

文章编号: 1006-9941(2010)05-0510-04

## X 射线粉末衍射测定炸药晶体的线膨胀系数和理论密度

孙杰, 张浩斌, 舒小燕, 刘渝, 刘晓锋, 康彬

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

**摘要:** 炸药晶体的线膨胀系数和理论密度是影响其使用性能的重要参数, X 射线粉末衍射是测定炸药线膨胀系数和理论密度的重要手段。本文介绍了 X 射线粉末衍射测定炸药线膨胀系数和理论密度的方法和原理, 结合密度梯度管法得到的 RDX、HMX 两种炸药晶体的实测结果说明了该方法的可靠性和准确性, 并提出应加强 X 射线衍射在炸药晶体研究中的应用。

**关键词:** 物理化学; X 射线粉末衍射; 线膨胀系数; 理论密度; Rietveld 精修; 炸药晶体

**中图分类号:** TJ55; O64

**文献标识码:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.05.007

### 1 引言

X 射线粉末衍射方法 (XRD) 是在二十世纪初提出的, 经过近百年的发展, 在广阔的科学技术及生产领域一直发挥着重要的作用, 特别是在材料研究领域已成为不可缺少的研究工具。在炸药研究领域, X 射线粉末衍射也越来越受到重视, 但相比于无机材料、金属材料领域, XRD 的应用研究还很少。

炸药的线膨胀系数是进行力学性能模拟、装药结构设计的重要参数, 也是进行装药环境适应性评估需要考察的重要指标。由于炸药晶体的对称性较低 (对称性最高的为正交晶系, 多数为单斜晶系, 有的甚至是对称性很低的三斜晶系), 拥有多个独立的二阶张量热膨胀系数, 要获取其准确的线膨胀系数很困难。目前, 测定炸药晶体及装药线膨胀系数主要有四种方法: (1) 采用热机械分析仪测定压制或加工得到的长柱状装药样品 (如:  $\Phi 5 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ ) 膨胀得到。但该方法制样困难, 其准确性也受到压制密度、密度均匀性、热历史等的限制。虽然该方法得到的炸药装药试件的膨胀信息, 不能反映炸药晶体的膨胀特性<sup>[1-3]</sup>, 但该方法测得的数据对单质炸药和混合炸药装药具有重要的

实际应用价值。(2) 采用热机械分析仪测定大单晶 [100]、[010]、[001] 或相关晶面的线膨胀系数。但由于炸药晶体大多属于低级晶系, 培养大单晶很困难, 其应用受到很大限制。同时其准确性还受晶体品质的限制, 晶体内部的缺陷, 如位错、裂纹、溶剂包藏物可能也会影响测定的结果<sup>[4]</sup>。(3) 采用单晶衍射仪测定不同温度下炸药单晶样品的晶胞参数, 再进行线性拟合, 得到炸药晶体的线膨胀系数<sup>[5]</sup>。(4) 采用 X 射线粉末衍射仪测定不同温度下炸药多晶样品的晶胞参数, 再进行线性拟合, 得到炸药晶体的线膨胀系数, 该方法是测定炸药晶体线膨胀系数最简便的方法。前两种方法得到的是在不同温度下炸药的线膨胀系数, 线膨胀系数随温度而变化<sup>[6-9]</sup>。后两种方法得到的是在一定温度区间炸药晶体的线膨胀系数, 是一个定值。

炸药晶体的理论密度是进行炸药件爆轰性能预估、相对密度计算、炸药晶体空隙率计算的重要参数<sup>[10]</sup>, 对炸药配方设计, 压制工艺参数和安全性控制很重要, 也为高品质炸药的制备提供了理论极限参考值。炸药晶体的理论密度通常都是通过单晶衍射仪测定得到的, 根据炸药的分子量和在一定条件下测定的炸药晶胞参数, 计算出理论密度。虽然, 单晶的质量会在一定程度上影响 X 射线衍射谱图的质量, 但是炸药晶体的晶胞参数和理论密度并不因单晶质量或晶体品质的变化而改变。目前文献报道的同一种炸药理论密度仍然不一致<sup>[11-13]</sup>, 如表 1 所示。

造成理论密度差异的原因可能与测试温度不同有很大的关系, 另外, 仪器设备的精确性、解谱软件的合理性等都可能造成结果的差异。

收稿日期: 2010-06-21; 修回日期: 2010-07-30

基金项目: 国防 973(61383) 项目, 国家自然科学基金项目 (批准号: 10979037), 中国工程物理研究院科学技术发展基金 (批准号: 2009A0203010)

作者简介: 孙杰 (1972-), 男, 副研究员, 主要从事炸药改性及性能表征研究。e-mail: zhuoshisun@sina.com

通讯联系人: 康彬 (1972-), 男, 助理研究员, 主要从事高品质炸药制备及表征研究。e-mail: kb502@sina.com; zhbb1987@yahoo.cn

表 1 HMX, RDX 的晶胞参数和理论密度

Table 1 Lattice parameters and theoretical density of HMX and RDX

explosive	lattice parameters				Z	theoretical density /g · cm <sup>-3</sup>	temperature /°C	PDF No.
	a/Å	b/Å	c/Å	β/(°)				
HMX monoclinic	6.54	11.05	7.37	102.8	2	1.905	283 ~ 303	25 - 1747
	6.538	11.054	8.702	124.44	2	1.896	283 ~ 303	44 - 1620
	6.540	11.050	8.700	124.30	2	1.903	283 ~ 303	45 - 1539
RDX orthorhombic	13.182	11.574	10.709		8	1.806	283 ~ 303	44 - 1618
	11.610	13.180	10.720		8	1.799	283 ~ 303	05 - 0576
	13.192	11.592	10.714		8	1.801	283 ~ 303	44 - 1619

近年, X 射线衍射仪器的发展使谱图测定的准确性得到提高, Rietveld 全谱拟合精修的应用和相应软件的完善大大提高了晶体结构解析的准确性, 为准确测定炸药晶体的线膨胀系数和理论密度奠定了技术基础。本文介绍了 X 射线粉末衍射测定炸药的线膨胀系数和理论密度的方法和原理, 并以 RDX、HMX 线膨胀系数和晶体密度的测定结果, 说明 X 射线粉末衍射是测定炸药晶体线膨胀系数和晶体密度的可靠方法。

## 2 方法与原理

### 2.1 方法

通过 X 射线粉末衍射测定炸药的线膨胀系数和理论密度, 概括起来可分为四个步骤:

(1) 获取不同温度下样品的 X 射线衍射图谱。由于炸药晶体一般对称性低, 原子数大, 衍射峰宽化和重叠严重, 因此, 要得到高质量的衍射谱, 必须要具备良好的仪器状态, 采取合适的计数时间和步长, 以保证良好的分辨率和足够的强度, 样品的颗粒要小, 且分布窄, 避免择优取向。

(2) 采用 Rietveld 全谱拟合结构精修方法, 得到不同温度下炸药的晶胞参数。要得到准确的晶胞参数, 保证精修结果的准确可靠, 首先必须选取正确的初始晶体结构和合适的峰形函数, 然后是采取合适的精修策略<sup>[14]</sup>。Rietveld 精修是线膨胀系数和理论密度测定的关键。

(3) 对不同温度下的晶胞参数与温度做图, 进行线性拟合, 斜率与截距之比即为某一个晶轴的线膨胀系数, 单位为 °C<sup>-1</sup>。

(4) 根据不同温度下的晶胞参数, 计算得到不同温度下的理论密度, 对理论密度与温度进行线性拟合, 可得到密度随温度变化的关系式, 进而可得到不同温度下炸药晶体的理论密度。

### 2.2 Rietveld 精修的原理

Rietveld 精修最大的特点是全谱拟合, 即以一个

晶体结构模型为基础, 利用它的各种晶体结构参数与一个峰形函数计算一张宽在 2θ 范围内的、理论的多晶体衍射谱, 将此计算谱与实验测得的衍射图谱比较, 根据其差别修改结构模型、结构参数和峰形参数, 在此新的模型和参数的基础上进行迭代, 以使计算谱和实验谱的差最小<sup>[15-16]</sup>, 即图形的加权剩余差方因子  $R_{wp}$  为最小, 见式(1)。

$$R_{wp} = \frac{\sum_i w_i [Y_i(\text{obs}) - \frac{1}{c} Y_i(\text{calc})]^2}{\sum_i w_i [Y_i(\text{obs})]^2} \quad (1)$$

式中,  $Y_i(\text{obs})$  和  $Y_i(\text{calc})$  分别为在  $2\theta_i$  位置观察的衍射强度(背底强度已扣除)和计算强度,  $c$  是比例常数,  $w_i$  为权重因子。式(1)中的分子即是最小二乘法拟合中所算的极小量, 反映的是计算值与实测值之间的差别, 能反映拟合的优劣。一般而言,  $R_{wp}$  值在 15% 之内即可认为精修结果是可靠的。

Rietveld 方法所需精修的参数主要包括两类, 即结构参数和峰形参数, 对炸药晶体而言, 结构参数主要指晶胞参数, 峰形参数包括峰形、峰宽、择优取向、本底、不对称参数、消光校正及零位校正等。Rietveld 方法与传统数据处理方法相比有两点根本的不同, 也是其突出的优点: (1) 传统方法总是以衍射线(峰)为单位, 使用一个或几个衍射峰的数据进行各种处理; 而 Rietveld 法用的是整个谱, 包括所有的峰和本底, 可以避免由某些峰参数测量不准造成的结果误差。(2) 传统法总是以各个衍射峰的积分强度为单位进行处理, 而 Rietveld 方法用的是每一测量点的强度, 大大增加了实测数据量。基于以上两点, Rietveld 法对 X 射线衍射图谱可进行更准确的解析, 得到准确的晶胞参数。

## 3 实验

### 3.1 材料

用于测定 XRD 粉末衍射和精修的 RDX、HMX 样

品是重结晶所得到的,纯度高于99.9%。平均粒径为20  $\mu\text{m}$ 左右,其中有80%位于10~30  $\mu\text{m}$ 范围。

### 3.2 XRD 测定

X射线衍射数据用 Bruker D8 Advance X-ray diffractometer 仪器采集,用 Cu K $\alpha$  射线作为衍射源,不使用单色器。采用 TTK 450 温度控制台精确控温,温度准确度  $\pm 0.1$   $^{\circ}\text{C}$ ,X光管操作条件为 40 kV、40 mA,Vantec-1 一维阵列探测器。样品扫描范围为  $10^{\circ}$ ~ $60^{\circ}$ ( $2\theta$ ),步长  $0.02^{\circ}$ ,每步时间 0.2 s。在 30~170  $^{\circ}\text{C}$ 范围内,每隔 20  $^{\circ}\text{C}$ 测定一次 XRD 谱。

## 4 炸药晶体的线膨胀系数和理论密度

### 4.1 RDX 晶体的线膨胀系数和理论密度

基于从 XRD 衍射谱图中所得到的信息,采用 Rietveld 方法根据特定温度点对 RDX 的晶胞参数进行精修, $R_{\text{wp}}$  值一般在 10% 以内。将一系列精修后的晶胞参数对温度进行拟合,结果见表 2,其中  $R$  为线性相关系数。可以看出,随着温度的升高,晶胞参数的  $a$ 、 $b$ 、 $c$  轴都有很明显的增长,并且与温度的相关性较好,因此可以认为精修的结果是可靠的<sup>[17]</sup>。根据精修的晶胞参数,得到不同温度下 RDX 的理论密度,将密度与温度进行线性拟合,如图 1 所示。

表 2 RDX 晶体线膨胀系数及体膨胀系数

Table 2 Coefficients of thermal expansion of  $a$ -,  $b$ -,  $c$ -axis and volume of RDX crystal

crystal parameter	$a$	$b$	$c$	$v$
$\alpha$ ( $\times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ )	3.07	8.28	9.19	20.7
$R$	0.9982	0.9998	0.9985	0.9994

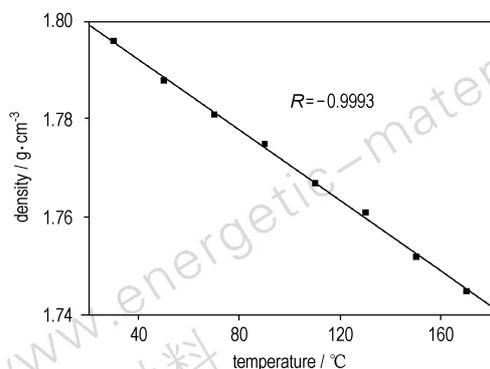


图 1 RDX 晶体密度与温度的关系

Fig. 1 Correlation between RDX crystal density and temperature

根据拟合结果,密度与温度存在如下关系:

$$\rho = 1.8066 - 3.607 \times 10^{-4} \times T \quad (2)$$

式中, $T$ 为摄氏温度,由式(2)可得不同温度下 RDX 晶体的理论密度,20  $^{\circ}\text{C}$ 下理论密度为  $1.7994 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。而采用密度梯度管 20  $^{\circ}\text{C}$ 下实测的单晶密度最高为  $1.7990 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。这种差别可能是由于单晶中存在的缺陷造成的,如残留的溶液,位错、微裂纹等,两者差别也仅为 0.02%。密度梯度管实测的密度随温度升高的变化系数为  $-3.60 \times 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}/^{\circ}\text{C}$ ,与精修的结果( $-3.607 \times 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}/^{\circ}\text{C}$ )吻合良好。单晶密度随温度变化实测结果证实了通过 X 射线衍射和结构精修的方法得到的 RDX 的晶体线膨胀系数和理论密度是准确可靠的。相对于上述结果,目前公认的 RDX 晶体的理论密度  $1.806 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  则偏大<sup>[10,18-19]</sup>。这可能是由于测试温度较低造成的,也可能是仪器或软件误差造成的。因此,可以认为上述结果是准确的,而高品质 RDX 的理论密度极限则为  $1.7994 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

### 4.2 HMX 晶体的线膨胀系数和理论密度

采用上述方法还测定了 HMX 的线膨胀系数,所得结果见表 3。由表 3 可以看出,晶胞参数与温度有着较好的线性关系。

理论密度与温度存在良好的线性关系,如式(3)所示。由式(3)可以得到不同温度下 HMX 晶体的理论密度,20  $^{\circ}\text{C}$ 下理论密度为  $1.9028 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,密度随温度变化系数以及 20  $^{\circ}\text{C}$ 下理论密度均与密度梯度管实测结果吻合良好<sup>[6]</sup>。

$$\rho = 1.9087 - 2.957 \times 10^{-4} \times T \quad (3)$$

表 3 HMX 晶体线膨胀系数及体膨胀系数

Table 3 Coefficients of thermal expansion of  $a$ -,  $b$ -,  $c$ -axis and volume of HMX crystal

crystal parameter	$a$	$b$	$c$	$v$
$\alpha$ ( $\times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ )	1.37	1.25	-0.63	16.0
$R$	0.9973	0.9998	0.9661	0.9996

## 5 结论

采用 X 射线粉末衍射,结合 Rietveld 全谱拟合精修测定炸药线膨胀系数和理论密度,比单晶衍射更方便,比传统的热机械分析方法更能反映炸药晶体的特性,因而对炸药的应用研究更具参考价值。其准确性通过密度梯度管测定的炸药晶体密度以及密度随温度变化系数得到了验证,X 射线粉末衍射测定线膨胀系数和理论密度是准确可靠的。炸药晶体的晶胞参数与

温度存在良好的线性关系,在实验测定的温度范围内,线膨胀系数为一定值,这与热机械分析方法测定的结果有较大差别。

#### 参考文献:

- [1] Dobratz M. Properties of chemical explosive and explosive simulants [R]. UCRL-52997, 1981, Lawrence Livermore National Laboratory: Livermore, CA.
- [2] Skidmore C B, Butler T A, Sandoval C W. The elusive coefficients of thermal expansion in PBX 9502 [R]. LA-14003, 2003.
- [3] Weese R K, Burnham A K. Coefficient of thermal expansion of the beta and delta polymorphs of HMX [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2005, 30(5): 344.
- [4] Cady H H. Coefficient of thermal expansion of pentaerythritol tetranitrate and hexahydro-1,3,5-trinitro-s-triazine (RDX) [J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 1972, 17: 369.
- [5] Kolb J R, Rizzo H F. Growth of 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene (TATB) I. Anisotropic thermal expansion [J]. *Propellants and Explosives*, 1979, 4: 10.
- [6] Chao Xue, Jie Sun, Bing Kang, et al. The  $\beta$ - $\delta$  phase transition and thermal expansion of HMX [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2010, 35(4): 333-338.
- [7] Jie Sun, Bin Kang, Chao Xue, et al. Crystal state of 1,3,5-triamino-2,4,6-reinitrobenzene (TATB) undergoing thermal cycling process [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2010, 28: 189.
- [8] Saw C K. Kinetics of HMX and phase transitions of grain size at elevated temperature [R]. UCRL-JC-145228, 2002.
- [9] Jlrugen Evers, Thomas M Klapoltke, Peter Mayer, et al. Alpha and beta-FOX-7, polymorphs of a high energy density material, studied by X-ray single crystal and powder investigations in the temperature range from 200 to 423 K [J]. *Inorganic Chemistry*, 2006, 45: 4996.
- [10] Hoffman D M. Density distributions of cyclotrimethylenetrinitramines (RDX) [R]. UCRL-JC-147684, 2002.
- [11] International Centre for Diffraction Data. The powder diffraction file, for RDX: 44-1618, 05-0576, 44-1619. for HMX: 25-1747, 44-1620, 45-1539 [DB].
- [12] Choi C S, Prince E. The crystal structure of cyclotrimethylene-trinitramine [J]. *Acta Cryst B*, 1972, 28: 2857.
- [13] Hakey R, Ouellette W, Zubieta J, et al. Redetermination of cyclotrimethylene-trinitramine [J]. *Acta Cryst E*, 2008, 64: o1428.
- [14] 梁敬魁. 粉末衍射法测定晶体结构 [M]. 北京: 科学出版社, 2003.
- [15] LIANG Jing-kui. *Crystal Structure Analysis by Powder Diffraction* [M]. Beijing: Science Press, 2003.
- [16] Mc Cusker L B, Von Dreele R B, Cox D E. Rietveld refinement guidelines [J]. *J Appl Cryst*, 1999, 32: 36-50.
- [17] 马礼敦. 近代 X 射线多晶体衍射—实验技术与数据分析 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [18] MA Li-dun. *Modern X-Ray Polycrystalline Diffraction—Experiment Technology and Data Analysis* [M]. Beijing: Chemistry Industry Press, 2004.
- [19] Jie Sun, Xiaoyan Shu, Yu Liu, et al. Investigation on the thermal expansion and theoretical density of 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacyclohexane [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2010. accepted.
- [20] 董海山, 周芬芬. 高能炸药及相关物性能 [M]. 北京: 科学出版社, 1989.
- [21] DONG Hai-shan, ZHOU Fen-fen. *The Properties of High Energy Explosives and Related Materials* [M]. Beijing: Science Press, 1989.
- [22] 黄明, 李洪珍, 徐容, 等. 降感黑索今研究 [J]. 含能材料, 2006, 14(6): 492.
- [23] HUANG Ming, LI Hong-zhen, XU Rong, et al. Study of insensitive RDX [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(6): 492.

## Measurement of CTE and Theoretical Density of Explosive Crystal by XRD

SUN Jie, ZHANG Hao-bin, SHU Xiao-yan, LIU Yu, LIU Xiao-feng, KANG Bin

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

**Abstract:** Coefficient of thermal expansion (CTE) and theoretical density of explosive crystal are significant properties, which affect the performance of explosives largely. X-Ray powder diffraction (XRD) is an important method to measure the CTE and theoretical density of explosives. The methods and principles for measuring the two parameters by XRD were described, and the experimental results of RDX and HMX explosive crystals obtained by density gradient method verified the reliability and accuracy of the method. It is proposed that the application of X-ray diffraction should be strengthened in research of explosive crystal.

**Key words:** physical chemistry; X-ray powder diffraction (XRD); coefficient of thermal expansion (CTE); theoretical density; Rietveld refinement; explosive crystal

**CLC number:** TJ55; O64

**Document code:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.05.007