的变化,要深入了解 PBX 压制过程的微观结构变化,需要进行纳米孔隙的演化过程的研究,而正电子湮没寿命谱技术纳米尺度的分

辨能力使其成为表征纳米孔隙的首选方法。

正电子湮没寿命谱技术(Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy, PALS)是利用正电子在材料的不同结构中湮没寿命不同来反映材料微观结构的表征方法<sup>[8-9]</sup>。PALS 具有解析尺度为纳米级别、对缺陷浓度高度敏感、检测过程简单无损等优点,在金属、合金和聚合物的研究中具有广泛的应用<sup>[8-9]</sup>,但在含能材料领域应用还很少。Howell 等<sup>[10]</sup>使用 PALS 研究了 TATB 基 PBX 的孔隙分布,李敬明等<sup>[11]</sup>采用 PALS 研究了热处理前后 TATB 基 PBX 孔隙的变化。本研究将 PALS 应用到 TATB 基 PBX 的压制研究中,即通过测量不同压制密度的 TATB 基 PBX 的寿命谱,对比其纳米孔隙的分布信息,研究压制参数对 PBX 微观结构的影响。

## 2 实验部分

### 2.1 样品

为能对比分析正电子在 PBX 样品中的湮没成分, 230 MPa 下压制 PBX、TATB、氟橡胶粘结剂 F2314 样品各一组,密度约为  $1.9 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。再在不同压制强度下制备密度不同的 PBX 样品多组,其样品的压制强度及压制密度等参数如表 1 所示。由于同一强度压制的样品结构差异可能很大,因此使用压制后的密度作为表征压制过程的参量,即假定压制到同一密度的样品的微观结构是基本一致的。由于每个寿命谱的测量需要两发结构相近的样品,因此通过挑选,保证每对样品的密度差在  $0.001 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  以内。挑选完成后,四

收稿日期: 2010-04-14; 修回日期: 2010-07-29

基金项目: 国防预先研究(42604030401)

作者简介: 杨仍才(1986-),男,在读硕士研究生,主要从事炸药无损检测研究。e-mail: yrc\_9999@163.com

个不同密度下分别有 2 对、2 对、3 对、7 对样品符合条件,如表 1 所示。

表 1 样品压制参数

Table 1 Sample pressing parameters

sample	density / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	press intensity /MPa	group of samples	dimension
PBX	~1.6	50	2	$\Phi 20 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$
	~1.7	80	2	
	~1.8	140	3	
	~1.9	230	7	
TATB	~1.9	230	1	$\Phi 20 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$
F2314	~1.9	230	1	$\Phi 20 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$

## 2.2 实验

选取密度约  $1.9 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  的 PBX、TATB、氟橡胶粘结剂样品各一组,测量并对比其寿命谱形状的异同,以分析正电子在这些样品中的湮没成分;然后测量了不同压制密度的 PBX 样品的寿命谱,通过解谱分析,得出其寿命分布随压制密度的变化情况。

正电子湮没寿命谱的测量在化工材料研究所检测技术研究室完成。寿命谱仪由美国 ORTEC 公司生产,探测器材料为  $\text{BaF}_2$  闪烁体,谱仪的时间分辨率约 210 ps。实验所使用的正电子来自于  $^{22}\text{Na}$  的  $\beta^+$  衰变,强度为  $5 \mu\text{Ci}$  左右。每个寿命谱总计数为 200 万,测量时间约两小时。实验过程中,为减小仪器温度漂移带来的不良影响,实验室温度保持在  $(20 \pm 1) ^\circ\text{C}$ 。

## 3 结果与讨论

### 3.1 PBX 及其组分湮没成分分析

正电子有三种湮没方式:完整晶格中为自由态湮没,晶格缺陷处为捕获态湮没,分子固体中还存在正电子素湮没。三种湮没方式的寿命一般不同,自由态寿命最短,正电子素寿命最长,各湮没成分的相对强度会受到样品中缺陷浓度和正电子素形成量的影响。样品寿命谱  $Y$  即为以相应寿命  $\tau_i$  为时间常数、强度  $I_i$  为权重的多个指数衰减成分的迭加<sup>[8-9,11]</sup>:

$$Y = \sum_i I_i \exp(-t/\tau_i)$$

同类样品中不同湮没成分的寿命大小有较大差异,同种湮没成分的寿命则相差较小,这些寿命决定了寿命谱指数衰减的快慢,通过比较寿命谱的形状可定性分析其湮没成分的种类,通过解谱程序解谱可定量分析各湮没成分的寿命大小、强度。

图 1 为 PBX 及其两种组分(TATB 和氟橡胶粘结

剂 F2314)的寿命谱对比,图 2 为部分不同压制密度 PBX 的寿命谱。

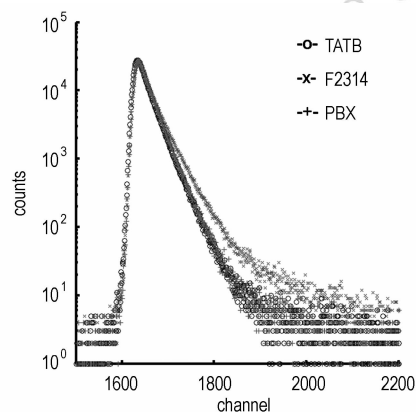


图 1 PBX 及其两组分寿命谱

Fig. 1 Spectra of PBX and its two components

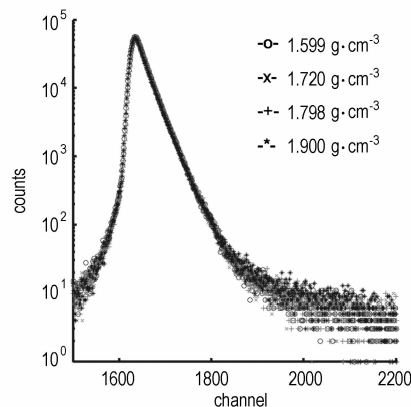


图 2 不同密度 PBX 寿命谱

Fig. 2 Spectra of PBX with different densities

所有存在缺陷的样品都有这两种湮没方式,因而判断是否有长寿命成分即可知道湮没方式的类型。由图 1 可以看出,PBX 与 TATB 谱形相似,衰减较快,说明它们长寿命湮没成分(即正电子素湮没成分)强度很小,即主要为自由态湮没和捕获态湮没。氟橡胶粘结剂的衰减相比 PBX 与 TATB 要慢,表明它具有较多正电子素湮没成分。由此可以认为,TATB 主要以晶体形式存在,正电子素形成量很少;氟橡胶粘结剂形成正电子素的量稍多,但粘结剂成分在 PBX 中所占比较小,在其中的贡献也很有限。因此正电子在 TATB 基 PBX 中主要是自由态湮没和捕获态湮没,正电子素湮没成分很小,在解谱分析时可以忽略。从图 2 可以看出,不同密度 PBX 的谱形没有发生太大变化,表明压制密度的变化并没有改变样品湮没成分的种类,即所有密度的样品均主要为自由态湮没和捕获态湮没。

### 3.2 PBX 中纳米孔隙随压制密度的变化

使用 PASCual 程序对各密度 PBX 的寿命谱进行两寿命拟合, 其捕获态寿命大小和强度随压制密度变化分别如图 3、图 4。

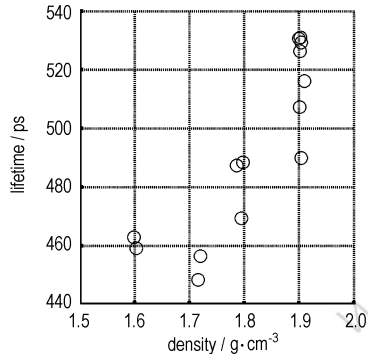


图 3 捕获态寿命大小随密度变化图

Fig. 3 Lifetime of trapped position vs density

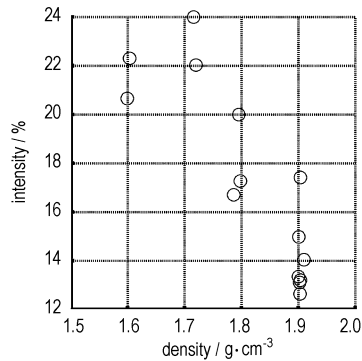


图 4 捕获态寿命强度随密度变化图

Fig. 4 Intensity of trapped position vs density

根据 Willey 等<sup>[7]</sup>小角散射测量的结果, TATB 基 PBX 中的缺陷主要有两类孔隙, 晶体内部孔隙和界面孔隙, 主要的尺度分布范围分别为约 2 nm ~ 10 nm 和 20 nm ~ 2 μm。正电子的捕获态寿命探测的孔隙尺度为埃米到纳米级, 它主要反映晶体内部纳米孔隙的大小浓度信息。部分纳米级别的界面孔隙也会对捕获态寿命有所贡献。根据正电子的缺陷捕获原理<sup>[8-9]</sup>可知: 材料中空穴类缺陷(如空位、孔隙等)带有的等效负电荷可以捕获正电子, 形成捕获态湮没, 使其湮没寿命与自由湮没相比变长; 捕获态湮没的寿命大小与孔隙尺寸正相关, 强度与孔隙浓度正相关。因此, 图 3、图 4 分别定性反映纳米孔隙尺寸、浓度随压制密度的变化: 纳米孔隙尺寸随压制密度先略减小后增加, 纳米孔隙浓度的变化规律则相反。

当压制密度小于 1.7 g·cm<sup>-3</sup>时, 捕获态寿命随样品压制密度增大略有减小, 表明其纳米孔隙尺寸稍

有减小。因为此时 PBX 中还存在大量的宏观孔隙, 内部颗粒之间的挤压破碎还不明显, 并没有引入新的纳米缺陷。但界面孔隙却在压力作用下不断减小, 使得捕获寿命减小。

当压制密度大于 1.7 g·cm<sup>-3</sup>时, 随着压制密度的增加, 捕获态寿命变长, 强度减弱。说明在压制过程中纳米孔隙的尺寸增大, 浓度却减小。孔隙尺寸增大主要是由于压制过程中, 晶粒受到外部压力的影响, 发生破碎、位错、形成孪晶<sup>[2-3]</sup>等。压力越大, 晶粒受到的破坏就越严重, 导致纳米孔隙的尺寸增大。孔隙浓度减小可能有多种原因: 首先是晶粒在压力的作用下发生重新排列, 部分孔隙(特别是界面处的孔隙)在压力作用下发生闭合; 其次, 晶粒的破碎、位错等往往发生在原有缺陷处, 这可能使得新缺陷的尺度相对于原有缺陷大大增加, 以至于无法捕获正电子, 即消除了原有缺陷对捕获态寿命的贡献, 导致捕获态寿命所占比重减小。

由图 3 和图 4 还可以看出, 密度相近的样品寿命分布具有较大的不确定性, 其中低密度样品更加明显。主要原因是样品本身结构存在一些不确定性, 如局部密度不均匀、缺陷的不规则分布等。同时测量过程和解谱分析的不确定性也会导致解谱结果产生一定偏差。

根据现有压制研究的结果, 高压下压制较高密度的 PBX 可以显著减小其中微孔隙的含量, 其爆轰性能也会有所提高<sup>[2,5]</sup>。而从正电子湮没寿命谱的研究结果来看, 压制强度越大导致的晶体缺陷越多, 可能导致 PBX 的性能受到的影响越大。解决这个问题关键在于选取具有良好性能的粘结剂和选择合适的配比。粘结剂在压制过程中具有缓冲和填充作用, 选择合适的粘结剂材料, 不但可以更有效地填充晶体间的孔隙, 还可以通过促进炸药晶体的重新排列而减少压制过程中产生的晶体缺陷<sup>[5]</sup>。改善压制工艺也是提高 PBX 压制质量的重要手段, 通过选择合适的压制温度和保压时间, 可以使炸药晶体与粘结剂更好的结合, 从而达到提高压制密度且尽可能减少引入新缺陷的目的。

## 4 结 论

(1) 正电子在 TATB 基 PBX 中主要是自由态湮没和捕获态湮没, 其中捕获态湮没成分主要反映 PBX 中晶体内部纳米孔隙和部分纳米尺度界面孔隙的大小浓度信息。

(2) 随着压制密度的增加, TATB 基 PBX 的纳米孔隙的尺寸增大但浓度减小, 表明 PBX 在压力的作用下界面孔隙减小, TATB 晶粒内孔隙尺寸增大。

## 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.  
DONG Hai-shan,ZHOU Fen-fen. Performance of High Energetic Explosive and Related Compounds[M]. Beijing: Science Press, 1989.
- [2] Skidmore C B,Phillips D S,Howe P M,et al. The evolution of microstructural changes in pressed HMX explosives[R]. LA-UR-98-3473,LLNL,1998.
- [3] Peterson P D,Fletcher M A,Roemer E L. Influence of pressing intensity on the microstructure of PBX-9501[J]. *Journal of Energetic Materials*,2003,21(4): 247-260.
- [4] Thompson D G,Olinger B,Deluca R. The effect of pressing parameters on the mechanical properties of plastic bonded explosives[J]. *Prop,Explos,Pyrotech*,2005,30(6): 391-396.
- [5] Mang J T,Hjelm R P,Francois E G. Measurement of porosity in a composite high explosive as a function of pressing conditions by ultra-small-angle neutron scattering with contrast variation[R]. LA-UR-09-00931,LANL,2009.
- [6] Mang J T,Skidmore C B,Green R E. Small-angle X-ray scattering study of inter granular porosity in a pressed powder of TATB[R]. LA-UR-00-5343,LLNL,2000.
- [7] Willey T M, Van Buuren T, Lee J R I, et al. Changes in pore size distribution upon thermal cycling of TATB-based explosives measured by ultra-small angle X-ray scattering[J]. *Prop,Explos,Pyrotech*,2006,31(6): 466-451.
- [8] 郁伟中. 正电子物理及其应用[M]. 北京: 科学出版社,2003.  
YU Wei-zhong. Positron Physics and Its Applications [M]. Beijing: Science Press,2003.
- [9] 藤敏康,沈德勋. 正电子湮没谱学及其应用[M]. 北京: 原子能出版社,2000.  
TENG Min-kang, SHEN De-xun. Positron Annihilation Spectroscopy and Its Application [M]. Beijing: Atomic Energy Press, 2000.
- [10] Howell R H,Overturf III G E,Sterne P A. Microstructural evolution in tatb composite materials[C] // Proceeding of Materials Research Society Symposium M: Advances in Polymer Matrix Composites-Microscopic to Macroscopic. 1997.
- [11] 李敬明,田勇,郝小鹏,等. 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[J]. 含能材料,2005,13(6): 378-382.  
LI Jing-ming, TIAN Yong, HAO Xiao-peng, et al. Effect of heat treatment on the microstructure of TATB based PBX by PALS[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2005, 13(6): 378-382.

## Study on Positron Lifetime of Nano-void of TATB-based PBX

YANG Reng-cai, TIAN Yong, ZHANG Wei-bin, DU Yu

(Institute of Chemical Materials, China Academy of Physics Engineering, Mianyang 621900, China)

**Abstract:** TATB-based PBX samples with different densities were prepared by different press process, and their positron lifetime spectra were measured. The spectra show that the positronium formation is negligible in TATB-based PBX, therefore the 2-component fit is applicable. The result shows an increasing dimension but decreasing concentration of nano-void during PBX pressing, which means the nano-void in TATB crystalline increased due to the damage and crack under pressure, however the nano-void of intergranular interface decreased.

**Key words:** high-energy physics; TATB-based PBX; pressing; nano-void; positron annihilation lifetime spectroscopy

**CLC number:** TJ55; O572

**Document code:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.02.017