

文章编号: 1006-9941(2008)06-0753-05

HMX 的 $\beta \rightarrow \delta$ 晶型转变研究进展

薛超^{1,2}, 孙杰¹, 宋功保², 康彬¹, 夏云霞¹

(1. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900;

2. 西南科技大学材料科学与工程学院, 四川 绵阳 621010)

摘要:奥克托今(HMX)是最重要的含能材料之一,广泛应用于各种推进剂和炸药。HMX 发生爆轰前将发生 $\beta \rightarrow \delta$ 晶型转变,研究 HMX 的 $\beta \rightarrow \delta$ 晶型转变规律可以加深对 HMX 的感度、爆轰过程和贮存安全性的认识。本文从 HMX 的晶体结构、晶型转变动力学和晶型转变影响因素三个方面对 HMX 的 $\beta \rightarrow \delta$ 晶型转变进行了综述,并提出以 HMX 的晶体品质及固体添加剂对 $\beta \rightarrow \delta$ 晶型转变的影响作为今后的研究方向。

关键词:晶体化学; HMX; 晶体结构; 晶型转变; 动力学; 影响因素

中图分类号: TJ55; O74

文献标识码: A

1 引言

奥克托今(HMX)为无色晶体,分子式为 $C_4H_8N_8O_8$,学名 1,3,5,7-四硝基-1,3,5,7-四氮杂环辛烷。HMX 有四种不同的晶型,即 α 斜方晶系、 β 单斜晶系、 γ 单斜晶系和 δ 六方晶系,不同晶型的 HMX 具有不同的物理化学特性和爆轰性能,每种晶型都可以不同的冷却速度从适当的溶液中重结晶制得^[1]。常温常压下, β -HMX 稳定存在,具有最高的能量和密度,感度也最小,因此炸药配方中均使用 β -HMX。然而,在 165 ~ 210 °C 范围内, β -HMX 将转化为感度较高的 δ -HMX^[2],在机械撞击、热刺激和冲击波等作用下,HMX 也会发生 $\beta \rightarrow \delta$ 晶型转变。

Brill^[3]认为 δ -HMX 的形成是 HMX 分解爆炸的首要一步,并在随后的研究中^[4]证实了这种预测。 β -HMX 比 δ -HMX 的密度大,温度升高时,发生 $\beta \rightarrow \delta$ 晶型转变的过程中,晶体内部应力增大,造成晶体破坏,伴随的体积膨胀会导致大量的空位和微裂纹出现。这种机械破坏使得材料的物理化学性能发生了很大变化,在晶体内部形成热点和剪切带,提高了 HMX 的起爆感度,使 HMX 形成稳定爆轰^[5]。可见,HMX 的 $\beta \rightarrow \delta$ 晶型转变与分解爆炸之间有着密切的联系。当今已经进入以 HMX 为主炸药、改善 HMX 炸药性能为重点的新阶段,因此,总结 HMX 的 $\beta \rightarrow \delta$ 晶型转变研究进展,为 HMX 的 $\beta \rightarrow \delta$ 晶型转变研究工作的开展,以及 HMX

的钝化和贮存等研究都有很好的指导意义。

2 HMX 晶体结构

晶体结构从根本上决定着物质物理化学性能的差异。早期的研究表明^[6]: 常温常压下稳定存在的 β -HMX 具有准椅式的分子结构,有对称中心,这种对称性使其电子偶极矩为零,而 δ -HMX 具有准船式的分子结构,无对称中心,分子体系能量较高,即 δ -HMX 有着比 β -HMX 更不稳定的分子结构(见 Scheme 1)。这种分子结构稳定性上的差异,使得温度升高到 170 °C 以上, β -HMX 向 δ -HMX 转变,转变的程度和快慢取决于 HMX 的晶体品质、升温速率和终了温度等多个参数。在温度降低时, δ -HMX 向 β -HMX 转变,此转变过程常常需要较长的时间。对于 δ -HMX 能否完全回复为 β -HMX,在学术上还存在着争议^[2,6-9]。

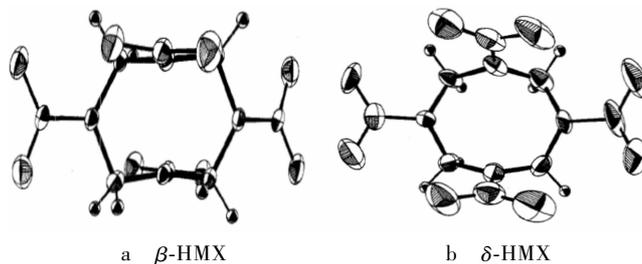


图1 HMX 的分子结构

Fig. 1 The molecular structure of HMX

对于 HMX 的晶胞参数,文献报道的不太一致^[10-12],甚至有较大的出入。Miller^[12]对 HMX 的晶体结构和相关性能进行了较为详尽的概述,主要是综合比较了以前的相关文献数据,为炸药研究工作者提

收稿日期: 2008-01-17; 修回日期: 2008-04-02

基金项目: 中国工程物理研究院发展基金(2007B03001)

作者简介: 薛超(1984-),男,在读硕士,主要从事含能材料研究。

通讯联系人: 宋功保, e-mail: gbsong931@yahoo.com.cn

供了很好的指导作用。研究 HMX 的晶型转变动力学时,需要对 XRD 衍射图谱提供的 HMX 数据进行晶胞参数精修,并需要对转变过程中 β 和 δ 两相进行定量,而 HMX 的晶体结构参数是进行两相定量的基础,因此,准确的晶胞参数对 HMX 晶型转变的研究至关重要。综合文献数据,我们采用业内认可并普遍使用的 PDF 卡片库 42-1768 (β -HMX) 和 44-1622 (δ -HMX) 给出的数据(见表 1)。

表 1 β -HMX 和 δ -HMX 的晶胞参数

Table 1 Lattice parameters of β -HMX and δ -HMX

form	space group	a/nm	b/nm	c/nm	$\beta/(\circ)$	Z	density /g · cm ⁻³
β -HMX	$P2_1/c$	0.654	1.105	0.870	124.4	2	1.905
δ -HMX	$P6_1$ or $P6_5$	0.771	0.771	3.255	90.0	6	1.80

3 晶型转变动力学

最初,Brill^[4]采用傅立叶红外技术(FTIR)致力于 HMX 晶型转变机理的研究。研究结果揭示了有些晶型之间可以发生转变,而有些晶型之间不能发生转变的原因。他认为 HMX 晶型的稳定性和各种晶型之间的转变由动力学参数决定,而不是晶型转变的焓变决定。晶型转变自由能的变化,反映了晶型转变时破坏 HMX 晶格之间的静电力所需的能量。在早期的 HMX 晶型转变动力学研究中,通常假设 HMX 的晶型转变动力学过程遵循一级相变反应,得出相应的动力学参数 ($E_a = (204 \pm 14) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\log A = 19.9 \pm 1$)^[3-4,13], 这些动力学参数并不是在晶型转变全过程的基础上获得的。后来,Henson^[14]第一次将二次调谐激发(SHG)技术用于含能材料的晶型转变动力学研究,该方法的原理是:当样品为 β -HMX 时,由于其晶体结构上的对称性,SHG 信号强度为零,当发生 $\beta \rightarrow \delta$ 晶型转变时, δ -HMX 结构不对称,出现了 SHG 信号,并随着 δ -HMX 含量的增多,信号越来越强。Henson 根据 SHG 信号的强度变化对两相进行了定量分析,在实验中,Henson 基于 HMX 的 $\beta \rightarrow \delta$ 晶型转变的全过程,提出了不可逆的二级反应的假设,该方法得出的动力学参数与文献[13]相当一致。此后,SHG 技术一直广泛应用于含能材料的研究,其中 Czernski^[15]用 SHG 研究了撞击作用下 HMX 的晶型转变,结果表明:在爆轰前 13 μs 至爆轰后 10 μs 的时间内有 δ -HMX 产生。此研究从实验上证实了 HMX 发生爆轰前,将会发生 $\beta \rightarrow \delta$ 晶型转变。

Smilowitz^[16]进行了 PBX9501 中 HMX 的 $\beta \rightarrow \delta$ 晶

型转变动力学研究,主要研究了晶型转变过程中 δ 晶型的成核和生长机理。通过测量转变速率和温度之间的函数关系,求出了 $\beta \rightarrow \delta$ 晶型转变的自由能 ($200 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 和熵值 ($22.76 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), Smilowitz 认为 HMX 的晶型转变过程为一级相变,而混杂的二级反应机制对晶型转变的机理有决定性影响。另外,Smilowitz 还观察到冷却过程中,低于 δ -HMX 稳定存在的温度区间时,温度决定 $\beta \rightarrow \delta$ 转变的逆过程,并可以通过控制冷却速度来控制逆过程的转变速率。后来,Smilowitz^[17]进行了 HMX 的界面处 $\beta \rightarrow \delta$ 晶型转变动力学研究,并提出了一种新的假设,即 $\beta \rightarrow \delta$ 晶型转变动力学被 δ -HMX 的熔融机理所控制, δ -HMX 的成核模型主要建立在可逆的一级相变动力学基础之上。

基于以上实验,Henson 和 Smilowitz^[18-19]建立了研究 HMX 晶型转变热力学和动力学的模型。该模型包括两种平衡体系,一是 β 晶型和 δ 晶型的成核过程,二是 β 晶型和 δ 晶型的生长过程。Henson 和 Smilowitz 采用四个依赖于温度的反应速率常数 (k_1 、 k_{-1} 、 k_2 和 k_{-2}),并用相应的参数进行描述。这个模型将晶型转变前期活化能和逆过程中的平衡转变自由能联系起来,并将核生长过程的活化状态同介稳的熔融态之间建立关联。

与此同时,Weese^[20]利用差示扫描量热法(DSC)研究了 HMX 的 $\beta \rightarrow \delta$ 晶型转变动力学,通过测量 HMX 晶型转变的转化进度,计算了动力学参数。Weese 认为,HMX 的晶型转变并不是简单的一步过程,而是一个复杂的多步过程。他在随后的研究工作中^[21],分别用一级反应速率方程、Ozawa 法和等转变率分析法对 HMX 的 $\beta \rightarrow \delta$ 晶型转变动力学参数进行了计算,三种计算方法得出的自由能(约 $500 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)很一致,但都远远高于 Brill^[4] ($204 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 和 Smilowitz^[16] ($200 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 得到的数据,Weese 没有明确指出是什么原因产生了这么大的差异。他的工作为我们使用不同技术方法研究 HMX 晶型转变时起到很好的参考作用。

4 晶型转变影响因素

4.1 粒度

粒度大小对 HMX 的晶型转变有着显著的影响。Saw^[22]采用 XRD 研究了升温过程中 HMX 的晶体结构变化,并用 SHG 和 XRD 结合研究了恒温下 HMX 的晶型转变,通过比较两种不同的测试方法,他认为 SHG 的强度受到晶粒表面积的影响较大,SHG 方法容易得到错误的分析结果。Saw 利用原子力显微镜(AFM)观察单晶 HMX,发现在 $180 \sim 184 \text{ }^\circ\text{C}$ 范围内的晶型转变

完全后, HMX 的表面积增大了 $10^3 \sim 10^5$ 数量级。粒度的影响和表面积的增加可以解释 SHG 和 XRD 数据不一致的矛盾。在随后的研究工作中, Saw^[8] 研究了不同粒度 HMX 的 $\beta \rightarrow \delta$ 晶型转变动力学。结果表明: 在同样的升温速率下, 粒度大的 HMX 晶型转变温度低, 粒度小的晶型转变温度高, 即粒度大的 HMX 晶型转变活化能较低; Saw 认为其原因是大颗粒 HMX 中存在较多的缺陷, 降低了晶型转变的能量势垒, 所以易于实现 $\beta \rightarrow \delta$ 晶型转变。但是, 他未对不同粒度 HMX 的缺陷进行定性和定量表征, 其结论还有待验证。

4.2 杂质及添加剂

Brill^[4] 研究了含有少量 RDX 的 HMX 的晶型转变, 分析认为 RDX 的存在有利于发生 $\beta \rightarrow \delta$ 晶型转变, 主要是因为 RDX 的存在降低了 HMX 晶型转变的能量势垒。因此, 减少 HMX 中杂质含量, 提高 HMX 的纯度将会降低 HMX 的起爆感度。但究竟 RDX 的含量与 HMX 的 $\beta \rightarrow \delta$ 晶型转变温度有何关联, Brill 并未对此作深入研究。常昆等人^[23] 采用 DSC 方法研究了 HMX-RDX 混合物的热行为。结果表明, 在 HMX-RDX 混合物中, 随着 RDX 的增加, HMX 的晶型转变温度有所提高, 晶型转化的热焓逐渐减少。这与 Brill 的研究结论是相悖的。由于常昆等人采用的样品是 HMX-RDX 的机械混合物, 而 Brill 采用的样品是含有少量 RDX 的 HMX, 可能由于两者 RDX 的存在状态上的显著差异造成实验结果的偏差。但对于 HMX-RDX 的混合物中, HMX 的晶型转变温度提高的原因还有待进一步研究。

Smilowitz^[9] 对 PBX9501 中 HMX 组分的 $\beta \rightarrow \delta$ 晶型转变规律进行了较为系统的研究。他采用四种不同的样品: ① 不加粘合剂的 HMX; ② 添加硝基增塑剂的 HMX; ③ PBX9501; ④ LX14 来研究添加剂对 HMX 晶型转变的影响。其中, PBX9501 含有 95% 的 HMX, 其它 5% 粘结剂组分为聚氨酯和硝基增塑剂, LX14 含有 95.5% 的 HMX 和 4.5% 的聚氨酯。实验结果表明: ①和④有着类似的转变性质, ②的转变性质则接近于③, 在较低的温度下, ②和③就已经完全实现了 β 晶型向 δ 晶型的转变, 而①和④的晶型转变温度相对较高, 且①比④具有更高的晶型转变温度。由此, Smilowitz 得到以下结论: 添加剂会促进 HMX 的晶型转变, 不同的添加剂对其转变的影响也不同, 硝基增塑剂使 HMX 晶型转变温度显著降低, 聚氨酯对 HMX 晶型转变温度的影响较小。Smilowitz 认为在升温过程中, 硝基增塑剂对 HMX 有着类似于溶剂的作用, 为 δ -HMX 提供了能量较低成核位置, 从而降低了 HMX 的晶型转变温度。该

研究中, 添加剂均为高分子或低熔点小分子材料, 并未研究固体添加剂对 HMX 晶型转变的影响。

HMX 用于装填火工品和制成混合炸药时, 常常需要加入一些添加剂, 其中 TATB、石蜡和石墨对 HMX 具有良好的钝感作用, 有人从摩擦系数、熔化热焓和力学性能等角度分析了产生钝化效果的原因^[24-25], 但这几种添加剂是否对 HMX 的晶型转变有影响却未见研究报道。

4.3 压力

根据勒夏特列原理^[26]: 如果改变影响平衡的一个条件(如浓度、压强或温度等), 平衡就向能够减弱这种改变的方向移动。HMX 发生 $\beta \rightarrow \delta$ 晶型转变时, 伴随着 6% ~ 7% 的体积膨胀^[27], 密度降低 6% ~ 7%。对于所有物质, 压力的增加将导致密度提高。从理论上讲, 增加压力不利于 $\beta \rightarrow \delta$ 晶型转变的进行。但对于固态物质而言, 压力的改变对密度的影响很小。因此, 压力对 HMX 的 $\beta \rightarrow \delta$ 晶型转变的影响可能需要很精密的检测, 换句话说, 要能够检测到这种影响, 需要在较高的压力下(可能在 GPa 量级)进行。目前的加压方式主要是静态加压, 还未见在升温的同时进行加压的研究。如 Choong-Shik Yoo^[28] 采用金刚石压腔技术(DAC)、XRD 以及拉曼光谱研究了高压条件下 HMX 的状态方程、晶型转变和热分解, Hare^[29] 通过等熵压缩实验(ICE)进一步研究了 27 GPa 下 HMX 的晶型转变。研究结果显示: 在准流体静压 12 GPa 条件下, HMX 发生了 $\beta \rightarrow \epsilon$ 晶型转变, 即 β -HMX 转变为一种三聚体结构的 ϵ -HMX, 根据拉曼光谱的分析认为, 这种分子结构上的转变属于构形变化, ϵ -HMX 的晶体结构仍为单斜晶系, 整个过程没有明显的体积改变。随着压力的升高, 在 21 ~ 35 GPa 之间, HMX 形成具有多聚体结构的 Φ -HMX, 其中, 在 27 GPa 时, HMX 出现不连续的约为 4% 的体积减小。压力进一步升高到 40 GPa 时, HMX 晶胞的 b 轴和 c 轴几乎完全相同, c/a 为 1.62, $\beta = 123^\circ$, 形成了接近笼状的结构。 ϵ -HMX 和 Φ -HMX 为高压作用下 HMX 的两种特有晶型, 整个过程不会发生 HMX 的 $\beta \rightarrow \delta$ 晶型转变。

如果在升温过程中, HMX 发生 $\beta \rightarrow \delta$ 晶型转变时, 对实验体系增加压力或者抽真空, 如何影响 HMX 的 $\beta \rightarrow \delta$ 晶型转变, 是一个很有意义的研究课题。

5 结 语

HMX 的 $\beta \rightarrow \delta$ 晶型转变的影响因素是多种多样的, 与其存在的环境条件和物理状态紧密相关。有关 HMX 的晶体品质(密度、外形和纯度等)、不同气氛条

件以及固体添加剂(如 TATB、石蜡和石墨等)等,如何影响 HMX 的 $\beta \rightarrow \delta$ 晶型转变的研究工作还未见文献报道。因此,综合研究影响 HMX 晶型转变因素能帮助人们更好地认识 HMX 的晶型转变规律,并为今后 HMX 的应用提供指导。

综合国内外的研究进展可以看出,前人的研究工作丰富了人们对 HMX 的 $\beta \rightarrow \delta$ 晶型转变认识,为更好地应用、贮存炸药提供了更可靠的依据。如果能找到一种合适的添加剂,抑制 HMX 的晶型转变,将有可能起到良好的钝化效果,既具有科学意义,也有应用前景。

参考文献:

- [1] Meccrone W C. Crystallographic data: Cyclotetramethylene tetranitramine (HMX) [J]. *Anal Chem*, 1950, 22(9): 1225 - 1226.
- [2] Cady H H, Smith L C. Studies on the polymorphs of HMX [R]. LAMS-2652, 1962.
- [3] Brill T B, Reese C O. Analysis of intra- and intermolecular interactions relating to the thermophysical behavior of α -, β -, and δ -octahydro-1, 3, 5, 7-tetranitro-1, 3, 5, 7-tetraazocine [J]. *J Phys Chem*, 1980, 84: 1376 - 1380.
- [4] Brill T B, Karpowicz R J. Solid phase transition kinetics. The role of intermolecular forces in the condensed-phase decomposition of octahydro-1, 3, 5, 7-tetranitro-1, 3, 5, 7-tetraazocine [J]. *J Phys Chem*, 1982, 86: 4260 - 4265.
- [5] Weeks B L, Ruddle C M, Zaug J M, et al. Monitoring high-temperature solid-solid phase transitions of HMX with atomic force microscopy [J]. *Ultramicroscopy*, 2002(93): 19 - 23.
- [6] Goetz F, Brill T B. Lase raman spectra of α -, β -, γ -, and δ -HMX and their temperature dependence [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1979, 83(3): 340 - 346.
- [7] Cobbleddick R E, Small R W H. The crystal structure of the δ -form of 1, 3, 5, 7-tetranitro-1, 3, 5, 7-tetraazocine (δ -HMX) [J]. *Acta Cryst*, 1974, B30: 1918 - 1922.
- [8] Saw C K. Kinetics of HMX and phase transitions: Effects of grain size at elevated temperature [R]. UCRL-JC-145228, 2002.
- [9] Smilowitz L B, Henson B F, Greenfield M, et al. On the nucleation of the β - δ phase transition in the energetic nitramine octahydro-1, 3, 5, 7-tetranitro-1, 3, 5, 7-tetraazocine [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2004, 121(11): 5550 - 5552.
- [10] 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 Cryst*, 1963, 16: 617 - 623.
- [11] 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.
- [12] Miller G R. A Review of the crystal structures of common explosives [R]. NRL/MR/6120-01-8585, 2000.
- [13] Karpowicz R J, Brill T B. Kinetic data for solid phase transition by fourier transform infrared spectroscopy [J]. *Appl Spectrosc*, 1983, 37(1): 79 - 81.
- [14] 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(6): 1213 - 1216.
- [15] Czernski H, Greenaway M W, Proud W G, et al. $\beta \rightarrow \delta$ phase transition during dropweight impact on cyclotetramethylene-tetranitroamine [J]. *Journal of Applied Physics*, 2004, 96(8): 4131 - 4134.
- [16] Smilowitz L B, Henson B F, Asay B W, et al. Kinetics of the $\beta \rightarrow \delta$ phase transition in PBX9501 [J]. *Shock Compression of Condensed Matter*, 2001, CP620: 1077 - 1080.
- [17] Smilowitz L B, Henson B F, Asay B W. Interfacial and volumetric kinetics of the $\beta \rightarrow \delta$ phase transition in the energetic nitramine octahydro-1, 3, 5, 7-tetranitro-1, 3, 5, 7-tetraazocine based on the virtual melting mechanism [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2006, 124(2): 026101 - 1 - 026101 - 4.
- [18] Henson B F, Smilowitz L B, Asay B W, et al. The $\beta \rightarrow \delta$ phase transition in the energetic nitramine octahydro-1, 3, 5, 7-tetranitro-1, 3, 5, 7-tetraazocine: Thermodynamics [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2002, 117(8): 3780 - 3788.
- [19] Smilowitz L B, Henson B F, Asay B W, et al. The $\beta \rightarrow \delta$ phase transition in the energetic nitramine octahydro-1, 3, 5, 7-tetranitro-1, 3, 5, 7-tetraazocine: Kinetics [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2002, 117(8): 3789 - 3798.
- [20] Weese R K. Kinetics of $\beta \rightarrow \delta$ solid-solid phase transition of HMX [R]. UCRL-LR-143960, 2000.
- [21] 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-tetraazocine [J]. *Thermochimica Acta*, 2003, 401: 1 - 7.
- [22] Saw C K, Zaug J M, Farber D L, et al. Using simultaneous time-resolved SHG and XRD diagnostics to examine phase transitions of HMX and TATB [J]. *Shock Compression of Condensed Matter*, 2001, CP620: 856 - 859.
- [23] 常昆, 左玉芬, 周建华. 含能材料 HMX-RDX 的热行为研究 [J]. *合成化学*, 2006, 12(1): 094 - 096.
- [24] CHANG Kun, ZUO Yu-fen, ZHOU Jian-hua. Study on thermal behaviour of energetic material HMX-RDX [J]. *Chinese Journal of Synthetic Chemistry*, 2006, 12(1): 094 - 096.
- [25] 寇丽平. TATB 对 HMX 的钝感作用研究 [J]. *火炸药学报*, 1999(3): 25 - 28.
- [26] KOU Li-ping. Study on the insensitive action of TATB on HMX [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 1999(3): 25 - 28.
- [27] 胡庆贤, 吕子剑. TATB、石蜡、石墨钝感作用的讨论 [J]. *含能材料*, 2004, 12(1): 26 - 29.
- [28] HU Qing-xian, LÜ Zi-jian. Study on desensitizing effect of TATB, wax and graphite [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004, 12(1): 26 - 29.
- [29] Evans D J, Seayles D J, Mittag Emil. Fluctuation theorem of Hamiltonian systems; Le Chatelier's principle [J]. *Physical Review E*, 2001, 63(5): 051105-1 - 051104-4.
- [30] Karpowicz R J, Brill T B. The beta to delta transformation of HMX: Its thermal analysis and relationship to propellants [J]. *AIAA Journal*, 1982, 20(11): 1586 - 1591.
- [31] Yoo Choong-Shik, Cynn Hyunhae. Equation of state, phase transition,

decomposition of β -HMX at high pressures [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1999, 111 (22): 10229 – 10235.

of HMX and the pressure-induced phase transition at 27 GPa [J]. *Applied Physics Letters*, 2004, 85 (6): 949 – 951.

[29] Hare D E, Forbes J W, Reisman D B. Isentropic compression loading

Review on $\beta \rightarrow \delta$ Phase Transition of HMX

XUE Chao^{1,2}, SUN Jie¹, SONG Gong-bao², KANG Bin¹, XIA Yun-xia¹

(1. Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China;

2. Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

Abstract: Octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine (HMX) is one of the most important energetic materials used in various propellants and explosives. The β -HMX undergoes a phase transition into δ -HMX before detonation. The study of the $\beta \rightarrow \delta$ phase transition in the HMX can deepen our understanding of the sensitivity, detonation process and storing safety of HMX. The crystal structure of HMX, kinetics of the $\beta \rightarrow \delta$ phase transition and the influencing factors of phase transition were reviewed. The crystal quality of HMX and the solid additive effect on the $\beta \rightarrow \delta$ phase transition were proposed as the future research direction.

Key words: crystal chemistry; octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine (HMX); crystal structure; phase transition; kinetics; influencing factor

(上接 744 页)

[4] Lunderman C, Obart A P. Small scale experiment of in tunnel airblast from external and internal detonations [C] // Proceedings of the 8th International Symposium on Interaction of Effects of Munitions with Structures. McLean Virginia, 1997: 209 – 221.

[5] Britan A Igra O, Ben-Dor G, Shapiro H. Shock wave attenuation by grids and orifice plates [J]. *Shock Waves*, 2006 (16): 1 – 15.

[6] 杨科之, 杨秀敏. 坑道内化爆冲击波的传播规律 [J]. *爆炸与冲击*, 2003, 23 (1): 37 – 40.

YANG Ke-zhi, YANG Xiu-min. Shockwaves propagation inside tunnel [J]. *Explosion and Shock Waves*, 2003, 23 (1): 37 – 40.

[7] 庞伟宾, 何翔, 李茂生, 等. 空气冲击波在坑道内走时规律的实验研究 [J]. *爆炸与冲击*, 2003, 23 (6): 573 – 576.

PANG Wei-bin, HE Xiang, LI Mao-sheng, et al. The formula for

airblast time of arrival in tunnel [J]. *Explosion and Shock Waves*, 2003, 23 (6): 573 – 576.

[8] 沈俊, 李永池, 庞伟宾. 化爆冲击波在 90° 拐角通道内的到时规律 [J]. *中国工程科学*, 2006 (3): 53 – 57.

SHEN Jun, LI Yong-chi, PANG Wei-bin. The regularity of time of arrival in 90° bend tunnel for shock wave due to explosions from high explosive charge [J]. *Engineering Science*, 2006 (3): 53 – 57.

[9] 庞伟宾, 李永池, 何翔. 化爆冲击波在 T 型通道内到时规律的实验研究 [J]. *爆炸与冲击*, 2007 (1): 63 – 67.

PANG Wei-bin, LI Yong-chi, HE Xiang. The regularity of arrival time in T-shaped tunnel for shock wave due to explosions from high explosive charges [J]. *Explosion and Shock Waves*, 2007 (1): 63 – 67.

Numerical Simulation Research on Shockwave Propagation Characteristics Inside Branch Tunnel

QIN Bin, ZHANG Qi, XIANG Cong, WANG Deng-gui, LI Wei

(State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: In order to find out how the branch structure affected the characteristic of shockwave propagation, LS-DYNA software was used to compute, and simulate certain shockwave propagating through the branch tunnels with different angle, and the overpressure/momentum (ratio) bench mark to measure “plane wave” was proposed. The results show that overpressure (ratio) bench mark is well suited for describing anomaly distribution, and momentum (ratio) bench mark can provide better measure for shockwave damage. Along with increasing of the branch deflexion angle, the primary tunnel momentum increases and the branch tunnel momentum decreases, and plane shockwave recover distance also increase but will not exceed six times equivalent diameter.

Key words: explosion mechanics; branch tunnel; plane shockwave; numerical simulation