

文章编号:1006-9941(2019)08-0636-08

晶体缺陷对 HMX 基 PBX 性能影响的理论计算

苗爽¹,王涛¹,王玉玲¹,杭贵云¹,戚春保¹,鲁昌兵²

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

摘要: 为研究晶体缺陷对奥克托今(HMX)基高聚物粘结炸药(PBX)性能的影响,分别建立了2种PBX“完美”模型和4种缺陷模型。采用分子动力学(MD)方法,对6种PBX模型进行了模拟计算,得到了感度、结合能、爆轰性能和力学性能参数并进行了对比。结果表明,晶体缺陷导致PBX炸药的键连双原子作用能和内聚能密度减小,分别下降2.46~5.72 kJ·mol⁻¹和0.0251~0.0544 kJ·cm⁻³,表明缺陷模型的感度增加,安全性降低;缺陷模型的结合能下降509.61~1618.24 kJ·mol⁻¹,表明炸药的稳定性变差;缺陷模型的密度、爆速和爆压均下降,降幅分别为0.01~0.05 g·cm⁻³、36.35~185.69 m·s⁻¹和0.36~1.79 GPa,其氧平衡和爆热的变化几乎可以忽略不计,表明缺陷模型的毁伤威力降低。晶体缺陷还导致PBX炸药的拉伸模量、体积模量和剪切模量分别下降0.062~1.772、0.261~1.188 GPa和0.012~0.685 GPa,体积模量与剪切模量之比增加0.002~0.366,位错和空位缺陷模型的柯西压分别下降0.822 GPa和0.479 GPa,掺杂和孪晶缺陷模型的柯西压分别上升0.114 GPa和0.491 GPa,表明缺陷模型的抗变形能力下降,柔性增强。

关键词: 高聚物粘结炸药(PBX);晶体缺陷;感度;爆轰性能;力学性能;分子动力学模拟

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2018298

1 引言

高聚物粘结炸药(PBX)以爆炸威力大的单质高能炸药为主体,通过加入粘结剂、钝感剂和增塑剂制备而成。PBX既继承了高能炸药能量特性高的优点,又具有较低的机械感度以及良好的力学性能和安定性,并且易于加工成型。 β -奥克托今(β -HMX)具有能量密度高、安定性好的优点,是目前军事上使用最广泛、综合性能最好的猛炸药,常用作PBX的主体炸药。

受合成环境和工艺的制约,合成完美HMX晶体的可能性微乎其微,晶体缺陷是不能避免的。在晶体生长过程中,受外界环境影响,例如辐射、温度、撞击等,HMX晶体可能会被引入位错、孪晶、掺杂和空位等

缺陷^[1]。PBX在制备及应用过程中受到机械挤压和碰撞作用而产生的内应力也会造成晶体缺陷的出现^[2]。晶体缺陷会影响晶体内的分子弛豫,同时也会使能量局域化而形成“热点”,是影响含能材料性能的重要因素^[3-5]。

彭亚晶等^[5]利用第一性原理研究了分子空位缺陷对黑索今(RDX)的几何结构、电子结构及振动特性的影响,结果表明空位缺陷使其附近的N—N键变长,分子结构松弛,能带隙减小,体系活性增加,形成“热点”。Xue^[6]采用ReaxFF-MD模拟的方法探究了位错缺陷对RDX冲击波感度的影响,结果证实位错缺陷会提升RDX的冲击波感度,并且刃位错的影响程度大于螺位错的影响程度。Xiao等^[7]运用分子动力学(MD)方法研究了晶体缺陷对RDX晶体及以它为基的PBX的感度和力学性能的影响。但是关于晶体缺陷对HMX基PBX炸药的感度、稳定性、爆轰性能和力学性能的影响研究较少。

基于此,本研究利用Materials Studio(MS)软件建立了主体炸药含有不同晶体缺陷的HMX基PBX模型。采用MD方法,计算得到了用于表征不同PBX模

收稿日期:2018-10-19;修回日期:2019-01-08

网络出版日期:2019-03-22

作者简介:苗爽(1994-),男,硕士研究生,主要从事含能材料晶体缺陷研究。e-mail:2474524959@qq.com

通信联系人:王涛(1978-),男,副教授,主要从事含能材料晶体缺陷研究。e-mail:wtao009@163.com

引用本文:苗爽,王涛,王玉玲,等.晶体缺陷对HMX基PBX性能影响的理论计算[J].含能材料,2019,27(8):636-643.

MIAO Shuang, WANG Tao, WANG Yu-ling, et al. Theoretical Calculation of the Effect of Crystal Defects on Properties of HMX-based PBX[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2019, 27(8):636-643.

型的感度、稳定性、爆轰性能和力学性能等参数,并对结果进行了比较,探究主体炸药内的晶体缺陷对 PBX 性能的影响。

2 计算方法

2.1 “完美”模型的搭建

Choi 等^[8]通过中子晶体衍射实验获得了 β -HMX 属于单斜晶系,空间群为 $P2_1/c$,晶体结构参数为 $a=0.654$ nm, $b=1.105$ nm, $c=0.870$ nm, $\alpha=\gamma=90^\circ$, $\beta=124.30^\circ$ 。根据 β -HMX 的结构参数以及 PBX 中 HMX 所占的质量分数,在 MS 程序中搭建 β -HMX 的 $(5\times 4\times 5)$ 超晶胞模型,共 200 个 HMX 分子。将 β -HMX 超晶胞模型分别沿着 (001) 和 (101) 晶面方向进行“切割”,“切割”厚度分别设置为 3.5935 nm 和 1.7392 nm,为了放置其他组分,其上层真空层高度设置为 0.3 nm。将经过能量最小化优化后的氟橡胶 (F_{2311})、梯恩梯 (TNT)、石蜡 ($C_{22}H_{46}$)、石墨、硝化棉 (NC) 通过吸附的方式添加到真空层中建立 HMX 基 (001) 面 PBX“完美”模型和 (101) 面 PBX“完美”模型,其中 F_{2311} 、TNT、 $C_{22}H_{46}$ 、石墨、NC 为随意摆放,分别如图 1a 和图 1b 所示,为便于同缺陷模型之间进行比较,此两种模型分别标记为 Model- I 和 Model- II。本研究主要讨论缺陷率为 10% 的模型的性能,因此选取 20 个 HMX 分子用于缺陷模型的搭建。

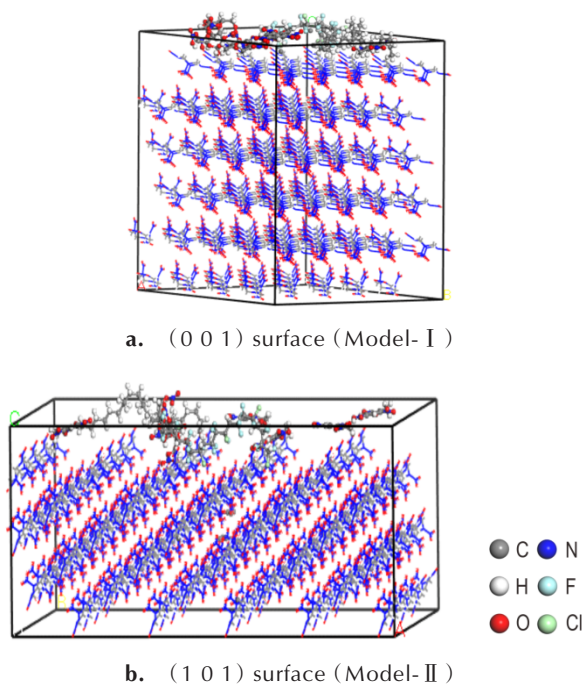


图1 HMX 基 PBX“完美”模型

Fig.1 The defect-free models of HMX-based PBX

2.2 缺陷模型的搭建

β -HMX 容易产生位错的晶面是 (001) ,其位错滑移系为 $(001)[100]$,其中, (001) 表示其滑移面, $[100]$ 表示其滑移的伯格斯矢量^[9]。如图 2a 所示,将“完美”型 HMX 基 PBX 中标记为黄色的 HMX 分子剪切掉,而后将 20 个标记为绿色的 HMX 分子沿着伯格斯矢量的正负两个方向移动 0.327 nm (伯格斯矢量方向两分子之间距离的一半)。HMX 基 PBX 的位错缺陷模型如图 2b 所示,为了便于同 (001) 面 HMX 基 PBX “完美”模型之间进行比较,该模型标记为 Model- III。

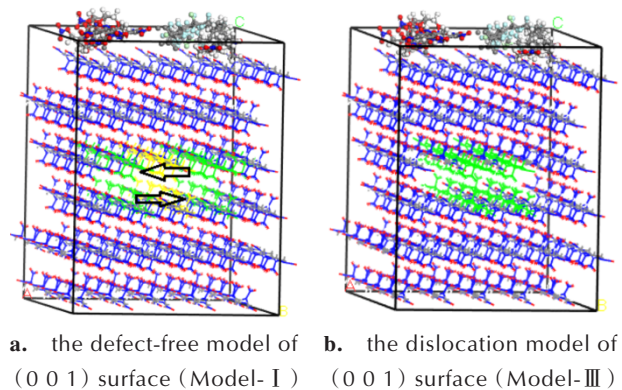


图2 HMX 基 PBX“完美”型与位错缺陷模型

Fig.2 The defect-free model (Model- I) and dislocation model (Model- III) of HMX-based PBX

在 (001) 面 HMX 基 PBX“完美”模型的基础上,通过将图 3a 中标记为黄色的 20 个 HMX 分子剪切移除,建立含空位缺陷的 HMX 基 PBX 模型,如图 3b 所示,标记为 Model- IV。

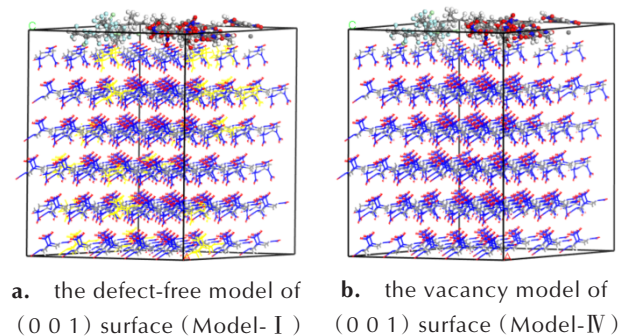


图3 HMX 基 PBX“完美”型与空位缺陷模型

Fig.3 The defect-free model (Model- I) and vacancy model (Model- IV) of HMX-based PBX

在 (001) 面 HMX 基 PBX“完美”模型的基础上,通过将图 3a 中标记为黄色的 20 个 HMX 分子替换成 RDX 分子,建立含掺杂缺陷的 HMX 基 PBX 模型,如图 4 所示,标记为 Model- V。

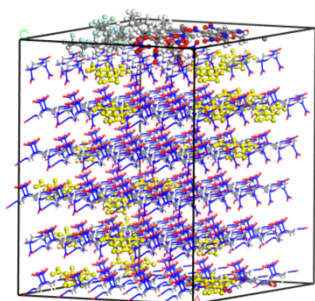
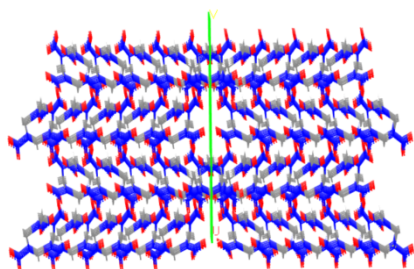


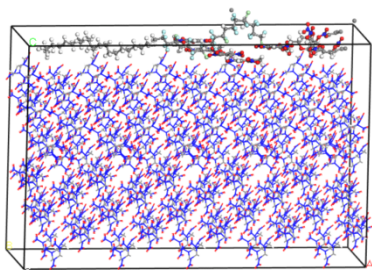
图4 HMX基PBX掺杂缺陷模型

Fig.4 The doping model of HMX-based PBX

β -HMX晶胞容易发生孪晶的晶面是(1 0 1)^[9],为建立含有200个HMX分子的PBX孪晶模型,首先建立了 β -HMX(5×2×5)超晶胞初始模型,周期箱中分别含有100个HMX分子。将 β -HMX(5×2×5)超晶胞沿着(1 0 1)晶面方向进行“切割”,“切割”厚度设置为1.7392 nm。通过Build Layer命令将两个切割分面超晶胞模型拼接在一起建立了HMX超晶胞的孪晶模型,其上方的真空层的高度设置为0.3 nm,将经过能量最小化优化后的F₂₃₁₁、TNT、C₂₂H₄₆、石墨、NC添加到真空层中建立含孪晶缺陷的PBX炸药模型,如图5所示,标记为Model-VI。图5中标记为绿色的面即为孪晶面。



a. the twin model of HMX



b. the twin model of PBX (Model-VI)

图5 HMX孪晶模型与HMX基PBX孪晶缺陷模型

Fig.5 The twin models of HMX and HMX-based PBX

2.3 分子动力学模拟条件设置

由于COMPASS力场对HMX基PBX进行过成功的模拟计算^[10-11],因此对上述所建模型在COMPASS

力场中采用Smart算法对初始模型进行优化,收敛精度设置为0.004 kJ·mol⁻¹·Å⁻¹。当优化结果显示的最大导数低于0.05时认为优化模型实现了能量极小化,内应力已被平衡。对优化后的晶胞模型进行模拟退火,退火精度设置为“Fine”,并选择能量最小的退火模型进行MD模拟。对PBX模型的MD模拟选择在恒压恒温(NPT)系综下进行,模拟的温度设置为298 K,压力设置为101 kPa精度设置为“Fine”。模拟过程中分别采用Nose^[12]和Berendsen^[13]方法对温度和压力进行控制,范德华(vdW)和静电作用(Coulomb)的加和方法分别采用Atom-based^[14]和Ewald^[15],截断半径取1.55 nm,并对截断尾部进行矫正。原子运动的初始速度由Maxwell-Boltzmann分布确定,并采用Verlet方法^[16]求解牛顿运动方程的积分。对所建模型进行了100 ps的MD模拟,前50 ps对模型体系进行平衡,后50 ps用于统计分析确定能量、力学参数和其它参数。每0.1 ps取样一次,共获得500帧轨迹。

3 结果与讨论

3.1 平衡判别

只有当模拟体系达到平衡后,对原子运动轨迹进行统计分析才有意义。模拟体系平衡的标志是温度和能量随时间变化的波动幅度在5%~10%。以PBX位错缺陷模型的MD模拟为例,其温度和能量随时间变化的曲线图如图6所示。由图6可见,位错缺陷模型的温度和能量随时间的推移逐渐趋于平缓,温度和能量偏差较小,表明PBX初始模型已达到平衡状态。

3.2 安全性能

感度是指炸药在受到外界刺激后发生爆炸的难易程度,是体现含能材料安全性的一项重要内容。许多研究文献^[10,17-20]提出了评估含能材料感度的理论,尤其是Xiao等^[10]利用键连双原子作用能和内聚能密度作为判据评估HMX及其为基的PBX的感度所得结果与实验事实相符。因此,本研究采用引发键键连双原子作用能和内聚能密度作为判据,来预测不同模型的感度,评估主体炸药内的晶体缺陷对PBX感度的影响。

3.2.1 引发键键连双原子作用能

引发键是指含能材料在受到外界刺激时,最先发生解离引发含能材料分解甚至爆炸的化学键。以HMX为基的PBX中,HMX所占比例最大,感度最高,是最易发生爆炸的组分。已有研究表明,HMX的引发

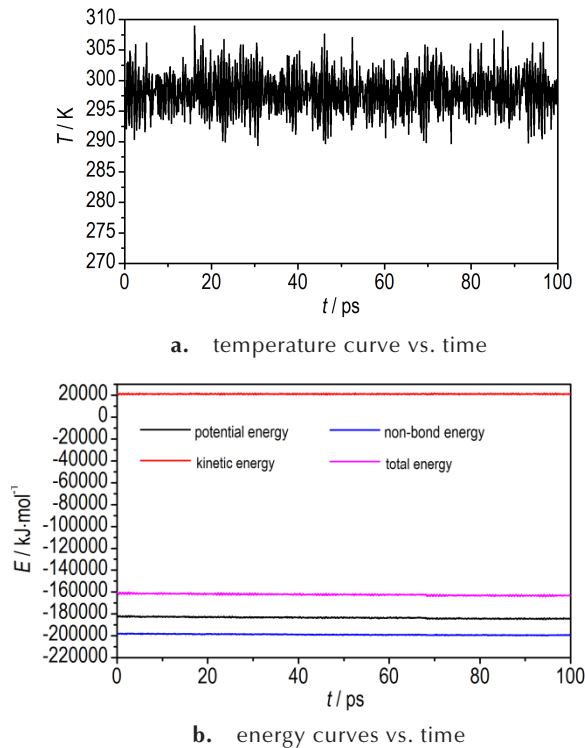


图6 温度和能量随时间的变化曲线
Fig.6 Temperature and energy curves versus time

键为 N—NO₂ 基团中的 N—N 键^[18,21]。

键连双原子作用能(E_{N-N})是指引发键的键能,定义为^[22]:

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

式中, E_1 表示平衡状态下,HMX基PBX模型的总能量, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; E_2 表示平衡状态下,PBX模型中HMX的引发键束缚的N原子被固定后的总能量, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; n 表示PBX模型中N—N键的数量。根据MD模拟得到的能量参数以及公式(1)计算得到不同模型的引发键键连双原子作用能,如图7所示。

从图7可以看出,Model-III、Model-IV和Model-V的引发键的键连双原子作用能较Model-I减小,下降幅度分别为3.33、2.46 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和2.90 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; Model-VI的引发键的键连双原子作用能较Model-II减小,降幅为5.72 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。引发键键连双原子作用能的减小意味着PBX中的引发键束缚N原子的能力减弱,在受到外界刺激时更容易发生断裂诱发PBX分解甚至爆炸。这表明主体炸药内的位错、空位和掺杂晶体缺陷导致(0 0 1)面PBX模型的感度上升,安全性降低,孪晶缺陷导致(1 0 1)面PBX模型的感度上升,

安全性降低。

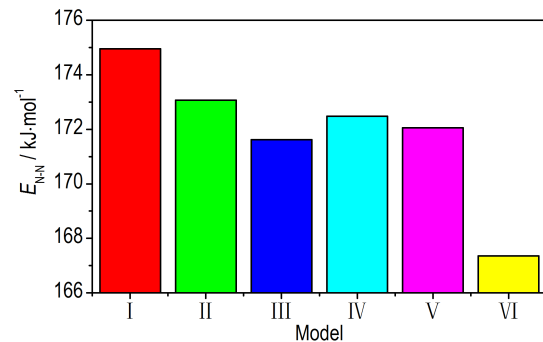


图7 不同HMX基PBX模型的键连双原子作用能
Fig.7 Interaction energy of trigger bond of different HMX-based PBX models

3.2.2 内聚能密度

内聚能密度(CED)是指单位体积内1 mol凝聚态物质汽化为气态物质所需要的能量。计算公式^[22]为:

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

式中, ΔH_v 是指摩尔蒸发热, $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$; RT 是指气化时所做的膨胀功, $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$; V_m 是摩尔体积, $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

内聚能密度是分子间相互作用的综合反映,是范德华力(vdW)和静电力(electrostatic force)之和,本质上是一种非键力。CED反映的是体系中分子间相互作用的强弱,与体系的感度之间存在一定的关联^[23]。通过MD模拟计算得到了不同HMX基PBX模型的CED值,如表1所示。

表1 不同HMX基PBX模型的CED及其分量
Table 1 CED and its components of different HMX-based PBX models $\text{kJ}\cdot\text{cm}^{-3}$

Model	CED	vdW	electrostatic force
I	0.6816	0.2666	0.4061
II	0.7146	0.2894	0.4167
III	0.6429	0.2444	0.3900
IV	0.6565	0.2448	0.4032
V	0.6521	0.2568	0.3867
VI	0.6602	0.2688	0.3829

从表1可以看出,Model-III、Model-IV和Model-V的内聚能密度较Model-I减小,下降幅度分别为0.0387、0.0251 $\text{kJ}\cdot\text{cm}^{-3}$ 和0.0295 $\text{kJ}\cdot\text{cm}^{-3}$; Model-VI的内聚能密度较Model-II减小,下降幅度为0.0544 $\text{kJ}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。内聚能密度减小意味着PBX由凝聚态转化为气态所需的能量减小,受外界刺激作用时的敏感程度增加。

这表明主体炸药内的晶体缺陷导致PBX的感度上升,安全性变差。这与以引发键的键连双原子作用能为依据分析主体炸药内的晶体缺陷对PBX感度性能的影响获得的结论一致。

我们推测出现这种结果的原因是晶体缺陷破坏了PBX中的晶体结构,其晶格发生变形,晶胞中的分子重新排布,变得混乱无规则,PBX内分子间和分子内的相互作用减弱,势能减小。势能的净释放提高了PBX内分子的活化程度,在缺陷区域形成“热点”,感度升高,安全性降低。Model-VI的内聚能和引发键键连双原子作用能的下降幅度最大的原因可能是因为孪晶缺陷对HMX晶体结构破坏最大,其缺陷模型的自由体积更大。

3.3 稳定性

结合能(E_b)是指含能材料体系中不同组分之间的相互作用能,可用于评估PBX的稳定性。由于不同PBX模型的分子数不同,需要选择初始模型作为基准对其它模型的结合能进行归一化,得到修正结合能,其计算公式为^[24]:

$$\begin{cases} E_b^* = \frac{E_b \cdot N_0}{N_i} \\ E_b = E_{\text{total}} - (mE_{\text{HMX}} + E_{\text{additive}}) \end{cases} \quad (3)$$

式中, E_b^* 表示修正结合能, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; N_0 表示基准模型中所有分子的个数; N_i 表示修正模型中所有分子的个数; E_b 是结合能, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; E_{total} 是平衡状态下,PBX体系的总能量, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; m 表示PBX体系中主体炸药包含的HMX分子的个数; E_{HMX} 是单个HMX分子在平衡状态下的能量, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; E_{additive} 是平衡状态下,PBX模型体系中添加成分的能量, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

根据MD模拟计算得到的能量数据和公式(3)计算得到了HMX基PBX“完美”模型及其缺陷模型的结合能,如图8所示。

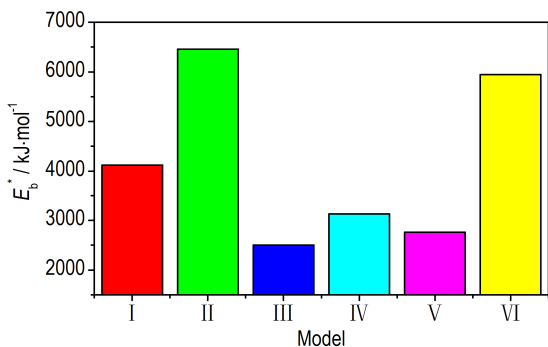


图8 不同HMX基PBX模型的结合能

Fig.8 Binding energy of different PBX models

从图8可以看出,Model-III、Model-IV和Model-V的结合能较Model-I减小,下降幅度分别为1618.24、989.43 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和1358.01 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; Model-VI的结合能较Model-II下降了509.61 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。这表明缺陷模型中的主体炸药与添加剂之间相互吸引的相互作用力减弱,缺陷模型的稳定性变差。由此可知,主体炸药内的晶体缺陷会导致PBX的稳定性变差。

3.4 爆轰性能

爆轰性能主要反映含能材料的威力与能量密度,主要通过氧平衡系数(OB)、爆速(D)、爆压(p)和爆热(Q)等参数进行表征。本研究采用修正氮当量法^[25]和盖斯定律^[26]计算了炸药的爆轰参数,以此对其能量特性进行评估。

对于化学式为 $C_aH_bO_cN_d$ 的炸药,氧平衡系数计算公式^[27]如下:

$$OB = \frac{[c - (2a + b/2)]}{M_r} \times 16 \times 100\% \quad (4)$$

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

根据修正氮当量理论,爆速(D)和爆压(p)的计算公式^[25]如下:

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

式中, D 为炸药的爆速, $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$; p 为炸药的爆压, 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; p_i 为1 mol炸药爆炸时生成第*i*种爆轰产物的摩尔数; N_{p_i} 为第*i*种爆轰产物的氮当量系数; B_K 为炸药分子中第*K*种化学键出现的次数; N_{B_K} 为炸药分子中第*K*种化学键的氮当量系数; G_j 为炸药分子中第*j*种基团出现的次数; N_{G_j} 为炸药分子中第*j*种基团的氮当量系数。

根据盖斯定律,爆热(Q)的计算公式^[26]为:

$$Q = \sum n_i \Delta H_{i,n_i}^0 - \sum m_i \Delta H_{i,m_i}^0 \quad (6)$$

式中, n_i 是指爆轰产物中第*i*种产物的量, $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$; $\Delta H_{i,n_i}^0$ 是指爆轰产物中第*i*种产物的生成焓, $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$; m_i 是指混合炸药中第*i*种组分的量, $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$; $\Delta H_{i,m_i}^0$ 是指混合炸药中第*i*种组分的生成焓, $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

根据修正氮当量法和盖斯定律,计算获得了不同模型的爆轰参数,结果如表2所示,表中炸药的密度值是MD模拟计算的结果。

表 2 不同 HMX 基 PBX 模型的爆轰参数

Table 2 Detonation parameters of different HMX-based PBX models

Model	OB / %	$\rho / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$D / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	p / GPa	$Q / \text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$
I	-25.31	1.65	8160.13	28.73	5553.46
II	-25.31	1.63	8087.43	28.02	5553.46
III	-25.45	1.60	7974.44	26.94	5551.25
IV	-25.69	1.62	8040.51	27.59	5547.57
V	-25.40	1.63	8084.97	28.00	5553.82
VI	-25.31	1.62	8051.08	27.66	5553.46

分析公式(5)的结构可以看出,爆速和爆压受修正氮当量系数和密度两个因素制约。但是本节中探究的主体炸药内缺陷对 HMX 基 PBX 的修正氮当量系数的影响非常微小,最大降幅仅为 0.0041,几乎可以忽略不计。因此,晶体缺陷对 HMX 基 PBX 爆速和爆压产生影响的主要因素是其对 HMX 基 PBX 密度的影响。根据表 2 中可以看出,位错(Model-III)、空位(Model-IV)和掺杂(Model-V)缺陷导致(0 0 1)面 HMX 基 PBX 模型的密度下降了 0.05、0.03 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 和 0.02 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$,孪晶缺陷导致(1 0 1)面 HMX 基 PBX 模型的密度下降 0.01 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$,位错(Model-III)、空位(Model-IV)、掺杂(Model-V)和孪晶(Model-VI)缺陷模型同各自的“完美”模型相比,爆速分别下降 185.69, 119.62, 75.16 $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 36.35 $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$,爆压分别下降 1.79, 1.14, 0.73 GPa 和 0.36 GPa。这表明主体炸药内的晶体缺陷对 HMX 基 PBX 炸药的爆速和爆压产生不利影响,其中位错缺陷影响相对较重,孪晶缺陷影响相对较弱。分析公式(4)和(6)的结构可以看出,对炸药的氧平衡和爆热产生影响的因素是炸药中的分子组成的变化。由于孪晶缺陷模型的分子组成与(1 0 1)面 HMX 基 PBX 模型相比未发生改变,因此其氧平衡和爆热并未发生变化。位错、空位和掺杂三种缺陷均导致(0 0 1)面 HMX 基 PBX 更趋于负氧平衡,爆热下降,但是爆热受其影响的最大变化程度仅为 0.11%,变化可忽略不计。由此看来,主体炸药内的晶体缺陷确实会导致 PBX 的毁伤威力减弱。

3.5 力学性能

MS 软件能够对经过分子动力学平衡后的体系进行小变形加载实验,并通过分析计算平衡体系的轨迹获得弹性系数。根据广义虎克定律^[28],通过最小二乘法拟合弹性系数得出平均的拉伸应力应变,获得体积模量(K)和剪切模量(G)。计算公式如下所示:

$$\sigma_i = C_{ij} \varepsilon_j \quad (7)$$

$$K_R = [S_{11} + S_{22} + S_{33} + 2(S_{12} + S_{23} + S_{31})]^{-1} \quad (8)$$

$$G_R = 15[4(S_{11} + S_{22} + S_{33}) - 4(S_{12} + S_{23} + S_{31}) + 3(S_{44} + S_{55} + S_{66})]^{-1} \quad (9)$$

式中, σ 表示应力,Pa; ε 表示应变; K 表示体积模量,Pa; G 表示剪切模量,Pa;下标 R 表示 Reuss 平均; $C_{ij}(i, j=1, 2, \dots, 6)$ 表示弹性系数矩阵; S_{ij} 表示柔量系数矩阵,等于 C_{ij} 的逆矩阵,即 $S = C^{-1}$ 。

力学参数之间具有相互联系,关系式如公式(10)所示:

$$E = 2G(1 + \gamma) = 3K(1 - 2\gamma) \quad (10)$$

式中, E 表示拉伸模量,Pa; γ 是泊松比。

根据公式(10)可以计算得到拉伸模量(E)以及泊松比(γ)。

$$E = \frac{9GK}{3K + G} \quad (11)$$

$$\gamma = \frac{3K - 2G}{2(3K + G)} \quad (12)$$

根据上述公式,求得 HMX 基 PBX“完美”模型及其晶体缺陷模型的力学性能参数,结果如表 3 所示。

从表 3 可以看出,缺陷模型的拉伸模量(E)、体积

表 3 不同 HMX 基 PBX 模型的弹性系数及力学参数

Table 3 Elasticity coefficient and mechanical parameters of different HMX-based PBX models

Model	I	II	III	IV	V	VI
C_{11}	12.111	11.653	9.631	11.147	10.941	10.941
C_{22}	12.095	11.319	4.941	10.930	10.807	11.393
C_{33}	11.881	10.706	5.892	11.237	11.027	11.803
C_{44}	2.568	3.099	2.372	2.353	2.215	2.391
C_{55}	2.765	3.073	2.378	2.895	2.653	2.941
C_{66}	2.673	2.587	2.391	2.404	2.411	2.864
C_{12}	5.959	5.616	4.941	5.266	5.720	5.633
C_{13}	6.476	6.111	5.892	5.940	5.859	5.764
C_{23}	5.408	5.822	5.778	5.443	5.390	5.723
C_{15}	0.153	-0.628	0.345	0.062	-0.038	0.066
C_{25}	-0.286	0.231	-0.029	-0.116	0.172	-0.200
C_{35}	0.077	0.588	0.836	-0.289	-0.038	-0.208
C_{46}	-0.352	0.237	0.087	-0.113	-0.082	-0.055
E	7.490	7.428	5.718	6.892	6.540	7.383
γ	0.343	0.338	0.359	0.351	0.353	0.338
K	7.965	7.633	6.777	7.704	7.409	7.591
G	2.788	2.776	2.103	2.551	2.417	2.759
K/G	2.857	2.749	3.223	3.020	3.065	2.751
$C_{12}-C_{44}$	3.391	2.751	2.569	2.912	3.505	3.242

Note: The unit for E, K, G and $C_{ij}(i, j=1, 2, \dots, 6)$ is GPa.

模量(K)和剪切模量(G)下降,降低幅度分别为0.062~1.772、0.261~1.188 GPa和0.012~0.685 GPa,表明缺陷模型的刚度、断裂强度和硬度减弱,其抗变形能力下降。缺陷模型的体积模量与剪切模量之比上升,上升幅度为0.002~0.366,表明缺陷模型的柔韧性增加,材料发生形变而不产生裂缝的能力增强。位错和空位缺陷模型的柯西压(C_{12} - C_{44})下降,降幅分别为0.822 GPa和0.479 GPa。掺杂和孪晶缺陷模型的柯西压上升,升幅分别为0.114 GPa和0.491 GPa。 C_{12} 和 C_{44} 分别与正应力和切应力相关联,当 C_{12} 大于 C_{44} 时,更容易发生剪切形变产生切应力,产生粗糙的断裂面;反之,更容易发生正应变产生正应力,产生光滑的断裂面^[29]。这表明位错和空位缺陷模型更显脆性,在发生断裂的情况下,其断裂面比较光滑,而掺杂和孪晶缺陷模型的断裂面较为粗糙。

4 结论

(1)受主体炸药内含晶体缺陷的影响,HMX基PBX的键连双原子作用能和内聚能密度减小,显示PBX缺陷模型体系内的分子状态较各自“完美”模型的分子状态更活跃,表明缺陷模型的感受度升高,安全性降低。因此,主体炸药内的晶体缺陷会对PBX的感受度产生不利影响,降低PBX的安全性。

(2)主体炸药内的晶体缺陷导致HMX基PBX的主体炸药与添加剂之间的结合能下降,显示PBX主体炸药与添加剂之间相互吸引的相互作用力减弱,表明缺陷模型的稳定性变差。因此,主体炸药内的晶体缺陷会破坏PBX的稳定性。

(3)HMX基PBX缺陷模型的密度、爆速和爆压均下降,氧平衡和爆热的变化可忽略不计,表明主体炸药内的晶体缺陷降低了PBX炸药的毁伤威力。

(4)HMX基PBX缺陷模型的刚度、硬度和断裂强度下降,抗变形能力变差;其体积模量与剪切模量之比上升,发生形变时不产生裂缝的能力增强。位错和空位缺陷模型的柯西压下降,掺杂和孪晶缺陷的柯西压上升,表明位错和空位缺陷模型发生断裂时的界面更加光滑,掺杂和孪晶缺陷模型的断裂界面更加粗糙。

参考文献:

- [1] 张娜. 以HMX为基的PBX传爆药的制备与研究[D]. 太原: 中北大学, 2016.
ZHANG Na. Study and preparation of HMX based PBX explosive[D]. Taiyuan: North University of China, 2016.
- [2] Skidmore C B, Phillips D S, Howe P M, et al. The evolution of microstructural changes in pressed HMX explosive[R]. Office of Scientific & Technical Information Technical Reports W-7405-ENG-36, 1998.
- [3] Walley S M, Field J E, Greenaway M W. Crystal sensitivities of energetic materials[J]. *Metal Science Journal*, 2006, 22(4): 402-413.
- [4] Duan X H, Li W P, Pei C H, et al. Molecular dynamics simulations of void defects in the energetic material HMX[J]. *Journal of Molecular Modeling*, 2013, 19(9): 3893-3899.
- [5] 彭亚晶, 蒋艳雪. 分子空位缺陷对环三亚甲基三硝胺含能材料几何结构、电子结构及振动特性的影响[J]. *物理学报*, 2015, 64(24): 243102-1.
PENG Ya-jing, JIANG Yan-xue. Analyses of the influences of molecular vacancy defect on the geometrical structure, electronic structure, and vibration characteristics of hexoelon energetic material [J]. *Acta Physica Sinica*, 2015, 64(24): 243102-1.
- [6] Xue X G, Wen Y S, Long X P, et al. Influence of dislocation on the shock sensitivity of RDX: Molecular dynamics simulations by reactive force field[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(24): 13735-13742.
- [7] Xiao J J, Li S Y, Chen J, et al. Molecular dynamics study on the correlation between structure and sensitivity for defective RDX crystals and their PBXs [J]. *Journal of Molecular Modeling*, 2013, 19(5): 803-809.
- [8] Choi C S, Boutin H P. A study of crystal structure of β -cyclo-tetramethylene tetranitramine by neutron diffraction [J]. *Acta Crystallographica*, 1970, 26(9): 1235-1240.
- [9] Gallagher H G, Sherwood J N, Vrcelj R M. Growth and dislocation studies of β -HMX[J]. *Chemistry Central Journal*, 2014, 8(1): 1-11.
- [10] Xiao J J, Wang W R, Chen J, et al. Study on the relations of sensitivity with energy properties for HMX and HMX-based PBXs by molecular dynamics simulation[J]. *Physica B*, 2012, 407(17): 3504-3509.
- [11] 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.
- [12] Nosé S. Constant temperature molecular dynamics methods [J]. *Progress of Theoretical Physics Supplement*, 1991, 103(103): 1-46.
- [13] Parrinello M, Rahman A. Polymorphic transition single crystals: a new molecular dynamics method[J]. *Journal of Applied Physics*, 1981, 52(12): 7182-7190.
- [14] Allen M P, Tildesley D J. *Computer simulation of liquids*[M]. Oxford: Oxford University Press, 1987: 18-20.
- [15] Ewald P P. Evaluation of optical and electrostatic lattice potentials[J]. *Annals of Physics*, 1921, 64: 253-287.
- [16] 严六明, 朱素华. 分子动力学模拟的理论与实践[M]. 北京: 科学出版社, 2013: 88-89.
YAN Liu-ming, ZHU Su-hua. Theory and practice of molecular dynamics simulation [M]. Beijing: Science Press, 2013: 88-89.
- [17] Mullay J. Relationships between impact sensitivity and molecular electronic structure [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotech-*

- nics*, 1987, 12(4): 121–124.
- [18] Murray J S, Concha M C, Politzer P. Links between surface electrostatic potentials of energetic molecules, impact sensitivities and C—NO₂/N—NO₂ bond dissociation energies[J]. *Molecular Physics*, 2009, 107(1): 89–97.
- [19] Politzer P, Murray J S. Impact sensitivity and crystal lattice compressibility/free space[J]. *Journal of Molecular Modeling*, 2014, 20(5): 2223.
- [20] Zhang C Y, Shu Y J, Huang Y G, et al. Investigation of correlation between impact sensitivities and nitro group charges in nitro compounds [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(18): 8978–8982.
- [21] Owens F J, Jayasuriya K, Abrahmsen L, et al. Computational analysis of some properties associated with the nitro groups in polynitroaromatic molecules [J]. *Chemical Physics Letters*, 1985, 116(5): 434–438.
- [22] 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. 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.
- [23] 刘冬梅. HMX 和 PETN 及其复合材料结构与性能的 MD 模拟研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2014.
LIU Dong-mei. Molecular dynamics simulation study on the structure and properties of HMX and PETN and their composite materials [D]. Nanjing: Nanjing University of Science & Technology, 2014.
- [24] Feng R Z, Zhang S H, Ren F D, et al. Theoretical insight into the binding energy and detonation performance of ε -, γ -, β -CL-20 cocrystals with β -HMX, FOX-7, and DMF in different molar ratios, as well as electrostatic potential [J]. *Journal of Molecular Modeling*, 2016, 22(5): 123.
- [25] 国迁贤, 张厚生. 炸药爆轰性质计算的氮当量公式及修正氮当量公式: 炸药爆速的计算[J]. *爆炸与冲击*, 1983, 3(3): 56–66.
GUO Yu-xian, ZHANG Hou-sheng. Nitrogen equivalent (NE) and modified nitrogen equivalent (MNE) equations for prediction detonation parameters of explosive-prediction of detonation velocity of explosives[J]. *Explosion and Shock Waves*, 1983, 3(3): 56–66.
- [26] 欧育湘. 炸药学[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2006: 344.
OU Yu-xiang. Explosives [M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 2006: 344.
- [27] 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: 31, 27.
WANG Yu-ling, YU Wen-li. Explosives, initiators and pyrotechnics [M]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University Press, 2011: 31, 27.
- [28] 俞茂宏. 材料力学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2015: 283–284.
YU Mao-hong. Mechanics of Materials [M]. Beijing: Higher Education Press, 2015: 283–284.
- [29] Xiao J J, Wang W R, Chen J, et al. Study on structure, sensitivity and mechanical properties of HMX and HMX-based PBXs with molecular dynamics simulation [J]. *Computational and Theoretical Chemistry*, 2012, 999(11): 21–27.

Theoretical Calculation of the Effect of Crystal Defects on Properties of HMX-based PBX

MIAO Shuang¹, WANG Tao¹, WANG Yu-ling¹, HANG Gui-yun¹, QI Chun-bao¹, LU Chang-bing²

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

Abstract: To investigate the effect of crystal defects on properties of HMX-based polymer bonded explosive (PBX), two defect-free models and four defective models were established. Using molecular dynamics (MD) method, different models were simulated and the sensitivity, binding energy, detonation performance and mechanical properties of different models were calculated and compared. Results show that the crystal defects cause the interaction energy of trigger bond and cohesive energy density to decrease by 2.46–5.72 kJ·mol⁻¹ and 0.0251–0.0544 kJ·cm⁻³, respectively, indicating that the sensitivity of defective models is increased and safety is decreased. The binding energy of defective models is decreased by 106.89–231.65 kJ·mol⁻¹, meaning that their stability is deteriorated. The density, detonation velocity and detonation pressure of defective models are decreased by 0.01–0.05 g·cm⁻³, 36.35–185.69 m·s⁻¹ and 0.36–1.79 GPa, respectively. However, the variation of oxygen balance and detonation heat can be negligible. The variation of detonation parameter indicates that the damage power of defective models is weakened. Tensile modulus, bulk modulus, shear modulus of defective models are decreased by 0.062–1.772, 0.261–1.188 GPa and 0.012–0.685 GPa, respectively. The ratio of bulk modulus to shear modulus is increased by 0.002–0.366. The Cauchy pressure of dislocation and vacancy defective models is decreased by 0.822 GPa and 0.479 GPa, while it is increased by 0.114 GPa and 0.491 GPa in doping and twin defective models respectively, indicating that the deformation resistance of the defective models is decreased and the flexibility is enhanced.

Key words: polymer bonded explosive (PBX); crystal defect; sensitivity; detonation performance; mechanical properties; molecular dynamics

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2018298

(责编:高毅)