

文章编号: 1006-9941(2014)01-0049-04

显微拉曼光谱评价 HMX 晶体结晶品质

栾洁玉, 陈智群, 王 明, 徐 敏, 王克勇

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘 要: 采用显微拉曼光谱分析技术研究了单晶 HMX、球形化 HMX 和工业品 HMX 的结晶品质与拉曼光谱特征参数之间的关系。通过对 HMX 晶体显微拉曼光谱谱峰的对比研究, 确定了其拉曼光谱特征峰为 951 cm^{-1} 。对不同品质 HMX 的特征峰的特征峰半峰宽和相对标准偏差进行统计分析, 得单晶 HMX、球形化 HMX 和工业品 HMX 951 cm^{-1} 处的半峰宽均值分别为 $15.18, 16.71, 17.84\text{ cm}^{-1}$, 相对标准偏差分别为 $0.0143\%, 0.0524\%$ 和 0.129% , 而 HMX 单晶单点 12 次测试结果分别为 15.18 cm^{-1} 和 0.0122% 。分析三种不同品质 HMX 晶体的扫描电镜图和折光匹配显微图片, 认为单晶 HMX 品质最好, 球形化 HMX 次之, 工业品 HMX 最差。结果表明, 可利用拉曼光谱特征峰的特征峰半峰宽和相对标准偏差来评价 HMX 晶体的结晶品质, 特征峰的特征峰半峰宽越接近 15.19 cm^{-1} , 相对标准偏差越小, 样品的结晶品质越高。

关键词: 结构化学; 单质炸药; HMX; 晶体品质; 显微拉曼光谱

中图分类号: TJ55; O641; TQ560.72

文献标志码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.01.010

1 引 言

单质炸药晶体品质是指晶体微区排列的整齐程度, 晶体内部的微孔隙、微裂纹、晶体错位、孪晶等结构缺陷的存在均会降低晶体品质, 而单质炸药晶体缺陷是绝热压缩时产生热点的原因之一^[1], 且随着缺陷数目和尺寸(几微米到几十微米之间)的增加, 其感度也会相应增加^[2-4]。因此, 改善结晶品质、减少结晶缺陷等可提高炸药的晶体品质, 进一步降低含能材料的感度, 提高其安定性, 这已经成为当前钝感弹药研究的一条重要途径^[4]。奥克托今(HMX)作为常规高能炸药, 广泛应用于武器装备系统中, 不同结晶品质 HMX 的感度不同, 李玉斌^[5]和花成^[6]等均证实晶体缺陷少的高品质压装 HMX 基 PBX 炸药冲击波感度与普通压装 HMX 基 PBX 炸药相比, 最高降幅达 30%。为满足高品质 HMX 研制和工程化应用的需求, 评价 HMX 晶体品质方法成为高品质炸药研制的关键技术问题。目前国内外主要从表征 HMX 晶体直观缺陷的角度评价晶体品质, 如通过晶体表面观密度大小表征内部缺陷的多少的表观密度浮沉

法, 利用缺陷与溶液折光指数匹配度评价缺陷程度的折光匹配显微镜法, 利用晶体力学性能的变化研究晶体微观结构完整性的压缩刚度法^[7], 但这些方法都没有从晶体微观结构的完整性角度研究晶体品质。

显微拉曼光谱是一种广泛应用于材料分析领域的光谱技术, 材料的特征拉曼位移和强度特征与其分子结构、分子排布、晶体排布紧密相关^[8]。20 世纪 90 年代, Bruce^[9]就利用拉曼光谱研究了 RDX 相图和相变过程, 2011 年, 西南大学沈金鹏^[10]采用拉曼光谱技术表征了 HMX/TATB 共晶炸药, 对 HMX、TATB 的特征峰位与 HMX/TATB 共晶的峰位进行了很好的区分。但尚未见采用拉曼光谱技术研究单质炸药结晶品质的报道。本研究首先通过对比分析, 确定了 HMX 晶体拉曼光谱的特征峰, 进而对单晶 HMX、球形化 HMX 和工业品 HMX 等不同品质 HMX 的拉曼光谱的特征峰进行统计分析, 讨论了特征峰半峰宽(FWHM)和相对标准偏差(RSD)与 HMX 结晶品质的关系, 提出了显微拉曼光谱技术评价 HMX 结晶品质的参考值, 为 HMX 结晶品质的非接触快速无损评价提供参考。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

激光显微拉曼光谱仪(inVia, 英国雷尼绍公司): 空间分辨率 $1\text{ }\mu\text{m}$, 光谱分辨率 1 cm^{-1} 。

收稿日期: 2013-05-07; 修回日期: 2013-09-17

作者简介: 栾洁玉(1980-), 女, 工程师, 主要从事含能材料结构表征研究。e-mail: luanjieyu@126.com

通信联系人: 陈智群(1965-), 女, 研究员, 主要从事含能材料结构表征研究。e-mail: 4bu@204s.com

不同晶体品质的 HMX: 单晶 HMX, 丙酮制备、重结晶(a); 球形化 HMX, 工业品重结晶(b); 工业品 HMX(c), 购自 805 厂。

3 结果与讨论

3.1 实验条件优选

激光辐照在样品上不可避免会产生热效应, 当能量及辐照时间达到一定程度, 会引起谱峰半峰宽展宽, 严重时灼烧试样。单质炸药对热效应敏感, 在激光等一定热源作用下会发生物理化学反应甚至剧烈燃烧、爆炸, 因此, 显微拉曼光谱法分析单质炸药等含能材料时, 必须对激光能量与辐照时间进行优选, 以保障试验安全有效。经多次试验验证, 本研究选取激发波长能量低的 785 nm 激光器, 曝光时间选择 1 s, 扫描次数 1 次, 激光衰减 10%, 最大程度减小了激光辐照产生的热效应。同时, 为避免热效应累积, 必须随机采样测试, 且两点之间距离应大于 1 mm。

3.2 HMX 单晶的拉曼特征峰的选取

对 HMX 单晶同一点进行 12 次重复测试, 每次测试间隔 5 min (以降低热效应的积累), 分析结果见图 1。由图 1 可见, 12 张拉曼图谱的峰形、峰高具有

表 1 HMX 单晶的两组显微拉曼峰的半峰宽和相对标准偏差

Table 1 Two sets of peak full width at half maximum (FWHM) and relative standard deviation (RSD) of HMX single crystal

characteristic peak/cm ⁻¹	FWHM/cm ⁻¹						average value/cm ⁻¹	RSD/%
	17.3592	17.5017	17.3287	17.3322	17.2172	16.9440		
883	17.2207	17.0244	16.7435	17.0760	16.8586	16.9090	17.13	0.0137
	15.119	15.089	15.131	15.264	15.231	14.962		
951	15.081	15.224	15.513	15.131	15.545	14.962	15.19	0.0122

3.3 不同品质 HMX 显微拉曼光谱特征

对不同品质的 HMX 样品进行 12 次不同位点的显微拉曼分析, 选取 951 cm⁻¹ 为特征峰并统计分析各样品特征峰的半峰高和相对标准偏差, 结果见图 2 和表 2。由图 2 可见, 单晶 HMX 的多张拉曼图谱的峰形和峰高一致性较好; 球形化 HMX 的拉曼图谱和单晶 HMX 相比较, 峰形变化较大, 700 ~ 800 cm⁻¹ 范围内和 1000 ~ 1200 cm⁻¹ 范围内的弱峰消失或强度大幅减小, 876 cm⁻¹ 处的峰强度相对变大, 而 951 cm⁻¹ 处的峰强减弱, 但其 12 次分析结果的一致性仍较好, 仅存在峰宽的微小变化; 对于工业品 HMX 来说, 12 张拉曼图谱的峰形和峰高一致性较差。由表 2 可知, HMX 的特征半峰宽均值及相对标准偏差分别为: 单晶 HMX (15.18 cm⁻¹, 0.0143%)、球形化 HMX (16.71 cm⁻¹,

较好的一致性, 选取强度较大的两组峰 (833 cm⁻¹ 和 951 cm⁻¹), 对各峰的半峰宽值和相对标准偏差进行统计分析, 结果见表 1。由表 1 可见, 两组峰中, 951 cm⁻¹ 峰半峰宽值及其相对标准偏差较小, 且为 HMX 单晶的环振动特征峰, 与其它谱峰间无干扰, 因此, 选择该峰为 HMX 单晶的特征峰, 其半峰宽和相对标准偏差为拉曼光谱特征参数。由表 1 可知, 该半峰宽平均值为 15.19 cm⁻¹, 在该谱峰处显微拉曼光谱仪测试结果的相对标准偏差为 0.0122%, 可见, 该仪器具有较高的测试精密密度。

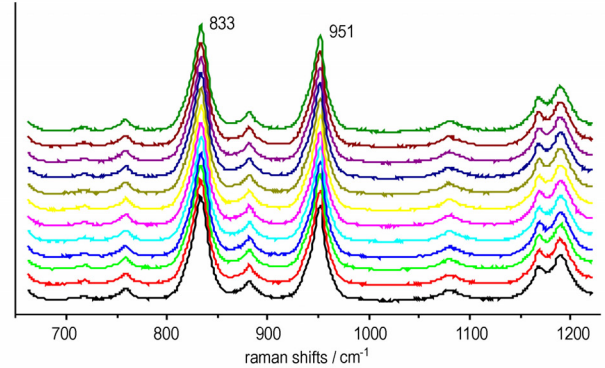


图 1 HMX 单晶单点平行 12 次显微拉曼光谱试验谱图

Fig. 1 Micro-Raman spectra of HMX single crystal by parallel test for 12 times at one point

0.0524%)、工业品 HMX (17.84 cm⁻¹, 0.129%), 单晶 HMX 特征拉曼峰的半峰宽均值、相对标准偏差值最小, 接近仪器对同一单晶点重复测试值 (15.19 cm⁻¹, 0.0122%), 而 HMX 工业品的特征峰半峰宽和相对标准偏差最大。

3.4 HMX 结晶品质和拉曼光谱特征参数的关系

晶体完整时, 拉曼散射遵循动量守恒和能量守恒定律, 每个声子都是对应着一定的能量, 且向一个确定方向传播的平面波。晶体中有缺陷存在时, 声子将不按确定方向传播, 当激光照射到此种晶体上后, 光子与晶格中声子相互碰撞, 声子寿命减短, 这种晶体排布有序性的降低直接导致了拉曼特征峰半峰宽展宽。HMX 晶体的微纳米级缺陷会使拉曼谱峰展宽, 而缺陷分布的随机性也会使不同微区点的拉曼峰宽偏差增大^[11]。

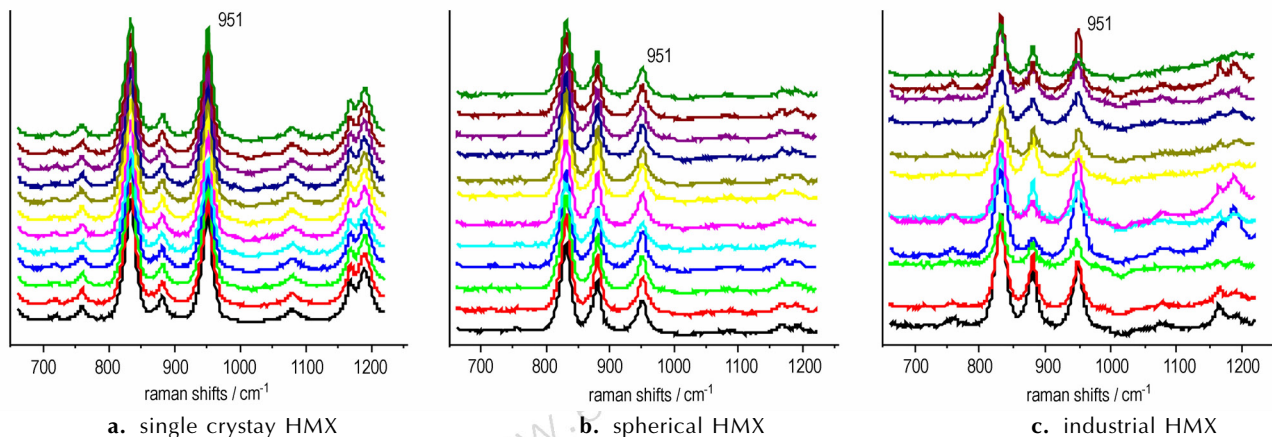


图 2 3 种品质 HMX 显微拉曼光谱图

Fig.2 Micro-raman spectra of three HMX crystal

表 2 3 种品质 HMX 拉曼特征峰半峰宽和 RSD 统计结果

Table 2 Peak FWHM and RSD of different HMX crystal at 951 cm⁻¹

sample	FWHM/cm ⁻¹						average value/cm ⁻¹	RSD/%
a	15.309	15.010	15.497	14.940	15.417	15.189	15.18	0.0143
	14.969	15.246	14.851	15.024	15.318	15.425		
b	17.072	17.167	15.153	17.322	15.852	17.087	16.71	0.0524
	16.775	17.399	16.784	15.309	18.101	16.538		
c	13.276	19.388	18.463	18.772	16.868	20.084	17.84	0.129
	17.914	21.435	14.821	15.821	19.036	18.259		

单晶 HMX、球形化 HMX、工业品 HMX3 种试样的外观品质(扫描电镜图片)与内部品质(折光匹配显微图片)见图 3。由图 3 可见,3 种样品的结晶品质逐渐降低。单晶 HMX 晶粒内晶胞整齐有序排布,晶体结构内基本无缺陷,激光入射单晶 HMX 晶粒后在布里渊区发生非弹性散射,故在相同测试条件下拉曼散射谱图基本一致,具有较小的相对标准偏差值,且其特征峰半峰宽值窄小。工业品 HMX 的晶体结晶品质较低,晶体取向复杂,产生了诸如裂纹、孪晶、错层等物理缺陷,导致拉曼声子振动不均匀,散射光谱表现为拉曼谱峰产生程度不等的展宽,其结果必将导致特征拉曼峰的半峰宽及其相对标准偏差值大,而且工业品 HMX 形状不规则,物理缺陷分布不均匀,各测试位点的差异性较大,因此,不同位点的拉曼图谱具有较大的差异。球形化 HMX 是在工业品 HMX 重结晶过程中用溶剂不断打磨、修饰晶体外形,使晶体成长得更致密的一种优化结晶工艺产品,晶体结晶质量不如单晶完美,有一定缺陷,反映在拉曼光谱谱图中即为拉曼特征峰有一定程度的展宽,半峰宽值随之增加,且相对标准偏差也有增加,但结晶质量较工业品 HMX 大幅提高,晶体形状较为规则,各位点的拉曼图谱较为一致,特征峰半峰

宽接近于 15.18 cm⁻¹,相对标准偏差也小于工业品 HMX。

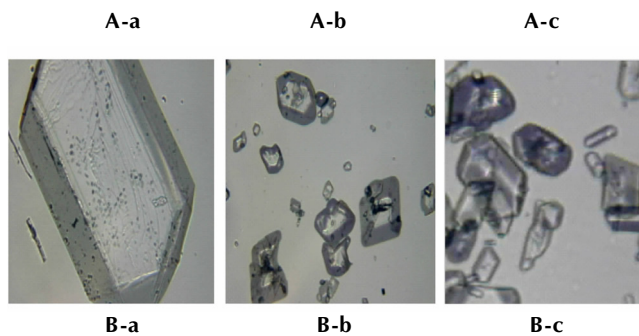


图 3 不同结晶品质 HMX 折光匹配显微图片(A)与扫描电镜图片(B)

Fig.3 Matching refractive micrograph(A) and scanning electron microscopy (sem) images (B) of different HMX crystals

从以上分析可知,不同结晶品质的 HMX 具有不同的拉曼特征参数,结晶品质越好,特征峰的半峰宽和相对标准偏差越小。利用这一特点,可通过分析 HMX 样品的拉曼特征参数来评价该样品的结晶品质。

4 结 论

(1) 单晶 HMX 单点 12 次的分析结果表明特征峰的半峰宽分别为 17.13 cm^{-1} 和 15.19 cm^{-1} , 相对标准偏差分别为 0.0137% 和 0.00122%。通过对比分析,确定了 HMX 晶体的拉曼光谱特征峰为 951 cm^{-1} 。

(2) 单晶 HMX、球形化 HMX 和工业品 HMX 的特征峰半峰宽平均值分别为 $15.18, 16.71, 17.84\text{ cm}^{-1}$, 相对标准偏差分别为 0.0143%、0.0524% 和 0.129%。

(3) 分析了 HMX 晶体结晶品质和拉曼光谱特征参数之间的关系,结果表明,可利用拉曼光谱特征参数的大小评价 HMX 晶体的结晶品质: HMX 晶体特征峰半峰宽越接近于 15.18 cm^{-1} , 相对标准偏差越小,结晶品质越高。

参考文献:

- [1] 聂福德. 高品质炸药晶体研究[J]. 含能材料, 2010, 18(5): 481-482.
NIE Fu-de. Study of reduced sensitivity explosive crystals[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(5): 481-482.
- [2] 黄亨建, 董海山, 舒远杰, 等. HMX 中晶体缺陷的获得及其对热感度和热稳定性的影响[J]. 含能材料, 2003, 11(3): 123-126.
HUANG Heng-jian, DONG Hai-shan, SHU Yuan-jie, et al. The preparation of HMX crystals with defectst and the influences of crystal defects on thermal sensitivity and stability[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2003, 11(3): 123-126.

- [3] Borne L. Influence of intragranular cavities of RDX partiele batehes on the sensitivity of cast wax bonded explosives[C]//Proc. 10th Symposium (International) on Detonation, Boston, Massachusetts; July 12-161, 1993: 286-293.
- [4] Bailou F, Dartyge. Influence of Defects on Sensitivity of Explosives[C]//Proc. 10th Symposium (International) on Detonation, Boston, Massachusetts: July 12-161, 1993, 816-823.
- [5] 李玉斌, 李金山, 张建虎, 等. 高品质压装 HMX 基 PBX 炸药的冲击波起爆感度[J]. 火炸药学报, 2011, 34(5): 244-247.
LI Yu-bin, LI Jin-shan, ZHANG Jian-hu, et al. Shock sensitivity of HMX-based pressed PBX at high relative density[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2011, 34(5): 244-247.
- [6] 花成, 黄明, 黄辉, 等. RDX/HMX 炸药晶体内部缺陷表征与冲击波感度研究[J]. 含能材料, 2010, 18(2): 152-157.
HUA Cheng, HUANG Ming, HUANG Hui, et al. Intragranular defects and shock sensitivity of RDX/HMX[J]. *Chinese Journal of Energetic Material (Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(2): 152-157.
- [7] 李明, 温茂萍, 黄明, 等. 压缩刚度法评价含能晶体颗粒的凝聚强度[J]. 含能材料, 2007, 15(3): 244-247.
LI Ming, WEN Mao-ping, HUANG Ming, et al. Evaluation of coherence strength of energetic crystalline granules by compressive stiffness method[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(3): 244-247.
- [8] 张雁, 尹利辉, 冯芳. 拉曼光谱分析法的应用介绍[J]. 药物分析杂志, 2009, 29(7): 1136-1241.
ZHANG Yan, YIN Li-hui, FENG Fang. Introduction for the application of Raman scattering method[J]. *Chin J Pharm Anal*, 2009, 29(7): 1136-1241.
- [9] Bruce J B, Jimmie O, Malcolm N. The phase diagram of RDX (hexahydro-1,3,5-trinitro-s-triazine) under hydrostatic pressure [J]. *High Pressure Research*, 1990, 2(2): 99-108.
- [10] 沈金鹏. HMX/TATB 共晶炸药的制备和表征[D]. 西南科技大学, 2008.
SHENG Jin-peng. Preparation and characterization of HMX/TATB co-crystal explosive [D]. Southwest University of Science and Technology 2008.
- [11] 张明生. 激光光散射谱学[M]. 北京: 科学出版社, 2008.
ZHANG Ming-sheng. Laser light scattering spectroscopy [M]. Beijing: Science Press, 2008.

Quality Evaluation of HMX Crystals by Micro-raman Spectroscopy

LUAN Jie-yu, CHEN Zhi-qun, WANG Ming, XU Min, WANG Ke-yong

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: The relationship between characteristic parameters of micro-raman spectra and quality of different HMX crystals including single crystal, spherical crystal and industrial crystal was studied. Based on the comparison of peaks of micro-raman spectra, the 951 cm^{-1} was determined to be the characteristic peak of HMX crystal. Statistical analysis was used for full width at half maximum (FWHM) of characteristic peak and the relative standard deviation (RSD) of measurements with the results that the FWHMs for single crystal, spherical crystal and industrial crystal were $15.18, 16.71, 17.84\text{ cm}^{-1}$, and the RSDs for the three HMX crystals were 0.0143%, 0.0524% and 0.129%, respectively. While, by parallel test at one point for 12 times, the FWHM and RSD for HMX single crystal was 15.18 cm^{-1} and 0.0122%. Through matching refractive micrograph and scanning electron microscopy images, the quality order for the three HMX crystals was single crystal>spherical crystal>industrial crystal. So, it can be conclude that the characteristic peak parameters of HMX crystal by micro-raman spectra can be used to evaluate the quality of HMX crystals: the closer the FWHM is to 15.18 cm^{-1} , the smaller the RSD, and the better the quality of HMX crystals.

Key words: structural chemistry; single compound explosive; HMX; crystal quality; micro-raman spectrum.

CLC number: TJ55; O641; TQ560.72 **Document code:** A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.01.010