

文章编号: 1006-9941(2011)05-0540-04

金属配合物类炸药的爆轰性能计算及数值模拟

覃文志¹, 龙新平², 蒋小华¹, 何碧¹

(1. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900; 2. 中国工程物理研究院, 四川 绵阳 621900)

摘要: 拟合了高氯酸[四氨·双(5-硝基四唑)]合钴(III)(BNCP)、高氯酸·四氨·双叠氮基合钴(III)(DACP)以及四氨·双(3,5-硝基三唑)合铜(II)三种金属配合物炸药的固体爆轰产物 Co 和 Cu 的 Cowan 状态方程参数和热力学函数系数, 利用 VLW 爆轰产物状态方程程序计算了其爆速、爆压等爆轰参数值, 同时根据计算得到的等熵膨胀数据拟合出它们的 JWL 状态方程参数, 并利用 LS-DYNA 有限元程序对炸药驱动飞片进行了数值模拟。结果显示, 计算得到的爆轰参数值与文献给出的实验数据基本吻合, 偏差在 4% 以内。

关键词: 物理化学; Cowan 状态方程; VLW 状态方程; JWL 状态方程; 高氯酸[四氨·双(5-硝基四唑)]合钴(III)(BNCP); 高氯酸·四氨·双叠氮基合钴(III)(DACP)

中图分类号: TJ55; TQ563; O64

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.05.013

1 引言

VLW 爆轰产物状态方程是我国吴雄教授于 20 世纪 80 年代提出的一个以 Lennard-Jones 势函数为基础的爆轰产物状态方程, 并已被编写成了功能较完善的计算程序^[1], 在计算炸药的爆轰性能上能够取得很好的效果。之后经过龙新平等的改进, 使其在更广的范围内具有适用性^[2]。但由于缺乏其它元素的相关参数, 目前只能对含 C、H、N、O、F 和 Cl 六种元素以及含铝炸药的爆轰性能进行计算, 对含其他元素炸药的研究目前还未见报道。因此, VLW 程序的应用范围还有待进一步拓展。

高氯酸[四氨·双(5-硝基四唑)]合钴(III)(BNCP)是一种性能优良的起爆药, 于 1994 年由美国 Sandia 国家实验室首先合成, 其主要特点是燃烧转爆轰距离短, 输出能量较大, 机械感度、火焰感度、静电感度较低^[3], 目前已在半导体桥(SCB)雷管、激光起爆器及微型火工品中大量应用, 但在其具体的爆轰参数研究上报道较少, 有待进一步研究。因此, 本文以 BNCP 为主要研究对象, 利用 VLW 程序对其爆轰性能进行了计算。同时计算了高氯酸·四氨·双叠氮基合钴(III)(DACP)^[4]和四氨·双(3,5-硝基三唑)合铜(II)^[5]两种新型起爆药的爆轰参数, 以验证 VLW 状态方程在金

属配合物类炸药爆轰性能计算上的适用性, 同时也为这几种炸药的使用提供更多的数值依据。

2 VLW 爆轰产物状态方程

VLW 状态方程基本形式为^[1]:

$$\frac{pV}{RT} = 1 + B^* \left(\frac{b_0}{V}\right) + \frac{B^*}{T^{*0.25}} \sum_{n=3}^m \frac{\left(\frac{b_0}{V}\right)^{n-1}}{(n-2)^n} \quad (1)$$

($n \geq 3$ 时, $T^* \geq 20$, $m \leq 5$)

式中, V 为气体的摩尔体积, B^* 为无量纲第二维里系数, T^* 为无量纲温度 ($T^* = KT/\varepsilon$); $b_0 = 0.67\pi N_A \sigma^3$, ε 和 σ 为 Lennard-Jones 势参数。采用 VLW 程序计算时, 需要输入所有预估爆轰产物的热力学函数系数、固态爆轰产物的 Cowan 状态方程系数以及气态爆轰产物的 L-J 势参数。在本文的计算中, 气态爆轰产物的热力学函数系数和 L-J 势参数由文献[2]提供, 拟合 BNCP、DACP 和四氨·双(3,5-硝基三唑)合铜(II)三种炸药固态爆轰产物的 Cowan 状态方程参数和热力学函数系数是计算的主要部分。

2.1 Cowan 状态方程

Cowan 状态方程的形式为^[6]:

$$p = p_1(V_s) + a(V_s)T_v + b(V_s)T_v^2 \quad (2)$$

式中, $p_1(V_s)$ 为冷压项, $a(V_s)$ 为晶格振动对压力的贡献, $b(V_s)$ 为电子运动对压力的贡献。

其中:

收稿日期: 2010-10-17; 修回日期: 2010-12-06

作者简介: 覃文志(1985-), 男, 硕士研究生, 从事火工品设计与研究。
e-mail: qinwenzhifrank@sina.com

$$\rho_1(V_s) = A_s + \frac{B_s}{V_s} + \frac{C_s}{V_s^2} + \frac{D_s}{V_s^3} + \frac{E_s}{V_s^4} \quad (3)$$

$$a(V_s) = A_1 + \frac{A_2}{V_s} \quad (4)$$

$$b(V_s) = C_1 + C_2 V_s + C_3 V_s^2 \quad (5)$$

$$V_s = \frac{\rho_0}{\rho} \quad T_v = \frac{T}{R} \quad (6)$$

式中, $A_s, B_s, C_s, D_s, E_s, A_1, A_2, C_1, C_2, C_3, R$ 均为常数。

根据 Smirnov 的研究^[7], BNCP 以及四氨·双(3, 5-硝基三唑)合铜(II)中所含的金属元素 Co 和 Cu 在爆轰产物中均以固体单质的形式存在,但 DACP 的爆轰产物未见报道。由于结构和组成元素具有相似性(如图 1),本文同样采用固体钴单质作为 DACP 中元素 Co 的爆轰产物。

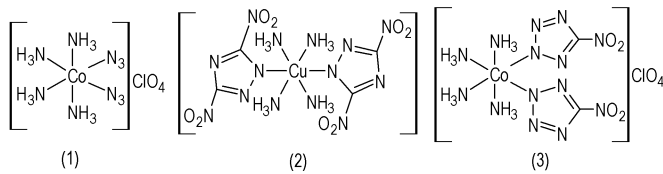


图 1 (1) DACP (2) 四氨·双(3,5-硝基三唑)合铜(II) (3) BNCP
 Fig. 1 (1) DACP (2) tetraamminebis(3,5-dinitro-1,2,4-triazolato-N¹) copper(II) (3) BNCP

拟合 Co 和 Cu 的 Cowan 状态方程参数所需初始数据见表 1。表 1 中, C_0 和 λ 为冲击 Hugoniot 关系 $D = C_0 + \lambda u$ 中的待定系数,反映物质冲击波速和粒子速度的关系; C_v, α 和 k 分别为物质的热容、线性膨胀系数和等温压缩系数。通过 Cowan 状态方程拟合

表 1 拟合所需初始数据

Table 1 The initialization data for calculation

element	C_0	λ	$\rho / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$C_v / \text{J} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$	α / K^{-1}	k / GPa^{-1}
Co	4.70 ^[8]	1.32 ^[8]	8.90	24.81	1.24 × 10 ⁻⁵ ^[9]	5.75 × 10 ⁻³ ^[10]
Cu ^[11]	3.96	1.50	8.90	22.21	1.77 × 10 ⁻⁵	7.02 × 10 ⁻³

表 2 固态产物 Co 和 Cu 的 Cowan 状态方程参数

Table 2 Cowan EOS coefficients of cobalt and copper

element	A_s	B_s	C_s	D_s	E_s	A_1	A_2
Co	1.372	-0.571	5.541 × 10 ⁻²	-0.141 × 10 ⁻²	0.497 × 10 ⁻⁴	0.532	2.4546 × 10 ⁻²
Cu	1.541	-0.585	6.374 × 10 ⁻²	-2.949 × 10 ⁻³	1.066 × 10 ⁻⁴	0.674	2.278 × 10 ⁻²

表 3 Co 和 Cu 的热力学函数系数

Table 3 The thermodynamic function coefficients of cobalt and copper

element	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6
Co	-1.0578 × 10 ⁴	0.1879 × 10 ²	-3.3659 × 10 ⁻³	-1.4602 × 10 ⁻⁷	1.6464 × 10 ⁻⁹	-1.076 × 10 ²
Cu	-1.9835 × 10 ³	6.2112	1.8585 × 10 ⁻⁴	1.0499 × 10 ⁻⁷	-1.6026 × 10 ⁻¹¹	-0.2785 × 10 ²

得到 Co 与 Cu 的 Cowan 状态方程参数见表 2。

2.2 固体产物热力学函数系数计算

VLW 程序所使用的爆轰产物热力学函数 $H^0 - H_{298}^0$ 、 S^0 和 $F^0 - H_{298}^0$ 的计算基于 $H^0 - H_{298}^0 = F(T)$ 的拟合式^[12],即

$$H^0 - H_{298}^0 = C_1 + C_2 T + C_3 T^2 + C_4 T^3 + C_5 T^4 \quad (7)$$

$$S^0 = C_6 + C_2 \ln T + 2C_3 T + \frac{2}{3} C_4 T^2 + \frac{4}{3} C_5 T^3 \quad (8)$$

$$-(F^0 - H_{298}^0) = C_1 + C_6 T + C_2 T(\ln T - 1) + C_3 T^2 + \frac{1}{2} C_4 T^3 + \frac{1}{3} C_5 T^4 \quad (9)$$

$$C_p^0 = C_2 + 2C_3 T + 3C_4 T^2 + 4C_5 T^3 \quad (10)$$

式中, $C_1, C_2, C_3, C_4, C_5, C_6$ 为常数, C_p^0 为爆轰产物在 1 atm (1 atm = 101325 Pa) 下的等压比容,拟合时所需的原始数据来自 JANAF 热力学函数表^[13]。经过拟合,得到固态爆轰产物 Co 和 Cu 的热力学函数系数见表 3。

3 爆轰参数计算

利用计算得到的 Cowan 状态方程参数以及热力学函数系数,代入 VLW 程序计算得到的爆速和爆压值见表 4。从表 4 看出, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{N}_3(\text{CNO}_2)_2)_2$ 的爆速和爆压的计算值及 BNCP 和 DACP 的爆速计算值均与文献值吻合较好,相对偏差基本在 4% 以内。而 BNCP 和 DACP 的爆压值尚无文献报道。计算结果显示 DACP 和 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{N}_3(\text{CNO}_2)_2)_2$ 爆速和爆压值明显高于 BNCP,说明其爆轰性能更为优异,这与文献[4]和文献[5]中的结论是一致的。

表 4 炸药的爆轰参数

Table 4 Detonation performance of the explosives

explosive	$\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$D/\text{km}\cdot\text{s}^{-1}$		p/GPa	
		calculation	literature	calculation	literature
BNCP	1.82	6.238	6.233 ^[14]	19.62	—
	1.80	6.194	6.000 ^[15]	18.58	—
	1.20	4.710	4.430 ^[15]	7.86	—
DACP	1.75	7.615	7.540 ^[4]	23.38	—
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{N}_3(\text{CNO}_2)_2)_2$	1.81	7.323	7.210 ^[5]	23.54	24.60 ^[5]

根据 VLW 爆轰产物状态方程计算了爆轰产物等熵膨胀数据, 拟合得到的等熵膨胀曲线如图 2。该曲线反映出炸药在高速膨胀过程中的压力和比容的关系, 可作为爆轰产物的 JWL 状态方程的 p - V 关系曲线, 从而拟合出 JWL 状态方程参数。

JWL 状态方程在爆轰的流体力学数值模拟中得到了广泛的应用, 但在不同密度下, 由于等熵膨胀的数据有所差别, 因此拟合出的炸药 JWL 方程参数是不同的。本文根据文献中的实验数据, 拟合出三种炸药在相应密度下的 JWL 状态方程参数, 如表 5 所示。

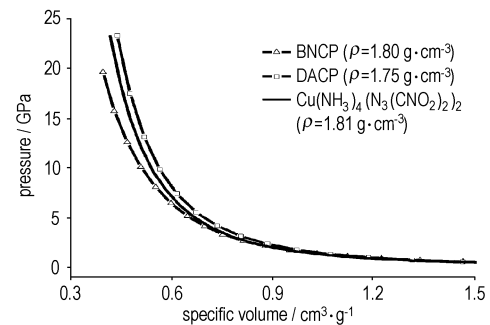


图 2 三种炸药爆轰产物的等熵膨胀曲线

Fig. 2 Isentropic expansion curves of the explosives

表 5 炸药爆轰产物的 JWL 状态方程参数

Table 5 The coefficients of JWL EOS of the detonation products

explosive	$\rho_0/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	A/GPa	B/GPa	R_1	R_2	E_0/GPa	ω
BNCP	1.80	453.4	5.47	4.48	1.33	8.91	0.50
DACP	1.75	800.2	8.75	4.67	1.16	8.36	0.63
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{N}_3(\text{CNO}_2)_2)_2$	1.81	526.4	3.96	4.59	1.35	8.44	0.40

Note: The ratio of specific volume V/V_0 range from 0.6 to 6.0 when fitting the data.

4 数值模拟

根据 VLW 程序计算得到了 JWL 状态方程参数, 利用 LS-DYNA 程序模拟了炸药驱动飞片的过程。药柱尺寸为 $\Phi 3\text{ mm}\times 4\text{ mm}$, 密度为 $1.8\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 飞片为厚 0.12 mm 钢片, 模拟得到飞片速度曲线如图 3 所示。

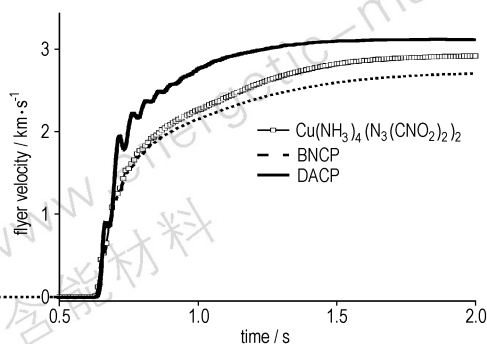


图 3 飞片速度曲线

Fig. 3 The velocity curves of the flyers

从图 3 中可知, BNCP 驱动飞片速度值最大为 $2700\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 与文献[16]中同样装药条件下的实验值 ($2500\sim 2900\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$) 基本吻合。DACP 和 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{N}_3(\text{CNO}_2)_2)_2$ 的飞片速度均高于 BNCP, 最大值分别为 $3100\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 $2900\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 这与计算结果中这两中炸药的爆速和爆压比 BNCP 高是一致的。

5 结论

(1) 对三种金属配合物炸药的爆轰性能计算获得了令人满意的结果, 从而拓展了 VLW 爆轰产物状态方程的应用范围, 同时为这三类炸药的应用提供了更多数值依据。

(2) 拟合出的 JWL 状态方程参数运用于数值模拟中能够与实验值吻合, 因而可避免采用圆筒实验进行 JWL 状态方程参数标定时带来的危险性, 对于较为敏感的起爆药和量少的炸药来说具有重要意义。

(3) 拟合了 Co 和 Cu 的 Cowan 状态方程参数和热力学函数系数,可用于 BKW 和 KHT 等爆轰产物状态方程的计算中。

参考文献:

- [1] 吴雄,龙新平,何碧,等. VLW 爆轰产物状态方程[J]. 中国科学, 2008,38(12): 1129-1132.
WU Xiong, LONG Xin-ping, HE Bi, et al. VLW equation of state for detonation products[J]. *Science in China*, 2008, 38(12): 1129-1132.
- [2] 龙新平. VLW 爆轰产物状态方程及纳米级铝粉含铝炸药爆轰特性研究[D]. 北京: 北京理工大学, 1999.
LONG Xin-ping. Research on VLW EOS and the detonation properties of nano-powder aluminized explosives[D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 1999.
- [3] 盛涤伦,马凤娥,孙飞龙,等. BNCP 起爆药的合成及其主要性能[J]. 含能材料, 2000,8(3): 100-103.
SHENG Di-lun, MA Feng-e, SUN Fei-long, et al. Study on synthesis and main properties of BNCP[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2000, 8(3): 100-103.
- [4] 盛涤伦,马凤娥. 新型起爆药 DACP 的合成及其主要性能[J]. 含能材料, 2006,14(3): 161-165.
SHENG Di-lun, MA Feng-e. Synthesis and main properties of new initiating explosive DACP[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(3): 161-165.
- [5] Huynh M V, Michael A H. Preparation and explosive properties of tetraamminebis (3,5-dinitro-1,2,4-triazolato-N¹) copper (II) [J]. *Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2005, 23(1): 27-32.
- [6] Mader C L. Numerical Modeling of Detonation[M]. Berkeley: California Press, 1979.
- [7] Smirnov A V, Ilyushin M A, Tselinsky. Laser initiation of complex perchlorates of d-metals with heterocyclic ligands[C]//Proceeding of the 3rd International Autumn Seminar on Propellants, Explosive and Pyrotechnics. Chengdu, China, 1999.
- [8] Mezierea Y, Milletta J C F, Bourne N K. The effect of cobalt additions on the shock response of nickel[J]. *International Journal of Impact Engineering*, 2007, 34: 360-376.
- [9] Touloukian Y S. Thermophysical Properties of Matter, Vol 12 [M]. Thermo Expansion, IFI/Plenum: New York, 1975.
- [10] Kurt Banmung, Hansjoachim Bluhm. Tensile strength of five metals and alloys in the nanosecond load duration range at normal and elevated temperatures[J]. *International Journal of Impact Engineering*, 2001, 25: 631-639.
- [11] Mader C L. Numerical Modeling of Explosives and Propellants [M]. Berkeley: California Press, 1998.
- [12] Vaullerin M, Espagnacq M. Reparametrization of the BKW equation of state for the trizoles and comparison of the detonation properties of HMX, TNMA and NTO by means of semiempirical calculations [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1998 (23): 73-76.
- [13] Chase M W. NIST-JANAF Thermochemical Tables[M]. American Chemical Society and the American Institute of Physics for the National Institute of standards and Technology: New York, 1971.
- [14] 曹仕瑾. 叠氮胍镍的结构与性能[D]. 南京: 南京理工大学, 2007.
CAO Shi-jin. Configuration and performance of nickel hydrazine aside[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2007.
- [15] David R B. Through bulkhead initiator studies. SAND974582 UC-742[R]: 1997.
- [16] Fyfe D W, Fronabarger J W. BNCP prototype detonator studies using a semiconductor bridge initiator. SAND94-0336C [R]. 1994.

Calculation of Detonation Parameters of Metal Compounds Explosives

QIN Wen-zhi¹, LONG Xin-ping², JIANG Xiao-hua¹, HE Bi¹

(1. Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China; 2. China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

Abstract: The Cowan equation of state and thermodynamic parameters of copper and cobalt were investigated. Accordingly, the detonation parameters of BNCP (tetraamminebis (5-nitrotetrazolato) cobalt (III) perchlorate), DACP (tetraamminediazido cobalt (III) perchlorate) and tetraamminebis (3,5-dinitro-1,2,4-triazolato-N¹) copper (II) were calculated by VLW code. The coefficients of the JWL equation of state were fitted using the calculated isentropic expansion data. The process of explosive-driven flyer plate was simulated by LS-DYNY program. Results show that the calculated results agree well with the experiments, and the deviations is less than 4%.

Key words: physical chemistry; Cowan EOS; VLW EOS; JWL EOS; tetraamminebis (5-nitrotetrazolato) cobalt (III) perchlorate (BNCP); tetraamminediazido cobalt (III) perchlorate (DACP)

CLC number: TJ55; TQ563; O64

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.05.013