

文章编号: 1006-9941(2018)01-0021-13

含能材料的相变研究进展

徐维森¹, 袁姣楠^{1,2}, 张秀清^{1,2}, 胡燕飞^{1,3}, 田馨^{1,4}, 任海超¹, 姬广富¹, 赵锋¹

(1. 中国工程物理研究院流体物理研究所, 四川 绵阳 621999; 2. 四川大学物理科学与技术学院, 四川 成都 610065; 3. 四川理工学院物理与电子工程学院, 四川 自贡 643000; 4. 西南交通大学材料科学与工程学院, 四川 成都 611756)

摘要: 回顾了通常含能材料相变的相关研究方法, 介绍了常用的热分析、超高压和冲击加载的实验技术以及多种第一性原理和分子动力学理论模拟研究方法及其适用范围, 归纳了硝胺类、硝基类、硝酸酯类、唑类与咪唑类以及笼型的常见含能材料在高温高压下的多种相结构, 总结了上述含能材料(包括部分混合炸药)在不同相中的分子构型和晶体结构和部分材料在静态与冲击加载条件下的相变特征和相应的相分布, 综述了对热门含能材料进行的高精度理论模拟研究所揭示的相变机制。发现部分有复杂相变机制的含能材料的相变点研究结果不一致, 一些报道给出的太安炸药(PETN)的部分相的晶体结构和分子结构不一致。大量相变的深层次理论机理揭示不足, 其中混合炸药相变的微观机理鲜有涉及。

关键词: 含能材料; 相变; 晶体结构; 第一性原理

中图分类号: TJ55

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2018.01.003

1 引言

一般, 含能材料在爆炸分解之前都会经历一个相变过程, 这个过程无论是热加载还是冲击加载都会引起含能材料相结构的变化。众所周知, 含能材料在爆炸时, 其冲击波前沿附近的区域可能达到 3500 °C 和 35 GPa 的高温高压, 在这样极端条件下还未分解的晶体结构和分子结构都可能产生变化, 研究这些晶体结构的相变演化机制有助于更深入理解炸药感度^[1-10]。在含能材料存储方面, 研究不同晶体相在温度和压力作用下的稳定性机制, 有助于增加大家对炸药安全性的理解, 并有可能通过部分相变机制寻找提高稳定性的方法, 进而合成更低感度的含能材料。

近年来, 含能材料相变研究趋于成熟, 许多高温高压下的全新相结构被揭示出来, 一些原本在实验上无

法明确的相变现象和机理可以被高精度计算机理论模拟方法较好的解释^[10-19]。本文对常见含能材料的相变研究方法进行了总结, 介绍了常用的实验方法和理论方法及其在相变研究中的适用范围, 并归纳了不同分子构型类别的常见含能材料如黑索今(RDX), 奥克托今(HMX), 1, 1-二氨基-2, 2-二硝基乙烯(FOX-7), 太安(PETN), 六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)等在高温高压下的多种相结构, 综述了这些含能材料在不同相结构中的晶体构型信息、静态与冲击加载下的高温高压相变点和相分布以及部分相变机制, 并总结了这些研究中未达成一致的研究结果以及亟待发展的研究方向。

2 含能材料相变的研究方法

2.1 实验方法

实验方面对含能材料高温下的相变研究主要采用的热分析方法有差示扫描量热法(DSC)^[1]和热重分析法(TGA)^[2], 可测定样品吸热或放热的速率和质量与温度或时间的关系, 由于横坐标都可以表示为温度, 这两种方法得到的曲线图可以很方便的放在一起比较。通常在某一温度下, 样品质量没有发生改变而热流量发生改变则预示着相变的发生。

高压方面的研究主要用金刚石对顶砧(DAC)^[4]来实现对样品制造吉帕以上的高压环境, DAC 主要结

收稿日期: 2017-09-29; 修回日期: 2017-11-24

基金项目: 国家自然科学基金委员会与中国工程物理研究院联合基金(U1430117, U1230201), 科学挑战计划基金(TZ2016001), 国家自然科学基金(11174201, 11572160)

作者简介: 徐维森(1990-), 男, 博士研究生, 主要从事含能材料相变研究。e-mail: jackxws@live.cn

通信联系人: 姬广富(1965-), 男, 研究员, 博导, 主要从事多尺度数值模拟方法研究凝聚态物质和稠密气体的理论物态方程。

e-mail: cyfjfk@caep.cn

赵锋(1961-), 男, 研究员, 博导, 主要从事爆炸物理研究。

e-mail: ifpzf@163.com

构由两个金刚石尖部对顶形成上下压砧, 而样品封装在压砧内, 由于压砧顶部面积积极小, 故可形成超高压强。DAC 经常与 X 射线衍射^[5] 或拉曼光谱^[6]、红外光谱^[7] 联用, 而 X 射线衍射、拉曼、红外光谱则通常用于测量样品结构的改变, 以进行物相分析。通过对衍射谱或振动谱特征峰的对照分析可定性分析出样品是否相变, 亦可定量测得样品的晶格参数。图 1^[8] 为适合联用的 DAC 装置。由该装置实验环境下测定的不同压力下样品的拉曼光谱曲线。

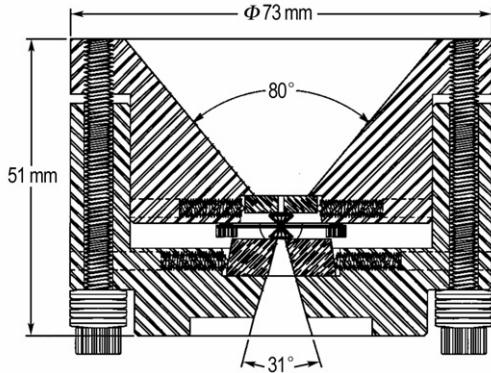


图 1 DAC 装置图^[8]

Fig.1 DAC device^[8]

冲击波作用下的相变研究需要使用 Nd:YAG 激光脉冲冲击细小飞片来对样品进行冲击加载^[9]。激光脉冲经透镜聚焦后烧蚀镀在石英基底上的金属膜, 形成热膨胀等离子体, 推动 Al 箔飞片高速飞行, 并与试样进行平面撞击, 产生冲击波, 装置如图 2^[9]。飞片撞击速度可以通过激光输出能量和焦斑大小进行调节。

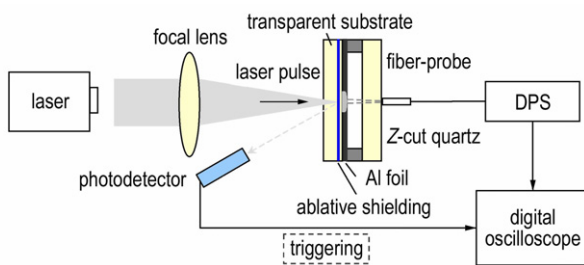


图 2 激光冲击实验装置及测试系统示意图^[9]

Fig.2 Schematic diagram of laser impact experimental device and test system^[9]

2.2 理论方法

含能材料相变领域绝大部分理论研究使用第一性原理方法、分子动力学 (MD) 方法以及二者相结合的方法。对材料分子构型、晶体结构、能带结构以及振动

特性等性质的计算多用第一性原理的方法完成, 最广泛使用的是密度泛函理论 (DFT) 方法^[10], 将电子相互作用看做电子密度的函数, 考虑电子相关效应, 运算结果有足够高的精度, 计算效率高。但传统 DFT 方法不能准确考虑分子晶体间范德华力等色散相互作用, 所以低压下晶体结构的计算误差较大, 针对这一情况人们提出了新的校正理论 DFT-D^[11], 可更好的描述含能材料不同压强下的行为。

半经验的量子化学方法如电子自洽的紧束缚密度泛函 (SCC-DFTB) 方法^[12] 在相变研究中也较多应用, 这类方法使用最简基组且只考虑价电子, 通过近似简化运算或用实验参数代替部分积分项, 以牺牲精度或泛用性为代价提高计算效率, 可计算粒子数量较多的体系。

在部分需要高精度的计算中 (如相变过程中含能材料分子关键化学键的性质), 从头算方法 (ab initio) 也有使用, 如基于耦合簇方法的 CCSD(T) 方法^[13], 通过在物理模型上对波函数或哈密顿量进行少量近似以达到薛定谔方程可解的程度, 使得计算结果十分精确, 但计算量较大, 模拟同样的体系需要花费更长的时间。

而热力学量、晶体参数和 X 射线衍射、红外光谱等可以使用分子动力学方法 (MD)^[14] 来计算, 该方法利用力场描述粒子间相互作用以代替复杂的量子效应, 使得体系变为牛顿力学系统, 大大减小计算量, 可以模拟更大的体系, 如冲击加载下含能材料相变的体系。MD 中的力场选用较为关键, 对于不同的体系应选用合适的力场, 适用于含能材料的力场主要有: COMPASS^[15], SB (特别适合 HMX)^[16], ReaxFF^[17] 以及考虑长程作用的 ReaxFF-Ig 力场^[18]。但传统 MD 计算精度较低适合大体系, 对精度有一定要求的中等规模体系含能材料的计算需要将第一性原理与 MD 方法结合, 如 CPMD 方法^[19], 利用赝势、平面波基组和 DFT 方法计算原子 (分子) 间作用力, 可以提高精度, 并且拥有比第一性原理方法更高的运算效率。

3 不同类型含能材料相变的研究进展

3.1 硝胺类

硝胺类含能材料分子中含有 N—NO₂ 结构, 有代表性的品类有黑索今 (RDX) 和奥克托今 (HMX), 这两种材料都是高能量含能材料, 作为炸药成分具有极优良的爆轰性能和相对较好的安全性。

RDX 分子有 AAE (图 3^[21]) 与 AAA (图 4^[21]) 两种

构型,而 AAI(图 5^[23])则是介于两者之间的中间构型。RDX 晶体主要有五种结构,其中 α -RDX 为非极端条件下的稳定相^[20], β -RDX 是亚稳相 RDX(图 4^[21]),存在于融化线附近^[21-22], γ ^[23], δ ^[24-25], ε -RDX^[26]存在于高压下。

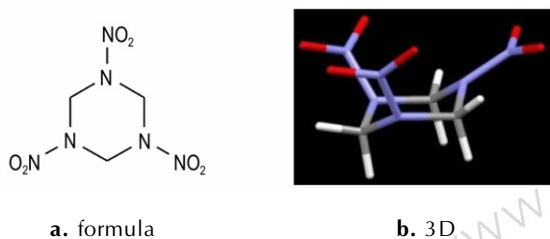


图 3 α -RDX 的分子构型(AAE)^[21]

Fig.3 The molecular configuration (AAE) of α -RDX^[21]

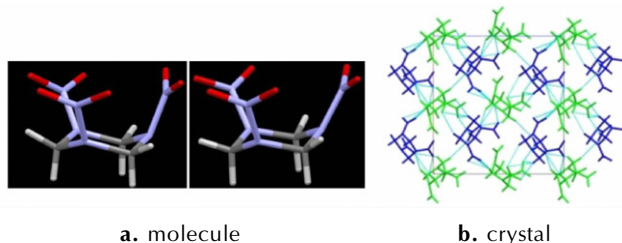


图 4 β -RDX 的分子构型(AAA)和晶体结构^[21]

Fig.4 The molecular configuration (AAA) and crystal structure of β -RDX^[21]

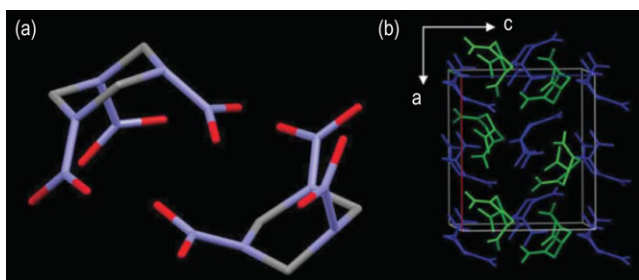


图 5 RDX 分子在 γ 相晶体中的排列方式。蓝色为 AAI 构型分子,绿色为 AAA 构型分子^[23]

Fig.5 The arrangement of RDX molecule in γ phase crystal. configurational molecule AAI shows in Blue and configurational molecule AAA shows in green^[23]

近年来由于实验条件不断成熟,高压下 RDX 相的结构与转变逐渐成为研究热点。利用振动光谱对 RDX 在高压下相变的研究^[24-25],发现常温下 4GPa 左右,RDX 发生 $\alpha \leftrightarrow \gamma$ 的可逆相变,并首次在 18 GPa 附近观察到新相变($\gamma \rightarrow \delta$)的发生。随后 X 光和中子衍射的高压相变的实验研究^[23]得到 γ 相 RDX 分子在晶体中的排列方式,见图 5。此后对 RDX 高压相变的理

论模拟研究分别用分子动力学, DFT 方法, Born-Oppenheimer 分子动力学 (BOMD) 方法以及电子自洽的紧束缚密度泛函 (SCC-DFTB) 方法实现^[27-30],通过分析计算得到晶体参数、振动光谱、能带结构、热力学量等方面来佐证相变的发生。其中使用 DFT 方法的研究^[28]发现在压强达到 4 GPa 时未发生相变^[31],而达到 13 GPa 时发生了结构相变,与之前的实验结果不同。而使用 BOMD 与 SCC-DFTB 的研究^[29-30]都在 4 GPa 左右发现了 $\alpha \rightarrow \gamma$ (图 6^[29]),由夹角突变分析出三个硝基与碳氮环的相对位置的改变,即分子结构发生由 AAE 向 AAI 和 AAA 的转变,以佐证相变的发生,与实验数据^[24-25]吻合,说明基于半经验近似的密度泛函方法更适合处理 RDX 高压相变问题。在超高压方面,通过 DAC 和共聚焦显微拉曼光谱等实验方法,可研究最高达 50 GPa 高压下 RDX 晶体的结构演变^[32],发现静水压下 $\alpha \rightarrow \gamma$ 转变发生于 2.5 GPa,结束于 4.3 GPa, $\gamma \rightarrow \delta$ 转变发生在 18.5 GPa。在非静水压下这两个相变分别发生在 4.6 GPa 和 16.9 GPa。该研究在 27.6 GPa 下成功发现新相 ζ ,该相可稳定存在于 43 GPa 以下并且相变可逆。

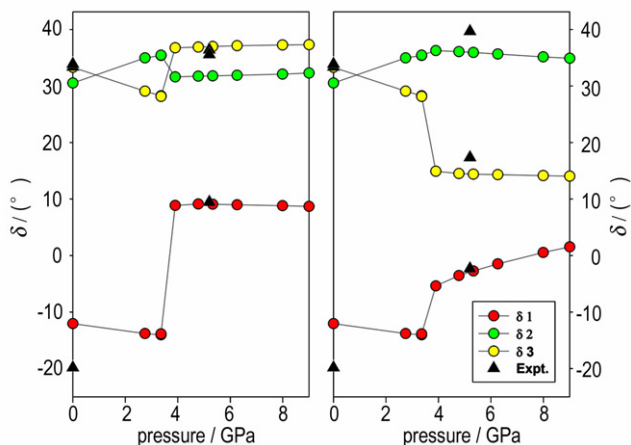


图 6 N—NO₂ 键与 C—N—C 平面的夹角随压强的变化^[29]

Fig.6 Change in angle between N—NO₂ bond and C—N—C plane with pressure^[29]

在 α 相向 β 相转变的方面,Infante-Castillo R 等^[33]利用拉曼光谱和 DFT 方法分别从实验和理论上研究了常压下对 RDX 加温至接近融化温度后冷却可以使其由 α 相向 β 相转变的过程。Torres P^[34],Goldberg I G^[35],Figuroa-Navedo A M^[36],Ruiz-Caballero J L^[37]等用旋涂仪将 RDX 溶液滴涂在不同基片的表面上(玻璃,亲水性玻璃,不锈钢,金)使其结晶,并通过红外、拉曼谱

分析发现该过程发生了 $\alpha \rightarrow \beta$ 相变, 但未能解释转变相关的机制。

而 Baer B J^[38], Miller P J^[22], Ciezak J A^[24] 和 Dreger Z A^[39] 等先后研究了 RDX 在不同温度和压强下的相分布, 测定了大量相变点, 并确定了相边界, 从而给出不同相的大致分布图, 本文综合上述研究结果, 定性的画出了目前可能的基于 α -RDX 相变的相分布图, 如图 7。

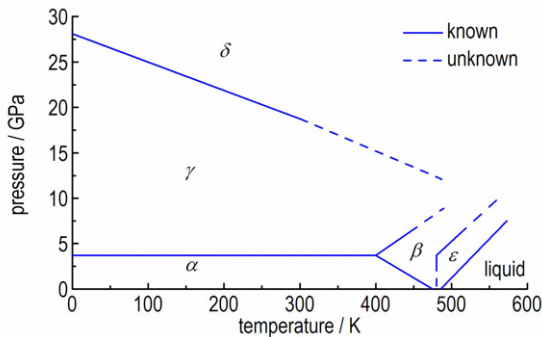


图 7 α -RDX 相变的综合相分布图

Fig.7 Comprehensive phase distribution diagram of α -RDX phase transition

由于爆炸初始阶段分子变形可能引发静态和冲击压缩条件下的化学反应, 故常温常压下的冲击加载亦可引起 RDX 相变。对 RDX 晶体进行冲击压缩的研究表明^[40-41], 当压强达到 4.5 GPa 时 RDX 晶体开始发生 $\alpha \rightarrow \gamma$ 转变, 并发现在压强达到 5.5 GPa 时相变有 100 ns 的延迟, 且该相变过程与冲击压缩的晶体方向没有关系。对 RDX 冲击相变的大体系分子动力学模拟^[42]得到的相变压强在 2.5 GPa 左右。

HMX 的爆速、热稳定性和化学稳定性都超过 RDX, 因其较多的晶型和复杂的相变问题而受到广泛关注。它主要有 α, β, γ 和 δ 四种晶体结构和两种分子构型(图 8^[52]), 其中 α, δ -和 β -HMX 是固体, γ -HMX 是液体。常温常压下四种结构的稳定性为 $\beta > \gamma > \alpha > \delta$ ^[43]。 α -HMX 稳定存在于 376~435 K^[44], β -HMX 在室温下最稳定^[43], γ -HMX 晶体中含有水分子且在常压下处于亚稳态^[45], δ -HMX 在 433~553 K 下稳定存在^[46]。

在对 β -HMX 晶体结构的早期研究^[47-49]中发现: 当 $p < 0.12$ GPa 时, 在 375~377 K 时 β 相转变为 α 相, 在 423~443 K 左右 α 相转变为 δ 相, 当 $p > 0.12$ GPa 时, β 相稳定存在直到分解。随后利用 X 散射方法对 HMX 四种晶型热膨胀行为的研究^[50]中发现了 $\beta \rightarrow \delta$, $\gamma \rightarrow \delta$, $\alpha \rightarrow \delta$ 相变。

β -HMX 作为最稳定的相, 是炸药制造中的常见产物, 其安全性需要进一步讨论, 故针对 β -HMX 的研究是必要的。Yoo 等^[8]采用金刚石压腔实验研究了 β -HMX 晶体在 43 GPa 下的状态方程, 并在压力达到 12 GPa 和 27 GPa 时分别观察到两次相变, 其中 12 GPa 下的相结构为新的 ϵ 相^[51], 27 GPa 下的相为另一个新相。

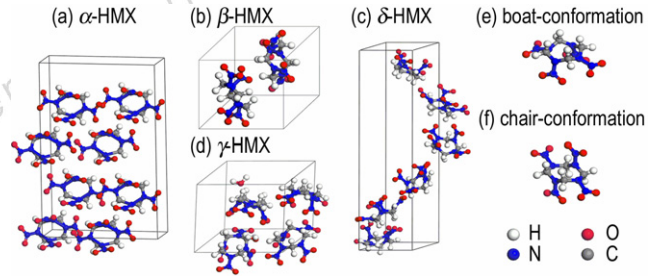


图 8 HMX 分子结构及四种晶型^[52]

Fig.8 The molecular structure and four crystal forms of HMX^[52]

Lu L-Y 等^[53]和 Cui H-L 等^[54]采用 COMPASS 力场的 MD 方法从理论模拟角度重新讨论了 α, β -和 δ -HMX 在高温高压下的晶体结构, 研究发现在 298 K, 压力达到 27 GPa 时 β -HMX 的晶胞参数发生突变, 此时 HMX 由 β 相转变为 δ 相, 也即指出 Yoo 等^[8]发现的 27 GPa 新相实为 δ 相(之后 Zhang L 等^[52]通过第一性原理方法模拟 HMX 高压下相变, 结果表明 0 K 温度下压力达 12 GPa 发生 $\beta \rightarrow \epsilon$ 相变后, 直到 50 GPa 的过程中没有再出现其他相变)。上述研究^[54]另外计算出 $\beta \rightarrow \alpha$ 和 $\alpha \rightarrow \delta$ 相变发生在 360 K 和 440 K, 与之前的实验数据^[47-49]吻合, 说明 COMPASS 力场至少对于常压下温度变化导致的 HMX 相变的模拟较为精确。此外, 利用 ReaxFF-ig 力场结合 MD 方法对 α, β -和 δ -HMX 晶体的模拟研究, 得到了在一定温度范围内的晶体结构和分子结构随温度的变化关系^[55], 并计算得到三种晶型的体膨胀系数从大到小依次为: δ -HMX $>$ α -HMX $>$ β -HMX, 在 443 K 时, β -HMX 发生向 δ -HMX 的转变。

Ge N N 等^[56-57]使用 MD 与多尺度冲击技术 (MSST) 相结合的方法研究了冲击波作用下 HMX 分解的初始化学过程, 发现在不同方向的高速冲击 (10, 11 km \cdot s⁻¹) 下, HMX 的 N—NO₂ 键的断裂都在高压下被抑制, C—H 键先行解离。此结果与 Cui 等^[58]的研究结论相符: 压力作用下 β -HMX 晶体相变过程中, N—NO₂ 和 C—N 键在压力越高的情况下越容易被压

缩,变得越稳定,相反,C—H键变得越弱。

关于 $\beta \rightarrow \alpha$ 相变方面,Long Y等^[59]通过DFT方法计算了不同温度压强下 $\alpha \leftrightarrow \beta$ 可逆相变的吉布斯自由能曲线和雨贡纽曲线,并得到静态和冲击下HMX的相分布(图9^[59]),其中图9a为静态下 α -和 β -HMX的相分布,图9b为冲击下的相分布。黑线为冲击 α -HMX得到的相边界,红线为冲击 β -HMX得到的相边界。

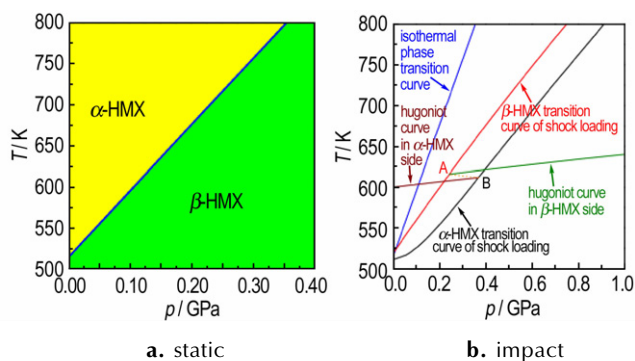


图9 静态和冲击下HMX的相分布图^[59]

Fig.9 The phase distribution diagrams of HMX under the conditions of static and impact^[59]

由于 δ -HMX相较于 β -HMX有更高的感度^[60],基于炸药安全性的考虑,针对 $\beta \rightarrow \delta$ 相变有一些集中的讨论。Weese R K^[61]和Burnham A K^[62]等应用DSC分析了HMX的 $\beta \rightarrow \delta$ 相变的动力学过程和晶体生长形核过程。Czerski H等^[63]利用二次谐波发生(SHG)效应在HMX上的应用^[64]研究了下落重物冲击下 β -HMX向 δ 相的转变。Xue C等^[65]用XRD分析了 β 与 δ 相的互相转变 $\beta \leftrightarrow \delta$,测得的晶格参数和热膨胀系数表明 β -HMX的 b 晶轴方向的分子之间静电力更弱。Dai X等^[66]利用原位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系统中HMX和TATB的组分下降时,HMX发生 $\beta \rightarrow \delta$ 相变的温度上升。当HMX在PBX中的组分高于75%时, $\beta \rightarrow \delta$ 相变温度比纯HMX加热时发生相变的温度低,当HMX在PBX中的组分低于50%时,结果相反。

γ -HMX相变研究较少,Zhang L等^[52]通过第一性原理方法模拟HMX高压下相变的研究中在2.10 GPa下发现了一个可能的 $\gamma \rightarrow \beta$ 相变,其中水分子的迁移可能在动力学上促成了这个结果。

3.2 硝基类

硝基类含能材料分子中含有C—NO₂结构,代表

性的品类有:三硝基甲苯(TNT),三氨基三硝基苯(TATB),硝基甲烷(NM),1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯(DADE,FOX-7)。其中TNT与TATB的性质非常稳定,感度很低,爆轰性能比RDX等稍弱,常与其他稳定性较低的高爆炸药混合以降低感度。

TNT是传统炸药,广泛用于起爆药,它的晶体结构如图10^[68],共有两个晶型,分别属于单斜晶系和正交晶系。对于这两个固体相,都有A、B两种构型(硝基扭转角不同)的分子以1:1的比例存在于晶体中^[67-68]。

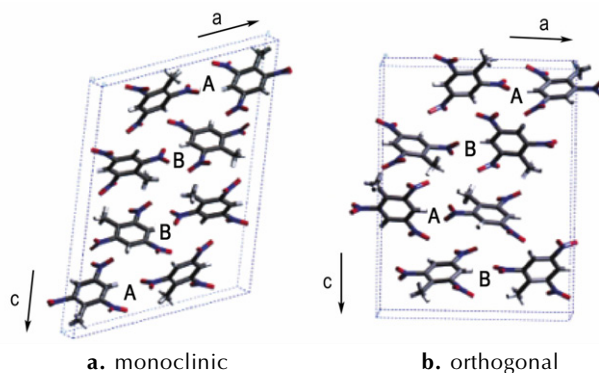


图10 TNT的晶体结构^[68]

Fig.10 The crystal structure of TNT^[68]

TNT的两个相都可以在常温常压下存在,正交晶系相结构虽然是亚稳相,但仍可以在常温常压下稳定数月之久^[68]。高压可以使TNT发生相变,在2~4 GPa时发生可能的晶格的重排,在20~22 GPa左右发生明显的“单斜 \rightarrow 正交”相变^[69-70]。

硝基甲烷(NM)是分子结构非常简单的含能材料,常作为研究含能材料的原型,在实验方面,通过金刚石压腔技术(DAC)和拉曼散射光谱对NM的研究^[71-73]发现NM在3~3.5,7.5,13.2 GPa发生结构相变,并且在7.5 GPa时发生化学反应,这种带化学反应的相变与硝基官能团有关。Citroni等^[74]通过DAC和X射线衍射技术研究NM的结构随静水压的变化,发现在高压下存在两次相变。理论方面,采用DFT,DFT-D和经典分子动力学方法对高压下NM晶体结构与热力学性质的计算^[75-78]表明在7~30 GPa NM会发生相变(图11^[77])。

1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯(DADE,FOX-7)是非常优秀的高能炸药,其爆轰性能与RDX相当,感度与TATB相近。FOX-7共有6种晶体结构,分别为 α , β , γ , δ , α° 和 ϵ ,其中 α -FOX-7在温度低于373 K左右的常压或低压下存在^[79-81],是最稳定的结构。 β , γ 和 δ

三个相在高温作用下才形成(图 12^[87]), β -FOX-7 稳定于 373~418 K^[79, 81], γ 相稳定在 418~423 K^[79, 82], δ 相稳定在 488 K 以上直至分解^[83-84]。 α° 和 ε 相为高压作用下形成的相(图 13^[88]), 分别在 2 GPa 和 4.5 GPa 下被观察到^[85-86]。所有晶型的 FOX-7 都是层状结构^[87-88]。

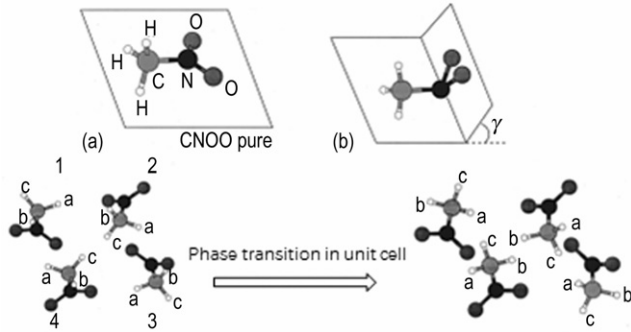


图 11 NM 的两种分子构型 ($\gamma \approx 53^\circ$), 和高压下相变的晶体结构变化^[77]

Fig.11 The two molecular configurations of NM ($\gamma \approx 53^\circ$) and the changes of the crystal structure of phase transition at high pressure^[77]

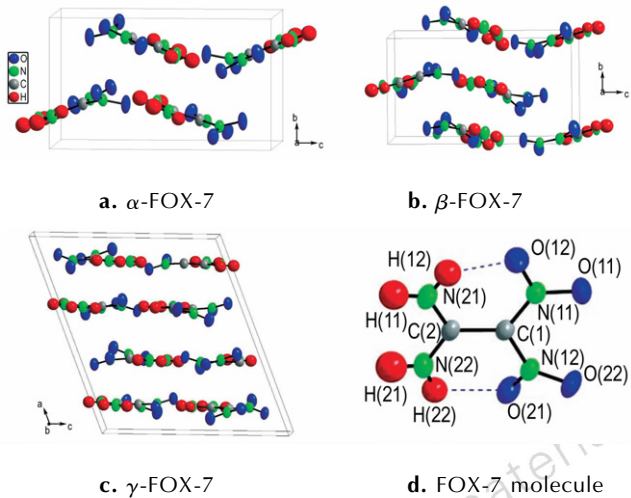
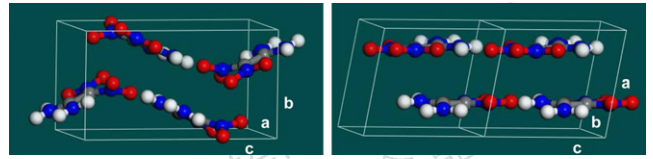


图 12 FOX-7 分子结构以及三种晶体结构^[87]

Fig.12 The molecular structure and three crystal forms of FOX-7^[87]

Zakharov V V 等^[89]在高温条件下用 X 射线衍射法结合差示扫描量热法对 FOX-7 的研究证实了 480 K 以上 δ 相的稳定存在, 在将该构型的晶体降温至室温后发生了 $\delta \rightarrow \gamma$ 相变, 得到的晶体(称为 γ°)却与正常由 $\beta \rightarrow \gamma$ 相变产生的 γ 相晶体不同, γ° -FOX-7 有更高的热稳定性, 在加温到 480K 后还能相变为 δ 相, 对其进行的红外光谱和 X 射线衍射得到的数据

指出 γ° -FOX-7 相比 γ° -FOX-7 在晶体结构上有更高的无序性。



a. α° -FOX-7 b. ε -FOX-7

图 13 FOX-7 在压力作用下形成的两种晶体结构^[88]

Fig.13 Two crystal structures formed under the action of pressure of FOX-7^[88]

越来越多的学者^[85, 88, 90-91]在计算 FOX-7 的分子结构和能量时使用了 DFT 及更精细的 DFT-D 方法, 如 Dreger Z A 等^[88, 91]的研究指出 $\alpha^\circ \rightarrow \varepsilon$ 的相变致使波浪层结构变为平面层结构, 且分子间氢键网络结构不变, 氢键键长变短, 结合 C—C 键和 C—NO₂ 键键长变短的结果可推测 ε -FOX-7 有更高的感度和稳定性。C—NO₂ 键很可能是 FOX-7 的分解触发键, 它的稳定性与 FOX-7 感度关系密切。

Bishop M M 等^[84]系统研究了 FOX-7 在高温高压下的相变过程, 并测定了相变点, 最终给出了 FOX-7 较为完整的压强-温度相分布(图 14^[84])。结果表明, FOX-7 的两个三相点分别为: 在 0.5~0.9 GPa, 180~260 °C 下的 ($\beta + \gamma + \delta$) 点, 和在 1 GPa, 300 °C 下的 ($\alpha + \beta + \delta$) 点。

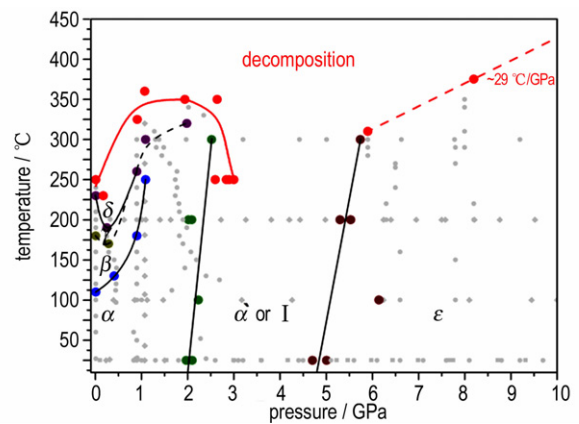


图 14 FOX-7 的相分布图^[84]

Fig.14 The phase distribution diagram of FOX-7^[84]

3.3 硝酸酯类

硝酸酯类含能材料分子内含有 O—NO₂ 结构, 主要有太安(PETN)、硝化甘油(NG)、乙醇硝酸酯、乙二醇二硝酸酯, 丙三醇硝酸酯以及硝酸纤维素等。其中

PETN 能量高,作为猛炸药爆轰性能好,相关研究较多,而其他硝酸酯类含能材料多用于发射药和推进剂。

季戊四醇四硝酸酯(PETN)作为高爆炸药威力强于RDX,但相对感度也较高,在实际应用时需要做钝化处理。PETN 主要有四种晶体结构 PETN-I^[92], PETN-II^[93], PETN-III^[95]和 PETN-IV^[95],在常温常压下 PETN 处于 I 相晶体结构属于四方晶系, I 相在接近融化的高温约 414 K 下转变为 II 相,其晶体结构属于斜方晶系(图 15^[94])。III 和 IV 相为高压相。

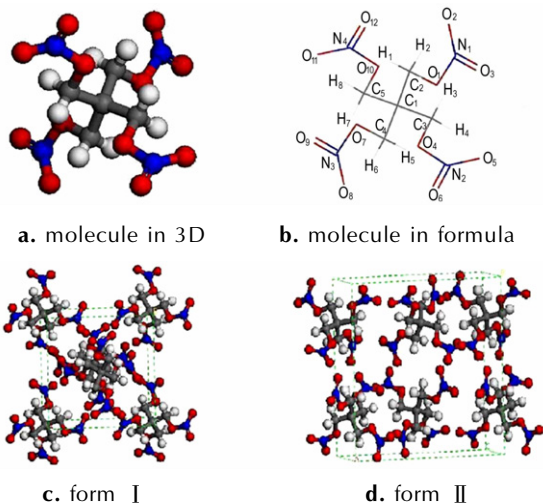


图 15 PETN 的分子构型及 I 相和 II 相的晶体结构^[94]

Fig.15 The molecule configuration and crystal structure of phases I and II of PETN^[94]

高压相变方面, Gruzdkov Y A 等^[95]在 5 GPa 左右发现了 PETN 分子结构由 S_4 转为 C_2 , 并在高温高压下可由 C_2 转为 C_1 , 即 III 相和 IV 相。随后多个研究者对这一现象展开了拉曼、红外光谱和 X 射线衍射的研究^[96-101], 在 6~14.8 GPa 内确定了 PETN-I 向 PETN-III 的转变, 而 PETN-III 的晶体结构和分子构型都未能确定, Ciezak J A 等^[99]认为 PETN-III 晶体结构与 PETN-I 相同为 $P4_2/c$, 但 III 相分子构型为 D_2 与 I 相分子构型 S_4 不同, Tschauner O 等^[100]利用 DFT 方法的理论计算结果则正好相反, III 相晶体结构为 $P2_12_2$ 与 I 相不同, 而分子构型同为 S_4 , Dreger Z A^[101]与 Gruzdkov Y A 等^[95]则认为 III 相分子构型为 C_2 。研究冲击加载下的性质^[95, 102-103]发现, 沿 110 面冲击作用下 PETN-I 会在 6.5 GPa 以上发生 I → III 相变。Dreger Z A 等^[101]用拉曼光谱, 对高温高压下 PETN 的相变做了系统研究, 发现 I → III 相变压力在常温 8.5 GPa 左右, 并在 9.2 GPa, 409 K 下确定了 IV 相的产生, 并通过测定相

变点画出了 p - T 相分布图, 如图 16^[101]。

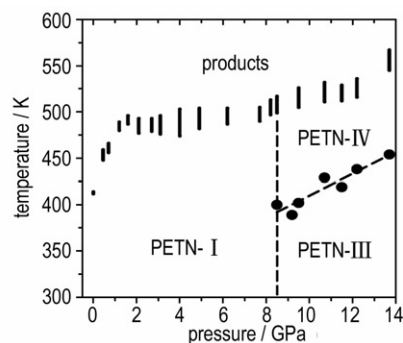


图 16 PETN 的相分布图(PETN-II 产生在分解线附近, 没有在图中标注出来)^[101]

Fig.16 The phase distribution diagram of PETN (PETN-II is generated near the decomposition line, not marked in the figure)^[101]

3.4 唑类与咪唑类

唑类含能材料一般由杂氮五元环与含能基团组成, 咪唑类含能材料一般由氮氧五元杂环与含能基团组成, 对这些含能材料的研究主要集中在合成与分解方面, 对其相变的相关研究较少, 大多不具系统性。

目前, 作为新型唑类含能离子盐材料的 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二羟胺盐(TKX-50)成为研究热点, 其爆轰性能优异, 热感度与撞击感度低, 有取代传统 CNOH 炸药的趋势, 与其相关的相变研究意义较大。

采用 DSC 研究 TKX-50 的高温反应^[104-105]发现其可以在 210~250 °C 保持热稳定不发生相变, 而最近 LuZ 等^[3]采用热重分析法、差示扫描量热法结合拉曼光谱研究了 TKX-50 的温度反应, 发现在 180 °C 左右发生了相变, 并利用从头算方法计算了拉曼光谱和晶体结构以佐证实验数据, 见图 17^[3]。

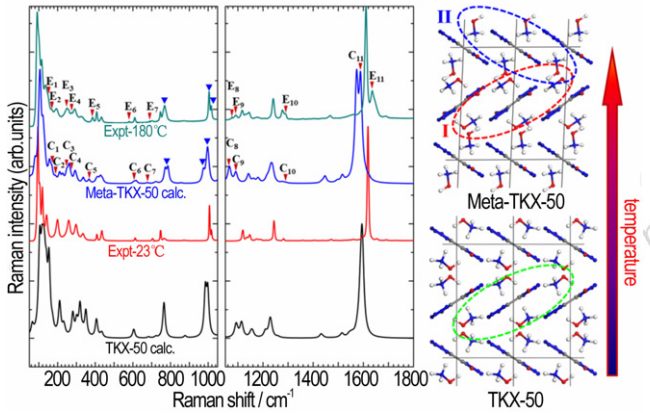
Dreger Z A 等^[106-108]研究了 0~50 GPa, 293~760 K 下 TKX-50 的结构变化, 发现在高压下恒压加温可以使 TKX-50 在分解之前经历两次带有化学反应的相变, 并给出了 p - T 相分布图, 见图 18^[107]。

3.5 笼型

笼型含能材料主要代表有四硝基金刚烷, 八硝基立方烷和六硝基六氮杂异伍兹烷(HNIW, CL-20)。其中四硝基金刚烷, 八硝基立方烷的分子对称性极高, 难以发生相变。而, CL-20 是目前实际应用的爆轰性能最强的炸药, 相较 HMX 有更高的生成焓和更好的氧平衡^[109], 且拥有较多晶型, 相变复杂。

CL-20 主要有 5 种晶型(图 19^[113, 118]): α ^[110-111], β ^[111], γ ^[112], ε ^[113]和 ζ ^[114], 其中 α -CL-20 的

晶体单元中包含 H₂O 分子^[110], 属于水合物, ϵ -CL-20 有最好的热稳定性和最高的能量密度^[115], 前 4 种晶型都可以在常温常压下存在^[116-117] 其热稳定性为 $\epsilon > \gamma > \alpha > \beta$ ^[111], ζ -CL-20 是高压下的晶型。



a. comparison of raman spectrum from experiment and calculation b. crystal structure of TKX-50 and Meta-TKX-50

图 17 温度影响 TKX-50 相变的拉曼光谱与结构图^[3]

Fig.17 Raman spectra and structure diagrams of temperature induced TKX-50 phase transition^[3]

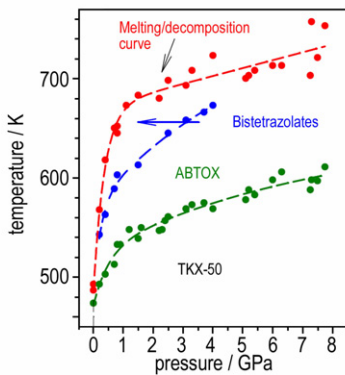


图 18 TKX-50 的相分布图^[107]

Fig.18 The phase distribution diagram of TKX-50^[107]

Gump J C 等^[119-120] 通过 X 射线衍射技术分析 ϵ -CL-20 在高温高压下相变, 发现常温下静水压达 6.3 GPa 和非静水压达 7.1 GPa 以及常压下温度达 75 °C 都无相变发生, 常压下 125 °C 开始出现明显的 $\epsilon \rightarrow \gamma$ 的转变, 150 °C 以上发生热分解。Ciezak J A 等^[114] 利用红外和拉曼光谱对 27 GPa 下 ϵ -CL-20 相变研究发现 CL-20 在 4.1 ~ 6.4 GPa 内由 ϵ 相转为 γ 相, 在 18.7 GPa 附近看到 $\gamma \rightarrow \zeta$ 相变的迹象, 而随后 Millar D I A 等^[113] 的研究发现将常温常压下的 γ -CL-20 加压至 3.3 GPa 就发生了 $\gamma \rightarrow \zeta$ 相变。

利用傅里叶变换红外 (FT-IR) 光谱分析常压下

147 ~ 159 °C 的 $\epsilon \rightarrow \gamma$, $\alpha \rightarrow \gamma$ 和 $\beta \rightarrow \gamma$ 相变的研究^[121] 得到了温度和相变率的关系, 并计算了活化能随相变率的变化, 发现在初始 5% 相变率对应的活化能几乎相等的情况下, 上述三种相变过程分别在达到了 40%, 80% 和 60% 相变率时对应的活化能也随之达到极值, 并且三个极值相差无几。但该研究未能解释其原因, 只能说明 CL-20 的相变机制极为复杂。随后 Ghosh M 等^[122] 研究了常温常压下 $\beta \rightarrow \epsilon$ 以及 $\beta \rightarrow \alpha$ 的相变过程, 其中后者在相变过程中需要有水分子的参与, 且后者在宏观上的相变速度远快于前者。

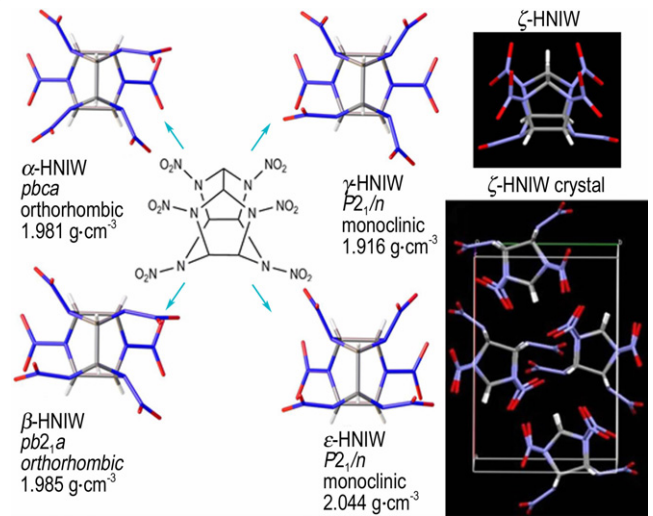


图 19 CL-20 的各种晶型及其分子构型^[113, 118]

Fig.19 The various crystal forms and molecular configurations of CL-20^[113, 118]

理论方面, Xu X J 等^[123] 采用 DFT 方法计算了 α , β , γ 和 ϵ 4 种 CL-20 晶型的能带、密利根布居、态密度等, 并结合分析带隙特点指出 N—NO₂ 很有可能是热分解的触发键, 4 种晶型的感度排序为: $\epsilon < \beta < \gamma < \alpha$, 在压力作用下 ϵ -CL-20 的压缩性是各向异性的, 且压力越大带隙越小, 感度越高, 在压力达到 400 GPa 时有产生金属性的趋势 (图 20^[123]), 态密度曲线在高压下趋于平滑表明电子可出现在任何能量区域, 是金属化的表现。

ϵ -CL-20 与不同添加剂或粘合剂混合后可能降低感度并影响其 $\epsilon \rightarrow \gamma$ 温度相变, 多项研究发现^[118, 124-125], 在与拥有较高偶极矩或含有 CL-20 溶解基团的材料混合后 ϵ -CL-20 更容易极化, 致使 $\epsilon \rightarrow \gamma$ 相变发生, 而 ϵ -CL-20 分别与 TATB、聚乙烯 (PE)、高氯酸铵 (AP) 和铝 (Al) 混合后, 其相变特性并无改变。分别与聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 和聚醚酰亚胺 (PEI) 混合

后相变被抑止直到分解,其中 Zhang P 等^[124]的研究发现纯 ϵ -CL-20 在 150 °C 发生完全的向 γ 相的转变,并且冷却后不能发生逆相变,而 Liu Y 等^[118]在对 CL-20 温度相变的研究中发现这一相变过程开始发生于 150 °C 直到 180 °C 时相变完成,这种不同很有可能是由所研究样品的差异性导致的。进一步的研究给出了解释^[118]: 样品的相变初始温度随样品纯度提高和粒径减小而升高。

最近,Zhang J-Y 等^[126]结合上述结果选用初始相变温度为 135 °C 并能在 180 °C 产生完全相变的 ϵ -CL-20 样品,与不同添加剂混合制成混合炸药,并对这些混合炸药样品进行 30~180 °C 的等速率缓慢加温,得到不同样品的初始相变温度,达到 50% 相变率的温度和 180 °C 下样品的相变率,对 CL-20 炸药实验和制造中的降低热感度问题有指导意义。

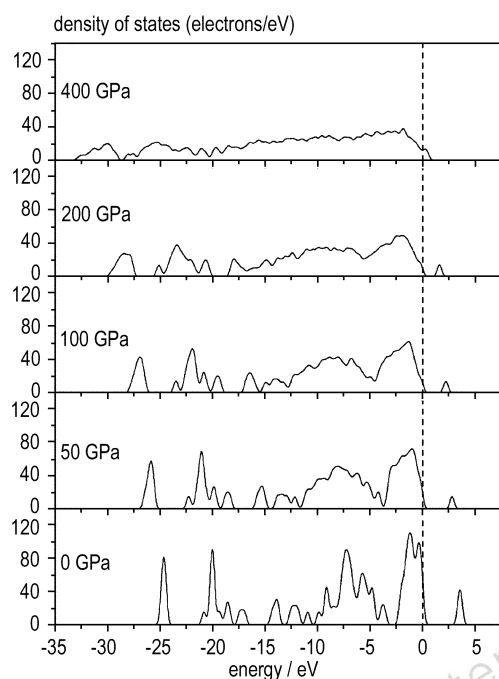


图 20 ϵ -CL-20 在不同压强下态密度与能量的关系^[123]

Fig. 20 Relationship between state density and energy of ϵ -CL-20 under different pressure^[123]

CL-20 相变种类繁多机制复杂,现有的研究离散性较强,在解释相变上难以得到一些有力的结论,需要更多的研究来细化这些过程。

4 总结

本文综述了含能材料相变的研究近况,多种常见含能材料如 RDX, HMX, FOX-7, PETN, CL-20 等研究

较多且更深入广泛,上述含能材料(包括部分混合炸药)在高温高压下的多种相结构被揭示,通过精确的理论与实验研究确定了晶体结构信息与相变点和相应的相分布图以及部分相变机理。然而目前的研究还不够完善,其中没有研究清楚甚至尚未涉及但亟待解决的问题综合有以下几点:

(1) 多种拥有复杂相变机制的含能材料(CL-20, TKX-50 等)的高温高压行为尚不清楚。

(2) 部分含能材料在高压下仍存在未知相变的可能,如 RDX 等。

(3) 一些含能材料如 PETN 的部分相的晶体结构尚不清楚,需要理论计算的预测和验证。

(4) 相变的深层次理论机理揭示不足,大量报道只发现了相变过程而未能深究其机制原理,甚至没有确定的相变点,需要更多高精度理论计算的支持。

(5) 混合炸药相变的微观机理研究较少,特别是在微观下不同炸药分子混合后温度压力行为的第一性原理理论研究亟待开展。

参考文献:

- [1] Bershtein V A, Egorov V M. Differential scanning calorimetry of polymers: physics, chemistry, analysis, technology [M]. UK: Ellis Horwood. 1994.
- [2] Broido A. A simple, sensitive graphical method of treating thermogravimetric analysis data [J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 1969, 7(10): 1761-1773.
- [3] Lu Z, Xue X, Meng L, et al. Heat-induced solid-solid phase transformation of TKX-50 [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(15): 8262-8271.
- [4] Jayaraman A. Diamond anvil cell and high-pressure physical investigations [J]. *Review of Modern Physics*, 1983, 55(55): 65-108.
- [5] Alberi G, Baldracchini F. X-ray diffraction in crystals, imperfect crystals, and amorphous bodies [J]. *Physics Today*, 1964, 17(4): 70-72.
- [6] K K, H K, I I, et al. Ultrasensitive chemical analysis by Raman spectroscopy [J]. *ChemInform*, 1999, 30(50): 2957-2976.
- [7] Günzler H, Gremlich H U. IR spectroscopy: an introduction [M]. Wiley-VCH, 2002.
- [8] Yoo C S, Cynn H. Equation of state, phase transition, decomposition of β -HMX (octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine) at high pressures [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1999, 111(22): 10229-10235.
- [9] 李俊, 李加波, 周显明, 等. 纳秒激光冲击加载的全过程诊断 [J]. 高压物理学报, 2011, 26(4): 369-374.
Li Jun, Li Jia-bo, ZHOU Xian-ming, et al. An integrated velocity profile measurement from nanosecond pulse laser-driven mini-flyer to shocked sample [J]. *Chinese Journal of High Pressure Physics*, 2011, 26(4): 369-374.
- [10] Cohen A J, Mori-Sanchez P, Yang W. Insights into current limitations of density functional theory [J]. *Science*, 2008, 321(5890): 792-794.
- [11] Grimme S. Semiempirical GGA-type density functional construc-

- ted with a long-range dispersion correction[J]. *Journal of computational chemistry*, 2006, 27(15): 1787–1799.
- [12] Cui Q, Elstner M, Kaxiras E, et al. A QM/MM implementation of the self-consistent charge density functional tight binding (SCC-DFTB) method[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2001, 105(2): 569–585.
- [13] Urban M, Noga J, Cole S J, et al. Towards a full CCSDT model for electron correlation[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1985, 83(8): 4041–4046.
- [14] Rapaport D C. The art of molecular dynamics simulation[M]. Cambridge University Press, 2004.
- [15] Sun H. COMPASS: an ab initio force-field optimized for condensed-phase applications overview with details on alkane and benzene compounds [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1998, 102(38): 7338–7364.
- [16] Smith G D, Bharadwaj R K. Quantum chemistry based force field for simulations of HMX[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1999, 103(18): 3570–3575.
- [17] Van Duin A C, Dasgupta S, Lorant F, et al. ReaxFF: a reactive force field for hydrocarbons[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2001, 105(41): 9396–9409.
- [18] Liu L, Liu Y, Zybin S V, et al. ReaxFF-Ig: correction of the ReaxFF reactive force field for London dispersion, with applications to the equations of state for energetic materials[J]. *The journal of physical chemistry A*, 2011, 115(40): 11016–11022.
- [19] Andreoni W, Curioni A. New advances in chemistry and materials science with CPMD and parallel computing[J]. *Parallel Computing*, 2000, 26(7–8): 819–842.
- [20] Hakey P, Ouellette W, Zubieta J, et al. Redetermination of cyclotrimethyl-ene-trinitramine [J]. *Acta crystallographica Section E, Structure reports online*, DOI: 10.1107/S1600536808019727.
- [21] Millar D I, Oswald I D, Francis D J, et al. The crystal structure of beta-RDX—an elusive form of an explosive revealed[J]. *Chemical communications*, 2009, 5): 562–564.
- [22] Miller P J, Block S, Piermarini G J. Effects of pressure on the thermal decomposition kinetics, chemical reactivity and phase behavior of RDX[J]. *Combustion and Flame*, 1991, 83(1–2): 174–184.
- [23] Davidson A J, Oswald I D H, Francis D J, et al. Explosives under pressure—the crystal structure of γ -RDX as determined by high-pressure X-ray and neutron diffraction [J]. *Cryst Eng Comm*, 2008, 10(2): 162–165.
- [24] Ciezak J A, Jenkins T A. The Low-temperature high-pressure phase diagram of energetic materials: I. hexahydro-1, 3, 5-trinitro-s-triazine [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2008, 33(5): 390–395.
- [25] Ciezak J A, Jenkins T A, Liu Z, et al. High-pressure vibrational spectroscopy of energetic materials: Hexahydro-1, 3, 5-trinitro-1, 3, 5-triazine[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2007, 111(1): 59–63.
- [26] Millar D I, Oswald I D, Barry C, et al. Pressure-cooking of explosives—the crystal structure of epsilon-RDX as determined by X-ray and neutron diffraction [J]. *Chemical communications*, 2010, 46(31): 5662–5664.
- [27] Pereverzev A, Sewell T D, Thompson D L. Molecular dynamics study of the pressure-dependent terahertz infrared absorption spectrum of alpha- and gamma-RDX [J]. *J Chem Phys*, 2013, 139(4): 044108.
- [28] Wu Q, Zhu W, Xiao H. Periodic DFT study of structural, electronic, absorption, and thermodynamic properties of crystalline α -RDX under hydrostatic compression [J]. *Structural Chemistry*, 2013, 25(2): 451–461.
- [29] Sorescu D C, Rice B M. RDX compression, $\alpha \rightarrow \gamma$ phase transition, and shock hughoniot calculations from density-functional-theory-based molecular dynamics simulations[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(35): 19547–19557.
- [30] Yuan J, Ji G, Chen X, et al. Phase transition, thermodynamics properties and IR spectrum of α - and γ -RDX: First principles and MD studies[J]. *Chemical Physics Letters*, 2016, 644: 250–254.
- [31] Miao M S, Dreger Z A, Winey J M, et al. Density functional theory calculations of pressure effects on the vibrational structure of alpha-RDX[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2008, 112(47): 12228–12234.
- [32] Gao C, Zhang C, Sui Z, et al. Phase transition of RDX under high pressure upto 50 GPa [C] // 26th ICDERS. Boston, MA, USA. 2017.
- [33] Infante Castillo R, Pacheco Londoño L C, Hernández Rivera S P. Monitoring the $\alpha \rightarrow \beta$ solid-solid phase transition of RDX with Raman spectroscopy: A theoretical and experimental study [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2010, 970(1–3): 51–58.
- [34] Torres P, Mercado L, Cotte I, et al. Vibrational spectroscopy study of β and α RDX deposits[J]. *J Phys Chem. B*, 2004, 108(26): 8799–8805.
- [35] Goldberg I G, Swift J A. New Insights into the metastable β form of RDX[J]. *Crystal Growth & Design*, 2012, 12(2): 1040–1045.
- [36] Figueroa-Navedo A M, Ruiz-Caballero J L, Pacheco-Londoño L C, et al. Characterization of α - and β -RDX polymorphs in crystalline deposits on stainless steel substrates [J]. *Crystal Growth & Design*, 2016, 16(7): 3631–3638.
- [37] Ruiz-Caballero J L, Aparicio-Bolano J A, Figueroa-Navedo A M, et al. Optical properties of beta-RDX thin films deposited on gold and stainless steel substrates calculated from Reflection-absorption Infrared spectra[J]. *Applied Spectroscopy*, 2017, 71(8): 1990–2000.
- [38] Baer B J, Oxley J, Nicol M. The phase diagram of rdx (hexahydro-1,3,5-trinitro-s-triazine) under hydrostatic pressure [J]. *High Pressure Research*, 1990, 2(2): 99–108.
- [39] Dreger Z A, Gupta Y M. Phase diagram of hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine crystals at high pressures and temperatures[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2010, 114(31): 8099–8105.
- [40] Patterson J E, Dreger Z A, Gupta Y M. Shock wave-induced phase transition in RDX single crystals [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2007, 111(37): 10897–10904.
- [41] Dang N C, Dreger Z A, Gupta Y M, et al. Time-resolved spectroscopic measurements of shock-wave induced decomposition in cyclotrimethylene trinitramine (RDX) crystals: anisotropic response[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2010, 114(43): 11560–11566.
- [42] Bedrov D, Hooper J B, Smith G D, et al. Shock-induced transformations in crystalline RDX: A uniaxial constant-stress Hugoniot molecular dynamics simulation study[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2009, 131(3): 034712.
- [43] Goetz F, Brill T B, Ferraro J R. Pressure dependence of the Raman and infrared spectra of .alpha.-, .beta.-, .gamma.-, and .delta.-octahydro-1, 3, 5, 7-tetranitro-1, 3, 5, 7-tetrazocine [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1978, 82(17): 1912–1917.
- [44] Cady H H, Larson A C, Cromer D T. The crystal structure of α -HMX and a refinement of the structure of β -HMX [J]. *Acta*

- Crystallographica*, 1963, 16(7): 617–623.
- [45] Main P, Cobbleddick R E, Small R W H. Structure of the fourth form of 1, 3, 5, 7-tetranitro-1, 3, 5, 7-tetraazacyclooctane (γ -HMX), $2C_4H_8N_8O_8 \cdot 0.5H_2O$ [J]. *Acta Crystallographica*, 1985, 41(9): 1351–1354.
- [46] Cobbleddick R E, Small R W H. The crystal structure of the δ -form of 1, 3, 5, 7-tetranitro-1, 3, 5, 7-tetraazacyclooctane (δ -HMX) [J]. *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 1974, 30(8): 1918–1922.
- [47] Cady H H, Smith L C. Studies on the polymorphs of HMX[M]. Los Alamos Scientific Laboratory of the University of California. 1962.
- [48] Saw C K. Kinetics of HMX and phase transitions: effects of grain size at elevated temperature [R]. No. UCRL-JC-145228, Lawrence Livermore National Lab, CA (US), 2002.
- [49] Landers A G, Brill T B. Pressure-temperature dependence of the β - δ polymorph interconversion in octahydro-1, 3, 5, 7-tetranitro-1, 3, 5, 7-tetrazocine [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1980, 84(26): 3573–3577.
- [50] Herrmann M, Engel W, Eisenreich N. Thermal analysis of the phases of HMX using X-ray diffraction [J]. *Zeitschrift Für Kristallographie*, 1993, 204(Part-1): 121–128.
- [51] Korsunskii B L, Aldoshin S M, Vozchikova S A, et al. A new crystalline HMX polymorph: ϵ HMX [J]. *Russian Journal of Physical Chemistry B*, 2011, 4(6): 934–941.
- [52] 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.
- [53] Lu L-Y, Wei D-Q, Chen X-R, et al. The pressure-induced phase transition of the solid β -HMX [J]. *Molecular Physics*, 2009, 107(22): 2373–2385.
- [54] Cui H-L, Ji G-F, Chen X-R, et al. Phase transitions and mechanical properties of octahydro-1, 3, 5, 7-tetranitro-1, 3, 5, 7-tetrazocine in different crystal phases by molecular dynamics simulation [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2010, 55(9): 3121–3129.
- [55] 周婷婷, 黄风雷. HMX 不同晶型热膨胀特性及相变的 ReaxFF 分子动力学模拟 [J]. *物理学报*, 2012, 61(24): 246501.
ZHOU Ting-ting, HUANG Feng-lei. Thermal expansion behaviors and phase transitions of HMX polymorphs via ReaxFF molecular dynamics simulations [J]. *Acta Phys Sin*, 2012, 61(24): 246501.
- [56] Ge N N, Wei Y K, Ji G F, et al. Initial decomposition of the condensed-phase β -HMX under shock waves: molecular dynamics simulations [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2012, 116(46): 13696–13704.
- [57] Ge N N, Wei Y K, Song Z F, et al. Anisotropic responses and initial decomposition of condensed-phase β -HMX under shock loadings via molecular dynamics simulations in conjunction with multiscale shock technique [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2014, 118(29): 8691–8699.
- [58] Cui H L, Ji G F, Chen X R, et al. First-principles study of high-pressure behavior of solid β -HMX [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2009, 114(2): 1082–1092.
- [59] Long Y, Chen J. Theoretical study of phonon density of states, thermodynamic properties and phase transitions for HMX [J]. *Philosophical Magazine*, 2014, 94(23): 2656–2677.
- [60] Asay B W, Henson B F, Smilowitz L B, et al. On the difference in impact sensitivity of β and δ HMX [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2003, 21(4): 223–235.
- [61] 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]. *Thermochemical Acta*, 2003, 401(1): 1–7.
- [62] Burnham A K, Weese R K, Weeks B L. A distributed activation energy model of thermodynamically inhibited nucleation and growth reactions and its application to the β - δ phase transition of HMX [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108(50): 19432–19441.
- [63] Czernski H, Greenaway M W, Proud W G, et al. β - δ Phase transition during dropweight impact on cyclotetramethylene-tetranitroamine [J]. *Journal of Applied Physics*, 2004, 96(8): 4131–4134.
- [64] Henson B F, Asay B W, Sander R K, et al. Dynamic measurement of the HMX β - δ phase transition by second harmonic generation [J]. *Physical Review Letters*, 1999, 82(6): 1213–1216.
- [65] 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.
- [66] Dai X, Xu J, Wen Y, et al. Delay mechanism of $\beta \rightarrow \delta$ phase transition of cyclotetramethylene tetranitramine in polymer bonded explosive formulations by heat conduction obstacle [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2016, 41(4): 637–640.
- [67] Vrcelj R M, Gallagher H G, Sherwood J N. Polymorphism in 2, 4, 6-trinitrotoluene crystallized from solution [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2001, 123(10): 2291–2295.
- [68] Vrcelj R M, Sherwood J N, Kennedy A R, et al. Polymorphism in 2, 4, 6-trinitrotoluene [J]. *Crystal Growth & Design*, 2003, 3(6): 1027–1032.
- [69] Stevens L L, Velisavljevic N, Hooks D E, et al. The high-pressure phase behavior and compressibility of 2, 4, 6-trinitrotoluene [J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 93(8): 081912.
- [70] Bowden P R, Chellappa R S, Dattelbaum D M, et al. The high-pressure phase stability of 2, 4, 6-trinitrotoluene (TNT) [J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2014, 500(5): 052006.
- [71] Cromer D T, Ryan R R, Schiferl D. The structure of nitromethane at pressures of 0.3 to 6.0 GPa [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1985, 89(11): 2315–2318.
- [72] Courtecuisse S, Cansell F, Fabre D, et al. Phase transitions and chemical transformations of nitromethane up to 350 °C and 35 GPa [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1995, 102(2): 968–974.
- [73] Courtecuisse S, Cansell F, Fabre D, et al. Comparative Raman spectroscopy of nitromethane-h₃, nitromethane-d₃, and nitroethane up to 20 GPa [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1998, 108(17): 7350–7355.
- [74] Citroni M, Datchi F, Bini R, et al. Crystal structure of nitromethane up to the reaction threshold pressure [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2008, 112(4): 1095–1103.
- [75] Sorescu D C, Rice B M, Thompson D L. Theoretical studies of solid nitromethane [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2000, 104(35): 8406–8419.
- [76] Reed E J, Joannopoulos J D, Fried L E. Electronic excitations in shocked nitromethane [J]. *Physical Review B*, 2000, 62(24): 16500–16509.
- [77] Margetis D, Kaxiras E, Elstner M, et al. Electronic structure of solid nitromethane: Effects of high pressure and molecular vacancies [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2002, 117(2): 788–799.

- [78] 张力, 陈朗. 固相硝基甲烷相变的第一性原理计算[J]. 物理学报, 2014, 63(9): 349-358.
ZHANG Li, CHEN Lang. First principles calculations of solid phase transition of nitromethane[J]. *Acta Phys Sin*, 2014, 63(9): 349-358.
- [79] Zakharov V V, Chukanov N V, Chervonnyi A D, et al. Kinetics of reversible polymorphic transition in energetic materials. Phase transitions $\alpha \rightarrow \beta$ and $\beta \rightarrow \alpha$ in 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene[J]. *Russian Journal of Physical Chemistry B*, 2015, 8(6): 822-828.
- [80] Burnham A K, Weese R K, Wang R, et al. Solid-solid phase transition kinetics of FOX-7[R]. No. UCRL-CONF-213671. Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL), Livermore, CA, 2005.
- [81] Kempa P B, Herrmann M. Temperature resolved X-ray diffraction for the investigation of the phase transitions of FOX-7[J]. *Particle & Particle Systems Characterization*, 2005, 22(6): 418-422.
- [82] Zakharov V V, Chukanov N V, Chervonnyi A D, et al. Kinetics of direct and reverse polymorphic transformations in molecular crystals of energetic compounds[J]. *Russian Chemical Bulletin*, 2016, 65(1): 91-97.
- [83] Bishop M M, Velisavljevic N, Chellappa R, et al. High pressure-temperature phase diagram of 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene (FOX-7)[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2015, 119(37): 9739-9747.
- [84] Bishop M M. 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene (FOX-7) under high pressure-temperature[D]. Birmingham: The University of Alabama, 2016.
- [85] Hunter S, Coster P L, Davidson A J, et al. High-pressure experimental and DFT-D structural studies of the energetic material FOX-7[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(5): 2322-2334.
- [86] Dreger Z A, Tao Y, Gupta Y M. Polymorphs of 1,1-diamino-2,2-dinitroethene (FOX-7): Isothermal compression versus isobaric heating[J]. *Chemical Physics Letters*, 2013, 584: 83-87.
- [87] 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.
- [88] 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.
- [89] Zakharov V V, Chukanov N V, Dremova N N, et al. High-temperature structural transformations of 1,1-diamino-2,2-dinitroethene (FOX-7)[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2016, 41(6): 1006-1012.
- [90] Averkiev B B, Dreger Z A, Chaudhuri S. Density functional theory calculations of pressure effects on the structure and vibrations of 1,1-diamino-2,2-dinitroethene (FOX-7)[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2014, 118(43): 10002-10010.
- [91] Dreger Z A, Stash A I, Yu Z-G, et al. High-pressure structural response of an insensitive energetic crystal: 1,1-diamino-2,2-dinitroethene (FOX-7)[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(48): 27600-27607.
- [92] Olinger B, Halleck P M, Cady H H. The isothermal linear and volume compression of pentaerythritol tetranitrate (PETN) to 10 GPa (100 kbar) and the calculated shock compression[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1975, 62(11): 4480-4483.
- [93] Cady H H, Larson A C. Pentaerythritol tetranitrate II: its crystal structure and transformation to PETN I; an algorithm for refinement of crystal structures with poor data[J]. *Acta Crystallographica Section B*, 1975, 31(7): 1864-1869.
- [94] Tan J J, Hu C E, Li Y, et al. Theoretical predictions of lattice parameters and mechanical properties of pentaerythritol tetranitrate under the temperature and pressure by molecular dynamics simulations[J]. *Acta Physica Polonica A*, 2017, 131(1): 318-323.
- [95] Gruzdkov Y A, Dreger Z A, Gupta Y M. Experimental and theoretical study of pentaerythritol tetranitrate conformers[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2004, 108(29): 6216-6221.
- [96] Lipinska-Kalita K E, Pravica M G, Nicol M. Raman scattering studies of the high-pressure stability of pentaerythritol tetranitrate, $C(CH_2ONO_2)_4$ [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(41): 19223-19227.
- [97] Ciezak J A, Byrd E F, Rice B M. Exploring the high-pressure behavior of PETN: A combined quantum mechanical and experimental study[M]. Army Research Lab Aberdeen Proving Ground MD, 2006.
- [98] Pravica M, Lipinska-Kalita K, Quine Z, et al. Studies of phase transitions in PETN at high pressures[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2006, 67(9-10): 2159-2163.
- [99] Ciezak J A, Jenkins T A. New outlook on the high-pressure behavior of pentaerythritol tetranitrate[M]. Army Research Lab Aberdeen Proving Ground MD Weapons and Materials Research Directorate, 2007.
- [100] Tschauner O, Kiefer B, Lee Y, et al. Structural transition of PETN-I to ferroelastic orthorhombic phase PETN-III at elevated pressures[J]. *J Chem Phys*, 2007, 127(9): 094502.
- [101] Dreger Z A, Gupta Y M. High pressure-high temperature polymorphism and decomposition of pentaerythritol tetranitrate (PETN)[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2013, 117(25): 5306-5313.
- [102] Gruzdkov Y A, Gupta Y M. Shock wave initiation of pentaerythritol tetranitrate single crystals: Mechanism of anisotropic sensitivity[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2000, 104(47): 11169-11176.
- [103] Hemmi N, Dreger Z A, Gruzdkov Y A, et al. Raman spectra of shock compressed pentaerythritol tetranitrate single crystals: anisotropic response[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(42): 20948-20953.
- [104] Fischer N, Fischer D, Klapötke T M, et al. Pushing the limits of energetic materials—the synthesis and characterization of dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(38): 20418-20422.
- [105] Klapötke T M, Chapman R D. Progress in the area of high energy density materials[M]. 50 Years of Structure and Bonding—The Anniversary Volume. Springer International Publishing, 2015: 49-63.
- [106] Dreger Z A, Tao Y, Averkiev B B, et al. High-pressure stability of energetic crystal of dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate: Raman spectroscopy and DFT calculations[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2015, 119(22): 6836-6847.
- [107] Dreger Z A, Breshike C J, Gupta Y M. High pressure-high temperature phase diagram of an energetic crystal: Dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate (TKX-50)[J]. *Chemical Physics Letters*, 2017, 679: 212-218.
- [108] Dreger Z A, Stash A I, Yu Z-G, et al. High-pressure structural response of an insensitive energetic crystal: Dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate (TKX-50)[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(10): 5761-5767.

- [109] Geetha M, Nair U R, Sarwade D B, et al. Studies on CL-20: The most powerful high energy material[J]. *Journal of Thermal Analysis & Calorimetry*, 2003, 73(3): 913–922.
- [110] Foltz M F, Coon C L, Garcia F, et al. The thermal stability of the polymorphs of hexanitrohexaazaisowurtzitane, Part I[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1994, 19(1): 133–144.
- [111] Foltz M F, Coon C L, Garcia F, et al. The thermal stability of the polymorphs of hexanitrohexaazaisowurtzitane, Part II[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1994, 19(3): 133–144.
- [112] Russell T P, Miller P J, Piermarini G J, et al. High-pressure phase transition in γ -hexanitrohexaazaisowurtzitane[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1992, 96(13): 5509–5512.
- [113] Millar D I A, Maynard-Casely H E, Kleppe A K, et al. Putting the squeeze on energetic materials—structural characterisation of a high-pressure phase of CL-20[J]. *Cryst Eng Comm*, 2010, 12(9): 2524–2527.
- [114] Ciezak J A, Jenkins T A, Liu Z. Evidence for a high-pressure phase transition of ϵ -2, 4, 6, 8, 10, 12-hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20) using vibrational spectroscopy[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2007, 32(6): 472–477.
- [115] Jin S, Shu Q, Chen S, et al. Preparation of ϵ -HNIW by a One-Pot Method in concentrated nitric acid from tetraacetyl diformylhexaazaisowurtzitane[J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2010, 32(6): 468–471.
- [116] Bazaki H, Kawabe S, Miya H, et al. Synthesis and sensitivity of hexanitrohexaaza-isowurtzitane (HNIW) [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1998, 23(6): 333–336.
- [117] Yan Q-L, Zeman S, Svoboda R, et al. The effect of crystal structure on the thermal reactivity of CL-20 and its C4-bonded explosives[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2012, 112(2): 837–849.
- [118] Liu Y, Li S, Wang Z, et al. Thermally induced polymorphic transformation of hexanitrohexaazaisowurtzitane (HNIW) investigated by in-situ X-ray powder diffraction[J]. *Central European Journal of Energetic Materials*, 2016, 13(4): 1023–1037.
- [119] Gump J C, Peiris S M. Phase transitions and isothermal equations of state of epsilon hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20) [J]. *Journal of Applied Physics*, 2008, 104(8): 083509.
- [120] Gump J C. High-pressure structural study of epsilon HNIW (CL-20) [M]. *Shock Compression of Condensed Matter—: Conference of the American Physical Society Topical Group on Shock Compression of Condensed Matter*, 2004, 706: 963–966.
- [121] Li J, Brill T B. Kinetics of solid polymorphic phase transitions of CL-20 [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2007, 32(4): 326–3230.
- [122] Ghosh M, Venkatesan V, Mandave S, et al. Probing crystal growth of ϵ - and α -CL-20 polymorphs via metastable phase transition using microscopy and vibrational spectroscopy [J]. *Crystal Growth & Design*, 2014, 14(10): 5053–5063.
- [123] Xu X J, Zhu W H, Xiao H M. DFT studies on the four polymorphs of crystalline CL-20 and the influences of hydrostatic pressure on ϵ -CL-20 crystal [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2007, 111(8): 2090–2097.
- [124] Zhang P, Xu J-J, Guo X-Y, et al. Effect of additives on polymorphic transition of ϵ -CL-20 in castable systems [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2014, 117(2): 1001–1008.
- [125] Guo C, Wang D, Gao B, et al. Solid-solid phase transition study of ϵ -CL-20/binder composites [J]. *RSC Adv*, 2016, 6(2): 859–865.
- [126] Zhang J-Y, Guo X-Y, Jiao Q-J, et al. Phase transitions of ϵ -HNIW in compound systems [J]. *AIP Advances*, 2016, 6(5): 055016.

Review on the Phase Transition of Energetic Materials

XU Wei-sen¹, YUAN Jiao-nan^{1,2}, ZHANG Xiu-qing^{1,2}, HU Yan-fei^{1,3}, TIAN Xin^{1,4}, REN Hai-chao¹,
JI Guang-fu¹, ZHAO Feng¹

(1. Institute of Fluid Physics, CAEP, Mianyang 621999, China; 2. College of Physical Science and Technology, Sichuan University, Chengdu 610065, China; 3. School of Physics and Electronic Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China; 4. School of Materials Science and Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 611756, China)

Abstract: We reviewed the methods usually applied to the phase transition of energetic materials. Meanwhile, we introduced the commonly used experimental techniques of thermal analysis, ultrahigh pressure and impact loading, as well as many first-principle methods and molecular dynamics theoretical simulation methods, with their application scopes. Furthermore, the multiphase structures of nitramines, nitrides, nitrates, azoles and furazanes, as well as cage-like energetic materials under high temperature and pressure were summarized. The molecular configurations and crystal structures of these energetic materials (including partially mixed explosives) in different phases are introduced. Moreover, the phase transition characteristics and corresponding phase distributions of some materials under static and shock loading conditions are summarized too. The phase transition mechanisms revealed by high-precision theoretical simulations of some common energetic materials were reviewed. It should be noted that some results of phase transition points of energetic materials with several complicated phase transition mechanisms are inconsistent with one another. For example, the crystal and molecular structures of some phases of PETN differ one another in different reports. Finally, we found that the profound theoretical mechanism of large amounts of phase transitions is not sufficiently revealed, and the microscopic mechanism of the phase transition of mixed explosives remains lack.

Key words: energetic materials; phase transformation; crystal structure; first-principle

CLC number: TJ55

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2018.01.003