

文章编号:1006-9941(2022)06-0622-17

高温高压下单质炸药结构演化的研究进展

邓志颖,王毅,齐广宇,张庆华

(中国工程物理研究院化工材料研究所,四川绵阳621999)

摘要: 炸药的安全性能和起爆过程与其在高温高压下的行为密切相关,开展炸药的高温高压研究对于深入理解其安全本质及起爆性能意义重大。本文综述了12种单质炸药的高温高压结构演化研究结果,主要包括以环三亚甲基三硝胺(RDX)和环四亚甲基四硝胺(HMX)为代表的硝胺类炸药,以季戊四醇四硝酸酯(PETN)、2,4,6-三硝基甲苯(TNT)为代表的经典硝酸酯基、硝基类炸药以及以2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪-1-氧化物(LLM-105)和1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二羟胺盐(TKX-50)为代表的新型高能低感炸药等,详细总结了这些炸药在高温高压作用下的相变过程,并对比了不同研究者关于同种材料研究结果的异同,为开展新型单质炸药的高温高压研究提供一定参考。

关键词: 炸药;高温高压;结构演化;相变**中图分类号:** TJ55; O64**文献标志码:** A**DOI:**10.11943/CJEM2021239

1 引言

高压科学是研究物质在高压及超高压下物化性质及结构变化规律的一门学科,它与物理、化学和材料等研究领域联系紧密。随着高压技术的不断发展,研究人员已经可以通过高压装置得到百吉帕级的超高压强。在高压作用下,物质的能带、电子结构和晶体结构会随着化合物体积和原子间距的不断减小而发生变化,产生高压相变;另外,高压作用可产生与常压条件下完全不同的化学反应活性、反应机制以及反应动力学过程,对获取新物质结构和新化合物有很大帮助^[1]。对于材料的加压方式有静、动高压之分,静高压加压是用静态压缩方法对材料进行加压,过程足够缓慢,为等温压缩;动高压加压是用脉冲加载方法对材料进行加

压,为绝热压缩。当前的高压实验多以静高压实验为主,实验室中常用的静高压加压装置为金刚石对顶砧(DAC)装置。除了加压装置,表征技术也很重要。静高压实验中常用的表征手段有高压拉曼散射、红外吸收光谱,同步辐射X射线衍射等。另外,在金刚石对顶砧实验中可以通过内置电阻丝或激光加热提升样品温度,耦合高温高压条件,对材料的高温高压结构演化情况进行全面探究,绘制材料的高温-高压相图,从而丰富对材料在高温高压分解前状态的认识。

单质炸药是一类在适当外界刺激(力、热、冲击等)下能快速发生化学反应,并释放出大量热量和气体的分子晶体材料^[2]。在分子晶体材料中,普遍存在着多晶型现象,即相同的分子由于结晶条件或处于外部环境的差异而具有不同的晶体结构^[3]。单质炸药晶体也通常具有多晶型现象,比如经典的硝胺类炸药环四亚甲基四硝胺(HMX),在常压条件下,它具有 α 、 β 、 γ 和 δ 四种晶型^[4],而不同晶型HMX会展现出不同的密度、机械感度、稳定性等性质。由此可见,开展单质炸药多晶型结构调控研究,对理解和建立单质炸药结构与性能关系具有重要意义。

温度和压力是两个重要的物理学参量,能显著影响单质炸药晶体的结晶行为和晶相结构转变,高温高压技术逐渐发展为研究单质炸药晶体结构演化的重要

收稿日期: 2021-09-08; **修回日期:** 2021-09-23**网络出版日期:** 2022-02-21**基金项目:** 中国工程物理研究院院长基金资助(YZJLX2019006),国家自然科学基金资助(22075259)**作者简介:** 邓志颖(1998-),男,硕士研究生,主要从事含能材料高温高压行为研究。e-mail: dengzhiying1998@163.com**通信联系人:** 王毅(1988-),男,副研究员,主要从事含能分子设计与合成研究。e-mail: ywang0521@caep.cn

齐广宇(1990-),男,助理研究员,主要从事含能材料高温高压行为研究。e-mail: qiguangyu@caep.cn

引用本文: 邓志颖,王毅,齐广宇,等. 高温高压下单质炸药结构演化的研究进展[J]. 含能材料, 2022, 30(6):622-638.DENG Zhi-ying, WANG Yi, QI Guang-yu, et al. Progress in Structural Evolution of Explosives under High-temperature and High-pressure[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2022, 30(6):622-638.

手段,受到了越来越多的关注。本文重点综述了目前广泛使用的经典炸药,如环三亚甲基三硝胺(RDX)、三硝基甲苯(TNT),以及近期研发的新型炸药,如2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪-1-氧化物(LLM-105)、1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二羟胺盐(TKX-50),在高温高压作用下结构稳定性和相变过程,为高温高压下单质炸药的结构演化研究提供参考。

2 单质炸药晶体在高温高压下的结构演化

在单质炸药的生产、运输、储存和使用过程中,外界环境(温度、压力等)的变化与炸药性质息息相关^[5-6];而在爆轰阶段,高温高压又是炸药必然经历的环境。因此,无论从安全还是应用角度,单质炸药在高温高压下的结构演化研究都意义重大,相关研究也在不断进行中。下面对几种具有代表性单质炸药的相关研究进展进行概述,图1为涉及单质炸药分子的化学结构。

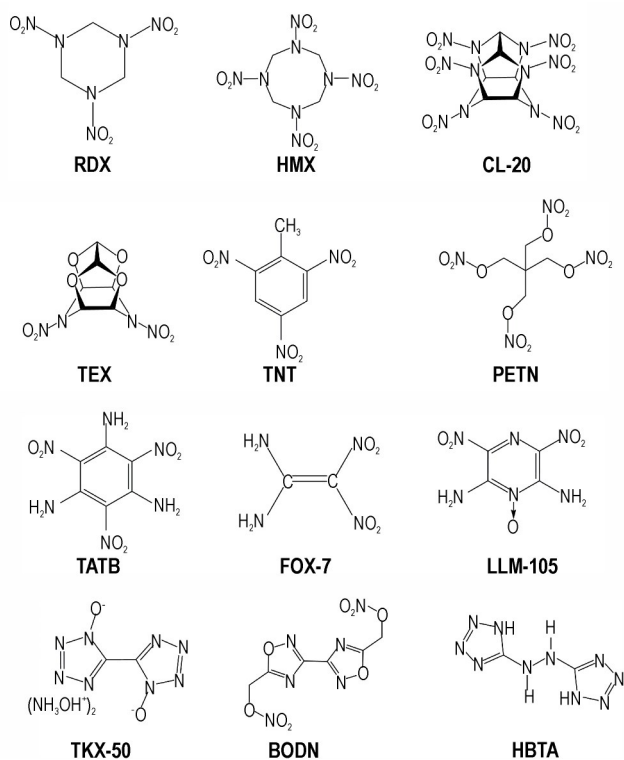


图1 涉及炸药分子的化学结构

Fig.1 Chemical structures of mentioned explosives

2.1 RDX的高温高压结构演化研究进展

环三亚甲基三硝胺(黑索今或RDX)是目前应用最广泛的猛炸药之一,密度为 $1.8\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,理论爆速、爆压分别接近 $8800\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 35 GPa ^[7]。RDX是一些高聚物黏结炸药的主要高能组分,可用于雷管、起爆

药、传爆药,还可以在固体推进剂中作为高能添加剂。图2为RDX的部分高温高压结构演化研究结果。

RDX包括 α 、 β 、 γ 、 δ 等晶型。常温常压下RDX一般为 α 相,斜方晶系,空间群 $Pbca$,单个晶胞中含有8个分子($Z=8$),见图2a^[8]。亚稳态的 β -RDX,斜方晶系,空间群 $Pca2_1$, $Z=8$,可通过合适的结晶溶剂和结晶方式得到,也可通过加热 α -RDX升华重结晶的方式得到^[9]。 γ -RDX为斜方晶系,空间群 $Pca2_1$, $Z=8$ ^[10]; ε -RDX为斜方晶系,空间群 $Pca2_1$, $Z=4$ ^[11]。RDX在不同高压条件下会发生多次相变。早期研究表明^[12-14], α -RDX在4 GPa和18 GPa依次转变为 γ 相和 δ 相。Dreger和Gupta^[15]发现在2.8~6.0 GPa下 α 、 γ 相升温至465~502 K将转变为 ε 相,并可稳定存在于室温0.6~20 GPa下, ε 相低于0.6 GPa向 α 相转变; $\alpha\rightarrow\gamma$ 相的相变压力为3.7 GPa,相变压力点几乎不随温度变化;压力还可显著提升RDX的熔点,2 GPa以上熔点高于分解温度(图2b)。为了获得RDX的高压相变全貌,Gao等^[16]研究了RDX在低于50 GPa压力范围的高压拉曼图谱,发现27.6 GPa下存在相变,新的高压相 ζ 能保持其结构稳定至43 GPa。由于传压效果和静水压范围的差异,RDX在不同传压介质下的高压实验结果也不尽相同,主要表现为 $\alpha\rightarrow\gamma$ 和 $\gamma\rightarrow\delta$ 相变压力点的差异,甚至在有些报导^[15]中没有出现 $\gamma\rightarrow\delta$ 相变过程。为了探明传压介质对RDX高压实验结果的影响,Gao等^[18]在4种不同传压介质及无传压介质的条件下对RDX进行静态压缩,最高施加压力接近50 GPa。结果表明,之前报导过的三次相变在五种实验条件下均能得到,说明 $\gamma\rightarrow\delta$ 相变的存在与传压介质无关。由于压力梯度的存在,4组实验(除以氦气为传压介质)中的第一次相变均历经2.3~4.1 GPa压力区间逐渐完成。Gao猜想另一组实验的不同结果是由于氦原子在压力作用下进入到RDX晶格中,从而限制了晶体的压缩形变(图2c)。通过溶剂挥发方法(包括微液滴挥发和旋涂)制备的 β -RDX晶体颗粒尺寸微小,受外界刺激即变回 α 相,因此其高压结构演化研究难以开展。最近,Gao等^[19]通过升华重结晶方法获得大颗粒高质量 β -RDX单晶,并利用高压拉曼和红外光谱研究其高压行为。将 β -RDX加压至0.9 GPa时,拉曼光谱出现新峰,表明新相的生成,拉曼谱图对照显示其结构与 ε 相相似,被命名为 ε' 相;加压至6.4 GPa时,物质的拉曼图谱变化明显,通过密度泛函理论计算模拟得知晶体的结构转变与分子构型(包括键角、二面角等)变化相关(图2d)。

综上可得,常温常压稳定相 α -RDX在加压至非晶过程中存在3次相变,随着压力的升高依次转变为 γ 、 δ 和 ζ 相。高温高压相 ε -RDX在一定温度压力范围内可由 α 相和 γ 相转变得到,且能保留至0.6~20 GPa。常

温常压下,亚稳相 β -RDX在加压过程中分子构型持续发生变化,0.9 GPa时相变为与 ε 相结构相似的 ε' 相。RDX的高压相变研究已较为充分,其在更大温压范围的相图研究是今后的关注重点。

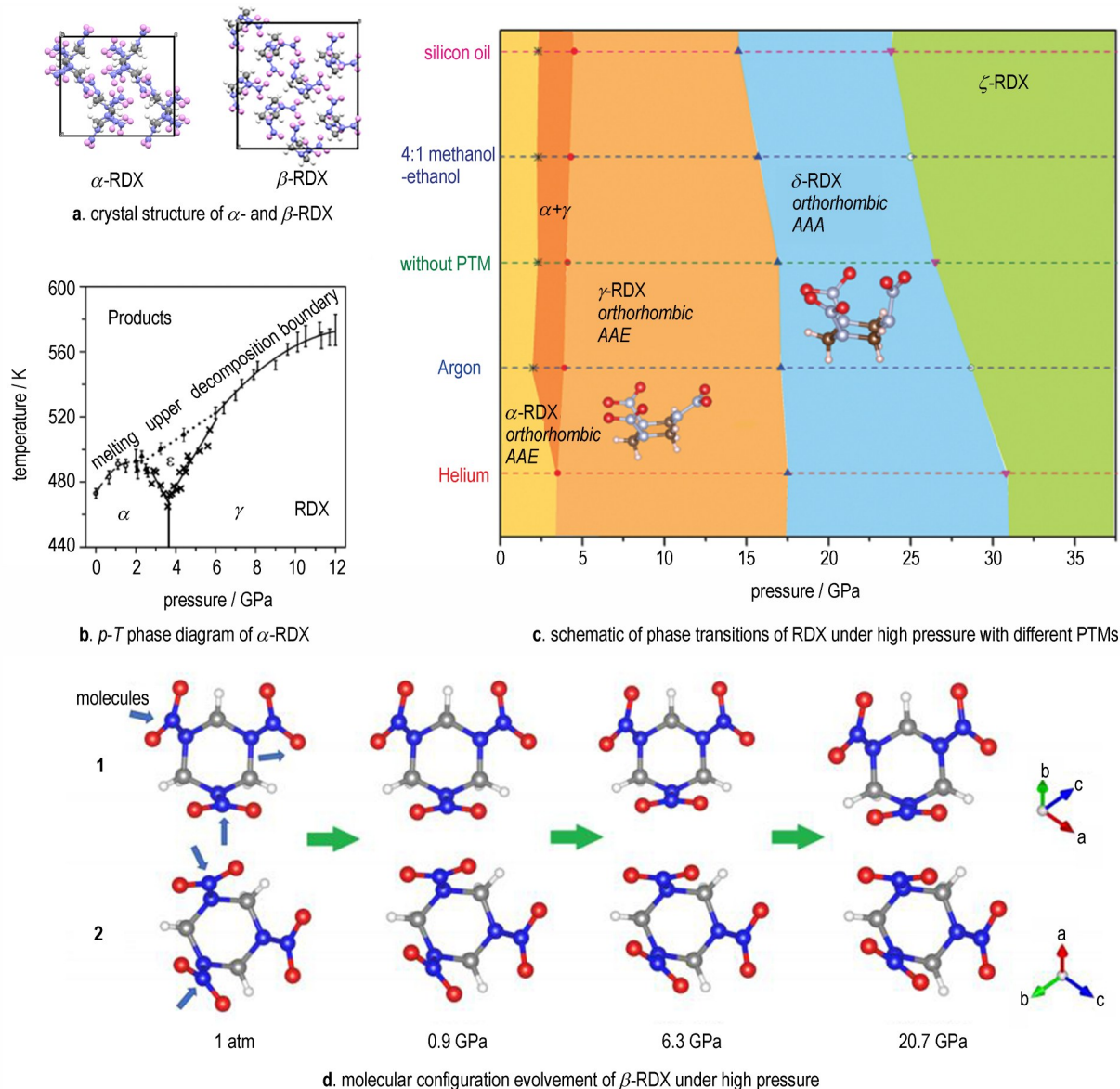


图2 RDX的部分高温高压结构演化研究结果^[8-9,15,18-19]

Fig.2 Some results of structural evolution of RDX under high temperature and high pressure^[8-9,15,18-19]

2.2 HMX的高温高压结构演化研究进展

环四亚甲基四硝胺(奥克托今或HMX)的密度高达 $1.91 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,理论爆速、爆压分别超过 $9100 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 39 GPa ^[20],是一种密度大、爆速高、热安定性良好的高能猛炸药。HMX作为高能组分的应用范围十分广泛,常见于各种炸药、推进剂组分中。图3为HMX的部分高温高压结构演化研究结果。

常压条件下,HMX存在4种不同的晶型,分别为

α 、 β 、 γ 、 δ 相,其中 γ 相为水合物, β 相的稳定性最好,为生产应用需要的晶型。 β -HMX为单斜晶系,空间群 $P2_1/n$, $Z=8$ (图3a)^[8]。4种相在常温常压下的稳定性顺序为: $\beta>\alpha>\gamma>\delta$,通过调节温度可实现4种相之间的转变^[21]。对于4种常温常压相的高压拉曼、红外图谱的初步研究结果显示, γ 相在0.55 GPa左右转变为 β 相, δ 相在低于0.05 GPa压力下转变为 α 相与 β 相的混合物,而 β 和 α 相的结构可分别稳定保存至5.4和4.2 GPa^[22]

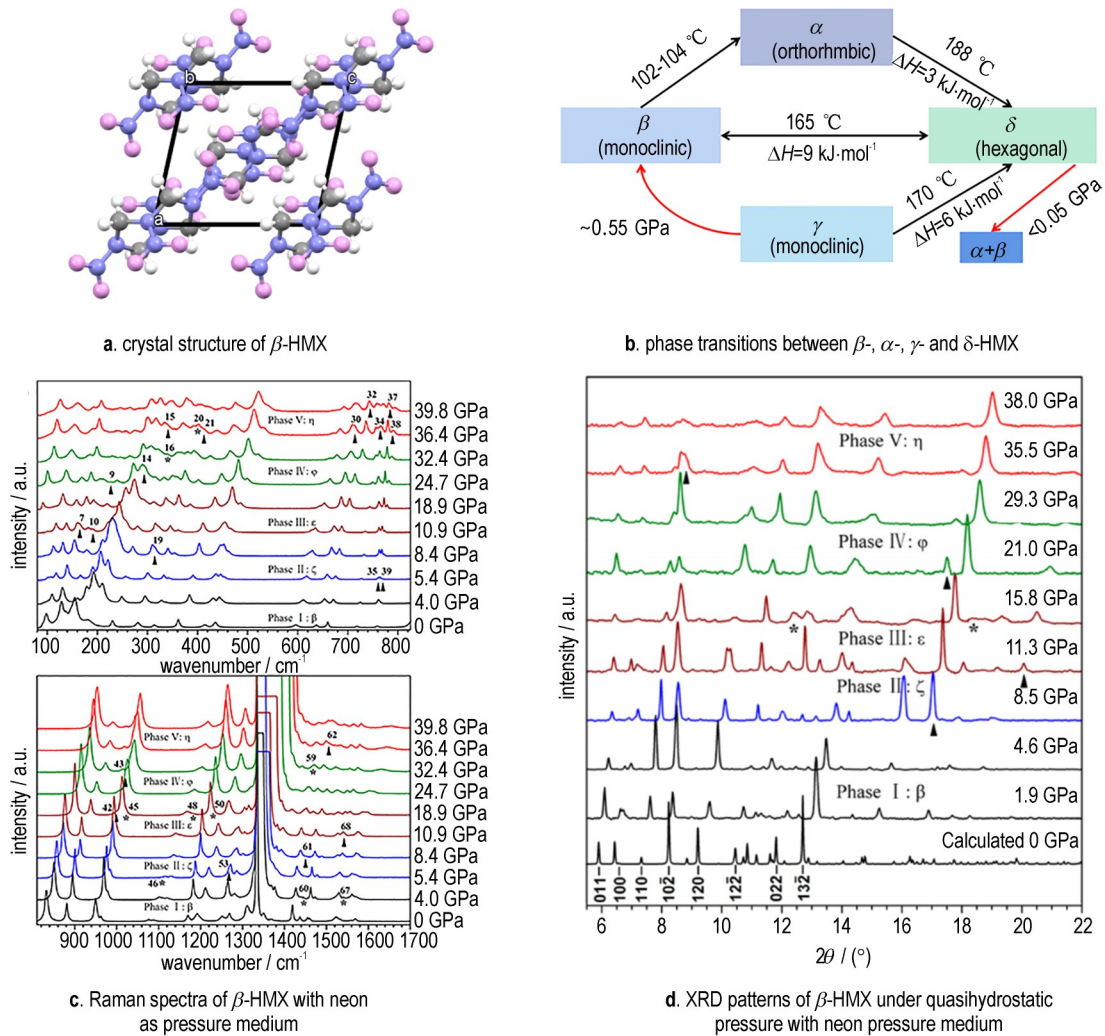


图3 HMX的部分高温高压结构演化研究结果^[8, 21-22, 25-26]

Fig.3 Some results of structural evolution of HMX under high temperature and high pressure^[8, 21-22, 25-26]

(图3b)。此后的HMX高压研究主要围绕 β 相进行。随着高压实验的不断进行,人们对 β -HMX的高压结构演化的认识也在不断加深。Yoo等^[23]利用原位拉曼光谱和同步辐射X射线衍射技术,研究了 β -HMX在45 GPa准静水压和10 GPa非静水压之内的结构演化情况,认为其在12和27 GPa准静水压下存在相变,在非静水压压缩下会发生化学反应。然而,Pravica等^[24]通过高压红外实验得出 β -HMX在非静水压压缩下并没有发生化学反应,而是经历两次相变,并认为之前的化学变化可能是由激光照射导致。最近,Gao等^[25]和Sui等^[26]分别通过原位拉曼、红外光谱以及X射线衍射技术,系统地研究了 β -HMX在非静水压和准静水压压力条件下的结构演化情况。在两种压缩条件下, β -HMX在加压至40 GPa的过程中均会经历4次可逆相变。非静水压条件下的4个高压相变点分别为:5 GPa(β →

ζ), 12 GPa(ζ → ε), 16 GPa(ε → η)和27 GPa(η → φ);准静水压条件下的四个高压相变点则分布于:5.4 GPa(β → ζ), 9.6 GPa(ζ → ε), 21.6 GPa(ε → φ)和35 GPa(φ → η), 见图3c和3d。由此可见,有无传压介质对于 β -HMX的高压相变行为影响较大。另外,关于 φ 和 η 两高压相在不同压缩条件下的结构是否相同还有待验证。通过红外光谱检测,Gao等^[25]还研究了HMX在高温高压下的分解产物,得知其中含有一OH、—NH、—NOH等基团和CO₂。

综上所述,HMX的常温常压稳定相 β 升温可得到 α 相和 δ 相,高温相及水合物 γ 相加压均向 β 相发生转变。 β -HMX在非静水压和准静水压加压过程中,分别经历 β → ζ → ε → η → φ 以及 β → ζ → ε → φ → η 相变过程。HMX的高压相变十分丰富,其 p - T 相图的相关研究需进一步开展。

2.3 CL-20的高温高压结构演化研究进展

六硝基六氮杂异伍兹烷(HNIW,代号CL-20)是目前生产应用中能量最高、威力最大的单质炸药,密度高达 $2.04\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,理论爆速、爆压分别超过 $9700\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 45 GPa ^[27],CL-20可用作固体推进剂的高能组分。图4为CL-20的部分高温高压结构演化研究结果。

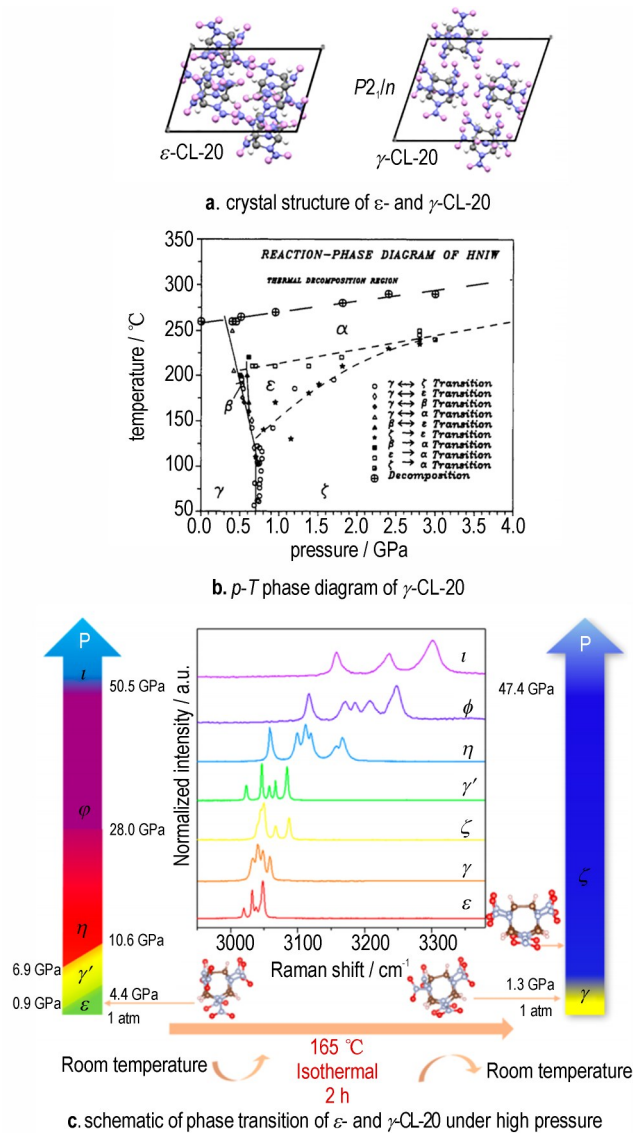


图4 CL-20的部分高温高压结构演化研究结果^[32-33,35,38]

Fig.4 Some results of structural evolution of CL-20 under high temperature and high pressure^[32-33,35,38]

CL-20的常温常压相有4种,包括 α 、 β 、 γ 和 ε ,其中 α 相为水合物,而 ε 相为密度最高的相^[28]。 α 、 β 和 ε 三相在 $155\sim 198\text{ }^\circ\text{C}$ 会向 γ 相发生吸热相转变^[29],通过计算不同相的相变活化能,可得到它们的稳定性差异,4种相的稳定性顺序为: $\varepsilon>\gamma>\alpha>\beta$ ^[30-31]。 γ 和 ε 相均为单斜晶系,空间群都为 $P2_1/n$ (图4a)^[32-33]。Russell

等^[34]首先通过红外光谱和粉末X射线衍射测试,对 γ -CL-20的高压结构演化进行了初步研究,发现 0.7 GPa 附近存在可逆相变,新相命名为 ζ 相。随后他们还将温度变量加入到实验中,得到了 γ -CL-20的 p - T 相图^[35]。相图中CL-20五相(α 、 β 、 γ 、 ε 和 ζ)之间相互转变情况较为复杂,可逆及不可逆相变均包含其中,高温高压条件下CL-20分解前一般以 α 相形式存在(图4b)。Ciezak等^[36]利用原位拉曼、红外光谱测试对 ε -CL-20进行了高压结构演化研究,最高加压至 27 GPa 。结果表明, ε -CL-20加压至 $4.1\sim 6.4\text{ GPa}$ 之间发生 $\varepsilon\rightarrow\gamma$ 相变, $\gamma\rightarrow\zeta$ 相变随后在 18.7 GPa 附近出现。然而,Millar等^[37]通过高压X射线和中子衍射实验研究了 ε -CL-20的高压行为,得出物质加压至 7.2 GPa 不会发生明显相变。为了对 γ -CL-20和 ε -CL-20的高压结构演化过程有一个全面的认识,Sun等^[38]研究了两相在 60 GPa 内高压拉曼、红外光谱的变化。以 γ -CL-20为初始晶型, $\gamma\rightarrow\zeta$ 相变在较低压力下(1.3 GPa 左右)出现,随后 ζ 相保持其结构稳定至 47.4 GPa 。 ε -CL-20加压至 $0.9\sim 4.4\text{ GPa}$ 逐渐转变为 γ' 相,加压至 $6.9\sim 10.6\text{ GPa}$ 逐渐转变为 η 相, 28.0 和 50.5 GPa 则是后两个相变压力点,物质依次转变为 ϕ 和 ι 相(图4c)。由高压相的拉曼谱图对照可以看出, γ' 与 γ 相的结构存在明显差异,这说明此前报导的 $\varepsilon\rightarrow\gamma$ 相变可能存在一定偏差; γ' 与 γ 相结构的具体差异还需结合其它表征手段进行探明。在温度、压力变化的条件下,CL-20笼型主体的结构相对稳定,各相分子构型的差异主要来源于硝基基团的扭转(图4c),可见硝基的扭转是引发相变的关键。

由上可知,CL-20常温常压相中 γ 和 ε 相的稳定性较好, α 、 β 和 ε 三相受热会向 γ 相发生转变。 γ -CL-20在较低压力下会转变为 ζ 相, ε -CL-20的高压相变丰富,加压时经历 $\varepsilon\rightarrow\gamma'\rightarrow\eta\rightarrow\phi\rightarrow\iota$ 相变过程。CL-20的 p - T 相图还有待更加全面和精细的研究。

2.4 TEX的高温高压结构演化研究进展

4,10-二硝基-2,6,8,12-四氧杂-4,10-二氮杂四环[5.5.0.0^{5,9}.0^{3,11}]十二烷(TEX)是典型的笼形钝感高能炸药,密度高达 $1.93\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,理论爆速、爆压分别超过 $8800\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 36 GPa ^[39]。TEX可用作低易损性炸药,在浇铸和压装炸药中具有较大的应用价值。TEX常温常压相为 α 相,三斜晶系,空间群 $P-1$, $Z=2$ (图5a)^[40]。有关TEX在高温高压下的理论及实验研究还比较有限。Liu等^[41]通过密度泛函理论模拟了高压下TEX的结构变化情况,结果表明TEX在加压至

61~62 GPa会发生结构相变,新相的晶体结构对称性保持不变。Rajan等^[42]结合实验与理论计算对TEX高压下的结构演化进行了研究,高压实验以拉曼光谱测试和X射线衍射技术作为表征手段,高压谱图、结构的理论预测则主要基于密度泛函理论。高压实验的最高加载压力在27 GPa左右。高压拉曼谱图在2 GPa后振动峰位移动变化趋势的改变,表明了TEX的结构相变,新相被命名为 α' 相。 $\alpha \rightarrow \alpha'$ 相变可逆,通过计算得出是由高压作用下TEX分子构型(主要为硝基的扭转)变化所致。11 GPa左右TEX新拉曼振动的出现表明了新的相变,新相被命名为 β 相,该相变也为可逆相变(图5b)。高压X射线衍射实验结果同样表明了相变的存在,理论计算结果也与实验结果相符。

随着压力的升高,TEX的 α 相依次转变为 α' 相和 β 相, $\alpha \rightarrow \alpha'$ 相变是由于TEX分子构型发生变化。TEX的

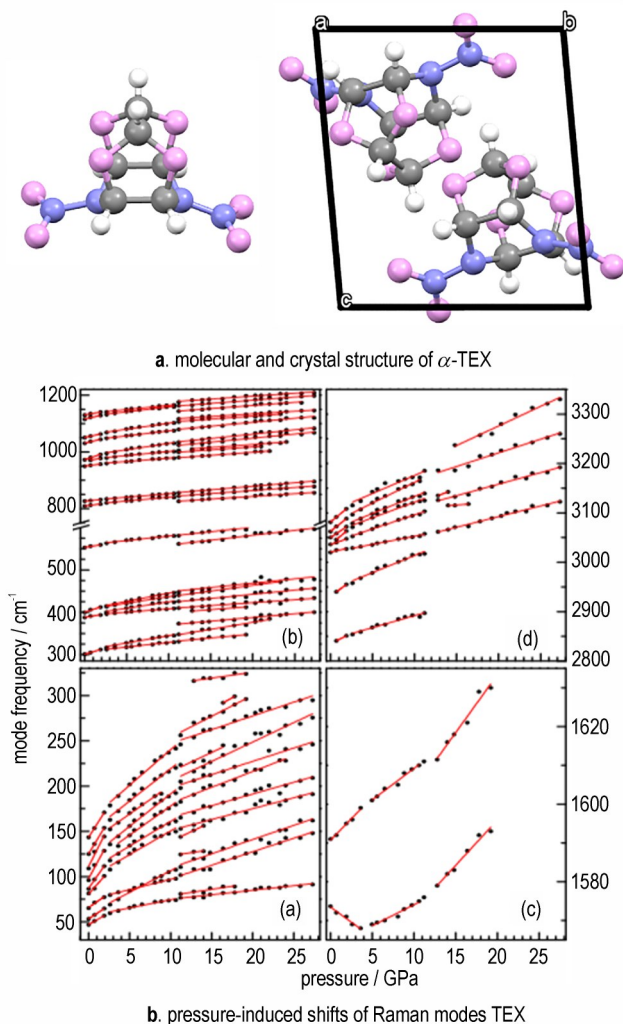


图5 TEX的部分高温高压结构演化研究结果^[40,42]

Fig.5 Some results of structural evolution of TEX under high temperature and high pressure^[40,42]

高温高压相关研究较少,需结合更多表征手段对其高温高压结构演化全貌进行研究。

2.5 TNT的高温高压结构演化研究进展

2,4,6-三硝基甲苯(TNT)是非常重要的炸药,它稳定性优良,呈中性,曾经一度是综合性能最好的炸药,迄今仍是工业炸药的重要组分。TNT的密度为 $1.65 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,熔点为 $80.8 \text{ }^\circ\text{C}$,分解温度大大超过熔点^[43],这使其成为优秀的熔铸载体炸药。

常温常压下TNT存在2种基本晶型,TNT-I和TNT-II^[44],TNT-I为斜方晶系,空间群 $Pca2_1$;TNT-II为单斜晶系,空间群 $P2_1/a$ (图6a)。将TNT-I晶体加热至 $70 \text{ }^\circ\text{C}$,斜方相会向单斜相发生不可逆转变,这说明TNT-II相较于TNT-I具有更好的热稳定性^[45]。Engelke等^[46]首先研究了TNT在动高压作用下的化学变化情况,通过飞行时间质谱仪监测TNT在冲击波作用过程的组分变化。他们发现,冲击波可显著促使2个TNT分子通过Diels-Alder(DA)反应交联偶合成一个二聚体,通过计算还得到了冲击波诱导的TNT二聚反应的时间尺度大约为10 ns。Stevens等^[47]利用同步辐射X射线衍射技术研究了静高压作用下TNT的压缩表现,通过TNT在加压和卸压过程中的体积变化得知,TNT在加压至20 GPa附近会发生TNT-II向TNT-III转变的相变过程,并伴随5%的体积收缩,卸压后物质仍保留斜方相结构(图6b)。随后,Bowden等^[48]结合同步辐射X射线衍射和拉曼光谱测试对TNT在静高压下的结构稳定性进行了研究,结果表明TNT-II结构可稳定保持至10 GPa;他们还认为2 GPa左右拉曼谱图的变化源于压力导致晶胞体积收缩带来的晶体结构变化。Dattelbaum等^[49]研究了TNT在高压作用下的熔化及分解过程,得到了TNT在25 GPa内的熔化分解边界。TNT在高温高压熔融状态下,保持了良好的化学稳定性。TNT的熔点随着压力的提升迅速升高,在2 GPa内的增长率为 $61 \text{ K}\cdot\text{GPa}^{-1}$;当压力在6 GPa以上TNT受热就不发生熔化而直接分解(图6c)。

综上所述,TNT常温常压下存在2种基本晶型,TNT-I和TNT-II,TNT-I受热会不可逆地转变为TNT-II。冲击波高压可诱导TNT分子交联偶合生成二聚体,而静高压下TNT的结构比较稳定,20~25 GPa时发生TNT-II向TNT-III转变。高压作用下,TNT的熔点升高明显,6 GPa以上超过分解温度。

2.6 PETN的高温高压结构演化研究进展

季戊四醇四硝酸酯(太安或PETN)是猛炸药之

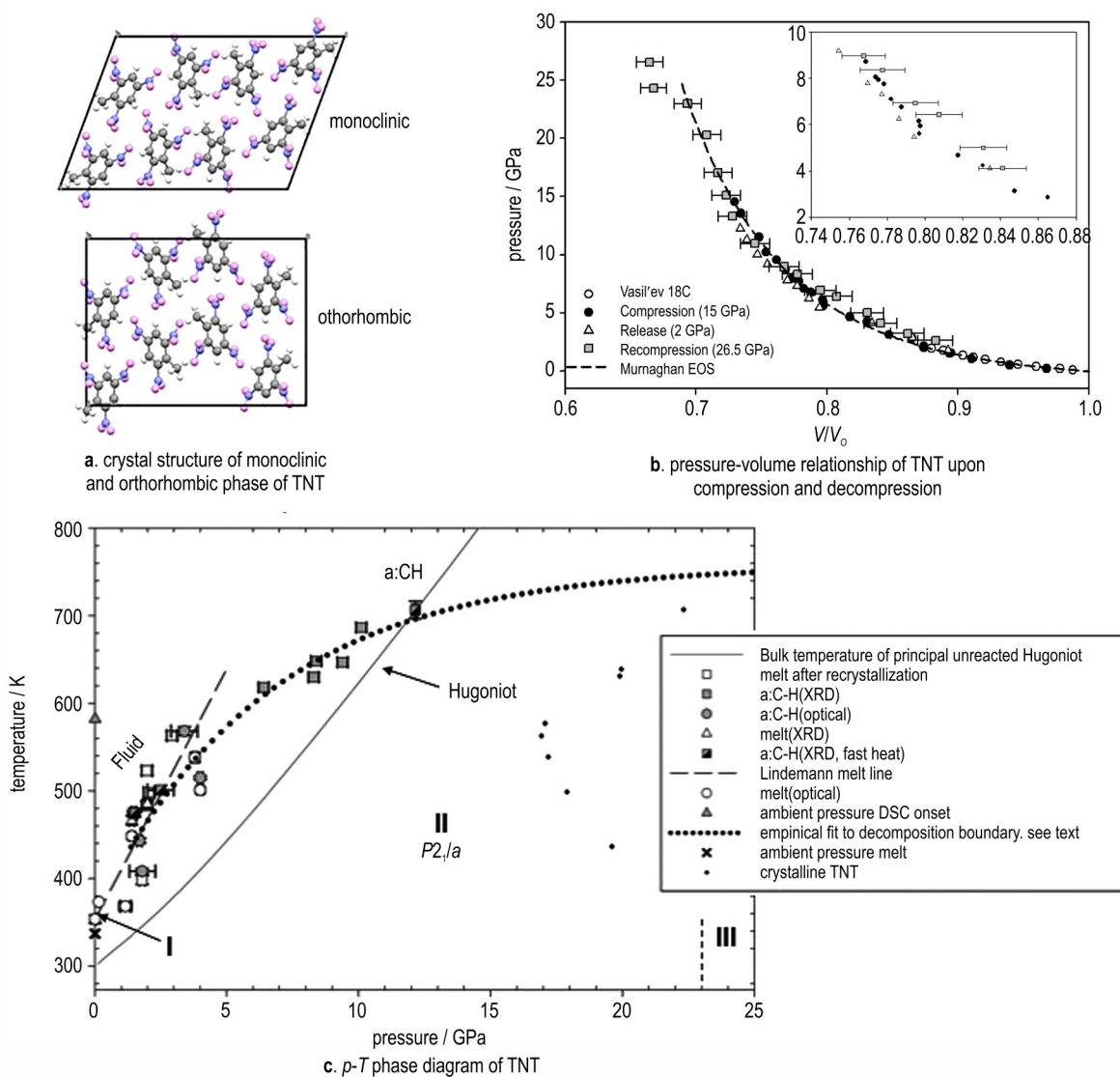


图6 TNT的部分高温高压结构演化研究结果^[44,47,49]

Fig.6 Some results of structural evolution of TNT under high temperature and high pressure^[44,47,49]

一, 密度为 $1.77 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 对撞击和热比较敏感, 安定性较差, 在装运和贮存时必须湿润处理, 目前主要用于雷管、传爆药及导爆索。PETN 的常温常压相 (PETN-I) 为四方晶系, 空间群 $P-42_1c$ (图 7a)^[50]。将 PETN 加热至 $144 \text{ }^\circ\text{C}$ (熔点 $142 \text{ }^\circ\text{C}$, 分解点 $163 \text{ }^\circ\text{C}$), 快速降温至 $136 \text{ }^\circ\text{C}$ 可得到 PETN-II (斜方晶系, 空间群 $Pcnc$)^[51]。图 7 为 PETN 的部分高温高压结构演化研究结果。

Dreger 等^[52] 对冲击波作用下 PETN 的分解机制进行了研究, 得出硝酰阳离子 (NO_2^+) 为分解过程中间产物, 并由此提出了冲击波作用下 PETN 的四步引爆机制。在静高压作用下, PETN 的受热分解产物中含有 N_2O , CO_2 和 H_2O ^[53]。通过对静高压下 PETN 拉曼光谱的初步研究, Gruzdkov 等^[54] 发现了 5 GPa 左右高压

拉曼谱图的明显变化, 结合密度泛函理论计算认为该变化与分子对称性改变 ($S_4 \rightarrow C_2$) 相关。而后, 有关 PETN 的高压拉曼、红外光谱及 X 射线衍射图谱的研究结果均显示了 PETN 在高压作用下结构发生转变, 不同表征手段下的临界转变压力不同。Pravica 等^[55] 对非静水压和准静水压环境下 PETN 的结构演化情况进行了研究, 发现压缩速率及传压介质对于 PETN 的高压结构演化结果有较大的影响。值得注意的是, 使用氮气作为传压介质压缩 PETN 没有明显的相变过程, 卸压后图谱恢复至原貌说明压缩过程可逆。Tschauner 等^[56] 结合高压粉末 X 射线衍射实验结果及第一性原理计算分析得出, PETN-I 在 6 GPa 左右会转变成高压相 PETN-III, 高压相为斜方晶系, 空间群 $P2_12_12$ 。随后, Dreger 和 Gupta^[57] 使用拉曼光谱测试和光学显微

镜对 PETN 在常温常压至 550 K 和 14 GPa 范围内的 p - T 相图进行了研究(图 7b 和图 7c), 发现有无传压介质对于常温高压下的 PETN- I 向 PETN-III 相变过程至

关重要; 压力固定在 9.2 GPa, 升温至 389 K 则得到了新相 PETN-IV, PETN-III 向 PETN-IV 相变过程伴随着分子对称性的减弱。

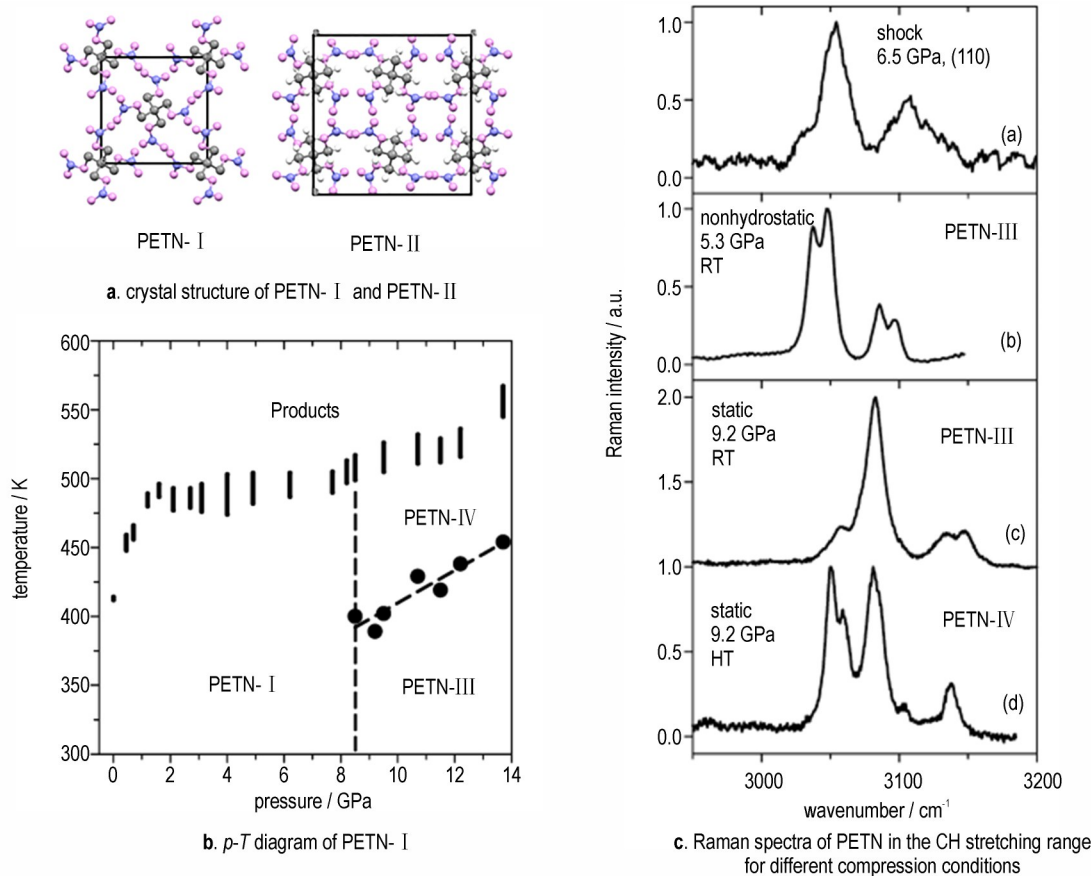


图 7 PETN 的部分高温高压结构演化研究结果^[50-51,57]

Fig.7 Some results of structural evolution of PETN under high temperature and high pressure^[50-51,57]

由上可知, 将 PETN 在熔点附近熔化冷凝可得到高温相 PETN- II, 高压相 PETN-III 则由常温常压相加压至 6 GPa 左右得到, PETN-III 升温又可得到高温高压相 PETN-IV。枝状的 PETN 分子在高温高压作用下容易变形, 其分子构型的具体变化过程以及高温高压相的具体结构还有待探究。

2.7 TATB 的高温高压结构演化研究进展

1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯(TATB)的密度为 $1.93 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 具有热稳定性好(分解温度高达 $350 \text{ }^\circ\text{C}$)、感度低等优点, 是一种综合性能优异的低感高能炸药^[58]。TATB 的晶体结构为“类石墨”层状堆积, 层内分子通过强氢键作用连接, 层间通过 π - π 堆积相互作用。TATB 的优良耐热性和低感度与其独特的平面分子结构和“类石墨”层状堆积有很大联系。图 8 为 TATB 的部分高温高压结构演化研究结果。

常温常压下 TATB 为三斜晶系, 空间群 $P-1$, $Z=2$ (图 8a)^[59]。Son 等^[60]研究了高温对于 TATB 结构的影

响, 发现 TATB 的分子对称性在高温作用下会发生变化, 而高温对于其整体的晶体结构影响不大, 这也验证了 TATB 的优良热稳定性。2007 年和 2009 年, Pravica 等^[61-62]先后对 TATB 在不同波段的高压红外谱图进行了分析研究, 认为 TATB 在加压至 30 GPa 过程中不会发生明显相变。期间 Stevans 等^[63]对 TATB 样品进行了高压 X 射线衍射实验, 加压至 13 GPa 未发现明显相变。Wu 等^[64]结合密度泛函理论和组态混合法对 TATB 在高压下的电子结构进行了理论研究, 认为 TATB 在 120 GPa 完成金属化, 由绝缘体向导体转化。为验证这一理论研究结果并更加全面地了解 TATB 在高压下的结构演化情况, Davidson 等^[65]将静高压实验的最大压力提升至 150 GPa, 通过高压拉曼光谱和电阻率测试对样品进行了表征。结果表明, 拉曼振动峰位随压力变化趋势在加压至 28 GPa 和 56 GPa 发生明显变化, TATB 样品在这两个压力点经历了相变。TATB 在 150 GPa 时仍

保持绝缘属性,并未发生金属化转变;卸压后TATB的结构保留为加压前的状态,说明物质在150 GPa高压下仍能保持化学稳定性^[65]。Sun等^[66]对非静水压下TATB的高压拉曼图谱进行分析研究后,发现拉曼振动峰位移动图在5~8 GPa不连续,认为TATB在5 GPa左右发生相变。而后Steele等^[67]通过高压单晶X射线衍射实验验证了TATB在4 GPa左右会发生由三斜晶型向单斜晶型转变的过程(图8b),通过计

算认为此相变与TATB的层间滑移相关。在加压过程中,TATB的颜色会发生明显的变化,高压对于其电子结构也产生了一定的影响。Sun等^[68]通过多种表征手段研究了TATB的高压相变:同步辐射X射线衍射结果显示TATB在小于16.5 GPa的压力下不会发生第一结构相变(图8c);吸收光谱测试结果表明物质吸收边的收缩趋势在4~6 GPa发生变化,说明TATB在此压力区间经历电子结构相变(图8d)。

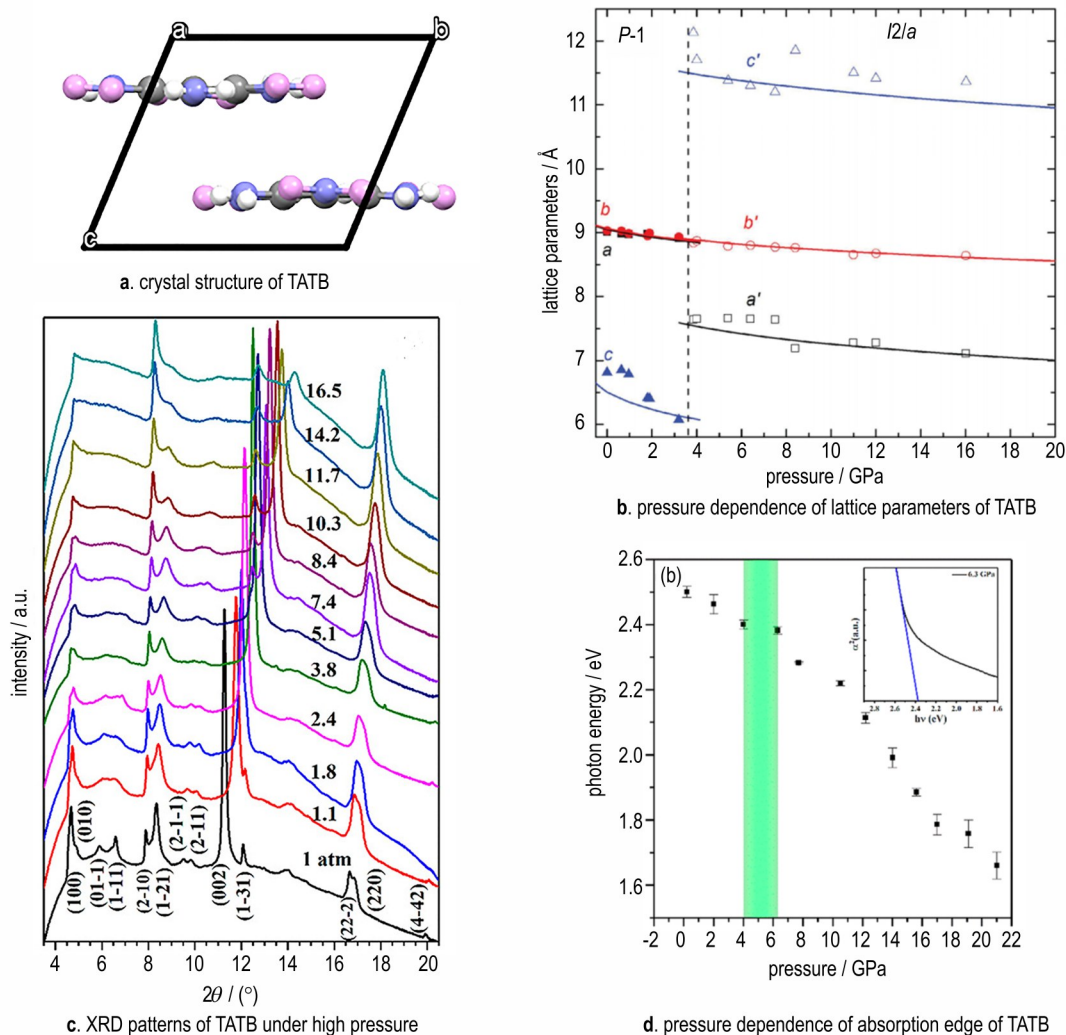


图8 TATB的部分高温高压结构演化研究结果^[59,65,67-68]

Fig.8 Some results of structural evolution of TATB under high temperature and high pressure^[59,65,67-68]

综上所述,TATB晶体结构具有“类石墨”特征,在高温作用下结构稳定性良好。TATB加压至150 GPa仍能保持化学稳定性,未发生金属化转变。加压至4 GPa左右发生的三斜相向单斜相转变,该相变与TATB的层间滑移有关,晶体结构相变随后又在28 GPa和56 GPa左右出现。TATB受压颜色变化明显,其带隙变化在4~6 GPa出现反常,对应电子结构相变。

2.8 FOX-7的高温高压结构演化研究进展

1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯(DADE,代号FOX-7)的爆轰性能与RDX接近,感度与TATB相当,热安定性良好,是一种综合性能优异的高能钝感炸药,可用于固体推进剂及炸药组分以提高推进剂的低易损特性及降低炸药感度。图9为FOX-7的部分高温高压结构演化研究结果。

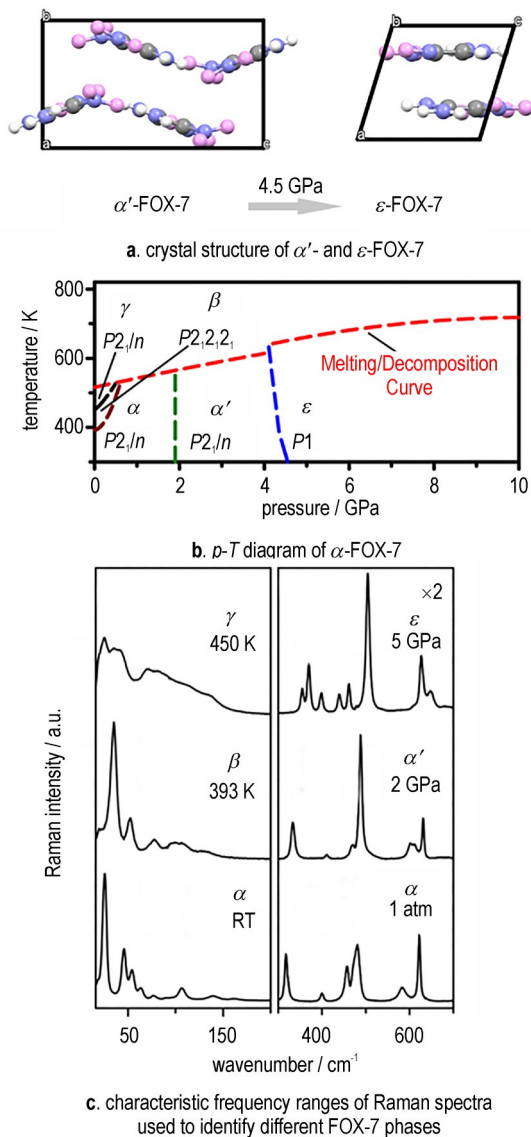


图9 FOX-7的部分高温高压结构演化研究结果^[77-78]

Fig.9 Some results of structural evolution of FOX-7 under high temperature and high pressure^[77-78]

在常温常压下,FOX-7以 α 相的形式存在,为单斜晶系,空间群 $P2_1/n$, $Z=4$ ^[69]。FOX-7的 α 相升温至393 K和450 K时会经历2次高温相变^[70],依次向 β 相(斜方晶系,空间群 $P2_12_12_1$)和 γ 相(单斜晶系,空间群 $P2_1/n$)^[71]转变。近十年来关于FOX-7的高压结构研究比较丰富。通过对FOX-7的高压红外和拉曼光谱研究,确定了FOX-7在2 GPa和4.5 GPa处将分别发生高压相变,新的高压相被命名为 α' 相和 ϵ 相^[72-76]。Dreger等^[77]利用同步辐射单晶X射线衍射技术得到了两高压相的晶体结构—— α' 相为单斜晶系,空间群 $P2_1/n$; ϵ 相为三斜晶系,空间群 $P1$ 。 $\alpha' \rightarrow \epsilon$ 相变过程改变了FOX-7分子排列方式,晶体构型和空间对称性都发

生了变化(图9a)。由两高压相的晶体结构可以看出,高压使分子的平面度以及晶体排列的平整度得到提升,FOX-7由原来的波浪状层排列转变为近平面层排列。Dreger等^[78]还对FOX-7的 p - T 相图进行了研究,研究范围为常温至477 °C、常压至10 GPa。在该相图中, $\alpha \rightarrow \alpha'$ 相变临界压力点随着温度的上升几乎不发生变化,而 $\alpha' \rightarrow \epsilon$ 相变临界压力则在升温过程中不断略微减小。FOX-7的熔化分解温度也随着压力的提升明显升高,平均增长率达到 $20.5 \text{ K} \cdot \text{GPa}^{-1}$ (图9b)。从拉曼光谱可以看出, α' 相与 α 相特征峰的数量及位置基本一致,仅相对强度有一些差别,说明两相的结构非常相近(图9c)。

由上可知,FOX-7的常温常压相 α 在升温过程中,依次向 β 和 γ 两高压相发生转变。在加压过程中,FOX-7首先经历 $\alpha \rightarrow \alpha'$ 相变,两相仅分子构型存在差异;随后压力作用使得FOX-7晶体排列逐渐向“类石墨”结构转变, $\alpha' \rightarrow \epsilon$ 相变发生。随着压力的提升,FOX-7的熔化分解温度也明显升高。

2.9 LLM-105的高温高压结构演化研究进展

2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪-1-氧化物(LLM-105)是一种新型高能钝感炸药,密度达到 $1.92 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,342 °C开始分解^[58]。高氮含量和密度使得LLM-105具有较高的爆速爆压。常温常压下LLM-105为单斜晶系,空间群 $P2_1/n$, $Z=4$ ^[79](图10a)。

LLM-105的高压理论研究结果之间存在较大差异。例如,Wu等^[80]基于密度泛函理论的计算结果认为LLM-105在8 GPa,17 GPa,25 GPa和42 GPa将分别发生相变,而Manaa等^[81]的计算结果却表明该物质在45 GPa内不会发生明显相变。关于LLM-105高压实验研究还比较有限。Stavrou等^[82]首先利用X射线衍射测试研究了LLM-105在20 GPa内的结构演化情况,在该压力范围内未发现明显相变。而后,Xu等^[83]通过原位拉曼、红外光谱和X射线衍射测试对LLM-105在高压和不同温度下的结构稳定性进行了研究。X射线衍射结果显示LLM-105在常压至30 GPa、5~513 K之间均能保持其结构稳定性。拉曼振动峰位随压力的变化趋势在25 GPa左右发生明显变化,表明LLM-105经历相变(图10c);他们还发现LLM-105的高压压缩具有各向异性的特征。最近,Xu等^[84]结合实验和理论计算对LLM-105在静高压作用下的电子结构变化进行了研究,通过测量物质在加压过程中的吸收光谱从而得到不同压力下的吸收边。随着压力的升高,LLM-105的吸收边不断红移,样品颜色不断加深,带隙随压力的变化率在10 GPa左右发生突变,表示二

级相变的出现; 加压至 26.5 GPa 左右 LLM-105 带隙发生突然缩减, 是一级相变的结果 (图 10b)。密度泛函理论计算预测 LLM-105 加压至 250 GPa 附近会完全金属化。

综上所述, LLM-105 在高温作用下晶体结构变化

不明显, 加压至 25 GPa 左右经历高压相变。LLM-105 带隙随压力的变化率 10 GPa 后发生变化, 对应二级相变; 其带隙在 26.5 GPa 附近的突然缩减则对应一级相变的发生。LLM-105 的高温高压结构演化研究还需结合更多表征手段进行完善。

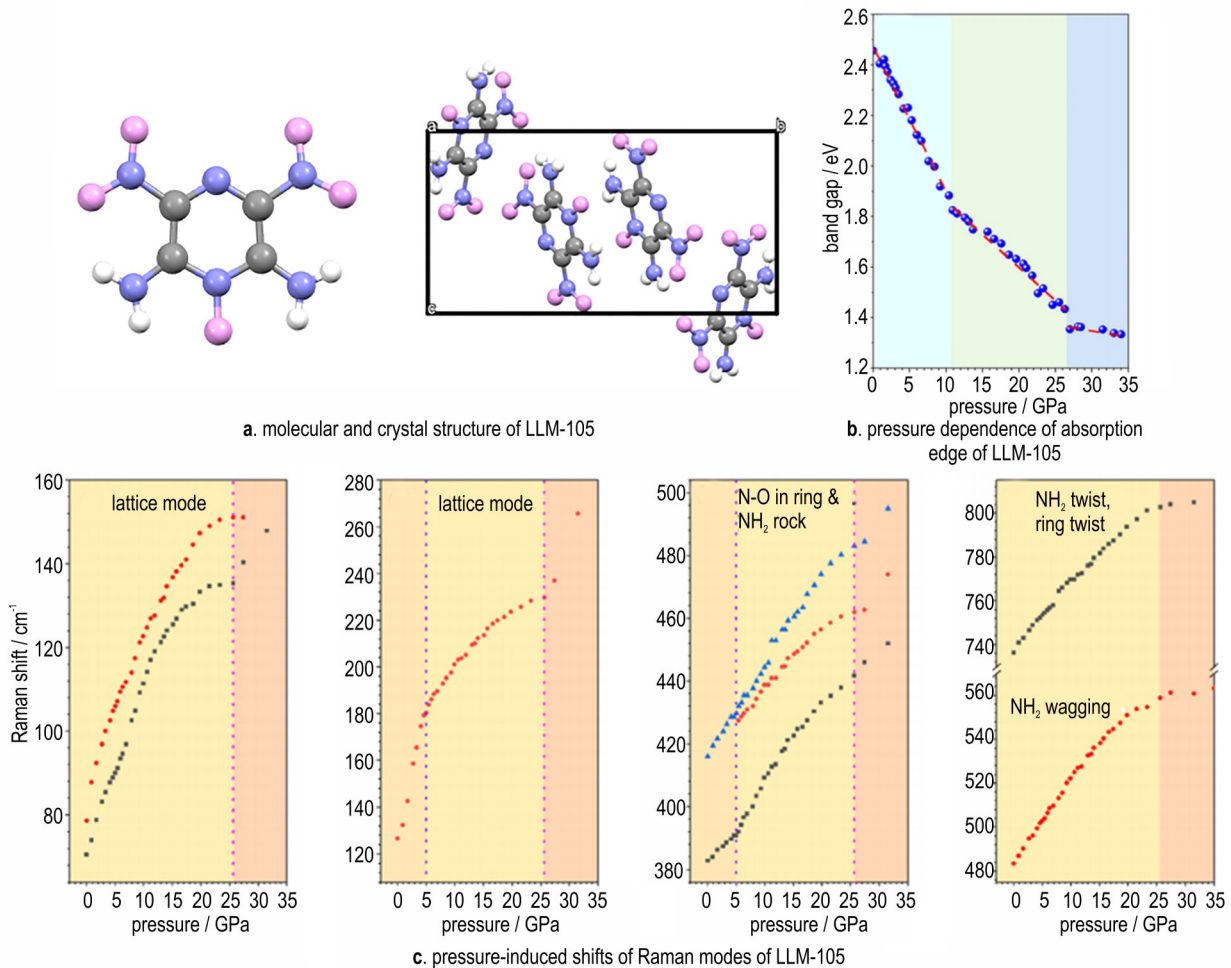


图 10 LLM-105 的部分高温高压结构演化研究结果^[79,83-84]

Fig.10 Some results of structural evolution of LLM-105 under high temperature and high pressure^[79,83-84]

2.10 TKX-50 的高温高压结构演化研究进展

1, 1'-二羟基-5, 5'-联四唑二羟胺盐 (TKX-50) 是一种四唑类含能离子盐, 密度为 $1.88 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 理论爆速、爆压分别超过了 $9500 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 40 GPa ^[85]。四唑类炸药具有高密度、高生成焓、高气体生成量、低感度、热稳定性良好以及爆轰产物多为洁净的 N_2 等一系列优点。

TKX-50 的常温常压相为单斜晶系, 空间群 $P2_1/c$ (图 11a)^[85]。Dreger 等^[86]结合了高压拉曼实验和密度泛函理论计算, 对 TKX-50 的高压结构演化情况进行了研究, 结果显示物质在 $32\sim 36 \text{ GPa}$ 之间可能发生结构相变, 其化学稳定性可保持至 50 GPa ; 另外,

TKX-50 具有各向异性的压缩特征。TKX-50 的高压稳定性较好, 且压缩表现存在明显各向异性的特征, 这与 TKX-50 离子间的强氢键作用以及高压作用下氢键作用的增强有很大联系^[87]。Dreger 等^[88]还利用拉曼光谱测试研究了 TKX-50 的高温高压分解情况, 绘制了物质在常压至 8 GPa 、常温至 760 K 的 p - T 相图。TKX-50 的熔化分解温度随压力的增大不断升高, 在较低压力下增长率陡高, 而后逐渐趋于平缓。高压作用下物质受热分解会连续经历 2 个中间体形态, 随着温度升高依次为 ABTOX 和两种联四唑离子盐 (图 11b 和图 11d)。通过对 TKX-50 的分解行为进行理论和实验研究^[89-91], 发现正、负离子间的氢转移是引发物质分

解的关键,这也与高温高压分解实验结果一致。Lu等^[92]通过高温拉曼测试研究了TKX-50在高温作用下的结构变化情况,实验得到的180 °C下的物质与计算预测的亚稳相(Meta-TKX-50)拉曼图谱基本相符,说明TKX-50在180 °C可能以亚稳相结构存在(图11c)。

由上可知,TKX-50升温至180 °C转变为亚稳相Meta-TKX-50,加压至32~36 GPa可能发生结构相变。高温高压分解过程显示阴、阳离子间的氢转移是诱发TKX-50分解的关键,高压作用下物质受热分解向2种联四唑离子盐发生转变。

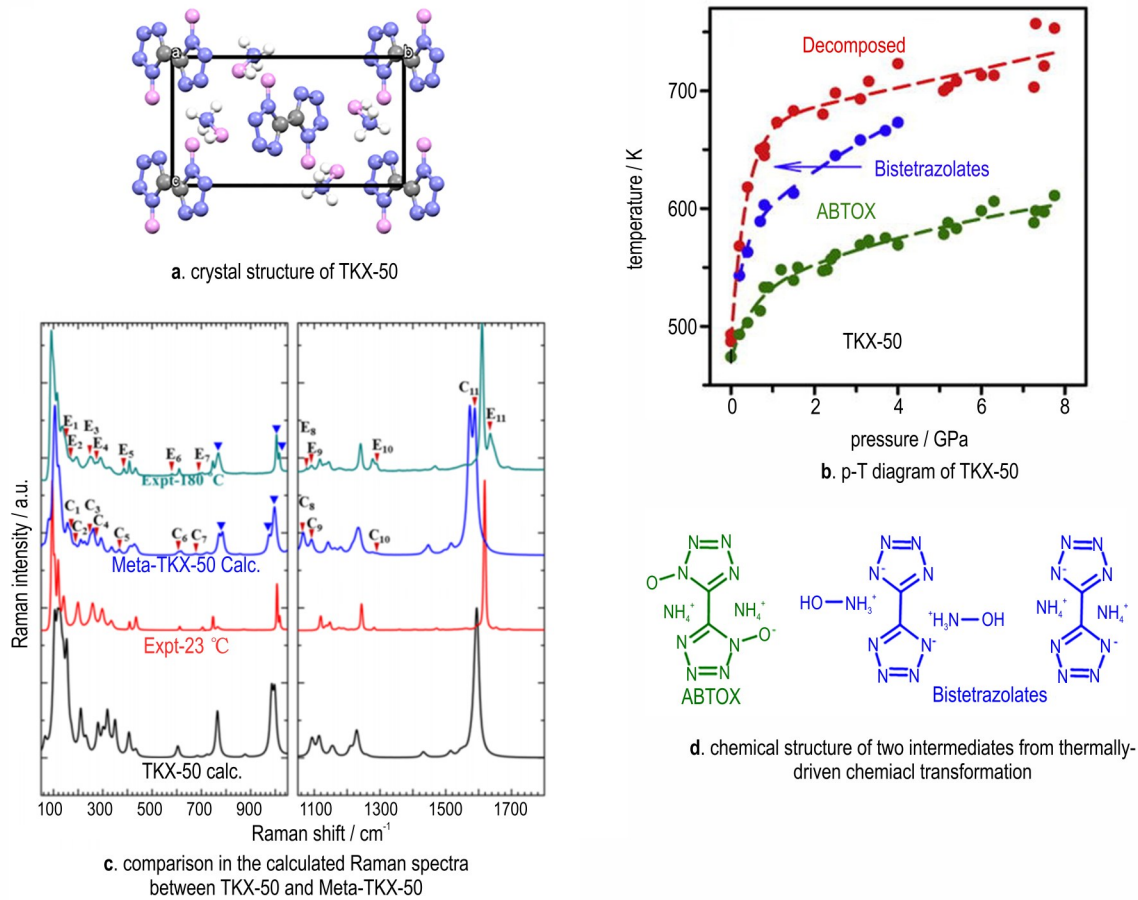


图 11 TKX-50的部分高温高压结构演化研究结果^[85,88,92]

Fig.11 Some results of structural evolution of TKX-50 under high temperature and high pressure^[85,88,92]

2.11 BODN和HBTA的高温高压结构演化研究进展

3,3'-联(1,2,4-噁二唑)-5,5'-二亚甲基硝酸酯(BODN)是一种具有良好熔铸特性的新型炸药,熔点为84.5 °C,分解温度超出熔点约100 °C,密度及理论爆轰性能优于TNT^[93]。常温常压下BODN为三斜晶系,空间群P-1,Z=4(图12a)^[93]。Bennion等^[94]通过拉曼散射和粉末X射线衍射技术对25 GPa静高压内BODN的结构演化情况进行了研究,结果未发现明显的相变过程;两环间的C—C连接键在加压过程中不断变形,且形变可逆(图12c)。

单斜晶系,空间群C2/c,Z=6(图12b)^[95]。Jennifer和Timothy^[96]使用拉曼散射、红外吸收和X射线衍射技术研究了HBTA在静高压作用下的结构变化情况,最高加压至25 GPa左右。结果表明,加压过程未出现明显的结构相变,N—H伸缩振动位移蓝移表明分子间氢键作用减弱,进而推测出C—N=N—C桥连的弯折角度发生变化,可能是由高压作用下的剪切力造成的(图12d)。

双四唑肼(HBTA)是一种稳定性良好的富氮炸药,具有高生成焓、高气体生成量及爆轰产物清洁等优点。HBTA的密度为1.84 g·cm⁻³,理论爆速、爆压分别超过8500 m·s⁻¹和27 GPa^[95]。常温常压下HBTA为

双四唑肼(HBTA)是新合成的单质炸药,其高温高压条件下的研究十分有限,尚未发现明显结构相变。对于这些具有一定应用前景的单质炸药,探究其高温高压结构演化全貌是未来的工作重点。

表1总结了12种单质炸药在高温高压条件下的结构演化规律。RDX和HMX由于其应用的广泛性,其高温高压结构演化研究持续受到关注,新的高压

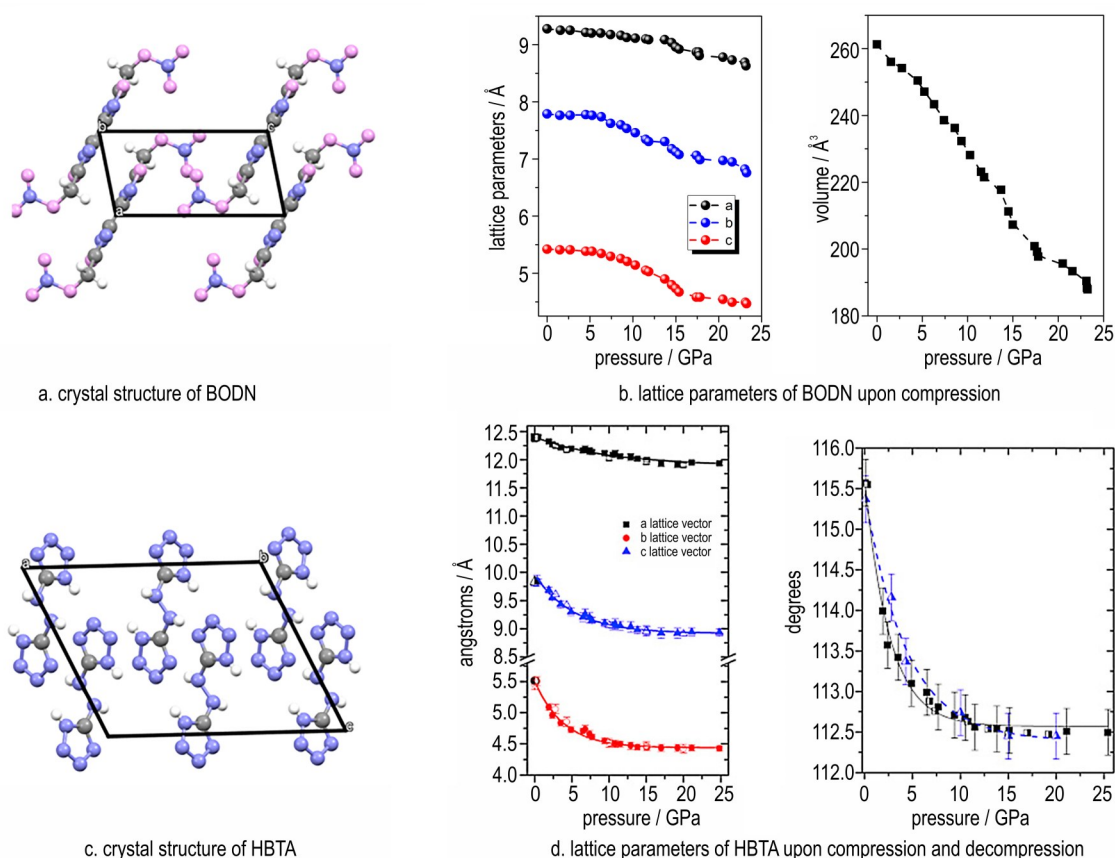


图 12 BODN 和 HBTA 的部分高温高压结构演化研究结果^[93-96]

Fig.12 Some results of structural evolution of BODN and HBTA under high temperature and high pressure^[93-96]

表 1 不同炸药的高温高压相变概述

Table 1 Summarization of phase transition of various explosives under high pressure and high temperature

名称	高温高压相变概述
RDX	加压: $\alpha \rightarrow \gamma \rightarrow \delta \rightarrow \zeta$ ^[18] , $\beta \rightarrow \epsilon$ ^[19] ; 高温高压: $\alpha/\gamma \rightarrow \epsilon$ ^[15] 。
HMX	准静水压: $\beta \rightarrow \zeta \rightarrow \epsilon \rightarrow \varphi \rightarrow \eta$ ^[25] ; 非静水压: $\beta \rightarrow \zeta \rightarrow \epsilon \rightarrow \eta \rightarrow \phi$ ^[26] 。(二者相变压力存在差异)
CL-20	加压: $\gamma \rightarrow \zeta$, $\epsilon \rightarrow \gamma' \rightarrow \eta \rightarrow \varphi \rightarrow i$ ^[38] ; 高温高压相变情况复杂 ^[35] 。(图 4a)
TEX	加压: $\alpha \rightarrow \alpha' \rightarrow \beta$ ^[42]
TNT	升温: 斜方相 \rightarrow 单斜相 ^[45] ; 加压: 单斜相 \rightarrow 斜方相 ^[47] 。
PETN	升温: PETN-I \rightarrow PETN-II; 加压: PETN-I \rightarrow PETN-III; 高温高压: PETN-III \rightarrow PETN-IV。 ^[57]
TATB	4, 28 和 56 GPa 左右 ^[65, 67] ; 晶体结构相变; 4~6 GPa: 电子相变 ^[68] 。
FOX-7	升温: $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \gamma$ ^[70] ; 加压: $\alpha \rightarrow \alpha' \rightarrow \epsilon$ ^[78] 。
LLM-105	10 GPa 左右: 二级相变; 25~30 GPa: 一级相变。 ^[84]
TKX-50	升温至 180 °C: 常温常压相 \rightarrow 亚稳相 ^[92] ; 加压至 32~36 GPa 可能发生相变 ^[86] 。
BODN	尚未发现明显相变 ^[94]
HBTA	尚未发现明显相变 ^[96]

相不断被发现。传压介质对于 RDX 和 HMX 的高压相变路径均有一定影响。CL-20 作为密度最高的单质炸药, 分子具有独特的笼状结构, 其高温高压相变十分丰富。TEX 具有与 CL-20 相似的笼状分子结构, 其相关研究报导比较有限, 已发现 2 种高压相。PETN 和 TNT 作为炸药的应用历史十分悠久, 二者的

高温高压行为研究也受到了一定的关注。PETN 的独特枝状分子结构使其分子构型在加压、升温时容易发生变化, 而典型熔铸载体炸药 TNT 在升温和加压时主要表现为斜方、单斜二相之间的转变。TATB 和 FOX-7 是低感耐热炸药的代, 高温高压下 TATB 能够较好地保持其结构和化学稳定性, FOX-7 的晶

体结构在加压时分子趋于“类石墨”层状堆积结构。LLM-105和TKX-50是综合性能较为优异的新型炸药,LLM-105在加压过程经历2次相变,TKX-50升温向亚稳相转变。BODN和HBTA的高压初步研究结果未显示明显的相变过程,有关其高温高压结构演化行为还需要结合更多表征手段和实验条件进行进一步探究。

3 总结与展望

根据各种单质炸药的高温高压结构演化研究结果可以看出,炸药的高压行为与其初始结构及分子间相互作用存在密切联系,具体可归纳为:(1)RDX和HMX是具有类似非稠环结构的硝胺类炸药,分子柔性大,分子间相互作用不强。分子在压力作用下容易发生构型变化,进而引发分子间相互作用的改变,产生相变,因而它们的高压相变较为丰富;(2)对于CL-20等具有笼状结构的单质炸药,其笼形主体比较稳定,高压相变主要由压力作用下硝基的扭转引发;(3)对于TNT等具有熔铸特性的炸药,其分子间相互作用较弱,压力作用下分子间弱相互作用增强,熔点随压力提升迅速升高;(4)对于TATB等耐热低感炸药,其分子间往往通过强氢键相互连接,限制了高压作用下的分子形变,因此高压相变由分子层的变化(如滑移)引发。

未来,单质炸药的高温高压结构演化研究领域可关注以下2个方面:(1)持续地开展单质炸药在不同实验和测试条件下的高温高压结构演化研究,这有利于理解和建立单质炸药结构与性能关系,为其应用评估提供理论支撑。具体而言,对于RDX、HMX和CL-20等大范围实际应用的炸药,可着重对其高温高压相图进行更加细致和完善的研究;对于LLM-105和TKX-50等具有一定应用潜力的新炸药,需要继续加大研究力度,探明其高温高压结构演化全貌。(2)炸药的高压相较于常压相一般具有更高的密度,这刚好符合单质炸药的高能量密度发展目标。在探究单质炸药高温高压结构演化过程的同时,尝试将其高密度高压相截获至常压条件对新型高性能单质炸药研发具有重要意义。

参考文献:

[1] 郜婵. 高温高压下含能材料RDX的物性研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2018.
GAO Chan. Study on physical properties of RDX under high temperature and high pressure[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2018.

[2] ZHANG Xue-Xue, YANG Zhi-jian, NIE Fu-de, et al. Recent advances on the crystallization engineering of energetic materials[J]. *Energetic Materials Frontiers*, 2020, 1(3): 141-156.

[3] CAO Yi-lin, YU Tao, LAI Wei-peng, et al. Analysis of intermolecular interactions in homologous molecular crystals of energetic materials[J]. *Energetic Materials Frontiers*, 2020, 1(2): 95-102.

[4] MCCRONE W C. Cyclotetramethylene Tetranitramine(HMX)[J]. *Analytical Chemistry*, 1950, 22(9): 1225-1226.

[5] 刘冬梅, 肖继军, 朱伟, 等. 不同温度下PETN晶体感度判别和力学性能预测的MD研究[J]. 含能材料, 2013, 21(5): 563-569.
LIU Dong-mei, XIAO Ji-jun, ZHU Wei, et al. Sensitivity criterion and mechanical properties prediction of PETN crystals at different temperatures by molecular dynamics simulation[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2013, 21(5): 563-569.

[6] 刘艳, 陈沛, 刘子如, 等. 压力对某些含能材料液态热行为的影响[J]. 含能材料, 2001, 9(3): 111-116.
LIU Yan, CHEN Pei, LIU Zi-ru, et al. Influence of different pressure on the thermal decomposition of energetic materials at liquid state[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2001, 9(3): 111-116.

[7] GAO Hai-xiang, ZHANG Qing-hua, Shreeve J M. Fused heterocycle-based energetic materials (2012-2019) [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(8): 4193-4216.

[8] YAN Qi-long, YANG Zhi-juan, ZHANG Xue-Xue, et al. High density assembly of energetic molecules under the constraint of defected 2D materials[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(30): 17806-17814.

[9] 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.

[10] DAVIDSON A J, OSWALD I D, FRANCIS D J, et al. Explosives under pressure-the crystal structure of gamma-RDX as determined by high-pressure X-ray and neutron diffraction [J]. *Cryst Eng Comm*, 2008, 10(2): 162-165.

[11] 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.

[12] 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.

[13] CIEZAK J A, JENKINS T A, LIU Zhen-xian, et al. High-pressure vibrational spectroscopy of energetic materials: Hexahydro-1, 3, 5-trinitro-1, 3, 5-triazine [J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2007, 111(1): 59-63.

[14] 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]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2010, 114(31): 8099-8105.

[15] DREGER Z A, GUPTA Y M. Decomposition of gamma-cyclotrimethylene trinitramine (gamma-RDX): Relevance for shock wave initiation[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2012, 116(34): 8713-8717.

[16] GAO Chan, ZHANG Chuan-chao, SUI Zhi-lei, et al. Phase transition of RDX under high pressure upto 50 GPa [R]. 26th ICDERS, 2017.

- [17] DREGER Z A, GUPTA Y M. High pressure Raman spectroscopy of single crystals of hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX) [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2007, 111(15): 3893–3903.
- [18] GAO Chan, ZHANG Xue-yong, ZHANG Chuan-chao, et al. Effect of pressure gradient and new phases for 1,3,5-trinitrohexahydro-s-triazine (RDX) under high pressures [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2018, 20(21): 14374–14383.
- [19] GAO Chan, WANG Jun-ke, ZHANG Yang, et al. Pressure-induced phase transition of β -RDX single crystals [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2021, 125(11): 6418–6426.
- [20] ZHENG Yue, ZHAO Xia, QI Xiu-juan, et al. Synthesis of 5-(1H-pyrazol-1-yl)-2H-tetrazole-derived energetic salts with high thermal stability and low sensitivity [J]. *Energetic Materials Frontiers*, 2020, 1(2): 83–89.
- [21] 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-tetrazocine [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1982, 86(21): 4260–4265.
- [22] 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]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1978, 82(17): 1912–1917.
- [23] 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.
- [24] PRAVICA M, GALLEY M, KIM E, et al. A far- and mid-infrared study of HMX (octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine) under high pressure [J]. *Chemical Physics Letters*, 2010, 500(1–3): 28–34.
- [25] GAO De-xiang, HUANG Jin, LIN Xiao-huan, et al. Phase transitions and chemical reactions of octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine under high pressure and high temperature [J]. *Rsc Advances*, 2019, 9(10): 5825–5833.
- [26] SUI Zhi-lei, SUN Xiao-yu, LIANG Wen-tao, et al. Phase confirmation and equation of state of beta-HMX under 40 GPa [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123(50): 30121–30128.
- [27] LARIN A A, FERSHTAT L L. High-energy hydroxytetrazoles: Design, synthesis and performance [J]. *Energetic Materials Frontiers*, 2021, 2(1): 3–13.
- [28] VISWANATH J V, VENUGOPAL K J, RAO N V, et al. 2,4,6,8,10,12-hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitane (HNIW) [J]. *Defence Technology*, 2016, 12(5): 401–418.
- [29] NEDELKO V V, CHUKANOV N V, RAEVSKII A V, et al. Comparative investigation of thermal decomposition of various modifications of hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20) [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2000, 25(5): 255–259.
- [30] 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): 19–25.
- [31] 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.
- [32] NIELSEN A T, CHAFIN A P, CHRISTIAN S L, et al. Synthesis of polyazapolycyclic caged polynitramines [J]. *Tetrahedron*, 1998, 54(39): 11793–11812.
- [33] BOLOTINA N B, HARDIE M J, SPEER Jr R L, et al. Energetic materials: Variable-temperature crystal structures of [gamma]- and [epsilon]-HNIW polymorphs [J]. *Journal of Applied Crystallography*, 2004, 37(5): 808–814.
- [34] Russell T P, Miller P J, PIERMARINI G J, et al. High-pressure phase transition in gamma-hexanitrohexaazaisowurtzitane [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1992, 96(13): 5509–5512.
- [35] RUSSELL T P, MILLER P J, PIERMARINI G J, et al. Pressure/temperature phase diagram of hexanitrohexaazaisowurtzitane [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1993, 97(9): 1993–1997.
- [36] 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.
- [37] MILLAR D I. Energetic materials at extreme conditions [M]. Springer Berlin Heidelberg, 2012.
- [38] SUN Xiao-yu, SUI Zhi-lei, WANG Jun-ke, et al. Phase transition routes for epsilon- and gamma-CL-20 crystals under high pressures of up to 60 GPa [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2020, 124(9): 5061–5068.
- [39] CHEN Peng-yuan, ZHANG Lin, ZHU Shun-guan, et al. Intermolecular interactions, thermodynamic properties, crystal structure, and detonation performance of CL-20/TEX cocrystal explosive [J]. *Canadian Journal of Chemistry*, 2015, 93(6): 632–638.
- [40] KARAGHIOSOFF K, KLAPÖTKE T M, MICHAİLOVSKI A, et al. 4,10-Dinitro-2,6,8,12-tetraoxa-4,10-diazaisowurtzitane (TEX): A nitramine with an exceptionally high density [J]. *Acta Crystallographica Section C*, 2002, 58(9): 580–581.
- [41] LI Zhi-chao, WU Qiong, ZHU Wei-hua, et al. DFT study of pressure effects in molecular crystal 4,10-dinitro-2,6,8,12-tetraoxa-4,10-diazatetracyclo-[5.5.0.0.5.903,11]-dodecane [J]. *Canadian Journal of Chemistry*, 2014, 92(7): 616–624.
- [42] RAJAN R, RAVINDRAN T R, VENKATESAN V, et al. New high pressure phases of energetic material TEX: Evidence from Raman spectroscopy, X-ray diffraction, and first-principles calculations [J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2018, 122(30): 6236–6242.
- [43] CHEN Fang, SONG Si-wei, WANG Yi, et al. Effects of alkyl chains on the physicochemical properties of nitroguanidine derivatives [J]. *Energetic Materials Frontiers*, 2020, 1(3): 157–164.
- [44] GOLOVINA N I, TITKOV A N, RAEVSKII A V, et al. Kinetics and mechanism of phase transitions in the Crystals of 2,4,6-trinitrotoluene and benzotrifuroxane [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1994, 113(2): 229–238.
- [45] 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.
- [46] ENGELKE R, BLAIS N C, SHEFFIELD S A, et al. Production of a chemically-bound dimer of 2,4,6-TNT by transient high pressure [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2001, 105(28): 6955–6964.
- [47] 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).
- [48] BOWDEN P R, CHELLAPPA R S, DATTELBAUM D M, et al. The high-pressure phase stability of 2,4,6-trinitrotoluene

- (TNT)[R]. 18th APS-SCCM and 24th AIRAPT, 2014.
- [49] DATTELBAUM D M, CHELLAPPA R S, BOWDEN P R, et al. Chemical stability of molten 2,4,6-trinitrotoluene at high pressure[J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 104(2).
- [50] TROTTER J. Bond lengths and angles in pentaerythritol tetranitrate[J]. *Acta Crystallographica*, 1963, 16(7): 698-699.
- [51] 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.
- [52] DREGER Z A, GRUZDKOV Y A, GUPTA Y M, et al. Shock wave induced decomposition chemistry of pentaerythritol tetranitrate single crystals: time-resolved emission spectroscopy[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2002, 106(2): 247-256.
- [53] YAMAWAKI H, FUJIIHISA H, WAKABAYASHI K, et al. Thermal decomposition of pentaerythritol tetranitrate under static high pressure [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2013, 38(3): 394-398.
- [54] 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.
- [55] PRAVICA M, KRYSZYNA L 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): 2159-2163.
- [56] TSCHAUNER O, KIEFER B, LEE Y, et al. Structural transition of PETN-I to ferroelastic orthorhombic phase PETN-III at elevated pressures [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2007, 127(9).
- [57] DREGER Z A, GUPTA Y M. High pressure-high temperature polymorphism and decomposition of pentaerythritol tetranitrate (PETN) [J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2013, 117(25): 5306-5313.
- [58] TANG Yong-xing, HE Chun-lin, IMLER G H, et al. Aminonitro groups surrounding a fused pyrazolotriazine ring: A superior thermally stable and insensitive energetic material [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2019, 2(3): 2263-2267.
- [59] CHUA Zhi-jie, GIANOPOULOS C G, ZARYCHTA B, et al. Inter- and intramolecular bonding in 1,3,5-Triamino-2,4,6-trinitrobenzene: An experimental and theoretical quantum theory of atoms in molecules (QTAIM) analysis [J]. *Crystal Growth & Design*, 2017, 17(10): 5200-5207.
- [60] SON S F, ASAY B W, HENSON B F, et al. Dynamic observation of a thermally activated structure change in 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene (TATB) by second harmonic generation [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1999, 103(26): 5434-5440.
- [61] PRAVICA M, YULGA B, LIU Z X, et al. Infrared study of 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene under high pressure [J]. *Physical Review B*, 2007, 76(6).
- [62] PRAVICA M, YULGA B, TKACHEV S, et al. High-pressure far- and mid-infrared study of 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene [J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2009, 113(32): 9133-9137.
- [63] STEVENS L L, VELISAVLJEVIC N, HOOKS D E, et al. Hydrostatic compression curve for triamino-trinitrobenzene determined to 13.0 GPa with powder X-ray diffraction [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2008, 33(4): 286-295.
- [64] WU C J, YANG L H, FRIED L E, et al. Electronic structure of solid 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene under uniaxial compression: Possible role of pressure-induced metallization in energetic materials [J]. *Physical Review B*, 2003, 67(23): 235101.
- [65] DAVIDSON A J, DIAS R P, DATTELBAUM D M, et al. "Stubborn" triaminotrinitrobenzene: Unusually high chemical stability of a molecular solid to 150 GPa [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2011, 135(17).
- [66] SUN Xiao-yu, GAO Chan, SUI Zhi-lei, et al. Raman study of structural change in 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene under non-hydrostatic pressure [R]. 26th ICDERS, 2017.
- [67] STEELE B A, CLARKE S M, KROONBLAWD M P, et al. Pressure-induced phase transition in 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene (TATB) [J]. *Applied Physics Letters*, 2019, 114(19).
- [68] SUN Xiao-yu, WANG Xiang-qi, LIANG Wen-tao, et al. Pressure-induced conformer modifications and electronic structural changes in 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene (TATB) up to 20 GPa [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122(28): 15861-15867.
- [69] BEMM U, OSTMARK H. 1,1-Diamino-2,2-dinitroethylene: A novel energetic material with infinite layers in two dimensions [J]. *Acta Crystallographica Section C*, 1998, 54(12): 1997-1999.
- [70] 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.
- [71] CRAWFORD M J, EVERS J, GOBEL M, et al. Gamma-FOX-7: structure of a high energy density material immediately prior to decomposition [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2007, 32(6): 478-495.
- [72] PRAVICA M, LIU Y, ROBINSON J, et al. A high-pressure far- and mid-infrared study of 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene [J]. *Journal of Applied Physics*, 2012, 111(10).
- [73] BISHOP M M, CHELLAPPA R S, PRAVICA M, et al. 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene under high pressure-temperature [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2012, 137(17).
- [74] DREGER Z A, TAO Yu-chuan, 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.
- [75] DREGER Z A, TAO Yu-chuan, GUPTA Y M. High-pressure vibrational and polymorphic response of 1,1-diamino-2,2-dinitroethene single crystals: Raman spectroscopy [J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2014, 118(27): 5002-5012.
- [76] TAO Yu-chuan, DREGER Z A, GUPTA Y M. High-pressure stability of 1,1-diamino-2,2-dinitroethene (FOX-7): H/D isotope effect [J]. *Chemical Physics Letters*, 2015, 624: 59-63.
- [77] DREGER Z A, STASH A I, YU Zhi-gang, et al. High-pressure crystal structures of an insensitive energetic crystal: 1,1-Diamino-2,2-dinitroethene [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(2): 1218-1224.
- [78] DREGER Z A, TAO Yu-chuan, GUPTA Y M. Phase diagram and decomposition of 1,1-diamino-2,2-dinitroethene single crystals at high pressures and temperatures [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(20): 11092-11098.
- [79] AVERKIEV B B, ANTIPIN M Y, YUDIN I L, et al. X-ray structural study of three derivatives of dinitropyrazine [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2002, 606(1): 139-146.
- [80] WU Qi-long, YANG Chun-hong, PAN Yong, et al. First-principles study of the structural transformation, electron-

- ic structure, and optical properties of crystalline 2, 6-diamino-3, 5-dinitropyrazine-1-oxide under high pressure [J]. *Journal of Molecular Modeling*, 2013, 19(12): 5159–5170.
- [81] MANAA M R, KUO I F, FRIED L E. First-principles high-pressure unreacted equation of state and heat of formation of crystal 2, 6-diamino-3, 5-dinitropyrazine-1-oxide (LLM-105) [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2014, 141(6).
- [82] STAVROU E, MANAA M R, ZAUG J M, et al. The high pressure structure and equation of state of 2, 6-diamino-3, 5-dinitropyrazine-1-oxide (LLM-105) up to 20 GPa: X-ray diffraction measurements and first principles molecular dynamics simulations [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2015, 143(14).
- [83] XU Zi-long, SU Hao, ZHOU Xiao-qin, et al. Pressure- and temperature-dependent structural stability of LLM-105 Crystal [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123(2): 1110–1119.
- [84] XU Zi-long, CHEN Qian, LI Xiao-dong, et al. Electronic structure of LLM-105 crystal under high pressure and low temperature [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2020, 124(4): 2399–2405.
- [85] 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.
- [86] DREGER Z A, TAO Yu-chuan, 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.
- [87] DREGER Z A, STASH A I, YU Zhi-gang, et al. High-pressure structural response of an insensitive energetic crystal: 1, 1-Diamino-2, 2-dinitroethene (FOX-7) [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(48): 27600–27607.
- [88] 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.
- [89] AN Qi, CHENG Tao, GODDARD W A, et al. Anisotropic impact sensitivity and shock induced plasticity of TKX-50 (dihydroxylammonium 5, 5'-bis(tetrazole)-1, 1'-diolate) single crystals: From large-scale molecular dynamics simulations [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(4): 2196–2207.
- [90] SINDITSKII V P, FILATOV S A, KOLESOV V I, et al. Combustion behavior and physico-chemical properties of dihydroxylammonium 5, 5'-bistetrazole-1, 1'-diolate (TKX-50) [J]. *Thermochimica Acta*, 2015, 614: 85–92.
- [91] MURAVYEV N V, MONOGAROV K A, ASACHENKO A F, et al. Pursuing reliable thermal analysis techniques for energetic materials: Decomposition kinetics and thermal stability of dihydroxylammonium 5, 5'-bistetrazole-1, 1'-diolate (TKX-50) [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2017, 19(1): 436–449.
- [92] LU Zhi-peng, XUE Xiang-gui, MENG Li-ya, et al. Heat-induced solid-solid phase transformation of TKX-50 [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(15): 8262–8271.
- [93] JOHNSON E C, SABATINI J J, CHAVEZ D E, et al. Bis(1, 2, 4-oxadiazole) bis (methylene) dinitrate: A high-energy melt-castable explosive and energetic propellant plasticizing ingredient [J]. *Organic Process Research & Development*, 2018, 22(6): 736–740.
- [94] BENNION J C, BATYREV I G, CIEZAK J A. The high-pressure characterization of melt-castable energetic materials: 3, 3'-Bis-oxadiazole-5, 5'-bis-methylene dinitrate [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2019, 44(2): 160–165.
- [95] KLAPÖTKE T M, SABATE C M. 5, 5'-hydrazinebistetrazole: an oxidation-stable nitrogen-rich compound and starting material for the synthesis of 5, 5'-azobistetrazolates [J]. *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie*, 2007, 633(15): 2671–2677.
- [96] CIEZAK J A, JENKINS T A. Shear induced weakening of the hydrogen bonding lattice of the energetic material 5, 5'-hydrazinebistetrazole at high-pressure [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2017, 1129: 313–318.

Progress in Structural Evolution of Explosives under High-temperature and High-pressure

DENG Zhi-ying, WANG Yi, QI Guang-yu, ZHANG Qing-hua

(Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621999, China)

Abstract: The safety performance and initiation process of explosives are closely related to their high-temperature and high-pressure behavior. Therefore, it is of great significance to study explosives under high-temperature and high-pressure thus understanding their safety and initiation performance in depth. The structural evolution of twelve explosives under high-temperature and high-pressure is reviewed, including common nitroamine-based explosives represented by RDX and HMX, common nitroester-based explosives represented by PETN, nitro-based explosives represented by TNT, and new high-energy and low-sensitivity explosives represented by LLM-105 and TKX-50. The phase transformation processes of these explosives under high-temperature and high-pressure are summarized in detail, and the similarities and differences of the research results from different research teams on the same material are compared. This review provides a strong basis for the studies of structural evolution of explosives under high-temperature and high-pressure.

Key words: explosive; high-pressure and high-temperature; structural evolution; phase transition

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2021239

(责编:王馨逸)