

文章编号: 1006-9941(2010)05-0492-05

降感 RDX 微观结构的 X 射线小角散射分析

闫冠云¹, 黄朝强¹, 孙光爱¹, 陈波¹, 黄明², 李洪珍²

(1. 中国工程物理研究院核物理与化学研究所, 四川 绵阳 621900; 2. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要: 应用同步辐射 X 射线小角散射技术研究了降感 RDX 材料的微观结构, 分析了 RDX 微孔数量、尺寸以及数量分布信息。结果表明降感 RDX 微孔尺度随样品颗粒变化不明显, 数据显示微孔平均半径只有 1~2 nm 的微弱变化。对比不同分析方法得到的微结构信息表明 RDX 内部除了微孔结构还存在裂缝微结构。

关键词: 材料科学; RDX; 小角散射(SAXS); 微观结构

中图分类号: TJ55; O722+.5

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.05.003

1 引言

含能材料在工业和军用领域应用广泛, 含能材料的微观结构(如微孔洞、位错和裂缝等)对它的宏观性能(如钝感度、爆轰性能等)影响显著^[1-2]。小角散射可以给出纳米尺度颗粒或孔洞等微结构的尺寸、形貌以及分布等信息^[3-4], 与其他微结构测量方法相比具有统计性好、不损伤样品结构等优点, 在含能材料微结构测量方面具有独特优势。国外应用小角散射方法对含能材料微结构进行了大量研究, 对象包含各种含能材料的晶体颗粒、浇铸成型的块状材料等, 得到了微缺陷含量、尺度和数量分布等信息^[5-8]。国内陈波等人应用 X 射线小角散射(SAXS)方法得到了 TATB 材料的微孔信息^[9-10]。本文测量了降感 RDX 材料小角散射数据, 根据小角散射理论应用不同分析方法得到样品微结构数量、尺度以及数量分布信息, 对比不同分析方法反映的样品微结构特征。

2 实验

实验样品为中国工程物理研究院化工材料研究所提供的重结晶 RDX 颗粒, 经粒度筛选得到四种粒度的样品: A (< 180 μm), B (180 ~ 250 μm), C (250 ~ 420 μm), D (> 420 μm)。为了得到材料微结构的各种

信息, 需要设定不同的装置参数以满足测量需要, X 射线小角散射实验分别在北京和上海同步辐射装置开展, 其中北京小角散射实验站的 X 射线波长为 0.1239 nm, 样品台到探测器距离为 175 cm, 对应矢量范围较大, 可以进行材料内表面积分析; 上海小角散射谱仪的 X 射线波长 0.1239 nm, 样品台到探测器距离为 542 cm, 适于分析材料微孔尺度和数量信息。实验测量得到的小角散射数据以灰度表示强度, 用相应软件可以将数据显示出来, 得到的散射图案如图 1 所示(上海小角散射实验数据), 图像采用色谱表示散射强度, 图片下方由左到右的颜色代表其对应的强度逐渐增大。

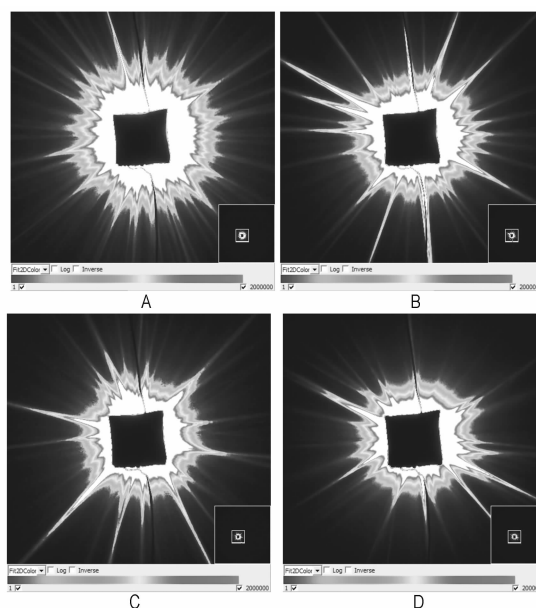


图 1 四种重结晶 RDX 的小角散射数据

Fig. 1 Original data of SAXS for recrystallized RDX

收稿日期: 2010-06-09; 修回日期: 2010-06-23

基金项目: 中国工程物理研究院科学技术发展基金(No. 2010A0103002)

作者简介: 闫冠云(1985-), 男, 研究实习员, 主要从事中子散射技术及应用研究。e-mail: yanguan@126.com

通过专门的数据处理软件可以将上述数据提取出来得到初始强度 I 对散射矢量 q 的散射曲线,再对曲线进行本底、空样品盒以及透过率修正后即可得到材料散射曲线如图 2 所示,北京实验数据将在介绍 Porod 分析时列出。

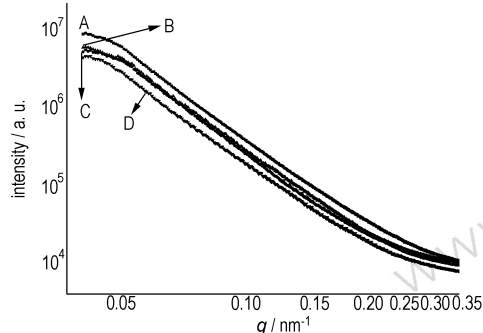


图 2 四种重结晶 RDX 的小角散射曲线

Fig. 2 SAXS curves of recrystallized RDX

3 数据分析

3.1 Guinier 拟合

RDX 样品的微孔结构较稀疏,微孔间的干涉效应可以忽略,而微孔结构与材料之间的电子密度差不变,总散射强度为各粒子强度的简单叠加。假定散射粒子形状和尺寸相同,则用 Guinier 近似可以得到微孔特征尺度及数量信息,Guinier 拟合公式如下^[11]:

$$I(q) = NI_1(q) = N(\Delta\rho V)^2 e^{-q^2 R_g^2/3}$$

其中, $I(q)$ 和 $I_1(q)$ 分别表示总散射强度和单粒子散射强度, a. u.; N 为散射粒子数量, 个; $\Delta\rho$ 为电子密度差, $e \cdot m^{-3}$; V 为粒子体积, m^3 ; R_g 为粒子回转半径, nm ; q 为散射矢量, nm^{-1} ; 拟合仅适用于低角度散射。根据拟合结果可得到微孔数量关系:

$$N = I(0) / (\Delta\rho V)^2 \propto I(0) / R_g^6$$

图 3 给出了散射曲线的 Guinier 拟合结果,图中点为实验数据,实线为拟合曲线。图中理论拟合线与实验点吻合范围较 Guinier 拟合适用区间偏大,这是因为拟合假定了 RDX 材料的微孔尺度单一,只是对材料微结构的简单近似。实际上 RDX 材料的微孔存在一定的尺度分布,更精确的拟合需要考虑微孔分布对散射曲线的影响。

3.2 数量分布拟合

根据小角散射理论,存在尺度分布的粒子散射体系总散射强度如下^[12]:

$$I(q) = N\Delta\rho^2 \int_0^\infty F(R) V(R)^2 \langle |F(q, R)|^2 \rangle dR$$

其中, $f(R)$ 为散射粒子概率分布, $V(R)$ 为散射粒子体积。假定 RDX 的微孔为球形粒子,用高斯分布对散射曲线进行拟合。这里平均半径 R 与 Guinier 拟合的 R_g 不能等同,对于球形的散射因子二者之间存在如下关系^[11]:

$$R_g = \sqrt{\frac{3}{5}} R$$

图 4 是拟合结果与实验数据的对比,图中实线为拟合曲线,结果显示拟合曲线在较大范围内能够与散射曲线吻合,仅高角度存在一些偏差。小角散射曲线高角度区域主要反映小尺度微结构特征(图中存在偏差的点为 0.2 nm^{-1} ,为远小于 5 nm 的微结构特征),对实验关注的几十纳米微结构影响可以忽略。

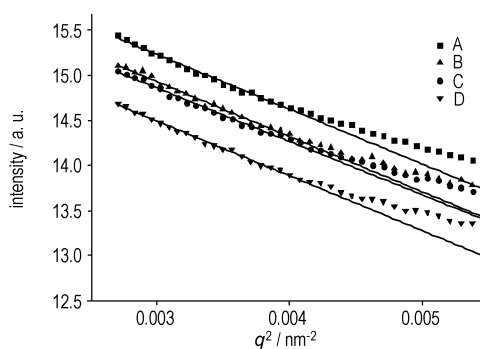


图 3 四种重结晶 RDX 小角散射曲线的 Guinier 拟合结果

Fig. 3 Guinier approximation of SAXS curves for recrystallized RDX

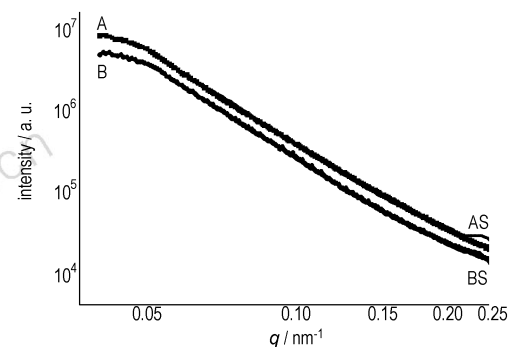


图 4 高斯分布拟合

Fig. 4 Simulation of Gaussian size distribution

3.3 内表面积分析

在材料小角散射满足 Porod 定理的情况下还可以得到微结构的内表面积信息,内表面积主要反映材料微结构和材料之间接触面积总和,主要与微结构的形状和数量有关系。由于 RDX 样品制备方法相同仅晶粒尺度不同,因此材料内部微结构类型基本不变,所以内表面积值可以反映材料内部微结构含量变化。这里

的微结构包含微孔、裂缝等各种可能的微结构表面积总和,对应的微结构尺寸在几百个纳米以下。前述微孔分析尺度多为几十个纳米 (<100 nm),只是总内表面积的一部分,对内表面积的分析可以得到样品内各种形状微结构总数量信息。

Porod 定理成立的矢量范围偏高角度,北京小角散射曲线主要反映 RDX 样品高角度散射特征,图 5 列出了其小角散射实验曲线。图像显示曲线中间部分基本为直线,斜率在 -4 左右满足 Porod 定理,Porod 关系式如下^[13]:

$$I(q) = \frac{A}{q^4} + B$$

式中, B 为非相干背景散射, $A = I_e 2\pi\Delta\rho^2 S$ 为不变量,其中 I_e 为单电子散射, S 为总内表面积, m^2 。

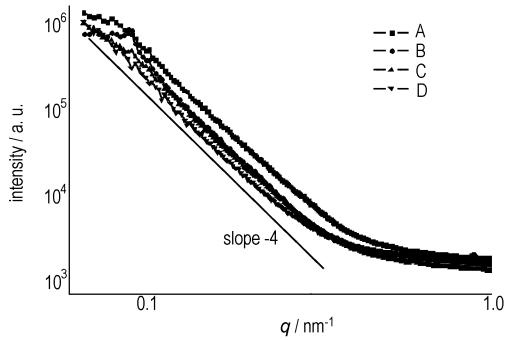


图 5 散射曲线分形关系
Fig. 5 Curves of power-law scattering

4 结果及讨论

RDX 样品微缺陷的数量和特征尺度信息可以通过 Guinier 拟合和高斯分布拟合得到。表 1 为 Guinier 拟合结果,其中 Guinier 拟合中微孔数量 N 为参照样品 A 的相对值。

表 1 四种重结晶 RDX 样品的 Guinier 拟合结果
Table 1 Results of Guinier approximation for recrystallized RDX

samples	A	B	C	D
$I(0)$	25597	19058	16776	12182
R_g / nm	42.7	42.8	42.1	42.6
N	1	0.734	0.714	0.482

表 2 为高斯分布拟合结果,表中 $\Phi = N\Delta\rho^2$ 为 RDX 样品微缺陷总散射截面,由于微孔与 RDX 样品之间电子密度差基本不变,因而拟合得到的总截面与

微孔数量成正比。

表 2 高斯分布拟合结果
Table 2 Parameters of Gaussian size distribution simulation

samples	A	B	C	D
average radius/nm	63.0	62.7	62.6	62.3
Φ	37141	27221	25447	17542

表 2 中粒子平均半径都在 63 nm 左右,根据前述转换关系可以求出其对应的回转半径在 49 nm 左右,比 Guinier 拟合得到的 42 nm 更大。这是因为 RDX 材料的微结构包含了各种尺度的微缺陷,高斯分布是对整条曲线进行拟合,综合考虑了各种尺度缺陷分布对曲线的影响。图 6 是高斯分布拟合的尺度分布,结果显示微孔主要存在于 60 nm 左右,但是存在的少量大尺度以及小尺度缺陷会影响低角度散射曲线的强度,造成了 Guinier 拟合的偏差。

数据显示样品粒度增加对微孔平均尺度影响很小,从图 6 显示的结果再结合表 2 的微孔平均半径可以看出微孔尺度变化很小,随样品粒径增加仅有细微的减少。

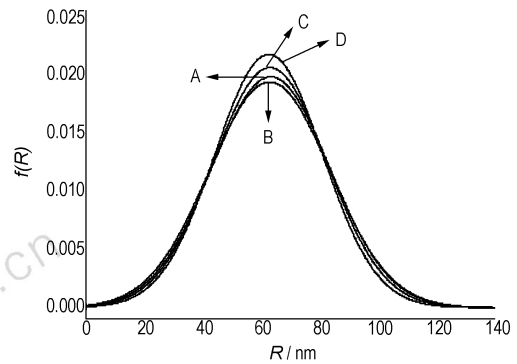


图 6 样品微孔尺度分布
Fig. 6 Size distribution of pores of RDX samples

不同于微孔平均尺度变化,样品微缺陷数量随粒径变化明显,表 1、表 2 中列出了微孔相对数量的变化,内表面积信息列于表 3。

表 3 四种重结晶 RDX 样品的内表面积
Table 3 Internal surface of recrystallized RDX

samples	A	B	C	D
a	41.5	33.8	30.7	23.4

图 7 将拟合得到的微孔数量和内表面积值做了比较,从结果可以看出 Guinier 拟合和高斯分布拟合的微孔数量结果符合得很好,仅 C 样品有些差异。结果表明 RDX 微孔数量密度随样品粒径增加而降低,样品颗粒在 180 ~ 420 μm 范围内样品微孔数量降低较缓慢。

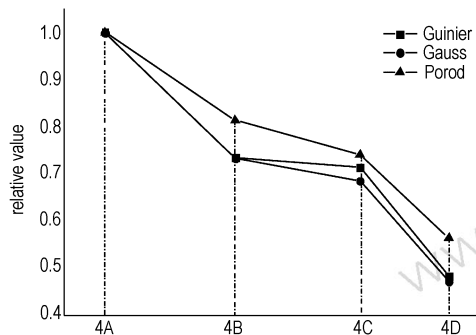


图 7 三种拟合结果对比

Fig. 7 Comparison of the simulational results

图 7 中 Porod 拟合是相对内表面积比较,如果 RDX 样品微结构只存在微孔结构,则总内表面积是各微孔表面积之和,因而相对内表面积变化应当和相对微孔数量结果相同。但图 7 显示内表面积变化与其他拟合结果存在较大差异,这说明 RDX 样品内部不只存在微孔结构,实际上 Porod 分析对各种微结构都适用,拟合得到的内表面积是样品内可能存在的微孔、裂缝、位错等微结构表面积总和。国外对 RDX 材料的研究认为 RDX 颗粒内部除了孔洞微缺陷外,还存在裂隙类微缺陷^[14],其主要存在于 RDX 材料内部微晶间的衔接区域,其平均尺度相对微孔尺寸更大。

5 结论

Guinier 拟合和数量分布拟合方法对 RDX 样品微缺陷数量分析的结果基本一致,微缺陷特征尺度分析方面高斯分布拟合反映的样品信息更准确。Porod 拟合可以反映 RDX 较大尺度微结构变化,RDX 微孔数量和内表面积对比显示 RDX 样品内部除了微孔结构还有裂缝微缺陷。分析结果显示微孔尺度随样品颗粒变化不明显,微孔和裂缝微缺陷随样品粒径增加逐渐减少,RDX 粒度较小时微缺陷数量减少的速度更快,在颗粒增大到 180 ~ 420 μm 范围后样品微孔数量降低速率减缓。

致谢:感谢中国科学院高能物理研究所和上海应用物理研究所提供同步辐射光源以及实验装置。

参考文献:

- [1] Borne L,Beucamp A. Effects of explosive crystal internal defects on projectile impact initiation [C] // 12th Symposium (International) on Detonation. San Diego, California, USA, 2002: 35.
- [2] Moulard H. Particular aspects of the explosives particle size effects on the sensitivity of cast PBX formulations [C] // 9th Symposium (International) on Detonation. Portland, Oregon, USA, 1989: 18.
- [3] Glatter O, Kratky O. Small Angle X-Ray Scattering [M]. New York: Academic Press, 1982: 15.
- [4] 曾贵玉,李长智. 小角散射(SAS)技术在含能材料结构表征中的应用[J]. 含能材料, 2005, 13(2): 130-132. ZENG Gui-yu, LI Chang-zhi. Applications of small angle scattering (SAS) technique in the structure measuring of energetic materials [J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2005, 13(2): 130-132.
- [5] Mang J T, Skidmore C B. Small angle X-ray scattering study of inter-granular porosity in a pressed powder of TATB [R]. LA-UR-00-5343, 2000.
- [6] Mang J T, Skidmore C B, Howe P M, et al. Structural characterization of energetic materials by small angle scattering [C] // Shock Compression of Condensed Matter. Snowbird, Utah (USA), 1999.
- [7] Mang J T, Skidmore C B. Quantification of micro-structural features in HMX using small angle neutron scattering techniques [R]. LA-UR-98-1205, 1998.
- [8] Mang J T, Gjelm R P, Francois E G. Measurement of porosity in a composite high explosive as a function of pressing conditions by ultra-small-angle neutron scattering with contrast variation [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2010, 35: 7-14.
- [9] 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.
- [10] 夏庆中,陈波,曾贵玉,等. 三氨基三硝基苯材料微孔结构的小角 X 射线散射实验研究[J]. 物理学报, 2005, 54(7): 3273-3277. XIA Qing-zhong, CHEN Bo, ZENG Gui-yu, et al. Experimental investigation of insensitive explosive $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_6$ by small angle X-ray scattering technique [J]. Acta Physical Sinica, 2005, 54(7): 3273-3277.
- [11] 孟昭富. 小角 X 射线散射理论及应用 [M]. 长春: 吉林科学技术出版社, 1995. MENG Zhao-fu. The Theory and Application of Small Angle X-Ray Scattering [M]. Changchun: Jilin Science & Tech Publishing House, 1995.
- [12] Glatter O, Kratky O. Small Angle X-Ray Scattering [M]. London: Academic Press, 1982.
- [13] Hammouda B. Probing nano-scale structures - The SANS Toolbox [EB/OL]. 2006. <http://www.ncnr.nist.gov/staff/hammouda/the-SANS-toolbox.pdf>.
- [14] Lecume S, Boutry C C Spycykerelle. Structure of nitramines crystal defects realltion with shock sensitivity [C] // International Annual Conference Fraunhofer Institut fur Chemische Technologie. Germany. 2004.

RDX Micro-structure by Small Angle X-Ray Scattering

YAN Guan-yun¹, HUANG Chao-qiang¹, SUN Guang-ai¹, CHEN Bo¹, HUANG Ming², LI Hong-zhen²

(1. Institute of Nuclear Physic and Chemistry, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China; 2. Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

Abstract: The micro-structure of RDX was analyzed by small angle X-ray scattering (SAXS). The amount, scale and size distribution of pores in RDX were obtained by SAXS analysis. Results show that the magnitude of pores in the RDX samples decrease with increasing of the scales of RDX. Compared to the sample ($<180\ \mu\text{m}$), the pores of the sample ($>420\ \mu\text{m}$) decrease to about only a half. But the characteristic dimension of pores seems only have 1–2 nm difference. The Porod analysis of RDX shows that there are not only micro-voids but also cracks structure in the RDX.

Key words: materials science; RDX; small angle X-ray scattering (SAXS); micro-structure

CLC number: TJ55; O722+.5

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.05.003

读者·作者·编者

欢 迎
订 阅

含能材料

ISSN 1006-9941
CN 51-1489/TK

《含能材料》1993年创刊,1996年国内外公开发行人。该期刊由中国工程物理研究院主办,中国工程物理研究院化工材料研究所承办,四川省科学技术协会主管,国内外公开发行人,主要报道国内外火炸药、推进剂、烟火剂、火工药剂、武器弹药设计及相关材料的研制、工艺技术、性能测试、爆炸技术及其应用、含能材料的库存可靠性、工业废水处理、环境保护及含能材料毒理分析、环境冲击与无害处理和生物毁伤效应等方面的最新成果,促进含能材料学科领域的科技进步。

目前《含能材料》是武器工业类中文核心期刊、中国科技论文统计源刊(中国科技核心期刊)、中国科学引文数据库来源刊、中国学术期刊综合评价数据库源刊、《中国知网》源刊、万方数据库源刊、中文科技期刊数据库源刊、中国化学文献数据库源刊,同时还被《美国化学文摘(CA)》、《俄罗斯文摘杂志(AJ)》、《美国剑桥科学文摘(CSA)》、《Elsevier SCOPUS》、《中国学术期刊文摘》、《中国导弹与航天文摘》及《兵工文摘》等刊物收录。

本刊为双月刊,每双月末出版,已向国内外公开发行人,邮发代号:62-31。2011本刊单价为20元,全年订价120元。凡未赶上邮局订阅者,可向编辑部邮购。2011年(第19卷)第1~6期,邮购价为140元/年;另有少量过刊合订本供应。

联系电话:(0816)2485362 传真:(0816)2495856 e-mail:HNCL01@caep.ac.cn

通讯地址:四川省绵阳市919信箱310分箱,621900 欢迎订阅、赐稿及刊登广告!

www.energetic-materials.org.cn; 含能材料.cn; 通用网址:含能材料