

文章编号:1006-9941(2019)05-0434-11

小角散射技术在高聚物粘结炸药中的应用研究进展

田强^{1,2},闫冠云²,白亮飞²,刘佳辉³,陈可平³,林聪妹³,陈华³,段晓惠¹,刘渝³,李敬明³,陈波²

(1.西南科技大学环境友好能源材料国家重点实验室,四川绵阳621010;2.中国工程物理研究院核物理与化学研究所中子物理学重点实验室,四川绵阳621999;3.中国工程物理研究院化工材料研究所,四川绵阳621999)

摘要: 小角散射(SAS)技术是表征高聚物粘结炸药(PBX)多尺度复杂微结构的重要技术手段。对SAS技术在PBX研究中的实验方法、数据分析模型和多种应用进行了综述。论述了适用于PBX的原位变温、拉伸和压缩加载实验方法,归纳了Guinier、界面、多分散粒子、硬球相互作用和分形等常用模型,概述了它们在PBX研究中的适用条件和范围,总结了近二十年来,国内外应用中子和X射线SAS技术在PBX力热损伤、粘结剂微结构、感度以及爆轰产物分析等方面的研究进展。最后,总结了SAS技术在PBX研究中的独特优势,建议加强超小角散射实验技术、PBX原位力-热耦合加载设备和数据分析软件的开发,以及PBX内部多相界面和多尺度孔洞的定量研究。

关键词: 高聚物粘结炸药(PBX);小角散射(SAS);中子;X射线;微结构

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2018287

1 引言

高聚物粘结炸药(polymer bonded explosives, PBX)是由炸药造型颗粒——包覆有粘结剂和塑化剂的炸药晶体颗粒组成的团聚体,经一定工艺压制加工而成,是武器杀伤、工业爆破和动力能源的关键功能材料。PBX也可定义为是一类以高分子聚合物为连续相、炸药晶体为分散相的高填充复合材料,其中炸药晶体的含量可高达90%以上。独特的组分和复杂的工艺使得PBX的微结构具有明显的多种类、多尺度特点:(1)存在位错、孔洞、裂纹、界面等多种缺陷结构,其尺寸至少跨越四个数量级;(2)界面结构复杂,存在晶体-粘结剂、晶体-孔洞、粘结剂-孔洞以及孪晶界面等;(3)粘结剂的结构复杂,其内部可能发生相分离、结晶、分子链的断链、交联和迁移;(4)在外场作用下,PBX的微结构还会继续演化,产生界面脱粘、孔洞长

大、微裂纹扩展等现象^[1]。PBX微结构的精细观测与表征是构建其工艺-结构-性能关系的基础。如何通过多种技术手段获得PBX复杂微结构的多尺度信息一直是广大科技人员共同关心的技术难题。

表征PBX微结构的传统方法主要有光学显微法、电子显微法、正电子湮灭、X射线成像和超声检测等。炸药晶体颗粒的尺寸范围在几微米至几百微米之间,光学显微法是观测其结构的良好手段。为了清晰观测到炸药颗粒内部的缺陷结构,通常将炸药晶体浸入到与其折射率系数相匹配的溶液中,再进行显微观测^[2],然而对于PBX,需要先将炸药颗粒单独剥离出来,再进行观测。反射平行偏振光法(RPPL)是另一种观测PBX损伤的光学显微法,测试前需要对试样进行切割和抛光,整个处理过程较为繁琐,可能还会造成二次损伤。电子显微镜的景深大,有利于观察PBX断裂表面结构,但高倍数观测时,电子束会导致样品局部熔化,且电镜试样通常需要喷金处理,这样会掩盖某些细微的结构信息。常规的X射线成像技术可观测到PBX内部微米量级以上孔洞、裂纹的三维结构;若使用同步辐射三维纳米成像技术,可达到100 nm的空间分辨能力,但该技术对样品的厚度要求苛刻(一般小于0.1 mm),典型检测体积小于

收稿日期:2018-10-11;修回日期:2019-01-10

网络出版日期:2019-03-05

基金项目:国家自然科学基金资助(11775195, U1730244, U1330202),西南科技大学博士基金资助(18zx7108)

作者简介:田强(1980-),男,副研究员,主要从事小角散射技术与应用研究。e-mail:tqsuperego@163.com

引用本文:田强,闫冠云,白亮飞,等.小角散射技术在高聚物粘结炸药中的应用研究进展[J].含能材料,2019,27(5):434-444.

TIAN Qiang, YAN Guan-yun, BAI Liang-fei, et al. Progress in the Applied Research of Small-angle Scattering Technique in Polymer Bonded Explosives[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2019, 27(5):434-444.

0.001 mm³。尽管传统技术获得了一些有价值的研究结论,但仍然不能满足PBX微结构的研究需求,主要是因为:(1)分辨率不够高,限制了对纳米尺度微结构的观测;(2)定量分析误差较大,观测结果会受到取样位置的影响;(3)原位动态观测能力不足,不利于跟踪微结构演化过程。

小角散射(SAS)是表征物质内部纳米尺度结构的重要技术手段^[3-4]。针对PBX和高分子粘结剂,中子小角散射(SANS)和X射线小角散射(SAXS)的典型探测样品体积分别为100 mm³和1 mm³,散射信号反映的是体结构的统计平均信息,测试结果不会受到采样位置的影响;对散射强度进行绝对强度标定后,SAS技术可以定量获得PBX内部的孔洞体积含量以及界面面积数量,便于对比分析不同批次PBX微结构的差异。由于中子对氢同位素敏感(H和D的原子核散射长度密度分别为-3.74 fm和6.67 fm),通过氘代技术可以人为调控PBX组元的散射长度密度,进而可利用SANS技术分类获取PBX的复杂微结构信息,例如得到炸药晶体-粘结剂-孔洞三者之间的界面面积。同步辐射SAXS的束流强,样品测试时间短,在第三代中能同步辐射光源(如上海光源)PBX的测试时间约0.1~10 s,特别适合对PBX进行原位动态观测。

自20世纪90年代起,美国国家标准技术研究院、Los Alamos和Lawrence Livermore国家实验室已开始应用SAS方法表征PBX的复杂微结构,其研究大致经历了三个阶段。第一阶段,20世纪90年代起,使用氘代试剂溶胀法研究PBX的界面和孔洞结构^[5]。第二阶段,从2000年开始,应用SAXS技术开展PBX的力热损伤研究^[6-7];应用SANS技术研究粘结剂和氘代塑化剂混合体系的微相分离结构^[8]。第三阶段,2010年左右至今,应用衬度调控技术开展粘结剂氘代PBX的孔洞、界面研究,该方法排除了浸泡试剂对PBX结构的影响^[9-10];应用超小角(USAS)散射技术获取纳米至微米量级的孔洞信息^[11-12]。最近,开始应用纳秒分辨的SAXS技术开展PBX的爆轰产物研究^[13-14]。我国在该领域的研究起步相对较晚,中国工程物理研究院核物理与化学研究所和化工材料研究所自2002年起开始应用同步辐射SAXS技术研究不同制备工艺TATB晶体的纳米孔洞结构^[15];随后应用SAXS技术研究了奥克托今(HMX)、六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)晶体在温度作用下的微结构演化^[16-17];2012年起开始应用SANS技术开展PBX和粘结剂的力热损伤研究^[18-24]。

综上,SAS技术在PBX的微结构研究方面具有测试结果统计性好、可定量、测量速度快等优点,因此该技术在PBX及其组分材料的研究中具有重要价值。相对于其它SAS研究对象,PBX的组分和结构较为复杂,兼具有多尺度、多分散的结构特性,不论是实验设计还是精确的数据分析都是比较困难的。近年来,我国的中子源和同步辐射技术方兴未艾,越来越多的用户开始关注并使用SAS大科学装置开展PBX的研究,然而目前尚缺乏系统的归纳总结,不利于同行掌握基本研究方法和最新研究动态。鉴于以上原因,本综述首先介绍了SAS技术方法和适用于PBX的原位力热加载装置,其次归纳了解析PBX微结构的五种常用SAS数据分析模型,并对模型的适用条件和应用范围进行了概述,然后总结了20余年来国内外学者应用SAS技术研究PBX的重要实验结果和结论,涉及PBX的力热损伤、粘结剂的微结构演化、高时间分辨的原位爆轰产物研究等诸多领域。

2 SAS实验方法

2.1 SAS方法概述

发生于入射束(X射线、中子)附近的相干弹性散射称为SAS,该现象源于物质内部的结构起伏(电子或原子核散射长度密度起伏)^[3-4]。SAS技术可以给出材料中第二相粒子的体积含量、尺寸分布、比表面积等信息;若在测量过程中对样品施加外场环境,可动态监测样品的微结构演化行为(图1)。通常使用二维位置灵敏探测器记录散射射线的位置和强度,然后通过散射几何和波长换算出散射强度 I 与散射矢量 q ($q=4\pi\sin\theta/\lambda$, λ 表示入射射线的波长, θ 表示散射角的一半)的关系,再对 I - q 数据进行反演即可推导出第二相粒子的结构信息。常规SAS技术探测的典型 q 区间为0.01~5 nm⁻¹,对应实空间尺度范围是1~600 nm(这里使用 $2\pi/q$ 估算,在实际研究中可探测的最大尺寸一般不超过300 nm);USAS技术可将最小 q 延伸至0.0003 nm⁻¹,其典型的探测尺寸范围是0.1~20 μm^[9]。

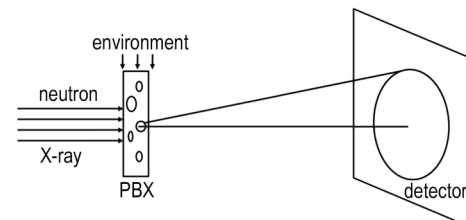


图1 SAS实验示意图

Fig.1 Schematic diagram of SAS experiment

2.2 适用于PBX的原位环境加载设备

PBX是一类温度敏感材料,实验前应对炉体样品位置的温度进行标定,并调节控温参数、测试空载升降温曲线,优于 $\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的控温精度可满足原位变温实验需求。PBX的力学加载需要使用高精度步进电机,0.1 μm 的位移精度可对应变量进行有效控制。由于PBX的拉伸应变很小,因此通常使用间接拉伸(巴西实验)或压缩(图2)的方式对样品施加外力。如图2a所示,试样各点的应力状态具有严格的理论解析表达式,靠近样品夹具的四个边角区域(左上、左下、右上、右下)受到压应力,其它样品区域处于拉应力状态。不论是温度还是力学加载,均应考虑光路几何与加载设备的匹配性,还应注意选择对射线透过率较高的窗口——对于中子,建议使用蓝宝石窗口,对于X射线,使用聚酰亚胺薄膜。

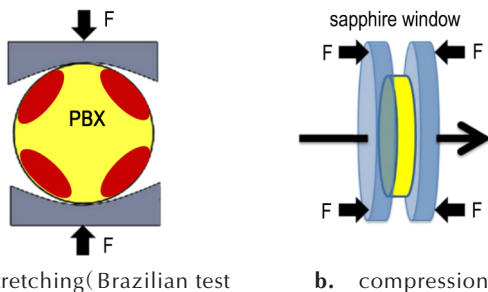


图2 PBX的力学加载方式

Fig. 2 Mechanical loading methods of PBX

在近年的研究中,核物理与化学研究所发展了几种针对PBX的力、热加载装置。图3a是一种微型的原位加热炉,沿射线方向的长度约10 cm,控温精度 $\pm 0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$,可装载颗粒和片状样品^[25]。图3b是一种Deben微型力学试验台,具有200 N和2000 N的力学传感器,射线束流方向与力学加载方向垂直,通过改造样品夹具,可实现PBX(厚度1~3 mm,直径10~20 mm)在间接拉伸过程中的SAS测试。图3c是一种针对SANS实验的PBX原位压缩装置,使用蓝宝石作为样品的传压介质,使用非接触式高精度引伸计测量样品的实际应变^[26]。该设备的最大特点是力学加载方向与中子束流平行,可对样品施加20 kN的压力,能满足PBX的原位压缩加载需求。

3 针对PBX的SAS数据分析方法

3.1 Guinier定理

对于散射粒子(基体中的第二相,例如纳米尺度的

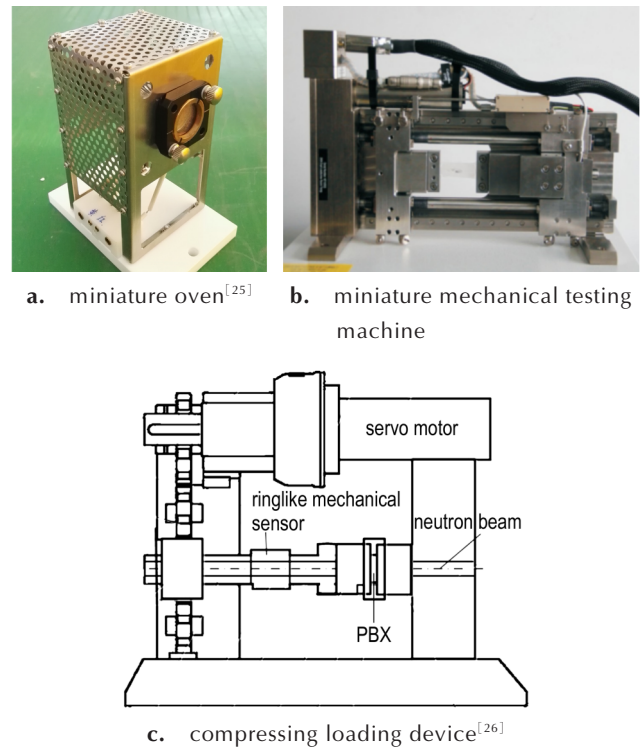


图3 PBX的力、热加载设备

Fig. 3 Mechanical and mechanical loading devices for PBX

孔隙、析出相、结晶、分子链等)体积浓度小于5%的系统(粒子与粒子的散射是独立的),且 $qR_g \ll 1$,则Guinier定理表达为^[3]:

$$I(q) = \varphi V_p \Delta\rho^2 e^{-qR_g^2/3} \quad (1)$$

式中, R_g 表示散射粒子的回转半径,nm; q 表示散射矢量数值, nm^{-1} ; $\Delta\rho$ 表示散射粒子与基体的散射长度密度差, cm^{-2} ; φ 表示粒子的体积浓度; V_p 表示一个粒子的体积, nm^3 。PBX样品中孔隙的尺寸较大且分布宽(纳米至微米量级),Guinier区的位置远超出了SAS技术的测量极限,因此该定理在常规PBX中的应用较为有限。但是在PBX的热损伤、爆轰产物分析、粘结剂分子链构象等研究中,应用Guinier定理可以方便地得到粒子尺寸和数量。

3.2 界面模型

若散射粒子与基体的界面明锐、光滑,且 $qa \gg 1$ (a 表示散射粒子的平均尺寸),则Porod定理表述为^[5]:

$$I(q) = 2\pi(\Delta\rho)^2 S/q^4 \quad (2)$$

若使用绝对强度,式中 S 表示单位体积(质量)内散射粒子与基体的界面面积, $\text{cm}^{-1}(\text{cm}^2/\text{cm}^3)$ 或 cm^2/g 。该定理的应用条件是两相体系,例如由炸药晶体直接压制的药片。由于TATB和氟橡胶的X射线散射长度密度几乎一致($\rho_{\text{TATB}} = 1.68 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$, $\rho_{\text{F2314}} = 1.65 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$),二者可

近似为一相, SAXS信号主要来自于孔洞和裂纹, 因此 Porod 定理同样适用于 TATB 和氟橡胶配方的 PBX 体系。

SANS 衬度调控技术是分类、定量表征 PBX 中颗粒-粘结剂-孔洞三者之间界面面积的独特方法, 这为研究 PBX 的压制工艺、力热损伤以及燃烧特性提供了新的技术途径。三相体系的 Porod 定理可表达为^[10]:

$$I(q) = 2\pi(\Delta\rho_{FB}^2 S_{FB} + \Delta\rho_{FV}^2 S_{FV} + \Delta\rho_{BV}^2 S_{BV})/q^4 \quad (3)$$

式中, S_{FB} 、 S_{FV} 、 S_{BV} 分别表示炸药-粘结剂、炸药-孔洞、粘结剂-孔洞(裂纹)之间的界面面积, cm^{-1} 或 cm^2/g 。为了达到求解条件, 需要制备 3~5 种不同衬度的样品, 然后求解三相界面面积。由于氘代炸药晶体的制备较为困难, 一般通过调控氘代粘结剂的比例来实现 PBX 体系的衬度调控。

利用炸药和粘结剂对中子和 X 射线散射长度密度的差异, 也可得到多相界面面积, 对(3)式进行变形^[7]:

$$I(q) = 2\pi\{\Delta\rho_{FB}^2 S_{FB} + [\Delta\rho_{FV}\varphi + \Delta\rho_{BV}(1-\varphi)]S_V\}/q^4 \quad (4)$$

式中, S_V 表示孔洞与炸药和粘结剂界面面积的总和, φ 表示 S_{FV} 占 S_V 的比例, $(1-\varphi)$ 表示 S_{BV} 占 S_V 的比例。分别使用 SANS 和 SAXS 技术对同一样品进行绝对强度测试, 即可得到 S_{FB} 和 S_V 随 φ 的演化关系(两个方程, 三个未知数)。尽管该方法不能完全分离出 PBX 中三相的界面面积, 但该技术操作简单, 不需要对样品进行氘代, 适用于特定配方的 PBX 样品研究。很多情况下, S_{FB} 和 S_V 对 φ 值并不敏感, 通常可以假定 $\varphi=0.5$, 即可近似得到三相界面面积。

3.3 多分散粒子模型

若粒子之间不存在相互作用, 那么散射强度等于所有粒子散射信号的叠加。对于多散球形粒子, 散射强度可表达为^[5]:

$$I(q) = \Delta\rho^2 \int_0^\infty \left(\frac{4\pi}{3}R^3\right)^2 N(R) P(q, R) dR \quad (5)$$

式中, $\Delta\rho$ 表示粒子(孔洞、析出相)与基体的散射长度密度差, cm^{-2} ; $P(q, R)$ 表示半径为 R 球形孔洞的形状因子, 结合 Bessel 函数可简洁表达为 $3\pi J_{3/2}^2(qR)/2$, $N(R)$ 是尺寸分布函数, $N(R)dR$ 表示单位体积内尺寸介于 R 和 $R+dR$ 的粒子数量。通常使用对数正态分布或高斯分布描述 PBX 中的孔洞分布。若散射粒子的尺寸分布不遵循某种数学分布函数, 可使用最大熵拟合约束条件对散射曲线进行拟合。多分散粒子模型适用于描述 PBX 中的孔洞分布或粘结剂中的微相分离结构。

3.4 硬球相互作用模型

对于散射粒子体积含量高于 5% 的系统(稠密体系), 应根据情况考虑粒子间的相互作用——数学上用结构因子 $S(q)$ 描述, 散射曲线中通常会出现一个较宽化的相干散射峰。此时散射强度正比于形状因子 $P(q)$ 和结构因子 $S(q)$ 的乘积^[3-4]:

$$I(q) = N_0 \Delta\rho^2 V_p^2 P(q) S(q) \quad (6)$$

式中, N_0 表示单位体积内粒子的数量。对于聚氨酯或氟橡胶粘结剂等相分离体系, 必须要考虑结构因子的影响才能得到正确的分析结果。通常使用硬球相互作用 Percus-Yevick 结构因子描述微相的空间位置关系:

$$S(q) = \frac{1}{1 + 24\nu G(A, \nu)/A} \quad (7)$$

式中, A 和 G 是硬球相互作用半径 R_{HS} (表示两个粒子之间的最近距离) 和硬球体积比例 ν 的代数表达式, 具体表达形式参见文献[21]。

对于各向同性多散稠密体系, 若粒子的距离与粒子的尺寸无关, 且粒子距离远大于粒子尺寸, 如图 4 所示, 那么散射强度可以表达为多散粒子形状因子与硬球相互作用结构因子的乘积:

$$I(q) = \Delta\rho^2 \left[\int_0^\infty \left(\frac{4\pi}{3}R^3\right)^2 N(R) P(q, R) dR \right] S(q) + Bg \quad (8)$$

式中, Bg 表示内禀散射本底。若粒子的尺寸遵循对数正态分布:

$$N(R) = \frac{N_0}{\sigma R \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(\ln R - \ln R_{med})^2}{2\sigma^2}\right) \quad (9)$$

式中, N_0 表示粒子的数量密度, R_{med} 表示粒子的中值半径, σ 表示对数标准差。通过拟合公式 8, 可得到粒子的尺寸和空间位置关系。

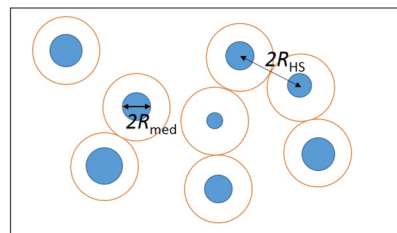


图 4 多散硬球模型示意图

Fig.4 Schematic diagram of polydisperse hard sphere model

3.5 分形

孔洞聚集体(孔洞网络)结构可以用数学上的分形概念来描述^[27]。PBX 中的孔洞网络可以表示一个炸药晶体内的裂纹, 也可以表示几个晶体间的扩展孔洞结构(图 5)。分形结构对应的 SAS 曲线会出现一个或

多个拐点,通过拐点可计算出每一级分形结构的特征尺寸。具体来说,散射强度与散射矢量成指数关系, $I \propto q^{-\alpha}$,若 $1 < \alpha < 3$,对应体积分形,体积分形维数 $D_f = \alpha$, D_f 值越大,说明网络空间中孔洞的体积比例越高;若 $3 < \alpha < 4$,对应表面分形,表面分形维数 $D_s = 6 - \alpha$,光滑界面对应的 $D_s = 2$,界面越粗糙, D_s 越趋近于 3。与(6)式类似,分形结构同样可表达为特定形状因子与结构因子的乘积,通过数据分析可以得到分形维数、分形网络尺寸等信息。

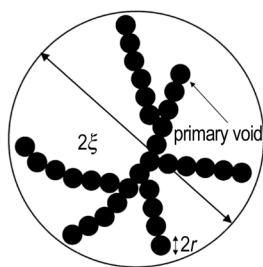


图5 孔洞分形网络示例^[27]

Fig.5 An example of void fractal network^[27]

4 SAS技术在PBX研究中的应用

4.1 力学损伤研究

4.1.1 约束加载

Mang等^[9-10]对PBX-9501(95% HMX, 2.5% Estane, 2.5% 硝化增塑剂)中的粘结剂进行氘代,通过SANS衬度调控技术获得了孔洞、粘结剂的尺寸分布以及炸药-粘结剂-孔洞三者之间的界面数量信息^[9-10],这是目前能分类获取PBX多相界面面积数量的唯一技术手段,实验上首次证实随热压成型压力增大(药片密度分别为 $1.80, 1.82, 1.83 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$),炸药-粘结剂界面面积增大,炸药-孔洞界面面积降低,粘结剂中孔洞含量极少且数量不发生变化(图6)。使用类似方法,白亮飞等^[28]以不同氘代比例的聚氨酯作为粘结剂,使用冷压成型方法制备了不同散射衬度的HMX-PBX样品。研究发现,成型压力由 64 MPa 增加至 178 MPa 时,样品密度由 $1.55 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 增加至 $1.72 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,PBX的总界面面积减小 6.1% ,HMX-粘结剂的界面面积 S_{FB} 增加 15.2% ,HMX-孔洞的界面面积 S_{FV} 基本不变,而粘结剂-孔洞的界面面积 S_{BV} 下降 38.0% ;成型压力增加至 382 MPa 时,样品密度增加至 $1.79 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,总界面面积减小 11.2% , S_{FB} 增加 49.0% , S_{FV} 减少 25.8% , S_{BV} 下降 45.5% 。说明在冷压成型初期,颗粒间的大量孔洞首先被排出,对应 S_{BV} 的显著下降,然后粘结剂在压应力

作用下发生塑性流动,进而填充包覆HMX晶体,与光学显微观察结果一致。上述研究对于深入认识PBX在模压过程中炸药晶体颗粒的破碎、粘结剂的流动以及气孔的迁移提供了实验依据。

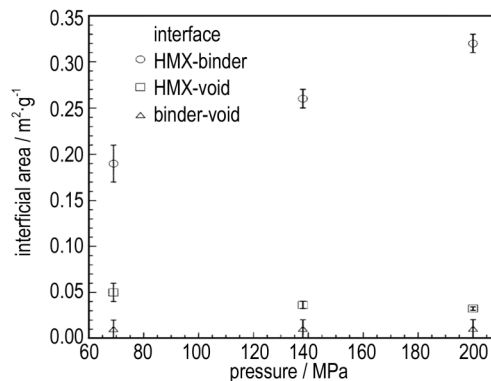


图6 界面面积随成型压力的演化^[10]

Fig.6 The interfacial surface area as a function of applied pressure^[10]

刘佳辉等^[29]使用SAXS技术测试了不同粒度HMX在压制后的界面面积演化,发现在相同压力下,颗粒度越大,散射强度越高,大颗粒的HMX更容易发生破碎。Mang等^[27]使用SANS技术研究了不同压制密度TATB药片的孔洞分形网络结构。相对于TATB粉末,最低压制密度TATB药片($1.645 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)孔洞的平均尺寸下降,但是界面面积增加了 53% ,这表明在压制初期,TATB晶粒首先发生脆性断裂。随着压制密度的提高,孔洞尺寸和体积分形维数(D_f)均是先增高后降低(图7),密度为 $1.720 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 的样品具有最大的 D_f ,说明在高压制密度的样品中,具有分形网络结构的孔洞数量越来越少,独立孔洞的体积比例越来越大,大量孔洞被排出或闭合,进而表明TATB晶粒发生了塑性变形。引入分形维数描述PBX内部的孔洞、

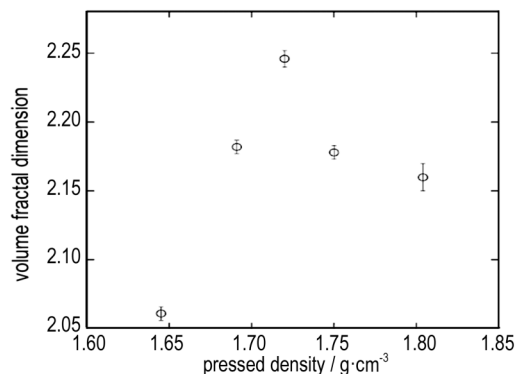


图7 TATB药片孔洞分形维数随压制密度的变化^[27]

Fig.7 Change of void fractal dimension of TATB tables with pressed density^[27]

裂纹结构是Mang等在该研究领域的创新,这是因为独立分散的孔洞会限制气体的流动,而分形孔洞网络的连通性好,将促进气体的扩散,分形维数的高低间接反映了药片中晶体的接触、密实程度,因此该研究方法对于研究PBX的燃烧性能和不可逆热膨胀行为具有重要价值。

4.1.2 非约束加载

获知PBX在非约束加载条件下的微结构演化对于理解其应力-应变关系和结构稳定性是至关重要的。Trevino等^[7]联用SAXS和SANS技术研究了PBX中HMX-粘结剂界面面积与准静态加载应变的关系,发现不同型号PBX内部界面面积的变化规律是不一致的。相对于HMX颗粒,TATB的颗粒尺寸更加细小,因此PBX-9502(95% TATB, 5% Kel-F800)具有更高的 S_{FB} 。在最大应变下(20%),PBX-9501和PBX-9502的 S_{FB} 均显著增加;在低应变条件下, S_{FB} 的变化却很不一致,PBX-9502的 S_{FB} 对应变量更加敏感(图8)。 S_{FB} 随应变的演化主要与粘结剂-晶体界面脱粘以及晶体开裂后的粘结剂再次覆盖有关,二者的竞争将决定 S_{FB}

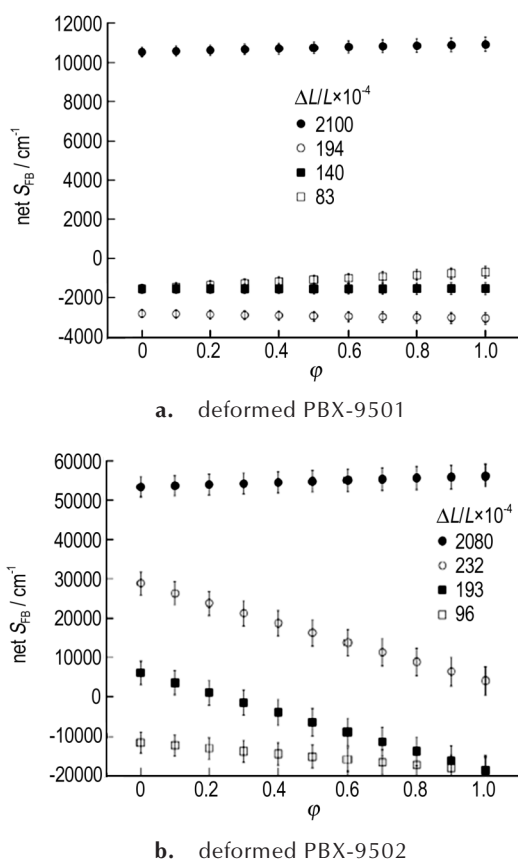


图8 PBX界面面积随应变的演化^[7]

Fig.8 Evolution of the interface area of PBX with strain^[7]

的增加或降低。在低应变下以界面脱粘为主,而在高应变下,孔洞与炸药晶体和粘结剂的总界面面积的下降比例远远小于 S_{FB} 的增加,因此晶体开裂后,粘结剂的再次覆盖填充开裂表面起主导作用。

4.2 热损伤研究

4.2.1 不可逆热膨胀

TATB-PBX在压制成型后,随着温度的变化,其体积会发生膨胀,至今为止对这种不可逆热膨胀行为的认识仍然十分有限。SAS技术对微孔洞的演化十分敏感,是揭示不可逆热膨胀行为的有力工具。Willey等^[30]使用X射线超小角散射(USAXS)技术和最大熵拟合方法获得了交变温循环后TATB-PBX的孔洞分布信息。交变温循环后,10 nm的孔洞几乎保持不变,而10~1000 nm的孔洞分布向大尺寸移动且数量增加; LX-17(92.5% TATB, 7.5% Kel-F 800)和PBX-9502的孔洞体积分数增加约60%(图9)。

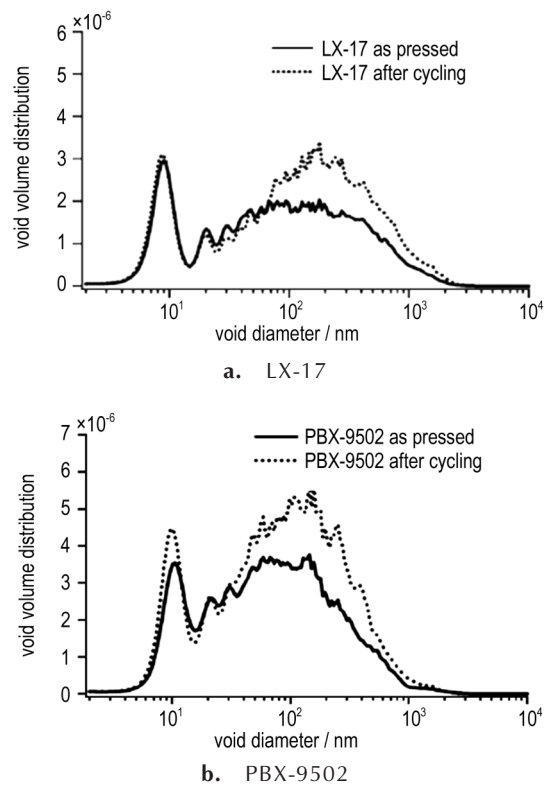


图9 高低温循环前后PBX的孔洞体积分布^[30]

Fig.9 Void volume distribution in PBX before and after high and low temperature cycling^[30]

Willey等^[31]应用原位变温USAXS技术获得了-55~70℃交变温循环过程中TATB-PBX的散射信号(图10)。通过对比交变温循环后孔洞体积分数的变化,发现相对于LX-17样品,使用具有高玻璃化转变

温度的氟橡胶粘结剂可以显著抑制不可逆热膨胀现象;同时发现与TATB晶体具有高结合能的氟橡胶粘结剂也有利于抑制交变温循环后孔洞的增加。

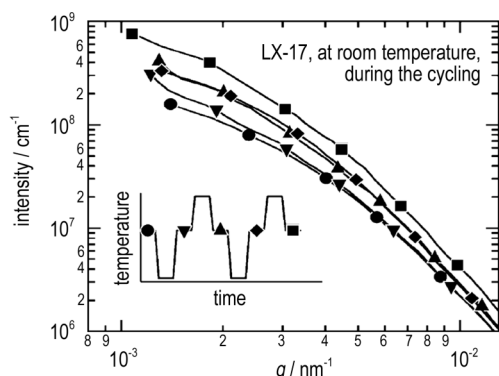


图10 不同热循环周期LX-17的USAXS曲线^[31]

Fig. 10 USAXS curves of LX-17 with different thermal cycle periods^[31]

4.2.2 相变与损伤

Willey等^[12]使用同步辐射SAXS和成像等技术研究了HMX-PBX的热损伤行为,发现在相转变过程中,既有孔洞的产生,又有裂纹的愈合,损伤行为表现出非常复杂的演化过程。Yan等^[19-20]使用原位SANS技术研究了HMX-PBX在升温 and 降温过程中的孔洞演化行为。结果表明在 $\beta \rightarrow \delta$ 相变过程未发现缺陷的增加,降温存放过程中缺陷的数量反而显著增加(图11),首次证实该现象与HMX的 $\delta \rightarrow \beta$ 相回复(低密度向高密度转变,体积收缩)过程密切相关,且相回复过程仅发生于湿润空气中;水分子与 δ -HMX极性晶面的相互作用是诱发HMX晶体相回复和损伤的内在机制。

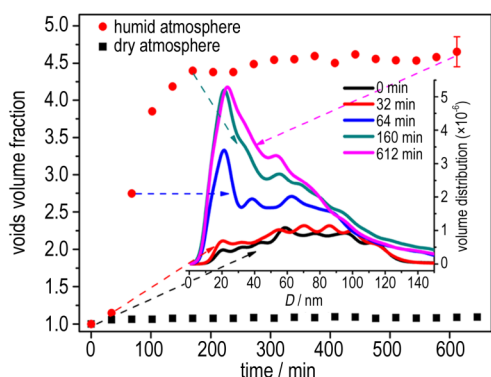


图11 热处理后HMX-PBX内部孔洞体积随储存时间的演化^[20]

Fig. 11 Evolution of the void volume of thermally treated HMX-based PBX with storage time^[20]

4.3 粘结剂

SAS技术已应用于粘结剂的微相结构转变、拉伸诱导结晶、老化行为以及纳米粒子改性研究。Lin

等^[32]制备了不同硬段含量的聚酯型聚氨酯粘结剂,通过多散硬球模型拟合SANS数据得到了硬段相的尺寸、数量和空间分布信息(图12)。当硬段相(二异氰酸酯和扩链剂的聚集相区)的质量分数由14%提高到34%,硬段相的 R_{med} 由3.5 nm增加到4.1 nm,数量密度增加4.6倍。用该粘结剂制备的TATB-PBX的蠕变性能发生了显著变化,相对于14%硬段含量的样品,34%硬段含量PBX的蠕变断裂时间提高了14.6倍(60 °C/3 MPa),蠕变应变下降一半(60 °C/1 MPa)。Li等^[33]使用同步辐射SAXS和广角衍射技术研究了氟橡胶F₂₃₁₄在拉伸过程中的屈服-应变硬化转变机制。研究表明样品在低应变下即发生屈服,对应于样品相区的变形与破坏;随后样品发生应变硬化,该阶段样品内产生大量纤维晶,起到了物理交联点的作用,力学强度显著提升。该研究说明F₂₃₁₄是一种性能优良的粘结剂,它独特的力学性能允许PBX承受一定的弹塑性变形,降低了裂纹产生的概率。

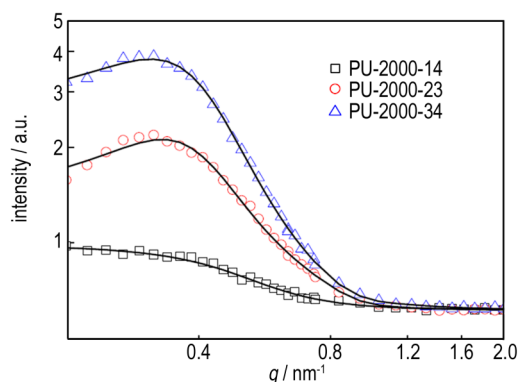


图12 不同硬段含量聚氨酯共聚物的SANS曲线^[32]

Fig. 12 SANS curves of PU copolymers with different hard segment contents^[32]

Tian等^[24]使用SAXS技术发现,50 °C以上Estane粘结剂硬段相的距离($2R_{HS}$)显著增加,表明硬段相开始与基体发生相混合,进一步升高温度发现样品内部首先形成长周期亚稳相,然后才进入完全无序的熔融态;降温过程中,相分离的速度远远小于升温过程的相混合速度;将样品在室温放置80天,微相结构仍然不能回复到初始态。由于相分离程度(物理交联点的数量密度)决定了聚氨酯的力学强度,因此以Estane作为粘结剂的热压PBX样品,成型后力学强度随时间而逐渐增加。对于湿热老化Estane样品(图13),硬段相距离随湿度和老化时间增加而增加,硬段相逐渐聚集长大,硬段相的数量密度显著下降^[23]。对于 γ 射线辐射老化样品,水对Estane微相结构的影响大于空气,随着

辐照剂量的增加,硬段相的尺寸减小、空间相距离增大,辐照诱导部分硬段相与基体互溶^[22]。

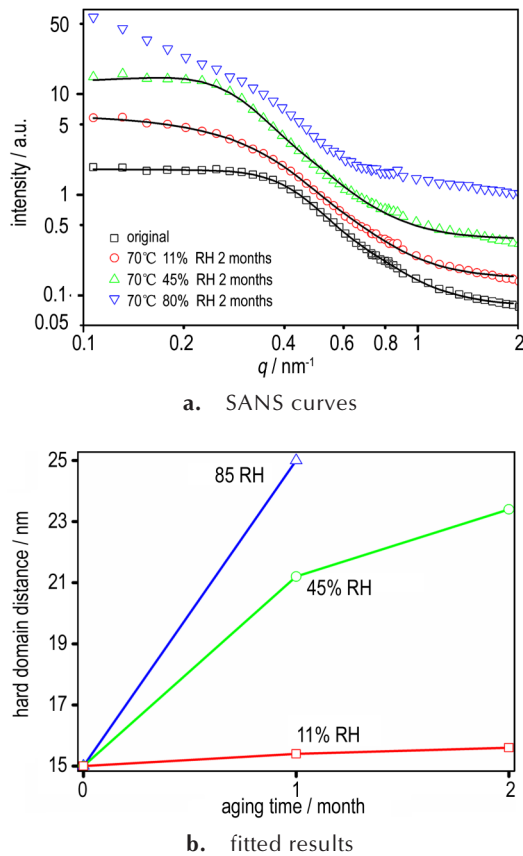


图 13 湿热老化 Estane 的 SANS 曲线和拟合结果^[23]

Fig.13 SANS curves and fitting results of Estane in hygrothermal aging^[23]

通过纳米粒子改性粘结剂可以有效改善粘结剂的力学和热传导性能。Chen 等^[34]制备了石墨烯物理掺杂和化学掺杂(聚多巴胺包覆)的聚氨酯样品,两种方式均可同时提高聚氨酯的力学强度和断裂韧性,化学掺杂的样品具有更优异的力学性能;多散粒子硬球相互作用拟合结果表明,掺杂粒子提高了聚氨酯的相分离程度,硬段相的数量密度与力学性能具有明显的正相关关系。

4.4 冲击波感度

Stoltz 等^[35]使用中子超小角散射(USANS)技术表征了 RDX 颗粒内部 $1 \text{ nm} \sim 20 \mu\text{m}$ 的孔洞结构,结合氘代溶液衬度匹配法有效区分了晶体内部和外部孔洞对散射信号的贡献。在衬度匹配点(溶剂的散射长度密度与 RDX 相同),证实了 RDX 内部孔洞具有界面形特征——可能与晶体内部残留溶剂的扩散有关;远离衬度匹配点,RDX 晶体颗粒的表面散射起主导作用,同

时可由 Porod 定理计算出比表面积为 $0.0223 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。该工作首次建立了冲击波感度与准积分不变量的关系,积分不变量越高,RDX-PBX(73% RDX, 27% 聚丁二烯)的感度越低。

通常认为微米量级的孔洞结构对炸药的冲击起爆性能具有重要影响,但是如何构建微结构与冲击波感度的定量关联却一直都是一个难题。2018 年 Perry 等^[36]通过 USANS 技术得到了 PBX 9502 中纳米至微米级的孔洞体积分布,并通过尺寸分布模型计算得到了临界热点尺寸以上($>0.1 \mu\text{m}$)的孔洞比例,然后以此作为 SURF(Scaled Uniform Reactive Front)燃烧模型的输入参数,进而构建了微结构、温度与燃烧和冲击波感度的关联。通过该方法可以有效预测 TATB-PBX 因热循环(不可逆热膨胀)或制备工艺的差别而引起的感度变化。

4.5 爆轰产物研究

2015 年,Firestone 等^[37]通过水溶液分离出了 PBX 9502 爆轰产物中低密度和高密度碳凝聚物,使用 SAXS 技术发现,低密度产物内含有空心球壳纳米碳粒子,空心球平均直径为 7.8 nm ,壳层厚度为 3.6 nm ;高密度产物中含有两种纳米结构碳粒子,一是长轴为 43.8 nm 短轴为 2.8 nm 的椭球粒子,二是平均直径为 2.4 nm 的球形碳粒子(图 14)。鉴于空心或多孔碳纳米粒子在催化、气体分离、能量存储器件领域中的应用,爆轰法提供了一种规模化生产碳纳米粒子的可行途径,而 SAS 技术可作为爆轰产物中碳纳米粒子结构的分析鉴定方法。

在第三代高能同步辐射光源(如美国的 Ad-

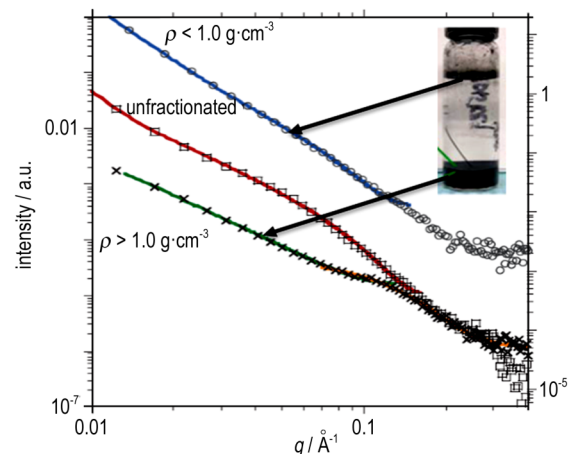


图 14 PBX 9502 爆轰回收产物的 SAXS 曲线^[37]

Fig.14 SAXS curves of detonation recovery products of PBX 9502^[37]

vanced Photon Source)并配合使用高时间分辨的探测器, PBX的测试时间可缩短至100 ns以内, 为高时间分辨的PBX爆轰过程研究提供了新的技术手段。Willey等^[13-14]使用纳秒时间分辨的SAXS技术研究了爆轰波阵面经过后炸药的碳产物结构(图15)。对于六硝基芪(HNS)炸药, 爆轰波经过后的10 ns, 散射曲线的形状即开始发生变化, 随后高 q 区的散射强度增强, 低 q 范围的散射强度趋于平缓(对应Guinier区)。300 ns之后, 碳粒子的结构已不发生变化。对比HNS和Comp.B(59% RDX, 40% TNT, 1% 石蜡)在爆轰波经过0.5 μ s后的散射曲线, 可以看出二者具有相似的Guinier区, R_g 约3 nm; 而在高 q 区域, 曲线的斜率明显不同, HNS样品的斜率为-2.9, 表明有可能生成了层状的石墨粒子, Comp.B样品的斜率为-3.7, 可能生成了纳米金刚石粒子。

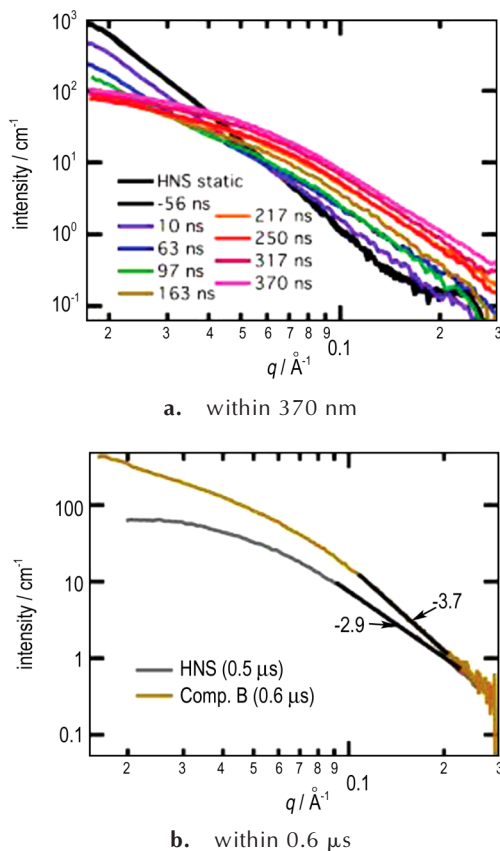


图15 HNS and Comp.B在爆轰过程中的SAXS演化^[14]
Fig.15 The evolution of SAXS during the detonation of HNS and composition B^[14]

5 结论与展望

SAS技术在PBX研究中具有独特优势:研究尺度

跨越1 nm~10 μ m四个数量级(SAS和USAS联用), 适合PBX的多尺度研究;结合衬度调控和绝对强度测量技术, SANS可以分类、定量给出PBX中孔洞、粘结剂、界面的复杂结构信息;利用同步辐射高束流强度的优势, 可开展高时间分辨的PBX动态过程研究。应用SAS技术获取的PBX微结构参数, 不论是对基础科学研究, 还是对于工程应用, 均具有重要价值。我国在该领域的未来研究中, 笔者认为应重点关注如下几点:

(1)在实验技术方面, 发展USANS和USAXS技术, 进而弥补PBX亚微米至微米尺度孔洞的表征空白;基于同步辐射光源开发高时间分辨实验平台, 用于PBX的动态加载研究;开发PBX专用的SAS原位力-热耦合加载设备, 同时集成成像、热分析等测试手段, 实现PBX的多视角表征。

(2)在数据分析方面, 由于PBX的微结构十分复杂, 因此如何构建合理的散射数据拟合模型以及不确定度评估等问题都需要不断的迭代和优化。建议加强PBX标样研究以及专用SAS数据分析软件的开发。

(3)在研究方面, 应加强多学科协作, 面对PBX相关的科学、工程问题, 有针对性的设计SAS实验方案;重视PBX内部多相界面与多尺度孔洞的定量表征, 进而与加载条件、力学性能、爆轰性能、制备工艺进行关联;重视PBX组分材料粘结剂的研究, 关注粘结剂分子链的结构演化以及与炸药晶体表面的相互作用。

参考文献:

- [1] 陈鹏万, 黄风雷. 含能材料损伤理论及应用[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2006: 1-98.
CHEN Peng-wan, HUANG Feng-lei. The damage theory of energetic materials and its applications[M]. Beijing: Beijing Institute of Technology press, 2006: 1-98.
- [2] 徐瑞娟, 康彬, 黄辉, 等. 降感HMX性能表征[J]. 含能材料, 2010, 18(5): 518-522.
XU Rui-juan, KANG Bin, HUANG Hui, et al. Characterization and properties of desensitized octogen[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(5): 518-522.
- [3] Pedersen J S, Lindner P, Zemb T. Neutron, X-ray and light: Scattering methods applied to soft condensed matter[M]. Elsevier. Amsterdam, 2002: 23-71.
- [4] Han C C, Akcasu A Z. Scattering and dynamics of polymers: seeking order in disordered systems[M]. John Wiley & Sons, 2011: 1-86.
- [5] Mang J T, Skidmore C P, Hjelm R P, et al. Application of small-angle neutron scattering to the study of porosity in energetic materials[J]. *Journal of Materials Research*, 2000, 15(5): 1199-1208.
- [6] Peterson P D, Mang J T, Asay W. Quantitative analysis of damage in an octahydro-1, 3, 5, 7-tetranitro-1, 3, 5, 7-tetrazo-

- nic-based composite explosive subjected to a linear thermal gradient[J]. *Journal of Applied Physics*, 2005, 97(9): 093507.
- [7] Trevino S F, Wiegand D A. Mechanically induced damage in composite plastic-bonded explosives: a small angle neutron and X-ray study[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2008, 26(2): 79-101.
- [8] Mang J T, Peterson P D, Orlor, E B, et al. Small-angle neutron scattering study of a thermally aged, segmented poly(ester urethane) binder[J]. *Neutron News*, 2003, 14(1): 26-28.
- [9] 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 [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2010, 35(1): 7-14.
- [10] Mang J T, Hjelm R P. Small-angle neutron scattering and contrast variation measurement of the interfacial surface area in PBX 9501 as a function of pressing intensity[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2011, 36(5): 439-445.
- [11] Willey T M, Hoffman D M, van Buuren T, et al. The microstructure of TATB-based explosive formulations during temperature cycling using ultra-small-angle X-ray scattering[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2009, 34(5): 406.
- [12] Willey T M, Lauderbach L, Gagliardi F, et al. Mesoscale evolution of voids and microstructural changes in HMX-based explosives during heating through the β - δ phase transition [J]. *Journal of Applied Physics*, 2015, 118(5): 055901.
- [13] Bagge-Hansen M, Lauderbach L, Hodgkin R, et al. Measurement of carbon condensates using small-angle x-ray scattering during detonation of the high explosive hexanitrostilbene [J]. *Journal of Applied Physics*, 2015, 117(24): 245902.
- [14] Willey T M, Bagge-Hansen M, Lauderbach L, et al. Measurement of carbon condensates using small-angle x-ray scattering during detonation of high explosives[C]//AIP Conference Proceedings. AIP, 2017, 1793(1): 030012.
- [15] 夏庆中, 陈波, 曾贵玉, 等. 三氨基三硝基苯材料微孔结构的小角X射线散射实验研究[J]. *物理学报*, 2005, 54(7): 3273. XIA Qing-zhong, CHEN Bo, ZENG Gui-yu, et al. Experimental investigation of insensitive explosive $C_6H_6N_6O_6$ by small angle x-ray scattering technique[J]. *Acta Physica Sinica*, 2005, 54(7): 3273-3277.
- [16] 闫冠云, 田强, 黄朝强, 等. 热损伤奥克托金(HMX)缺陷的X射线小角散射研究[J]. *物理学报*, 2012, 61(13): 136101. YAN Guan-yun, TIAN Qiang, HUANG Chao-qiang, et al. A small-angle X-ray scattering study of micro-defects in thermally treated HMX[J]. *Acta Physica Sinica*, 2012, 61(13): 136101.
- [17] Tian Q, Yan G, Sun G, et al. Thermally induced damage in hexanitrohexaazaisowurtzitane[J]. *Central European Journal of Energetic Materials*, 2013, 10(3): 359-369.
- [18] Yan G, Tian Q, Liu J, et al. Small-angle X-ray analysis of the effect of grain size on the thermal damage of HMX-based plastic-bonded explosives[J]. *Chinese Physics B*, 2014, 23(7): 076101.
- [19] Yan G, Tian Q, Liu J, et al. The microstructural evolution in HMX Based plastic bonded explosive during heating and cooling process: an in situ small-angle scattering study [J]. *Central European Journal of Energetic Materials*, 2016, 13(4): 916-926.
- [20] Yan G, Fan Z, Huang S, et al. Phase retransformation and void evolution of previously heated HMX-based plastic-bonded explosive in wet air [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(37): 20426-20432
- [21] Tian Q, Almsly L, Yan G, et al. Small-angle neutron scattering investigation of polyurethane aged in dry and wet air [J]. *Express Polymer Letters*, 2014, 8(5): 345-351.
- [22] Tian Q, Takacs E, Krakovsky I, et al. Study on the microstructure of polyester polyurethane irradiated in air and water [J]. *Polymers*, 2015, 7(9): 1755-1766.
- [23] Tian Q, Krakovsky I, Yan G, et al. Microstructure changes in polyester polyurethane upon thermal and humid aging [J]. *Polymers*, 2016, 8(5): 197.
- [24] Tian Q, Yan G, Bai L, et al. Phase mixing and separation in polyester polyurethane studied by small-angle scattering: a polydisperse hard sphere model analysis [J]. *Polymer*, 2018, 147: 1-7.
- [25] 闫冠云, 杨桂霞, 周宁生, 等. 一种用于小角散射实验的热台: 2015102245366[P], 2017. YAN Guan-yun, YANG Gui-xia, ZHOU Ning-sheng, et al. A hot stage for small-angle neutron scattering: 2015102245366 [P], 2017.
- [26] 庞蓓蓓, 孙光爱, 席志国, 等. 一种用于中子小角散射的原位压力加载装置: CN201510262717.8[P], 2017. PANG Bei-bei, SUN Guang-ai, XI Zhing-guo, et al. An in-situ pressure loading device for neutron-small angle scattering: CN201510262717.8[P], 2017.
- [27] Mang J T, Hjelm R. P. Fractal Networks of Inter-Granular Voids in Pressed TATB [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2013, 38(6): 831-840.
- [28] 白亮飞, 田强, 屠小青, 等. 冷压成型对HMX基PBX炸药微结构影响的SANS研究[J]. *含能材料*, 2019. doi: 10.11943/CJEM2018256. BAI Liang-fei, TIAN Qiang, TU Xiao-qing, et al. Influence of cool-pressing on the microstructure of HMX-PBX investigated by SANS. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2019. doi: 10.11943/CJEM2018256.
- [29] 刘佳辉. 高品质HMX在压装PBX的晶体损伤研究[D]. 绵阳: 中国工程物理研究院, 2012. LIU Jia-hui. Study on the damages of HMX crystals in pressed PBX[D]. Mianyang: China Academy of Engineering Physics, 2012.
- [30] Willey T M., van Buuren T, Lee J R, et al. Changes in pore size distribution upon thermal cycling of TATB-based explosives measured by ultra-small angle X-ray scattering[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2006, 31(6): 466-471.
- [31] Willey T M, Hoffman D M, van Buuren T, et al. The microstructure of TATB-Based explosive formulations during temperature cycling using ultra-small-angle X-ray scattering [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2009, 34(5): 406-414.
- [32] Lin C, Tian Q, Chen Ket al. Polymer bonded explosives with highly tunable creep resistance based on segmented polyurethane copolymers with different hard segment contents [J]. *Composites Science and Technology*, 2017, 146: 10-19.
- [33] Li J, Ji Y, Chang J, et al. Structural origin of fast yielding-strain hardening transition in fluoroelastomer F2314 [J]. *Polymer*, 2017, 119: 107-111.
- [34] Chen K, Tian Q, Tian C, et al. Mechanical reinforcement in thermoplastic polyurethane nanocomposite incorporated with

polydopamine functionalized graphene nanoplatelet[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017, 56 (41) : 11827–11838.

[35] Stoltz C A, Mason B P, Hooper J. Neutron scattering study of internal void structure in RDX[J]. *Journal of Applied physics*, 2010, 107(10): 103527.

[36] Perry W L, Clements B, Ma X, et al. Relating microstructure,

temperature, and chemistry to explosive ignition and shock sensitivity[J]. *Combustion and Flame*, 2018, 190: 171–176.

[37] Firestone M A, Ringstrand B, Mogavero B, et al. Aqueous density fractionation of nanocarbons from colliding-wave PBX9502 detonation soot [C]//AIP Conference Proceedings. AIP, 2018, 1979(1): 160008.

Progress in the Applied Research of Small-angle Scattering Technique in Polymer Bonded Explosives

TIAN Qiang^{1,2}, YAN Guan-yun², BAI Liang-fei², LIU Jia-hui³, CHEN Ke-ping³, LIN Cong-mei³, CHEN Hua³, DUAN Xiao-hui¹, LIU Yu³, LI Jing-ming³, CHEN Bo²

(1. State Key Laboratory of Environment-friendly Energy Materials, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China; 2. Key Laboratory of Neutron Physics and Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621999, China; 3. Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621999, China)

Abstract: Small-angle scattering (SAS) is a useful technique to characterize the complex multi-scale microstructure of polymer bonded explosives (PBX). In this review the experimental methods, data analysis models and selected applications of SAS for PBX research are presented. First, the in-situ temperature, tensile and compressive loading methods suitable for PBX are discussed. Second, the commonly used models such as Guinier, interface, polydisperse particles, hard sphere interaction, and fractal are summarized and their applicability to PBX research are described. Third, research progress on mechanical and thermal damage, binder microstructure, sensitivity, and denotation carbon product analysis over the last 20 years using small-angle X-ray and neutron scattering techniques are summarized. Finally, the advantages of SAS for PBX research are summarized. In addition to the quantitative research of internal multi-phase interfaces and multi-scale voids in PBX, the review points to the continued development of ultra-small-angle scattering (USANS) technique, in-situ mechanical-thermal coupling loading of PBX, and data analysis software.

Key words: polymer bonded explosive (PBX); small-angle scattering (SAS); neutron; X-ray; microstructure

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2018287

(责编:王艳秀)