

文章编号:1006-9941(2020)09-0874-15

# 炸药晶体结构形态调控——研究进展及发展建议

李洪珍

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621999)

**摘要:** 炸药晶体的结构形态是决定其安全、力学、相容性、长贮性、起爆、爆轰等性能和用途的本质要素。针对现用高能炸药的特点和不足,设计和调控炸药晶体结构形态以提升炸药性能,进而改进和拓展炸药用途已成为含能材料发展的一个重要方向。本文主要分析和总结了炸药的多晶型、颗粒形貌、晶体品质和聚集结构等晶体结构形态特征的结晶控制原理和方法的研究发展状况,并重点分析讨论了高品质降感炸药、球形炸药、微纳多级结构炸药等新型结构炸药的晶体结构特征、主要性能和应用前景。结合当前炸药结晶存在的主要问题,基于炸药晶体工程思想给出了相应的发展建议,期望为炸药的生产、加工和应用提供指导。

**关键词:** 炸药;晶体结构形态;晶型;晶体品质;颗粒形貌;聚集结构;过程控制;性能

**中图分类号:** TJ55; O64

**文献标志码:** A

**DOI:**10.11943/CJEM2020145

## 1 引言

现代武器的发展对炸药的能量、安全、力学和环境适应性提出了越来越高的要求。一方面是合成新的单质炸药,但整体上单质炸药发展非常缓慢,目前能够广泛应用的仅十余种;另一方面,通过改进现有炸药晶体的结构形态不断提升炸药性能从而改善和拓展其用途。炸药晶体的结构形态,包括由分子堆积模式决定的内在结构(晶胞结构)和由外部生长环境决定的外在结构(形貌、粒度、晶体品质和聚集结构等),对炸药生产过程中的过滤、干燥等工艺以及应用中的能量、安全、力学、相容性、起爆与爆轰等性能产生影响,甚至是决定性因素<sup>[1]</sup>。炸药晶体结构形态的不同决定了其应用方式和应用效果。因此,改进炸药晶体结构形态提升炸药性能具有非常重要的现实意义。

炸药晶体工程是实现晶体结构形态调控的有效途径,其基本思想是基于对炸药晶体堆积中分子间相互作用及其组装方式对炸药性能影响的认知,并利用这些认知设计并获得具有所需性能的晶体材料。当前,

炸药晶体工程研究主要包括炸药晶体堆积模式及结构预测、多晶型转化与控制、晶体成核和生长机理、晶体结构形态控制、含能共晶、离子盐、含能金属有机框架材料的制备等内容。近二十余年来,人们在炸药晶体工程研究中取得了较大进步,如图1所示。在基础研究方面,包括炸药分子间以及炸药与溶剂等分子间的相互作用、炸药结晶热力学、多晶型的转化、晶体成核与生长动力学机制、结晶方法和工艺对晶体结构形态的影响规律等;在结晶技术研究方面,基于过程分析技术(PAT),在降温、沉析、蒸发等常规结晶方法的基础上发展了降温-沉析-超声等多种耦合技术、球形结晶、乳液扩散结晶等非经典结晶方法,实现了奥克托今(HMX)、六硝基六氮杂异戊兹烷(CL-20)、2,6-二氨基-3,5-二硝基-1-氧化物(LLM-105)等现有典型高能炸药的晶型、形貌、粒度、品质、聚集结构的调控和改造以及含能共晶、离子盐等新型含能材料的合成;在应用研究方面,研制的高品质降感炸药、球形炸药、微纳多级结构炸药等新型结构炸药大幅度提升了其安全、力学、起爆传爆等性能并显著改善了装药工艺,扩大了应用范围,满足了安全弹药等更多装药需求。就此,本文主要就单质炸药多晶型的形成与转化、颗粒形貌、晶体品质和聚集结构等晶体结构形态的设计与控制的发展状况进行分析、归纳和总结,并对今后工作进行了展望,以此为读者提供一幅关于炸药结晶控制的图景。

收稿日期:2020-06-18;修回日期:2020-07-13

网络出版日期:2020-07-28

基金项目:国家自然科学基金资助(11672273,21875231)

作者简介:李洪珍(1971-),女,研究员,主要从事炸药结晶及晶体性能研究。e-mail:hongzhenli@caep.cn

引用本文: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(Hanneng Cailiao),2020,28(9):874-888.

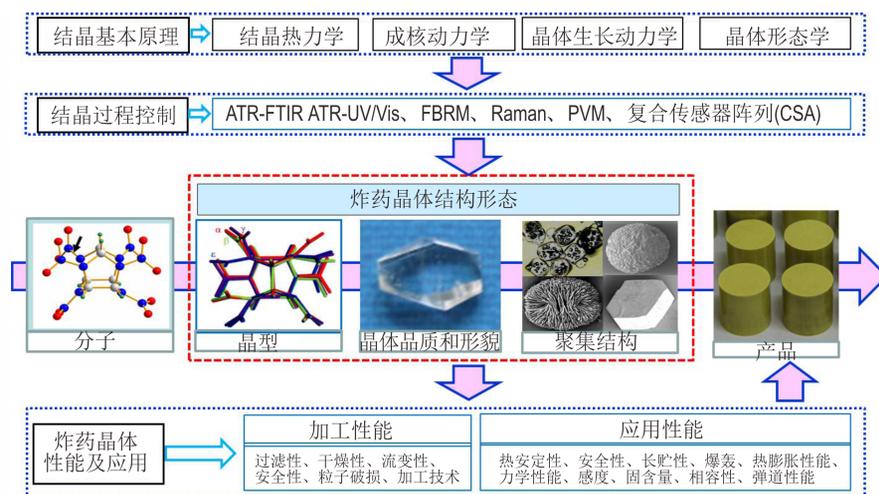


图1 炸药晶体结构调控及性能关系图

Fig.1 Schematic diagram of the relationship between crystal characteristics and property of explosive

## 2 炸药多晶型的转化与控制

炸药晶相结构的稳定性是确保武器系统结构稳定、安全可靠和长期贮存的基础。炸药分子因其构象的多样性和分子间相对较弱的作用力,造成其普遍的多晶型现象,如黑索今(RDX)、HMX、CL-20、梯恩梯(TNT)、1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯(FOX-7)和太安(PETN)<sup>[2]</sup>。同种炸药不同晶型的能量密度、感度和稳定性都存在一定的差别,将晶型纯度不高的炸药用于武器装药,对其安全、力学、存储、爆轰和可靠等性能都可能产生严重的不良影响。热、力、溶剂等都可诱导炸药晶型的转化。因此,无论是现有炸药还是新合成炸药,尽可能发现其多晶型,揭示其转化机制,对炸药生产、使用和存储等都具有重要意义。

CL-20是当前溶剂诱导转晶研究最多的炸药。溶液结晶是炸药结晶最主要的方式,其中溶剂、温度、过饱和度、添加剂、晶种、搅拌方式、溶剂非溶剂的种类和用量都是影响晶型的因素。CL-20在常温常压下存在 $\alpha$ -<sup>[3-4]</sup>、 $\beta$ -<sup>[4]</sup>、 $\gamma$ -<sup>[5]</sup>和 $\varepsilon$ -<sup>[6]</sup>四种晶型,其中 $\varepsilon$ -晶型热力学最稳定,晶体密度最大(2.04 g·cm<sup>-3</sup>),是应用需要的晶型<sup>[7]</sup>。金韶华<sup>[8-10]</sup>、徐金江<sup>[11]</sup>、张朝阳等<sup>[12]</sup>以及其他人<sup>[13-17]</sup>研究表明,溶剂的偶极矩、温度、溶剂/非溶剂比例、非溶剂加料速率、晶种、搅拌方式等因素都会影响CL-20不同晶型的形成。例如,以乙酸乙酯为溶剂,选用大偶极矩(或极性)非溶剂如水、乙醇、氯仿等,倾向于先析出 $\beta$ -亚稳晶型;而选用小偶极矩(或非极性)的非溶剂如环己院、甲苯等,倾向于直接得到最稳定的 $\varepsilon$ -晶型;溶液中含有少量水即可促使 $\alpha$ -晶型形成,然后

再转化为 $\varepsilon$ -晶型;若溶液中含有大量水,则 $\alpha$ -晶型形成后不会再转变为 $\varepsilon$ -晶型。结晶温度会影响CL-20晶型的热力学稳定性顺序,当 $T > T_c$ (晶型转变临界温度)时, $\gamma$ -晶型变为最稳定晶型, $\varepsilon$ -晶型为亚稳晶型。不同溶剂体系的 $T_c$ 可能不同,随着温度的升高,晶型转变行为从CL-20溶液 $\rightarrow \beta$ -晶型 $\rightarrow \varepsilon$ -晶型 $\rightarrow \gamma$ -晶型过程变为CL-20溶液 $\rightarrow \beta$ -晶型 $\rightarrow \gamma$ -晶型过程,不出现 $\varepsilon$ -晶型(如图2所示)。

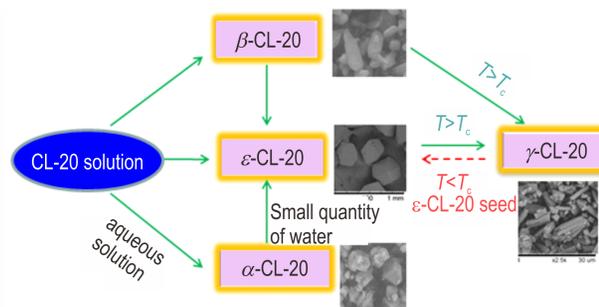


图2 溶液中CL-20的晶型转变行为

Fig.2 Phase transformation of CL-20 in solution

对于多晶型晶体,晶型转化的快慢与晶体本身结构密切相关。为了揭示CL-20在溶液中多晶型的转化原因,Kholod等<sup>[18]</sup>用密度泛函理论研究获得了CL-20分子不同构型间转变的活化能仅在1.20~4.03 kcal·mol<sup>-1</sup>之间,较低的转变能垒致使其易发生晶型转变。Foltz<sup>[3]</sup>、徐金江<sup>[11]</sup>和张朝阳等<sup>[19-21]</sup>分别考察了不同晶型CL-20的稳定性,发现室温时各晶型转变的活化能垒大小次序为 $E_\beta < E_\varepsilon < E_\gamma$ ,即在结晶溶液中, $\beta$ -晶型在溶液中率先析出,这与实际情况相符。该现象可用Ostwald相变规则<sup>[22]</sup>和自发过程吉布斯自由能变化规则解释,即结晶过程首先析出的不是稳定晶型,而是介稳晶型。

除晶体本身结构外,溶剂是影响炸药晶型转化的重要因素,不同晶型间表观溶解度的差异是造成溶液中晶型转化的推动力。根据表观溶解度的差异,多晶型之间转化可以分为单变体系和互变体系(如图3所示)。I晶型与II、III两种晶型都是互变体系;II晶型与III晶型是单变体系。图3中显示,其存在两个转变温度 $T_1$ 、 $T_2$ 。温度低于 $T_1$ 时,I晶型为相对的稳定晶型,温度高于 $T_2$ ,III晶型为稳定晶型;对于II晶型,在整个温度区间内都是介稳晶型。当目标晶型为I晶型,热力学因素为控制因素,控制温度应低于 $T_1$ ;目标晶型为III晶型时,温度应高于 $T_2$ ;但当介稳晶型II为目标产品时,动力学因素将起决定性作用,II晶型不能长时间在溶液中,否则会发生转晶,生成更稳定的I或III晶型<sup>[23]</sup>。不同晶型在不同溶剂中的相对表观溶解度可能截然相反。因此,为获得目标晶型,应充分考虑结晶溶剂和结晶条件并加以严格控制。

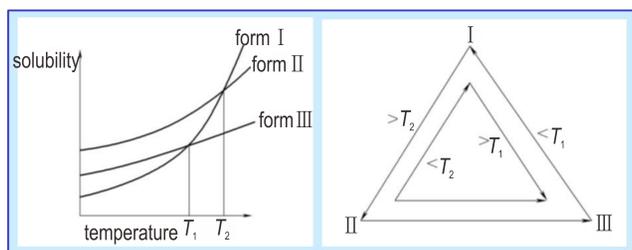


图3 三种晶型的溶解度示意图及转化关系<sup>[23]</sup>

Fig.3 Schematic diagram of solubility of different forms and transformation among three polymorphs

此外,不同晶型的表观溶解度仅仅是热力学因素,溶剂介导转晶过程(SMPT)还将受到动力学控制<sup>[24-25]</sup>。SMPT机理下的转晶动力学由介稳晶型的溶解速率和稳定晶型的成核及生长速率决定,若稳定晶型的生长速率大于亚稳晶型的溶解速率,则为亚稳晶型溶解控制转晶;反之,则为稳定晶型生长控制转晶。对于多数转晶过程,稳定相的成核及生长常常是晶型转化的速率控制步骤<sup>[26]</sup>。图4a为溶剂介导晶型转化(SMPT)过程图,图4b显示在不同速率控制步骤情况下溶质浓度随时间的变化图。CL-20重结晶过程是一个典型的溶剂介导结晶过程,根据CL-20不同晶型的热力学稳定性顺序和动力学上的晶型转变速率,控制结晶条件,可分别制得CL-20的四种纯晶型晶体。另外,利用炸药溶剂化可制备特殊晶型。CL-20分别在二甲基甲酰胺、二氧六环、 $\gamma$ -丁内酯等溶液中容易析出 $\gamma$ -晶型溶剂化合物,在二甲苯和六甲基磷酰三胺容易析出 $\beta$ -晶型溶剂化合物,一旦晶体析出,就很难再发生

晶型转变<sup>[27-28]</sup>。因此,将这些溶剂化合物去溶剂后就得到相应晶型CL-20。

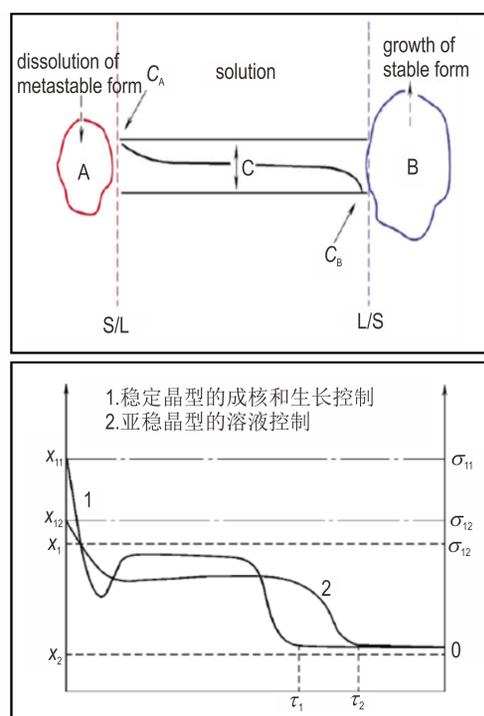


图4 溶剂介导晶型转化(SMPT)过程(a)<sup>[24]</sup>及其不同速率控制步骤下溶质浓度随时间变化(b)<sup>[25]</sup>

Fig.4 Schematic diagram of solvent mediated phase transformation (a) and plots of solute concentration vs. time under different kinetic control (b); 1-nucleation and growth control of stable crystal form; 2-metastable polymorphs dissolution control

相比于CL-20,其它炸药的晶型转化研究相对较少。HMX在室温和其熔点之间也存在 $\alpha$ - $\beta$ - $\gamma$ - $\delta$ -四种晶型,其中, $\alpha$ - $\gamma$ -晶型为亚稳状态, $\delta$ -晶型是不稳定的, $\beta$ -晶型在常温常压下最稳定且机械感度最低,为应用所需晶型<sup>[29]</sup>。李巧玲等<sup>[30]</sup>通过加热降温法可使 $\alpha$ -HMX的晶型发生转变和分离提纯,制备出了纯度高的 $\beta$ -HMX;叶玲等<sup>[31]</sup>研究了HMX的转晶技术和原理,发现杂质对其晶型转变的影响极大,成为转晶工艺的最大难题。但HMX在溶剂中的转晶影响因素以及转晶机理不甚明晰,需要进一步研究。

以上研究表明,在不同物理化学环境下,不同晶型的稳定性可能正好相反,晶型间的相互转化非常复杂。对于晶型转化的控制,既要分析热力学稳定性的因素,同时还要考虑动力学因素,如晶型转化的快慢,影响转晶速度的因素等;在平衡热力学和动力学因素的基础上,设计并控制得到理想的炸药晶型。另外,晶型的控制方法还包括:利用不溶性添加剂,可溶性的表

面活性剂等促进多晶型成核;利用物理场效应(超声波、微波、超重力场等)对晶型转化过程起强化效应;也可运用先进的过程分析手段(PAT)进行晶型转变过程的在线监测,研究和优化转晶工艺参数,确保产品晶型纯度。如果目标晶型为亚稳晶型,在结晶过程中随着晶体的不断析出,亚稳晶型有转变为稳定晶型的可能,因此需要严格控制结晶条件;在工业结晶中,为获得稳定晶型,添加晶种通常是最有效的方法。

目前,多晶型的转变与控制研究是炸药晶型研究的重点,对于炸药多晶型的理论和实验研究以及制备方面,还存在诸多亟需解决的科学问题和技术难点,主要集中在两个方面:(1)基于分子模拟的晶体结构预测,特别是实际工业条件下的晶型模拟;(2)晶型形成与转化动力学,研究不同晶型的成核与生长机理,运用先进的过程分析手段建立过饱和度、温度、溶剂、添加剂等过程动力学影响模型。未来炸药晶型转化与控制的研究将聚焦分子的组装与调控行为、过程分析以及炸药的构效关系等方面。

### 3 炸药晶体形貌设计与控制

晶体形貌(简称晶形,又称晶习或晶癖)指晶体的整体外观形态,是晶体微观结构和在晶体形成过程中物理、化学等条件综合作用的结果。炸药晶体形貌主要影响产品的安全、堆密度、流散性、力学强度等性能<sup>[1]</sup>。因此,结晶工作者都希望获得形状规则、长径比小的块状、柱状、类球形和球形炸药晶体,以降低产品感度、改善流动性和提高堆密度,进而改善装药工艺,提高固含量和安全等性能。

炸药晶体形貌的差异主要是不同晶面的生长速度不同所致,通过调节各晶面的相对生长速度以达到设计的晶体外形,称为晶体形貌调控。不同晶面的生长速度除决定于炸药分子结构之外,还与溶剂、添加剂等分子间作用密切相关,也受温度、过饱和度、搅拌等结晶条件的影响。为减少实验的经验性和盲目性,晶体形貌理论预测已为形貌设计和控制提供了重要指导。基于晶体结构预测晶体形貌的理论方法主要有BFDH法则<sup>[32]</sup>、Gibbs-Curie-Wulff定律、PBC理论、BCF理论、AE模型等<sup>[33]</sup>。近年来,很多工作者尝试对上述模型进行改进,以期预测出更加接近实验观测的晶习。张朝阳<sup>[34]</sup>、刘英哲等<sup>[35]</sup>将溶剂分子与晶体表面的作用纳入AE模型,进一步改进了该模型,可更为合理地预测多种含能材料的晶习。另外,随着计算机科学以及

分子模拟技术的发展,动力学因素逐步引入晶习预测中,螺旋生长模型和2D成核模型等机械生长模型的发展极大提高了理论预测与实验观测之间的相似性。Lovette和Doherty<sup>[36]</sup>结合螺旋生长和2D成核模型,提出了Lovette-Doherty(L-D)模型,该方法能够预测全部过饱和度区间内的全部表面生长。Shim等<sup>[37-38]</sup>使用L-D模型准确预测了不同溶解度和多种溶液条件下 $\beta$ -HMX和 $\epsilon$ -CL-20的晶习。本课题组根据此模拟结果,获得了极为相似的炸药晶体(见图5和图6)。但晶体生长是一个极其复杂的过程,由于晶体生长对多样环境的敏感性以及人类对其认知体系不够成熟,目前为止,依然很难建立准确度高、适用范围广的晶习预测方法或模型,因此亟待开发更加准确的预测方法,以支撑工业结晶对晶体产品形貌的需求。

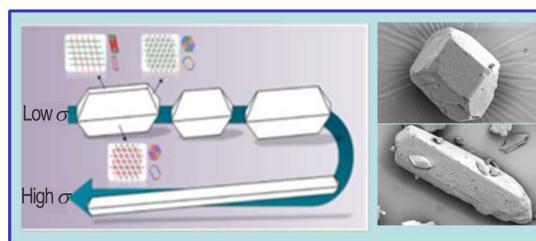


图5 过饱和度对 $\beta$ -HMX形貌的影响<sup>[37]</sup>

Fig.5 Effect of supersaturation on growth habit of  $\beta$ -HMX

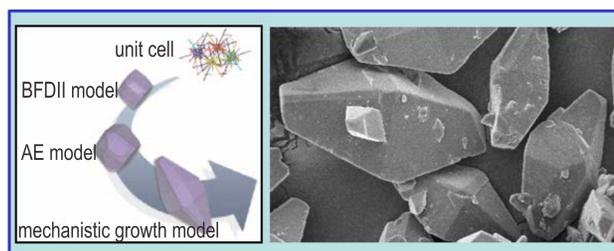


图6 多种模型预测得到的 $\epsilon$ -CL-20的晶习对比<sup>[38]</sup>

Fig.6 Comparison of crystal habit predicted by various models and crystal of  $\epsilon$ -CL-20

结晶理论和技术的发展也促进了晶形调控实验方法的发展。传统晶形调控技术主要通过改变结晶过程中的溶剂、温度、搅拌强度和pH值等结晶条件来调控晶形,这是所有炸药首先采用且最常用的晶形调控方法。例如,余咸早等<sup>[39]</sup>选用乙酸乙酯为溶剂,采用降温结晶,通过调节pH值改善了太安的晶体形貌,提高了其堆积密度。第二种方法是超临界结晶技术及超声波的应用,例如,美国在20世纪90年代就采用了超临界反溶剂结晶技术分离RDX和HMX并进行晶形控制<sup>[40]</sup>;Kim, Y H等<sup>[41]</sup>采用超声技术获得了球形度更高的3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮(NTO)晶体。但上述两种

技术难以显著改变在分子内和分子间有中强氢键作用炸药的晶体形貌,例如LLM-105,三胺基三硝基苯(TATB)等。当前,随着晶形修饰技术和球形结晶技术的发展及其在药物等领域的成功应用,人们逐渐将其引入含能材料结晶领域并加以发展,获得较好的应用,下面将详细介绍这两种技术。

(1)晶形修饰技术。自1951年John Wiley发现了杂质对晶体生长习性改变以来<sup>[42]</sup>,研究人员发展了添加修饰剂(又称赋形剂)来调控晶体形貌的结晶技术,即晶形修饰技术。晶形修饰剂的种类、用量及添加方式都会改变晶体形貌,其作用机理也有多种。目前大家普遍认为:晶形修饰剂通过与溶质分子的相互作用,选择性吸附在晶体的某些晶面,抑制或促进该晶面的生长,从而改变其相对生长速率,最终改变晶体形貌。晶形修饰剂主要有三类:离子型化合物、分子型化合物和表面活性剂。例如不同硝酸盐可改变太安的形貌<sup>[43]</sup>;添加表面活性剂Tween80可制备球形二硝基苯并氧化呋喃钾(KDNBF)<sup>[44]</sup>;而以聚乙烯醇为晶形修饰剂重结晶硝基胍,可得到宝石状颗粒<sup>[45]</sup>;以甘氨酸修饰CL-20<sup>[46]</sup>、以十八烯胺修饰RDX<sup>[47]</sup>、以乙酰胺/丙烯酸酰胺/乙胺修饰HMX<sup>[48]</sup>都可显著改善晶体形貌。然而对于LLM-105炸药,采用普通溶剂结晶一般得到针状、叉状等不规则晶体,存在感度值分布范围宽且不稳定、堆积密度低、力学性能差、包覆成型困难等问题,仅通过溶剂和结晶条件的调节很难显著改变LLM-105的晶体形貌。本课题组针对LLM-105的分子结构存在众多氢键的特点,筛选和设计了系列不同结构的聚合物晶形修饰剂,采用溶剂反溶剂、乳液聚合等结晶方法实现了LLM-105晶体形貌从叉状→条状→片状→块状→球晶的系列改变(图7)<sup>[49-51]</sup>,其流散性、安全性和力学性能得到显著提升,其中球晶是晶形修饰剂和球晶结晶技术的共同结果,将在下一节阐述。

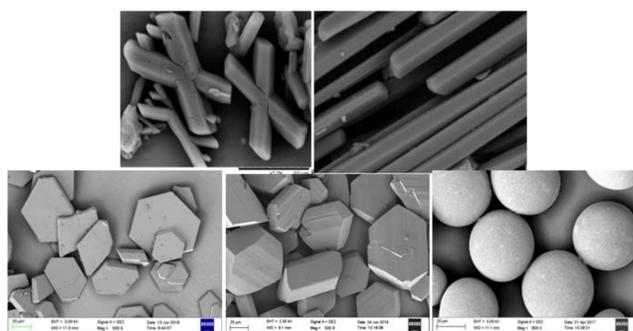


图7 聚合物添加剂对LLM-105晶形的修饰

Fig.7 Modification the morphology of LLM-105 crystal by applying polymer additives

(2)球形结晶技术。球形晶体的球形度最高、流散性最好、堆积密度最高、晶体形态最完美,是晶形调控的终极目标。当前,球形晶体有多种名称,如球形(化)晶体、类球形晶体、球晶等,但涵义并不相同。球形(化)晶体和类球形晶体是人们通过溶剂浸蚀溶解晶体的尖锐棱角或棱边,或用超声或球磨等方法打磨掉尖锐棱角等获得的类球形晶体,其本质是单晶体;球晶(spherulite, spherical aggregation)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,本质上是一种多晶,其最基本结构单元是小晶片,也称子晶。球形(化)晶体和球晶由于组织结构的差别,其性能存在显著差异。球形结晶(spherical crystallization),有时被简称为球晶,主要是指结晶技术,即将物质转变成紧凑的球形形式,最早由川岛于1982年开发<sup>[52]</sup>,常见于聚合物和合金材料,在含能材料中少见。成功使用球形结晶技术,必然会生产出球状的晶态颗粒,某些情况下也会生产出球晶,球形结晶技术和球晶二者并没有因果或者依存关系。目前球晶的制备方法分为熔融结晶和溶液结晶。采用熔融结晶方法制备的含能材料球晶目前仅有硝酸铵<sup>[53]</sup>和二硝酰胺铵(ADN)两种<sup>[54]</sup>,形成球晶之后其吸湿性显著降低。溶液结晶是球晶的主要制备方法,包括球形聚结法<sup>[55]</sup>、乳浊液扩散法<sup>[56]</sup>、氨扩散法<sup>[56]</sup>、中和法<sup>[56]</sup>、晶体共聚技术<sup>[56]</sup>,前两种用得较多。目前通过溶液球形结晶技术仅获得四种炸药球晶:韩国Kwang-Joo Kim等<sup>[57]</sup>以NMP/水混合液为溶剂,采用降温法获得了NTO球晶;台湾Jin-Shun Li等<sup>[58]</sup>以NMP为溶剂,丙酮为反溶剂,采用溶剂反溶剂法实现了硝基胍(NQ)球晶的制备;William M. Sherrill<sup>[59]</sup>以硝酸(100%)为溶剂,二氯甲烷为反溶剂,采用溶剂反溶剂法制备了四硝基甘脲(TNGU)球晶;周小清等<sup>[49]</sup>采用聚合物修饰的乳液结晶获得了LLM-105球晶。图8显示了四种球晶的形貌图,从图可知,所有球晶体的表面光滑,球形度高,颗粒大小分布均匀,质地密实。NQ和TNGU没有给出其晶体内部结构图,NTO和LLM-105晶体以晶核为中心向各径向呈放射状生长分布,为微纳多级结构。

与普通晶体相比,炸药球晶除具有好的流散性和高的堆积密度外,其感度大幅度降低,特别是撞击感度(见图9)<sup>[49,57-59]</sup>。NTO由针状变为球晶,其撞击感度值由16.9 J提高到46.5 J,摩擦感度值由36.5 kgf提高到41.2 kgf<sup>[57]</sup>;NQ由针状变为球晶,其撞击感度值由25 J提高到50 J以上<sup>[58]</sup>;TNGU由针状变为球晶,其撞击感度值由5.1 J提高到19.1J,摩擦感度值由54 kgf

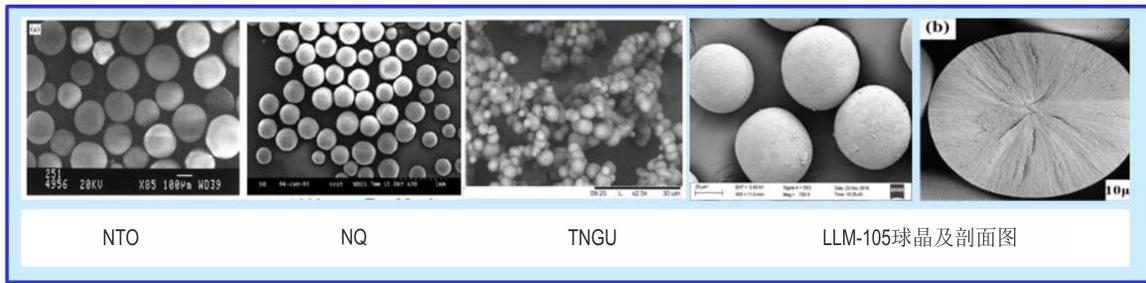


图8 四种炸药球晶SEM图<sup>[49,57-59]</sup>

Fig.8 SEM images of four explosives spherulites

提高到 94 kgf<sup>[59]</sup>; LLM-105 由针状变为球晶, 其撞击感度值由 40.4 J 提高到 55 J 以上, 表征冲击波感度的隔板厚度值由 5.3 mm 直接降为 0 mm<sup>[49]</sup>, LLM-105 对冲击波刺激由低感变为钝感。分析球晶感度大幅度降低的原因: 球晶没有尖锐棱角, 内部缺陷少; 但笔者认为更为主要的原因是: 球晶是多晶的聚集体, 在外力作用下, 球晶颗粒首先劈裂分形, 然后才是热点的形成, 颗粒劈裂分形会耗散大量外界作用能量, 从而显著降低热点的形成概率, 这需要进一步的理论建模研究。上述研究表明: 采用球晶技术制备球晶是改善炸药安全性的一条重要且非常有效的途径, 值得进一步发展和研究。

球晶形成的原因, 大家普遍认为: 子晶在结晶过程中, 受快速冷却或者其他条件限制, 来不及进行规则生长, 不能按最理想的方式生长为单晶, 但为了减少表面能, 它们往往以某些晶核为中心放射生长, 自组装成球状多晶聚集体。球晶是通过连续的非晶体学分叉行为而形成的, 主要有两种类型: 类型 I 球晶的生长从晶核中心点出发, 放射式地向四周分叉生长; 类型 II 的生长从丝状纤维开始, 然后在生长面上形成新的生长点, 分叉生长, 形成“捆束状”结构, 最终, 多晶聚集体变成在最初成核中心点两边各有一个“眼”的球晶(见图 10)<sup>[60-61]</sup>。目前关于球晶炸药的研究才刚起步, 球晶的发展需要解决以下三个主要问题: (1) 球晶的形成需要大量的溶剂, 开发连续化结晶工艺更容易实现工程化制备; (2) 目前球晶炸药种类少, 绝大多数炸药还不能制成球晶, 球晶的形成是否与炸药的分子结构和分子堆积方式相关? 不同类型球晶的形成机理如何? 球晶的实现条件如何预测? (3) 已知球晶的感度显著低于普通晶体, 是否具有普遍规律, 另外其力学性能和爆轰特性是否会发生变化, 这些需要长期的系统的深入研究。

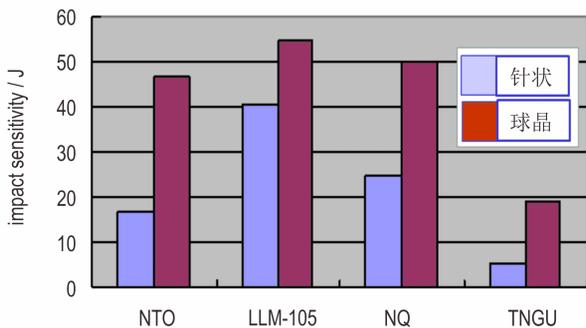


图9 四种炸药针状与球晶的撞击感度比较

Fig.9 Comparison of impact sensitivity values between needle crystals and spherulites of four explosives

#### 4 炸药晶体品质设计与控制

晶体品质、颗粒形貌、粒度大小及分布是炸药产品

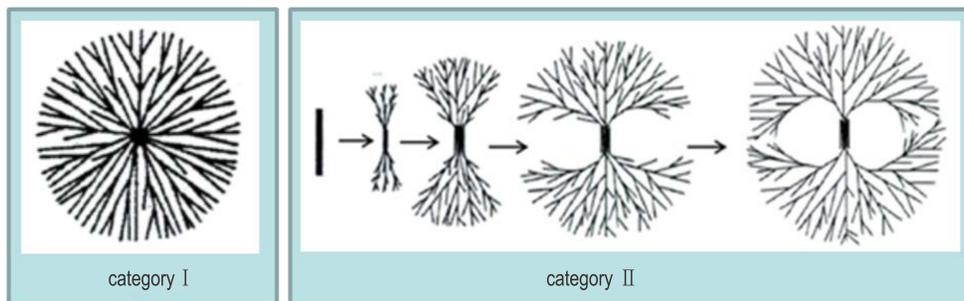


图10 两种不同的球晶演化方式: 类型 I 球晶生长为中心发散式; 类型 II 球晶生长为纤维分叉式<sup>[61]</sup>

Fig.10 The formation of category I and II spherulites, Category I spherulite formed via central multidirectional growth, Formation of category II spherulite formed via unidirectional growth and low angle branching

的三大重要评价指标,有时也将颗粒形貌归为晶体品质的一部分。但对于炸药而言,颗粒形貌对炸药生产过程和装药工艺以及性能影响较大,因此,本文将其单独作为重要的晶体特性在前一章节加以了介绍。本文介绍的晶体品质主要包括纯度(化学纯度和晶型纯度)和晶体质地的密实性(即孔洞等缺陷的大小、数量及分布等)两方面,前者主要影响产品的安全和储存等性能,后者与安全、力学、成型、起爆爆轰等性能密切相关。根据炸药的不同用途,晶体品质的改造分为两方面,一是为了使较钝感的炸药敏化以便更容易起爆,人们通过快速结晶制造更多缺陷的炸药晶体,如纳米网格炸药;二是在提高纯度的同时,尽可能减少晶体缺陷提高质地密实性,从而降低感度,这是当前炸药结晶研究的主要目的。近二十余年来,国内外研究表明炸药晶体的缺陷与孔洞是影响感度特别是冲击波感度的重要因素,缺陷越少,感度越低<sup>[62-79]</sup>。为此,为满足钝感弹药的快速发展要求,引发了大量的通过结晶减少晶体缺陷从而降低炸药感度的研究,设计和产生了钝感或极钝感炸药<sup>[70-71]</sup>、“降感炸药”<sup>[70-71]</sup>、“高品质炸药”<sup>[80]</sup>、“球形化高致密炸药”<sup>[81]</sup>等新概念和新产品。这些炸药尽管名称不同,但内涵相似,共同特征是晶体内部缺陷少,晶体长径比小且形状规则,流散性好,与相应的普通产品相比其感度特别是冲击波感度显著降低。

黑索今(RDX)因其成本低能量高大量用于各种武器装药,是目前用量最多应用最广的高能炸药,因此,对其结晶研究最多。研究表明:在结晶过程中,炸

药晶体品质主要受结晶热力学和结晶动力学因素的控制,其中溶剂、过饱和度、温度和搅拌速度等是主要影响因素,良好的溶剂体系能促进炸药和杂质的分离,快速结晶或控制不当会造成杂质包藏和晶体缺陷的嵌入。韩国 Jun-Woo Kim 等<sup>[82-83]</sup>研究了过饱和度对 RDX 晶体缺陷的影响规律,发现降温速度越快,过饱和度越大,得到的晶体包夹物和缺陷也越多,晶体品质越差,为品质调控提供了理论指导。法国 SPNE 等采用降温法相继开发了晶体内部缺陷非常少的钝感 RDX (Insensitive RDX, I-RDX) 和极钝感 RDX (Very insensitive RDX, VI-RDX)<sup>[70-71]</sup>、“降感 RDX (Reduced Sensitivity RDX, RS-RDX)<sup>[70-71]</sup>, 黄明等<sup>[80]</sup>采用降温法获得了晶体内部缺陷少和长径比小的“高品质炸药(如 D-RDX)”,芮久后<sup>[81]</sup>采用溶剂-非溶剂方法制备了球形度和晶体密度非常高的高致密球形化 RDX 炸药。与普通 RDX 相比,它们的共同特征是晶体内部缺陷少,晶体长径比小且形状规则,不同类型 RDX 的晶体光学显微镜图片见图 11。Plaksin I<sup>[70]</sup>和 Borne 等<sup>[72]</sup>试验表明:晶体缺陷越少,晶体越致密,对冲击刺激越钝感,冲击起爆能量越高,将 I-RDX 代替普通 RDX 用于配方 PBXW-115 和 PBXN-109 中,冲击波感度降低了 20%~50%,并增大了临界直径;相比而言,晶体品质对 RDX 的机械感度影响较小。目前,国外已将 I-RDX 等降感炸药替代普通 RDX 广泛用于通用炸弹、反舰、巡航以及各种深侵彻战术武器装药。

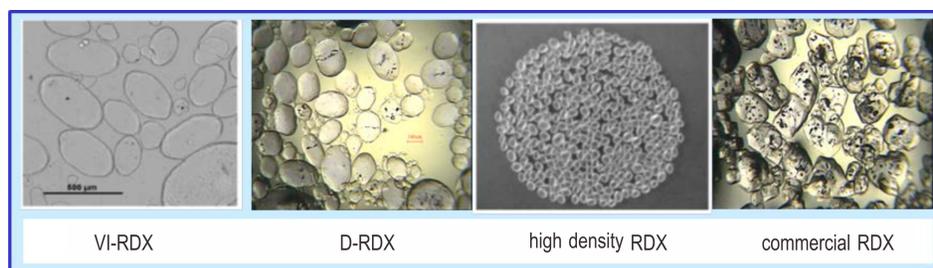


图 11 不同结晶方法获得的 RDX 晶体品质比较

Fig.11 Comparison of crystal quality of RDX crystallized by various methods

HMX 作为目前综合性能最优的炸药,国内外也广泛开展了其晶体品质的改进研究。张静<sup>[84]</sup>采用分级法研究了 HMX 的溶析结晶动力学,建立了其成核速率和生长速率方程;胡荣祖等<sup>[85]</sup>用微量热法研究 HMX 的溶析结晶动力学问题,建立了结晶生长动力学方程;Cao X 等<sup>[86]</sup>通过间歇冷却结晶,运用最小二乘法拟合出了 HMX 在丙酮和丁内酯中的成核速率方程;李文鹏<sup>[87]</sup>采用降温结晶法研究了 HMX 在  $\gamma$ -丁内酯中

的成核和生长动力学;王蕾等<sup>[88]</sup>研究获得了 HMX 在常用溶剂中的热力学参数和溶解度模型。这些研究为选择溶剂、调控过饱和度、搅拌速度、反溶剂加料速率等参数,从而为 HMX 晶体品质的控制提供了依据。Svensson<sup>[89]</sup>、SPNE<sup>[90]</sup>等分别采用沉析和降温结晶方法获得了 RS-HMX,相比普通 HMX,其晶体内部缺陷较少,但仍存在部分孪晶;徐瑞娟等<sup>[91-92]</sup>发展了沉析-相转化-超声耦合结晶技术,获得了高品质

D-HMX, 该炸药不含孪晶, 缺陷少, 颗粒形状规整, 晶体品质显著提高, 如图 12 所示。李洪珍等<sup>[79]</sup>采用油浸装药法和隔板试验研究了 HMX 晶体品质对感度的影响, 发现颗粒越大, 缺陷越多, 对冲击越敏感, 并首次揭示了孪晶促使 HMX 冲击波感度升高的现象。因此, D-HMX 炸药晶体制备尽量避免孪晶的形成。

众多研究表明, 炸药晶体品质的控制实际上是对晶体成核和生长速度的控制, 其中最关键的是对过饱和度也即介稳区的控制, 过饱和度越稳定, 生长速度越稳定、晶体质量越好。然而, 过饱和度是一个关于温度、浓度、搅拌、降温速度、蒸发速度或反溶剂添加速度等多因素耦合的非线性动态函数, 其精确控制难度非常大。而且, 在大多数工业结晶系统中, 典型的控制策略被设计为遵循简单的操作曲线, 例如, 恒定的降温速率、反溶剂流加速度或蒸发速率<sup>[93]</sup>, 这些控制策略常

常不能满足多目标产品特性的优化控制要求。当前, 随着图像(PVM)、红外(FTIR)和拉曼光谱等原位传感技术的发展, 可以实现对液相浓度、固相粒度、形貌和晶型等信息的原位测量, 结晶工作者开发出更为复杂的结晶过程控制策略, 主要包括无模型控制策略(model-free control)、基于模型的控制策略(model-based control)和混合控制策略(hybrid control)等, 其中无模型控制策略的浓度反馈控制(concentration feedback control, CFC)、直接成核控制(direct nucleation control, DNC)以及 CFC-DNC 组合控制(combined CFC-DNC approaches)等模型在纯度、缺陷等晶体控制方面非常有优势<sup>[94]</sup>, 这些模型为整个结晶过程控制提供了更强的理论支撑, 可以全方位更为精准指导纯度、缺陷、粒度、形貌、晶型等的结晶控制。基于 PAT 的结晶过程控制技术示意图见图 13。

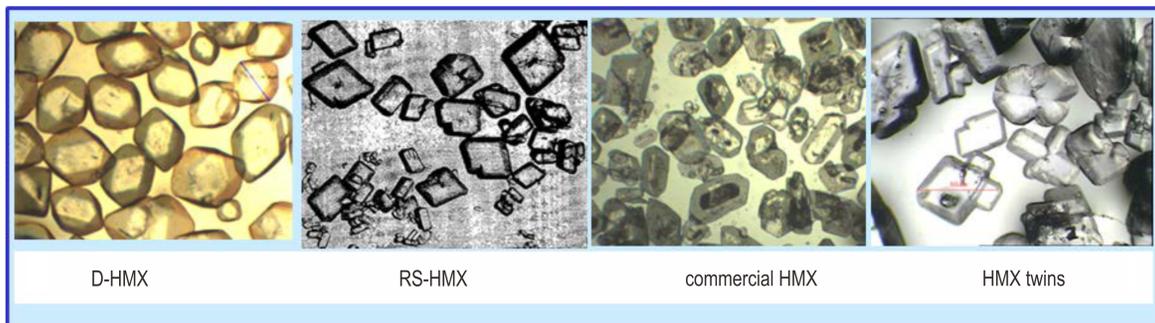


图 12 不同结晶方法获得的 HMX 晶体品质比较

Fig.12 Comparison of crystal quality of HMX crystallized by various methods

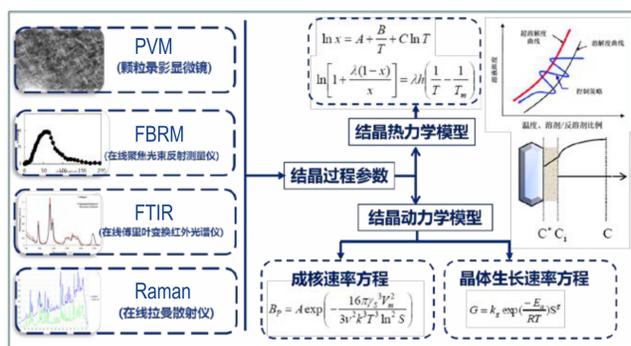


图 13 基于 PAT 的结晶过程控制技术

Fig.13 Schematic diagram of application of PAT in process control for crystallization

### 5 炸药晶体聚集结构的设计与调控

聚集结构一般指高分子材料本体内部高分子链之间的几何排列结构, 在这里, 炸药晶体的聚集结构包括微米块体结构、纳米结构、微纳多级结构等类型, 本文

主要论述微纳多级结构。不同聚集结构的炸药晶体显著影响其安全、力学、起爆、爆轰等性能。微米块体结构晶体一般为单晶体, 主要通过合成和普通结晶方法得到, 如普通和高品质降感 RDX、HMX 和 CL-20 等炸药晶体, 具有颗粒强度高、稳定性好、晶体脆性大、成型性差等特点, 主要用于浇注类主炸药。纳米结构炸药具有比表面积高, 反应临界直径小, 释能充分, 起爆阈值低等特性, 主要用于起爆药和网络炸药。目前, 纳米炸药主要存在两个问题: 一是纳米炸药的比表面能高, 力学稳定性较低, 在使用和长期贮存时容易团聚和长大, 可能降低起爆传爆的可靠性; 二是纳米炸药制备主要采用物理粉碎和喷射结晶方法, 批量制备能力小且效率低, 颗粒分散困难。如何抑制纳米颗粒的团聚并实现大批量稳定制备是目前纳米材料科学亟待解决的关键问题。

微纳多级结构是指由低维度纳米构筑单元(如纳米线、纳米棒和纳米片等)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<sup>[95-97]</sup>,兼有微米块体和纳米结构的双重特性,具有孔道丰富、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,在生物医学、光电、化工催化、电化学、环境保护等领域展现出很大优越性和广阔的应用前景。微纳多级结构的诞生和发展为解决纳米结构和微米块体结构面临的问题提供了很好的途径。尽管我们已经意识到微纳多级结构的设计与调控的重大意义,但这种复杂结构使得材料的人工合成困难重重,目前主要集中在薄膜材料领域,并且对结构的控制并不十分理想,目前主要有水/溶剂热法、喷雾干燥法、模板法、非经典结晶法和超分子组装-解组装等方法,后三种方法在构建精细结构上更具有优势。

炸药晶体的微纳多级结构制备研究还非常少。黄兵等<sup>[98]</sup>采用溶剂热法,以2,6-二甲氧基-3,5-二硝基吡

嗪(DMDP)为前驱体,得到具有树枝状微米分形结构的2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪(ANPZ),由于具有更稳定的结构,其分解温度比纳米颗粒约高8.5℃;本课题组周小清等<sup>[49]</sup>采用聚合物诱导的乳液扩散法,获得了花球状LLM-105晶体和球晶,两者的感度明显降低,LLM-105花球状晶体和球晶的组装过程及机理一样,主要差别是因为聚合物浓度不同,导致纳米基元聚集的密实程度不同;高寒等人<sup>[99]</sup>采用相同的方法制备了比较密实3,3'-二氨基-4,4'-氧化偶氮呋喃(DAAF)的多级结构晶体(见图14)。LLM-105和DAAF多级结构的组装都添加了具有特定基团的聚合物,通过选择性吸附在产物的某些晶面,改变不同晶面的生长速率,从而形成各向异性的纳米片等基本结构单元,然后在聚合物的诱导作用下,纳米基元按照特定的组装方式聚集形成类似花球形结构。

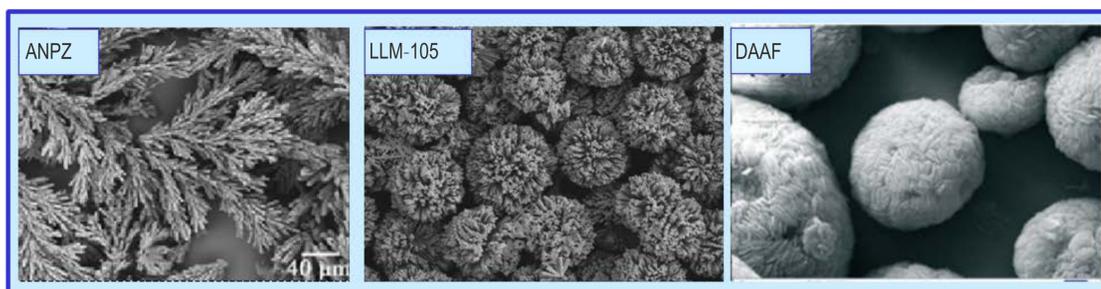


图14 三种炸药晶体的微纳多级结构SEM图<sup>[49,99-100]</sup>

Fig.14 SEM images of Micro/Nano hierarchical structures of three explosives crystals<sup>[49,99-100]</sup>

微纳多级结构的组装机理可依据Cölfen H.等<sup>[100-102]</sup>提出的“非经典结晶”理论加以解释。依据该理论,在非经典结晶过程中首先形成纳米颗粒,然后以纳米颗粒为基元,通过基元间弱相互作用的加合及协同,进行取向自组装,构筑成微纳多级结构,多级结构可以稳定下来,也可以经过内部基元之间的融合进一步形成单晶,在结晶原理上与以离子、原子或分子为基元的经典结晶过程截然不同。非经典结晶方法通过改变纳米颗粒基元的形貌、大小及自组装方式,可组装成丰富多样的结构形貌,在晶体聚集结构调控上更具有优势。控制纳米颗粒的形状和组装方式是调控微纳多级结构的关键,各种纳米基本结构单元组装成的微纳多级结构见图15。

构筑微纳多级结构的另一种方法是超分子组装-解组装方法:其原理利用晶体工程思想,通过氢键、 $\pi$ - $\pi$ 堆积和范德华力等弱相互作用将主体分子(炸药)与客体分子(溶剂)组装以构成具有特定结构的溶剂化合物,然后采用加温、溶剂置换等方法消除分子间的弱

相互作用,进而去除客体分子,形成多孔型的微纳多级结构。溶剂化合物中溶剂的存在有三种形式:独立位点型、通道型和络合型;对于独立位点型和络合型,溶剂的离去会使晶体遭到完全破坏,生成无定型态;只有通道型溶剂分子解离之后仍保留晶体原有结构和形貌,得到多孔型多级结构。含能化合物的溶剂化普遍存在,大多数溶剂化合物去溶剂后变成无定型态。Bellamy<sup>[103]</sup>和Zhang<sup>[104-105]</sup>等研究六硝基芪(HNS)/1,4-二氧六环溶剂化物,通过加热去溶剂化解组装,生成具有HNS微晶和人字形阵列结构的HNS晶体,降低了其撞击感度、摩擦感度和冲击波起爆阈值;另外杨丽媛等<sup>[106-107]</sup>研究了HNS的衍生物TNBF(2,4,7,9-四硝基-10H-苯并呋喃[3,2-b]吡嗪)的溶剂化物TNB-FI-DMF的制备与解离,获得了多孔型TNBF。多孔结构具有更大的比表面积,可以改善炸药的燃烧性能;另外,利用多孔特性,可以在孔道中添加钝感剂、导热剂、纤维等以改善其安全性、导热性能和力学性能等。

目前,炸药微纳多级结构的研究才刚起步,后续研

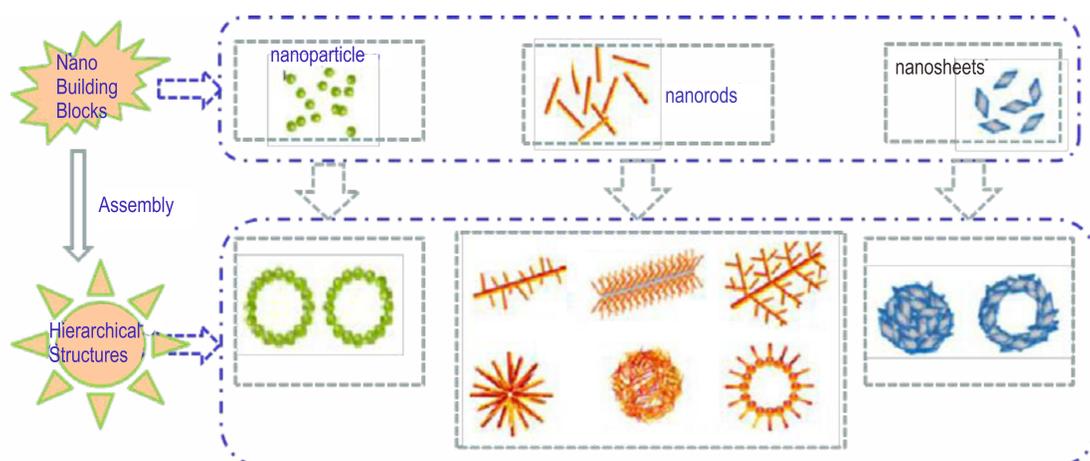


图 15 各种纳米结构单元组装成的微纳多级结构<sup>[98]</sup>

Fig.15 Micro/Nano hierarchical structures assembled by various nano-building blocks

究应集中在稳定微纳多级结构的构筑及形成机制,微纳多级结构特征的定性定量表征方法,多级结构与安全、力学、起爆、爆轰等性能的相互关系和作用机制。作者认为,炸药微纳多级结构晶体的可控实现以及由此诞生的微纳多级结构材料将是高能炸药的重大突破,是当前提升含能材料功能拓展其应用范围的一个非常重要途径。

## 6 结论与展望

晶体材料的核心是晶体形态学问题,晶体形态学指标是决定含能材料的物化性质,安全、力学、爆轰等性能和用途的本质要素,受制于结晶过程的控制。含能材料研究者针对炸药的安全、力学、能量、起爆、爆轰等要求,通过结晶热力学、动力学和形貌学等基础规律研究,认识了晶体成核生长机制和形貌调控原理,开发了特定结晶技术和工艺对炸药晶体的晶型、形貌、品质、聚集结构等结构形态进行调控,从宏观结构上对含能材料进行改造,获得了高品质降感炸药、球形炸药、多级结构炸药等新型结构炸药,显著改善了安全、力学、流散性等性能,扩大了其用途,满足了更多应用需求,在炸药晶体结构形态的设计与调控上取得了较为丰硕的成果。

然而,现有炸药结晶技术难以同时实现晶体结构形态的多项指标,也远不能根据晶体工程思想进行炸药晶体结构形态的设计和精确控制。当前炸药晶体制备与研究存在的主要问题有:

(1)晶体结构理论预测困难。运用晶体工程的关键在于理解和掌握分子间的相互作用及分子在晶体中的取向。然而,实际的晶体是分子间通过各种不同强

度、不同方向和选择性的相互作用综合的结果。这些同时存在的作用力可能是互补的,也可能是相互竞争的,而且这些相互作用可以是共价键、配位键、离子之间的吸引和排斥力以及非共价键的弱相互作用的一部分或全部,且炸药晶体分子间作用力主要是非共价键的弱相互作用,其相互作用的能量较低,流动性较强不易控制,且研究方法十分有限,对晶体晶型结构的准确预测十分困难,特别是离子盐或共晶等复杂体系的晶体结构准确预测几乎无法实现,由此难以进行对炸药能量和安全性的预估;

(2)溶液生长下晶体形貌预测准确度低,现有模型都有各自的局限性,依然很难建立准确度高、适用范围广的晶体形貌预测方法或模型;

(3)晶体成核机制难以明晰。晶体成核是结晶过程的关键步骤,不仅影响晶体聚集结构、形貌、纯度和粒度分布等产品性能,还影响着结晶工艺的开发与过程放大。然而由于原位监测技术的局限,在线准确获取晶核形成的信息比较困难,目前提出了经典和非经典两种主流学说<sup>[108]</sup>,但仍缺少直接证据,溶液化学在揭示晶体成核机理方面的研究尚处于初期研究阶段,无法实现晶体的理性设计与目标晶体结构的制备与性能的调控;

(4)结晶过程的精确控制困难。其原因有两方面:一是炸药结晶过程成核、生长、相转化等行为的理论研究和过程模型开发较少,难以为结晶过程控制提供理论支撑;二是过程分析技术运用于炸药结晶过程的原位实时监测还不普遍,当前还不能够为结晶过程建模和控制提供更加丰富的数据集,且所得到的信息很少能够结合起来用于实时的决策或控制;致使难以

对晶体产品的多晶型、形貌、质量、粒度及粒度分布等诸多特性进行精准控制；

(5) 炸药结晶方法和技术还比较落后。当前炸药结晶主要采用降温、蒸发、沉析等经典溶液结晶方法，这些方法在控制炸药晶体质量和粒度等方面比较有效，但要实现对炸药的特定形貌和聚集结构的调控十分困难，需要开发更多新型结晶方法和技术；

(6) 炸药晶体构效关系不甚明确，无法指导晶体的理性设计。受研究方法和研究装置等限制以及研究的不充分，炸药晶体的缺陷、质量、形貌、聚集结构、晶面取向等对安全、力学、起爆、爆轰等物理特性产生重要影响，目前大多只有定性的认识，对定量关系和作用机制不甚明确，难以对晶体结构的理性设计和性能提升提供准确的指导。总的来说，现有炸药晶体结构设计和调控远远达不到晶体工程的基本要求。

炸药结晶过程具有多目标、非线性、强耦合的特点，涉及分子、晶体、粉体及过程与设备等多个复杂研究尺度，且各尺度间存在相互制约及协同作用的介尺度效应。面对如此复杂的化工体系，单纯利用传统的化学、化学工程和过程系统工程研究方法难以实现其核心规律的探究。针对这一难题，采用智能制造等新技术革命和机器学习等模式，借用药物等其他领域在结晶理论的创新和新型结晶方法及技术的发展，才有可能实现炸药晶体结构形态的精准控制，进一步改善和拓展现有炸药性能，满足更高端武器的装药需求。

基于晶体工程策略，建议炸药结晶研究从以下几个方面加快发展：

(1) 将人工智能与结晶领域大数据充分结合，发展更准确的溶解度、晶型、晶习等理论预测模型，运用机器学习，开展溶解度、晶型、晶习等智能预测研究，为晶体的理性设计和结晶精准控制提供指导，大力提升结晶效率和准确度；

(2) 发展先进的结晶过程控制技术。基于 PAT 技术，实时可视化地追踪炸药结晶过程中的浓度、多晶型转变、晶体生长、粒径和形状变化、聚结状态等；在此基础上者基于结晶目标利用和发展浓度反馈控制、直接成核控制等先进的控制策略<sup>[95,109]</sup>；实时进行过程信息采集、发布和回馈的全闭环智能化质量管控，实现过程的智能化控制，最终实现对炸药晶体产品的晶型、质量、形貌、聚集结构、粒度及粒度分布的精准控制；

(3) 发展膜结晶、球形结晶、非经典结晶等新型结晶技术以及多种结晶技术的耦合，以实现炸药晶体的形貌、晶面取向、聚集结构的调控和构建，研制更多

新型结构炸药；工程化装置应大力发展多通道结晶，连续结晶等装置，以提升结晶效率和晶体质量稳定性；

(4) 针对 TATB、DAAF 等钝感炸药在普通溶剂中的难溶特性，开发和利用多类型离子液体替代传统有机溶剂，展开离子液体的组成和性质及其对炸药增溶、晶型及晶习的调控等方面的研究，建立系统的离子液体选择标准，揭示离子液体的结晶机理，以获得更多新型结构形态的晶体，以改进其力学、热膨胀等性能；

(5) 从微观层次上，从物理学的角度系统研究晶体的多项结构形态特征对安全、力学、热膨胀、起爆爆轰等的影响规律，建立系统的晶体构效关系；

(6) 最终，利用理论模型与机器学习相结合的方法，基于炸药分子结构、晶体堆积和宏观颗粒特点和晶体性能，将晶体构效关系、结晶机理与设备装置的数据模型化，建立炸药晶体工程数据库。在此基础上，根据对炸药性能的要求和性能预测，进行晶体结构形态的理性设计，通过智能控制获得具有预期结构和性能的炸药晶体材料，满足武器系统对能量安全、力学、环境适应性等的更高要求。

#### 参考文献：

- [1] Ulrich T. Energetic Materials Particle Processing and Characterization[M]. Weinheim: WILEY-VCH, 2006: 53-158.
- [2] 徐维森, 袁娇楠, 张秀清, 等. 含能材料的相变研究进展[J]. 含能材料, 2018, 6(1): 21-33.  
XU Wei-sen, YUAN Jiao-nan, ZHANG Xiu-qing, et al. Review on the phase transition of energetic materials[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2018, 6(1): 21-33.
- [3] Foltz M F, Coon C L, Garcia F, et al. The thermal stability of the polymorphs of hexanitrohexaazaisowurtaitane, Part I[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1994, 19(1): 19-25.
- [4] Foltz M F, Coon C L, Garcia F, et al. The thermal stability of the polymorphs of hexanitrohexaazaisowurtaitane, Part I[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1994, 19(3): 133-144.
- [5] Russell T P, Miller P J, Piermarini G J, et al. High pressure phase transition in gamma hexanitrohexaazaisowurtaitane[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1992, 96(13): 5509-5512
- [6] Millar D I A, Maynard-Casely H E, Kleppe A K, et al. Putting the squeeze on energetic materials-structural characterization of a high pressure phase of CL-20[J]. *Cryat Eng Comm*, 2010, 12(9): 2524-2527.
- [7] Jin S, Shu Q, Chen S, et al. Preparation of  $\epsilon$ -HNIW by a one-pot method in concentrated nitric acid from tetraacetylformyl-hexaazaisowurtaitane[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2010, 32(6): 468-471.
- [8] 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, 2006, 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*, 2006, 26(6): 743-745.

- [9] 刘进全, 欧育湘, 金韶华, 等. 溶剂及温度对  $\epsilon$ -HNIW 晶型及热稳定性的影响[J]. 火炸药学报, 2005, 28(002): 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  $\epsilon$ -HNIW [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2005, 28(002): 56-59.
- [10] 刘进全, 欧育湘, 孟征, 等.  $\epsilon$ -HNIW 在不同溶剂中的晶型稳定性[J]. 含能材料, 2006, 14(2): 108-110.  
LIU Jin-quan, OU Yu-xiang, MENG Zheng, et al. Polymorph stability of  $\epsilon$ -HNIW in different solvents[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(2): 108-110.
- [11] 徐金江. CL-20 重结晶过程中的晶型转变研究 [D]. 绵阳, 中国工程物理研究院, 2012.  
XU Jin-jiang. Phase transition of  $\epsilon$ -CL-20 in solution crystallization [D]. Mianyang: China Academy of Engineering Physics, 2012.
- [12] Wei X F, Xu J J, Zhang C Y, et al. A 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/anti-solvent method [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2016, 120: 5042-5051.
- [13] 陈鲁英, 杨培进, 张林军, 等. CL-20 炸药性能研究[J]. 火炸药学报, 2003, 26(3): 65-67.  
CHEN Lu-ying, YANG Pei-jin, ZHANG Lin-jun, et al. Study of the performance of explosive CL-20 [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2003, 26(3): 65-67.
- [14] Lapina Y T, Savitskii A, Motina E, et al. Polymorphic transformations hexanitrohexaazaisowurtzitane [J]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2009, 82(10): 1 821-1828.
- [15] Khoshkhou S, Anwar J. Crystallization of polymorphs: the effect of solvent [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 1993, 26: B90.
- [16] Threlfall T. Crystallisation of polymorphs: thermodynamic insight into the role of solvent [J]. *Organic Process Research & Development*, 2000, 4(5): 384-390.
- [17] 宋振伟, 严启龙, 李笑江, 等. 溶剂中  $\epsilon$ -CL-20 的晶型变化[J]. 含能材料, 2011, 18(6): 648-653.  
SONG Zhen-wei, YAN Qi-long, LI Xiao-jiang, et al. Crystal transition of  $\epsilon$ -CL-20 in different solvent [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2011, 18(6): 648-653.
- [18] Kholod Y, Okovytyy S, Kurainshina G, et al. An Analysis of stable forms of CL-20: A DFT study of conformational transitions, infrared and Raman spectra [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2007, 843(1): 14-25.
- [19] Liu G R, Gou R J, Li H Z, 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]. *Cryst Growth Des*, 2018, 18: 4174-4186
- [20] Russell T, Miller P, Piermarini G, et al. Pressure/temperature phase diagram of hexanitrohexaazaisowurtzitane [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1993, 97(9): 1993-1997.
- [21] Sorescu D C, Rice B M, Thompson D L. Molecular packing and NPT molecular dynamics investigation of the transferability of the RDX intermolecular potential to 2, 4, 6, 8, 10, 12-hexanitrohexaazaisowurtzitane [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1998, 102(6): 948-952.
- [22] Ostwald W, Studien F D B, Umwandlung F K. Übersättigung and Überkaltung [J]. *Zeitschrift für physikalische Chemie, Stoichiometrie and Verwandtschaftslehre*, 1997, 22: 289-330.
- [23] Jiang Shan-feng, Pieter J J, Joop H H. Control over polymorph formation of o-aminobenzoic acid [J]. *Cryst Growth Des*, 2010, 10: 2541-2547.
- [24] Damir Kralj, Ljerka Brecevic, Jasminka Kontrec. Vaterite growth and dissolution in aqueous solution (III): Kinetics of transformation [J]. *J Cryst Growth*, 1997, 177: 248-257.
- [25] Davey R J, Blagden N, Righini S, Alison H, Ferrari E S. Nucleation control in solution mediated polymorphic phase transformations: the case of 2, 6-dihydroxy benzoic acid [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2001, 106(8): 1954-1959.
- [26] Kostas Saranteas, Roger Bakale, Hong Yaping, et al. Process design and scale-up elements for solvent mediated polymorphic controlled tectamizole crystallization [J]. *Org Process RES Dev*, 2005, 9: 911-922.
- [27] 赵信岐, 刘娟. 六硝基六氮杂异伍兹烷的分子络合物 [J]. 北京理工大学学报, 1996, 16(5): 494-497.  
ZHAO Xin-qi, LIU Juan. Some molecular complexes of hexanitrohexaazaisowurtzitane [J]. *transactions of Beijing Institute of Technology*, 1996, 16(5): 494-497.
- [28] 金韶华, 陈树森, 雷向东. HNIW 与二甲基甲酰胺, 二甲亚砜分子加合物的研究 [J]. 兵工学报, 2008, 29(1): 90-93.  
JIN Shao-hua, CHEN Shu-sen, LEI Xiang-dong. Investigation of adducts of HNIW with DMF and DMSO [J]. *Acta Armamentarii*, 2008, 29(1): 90-93.
- [29] Zhang L, Jiang S L, Yu Y, et al. Phase transition in octahydro 1, 3, 5, 7-tetranitro-1, 3, 5, 7-tetrazocine (HMX) under static compression: an application of the first-principles method specialized for CHNO solid explosives [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2016, 120(44): 11510-11522.
- [30] 李巧玲, 叶毓鹏. 奥克托今的精制新工艺 [J]. 兵工学报, 2002, 23(4): 555-557.  
LI Qiao-ling, YE Yu-peng. A novel process for the refining of HMX [J]. *Acta Armamentarii*, 2002, 23(4): 555-557.
- [31] 叶玲, 吴玉忠, 李志华. 奥克托今的转晶技术 [J]. 火炸药学报, 2000, 2: 32-34.  
YE Ling, WU Yu-zhong, LI Zhi-hua. Technology on crystal transformation of HMX [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2000, 2: 32-34.
- [32] 陈丽珍. 六硝基芪结晶过程研究 [D]. 博士学位论文. 太原: 中北大学, 2017.  
CHEN Li-zhen. The Study on Crystallization Processes of 2, 2', 4, 4', 6, 6'-Hexanitrostilbene [D]. Taiyuan: North University of China, 2017.
- [33] 王静康, 黄向荣, 刘秉文, 等. 有机分子晶体晶习预测的研究进展 [J]. 人工晶体学报, 2002, 31(3): 218-223.  
WANG Jing-kang, HUANG Xiang-rong, LIU Bing-wen. Research progress in predicting the habit of organic molecular crystals [J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2002, 31(3): 218-223.
- [34] Zhang C, Ji C, Li H, et al. Occupancy model for predicting the crystal morphologies influenced by solvents and temperature, and its application to nitroamine explosives [J]. *Crystal Growth & Design*, 2012, 13(1): 282-290.
- [35] Liu Yingzhe, Yu Tao, Lai Weipang, et al. Deciphering solvent effect on crystal growth of energetic materials for accurate morphology predication [J]. *Crystal Growth & Design*, 2020, 20:

- 521-524.
- [36] Lovette M A, Doherty M F. Predictive modeling of supersaturation-dependent crystal shapes [J]. *Crystal Growth & Design*, 2012, 12(2): 656-669.
- [37] Shim H, Koo K. Prediction of growth habit of  $\beta$ -cyclotetramethylene-tetranitramine crystals by the first-principles models [J]. *Crystal Growth & Design*, 2015, 15(8): 3983-3991.
- [38] Shim H, Koo K. Molecular approach to the effect of interfacial energy on growth habit of  $\epsilon$ -HNIW [J]. *Crystal Growth & Design*, 2016, 16(11): 6506-6513.
- [39] 余咸早. 太安的降静电表面处理[J]. 火炸药学报, 2003(4): 56-57.  
YU Xian-han. Surface treatment of PETN via decreasing static electricity [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2003(4): 56-57.
- [40] Gallagher P M, Krukoni V J, Coffey M P. Gas anti-solvent recrystallization and application for theseparation and subsequent processing of RDX and HMX:US, 5389263[P]. 1995.
- [41] Kim Y H, Lee K, Koo K K, et al. Comparison study of mixing effect on batch cooling crystallization of 3-nitro-1, 2, 4-triazol-5-one (NTO) using mechanical stirrer and ultrasound irradiation [J]. *Cryst Res Technol*, 2002, 37(9): 928-944.
- [42] Claire T, Davies M C, Roberts C J, et al. The effects of additives on the growth and morphology of paracetamol (acetaminophen) crystals [J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2004, 280: 137-150.
- [43] Pitchamani R, Zheng W, Simons S L, et al. Thermodynamic analysis of pure and impurity doped pentaerythritol tetranitrate crystals grown at room temperature [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2007, 89(2): 475-478.
- [44] 李玉峰, 张同来, 苗艳玲, 等. 制备球形KDNBF的新方法[J]. 火炸药学报, 2003(3): 53-56.  
LI Yu-feng, ZHANG Tong-lai, MIAO Yan-ling, et al. A new way to synthesize spherical KDNBF [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2003(3): 53-56.
- [45] 任特生. 硝铵及硝酸酯炸药化学与工艺学[M]. 北京: 兵器工业出版社, 1994.
- [46] Huaxiong Chen, Lijie Li, Shaohua Jin, et al. Effects of additives on  $\epsilon$ -HNIW crystal morphology and impact sensitivity. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2012, 37: 77-82.
- [47] Kim J W, Park J H, Shim H M, et al. Effect of amphiphilic additives on nucleation of hexahydro-1, 3, 5-trinitro-1, 3, 5-triazine [J]. *Crystal Growth & Design*, 2013, 13: 4688-4694.
- [48] 李鑫, 陈树森, 李丽洁, 等. 添加剂对HMX重结晶晶体形貌的影响 [J]. 火炸药学报, 2011, 34(3): 15-20.  
LI Xin, CHEN Shu-sen, LI Li-jie, et al. Influences of additives on HMX crystal morphology [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2011, 34(3): 15-20.
- [49] Xiaoqing Zhou, Qi Zhang, Rong Xu, et al. A novel spherulitic self-assembly strategy for organic explosives: modifying the hydrogen bonds by polymeric additives in emulsion crystallization [J]. *Cryst Growth Des*, 2018, 18: 2417-2423.
- [50] 布汝朋, 周小清, 李洪珍, 等. LLM-105在二甲基亚砜中的结晶介稳区研究 [J]. 含能材料, 2017, 25(6): 479-485.  
BU Ru-peng, ZHOU Xiao-qing, LI Hong-zhen, et al. Crystallization metastable zone of LLM-105 in dimethyl sulfoxide [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2017, 25(6): 479-485.
- [51] Zhou X Q, Shan J H, Chen D, et al. Tuning the Crystal Habits of Organic Explosives by Antisolvent Crystallization: The Case Study of 2, 6-dimaino-3, 5-dinitropyrazine-1-oxid (LLM-105) [J]. *Crystals*, 2019, 9: 392-395.
- [52] Kawashima Y, Okumura M, Takenaka H. Spherical crystallization: direct spherical agglomeration of salicylic acid crystals during crystallization [J]. *Science*, 1982, 282: 1127-1128.
- [53] Kim Jae-Kyeong, Choi Seung, Kim Eui-Jung, et al. Preparation of spherical ammonium nitrate particles by melt spray [J]. *Ind Eng Chem Res*, 12632, 2010, 49(24): 12632-12637.
- [54] 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, 2013, 1/99-12/99.
- [55] Goyal N K, Sharma N, Sharma P K. Spherical crystallization: A method for improving powder and tablet characteristics [J]. *Der Pharmacia Lettre*, 2010, 2: 246-254.
- [56] Patil S V, Sahoo S K. Pharmaceutical overview of spherical crystallization [J]. *Der Pharmacia Lettre*, 2010, 2: 421-426
- [57] Kwang-Joo Kim. Spherulitic crystallization of 3-nitro-1, 2, 4-triazol-5-one in water+N-methyl-2-pyrrolidone [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2000, 208: 569-578.
- [58] Jin-Shuh Li, Si-Wei Wu, Kai-Tai Lu. Study on preparation of insensitive and spherical high bulk density nitroguanidine with controllable particle size [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2016, 41: 312-320.
- [59] William M S, Joseph E B. Preparation of a spherical morphology of tetranitroglycoluril (TNGU). Weapons and Materials Research Directorate, ARL, U. S. Army Research Laboratory. ARL-TR-6940.2014.
- [60] Shtukenberg A G, Punin Y O, Gunn E, et al. Spherulites [J]. *Chemical Reviews*, 2011, 112(3): 1805-1838.
- [61] Gránásy L, Pusztai T, Tegze G, et al. Growth and form of spherulites [J]. *Physical Review E*, 2005, 72(1): 011605.
- [62] Armstrong R W, Elban W L. Materials science and technology aspects of energetic (explosive) materials [J]. *Materials Science and Technology*, 2006, 22(4): 381-395.
- [63] Badgujar D M, Talawarb M B, Asthanab S N, et al. Advances in science and technology of modern energetic materials: An overview [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 151 (2-3): 289-305.
- [64] 欧育湘. 含能材料 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2009.  
OU Yu-xiang. *Energetic materials* [M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2009.
- [65] 叶毓鹏. 炸药结晶工艺学及其应用 [M]. 北京: 兵器工业出版社, 1995.  
YE Yu-peng. Crystallization process of explosive and application [M]. Beijing: Weapons Industry Press, 1995.
- [66] Lochert I J, Franson M D, Hamshere B L. Reduced sensitivity RDX (RS-RDX) part I: literature review and DSTO evaluation, DSTO-TR-1447 [R]. 2003.
- [67] Bui-Dang, Brady Q, Lundwall V, et al. Evaluation of reduced sensitivity RDX in PBXN-109 in GP bomb [C]//International Annual Conference-Fraunhofer Institut fur Chemische Technologie, 2004.
- [68] Watt D, Peugeot F, Doherty R, et al. Reduced sensitivity RDX, where are we [C]//35th International Annual Conference of ICT. Karlsruhe, 2004: 1/9-12/9.

- [69] Freche A, Aviles J, Donnio L, et al. Insensitive RDX (I-RDX) [C]//Insensitive Munitions and Energetic Materials Symposium. Texas, 2000: 18-22.
- [70] Plaksin I, Campos J, Mendes R, et al. Shock sensitivity of PBX formulations based on the RS-RDX, RS-HMX and fine/litra-fine HE particles bonded with the inert binders: real time measurements from the registration of the reaction front radiation growth and emission absorption[C]//39th International Annual Conference of ICT. Karlsruhe, 2008: 1/28-17/28.
- [71] Mishra I B, Vande Kieft L J. Novel approach to insensitive explosives [C]//19th International Annual Conference of ICT. Karlsruhe, 1988: 1/25-21/25.
- [72] Borne L, Beaucamp A. Effects of explosive crystal internal defects on projectile impact initiation[C]//12th International Detonation Symposium. California, 2002: 85-94.
- [73] 封雪松, 赵省向, 李小平. 一种重结晶黑索今的冲击波敏感度研究[J]. 含能材料, 2007, 15(6): 581-582.  
FENG Xue-song, ZHAO Sheng-xiang, LI Xiao-ping. The shock sensitivity of a recrystallizing RDX[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(6): 581-582.
- [74] 封雪松, 赵省向, 李小平. 重结晶降低 RDX 敏感度研究[J]. 火炸药学报, 2007, 30(3): 45-47.  
FENG Xue-song, ZHAO Sheng-xiang, LI Xiao-ping. Study on lowering sensitivity of RDX by recrystallization [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2007, 30(3): 45-47.
- [75] 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 property of reduced sensitivity CL-20 [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2009, 17(1): 125.
- [76] 李洪珍, 康彬, 李金山, 等. RDX 晶体特性对冲击感度的影响规律[J]. 含能材料, 2010, 18(5): 487-491.  
LI Hong-zhen, KANG Bin, LI Jin-shan, et al. Effects of RDX crystal characteristics on shock sensitivities [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(5): 487-491.
- [77] 黄明, 李洪珍, 徐容, 等. 高品质 RDX 的晶体特性及冲击波起爆特性[J]. 含能材料, 2011, 19(6): 621-626.  
HUANG Ming, LI Hong-zhen, XU Rong, et al. Evaluation of crystal properties and initiation characteristics of decreased sensitivity RDX [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2011, 19(6): 621-626.
- [78] 徐容, 李洪珍, 康彬, 等. HMX 晶体内部孔隙率、缺陷类型及颗粒度对冲击波感度的影响[J]. 含能材料, 2011, 19(6): 632-636.  
XU Rong, LI Hong-zhen, KANG Bin, et al. Effects of HMX crystal characteristics on shock sensitivities: crystalline inter voids, particle size, morphology [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2011, 19(6): 632-636.
- [79] Li Hongzhen, Xu Rong, Kang Bing, Li Jinshan, Zhou Xiaoqing, and Nie Fude, Influence of crystal characteristics on the shock sensitivities of RDX, HMX and CL-20 immersed in liquid [J]. *Journal of Applied Physics*. 2013, 113(20): 203519/1-203519/5
- [80] 黄明, 李洪珍, 徐容, 等. 降感黑索今研究[J]. 含能材料, 2006, 14(6): 492.  
HUANG Ming, LI Hong-zhen, XU Rong, et al. Investigation of the of reduced sensitivity RDX [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(6): 492.
- [81] 芮久后, 赵雪, 高致密球形黑索今晶体的制备和性能[J]. 兵工学报, 2013, 4(1): 41-44.  
RUI Jiu-hou, ZHAO Xue. A Study on preparation and properties of high density RDX crystal [J]. *Acta Armamentarii*, 2013, 4(1): 41-44.
- [82] Jun-Woo Kim, Ji-Hwan Park, Hong-Min Shim, et al. Effect of amphiphilic additives on nucleation of hexahydro-1, 3, 5-trinitro-1, 3, 5-triazine [J]. *Cryst Growth Des*, 2013, 13: 4688-4694.
- [83] Doo-Yong Kim, Kwang-Joo Kim. Correlation between quantity of defect and supersaturation in RDX crystallization using  $\gamma$ -butyrolactone and water as solvent [J]. *Chemical engineering research and design*, 2009.
- [84] 张静. 奥克巧今结晶过程模拟 [D]. 中北大学, 2011.  
ZHANG Jin. Simulation the crystallization process of HMX [D]. Taiyuan: North University of China. 2011.
- [85] 胡容祖, 李志斌, 陈锡筠, 等. 用微量热法研究 RDX 和 HMX 的稀释/结晶动力学[J]. 火炸药学报, 2005, 28(1): 70-75.  
HU Rong-zu, LI Zhi-bin, CHEN Xi-jun, et al. Investigation of the dilution/crystallization dynamics of RDX and HMX by microcalorimetry [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2005, 28(1): 70-75.
- [86] Cao X, Duan X, Pei C, et al. Study on crystallization kinetics and crystal internal defects of HMX [J]. *Crystal Research and Technology*, 2013, 48(1): 29-37.
- [87] Antoine E D M, Van der Heijden R H B. Crystallization and characteristics of RDX, HMX and CL-20 [J]. *Crystal Growth & Design*, 2004, 4: 999-1007.
- [88] Wang L, Chen D, Li H Z, et al. Solubility of octahydro-1, 3, 5, 7-tetranitro-1, 3, 5, 7-tetrazocine in 12 pure organic solvents from 298.15 to 358.15 K [J]. *J Chem Eng Data*, 2020, 65: 2098-2108
- [89] Svensson L, Nyqvist J O, Westlin L. Crystallization of HMX from  $\gamma$ -butyrolactone [J]. *J Hazard Mater*, 1986, 13: 103-108.
- [90] Hartmut K, Uirich T. Crystallization of insensitive HMX [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2008, 33(1): 33-36.
- [91] 徐瑞娟, 康彬, 黄辉. HMX 晶体颗粒球形度的定量表征[J]. 含能材料, 2006, 14(4): 280.  
XU Rui-juan, KANG Bin, HUANG Hui. Quantitative characterization of HMX particle sphericity [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(4): 280.
- [92] 徐瑞娟, 康斌, 黄辉. 降感 HMX 性能表征. 含能材料, 2010, 18(5): 518-522.  
XU Rui-juan, KANG Bin, HUANG Hui. Characterization and Properties of Desensitized Octogen [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(5): 518-522.
- [93] Rawlings J B, Sink C W, Miller S M. Control of crystallization processes [M]. *Handbook of Industrial Crystallization*. 2nd ed. Boston: Butterworth-Heinemann, 2002.
- [94] Nagy Z K, Fevotte G, Kramer H, et al. Recent advances in the monitoring, modelling and control of crystallization systems [J]. *Chemical Engineering Research & Design*, 2013, 91(10): 1903-1922.
- [95] Gleiter H. Nanostructured Materials: Basic Concepts and Microstructure [J]. *ChemInform*, 2004, 48(40): 1-29
- [96] Su ryanarayana C. Nanocrystalline Materials [J]. *International Materials Reviews*, 1994, 40(2): 41-64.

- [97] Lee J H. Gas sensors using hierarchical and hollow oxide nanostructures: Overview [J]. *Sensors & Actuators B Chemical*, 2009, 140(1): 319–336.
- [98] Huang B, Cao M, Cheng B, et al. Self-assembly of 2D nanosheets into 3D dendrites based on the organic small molecule ANPZ and their size-dependent thermal properties [J]. *Crystal Growth & Design*, 2012, 12(7): 3418–3425.
- [99] Han Gao, Xiaolu Yao, Ming Huang, et al. The facile fabrication and formation mechanism of self-assembled spherical 3, 3'-diamino-4, 4'-azoxyfurazan (DAAF) hierarchical structures [J]. *Cryst Eng Comm*, 2019, 21, 6136–6144.
- [100] Clöfen H, Mann S. Higher-order organization by mesoscale self-assembly and transformation of hybrid nanostructures [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2003, 42(21): 2350–2365.
- [101] Penn R L, Banbeld J F. Imperfect oriented attachment: dislocation generation in defect-free nanocrystals [J]. *Science*, 1998, 281(5379): 969–971.
- [102] Chemseddine A, Moritz T. Nanostructuring titania: control over nanocrystal structure, size, shape and organization [J]. *Eur J Inorg Chem*, 1999(2): 235–245.
- [103] Bellamy A, Price T, Mahon M, et al. Crystal Structure of the 1: 1 Adduct of Hexanitrostilbene and Dioxan [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2005, 23: 33–41.
- [104] Hongli Zhang, Yu Liu, Shichun Li. Three-dimensional hierarchical 2, 2, 4, 4, 6, 6-hexanitrostilbene crystalline clusters prepared by controllable supramolecular assembly and deaggregation process [J]. *Cryst Eng Comm*, 2016, 18: 7940–7944.
- [105] 张红梨. 基于超分子组装-解组装方法构筑具有微纳多级结构的HNS及性能研究[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2016.  
ZHANG Hong-li. Construction the hierarchical structures of HNS using supramolecular assembly and deaggregation method and its properties [D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2016.
- [106] 杨丽媛. 多孔HNS的溶剂化-去溶剂化方法制备及机械感度和冲击起爆性能研究[D]. 太原: 中北大学, 2019.  
YANG Li-yuan. Preparation of Porous HNS by Solvation-Desolvation Method and Study on Its Mechanical Sensitivity and Impact Initiation Performance [D]. Taiyuan: North University of China, 2019.
- [107] Xiong Cao, Yuxiang Guan, Liyuan Yang, Mi Yan, Qin Ma, Guijuan Fan, Yu Liu, Shiliang Huang. An energetic derivative of 2, 2', 4, 4', 6, 6'-hexanitrostilbene (HNS) and its DMF solvate crystallized from HNS solution with tertiary amine additives [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2019, 37(1): 90–97.
- [108] 汤伟伟, 李斯, 龚俊波. 有机晶体成核分子机理研究进展 [J]. 化学工业与过程, 2018, 35(3): 2–11.  
TANG Wei-wei, LI Si, GONG Jun-bo. Research progress on molecular mechanism of nucleation of organic crystals [J]. *Chemical Industry and Engineering*, 2018, 35(3): 2–11.
- [109] 赵绍磊, 王耀国, 张腾, 等. 制药结晶中的先进过程控制 [J]. 化工学报, 2020, 71(2): 459–474.  
ZHAO Shao-lei, WANG Yao-guo, ZHANG Teng, et al. Advanced process control of pharmaceutical crystallization [J]. *CIESC Journal*, 2020, 71(2): 459–474.

## Research Progress and Suggestion for the Modification of the Explosive Crystal Characteristics

LI Hong-zhen

(Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621999, China)

**Abstract:** Explosive crystal characteristics essentially influence physic-chemical properties, functions and applications, including safety, thermal stability and compatibility with other chemical substances, mechanical properties, initiation and detonation performances. Based on the properties and shortages of current high energy explosives, regulation and control of the explosive crystal characteristics to improve the performances of explosives and expand their applications has achieved increasing research attention and become a significant branch of energetic materials. This review summarized the current development of the control principle and process methods of explosive crystal characteristics including polymorph, crystal quality, particle shape and aggregated structure, and focused on the analysis and discussion of crystal characteristics, property and performance, and application and prospects of high quality reduced sensitivity explosive, explosive spherulite and explosive with hierarchical micro-nanostructure. Additionally, considering the current major problems, several developing suggestions based on explosive crystal engineering are proposed. All these investigations may guide the production, process and application of explosive.

**Key words:** explosive; crystal characteristics; polymorph; crystal quality; particle shape; aggregated structure; process control; properties

**CLC number:** TJ55; O64

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2020145

(责编: 高毅)