

文章编号: 1006-9941(2024)01-0065-11

# 含孔洞炸药晶体 HMX 冲击响应的分子动力学模拟

周婷婷, 楼建锋

(北京应用物理与计算数学研究所, 北京 100094)

**摘要:** 动载荷下炸药晶体缺陷与热点形成的关联是当前含能材料领域的研究热点之一, 理解热点形成机制及其对炸药起爆和感度的影响对于炸药安全性评估和研制安全弹药至关重要。本研究采用 ReaxFF 反应力场和分子动力学方法, 对含圆柱形孔洞的炸药单晶奥克托金(HMX)在冲击载荷下的动态响应进行了研究, 并探究了孔洞尺寸和双孔洞的影响。结果表明, 冲击载荷下孔洞的塌缩过程分为 3 个阶段, 即孔洞上游的塑性变形、上游原子向孔洞中心和下游运动形成流动原子、流动原子与下游碰撞。热点形成的主要机制是流动原子与下游碰撞使得动能转换为热能导致温度快速升高。热点的高温诱发了局部化学反应, HMX 分子中 N-NO<sub>2</sub> 键断裂生成 NO<sub>2</sub> 是主要的初始反应机制。圆柱形孔洞的塌缩过程和热点形成机制与球形孔洞是相似的, 但圆柱形孔洞的汇聚效应更弱、形成的流动原子速度更低, 导致热点温度显著降低、化学反应更弱。此外, 圆柱形孔洞在塌缩过程中在其周围形成了剪切带, 这在球形孔洞中没有出现。随着孔洞尺寸的增大, 流动原子的速度提高、剪切带变宽、热点温度升高且面积增大, 进而引发了更剧烈的化学反应。对于沿冲击方向排布相距一个孔洞半径的双孔洞, 孔洞塌缩过程与单孔洞是类似的, 但由于冲击波在传过上游孔洞后压力有所降低, 导致下游孔洞在塌缩过程中形成的流动原子速度更小、热点温度更低。本研究有助于深入理解晶体缺陷对炸药热点形成与起爆机理的作用, 为宏观理论建模提供物理机制与规律认识。

**关键词:** 炸药; 孔洞; 热点; 化学反应; 分子动力学

中图分类号: TJ55; O369

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2023167

## 0 引言

弹药的安全性是当前军事和民用领域备受关注的重要问题, 研制高能低感单质炸药是实现安全弹药的关键技术之一<sup>[1]</sup>。已有研究表明, 单质炸药的晶体特性如内部缺陷、表面形状和粗糙度、以及颗粒度等对炸药的性能如感度、强度等有着显著的影响<sup>[2-8]</sup>。冲击波感度实验研究表明, 炸药感度与晶体内部缺陷的数量和体积存在明显的依赖性, 这可能与缺陷有助于热点形成有关。Stoltz 等<sup>[9]</sup>研究了黑索今(RDX)晶体内部孔洞尺寸(10 Å~20 μm)对炸药冲击波感度的影响, 结果表明炸药的起爆压力随孔洞尺寸的增加而显著降低(从 5.17 GPa 减小到 2.39 GPa)。花成等<sup>[10]</sup>的研究

也发现主炸药 RDX 或奥克托金(HMX)晶体的缺陷数量和尺寸对高聚物粘结炸药(PBX)冲击波感度影响较大, 感度随缺陷尺寸的增大、数量的增多而升高。但也有研究发现, RDX 晶体的内部孔洞与感度没有直接关系, 而晶体表面的不平整度与感度直接相关, 特别是颗粒较小时, 其关联性更强<sup>[11-13]</sup>。van der Steen 等<sup>[14]</sup>为了降低 RDX 晶体的冲击波感度, 对晶体表面进行了光滑及球形化处理, 使其引爆压力从 3.3 GPa 增加到 3.9 GPa。

理解热点形成机制及其对炸药起爆的作用对于炸药感度评估和安全弹药的研制至关重要<sup>[15]</sup>。然而, 由于炸药的不透明性以及内部缺陷的极小空间尺度(微纳米), 冲击载荷所涉及的高温、高压、高应变率等极端条件, 以及炸药内部发生的复杂且快速(纳秒)的物理化学变化<sup>[16-18]</sup>, 使得相关问题的研究具有很强的挑战性。实验方面, 采用高速摄影等技术, Proud 等<sup>[19]</sup>获得了冲击下硝铵的热点形成、扩展及熄灭图像, Ramaswamy 等<sup>[20]</sup>获得了激光加载下 RDX 单晶中的热点生成演化图像。Bassett 等<sup>[21]</sup>通过光谱测试获得了冲击

收稿日期: 2023-08-11; 修回日期: 2023-10-29

网络出版日期: 2023-11-13

作者简介: 周婷婷(1986-), 女, 副研究员, 主要从事极端条件下材料热力学与化学响应研究。e-mail: zhou\_tingting@iapcm.ac.cn

通信联系人: 周婷婷(1986-), 女, 副研究员, 主要从事极端条件下材料热力学与化学响应研究。e-mail: zhou\_tingting@iapcm.ac.cn

引用本文: 周婷婷, 楼建锋. 含孔洞炸药晶体 HMX 冲击响应的分子动力学模拟[J]. 含能材料, 2024, 32(1):65-75.

ZHOU Ting-ting, LOU Jian-feng. Molecular Dynamic Studies on the Shock Responses of Energetic Crystal HMX with Cylindrical Voids[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2024, 32(1):65-75.

载荷下 PBX 炸药中的热点温度和密度演化。傅华等<sup>[22]</sup>采用显微镜头、光纤传像束、高速相机相结合的拍摄方法、以及热电偶测温技术,获得了飞片撞击下 PBX 炸药内部直径 500  $\mu\text{m}$  的孔洞塌缩过程图像和温升历程。程晋明等<sup>[23]</sup>采用 X 射线相衬成像技术获得了不同压力下 PBX 炸药内部缺陷的准静态扩展过程。然而,当前的测试技术还难以对冲击载荷下炸药内部的极小时空尺度的缺陷演化、化学反应和能量释放过程进行直接观测和实时动态诊断。

数值模拟方面,国内外学者采用宏微观模拟方法研究了炸药中的孔洞塌缩和热点形成过程。Austin 等<sup>[24]</sup>研究了约 10 GPa 冲击压力下 HMX 晶体中单孔洞的塌缩、能量聚集和化学反应过程,结果表明孔洞塌缩产生的热点导致了早期的化学反应,剪切带升温对反应的影响很小。Udaykumar 团队<sup>[25-28]</sup>模拟了惰性材料和反应性材料中的孔洞塌缩过程,发现了孔洞塌缩的 3 个阶段和热点形成的 5 个阶段,指出射流的形成导致了内能的显著增大和急剧温升,而多孔洞的排布方式对能量分布和热点温度有显著影响。Michael 和 Nikiforakis<sup>[29-30]</sup>研究了液态硝基甲烷中孔洞塌缩过程和温度演化,发现热点温度比炸药受冲击后的整体温度高两倍以上。Wang 等<sup>[31]</sup>采用考虑炸药晶体各向异性热力学响应的模型和细观有限元模拟,揭示了不同压力下 HMX 晶体内孔洞塌缩的典型特性和机制。傅华等<sup>[32]</sup>采用离散元方法对冲击载荷下 HMX 晶体中孔洞的塌缩过程进行了细观模拟,发现低压下孔洞发生较大的剪切变形、黏塑性功生热产生热点,而高压下孔洞塌缩产生射流是热点形成的主导机制。刘纯等<sup>[33]</sup>采用有限元模拟研究了冲击载荷下 PBX 炸药中椭圆形孔洞的塌缩过程和温度演化,分析了孔洞尺寸、半轴比、偏转角度等的影响。近年来,也有学者开始关注孔洞形貌对热点温度的影响,发现某些几何形貌和取向会更有利于温度的升高<sup>[34-36]</sup>。然而,数值模拟结果显著地依赖于模型、参数以及数值方法的准确性<sup>[37]</sup>,并且它们在微介观尺度和极端加载条件下的适用性等还需进一步验证。

近年来,随着超级计算机技术的发展,分子动力学(Molecular Dynamics, MD)模拟成为研究材料性质的又一有效手段。通过 MD 模拟,可以获得物理量的时空演化信息,为宏观现象提供原子层面的机制与规律认识,弥补实验和宏观数值模拟的不足,并为理论建模提供依据。Tsai 等<sup>[38-39]</sup>采用 MD 模拟研究了固体中缺陷对局部热点形成的作用,发现压缩下缺陷周围的

结构弛豫会使得部分势能转换为原子动能,从而导致局部温度升高并形成热点。Eason 和 Sewell<sup>[40]</sup>研究了冲击载荷下 RDX 晶体中圆柱形孔洞的塌缩过程,发现在强冲击下会形成类似液体的射流。此外,部分学者研究了界面对 PBX 冲击波感度的影响<sup>[41]</sup>,以及冲击作用下 RDX 晶体内剪切带的形成和相变等问题<sup>[42]</sup>。21 世纪初期,加州理工学院的 Goddard 教授课题组<sup>[43]</sup>开发了研究凝聚相体系物理化学过程的 ReaxFF 反应力场,之后该力场被广泛用于炸药化学反应的研究。采用基于 ReaxFF 力场的分子动力学(ReaxFF-MD)方法,Strachan 等<sup>[44]</sup>研究了 RDX 在冲击载荷下的初始化学反应,Budzien 等<sup>[45]</sup>研究了太安(PETN)在冲击载荷下的爆轰过程。Nomura 等<sup>[46]</sup>研究了冲击载荷下 RDX 晶体内部孔洞的塌缩和起爆机理,发现在孔洞处形成的射流和因分子间碰撞激发的振动模式促进了化学反应,提高了炸药感度。An 等<sup>[47-48]</sup>研究了以 RDX、PETN 等为基的 PBX 在冲击载荷下的热点形成和演化,发现在粘结剂与炸药晶体的非平面界面处形成了热点,并认为是界面处的剪切作用使得该处的温度急剧升高。Zhou 等<sup>[49]</sup>通过 ReaxFF-MD 模拟揭示了 HMX 单晶中球形孔洞的塌缩过程、热点形成机制、以及主要的初始化学反应机理,并发现当撞击速度低于  $2 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$  时化学反应均是由局部的热点引发。Huang 等<sup>[50]</sup>研究了 HMX 晶体内孔洞填充物对热点温度和化学反应的影响,发现当孔洞内有氧时会显著提高炸药的冲击感度。Liu 等<sup>[51]</sup>初步探究了强冲击下 RDX 晶体中两个孔洞之间的间距对热点温度和化学反应的影响。

综上,微观模拟可以给出冲击载荷下炸药内部的缺陷演化、热点形成以及化学反应等丰富信息,但当前的研究尚没有对比分析三维球形孔洞与二维圆柱形孔洞的异同,计算模型中的孔洞尺寸也非常小(多为几个纳米),对多个孔洞的研究更是缺乏。因此,本研究在前期研究<sup>[49]</sup>基础上,采用 ReaxFF-MD 方法进一步研究冲击载荷下 HMX 炸药单晶内圆柱形孔洞的塌缩过程、热点形成机制与化学反应机理,揭示球形与圆柱形孔洞的差异,并探究较大孔洞尺寸和双孔洞的影响。本研究有助于深入认识晶体缺陷对炸药热点形成和起爆机理的影响,为宏观理论建模提供物理机制与规律认识,并为高能低感炸药研制提供理论支撑。

## 1 计算方法与模拟细节

采用分子动力学方法和 ReaxFF 反应力场对冲击

载荷下含孔洞缺陷的炸药单晶在冲击载荷下的动态响应进行模拟。ReaxFF 力场采用针对常用单质炸药并考虑长程色散修正的 ReaxFF-Ig 版本<sup>[52]</sup>, 其已广泛应用于凝聚相炸药动力学响应的 MD 模拟, 能够合理描述动态过程中的热力学和化学响应<sup>[47-49, 53]</sup>。MD 模拟采用开源程序 LAMMPS<sup>[54]</sup>。

以  $\beta$ -HMX 炸药单晶为研究对象, 首先以实验获得的单胞结构为基础构建超晶胞, 随后进行结构优化。优化过程如下: 首先采用最速下降法和共轭梯度法使能量在极小点附近快速收敛, 获得零温下的优化结构; 接着采用等温等容系综 (NVT) 将其缓慢升温到常温 300 K 并进行该温度下的结构优化, 降低体系的能量和应力以获得全局的能量最小点和平衡结构; 再采用等温等压系综 (NPT) 在常温常压下对原子坐标和晶胞参数进行优化, 获得该温度和压力下的平衡结构。上述优化过程均采用三维周期性边界条件。

随后, 在晶体内部创建孔洞缺陷。由于炸药是分子晶体, 为避免构建孔洞时将孔洞边界上的分子切开, 需要先确定晶体内各分子的质心, 再以分子质心构成的点阵结构为对象, 删去孔洞内的分子。在前期工作中<sup>[49]</sup>, 我们构建并研究了三维球形孔洞的塌缩过程, 三维模拟所需的计算资源较大。为了揭示二维孔洞和三维孔洞的异同, 并探究较大孔洞尺寸和双孔洞的影响 (均需较大的样品和计算资源), 在本研究中构建了二维圆柱形孔洞。圆柱形孔洞的轴向沿着  $z$  方向, 径向在  $xy$  平面。对单个孔洞, 构建了两个样品 S1 和 S2, 对应的孔洞直径  $d$  分别为 8 nm 和 20 nm。S1 样品在  $x, y, z$  方向的空间尺寸为 27.58, 55.86, 3.61 nm, 原子数约为 57 万。S2 样品在  $x, y, z$  方向的空间尺寸为 55.16, 88.76, 3.61 nm, 原子数约为 182.5 万。对两个孔洞, 构建了一个样品 S3, 孔洞直径  $d$  为 8 nm, 孔洞间距  $h$  为  $0.5d$ , 两个孔洞沿  $y$  方向排布。S3 样品在  $x, y, z$  方向的空间尺寸为 27.58, 66.57, 3.61 nm, 原子数约为 70 万。图 1 给出了 3 个样品的初始结构。

样品中引入孔洞后, 易形成非物理的应力和能量集中, 故采用 NVT 系综对含缺陷样品进行优化以消除这些非物理因素对模拟结果的影响。再去掉冲击方向的周期性边界条件进行短时的结构优化。最后, 施加冲击载荷, 这里采用将样品以一定速度 ( $u_p$ ) 撞击位于边界附件的反射墙来产生冲击波的方式, 如图 1 所示。 $u_p$  沿着  $y$  方向向下运动, 势能墙置于样品下方距离边界 0.5 nm 的位置。当样品接触到反射墙后, 将产生冲击波沿着  $y$  方向向上传播。采用微正则系综 (NVE) 进

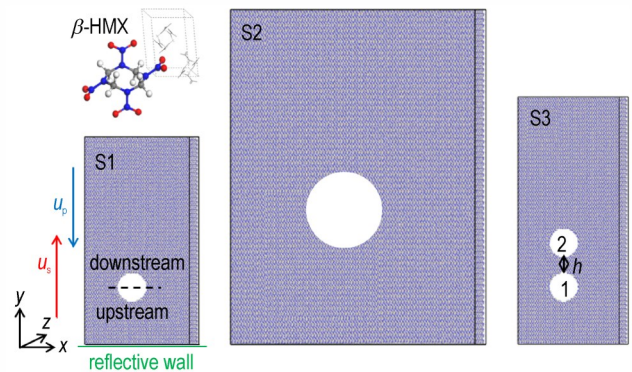


图 1 含圆柱形孔洞的炸药单晶初始结构

Fig.1 Initial single crystal structures of the explosive with cylindrical void

行冲击过程的非平衡 MD 模拟, 冲击方向为非周期性边界条件, 其余方向为周期性边界条件。本研究采用的撞击速度  $u_p = 1 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$ , 冲击压力约为 13 GPa。

为获得热力学量如速度、温度、压力等的变化规律, 在空间进行二维分区统计的方法对 MD 模拟结果进行处理和分析。将样品在  $xy$  平面划分为多个网格, 网格尺寸约为 1.5 nm, 对网格内所有原子的物理量进行统计平均。在不同时刻进行上述分析, 获得物理量的时空分布, 进而获得孔洞塌缩和热点演化过程的信息。对原子键级进行分析, 判断化学键的断裂与生成, 获得化学反应的主要机制及产物随时间的变化。

## 2 结果与讨论

### 2.1 单个孔洞

冲击波在样品中的传播和孔洞塌缩过程如图 2 所示。对 S1 和 S2 样品, 冲击波分别在 2.5 ps 和 6 ps 达到孔洞上游。之后, 冲击波在扫过孔洞的过程中, 波阵面发生弯曲, 逐渐形成 2 个曲面波向孔洞下游传播, 并在孔洞后方相遇, 如图中红色虚线所示。这导致孔洞下游区域尤其是中心线所在方向的原子在较长时间内都没有受到冲击波的作用, 因而保持向下的运动速度使得孔洞下游不再保持半径一致的圆形。S1 和 S2 样品相比可以发现, 波阵面的弯曲现象在孔洞尺寸较大时更加明显。从图 2b 可以看到, 13 ps 时孔洞下游因中心线方向 (图中橙色虚线所示) 的原子持续向下运动而拱起。

冲击波到达孔洞上游边界时, 孔洞上游发生局部塑性变形, 原子速度逐渐增加。由于冲击波波阵面与孔洞界面不是平行的, 冲击波出界面时原子不仅具有沿着冲击波方向的纵向速度, 还具有沿着  $x$  方向的横

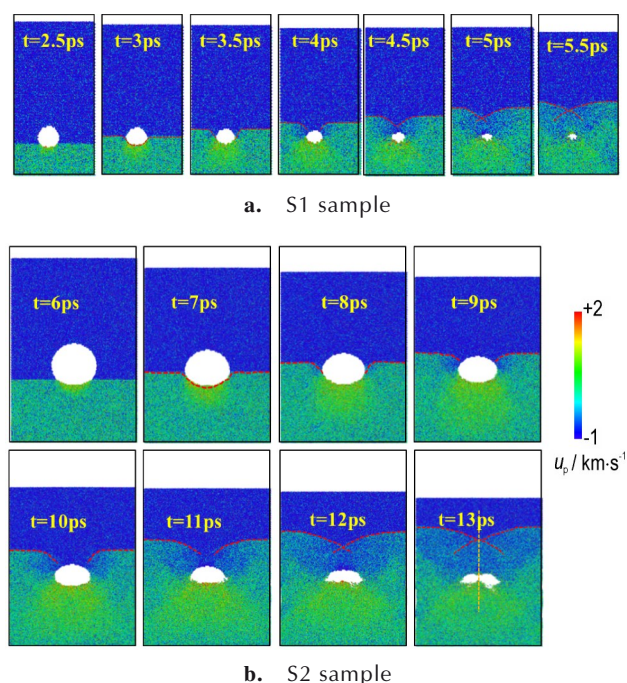


图2 冲击作用下S1和S2样品中孔洞塌缩过程的微结构演化和原子速度分布

**Fig.2** The microstructure evolution and atom velocity distribution during the process of void collapse for S1 and S2 samples under shock loading. The atoms are color coded by the velocity along shock direction

向速度,因此,上游原子会向孔洞中心和下游运动和汇聚。孔洞直径为8 nm时(S1样品),在与孔洞中心线呈约45度角方向的原子被加速到更高的速度,形成两个小突起,最大速度为 $1.17 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ ,如图2a所示。当孔洞直径增大到20 nm时(S2样品),孔洞中心线方向的上游原子被加速到更高的速度,因而逐渐形成平面甚至拱形的流动前沿,最大速度为 $1.62 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ ,如图2b所示。将具有较高速度的原子定义为流动原子,随后这些原子与下游原子碰撞,速度降低。因此,孔洞塌缩过程大致可分为3个阶段,即孔洞上游的塑性变形、上游原子向孔洞中心和下游运动形成流动原子、以及流动原子与下游碰撞。S1和S2样品的孔洞塌缩过程是相同的,但塌缩过程中形成的流动原子在几何结构上会有所差别,流动原子速度随着孔洞尺寸的增大而提高。此外,在本研究的模拟时间内,孔洞没有完全闭合。

在孔洞塌缩的后期观察到剪切带的成核与长大,图3给出了S1和S2样品中剪切带的成核和发展过程。图3中也给出了将样品旋转一定角度后的图像,可以更好地看到剪切带的演化。由图3可知,S1和S2样品

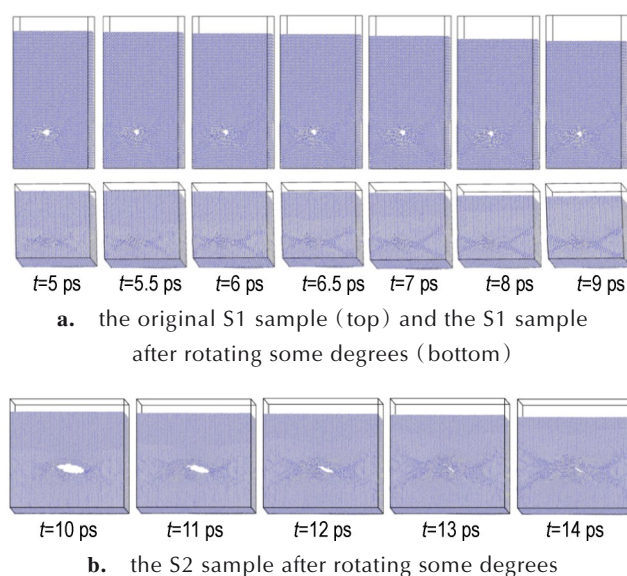


图3 冲击作用下S1和S2样品中孔洞周围剪切带的成核与增长过程

**Fig.3** The snapshots of shear band nucleation and growth for S1 and S2 samples under shock loading

分别在5 ps和10 ps时孔洞周围出现了剪切带,之后进一步长大,分别在约6.5 ps和13 ps时在(110)和(-110)晶面形成4个明显的剪切带。剪切带的形成与孔洞周围具有较高的剪切应力有关,图4给出了2个样品中剪切应力的空间分布随时间的变化。对S1样品(图4a),当 $t \geq 3.5 \text{ ps}$ 后,孔洞周围的剪切应力逐渐增大,在5 ps时达到最大值3.2 GPa。对S2样品(图4b),当 $t \geq 7 \text{ ps}$ 后,孔洞周围的剪切应力逐渐增大,在12 ps时达到最大值3.8 GPa。随着剪切带的发展,剪切应力因炸药分子发生变形而逐渐减小。2个样品相比可以看出,大孔洞的剪切应力更高、作用范围更大,因此,大孔洞所形成的剪切带更宽。

图5给出了S1和S2样品的温度空间分布随时间的变化。在冲击压缩作用下,样品被压缩区域的温度有所升高。当冲击波到达孔洞上游后,因塑性变形导致局部温度进一步升高。当流动原子与孔洞下游碰撞时,原子的动能转换为热能使得温度显著升高,并形成热点。2个样品的热点形成过程和机制是相同的,但S2样品中大孔洞塌缩造成的温升更高,形成的热点面积也更大。这是由于大孔洞塌缩过程中形成的流动原子速度显著高于小孔洞( $1.62 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$  vs  $1.17 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ )、且流动原子数量更多,当这些流动原子与下游碰撞时有更多的动能转换为热能而升温。此外,在2个样品的剪切带区域均观察到一定温升,这与该区域的分子

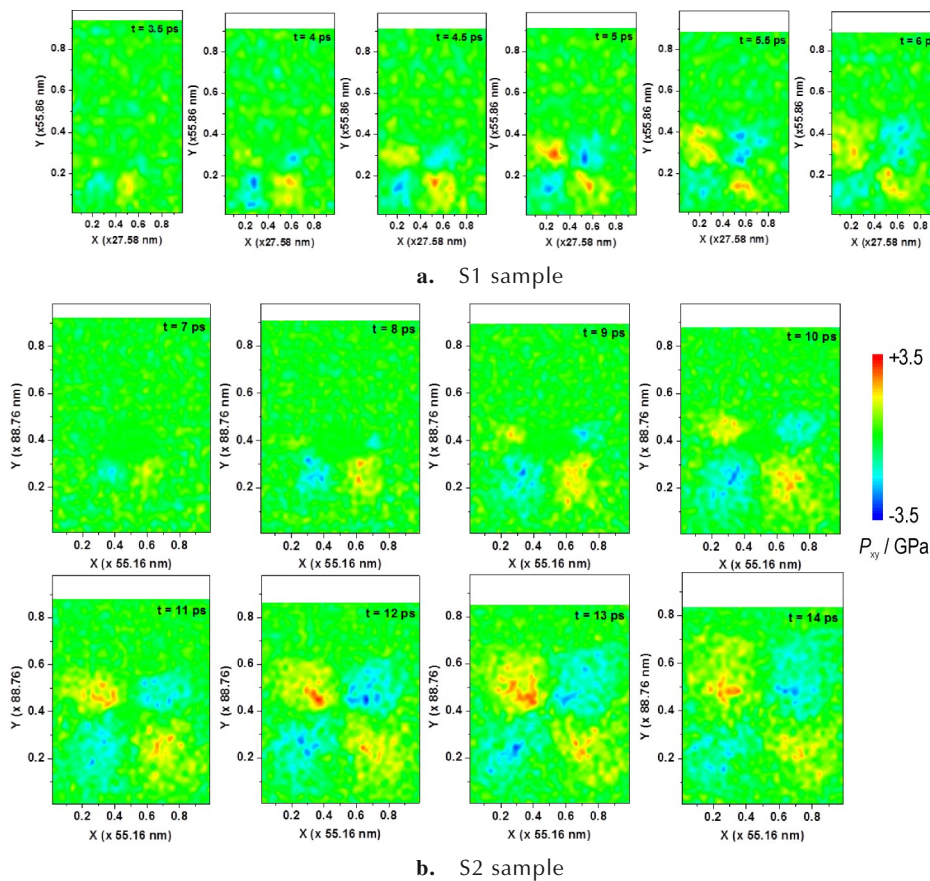


图4 冲击作用下S1和S2样品中剪切应力的空间分布随时间的变化

Fig.4 The spatial distributions of shear stress at typical instants for S1 and S2 samples under shock loading

发生变形而生热相关,但温度均显著低于各自的热点温度。2个样品相比,剪切带的温度没有明显差异。

热点区域的温度随时间的演化如图6所示,可以明确地看到热点形成过程包括3个阶段。对S1样品(图6a),冲击波在约2 ps到达孔洞上游,使得温度从300 K升高到约490 K。之后,上游发生局部塑性变形导致温度缓慢升高,在4 ps时升高到约600 K。随后因能量转换造成显著的温升,在5.5 ps时达到最大值约1340 K,此时热点形成。对S2样品(图6b),冲击波在约5 ps到达孔洞上游,温升与S1样品相同。在第二个阶段,因塑性变形使得温度在11 ps时升高到约710 K,比S1样品更高。在第三个阶段,温度显著升高,在13 ps时达到最大值约2260 K,显著高于S1样品。在第四个阶段温度会有一个快速的降低,这是由于流动原子与下游碰撞后处于显著的热力学不平衡状态,自身会进行弛豫而降低温度。第五个阶段温度缓慢降低,这是由于热点所在的高温区会向周围温度更低的区域进行热传导而降低自身的温度。

随着样品内部温度的升高,化学反应被激发。图7给出了S1和S2样品中主要的反应产物随时间的演化。可以看到,HMX分子中N—NO<sub>2</sub>键断裂生成NO<sub>2</sub>是主要的初始反应产物,其数量最多、出现时间最早。对S1和S2样品,化学反应开始的时间分别为5.4 ps和12.8 ps,这与孔洞接近闭合和热点形成的时间(5.5 ps和13 ps,图中灰色点虚线所示)非常接近,表明是热点的高温激发了局部的化学反应。2个样品相比,S2样品的反应产物种类和数量更多,以NO<sub>2</sub>为例,S2样品中的产物数量约是S1样品的5倍。这表明大孔洞塌缩导致的化学反应更加剧烈,这是由于大孔洞塌缩形成的热点温度更高、面积更大。

在前期工作中<sup>[49]</sup>,我们研究了三维球形孔洞的塌缩与热点形成过程。通过对比发现,二维圆柱形孔洞的塌缩过程与三维球形孔洞是类似的,但是圆柱形孔洞在塌缩过程中的汇聚效应更弱、形成的流动原子的速度更低(1.17 km·s<sup>-1</sup> vs 1.44 km·s<sup>-1</sup><sup>[49]</sup>),且孔洞没有完全闭合。2种孔洞的热点形成过程和机制也是类似的,但由于圆柱形孔洞形成的流动原子速度更低,导

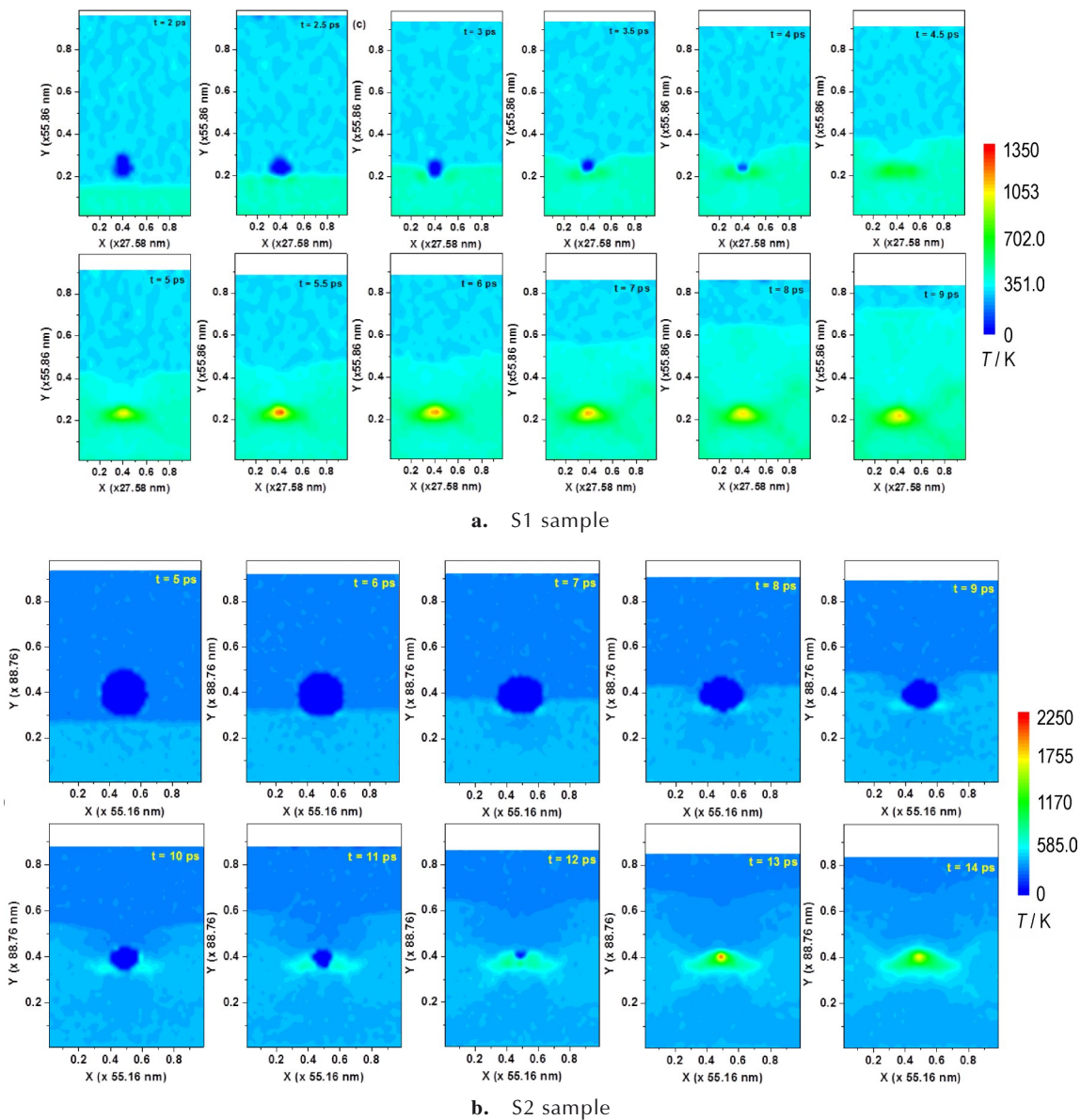


图5 冲击作用下 S1 和 S2 样品中温度的空间分布随时间的变化

Fig.5 The spatial distributions of temperature at typical instants for S1 and S2 samples under shock loading

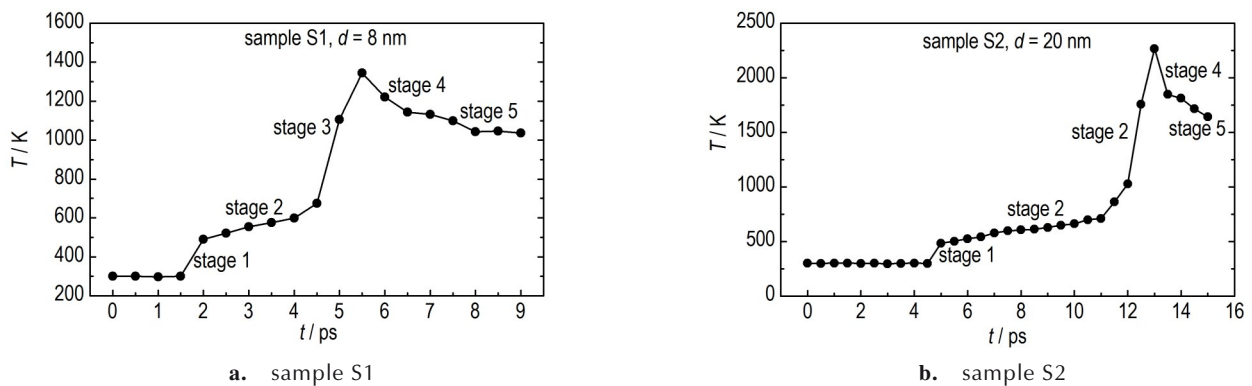


图6 冲击作用下 S1 和 S2 样品中热点区域的温度随时间的演化

Fig.6 The time evolutions of temperature in the hotspot region for S1 and S2 samples under shock loading

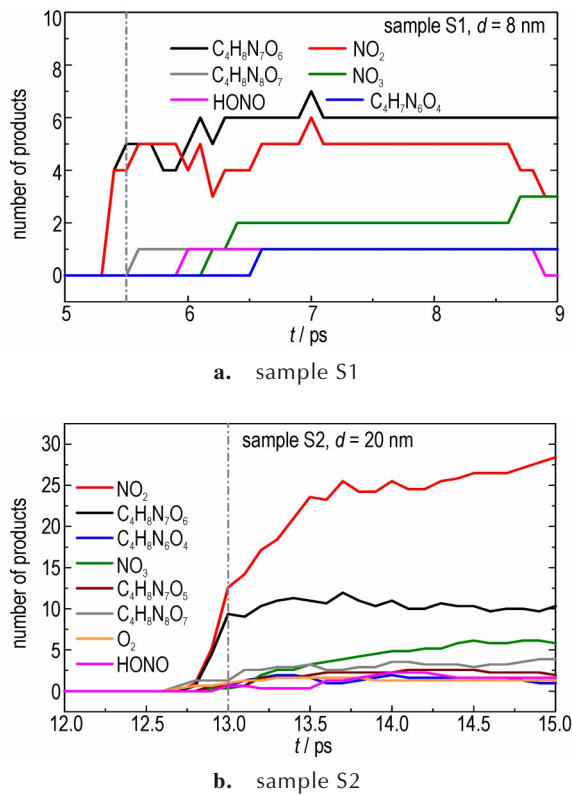


图7 冲击作用下 S1 和 S2 样品中主要的化学反应产物随时间的演化

**Fig.7** The time evolutions of major chemical reaction products for S1 and S2 samples under shock loading (The number of products in S2 is converted to the case when the number of reactants in S2 is the same as that in S1. The dash-dot line indicates the moment of hotspot formation)

致由流动原子与孔洞下游碰撞引起的能量转化而造成的温升更小,因而热点温度明显低于球形孔洞(1340 K vs 2099 K<sup>[49]</sup>)。此外,圆柱形孔洞在塌缩过程中形成的剪切带在球形孔洞的塌缩过程中没有出现。

## 2.2 2个孔洞

图8给出了孔洞间距  $h=0.5d$  时2个孔洞在冲击波传播过程中的塌缩过程和沿冲击方向的原子速度。上游孔洞1的塌缩过程与2.1中所描述的相同,也分为3个阶段,这里不再赘述。当  $t=4.5$  ps 时冲击波已到达下游孔洞2的上游,但由于冲击波经过孔洞1时波阵面发生弯曲,导致孔洞2的上游原子尤其是位于孔洞中心线附近的原子并不能立即受到冲击波的作用,因而该处的原子仍然以  $u_p$  的速度向下运动,在  $t=5$  ps 后才开始获得正向的速度向孔洞2的下游运动。在  $t=6.5$  ps 时,孔洞2的上游原子被加速到最大值,之后与下游原子碰撞,孔洞逐渐塌缩。孔洞2在塌缩过程

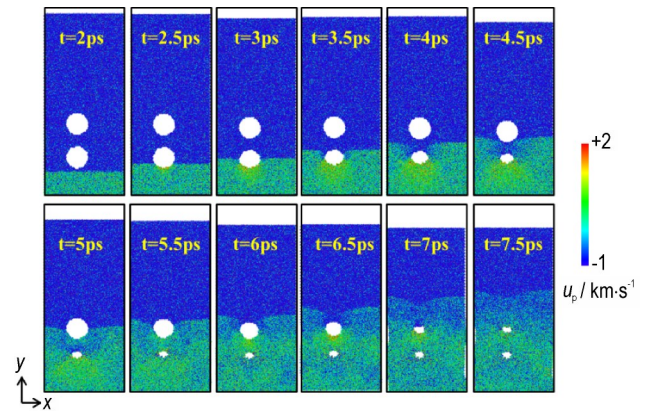


图8 冲击作用下 S3 样品中孔洞塌缩过程的微结构演化和原子速度分布

**Fig.8** The microstructure evolution and atom velocity distribution during the process of void collapse for S3 sample ( $h=0.5d$ ) under shock loading (The atoms are color coded by the velocity along shock direction)

中形成的流动原子速度比孔洞1略低( $1.06 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$  vs  $1.14 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$ ),这是由于冲击波在传过孔洞时会有稀疏波传入样品导致冲击压力降低。通过对压力的分析发现,冲击压力在到达孔洞1时约为13 GPa,在到达孔洞2时衰减至约10 GPa。此外,由于2个孔洞之间距离较近,使得孔洞2的上游原子数量比孔洞1更少,因此形成的流动原子数量也更少。但整体而言,两个孔洞的塌缩过程和机制是类似的。

在孔洞塌缩过程中,2个孔洞周围均形成了剪切带,如图9所示。5 ps 时在孔洞1周围出现较为明显的剪切带,7 ps 之后在孔洞2的上游开始出现剪切带的成核。在模拟时间内,孔洞1周围在(110)和(-110)晶面形成四个明显的剪切带,孔洞2因演化时间更短,孔洞下游的剪切带发展还不够充分。此外,孔洞1下游的剪切带与孔洞2上游的剪切带随时间演化出现相交的现象。

图10给出了S3样品在冲击作用下的温度分布随时间的演化。由图10可以看出,2个孔洞的热点形成过程与机制是相似的,即冲击压缩导致整体温升、孔洞上游塑性变形使得局部温度进一步升高、以及流动原子与下游碰撞使得动能转换为热能导致温度快速升高并形成热点。孔洞1在5.5 ps 形成热点,温度约为1320 K;孔洞2在8 ps 形成热点,温度约为1270 K,比孔洞1略低。这与孔洞2形成的流动原子速度更低且流动原子数量更少相关,导致可转换为热能的动能减少,温升降低。双孔洞塌缩形成的剪切带也具有较高的温度,这与S1样品中的单孔洞类似。

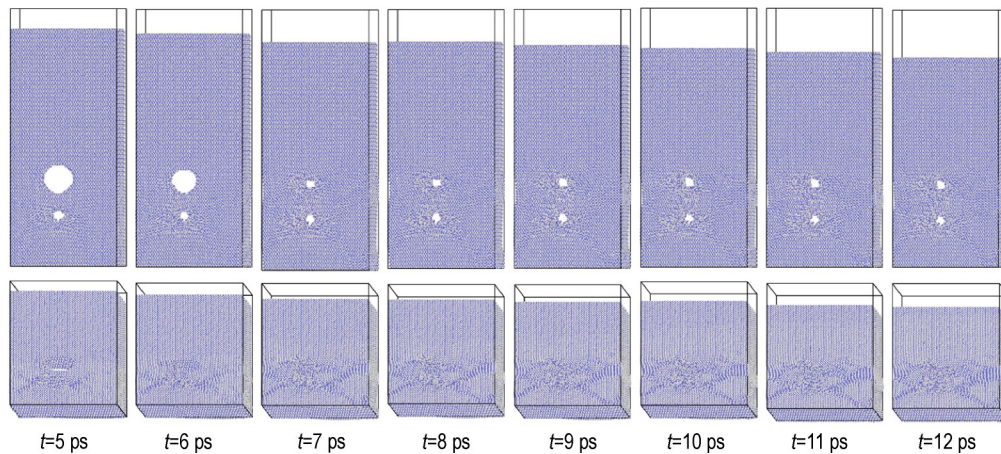


图9 冲击作用下S3样品中孔洞周围剪切带的成核与增长过程

Fig.9 The snapshots of shear band nucleation and growth in the original S3 sample (top) and the S3 sample after rotating some degrees (bottom) under shock loading

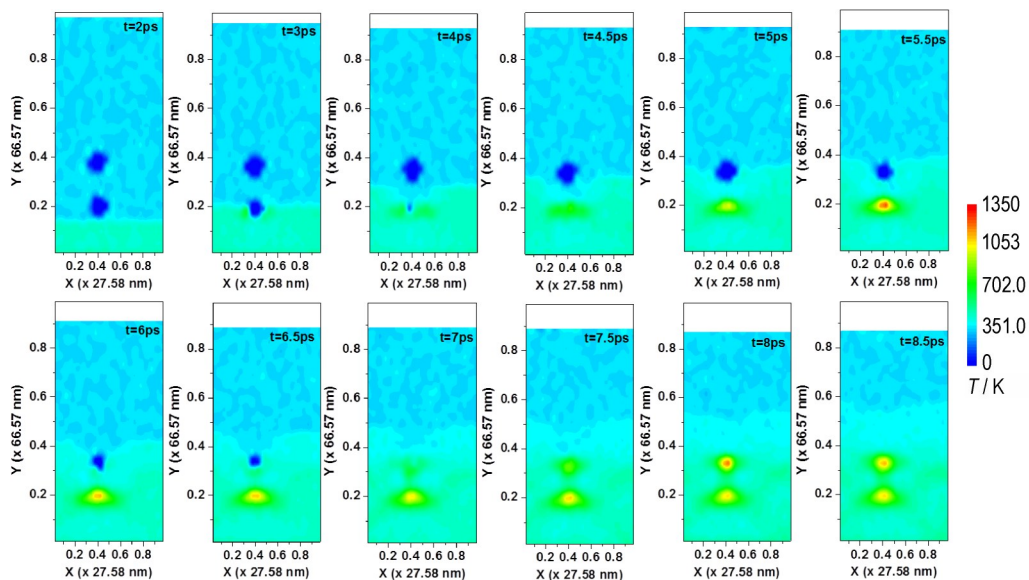


图10 冲击作用下S3样品中温度的空间分布随时间的变化

Fig.10 The spatial distribution of temperature at typical instants for S3 sample under shock loading

在S3样品中,温度升高诱发的主要化学反应仍然是N—N键断裂生成小分子产物 $\text{NO}_2$ ,其随时间的变化如图11所示。由图11可以看出,因孔洞1塌缩形成的热点而引发的N— $\text{NO}_2$ 键断裂发生在5.4 ps,与孔洞接近闭合和热点形成的时间非常接近(图中灰色点虚线所示),这与S1样品相同(图7a)。在8 ps,因孔洞2塌缩形成的热点引发了该区域的化学反应,可以看到 $\text{NO}_2$ 的数量再次开始显著增加,在8.5 ps时达到最大值。2个热点区域产生的 $\text{NO}_2$ 的数量基本相当,因为2个热点的温度差异不大。与单孔洞相比,由于双孔洞的塌缩会形成2个热点,导致样品中化学反应更加显著。

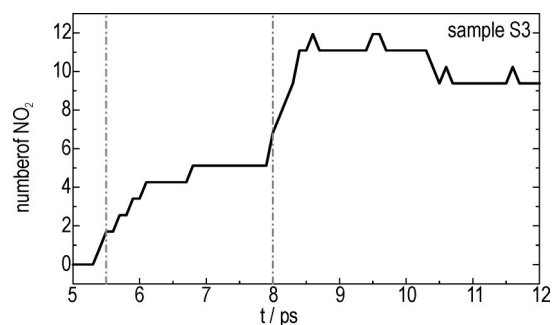


图11 冲击作用下S3样品中反应产物 $\text{NO}_2$ 的数量随时间的演化  
Fig.11 The time evolution of reaction product  $\text{NO}_2$  for S3 sample under shock loading (The number of  $\text{NO}_2$  is converted to the case when the number of reactants in S3 is the same as that in S1. The dash-dot lines indicate the moments of the two hot spots formation)



### 3 结论

采用 ReaxFF 反应力场和 MD 方法,研究了含圆柱形孔洞的炸药单晶 HMX 在冲击载荷下的动态响应,并探究了孔洞尺寸和 2 个孔洞的影响,获得的主要认识包括以下几点。

(1) 冲击载荷下孔洞的塌缩过程分为 3 个阶段,即孔洞上游的塑性变形、上游原子向孔洞中心和下游运动形成流动原子、以及流动原子与下游碰撞。不同尺寸的孔洞在塌缩过程中形成的流动原子在几何结构上会有所差别,流动原子速度随着孔洞尺寸的增大而提高。孔洞塌缩后期在其周围形成了剪切带,这与孔洞周围较大的剪切应力有关。与小孔洞相比,大孔洞周围的剪切应力更高、作用范围更大,因而形成的剪切带更宽。

(2) 孔洞塌缩过程伴随着温度的升高。热点形成过程分为 3 个阶段,即冲击压缩导致的整体温升、孔洞上游塑性变形使得局部温度缓慢升高、以及流动原子与下游碰撞使得动能转换为热能导致温度快速升高。与小孔洞相比,大孔洞塌缩形成的热点温度更高、面积更大,这主要是由于大孔洞的流动原子速度更高、数量更多,导致在与下游碰撞时有更多的动能转换为热能。此外,剪切带因分子变形也具有较高的温度,但显著低于热点温度。

(3) 热点的高温诱发了局部化学反应。HMX 分子中 N—NO<sub>2</sub> 键断裂生成 NO<sub>2</sub> 是主要的初始反应产物,其数量最多、出现时间最早。化学反应开始的时间与热点形成时间非常接近,表明是热点的高温激发了局部的化学反应。与小孔洞相比,大孔洞塌缩引发的化学反应更加剧烈,反应产物的种类和数量均显著增加,这与大孔洞塌缩形成的热点温度更高、面积更大有关。

(4) 二维圆柱形孔洞的塌缩过程和热点形成机制与三维球形孔洞都是相似的,但圆柱形孔洞塌缩的汇聚效应更弱、所形成的流动原子速度更低,导致热点温度明显低于球形孔洞。此外,圆柱形孔洞塌缩过程中形成的剪切带在球形孔洞的塌缩过程中没有出现。

(5) 对于沿冲击方向排布的 2 个孔洞,当 2 个孔洞之间的间距较小(如  $h=0.5d$ ) 时,下游孔洞的塌缩受上游孔洞的影响。冲击波在传过孔洞时波阵面会发生弯曲,且冲击压力有所降低,导致下游孔洞在塌缩过程中形成的流动原子速度有所降低,因而形成的热点温度也更低。对于孔洞间距较大或者孔洞间排布更加复杂的情况,孔洞间的相互影响有待进一步研究。

### 参考文献:

- [1] FRECHE A, AVILES J. Insensitive RDX [C]//Insensitive Munitions & Energetic Materials Technology Symposium. San Antonio, Texas, November 27–30, 2000: 18–22.
- [2] 黄明, 李洪珍, 徐容, 等. 高品质 RDX 的晶体特性及冲击波起爆特性[J]. 含能材料, 2011, 19(6): 621–626.  
HUANG Ming, LI Hong-zhen, XU Rong, et al. Evaluation of crystal properties and initiation characteristics of decreased sensitivity RDX [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2011, 19(6): 621–626.
- [3] VAN DER HEIJDEN A, BOUMA R, VAN DER STEEN A. Physicochemical parameters of nitramines influencing shock sensitivity [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2004, 29(5): 304–313.
- [4] WALLEY S, FIELD J, GREENAWAY M. Crystal sensitivities of energetic materials [J]. *Materials Science & Technology*, 2006, 22: 402–413.
- [5] CAULDER S, MILLER P, GIBSON K, et al. Effect of particle size and crystal quality on the critical shock initiation pressure of RDX/HTPB formulations [C]//Proceedings of 13th Symposium (International) on Detonation, Norfolk, VA, USA, July 23–28, 2006: 656–661.
- [6] JOHANSEN Ø, KRISTIANSEN J, GJERSØE R, et al. RDX and HMX with reduced sensitivity towards shock initiation-RDX and RS-HMX [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2008, 33(1): 20–24.
- [7] 赵国政, 陆明, 芮久后. RDX 晶体结构与性能研究进展[J]. 爆破器材, 2012, 41(6): 9–11.  
ZHAO Guo-zheng, LU Ming, RUI Jiu-hou. Research progress of crystal structure and properties of RDX [J]. *Explosive material*, 2012, 41(6): 9–11.
- [8] 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.
- [9] Stoltz C, Mason B, Hooper J. Neutron scattering study of internal void structure in RDX [J]. *Journal of Applied Physics*, 2010, 107: 103527–1–6
- [10] 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): 152–156.  
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): 152–156.
- [11] CZERSKI H, PROUD W. Relationship between the morphology of granular cyclotrimethylene-trinitramine and its shock sensitivity [J]. *Journal of Applied Physics*, 2007, 102: 113515–1–8.
- [12] LECUME S, SPYCKERELLE C, SOMMER F. Structure of pristine crystal defects revealed by AFM and Microtomography [C]//Shock Compression of Condensed Matter-2003: Proceedings of the Conference of the American Physical Society Topical Group on Shock Compression of Condensed Matter. AIP Conference proceedings, 2004: 997–1000.
- [13] BELLITTO V, MELNIK M. Surface defects and their role in the shock sensitivity of cyclotrimethylene-trinitramine [J]. *Applied*

- Surface Science*, 2010, 256: 3478–3481.
- [14] VAN DER STEEN A, DUVALOIS W, HORDIJK A. Crystal quality and less sensitive explosives [C]//Insensitive Munitions Technology Symposium, Williamsburg, VA, USA, June 16–18, 1992: 203–210.
- [15] ZHONG K, BU R P, JIAO F B, et al. Toward the defect engineering of energetic materials: A review of the effect of crystal defects on the sensitivity [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 429: 132310.
- [16] DREGER A. Understanding shock-induced changes in molecular crystals[A]. Peiris S M, Piermarini G J. Static compression of energetic materials[M]. Berlin: Springer-Verlag, 2008: 219.
- [17] BAER M R. Mesoscale Modeling of shocks in heterogeneous reactive materials [M]. Heidelberg: Springer, 2007: 321–356.
- [18] 段卓平, 白志玲, 黄风雷. 非均质固体炸药冲击起爆与爆轰研究进展[J]. 火炸药学报, 2020, 43(3): 237–253.  
DUAN Zhuo-ping, BAI Zhi-ling, HUANG Feng-lei. Advances in shock initiation and detonation of heterogeneous solid explosives [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2020, 43(3): 237–253.
- [19] PROUD W G, KIRBY I J, FIELD J E. The nature, number and evolution of hot-spots in ammonium nitrate [J]. *AIP Conference Proceedings*, 2004, 706(1): 1017–1020.
- [20] RAMASWAMY A L, FIELD J E. Laser-induced ignition of single crystals of the secondary explosive cyclotrimethylene trinitramine [J]. *Journal of Applied Physics*, 1996, 79(8): 3842–3847.
- [21] BASSETT W P, JOHNSON B P, SALVATI L, et al. Hot-spot generation and growth in shocked plastic-bonded explosives studied by optical pyrometry [J]. *Journal of Applied Physics*, 2019, 125: 215904.
- [22] 傅华, 李涛, 吴廷烈, 等. 冲击作用下 PBX 炸药预制孔洞塌陷过程的实验探索[J]. 高压物理学报, 2015, 29(4): 268–272.  
FU Hua, LI Tao, WU Ting-lie, et al. Experiment of cavity collapse process in plastic-bonded explosives under shock loading [J]. *Chinese Journal of High Pressure Physics (Gaoya Wuli Xuebao)*, 2015, 29(4): 268–272.
- [23] 程晋明, 傅华, 叶雁, 等. 基于 X 射线同轴相衬成像的炸药缺陷准静态扩展过程诊断[J]. 高压物理学报, 2016, 30(5): 353–357.  
CHENG Jin-Ming, FU Hua, YE Yan, et al. Diagnosis of quasi-static evolution of defects in explosives using X-ray in-line phase-contrast imaging [J]. *Chinese Journal of High Pressure Physics (Gaoya Wuli Xuebao)*, 2016, 30(5): 353–357.
- [24] AUSTIN R A, BARTON N R, HOWARD W M. Modeling pore collapse and chemical reactions in shock-loaded HMX crystals [J]. *Journal of Physics Conference Series*, 2014, 500(5): 052002.
- [25] TRAN L, UDAYKUMAR H S. Simulation of void collapse in an energetic material, part I : inert case [J], *Journal of Propulsion and Power*, 2006, 22(5): 947–958.
- [26] TRAN L, UDAYKUMAR H S. Simulation of void collapse in an energetic material, part II : reactive case [J], *Journal of Propulsion and Power*, 2006, 22(5): 959–974.
- [27] KAPAHI K, UDAYKUMAR H S. Three-dimensional simulations of dynamics of void collapse in energetic materials [J], *Shock Waves*, 2015, 25: 177–187.
- [28] KAPAHI K, UDAYKUMAR H S. Dynamics of void collapse in shocked energetic materials: physics of void-void interactions [J]. *Shock Waves*, 2013, 23: 537–558.
- [29] MICHAEL L, NIKIFORAKIS N. The evolution of the temperature field during cavity collapse in liquid nitromethane, part I : Inert case [J]. *Shock Waves*, 2019, 29(1): 153–172.
- [30] MICHAEL L, NIKIFORAKIS N. The evolution of the temperature field during cavity collapse in liquid nitromethane, part II : Reactive case [J]. *Shock Waves*, 2019, 29(1): 173–191.
- [31] WANG X J, DUAN Z P, BAI Z L, et al. Crystal-scale modeling of pore collapse in cyclotetramethylene tetranitramine (HMX) under different shock strengths [J]. *Mechanics of Materials*, 2022, 174: 104457.
- [32] 傅华, 赵峰, 谭多望. 冲击作用下 HMX 晶体孔洞塌缩热点生成机制的细观数值模拟 [J]. 高压物理学报, 2011, 25(1): 8–14.  
FU Hua, ZHAO Feng, TAN Duo-wang. Mesoscale simulation of cavity collapse hot spot mechanism in HMX under shock loading [J]. *Chinese Journal of High Pressure Physics (Gaoya Wuli Xuebao)*, 2011, 25(1): 8–14.
- [33] 刘纯, 欧卓成, 段卓平, 等. 动态加载下高聚物粘结炸药中椭圆孔洞坍塌引起的热点温度及其半经验解析表达 [J]. 兵工学报, 2022, 43(1): 57–68.  
LIU Chun, OU Zhuo-cheng, DUAN Zhuo-ping, et al. Hot spot temperature resulting from elliptical void collapse in PBX under dynamic loading and its semi-empirical analytical expression [J]. *Acta Armamentarii*, 2022, 43(1): 57–68.
- [34] LEVESQUE G A, VITELLO P. The effect of pore morphology on hot spot temperature [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2015, 40(2): 303–308.
- [35] RAI N K, SCHMIDT M J, UDAYKUMAR H S. Collapse of elongated voids in porous energetic materials: Effects of void orientation and aspect ratio on initiation [J]. *Physical Review Fluids*, 2017, 2(4): 043201.
- [36] SPRINGER H J, BASTEA S, NICHOLS A L. Nichols AL. Modeling the effects of shock pressure and pore morphology on hot spot mechanisms in HMX [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2018, 43(8): 805–817.
- [37] MA R, SUN W C, PICU C R. Atomistic-model informed pressure-sensitive crystal plasticity for crystalline HMX [J]. *International Journal of Solids and Structures*, 2021, 232: 111170.
- [38] TSAI D. 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.
- [39] TSAI D, ARMSTRONG R. Defect-enhanced structural relaxation mechanism for the evolution of hot spots in rapidly compressed crystals [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1994, 98(43): 10997–11000.
- [40] EASON M, SEWELL T D. Molecular dynamics simulations of the collapse of a cylindrical pore in the energetic material a-RDX [J]. *Journal of Dynamic Behavior of Materials*, 2015, 1: 423–438.
- [41] SHI Y, BRENNER D. Molecular simulation of the influence of interface faceting on the shock sensitivity of a model plastic bonded explosive [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2008, 112(47): 14898–14904.
- [42] BEDROV D, HOOPER J, SMITH G, 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: 034712-1-12.
- [43] VAN DUIN A, DASGUPTA S, LORANT F, et al. ReaxFF: A

- reactive force field for hydrocarbons [J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2001, 105(41): 9396–9409.
- [44] STRACHAN A, VAN DUIN A, DASGUPTA S, et al. Shock waves in high-energy materials: The initial chemical events in nitramine RDX [J]. *Physical Review Letters*, 2003, 91(9): 098301-1-4.
- [45] BUDZIEN J, THOMPSON A, ZYBIN S. Reactive molecular dynamics simulations of shock through a single crystal of pentae-rythritol tetranitrate[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2009, 113: 13142–13151.
- [46] NOMURA K, KALIA R, NAKANO A, et al. Reactive nanojets: Nanostructure-enhanced chemical reactions in a defected energetic crystal[J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 91(18): 183109.
- [47] AN Q, ZYBIN S V, GODDARD III W, et al. Elucidation of the dynamics for hot-spot initiation at nonuniform interfaces of highly shocked materials [J]. *Physical Review B*, 2011, 84(22): 220101R.
- [48] AN Q, GODDARD III W, ZYBIN S V, et al. Highly shocked polymer bonded explosives at a nonplanar interface: hot spot formation leading to detonation[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(50): 26551–26561.
- [49] ZHOU T T, LOU J F, ZHANG Y G, 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.
- [50] HUANG X N, QIAO Z Q, DAI X G, et al. Effects of different types of defects on ignition mechanisms in shocked  $\beta$ -cyclo-tetramethylene tetranitramine crystals: A molecular dynamics study based on ReaxFF-Ig force field [J]. *Journal of Applied Physics*, 2019, 125(19): 195101.
- [51] LIU R Q, WANG S J, HUANG X N, et al. Effects of hot spot distance on explosive ignition and reaction growth: a reactive molecular dynamics simulation study [J]. *Journal of Applied Physics*, 2021, 129(24): 245903.
- [52] 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.
- [53] ZHOU T T, SONG H J, LIU Y, et al. Shock initiated thermal and chemical responses of HMX crystal from ReaxFF molecular dynamics simulation [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16(27): 13914–13931.
- [54] PLIMPTON S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics [J]. *Journal of Computational Physics*, 1995, 117(1): 1–19.

## Molecular Dynamic Studies on the Shock Responses of Energetic Crystal HMX with Cylindrical Voids

ZHOU Ting-fing, LOU Jian-feng

(*Institute of Applied Physics and Computational Mathematics, Beijing 100094, China*)

**Abstract:** The relationship between crystal defects and hotspots formation of explosives under dynamic loading is a hot research topic in energetic materials. Understanding the mechanism of hotspots formation and its role in the ignition and sensitivity of high explosives are of great importance due to the needs of safety assessment of explosives and developing insensitive munitions. In this work, the ReaxFF reactive force field and molecular dynamics method were applied to investigate the dynamic responses of single crystal cyclotetramethylene tetranitramine (HMX) explosive with cylindrical voids under shock loading. Moreover, the effect of void size and double voids were studied. It is found that the shock induced collapse of voids includes three stages, namely, the plastic deformation on the upstream of the void, the movement of upstream atoms towards the centerline and the downstream of the void forming flowing atoms, and the collision of flowing atoms on the downstream. The main mechanism of hotspots formation is the collision of flowing atoms on the downstream that transforms kinetic energy into thermal energy leading to rapid temperature rise. The high temperature of hotspots initiates local chemical reactions, and the breaking of N—NO<sub>2</sub> bond in HMX molecule with NO<sub>2</sub> formation is the principal initial reaction mechanism. The void collapse process and hotspots formation mechanism of cylindrical void is similar to spherical void, while the convergence effect is weaker and the velocity of formed flowing atoms is lower for cylindrical void, resulting in significantly low hotspot temperature and weak chemical reactions. Besides, the collapse of cylindrical void forms shear bands around, which was not observed for spherical void. With the increase of void size, the velocity of flowing atoms goes up, the shear bands are wider, and the hotspot temperature is higher and hotspot area is larger, leading to more violent chemical reactions. For the sample with two voids that are aligned along the shock direction with a distance of void radius, the collapse of voids is similar to single void. The shock pressure reduces when the shock wave propagates through the upstream void due to the reflected rarefaction wave. Therefore, the velocity of the flowing atoms formed during the collapse of the downstream void is smaller, and the temperature of the second hotspot is lower. The current findings are beneficial to comprehend the effects of crystal defects on hotspots formation and subsequent ignition of explosives and can provide physical mechanism and laws cognition to construct macro-theoretical models.

**Key words:** explosive; void; hotspot; chemical reaction; molecular dynamics

**CLC number:** TJ55; O369

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2023167

(责编: 姜梅)