

文章编号:1006-9941(2021)12-1208-08

360 nm 紫外激光辐照下 HMX 晶体的微观结构变化

刘彦汝^{1,2},孙杰²,金波¹,徐金江²,黄石亮²,李诗纯²,张浩斌²

(1.西南科技大学材料科学与工程学院,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)

摘要: 为了研究奥克托今(HMX)晶体的激光辐照效应,采用多种技术手段表征了HMX晶体在360 nm紫外激光下的微观结构演化。光学显微镜下观察了激光辐照下HMX晶体内部的缺陷积累直至细化开裂的过程。通过对原位拉曼光谱分析发现HMX吸收紫外光子后会激发HMX分子,引起环的振动。采用原位广角X射线散射(WAXS)、单晶衍射(SCXRD)和原位小角X射线散射(SAXS)技术研究了HMX在紫外激光辐照过程中的晶体变化及缺陷演化,发现HMX不会发生相变但会细化并产生新的缺陷。原位SAXS结果表明,激光辐照1170 min后HMX孔隙不断增多,并在10~20 nm和30~40 nm两个区域呈双峰分布。激光辐照过程中HMX的小尺寸孔隙不断增多并逐渐融合成更大尺寸的孔隙,缺陷不断累积,微孔隙延伸成微裂纹,再扩展成宏观裂纹。

关键词: 奥克托今(HMX);缺陷;激光辐照;小角散射

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2021052

1 引言

激光辐照可以提供一种准确而可测量的外部热流或脉冲刺激,当炸药受到高能量的激光辐照时,会发生剧烈的化学反应,比如燃烧、爆炸反应等。为了探究激光辐照刺激下炸药的反应机理,研究者通过激光烧蚀手段结合成像学、光谱学以及其他测试技术研究了炸药反应过程中的瞬态物理(物质)量及终态产物^[1-4],并提出了相应的激光起爆机理,如热起爆机理^[5-8]、光化学起爆机理^[9-10]、冲击起爆机理^[11-13]和激光引发电离及等离子体起爆机理^[14]等。除了激光起爆外,炸药晶体在激光辐照下还会产生大量的孔隙、裂纹等物理缺陷,进而影响其机械感度、冲击波感度、热安定性及力学性能^[15-18]。因此,获得激光辐照下炸药的微观结构变化规律有助于更全面地理解激光辐照刺激下炸药的

反应机理。

奥克托今(HMX)是当前综合性能最好的单质炸药之一,具有能量高、热安定性好等特点,能够满足高能混合炸药和高能固体推进剂的潜在要求,得到了各国军事行业的重视和关注。关于HMX在外界刺激下的相变及缺陷演化已经有了大量报道。闫冠云^[19-20]等利用原位小角X射线散射(SAXS)和小角中子散射(SANS)技术研究了HMX基高聚物粘结炸药(PBX)在加热后存储期间的微结构演化;之后,还利用原位X射线衍射(XRD)和SANS研究了受控环境下受热后的HMX基PBX和HMX颗粒的逆相变和孔隙演化。Mang等^[21]应用SANS技术研究了HMX晶体颗粒在外力作用下的孔径分布和比表面积的变化。Willey等^[22]结合超小角X射线散射(USAXS)和X射线成像等技术研究了HMX基PBX在加热条件下的孔隙和微结构演化。在激光作用下,HMX结构发生变化,如弱激光辅助光固化型HMX基推进剂固化反应或强激光点火效应^[23]。不同能量的激光会导致HMX发生不同的变化。目前的研究更多集中于HMX的点火或烧蚀,然而对于与HMX点火机理相关的微结构变化还鲜见报道。

本研究采用了低功率连续激光器(波长360 nm,功率30 mW)对HMX晶体颗粒进行辐照刺激,结合原

收稿日期:2021-03-12;修回日期:2021-04-29

网络出版日期:2021-08-23

基金项目:国家自然科学基金面上项目(21975234);国家自然科学基金青年基金资助项目(21805259)

作者简介:刘彦汝(1995-),女,硕士在读,主要从事含能材料的损伤研究。e-mail:lyr0903211@163.com

通信联系人:张浩斌(1986-),男,助研,主要从事含能材料微结构表征与调控研究。e-mail:zhhb03@caep.cn

引用本文:刘彦汝,孙杰,金波,等.360 nm紫外激光辐照下HMX晶体的微观结构变化[J].含能材料,2021,29(12):1208-1215.

LIU Yan-ru, SUN Jie, JIN Bo, et al. Microstructure Changes of HMX Crystals Irradiated by 360 nm UV Laser[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2021, 29(12):1208-1215.

位 SAXS、广角 X 射线散射 (WAXS)、拉曼光谱和光学显微技术,分析了 HMX 炸药晶体在紫外激光作用下的微结构演化过程,探究了激光辐照对 HMX 晶体的作用机理。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

试剂:原料 HMX 颗粒,粒径为 45~75 μm 和 200~300 μm ,中国工程物理研究院化工材料研究所提供;全氟聚醚,分析纯,邦力威信息科技有限公司。

仪器:法国 Xenocs 公司的 Xeuss 2.0 系统小角 X 射线散射仪,Cu K_{α} X 射线源($\lambda=0.154\text{ nm}$)和 Mo K_{α} X 射线源($\lambda=0.071\text{ nm}$),通过 Pilatus 300K 半导体探测器收集散射数据;XtaLAB 衍射仪,Cu K_{α} X 射线源($\lambda=0.154\text{ nm}$);长春新产业光电技术有限公司的 360 nm 连续紫外激光器,最大输出功率 30 mW;德国 Leica 公司的 M205C 高分辨率研究级立体显微镜;法国 HOTIBA 公司的激光拉曼光谱仪。

2.2 激光辐照和样品表征

为了获得最佳的能量输出稳定性,激光器在所有实验中均保持最大能量输出状态,即 30 mW,光斑直径 0.5 mm。

将 HMX 颗粒(直径为 45~75 μm)装填于内径 2 mm、高 1 mm 的样品槽中,滴加全氟聚醚匹配液充分浸润样品^[24],以避免晶体表面散射对内部缺陷信号的影响。然后将其固定于专用样品架,用于 SAXS 和 WAXS 测试。装置图如图 1 所示。

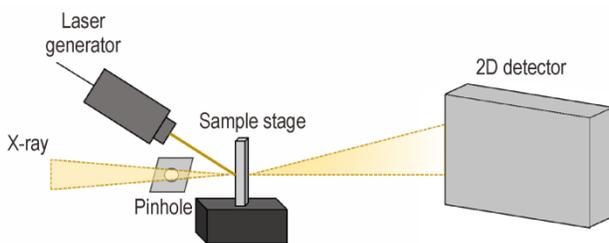


图 1 SAXS、WAXS 的实验装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of experimental device of SAXS and WAXS

原位 SAXS 试验:采用 Cu K_{α} X 射线源($\lambda=0.154\text{ nm}$),工作电压和电流分别为 50 kV 和 0.6 mA,X 射线的光斑直径为 0.8 mm。激光每辐照 30 min 进行一次 SAXS 数据采集,曝光时间为 1800 s。样品到检测器的距离为 2500 mm。通过 Foxtrot 软件将二维图像转换为一维曲线,并对实测数据做绝对散射强度校正和归

一化处理。使用 irena 软件对校正后的 SAXS 实验数据进行尺寸分布拟合,研究 HMX 在激光辐照过程中的纳米级缺陷演化行为。

原位 WAXS 试验:采用 Mo K_{α} X 射线源($\lambda=0.071\text{ nm}$),工作电压和电流分别为 50 kV 和 1.0 mA,X 射线的光斑直径为 0.8 mm。激光每辐照 30 min 进行一次 WAXS 数据采集,曝光时间为 1800 s。样品到检测器的距离为 382 mm。使用 Foxtrot 软件对二维 WAXS 图谱积分,获得一维 WAXS 图谱,研究 HMX 在激光辐照过程中的晶型转变行为。

单晶 X 射线衍射 (SCXRD) 试验:采用 Cu K_{α} X 射线源($\lambda=0.154\text{ nm}$)。分析单颗 HMX (粒径为 200~300 μm)激光辐照前后的 X 射线衍射图谱,获得 HMX 颗粒的晶型变化信息。

原位光学显微镜试验:每隔大约 20 min 记录一次 HMX 晶体颗粒(直径为 45~75 μm)在激光辐照下的表面形貌变化信息。

原位拉曼光谱试验:光谱的测试范围为 100~3200 cm^{-1} ,大约每隔 30 min 记录一次 HMX 晶体颗粒(直径为 45~75 μm)在激光辐照下的谱图,获得其在激光辐照下的分子振动、转动信息。

2.3 小角 X 射线散射技术的数据处理

由于 Xeuss 系统的小角 X 射线散射仪的半导体 Pilatus 探测器可以直接测量入射光强,所以可以对绝对散射强度进行校正。绝对强度的表达式为^[25]:

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega} = \frac{(I_s(q)/T_s - I_{bg}(q)/T_{bg}) L_p^3}{I_0 d t p_1 p_2 L_0} \quad (1)$$

式中, $d\Sigma/d\Omega$ 表示绝对强度, cm^{-1} ; I_s 表示样品的相对强度; I_{bg} 表示背景的相对强度; T_s 和 T_{bg} 分别表示样品和背景的透射率; I_0 表示入射光强度; d 为试样的厚度, mm; t 表示曝光时间, s; p_1 和 p_2 表示像素在水平方向和垂直方向上的大小, μm ; L_0 表示样品到探测器的距离, cm; L_p 是样本到像素的距离, μm 。

在 SAXS 实验中,对于含有稀的、随机分布的散射体的系统,散射强度仅仅是散射体的大小和形态的函数。在这样的系统中,散射强度作为散射矢量 q 的函数可以写成如下形式^[26]

$$I(q) = |\Delta\rho|^2 \int_0^{\infty} |F(q, r)|^2 V^2(r) NP(r) dr \quad (2)$$

式中, $q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta$, 其中 λ 是 X 射线的波长, nm; θ 是散射角的一半, ($^\circ$); r 是散射体半径大小, nm; ρ 是散射长

度密度, cm^{-2} ; $|\Delta\rho|^2$ 是散射对比度, cm^{-4} , 它与少数相和多数相之间的电子密度差有关; $F(q, r)$ 是散射形状因子; $V(r)$ 是散射体的体积, nm^3 ; N 是散射体的总数; $P(r)$ 是少数相尺寸为 r 的散射体的概率。

3 结果与讨论

3.1 紫外激光辐照下 HMX 晶体的形貌变化

图 2 为 HMX 晶体颗粒在不同激光辐照时间下的显微照片。图 2 显示, 在 0~1290 min 时间范围内, 由于接触到的激光能量大小的不同, 处于激光光斑中心的颗粒最先开始发生变化, 随着激光辐照时间的增加, HMX 颗粒的内部缺陷增多, 破碎程度增大。从 510 min 起, 可以观察到 HMX 颗粒局部开始产生缺陷 (图 2b)。缺陷不断累积并向整个晶体延伸, 形成内部微裂纹, 微裂纹不断发展, 直到 920 min, 样品开裂 (图 2c)。周围其他晶体的开裂演化过程与其一致。为了探究 HMX 晶体颗粒在激光作用下开裂的具体原因, 需要对辐照过程中的晶体结构进行分析。

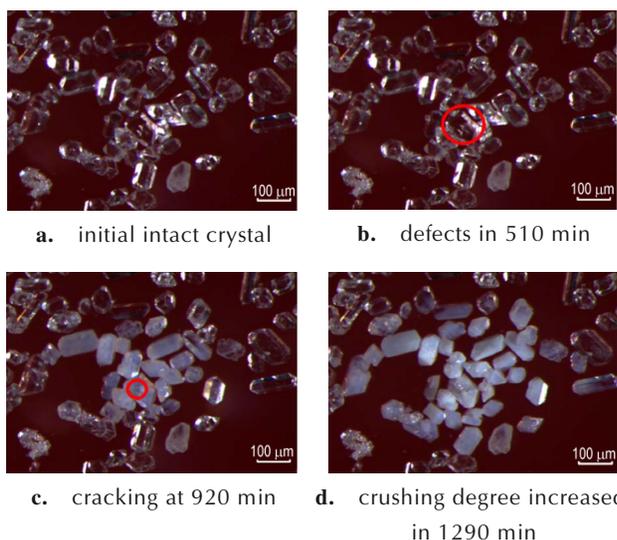


图 2 不同激光辐照时间后 HMX 晶体的光学显微图

Fig.2 Optical micrographs of HMX crystal after different laser irradiation time

3.2 紫外激光辐照下 HMX 的晶体结构变化

图 3 是 HMX 颗粒在不同的紫外激光辐照时间下的原位拉曼光谱图。图 3 显示, 从辐照时间 730 min 开始, 可以明显观察到在 1051 cm^{-1} 处出现了一个新的吸收峰, 随着辐照时间的增加, 峰强度逐渐增强。 1051 cm^{-1} 位置附近归属为 N—N—C₂ 键的伸缩振动, 表明 HMX 晶体颗粒经过紫外激光辐照后, HMX 分子

受到光激发, 引起了 N—N—C₂ 键的振动。此外, 还对 HMX 进行了液相色谱分析, 发现辐照前后样品的色谱峰基本一致, 表明 HMX 的化学结构未发生变化。

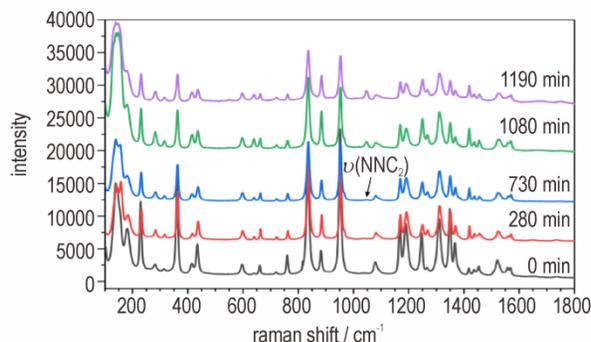


图 3 不同激光辐照时间后的 HMX 晶体颗粒的拉曼光谱

Fig.3 Raman spectra of HMX crystal particles after different laser irradiation time

采用原位 WAXS 对激光辐照过程中的 HMX 晶体颗粒进行晶型分析。如图 4 所示, 由于所用 HMX 晶体尺寸远大于一般粉末样品 (微米级或者亚微米级), 同时受晶体数量和晶体取向的限制, 样品的二维 WAXS 谱图表现为不连续的同心圆弧, 每一个圆弧对应 β -HMX 的一个 X 射线衍射峰。激光辐照过程中的衍射峰位置基本不变, 可通过对积分处理后的一维 WAXS 图谱 (图 5) 进行比对。由图 4c 可以明显观察到, 随着辐照时间的增加, 二维 WAXS 谱图中的衍射圆环开始变得连续和均匀。直至图 4d, 其同一衍射环上的信号变得更加连续和均匀, 表明激光辐照可能对 HMX 晶体造成损伤, 引起裂纹和缺陷, 导致 HMX 晶体发生了部分细化。由图 5 可以看出, 样品在激光辐照过程中, 其衍射图谱与 β -HMX 的标准衍射峰基本一致, 无新的衍射峰出现, 表明 HMX 颗粒在紫外激光的作用下未发生相变。

由于选取的衍射角度越小, 仪器对它的宽化影响越小。所以根据 Scherrer 公式^[27]对图 4 辐照下 HMX 的 6.83° 和 7.40° 两峰晶面进行了分析, 两峰对应的晶面分别为 $(0 -1 -1)$ 和 $(1 1 0)$ 。

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3)$$

式中, D 为垂直于晶面方向的晶粒尺寸, nm ; λ 为 X 射线波长, \AA ; θ 为衍射峰对应的衍射角, $(^\circ)$; β 为衍射峰半高宽, rad ; 常数 K 的大小为 0.89。由于利用 WAXS 测试时仪器带来的衍射峰宽化明显, 会对最终的晶粒尺寸产生系统性偏差, 但其相对值变化趋势是可靠的, 所以可以根据半峰宽的变化规律来推测出晶粒尺寸的

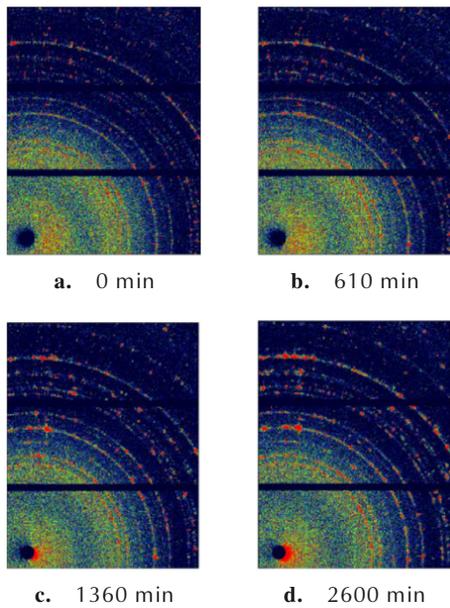


图4 不同激光辐照时间后 HMX 晶体颗粒的二维 WAXS 图谱
Fig.4 2D patterns of WAXS of HMX crystal particles after different laser irradiation time

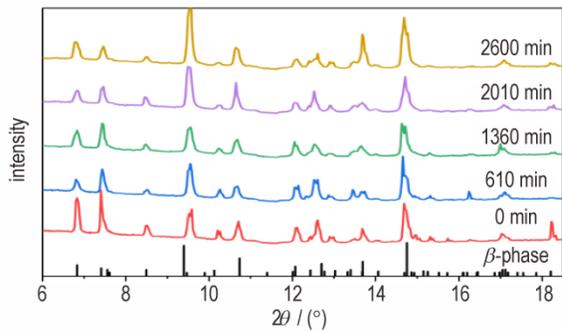


图5 HMX 晶体颗粒的二维 WAXS 图谱积分后的一维 WAXS 图谱
Fig.5 1D WAXS curves after integration of the 2D WAXS patterns of HMX crystal particles

变化。HMX 半峰宽随辐照时间的变化规律见图 6。图 6 显示,随着辐照时间的增加,HMX 的半峰宽整体呈增大的趋势,故晶粒尺寸减小,进一步说明了在紫外激光辐照下 HMX 颗粒产生了位错。

利用单晶衍射仪对单颗 HMX 晶体激光辐照前后的晶型进行分析。通过晶体旋转和连续曝光,获得了单颗 HMX 晶体的 X 射线衍射图谱,如图 7 所示。经对比,激光辐照后样品的衍射图谱与 β -HMX 的标准衍射峰基本一致,进一步表明 HMX 颗粒在紫外激光作用下不会发生相变。图 7 中原始样品位于 41.21° 处尖锐的衍射峰经过辐照后明显减弱,可能与晶体的取向有关。

在 360 nm 激光作用下, HMX 分子被激发,引起

了 N—N—C₂ 键的振动, HMX 晶体颗粒经激光辐照后开裂但其晶体结构没有明显变化,在辐照过程中可能产生了晶体缺陷。

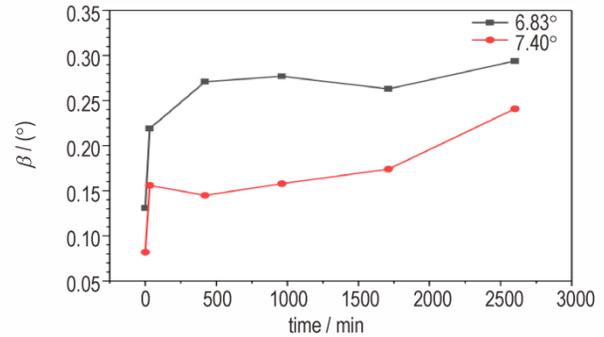


图6 HMX 晶体颗粒在不同辐照时间后的半峰宽 (β)
Fig.6 The half-width (β) of HMX crystal particles after different irradiation time

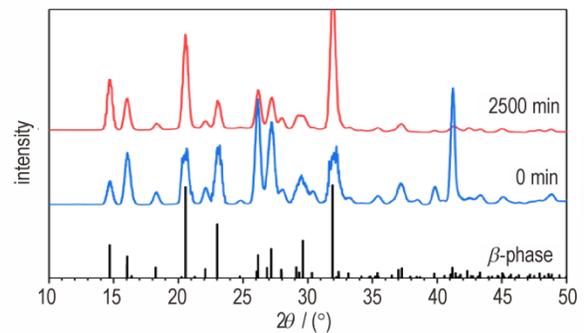


图7 单颗 HMX 晶体激光辐照前后的 X 射线衍射图谱
Fig.7 XRD curves of a single HMX crystal particle

3.3 紫外激光辐照下 HMX 晶体的缺陷演化

采用原位 SAXS 对 HMX 在激光辐照过程中的纳米级缺陷演化进行分析。HMX 晶体颗粒在辐照过程中的 SAXS 二维图像如图 8 所示。通过 Foxtrot 软件将二维图像转换为一维曲线,并对散射数据做绝对散射强度校正和归一化处理。图 9 显示了 HMX 样品的绝对散射强度曲线变化。由图 8 可见,所有散射图像均呈环状,表明 HMX 样品内部不存在明显的几十纳米尺度的取向结构。结合图 9 的 SAXS 曲线变化发现随着辐照时间的增加,散射强度相应增大。在 600 min 以前,随着辐照时间的增加,样品的 SAXS 曲线的散射强度逐渐增强,但是整体形状没有发生变化。从 690 min 开始,在散射矢量 $0.1 \sim 0.2$ 的 q 值范围内样品的散射曲线出现了明显的凸起,这表明出现了新的缺陷群体。

为了了解 HMX 在辐照过程中的孔隙体积分数和比表面积演化,根据校正的绝对强度可以精确计算散

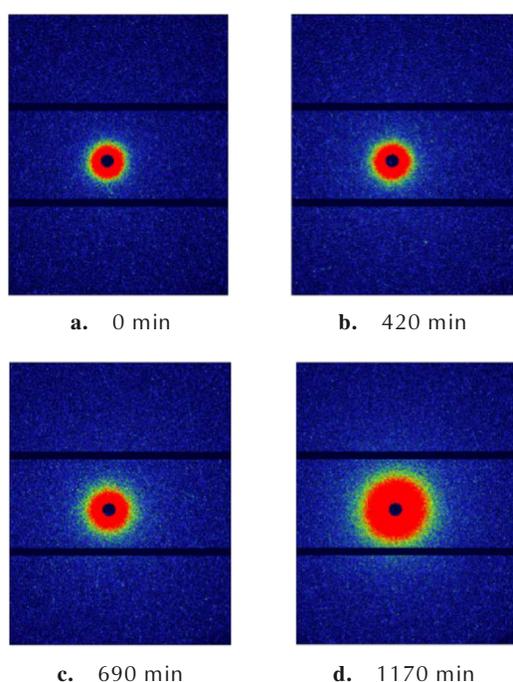


图8 HMX晶体颗粒在辐照0、420、690、1170 min后的SAXS二维图谱

Fig.8 2D patterns of SAXS of HMX crystal particles after irradiation for 0, 420, 690 and 1170 min

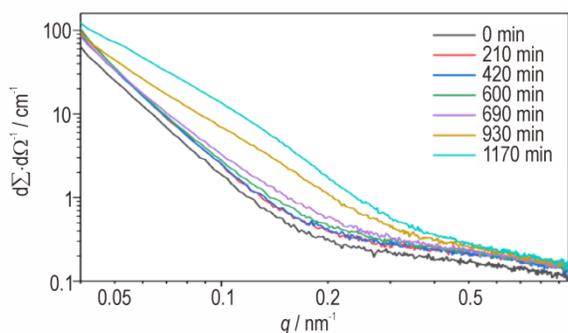


图9 HMX晶体颗粒在辐照过程中的SAXS曲线

Fig.9 SAXS curves of HMX crystal particles during irradiation 射体系的结构参数^[25]。积分不变量 Q 可以由式(4)得到:

$$Q = \int_0^{\infty} \frac{d\Sigma}{d\Omega} (q) q^2 dq = 2\pi^2 I_e (\rho_A - \rho_B)^2 \varphi_A \varphi_B \quad (4)$$

式中, ρ_A 和 ρ_B 分别为两相的电子密度, cm^{-3} ; φ_A 和 φ_B 分别为两相的体积分数; 单电子的散射强度 I_e 可以由式(5)得到:

$$I_e = r_e^2 \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} = 7.90 \times 10^{-26} \times \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \quad (5)$$

其中 r_e 为经典电子半径, 大小为 $2.818 \times 10^{-13} \text{ cm}$ 。

两相体系的比表面积 S/V 可由式(6)得到:

$$S_v = \frac{K_p}{2\pi\Delta\rho_e^2} \cdot \frac{1}{\rho} \quad (6)$$

式中, Porod常数 K_p 可由Porod定律^[28]得到; $\Delta\rho_e$ 为电子云密度, cm^{-2} ; ρ 为样品密度, $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 粉状样品取其松装密度。

计算得到的孔隙的体积分数和比表面积的结果如图10所示。从图10可以看到, 随着辐照时间的增加, 孔隙的比表面积和体积分数明显增大, 进一步表明激光导致的裂纹和孔隙增多。直到实验结束, 比表面积从 $0.22 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 增加到 $0.44 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 孔隙的体积分数从0.17%增加到0.32%, 结果证明了HMX颗粒在辐照过程中产生了大量的孔隙。

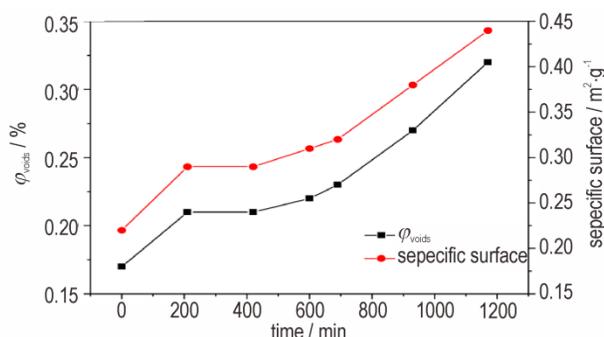


图10 HMX晶体颗粒在不同辐照时间下的孔隙体积分数和比表面积

Fig.10 Volume fraction and specific surface of voids in HMX crystals particles under different irradiation time

由Irena软件包^[26]中的最大熵法来计算散射曲线中的孔隙尺寸分布, 使用球体的形状因子对孔隙进行建模。此外, 我们假设孔隙随机均匀地分散在炸药中。尺寸拟合结果见图11。HMX样品在初始状态时主要有10 nm左右的孔隙, 随着辐照时间的增加, 420 min后10 nm左右的孔隙数量不断增多。从600 min开始, 孔隙尺寸逐渐增大, 690 min时出现了30~40 nm

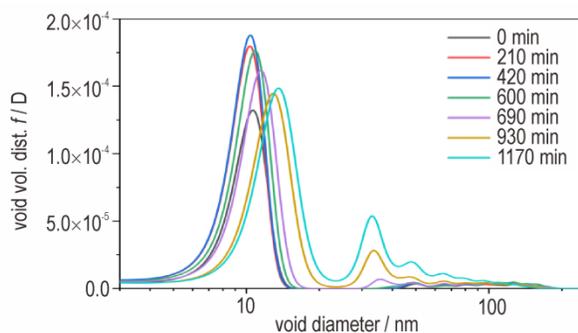


图11 HMX晶体颗粒在辐照过程中的孔隙尺寸分布

Fig.11 Pore size distribution of HMX crystal particles during irradiation

的孔隙,随着辐照时间的增加其数量增多,尺寸大于 40 nm 的孔隙数量也在增多。结合图 10 中不同辐照时间的孔隙分布的变化规律可知,10~20 nm 的孔隙不断产生,并融合成大尺寸的孔隙。结果表明了 HMX 颗粒在紫外激光辐照过程中孔隙的增大和融合。

经 360 nm 激光辐照后,HMX 晶体内部 10~20 nm 的孔隙不断增多、长大并融合成 30~40 nm 的孔隙。结合 HMX 在激光作用下的形貌和晶体结构变化,对其辐照效应机理进行推测。

3.4 紫外激光辐照效应机理

紫外连续激光器能长时间以连续的方式持续提供稳定的激光输出。在波长为 360 nm、功率为 30 mW 的紫外激光辐照过程中,HMX 未发生晶型转变。但是,HMX 分子吸收紫外光子后,八元环上的 N 原子和所连硝基的 N 原子形成的键发生了振动和转动能级的跃迁,表明硝基与八元环之间可能发生部分电荷转移,使硝基被激发了不稳定的激发态,同时 N—N—C₂ 键剧烈

伸缩,环的振动加剧。HMX 分子不同片段振动的加剧可能使其晶面间发生滑移,产生位错(图 12b)。位错的扩展使 HMX 颗粒产生了纳米级缺陷(图 12c)。结合 HMX 晶体颗粒的孔隙尺寸分布(图 11)的变化来看,辐照过程中首先是小孔隙数量的增加,表明了 HMX 内部细小裂纹不断发展。随后 HMX 内部大尺寸孔隙的数量增多,说明小孔径裂纹扩展为大孔径裂隙,即 HMX 内部出现明显的微裂纹损伤扩展。微裂纹的扩展促进了位错运动,最终导致 HMX 的损伤急剧增加直至开裂(图 12d)。缺陷积累和微裂纹形成扩展导致 HMX 晶体发生了明显的细化现象。

4 结论

(1)使用 360 nm 的紫外激光对 HMX 晶体颗粒连续辐照,研究激光辐照对 HMX 微观结构的影响。通过光学显微镜观察,发现随着辐照时间增加,HMX 晶

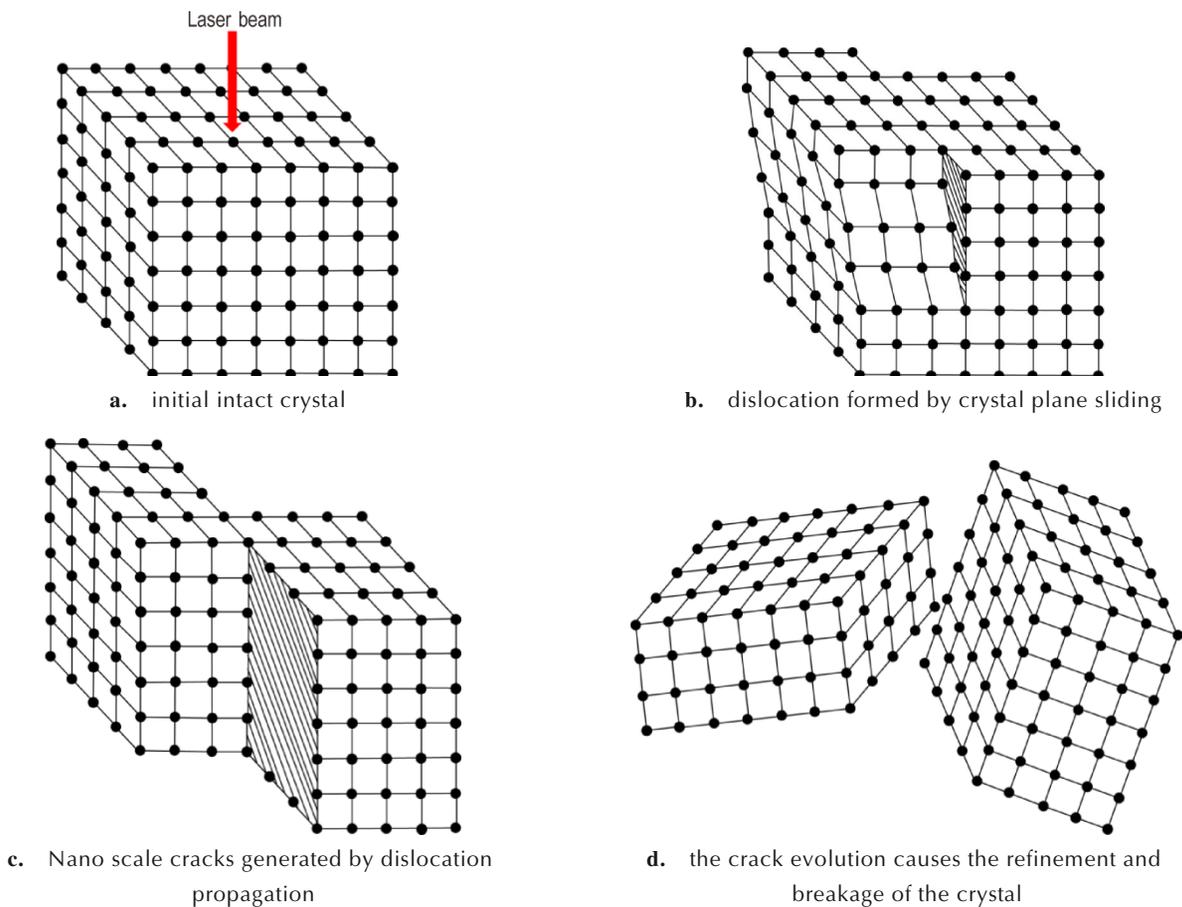


图 12 360 nm 紫外激光作用下 HMX 晶体颗粒微裂纹形成和扩展示意图

Fig. 12 Schematic diagram of the formation and propagation of microcracks of HMX crystal particles under the irradiation of 360 nm ultraviolet laser

体颗粒内部缺陷逐渐增多,最终导致晶体发生开裂和细化。

(2)拉曼光谱显示,紫外激光会使HMX分子被激发,引起N—N—C₂键的剧烈振动。原位WAXS和单晶X射线衍射结果表明,360 nm的紫外激光辐照下HMX未发生相变。

(3)通过原位SAXS表征,证实了随着辐照时间增加,HMX晶体颗粒内部缺陷逐渐增多,比表面积和孔隙的体积分数也有了明显增长。通过在Irena软件中使用最大熵法进行尺寸拟合,发现HMX晶体在激光辐照下的10 nm左右的孔隙数量不断增多并逐渐融合成30~40 nm的孔隙,在融合的过程中,10~20 nm的孔隙也在不断产生。

(4)HMX在紫外激光辐照下的微观结构演化来源于激光引起的分子振动的变化,随之可能出现晶面滑移和微裂纹的产生,最终裂纹扩展和缺陷积累导致晶体内部出现开裂和细化。本研究有助于丰富激光与炸药晶体相互作用的认识,也可以为含能材料激光点火(起爆)研究提供参考。

参考文献:

- [1] Jennifer L G. Laser-induced plasma chemistry of the explosive RDX with various metallic nanoparticles [J]. *Applied Optics*, 2012, 51(7): 13–20.
- [2] Yang Y Q, Sun Z Y, Wang S F. Fast spectroscopy of laser-initiated nanoenergetic materials [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2003, 107(19): 4485–4493.
- [3] Collins E S, Gottfried J L. Laser-induced deflagration for the characterization of energetic materials [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2017, 42(6): 1–12.
- [4] Belau L, Ben-Eliahu Y, Hecht I, et al. Laser initiation of the decomposition of energetic polymers: A spectroscopic study of the gaseous products [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2000, 104(44): 10154–10161.
- [5] 孙承纬. 激光引爆炸药的机理和实验[J]. *爆炸与冲击*, 1978, 1: 53–65.
SUN Cheng-wei. The mechanism and experiment of laser detonating explosive [J]. *Explosion and Shock Waves*, 1978, 1: 53–65.
- [6] Andrew M, Vasant V, Ibrahim E G, et al. Laser ignition of CL-20(hexanitrohexaazaisowurtzitane) cocrystals[J]. *Combustion and Flame*, 2018, 188: 104–115.
- [7] Abdulazeem M S, Alhasan A M, Abdulrahmann S. Initiation of solid explosives by laser[J]. *International Journal of Thermal Sciences*, 2011, 50(11): 2117–2121.
- [8] Liao Y C. A comprehensive analysis of laser-induced ignition of RDX monopropellant [J]. *Combustion and Flame*, 2001, 126(3): 1680–1698.
- [9] Edward D A, Alexander G K, Anatoliy Y M. Laser initiation of energetic materials: Selective photoinitiation regime in pentae-rythritol tetranitrate [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(14): 6893–6901.
- [10] Shawn D M, David S M. Continuous wave laser irradiation of explosives[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2011, 36(4): 327–334.
- [11] Maher W E, Hall R B. Experiment-study of ignition and propagation of laser-supported detonation waves [J]. *Journal of Applied Physics*, 1974, 45(5): 2138–2145.
- [12] Maher W E, Hall R B. An interferometric investigation of laser-supported absorption waves [J]. *Journal of Applied Physics*, 1975, 46(2): 761–772.
- [13] Bukin O A, Ilyin A A, Gdlik S S, et al. Investigation of stark shift and shock waves parameters relationships in laser plasmas generated on the surfaces of solid targets[J]. *Proceedings of SPIE*, 2002, 4748: 184–190.
- [14] 沈美. 激光与含能材料相互作用机理研究[D]. 南京:南京理工大学, 2004.
Shen Mei. Study on the interaction mechanism between laser and energetic material[D]. Nanjing: Nanjing University of Science And Technology, 2004.
- [15] 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 Materials(Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(2): 152–157.
- [16] Sudhakar A O, Suresh M. Thermal behavior of CuO doped phase-stabilised ammoniumnitrate [J]. *Thermochimica Acta*, 2006, 451(1–2): 5–9.
- [17] Palmer S J, Field J E, Huntley J M. Deformation, strengths and strains to failure of polymer bonded explosives [J]. *Proceedings: Mathematical and Physical Sciences*, 1993, 440(1909): 399–419.
- [18] Tan H, Huang Y, Liu C, et al. The Mori-Tanaka method for composite materials with nonlinear interface debonding[J]. *International Journal of Plasticity*, 2005, 21(10): 1890–1918.
- [19] Yan Guan-yun, Tian Qiang, Liu Jia-hui, et al. The microstructure evolution in HMX based plastic-boned explosive during heating and cooling process: an in situ small-angle scattering study [J]. *Center European Journal of Energetic Materials*, 2016, 13(4): 916–926.
- [20] 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(37): 20426–20432.
- [21] 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.
- [22] Willey T M, Lauderbach L, Gagliardi F, et al. Mesoscale evolution of voids and microstructural changes in HMX-based explosives during heating through the β - δ phase transition [J]. *Journal of Applied Physics*, 2015, 118(5): 055901.1–055901.6.
- [23] Karl V M, Matthew L G, Merrill W B. Laser-induced ignition modeling of HMX [J]. *Combustion and Flame*, 2015, 162(2): 506–515.
- [24] Wang Hong-fan, Xu Jin-jiang, Sun Shan-hu, et al. Characterization of crystal microstructure based on small angle X-ray scat-

- tering(SAXS)technique[J]. *Molecules*, 2020, 25(3): 443.
- [25] 陈冉, 门永锋. 小角X射线散射技术的绝对散射强度校正[J]. *应用化学*, 2016, 33(7): 774-779.
- CHEN Ran, MEN Yong-feng, Absolute scattering intensity correction of small angle X-ray scattering technology[J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2016, 33(7):774-779.
- [26] Jan I, Peter R J. Irena: tool suite for modeling and analysis of small-angle scattering[J]. *Journal of Applied Crystallography*. 2009, 42(2): 347.
- [27] West A R. *Solid State Chemistry and Its Applications* [M], New York:Wiley, 1974: 172.
- [28] Hurd A J, Schaefer D W, Glines A M. SANS study of sintering of rough surfaces [J]. *Journal of Applied Crystallography*, 1988, 21(6): 864-869.

Microstructure Changes of HMX Crystals Irradiated by 360 nm UV Laser

LIU Yan-ru^{1,2}, SUN Jie², JIN Bo¹, XU Jin-jiang², HUANG Shi-liang², LI Shi-chun², ZHANG Hao-bin²

(1. School of Materials Science and Technology, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China; 2. Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621999, China)

Abstract: In order to study the laser radiation effect on Octogen (HMX) crystal, various technical methods were used to characterize the microstructure evolution of HMX crystal under 360 nm ultraviolet laser. By optical microscope, the process from accumulation of defects to cracking under laser irradiation was observed in HMX crystals. In-situ Raman spectroscopy demonstrated that the absorption of UV photons would stimulate HMX molecules, causing the ring vibration. In-situ wide-angle X-ray scattering (WAXS), single crystal X-ray diffraction (SCXRD) and in-situ small-angle X-ray scattering (SAXS) were also adopted to study the crystal changes and defects evolution of HMX under UV laser irradiation. It is found that phase transformation does not happen but some new defects generate in HMX. The in-situ SAXS results show that the pores in HMX increase continuously after 1170 minutes of laser irradiation and a bimodal distribution exists in the region ranging from 10 to 20 nm and 30 to 40 nm, respectively. During the laser irradiation process, small pores in HMX keep accumulating and gradually merge into larger pores. Due to the accumulation of defects, the microcosmic pores extend into micro-cracks, and then expand into macro-cracks.

Key words: Octogen (HMX); defect; laser irradiation; small-angle scattering

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2021052

(责编:王馨逸)