第15卷 第6期 化学物理学报 Vol. 15, No. 6
2002年12月 CHINESE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS Dec. 2002

1003-7713/2002/06-438-5

用TNT的$\{D,\rho_0\}$实验数据对爆轰的ZND理论的检验

李银成*
(北京应用物理与计算数学研究所,北京 100088)

摘 要: 爆轰产物中或多或少含有固态碳,一相的排平物态方程被推广为两相的之后,以某种炸药的一条已知等熵线为参考曲线,就可以用来估算其各种初始装药密度下的爆轰参数.用产物中含碳量较多的TNT的$\{D,\rho_0\}$实验数据与理论估算值相比较,可以对爆轰的ZND理论的假设进行检验.检验的结果再一次表明,爆轰的ZND理论的假设是成立的,并且排平物态方程是恰当的爆轰产物的物态方程.

关键词: 爆轰;ZND理论;物态方程
中图分类号:O381,O414.12 **文献标识码:**A

1 引 言

50、60年代,美国科学家用两种方法对爆轰的ZND理论进行了实验检验,并得出结论:爆轰的ZND理论不成立[1-3].本人已经就此结论进行了商榷[4,5],以期推进这个爆轰物理学根本问题的研究.用由排平(k,γ)物态方程推导出的$D\sim\rho_0$与$p_j\sim\rho_0$关系计算得到的理论值与实验值相比较的方法,检验的结论是ZND理论是成立的[4,5],或者说是相当好地近似成立的.排平(k,γ)物态方程是有统计力学基础的,它适于描述高密度高温的气体混合物.但是,一般的爆轰产物中都或多或少地含有固态的碳,因此,严格地讲爆轰产物物态方程应该是一个两相物态方程.由于当时排平(k,γ)物态方程是一相的物态方程,所以选PETN炸药为研究对象.这是一种接近于氧平衡的炸药,可以近似地认为产物中不含固体碳.本工作将把一相的排平(k,γ)物态方程推广至两相,进而将用之于负氧平衡的、产物中含较多固体碳的炸药TNT,将再次证实ZND理论是成立的,或者说是很好地近似成立的.

2 两相的排平(k,γ)物态方程

2.1 气态产物的物态方程

气态产物是指CO_2、N_2和O_2等,在常态下为气体的爆轰产物.H_2O虽然在常态下为液体,但是在等熵膨胀的大部分过程中是气态的,为简便起见,它将始终被视为气体[6].采用简单的估算产物组分的方法[6],对于C、H、N、O四种元素组成的炸药,认为其产物中总共只有四种气态组分:H_2O、CO_2、N_2和O_2,其质量分数可求,并且不会随产物状态的改变而变化.气态产物在CJ态的高压、高温下处于类似于液态的状态: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,可以用强排斥平动物态方程(简称排平物态方程)[4,6]来描述

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

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

其中,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为对分子间相互作用的描述;下标T为对分子热运动的描述;假定两相间处于压力和温度平衡状态,故除压力p和温度T外,凡是属于气态产物的物理量都加了下标g,以示区别;μ_g为气态产物的平均摩尔质量.

2.2 固态产物的物态方程

固态产物只有一种—碳,并认为是其石墨相.为能推出简便结果,假定碳是不可压的,则有

$$p_{sol} = p \tag{3}$$

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

* 通讯联系人,E-mail:ychlaoli@163.com 收稿日期:2002-02-18;修回日期:2002-10-22.

其中，下标 sol 表示属于固态产物的物理量. 依不可压假定，e_{csol} 为常数.

2.3　混合物的物态方程

如上所述，在目前的近似下，产物是四种气态产物与碳的混合物，并各组分的质量分数不变. 气态产物与固态产物的压力 p 和温度 T 相同. 所有的广延量将是其在两相中相应量的和，则两相混合物的比内能 e 和比体积 v 可写为

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

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

其中，x_g 和 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} 为常数.

分别引进气态产物与固态产物的平均比定容热容的定义：$\bar{c}_{vg} \equiv \frac{e_{Tg}}{T}$，$\bar{c}_{vsol} \equiv \frac{e_{Tsol}}{T}$ 并将方程(1)和(5)合并，可得两相混合物的排平物态方程

$$p = p_{cg} + \frac{\gamma}{x_g v_g}(e - e_c) \tag{7}$$

其中，

$$\gamma = \frac{x_g R}{\mu_g \bar{c}_v}, \quad \bar{c}_v = x_g \bar{c}_{vg} + x_{sol} \bar{c}_{vsol},$$

$$e_c = x_g e_{cg} + x_{sol} e_{csol}.$$

如果有一条实验曲线，则可以避免写出 e_{cg} 和 p_{cg} 的函数形式. 这样的实验曲线对于爆轰产物最方便的当然是它的实验等熵线，称之为参考等熵线，以下标 sr 为标记. 它也应满足物态方程，因此有

$$p_{sr} = p_{cg} + \frac{\gamma}{x_g v_g}(e_{sr} - e_c) \tag{8}$$

以上两式相减得

$$p = p_{sr} + \frac{\gamma}{x_g v_g}(e - e_{sr}) \tag{9}$$

这就是以实验等熵线为参考曲线的爆轰产物的两相的排平物态方程. 显然，若没有固相($x_g = 1$，$x_{sol} = 0$)的话，则它将简化为一相的排平物态方程[6]. 两式相减这个步骤，隐含了一个假定，即对于自变量 v 的任意一个值，虽然两式中的温度 T 一般不会相等，但两式中的 γ 却总是相等. 只有 γ 为常数能满足此要求.

2.4　分两段的参考等熵方程

分两段的等熵方程[6]是可以描述爆轰产物等熵膨胀全过程的等熵方程，可以做为这里所需要的参考等熵方程. 第一段是实验确定的产物的幂式等熵方程，第二段是描述产物充分膨胀后成为理想气体的等熵方程. 在认为产物是两相混合物的情况下，其第二段理想气体等熵方程也应推广为两相的，这种推广不难做到. 现直接将它写出如下：

$$p_{sr} = \begin{cases} A v^{-k} & v \leqslant v_t \\ B v_g^{-\gamma-1} & v > v_t \end{cases} \tag{10}$$

其中，A 和 B 为等熵方程参数；k 为等熵指数；下标 t 为属于两段等熵线衔接点的量. 积分之，得

$$e_{sr} = \begin{cases} \frac{p_{sr} v}{k-1} - \frac{p_t v_t}{k-1} + x_g \frac{p_t v_{gt}}{\gamma} & v \leqslant v_t \\ x_g \frac{p_{sr} v_g}{\gamma} & v > v_t \end{cases} \tag{11}$$

两相的排平物态方程(9)加上上述分两段的参考等熵方程，就是两相的排平(k,γ)物态方程.

两段衔接点的参数 p_t、v_t 和等熵方程参数 B 的确定方法，类似于一相的情况[6]，最后可得三个方程

$$-\frac{p_t v_t}{k-1} + x_g \frac{p_t v_{gt}}{\gamma} = Q'_e - Q_q \tag{12}$$

$$p_t v_t^k = p_j v_j^k \tag{13}$$

$$B = p_t v_{gt}^{1+\gamma} \tag{14}$$

其中，Q'_e 为修正量热爆热；Q_q 为拟爆热[6]；下标 j 为属于产物 CJ 态的量. 由这三个方程可解出 p_t、v_t 和 B.

3　$D \sim \rho_0$ 与 $p_j \sim \rho_0$ 关系

将方程(9)代入 Hugoniot 方程[6]

$$e = Q'_e + \frac{1}{2} p (v_0 - v) \tag{15}$$

可得

$$\begin{cases} \frac{p_{sr} v}{k-1} - \frac{p_t v_t}{k-1} + x_g \frac{p_t v_{gt}}{\gamma} + x_g \frac{v_g}{\gamma}(p - p_{sr}) \\ \quad = Q'_e + \frac{1}{2} p (v_0 - v) \quad v \leqslant v_t \\ x_g \frac{p_{sr} v_g}{\gamma} + x_g \frac{v_g}{\gamma}(p - p_{sr}) \\ \quad = Q'_e + \frac{1}{2} p (v_0 - v) \quad v > v_t \end{cases} \tag{16}$$

将(12)式代入(16)式，并化简之，得：

$$\begin{cases} \frac{p_{sr} v}{k-1} + x_g \frac{v_g}{\gamma}(p - p_{sr}) \\ \quad = Q_q + \frac{1}{2} p (v_0 - v) \quad v \leqslant v_t \\ x_g \frac{v_g}{\gamma} p = Q'_e + \frac{1}{2} p (v_0 - v) \quad v > v_t \end{cases} \tag{17}$$

最终可将 Hugoniot 方程对压力 p 解出，获得 p 的显式解

$$
\begin{cases}
p = \dfrac{Q_q + p_{sr}\left(\dfrac{x_g}{\gamma} v_g - \dfrac{v}{k-1}\right)}{\dfrac{x_g}{\gamma} v_g - \dfrac{1}{2}(v_0 - v)} & v \leqslant v_t \\
p = \dfrac{Q'_e}{\dfrac{x_g}{\gamma} v_g - \dfrac{1}{2}(v_0 - v)} & v > v_t
\end{cases}
\tag{18}
$$

爆轰 Hugoniot 方程组中的 CJ 条件可写为

$$
\left(\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}v}\right)_H = -\frac{p}{v_0 - v} \tag{19}
$$

对 Hugoniot 方程(18)求导,可得

$$
\begin{cases}
\left(\dfrac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}v}\right)_H = \dfrac{2(\gamma+1)p_{sr} - (\gamma+2)p + 2x_g v_g \dfrac{\mathrm{d}p_{sr}}{\mathrm{d}v}}{\gamma v + 2x_g v_g - \gamma v_0} \\
\qquad v \leqslant v_t \\
\left(\dfrac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}v}\right)_H = \dfrac{-(\gamma+2)p}{\gamma v + 2x_g v_g - \gamma v_0} \qquad v > v_t
\end{cases}
\tag{20}
$$

最终可将 CJ 条件化简为

$$
\begin{cases}
v = \dfrac{x_g v_g \dfrac{\mathrm{d}p_{sr}}{\mathrm{d}v} - (\gamma+1)(p - p_{sr})\ v_0}{x_g v_g \dfrac{\mathrm{d}p_{sr}}{\mathrm{d}v} - (\gamma+1)(p - p_{sr}) - x_g \dfrac{v_g}{v} p} \\
\qquad v \leqslant v_t \\
v_g = \dfrac{\gamma+1}{(\gamma+2)x_g}(v_0 - x_{sol} v_{sol}) \qquad v > v_t
\end{cases}
\tag{21}
$$

若已知炸药在某装药密度下的一条参考等熵线,γ 取某个定值,则对于其他给定的装药密度 ρ_0,可以通过对方程(18)和(21)迭代求解 CJ 态的压力 p_j 和比体积 v_j,代入以下爆轰 Hugoniot 方程组中的另一个方程可求得爆速 D

$$
D = v_0 \sqrt{\frac{p_j}{v_0 - v_j}} \tag{22}
$$

在此,与文献[4]中的做法不同,我们直接用爆轰产物的两相的排平(k,γ)物态方程写出了爆轰的 Hugoniot 方程组.

4 计算结果

由两相的排平(k,γ)物态方程加上 Hugoniot 方程组导出 $D \sim \rho_0$ 与 $p_j \sim \rho_0$ 关系式后,我们可以用任何 C、H、N、O 型炸药的 $\{D, p_j, \rho_0\}$ 实验数据来检验爆轰的 ZND 理论. 所用的实验数据有 PETN 的 $\{D, p_j, \rho_0\}$ 实验数据[8](表1),还有 TNT 的 $\{D, \rho_0\}$ 实验数据[9](表2). TNT 是一种产物中含碳较多的炸药. 已有 PETN 的参考等熵线参数[4],TNT 的参考等熵线参数[5]为:$\rho_0 = 1.4502$ g/cm^3,$D = 6.4949$ km/s,$p_j = 17.41$ GPa. 由于 Urizar 给出的爆速是无限直径下的,用 Jones 法得到的爆压也是对应于无限直径的[5],故在此被采用. 用这套数据估算得到其他装药密度下的爆速与爆压也是对应于无限直径的,故可能稍高于有限直径下的一般实验结果. 由这些爆轰参数可以求得 k、A、Q_q 和 v_j[6]. 由于在这里只用到了式(18)和式(21)的 $v \leqslant v_t$ 部分,故没有必要给出爆热 Q_e.

用简单的估算爆轰产物组分的方法[6],PETN 的 $x_g = 0.962$,$x_{sol} = 0.038$,而 TNT 的 $x_g = 0.722$,$x_{sol} = 0.278$. 在目前的近似下,认为固体碳为石墨,它是不可压的,密度 $\rho_0 = 2.267$g/cm^3[10].

两相的排平(k,γ)物态方程的 γ_g 对应于一相的排平(k,γ)物态方程的 γ,并根据相同的理由取 $\gamma_g = 0.29$[4]. 依据定义,两相排平(k,γ)物态方程的 $\gamma = x_g \gamma_g \overline{c_{vg}}/\overline{c_v}$,依假定它应是常数,其中 $\overline{c_{vg}}$ 和 $\overline{c_v}$ 都是温度 $T \sim 0$ K 的平均比定容热容. 由热力学数据表[11],取 $T = 2000$ K 时的 $\overline{c_{vg}}$ 和 $\overline{c_v}$ 之比,由 $\gamma_g = 0.29$ 可换算得到 γ. 这样,PETN 的 $\gamma = 0.276$,TNT 的 $\gamma = 0.193$. 当求取 $\overline{c_{vg}}/\overline{c_v}$ 值时的温度在 4000 ~ 1000 K 变化时,对爆速和爆压的理论估算值的影响是微小的,故在温度为 2000 K 时求此比值是适当的.

对于 PETN 和 TNT,用两相的排平(k,γ)物态方程理论估算得到的爆速和爆压分别列在表1和表2之中. 通过对比发现,理论估算结果与实验结果符合得很好. PETN 的爆速的理论值与实验值之间的平均相对误差为 1.47%,TNT 的仅为 0.60%. TNT 的产物中含固体碳较多,碳的不可压假定带来的影响理应较明显,现在之所以出现相反的结果,是因为 TNT 的实验数据是已外推至无限大直径的值,自然更接近于理论估算值,因为后者也是对应于无限直径的值. PETN 的实验数据是有限直径下的值,故相对来说与理论值相偏离得稍大些.

5 结 论

5.1 爆轰的 ZND 理论是成立的

将排平(k,γ)物态方程推广为两相的之后,任何 C、H、N、O 类型的炸药的实测 $\{D, p_j, \rho_0\}$ 数据,都可以用来检验爆轰的 ZND 理论是否成立. 因此,较之文献[4],新增了 TNT 作为检验对象. 对于 PETN 和 TNT,两相的排平(k,γ)物态方程的理论计算结果与实验结果相比较,两者符合得都很好. 特别

表 1 PETN 的爆速和爆压的计算值和实验值[8]

Table 1 Calculated and experimental detonation velocity and pressure values for explosive PETN[8]

ρ_0/(g/cm^3)	D/(km/s)			P_j/GPa		
	Exp.	Two-phase R-T EOS	One-phase R-T EOS	Exp.	Two-phase R-T EOS	One-phase R-T EOS
1.763	8.27	8.28	8.28	33.3	33.2	33.2
1.758	8.26	8.26	8.26	33.1	33.0	33.0
1.710	8.11	8.10	8.10	30.7	30.9	30.9
1.600	7.75	7.73	7.73	26.5	26.5	26.5
1.530	7.49	7.49	7.49	22.3	23.9	23.9
1.450	7.18	7.22	7.22	20.8	21.1	21.1
1.380	6.91	6.98	6.98	17.3	18.9	18.9
1.230	6.37	6.46	6.47	13.8	14.6	14.7
0.990	5.48	5.64	5.65	8.7	9.2	9.3
0.950	5.33	5.50	5.51	8.4	8.4	8.5
0.930	5.26	5.43	5.45	7.3	8.1	8.1
0.880	5.06	5.26	5.28	6.8	7.2	7.3
0.480	3.91	3.90	3.94	2.4	2.4	2.5
0.300	3.43	3.34	3.39	1.4	1.2	1.2
0.250	3.28	3.19	3.25	0.8	0.9	1.0

表 2 TNT 的爆速和爆压的计算值和实验值[9]

Table 2 Calculated and experimental detonation velocity and pressure values for explosive TNT[9]

ρ_0/(g/cm^3)	D/(km/s)			P_j/GPa	
	Exp.	Two-phase R-T EOS	One-phase R-T EOS	Two-phase R-T EOS	One-phase R-T EOS
1.632	6.94	7.03	7.02	22.8	22.7
1.625	6.93	7.01	7.00	22.6	22.5
1.624	6.93	7.00	7.00	22.5	22.4
1.609	6.91	6.96	6.95	22.1	22.0
1.563	6.84	6.83	6.82	20.6	20.6
1.513	6.69	6.68	6.68	19.2	19.1
1.441	6.46	6.47	6.47	17.2	17.2
1.636	6.95	7.04	7.03	22.9	22.8
1.570	6.85	6.85	6.84	20.9	20.8
1.534	6.76	6.74	6.74	19.8	19.7
1.447	6.48	6.49	6.49	17.3	17.3
1.301	6.02	6.05	6.06	13.6	13.7
1.201	5.70	5.74	5.76	11.4	11.5
1.051	5.22	5.27	5.31	8.5	8.7
0.901	4.74	4.79	4.85	6.1	6.3

是对于新增的检验对象 TNT,由于其爆速的实验数据是无限直径下的值与理论估算值的平均相对误差,较之 PETN 的显著降低,因此,有更充足的理由得出检验结论:又一个实例表明,爆轰的 ZND 理论是成立的,或者说,是相当好地近似成立的.

5.2 两相的排平(k,γ)物态方程是恰当的爆轰产物物态方程

对于大部分 C、H、N、O 类型的炸药,其产物中或多或少地含有碳. 因此,严格地讲,尽管排平物态方程有统计力学基础,但是,只有当它推广为两相的之后才是恰当的爆轰产物物态方程. 在此检验的结果,表明两相的排平物态方程是恰当的爆轰产物的物态方程,尽管在引入它时做了固体产物仅为石墨并且不可压的假定. 虽然,从表 1 和表 2 中看,两相和一相的排平(k,γ)物态方程的计算结果非常相近,但是,事先我们没有任何根据可以判断不必做一相至两相的推广,并且当讨论爆温时,可以预计碳的比热容将对爆温有较明显的影响,这时必须用两相的排平物态方程来进行讨论. 两相排平(k,γ)物态方程的引进,为爆温的讨论准备了条件. 在这里,之所以仍不讨论爆温,是因为这是一个较为复杂的问题,要专门加以研究.

5.3 在某些情况下,一相的排平(k,γ)物态方程仍然是可用的

从表 1 和表 2 中可看出,当估算某个装药密度的爆速和爆压时,两相和一相的排平物态方程的估算结果是十分相近的,但用一相物态方程来估算要方便些(不必输入炸药的元素组成).

参 考 文 献

[1] Fickett W, Wood W W. *Physics of Fluids*, 1958, **1**:528

[2] Davis WC, Craig B G, Ramsay J B. *Physics of Fluids*, 1965, **8**:2169

[3] Fickett W, Davis W C. Detonation. University of California Press, Berkeley, California, 1979.

[4] Li Yincheng (李银成). *Chin. J. High Pressure Physics* (高压物理学报), 1999, **13**:247

[5] Li Yincheng (李银成). *Chin. J. High Pressure Physics* (高压物理学报), 2000, **14**:6

[6] Li Yincheng (李银成). *Chin. J. High Pressure Physics* (高压物理学报), 1998, **12**:271

[7] Dobraz BM, Ed. UCRL-51319, 1974.

[8] Horing H C, Lee E L, Finger M, *et al.* UCRL-72173, 1970.

[9] Urizar M J, James E, Smith L C. *Physics of Fluids*, 1961, **4**:262

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

[11] Xu Shugang (徐叔刚), *et at.* The Data for Powder Research (火药研究的有关数据), Beijing (北京): Defence Industry Press (国防工业出版社), 1976

Test of Detonation ZND Theory with Experimental Data of TNT

Li Yincheng*

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

Abstract A two-phase repellent-translation equation of state of explosive detonation product (two-phase R-T EOS) was obtained. Using the two-phase R-T EOS and a known isentropic through the CJ point of an explosive as reference curve, the detonation parameters for various densities of the explosive can be estimated. The comparing the experiment data of detonation velocity for various initial density values of TNT which detonation product contains more solid carbon with the theory values estimated with above mentioned method, a new test of the hypotheses of the ZND theory was performed. The experiment and theory values of detonation velocity for various density values (from 1.632 g/cm^3 to 0.901 g/cm^3) are in good agreement, and their average relative difference is only 0.60%. The conclusion was drawn again that the hypotheses of the the ZND theory of detonation are true, and the two-phase R-T EOS is a proper equation of state of detonation product.

Key words Detonation, ZND theory, Equation of state

* To whom correspondence should be addressed, E-mail: ychlaoli@163.com