

文章编号: 1006-9941(2018)01-0011-10

# 含能材料中“热点”的理论模拟研究进展

钟凯<sup>1,2</sup>, 刘建<sup>1</sup>, 王林元<sup>2</sup>, 张朝阳<sup>1</sup>

(1. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621999; 2. 西南石油大学化学化工学院, 四川 成都 610500)

**摘要:**“热点”理论在含能材料研究中已获得广泛认可,它对于理解起爆机理和感度具有重要意义。计算机模拟和数值模型在科学机理研究中具有显著优势,近年来被广泛用于研究热点机理。本文综述了热点理论在计算机模拟和数值模型上的研究进展。根据热点问题的多尺度特性,在介观尺度上分析了异化有限元和流体力学代码对微米级缺陷和摩擦形成热点机制的研究进展,在微观尺度上分析了分子动力学模拟和从头算方法对纳米级缺陷形成热点机制及热点化学反应问题的研究进展,提出了目前热点理论模拟面临的挑战,认为完善分子动力学力场和复合材料本构方程,研究热点演化中的热-力-化学耦合机制将是今后热点理论的研究方向。

**关键词:** 含能材料; 热点; 模拟; 多尺度**中图分类号:** TJ55**文献标志码:** A**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2018.01.002

## 1 引言

含能材料的起爆机理一直受到人们的关注。1892年, Berthelot<sup>[1]</sup>首次研究了爆炸物撞击起爆的原因,提出撞击的动能转化为热量,会引起爆炸物温度的升高,当温度高于点火温度时将引发起爆。20世纪30年代, Taylor<sup>[2]</sup>和 Weale<sup>[3]</sup>的研究为爆炸物起爆过程提供了进一步解释,他们发现,对固体爆炸物的撞击会由于做功耗散而产生热量,但该热量远远不足以将整个样品的温度提高到所需的点火温度,因此,提出能量局域化的概念。1952年, Bowden等<sup>[4]</sup>在研究非均质含能材料时,系统性地阐述了“热点”的概念:含有杂质、空穴、晶界等缺陷会导致含能材料内部密度不均匀,当含能材料受到冲击时,冲击波到达密度不均匀处会形成局部高温区域,该区域就称为“热点”。同时,他们通过实验提出热点形成的尺寸为0.1~10 μm,持续存在的时间为10<sup>-5</sup>~10<sup>-3</sup> s。

各类含能材料如单质炸药、高聚物粘结炸药(Polymer Bonded Explosive, PBX)、发射药、推进剂和烟火剂等都存在着热点现象。研究热点的形成机制与特

性,一方面有利于提出抑制热点形成的手段,从而降低含能材料的起爆感度,提高含能材料在生产、使用和储运过程中的安全性<sup>[5-6]</sup>;另一方面,也有利于理解含能材料的点火起爆过程<sup>[7]</sup>、热分解过程<sup>[8]</sup>以及冲击波转变为爆轰波的过程<sup>[9]</sup>,为含能材料的设计及性能评估提供可靠支持。所以,研究热点理论对于含能材料的科学研究及工程应用具有重要意义。

本文综述了热点形成的一些主要机制,并从介观尺度和微观尺度两方面总结了不同计算机模拟方法以及数值模型在热点问题上的研究进展,提出了目前热点理论研究上面临的挑战,展望了今后关于热点问题的一些研究方向。

## 2 热点形成主要机制

热点尺寸小,形成时间短,且研究对象大都是光学不透明的,因此跟踪和监测热点的产生和演化对实验技术而言是一个巨大的挑战。自20世纪20年代至今,实验技术的发展为热点理论的不断充实起到了关键性的作用:条纹照相技术的出现,使研究爆炸物的具体特性(如爆炸速度等)成为可能<sup>[10]</sup>;高速摄影<sup>[11]</sup>和示波器<sup>[12]</sup>等技术,可以从爆炸性过程中获得详细的时间和空间解析信息;高时空分辨的超快激光光谱技术<sup>[13]</sup>,能够探测分子最基本的动力学过程;此外还有最新发展的高速热显微镜<sup>[14-15]</sup>、时间分辨拉曼光谱<sup>[16-17]</sup>等等。研究发现,热点的形成增长时间远远小于从冲击到爆炸的

收稿日期: 2017-09-28; 修回日期: 2017-11-08

基金项目: 国家自然科学基金资助(11572296)

作者简介: 钟凯(1993-),男,硕士研究生,主要从事含能材料计算研究。e-mail: 15708484177@163.com

通信联系人: 刘建(1977-),男,高级工程师,主要从事含能材料计算研究。e-mail: liujian-12@caep.cn

时间, 冲击起爆时间和形成热点的快慢因具体的爆炸材料而异, 热点形成的机制也大不相同, 这种差

异取决于材料的力学性质、热性质和化学性质<sup>[18]</sup>。热点形成的主要机制见表 1。

表 1 热点形成的主要机制

Table 1 The main mechanisms of hot spot formation

理论	提出者/时间	主要原理	适用情况
裂尖加热	Field <sup>[19]</sup> /1982	裂尖处的强应力场引起材料的塑性形变和温度的局域化	颗粒或复合含能材料
位错雪崩	Coffey <sup>[23]</sup> /1981	强剪切应变区域的位错对的相互作用释放能量	压装含能材料、高剪切应力
气泡压缩	Starkenber <sup>[25]</sup> /1981	气泡被压缩时的快速升温	低速冲击和较大尺寸气泡
空隙塌陷	Kornfeld <sup>[27]</sup> /1944	空隙不对称塌陷形成的喷射流发生撞击产生热量	高速冲击、高粘性系数、低屈服应力
绝热剪切	Winter <sup>[30]</sup> /1975	压缩引起的绝热剪切带形变以及内部摩擦产生热量	低温下的推进剂

裂尖加热机制——在外界撞击或冲击下, 裂纹在炸药内发生传播, 在裂尖处具有较强的应力场, 使材料发生塑性形变, 温度升高, 从而形成热点。Field<sup>[19]</sup>研究了炸药在局部区域的不同点火机制, 发现裂尖加热机制并不足以形成起爆。裂尖加热虽然能够产生热点, 但其能量作用太慢, 不能使热点达到临界温度<sup>[20]</sup>。Yu 等<sup>[21]</sup>模拟了复合材料在不对称加载下的超音速剪切裂纹的传播过程, 发现如果给裂尖提供足够的能量, 其裂纹的稳定传播速度可以达到超音速, 在裂尖的区域形成一连串热点。图 1<sup>[21]</sup>是超音速剪切裂尖的红外热成像图, 表明在冲击波作用下, 裂尖位置形成了明显的热点。裂尖形变引发热点机制只适用于具有一定颗粒尺寸的含能材料或是增强型复合含能材料的点火过程, 并不能解释单质晶体炸药的点火<sup>[22]</sup>。

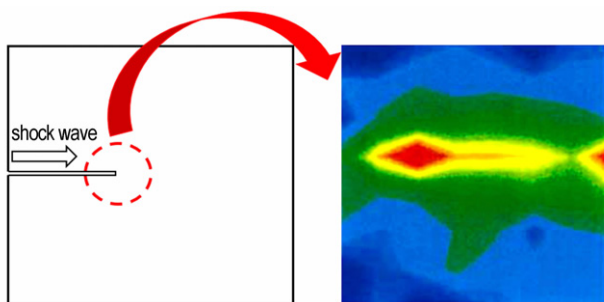


图 1 超音速剪切裂尖的红外热成像图<sup>[21]</sup>

Fig.1 The infrared thermal images of intersonic shear crack tip<sup>[21]</sup>

位错雪崩机制——晶体形变总是伴随着位错的增长。在平面滑移发展的强剪切应变区域, 可能出现具有反帕格斯矢量的位错对, 当它们发生相互作用时, 会释放出位错带的能量, 使介质温度升高。Coffey<sup>[23]</sup>采用玻璃砧技术首次证明了位错堆积雪崩能够形成热点。理论分析<sup>[24]</sup>表明, 当冲击波速度足够高时, 位错能量会激发分子内部能量层级, 发生快速的化学反应。

Field 等<sup>[20]</sup>通过落锤实验表明, 只有当含能材料层面压实, 剪切应力值较高时, 位错堆积雪崩形成的热点才能达到临界点火条件, 引起点火。

气泡压缩机制——炸药在浇铸压装过程中会在内部形成气泡。当冲击波到达气泡位置时, 由于气体的比热容比炸药低, 所以气泡在被压缩时会迅速升温形成热点, 并加热相邻的炸药从而达到点火条件。图 2<sup>[25]</sup>显示了气泡在冲击下的压缩、闭合、喷射过程, 在这个过程中气泡内温度逐渐升高并最终引起点火。Bowden 等<sup>[4]</sup>认为气泡的绝热压缩是影响液体炸药感度的重要因素。而 Starkenberg<sup>[26]</sup>则首先通过活塞压缩带有空气隙的炸药实验表明空气隙在绝热压缩时温度会上升, 形成热点。Chaudhri 和 Field<sup>[27]</sup>发现气泡绝热压缩机制只适用于冲击压缩速度较低并且气泡尺寸较大的情况。

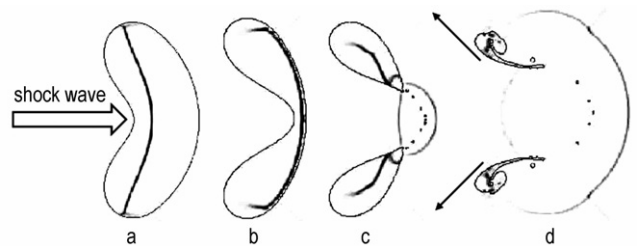


图 2 气泡在冲击下的压缩(a,b)、闭合(c)、喷射(d)过程<sup>[25]</sup>

Fig.2 The process of bubble compression(a,b), closure(c), ejection(d) under shock<sup>[25]</sup>

空隙塌陷机制——当冲击波到达炸药内的空隙位置时, 空隙的不对称塌陷会形成类似液体的喷射, 当喷射流发生撞击时会产生热量, 使空隙区域温度升高, 形成热点。Kornfeld 和 Suvorov<sup>[28]</sup>首次发现空隙的不对称塌陷会形成类似液体的喷射, 引起点火。大量研究<sup>[29-30]</sup>表明, 粘塑性功可以为空隙塌陷过程提供大量热量, 而材料的初始孔隙率、初始孔径和冲击波速度大

小等对空隙的热点形成都有不同程度的影响。与气泡绝热压缩机制相比,空隙冲击塌陷机制更适合高冲击速度、高粘性系数和低屈服应力的情况。

绝热剪切机制——当含能材料在外力冲击下被压缩时,材料内部的绝热剪切带会迅速发生塑性形变。剪切带内的摩擦产生热量使温度升高,形成热点。Winter 和 Field<sup>[31]</sup>发现在尺寸大于 1  $\mu\text{m}$  的塑性形变带状结构中有热点形成,首次提出绝热剪切是一种潜在的热点机制。Swallowe 和 Field<sup>[32]</sup>在落锤实验中由高速摄影观察到了炸药中剪切带区域的热点形成,证明了绝热剪切是形成热点的有效机制。图 3<sup>[33]</sup>显示了含能材料在冲击下形成的绝热剪切带。绝热剪切在低温下是推进剂中的热点形成的重要机制<sup>[20]</sup>。

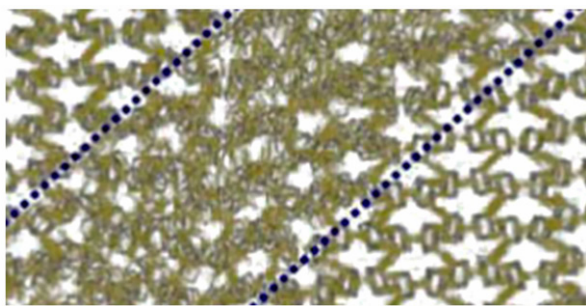


图 3 含能材料在冲击下形成的绝热剪切带<sup>[33]</sup>

Fig.3 The adiabatic shear band formed by the energetic material under shock<sup>[33]</sup>

### 3 热点理论模拟研究

含能材料的热点实验研究具有很大的局限性,例如,制作理想的实验样品需要大量时间或根本不可行,在实验中检测热点形成的即时信息,探测化学键之间的变化存在困难等。借助计算机和数值方法的理论模拟优势,可以快速建立所需的理想化模型,观察到热点形成发展的整个演化过程,实现对热点形成机理的研究。因此,自 Bowden<sup>[4]</sup>提出热点概念以来,含能材料的热点理论模拟研究便一直受到学术界的广泛关注。

热点在冲击、撞击等外力加载下的形成、增长至引发点火是一个典型的多尺度过程:含能材料在外力加载下产生不同尺度的应力响应,并在缺陷的局部区域造成热量积聚,形成纳米级热点,伴随着化学反应的发生以及缺陷演化,热点区域逐渐扩大,形成微米级热点,当热点达到临界条件,形成热失控后,热点区域会自发增长扩大,最终引发宏观上的点火起爆。因此,热点的形成演化过程主要发生在介观尺度和微观尺度。

不同尺度下的热点研究适用各自尺度的计算理论和模拟方法,本文将从介观尺度和微观尺度两方面分别介绍不同模拟方法在热点理论上的研究进展。

#### 3.1 介观尺度模拟

热点形成过程中的摩擦、微米级空隙塌陷以及热点临界条件等问题的尺度在微米级左右,需要通过介观尺度的模拟方法来研究。同时,介观尺度模拟也是连接微观尺度与连续模型之间的桥梁,通过介观尺度模拟有利于进一步完善连续模型。介观尺度模拟常采用的研究方法有异化有限元和流体力学代码。

##### 3.1.1 异化有限元

为了研究介观尺度下的热点理论,许多研究团队发展了不同的异化有限元方法,如内聚有限元方法(Cohesive Finite Element Method, CFEM)<sup>[34-37]</sup>、特化有限元方程(Specialized Finite Element Formulations, SFEF)<sup>[42-44]</sup>和联合有限离散元方法(Combined Finite-Discrete Element Method, CFDEM)<sup>[45-49]</sup>。这些异化有限元方法大多研究的是颗粒炸药或是 PBX 在弱冲击波(冲击压力约为几百兆帕)作用下的塑性功和摩擦功形成热点的机制。

CFEM 能够对单个组分的贡献和裂纹表面的断裂摩擦产生热进行跟踪和分析,建立显式的断裂过程模型,被广泛用于研究与剥离和断裂相关的各种问题,如准静态裂纹扩展、动态断裂、动态碎裂、延性断裂、微结构断裂等。CFEM 要求模型满足网格密度和聚合刚度的限制,需要完全耦合的热力学方程。Barua 等<sup>[34]</sup>开发了一种用于定量分析 PBX 热力学响应的 CFEM,研究了涉及形变的热力学耦合过程、热产生和传导、颗粒与基质界面中的微裂纹破坏以及沿裂纹面的摩擦加热,定量计算了微观结构中能量耗散对热点形成的影响<sup>[35-37]</sup>。研究发现,冲击作用下含能材料内部会发生形变,在形变的早期阶段,热点的形成来源于粘弹性耗散,而在形变的后期阶段,热点的形成来源于裂纹表面的摩擦加热。随初始温度变化的延迟应变可以作为粘弹性加热机制向摩擦加热机制转变的标志。另外,应变率的变化对热点总数没有影响,但能够明显改变热点的空间分布,使得在高约束应力下的热点分布更均匀。Tarver 等<sup>[38]</sup>得到了热点尺寸与临界热点温度的函数关系,在此基础上,Barua 和 Hardin 等<sup>[39-40]</sup>利用 CFEM 对热点的临界条件问题进行了研究。通过量化整合热点的大小和位置分布,提出了颗粒炸药和 PBX 在冲击或非冲击条件下的点火标准,得到了点火的临界撞击速度、点火时间和点火输入能量与材料组成、微

观结构和加载条件的函数关系,分析了粘塑性形变对含能材料形成临界热点的影响。结果表明,含能材料的粘塑性会增加点火所需的总能量,使达到临界条件的热点数量减少。

Zikry<sup>[41]</sup>提出了一种用于对速率本构方程进行数值积分的算法,之后,Zikry将其运用在介观尺度的有限元模拟中,形成了SFEF。LaBarbera和Zikry<sup>[42-44]</sup>运用SFEF研究了PBX中的热点形成机制,得到了与应变硬化和微观结构演化相关的位错密度演化方程,在此基础上,用SFEF研究了PBX在动态加载下的热点形成。结果表明,在动态压力加载下,基质周围会形成具有剪切应变的局部区域,随着剪切应变的累积,在滑移系之间会发生塑性形变和热分解。当塑性形变和热分解产生的热量大于通过热传导散发到周围材料的热量,使局部区域温度变得无界时,就会形成热点。热点形成的时间随着动态压力载荷的增加而减少。

将有限元方法和离散元方法结合起来的CFDEM可以研究颗粒炸药中的热点问题。在这种模拟方法中,每个单独颗粒视为一个离散元,采用有限元使每个离散元离散化,对与时间相关的二维守恒方程和控制颗粒形变的粘塑性规则进行数值积分,从而解析颗粒内的热力学场。Panchadhar等<sup>[45-46]</sup>利用CFDEM研究了塑形功与摩擦功对含能材料热点形成的影响,结果表明,摩擦功在弱冲击作用下是一种重要的热点形成机制。塑形功和摩擦功对于热点形成的影响方式不同,塑形功主要影响热点形成过程中的平均温度,而摩擦功主要影响热点峰值温度处的波动。另外,由塑形功形成的热点质量分数可由伽马分布<sup>[46]</sup>描述,但在较高速度冲击下,由于摩擦功的作用,伽马分布的高温部分会出现明显偏差,因此,无法通过单一的经典分布函数来描述热点质量分数曲线。Gonthier等<sup>[47-49]</sup>对颗粒孔隙度和冲击强度在热点形成上的影响研究表明,颗粒孔隙度的增加会增强冲击耗散和热点形成,对热点强度影响较大,而冲击速度则对热点的尺寸,数量密度,体积分数和体积比表面积影响较大。

### 3.1.2 流体力学代码

流体力学代码(Hydrocodes)是一种大规模计算程序,被广泛应用于模拟动态过程,特别是冲击过程<sup>[50]</sup>。流体力学代码可以基于拉格朗日公式建立,也可以基于欧拉公式建立。它们的区别在于,拉格朗日公式采用跟随形变移动的无定型网格,而欧拉公式采用追踪边界的固定网格。另外还有一种基于拉格朗日公式和欧拉公式的中间方案——任意拉格朗日欧拉公

式(Arbitrary Lagrangian Eulerian,ALE)。ALE允许网格随着形变对象的轮廓移动,但网格并不依附于材料上的点。空隙所造成的多孔性对含能材料在强冲击波作用下的热点形成有着重要影响,在目前介观尺度的计算机模拟中,大多采用流体力学代码来研究高速冲击下的微米级空隙塌陷形成热点机制。

任意拉格朗日欧拉3D(Arbitrary Lagrangian Eulerian 3D,ALE3D)是一种基于任意拉格朗日欧拉公式的流体力学代码,可以用于解决各种流体力学和热传递问题。ALE3D结合热化学解算器猎豹(Cheetah)通过分子动力学计算可以得到反应动力学机理模型。Levesque等<sup>[51-55]</sup>利用ALE3D对微米级空隙形成热点的过程进行了模拟,研究结果得到了冲击压力与临界初始孔径的函数关系。还发现空隙塌陷过程中的温度升高值与冲击波方向上空隙的轴线距离成正比,而在各类空隙形状中,圆锥形空隙最有利于提高温度。另外,冲击压力过高会产生强烈的体积加热,使含能材料发生冲击熔化,形成细长喷射状的热点区域,增加反应速率。

基于欧拉公式的流体力学代码可以用于研究材料的大幅度形变、不规则颗粒形貌和不同颗粒尺寸对热点形成的影响等问题。欧拉流体力学代码需要用到特定算法来识别和重建粒子边界,引入数值不准确度,从而对模拟表面现象有很大影响<sup>[56]</sup>。Baer等<sup>[57]</sup>通过冲击流体力学代码模拟了多孔含能材料在冲击下的固结,形变和反应的介观过程。结果表明,当材料喷射进入空隙区域时,由于冲击聚焦和内部边界附近的塑形功作用,在空隙区域内有热点形成。Udaykumar等<sup>[58]</sup>开发了一种基于笛卡尔坐标的尖锐界面欧拉流体力学代码,模拟了含能材料的高速冲击、碰撞、穿透和空隙塌陷等问题<sup>[59-62]</sup>。结果表明,空隙塌陷升温过程中,产生热量的来源主要有空隙形变的塑形功、冲击波耗散动能和喷射流体的动力冲击。其中,喷射流体的动力冲击是形成热点的主要热量来源。另外,空隙形状,大小及其相对于冲击波的方向都是影响热点强度的重要因素。

### 3.2 微观尺度模拟

热点的形成过程中涉及到多种微观尺度下的问题,如外力加载下的滑移、位错、纳米空隙塌陷以及原子分子间的化学反应等。目前,对热点微观尺度问题进行研究的模拟方法主要有分子动力学(Molecular Dynamics,MD)模拟和从头算方法。

MD模拟能够处理非线性相互作用和非平衡条件

问题,提供完整的原子移动轨迹描述,为纳米空间尺度和纳秒时间尺度的热点形成提供信息。在 MD 模拟中,材料性能完全取决于原子间力,而不需要对材料性质做任何假设。因此,MD 模拟最迫切的需求是找到对原子间力计算准确度高且计算量低的方法。目前的原子间力大多从势能函数中获得,势能函数包括相对简单的传统力场,也包括稍微复杂的反应性力场,如 ReaxFF<sup>[63]</sup> 和 AIREBO<sup>[64]</sup>。传统力场能描述分子尺度上的系统能量、结构和振动,但无法研究复杂的化学反应过程,而反应性力场则能够处理化学键的断裂和形成问题,研究化学反应过程。

Van<sup>[63]</sup> 提出了用于 MD 模拟的大规模反应性力场——ReaxFF。ReaxFF 力场能够通过原子间瞬时距离的键级来计算键能、键角能和二面角能,并用键断裂和形成过程中键级的变化来描述结构模型中的化学反应过程。ReaxFF 力场不仅有近似于量子力学的准确度,而且计算成本较小。采用 ReaxFF 反应力场可以研究含能材料在不同模拟条件,如高温、高压、剪切和冲击下的分解机理和动力学响应,模拟热或冲击波作用下完美晶体和缺陷晶体中的初始化学反应过程。Liu<sup>[65]</sup> 通过改进 ReaxFF 力场,提出了 ReaxFF-Ig 力场,ReaxFF-Ig 力场在 ReaxFF 力场的基础上,增加了范德华引力项,对分子的晶体结构和密度描述更加准确。

缺陷区域形成热点的原因是热点理论研究中的一个关键问题。Tsai 和 Armstrong 等<sup>[66-69]</sup> 利用 MD 模拟从缺陷结构松弛角度对形成热点的过程进行了研究。建立的分子动力学模型表明,具有高应变能的缺陷可以削弱晶格点阵的力学强度,在冲击作用下的快速压缩过程中,缺陷结构的原子和分子会出现松弛,将缺陷的应变能转化为动能,导致缺陷区域升温,形成热点。当松弛的原子和分子重新排布时,又会产生新的缺陷,使松弛区域沿着容易发生滑动的平面进行传播。最终,热点随着缺陷的移动扩大。在这个过程中,晶格点阵所具有的应变能大小以及缺陷结构允许的松弛程度决定了热点的温度。

然而,仅从缺陷结构松弛的角度来解释缺陷形成热点的原因是不完整的。Dlott<sup>[70]</sup> 提出了多声子泵浦模型。他认为,在冲击作用下,冲击能量会转换为固体外部的声子模式,该声子模式中的能量会通过门槛模式(即最低能量的分子振动)向高频率的分子内部振动模式转移,这个转移过程就称为泵浦。分子内部最终将到达一个平衡温度,导致化学键的断裂并维持化学反应的发生。在缺陷区域,热声子浴和分子门槛模

式之间的非简谐耦合比其他区域更强,使得缺陷干扰区域的多声子泵浦速率比其他区域更快,温度在短时间内达到最高,在冲击波阵面之后形成瞬态热点。刘清等<sup>[71]</sup> 利用该模型,计算了整体材料及缺陷干扰区域的多声子泵浦的范围和速率,分析了多声子泵浦的时间依赖性及其与缺陷系数的关系,证明了多声子泵浦模型的有效性。多声子泵浦模型说明,在快速压缩下,缺陷区域形成热点不仅是因为缺陷结构的松弛将应变能转化为动能,还因为缺陷区域的非简谐耦合增强了能量传递过程,使得缺陷区域的温度很快达到最高。最近,Kroonblawd 和 Sewell<sup>[72]</sup> 结合全原子 MD 模拟和基于热扩散方程的连续模型研究了热点的各向异性松弛现象,发现热量传递主要发生在晶体层内和晶体层间,纳米热点的松弛方向垂直于晶体层。Joshi 等<sup>[73]</sup> 对热点界面的能量转移过程研究表明,热点界面的振动泵浦过程与一般的多声子泵浦模型不同。比如,热点界面分子化学键的弯曲振动形成了高频率振动的泵浦过程。

含能材料中存在着各种界面,如 PBX 中含能材料与粘结剂之间的界面,纳米颗粒炸药中颗粒与颗粒之间的界面等,而界面处存在的剪切带和滑移一直被认为是重要的热点形成原因。运用 MD 模拟可以研究微观尺度界面的热点形成机制。Long 等<sup>[74]</sup> 模拟了异质界面处的破裂和滑移两种动力学过程,发现破裂通过表面松弛来释放能量,而滑移通过界面摩擦来释放能量,这两种动力学过程都会形成热点。他们<sup>[75]</sup> 还采用百万原子级的 MD 模拟了冲击诱导下界面处的空隙塌陷,结果表明,包覆层变形和界面固有耗散所产生的塑性功会转换为热量,形成热点,其热功转换速率与加载速度成正比。An 等<sup>[76-77]</sup> 对 PBX 中含能材料与粘结剂界面处的热点形成研究表明,当冲击波从低密度的粘结剂传播到高密度的含能材料时,两者之间的锯齿形界面会产生局部剪切应力,剪切应力的松弛释放能量导致了热点的形核。而当冲击波从高密度的含能材料传播到低密度的粘结剂时,界面的反射波会减小剪切应力,抑制热点形成。另外,减小粘结剂的密度也可以抑制热点的形成。Cai 等<sup>[78]</sup> 建立了粗粒化模型研究纳米晶体含能材料在冲击加载下的热点形成,结果表明,纳米晶体边界之间的摩擦与晶体内部的剪切形变都能够产生热点。图 4<sup>[78]</sup> 显示了冲击下六边形柱体纳米晶体含能材料的最大相对位移,在纳米晶体界面处相对位移最大,摩擦热也最大,最容易形成热点。而界面原子相对于界面的滑移方向则是影响晶体

界面摩擦温度的关键因素。

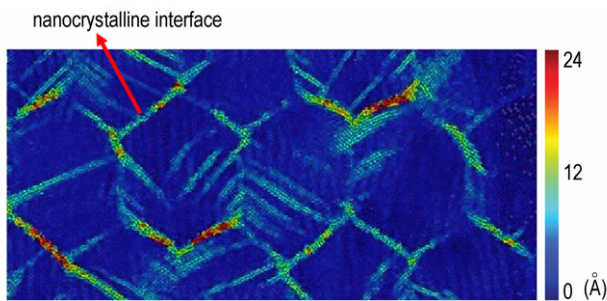


图4 冲击下纳米晶体含能材料的最大相对位移<sup>[78]</sup>

Fig.4 The maximum relative displacement of nanocrystalline energetic material under shock<sup>[78]</sup>

空隙冲击塌陷形成热点的机制长久以来一直受到关注,MD模拟对于纳米空隙冲击塌陷的热点形成机制进行了很多研究。Holian等<sup>[79]</sup>模拟了空隙在冲击下塌陷形成热点的过程:在冲击作用下,空隙上游面的材料分子喷射进入空隙空间,随着低密度的气体在稀疏波中扩散,最后在与空隙的下游面碰撞时被重新压缩,此时温度会达到最高。所以,只要空隙足够宽,即使在无缺陷晶体中不会引起明显反应的冲击速度,在含空隙的晶体中也会使空隙发生塌陷而引发点火。另外,如果空隙只是在冲击下简单地塌陷,而没有形成分子喷射,也不会出现明显的过热现象。Zhou等<sup>[80]</sup>将空隙塌陷过程中的能量变化分为三个阶段:首先,冲击波能量会导致空隙处的平均温度第一次升高;随后塑形功会造成上游表面发生形变使温度第二次升高;最后,空隙上游分子朝向中心线和下游表面集中,形成的分子流在下游表面发生碰撞,将动能转换为热能,温度陡升到最高温度,形成热点。整个的微观空隙塌陷过程与加载条件、空隙尺寸有关,Mintmire等<sup>[81]</sup>发现根据入射冲击波的强度大小,空隙有两种塌陷方式,一是在弱冲击波下空隙发生平滑对称地塌陷,二是在强冲击波下空隙发生不对称、动荡地塌陷,第二种情况就会形成热点,这说明空隙塌陷的热点形成与冲击波强度有关。为了研究空隙尺寸对空隙塌陷过程的影响,Hatano<sup>[82]</sup>对空隙塌陷过程中的温度和碰撞粒子的次数进行了监测,发现能量分子间的碰撞次数与垂直于冲击方向上的空隙横截面尺寸大小成正比,塌陷过程中的峰值温度与平行于冲击方向上的空隙长度成正比。

热点的高温可能使含能材料分子中的化学键断裂,诱导化学反应的发生。而化学反应释放的能量又

能促使热点升温,造成热失控,引发点火。所以,研究热点形成中的热-力-化学耦合机制对于热点理论来说具有重要意义。含能材料中的化学反应过程涉及复杂的反应序列和多个中间体,许多反应过程难以通过实验或量子力学检测。而MD模拟中反应性力场的开发形成了反应分子动力学(Reactive Molecular Dynamics,RMD)模拟,使得研究微观尺度热点形成的热-力-化学耦合机制成为可能。Nomura等<sup>[83]</sup>发现空隙过程中纳米喷射的形成和振动模式的激发催化了化学反应的发生。Shi等<sup>[84]</sup>研究了纳米空隙在冲击诱导下的非对称塌陷动力学过程,并讨论了动力学与化学反应的耦合问题。Wood等<sup>[85]</sup>的模拟结果则表明,在非平衡条件下,空隙塌陷中的分子碰撞引发了快速的化学反应发生,放热反应产物防止了纳米级热点的猝灭,最终形成了爆燃波。Joshi等<sup>[86-88]</sup>利用RMD模拟研究了热点引发点火过程中的化学反应过程,并提出了一个镜像连续模拟方法,在保留化学反应主要特征的同时,大大简化了从RMD模拟中得到的化学反应。RMD模拟使得对皮秒至纳米时间尺度的热点化学反应过程研究取得了进展,为了将微观尺度的化学反应过程推广到介观尺度中,填补纳秒至微秒时间尺度化学反应的空白,目前的挑战仍然是降低化学反应的复杂度,研究热点增长的动力学过程。

从头算方法基于量子化学上的第一性原理,可以从更微观的电子尺度上研究热点机理和化学反应。Kuklja和Kunz<sup>[89-92]</sup>采用从头算Hartree-Fock(HF)研究了缺陷对电子结构特性的影响。由于标准HF近似忽略了电子的动态相互作用,所以在计算中通常结合三阶多体扰动理论(MBPT)进行电子相关校正。结果表明,空位、位错等缺陷会导致晶体内局部应力增加和光学带隙变窄,在冲击波压力作用下,晶体的光学带隙进一步缩小接近于零,促使电子在HOMO轨道和LUMO轨道之间跃迁,导致化学键断裂,产生链式反应,最终引发点火。Kuklja等<sup>[93-94]</sup>还结合密度泛函理论和振动过渡态理论研究了表面效应和空位诱导效应对含能材料分解的影响。结果表明,含能材料的缺陷增加了材料的比表面积,降低了活化能垒,加速了化学反应的动力学过程,增加了化学降解的感度。这个结论可以用于解释多孔含能材料和颗粒含能材料中缺陷处的热点形成原因,同时,他还指出,结合密度泛函理论与过渡态理论建立的模型可以提供快速化学反应过程中的详细信息,这为研究热点形成过程中的热-力-化学耦合机制提供了一种新方法。

### 3.3 数值模型

当热点达到临界条件,形成点火过后的热点演化过程涉及到复杂的燃烧反应,计算机模拟方法很难研究这种过程。而数值模型一般都具有准确度良好的化学反应速率和热性质状态方程。可以对点火过后的热点演化进行一定程度的研究。有许多研究者通过数值模型方法为含能材料的起爆过程建立了经验反应速率模型,如森林火灾模型<sup>[95]</sup>、点燃增长模型<sup>[96]</sup>和CREST模型<sup>[97]</sup>等,这些模型能够表征固体炸药起爆过程的主要特性,但无法描述热点的演化。Huang等在Kim的热点点燃模型<sup>[98]</sup>基础上,提出了一个弹性/粘塑性孔塌陷模型<sup>[99]</sup>,即DZK热点模型。该模型将热点反应速率发展到了介观反应速率模型中。然而,DZK热点模型仅适用于单组分含能材料,不能描述多组分含能材料中每种物质的特征和混合比例对热点点燃过程的影响。基于DZK反应速率模型,Liu等<sup>[100]</sup>又在介观尺度上提出了一个冲击加载下多组分PBX的反应速率模型,该模型可以描述热点点燃、低压慢燃烧和高压快速反应过程。为了研究PBX在冲击加载下的热-力-化学耦合响应,Wang等<sup>[101]</sup>建立了一个介观反应模型。该模型考虑了含能晶体中的非线性弹性,晶体塑性和化学反应问题,并针对聚合物粘结剂建立了粘弹性模型,对于研究热点点燃机理具有一定的意义。应该注意到,聚合物粘结剂在冲击条件下也可能发生反应,以后的数值模型应该考虑这方面的问题。

## 4 结论与展望

含能材料在外力加载下会产生应力耗散及缺陷结构松弛,形成的热量在局部区域集中,形成纳米级热点。随着缺陷演化及化学反应的发生,热点区域逐渐扩大,形成微米级热点。当热点达到临界条件后,热点区域会自发增长扩大,最终引发宏观上的点火起爆。因此,研究热点理论需要用到不同尺度的模拟方法。目前的模拟方法中,异化有限元主要研究含能材料在弱冲击波作用下的摩擦、断裂形成热点机制以及临界热点问题;流体力学代码主要研究强冲击波作用下的微米级空隙塌陷形成热点机制;MD模拟能够处理纳米尺度上的应力响应及缺陷结构松弛问题,而采用反应性力场的RMD模拟则是研究热点化学反应的有效工具;从头算方法从电子尺度上研究了热点机理和化学反应问题;数值模型方法则针对点火过后的热点演化过程提出了各种反应速率模型。

尽管各种尺度的模拟方法已经在热点理论研究上

已经取得了许多进展,但仍面临着诸多挑战,主要有以下三方面:

(1)多尺度耦合问题。目前单独的模拟方法只能对一定尺度范围内的热点问题进行研究,然而,如何将不同尺度下的模拟方法联系起来,使热点信息能够在不同尺度的方法间无缝过渡,形成一个多尺度甚至是全尺度的模拟方法仍然是一个难题。

(2)复合材料的本构方程问题。无论是异化有限元方法还是流体力学代码,研究不同的材料都需要不同的本构方程。而本构方程的建立则需要大量实验数据的支撑。为了研究不同类型复合炸药中的热点问题,建立不同的热力耦合本构方程将是一个巨大挑战。

(3)MD模拟中的力场问题。力场是MD模拟中的关键要素,研究不同类型的含能材料,需要建立不同的力场。目前,针对特定体系开发专用的力场,是保证原子间作用力计算精度的唯一可行方法,而建立专用的精准力场极具挑战性,属于MD模拟中的瓶颈性问题。

随着计算机硬件性能和软件水平的发展,未来的热点理论模拟在深度和广度上会不断扩展,但要发现热点的科学本质并将热点理论成果运用到工程实践当中还有很长的一段路要走。而对目前MD模拟中的力场与复合材料的本构方程进行不断完善,是热点理论模拟中的一个长期目标。另外,对热点全生命周期中的热-力-化学耦合机制研究将是完善热点理论的重要突破口,这一方面还需要不断提高对化学反应过程的模拟水平,新发展的镜像连续模拟方法以及密度泛函理论结合振动过渡态理论的方法则为化学反应过程的研究提供了新思路。

### 参考文献:

- [1] Berthelot M. Explosives and their power[M]. London: J. Murray, 1892.
- [2] Taylor W, Weale A. The mechanism of the initiation and propagation of detonation of solid explosives[J]. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 1932, 138(834): 92-116.
- [3] Taylor W, Weale A. Conditions for the initiation and propagation of detonation in solid explosives[J]. *Transactions of the Faraday Society*, 1938, 34: 995-1003.
- [4] Bowden F P, Yoffe A D. Initiation and growth of explosion in liquids and solids[M]. UK: Cambridge University Press, 1952.
- [5] Zhu Q, Xiao C, Li S, et al. Bioinspired fabrication of insensitive HMX particles with polydopamine coating[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2016, 41(6): 1092-1097.
- [6] Li H, Ren H, Jiao Q, et al. Fabrication and properties of insensitive CNT/HMX energetic nanocomposites as ignition ingredients[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2016, 41(1): 126-135.
- [7] Mason B A, Groven L J, Son S F. The role of microstructure re-

- finement on the impact ignition and combustion behavior of mechanically activated Ni/Al reactive composites[J]. *Journal of Applied Physics*, 2013, 114(11): 113501.
- [8] Zhou T T, Huang F L. Effects of defects on thermal decomposition of HMX via ReaxFF molecular dynamics simulations[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2011, 115(2): 278–287.
- [9] Zhang J, Jackson T L, Buckmaster J D, et al. Numerical modeling of shock-to-detonation transition in energetic materials[J]. *Combustion and Flame*, 2012, 159(4): 1769–1778.
- [10] Perrott G S J, Gawthrop D B. Photographic measurement of rate of detonation of explosives[J]. *Journal of the Franklin Institute*, 1927, 203(1): 103–110.
- [11] Courtney-Pratt J S. A review of the methods of high-speed photography[J]. *Reports on Progress in Physics*, 1957, 20(1): 379.
- [12] Rideal E K, Robertson A J B. The sensitiveness of solid high explosives to impact[J]. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 1948: 135–150.
- [13] Tas G, Franken J, Hambir S A, et al. Ultrafast Raman spectroscopy of shock fronts in molecular solids[J]. *Physical Review Letters*, 1997, 78(24): 4585.
- [14] Chen M W, You S, Suslick K S, et al. Hot spots in energetic materials generated by infrared and ultrasound, detected by thermal imaging microscopy[J]. *Review of Scientific Instruments*, 2014, 85(2): 023705.
- [15] Chen M W, You S, Suslick K S, et al. Hot spot generation in energetic materials created by long-wavelength infrared radiation[J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 104(6): 061907.
- [16] Winey J M, Gupta Y M. Shock-induced chemical changes in neat nitromethane: use of time-resolved Raman spectroscopy[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1997, 101(50): 10733–10743.
- [17] Winey J M, Duvall G E, Knudson M D, et al. Equation of state and temperature measurements for shocked nitromethane[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2000, 113(17): 7492–7501.
- [18] Field J E, Bourne N K, Palmer S J P, et al. Hot-spot ignition mechanisms for explosives and propellants[J]. *Philosophical Transactions; Physical Sciences and Engineering*, 1992, 339(1654): 269–283.
- [19] Field J E, Swallowe G M, Heavens S N. Ignition mechanisms of explosives during mechanical deformation[J]. *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. The Royal Society*, 1982, 382(1782): 231–244.
- [20] Field J E. Hot spot ignition mechanisms for explosives[J]. *Accounts of Chemical Research*, 1992, 25(11): 489–496.
- [21] Yu C, Pandolfi A, Ortiz M, et al. Three-dimensional modeling of intersonic shear-crack growth in asymmetrically loaded unidirectional composite plates[J]. *International Journal of Solids and Structures*, 2002, 39(25): 6135–6157.
- [22] 彭亚晶, 叶玉清. 含能材料起爆过程“热点”理论研究进展[J]. *化学通报*, 2015, 78(8): 693–701.  
PENG Ya-Jing, YE Yu-Qin. Research progress of ‘Hot-Spot’ theory in energetic materials initiation[J]. *Chemistry Bulletin*, 2015, 78(8): 693–701.
- [23] Coffey C S. Phonon generation and energy localization by moving edge dislocations[J]. *Physical Review B*, 1981, 24(12): 6984.
- [24] Coffey C S. The initiation of explosive crystals by shock or impact[J]. *Le Journal de Physique Colloques*, 1987, 48(C4): C4-253–C4-263.
- [25] Bourne N K, Milne A M. The temperature of a shock-collapsed cavity[J]. *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. The Royal Society*, 2003, 459(2036): 1851–1861.
- [26] Starkenberg J. A model for the initiation of heterogeneous high explosives subject to general compressive loading[C]//Proceedings of the Ninth Symposium (International) on Detonation. 1989: 604–617.
- [27] Chaudhri M M, Field J E. The role of rapidly compressed gas pockets in the initiation of condensed explosives[J]. *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. The Royal Society*, 1974, 340(1620): 113–128.
- [28] Kornfeld M, Suvorov L. On the destructive action of cavitation[J]. *Journal of Applied Physics*, 1944, 15(6): 495–506.
- [29] 夏先贵, 林其文. IHE 热点细观模拟研究[J]. *爆轰波与冲击波*, 1995(3): 10–17.  
XIA Xian-Gui, LIN Qi-Wen. Study on IHE hot spot mesoscopic simulation[J]. *Detonation Waves and Shock Waves*, 1995(3): 10–17.
- [30] Kang J, Butler P B, Baer M R. A thermomechanical analysis of hot spot formation in condensed-phase, energetic materials[J]. *Combustion and Flame*, 1992, 89(2): 117–139.
- [31] Winter R E, Field J E. The role of localized plastic flow in the impact initiation of explosives[C]//Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. The Royal Society, 1975, 343(1634): 399–413.
- [32] Swallowe G M, Field J E. The ignition of a thin layer of explosive by impact; the effect of polymer particles[J]. *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. The Royal Society*, 1982, 379(1777): 389–408.
- [33] Bedrov D, Hooper J B, Smith G D, et al. Shock-induced transformations in crystalline RDX: A uniaxial constant-stress Hugoniot molecular dynamics simulation study[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2009, 131(3): 034712.
- [34] Barua A, Zhou M. A Lagrangian framework for analyzing microstructural level response of polymer-bonded explosives[J]. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 2011, 19(5): 055001.
- [35] Barua A, Zhou M. Microstructural level response of HMX-Estane polymer-bonded explosive under effects of transient stress waves[J]. *Proceedings of the Royal Society A Mathematical Physical & Engineering Sciences*, 2012, 468(2147): 3725–3744.
- [36] Barua A, Horie Y, Zhou M. Energy localization in HMX-Estane polymer-bonded explosives during impact loading[J]. *Journal of Applied Physics*, 2012, 111(5): 054902.
- [37] Barua A, Zhou M. Computational analysis of temperature rises in microstructures of HMX-Estane PBXs[J]. *Computational Mechanics*, 2013, 52(1): 151–159.
- [38] Tarver C M, Chidester S K, Nichols A L. Critical conditions for impact-and shock-induced hot spots in solid explosives[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1996, 100(14): 5794–5799.
- [39] Barua A, Kim S, Horie Y, et al. Ignition criterion for heterogeneous energetic materials based on hotspot size-temperature threshold[J]. *Journal of Applied Physics*, 2013, 113(6): 064906.
- [40] Hardin D B, Zhou M. Effect of viscoplasticity on ignition sensitivity of an HMX based PBX[C]//AIP Conference Proceedings. AIP Publishing, 2017, 1793(1): 080005.
- [41] Zikry M A. An accurate and stable algorithm for high strain-rate finite strain plasticity[J]. *Computers & Structures*, 1994, 50(3): 337–350.
- [42] Shanthraj P, Zikry M A. Dislocation density evolution and inter-



- actions in crystalline materials [J]. *Acta Materialia*, 2011, 59 (20): 7695–7702.
- [43] LaBarbera D A, Zikry M A. The effects of microstructural defects on hot spot formation in cyclotrimethylenetrinitramine-polychlorotrifluoroethylene energetic aggregates [J]. *Journal of Applied Physics*, 2013, 113(24): 243502.
- [44] LaBarbera D A, Zikry M A. Heterogeneous thermo-mechanical behavior and hot spot formation in RDX-estane energetic aggregates [J]. *International Journal of Solids and Structures*, 2015, 62: 91–103.
- [45] Panchadhar R, Gonthier K A. Energy partitioning within a micro-particle cluster due to impact with a rigid planar wall [J]. *Computational Mechanics*, 2009, 44(5): 717–744.
- [46] Panchadhara R, Gonthier K A. Mesoscale analysis of volumetric and surface dissipation in granular explosive induced by uniaxial deformation waves [J]. *Shock Waves*, 2011, 21(1): 43–61.
- [47] Gilbert J, Chakravarthy S, Gonthier K A. Computational analysis of hot-spot formation by quasi-steady deformation waves in porous explosive [J]. *Journal of Applied Physics*, 2013, 113(19): 194901.
- [48] Chakravarthy S, Gonthier K A. Analysis of microstructure-dependent shock dissipation and hot-spot formation in granular metalized explosive [J]. *Journal of Applied Physics*, 2016, 120(2): 024901.
- [49] Rao P T, Gonthier K A. Analysis of compaction shock interactions during DDT of low density HMX [C] // AIP Conference Proceedings. AIP Publishing, 2017, 1793(1): 080004.
- [50] Anderson C E. An overview of the theory of hydrocodes [J]. *International Journal of Impact Engineering*, 1987, 5(1–4): 33–59.
- [51] Najjar F M, Howard W M, Fried L E, et al. Computational study of 3-D hot-spot initiation in shocked insensitive high-explosive [C] // AIP Conference Proceedings. AIP, 2012, 1426(1): 255–258.
- [52] Levesque G, Vitello P, Howard W M. Hot-spot contributions in shocked high explosives from mesoscale ignition models [J]. *Journal of Applied Physics*, 2013, 113(23): 233513.
- [53] Levesque G A, Vitello P, Nichols III A L, et al. Analyses on the effect of hot spot density on material consumption rate [C] // Journal of Physics: Conference Series. IOP Publishing, 2014, 500(15): 152010.
- [54] Levesque G A, Vitello P. The effect of pore morphology on hot spot temperature [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2015, 40(2): 303–308.
- [55] Springer H K, Tarver C M, Bastea S. Effects of high shock pressures and pore morphology on hot spot mechanisms in HMX [C] // AIP Conference Proceedings. AIP Publishing, 2017, 1793(1): 080002.
- [56] Benson D J, Conley P. Eulerian finite-element simulations of experimentally acquired HMX microstructures [J]. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 1999, 7(3): 333.
- [57] Baer M R. Modeling heterogeneous energetic materials at the mesoscale [J]. *Thermochimica Acta*, 2002, 384(1): 351–367.
- [58] Sambasivan S, Kapahi A, Udaykumar H S. Simulation of high speed impact, penetration and fragmentation problems on locally refined Cartesian grids [J]. *Journal of Computational Physics*, 2013, 235: 334–370.
- [59] Tran L, Udaykumar H S. Simulation of void collapse in an energetic material, Part 1: Inert case [J]. *Journal of Propulsion and Power*, 2006, 22(5): 947–958.
- [60] Tran L, Udaykumar H S. Simulation of void collapse in an energetic material, Part 2: reactive case [J]. *Journal of Propulsion and Power*, 2006, 22(5): 959–974.
- [61] Kapahi A, Udaykumar H S. Dynamics of void collapse in shocked energetic materials: physics of void · void interactions [J]. *Shock Waves*, 2013, 23(6): 537–558.
- [62] Rai N K, Udaykumar H S. Mesoscale simulation of reactive pressed energetic materials under shock loading [J]. *Journal of Applied Physics*, 2015, 118(24): 245905.
- [63] Van Duin A C T, Dasgupta S, Lorant F, et al. ReaxFF: a reactive force field for hydrocarbons [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2001, 105(41): 9396–9409.
- [64] Stuart S J, Tutein A B, Harrison J A. A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2000, 112(14): 6472–6486.
- [65] Liu L, Liu Y, Zybin S V, et al. ReaxFF-ig: Correction of the ReaxFF reactive force field for London dispersion, with applications to the equations of state for energetic materials [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2011, 115(40): 11016–11022.
- [66] Tsai D H. Structural defects and "hot spot" formation in a crystalline solid under rapid compression. I. vacancy clusters and slip bands [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1991, 95(10): 7497–7503.
- [67] Tsai D H. Hot spot heating from impurities and vacancies in a crystalline solid under rapid compression [J]. *Mrs Online Proceedings Library Archive*, 1992, 296.
- [68] Tsai D H, Armstrong R W. Defect-enhanced structural relaxation mechanism for the evolution of hot spots in rapidly compressed crystals [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1994, 98(43): 10997–11000.
- [69] Armstrong R W, Ammon H L, Elban W L, et al. Investigation of hot spot characteristics in energetic crystals [J]. *Thermochimica Acta*, 2002, 384(1): 303–313.
- [70] Dlott D D, Fayer M D. Shocked molecular solids: vibrational up pumping, defect hot spot formation, and the onset of chemistry [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1990, 92(6): 3798–3812.
- [71] 刘清, 刘培德, 赵壮华, 等. 炸药在弱冲击下热点形成的微观机理数值计算 [J]. *火炸药学报*, 1996(2): 49–52.
- LIU Qin, LIU Pei-de, ZHAO Zhuang-hua, et al. Numerical calculation of the mechanism for hot spot formation in shocked explosive material [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 1996(2): 49–52.
- [72] Kroonblawd M P, Sewell T D. Anisotropic relaxation of idealized hot spots in crystalline 1, 3, 5-triamino-2, 4, 6-trinitrobenzene (TATB) [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(31): 17214–17223.
- [73] Joshi K, Losada M, Chaudhuri S. Intermolecular energy transfer dynamics at a hot-spot interface in RDX crystals [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2016, 120(4): 477–489.
- [74] Long Y, Liu Y G, Nie F D, et al. Theoretical study of breaking and slipping processes for HMX/graphite interface [J]. *Applied Surface Science*, 2012, 258(7): 2384–2392.
- [75] Long Y, Chen J. A molecular dynamics study of the early-time mechanical heating in shock-loaded octahydro-1, 3, 5, 7-tetranitro-1, 3, 5, 7-tetrazocine-based explosives [J]. *Journal of Applied Physics*, 2014, 116(3): 033516.
- [76] An Q, Zybin S V, Goddard III W A, et al. Elucidation of the dynamics for hot-spot initiation at nonuniform interfaces of highly shocked materials [J]. *Physical Review B*, 2011, 84(22): 220101.
- [77] An Q, Goddard III W A, Zybin S V, et al. Highly shocked polymer bonded explosives at a nonplanar interface: Hot-spot formation leading to detonation [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(50): 26551–26561.
- [78] Cai Y, Zhao F P, An Q, et al. Shock response of single crystal and nanocrystalline pentaerythritol tetranitrate: Implications to

- hotspot formation in energetic materials[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2013, 139(16): 164704.
- [79] Holian B L, Germann T C, Maillet J B, et al. Atomistic mechanism for hot spot initiation[J]. *Physical Review Letters*, 2002, 89(28): 285501.
- [80] Zhou T, Lou J, Zhang Y, et al. Hot spot formation and chemical reaction initiation in shocked HMX crystals with nanovoids: a large-scale reactive molecular dynamics study [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, 18(26): 17627–17645.
- [81] Mintmire J W, Robertson D H, White C T. Molecular-dynamics simulations of void collapse in shocked model-molecular solids [J]. *Physical Review B*, 1994, 49(21): 14859.
- [82] Hatano T. Spatiotemporal behavior of void collapse in shocked solids[J]. *Physical Review Letters*, 2004, 92(1): 015503.
- [83] Nomura K, Kalia R K, Nakano A, et al. Reactive nanojets: nanostructure-enhanced chemical reactions in a defected energetic crystal[J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 91(18): 183109.
- [84] Shi Y, Brenner D W. Jetting and detonation initiation in shock induced collapse of nanometer-scale voids[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(16): 6263–6270.
- [85] Wood M A, Cherukara M J, Kober E M, et al. Ultrafast chemistry under nonequilibrium conditions and the shock to deflagration transition at the nanoscale[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(38): 22008–22015.
- [86] Joshi K L, Chaudhuri S. Reactive simulation of the chemistry behind the condensed-phase ignition of RDX from hot spots[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17(28): 18790–18801.
- [87] Lee K, Joshi K, Chaudhuri S, et al. Mirrored continuum and molecular scale simulations of the ignition of high-pressure phases of RDX [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2016, 144(18): 184111.
- [88] Joshi K, Chaudhuri S. Extending atomistic scale chemistry to mesoscale model of condensed-phase deflagration[C]// AIP Conference Proceedings. AIP Publishing, 2017, 1793(1): 030025.
- [89] Kuklja M M, Kunz A B. Simulation of defects in energetic materials. 3. The structure and properties of RDX crystals with vacancy complexes[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1999, 103(40): 8427–8431.
- [90] Kuklja M M, Kunz A B. Ab initio simulation of defects in energetic materials: hydrostatic compression of cyclotrimethylene trinitramine [J]. *Journal of Applied Physics*, 1999, 86(8): 4428–4434.
- [91] Kuklja M M, Stefanovich E V, Kunz A B. An excitonic mechanism of detonation initiation in explosives [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2000, 112(7): 3417–3423.
- [92] Kuklja M M, Kunz A B. Ab initio simulation of defects in energetic materials. part I. molecular vacancy structure in RDX crystal [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2000, 61(1): 35–44.
- [93] Sharia O, Kuklja M M. Rapid materials degradation induced by surfaces and voids: ab initio modeling of  $\beta$ -octatetramethylene tetranitramine [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(28): 11815–11820.
- [94] Tsyshkevsky R V, Sharia O, Kuklja M M. Thermal decomposition mechanisms of nitroesters; ab initio modeling of pentaerythritol tetranitrate[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(35): 18144–18153.
- [95] Menikoff R, Shaw M S. Review of the forest fire model for high explosives [J]. *Combustion Theory and Modelling*, 2008, 12(3): 569–604.
- [96] Tarver C M. Corner turning and shock desensitization experiments plus numerical modeling of detonation waves in the triaminotrinitrobenzene based explosive LX-17 [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2010, 114(8): 2727–2736.
- [97] Handley C A, Lacy H J, Lambourn B D, et al. CREST models for PBX 9501 and PBX 9502[C]// Proceedings of the Fifteenth International Detonation Symposium. 2014.
- [98] Kim K, Sohn C H. Modeling of reaction buildup processes in shocked porous explosives[C]// 8th Symposium (International) on Detonation. 1985: 926–933.
- [99] Duan Z P, Wen L J, Liu Y, et al. A pore collapse model for hot-spot ignition in shocked multi-component explosives[J]. *International Journal of Nonlinear Sciences and Numerical Simulation*, 2010, 11(Supplement): 19–24.
- [100] Liu Y R, Duan Z P, Zhang Z Y, et al. A mesoscopic reaction rate model for shock initiation of multi-component PBX explosives[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 317: 44–51.
- [101] Wang X J, Wu Y Q, Huang F L. Thermal-mechanical-chemical responses of polymer-bonded explosives using a mesoscopic reactive model under impact loading[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 321: 256–267.

## Issue of ‘Hot-Spot’ in Energetic Materials: Recent Progresses of Modeling and Calculations

ZHONG Kai<sup>1, 2</sup>, LIU Jian<sup>1</sup>, WANG Lin-yuan<sup>2</sup>, ZHANG Chao-yang<sup>1</sup>

(1. Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621999, China; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China)

**Abstract:** The hot-spot theory of energetic materials is of great significance in understanding the mechanisms of sensitivity and detonation, in which modeling and calculation methods are widely applied. We reviewed the recent progress in the hot-spot theories by modeling and calculations. According to the multi-scale feature of the hot-spots, the research progress of Alienation Finite Element and Hydrocodes on the mechanism of hot-spot formation induced by micron defects and friction is analyzed on the mesoscopic scale. Meanwhile, that of molecular dynamics simulations and ab initio calculations on the mechanism of hot-spot formation by nanoscale defects and the issues of chemical reactions leading to hot-spot formation is analyzed on the microscopic scale. Thereby, the challenges of current hot-spot theoretical simulations are raised. The supplement of force fields and composite material's constitutive equations, and the elucidation of thermo-mechanical-chemical coupling mechanism in hot-spot evolution will be the research trends in the future.

**Key words:** energetic material; hot-spot; simulation; multi-scale

**CLC number:** TJ55

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2018.01.002