DOI: 10.11883/bzycj-2017-0034
文章编号: 1001-1455(2018)01-0217-07

含电子相影响的多功能含能结构材料冲击压缩理论计算*

何 源,何 勇,王传婷,潘绪超,焦俊杰,郭 磊,杨相礼,李 铨
(南京理工大学机械工程学院,江苏 南京 210094)

摘要: 为了更好地描述疏松态金属材料的冲击压缩特性,基于托马斯-费米原子统计模型,研究金属晶体中电子热行为对系统内粒子数、内能、压强等参数的影响,修改了描述疏松金属材料的 Wu-Jing 模型中的参数 R 的计算方法。结合混合物的冷能叠加原理,得到考虑电子相影响的疏松态混合物物态方程。并对不同配比的密实态 W/Cu 合金、不同疏松度的 Al/Ni 合金的典型多功能含能结构材料进行计算,获得其冲击压力-比容关系及冲击波速度-粒子速度关系,计算结果与实验结果吻合较好。结果表明,本文中模型对未反应条件下的金属材料冲击压缩特性预测较好;疏松材料的冲击压力-粒子速度关系并不呈现出密实材料的近似线性关系,其冲击压缩过程分为压实前和压实后 2 个明显的阶段;多功能含能结构材料的冲击压缩特性受材料孔隙率、材料配比等影响明显。

关键词: 多功能含能结构材料;物态方程;电子热运动影响;疏松材料
中图分类号: O346.3 **国标学科代码**: 13015 **文献标志码**: A

多功能含能结构材料(multifunctional energetic structural materials, MESMs)是指采用特定工艺将多种材料合成的具有强度特性和反应特性的双重功能结构材料。这类材料包含有铝热剂、金属间化合物、金属/聚合物混合物、亚稳态分子化合物、复合材料和氢化物等多种材料类型[1]。由于 MESMs 独特的冲击响应及反应释能特性,可应用于含能破片、含能药型罩上并大大提高对目标的综合毁伤效能,在军事上有较大的应用前景而得到了广泛的关注。获取 MESMs 冲击压缩特性是计算其反应行为的先决条件,因此 MESMs 的冲击释能计算是材料进行工程应用的前提。

关于冲击物态方程、典型 MESMs 毁伤效能实验方面,国外学者进行了大量的研究。Jordan 等[2-3]利用轻气炮、爆炸驱动飞片技术获取了 Al/Fe_2O_3/Epoxy 在 2~23 GPa 压力范围内的冲击 Hugoniot 参数,并拟合得到了其实验物态方程参数。Eakins 等[4]通过实验分析了的 Al/Ni 合金冲击压缩 Hugoniot 参数与材料初始密实度的关系。Xu 等[5]利用飞片冲击实验分析了不同加工工艺对 Ni/Ti 合金的冲击 Hugoniot 参数的影响。国内学者对此类材料也做了大量的研究,张先锋等[6]建立了冲击反应过程理论计算模型,并针对典型的 MESMs 的冲击反应释能效率进行了计算。史安顺[7]对 MESMs 材料的冲击压缩特性进行了理论计算,在较低疏松度和压力条件下与实验结果吻合较好。

综上所述,学者们针对 MESMs 冲击压缩特性及物态方程方面的研究都仅考虑了“冷”贡献和“晶格热”贡献而忽略了电子相对物态方程的影响。由于 MESMs 一般是由微米和纳米尺度的金属颗粒及聚合物粘结剂混合而成,存在因成型工艺过程产生的金属颗粒间隙,是一种典型的高疏松度的材料,此外 MESMs 应用于破片、药型罩上时,经常会处在超高温超高压环境下。根据电子能级理论,高温高压所提供的大量能量,会使固体内部电子变的活跃,并受到激发,从一个能级跃迁到另一个更高能级上。基于这一理论,在实际的工程应用中,电子材料所处的环境决定了在研究物态方程时电子相是一个不可忽略的影响因素。

* **收稿日期**: 2017-01-22; **修回日期**: 2017-05-27。 “第十一届全国爆炸力学学术会议”推荐论文。
基金项目: 国家自然科学基金项目(51301093)
第一作者: 何 源(1983—),男,博士,讲师,heyuan@njust.edu.cn。

本文中依据 MESMs 这种含孔隙率的多组分混合物的特性，以密实态单质材料的物态方程为基础，基于冷能叠加原理、Wu-Jing 模型，从热力学关系推导出 MESMs 冲击物态方程的计算模型；结合托马斯-费米理论建立考虑自由电子相贡献的 MESMs 冲击压缩特性计算模型，并与未考虑自由电子相贡献的冲击压缩计算模型及实验结果进行对比。结果显示考虑自由电子相贡献的冲击压缩计算模型能更好地预测含孔隙率的多组分混合物材料的冲击压缩特性。

1 密实态混合物的冲击压缩理论模型

1.1 冲击物态方程理论计算模型

密实态材料的冲击压缩计算模型可通过 Grüneisen 方程表示为[7]：

$$p(V)=\frac{\dfrac{V}{\gamma(V)}p_{0\mathrm{K}}(V)-E_{0\mathrm{K}}(V)}{\dfrac{V}{\gamma(V)}-\dfrac{1}{2}(V_0-V)} \tag{1}$$

疏松态三项式物态方程可表示为：

$$p(V,T)=p_{0\mathrm{K}}(V)+p_{\mathrm{n}}(V,T)+p^{(\mathrm{e})}(V,T) \tag{2}$$

$$E(V,T)=E_{0\mathrm{K}}(V)+E_{\mathrm{n}}(V,T)+E^{(\mathrm{e})}(V,T) \tag{3}$$

式中：$p_{0\mathrm{K}}(V)$、$E_{0\mathrm{K}}(V)$分别表示冷压和冷能；$p_{\mathrm{n}}(V,T)$、$E_{\mathrm{n}}(V,T)$分别表示点阵热运动对压强和能量的贡献；$p^{(\mathrm{e})}(V,T)$、$E^{(\mathrm{e})}(V,T)$分别表示电子热运动对压强和能量的贡献。

1.2 混合物冷能叠加原理

混合物物态方程的求解方法主要采用零温叠加方法[8]，有效地消除叠加冲击压缩过程中混合物各组分温度差异对物态方程造成的误差。首先对混合物各组成材料的冷压线进行计算叠加，再根据 Grüneisen 物态方程拟合出混合物材料的冲击 Hugoniot 参数。

1.2.1 单质材料的冷压线计算方法

单质材料的冷能和冷压可采用 Born-Meyer 势进行描述[8]：

$$E_{0\mathrm{K}}(\delta)=\frac{3Q}{\rho_{0\mathrm{K}}}\left\{\frac{1}{q}\exp\left[q(1-\delta^{-1/3})\right]-\delta^{1/3}-\frac{1}{q}+1\right\} \tag{4}$$

$$p_{0\mathrm{K}}(\delta)=Q\delta^{2/3}\left\{\exp\left[q(1-\delta^{-1/3})\right]-\delta^{2/3}\right\} \tag{5}$$

式中：$\delta=V_{0\mathrm{K}}/V$，$V_{0\mathrm{K}}$为零温时的初始比容；Q 和 q 为材料的冷能参数，可由以下解析方法计算：

$$\lambda_0=\frac{q^2+6q-18}{12(q-2)} \tag{6}$$

$$C_0^2=\frac{Q(q-2)}{3\rho_{0\mathrm{K}}} \tag{7}$$

式中：C_0 和 λ 为零温体积声速和材料常数，可通过室温下实验获取的参数 $\overline{C}_0$ 和 $\overline{\lambda}$ 进行温度修正：

$$C_0=\overline{C}_0\left[1+\left(2\overline{\lambda}-\frac{{\gamma_0}^2}{4}-1\right)\alpha_V T_0\right] \tag{8}$$

$$\lambda=\overline{\lambda}\left[1+\left(\frac{\overline{\lambda}}{2}-\frac{1}{8}\,\frac{{\gamma_0}^2}{\overline{\lambda}}-1\right)\alpha_V T_0\right] \tag{9}$$

式中：α_V为体膨胀系数。

$\gamma(\delta)$ 为 Grüneisen 系数，其 Dugdale-MacDonald 表达式[9]为：

$$\gamma(\delta)=\frac{1}{6}\,\frac{q^2\delta^{-1/3}\exp\left[q(1-\delta^{-1/3})\right]-6\delta}{q\exp\left[q(1-\delta^{-1/3})\right]-2\delta} \tag{10}$$

1.2.2 混合法则

冲击压缩过程中，假设混合物各组分的热力学特性参数瞬间达到平衡[9]，混合物材料的比容 V、比内能 E 等参数可由叠加原理获得：

$$V(p)=\sum_{i=1}^{N}m_iV_i(p),\qquad E(V,T)=\sum_{i=1}^{N}m_iE_i(V,T),\qquad \sum_{i=1}^{N}m_i=1 \tag{11}$$

式中：m_i为第 i 组分的质量百分比，V_i和 E_i为第 i 组分的比容和比内能。

2　疏松材料冲击压缩模型

疏松材料的物态方程目前基本采用 Wu-Jing 模型[10]来描述疏松材料和密实材料之间的 Hugoniot 关系：

$$V'_{\mathrm{H}}=\frac{1-\frac{R}{2}}{1-\frac{R}{2}\left(1-\frac{p_1}{p}\right)}V_{\mathrm{H}}+\frac{1-\frac{R}{2}}{1-\frac{R}{2}\left(1-\frac{p_1}{p}\right)}\left[(V_1-V_0)+\frac{p_1}{p}V'_0+\frac{1-R}{\frac{R}{2}}(V'_{0\mathrm{K}}-V_{0\mathrm{K}})\right] \tag{12}$$

式中：下标“H”、分别表示冲击状态，R 为 Wu-Jing 参数；下标“1”表示 Hugoniot 弹性极限状态；V_0、V'_0分别表示密实材料和疏松材料的初始比容，定义材料初始密实度 $m=V_0/V'_0$；$\alpha'_{0\mathrm{K}}$为疏松材料在零温时的孔隙度，可用 Carroll-Holt 模型[11]来描述：

$$\alpha'_{0\mathrm{K}}=\frac{V'_{0\mathrm{K}}}{V_{0\mathrm{K}}}\approx\begin{cases}\alpha_0 & 0<p<p'_{0\mathrm{K}}\\ \dfrac{1}{1-\exp(-3p/2Y)} & p'_{0\mathrm{K}}<p<\infty\end{cases} \tag{13}$$

式中：α_0为在室温条件下的初始孔隙度，Y 为密实材料的弹性极限，p'_{0K}为疏松材料在零温下的弹性临界压力，可以从下式中得出：

$$p'_{0\mathrm{K}}=\frac{2}{3}Y\ln\left(\frac{\alpha_0}{\alpha_0-1}\right) \tag{14}$$

疏松材料的 Hugoniot 弹性极限参数在计算中近似使用弹性临界状态，即：$p_1\approx p'_{0\mathrm{K}}$，$V_1\approx V'_0$。

密实材料的等熵体积模量由下式求得：

$$K_{\mathrm{S}}=\frac{p\gamma}{2}-\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}V}\left[V-\frac{\gamma}{2}(V_0-V)\right] \tag{15}$$

3　含电子相影响的疏松混合材料冲击压缩模型

金属中自由电子的运动视为理想费米气体，其运动规律符合托马斯-费米模型的分析。在费米子组成的系统内，粒子数 N、内能 E、压强 p 的关系如下：

$$N=\frac{\sqrt{2}V}{\pi^2}\left(\frac{m}{\hbar^2}\right)^{3/2}\int_0^{\infty}\frac{\varepsilon^{1/2}\mathrm{d}\varepsilon}{1+\exp[(\varepsilon-\mu)/(kT)]} \tag{16}$$

$$E=\frac{\sqrt{2}V}{\pi^2}\left(\frac{m}{\hbar^2}\right)^{3/2}\int_0^{\infty}\frac{\varepsilon^{3/2}\mathrm{d}\varepsilon}{1+\exp[(\varepsilon-\mu)/(kT)]} \tag{17}$$

$$pV=\frac{2}{3}E=\frac{2\sqrt{2}V}{3\pi^2}\left(\frac{m}{\hbar^2}\right)^{3/2}\int_0^{\infty}\frac{\varepsilon^{3/2}\mathrm{d}\varepsilon}{1+\exp[(\varepsilon-\mu)/(kT)]} \tag{18}$$

式中：$\hbar$ 为 Dirac 常量，k 为 Boltzmann 常量。常温下，电子系统的能量可表示为：

$$E^{(\mathrm{e})}=\frac{1}{2}\beta_{0\mathrm{K}}\delta^{-2/3}T^2 \tag{19}$$

式中：$\beta_{0\mathrm{K}}=\dfrac{mk^2}{\hbar^2}\left(\dfrac{\pi V_{0\mathrm{K}}\sqrt{N}}{3}\right)^{2/3}$ 为在零温零压条件下的电子热容系数。

电子的热压和热容分别为：

$$p^{(\mathrm{e})}=\frac{2}{3}\frac{E^{(\mathrm{e})}}{V}=\frac{1}{3}\beta_{0\mathrm{K}}\rho_{0\mathrm{K}}\delta^{1/3}T^2 \tag{20}$$

$$c_V^{(\mathrm{e})}=\beta_{0\mathrm{K}}\delta^{-2/3}T \tag{21}$$

电子气体的 Grüneisen 系数为：

$$\gamma^{(e)}=V\left.\frac{\partial p^{(e)}}{\partial E^{(e)}}\right|_V \tag{22}$$

$\gamma^{(e)}$ 的值在高温和高密度的极限情况下等于 2/3。而在一般的冲击压缩实验环境下，其温度与密度条件相对较低，因此，$\gamma^{(e)}$ 的取值在 0.5～0.6，取 $\gamma^{(e)}=1/2$，此时电子的热能、热压和比热容可表示为：

$$E^{(e)}=\frac{1}{2}\beta_{0K}\delta^{-1/2}T^2,\qquad p^{(e)}=\frac{1}{4}\beta_{0K}\rho_{0K}\delta^{1/2}T^2,\qquad c_V^{(e)}=\beta_{0K}\delta^{-1/2}T \tag{23}$$

可得到含电子相影响的疏松混合材料冲击压缩模型：

$$V'_H-V_{0K}=\frac{R}{p_{0K}}\left[E'_0+\frac{1}{2}p'_0\,(V'_0-V'_H)+\frac{1}{2}p'_0\,(V'_0+V'_H)-E_{0K}-p_{0K}V_{0K}\right] \tag{24}$$

其中假设 $E'_0=E_0$，$p'_0=p_0$。

沿等压路径，零温等压线上的压力和密实、疏松材料的 Hugoniot 曲线上的压力是相等的，即：$p_H=p_{0K}=p$。V_H 的计算可以通过沿等压路径用 Newton-Raphson 迭代法求解下面的 2 个非线性方程：

$$p=p_{0K}(V_H)+p_n(V_H,T_H)+p^{(e)}(V_H,T_H) \tag{25}$$

$$E_H-E_0=\frac{1}{2}(p+p_0)(V_0-V_H) \tag{26}$$

在计算每个 Hugoniot 曲线上的(V_H，T_H)时，都需要一个初始的假设值，这些假设值是从密实材料的 Hugoniot 关系沿等压路径用对分法获得的。最终，参数 R 可以写成：

$$R=\frac{p_{0K}(V_H-V_{0K})}{\left[E_0+\frac{1}{2}p_0(V_0-V_H)+\frac{1}{2}p_{0K}(V_0+V_H)-E_{0K}-p_{0K}V_{0K}\right]} \tag{27}$$

4 计算结果与分析

对典型混合物 W/Cu 合金和典型 MESMs 疏松材料 Al/Ni 进行计算，得到材料的冲击物态方程。计算时所需各参数见表 1。

表 1 材料计算参数[7]

Table 1 Material parameters for calculation[7]

材料	ρ_0/(g·cm^{-3})	$\overline{C}_0$/(km·s^{-1})	$\overline{\lambda}$	γ_0	α_V/(10^{-5} K)	Y/GPa
2024Al	2.784	5.370	2.290	2.18	6.93	0.276
Ni	8.875	4.590	1.440	2.00	3.81	0.380
Cu	8.924	3.973	1.498	1.97	5.01	0.448
W	19.200	4.040	1.230	1.78	1.38	1.729

4.1 W/Cu 合金

采用以上理论方法分别计算质量配比为 76/24、68/32、55/45、25/75 的 W/Cu 合金材料的冲击压缩特性，并与文献[12]中的实验结果进行对比，得到的结果如图 1～2 所示。

从图 2 中对不同配比的 W/Cu 合金的 u_s-u_p 拟合关系与实验结果对比关系中可以看出，对于疏松态材料，u_s-u_p 不再呈简单的线性关系，但仍可采用多项式形式进行拟合，且拟合度较高。由此可见，对于典型的疏松态混合材料，仍然能适用上述所提出的高阶多项式形式的方程来描述材料的 u_s-u_p 关系，充分说明了这一方程可较好地预测混合物金属材料的冲击压缩特性。

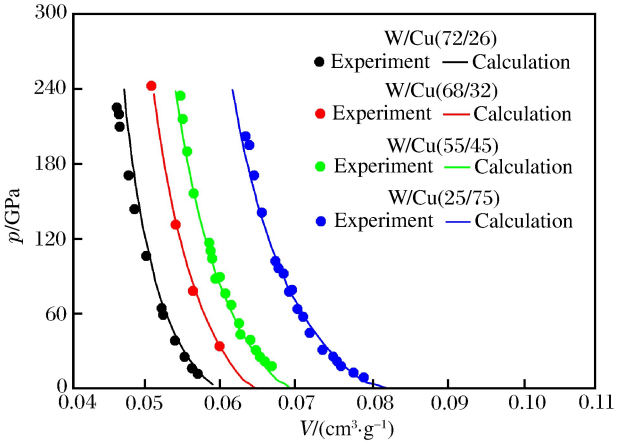

图 1 不同配比合金的压力与比容关系

Fig. 1 Relationship between pressure and specific volume for the alloy with different content ratios

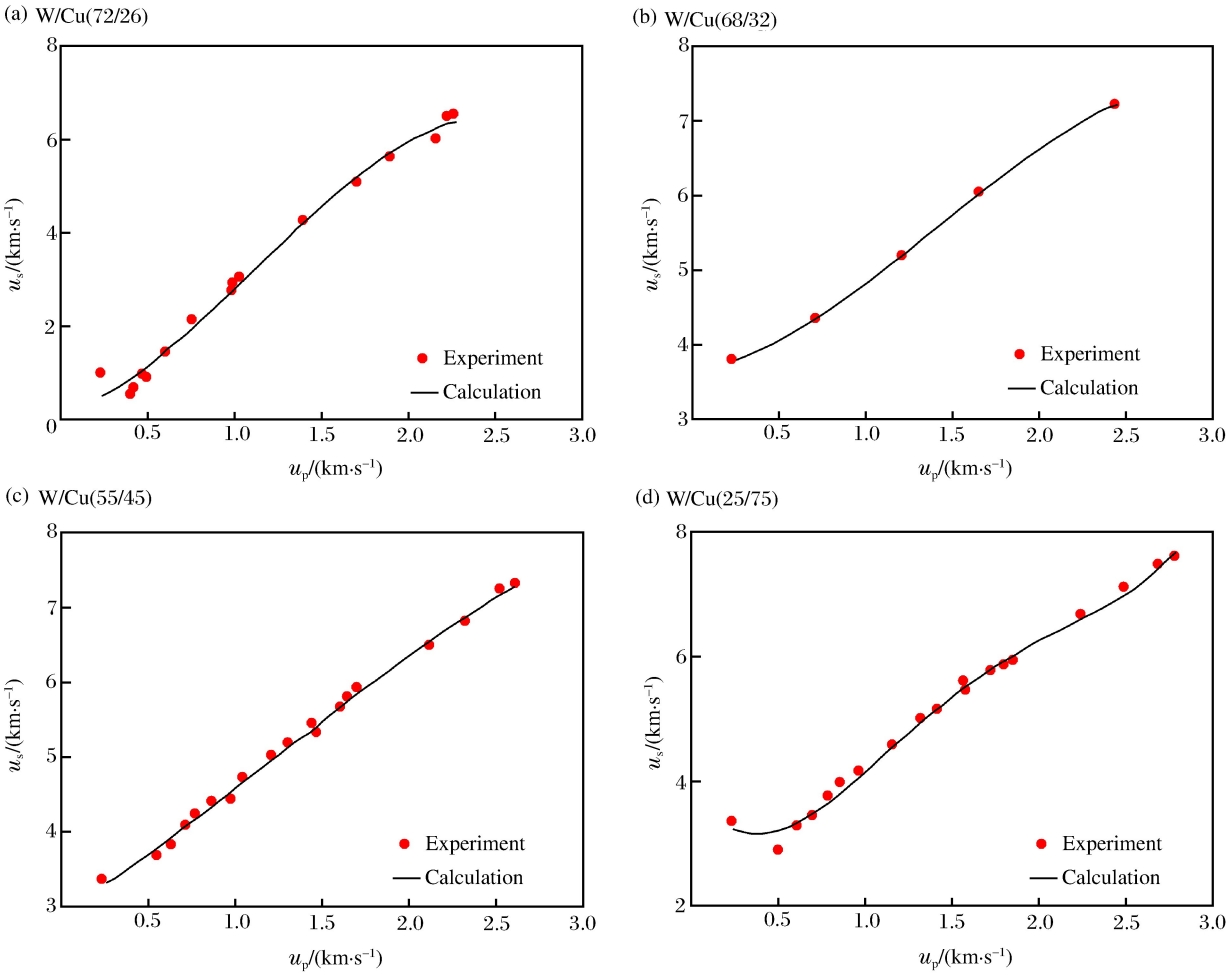

图 2　不同配比合金的 u_s-u_p 拟合曲线

Fig. 2　u_s-u_p fitted curve of alloy with different content ratios

4.2　典型 MESMs 疏松材料

以典型 MESMs 材料 Al/Ni 为例，对典型 Al/Ni 质量配比为 24/76 时，理论密实度分别为 45%和 60%进行计算，并与文献[7]中未考虑电子相时的计算结果进行对比，结果如图 3 所示。

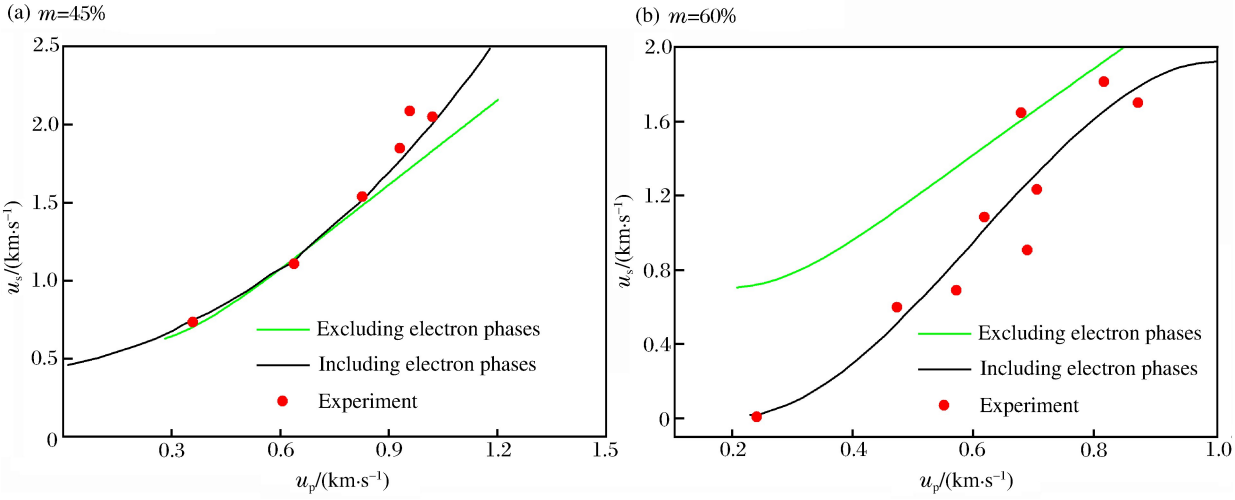

图 3　不同理论密实度时 Al/Ni 的 u_s-u_p 拟合关系

Fig. 3　u_s-u_p fitted curves of Al/Ni materials with different dense degrees

从计算结果中可以发现:(1)疏松态材料在较低的条件下迅速被压实,此后材料的冲击 Hugoniot 曲线斜率随压力的增加急剧增加,因此可以看出疏松材料的 u_s-u_p 比值并不是一个常数(这与一般认为密实材料的 u_s-u_p 近似为线性关系不同),而是分为压实前和压实后 2 个明显的阶段,这与文献[10-11]中的研究结论是一致的;(2)从本文中模型计算结果、文献[5-6]的计算结果与已有实验结果(图中的实验数据均未发生化学反应)的对比来看,本文中计算结果由于考虑了电子相影响,因此与实验结果的对比,比文献给出的计算模型更吻合特别是在高疏松度、高压力条件下。这也说明电子相对材料冲击压缩特性的影响随着疏松度、压力的升高愈发明显。

5 结 论

基于托马斯-费米原子统计模型,修改了描述疏松金属材料的 Wu-Jing 模型中的 Wu-Jing 参数 R 计算方法,得到考虑电子相影响的疏松混合物物态方程。对 W/Cu 合金、Al/Ni 合金典型多功能含能结构材料的冲击压缩特性进行计算,并与已有模型和实验结果进行了对比。得出以下结论:

(1)建立的理论模型能较好地预测不同配比的密实混合物冲击压缩特性;

(2) 从理论计算结果和实验结果来看,疏松材料的冲击压缩过程分为了压实前和压实后 2 个明显的阶段,不同阶段材料的冲击压缩特性明显不同;

(3)本文中计算结果由于考虑了电子相影响,因此与实验结果的对比,比文献给出的计算模型更吻合特别是在高疏松度、高压力条件下。这也说明电子相对材料冲击压缩特性的影响随着疏松度、压力的升高愈发明显;

(4)本文中模型对 MESMs 材料的冲击压缩特性在未反应条件下的预测较好,但随着冲击压力的升高、材料开始发生化学反应,计算结果逐渐偏离实验结果。要研究 MESMs 发生反应情况下的冲击压缩数据,需要加入化学反应动力学模型来完善冲击条件下 MESMs 的反应释能过程。

参考文献:

[1] 许世昌. 双层含能药型罩射流成型机理及侵彻性能研究[D]. 南京:南京理工大学,2015.

[2] JORDAN J L, DICK R D, FERRANTI L, et al. Equation of state of aluminum-iron oxide (Fe_2O_3) epoxy composite: Modeling and experiment[C]// Proceedings of the Conference of the American Physical Society Topical Group on Shock Compression of Condense Matter. Baltimore, Maryland, United States, 2005.

[3] JORDAN J L, HERBOLD E B, SUTHERLAND G, et al. Shock equation of state of multi-constituent epoxy-metal particulate composites[J]. Journal of Applied Physics, 2011,109(1):013531. DOI: 10.1063/1.3531579.

[4] EAKINS D E, THADHANI N N. Mechanistic aspects of shock-induced reactions in Ni+Al powder mixtures[C]// Proceedings of the Conference of the American Physical Society Topical Group on Shock Compression of Condensed Matter . Waikoloa, Hawaii, United states, 2007.

[5] XU X, THADHANI N N. Investigation of shock-induced reaction behavior of as-blended and ball-milled Ni plus Ti powder mixtures using time-resolved stress measurements[J]. Journal of Applied Physics, 2004,96(4):2000-2009.

[6] 张先锋,赵晓宁,乔良. 反应金属冲击反应过程的理论分析[J]. 爆炸与冲击,2010,30(2):145-151.
ZHANG Xianfeng, ZHAO Xiaoning, QIAO Liang. Theory analysis on shock-induced chemical reaction of reactive metal[J]. Explosion and Shock Waves, 2010,30(2):145-151.

[7] 史安顺. 多功能含能结构材料冲击压缩特性及其反应行为研究[D]. 南京:南京理工大学,2013.

[8] 经福谦. 实验物态方程导引[M]. 北京:科学出版社,1986.

[9] 汤文辉. 物态方程理论及计算概论[M]. 长沙:国防科技大学出版社,1999.

[10] WU Qiang, JING Fuqian. Thermodynamic equation of state and application to Hugoniot predictions for porous materials[J]. Journal of Applied Physics, 1996,80(8):4343-4351. DOI: 10.1063/1.363391.

[11] CARROLL M M, HOLT A C. Static and dynamic pore-collapse relations for ductile porous materials[J]. Journal of Applied Physics, 1972,43(4):1626-1636.

[12] ZEL'DOVICH Y B, RAIZER Y P, HAYES W D, et al. Physics of shock waves and high-temperature hydrodynamic phenomena[M]. New York: Dover Publications, 2002.

Theoretical calculation of shock compression properties of MESMs with electronic thermal motion effect

HE Yuan, HE Yong, WANG Chuanting, PAN Xuchao,
JIAO Junjie, GUO Lei, YANG Xiangli, LI Quan
(*School of Mechanical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing* 210094, *Jiangsu*, *China*)

Abstract: In this work, based on the Thomas-Fermi statistical model, we modified the calculation method of the Wu-Jing parameters R and investigated the effect of the electronic thermal motion on such parameters as the particle number, the internal energy, and the pressure, inside the metallic crystal structure so as to truly describe the shock compression properties of porous metal materials. A new equation of state was developed for porous materials in which the contribution of the electronic phases was considered explicitly under the condition of different porosity. The relationship between pressure and particle velocity, shock wave velocity and particle velocity was obtained for typical MESMs, for instance different components of W/Cu alloy (dense) and different dense degrees of Al/Ni alloy. Compared with existing models, the equation of state established in this paper is better fitted with the experimental results. The results show that this model can be used to predict the shock compression properties of metal materials under unreacted conditions. The u_s-u_p relationship of porous materials does not exhibit an approximate linear relationship as solid materials, due to the shock compression characteristics that are divided into two distinct phases before and after compaction. The shock compression characteristics of multi-functional energetic structure materials are obviously affected by the porosity and material ratio.

Keywords: MESMs; equation of state; electronic thermal motion of impact; porous materials

（责任编辑　王易难）