

文章编号:1006-9941(2021)04-0315-10

## 冲击作用下 CL-20/HMX 共晶力-热-化学耦合响应的动力学模拟

王宁<sup>1,2</sup>, 苏晶<sup>1,2</sup>, 关红波<sup>1</sup>, 成杰<sup>3</sup>, 程立国<sup>1,2</sup>, 李军<sup>1</sup>

(1. 湖北航天化学技术研究所, 湖北 襄阳 441003; 2. 航天化学动力技术重点实验室, 湖北 襄阳 441003; 3. 湖北航鹏化学动力科技有限责任公司, 湖北 襄阳 441003)

**摘要:** 为分析 CL-20/HMX 共晶和 HMX 冲击波感度接近的机理, 采用反应分子动力学方法 (ReaxFF-MD), 探讨了有无缺陷 CL-20/HMX 共晶在冲击加载下的力-热结构变化和初始化学反应, 通过动量镜原理与最大压缩点吸收波阵面相结合方式, 分析了快速结构响应和随后缓慢化学反应过程。结果表明, 冲击加载无缺陷 CL-20、HMX 和 CL-20/HMX 共晶时, CL-20 的分解速度比 HMX 快, CL-20/HMX 共晶的分解速度与 HMX 接近; 与沿 CL-20/HMX 共晶 [111] 晶向加载相比, 沿 [100] 晶向分解更快, 这与 CL-20 和 HMX 分子层的交替排布及滑移等因素有关。以  $2\text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$  的质点速度沿 [100] 晶向冲击加载含  $\Phi 20\text{ nm}$  孔洞的 CL-20/HMX 共晶时, 孔洞周围结构没有产生射流现象, 而是粘塑性收缩过程。孔洞塌缩形成的高温高压条件和结构上的粘塑性变形有效促使 CL-20 和 HMX 分子发生快速分解, 孔洞塌缩新热点的形成进一步增强了冲击加载过程。

**关键词:** 六硝基六氮杂异伍兹烷/奥克托今共晶 (CL-20/HMX); 冲击; 滑移; 晶体缺陷; 热点

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2021021

### 1 引言

含能材料的能量和安全性矛盾一直以来受到广泛关注, 含能共晶炸药是解决这一矛盾的主要途径之一, 其中较为典型代表是 CL-20/HMX 共晶炸药<sup>[1-4]</sup>, 该炸药的爆轰性能优于  $\beta$ -HMX, 感度与  $\beta$ -HMX 相当<sup>[2]</sup>, 对其感度机理的深入研究有利于新型含能共晶炸药的设计和开发。含能材料分子、晶体结构与其感度的关系, 国内外开展了大量研究<sup>[4-8]</sup>。对于 CL-20/HMX 共晶炸药的撞击感度, 热力学引发键键级判据和动力学活化能判据<sup>[9-10]</sup>在单质含能材料中应用较为广泛。由于分子层级混合的含能共晶仍属于不同分子结构的混合, 因此这些判据还在进一步发展。对 CL-20/HMX 共晶的稳定性, Bolton 等<sup>[2]</sup>认为与纯组分相比, 共晶中的

C—H...O 氢键数目明显增多, 键长减小。陶俊等<sup>[11]</sup>根据最大键长和结合能, 以范德华为主的作用力“敏化”了 CL-20/HMX 共混体系的结构, 而根据内聚能密度和径向分布函数, 得出 CL-20/HMX 共晶体系由于存在长度相对较短的 CH...O 氢键而导致其感度较低。若考虑晶体形貌或缺陷影响, 用于预示感度的最大引发键键级判据和分子间弱相互作用强弱等将受到限制。随着计算能力提高, 从动力学角度模拟晶体结构和感度的关系成为可能。

目前, 立足于含能材料分子结构, 在晶体结构、颗粒等空间上和介观-微观等时间尺度上, 对强冲击下含能材料发生的力-热-化学变化耦合过程的研究已取得较大进展。Jaramillo 等<sup>[12]</sup>、Cawkwell 等<sup>[13-14]</sup>和 Bedrov 等<sup>[15]</sup>研究了 RDX 不同晶面受到冲击加载时发生的塑性行为, 详细分析了位错、剪切带和分子构型的变化规律。Eason 等<sup>[16]</sup>分析了冲击诱导 PETN 时发生的弹塑性行为, 而 Shan 等<sup>[17]</sup>则分析了沿 PETN 不同晶面冲击加载时化学反应过程。此外, 孔洞塌缩形成热点的机制也在不断深入, Wood 等<sup>[18]</sup>分析了含孔洞缺陷的 RDX 发生冲击转爆燃的过程, 利用流体动力学方法和反应分子动力学方法 (ReaxFF-MD), 详细分析了 HNS 晶体中

收稿日期: 2021-01-20; 修回日期: 2021-03-07

网络出版日期: 2021-04-09

基金项目: 装备预先研究项目 (61407200206)、基础产品科研创新项目

作者简介: 王宁 (1982-), 男, 高级工程师, 主要从事安全性能数值模拟技术研究。e-mail: sdwn8211@163.com

通信联系人: 李军 (1981-), 男, 研究员, 主要从事固体推进剂安全性能研究与评估。e-mail: aqzx9084@163.com

引用本文: 王宁, 苏晶, 关红波, 等. 冲击作用下 CL-20/HMX 共晶力-热-化学耦合响应的动力学模拟[J]. 含能材料, 2021, 29(4):315-324.

WANG Ning, SU Jing, GUAN Hong-bo, et al. Simulation on Mechanic-thermal-chemical Response of CL-20/HMX Cocrystal under Shock Loading[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2021, 29(4):315-324.

孔洞塌缩形成热点的过程<sup>[19]</sup>,而Shan等<sup>[20]</sup>则在更长时间内分析了孔洞塌缩后形成的非对称热点区域。然而含能共晶炸药冲击过程模拟未见报道,因此,本研究着重分析了冲击作用下,有无缺陷CL-20/HMX共晶发生的力-热结构变化和随后的化学反应过程,为进一步分析冲击波感度机理提供必要基础。

## 2 计算模型与计算过程

### 2.1 CL-20/HMX共晶初始模型及结构优化

含能材料热分解和冲击压缩过程的研究常采用ReaxFF-MD方法。由于不同时期开发的力场有差异,因此首先需要计算研究对象超胞结构来验证力场的适用性。本研究依据 $\epsilon$ -CL-20晶体<sup>[21]</sup>、 $\beta$ -HMX<sup>[22]</sup>和CL-20/HMX共晶<sup>[2]</sup>的X射线单晶衍射结果,建立了4×2×2的CL-20超胞、5×3×4的HMX超胞和2×3×2的CL-20/HMX共晶超胞,再采用ReaxFF-MD方法<sup>[23]</sup>进行不同晶体的分子动力学优化,将计算结果和试验结果对比以筛选合适力场。

可能满足CL-20/HMX共晶计算的力场有ReaxFF-2005<sup>[24]</sup>、ReaxFF-Ig<sup>[25]</sup>、ReaxFF-2014<sup>[18]</sup>和ReaxFF-2018<sup>[19]</sup>等,其中ReaxFF-Ig因添加了低梯度修正项(Ig),能够更准确描述晶格参数和密度,在ReaxFF-2014的基础上,ReaxFF-2018增加了Ig项,并

兼顾了多种含能材料反应途径和燃烧过程。因此,本研究利用ReaxFF-Ig和ReaxFF-2018分别计算CL-20、HMX和CL-20/HMX晶体结构参数,以验证力场适用性。

分子动力学优化过程分为三步,即先后运行20 ps的 $T=5$  K、正则系综NVT和 $T=300$  K、NVT进行弛豫,然后选择等温等压系综NPT( $T=300$  K, $p=1.01\times 10^5$  Pa)进行50 ps分子动力学模拟。采用Nose-Hoover控温和控压<sup>[26]</sup>,时间步长为0.1 fs。

### 2.2 不同晶向CL-20/HMX共晶模型的建立及冲击加载过程细节

利用Materials Studio中morphology模块<sup>[27]</sup>预测真空状态下CL-20/HMX共晶形貌,发现(100)晶面面积最大。Ghosh等<sup>[4]</sup>根据粉末XRD和晶体形貌认为(111)晶面是重要晶面。因此,选择(100)和(111)晶面作为冲击加载的主要方向。

考虑模拟体系大小、晶面的尺寸匹配和计算资源等因素,沿CL-20/HMX共晶的[100]晶向构建了10×1×24的模型CL-20/HMX(100),沿[111]晶向构建了5×1×48的模型CL-20/HMX(111);沿CL-20的[011]晶向构建了1×10×24的模型CL-20(011),沿HMX的[011]晶向构建了1×10×24的模型HMX(011)。具体尺寸如表1所示。为减少因周期性边界条件而可能增加的非键弱相互作用,在z向均增加了2 nm的真空层。

表1 不同晶向CL-20/HMX共晶模型详细信息

Table 1 Detailed information of various CL-20/HMX models

model	shock direction	dimension / Å	number of atoms
CL-20/HMX(100)	[100]	99.361×12.142×446.367	48,000
CL-20/HMX(111)	[111]	95.643×15.689×378.718, $\gamma=102.877^\circ$	48,000
CL-20(011)	[011]	18.602×88.408×264.682, $\gamma=74.486^\circ$	34,560
HMX(011)	[011]	13.283×65.400×185.475, $\gamma=82.919^\circ$	13,440
CL-20/HMX(100)-void	[100]	347.763×12.142×667.028	243,648
CL-20(011)-void	[011]	265.224×18.337×561.928, $\gamma=77.831^\circ$	213,588
CL-20/HMX(100)-large	[100]	347.763×12.142×667.028	280,000
CL-20/HMX(111)-large	[111]	267.800×15.6892×692.049, $\gamma=102.877^\circ$	280,000

为分析CL-20/HMX共晶在冲击加载下发生的力-热结构变化和化学反应,本研究先对构建的CL-20/HMX共晶模型结构优化,再按照动量镜原理<sup>[15]</sup>开展了冲击加载模拟。冲击加载过程如下:取[100]晶向的两层和[111]晶向的四层重复单元作为固定壁,壁厚约2~3 nm,其余部分以质点速度 $2\text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ <sup>[20, 28]</sup>撞击固定壁,形成反射冲击波。当反射冲击波传播到尾端

时,采用吸收波阵面方法<sup>[14]</sup>,继续在NVE系综下开展分子动力学模拟。整个模拟过程的时间步在0.1~0.01 fs之间调整,满足每步电荷收敛平衡需要和捕捉到更全面的化学反应产物。通过设定不同种类原子对的键级阈值<sup>[29]</sup>区分分子碎片,后采用Sergey Zybin提供的mol\_fra.c源代码<sup>[30]</sup>处理。所有反应分子动力学模拟过程均通过LAMMPS软件<sup>[31]</sup>完成。

### 2.3 含孔洞缺陷的 CL-20/HMX 共晶模型的建立

孔洞缺陷是含能材料中最常见的缺陷类型之一。由于孔洞缺陷大小和冲击强度对孔洞塌缩诱导的热点形成有显著影响,因此结合 Shan 等<sup>[20]</sup>的研究结果,本研究建立了含孔洞直径为 20 nm、沿[100]晶向的模型 CL-20/HMX(100)-void。为便于分析,还建立了含同样孔洞尺寸的沿 CL-20[011]晶向的模型 CL-20(011)-void,沿 CL-20/HMX 共晶[100]晶向的无缺陷模型 CL-20/HMX(100)-large,沿 CL-20/HMX 共晶[111]晶向的无缺陷模型 CL-20/HMX(111)-large。具体尺寸如表 2 所示。

表 2  $\varepsilon$ -CL-20、 $\beta$ -HMX 和 CL-20/HMX 晶胞参数的实验值和模拟结果

Table 2 Comparison of the experimental and calculated lattice parameters of CL-20, HMX, and CL-20/HMX

structure	method	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$\beta/(\text{^\circ})$	$\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
$\varepsilon$ -CL-20	Exp. <sup>[21]</sup>	8.841	12.562	13.358	106.82	2.049
	ReaxFF-Ig	8.839	12.560	13.355	106.82	2.051
	ReaxFF-2018	8.884	12.624	13.423	106.81	2.019
$\beta$ -HMX	Exp. <sup>[22]</sup>	6.540	11.050	8.700	124.30	1.894
	ReaxFF-Ig	6.501	10.984	7.327	102.834	1.927
	ReaxFF-2018	6.581	11.120	7.418	102.834	1.858
CL-20/HMX	Exp. <sup>[2]</sup>	16.346	9.936	12.142	99.23	2.000
	ReaxFF-Ig	16.447	9.997	12.217	99.23	1.964
	ReaxFF-2018	16.476	10.016	12.152	99.19	1.953

Note:  $a, b, c$  are parameters,  $\rho$  is density.

## 3 结果与讨论

### 3.1 CL-20/HMX 力场适用性分析

为筛选适用于 CL-20/HMX 共晶冲击过程的力场,需正确描述 CL-20/HMX 共晶结构。为此,本研究通过 ReaxFF-Ig 和 ReaxFF-2018 分别优化了  $\varepsilon$ -CL-20、 $\beta$ -HMX 和 CL-20/HMX 超胞结构,获取 CL-20/HMX 共晶结构,各物质的晶胞参数和密度优化结果见表 2。由表 2 可知,ReaxFF-Ig 和 ReaxFF-2018 这两套力场在描述含能材料晶体参数和密度时均具有较好的计算精度。

除优化 CL-20/HMX 的共晶结构,为研究共晶的动态加载过程,还需计算相关高压物理特性,包括静水压和体积压缩比  $p$ - $v/v_0$  和 Hugoniot 曲线相关的  $p$ - $v/v_0$  和  $T$ - $v/v_0$  及  $u_s$ - $u_p$  关系等<sup>[20]</sup>。由于 CL-20/HMX 共晶的这些物理特性缺乏试验数据,故本研究以高精度的色散

修正的 DFT-D<sup>[32]</sup> 计算结果为参考,对比分析了 ReaxFF-Ig 和 ReaxFF-2018 描述 CL-20/HMX 共晶高压物理特性的准确性,结果如图 1~图 3 所示。由图 1、图 2a 和图 3 可知,与 ReaxFF-Ig 相比,采用 ReaxFF-2018 计算值更接近于 DFT 计算值。由图 2b 可知,ReaxFF-2018 计算的高压缩比下 CL-20/HMX 共晶温度偏离未反应 Hugoniot 曲线,这与部分物质发生反应有关,比如质点速度超过  $1.787\text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$  时,类似结果也反映在 Islam 等<sup>[33]</sup>的研究工作中。因此,选取 ReaxFF-2018 开展质点速度为  $2\text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$  时 CL-20/HMX 共晶力-热-化学反应过程研究。

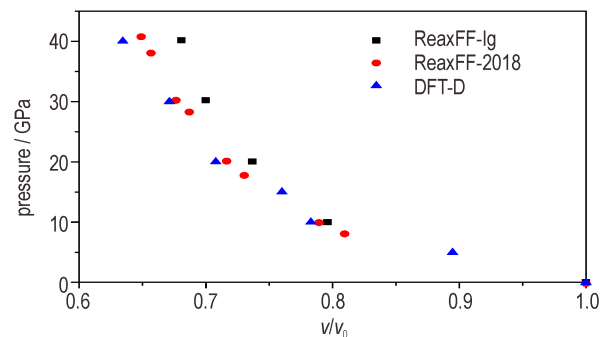


图 1 CL-20/HMX 共晶的冷静压体体积压缩比和静水压关系  
Fig.1 Relationship between compressive volume ratio and pressure for CL-20/HMX cocrystal

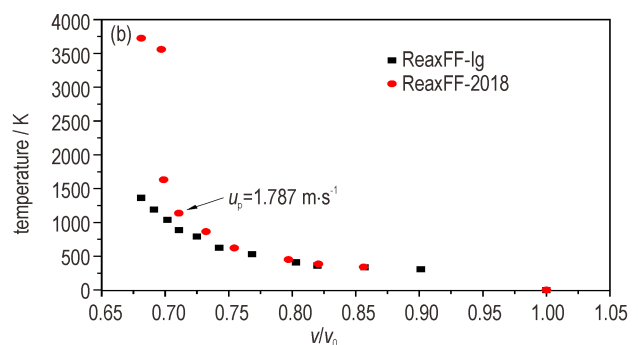
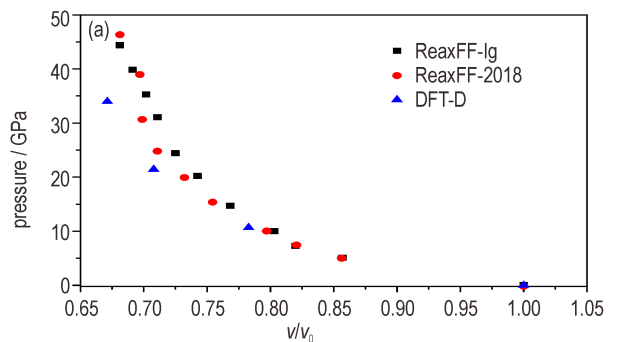


图 2 CL-20/HMX 共晶受冲击后 (a)  $p$ - $v/v_0$  和 (b)  $T$ - $v/v_0$  关系  
Fig.2 Curves of  $p$ - $v/v_0$  (a) and  $T$ - $v/v_0$  (b) of CL-20/HMX cocrystal under shock loading



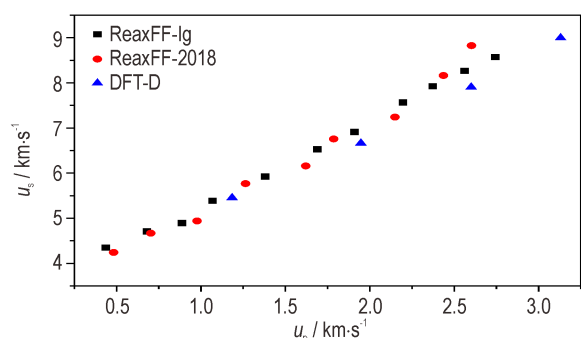


图3 计算获得的CL-20/HMX共晶的 $u_s$ - $u_p$ 关系

Fig.3 Calculated  $u_s$ - $u_p$  relationship of CL-20/HMX cocrystal

### 3.2 CL-20/HMX不同晶向响应特性分析

为考察CL-20/HMX共晶是否具有明显的各向异性,分别沿[100]和[111]晶向冲击加载了CL-20/HMX共晶。初始质点速度设定为 $2 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ ,其温度和初始物质(包括CL-20和HMX)分解量随时间的变化关系如图4所示。为对比分析,同时计算了沿[011]晶向冲击加载的CL-20和HMX。

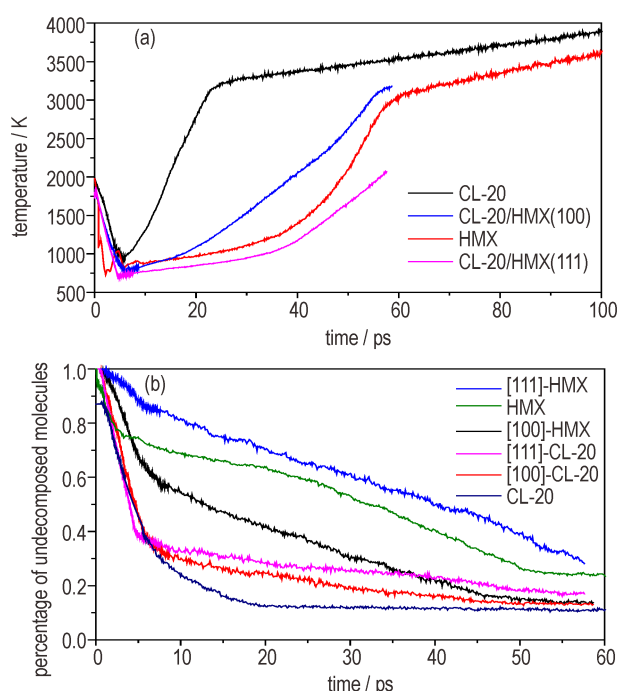


图4 沿[100]和[111]冲击加载CL-20/HMX共晶时(a)温度和(b)未分解分子随时间的变化规律

Fig.4 Evolution of temperature (a) and percentage of decomposed molecules (b) vs time along the [100] and [111] shocks in CL-20/HMX cocrystal

由图4a可知,整个快速冲击响应过程持续了约5 ps,不同模型冲击加载时间与模型加载方向长度有关。快速冲击响应后发生缓慢化学分解过程,表现在不同

模型的温度均呈现不同程度的升高。CL-20、HMX和CL-20/HMX共晶的温度增长速率大小顺序为:CL-20>CL-20/HMX(100)>HMX>CL-20/HMX(111)。由图4b可知,CL-20、HMX和CL-20/HMX共晶中CL-20分子的分解速率大小顺序为CL-20>CL-20/HMX(100)>CL-20/HMX(111),HMX分子则为CL-20/HMX(100)>HMX>CL-20/HMX(111)。因此单纯CL-20的分解速度最快,而CL-20/HMX和HMX的分解速度相当,CL-20/HMX(111)模型的分解速度甚至比单纯HMX的还慢,可以初步解释CL-20/HMX共晶的冲击波感度和HMX更接近的实验现象。与[111]晶向相比,沿[100]晶向加载时CL-20/HMX共晶分解更快,表明出明显的冲击各向异性。

另外,当快速冲击加载结束时模型会达到最大压缩点,此时若只施加周期性边界条件继续开展分子动力学模拟,将因为末端产生的反向稀疏波而使得体系变得松散,因此在最大压缩点时额外施加一静止活塞<sup>[14]</sup>,可以有效阻止稀疏波进入波阵面后区域,从而能够进一步分析结构塑性变形和化学反应过程。

为研究CL-20/HMX共晶冲击各向异性产生机理,统计分析了最大压缩点时CL-20/HMX(100)和CL-20/HMX(111)模型中完整的CL-20和HMX分子的分布,计算结果如图5所示。由分子堆积过程可知,每两层CL-20分子和一层HMX分子交替堆叠形成共晶,HMX和CL-20之间因为氢键作用而较稳定的组装在一起。由图5a中沿[100]晶向冲击加载时,作用力将垂直于CL-20和HMX分子层而逐层传递,而由

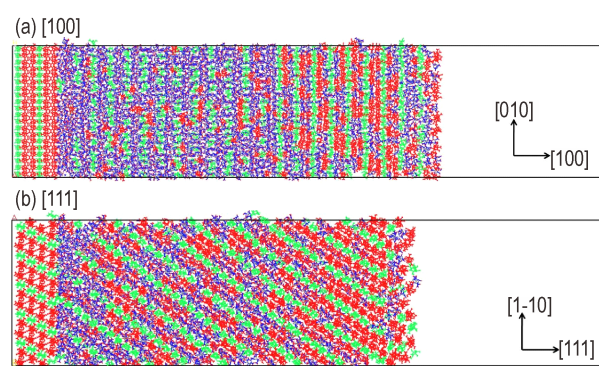


图5 沿[100](a)和[111](b)冲击加载且处于最大压缩状态的CL-20/HMX共晶结构(红色表示完整的CL-20分子,绿色表示完整的HMX分子,其余属于碎片分子)

Fig.5 Structures of CL-20/HMX models at the maximum moment along [100] (a) and [111] (b) shock directions (Color ranks: red-intact CL-20 molecules, green- intact HMX molecules, others-fragments)

图5b可知,沿[111]晶向冲击加载时,CL-20分子层和HMX分子层之间产生滑移。与[100]晶向的这种显著差异,直观表现为即使在[111]晶向冲击加载端也有较多保持完整的CL-20和HMX分子。结合图4a可知,与沿[100]晶向冲击加载相比,通过不同活性分子的交替排布和一定量的滑移等能够有效分散冲击加载能量,致使CL-20/HMX(111)模型的响应速度变慢,表现出明显的冲击各向异性。

为进一步分析沿不同晶向冲击CL-20/HMX共晶模型时能否发生滑移,计算了沿x向和z向的局部位移分布(如图6)和z向的局部速度分布(如图7)。图6a和图6b中CL-20/HMX(100)模型处于3.2 ps,波阵面位于20 nm,而图6c和图6d中CL-20/HMX(100)处

于3.8 ps,波阵面位于17.5 nm,两模型的压缩量均为最大压缩量的60%。在CL-20/HMX(111)模型中,z向起始端属于固定壁位置,沿z向的2.5~17.5 nm范围属于波后受压区域,17.5~32.5 nm属于未压缩的CL-20/HMX共晶区域,32.5~40 nm范围属于空隙区。由图6a可知,沿[100]晶向加载时,受压缩区沿z向位移方向和冲击波传播方向一致,而图6b中沿x向位移方向并无明显规律。由图6c和图6d可知,沿[111]晶向加载时,受压缩区沿z向和x向位移方向均有正有负,而且位移数值也比沿[100]晶向的大。相似规律也反映在图7中。这些结果表明,沿[111]晶向冲击加载后,受压缩区的确发生了明显的滑移,最终延缓了反应进程,而沿[100]晶向冲击加载时滑移并不显著。

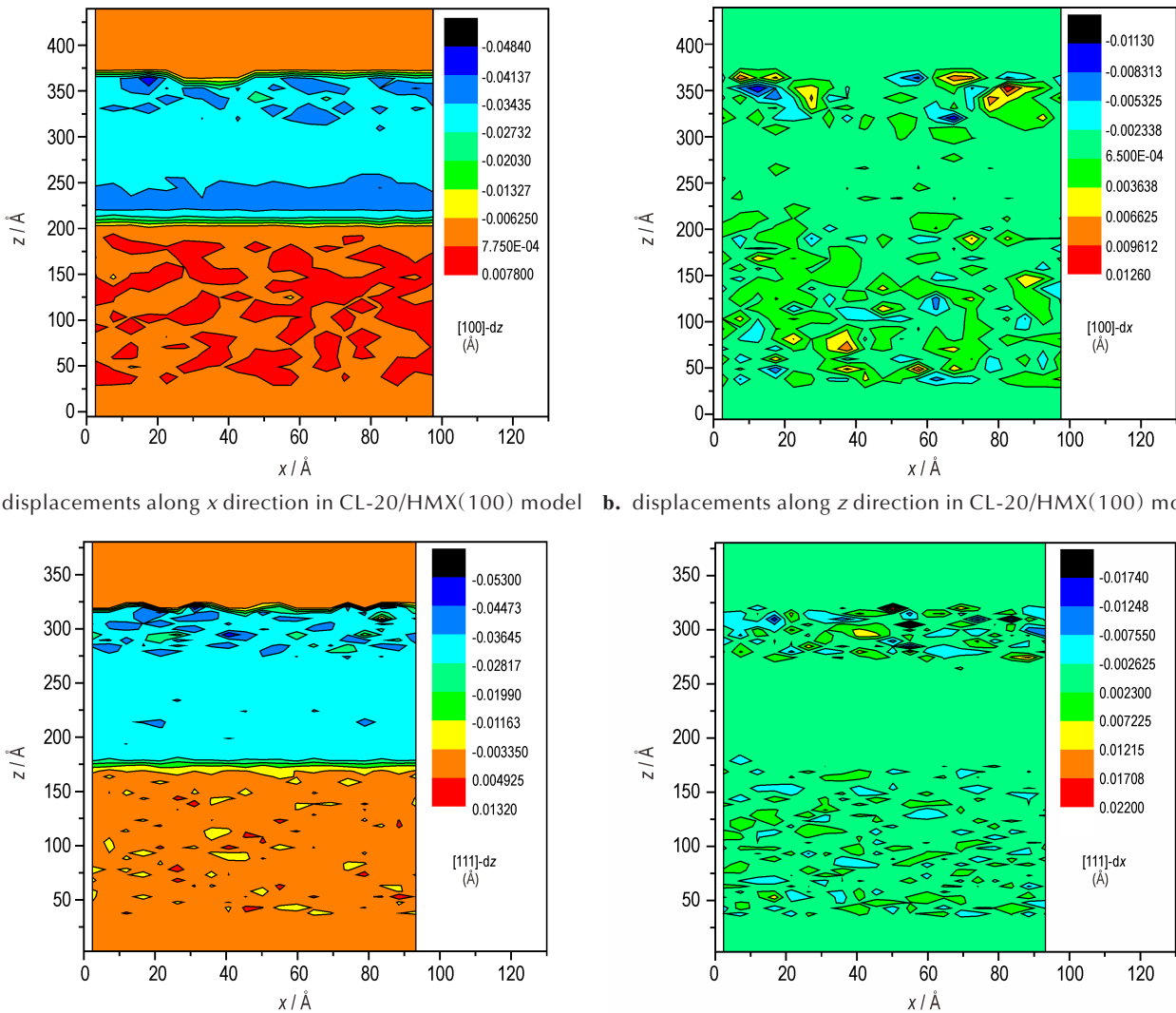


图6 沿不同晶向冲击加载的CL-20/HMX模型局部位移变化

Fig.6 Local displacements of CL-20/HMX models along different shock directions

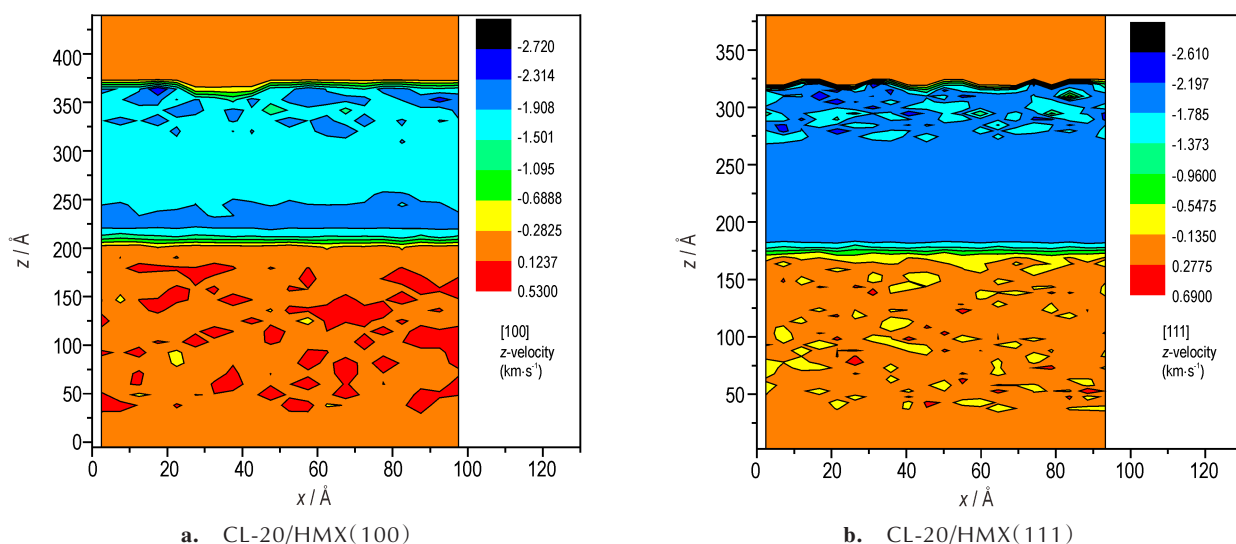


图7 沿不同晶向冲击加载的CL-20/HMX(100)和CL-20/HMX(111)模型的局部速度变化规律

Fig.7 Variations of local velocities along different shock directions in CL-20/HMX(100) and CL-20/HMX(111) models

### 3.3 孔洞缺陷对冲击过程的影响

在分析无缺陷CL-20/HMX模型的基础上,进一步考虑孔洞缺陷对冲击过程中力-热耦合过程影响。 $\Phi 20$  nm孔洞存在下温度、压力以及初始物质分解量随时间的变化关系分别如图8和图9所示。由图4a、图8a、图4b、图9可知,沿[100]和[111]冲击加载无缺陷CL-20/HMX共晶时,温度和不同分子分解量相对变化规律一致,即沿[111]冲击加载时温度(主要和粒子质点速度相关)降低最多,压力增加缓慢,CL-20和HMX分子分解速率最低,表明不同规模模型对计算结果的影响较小。然而,当存在 $\Phi 20$  nm孔洞缺陷时,伴随孔洞的压缩,体系温度出现先增后减的“鼓包”现象,体系压力则出现先减后增,对CL-20和HMX分子的分解产生一定的影响。下面结合孔洞压缩过程瞬态图做

进一步分析。

沿[100]冲击加载含 $\Phi 20$  nm孔洞的CL-20/HMX共晶时,孔洞受压缩初期,模型中各物理量分布如图10所示。沿z轴正向,含缺陷CL-20/HMX共晶分别由固定壁、含孔洞的CL-20/HMX共晶受压区和运动区、空隙区等四部分组成。由图10a可知,波阵面在碰到孔洞时被隔断,然而以冲击波传播方向为参考,孔洞上游壁面和下游壁面附近区域温度均较高(图10b),这是由于这两部分局部区域对应的粒子质点速度和位移均因孔洞存在而增加了自由度,受周围分子的约束减弱而动能增加的缘故。

为详细分析冲击加载CL-20/HMX[100]模型的结构变化,根据孔洞变形阶段,计算了几组典型时刻的密度、温度和压力的瞬态分布,结果如图11所示。选

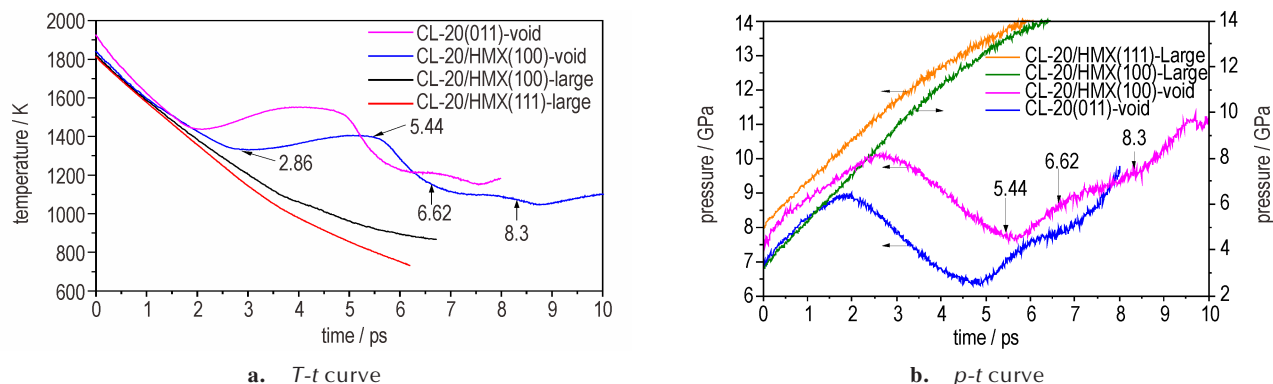


图8 沿[100]和[111]冲击加载含 $\Phi 20$  nm缺陷CL-20/HMX共晶模型温度和压力随时间的变化规律

Fig.8 Evolution of temperature and pressure along the [100] and [111] shocks in CL-20/HMX cocrystal with 20 nm diameter void

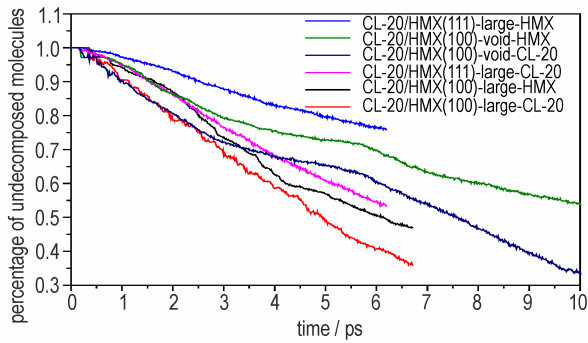


图9 不同CL-20/HMX模型中未分解CL-20和HMX分子数的变化规律

Fig.9 Evolution of percentage of undecomposed CL-20 and HMX molecules in different CL-20/HMX models

取的典型时刻已标注于图8中,即2.86 ps对应于图10中时刻,5.44 ps对应于孔洞临近闭合时刻,6.62 ps对应于近球形孔洞塌缩“热点”产生的应力波正追赶冲击波的时刻,8.30 ps对应于孔洞塌缩热点产生的应力波和之前冲击波复合形成的加强型冲击波继续向前传播的某一时刻。由图8~图11a所展示的孔洞塌缩过程和后效分析可知,孔洞塌缩过程导致孔洞上游壁面和下游壁面获得较高的质点速度,两者是相对运动,孔洞塌缩的过程产生较高的温度、降低局部压力、减弱CL-20和HMX分子的分解。在图11b中,孔洞闭合后,以孔洞闭合位置为中心产生新热点,此时CL-20和

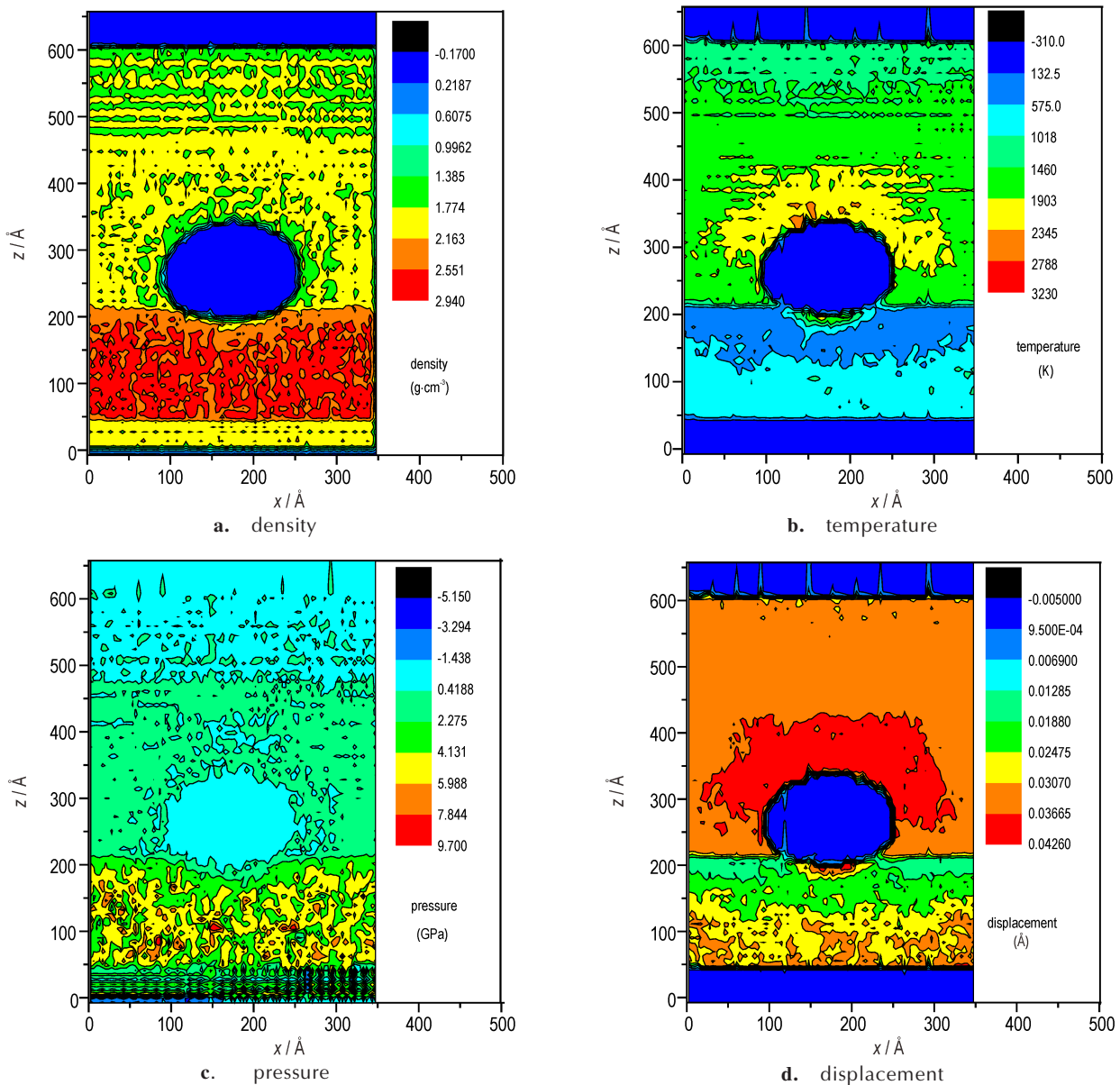


图10 沿[100]方向冲击加载含 $\Phi 20$  nm缺陷CL-20/HMX共晶时孔洞受压缩初期各物理量的瞬态变化

Fig.10 Evolution of various parameters of CL-20/HMX with 20 nm diameter void along the [100] shock direction at initial stage, which includes (a) density; (b) temperature; (c) pressure; (d) displacement



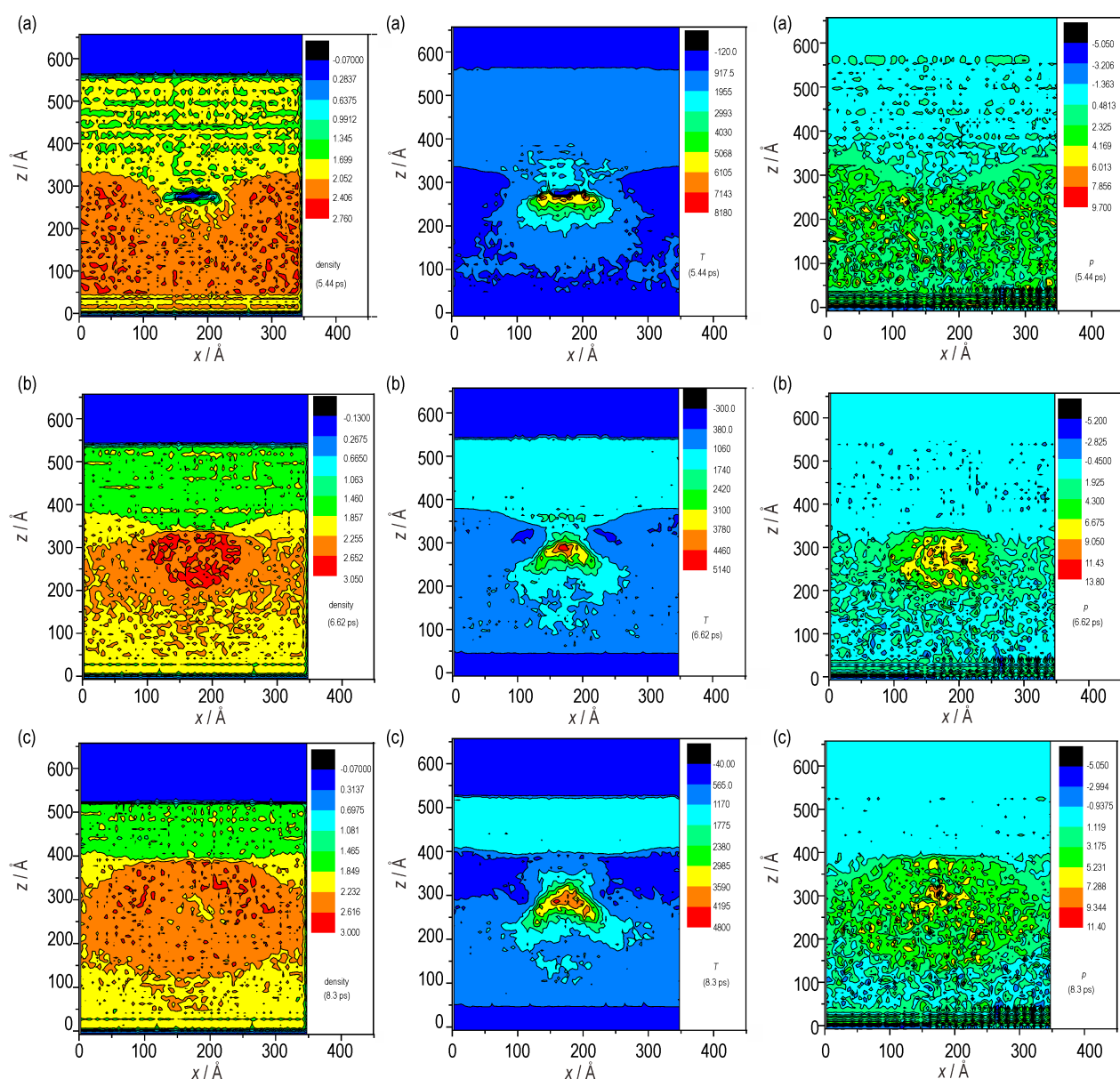


图 11 沿[100]冲击加载含 $\Phi 20$  nm缺陷CL-20/HMX共晶时三个时刻(a)5.44 ps、(b)6.62 ps和(c)8.3 ps下密度、温度和压力的瞬态变化规律

Fig.11 Evolution of density, temperature, and pressure of CL-20/HMX with 20 nm diameter void along the [100] shock direction at (a) 5.44 ps, (b) 6.62 ps, and (c) 8.3 ps

HMX分子的分解速率明显提高,形成了更高的温度和压力区并向周围扩散。在图11c中,当孔洞塌缩热点产生的应力波和之前冲击波复合时形成了加强型冲击波,继续向前传播。从新热点到两波平齐,含 $\Phi 20$  nm孔洞的CL-20模型需要1.61 ps,而CL-20/HMX模型则需要1.92 ps。

由孔洞塌缩形成热点过程可知,孔洞缺陷首先造成受力结构变化,以 $2 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ 质点速度冲击下 $\Phi 20$  nm孔洞周围结构没有产生射流现象,而是粘塑性收缩过程,然后孔洞闭合产生的高温高压条件和结

构上的粘塑性变形均有效促使CL-20和HMX分子发生快速的化学分解,孔洞塌缩新热点的形成反过来进一步增强了冲击加载过程。

## 4 结论

采用反应分子动力学方法,探讨了有无缺陷CL-20/HMX共晶在冲击加载下发生的力-热结构变化和随后的初始化学反应过程。结果表明:

(1) ReaxFF-Ig和ReaxFF-2018均能够较好的描述



CL-20、HMX以及CL-20/HMX共晶的晶格参数、密度。与ReaxFF-Ig相比,利用ReaxFF-2018计算的CL-20/HMX共晶高压物理特性值更接近于DFT-D计算值。

(2)利用动量镜原理产生平面反射波后,在最大压缩点增加一静止活塞,可有效阻止稀疏波进入波后区域,有利于分析结构塑性变形情况或化学反应过程,不仅可实现高速冲击加载过程模拟,也能够实现低速撞击过程模拟,具有较大应用潜力。

(3)冲击加载无缺陷CL-20、HMX和CL-20/HMX共晶时,CL-20比HMX的分解速度快,CL-20/HMX共晶的分解速度接近HMX。和[111]晶向相比,沿[100]晶向冲击加载CL-20/HMX共晶分解更快,这与CL-20和HMX分子层的交替排布以及能否产生滑移等因素有关。

(4)以 $2\text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ 质点速度冲击下 $\Phi 20\text{ nm}$ 孔洞周围结构没有产生射流现象,而是粘塑性收缩过程。孔洞塌缩形成的高温高压条件和结构上的粘塑性变形有效促使CL-20和HMX分子发生快速的分解,孔洞塌缩新热点的形成进一步增强了冲击加载过程。

#### 参考文献:

- [1] Anderson S R, Am Ende D J, Salan J S, et al. Preparation of an energetic-energetic cocrystal using resonant acoustic mixing [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2014, 39 (5): 637-640.
- [2] Bolton O, Simke L R, Pagoria P F, et al. High power explosive with good sensitivity: A 2:1 cocrystal of CL-20: HMX [J]. *Crystal Growth & Design*, 2012, 12: 4311-4314.
- [3] Gao B, Wang D J and Zhang J. Facile, continuous and large-scale synthesis of CL-20/HMX nano co-crystals with high-performance by ultrasonic spray-assisted electrostatic adsorption method [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2: 19969-19974.
- [4] Ghosh M, Sikder A K, Banerjee S, et al. Studies on CL-20/HMX(2:1) cocrystal: a new preparation method and structural and thermokinetic analysis [J]. *Crystal Growth & Design*, 2018, 18(7): 3781-3793.
- [5] 屈蓓,唐秋凡,李吉祯,等. 分子动力学及热力学方法研究CL-20与推进剂主要组分的相互作用 [J]. *固体火箭技术*, 2017, 40(4): 476-483.  
QU Bei, TANG Qiu-fan, LI Ji-zhen, et al. Interaction of CL-20 with solid propellant components by molecular dynamics simulation and thermal analysis method [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2017, 40(4): 476-483.
- [6] Xue X G, Ma Y, Zeng Q, et al. Initial decay mechanism of the heated CL-20/HMX cocrystal: a case of the cocrystal mediating the thermal stability of the two pure components [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121: 4899-4908.
- [7] Zhang C Y, Xue X G, Cao Y F, et al. Toward low-sensitive and high-energetic co-crystal II: structural, electronic and energetic features of CL-20 polymorphs and the observed CL-20-based energetic-energetic co-crystals [J]. *Cryst Eng Comm*, 2014, 16: 5905-5916.
- [8] 曹霞,向斌,张朝阳. 炸药分子和晶体结构与其感度的关系 [J]. *含能材料*, 2012, 20(5): 643-649.  
CAO Xia, XIANG Bin, ZHANG Chao-yang. Review on relationships between the molecular and crystal structure of explosives and their sensitivities [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2012, 20(5): 643-649.
- [9] 肖鹤鸣,朱卫华,肖继军,等. 含能材料感度判别理论研究-从分子、晶体到复合材料 [J]. *含能材料*, 2012, 20(5): 514-527.  
XIAO He-ming, ZHU Wei-hua, XIAO Ji-jun, et al. Theoretical studies on sensitivity criterion of energetic materials- from molecules, crystals, to composite materials [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2012, 20 (5): 514-527.
- [10] 肖继军,李金山. 单体炸药撞击感度的理论判别-从热力学判据到动力学判据 [J]. *含能材料*, 2002, 10(4): 178-181.  
XIAO Ji-jun, LI Jin-shan. Theoretical identification for impact sensitivity- from thermodynamic judge to kinetic judge [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2002, 10(4): 178-181.
- [11] 陶俊,王晓峰,赵省向,等. CL-20/HMX共晶与共混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.
- [12] Jaramillo E, Sewell T D and Strachan A. Atomic-level view of inelastic deformation in a shock loaded molecular crystal [J]. *Physical Review B*, 2007, 76: 064112.
- [13] Cawkwell M J, Ramos K J, Hooks D E, et al. Homogeneous dislocation nucleation in cyclotrimethylene trinitramine under shock loading [J]. *Journal of Applied Physics*, 2010, 107: 063512.
- [14] Cawkwell M J, Sewell T D, Zhang L Q, et al. Shock-induced shear bands in an energetic molecular crystal: application of shock-front absorbing boundary conditions to molecular dynamics simulations [J]. *Physical Review B*, 2008, 78: 014107.
- [15] 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]. *Journal of Chemical Physics*, 2009, 131: 034712.
- [16] Eason R M and Sewell T D. Shock-induced inelastic deformation in oriented crystalline pentaerythritol tetranitrate [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116: 2226-2239.
- [17] Shan T R, Wixom R R, Mattsson A E, et al. Atomistic Simulation of Orientation Dependence in Shock-induced Initiation of Pentaerythritol Tetranitrate [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2013, 117(3): 928-936.
- [18] 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]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119: 22008-22015.
- [19] Wood M A, Kittell D E, Yarrington C D, et al. Multiscale modeling of shock wave localization in porous energetic material [J]. *Physical Review B*, 2017, 97: 014109.
- [20] Shan T R, Wixom R R and Thompson A P. Extended asymmetric hot region formation due to shockwave interactions follow-

- ing void collapse in shocked high explosive [J]. *Physical Review B*, 2016, 94: 054308.
- [21] Nielson A T, Chafin A P, Christian S L. Synthesis of polyaza-polycyclic caged polynitramines [J]. *Tetrahedron*, 1998, 54: 11793–11812.
- [22] Choi C S, Boutin H P. A study of the crystal structure of  $\beta$ -cyclotetramethylene tetranitramine by neutron diffraction [J]. *Acta Crystallographica*, 1970, 6(9): 1235–1240.
- [23] van Duin A C T, Dasgupta S, Lorant F, et al. ReaxFF: a reactive force field for hydrocarbons [J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2001, 105(41): 9396–9409.
- [24] Strachan A, Kober E M, van Duin A C T, et al. Thermal decomposition of RDX from reactive molecular dynamics [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2005, 122(5): 054502.
- [25] Liu L C, 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]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2011, 115(40): 11016–11022.
- [26] Nosé S. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1984, 81: 511–519.
- [27] 任晓婷, 杨利, 张国英, 等. TATB 晶体形貌的计算模拟 [J]. *火炸药学报*, 2010, 33(6): 43–46.
- REN Xiao-ting, YANG Li, ZHANG Guo-ying, et al. Computational simulation of the crystal morphology of TATB [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2010, 33(6): 43–46.
- [28] Wang N, Cheng J, Li H B, et al. Dynamic evolution of aluminum particles subjected to RDX impact [J]. *Chemical Physics Letters*, 2018, 695: 79–89.
- [29] An Q, Liu Y, Zybin S V, et al. Anisotropic shock sensitivity of cyclotrimethylene trinitramine (RDX) from compress-and-shear reactive dynamics [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116: 10198–10206.
- [30] 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]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(24): 13735–13742.
- [31] Plimpton S. Parallel algorithms for short-range molecular dynamics [J]. *Journal of Computational Physics*, 1995, 117: 1–19.
- [32] Grimme S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction [J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2006, 27(15): 1787–1799.
- [33] Islam M M and Strachan A. Reactive molecular dynamics simulations to investigate the shock response of liquid nitromethane [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123: 2613–2626.

## Simulation on Mechanic-thermal-chemical Response of CL-20/HMX Cocrystal under Shock Loading

WANG Ning<sup>1,2</sup>, SU Jing<sup>1,2</sup>, GUAN Hong-bo<sup>1</sup>, CHENG Jie<sup>3</sup>, CHENG Li-guo<sup>1,2</sup>, LI Jun<sup>1</sup>

(1. Hubei Institute of Aerospace Chemotechnology, Xiangyang 441003, China; 2. Science and Technology on Aerospace Chemical Power Laboratory, Xiangyang 441003, China; 3. Hubei Hangpeng Chemical Power Technology Co., Ltd, Xiangyang 441003, China)

**Abstract:** In order to analyze the mechanism of shock sensitivity of CL-20/HMX cocrystal close to that of HMX, ReaxFF molecular dynamics simulation was used to investigate the mechanical-thermal structural changes and subsequent initial chemical reactions in CL-20/HMX cocrystals with or without voids. The structural deformation and subsequent chemical reaction process are effectively analyzed by using the momentum mirror model combined with shock-front absorbing boundary condition. When shocks subjected to CL-20, HMX, and CL-20/HMX, it is found that the decomposition speed of CL-20 is faster than that of HMX, while CL-20/HMX's decomposition speed is very close to HMX's. Besides, the decomposition speed of CL-20/HMX [100] shocks is faster than [111] shocks. This phenomenon is related to alternative arrangement of CL-20 and HMX molecular layers and the relative slip amount. When CL-20/HMX with 20 nm diameter void is shocked along the [100] direction at particle velocity of  $2 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$ , hydrodynamic jet collapse does not occur instead of viscoplastic pore collapse. It largely promotes the rapid decomposition of CL-20 and HMX molecules in the high temperature and high pressure conditions formed by pore collapse and the viscoplastic deformation of crystal structure. A new hot spot formation from the void collapse further enhances the shock loading process.

**Key words:** hexanitrohexaazaisowurtzitane/octogen (CL-20/HMX); shock; slip; crystal defect; hot spot

**CLC number:** Tj55; O64

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2021021

(责编: 姜梅)