DOI:10.14077/j.issn.1007-7812.202405020

含能晶体材料撞击感度的影响研究进展

李洪珍,焦方宝
(中国工程物理研究院化工材料研究所,四川 绵阳 621999)

摘　要:为揭示含能晶体材料的组成-结构形态-感度的关系,分别从晶体结构、晶体形态、多组分晶体的组成和复合结构等方面,系统总结了不同晶体形态特征、以及测试条件和试样状态对撞击感度的影响及规律,探究了其基本原因。指出含能晶体材料的晶形、粒度、缺陷和聚集态结构等特征形态对撞击感度影响规律的认识主要还是宏观的或定性的,影响的极限程度和定量关系不清楚;共晶、掺杂、复合等多组分复合晶体的构筑机理不清,没有建立组成和结构与感度的定性定量关系;不同晶体特征对撞击感度的作用机制还未得到统一认识。由此,提出了从晶体结构设计、晶体颗粒形态调控、复合晶体设计与构筑等方面以进一步降低撞击感度的策略,为继续开展高能低感含能晶体的研制和应用提供指导。附参考文献 128 篇。

关键词:含能晶体材料;撞击感度;安全性;降感;共晶;起爆机理
中图分类号:TJ55;TQ560　　**文献标志码**:A　　**文章编号**:1007-7812(2025)01-0001-21

Research Progress on the Influence of Impact Sensitivity of Energetic Crystal Materials

LI Hong-zhen, JIAO Fang-bao
(Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang Sichuan 621999, China)

Abstract: In order to reveal the composition-structure-sensitivity relationship of energetic crystalline materials, the influence of crystal characteristics, namely, the crystal structure, crystal morphology, multi-component crystal composition and composite structure, as well as test conditions and sample state on impact sensitivity, were systematically studied and summarized and the basic reasons were explored. The influence of crystal morphology, grain size, defects and aggregation structure on impact sensitivity is mainly of macroscopic or qualitative, where the limit of influence and quantitative relationship of crystal characteristics on impact sensitivity are unclear. The construction mechanism of cocrystallization, doping and coating of multicomponent composite crystals is unclear, and the qualitative and quantitative relationship between composition and structure and sensitivity is not established yet. The mechanism of the different crystal characteristics on impact sensitivity has not reached a unified understanding. On this basis, the strategies were proposed to reduce impact sensitivity from three aspects: crystal structure design, crystal particle morphology control, composite crystal design and preparation technology, which will provide a guidance and reference for the design and application of high-energy and low-sensitivity energetic materials. 128 References were attached.

Keywords: energetic crystal materials; impact sensitivity; safety; sensitivity reduction; cocrystallization; initiation mechanism

引　言

现代武器的发展和作战环境的复杂多样,对含能材料的能量、安全、力学及环境适应性提出了越来越高的要求。然而含能材料发展十分缓慢,尽管合成了数以万计的含能化合物,但能够广泛应用的仅十余种。而且武器装药所用含能材料绝大多数为固体材料,即含能晶体材料。含能晶体材料是炸药和推进剂的主要作功物质,也是影响安全性的主要因素。晶体材料的核心是晶体形态学问题。因此,对于既定分子结构的含能化合物,其晶体形态(如颗粒形貌、缺陷、粒度、组成和聚集态结构等)不

收稿日期:2024-05-27;　　**修回日期**:2024-07-24
基金项目:国家自然科学基金(No.22175159)
作者简介:李洪珍(1971－),女,硕士,研究员。E-mail:hongzhenli@caep.cn
引用本文:李洪珍,焦方宝.含能晶体材料撞击感度的影响研究进展[J].火炸药学报,2025,48(1):1-21.
LI Hong-zhen, JIAO Fang-bao. Research Progress on the Influence of Impact Sensitivity of Energetic Crystal Materials[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants(Huozhayao Xuebao),2025,48(1):1-21.

仅影响过滤、干燥等生产工艺和装药方式，而且对含能晶体本身和装药的安全、力学、存储和爆轰等性能产生重要影响[1]。为此，国内外研究者在含能晶体材料的制备方法、技术、性能和应用等方面进行了广泛研究，开发了结晶、共结晶、掺杂、包覆等多种技术以改进现有炸药晶体的形态，获得了高品质炸药、降感炸药、共晶炸药、杂化晶体、共颗粒炸药等多种含能晶体材料，这些晶体材料在保持其高能量的同时，安全性能大幅提升，为武器装药提供了更多候选材料。

含能材料在研制、生产、贮运和使用的整个寿命周期中，“撞击”是导致事故最严重的因素之一，其评价指标一般采用撞击感度，撞击感度的高低是决定含能材料能否安全使用的一项关键因素。因此，撞击感度试验鉴定属于含能材料安全性评估的首要项目。含能材料撞击感度受到众多因素的影响，包括微观层次的分子结构和晶体结构，介观层次的晶体缺陷、杂质及表界面作用，以及宏观尺度的颗粒大小、晶体形貌、孔隙等因素，是不同尺度下多种因素共同作用的综合体现[2]。其中由分子骨架、分子基团和化学键构建的分子结构是决定含能材料感度的本质因素，分子稳定性越低，炸药感度越高。而含能晶体材料的颗粒形貌、晶体组成和复合结构、颗粒强度等物理状态对感度的影响也非常大，而且可以在很宽范围内变化，有时甚至超过分子结构的影响。因此，从晶体层次研究和认识炸药撞击感度的变化规律和起爆机制对含能晶体材料的研制和应用具有重要的意义。

为此，本文基于含能晶体材料的现有改性技术，针对高品质降感炸药、共晶炸药、杂化晶体、复合晶体等不同类型的含能晶体材料，系统总结了含能晶体材料的组成、粒度及分布、颗粒形貌、晶体缺陷、聚集及复合结构等晶体特征形态对撞击感度的影响及规律，探讨了撞击起爆的主要原因和机制，分析揭示了现有改性技术和含能晶体材料存在的主要问题，并提出了相应的改进措施。该研究既可为现有含能晶体材料撞击感度的认识、改进和应用提供指导，也为新型高能低感含能晶体材料研制提供理论依据。

1 撞击感度概述

1.1 撞击感度测试方法

撞击感度判据的发展经历了由“爆炸概率”、“特性落高”到“爆炸临界压力(P_{cr})和炸药层的临界厚度(h_{cr})”三个阶段[3]。其中，P_{cr}和h_{cr}反映了在撞击作用下炸药发生快速反应的机理，测定需要相当复杂的仪器和记录系统，测定程序也较为复杂，主要适用于撞击感度的科学研究和理论探索。因此，撞击感度的常规检测主要是爆炸概率和特性落高，目前国内外已建立了多种撞击试验方法。撞击感度的试验鉴定方法分为小药量的实验室撞击感度和药柱撞击感度两类。药柱撞击感度试验包括苏珊试验、滑道试验、枪击试验、Steven 试验等，这些试验需要大量样品和复杂的装备，一般用于配方研制和型号鉴定等场所。小药量实验室撞击感度试验(包括药粉和小药片撞击试验)一方面由于其试验药量小，大都采用毫克量级的粉状炸药，可以初步评价火炸药的危险性，因此其应用非常广泛。爆炸概率和特性落高的标准实验方法目前主要有 6 种：爆炸概率法[4]、12 型工具法[4]、特性落高法(H_{50})[4]、美国矿务局仪器试验[5]、美国匹克汀尼兵工厂试验[5]和德国联邦材料试验所(BAM)试验[5]。国家军用标准 GJB772A-97 已经给出了详细的实验规定[6]。在 6 种测试方法中，BAM 试验采用固定体积的样品，其他 5 种测试方法都采用固定质量的样品量。试样爆炸概率的高低与单位质量样品承受的撞击能量有关，单位质量样品承受的撞击能量越高，感度越低[7]。对于具有不同晶体特征形态的炸药颗粒，其堆积密度差异非常大，在固定体积下，其质量显著不同，这也是在文献中发现 BAM 试验测量的感度数据差异非常大的原因之一。因此，当采用 BAM 方法测试时，建议测试样品量采取定容和定量相结合，以确保感度数据具有更好的可靠性和一致性。

1.2 撞击起爆机理

在撞击作用下，并不是全部炸药平均受热，而只是炸药晶体内部的空穴、间隙、杂质和密度间断处等个别区域，冲击波在此来回反射和绝热压缩，将机械能集中在这些局部区域，使温度大大高于平均温度，从而在这些区域形成热点或者热点群源，从而出现强烈反应。因此，炸药撞击的起爆机理属于热点起爆机理。热点机理的实质[8-10]：当固体或液体炸药受到诸如撞击或者摩擦时，机械能首先被转变为热能。然而，所产生的这些热能并不是均匀分布在炸药中，大部分热量聚集在炸药的局部区域，产生“热点”。由于“热点”的温度相对较高，在其周围的炸药分子将发生分解反应，分解反应所放出的热量又进一步促使反应继续进行，如果热点足够多，且覆盖的范围足够大，在“热点”处形成的强烈反应，引起部分或全部炸药发生爆炸。Field[11]归

纳了热点的形成方式有 10 种，但通常认为主要有 4 种方式[12-17]：(1)含能材料内部所含的微小气泡、空腔、孔隙等受到绝热压缩；(2)摩擦作用使局部产生热点，如晶体缺陷和断裂处以及颗粒间的摩擦，含能材料与所接触介质之间，以及含能材料颗粒与硬性添加物之间等的摩擦生热；(3)含能材料的高速粘滞流动而加热产生热点；(4) 绝热剪切带：在机械作用下炸药层或晶体间的局部绝热剪切，材料发生塑性变形，能量在这些带中形成局域化，从而点火。由于热点尺寸、热点温度和延续时间互相影响，导致整个炸药爆炸的热点应该满足下列主要条件[13]：(1)热点尺寸要足够大；(2)热点温度足够高。目前主要研究表明：热点温度在 300～500 ℃ 以上；热点半径在 0.1～10 μm 范围内。由于武器装药所用含能晶体材料并不是完美晶体，晶体中存在微小气泡、孔洞、晶界等缺陷，材料的晶体结构、形貌和尺寸大小都与剪切带的形成有关，在撞击作用下导致局部热点的产生。含能晶体材料的撞击感度变化可采用热点起爆理论去解释。

2　含能晶体材料撞击感度的影响研究

大量实验和理论研究证明，影响炸药撞击感度的因素主要分为化学因素和物理因素两大类。化学因素主要指炸药的分子结构，包括分子骨架、分子基团的种类和数量、化学键的强弱、生成焓、空间位阻等。分子结构的稳定性是决定炸药感度的本质因素，分子稳定性越低，炸药的感度就越高。至今为止，众多学者提出了多种方法从微观层次上研究炸药分子结构与撞击感度之间的关系，获得了撞击感度评价的多种理论判据[18-28]，如氧平衡指数、硝基电荷法、最弱键离解能、炸药活性指数等，一旦炸药分子结构确定，这些参量就不再发生变化。物理因素包括含能晶体材料的晶型、粒度及其分布、颗粒形貌、炸药组成、复合结构、装药密度等，由于这些物理状态可以在很宽范围内调节和变化，因此其对感度的影响程度也非常大，甚至有时超过分子结构的影响。为此，本文主要从晶体结构、晶体形态、多组分晶体、晶体复合物，以及测试条件等多个方面，系统总结炸药晶体材料撞击感度的影响因素和变化规律，分析其原因和探讨存在问题，最终为含能晶体材料的降感和应用提供一定的指导(图 1)。

2.1　晶体结构

晶体结构包含分子的堆积模式，以及由此形成的晶型。晶体中分子的堆积方式是决定炸药晶体稳定性的主要因素之一，而炸药晶体的稳定性会直接影响炸药的感度。

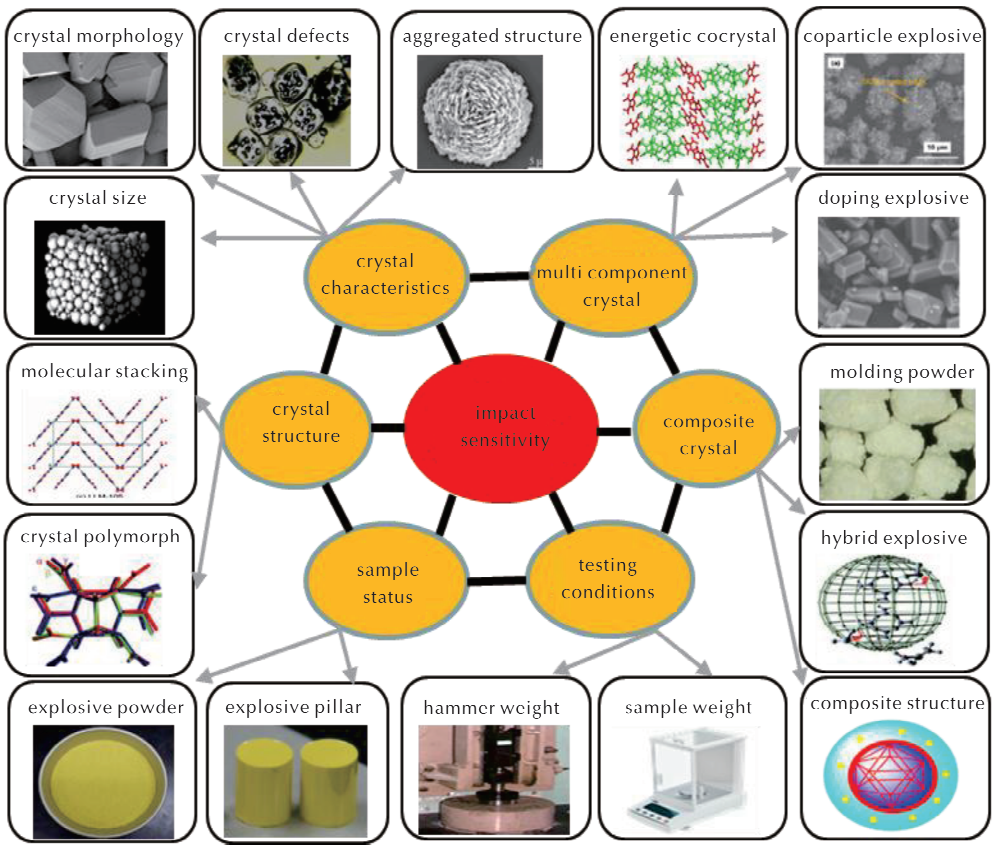


图 1　影响含能晶体材料撞击感度的多种因素

Fig. 1　Influencing factors of impact sensitivity of energetic crystal materials

(1)分子堆积模式

热点产生的方式之一是绝热剪切带的形成。分子堆积模式直接决定了剪切滑移特性,因此分子堆积模式成为影响撞击感度的一个重要因素。分子堆积模式与分子结构、分子间作用力(氢键、π 堆垛作用、范德华力、静电作用等)等因素密切相关,从而在晶体中存在多种滑移面。张朝阳等[29-31]系统研究了含能化合物的分子堆积模式,并将含能化合物的分子堆积方式系统分为平面型、波浪型、交叉型和混合型堆积 4 大类,见图 2(左)。炸药晶体颗粒在外部机械加载下才会发生滑移,滑移的难易程度与分子间相互作用强度有关。从平面型堆积依次到混合型堆积,滑移势垒依次增加,滑移难度也逐渐增加,其撞击感度也相应增加。如平面层状堆积的 1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯(TATB)有非常低的滑移势垒,在受到外界刺激时(001)平面会先发生滑移从而缓冲外界的作用力,从而导致其感度极低[32]。在波浪层状 2,2-二硝基乙烯-1,1-二胺(FOX-7)晶体中,在 *a* 轴方向上滑移时,此波浪层上的分子彼此之间是平行移动的,它们不会交叠在一起;但是在 *c* 轴方向上的分子是以波浪状的方式堆积,在此方向滑移时上下层的波峰与波谷处的分子会逐渐接近,两层间的硝基相互交叠,使得 C—NO_2 更容易断裂,因此在 *c* 轴滑移时其 C—NO_2 的分解势垒会明显降低,FOX-7 的感度高于 TATB[33]。季戊四醇四硝酸酯(PETN)和六硝基苯(HNB)晶体堆积中没有氢键协助的 π-π 堆积结构,在受到外界刺激时,难以发生层间滑移,刺激能量主要用于分子分解和热点的形成,因此机械感度更高[32]。同样,含能离子盐也有多种堆积模式,如 1,1′-羟基-5,5′-联四唑羟胺盐(TKX-50)、2-羟基-4-硝基四唑羟胺盐(HA-NTK)等的阴离子堆积为波浪型,3,3′-二硝基-5,5′-联(1,2,4-三唑)羟胺盐(HA-DNBTO)、2,2′-羟基-5,5′-联四唑羟胺盐(HA-BT_2O)等的阴离子堆积为混合型,其撞击感度在 4～50 J 之间[34]。含能共晶有波浪型、三明治型、通道型和笼型等堆积方式,见图 2(右)。如 CL-20/BL(六硝基六氮杂异伍兹烷/γ-丁内酯)、CL-20/GTA(甘油三乙酸酯)为波浪型堆积,CL-20/TNT(三硝基甲苯)、CL-20/HMX(奥克托金)等为三明治堆积型,尽管堆积模式与平面层状相似,但由于共晶组份分子本身不具有平面结构,其剪切滑移存在较大空间位阻,感度较高,但比纯组分 CL-20 等感度有较大幅度降低[35]。Tian 等[36]直接定性描述了分子堆积结构与撞击感度间的关系。总之,对于设计低感度炸药,除需要分子稳定性好之外,还需要理想的平面层状 π-π 堆积模式。

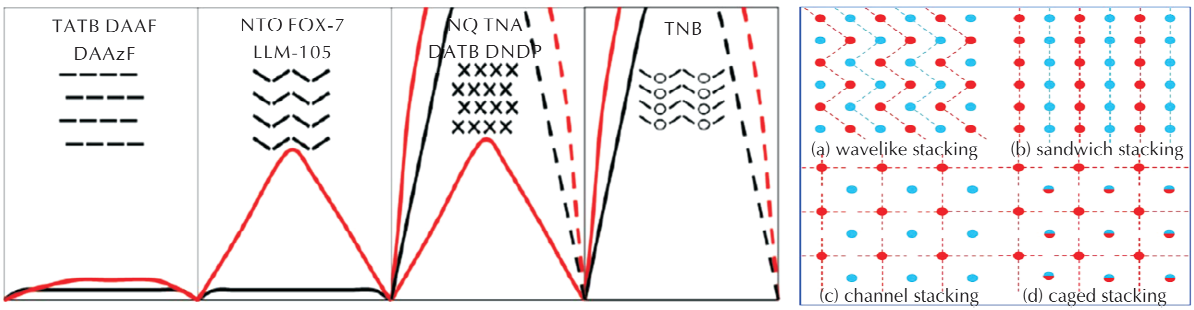


图 2 含能分子堆积模式:(左)含能单一分子四种堆积模式的分子间/分子内势能(PE)与滑动距离(D)间的关系(黑色曲线和红色曲线分别表示沿前/后和左/右方向滑移引起的势能变化)[29-31];(右)含能共晶分子的四种堆积模式

Fig. 2 Packing models of energetic molecular. (Left)Relationship between inter/intro-molecular potential energy(PE) and sliding distance(D) in four stacking models of energetic molecular. Black curve and red curve denote the changed value of PE with the sliding along front/back and left/right, respectively); (Right) Packing models of energetic cocrystal molecular

(2)晶型

由于炸药有机分子构型的多样性和有机分子间相对较弱的作用力,致使炸药晶体普遍存在多晶型现象。分子间相互作用种类较多,包括静电作用、氢键、疏水作用、偶极作用、范德华力和 π-堆垛作用等,这些作用力可能互补,也可能相互竞争,且这些相互作用的能量较低,流动性较强不易控制。实际晶体是分子间各种不同强度、不同方向和选择性相互作用综合的结果。分子结构是决定晶体中分子堆积方式最本质的因素,但溶剂、添加剂、温度、压力等外场作用也会显著影响分子的堆积方式,从而形成多种晶型。同种炸药不同晶型的晶胞体积、晶体密度和稳定性存在显著差异,从而影响其感度、热分解性能、爆轰性能等。如目前综合性能最好的炸药 HMX 有 α、β、γ、δ、ε 等 5 种晶型,其中 β 晶型堆积密度最大,能量最高,感度最低[37-40]。目前能量最高的炸药 CL-20 也存在 α、β、γ、ε、ξ 等五种晶型[41-43],其中 ε 晶型最稳定,密度最大,感度

最低。新型低感高能化合物 1，1′-二胺基-4，4′，5，5′-四硝基-2，2′-联咪唑(DATNBI)在常温常压下存在 α 晶型和 β 晶型，两种晶型的晶体密度不同，其撞击感度也不同，β-DATNBI 的感度在一定范围内变化，除了与晶型有关外，还与颗粒大小和形貌有关[44]，见表 1。晶体的堆积密度越高，晶体内自由体积越小，分子分解越困难，因此它的稳定性更高，感度更低，安全性更好[45-46]。

表 1　炸药的多晶型性能对比[47-49]

Table 1　Comparison of polymorph properties of explosive[47-49]

explosive	crystal form	crystal system	crystal density/(g·cm^{-3})	H_{50}/cm
HMX	α	orthorhombic	1.839	5～50
	β	monoclinic	1.902	31～32
	γ	monoclinic	1.780	6～25
	δ	hexagonal	1.759	6～12
CL-20	α	orthorhombic	1.981	20.7
	β	orthorhombic	1.985	24.2
	γ	monoclinic	1.916	24.9
	ε	monoclinic	2.044	26.8
DATNBI	α	monoclinic	1.932	62
	β	monoclinic	1.950	24～83

2.2　晶体形态

含能晶体材料的晶体形态包括颗粒大小和分布、颗粒形貌、晶体品质或缺陷，以及聚集结构等微结构特征，它们与热点形成的几种方式紧密相关，包括晶体颗粒内所含空穴和气孔的压缩、颗粒中的杂质与冲击波的相互作用、颗粒间的摩擦、晶体空穴或气孔的表面能转化为动能、晶体的位错和缺陷、晶体的塑性变形等。炸药晶体形态对撞击感度的影响一直受到持续关注，特别是最近 20 年进行了大量研究，获得了多规律性认识。

2.2.1　晶体颗粒度

在影响含能晶体材料感度的诸多因素中，粒度大小及分布是一个极为重要的因素。含能材料的感度随其粒度的变化存在一定的规律，但并不完全遵循粒度减小感度升高的规律；同时，含能晶体颗粒的粒度分布范围以及分布峰形的差异也会直接影响感度的变化[48-51]。国内外研究表明：调节粒度大小和分布能够明显改善含能晶体材料的安全性能。根据现有研究结果表明，含能材料的感度随其粒度的变化大概存在 3 种情况：

(1)晶体粒度越小，撞击感度越低，亚微米粉体撞击感度呈明显降低趋势，大多数含能晶体材料遵从此规律。如刘玉存[52]、吕春玲[53]、王作山[54]等研究了 2～120 μm 范围内不同粒度 HMX 和 RDX 的撞击感度，发现撞击感度随着炸药粒度的减小逐渐降低，晶体粒度对撞击感度有显著影响，亚微米晶体炸药的撞击感度明显下降。张小宁等[55]研究发现：超细 RDX 和 HMX(平均粒度分别为 1.52 μm 和 1.45 μm)的撞击感度显著低于军标 RDX 和 HMX(200～405 μm)，爆炸百分数分别由 80% 和 100% 降至 52% 和 56%。张景林等[56]制备了粒径大于 10 μm 和 0.1～1 μm 两种规格的六硝基芪(HNS)，其特性落高值(H_{50})分别为 30.47 cm 和 72.44 cm。Guo 等[57]研究发现：两种平均粒径分别为 200 nm 和 15.96 μm 的 CL-20 晶体颗粒，其 H_{50} 分别为 29.4 cm 和 13.6 μm，摩擦感度分别为 66% 和 82%，两种感度分别降低了 116.2% 和 24%。张祯琦等[44]研究发现 β-DATNBI 的小颗粒晶体(30 μm)的 H_{50} 值(83 cm)远高于大颗粒晶体(200 μm)的 H_{50}(24 cm)。Tisdale J T[58]制备了 3 种不同粒度(331.7、85.57、0.49 μm)的 PETN 晶体，其 H_{50} 分别为 11.8、11.1 和 21.8 cm。可以看出，当晶体颗粒细到一定程度，其撞击感度显著下降，细化提升了含能晶体材料的安全性。含能小颗粒晶体呈现更低感度的原因可能有以下几个方面[46,52-56,59,60]：(1)炸药颗粒间的摩擦变小。摩擦生热量的大小与颗粒间的相对运动速率有很大关系。细颗粒炸药分散性好，受外界冲击载荷作用时，小颗粒间的相对运动速率小于大颗粒间的相对运动速率，而且内部受力不易集中到某一微小区域或某一点上，冲击力很快均匀分散到整个装药体系中，因此热点不易形成；(2)颗粒破碎产生热点的可能性显著下降。颗粒受外界作用力时会沿着弱晶面产生裂纹、错动、摩擦而产生热点，引起炸药的爆炸，这一点对于大颗粒炸药的作用是很明显的，而超细颗粒粒径大部分处于亚微米级，落锤的撞击压力已经不足以将超细颗粒继续破碎，所以由于颗粒破碎产生热点的可能性也大大下降；(3)细粒度炸药导热性能好，炸药受到撞击时，热量很容易从炸药内部传导出去，不易形成局部积热，爆炸热点不易形成；(4)超细颗粒包裹的气孔(或空穴)数量增加，但是多数气孔的体积相当小，体积越小，需要起爆的温度越高，越难以起爆；(5)超细炸药的比表面积远远大于普通颗粒，当炸药受外界冲击载荷时，单位面积承受的作用力减小，作用力沿炸药颗粒表面迅速传递被分散到更多的表面上，爆炸热点不易形成。

(2)晶体粒度越小，撞击感度越高，安全性能越差。宋小兰[61]和王彩玲[62]等研究了高氯酸铵(AP)的机械感度随颗粒度的变化情况，发现颗粒越大，

撞击和摩擦感度越低，这一结果与 HMX、RDX 等炸药粒度与机械感度的关系恰好相反。探究其基本原因是 AP 具有与硝胺类炸药不同的热分解性能。对不同粒度 AP 热分解特性研究发现，大粒度 AP 具有低温分解和高温分解两个阶段，而小粒度 AP 只有高温分解阶段，在撞击作用下，机械能转化为热能使得大粒度 AP 首先进入低温分解阶段，该反应发生在颗粒表面的局部位置上，分解产生吸附态 NH_3，一部分与 $HClO_4$ 的分解产物发生氧化反应，剩余的则覆盖在晶体表面上。若热量只够使 NH_3 迅速覆盖住晶体表面，而不能提供更多热量使吸附在晶面上的 NH_3 解吸，则晶面上吸附的 NH_3 越来越多，直到完全覆盖住晶面，反应随即终止。而小粒度 AP 不经过低温分解阶段，直接进入高温分解阶段，这样由机械能转化的热能完全用以加热 AP，至热点温度并引发爆炸。

(3)颗粒度与撞击感度无对应关系。徐永江等[63]发现粒度分别为 67.33、25.52 和 19.11 μm 的 CL-20，其 H_{50} 分别为 21.5、13.3 、20.5 cm，即粒度处于中间水平的 CL-20 样品的撞击感度最大。宋小兰[61]将原料 HMX 进行筛分，得到 d_{50} 分别为 230、125、82、63、21 和 3.26 μm 的无规则多面状 HMX 样品，研究发现 d_{50} 的变化与撞击感度无明显的对应关系。Jin-Shuh Li 等[64]采用球形结晶技术制备了 100～3 000 μm 的硝基胍球晶，其撞击感度都大于 50J，尽管颗粒尺度相差 30 余倍，但撞击感度值没有差别。图 3 统计了 Patil M N 等[49,65-72]制备的 2,6-二氨基-3,5-二硝基-1,4-吡嗪-1-氧化物(LLM-105)晶体，测试获得了其粒度与感度值。

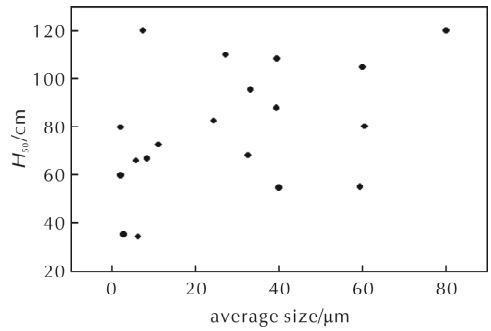


图 3 LLM-105 颗粒平均粒径与撞击感度(H_{50})的关系图

Fig. 3 Relationship between average particle size and impact sensitivity of LLM-105

从图 3 可以看出：LLM-105 晶体的平均粒度在 2～80 μm 范围内，H_{50} 值在 34.7～120 cm 波动，不同粒度的特性落高值差异非常大，即使粒度大小相近的晶体颗粒，其 H_{50} 值差异也非常大，撞击感度与粒度无明显的对应关系。分析其可能原因：用平均粒度难以描述这些炸药晶体形态，而粒度分布、粒度分布峰形、晶体形貌和质量等也会影响炸药感度，但文献中没有进行对比研究。对于硝基胍球晶的撞击感度值没有分出差别的另一个原因可能是，由于感度值非常高，达到设备测试的极限，大于 50J，因此无法区分。

目前，晶体粒度大小和分布对含能材料感度的影响研究还缺乏系统性，研究结果也存在一定差异甚至互相矛盾。分析其主要原因：粒度的选取缺乏系统性。关于粒度与感度的研究主要关注平均粒径的影响，而较少将粒度分布和形貌对感度的影响进行综合研究。实际上，在试样平均粒径相同的情况下，粒度分布的不同和形貌差异是导致试验结果出现差异的一个重要因素。另外，粒度粒径的测试方法也不同，相似形貌的颗粒采用不同的测试方法，其平均粒径差异很大；不同形貌不同测试方法所得粒径数据差异更大。

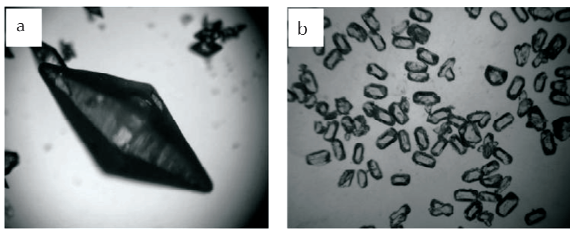
2.2.2 晶体形貌和缺陷

炸药晶体形貌的变化常常伴随晶体品质(晶体缺陷)的变化。炸药晶体形貌对撞击感度的影响比较复杂。一般说来，具有尖锐棱角和长径比大的不规则晶体的感度高于块状或类球形等规则晶体，安全性更低。例如，金韶华等[73]采用晶形修饰剂结晶 CL-20，获得了不同长径比的晶体样品。研究发现，当 CL-20 由梭子状变为类球形时，长径比由 2.0 降低到 1.1，特性落高值由 25.5 cm 升高到 52.6 cm，撞击感度明显降低，颗粒长径比显著影响撞击感度，见表 2 和图 4。李洪珍[74]、王鼎等[75]也研究发现 CL-20 晶体形貌对其感度影响很大，并有相似的规律。

表 2 CL-20 晶体特征形态与撞击感度的对应关系[73]

Table 2 Relationship between crystal characteristics and impact sensitivity of CL-20[73]

sample	morphology description	length/ width ratio	mean diameter/ μm	H_{50}/cm (5 kg hammer)
a	dipyramid	2.0	170	25.5
b	cuboid	2.2	95	36.4
c	cubic	1.4	118	41.8
d	spherical	1.1	142	52.6



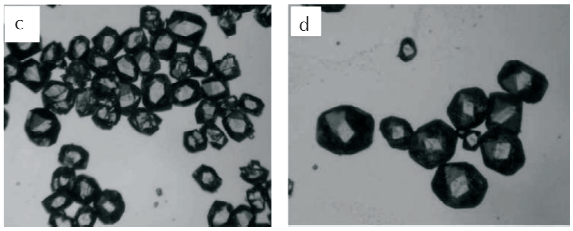


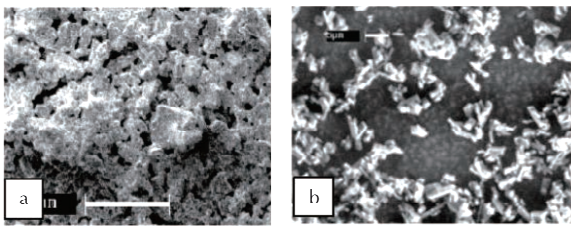
图 4　4 种不同颗粒形貌的 CL-20 晶体[73]

Fig. 4　Four kinds of CL-20 crystal with different particle morphology[73]

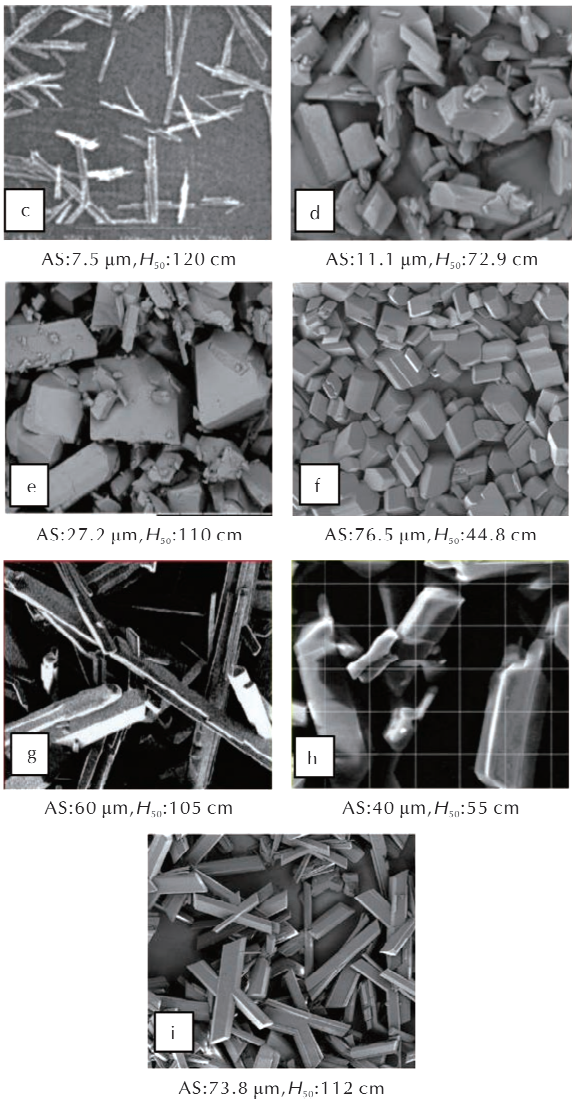
根据热点理论，在机械作用下，炸药首先经历塑性流动，表现出晶体间相对运动和大幅度的形变，产生高的应力，从而导致局部热点的产生。应力的大小由晶体力学性质和机械作用环境综合决定。晶体的形貌是决定晶体受力形成应力的关键因素。长径比小球形度大的规则晶体受力后，形成的应力在各轴向比较均匀分散且数值较低，不易形成热点；而针状或具有尖锐棱角的晶体受外力后则相反，各轴向应力分布不均匀且大小差异巨大，易于在局部应力集中处形成热点，从而引发强烈反应。此外，不同晶形的炸药还表现出不同的化学反应能力，外观整齐晶体表面光滑的样品，具有较低的热分解反应速率；而晶体外观粗糙，表面纹理明显的样品则热分解反应速率快。因此对于同种炸药来讲，具有长径比小、球形度高、外形规则的含能晶体，其感度较低。硝胺高感炸药基本符合该规律。

与硝胺炸药不同，高能低感炸药的撞击感度与形貌关系非常复杂。Pagoria 等[65-72]采用不同溶剂体系和结晶方法获得了不同形貌和粒度的 LLM-105 晶体，其 H_{50} 在 30～120 cm 范围内大幅波动，见图 5。

从图 5 可以看出，当平均颗粒尺度在 10 μm 以下时，颗粒最大的针状晶体 H_{50} 值最大（图 5-c）；对于块状晶体（图 5-d，e，f），其中长径比最小形貌最规则的晶体 H_{50} 值最小（见图 5-f）；对于不规则形状的晶体（图 5-g，h，i），叉状晶体的 H_{50} 值最大。进一步分析文献发现，缓慢结晶获得的晶体（图 5-c，e，g，i）的 H_{50} 值大（大于 100 cm），感度低；通过快速结晶得到的小颗粒晶体（图 5-a，f）H_{50} 较低，感度高缓慢结晶生长的晶体质量好缺陷少；相反，快速结晶生长的晶体质量差缺陷多。



AS:2 μm，H_{50}:80 cm　　AS:2 μm，H_{50}:60 cm



AS:7.5 μm，H_{50}:120 cm　　AS:11.1 μm，H_{50}:72.9 cm

AS:27.2 μm，H_{50}:110 cm　　AS:76.5 μm，H_{50}:44.8 cm

AS:60 μm，H_{50}:105 cm　　AS:40 μm，H_{50}:55 cm

AS:73.8 μm，H_{50}:112 cm

图 5　LLM-105 晶体形貌和粒度与撞击感度（AS：颗粒平均粒度）[65-72]

Fig. 5　Comparison of crystal morphology and size relative to impact sensitivity of LLM-105 (Note: AS denotes the average size of LLM-105 crystal particle)[65-72]

这说明 LLM-105 的撞击感度与晶体形貌和颗粒大小相关性不大，主要受晶体缺陷（晶体质量）的影响，缺陷越多，质量越差，感度越高，安全性越低。刘璐[76]研究发现 2，2-二硝基乙烯-1，1-二胺（FOX-7）的 H_{50} 在 40～112 cm 之间，缺陷多的片状晶体的 H_{50}（40.9 cm）最低；缺陷少质量好的树枝状晶体和块状晶体的 H_{50}（大于 112.2 cm）很高。许鑫等[77]研究发现 TKX-50 的晶体形貌显著影响感度，针状和片状晶体的撞击感度远高于短棒状晶体，特别是晶体缺陷多的片状晶体感度最高。许诚等[78]采用降温法和溶剂-非溶剂法制备了 6 种不同粒径和晶体形貌的 HATO（TKX-50）样品，撞击感度在 4%～40% 范围内波动，颗粒大小和形状与感度无直接关系。总的来说，对于高能低感炸药，晶体形貌和颗粒大小

对撞击感度的影响较小，晶体缺陷的影响程度更大，晶体质量越好，孔洞缺陷越少，撞击感度越低，安全性越好[79]。而 I. J. Lochert 等[80]研究发现，对于感度高的硝胺炸药而言，降感炸药(RS-RDX 和 RS-HMX)晶体内部缺陷显著少于普通 RDX 和 HMX，但其撞击感度无统计上的差别。进一步分析其原因[80]：RDX、HMX 等硝胺炸药晶体刚度高，晶体中的空隙是刚性的，而落锤撞击是低压长脉冲，力容易作用在柔性的空隙上，刚性晶体中的空隙影响一般较小，撞击感度更多体现在晶体间的空隙上，因此形貌影响较大；而 LLM-105、FOX-7、TKX-50 等炸药晶体的韧性较强，晶体中的空隙是柔性的，当落锤撞击时，力容易作用在这些柔性的空隙上，撞击感度更多体现在晶体内的孔洞上，因此晶体缺陷比晶体形貌对撞击感度影响更大。

事实上，由含能晶体粒度大小和分布及外观形貌的不同所导致的撞击感度变化只是一种外在的表现形式，实质原因是：晶体的颗粒尺寸和外观形貌不均匀程度的差异使得其热传导性能发生改变，从而在宏观上体现出感度的不同。为了探索晶体形态与感度的定量关系，宋小兰等[61]结合分形理论和热点学说，以 HMX、RDX、HNIW 和 AP 为研究对象，采用粒度分形维数(D)表征颗粒尺寸结构、粒度分布范围、不同颗粒所占比例、颗粒尺寸的复杂和不均匀程度等；采用表面分形维数(D_s)表征颗粒的表面粗糙度、颗粒比表面积、以及表观形貌的复杂和不规则程度等，建立了简单的热传导模型，获得了 D 和 D_s 与撞击感度之间的一些规律认识，可以根据 D 值和 D_s 值作为定性地衡量晶体颗粒感度大小的一个重要依据。但模型简单，适用范围有限，需要进一步扩大研究对象进行更细致的研究。

2.2.3 聚集态结构

聚集态结构指晶体基元的几何排列结构，包括单晶、介晶和多晶。单晶指组装基元为分子或原子，晶体取向一致；介晶指组装基元为取向一致的小晶体，小晶体通过一定方式组装在一起的具有高维度复合结构的微米整体，本质上是多晶体，且子晶间存在大量的晶界，这是与单晶体的最大区别[1]。多晶指小晶体聚集在一起，晶面取向是无规律的。严格说来，介晶是多晶中的一种特殊情况。炸药晶体的聚集态结构包括微米块体结构、纳米粉体结构、微纳多级结构等类型。晶体的不同聚集态结构显著影响其安全、力学、起爆、爆轰等性能。微米块体结构和纳米粉体结构的晶体一般为单晶体，其与感度的关系主要是粒径和形貌的影响，前面已有论述。微纳多级结构是指由低维度纳米构筑单元(子晶)通过一定方式组装在一起的具有高维度复合结构的微米整体，本质上是多晶体，且子晶间存在大量的晶界，这是与单晶体的最大区别。微纳多级结构兼有微米块体和纳米结构的双重特性和耦合效应，具有力学强度高、韧性大、结构稳定性高、不易团聚和老化失效、抗极端条件强等优点，特别在安全性能上表现出明显的差异。

对于含能材料，微纳多级结构的主要形式是球晶(spherulite)。球晶指以一个晶核为中心向各径向呈放射状生长而成的、具有球形外观的多晶聚集体。当前通过球形结晶技术已获得多种炸药球晶。研究人员已分别采用熔融法、溶液降温法、溶剂-反溶剂法或耦合方法成功制备了硝酸铵(AN)[81]、二硝酰胺铵(ADN)[82]、3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮(NTO)[83]、硝基胍(NQ)[64]、四硝基甘脲(TNGU)[84]、LLM-105[71,85]、3，3′-二氨基-4，4′-偶氮氧化呋咋(DAAF)[86]和 HMX[87-89]等几种炸药的球晶。这些球晶与普通晶体相比，感度显著降低，撞击能提高幅度达到 40%～300%，安全性大幅提高(图 6 和图 7)。

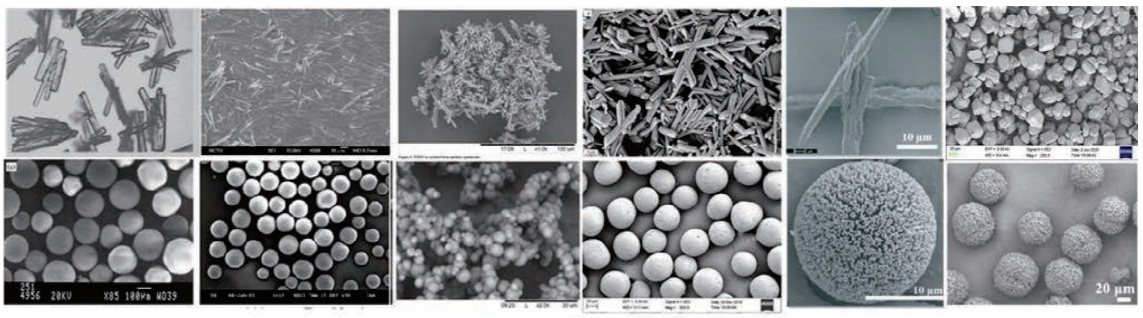


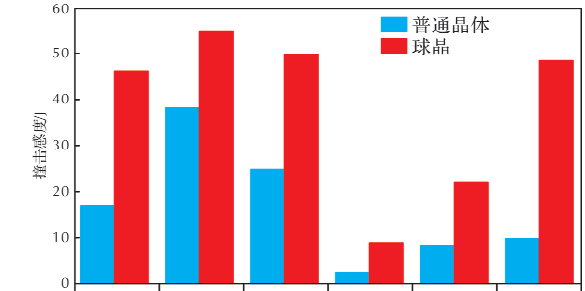
图 6 6 种炸药球晶与针状晶体的 SEM 图[81-89]

Fig. 6 SEM images of spherulites and needle crystals of six explosives[81-89]

为此，周鑫等[89]研究分析球晶感度大幅度降低的原因：(1)球晶没有尖锐棱角，当外力作用时，受力分布均匀；(2)球晶中的多晶界可以显著提高材料的强度，在受到撞击作用时保持结构完整性的能

力就更强，延长了力在炸药上的作用时间，使其能量传递和分散的区域更广，同时晶界也阻碍了应力集中，能量不易集中在局部区域形成热点，从而显著降低了热点的形成概率；(3)球晶中的子晶大小一般为纳米或亚微米级，具有超细炸药的低感特性，感度较普通晶体显著下降。值得注意的是，周小清等[90]制备了花球状的 LLM-105 球晶，尽管堆积稀疏，但其感度仍低于普通针状单晶体的感度，分析其原因也主要是球晶中的亚微米级子晶及其形成的多晶界所致。因此，对于具有多级聚集态结构的炸药晶体而言，晶体形貌对感度的影响有限，而超细子晶和大量晶界对降感起主要作用。

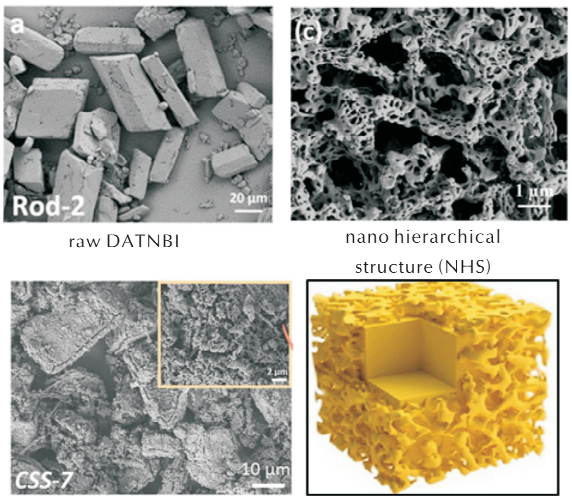
另外，刘渝等[91,92]制备了具有 HNS 微晶和人字形阵列结构的 HNS 晶体，降低了其撞击感度和摩擦感度。最近，本课题组张祺等[93]采用溶剂化合物组装和解组装方法，制备了具有多级核壳结构 DATNBI 晶体，晶体内核为缺陷少的高品质晶体，晶体壳层为多孔的多级结构晶体，壳层的厚度和缺陷的多少显著影响炸药的撞击感度(见图 8)。目前关于炸药的多级结构研究具有一定的认识，但其构效关系和作用机理需要深入研究。



	NTO	LLM-105	NQ	INGU	γ-HMX	β-HMX
普通晶体	16.9	38.4	25	2.3	8.4	9.9
球晶	46.5	54.9	50	8.7	22	48.5

图 7　6 种炸药的球晶与针状晶体的撞击感度对比图[81-89]

Fig. 7　Comparison of impact sensitivity values between needle crystals and spherulites of six explosives[81-89]



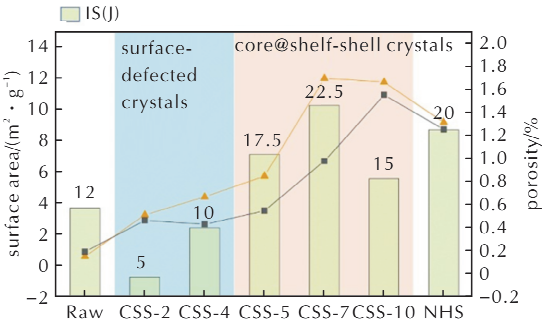


图 8　具有不同比表面积、表面孔隙和聚集结构等晶体形态的 DATNBI 晶体与撞击感度的关系[93]

Fig. 8　Relationship between surface area, porosity, aggregating structure and impact sensitivity of different DATNBI crystal characteristics[93]

总之，由于含能晶体形态的多变性导致撞击感度在很宽范围内波动，安全性受到较大影响。其中，微纳多级结构可显著降低撞击感度具有一定的普遍性；晶体粒度和形貌对感度的影响在一定范围内呈现某些趋势，但还缺乏规律性。分析目前研究存在的问题如下：

(1)晶体颗粒形态具有介观和宏观特性，目前缺乏有效的表征方法对特征参量进行全面评估；而撞击感度是宏观测试值，是跨越微观-介观-宏观多尺度和多因素的综合结果，难以建立晶体形态特征参量与撞击感度的关系模型。

(2)晶体粒度大小和分布对感度的影响规律还缺乏系统性，研究结果也存在一定差异甚至互相矛盾。其主要原因是粒度的选取缺乏系统性。目前的研究主要关注平均粒径的影响，而较少将粒度分布和形貌对感度的影响进行综合研究。实际上，在平均粒径相同的情况下，粒度分布的不同和形貌差异是导致试验结果出现差异的一个重要因素。另外，粒径测试方法也不同，相似形貌的颗粒采用不同的测试方法，其平均粒径差异很大；不同形貌不同测试方法所得粒径数据差异更大。

(3)炸药晶体形貌与撞击感度的关系错综复杂。高感硝胺炸药和高能低感炸药的晶体形貌对撞击感度的影响趋势不一致，没有统一的规律性。其可能原因：一是研究对象非常有限；二是对晶体形貌的描述大多采用针状、片状、块状等定性描述，

少量的定量描述也仅限于长径比、球形度等，晶体形貌表征难以特征化和定量化；三是晶体形貌的变化往往伴随晶体缺陷和粒度的变化，但文献研究往往割裂或忽略，这也是现有研究存在的主要不足之处和后续研究需要解决的问题。

(4)微纳多级结构可显著降低撞击感度，但子晶大小、球晶粒径大小和疏密度等如何影响以及多大程度影响撞击感度目前还没有系统研究。其降感原因仅是分析推测，作用机制还需要从理论和实验方面进行证实。

2.3 多组分晶体

至今为止，单组分炸药在分子水平上因能量与感度的本质矛盾，很难同时满足高能量和高安全性的双重要求。为此，人们开发了多种方法将高能炸药与低感或钝感炸药等复合以获得高能低感炸药。最初的方法是将高能炸药和低感/钝感炸药进行机械混合，但降感效果不好。当前比较有效的方法是共晶和掺杂技术，它们是将高能炸药和低感/钝感炸药在分子和介观层次进行复合，获得了含能共晶和共颗粒等多组分晶体，在协调能量和感度方面取得了显著进步。多组分晶体是指由两种及两种以上炸药通过分子或颗粒组装，形成具有周期性结构或多晶界的复合晶体，包括含能共晶和杂化晶体。与单组分炸药一样，多组分晶体的形貌、粒径和聚集态结构也影响其撞击感度。这里主要研究多组分晶体的组成和复合结构对撞击感度的影响及规律。

2.3.1 含能共晶

含能共晶是指由两种或两种以上的含能化合物，通过共结晶技术，依靠分子间非共价键(如氢键、范德华力、π-π 键、卤键等)作用形成的具有固定比例和周期性结构的多分子晶体。共晶技术为新型含能材料的制备提供了一条全新策略，在调谐能量和安全性矛盾等方面具有比较显著效果，自 Matzger[94] 于 2011 年制备首例 CL-20/TNT 共晶以来，最近十余年共晶在含能材料领域获得了快速发展，目前已成功获得 70 余种共晶炸药。刘广瑞等[95]系统研究了现有含能共晶撞击感度的变化规律(图 9)，主要分为 3 种情况：一是大多数共晶的撞击感度介于两纯组分之间；第二种是共晶撞击感度比两原纯组分炸药都低，如 DADP/TITNB[96]、CL-20/HMX[97]、TNT/TNB 共晶[98]；第三是共晶的撞击感度比两原纯组分晶体都高，如 CL-20/H_2O_2[99]、aTRz/ADNP、aTRz/DNM、aTRz/DNP[100]、BTNMBT/TZ[101] 以及 BTO/ATZ 共晶[102]等。张朝阳等[103]对含能共晶的形成和感度变化进行了系统总结和研究。

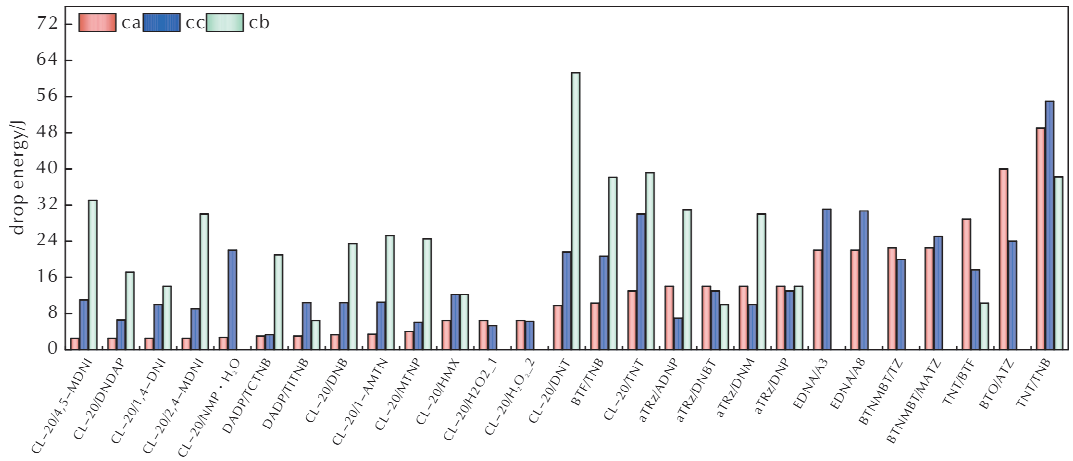


图 9 多种含能共晶(cc)与其纯组分(ca 和 cb)的撞击感度值[103]

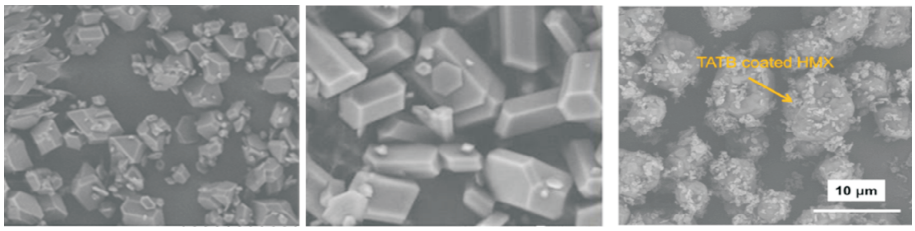
Fig. 9 Comparison the impact sensitivity of energetic cocrystal(cc) and its components(ca and cb) [103]

研究者[94-103]对含能共晶降感原因进行归纳如下：(1)含能共晶一般由高能炸药和低感炸药组成的双分子晶体，共晶中低感炸药分子将每一个或每一组高能炸药分子隔离开来，避免了高能炸药分子间的摩擦，从而降低了因高能分子摩擦而引起的热点产生概率；(2)含能共晶中的高能炸药和低感炸药分子间存在弱相互作用(氢键作用、π-π 作用等)，这种作用可能会起到一定程度的“避震”效果，减弱了高能炸药分子在遭遇外部机械作用时的变形，降低了热点产生的概率；(3)对于 DADP/TITNB 共晶感度比两纯组分都低的情况，主要是 DADP 与 TITNB 分子间形成了大量强卤键和氢键，且在晶体中无限延伸形成相互作用网络，从而使共晶的撞击感度均低于单组分，产生突变效果，赋予共晶超越组分的独特性能。同样，TNT/TNB 共晶的感度比两纯组分都低，也是因为 TNT 与 TNB 之间产生了更强的分子

间作用。对于共晶感度升高的可能原因：一是由于共晶中不同分子间的相互作用，改变了原纯组分的分子构型和静电势分布，最终改变分子堆积方式，从而可能使最弱部分变得更敏感；二是共晶炸药的晶体颗粒与纯组分颗粒状态差异很大，也会影响撞击感度。总的来说含能共晶的撞击感度不仅与组分的分子结构有关，而且与分子的堆积方式和耦合作用密切相关，还与共晶的晶体形态有关，目前都研究较少，共晶晶体结构和形态与感度的关系缺乏规律性的认识，共晶撞击作用机理也不明晰，对共晶感度的预测还难以实现，需要深入研究。

2.3.2　杂化晶体

杂化晶体是指由两种及两种以上炸药晶体，通过共结晶或颗粒组装形成的，具有一定晶界的非周期性结构的多组分晶体。与固定化学计量比的含能共晶相比，杂化晶体的组成是可变的，且晶体组成和微结构为非均匀变化。其制备方法包括以下几种：一是原位结晶，孙杰等[104]和 K.J.Kim 等[105]分别将 TATB 和 NTO 通过原位结晶生长在 HMX 表面，但颗粒表面的 TATB 和 NTO 分布不均匀，且结合强度较低，其降感效果不好。二是纳米颗粒组装，杨志剑等[106]采用水热法，将纳米 HMX（85%）和纳米 TATB（15%）在高温高压下进行组装，获得了 HMX/TATB 共颗粒（co-particles）的复合晶体，晶体外观为椭球形颗粒，没有一般晶体的边界棱角，撞击感度为 65J，摩擦感度 288N，感度值远远高于相同组分机械混合样品的感度值（15J 和 144N），其机械感度大幅下降。同样，赵煦等[107]采用同样的方法获得了 RDX/TATB 共颗粒炸药，其撞击感度显著低于 RDX 和 TATB 的机械混合物。三是共结晶技术，段晓惠等[108-109]采用溶剂反溶剂法，将 HMX 与 TATB（质量比 90∶10）共溶解于良溶剂中，然后反加不良溶剂，使两种炸药同时析出生长，获得了 HMX/TATB 掺杂炸药，撞击感度为 14.5J，高于相同组分机械混合样品的感度值（3.9J）。共颗粒炸药和掺杂炸药两者组成和结构类似，但制备方法完全不同，降感效果存在巨大差异，感度都低于机械混合样品（图 10）。



HMX/TATB(90:10,wt.)mixture impact sensitivity(BAM,3.9 J)　HMX/TATB(90:10,wt.)doping particle impact sensitivity(BAM,14.5 J)　HMX/TATB(90:10,wt.)co-particle impact sensitivity(BAM,65 J)

图 10　3 种不同组装方式的 HMX/TATB 杂化晶体的颗粒形貌和撞击感度[106,108,109]

Fig. 10　Impact sensitivity and particle morphology of three HMX/TATB hybrid crystal by different assembling models[106,108,109]

共颗粒降感的原因可能是：HMX 和 TATB 在纳米颗粒尺度上交叉堆积排列，TATB 纳米晶体有序分布在 HMX 颗粒间，起到隔离作用，避免了 HMX 高能炸药晶体的摩擦，从而降低了因高能晶体摩擦而引起的热点产生概率；另外，在高温高压下，纳米 HMX 和纳米 TATB 颗粒之间形成了更强更多的晶界，晶界增强了抗压强度，在受到撞击作用时，共颗粒保持结构完整性的能力更强，延长了力在炸药上的作用时间，使其能量传递和分散的区域更广，能量不易集中在局部区域形成热点，从而降低了感度。掺杂炸药中 TATB 颗粒难以均匀分布，与 HMX 形成的晶界少且结合强度更低，降感效果不如共颗粒结构。HMX 和 TATB 机械混合，两者之间没有形成晶界，也无相互作用，且 TATB 含量少，隔离作用有限，主要表现为 HMX 的感度特性，因此感度较高；随着 TATB 含量的增加，混合样品的感度逐渐降低，这主要得力于 TATB 的滑移特性和对 HMX 晶体摩擦的隔离作用。

同样，对于杂化晶体，也存在含能共晶相同的问题：一是还未掌握杂化晶体的组成和复合结构对感度的影响规律；二是复合结构对撞击的作用机制基本没有研究，目前无法指导杂化晶体的结构设计。另外，制备方法和制备条件对杂化晶体影响很大，杂化晶体的组成和复合结构不确定性比共晶炸药更大，感度波动大，性能稳定性差，这些都需要从杂化晶体的形成机理、制备方法和技术等方面进行深入研究。

2.4　晶体复合物

晶体复合物是指含能晶体被聚合物、石蜡等助剂进行包覆或掺杂形成的复合材料，助剂一般为非含能高聚物，具有降感和增强力学性能的作用，常称为钝感剂。聚合物的种类、含量、包覆或掺杂方式、以

及复合结构等都可能影响晶体复合物的撞击感度。对此国内外进行了大量的研究,主要分为三大类。

一是采用造粒技术,将聚合物直接包覆于晶体表面,聚合物和晶体之间主要靠界面结合或物理吸附,这是目前比较成熟的包覆技术,被广泛应用于塑料粘结炸药(PBX)的制备。胡庆贤等[110,111]采用氟橡胶、聚氨酯、硅橡胶等不同类型聚合物包覆HMX,其撞击感度差异很大。研究发现玻璃化温度和弹性模量较低且不易燃烧的聚氨酯、聚酯等聚合物包覆HMX,在撞击时易于变形、流动,导致试样中应力均匀分布,减少了热点产生的可能性,降低了炸药的感度;而具有高强度、低比热和低熔化热的尼龙等聚合物将使HMX敏化。另外,他们[111]还研究了添加剂的包覆效果对感度的影响,发现JO-9159中HMX炸药颗粒未被聚合物完全包覆时的撞击感度为56%,显著高于完全包覆的炸药(16%)。因此研究塑料粘结炸药的造粒工艺是十分重要的,如何使钝感剂牢固、完全均匀地包覆在炸药晶体颗粒的表面,而不裸露炸药晶面,是保障塑料黏结炸药钝感的重要条件。

二是采用小分子原位聚合包覆炸药晶体。严启龙等[112]采用三胺基胍-乙二醛原位聚合,然后将HMX晶体包裹收紧,获得了密度更高的杂化HMX(即TAGP-HMX),其撞击能最高可达54.9J。汤永兴等[113]用蜜勒胺和蜜勒胺肼,分别与乙二醛聚合并与HMX原位组装,得到二维结构复合物MGP-HMX和MHGP-HMX,其撞击感度值为20J左右,也远高于原料HMX(7.4J)。祝青等[114,115]将多巴胺在HMX晶体表面原位聚合为聚多巴胺(PDA),对HMX致密包覆后,撞击能提高到13.6J。可见,小分子原位聚合包覆HMX晶体可显著提高其安全性,比聚合物造粒包覆具有更好的降感效果,其原因是原位聚合增加了包覆物与HMX等炸药晶体表面的结合强度,甚至掺杂于晶体之中,更好地起钝感作用,但降感程度也与聚合物的类型和性质有关,也与包覆的密实程度、包覆厚度和均匀性有关。

三是构筑炸药晶体/聚合物/炸药晶体三明治复合结构。黄兵等[116]利用纳米TATB作为壳层,高品质HMX作为核,极少量的聚氨酯作为黏结剂,设计制备了核壳型HMX@聚氨酯@TATB炸药,该炸药H_{50}大于112 cm,撞击能为54.9J,感度值显著高于HMX和TATB机械混合样品(H_{50} = 25 cm)。林聪妹等[117-119]分别以纳米TATB或石蜡为内壳层,以PDA为外壳层,获得HMX@TATB@PDA和HMX@HPW@PDA一核双壳的三明治结构微粒,撞击能分别为10J和13J,高于HMX/TATB物理混合物的撞击能(5J)。几种典型结构HMX晶体复合物的制备方法和撞击感度见表3。从表3可以看出,不同结构HMX晶体复合物的感度值差异非常大,一方面表明炸药感度的问题非常复杂;另一方面也表明包覆物的性质、复合结构及制备方法等都影响HMX的降感效果,其降感规律和降感机制需要深入研究。

就目前晶体复合物而言,采用聚合物或石蜡包覆炸药颗粒制备成PBX用得最多也最成熟,PBX的组成和结构对感度的影响规律也有较深的认识;采用小分子原位聚合包覆炸药晶体和三明治复合结构的构筑两条途径还处于实验阶段,复合体的组成、结构和构筑方法对撞击感度的影响规律和作用机制都缺乏清楚的认识。

表3 几种典型HMX基复合晶体材料的撞击感度对比

Table 3 Comparison of impact sensitivity of HMX-Based composite crystal materials

sample No.	components and coating structure of explosive crystal materials	creparation method	impact sensitivity/J
1[112]	composite of HMX crystal trapped by 2D-layer TAGP	in-situ polymerization and coating	54.9
2[113]	composite of HMX crystal trapped by 2D-layer MGP	in-situ polymerization and coating	20
3[113]	composite of HMX crystal trapped by 2D-layer MHGP	in-situ polymerization and coating	20
4[114,115]	HMX@PDA core-shell compsite	in-situ polymerization and coating	13.6
5[116]	HMX@estane@TATB sandwich structure	coating by ultrasonic	54.9
6[117-119]	HMX@TATB@PDA sandwich structure	coating	10
7[117-119]	HMX@HPW@PDA sandwich structure	coating	13
8	HMX raw materials	recrystallization	7.4

总之,将高聚物包覆在炸药晶体表面,改变了炸药表面的力学性能,除钝感剂的吸热、隔热作用外,炸药晶体表面的剪切区域将向钝感剂层转移。而钝感剂层发生迅速的塑性形变,导致应力的均匀分布,降低了热点产生的几率。因此,钝感剂在炸药颗粒表面的包覆情况不同,炸药的降感效果则不同。聚合物作为钝感剂,其降感原因主要有几个方面[111]:(1) 钝感剂作为有效的绝热体阻止热点处的热量传播,热扩散系数小的材料具有较强的钝感能力;(2) 钝感剂作为润滑剂,在外力作用下,钝感剂

层能迅速发生塑性形变，导致炸药中应力的均匀分布，减少了热点产生的可能性，润滑性质是决定钝感作用的重要因素；(3) 钝感剂可从局部起爆范围吸热，钝感剂的比热是决定钝感能力的主要因素；(4) 钝感剂的熔点和硬度对钝感效果也有重要影响，钝感剂的熔点和硬度越低，其钝感效果越好。不同的感度测试方法评价同一种炸药的感度，所得结果可能不尽一致，钝感剂的钝感效果和钝感机理，在不同试验方法和使用条件下也不完全相同，只有根据钝感剂的使用情况、测试感度的撞击装置进行具体分析才能得出正确的结果。

2.5　测试条件和试样状态

撞击感度不仅与含能材料本身的性质有关，还受测试方法、测试条件和作业环境的影响。

2.5.1　测试药量对感度的影响

对于 TATB 钝感炸药，用标准的撞击爆炸概率测试方法所得爆炸概率均为 0%；采用特性落高法(H_{50})，用 2kg 落锤测试所得 H_{50} 均大于 320cm，或用 5kg 落锤测试所得 H_{50} 均大于 112cm[120]，标准方法无法区分它们的感度差异。虽然从理论上讲，提高落锤高度可以提高炸药的爆炸概率，但当落锤提高到一定高度后，撞击装置的击柱会产生塑性变形，也不能提供可靠的实验数据。同样，对于高感炸药 HMX、CL-20 等，用标准的撞击爆炸概率测试方法所得爆炸概率均为 100%，无法区分它们的感度差异[121]。为解决该问题，吕子剑等[120]研究了 HMX、TNT 和 TATB 炸药晶体颗粒及其为基的混合炸药试样药量对撞击感度的影响，结果见表 4。

表 4　试样测试药量对炸药撞击感度的影响[120]

Table 4　Influence of test amount of sample on impact sensitivity of explosive

sample No.	explosive formulation	explosion probability/%		
		50mg	40mg	30mg
HMX		100	100	100
TNT		8	16	32
TATB		0	0	4
JOB-9003	87%HMX/7%TATB/4.2%binder/1.8% desensitizer agent	0	25	76
402#	87%HMX/7%TATB/3.3%binder/0.7% desensitizer	0	12	96
JO-9159	95%HMX/4.3%binder/0.7%desensitizer	12	42	80

从表 4 可知，随着样品量的减少，TNT 和 TATB 单质炸药的感度上升缓慢，以 HMX 为基的造型粉上升很快，HMX 单质炸药的感度均为 100%。这是因为，对于物理和化学性质比较均匀的物质，试样爆炸概率的高低与单位质量样品承受的撞击能量有关，单位质量样品承受的撞击能量越高，感度越低。因此，对于低感钝感炸药，为了区分它们的敏感程度，通过减少试样药量进行试验区分；相反，对于高感炸药，通过增加试样药量进行试验区分其敏感程度。同时，含能材料的撞击感度与落锤质量有关，落锤质量越大，感度越高[15]。因此，使用文献数据时要关注样品测试量和落锤质量。

2.5.2　试样状态对感度的影响

测试样品为粉末或药柱等不同状态，其撞击感度差异很大。陈皓等[122]对 TNT、2,4,6-三硝基苯基甲基硝胺(Tetryl)两种炸药晶体粉末、RDX 和 TATB 两种晶体复合物等 4 种炸药颗粒以及压制成药柱进行撞击感度对比试验，结果表明，粉状炸药和炸药药柱的撞击感度变化趋势基本一致，但炸药药柱的撞击能明显大于粉状炸药，药柱的感度显著降低，结果见表 5。同样，孙银双等[123]选用 10～20μm 的 HMX、FOX-7、六硝基芪-Ⅳ型(HNS-Ⅳ)和 LLM-105 四种含能晶体与氟聚物制成 PBX 造型粉及药柱。结果表明，相同配方的 PBX 样品，随造型粉颗粒粒径增加，撞击感度逐渐降低，而压制成型的样品对撞击更钝感。分析其原因：(1)药柱的抗压强度更高，药柱在受到落锤撞击压缩作用时保持结构完整性的能力越强，力作用在药柱上的时间长，其能量传递和分散的区域广，能量不易集中在局部区域形成热点；(2)压制过程中颗粒层之间的滑移得到排除，使得样品中存在的空隙大为降低，从而使压制成型后撞击感度降低。

表 5　4 种炸药粉末的临界撞击能及其药柱的撞击能[122]

Table 5　Critical impact energy of four explosives powder and impact energy of explosive pillar

explosive	E_{50}/(N·m)	E_0/(N·m)
Tetryl	21.2	103.3
TNT	77.67	396.7
95%RDX/5% Insensitive agent	61.3	161.9
95%TATB/5%Kel-F800	378.4	451.7

注：E_{50}为粉状炸药的临界撞击能，E_0 为药柱感度下线的撞击能

由此可见，对于任何炸药通过撞击感度值评价其撞击安全性，都必须了解测试样品的状态，如粒度、粒形、粉末状或药柱等特征，以及测试条件，如测试药量、落锤重量等。而相当多的文献。缺乏对其中一项或多项等样品特征或测试条件进行说明，因此造成撞击感度差异较大，为评估其安全性带来

不确定性。

3 含能晶体材料降感策略与发展建议

综上所述,影响含能晶体材料撞击感度的物理因素很多,包括晶体堆积结构、晶体形态特征、组成及复合结构、测试样品状态及测试条件等,跨越微观-介观-宏观等多个尺度,而且不同因素还存在耦合关系。因此,影响含能材料感度的因素错综复杂。基于炸药撞击起爆理论,起爆过程一般分为点火和爆轰成长两个阶段。由于撞击感度试验判定依据仅区分试样是否发生点火,不区分试样的爆轰成长即反应激烈程度,因此点火阶段对撞击感度的高低起决定性作用,影响点火阶段的因素就是决定其撞击感度高低的关键因素[53]。在撞击作用下,炸药在被引发之前,首先表现出大幅度的形变,炸药发生相对运动,产生高的应力,导致局部热点的产生。决定撞击感度大小的主要因素是炸药晶体在外界机械作用下产生的应力大小。而应力的大小由晶体的力学性质、机械作用环境、化学反应能力综合决定[63,124,125]。因此,降低感度就是降低炸药在机械撞击作用下产生的应力。为此,结合炸药撞击感度的影响因素和规律的研究,建议从以下几个方面进行撞击感度降低策略研究。

3.1 含能晶体结构设计

分子通过分子间作用力按照一定方式堆积形成特定的晶体结构,最终形成宏观上的晶体,炸药分子堆积方式显著影响感度。实际晶体是分子间各种不同强度、不同方向和选择性的相互作用综合的结果。尽管分子结构是决定晶体中分子堆积方式的最本质因素,但溶剂、添加剂、温度、压力等外场作用对分子间相互作用的强度、方向和选择性也会产生重要影响,从而影响分子堆积,最终影响感度。

为此,可以通过以下几种方法调控分子的堆积方式,从而形成不同的晶体结构,最终调控感度。一是采用不同的结晶方法和条件,例如,金韶华等[73,126,127]采用不同结晶方法和结晶条件对 CL-20 结晶,可得到 β、ε 等不同晶型,不同晶型其感度差异很大。二是分子组装解组装方法,通过先形成溶剂化合物,再脱溶剂形成所需要的晶型,例如,张祺等[128]将 DATNBI 与四氢呋喃先形成溶剂化合物,再通过脱溶剂得到稳定的 α 晶型,在其他条件下得到 β-晶型,两种晶型的感度显著不同。三是采用共晶技术调控晶型,例如,采用共晶技术,常温下获得了 β、γ、η、ε 和 ζ 等 5 种不同的 CL-20 晶型[35],而单独 CL-20 的 ζ 晶型仅为高压晶型,而 η 晶型从未出现。四是调控温度和压力,HMX、CL-20、FOX-7 等炸药晶体随温度和压力的变化,出现了多种晶型,且各晶型的性能显著不同,撞击感度差异也大,目前的主要挑战是如何捕获高温高压出现晶型并使之在常态下稳定存在。目前,这些方法往往缺乏相应的理论指导,特别是溶液结晶方法,获得多晶型的偶然性比较大。为此,一方面要加强多晶型的转晶机理研究;另一方面综合计算化学和结晶实验中产生的大数据,应用人工智能发掘其中的规律,加强晶型的理论预测;此外,促进这些方法的耦合使用,有可能发现新的分子堆积方式以获得新的炸药晶型。

3.2 含能晶体颗粒形态的设计与调控

当前炸药晶体颗粒形态特征难以用确定的参数进行准确描述,且测试感度的装置精度不高,目前仅获得一些定性的规律或趋势认识。就多数炸药而言,晶体形态特征对撞击感度影响大小的顺序一般为:微纳多级结构>颗粒大小和分布>晶体形貌>晶体缺陷;不同炸药的晶体形态特征对撞击感度的影响程度不同,且在很宽范围内变化。总的来说,炸药晶体特征形态对撞击感度的影响非常复杂。针对不同装药需求和应用场景,对含能晶体颗粒形态的设计和调控应遵循以下原则:

(1)用于主炸药装药的高能炸药,晶体颗粒形态的改性主要是降感。晶体改性主要包括 4 个方面:一是尽量减少或消除单晶体内部缺陷,以减少颗粒受外界作用力时沿着弱晶面产生裂纹、错动、摩擦而产生热点的数目;二是采用多场耦合结晶技术或晶形修饰剂,提高晶体球形度或降低长径比,从而减少或消除尖锐棱角和棱边的形成,以降低或消除应力的集中,最终减少热点的形成;三是尽可能减少晶体颗粒尺度,但颗粒越细,堆密度越低,流散性越差,增加了装药成型的难度,难以提高成型密度,为此,需要兼顾装药工艺和性能,平衡粒度与感度的关系;四是构筑具有微纳多级结构的多晶聚集体,聚集体中的子晶尺度越小,堆积越紧密,感度越低。总的来说,要降低高能炸药的感度,则希望晶体具有高纯度、粒径小、长径比小、球形度高、缺陷少、密实的多级结构等晶体特征。

(2)用于始发药和网络传爆装药的炸药,需要低机械感度、低起爆阈值和小起爆临界直径,当前主要通过晶体改性获得高比表面积的超细炸药。但超细炸药的制备和应用面临两个主要问题:一是超细炸药批量制备能力小且效率低,产品质量不稳

定，大批量制备技术瓶颈还未得到有效突破，应用范围受到极大限制；二是超细炸药的比表面能高，力学稳定性较低，在使用和长期贮存时颗粒容易发生团聚和长大，可能降低起爆传爆等特性，发生瞎火等事故，从而影响武器的可靠性。抑制超细颗粒的团聚长大并实现大批量稳定制备是目前超细材料科学亟待解决的关键问题，研制具有高比表面积的微纳多级结构晶体可能是有效的解决办法。其中关于晶体的微纳多级结构的形成机制、多级结构的定性定量表征、多级结构对感度的影响规律和作用机制需要后续的深入研究。

3.3　含能复合晶体的设计与构筑

尽管单组分炸药通过晶体形态调控可在一定程度上改善安全性能，但降感幅度有限，且难以同时满足能量、安全、力学等多方面的性能需求。正如光、电等其他复合功能材料一样，含能复合晶体的研制是一个有效的解决方法，也是未来含能材料的重要发展方向。近年来发展的共晶技术、颗粒组装、晶体掺杂、原位聚合包覆等新技术所开发的含能复合晶体材料，在平衡安全、能量以及力学性能等方面具有各自独特的优劣势，后续发展应考虑以下几个方面：

(1)多组分晶体形成机制的认识和构效关系研究。含能共晶的组分具有固定的摩尔比，其组成一般是固定的；但杂化晶体的成分和组成在很宽范围内可变，复合微结构更是变化多样，组成和结构的微小差异可能导致安全性能的显著变化，构效关系不明。随着制备量级的放大，含能共晶往往是共晶和纯组分的混合物，杂化晶体的组分和分布以及微结构的均匀性显著下降，不同组分大都各自结晶成粒，降感效果显著下降。根本原因是多组分晶体的形成机制不清，结晶过程的精确控制困难。后续研究可从几个方面进行：一是采用理论模拟和实验相结合，深入研究多组分晶体的成核和生长机制，为多组分晶体的设计和结晶过程的精确控制提供指导；二是基于 AI 技术，开发和收集多组分晶体制备的实验参数或模拟参数，构建数据库，建立制备工艺与多组分晶体特征的关系模型，从而指导实验路径和实验参数的设计和优选；三是基于高通量自动结晶装置，制备多类型多组分晶体，研究多组分晶体的组成、晶体微观结构、晶界等对感度、起爆等性能的影响规律，构建组成-工艺-结构-性能的相互关系或模型，最终按需定制多组分晶体。

(2)晶体复合物的设计和构效关系研究。主要的发展方向：一是如何增强炸药晶体与黏结剂的结合强度，提升安全和力学性能。为解决该问题，可对黏结剂分子结构进行化学修饰，或通过晶面定向生长技术获得特定晶面的炸药晶体，增强黏结剂和炸药基团的相互作用力；或者采用形貌修饰技术和颗粒组装技术，获得具有粗糙表面的晶体，如毛球晶体，可显著增大与黏结剂的接触面积并起铆钉作用，从而提高包覆层的致密性和结合强度，最终降低感度和提高力学性能；二是研究揭示包覆层复合材料和复合结构对撞击感度的作用规律和机制，优化复合结构，提升炸药性能；三是开发性能优异的新型含能黏结剂，在降感的同时尽可能减少炸药能量的损失。

(3)含能复合晶体结构的稳定性研究。复合晶体是多种不同的物质通过分子间相互作用或物理吸附等作用所构成的多组分材料，在制造、使用和贮存过程中，溶剂、热、力及其耦合作用下，以及配方中黏结剂、增塑剂等其他物质都可能引起复合晶体结构的破坏或解体，如何保持复合晶体在应用过程中的结构稳定性是其应用的前提和基础。为此需充分研究复合晶体结构的变化和稳定机制，为其研制和应用提供指导。

安全是含能材料关注的两大永恒主题之一。降低含能材料的感度提高其安全性贯穿了从分子设计、制备、生产、运输、贮存和使用等整个生命周期。含能材料的晶体形态学指标是决定炸药性能和功能的本质要素。为实现对晶体形态学指标进行科学设计和精确调控，应对含能晶体材料的多晶型、晶习、复合晶体的组成和复合结构等进行数据化解构，并定量基础实验对分子组装规律开展研究，开发“大数据 + 深度学习 + 云平台”研究策略，使用人工智能方法，构建基于含能化合物的分子结构、晶体堆积、晶体组成与复合结构和宏观颗粒特点的构效关系，建立含能晶体材料结构、制备工艺和性能数据库，通过性能预测的实现指导含能晶体材料的设计与开发。

参考文献：

[1]　李洪珍. 炸药晶体结构形态调控——研究进展及发展建议[J]. 含能材料，2020，28(9)：874-888.
LI Hong-zhen. Research progress and suggestion for the modification of the explosive crystal characteristics[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*，2020，28(9)：874-888.

[2]　张朝阳. 含能材料能量与安全性间矛盾及低感高能材料发展策略 [J]. 含能材料，2018，26(1)：2-10.
ZHANG Chao-yang. On the energy & safety contradiction

of energetic materials and the strategy for developing low sensitive high energy materials[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2018, 26(1):2-10.

[3] 金韶华, 王伟, 松全才. 含能材料机械撞击感度判据的认识和发展 [J].爆破器材, 2006, 35(6):11-14.
JIN Shao-hua, WANG Wei, SONG Quan-Cai. Recognition and development of mechanical impact sensitivity criteria for energetic materials [J]. *Explosive Materials*, 2006, 35(6):11-14.

[4] 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.

[5] 钟一鹏, 胡雅达, 江宏志. 国外炸药性能手册[M]. 北京: 兵器工业出版社, 1990.

[6] 炸药试验方法[S]. 1997.

[7] 张宝坪, 张庆明, 黄风雷. 爆轰物理学[M]. 北京: 兵器工业出版社, 1997.

[8] BAER M R. Modeling heterogeneous energetic materials at the mesoscale[J]. *Thermochimica Acta*, 2002, 384(1/2): 351-367.

[9] DIENES J K, ZUO Q H, KERSHNER J D. Impact initiation of explosives and propellants via statistical crack mechanics [J]. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2006, 54(6): 1237-1275.

[10] GIFFORD M J, PROUD W G, FIELD J E. Development of a method for quantification of hot-spots[J]. *Thermochimica Acta*, 2002, 384(1/2): 285-290.

[11] FIELD J E. Hot spot ignition mechanisms for explosives[J]. *Accounts of Chemical Research*, 1992, 25(11): 489-496.

[12] 孙锦山, 朱建士. 理论爆轰物理[M]. 北京: 国防工业出版社, 1995.

[13] 杨小林. 地下工程爆破[M]. 武汉: 武汉理工大学出版社, 2009.

[14] ARMSTRONG R, AMMON H, ELBAN W, et al. Investigation of hot spot characteristics in energetic crystals[J]. *Thermochimica Acta*, 2002, 384(1/2): 303-313.

[15] BENNETT J G, HABERMAN K S, JOHNSON J N, et al. A constitutive model for the non-shock ignition and mechanical response of high explosives[J]. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 1998, 46(12): 2303-2322.

[16] MELLOR A, WIEGAND D, ISOM K. Hot spot histories in energetic materials[J]. *Combustion and Flame*, 1995, 101(1/2): 26-35.

[17] SIMPSON R, URTIEW P, ORNELLAS D, et al. CL-20 Performance Exceeds that of HMX and its Sensitivity is Moderate[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1997, 22(5): 249-255.

[18] 曹霞, 向斌, 张朝阳. 炸药分子和晶体结构与其感度的关系 [J].含能材料, 2012, 20(5):643-649.
CAO Xia, XIANG Bin, ZHANG Chao-yang. Review on realationships between the molecular and crystal structure of explosives and their sensitivities [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2012, 20(5):643-649.

[19] 邢郁明. 炸药的撞击感度与分子结构的关系 [J].兵工学报, 1981, 3(1):59-75.
XING Yu-ming. The relationship between the impact sensitivity of explosives and the molecular structure [J]. *Acta Armamentarii*, 1981, 3(1):59-75.

[20] 张熙和, 云主惠. 爆炸化学[M]. 北京: 国防工业出版社, 1989.

[21] 周霖. 爆炸化学基础[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2004.

[22] GADRE S R, HIRAO K, LESZCZYNSKI J, et al. Computational Chemistry: Reviews of Current Trends[M].[S.l.]: World Scientific, 1999.

[23] MURRAY J S, CONCHA M C, POLITZER P. Links between surface electrostatic potentials of energetic molecules, impact sensitivities and C-NO_2/N-NO_2 bond dissociation energies[J]. *Molecular Physics*, 2009, 107(1): 89-97.

[24] MURRAY J S, LANE P, POLITZER P, et al. A relationship between impact sensitivity and the electrostatic potentials at the midpoints of CNO_2 bonds in nitroaromatics [J]. *Chemical Physics Letters*, 1990, 168(2): 135-139.

[25] OWENS F J, JAYASURIYA K, ABRAHMSEN L, et al. Computational analysis of some properties associated with the nitro groups in polynitroaromatic molecules[J]. *Chemical Physics Letters*, 1985, 116(5): 434-438.

[26] ZHANG Chao-yang. Investigations of correlation between nitro group charges and C-nitro bond strength, and amino group effects on C-nitro bonds in planar conjugated molecules[J]. *Chemical Physics*, 2006, 324(2/3): 547-555.

[27] ZHANG Chao-yang, SHU Yuan-jie, HUANG Yi-gang, et al. Investigation of correlation between impact sensitivities and nitro group charges in nitro compounds[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(18): 8978-8982.

[28] ZHANG Chao-yang, SHU Yuan-jie, WANG Xin-feng, et al. A new method to evaluate the stability of the covalent compound: by the charges on the common atom or group [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2005, 109(29): 6592-6596.

[29] MA Yu, ZHANG An-bang, XUE Xiang-gui, et al. Crystal packing of impact-sensitive high-energy explosives [J]. *Crystal Growth & Design*, 2014, 14(11): 6101-6114.

[30] MA Yu, ZHANG An-bang, ZHANG Cheng-hua, et al. Crystal packing of low-sensitivity and high-energy explosives[J]. *Crystal Growth & Design*, 2014, 14(9): 4703-

4713.

[31] ZHANG Chao-yang, XUE Xiang-gui, CAO Yao-feng, et al. Intermolecular friction symbol derived from crystal information [J]. *CrystEngComm*, 2013, 15(34): 6837-6844.

[32] ZHANG Chao-yang, WANG Xiao-chuan, HUANG Hui. π-stacked interactions in explosive crystals: buffers against external mechanical stimuli[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(26): 8359-8365.

[33] KUKLJA M M, RASHKEEV S N. Shear-strain-induced chemical reactivity of layered molecular crystals[J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 90(15).

[34] MENG Li-ya, LU Zhi-peng, MA Yu, et al. Enhanced intermolecular hydrogen bonds facilitating the highly dense packing of energetic hydroxylammonium salts[J]. *Crystal Growth & Design*, 2016, 16(12): 7231-7239.

[35] LIU Guang-rui, LI Hong-zhen, GOU Rui-jun, et al. Packing structures of CL-20-based cocrystals [J]. *Crystal Growth & Design*, 2018, 18(11): 7065-7078.

[36] TIAN Bei-bei, XIONG Ying, CHEN Li-zhen, et al. Relationship between the crystal packing and impact sensitivity of energetic materials [J]. *CrystEngComm*, 2018, 20(6): 837-848.

[37] BAYTOS J F. LASL Explosive Property Data[M]. California :University of California Press, 1980.

[38] 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.

[39] CADY H H, SMITH L C. Los Alamos Scientific Laboratory Report LAMS-2652 TID-4500[R]. Los Alamos: Los Alamos National Laboratory, 1961.

[40] NIELSEN A T, CHAFIN A P, CHRISTIAN S L, et al. Synthesis of polyazapolycyclic caged polynitramines[J]. *Tetrahedron*, 1998, 54(39): 11793-11812.

[41] GHOSH M, BANERJEE S, KHAN M A S, et al. Understanding metastable phase transformation during crystallization of RDX, HMX and CL-20: experimental and DFT studies[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, 18(34): 23554-23571.

[42] POSPÍŠIL M, VÁVRA P, CONCHA M C, et al. Sensitivity and the available free space per molecule in the unit cell [J]. *Journal of Molecular Modeling*, 2011, 17: 2569-2574.

[43] WEI Xian-feng, XU Jin-jiang, LI Hong-zhen, et al. Comparative study of experiments and calculations on the polymorphisms of 2, 4, 6, 8, 10, 12-hexanitro-2, 4, 6, 8, 10, 12-hexaazaisowurtzitane (CL-20) precipitated by solvent/antisolvent method [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(9): 5042-5051.

[44] ZHANG Zhen-Qi, QIAN Wen, LU Huan-chang, et al. Polymorphism in a nonsensitive-high-energy material: Discovery of a new polymorph and crystal structure of 4, 4′, 5, 5′-tetranitro-1 H, 1′ H-[2, 2′-biimidazole]-1, 1′-diamine[J]. *Crystal Growth & Design*, 2020, 20(12): 8005-8014.

[45] BU Ru-peng, LI Hong-zhen, ZHANG Chao-yang. Polymorphic transition in traditional energetic materials: influencing factors and effects on structure, property, and performance[J]. *Crystal Growth & Design*, 2020, 20(5): 3561-3576.

[46] LIU Guang-rui, GOU Rui-jun, LI Hong-zhen, et al. Polymorphism of energetic materials: a comprehensive study of molecular conformers, crystal packing, and the dominance of their energetics in governing the most stable polymorph [J]. *Crystal Growth & Design*, 2018, 18(7): 4174-4186.

[47] SPEAR R J, NANUT V. Mechanism of and Particle Size Effects on Shock Sensitivity of Heterogenous Pressed Explosives: Preliminary Assessment of Binderless RDX in Fuse Trains[M]. [S.l.]: Materials Research Laboratories, 1987.

[48] MERCADO L, TORRES P M, GOMEZ L M, et al. Synthesis and characterization of high-energy nanoparticles[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108(33): 12314-12317.

[49] PATIL M N, GORE G, PANDIT A B. Ultrasonically controlled particle size distribution of explosives: a safe method [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2008, 15(3): 177-187.

[50] PRICE D. Effect of particle size on the shock sensitivity of pure porous HE (high explosive), ADA 178206[R]. Springfield: NTIS, 1986.

[51] SIVIOUR C R, GIFFORD M J, WALLEY S M, et al. Particle size effects on the mechanical properties of a polymer bonded explosive[J]. *Journal of Materials Science*, 2004, 39: 1255-1258.

[52] 刘玉存, 王建华, 安崇伟, 等. RDX 粒度对机械感度的影响 [J]. 火炸药学报, 2004, 27(2): 7-9.
LIU Yu-cun, WANG Jian-hua, AN Cong-wei, et al. Effect of Particle Size of RDX on Mechanical Sensitivity [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants* (*Huozhayao Xuebao*), 2004, 27(2): 7-9.

[53] 吕春玲, 张景林. 粒度对 HMX 撞击感度的影响 [J]. 爆炸与冲击, 2003, 23(5): 472-474.
LV Chun-ling, ZHANG Jing-lin. Influence of particle size on the impact sensitivity of HMX [J]. *Exploration and Shock Waves*, 2003, 23(5): 472-474.

[54] 王作山, 张景林. 纳米氧化铝对 HMX 撞击感度的影

响 [J]. 含能材料，2005，13(1)：10-12.
WANG Zuo-shan，ZHANG Jing-lin. Influence of nanometer-Al_2O_3 on the impact sensitivity of HMX[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*，2005，13(1)：10-12.

[55] 张小宁，徐更光，徐军培，等. 超细 HMX 和 RDX 撞击感度的研究 [J]. 火炸药学报，1999，22(1)：33-36.
ZHANG Xiao-ning，XU Geng-guang，XU Jun-pei，et al. A study about impact sensitivity of ultrafine HMX and RDX [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants* (*Huozhayao Xuebao*)，1999，22(1)：33-36.

[56] 张景林，吕春玲，王晶禹，等. 亚微米炸药的感度选择性 [J]. 爆炸与冲击，2004，24(1)：59-62.
ZHANG Jing-lin，LV Chun-ling，WANG Jing-yu，et al. Selectivity of the sensitivity of the sub-micron explosive [J]. *Explosion and Shock Waves*，2004，24(1)：59-62.

[57] GUO Xiao-de，Gang Ou-yang，LIU Jie，et al. Massive preparation of reduced-sensitivity nano CL-20 and its characterization[J]. *Journal of Energetic Materials*，2015，33(1)：24-33.

[58] TISDALE J T，HILL L G，DUQUE A L. Production of desensitized，ultrafine PETN powder[J]. *Powder Technology*，2022，396：152-157.

[59] 顾惕人. 表面化学[M]. 北京：科学出版社，2001.

[60] 炸药理论编写组. 炸药理论[M]. 北京：国防工业出版社，1982.

[61] 宋小兰. 微纳米含能材料分形特征对其感度的影响研究[D]. 南京：南京理工大学，2008.

[62] 王彩玲，赵省向. 不同粒度 AP 的机械感度 [J]. 火炸药学报，2006，29(6)：27-29.
WANG Cai-ling，ZHAO Shen-xiang. Mechanical sensitivity of AP with different particle size[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants* (*Huozhayao Xuebao*)，2006，29(6)：27-29.

[63] 徐永江，金韶华，欧育湘，等. 三种粒度 ε－六硝基六氮杂异伍兹烷热分解及撞击感度研究 [J]. 火炸药学报，2001，24(1)：46-47.
XU Yong-jiang，JIN Shao-hua，OU Yu-xiang，et al. Study on decomposition and impact sensitivity of ε-hexanitrohexaazaisowurtzitane in three particle sizes[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants* (*Huozhayao Xuebao*)，2001，24(1)：46-47.

[64] LI Jin-Shuh，WU Si-Wei，LU Kai-Tai. Study on preparation of insensitive and spherical high bulk density nitroguanidine with controllable particle size [J]. *Propellants，Explosives，Pyrotechnics*，2016，41(2)：312-320.

[65] 李海波，程碧波，刘世俊，等. LLM-105 重结晶与性能研究 [J]. 含能材料，2008，26(6)：52-54.
LI Hai-bo，CHENG Bi-bo，LIU Shi-jun，et al. Recrystallization and properties of LLM-105 [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*，2008，26(6)：52-54.

[66] 王友兵，葛忠学，王伯周，等. 细颗粒 LLM-105 的制备及其热性能 [J]. 含能材料，2011，19(5)：523-526.
WANG You-bing，GE Zhong-xue，WANG Bo-zhou，et al. Preparation and thermo performance studying of fine LLM-105. [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*，2011，19(5)：523-526.

[67] 徐容，廖龙渝，王述存，等. 重结晶方法对 2，6-二氨基-3，5-二硝基吡嗪-1-氧化物晶体特性及性能影响 [J]. 兵工学报，2015，36(11)：2099-2103.
XU Rong，LIAO Long-yu，WANG Shu-cun，et al. Influence of Recrystallization Method on Crystal Properties and Performance of LLM-105 [J]. *Acta Armamentarii*，2015，36(11)：2099-2103.

[68] 张娟，吴鹏，刘春，等. 溶剂/非溶剂重结晶制备 LLM-105 及其性能研究[C]// 第二届全国危险物质与安全应急技术研讨会. 绵阳：中国工程物理研究院，2013.
ZHANG Juan，WU Peng，LIU Chun，et al. Solvent/non-solvent recrystallization production of LLM-105 and properties investigation[C]// The 2th National Conference on Dangerous Materials and Safety Emergency Response Technology. Mianyang：CAEP，2013.

[69] IHNEN A C，PETROCK A M，CHOU T，et al. Organic nanocomposite structure tailored by controlling droplet coalescence during inkjet printing[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*，2012，4(9)：4691-4699.

[70] PAGORIA P F，CUTTING J F，HOFFMAN M D. Energetic materials for munitions，DEA-A-76-G-1218[R]. 1998.

[71] ZHANG Juan，WU Peng，YANG Zhi-jian，et al. Preparation and properties of submicrometer-sized LLM-105 via spray-crystallization method[J]. *Propellants，Explosives，Pyrotechnics*，2014，39(5)：653-657.

[72] LI Hong-zhen，ZHOU Xiao-qing，XU Rong，et al. Anomalous sensitivity related to crystal characteristics of 2，6-diamino-3，5-dinitropyrazing-1-oxide (LLM-105)[J]. *Energetic Materials Frontiers*，2020，1(3/4)：178-185.

[73] 金韶华，雷向东，欧育湘，等. 溶剂性质对六硝基六氮杂异伍兹烷晶型的作用 [J]. 兵工学报，2005，26(6)：743-745.
JIN Shao-hua，LEI Xiang-dong，OU Yu-xiang，et al. Influence of anti-solvent property on the modes of crystallization of HNIW[J]. *Acta Armamentarii*，2005，26(6)：743-745.

[74] 李洪珍，徐容，黄明，等. 降感 CL-20 的制备及性能研究 [J]. 含能材料，2009，17(1)：125.
LI Hong-zhen，XU Rong，HUANG Ming，et al. Preparation and performance study of reduced sensitivity CL-20 [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*，2009，17

(1)：125.

[75] 王鼎. CL-20 重结晶改性工艺研究[D]. 太原：中北大学，2011.

[76] 刘璐. 高能低感炸药 FOX-7 的结晶研究[D]. 绵阳：西南科技大学，2018.

[77] XU Xin，CHEN Dong，LI Hong-zhen，et al. Crystal morphology modification of 5，5′-bisthiazole-1，1′-dioxyhydroxyammonium salt[J]. *ChemistrySelect*，2020，5(6)：1919-1924.

[78] 许诚，张敏，赵娟，等. 重结晶工艺对 1，1′-二羟基-5，5′-联四唑二羟胺盐热性能和机械感度的影响[J]. 含能材料，2017，25(5)：409-412.
XU Cheng，ZHANG Min，ZHANG Juan，et al. Influence of recrystallization process on the thermal properties and mechanical sensitivity of dihydroxylammonium 5，5′-bistetrazole-1，1′-diolate(HATO)[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*，2017，25(5)：409-412.

[79] LUO Zhi-long，CUI Ying-dan，DONG Wei-bing，et al. Morphological diversity of nitroguanidine crystals with enhanced mechanical performance and thermodynamic stability[J]. *Journal of Crystal Growth*，2017，480：132-140.

[80] LOCHERT I J，HAMSHERE B，FRANSON M D. Reduced sensitivity RDX (RS-RDX) Part 1：Literature Review and DSTO Evaluation[M]. Citeseer：[s.n.]，2003.

[81] KIM J K，CHOI S Il，KIM E J，et al. Preparation of spherical ammonium nitrate particles by melt spray[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*，2010，49(24)：12632-12637.

[82] HEINTZ T，REINHARD W，BIRKE C，et al. Adjustment of the particle size of ADN-prills generated by the emulsion crystallization process[C]// 44th International Annual Conference of ICT. Karlsruhe：ICT，2013.

[83] KIM Kwang-Joo. Spherulitic crystallization of 3-nitro-1，2，4-triazol-5-one in water + N-methyl-2-pyrrolidone[J]. *Journal of crystal growth*，2000，208(1/4)：569-578.

[84] SHERRILL W M，BANNING J E. Preparation of a Spherical Morphology of Tetranitroglycoluril (TNGU)，ARL-TR-6940[R]. 2014.

[85] ZHOU Xiao-qing，ZHANG Qi，XU Rong，et al. A novel spherulitic self-assembly strategy for organic explosives：modifying the hydrogen bonds by polymeric additives in emulsion crystallization[J]. *Crystal Growth & Design*，2018，18(4)：2417-2423.

[86] GAO Han，YAO Xiao-lu，HUANG Ming，et al. The facile fabrication and formation mechanism of self-assembled spherical 3，3′-diamino-4，4′-azoxyfurazan (DAAF) hierarchical structures[J]. *CrystEngComm*，2019，21(41)：6136-6144.

[87] ZHOU Xin，LI Hong-zhen，ZHOU Xiao-qing，et al. Imparting high polymorph transition resistance to cyclotetramethylene-tetranitramine via spherulitic aggregation enabled crystal shape constraint[J]. *Chemical Engineering Journal*，2023，452：139602.

[88] ZHOU Xin，REN Yan，LI Hong-zhen，et al. Polymer-directed crystallization of HMX to construct nano-/microstructured aggregates with tunable polymorph and microstructure[J]. *CrystEngComm*，2022，24(4)：755-764.

[89] ZHOU Xin，LI Min，CHAI Chuan-guo，et al. Grain boundary as an influential feature endues β HMX powder with enhanced impact tolerance [J]. *J Mater Res Technol*，2024，30：2041-2050.

[90] 周小清，单军辉，陈东，等. 花球状 LLM-105 晶体的构筑及性能[J]. 含能材料，2021，29(12)：1168-1175.
ZHOU Xiao-qing，SHAN Jun-hui，CHEN Dong，et al. Fabrication and performance of flower spherical LLM-105 crystals[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*，2021，29(12)：1168-1175.

[91] ZHANG Hong-li，LIU Yu，LI Shi-chun，et al. Three-dimensional hierarchical 2，2，4，4，6，6-hexanitrostilbene crystalline clusters prepared by controllable supramolecular assembly and deaggregation process[J]. *CrystEngComm*，2016，18(41)：7940-7944.

[92] YANG Li-yuan，YAN Mi，HUANG Shi-liang，et al. Porous structure and reduced sensitivity of 2，2′，4，4′，6，6′-hexanitrostilbene (HNS) prepared by different solvation and desolvation methods[J]. *Journal of Energetic Materials*，2020，38(1)：35-47.

[93] WANG Ying，ZHOU Xiao-qing，JIAO Fang-bao，et al. Constructing core@ self-shell structured energetic nanomaterials by autologous surface molecular reconfiguration：The DATNBI case[J]. *Chemical Engineering Journal*，2023，471：144415.

[94] BOLTON O，MATZGER A J. Improved stability and smart-material functionality realized in an energetic cocrystal[J]. *Angewandte Chemie*，2011，123(38)：9122-9125.

[95] LIU Guang-rui，BU Ru-peng，HUANG Xin，et al. Energetic cocrystallization as the most significant crystal engineering way to create new energetic materials[J]. *Crystal Growth & Design*，2022，22(2)：954-970.

[96] LANDENBERGER K B，BOLTON O，MATZGER A J. Energetic-energetic cocrystals of diacetone diperoxide (DADP)：Dramatic and divergent sensitivity modifications via cocrystallization[J]. *J Am Chem Soc*，2015，137(15)：5074-5079.

[97] BOLTON O，SIMKE L R，PAGORIA P F，et al. High power explosive with good sensitivity：A 2：1 Cocrystal of CL-20：HMX[J]. *Crystal Growth & Design*，2012，12(9)：

4311-4314.

[98] GUO Chang-yan, ZHANG Hao-bin, WANG Xiao-chuan, et al. Study on a novel energetic cocrystal of TNT/TNB [J]. *Journal of Materials Science*, 2012, 48(3): 1351-1357.

[99] BENNION J C, CHOWDHURY N, KAMPF J W, et al. Hydrogen peroxide solvates of 2,4,6,8,10,12-hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitane[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2016, 55(42): 13118-13121.

[100] LU Fei-peng, DONG Ya-lu, FEI Teng, et al. Noncovalent modification of 4,4′-Azo-1,2,4-triazole backbone via cocrystallization with polynitroazoles[J]. *Crystal Growth & Design*, 2019, 19(12): 7206-7216.

[101] MA Qing, HUANG Shi-Liang, LU Huan-Chang, et al. Energetic cocrystal, Ionic salt, and coordination polymer of a perchlorate free high energy density oxidizer: Influence of pKa modulation on their formation[J]. *Crystal Growth & Design*, 2019, 19(2): 714-723.

[102] ZHANG Zhi-bin, LI Tong, YIN Lei, et al. A novel insensitive cocrystal explosive BTO/ATZ: preparation and performance [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(79): 76075-76083.

[103] 张朝阳, 黄静, 布汝朋. 含能材料本征结构与性能[M]. 北京: 科学出版社, 2023.

[104] 孙杰, 黄辉, 张勇, 等. TATB 原位包覆 HMX 的研究[J]. 含能材料, 2006, 14(5):330-332.
SUN Jie, HUANG Hui, ZHANG Yong, et al. In-stiu coating of TATB on HMX [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2006, 14(5):330-332.

[105] KIM K J, KIM H S. Agglomeration of NTO on the surface of HMX particles in water-NMP solvent[J]. *Crystal Research and Technology: Journal of Experimental and Industrial Crystallography*, 2008, 43(1): 87-92.

[106] ZHAO Xu, ZHANG Meng-hua, QIAN Wen, et al. Interfacial engineering endowing energetic co-particles with high density and reduced sensitivity[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 387: 124209.

[107] QU Yan-zhou, QIAN Wen, ZHANG Jian-hu, et al. Interfacial engineered RDX/TATB energetic co-particles for enhanced safety performance and thermal stability[J]. *Dalton Transactions*, 2022, 51(27): 10527-10534.

[108] TAN Xue-rong, DUAN Xiao-hui, LI Hong-zhen, et al. Method for surface coating of octahdro-1, 3, 5, 7-tetranitro-1, 3, 5, 7-tetrazocine with submicron 1, 3, 5-triamino-2, 4, 6-trinitrobenzene[J]. *Micro & Nano Letters*, 2016, 11(1): 24-28.

[109] SHEN Jin-Ping, DUAN Xiao-Hui, LUO Qing P., et al. Preparation and characterization of a novel cocrystal explosive[J]. *Crystal Growth & Design*, 2011, 11(5): 1759-1765.

[110] 胡庆贤, 张艳丽, 于劭钧. 高聚物的撞击特性及粘结炸药感度的初步研究[C]// 2002 全国爆炸与安全技术学术交流会.北京:中国兵工学会, 2002.
HU Qing-xian, ZHANG Yan-li, YU Shao-yun. Preliminary study on the impact characteristics of polymers and the sensitivity of bonded explosives[C]// 2002 National Explosion and Safety Technology Academic Exchange Conference. Beijing:China Ordnance Society, 2002.

[111] 胡庆贤. 塑料粘结炸药的感度测试方法及钝感机理的讨论 [J]. 火炸药学报, 2002, 25(1):57-58.
HU Qin-xian. Discussion on sensitivity test methods and blunt sensing mechanism of plastic bonded explosives [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants (Huozhayao Xuebao)*, 2002, 25(1):57-58.

[112] YAN Qi-Long, YANG Zhi-jian, 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.

[113] WEI Xiang-shuai, HUANG Wei, LIU Yuji, et al. Morphology constraint of β-HMX in polymeric carbon nitrides towards hybrid energetic materials[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 452: 138981.

[114] ZHU Qing, XIAO Chun, LI Shang-bin, et al. Bioinspired fabrication of insensitive HMX particles with polydopamine coating [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2016, 41(6): 1092-1097.

[115] 祝青, 吴束力, 肖春, 等. 仿生聚多巴胺对 HMX, TATB 和铝粉的界面性能改性 [J]. 含能材料, 2019, 27(11):949-954.
ZHU Qing, WU Shu-li, XIAO Chun, et al. Bioinspired improving interfacial performances of HMX,TATB and aluminum powders with polydopamine coating [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2019, 27(11):949-954.

[116] HUANG Bing, HAO Xiao-fei, ZHANG Hao-bin, et al. Ultrasonic approach to the synthesis of HMX@ TATB core-shell microparticles with improved mechanical sensitivity [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2014, 21(4): 1349-1357.

[117] LIN Cong-mei, ZENG Cheng-cheng, WEN Yu-shi, et al. Litchi-like core-shell HMX@ HPW@ PDA microparticles for polymer-bonded energetic composites with low sensitivity and high mechanical properties[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 12(3): 4002-4013.

[118] LIN Cong-mei, HUANG Bing, GONG Fei-yan, et al. Core @ double-shell structured energetic composites with reduced sensitivity and enhanced mechanical properties[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(33): 30341-30351.

[119] 林聪妹，何伟，巩飞艳，等. 基于聚多巴胺的仿生界面设计在含能材料中的应用研究进展 [J]. 含能材料，2020，28(6)：577-588.
LIN Cong-mei，HE Wei，GONG Fei-yan，et al. Research progress of bioinspired interface design in energetic materials based on polydopamine[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*，2020，28(6)：577-588.

[120] 吕子剑，胡庆贤，花成. 试样药量对钝感炸药撞击感度的影响 [J]. 含能材料，1995，3(3)：40-44.
Lü Zi-jian，HU Qing-xian，HUA Cheng. Effect of sample charge on impact sensitivity of blunt explosive [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*，1995，3(3)：40-44.

[121] 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.

[122] 陈皓，徐洪涛，邹洪辉，等. 典型炸药药柱撞击感度的试验研究 [J]. 火炸药学报，2018，41(2)：127-130.
CHEN Hao，XU Hong-tao，ZOU Hong-hui，et al. Experimental study on impact sensitivity of typical explosive grain [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants* (*Huozhayao Xuebao*)，2018，41(2)：127-130.

[123] 孙银双，黄鑫，黄忠，等. PBX 造型粉粒径及压制状况对撞击感度的影响 [J]. 四川化工，2019，22(2)：39-42.
SUN Yin-shuang，HUANG Xin，HUANG Zhong，et al. Influence of PBXs particle sizes and molding conditions on their impact sensitivity properties[J]. *Sichuan Chemical Industry*，2019，22(2)：39-42.

[124] 王申，谭惠民，金韶华，等. 含 CL-20 的 NEPE 固体推进剂能量特性及低特征信号的研究 [J]. 含能材料，2001，9(4)：145-149.
WANG Shen，TAN Hui-min，JIN Shao-hua，et al. Energetic characteristics of NEPE low signature propellant containing hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20) as oxidizer [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*，2001，9(4)：145-149.

[125] 吕春绪. 工业炸药理论[M]. 北京：兵器工业出版社，2003.

[126] JIN Shao-hua，YU Zao-xing，SONG Quan-cai，et al. The role of physical properties of solvents in the preparation of HNIW[C] // International Annual Conference. [S. l.]：Fraunhofer Institut Fur Chemische Technologie，2003.

[127] 刘进全，欧育湘，金韶华，等. 溶剂及温度对 ε-HNIW 晶型及热安定性的影响 [J]. 火炸药学报，2005，28(2)：56-59.
LIU Jin-quan，OU Yu-xiang，JIN Shao-hua，et al. The influences of solvents and temperature on polymorphs and thermal stability of ε-HNIW [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants* (*Huozhayao Xuebao*)，2005，28(2)：56-59.

[128] WANG Ying，HAN Dan-dan，ZHOU Xiao-qing，et al. The preparation of higher performance solid form of DATNBI based on rapid in-situ solvate-mediated phase transition mechanism [J]. *Chemical Engineering Journal*，2023，456：141052.