

文章编号:1006-9941(2023)02-0142-10

不同晶体特性 CL-20 热晶变规律与动力学

王志强^{1,2},张浩斌¹,刘渝¹,胡双启²,胡立双²,徐金江¹

(1. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621999; 2. 中北大学环境与安全工程学院, 山西 太原 030051)

摘要: 六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)的晶型转变与控制技术是含能材料领域的热点,也是其应用推广时必须解决的关键问题。为了更加深入掌握不同晶体特性 ϵ -CL-20的晶型转变规律与机制,采用原位X射线粉末衍射仪技术,对其热晶变行为及等温晶变动力学进行研究,探讨了晶体表面及内部缺陷对CL-20的 $\epsilon \rightarrow \gamma$ 热晶变行为的影响,计算了不同晶体特性 ϵ -CL-20的等温晶变动力学并获得了相关参数。结果表明,温度是影响 ϵ -CL-20热晶变的主导因素,对于几十到几百微米的 ϵ -CL-20,随着晶体内部及表面缺陷的增多,热晶变起始温度降低、热晶变速率增大。与粒径100 μm 的 ϵ -CL-20晶体相比,超细 ϵ -CL-20(0.5~1 μm)的热晶变起始温度更高,热晶变速率也较快,并从晶体缺陷的两面性解释了超细 ϵ -CL-20的异常热晶变行为。CL-20在热刺激作用下发生 $\epsilon \rightarrow \gamma$ 晶变时,晶体的表面缺陷及内部缺陷作为相变过程的薄弱环节对其有诱导作用, γ 晶型在 ϵ -CL-20晶体上成核势垒较低的空位、杂质或位错等缺陷处优先成核,随后在这些位置逐渐长大。

关键词: 晶体特性;CL-20;原位XRD;热诱导晶型转变;晶变动力学

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2022122

0 引言

作为目前已知能够实际应用的能量密度最高的单质炸药,六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)一经问世就被寄予厚望^[1-3]。自发现至今的近30年里,关于CL-20制备技术、结构性能等方面的研究始终都是含能材料领域的研究热点^[4]。然而,受自身分子结构和堆积方式多样性的影响,常温常压下CL-20存在4种晶型(α 、 β 、 γ 和 ϵ),且在不同环境条件与外界刺激作用下,容易发生晶型转变,导致晶体结构稳定性和安全性劣化,从而降低武器系统的性能可靠性,成为制约其广泛应用与推广的重要原因^[5-15]。因此,如何有效控制CL-20晶体结构的稳定性,确保其在复杂工况环境中

的服役性能,成为CL-20应用过程中无法回避的问题之一。CL-20的相变影响因素众多,晶体自身特性、配方组份及制备条件等均会对相变行为造成影响^[16-19]。其中,晶体自身特性如形貌、尺寸、缺陷、纯度等作为CL-20晶体的基本性质,对其相变的影响机制认识仍显不足^[20-21]。所以深入研究不同晶体特性CL-20在复杂环境下的结构稳定性和性能可靠性对于有效控制其不利相变、保持武器弹药的使用性能具有重要的意义。

在目前众多的研究报道中,CL-20的晶体结构演化与热晶变问题备受关注。其中对CL-20的晶体结构稳定性的研究,主要集中在CL-20晶体在不同外界刺激或者不同配方体系下的晶型演化现象及规律^[22-25]。Russell等^[26]利用差示扫描量热法(DSC)研究了温度对CL-20晶型转变的影响,认为升温过程中 α 、 β 、 ϵ -CL-20均会向 γ -CL-20转变,在 α 晶型的热分解温度附近存在 δ 晶型,但其极不稳定,目前还未成功分离和确定晶体结构。Gump等^[27]采用同步辐射小角X射线散射法发现,常压下 ϵ -CL-20转变为 γ 晶型的起始温度为125 $^{\circ}\text{C}$,而150 $^{\circ}\text{C}$ 时开始热分解。Turcotte等^[28]利用DSC研究了 ϵ -CL-20固-固相变的温度,并得出相

收稿日期: 2022-05-09; 修回日期: 2022-06-01

网络出版日期: 2022-12-22

基金项目: 国家自然科学基金资助(21805259, 21975234)

作者简介: 王志强(1995-),男,硕士研究生,主要从事含能材料的多晶型相变行为与诱变机制研究。e-mail: 13068037101@163.com

通信联系人: 徐金江(1986-),男,副研究员,主要从事含能材料微结构与表面先进表征技术及构效关系研究。e-mail: xujinjiang@caep.cn

胡立双(1986-),男,副教授,主要从事军工燃烧爆炸品安全技术、防火防爆技术研究及高聚物大分子吸附技术研究。e-mail: hlsly1314@163.com

引用本文: 王志强,张浩斌,刘渝,等. 不同晶体特性CL-20热晶变规律与动力学[J]. 含能材料, 2023, 31(2):142-151.

WANG Zhi-qiang, ZHANG Hao-bin, LIU Yu, et al. The Effect of Crystallization Characteristics on Polymorphic Transformation Laws and Kinetics of CL-20[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2023, 31(2):142-151.

变温度区间为 164~170 °C,具体温度与 CL-20 的晶体品质有关。Lobbecke 等^[29]也通过 DSC 研究发现 CL-20 发生 $\epsilon \rightarrow \gamma$ 相变的温度在 160~170 °C 之间, γ 晶型在 210 °C 时将会发生热分解。Sheikov 等^[30]运用傅里叶红外 (FTIR) 研究了特定条件下 CL-20 的 $\epsilon \rightarrow \gamma$ 相变行为,热力学上最稳定的 ϵ 晶型在 74 °C 以下、连续加热 6 周不发生晶型转变,但加热到 164 °C 时,即可发生 $\epsilon \rightarrow \gamma$ 的晶型转变,但同样条件下相反的相变过程却是无法实现的^[31-32]。然而,令人不解的是文献中对温度因素诱导下 CL-20 相变过程的分析差异很大,即使是采用同一种方法研究同一相变行为,仍然会得出不同的结论,仅 $\epsilon \rightarrow \gamma$ 相变的起始温度就存在多种不同的结果,但文献中并未就这种差异进行解释。

晶变温度的差异是否由自身结构或内部缺陷引起,它们之间是否存在关联,目前还没有得到确切的证实。因此,本研究基于原位 XRD 精修技术^[33],研究了不同晶体特性 CL-20 的热晶变规律及相变动力学,并分析了晶体特性与晶变之间的关联,以期 CL-20 的热晶变机制及晶变控制手段研究奠定基础。

1 实验部分

1.1 材料试剂与仪器

材料试剂: ϵ -CL-20,纯度为 99.77%,平均粒径为 120 μm ,密度梯度法测得的晶体平均密度为 2.037 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$,由化工材料研究所提供;乙酸乙酯、正庚烷、石油醚、氯仿等液体试剂,分析纯,百灵威化学试剂公司;水为去离子水,用于清洗实验器皿。

仪器:综合热分析仪 STA 449C(德国耐驰公司),DSC 与 TG 同步联机实验;CuK α 辐射源的 D8 Advance 型粉末衍射仪(德国 Bruker 公司);场发射扫描电子显微镜(SEM, Ultra-55,德国 Carl Zeiss 公司);Scope. A1 光学显微镜(德国 ZEISS 公司)。

1.2 CL-20 晶体制备

不同形貌的 CL-20 晶体制备:长条形和方块形 ϵ -CL-20 的制备方法为称取 12.5 g 的乙酸乙酯置于烧杯中,加入 5 g 的 CL-20,搅拌至充分溶解,室温下,量取 60 mL 的 CHCl_3 和石油醚非溶剂分别置于 150 mL 的三口烧瓶中,将此 CL-20 溶液快速倾入非溶剂中,搅拌结晶 1~2 h,过滤、洗涤、干燥,分别得到长条形和方块形的 ϵ -CL-20。球形 ϵ -CL-20 的制备方法为将制备获得的方块形 ϵ -CL-20 置于乙醇溶剂中,室温下超声处理约 15 min 后,过滤、干燥。

不同粒径的 CL-20 晶体制备:称取 12.5 g 的乙酸乙酯置于 150 mL 的三口圆底烧瓶中,加入 5.0 g 的 CL-20,搅拌溶解;将 55 mL 的正庚烷(溶剂与非溶剂的体积比为 1:4)通过蠕动泵以 2 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率缓慢滴加到 CL-20 溶液中,室温搅拌结晶 2 h 后,过滤、洗涤、干燥。将得到的 CL-20 晶体进行颗粒筛分,得到不同粒径分布的 CL-20 晶体。超细 CL-20 炸药晶体通过对粗颗粒晶体进行球磨得到。

1.3 表征条件

DSC:样品量约 10 mg,实验气氛为 N_2 ,载气流量:20 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$,升温速率:10 $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,温度范围:50~450 $^\circ\text{C}$ 。

原位 XRD:使用万特一维阵列探测器,中低温样品台,管电压 40 kV,管电流 40 mA;扫描范围 $5^\circ\sim 50^\circ$,扫描速率为 $0.02^\circ/0.2\text{ s}$ 。原位 XRD 升降温程序:整个过程升降温速率均为 $0.1\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$;从 30 $^\circ\text{C}$ 开始升温至 180 $^\circ\text{C}$,每 5 $^\circ\text{C}$ 扫描一次,每个温度点恒温 2 min,最后降温至 30 $^\circ\text{C}$ 后结束整个程序。对于恒温热晶变过程,在 XRD 仪器上样品从 30 $^\circ\text{C}$ 开始加热,分别设置样品台的最终加热温度为 158,160,163,165 $^\circ\text{C}$ 。通过与 CL-20 的标准谱图对比,判断样品晶型转变温度点,再通过 TOPAS 软件定量计算 CL-20 中各晶型的含量。

图像处理方法:采用光学显微镜得到 ϵ -CL-20 晶体球形化处理前后的二维图像,然后使用图像处理软件和 MATLAB 软件对二维图像进行分析,计算其球形因子。

2 结果与讨论

2.1 CL-20 原料的热晶变规律

研究采用原位 XRD 对 CL-20 进行测试,观测 CL-20 晶体的晶变过程随温度的变化,结果如图 1 所

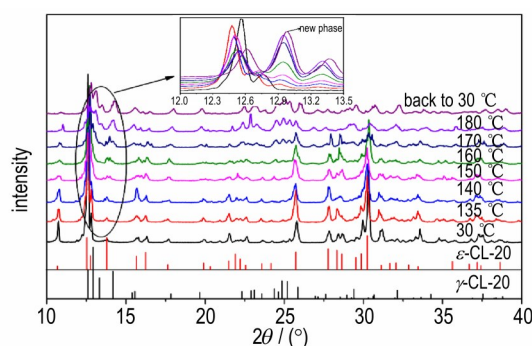


图 1 ϵ -CL-20 原料受热时的晶型转变原位 XRD 谱图
Fig.1 In-situ XRD patterns of polymorphic transformation of raw ϵ -CL-20 during heating

示。由图1可以看出,在135℃之前,未出现新的衍射峰,说明此时晶体为 ϵ -CL-20,未发生晶型转变,只是由于受热导致CL-20晶体的体积膨胀,使其衍射峰位置向左偏移。135℃之后,出现新的衍射峰,最为明显的是13.07°的新峰,对比标准谱图发现,该衍射峰归属于 γ -CL-20,相对应的晶面是(1 1 0),说明 ϵ -CL-20在135℃开始转变为 γ -CL-20。随着温度的升高, γ 晶型的比例越来越大。分析认为, ϵ -CL-20晶体在热刺激作用下从135℃开始突破转晶能量壁垒使得晶体结构重排形成新的晶型,并且温度越高提供的能量越大,晶型转变也越快。基于Rietveld原理利用TOPAS软件^[34]计算得到 $\epsilon \rightarrow \gamma$ 的晶型转变量达50%时的晶变温度 T_{50} 为164.2℃,加热至180℃时仍未完全转变 γ 晶型,此时转化率 η (180℃)为93.14%。在135~180℃温度区间内, ϵ 与 γ 晶型共存,说明发生晶型转变时不需要完全破坏 ϵ 晶型就可以形成 γ 晶型。当样品温度逐渐降到室温时,所得的XRD谱图基本不变,表明形成的 γ -CL-20能够在室温环境下稳定存在不会重新转变为 ϵ -CL-20。

在原位XRD测试前后对 ϵ -CL-20原料进行形貌表征,结果如图2所示。由图2可以看出,发生 $\epsilon \rightarrow \gamma$ 晶变后CL-20晶体的表面出现了明显的裂纹。虽然 ϵ -CL-20和 γ -CL-20均属于单斜晶系并具有相同的空间群结构($P2_1/n$),但分子笼形结构上硝基取向和晶胞参数不同, γ 晶型的晶胞体积(1.519 nm³)比 ϵ 晶型大(1.424 nm³),在热诱导下发生 $\epsilon \rightarrow \gamma$ 晶变时晶体有一定程度的膨胀,宏观上表现为 γ -CL-20的密度(1.916 g·cm⁻³)比 ϵ -CL-20小(2.044 g·cm⁻³),从而导致晶体表面出现较多的裂纹。根据热点形成机理^[35],该缺陷会导致炸药敏感度提高、安全性降低,这不符合武器应用要求。

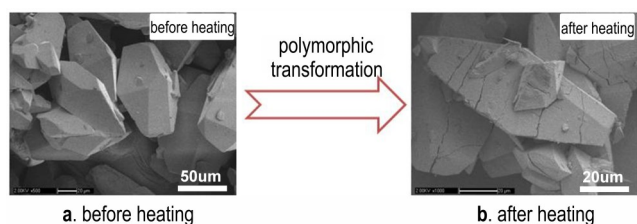


图2 ϵ -CL-20原料在原位XRD测试时晶变前后的形貌变化对比
Fig. 2 Comparison of morphology changes of raw ϵ -CL-20 before and after polymorphic transformation during in-situ XRD test

2.2 不同晶体表面缺陷CL-20的热晶变规律

2.2.1 不同表面缺陷CL-20的晶体特性

图3为制备所得长条形、方块形和球形的CL-20

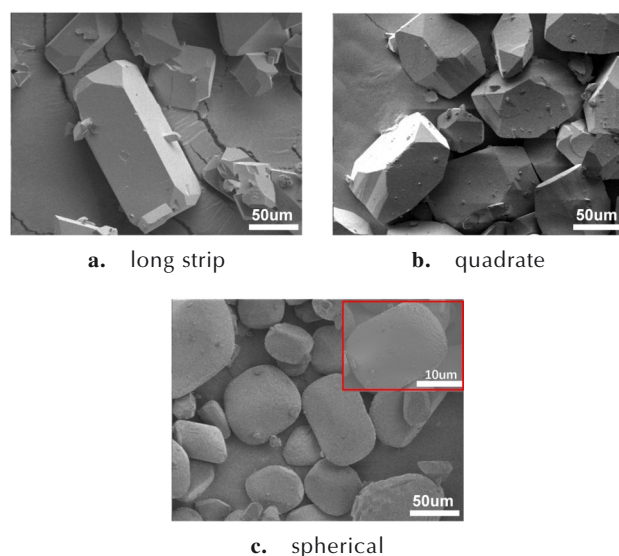


图3 具有不同表面缺陷 ϵ -CL-20晶体的形貌
Fig. 3 Morphology of ϵ -CL-20 crystals with different surface defects

晶体,通过XRD表征证实所得样品均是 ϵ -CL-20。通过纯度分析和密度梯度表征得知,长条形与方块形 ϵ -CL-20晶体的纯度及密度基本一致,即表面缺陷及晶体内部品质也是基本一致,仅是晶体的长径比略有差别(图3a和图3b)。而对于球形化的 ϵ -CL-20晶体,由于球形化过程中液体介质对晶体表面的超声打磨作用,将晶体表面的棱角打磨圆润,同时在晶体的表面微溶形成了大量微小的孔洞(图3c),即定性判断晶体表面缺陷总量为球形>长条形 \approx 方块形。

2.2.2 晶体表面缺陷对CL-20热晶变行为的影响

基于原位XRD技术,分别获得了长条形、方块形和球形的CL-20样品的升温原位XRD谱图(图S1),通过与CL-20标准谱图对比,利用TOPAS软件进行晶型定量分析,得到长条形、方块形和球形的CL-20晶体的 $\epsilon \rightarrow \gamma$ 晶型转变程度随温度的变化情况见图4,具体的热晶变特征参数如表1所示。从图4和表1中可以看出,长条形与方块形 ϵ -CL-20晶体的晶变起始温度 T_0 均是160℃,并且晶变50%时的温度 T_{50} (大约为175℃)以及加热到180℃时的晶变率 η (180℃)相近(78.5%),表明这2种形貌 ϵ -CL-20晶体的热晶变特性基本一致。这是由于长条形与方块形 ϵ -CL-20晶体的表面及内部缺陷基本一致,表现为晶体对热刺激的相似响应行为。而球形晶体的热晶变起始温度及晶变50%的温度均提前,在加热到180℃时具有更高的晶变率(81.5%)。由于球形晶体是通过方块形晶体超声溶解打磨得到,2种晶体的表面缺陷有明显的差别,球

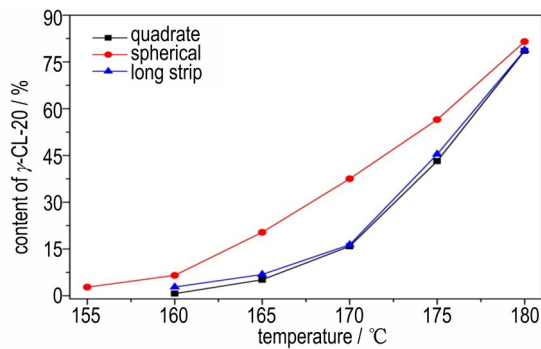


图4 不同晶体表面缺陷 ϵ -CL-20 原位 XRD 升温过程中的晶型转变含量

Fig. 4 Polymorphic transformation content of ϵ -CL-20 with different crystal surface defects during in-situ XRD heating process

表1 原位 XRD 表征不同晶体表面缺陷 ϵ -CL-20 的热晶变特征参数

Table 1 Heat-induced polymorphic transformation characteristic parameters of ϵ -CL-20 with different crystal surface defects by in-situ XRD

samples	heat-induced polymorphic transformation characteristic parameters of CL-20: $\epsilon \rightarrow \gamma$			
	T_0 / °C	T_{50} / °C	T_{100} / °C	$\eta(180\text{ °C})$ / %
long strip	160	173.4	>180	78.7
quadrate	160	175.6	>180	78.5
spherical	155	175.9	>180	81.5

Note: T_0 : the starting temperature of polymorphic transformation; T_{50} : temperature at 50% polymorphic transformation conversion; T_{100} : temperature at 100% polymorphic transformation conversion; $\eta(180\text{ °C})$: polymorphic transformation conversion rate at 180 °C.

形晶体表面具有更多的孔洞,而这2种晶体的内部缺陷又是一致的,表明球形晶体表面的缺陷对其热晶变行为有促进作用,即晶体表面缺陷作为晶体的薄弱环节,在热刺激作用下将首先成为晶型转变的位点,进而诱导炸药晶体的热晶变。同时,利用 DSC 分别对3种形貌 ϵ -CL-20 晶体进行热分析,结果如图5所示。从图5可以看出,长条形与方块形的热晶变峰温基本一致,而球形晶体的热晶变峰温提前。该结果与原位 XRD 分析一致,进一步说明了晶体表面缺陷对 ϵ -CL-20 热晶变的诱导作用。

2.3 不同粒径和内部缺陷 CL-20 的热晶变规律

2.3.1 不同粒径和内部缺陷的 CL-20 晶体特性

对重结晶及筛分后获得的不同粒径的 ϵ -CL-20 样品进行了形貌表征,结果如图6所示。由图6可以看出,不同粒径的 ϵ -CL-20 的形貌相似,均为梭子形。1 μm 以下的晶体是通过将粒径为 100 μm 的 ϵ -CL-20 晶体进行球磨得到的(图6a),因此对于单颗粒超细晶

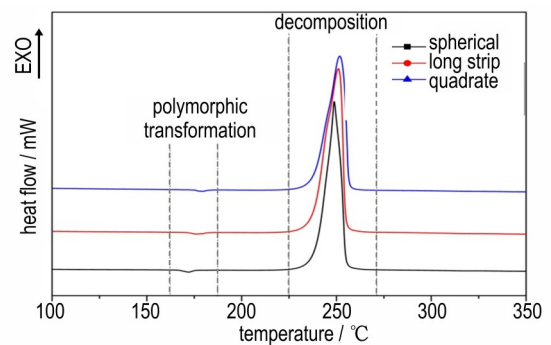


图5 不同晶体表面缺陷 ϵ -CL-20 的 DSC 曲线

Fig. 5 DSC curves of different crystal surface defects ϵ -CL-20

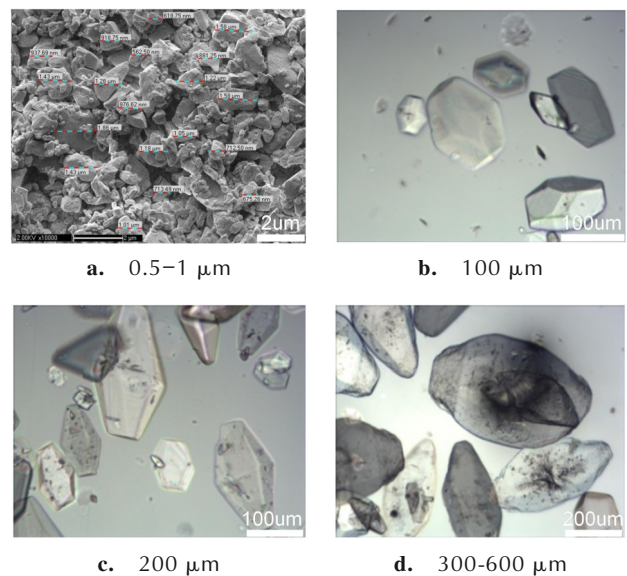


图6 不同粒径 ϵ -CL-20 形貌

Fig. 6 Morphology of ϵ -CL-20 with different sizes

体,其晶体内部缺陷数量比 100 μm 晶体少,但晶体表面的缺陷更多。通过 XRD 表征证实不同粒径的晶体均为 ϵ 晶型。图6b~6d是基于折光匹配液得到光学显微镜图,晶体中的非透明黑点代表晶体中的缺陷,可以看出,晶体尺寸越大,内部的黑点越多,即晶体缺陷也越多,即晶体的内部缺陷总量:300~600 μm > 200 μm > 100 μm 。采用密度梯度法和高效液相色谱法分别测试了不同晶体内部缺陷 ϵ -CL-20 的密度及纯度,结果列于表2中。 ϵ -CL-20 样品的密度和纯度均随晶体尺寸的增大而逐渐减小,这是由于在相同溶剂体系及结晶条件下生长的晶体,随着晶体不断长大,其内部包含缺陷、位错、空腔、溶剂包藏等的可能性增大,导致晶体的密度逐渐减小、纯度降低。这与图6中显示的结果一致。

2.3.2 粒径和内部缺陷对 CL-20 热晶变行为的影响

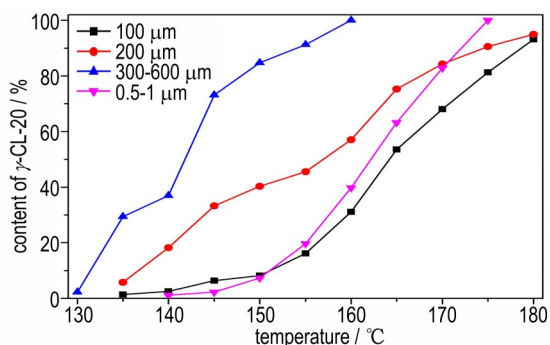
从不同粒径的 ϵ -CL-20 晶体在 0.1 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ 升温条件

表2 不同粒径 ϵ -CL-20 晶体的部分性质Table 2 Partial properties of ϵ -CL-20 crystals with different particle sizes

average particle size of ϵ -CL-20 / μm	density / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	purity / %
0.5-1	2.0399	99.763
100	2.0400	99.769
200	2.0396	99.723
300-600	2.0355	99.697

下的 $\epsilon \rightarrow \gamma$ 晶型转变时的部分原位 XRD 谱图(图 S2), 可以看出不同晶体内部缺陷 ϵ -CL-20 的热晶变起始温度及热晶变速率不同。根据原位 XRD 升温的谱图, 采用 TOPAS 软件计算得到不同温度下 CL-20 的 $\epsilon \rightarrow \gamma$ 热晶变含量, 结果如图 7 所示。由图 7 可以看出, 对于粒径 100 μm 的 ϵ -CL-20 晶体, 在 135 $^{\circ}\text{C}$ 时开始发生 $\epsilon \rightarrow \gamma$ 热晶变, 180 $^{\circ}\text{C}$ 时转化率为 93.1%。在 135~180 $^{\circ}\text{C}$ 的温度区间内, ϵ 和 γ 晶型共存。表明 ϵ -CL-20 发生晶型转变时不需要全部破坏 ϵ 晶型就可以产生 γ 晶型, 在一定温度范围内, 2 种晶型 CL-20 能够共存, 这为利用 XRD 谱图进行 2 种晶型定量进而研究晶型转变动力学提供了保证。另外, 在实验中发现, 发生晶型转变后得到的 γ -CL-20 在降温时不会恢复为 ϵ 晶型, 这与 γ 晶型的活化能垒太高有关^[36]。

根据原位 XRD 升温的谱图, 采用 TOPAS 软件计算得到不同温度下 CL-20 的 $\epsilon \rightarrow \gamma$ 热晶变含量, 结果如图 7、表 3 所示。提取了 ϵ -CL-20 的热晶变特征参数 (T_0 、 T_{50} 、 T_{100} 以及 $\eta(180\text{ }^{\circ}\text{C})$), 见表 3。从图 7 和表 3 中可以看出, 300~600 μm 的 ϵ -CL-20 热晶变速率最快, 在 130 $^{\circ}\text{C}$ 时就开始发生热晶变, 并且在 160 $^{\circ}\text{C}$ 时完全转变。而超细 ϵ -CL-20 (0.5~1 μm) 晶体的热晶变起始温度最高为 140 $^{\circ}\text{C}$, 但随着晶变进行, 晶变速率逐渐

图7 不同晶体粒径 ϵ -CL-20 原位 XRD 升温过程中的晶型转变含量Fig.7 Polymorphic transformation contents of different crystal sizes ϵ -CL-20 during in-situ XRD heating process表3 原位 XRD 表征晶体粒径对 ϵ -CL-20 热晶变特征参数的影响Table 3 Effect of crystal size on heat-induced polymorphic transformation characteristic parameters of ϵ -CL-20 by in situ XRD

crystal size / μm	$\epsilon \rightarrow \gamma$			
	$T_0 / ^{\circ}\text{C}$	$T_{50} / ^{\circ}\text{C}$	$T_{100} / ^{\circ}\text{C}$	$\eta(180\text{ }^{\circ}\text{C}) / \%$
0.5-1	140	162.3	175	100
100	135	164.2	>180	93.1
200	135	156.9	>180	94.9
300-600	130	141.8	160	100

增大, 在 175 $^{\circ}\text{C}$ 时就已经完全转变, 但粒径 100 μm 及 200 μm CL-20 即使到 180 $^{\circ}\text{C}$ 均未完全转变。在热晶变 50% 时, 不同尺寸 ϵ -CL-20 的晶型转变速率的顺序为: 300~600 μm > 200 μm > 0.5~1 μm > 100 μm , 即对于普通颗粒晶体, 其晶型转变速率随着晶体内部缺陷的增加而加快, 但超细 ϵ -CL-20 晶体则出现异常。初步判断, 这与 ϵ -CL-20 的尺寸及晶体品质有较大的关联。粒度大的 ϵ -CL-20 比表面积小, 相同制备工艺下得到的大粒度晶体所包含的晶体缺陷会越多, 导致晶体品质降低, 从而使得大颗粒 ϵ -CL-20 的起始晶型转变温度降低, 更容易进行晶型转变, 即晶体内部缺陷多的晶体, 其晶型转变活化能较低。

而对于超细 ϵ -CL-20 热晶变的异常现象, 除了球磨导致的晶体表面缺陷增多, 还应该从晶体缺陷的两面性来解释。晶变是驱动力和阻力竞争的结果, 而驱动力和阻力是对立的统一体。CL-20 晶体中已存在的一切高能量状态(如晶体缺陷、杂质晶型等)都是“不稳定”因素, 是诱发晶变的内因。而因新相形成引起 CL-20 晶体能量增加, 都是 CL-20 新相形成的阻力。由此可知, 在 CL-20 的 $\epsilon \rightarrow \gamma$ 热晶变过程中, γ 晶型依附已有的相界面成核, 成核功小, 而晶核形成产生的新相界面却是 CL-20 晶变的阻力。在 ϵ -CL-20 晶体中任何晶体缺陷都有利于降低热晶变的成核功, 但 γ 晶型形成产生的缺陷却制约着 γ 晶相的继续成核长大。因此, 随着晶体颗粒尺寸增大, 晶体缺陷不断增多, 晶变的位点也越来越多, 使得 CL-20 的 $\epsilon \rightarrow \gamma$ 热晶变越容易进行, 表现为晶体的起始热晶变温度降低、热晶变速率升高。而对于超细 ϵ -CL-20 晶体, 起始状态时, 晶体的已有缺陷最少, 晶变位点也较少, 因此热晶变起始温度最高, 但随着晶变进行, 受晶体超细效应及晶变位点的限制, 新相形成相界面比大颗粒少, 受到的相变阻力也比大颗粒小, 因此超细 ϵ -CL-20 的热晶变速率逐渐增大, 甚至

在晶变 50% 时的温度 T_{50} 比 100 μm 晶体颗粒还低, 这也就解释了为何超细 ϵ -CL-20 晶体的热晶变行为会出现反常。图 8 所示为 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率下, 不同尺寸 ϵ -CL-20 的 DSC 曲线, 由图 8 可以看出, 对于普通颗粒 CL-20, 随着晶体内部缺陷的增加(同时晶体的尺寸逐渐增大), ϵ -CL-20 的晶型转变峰温逐渐降低, 说明 CL-20 晶体的内部缺陷越多, 越容易发生晶型转变。而超细 ϵ -CL-20 晶体的热晶变峰温刚好介于粒径为 100 μm 和 200 μm 晶体之间, 该结果与原位 XRD 表征结果是一致的。

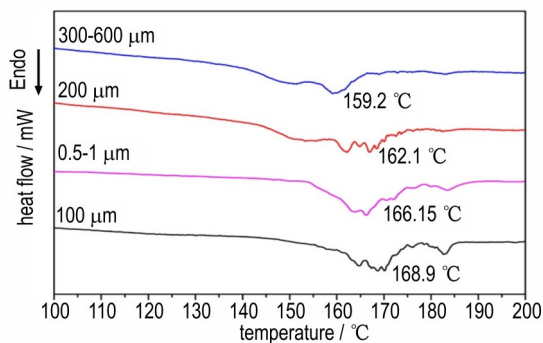


图 8 不同晶体粒径 ϵ -CL-20 的 DSC 曲线

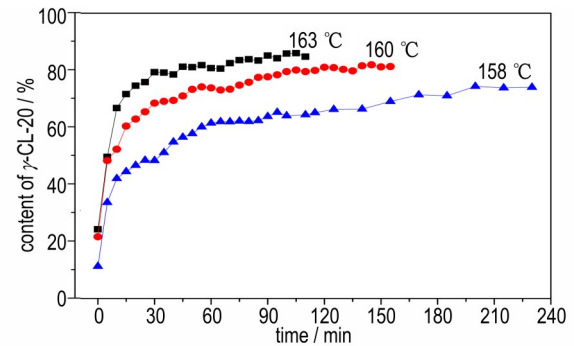
Fig.8 DSC curves of ϵ -CL-20 with different crystal sizes

2.4 不同晶体特性 CL-20 晶体的热晶变动力学对比

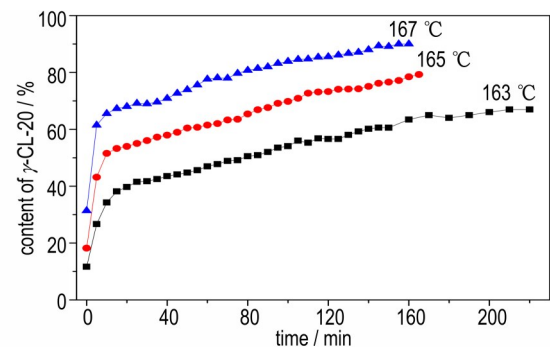
基于原位 XRD 技术, 分别对 0.5~1 μm 和 100 μm 的 ϵ -CL-20 晶体进行等温热晶变动力学研究。将样品在不同的温度下等温恒定数小时, 同时利用 XRD 每隔 1 min 原位扫描一次, 得到不同加热时间下 ϵ -CL-20 的原位 XRD 谱图。然后利用 TOPAS 软件计算得到不同时间下 100 μm (图 9a) 和 0.5~1 μm (图 9b) 的 ϵ -CL-20 的晶型转变程度。从图 9 中可知, 随着恒温加热时间的增加, ϵ 晶型不断转变为 γ 晶型, 并且温度越高, 晶型转变所需要的时间越短。晶变是一个由量变到质变的过程。在一定外界条件刺激下, ϵ -CL-20 在微观结构上将产生能量起伏和结构起伏(即量变), 当起伏累计达到一定程度时, 就会在宏观上检测出变化, 此时 ϵ -CL-20 就开始发生质变(即晶型转变)。因此, 不同晶体特性 ϵ -CL-20 的整个热晶变行为具有相似性, 均可分为 3 个过程: 孕育期——形成 γ 晶核(诱导时间与温度有关); 自动催化期——快速生长(非常迅速); 晶变后期——受相界面限制, 速率降低(相界面或体膨胀应力抑制相变)。

CL-20 的 $\epsilon \rightarrow \gamma$ 热晶变动力学采用 Avrami 方程^[37] 进行描述

$$\alpha = 1 - e^{-k(T)t^n} \quad (1)$$



a. 100 μm



b. 0.5~1 μm

图 9 ϵ -CL-20 在不同等温温度下的晶型转变程度与时间关系曲线

Fig.9 Time-dependent curves of polymorphic transformation of CL-20 at different isothermal temperatures

式中, α 代表 t 时刻 $\epsilon \rightarrow \gamma$ 晶型的转变分数, 即转变程度; t 为时间, min; $k(T)$ 为温度 T 时的晶型转变速率常数, 包括成核速率与晶体生长速率, 单位与 Avrami 指数 n 有关; n 与晶型转变的成核长大机制相关, 对晶型转变温度不敏感。

对方程(1)求对数得到的方程(2)为:

$$\ln\{\ln[1/(1-\alpha)]\} = \ln k(T) + n \ln t \quad (2)$$

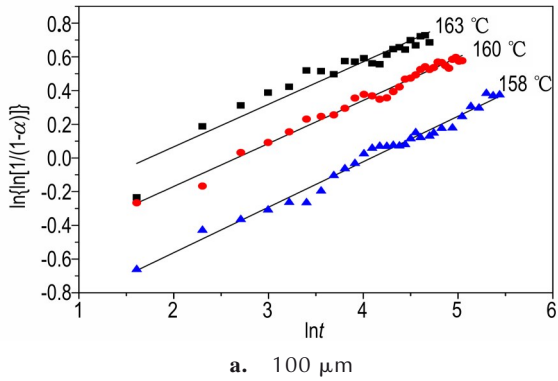
$\ln\{\ln[1/(1-\alpha)]\}$ 与 $\ln t$ 的关系如图 10 所示, 该对数图的截距即为 $\ln k(T)$, 斜率即为 n 值。

从图 10 中可以看出, 100 μm (图 10a) 和 0.5~1 μm (图 10b) 的 ϵ -CL-20 晶体在各温度下相变量在 10%~90% 区间内的 $\ln\{\ln[1/(1-\alpha)]\}$ 与 $\ln t$ 均具有良好的线性关系, 由此得出 Avrami 方程的指数 n 和速率常数 $k(T)$, 从而可获得不同温度下 ϵ -CL-20 的晶变动力学方程。

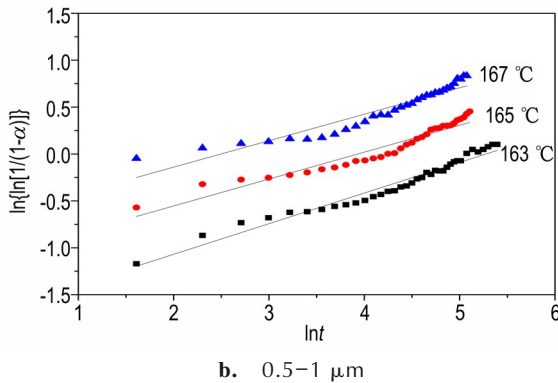
基于上述的结果, 根据 Arrhenius 方程

$$k = A e^{-E_a/(RT)} \quad (3)$$

式中, E_a 为表观活化能, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; A 为指前因子, s^{-1} ; T 为开尔文温度, K。



a. 100 μm



b. 0.5-1 μm

图10 ε-CL-20在不同等温温度的晶型转变程度-时间对数曲线
Fig.10 The logarithmic curve of polymorphic transformation degree-time of ε-CL-20 at different isothermal temperatures

对方程(3)两边求对数,可变换为

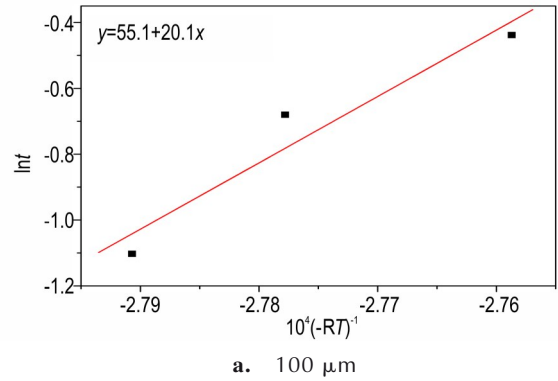
$$\ln k = \ln A - E_a/(RT) \quad (4)$$

由以上得出的一系列k值做图11,分别求出斜率和截距,可得到100 μm(图11a)和0.5~1 μm(图11b)的ε-CL-20的表观活化能及指前因子。即100 μm的ε-CL-20晶体 $E_a=201 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\ln A=55 \text{ s}^{-1}$;而0.5~1 μm的ε-CL-20晶体 $E_a=406 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\ln A=110 \text{ s}^{-1}$ 。

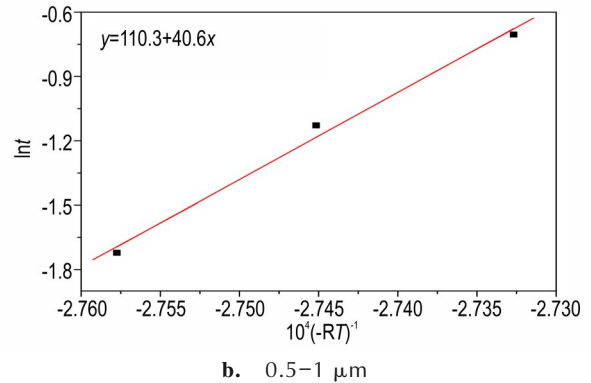
从图11可知,超细CL-20(0.5~1 μm)晶体的热晶变表观活化能比粒径为100 μm的CL-20晶体高,表现为超细CL-20的热晶变起始温度更高,即需要在较高的温度刺激下才足以越过晶变能垒形成γ晶型,这与前面的热晶变实验结果(表3)是一致的。

2.5 晶体缺陷对CL-20炸药热晶变的作用机制

炸药的晶变总是朝着能量降低的方向进行,倾向于选择阻力最小、速度最快的途径,并且晶变可以有不同的终态,但只有最适合结构环境的新相才易于生存下来。晶变是一个由量变到质变的过程,一定的外界条件下,体系的总能量可能不变,但微观上,体系内部存在“三大起伏”即能量起伏、结构起伏和成分起伏。



a. 100 μm



b. 0.5-1 μm

图11 Arrhenius方程的 E_a 和 $\ln A$

Fig.11 E_a and $\ln A$ of Arrhenius equation

从热力学角度看,CL-20的ε→γ晶变温度点是固定不变的,即不论是何种品质的ε-CL-20晶体,在达到该临界晶变温度点时必须发生晶型转变,然而实际情况并非如此。因为从动力学角度看,在达到临界点温度时,γ-CL-20是最稳定的晶型,但是ε晶型转变为γ晶型还需要越过一定的能垒才能实现,而ε-CL-20晶体的缺陷将直接影响晶变能垒的高低。当外界刺激达到临界晶变温度点时,由于晶体特性的影响导致ε→γ晶变的能垒较高,将使得晶变的孕育期非常长,在有限的热晶变时间里无法观测到晶型转变的发生,从而导致不同晶体特性ε-CL-20的晶体的热晶变行为产生明显差异。从缺陷角度进一步分析可知,当ε-CL-20发生固-固晶型转变时,新晶型依附已有的相界面形核,形核功小,而晶核形成产生的新相界面却是晶变的阻力。在ε-CL-20晶体中的任何缺陷(点、线、面缺陷等)都有利于降低新晶型的形核功,但新晶型形成产生的缺陷却制约着新晶型的继续形核长大,这就是CL-20晶体缺陷的两面性。因此,缺陷作为CL-20炸药晶体的薄弱环节,由于晶体缺陷处的晶格和分子不是按周期有序排列的,存在部分无序的状态,会使此处晶体的能量偏高,有较大的表面能(即存在“三大起伏”),在外

界刺激下(如受热时)就能首先发生分子结构重排,并重新进行位置排列,进而聚集形成新的晶核(见图 12),随着热量不断传输, ϵ -CL-20 不断转变为 γ -CL-20。

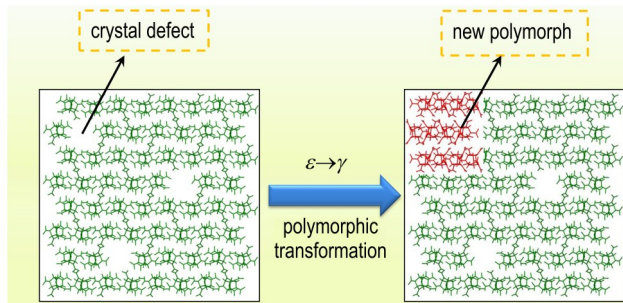


图 12 ϵ -CL-20 的体缺陷模型

Fig.12 ϵ -CL-20 volume defect model

综上所述,晶体缺陷对炸药热晶变行为有重要影响,并且晶体的表面及内部缺陷均对炸药的热晶变有促进作用。对于晶体内部缺陷一致的炸药,其晶体表面的缺陷越多,热晶变温度将降低,更容易发生晶型转变(如球形 ϵ -CL-20晶体);同理,对于表面缺陷一致的炸药物体,其内部缺陷越多,对热晶变行为诱导作用越强烈,越易发生热晶变(如粒径 $300\ \mu\text{m}$ 以上的 ϵ -CL-20晶体)。而对与超细 ϵ -CL-20晶体,由于其特殊的超细效应,具有更大的比表面积和更多的表面缺陷,其热晶变行为是表面缺陷与内部缺陷协同作用的结果,即由于具有较少的内部缺陷,在晶变起始阶段较为困难,需要更高的温度来越过更高的活化能垒,但在诱发热晶变后,更多的表面缺陷将成为热晶变的位点,使得超细 ϵ -CL-20的热晶变速率更快。

3 结论

以 Rietveld 无标样定量相分析为基础,利用原位 XRD 技术研究了不同晶体特性 ϵ -CL-20晶体的热晶变规律及等温晶型转变动力学,并分析了不同晶体特性 CL-20 晶体的表面及内部缺陷对 CL-20 热晶变的作用机制。

(1) CL-20 在热刺激下发生 $\epsilon \rightarrow \gamma$ 晶型转变,随着温度升高, γ 晶型的比例越大,直至完全转变为 γ 晶型。热晶变时,CL-20晶体的体积发生膨胀,形成明显裂纹。

(2) 在晶体生长过程,随着晶体粒径的增大,其内部包含缺陷、位错、空腔、溶剂包藏等缺陷逐渐增多。并且利用超声溶液打磨获得的球形 ϵ -CL-20晶体表面

有较多的孔洞缺陷。

(3) 缺陷是 CL-20 晶体的薄弱环节,热刺激作用下容易成为晶型转变的起始位点。 ϵ -CL-20 的热晶变是内部诱导与外部诱导协同作用的结果。 ϵ -CL-20 晶体的表面缺陷及内部缺陷越多,将降低其热晶变起始温度,晶变活化能也相对降低,从而促使热晶变发生。

(4) 晶体尺寸效应会改变 ϵ -CL-20热晶变行为,超细 ϵ -CL-20晶体的热晶变起始温度较 $100\ \mu\text{m}$ 晶体高,但晶变速率更快,可从晶体缺陷的两面性解释该异常热晶变行为。

参考文献:

- [1] GAO Bing, WANG Dun-ju, ZHANG Juan, et al. Facile, continuous and large-scale synthesis of CL-20/HMX nano co-crystals with high-performance by ultrasonic spray-assisted electrostatic adsorption method[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2: 19969-19974.
- [2] LI Zhi-min, WANG Yu, ZHANG Yan-qiang, et al. CL-20 hosted in graphene foam as a high energy material with low sensitivity[J]. *RSC Advanced*, 2015, 5: 98925-98928.
- [3] JESSICA H, VICTOR G, JENNIFER A. Using solvent effects to guide the design of a CL-20 cocrystal [J]. *CrystEngComm*, 2015, 17: 1564-1568.
- [4] 陆永红, 王宇航, 陈思达. 舰载导弹系统作战效能评估综述[J]. 海军大连舰艇学院学报, 2013, 36(6): 32-36.
LU Yong-hong, WANG Yu-hang, CHEN Si-da. Overview of operational effectiveness evaluation of shipborne missile system[J]. *Journal of Dalian Naval Ship College*, 2013, 36(6): 32-36.
- [5] 焦清介, 欧亚鹏. CL-20 应用中抑制晶变和降低感度问题的思考[J]. 含能材料, 2021, 29(4): 269-271.
JIAO Qing-jie, OU Ya-peng. Polymorphic transformation restraining and desensitizing in the applications of CL-20[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2021, 29(4): 269-271.
- [6] 胡靖伟, 甘强, 冯长根, 等. 高温下含缺陷 CL-20 初始化学反应的分子动力学模拟[J]. 含能材料, 2021, 29(6): 482-491.
HU Jing-wei, GAN Qiang, FENG Chang-gen, et al. Molecular dynamic simulation of initial chemical reaction of CL-20 with defects at high temperature [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2021, 29(6): 482-491.
- [7] YANG Zhi-jian, DING Ling, WU Peng, et al. Fabrication of RDX, HMX and CL-20 based microcapsules via in situ polymerization of melamine-formaldehyde resins with reduced sensitivity[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 268: 60-66.
- [8] WANG Dong-xu, CHEN Shu-shen, JIN Shao-hua, et al. Investigation into the coating and desensitization effect on CL-20 of paraffin wax/stearic acid composite system[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2016, 34(1): 26-37.
- [9] 徐金江, 孙杰, 周克恩, 等. CL-20 重结晶过程中的晶型转变研究进展[J]. 含能材料, 2012, 20(2): 248-255.
XU Jin-jiang, SUN Jie, ZHOU Ke-eng, et al. Research progress on crystal transformation during CL-20 recrystallization [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*,

- 2012, 20(2): 248–255.
- [10] XU Jin-jiang, TIAN Yong, LIU Yu, et al. Polymorphism in hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20) crystallized from solution[J]. *Journal of crystal growth*, 2012, 354: 13–19.
- [11] GHOSH M, VENKATESAN V, MANDAVE S, et al. Probing crystal growth of ϵ - and β - CL-20 polymorphs via metastable phase transition using microscopy and vibrational spectroscopy [J]. *Crystal Growth & Design*, 2014, 14(10): 5053–5063.
- [12] NAIR U, SIVABALAN R, GORE G, et al. Hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20) and CL-20-based formulations[J]. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 2005, 41 (2) : 121–132.
- [13] 费腾, 来祺, 张文瑾, 等. CL-20制备及晶体研究进展[J]. *含能材料*, 2021, 29(4): 352–368.
- FEI Teng, LAI Qi, ZHANG Wen-jin, et al. Research progress of synthesis and processing of CL-20[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2021, 29(4): 352–368.
- [14] CHAI Chuan-guo, ZHANG Jian-ming, YU Shao-jun, et al. Drop-weight impact ignition of CL-20 crystals caused by trapped gases: A high-speed photographic study[J]. *Energetic Materials Frontiers*, 2020, 1(2): 117–122.
- [15] ZHOU Shui-ping, WU Fang, TANG Gen, et al. Effects of 2CL-20/HMX cocrystals on the thermal decomposition behavior and combustion properties of polyether solid propellants. *Energetic Materials Frontiers*, 2021, 2: 96–104.
- [16] WANG Jing-yu, AN Chong-wei, LI Gang, et al. Preparation and performances of castable HTPB/CL-20 booster explosives [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*. 2011, 36: 34–41.
- [17] XU Jin-jiang, ZHENG Shen-sheng, HUANG Shi-liang, et al. Host – guest energetic materials constructed by incorporating oxidizing gas molecules into an organic lattice cavity toward achieving highly-energetic and low-sensitivity performance[J]. *Chemical Communications*, 2019, 55(7): 909–912.
- [18] SUN Shan-hu, XU Jin-jiang, GOU Hui-yang, et al. Pressure-induced in-situ construction of P-CO/HNIW explosive composites with excellent laser initiation and detonation performance[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13 (17): 20718–20727.
- [19] SUN Shan-hu, ZHANG Hao-bin, WANG Zhi-qiang, et al. Smart host – guest energetic material constructed by stabilizing energetic fuel hydroxylamine in lattice cavity of 2,4,6,8,10,12-hexanitrohexaazaisowurtzitane significantly enhanced the detonation, safety, propulsion, and combustion performances [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13 (51) : 61324–61333.
- [20] GUMP J C, PEIRIS S M. Phase transitions and isothermal equations of state of epsilon hexanitrohexa- zaisowurtzitane (HNIW)[J]. *Journal of Applied Physics*, 2008, 104, 083509: 1–5.
- [21] WANG Zhi-qiang, ZHANG Zhen-qi, SUN Shan-hu, et al. Heat-induced solid-state polymorphic transition of 4,4',5,5'-tetranitro-1H,1'H-[2,2'-biimidazole]-1,1'-diamine (DATN-BI)[J]. *Energetic Materials Frontiers*, 2022, 3: 74–83.
- [22] LAPINA Y, SAVITSKII A, MOTINA E, et al. Polymorphic transformations of hexanitrohexaazaisowurtzitane [J]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2009, 82(10): 1821–1828.
- [23] JESSICA H U, JENNIFER A S. Solvent effects on the growth morphology and phase purity of HNIW [J]. *Crystal Growth & Design*, 2014, 14: 1642–1649.
- [24] DEGTYAENKO N N, KATIN K P, MASLOV M M. Simulation of metastable CL-20 cluster structures[J]. *Physics of the Solid State*, 2014, 56(7): 1467–1471.
- [25] ZHANG Chao-yang, XUE Xiang-gui, CAO Yao-feng, et al. Toward low-sensitive and high-energetic co-crystal II: Structural, electronic and energetic features of CL-20 polymorphs and the observed CL-20-based energetic co-crystals [J]. *CrystEng-Comm*, 2014, 16: 5905–5916.
- [26] RUSSELL T, MILLER P, PIERMARINI G, et al. High-pressure phase transition in γ -hexanitrohexaazaisowurtzitane [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1992, 96(13): 5509–5512.
- [27] GUMP J C, STOLTZ C A, PEIRIS S M, et al. Phase stability of epsilon and gamma HNIW (HNIW) at high-pressure and temperature[J]. *Conferece of the American Physical Society Topical Group on Shock Compression of Condensed Matter Waikoloa United States*, 2007, 955(1): 127–132.
- [28] TURCOTTE R, VACHON M, QUEENIE S M, et al. Thermal study of HNIW(HNIW)[J]. *Thermochimica Acta*, 2005, 433: 105–115.
- [29] LOBBECKE S, BOHN M A, PFEIL A, et al. Thermal behavior and stability of HNIW (HNIW)[C]. *Proceedings of the 29th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Federal Republic of Germany*, 1998, 368–376.
- [30] SHEIKOV Y V, ANDRIEVSKIKH L A, Vasipenko V G, et al. On sensitivity of HE CL-20 [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2004, 12(12): 16–20.
- [31] LIANG Wen-hao, WANG Jing-na, LIU, Hong-ni, et al. Thermally induced polymorphic transformation of hexanitrohexaazaiso- wurtzitane (CL-20) [J]. *Powder Technology*, 2022, 395: 732–742.
- [32] ZHENG Xue, YU Shao-jun, WEN Wen, et al. Sensitivity and phase transition of heated ϵ -CL-20 in drop-weight impact test [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2018, 43: 1164–1170.
- [33] RIETVELD H. A profile refinement method for nuclear and magnetic structure [J]. *Journal of Applied Crystallography*, 1969, 2(2): 65–71.
- [34] TOPAS V3.0: General Profile and Structure Analysis Software for Powder Diffraction Data [OB]. Bruker AXS GmbH, Karlsruhe G, 2000.
- [35] 张振宇, 浣石, 卢芳云, 等. 多孔 TNT 炸药中热点形成的粘塑性塌缩机理[J]. *含能材料*, 1994, 2(2): 36–48.
- ZHANG Zhen-yu, WAN Shi, LU Yun-fang, et al. Viscoplastic collapse mechanism of hot spots in porous TNT explosive[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 1994, 2(2): 36–48.
- [36] LIU Guang-ru, GOU Rui-jun, LI Hong-zhen, et al. Polymorphism of energetic materials: A comprehensive study of molecular conformers, crystal packing, and the dominance of their energetics in governing the most stable polymorph [J]. *Crystal Growth & Design*, 2018, 18(7): 4174–4186.
- [37] LI J, BRILL T B. Kinetics of solid polymorphic phase transitions of CL-20 [J]. *Propellant Explosives Pyrotechnics*, 2007, 32 (4): 326–330.

The Effect of Crystallization Characteristics on Polymorphic Transformation Laws and Kinetics of CL-20

WANG Zhi-qiang^{1,2}, ZHANG Hao-bin¹, LIU Yu¹, HU Shuang-qi², HU Li-shuang², XU Jin-jiang¹

(1. Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621999, China; 2. School of Environment and Safety Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: The polymorphic transformation (PT) and control technology of hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20) has been a hot area of research in energetic materials, which is also the key issue must be addressed to promote its application. In order to further understand the PT characteristics and mechanism of ε -CL-20 with different crystallization characteristics, the PT laws and isothermal PT kinetics of ε -CL-20 were studied based on in-situ X-ray powder diffraction (XRD) technology. The effect of surface and internal defects on the $\varepsilon \rightarrow \gamma$ PT behavior of CL-20 was discussed. The isothermal PT kinetics of ε -CL-20 with different crystallization characteristics was analyzed and the related parameters were calculated. The results show that temperature is the dominant factor affecting the solid-solid PT of ε -CL-20. For the conventional particle ε -CL-20, with the increase of internal and surface defects in the crystal, the initial temperature of PT decreases and the PT rate increases. Compared with 100 μm CL-20, ultra-fine (0.5–1 μm) ε -CL-20 has higher starting temperature of PT, but its PT rate is also faster. The abnormal PT behavior of ultra-fine ε -CL-20 is explained from the two-sidedness of crystal defects. When CL-20 undergoes $\varepsilon \rightarrow \gamma$ PT under thermal stimulation, both the surface and internal defects of the crystal have an induction effect on the PT process, and the γ crystal preferentially nucleates at the defects such as vacancies, impurities or dislocations with low nucleation barrier on the ε -CL-20 crystal, and then gradually grows up at these positions.

Key words: crystallization characteristics; CL-20; in-situ XRD; heat-induced polymorphic transformation; polymorphic transformation kinetics

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2022122

Grant support: National Natural Science Foundation of China (Nos. 21805259, 21975234)

(责编:王馨逸)