

文章编号: 1006-9941(2020)09-0848-06

HMX 晶体颗粒微结构的原位变温 X 射线小角散射

石婧^{1,4}, 刘佳辉², 白亮飞³, 闫冠云³, 段晓惠¹, 田强¹

(1. 西南科技大学 环境友好能源材料国家重点实验室, 四川 绵阳 621010; 2. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621999; 3. 中国工程物理研究院核物理与化学研究所 中子物理学重点实验室, 四川 绵阳 621999; 4. 西南科技大学 材料科学与工程学院, 四川 绵阳 621010)

摘要: 为了研究温度作用下奥克托今(HMX)晶体的微结构演化和热安定性, 使用原位变温 X 射线小角散射(SAXS)和广角散射(WAXS), 对比研究了平均粒径为 5 μm 和 20 μm 两种 HMX 晶体颗粒的缺陷演化和相变行为。WAXS 结果表明, HMX(5 μm) 的 $\beta \rightarrow \delta$ 相变起始温度为 194 $^{\circ}\text{C}$, 比 HMX(20 μm) 的相变起始温度高 8 $^{\circ}\text{C}$ 。Guinier 定理拟合分析表明, 两种 HMX 晶体在 150 $^{\circ}\text{C}$ 均开始生成微缺陷, 其回转半径约为 0.9 nm; 随温度升高, 微缺陷的体积分数增加, 高温下生成的微缺陷在降温过程不会消失; HMX(20 μm) 的微缺陷含量高于 HMX(5 μm)。微缺陷的累积会导致 HMX 晶体内部生成微裂纹, 甚至发生开裂。SAXS、WAXS 和扫描电镜观测结果均表明 HMX(5 μm) 具有更为优异的热安定性。讨论了微缺陷的生成机制, 以及微缺陷对 HMX 感度的潜在影响。

关键词: 小角散射; 广角散射; 奥克托今(HMX); 缺陷; 相变

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2020070

1 引言

小角散射(SAS)是表征炸药内部纳米尺度结构的重要手段。相比于电子显微、光学显微、X 射线成像等表征方法, SAS 技术探测的特征尺度更小(0.5~200 nm), 同时具有测试结果统计性好、可定量、测量速度快、易于原位测试等优点, 近年来受到含能材料领域学者的关注^[1-10]。

Peterson 等^[10]使用 X 射线小角散射(SAXS)技术定量表征了高聚物黏结炸药(polymer bonded explosives, PBX), PBX-9501(95% HMX, 5% 聚氨酯和添加剂)的纳米孔洞尺寸与热处理温度的关系。Willey 等^[11]使用 SAXS 技术和最大熵拟合方法获得了三氨基三硝基苯(TATB)基 PBX 内部的孔洞结构信息, 发现交

变温循环后, 尺寸分布在 10~1000 nm 的孔洞数量显著增加。Tian 等^[12]使用 SAXS 技术定量表征了六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)晶体在温度作用下比表面积和纳米孔洞体积分数的变化。Willey 等^[13]使用同步辐射 SAXS 和 X 射线成像等技术研究了 PBX-9501 的热损伤行为, 发现在相转变过程中, 既有孔洞的产生, 又有裂纹的愈合, 损伤行为表现出非常复杂的演化过程。Mang 等^[2]应用中子小角散射(SANS)技术研究了 HMX 晶体颗粒在外力作用下的孔洞分布和比表面积的演化。Song 等^[6]使用衬度调控 SANS 技术研究了 TATB 晶体颗粒的孔洞尺寸和分形结构。由此可见, SAS 技术对含能材料内部缺陷(孔洞、微裂纹)尺寸、数量以及界面面积的变化十分敏感, 在含能材料的损伤行为研究具有重要应用。目前, SAXS 技术已用于研究 PBX 的热损伤行为, 然而 PBX 是由炸药晶体、黏结剂和缺陷组成的三相体系, 其 SAXS 数据分析容易受到多种结构散射的干扰, 不利于直接获取温度作用下炸药晶体颗粒的微结构信息。

在温度刺激下, HMX 的相变、缺陷演化与其自身的晶粒尺寸密切相关。Saw 等^[14]发现细 HMX(平均粒径 3 μm) 的 $\beta \rightarrow \delta$ 相变温区为 170~190 $^{\circ}\text{C}$, 而粗 HMX

收稿日期: 2020-03-26; 修回日期: 2020-05-29

网络出版日期: 2020-06-29

基金项目: 国家自然科学基金资助(11775195, U1730244), 西南科技大学博士基金资助(18zx7108)

作者简介: 石婧(1996-), 女, 硕士在读, 主要从事炸药的损伤研究。e-mail: shijing8523@163.com

通信联系人: 田强(1980-), 男, 副研究员, 主要从事小角散射技术、软物质物理研究。e-mail: tqsuperego@163.com

引用本文: 石婧, 刘佳辉, 白亮飞, 等. HMX 晶体颗粒微结构的原位变温 X 射线小角散射[J]. 含能材料, 2020, 28(9): 848-853.

SHI Jing, LIU Jia-hui, BAI Liang-fei, et al. Microstructure of HMX crystallites studied by in situ variable-temperature small-angle X-ray scattering[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2020, 28(9): 848-853.

(平均粒径 36 μm)的 $\beta \rightarrow \delta$ 相变温区为 160~170 $^{\circ}\text{C}$ 。本课题组前期发现由小颗粒 HMX(40 μm)压制的 PBX 的热安定性优于大颗粒 HMX(100 μm)压制的 PBX 的热安定性^[7]。关羽翔^[15]使用光学显微法研究了升温过程中 HMX 晶体的缺陷演化,发现当两个晶体尺寸不同且平行附着时,缺陷从大晶体开始演化,经晶界向小晶体扩展;当两个晶体尺寸不同且非平行附着时,缺陷先从晶界处向大晶体演化,然后再从小晶体内向晶界处扩展。可见,热刺激作用下 HMX 晶体的缺陷演化与相转变是一个十分复杂的过程,目前对该过程的认识并不透彻,特别是在微介观的结构演化方面缺少深入研究。

综上,本研究联合使用原位变温 SAXS 和 WAXS (广角 X 射线散射)技术,对比研究了 5 μm 和 20 μm 两种 HMX 晶体颗粒在热刺激作用下的微结构演化和热安定性。首次报道在低于相变($\beta \rightarrow \delta$)温度约 40 $^{\circ}\text{C}$ 时,HMX 晶体中已经生成了半径约为 1 nm 的微缺陷,并且讨论了这种微缺陷的生成机制及其对 HMX 晶体结构完整性和感度的影响。

2 实验部分

2.1 样品与仪器

重结晶 HMX 晶体颗粒,平均尺寸分别为 5 μm 和 20 μm ,中国工程物理研究院化工材料研究所提供。奥地利 Anton Paar 公司的 SAXSpace 散射仪,采用 Kratky 光学狭缝系统,工作电压和电流分别为 40 kV 和 50 mA,X 射线波长为 0.154 nm。瑞士 Dectris 公司的 Mythen2 探测器(分辨率 50 μm)记录散射射线的强度和位置,通过散射几何和入射 X 射线波长计算出散射强度 I 与散射矢量 q 的关系($q=4\pi\sin\theta/\lambda$,其中 θ 等于二分之一散射角, λ 是入射 X 射线波长)。Anton Paar 公司的 TCS300 原位热台。德国 Carl Zeiss 公司的 EVO18 型扫描电镜(SEM)。

2.2 实验方法

HMX 粉末包裹于铝箔内(总厚度约 0.2 mm)并固定于专用样品支架。升温速率 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,到达设定温度后保温 1 min,之后分别进行一次 SAXS(探测器-样品距离:317 mm, q 值:0.1~7.5 nm^{-1})和一次 WAXS(探测器-样品距离:121 mm, q 值:0.45~18.5 nm^{-1})数据采集,曝光时间 5 min。为了降低空气对散射本底的贡献,设置本底真空约 10 Pa。

在升温过程,160 $^{\circ}\text{C}$ 以下样品较为稳定,因此仅设

置 30, 50, 100, 150 $^{\circ}\text{C}$ 四个数据采集温度点;到达 160 $^{\circ}\text{C}$ 后,散射曲线开始发生明显变化,每隔 2 $^{\circ}\text{C}$ 设定一个数据采集温度点,最高温度为 200 $^{\circ}\text{C}$ 。为了排除热传导因素导致的实验误差,本研究在 160 $^{\circ}\text{C}$ 以上的平均升温速率仅为 0.17 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。在降温过程,散射曲线几乎保持不变,设定的数据采集温度点较为稀疏,分别为:180, 150, 100, 50, 30 $^{\circ}\text{C}$ 。之后,将样品在常温下放置 2 d,再进行 SAXS 和 WAXS 测试。对实测数据进行透过束强度归一,扣除本底(铝箔)散射,并消除线光源的模糊效应。并使用 SASfit 软件对实验数据进行最小二乘法模型拟合^[16]。

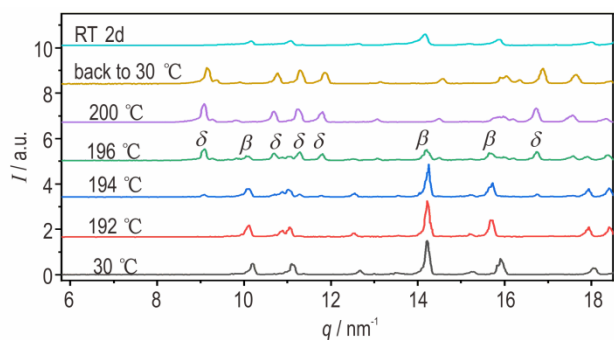
为了获取相同热历史的样品,使用程序控温箱对 HMX 样品加热,升降温过程与上述散射实验一致,分别在 160, 170, 180, 190, 200 $^{\circ}\text{C}$ 加热后取出样品,然后进行 SEM 测试。

3 结果与讨论

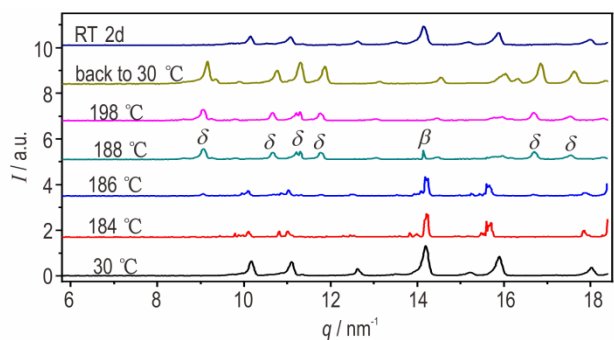
3.1 散射实验结果

样品的原位变温 WAXS 数据如图 1 所示。以 9.05 nm^{-1} ($2\theta=12.7^{\circ}$)位置 δ 相衍射峰的出现作为 HMX 开始发生 $\beta \rightarrow \delta$ 相变的依据,由图 1 可见,HMX(5 μm)的相变起始温度为 194 $^{\circ}\text{C}$,比 HMX(20 μm)的相变起始温度(186 $^{\circ}\text{C}$)高出 8 $^{\circ}\text{C}$,这一规律与 Saw 等^[14]的研究结果一致。进一步升高温度, β -和 δ -HMX 的衍射峰共存,且 β 相的衍射峰逐渐消失,并在 200 $^{\circ}\text{C}$ 之前全部转变为 δ 相;在降温过程中, δ -HMX 的衍射峰形几乎没有变化,说明在真空条件下,并没有发生 $\delta \rightarrow \beta$ 逆相变。样品在空气($\text{RH}>75\%$)中放置 2 d 后,WAXS 数据中仅有 β -HMX 的衍射峰, δ -HMX 已完全转变为 β -HMX。这是因为水分子会降低 HMX 从 $\delta \rightarrow \beta$ 转变的势垒, $\delta \rightarrow \beta$ 逆相变过程是一个水分子扩散控制的动力学过程^[17-18]。

HMX 样品在升温过程中的 SAXS 曲线如图 2 所示。初始状态下,两种粒度样品的散射曲线均呈指数衰减($I \sim q^{-n}$),衰减指数 n 近似等于 4。随着温度的增加,从 150 $^{\circ}\text{C}$ 起,两种粒度样品的散射强度在 $q>1 \text{ nm}^{-1}$ 区域开始逐渐增加,表明在低于相变温度约 40 $^{\circ}\text{C}$ 时,HMX 晶体内部已经产生了微缺陷;通过特征散射信号的变化区间,可估算出缺陷的尺寸小于 3 nm(π/q)。样品在降温过程中的 SAXS 曲线如图 3 所示。降温过程中 I - q 曲线几乎保持不变,表明高温下产生的微缺陷在降温过程中不会发生显著变化;而放置 2 d 后,两种样品的散射强度均大幅增加,且 HMX(20 μm)的增加幅度大于一个数量级。



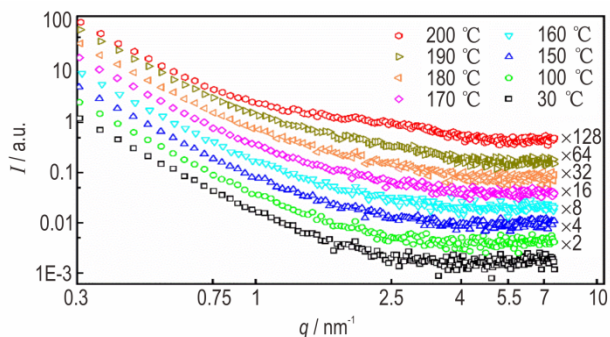
a. HMX(5 μm)



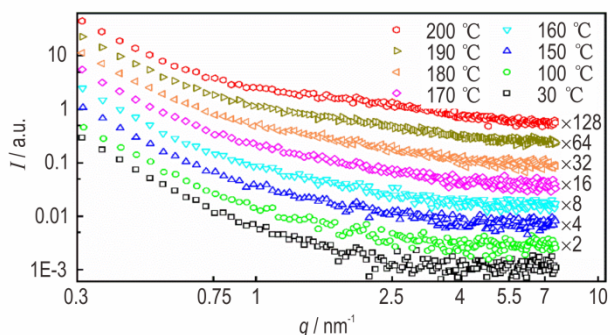
b. HMX(20 μm)

图1 两种HMX晶体颗粒的WAXS曲线图

Fig.1 WAXS curves of two size-fractions of HMX crystal particles



a. HMX(5 μm)



b. HMX(20 μm)

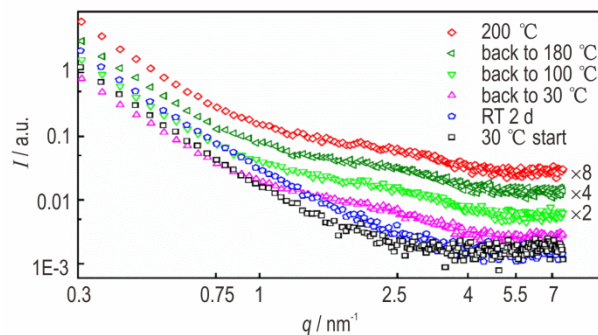
图2 升温过程两种HMX晶体颗粒的SAXS曲线图

Fig.2 SAXS curves of two size-fractions of HMX crystal particles during heating

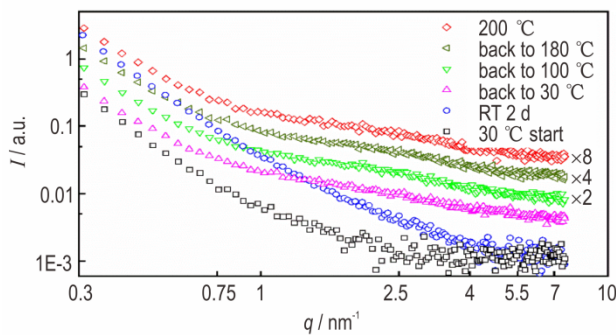
结合 SAXS 和 WAXS 结果可知,在 $\delta \rightarrow \beta$ 逆相变过程中 HMX 内部产生大量缺陷,其数量和尺寸均大于升温过程($>150\text{ }^\circ\text{C}$)中产生的微缺陷。逆相变后样品的散射强度在低 q 区域的衰减指数 n 约等于 4,进而可根据 Porod 定理计算比表面积^[2,4]:

$$I(q) = 2\pi\Delta\rho^2 S_v/q^4 \tag{1}$$

式中, $\Delta\rho$ 表示散射粒子(孔洞、裂纹)与基体的散射长度密度差, cm^{-2} ; 由于无法对粉末样品进行精确的绝对强度标定,这里 S_v 表示相对比表面积。与初始状态相比,两种 HMX 的 S_v 在 $\delta \rightarrow \beta$ 逆相变后分别增加了 31.8 倍(20 μm)和 2.8 倍(5 μm),HMX(20 μm)的损伤情况更为严重。



a. HMX(5 μm)



b. HMX(20 μm)

图3 降温过程两种HMX晶体颗粒的SAXS曲线图

Fig.3 SAXS curves of two size-fractions of HMX crystal particles during cooling

3.2 Guinier模型拟合

为了进一步获得升温过程中缺陷尺寸和数量的演化,使用非模型依赖的 Guinier 定理对高 q 区域的 SAXS 曲线进行拟合分析,该定理表达为^[4]:

$$I(q) = I_0 e^{-(qR_g)^2/3} \tag{2}$$

$$I_0 = I(q = 0) = \varphi V_p \Delta\rho^2 \tag{3}$$

式中, φ 表示散射粒子的体积分数; V_p 表示一个散射粒子的体积, nm^3 ; R_g 表示散射粒子的回转半径, nm 。本研

究考虑到散射强度在 $q < 1 \text{ nm}^{-1}$ 区域的指数衰减以及在 $q > 4 \text{ nm}^{-1}$ 区域的散射本底,拟合过程中对式(2)叠加了本底散射 $I_{bg}(q) = kq^{-4} + c$, 其中 k 和 c 是本底的拟合参数。

图 4 为特征温度点 (160、180、200 °C) 的拟合曲线,拟合线与实验数据匹配良好。根据式(2),拟合得到各温度下的 I_0 和 R_g ,二者随温度的变化关系如图 5 所示。由图 5 可见,两种 HMX 样品在 150 °C 时已经生成了 R_g 约为 0.9 nm 的缺陷,且 R_g 随温度的升高而降低,当温度从 150 °C 升高至 200 °C,缺陷的 R_g 从 0.9 nm 降低至 0.6 nm;缺陷的相对体积分数 φ (与 I_0 成正比) 随温

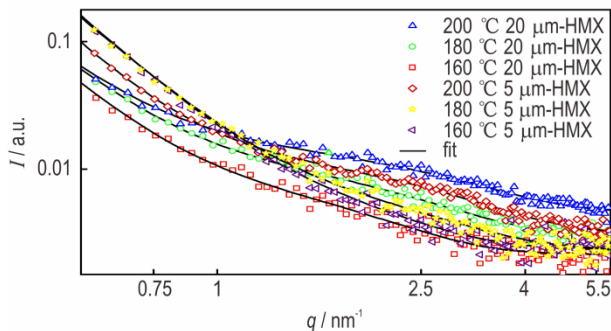


图 4 两种 HMX 的 SAXS 实验与模型拟合曲线
Fig. 4 Experimental and model fitted SAXS curves of two size-fractions of HMX crystal particles

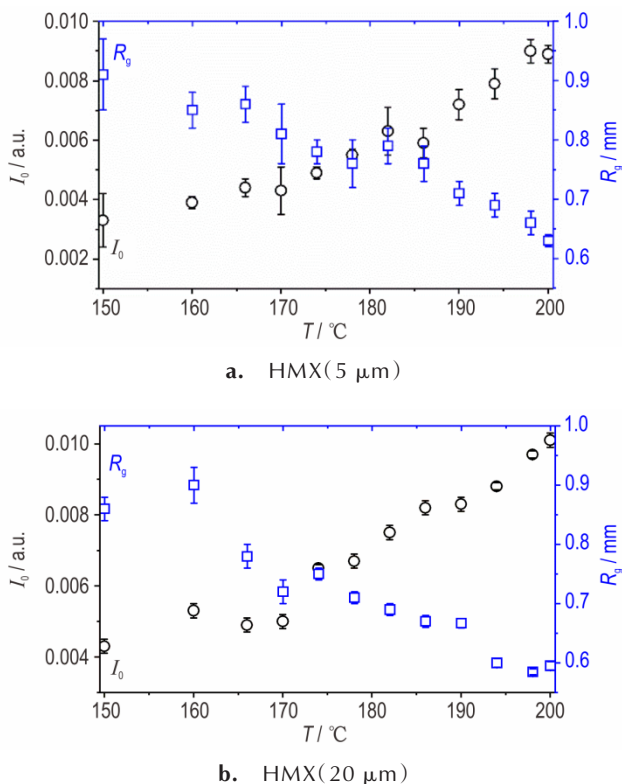


图 5 I_0 和 R_g 值随温度的变化关系
Fig.5 Variation of R_g and I_0 as a function of temperature

度的升高而增加。在相同温度下, HMX (20 μm) 的缺陷含量高于 HMX (5 μm)。

3.3 微缺陷的生成机制

β -和 δ -HMX 的密度分别为 $1.91 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 和 $1.76 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 在相变过程会发生约 7% 的体积膨胀,而拟合结果表明相变温度附近 I_0 和 R_g 均没有发生突变 (见图 5), 且产生微缺陷的初始温度比相变起始温度低 40 °C 左右, 因此可以排除该缺陷的产生与 $\beta \rightarrow \delta$ 相转变有关。查阅文献可知, β -HMX 属于单斜晶系, 晶胞 a 、 b 、 c 轴的热膨胀系数分别为 1.37×10^{-5} , 1.25×10^{-4} , $-0.63 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, 热膨胀主要发生在 b 轴, 从 30 °C 升温至 170 °C, 体积膨胀 2.2%; δ -HMX 属于六方晶系, 晶胞 a 、 c 轴的热膨胀系数分别为 5.39×10^{-5} 和 $2.38 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ [19]。在升温过程中, HMX 中分子基团的运动能力逐渐增加, 发生扭转、平移, 如果分子的运动不能适应晶体的各向异性膨胀变形, 那么就很有可能伴随产生一定数量的微缺陷。据此推测本研究观测到的微缺陷源于 HMX 的各向异性热膨胀。

不论是从相转变温度, 还是从微缺陷的数量来分析, HMX (5 μm) 都比 HMX (20 μm) 具有更优异的热安定性。本研究的样品由重结晶工艺制备, 晶体颗粒越大, 生长缺陷 (夹杂、位错、残留溶剂等) 就越多; 单斜结构的 HMX 易于形成孪晶, HMX 晶粒尺寸越大, 则出现孪晶的概率也越大, 且在孪晶面附近存在大量的晶体缺陷[20]。对于数百微米的 HMX, 具有同样的规律, 关羽翔[15]等发现在加热过程中, 800 μm 的 HMX 先发生缺陷演化, 而 200 μm 的 HMX 后发生。因此, HMX 的晶粒越小, 晶体生长缺陷越少, 热安定性就越好。

3.4 微缺陷对 HMX 晶体的影响

为了考察微缺陷对 HMX 晶体结构完整性的影响, 使用与 SAXS 实验相同的升降温速率对两种 HMX 样品进行热处理, 然后对加热后的样品进行 SEM 表征, 结果如图 6 所示。图 6 显示, 160 °C 时, 两种样品中都没有观测到裂纹 (图 6a), 样品形貌与常温状态一致; HMX (20 μm) 在 180 °C 已产生贯穿晶体颗粒的裂纹 (图 6b), 而 HMX (5 μm) 仅在 200 °C 热处理后观测到了晶体开裂 (图 6c)。SEM 结果再次印证了 HMX (5 μm) 的热安定性优于 HMX (20 μm)。此外, 图 6b 和 6c 中观测到的裂纹尺寸远大于 Guinier 定理拟合得到的微缺陷尺寸 (见图 5)。结合 SAXS 结果 (在 150~200 °C 微缺陷的体积分数随温度的升高而增加) 可知, 升温过程中微缺陷的累积、聚集会诱导 HMX 晶体内部生成微裂纹, 并导致晶体开裂、破碎。

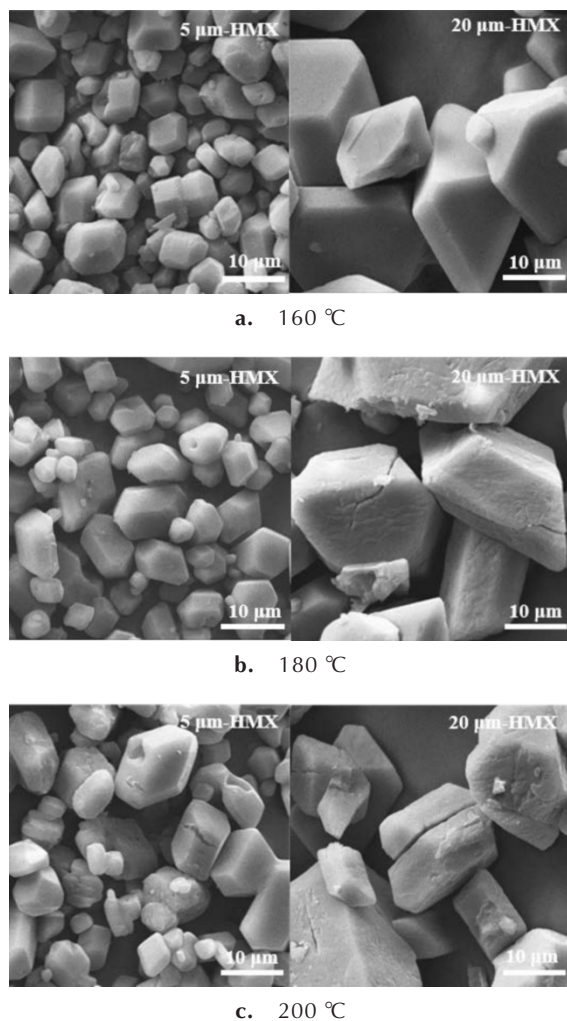


图6 不同温度热处理后两种HMX晶体颗粒的SEM照片
Fig.6 SEM images of two size-fractions of HMX crystal particles at different temperatures

本研究使用 SAXS 技术和 Guinier 定理拟合得到的缺陷十分细小(见图5), R_g 仅为 0.6~0.9 nm, 目前尚无其它的技术可以直接观测到这类缺陷的形貌。假设缺陷以球形孔洞或片状裂纹的形式存在, 那么当 $R_g=0.9$ nm 时, 可计算出孔洞直径和裂纹厚度分别为 2.4 nm 和 3.2 nm。该尺度的微缺陷除了影响 HMX 的晶体完整性, 还会对撞击和冲击波感度带来巨大影响。推测 HMX 晶体内产生的微缺陷是高温下撞击感度升高的潜在原因^[21]。孔洞塌缩是非均匀炸药在冲击波作用下形成热点的主要机制^[22]。分子动力学计算表明, 冲击波作用下纳米级(2~5 nm)球形孔洞对热点的形成具有重要影响^[23]。原位变温 SAXS 技术获取的缺陷尺寸和数量演化信息可为模拟非均质 HMX 的冲击起爆提供实验依据和输入参数。

本研究采用 Cu 靶 X 射线光源, 强度较低, 因此高

q 区域数据的统计误差较大, 利用同步辐射 SAXS 技术可有效提高数据质量。后续可进一步开展 HMX 中微缺陷演化的动力学研究, 并结合理论计算分析微缺陷的形成机制及对感度的影响。

4 结论

(1) 使用原位变温 SAXS 和 WAXS 技术, 研究了两种 HMX 晶体颗粒在温度作用下(室温~200 °C)的缺陷演化和相转变行为。HMX(5 μm)的 $\beta \rightarrow \delta$ 相变起始温度(194 °C)比 HMX(20 μm)的相变起始温度高 8 °C。与初始状态相比, 两种 HMX 晶体颗粒的比表面积在 $\delta \rightarrow \beta$ 逆相变后分别增加了 2.8 倍(5 μm)和 31.8 倍(20 μm)。

(2) 基于 SAXS 模型(Guinier 定理)拟合方法, 首次发现 β -HMX 在 150 °C 左右就会产生 $R_g \approx 0.9$ nm 的微缺陷, 缺陷的体积分数随温度的升高而增加, 高温下生成的微缺陷可以保留至室温。

(3) HMX(5 μm)比 HMX(20 μm)具有更高的相转变温度、更少的微缺陷含量以及更少的宏观裂纹, 表现出更优异的热安定性。微缺陷的累积会导致 HMX 晶体内部生成微裂纹, 甚至发生开裂。

参考文献:

- [1] 陈鹏万, 黄风雷. 含能材料损伤理论及应用[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2006: 1-98.
CHEN Peng-wan, HUANG Feng-lei. The damage theory of energetic materials and its applications[M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 2006: 1-98.
- [2] Mang J T, Skidmore C B, Hjelm R P, et al. Application of small-angle neutron scattering to the study of porosity in energetic materials[J]. *Journal of Materials Research*, 2000, 15(5): 1199-1208.
- [3] TIAN Qiang, YAN Guan-yun, SUN Guan-gai, et al. Defects characterization of molecular crystal explosives[C]//Proceedings of the 2011 International Autumn Seminar on Propellants, Explosives and Pyrotechnics, Nanjing, China, September 20-23rd, 2011.
- [4] 田强, 闫冠云, 白亮飞, 等. 小角散射技术在高聚物粘结炸药中的应用研究进展[J]. 含能材料, 2019, 27(5): 434-444.
TIAN Qiang, YAN Guan-yun, BAI Liang-fei, et al. Recent progress in the application of small angle scattering technique in polymer bonded explosives[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2019, 27(05): 434-444.
- [5] 白亮飞, 田强, 屠小青, 等. 冷压成型压力对 HMX 基 PBX 微结构影响的 SANS 研究[J]. 含能材料, 2019, 27(10): 853-860.
BAI Liang-fei, TIAN Qiang, TU Xiao-qing, et al. The SANS study on the influence of cold forming pressure on the microstructure of HMX-Based PBX[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2019, 27(10): 853-860.
- [6] SONG Pan-qi, TU Xiao-qing, BAI Liang-fei, et al. Contrast variation small angle neutron scattering investigation of micro- and nano-sized TATB[J]. *Materials*, 2019, 12: 2606.

- [7] YAN Guan-yun, TIAN Qiang, LIU Jia-hui, et al. Small-angle X-ray analysis of the effect of grain size on the thermal damage of HMX-PBX[J]. *Chinese Physics B*, 2014, 23(7): 076101.
- [8] Wang H F, Xu J J, Sun S H, et al. Characterization of crystal microstructure based on small angle x-ray scattering (SAXS) technique[J]. *Molecules*, 2020, 25: 443.
- [9] 闫冠云, 田强, 黄朝强, 等. 热损伤奥托克金(HMX)缺陷的 X 射线小角散射研究[J]. *物理学报*, 2012, 61(13): 136101.
YAN Guan-yun, TIAN Qiang, HUANG Chao-qiang, et al. A small-angle X-ray scattering study of micro-defects in thermally treated HMX[J]. *Acta Physica Sinica*, 2012, 61(13): 136101.
- [10] Peterson P D, Mang J T, Asay B W. Quantitative analysis of damage in an octahydro-1, 3, 5, 7-tetranitro-1, 3, 5, 7-tetrazonic-based composite explosive subjected to a linear thermal gradient[J]. *Journal of Applied Physics*, 2005, 97: 093507.
- [11] Willey T M, Hoffman D M, van Buuren T, et al. The micro-structure of TATB-Based explosive formulations during temperature cycling using ultra-small-angle X-ray scattering [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2009, 34(5): 406-414.
- [12] TIAN Qiang, YAN Guan-yun, SUN Guan-gai. Thermally induced damage in hexanitrohexaazaisowurtzitane[J]. *Central European Journal of Energetic Materials*, 2013, 10(3):359-369.
- [13] Willey T M, Lauderbach L, Gagliardi F, et al. Mesoscale evolution of voids and microstructural changes in HMXbased explosives during heating through the β - δ phase transition [J]. *Journal of Applied Physics*, 2015, 118(5): 055901.
- [14] Saw C K. Kinetics of HMX and phase transitions: effects of grain size at elevated temperature[C]//12th International Detonation Symposium, San Diego, California 92101, August 11-16th, 2002.
- [15] 关羽翔. 热刺激下奥托克金 $\beta \rightarrow \delta$ 相变的缺陷演化规律研究[D]. 太原: 中北大学, 2018.
GUAN Yu-xiang. A study on the defect evolution of the $\beta \rightarrow \delta$ phase transformation of octogen under heat stimulation [D]. Taiyuan: North University of China, 2018.
- [16] Breßler I, Kohlbrecher J, Thünemann A F. SASfit: a tool for small-angle scattering data analysis using a library of analytical expressions [J]. *Journal Applied Crystallography*, 2015, 48: 1587-1598.
- [17] YAN Guan-yun, TIAN Qiang, LIU Jia-hui, et al. The micro-structural evolution in HMX-Based plastic bonded explosive during heating and cooling process: an in situ small-angle scattering study[J]. *Central European Journal of Energetic Materials*, 2016, 13: 916.
- [18] YAN Guan-yun, FAN Zhi-jian, HUANG Shi-liang, et al. Phase retransformation and void evolution of previously heated HMX-based plastic-bonded explosive in wet air[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121: 20426-20432.
- [19] Xue C, Sun J, Kang B, et al. The β - δ phase transition and thermal expansion of Octahydro-1, 3, 5, 7-tetranitro-1, 3, 5, 7-tetrazocine [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2010, 35(4): 333-338.
- [20] van der Heijden A E D M, Bouma R H B. Crystallization and characterization of RDX, HMX, and CL-20[J]. *Crystal Growth & Design*, 2004, 4(5): 999-1007.
- [21] 文玉史, 文雯, 代晓淦, 等. 相变与微裂纹对 HMX 晶体高温下撞击感度的影响机制[J]. *含能材料*, 2019, 27(3): 184-189.
WEN Yu-shi, WEN Wen, DAI Xiao-gan, et al. Influence mechanism of phase transition and micro cracks on impact sensitivity of HMX crystal at high temperature[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2019, 27(3): 184-189.
- [22] 傅华, 赵峰, 谭多望, 等. 冲击作用下 HMX 晶体孔洞塌缩热点生成机制的细观数值模拟[J]. *高压物理学报*, 2011, 25(1): 8-14.
FU Hua, ZHAO Feng, TAN Duo-wang, et al. A mesoscopic numerical simulation of the formation mechanism of HMX hole collapse hot spots under impact [J]. *Chinese Journal of High Pressure Physics (Gaoya Wuli Xuebao)*, 2011, 25(1): 8-14.
- [23] Zhou T T, Lou J F, Zhang Y G, et al. Hot spot formation and chemical reaction initiation in shocked HMX crystals with nanovoids: A large-scale reactive molecular dynamics study [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, 18(26): 17627-17645.

Microstructure of HMX crystallites studied by in situ variable-temperature small-angle X-ray scattering

SHI Jing^{1,4}, LIU Jia-hui², BAI Liang-fei³, YAN Guan-yun³, DUAN Xiao-hui¹, TIAN Qiang¹

(1. State Key Laboratory of Environment-Friendly Energy Materials, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China; 2. Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621999, China; 3. Key Laboratory of Neutron Physics, Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621999, China; 4. School of Materials Science and Technology, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

Abstract: The microstructure of HMX (Octogen) crystal particles with average sizes of 5 and 20 μm was studied by in situ variable-temperature small-angle X-ray scattering (SAXS) and wide-angle X-ray scattering (WAXS). The WAXS results showed that the initial $\beta \rightarrow \delta$ phase transition temperature of HMX (5 μm) is 194 $^{\circ}\text{C}$, which is 8 $^{\circ}\text{C}$ higher than that of the HMX (20 μm). Guinier law modelling analysis of SAXS measurements revealed the presence of defects with gyration radii between 0.6~0.9 nm will occur in HMX when above 150 $^{\circ}\text{C}$. The volume ratio of the defects irreversibly increases with temperature. The number of defects in HMX (20 μm) was found to be higher than that of HMX (5 μm). SAXS, WAXS and scanning electron microscopy all indicate that the thermal stability of HMX (5 μm) is better than that of HMX (20 μm). Finally, the mechanism of defects formation and their effect on the structural integrity and sensitivity of HMX were discussed.

Key words: small-angle scattering; wide-angle scattering; Octogen (HMX); defect; phase transition

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2020070

(责编: 高毅)