

文章编号: 1006-9941(2018)02-0161-06

粉末 X 射线衍射内标法研究丙酮溶液中 β -HMX 的晶习

关羽翔^{1,2}, 黄石亮², 刘 渝², 徐金江², 曹 雄¹

(1. 中北大学化工与环境学院, 山西 太原 030051; 2. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621999)

摘要: 为了研究 β -HMX 晶体在丙酮溶液中的晶习, 采用丙酮溶剂挥发法制备了 β -HMX 大单晶, 利用粉末 GeO_2 作为内标物质, 通过粉末 X 射线衍射内标法, 确定了 β -HMX 晶体所有显露面的晶面指数, 从实验上建立了 β -HMX 在丙酮溶液中的晶习模型, 并与文献报道的利用不同生长模型模拟得到的晶习模型进行了比较。 β -HMX 晶体各个显露面的晶面指数分别为 (1 0 0)、(0 1 1)、(-1 1 1) 和 (0 2 0), 其中 (1 0 0) 晶面为最优生长面, 其次为 (0 1 1)、(-1 1 1) 晶面, 再次为 (0 2 0) 晶面, 与溶剂校正后的 AE 模型模拟得到的 β -HMX 晶体在丙酮溶液中的晶习模型相符。丙酮分子与 β -HMX 晶体的 (1 1 0) 和 (0 2 0) 晶面的相互作用较弱, 导致随晶体生长, (1 1 0) 和 (0 2 0) 晶面逐渐消失, 证明溶剂环境对 HMX 的晶体形貌具有很大的影响。

关键词: β -奥克托今(β -HMX); 晶习; 粉末 X 射线衍射; 内标法

中图分类号: TJ55; O7

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2018.02.009

1 引言

奥克托今(HMX)是现役武器装备中综合性能较好的单质炸药,在先进常规武器战斗部中得到广泛应用^[1]。溶剂重结晶是制备高品质 HMX 的常用方法。在不同溶剂体系和工艺条件下可以获得不同形貌的 HMX 晶体,例如利用丙酮溶剂挥发法可以得到棱柱状 HMX 晶体^[2];在二甲基亚砜/水体系中可以得到薄片状 β -HMX 晶体^[3];以四氢呋喃为溶剂可以在 Au-thiol SAMs 模板上生长出针状 β -HMX 晶体^[4];采用特殊溶剂侵蚀法可以获得球形化 HMX^[5];采用缓慢蒸发结合空间受限的结晶方式,在毛细管和培养皿中制备了圆柱状、片状 HMX 晶体^[6];以二甲基亚砜为溶剂采用蒸发结晶法,在亲水玻片上获得六边形、四边形片状 β -HMX 晶体^[7];在碳酸丙烯酯溶液中采用冷却结晶法得到棱柱状 HMX^[8];采用冷却结晶法,在乙腈、 γ -丁内酯中得到棱柱状 HMX 晶体,在 *N*-甲基吡咯烷酮中得到规则片状晶体,并且用 BFDH 模型模拟的真空中 HMX 晶体呈宝石状,用占有模型模拟的二甲基亚砜中 β -HMX 也呈宝石状^[9];以乙腈为溶剂采

用冷却结晶法得到的 HMX 形貌与 AE 模型模拟乙腈溶液中 HMX 的形貌是一致的,主要晶面都是 (0 1 1)、(1 1 -1) 和 (1 0 0)^[10]。炸药的晶体形貌对其安定性、工艺性能、爆炸性能和力学性能都有显著的影响^[11],由于晶体形貌是由炸药的晶习所决定的,所以研究 HMX 在不同溶剂中的晶习对其实际应用具有重要意义。目前有关 HMX 晶习的研究都是基于晶体生长模型通过计算模拟得到,不同模型采用的生长机理不同,这也导致了模拟得到的 HMX 形貌具有很大差异^[12]。由于缺乏通过实验测定的 HMX 晶习的数据,不同模型的准确性和适用性无法判断。

本研究以丙酮溶液中生长的 β -HMX 晶体作为研究对象,利用粉末 GeO_2 作为内标物质,通过粉末 X 射线衍射内标法确定了 β -HMX 晶体所有显露晶面的晶面指数,从实验上建立了 β -HMX 在丙酮中的晶习模型,并结合相关理论计算文献报道,对 β -HMX 晶体在丙酮中的生长习性进行了讨论。

2 实验部分

2.1 粉末 X 射线内标法

粉末 X 射线衍射技术是材料物质结构分析的一种重要技术手段,具有样品制备简单,所需样品数量少,对样品的破坏性小和对样品的微结构灵敏等特点,被广泛应用于物理学、化学、地质学、生命科学、材料科学以及各种工程技术中^[13]。利用粉末 X 射线衍射技术可以对

收稿日期: 2017-07-02; 修回日期: 2017-08-29

基金项目: 中国工程物理研究院院长基金(201501018)

作者简介: 关羽翔(1994-),女,硕士研究生,主要从事含能材料的研究。e-mail: 1836071505@qq.com

通信联系人: 曹雄(1968-),男,教授,主要从事武器系统与运用工程方面研究。e-mail: cx92rl@163.com

晶体形貌进行准确测定。根据布拉格方程^[14]:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (1)$$

式中, θ 为入射角度, d 为晶面间距, n 为整数, λ 为 X 射线波长。当 θ 和 λ 满足此式时, 在反射方向上会形成相干加强的散射信号, 即在粉末 X 射线衍射谱上 2θ 位置处会形成一个衍射峰。因此, 通过测定晶体不同晶面的 X 射线衍射峰的位置即可计算得到相应的晶面间距。再通过样品的晶胞参数和空间群, 可以推断所测得的晶面间距对应的晶面指数, 从而实现晶体晶面的指标化。通过对晶体所有显露晶面的指标化, 即可获得所测样品的晶体形貌^[15]。

利用粉末 X 射线衍射对样品进行晶体形貌测定的一个难点在于如何进行衍射谱的零点校正。由于衍射仪构造和粉末制样方式的限制, 样品表面的高度很难完全处于 $2\theta=0^\circ$ 的位置, 所测得的粉末衍射峰的位置会与实际位置产生一定的偏差, 即产生零点偏移。用于晶体形貌测定的样品一般为单晶, 晶体尺寸比较大, 样品更难准确的放置在 $2\theta=0^\circ$ 的位置, 零点偏移更加明显。因此, 利用粉末 X 射线衍射技术测定晶体形貌需要经过零点偏移校正。普通的粉末样品通过多个衍射峰的拟合可以计算出零点偏移, 从而获得衍射峰的实际角度, 但是对于单晶样品, 由于只有一个晶面能产生衍射信号, 粉末衍射谱上只能得到 2~3 个衍射峰, 因此, 很难通过衍射峰拟合进行零点偏移校正。内标法是粉末 X 射线衍射定量分析中常用的校准方法, 例如通过粉末 X 射线衍射内标法可以测定样品中不同物相的含量^[16]。利用内标样品的粉末谱拟合可以获得零点偏移数值, 由于被测晶面与内标样品处于同一高度, 具有相同的零点偏移, 因而, 可以利用内标样品的零点偏移对所测晶面的衍射峰进行零点校正^[17]。

2.2 试剂和仪器

试剂: HMX, 99%, 分析纯, 甘肃银光化学工业集团有限公司; GeO_2 , 分析纯, 南京中锆科技股份有限公司; 二甲基亚砜、丙酮、98% 浓硫酸、30% 过氧化氢, 分析纯, 成都市联合化工试剂研究所; 超纯水, 中国工程物理研究院化工材料研究所。

仪器: 德国 Bruker D8 Advanced 粉末衍射仪, 德国 Binder VD2 真空干燥箱, 细铜丝, 表面皿和烧杯, 封口膜等。

2.3 实验过程

(1) 溶剂挥发法制备 β -HMX 大单晶

籽晶制备: 在培养皿中配制食人鱼洗液 (30% 过氧化氢: 98% 浓硫酸 = 7: 3), 静置 2 h 后用超纯水洗

净, 干燥。取 40 mL HMX 的丙酮饱和溶液加入培养皿中, 再用 20 mL 丙酮稀释。将培养皿置于真空烘箱中, 保持真空度为 0.6 atm (6.08×10^3 Pa), 待有少量晶体析出时, 将真空度降为 0.8 atm (8.11×10^3 Pa), 保持 24 h, 得到少量 β -HMX 一级籽晶。

β -HMX 大单晶生长: 用细铜丝将一级籽晶悬挂在 HMX 的丙酮饱和溶液中, 用薄膜密封, 再在膜上扎少量孔, 置于通风橱内使丙酮缓慢挥发, 直至获得尺寸合适的 β -HMX 单晶。

(2) XRD 表征

制样时, 先用橡皮泥制作样品池, 样品池的高度略高于 XRD 专用样品台。然后将 β -HMX 晶体置于样品池中, 并保证待测晶体的显露面朝上, 将 GeO_2 粉末填充在 β -HMX 晶体周围, 如图 1 所示。用载玻片将晶体显露面和 GeO_2 粉末压平, 并使被测显露面、 GeO_2 粉末表面与 XRD 专用样品台齐平。为了获得足够强度的衍射信号, 晶体显露面的尺寸一般不小于 $0.5 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm}$ 。粉末 XRD 测试条件为 $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.54180 \text{ \AA}$), 电压 40 kV, 电流 40 mA, 扫描范围 $10^\circ \sim 60^\circ$, 步长 0.016° 。

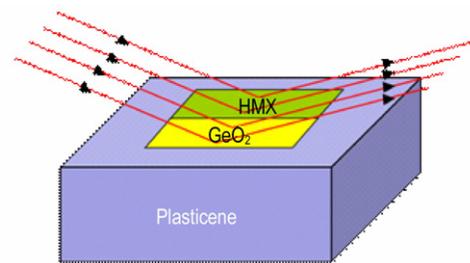


图 1 内标法 X 射线衍射样品制备示意图

Fig.1 Sketch of the sample preparation for the internal standard powder X-ray diffractions

(3) 显露面指标化

根据 GeO_2 的晶胞参数和空间群, 采用 JANA2006 软件^[18] 对粉末 XRD 数据进行精修, 确定衍射数据的零点偏移。精修过程采用软件中的 Define excluded regions 功能剔除待测 β -HMX 显露面的衍射峰。利用精修得到的零点偏移对 β -HMX 显露面的衍射峰进行校正, 获得校正后的各衍射峰的 2θ 值。通过与理论计算的 β -HMX 晶胞的各个衍射峰的 2θ 值比对, 确定待测显露面可能的晶面指数。根据可能的晶面指数计算对应的晶面夹角。利用测角尺, 测量 β -HMX 晶体中各显露面的夹角, 与计算值相比较, 最终确定 β -HMX 晶体各显露面的晶面指数。

3 结果与分析

3.1 零点漂移校正

β -HMX 晶体所属的空间群为 $P2_1/c$, 具有对称中心^[14]。由于对于有对称中心的空间群, 在单晶外形上能找到多组相互平行的显露面, 同组平行的显露面在晶体学上是等效的, 晶面指数分别为 (hkl) 和 $(-h-k-l)$ 。通过多级籽晶法生长的 β -HMX 晶体共有 10 个较大的显露面, 10 个显露面中两两平行, 因此只需确定 5 个显露面的晶面指数, 即选择位于晶体同一侧的 5 个不相互平行的显露面进行晶面指标化。选定的显露面位置如图 2 所示, 单晶尺寸为 $1.2\text{ cm} \times 1.0\text{ cm} \times 0.6\text{ cm}$ 。

为了避免标样的衍射峰与 β -HMX 晶体显露面的衍射峰出现重叠, 采用石英相的 GeO_2 作为标样, 其空

间群为 $P3_121$, 晶胞参数为: $a = b = 4.9288\text{ \AA}$, $c = 5.6215\text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$ 。 β -HMX 晶体五个显露面的粉末 X 射线衍射和精修结果如图 3 所示。精修后得到各显露面的零点漂移和经过零点漂移校正的衍射峰的 2θ 值如表 1 所示。

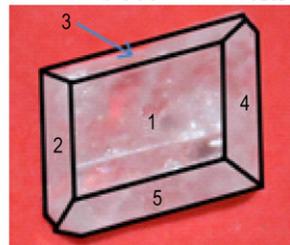


图 2 多级籽晶法制备的 β -HMX 晶体 ($1.2\text{ cm} \times 1.0\text{ cm} \times 0.6\text{ cm}$)
 Fig.2 The crystal morphology of β -HMX ($1.2\text{ cm} \times 1.0\text{ cm} \times 0.6\text{ cm}$) prepared by multi-stage seeded crystal growth method

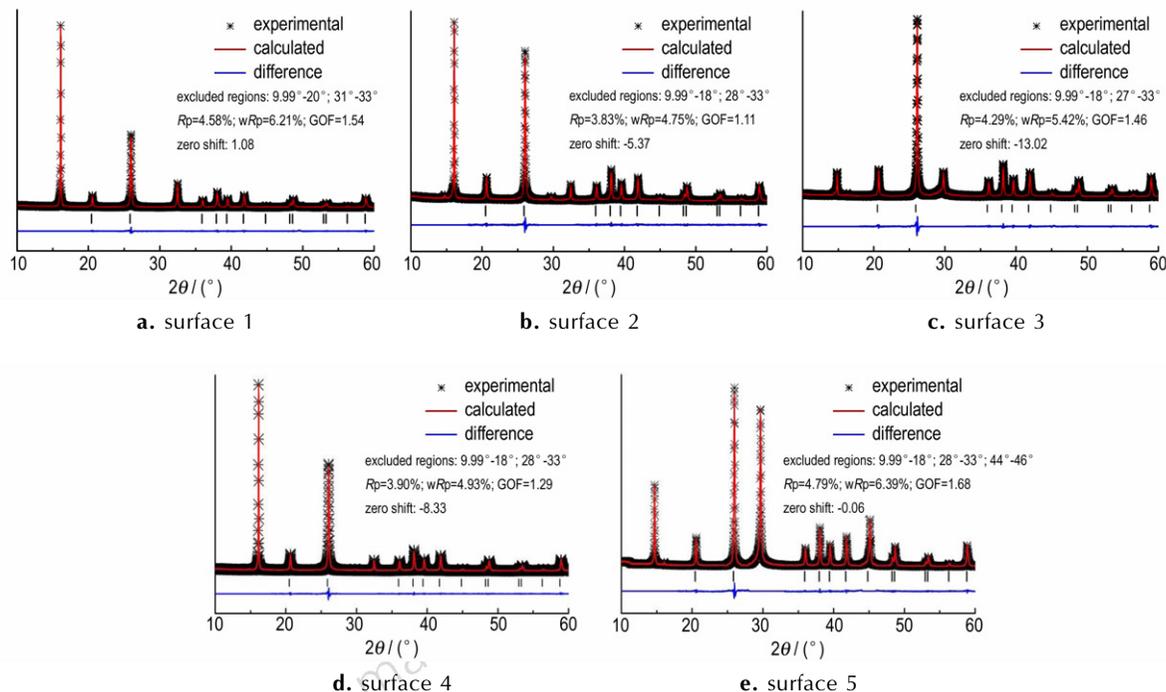


图 3 β -HMX 晶体显露面 1、2、3、4 和 5 的粉末 X 射线衍射和精修结果

Fig.3 The powder diffractions and refinement result of the crystal surface 1, 2, 3, 4, 5 of β -HMX

表 1 GeO_2 标样精修后的晶胞参数、零点偏移及校正后的 β -HMX 各显露面衍射峰的 2θ 值

Table 1 The refined lattice parameters and zero shift using GeO_2 and the corrected 2θ of crystal surfaces diffractions of β -HMX

crystal surfaces	1	2	3	4	5
$a/(\text{\AA})$	4.9867	4.9842	4.9849	4.9856	4.9854
$b/(\text{\AA})$	4.9867	4.9842	4.9849	4.9856	4.9854
$c/(\text{\AA})$	5.6490	4.9842	5.6462	5.6473	5.6473
zero shift ($\times 0.01^\circ$)	1.08	-5.37	-13.02	-8.33	-0.06
β -HMX crystal					
peak 1/ $^\circ$	16.123	16.034	14.718	16.060	14.710
peak 2/ $^\circ$	32.491	32.386	29.662	32.405	29.645

Note: peak1 and peak2 are the 2θ value of the diffractions of each crystal surface of β -HMX after zero shift correction.

3.2 晶面指数确定

根据 β -HMX 晶体晶胞参数 (CSD OCHTET01 $a=6.54 \text{ \AA}$, $b=11.05 \text{ \AA}$, $c=8.7 \text{ \AA}$, $\alpha=\gamma=90^\circ$, $\beta=124.4^\circ$)^[19], 利用单斜晶系中晶面间距与晶体点阵常数的关系式^[14]:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{(2hl/ac)\cos\beta}{(\sin\beta)^2} + \frac{k^2}{b^2} \quad (2)$$

计算得到各个晶面的晶面间距 $d(\text{\AA})$ 。利用布拉格方程(方程 1)计算对应衍射峰的 2θ 值(表 2)。通过各显露面衍射峰的 2θ 值与各晶面对应衍射峰的 2θ 值比较, 获得 5 个显露面可能的晶面指数, 如表 3 所示。可以看出, 除了显露面 1 可以确定为 (1 0 0) 晶面外, 显露面 2、3、4 和 5 均有多种可能的晶面指数。

根据晶体学理论, 晶体的显露面夹角为显露面对应晶面夹角的余角。因此, 为了进一步确定显露面 2、3、4 和 5 的晶面指数, 利用测角尺对 β -HMX 晶体不同显露面之间的夹角进行测量, 结果见表 4。根据单斜晶系中两个晶面夹角公式^[14]:

$$\cos\varphi = \frac{\frac{h_1 h_2}{a^2 (\sin\beta)^2} + \frac{k_1 k_2}{b^2} + \frac{l_1 l_2}{c^2 (\sin\beta)^2} - \frac{(h_1 l_2 + h_2 l_1) \cos\beta}{ac (\sin\beta)^2}}{\sqrt{\frac{h_1^2}{a^2 (\sin\beta)^2} + \frac{k_1^2}{b^2} + \frac{l_1^2}{c^2 (\sin\beta)^2} - \frac{2h_1 l_1 \cos\beta}{ac (\sin\beta)^2}} \sqrt{\frac{h_2^2}{a^2 (\sin\beta)^2} + \frac{k_2^2}{b^2} + \frac{l_2^2}{c^2 (\sin\beta)^2} - \frac{2h_2 l_2 \cos\beta}{ac (\sin\beta)^2}}} \quad (3)$$

计算得到不同晶面的晶面夹角见表 5。通过测量得到的显露面夹角与计算的晶面夹角对比, 结合粉末 X 射线衍射指标化结果, 可以最终确定 β -HMX 晶体显露面 2、3、4 和 5 的晶面指数分别为 (-1 1 1)、(0 1 1)、(-1 -1 1) 和 (0 -1 1)。

表 4 β -HMX 晶体各显露晶面夹角测量值

Table 4 The measured angle between the crystal surfaces of β -HMX

crystal surfaces	angle/($^\circ$)	crystal surfaces	angle/($^\circ$)
1/2	122.3	2/3	115.8
1/3	122.4	2/5	93.4
1/4	120.9	3/4	84.8
1/5	121.3	4/5	116.4

除了这 5 个较大的显露面, 在显露面 (0 1 1) 和 (-1 -1 1) 之间还有一个非常小的显露面, 由于样品台高度的限制, 无法获得该显露面的粉末衍射数据。利用测角尺测得的该显露面与显露面 (1 0 0)、(-1 1 1)、(0 1 1)、(-1 -1 1) 和 (0 -1 1) 的夹角分

表 2 β -HMX 部分晶面对应的晶面间距和 2θ 计算值

Table 2 The calculated d -spacing and peak position of several crystal faces of β -HMX

crystal faces	d -spacing/(\AA)	$2\theta/(^\circ)$
(0 1 1)	6.0248	14.7028
(0 2 0)	5.5250	16.0412
(1 1 -1)	5.5230	16.0471
(1 0 0)	5.4027	16.4069
(1 1 0)	4.8536	18.2780
(0 2 -1)	4.3803	20.2729
(1 0 -2)	4.3175	20.5711

表 3 β -HMX 晶体各显露面可能的晶面指数

Table 3 The possible indexes of the crystal surfaces of β -HMX

crystal surface	indexes
1	(1 0 0)
2	(-1 1 1), (-1 -1 1) or (0 2 0)
3	(0 1 1) or (0 -1 1)
4	(-1 1 1), (-1 -1 1) or (0 2 0)
5	(0 1 1) or (0 -1 1)

别为 90° 、 115.7° 、 121.2° 、 64.3° 、 58.8° , 这与表 5 中 (0 2 0) 晶面与 (1 0 0)、(-1 1 1)、(0 1 1)、(-1 -1 1) 和 (0 -1 1) 晶面夹角的计算值相符, 因此, 可以确定该显露面的晶面指数为 (0 2 0)。

表 5 β -HMX 晶体部分晶面夹角计算值

Table 5 The calculated angle between different crystal faces of β -HMX

crystal faces	angle/($^\circ$)	coangle/($^\circ$)
(1 0 0)/(0 1 1)	61.8	118.2
(1 0 0)/(0 -1 1)	61.8	118.2
(0 2 0)/(1 0 0)	90.0	90.0
(1 0 0)/(-1 1 1)	53.9	126.1
(1 0 0)/(-1 -1 1)	53.9	126.1
(0 1 1)/(-1 1 1)	64.3	115.7
(0 1 1)/(-1 -1 1)	96.4	83.6
(0 -1 1)/(-1 1 1)	96.4	83.6
(0 -1 1)/(-1 -1 1)	64.3	115.7
(0 2 0)/(0 1 1)	57.0	123.0
(0 2 0)/(0 -1 1)	123.0	57.0
(0 2 0)/(-1 -1 1)	120.0	60.0
(0 2 0)/(-1 1 1)	60.0	120.0

3.3 晶习模型

根据 β -HMX 晶体显露面指标化结果 (图 4a), 建立了如图 4b 所示的丙酮溶液中 β -HMX 的晶习模型, 其中最优生长晶面为 (1 0 0) 晶面, 其次为 (0 1 1) 和 (-1 1 1) 晶面, 再次为 (0 2 0) 晶面。

目前的有关 HMX 晶习的研究主要采用理论计算的方法, 基于不同的晶体生长模型对 HMX 的晶体形貌进行模拟。文献报道的晶体生长模型包括 BFDH (Bravais-Friedel Donnay-Harker) 模型^[4]、PBC (Periodic bond chain)^[21] 模型、AE (Attachment energy)^[20]、OM (Occupancy model)^[22] 模型等。根据不同模型计算模拟得到的 β -HMX 在真空中的优势生长面如表 6 所示^[12]。通过比较, 可以发现用粉末 X 射线衍射内标法建立的晶习模型与理论模拟得到的真空中的晶习模型差异较大 (图 4c), 特别是 (1 1 0) 和 (0 2 0) 晶面, 但是与经过溶剂环境校正后的 AE 模型模拟得到的 β -HMX 晶习模型 (图 4d) 相符合。因此, 可以推测丙酮分子与 β -HMX 的 (1 1 0) 和 (0 2 0) 晶面的相互作用较 (1 0 0)、(0 1 1) 和 (1 1 -1) 弱, 从而导致随着 β -HMX 晶体的生长, (1 1 0) 和 (0 2 0) 晶面逐渐消失, 可见溶剂环境对 β -HMX 晶体的形貌具有很大的影响。

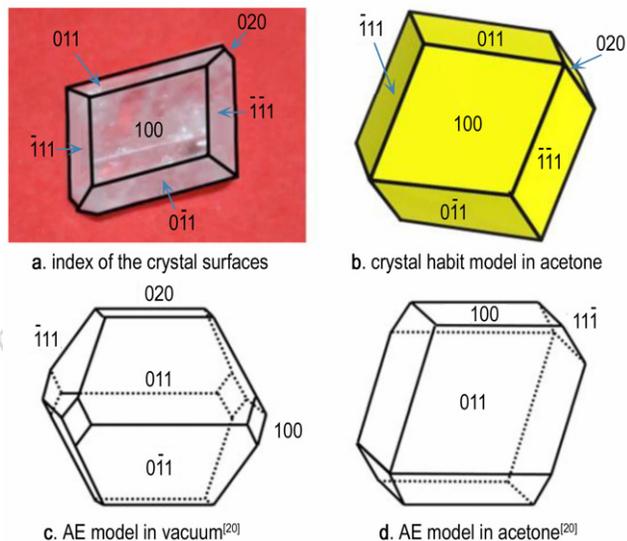


图 4 β -HMX 晶体显露面指标化结果和在丙酮溶液中的晶习模型, 以及基于 AE 模型模拟的 β -HMX 在真空和丙酮中的形貌^[20]

Fig.4 The index of the crystal surfaces and the crystal habit model for β -HMX in acetone as well as the simulated β -HMX crystal morphology in vacuum and acetone based on AE model^[20]

表 6 β -HMX 晶习理论模拟结果

Table 6 The theoretical simulation of crystal habit of β -HMX

crystal face	BFDH ^[4]	PBC ^[21]	AE ^[20]	OM ^[22]	AE in AC ^[20]	present work
1	(0 1 1)	(0 1 1)	(0 1 1)	(0 1 1)	(1 0 0)	(1 0 0)
2	(1 1 0)	(1 1 0)	(0 2 0)	(0 2 0)	(0 1 1)	(0 1 1)
3	(0 2 0)	(0 2 0)	(1 1 -1)	(1 1 -1)	(1 1 -1)	(1 1 -1)
4	(1 0 1)	(1 1 -1)	(1 0 0)	(1 0 0)		(0 2 0)
5		(1 1 -2)	(1 0 -2)	(1 0 -2)		
6		(1 0 0)				

4 结 论

(1) 以丙酮溶剂挥发法制备的 β -HMX 晶体作为研究对象, 利用粉末 GeO_2 作为内标物质, 通过粉末 X 射线衍射内标法, 建立了 β -HMX 在丙酮溶液中的晶习模型, 各个显露面的晶面指数分别为 (1 0 0)、(0 1 1)、(-1 1 -1) 和 (0 2 0)。

(2) 通过 β -HMX 在丙酮溶液中的晶习模型与不同晶体生长模型模拟的 β -HMX 晶体形貌比较, 可以推测丙酮分子与 β -HMX 的 (1 1 0) 和 (0 2 0) 晶面的相互作用较弱, 从而导致随晶体生长, β -HMX 的

(1 1 0) 和 (0 2 0) 晶面逐渐消失, 证明溶剂环境对 β -HMX 晶体的形貌具有很大的影响。

参考文献:

[1] 舒远杰, 霍翼川. 炸药学概论 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2011: 260-262.
SHU Yuan-jie, HUO Yi-chuan. Introduction of pharmaceutical science [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2011: 260-262.

[2] Surber E, Lozano A, Lagutchev A, et al. Surface nonlinear vibrational spectroscopy of energetic materials: HMX [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2007, 111(5): 2235-2241.

[3] 王元元, 刘玉存, 王建华, 等. 重结晶制备降感 HMX 技术研究 [J]. 火工品, 2009(1): 16-18.

- WANG Yuan-yuan, LIU Yu-cun, WANG Jian-hua, et al. Study on preparation technology of HMX with reduced sensitivity by recrystallization[J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2009(1): 16-18.
- [4] Goldberg I G. Directed crystal growth and solid-state analysis of the secondary explosives RDX and HMX[D]. Washington D C: Georgetown University, 2011, 50-71.
- [5] 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.
- [6] 蒋银禄, 徐金江, 张浩斌, 等. HMX 晶体的受限生长[J]. 含能材料, 2014, 22(2): 276-278.
- JIANG Yin-lu, XU Jin-jiang, ZHANG Hao-bin, et al. Crystal growth of HMX in restricted system[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(2): 276-278.
- [7] Jiang Y L, Xu J J, Zhang H B, et al. Growth of 2D plate-like HMX crystals on hydrophilic substrate[J]. *Crystal Growth & Design*, 2014, 14(2): 2172-2178.
- [8] Kröber H, Teipel U. Crystallization of insensitive HMX[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2008, 33(1): 33-36.
- [9] 蒋银禄, 徐金江, 张浩斌, 等. 炸药晶体定向生长研究[D]. 绵阳: 绵阳西南科技大学, 2014, 26-63.
- JIANG Yin-lu, XU Jin-jiang, ZHANG Hao-bin, et al. Directed Growth of the Explosive Crystal[D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2014, 26-63.
- [10] Yan T, Wang J H, Liu Y C, et al. Growth and morphology of 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetraazacyclooctane(HMX) crystal[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2015(430): 7-13.
- [11] Vaullerier M, Espagnacq A, Morin-Allory L L. Prediction of explosives impact sensitivity[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1998, 23(5): 237-239.
- [12] 蒋银禄, 徐金江, 张浩斌, 等. HMX 结晶形貌研究进展[J]. 材料导报, 2013, 27(12): 11-17.
- JIANG Yin-lu, XU Jin-jiang, ZHANG Hao-bin, et al. Research progress on HMX crystallization morphology[J]. *Materials Review*, 2013, 27(12): 11-17.
- [13] 姜传海, 杨传铮. X 射线衍射技术及应用[M]. 上海: 华东理工大学出版社, 2010: 1-3.
- JIANG Chuan-hai, YANG Chuan-zheng. X-ray diffraction technique and its application[M]. Shanghai: East China University of Science and Technology Press, 2010: 1-3.
- [14] 李树棠. 晶体 X 射线衍射学基础[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1990: 19-57.
- LI Shu-tang. X-ray diffraction fundamental of crystal[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1990: 19-57.
- [15] Mikiyasu I, Hirasawa I. The relationship between crystal morphology and XRD peak intensity on $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2013, 380(169): 169-175.
- [16] 张海, 简卫宁, 陈明明. X 射线衍射内标法测定烧结矿中 FeO 含量[J]. 分析仪器, 2008(3): 33-36.
- ZHANG Hai, JIAN Wei-ning, CHENG Ming-ming. Quantitative analysis of FeO in sintering ore by internal standard method of X-ray diffraction[J]. *Analytical Instrumentation*, 2008(3): 33-36.
- [17] Wu J P, Yao C Y, Cao L Y, et al. Foundation of the standard curve database for quantitative analysis by internal standard method based on XRD[J]. *Advanced Materials Research*, 2010, 177(1): 1-4.
- [18] Petricek V, Dusek, Eigner V, et al. Discontinuous modulation functions and their application for analysis of modulated structures with the computing system JANA2006[J]. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 2016, 231(5): 301-312.
- [19] 薛超, 孙杰, 宋功保, 等. HMX 的 $\beta \rightarrow \delta$ 晶型转变的研究进展[J]. 含能材料, 2008, 16(6): 753-757.
- XUE Chao, SUN Jie, SONG Gong-bao, et al. Review on $\beta \rightarrow \delta$ phase transition of HMX[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(6): 753-757.
- [20] Duan X H, Wei C L, Liu Y G, et al. A molecular dynamics simulation of solvent effects on the crystal morphology of HMX[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 174(3): 175-180.
- [21] Horst J H, Kramer J H, Rosmalen G H, et al. Molecular modeling of the crystallization of polymorphs, part I: The morphology of HMX polymorphs[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2002, 237(3): 2215-2220.
- [22] Zhang C Y, Ji C L, Li H Z, et al. Occupancy model for predicting the crystal morphologies influenced by solvents and temperature, and its application to nitroamine explosives[J]. *Crystal Growth & Design*, 2013, 13(1): 282-290.

The Crystal Habit of HMX in Acetone Solution: An Internal Standard Powder X-ray Diffraction Study

GUAN Yu-xiang^{1,2}, HUANG Shi-liang², LIU Yu², XU Jin-jiang², CAO Xiong¹

(1. School of Environment and Safety Engineering, North University of China, Taiyuan, 030051, China; 2. Institute of Chemical Material, CAEP, Mianyang 621999, China)

Abstract: To explore the crystal habits of β -HMX in acetone, we prepared β -HMX single crystals by solvent evaporation method and applied powder X-ray diffractions to determine all the crystal surfaces, using powder GeO_2 as the internal standard sample for the refinement and the zero shift correction. A model was established for the crystal habit of β -HMX in acetone and compared to those reported in literature. The crystal surface of β -HMX are indexed as (1 0 0), (0 1 1), (-1 1 1) and (0 2 0). Among them, the (1 0 0) crystal face is the largest one, following by (1 1 0) and (-1 1 1) and (0 2 0), which consists with the theoretical calculated AE model with solvent effect correction. Because of the weak interactions with acetone molecules, (1 1 0) and (0 2 0) crystal faces disappeared gradually during the crystal growth process, which indicates the solvent environment has significant effect on the morphology of β -HMX.

Key words: β -octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine(β -HMX); crystal habit; X-ray diffraction; internal standard

CLC number: TJ55; O7

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2018.02.009