文章编号：1000-5773(2009)02-0143-07

PETN 炸药爆轰产物状态方程的理论研究*

赵艳红，刘海风，张弓木

（北京应用物理与计算数学研究所，北京 100088）

摘要：采用 van der Waals 等效单组分流体模型和 Ross 硬球微扰理论软球修正模型，计算爆轰气相产物的状态方程；用石墨相、金刚石相、类石墨液相和类金刚石液相 4 种相态描述凝聚成分，由 Gibbs 自由能最小原理确定不同状态下的凝聚产物相态。对爆轰产物混合系统采用自由能最小原理，通过化学平衡方程组求解炸药爆轰产物系统的平衡组分。使用该理论计算 PETN 炸药 Chapman-Jouguet(CJ)点的爆轰参数，其值与实验值符合得很好；同时计算了以 CJ 点为起始点的等熵卸载线，并与传统的 Jones-Wilkins-Lee(JWL)状态方程的计算结果进行比较，发现计算的 γ 值是单调递减的，而 JWL 状态方程计算的 γ 值却出现了“双峰”现象。分析认为，传统的 JWL 状态方程给出的“双峰”变化，是由其函数形式自身决定的，并不对应实际物理过程。

关键词：爆轰产物；状态方程；化学平衡方程组

中图分类号：O521.2 **文献标识码**：A

1 引 言

爆轰产物的状态方程对描述炸药的爆轰性质至关重要，它是爆轰过程数值模拟的核心参数，也是炸药做功能力的主要表征。但是，在实际的工程应用中，爆轰产物的状态方程却一直存在着这样或那样的问题，这主要是由于描述爆轰产物的物理过程太复杂了。当爆轰产物刚形成时，其状态在 CJ 点附近，温度高达数千度，压力高达数十吉帕，密度为 2～3 g/cm^3，此时分子之间的相互作用类似于固体或液体的性质，随着产物的膨胀，压力降到环境气压，分子之间的作用又呈现气体性质[1]。

现在工程上应用较多的是 JWL 状态方程[2]，它是由圆筒试验确定的一种经验状态方程，较好地模拟了 CJ 点附近的力学性质，但在后期的卸载过程中，由于取格林爱森系数 Γ(即 ω)为常数，所以不能反映它在爆轰产物膨胀过程中的变化。

我们采用 van der Waals 等效单组分流体(vdW1f)模型[3]和 Ross 硬球微扰理论软球修正模型[4]，计算爆轰气相产物的状态方程。以石墨相、金刚石相、类石墨液相和类金刚石液相 4 种相态描述凝聚成分，由 Gibbs 自由能最小原理确定不同状态下的凝聚产物相态。根据这套状态方程自编了类 CHEQ 程序[5]，该程序是一个与组分有关的、仅由组分参数确定产物状态方程参数的程序。在这个程序中一旦各种产物的势函数确定后，就可以对任意的炸药进行计算，因此具有较强的预测能力。本工作计算了 PETN 炸药 CJ 点的爆轰参数，其值与实验值符合得很好；同时计算了以 CJ 点为起始点的等熵卸载线，其 γ 值是单调递减的，在体积非常大的情况下，计算出的 γ 与理想气体的 γ 值非常接近。计算还表明，在等熵卸载过程中，产物之间仍在发生着复杂的化学反应，但无论反应多么复杂，随着产物密度的降低，反应总是朝一个方向进行，基本上不存在可逆反应，所以其 γ 值应是单调递减的。但在 JWL 状态方程

* **收稿日期**：2008-04-22；**修回日期**：2008-09-10

基金项目：中国工程物理研究院科学技术发展基金(2008B0201019)资助项目

作者简介：赵艳红(1977—)，女，硕士，助理研究员，主要从事状态方程的理论研究. E-mail：zhao_yanhong@iapcm.ac.cn

中,计算的 γ 值却存在“双峰”现象,这是与理论计算结果不相符的。

2 理论模型简介

考虑一个有 t 种可能组分的系统,包括 s 种气体,P 种固体物质,它们由 c 种不同的化学元素组成。对一化学反应,反应物中各元素的原子个数与生成物中各元素的原子个数相等,即满足化学反应质量守恒。由分子式矢量表示得

$$\sum_{i=1}^{s} a_{ij} n_i + \sum_{i=s+1}^{t} a_{ij} n_i = q_j, \quad j = 1, c \tag{1}$$

式中:a_{ij} 表示第 j 种元素在第 i 种组分分子式中的原子个数,n_i 为第 i 种组分的摩尔数,q_j 是系统中第 j 种元素的总摩尔数。

化学平衡要求反应物的化学势必须等于生成物的化学势。化学平衡时自由能最小,据此可以导出化学平衡方程组[5-6]。

炸药爆轰产物混合系统的 Helmholtz 自由能可写为[7-8]

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

式中:A_f、A_c 分别为流体和固体的 Helmholtz 自由能,n_c 为固体的摩尔数,$\{n_i\}$ 表示流体中各组元的摩尔数。流体自由能 A_f 又可表示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} 之和[9-10],即

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

对于理想气体部分的 Helmholtz 自由能 A_{id},采用基于 Rossiwi(单原子)、Pennigton 和 Kobe(双原子)、谐振子——刚性转子近似(多原子)等理论计算给出的拟合函数结果[5]。

假定流体中各组元分子间的相互作用势为

$$\varphi_{ij}(r) = \varepsilon_{ij}\left\{\frac{6}{\alpha_{ij}-6}\exp\left[\alpha_{ij}\left(1-\frac{r}{r_{ij}^*}\right)\right] - \frac{\alpha_{ij}}{\alpha_{ij}-6}\left(\frac{r}{r_{ij}^*}\right)^{-6}\right\} \tag{4}$$

则根据各组元浓度($x_i = n_i / \sum_j n_j$)和分子间相互作用参数(ε_{ij},α_{ij},r_{ij}^*),采用 vdw1f 模型,可将混合物等效为一元流体,等效分子势 $\varphi(r)$ 中的参数(ε,α,r^*)可以通过下列推广的混合法则计算[11],即

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

而(ε_{ij},α_{ij},r_{ij}^*)采用推广的 Lorent-Berthelor 组合规则求出[3],即

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

式中:l_{ij}、m_{ij}、k_{ij} 为修正系数,除 $k_{H_2OCO_2} = 0.965$、$k_{H_2ON_2} = 1.03$ 外,其余 $l_{ij} = m_{ij} = k_{ij} = 1$[3]。用求出的炸药的爆轰产物组分 n_i,并结合(5)式和(6)式,可以求出 vdwlf 模型中等效分子势 $\varphi(r)$ 中的参数(ε,α,r^*)。其中,H_2O、CO_2、CO、N_2、O_2、NH_3、H_2、CH_4、NO 等爆轰产物单一气相物质的势参数选取可以参考文献[3]。

采用 Ross 硬球微扰理论软球修正模型,计算炸药爆轰气相产物体系等效单组分流体分子间相互作用贡献的超额自由能 A_{int}。炸药爆轰气相产物分子间相互作用的贡献为[12]

$$A_{int} \leqslant A_{HS} + \frac{2\pi\rho}{T} \cdot \int_d^{\infty} \varphi(r) g_{PY}(r/d, \eta) r^2 \mathrm{d}r + F_{12}(\eta) NkT \tag{7}$$

式中:A_{HS}、$g_{PY}(r/d, \eta)$ 和 $F_{12}(\eta)$ 分别为硬球超额自由能、Percus-Yevick 硬球径向分布函数和软球修正项,且

$$A_{HS} = NkT(4\eta - 3\eta^2)/(1-\eta)^2$$

$$F_{12}(\eta) = (\eta^4/2 + \eta^2 + \eta/2)$$

式中:$\eta = \pi\rho d^3/6$,$\rho = N/v$,d 是硬球直径,d 的选取应使(7)式右边最小,并将此最小值作为体系当前状

态下的 Helmholtz 自由能 A_{int}。

在早期的研究中几乎都把爆轰产物的碳作为石墨处理,后来把爆轰产物中的碳当作石墨或金刚石的逐渐增多。最近,Fried 等[13]对碳的 4 种相态(石墨、金刚石、类石墨液碳、类金刚石液碳)进行了详细的研究,研究结果与最近的实验结果和从头计算结果符合得很好。他给出了碳的 4 种相态的 Gibbs 自由能的具体计算公式(适用范围:$0\leqslant p\leqslant 600$ GPa,300 K$\leqslant T\leqslant$15 000 K),我们根据 Fried[13]给出的碳的 4 种相态的状态方程和化学势计算出给定(p,T)下碳的石墨相、金刚石相、类石墨液相和类金刚石液相 4 种相态的 Gibbs 自由能,根据 Gibbs 自由能最小原理,从 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,并根据热力学性质计算其它的热力学量。根据热力学知识,体系的压强 p、能量 E 和熵 S 可由总的自由能 A 求出

$$p=-\frac{\partial A}{\partial V}$$

$$S=-\frac{\partial A}{\partial T}$$

$$E=-T^2\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{A}{T}\right)$$

$$\mu_i=\left(\frac{\partial A}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j}$$

具体的表达式可以参考文献[5]。

3　JWL 状态方程分析

炸药爆轰产物对外做功过程是一个从 CJ 点开始的等熵卸载过程,在实际工程应用中多采用经验的 JWL 状态方程形式

$$p_s=A\exp(-R_1\overline{v})+B\exp(-R_2\overline{v})+C\,\overline{v}^{-(1+\omega)}$$

式中:A、B、C、R_1、R_2、ω 是由圆筒试验确定的参数[14],$\overline{v}=v/v_0$ 称为相对比体积。JWL 状态方程将等熵线上的压力表示成相对比体积的两个指数项和一个幂函数项的和的形式。它们依次在高、中、低的压力范围内起主要作用,这 3 项的关系如图 1 所示,其中 A term 线代表 $A\exp(-R_1\overline{v})$ 项,B term 线代表 $B\exp(-R_2\overline{v})$ 项,C term 线代表 $C\,\overline{v}^{-(1+\omega)}$ 项。

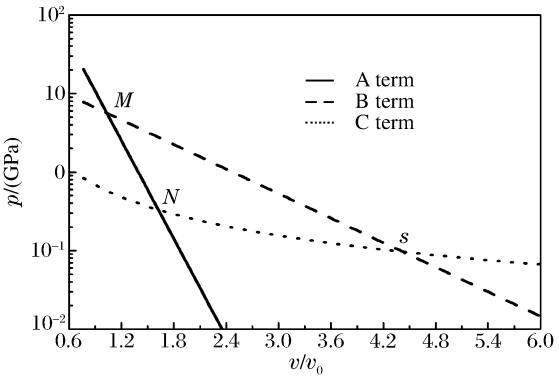

图 1　JWL 状态方程中 3 个分项的比较图

Fig. 1　A comparison of the three terms in JWL equation of state

等熵 γ 是反映炸药爆轰性能的一项重要指标,它的定义

$$\gamma=-\left(\frac{\partial\ln p}{\partial\ln v}\right)_S=-\frac{v}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_S$$

等熵 γ 反映的是产物的"软硬程度"。在 CJ 点,产物的密度非常高,分子之间的作用类似于固体或液体,其 γ 值在 3 附近;当产物膨胀到体积很大时,产物可近似认为是理想气体,其 γ 值应在 1.3 附近。

4　计算结果与分析

炸药 PETN($C_5H_8N_4O_{12}$)由于含氧较多,所以爆轰温度相对较高,且爆轰后只有少量的固体碳产生,反应区非常窄,能较好地检验我们的理论模型。

4.1　CJ 点爆轰参数的计算

炸药爆轰产物体系的冲击压缩状态要满足 Hugoniot 关系

$$E_1 - E_0 = \frac{1}{2}(p_1 + p_0)(v_0 - v_1)$$

爆速的表达式为

$$D = v_0\left(\frac{p_1 - p_0}{v_0 - v_1}\right)$$

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 3 个点便可求解爆轰 CJ 点的爆速 D_{CJ}，PETN 的 E_0 取 −399.6 kJ/mol。

本工作采用类 CHEQ 程序求出了 PETN 炸药在 CJ 点的爆轰参数，计算结果见表 1。在表 1 中同时列举了 Weeks-Chandler-Anderson(WCA4)、Lennard-Jones-Devonshire(LJD)、Becker-Kistiakowsky-Wilson(BKW)状态方程的计算结果和实验值。从表 1 可以看到，类 CHEQ 程序计算的爆速比其它状态方程计算的爆速更接近实验值，但计算的爆压没有 WCA4 和 BKW 好，对此，可能有两个原因：(1) 爆压的实验测量值有较大的不确定性，各种测量方法的结果相差也比较大[1]；(2) BKW 状态方程中有 4 个常数，这些常数是由拟合产物组分的 Hugoniot 线和炸药爆轰实验的有关数据而得到的。而类 CHEQ 程序仅用到各产物的分子间势，采用统计原理计算的爆轰参数，其中没有与炸药爆轰实验相关的可调参数。

4.2 从 CJ 点开始的等熵卸载过程

在图 2 中比较了类 CHEQ 程序与 JWL 状态方程计算的以 CJ 点为起始点的等熵线上压力随相对比体积的变化。从图 2 可以看到，在 CJ 点附近，这两种状态方程计算的压力非常接近，从 CJ 点到相对比体积 v/v_0 约为 2.8 时，JWL 状态方程计算的压力比类 CHEQ 程序计算的稍高，之后，随着产物的进一步膨胀，JWL 状态方程计算的压力又比类 CHEQ 程序计算的稍低。这保证了类 CHEQ 程序与 JWL 状态方程在 p-v 图上计算的曲线所围成的面积大致相等，即对外做功能力相同。但从图 2 中可以看到在后期做功过程中，JWL 状态方程远不如类 CHEQ 程序计算的曲线光滑。这一点也可以从它们的等熵 γ 图上看出。

表 1 PETN(ρ_0 = 1.77 g/cm^3)炸药爆轰 CJ 点的爆轰参数

Table 1 Detonation parameter of CJ for PETN explosive(ρ_0 = 1.77 g/cm^3)

Method	D/(km/s)	p/(GPa)	T/(K)
Experiment[14]	8.30	31.7	4 200
This work	8.25	29.6	4 324
WCA4[15]	8.42	31.5	4 349
LJD[16]	8.09	28.5	4 378
BKW[16]	8.42	31.8	2 833

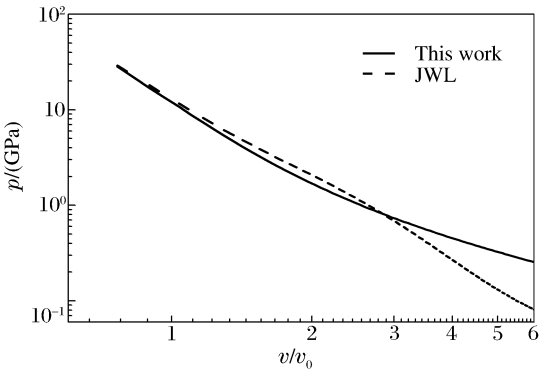

图 2 过 CJ 点的等熵线上压力随相对比体积的变化图

Fig. 2 Comparison of the pressure along the CJ adiabatic expansion path

在图 3 中比较了类 CHEQ 程序与 JWL 状态方程计算的以 CJ 点为起始点的等熵线上 γ 随相对比体积的变化。从图 3 可以看到，随着相对比体积的增加，类 CHEQ 程序计算的 γ 是单调递减的，而 JWL 状态方程计算的 γ 却存在两个峰值，峰值的存在说明产物“时软时硬”，即在等熵卸载过程中，存在可逆反应，这与图 4 中的计算结果是相违背的。图 4 是以 CJ 点为起始点的等熵线上各产物的摩尔数随相对比体积的变化。从图 4 可以看到，在等熵卸载过程中，产物之间仍在发生着复杂的化学反应，各产物的摩尔数均在变化。但无论反应多么复杂，随着产物相对比体积的增加，反应朝一个方向单调发生，基本上不存在可逆反应，所以其 γ 值应是单调递减的。因此 JWL 状态方程计算的 γ 值“双峰”现象，是与物理过程不相符的。比较图 1 和图 3 可以看出，图 3 中 JWL 状态方程中 γ 的第一个峰值和第二个峰值分

别对应于图 1 中 A term 线和 B term 线、B term 线和 C term 线主导作用的交替过程。这说明 JWL 状态方程给出的“双峰”变化,是由其函数形式自身决定的,并不对应实际的物理过程。

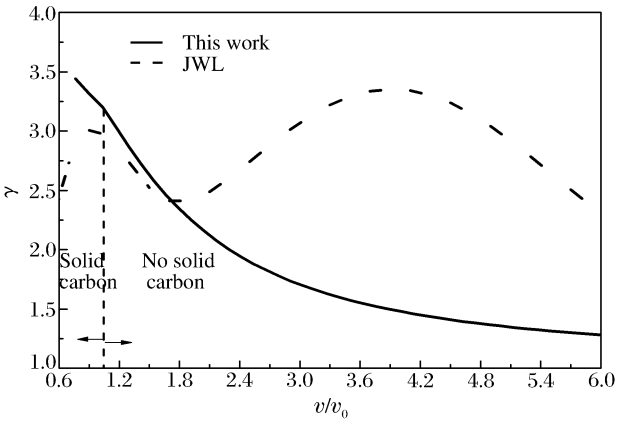

图 3　过 CJ 点等熵 γ 随相对比体积的变化图

Fig. 3　Comparison of the parameter gamma along the CJ adiabatic expansion path

从图 3 中的类 CHEQ 程序计算的等熵 γ 线上发现,在相对比体积为 1.05 附近,γ 有一突变。这主要是由于产物在从 CJ 点向外膨胀的过程中,在相对比体积为 1.05 附近,产物中游离态的碳不再析出,而是全部转化为气体化合物造成的。这一点可从图 4 各产物的摩尔数变化上看出,从 CJ 点到相对比体积为 1.05 的过程中,CO_2 和固体 C 的摩尔数在逐渐减少,而 CO 的数量在增加,因此在此阶段应主要发生下面反应

$$CO_2 + C \longrightarrow 2CO$$

相应的其它产物也受此影响,摩尔数在此发生突变。在产物膨胀到体积很大时(相对比体积为 6.0 附近),炸药中的 C 元素主要以 CO_2 的形式存在,由于 O 不足,又生成了少量的 CO;H 元素主要以 H_2O 的形式存在,同样由于 O 不足,又生成了少量的 H_2;N 元素主要以 N_2 的形式存在。

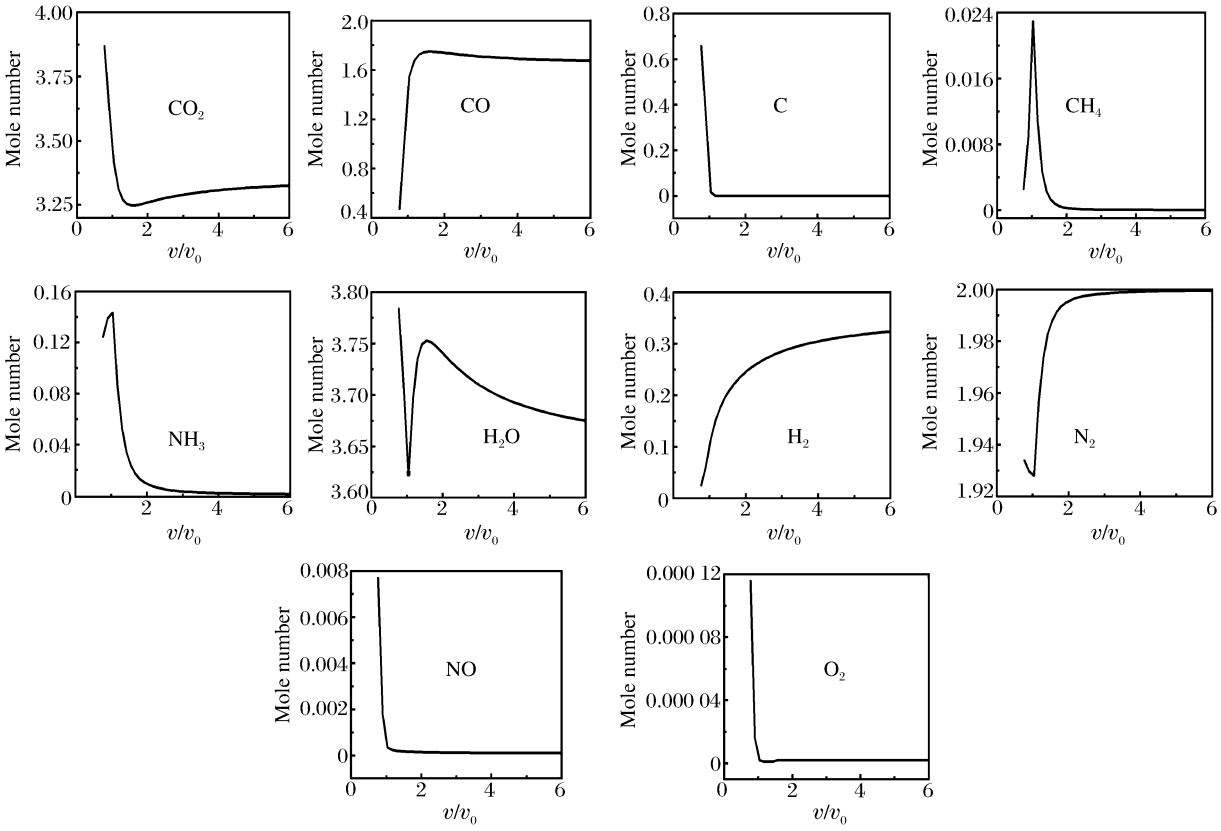

图 4　过 CJ 点的等熵线上各产物摩尔数随相对比体积的变化图

Fig. 4　Variation of the detonation products along the CJ adiabatic expansion path

5 结 论

采用自编的类 CHEQ 程序，对理想炸药 PETN 进行了计算，并与 JWL 状态方程相比，发现：

(1) 类 CHEQ 程序计算的 CJ 点的爆轰参数与实验值符合得很好。

(2) 类 CHEQ 程序计算的等熵线在 p-v 图上所围成的面积与 JWL 状态方程的接近，即表明做功能力与 JWL 的相差不大。但在后期做功过程中，类 CHEQ 程序的等熵线比 JWL 的要光滑得多。

(3) 类 CHEQ 程序计算的等熵 γ 从 CJ 点开始单调递减，最后接近理想气体的 γ 值，没有 JWL 状态方程计算的“双峰”现象。

(4) 在等熵卸载到相对比体积为 1.05 附近时，游离态的碳全部转化为气体产物。

References:

[1] Sun C W, Wei Y Z, Zhou Z K. Application of Detonation [M]. Beijing: Defence Industry Press, 2000: 272. (in Chinese)
孙承纬，卫玉章，周之奎. 应用爆轰物理 [M]. 北京：国防工业出版社，2000：272.

[2] Chirat R, Pittion-Rossillon G. A New Equation of State for Detonation Products [J]. J Chem Phys, 1981, 74: 4634-4642.

[3] Ree F H. A Statistical Mechanical Theory of Chemically Reacting Multiphase Mixtures: Application to the Detonation Properties of PETN [J]. J Chem Phys, 1984, 81: 1251-1263.

[4] Ross M. A High-Density Fluid-Perturbation Theory Based on an Inverse 12th-Power Hard-Sphere Reference System [J]. J Chem Phys, 1979, 71: 1567-1571.

[5] Zhao Y H, Liu H F, Zhang G M. Equation of State of Detonation Products Based on Statistical Mechanical Theory [J]. Acta Physica Sinica, 2007, 56: 4791-4797. (in Chinese)
赵艳红，刘海风，张弓木. 基于统计物理的爆轰产物物态方程研究 [J]. 物理学报，2007，56：4791-479.

[6] Liu H F, Chen D Q, Zhang S Z. Equation of State of Detonation Products and the Possible Phase Transition for CHBr3 [J]. Journal of High Pressure Physics, 1996, 10(4): 284-290. (in Chinese)
刘海风，陈栋泉，张世泽. 爆轰产物物态方程及 CHBr3 相变的理论研究 [J]. 高压物理学报，1996，10(4)：284-290.

[7] Yang X D, Xie W, Wu B J. Theoretical Calculation for the Hugoniot Curves of Liquid Nitrogen [J]. Journal of High Pressure Physics, 1998, 12(1): 1-5.
杨向东，谢 文，武保剑. 液氮的冲击压缩理论计算 [J]. 高压物理学报，1998，12(1)：1-5.

[8] Liu F S, Chen X M, Chen P S, et al. Equation of Sate of Liquid CO_2 at High Temperatures ang High Densities [J]. Journal of High Pressure Physics, 1998, 12(1): 28-33. (in Chinese)
刘福生，陈先猛，陈攀森，等. 液态 CO_2 高温高密度状态方程研究 [J]. 高压物理学报，1998，12(1)：28-33.

[9] Yang X D, Hu D, Jing F Q. Studies of EOS for Detonation Products: Liquid Nitrogen, Liquid Helium and Water [J]. Journal of High Pressure Physics, 1999, 13(2): 93-102.
杨向东，胡 栋，经福谦. 炸药爆轰产物液氮、液氦和水状态方程研究 [J]. 高压物理学报，1999，13(2)：93-102.

[10] Li D H, Yang B W, Cheng X L, et al. Theoretical Calculated of Shock-Compression Properties for Liquid Water [J]. Journal of Sichuan University(Natural Science Edition), 2005, 42: 108-111.
李德华，杨缤维，程新路. 液 H_2O 冲击压缩特性的理论计算 [J]. 四川大学学报(自然科学版)，2005，42：108-111.

[11] Ree F H. Simple Mixing Rule for Mixtures with Exp-6 Interactions [J]. J Chem Phys, 1983, 78: 409-415.

[12] Chen Q F, Cai L C, Jing F Q, et al. Theoretical Calculation of the Hugoniot Curves for Liquid Deuterium and Hydrogen [J]. Acta Physica Sinica, 1999, 48: 485-490. (in Chinese)
陈其峰，蔡灵仓，经福谦，等. 液氢、液氘冲击压缩特性的理论计算 [J]. 物理学报，1999，48：485-490.

[13] Fried L E, Howard W M. Explicit Gibbs Free Energy Equation of State Applied to the Carbon Phase Diagram [J]. Phys Rev B, 2000, 61: 8734-8743.

[14] Hornig H C, Lee E L, Finger M. Equation of State of Detonation Products [A]//Proceedings of the Fifth Symposium(International)on Detonation [C]. Arlington: Office of Naval Research, 1970: 503-512.

[15] Short J M, Adolph H G, Kamlet M J. Simplified Methods for Predicting Explosive Performance Parameters Including Eremenkos Relative Detonation Impulese [A]//Proceedings of the Seventh Symposium(International)on Detonation [C]. Arlington: Office of Naval Research, 1981: 952-957.

[16] Mader C L. Numerical Modeling of Detonation [M]. New York: Berkeley, 1979.

Equation of State of Detonation Products for PETN Explosive

ZHAO Yan-Hong, LIU Hai-Feng, ZHANG Gong-Mu

(*Institute of Applied Physics and Computational Mathematics, Beijing* 100088, *China*)

Abstract: The equation of state of detonation gas products is described by Ross's modification of hard-sphere variation theory and the improved one-fluid van der Waals mixture model. The Gibbs free energy of dissociated carbon is calculated for the most probable state, which is determined by distinguishing the following four states of carbon: graphite, diamond, graphitelike and diamondlike. The equilibrium compositions of detonation products are calculated by solving chemical equilibrium equations based on minimizing free energy. The detonation properties at CJ point of PETN explosives are calculated with this theory and the results show satisfactory agreement with the experimental data. We have also compared the adiabatic expansion from the CJ point calculated with the present theory and JWL equation. The adiabatic gamma decreases in the present theory but exhibits "double peak" in JWL equation. We suggest that "double peak" in JWL equation is made by the equation form itself and it doesn't correspond with actual physical process.

Key words: detonation products; equation of state; chemical equilibrium equations