

应用 LJD 理论计算凝聚炸药的爆轰参数

陈致英 周富信 唐滢雅

本文采用 Buckingham 6-exp 势并考虑多层分子对笼子势能的贡献, 导出了 LJD 模型的状态方程。用它计算了 51 种 CHNO 系炸药爆轰产物的平衡成分和 CJ 参数。在 TQ16 机上计算每个 CJ 点的机时约为 30 秒。

一、引言

炸药爆轰时, 其平面定常爆轰波的各参数, 如爆速、爆压、爆温等, 是标志炸药基本性能的数据, 也是许多爆炸力学计算的基础。通常除用实验方法对其进行测定外, 多用半经验状态方程在 Chapman-Jouguet (CJ) 理论的基础上进行计算^{[1]-[3]}。

近代工程技术迫切需要预估炸药的爆轰性能, 因此, 应用物理力学方法计算凝聚炸药的爆轰参数是非常必要的。随着微观理论的发展和快速电子计算机的出现, 这种计算不仅已成为可能, 而且也是相当方便实用的了。

应用物理力学方法计算爆轰性质的基本问题是从产物分子间的相互作用势出发, 求出产物气体的配分函数, 进而得到状态方程及其它热力学函数。通常认为, 爆轰产物是一种稠密气体状态。对于稠密气体的研究, 早在 30 年代就建立了分布函数理论, 到 50 年代又有了更为直接的 Monte-Carlo 方法, 这些理论虽然严格但都不便于实用。Lennard-Jones 和 Devonshire (LJD) 提出的笼子模型是一个相当精确而又有实用价值的理论^[4]。对化学纯的情况, 它能给出含有数值积分的解析形式结果, 再加以采用适当的混合方法, 就可得到爆轰产物的状态方程。

将 LJD 理论用于爆轰参数的计算, 已有过一些尝试^{[6]-[7], [15], [16]}。本文使用 Buckingham 6-exp 势并计及多层分子对笼子势能的贡献导出了 LJD 模型的状态方程, 同时采用恒成分绝热法及平衡常数法分别导出了 CJ 方程组及化学平衡方程组, 给出了对 CHNO 系炸药爆轰产物成分及 CJ 参数的计算方法。最后将五十余种炸药的爆压爆速计算值与实验值作了比较。

二、纯物质的 LJD 笼子模型

在 LJD 模型中使用 Buckingham 6-exp 势

$$u = \frac{kT^*}{1-6/\alpha} \left\{ \frac{6}{\alpha} \exp \left[\alpha \left(1 - \frac{r'}{r^*} \right) \right] - \left(\frac{r'}{r^*} \right)^6 \right\}, \quad (1)$$

本文于 1981 年 3 月 28 日收到

它比 LJ 势更为符合量子力学的结果。虽然这将使配分函数的推导复杂化并存在着发散困难,然而,这些困难是可以克服的。(1)式中 r' 是两个分子的间距; α 为一常数,通常取 12-15 间的值,本文暂取 12; k 为 Boltzmann 常数; r^* 与 T^* 是两个与物质有关的势参数。

在推导笼子平均势能时,如果不仅考虑中心分子的最近邻而且考虑外层分子的贡献,那么基于(1)式的笼子平均势能是

$$w(r) - w(0) = kT^* \frac{A - M/\tau^2}{1 - 6/\alpha}, \quad (2)$$

其中

$$A = \frac{6}{\alpha} \sum_{n=1}^t z_n \left[\left(1 + \frac{1}{\alpha \tau^{1/3} \sqrt{n}} \right) \frac{\sinh(\alpha \tau^{1/3} x)}{\alpha \tau^{1/3} x} - \frac{\cosh(\alpha \tau^{1/3} x)}{\alpha \tau^{1/3} \sqrt{n}} - 1 \right] \exp \left[\alpha (1 - \sqrt{n} \tau^{1/3}) \right], \quad (3)$$

$$M = \sum_{n=1}^t \frac{z_n}{n^3} \left[\left(1 + \frac{x^2}{n} \right) \left(1 - \frac{x^2}{n} \right)^{-4} - 1 \right]. \quad (4)$$

由此,仿照〔4〕中的办法,便可导出化学纯的稠密气体的自由能

$$F = -n_0 N_g kT \left\{ \ln \left[\frac{2\pi m kT}{h^3} f \right] + \ln \frac{V_g}{n_0 N_g} + 1 \right\} - n_0 N_g kT \left\{ \frac{1}{2\theta(1-6/\alpha)} \sum_{n=1}^t z_n \left[\frac{1}{n^3 \tau^2} - \frac{6}{\alpha} e^{\alpha(1-\sqrt{n}\tau^{1/3})} \right] + \ln(4\pi\sqrt{2}G) \right\}, \quad (5)$$

其中

$$G = \int_0^{0.55} x^2 \exp \left[-\frac{A - M/\tau^2}{\theta(1-6/\alpha)} \right] dx. \quad (6)$$

以上各式中引入了对比体积 τ 和对比温度 θ :

$$\tau = (\alpha/r^*)^3 = V_g / (n_0 N_g r^{*3} / \sqrt{2}), \quad (7)$$

$$\theta = T/T^*. \quad (8)$$

r 是中心分子离开笼子中心的位移, $x = r/a$, a 是面心立方结构中分子的最近邻距离; T 、 V_g 和 N_g 各为气体的温度、体积和克分子数; n_0 是 Avogadro 数, h 是 Plank 常数, m 是分子质量; z_n 是第 n 层分子的数目, t 是计算中所考虑的总层数。(5)式中的两项各代表自由能的理想部分(和理想气体自由能的形式相同)和非理想部分。对分子间无相互作用的极限情形,第二项应为零,由此定出 G 的积分上限是 0.55。

三、关于 Buckingham 势的发散困难

在(1)式中,当 r' 减小到某一值 r'_m , u 达到极大值; r' 进一步减小将使 u 趋于负无穷。按照分子流体的模型,使用 $r' < r'_m$ 这段势曲线是不合理的。因此在计算(6)式中的积分时

应满足 $r' > r'_m$ 的条件。由于 $r = a - r'$, 该条件相当于 $r < a - r'_m$ 。当 α 确定后, $r'_m/r^* = \zeta$ 为一定值, 故上述不等式成为

$$r < a - \zeta r^* = a (1 - \zeta \tau^{1/3}) \quad (9)$$

(6) 式中的积分上限已确定为 0.55, 因此, 只要 $0.55 < 1 - \zeta \tau^{1/3}$, (9) 式即可得到满足, 这就是要求 $\tau > 10.3 \zeta^3$ 。对 $\alpha = 12$ 的情形, 可以算出 $\zeta = 0.3$, 因此要求 $\tau > 0.28$ 。

在爆轰参数计算中, τ 一般在 0.4 以上, 故本文中直接使用 (1) 式, 不会遇到发散的问题。

如 α 大于 12, 则 ζ 更小, 更不会有问题; 反之, 如取 α 小于 12, 则要慎重处理。

四、混合物的情形

按照由 Nosanow 修改后的共形溶液一级近似理论^[8], 如以 \bar{r}^* 、 \bar{T}^* 代替 r^* 和 T^* , 并使

$$\bar{r}^* = \sum_{i,j} N_i N_j r_{ij}^* / N_s^2, \quad (10)$$

$$\bar{T}^* = \sum_{i,j} N_i N_j T_{ij}^* / N_s^2, \quad (11)$$

则混合物自由能的非理想部分与 (5) 式中第二项相同。再加以对理想部分采用理想气体的混合方法, 便得到了混合物的自由能

$$F = -RT \sum_{i=1}^S N_i \left\{ \ln \left[\frac{(2\pi m_i kT)^{3/2}}{h^3} f_i \frac{V_s}{n_o N_i} \right] + 1 \right\} - N_s RT \left\{ \frac{1}{2\theta(1-6/\alpha)} \sum_{n=1}^i z_n \left[\frac{1}{n^3 \tau^2} - \frac{6}{\alpha} e^\alpha (1 - \sqrt{n} \tau^{1/3}) \right] + \ln(4\pi \sqrt{2G}) \right\} \quad (12)$$

对其中的 G , 仍可采用 (6) (3) (4) (7) (8) 等式计算。 N_i 是第 i 种气体组元的克分子数, S 是气体组元的数目, R 是气体常数。

对异种分子的势参数采用

$$r_{ij}^* = \frac{1}{2}(r_{ii}^* + r_{jj}^*) \quad (13)$$

$$T_{ij}^* = (T_{ii}^* \cdot T_{jj}^*)^{1/2} \quad (14)$$

应用热力学公式^[9]可从 (12) 导出混合高压气体的状态方程,

$$p = \frac{N_s RT}{V_s} \left[1 - \frac{1}{\theta(1-6/\alpha)} \left(\tau G_A + \frac{2G_M}{\tau^2} + \frac{\sigma_{15}}{\tau^2} - \tau^{1/3} \sigma_{11} \right) \right], \quad (15)$$

内能的非理想部分

$$E_s^* = \frac{N_s R \bar{T}^*}{1-6/\alpha} \left(G_A - \frac{G_M}{\tau^2} - \frac{\sigma_{15}}{2\tau^2} + \frac{3\sigma_{11}}{\alpha} \right), \quad (16)$$

和第 i 组元的化学势

$$\mu_i = \mu_{i0}^* - RT \ln \frac{V_i}{N_i RT} \quad (17)$$

(17)式中最后一项是非理想部分

$$\begin{aligned} \mu_i' = & -RT \ln(4\pi\sqrt{2}G) - \frac{RT^*}{1-6/\alpha} \left[2G_A - \frac{6G_M}{\tau^2} - 2\tau G_{A'} + \frac{3\sigma_{i,1}}{\alpha} + 2\tau^{1/3}\sigma_{i,3} - \frac{5\sigma_{i,5}}{2\tau^2} \right. \\ & \left. + \frac{\tau_{i,1}^*}{r^*} \left(\frac{6G_M + 3\sigma_{i,5}}{\tau^2} + 3\tau G_{A'} - 3\tau^{1/3}\sigma_{i,3} \right) + \sqrt{\frac{T_{i,1}^*}{T^*}} \left(\frac{2G_M + \sigma_{i,5}}{\tau^2} - 2G_A - \frac{6\sigma_{i,1}}{\alpha} \right) \right], \end{aligned} \quad (18)$$

而 μ_{i0}^* 是产物在一大气压下的化学势。 G_A 、 G_M 、 和 $G_{A'}$ 以下列通式来代表,

$$G_{\Psi} = \Phi(\Psi)/\Phi(1), \quad (19)$$

$$G = \Phi(1), \quad (20)$$

$$\Phi(\Psi) = \int_0^{\Psi} x^2 \Psi \exp\left[-\frac{\Lambda - M/\tau^2}{\theta(1-6/\alpha)}\right] dx, \quad (21)$$

$$\Lambda' = \frac{\partial}{\partial \tau} \Lambda(\tau, x). \quad (22)$$

还引入了以下关系:

$$\sigma_{i,1} = \sum_{n=1}^i z_n \exp\left[\alpha(1 - \sqrt{n}\tau^{1/3})\right], \quad (23)$$

$$\sigma_{i,3} = \sum_{n=1}^i z_n \sqrt{n} \exp\left[\alpha(1 - \sqrt{n}\tau^{1/3})\right], \quad (24)$$

$$\sigma_{i,5} = \sum_{n=1}^i (z_n/n^3). \quad (25)$$

至此, 我们得到了所需的爆轰产物气体的全部热力学函数。

五、固体碳的状态方程

对于产物中存在固体碳的情形, 我们考虑了固体碳的压缩性, 状态方程引自^[21]:

$$\begin{aligned} p_c = & 986923 \left[k_0 + k_1\eta + k_2\eta^2 + k_3\eta^3 + k_4\eta^4 + \frac{T}{11605.6} + (k_5 + k_6\eta) + \right. \\ & \left. + \left(\frac{T}{11605.6} \right)^2 (k_7 + k_8/\eta + k_9/\eta^2) \right], \end{aligned} \quad (26)$$

其中 $k_0 - k_9$ 是常数 (表 1)。碳的体积 V_c 与 η 有下列关系:

$$\eta = V_{c0}^*/V_c = 5.338 N_c/V_c, \quad (27)$$

这里 N_c 是产物中碳的克原子数, V_{c0}^* 是它在标准状态下的体积。此式的使用范围是

$$T/11605.6 = 0 \sim 2, \quad (28)$$

$$\eta = 0.95 \sim 2.5. \quad (29)$$

由(26)式应用热力学关系, 可以求得碳的内能:

$$E_c = N_c \bar{C}_{Vc}(T - T_0) + E_c', \quad (30)$$

$$E_c' = 986923 V_{c0}^* \left\{ \left[k_0 \left(1 - \frac{1}{\eta} \right) + k_1 \ln \eta + k_2 (\eta - 1) + \frac{k_3}{2} (\eta^2 - 1) + \frac{k_4}{3} (\eta^3 - 1) \right] - \left(\frac{T}{11605.6} \right)^2 \left[k_T \left(1 - \frac{1}{\eta} \right) + \frac{k_8}{2} \left(1 - \frac{1}{\eta^2} \right) + \frac{k_9}{3} \left(1 - \frac{1}{\eta^3} \right) \right] \right\} \quad (31)$$

和化学势

$$\mu_c = \mu_c^* + \mu_c' \quad (32)$$

$$\mu_c' = 986923 \frac{V_{c0}^*}{N_c} \left\{ \frac{4}{3} k_4 (\eta^3 - \eta^{*3}) + \frac{3}{2} k_3 (\eta^2 - \eta^{*2}) + 2k_2 (\eta - \eta^*) + \left(k_1 + \frac{k_0 T}{11605.6} \right) \ln \frac{\eta}{\eta^*} + \left(\frac{T}{11605.6} \right)^2 \left[\frac{k_8}{2} \left(\frac{1}{\eta^2} - \frac{1}{\eta^{*2}} \right) + \frac{2}{3} k_9 \left(\frac{1}{\eta^3} - \frac{1}{\eta^{*3}} \right) \right] \right\} \quad (33)$$

其中 T_0 是初温, 一般选为 300°K ; \bar{C}_{Vc} 为碳的克分子定容热容在 300°K 到 T 之间的平均值; μ_c^* 为一大气压下碳的化学势; η^* 为一大气压下之 η 值。

表 1 固体状态方程中的系数

k_0	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5	k_6	k_7	k_8	k_9
-2.467	6.769	-6.956	3.040	-0.3869	-0.2267	0.2712	0.08316	-0.07804	0.03068

六、爆轰波方程组

对于平面定常爆轰波, CJ 理论给出以下方程组^[1]:

$$D = V_0 \sqrt{\frac{p - p_0}{M_0(V_0 - V)}}, \quad (34)$$

$$W = \sqrt{(p - p_0)(V_0 - V)/M_0}, \quad (35)$$

$$E - E_0 = \frac{1}{2} (p + p_0)(V_0 - V), \quad (36)$$

$$-\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_s = \frac{p-p_0}{V_0-V} \quad \text{〔注〕} \quad (37)$$

M_0 是炸药的克分子量, p_0 、 V_0 、 E_0 分别为其初始压力、体积和内能; p 、 V 、 E 、 S 、 W 分别为 CJ 产物的压力、体积、内能、熵和流速; D 是爆轰波速度(爆速)。(36)式是产物的 Rankine-Hugoniot (RH) 线, (37)式从 CJ 条件导出。

为了计算 CJ 参数, 首先需要利用前面给出的状态方程和内能函数推出 RH 方程和 CJ 条件的实用形式。为此, 我们采用“恒成分绝热法”, 即在求 CJ 条件(37)中的绝热导数时假定成分不变。利用麦氏关系和有关热力学公式^[9]可以把(36)式变成:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V, N_i, \dots} = \frac{C_V}{T} \left[\frac{p-p_0}{V_0-V} + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T, N_i, \dots} \right] \quad (38)$$

C_V 是产物的定容热容。假定产物中两相间压力和温度平衡并满足体积和能量的加合性:

$$V = V_g + V_c, \quad (39)$$

$$E = E_g + E_c, \quad (40)$$

将状态方程(15)(26)和内能公式(16)(30)(31)代入(36)(38), 经过化简, 便可得到 RH 方程和 CJ 条件的实用形式:

$$T = \frac{E_g - E_c + Q + T_0 \bar{C}_V^*}{\bar{C}_V^* - \frac{1}{2} N_g R (\epsilon - 1)}, \quad (41)$$

$$V_g = \frac{M_0 / \rho_0 - V_c^* / \eta}{1 + \frac{I_1^2 / C_V + I_2}{I_3}} \quad (42)$$

这是计算 CJ 参数的两个基本公式, 其中各符号分别表示如下:

$$E = \frac{N_g R \bar{T}^*}{1 - \delta/\alpha} \left[-G_A - \frac{\epsilon - 1}{2} \tau G_A - \frac{\epsilon - 2}{2} \cdot \frac{2G_M + \sigma_{1,2}}{\tau^2} - \frac{3}{2} \sigma_{1,1} + \frac{\epsilon - 1}{2} \tau^{\frac{1}{2}} \sigma_{1,3} \right], \quad (43)$$

$$Q = \sum_{i=1}^s N_i \Delta h_i - \Delta h_c + N_g R T_0, \quad (44)$$

$$\bar{C}_V^* = \sum_{i=1}^s N_i \bar{C}_{V_i}^* + N_c \bar{C}_{V_c}, \quad (45)$$

$$\epsilon = (V_0 - V_c) / V_g, \quad (46)$$

$$I_1 = -\frac{V_g}{\sqrt{N_g R}} \frac{V_{gT} + V_{cT}}{V_{gP} + V_{cP}}, \quad (47)$$

〔注〕本文中所有广延量如 E 、 V 、 S_A 、 V_0 、 E_0 、 V_g 和 V_c 等均以一克分子炸药所含有的量为准。

$$I_2 = -\frac{V_g^2}{N_g RT(V_{g,p} + V_{c,p})}, \quad (48)$$

$$I_3 = 1 + \frac{1}{\theta(1-6/\alpha)} \left(\tau^{1/3} \sigma_{1,3} - \frac{\sigma_{1,3}}{\tau^2} - \tau G_{A'} - \frac{2G_M}{\tau^2} \right), \quad (49)$$

$$C_V = \sum_{i=1}^S N_i C_{V_i}^* + N_c C_{V_c} - T \frac{(V_{g,T} V_{c,p} - V_{g,p} V_{c,T})^2}{V_{g,p} V_{c,p} (V_{g,p} + V_{c,p})} \\ + \frac{N_g R}{\theta^2 (1-6/\alpha)^2} \left[G_{A'}^2 - G_A^2 + \frac{2}{\tau^2} (G_A G_M - G_{MA}) + \frac{1}{\tau^4} (G_M^2 - G_A^2) \right] \\ - \frac{2 \times 64206}{(11605.6)^2} \left[k_7 \left(1 - \frac{1}{\eta}\right) + \frac{k_8}{2} \left(1 - \frac{1}{\eta^2}\right) + \frac{k_9}{3} \left(1 - \frac{1}{\eta^3}\right) \right] N_c RT, \quad (50)$$

式中的 $V_{c,T}$ 和 $V_{g,T}$ 分别代表 V_c 和 V_g 对 T 的偏导数, 而 $V_{c,p}$ 和 $V_{g,p}$ 分别代表 V_c 和 V_g 对 p 的偏导数, $G_{A'}$ 、 G_{MA} 、 G_M^2 均由通式 (19) - (21) 来定, Δh_i 和 $C_{V_i}^*$ 各代表第 i 种气体组元的标准生成焓和在温度 T 时的理想定容热容, 加一横为从 300°K 到 T 间的平均值, C_{V_c} 为温度 T 时碳的定容热容。

最后, 还有一个两相平衡的条件, 即由方程 (15) 和 (26), 令压力相等, 得到:

$$986923 \left[(k_0 + k_1 \eta + k_2 \eta^2 + k_3 \eta^3 + k_4 \eta^4) + \frac{T}{11605.6} (k_5 + k_6 \eta) \right. \\ \left. + \left(\frac{T}{11605.6} \right)^2 (k_7 + k_8/\eta + k_9/\eta^2) \right] = \frac{N_g RT}{V_g} I_3. \quad (51)$$

至此, 我们有了确定 CJ 参数 T 、 V_c 和 η 的三个基本公式 (41) (42) (51) 及有关附属公式。

七、化学平衡

CJ 产物是一个热力学平衡态, 因此各组元间存在着化学反应的平衡。对含有 S 个气体组元和固体碳的 CHNO 系炸药的产物而言, 其中有 $S-3$ 个独立的平衡化学反应:

$$\sum_{i=1}^S \nu_i^{(\alpha)} A_i + \nu_c^{(\alpha)} C = 0, \quad \alpha = 5, 6, \dots, S+1, \quad (52)$$

式中的 A_i 是第 i 组元分子式, $\nu_i^{(\alpha)}$ 和 $\nu_c^{(\alpha)}$ 均为化学计量系数。这些反应的平衡条件是:

$$\sum_{i=1}^S \nu_i^{(\alpha)} \mu_i + \nu_c^{(\alpha)} \mu_c = 0, \quad \alpha = 5, 6, \dots, S+1 \quad (53)$$

再加上四个物料守恒方程

$$\sum_{i=1}^S \varphi_{i,\beta} N_i + \varphi_{c,\beta} N_c = Q_\beta, \quad \beta = 1, 2, 3, 4 \quad (54)$$

共 $S+1$ 个方程, 可以决定 $S+1$ 个未知量 $N_1 \dots$ 和 N_c 。

为了计算时可以使用已发表的平衡常数数据, 我们把化学势 (17) (32) 及有关公式代

入 (53), 整理后, 得到平衡条件

其中

$$\prod_{i=1}^s N_i^{v_i^{(\alpha)}} = K^{(\alpha)}, \quad \alpha = 5, 6, \dots, S+1, \quad (55)$$

$$\ln K^{(\alpha)} = \ln K_p^{(\alpha)} + \ln J^{(\alpha)} - \frac{v_c^{(\alpha)} \mu_c^*}{RT} \quad (56)$$

$$\ln K_p^{(\alpha)} = -\frac{1}{RT} \left(\sum_{i=1}^s v_i^{(\alpha)} \mu_{i0}^* + v_c^{(\alpha)} \mu_c^* \right) \quad (57)$$

$$\begin{aligned} \ln J^{(\alpha)} = & \sum_{i=1}^s v_i^{(\alpha)} \left[\ln \frac{V_g}{RT} + \ln(4\pi\sqrt{2}G) + \frac{1}{\theta(1-6/\alpha)} \left(2G_A - \frac{6G_M}{\tau^2} - 2\tau G_A \right. \right. \\ & \left. \left. + \frac{3\sigma_{11}}{\alpha} + 2\tau \frac{1}{3} \sigma_{13} - \frac{5\sigma_{15}}{2\tau^2} \right) \right] + \frac{1}{\theta(1-6/\alpha)} \left[\left(\frac{6G_M + 3\sigma_{15}}{\tau^2} + 3\tau G_A \right. \right. \\ & \left. \left. - 3\tau \frac{1}{3} \sigma_{13} \right) \frac{\sum_{i=1}^s v_i^{(\alpha)} \gamma_{ii}^*}{\gamma^*} + \left(\frac{2G_M + \sigma_{15}}{\tau^2} - 2G_A - \frac{6\sigma_{11}}{\alpha} \right) \frac{\sum_{i=1}^s v_i^{(\alpha)} \sqrt{T_{ii}^*}}{\sqrt{T^*}} \right] \end{aligned} \quad (58)$$

以上各式中的 $Q_\beta \dots$ 为炸药分子式中 C、H、N、O 的下标, $v_i^{(\alpha)}$ 、 $v_c^{(\alpha)}$ 和平衡常数 $K_p^{(\alpha)}$ 与本文选取的组元和相应的反应式有关。本文选取了七种气体组元, 依次为 N_2 、 CO_2 、 H_2O 、 CO 、 H_2 、 CH_4 、 O_2 , 以及固体的 C (石墨)。相应有以下四个反应:



为了最后由 (15)、(34) 二式算出爆压 P 和爆速 D, 首先要通过 (41) (42) (51) (54) 和 (55) 等十一个方程求得 T、 V_g 、 η 、 $N_1 \dots$ 和 N_6 等十一个量。由于这十一个方程还带有很多附属公式, 而且各个变量均隐含在内, 故需用复杂的迭代法求解。

八、原始数据

本文计算中对单质炸药只需知道分子式和装药密度及生成焓; 对混合炸药除每种成分的上述三种数据外, 还需知道混合质量比。因计算中的所有广延量均以一克分子炸药为准, 故对混合炸药采用平均克分子量:

$$M_0 = \left(\frac{W_0}{M_{01}} + \frac{1-W_0}{M_{02}} \right)^{-1} \quad (63)$$

平均克分子生成焓为

$$\Delta h_{e0} = M_e \left(\frac{W_{e1}}{M_{e1}} \Delta h_{e1} + \frac{1 - W_{e1}}{M_{e2}} \Delta h_{e2} \right) \quad (64)$$

式中 W_{e1} 是第一种炸药的质量分数。

计算中所用的产物的数据包括：每种组元的 $C_{v,i}^*$ 、 $\bar{C}_{v,i}^*$ 、 Δh_i 和每个反应的 $K_p^{(e)}$ ，这些数据引自 [19]。N₂、CO₂、H₂O、CO 的势参数 r_{i1}^* 和 T_{i1}^* 采用由冲击压缩数据确定的值，对其余组元采用由第二维里系数确定的值，见表 2。

表 2 各气体组元的分子势参数

组元	N ₂	CO ₂	H ₂ O	CO	H ₂	CH ₄	O ₂
r_{i1}^* , Å	4.160	4.210	3.620	4.246	3.365	4.276	4.224
T_{i1}^* , °K	168.00	506.00	117.00	177.30	34.65	154.10	99.50

九、计算结果和讨论

本文对 CHNO 系的 51 种炸药共 70 个密度条件进行了计算，其中有爆速实验数据的 64 个条件，计算与实验值的偏差在 -2.2 到 10.1% 之间，平均为 4.5%；有爆压实验数据的 47 个条件，偏差在 -15.3 到 19.2% 之间，平均为 6.2%。见表 3。

将本文计算结果与 Mader 使用半经验的 BKW 方程计算的结果^[1]相比：对 20 组爆速实验数据，本文的平均偏差为 4.8%，Mader 的是 1.5%，对 21 组爆压实验数据而言，分别是 6.9% 和 6.5%。虽然本文的偏差稍大，但本文采用的是不依赖于爆轰实验数据的微观理论。对预估新炸药的性能来说，我们认为这种方法更为可信。

将本文计算结果与同样是使用 LJD 模型的 Fickett 的计算结果^[11]相比：对 13 组爆速实验数据，本文的平均偏差是 4.8%，Fickett 的是 2.6%；对 11 组爆压实验数据，分别是 5.5% 和 9.2%。看来，Fickett 的结果爆速较好，而爆压稍差。在 Fickett 的计算中采用了双指数势，这个势在吸引项上有明显的缺点。如果考虑多层分子对笼子势能的贡献，吸引项的作用更大。然而，Fickett 采用了参数调整的方法，因此偏差较小。

在理论模型上，关于分子相互作用势的考虑具有首要的地位。本文采用了较合理的 Buckingham 6-exp 势，并考虑了多层分子的贡献。然而仍然存在两个问题：一是关于球对称势的假定，一是关于异分子势参数的组合公式 (13)、(14)。虽然迄今所有用 LJD 理论的计算都采用这两个假定，但在爆轰产物中包含大量 H₂O、CO₂ 这类非球形分子条件下，它们的近似性程度以及对状态方程的影响还需进一步研究。关于混合方法，本文和 [7] 都采用了共形溶液一级近似理论。这个理论包含了一个假定，即各种分子的势参数相差不大。由表 2 看来，这个条件偏离得较大，因此，混合方法还是有待改善的。

计算表明，在产物组元的选取上，本文采用的八种组元比采用九种（多考虑了 NO）或十三种组元（多考虑了 NO、NH₃、CH₂O₂、CH₄O、HCN 等）的结果好些。这是在目前

这种理论模型下作出的最佳选择,当然,这种选择还是经验性的。

尽管在模型上有以上不足,这种基于微观理论的计算仍给出接近半经验法的结果。此外,这种理论计算虽然相当复杂,但从本文所使用的程序看来机时耗费并不大,在国产 TQ16 机上计算每个 CJ 点仅需约30秒。因此,进一步发展这种方法不仅有理论意义而且有实用的前景。

表3. 计 算 结 果

炸 药	密度 ρ_0 (g/cc)	生成热 Δh_0 (Kcal/mole)	爆 速 D(m/sec)			爆 压 P(Kbar)		
			实验值*	计算值	偏 差	实验值	计算值	偏 差
TNT $C_7H_5N_3O_6$	1.64	-17.81	6950	7223	3.9	190	189.7	-0.2
	1.45		6457	6585	2.0	162	144.5	-10.8
	1.30		6040	6141	1.7	123	116.5	-5.3
	1.14		5590	5699	2.0	94	91.6	-2.5
	1.00		5100	5326	4.4	76.3	73.1	-4.2
RDX $C_3H_6N_6O_6$	1.80	14.71	8754	9192	5.0	347	344.9	-0.6
	1.59		8100	8340	3.0	287	258.2	-10.0
	1.40			7699		213	200.0	-6.1
	1.20		6750	7119	5.5	152	152.2	0.1
	1.00		5980	6320	5.7		106.6	
HMX $C_4H_8N_8O_8$	1.90	17.93	9100	9651	6.1	393	396.8	1.0
	1.77		8500	9053	6.5		330.1	
Tetryl $C_7H_5N_5O_8$	1.70	4.7	7560	7991	5.7	263	243.9	-7.3
	1.614		7581	7691	1.4	226.4	217.4	-4.0
PETN $C_5H_8N_4O_{12}$	1.77	-125.5	8600	8754	1.8	350	308.5	-11.9
	1.67		7980	8393	5.2	310	271.3	-12.5
	1.60		7750 ^a	8163	5.3	266 ^a	248.5	-6.6
	1.44		7140 ^a	7547	5.7	199 ^a	197.3	-0.8
	1.23		6370 ^a	6660	4.6	138 ^a	139.3	0.9
	0.99		5480 ^a	5774	5.4	87 ^a	91.6	5.2
EDNA $C_2H_6N_4O_4$	1.562	-25.875	7750	8066	4.1	273	234.3	-14.2
NM CH_3NO_2	1.128	-21.28	6290 ^b	6659	5.9	141	126.6	-10.2
DATB $C_6H_5N_5O_6$	1.788	-29.2	7520 ^b	8076	7.4	259 ^b	252.3	-2.6
TATB $C_8H_8N_8O_6$	1.847	-37.13	7660	8430	10.1	259	280.9	8.5
	1.51			6944		174.6	163.5	-6.3
TNB $C_6H_3N_3O_6$	1.64	-11.6145	7270	7424	2.1	219	202.0	-7.8
TNETB $C_8H_8N_8O_{14}$	1.78	-119.781	8450	8786	4.0		310.6	
	1.69			8363		265	271.0	2.8

表3. 计 算 结 果 (续)

炸 药	密度 ρ_0 (g/cc)	生成热 Δh_g (Kcal/mole)	爆 速 D(m/sec)			爆 压 P(Kbar)		
			实验值*	计算值	偏 差	实验值	计算值	偏 差
TNM CN_4O_8	1.64	8.8	6360 ^b	6807	7.0	159	164.9	3.7
NG $C_8H_8N_8O_8$	1.592	-84.6		7806		253	229.6	-9.2
	1.59		7580 ^b	7797	2.9		228.9	
PA $C_6H_8N_8O_7$	1.71	-57.3	7350	7621	3.7		218.0	
BTNEU $C_6H_8N_8O_{18}$	1.86	-71.984	9000	9194	2.2		354.0	
Expl.D $C_6H_8N_4O_7$	1.55	-95.328	6850	6962	1.6		167.3	
DINA $C_4H_8N_4O_8$	1.67	-70.0	8000	8350	4.4		266.8	
TNA $C_6H_4N_4O_6$	1.72	-20.524	7300	7731	5.9		225.5	
BTNEN $C_4H_4N_4O_{14}$	1.96	11.824	8850	9432	6.6		389.3	
DNPN $C_6H_{10}N_6O_{10}$	1.73	-65.443	8100	8465	4.5		279.8	
RDX/TNT 50/50	1.627		7660	7841	2.4	231.1	227.6	-1.5
RDX/TNT 60/40	1.68		7950	8173	2.8	283	254.4	-10.1
RDX/TNT 64/36	1.713		8030 ^b	8357	4.1	294	270.3	-8.1
RTX/TNT 65/35	1.715		8060	8378	3.9	292	272.1	-6.8
RDX/TNT 75/25	1.648		7952	8242	3.7	275.9	256.6	-7.0
RDX/TNT 77/23	1.743		8250 ^b	8650	4.8	313	295.1	-5.7
RDX/TNT 78/22	1.755		8306	8713	4.9	317	301.1	-5.0
HMX/TNT 60/40	1.785		8135	8603	5.8		295.0	
HMX/TNT 75/25	1.803			8878		314	318.7	1.5
	1.799		8375	8860	5.8		316.9	
HMX/TNT 76.3/23.7	1.809		8476 ^b	8922	5.3	343	322.8	-5.9
HMX/TNT 77/23	1.80		8539	8891	4.1		319.5	
HMX/TNT 77.6/22.4	1.821			8992		342	329.9	-3.6
HMX/TNT 78/22	1.821		8480	8997	6.1		330.3	
PETN/TNT 35/65	1.668		7358	7696	4.6	238.5	221.7	-7.0
PETN/TNT 40/60	1.673		7303	7768	6.4	238.3	226.9	-4.8
PETN/TNT 45/55	1.677		7420	7835	5.6	239.6	231.7	-3.3
PETN/TNT 50/50	1.682		7662	7906	3.2	245.5	237.0	-3.5
Tetryl/TNT 70/30	1.64		7310	7606	4.1		213.8	
BENEU/TNT 60/40	1.586		7637	7789	2.0		221.1	

表3. 计 算 结 果 (续)

炸 药	密度 ρ_0 (g/cc)	生成热 Δh_e (Kcal/mole)	爆 速 D(m/sec)			爆 压 P(Kbar)		
			实验值*	计算值	偏差	实验值	计算值	偏差
BENEU/TNT 55/45	1.682		7845	8055	2.7		246.5	
PA/TNT 52/48	1.63		6970	7254	4.1		190.6	
液TNT $C_7H_5N_3O_6$	1.447	-12.95	6580 ^b	6611	0.5	172 ^b	145.7	-15.3
HNB $C_6N_6O_6$	1.70	153.8	8070 ^b	8694	7.7		295.4	
TNTAB $C_6N_{12}O_6$	1.74	270.4	8576 ^b	9110	6.2		331.8	
HNO ₃ /H ₂ O/ CH ₃ NO ₂ 6.435/2.2275/6.434	1.29	-532.1	6540 ^b	6488	-0.8	145 ^b	134.5	-7.2
$C_{6.434}H_{30.192}N_{12.869}O_{34.4}$								
NM/TNM 1/0.071	1.197	-20.66	6570 ^b	7097	8.0	138 ^b	151.6	9.9
$C_{1.071}H_8N_{1.284}O_{2.568}$								
NM/TNM 1/0.25	1.31	-19.08	6880 ^b	7041	2.3	156 ^b	166.3	6.6
$C_{1.25}H_8N_2O_4$								
NM/TNM 1/0.5	1.397	-16.88	6780 ^b	7199	6.2	168 ^b	179.4	6.8
$C_{1.5}H_8N_3O_5$								
AN/TNM 1/1.25	1.38	55.0	6710	7299	8.8	156	185.9	19.2
$C_{4.25}H_8N_6O_{10}$								
C_9H_6 /TNM 1/1.29	1.362	22.98	6850	7428	8.4		182.8	
$C_{7.29}H_6N_{6.16}O_{10.32}$								
Hydrazine Nitrate $N_2H_6NO_3$	1.626	-59.86	8691	8501	-2.2		262.3	

*表中爆速实验数据未注明引文者都取自[12], 爆压实验数据未注明引文者取自[13].

a.取自[14]

b.取自[3]

参 考 文 献

- [1] J. Taylor, Detonation in Condensed Explosives, Oxford Univ. Press, London (1952), Chap. V, chap. V
- [2] R. D. Cowan, & W. J. Fickett, Chem. phys., 24 (1956) 932.
- [3] C. L. Mader, LA-2900(1963).
- [4] 钱学森, 物理力学讲义, 科学出版社, 北京(1962) 第九章.
- [5] M. P. Murgai, Proc. Indian. Acad. Sci., Sec. A, 39(1954) 176.
- [6] В. Н. Зубарев и Г. С. Телегин, ДАН СССР, 147(1962) 1122,

- [7] W. Fickett, *Phys. Fluids*, 6(1963), 997.
- [8] L. H. Nosanow, *J. Chem. Phys.*, 30(1959) 1596.
- [9] 王竹溪, 热力学, 高等教育出版社, 北京(1955) 第三章。
- [10] M. A. Cook, *The Science of High Explosives*, Reinhold Publishing Corp, New York (1958), Appendix I.
- [11] W. Fickett, LA-2712 (1962).
- [12] M. J. Kamlet & H. Hurwitz, *J. Chem. Phys.*, 48, 8(1968) 3685.
- [13] M. J. Kamlet & C. Dickinson, *J. Chem. Phys.*, 48, 1(1968) 43.
- [14] H. C. Hornig, E. L. Lee, M. Finger & J. E. Kurrle, *Proceedings Fifth Symposium on Detonation* (1970), 503.
- [15] “六种凝聚态炸药爆轰波参数的理论计算”, 力学研究所报告, (1964)。
- [16] “炸药爆轰参数的近似计算”, 力学研究所报告, (1965)。

DETONATION PROPERTIES CALCULATION OF CONDENSED EXPLOSIVES BY LJD THEORY

Chen Zhi-ying Zhou Fu-xin Tang Tsang-ya

The equation of state in LJD cell model based on Buckingham 6-exp potential is derived in consideration of the contribution of multi-layer molecules to the cell. The equilibrium compositions and CJ parameters of the detonation products of 51 CHNO explosives are calculated. The machine time on TQ16 computer for the calculation of every point is about 30 seconds.