

高压物理学报

FOX-7 在 $\alpha \rightarrow \beta$ 相变过程中的特性

顾晓飞 樊思琪 李如江 李洪珍

$\alpha \rightarrow \beta$ Phase Transition Characteristics of High-Energy and Low-Sensitivity Explosive FOX-7

GU Xiaofei, FAN Siqi, LI Rujiang, LI Hongzhen

引用本文:

顾晓飞, 樊思琪, 李如江, 等. FOX-7 在 $\alpha \rightarrow \beta$ 相变过程中的特性[J]. 高压物理学报, 2021, 35(3):031301. DOI: 10.11858/gywlb.20200653

GU Xiaofei, FAN Siqi, LI Rujiang, et al. $\alpha \rightarrow \beta$ Phase Transition Characteristics of High-Energy and Low-Sensitivity Explosive FOX-7[J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2021, 35(3):031301. DOI: 10.11858/gywlb.20200653

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11858/gywlb.20200653>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

高氯酸钠高压相变的拉曼光谱证据

Raman Evidences for Phase Transition of Sodium Perchlorate at High Pressure
高压物理学报. 2018, 32(4): 041201 <https://doi.org/10.11858/gywlb.20180543>

BiFeO₃ 高压拉曼光谱研究

High Pressure Raman Investigation of BiFeO₃
高压物理学报. 2018, 32(5): 051202 <https://doi.org/10.11858/gywlb.20170698>

羟碳铈矿的高压拉曼光谱研究

High-Pressure Raman Spectroscopic Study of Hydroxylbastnsite-(Ce)
高压物理学报. 2019, 33(6): 060105 <https://doi.org/10.11858/gywlb.20190847>

CuS₂ 的高压拉曼光谱和X射线衍射

High Pressure Raman Spectroscopy and X-ray Diffraction of CuS₂
高压物理学报. 2020, 34(4): 040104 <https://doi.org/10.11858/gywlb.20200509>

NaCl-O₂ 体系高温高压化学反应的拉曼光谱证据

Raman Evidences of Chemical Reaction of NaCl-O₂ System at High Pressure and High Temperature
高压物理学报. 2017, 31(6): 692 <https://doi.org/10.11858/gywlb.2017.06.003>

钙铝榴石-钙铁榴石固溶体的拉曼光谱

Raman Scattering of Grossular-Andradite Solid Solution
高压物理学报. 2020, 34(4): 040101 <https://doi.org/10.11858/gywlb.20200512>

FOX-7 在 $\alpha \rightarrow \beta$ 相变过程中的特性

顾晓飞^{1,2}, 樊思琪¹, 李如江², 李洪珍¹

(1. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621999;

2. 中北大学环境与安全工程学院, 山西 太原 030051)

摘要: 为了解新型高能低感炸药 FOX-7 的 $\alpha \rightarrow \beta$ 相变具体过程, 采用扫描电子显微镜、在线热台仪和显微共聚焦拉曼测试等方法, 从晶体的宏观结构和微结构角度详细研究了 $\alpha \rightarrow \beta$ 相变过程中晶体的变化情况, 探究了升温速率、晶体形貌和晶体缺陷等不同因素对相变的影响。结果表明: 在 $\alpha \rightarrow \beta$ 相变过程中, 相变是从晶体的某一缺陷处开始逐步扩散至整个晶体; 晶体尺寸、升温速率和晶体形貌对相变有不同程度的影响, 晶体尺寸越大、升温速率越慢、晶体外形呈块状时相对更易于发生相变, 但差异并不明显; 晶体发生相变后经常会出现裂纹、破碎、透明度降低等现象。采用多巴胺原位聚合包覆 FOX-7 晶体可以在一定程度上延缓 $\alpha \rightarrow \beta$ 相变的发生。

关键词: FOX-7; 晶体; $\alpha \rightarrow \beta$ 相变; 拉曼光谱; 多巴胺包覆

中图分类号: TJ55; O521.2

文献标识码: A

1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯(1,1-diamino-2,2-dinitroethylene, DADNE, FOX-7)于1998年由瑞典科学家 Latypov 等^[1]首次合成,其稳定的分子结构和优良的综合性能以及广阔的应用前景立即引起了各国含能材料工作者的普遍关注。FOX-7的晶体密度为 $1.878 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,爆速为 $8\,870 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,爆压为 34.0 GPa,爆轰能量高,对撞击、火花、摩擦和冲击波刺激钝感,且与1,3,5-三硝基甲苯(TNT)、环三亚甲基三硝胺(RDX)、环四亚甲基四硝胺(HMX)等多种聚合物的相容性好,是一种典型的高能低感炸药,被大量应用于不敏感弹药、推进剂、高安全型武器的装药^[2-4]。因此,国内外对于其合成、性能和配方等开展了大量研究工作。近年来,关于FOX-7的研究主要集中在改进合成方法合成衍生物、晶型及转化、结晶技术及配方应用等方面^[5-11]。

FOX-7同RDX、HMX和六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)等炸药相同,也存在多种晶型^[12],目前发现有 α 、 β 、 γ 、 δ 、 α' 和 ϵ 6种晶型。Evers等^[13]发现加热 α -FOX-7至116℃会发生 $\alpha \rightarrow \beta$ 相变,晶体体积膨胀约2%,该相变可逆;当进一步加热至145℃时,又会发生 $\beta \rightarrow \gamma$ 相变,但该相变不可逆。俄罗斯科学院 Zakharov等^[14]和美国劳伦斯利弗莫尔国家实验室(LSNL) Bishop等^[15-16]分别利用差示扫描量热法(DSC)和非静水压实验方法发现了FOX-7在202℃左右会发生分解,且分解时只有38%~40%的质量损失,推测FOX-7在部分分解的同时也发生了 $\gamma \rightarrow \delta$ 相变,但难以获得 δ 相单晶,此相变还存在疑点。华盛顿州立大学的 Dreger等^[17]进行了FOX-7单晶的静水压实验研究,没有发现 δ 相FOX-7^[13, 18-21]。常温常压下,FOX-7以 α 相存在,这也是武器系统装药中使用的晶型。在116和165℃左右时,FOX-7分别转变为 β 相和 γ 相。除了两种高温相以外,FOX-7在2.5和4.5 GPa压力下,又会转变为 α' 相和 ϵ 相。当温度和压力降至常温常压时,FOX-7又会重新转变为 α 相,因此FOX-7的相变是可逆的。其中 $\alpha \rightarrow \beta$ 相变发生的温度条件较低,晶型转化温度在100~120℃范围内,相变后晶体体积会发生一定程度的膨

* 收稿日期: 2020-12-10; 修回日期: 2020-12-30

基金项目: 国家自然科学基金(21875231)

作者简介: 顾晓飞(1995—),男,硕士研究生,主要从事含能材料性能与评价研究。

E-mail: 1617356877@qq.com

通信作者: 李洪珍(1971—),女,硕士,研究员,主要从事含能材料晶体学研究. E-mail: hongzhenli@caep.com

胀,在实际应用过程中会导致炸药部件药柱产生裂纹,从而降低武器系统的安全性和可靠性,这也是 FOX-7 应用中大家最担心和关注的问题,也极大限制了 FOX-7 的应用范围。目前关于 FOX-7 的相变研究主要集中在热和力作用下最终获得的晶型状态,对于相变演化过程和机理以及影响因素方面的研究还很少,了解 FOX-7 的相变过程对解决相变问题具有重要的指导意义。

了解相变的具体过程、探究影响相变的相关因素进而寻求合适的抑制方法,从而达到延缓或抑制相变、避免装药柱因热膨胀而导致形变是相变研究的最终目的。中国工程物理研究院化工材料研究所的 Gong 等^[22]采用多巴胺原位聚合在 HMX 颗粒表面形成致密的包覆层,从而使 HMX 的 $\beta \rightarrow \delta$ 相变温度从 192.0~196.0 °C 提升到 218.4~219.5 °C,相变温度提高了 25 °C 左右,热稳定性显著增加。南京理工大学叶方青等^[23]和曾贵玉等^[24]通过聚对苯乙烯磺酸钠-丙烯酸十二酯包覆硝酸铵(AN)基本消除了 AN 在 32.3 °C 时 IV 型 \rightarrow III 型的相变,采用聚丙烯酸钾、聚苯乙烯等多种聚合物均可有效防止 AN 在 84 °C 时由 II 型 \rightarrow III 型的相变,其他相变基本不受影响。由于该方法简单且具有一定的效果,是目前抑制相变常用的方法^[23-24]。本研究将通过扫描电子显微镜、在线热台仪和显微共聚焦拉曼测试等方法,分析 $\alpha \rightarrow \beta$ 相变的起始位置、相变过程以及影响因素。由于多巴胺聚合过程简单、所需条件温和(在室温下即可进行),同时多巴胺聚合形成聚多巴胺的基底材料具有沉积普适性,在包括聚四氟乙烯等惰性材料上均可沉积,因此本研究采用多巴胺原位聚合包覆 FOX-7 晶体,以期达到延缓甚至抑制 $\alpha \rightarrow \beta$ 相变的目的。

1 实验方法

1.1 试剂和仪器

实验样品及试剂: FOX-7 样品,黄色粉末,纯度大于 99%,中国工程物理研究院化工材料研究所精制;多巴胺盐酸盐和(羟甲基)氨基甲烷(Tris)溶液,分析纯,阿拉丁试剂厂生产;二甲基亚砜(DMSO)、丙酮,分析纯,成都科龙化学试剂厂生产;实验用水为去离子水。

实验仪器:采用德国 Carl Zeiss 公司的 Ultra-55 型场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)观测 FOX-7 样品的形貌;采用 Horiba Evolution 公司生产的显微共聚焦拉曼测试系统进行拉曼光谱测试,激光器波长为 785 nm,功率为 100%,光谱采集范围 30~3 600 cm^{-1} ,分辨率为 1 cm^{-1} ;德国耐驰公司 STA449C 型同步 DSC-TG 热分析系统,升温速率为 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,氮气气氛;英国 Linkam 公司生产的 THMSG600 型号热台仪以及 ZIESS 显微镜。

1.2 实验过程

(1)晶体制备:称取一定量的 FOX-7 原料在一定温度下完全溶解于 DMSO、丙酮等溶剂中,降温制得饱和溶液,过滤得到滤液,然后在常温下冷却结晶得到块状、棒状等不同形貌的 FOX-7 晶体。

(2)晶体的相变过程:在线热台仪和显微共聚焦拉曼测试系统联用,将重结晶后的高品质块状 FOX-7 晶体放置于在线热台仪的观测窗口中,分别采用 1、10 和 20 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的加热速率对晶体加热,观察不同升温速率下晶体形貌变化的差异。选取长棒状、块状、片状和针状等不同形貌的晶体和表面缺陷的单晶,观察同一升温速率(1 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)下晶体形貌对相变的影响以及缺陷在相变过程中的演化。

(3)晶体包覆:将一定量结晶后的 FOX-7 原料投入 Tris 缓冲液中,调节缓冲液的 pH 值至 8.5 左右,反应 6 h,经过滤、洗涤、干燥后获得聚多巴胺包覆的 FOX-7 样品。采用 DSC 热分析仪测试未包覆和包覆后样品的热性能差异,测试样品质量约 1.5 mg,实验气氛为 N_2 ,流速为 25 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$,升温速率为 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

2 实验结果和分析

2.1 晶体的宏观相变过程

联用在线热台仪与显微共聚焦拉曼测试系统分析研究高品质 FOX-7 晶体的晶型变化。从图 1(a)可以看出,未加热时,晶体表面的裂纹、空洞等缺陷较少,晶体“品质”好;当加热至 116 °C 左右时,可以

看到晶体表面出现了明显裂纹等缺陷, 晶体整体变暗, 严重的甚至会造成晶体破碎。从图 1(b) 可以看出, 晶体形貌未发生明显变化时的 FOX-7 晶型为 α 相, 当晶体表面发生变化后, 晶体相变为 β 相。不同晶型的分子排布方式不同, 相变后共价键的振动模式也会发生变化, 例如 476 cm^{-1} 处 N—H 的对称摇摆振动峰和 1340 cm^{-1} 处 C—NO₂ 的对称伸缩振动峰在相变后由原来的单峰变为双峰。经过多次重复实验发现: 晶体出现裂纹、变暗等变化时的温度与文献 [25] 记载的晶体发生相变时的温度吻合, 因此在后续在线热台实验中, 将晶体形貌的变化作为晶体发生相变的依据之一。从图 1 可以看出, FOX-7 在 $116 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右发生了 $\alpha \rightarrow \beta$ 相变, 相变后晶体质量变差, 从而影响其安全性和力学性能。

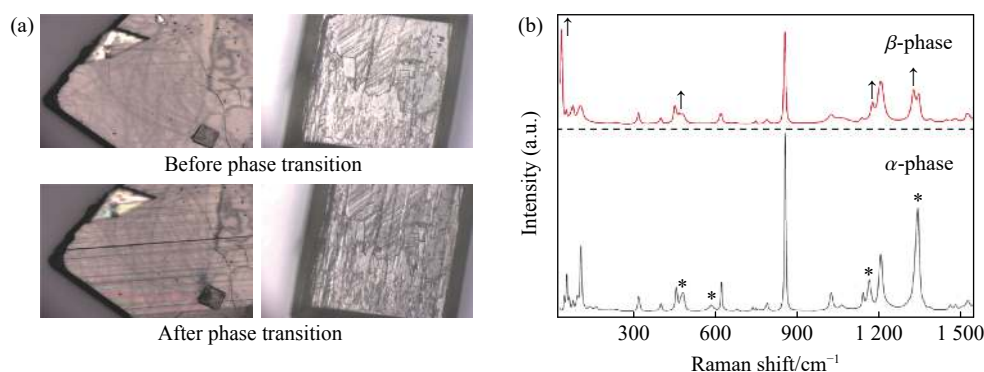


图 1 在相变前、后 FOX-7 晶体的形貌变化 (a) 和拉曼光谱 (b)

Fig. 1 Morphology changes (a) and Raman spectra (b) of the FOX-7 crystal before and after phase transition

2.2 晶体缺陷对 FOX-7 相变的影响

一般情况下, FOX-7 原料在经过重结晶后的晶体并不“完美”, 而是受到温度、杂质和其他因素的影响, 在结晶过程中表面通常也会有一些裂纹、孔洞等缺陷, 并且晶体缺陷会对晶体热性能和安全性产生影响, 因此详细探究缺陷对 FOX-7 相变的影响是必要的。

为了进一步说明缺陷对相变的影响, 采用显微共聚焦拉曼测试系统和在线热台仪联用的实验方法从分子和原子层面进行了研究。我们知道 FOX-7 分子发生相变的原因在于两个硝基的扭转角度不同进而导致氢键网络重构, 即弱相互作用力的变化。在 $116 \text{ }^\circ\text{C}$ 温度条件下, 分别测试了晶体 A、B、C 位置的拉曼光谱, 如图 2 所示。从图 2(b) 可以看出, $116 \text{ }^\circ\text{C}$ 晶体不同位置的拉曼光谱并不完全相同, 晶体 A、B 位置仍处于 α 相, 而 C 位置处已有转变为 β 相的趋势。究其原因可能是弱相互作用力发生变化导致拉曼光谱中 35 cm^{-1} 处出现新峰以及 154 cm^{-1} 处拉曼峰消失, 以及由于 C—NO₂ 对称拉伸振动模式的变化造成 1338 cm^{-1} 处单峰有转变为双峰的趋势。这些证据都表明晶体相变不是瞬间完成的, 而是从晶体的某些“起始点”开始, 进而扩散到整个晶体, 而这些“起始点”可能就是晶体表面的缺陷。

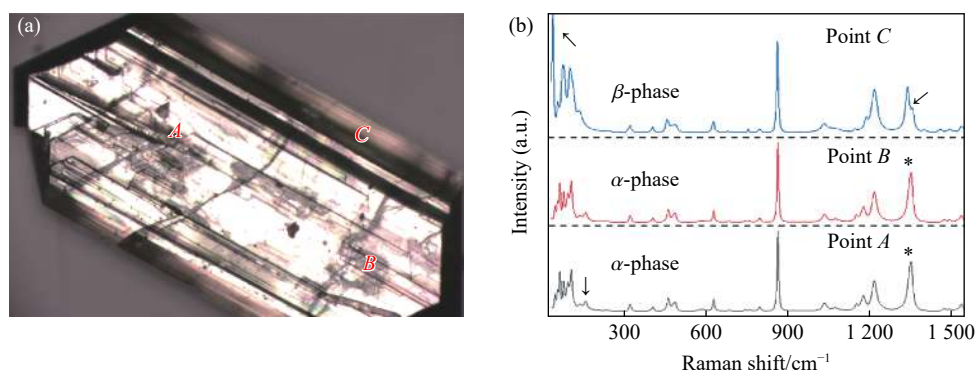


图 2 $116 \text{ }^\circ\text{C}$ 下 FOX-7 晶体的不同测试点 (a) 及拉曼光谱 (b)

Fig. 2 Test points (a) and Raman spectra (b) of the FOX-7 crystal at $116 \text{ }^\circ\text{C}$

为了验证上述推测,挑选了一块表面既有光滑部分也有缺陷部分的晶体进行检测。在光学显微镜下,正常状态的 FOX-7 晶体呈明亮的黄色,而晶体的缺陷部分在成像中显示为阴影区域。在 $1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温速率下,晶体的变化过程如图 3 所示,其中图 3(a)、图 3(b)、图 3(c)和图 3(d)分别为 22、117、118 和 119 $^{\circ}\text{C}$ 下的晶体状态。可以看出,在 117 $^{\circ}\text{C}$ 左右时,晶体发生了明显变化,整体颜色趋于暗淡且晶体中阴影区域面积进一步扩大,该现象说明相变是从缺陷处率先发生,进而扩散至整块晶体。

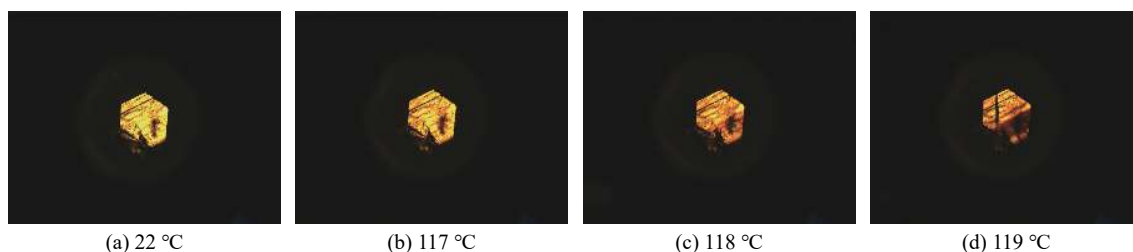


图 3 FOX-7 晶体缺陷在相变过程中的演化

Fig. 3 Evolution process of the defects during the phase transition of the FOX-7 crystal

2.3 升温速率对 FOX-7 相变的影响

如图 4 所示,为了探究升温速率对 FOX-7 $\alpha \rightarrow \beta$ 相变温度的影响,选择形貌相似的块状晶体,分别观察其在 1、10 和 20 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 不同升温速率下的相变情况。可以看出,随着温度不断上升,晶体形貌发生了变化,且不同升温速率下晶体发生变化时的温度略有不同。在 $1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温速率下,晶体在 115~117 $^{\circ}\text{C}$ 时变化明显,晶体表面不同部位出现了黑色阴影,由前述研究结果可知,晶体此时开始相变;在 117~120 $^{\circ}\text{C}$ 范围内,随着温度继续升高,晶体表面不再发生明显变化,表明 $\alpha \rightarrow \beta$ 相变在 117 $^{\circ}\text{C}$ 基本结束。而在 10 和 20 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 两种升温速率下,晶体在 117~120 $^{\circ}\text{C}$ 时发生明显变化,与 $1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温速率相比,晶型发生变化时的温度提升了 2~3 $^{\circ}\text{C}$,即在晶体形貌基本一致的情况下,升温速率较慢的晶体发生相变较早。我们认为导致这一差异的原因是升温速率较快时晶体受热过程具有一定的迟滞性。

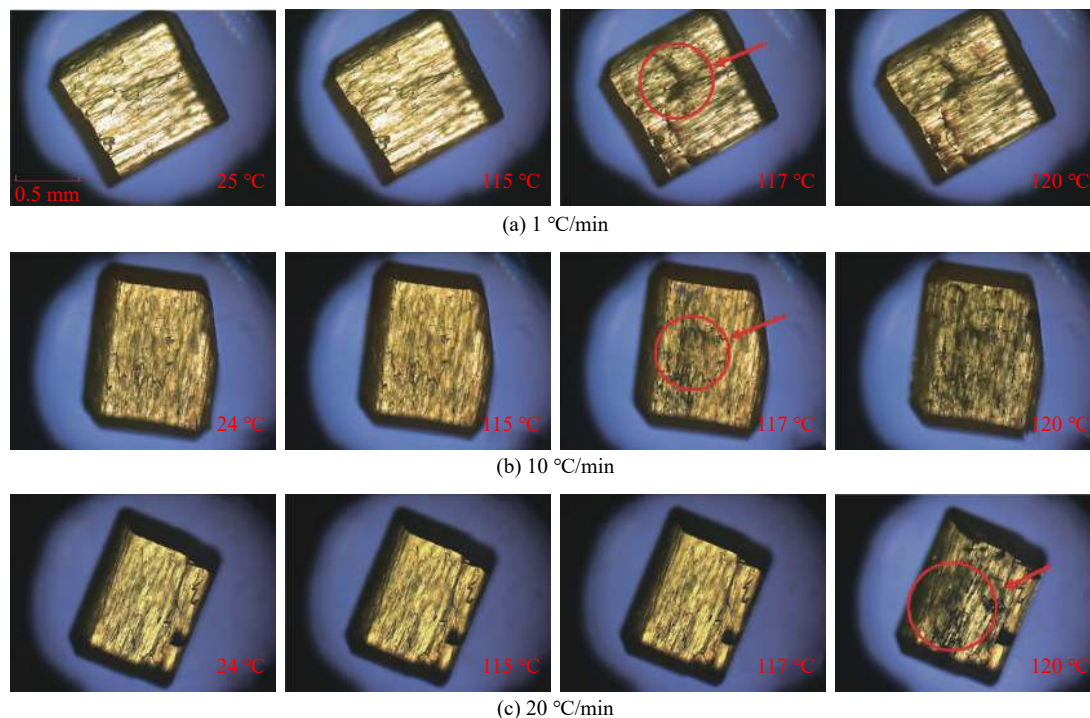


图 4 3 种不同升温速率下 FOX-7 晶体的形貌变化

Fig. 4 Changes of the FOX-7 crystal morphology under three different heating rates

2.4 晶体形貌和尺寸对 FOX-7 相变的影响

为了探究晶体形貌和尺寸是否对 FOX-7 相变产生影响, 挑选了棒状、块状、片状 3 种不同形貌以及大、小两种尺寸的块状晶体样品, 观察在 $1\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温速率下晶体形貌的变化情况, 如图 5 所示。

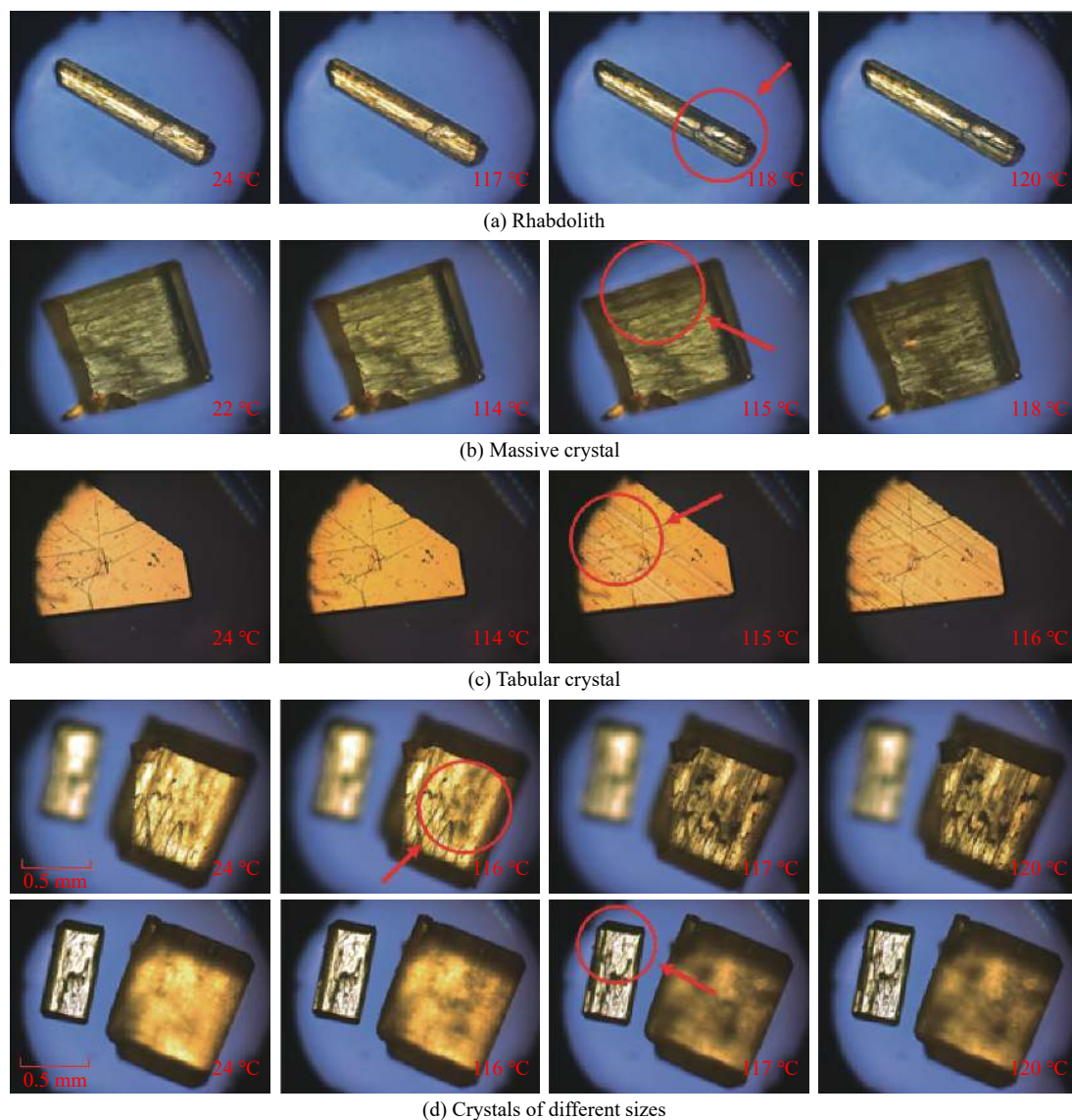


图 5 相同升温速率下不同形貌、尺寸 FOX-7 晶体的变化

Fig. 5 Morphology changes of the FOX-7 crystals with different sizes and shapes under the same heating rate

从图 5(a)中可以看出, 加热到 $117\text{ }^\circ\text{C}$ 之前晶体表面几乎没有变化; 在 $117\sim 118\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内, 棒状晶体右下角处的颜色由之前的亮黄色变为黑色, 表明棒状晶体受热发生相变的温度在 $117\sim 118\text{ }^\circ\text{C}$ 之间, 之后不再发生明显相变, 整个相变过程较为迅速。从图 5(b)可以看出, 在 $114\sim 115\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 块状晶体的形貌开始发生变化, 比棒状晶体的相变温度低 $3\text{ }^\circ\text{C}$ 左右, 此后在 $115\sim 118\text{ }^\circ\text{C}$ 升温过程中, 晶体形貌变化仍然明显, 阴影区域面积持续扩大。与棒状晶体相比, 块状晶体的相变温度更低, 原因可能是块状晶体存在更多缺陷, 且整个相变过程较为缓慢。从图 5(c)中可以看出, 片状晶体同块状类似, 相变温度也早于棒状晶体, 在 $114\sim 115\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内开始相变, 但片状晶体的相变过程较为迅速, $116\text{ }^\circ\text{C}$ 基本结束相变。此外, 不同于块状和棒状晶体, 发生相变时片状晶体表面未出现黑点或阴影, 而是出现了很多裂纹, 整片晶体发生条状破碎。对于不同形貌的 FOX-7 晶体, 其 $\alpha \rightarrow \beta$ 相变过程存在区别, 具体体现在相变的起始温度和相变持续时间。

由图 5(d)可以看出,加热过程中尺寸不同的块状晶体形貌发生变化的温度均为 $116 \sim 117 \text{ }^\circ\text{C}$ 。根据前面晶体形貌发生变化温度与相变温度一致的结论可知,晶体尺寸不同并未使缺陷演化温度产生明显差异,即未对相变温度产生明显差异。该结果与文献 [25] 报道的 HMX 相变结果不同,在热刺激下 HMX 发生 $\beta \rightarrow \delta$ 相变时,尺寸较大的晶体先发生缺陷演化,尺寸较小的晶体后发生缺陷演化。文献 [26] 中阐述,如果晶体尺寸较大,那么晶体中的缺陷也会增多,因此尺寸大的晶体会先发生缺陷演化。

2.5 多巴胺包覆对晶体相变的影响

上述研究表明,晶体形貌、尺寸和升温速率等均对 FOX-7 $\alpha \rightarrow \beta$ 相变温度和相变过程产生了一定的影响但并不显著,因此从改善晶体形貌和质量等晶体特征寻求延缓或抑制 $\alpha \rightarrow \beta$ 相变的方法效果非常有限。为此,考虑采用多巴胺原位聚合包覆方法对晶体进行包覆,遮蔽晶体表面的部分缺陷,从而达到延缓或抑制 $\alpha \rightarrow \beta$ 相变的目的。多巴胺包覆前后的晶体如图 6 所示,图 6(a)~图 6(d)为经多巴胺原位包覆后的晶体样品,可以明显看到,相比于图 6(e)~图 6(h)未包覆的晶体样品而言,包覆后的晶体表面形成了包覆层。

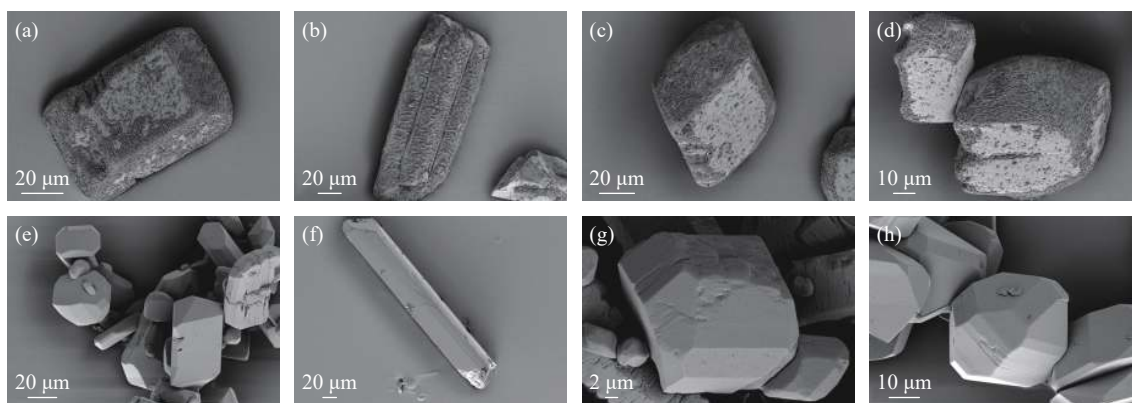


图 6 多巴胺包覆前、后的 FOX-7 晶体对比

Fig. 6 Comparisons of FOX-7 crystals before and after dopamine coating

为了研究晶体的包覆效果,取一定量包覆后样品和未包覆样品进行 DSC 热分析实验,升温速率为 $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,实验结果如图 7 所示。从图 7 可以看出,与未包覆样品的 $\alpha \rightarrow \beta$ 相变温度相比,包覆后样品的 $\alpha \rightarrow \beta$ 相变温度提高了 $3.0 \sim 6.3 \text{ }^\circ\text{C}$,提升幅度与包覆效果有关,包覆越致密则相变温度越高,如图 6(c)和图 6(d)所示,晶体某些晶面没有包覆完全,则相变温度相对较低。后续工作将改进实验方法以提高包覆致密性。

3 结论

(1) FOX-7 一般在 $116 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右发生 $\alpha \rightarrow \beta$ 相变,相变从表面缺陷处开始,晶体相变后常会出现“裂纹”和“破碎”等现象,晶体品质变差。

(2) 晶体形状、大小以及升温速率均会对 FOX-7 的 $\alpha \rightarrow \beta$ 相变产生影响,棒状晶体的相变温度高于块状和片状晶体。升温速率较慢时晶体的相变温度较低,这与升温过程的迟滞性有关。相变温度与晶体尺寸无关。晶体相变是一个持续性的过程,其中晶体缺陷在 $\alpha \rightarrow \beta$ 相变过程中起到了重要的作用。

(3) 多巴胺包覆后的 FOX-7 晶体的 $\alpha \rightarrow \beta$ 相变温度可以提升 $5 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右,虽然提升幅度尚不明显,但为后续相关实验提供了新方向。

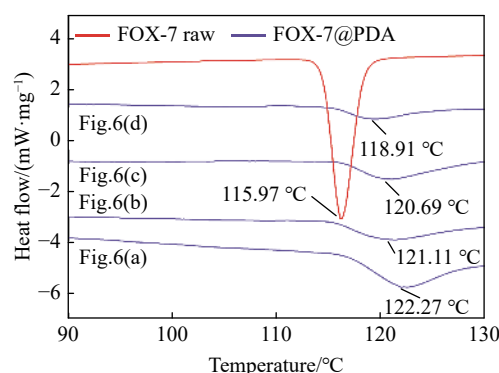


图 7 多巴胺包覆 FOX-7 晶体 $\alpha \rightarrow \beta$ 相变的 DSC 曲线

Fig. 7 DSC curves of dopamine-coated FOX-7 crystal transition from α phase to β phase

参考文献:

- [1] LATYPOV N V, BERGMAN J, LANGLET A, et al. Synthesis and reactions of 1, 1-diamino-2, 2-dinitroethylene [J]. *Tetrahedron*, 1998, 54(38): 11525–11536.
- [2] BELLAMY A J. FOX-7 (1, 1-Diamino-2, 2-dinitroethene) [M]//KLAPÖTKE T M. High Energy Density Materials. Berlin, Heidelberg: Springer, 2007: 1–33.
- [3] TRZCIŃSKI W, BELAADA A. 1, 1-diamino-2, 2-dinitroethene (DADNE, FOX-7)-properties and formulations (a review) [J]. *Central European Journal of Energetic Materials*, 2016, 13(2): 527–544.
- [4] BEMM U, ÖSTMARK 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.
- [5] SUN Q, ZHANG Y, XU K Z, et al. Studies on thermodynamic properties of FOX-7 and its five closed-loop derivatives [J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2015, 60(7): 2057–2061.
- [6] YAN C, QI X J, WANG K C, et al. Revisiting the reactive chemistry of FOX-7: cyclization of FOX-7 affords the fused-ring polynitro compounds [J]. *Chemical Communications*, 2019, 55(24): 3497–3500.
- [7] YAN C, YANG H W, QI X J, et al. A simple and versatile strategy for taming FOX-7 [J]. *Chemical Communications*, 2018, 54(67): 9333–9336.
- [8] ZHOU T H, LI Y F, XU K Z, et al. The new role of 1, 1-diamino-2, 2-dinitroethylene (FOX-7): two unexpected reactions [J]. *New Journal of Chemistry*, 2017, 41(1): 168–176.
- [9] FANG X, MCLUCKIE W G. Laser ignitibility of insensitive secondary explosive 1, 1-diamino-2, 2-dinitroethene (FOX-7) [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 285: 375–382.
- [10] LAN G C, JIN S H, CHEN M L, et al. Preparation and thermal properties study of HNIW/FOX-7 based high energy polymer bonded explosive (PBX) with low vulnerability to thermal stimulations [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2020, 38(1): 83–97.
- [11] JENSEN T L, UNNEBERG E, KRISTENSEN T E. Smokeless GAP-RDX composite rocket propellants containing diaminodinitroethylene (FOX-7) [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2017, 42(4): 381–385.
- [12] 郜婵, 孙晓宇, 梁文韬, 等. RDX、HMX 及 CL-20 晶体的高温高压相变研究进展 [J]. *含能材料*, 2020, 28(9): 902–914.
GAO C, SUN X Y, LIANG W T, et al. Review on phase transition of RDX, HMX and CL-20 crystals under high temperature and high pressure [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2020, 28(9): 902–914.
- [13] EVERS J, KLAPÖTKE T M, MAYER P, et al. α - and β -FOX-7, Polymorphs of a high energy density material, studied by x-ray single crystal and powder investigations in the temperature range from 200 to 423 K [J]. *Inorganic Chemistry*, 2006, 45(13): 4996–5007.
- [14] ZAKHAROV V V, CHUKANUV N V, CHERVONNYI A D. phase transitions $\alpha\rightarrow\beta$ and $\beta\rightarrow\alpha$ in 1, 1-Diamino-2, 2-dinitroethylene [J]. *Russian Journal of Physical Chemistry B*, 2014, 8(6): 822–828.
- [15] BISHOP M M, VELISAVLJEVIC M 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: 9739.
- [16] BISHOP M M, CHELLAPPA R S, LIU Z, et al. High pressure-temperature polymorphism of 1,1-Diamino-2,2-dinitroethylene [J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2014: 500.
- [17] 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.
- [18] 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.
- [19] 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.
- [20] DREGER Z A, TAO Y H, GUPTA Y M. Phase diagram and decomposition of 1, 1-diamino-2, 2-dinitroethene single crystals at high pressures and temperatures [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(20): 11092–11098.
- [21] 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.
- [22] GONG F Y, ZHANG J H, DING L, et al. Mussel-inspired coating of energetic crystals: a compact core-shell structure with highly enhanced thermal stability [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 309: 140–150.

- [23] 叶方青, 曾贵玉, 吕春绪, 等. 聚合物对硝酸铵相转变的影响 [J]. *含能材料*, 2008, 16(1): 77–79.
YE F Q, ZENG G Y, LÜ C X, et al. Effects of polymers on phase transition of ammonium nitrate [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2008, 16(1): 77–79.
- [24] 曾贵玉, 周建华, 吕春绪, 等. 无机物对硝酸铵相转变的影响 [J]. *含能材料*, 2007, 15(4): 400–403.
ZENG G Y, ZHOU J H, LÜ C X, et al. Effect of inorganic additives on phase transition of ammonium nitrate [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2007, 15(4): 400–403.
- [25] 叶毓鹏, 曹欣茂, 叶玲, 等. 炸药结晶工艺学及其应用 [M]. 北京: 兵器工业出版社, 1995: 47–48.
YE Y P, CAO X M, YE L, et al. Explosive crystallization technology and its application [M]. Beijing: Weapon Industry Press, 1995: 47–48.
- [26] 关羽翔. 热刺激下奥克托金 $\beta\rightarrow\delta$ 相变的缺陷演化规律研究 [D]. 太原: 中北大学, 2018: 17–22.
GUAN Y X. Study on the defect evolution law from the transition of $\beta\rightarrow\delta$ in HMX [D]. Taiyuan: North University of China, 2018: 17–22.

$\alpha\rightarrow\beta$ Phase Transition Characteristics of High-Energy and Low-Sensitivity Explosive FOX-7

GU Xiaofei^{1,2}, FAN Siqu¹, LI Rujiang², LI Hongzhen¹

(1. Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621999, Sichuan, China;

2. School of Environmental and Safety Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, Shanxi, China)

Abstract: In order to understand the specific process of $\alpha\rightarrow\beta$ phase transition in FOX-7, some experimental methods are used to analyze the $\alpha\rightarrow\beta$ phase transition, such as scanning electron microscope, THMSG600 heating stage instrument, and micro-confocal Raman spectrum. The changes of the crystal morphology during the $\alpha\rightarrow\beta$ phase transition in FOX-7 are studied at the overall and individual levels of the crystal in detail. At the same time, the effects of different factors such as heating rate, crystal morphology, and crystal defects of $\alpha\rightarrow\beta$ phase transition are explored. The results show that during the $\alpha\rightarrow\beta$ phase transition, cracks and breakages appear in the crystals, and the crystals become opaque. Meanwhile, it was found that the crystal size, heating rate, and crystal morphologies have effects on the phase transition in different degrees. It is relatively more prone to phase change in the case of larger massive crystals under a slower heating rate. Besides, the phase transition of $\alpha\rightarrow\beta$ is a continuous process, and it gradually diffuses from a certain defect to the entire crystal. For this reason, *in-situ* polymerization of dopamine can be used to coat FOX-7 crystals to achieve the purpose of inhibiting the $\alpha\rightarrow\beta$ phase transition.

Keywords: FOX-7; crystal; $\alpha\rightarrow\beta$ phase transition; Raman spectra; dopamine-coated