

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*

夏庆中¹⁾ 陈 波¹⁾ 曾贵玉²⁾ 罗顺火²⁾ 董海山²⁾ 荣利霞³⁾ 董宝中³⁾

¹⁾中国工程物理研究院核物理与化学研究所, 绵阳 621900)

²⁾中国工程物理研究院化工材料研究所, 绵阳 621900)

³⁾中国科学院高能物理研究所, 北京 100039)

(2004 年 9 月 16 日收到, 2005 年 1 月 5 日收到修改稿)

应用同步辐射 x 射线小角散射技术研究了不同工艺制备的三氨基三硝基苯样品中的微孔状况, 得到了样品材料有关微结构参数, 包括微孔平均孔径及孔径分布、分形特征、Porod 常数及界面参数等, 并分析了微孔结构参数的变化规律. 结果表明, 不同工艺制备的 TATB 样品材料其微孔结构有较大差别, 都有较显著的特征.

关键词: 小角 x 射线散射, TATB 材料微孔分布

PACC: 6110, 6170Q, 8140

1. 引 言

三氨基三硝基苯(TATB)是一种高能钝感炸药, 它在制备过程中所产生的微孔的大小及分布对该材料的某些宏观性能有明显影响. 当 TATB 受到外界冲击作用时, 这些微孔被绝热压缩达到高温, 形成所谓的“热点”, 在这些“热点”处首先发生化学反应, 从而引起炸药爆炸. 因此, 了解 TATB 微孔状况对研究含能材料的感度、爆轰性能等有着重要的意义^[1]. 美国 Los Alamos 国家实验室曾采用小角散射技术研究了 TATB 等含能材料的微观结构, 测量了它们的颗粒分布及孔隙尺度, 指出材料的微结构特征对该材料的敏感性起重要作用^[2].

小角 x 射线散射(SAXS)方法可以探测样品材料内部几纳米至几百纳米尺度范围的不均匀性, 是研究材料内部微孔大小和分布及形态状况的重要手段^[3-5]. SAXS 方法有其他方法(如扫描电镜、透射电镜)不可替代的独特优势, 表现在有很好的统计性、可同时获得样品材料开放和闭合微孔的信息、样品无需特殊的预处理等. 与常规 x 射线源相比, 同步辐射光源具有亮度高、准直性好、波长连续可调等优点, 因此 SAXS 实验在同步辐射装置上进行, 可克服常规 x 射线小角散射实验中散射信号弱的缺点, 能

提高实验的灵敏度和分辨率, 缩短实验测量时间.

本文应用同步辐射 x 射线小角散射技术研究了不同工艺制备的 TATB 样品中的微孔状况, 得到了样品材料有关微结构参数, 并分析了微孔结构参数的变化规律.

2. 实验样品材料

实验样品为 TATB 粉末材料, 分子式为 $C_6H_6N_6O_6$, 晶体结构为三斜晶型, 密度为 $1.82g/cm^3$, 外观呈淡黄色粉末状, 是一种分子结构稳定的钝感高能炸药^[6]. 本实验采用不同工艺制备和不同存放时间的 TATB 样品共计七份, 如表 1 所示.

表 1 TATB 实验样品材料

样品 序号	样品名称	制备方法	平均粒径 / μm	样品厚度 / mm
1	FTATB-0145	机械研磨	6.0	1.0
2	TATB-2002-D02	化学合成	16.0	1.0
3	FTATB-gas-0102	气流细化	0.5	1.0
4	FTATB-301	粉碎	0.7	1.0
5	FTATB-H-9905	重结晶	0.7	1.0
6	FTATB-H-0101	重结晶	-	1.0
7	FTATB-H-0209	重结晶	-	1.0

* 中国工程物理研究院科学技术基金(批准号: 20020208)资助的课题.

3. 同步辐射 SAXS 实验

SAXS 实验在北京同步辐射装置 4B9A 束线上的小角散射实验站进行^[7]. 实验条件如下: 入射 x 射线波长为 0.154nm, 样品到探测器的距离为 1495mm, 探测器采用 200mm × 400mm 的 Fuji 成像板, 分辨率为 50 μ m, 样品处的入射光斑为 1.2mm × 3mm. 记录的散射角度 2θ 范围为 2°—3°. 样品用 3M 胶带密封在厚度 1mm、直径 8mm 的圆饼状样品室中.

入射 x 射线经样品散射后被记录在成像板胶片上, 成为灰度图像. 由读出器读出储存在成像板中的散射 x 射线灰度信号, 并存储为相应的数据文件, 再将此数据文件用相关程序软件处理后, 即可获得散射强度 I 与散射矢量 q 关系的初始散射曲线 $I(q)$. 实验测量的部分样品的初始散射强度曲线在图 1 中给出.

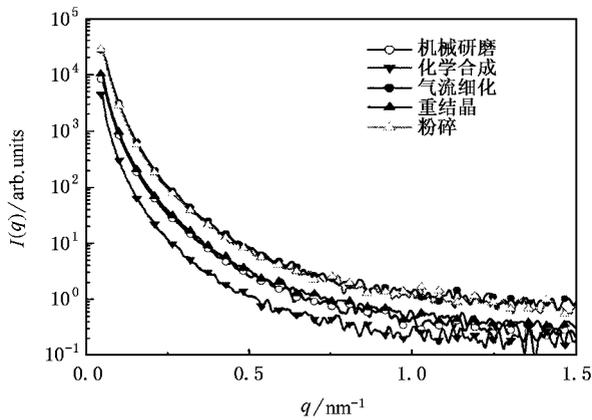


图 1 不同样品的初始散射强度曲线

4. 实验数据分析处理

根据小角散射的基本公式及相关定理, 对实验测得的初始散射曲线数据进行处理计算, 可获得样品材料的有关结构参数, 如微孔孔径、分形维数、Porod 常数、界面参数、回转半径等. 由于初始散射曲线除包括因样品本身电子密度不均匀引起的有效散射信号外, 还包括非样品及其他背底散射信号的贡献, 因此, 需将相同条件下空样品室的小角散射信号作为背底散射扣除, 并考虑到入射 x 光强度的变化, 进行归一处理, 从而得到样品材料本身的小角散射

数据. 为了获得散射体大小及分布的信息, 采用逐步回归法对小角散射谱进行反演计算, 它是求解亚微颗粒体系的粒度分布问题的一种较好的方法, 可有效地抑制反演过程的病态性.

5. 结果及讨论

不同方法制备的实验样品材料的 x 射线小角散射曲线见图 1. 对散射曲线作 $\ln I(q) - \ln q$ 分形关系曲线, 并在图 2 中给出. 对该散射曲线数据进行处理计算后得到样品材料的有关结构参数, 结果如表 2 所示. 不同方法制备的样品的微孔孔径分布结果见表 3.

从图 1 的 SAXS 散射曲线可以看到, 气流细化法制备的样品散射信号最强, 说明该样品中小角散射体最多, 即孔洞数密度大. 表 2 中气流细化法制备的样品的 Porod 常数最大, 表明此样品中微孔总表面积最大. 该样品的微孔平均孔径较小, 其表面分形维数为 2.16, 接近绝对光滑表面的分形维数 2, 说明气流细化方法产生的微孔洞的表面较光滑, 符合气流细化制备方法的特征, 并与扫描电镜观测的结果一致.

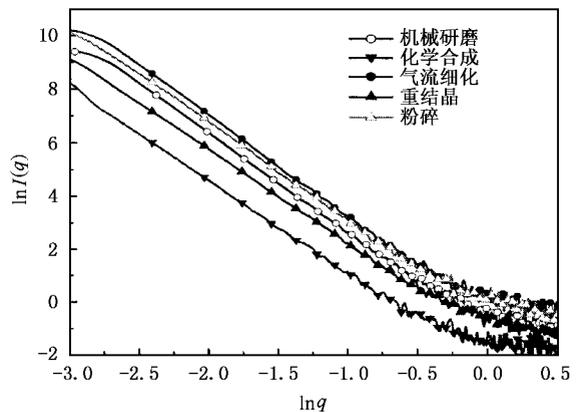


图 2 不同样品的分形关系曲线

化学合成法制备的样品散射强度相对最低, 说明该 TATB 样品中小角散射体相对最少, 即内部孔洞数密度小. Porod 常数为 0.13, 表明此种方法下制备的样品其孔洞总表面积也最小. 该样品的扫描电镜照片也显示颗粒表面所显微孔的数目相对其他方法少, 致密度高. 化学合成方法制备的样品微孔平均孔径最小, 并且微孔的比表面积最大.

表 2 不同样品的结构参数

制备方法	平均孔径/nm	比表面积(m^2/g)	表面分形维数 D_s	Porod 常数 K	界面厚度/nm	回转半径 R_G/nm
机械研磨	45.6	275.2	2.50	0.20	2.10	17.66
化学合成	41.5	367.4	2.43	0.13	2.37	16.07
气流细化	42.7	336.9	2.16	0.90	2.01	16.54
粉碎	43.0	304.4	2.24	0.68	2.10	16.65
重结晶	47.5	224.2	2.48	0.28	2.17	18.39

粉碎法和机械研磨法都是利用外力将样品材料细化.机械外力可诱发 TATB 样品颗粒破碎,进而使其细化,同时,在未破碎前也有裂缝存在,这都会使样品的表面积增大.从图 1 中的 SAXS 散射曲线可看到粉碎法比机械研磨法样品散射强度高,说明粉碎法制备的样品孔洞数密度大,而机械研磨的要比粉碎方法的平均孔径大.对比表 2 中的 Porod 常数,粉碎法比机械研磨的要大,也说明粉碎法制备的样品中孔洞总表面积更大.粉碎法得到的 TATB 样品表面比机械研磨法得到的表面光滑,这与样品各自的制备方法有关.

表 3 不同样品的微孔孔径分布(体积百分比)

制备方法	孔径范围				
	5—10nm	10—18nm	18—36nm	36—60nm	60—96nm
机械研磨	0.2	5.5	14.4	23.2	37.5
化学合成	0.1	4.3	11.4	21.7	34.0
气流细化	1.2	4.5	10.6	24.2	34.3
粉碎	0.2	7.9	12.6	24.0	33.7
重结晶	1.8	10.3	10.3	24.8	39.6

用重结晶方法分别于 1999 年 5 月、2001 年 1 月和 2002 年 9 月制备的 TATB 样品材料的 SAXS 实验散射曲线在图 3 中给出,它们的分形关系曲线如图 4 所示.

对图 3 的实验散射曲线进行数据处理,可得到样品的平均孔径、回转半径、分形维数等结构参数,结果见表 4.从表中数据分析认为,重结晶方法制备的 TATB 材料随着存放时间的增加,微孔的回转半

径和平均孔径变小,微孔比表面积增大,微孔表面趋于光滑.不同存放时间的重结晶样品材料的微孔孔径分布数据如表 5 所示.

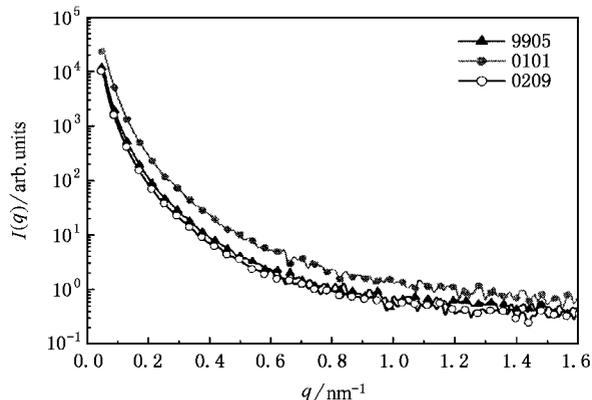


图 3 不同存放时间重结晶样品的初始散射曲线

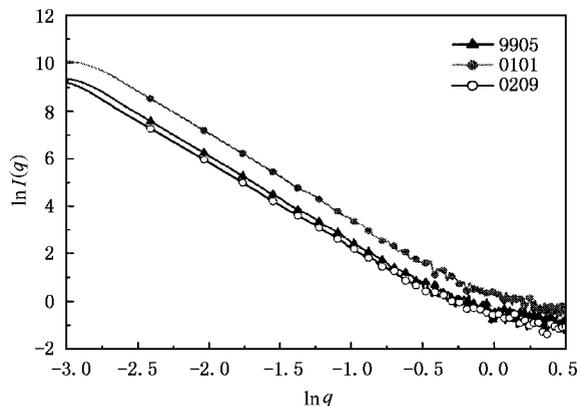


图 4 不同存放时间重结晶样品分形关系曲线

表 4 不同存放时间重结晶样品的结构参数

制备方法	平均孔径/nm	比表面积(m^2/g)	表面分形维数 D_s	Porod 常数 K	界面厚度/nm	回转半径 R_G/nm
重结晶 9905	43.7	312.8	2.43	0.38	2.17	16.92
重结晶 0101	44.4	241.6	2.44	0.69	2.10	17.19
重结晶 0209	47.5	224.2	2.48	0.28	2.17	18.39

表 5 不同存放时间重结晶样品的微孔孔径分布

制备方法	孔径范围				
	5—10nm	10—18nm	18—36nm	36—60nm	60—96nm
重结晶 9905	0.2	6.2	12.7	21.9	36.1
重结晶 0101	8.1	2.8	17.7	23.9	34.3
重结晶 0209	1.8	10.3	10.3	24.8	39.6

6. 结 论

由上述同步辐射 x 射线小角散射实验测量结果及讨论可知, TATB 粉末材料不同的制备方法对它的微观结构有明显的影 响, 即使是同一种方法制备的样品材料, 随着存放时间的增加, 其内部的微结构参数也会发生变化. 另外, 文献 [8, 9] 的研究结果表明, TATB 分子形成晶体时, 以层状晶体结构最为稳定,

并且不同粒径的样品材料其微孔平均尺度有一定的差异, 平均粒径较大的 TATB 晶粒上的微孔, 其平均孔径也较大. 但更为细致的、系统的研究工作(例如, 材料制备工艺条件和参数对其微孔结构的影响、材料的微结构参数与其感度及爆轰性能的关系等)尚值得进一步开展.

本文所采用的小角散射体结构模型为均匀球模型, 并且假定散射体系为多分散系, 这对于实际的 TATB 材料是比较粗略的近似. 因此, 还需要进一步改进和完善相应的小角散射理论模型(如采用非均匀球模型、考虑散射体间的干涉作用等), 使小角散射技术在研究 TATB 等含能材料微观结构方面更好地发挥其独特的作用.

感谢中国科学院高能物理研究所同步辐射国家实验室提供实验条件.

- [1] Tarver C *et al* 1996 *J. Phys. Chem.* **100** 5794
- [2] Mang J T *et al* 1999 *LAUR* 3194
- [3] Glatter O and Kratky O 1982 *Small Angle X-ray Scattering* (New York : Academic Press) p15
- [4] Li Z H *et al* 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1312 [in Chinese] 李志宏等 2000 *物理学报* **49** 1312]
- [5] Rong L X *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 630 [in Chinese] 荣利霞等 2003 *物理学报* **52** 630]
- [6] Dong H S and Zhou F F 1989 *High Explosives and Their Properties* (Beijing : Science Press) p267 [in Chinese] [董海山、周芬芬 1989 *高能炸药及相关物性能* (北京 : 科学出版社) 第 267 页]
- [7] Dong B Z *et al* 1995 *High Energy Phys. Nucl. Phys.* **19** 284 [in Chinese] [董宝中等 1995 *高能物理与核物理* **19** 284]
- [8] Chen B *et al* 2003 *Chinese J. Atom. Mole. Phys.* **20** 191 [in Chinese] [陈 波等 2003 *原子与分子物理学报* **20** 191]
- [9] Chen B *et al* 2004 *Chinese J. Atom. Mole. Phys.* **21** 83 [in Chinese] [陈 波等 2004 *原子与分子物理学报* **21** 83]

Experimental investigation of insensitive explosive $C_6H_6N_6O_6$ by small angle x-ray scattering technique *

Xia Qing-Zhong¹⁾ Chen Bo¹⁾ Zeng Gui-Yu²⁾ Luo Sun-Huo²⁾ Dong Hai-Shan²⁾
Rong Li-Xia³⁾ Dong Bao-Zhong³⁾

¹⁾(Institute of Nuclear Physics and Chemistry , China Academy of Engineering Physics , Mianyang 621900 , China)

²⁾(Institute of Chemical Materials , China Academy of Engineering Physics , Mianyang 621900 , China)

³⁾(Institute of High Energy Physics , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100039 , China)

(Received 16 September 2004 ; revised manuscript received 5 January 2005)

Abstract

Synchrotron radiation small-angle x-ray scattering (SAXS) technique was employed to investigate the pores in the insensitive high explosive $C_6H_6N_6O_6$ (TATB) manufactured by different methods. The microstructure parameters of the pores such as diameter distribution , fractal character , Porod constant , interface parameter and so on were obtained from SAXS results. Analyses of variations of the microstructure parameters were also made. It is shown that there is an obvious microstructure feature for each TATB sample.

Keywords : small angle x-ray scattering , insensitive explosive TATB

PACC : 6110 , 6170Q , 8140

* Project supported by the Science and Technology Foundation of China Academy of Engineering Physics (Grant No. 20020208).