

特约专栏

不敏感 PBX 炸药的多尺度结构与感度

黄 辉, 黄亨建

(中国工程物理研究院 化工材料研究所, 四川 绵阳 621999)

摘 要: 不敏感炸药是指对热刺激、机械刺激和冲击波等感度较低的一类炸药, 包括不敏感单质炸药和混合炸药, 是提高弹药安全性的关键材料。用于装填武器弹药的炸药通常是以单质炸药为主成分(填料)、以聚合物为连续相或以熔铸型含能化合物(如三硝基甲苯、二硝基苯甲醚等)或热熔型石蜡为载体的混合炸药。其中, 聚合物粘结炸药(polymer bonded explosive, PBX)是当前发展不敏感混合炸药的主流产品, 广泛应用于现代武器弹药。不敏感 PBX 的感度特性与其多尺度结构密切相关, 主要包括单质炸药分子的结构与稳定性、炸药分子的堆积方式与晶体结构及晶体品质、混合炸药的组成结构等与感度的关系 3 个层面的多尺度问题。通过不敏感含能分子的设计与合成、晶体结构的设计调控与高品质晶体降感技术、基于力热耗散的高效协同降感技术及 PBX 构效关系, 发展不敏感炸药多尺度系统设计与结构调控及制备, 是获得高能不敏感 PBX 的主要途径。加强超分子单质炸药和共晶炸药的设计研发, 及发展第三代单质炸药高品质晶体降感技术等研究, 是发展高能不敏感炸药的重要方向。

关键词: 不敏感炸药; 安全性; 感度; 多尺度结构; 构效关系; 协同设计

中图分类号: TQ560.71 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2022)02-0108-09

引用格式: 黄辉, 黄亨建. 不敏感 PBX 炸药的多尺度结构与感度[J]. 中国材料进展, 2022, 41(2): 108-116.

HUANG H, HUANG H J. Multi-Scale Structures and Sensitivity of Insensitive Polymer Bounded Explosives[J]. Materials China, 2022, 41(2): 108-116.

Multi-Scale Structures and Sensitivity of Insensitive Polymer Bounded Explosives

HUANG Hui, HUANG Hengjian

(Institute of Chemical Materials (ICM), China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621999, China)

Abstract: Insensitive explosives are a kind of explosives with low sensitivity to thermal stimulation, mechanical stimulation and shock wave, including insensitive pure explosives and composite explosives, which are key materials to improve the safety of ammunition. The explosives commonly used for filling weapons and ammunition are composite explosives with pure explosive as the main component (filler), polymer as the continuous phase, or molten energetic compounds (such as trinitrotoluene, dinitrobenzene methyl ether, etc.) or hot-melt wax as the carrier. Polymer bonded explosive (PBX) is the mainstream product for the development of insensitive composite explosives, which is widely used in modern weapons and ammunition. The sensitivity characteristics of insensitive PBX are closely related to their multi-scale structures, mainly including three levels of multi-scale relationships between sensitivities and their corresponding molecules, crystals and compounds, *i. e.*, molecule structure and stability, crystal quality and stacking mode, and composites composition and its structures. As a result, the main ways to obtain both high-energy and insensitive explosives are developing multi-scale system design, structure regulation and preparation of insensitive explosives, to be specific, including the design and synthesis of insensitive energetic molecules, the design and regulation of crystal structures and its high-quality crystal desensitization technology, the application of high-efficiency desensitization technology based on loading and heat dissipation mechanisms and the research of structure-performance relationships of PBX. Strengthening the design and research of supramolecular explosives and eutectic explosives and the research of high-quality crystal desensitization for third-generation pure explosives are important directions for the development of high-energy insensitive explosives.

Key words: insensitive explosive; safety; sensitivity; multi-scale structures; structure-performance relationship; harmonious design

收稿日期: 2021-10-08

第一作者: 黄 辉, 男, 1961 年生, 研究员, 博士生导师

通讯作者: 黄亨建, 男, 1968 年生, 研究员,

Email: huanghengjian@caep.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202110012

1 炸药的感度及其多尺度结构特点

炸药是武器装备实现高效毁伤的能源物质,其感度直接影响武器弹药的安全性。炸药的感度是指炸药在受到热刺激、机械刺激、冲击波、静电和射流等作用下的敏感度。由于炸药的亚稳态爆炸特性,其在受到意外刺激时容易发生意外爆炸导致弹药安全事故,这不仅损失惨重,而且直接影响装备的生存与战斗力。美欧国家自20世纪90年代以来提出并实施了钝感弹药(insensitive munition, IM)计划^[1],其核心就是发展不敏感炸药。同时,能量越高的炸药感度越高,安全性越差,炸药的能量与安全性的突出矛盾,成为制约高性能炸药及弹药发展的主要瓶颈^[2]。

通常用于装填武器弹药的装药是以单质炸药为主成分(填料)、以聚合物为粘结剂(连续相)或以熔铸型含能化合物(如三硝基甲苯、二硝基苯甲醚等)或热熔型石蜡为载体的混合炸药。其中,聚合物粘结炸药(polymer bounded explosive, PBX)是当前发展不敏感混合炸药的主流产品,广泛应用于现代武器弹药。PBX具有多组分、多尺度结构的特点,决定了弹药装药安全性的多尺度相关性,涉及到单质炸药分子结构与稳定性、炸药分子堆积及晶体品质、颗粒尺度和混合炸药组成结构3个层面与感度的关系。因此,为满足弹药高毁伤威力要求,可以从炸药的多尺度结构上平衡炸药高能量与不敏感之间的突出矛盾。通过不敏感含能分子的设计与合成、晶体结构的设计调控与高品质晶体降感技术、基于力热耗散的高效协同降感技术、高能不敏感混合炸药的设计制备等多尺度系统设计、结构调控与性能优化,是获得高能不敏感炸药、发展高威力安全弹药的重要途径之一。

2 炸药分子结构稳定性与其机械感度及热感度的关系

分子是构成单质炸药的基本单元,是炸药多尺度结构的开始。炸药分子的几何结构、电子结构等对炸药感度有重要影响,研究其与机械感度及热感度关联的特征参量及相互关系是炸药分子设计的重要基础。炸药对外界刺激的敏感度首先取决于炸药分子在刺激下发生化学键断裂的难易程度,即分子的稳定性。因此,决定炸药感度的关键特性之一是炸药的分子稳定性,其是提高炸药固有安全性的基础和关键。对炸药分子高度稳定有利的化学结构因素包括芳香环、分子几何构型呈平面或近平面、分子间氢键、高对称性、含氨基和强的C—NO₂键、无较弱的N—NO₂键等。例如,目前最钝感的炸药分子TATB就具有上述所有典型的特征结构,TATB炸药对火烧、高速撞击、破片

与子弹冲击等各种刺激以及在意外事故条件下均不敏感,表现出像木头一样的钝感,安全性极好。

类似的具有部分上述典型结构特征的含能分子也表现出较低的机械感度及热感度,如NTO(3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮)、FOX-7(1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯)、LLM-105(2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪-1-氮氧化物)等。典型低感和高能单质炸药及主要性能列于表1^[3]。从表1可知,分子越稳定,其感度越低,同时其能量也相对较低。因此,要发展高能量的不敏感炸药装药,在分子设计层面需要解决炸药分子稳定性与能量之间的矛盾,为此需深入研究影响炸药分子稳定性和能量的因素。

研究表明,以最弱键为描述对象的硝基电荷、键离解能^[4],和以骨架为描述对象的笼张力能^[5]、共振能^[6]、大 π - π 分离能^[7]等从统计学上能较好地表征分子的稳定性,而炸药密度和氧平衡等与炸药能量存在正相关性。张朝阳^[8]等在研究分子几何构型、电子结构、离解能、骨架、取代基等对稳定性的影响规律基础上,综合考虑影响稳定性和能量的各因素,提出了低感高能炸药的设计原则:近平面共轭分子结构;堆积密度 $\geq 1.78 \text{ g/cm}^3$;适中的氧平衡;最弱键离解能大于 56 kcal/mol 等。

为快速开发出满足上述要求的低感高能单质炸药,作者团队^[9-12]采用材料基因组方法,基于高通量计算进行分子结构和合成路线设计,自主开发出若干低感高能化合物。

综上,分子稳定性是单质炸药机械感度及热感度的决定因素之一,不敏感含能分子设计的关键是协调分子稳定性与能量的制约关系,今后应加强以下方面研究:①深入系统地研究影响炸药分子稳定性的关键因素及参量,建立及完善基于几何构型、电子结构、键离解能、骨架及取代基等的分子稳定性模型与数据库;②利用材料基因工程进行高通量分子设计与高通量合成研究,以大幅提高炸药分子设计与合成的效率和优选度;③由于协调单质炸药的能量与感度十分困难,往往难以在单一分子内完全满足要求,可以探索研究基于低感炸药分子和高能炸药分子组合的超分子炸药的设计理论、稳定性与调控机制、组装技术等,探索出一条新型炸药设计研发的新路径。

3 炸药的分子堆积和晶体品质与其机械感度和冲击波感度的关系

单质炸药的感度不仅取决于分子的稳定性,也取决于其晶体结构及品质。炸药晶体颗粒是组成实际使用的PBX炸药的基本主体单元。当外界刺激作用于PBX炸药时,能量传递到炸药晶体颗粒,通过晶体滑移、破碎等耗散部分能量,剩余的能量导致炸药分子发生分解、燃

表 1 典型低感和高能单质炸药的性能^[3]
Table 1 Properties of typical insensitive /high energy explosive compounds^[3]

| Explosive | Molecule structure | Density /(g·cm ⁻³) | H ₅₀ /cm | DSC exotherm peak/°C | Detonation velocity/(km·s ⁻¹) | Application |
|-----------|--------------------|-----------------------------------|---------------------|-------------------------|--|---|
| TATB | | 1.938 | >320 | 381 | 7.62(1.860 g·cm ⁻³) | Mainly in strategic weapon |
| NTO | | 1.913 | >177 | 273 | 8590 | In Insensitive Munition (eg. penetrator) in France |
| FOX-7 | | 1.885 | 126 | 289 | 8930(1.878 g·cm ⁻³) | Research compositions |
| LLM-105 | | 1.918 | 105 | 356 | 8560(1.913 g·cm ⁻³) | Research compositions |
| TNT | | 1.654 | 100 | | 6928(1.634 g·cm ⁻³) | Widely used after World War Two |
| HMX | | 1.905 | 32 | 278 | 9010(1.877 g·cm ⁻³) | In high performance weapons |
| CL-20 | | 2.035 | 25 | 244 | 9102(1.921 g·cm ⁻³) | Not applied extensively yet |

烧甚至爆炸等反应(反应速率与分子稳定性有关),因此,炸药的晶体结构及品质是决定炸药敏感度的关键特性之一。近 20 年来,对现有高能炸药从晶体层面解决其安全性问题已成为研究热点,是获得不敏感 PBX 材料,提高炸药固有安全性的重要环节之一。

3.1 炸药分子堆积与其机械感度和冲击波感度的关系

炸药晶体是炸药分子基于对称性、相互作用力等按一定的空间点阵形成的有序堆积体。不同炸药分子的堆积方式(平面堆积、非平面堆积)、堆积系数(晶胞中的分子数在 2~8 个不等)及晶体结构(如晶型)均不同,相应的机械感度也不同。如 HMX 分子非平面堆积形成的单斜或正交晶系的 HMX 晶体比较敏感,而 TATB 分子平面堆积形成的三斜晶系的 TATB 晶体极钝感(当然分子稳定性也起着决定作用),图 1 给出了 6 种典型单质炸药的晶

体结构与分子堆积方式。

即使是同一炸药分子,通常也存在不同堆积方式形成的多种晶型,感度也存在明显差异。分子堆积方式主要取决于分子间的偶极作用、氢键和范德华力,炸药分子中通常含有多个硝基,不同的硝基取向、晶格堆积方式及晶胞内分子数使其具有不同的空间构型,形成敏感度不同的多种晶型。比如, HMX 有 α 、 β 、 γ 和 δ 4 种晶型, β 晶型机械感度最低; CL-20 有 α 、 β 、 γ 、 ε 及 ζ 5 种晶型, ε 晶型机械感度最低。炸药的应用通常选用最稳定的、感度低的晶型,这就需要对单质炸药在合成制造中的结晶过程进行控制,以获得稳定的晶型。

平面层状堆积结构的炸药通常具有较低的机械及冲击波感度,这主要归因于层状堆积结构具有良好的润滑性。石墨是自然界中典型的层状堆积结构的物质,常用

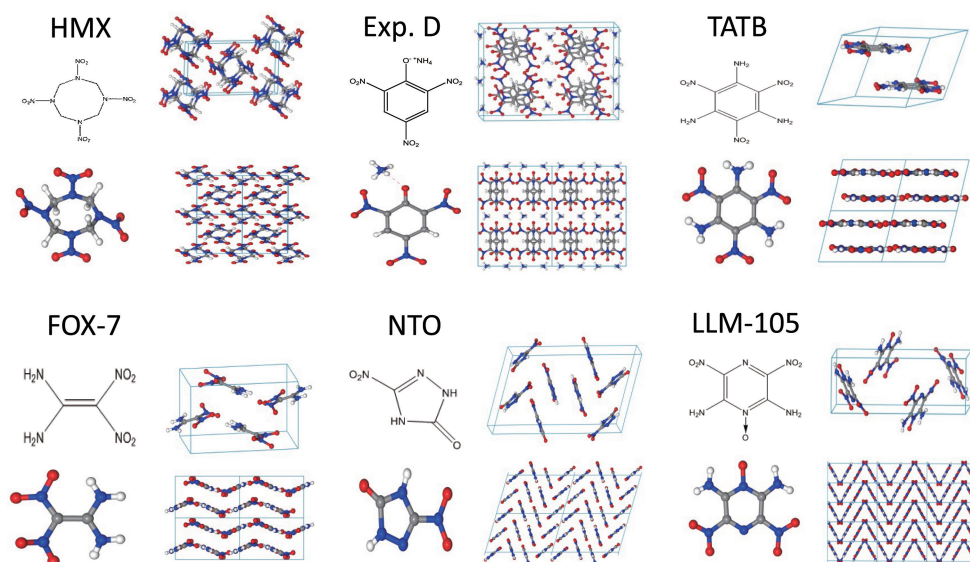


图1 几种单质炸药的晶体结构及分子堆积方式

Fig. 1 Crystal structures and molecule accumulations of typical energetic materials

于炸药的钝感剂。目前最钝感的 TATB 炸药就具有石墨的层状堆积结构, 这种结构有利于耗散由撞击或冲击波导致的剪切和滑移能量, 从而降低热点生成概率, 炸药就表现出对外界刺激不敏感。实际上, 低感高能炸药的分子通常是含 π 键的共轭结构, 通过 π - π 层状堆积构成晶体, 这种堆积既有利于获得较低感度, 又利于获得较高的密度和能量。张朝阳等^[13, 14]研究认为, π - π 堆积主要有面对面、波状、十字形和混合型 4 种堆积方式, TATB 属于面对面层堆积, FOX-7、NTO、LLM-105 属于波状层堆积(如图 1 所示)。

3.2 晶体各向异性与冲击波感度的关系

炸药晶体具有各向异性, 不同晶面的感度也有所差异。炸药晶体不同晶面对外界力热载荷的空间位阻不同, 响应行为和敏感性各异, 表现出各向异性的感度, 尤其是各向异性的冲击起爆特性。研究表明^[15-18], PETN 单晶在受到垂直于(110)和(001)晶面的冲击波作用下, 冲击压力达到 8.4 GPa 时, 便发生爆轰; 而在冲击波垂直于(100)晶面时, 冲击压力达到 31.3 GPa 时, 才发生爆轰; (110)面受冲击时产生的内应力、温度升高速率和产物释放量明显高于(100)面, 表明前者对冲击更敏感。

3.3 晶体品质与撞击感度和冲击波感度的关系

研究表明, 炸药晶体品质对感度有显著影响。晶体品质包括晶体内部品质和外部品质, 内部品质主要指有无孔洞、位错、包藏物等内部缺陷(常以空隙率或表观密度表征), 外部品质主要指有无裂纹、孪晶等表面缺陷(常以形貌等表征)。品质低的炸药晶体在冲击等作用

下, 易在晶体内部形成绝热压缩的热点, 同时晶体结构易塌陷, 因而其感度较高。以 HMX 为例, 品质完美的单晶(如图 2a 所示)需约 30 GPa 的压力才能起爆, 而含缺陷的多晶(如图 2b 所示)只需 2~4 GPa 的压力即可起爆。当然, 单晶需要苛刻的条件才能长成, 实际应用的都是多晶。而多晶通常含有缺陷, 作者团队研究了表观密度、孪晶等晶体品质对 RDX、HMX、CL-20 单质炸药感度的影响^[19], 结果表明: 在一定密度范围内, 撞击感度和冲击波感度随晶体表观密度的升高而显著降低; 晶体表观密度相同时, 颗粒粒径越大, 长脉冲作用下冲击波感度越高; 孪晶对感度有重要影响, 含孪晶的 HMX(如图 2c 所示)的冲击波感度比无孪晶 HMX 高约 20%, 这主要是因为孪晶间摩擦和晶粒内位错塞积产生热点。

单质炸药是武器弹药的关键物质基础, 如何在保持其高能量的同时降低感度是发展 IM 的一个重要问题, 高能单质炸药的高品质化及钝感化是一条重要途径。2000 年, 法国率先获得高品质晶体降感 RDX(I-RDX)^[20, 21], 其冲击波感度比普通 RDX 降低 30% 左右, 后来, 又研发了高品质 HMX(I-HMX)^[22], 引起各国高度重视。欧美的几大炸药公司(如法国 Eurenco、德国 ICT、以色列 IMI、荷兰 TNO、挪威 Dyno Nobel ASA)开始大规模生产和应用 I-RDX/I-HMX, 钝感弹药的发展也进入了一个新的高度。

自 2000 年前后, 作者团队与国外几乎同步开展了高品质晶体降感 HMX 的研究, 相继研发出不同于通常技术路线的“相转化”HMX 结晶方法和 RDX 程序控温结晶技术, 通过控制 RDX/HMX 的结晶历程和结晶动力学,

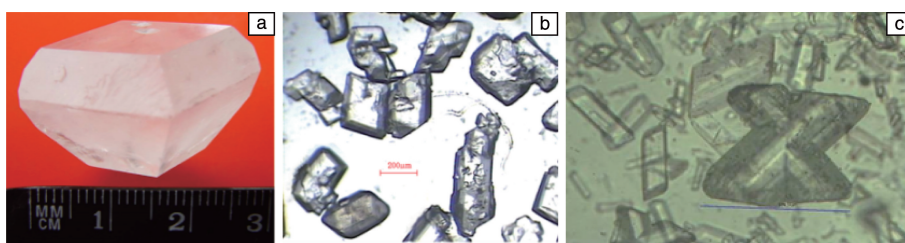


图 2 HMX 的完美单晶(a)、多晶(b)与孪晶(c)^[19]

Fig. 2 Perfect single crystal (a), multi-crystals (b) and twinned crystals (c) of HMX^[19]

实现了对晶体内部缺陷和晶体密度的精确控制,得到了冲击波敏感度显著降低的高品质钝化 RDX/HMX(代号为 D-RDX/D-HMX)^[23, 24]。产品晶型稳定,颗粒度可控、缺陷少、均匀规整,达到理论密度的 99.5% 以上。尤其是无孪晶,细颗粒机械感度优于国外水平,获得国际同行的认可^[25]。D-HMX 粗细颗粒级配后冲击波感度降幅达 39%, 优于国外高品质 HMX(如法国 ISL 降感 HMX)冲击波感度 20% 的降幅水平。将高品质 HMX、RDX 应用于混合炸药装药及钝感弹药中,可有效改善和提高其安全性。

综上,炸药品体的分子堆积和品质对炸药机械感度和冲击波感度有重要影响,通过结晶技术调控晶体结构,实现炸药分子堆积的高品质化是提升炸药安全性的有效途径。高品质炸药的结晶控制技术对其他单质炸药也有实用价值,如应用于 CL-20 等第三代含能材料,对发展高毁伤安全弹药具有重要意义。另一方面,运用炸药结晶控制技术探索不同分子的共晶炸药和超分子炸药的晶体调控与制备,可能是一种有效匹配炸药能量和感度的新途径。

4 PBX 的组成和结构与其机械感度和冲击波感度的关系

用于装填弹药的 PBX 炸药的能量和感度均与单质主炸药及其他含能组分比例有强关联。若选择不敏感单质作主炸药,制备的 PBX 感度较低,主炸药含量越少, PBX 的感度越低,但能量也越低,反之则越高。为获得高的能量输出, PBX 通常是由 85%~95% 的含能组分(单质炸药、铝粉、氧化剂等)和 5%~15% 的功能添加剂(高聚物粘结、增塑剂、钝感剂等)组成的多组分复合体系,其构效关系涉及到组分及含量、颗粒度、空隙度、表面等诸多影响因素。为满足弹药高毁伤和高安全要求,需平衡协调 PBX 的高能量水平即高含量主炸药与高感度之间的矛盾。深入研究 PBX 炸药组成结构与感度的关系,发展主炸药高效降感技术,是高能不敏感 PBX 炸药研究的热点。PBX 炸药的感度主要受化学和物理两方面因素影响,化学因素主要包括如前所述的分子结

构、晶体结构和晶体品质;物理因素包括主炸药的颗粒度、功能添加剂的理化性质和种类以及 PBX 的组成与微结构等。

4.1 主炸药颗粒度对 PBX 机械感度和冲击波感度的影响

减小单质炸药的颗粒度有利于降低 PBX 的机械感度。PBX 是含能颗粒高度填充的非均质复合材料,含能颗粒尺寸减小,其平均空隙尺寸也相应减小,在外界刺激下形成热点融合的概率减小,从而机械感度及冲击波感度降低。刘玉存等^[26]研究了颗粒度(1~125 μm)对 RDX 基压装 PBX 冲击波感度的影响,结果表明,冲击波感度随 RDX 颗粒度的减小而降低。Daniel 等的研究^[27]也表明,以细颗粒替代配方中的粗颗粒,撞击感度降低 40% 以上。当 HMX 和 RDX 颗粒细化到纳米级时,其长脉冲冲击波感度分别降低 60%^[28]和 45%^[29]。

主炸药颗粒级配对 PBX 炸药感度也有影响。PBX 中主炸药颗粒形状、尺寸及粒径分布对颗粒的堆积、固相含量和空隙率有直接影响,从而影响 PBX 的工艺性、感度和爆轰性能等,采用优化的颗粒级配模型^[30]是提高 PBX 的综合性能尤其是安全性的有效途径。作者团队研究表明,采用 D-HMX 结合颗粒级配模型可使压装 PBX 的冲击波感度降低 40%。刘玉存等^[26]的研究也表明 RDX 经过颗粒级配后冲击波感度也有明显差异。但是,颗粒级配对机械感度及冲击波感度的影响程度决定于炸药种类、晶体品质、空隙率等因素的综合作用。

4.2 功能添加剂对 PBX 机械感度和冲击波感度的影响

功能添加剂作为 PBX 中的惰性组分,起着对主炸药及其他含能颗粒包覆、隔离和粘结等作用,同时对外界意外刺激的热力载荷起到吸热、缓冲、禁钢耗散等作用,通过减小炸药热点生成和传播概率从而降低炸药的机械感度和冲击波感度。其降感效果与添加剂的热性质(熔化潜热、热导率等)、力学特性(硬度、强度等)、界面特性(界面张力、铺展系数等)等有关。黄亨建等^[31]对石蜡、硬脂酸、聚乙烯等添加剂对 RDX 的机械降感的影响研究表明,降感效果与添加剂对 RDX 的铺展系数和粘附

不敏感 PBX 成为研究热点, 其设计的实质是基于单质炸药分子、炸药晶体颗粒、PBX 复合体系的多尺度结构相关联的感度与能量的平衡协调。除了深入研究炸药分子和晶体层次的构效关系以获得高能量的不敏感单质炸药外, 还需在复合体系层次深入系统地研究 PBX 配方设计理论与方法、定量构效关系、高效降感方法与技术, 探索多目标、多变量的非线性优化设计方法等。概括起来, 目前高能不敏感 PBX 的主要实现途径包括以下几个。

途径一: 基于常用高能单质主炸药的配方设计和钝感技术。通过添加 9%~15% 的钝感剂、增塑剂和高聚物等对主炸药进行物理降感。这一类炸药主要是 2000 年前研制的基于 RDX、HMX 等的不敏感 PBX, 如 PBXW115、Rowanex1001、AFX-757、GO-924、GH-925 等, 可满足 IM 标准的主要要求, 在 IM (如 GBU-39B、AGM-114K、

AGM-158 等) 中得到较广泛的应用^[1]。

途径二: 基于高品质单质主炸药的配方设计和深钝感技术。通过添加功能助剂对主炸药进一步降感, 并通过高聚物交联网络调控力学性能。这一类炸药主要是 2000 年后研制的基于 I-RDX 和 I-HMX 的浇铸 PBX, 能够满足更多的 IM 标准要求, 成为 IM 发展的重要方向。欧美一些主要的生产厂家, 如 ERENCO、SNPE、Dyno Nobel、Holston 等, 将其用在一系列弹药中, 推动了 IM 的发展。表 2 列出了 EURENCO 生产的以 I-RDX 为基的钝感弹药及其所应用的武器系统^[37]。中国工程物理研究院化工材料研究所在浇铸和压装 PBX 研制中综合运用高品质 D-RDX/D-HMX、颗粒级配等技术, 获得了多种钝感性能优异的 PBX 炸药, 用于战斗部装药。

表 2 Insensitive RDX (I-RDX) 为基的不敏感炸药及其应用^[37]

Table 2 Insensitive explosives based on I-RDX and their applications^[37]

| Explosive code name | Composition | Density / (g · cm ⁻³) | Detonation velocity / (km · s ⁻¹) | Application | Weapon or Ammunition model |
|---------------------|--------------------|-----------------------------------|---|---------------------|-----------------------------|
| B2211D | I-RDX/AP/Al/IB | 1.81 | 5500 | Blast Underwater | F17, TP2000, |
| B2258A | I-RDX/AP/Al/IB | 1.67 | 7100 | | STONEFISH MK2, KRISS |
| B2245B | I-RDX/NTO/AP/Al/IB | 1.81 | 5150 | | SEEWOLF... |
| HBUS8 A | I-RDX/IB | 1.63 | 8150 | Blast-fragmentation | SUPER 530, MICA, |
| B2213A | I-RDX/Al/IB | 1.65 | 7600 | Warhead | MAGIC 2 EXOCET, |
| PBXN-109 | I-RDX/Al/IB | 1.65 | 7600 | Shape charge | OTOMAT, ARCHERFISH, |
| | | | | Blast | MK81, MK82, MK83, BLU109... |

途径三: 以不敏感单质炸药替换常用的 RDX、HMX 等的混合炸药。早期研究的主要有以 NTO、NQ 和钝感炸药 TATB 等为基的混合炸药, 其能量偏低; 后来发展了以 FOX-7、TEX 等新型高能不敏感单质炸药为基的 PBX 炸药, 这方面的应用研究还在进行中。EURENCO 公司研究表明, 以 FOX-7 替换 PBXN-109 中的 RDX, 其冲击波感度 (LSGT 试验起爆压力 6.82 GPa) 比 I-RDX 基 PBXN-109 的低 27% (LSGT 试验起爆压力 5.37 GPa)^[38]。另有研究^[39]表明, FOX-7 在浇铸和压装 PBX 中均显示了良好的安全性, 其烤燃反应烈度为燃烧或爆燃。

途径四: 基于 PBX 炸药构效关系的协同设计。综合考虑影响 PBX 炸药多种感度的物理化学因素, 从单质材料特性 (包括含能钝感剂)、组分匹配和 PBX 细观微结构构筑等方面进行协同设计, 在保持较高能量水平的前提下显著降低 PBX 的机械感度、热感度和冲击波感度, 这方面的技术和方法鲜见文献报道。中国工程物理研究院化工材料研究所在深入研究 PBX 炸药组成与性能的定量构效关系基础上, 初步建立了 PBX 多目标非线性优化设

计模型和方法^[40], 在组成和配比上初步实现了典型配方能量、感度和力学性能的匹配设计; 基于能量耗散机理, 运用高品质炸药、超细钝感单质炸药、相变材料, 综合考虑各组分颗粒表面特性及感度特点等因素, 设计了基于表面缓冲及相变吸热等差异化组合钝感结构, 消除多组分异质含能颗粒的相互增敏效应; 开发了适应组合钝感结构的功能钝感材料和分段包覆技术, 实现了多组分复杂含能体系的协同钝感, 撞击感度较同类炸药降低 50% 以上。

5 结 语

不敏感炸药是提高弹药安全性的根本途径, 高能不敏感单质炸药及 PBX 炸药是实现武器弹药安全可靠、高效毁伤的关键物质基础。PBX 炸药的感度特性与单质炸药分子、炸药晶体和复合体系的多尺度结构密切相关。不敏感含能分子的设计与合成、晶体结构的设计调控与高品质晶体降感技术、高效协同降感技术及 PBX 炸药多尺度系统设计与制备, 是获得高能不敏感 PBX

炸药的主要途径。

不敏感含能分子设计的关键是协调分子稳定性与能量的制约关系。建立、完善基于几何构型、电子结构、键离解能等的分子稳定性模型与数据库,加强含能材料基因组工程研究,探索超分子炸药的设计理论、稳定性与调控机制、组装技术等,应是今后高能不敏感单质炸药发展的重要方向。

通过单质炸药结晶设计与精细调控,实现炸药晶体的高品质化,是既保持炸药高能量又降低其感度的有效途径。今后,应加强第三代单质炸药的高品质晶体降感技术攻关、探索共晶炸药和超分子单质炸药的晶体调控与制备,通过对多种单质炸药在晶格或晶界尺度上有效平衡炸药能量与感度,可能是获取高能不敏感炸药晶体的重要途径。

致谢:文章撰写参考了“973”项目团队同事的相关报告及部分数据,张朝阳、徐瑞娟、李洪珍、黄明、刘永刚、韩勇、柴传国、黄石亮等提供了部分数据和资料,在此表示感谢!

参考文献 References

- [1] 黄亨建,路中华,刘晓波,等. 含能材料[J], 2017, 25(8): 618-621.
HUANG H J, LU Z H, LIU X B, *et al.* Chinese Journal of Energetic Materials[J], 2017, 25(8): 618-621.
- [2] 黄辉,黄亨建. 中国材料进展[J], 2018, 27(11): 889-895.
HUANG H, HUANG H J. Materials China[J], 2018, 27(11): 889-895.
- [3] PHILIP P. Propellants, Explosives, Pyrotechnics[J], 2016, 41(3): 452-469.
- [4] ZHANG C Y. Journal of Hazardous Materials[J], 2009, 161: 21-28.
- [5] TAN B S, LONG X P, LI J S. Computational and Theoretical Chemistry[J], 2012, 993: 66-72.
- [6] TAN B S, PENG R F, LONG X P, *et al.* Journal of Molecular Modeling[J], 2012, 18: 583-589.
- [7] TAN B S, LI H Z, HUANG H, *et al.* Chemical Physics[J], 2019, 520: 81-87.
- [8] CAO X, WEN Y S, ZHANG C Y, *et al.* Journal of Molecular Modeling[J], 2012, 18: 4729-4738.
- [9] WANG Y, LIU Y J, ZHANG Q H, *et al.* Nature Communications[J], 2018, 9: 2444-2454.
- [10] PU K Y, WANG L Y, LIU J, *et al.* RSC Advances[J], 2000, 10: 13185-13195.
- [11] CHI Y, LIAO L Y, ZHAO C D, *et al.* Physical Chemistry[J], 2020, 22: 3563-3569.
- [12] YANG F, LIAO L Y, ZHAO C D, *et al.* Thermochimica Acta[J], 2020, 690: 178663-178670.
- [13] MA Y, ZHANG A B, ZHANG C Y, *et al.* Crystal Growth & Design[J], 2014, 14: 4703-4713.
- [14] BU R P, XIONG Y, ZHANG C Y. Crystal Growth & Design[J], 2020, 20: 2824-2841.
- [15] DICK J J, MULFO R N, SPENCER W J, *et al.* Journal of Applied Physics[J], 1991, 70(7): 3572-3587.
- [16] YOO C S, HOLMES N C, SOUER P C, *et al.* Journal of Applied Physics[J], 2000, 88(1): 70-75.
- [17] DICK J J, RIT J P. Journal of Applied Physics[J], 1994, 76(5): 2726-2737.
- [18] DICK J J. Journal of Applied Physics[J], 1997, 81(2): 601-612.
- [19] WEN Y S, XUE X G, LI H Z, *et al.* Journal of Physical Chemistry[J], 2013, 117: 24368-24374.
- [20] LOCHERT I J, FRANSON M D, HAMSHERE B L. Reduced Sensitivity RDX Part I: Literature Review and DSTO Evaluation[R]. Australia: DSTO-TR-1447, 2003.
- [21] LOCHERT I J, FRANSON M D, HAMSHERE B L. Reduced Sensitivity RDX Part II: Sympathetic Reaction[R]. Australia: DSTO-TR-1941, 2003.
- [22] GERBER P. Property of Insensitive HMX[C]// Proceedings of 37th International Annual Conference of ICT. Karlsruhe: Institute of Chemical Technology(ICT) in Germany, 2006.
- [23] 黄明,李洪珍,黄辉,等. 含能材料[J], 2006, 14(6): 492-493.
HUANG M, LI H Z, HUANG H, *et al.* Chinese Journal of Energetic Materials[J], 2006, 14(6): 492-493.
- [24] 徐瑞娟,康彬,黄辉,等. 含能材料[J], 2010, 18(5): 518-522.
XU R J, KANG B, HUANG H, *et al.* Chinese Journal of Energetic Materials[J], 2010, 18(5): 518-522.
- [25] HUANG H, XU R J, HUANG M, *et al.* Recent Advances on Reduced Sensitivity Energetic Crystals at Institute of Chemical Materials in China[C]// Proceedings of 42th International Annual Conference of ICT. Karlsruhe: ICT in Germany, 2011.
- [26] 刘玉存,王作山,吕春玲,等. 兵工学报[J], 2005, 26(1): 126-128.
LIU Y C, WANG Z S, LV C L, *et al.* Acta Armamentarii[J], 2005, 26(1): 126-128.
- [27] DANIEL C, SHLOMO M, EVGENY D, *et al.* The Influence of Size and Shape of the Explosive Particles on a Cure-Cast Explosive Properties[C]// Proceedings of 31th International Annual Conference of ICT. Karlsruhe: ICT in Germany, 2000.
- [28] LIU J, JIAN W, LI F, *et al.* Propellants, Explosives, Pyrotechnics[J], 2014, 39(1): 30-39.
- [29] 刘杰,王龙祥,李青,等. 火炸药学报[J], 2012, 35(6): 46-50.
LIU J, WANG L X, LI Q, *et al.* Chinese Journal of Explosive & Propellants[J], 2012, 35(6): 46-50.
- [30] 黄辉. 含能材料[J], 2001, 9(4): 161-164.
HUANG H. Chinese Journal of Energetic Materials[J], 2001, 9(4): 161-164.

- [31] 黄亨建, 董海山, 张明. 爆炸与冲击[J], 2003, 23(2): 169–172.
HUANG H J, DONG H S, ZHANG M. Explosion and Shock Waves [J], 2003, 23(2): 169–172.
- [32] LONG Y, LIU Y G, NIE F D, *et al.* Shock Waves[J], 2012, 22: 605–614.
- [33] LONG Y, CHEN J. Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering[J], 2013, 21: 055025–055046.
- [34] DUAN Z P, WEN L J, LIU Y, *et al.* International Journal of Nonlinear Sciences and Numerical Simulation[J], 2010, 11: 19–23.
- [35] VANDERSALL K, DEHAVEN M, STRICKL S, *et al.* Shock Initiation Experiments with Ignition and Growth Modeling on the HMX-based Explosive LX-14[C]// Proceedings of Shock Compression of Condensed Matter, AIP conference. 2017.
- [36] LEVESQUE G, VITELLO P, HOWARD W. Journal of Applied Physics[J], 2013, 113: 233513–1–9.
- [37] FRECHE A, SPYCKERELLE C, LECUME S. SNPE Insensitive Nitramines[C]// Proceedings of Insensitive Munitions and Energetic Material Technology Symposium (IMEMTS). Orlando: National Defense Industrial Association(NDIA), 2003.
- [38] COLLET C, ROUX B L, MAHE B, *et al.* FOX-7 Based Insensitive Cast PBX[C]//Proceedings of IMEMTS. Tucson: NDIA, 2009.
- [39] HELENA B, ANNA P, *et al.* FOX-7, An IM Ingredient Candidate-Where are We Today? [C]//Proceedings of IMEMTS. Tucson: NDIA, 2009.
- [40] 黄亨建, 黄辉, 聂福德, 等. 含能材料[J], 2012, 20(2): 141–145.
HUANG H J, HUANG H, NIE F D, *et al.* Chinese Journal of Energetic Materials[J], 2012, 20(2): 141–145.

(编辑 惠 琼)