

根据爆轰产物的微观描述预估 凝聚炸药的爆轰压力

中国科学院力学研究所 唐沧雅 周富信 陈致英

40年代以来,从凝聚炸药的化学成分和密度直接计算它的爆轰性质有几种不同的方法。它们的共同点都是采用稳定流动的守恒定律和在爆轰的不连续面上的 CJ 条件,不同点在于对爆轰产物这样的非常稠密的气体和固体的混合物用什么样的状态方程来描述。本文综述几种状态方程的特点和它们所预估的爆轰压力值之间的差异。

1. 状态方程概述

1. BKW 方程 首先谈一谈 BKW (Becker-Kistiakowsky-Wilson) 方程。文献[1]对 Becker 方程

$$P = RT(1 + xe^\alpha)/V + f(V), \quad x = b/V \quad (1)$$

提出修正,略去 $f(V)$ 项,加上一个可调常数 β 和使余容 b 变为温度的函数,得

$$PV/RT = 1 + xe^{\beta}, \quad x = b(T)/V \quad (2)$$

这个可变余容方程由 Fickett 和 Cowan [2] 进一步修正,变成

$$\frac{PV}{RT} = 1 + xe^{\beta}, \quad x = \kappa \sum x_i k_i / V(T + \theta)^\alpha \quad (3)$$

这就是 BKW 方程,它是通过把排斥势应用于维里方程而得到的。 k_i 是混合物中各组分的单质余容, x_i 是克分子分数, α , β , κ 和 θ 是经验参数。

Cowan 和 Fickett 发现,若 $\alpha = 0.5$ 和 $\beta = 0.09$, 即可在计算中得到与炸药 Comp. B 的爆速-密度实验曲线和 CJ 压力实验值吻合的结果,他们所用的 θ 值是 400, κ 是 11.85。Mader [3] 编了程序 Stretch BKW, 做了较广泛的参数研究,首先利用爆轰产物的主要成分水, CO_2 和 N_2 的实验 Hugoniot 数据,重新确定了它们的余容值,再利用五个爆轰实测数据确定了 α , β , κ , θ 等参数。这五个实测数据是 RDX 在 1.8g/cc 的爆压, RDX 在 1.0 和

表 1 BKW 参数

					余 容 k_i							
	β	κ	α	θ	H ₂ O	CO ₂	CO	N ₂	NO	H ₂	O ₂	CH ₄
RDX 参数组	0.16	10.91	0.5	400	250	600	390	380	386	180	350	528
TNT 参数组	0.096	12.69	0.5	400	250	600	390	380	386	180	350	528

1.8g/cc 的爆速, TNT 在 1.0 和 1.64g/cc 的爆速。他提出了两组 β 和 κ , 因为找一组参数很困难。“RDX 参数组”用于产生较少固碳的炸药, “TNT 参数组”用于产生较多固碳的炸药。表 1 列出参数值。

用 BKW 方程计算炸药爆轰性质的程序有三个编码: BKW^[4], RUBY^[5] 和 TIGER^[6]。Mader^[3] 给出了 32 种炸药的 CJ 计算结果, 列出实验爆速数据的有 30 种, 列出实验爆压数据的有 22 种, 爆速计算误差从 -6% 到 +6%, 爆压计算误差从 -9% 到 23%。几种炸药的爆轰实验值和计算值列于表 II。

表 II 几种炸药的 CJ 爆轰性质

炸 药	爆轰参数	实 验	计 算		
			BKW ^[3] %	LJD ^[3] %	LJD ^[13] %
RDX $\rho=1.80$ g/cc $C_3H_6N_6O_6$	D(km/sec)	8754	8754 0	8796 0.48	9192 5.00
	P(GPa)	347	347 0	324 -0.86	345 -0.58
TNT $\rho=1.64$ $C_7H_5N_3O_6$	D	6950	6950 0	6878 -1.04	7223 3.93
	P	190	206 8.42	183 -3.68	190 0
Tetryl $\rho=1.70$ $C_7H_5N_5O_8$	D	7560	7629 -0.91		7991 5.70
	P	263*	251 -0.46		244 -7.22
TNT/RDX 36/64 $\rho=1.715$ $C_{6.851}H_{8.750}$ $N_{7.650}O_{9.1}$	D	8030	8084 0.67	7987 -0.54	8357 4.07
	P	294	284 -3.40	259 -8.80	270 -8.16

* 取自[19]; 其余实验数据均取自[3]。

2. LJD 方程 Fickett 使用了一个理论状态方程——LJD(Lennard-Jones-Devonshire) 状态方程^[7,8], 不依赖于爆轰实验的标定。LJD 笼子模型描写液态(或固态)在临界密度到很高密度区域的状态, 它假定每一个分子的平衡位置在它自己笼子的中心, 在考虑一个分子受其它分子作用的时候, 其它分子处于平衡位置不动, 而所考虑的那个分子在其它分子(组成一层一层笼子)所产生的平均场中运动^[9,10]。用这个方程计算凝聚炸药爆轰性质需要解决下列问题: 该方程是否适用于爆轰产物所处的压力和温度范围, 方程中所用的分子间作用势如何确定, 采用什么混合方法使该方程可用于各种分子混合而成的爆轰产物, 还有每种炸药的产物由哪几种分子组成等等。Fickett 为解决这些问题作了相当大的努力。

Fickett 和 Wood^[11] 把 LJD 理论计算的冲击压缩线(Hugoniot) 和用精确的 Monte Carlo 方法计算的冲击压缩线进行比较, 结果表明 LJD 理论是在高密度下很好的近似理论。Fickett^[12] 用当时所有可用的实验数据确定了 9 种简单分子相互作用势函数。这些实验数

据包括低能数据（第二、第三维里系数，粘性和扩散，升华能和蒸发热，晶体或液体密度）和高能数据（分子散射），还有凝聚物质的冲击压缩或爆轰数据。势函数形式采用 MC (Mayer-Carter) 势：

$$u(r) = \epsilon^* \left[\frac{6}{\alpha - 6} e^{-\alpha(r/r^*)} - \frac{\alpha}{\alpha - 6} e^{-\alpha(r/r^*)} \right]$$

在距离 r^* 处势阱深 ϵ^* 。这 9 种分子除氫以外均为 CHNO 系炸药的爆轰产物分子。文献[7]和[8]考虑高压气体产物分子为 8 种 (N_2 , CO , H_2O , NO , H_2 , CO_2 , O_2 , CH_4)，固体分子为一种（固碳）。Fickett^[8]试用了几种混合方法，在计算中大部分用了修正的共形溶液理论，用图表给出了计算结果。Mader^[3]列出了 Fickett 的 12 种炸药的计算结果，与实验比较，爆速计算误差从 -8.5% 到 +1.6%，爆压计算误差从 -17% 到 +6.5%，爆压计算值大多偏低。现将几种炸药的结果亦列于表 II。而 Fickett 在书[13]中提到爆压计算误差从 -5% 到 +16%，这可能是他后来重新计算的。

我们在 60 年代初期亦开展了这项研究工作。我们从物理力学出发，试图由物质微观结构确定爆轰产物的宏观性质。这种做法^[14,15]与 Fickett 不谋而合，在具体处理上当然不尽相同。有关的几种炸药计算结果亦列于表 II。

3. JGZ 方程 Jacobs^[16,17]把 Mie 和 Gruneisen 固体状态方程 $P = \gamma C_v T/V + P_0(V)$ 修改成

$$P = G(V, T) NkT/V + P_0(V) \quad (4)$$

使它成为描写从理想气体到压缩固体（或液体）的普遍的状态方程形式。式中 $P_0(V)$ 指零密度下的晶格压力，右边第一项是分子间力引起的对压力的热贡献， G 称为广义 Gruneisen 参数。问题在于如何确定 $G(V, T)$ 和 $P_0(V)$ 。Jacobs 用一个半经验方法解决这个问题，用 MC 方法和 LJD 理论的两种计算结果去决定 $G(V, T)$ 和 $P_0(V)$ 的表达式中的未知参数，Jacobs 为说明他所用的方法，叙述了 Jacobs 方程（用的是 LJ6-12 势）的解析形式。他设想 $G(V, T)$ 的液-气低密度支可以用修正的硬球维里展开来表示，用 $b(T)$ 代替常数余容 b ，由下式定义 $G(V, T)$ ：

$$G(V, T) = 1 + B(T)/V + C(T)/V^2 + D(T)/V^3 + \dots \quad (5)$$

其中 $B(T) = b(T) = b$, $C(T) = 0.625b^2$, $D(T) = 0.2869b^3$ 。

对 LJ6-12 势， $b(T) = C\sqrt{2}\Gamma(3/4)B_0/\theta^{1/4} = 1.7330CB_0/\theta^{1/4}$ ，($B_0 = 2\pi V_0/3$, $V_0 = N\sqrt{2}r_0^3/2$, r_0 是平衡时的分子间距， $\theta = kT/\epsilon_m$, ϵ_m 是分子间势的最小值的绝对值)，而在中密度区，状态方程中加上一项由 LJD 理论得到的晶格能的贡献，方程即变为

$$PV = N\epsilon_m\theta G(V, \theta) + 12N\epsilon_m[2.0219(V_0/V)^4 - 2.409](V_0/V)^2 \quad (6)$$

这里， $G(V, \theta) = 1 + x + 0.625x^2 + 0.2869x^3$, $x = b(T)/V$ 。

把式(6)与 Monte Carlo 的计算结果比较，当 $C = 0.91$ 时二者一致。 $G(V, T)$ 的固体高密度支可用准简谐固体的广义 Gruneisen 参数表示：

$$G_s(V) = g_0 + g_1(V/V_0) \quad (7)$$

与 MC 结果拟合， $g_0 = 6.3$, $g_1 = 3$ 。在使用状态方程时用 $G_s(V)$ 和 $G(V, \theta)$ 中的较小的一个。

Jacobs 方程有三种类型， J_1 和 J_2 方程是基于 LJ 势的， J_3 方程所用势的排斥项为指数

形式, 这是指对 $P_0(V)$ 的处理上的不同, 至于对 $G(V, T)$, 三方程亦有所不同^[18]。

Cowperthwaite 和 Zwisler^[18] 把 Jacobs 方程推广到适用于混合物。他们考虑 s 种不同组分 (每种克分子分数为 $n_i, i=1, \dots, s$) 合成 n 克分子混合物, 体积为 V , 方程形式为

$$\left. \begin{aligned} P &= P_0(V, n_1, \dots, n_s) + G(T, V, n_1, \dots, n_s) nRT/V \\ n &= \sum_{i=1}^s n_i \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

进一步把这方程的变量写成无量纲变量, 并把它引进 TIGER 程序。以 TIGER 编码状态方程的形式来重写的方程称为 JCZ (Jacobs-Cowperthwaite-Zwisler) 方程, 相应于 J_1, J_2, J_3 三方程有 JCZ_1, JCZ_2, JCZ_3 三个方程。用考虑有 9 种产物成分的 JCZ 方程计算了 RDX 和 TNT 炸药的 CJ 态。把计算结果与实验值比较, 得出结论, 基于 6-exp ($\alpha=1.35$) 势的 JCZ_3 方程的计算结果与实验值符合得最好。但具体的 CJ 参数计算值在[18]中未列出。

4. MCR 方程 Ross 以刚球系统为参考用微扰法求得任意相互作用势系统的自由能

$$A \leq A_{HS}(\eta) + \frac{\rho}{2} N \int_d^{\infty} g_{HS}(r, \eta) u(r) dr + NkTF(\eta) \quad (9)$$

其中 A_{HS} 和 g_{HS} 是刚球系统的自由能和径向分布函数, $\eta = \pi \rho d^3/6$ 是刚球系统的装填分数, $F(\eta) = -(\eta^4/2 + \eta^2 + \eta/2)$ 。事实上, 此式是由两次扰动法得来, 先以刚球势为参考求得反 12 幂势系统的自由能 $A_{12}(\eta)$, 再以后者为参考求得任意势系统的自由能 A (详见[20])。在第一步中曾拟合 Monte Carlo 数值确定了修正项 $F(\eta)$ 。在式(9)中, 调整 η (相当于改变刚球直径 d) 以使 A 最小而去掉式中的 \leq 号, 于是给出最终的自由能 A_{min} 。由此, 可以推出状态方程和其它热力学函数。这里调整 η 的作用是为了适用于不同密度的计算。

Rice^[21] 在应用 MCR (Mansoori-Canfield-Ross) 方程时还采用了对极性分子相互作用势的非球性修正。他计算了液体 NO, RX-23-AB 和 HNB 的爆轰参数和等熵膨胀线。这三种炸药的爆轰产物成分都很简单, 而且随温度和密度几乎不变, 所以可以不考虑化学反应。就这三种炸药而言, 将计算值与实验值比较, 偏差与 BKW 方程计算结果相近, 而比 JCZ_3 方程的计算结果稍小些。

II. 讨论

从已发表的计算结果来看, BKW 方程的应用范围最广, 除用于 CHNO 系炸药外, 还用于加 Al, 加 B 和加 F 等类炸药, 还计算了很多炸药的爆轰产物的冲击压缩线和等熵膨胀线; 计算机编码亦最多, 有 BKW, RUBY 和 TIGER 三种程序编码, 把计算结果与实验值比较, 其偏差亦不比其它方程大。但是, 由于在建立 BKW 方程时, 直接使用了 RDX 和 TNT 的爆轰数据, 对于 Mader 等计算的炸药来说, 结果是可靠的, 但对那些在炸药成分上有些极端的炸药来说, 结果就不一定很好^[22]。

其它三种方程在推导中均未使用爆轰数据, 尽管模型各有不同, 但总的说来都是利用分子间相互作用力和稠密系统的统计力学两方面的知识建立起来的理论方程。LJD 模型近似于固体模型, 故对高密度系统比较适用, 但对中低密度就不好了。JCZ 方程采用了固体和气体两种模型, 实际上它包含两个方程, 分别适合于高低密度, 因此理论上不够完整, 但它采用了 Monte Carlo 数值结果加以拟合, 实质上是 Monte Carlo 方程的一种拟合公式, 从某种意义上说弥补了理论上的不足。然而, 在这两个方程中还有另一缺点, 就是只考虑了球形分

子的相互作用。Ree 所使用的 MCR 方程不仅通过调整刚球直径使之对各种密度均适合，而且采用了对极性分子相互作用的非球形修正，看来是解决爆轰产物计算的一个值得考虑的办法。

应用这些方程计算的爆轰压力，不仅与实验值偏差较大，而且各种理论值之间的偏差也较大，这些偏差大约为15%。产生这些偏差的原因是多方面的。首先，实验爆压值本身的问题就很大，几种测量方法给出的结果之间也有大约15%的差别。因此，对半经验方程来说，就缺乏一个标准的实验值作为基础。其次，就理论状态方程而言，由于纯物质统计模型、混合方法、分子间相互作用势等考虑的不同，它们对爆轰计算结果的影响是很大的。再加上各种原始数据取值的差异，关于产物中固体碳以及其它产物成分考虑上的差异，即使在 CJ 理论的范畴内，各种理论方程给出的结果分歧也是相当大的。此外，如果考虑到爆轰理论的发展，例如，在 ZND 模型下关于反应过程的考虑，特别是关于碳的考虑（如 Mader 的文章[23]），关于爆轰波不定常增长的过程的研究^[24,25]等等，那么爆压理论计算中存在的问题尚多，它之与实验值的不一致也就不是单从哪一个方面进行努力就能够解决的。由于问题的复杂性，理论工作的方针就应该是一步一步地逐个解决有关问题，而不是急于一下子得到与实验一致的爆压数据，更不应该只依靠经验方法去解决，特别由于目前数据的分歧很大，经验方法的基础更不牢固。就状态方程研究来说，球形分子纯物质的统计模型是比较成熟的，今后似应着重进行非球对称分子相互作用势及有关统计模型的研究，以及混合方法的研究。

参 考 文 献

- 1 Kistiakowsky, G. B. & Wilson, E. B., Jr., The hydrodynamic theory of detonation and shock waves, OSRD Rept. 114 (1941)
- 2 Cowan, R. D. & Fickett, W., Calculation of the detonation properties of solid explosives with the Kistiakowsky-Wilson equation of state, *J. Chem. Phys.*, **24** (1956): 932.
- 3 Mader, C. L., Detonation properties of condensed explosives computed using the Becker-Kistiakowsky-Wilson equation of state, LA-2900 (1963).
- 4 —, FORTRAN BKW, LA-3704 (1967).
- 5 Levine, H. B. & Sharples, R. E., Operators manual for RUBY, Lawrence Radiation Laboratory Report, UCRL-6815 (1962).
- 6 Cowperthwaite, M. & Zwisler, W. H., "TIGER computer program documentation", Stanford Research Institute Publication No. Z106 (1973).
- 7 Fickett, W., Calculation of detonation properties of condensed explosives, *Phys. Fluids*, **6** (1963): 997
- 8 —, Detonation properties of condensed explosives calculated with an equation of state based on intermolecular potentials, LA-2712 (1962).
- 9 Lennard-Jones & Devonshire, *Proc. Roy. Soc., A* **163** (1937): 53; **165** (1938): 1.
- 10 钱学森, 物理力学讲义, 科学出版社 (1962): 252.
- 11 Fickett, W. & Wood, W. W., Shock Hugoniot for liquid argon, *Phys. Fluids*, **3**, 2(1960): 204.
- 12 —, Intermolecular potential functions for some simple molecules from available experimental data, LA-2665 (1962).
- 13 — & Davis, W. C., Detonation, Univ. of California Press (1979): 33.
- 14 高压气体组, 六种凝聚态炸药爆轰参数的理论计算, 中国科学院力学研究所研究报告 (1964).
- 15 陈致英、周富信、唐沧雅, 应用 LJD 理论计算凝聚炸药的爆轰参数, 爆炸与冲击, **2** (1981): 96.
- 16 Jacobs, S. J., The equation of state for detonation products at high density, 12th Symp. (Intern. on Combustion, Combustion Institute (1969): 501.
- 17 —, On the equation of state of compressed liquids and solids, NOL, Tech. Rept. NOLTR-68-

- 214 (15 Dec., 1968).
- 18 Cowperthwaite, M. & Zwisler, W. H., The ICZ equations of state for detonation products and their incorporation into the TIGER code, 8th Symp.(Intern.) on Detonation, NSWC(1976): 162.
 - 19 Kamlet, M. J. & Dickinson, C., Chemistry of detonations. 3. Evaluation of the simplified calculational method for Chapman-Jouguet detonation pressures on the basis of available experimental information, *J. Chem. Phys.*, **48**, 1(1968): 43.
 - 20 Ross, M., A high-density fluid-perturbation theory based on an inverse 12th-power hard-sphere reference system, *ibid*, **71**, 4(1979): 1567.
 - 21 Ree, F. H., Postdetonation behavior of condensed high explosives by modern methods of statistical mechanics, 7th Symp. (Intern.) on Detonation (June 15-19, 1981).
 - 22 Finger, M., et al., The effect of elemental composition on the detonation behavior of explosives, Proc. 6th Symp. on Detonation, D. J. Edwards, Ed. (1976): 710-722.
 - 23 Mader, C. L., Numerical modeling of detonations (1979).
 - 24 —— & Craig, W. R., LA-5865 (1975).
 - 25 秦承森, 一维爆轰不定常增长研究概况, 凝聚炸药爆轰和冲击起爆学术交流会议论文(1982).

ESTIMATION OF DETONATION PRESSURE OF CONDENSED EXPLOSIVES BASED ON MICROSCOPIC DESCRIPTION OF THE DETONATION PRODUCTS

Tang Cang-ya Zhou Fu-xin Chen Zhi-ying
(Institute of Mechanics, Academia Sinica)

Abstract

In this paper, the characteristics of several equations of state which have been used in the detonation property calculations with direct method are reviewed. The differences among the detonation pressure estimates with these equations of state and the problems in these estimates are discussed.

简 讯

国际计算力学协会成立

过去20年来, 计算力学这一学科领域业已形成并取得极大进展。该领域的贡献遍及许多学科如理论力学、实际工程计算、数值分析和计算机科学。为了促进计算力学最新发展水平的提高, 现已成立国际计算力学协会 (IACM: International Association of Computational Mechanics), 以便更迅速地传播这一领域中的最新进展。该协会有三条主要宗旨: 1. 通过论文和报告的交流, 以及今后学术会议提供的信息, 迅速向会员传播科学进展; 2. 协调科技会议; 3. 定期举行 IACM 科学会议。协会将每季出版一期会刊, 内容包括协会各成员组织所发表论文和报告一览表, 将举行的会议与短期讲座方面的一般消息与信息。创刊号将于1984年初出版。会刊联系地址为: The Editors, IACM Bulletin, Dept. of Civil Engng., Univ. of Wales, Swansea SA.2PP 8, United Kingdom.

冯振兴摘译自: *Comput. Meths. Appl. Mech. Engng.*, **43**, 1 (1984) .