

文章编号: 1001-1455(2010)02-0113-06

基于 Rietveld 无标样定量研究 HMX 的 $\beta \rightarrow \delta$ 等温相变动力学*

薛超^{1,2}, 孙杰², 宋功保¹, 康彬², 夏云霞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 621900)

摘要: 以 Rietveld 无标样定量方法为基础, 利用原位 X 射线粉末衍射技术(XRD)研究了奥克托今(HMX)的 $\beta \rightarrow \delta$ 等温相变动力学。描述了不同温度下 HMX 的转变进度-时间曲线, 求得 Avrami 指数 n 约为 0.6, 建立了相关的等温相变动力学方程。采用 Arrhenius 方程定量表示了速率常数 k 与温度 T 的关系, 计算的活化能 E_a 约为 151 kJ/mol, 指前因子 $\ln A$ 为 36.2。结果表明: 实验温度是影响相变的主导因素, HMX 发生 $\beta \rightarrow \delta$ 相变时, δ 相近似于 1 维随机成核长大。

关键词: 爆炸力学; 等温相变; 无标样定量分析; HMX; 原位 XRD; 动力学

中图分类号: O389; O792 国标学科代码: 130·3599; 130·405 文献标志码: A

1, 3, 5, 7-四硝基-1, 3, 5, 7-四氮杂环辛烷(HMX)是 1 种重要的高能硝胺类炸药, 有 α 、 β 、 γ 和 δ 等 4 种晶型, 每种晶型都可以不同的冷却速度从适当的溶液中重结晶制得^[1]。常温常压下, 稳定存在的 β -HMX 具有最高的能量和密度, 感度也最小, 因此炸药配方中均使用 β -HMX。然而, 在 165 ~ 210 °C 的温度下, β -HMX 将转化为感度较高的 δ -HMX^[2]。

HMX 的 $\beta \rightarrow \delta$ 相转变被认为与其热分解和爆炸有密切的联系。T. B. Brill 等^[3,4]的研究表明, HMX 在发生爆轰前将发生 $\beta \rightarrow \delta$ 相转变。HMX 在由 β 相(单斜晶系)向 δ 相(六方晶系)发生转变时, 分子环状结构从准椅式转变为准船式, 将产生 6% ~ 7% 的体积膨胀, 并伴随着大量的晶格破坏, 这种破坏使 HMX 的物理化学性能发生了很大变化。在晶体内部形成的热点和剪切带, 提高了 HMX 的起爆感度, 从而使 HMX 形成稳定爆轰^[5]。因此, 开展 HMX 的 $\beta \rightarrow \delta$ 相变机理以及动力学研究对于掌握 HMX 的安全性和起爆可靠性具有重要意义。在早期的动力学研究中^[6], 通常假设 HMX 的相变过程遵循 1 级相变反应。L. B. Smilowitz 等^[7]研究了 PBX9501(95% HMX, 其他 5% 粘结剂组分为聚氨酯和硝基增塑剂)中 HMX 在相变时 δ 相的成核和生长机理, 认为 HMX 的相变为 1 级相变, 同时混杂的 2 级反应机制对相变的机理有决定性影响。B. F. Henson 等^[8]和 L. B. Smilowitz 等^[9]建立了 HMX 相变的热力学和动力学模型, 该模型包括 2 种平衡体系: (1) β 和 δ 的成核过程, (2) β 和 δ 的生长过程。此模型将相变前期活化能和逆过程中的平衡相变自由能联系起来, 并将核生长过程的活化状态同介稳的熔融态之间建立关联。对于 HMX 的 $\beta \rightarrow \delta$ 相变研究的主要手段有傅立叶红外(FTIR)、2 次谐波激发(SHG)、差示扫描量热法(DSC)和 XRD 等, 不同的测试技术在研究 HMX 相变时各有利弊。

Rietveld 无标样定量分析对于晶态物质无需应用内标或标定工作曲线, 解决了定量过程中难以寻找合适的内标以及引入内标有可能对 HMX 的相变产生影响等难题。它考虑并利用 XRD 图谱中全部的强度数据, 而不仅仅是最强的衍射线, 因而部分降低了初级消光效应和择优取向。因此, Rietveld 无标样定量可提高定量相分析结果的准确性。本文中以 Rietveld 无标样定量相分析为基础, 利用原位 XRD 技术研究 HMX 的 $\beta \rightarrow \delta$ 等温相变动力学。

* 收稿日期: 2008-11-25; 修回日期: 2009-03-02

基金项目: 国家自然科学基金项目(10979037); 国家重点基础研究发展计划(973 计划)项目(61383)

作者简介: 薛超(1984—), 男, 硕士。

1 实验

1.1 仪器

XRD 衍射数据采用德国 Bruker 公司 CuK α 辐射源的 D8 Advance 型粉末衍射仪收集。使用万特探测器,中低温样品台,管电压为 40 kV,管电流为 40 mA;扫描范围为 $10^\circ \sim 60^\circ$,步长为 0.05° ,每步时间为 0.1 s。本实验中主要考察 $0.1^\circ\text{C}/\text{s}$ 升温条件下发生相变的温度,以及温度为 191、193、195 和 197°C 时的相变时间,温度波动幅度均为 $\pm 0.1^\circ\text{C}$,将样品在常温下以 $0.1^\circ\text{C}/\text{s}$ 升温至实验温度,每隔一定时间开始扫描,以刚升温到实验温度时作为相变时间的零基准。

1.2 样品

样品为普通 HMX 经重结晶后得到,电镜照片如图 1 所示,可以看出其形状规则,颗粒较均匀;采用美国 Aglient220 型高效液相色谱测定 HMX 的纯度为 98.9%,RDX 含量低于检测限,属于 1 级品;采用美国 LS230 型激光粒度分析仪测定平均粒度为 $20\ \mu\text{m}$;采用密度梯度管法测得 23°C 时平均密度为 $1.8979\ \text{g}/\text{cm}^3$,较接近理论密度 $1.905\ \text{g}/\text{cm}^3$ 。

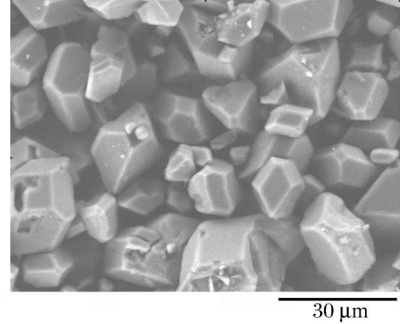


图 1 HMX 颗粒的扫描电子显微图像

Fig.1 SEM picture of HMX particles

2 Rietveld 无标样定量方法的基本原理

Rietveld 无标样定量方法的原理如下:混合相的粉末衍射图谱是各组成物相的粉末衍射图谱的权重叠加,各物相在混合物中的体积分数或质量分数与比例因子 S (也称权重因子)有关^[10],因而可以用最小二乘方法调节结构原子参数和峰形参数,使计算峰形和观察峰形相符合,求出比例因子 S ,通过比例因子 S 与质量分数的关系,求得该物相在混合物中的含量。在 2θ 位置的计算强度和混合物中物相含量分别为

$$Y_{c,i} = S \sum_H L_H |F_H|^2 \phi(2\theta - 2\theta_H) P_H A^*(\theta) + Y_{b,i} \quad (1)$$

$$\omega_\alpha = \frac{S_\alpha Z_\alpha M_\alpha V_{\alpha,u}}{\sum_p S_p Z_p M_p V_{p,u}} \quad (2)$$

式中: $Y_{c,i}$ 为 2θ 位置的计算强度,可能是几个布拉格衍射强度的叠加, H 代表面指数为 (hkl) 的布拉格衍射, L_H 为面指数 H 衍射的洛伦兹因数、偏振因数和多重性因数 3 者的乘积, ϕ 为衍射峰形函数, P_H 为择优取向函数, $A^*(\theta)$ 为试样吸收系数的倒数, $Y_{b,i}$ 为背底强度, F_H 为 H 面指数布拉格衍射的结构因数(包括温度因数在内)。 S_α 、 ω_α 、 M_α 、 Z_α 和 $V_{\alpha,u}$ 分别表示 α 相的比例因子、质量分数、化学式质量、晶胞中所含化学式的量及其晶胞体积, \sum_p 表示对样品中各物相加和^[11-12]。

3 结果与讨论

3.1 升温相变过程

图 2 给出了 HMX 在 $0.1^\circ\text{C}/\text{s}$ 升温条件下 $\beta \rightarrow \delta$ 相变时的部分 XRD 谱图,可以看出,在 186°C 时, HMX 开始发生 $\beta \rightarrow \delta$ 相变, 210°C 时转化完全。在 $186 \sim 210^\circ\text{C}$ 的温度区间内, β 、 δ 相共存。表明 HMX 发生相变时不需要全部破坏 β 相就可以产生 δ 相,在一定的温度范围, 2 相是可以共存的,这为对 XRD 谱图进行 2 相定量进而研究相变动力学提供了保证。相关的标准谱对照,参见 PDF 卡片库 42-1768(β -HMX)和 44-1622(δ -HMX)。另外,在实验中发现,发生相变后的 δ -HMX 有些可以完全回复为 β -HMX,有些却不能完全回复,回复的程度和速度与样品批次、实验条件有很大关系,产生这种现象的原因还有待进一步的研究。

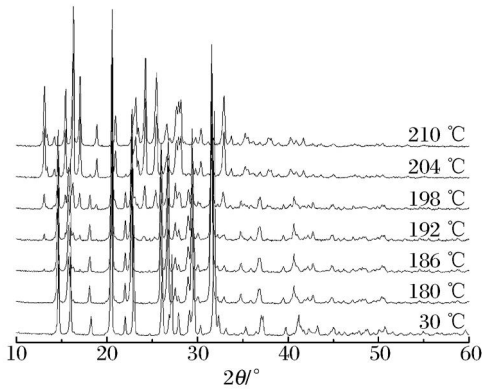


图 2 升温过程中 HMX 的 $\beta \rightarrow \delta$ 相变的 XRD 图谱
 Fig. 2 XRD of $\beta \rightarrow \delta$ phase transition of HMX at elevated temperature

3.2 转变进度-时间曲线

HMX 在等温条件下由 β 相转变为 δ 相的部分 XRD 数据如图 3 所示。从图中可以很明显地观察到,在一定温度下,随着恒温时间的增加, β 相不断地转化为 δ 相。温度越高,相转变完成所需的时间越短。197 °C 时的相变过程,如图 3(d) 所示,由于过程非常迅速时间很短,7 min 时 δ 相含量已达 70% 以上,因此不适合用 XRD 来进行动力学研究。通过在一系列的实验温度下观察整个相变过程可知,温度是影响相变的主导因素。

使用 Bruker 公司专用的 Topas 软件对各衍射谱进行物相定量,得出 HMX 在不同温度下转变速度与时间的关系曲线,如图 4 所示。初始引用的 β -HMX 和 δ -HMX 的结构参数见文献[14-15]。对各

实验衍射谱进行物相定量时 R_{wp} 值均在 11% ~ 19% 之间,在合理范围内^[11]。

整个相变过程分为 3 个阶段: (1) 诱导期大量的 δ 相晶核生成,为 $\beta \rightarrow \delta$ 相变创造条件,图中并没有显示出来,这与实验温度有关。温度越低,完成相变所需时间越长,由于受实验时间的限制,本文中选择的最低等温相变温度为 191 °C,无法观察到诱导期; (2) 自动催化期 δ 相开始生长且生长非常快,转变量迅速增大; (3) 相变后期 δ 相含量很高,由于 δ 相被 β 相的相界面或体积膨胀时产生的应力所限制,相转变速率下降。

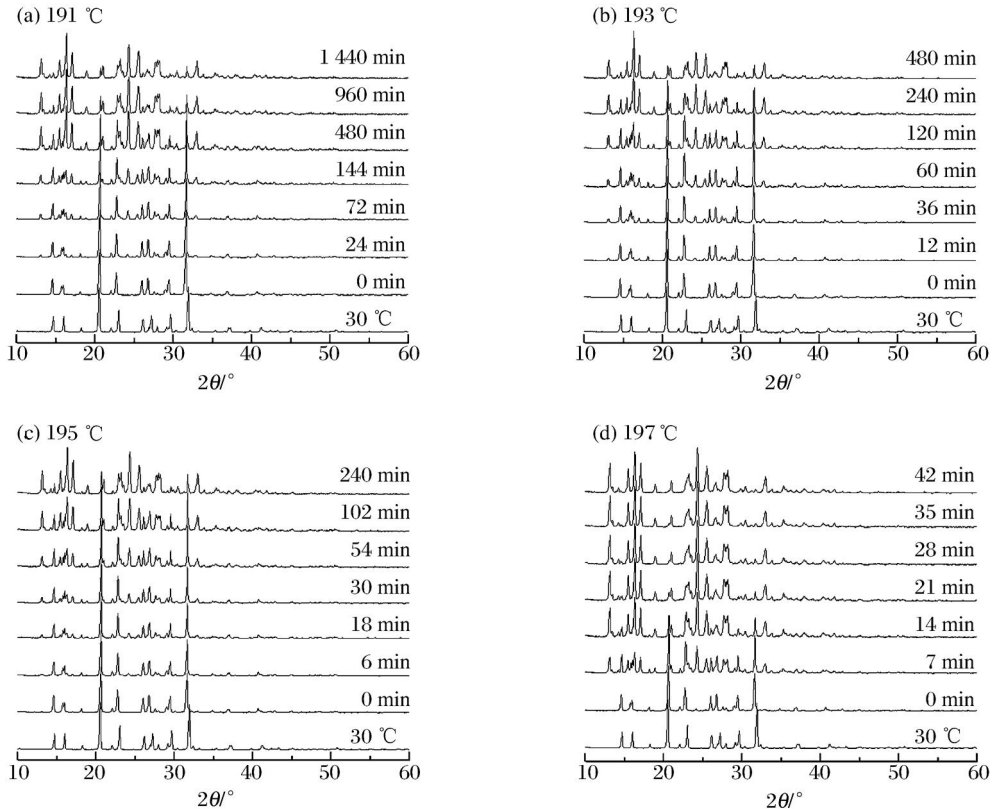


图 3 HMX 在不同温度下 $\beta \rightarrow \delta$ 相变的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD spectrograph of $\beta \rightarrow \delta$ phase transition of HMX at different temperatures

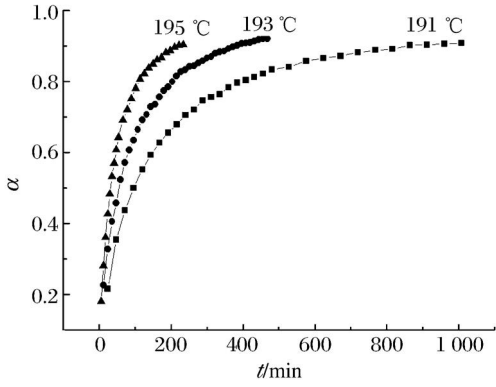


图 4 HMX 在不同等温温度的转变进度-时间曲线
Fig. 4 Transition extent versus time curves of HMX at different isothermal temperatures

3.3 动力学参数的计算

HMX 的 $\beta \rightarrow \delta$ 相变过程用 Avrami 方程^[13] 进行描述

$$\alpha = 1 - e^{-k(T)t^n} \quad (3)$$

式中: α 代表 t 时刻 $\beta \rightarrow \delta$ 相的转变分数, 即转变进度; t 为时间, 单位为 min; $k(T)$ 为温度 T 时的相变速率常数, 包括成核速率与晶体生长速率, 单位与 Avrami 指数 n 有关; n 与相变的成核长大机制相关, 对相变温度不敏感。

对公式 (3) 进行两边求对数, 可得

$$\ln\{\ln[1/(1-\alpha)]\} = \ln k(T) + n \ln t \quad (4)$$

$\ln\{\ln[1/(1-\alpha)]\}$ 与 $\ln t$ 的关系如图 5 所示, 该对数图的斜率即为 n 值, 截距即为 $\ln k(T)$ 。从图中可以看出, 各温度下相变量在 10% ~ 90% 区间内的

$\ln\{\ln[1/(1-\alpha)]\}$ 与 $\ln t$ 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 $k(T)$, 这样就可以得到 HMX 在不同温度等温时 $\beta \rightarrow \delta$ 相变动力学方程

$$\begin{aligned} \alpha &= 1 - e^{-4.75 \times 10^{-2} t^{0.88}} & T &= 191 \text{ }^\circ\text{C} \\ \alpha &= 1 - e^{-5.64 \times 10^{-2} t^{0.63}} & T &= 193 \text{ }^\circ\text{C} \\ \alpha &= 1 - e^{-6.62 \times 10^{-2} t^{0.67}} & T &= 195 \text{ }^\circ\text{C} \end{aligned}$$

由以上数据可以看出, n 值随温度升高略有增加, 但增加的幅度很小, 这是因为 n 值主要取决于 δ 相长大时的几何形状, 从而只随几何形状变化而变化, k 值则随温度的提高而增大, 在影响 HMX 相变的诸多因素中, 温度是起主导作用的。由得出的 n 值可以认为 HMX 发生 $\beta \rightarrow \delta$ 相变时, δ 相近似于 1 维随机成核长大, 并混杂着在晶体内 1 个或 2 个位置处的优先成核, 随后在这些位置逐渐开始长大。这些优先成核的位置应是晶体中成核势垒较低的空位、杂质或位错等缺陷处。

基于上述的结果, 根据 Arrhenius 方程

$$k = A e^{-E_a/(RT)} \quad (5)$$

式中: E_a 为活化能, A 为指前因子, T 为开尔文温度。

对方程 (5) 两边求对数, 可变换为

$$\ln k = \ln A - E_a/(RT) \quad (6)$$

由以上得出的一系列 k 值做图 6, 分别求出斜率和截距, 可得 E_a 约为 151 kJ/mol, $\ln A$ 为 36.2。

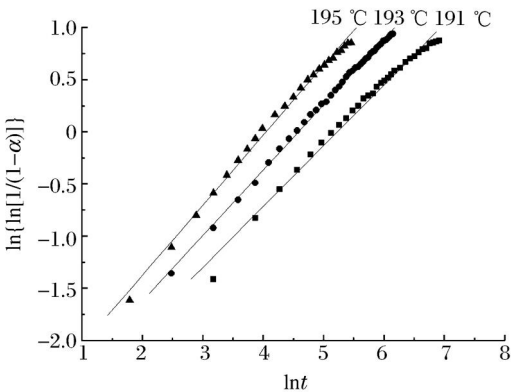


图 5 HMX 在不同等温温度的转变进度-时间对数曲线
Fig. 5 $\ln\{\ln[1/(1-\alpha)]\}$ versus $\ln t$ curves of HMX at different isothermal temperatures

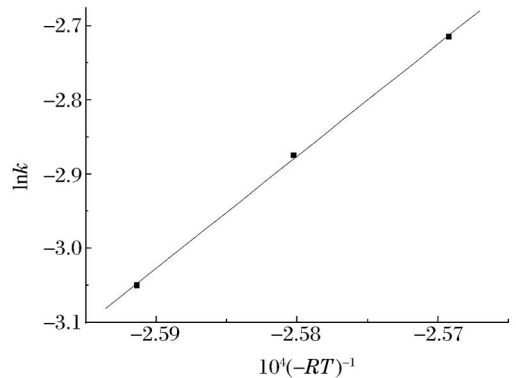


图 6 Arrhenius 方程的 E_a 和 $\ln A$
Fig. 6 Values of E_a and $\ln A$ in Arrhenius equation

T. B. Brill 等^[4]采用 FTIR 研究了 HMX 的 $\beta \rightarrow \delta$ 相变机理,并在 1 级相变的假设基础上得出活化能 $E_a = (204 \pm 14)$ kJ/mol 和 $\ln A = 19.9 \pm 1.0$ 。L. B. Smilowitz 等^[7]使用 SHG 研究了 PBX9501 中 HMX 的 $\beta \rightarrow \delta$ 相变动力学,求得活化能 $E_a = 200$ kJ/mol。R. K. Weese 等^[6]利用 DSC 分别用 1 级相变方程、Ozawa 法和等转变率分析法对 HMX 的 $\beta \rightarrow \delta$ 相变的动力学参数进行了计算,得出的活化能 $E_a \approx 500$ kJ/mol, $A = 2 \times 10^{48} \text{ s}^{-1}$ 。

本文中得出的 E_a 值稍低于 T. B. Brill 等^[4]和 L. B. Smilowitz 等^[7]得到的结果,同时远低于 R. K. Weese 等^[6]得到的数值,这可能归结于以下几方面的原因:(1) 由于在实验测量和数据处理方法上的差异性使得得出的结果存在偏差;(2) HMX 的 $\beta \rightarrow \delta$ 相变过程并非简单的 1 级反应,因此本文中得到的动力学参数与文献报道值会有所不同;(3) 本文中经过重结晶后的 HMX 不同于 T. B. Brill 等^[4](含有少量 RDX)和 L. B. Smilowitz 等^[7](95% HMX, 其他 5% 粘结剂组分为聚氨酯和硝基增塑剂)使用的样品。

4 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 HMX 的等温相变动力学,通过对 β -HMX 的转变进度与时间的关系曲线进行描述,得出了 HMX 等温相变的动力学方程。由 Avrami 指数 n 约为 0.6,可以认为 HMX 发生 $\beta \rightarrow \delta$ 相变过程中, δ 相近似于 1 维随机成核长大。利用 Arrhenius 方程计算了活化能 E_a 和指前因子 A ,并与以前的文献进行了比较,分析了几项可能导致数据偏差的原因。

利用原位 XRD 来研究 HMX 的 $\beta \rightarrow \delta$ 相变是一种可行的实验方法,但也存在着一些固有的缺陷,在 XRD 谱图扫描过程中,相变是连续发生的,谱图表现出的实际是相变的混合过程,在应用于其他相变研究时,必须制订合适的扫描策略。扫描时间长,不能实时地反映相变过程,扫描时间短,则不利于定量结果的准确性。

本研究的定量分析工作得到了中国科学院物理研究所骆军老师和深圳大学刘福生老师的大力协助,在此向他们表示衷心感谢。

参考文献:

- [1] McCrone W C. Cryst allographic data: Cyclotetramethylene tetranitramine(HMX) [J]. Analytical Chemistry, 1950, 22(9): 1225-1226.
- [2] Cady H H, Smith L C. Studies on the polymorphs of HMX[R]. LAMS 2652, 1962.
- [3] Brill T B, Reese C O. Analysis of intramolecular and intermolecular interactions relating to the thermophysical behavior of α -, β -, and δ -octahydro 1,3,5,7-tetranitro 1,3,5,7-tetraazocine [J]. The Journal of Physical Chemistry, 1980, 84(11): 1376-1380.
- [4] Brill T B, Karpowicz R J. Solid phase transition kinetics: The role of intermolecular forces in the condensed phase decomposition of octahydro 1,3,5,7-tetranitro 1,3,5,7-tetraazocine [J]. The Journal of Physical Chemistry, 1982, 86(21): 4260-4265.
- [5] Karpowicz R J, Brill T B. The beta to delta transformation of HMX: Its thermal analysis and relationship to propellants [J]. AIAA Journal, 1982, 20(11): 1586-1591.
- [6] Karpowicz R J, Brill T B. Kinetic data for solid phase transition by Fourier transform infrared spectroscopy [J]. Applied Spectroscopy, 1983, 37(1): 79-81.
- [7] Smilowitz L B, Henson B F, Asay B W, et al. Kinetics of the $\beta \rightarrow \delta$ phase transition in PBX9501 [C] // The Conference of the American Physical Society Topical Group on Shock Compression of Condensed Matter. Atlanta, Georgia, USA. 2001: 1077-1080.
- [8] Henson B F, Smilowitz L B, Asay B W, et al. The $\beta \rightarrow \delta$ phase transition in the energetic nitramine octahydro 1,3,5,7-tetranitro 1,3,5,7-tetraazocine: Thermodynamics [J]. Journal of Chemical Physics, 2002, 117(8): 3780-3788.
- [9] Smilowitz L B, Henson B F, Asay B W, et al. The $\beta \rightarrow \delta$ phase transition in the energetic nitramine octahydro 1,3,

- 5, 7 tetranitro 1, 3, 5, 7 tetrazocine: Kinetics[J]. Journal of Chemical Physics, 2002, 117(8): 3789-3798.
- [10] 梁敬魁. 粉末衍射法测定晶体结构[M]. 北京: 科学出版社, 2003.
- [11] 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: 化学出版社, 2004.
- [12] Hill R J, Howard C J. Quantitative phase analysis from neutron powder diffraction data using the Rietveld method [J]. Journal of Applied Crystallography, 1987, 20: 467-474.
- [13] Avrami M J. Kinetics of phase change (II): Transformation time relations for random distribution of nuclei[J]. Journal of Chemical Physics, 1940, 8: 212-224.
- [14] Choi C S, Boutin H P. A study of the crystal structure of β -cyclo tetramethylene tetranitramine by neutron diffraction[J]. Acta Crystallographica: B, 1970, 26: 1235-1240.
- [15] Cobbleddick R E, Small R W H. The crystal structure of the δ form of 1, 3, 5, 7 tetranitro 1, 3, 5, 7 tetraazocine (δ -HMX) [J]. Acta Crystallographica: B, 1974, 30: 1918-1922.
- [16] Weese R K, Maienschein J L, Perrino C T. Kinetics of the $\beta \rightarrow \delta$ solid-solid phase transition of HMX, octahydro-1, 3, 5, 7 tetranitro 1, 3, 5, 7 tetrazocine[J]. Thermo chimica Acta, 2003, 401(1): 1-7.

Kinetics of $\beta \rightarrow \delta$ isothermal phase transition of HMX based on quantitative phase analysis using the Rietveld method*

XUE Chao^{1,2}, SUN Jie², SONG Gongbao¹, KANG Bin², XIA Yuxia²

(1. School of Materials Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, Sichuan, China;

2. Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, Sichuan, China)

Abstract: Based on the quantitative phase analysis using the Rietveld method, in situ X-ray diffraction (XRD) experiments were conducted to explore $\beta \rightarrow \delta$ isothermal phase transition kinetics of HMX. Transition extent-time curves of HMX were described at different isothermal temperatures, the Avrami exponent n was obtained close to 0.6, and the related isothermal phase transition kinetics equation was developed. The Arrhenius equation was used to quantify the relationship between the rate constant k and the temperature T , the calculated activation energy E_a was about 151 kJ/mol, and the calculated pre-exponential $\ln A$ was 36.2. The results show that the experimental temperature is the dominant factor controlling the $\beta \rightarrow \delta$ phase transition of HMX, and δ phase experiences a similarly one-dimensional nucleation and growth mechanism randomly during the $\beta \rightarrow \delta$ phase transition of HMX.

Key words: mechanics of explosion; isothermal phase transition; Rietveld method; HMX; in situ XRD; kinetics

* Received 25 November 2008; Revised 2 March 2009

Supported by the National Natural Science Foundation of China (10979037) and the National Basic Research Program (973 Program) (61383)

Corresponding author: SUN Jie, zhuoshisun@sohu.com

(责任编辑 张凌云)