

文章编号:1006-9941(2018)10-0835-08

晶体缺陷对 CL-20/NQ 共晶炸药性能影响的理论研究

杭贵云,余文力,王涛,王金涛,苗爽

(火箭军工程大学核工程学院, 陕西 西安 710025)

摘要: 为了研究晶体缺陷对六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)/硝基胍(NQ)共晶炸药的稳定性、感度与爆轰性能的影响,建立了“完美”型与含有晶体缺陷(掺杂、空位与位错)的CL-20/NQ共晶炸药模型。采用分子动力学方法,预测了各种模型的性能,得到了不同模型的结合能、引发键键长分布、键连双原子作用能、内聚能密度及爆轰参数并进行了比较。结果表明,与“完美”型晶体相比,缺陷晶体的结合能减小幅度为4.29%~24.33%,表明分子之间的相互作用力减弱,炸药的稳定性降低。缺陷晶体的引发键键长增大幅度为0.78%~6.04%,而键连双原子作用能减小幅度为2.86%~20.03%,内聚能密度减小幅度为2.46%~12.72%,表明炸药的感度升高,安全性变差。由于晶体缺陷的影响,炸药的密度、爆速与爆压减小幅度分别为0.58%~7.57%、0.43%~5.99%、1.19%~15.31%,表明能量密度与威力减小。因此,晶体缺陷会对CL-20/NQ共晶炸药的稳定性、感度与能量特性产生不利影响,其中空位缺陷对炸药性能的影响更为显著。

关键词: 六硝基六氮杂异伍兹烷/硝基胍(CL-20/NQ)共晶炸药;晶体缺陷;结合能;感度;爆轰性能;分子动力学

中图分类号: TJ55; O641

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2018076

1 引言

六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)是一种新型的高能量密度材料,也是目前整体性质最好的单质炸药之一,具有广阔的发展前景与应用价值^[1]。但CL-20的机械感度很高,安全性能差,从而导致其发展应用受到限制。硝基胍(NQ)是一种钝感炸药,安全性较好,但威力与能量密度较低。

2016年,丁雄等^[2-3]研究了CL-20/NQ共晶炸药的性能。结果表明,CL-20/NQ共晶炸药的感度降低,安全性得到提高,同时共晶炸药具有较高的密度与能量特性。因此,CL-20/NQ共晶炸药有望成为一种新型的高能钝感炸药。 β -NQ是NQ的一种异构物,在共晶炸药制备过程中,NQ中可能会混入一定量的 β -NQ,从而导致制备的样品不纯,即炸药中存在掺杂缺陷。此外,由于外界因素的干扰,晶体的生长过程

可能会受到影响,从而导致炸药晶体中存在缺陷。而晶体缺陷的存在会影响炸药的性能,例如稳定性、感度与能量特性等,从而进一步影响武器弹药的安全性与作战性能。因此,研究晶体缺陷对炸药性能的影响,具有十分重要的理论与现实意义。徐容等^[4]研究了奥克托今(HMX)的晶体内部空隙、颗粒度、形貌和缺陷类型对冲击波感度的影响规律。花成等^[5]研究了黑索今(RDX)/HMX炸药晶体内部缺陷对其冲击波感度的影响。Xu等^[6]研究了晶体缺陷对CL-20/F₂₃₁₄高聚物粘结炸药(PBX)力学性能与稳定性的影响。Xue等^[7]研究了位错缺陷对黑索今(RDX)冲击感度的影响。以往的研究主要侧重于晶体缺陷对炸药某一方面性能的影响,而全面研究晶体缺陷对炸药性能影响的报道相对较少。

为了研究晶体缺陷对CL-20/NQ共晶炸药的性影响情况,分别建立了“完美”型与含有晶体缺陷(掺杂、空位与位错)的炸药模型,采用分子动力学方法,预测了各种模型的结合能、感度与爆轰性能并进行了比较,并就晶体缺陷对炸药性能的影响进行了综合评价。研究成果可以为炸药的性能评估提供理论指导。

收稿日期: 2018-03-27; 修回日期: 2018-05-03

网络出版日期: 2018-06-05

基金项目: 武器装备预先研究项目(403020302)

作者简介: 杭贵云(1989-),男,博士研究生,主要从事导弹战斗部工程研究。e-mail: 1910319052@qq.com

引用本文: 杭贵云,余文力,王涛,等. 晶体缺陷对 CL-20/NQ 共晶炸药性能影响的理论研究[J]. 含能材料, 2018, 26(10): 835-842.

HANG Gui-yun, YU Wen-li, WANG Tao, et al. Theoretical Investigation of the Effect of Crystal Defect on the Properties of CL-20/NQ Cocrystal Explosive[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2018, 26(10): 835-842.

2 计算模型与计算方法

2.1 CL-20/NQ 共晶初始模型的建立

CL-20/NQ 共晶炸药属于单斜晶系,空间群为 $P2_1/c$,晶格参数为 $a=13.980 \text{ \AA}$, $b=14.090 \text{ \AA}$, $c=9.520 \text{ \AA}$, $\beta=93.85^\circ$,单个晶胞中包含4个CL-20与4个NQ分子^[2]。CL-20/NQ共晶炸药的单个晶胞模型如图1a所示。将CL-20/NQ单个晶胞模型扩展为12($3 \times 2 \times 2$)的超晶胞模型,其中包含48个CL-20与48个NQ分子,一共96个分子,2256个原子,如图1b所示。为了便于与含有晶体缺陷的模型进行比较,将“完美”型的晶体模型标记为Model-1。

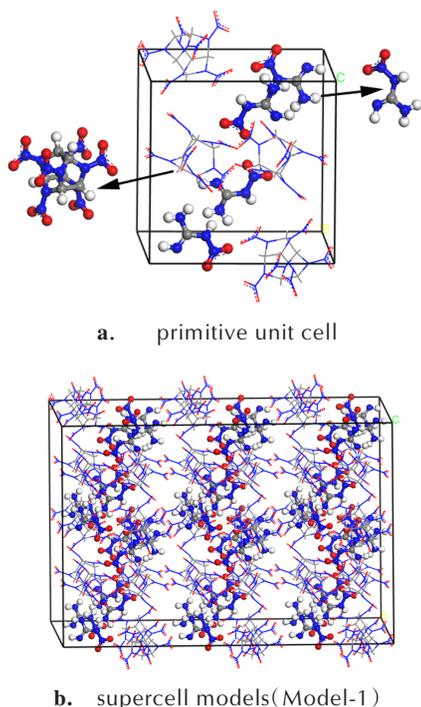


图1 CL-20/NQ共晶炸药的单个晶胞与超晶胞模型
Fig.1 Primitive unit cell and supercell models of CL-20/NQ cocrystal explosive

2.2 CL-20/NQ 共晶缺陷模型的建立

本研究的晶体缺陷一共包括3种类型,即掺杂、空位与位错。

用4个 β -NQ分子(图2a所示)替换超晶胞模型中的4个NQ分子(图2b中标记为黄色),得到掺杂率为4.17%的缺陷晶体模型,如图2c所示,将掺杂缺陷晶体模型标记为Model-2。

类似地,分别用6个 β -NQ分子替换6个NQ分子、8个 β -NQ分子替换8个NQ分子,得到掺杂率分

别为6.25%与8.33%的缺陷晶体模型,分别标记为Model-3、Model-4。

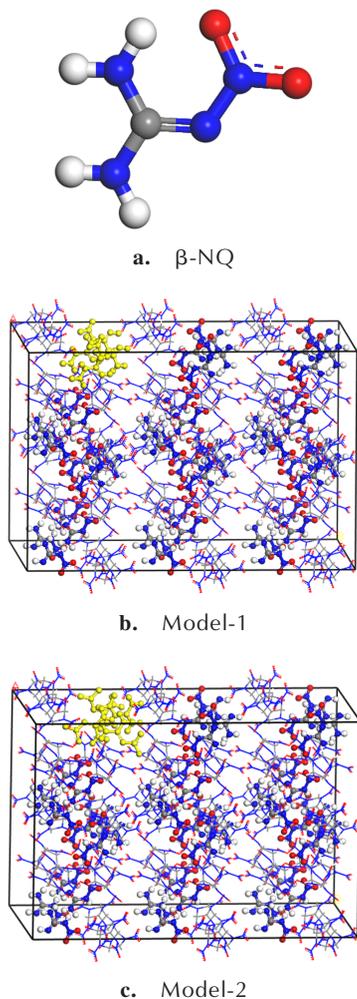


图2 β -NQ分子、初始模型与含有掺杂缺陷的晶胞模型
Fig.2 Molecular structure of β -NQ, initial model(Model-1) and defective crystal model(Model-2) with adulteration

删除超晶胞模型中最上层的4个CL-20分子,得到含空位为4.17%的缺陷晶体模型,如图3所示,将缺陷晶体模型标记为Model-5。

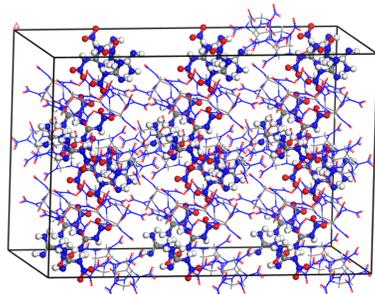


图3 含有空位缺陷的晶胞模型
Fig.3 Defective crystal model with vacancy

类似地,分别删除4个NQ分子、2个CL-20与2个NQ分子、8个CL-20分子、8个NQ分子、4个CL-20与4个NQ分子,得到含空位分别为4.17%、4.17%、8.33%、8.33%、8.33%的缺陷晶体模型,分别标记为Model-6、Model-7、Model-8、Model-9、Model-10。

将“完美”型晶体模型中最上层的6个CL-20分子向上方移动2 Å的距离,得到含位错缺陷的晶体模型,如图4所示,将缺陷晶体模型标记为Model-11。

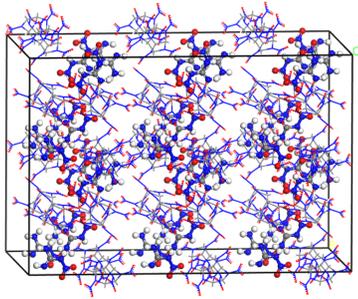


图4 含有位错缺陷的晶胞模型

Fig.4 Defective crystal model with dislocation

类似地,将“完美”型晶体模型中最上层的6个CL-20分子向下方移动2 Å的距离,得到位错缺陷晶体模型,标记为Model-12。

2.3 计算条件

分别对CL-20/NQ共晶炸药的初始晶体模型与含有缺陷的晶体模型进行能量最小化处理,从而消除内应力,而后进行分子动力学计算,其中温度设置为295 K,压力设置为0.0001 GPa,选择恒温恒压(NPT)系综与COMPASS力场^[8-9]。初始分子的运动速度由Maxwell-Boltzman分布确定,牛顿运动方程的求解建立在周期性边界条件、时间平均等效于系综平均等基本假设之上,积分采用Verlet方法。温度采用Andersen控温方法^[10],压力采用Parrinello控压方法^[11],范德华力(vdW)的计算采用atom-based方法^[12],静电作用的计算采用Ewald方法^[13],截断半径取9.5 Å,并进行截断尾部校正。时间步长设置为1 fs,总模拟步数为 2×10^5 步,其中前 10^3 步用于热力学平衡,后 10^5 步用于统计分析。模拟过程中,每 10^3 fs保存一次轨迹,共得100帧轨迹文件。

3 结果分析

3.1 平衡判别和平衡结构

在提取仿真结果时,需要让混合体系达到平衡状态,而体系平衡时,必须同时满足温度平衡与能量平

衡。通常认为当温度与能量波动范围为5%~10%时,体系已经达到平衡状态。以掺杂缺陷模型Model-4为例,图5给出了模拟过程中混合体系的温度与能量随时间的变化曲线。

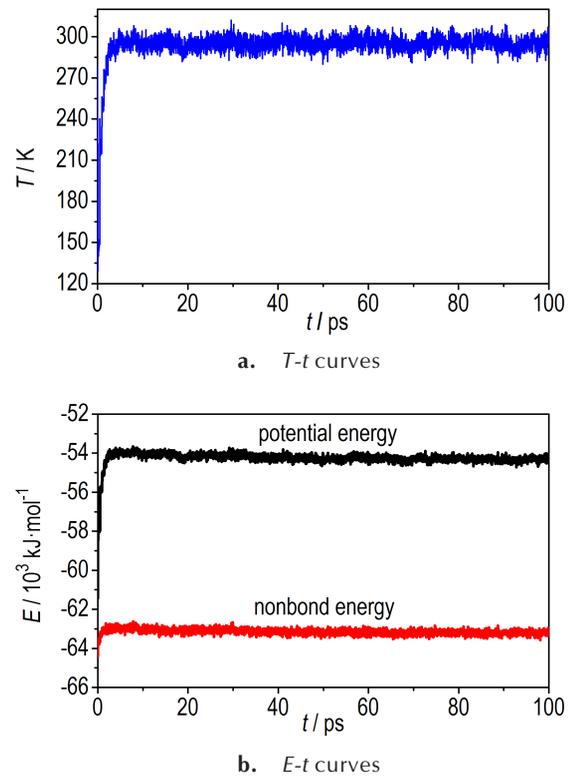


图5 温度与能量随时间的变化曲线

Fig.5 The curves of change in temperature and energy with time

从图5可以看出,模拟初期,温度与能量均有所上升,并且波动幅度较大。随着时间的推移,温度与能量的波动幅度逐渐减小,最终温度波动幅度为 ± 15 K左右,能量波动幅度为 $\pm 5\%$ 左右,偏差相对较小,表明混合体系已达到热力学平衡状态。对于其他的共晶炸药模型,分子动力学计算时,均以温度平衡和能量平衡来判别混合体系是否达到平衡状态。

3.2 结合能

结合能(E_b)定义为分子之间相互作用力(E_{inter})的负值,主要用来反映体系的稳定性。结合能越大,说明分子之间的相互作用力越强,体系的稳定性越好。

对于CL-20/NQ共晶炸药模型,结合能(E_b)的计算公式如下:

$$E_b = -E_{inter} = -[E_{total} - (E_{CL-20} + E_{NQ})] \quad (1)$$

式中, E_b 为结合能; E_{inter} 为分子之间的相互作用力; E_{total}

为混合体系达到平衡状态时体系的总能量; E_{CL-20} 为去掉体系中的NQ分子后,CL-20分子对应的总能量; E_{NQ} 为去掉CL-20分子后,体系中的NQ分子对应的总能量,单位均为 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

通过计算,得到不同模型对应的结合能,结果如图6所示。

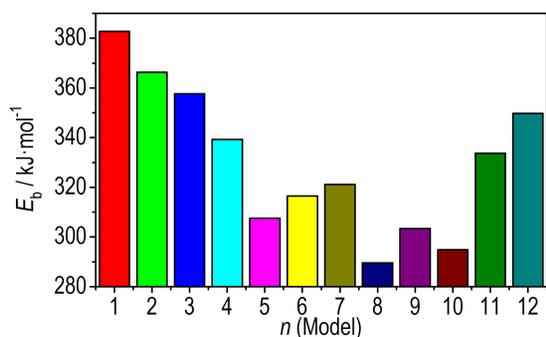


图6 不同晶体模型的结合能

Fig.6 Binding energy of different crystal models

从图6可以看出,在所有模型中,“完美”型模型(Model-1)对应的结合能最大,为 $382.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,表明CL-20与NQ分子之间的相互作用力最强,炸药的稳定性最好。与“完美”型晶体相比,缺陷晶体模型的结合能减小,表明炸药分子之间的相互作用力减弱,稳定性变差。在缺陷模型中,掺杂缺陷模型(Model-2)的结合能最大,为 $366.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,而空位缺陷模型(Model-8)对应的结合能最小,为 $289.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,结合能减小的幅度为 $4.29\%\sim 24.33\%$ 。在3种类型的晶体缺陷中,空位缺陷模型(Model-5~Model-10)对应的结合能相对较小一些,表明空位缺陷对结合能的影响更为显著。在缺陷模型中,结合能减小的原因可能是共晶炸药的晶体结构遭到破坏,导致炸药分子的排列方式发生变化,分子之间的相互作用力强度减弱,从而导致结合能减小,炸药的稳定性减弱。此外,从图6中还可以看出,对于同种类型的晶体缺陷(掺杂、空位),随着缺陷数量的增加,结合能逐渐减小,表明炸药的稳定性逐渐减弱。基于此,可以看出,晶体缺陷会对炸药的稳定性产生不利影响。

3.3 感度

感度是含能材料安全性的指标,通常定义为含能材料在外界刺激(例如摩擦、撞击等)下发生分解或爆炸的难易程度,是含能材料最重要的性能之一。根据“热点”(hot spot)理论^[14]与“引发键”(trigger bond)思想^[15],参考以往的研究工作^[16~20],本研究选用引发键

键长、引发键键连双原子作用能和内聚能密度来预测炸药的感度大小。

3.3.1 引发键键长

所谓引发键,是指含能材料中能量最低、强度最弱的化学键。当受到外界刺激时,引发键最容易发生断裂,从而导致含能材料发生分解或者爆炸。在CL-20/NQ共晶及其缺陷晶体中,CL-20的感度远高于NQ,在外界刺激下,CL-20更容易发生分解或爆炸。CL-20的引发键为N—NO₂键中的N—N键^[21~22],因此选择N—N键来预测不同体系的感度。

以空位缺陷 Model-7 为例,给出了经分子动力学模拟后,平衡体系中引发键的键长分布情况,如图7所示(横坐标表示引发键的键长,纵坐标表示键长的分布概率)。表1列出了在平衡状态时,不同模型对应的最可几键长(L_{prob})、平均键长(L_{ave})与最大键长(L_{max})。

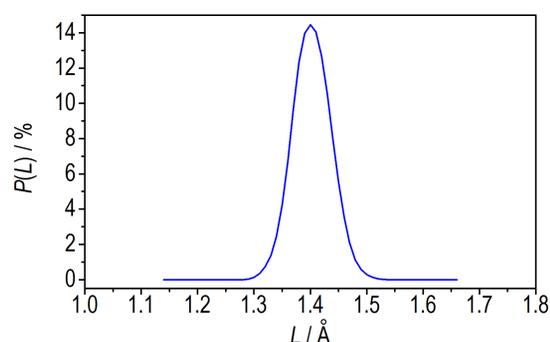


图7 引发键的键长分布(Model-7)

Fig.7 Trigger bond length distribution for Model-7

表1 不同晶体模型中引发键的键长

Model	L_{prob}	L_{ave}	L_{max}
1	1.395	1.394	1.539
2	1.395	1.395	1.551
3	1.396	1.396	1.563
4	1.396	1.395	1.570
5	1.396	1.396	1.602
6	1.397	1.396	1.611
7	1.396	1.397	1.605
8	1.396	1.397	1.629
9	1.398	1.397	1.632
10	1.396	1.397	1.616
11	1.397	1.396	1.589
12	1.396	1.397	1.585

从图7可以看出,当混合体系达到平衡状态时,引发键(N—NO₂键)的键长分布呈近似对称的高斯分

布。从表 1 可以看出,当体系达到平衡状态时,对于不同的晶体模型,最可几键长与平均键长近似相等,并且变化范围很小,表明晶体缺陷对最可几键长与平均键长的影响很小,但最大键长的变化范围很明显。对于“完美”型晶体模型(Model-1),引发键的最大键长最小,为 1.539 Å,而缺陷晶体的最大键长均大于“完美”型晶体对应的最大键长值。对于不同的缺陷晶体模型,掺杂缺陷晶体模型(Model-2)对应的键长值最小(1.551 Å),而空位缺陷模型(Model-9)对应的最大键长值最大(1.632 Å)。与“完美”型晶体模型相比,最大键长的增大幅度为 0.78%~6.04%。最大键长增大,表明引发键的活性增强,炸药的感度增大,安全性减弱。基于此,可以看出,缺陷晶体的感度增大,其中空位缺陷的晶体模型对应的感度最高,位错缺陷模型次之,其次为掺杂缺陷模型。此外,还可以看出,随着炸药中掺杂与空位缺陷的增加,引发键的最大键长逐渐增大,表明炸药的感度逐渐增大,即炸药的安全性随着晶体缺陷的增加而逐渐减弱,预示晶体缺陷会对炸药的安全性产生不利影响。

3.3.2 键连双原子作用能

键连双原子作用能主要用来反映键的强度。键连双原子作用能越大,说明键的强度越大,含能材料的感度越低,安全性越好。

键连双原子作用能(E_{N-N})的计算公式如下:

$$E_{N-N} = \frac{E_T - E_f}{n} \quad (2)$$

式中, E_T 为共晶炸药达到平衡状态时体系的总能量, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; E_f 为固定 CL-20 中所有的 N 原子后体系的总能量, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; n 为体系中 CL-20 分子中包含的 N—N 键的数量。

根据分子动力学计算结果,得到不同模型的键连双原子作用能,结果如图 8 所示。

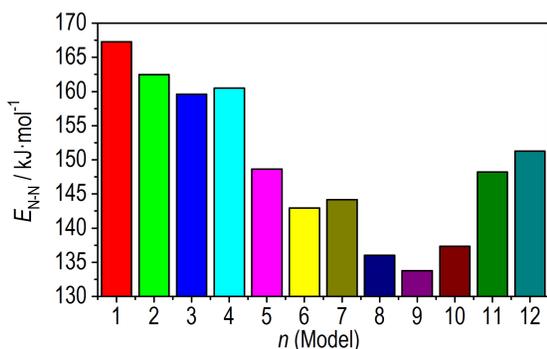


图 8 不同晶体模型的键连双原子作用能

Fig.8 Bonding diatomic interaction energy of different crystal models

从图 8 可以看出,对于不同的模型,“完美”型晶体模型(Model-1)对应的键连双原子作用能最大($167.26 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$),其次为含有掺杂缺陷的模型 Model-2($162.48 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$),而空位缺陷模型 Model-9 对应的键连双原子作用能最小($133.75 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)。与“完美”型模型相比,键连双原子作用能减小的幅度为 2.86%~20.03%。键连双原子作用能减小,说明引发键断裂时需要的能量减小,即在外界的刺激下,引发键更容易发生断裂,表明炸药的感度增大,安全性降低。此外,图 8 也进一步说明,空位缺陷的晶体模型(Model-8、Model-9、Model-10)键连双原子作用能最小,键的强度最弱,表明其感度最高,安全性最差。随着晶体中缺陷的增加,键连双原子作用能逐渐减小,预示炸药的感度逐渐升高。因此,晶体缺陷会对炸药的安全性产生不利影响。

3.3.3 内聚能密度

内聚能密度(CED)定义为单位体积内 1 mol 物质由凝聚态变为气态时克服分子间作用力所做的功。内聚能密度属于非键力,在数值上等于范德华力(vdW)与静电力(Electrostatic)之和。通过分子动力学计算,得到不同模型的内聚能密度、范德华力与静电力,结果如表 2 所示。

表 2 不同晶体模型的内聚能密度、范德华力与静电力

Table 2 CED, vdW and electrostatic energies of different crystal models $\text{kJ}\cdot\text{cm}^{-3}$

Model	CED	vdW	electrostatic
1	0.896	0.258	0.638
2	0.874	0.248	0.626
3	0.863	0.244	0.619
4	0.861	0.243	0.618
5	0.839	0.232	0.607
6	0.815	0.221	0.594
7	0.810	0.219	0.591
8	0.782	0.204	0.578
9	0.788	0.207	0.581
10	0.801	0.213	0.588
11	0.831	0.230	0.601
12	0.850	0.238	0.612

Note: CED is cohesive energy density. vdW is van der Waals force.

$\text{CED} = \text{vdW} + \text{electrostatic}$.

从表 2 可以看出,在不同的晶体模型中,“完美”型模型(Model-1)的内聚能密度、范德华力与静电力最大,分别为 0.896, 0.258, 0.638 $\text{kJ}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。在缺陷模型中,掺杂缺陷模型(Model-2)的内聚能密度最大

($0.874 \text{ kJ}\cdot\text{cm}^{-3}$),而空位缺陷模型(Model-8)的内聚能密度最小($0.782 \text{ kJ}\cdot\text{cm}^{-3}$),内聚能密度减小的幅度为 $2.46\%\sim 12.72\%$ 。内聚能密度减小,表明炸药的感受度增大,安全性减弱。此外,表2也进一步说明,当炸药中的缺陷增多时,内聚能密度逐渐减小,预示炸药的感受度逐渐增大,与上述的结果一致。在不同的缺陷模型中,空位缺陷模型对应的内聚能密度最小,即空位缺陷的模型感受度最高,安全性最差,也说明空位缺陷对炸药的感受度影响更加显著。

3.4 爆轰性能

爆轰性能主要用来评价含能材料的威力,是含能材料能量特性的直接体现,通常用爆轰参数进行表征。爆轰参数越大,表明含能材料的威力越大,能量密度越高。常见的爆轰参数主要包括密度、氧平衡系数、爆速与爆压等。在本研究中,采用修正氮当量法^[23-24]来计算不同共晶体系的爆轰参数并预测其能量特性。

对于化学式为 $\text{C}_a\text{H}_b\text{O}_c\text{N}_d$ 的炸药,氧平衡系数(OB)的计算公式为^[23]:

$$\text{OB} = \frac{[c - (2a + b/2)]}{M_r} \times 16 \times 100\% \quad (3)$$

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

对于混合炸药,氧平衡系数的计算公式如下^[23]:

$$\text{OB} = \sum w_i \text{OB}_i \quad (4)$$

式中, w_i 为混合炸药中第 i 种组分所占的质量百分数, $\%;$ OB_i 为第 i 种组分对应的氧平衡系数。

爆速与爆压的计算采用修正氮当量方程,表达式如下^[24]:

$$\begin{cases} D = (690 + 1160\rho) \sum N_{\text{ch}} \\ p = 1.106(\rho \sum N_{\text{ch}})^2 - 0.84 \\ \sum N_{\text{ch}} = \frac{100}{M_r} (\rho_i N_{\rho_i} + \sum B_K N_{B_K} + \sum G_j N_{G_j}) \end{cases} \quad (5)$$

式中, D 为爆速, $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$; p 为爆压,GPa; ρ 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; ρ_i 为 1 mol 炸药爆炸时生成第 i 种爆轰产物的摩尔数; N_{ρ_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} 为第 j 种基团的氮当量系数。

根据修正氮当量理论与分子动力学计算结果,通过计算得到不同模型对应的爆轰参数,结果如表3所

示,其中炸药的密度可以直接从平衡体系中提取得到。

从表3可以看出,对于不同的炸药晶体模型,“完美”型模型(Model-1)对应的密度、爆速和爆压最大,分别为 $1.903 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 、 $9213 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 、 39.66 GPa ,表明CL-20/NQ共晶炸药的威力较大,能量密度较高。对缺陷晶体而言,密度与爆轰参数均呈现出下降的变化趋势。在缺陷晶体中,空位缺陷模型(Model-8)对应的密度与爆轰参数最小,分别为 $1.759 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 、 $8661 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 、 33.59 GPa ,表明空位缺陷对炸药能量特性的影响最为显著。与“完美”型晶体相比,缺陷晶体的密度与爆轰参数减小幅度分别为 7.57% 、 5.99% 、 15.31% 。密度、爆速和爆压减小,表明炸药的威力减小,能量特性受到削弱,由此可见晶体缺陷会对炸药的爆轰特性产生不利影响。此外,还可以看出,对于不同的缺陷晶体模型,随着缺陷数量的增加,炸药的密度与爆轰参数逐渐减小,即能量密度与威力逐渐降低。

表3 不同晶体模型的密度与爆轰参数

Table 3 Density and detonation parameters of different crystal models

Model	OB / %	$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$D / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	p / GPa
1	-14.76	1.903	9213	39.66
2	-14.76	1.892	9173	39.19
3	-14.76	1.875	9110	38.47
4	-14.76	1.860	9055	37.85
5	-15.03	1.790	8787	34.91
6	-14.50	1.791	8809	35.10
7	-14.76	1.809	8866	35.75
8	-15.35	1.759	8661	33.59
9	-14.23	1.776	8763	34.58
10	-14.76	1.774	8737	34.35
11	-14.76	1.830	8944	36.61
12	-14.76	1.833	8955	36.73

4 结论

采用分子动力学方法,研究并预测了“完美”型与含有晶体缺陷的CL-20/NQ共晶炸药的稳定性、感受度与爆轰性能,探讨了晶体缺陷对炸药性能的影响情况。结果表明:

(1)由于晶体缺陷的影响,炸药的晶体结构与分子排列方式发生变化,导致分子之间的相互作用力减弱,结合能减小,炸药的稳定性变差。空位缺陷晶体模型的结合能最小,稳定性最差,且随着晶体缺陷的增

加,炸药的稳定性逐渐减弱。

(2)缺陷晶体的引发键键长增大,键连双原子作用能与内聚能密度减小,表明炸药的感度增大,安全性减弱。随着晶体缺陷的增加,炸药的感度逐渐增大,安全性逐渐减弱。

(3)缺陷晶体的密度与爆轰参数小于“完美”型晶体模型,表明其威力减小,能量密度降低,其中空位缺陷模型的能量密度最低,预示空位缺陷对能量密度的影响更为显著。随着缺陷的增加,炸药的密度与爆轰参数逐渐减小,能量密度逐渐降低。

综合来看,晶体缺陷使得炸药的稳定性降低,感度升高,安全性减弱,能量密度与威力减小。因此,晶体缺陷会对炸药的稳定性、感度与能量特性产生不利影响,其中空位缺陷对炸药性能的影响更为显著,并且随着缺陷数量的增加,炸药的性能逐渐变差。

参考文献:

- [1] Nielsen A T, Chafin A P, Christian S L, et al. Synthesis of polyazapolycyclic caged polynitramines [J]. *Tetrahedron*, 1998, 54(39): 11793-11812.
- [2] 丁雄.以硝基胍为基的钝感高能共晶含能材料设计[D].太原:中北大学,2016.
DING Xiong. Design of insensitive high-energy cocrystal energetic materials based on nitroguanidine [D]. Taiyuan: North University of China, 2016.
- [3] Ding X, Gou R J, Ren F D, et al. Molecular dynamics simulation and density functional theory insight into the cocrystal explosive of hexaazaisowurtzitane / nitroguanidine [J]. *Internal Journal of Quantum Chemistry*, 2016, 116: 88-96.
- [4] 徐容,李洪珍,康彬,等.HMX晶体内部孔隙率、缺陷类型及颗粒度对冲击波感度的影响[J].含能材料,2011,19(6):632-636.
XU Rong, LI Hong-zhen, KANG Bin, et al. Effects of HMX crystal characteristics on shock sensitivities: crystalline intervoids, particle size, morphology [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2011, 19(6): 632-636.
- [5] 花成,黄明,黄辉,等.RDX/HMX炸药晶体内部缺陷表征与冲击波感度研究[J].含能材料,2010,18(2):152-157.
HUA Cheng, HUANG Ming, HUANG Hui, et al. Intragranular defects and shock sensitivity of RDX/HMX [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(2): 152-157.
- [6] Xu X J, Xiao J J, Huang H, et al. Molecular dynamics simulations on the structures and properties of ϵ -CL-20(0 0 1)/F₂₃₁₄ PBX [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 175: 423-428.
- [7] Xue X G, Wen Y S, Long X P, et al. Influence of dislocations on the shock sensitivity of RDX: molecular dynamics simulations by reactive force field [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119: 13735-13742.
- [8] Sun H, Ren P, Fried J R. The COMPASS force field: parameterization and validation for polyphosphazenes [J]. *Computational and Theoretical Polymer Science*, 1998, 8: 229-246.
- [9] Sun H. COMPASS: An ab initio force-field optimized for condensed-phase applications-overview with details on alkane and benzene compound [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1998, 102: 7338-7364.
- [10] Andersen H C. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1980, 72(4): 2384-2393.
- [11] Parrinello M, Rahman A. Polymorphic transition single crystals: a new molecular dynamics method [J]. *Journal of Applied Physics*, 1981, 52: 7182-7190.
- [12] Allen M P, Tildesley D J. *Computer Simulation of Liquids* [M]. Oxford: Oxford University Press, 1987.
- [13] Ewald P P. Evaluation of optical and electrostatic lattice potentials [J]. *Annals of Physics*, 1921, 64: 253-287.
- [14] Bowden F P, Yoffe A D. *Initiation and Growth of Explosion in Liquids and Solids* [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1952.
- [15] Kamlet M J, Adolph H G. The relationship of impact sensitivity with structure of organic high explosives [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1979, 4(2): 30-34.
- [16] 朱伟,刘冬梅,肖继军,等.多组分高能复合体系的感度判别、热膨胀和力学性能的MD研究[J].含能材料,2014,22(5):582-587.
ZHU Wei, LIU Dong-mei, XIAO Ji-jun, et al. Molecular dynamics study on sensitivity criterion, thermal expansion and mechanical properties of multi-component high energy system [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(5): 582-587.
- [17] 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.
- [18] 赵丽,肖继军,陈军,等.RDX基PBX的模型、结构、能量及其与感度关系的分子动力学研究[J].中国科学:化学,2013,43(5):576-584.
ZHAO Li, XIAO Ji-jun, CHEN Jun, et al. Molecular dynamics study on the relationships of modeling, structural structure and energy properties with sensitivity for RDX-based PBXs [J]. *Scientia Sinica Chimica*, 2013, 43(5): 576-584.
- [19] 陶俊,王晓峰,赵省向,等.CL-20/HMX共晶与混合物的分子动力学模拟[J].含能材料,2016,24(4):324-330.
TAO Jun, WANG Xiao-feng, ZHAO Sheng-xiang, et al. Molecular dynamics simulation of CL-20/HMX cocrystal and blends [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2016, 24(4): 324-330.
- [20] 刘冬梅,赵丽,肖继军,等.不同温度下HMX和RDX晶体的感度判别和力学性能预估—分子动力学比较研究[J].高等学校化学学报,2013,34(11):2558-2565.
LIU Dong-mei, ZHAO Li, XIAO Ji-jun, et al. Sensitivity criterion and mechanical properties prediction of HMX and RDX crystals at different temperatures-comparative study with molecular dynamics simulation [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2013, 34(11): 2558-2565.
- [21] 许晓娟,肖鹤鸣,居学海,等. ϵ -六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)热解机理的理论研究[J].有机化学,2005,25(5):536-539.
XU Xiao-juan, XIAO He-ming, JU Xue-hai, et al. Theoretical study on pyrolysis mechanism for ϵ -hexanitrohexaazaisowurtzitane [J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2005, 25

- (5): 536-539.
- [22] Geetha M, Nair U R, Sarwade D B, et al. Studies on CL-20: the most powerful high energy material[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2003, 73(3): 913-922.
- [23] 王玉玲,余文力. 炸药与火工品[M]. 西安:西北工业大学出版社,2011:26-27.
WANG Yu-ling, YU Wen-li. Explosives, Initiators and Pyrotechnics[M]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University Press, 2011:26-27.
- [24] 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 predicting detonation parameters of explosives-prediction of detonation velocity of explosives [J]. *Explosion and Shock Waves*, 1983, 3(3): 56-66.

Theoretical Investigation of the Effect of Crystal Defect on the Properties of CL-20/NQ Cocrystal Explosive

HANG Gui-yun, YU Wen-li, WANG Tao, WANG Jin-tao, MIAO Shuang

(School of Nuclear Engineering, Rocket Force University of Engineering, Xi'an 710025, China)

Abstract: To research the effect of crystal defect on the stability, sensitivity and detonation performance of hexanitrohexaazaisowurtzitan (CL-20)/nitroguanidine (NQ) cocrystal explosive, the "perfect" and defective (adulteration, vacancy and dislocation) CL-20/NQ cocrystal explosive models were established. Molecular dynamics method was applied to predict the properties of various models. The binding energy, trigger bond length distribution, bonding diatomic interaction energy, cohesive energy density and detonation parameters of different models were got and compared. The results show that compared with the "perfect" crystal, the decreasing amplitude of binding energy of defective crystal is 4.29%–24.33%, indicating that the intermolecular interaction energy is weakened and the stability is decreased. The increasing amplitude of trigger bond length of defective crystal is 0.78%–6.04%, while the decreasing amplitude of bonding diatomic interaction energy is 2.86%–20.03% and the decreasing amplitude of cohesive energy density is 2.46%–12.72%, indicating that the sensitivity of explosive is increased and safety is worsened. Owing to the influence of crystal defect, the decreasing amplitude of density, detonation velocity and detonation pressure of explosive is 0.58%–7.57%, 0.43%–5.99%, and 1.19%–15.31%, respectively, indicating that the energy density and power are decreased. Therefore, crystal defect has a negative effect on the stability, sensitivity and energetic characteristics of CL-20/NQ cocrystal explosive, among them, the effect of vacancy defect on the performance of explosive is more significant.

Key words: hexanitrohexaazaisowurtzitan/nitroguanidine (CL-20/NQ) cocrystal explosive; crystal defect; binding energy; sensitivity; detonation performance; molecular dynamics

CLC number: TJ55; O641

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2018076