

文章编号:1006-9941(2024)10-1020-11

八面体形细粒度高品质RDX晶体的制备及生长机理

孙晓琪^{1,2},焦方宝²,吕瑞兵²,段晓惠¹,李洪珍^{1,2}

(1.西南科技大学材料与化学学院,四川绵阳621010;2.中国工程物理研究院化工材料研究所,四川绵阳621999)

摘要:采用溶剂-反溶剂法,在二甲基亚砜(DMSO)-乙二醇(EG)体系中,以1-乙基-3-甲基咪唑醋酸盐(EmimOAc)离子液体为添加剂,制备了平均粒径为9.35 μm 的八面体环三亚甲基三硝胺晶体(O-RDX)。系统研究了溶剂体系、溶液浓度、结晶温度、添加剂、搅拌速率等结晶参数对RDX晶体生长行为的影响规律,发现过饱和度是决定RDX晶体生长方式的主要因素,随着过饱和度的逐渐减小,RDX晶体经历了粗糙生长-二维生长-螺旋生长的变化过程,RDX晶体形态由树枝状逐渐演化为八面体形状。与原料RDX相比,O-RDX的晶型未发生改变,为常用的 α 晶型;O-RDX晶体密度增加,内部缺陷减少;分解温度提高5 $^{\circ}\text{C}$;撞击感和摩擦感度分别降低60%和50%。为揭示O-RDX的形成原因,采用附着能AE模型,分子动力学(MD)方法,预测了RDX在真空下和EmimOAc作用下的晶体模型。预测结果表明,真空条件下RDX具有6个重要的生长面:(111)、(200)、(102)、(020)、(210)、(021),EmimOAc则使RDX主要晶面的生长速率趋于一致,导致八面体RDX晶体的形成,理论模拟与实验结果基本一致。

关键词:炸药;高品质RDX;分子动力学;生长机理

中图分类号:TJ55;O64

文献标志码:A

DOI:10.11943/CJEM2024095

0 引言

炸药的晶体形态(颗粒形貌、晶体质量、粒度与分布、聚集结构、晶体缺陷等),不仅影响炸药的安全、力学、存储、释能方式、做功能力等,而且影响其装药方法和应用性能^[1]。设计特定的炸药晶体形态已成为提升炸药综合性能的一个重要途径,对武器装备的发展具有重要意义。环三亚甲基三硝胺(RDX),俗称黑索今,属于硝胺类炸药,由于其具备高能量密度、原材料易得、价格低廉等特点,被广泛应用于航空航天及国防领域,如固体推进剂、发射药、复合炸药^[2-4]。

RDX感度较高,在受到撞击、摩擦、高温、静电等刺激时会发生爆炸。如何在保持其高能量的同时显著降低感度是目前应用亟待解决的问题。为降低炸药的感度,采用重结晶技术对炸药晶体改性是一条有效途

径。目前主要采取2种措施,第一是提高炸药的晶体品质,即通过结晶减少晶体内部的空洞、裂纹、位错、杂质等^[5]缺陷,获得长径比小,堆积密度高、表面光滑的晶体。法国和澳大利亚已经分别研制出不敏感I-RDX^[6]和降感RS-RDX^[7],与普通RDX晶体相比透明度高,内部缺陷少;国内黄明等^[5]已制备出高品质钝感D-RDX;芮久后^[8]制备出高致密RDX;张茂林等^[9]制备出毫米级球形RDX。尽管这些炸药被赋予不同的命名,其实质却是相似的,共同特征是晶体内部缺陷少、密度较高、长径比小且形状规则,与相应的普通产品相比其感度显著降低。但这些高品质降感RDX,粒度一般较大,在30 μm 以上,难以获得更小粒度的颗粒,主要原因是RDX在普通溶剂中的溶解度较大,极容易得到大颗粒晶体。第二是降低炸药晶体颗粒的粒径。就一般硝胺类炸药而言,炸药粒度越小,机械感度越低,特别是炸药的超细粉体化可显著降低其撞击感度。因此,采用溶剂-反溶剂法制备超细炸药(一般平均粒径小于5 μm)可显著降低感度。陈思扬^[10]在丙酮和环己酮为混合溶剂,水为反溶剂体系下,采用超声波辅助法,制备出品质较高的超细RDX颗粒,粒径范围在4~12 μm 。贾新磊^[11]采用“绿色机械破乳技术”,制备

收稿日期:2024-03-29;修回日期:2024-06-03

网络出版日期:2024-06-17

基金项目:国家自然科学基金(22175159)

作者简介:孙晓琪(1997-),女,硕士研究生,主要从事炸药结晶研究。e-mail:2418797418@qq.com

通信联系人: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:孙晓琪,焦方宝,吕瑞兵,等.八面体形细粒度高品质RDX晶体的制备及生长机理[J].含能材料,2024,32(10):1020-1030.

SUN Xiao-qi, JIAO Fang-bao, LV Rui-bing, et al. Preparation and Growth Mechanism of Octahedral Fine-grained High-quality RDX Crystal[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2024, 32(10):1020-1030.

出球形度好、平均粒径为 0.47 μm 的 RDX 颗粒, 撞击感度 H_{50} 从 24.34 cm 提高到 45.78 cm, 摩擦感度从 100% 降低到 86%, 显著提高其安全性。马慧华^[12] 采用微乳液喷雾干燥法制备出粒径分别为 120 nm 和 60 nm 的 RDX 纳米颗粒, 与原料相比, H_{50} 从 24.2 cm 分别提高到 40.6 cm 和 54.1 cm, 机械感度大幅降低。但由于超细 RDX 通常采用溶剂-反溶剂法制备, 结晶时主要为爆发成核, 且晶体生长速率很快, 致使这些超细晶体缺陷多, 晶体密度较低。细粒度高品质 RDX, 可能具有更优异的性能, 但现还未能发现粒度在 5~30 μm 范围内的高品质 RDX 合适的制备方法。

提高晶体品质主要有两种方式: 一是控制晶体生长速率, 减少晶体内部缺陷, 二是修饰晶体形貌。

通过改变溶液浓度、过饱和度及其变化速率、搅拌速率等动力学因素控制晶体的生长速率。生长速率越小, 晶体生长越慢, 晶体堆积越规则, 缺陷越少。对此, Kosuke Nii 等^[13] 采用缓慢冷却结晶, 以纳米尺寸的晶体作为晶种, 适当控制乙酰氨基酚亚稳态 II 型晶体的生长速率, 不仅抑制了缺陷的形成, 还提高了结晶度; 此外, 降低分子的扩散速度也可以控制晶体生长速率, 如凝胶结晶, 该法应用较少, 特别在含能材料中几乎没有应用。

对于修饰晶体形貌, 一般来说, 具有尖锐棱角和大长径比的不规则晶体其感度高于块状或类球形等长径比小的规则晶体, 目前, 利用修饰剂对晶体形貌进行调控是最为广泛和有效的方法。崔彩萍^[14] 采用溶剂挥发法, 初步探索了在 RDX 中添加表面活性剂对分形生长的影响。刘成建^[15] 研究了 RDX 在醇类中的分形生长, RDX 晶体形貌从树枝状转变为具有完整晶面的单颗晶粒。不同类型的添加剂能够对炸药晶体的形貌产生丰富的影响, 近年来, 离子液体被认为是一种“绿色”溶剂, 具有溶解性好, 稳定性佳, 减少有机溶剂的使用等优异性能^[16], 被逐渐应用于含能材料领域^[17]。任白玉^[18] 采用冷却结晶法, 在 DMSO 中添加离子液体, 制备出纯度较高的 RDX。周小清^[19] 通过添加 1-乙基-3-甲基咪唑乙酸盐 (EmimOAc), 增强 LLM-105 在溶剂中的溶解度, 制备出花球状 LLM-105, 结果表明 EmimOAc 改变了 LLM-105 晶体生长方式和晶体形态。因此将 EmimOAc 引入到 RDX 结晶中, 可能会增强 RDX 在溶剂中的溶解度, 使其结晶过程中的过饱和度和减小, 晶体生长速率慢, 得到高品质的 RDX 晶体。

基于此, 本研究将形貌、粒度和品质调控相结合, 基于溶剂-反溶剂法, 选用 1-乙基-3-甲基咪唑乙酸盐 (EmimOAc) 作为晶形修饰剂, DMSO 为良溶剂, 黏度

大的乙二醇 (EG) 为反溶剂, 系统研究了反溶剂的种类及用量, 溶液的初始浓度、EmimOAc 用量、搅拌速率等结晶参数对 RDX 结晶行为的影响规律, 制备了一种平均粒径为 9.35 μm 的细颗粒微米级双锥八面体的高品质 RDX (O-RDX, Octahedral RDX) 晶体, 并揭示了其形成机理, 为 RDX 晶体品质和粒度调控提供了一种新的方法。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

原料 RDX, 纯度 >98%, 中国工程物理研究院化工材料研究所提供; 二甲基亚砜 (DMSO), 分析纯, 天津市致远化学试剂有限公司; 乙二醇 (EG, ethylene glycol), 分析纯, 天津市致远化学试剂有限公司; 1-乙基-3-甲基咪唑乙酸盐 (EmimOAc), 分析纯, 百灵威科技有限公司。

X 射线粉末衍射仪 (XRD, 德国, Bruker D8 Advance), $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$); 红外光谱仪 (FTIR, 美国, Thermo Scientific); 扫描电镜 (SEM, 德国, Sigma-HD, Zeiss); 差示扫描量热-热重联用 (TGA/DSC2, 瑞士, METTLER TOLEO); 偏光显微镜 (ZEISS Axio Scope A1); 撞击感度仪 (BFH-12); 摩擦感度仪 (FSKM-10); 颗粒密度及密度分布高精度智能测试仪 (SYMD02)。

1.2 O-RDX 结晶实验

将 0.55 g 原料 RDX 溶解于 2 mL DMSO 中, 加入 $x=0.2$ 的 EmimOAc (其用量“ x ”表示 $x=n_{(\text{EmimOAc})}:n_{\text{DMSO}}$, 其中“ n ”表示物质的量), 加热至 35 $^{\circ}\text{C}$ 搅拌 30 min, 确保 RDX 完全溶解。在 100 rpm 的搅拌速率下, 将 RDX 溶液以 1 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率滴加到装有乙二醇的 100 mL 的结晶器中, $V_{\text{反}}:V_{\text{溶}}=15:1$ (反溶剂与溶剂的体积比), 并持续搅拌 60 min, 抽滤, 用乙醇洗涤 4 次, 70 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥 4 h, 得到双锥八面体形 (Octahedral RDX) 晶体, 命名为 O-RDX。

为研究结晶参数对 RDX 晶体形貌和品质的影响, 在不同反溶剂的种类, RDX 初始浓度, 结晶温度, EmimOAc 用量, 搅拌速率, $V_{\text{反}}:V_{\text{溶}}$ 下对 RDX 进行重结晶。

1.3 性能表征

采用 X 射线粉末衍射仪和红外光谱仪对产物结构进行表征; 采用扫描电镜对晶体形貌进行分析; 采用差示扫描量热-热重联用仪在 N_2 气氛、升温速率为 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 条件下对热性能进行测试; 采用偏光显微镜观测晶体内部的缺陷; 采用表观密度浮沉法 (SFM),

测试原料 RDX 和 O-RDX 的表观密度; 撞击感度测试则按照国家标准 GB/T 21567-2008 方法进行, 采用 BFH-12 型 BAM 撞击感度仪对原料 RDX 和 O-RDX 进行测试; 摩擦感度测试按照国家标准 GB/T 21566-2008 方法进行采用 FSKM-10 型 BAM 摩擦感度仪对原料 RDX 和 O-RDX 进行测试。

1.4 晶体形貌模拟

为分析 RDX 晶体生长机理, 通过 AE 模型^[20], 即附着能模型 (Attachment Energy Method), 验证了 RDX 的生长机理。AE 模型是由 Hartman 和 Perdok^[21] 基于 PBC 理论^[22] 提出的, 附着能 (E_{att}) 定义为厚度为 d_{hkl} 的晶面依附在晶体表面时释放的能量, 可表示为式 (1)^[21]:

$$E_{att} = E_{latt} - E_{slice} \quad (1)$$

式中, E_{latt} 为晶体的晶格能, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; E_{slice} 为生长出一层厚度为 d_{hkl} 的晶片所释放出的能量, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。 E_{att} 的单位在软件中简写为 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。该模型将晶体内部的相互作用能与晶面生长速率关联, 提出晶体中晶面的相对生长率 (R_{hkl}) 与相对应的附着能 (E_{att}) 的绝对值成正比, 可以表示为式 (2)^[23]:

$$R_{hkl} \propto |E_{att}| \quad (2)$$

通过计算晶面在真空下的附着能 E_{att} , 模拟出晶体的真空形貌, 并确定各个晶面的面心距离, 当晶体的生长环境改变时, 附着能会受到溶剂、添加剂、杂质等因素的影响, 因此需要进行修正处理^[24-26], 需要计算修正后的 E'_{att} 附着能大小, 其计算式表示为式 (3):

$$E'_{att} = E_{att} - E_s \quad (3)$$

$$E_s = E_{int} \times \frac{A_{acc}}{A_{box}} \quad (4)$$

$$E_{int} = E_{tot} - E_{surf} - E_{solv} \quad (5)$$

$$R'_{hkl} \propto |E'_{att}| \quad (6)$$

考虑溶剂与晶面层的相互作用, 引入修正参数 E_s , 其修正参数 E_s 表示为式 (4)。 A_{acc} 表示晶胞中溶剂可接触的晶面表面积, \AA^2 ; A_{box} 表示模拟创建的晶面面积, \AA^2 。 E_{int} 为溶剂层与晶面层的相互作用能, 其计算式为式 (5), E_{tot} 晶面和溶剂的总能量, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, E_{surf} 为晶面层的能量, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, E_{solv} 溶剂层能量, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。在修正后的 AE 模型中, 修正附着能 E'_{att} 绝对值较低的晶面对应较慢的相对生长速率 (R'_{hkl}), 二者呈正比关系, 见式 (6)。模拟中使用 COMPASS 力场, 适用于含能化合物分子的模拟^[27-29]。将 RDX 晶胞进行结构优化 (Geometry Optimization), 精度为 Ultra-fine。然后采用 Forcite 模块下的 Growth Morphology 方法预测 RDX 在真空下的理想晶体形态, 得到 RDX 的主要晶面 (hkl)。随后将 (111)、(200)、(102)、(020)、(210) 和 (021) 六个晶面分别切面, 并构造出长度和宽度均在 30 \AA 左右的周期性结构。选择 EmimOAc 作为溶剂体系, 并构建由 300 个随机分布的溶剂分子组成非定型晶胞。通过 Build Layer 模块构建 RDX 晶面 (hkl)/溶剂双层结构模型。在溶剂层上方添加 40 \AA 的真空厚度以消除其他自由边界的影响。将几何优化后的双层模型进行分子动力学模拟, 使溶剂分子分布均匀且达到平衡。分子动力学模拟选择恒温恒容 (NVT) 系统, Andersen 控温方法^[30], 温度设置为 298 K, 模拟总时间为 500 ps, 步长为 1 fs, 且每 20000 个步长采集一次数据。最后分别计算稳定构型的 E_{surf} 、 E_{solv} 和 E_{tot} , 得到 E'_{att} , 预测出 RDX 在 EmimOAc 影响下可能生成的晶习, 模拟过程如图 1 所示。

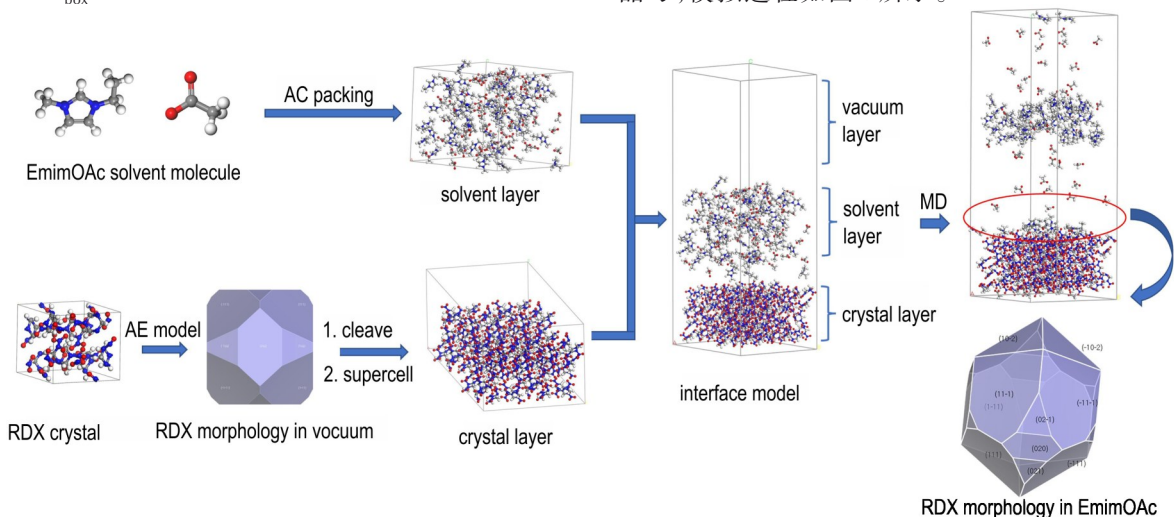


图1 RDX修正附着能模拟过程

Fig.1 Modified attachment energy simulation process of RDX

2 结果与讨论

2.1 结晶参数对 RDX 晶体形貌和品质的影响

2.1.1 反溶剂对 RDX 晶体形貌和品质的影响

为选取合适的反溶剂体系,研究选用常见溶剂乙二醇,蒸馏水,乙醇等作为反溶剂,其中 DMSO 为良溶剂, RDX 初始浓度为 $0.275 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$, 结晶温度 $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $V_{\text{反}}:V_{\text{溶}}$ 为 12:1, EmimOAc 用量为 0.2, 搅拌速率为 100 rpm 的条件下, 分别研究了不同反溶剂(乙二醇, 蒸馏水, 乙醇)对 RDX 晶体形貌和品质的影响, 所得 RDX 晶体形貌, 如图 2 所示。由图 2 可以看出, 以乙二醇做反溶剂, 获得的 RDX 晶体为长径比小的多面体形状, 晶体堆积密实, 粒度大约为 $10\sim 40 \mu\text{m}$ (图 2a); 以蒸馏水做反溶剂, 得到了 $1\sim 10 \mu\text{m}$ 不规则形状的 RDX 晶体, 晶体堆积比较疏松(图 2b); 以乙醇做反溶剂, 得到的 RDX 晶体为多晶聚集体, 形状不规则, 缺陷较多(图 2c)。分析认为, RDX 晶体形貌和晶体品质主要与晶体生长速率有关, 不同的反溶剂与 RDX 分子间作用力的强弱不同, 从而影响 RDX 不同晶面的生长速率, 最终获得了不同形貌和品质的 RDX 晶体。

此外, 3 种反溶剂的黏度存在较大差异。 $20 \text{ }^\circ\text{C}$, 乙二醇、乙醇和蒸馏水的黏度分别为 $22.1, 1.074 \text{ mPa}\cdot\text{s}$

和 $1.002 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, 由于乙二醇的黏度远大于蒸馏水和乙醇的黏度, 黏度能降低溶液的流动性, 影响分子的运动速率和分子之间的相互作用力, 进而影响晶体的生长速率, 影响 RDX 晶体的形貌。因此, 在 DMSO-乙二醇-EmimOAc 体系中, RDX 分子的扩散速度低于另外两种溶剂体系, 晶体生长慢, 晶体堆积更加有序和密实, 缺陷更少, 品质更高, 乙二醇可作为最佳反溶剂。

为此, 研究选用 DMSO-乙二醇-EmimOAc 溶剂体系进行其他影响因素的分析。

2.1.2 过饱和度对 RDX 晶体形貌的影响

由于初始溶液浓度, 结晶温度是影响过饱和度的主要因素, 为此研究针对不同 RDX 初始浓度和结晶温度进行了 RDX 形貌和品质的影响因素的分析, 以确定过饱和度对 RDX 晶体形貌的影响。

以 DMSO-乙二醇-EmimOAc 作为溶剂体系, 在 $V_{\text{反}}:V_{\text{溶}}=12:1$, EmimOAc 用量为 0.2, 结晶温度 $25 \text{ }^\circ\text{C}$, 搅拌速率为 100 rpm 的条件下, 考虑到 RDX 在 DMSO 中的溶解性, 选取了不同 RDX 初始溶液浓度 ($0.275, 0.55, 0.825, 1.11 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$), 分别研究其对 RDX 晶体形貌和品质的影响, 所得晶体形貌如图 3 所示。由图 3 可以看出, 初始溶液浓度为 $0.275 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 时, RDX 晶体形貌为多面体形状, 有少量晶体为八面体形状, 表面光滑, 晶体堆积密实(图 3a); 初始溶液浓度加到 $0.55 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 时, RDX 晶体形貌演化为“十字型”形状,

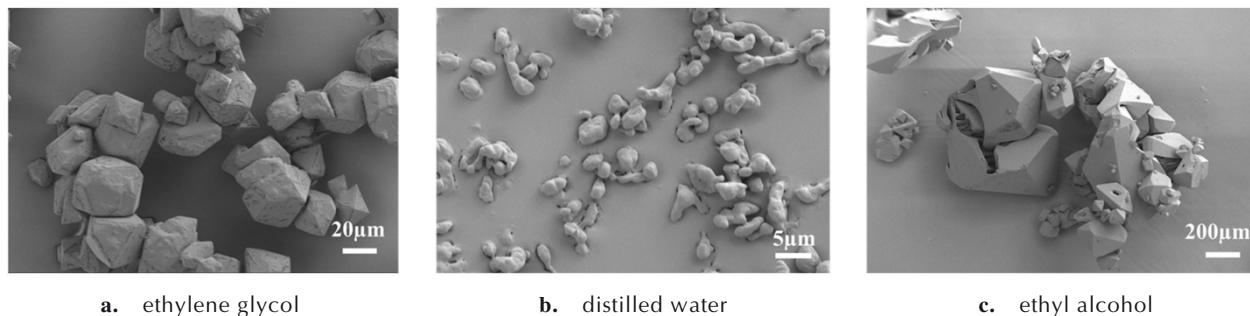


图 2 不同反溶剂中 RDX 结晶的 SEM 图

Fig.2 SEM images of RDX crystallized in different anti-solvent

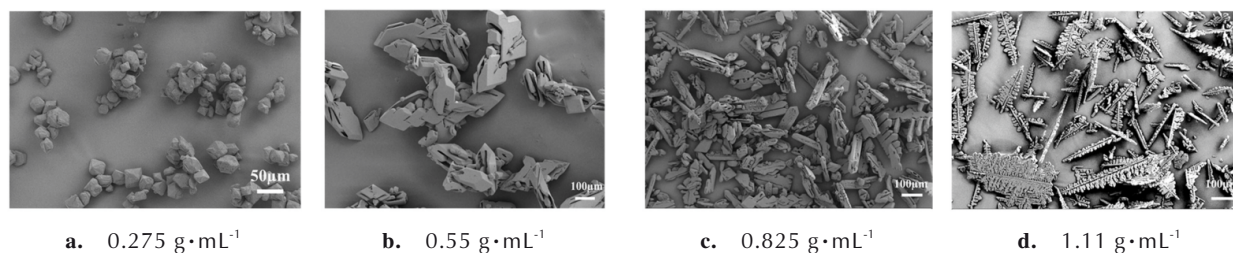


图 3 不同初始溶液浓度结晶的 RDX 的 SEM 图

Fig.3 SEM images of RDX crystallized at different initial solution concentration

晶体中存在大量的孔道和缺陷(图3b);当初始溶液浓度为 $0.825 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 时,RDX晶体分叉增多,缺陷增加(图3c);当初始溶液浓度增加到 $1.11 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 时,RDX晶体出现大量的分形生长,没有完整晶面,晶体形貌呈现“树枝状”,为多晶聚集体,晶体堆积疏松,缺陷较多(图3d)。可见,RDX初始溶液浓度对晶体形貌和品质有较大的影响,初始溶液浓度越大,晶体形貌越不规则,晶体缺陷越多,晶体品质越差。分析认为RDX初始溶液浓度越大,加入到反溶剂中时,获得的过饱和度就越大,造成大量的爆发成核,RDX晶体处于非平衡态生长,其生长机理发生变化,形成完全不同的晶体形貌。低过饱和度时,RDX晶体为常规的单晶体螺旋生长方式^[31];过饱和度超过一定阈值,其生长机理发生变化,表现为非晶体学分叉生长机制^[32],晶体棱角的生长速率大于溶质扩散至晶面的速度,导致产生空心一样的生长缺陷,这是生长动力学^[33]和扩散动力学^[34]的竞争结果。因此,后续研究选取RDX初始溶液浓度为 $0.275 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 进行其他结晶参数对RDX晶体形貌和品质的影响。

设定RDX初始溶液浓度为 $0.275 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$,其他结晶参数保持不变,研究了不同结晶温度(0, 10, 15, 25 °C)对RDX晶体形貌和品质的影响,所得RDX晶体

形貌如图4所示。由图4可以看出,结晶温度0 °C时,RDX晶体成片状,晶体表面有大量缺陷(图4a);结晶温度为10 °C时,RDX晶体分形,呈现“十字”形状,晶体中存在大量的孔道和缺陷(图4b);结晶温度升高至15 °C时,RDX晶体形貌呈现块状,晶体表面有大量孔洞(图4c);当结晶温度为25 °C时,RDX晶体为规则的多面体形状,表面光滑,晶体堆积密实(图4d)。可见,结晶温度对晶体形貌和品质产生较大的影响,结晶温度越低,晶体形貌越不规则,晶体缺陷增多,品质变差。其原因与RDX不同初始溶液浓度对其晶体形貌和品质影响相似,即不同的过饱和度导致RDX生长机理发生变化,从而形成完全不同的晶体形貌。因此,选取结晶温度为25 °C,研究其他结晶参数对RDX晶体形貌和品质的影响。

2.1.3 晶形修饰剂用量对RDX晶体形貌和品质的影响

研究采用EmimOAc为晶体修饰剂,设定结晶温度为25 °C,其他结晶参数与上述实验一致,研究不同EmimOAc用量($x=0, 0.1, 0.2$)对RDX晶体形貌和品质的影响,所得RDX晶体形貌如图5所示。由图5可以看出,晶体均为螺旋生长且都是单晶。当没有使用EmimOAc时,RDX晶体呈现片状,晶体表面有少量缺

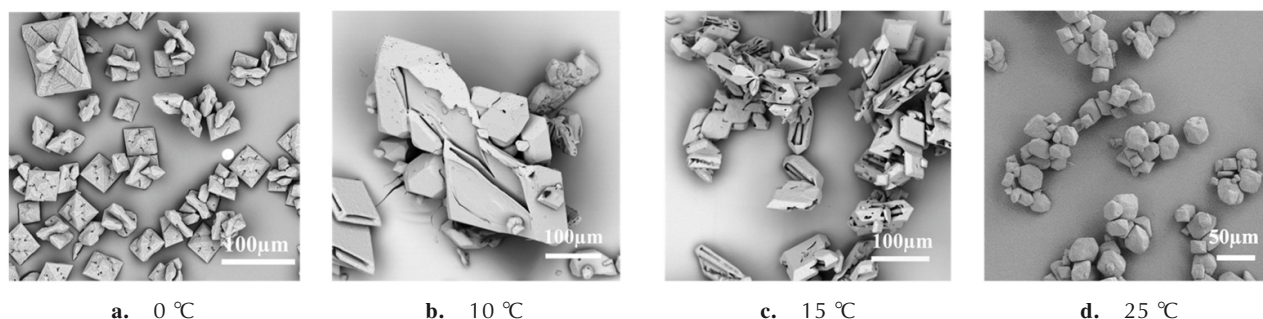


图4 不同结晶温度结晶的RDX的SEM图

Fig.4 SEM images of RDX crystallized obtained at different crystallization temperature

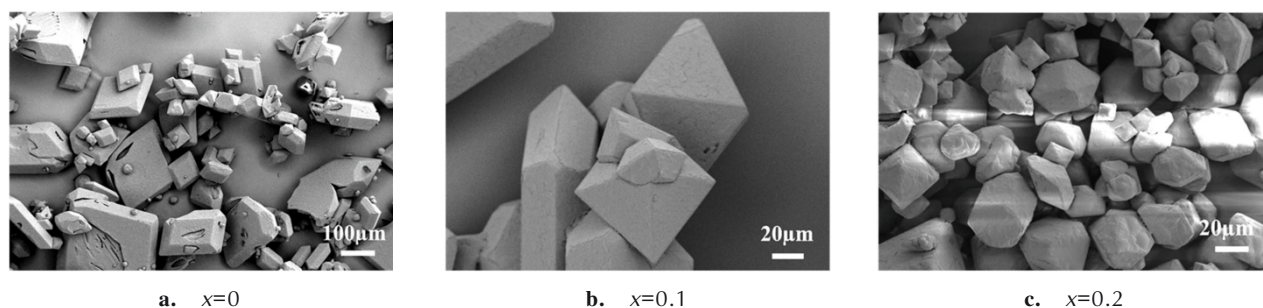


图5 25 °C下不同EmimOAc用量结晶的RDX的SEM图

Fig.5 SEM images of RDX crystallized at different content of EmimOAc at 25 °C

陷(图 5a);当 EmimOAc 用量增加至 0.1 时,RDX 晶体形貌呈现八面体形状,但仍有少量片状晶体(图 5b);随着 EmimOAc 用量增加至 0.2 时,晶体晶面的生长速率趋于一致,晶体由片状逐渐演变为八面体形状,晶体表面更加光滑,晶体品质提高(图 5c)。分析认为,这是因为离子液体可以增加炸药的溶解度^[35],随着 EmimOAc 用量的增加,过饱和度逐渐减小,晶体的生长速率变慢,最终获得高品质单晶体。因此,EmimOAc 用量为 0.2 时,可获得高品质的 RDX 晶体。

2.1.4 搅拌速率对 RDX 晶体形貌和品质的影响

EmimOAc 用量为 0.2,其他结晶参数与上述实验一致,研究了不同搅拌速率(100,300,500,700 rpm)对 RDX 晶体形貌和品质的影响,所得晶体形貌如图 6 所示。由图 6 可以看出,晶体均为单晶,但随着搅拌速率的增加,晶体颗粒均匀性变差,大部分颗粒逐渐变小,晶体品质变差。分析认为,搅拌速率越大,提供的剪切力增大,分子运动速度加快,晶体生长速率变快,

再加之颗粒间摩擦和撞击频率增加,所以晶体均匀性更差,缺陷较多。因此,在搅拌速率较小时,可以获得粒径均一,缺陷较少的 RDX 晶体。

2.1.5 $V_{反}:V_{溶}$ 对 RDX 晶体形貌和品质的影响

搅拌速率为 100 rpm,其他结晶参数不变,研究不同 $V_{反}:V_{溶}$ (6:1,8:1,10:1,12:1,15:1,16:1)对 RDX 晶体形貌和品质的影响,其晶体形貌如图 7 所示。由图 7 可以看出,RDX 均为单晶颗粒。 $V_{反}:V_{溶}$ 在一定比例范围内,RDX 呈现片状(图 7a~c); $V_{反}:V_{溶}$ 在 12:1,16:1 时 RDX 都为多面体形状的单晶体(图 7d,图 7f),但在不同比例下,晶体粒度的大小和均匀性存在一定差异。 $V_{反}:V_{溶}$ 在 15:1 时,晶体形貌均为规则的八面体形状(图 7e),晶体粒度均匀,晶体品质较高。分析认为,不同的 $V_{反}:V_{溶}$,溶剂分子的数量不同,与 RDX 分子的相互作用力不同,使得 RDX 晶面的生长速率不同,导致得到不同形貌的 RDX 多面体。在不同 $V_{反}:V_{溶}$ 下得到的 RDX 晶体形貌都为多面体形状,表明

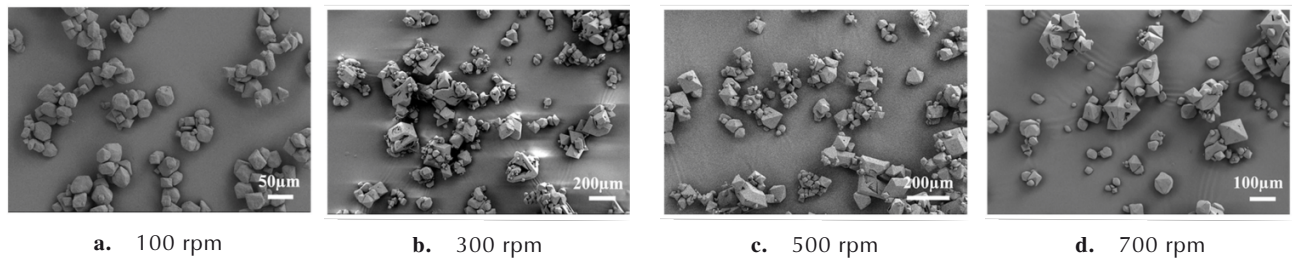


图 6 在不同搅拌速率下的 RDX 结晶的 SEM 图

Fig.6 SEM images of RDX crystallized at different stir speed

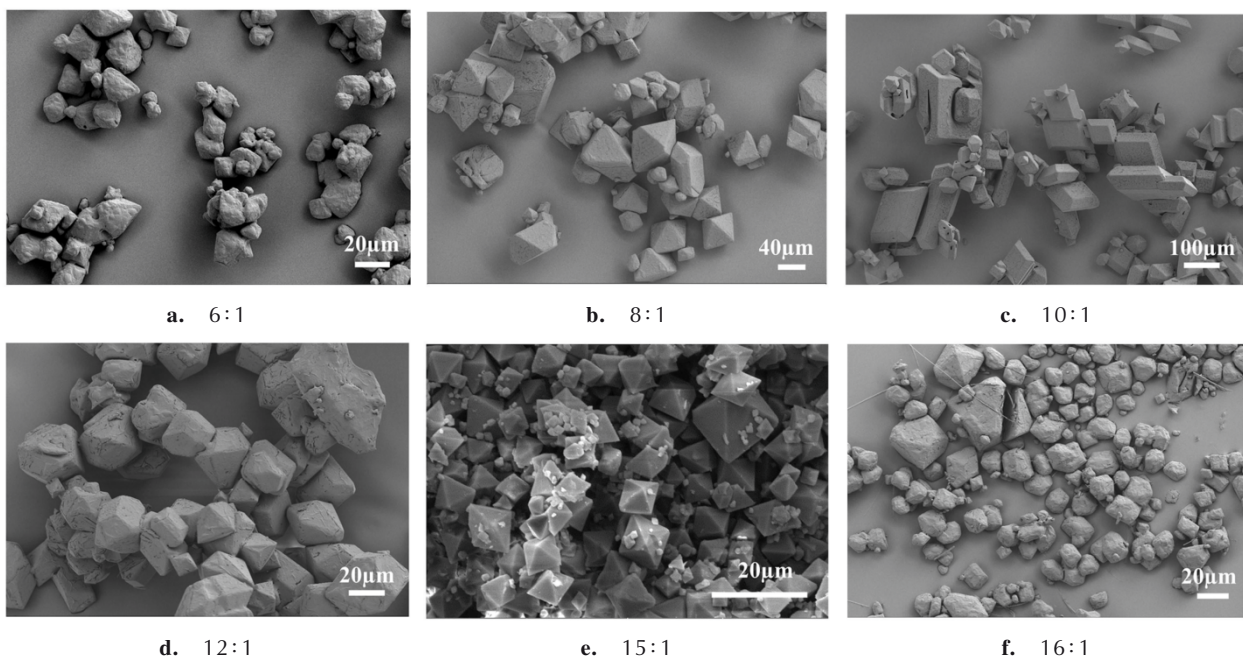


图 7 不同 $V_{反}:V_{溶}$ RDX 结晶的 SEM 图

Fig.7 SEM images of RDX crystallized at different $V_{anti-solvent}:V_{solvent}$

$V_{\text{反}}:V_{\text{溶}}$ 对RDX晶体形貌的影响较小。

2.2 RDX晶体结构和性能表征研究

基于上述结晶参数对RDX晶体形貌和品质的影响,通过结晶条件的优化,选取DMSO-乙二醇-EmimOAc为溶剂体系,RDX初始溶液浓度为 $0.275\text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$, $V_{\text{反}}:V_{\text{溶}}=15:1$,EmimOAc用量为0.2,结晶温度为 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$,搅拌速率为 100 rpm ,最终获得了形貌规则的八

面体高品质RDX晶体(O-RDX),其形貌如图8所示。

由图8a可以看出,晶体表面光滑,为八面体形状,从光学显微图中可见O-RDX晶体透明,内部几乎无缺陷,表明其晶体品质好,且粒径均一,平均直径为 $9.35\text{ }\mu\text{m}$;而对比原料RDX(图8b)为椭球状,多数晶体为无规则,晶体内部有缺陷且粒度不均一,平均直径为 $5.73\text{ }\mu\text{m}$ 。

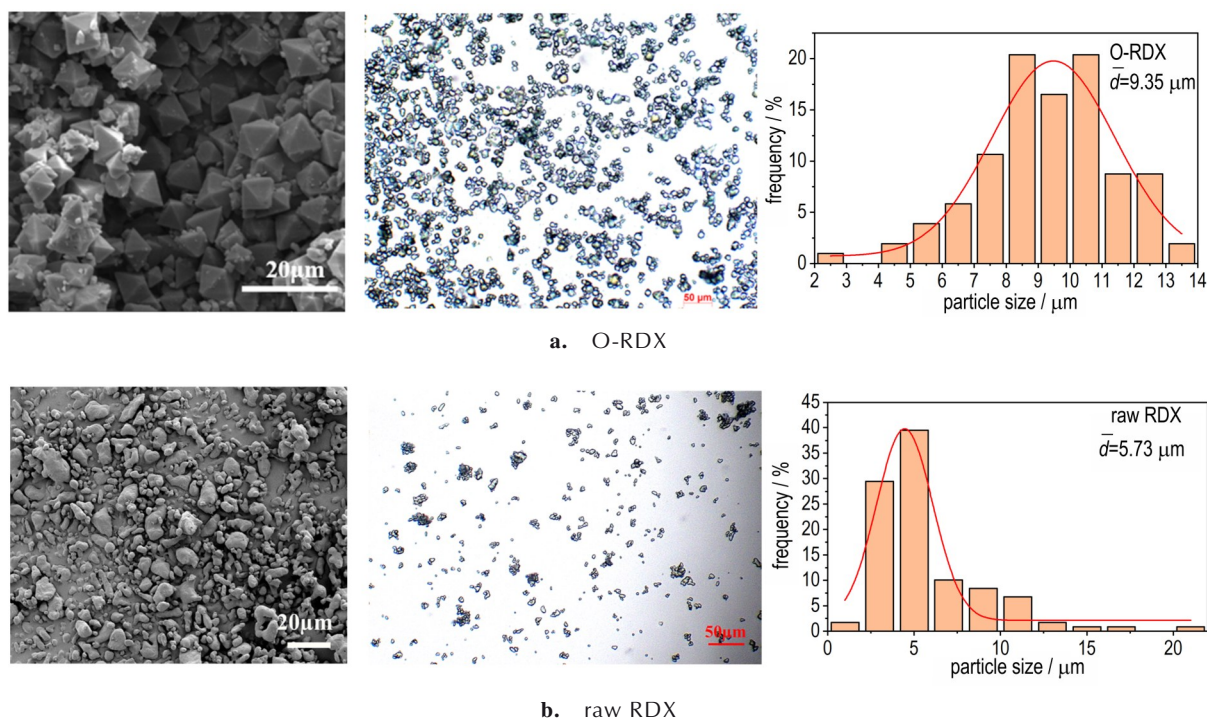


图8 O-RDX与原料RDX的形貌及粒径分布

Fig.8 Morphology and particle size distribution of raw RDX and O-RDX crystals

为研究O-RDX晶体对表观密度的影响,采用浮沉法,使用相同密度的溴化锌水溶液对原料RDX和O-RDX进行表观密度测试,表观密度结果见表1。从表1可看出,O-RDX的表观密度高于原料RDX,进一步表明O-RDX晶体品质高于原料RDX。对O-RDX与原料RDX撞击感和摩擦感度进行了测试,结果如表1所示。由表1可见,O-RDX与原料RDX相比,O-RDX的撞击感和摩擦感度分别降低60%和50%,改善显著。一般而言,炸药晶体的棱角越多感度越高^[36],但这并不是唯一因素,粒度、晶体品质^[37]也会影响炸药晶体的感度。因此,O-RDX机械感度更低的可能是因为其晶体品质优于原料RDX。

为了探究EmimOAc对O-RDX晶体结构的影响。对O-RDX晶体和原料RDX晶体进行X粉末衍射测试,结果如图9a所示,从图9a可以看出O-RDX和原料RDX与RDX的标准卡片(PDF#46-1606)基本一致,都为常用

表1 原料RDX和O-RDX晶体的表观密度和机械感度

Table 1 apparent densities and mechanical sensitivity of raw RDX and O-RDX crystals

samples	apparent density / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	impact sensitivity / J	friction sensitivity / N
raw RDX	1.7884	5	128
O-RDX	1.7922	8	192

的 α 晶型。由图9b的O-RDX与原料RDX晶体的FT-IR测试图可以看出,原料RDX和O-RDX的特征峰和指纹区的位置基本一致,测试结果说明EmimOAc只是参与了O-RDX的结晶过程,并没有进入O-RDX晶体的内部。炸药的热分解性能是影响其安定性重要因素之一,因此对O-RDX做了DSC测试,测试结果如图9c所示,结果表明原料RDX和O-RDX的熔化温度都是 $203\text{ }^{\circ}\text{C}$,而O-RDX的分解温度提高到 $235\text{ }^{\circ}\text{C}$,比原料RDX升高了 $5\text{ }^{\circ}\text{C}$,这也表明O-RDX晶体缺陷更少,品质更高。

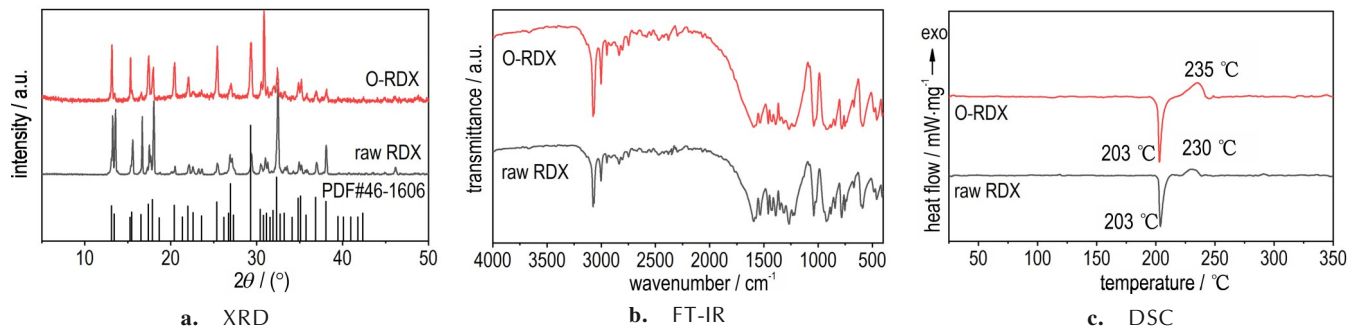


图9 O-RDX和原料RDX的晶体结构和热分析

Fig.9 Crystal structure and DSC of O-RDX and raw RDX

2.3 RDX 晶体形貌的理论模拟研究

为了探究 EmimOAc 对 RDX 主要晶面的影响规律,研究采用 Materials Studio 2020,对 RDX 进行了模拟研究,模拟了 RDX 在 EmimOAc 影响下的修正后的附着能。结果如表 2 所示,从表 2 可以看出,主要晶面修正后的附着能受 EmimOAc 影响大小分别是: $(1\ 0\ 2) > (2\ 1\ 0) > (1\ 1\ 1) > (0\ 2\ 1) > (2\ 0\ 0) > (0\ 2\ 0)$,其中 $(1\ 0\ 2)$ 晶面是受 EmimOAc 影响最大的,真空状态下, $(1\ 0\ 2)$ 晶面的附着能 E_{att} 为 $-531.54\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,修正后的附着能 E'_{att} 为 $-441.24\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,而对 $(0\ 2\ 0)$ 晶面的修正附着能几乎没有影响,真空下的附着能 E_{att} 为 $-430.66\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,修正后的附着能 E'_{att} 为 $-423.80\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。EmimOAc 主要影响 $(1\ 0\ 2)$, $(2\ 1\ 0)$, $(1\ 1\ 1)$ 三个晶面的附着能。根据 AE 模型^[20]可知,修正附着能(E'_{att})的绝对值与晶面的生长速率(R'_{hkl}),二者成正比关系,从表 2 可以看出,在 EmimOAc 影响下,RDX 主要晶面的生长速率趋于一致。理论模拟与实验结果并不可能达到完全一致,这是由于理论模拟不能考虑到实验中的真实环境。模拟结果基本表明:由于 EmimOAc 对 RDX 晶面具有吸附抑制作用,使 RDX 主要晶面的生长速率趋于一致,从而长成了八面体 RDX,即 O-RDX。

2.4 RDX 结晶过程机理研究

Hartman 和 Perdok^[38-40]将固体的相互作用能与

晶体形态联系起来,提出了周期性键链(periodic bond chain, PBC)理论。晶体生长存在三种晶面类型,如图 10a 所示,F 面(flat):有两个以上的周期性键链(PBC)与之平行,只有一个方向可以成键,晶面生长速率慢,易形成晶体的主要晶面;S 面(steped):只有一个 PBC 与之平行,晶面生长速率中等;K 面(kinked):不平行任何 PBC,纽结处的法线方向与 PBC 一致,质点极易从扭折处进入晶格,纽结点数量多,晶面生长速率快,是易消失的晶面。

晶体生长的表面结构受到如下几个因素的影响:首先是分子之间的结合能,其次是晶体的生长环境,如溶剂、温度和结晶推动力(过饱和度)。其中,过饱和度(推动力)对晶体表面形貌具有较大影响^[41]。如图 10b 所示,在过饱和度推动力较小的条件下,晶体趋于光滑,随着过饱和度推动力逐渐增大,晶体由平滑变得粗糙^[31]。在不同的过饱和度范围内晶体呈现出不同的生长方式^[42],如图 10c 所示,当过饱和度 $< \sigma_1$,晶体遵循螺旋生长方式(Spiral growth),在 F 面生长,由螺旋处提供纽结点,晶体通常生长为单晶,且表面光滑;当 $\sigma_1 < \text{过饱和度} < \sigma_2$,晶体主要为二维成核生长(2D nucleation and growth)方式,此时没有螺旋处提供纽结点,晶面通过在 F 面形成临界尺寸的 2D 核而生长,二维成核生长和螺旋生长都属于层状生长,但二维成核

表 2 在 EmimOAc 下 RDX 主要晶面修正的附着能

Table 2 modified attachment energy of RDX major hkl in EmimOAc

<i>hkl</i>	$E_{\text{tot}} / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$E_{\text{surf}} / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$E_{\text{solv}} / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$E_{\text{int}} / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$E_{\text{att}} / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$E'_{\text{att}} / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	R'_{hkl}
1 1 1	-12300.29	-7952.03	-3763.76	-584.50	-449.82	-369.82	1.00
2 0 0	-7010.42	-4795.74	-1987.07	-227.61	-397.94	-366.64	0.99
1 0 2	-12316.78	-7832.41	-3933.59	-550.74	-531.54	-441.24	1.19
0 2 0	-5279.16	-3303.18	-1932.67	-43.30	-430.66	-423.80	1.14
2 1 0	-14662.79	-9659.68	-4549.64	-453.42	-499.61	-415.68	1.12
0 2 1	-12707.69	-7973.62	-4376.72	-357.36	-490.16	-425.39	1.15

Note: *hkl* is crystal. R'_{hkl} is proportional to E'_{att} . the values of R'_{hkl} are benchmarked against 111 crystal face.

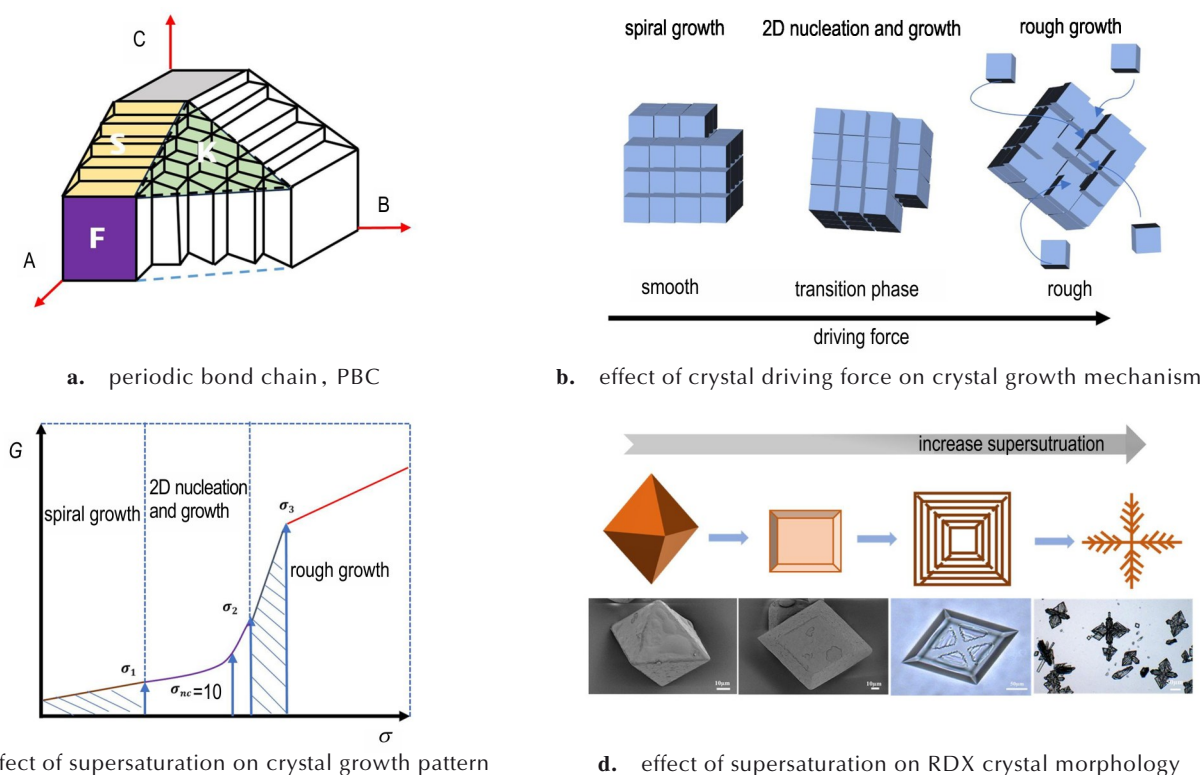


图 10 RDX 生长机理过程

Fig.10 Growth mechanism process of RDX

生长速率比螺旋生长快;直到过饱和度 $>\sigma_3$,晶体遵循粗糙生长方式(Rough growth),主要在K面和S面生长,由于这些晶面上纽结点较多,晶体生长速率快,此时晶体形貌通常为针状或多晶聚集体,且晶体表面粗糙,在合适的条件下^[43]可能会长成球晶^[44-45]。由于F面的纽结点数量少于K面,层状生长的生长速率小于粗糙生长。当 $\sigma_2 <$ 过饱和度 $<\sigma_3$,此时晶体的生长方式处于二维成核生长到粗糙生长的过渡阶段。

上述RDX结晶实验表明,结晶溶剂体系、初始溶液浓度、结晶温度、EmimOAc用量、搅拌速率等结晶参数影响RDX结晶的行为和机制,获得不同形貌和品质的RDX晶体。其中,初始溶液浓度和结晶温度对RDX形貌影响较大,本质是过饱和度对晶体形貌的影响。在不同过饱和度作用下,RDX结晶机理发生了转变,如图10d所示。当过饱和度较小时,晶体为螺旋生长,晶面生长速率较慢,晶体的主要晶面容易呈现,从而形成具有规则形状的RDX晶体;随着过饱和度的增加,RDX晶体生长方式转变为二维成核生长,晶体的形貌呈现出“阶梯状”;当过饱和度进一步增加,RDX晶体转变为粗糙生长方式,此时晶体生长的台阶自由能变为零,晶体表面在扩散场中变得不稳定,形成了“树枝

状”的多晶聚集体。由此可知,随着溶剂体系中的过饱和度升高,RDX晶体生长方式从螺旋生长转变为二维成核生长,最终转变为粗糙生长。因此,在较低的过饱和度下,可获得形状规则的八面体高品质RDX晶体。

3 结论

(1)RDX的结晶行为受结晶溶剂体系、初始溶液浓度、结晶温度、添加剂、搅拌速率等多因素影响,过饱和度是决定RDX晶体生长方式的主要因素。随着过饱和度的逐渐增加,RDX晶体的生长方式经历了螺旋生长-二维生长-粗糙生长的变化,RDX晶体形态由双锥八面体晶体逐渐演化为树枝状晶体,晶体品质变差。

(2)EmimOAc对RDX晶体形貌产生重要影响。采用AE模型计算模拟表明:EmimOAc与RDX分子的相互作用,使RDX主要晶面的生长速率基本一致,从而得到规则的八面体形貌,实验与理论计算一致性较好。

(3)选取DMSO-乙二醇-EmimOAc作为溶剂体系,RDX初始溶液浓度为 $0.275 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$,反溶剂与溶剂体积比例为15:1,EmimOAc用量为0.2,结晶温度为 $25 \text{ }^\circ\text{C}$,搅拌速率为 100 rpm ,获得了形貌规则的八面体高品质RDX晶体,表观密度高,晶体品质好。与原

料 RDX 相比, O-RDX 撞击感度降低了 60%, 摩擦感度降低了 50%, 分解温度提高了 5 °C, 安全性有较大改善。该结果为其应用提供了技术支持。

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 (Hanneng Cailiao)*, 2020, 28(9): 874-888.
- [2] 宋小兰, 李凤生, 张景林, 等. 粒度和形貌及粒度分布对 RDX 安全和热分解性能的影响[J]. 固体火箭技术, 2008, 31(2): 168-172.
SONG Xiao-lan, LI Feng-sheng, ZHANG Jing-lin, et al. Influence of particle size morphology and size distribution on the safety and thermal decomposition properties of RDX[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2008, 31(2): 168-172.
- [3] 吴永刚, 符少波, 徐滨, 等. 复合改性单基发射药的制备与性能[J]. 火炸药学报, 2023, 46(7): 663-668.
WU Yong-gang, FU Shao-bo, XU Bin, et al. Preparation and properties of composite modified single base gun propellant [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2023, 46(7): 663-668.
- [4] YAO J, LIU J, WANG Y X, et al. Electrostatic spray preparation and properties of RDX/DOS composites[J]. *Defence Technology*, 2017, 13(4): 263-268.
- [5] 黄明, 李洪珍, 徐容, 等. 降感黑索今研究[J]. 含能材料, 2006(06): 492.
- [6] Bui-Dang R, Brady V. Evaluation of reduced sensitivity RDX in PBXN-109 in GP bomb[C]//35th International Annual Conference of ICT. Karlsruhe: ICT, 2004.
- [7] WATT D, Peugeot F. Reduced sensitivity RDX, where are we [C]//35th International Annual Conference of ICT, Energetic Materials(Structure and Properties). Karlsruhe: ICT, 2004.
- [8] 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, 34(1): 41-44.
RUI Jiu-hou, ZHAO Xue. A study on preparation and properties of high density RDX crystal[J]. *Acta Armamentarii*, 2013, 34(1): 41-44.
- [9] 张茂林, 贾宏选, 毋文莉, 等. 冷却结晶制备毫米级球形黑索今[J]. 兵工学报, 2015, 36(11): 2093-2098.
ZHANG Mao-lin, JIA Hong-xuan, WU Wen-li, et al. Cooling crystallization method for preparation of millimeter-scale spheroidized RDX [J]. *Acta Armamentarii*, 2015, 36(11): 2093-2098.
- [10] 陈思扬, 丁玉奎, 陈松, 等. 混合溶剂体系下制备超细化 RDX 试验研究[J]. 兵器装备工程学报, 2019, 40(4): 89-94.
CHEN Si-yang, DING Yu-kui, CHEN Song, et al. Experimental study on preparation of ultrafine RDX in mixed solvent system[J]. *Journal of Ordnance Equipment Engineering*, 2019, 40(4): 89-94.
- [11] 贾新磊. 绿色机械破乳法制备亚微米低感度 RDX 及其性能表征(英文)[J]. 火炸药学报, 2019, 42(6): 571-576.
JIA Xin-lei. Fabrication and characterization of submicron-sized RDX with reduced sensitivity via green mechanical demulsification technology[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants (HuozhayaoXuebao)*, 2019, 42(6): 571-576.
- [12] 马慧华. 纳米 RDX 的制备与性能研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2004.
- [13] NII K, MARUYAMA M, OKADA S, et al. Improvement of metastable crystal of acetaminophen via control of crystal growth rate[J]. *Applied Physics Express*, 2018, 11(3): 035501.
- [14] 崔彩萍, 黄辉, 段晓惠, 等. RDX 的分形生长探索[J]. 含能材料, 2009, 17(6): 660-663.
CUI Cai-ping, HUANG Hui, DUAN Xiao-hui, et al. Fractal growth of RDX [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2009, 17(6): 660-663.
- [15] 刘成建, 段晓惠, 乔玉龙, 等. RDX 分形生长及其机理研究[J]. 化学学报, 2011, 69(11): 1308-1312.
LIU Cheng-jian, DUAN Xiao-hui, QIAO Yu-long, et al. Investigation on the fractal growth and formation mechanism of RDX [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2011, 69(11): 1308-1312.
- [16] DYSON P J, GELDBACH T J. Application of ionic liquids in synthesis and catalysis[J]. *Electrochem Soc Interface*, 2007, 16(1): 50-53.
- [17] 张光全. 离子液体在含能材料领域的应用进展[J]. 含能材料, 2012, 20(2): 240-247.
ZHANG Guang-quan. Application progress of ionic liquid in energetic materials [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2012, 20(2): 240-247.
- [18] 任白玉, 王鹏, 李清霞, 等. 离子液体-DMSO 混合溶剂精制 RDX 的研究[J]. 含能材料, 2010, 18(6): 639-642.
REN Bai-yu, WANG Peng, LI Qing-xia, et al. Recrystallization of RDX in a ionic liquid DMSO co-solvent system [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(6): 639-642.
- [19] 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 (Hanneng Cailiao)*, 2021, 29(12): 1168-1175.
- [20] HARTMAN P. The attachment energy as a habit controlling factor. III. Application to corundum [J]. *Journal of Crystal Growth*, 1980, 49(1): 166-170.
- [21] HARTMAN P. The attachment energy as a habit controlling factor II. Application to anthracene, tin tetraiodide and orthorhombic sulphur [J]. *Journal of Crystal Growth*, 1980, 49(1): 157-165.
- [22] HARTMAN P, PERDOK W G. On the relations between structure and morphology of crystals [J]. *Acta Crystallographica*, 1955, 8(1): 49-52.
- [23] ZIVA, BERKOVITCH-YELLIN, J, et al. Crystal morphology engineering by "tailor-made" inhibitors; a new probe to fine intermolecular interactions [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1985, 107(11): 3111-3122.
- [24] DUAN X H, WEI C X, LIU Y G, et al. A molecular dynamics simulation of solvent effects on the crystal morphology of [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 174(1/2/3): 175-180.
- [25] LIU N, LI Y N, ZEMAN S, et al. Crystal morphology of 3,4-bis(3-nitrofurazan-4-yl) furoxan (DNTF) in a solvent system: Molecular dynamics simulation and sensitivity study [J]. *CrytEngComm*, 2016, 18(16): 2843-2851.
- [26] SONG L, CHEN L Z, WANG J L, et al. Prediction of crystal morphology of 3,4-dinitro-1H-pyrazole (DNP) in different solvents [J]. *Journal of Molecular Graphics & Modelling*, 2017, 75: 62-70.
- [27] SUN Huai. COMPASS: an ab initio force-field optimized for condensed-phase applications overview with details on alkane and benzene compounds [J]. *The Journal of Physical Chemis-*

- try B, 1998, 102(38): 7338–7364.
- [28] BUNTE S W, SUN H. Molecular Modeling of Energetic Materials: The Parameterization and Validation of Nitrate Esters in the COMPASS Force Field[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2000, 104(11).
- [29] HANG G Y, WANG T, LU C, et al. Designing and property prediction of a novel three-component CL-20/HMX/TNAD energetic cocrystal explosive by MD method[J]. *Journal of molecular modeling*, 2023.
- [30] BERENDSEN H J C P, POSTMA J P M V, GUNSTEREN W F V, et al. Molecular-dynamics with coupling to an external bath [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1984, 81: 3684–3690.
- [31] SUNAGAWA I. Crystals: growth, morphology, & perfection [M]. London: Cambridge University Press, 2007.
- [32] SHUTKENBERG A G, PUNIN Y O, GUNN E, et al. Spherulites [J]. *Chemical Reviews*, 2011, 112(3): 1805–1838.
- [33] BOURQUE A J, RUTLEDGE G C. Kinetic model for layer-by-layer crystal growth in chain molecules[J]. *Macromolecules*, 2016: 3956–3964.
- [34] WANG K, SUN C C. Crystal growth of celecoxib from amorphous state: Polymorphism, growth mechanism, and kinetics [J]. *Crystal Growth & Design*, 2019, 19(6).
- [35] YUAN W L, TAO G H, ZHANG L, et al. Super impact stable TATB explosives recrystallized by bicarbonate ionic liquids with a record solubility[J]. *Scientific Reports*, 2020, 10(1): 4477.
- [36] 王家伦, 张洪宝, 刘春竹, 等. 六硝基六氮杂异伍兹烷的粒度控制生产工艺[J]. *含能材料*, 2021, 29(4): 285–292.
WANG Jia-lun, ZHANG Hong-bao, LIU Chun-zhu, et al. Production process to control particle size of hexanitrohexaazaisowurtzitane [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2021, 29(4): 285–292.
- [37] ZHONG K, BU R, JIAO F, et al. Toward the defect engineering of energetic materials: A review of the effect of crystal defects on the sensitivity[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021 (10): 132310.
- [38] HARTMAN P, PERDOK W G. On the relations between structure and morphology of crystals. I[J]. *Acta Crystallographica*, 1955a, 8(1): 49–52.
- [39] HARTMAN P, PERDOK W G. On the relations between structure and morphology of crystals. II[J]. *Acta Crystallographica*, 1955b, 8(9): 521–524.
- [40] HARTMAN P, PERDOK W G. On the relations between structure and morphology of crystals. III[J]. *Acta Crystallographica*, 1955c, 8(9): 525–529.
- [41] 卫宏远. 工业结晶技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2023.
WEI Hong-yuan. *Industrial Crystallization Technology* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2023.
- [42] Michael A. Lovette, Andrea Robben Browning, Derek W. Griffin, et al. Crystal shape engineering[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2008, 47(24): 9812–9833.
- [43] 陈明洋. 球形晶体设计: 制备策略与抗结块性能预测[D]. 天津: 天津大学, 2020.
CHENG Ming-yang. *Spherical crystal design: Preparation strategy and prediction of anti-caking performance* [D]. Tianjin University, 2020.
- [44] ZHOU X, REN Y, LI H, et al. Polymer-directed crystallization of HMX to construct nano-/microstructured aggregates with tunable polymorph and microstructure [J]. *CrystEngComm*, 2022, 24(4): 755–764.
- [45] KIM K J. 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.

Preparation and Growth Mechanism of Octahedral Fine-grained High-quality RDX Crystal

SUN Xiao-qi^{1,2}, JIAO Fang-bao², LV Rui-bing², DUAN Xiao-hui¹, LI Hong-zhen^{1,2}

(1. School of Materials and Chemistry, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China; 2. Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621999, China)

Abstract: The octahedral cyclotrimethylenetrinitramine crystal (O-RDX) with an average particle size of 9.35 μm was prepared through the solvent-antisolvent method in the dimethylsulfoxide (DMSO) -ethylene glycol (EG) system using 1-ethyl-3-methylimidazole acetate (EmimOAc) as an additive. The effects of crystallization parameters such as solvent system, solution concentration, crystallization temperature, additive and stirring speed on the growth behavior of RDX (cyclotrimethylenetrinitramine) crystals were systematically studied. It was observed that the main factor influencing the growth of RDX crystals was the supersaturation. With the gradual decrease of supersaturation, RDX crystals experienced the changes of rough growth, 2D growth and spiral growth, and the morphology of RDX crystals gradually evolved from dendritic to octahedral crystals. The results of analytical tests revealed that O-RDX crystals were in the α -form which was consistent with the raw RDX, showing high crystal density with few crystal internal defects and an increase of 5 $^{\circ}\text{C}$ in decomposition temperature. Moreover, compared to the raw RDX, the impact sensitivity and the friction sensitivity of O-RDX decreased by 60% and 50%, respectively. To further explore the formation mechanism of O-RDX, adhesion energy model and the molecular dynamics method were applied to simulate the crystal morphology of RDX in the presence of EmimOAc. The simulated results demonstrated that there were six main crystal faces of RDX: (1 1 1), (2 0 0), (1 0 2), (0 2 0), (2 1 0), and (0 2 1). The formation of the double-cone octahedral morphology originated from the uniform growth rates of the main crystal faces of RDX under the action of EmimOAc. The theoretical simulations generally agreed well with the experimental phenomena.

Key words: explosives; high-quality RDX; molecular dynamics; growth mechanism

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2024095

Grant support: National Natural Science Foundation of China (No. 22175159)

(责编: 姜梅)