

文章编号: 1006-9941(2017)05-0422-06

# TATB 基 PBX 界面热阻研究及导热系数预测

周筱雨, 杨雪梅, 韦兴文, 王培

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621999)

**摘要:** 为研究 TATB 基高聚物粘接炸药 (PBX) 中炸药晶体与粘结剂之间的界面热阻, 采用在 TATB 单质药片上涂覆氟橡胶层的方法, 制备了 TATB 基 PBX 单层界面样品, 并通过纳米压痕法获得了界面样品氟橡胶层及界面层厚度, 利用激光热导仪测得 TATB/氟橡胶界面层在 293, 303, 313, 323, 333 K 下的导热系数分别为  $6.18 \times 10^{-3}$ ,  $6.53 \times 10^{-3}$ ,  $9.87 \times 10^{-3}$ ,  $2.16 \times 10^{-2}$ ,  $7.72 \times 10^{-3} \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。基于界面导热系数与热阻的关系, 建立含界面热阻的 PBX 导热系数预测模型, 获得了某型 PBX 导热系数理论值, 理论计算结果与实测值吻合性较好。

**关键词:** 高聚物粘接炸药 (PBX); 界面热阻; 导热系数

**中图分类号:** TJ55

**文献标志码:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.05.012

## 1 引言

高聚物粘结炸药 (Polymer Bonded Explosive, PBX) 是一种填充型聚合物基复合材料, 由填充相 (炸药晶体) 及粘结剂基体组成。PBX 制成的炸药部件是武器战斗部中重要的功能件和结构件。PBX 本身为热的不良导体, 由于热量不易导出, PBX 部件在变温环境下由于内部存在较大的温差而易形成热应力, 对部件的温度适应性造成重要影响<sup>[1,2]</sup>。

目前已知的填充型复合材料导热性能影响因素众多, 如基体及填料的导热系数、体积百分比、填料颗粒的形状、粒径及粒径分布等。根据 Willey 小角衍射的结果<sup>[3]</sup>, 压制成型的 PBX 中炸药晶体/粘结剂界面的空隙尺寸一般为  $20 \text{ nm} \sim 2 \mu\text{m}$ , 在此尺度下, 空隙对流换热对界面传热的贡献很小, 主要依靠接触面传热。由于炸药晶体与粘结剂的热膨胀系数存在较大差异, 在 PBX 压制成型过程中, 两相界面处往往会产生很多空隙和缺陷, 炸药晶体/粘结剂界面的实际接触面积比名义界面要低很多。实际上, 炸药晶体/粘结剂的界面是由空隙及接触面组成的层状结构。TATB 基 PBX 的实测导热系数远小于 TATB 晶体的导热系数<sup>[4-6]</sup>。根据 Cornell R H<sup>[4]</sup> 使用闪光法测定出 TATB 晶体的

导热系数 ( $0.80 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ), 以 95% TATB 为填充粒子、氟橡胶 ( $0.19 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) 为基体的 PBX, 使用适合于高填充率的海岛-网络模型计算得到的导热系数约为  $0.72 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , 则远大于 PBX 实测值, 这可能是没考虑界面热阻所致。考虑到界面热阻的影响, Hasselman<sup>[7]</sup> 和 Benvensite<sup>[8]</sup> 等人在 Maxwell 两相模型的基础上进行了改进; Every<sup>[9]</sup> 通过积分方法对 Hasselman 模型进行了进一步优化, 使其在高颗粒填充率下的预测值与实测值更加接近; Wang<sup>[10]</sup> 则同时考虑了填充粒子形状及界面热阻影响建立混合模型, 弥补了 Bruggeman 模型<sup>[11]</sup> 没引入界面热阻影响的缺点。这些模型虽然考虑了界面热阻, 但距精确预测复合材料的导热系数还有一定距离, 加之各种复合材料界面微观结构都很复杂, 模型的预先假设与实际界面情况间还存在较大的差距, 而且这些模型多建立在大量实验的经验或半经验模型, 缺乏理论依据, 应用时必须根据具体复合体系的界面参数, 对模型进行修正, 才能获得理想预测效果。因此, 有必要针对界面热阻对复合材料的导热性能的影响开展深入研究, 基于此, 本研究通过理论计算和实验研究, 获得高填充 PBX 中界面传热机制, 并建立 PBX 导热系数预测模型, 为高导热型 PBX 的配方设计提供指导。

## 2 实验部分

### 2.1 设计原理

固体与固体之间的接触, 从亚微观的角度来看, 仅

收稿日期: 2016-07-23; 修回日期: 2016-12-12

基金项目: 中国工程物理研究院科学技术发展基金 (2014B0302037)

作者简介: 周筱雨 (1982-), 男, 助理研究员, 主要从事炸药热物理性能及库存老化研究。e-mail: 231567120@qq.com

仅发生在一些离散的接触面上,其余大部分为空隙或其他介质。有研究表明,即使两固体界面接触压力达到 10 MPa,实际接触面积仍只占名义面积的 1% ~ 2%。界面的不完全接触处出现热流收缩,因而产生界面热阻。PBX 中的主要组成相为炸药晶体和粘结剂,它们的热物理性能如线膨胀系数存在一个数量级的差距,因此在固化过程中,根据变形层理论,炸药晶体和粘结剂之间会形成一定厚度的界面(包含实际接触面和空隙等)。

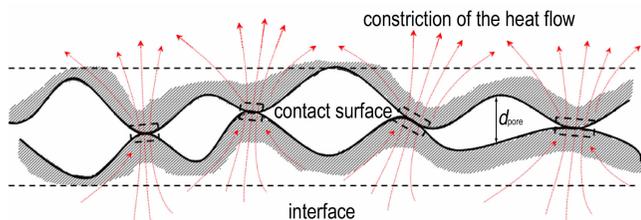


图 1 PBX 界面形态

Fig.1 Interface morphology of PBX

由于 PBX 为高填充率复合材料,炸药颗粒方向各异,界面分布状态非常复杂,因此,对于 PBX 整体界面热阻的研究具有相当难度。为了研究方便,通过制备如图 2 所示的单层界面样品以评估界面对热传导的综合阻滞作用。

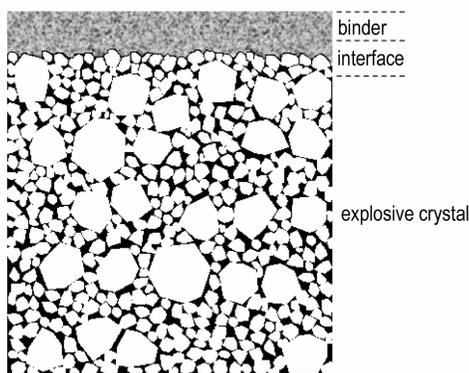


图 2 单层界面样品

Fig.2 Monolayer interface sample

## 2.2 实验设备

导热系数测试:德国 NETZSCH 公司 LFA447 型激光导热仪;界面层厚度检测:美国 HYSITRON 公司 TSI-0538 型纳米压痕仪;密度检测:瑞士 METTLER TOLEDO 公司 AX504 型电子天平及密度仪;粒径检测:美国 beckman coulter 公司 LS230 型激光粒度仪;形貌观测:日本精工 SPA300-HV 型原子力显微镜。

## 2.3 样品制备

TATB 粉末,晶体密度  $1.938 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,粘结剂为氟橡胶,密度  $2.031 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。采用冷压方法压制成尺寸为  $\Phi 12.7 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$  的 TATB 药片及同样规格的氟橡胶样品,测定两种样品的导热系数;然后在 TATB 药片上涂覆氟橡胶,获得单层界面样品,并进行  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  热处理同时施加载荷 2 h,使其界面状态与实际压制 PBX 中的界面相似。

## 3 结果与讨论

### 3.1 界面结构特性

通过激光衍射法对经筛选后 TATB 炸药晶体的粒径进行表征,其粒径数值服从数学期望  $\mu$  为 18.86 的正态分布,如图 3 所示。

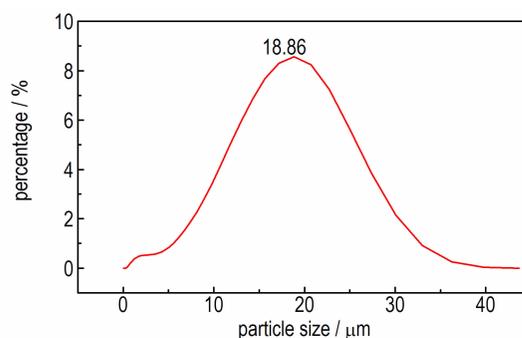


图 3 TATB 炸药晶体的粒径分布

Fig.3 Distribution of particle size of TATB explosive crystal

通过原子力显微镜测试得到单质 TATB 药片粗糙度数据见表 1。

表 1 TATB 药片表面粗糙度

Table 1 Surface roughness of TATB

scale/ $\mu\text{m}$	roughness/ $\mu\text{m}$	peak value/ $\mu\text{m}$
10	$(6.37 \pm 1.34) \times 10^{-2}$	$(6.72 \pm 1.25) \times 10^{-1}$
5	$(5.52 \pm 1.49) \times 10^{-2}$	$(3.98 \pm 1.16) \times 10^{-1}$
1	$(5.59 \pm 0.92) \times 10^{-2}$	$(4.62 \pm 0.77) \times 10^{-1}$

通过多样品及多次测量的方式获取了多种尺度下的粗糙度及最大峰(谷)差值数据,可见 TATB 药片在大尺度(存在大量 TATB 晶体接触区域)及小尺度(TATB 单晶表面)的视场范围内,粗糙度与最大峰(谷)差值等参数均无明显差异,说明 TATB 药片紧密压制后,其表面整体形貌与单个晶体相似,同时也可认为图 2 所示单层界面样品的设计是合理的。

使用密度仪对压制的单质 TATB 及粘结剂样品进行密度检测。其中 TATB 单质任选三个样品(以下简称 TATB-1、TATB-2、TATB-3)的测试结果分别为: 1.867, 1.881, 1.866  $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , 与理论值的比较结果如表 2 所示。

从表 2 可见, 热压氟橡胶样品的压制密度与理论密度相当; 由于存在空隙, TATB 晶体间压制密度与理论密度小于理论密度。

研究假定界面层是有一定体积及内容的实体, 界面层由三种层状相结构组成, 且力学性能在 TATB/界

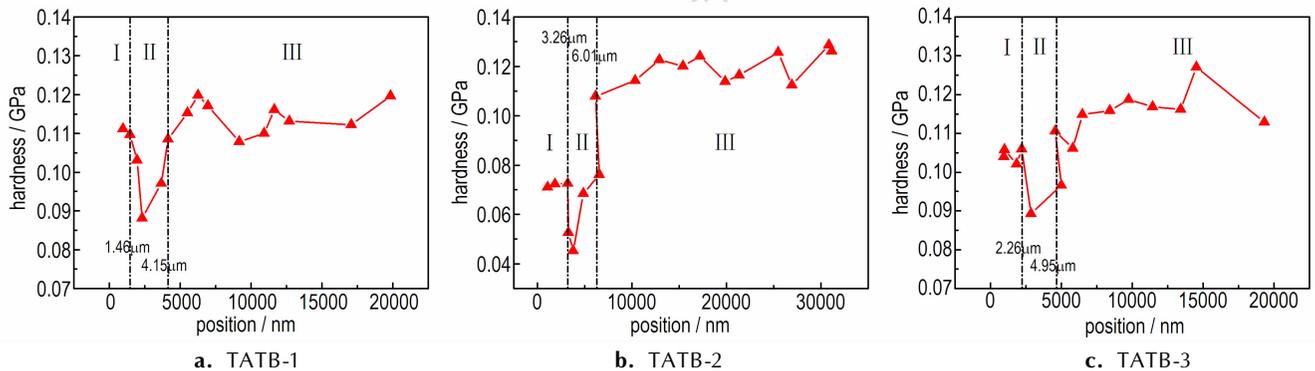


图 4 不同压入深度的硬度值

Fig. 4 Hardness of sample in each position

纳米压痕仪的压头由氟橡胶层开始压入, 经由界面处压入 TATB 样品, 三个样品的压痕数据均遵循相同的规律, 即在 I 区有一定的初始硬度, 而在 II 区则出现了明显的硬度下降, 而在 III 区硬度又迅速回升至原水平甚至增加。除了 TATB 及氟橡胶, 由于界面层还存在大量空隙, 所以界面力学性能会出现较明显变化。因此, 可认为压入位置的 I 区、II 区、III 区分别对应界面样品的氟橡胶层、界面层及 TATB 层。

### 3.2 界面热阻分析

因此, 需要实验测定实际压制状态下 TATB 的导热系数, 而不能采用文献值, 同时, 由于本研究使用氟橡胶缺乏文献值, 也需要对其导热系数进行测定, 两种材料的导热系数测试结果见表 3。

将上所述, 单质 TATB 样品表面涂覆氟橡胶粘结剂, 再次检测其导热系数, 结果如图 5 所示。

由图 5 可见, 含界面样品的导热系数明显下降, 这主要是氟橡胶层及界面的综合作用所致。为分析界面的热阻滞效应, 还应对氟橡胶带来的导热系数降低进行评估。

由于导热样品直径远大于厚度, 因此可以认为只在样品轴向上有温度  $T$  的变化, 即可以简化为一维传

面/氟橡胶中是连续的, 即界面为 TATB 层与氟橡胶层之间力学性能过渡层。使用纳米压痕仪检测界面样品的硬度数据如图 4 所示。

表 2 单质样品密度

sample	compacted density	theoretical density
TATB	1.871 ± 0.008	1.938
fluororubber	2.023 ± 0.000	2.031

热过程, 如图 6。

表 3 单质样品导热系数

sample	temperature / K				
	293	303	313	323	333
TATB-1	0.594	0.599	0.565	0.542	0.552
TATB-2	0.757	0.891	0.702	0.716	0.780
TATB-3	0.583	0.590	0.573	0.538	0.548
F-Rubber	0.131	0.160	0.177	0.184	0.190

对于一维传热, 在稳态条件下材料的导热系数根据傅里叶定律求得:

$$dQ = -k \cdot \Delta T \cdot ds \cdot dt \quad (1)$$

式中,  $dQ$  为在  $dt$  时间内通过垂直于  $ds$  方向上的热量  $J$ ;  $k$  为材料的导热系数,  $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ;  $\Delta T$  为垂直于  $ds$  方向上的温度梯度,  $K$ 。

已知热流密度可表示为  $q = \frac{\Delta Q}{S \cdot \Delta t}$ , 对于一维的稳态导热, 由于温度连续变化, 样品各处的热流密度为恒量, 结合傅里叶定律, 则有:

$$q_1 = q_2 = q_3 = q_{total} \quad (2)$$

即:

$$k_1 \times \frac{T_1 - T_2}{d_1} = k_2 \times \frac{T_2 - T_3}{d_2} = k_3 \times \frac{T_3 - T_4}{d_3} = k_{total} \times \frac{T_1 - T_4}{d_1 + d_2 + d_3} \quad (3)$$

解得:

$$\frac{d_1 + d_2 + d_3}{k_{total-3}} = \frac{d_1}{k_1} + \frac{d_2}{k_2} + \frac{d_3}{k_3} \quad (4)$$

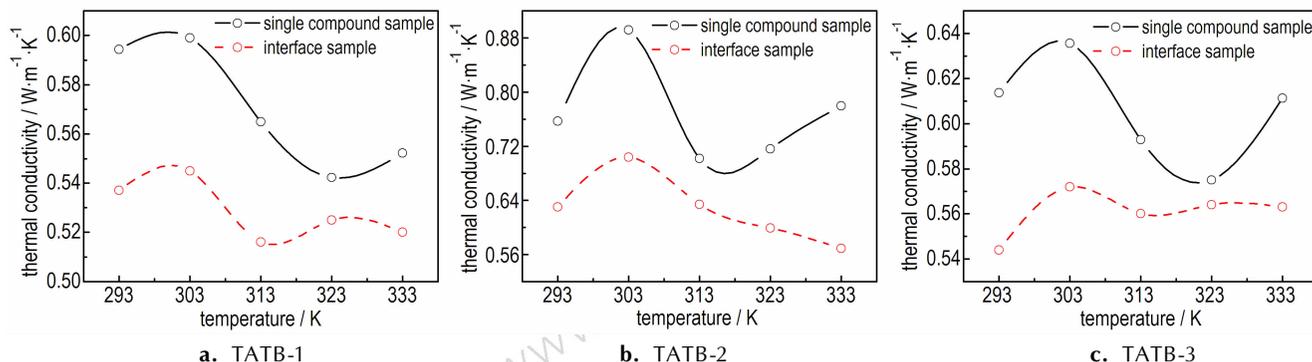


图 5 单质及其界面样品导热系数

Fig. 5 Thermal conductivity of interface sample

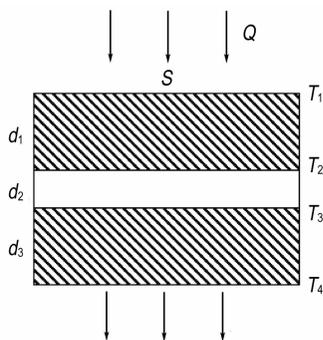


图 6 多层样品传热示意图

Fig. 6 Schematic diagram of heat transfer in multilayer samples

因此根据图 4 的硬度与压入深度的关系,推断出界面样品氟橡胶层及界面的厚度,并代入式 4,计算得到 TATB/氟橡胶粘接界面的导热系数,如表 4 所示。

表 4 TATB/fluororubber 界面导热系数

Table 4 Thermal conductivity of TATB/fluororubber Interfacial

temperature/K	thermal conductivity/W · m <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup>
293	(6.18 ± 0.87) × 10 <sup>-3</sup>
303	(6.53 ± 1.56) × 10 <sup>-3</sup>
313	(9.87 ± 2.68) × 10 <sup>-3</sup>
323	(2.16 ± 0.17) × 10 <sup>-2</sup>
333	(7.72 ± 0.43) × 10 <sup>-3</sup>

界面导热系数代表 TATB/氟橡胶/孔隙混合层状结构的综合导热性能,此类层状结构的热阻可用下式表示:

$$R = \frac{d_i}{k_i} \quad (5)$$

式中,  $d_i$  为实际 PBX 样品的界面厚度, m;  $k_i$  为界面层导热系数, W · m<sup>-1</sup> · K<sup>-1</sup>。

### 3.3 TATB 基 PBX 导热系数预测算例

研究对象为一种典型 TATB 基 PBX。该 PBX 中 TATB 与氟橡胶的质量百分比为 19 : 1。由于 TATB/氟橡胶实际接触面只在 TATB 表面积占有很小的比例。因此假设 TATB 晶体无缺陷,且 PBX 压制固化过程中由于 TATB 与粘结剂热膨胀系数不匹配,导致空隙均匀分布于 TATB 表面,从而可根据空隙率求出分布于 TATB 晶体表面空隙的实际厚度,即界面层的厚度。则不同空隙率、温度下的界面热阻与压制密度的关系如图 7 所示。

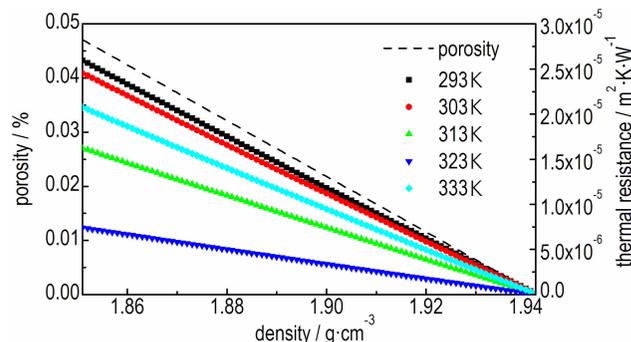


图 7 密度与界面热阻的关系

Fig. 7 The relationship between density and interfacial thermal resistance

在考虑填料的形状及界面热阻的情况下, PBX 的导热系数模型表示如下<sup>[10]</sup>:

$$(1-\varphi_p)^n = \left( \frac{\lambda_b}{\lambda} \right) \frac{1+(n-1)\alpha \left[ \frac{\lambda-\lambda_p(1-\alpha)}{\lambda_b-\lambda_p(1-\alpha)} \right]}{1-\alpha} \frac{n}{1-\alpha} \quad (6)$$

式中,  $\lambda_b$  为基体导热系数,  $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ;  $\lambda_p$  为填充颗粒导热系数,  $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ;  $\lambda$  为 PBX 导热系数,  $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ;  $\varphi_p$  为填充颗粒体积百分比, %;  $\alpha$  为界面影响因子;  $n$  为形状因子。

上述参量中的  $\alpha = \frac{r_k}{r}$ ,  $r$  为填充颗粒的半径, m;  $r_k$  为 Kapitza 半径, 即填料颗粒对基体导热系数开始产生影响的最小半径, m; 且  $r_k = R_{bp} \cdot \lambda_b$  ( $R_{bp}$  为界面热

阻); 参量  $n = \frac{3}{\Phi}$ ,  $\Phi$  为填料颗粒的球形度。当界面热阻  $R_{bp} = 0$ , 且填充颗粒为球形, 即  $\Phi = 1$  时, 式(6)还原为 Bruggeman 模型。

球形度的定义为与某凸面体体积相等的标准球形的表面积, 与该凸面体的表面积之比。根据 TATB 晶胞参数:  $a = 9.01 \text{ \AA}$ ,  $b = 9.03 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.81 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 108.59^\circ$ ,  $\beta = 91.82^\circ$ ,  $\gamma = 119.97^\circ$ , 及 TATB 的晶体形态<sup>[12]</sup>, 计算得到 TATB 理想晶体颗粒的球形度  $\Phi$  约为 0.784。

根据式(5), 得到不同温度及密度下典型 PBX 的导热系数, 与实测值的比较结果如图 8 所示。

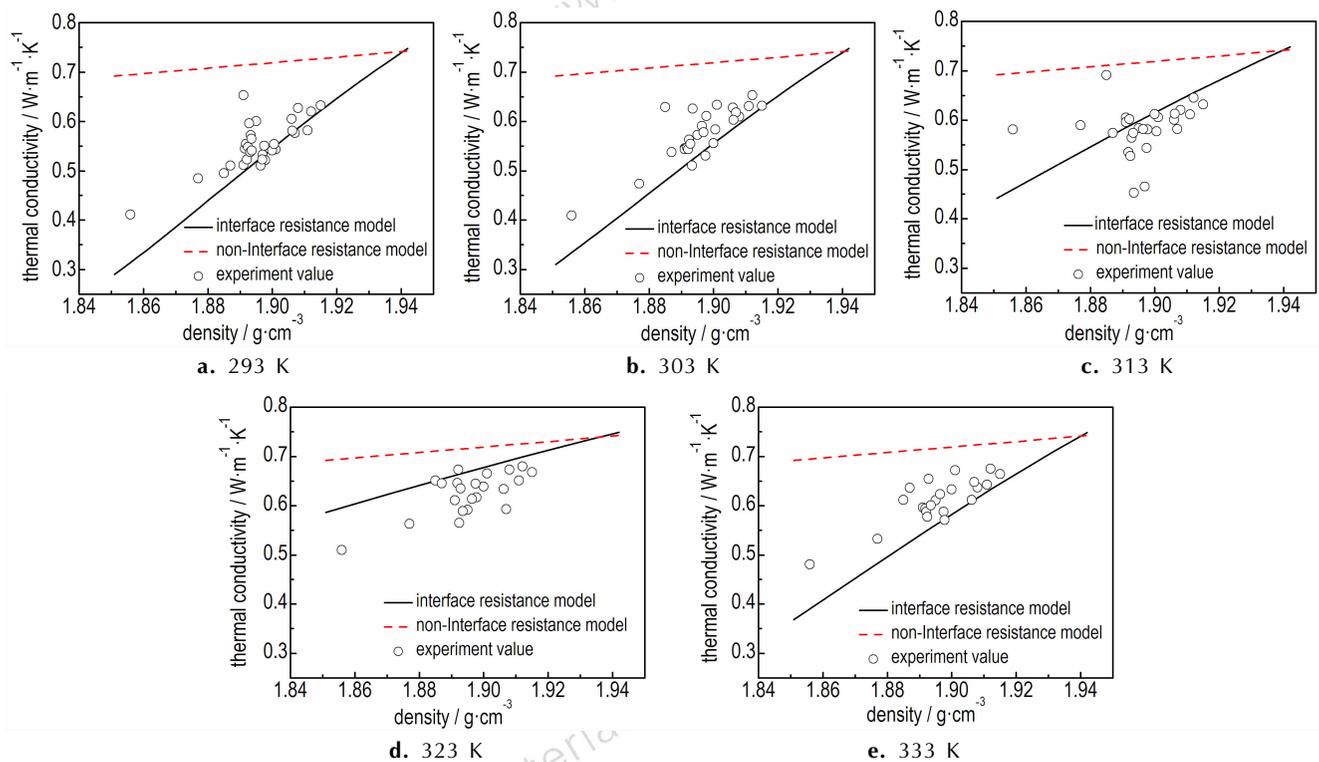


图 8 典型 PBX 导热系数计算值与实测值

Fig. 8 Calculated value and measured value of thermal conductivity coefficient of typical PBX

图 8 中曲线分别代表含界面热阻及不含界面热阻的导热模型, 对不同密度 TATB 基 PBX 导热系数的预测结果, 可以看出在 293 ~ 333 K 下, 引入界面热阻的模型对导热系数的预测结果更为准确, 也更真实地反映了 PBX 材料实际的传热性能。

## 4 结论

(1) 通过在单质 TATB 药片上涂覆粘结剂的方法, 制备了单层界面样品。

(2) 采用纳米压痕、原子力显微等技术对样品表面参数进行了表征, 结合瞬态导热试验, 计算出 TATB/氟橡胶/空隙混合层状结构的导热系数。

(3) 最后将导热系数转换为界面热阻, 引入至 TATB 基 PBX 的导热系数预测模型中, 使某典型 TATB 基 PBX 的导热系数计算值与实测值表现出了很好的符合性。

研究证实了界面热阻在 PBX 热物理性能数值模拟中的重要性。在进一步的研究中可根据相应的试验手段, 建立各类典型炸药晶体与粘结剂之间界面热阻

数据库,为 PBX 炸药配方设计提供数据支持。

#### 参考文献:

- [1] 李敬明, 温梦萍, 黄毅民. 热循环对 TATB 基高聚物粘结炸药性能的影响研究[J]. 含能材料, 2005, 13(4): 208-210.  
LI Jing-ming, WEN Mao-ping, HUANG Yi-min. Effect of thermal cycling test on the properties of TATB based PBX[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2005, 13(4): 208-210.
- [2] 田勇, 张伟斌, 温茂萍, 等. JOB-9003 高聚物粘结炸药热冲击损伤破坏相关性研究[J]. 含能材料, 2004, 12(3): 174-177.  
TIAN Yong, ZHANG Wei-bin, WEN Mao-ping, et al. Research on correlation of thermal shock damage of PBX JOB-9003[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2004, 12(3): 174-177.
- [3] 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*, 2008, 31(6): 451-466.
- [4] Cornell R H, Johnson G L. Measuring thermal diffusivities of high explosives by the flash method[J]. Report No. UCRL-52565, October 1978.
- [5] Kroonblawd M P, Sewell T D, Thomas D, Sewell. Theoretical determination of anisotropic thermal conductivity for crystalline 1,3,5-triamina-2,4,6-trinitrobenzene(TATB)[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2013, 139(7): (074503-1)-(074503-10).
- [6] 周筱雨, 王翕, 韦兴文, 等. 基于分形方法的高聚物粘接炸药导热系数预测模型[J]. 含能材料, 2014, 22(4): 535-541.  
ZHOU Xiao-yu, WANG Xi, WEI Xing-wen, et al. Prediction model for thermal conductivity of PBX based on fractal approach[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(4): 535-541.
- [7] Hasselman D H P. Effective thermal conductivity of composites with interfacial thermal barrier resistance[J]. *J Comp Mater*, 1987, (21): 508-515.
- [8] Benvensite Y. Thermal conductivity of composites materials[J]. *J Appl Phys*, 1987 (61): 2840.
- [9] Every A G. The effect of particle size on the thermal conductivity of ZnS/diamond composites[J]. *Acta Metall Mater*, 1992, 40(1):123-129.
- [10] Wang Jiajun, Yi Xiaosu. Effects of interfacial thermal barrier resistance and particle shape and size on the thermal conductivity of AlN/PI composites[J]. *Composites Science and Technology*, 2004, 64(10-11):1623-1628.
- [11] Bruggeman D A G. Dielectric constant and conductivity of mixtures of isotropic materials[J]. *Ann Phys*, 1935, 24: 636-679.
- [12] 任晓婷, 杨利, 张国英, 等. TATB 晶体形貌的计算模拟[J]. 火炸药学报, 2010, 33(6): 43-46.  
REN Xiao-ting, YANG Li, ZHANG Guo-ying, et al. Computational simulation of the crystal morphology of TATB[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2010, 33(6): 43-46.

## The Simulation of Thermal Conductivity Coefficient of TATB-based PBX Using the Interface Thermal Resistance Model

ZHOU Xiao-yu, YANG Xue-mei, WEI Xing-wen, WANG Pei

(Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621999, China)

**Abstract:** Based on the relation of thermal conductivity and thermal resistance, the interface-resistance-based thermal conductivity model was established to predict the PBX thermal conductivity. The interface-contained samples were prepared by coating fluorine rubber on the surface of TATB pill. The conductivities of as-repared samples and TATB pills and fluorine rubbers pills were measured by using the flash diffusivity method. The coefficient of thermal conductivity of TATB/fluorine rubber layer are  $6.18 \times 10^{-3}$ ,  $6.53 \times 10^{-3}$ ,  $9.87 \times 10^{-3}$ ,  $2.16 \times 10^{-2}$ ,  $7.72 \times 10^{-3} \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , respectively at 293-333 K. The thermal conductivity of the TATB-based PBX was obtained by using the thermal conductivity model. The results of calculation were well agreed with the test value.

**Key words:** polymer bonded explosive(PBX); interface thermal resistance; thermal conductivity

**CLC number:** TJ55

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.05.012