文章编号：1000-5773(2005)01-0071-09

爆轰产物的冷比内能与冷压的函数表达式*

李银成

（应用物理与计算数学研究所，北京 100088）

摘要：猛炸药爆轰产物的状态可以用两相的强排斥-平动物态方程（简称为两相的排平物态方程）很好地描述。以爆轰产物分两段的等熵曲线为参考曲线的两相的排平(k,γ)物态方程，已经用于爆轰参数和强爆轰参数的理论估算，所得理论值与实验值符合得很好。为了更方便地估算爆温，有必要给出描述分子间相互作用的比内能项与压力项（分别简称为冷比内能与冷压）。参照描述分子间相互作用的Morse势和Mie势的排斥项，给出了带待定参数A、m、n和l的冷比能项和冷压项，这样的物态方程被称为两相的排平(A,m,n,l)物态方程。用TNT的$\{D,\rho_0\}$实验数据组，确定了两相的排平(A,m,n,l)物态方程的参数$n=1$和$l=1/3$，因此，可将其简称为两相的排平(A,m)物态方程。它适用于所有的猛炸药的爆轰产物。用硝基甲烷的强爆轰参数$\{p,D,T\}$实验数据组对其所做的检验表明，两相的排平(A,m)物态方程是恰当的爆轰产物物态方程。

关键词：物态方程；炸药；爆轰

中图分类号：O381；O414.12 **文献标识码**：A

1 引 言

猛炸药（Secondary Explosive）的爆轰产物是气态产物与固态产物的两相混合物，可以用两相的强排斥-平动物态方程（简称为两相的排平物态方程）很好地加以描述[1]。两相的排平物态方程将气态产物描述为：分子间有很强的排斥作用，分子的外部热运动为完全的平动。以爆轰产物分两段的等熵曲线为参考曲线的两相的排平(k,γ)物态方程，已经用于估算TNT和PETN在各种装药密度下的爆速和爆压[1]，以及硝基甲烷的强爆轰的爆轰参数[2]，所得理论结果均与实验结果符合得很好。这表明两相的排平物态方程是恰当的爆轰产物物态方程。

文献[1,2]中所用的两相的排平(k,γ)物态方程，都以一条分两段的等熵曲线为参考曲线。这种做法的好处是，不必知道物态方程中描述分子间排斥作用的比内能项与压力项（分别简称为冷比内能与冷压）的函数表达式，但在估算爆轰产物的温度时要用数值积分的方法[2]。为了直接和方便地估算爆轰产物的温度，有必要知道冷比内能与冷压的函数表达式。本工作将通过给出带有待定幂指数的两者的函数表达式，并用实验数据确定幂指数的方法，来给出爆轰产物的冷比内能与冷压的函数表达式。

2 两相的排平(A,m,n,l)物态方程

2.1 两相的排平物态方程

猛炸药的爆轰产物是气态产物与固态产物的混合物。采用简单估算爆轰产物组分的方法[3]，对于由C、H、N和O 4种元素组成的猛炸药，认为其爆轰产物仅由4种气态产物和一种固态产物（H_2O、

* **收稿日期**：2004-01-04；**修回日期**：2004-05-09

作者简介：李银成（1940—），男，研究员，主要从事爆轰物理学研究.
E-mail：ychlaoli@163.com

CO_2、N_2、O_2 和石墨)组成;若已知猛炸药的元素组成,则这 5 种组分的质量分数与气态产物的平均摩尔质量可求,并且均为常数。

气态产物在高压和高温下处于类似于液体的状态:分子间有很强的排斥作用,分子的外部热运动为完全的平动,可以用两相的强排斥-平动物态方程[1]来描述

$$p = p_{cg} + RT/\mu_g v_g \tag{1}$$

$$e_g = e_{cg} + e_{Tg} \tag{2}$$

式中:R 为气体常数;p、e、v 和 T 分别为压力、比内能、比体积和温度;下标 c 标志该量描述分子间的排斥作用;下标 T 标志该量描述分子热运动;下标 g 标志该量属于气态产物;μ_g 为气态产物的平均摩尔质量。假定两相间处于压力和温度平衡状态,故压力 p 和温度 T 不加下标。

固态产物只有石墨一种。为能推出简便的结果,假定石墨是不可压的,则有

$$p_{sol} = p_{csol} + p_{Tsol} = p \tag{3}$$

$$e_{sol} = e_{csol} + e_{Tsol} \tag{4}$$

式中:下标 sol 标志该量属于固态产物。依不可压假定,p_{csol} 与 e_{csol} 均为常数;加之,p_{Tsol} 与 e_{Tsol} 仅为温度的函数,因而 p_{sol} 与 e_{sol} 也仅为温度的函数。

显然,混合物的压力和温度也分别为 p 和 T。混合物的所有广延量将是其两相的相应量的和,则混合物的比内能 e 和比体积 v 可写为

$$e = x_g e_g + x_{sol} e_{sol} \tag{5}$$

$$v = x_g v_g + x_{sol} v_{sol} \tag{6}$$

式中:x_g 与 x_{sol} 分别为气态产物和固态产物的质量分数。依不可压假定,v_{sol} 也为常数。这就是爆轰产物的两相的排平物态方程。

若两相的排平物态方程以分两段的等熵线为参考曲线,则得到两相的排平(k,γ)物态方程[1]。以此物态方程估算得到的 TNT 和 PETN 在各种装药密度下的爆速和爆压[1],以及硝基甲烷的强爆轰参数[2]的理论值,均与实验值符合得很好。这表明两相的排平物态方程是恰当的爆轰产物物态方程。

2.2 两相的排平(A,m,n,l)物态方程的导出

上述做法的好处是,回避了给出冷比内能与冷压的函数表达式的难题,但在求爆温时较为麻烦,要用数值积分的方法[2]。为了在实际应用中能直接和方便地估算温度,有必要给出排平物态方程(2)式和(1)式中冷比内能 $e_{cg}(v_g)$ 和冷压 $p_{cg}(v_g)$ 的函数形式。

分子间的相互作用常用 Morse 势描述[4],其排斥项为

$$\varphi = B\mathrm{e}^{-\alpha r} \tag{7}$$

式中:r 为分子间距离,B 与 α 为势参数。液体的 LJD 物态方程所采用的是 Mie 势[5],其排斥项为

$$\varphi = B'/r^{\alpha'} \tag{8}$$

式中:B' 与 α' 为势参数,α' 取整数。显然,更一般的势函数可写为指数函数与幂函数的相乘式,则气态产物的冷比内能为

$$e_{cg} = Av_g^{-n+1}\ \mathrm{e}^{-mv_g^l} \tag{9}$$

式中:A、n、m 和 l 为物态方程参数。由量纲分析可以看出,n 与 l 都应取 1/3 的整数倍数。由上式,可导出相应的气态产物的冷压为

$$p_{cg} = A(n-1+ml v_g^l)v_g^{-n}\ \mathrm{e}^{-mv_g^l} \tag{10}$$

由(10)式可以看出,应有 $n \geqslant 0$ 和 $l \geqslant 0$,并且两者不能同时为零。冷比内能和冷压之所以不采用指数函数或幂函数的多项式的形式,是因为它们对应的等熵指数 k 不随体积膨胀而单调下降,而存在多个极值。将上述 $p_{cg}(v_g)$ 和 $e_{cg}(v_g)$ 的表达式分别代入(1)式和(2)式,即得到排平(A,m,n,l)物态方程。显然,当 $n=1$ 和 $l=1/3$ 时,则(9)式对应于 Morse 势的排斥项;而当 $l=0$(同时必然有 $m=0$)时,则对应于 Mie 势的排斥项。在 A、m、n 和 l 4 个物态方程参数中,A 与 m 为猛炸药爆轰产物的特性参数,按一般的做法,假定幂指数 n 与 l 对于所有的猛炸药的爆轰产物均取相同的值。至于 n 与 l 分别取什么值,应该根据爆轰实验数据来确定。

3　用爆轰实验数据确定物态方程参数 n 与 l

3.1　理论

3.1.1　用基准爆轰参数确定物态方程参数 A 与 m

若已知猛炸药在某一装药密度 ρ_0 下的爆轰参数(爆速 D、幂式等熵方程[3]的幂指数 k(或爆压 p_j)和量热器爆热 Q_e[3],被称为基准爆轰参数),再分别取定 n 与 l 为 1/3 的某个整数倍数,则可确定爆轰产物的两相的排平(A,m,n,l)物态方程的、与该猛炸药爆轰产物特性有关的参数 A 与 m。

爆轰 Hugoniot 方程为

$$e-e_0=\frac{1}{2}p(v_0-v) \tag{11}$$

式中:下标 0 标志该量取其在正常状态下的值;$e-e_0$ 为爆轰产物的比内能与正常状态下的猛炸药的比内能之差;v_0 为正常状态下猛炸药的比体积,显然 $v_0=1/\rho_0$,ρ_0 为猛炸药的初始装药密度。将两相的排平(A,m,n,l)物态方程代入(11)式,并将式中的一些物理量用猛炸药的基准爆轰参数来表示,可得

$$x_g e_{cg}+\overline{c_V}T=Q'_e+\frac{1}{2}\frac{D^2}{(k+1)^2} \tag{12}$$

式中:$\overline{c_V}$ 为爆轰产物的平均比定体积热容,$\overline{c_V}=x_g\overline{c_{V,g}}+x_{sol}\overline{c_{V,sol}}$,其中,$\overline{c_{V,g}}$ 与 $\overline{c_{V,sol}}$ 分别为气态产物与固态产物的平均比定体积热容,$\overline{c_{V,g}}=e_{Tg}/T$,$\overline{c_{V,sol}}=e_{Tsol}/T$;$Q'_e$ 为修正的量热器爆热[3]。

爆轰 Hugoniot 方程组中的 CJ 条件为

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_H=-\frac{p}{v_0-v} \tag{13}$$

式中:下标 H 表示沿 Hugoniot 曲线求导。将由(12)式求得的 Hugoniot 曲线上各点的温度 $T_H(v_g)$ 代入(1)式,可得 Hugoniot 曲线上各点的压力表达式 $p_H=p_H(v_g)$,再考虑到(6)式,可求得导数 $(\partial p/\partial v)_H$,再将它代入(13)式,并且将该式右边的一些物理量用猛炸药的基准爆轰参数来表示,可得

$$\frac{p'_{cg}}{x_g}-\frac{RT}{x_g\mu_g v_g^2}-\frac{R}{\mu_g v_g}\cdot\frac{RT/\mu_g v_g}{\overline{c_V}+\overline{c_V}'T}=-\rho_0^2D^2 \tag{14}$$

式中:$p'_{cg}=\mathrm{d}p_{cg}/\mathrm{d}v_g$;$\overline{c_V}'=\mathrm{d}\,\overline{c_V}/\mathrm{d}T$。

在 CJ 态,显然有压力 $p=p_j$,再将 p_j 用猛炸药的基准爆轰参数来表示,则可将(1)式改写为

$$p_{cg}+RT/\mu_g v_g=\rho_0D^2/(k+1) \tag{15}$$

若已知 x_g、x_{sol}、μ_g、$\overline{c_V}$ 和 $\overline{c_V}'$,以及猛炸药的基准爆轰参数(ρ_0、D、k(或 p_j)和 Q_e),而 Q'_e 可由 Q_e 修正得到[3],再分别取定 n 与 l 为 1/3 的某个整数倍数,则由方程(12)式、(14)式和(15)式,可以求得爆轰产物的两相的排平(A,m,n,l)物态方程的参数 A 与 m,以及 CJ 态的爆温 T_j。

3.1.2　用各种装药密度下的爆轰参数实验数据组确定物态方程参数 n 与 l

若已知某一种猛炸药在各种装药密度下的爆轰参数实验数据组{D,ρ_0}、{p_j,ρ_0}和{T_j,ρ_0}之中的任意一组、两组或全部,则可用来确定排平(A,m,n,l)物态方程的、为所有猛炸药爆轰产物所共有的参数 n 与 l。当然,应该注意到,一般来说,{D,ρ_0}数据组较为准确并且容易获得,{p_j,ρ_0}数据组次之,而{T_j,ρ_0}数据组更次之。

对于一种猛炸药来说,可以认为其各种装药密度下的爆轰产物的成分是一样的。因此,按 3.1.1 节的方法,在已知其基准爆轰参数、再分别取定 n 与 l 为 1/3 的某个整数倍数后,即可确定两相的排平(A,m,n,l)物态方程的、与该猛炸药爆轰产物特性有关的参数 A 与 m;并且可以认为它们适用于其各种装药密度下的爆轰产物。

物态方程参数确定后,即可用它来求该猛炸药在各种装药密度下的爆轰参数。把上述两相的排平(A,m,n,l)物态方程代入 Hugoniot 方程(11)式后可得到

$$x_g e_{cg}+\overline{c_V}T=Q'_e+\frac{1}{2}p(v_0-v) \tag{16}$$

将由上式求得的 Hugoniot 曲线上各点的温度 $T_H(v_g)$ 代入物态方程(1)式,可得 Hugoniot 曲线上各点

的压力表达式 $p_H=p_H(v_g)$，再考虑到(6)式，可求得导数$(\partial p/\partial v)_H$，再将它代入 CJ 条件(13)式，并将其改写为

$$v=v_0+\frac{p}{\frac{p'_{cg}}{x_g}-\frac{RT_H}{x_g\mu_g v_g^2}-\frac{R}{\mu_g v_g}\cdot\frac{RT_H/\mu_g v_g}{\overline{c_V}+\overline{c_V}'T_H}} \tag{17}$$

这样，解由(1)式、(16)式和(17)式联立的方程组，即可求得该猛炸药在各种装药密度 ρ_0 下 CJ 态的压力 p_j、比体积 v_j 和温度 T_j。将 p_j 与 v_j 代入如下的爆轰波关系式，可求得爆速 D

$$D=v_0\sqrt{p/(v_0-v)} \tag{18}$$

这样，对于取定的一组 n 与 l 的值，可以求得各种装药密度 ρ_0 下的爆轰参数：爆速 D、爆压 p_j 和爆温 T_j。

选取不同的 n 与 l 的组合，重复运用上述方法，同样可求得各种装药密度 ρ_0 下的爆轰参数：爆速 D、爆压 p_j 和爆温 T_j。将求得的爆轰参数理论值与实验数据相比较，那么，其中对应于两者之间误差最小的那组 n 与 l 的组合，即为该猛炸药爆轰产物的两相的排平(A,m,n,l)物态方程参数。不仅如此，按假定，这组幂指数 n 与 l 的值适用于所有的猛炸药的爆轰产物。

3.2 计算结果

TNT 的$\{D,\rho_0\}$实验数据组[6]和$\{p_j,\rho_0\}$估算数据组[1]，可用来确定排平(A,m,n,l)物态方程参数 n 与 l。TNT 的$\{D,\rho_0\}$实验数据组为各种装药密度下的、外推至无限大直径时的爆速。其$\{p_j,\rho_0\}$估算数据组是用两相的排平(k,γ)物态方程估算得到的、也是对应于无限大直径时的爆压值[1]。由于用两相的排平(k,γ)物态方程估算得到的爆速理论值与实验值符合得很好[1]，因此有理由认为，爆压的理论估算值也是较准确的，故在此也视同为无限大直径时的实验数据。两者均列在表 1 中。

TNT 的基准爆轰参数选为：$\rho_0=1.4502\ \mathrm{g/cm^3}$，$D=6.4949\ \mathrm{km/s}$，$p_j=17.41\ \mathrm{GPa}$[7] 和 $Q_e=5.91\ \mathrm{kJ/g}$[8]，此爆速与爆压数据均为无限大直径下的数据，相应地，量热器爆热 Q_e 也采用了爆热的最大理论值[8]。

表 1 $n=1$ 和 $l=1/3$ 时爆速 D 与爆压 p_j 的理论值与实验值

Table 1 Experimental and calculated data of D and p_j for $n=1$ and $l=1/3$

Experimental data			Calculated data			Error	
ρ_0 /(g/cm³)	D /(km/s)	p_j /(GPa)	D /(km/s)	p_j /(GPa)	T_j /(K)	$\lvert\Delta D/D\rvert$ /(%)	$\lvert\Delta p_j/p_j\rvert$ /(%)
1.632	6.94	22.8	7.06	22.9	1954	1.72	0.23
1.625	6.93	22.6	7.04	22.6	1972	1.55	0.12
1.624	6.93	22.5	7.03	22.6	1974	1.51	0.43
1.609	6.91	22.1	6.99	22.1	2012	1.13	0.08
1.563	6.84	20.6	6.85	20.7	2126	0.08	0.42
1.513	6.69	19.2	6.69	19.2	2246	0.01	0.04
1.441	6.46	17.2	6.47	17.2	2412	0.10	0.25
1.636	6.95	22.9	7.07	23.0	1944	1.75	0.36
1.570	6.85	20.9	6.87	20.9	2109	0.25	0.00
1.534	6.76	19.8	6.76	19.8	2196	0.06	0.06
1.447	6.48	17.3	6.48	17.3	2399	0.08	0.12
1.301	6.02	13.6	6.03	13.6	2717	0.10	0.20
1.201	5.70	11.4	5.71	11.3	2919	0.13	0.81
1.051	5.22	8.5	5.22	8.4	3200	0.02	1.72
0.901	4.74	6.1	4.72	5.9	3453	0.41	3.08
Average						0.59	0.53

无限大直径为推导爆轰 Hugoniot 方程组时所作的假定;而上文中给出的估算爆轰参数理论值所用的方程组,正是由爆轰 Hugoniot 方程组导出的。因此,上述所有无限大直径下的数据(TNT 的基准爆轰参数、TNT 的$\{D,\rho_0\}$实验数据组与$\{p_j,\rho_0\}$估算数据组),在此分别被选用为确定物态方程参数与检验物态方程所用的实验数据。

采用简单的估算爆轰产物组分的方法[3],已知 TNT 的元素组成,可求得 TNT 爆轰产物的 x_g、x_{sol} 和 μ_g,并且可由 Q_e 修正得到 Q'_e[3]。依不可压假定,石墨的比体积 v_{sol} 为常数,取 $v_{sol}=1/2.267\ cm^3/g$[9]。由爆轰产物各组分的表列热力学数据[10],按热力学关系式,经适当换算可分别求得各组分的平均比定体积热容及其导数的数值,再用拟合法可分别求得各组分的上述两个物理量的拟合式的拟合参数。由各组分的上述两个拟合式与拟合参数及其在爆轰产物中所占的质量分数,不难求得某个温度 T 下、爆轰产物的平均比定体积热容$\overline{c_V}(T)$及其导数$\overline{c_V}'(T)$。

由以上数据,并取定 $n=1$ 和 $l=1/3$,采用 3.1.1 节中的方法,可求得 $A=304.79$ 应取单位,$m=4.8250$ 应取单位(所谓应取单位,是当压力的单位为 GPa,比体积的单位为 cm^3/g,并且 $n=1$ 和 $l=1/3$ 时,A 与 m 分别应取的单位;这些单位写出来是很繁琐的,故不明确写出来)。再采用 3.1.2 节中的方法,可求得 TNT 在各种装药密度下的爆速 D、爆压 p_j 和爆温 T_j 的理论估算值,进而不难求得爆速和爆压的理论值与实验值之间的相对误差的绝对值,这些值都列在表 1 中。表 1 的最后一行还给出了后两者的平均值,分别为 0.59%和 0.53%。而当 $l=0$(同时必然有 $m=0$)时(即对应于 Mie 势的排斥项的情况),采用类似步骤,可以求得 $A=5.171$ 应取单位,$n=1.913$,这里的应取单位的定义可以比照 $n=1$ 和 $l=1/3$ 时的定义而给出;这时,上述两个误差的平均值分别为 0.93%和 2.53%。

对于不同的 n 与 l 的组合,重复上述步骤。表 2 中给出了 n 与 l 分别取 1/3 的若干整数倍时,爆速的理论值与实验值的相对误差的绝对值的平均值。表 2 中的数据为,在 $n\geqslant 0$ 和 $l>0$ 的条件下的所有有解的结果。由以上数据可以看出,当 $n=1$ 和 $l=1/3$ 时(即对应于 Morse 势的排斥项的情况),该误差的平均值最小。因此,$n=1$ 和 $l=1/3$ 即为 TNT 爆轰产物的两相的排平(A,m,n,l)物态方程参数。不仅如此,按假定,这组幂指数 n 与 l 的值适用于所有的猛炸药的爆轰产物。

文献[1]中还采用 PETN 的$\{D,\rho_0\}$实验数据组来检验两相的排平(k,γ)物态方程,在此之所以没有选用它们来确定两相的排平(A,m,n,l)物态方程的参数 n 与 l,是因为对于不同的 n 与 l 的组合,估算得到的爆速的理论值与实验值的相对误差的绝对值的平均值,均远大于用两相的排平(k,γ)物态方程估算得到的相应值。这表明,在有限大直径条件下得到的爆轰参数实验数据,不适于用来确定两相的排平(A,m,n,l)物态方程的参数 n 与 l。

表 2　n 与 l 取各种值时爆速 D 的理论值与实验值之间的误差

Table 2　Errors between experimental and calculated data of D for variable values of n and l　　(%)

n	l						
	1/3	2/3	3/3	4/3	5/3	6/3	7/3
0/3	0.90	1.92					
1/3	0.79	1.66					
2/3	0.68	1.37	2.61				
3/3	0.59	1.08	1.93	3.64			
4/3	0.70	0.79	1.38	2.35	4.02	7.04	
5/3	0.84	0.66	0.81	1.41	2.45	3.87	6.07

3.3 两相的排平(A,m)物态方程

通过以上步骤,确定了 $n=1$ 和 $l=1/3$ 为所有猛炸药爆轰产物的、两相的排平(A,m,n,l)物态方程参数。从而,冷压项由两项变为一项,两相的排平(A,m,n,l)物态方程的形式获得了简化。同时,这也表明猛炸药爆轰产物分子间的相互作用可用 Morse 势来描述。最后,两相的排平(A,m,n,l)物态方程之(1)式与(2)式可明确写为

$$p=\frac{Am}{3}v_{\mathrm{g}}^{-2/3}\exp(-mv_{\mathrm{g}}^{1/3})+\frac{RT}{\mu_{\mathrm{g}}v_{\mathrm{g}}} \tag{19}$$

$$e_{\mathrm{g}}=A\exp(-mv_{\mathrm{g}}^{1/3})+\overline{c_{V,\mathrm{g}}}T \tag{20}$$

这样,$n=1$ 和 $l=1/3$ 的两相的排平(A,m,n,l)物态方程,只含有两个物态方程参数 A 与 m;为方便起见,将其简称为两相的排平(A,m)物态方程。对于某一种炸药来说,只要已知其一组无限大直径下的基准爆轰参数,按上述方法,即可确定其两相的排平(A,m)物态方程的参数 A 与 m;而已知其一组有限大直径下的爆轰参数,参照上述对于 PETN 所做工作得出的结论,同样可以判断它不适于用来确定参数 A 与 m。

将(1)式、(5)式、(2)式和(4)式合并,并且 e_{csol} 既然为常数,不妨令其为零,可得

$$p=p_{\mathrm{cg}}+\frac{\gamma}{x_{\mathrm{g}}v_{\mathrm{g}}}(e-x_{\mathrm{g}}e_{\mathrm{cg}}) \tag{21}$$

式中:$\gamma=x_{\mathrm{g}}R/\mu_{\mathrm{g}}\overline{c_V}$。现在,冷压 p_{cg} 即为(19)式等号右边的第一项;冷比内能 e_{cg} 即为(20)式等号右边的第一项。以适当方式取定 γ 为常数[1]后,上式即为两相的排平(A,m)物态方程 $p=p(v,e)$ 形式的物态方程。然后,将它与由热力学第二定律导出的微分方程相联立,用分离变量法,不难求得两相的排平(A,m)物态方程的等熵方程

$$p_s=p_{\mathrm{cg}}+\frac{C}{x_{\mathrm{g}}}v_{\mathrm{g}}^{-\gamma-1} \tag{22}$$

$$e_s=x_{\mathrm{g}}e_{\mathrm{cg}}+\frac{C}{\gamma}v_{\mathrm{g}}^{-\gamma} \tag{23}$$

式中:C 为等熵方程参数。

爆轰产物的 JWL 物态方程[11]在应用中取得了较大的成功;其提出者说,它是经验的。但是,通过将它的等熵方程与以上两式(令 $x_{\mathrm{g}}=1$)的比较不难发现,它可以视为一个单相的排平物态方程,只不过它的冷比内能与冷压均由两项组成,并且每一项都相当于 $n=1$ 和 $l=1$ 的情况。$n=1$ 和 $l=1$ 情况下的冷比内能与冷压,不仅与由量子力学给出的描述分子间相互作用的 Morse 势的排斥项的函数形式不相符,而且也未经实验数据加以检验,因此,建议使用者考虑是否应该加以改进。

4 用两相的排平(A,m)物态方程估算强爆轰参数

硝基甲烷(NM)的强爆轰参数{p,D,T}实验数据组,当然也可以用来确定排平(A,m,n,l)物态方程的参数 n 与 l。在此将其用来检验两相的排平(A,m)物态方程是否适用于爆轰产物。这两类工作本质上是一致的,只是着眼点不同而已。

NM 的强爆轰实验[12]虽然不是在无限大直径下做的,但是 NM 是在爆速比其正常爆速快的、套在它外面的炸药的强制下,发生拟稳态强爆轰的,故而,这时旁侧效应是可以忽略的,所得实验数据可以视为在无限大直径下获得的数据。因此,它们适于用来检验两相的排平(A,m)物态方程是否为恰当的爆轰产物物态方程。NM 的强爆轰参数{p,D,T}实验数据组[12]列在表 3 中。

估算所用的基准爆轰参数选为:$\rho_0=1.132\ \mathrm{g/cm^3}$,$D=6.29\ \mathrm{km/s}$,$p_{\mathrm{j}}=11.5\ \mathrm{GPa}$[12] 和 $Q_{\mathrm{e}}=6.78\ \mathrm{kJ/g}$[8],量热器爆热 Q_{e} 采用了爆热的最大理论值。参照上述做法,即可求得两相的排平(A,m)物态方程参数 $A=2\,341.98$ 应取单位,$m=7.513\,9$ 应取单位。然后,解由(1)式和(16)式组成的联立方程组,对于已知的压力 p,可以求得相应的比体积 v 和温度 T,再将所得的结果代入(18)式,可得相应的爆

速 D。这样得到的理论估算值也列在表 3 中。表 3 中还给出了爆速的理论值与实验值之间的相对误差的绝对值,以及爆温的理论值与实验值之差,最后一行给出的是两者的平均值,分别为 0.36%和 309 K。

表 3 数据表明,爆速的理论值与实验值符合得很好。与文献[2]中的做法不同,在此 CJ 点的爆温与强爆轰的爆温都是直接用物态方程估算得到的;而在文献[2]中,CJ 点的爆温理论值取的是实验值,强爆轰的爆温理论值是用从 CJ 点积分一个微分方程的方法求得的。在此,CJ 点的爆温的理论值比实验值高出 140 K,这可能与量热器爆热 Q_e 采用了爆热的最大理论值有关。爆热的最大理论值是先采用简单估算法[3]估算爆轰产物的组分,然后用热力学方法计算出爆热。这样估算得到的组分较好地近似描述了无限大直径下爆轰产物的组分,但是,它完全忽略了 CO、H_2 等微量组分,这必然使得用其估算得到的爆热值稍为偏高。在强爆轰爆温的理论值高出实验值的 ΔT 中,扣除由于所取爆热值稍为偏高而使得爆温理论值高出的 140 K,则强爆轰爆温的理论值比实验值平均高出 203 K。这个误差值与文献[2]中对应的值 206 K 十分接近,同样可以用固态产物石墨在 3 400～3 944 K 间发生了熔化来解释。

用 NM 的强爆轰参数$\{p,D,T\}$实验数据组对其所做的检验表明,两相的排平(A,m)物态方程是恰当的爆轰产物物态方程。

表 3　NM 强爆轰参数的实验值与理论值

Table 3　Experimental and calculated data of strong detonation of NM

Experimental data			Calculated data		Error	
p /(GPa)	D_{exp} /(km/s)	T_{exp} /(K)	D_{cal} /(km/s)	T_{cal} /(K)	$\lvert\Delta D/D_{exp}\rvert$ /(%)	ΔT /(K)
11.5	6.29	3 400	6.29	3 540	0.00	140
23.8	7.05		7.08	4 048	0.37	
27.1	7.32	3 944	7.34	4 250	0.24	306
29.0	7.49	4 023	7.49	4 375	0.05	352
32.1	7.73	4 184	7.72	4 590	0.07	406
33.3	7.87	4 351	7.82	4 676	0.70	325
35.0	8.00	4 475	7.94	4 801	0.72	326
Average					0.36	309

5　讨论与结论

(1) 用 TNT 的$\{D,\rho_0\}$实验数据组和$\{p_j,\rho_0\}$估算数据组,确定了带待定参数 A、m、n 和 l 的爆轰产物的两相的排平(A,m,n,l)物态方程的参数 $n=1$ 和 $l=1/3$,这样,即得到爆轰产物的两相的排平(A,m)物态方程。此物态方程适用于所有猛炸药的爆轰产物。同时,这表明猛炸药爆轰产物分子间的相互作用可用 Morse 势描述。

(2) 用硝基甲烷的强爆轰参数$\{p,D,T\}$实验数据组对其所做的检验表明,两相的排平(A,m)物态方程是恰当的爆轰产物物态方程。

(3) 对于某一种炸药来说,只要已知其一组无限大直径下的基准爆轰参数,按本文所述的方法,即可确定其两相的排平(A,m)物态方程的参数 A 与 m;而已知其一组有限大直径下的爆轰参数,则不适于用来确定参数 A 与 m。无限大直径下的基准爆轰参数,可以通过将多组有限大直径下的实验数据外推获得,勿庸置疑,这样做是很繁复的,但是为了获得准确的两相的排平(A,m)物态方程的参数,再繁复的工作也是值得做的。另一方面,以有限大直径下的爆轰参数确定的幂式等熵方程为参考曲线的两相的排平(k,γ)物态方程,仍然是有限大直径下猛炸药爆轰产物的恰当的物态方程,仍然可以用来很好地估算有限大直径下猛炸药在各种装药密度下的爆速和爆压。

(4) 用两相的排平(A,m)物态方程直接和方便地估算了硝基甲烷的正常爆轰与强爆轰的爆温。因此,用此物态方程可以直接和方便地估算猛炸药爆轰产物的温度。然而,这仅是事情的一个方面,还有另一方面。已经证明,在反应区的各个层面上,物质达到了细观的平衡,各个层面的状态可以用同一个力学量(如压力、比体积和比内能)来描述。但是,在反应区前端的各个层面上,物质尚未达到微观的平衡,其各个层面的状态不可以用同一个温度来描述;而在反应区后端的各个层面上,物质方达到微观的平衡,其各个层面的状态方可以用同一个温度来描述。这就是说,不仅两相的排平(A,m)物态方程,而且所有以温度为自变量的、其他的爆轰产物物态方程,均只适用于描述反应区后端的各个层面上爆轰产物的状态。还应该注意,反应区内各个层面上的物质,应该近似地视为不同比率的爆轰产物与未反应炸药的混合物,当且仅当在反应区的末端面上物质方为完全的爆轰产物。

(5) 这里所确定的两相的排平(A,m,n,l)物态方程参数 n 与 l 只是初步确定的,当有更多可用的实验数据时,应该重新用来确定待定参数 n 与 l。

References:

[1] Li Y C. The Test of Detonation ZND Theory with Experimental Data of TNT [J]. Chinese J Chem Phys, 2002, 15(6): 438－442. (in Chinese)
李银成. 用 TNT 的 实验数据对爆轰的 ZND 理论的检验 [J]. 化学物理学报, 2002, 15(6): 438－442.

[2] Li Y C. The Calculation of Strong Detonation Parameters [J]. Chinese J Chem Phys, 2003, 16(1): 25－29. (in Chinese)
李银成. 强爆轰参数的理论估算 [J]. 化学物理学报, 2003, 16(1): 25－29.

[3] Li Y C. Equation of State of Detonation Product (Ⅰ)—Detonation Heat, Isentropic Equation and Equation of State of Detonation Product [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 1998, 12(4): 271－281. (in Chinese)
李银成. 爆轰产物物态方程(Ⅰ)——爆热、爆轰产物的等熵方程和物态方程 [J]. 高压物理学报, 1998, 12(4): 271－281.

[4] Xu X S, Zhang W X. Introduction to Practical Equation of State Theories [M]. Beijing: Science Press, 1986. 259. (in Chinese)
徐锡申, 张万箱. 实用物态方程理论导引 [M]. 北京: 科学出版社, 1986. 259.

[5] Qian X S. Teaching Materials of Physical Mechanics [M]. Beijing: Science Press, 1962. 181. (in Chinese)
钱学森. 物理力学讲义 [M]. 北京: 科学出版社, 1962. 181.

[6] Urizar M J, James E Jr, Smith L C. Detonation Velocity of Pressed TNT [J]. Physics of Fluids, 4(2): 262.

[7] Li Y C. Equation of State of Detonation Product (Ⅱ)—Does ZND Theory of Detonation Fail? (B) [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2000, 14(1): 6－15. (in Chinese)
李银成. 爆轰产物物态方程(Ⅱ)——爆轰的 ZND 理论不成立吗? (下) [J]. 高压物理学报, 2000, 14(1): 6－15.

[8] Dobratz B M. Properties of Chemical Explosives and Explosives Simulants [R]. UCRL-51319, 1974.

[9] Dean J A. Lange's Handbook of Chemistry [M]. Beijing: Science Press, 1991. (in Chinese)
迪安 J A. 兰氏化学手册 [M]. 北京: 科学出版社, 1991.

[10] Xu S G. The Data for Powder Research [Z]. Beijing: Press of the National Defence Industry, 1976. 91－114. (in Chinese)
徐叔刚. 火药研究的有关数据 [Z]. 北京: 国防工业出版社, 1976. 91－114.

[11] Lee E L, Honing H C, Kury J W. Adiabatic Expansion of High Explosive Detonation Products [R]. UCRL-50422, 1968.

[12] Sellam M, Brochet C, Cheret R. Characterization of Strong Detonation Waves in Nitromethane [A]. The 8th Symposium (International) on Detonation [C]. Maryland: Silver Spring, 1985. 425－430.

Expressions of Cold Specific Energy and Cold Pressure for Detonation Products

LI Yin-Cheng

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

Abstract: The gas product of detonation of a secondary explosive can be described by a liquid equation of state that describes interaction between the molecules as strong repulsive and all outer heat motions of the molecule as free translations. The solid product carbon can be described as the rigid body. Then, a two-phase repulsive-translation equation of state of detonation product (two-phase R-T EOS for short) has been obtained. The two-phase R-T EOS using a known isentropic composed of two sections and through the CJ point as a reference curve has been named two-phase R-T (k, γ) EOS and used to estimate the detonation and strong-detonation parameters of some explosives. The theory and experiment values of detonation parameters are in good agreement. The expressions of specific energy and pressure that describe strong repulsive interaction between molecules (cold specific energy and cold pressure for short) are necessary in order to estimate detonation temperature directly and conveniently. The expressions of cold specific energy and cold pressure with uncertain parameters A, m, n and l were obtained with reference to repulsive terms of the Mores and Mie potential expressions, then the two-phase R-T EOS characterized by the cold specific energy and the cold pressure was named two-phase R-T (A, m, n, l) EOS. With experimental $\{D, \rho_0\}$ data of TNT, the parameters n and l were determined, namely, $n=1$ and $l=1/3$, because the error between calculated and experimental data is minimum (0.59 %) in this case. The two-phase R-T (A, m, n, l) EOS of $n=1$ and $l=1/3$ was named two-phase R-T (A, m) EOS for short. A test of the two-phase R-T (A, m) EOS with the experimental parameters of strong detonation for Nitromethane was performed. The average error between calculated and experimental data of detonation velocity and temperature are respectively 0.36% and 203 K. The latter can be explained as without consideration of melting of graphite. Therefore a conclusion that the two-phase R-T (A, m) EOS is a proper equation of state of detonation product was obtained.

Key words: equation of state; explosive; detonation