

文章编号:1006-9941(2023)10-1068-11

典型含能材料的球形化研究进展

吴灏,周诚,张义迎,翟连杰,王伯周

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 含能材料的球形化可以显著提升炸药晶体的加工及应用性能。基于目前国内外对典型含能材料球形化技术的相关研究,从结晶策略角度综述了球形单晶体、球形聚结晶体以及球形分支晶体的研究进展。重点介绍了各球形产品的结晶工艺、球形化机理及降感效果。指出球形产品具有流动性好、堆密度高、感度低的特点,应用潜力巨大,建议结合晶体工程思维,建立各典型含能材料结晶基础数据库、强化在线过程监测、完善模型计算以及多学科交叉研究,为含能材料球形化结晶工艺精确调控和工业生产提供指导。

关键词: 球形化;球形单晶体;球形聚结晶体;球形分支晶体;晶体工程

中图分类号: Tj55;O64

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2023120

0 引言

含能材料的晶体形貌、粒度及聚集结构等结构形态特征会直接影响产品的后处理阶段(如过滤、干燥等)以及应用性能(如流动性、分散性、安全性及爆轰性能)^[1-3]。因此,调控含能材料的结构形态从而提升其性能是当前研究的热点。其中,球形晶体以其独特的产品性能在结晶策略中受到了广泛关注。球形晶体具有光滑的表面,其相对于针状或片状晶体减小了固体颗粒间的摩擦,降低热点形成的概率,继而降低产品感度^[4]。此外,球形晶体的流散性最好、堆密度最高、晶体形态完美,是晶体形貌控制的理想目标。因此,在含能材料的溶液结晶过程中更期望获得形貌规整、长径比小的块状、近球形,甚至是球形晶体,以降低产品的感度、改善流动性并提升装填密度^[5-6]。

从结构组成上看,球形晶体可以划分为球形单晶体和球形聚集体。球形聚集体是经历成核的微晶聚集

而成,根据其松散程度,可以分为密球形聚集体和疏球形聚集体。疏球形聚集体相对于单晶体密度和硬度均较低,因此在含能材料领域应用较少。典型的密球形聚集体是由中心晶核离散生长的多晶体,这些多晶体大部分呈径向对称,密球形聚集体的强度较高,应用前景较广。

本研究聚焦于典型含能材料,包括黑索今(RDX)、奥克托金(HMX)、六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)、3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮(NTO)等,依据含能材料球形化的形成机理将球形晶体分为3类,即球形单晶体、球形聚结晶体和球形分支晶体,并依次对比了国内外球形产品的制备方法及产品性能,展望其未来发展趋势,以期对研究者提供参考。

1 球形晶体的分类

目前形成了3类典型的球形产品:球形单晶体、球形聚结晶体以及球形分支晶体,其制备方法如图1所示。图1a为球形单晶体的制备方法,在溶液结晶过程中,晶体成核并生长到一定尺寸后,采用超声或球磨等方法打磨晶体,或通过具有一定溶解度的溶剂侵蚀消溶晶体的棱角,从而获得类球形单晶体^[7-8]。图1b为球形聚结晶体的制备方法,微晶在溶剂体系中结晶析出,并在适量架桥剂(对炸药晶体具有良好亲和力)的

收稿日期:2023-05-30;修回日期:2023-08-27

网络出版日期:2023-09-22

基金项目:国家自然科学基金(22105155)

作者简介:吴灏(1993-),男,助理研究员,主要从事含能材料结晶研究。e-mail:haowu_204@163.com

通信联系人:翟连杰(1988-),男,副研究员,主要从事含能材料合成研究。e-mail:trihever0210@126.com

引用本文:吴灏,周诚,张义迎,等.典型含能材料的球形化研究进展[J].含能材料,2023,31(10):1068-1078.

WU Hao, ZHOU Cheng, ZHANG Yi-ying, et al. Research Progress in Spheroidization of Typical Energetic Materials[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2023, 31(10):1068-1078.

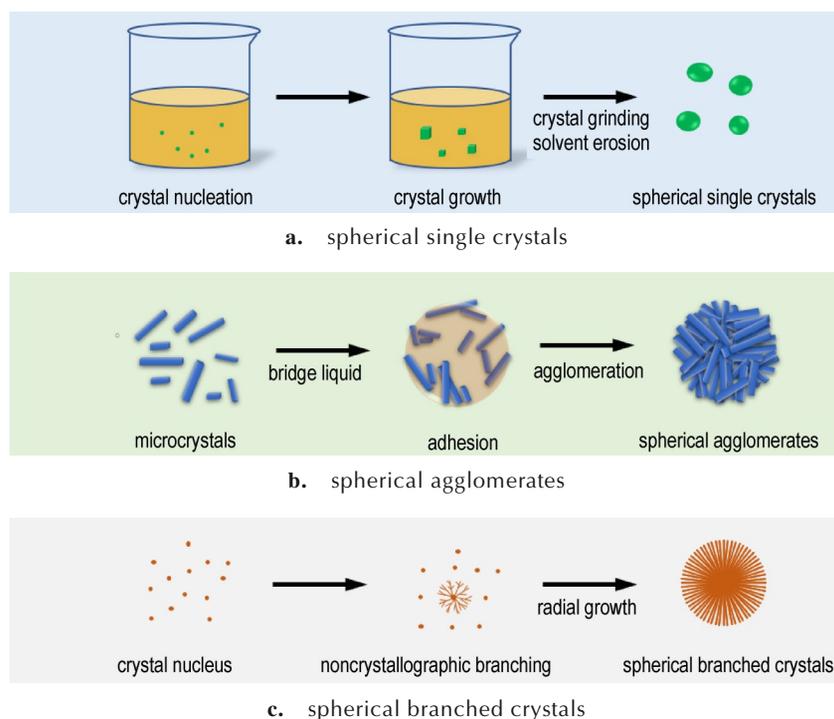


图1 球形产品形成过程示意图

Fig.1 Illustration of spherical product formation process

作用下,晶体颗粒间相互粘结、聚实,形成球形聚结体^[9-10]。典型的球形聚结法包含3种溶剂,良溶剂(对炸药晶体溶解性良好)、不良溶剂(对炸药晶体溶解性差)和架桥剂。炸药晶体溶解在良溶剂中形成饱和溶液,然后随着不良溶剂的加入,体系逐渐析出细晶,接着通过加入架桥剂形成分散液滴并浸润大量晶体,聚并的晶体颗粒在机械搅拌的作用下最终形成球形聚结晶体。图1c为球形分支晶体的制备方法,通过传统的结晶方式,如冷却、溶析、熔融、反应结晶等,在晶体生长界面创造特殊的扩散动力学,晶体以一个晶核为中心向各径向呈放射状生长,并通过在母晶上连续不断形成子晶的非晶体学分叉行为,最终有序排列形成球形分支晶体^[11-12]。以上3类球形产品中,球形单晶体属于晶体个体,球形聚结晶体和球形分支晶体属于多晶聚集体。其中,球形聚结晶体是溶液体系的微晶经历生长后聚结而成,聚焦于溶液体系出品后的晶体粘附过程,而球形分支晶体则是晶体成核后,在中心晶核处发散生长成为多晶体,侧重于晶体有序组装后的生长过程。球形单晶体的制备方法相对简单,晶体产品的强度和密度最好;球形聚结晶体和球形分支晶体的制备方法较为复杂,往往需要反复试错,其晶体产品的强度和密度相对较低。上述球形产品的制备方法能够在同一单元操作中耦合结晶和造粒过程,相比于传统

的流化床造粒、喷雾造粒等技术,具有工艺流程短、生产成本低、颗粒性能提升的优势。

2 球形单晶体

众所周知,溶液中直接结晶得到的单晶具有各向异性,即不同晶面的生长速率存在一定差异,因此不可能得到完美的球形单晶体。为此,在含能材料结晶过程中,科研人员一方面通过改变溶剂种类、降温速率、添加晶种或添加剂等方式获得具有多晶面、较短长径比的晶体;另一方面采用溶剂(对于炸药分子的溶解度较差)溶解或晶体打磨等方式改善晶体形貌。这些方式使含能材料晶体具有类球形晶体的优势,如流散性提高、感度降低、装填密度提升等。

2.1 RDX

RDX具有能量高、安定性好和价格低等优点,在武器制造上发挥着重要作用,但其机械感度较高导致其安全性能受到了一定程度的负面影响。因此,RDX球形化结晶作为提升其品质的重要途径成为研究者工作的重点。1977年R R Lavertu和A Godbout^[7]首先报道了采用溶剂侵蚀法获得表面光滑的球形RDX单晶体(图2b),通过将不规则块状RDX晶体(平均粒径大于70 μm ,图2a)置于饱和环己酮溶液中进行升温

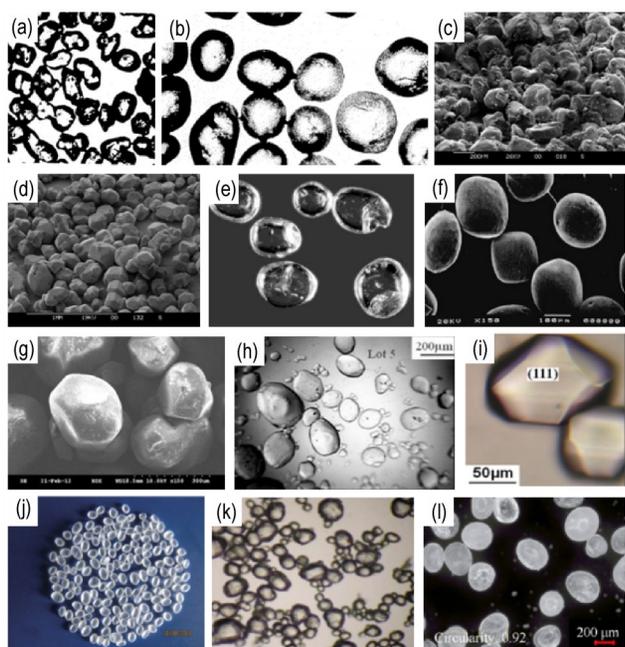


图2 不同方法处理的球形化RDX晶体形貌图:(a)原料^[7], (b, e, f, h, k)溶剂侵蚀法产品^[7,16-17,19,23], (c~d)重结晶法产品^[14-15], (g)蒸发法产品^[18], (i)加入添加剂的产品^[21], (j)加入晶种的产品^[22], (l)声共振耦合溶剂侵蚀法产品^[24]

Fig.2 Morphology images of spherical RDX crystals with different methods: (a) raw materials^[7], (b, e, f, h, k) products by solvent erosion method^[7,16-17,19,23], (c-d) products by recrystallization method^[14-15], (g) products by evaporation crystallization method^[18], (i) products by adding additives^[21], (j) products by adding seeds^[22], (l) products by resonance acoustic assisted solvent erosion method^[24]

搅拌来溶解晶体边缘的棱角,所得球形晶体显著提升了复合炸药的固体载荷量。1989年B Singh和D R Kaushik^[13]基于上述研究,采用低毒性的丙酮替换环己酮溶剂,结果表明,经溶解侵蚀获得的球形RDX产品能显著提升自身浇铸性,使RDX含量在RDX/TNT浇铸炸药中达到75%。随后,法国SNPE公司^[14]以及澳大利亚国防科技组织^[15]分别在2000年和2003年报道通过溶剂重结晶方法获得外表光滑、内部缺陷较少的降感RDX产品(图2c和图2d)。2003年,荷兰Van der Heijden等^[16]通过在丙酮饱和溶液中打磨RDX晶体并在乙酸乙酯中侵蚀晶体表面以获得透明的近球形RDX产品(图2e)。日本NIPPON KOKI公司^[17]在2007年报道采用溶剂侵蚀法制备球形化RDX晶体(图2f),以及韩国HANWHA公司^[18]于2013年报道通过蒸发结晶获得平均粒径为230 μm的近球形RDX晶体(图2g),其冲击感度值相较于法国降感RDX产品减小了14%。

国内对RDX球形单晶体的制备方法及降感效果也开展了大量研究,2007年李明等^[19]通过混合溶剂重结晶再经溶剂处理获得透明的球形化RDX晶体(图2h),其颗粒表观密度相较于未重结晶产品更高(1.7992 g·cm⁻³)且分布更窄。2010年赵雪等^[20]通过在环己酮中重结晶获得流散性好、感度低的近球形RDX晶体。2014年,王东旭等^[21]通过在饱和环己酮体系中加入6%的丙烯酰胺添加剂,经过冷却结晶获得类球形RDX产品(图2i),其撞击感度值(特性落高 H_{50})由20.1 cm增至23.4 cm。2015年张茂林等^[22]采用在饱和环戊酮体系中添加晶种(850~1000 μm)方式获得毫米级椭球形RDX晶体(图2j),其摩擦感度值相较于普通RDX由82%降低至62%,撞击感度值从80%降低至52%。2017年王雨乔等^[23]采用丙酮溶剂侵蚀法获得低感度的近球形RDX晶体(图2k)。2023年廖东桀等^[24]采用声共振耦合溶剂侵蚀法获得球形RDX晶体,结果表明,在环己酮和环己烷溶剂比例为1:2、温度40℃、加速度40g、声共振时长4h的条件下,可获得高球形度产品(图2l),其撞击感度值和摩擦感度值相比于原料分别降低至18.18%和33.33%。

RDX单晶的球形化研究较早,且制备方法多样。其中,溶剂侵蚀法操作简单,溶剂体系以酮类为主,获得的RDX晶体较为透亮,表面更为光滑。该方法主要涉及晶体颗粒的溶解与生长,过饱和度和流体流型分布是影响RDX球形化的关键因素。但溶剂侵蚀法对于晶体粒度的调控有限,依赖于加入RDX晶体颗粒的大小;添加剂法通过影响晶体特定晶面的生长速率,在一次结晶过程中减小RDX晶体的长径比,该方法高效快捷,但对RDX晶面生长速率的精准调控以及添加剂的筛选具有较高要求。随着表面科学以及计算模拟水平的发展,研究者们加深了在分子层面对添加剂与晶面相互作用方式的理解,这将有助于添加剂的快速筛选并促进该方法的大规模应用;基于溶剂侵蚀法,采用声共振等物理场耦合的新方法能够获得缺陷少、球形度高的RDX晶体。该方法强化了溶剂侵蚀过程,具有产品质量一致性高的优点,但由于需要控制的结晶工艺参数较多,应注重放大效应等问题。

2.2 HMX

HMX是一种综合性能优异的单质炸药,广泛用于武器装药和火箭推进剂中。近年来,国内外对HMX的球形化制备进行了大量研究。1998年,高艳阳等^[25]采用80%~82%的硝酸溶解HMX晶体,然后向溶液中滴加去离子水,当结晶温度控制在69~71℃时可获得

近球形 HMX 晶体。2002 年,付延明等^[26]采用物理研磨法制备出微米级(5~10 μm)的近球形 HMX 粉体。2006 年,徐瑞娟等^[27-28]通过对 HMX 原材料进行表面改性处理(物理方法)得到粒径分布为 40~1000 μm 的球形化 HMX 晶体,如图 3b 所示,球形化的 HMX 晶体表面棱角减少,晶体品质提高,但机械感和静电感度变化不明显。2008 年,H Kröber 等^[29]采用碳酸丙烯酯和水溶析结晶获得形貌规则、长径比较小的 HMX 晶体(图 3c),其撞击感度值相较于原料降低了 33%。2010 年,徐容等^[30-31]采用丙酮/二甲基亚砒混合溶剂侵蚀 HMX 晶体棱角并通过乙酸乙酯溶剂进一步抛光,获得了表面光滑的近球形 HMX 晶体(图 3d),使得松装堆密度提高 13%,感度与原材料一致,颗粒强度显著提高。2011 年,北京理工大学李鑫等^[32]通过向溶解 HMX 的二甲基亚砒(DMSO)溶液中加入添加剂丙酰胺,重结晶后得到形貌规则的晶体(图 3e),其特性落高 H_{50} 大于原料,且丙酰胺对晶体纯度的影响较小。2012 年,高峰等^[33]报道了采用碳酸丙烯酯对 HMX 进行重结晶,发现在体系中加入 3% 的晶种及水

(体积分数 8%)时,晶体倾向于球形化,如图 3f 所示,球形单晶体的粒径达到 2000 μm 。2020 年,M Cheltonov 等^[34]对比采用超声法以及水力圆整法对 HMX 晶体球形化的效果,结果表明,水相中超声能够获得表面光滑的椭球形晶体(图 3g),在含水的 DMSO 溶液中进行水力圆整能够获得近球形 HMX 产品(图 3h),且后者相对于超声法效率更高,耗能更低。

溶液中直接结晶获得的 HMX 晶体表面粗糙、棱角较多、粒度分布不均。在 HMX 球形单晶体的制备策略中,晶种法获得的 HMX 晶体球形度高、表面光滑。该方法通过晶种在介稳区的生长来消耗溶液的过饱和度,从而避免了体系的大量成核。值得一提的是,采用晶种法需要精确的温度控制,可借助于在线监测手段,如聚焦光束反射测量仪、在线红外分析仪等,完成对 HMX 球形化工艺的优化;溶剂侵蚀法改善了 HMX 表面特性和堆密度,但降感效果不显著,这可能与 HMX 自身特性相关。此外,HMX 晶体往往需要经历多次溶剂侵蚀过程,在一定程度上增加了工艺的繁琐性;超声法与水力圆整法通过强化晶体间的打磨获得表面光滑的 HMX 晶体,但其形貌受到初始加入晶体的影响,且在放大过程中面临局部超声波迅速削减等问题。

2.3 CL-20

六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)是迄今为止公认的威力最大的单质硝酸炸药,通过球形化提升其安全特性成为扩宽 CL-20 应用性能的重要途径。2010 年,王鼎等^[35]考察了 Span 系列添加剂对 CL-20 晶体形貌的影响,结果表明,在乙酸乙酯/三氯甲烷的溶析结晶体系中添加 0.8% 的 Span 60 后,晶体形貌趋近于近球形(图 4a),颗粒均匀。2012 年,M Ghosh 等^[36]在乙酸乙酯/正庚烷体系中采用蒸发耦合超声结晶,获得存在聚结、平均粒径为 30~40 μm 的近球形 CL-20 晶体(图 4b)。同年,陈华雄等^[37]通过在乙酸乙酯/三氯甲烷的溶析结晶体系中加入 0.3% 的甘氨酸获得平均粒径为 142 μm 的近球形 CL-20 晶体(图 4c),其撞击感度值(特性落高 H_{50})相对于原料由 25 cm 增至 52 cm。2013 年,张朴等^[38]在水相中采用机械研磨法制备得到表面圆滑的超细(<10 μm)球形 CL-20 晶体(图 4e),其撞击感度值(特性落高 H_{50})相对于原料由 36 cm 增至 58 cm,摩擦爆炸概率降低了 43%。2016 年,P Maksimowski 和 P Tchórzniński^[39]在乙酸乙酯/邻二甲苯体系中加入 1% 的甘氨酸后进行减压蒸发结晶,获得近球形 CL-20 晶体(图 4f),产品的撞击感度相对于原料

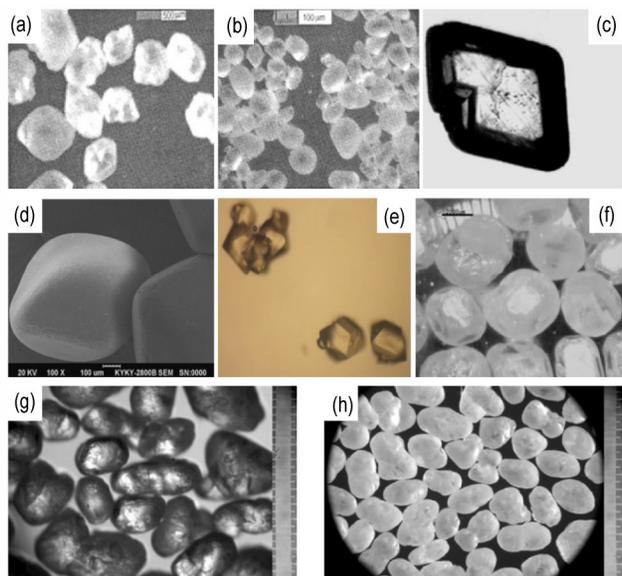


图 3 不同方法处理的球形化 HMX 晶体形貌图:(a)原料^[28], (b)表面处理法产品^[28], (c)溶析结晶法产品^[29], (d)溶剂侵蚀法产品^[30-31], (e)加入添加剂的产品^[32], (f)加入晶种的产品^[33], (g~h)超声法和水力圆整法产品^[34]

Fig.3 Morphology images of spherical HMX crystals with different methods: (a) raw materials^[28], (b) products by surface treatment method^[28], (c) products by dilution crystallization method^[29], (d) products by solvent erosion method^[30-31], (e) products by adding additives^[32], (f) products by adding seeds^[33], (g-h) products by ultrasonic with hydro-mechanical rounding method^[34]

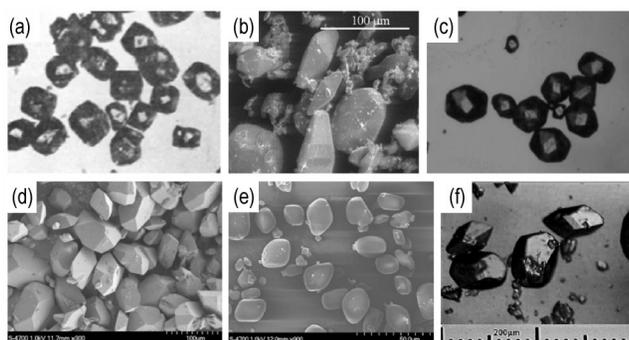


图4 不同方法处理的球形化CL-20晶体形貌图:(a)加入Span 60的产品^[35], (b)蒸发耦合超声结晶法产品^[36], (c)加入甘氨酸的产品^[37], (d~e)机械研磨法前后产品^[38], (f)减压蒸发法产品^[39]

Fig. 4 Morphology images of spherical CL-20 crystals with different methods: (a) products by adding Span 60^[35], (b) products by solvent evaporation with ultrasonic method^[36], (c) products by adding glycine^[37], (d~e) products before and after mechanical grinding method^[38], (f) products by evaporative crystallization under reduced pressure^[39]

变化较小,摩擦感度值由54 N升高至119 N。

在CL-20单晶的球形化策略中,添加剂法增加了CL-20晶体的显露晶面,并有效降低了晶体的长径比。由于CL-20在乙酸乙酯中的溶解度随温度变化跨度较小,为了析出晶体并兼顾收率,添加剂法常耦合溶析结晶,该过程中CL-20晶体形貌的改变主要受过饱和度和添加剂共同作用的影响。精确调控CL-20晶面生长速率以及丰富添加剂的种类是该方法面临的主要挑战;机械研磨法获得的CL-20晶体表面光滑,该方法简便且适用性强,但研磨后的晶体需要进一步筛分,且过程存在一定的危险性;蒸发耦合超声结晶法获得的CL-20晶体棱角较少,但存在大量的细晶,这是由该过程过饱和度的激烈变化导致的。该方法弥补了CL-20在不同溶剂中溶解度随温度变化小的缺点,但其工业应用仍需突破蒸发结晶器安全设计以及蒸发结晶工艺优化等技术。

2.4 其他含能材料

此外,其他单质含能材料的球形单晶体制备研究也在持续进行。如2020年,米登峰等^[40]采用超声法在水相中制备了椭球形1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二羟胺盐(TKX-50)晶体(图5b),所得产品的摩擦感度值相较于原料提高了24%,撞击感度值降低了14%。2021年,赵鑫华等^[8, 41]通过在DMSO/丙酮体系中晶体碰撞打磨获得了平均粒径为320 μm、表面光滑的球形1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯(FOX-7)晶体(图5d),

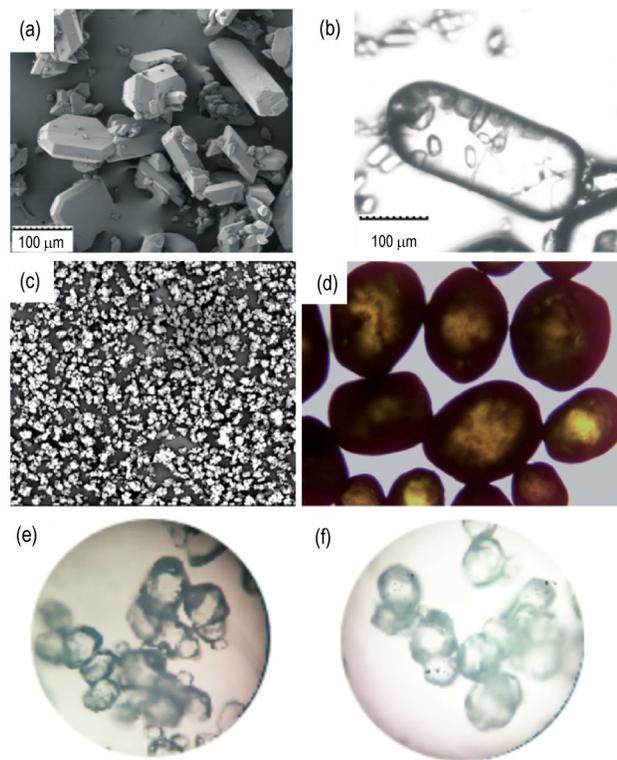


图5 不同方法处理的球形单晶体形貌图:(a~b)TKX-50原料和超声法产品^[40], (c~d)FOX-7原料和晶体打磨法产品^[8], (e~f)AP原料和加入晶种的产品^[42]

Fig. 5 Morphology images of spherical single crystals with different methods: (a~b) TKX-50 crystals before and after ultrasonic method^[40], (c~d) FOX-7 crystals before and after crystal grinding method^[8], (e~f) AP crystals before and after adding seeds^[42]

其热稳定性高(分解峰温较原料由231 °C提升至238 °C)、释能效果好。同年,刘清浩等^[42]通过加入3.0%的晶种提高了高氯酸铵(AP)晶体的球形度(图5e和图5f),其颗粒的吸湿性能和流散性得到了改善,堆密度相对于原料由0.73 g·cm⁻³提升到0.98 g·cm⁻³。

针对其他长径比大、棱角多的含能材料,晶体打磨法以及晶种法的球形化效果较好。晶体打磨法在晶体生长过程中强化了颗粒间的碰撞,获得的FOX-7晶体粒度大且表面光滑,但该方法耗时长,往往需要十几个甚至几十个小时;晶种法获得的晶体粒度分布均一,但晶体的形貌受所选溶剂影响较大,因此需要对溶剂体系进行优选。

2.5 小节

球形单晶体的制备是近年来含能材料领域关注的重点,它具有易于工业化、晶体品质高、降感效果好的优点。表1总结了部分典型含能材料球形单晶体的制备方法和产品性能,由表1可以看出,球形单晶体的制

表 1 典型含能材料球形单晶体的制备方法及产品性能对比

Table 1 Comparison of preparation methods and product properties of spherical single crystals of typical energetic materials

制备方法	制备条件	制备化合物	产品性能	参考文献
溶剂侵蚀法	丙酮溶剂中搅拌	RDX	表观密度增至 $1.813 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 撞击感度值降低至 6%	[23]
	丙酮/二甲基亚砷混合溶剂中搅拌	HMX	堆密度提高 13%, 感度不变	[30-31]
重结晶法	环己酮溶剂中降温	RDX	流散性好、感度低	[20]
蒸发法	溶剂蒸发析晶	RDX	冲击感度值降低了 14%	[18]
	乙酸乙酯/邻二甲苯体系蒸发	CL-20	摩擦感度值升高至 119 N	[39]
添加剂法	环己酮体系中加入丙烯酰胺添加剂	RDX	撞击感度值(特性落高 H_{50})增至 23.4 cm	[21]
	二甲基亚砷体系中加入丙烯酰胺	HMX	特性落高 H_{50} 大于原料	[32]
	乙酸乙酯/三氯甲烷体系中加入甘氨酸	CL-20	撞击感度值(特性落高 H_{50})增至 52 cm	[37]
晶种法	环戊酮体系中加入晶种	RDX	摩擦感度值降低至 62%, 撞击感度值降低至 52%	[22]
	碳酸丙烯酯体系加入晶种和水	HMX	-	[33]
	水体系中加入晶种	AP	堆密度提升至 $0.98 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$	[42]
晶体打磨法	水相中球磨	CL-20	撞击感度值(特性落高 H_{50})增至 58 cm, 摩擦爆炸概率降低了 43%	[38]
	二甲基亚砷和丙酮体系中晶体碰撞打磨	FOX-7	分解峰温较原料由 231 °C 提升至 238 °C	[8]
超声法	水相中超声	HMX	-	[34]
	乙酸乙酯/正庚烷体系中采用蒸发耦合超声	CL-20	-	[36]
	水相中超声	TKX-50	摩擦感度值提高了 24%, 撞击感度值降低了 14%	[40]
声共振法	加速度 40 g、声共振时长 4 h	RDX	撞击感度值降低为 18.18%, 摩擦感度值降低为 33.33%	[24]

备方法多样,能够显著降低炸药晶体的撞击感度和摩擦感度,提升堆密度和流散性。溶剂侵蚀法、添加剂法、晶种法以及超声法是含能材料单晶球形化的主要策略,适用性好,可操作性强。但仍需进一步解决面临的诸多问题,如过饱和度的精确控制、添加剂的高效筛选、超声波的放大强化等。此外,由于众多含能材料缺乏结晶基础热力学及动力学数据、结晶过程不透明以及专用结晶器应用少,也使得精准调控含能材料的球形化存在一定难度。

综上,国内外对于典型含能材料的球形单晶体制备已取得了一定研究进展,开展球形单晶体的溶剂体系预测、在线监测及自动化控制、添加剂快速筛选、专用结晶器设计等,以及多种球形单晶体制备方法的耦合和相互作用规律将是今后研究的主要方向。球形单晶体通过光滑的晶面减小了晶体间的摩擦,降低了产品的感度,通过粒度级配,实现了堆密度的提高。这些优势在含能炸药的改性研究中将持续受到关注,也为其他含能材料的球形化提供重要参考。

3 球形聚结体

球形聚结技术能够在—个操作单元中耦合结晶和造粒两个过程,从而制备出球形聚结晶体。球形聚结技术在药物结晶领域应用较为广泛,可以简单分为典型^[9]及非典型球形聚结技术^[10]。前者通常包含 3 种溶

剂体系,即良溶剂、不良溶剂以及具有良好润湿性的架桥剂,晶体在分相体系中析出并聚结成球形产品;后者通过其他手段为晶体在溶液环境中创造聚结条件,如良溶剂与不良溶剂直接混合产生乳液液滴,然后不良溶剂的扩散引发析晶聚结过程。当体系完全互溶时,上述过程也可以通过加入添加剂的方式形成液滴。

球形聚结产品更关注其形状表征以及性能表征,其中形状指数可以通过聚结晶体的长径比、高敏性圆度、凸状性、当量直径来衡量^[43]。长径比指颗粒的长轴与短轴之比,高敏性圆度指颗粒的投影面积与物体周长平方的比率,凸状性指颗粒的凸面处的长度除以颗粒总周长,当量直径指颗粒等效为二维圆面积的直径。而性能指数采用流动性、压缩性等指标衡量,聚结体的表面和内部特征使用扫描电镜表征。

球形聚结技术在含能材料领域的研究相对较少,2019年,Gao等^[44]报道将溶解 3,3'-二氨基-4,4'-偶氮氧化呋喃(DAAF)的 DMSO 溶液缓慢加入聚乙烯吡咯烷酮(PVP)的冰水溶液(8 °C)中,在搅拌的条件下,获得了中空球形聚结晶体,如图 6 所示。DAAF 球形产品是由诸多细长的针状晶体随机粘附形成(图 6a 和 6b),中空球形结构的形成可能源自 Ostwald 熟化的过程,聚结体内部颗粒的热稳定性远小于外部,因此伴随着内部小晶体逐渐溶解,外部晶体长大,最终形成了中

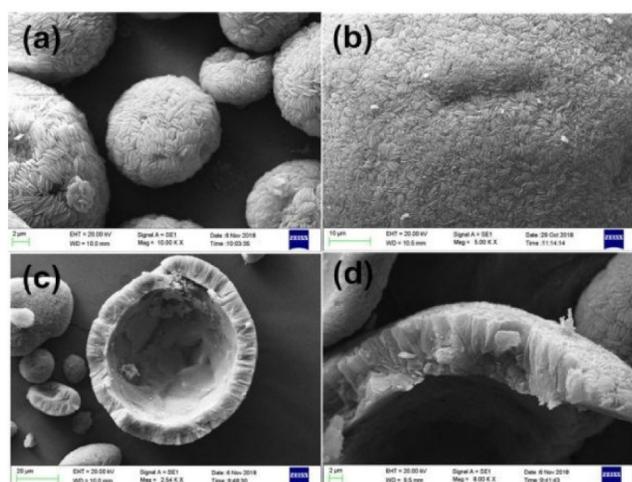


图6 中空 DAAF 球形聚结晶体整体和局部扫描电镜图:(a)整体形貌,(b)表面形貌,(c~d)内部和切片形貌^[44]

Fig. 6 SEM images of different angles and details of spherical hollow DAAF agglomerates: (a) overall morphology, (b) surface morphology, (c-d) intracavity and section morphology^[44]

空聚结结构(图 6c 和 6d)。热分析结果表明该聚结结构在热刺激条件下更容易响应。

2023 年,吴灏等^[45]采用经典球形聚结技术制备了平均粒径为 74 μm 的 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶(PYX)球形聚结晶体,如图 7 所示,PYX 聚结体由长块状晶体粘附构成。实验选用 DMSO-去离子水-乙酸乙酯(体积比为 5:5:1)分别作为良溶剂、不良溶剂以及架桥剂,PYX 首先溶解在 DMSO 中,随后加入去离子水析出长块状晶体,再经过分相的架桥剂对析出晶体润湿包覆,并在搅拌条件下逐渐固结成球。PYX 球形聚结晶体的长径比为 0.96,高敏性圆度为 0.98,凸状性为 0.88,产品的流动性相较于原料提高了 21%。

球形聚结法实验条件温和、聚结产品粒度可控,能够极大改善含能针状或片状含能材料的流动性及堆密度,但该方法在含能材料球形化策略中尚处于初步探索阶段,其制备方法和应用效果将是含能材料改性研究的发展方向之一。确定溶剂体系以及架桥剂种类,探究架桥剂用量、搅拌速率以及混悬液密度对聚结产品粒度以及形貌指数的影响是发展球形聚结法的关键。针对球形聚结法目前存在机理复杂和工业放大困难等问题,建议结合在线过程分析手段,深化机理认知,并借助于人工智能建立多因素预测模型,改变球形聚结法的试错模式,实现对球形聚结过程的合理设计以及聚结产品粒度粒形的精准调控。同时,开发球形聚结新技术和新设备以推动该技术的工业化应用。

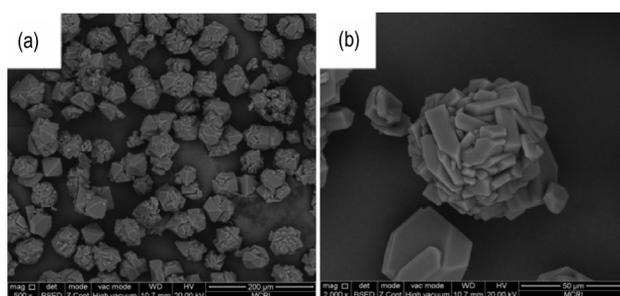


图7 PYX 球形聚结晶体整体和表面扫描电镜图^[45]

Fig.7 SEM images of overall and surface morphology of PYX spherical agglomerates^[45]

4 球形分支晶体

球形分支晶体常常被简称为球晶,构成球晶基本单元是子晶,子晶形态一般为针状或片状,往往可以在球晶中观察到弯曲或者扭曲的子晶。根据球晶中子晶排列的紧密程度,可以将其分类为密球晶和疏球晶。由于球晶的对称性和双折射性质,可以在偏光显微镜下观察到球晶的 Maltese 十字消光现象,这也是区别球晶和球形聚结体的一个重要特征。

球晶的形成主要有 3 种方式^[11-12]:第一种方式是指中心放射式生长,球晶从一个成核中心点出发,放射式地向四周分叉生长,如图 8a 所示;第二种方式指单向生长分叉,由纤维束状体一端开始分叉生长,形成一端粗另一端窄的“花椰菜状”,并通过持续的小角度分叉使得末端被包围形成具有“单眼”结构的球晶,如图 8b 所示;第三种方式指双向生长分叉,球晶起初由一个丝状纤维开始生长,随后分叉生长,并形成中间窄两头粗的“麦捆状”,最后,多晶聚集体变成具有“双眼”结构的球晶,如图 8c 所示。

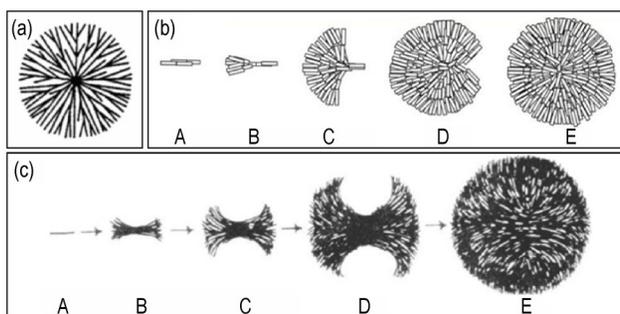


图8 3种不同的球晶演化方式^[11-12]:(a)中心放射式;(b)单向生长分叉式;(c)双向生长分叉

Fig.8 The evolution modes of different spherulite^[11-12]: (a) central multidirectional growth mechanism, (b) monodirectional growth and branch mechanism, (c) bidirectional growth and branch mechanism

球晶的制备方法多样,包含熔融结晶、冷却结晶、溶析结晶以及反应结晶,通常情况下体系具有较大的过饱和度(过冷度)以及传质系数有利于球晶的形成。近年来,研究者对含能材料球晶制备进行了大量研究。2000年, Kim^[46]通过在 *N*-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)和水体系中冷却结晶获得 NTO 球晶,并测定了形成球晶溶液体系三元相图(图 9),表明 NTO 球晶仅在一定过饱和度区间形成,如图 9 灰色区域;扫描电镜照片反映了制备的 NTO 球晶为密球晶,且呈中心放射式(图 10a 和图 10b)。

2014年, Sherrill 等^[47]在三氟乙酸酐/HNO₃中反应结晶获得相互粘附的四硝基甘脒(TNGU)疏球晶(图 10c),在 HNO₃(100%)/二氯甲烷体系中溶析结晶获得密球晶(图 10d),疏球晶和密球晶的撞击感度值(特性落高 H_{50})相对于原料由 10.4 cm 分别提高至 28.1 cm 和

33.2 cm,摩擦感度值由 54 N 分别提高到 70 N 和 94 N。2016年 Li 等^[48]通过在 NMP 和丙酮体系中溶析结晶获得硝基胍(NQ)球晶(图 10c~10d),NQ 球晶的堆积密度相较于针状原料由 0.26 g·cm⁻³ 提升至 0.97 g·cm⁻³,撞击感度值由 25 J 增加至 50 J。2018年,周小清等^[49]将含有 PVP 和 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪-1-氧化物(LLM-105)的饱和 DMSO 溶液倾倒入乙酸乙酯溶剂中进行乳液结晶,获得 LLM-105 球晶。当 PVP 的含量较少时($n_{PVP}/n_{LLM-105}=0.01$)形成疏球晶(图 10e);当 PVP 的含量较高时($n_{PVP}/n_{LLM-105}=0.1$)形成密球晶(图 10e)。密球晶相对于针状原料的撞击感度值(特性落高 H_{50})由 78.4 cm 提高至 112.2 cm,疏球晶和原料差距较小。2019年, Gao 等^[44]在 DMSO 体系缓慢蒸发结晶(2周)获得了 DAAF 球晶(图 10g~10h),其为呈中心放射式的密球晶。2022年,周鑫等^[50]将含有 5% 的 PVP 和 HMX 的 DMSO 溶液缓慢加入乙醇溶剂中进行乳液结晶,获得 HMX 球晶。当滴加速率为 2.0 mL·min⁻¹ 时形成子晶为钉状的疏球晶;当滴加速率为 0.3 mL·min⁻¹ 时形成子晶为纤维状的密球晶。疏球晶和密球晶相对于原料的撞击感度值由 88% 分别降低为 20% 和 48%,摩擦感度值由 100% 分别降低为 60% 和 20%。

相比于球形聚结晶体,球形分支晶体具有球形度高、表面光滑、聚集更紧密(密球晶)的优点,因此受到了更为广泛的研究。表 2 总结了球晶的制备方法及产品性能,由表 2 可以看出,冷却结晶、溶析结晶以及乳液结晶是球晶的主要制备方法,而蒸发结晶耗时较长,难以大规模制备,应用较少。由于炸药晶体需要在所选溶剂体系和添加剂创造的高过饱和度条件下形成特殊的扩散方式,因此不同含能材料的球晶制备条件相对单一且针对性强,选择合适的溶剂体系以及添加剂是

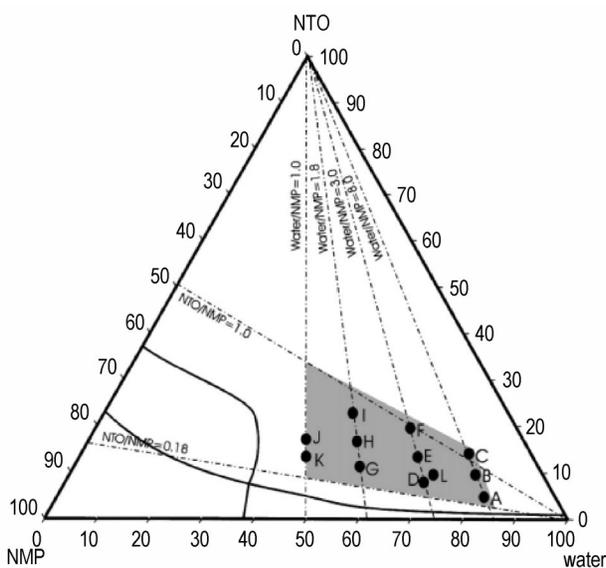


图 9 形成 NTO 球晶的三元相图^[46]
 Fig.9 Ternary compositions for formation of NTO spherulite^[46]

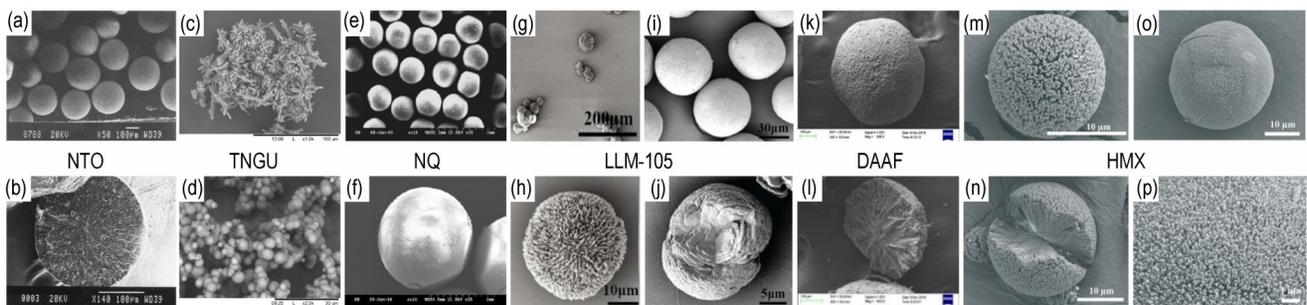


图 10 不同含能材料球晶扫描电镜图:(a~b)NTO 整体和切面图^[46], (c~d)TNGU 疏球晶和密球晶^[47], (e~f)NQ 整体和局部图^[48], (g~j)LLM-105 疏球晶和密球晶的整体和局部图^[49], (k~l)DAAF 整体和切面图^[44], (m~p)HMX 疏球晶和密球晶的整体和局部图^[50]
 Fig.10 SEM images of different energetic materials spherulite: (a~b) overall and cross section morphology of NTO^[46], (c~d) sparse and compact spherulite of TNGU^[47], (e~f) overall and local morphology of NQ^[48], (g~j) overall and local morphology of sparse and compact spherulite of LLM-105^[49], (k~l) overall and cross section morphology of DAAF^[44], (m~p) overall and local morphology of sparse and compact spherulite of HMX^[50]

表2 典型含能材料球晶的制备方法及产品性能对比

Table 2 Comparison of preparation methods and product properties of spherulites of typical energetic materials

制备方法	制备条件	制备化合物	产品性能	参考文献
冷却结晶法	NMP和水体系冷却析晶	NTO	-	[46]
溶析结晶法	HNO ₃ /二氯甲烷体系中溶析结晶	TNGU	撞击感度值(特性落高 H_{50})增至 33.2 cm, 摩擦感度值增至 94 N	[47]
	NMP/丙酮体系中溶析结晶	NQ	堆密度提升至 0.97 g·cm ⁻³ , 撞击感度值增至 50 J	[48]
乳液结晶	含 PVP 和 LLM-105 的饱和 DMSO 溶液倒入乙酸乙酯溶剂中	LLM-105	撞击感度值(特性落高 H_{50})增至 112.2 cm	[49]
	含有 5% 的 PVP 和 HMX 的 DMSO 溶液缓慢加入乙醇溶剂中	HMX	撞击感度值降低至 48%, 摩擦感度值降低至 20%	[50]
蒸发结晶法	DMSO 体系缓慢蒸发 2 周	DAAF	-	[44]

发展球晶制备技术的关键。同时,球晶也能够显著降低晶体产品的感度。相比于球形单晶体经典的“热点”降感理论,球晶的降感机理更为复杂。周鑫等^[50]指出球晶降感的潜在机理是一方面球晶中的添加剂可以帮助缓冲机械刺激,另一方面球晶中均匀的纤维状子晶多级结构可以较好地缓冲冲击能量,防止局部应力过大,该降感机理仍需实验和模拟工作的进一步论证。未来随着在线过程分析手段以及计算机模拟技术在含能材料领域的大规模应用,球晶的形成机理将更清晰,从而更好地指导球晶的设计和制备。此外,在制备过程中研究者也应关注球晶残留添加剂的含量对其爆轰性能的影响,以实现含能材料高能量和低感度的平衡,达到更好的应用效果。

5 总结与展望

含能材料的球形化在提升产品品质、颗粒性能以及安全性能等方面效果显著,在单质含能材料结构改性方面具有不可替代的核心优势。本文归纳了3种含能材料球形化的制备方法并对其结晶机理进行了剖析:一是采用溶剂侵蚀或晶体打磨等物理手段制备球形单晶体,该方法在RDX、HMX以及CL-20等典型含能材料中得到了广泛应用;二是采用球形聚结技术制备球形聚结晶体,该方法的研究较少;三是制备子晶有序排列的球形分支晶体,在具有针状形貌的多种含能材料中被大量研究。上述3种球形产品显著降低了机械感度和摩擦感度,提升了流散性,改善了力学性能,最终拓展了含能材料的应用范围。

虽然目前已经发展出几种含能材料球形化的制备方法,但仍处于探索阶段,难以针对目标晶体开展球形化精准制备。此外,由于缺乏成核和生长基础数据、结晶控制模型、结晶设备设计等研究,含能材料球形产品的工业结晶开发仍然受限。基于晶体工程思维,在研

究含能材料球形化时应考虑以下4个方面:

(1)补充完善含能材料结晶过程中热力学及动力学基础数据,基于溶质和溶剂分子间的相互作用探究晶体成核和生长过程,建立含能材料结晶过程的数学模型与模拟方法,用于指导含能材料结晶工艺开发与放大。

(2)结合原位监测手段,如聚焦光束反射测量仪(FBRM)、在线粒子成像测量仪(PVM)、在线红外分析仪(ATR-FTIR)、在线拉曼(Raman)等对含能材料球形化过程的晶体粒度、形貌、浓度、晶型等参数进行实时记录,建立结晶过程参数的定量描述方法,明晰含能材料球形化过程机理。

(3)完善球形产品的固体表征和性能表征评价体系,评估含能材料球形产品形状因子(如球形度、圆度、凸状性等)、界面特征(表面结构、晶体缺陷等)与性能(如释能特性、流动性、安全性等)的关系,以实现对含能材料球形化的综合评估。

(4)构建分子-晶体-聚集体多尺度研究方法,并对结晶机理-模拟方法-传质传热-计算模型-设备设计等方面交叉研究,以突破含能材料球形化技术的工业放大难题,推动其产业化应用。

参考文献:

- [1] FRIED L E, MANAA M R, PAGORIA P F, et al. Design and synthesis of energetic materials[J]. *Annual Review of Materials Research*, 2001, 31(31): 291-321.
- [2] ULRICH T. Energetic materials particle processing and characterization[M]. Weinheim: WILEY-VCH, 2006: 53-158.
- [3] 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.
- [4] 齐秀芳,邓仲焱,王敦举,等. 离子液体存在下重结晶制备降感HMX[J]. *含能材料*, 2013, 21(1): 1-6.
- QI Xiu-fang, DENG Zhong-yan, WANG Dun-ju, et al. Preparation of reduced-sensitivity HMX by recrystallization in the presence of ionic liquids [J]. *Chinese Journal of Energetic Ma-*

- terials (*Hanneng Cailiao*), 2013, 21(1): 1-6.
- [5] VAULLERIN M, ESPAGNACQ A, MORIN-ALLORY L L. Prediction of explosives impact sensitivity [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 1998, 23(5): 237-239.
- [6] SONG X, WANG Y, AN C, et al. Dependence of particle morphology and size on the mechanical sensitivity and thermal stability of octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 159: 222-229.
- [7] LAVERTU R R, GODBOUT A. Process for spheroidization of RDX crystals: US, 4065529[P], 1977.
- [8] ZHAO X, HE D, MA X, et al. Preparation, characterization of spherical 1,1-diamino-2,2-dinitroethene (FOX-7), and study of its thermal decomposition characteristics [J]. *RSC Advances*, 2021, 11(53): 33522-33530.
- [9] AMARO-GONZÁLEZ D, BISCANS B. Spherical agglomeration during crystallization of an active pharmaceutical ingredient [J]. *Powder Technology*, 2002, 128(2-3):188-194.
- [10] KAWASHIMA Y, NIWA T, HANDA T, et al., Preparation of controlled-release microspheres of ibuprofen with acrylic polymers by a novel quasi-emulsion solvent diffusion method [J]. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 1989, 78(1):68-72.
- [11] GRÁNÁSY L, PUSZTAI T, TEGZE G, et al. Growth and form of spherulites [J]. *Physical Review E*, 2005, 72(1): 011605.
- [12] YANG J, WANG Y, HAO H, et al. Spherulitic crystallization of L-tryptophan: characterization, growth kinetics, and mechanism [J]. *Crystal Growth & Design*, 2015, 15(10):5124-5132.
- [13] SINGH B, KAUSHIK D R. Spheroidization of RDX and its effect on the pourability of RDX/TNT slurries [J]. *Defence Science Journal*, 1989, 39(1): 95-95.
- [14] FRECHE A, AVILES J, DONNIO L, et al. Insensitive RDX (I-RDX) [C]//Insensitive Munitions and Energetic Materials Symposium. San Antonio: Texas, 2000.
- [15] LOCHERT I J, FRANSON M D, HAMSHERE B L. Assessment of Australian insensitive RDX [C]//Insensitive Munitions and Energetic Materials Symposium. Orlando: FL, 2003.
- [16] VAN DER HEIJDEN A E D M, BOUMA R H B. Crystallization and characterization of RDX, HMX, and CL-20 [J]. *Crystal Growth & Design*, 2004, 4(5): 999-1007.
- [17] SUZUKI Y, MATSUZAKI S, YANO E, et al. Reduced sensitivity RDX (RS-RDX): Effect of crystal quality on the shock sensitivity of a cast cured PBX formulation based on RS-RDX [C]//Insensitive Munitions and Energetic Materials Technology Symposium. Miami: FL, 2007.
- [18] KIM H S, LEE G D, LEE G B, et al. Character of insensitive RDX crystals by crystallization Process [C]//44th International Annual Conference of ICT. Karlsruhe: ICT, 2013.
- [19] LI M, HUANG M, KANG B, et al. Quality evaluation of RDX crystalline particles by confined quasi-static compression method [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2007, 32(5):401-405.
- [20] 赵雪, 芮久后, 冯顺山. 重结晶法制备球形化 RDX [J]. 北京理工大学学报, 2011, 31(1): 5-7.
ZHAO Xue, RUI Jiu-hou, FENG Shun-shan. Recrystallization method for preparation of spherical RDX [J]. *Journal of Beijing Institute of Technology*, 2011, 31(1): 5-7.
- [21] WANG D, CHEN S, LI Y, et al. An investigation into the effects of additives on crystal characteristics and impact sensitivity of RDX [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2014, 32: 184-198.
- [22] 张茂林, 贾宏选, 毋文莉, 等. 冷却结晶制备毫米级球形黑索金 [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.
- [23] WANG Y, LI X, CHEN S, et al. Preparation and characterization of cyclotrimethylenetrinitramine (RDX) with reduced sensitivity [J]. *Materials*, 2017, 10(8): 974.
- [24] LIAO D, LIU Q, LI C, et al. RDX crystals with high sphericity prepared by resonance acoustic mixing assisted solvent etching technology [J]. *Defence Technology*, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.dt.2023.01.010>.
- [25] 高艳阳, 叶毓鹏. HMX 球形化工艺 [J]. 火炸药学报, 1998, 21(4): 14-15.
GAO Yan-yang, YE Yu-peng. Process for spheroidization of HMX [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 1998, 21(4): 14-15.
- [26] 付廷明, 杨毅, 李凤生. 球形超细 HMX 的制备 [J]. 火炸药学报, 2002(2): 12-13.
FU Ting-ming, YANG Yi, LI Feng-sheng. Preparation of HMX microsphere [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2002(2): 12-13.
- [27] 徐瑞娟, 康彬, 黄辉, 等. HMX 晶体颗粒球形度的定量表征 [J]. 含能材料, 2006, 14(4): 280-282.
XU Rui-juan, KANG Bin, HUANG Hui, et al. Quantitative characterization of HMX particle sphericity [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(4): 280-282.
- [28] 徐瑞娟, 康彬, 黄辉, 等. 球形化 HMX 颗粒的晶体品质与性能 [J]. 含能材料, 2008, 16(2): 149-154.
XU Rui-juan, KANG Bin, HUANG Hui, et al. Crystal quality and properties of spherical HMX [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(2): 149-154.
- [29] KRÖBER H, TEIPEL U. Crystallization of insensitive HMX [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2008, 33(1): 33-36.
- [30] 徐容, 李洪珍, 黄明, 等. 球形化 HMX 制备及性能研究 [J]. 含能材料, 2010, 18(5): 505-509.
XU Rong, LI Hong-zhen, HUANG Ming, et al. Preparation and properties of rounded HMX [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(5): 505-509.
- [31] LI H, XU R, KANG B, et al. Influence of crystal characteristics on the shock sensitivities of cyclotrimethylene trinitramine, cyclotetramethylene tetranitramine, and 2,4,6,8,10,12-hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaazatetra-cyclo [5,5,0,0_{3,115,9}] dodecane immersed in liquid [J]. *Journal of Applied Physics*, 2013, 113(20): 203519.
- [32] 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.
- [33] 高峰, 黄辉, 黄明, 等. 碳酸丙烯酯中 HMX 结晶形貌及其机理 [J]. 含能材料, 2012, 20(5): 575-578.
GAO Feng, HUANG Hui, HUANG Ming, et al. Experimental research and mechanism on re-crystallization of HMX in PC solvent [J]. *Chinese Journal of Energetic Materilas (Hanneng Cailiao)*, 2012, 20(5): 575-578.
- [34] CHELTONOV M, ZAKUSYLO R, USTYMENKO I. Regularities of spheroidization of HMX extracted from solid propellant dis-

- posal products[J]. *Central European Journal of Energetic Materials*, 2020, 17(4): 523-534.
- [35] 王鼎,曹瑞林,王建龙,等. Span类表面活性剂对CL-20重结晶的影响[J]. 火炸药学报, 2010, 33(5): 48-51.
WANG Ding, CAO Rui-lin, WANG Jian-long, et al. Influences of Span surfactants on the CL-20 recrystallization [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2010, 33(5): 48-51.
- [36] GHOSH M, VENKATESAN V, SIKDER A K, et al. Preparation and characterisation of ϵ -CL-20 by solvent evaporation and precipitation methods[J]. *Defence Science Journal*, 2012, 62(6): 390-398.
- [37] CHEN H, LI L, CHEN S, et al. Effects of additives on ϵ -HNIW crystal morphology and impact sensitivity [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2012, 37: 77-82.
- [38] 张朴,郭学永,张静元,等. 机械研磨制备球形超细CL-20[J]. 含能材料, 2013, 21(6): 738-742.
ZHANG Pu, GUO Xue-yong, ZHANG Jing-yuan, et al. Preparation of spherical ultrafine CL-20 by mechanical grinding [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2012, 20(5): 575-578.
- [39] MAKSYMOWSKI P, TCHÓRZNICKI P. CL-20 evaporative crystallization under reduced pressure [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2016, 41: 351-359.
- [40] 米登峰,张瑞,张璇,等. 球形化TKX-50的制备及性能表征[J]. 火炸药学报, 2020, 43(1): 64-68.
MI Deng-feng, ZHANG Rui, ZHANG Xuan, et al. Preparation and characterization of spheroidized TKX-50 [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2020, 43(1): 64-68.
- [41] 赵鑫华,陈丽珍,王建龙,等. FOX-7在DMSO-ACE混合体系中的结晶热力学[J]. 含能材料, 2020, 28(9): 826-833.
ZHAO Xin-hua, CHEN Li-zhen, WANG Jian-long, et al. Crystallization thermodynamics of FOX-7 in DMSO-EAC solvent mixtures [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2020, 28(9): 826-833.
- [42] 刘清浩,安文清,何佳远,等. 高氯酸铵的球形化结晶工艺和性能表征[J]. 火炸药学报, 2021, 44(2): 139-146.
LIU Qing-yuan, AN Wen-qing, HE Jia-yuan, et al. Preparation and characterization of spherical Ammonium Perchlorate [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2021, 44(2): 139-146.
- [43] WU H, WANG J, XIAO Y, et al. Manipulation of crystal morphology of zoxamide based on phase diagram and crystal structure analysis [J]. *Crystal Growth & Design*, 2018, 18(10): 5790-5799.
- [44] GAO H, YAO X, HUANG M, 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.
- [45] WU H, ZHANG Y, ZHOU C, et al. Improving the flowability of 2, 6-diamino-3, 5-dinitropyridine by spherical crystallization technology based on phase diagram analysis [J]. *In submission*.
- [46] 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: 569-578.
- [47] SHERRILL W M, JOHNSON E C, BANNING J E. A method for the synthesis of Tetranitroglycoluril from Imidazo-[4, 5-d]-imidazoles with loss of dinitrogen oxide [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2014, 39(5): 670-676.
- [48] LI J, WU S, LU K. Study on preparation of insensitive and spherical high bulk density nitroguanidine with controllable particle size [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2016, 41(2): 312-320.
- [49] ZHOU X, ZHANG Q, XU R, 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.
- [50] 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.

Research Progress in Spheroidization of Typical Energetic Materials

WU Hao, ZHOU Cheng, ZHANG Yi-ying, ZHAI Lian-jie, WANG Bo-zhou

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: The spheroidization of energetic materials can significantly improve the processing and application properties of explosive crystals. Based on the current research on spheroidization technology of typical energetic materials both in China and abroad, the research progress of spherical single crystals, spherical agglomerates and spherical branched crystals are reviewed from the perspective of crystallization strategy. The crystallization process, spheroidization mechanism and desensitization effect of spherical products are emphatically introduced. It is showed that spherical products have the virtues of good flowability, high bulk density and low sensitivity, and have great potential in explosive applications. Combining crystal engineering thinking, it is suggested to construct the crystallization database of typical energetic materials, strengthen online process monitoring, improve model calculations and multidisciplinary cross study, thus providing guidance for precise regulation and industrial production of spherical crystallization process of energetic materials.

Key words: spheroidization; spherical single crystals; spherical agglomerates; spherical branched crystals; crystal engineering

CLC number: TJ55;O64

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2023120

Grant support: National Natural Science Foundation of China (No. 22105155)

(责编:姜梅)