

青年园地

## 基于临界电子激发能研究硝胺炸药 纳米化降感机理

刘杰, 戎园波, 靳承苏, 郝嘎子, 肖磊, 柯香, 姜炜, 李凤生  
(南京理工大学化工学院 国家特种超细粉体工程技术研究中心, 江苏 南京 210094)

**摘要:** 采用场发射扫描电子显微镜 (FESEM), 实测记录了硝胺炸药颗粒在电子能作用下开始发生分解变形 (在颗粒表面产生裂纹) 时的状态, 结合 Image Pro Plus 图形处理软件, 计算出了硝胺炸药颗粒开始发生分解变形所需的临界电子激发能。研究表明: 当颗粒粒径大于  $10\ \mu\text{m}$  时, 随着粒径减小, 硝胺炸药颗粒临界电子激发能减小; 当颗粒粒径小于约  $10\ \mu\text{m}$  后, 临界电子激发能随粒径减小而迅速增大; 当颗粒粒径减小至约  $0.5\ \mu\text{m}$  时, 随着粒径进一步减小, 临界电子激发能变化不大。本研究以实测计算的临界电子激发能为基础, 可从能量角度解释硝胺炸药纳米化降感机理, 对指导纳米硝胺炸药的实际应用具有重要意义。

**关键词:** 硝胺炸药; 颗粒大小; 临界电子激发能; 纳米化; 降感机理

**中图分类号:** TQ560.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2017)06-0420-05

## Mechanism Research for Reducing Sensitivity of Nitramine Explosive Particles by Nanocrystallization Based on Critical Electronic Excitation Energy

LIU Jie, RONG Yuanbo, JIN Chengsu, HAO Gazi, XIAO Lei, KE Xiang,  
JIANG Wei, LI Fengsheng

(National Special Superfine Powder Engineering Research Center of China, School of Chemical Engineering,  
Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

**Abstract:** The state, that the nitramine explosive particle is starting to decompose and exhibiting cracks on its surface, is observed and recorded using the S-4800II Fielding Emission Scanning Electron Microscope (FESEM), the Image Pro Plus (IPP) System is employed to obtain the projected area of that decomposed particle in the FESEM image, and the critical electronic excitation energy (CEEE) of the nitramine explosive particle is calculated. Result has shown that: when the particle size is above  $10\ \mu\text{m}$ , the CEEE value is decreased with the reduction of particle size; when the particle size is under about  $10\ \mu\text{m}$ , the CEEE value is sharply increased with the reduction of particle size; when the particle size is about  $0.5\ \mu\text{m}$ , the CEEE value is almost not increased with the reduction of particle size. Based on the CEEE, it is very helpful to explain the mechanism for reducing sensitivity of nitramine explosive particles by nanocrystallization, so as to provide a theoretical support for practical application of nano-sized nitramine explosives.

**Key words:** nitramine explosive; particle size; critical electronic excitation energy; nanocrystallization; mechanism for decreasing the sensitivity

### 1 前言

感度 (安全性) 与能量是含能材料两大相互制约的特性, 通常, 能量提高, 感度也升高, 即安全性降低。如以黑索今 (RDX)、奥克托今 (HMX) 和六硝基六氮杂异戊烷 (CL-20) 为代表的硝胺类炸药其能量优于以 TNT 为代表的第一代炸药, 可作为高能组分应用于混合

收稿日期: 2016-11-18

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51606102)

第一作者: 刘杰, 男, 1987年生, 博士, 讲师

通讯作者: 李凤生, 男, 1946年生, 教授, 博士生导师,

Email: lfs\_njust@126.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2017.06.04

炸药和固体推进剂及火工药剂<sup>[1-5]</sup>中,对保证高新武器系统实现“远程精确打击、高效高能毁伤”十分有利;然而,普通工业微米级硝胺类炸药的感度也远高于TNT,当受到摩擦、撞击、冲击波等外界因素刺激时,容易引发燃烧或爆炸,造成重大的经济损失,甚至人员伤亡(如美国Forrestal号航母和Nimitz号航母),这严重制约了它们的大规模实际应用。因此,需对硝胺炸药进行降感处理,以提高使用稳定性和安全性<sup>[6-9]</sup>。本课题组的最新研究表明,当硝胺炸药纳米化后,摩擦感度、撞击感度、冲击波感度等大幅度降低<sup>[10-13]</sup>,使用稳定性和安全性大大提高。目前,硝胺炸药纳米化后降感的机理及相关科学问题尚不明确,不能为具有降感特性纳米硝胺炸药的大规模实际应用提供理论支持。

对于硝胺炸药在外界刺激作用下被起爆(受激发后发生爆炸)难易程度的机理研究,国内外学者普遍接受的是“热起爆”机理,即作用在硝胺炸药颗粒群的外界能量首先转化为激发颗粒群发生热分解的热能,进而形成热点,引起爆炸。

本文立足硝胺炸药颗粒群热分解临界激发能量,借助颗粒在受到电子能激发后会发生热分解变形,且所需临界电子激发能(即特定尺寸硝胺炸药颗粒在电子束激发下开始发生热分解变形时所需要的能量)随尺寸变化发生变化这一实验现象,提出基于临界电子激发能研究硝胺炸药纳米化降感机理。拟通过实测表征并计算硝胺炸药颗粒的临界电子激发能和颗粒群的平均临界电子激发能,基于临界电子激发能阐述硝胺炸药纳米化降感机理,为具有降感特性纳米硝胺炸药的大规模实际应用提供理论支持。

## 2 实验

### 2.1 原材料和仪器

本文研究的硝胺炸药包括RDX、HMX和CL-20。

RDX,黑索今,原料平均粒径约为100 μm,国营第805厂生产。本文研究的RDX颗粒粒径分别为20, 15, 10, 5, 0.5 μm。由南京理工大学国家特种超细粉体工程技术研究中心制备。

HMX,奥克托今,原料平均粒径约为160 μm,国营第805厂生产。本文研究的HMX颗粒粒径分别为20, 10, 5, 1, 0.5 μm。由南京理工大学国家特种超细粉体工程技术研究中心制备。

CL-20,六硝基六氮杂异伍兹烷,原料平均粒度为50 μm,国营第375厂生产。本文研究的CL-20颗粒粒径分别为20, 10, 5, 0.5 μm。由南京理工大学国家特种超细粉体工程技术研究中心制备。

在制备不同粒度级别的硝胺炸药颗粒时,基于“微力高效精确施加粉碎原理”,采用南京理工大学国家特种超细粉体工程技术研究中心研制的HLG-5型微纳米化粉碎机,以实现不同粒度级别硝胺炸药颗粒的精确制备<sup>[14]</sup>。

S-4800 II型场发射扫描电子显微镜,Hitachi公司,用于实测上述硝胺炸药颗粒发生临界分解变形时的状态。

### 2.2 硝胺炸药颗粒在电子能作用下发生分解变形过程的观察

采用S-4800 II型场发射扫描电子显微镜,观察硝胺炸药颗粒在电子能作用下发生分解变形的过程,并记录其状态。

### 2.3 硝胺炸药颗粒临界电子激发能的实测与计算

硝胺炸药颗粒的临界电子激发能,即为硝胺炸药颗粒在电子束作用下,受到激发并开始发生分解变形时所接受到的能量。

#### (a) 硝胺炸药颗粒临界分解状态的实测表征

采用S-4800 II型场发射扫描电子显微镜,固定扫描电镜工作电压 $U$ 为15 kV,工作电流 $I$ 为10 μA,电子束对观察区域的作用时间 $t$ 为3 s。在一定放大倍数下,当硝胺炸药颗粒表面产生裂缝即开始发生分解变形时,通过SEM照相记录下此时硝胺炸药颗粒的状态。若硝胺炸药颗粒在某放大倍数下,其表面未产生裂缝,即不发生分解变形,则在观察视野中选择另外一颗所需大小的硝胺炸药颗粒,提高放大倍数,观察硝胺炸药颗粒的状态;逐渐提高放大倍数,直至一定大小的硝胺炸药颗粒表面产生裂缝,并记录此时该硝胺炸药颗粒的状态(此时,硝胺炸药颗粒尺寸大小及接受到的电子能已确定)。

#### (b) 硝胺炸药颗粒临界电子激发能的计算

根据不同大小硝胺炸药颗粒开始发生分解变形时的SEM照片,采用如下原理计算激发硝胺炸药颗粒开始发生分解所需的电子能,即硝胺炸药颗粒的临界电子激发能。首先,作用在整个观察视野(即SEM照片)上的总电子能 $E_0 = (\text{工作电压} \times \text{工作电流} \times \text{作用时间}) = U \times I \times t$ ;其次,整张SEM照片的有效面积记为 $S$ ,硝胺炸药颗粒在SEM照片中所对应的投影面积记为 $S_1$ ,采用Image Pro Plus图形处理软件计算出 $S$ 和 $S_1$ ;最后,作用在特定硝胺炸药颗粒上的电子能(即临界电子激发能) $\Delta E = E_0 \times S_1/S$ 。在采用IPP图形处理软件计算面积时,以SEM照片中相应区域所对应的像素点数量表示。

为简化计算,在计算临界电子激发能时,本文作如

下假设：电子散射、电子透射、二次电子、特征射线等因素所引起的能量损失忽略不计，认为作用在硝胺炸药颗粒上的电子能完全转化为激发该颗粒所需的热能。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 硝胺炸药颗粒的临界电子激发能的计算结果

选择粒径为 10  $\mu\text{m}$  的 RDX 颗粒作为示例计算临界电子激发能，如图 1 所示。采用 S-4800II 型场发射扫描电子显微镜，固定工作电压为 15 kV，工作电流为 10  $\mu\text{A}$ ，作用时间为 3 s，观察并记录硝胺炸药颗粒在电子能作用下刚开始发生分解变形即产生裂缝时的状态，并结合 2.3 节原理计算不同粒径（以与颗粒等体积的球体的直径表示）的硝胺炸药颗粒的临界电子激发能。

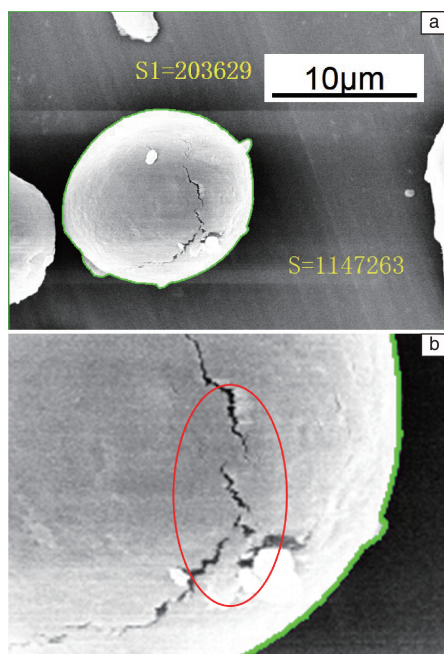


图 1 粒径为 10  $\mu\text{m}$  的 RDX 颗粒的临界分解状态，(a) SEM 照片，(b) 局部放大照片

Fig. 1 Critical decomposition state of the 10  $\mu\text{m}$  sized RDX particle (a) and its detail view (b)

如图 1 所示，粒径为 10  $\mu\text{m}$  的 RDX 颗粒在电子能作用下开始发生分解变形，在颗粒表面产生裂缝，此时，作用在整个观察视野（即整张 SEM 照片）上的电子能为：

$$E_0 = U \times I \times t = 15 \times 10^3 \times 10 \times 10^{-6} \times 3 = 0.45 \text{ J}$$

同时，采用 Image Pro Plus (IPP) 软件分别计算整张 SEM 照片的有效面积  $S$  和 RDX 颗粒在 SEM 上的投影面积  $S_1$ ，IPP 软件计算的面积以像素点表示，即：

$$S = 1147263; S_1 = 203629$$

那么，作用在粒径为 10  $\mu\text{m}$  的 RDX 颗粒上的电子

能，即临界电子激发能为：

$$\Delta E = E_0 \times S_1 / S = 0.45 \times 203629 \div 1147263 = 0.08 \text{ J}$$

#### 3.2 硝胺炸药颗粒的临界电子激发能随尺寸的变化规律

##### 3.2.1 RDX 的临界电子激发能随颗粒大小的变化规律

根据 3.1 节中所示方法，分别计算出粒径为 0.5, 5, 10, 15, 20  $\mu\text{m}$  的 RDX 颗粒的临界电子激发能，如表 1 所示。

表 1 不同大小 RDX 颗粒的临界电子激发能计算结果

Table 1 Critical electronic excitation energy values of different sized RDX particles

Size/ $\mu\text{m}$	0.5	5	10	15	20
$S$	287360	287360	1147263	287360	287360
$S_1$	142230	86482	203629	71908	120837
$E_0/\text{J}$	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45
$\Delta E/\text{J}$	0.22	0.14	0.08	0.11	0.19

根据表 1 中不同大小 RDX 颗粒的临界电子激发能计算结果，采用 Origin 软件以 RDX 颗粒临界电子激发能对颗粒粒径作图，并对曲线进行拟合，得到临界电子激发能与颗粒粒径之间的关系曲线如图 2 所示。

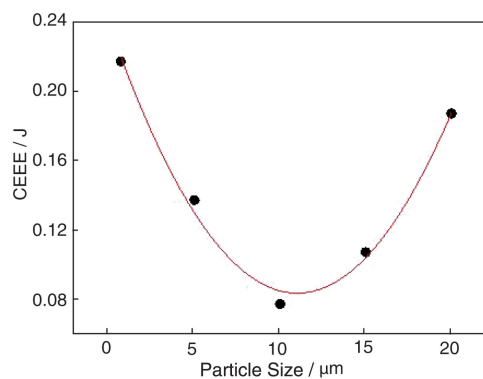


图 2 RDX 的临界电子激发能随其颗粒大小的变化规律曲线

Fig. 2 Relation curve between critical electronic excitation energy and RDX particle size

由图 2 可知，随着 RDX 颗粒粒径的减小，其临界电子激发能呈现先减小后增大的趋势；颗粒粒径小于约 10  $\mu\text{m}$  后，临界电子激发能随粒径减小而迅速增大，其极限值约为 0.24 J；当颗粒尺度减小至约 0.5  $\mu\text{m}$  时，随着粒径进一步减小，RDX 的临界电子激发能基本不变。说明当 RDX 颗粒从工业微米级细化至纳米级后，使其发生分解变形所需的临界电子激发能显著增大，对外界能量刺激的稳定性明显增加，因而表现为摩擦、撞击和冲击波敏感度大幅度降低。

### 3.2.2 HMX 的临界电子激发能随颗粒大小的变化规律

根据 3.1 节中所示方法, 分别计算出粒径为 0.5, 1, 5, 10, 20  $\mu\text{m}$  的 HMX 颗粒的临界电子激发能, 如表 2 所示。

表 2 不同大小 HMX 颗粒的临界电子激发能计算结果

Table 2 Critical electronic excitation energy values of different sized HMX particles

Size/ $\mu\text{m}$	0.5	1	5	10	20
$S$	287360	287360	287360	287360	287360
$S_1$	151028	68977	50401	42100	110416
$E_0/\text{J}$	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45
$\Delta E/\text{J}$	0.24	0.11	0.08	0.06	0.17

根据表 2 中不同大小 HMX 颗粒的临界电子激发能计算结果, 采用 Origin 软件以 HMX 颗粒临界电子激发能对颗粒粒径作图, 并对曲线进行拟合, 得到临界电子激发能与颗粒粒径之间的关系曲线如图 3 所示。

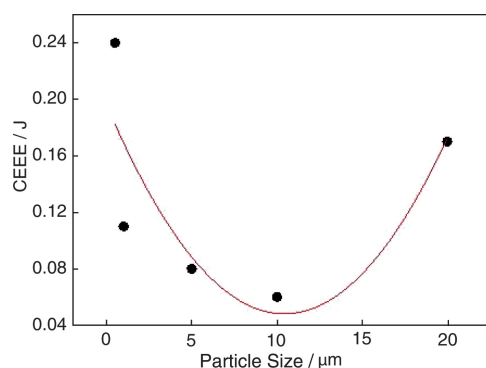


图 3 HMX 的临界电子激发能随其颗粒大小的变化规律曲线

Fig. 3 Relation curve between critical electronic excitation energy and HMX particle size

由图 3 可知, 随着 HMX 颗粒粒径的减小, 其临界电子激发能呈现先减小后增大的趋势; 颗粒粒径小于约 10  $\mu\text{m}$  后, 临界电子激发能随粒径减小而迅速增大, 其极限值约为 0.19 J; 当颗粒尺度减小至约 0.5  $\mu\text{m}$  时, 随着粒径进一步减小, HMX 的临界电子激发能变化不大。说明当 HMX 颗粒从工业微米级细化至纳米级后, 使其发生分解变形所需的临界电子激发能显著增大, 对外界能量刺激的稳定性明显增加, 因而表现为摩擦、撞击和冲击波感度大幅度降低。

### 3.2.3 CL-20 的临界电子激发能随颗粒大小的变化规律

根据 3.1 节中所示方法, 分别计算出粒径为 0.5, 5, 10, 20  $\mu\text{m}$  的 CL-20 颗粒的临界电子激发能, 如表 3 所示。

表 3 不同大小 CL-20 颗粒的临界电子激发能计算结果

Table 3 Critical electronic excitation energy values of different sized CL-20 particles

Size/ $\mu\text{m}$	0.5	5	10	20
$S$	287360	287360	287360	287360
$S_1$	126248	75996	51615	91064
$E_0/\text{J}$	0.45	0.45	0.45	0.45
$\Delta E/\text{J}$	0.20	0.12	0.08	0.14

根据表 3 中不同大小 CL-20 颗粒的临界电子激发能计算结果, 采用 Origin 软件以 CL-20 颗粒临界电子激发能对颗粒粒径作图, 并对曲线进行拟合, 得到临界电子激发能与颗粒粒径之间的关系曲线如图 4 所示。

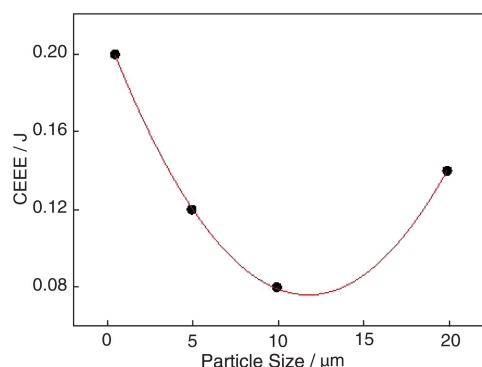


图 4 CL-20 的临界电子激发能随其颗粒大小的变化规律曲线

Fig. 4 Relation curve between critical electronic excitation energy and CL-20 particle size

由图 4 可知, 随着 CL-20 颗粒粒径的减小, 其临界电子激发能呈现先减小后增大的趋势; 颗粒粒径小于约 10  $\mu\text{m}$  后, 临界电子激发能随粒径减小而迅速增大, 其极限值约为 0.21 J; 当颗粒尺度减小至约 0.5  $\mu\text{m}$  时, 随着粒径进一步减小, CL-20 的临界电子激发能变化很小。说明当 CL-20 颗粒从工业微米级细化至纳米级后, 使其发生分解变形所需的临界电子激发能显著增大, 对外界能量刺激的稳定性明显增加, 因而表现为摩擦、撞击和冲击波感度大幅度降低。

由上述分析可知, 硝胺炸药纳米化后, 其临界电子激发能增大, 对电子能刺激的稳定性提高。这是因为, 纳米硝胺炸药在电子能量作用下发生分解变形 (裂缝、裂纹、孔洞等) 的过程是其比表面积增大的过程, 由于纳米硝胺炸药的颗粒尺寸小, 比表面能很高, 使其表面积增大进而发生分解变形所需的能量比微米级硝胺炸药大, 在外界能量刺激下形成的热点其温度将降低; 因此, 纳米 RDX、HMX 或 CL-20 的临界电子激发能比微



米级硝胺炸药显著增大。

## 4 结 论

(1) 基于扫描电子显微镜 (SEM), 结合 Image Pro Plus 图形处理软件, 能够实测并计算出不同大小硝胺炸药颗粒的临界电子激发能。

(2) 在相同电子能作用下, 随着作用时间增加, 硝胺炸药颗粒逐渐发生分解变形, 且激发硝胺炸药颗粒发生分解变形所需的电子激发能随粒径呈现先减小后增大的趋势。

(3) 当颗粒粒径大于  $10\ \mu\text{m}$  时, 随着粒径减小, 硝胺炸药颗粒临界电子激发能减小; 当颗粒粒径小于约  $10\ \mu\text{m}$  后, 临界电子激发能随粒径减小而迅速增大; 当颗粒粒径减小至约  $0.5\ \mu\text{m}$  时, 随着粒径进一步减小, 临界电子激发能变化不大。

(4) 基于实测计算的临界电子激发能, 从能量实测角度初步阐述了硝胺炸药纳米化降感机理。

## 参考文献 References

- [1] Li Fengsheng (李凤生). *Preparation and Application Technology of Special Superfine Powder* (特种超细粉体制备技术及应用) [M]. Beijing: Nation Defence Industry Press, 2002.
- [2] Strunin V A, Nikolaeva L I. *Combustion Explosion and Shock Waves* [J], 2013, 49 (1): 53–63.
- [3] Yu L, Jiang X B, Guo X Y, et al. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [J], 2012, 112 (3): 1343–1349.
- [4] Zhang W, Fan X Z, Wei H J, et al. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* [J], 2008, 33 (4): 279–285.
- [5] Yan Q L, Li X J, Wang Y, et al. *Combustion and Flame* [J], 2009, 156 (3): 633–641.
- [6] Song X L, Li F S. *Defence Science Journal* [J], 2009, 59 (1): 37–42.
- [7] Song Xiaolan (宋小兰), Li Fengsheng (李凤生), Zhang Jinglin (张景林), et al. *Journal of Solid Rocket Technology* (固体火箭技术) [J], 2008, 31 (2): 168–172.
- [8] Song X L, Wang Y, An C W, et al. *Journal of Hazardous Materials* [J], 2008, 159 (2–3): 222–229.
- [9] Siviour C R, Gifford M J, Walley S M, et al. *Journal of Materials Science* [J], 2004, 39 (4): 1255–1258.
- [10] Liu J, Jiang W, Li F S, et al. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* [J], 2014, 39 (1): 30–39.
- [11] Liu Jie (刘杰), Jiang Wei (姜伟), Li Fengsheng (李凤生), et al. *Acta Armamentarii* (兵工学报) [J], 2013, 32 (2): 174–180.
- [12] Liu J, Jiang W, Zeng J B, et al. *Defence Technology* [J], 2014, 10 (1): 9–16.
- [13] Guo X D, Ou Y G, Liu J, et al. *Journal of Energetic Materials* [J], 2015, 33: 24–33.
- [14] Liu Jie (刘杰). *Thesis for Doctorate* (博士论文) [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2015.

(编辑 吴琛)