

文章编号:1006-9941(2018)10-0828-07

# RDX杂质对HMX性能影响的分子动力学研究

苗爽<sup>1</sup>,张雷<sup>2</sup>,王涛<sup>1</sup>,王玉玲<sup>1</sup>,杭贵云<sup>1</sup>,梅宗书<sup>1</sup>

(1. 火箭军工程大学核工程学院, 陕西西安710025; 2. 空军驻中国工程物理研究院军事代表办公室, 四川绵阳621999)

**摘要:** 为了研究奥克托今(HMX)制备过程中产生的黑索今(RDX)杂质对HMX性能的影响,分别建立了掺杂率为4.17%、8.33%、12.50%和16.67%的四种HMX模型。采用分子动力学方法,计算得到了不同模型的键连双原子作用能、内聚能密度、溶度参数、爆轰参数与力学参数,并与纯HMX相关性能参数进行了比较,结果表明,RDX掺杂缺陷导致炸药的键连双原子作用能和内聚能密度减小,减小幅度分别为 $9.53\sim 36.36\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , $0.028\sim 0.135\text{ kJ}\cdot\text{cm}^{-3}$ ;受RDX掺杂缺陷的影响,HMX与氟橡胶( $F_{2311}$ )的溶度参数的差值减小,减小幅度为 $0.51\sim 2.32\text{ J}^{1/2}\cdot\text{cm}^{-3/2}$ ,其密度、爆速和爆压减小幅度分别为1.12%~5.59%、0.84%~4.19%和2.27%~11.14%,爆热略有轻微上升,可忽略;RDX掺杂缺陷还导致HMX的弹性模量、体积模量和剪切模量降低,而柯西压以及体积模量与剪切模量的比值上升,其变化幅度分别为1.04~3.63 GPa、0.58~1.73 GPa、0.42~1.45 GPa、0.35~2.69 GPa和0.11~0.64。这说明,随着RDX掺杂缺陷浓度增大,HMX炸药的安全性能降低、爆轰性能下降、力学性能变差、与 $F_{2311}$ 的相容性变好。

**关键词:** 奥克托今(HMX);黑索今(RDX);掺杂缺陷;感度;相容性;爆轰性能;力学性能;分子动力学

中图分类号: TJ55; O641

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2018135

## 1 引言

奥克托今(HMX)是目前军工领域使用最广泛、综合性能最好的二代炸药之一,通常采用醋酐法及其改进工艺进行合成制备<sup>[1-2]</sup>。在合成制备的过程中,难免会有残留的黑索今(RDX)杂质掺杂在HMX晶体中。

杂质的存在会影响晶体生长速率,使晶体的结晶形貌发生变化或导致晶体产生内部缺陷。这不仅会影响晶体的热性能,还会影响晶体的分子弛豫,同时缺陷也会使能量局域化而形成“热点”,进而影响感度和力学性能<sup>[3-4]</sup>。徐姣等<sup>[5]</sup>研究了RDX和太安(PETN)掺杂碳黑和碳纳米管后,其激光起爆感度的变化,结果表明掺杂后的RDX和PETN激光感度明显升高,且在掺杂质量分数为1%时感度最高。徐金江等<sup>[6]</sup>研究了金属离子杂质对HMX结晶特性和热性能的影响。结果表明,掺杂金属离子会改变HMX的结晶面貌,产生微观

缺陷,改变晶体品质,进而影响HMX的热性能和安全性能,其中 $Zn^{2+}$ 的影响程度最大。李泽生等<sup>[7]</sup>将六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)中的C原子替换成N原子设计了6种CL-20的衍生物,并利用密度泛函理论综合研究了其分子结构、生成热、爆轰性能、热稳定性和感度。结果表明,不同数量N原子的替代掺杂对CL-20的性能影响有优有劣,可以通过该方法改善CL-20的爆轰性能。Bhattacharia S K等<sup>[8-9]</sup>研究了PETN晶体被吡啶及其同系物掺杂后的晶体形貌以及升华和热解特性。目前,HMX的同系物RDX杂质及其掺杂率对HMX性能影响的研究未见报道。

为此,本研究采用替代掺杂的形式建立了掺杂有不同数量RDX分子的 $\beta$ -HMX超晶胞,采用分子动力学方法和理论计算得到了不同模型的键连双原子作用能、内聚能密度、溶度参数、爆轰参数和力学参数,分析比较了不同模型的感度、与氟橡胶( $F_{2311}$ )的相容性、爆轰性能和力学性能。

## 2 计算方法

### 2.1 模型搭建

#### 2.1.1 HMX晶胞模型搭建

$\beta$ -HMX(为叙述方便,以下称HMX)属于单斜晶系,空间群为 $P2_1/C$ ,晶格参数为 $a=6.54\text{ \AA}$ , $b=11.05\text{ \AA}$ ,

收稿日期:2018-05-18;修回日期:2018-06-04

网络出版日期:2018-08-20

作者简介:苗爽(1994-),男,硕士研究生,主要从事导弹战斗部工程研究。e-mail:2474524959@qq.com

通信联系人:王涛(1978-),男,副教授,主要从事导弹战斗部工程研究。e-mail:wtao009@163.com

引用本文:苗爽,张雷,王涛,等. RDX杂质对HMX性能影响的分子动力学研究[J]. 含能材料,2018,26(10):828-834.

MIAO Shuang,ZHANG Lei,WANG Tao,et al. Molecular Dynamics Study on Effects of RDX Dopants on Properties of HMX[J]. Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao),2018,26(10):828-834.

$c=8.70 \text{ \AA}$ ,  $\alpha=\gamma=90.00^\circ$ ,  $\beta=124.30^\circ$ , 每个单晶胞中包含两个 HMX 分子<sup>[10]</sup>。HMX 的单晶胞模型如图 1a 所示。在建立 HMX 超晶胞之前,首先采用 Smart 算法对 HMX 单晶胞进行了能量和几何优化,优化结构如图 1b 所示,而后再将晶格参数分别沿 X、Y、Z 三个轴向延伸 4、3、4 倍,建成了 HMX 超晶胞模型,共 96 个 HMX 分子,如图 2 所示。

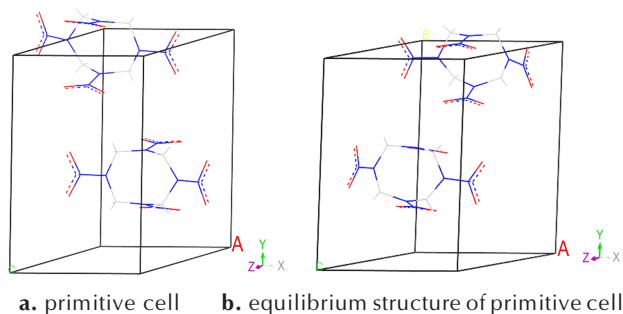


图 1 HMX 单晶胞及其平衡结构

Fig.1 Primitive cell and equilibrium structure of HMX

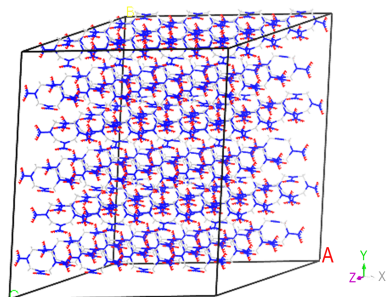


图 2 HMX 超晶胞模型

Fig.2 Supercell model of HMX

### 2.1.2 HMX 晶胞掺杂模型搭建

在 HMX 超晶胞模型(为叙述方便,认为此模型掺杂率为 0)的基础上,通过随机移除 4、8、12 和 16 个 HMX 分子,并在相应位置添加相同数量的 RDX 分子建立掺杂率(质量分数)分别为 4.17%、8.33%、12.50% 和 16.67% 的四种 HMX 缺陷模型。特以掺杂率为 16.67% 的 HMX 缺陷模型(图 3)为例进行展示。其中,标黄的分子为 RDX。

### 2.1.3 $F_{2311}$ 晶胞模型搭建

HMX 单独成型能力差,其在使用过程中可通过添加氟橡胶等高分子材料制成高聚物粘结炸药,因此有必要探究 RDX 的掺杂对 HMX 与氟橡胶相容性的影响。选择的氟橡胶( $F_{2311}$ )是由偏二氟乙烯和三氟氯乙烯按摩尔比 1:1 组成的。利用 Material Studio (MS)<sup>[11]</sup> 软件中的 Visualizer 模块搭建了聚合度为 4 的  $F_{2311}$  分子链,端基用 H 和 F 饱和,如图 4a 所示,而后利

用 Amorphous Cell 模块构建了含用 6 个  $F_{2311}$  分子链的无定形晶胞,密度设置为  $1.85 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,如图 4b 所示。

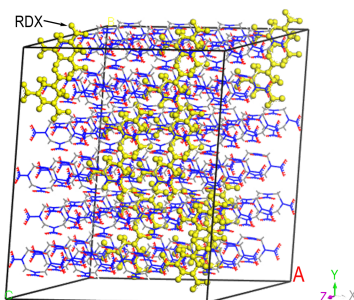
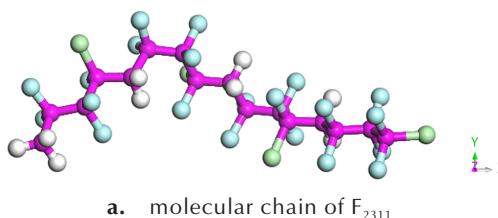
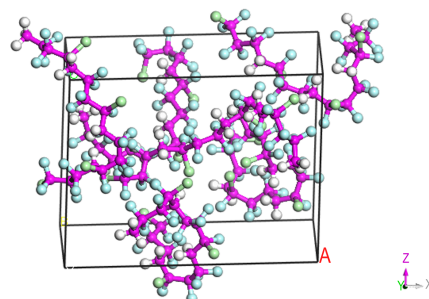


图 3 RDX 掺杂率为 16.67% 的 HMX 缺陷模型

Fig.3 The defective HMX model with RDX doping rate of 16.67%



a. molecular chain of  $F_{2311}$



b. amorphous cell of  $F_{2311}$

图 4  $F_{2311}$  分子链及其无定形晶胞

Fig.4 Molecular chain and amorphous cell of  $F_{2311}$

## 2.2 分子动力学模拟

Compass<sup>[12]</sup> 力场是一种从头算力场,其中多数力场参数是采用量子力学计算得到的,对单个分子或凝聚相材料性能的模拟和预测具有较高的准确性,尤其是其对 HMX 超晶胞和 RDX 超晶胞<sup>[13-14]</sup> 均进行过成功的模拟计算。因此,本研究选择 Compass 力场进行分子动力学(MD)模拟。

在 HMX 超晶胞及其掺杂模型进行 MD 模拟之前,首先采用 Smart 算法对初始模型进行结构优化,优化收敛精度设置为  $4.186 \times 10^{-3} \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{\AA}^{-1}$ 。当优化结果显示的最大导数低于 0.05 时认为优化模型实现了能量极小化,内应力已被平衡。而后,又对优化后的模型进行了模拟退火,从中选取了能量最小的退火模型

进行MD模拟。MD模拟选择在恒压恒焓(NPT)系综下进行,模拟温度设置为298 K,精度设置为“fine”。模拟过程中分别采用Anderson<sup>[15]</sup>和Berendsen<sup>[16]</sup>方法对温度和压力进行控制,范德华(vdW)和静电作用(Coulomb)的加和方法分别采用Atom-based<sup>[17]</sup>和Ewald<sup>[18]</sup>,截断半径取1.55 nm,并对截断尾部进行矫正。原子运动的初始速度由Boltzmann分布确定,并采用Verlet方法求解牛顿运动方程的积分。对所建模型进行了20 ps的MD模拟,前10 ps对模型体系进行平衡,后10 ps用于统计分析确定能量、力学参数和其它参数。每0.1 ps取样一次,共获得100帧轨迹。对原子运动轨迹的统计分析必须要基于模拟体系达到平衡才有意义。模拟体系平衡的标志是温度和能量达到平衡。通过温度及能量随时间变化的曲线确认HMX超晶胞及其掺杂模型已达到平衡状态。

### 3 结果讨论

#### 3.1 RDX掺杂对HMX炸药感度的影响

肖继军等<sup>[19-20]</sup>利用引发键键连双原子作用能和内聚能密度作为判据评估HMX和RDX的感度,所得结果与实验相符。因此,本研究也选用引发键键连双原子作用能和内聚能密度作为判据,评估RDX的掺杂对HMX炸药感度的影响。

##### 3.1.1 键连双原子作用能

HMX和RDX的引发键都是N—NO<sub>2</sub>基团中的N—N键,但是由于RDX在体系中占的质量分数较小,因此以HMX的键连双原子作用能作为整个体系的键连双原子作用能。

引发键键连双原子作用能( $E_{N-N}$ )指的是引发键的键能,其定义为:

$$E_{N-N} = \frac{E_1 - E_2}{n} \quad (1)$$

式中, $E_1$ 表示混合体系在平衡状态下系统的总能量, $J \cdot mol^{-1}$ ;  $E_2$ 表示在平衡状态下,固定HMX中所有的N原子后模型体系的总能量, $J \cdot mol^{-1}$ ;  $n$ 为体系中HMX分子中包含的N—N键的数量。

按照掺杂率由大到小的顺序,HMX超晶胞及其掺杂模型的键连双原子作用能( $E_{N-N}$ )分别为175.88, 166.35, 157.80, 148.57, 139.52  $kJ \cdot mol^{-1}$ 。由此可以看出,随着RDX掺杂率的增加,HMX超晶胞及其掺杂模型的 $E_{N-N}$ 呈下降趋势,下降幅度为9.53~36.36  $kJ \cdot mol^{-1}$ ,

且与掺杂率基本呈线性。 $E_{N-N}$ 减小,表明引发键束缚N原子的能力减弱,在受到外界激励的作用下,引发键更易发生解离,从而使炸药分解甚至爆炸。因此,随着掺杂率的增加,HMX超晶胞及其掺杂模型的感度升高,安全性能恶化。

##### 3.1.2 内聚能密度

内聚能密度(CED)是指单位体积内1 mol凝聚态物质汽化为气态物质所需要的能量,是分子间相互作用的综合反映,是范德华力和静电力(Electrostatic)之和,本质上是一种非键力,反映的是体系中分子间相互作用的强弱,与体系的感度之间存在一定的关联。炸药的CED值越小,表明炸药受热发生相变所需的能量越小,间接表明同等条件下炸药对热越敏感。其计算公式为:

$$CED = \frac{\Delta H_V - RT}{V_m} \quad (2)$$

式中, $\Delta H_V$ 为摩尔蒸发热, $J \cdot mol^{-1}$ ;  $R$ 为气体常数, $8.314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ ;  $T$ 为温度,K;  $V_m$ 为摩尔体积, $cm^3 \cdot mol^{-1}$ 。

计算得到的HMX超晶胞及其掺杂模型的CED值及其分量范德华力和静电力的值见表1。

表1 HMX超晶胞及其掺杂模型的CED及其分量

Table 1 CED and its components of HMX supercell and its doped models

defect rate / %	CED / $kJ \cdot cm^{-3}$	van der waals force / $kJ \cdot cm^{-3}$	electrostatic / $kJ \cdot cm^{-3}$
0	0.919	0.362	0.547
4.17	0.891	0.354	0.527
8.33	0.867	0.355	0.502
12.50	0.815	0.332	0.473
16.67	0.784	0.323	0.452

由表1可知,4种掺杂缺陷模型与HMX超晶胞模型的CED随着掺杂率的增加而减小,这表明随着RDX掺杂率的增加,HMX的热感度上升,安全性降低。

#### 3.2 RDX掺杂对HMX与F2311相容性的影响

两种物质形成相容体系的热力学条件为:

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_M < 0 \quad (3)$$

式中, $\Delta G_M$ 为混合自由能, $J \cdot mol^{-1}$ ;  $\Delta H_M$ 为混合热, $J \cdot mol^{-1}$ ;  $\Delta S_M$ 为混合熵, $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ 。由于 $\Delta H_M$ 的值总是大于零,因此两物质是否相容,就需要看 $\Delta S_M$ 的贡献是否足够克服 $\Delta H_M$ 。然而,对于凝聚态物质和高分子材料的混合,熵的增加十分有限,所以, $\Delta G_M$ 值的正负取决于 $\Delta H_M$ 的大小。

由于 CED 能够体现物质间的相互作用力, Hildebrand<sup>[21]</sup>等引入溶度参数的概念, 其定义为内聚能密度的平方根:

$$\delta = \sqrt{\frac{\Delta E}{V_m}} = \sqrt{\frac{\Delta H_V - RT}{V_m}} \quad (4)$$

式中,  $\Delta E$  为体系的内聚能,  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $V_m$  为摩尔体积,  $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $\Delta H_V$  为摩尔蒸发热  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $R$  为气体常数,  $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,  $T$  为温度,  $\text{K}$ 。高分子材料相互作用过程中的焓变与其溶度参数具有下列关系<sup>[22]</sup>:

$$\frac{\Delta H_M}{V_m} = (\delta_1 - \delta_2) \sigma_1 \sigma_2 \quad (5)$$

式中,  $\sigma_1$ 、 $\sigma_2$  为各组分的体积分数。由(5)式可以看出, 溶度参数差值( $\Delta\delta$ )可以用来评估组分间相容性, 其越趋于0, 组分之间的相容性越好。表2列出了MD计算得到的HMX超晶胞及其掺杂模型和 $F_{2311}$ 无定形晶胞的溶度参数。

表2 不同炸药模型和 $F_{2311}$ 溶度参数

Table 2 The solubility parameter ( $\delta$ ) of different explosive models and  $F_{2311}$

defect rate / %	$\delta_{\text{HMX+RDX}}$ / $\text{J}^{1/2} \cdot \text{cm}^{-3/2}$	$\delta_{F_{2311}}$ / $\text{J}^{1/2} \cdot \text{cm}^{-3/2}$	$\Delta\delta$ / $\text{J}^{1/2} \cdot \text{cm}^{-3/2}$
0	30.33		12.80
4.17	29.82		12.29
8.33	29.44	17.53	11.91
12.50	28.55		11.02
16.67	28.01		10.48

由表2可以看出, 随着掺杂RDX的增多, HMX超晶胞及其掺杂模型同 $F_{2311}$ 之间的溶度参数差值逐渐变小, 即 $\Delta H_M$ 的值更趋于0。这表明随着RDX掺杂率的增加, HMX超晶胞及其掺杂模型同 $F_{2311}$ 之间的相容性逐渐增强。

### 3.3 RDX 掺杂对 HMX 炸药爆轰性能的影响

通过修正氮当量法<sup>[23]</sup>计算了炸药的爆速( $D$ )和爆压( $p$ ), 并根据质量加权法<sup>[24]</sup>计算了爆热( $Q$ ), 以此对其能量特性进行评估。

对于 $C_aH_bO_cN_d$ 炸药, 氧平衡系数(OB)计算公式<sup>[25]</sup>如下:

$$\text{OB} = \frac{[c - (2a + b/2)]}{M_r} \times 16 \times 100\% \quad (6)$$

式中,  $a, b, c$  分别为炸药分子中C、H、O三种原子的数目,  $M_r$  为炸药的摩尔质量,  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

根据修正氮当量理论, 爆速和爆压的计算公式

如下:

$$\begin{cases} D = (690 + 1160\rho) \sum N_{\text{ch}} \\ p = 1.106(\rho \sum N_{\text{ch}})^2 - 0.84 \\ \sum N_{\text{ch}} = \frac{100}{M_r} (\rho_i N_{\rho_i} + \sum B_K N_{B_K} + \sum G_j N_{G_j}) \end{cases} \quad (7)$$

式中,  $D$  为炸药的爆速,  $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ;  $p$  为炸药的爆压,  $\text{GPa}$ ;  $\rho$  为炸药的密度,  $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ;  $\sum N_{\text{ch}}$  为炸药的修正氮当量;  $\rho_i$  为1 mol炸药生成第 $i$ 种爆轰产物的摩尔数;  $N_{\rho_i}$  为第 $i$ 种爆轰产物的氮当量系数;  $B_K$  为炸药分子中第 $K$ 种化学键出现的次数;  $N_{B_K}$  为炸药分子中第 $K$ 种化学键的氮当量系数;  $G_j$  为炸药分子中第 $j$ 种基团出现的次数;  $N_{G_j}$  为炸药分子中第 $j$ 种基团的氮当量系数。

关于修正氮当量法的具体计算过程以及 $\rho_i$ ,  $N_{\rho_i}$ ,  $B_K$ ,  $N_{B_K}$ ,  $G_j$ ,  $N_{G_j}$ 等参数的来源可以通过文献[25]获得。

根据质量加权法, 混合炸药的计算公式如下:

$$Q = \sum \omega_i Q_i \quad (8)$$

式中,  $\omega_i$  是混合炸药中第 $i$ 种组分的质量分数;  $Q_i$  是混合炸药中第 $i$ 种组分的爆热,  $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。采用Meyer R等<sup>[26]</sup>实验测得的HMX和RDX的爆热( $6197 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $6322 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ ), 对HMX超晶胞模型和掺杂模型的爆热进行预测。

计算得到不同模型的爆轰参数见表3。

表3 不同晶体模型的爆轰参数

Table 3 Detonation parameters of different crystal models

defect rate / %	OB / %	$\rho$ / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$D$ / $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	$p$ / $\text{GPa}$	$Q$ / $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$
0	34.78	1.79	8766.87	34.75	6197.00
4.17	34.78	1.77	8693.35	33.96	6200.95
8.33	34.78	1.76	8656.59	33.57	6204.98
12.50	34.78	1.72	8509.54	32.02	6209.10
16.67	34.78	1.69	8399.26	30.88	6213.30

Note: OB is the oxygen balance.  $\rho$  is the density.  $D$  is the detonation velocity.  $p$  is the detonation pressure.  $Q$  is the heat of detonation.

由表3可见, 随着RDX掺杂率的增加, HMX超晶胞及其掺杂模型的OB没有变化, 主要是因为HMX和RDX是同系物, 具有相同的最简分子式。HMX超晶胞及其掺杂模型的 $\rho$ 、 $D$ 和 $p$ 随着掺杂率的增加而减小, 减小幅度分别为1.12%~5.59%、0.84%~4.19%和2.27%~11.14%。对于这三个爆轰参数的变化, 本质上是 $\rho$ 的变化引起的, 因为HMX和RDX的修正氮当量系数是一样的。HMX超晶胞及其掺杂模型的 $Q$ 随着

掺杂率的增加呈上升趋势,主要原因在于RDX的爆热大于HMX的爆热。爆热的增加幅度为0.06%~0.26%,变化较为微小,主要原因是HMX和RDX之间爆热的差值比较小,而且RDX掺杂的数量也较少。因此,可以得出RDX掺杂缺陷对HMX炸药爆轰性能的影响主要体现在降低其密度、爆速和爆压,提升其爆热。

### 3.4 力学性能

根据广义虎克定律<sup>[27]</sup>,通过最小二乘法拟合弹性系数得出平均的拉伸应力应变,获得体积模量( $K_b$ )和剪切模量( $G_s$ )。虎克定律、体积模量和剪切模量的计算公式如下所示:

$$\sigma_i = C_{ij}\varepsilon_j \quad (9)$$

$$K_{bR} = [S_{11} + S_{22} + S_{33} + 2(S_{12} + S_{23} + S_{31})]^{-1} \quad (10)$$

$$G_{sR} = 15[4(S_{11} + S_{22} + S_{33}) - 4(S_{12} + S_{23} + S_{31}) + 3(S_{44} + S_{55} + S_{66})]^{-1} \quad (11)$$

式中, $\sigma$ 为应力,Pa; $\varepsilon$ 为应变; $K_b$ 为体积模量,Pa; $G_s$ 为剪切模量,Pa;下标R为Reuss平均; $C_{ij}(i, j=1, 2, \dots, 6)$ 为弹性系数矩阵; $S_{ij}(i, j=1, 2, \dots, 6)$ 为柔量系数矩阵,等于 $C_{ij}$ 的逆矩阵,即 $S=C^{-1}$ 。

力学参数之间具有相互联系,关系式如下所示:

$$E_t = 2G_s(1 + \mu) = 3K_b(1 - 2\mu) \quad (12)$$

式中, $E_t$ 为弹性模量,Pa; $\mu$ 是泊松比。

根据公式(12)推导获得弹性模量以及泊松比的计算公式如下所示:

$$E_t = \frac{9G_sK_b}{3K_b + G_s} \quad (13)$$

$$\mu = \frac{3K_b - 2G_s}{2(3K_b + G_s)} \quad (14)$$

根据公式(9)~(14),求得HMX超晶胞及其掺杂模型的力学性能参数,结果如表4所示。从表4可以看出,与HMX超晶胞模型相比,掺杂缺陷模型的弹性模量( $E_t$ )、体积模量( $K_b$ )和剪切模量( $G_s$ )均随掺杂缺陷率的增加而减小,减小幅度分别为1.04, 1.63, 2.57, 3.63 GPa; 0.58, 1.03, 1.51, 1.73 GPa; 0.42, 0.64, 1.02, 1.45 GPa; 柯西压( $C_{12}$ - $C_{44}$ ), 体积模量与剪切模量的比值( $K_b/G_s$ )均随掺杂缺陷率的增加而增加,增加幅度分别为0.35, 0.54, 1.54和2.69 GPa以及0.11, 0.15, 0.30和0.64。这表明RDX杂质的存在使HMX的刚性、硬度和断裂强度性能减弱,柔性和延展性变好,在外界作用下,炸药更容易变形。

表4 HMX超晶胞及掺杂模型的弹性系数及力学参数

Table 4 Elasticity coefficient and mechanical parameters of HMX supercell model and its doped models

defect rate / %	0	4.17	8.33	12.50	16.67
$C_{11}$ /GPa	13.9786	13.3578	14.6124	14.6799	13.0447
$C_{22}$ /GPa	11.5565	11.5127	11.6325	16.2640	16.1672
$C_{33}$ /GPa	11.9927	11.7055	12.5114	11.9701	11.4793
$C_{44}$ /GPa	2.6098	2.6181	2.3137	2.6497	1.8359
$C_{55}$ /GPa	3.3496	2.5813	3.0631	4.0670	3.5638
$C_{66}$ /GPa	3.1491	2.7751	3.1294	3.5366	3.0740
$C_{12}$ /GPa	5.6400	5.7295	5.7744	5.3048	5.6464
$C_{13}$ /GPa	5.6482	5.9107	5.6877	8.7545	7.9300
$C_{23}$ /GPa	4.9513	5.2207	4.7801	5.1380	5.0533
$C_{15}$ /GPa	0.0323	-0.5584	-0.2398	3.4223	2.1491
$C_{25}$ /GPa	0.0984	0.3943	0.3356	-0.6224	-0.4918
$C_{35}$ /GPa	0.8289	0.9510	0.7753	1.2433	0.4560
$C_{46}$ /GPa	-0.3276	-0.3343	-0.4202	-0.9992	-0.6281
$E_t$ /GPa	11.15	10.11	9.53	8.59	7.53
$\mu$	0.32	0.33	0.33	0.34	0.35
$K_b$ /GPa	10.27	9.68	9.24	8.76	8.54
$G_s$ /GPa	4.23	3.81	3.59	3.21	2.78
$(C_{12}-C_{44})$ /GPa	1.12	1.47	1.66	2.66	3.81
$K_b/G_s$	2.43	2.54	2.58	2.73	3.07

## 4 结论

采用分子动力学方法,探究了HMX超晶胞及其掺杂模型的感受度、与 $F_{2311}$ 的相容性、爆轰性能以及力学性能,探讨了RDX掺杂缺陷对HMX炸药性能的影响情况。结果表明:

(1) 掺杂缺陷导致HMX炸药的键连双原子作用能和内聚能密度减小,减小幅度分别为9.53~36.36  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 0.028~0.135  $\text{kJ}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,表明HMX炸药感受度增大,安全性减弱。随着掺杂率的增加,感受度逐渐增大,安全性逐渐减弱。

(2) 随着掺杂缺陷浓度的增加,HMX炸药与 $F_{2311}$ 的溶解度参数的差值逐渐减小,减小幅度分别为0.51, 0.89, 1.78, 2.32  $\text{J}^{1/2}\cdot\text{cm}^{-3/2}$ ,表明HMX炸药与 $F_{2311}$ 的相容性增强。

(3) 掺杂缺陷导致HMX炸药的密度、爆速和爆压分别减小1.12%~5.59%、0.84%~4.19%和2.27%~11.14%;爆热略微增加,增幅为0.06%~0.26%。但其对炸药的氧平衡没有影响。随着掺杂率的增加,受影响的爆轰参数的变化程度逐渐增大。

(4) 掺杂缺陷使得HMX炸药的弹性模量、体积模

量和剪切模量减小,减小幅度分别为1.04~3.63 GPa、0.58~1.73 GPa和0.42~1.45 GPa;柯西压和体积模量与剪切模量的比值增大,增幅分别为0.35~2.69 GPa和0.11~0.64。随着掺杂率的增加变化程度逐渐增加,表明炸药的抗变形能力减弱,柔性和延展性变好,力学性能整体变差。

#### 参考文献:

- [1] 王文俊,张占权.HMX制造方法现状与展望[J]. 固体火箭技术, 1998, 21(4): 36-40.  
WANG Wen-jun, ZHANG Zhan-quan. Current situation and prospect of HMX manufacture process [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 1998, 21(4): 36-40.
- [2] 于娜娜,王笃政.HMX的合成工艺研究进展[J]. 当代化工研究, 2011, 8(3): 22-26.  
YU Na-na, WANG Du-zheng. Review on the technology of synthesis of HMX [J]. *Modern Chemical Research*, 2011, 8(3): 22-26.
- [3] Duan X H, Li W P, Pei C H, et al. Molecular dynamics simulations of void defects in the energetic material HMX[J]. *Journal of Molecular Modeling*, 2013, 19(9): 3893-3899.
- [4] 彭亚晶,蒋艳雪.分子空位缺陷对环三亚甲基三硝酸含能材料几何结构、电子结构及振动特性的影响[J]. 物理学报, 2015, 64(24): 243102-1-243102-9.  
PENG Ya-jing, JIANG Yan-xue. Analyses of the influences of molecular vacancy defect on the geometrical structure, electronic structure, and vibration characteristics of Hexotheon energetic material [J]. *Acta Physica Sinica*, 2015, 64(24): 243102-1-243102-9.
- [5] 徐姣,吴立志,沈瑞琪,等.掺杂和密闭透窗对炸药激光起爆感度的影响[J]. 火炸药学报, 2011, 34(1): 77-79.  
XU Jiao, WU Li-zhi, SHEN Rui-qi, et al. Effects of dopants and confined windows on laser initiation sensitivity of explosive[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2011, 34(1): 77-79.
- [6] 徐金江,程克梅,刘渝,等.金属离子杂质对HMX结晶特性及热性能影响研究[C]//第六届含能材料与钝感弹药技术学术研讨会,成都,2014.  
XU Jin-jiang, CHENG Ke-mei, LIU Yu, et al. Study on the effect of metal ion on the crystallization characteristics and thermal properties of doped-HMX [C]//The Sixth Symposium on energetic materials and insensitive ammunition technology, Chengdu, 2014.
- [7] Hao M Y, Chi W J, Tian M, et al. Effect of nitrogen-doping on detonation and stability properties of CL-20 derivatives from a theoretical viewpoint [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2017, 42(9): 1-8.
- [8] Bhattacharia S K, Maiti A, Gee R H, et al. Sublimation properties of pentaerythritol tetranitrate single crystals doped with its homologs[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2010, 35: 1-6.
- [9] Hikal W M, Bhattacharia S K, Weeks B L. Effect of porphyrin doping on thermodynamic parameters of pentaerythritol tetranitrate (PETN) single crystals[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2012, 37: 1-6.
- [10] Choi C S, Boutin H P. A study of crystal structure of  $\beta$ -cyclo-tetramethylene tetranitramine by neutron diffraction [J]. *Acta Crystallographica*, 1970, 26(9): 1235-1240.
- [11] Accelrys Software Inc. Material Studio 7.0 [CP]. San Diego, 2013.
- [12] Sun H. COMPASS: an ab initio force-field optimized for condensed-phase application-overview with details on alkane and benzene compounds [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 1998, 102(38): 7338-7364.
- [13] 刘冬梅,肖继军,陈军,等.不同模型下HMX晶体结构和性能的MD研究[J]. 含能材料, 2013, 21(6): 765-770.  
LIU Dong-mei, XIAO Ji-jun, CHEN Jun, et al. MD simulation on the structure and properties of different models for HMX crystal [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2013, 21(6): 765-770.
- [14] 郭昕,南海,齐晓飞,等.RDX和HMX晶体力学性能的分子动力学模拟及其撞击加载响应[J]. 含能材料, 2013, 21(4): 485-489.  
GUO Xin, NAN Hai, QI Xiao-fei, et al. Molecular dynamics simulation on mechanical properties of RDX and HMX crystals and their impacting load response [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2013, 21(4): 485-489.
- [15] Andersen H C. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1980, 72(4): 2384-2393.
- [16] Parrinello M, Rahman A. Polymorphic transition single crystals: a new molecular dynamics method [J]. *Journal of Applied Physics*, 1981, 52: 7182-7190.
- [17] Allen M P, Tildesley D J. Computer Simulation of Liquids [M]. Oxford: Oxford University Press, 1987: 18-20.
- [18] Ewald P P. Evaluation of optical and electrostatic lattice potentials [J]. *Annals of Physics*, 1921, 64: 253-287.
- [19] Xiao J J, Wang W R, Chen J, et al. Study on the relations of sensitivity with energy properties for HMX and HMX-based PBXs by molecular dynamics simulation [J]. *Physica B*, 2012, 407(17): 3504-3509.
- [20] Xiao J J, Li S Y, Chen J, et al. Molecular dynamics study on the correlation between structure and sensitivity for defective RDX crystals and their PBXs [J]. *Journal of Molecular Modeling*, 2013, 19(2): 803-809.
- [21] Hildebrand J H, Scott R L. The solubility of nn-electrolytes [M]. New York: Reinhold Publishing Corp, 1950: 424-434.
- [22] 金日光,华幼卿.高分子物理 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 74-75.  
JIN Ri-guang, HUA You-qing. Polymer physics [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007: 74-75.
- [23] 国迁贤,张厚生.炸药爆轰性质计算的氮当量公式及修正氮当量公式: 炸药爆速的计算 [J]. 爆炸与冲击, 1983, 3(3): 56-66.  
GUO Yu-xian, ZHANG Hou-sheng. Nitrogen equivalent (NE) and modified nitrogen equivalent (MNE) equations for prediction detonation parameters of explosive-prediction of detonation velocity of explosives [J]. *Explosion and Shock Waves*, 1983, 3(3): 56-66.
- [24] 欧育湘. 炸药学 [M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2006: 345.  
OU Yu-xiang. Explosives [M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 2006: 345
- [25] 王玉玲,余文力. 炸药与火工品 [M]. 西安: 西北工业大学出版社, 2011, 27: 92-93.  
WANG Yu-ling, YU Wen-li. Explosives, Initiators and Pyrotechnics [M]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University

- Press, 2011, 27: 92-93.
- [26] Meyer R, Köhler J, Homburg A. Explosives[M]. John Wiley & Sons, 2016: 69.
- [27] 俞茂宏. 材料力学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2015: 283-284.
- YU Mao-hong. Mechanics of Materials [M]. Beijing: Higher Education Press, 2015: 283-284.

## Molecular Dynamics Study on Effects of RDX Dopants on Properties of HMX

MIAO Shuang<sup>1</sup>, ZHANG Lei<sup>2</sup>, WANG Tao<sup>1</sup>, WANG Yu-ling<sup>1</sup>, HANG Gui-yun<sup>1</sup>, MEI Zong-shu<sup>1</sup>

(1. School of Nuclear Engineering, Rocket Force University of Engineering, Xi'an 710025, China; 2. Military Representative Office in China Institute of Engineering Physics of Air Force, Mianyang 621999, China)

**Abstract:** To investigate the effect of hexogen(RDX) dopants produced during the preparation of octogen (HMX) on properties of HMX, four kinds of HMX models of doping rate as 4.17%, 8.33%, 12.50% and 16.67% were established. Molecular dynamic method was used to calculate the interaction energy of trigger bond, cohesive energy density, solubility parameter, detonation parameters and mechanical parameters of different models, and the results were compared with the related properties of pure HMX. Results show that RDX doping defect leads to the decrease of interaction energy of trigger bond and cohesive energy density, and the reduction amplitude is  $9.53-36.36 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $0.028-0.135 \text{ kJ}\cdot\text{cm}^{-3}$ , respectively. The difference between the solubility parameters of HMX explosives and  $F_{2311}$  decreases with the influence of RDX doping defect, and the reduction amplitude is 0.51-2.32. The decrease amplitude of density, detonation velocity, and detonation pressure are 1.12%-5.59%, 0.84%-4.19% and 2.27%-11.14%, respectively. The heat of detonation rises slightly, which is almost negligible. The RDX doping defect also leads to the decrease of elastic modulus, bulk modulus, and shear modulus of HMX, but Cauchy pressure, as well as the ratio of bulk modulus to shear modulus rises. The changes range is 1.04-3.63 GPa, 0.58-1.73 GPa, 0.42-1.45 GPa, 0.35-2.69 GPa, and 0.11-0.64, respectively. It reveals that with the increase of the concentration of RDX doping defects, the safety and detonation performance of HMX explosives decrease, the mechanical properties become worse, and the compatibility with  $F_{2311}$  becomes better.

**Key words:** octogen (HMX); hexogen (RDX); doping defect; sensitivity; compatibility; detonation properties; mechanical properties; molecular dynamics

**CLC number:** TJ55; O641

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2018135