

文章编号: 1006-9941(2013)03-0301-05

RDX 单晶的生长诱导位错表征

周小清, 李洪珍, 徐容, 王述存, 黄明

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要: 采用溶剂蒸发法,以丙酮为溶剂,在一定结晶条件下可获得晶体质量好的厘米级 RDX 大单晶(约 40 mm × 40 mm × 30 mm)。用高分辨 X 射线三晶衍射(TAXRD)摇摆曲线(ω 扫描)研究了 RDX 单晶的生长诱导位错,用 Split Pearson VII 分析函数并对摇摆曲线进行了拟合,得到(210)、(200)和(111)晶面的摇摆曲线半高宽(FWHM),其值分别为 35.35 arcsec, 45.31 arcsec 和 77.92 arcsec,说明(111)晶面的位错密度最大,线生长速度最快;(210)晶面的位错密度最小,线生长速度最慢,RDX 单晶呈现出各向异性。

关键词: 有机化学; RDX 大单晶; 摇摆曲线; 生长诱导位错

中图分类号: TJ55; O62

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.03.005

1 引言

炸药晶体的质量与形态在很大程度上决定了相关火炸药产品的爆炸、燃烧、力学、安全等性能。越来越多的研究表明炸药中的缺陷与热点起爆密切相关,热点的形成、成长和相互作用是理解炸药起爆的关键^[1-4]。炸药粉晶由于受结晶工艺的影响,存在的缺陷种类较多,很难分辨和准确表征某一具体类型缺陷,炸药大单晶缺陷种类较少,通过对炸药单晶的培养和细观结构的分析表征来探索炸药的起爆机理受到了含能材料研究者的广泛关注。

位错是晶体中最重要的一类缺陷,对晶体的塑性、强度、断裂、相变以及其他结构敏感性问题有重要影响,通过对炸药晶体的位错等缺陷的观察和分析可以更细致地理解炸药晶体的力学、起爆等性能。位错的表征方法主要有:透射电子显微镜(TEM)、扫描电子显微镜(SEM)、X 射线形貌术和 X 射线衍射技术等。TEM 虽然分辨率很高,能直接观察材料结构中的位错,但由于电子能量较高,大多数炸药在分析过程中会发生分解,再加上制样复杂,所以在含能材料领域较少

使用。SEM 是观察表面形貌的常用方法,但需要将样品腐蚀,通过观察腐蚀坑的形状来观察位错,样品会遭到破坏。因此,关于炸药晶体位错的观察和分析方法主要集中在 X 射线形貌术和 X 射线衍射技术。

1,3,5-三硝基-1,3,5-三氮杂环己烷(黑索今、RDX)是一种爆炸性能良好的高能单质炸药,广泛用于武器的主装药、雷管制造、传爆药和导爆索。在 RDX 晶体中,同样存在位错等重要缺陷。Halfoenny 等^[5-6]用 X-射线图像法研究了 RDX 单晶的位错缺陷结构,观察到 RDX 的位错类型多为混合位错;用蚀刻和显微硬度压痕技术评价了 RDX 晶体的初级滑移系统,并观察到大量的位错运动。Elban 和 Armstrong 等^[7]用 X-射线图像法研究了 RDX 单晶的缺陷,表明受限制的滑移系统和破裂的结合形成了位错各向异性和位错塞积的坍塌。然而,这些研究是 RDX 单晶的位错的定性表征,而炸药的起爆与热点的数量及分布相关,因此,定量研究单晶的位错具有比较重要的理论意义。

高分辨 X 射线三晶衍射(TAXRD)是研究晶体结构、缺陷水平等物理性质的非破坏性重要工具。X-射线摇摆曲线(ω 扫描)已广泛用于研究无机晶体材料的镶嵌和位错等微尺度缺陷^[8-11],摇摆曲线的半高宽(FWHM, the full width at half maximum)随着镶嵌和位错数量的增加而增加。对于炸药,目前仅有 Herrmann 等^[12,13]用 X-射线粉末衍射实验,通过评估曲线的 FWHM 研究了 HMX 和 RDX 晶体的微结构。一般地,摇摆曲线测量不适合用粉末样品,因为很难分

收稿日期: 2012-05-15; 修回日期: 2012-09-03

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(No. 11072225)和中国工程物理研究院面上基金(No. 2010B0302040, 2011B0201032)

作者简介: 周小清(1977-),女,助研,主要从事含能材料合成及结晶研究。e-mail: zhqx_a@yahoo.cn

通讯联系人: 李洪珍(1971-),女,研究员,主要从事含能材料合成及结晶研究。e-mail: happyhongzhen@163.com

离每个小晶粒的独立峰, Herrmann 等通过薄层粒子的制样方法克服了这一问题^[12], 然而这只是权宜之计, 不同的层厚会影响衍射峰的宽化, 从而影响实验结果。高分辨 X 射线三晶衍射广泛用于薄膜等块体材料的研究, 但针对炸药单晶体为研究对象还未见文献报道。

本文采用高分辨 X 射线三晶衍射技术研究 RDX 大单晶的生长诱导位错, 用 X 射线摇摆曲线研究不同晶面取向 RDX 单晶的精细结构, 获得不同取向的 RDX 的微观结构, 从而为单晶的起爆等性能研究所涉及的试验奠定了基础。

2 实验部分

室温下将 RDX 粉末溶解于丙酮溶剂中, 得到饱和溶液, 0.22 μm 微孔滤膜过滤, 将滤液静置于 30 °C 的恒温培养箱中, 缓慢蒸发溶剂获得 RDX 单晶。采用低速金刚石线切割机, 切割速度为 0.8 mm · min⁻¹, 去离子水作润滑剂, 对 RDX 单晶切割获得不同晶面取向的单晶片。

实验在英国 Bede 公司生产的 D1 型四圆 X 射线衍射仪上完成, 采用 Cu 靶的 K_{α1} 辐射 (波长为 0.1540597 nm), 电压电流为 40 kV/30 mA, 测试时选取 RDX 单晶的 (111)、(200) 和 (210) 自然生长面分析, 对样品进行 ω 扫描, 扫描范围: (-300 ~ 300) arcsec (弧秒), 扫描步长: 2.00 arcsec, 获得 X 射线摇摆曲线, 通过 FWHM 值评估不同取向晶面的位错密度。

3 结果与讨论

3.1 RDX 单晶的生长和加工

图 1 为本研究培养的 RDX 大单晶图 (约 40 mm × 40 mm × 30 mm), 具有光学透明、棱镜、平坦等明显的习性。与文献[10]报道的 RDX 单晶 (见图 2) 相比, 晶体形貌相似, 但本研究培养的单晶尺寸更大, 更透明, 裂纹更少。

单晶的起爆、力学等性能与晶面取向有关, 这些性能测试对样品的尺度、形状和表面光滑度都有要求。因此, 需要对 RDX 单晶进行加工, 以得到具有不同晶面取向的单晶片。由于 RDX 晶体质软、脆性高, 对温度、摩擦等刺激特别敏感, 在加工过程中容易开裂, 如图 2 所示, 因此, 单晶加工的关键技术是避免切割过程热应力引起的单晶开裂。据此, 本研究对 a、b 和 c 三个自然生长面进行加工, 分别获得了三个不同取向、形

状规则、平面度高、表面透明, 长约 10 mm, 宽约 8 mm, 厚约 2 mm 的方形单晶切片 a、b 和 c, 如图 3 所示。

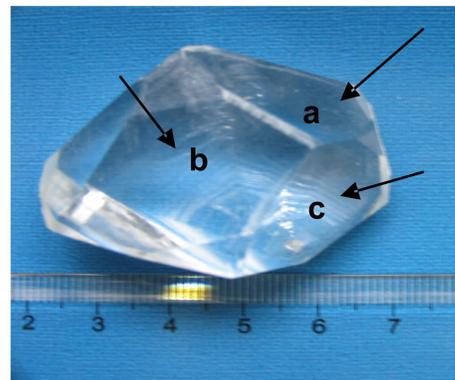


图 1 培养得到的 RDX 大单晶

Fig. 1 RDX single crystal obtained in the study

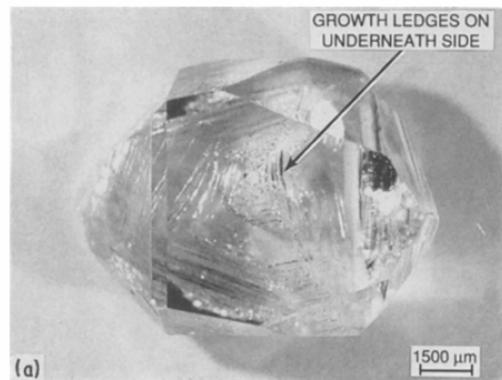


图 2 文献[10]报道的 RDX 单晶

Fig. 2 RDX single crystal reported from Ref. [10]

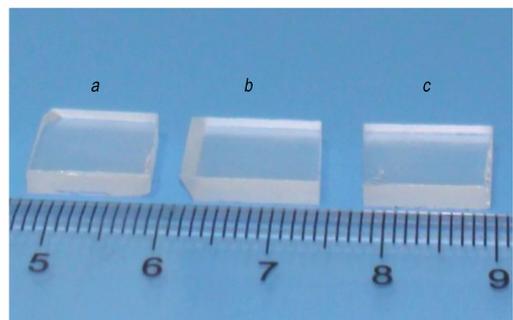


图 3 切割的 RDX 单晶片

Fig. 3 Slice cutting from RDX single crystal of the study

3.2 RDX 单晶片定向

对 a、b 和 c 三个不同取向 RDX 晶片进行了 TAXRD 测试, 所得结果见图 4, 与之对比的 RDX 粉末标准 XRD 图谱如图 5 所示。晶面的确定参照 PDF 卡片 (00-046-1606), 具体数据见表 1。

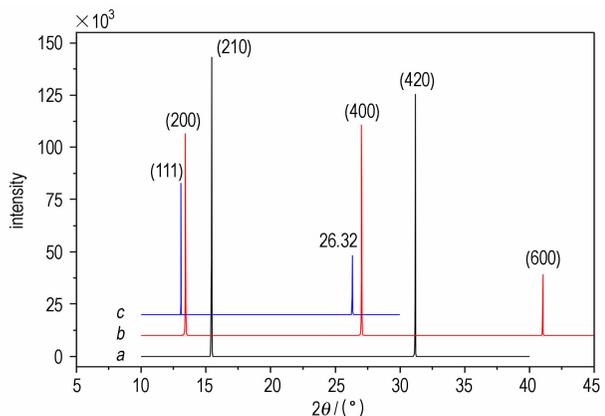


图4 RDX 单晶的 a, b 和 c 面的 TAXRD 图

Fig. 4 Diffraction pattern of a, b and c planes of RDX single crystal by 2Theta-Omega scanning

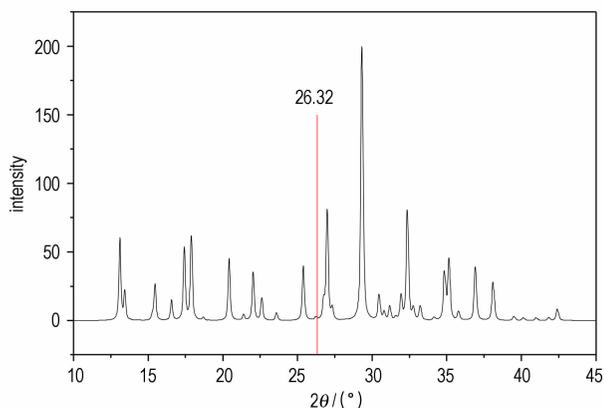


图5 RDX 的标准 XRD 图谱 (PDF 卡片: 00-046-1606)

Fig. 5 Normal diffraction pattern of RDX (PDF: 00-046-1606)

表1 RDX 单晶的峰位置与 RDX 粉末数据对比

Table 1 Peak positions of RDX single crystal vs RDX powder

(hkl)	$2\theta^1 / (^\circ)$	$2\theta^2 / (^\circ)$
(111)	13.09068	13.0838
(200)	13.42306	13.4065
(210)	15.45494	15.4377
(400)	27.02497	26.9552
(420)	31.19462	31.1370
(600)	41.04759	40.9513

Note: 1) The TAXRD results of RDX single crystal from this experimental;

2) The XRD data of RDX crystal powder from PDF.

对比图4、图5及表1数据,可以看出,a,b和c面分别是(210)、(200)和(111)晶面。由图4和图5可以看出,在单晶的c面衍射图谱中,在 2θ 为 26.32° 处出现了强度较大的衍射峰,在粉末的衍射图谱中,此位置没有出现衍射峰(见图5红线处)。 26.32° 约为 13.09° 的两倍,说明 2θ 为 26.32° 位置为(111)的二

级衍射面,可见,与粉末相比,单晶的衍射信息更详细。由表1可以看出,与RDX粉末的XRD数据相比,RDX单晶的 2θ 全比粉末的 2θ 偏大,这是由于实验仪器的系统误差决定的,不影响晶面定向的确定。

3.3 RDX 单晶的位错分析

X-射线摇摆曲线半高宽(FWHM)可用于表征位错缺陷,Kisielowski等^[14]描述了摇摆曲线半高宽的影响因素,见等式(1)。

$$\beta_M^2 = \beta_{int}^2 + \beta_G^2 + \beta_e^2 + \beta_D^2 + \beta_r^2 \quad (1)$$

式中, β_M^2 为测量的摇摆曲线半高宽, β_{int}^2 为固有摇摆曲线半高宽, β_G^2 为测量仪器引起的摇摆曲线宽化, β_e^2 为微应力引起的摇摆曲线宽化, β_D^2 为晶粒尺寸引起的摇摆曲线宽化, β_r^2 为样品屈服引起的摇摆曲线宽化。

位错密度与摇摆曲线半高宽的关系见等式(2)。

$$\rho_v = \frac{\beta_M^2}{2\pi \ln 2 b^2} \quad (2)$$

式中, ρ_v 为位错密度,b为伯格矢量。伯格矢量是与晶体的晶格常数相关的常量,因此,可用摇摆曲线半高宽来表征位错密度,摇摆曲线半高宽越大,位错密度越大。

针对RDX大单晶,晶体内部品质主要由位错缺陷决定,因此,用TAXRD摇摆曲线来研究不同晶面取向的RDX单晶的位错密度。分别对(210)、(200)和(111)晶面进行 ω 扫描,扫描范围:(-300~300)arcsec(弧秒),扫描步长:2.00arcsec,TAXRD的X射线摇摆曲线如图6所示。

用Split Pearson VII分析函数对摇摆曲线进行拟合,得到(210)、(200)和(111)晶面的摇摆曲线半高宽(FWHM)分别为35.35 arcsec,45.31 arcsec和77.92 arcsec。Herrmann^[15]用Split Pearson VII分析函数拟合每个可分离峰的FWHM,峰宽分布由平均峰宽 X_{50} 确定,所得结果见表2。由表2中的数据可以看出,与粉末相比,单晶的半高宽要小得多,说明单晶的位错缺陷少,比粉末的品质更高。不同取向的RDX单晶片其半高宽不同,(111)晶面的FWHM最大,(200)晶面的次之,(210)晶面的最小。表现出各向异性。这个结果与Herrmann^[12]等人用粉末层技术测得的(111)、(002)、(102)峰比(200)、(210)和(220)峰宽^[9]的结论相吻合。根据等式(2),可得出:在这三个晶面中,(111)晶面的位错密度最大,(200)晶面的位错密度次之,(210)晶面的位错密度最小。

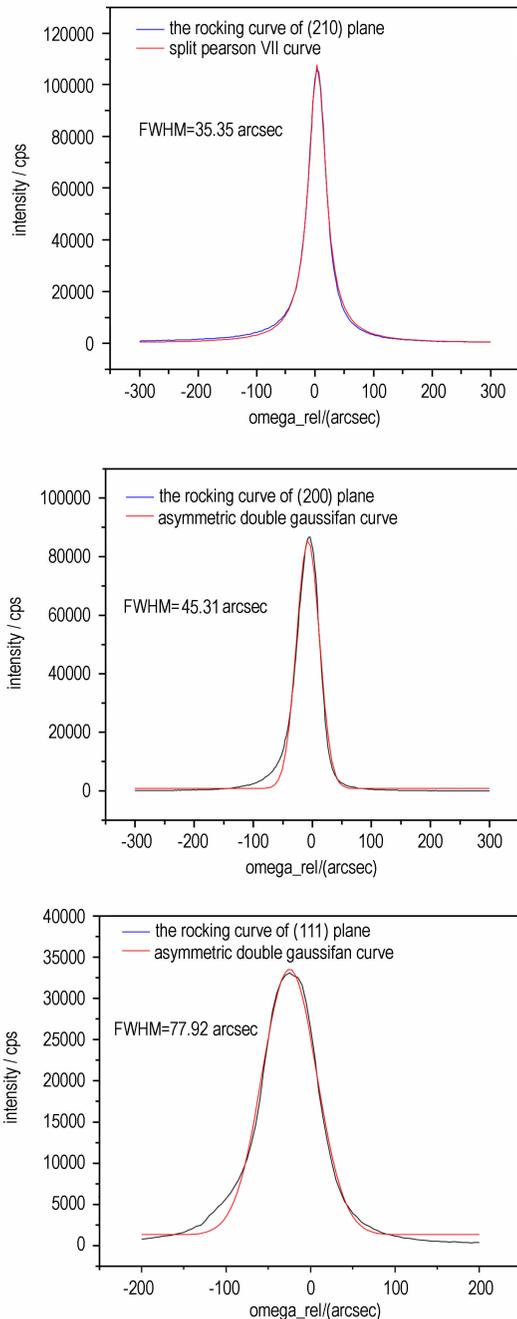


图6 (210)、(200)和(111)晶面的摇摆曲线
Fig.6 The X-ray rocking curves of (210), (200) and (111) diffracting planes of RDX single crystal by TAXRD

表2 RDX粉晶和单晶的半高宽对比

Table 2 FWHM of RDX crystal and single crystal

peak	X_{50} (arcsec) ^[17]	FWHM(arcsec)
(111)	187.20	77.92
(200)	136.80	45.31
(210)	-	35.35

为了了解(111)晶面的位错密度大的原因,从晶面的生长速度上进行分析,晶面的线生长速度 v_{hkl} 与溶剂在晶体表面的吸附能 E_{hkl} 成正比,吸附能越大,该晶面的生长速度越快^[16]。表3是文献计算的不同溶剂在RDX晶体表面的吸附能^[17]。

表3 不同溶剂在RDX晶体表面的计算吸附能^[17]

Table 3 Calculated adsorption energies of different solvent on the RDX crystal surface

(hkl)	AC /kcal·mol ⁻¹	CH /kcal·mol ⁻¹	BL /kcal·mol ⁻¹
(210)	10.73	12.84	16.71
(200)	11.92	15.23	16.58
(111)	12.70	15.09	17.76

Note: AC, acetone; CH, cyclohexanone; BL, γ -butyrolactone.

由表3数据可以看出,只有AC(丙酮)在RDX晶体的(210)、(200)、(111)晶面的吸附能依次增大,CH(环己酮)、BL(γ -丁内酯)等其它溶剂在RDX晶体的(210)、(200)、(111)晶面的吸附能大小不是递增的规律。由晶面的线生长速度与溶剂在晶体表面的吸附能成正比的关系可以得出在丙酮溶剂中,RDX晶体的(111)晶面的线生长速度最快,(200)晶面次之,(210)晶面最慢。晶面生长越快,则产生的生长诱导位错越多,位错密度越大,从实际生长的RDX单晶(图1)可以看出,(111)晶面最小,表明其生长速度最快,(210)和(200)晶面较大,生长速度较慢。由此可见,晶体生长溶剂对晶体形貌影响很大,从而导致晶体品质呈各向异性。

4 结论

选用丙酮做溶剂,利用溶剂蒸发法,在一定结晶条件下可获得晶体质量好的厘米级RDX大单晶。RDX单晶可以切割加工成具有不同厚度和不同晶面取向的单晶片。用TAXRD摇摆曲线(ω 扫描)研究表明,不同晶面取向的RDX晶片的FWHM不同,(111)晶面的FWHM最大,(200)晶面的次之,(210)晶面的最小,据此推断,(111)晶面的位错密度最大,线生长速度最快;(210)晶面的位错密度最小,线生长速度最慢。RDX单晶呈现出各向异性。

参考文献:

- [1] Partom Y. A void collapse model for shock initiation[C]//7th Symposium (international) on Detonation, Annapolis, Maryland, 1981: 506-516.

- [2] Taylor P A. The effects of material microstructure on the shock sensitivity of porous granular explosives [C] // 8th Symposium (international) on Detonation, Albuquerque, New Mexico, 1985: 358–365.
- [3] Khasainov B A, Borisov A A, Ermolaev B S. Two-phase viscoplastic model of shock initiation of detonation in high density pressed explosives [C] // 7th Symposium (international) on Detonation, Annapolis, Maryland, 1981: 435–447.
- [4] Halfpenny P J, Roberts K J, Sherwood J N. Dislocations in Energetic Materials: IV. The crystal growth and perfection of cyclotrimethylene trinitramine (RDX) [J]. *J Cryst Growth*, 1984, 69 (1): 73–81.
- [5] Halfpenny P J, Roberts K J, Sherwood J N. Dislocations in energetic materials [J]. *J Mater Sci*, 1984, 19(5): 1629–1637.
- [6] Halfpenny P J, Roberts K J, Sherwood J N. Dislocation configurations in single crystals of pentaerythritol tetranitrate and cyclotrimethylene trinitramine [J]. *J Cryst Growth*, 1983, 65: 524–529.
- [7] Elban W L, Armstrong R W, Yoo K C, et al. X-ray reflection topographic study of growth defect and microindentation strain fields in an RDX explosive crystal [J]. *J Mater Sci*, 1989, 24 (4): 1273–1280.
- [8] Schneider J R. Interpretation of rocking curves measured by γ -ray diffraction [J]. *J Appl Crystallogr*, 1974, 7: 547–554.
- [9] Ayers J E. The measurement of threading dislocation densities in semiconductor crystals by X-ray diffraction [J]. *J Cryst Growth*, 1994, 135(1–2): 71–77.
- [10] Huet F, di Forte-Poisson M A, Romann A, et al. Modelling of the defect structure in GaN MOCVD thin films by X-ray diffraction [J]. *Mater Sci Eng B*, 1999, 59(1): 198–201.
- [11] Ungár T. Dislocation densities, arrangements and character from X-ray diffraction experiments [J]. *Mater Sci Eng A*, 2001, 309–310: 14–22.
- [12] Herrmann M. Microstructure of energetic particles investigated by X-ray powder diffraction [J]. *Part Part Syst Charact*, 2005, 22: 401–406.
- [13] Herrmann M, Kempa P B, Doyle S. Microstructure of energetic crystals – grain by grain via rocking curve [J]. *Z Kristallogr Suppl*, 2007 (suppl.): 557–562.
- [14] Kisielowski C, Kruger J, Ruvimov S, et al. Strain-related phenomena in GaN thin films [J]. *Phys Rev B*, 1996, 54(24): 17745–17749.
- [15] Herrmann M. Microstructure of RDX investigated by means of powder X-ray diffraction [C] // Insensitive Munitions & Energetic Materials Technology Symposium, 2006, Bristol, United Kingdom.
- [16] Bénazet S, Jacob G, Pèpe G. Molecular modeling in crystal engineering for processing of energetic materials [J]. *Propellants Explos Pyrotech*, 2003, 28(6): 287–295.
- [17] Ter Horst J H, Geertman R M, Van der Heijden AEDM, et al. The influence of a solvent on the crystal morphology of RDX [J]. *J Cryst Growth*, 1999, 198/199(1): 773–779.

Growth-induced Dislocation of RDX Single Crystal

ZHOU Xiao-qing, LI Hong-zhen, XU Rong, WANG Shu-cun, HUANG Ming

(Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China)

Abstract: Bulk (about 40 mm × 40 mm × 30 mm) single crystal of cyclotrimethylene trinitramine (RDX) were prepared from acetone saturated solution by solvent evaporation techniques. Single crystal was cut by diamond wire cutter along some oriented crystal plane and variable thickness single crystal slices were obtained. The growth-induced dislocation in RDX single crystals was estimated by high-resolution X-ray Triple Axis diffraction (TAXRD) rocking curve (ω -scan), and the full width at half maximum (FWHM) of (210), (200) and (111) planes were 35.35, 45.31 and 77.92 arcsec respectively. It can be concluded that the dislocation density in (111) plane is largest, while (210) crystal plane is least, and the growth of (111) crystal plane is fastest quickest, while (210) crystal plane is slowest.

Key words: organic chemistry; RDX bulk single crystal; rocking curve; growth-induced dislocation

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.03.005