

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2012.06.003

# RDX 晶体结构与性能研究进展\*

赵国政<sup>①</sup> 陆 明<sup>①</sup> 芮久后<sup>②</sup>

①南京理工大学化工学院(江苏南京,210094)

②北京理工大学机电工程学院(北京,100081)

[摘 要] 单质炸药的性能不仅受炸药分子结构的影响,而且与炸药晶体结构密切相关。综述了 RDX 晶体结构与性能方面的研究进展。RDX 晶胞为斜方晶系,Pbca 点群, $a = 13.182 \text{ \AA}$ , $b = 11.574 \text{ \AA}$ , $c = 10.709 \text{ \AA}$ , $Z = 8$ , $\alpha = \beta = \gamma = 90.0^\circ$ 。当平均颗粒直径在  $16.7 \sim 337.9 \text{ \mu m}$  范围时,RDX 颗粒度对撞击感度影响较大,颗粒越大撞击感度越高。证实了 RDX 的晶体结构对其性能具有重要影响。因此,RDX 在应用过程中应充分考虑其晶体结构。

[关键词] RDX 晶胞 动力学模拟 性能 综述

[分类号] TJ 55 TQ564

## 引言

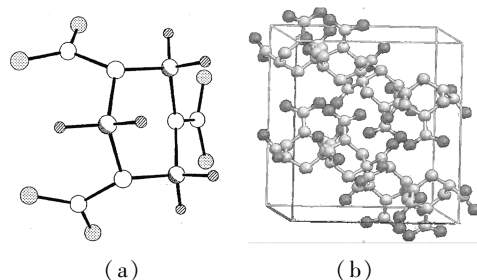
黑索今学名三亚甲基三硝胺,简称 RDX,是典型的氮杂环硝胺类单体猛炸药<sup>[1-2]</sup>。黑索今为白色粉状结晶,熔点  $202 \sim 204^\circ\text{C}$ ,熔化时分解,晶体密度  $1.82 \text{ g/cm}^3$ 。黑索今作为二次世界大战发展起来的最主要的单质炸药,具有威力大、猛度高、化学稳定性好等特点,已经被广泛用于军用武器装备和民用爆破器材,其作为爆炸化合物的爆炸性能之好,是其它常用炸药如梯恩梯、特屈儿、太安等所不可比拟的<sup>[3]</sup>。近年来,一些特殊品质黑索今作为高能氧化剂或作为塑料粘结炸药(PBX)中的基炸药,在发射药、推进剂和混合炸药中应用广泛<sup>[4]</sup>。黑索今在民用爆破中的应用也深入到各个领域,大量应用到工业雷管、工业导爆索、起爆具、导爆管、震源药柱、石油射孔弹等爆破器材。

研究表明,炸药的感度不仅与分子结构特性相关,还受晶体内部物理微结构、粒度分布、晶体形貌等影响。RDX 晶体的力学性能在含能材料的设计、合成、装配、运输过程中起重要作用,并对安全性能、爆轰性能有重要的影响<sup>[5]</sup>。为研究 RDX 晶体结构与宏观性能的关系,本文对 RDX 晶体结构与性能的进展情况进行了综述。

## 1 RDX 晶体结构研究

Choi 和 Prince<sup>[6]</sup>用单晶衍射仪测得了 RDX 的单晶结构(图 1)。测得 RDX 晶胞为斜方晶系,Pbca 点群(点对称操作和平移对称操作的对称要素全部

可能的组合,即 RDX 晶体结构内部的原子与离子间的对称关系), $a = 13.182 \text{ \AA}$ , $b = 11.574 \text{ \AA}$ , $c = 10.709 \text{ \AA}$ , $Z = 8$ , $\alpha = \beta = \gamma = 90.0^\circ$ 。 $\rho = 1.81 \text{ g/cm}^3$ ,晶胞体积为  $1633.8557 \text{ \AA}^3$ ,晶胞所有碳原子均为四价,N—NO<sub>2</sub> 处于同一平面上。



(a) 分子构型;(b) 单晶结构

图 1 RDX 的分子构型及单晶结构

Peter 等<sup>[7]</sup>研究了晶胞中 RDX 分子间相互作用的情况。研究发现,晶体分子间相互作用能量小于  $-3 \text{ kJ/mol}$ 。Mulliken 和 Chelpg 原子电荷不足以模拟分子间静电相互作用。

Sorescu 等<sup>[8]</sup>运用等温等压系综(NPT)—分子动力学(MD)模拟及等温等压系综(NPT)—蒙特卡罗(MC)方法研究了  $\alpha$ -RDX 在  $4.2 \sim 300.0 \text{ K}$  范围内, $(1 \sim 500) \times 10^5 \text{ Pa}$  下的晶体参数(表 1)。300.0 K, $1 \times 10^5 \text{ Pa}$  下,NPT—MC 模拟  $\alpha$ -RDX 晶胞参数计算值与实验值比较,偏差小于 4%。300.0 K,0 Pa 下,NPT—MC 模拟  $\alpha$ -RDX 晶胞参数计算值几乎与实验值一致,晶胞中的分子没有扭曲或平移,热膨胀

\* 收稿日期:2012-07-13

基金项目:国家科研专项基金项目(40406040202)

作者简介:赵国政(1985~),男,博士,研究方向:含能材料的制备与应用。E-mail: zhaoguozheng99@126.com

通信作者:陆明(1963~),男,教授,博导,研究方向:含能材料及精细化工。E-mail: luming@mail.njust.edu.cn; lumingchem@163.com

表 1 NPT—MD 模拟  $\alpha$ -RDX 在 4.2K 和 300.0K 时的晶胞参数

$T/K$	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$v/\text{\AA}^3$
4.2(计算值)	13.290	11.654	10.610	1642.999
300.0(计算值)	13.396	11.798	10.732	1696.150

系数与实验值相符合。

Boyd 等<sup>[9]</sup>采用分子动力学(MD)—蒙特卡罗(MC)模拟了 RDX 晶胞中点缺陷的生成、扩散及附聚(表 2)。结果表明:恒温恒压下,RDX 保持稳定,振动频率、晶格能、晶格参数和热膨胀系数的计算值与实验值完全一致。

表 2 RDX 晶胞参数的理论计算值与实验值比较

	$\rho/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$\alpha/(\text{^\circ})$	$\beta/(\text{^\circ})$	$\gamma/(\text{^\circ})$
Choi <sup>[6]</sup>	1.81	13.182	11.574	10.709	90.0	90.0	90.0
Zheng <sup>[10]</sup>	1.83	13.330	11.497	10.532	90.0	90.0	90.0
Boyd <sup>[9]</sup>	1.85	12.298	11.278	10.857	90.0	90.0	90.0

Agrawal 等<sup>[10]</sup>采用 SRT—AMBER 力场,动力学模拟了 RDX 的晶体结构。模拟发现,室温条件下,预测的 RDX 晶体密度比实际值低 10%,晶格参数和热力学熔点偏差在 5% 以内,椅式构象、键长和键角能与实验值很好地吻合。研究表明,SRT—AMBER 力场能模拟合理的结果。

Zheng 等<sup>[11]</sup>运用分子动力学研究了过热晶体  $\alpha$ -RDX 的熔化机理及 RDX 晶体结构的变化(图 2)。实验发现,在 480 ~ 490 K 温度范围内,发生固—固相变,键长和键角变化较小,密度、键角弯曲和二面角发生剧烈变化,并伴随着分子的平移和转向。熔化过程中, $\alpha$ -RDX 的构象由 AAE 转变为 EEE。 $\alpha$ -RDX 晶体从 500K 冷却到 300K 时,发生不可逆的相变。

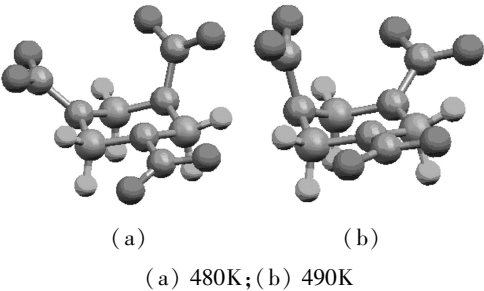


图 2 不同温度下  $\alpha$ -RDX 的分子构型

宗和厚等<sup>[12]</sup>利用微焦点 CT 技术研究了 RDX 单晶体和松装大量 RDX 晶体的微细结构,得到了炸药晶体内部孔隙的定位定量和密度分布等信息(图 3)。研究表明,经过特定工艺处理过的高品质

与其原料相比,在各个缺陷大小范围内数量减少,孔隙率减小,说明晶体内部微米级以上孔隙是影响晶体密度及其它性能的重要因素。

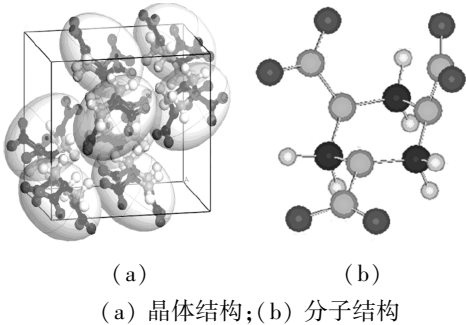


图 3  $\alpha$ -RDX 的晶体及分子结构

Goto 等<sup>[13]</sup>运用红外光谱、X-粉末衍射及密度泛函方法研究了  $\gamma$ -RDX 高压下的晶体结构(图 4)。研究发现,4.8GPa 时, $\gamma$ -RDX 晶胞参数  $a = 12.71\text{\AA}$ ,  $b = 11.04\text{\AA}$ ,  $c = 9.660\text{\AA}$ 。室温下在压强高于 4 GPa 时, $\gamma$ -RDX 可以稳定存在,并具有与  $\alpha$ -RDX 相同的 Pbc<sub>a</sub> 点群, $\gamma$ -RDX 与  $\alpha$ -RDX 具有相同的构象,但 N—NO<sub>2</sub> 的扭曲角度有所改变。理论计算与实验比较发现,AAE 或 AEE 是  $\gamma$ -RDX 最可能的结构。

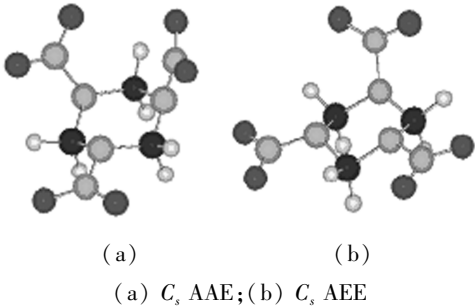


图 4  $\gamma$ -RDX 的预测结构

Conroy 等<sup>[14]</sup>运用密度泛函第一性原理研究了  $\alpha$ -RDX 的晶胞参数、体积模量及物态方程。0 Pa 下,晶胞参数计算值与实验值仅有 2% ~ 4% 的偏差。原子的能量变化、带隙等物理量表现出了良好的各向异性。

2 RDX 晶体结构与性能研究

朱伟等<sup>[15]</sup>研究了 RDX 晶体及其为基的含氟高聚物 PBX 的结构和性能。在不同温度下采用 COMPASS 力场,对 RDX 晶体进行 NPT—MD 模拟,研究其热膨胀系数和力学性能随温度变化的规律。结果发现,RDX 晶体的热膨胀系数和模量均随温度升高而下降,说明温度升高,RDX 晶体弹性增强、刚性减弱。

夏露等<sup>[16]</sup>模拟了 RDX 的晶体和无定形结构的力学性能(表 3),运用 COMPASS 力场对 RDX 作低温的 NPT—MD 模拟,采用静态力学分析方法进行

力学性能分析。模拟所得晶体和无定形 RDX 的弹性系数相差较大,所得拉伸模量、体积模量和剪切模量中,RDX 的差别较小。说明 RDX 晶体和无定形力学性能的差别与它们的结构有关。

表 3 RDX 的弹性系数和弹性力学性能

	拉伸模量/ GPa	泊松比	体积模量/ GPa	剪切模量/ GPa
晶体 RDX	6.1	0.3	5.0	2.4
无定形 RDX	5.9	0.3	4.8	2.3

李洪珍等<sup>[17]</sup>研究了 RDX 的晶体内部空隙、颗粒度和形貌对包括冲击波感度和撞击感度在内的冲击感度的影响规律。研究表明,RDX 颗粒大小对撞击感度影响较大,在 16. 7 ~ 337. 9 μm 范围内,随着颗粒度的增大,撞击感度增加;晶体表观密度对撞击感度几乎无影响。

花成等<sup>[18]</sup>运用 OMS、AFM、SAXS、SFM 和 CT 扫描等方法,研究了 RDX 晶体缺陷及对其配方冲击波感度的影响。研究表明,RDX 晶体的缺陷数量和尺寸对 PBX 冲击波感度影响较大,冲击波感度随晶体缺陷尺寸的增大、数量的增多而增高。

李伟明等<sup>[19]</sup>采用溶剂—非溶剂法重结晶 RDX,研究了不同的制备方法和工艺条件得到的不同晶体形貌的 RDX 与撞击感度之间的关系。研究发现,加水速率减小有利于 RDX 形成大小规则、球形度较高、晶面光滑的晶体。

3 结论与展望

综述了 RDX 晶体结构与性能的研究进展,包括动力学模拟研究 RDX 晶体的组成、结构和力学性能等信息及其相互间的规律性联系。报道了 RDX 晶体尺寸、晶体表面状态与形状以及晶体内部缺陷大小和数目对浇注炸药冲击转爆轰的影响,内部缺陷对 RDX 晶体力学性能的影响更为明显。RDX 晶体的结构、内部缺陷、粗糙度等与体系的起爆和安全性能有重要联系。

通过对 RDX 晶体结构和静态、动态性质的深入研究,丰富了高能炸药 RDX 的研究和应用。随着国防和国民经济对含能材料的要求更加迫切,应继续把深入研究 RDX 晶体结构与探讨各种性能结合起来,将 MD 微观模拟研究向介观和宏观尺度推进,多种理论方法综合运用,以得到多尺度、多层次的结构与性能信息,进而为研究 RDX 晶体的起爆机理奠定基础,对模拟预测 RDX 的力学性能具有重要的参考价值。

参 考 文 献

[1] Zheng Xianxu, Zhao Jun, Tan Duowang, et al. High-Pressure Vibrational Spectroscopy of Hexahydro-1,3,5-Trinitro-1,3,5-Triazine (RDX) [J]. Propellants Explos. Pyrotech., 2011, 36(1): 22-27.

[2] Joseph M. D., Jangid S. K., Satpute R. S., et al. Studies on Advanced RDX/TATB Based Low Vulnerable Sheet Explosives with HTPB Binder[J]. Propellants Explos. Pyrotech., 2009, 34(4): 326-330.

[3] 孙业斌, 惠君明, 曹欣茂. 军用混合炸药 [M]. 北京: 兵器工业出版社, 1995:56-69.

[4] Elbeih A., Jungova M., Zeman S., et al. Explosive Strength and Impact Sensitivity of Several PBXs Based on Attractive Cyclic Nitramines [J]. Propellants Explos. Pyrotech., 2012, 37(3): 329-334.

[5] 李明, 陈天娜, 黄明. RDX 晶体的破碎与细观断裂 [C]//含能材料与钝感弹药技术学术研讨会论文集. 四川绵阳:2010.

[6] Choi C. S., Prince. E. The Crystal Structure of Cyclotri-methylene-trinitramine [J]. Acta. Cryst., 1972, B28: 2857-2862.

[7] Peter P., Ma Y. G. Noncovalent Intermolecular Energetics: RDX Crystal[J]. Int. J. Quantum. Chem., 2004, 100(5): 733-739.

[8] Sorescu D. C., Rice B. M., Thompson D. L. Intermolecular Potential for the Hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-s-triazine Crystal (RDX): A Crystal Packing, Monte Carlo and Molecular Dynamics Study [J]. J. Phys. Chem. B, 1997, 101(5): 798-808.

[9] Boyd S., Gravelle M., Politzer P. Nonreactive Molecular Dynamics Force Field for Crystalline Hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5 triazine[J]. J. Chem. Phys., 2006, 124(10): 104508-104512.

[10] Agrawal P. M., Rice B. M., Zheng L. Q., et al. Molecular Dynamics Simulations of Hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-s-triazine (RDX) Using a Combined Sorescu-Rice-Thompson AMBER Force Field [J]. J. Phys. Chem. B, 2006, 110(51): 26185-26188.

[11] Zheng Lianqing, Thompson D. L. Molecular Dynamics Simulations of Melting of Perfect Crystalline Hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-s-triazine[J]. J. Chem. Phys., 2006, 125(8): 084505-084508.

[12] 宗和厚, 张伟斌, 戴斌. HMX 和 RDX 晶体微细结构 μCT 表征[J]. 含能材料, 2010, 18(5): 514- 517.

[13] Goto N., Fujihisa H., Hiroshi Y., et al. Crystal Structure of the High-Pressure Phase of Hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine(γ-RDX) [J]. J. Phys. Chem. B, 2006, 110(47): 23655-23659.

