

文章编号: 1006-9941(2010)05-0514-04

HMX 和 RDX 晶体微细结构 μ CT 表征

宗和厚, 张伟斌, 戴斌

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要: 利用微焦点 CT 技术研究了 HMX 和 RDX 单晶体和松装大量 RDX 晶体的微细结构, 得到了炸药晶体的三维细微形貌、内部孔隙的定位定量、密度分布等信息, 结果显示, 结晶品质好的单晶体外观棱角分明, 晶面光洁, 内部密度均匀, 但也有很多微孔隙; 而结晶品质较差的单晶体的表面不光滑, 棱角不明显, 内部孔隙数量多, 有较大体积的孔洞, 而且密度分布不均匀, 有局部密度较高的区域。松装大量炸药晶体平均孔隙率及孔隙数量分布统计表明, 经过特定工艺处理过的高品质与其原料相比在各个缺陷大小范围内数量减少, 孔隙率减小; 在一定程度范围内, 越小的孔洞数量越多, 但对整个晶体的孔隙率影响越来越小, 说明晶体内部微米级以上孔隙是影响晶体密度及其它性能的很重要的因素。

关键词: 材料科学; 炸药晶体; 缺陷; 表征; 微焦点 X 射线断层扫描技术(μ CT)

中图分类号: TJ55; TB34

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.05.008

1 引言

研究表明, 炸药晶体的形貌、内部孔隙等微观和微观结构特性是影响其性能的重要因素, 目前炸药微、微观结构研究也日益受到重视^[1-12]。但是, 量化炸药晶体的微结构是一件非常困难的工作, 其原因在于炸药晶体内部和表面的微结构信息非常复杂, 表征炸药晶体微结构的技术和手段缺乏。目前对炸药微结构的表征主要采用折光系数匹配光学显微镜法、X 射线衍射法和小角散射技术, 前两种方法主要是对晶体的缺陷进行定性观察, 利用二维图形分析技术, 对颗粒的外形及内部的缺陷进行定性分析, 而无法对内部结构进行三维观察和定量分析; 小角散射技术也只能对晶体内部纳米级的缺陷定量, 而对晶体性能有重要影响的微米级以上的孔洞等无能为力, 因此迫切需要对炸药的微结构进行三维观测和定量解析, 为晶体品质及其与性质关系的定量研究打下基础。众所周知, 工业 CT 在非破坏性研究材料内部结构及其细节方面独具优势^[13-18], 而利用高分辨 CT 技术解析结构来研究材料

的相关性能近年已成为材料学中的研究热点^[19-22]。本研究利用微焦点工业 CT 三维观测并定量分析典型炸药 HMX 和 RDX 内部微细结构特征。

2 实验过程

2.1 实验样品

HMX 单晶体和 RDX 单晶体, 均由相应的原料于丙酮溶液中在一定的环境下培养得到, 根据不同的培养条件得到的 HMX 和 RDX 单晶分别命名 HMX-1, HMX-2, HMX-3 和 RDX-1, RDX-2, RDX-3, 实验所用单晶体粒径均大于 1 mm。

N-RDX, 为实验室用原材料, 从银光化学公司购买; D-RDX, 为采用 N-RDX 经过特定的控制工艺得到的品质较好的 RDX 炸药晶体, 粒径为 180 ~ 250 μm , 两种 RDX 的实测密度分别为 1.794 $\text{g} \cdot \text{mm}^{-3}$ 和 1.799 $\text{g} \cdot \text{mm}^{-3}$ 。

2.2 实验方法

实验用工业 CT 系统采用 225 kV X 射线管和平板探测器, 系统分辨率 5 μm 。样品台可自动旋转并在 Z 轴方向平移。单晶体检测时将其放置于样品台上, 大量晶体检测则将其装入细管, 样品台或装有样品的细管均需固定在工作台上, 检测时旋转 360°, 同时由平板探测器接收 X 射线图像, 样品内部细节体元分辨尺寸是样品至射线源的距离和探测器至射线源的函数。CT 重建图像反映炸药材料各部位对 X 射线吸收

收稿日期: 2010-07-21; 修回日期: 2010-08-18

基金项目: 中国工程物理研究院化工材料研究所所长基金 (No. 626010928) 和中国工程物理研究院重点学科发展基金 (No. 2007A03001)

作者简介: 宗和厚(1975-), 女, 助理研究员, 硕士, 从事含能材料无损检测技术研究及应用工作。e-mail: zongzobo@163.com

程度的大小,本质上是一幅数字图像,每一像素点的值即为 CT 值。CT 值大小在 CT 图像中由灰度表示。根据 CT 成像的物理原理,CT 值与对应的材料密度成正比关系,CT 图像中亮度越高,表明该区域密度越高。

3 结果与讨论

3.1 单晶体形貌及缺陷定位定量

3.1.1 炸药晶体形貌及缺陷定位

图 1 和图 2 分别是 HMX 和 RDX 炸药单晶体 CT 三维重建图及切片图。由于 CT 三维图像可旋转,因此可以全面观测各个晶面的表面结构和状态。从三维重建图可看出,不同培养环境得到的单晶外观形貌存在较大的差异,其中 HMX-1 和 RDX-1 外观质量较好。HMX-1 和 RDX-1 晶面较平整光滑,晶面之间的棱角明显,几何形状较规则,但表面仍有少许凹坑,HMX-2 和 RDX-2 几何外形不规则,没有明显的晶面,表面粗糙且有很多凹坑。从切片图可得知切片对应位置晶面的平整度。晶体内部孔隙空间位置可通过 CT 点云图显示,如图 3 所示为 RDX-2 内部孔隙分布点云图,该图三维显示出孔隙在晶体内部的数目、形状和具体位置。

3.1.2 晶体内部密度

由于图像的 CT 值与所采集样品的密度呈正相关关系,因此从切片图得知,晶体内部的密度分布不均匀,并可通过 CT 值分析密度分布。HMX-1 晶体内部灰度相对较均匀,HMX-2 内部有孔洞位置灰度值接近于周围空气的灰度,局部较亮的区域最大灰度值大约为灰度均匀区域的三倍。RDX-1 大部分区域灰度较均匀,但也有局部灰度值较高,其它结晶完好的区域灰度均匀,RDX-2 内部存在大量孔洞,同 HMX 内的孔洞一样,这些位置的灰度值接近于空气的灰度,此外,RDX-2 内存在大量局部灰度值较高的区域。分析发现,局部高密度区域常常与孔隙、裂纹等缺陷相伴而生。因此说明晶体在结晶过程中,形成的晶体密度不完全均匀,特别是结晶质量差的晶体密度不均匀程度较高。出现局部高密度区域以及周围常伴随着孔隙、裂纹等缺陷的成因有待于进一步探索。

3.1.3 单晶体内部孔隙的定量分析

对晶体内部的孔隙定量分析包括统计其孔隙的大小、数量及分布规律。 μ CT 检测的空间分辨率可达 $3 \sim 5 \mu\text{m}$,本实验统计出了单晶体内部尺寸大于 $10 \mu\text{m}$ 以上的孔隙缺陷个数,并计算出了每个孔隙大小。图 4 分别为 HMX-3 和 RDX-3 单晶切片及切片对应的单晶体内部的孔洞缺陷大小数量分布图,其中

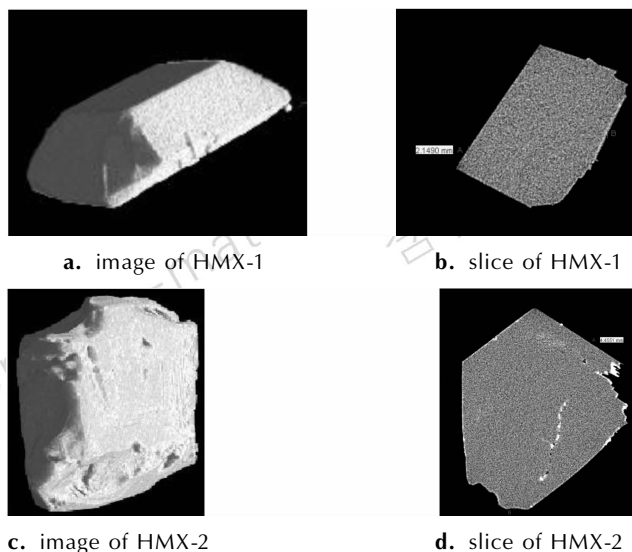


图 1 HMX 单晶的 CT 三维重建图及切片图

Fig. 1 Three-dimensional CT images and slices of HMX

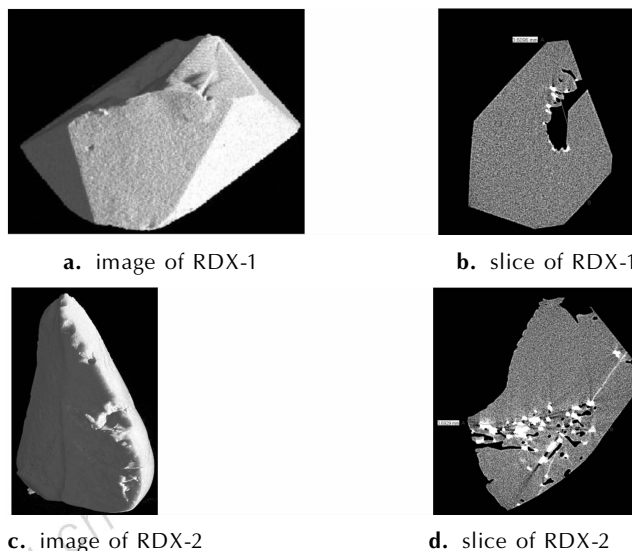


图 2 RDX 单晶的 CT 三维重建图及切片图

Fig. 2 Three-dimensional CT images and slices of RDX

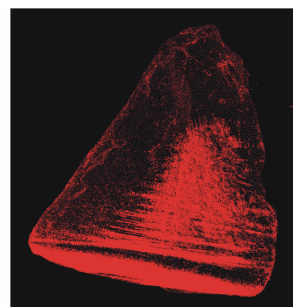


图 3 RDX-2 单晶内部孔隙空间位置点云图

Fig. 3 Spot cloudy image of interior cavities position of RDX-2

HMX-3 和 RDX-3 体积分别为 $13,22 \text{ mm}^3$ 。HMX-3 晶体内部介于 $8000 \mu\text{m}^3 \sim 0.02 \text{ mm}^3$ 的孔洞数目约 42068

个,孔隙率为 2.55%。介于 $8000 \mu\text{m}^3 \sim 0.1 \text{mm}^3$ 的孔洞数目约 42084 个,孔隙率为 2.90%, $8000 \mu\text{m}^3 \sim 1 \text{mm}^3$ 的孔隙数目及孔隙率与前一范围段相同,最大孔隙体积为 0.034mm^3 ,说明其内部有大于 0.02mm^3 小于 0.1mm^3 的孔洞,没有大于 0.1mm^3 的孔洞。图 4a' 是 HMX-3 内部孔隙缺陷的大小数量图,从图可知,晶体内部小于 $2 \times 10^{-4} \text{mm}^3$ 缺陷数量大,而超过 $2 \times 10^{-4} \text{mm}^3$ 数量很少。图 4b 为 RDX-3 的切片图。切片图上几乎没有“肉眼”可见的孔隙,但 CT 统计得到该单颗 RDX 晶体内部有介于 $5000 \mu\text{m}^3 \sim 0.02 \text{mm}^3$ 大小的孔洞 1710 个,孔隙率为 0.032%,图 4b' 是其缺陷大小数量分布图。与图 4a' 对比可知, RDX-3 晶体内部孔隙明显比 HMX-3 晶体缺陷少得多,特别是更细小的缺陷数目相对少,数量的分布变化也相对趋于平缓。说明即使外观形貌似乎很完美的单晶体内仍然存在很多细小的微孔。

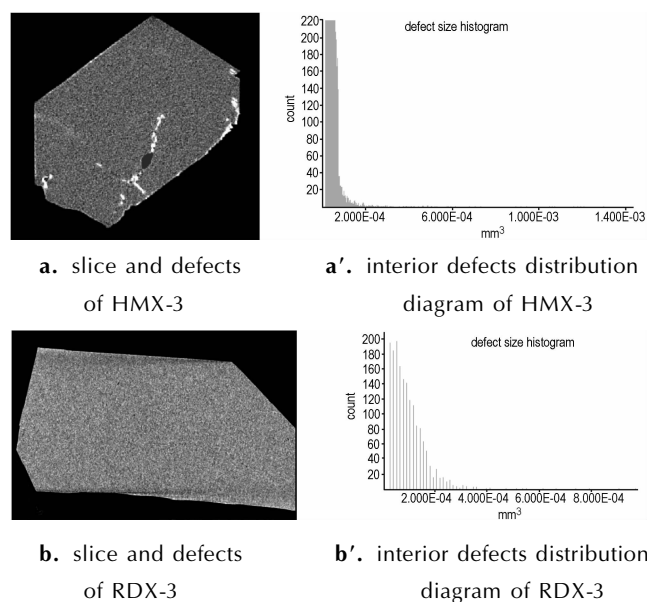


图 4 单晶内部缺陷大小数量图

Fig. 4 Defects distribution of interior single crystal

3.2 松装 RDX 颗粒晶体的 μCT 解析

由于在实际配方使用中,炸药表现出来的性质都是一个综合的平均的效果,因此统计大量炸药晶体颗粒的缺陷分布状态尤为重要。图 5 为松装 RDX 晶体 CT 检测三维结构图及切片图。从图可看出,松装颗粒晶体颗粒之间有较大空隙,颗粒内部有孔洞、裂纹等缺陷。表 1 统计出了松装体积为 19mm^3 的缺陷分布,从该表可看出, D-RDX 与 N-RDX 相比,相同孔隙大小范围内,多颗晶体内部的平均孔隙率减小,孔隙数量减少;越小的孔隙数量越多,但所占的孔隙率越小;这两类 RDX 晶体内部没有超过 0.005mm^3 的孔隙缺陷。本实验没有

统计 $10 \mu\text{m}$ 以下的孔隙,但根据孔隙的变化趋势,在一定程度范围内,越小的孔洞数量越多,但对整个晶体的孔隙率及密度影响越来越小。说明晶体内部微米级以上孔隙是影响晶体密度及其性能的很重要因素。

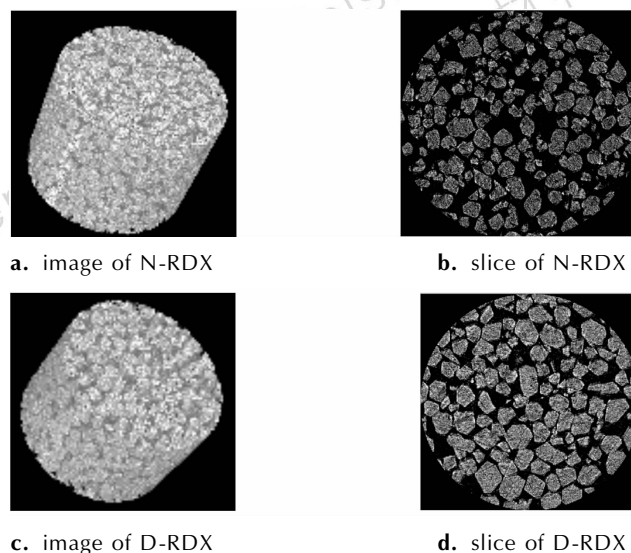


图 5 松装 RDX 晶体 CT 检测三维结构图及切片图

Fig. 5 Three-dimensional CT images and slices of loose stacked RDX

表 1 松装 RDX 晶体内部孔隙分布

Table 1 Interior cavities distribution of loose stacked RDX crystals

range of cavities	N-RDX		D-RDX	
	cavity ratio / %	number of cavities	cavity ratio / %	number of cavities
$5000 \mu\text{m}^3 \sim 0.02 \text{mm}^3$	0.58	9537	0.23	4217
$3000 \mu\text{m}^3 \sim 0.02 \text{mm}^3$	0.68	15407	0.26	6186
$3000 \mu\text{m}^3 \sim 0.01 \text{mm}^3$	0.68	15407	0.26	6186
$3000 \mu\text{m}^3 \sim 0.005 \text{mm}^3$	0.68	15407	0.26	6186
$2000 \mu\text{m}^3 \sim 0.005 \text{mm}^3$	0.73	19463	0.28	8176

4 结论

利用 μCT 技术可对炸药单晶体进行全面的三维形貌观测、内部缺陷定位、内部密度分布和均匀性以及晶体内部孔隙缺陷的大小数量分布等进行定量分析;对松装炸药晶体可统计大量晶体的平均孔隙率以及内部孔隙的数量和分布;质量好的单晶体外观棱角分明,晶面光洁,内部密度均匀,内部孔隙数量少,孔隙率小,而结晶质量较差的单晶的表面不光滑,棱角不明显,内部孔隙数量多,体积大,而且密度分布不均匀,有局部密度较高的区域,形成的原因还有待于进一步分析;松装大量炸药晶体平均孔隙率及孔隙数量分布统计表明,经过特定工艺处理过的高品质与其原料相比在各

个缺陷大小范围内数量减少,孔隙率减小;在一定程度范围内,越小的孔洞数量越多,但对整个晶体的孔隙率影响越来越小,说明晶体内部微米级以上孔隙是影响晶体密度及其它性能的很重要因素。

参考文献:

- [1] Conley P A. Microstructural effects in shock initiation [C] // Proceedings of the 11th Symposium (International) on Detonation, Snowmass, 1998: 768–780.
- [2] Van der steen. Influence of RDX crystal shape on the sensitivity of PBXs [C] // Proc. 9th International Detonation Symposium, Portland, Oregon. 1989: 83–88.
- [3] Simpson R L, Helm F H, Crawford R C, et al. Particle size effects in the initiation of explosives containing reactive and non-reactive continuous phases [C] // 9th International Detonation Symposium, Portland, Oregon. 1989: 25–38.
- [4] Moulard H. Particular aspects of the explosive particle size effect on shock sensitivity of cast PBX formulations [C] // Proc. 9th International Detonation Symposium, Portland, Oregon. 1989: 18–24.
- [5] Borne L. Influence of intragranular cavities of rdx particle batches on the sensitivity of cast wax bonded explosives [C] // 10th International Detonation Symposium, Boston, Massachusetts. 1993: 286–293.
- [6] Borne L. Explosive crystal microstructure and shock sensitivity of cast formulations [C] // 11th International Detonation Symposium, Snowmass Village, Colorado. 1998: 657–663.
- [7] Borne L, Beauchamp A. Effects of explosive crystal internal defects on projectile impact initiation [C] // 11th International Detonation Symposium, Snowmass Village, Colorado. 1998: 657–663.
- [8] Borne L, Beauchamp A. Effects of explosive crystal internal defects on projectile impact initiation [C] // 12th International Detonation Symposium, San Diego, CA. 2002.
- [9] Caulder S M, Miller P J, Gibson K D, et al. Effect of particle size and crystal quality on the critical shock initiation pressure of RDX/HTPB formulations [C] // 13th International Detonation Symposium, Norfolk, 2006.
- [10] Bouma R H B, van der Heijden A E D M. Evaluation of crystal defects by the shock sensitivity of energetic crystals suspended in a density-matched liquid [C] // 32nd International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany. July 3–July 6, 2001.
- [11] 李志鹏, 曾贵玉, 刘兰, 等. TATB 微观结构对炸药爆轰波传播性能的影响 [J]. 爆炸与冲击, 2009, 29(6): 665–668.
Li Zhi-peng, ZENG Gui-yu, LIU Lan, et al. Influences of microstructure on detonation-spreading performances of TATB-based explosives [J]. *Explosion and Shock Waves*, 2009, 29(6): 665–668.
- [12] 倪欧琪. 粉状工业炸药微观结构与性能关系的探讨 [J]. 爆破器材, 2010, 39(1): 1–3.
NI Ou-qi. Study of the relationship between microstructure and macroeffect of powdery industrial explosive [J]. *Explosive Materials*, 2010, 39(1): 1–3.
- [13] Philip C J Donoghue, Stefan Bengtson, Xi-ping Dong. Synchrotron X-ray tomographic microscopy of fossil embryos [J]. *Nature*, 2006, 442(10): 680–683.
- [14] Richard A Ketcham. Three-dimensional grain fabric measurements using high resolution X-ray computed tomography [J]. *Journal of Structural Geology*, 2005, 27: 1217–1228.
- [15] Richard A Ketcham, Gerardo J Iturrino. Nondestructive high resolution visualization and measurement of anisotropic effective porosity in complex lithologies using high resolution X-ray computed tomography [J]. *Journal of Hydrology*, 2005, 302: 92–106.
- [16] LeBret J B, Norton M G, Bahr D F. Examination of crystal defects with high kV X-ray computed tomography [J]. *Materials Letters*, 2005, 59: 1113–1116.
- [17] William D Carlson, Cambria Denison. Mechanisms of porphyroblast crystallization: Results from high resolution computed X-ray tomography [J]. *Science*, 1992, 257(5074): 1236–1239.
- [18] Philip C J Donoghue, Stefan Bengtson, Xi-ping Dong, et al. Synchrotron X-ray tomographic microscopy of fossil embryos [J]. *Nature*, 2006, 442: 680–683.
- [19] William D Carlson, Cambria Denison. Mechanisms of porphyroblast crystallization: Results from high resolution computed X-ray tomography [J]. *Science*, 1992, 257(5074): 1236–1239.
- [20] Lin C L, Miller J D. A new cone beam X-ray microtomography facility for 3D materials analysis of multiphase materials [C] // Proc. 2nd World Congr. on Industrial Process Tomography, Hannover. 2001: 98–106.
- [21] Dymova G L, Sevastyanov P V. Comparative analysis of mathematical models for thermal stress and deformation generation in solidified ingots [J]. *J ENG PHYS(USSR)*, 1991: 99.
- [22] Hiroyuki Toda, Tomomi Ohgaki, Kentaro Uesugi. In-situ high resolution X-ray tomography of fracture micromechanisms in aluminium foam [J]. *The Spring-8 Research Frontiers*, 2004: 133–134.

Characterization on Microscopic Structures of HMX and RDX with μ CT

ZONG He-hou, ZHANG Wei-bin, DAI Bin

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

Abstract: The microscopic structures of typical crystal explosives (HMX and RDX) were studied including single crystals and loose stacked crystal particles with microfocus X-ray industrial volume computed tomography (μ CT). The structure information has been obtained such as nice appearance, intragranular cavities and density distribution. Results show that the high quality crystal has clear edges and corners, the crystal surface is smooth and the interior density is homogeneous but many tiny cavities in it. The surface is rough and the edges and corners are not clear for the low quality of HMX and RDX. Furthermore, the number of interior cavities is big and the density is not well-distributed and high density localities usually exist. The statistical results indicate that the cavity ratio and quantities decrease for recrystallized RDX(D-RDX) to normal RDX(N-RDX) and the less the cavities the more the amount to some degree but very small in the cavity ratio, and illustrate that level cavities greater than micron are important factor for crystal density and other performance.

Key words: materials science; explosive crystal; defect; characterization; industrial volume computed tomography (μ CT)

CLC number: TJ55; TB34

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.05.008