

文章编号: 1001-1455(2005)04-0325-05

PETN、RDX 和 HMX 炸药爆轰参数的数值模拟*

李德华¹, 程新路¹, 杨向东^{1,2}, 吴国栋²

(1. 四川大学原子分子物理研究所, 四川 成都 610065;

2. 中国工程物理研究院流体物理研究所冲击波物理与爆轰物理实验室, 四川 绵阳 621900)

摘要: 用吉布斯自由能最小原理, 通过解化学平衡方程组, 求解 PETN、RDX 和 HMX 炸药爆轰产物系统的平衡组分, 计算结果与用 BKW 和 LJD 方法计算的结果相近。用自编的程序从碳的石墨相、金刚石相、类石墨液相和类金刚石液相 4 种相态中确定出炸药爆轰产物中游离碳更可能存在的相态, 并用此相态计算碳的吉布斯自由能。以 WCA 状态方程作为爆轰气相产物的物态方程, 对 PETN、RDX 和 HMX 炸药爆轰参数作了预言, 爆轰 CJ 点的爆速、爆压和爆温的计算结果与实验值吻合得很好。

关键词: 爆炸力学; 爆轰参数; 吉布斯自由能; 爆轰产物; 状态方程; 数值模拟

中图分类号: O381

国标学科代码: 130 · 3510

文献标志码: A

1 引 言

从 20 世纪 40 年代开始, 人们在爆轰产物物态方程研究领域作了大量的工作。根据半经验理论及方法, 给出了大量数学物理模型^[1], 如 BKW、LJD、JCZ3 及 WCA 模型。发展了有关的计算方法及计算程序, BKW、APPEGE、RUBY、LAMINEUR、TIGER 及 CHEQ 程序都能较成功地解决这一领域的一些问题。其中 BKW、APPEGE、RUBY、LAMINEUR、TIGER 等 Fortran 程序中应用了 BKW 状态方程, 而 CHEQ 程序中应用 70~80 年代发展起来的液体状态方程的微扰理论, 并且还考虑了石墨-金刚石-液碳三相组成。

对于 BKW(Becker-Kistiakowsky-Wilson) 状态方程, C. L. Mader^[2] 和吴雄^[3] 开展了较多的理论研究。基本上都是从热力学着手, 确定出在爆轰产物中各组分的状态方程, 然后用混合法则确定各种可能混合物的状态方程, 最后计算混合物的自由能, 找出具有最小自由能的组成, 这样就可以得到化学平衡态的爆轰产物状态方程, 并得到内能、爆轰 CJ 点的爆速、爆压和爆轰温度。但是爆轰温度和实验结果差别比较大, 而爆速的误差仍达到 500 m/s。

从第一原理推导出的 LJD 模型不如较简单的 BKW 方程符合实验。Cowperthwaite 和 Zwisle 提出的 JCZ3 状态方程, 是一种推广的 Jacobs 模型的混合模型。Hardestry、Kennedy 和 Finge 等认为, 当适当选择参数时, 这个方程能够适用于大部分炸药, 但用 JCZ3 计算的爆轰压力系统低 7%。

R. Chirat 等^[1] 利用液体的 Weeks-Chandler-Andersen(WCA) 模型作简化后来用来计算炸药爆轰产物的热力学特性。之后, 科学家发表了大量的研究成果, 目前已能用 WCA 模型较好地计算炸药爆轰产物的 CJ 状态。

碳在高压下的状态方程在冲击波物理中非常重要。由于爆轰是一个瞬态的高温、高压过程, 很难对其进行直接观察和测量, 目前还没有一种方法能够给出爆轰 CJ 点上爆轰产物的真实组成。在早期的研究中几乎都把爆轰产物中的碳作为石墨处理, 后来把爆轰产物中的碳当作石墨或金刚石的逐渐增多。M. V. Thiel 等^[4] 在 CHEQ 程序中考虑了石墨-金刚石-液碳三相组成, 但还没有报道将碳的 4 种相态(石墨、金刚石、类石墨液碳和类金刚石液碳) 同时运用到炸药爆轰产物研究中。本文中根据 L. E. Fried

* 收稿日期: 2004-09-08; 修回日期: 2005-03-14

基金项目: 国家自然科学基金项目(10274055, 10376021)

作者简介: 李德华(1971—), 男, 博士研究生。

等^[5]给出的碳的 4 种相态的数值计算公式,对碳的 4 种相态编写了在给定 p 、 T 下的吉布斯自由能和体积 V 的计算程序(适用范围 $0 \leq p \leq 600$ GPa, 300 K $\leq T \leq 15$ kK),将用此程序对 PETN、RDX 和 HMX 炸药爆轰产物中游离碳进行计算,通过与实验值^[2]比较确定出炸药爆轰产物中游离碳更可能存在的相态,并用此相态计算碳的吉布斯自由能。

讨论由炸药爆轰产物气相和固相组分组成的处于化学平衡状态的系统,考虑化学平衡条件和化学计算条件,求解系统在一定热力学状态的组分及热力学态函数,并计算爆轰 CJ 点的特性。本文中用吉布斯自由能最小原理,运用自编的程序对处于化学平衡状态的 PETN($C_5H_8N_4O_{12}$)、RDX($C_3H_6N_6O_6$)和 HMX($C_4H_8N_8O_8$)炸药进行数值模拟计算。用自编的程序从碳的 4 种相态中确定出炸药爆轰产物中游离碳更可能存在的相态,并用此相态计算碳的吉布斯自由能,以 WCA 状态方程作为爆轰气相产物的物态方程,对 PETN、RDX 和 HMX 炸药爆轰参数作预言。

2 计算方法及计算结果

考虑化学平衡条件和化学计算条件,化学平衡时吉布斯自由能最小^[6],可导出化学平衡方程组^[2,7]

$$\begin{aligned} \frac{n_i}{n_i^0} - \frac{n}{n^0} + \sum_{k=1}^c \lambda_k \alpha_{ik} &= -f_i(n^0) & i=1, \dots, s \\ \sum_{k=1}^c \lambda_k \alpha_{ik} &= -G_i(n^0) & i=s+1, \dots, t \\ \sum_{i=1}^t \alpha_{ij} n_i &= b_j & j=1, \dots, c \end{aligned} \quad (1)$$

式中: n_i 和 n_i^0 分别是第 i 种组分迭代后和迭代前的摩尔数, n 和 n^0 分别是迭代后和迭代前气相产物的总摩尔数, $n = \sum_{i=1}^s n_i$, $n^0 = \sum_{i=1}^s n_i^0$, $f_i(n^0)$ 是第 i 种气相产物的自由能, $G_i(n^0)$ 是第 i 种固相产物的自由能。

对于混合气相产物,选择 WCA 状态方程^[8~9]来计算吉布斯自由能。炸药爆轰产物中的游离碳主要为石墨、金刚石、类石墨液相碳和类金刚石液相碳,用自编的程序从碳的 4 种相态中确定炸药爆轰产物中游离碳更可能存在的相态,并用此相态计算吉布斯自由能。 H_2O 、 CO_2 、 CO 、 N_2 、 O_2 、 NH_3 、 H_2 等爆轰产物单一气相物质的物态方程参数选取见文献^[10]。

对任一给定 p_1 、 T_1 ,可假定一组较合理的平衡初值 n_i^0 ($i=1, \dots, t$),由 WCA 状态方程求得爆轰气相产物的吉布斯自由能 $f_i(n^0)$,用自编的程序计算碳相产物的吉布斯自由能 $G_i(n^0)$,代入方程组(1),对 $t+c+1$ 维化学平衡方程组进行迭代求解,当迭代误差 $\epsilon = \sum_{i=1}^t |n_i^0 - n_i| < 10^{-8}$,即认为定出了某一热力学平衡态($p_1, V_1, T_1, E_1, n_i^i$ ($i=1, \dots, t$))。

用此方法可求出 PETN、RDX 和 HMX 炸药在爆轰 CJ 点爆轰产物组分浓度 n_i ($i=1, \dots, t$),计算结果见图 1。

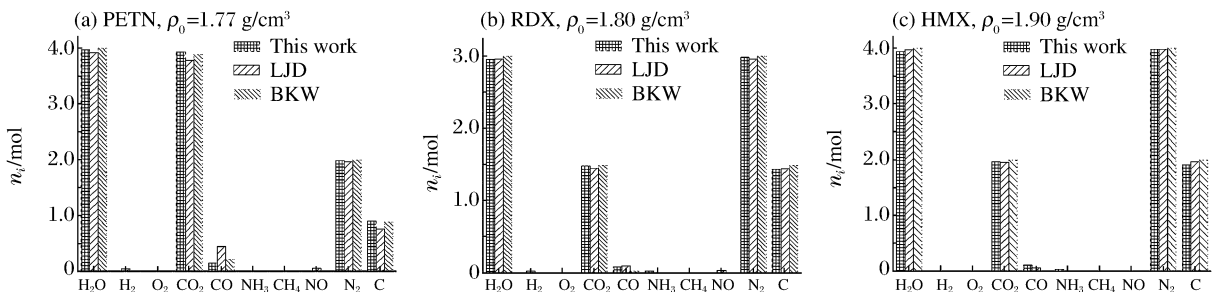


图 1 每摩尔炸药 CJ 点爆轰产物组分浓度

Fig. 1 Compositions of detonation products per mole of explosive at CJ point

对于 PETN、RDX 和 HMX 炸药爆轰产物混合系统,其亥姆霍兹自由能可写成

$$A(n_c, \{n_i\}, p, T) = A_f(\{n_i\}, p, T) + A_c(n_c, p, T) \quad (2)$$

式中: n_c 是固相产物的摩尔数, $\{n_i\}$ 表示分子液相中各组元摩尔数。用自编的程序从碳的石墨相、金刚石相、类石墨液相和类金刚石液相 4 种相态中选出炸药爆轰产物中游离碳更可能存在的相态, 并用此相态计算 $A_c(n_c, p, T)$ 。液相自由能为不考虑分子间相互作用贡献的相应理想气体的自由能 A_{id} 和体系分子间相互作用贡献的超额自由能 A_{int} 的和

$$A_f(\{n_i\}, p, T) = A_{id}(\{n_i\}, p, T) + A_{int}(\{n_i\}, p, T) \quad (3)$$

对于理想气体部分的亥姆霍兹自由能, 用多原子模型计算, 包含分子平动、自由转动、自由振动和电子能级的贡献^[11]。

假定分子液体中各组元分子间相互作用势

$$\phi_{ij}(r) = \epsilon_{ij} \left(\frac{6}{\alpha_{ij} - 6} \exp\left(\alpha_{ij} \left(1 - \frac{r}{r_{ij}^*}\right)\right) - \frac{\alpha_{ij}}{\alpha_{ij} - 6} \left(\frac{r_{ij}^*}{r}\right)^6 \right) \quad (4)$$

则根据各组元浓度 ($x_i = n_i / \sum_j n_j$) 和分子间相互作用势参数 ($\epsilon_{ij}, \alpha_{ij}, r_{ij}^*$), vdwlw (one-fluid Van der Waals) 模型中等效分子势 $\Phi(r)$ 中参数 (ϵ, α, r^*) 可以通过下列推广的混合法则计算^[12]

$$(r^*)^3 = \sum_{ij} x_i x_j (r_{ij}^*)^3, \quad \epsilon = \frac{\sum_{ij} x_i x_j \epsilon_{ij} (r_{ij}^*)^3}{(r^*)^3}, \quad \alpha = \frac{\sum_{ij} x_i x_j \alpha_{ij} \epsilon_{ij} (r_{ij}^*)^3}{\epsilon (r^*)^3} \quad (5)$$

而 ($\epsilon_{ij}, \alpha_{ij}, r_{ij}^*$) 运用经推广的 Lorent-Berthelot 组合规则求出^[10,13]

$$\epsilon_{ij} = l_{ij} (\epsilon_{ii} \epsilon_{jj})^{\frac{1}{2}}, \quad \alpha_{ij} = m_{ij} (\alpha_{ii} \alpha_{jj})^{\frac{1}{2}}, \quad r_{ij}^* = \frac{k_{ij} (r_{ii}^* + r_{jj}^*)}{2} \quad (6)$$

式中: l_{ij}, m_{ij}, k_{ij} 为修正系数, 除 $k_{H_2O/N_2} = 1.03, k_{H_2O/CO_2} = 0.965$, 其余 $l_{ij} = m_{ij} = k_{ij} = 1$ ^[10]。用求出的炸药爆轰产物组分 n_i , 并结合 (5) 和 (6) 式, 求出 vdwlw 模型中等效分子势 $\Phi(r)$ 中参数 (ϵ, α, r^*)。

J. D. Weeks 等^[8~9]、J. A. Barker 等^[14] 和 D. A. MacQuarrie 等^[15] 分别用不同的方法选择参考势来研究液体体系的状态方程。比较这三种方法^[16], WCA 方法只需考虑到一级微扰近似即可, 收敛性很好。把分子间相互作用势分为参考势 $\Phi_0(r)$ 和微扰势 $\Phi_1(r)$, 并将其分点 λ 作为变分参量, 按 F. H. Ree 的方法^[17] 选择参考势。

WCA^[8,18] 按下列条件来选择硬球直径

$$\int (e^{-\beta\phi_0(r)} - e^{-\beta\phi_{HS}(r)}) y_{HS}(r) dr = 0 \quad (7)$$

若将 $g_0(r)$ 近似用 $g_{HS}(r)$ 代替, 并考虑到软球修正^[19], 则炸药爆轰气相产物分子间相互作用贡献为^[19]

$$A_{int} \leq A_{HS} + 2\pi N \rho \int_d^\infty g_{HS}(r, \eta) \phi(r) dr + F_{12}(\eta) NK T \quad (8)$$

式中: $A_{HS}, g_{HS}(r, \eta)$ 和 $F_{12}(\eta)$ 分别为硬球超额自由能^[16,20]、硬球径向分布函数^[21] 和软球修正项^[19]

$$A_{HS} = \frac{4\eta - 3\eta^2}{1 - \eta^2} NK T, \quad F_{12}(\eta) = -\left(\frac{\eta^4}{2} + \eta^2 + \frac{\eta}{2}\right) \quad (9)$$

式中: $\eta = \frac{\pi}{6} \rho d^3$, ρ 为粒子数密度, d 为硬球直径, 其值使 A_{int} 极小。

对于炸药爆轰气相产物分子体系, 调节 d 使 A 最小, 并将此最小值作为体系当前状态下的亥姆霍兹自由能, 根据热力学知识, 体系的压强 p 和内能 E 可由总自由能求出

$$p = \frac{1}{N} \rho^2 \frac{\partial A}{\partial \rho}, \quad E = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{A}{T} \right)$$

炸药爆轰气相产物分子体系的冲击压缩状态不仅满足上述状态方程, 还必须满足 Hugoniot 关系

$E_H - E_0 = \frac{(p_H + p_0)(V_0 - V_H)}{2}$, 爆速表达式为 $D = V_0 \left(\frac{p_H - p_0}{V_0 - V_H} \right)^{\frac{1}{2}}$ 。由于 CJ 点的爆速是最小的, 利用抛物线最小法由 Hugoniot 曲线上的三个点便可求解爆轰 CJ 点的爆速 D_{CJ} 。PETN、RDX、HMX 的 E_0 分别为 -399.572、142.130、182.422 kJ/mol。

用上述方法求出 PETN、RDX 和 HMX 炸药在爆轰 CJ 点的参数, 计算结果见表 1。

表 1 炸药爆轰 CJ 点的爆轰参数

Table 1 Detonation parameters of CJ for explosives

方 法	PETN			RDX			HMX		
	p/GPa	$D/(\text{m/s})$	T/K	p/GPa	$D/(\text{m/s})$	T/K	p/GPa	$D/(\text{m/s})$	T/K
实 验 ^[2]	33.5	8 300	3 400	34.7	8 750		39.3	9 100	
WCA4 ^[22]	31.5	8 416	4 349	35.6	8 831.5	2 587	41.0	9 070	4 150
BKW(RDX) ^[2]	31.8	8 421	2 833	34.7	8 754	2 861	39.5	9 159	2 364
LJD ^[2]	28.5	8 087	4 378	32.6	8 778	4 027	37.3	9 125	3 871
本 文	33.49	8 539.7	3 237	33.85	8 727.7	2 373	38.05	9 134.7	2 461
相对误差/%	0.03	2.89	4.79	2.45	0.25		3.18	0.38	

3 结 论

用吉布斯自由能最小原理,通过解化学平衡方程组,用自编的程序求解 PETN、RDX 和 HMX 炸药爆轰产物系统的平衡组分,计算结果与 BKW 方法^[2]和 LJD^[2]方法计算的结果相近。根据 L. E. Fried 等^[5]给出的碳的 4 种相态的数值计算公式,对碳的 4 种相态编写了在给定 p 、 T 下的吉布斯自由能和体积 V 的计算程序(适用范围 $0 \leq p \leq 600 \text{ GPa}$, $300 \text{ K} \leq T \leq 15 \text{ kK}$)。并用此程序对 PETN、RDX 和 HMX 炸药爆轰产物中游离碳进行计算,通过与实验值^[2]比较确定出炸药爆轰产物中游离碳更可能存在的相态,用此相态计算碳的吉布斯自由能。还以 WCA 状态方程作为爆轰气相产物的物态方程,对 PETN、RDX 和 HMX 炸药爆轰参数作了预言,爆轰 CJ 点的爆速与实验值的误差小于 3%、爆压与实验值的误差小于 4%、爆轰温度与实验值的误差小于 5%,计算结果与实验值吻合得很好。

参考文献:

- [1] Chirat R, Pittion-Rossillon G. A new equation of state for detonation products [J]. Journal of Chemical Physics, 1981,74(8):4634-4645.
- [2] Mader C L. Numerical Modeling of Detonation [M]. Berkeley, Los Angels, London: University of California Press, 1979.
- [3] Wu X. BKW equation of state for detonation products [A]. Eighth Symposium (International) on Detonation [C]. Portland (USA): Oregon, 1985:438.
- [4] Thiel M V, Ree F H. Nonequilibrium effects of slow diffusion controlled reactions on the properties of explosives [A]. Ninth Symposium (International) on Detonation [C]. Portland (USA): Oregon, 1991:743-750.
- [5] Fried L E, Howard W M. Explicit Gibbs free energy equation of state applied to the carbon phase diagram [J]. Physical Review, 2000,B61(13):8734-8743.
- [6] White W B, Johnson S M, Dantzig G B. Chemical equilibrium in complex mixtures [J]. Journal of Chemical Physics, 1958,28:751-755.
- [7] LIU Hai-feng, CHEN Dong-quan, ZHANG Shi-ze. Equation of state of detonation products and the possible phase transition for CHBr_3 [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 1996,10(4):284-290.
- [8] Weeks J D, Chandler D, Andersen H C. Role of repulsive forces in determining the equilibrium structure of simple liquids [J]. Journal of Chemical Physics, 1971,54(12):5237-5247.
- [9] Andersen H C, Weeks J D, Chandler D. Relationship between the hard-sphere fluid and fluids with realistic repulsive force [J]. Physical Review Letter, 1971,A4:1597-1607.
- [10] Ree F H. A statistical mechanical theory of chemically reacting multiphase mixtures: Application to the detonation properties of PETN [J]. Journal of Chemical Physics, 1984,81(3):1251-1263.
- [11] YANG Xiang-dong, HU Dong, JING Fu-qian. Studies of EOS for detonation products: Liquid nitrogen, liquid helium and water [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 1999,13(2):93-102.
- [12] Ree F H. Simple mixing rule for mixtures with exp-6 interactions [J]. Journal of Chemical Physics, 1983,78(1):409-415.

- [13] Reed T M, Gubbins K E. Applied Statistical Mechanics [M]. New York: McGraw-Hill, 1973:32.
- [14] Barker J A, Henderson D. Perturbation theory and equation of state for fluids: the square-well potential [J]. Journal of Chemical Physics, 1967,47(8):2856—2861.
- [15] Mcquarrie D A, Katz J L. High-temperature equation of state [J]. Journal of Chemical Physics, 1966,44(6):2393—2397.
- [16] Verlet L, Weis J J. Equilibrium theory of simple liquids [J]. Physical Review, 1972,A5(2):939—952.
- [17] Ree F H. Equilibrium properties of high-density fluids [J]. Journal of Chemical Physics, 1976,64(11):4601—4606.
- [18] Anderson H C, Chandler D, Weeks J D. Roles of repulsive and attractive forces in liquids: The optimized random phase approximation [J]. Journal of Chemical Physics, 1972,56(8):3812—3823.
- [19] Ross M. A high-density fluid-perturbation theory based on an inverse 12th-power hard-sphere reference system [J]. Journal of Chemical Physics, 1979,71(4):1567—1571.
- [20] Carnahan N F, Starling K E. Equation of state for nonattracting rigid spheres [J]. Journal of Chemical Physics, 1969,51:635.
- [21] Ree F H. Molecular interaction of dense water at high temperature [J]. Journal of Chemical Physics, 1982,76(12):6287—6302.
- [22] Chirat R, Baute J. An extensive application of WCA4 equation of state for explosives [A]. Eighth Symposium (International) on Detonation[C]. Portland (USA): Oregon, 1985:287.

Numerical simulation of detonation parameters for PETN, RDX and HMX explosives

LI De-hua¹, CHENG Xin-lu¹, YANG Xiang-dong^{1,2*}, WU Guo-dong²

(1. *Institute of Atomic and Molecular Science, Sichuan University,
Chengdu 610065, Sichuan, China;*

2. *Laboratory for Shock Wave and Detonation Physics Research, Institute of Fluid Physics,
China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, Sichuan, China)*

Abstract: The equilibrium compositions of detonation products of PETN, RDX and HMX explosives are calculated by solving chemical equilibrium equations based on minimizing Gibbs free energy. The results are in good agreement with the results obtained based on BKW and LJD equations of state. The Gibbs free energy of carbon is calculated based on the most probable state of dissociated carbon in detonation products, which is determined by distinguishing the following four states of carbon: graphite, diamond, graphitelike and diamondlike. The WCA equation is taken as the equation of state of detonation products, and the detonation properties of PETN, RDX and HMX explosives are calculated. The detonation velocity, pressure and temperature at CJ point are in good agreement with the experimental data.

Key words: mechanics of explosion; detonation parameters; Gibbs free energy; detonation products; equation of state; numerical simulation

* Corresponding author: YANG Xiang-dong
E-mail address: yangxiangdong@scu.edu.cn
Telephone: 028-85405526