

文章编号:1006-9941(2005)02-0128-04

小角散射(SAS)技术在含能材料结构表征中的应用

曾贵玉¹,李长智²

(1. 中国工程物理研究院化工材料研究所,四川 绵阳 621900;

2. 绵阳师范学院化学系,四川 绵阳 621000)

摘要:较详细分析了小角散射(SAS)技术测试含能材料结构的原理,对国内外 SAS 技术在含能材料结构表征方面的应用进行了综述。国内外的研究表明:SAS 技术不仅可表征单质炸药粉体的特定微观结构,还可对炸药药柱及 PBX 的特定微观结构进行定量测量,对超细及纳米含能材料的团聚状态表征也具有良好应用前景。

关键词:分析化学;小角散射(SAS)技术;含能材料结构

中图分类号:TJ55;O626

文献标识码:A

1 引言

众所周知,含能材料结构如颗粒尺寸及分布、比表面积、形貌、缺陷、孔隙尺寸及分布、团聚状态等将影响含能材料感度和作功能力。含能材料在制造、加工等过程(如配方、造粒、成型、加工、物理损伤、化学损伤或老化等)中将产生缺陷(如孔、裂纹等),这些缺陷在撞击或冲击波作用下会产生局部热区域——热点,临界热点温度很大程度上取决于缺陷的尺寸和形状,因此炸药孔隙尺寸及分布的改变将引起炸药响应的显著改变^[1]。超细含能材料由于微观结构上的特殊性,它对外界刺激(如高压长脉冲下的机械刺激或低压短脉冲下的冲击波刺激)的反应不同,微观结构的微小改变可能引起超细含能材料性能的突变。分子动力学模拟研究也表明,纳米尺寸的缺陷对冲击到爆轰转变的影响尤为显著^[2]。另外,为预测炸药特性、评价加工过程及贮存过程对炸药性能的影响,也需要对炸药结构特别是比表面积、孔隙种类(开孔、闭孔)、孔隙尺寸及分布、颗粒尺寸及分布等进行准确测量。

测量含能材料结构的方法较多,如 X 射线衍射法、粒度仪法、透射电镜法(TEM)、激光拉曼散射法、比表面积法、偏光显微镜法(PLM)、扫描电镜法(SEM)等。这些方法在表征样品时,统计所需的少量样品必须从大样本材料中取出,不仅操作繁琐,某些情况下还会破坏样品的原生结构,分析结果有时不能反映样品原始状态。与上述方法相比,小角散射(Small-

Angle Scattering, SAS)技术则克服了这些缺点,它不用进行特殊的样品制备即可探测样品本体的尺寸分布及形貌,分析原始状态样品,且测量区域大,一次测试中可对样品相当数量的粒子进行扫描,真实反映样品的实际情况,精确评价样品的结构。

本文就小角散射技术所采用的原理及目前在含能材料结构表征中的实际应用进行了概述,展望了该技术在超细含能材料结构表征中的可能应用。

2 小角散射原理^[3~11]

小角散射包括小角中子散射(SANS)和小角 X 射线散射(SAXS)两种,其基本原理是一样的,只不过采用的光源不同而已:前者采用中子作光源,后者采用 X 射线作光源。测试时,用一束中子或 X 射线轰击样品,设样品的散射长度密度函数为 $\rho(r)$, $\rho(r)$ 代表了样品的结构特征, $\rho(r)$ 的波动反映了样品的微区结构, $\rho(r)$ 的波动会引起小角散射现象,散射光强度 $I(Q)$ 可实验检测。

$I(Q)$ 与样品单位体积内的颗粒数量、粒子体积的平方及颗粒平均散射长度密度与周围介质平均散射长度密度之差的平方成比例。即对不存在颗粒相互作用、分散在同一介质中的单分散体系, $I(Q)$ 可表述为:

$$I(Q) = N\Delta\rho^2V^2[p(q)] \quad (1)$$

式中, N 是单位体积内扫描的颗粒数, $\Delta\rho$ 是颗粒平均散射长度密度与周围介质平均散射长度密度之差, V 是颗粒体积, $p(q)$ 是归一化颗粒形状因子, $p(q)$ 与 $\rho(r)$ 的傅里叶转换有关。

对不存在颗粒相互作用、分散在同一介质中的多分散体系, $I(Q)$ 可表述为:

收稿日期:2004-06-25;修回日期:2004-09-02

作者简介:曾贵玉(1969-),男,硕士,副研究员,从事超细材料及含能材料制备及性能研究。e-mail: Guiyuzeng@sina.com

$$I(Q) = \Delta\rho^2/M \int N(R)V(R)^2 P(Q,R) dR \quad (2)$$

(1)、(2)经边界条件假设和函数变换后,均可得到:

$$I(Q) = kQ^{-D} \quad (3)$$

式中, k 是常数, D 是样品的分维, Q 是散射矢量。

$$Q = (4\pi/\lambda) \sin(\theta/2) \quad (4)$$

式中, λ 是入射波波长, θ 是散射角。

因此,通过改变 θ 、采用不同的入射波波长,由(4)可得到不同的 Q ,再测得 Q 对应下的 $I(Q)$,则在双对数坐标图中,由(3)可作出 $I(Q)$ 与 Q 的关系曲线,由曲线的线性关系和斜率,可得到样品的分形特征、分形维数 D 、团聚体粒径和一维颗粒粒径等结构信息。

根据 Porod 定律,当 $Q \gg 1$ 时,可得到:

$$I(Q) = 2\pi S/Q^4 \quad (5)$$

式中, S 是比表面积。假设颗粒呈球形高斯分布,则通过适当的模型模拟,可得到样品的比表面积、晶体孔隙尺寸及分布等信息。

采用 SAS 技术测试样品结构时,为确保得到单个的散射事件,要求样品要薄、密度要低。测试时,可将样品分散在一种特殊的液体混合物介质中,通过介质比例的改变,使散射长度密度的差异 $\Delta\rho$ 发生连续变化,同时通过改变测试条件,使其出现不同的结构特征,这样就可分辨并分离出不同的结构特征,从而得到样品的诸多结构信息。

3 小角散射技术在含能材料结构表征中的应用

SAS 技术的测试原理和特点决定了它是检测含能材料结构的非破坏性方法,因而在含能材料结构检测方面获得了广泛应用。该方法不仅适用于细颗粒及粗颗粒的含能材料结构检测,还适用于压制药柱的结构检测。美国洛斯阿拉莫斯国家实验室(LANL)的 Mang J T 等人^[10]采用 SANS 技术,在 Manuel Lujan Jr. 中子散射中心的低 Q 衍射仪上(LQD)对多种含能材料样品进行测试,并在墨西哥大学采用 SAXS 技术对含能材料样品进行测试,同时采用传统检测方法对 SAS 技术得到的数据进行筛选,用空单元和背景散射方法对数据进行修正,通过与标准样品比较和对样品厚度进行归一化处理得到绝对强度。他们采用 SAS 技术在较宽的尺寸范围内对不同初始状态和有损伤(物理损伤、热损伤等)的含能材料进行了检测,这些材料包括:TATB、HMX、PETN、PBX-9501 及纳米含能材料等。

3.1 单质含能材料结构的表征

Peterson 等人^[3]采用 SANS 技术对不同颗粒 HMX

的结构进行了表征,结果表明:细颗粒 HMX 样品较粗颗粒样品具有更高的比表面积,粗颗粒 HMX 的孔隙较细颗粒大很多,药柱的压制过程将影响样品的比表面积,压制过程使粗颗粒的比表面积略有增大,他们认为这可能是由于粗颗粒 HMX 晶体发生了破碎;压制后细颗粒 HMX 的比表面积降低,两种粒径的 HMX 样品的孔隙尺寸均减小,他们认为可能是由于孔的塌陷和内部破裂引起的。其它含能材料的 SAS 测试数据也得到了相似的结论。

Mang J T 等人^[12]采用 SAXS 技术测试了干胺法 TATB(DA-TATB)药柱中 TATB 颗粒间的孔隙。他们首先将 TATB 压制成一系列密度为 1.60 g/cm³ 的药柱,药柱厚度控制在 0.05~0.3 cm 之间。在常规操作条件下检测到直径为 1 nm~2 μm 的孔。SAXS 曲线表明,厚度在 0.05~0.1 cm 之间的药柱的 SAXS 曲线形状相同,但在 0.2 cm 处曲线发生了变化,对 0.2~0.3 cm 较厚的药柱,SAXS 呈现出明显的差异。在假设孔隙呈球形的前提下,SAXS 测试得到的孔隙分布与水银渗透法得到的结果相符。采用机械研磨法使 TATB 细化后,得到的 UF-TATB 内部孔隙平均尺寸减小、比表面积增大。

陈波等^[13]利用同步辐射 X 射线小角散射技术对不同粒径 TATB 的微观结构进行实验测量,获得了 TATB 的 SAXS 测量谱。对实验谱数据进行处理,得到了 TATB 内部微孔大小等结构参数,表明不同粒径 TATB 的微孔平均尺度不同,平均粒径较大的 TATB 晶粒的微孔平均孔径也较大,并认为:不同的制备工艺和条件是造成微孔大小和分布不同的一个主要原因。

3.2 药柱压制过程中含能材料结构的表征

在药柱压制过程中,为了获得所需密度,需要采用特定的压制条件,压制过程中的晶体破裂将导致样品微观结构的变化,SAXS 技术可用来评价压制强度对样品微观结构的影响。Mang J T 等人^[14]采用 SAS 技术测试了 92% TMD 的 PBX9502 样品的结构特征:将造型粉在不同压力条件下压制成型,用钻石砧骨锯沿中心线切割,并用 1 μm Al₂O₃ 磨光粉打磨成 0.762 mm 厚的方块,再用 SAXS 技术探测各药柱的颗粒形貌、孔隙、晶体尺寸及尺寸分布。与单质炸药不同的是,由于加入了粘结剂,因此在 PBX 9502 的 SAXS 曲线上出现了来自内部孔隙和多聚物粘结剂的明显信号,这有利于帮助理解老化和外部损伤所造成微观结构的改变,从而把握其安全性能和爆轰性能。

3.3 老化前后含能材料结构的表征

SAS 技术还用来研究老化前后单质粉体及药柱中含能材料结构的变化。如 Mang J T 等人^[15]采用 SAS 技术研究了热处理老化前后 PBX9501 药柱的孔隙,他们将 PBX9501 药柱在 180 °C 的炉子上分别处理 0, 15, 30 min, 然后借助光学显微镜进行观察,发现:随着热处理时间的延长,孔隙增大、晶体晶型发生改变(从 β 型转变为 δ 型)、晶体裂纹也在增加。他们又采用 SAS 技术对这些变化及样品平均孔隙尺寸、比表面积等微观结构进行了定量测定。除对 TATB、HMX 粉体及药柱的结构特征进行定量检测外,还对 PETN 的颗粒形貌、尺寸及分布等微观结构进行了检测,并与偏光显微镜、光衍射得到的结果进行了比较。

3.4 超细及纳米材料结构的表征

在纳米材料微观结构的表征上,SAS 技术也同样表现出广阔的应用空间。如 Hedden 等人^[16]采用 SANS 技术研究了纳米薄膜中闭孔的含量;秦麟卿等人^[17]根据 SAXS 原理,采用分割分布函数法,测试了纳米氧化铝粉末中的微孔尺寸及尺寸分布;徐跃^[18]采用 SAXS 技术的对数高斯分布函数方法研究了氧化锌纳米粒子的粒度分布,测得了其平均粒度及粒径分布的标准偏差;文潮等人^[19]采用多种方法对合成的纳米石墨粉颗粒粒度进行了测量,表明在所采用的五种方法中,采用 SAXS 法得到的粒径值与比表面积法、TEM 和激光拉曼散射法测量结果基本一致;朱卫华等^[20,21]采用 SAXS 技术对硅粉水泥石中的微孔孔径分布和微孔孔界面分形结构进行实验研究,得到了所测硅粉水泥石的孔径分布、平均孔径及微孔界面具有分形结构特征。在超细材料团聚体结构的表征上,SAS 技术也大有可为。郁可等人^[22]采用 SAXS 技术研究超细粉末团聚体的结构,发现 SAS 实验可有效检测超细粉末团聚体的分形结构,得到分维和团聚体、一次颗粒的平均粒径等结构信息。

因此,SAS 技术将在含能材料结构研究中发挥重要作用。借助 SAS 技术,不仅可检测含能材料结构,还可对其团聚状态进行定量表征,SAS 技术在超细含能材料及纳米含能材料微观结构表征方面具有广阔应用前景。另外,SAS 技术还广泛应用到其它各种材料领域,每年发表 SAS 技术应用方面的论文也呈直线上升,据不完全统计,仅 2002 年 CA 就收录了 600 余篇有关 SAS 技术应用方面的论文。

4 结束语

含能材料结构尤其是微观结构将显著影响其对外

界刺激(如机械、热、冲击波等)的反应能力和作功能力,加工、成型、贮存、老化等过程都可能造成含能材料微观结构的改变。为把握其安全性能和爆轰性能,需对各种条件下的含能材料及 PBX 的结构进行准确表征。

SAS 技术所采用的原理使得该技术在含能材料结构表征中具有广阔应用前景。采用该技术不仅可测量 TATB、HMX、PETN 等含能材料的孔隙种类,并能对孔隙尺寸及尺寸分布、形貌、粒子大小、比表面积等进行定量测量。除测量含能材料粉体结构特征外,SAS 技术还可测量含粘结剂及不含粘结剂的药柱的微观结构。此外,SAS 技术还可用来探测包含晶体、粘结剂及空穴的复合材料、金属或氧化层。在超细含能材料结构检测上,SAS 技术也将发挥重要作用:SAS 技术不仅可测量超细含能材料的一次颗粒半径($dsaxs$)、比表面积、孔隙尺寸及分布、形貌等结构参数,还可对超细粒子的团聚程度(如团聚体平均半径 R 、分维 D 、相关系数 r 等)进行定量检测。因此说,SAS 技术是获取含能材料结构特征、进行质量监视的强有力工具。

参考文献:

- [1] Tarver C, Chidester S, Nichols A. Critical conditions for impact- and shock-induced hot spots in solid explosives [J]. *J. phys. Chem.*, 1996, CA 100:5794.
- [2] White C, Barret J, Mintmire J, et al. Effects of nanoscale voids on the sensitivity of model energetic materials. Decomposition, combustion and detonation chemistry of energetic materials [J]. *Materials Research society*, 1996, 418.
- [3] Peterson P D, Mang J T, Son S F, et al. Microstructural characterization of energetic materials [A]. Proceedings of the 29th International Pyrotechnics Seminar [C]. Westminster 2002:569-581.
- [4] Mang J T, Skidmore C B, Howe P M, et al. Structural characterization of energetic materials by small angle scattering [R]. DE00758962/XAB, LA-UR-99-3194, 1999.
- [5] Hjelm R, Wampler W, Seeger P, et al. The microstructure and morphology of carbon black: a study using small-angle neutron scattering and contrast variation [J]. *J. Mater. Res.*, 1994, 9:3210-3222.
- [6] 董学仁,岳云龙,王少青,等. 纳米微粒尺寸测量方法的研究 [J]. 硅酸盐通报, 2001, 5:59-61.
DONG Xue-ren, YUE Yun-long, WANG Shao-qing, et al. Research on the method of measuring nanoparticles size [J]. *J of silicate*, 2001, 5: 59-61.
- [7] Xiang Y, Zhang J, Liu C. Verification for particle size distribution of ultrafine powders by the SAXS method [J]. *Mater. Charact.*, 2000, 44(4/5):435-439.
- [8] Hjelm R P, Mang J T, Skidmore C B, et al. Parameterization of structures in energetic materials [OL]. [Http://www.lansce.lanl.gov/research/cond-matter/mang.htm](http://www.lansce.lanl.gov/research/cond-matter/mang.htm).

- [9] Guinier A, Fournet G. Small angle scattering of X-rays [M]. New York: Wiley, 1955.
- [10] Mang J T, Skidmore C B, Hjelm R P, et al. Characterization of high-explosive systems by small-angle neutron scattering [OL]. Http://www.lansce.lanl.gov/research/pdf/mang.htm.
- [11] 李志宏, 吴忠华. 我国同步辐射小角 X 光散射装置 [J]. 光散射学报, 2003, 15(3): 213-216.
LI Zhi-hong, WU Zhong-hua. Facility of Chinese synchrotron radiation small angle X-ray scattering [J]. *Chinese Journal of Light Scattering*, 2003, 15(3): 213-216.
- [12] Mang J T, Skidmore C B, Ray Green. Small-angle X-ray scattering study of intergranular porosity in a pressed powder of TATB [R]. LA-UR-00-5343, 2000.
- [13] 陈波, 董海山, 董宝中, 等. 同步辐射 SAXS 技术在 TATB 含能材料微孔结构研究中的初步应用 [J]. 原子与分子物理学报, 2003, 20(2): 191-196.
CHEN Bo, DONG Hai-shan, DONG Bao-zhong, et al. Application of SAXS in determination for microstructure of energetic material TATB [J]. *Chinese Journal of Atomic and Molecular Physics*, 2003, 20(2): 191-196.
- [14] Mang J T, Skidmore C B, Howe P M, et al. Structural characterization of energetic materials by small angle scattering [A]. AIP Conf. Proc [C], 2000, 505: 699-702.
- [15] MANG J T, SKIDMORE C B, CARY B, et al. Quantitative morphological characterization of high explosive crystal grains by light diffraction and microscopy [A]. Int. Annu. Conf. ICT, 31st Energetic materials [C], 2000: 20/1-20/8.
- [16] Hedden R C, Bauer B J, Hae-jeong Lee, et al. Determination of closed pore content in nanoporous films by SANS contrast match [J]. *Polymeric Materials Science and Engineering*, 2002, 87: 437-438.
- [17] 秦麟卿, 吴伯麟, 魏铭鉴, 等. X 射线小角散射测定氧化铝粉末中微孔尺寸分布 [J]. 仪器仪表(3 期增刊)学报, 2001, 22: 358-359.
QIN Lin-qing, WU Bo-lin, WEI Ming-jian, et al. Determination micro-pore size distribution in alumina powder by small-angle X-ray scattering [J]. *J of instrument and appearance*, (No. 3 supplement) 2001, 22: 358-359.
- [18] 徐跃. 用小角 X 射线散射研究纳米粒子的粒度分布 [J]. 物理实验, 2002, 22(8): 38-39, 42.
XU Yue. Investigation of the size distribution of nanoparticles by small angle X-ray scattering [J]. *Physica Experiment*, 2002, 22(8): 38-39, 42.
- [19] 文潮, 刘晓新, 李迅, 等. 纳米石墨颗粒粒度的测量与表征 [J]. 分析测试学报, 2004, 123(1): 1-4.
WEN Chao, LIU Xiao-xi, LI Xun, et al. Measurement and characterization of nano-graphite particles size [J]. *J. of Instrumental Analysis*, 2004, 123(1): 1-4.
- [20] 朱卫华, 印友法, 蒋林华, 等. 硅粉水泥石中微孔孔径分布及其对强度的影响 [J]. 建筑材料学报, 2004, 7(1): 7-18.
ZHU Wei-hua, YIN You-fa, JIANG Lin-hua, et al. Study of micropore size distribution and its effect on the strength of silica fume cement paste [J]. *J. of Building Materials*, 2004, 7(1): 7-18.
- [21] 朱卫华, 印友法, 蒋林华, 等. 硅粉水泥石中微孔界面分形结构实验研究 [J]. 河海大学学报(自然科学版), 2004, 32(1): 71-75.
ZHU Wei-hua, YIN You-fa, JIANG Lin-hua, et al. Experimental study on micropore interface fractal structure of silica fume cement paste [J]. *J. of Hohai University(Natural sciences)*, 2004, 32(1): 71-75.
- [22] 郁可, 郑中山. 分维在超细粉末团聚状态表征中的应用 [J]. 材料研究学报, 1997, 11(5): 523-526.
YU Ke, ZHENG Zhong-shan. Application of fractal dimension to characterization of ultrafine powders agglomeration state [J]. *Chinese Journal of Materials Research*, 1997, 11(5): 523-526.

Applications of Small-angle Scattering(SAS) Technique in the Structure Measuring of Energetic Materials

ZENG Gui-yu¹, LI Chang-zhi²

(1. Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China;

2. Chemistry Department of Mianyang Teachers College, Mianyang 621000, China)

Abstract: The principle of small-angle scattering technique to characterize energetic materials' structure was analyzed in detail. The application of SAS technique used in energetic materials structure's measuring was also summarized. The research indicated that SAS technique can be used to measure not only the special microstructure of explosives' powder, but also the explosives pillar and PBX's microstructure quantitatively. It is also very useful for characterizing ultrafine and nanometer energetic materials' agglomerating state.

Key words: analysis chemistry; small-angle scattering(SAS) technique; energetic materials structure