

热损伤奥克托金 (HMX) 缺陷的 X 射线小角散射研究*

闫冠云^{1)†} 田强¹⁾ 黄朝强¹⁾ 顾小敏¹⁾ 孙光爱¹⁾ 陈波¹⁾
黄明²⁾ 聂福德²⁾ 柳义³⁾ 李秀宏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) (中国科学院上海应用物理研究所上海光源国家科学中心, 上海 201800)

(2011 年 9 月 24 日收到; 2011 年 12 月 22 日收到修改稿)

奥克托金 (HMX) 在温度作用下, 会发生热膨胀、相转变、热分解等物理、化学变化, 导致在材料内部产生大量缺陷, 进而会对其宏观性能造成明显影响. 为了深入了解热损伤 HMX 内部的缺陷演化, 本文采用 X 射线小角散射和原子力显微技术研究了热损伤 HMX 的内部缺陷. 结果发现 HMX 在 180 °C 相变过程中散射曲线有明显的变化, 颗粒内部生成了大量 10nm 左右的孔洞, 随着加载时间延长, 其尺寸增大到 25nm, 数量明显降低. 当 HMX 在 190 °C、200 °C 保温 5h 时, 由于 HMX 热分解内部有新缺陷生成, 小角散射发现其尺寸约为 5 至 8nm, 随着加载温度升高, 其数量增加.

关键词: 小角散射, HMX, 相转变, 微孔洞

PACS: 61.10.Eq, 61.43.Gt

1 引言

奥克托金 (HMX) 是一种高能硝胺类炸药, 因其良好的爆轰性能在军事上应用广泛. HMX 具有 α , β , γ , δ 等晶型, 其中 β -HMX 具有最高的密度及稳定性, 通常炸药配方中的 HMX 都为 β 相. 在外界环境温度刺激下, HMX 会发生热膨胀、 β - δ 相转变、热分解等物理、化学过程^[1,2], 导致材料中生成孔洞和裂纹, 造成了材料感度升高及其它宏观性能改变^[3,4]. 因此表征温度引起的 HMX 缺陷变化对研究热损伤 HMX 材料宏观性能具有重要意义.

密度沉降法和显微方法是表征 HMX 晶体缺陷的常见方法^[5-7], 但二者的分辨率不高, 适合测量尺度在微米量级的缺陷. 扫描电镜和原子力显微镜 (AFM) 可以获得材料纳米尺寸微结构, 但是测量

结果局域性很强, 不能很好反映材料的整体结构. 小角散射技术 (SAS) 可以得到缺陷数量和尺寸分布信息, 具有统计性好、样品制备简单、无损检测等优点, 目前国内外已有应用 SAS 技术研究含能材料微结构的报道^[8-12]. Peterson 等^[13] 通过光学显微方法结合 X 射线小角散射 (SAXS) 分析了 HMX 基 PBX 材料在温度加载条件下的微结构损伤, 给出了 PBX 材料孔洞的平均尺寸、数量随加载温度的变化规律, 对热损伤引起的缺陷演化机理研究具有重要意义. 但是 PBX 材料成分复杂, 材料各组分对内部缺陷的贡献尚不清楚, HMX 作为 PBX 的主要成份, 分析其缺陷在温度加载中的变化可以为 PBX 热损伤效应研究提供重要数据. 本文采用 SAXS 和 AFM 技术表征了热损伤 HMX 的纳米尺度微观结构, 分析了 HMX 内部缺陷在温度加载时的演化特征.

* 中国工程物理研究院科学技术发展基金重点课题 (批准号: 2010A0103002) 和国家自然科学基金面上项目 (批准号: 11072225) 资助课题.

† E-mail: yanguan@126.com

2 实验

2.1 样品

高品质降感 HMX 晶体颗粒由中国工程物理研究院化工材料研究所提供, 颗粒尺寸大于 420 μm , 分别在 160 $^{\circ}\text{C}$ 保温 1 h, 3 h, 180 $^{\circ}\text{C}$ 保温 1 h, 3 h, 5 h, 190 $^{\circ}\text{C}$ 和 200 $^{\circ}\text{C}$ 保温 5 h, 然后在空气中自然冷却. 采用 X 射线衍射 (XRD) 分析了保温后样品的相转变情况, 并用 AFM 观察温度加载引起的微结构变化.

2.2 小角散射技术

SAXS 在上海同步辐射 (SINAP) 小角散射实验站开展, 入射 X 射线波长 $\lambda = 0.1239 \text{ nm}$, 样品到探测器的距离为 5.1 m, HMX 样品用 3M 胶带封装在厚度为 2 mm 直径为 5 mm 的样品室中. X 射线经样品散射后被探测器记录为二维数据, 通过软件 (MySAS)^[14] 可以得到散射强度曲线, 考虑样品室的散射、本底及透过率修正, 纯样品的散射信号可以按如下公式修正^[15]:

$$I_s = \frac{I_1}{K_1} - \frac{I_2}{K_2}$$

其中 I_1 为样品和样品室的总散射强度, I_2 为空样品室散射强度, K_1, K_2 为相应的后监视器计数.

HMX 样品内部孔洞与 HMX 晶体之间存在电子密度差, 从而使入射 X 射线发生散射, 散射强度 $I(q)$ 是矢量 $q = 4\pi \sin \theta / \lambda$ 的函数, 其中 λ 为 X 射线波长, θ 为 1/2 散射角度. 不考虑孔洞之间的相互作用, 并假定孔洞近似为球形, 则具有不同尺寸分布的孔洞散射体系散射强度为^[16,17]:

$$I(q) = \left(\frac{4\pi}{3}\right)^2 N_0 \Delta\rho^2 \int_0^\infty f(R) R^6 F^2(q, R) dR,$$

$$F(q, R) = \frac{\sin(qR) - qR \cos(qR)}{(qR)^3},$$

其中 R 为散射粒子半径, $\Delta\rho$ 表示散射粒子电子密度差, $F(q, R)$ 为单粒子形状因子, $f(R)$ 为散射粒子的尺寸分布, N_0 为单位体积内散射粒子总数量, 因而半径为 R 的孔洞数量分布 $N(R) = N_0 f(R)$. 上述计算假定了样品内部仅为 HMX 和孔洞两相体系, 而实际上 HMX 在温度加载过程中存在相转变, 并不是纯粹的两相体系, 通过计算发现 δ -HMX 与 β -HMX 间的电子密度

差 ($3.25 \times 10^{22}/\text{cm}^3$) 仅为 β -HMX 与孔洞间的电子密度差 ($5.90 \times 10^{23}/\text{cm}^3$) 的 5.5%, 因而实验获得的散射信号主要来自于样品内部的缺陷.

3 结果及分析

3.1 XRD 和 AFM 分析

XRD 测量结果如图 1 所示, 160 $^{\circ}\text{C}$ 保温 3 h 的样品衍射谱与原始样品基本相同, 表明在 160 $^{\circ}\text{C}$ 时 HMX 样品还没有相转变发生. 而在 180 $^{\circ}\text{C}$ 保温 5 h 的样品出现了 δ 相衍射峰, 同样 200 $^{\circ}\text{C}$ 保温的 HMX 也有明显的 δ 相衍射峰, 说明在这两个温度下, 样品发生了明显的 $\beta \rightarrow \delta$ 相转变. 180 $^{\circ}\text{C}$, 200 $^{\circ}\text{C}$ 处理后的样品中仍有 β 相衍射峰存在. Saw 等人对 100 μm 的 HMX 加热实验发现其在 165 $^{\circ}\text{C}$ 保温 4 h 可以发生完全的 $\beta \rightarrow \delta$ 相转变^[18], 且颗粒大的 HMX 相转变速率更快. 本实验选用的 HMX 颗粒尺寸在 420 μm 以上, 且加载温度更高, 因而发生了完全的相转变, 残余的 β 相源于样品在室温保存时的 $\delta \rightarrow \beta$ 相的逆转变^[19,20].

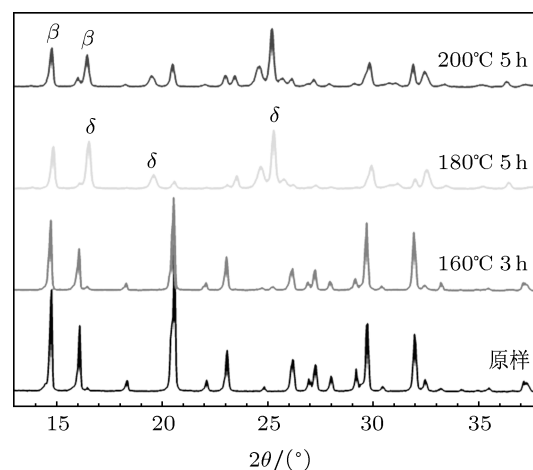


图 1 HMX 样品在不同温度下的 XRD 谱

HMX 样品初始状态为半透明颗粒, 而在 180 $^{\circ}\text{C}$ 加热之后, 转变成了不透明的白色颗粒, 其原因是由于 HMX 在温度加载过程中内部结构被破坏, 产生了大量孔洞、裂纹结构. 这种结构损伤同时发生在材料内部和表面, 为了直观地给出 HMX 的结构破坏情况, 我们用 AFM 观测了 HMX 表面结构, 如图 2 所示, 图中以色谱反映样品表面高度, 明亮区域为凸起而暗色区域表示

凹坑或孔洞. HMX 原始样品表面颗粒相对较规整, 孔洞和裂纹相对较少, 而 180 °C 保温时 HMX 颗粒破碎、出现了大量的孔洞及裂纹, 说明 HMX

在 180 °C 温度加载时开始出现明显的结构损伤. 200 °C 保温 5 h 样品的缺陷尺寸相对更大, 说明此时的材料破坏更严重.

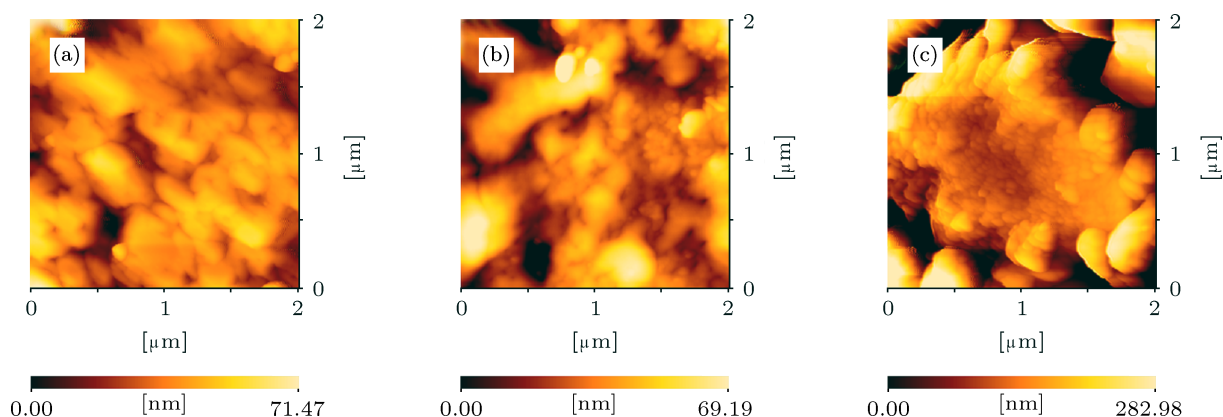


图 2 HMX 样品的在不同加热温度下的 AFM 图 (a) HMX 原样; (b) 180 °C 保温 3 h; (c) 200 °C 保温 5 h

3.2 小角散射分析

3.2.1 HMX 相转变过程中的缺陷变化

如图 3 所示, HMX 在 180 °C 保温 1 h 和 3 h 的样品散射强度较 160 °C 保温的样品明显增加, 同时散射曲线出现了凸起, 凸起区域随着保温时间增加往低 q 偏移. 根据小角散射理论, 样品散射曲线变化反映了样品内部微结构的差异, 实验选用对数正态分布拟合了 160 °C, 180 °C 保温 1 h 和 3 h 样品的散射曲线. 图 3 中的实线为拟合曲线, 结果显示拟合线与实验数据符合得很好. 分析得到的孔洞参数见表 1, 结果表明 HMX 样品在 160 °C 保温时内部孔洞很少, 而 180 °C 保温的样品内部出现了大量孔洞, 其平均尺寸约为 12 nm, 增加保温时间到 3 h 时, 其平均尺寸增加到 13.5 nm. 需要说明的是在 160 °C 保温的 HMX 样品的孔洞尺寸很大, 而实验的测量范围不能完全反应其结构信息. 通过该分析可以对 160 °C 的缺陷含量进行评估, 并且主要的微结构变化多在 160 °C 以上保温时产生, 因而分析结果的偏差对最终的结论影响较小.

根据 XRD 的测量结果, HMX 在 180 °C 会发生 $\beta \rightarrow \delta$ 相转变. 对于 β -HMX, $a = 0.654$ nm, $b = 1.105$ nm, $c = 0.870$ nm, 对于 δ -HMX $a = 0.771$ nm, $b = 0.771$ nm, $c = 3.255$ nm^[21,18,19]. 在 c 方向的尺寸差异使得相转变过程存在明显的各向异性膨胀, 材料内部应力增大, 造成晶体破坏, 继而会产生

大量的孔洞和裂纹. 图 2(b) 的 AFM 观测结果发现 HMX 在 180 °C 保温时材料有明显的结构损伤, Glascoe 等人的扫描电镜结果也发现 HMX 基 PBX 在 180 °C 加热 3 h 有明显的材料破碎现象^[22]. 因而在 180 °C 产生的缺陷主要来源于 HMX 由 β 到 δ 相的转变过程.

表 1 160 °C 与 180 °C 保温 HMX 缺陷对比

温度条件	R/nm	N_0	S_V
160 °C 1 h	84.5	1	238
160 °C 3 h	85.6	2	360
180 °C 1 h	12.0	561	665
180 °C 3 h	13.5	668	1477

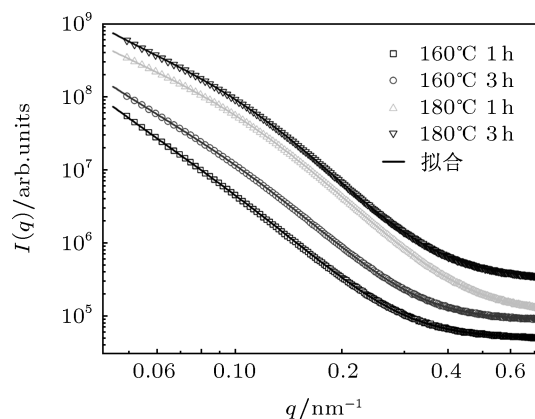


图 3 160 °C, 180 °C 保温处理后 HMX 样品的 SAXS 曲线

3.2.2 热分解过程中的缺陷变化

180 °C, 190 °C, 200 °C 保温 5 h 的 HMX 样品散射强度随加热温度提高逐渐增加, 如图 4 所示. 在 180 °C 保温 5 h 的样品散射强度略低于图 3 中 180 °C 保温 1 h 和 3 h 的样品. 相对于 180 °C 保温 5 h 的样品, 190 °C, 200 °C 保温 5 h 的 HMX 样品散射强度又开始增大, 其中 200 °C 保温 5 h 的样品散射曲线在 $q = 0.2 \text{ nm}^{-1}$ 处出现凸起. HMX 散射曲线的变化表明有新的缺陷产生, 结合相转变过程产生的缺陷, 这里采用双分布模型拟合样品曲线, 拟合得到的缺陷参数见表 2. 结果显示材料内部的大孔洞尺寸范围为 25—30 nm, 随着温度增加, 尺寸增大, 数量减少; 小孔洞尺寸范围在 5—8 nm 之间, 随着温度升高, 其尺寸增加, 数量增多.

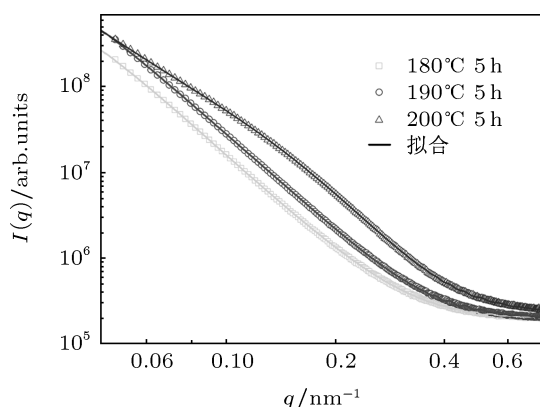


图 4 180—200 °C 保温 5 h 后样品的 SAXS 曲线

根据 3.2.1 节分析, HMX 相转变诱导的缺陷尺寸随着保温时间延长而增大; Brando 用原位 AFM 也观测到了 HMX 在相转变时表面缺陷增长的现象 [23]. 因而 180 °C, 190 °C, 200 °C 保温 5 h 的 HMX 样品中的大孔洞应当为相转变过程诱导产生的, 其在恒温过程中的生长、合并生成了更大的孔洞, 所以拟合结果显示大孔洞含量减少. HMX 材料在加温至 182 °C 时会发生热分解反应, 生成 N_2O 和 CH_2O 等气体 [24,25], 热分解气体产物的增加使材料内部压力增大, 进而产生新的缺陷. 加热温度越高, 热分解反应速率越大, 相同时间内生成的热分解气体也越多. 因此, 新产生的 5—8 nm 小尺寸缺陷来自于 HMX 的热分解过程.

综合 HMX 在相转变以及热分解过程中的孔洞分析结果, 图 5 将各样品的孔洞数量分布做了对比. 图 5(a) 的大尺寸孔洞分布对应材料在相转变过程

中的结构损伤, 其在 180 °C 保温 1 h 和 3 h 开始出现, 而当保温时间增加以及温度提高时, 其尺寸由十几 nm 增大到二十几 nm, 而孔洞数量则逐渐降低. 图 5(b) 的小尺寸孔洞分布与材料热分解时的损伤有关, 从图上可以看出随加热温度增加, 其尺寸增大、数量增多.

表 2 保温 5 h 的样品缺陷对比

温度条件	R_1/nm	N_1	R_2/nm	N_2	S_V
180 °C 5 h	25.0	24	5.9	258	918
190 °C 5 h	29.9	23	6.6	644	1497
200 °C 5 h	30.8	18	8.3	1398	1339

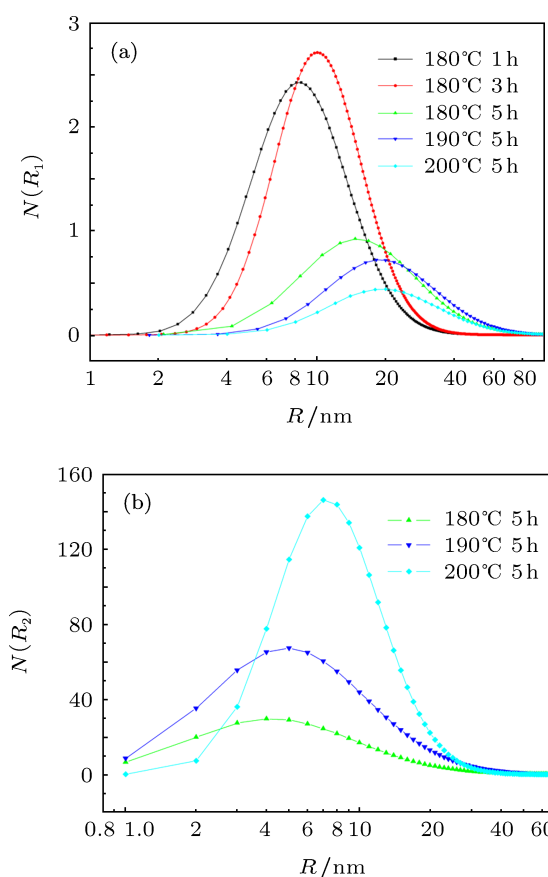


图 5 不同加温条件下 HMX 样品的孔洞数量分布对比 (a) 大尺寸孔洞分布; (b) 小尺寸孔洞分布

3.2.3 与 HMX 基 PBX 孔洞变化的比较

PBX 9501 是以 HMX 为主要成分的黏结剂型炸药. Peterson 等人发现 PBX 9501 在 175 °C 左右开始出现 10 nm 左右的孔洞 [13](图 6), 温度升高到 190 °C 时, 孔洞尺寸增大至 20 nm 左右, 孔洞数量却明显减少, 我们的研究结果与之类似. 说明热损伤 PBX 材料的微结构变化主要源于内部 HMX.

由于测量范围差异, Peterson 等人没有给出小尺寸孔洞信息, 但实验结果表明高温加载时 PBX 微结构也开始出现新的变化. 如图 6(a), 6(b) 中的箭头所示, PBX 在加载温度高于 190 °C 时孔洞尺寸不再增加, 而孔洞数量也不再满足降低的规律, 其原因可能源于 HMX 的热分解过程. 从表 2 结果可以看出 190 °C 和 200 °C 保温 5 h 的 HMX 样品小尺寸孔洞数量有明显增加, 因而造成了孔洞平均尺寸下降, 平均数量增多.

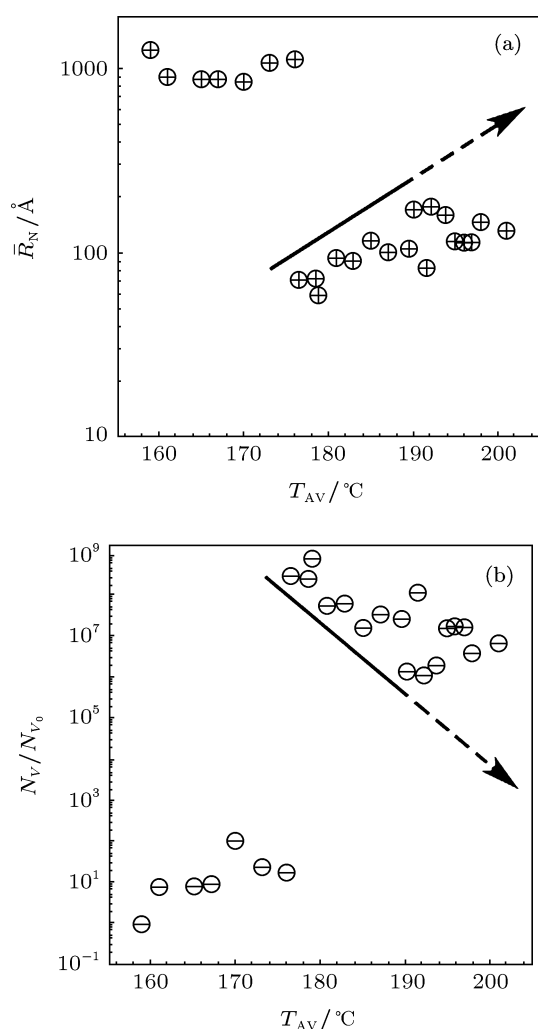


图 6 HMX 基 PBX 样品温度加载过程中孔洞变化 (a) PBX 内部平均孔洞半径随加载温度的变化; (b) PBX 中相对孔洞数量随加载温度的变化

样品散射曲线在高角度满足 Porod^[16,17] 定律, $I(q) = I_0 q^{-4}$, 其中 $I_0 = 2\pi\Delta\rho^2 S_V$, $\Delta\rho$ 是微孔与 HMX 间的电子密度差, S_V 是单位体积内的

缺陷表面积, 分析结果见表 1、表 2. 通过比较发现 HMX 颗粒样品在加温过程中的平均缺陷数量及内表面积变化的幅度都要明显小于 PBX 材料, PBX 材料在加温过程中孔洞数量增加了至少 10^4 倍 (图 6b), 而 HMX 样品加温前后孔洞数量变化小于 10^3 , 同样 PBX 的内表面积变化也大于 HMX 颗粒. PBX 内部的 HMX 在制备过程中生成了很多潜在损伤区域, 在温度加载过程中这些区域由于微应力更高因而更容易发生损伤破裂^[26], 因而 PBX 材料在加温过程中生成的缺陷更多.

综上所述, 实验发现 180 °C 保温的 HMX 开始生成大量的缺陷, 结合 XRD 以及 AFM 的观测结果可以看出 HMX 在相转变过程中存在明显的结构损伤, 而 HMX 热分解相关的材料损伤对样品散射的贡献在 180 °C, 190 °C, 200 °C 保温 5 h 时的样品中开始显现. 分析这些缺陷的尺寸及数量变化规律, 可以为 HMX 的热损伤机理研究提供参考. HMX 颗粒与 PBX 9501 材料具有相似的缺陷演化规律, 印证了 PBX 材料微结构变化主要源于内部 HMX^[27]. 实验对 HMX 样品热分解过程中的小尺寸孔洞的分析有助于解释 PBX 材料高温加载时的缺陷变化.

4 结论

本文利用 SAXS 技术分析了 HMX 在不同温度加载条件下的内部缺陷. 结果表明 HMX 在 160 °C 保温时的缺陷变化很小, 说明热膨胀对材料的破坏相对较小. HMX 在 180 °C 保温时发生了 $\beta \rightarrow \delta$ 相转变, 相转变过程中的各向异性体积膨胀在材料中诱导出了新的缺陷, SAXS 拟合结果表明其生成了约 10 nm 左右的孔洞, 随着保温时间增加, 孔洞尺寸增大到 25 nm, 孔洞数量下降. 190 °C, 200 °C 保温 5 h 的 HMX 样品内部热分解气体产物增加, 导致材料产生新的缺陷, 其尺寸约为 5—8 nm, 随着加载温度升高其尺寸增大, 同时数量也在不断增加. 分析 HMX 在温度加载过程中的缺陷尺寸和数量变化, 对热损伤 HMX 和 HMX 基 PBX 的性能评估具有一定意义, 同时也可作为 HMX 的损伤机理研究提供参考.

- [1] Henson B F, Smilowitz L, Asay B W, Dickson P M 2002 *J. Chem. Phys.* **117** 3780
- [2] Levitas V I, Henson B F, Smilowitz L 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 235702
- [3] Berghout H L, Son S F, Skidmore C B 2002 *Thermo-Chimica Acta.* **384** 261
- [4] Hsu P, Souers P C, Chidester S 2007 *Propell. Explos. Pyrot.* **32** 509
- [5] Heijden A E D M, Bouma R H B 2004 *Cryst. Growth. Des.* **4** 999
- [6] Xu R, Kang B, Huang H, Chen Y, Jiang Y, Xia Y, Nie F. 2010 *Chin J. Energ. Mater.* **5** 518 (in Chinese) [徐瑞娟, 康彬, 黄辉, 陈娅, 姜燕, 夏云霞, 聂福德 2010 含能材料 **5** 518]
- [7] Borne L, Beaucamp A 2005 *Meas. Sci. Technol.* **16** 925
- [8] Chen B, Dong H S, Dong B Z 2003 *Chin J. At. Mol. Phys.* **20** 191 (in Chinese) [陈波, 董海山, 董宝中 2003 原子分子物理学报 **20** 191]
- [9] Xia Q Z, Chen B, Zeng G Y 2005 *Acta. Phys. Sin.* **54** 7 (in Chinese) [夏庆中, 陈波, 曾贵玉 2005 物理学报 **54** 7]
- [10] Mang J T, Hjelm R P, Elizabeth, Francois G. 2010 *Propell. Explos. Pyrot.* **35** 7
- [11] Willey T M, Hoffman D M, Buuren T V, Lauderbach L 2009 *Propell. Explos. Pyrot.* **34** 406
- [12] Stoltz C A, Mason B P, Hoope J 2010 *J. Appl. Phys.* **107** 103527
- [13] Peterson P D, Mang J T, Asay B W 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 093507
- [14] Huang C Q, Xia Q Z, Yan G Y, Sun G A, Chen B 2010 *Nucl. Sci. Tech.* **21** 325
- [15] Rong L X 2003 *Ph. D. Dissertation* (Beijing: Institute of High Energy Physics Chinese Academy of Sciences) (in Chinese) [荣利霞 2003 博士学位论文 (北京: 中国科学院高能物理研究所)]
- [16] Glatter O, Kratky O 1982 *Small Angle X-ray Scattering* (New York: Academic Press) p13
- [17] Mang J T, Skidmore C B, Hjelm R P 2000 *J. Mater. Res.* **15** 1199
- [18] Saw C K 2002 *Proceedings of 12th International Detonation Symposium*, San Diego, August 11-16, 2002 UCRL-JC-145228
- [19] Xue C, Sun J, Kang B 2010 *Propell. Explos. Pyrot.* **35** 333
- [20] Weese R K, Burnham A K 2005 *Propell. Explos. Pyrote.* **30** 344
- [21] Sullenger D, Cantrell J, Beiter T 1994 *Powder Diffraction* **9** 2
- [22] Glascoe E A, Hsu P C, Springer H K, DeHaven M R, Tan N, Turner H C 2010 *Thermochimica Acta* **515** 58
- [23] Weeks B L, Ruddle C M, Zaug J M 2002 *Ultramicroscopy* **93** 19
- [24] Behrens R, Bulusu S 1995 *Fall Meeting of the Materials Research Society*, Boston, 27 Nov-1 Dec 1995 CONF-951155-14
- [25] Sharia O, Kuklja M M 2010 *J. Phys. Chem. A* **114** 12656
- [26] Mang J T, Skidmore C B, Son S F, Rieker T P 2002 *Shock Compression of Condensed Matter*, New York, 2001 833
- [27] Skidmore C B, Phillips D S, Howe P M 2000 *Proceedings 7th International Detonation Symposium*, Snowmass Village, 1998 556

A small-angle X-ray scattering study of micro-defects in thermally treated HMX*

Yan Guan-Yun^{1)†} Tian Qiang¹⁾ Huang Chao-Qiang¹⁾ Gu Xiao-Min¹⁾
Sun Guang-Ai¹⁾ Chen Bo¹⁾ Huang Ming²⁾ Nie Fu-De²⁾
Liu Yi³⁾ Li Xiu-Hong³⁾

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 Shanghai Apply Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China*)

(Received 24 September 2011; revised manuscript received 22 December 2011)

Abstract

The defects in HMX, induced by thermal expansion, phase transition and chemical decomposition, have large effects on the performance of HMX. In this work, the defects of HMX samples under heat treatment are characterized by small angle X-ray scattering (SAXS) and atomic force microscopy. A large number of pores with an average size of 10 nm are found during the β - δ phase transition of HMX (180 °C), and the pores increase in size and decrease in number with time increasing. A new population of small pores with sizes of 5—8 nm are produced in HMX during the thermal decompositions (190 °C and 200 °C). The size and the number of the small pores increase with temperature increasing.

Keywords: SAXS, HMX, thermal insult, pores

PACS: 61.10.Eq, 61.43.Gt

* Project supported by the Science and Technology Foundation of Chinese Academy of Engineering Physics (Grant No. 2010A0103002) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11072225).

† E-mail: yanguany@126.com