# 不敏感装药高温相变影响机制研究进展与思考

## 文玉史,代晓淦,郑雪,李明,田勇

(中国工程物理研究院 化工材料研究所,四川 绵阳 621900)

摘要:综述了HMX、CL-20以FOX-7等未来不敏感装药主要候选组分的相变研究进展,归纳了高温相变对 安全性带来影响的几个原因,主要包括炸药本身的稳定性下降、炸药密度改变及炸药内部缺陷增加的原因。 针对如何降低高温相变对不敏感装药安全性的影响进行了初步思考,认为目前为了降低高温相变对炸药安 全性的影响,主要手段仍是对相变进行一定程度的抑制,而共晶技术、包覆技术、晶型控制剂抑制技术和 配方抑制相变技术是未来相变抑制技术的主要研究方向。

关键词: 高温相变; 不敏感装药; 含能材料; 安全性机理; 晶型抑制; 环境适应性

**DOI:** 10.7643/ issn.1672-9242.2019.09.004

中图分类号: TJ450 文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2019)09-0024-10

## Research Advances and Consideration of Phase Transition Mechanisms of Insensitive Explosives at High Temperature

WEN Yu-shi, DAI Xiao-gan, ZHENG Xue, LI Ming, TIAN Yong (Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

**ABSTRACT:** This paper reviewed the research progress of phase transition mechanism of HMX, CL-20 and FOX-7, which were all candidate components of future insensitive explosives. Several reasons that high-temperature phase transition reduced explosive safety were summarized. The main reasons included that the phase transition decreased the stability, changed the densities, and increased the internal defects of explosives. Methods for reducing the effects of high-temperature phase transition on the safety of insensitive explosives were also considered initially. It was believed that the main method to reduce the impact of high temperature phase transition on the safety of explosives was still to suppress the phase transition to a certain extent; while the co-crystal synthesis, the core-cell coating, the crystal phase transition controlling agent and formulation suppress technology are the future research direction of phase transition suppression.

**KEY WORDS:** high-temperature phase transition; insensitive explosives; energetic materials; safety mechanism; crystal type inhibition; environmental adaptability

不敏感装药配方对能量和安全性都有很高的要求,因此能量较高的 HMX、六硝基六氮杂异伍兹烷 (CL-20)以及能量与安全性兼备的 FOX-7 等单质炸 药有望成为未来不敏感装药的主要候选品种<sup>[1-2]</sup>。这 三种炸药都存在多种晶型,在力热刺激下会发生晶型 转变。如高温下 HMX 发生  $\beta \rightarrow \delta$  可逆相变; CL-20 高温下会发生不可逆相变,即从稳态的 ε 相转为亚稳 态的 γ 相; FOX-7 常温常压下以 α 晶型存在,加热至 113 ℃发生  $\alpha \rightarrow \beta$  可逆相变,至 173 ℃时发生  $\beta \rightarrow \gamma$  可 逆相变。相变可能会导致体积变化,裂纹增加,严重

收稿日期: 2019-03-25; 修订日期: 2019-04-25

基金项目: 国家自然科学基金(11702266)

作者简介: 文玉史 (1982—), 男, 广西人, 副研究员, 主要研究方向为炸药安全性。

通讯作者:田勇(1967-),男,四川人,研究员,主要研究方向为无损表征与评价。

影响装药的安全性能。

研究炸药高温相变机制对不敏感装药设计和研制具有重要意义。炸药在制造、使用等过程中,不可避免地会受到各种热刺激,这些热作用无疑会成为导致炸药晶体发生晶型转变的重要因素<sup>[3]</sup>。此外在点火反应之前,炸药都会经历高温高压作用,导致相变发生,引起炸药结构和性能变化。研究并获得相变机制,有助于更深入理解炸药的安全性。比如通过理解不同晶相在温度和压力作用下的稳定性和相转变机制,可能寻找到提高稳定性的方法,进而合成感度更低、环境适应性更好的含能材料。不敏感装药一般为 PBX 炸药,将上述炸药材料与其他炸药和添加剂混合在一起,其相变动力学将发生变化,相变行为也更加复杂。因此研究 PBX 炸药复杂体系的相变行为和机制,对预测和改进不敏感装药配方的安全性和环境适应性具有重要意义。

通常研究含能材料相变的方法主要包括试验方 法和计算方法。试验方法主要包括升温诊断法和加压 诊断法。升温诊断法主要包括差示扫描量热法(DSC) 和热重分析法(TGA)等,观测不同温度下样品热流 速率和质量的变化,当样品质量保持稳定而热流量发 生可观测的改变则意味着可能发生了相变。还可以通 过傅立叶红外法(FTIR)、二次调谐激发法(SHG) 以及 X 射线衍射(XRD)等方法观测高温下晶体结 构的变化来判断晶型的改变。加压诊断法通常采用金 刚石对顶砧(DAC)的方式来实现高压环境,常采用 X 射线衍射、拉曼光谱或红外光谱观测样品结构变 化,进行物相分析<sup>[4]</sup>。计算方法主要采用从头算的方 法(ab initio)及第一原理方法(DFT)对相变条件 进行预测。文中将逐一介绍 HMX、CL-20 和 FOX-7 的相变研究进展。

## 1 相变研究进展

#### 1.1 HMX 相变研究进展

作为综合性能最好的单质炸药,HMX 晶体存在 α、β、γ、δ四种晶型<sup>[5-6]</sup>,如图 1 所示。四种晶型密 度及常压下稳定存在的温度范围有所差异,β 相是常 温下最稳定的晶型,而δ 相最不稳定。在不同压力、 温度条件下,特定的晶型之间可以发生相变<sup>[7]</sup>。高温 下当 HMX 发生 β→δ 相变时,会导致体积膨胀,密度 降低,安全性降低<sup>[8]</sup>。目前,研究 HMX 相变及其影响 机制,是含能材料领域的前沿热点研究方向之一。



图 1 HMX 分子结构及四种晶型<sup>[6]</sup>

对于 HMX 四种晶型之间的相变,受到关注最多 的是比较普遍的 β→δ 相变。β-HMX 属单斜晶系,为 准椅式构型,分子对称性高,电子偶极矩接近 0;而 δ-HMX 为准船式结构,其分子无对称中心,因而体 系能量更高,分子更不稳定。当温度升高到 170℃以 上时,β-HMX 会向 δ-HMX 转变<sup>[9]</sup>。

目前科研人员针对单质 HMX 的  $\beta \rightarrow \delta$  相变开展 了大量研究,涉及相变活化能、相变动力学、相变的 影响因素等相关内容。Smilowitz 等<sup>[10-11]</sup>通过 SHG 研 究了 HMX  $\beta \rightarrow \delta$  相变(见图 2)的机制,并量化了其 相变动力学。由于晶体结构不同,  $\beta$  相的 SHG 信号 强度微弱,而  $\delta$  相 SHG 信号强度较强。他们使用该 信号对 HMX 晶体中  $\delta$  相的摩尔分数进行了定量测量 (如图 3a 所示),对转变空间特征与初始位置的低密 度成核和快速增长区域进行了成像。实验表明,可逆 成核和增长是相变的关键步骤,并给出了相变压力温 度分布图,获得了 β→δ 相变的自由能(200 kJ/mol) 和熵值(22 76 J/(mol·K)),如图 3b 所示。Weese 等<sup>[12]</sup> 采用 DSC 测量了 HMX β→δ 固固相变,基于一阶反



图 2 二次调谐激发法(SHG)获得 HMX 的 β(浅色)、δ(深色)两相图样



图 3 HMX 高温相变

应动力学假设,通过 DSC 信号定量刻画了相变发展 进程。

对于含 HMX 的混合炸药, Brill<sup>[13]</sup>研究了含有少 量 RDX 杂质的 HMX 的相变, 认为 RDX 杂质的存在 促进了 β→δ 相变的发生。主要是因为 RDX 杂质降低 了相变能垒, 因此提高 HMX 的纯度, 将会提高 HMX 的相变温度, 从而有效提高 HMX 装药的安全性。杂 质含量与 HMX 相变温度的定量关系有待进一步研 究。Smilowitz<sup>[14]</sup>对 PBX9501 中 HMX 组分的 β→δ 相 变规律进行了研究,发现硝基增塑剂可以显著降低 HMX 的相变温度,其原因在于硝基增塑剂对 HMX 有着类似于溶剂的作用,为 δ-HMX 的成核提供了能 量较低的位置,从而降低了相变温度,而无溶剂作用 的聚氨酯对 HMX 相变温度影响较小。该研究主要涉 及高分子添加剂和低熔点小分子添加剂,固体添加剂 对 HMX 相变影响有待进一步研究。 代晓淦等<sup>[15]</sup>采用原位 XRD 结合量化分析研究了 HMX 混合炸药的相变,发现 HMX+TATB+ olefin 的 PBX 体系中,HMX 对 TATB 的比例逐渐降低时,HMX 相变温度逐渐上升。当 HMX 的质量分数超过 75%时, HMX 相变温度低于 HMX 原材料的相变温度;当 HMX 的质量分数低于 50%时,HMX 相变温度则高于 HMX 原材料的相变温度。他们认为,当 TATB 和石 蜡占主要成分时,HMX 被包裹得比较严密,从力学 约束和传热阻断两方面,延滞了 HMX 的膨胀相变成 核,导致了更高的相变温度。

#### 1.2 CL-20 相变研究进展

含能笼型硝胺化合物 CL-20 作为继 HMX 之后的 第三代新型高能量密度单质炸药代表,具有高爆速、 高爆压、高爆热的特点<sup>[16-20]</sup>。根据其分子中 6 个硝基 相对取向及分子堆积状况不同,可形成多种晶型。 在常温常压下,CL-20 稳定存在α、β、γ、ε 四种晶 型,其中 ε-CL-20 的密度最大,能量最高,热稳定 性最好,感度也最低。其能量输出可比 HMX 高 10%~15%<sup>[21-23]</sup>,因此 ε-CL-20 在高威力炸药 (如 LX-19、PAX-12 等)、高能固体推进剂(如 GAP、NEPE 等)中具有广泛的应用前景。

在不同的温度环境下, CL-20 不同晶型之间会 发生相变<sup>[24-28]</sup>, 各个晶型的分子构型如图 4 所示。 CL-20 晶型转变的影响因素较多,且相当复杂,温 度、颗粒度、溶剂、过饱和度等都会影响 CL-20 的 晶型转变<sup>[24-28]</sup>。面对高温环境, CL-20 四种晶型的热 力学稳定性次序为  $\epsilon > \gamma > \alpha > \beta$ 。根据 DSC 的测试结果, 常压、加热条件下,在程序升温过程中(150~190 ℃),  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\epsilon$  晶型均不可逆地转化为  $\gamma$  晶型(即  $\gamma$  晶型不 会转化为其他晶型)。缓慢加热过程中,可观察到  $\epsilon \rightarrow \gamma$ 的相变行为:  $\epsilon$ -CL-20 在 140 ℃下放置 20 h 就有 15% 转变成为  $\gamma$ 型; 含  $\epsilon$ -CL-20 的高聚物粘结炸药(PBX) 配方在 100~105 ℃下放置 36 h,密度发生变化,在加



图 4 α-、β-、γ-、ε-CL-20 分子构型

热 96 h 后,大量  $\epsilon$ -CL-20 变成了  $\gamma$ -CL-20<sup>[29-33]</sup>。在此 过程中,加热速度越慢,转化越完全。在  $\epsilon \rightarrow \gamma$  的固 固相变过程中,晶体密度逐渐降低、体积逐渐增大。

晶体颗粒的粒径对 CL-20 相变也有重要影响。徐 金江等<sup>[30]</sup>采用原位 XRD 方法研究了不同粒径 ε-CL-20 的升温及等温晶型转变动力学, 探讨了粒径 对 ε-CL-20→γ-CL-20 相变过程的影响,分析了 100~600 μm 的 ε-CL-20 晶体的等温相变动力学,并 计算了相关参数,结果如图5所示。发现温度是影响 CL-20 发生相变的主导因素,随着晶体粒径的增加, CL-20 晶型转变速率增大,起始相变温度降低。CL-20 在热刺激作用下发生 ε→γ 相变时, 其相变模型为 γ 晶体的一维随机成核生长模型。此外徐金江等[34-36] 还用原位 XRD、DSC 方法研究了多种浇注炸药用添 加剂对 ε-CL-20 在热刺激作用下的晶型转变影响,并 初步探索了添加剂对  $\epsilon \rightarrow \gamma$  相变的影响机理。根据相 变温度,将添加剂分为易晶变类、中间类和难晶变类, 如图 6 所示。易晶变类的添加剂由于含有羰基,对 CL-20 有微量溶解作用,在 CL-20 晶体表面形成界面 微溶层, 使得热晶变路径从固→固晶变改变为固→ 液→固晶变,降低了活化能垒,从而明显促进 CL-20 的  $\epsilon$ → $\gamma$  热晶变。难晶变类和中间类的添加剂对

CL-20 晶体有较强包覆作用,通过减缓热量传递及 表面隔热作用,提高了热晶变起始温度,在一定程 度上具有对 CL-20 热晶变的抑制作用。郑雪等<sup>[37]</sup>利 用原位加热的方法研究了温度对 CL-20 撞击感度的 影响,探索了粒径、包覆物对升温过程中 CL-20 相 变程度的影响机制,并发现力热耦合刺激下 CL-20 相变动力学的新特点。



晶型转变含量



图 6 根据复合体系相变温度得到的添加剂分类<sup>[36]</sup>

## 1.3 FOX-7 相变研究进展

FOX-7 为层状结构晶体,最初由瑞典国防部研 究署(简称 FOI)合成<sup>[38]</sup>,其能量密度与 RDX 相当, 感度却低于 RDX,因此 FOX-7 被认为是不敏感装药 的重要候选组分<sup>[39-40]</sup>。常压下 FOX-7 有四种晶体结 构,分别为 α、β、γ、δ<sup>[41-43]</sup>,如图 7 所示;高压下 有两种晶体结构,即 α°和 ε型,又分别称为 I 型和 II 型<sup>[44-45]</sup>,如图 8 所示。α-FOX-7 为常压或低压下 最稳定的结构,主要存在于 373 K 以下。B、γ、δ 三个相在高温下形成,β-FOX-7 稳定于 373~418 K, γ-FOX-7 稳定于 418~423 K,δ-FOX-7 稳定于 488 K 以上直至分解。 $\alpha$ °和  $\epsilon$ 型为高压相,分别存在于 2 GPa 和 4.5 GPa 下。

在常压下,随着温度的变化,FOX-7 会发生一系 列的相变,在111 ℃从α转变为β相,在160 ℃从β 转变为γ相,在210 ℃从γ转变为δ相,并在250 ℃ 发生分解<sup>[46-50]</sup>。Zhang 等<sup>[51]</sup>采用温度相关的 FTIR 谱 方法研究了 FOX-7 的高温相变过程。随着温度的升 高,FOX-7 分子内部不同结构对应的频率发生增长、 移动或消失,对应着 FOX-7 内部氢键相互作用随着 温度发生变化,意味着晶体堆积结构发生了变化,即 发生了相变。孟增睿等<sup>[52-53]</sup>利用太赫兹时域光谱技术 研究了温度对 FOX-7 分子结构的影响,发现 FOX-7 于 384 K时开始在 1.12 THz 处出现新的特征峰,并 随着样品温度的升高,该处吸收峰的强度逐渐增强, 这对应 α-FOX-7 到 β-FOX-7 逐渐转化的过程。对 FOX-7 在升温过程中的结构和能量变化进行了分析, 通过对两种晶型维持能量的评估,得出α晶型比β晶 型稳定的结论。





aα°-FOX-7

图 8 FOX-7 在压力作用下形成的两种晶体结构

bε-FOX-7

在高压下,FOX-7的相变情况更为复杂。Matthew 等<sup>[44]</sup>采用可加热金刚石压砧,结合同步红外光谱及核 磁共振谱方法,在 0~10 GPa 压力范围及常温到分解 温度范围内,对 FOX-7 的相变行为进行了原位测试。 观测晶体内部特定结构的振动频率,以此来判断 FOX-7 的晶型,典型结果如图 9 所示,不同颜色的波



形具有不同的频谱特征,对应不同的晶型。Matthew<sup>[44]</sup> 给出的详细相图如图 10 所示,发现除了常规的 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$ 四种晶型之外,在2、5 GPa 附近发现了新的相, 即 I 相和 II 相,这与 Dreger 的研究相符<sup>[54-55]</sup>。



升温速率、配方添加物等外部条件也可能对相变 的温度或过程产生影响。Burnham 等[56]采用 DSC 方法 研究了 FOX-7 的相变行为, 以 0.10、0.35、1.0 ℃/min 升温速率进行线性升温。在 DSC 试验中,发现两个吸 热峰和两个放热峰,两个吸热峰约在 114 C ( 对应 β-γ 相变)和159℃(对应γ-δ相变)出现。当升温速率 由 0.10 ℃/min 提高到 1.0 ℃/min 时, 第一个相变温 度由 114.5 ℃提高到 115.8 ℃, 第二个相变温度由 158.5 ℃提高到 160.4 ℃,升温速率对相变温度的影 响见表 1<sup>[56]</sup>。Burnham 等采用动力学模型对观察到的 相变现象进行了解释。黄靖伦等[57]研究了5种常用单 质炸药对 FOX-7 晶型转变的影响,他们将 FOX-7 与 RDX、TATB、LLM-105、HMX 和 CL-20 等 5 种常用 单质炸药分别以质量比为 1:1 混合, 获得 5 种含 FOX-7 的混合炸药。采用变温 XRD 技术,研究了温 度对混合炸药中 FOX-7 晶型转变的影响。在 105~ 125 ℃升温过程中,5种混合炸药中 FOX-7都发生了  $\alpha \rightarrow \beta$  相转变; 当继续升温时, HMX/FOX-7、 LLM-105/FOX-7 混合炸药中, FOX-7 并未发生 β→γ 晶型转变过程,即这两种单质炸药对 FOX-7 的相变具 有抑制作用; 降温过程中, RDX/FOX-7 和 CL-20/

表 1 常压下不同加热速率下 FOX-7 相变相关数据

β→γ			γ→δ	
$H_{\rm r}/({\rm °C}\cdot{\rm min}^{-1})$	$t_{\rm p}/^{\circ}{\rm C}$	$\Delta H/(\mathbf{J} \cdot \mathbf{g}^{-1})$	$t_{\rm p}/^{\circ}{\rm C}$	$\Delta H/(J \cdot g^{-1})$
0.1	114.5	25.3	158.5	15.0
0.35	114.9	21.3	158.9	14.6
1.0	115.8	18.7	160.4	16.8
3.0	118.1	21.9	164.7	21.0
10	119.7	21.5	163.8	18.7
30	122.3	20.7	165.3	20.0

FOX-7 混合炸药中 FOX-7 直接发生  $\gamma \rightarrow \alpha$  转变,而没 有发生  $\gamma \rightarrow \beta$  晶型转变;对于其他 3 种混合炸药,降 温和升温过程中,FOX-7 相变都是可逆的。在不高于 100 ℃的温度下,上述 5 种单质炸药对 FOX-7 的晶型 转变无明显影响。

## 2 高温相变对安全性的影响

人们研究高温相变过程主要是为了防范相变对 炸药安全性能和力学性能的影响。Willey 等<sup>[58-59]</sup>的研 究表明,随着 β→δ 相变的发生,HMX 晶体内部出现 介观空洞和其他微结构损伤,严重影响了炸药高温下 的冲击感度。Glascoe 等<sup>[60-61]</sup>研究了压力、温度对 HMX 基 PBX 炸药燃速的影响,结果表明,含δ相 HMX 炸药燃速显著高于β相,如图 11 所示。



薛超等<sup>[62]</sup>研究了 HMX β→δ 相变与热膨胀相关 的特性,发现 β→δ 相变会导致体积膨胀,出现内应 力,有可能导致晶体产生裂纹(如图 12 所示),增加 了热点源,导致感度升高,因而认为研究 HMX β→δ 相变有助于对 HMX 热安全性的理解。文玉史等<sup>[63]</sup> 研究了高温对 HMX 晶体撞击感度的影响,发现 β→δ 相变本身及相变带来的大量微裂纹是影响 HMX 晶体 撞击感度的重要原因。

巩飞艳等<sup>[64]</sup>采用多巴胺对 HMX 进行了改性,并 测量了聚多巴胺包覆的 HMX 的相变温度。他们采用 核壳结构的设计,通过超分子相互作用,聚多巴胺在 HMX 表面形成致密的刚性壳层,提高了 HMX 的相 变温度,降低了高温撞击感度。

高温相变对安全性的影响研究目前主要集中在



图 12 β→δ 相变前后透明的 β-HMX 和 不透明的 δ-HMX

HMX 上,对 CL20 和 FOX-7 的研究较少。由于 CL20 的 ε→γ 的固固相变和 FOX-7 的主要高温相变都与晶 体密度降低、体积增大直接联系在一起,因此它们的 高温相变都会对安全性产生影响。比如,Gołoft<sup>[65]</sup> 及 Wang<sup>[66]</sup>等研究发现,CL-20 在复杂环境中容易发 生晶型转变,从而形成掺杂晶型,容易导致炸药结构 损伤、性能下降及安全性降低等问题。徐金江等<sup>[36]</sup> 发现,由于 CL-20 几种晶型的密度存在较大差异,高 温相变将会给晶体内部带来较大的热应力,导致体积 膨胀,造成大量的空位和微裂纹(如图 13 所示),使 CL-20 基的武器弹药安全性降低。郑雪等<sup>[37]</sup>研究了 PDA 包覆对 CL20 高温撞击感度的影响,发现 PDA 包覆后,CL20 的 ε→γ 相变得到了一定程度的抑制, 有利于降低 CL20 的撞击感度。

综上所述,国内外关于高温相变对安全性的影响 开展了一定的研究工作,特别是针对 HMX 的高温相 变对安全性影响机制进行了初步探索。由于高温相变 与撞击加载耦合作用本身在实验手段上比较困难,耦 合机制复杂,同时涉及组分、含量等因素,具有较大 的不确定性,因此目前对 PBX 炸药在高温相变对安 全性的影响规律尚缺乏系统性认识。尽管如此,根据 目前的研究结果,可以初步归纳出高温相变对炸药安 全性产生影响的几个方面的原因。

1)相变使得炸药本身的稳定性下降。一般炸药 因为温度升高而发生相变后,其稳定性往往会有所下 降。如常温下 HMX 以 β 相存在,随着温度的升高, 发生 β-HMX→δ-HMX 相变,β 相是常温下最稳定的 晶型,而δ 相是最不稳定的晶型,这将导致安全性整 体下降。缓慢加热过程中,可观察到的 ε-CL-20→ γ-CL-20 相变行为,以及 α-FOX-7 在温度上升时逐渐 转变为 β、γ、δ 相的行为,与 HMX 高温相变行为类



a. 30 °C

b. 160 °C



c. 170 ℃

20℃ d. 185℃ 图 13 CL-20 晶体在热晶变时表观形貌的演变过程

似,也是在升温过程中从较稳定晶型转变为较不稳定 晶型,由此带来安全性的下降。

2)相变导致炸药密度改变。炸药高温相变时, 密度发生变化,造成药柱体积变化,导致安全性降低。

3)相变导致炸药内部缺陷增多。相变导致炸药 晶体发生膨胀或收缩,由于膨胀或收缩的各向异性, 使得炸药晶体出现裂纹,增加撞击点火的热点源,并 提高缝隙燃烧发生的可能性,对炸药的力学性能和安 全性能有很大的负面影响。在 PBX 炸药中,炸药相 变出现的膨胀行为有可能使得包覆在晶体上的粘结 剂脱粘,降低包覆质量,炸药发生剪切滑移的过程中, 在脱粘的界面处更容易产生热点。

## 3 结语

高温相变前后会引起炸药安全性发生显著变化, 尤其对炸药点火后的反应演化具有重要影响。因此, 一方面需要关注不敏感装药在高温环境下的相变过 程及其影响机制,建立影响不敏感装药相变过程的理 论模型;另一方面也应解决高温下炸药反应演化认知 的技术难题,量化认识高温相变对炸药安全性的影 响,为不敏感装药配方设计提供支撑。

具体来说, 了解含能材料相变机理及其对安全性 的影响, 可有效避免选择可能导致安全性有较大下降 的相变材料, 并对可能发生相变的情况进行防范或抑 制。目前, 为了降低高温相变对炸药安全性的影响, 主要手段仍是对相变进行一定程度的抑制, 根据不同 相变机制, 可以采取以下几种方式。 1)共晶技术。由于相变源自分子构型和晶体堆 积方式的改变,因此营造稳定的超分子状态有利于晶 型控制<sup>[67]</sup>。通过二元共晶或多元共晶技术,使两种或 多种分子以特定比例结合在晶格中,形成稳定的超分 子状态,可以增加相变空间位阻,有效消除或降低多 晶型现象,提高相变温度或彻底抑制相变,有效解决 相变问题。目前,CL-20/TNT及CL-20/HMX等含能 共晶化合物已被成功合成,可有效抑制相变<sup>[68-69]</sup>。

2)包覆技术。通过在晶体表面组装或包覆特定的聚合物膜,实现抑制膨胀和传热,可在一定程度上稳定炸药晶型,同时也可降低感度。比如PDA对HMX的包覆可增强界面作用,给晶体颗粒带来刚性约束,使得 HMX 分子构型和分子的空间堆积方式更难变化,提高了相变能垒,并起到隔热作用,这些都可以在一定程度上抑制高温相变的发生<sup>[64,70]</sup>。乙烯-乙酸乙酯共聚物、PDA、聚甲基丙烯酸甲酯(KWWA)、氟树脂等可作为 HMX 基和 CL-20 基 PBX 配方中的 有效包覆材料<sup>[64, 67,70]</sup>。

3)晶型控制剂技术。晶型控制剂可改变晶体生 长过程,并对晶体生长形貌进行有效控制,得到晶体 粒径较小且粒径分布均匀、形貌规整的球形或类球形 晶粒。这样的晶体缺陷少,可以有效抑制相变。

4)通过配方抑制相变技术。在 PBX 中加入合适的炸药添加剂可以提高炸药相变温度,对相变进行一定程度的抑制。如代晓淦等<sup>[15]</sup>发现 TATB 的加入可以提高 HMX 的相变温度;徐金江等<sup>[36]</sup>将含不同添加剂的 CL-20 体系分为易晶变体系、中间体系和难晶变体系三类。

此外,还有超声辅助结晶控制技术<sup>[71]</sup>、溶剂化物 形成技术<sup>[72]</sup>、重结晶技术<sup>[73-74]</sup>等多种抑制相变的方 法。综合考虑经济型和使用便利性,一般认为共晶技 术、包覆技术、晶型控制剂抑制技术和配方抑制相变 技术是未来相变抑制技术的主要研究方向。

#### 参考文献:

- [1] 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.
- [2] 黄辉, 王泽山, 黄亨建, 等. 新型含能材料的研究进展[J]. 火炸药学报, 2005, 28(4): 9-13.
- [3] 董海山. 钝感弹药的由来及重要意义[J]. 含能材料, 2006, 14(5): 321-322.
- [4] 徐维森, 袁姣楠, 张秀清, 等. 含能材料的相变研究进展[J]. 含能材料, 2018, 26(1): 21-33.
- [5] HERRMANN M, ENGEL W, EISENREICH N. Thermal Analysis of the Phases of HMX Using X-ray Diffraction[J]. Zeitschrift für Kristallographie, 2010, 204(s1): 121-128.
- [6] ZHANG L, JIANG S L, YU Y, et al. Phase Transition in Octahydro-1, 3, 5, 7-tetranitro-1, 3, 5, 7-tetrazocine (HMX) under Static Compression: An Application of the First-principles Method Specialized for CHNO Solid Explosives[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2016, 120(44): 11510-11522.
- [7] HENSON B F, ASAY B W, SANDER R K, et al. Dynamic Measurement of the HMX  $\beta \rightarrow \delta$  Phase Transition by Second Harmonic Generation[J]. Physical Review Letters, 1999, 82: 12-13.
- [8] MICHAEL H, WALTER E, NORBERT E. Thermal Expansion, Transitions, Sensitivities and Burning Rates of HMX[J]. Propellants Explosives Pyrotechnics, 1992, 27: 190-195.
- [9] XUE Chao, SUN Jie, KANG Bin, et al. The  $\beta \rightarrow \delta$ Phase Transition and Thermal Expansion of Octahydro-1,3,5,7-Tetranitro- 1,3,5,7-Tetrazocine[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2010, 35: 333-338.
- [11] SMILOWITZ L, HENSON B F, ASAY B W, et al. The β-δ Phase Transition in the Energetic Nitroamine: Octahydro-1,3,5,7- tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine: Kinetics[J]. J Chem Phys, 2002, 117: 3789-3797.
- [12] WEESE R K, MAIENSHEIN J L, PERRINO C T. Kinetics of the β→δ Solid-Solid Phase Transitions of HMX, Octahydro- 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine[J]. Thermochimica Acta, 2003, 401: 7-14.
- [13] KARPOWIEZ 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.

- [14] SMILOWITZ L B, HENSON B F, GREENFIELD M. On the Nucleation Mechanism of the β-δ Phase Transition in the Energetic Nitramine Octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine[J]. Journal of Chemical Physics, 2004, 121(11): 5550-5552
- [15] DAI X G, XU J J, WEN Y S, et al. A Delay Mechanism of β→δ Phase Transition of Cyclotetramethylene Tetranitramine in Polymer Bonded Explosive Formulations by Heat Conduction Obstacle[J]. Propellants Explos Pyrotech, 2016, 41: 637-640.
- [16] SHI L, KAI W, YANG C F, et al. Synthesis, Characterization of Nafion-functionalized MCM-41 and Its Catalytic Application in Preparation of CL-20 Via HNO<sub>3</sub> Electrolyte Involved Nitration of TAIW[J]. Journal of Saudi Chemical Society, 2018, 22(5): 588-593.
- [17] JIAO Q J, WANG Q S, NIE J X, et al. The Effect of Explosive Percentage on Underwater Explosion Energy Release of Hexanitrohexaazaisowurtzitane and Octogen Based Aluminized Explosives[J]. AIP Advances, 2018, 8(3): 035013.
- [18] WANG F P, CHEN L, GENG D S, et al. Thermal Decomposition Mechanism of CL-20 at Different Temperatures by ReaxFF Reactive Molecular Dynamics Simulations[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2018, 22(16) 3971-3979.
- [19] GOTTFRIED J L, PESCE-RODRIGUEZ R A, DARCIE F, et al. Laboratory-scale Investigation of the Influence of Ageing on the Performance and Sensitivity of an Explosive Containing ε-CL-20[J]. Propellants Explosives Pyrotechnics, 2018, 43(6): 616-625.
- [20] VASANT S V, PHILIP J S, KELLEY C C, et al. Detonation Performance Characterization of a Novel CL-20 Cocrystal Using Microwave Interferometry[J]. Propellants Explosives Pyrotechnics, 2017, 43(1): 38-47.
- [21] BERNSTEIN J. Polymorphism in Molecular Crystals[M]. Oxford: Oxford University Press, 2002.
- [22] NAIR U, SIVABALAN R, GORE G, et al. Hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20) and CL-20-based Formulations[J]. Combustion Explosion and Shock Waves, 2005, 41(2): 121-132.
- [23] 欧育湘, 刘进全. 高能量密度化合物[M]. 北京: 国防 工业出版社, 2005.
- [24] LIU Y, LI S C, WANG Z S, et al. Thermally Induced Polymorphic Transformation of Hexanitrohexaazaisowurtzitane (HNIW) Investigated by In-situ X-ray Powder Diffraction[J]. Cent Eur J Energ Mater, 2016, 13(4): 1023-1037.
- [25] 徐金江, 孙杰, 周克恩, 等. CL-20 重结晶过程中的晶 型转变研究进展[J]. 含能材料, 2012, 20(2): 248-255.
- [26] 刘进全, 欧育湘, 金韶华, 等. 溶剂及温度对 ε-HNIW 晶型及热安定性的影响[J]. 火炸药学报, 2005, 28(2): 56-59.
- [27] 刘进全, 欧育湘, 孟征, 等. ε-HNIW 在不同溶剂中的晶型稳定性[J]. 含能材料, 2006, 14(2): 108-110.

- [28] LIM Chaeho, KIM Hyoun-soo, KIM Kwang-joo. Control of Polymorphism and Particle Size of Hexanitrohexaazaisowurtzitane in Drowning-Out Crystallization[J]. Chemical Engineering & Technology, 2017, 40(7): 1521-1525.
- [29] FOLTZ M F, COON C L, GARCIA F, et al. The Thermal Stability of the Polymorphs of HNIW. Part 1[J]. Prop Explos Pyrotech, 1994, 19: 19-25.
- [30] FOLTZ M F, COON C L, GARCIA F, et al. The Thermal Stability of the Polymorphs of HNIW. Part 2[J]. Prop Explos Pyrotech, 1994, 19: 133-144.
- [31] RUSSELL T P, MILLER P J, PIERMARINI G J, et al. Pressure/Temperature Phase Diagram of HNIW[J]. J Phys Chem, 1993, 97: 1993-1997.
- [32] RUSSELL T P, MILLER P J, PIERMARINI G J, et al. High Pressure Transition in γ-HNIW[J]. J Phys Chem, 1992, 96: 5509-5512.
- [33] 徐金江, 孙杰, 刘瑜. 不同粒径 CL-20 的晶型转变动 力学研究[R]. 绵阳: 中国工程物理研究院, 2013.
- [34] 徐金江,孙杰,刘瑜.复合体系 CL-20 的晶型转变规 律研究及机理探索[R]. 绵阳:中国工程物理研究院, 2013.
- [35] ZHANG P, XU J J, GUO X Y, et al. Effect of Addictives on Polymorphic Transition of ε-CL-20 in Castable Systems[J]. J Therm Anal Calorim, 2014, 117: 1001-1008.
- [36] 徐金江, 刘渝, 张浩斌, 等. 添加剂对HNIW 热诱导晶型转变的影响规律及作用机制[J]. 含能材料, 2018, 26(8): 645-652.
- [37] ZHENG X, YU S J, WEN W, et al. Sensitivity and Phase Transition of Heated ε-CL-20 in Drop-weight Impact Test[J]. Propellants Explosives Pyrotechnics, 2018, 43: 1164.
- [38] LATYPOV N V, BERGMAN J, LANGLET A, et al. Synthesis and Reactions of 1,1-Diamino-2,2-dinitroethylene[J]. Tetrahedron, 1988, 54(38), 11525-11536.
- [39] 罗运军, 李生华, 李国平, 等. 新型含能材料[M]. 北 京: 国防工业出版社, 2015.
- [40] LOCHERT I J. FOX-7—A New Insensitive Explosive[R]. DSTO, 2001.
- [41] KEMPA P B, HERRMANN M. Temperature Resolved X-ray Diffraction for the Investigation of the Phase Transitions of FOX-7[J]. Part Part Sys Charact, 2005, 22(6): 418-422.
- [42] JÜRGEN E, THOMAS M K, PETER M, et al. α- and β-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]. Inorg Chem, 2006, 45(13): 4996-5007.
- [43] CRAWFORD M J, EVERS J, GÖBEL M, et al. γ-FOX-7: Structure of a High Energy Density Material Immediately Prior to Decomposition[J]. Propellants Explosives Pyrotechnics, 2007, 32(6): 478-495.
- [44] MATTHEW M B, NENAD V, RAJA C, et al. High Pressure-Temperature Phase Diagram of 1,1-Diamino-2,

2-dinitroethylene (FOX-7)[J]. J Phys Chem A, 2015, 119: 9739–9747.

- [45] DREGER Z A, STASH A I, YU Z G, et al. High-pressure Crystal Structures of an Insensitive Energetic Crystal: 1, 1-Diamino-2, 2-dinitroethene[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2016, 120(2): 1218-1224.
- [46] MAJANO G, MINTOVA S, BEIN T, et al. Confined Detection of High-energy-density Materials[J]. J Phys Chem C, 2007, 111: 6694-6699.
- [47] FAN X Z, LI J Z, LIU Z R. Thermal Behavior of 1,1-Diamino-2,2-dinitroethylene[J]. J Phys Chem A, 2007, 111: 13291-13295.
- [48] BISHOP M M, CHELLAPPA R S, LIU Z, et al. High Pressure-Temperature Polymorphism of 1,1-Diamino-2,2dinitroethylene[J]. J Phys: Conf Series, 2014, 500: 1-6.
- [49] CHEMAGINA I V, FILIN V P, LOBOIKO B G, et al. Investigation of Diaminodinitroethylene (DADNE) Thermal Decomposition[J]. AIP Conf Proc, 2005, 849: 174-178.
- [50] EVERS J, KLAPOTKE T M, MAYER P, et al. Polymorphs of a High Energy Density Material, Studied by X-ray Single Crystal and Powder Investigations in the Temperature Range from 200 to 423K[J]. Inorg Chem, 2006, 45: 4996-5007.
- [51] ZHANG H L, LIU Y, ZHANG H B, et al. Investigation of the Phase Transitions of FOX-7 by Temperature-dependent FTIR Spectroscopy[J]. Chinese journal of Energetic Materials, 2016, 24(9): 880-885.
- [52] 孟增睿,张伟斌,杜宇,等.FOX-7 转晶行为的太赫兹 光谱及理论计算研究[J].物理学报,2015,64(7): 0733021-0733026.
- [53] 孟增睿. FOX-7 太赫兹谱研究[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2015.
- [54] DREGER Z A, TAO Y, GUPTA Y M. Polymorphs of 1,1-Diamino-2,2-dinitroethene (FOX-7): Isothermal Compression Versus Isobaric Heating[J]. Chem Phys Lett, 2013, 584: 83-87.
- [55] DREGER Z A, TAO Y, GUPTA Y M. High Pressure Vibrational and Polymorphic Response of 1,1-Diamino-2,2-dinitroethene (FOX- 7) Single Crystals: Raman Spectroscopy[J]. J Phys Chem A, 2014, 118: 5002-5012.
- [56] BURNHAM A K, WEESE R K, WANG R, et al. Solid-Solid Phase Transition Kinetics of FOX-7[C]// NATAS Annual Conference. CA, United States, 2005.
- [57] 黄靖伦,周诚,张丽媛,等.五种常用单质炸药对 FOX-7 晶型转变的影响[J]. 含能材料, 2016, 24(10): 960-964.
- [58] WILLEY T M. The Mesoscale Evolution of Voids in HMX-based Explosives during Heating through the Beta-delta Phase Transition[C]// Proceedings of The 15th International Detonation Symposium. San Francisco, California, USA, 2014
- [59] WILLEY T M, LAUDERBACH L, GAGLIARDI F, et al. Mesoscale Evolution of Voids and Microstructural

Changes in HMX-based Explosives during Heating through the  $\beta \rightarrow \delta$  Phase Transition[J]. J Appl Phys, 2015, 118: 055901.

- [60] GLASCOE E A, SPRINGER H K, TRINGE J W, et al. A Comparision of Deflagration Rates at Elevated Pressures and Temperatures with Thermal Explosion Results[R]. LLNL-PROC-491761, 2011.
- [61] TRINGE J W, GLASCOE E A, MCCLELL M A, et al. Pre-ignition Confinement and Deflagration Violence in LX-10 and PBX 9501[J]. Journal of Applied Physics, 2014, 116: 054903,
- [62] 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: 333-338.
- [63] 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.
- [64] GONG F Y, ZHANG J H, DING L, et al. Mussel-inspired Coating of Energetic Crystals: A Compact Core-shell Structure with Highly Enhanced Thermal Stability[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 309: 140-150.
- [65] GOŁOFIT T, ZYS'K K. Thermal Decomposition Properties and Compatibility of HNIW with Binders HTPB, PBAN, GAP and Poly NIMMO[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2015,119(3): 1931-1939.
- [66] WANG J, AN C, LI G, et al. Preparation and Perform-

ances of Castable HTPB/HNIW Booster explosives[J]. Propellants Explosives Pyrotechnics, 2011, 36(1): 34-41.

- [67] 牛诗尧,高红旭,曲文刚,等.ε-CL-20转晶抑制技术研 究进展[J]. 固体火箭技术,2018,41(1):35-40.
- [68] BOLTON O, SIMKE L R, PAGORIA P F, et al. High Power Explosive with Good Sensitivity: A 2:1 Co-crystal of CL-20: HMX[J]. Crystal Growth & Design, 2012, 12(9): 4311-4314.
- [69] BOLTON O, MATZGER A J. Improved Stability and Smart-material Functionality Realized in an Energetic Co-crystal[J]. Angewandte Chemie, 2011, 50(38): 8960-8963.
- ZHU Q, XIAO C, LI S B, et al. Bioinspired Fabrication of Insensitive HMX Particles with Polydopamine Coating[J].
  Propellants Explosives Pyrotechnics, 2016, 41: 1092-1097.
- [71] SIVABALAN R, GORE G M, NAIR U R, et al. Study on Ultrasound Assisted Precipitation of CL-20 and Its Effect on Morphology and Sensitivity[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 139(2): 199-203.
- [72] URBELIS J H, SWIFT J A. Solvent Effects on The growth Morphology and Phase Purity if CL-20[J]. Cryst Growth Des, 2014, 14(4): 1642-1649.
- [73] 韦兴文 .奥克托金的重结晶与性能研究[D]. 成都: 四 川大学, 2006.
- [74] 徐金江. HNIW 重结晶过程中的晶型转变研究[D]. 绵阳: 中国工程物理研究院, 2012.