

# 爆炸与冲击中的实际物质状态方程

高 占 鹏

西北核技术研究所, 西安 (邮政编码710024)

**提要** 本文综述了爆炸力学计算中涉及的实际介质的状态方程, 这些物质结构复杂, 其描述方法与金属的状态方程有些不同, 用物理力学观点及半经验、半理论方法进行描述。①用普遍的热力学方法导出介质的状态方程表达式, 并用实测数据计算了有关的参量; ② Grüneisen 系数值的计算以及它与体积和温度的关系; ③多孔介质的状态方程; ④从理论上系统地导出了波后卸载方程; ⑤探讨了原子统计模型的边界势。

**关键词** 状态方程; 多孔介质; Grüneisen 系数; 卸载方程; 原子的边界势

## 1 引言

任何形式的爆炸或冲击在介质中形成的扰动, 其传播规律均受到物质的物理和力学性质的影响。而介质的物理和力学性质, 由于波的作用而产生变化。描述物质宏观状态参量变化的方程, 就是通常所说的状态方程。例如核爆炸现象和效应的研究, 核弹与导弹的设计, 新材料研制以及地球内部物理过程的研究, 等等, 这些高科技领域都涉及所研究对象的状态方程。在研究中, 往往需要对物理过程进行数学模拟。而有的物理过程涉及的压力和温度范围很宽, 物质的状态可以由固态经液态到气态。不同的状态对应着机理不同的状态方程。因此, 关于物质状态方程, 就其实用价值和研究的广度及深度来讲, 在现代科学技术领域中占有重要的位置。

物质状态方程研究有两方面内容, 即实验测量和理论计算。这两者缺一不可。特别是实验工作对状态方程的发展起着关键作用。用实测数据验证理论结果是一方面, 更重要的是到目前为止能在工程技术中使用的固体状态方程, 仍然是理论与实验相结合而得到的。也就是钱学森所创建的物理力学中的半经验半理论方法<sup>[1]</sup>。

Bridgman<sup>[2]</sup>的工作对高压状态方程的发展起了明显的推动作用, 他的静压数据除了用于固态物理中求晶格参数和结合能外, 还给高压固体状态方程的低压部分打下了可靠的基础。近些年静压实验的压强已由万巴提高到几十万巴。继 Bridgman 后, 50 年代用动压方法对许多材料得到从几万到几十万巴压强下的可靠数据<sup>[3,4]</sup>, 近几年的实验更发展到了几十兆巴量级<sup>[6]</sup>。应当指出, 静压和动压数据不能相互代替, 但两者对计算状态方程都是不可缺少的。动压和静压测出的压强值的不断提高, 促进了状态方程理论工作不断发展, 关于高压实

验方面情况详见[6]。

状态方程的理论计算工作, 由于工程技术发展和实测压强值不断提高, 近几年也有发展。许多人企图用一个完美的理论模型来使得到的状态方程适用于各种材料, 并满足不同的压强范围。结果表明, 这是很困难的, 因为固体中粒子间的作用很复杂, 在不同的压强区域内作用(从低压的原子间作用到高压的电子间作用)的行为有很大区别。Walzer<sup>[7,8]</sup>的结果充分说明了这个问题。苟清泉<sup>[9]</sup>最近研究碱金属氢化物, 提出了离子重叠-压缩模型, 考虑原子波函数随压强的变化, 所得结果与实测很相符。这个理论模型使得求较复杂物质状态方程的问题展现了新的前景。应用能带理论计算物质状态方程<sup>[10]</sup>, 考虑了金属晶格特征。但是, 它仍然和 Thomas-Fermi 的原子统计理论一样, 主要反映了电子间相互作用行为。关于 T-F 模型将在本文中介绍。

上面提到的状态方程理论, 仅限于零温体积压缩部分, 即一般常说的冷压和冷能。这一部分对于完整的三项式状态方程, 是一个重要部分。应该注意到, 对状态方程的热贡献部分也起着重要作用。而且热贡献的研究内容很广泛, 问题也比较复杂。在热平衡状态下, 固体物质的自由能表示为

$$\phi = \phi_0 + \phi_i + \phi_e \quad (1.1)$$

其中  $\phi_0$  为零点能,

$$\phi_0 = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} h\nu_i \quad (1.2)$$

$\phi_i$  为粒子间作用的自由能, 这一项就是状态方程中的冷贡献。 $\phi_e$  为粒子振动自由能,

$$\phi_i = kT \sum_{i=1}^{3N} \ln \left[ 1 - \exp\left(-\frac{h\nu_i}{kT}\right) \right] \quad (1.3)$$

$\phi_e$  为电子对自由能的贡献。根据  $p = -(\partial\phi/\partial V)_T$ , 用于 (1.1), 应用 Debye 理论得到压力三项表示<sup>[11]</sup>

$$p = p_x + 3NkTD(x) \frac{\gamma}{V} + p_e \quad (1.4)$$

与此相对应的能量为

$$E = E_x + 3NkTD(x) + E_e \quad (1.5)$$

其中  $p_x$  及  $E_x$  为冷压和冷能,  $D(x)$  为 Debye 函数,  $x = \Theta/T$ ,  $\gamma$  为热力学 Grüneisen 系数。 $p_e$  为电子压强, 应用微扰近似它可表示为简单形式<sup>[12]</sup>

$$p_e = \frac{1}{4} \beta_0 \rho_0 \left( \frac{V_0}{V} \right)^{1/2} T^2 \quad (1.6)$$

$$E_e = \frac{1}{2} \beta_0 \left( \frac{V_0}{V} \right)^{-1/2} T^2 \quad (1.7)$$

其中  $\beta_0$  由 T-F 的数值解得到。(1.4) 中的  $\gamma$  一般为温度和体积函数, 在通常情况下假定为体积  $V$  的函数。它与  $p_x$  有关, 其一般表示式为

$$\gamma = \frac{1+m}{3} + \frac{\eta}{2} \frac{d^2(p_x \eta^{-(2/3)^m})}{d\eta^2} \bigg/ \frac{d(p_x \eta^{-(2/3)^m})}{d\eta} \quad (1.8)$$

式中  $\eta = \rho/\rho_0$  为压缩比,  $m = 0, 1, 2$ , 分别表示为 Slater, Dogdal-MacDonal, 自由体积关

系。(1.4) 及 (1.5) 为完整的状态方程。同时我们可以看到, 求得  $p_x$  值十分重要。

冷压的最实用求法是半经验半理论方法。如 Корнер 等人<sup>[13]</sup> 的内插法及 Walsh 等人<sup>[14]</sup> 的由 Hugoniot 值反算  $p_x$  方法。这两种方法对金属很适用, 但用于较复杂物质却难以奏效。目前最好的办法是把原子间的作用势分为电子间的壳层排斥势和原子间的库仑势两个部分, 即

$$p_x = A\eta^{2/3} \exp[b(1-\eta^{-1/3})] - K\eta^a + (K-A) \quad (1.9)$$

$$E_x = \frac{3A}{\rho_0} b^{-1} \exp[b(1-\eta)^{-1/3}] - \frac{K}{(\alpha-1)\rho_0} \eta^{\alpha-1} + C_0 \quad (1.10)$$

式中  $A, K$  和  $b$  为待定系数, 可由实测数据、静压和动压数据求得。这个办法是 Жаков<sup>[15]</sup> 及 Давидов<sup>[16]</sup> 首先用于岩石及其他复杂物质。在压强不高, 小于百万巴时, 可以忽略电子热激发项  $p_e$ 。因此 (1.4) 变成 Grüneisen 方程

$$p = p_x + (\gamma/V)E_T \quad (1.11)$$

由 (1.5),  $E_T = E - E_x$ ; 根据击波关系,

$$E_H = E_0 + \frac{p_H + p_0}{2} (V_0 - V) \quad (1.12)$$

应用实测的数据  $p_H$  值, 应用最小二乘法可以求 (1.9) 中的系数  $A, K$  及  $b$  值。此方法用于金属物质更为合适<sup>[17]</sup>。笔者<sup>[18]</sup> 应用上述方法对石灰岩, 花岗岩及沙岩得到了完整的状态方程, 成功地运用于模拟地下核爆炸过程。三种岩石的实测资料均来自[19—21], 这些数据均达到了足够的精度。当压力很高时, 把所求得的结果外推到应用原子统计模型得到的区域内, 其方法见[22]。

大量的力学计算中, 实际的需要不用完整的三项式方程, 因为不要求温度  $T$ , 直接给出  $p = p(V, E)$  就可以了。这种形式方程, 最受用户欢迎的是 Tillotson 型状态方程<sup>[23]</sup>。如果不考虑击波形成过程时, 把加载和卸载分开, 力学计算更为方便, 此时要求卸载方程。这两种类型方程在下一节详述。

下面介绍实际应用的复杂介质状态方程及其几个考虑的问题。

## 2 复杂介质状态方程

上节所介绍有关固体状态方程的理论及计算方法对复合材料不一定适用。因为到目前为止的固体理论, 仅适用于结构简单的介质。复杂材料的状态方程的描述, 最恰当的应该是热力学理论, 其计算方法是半经验半理论的方法。

### 2.1 复杂介质状态方程表示式及冷压求法 由热力学恒等式

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \quad (2.1)$$

其中  $E$  为物质比内能,  $V$  为比容, 都是每克的量。令物质的容重  $\rho = 1/V$ , 定义

$$\rho\gamma = \left(\frac{\partial p}{\partial E}\right)_V \quad \text{及} \quad c_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V \quad (2.2)$$

$c_V$  是定容比热。由于  $(\partial p/\partial T)_V = (\partial p/\partial E)_V (\partial E/\partial T)_V$ , 所以把 (2.2) 代到 (2.1) 中得

$$p = -(\partial E/\partial V)_T + \rho\gamma c_V T \quad (2.3)$$

如果物质的内能由体积压缩能和热能 (晶格振动) 两项组成;

$$\dot{E} = E(V) + E(T) \quad (2.4)$$

其中

$$E(T) = E_0 + \int_{T_0}^T c_V dT \approx c_V T \quad (2.5)$$

认为体积压缩能是由于压力做功, 那么

$$E(V) = - \int_{V_0}^V p_z(V) dV \quad (2.6)$$

把 (2.5) 和 (2.6) 代到 (2.3) 中, 便得到

$$p = p(V) + \rho\gamma E(T) \quad (2.7)$$

这就是 Grüneisen 方程.  $\gamma$  为热力学值, 由 (2.7),

$$\rho\gamma = \left( \frac{\partial p}{\partial E} \right)_V = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V / \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \frac{\alpha\beta}{c_V} \quad (2.8)$$

式中用了关系  $(\partial p/\partial T)_V (\partial V/\partial p)_T (\partial T/\partial V)_p = -1$ .  $\alpha$  为体膨胀系数,  $\beta$  为体压缩模量. 求

(2.7) 中的  $p(V)$  是根据实测的冲击压缩数据解出的. 把 (2.7) 代入 (1.12), 注意

$$p(V) = -dE(V)/dV \quad (2.9)$$

$$\frac{dE(V)}{dV} + \frac{\gamma}{V} E(V) = -p_H(V) \left[ 1 - \frac{\gamma}{2V} (V_0 - V) \right] \quad (2.10)$$

一般情况下, 假定  $\gamma/V = C$  (常数), 其理由在后面详述. (2.9) 的解为

$$E(V) = e^{-C_V} \left\{ C_1 - \int e^{C_V} p_H(V) \left[ 1 - \frac{C}{2} (V_0 - V) \right] dV \right\} \quad (2.11)$$

式中  $C_1$  为积分常数, 应用  $V = V_0$  时  $p(V) = 0$ , 则  $C_1 = 0$ . 应用 (2.9) 得到

$$p(V) = -C e^{-C_V} \int e^{C_V} f(V) dV + f(V) \quad (2.12)$$

其中

$$f(V) = p_H(V) \left[ 1 - \frac{C}{2} (V_0 - V) \right] \quad (2.13)$$

如果实测数据给出直线关系  $D = C_0 + \lambda u$ , 则

$$p_H(V) = \rho_0 C_0^2 \xi / (1 - \lambda \xi)^2 \quad (2.14)$$

$\xi = 1 - \rho_0/\rho$ ,  $\rho_0$  为初始密度. 这时 (2.12) 为

$$p(V) = \frac{\rho_0 C_0^2 \xi}{(1 - \lambda \xi)^2} \left( 1 - \frac{C V_0 \xi}{2} \right) + \frac{A_1}{1 - \lambda \xi} + B \exp \left[ -\frac{C}{\lambda} V_0 (1 - \lambda \xi) \right] \\ \cdot \ln \left| \frac{(1 + \lambda \xi)}{C V_0 / \lambda} \right| + C_2 \xi + D \exp(\xi C V_0) + A_0 \quad (2.15)$$

其中

$$A_0 = \frac{C C_0^2}{2 \lambda^2}, \quad A_1 = A_0 \left( 2 - \frac{C V_0}{\lambda} \right), \quad C_2 = -C V_0 B \\ B = A_0 \left( 2 + \frac{C^2 V_0^2}{\lambda^2} - \frac{4 C V_0}{\lambda} \right), \quad D = A_0 \left( \frac{C V_0}{\lambda} - \frac{3}{2} \right)$$

相应地体积压缩能为

$$E(V) = \frac{1}{C} \left[ p(V) - \frac{\rho_0 C_0 \xi}{(1 - \lambda \xi)^2} \left( 1 - \frac{C V_0 \xi}{2} \right) \right] \quad (2.16)$$

应用 (2.15) 求  $p(V)$ , 只要知道  $C_0$  及  $\lambda$  值就非常方便地算出。运用求金属的冷压  $p_c(V)$  与 (1.9) 求出的值相差很小。这种小的偏差主要来自  $\gamma/V = C$  假定, 与实测的  $C_0$  及  $\lambda$  的误差相比可以忽略。这种形式的  $p(V)$  用于卸载方程中, 将在下面会遇到。

2.2 Grüneisen 系数  $\gamma_0$  的确定 Grüneisen 系数  $\gamma_0$  是一个很重要的常数, 应用热力学关系 (2.8) 求  $\gamma_0$  值, 对复杂介质来说其  $\alpha$  与  $\beta$  有很大的不确定性, 求出的  $\gamma_0$  值难以相信。如石灰岩应用 (2.8) 求出的值 0.05, 与实际情况很不相符。实践证明, 用冲击压缩数据求  $\gamma_0$  值比较合理, 而且与求  $p(V)$  方法相协调。

我们从等熵体模量的压力导数入手, 即

$$\begin{aligned} B'_s &= \left( \frac{\partial B}{\partial p} \right)_s = \frac{\partial}{\partial p} \left[ -V \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_s \right] \\ &= - \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_s \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_s - V \frac{\partial}{\partial p} \left[ - \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_s \rho^2 \right] \\ &= -1 - V \frac{\partial}{\partial p} (\rho^2 c^2) = 1 + \frac{2d \ln c}{d \ln \rho} \end{aligned} \quad (2.17)$$

式中的  $c = \sqrt{- (\partial p / \partial \rho)}$  为固体的声速, 对于连续介质有  $\gamma = d \ln c / d \ln \rho$ , 代入 (2.17) 得

$$\gamma = (B'_s - 1) / 2 \quad (2.18)$$

$B'_s$  用实测击波数据  $\lambda$  表示为  $B'_s = 4\lambda - 1$  [23], 得

$$\gamma_0 = 2\lambda - 1 \quad (2.19)$$

这是很有用的关系式。对于复合材料用这个公式求  $\gamma_0$ , 比用 (2.8) 求出的值实用。

2.3  $\gamma(V)$  与体积的关系 无论什么形式的状态方程, 都涉及  $\gamma$  与体积  $V$ , 温度  $T$  (或压力  $p$ , 能量  $E$ ) 的关系, 即  $\gamma(V, T)$  或  $\gamma(p, E)$ 。我们首先叙述  $\gamma-V$  关系。在一般近似情况下, 便于应用又不失准确性, 用简单的  $\rho\gamma = C$  (常数) 关系, 由 Anderson [25] 关系

$$\left( \frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln V} \right)_T - T \left( \frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_V = 1 + (1 + \alpha \gamma T) \delta_s - B'_s + \gamma \quad (2.20)$$

出发, 假定  $(\partial \gamma / \partial T)_V = 0$ , 而且  $\alpha \gamma T \ll 0$ , 此时 (2.20) 为

$$\left( \frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln V} \right)_T = 1 + \delta_s - B'_s + \gamma \quad (2.21)$$

对大多数物质  $A = 1 + \delta_s - B'_s + \gamma \approx 1$ , 所以 (2.21) 化成

$$\gamma \rho = \gamma_0 \rho_0 \quad (2.22)$$

Manghani [26] 研究大多数矿物质, 在很宽的压力和温度范围内测出的体膨胀系数  $\alpha_T$  与体压缩模量  $B_T$  的乘积为

$$\alpha_T \cdot B_T = \text{常数} \quad (2.23)$$

由 (2.8) 知  $\gamma \rho = \text{常数}$ , 又根据 [27] 中如果假定  $\alpha \delta_s \ll 1$ , 同样得到 (2.22) 的结论。大量的实际力学计算表明, 运用 (2.22), 其效果很好而且又方便。

2.4 Grüneisen 系数的非谐性质 Grüneisen  $\gamma$  仅与体积  $V$  有关的近似, 对大多数物质不会有大的偏差。然而遇到多孔的疏松物质则不然, 必须考虑到温度的影响。实测资料表明

$\gamma$  随温度  $T$  的升高而下降。笔者<sup>[27]</sup>用普遍的热力学关系证明了这一点。[27]中导出体膨胀系数  $\alpha$  与温度关系为

$$\alpha = \frac{\alpha_0}{c_p^0} c_p / \left[ 1 - \frac{\alpha_0}{c_p^0} (\delta_s - B'_s + \delta_T) \int_{T_0}^T c_p dT \right] \quad (2.24)$$

$\alpha_0, c_p^0$  表示正常条件下的体膨胀系数及定压比热。 $\delta_s$  及  $\delta_T$  分别表示等熵和等温时的值，定义为

$$\delta_x = -(\alpha \cdot B_x)^{-1} (\partial B_x / \partial T)_p, \quad B'_x = (\partial B_x / \partial p)_T \quad (2.25)$$

体模量随温度变化的关系是

$$B_s = B_s^0 \left( 1 - \frac{\alpha_0}{c_p^0} \delta_s \int_{T_0}^T c_p dT \right) \quad (2.26)$$

把 (2.25) 及 (2.26) 代入 (2.8) 中，得到

$$\rho\gamma = \rho_0\gamma_0 \left[ 1 + \frac{\alpha_0}{c_p^0} (A - \delta_s) \int_{T_0}^T c_p dT \right] \quad (2.27)$$

$$\frac{1}{\alpha} \frac{d\alpha}{dT} = A + \frac{1}{\alpha} \frac{d \ln c_p}{dT} + \frac{1}{\alpha} \left( \frac{\partial \ln \gamma}{\partial T} \right)_p \quad (2.28)$$

进一步推导见[27]。得到结果是

$$\rho\gamma = \rho_0\gamma_0 \left( 1 - \frac{\alpha_0}{c_p^0} \delta_s \right) \int_{T_0}^T c_p dT \quad (2.29)$$

如果进一步认为  $c_p \approx c_p^0$ ，那么得到

$$\rho\gamma = \rho_0\gamma_0 (1 - \alpha_0 \delta_s T) \quad (2.30)$$

下面对多孔介质状态方程的计算，将用到 (2.30)。

(2.29) 用于 MgO 与实测值很一致，见图 1。由 (2.30) 知，如  $\alpha\delta_s T \ll 1$ ，便得到  $\rho\gamma = \rho_0\gamma_0$ 。

(2.30) 的非谐性质的含义，可由 Plendl<sup>[28]</sup> 对 26 种物质实验得到的关系来理解：

$$\omega_c = \omega_d (\beta_0 / \beta) K \quad (2.31)$$

式中  $\omega_c, \omega_d$  分别为振子中心及偏离中心处的频率； $\beta_0$  及  $\beta$  为正常状态下和压缩时体模量倒数， $K$  为常数。对 (2.31) 取  $d \ln \omega_c / d \ln \omega_d$ ，并用  $\gamma = d \ln \omega / d \ln V$ ，得到

$$\gamma_c = \gamma_d + \frac{V}{B_s} \frac{dB_s}{dV} \quad (2.32)$$

或

$$\gamma_c = \gamma_d + \frac{V}{B_s} \frac{dB_s}{dT} \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_p \quad (2.33)$$

可以证明下式成立：

$$\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_p = -\frac{T}{V} \gamma \quad (2.34)$$

应用  $dB_s/dT = -\alpha B_s S_s$ <sup>[27]</sup>，则 (2.33) 成为

$$\gamma_D = \gamma_c / (1 + \alpha\delta_s T) \approx \gamma_c (1 - \alpha\delta_s T) \quad (2.35)$$

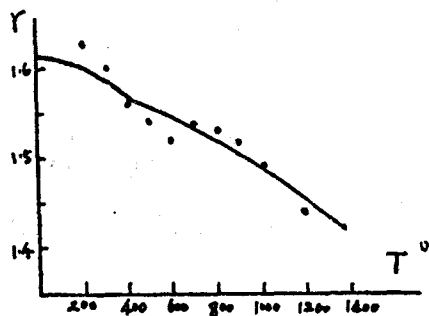


图1 MgO 的  $\gamma$ - $T$  关系

或

$$\gamma(V, T) = \gamma(V, T_0)(1 - \alpha\delta_s T) \quad (2.36)$$

把  $\rho\gamma = \rho_0\gamma_0$  写成为  $\rho\gamma(V, T_0) = \rho_0\gamma_0(T_0)$ , 则 (2.36) 成为

$$\rho\gamma(V, T) = \rho_0\gamma_0(1 - \alpha_0\delta_s T) \quad (2.37)$$

这个表达式与 (2.30) 相同, 充分显示出振子的非谐作用使  $\gamma$  与温度有关. (2.37) 对于计算多孔介质状态方程起着重要作用.  $\delta_s$  为实测值, 根据 (2.21), (2.22) 可推出

$$\delta_s = B'_s - \gamma \quad (2.38)$$

$B'_s$  为体模量压力导数, 这个值可以很方便地查到.

### 3 多孔物质状态方程

多孔介质多为密实材料碎成粉末后再以某种方法压制而成. 其密度小于密实材料的密度. 自然形成的有凝灰岩、冲积土及松散的沙等. 它们的共同特点是在压力作用下, 由于颗粒间尺寸不同, 边界的无规则性, 会产生无规则运动及孔隙的崩塌等. 这时物质产生热量, 因而造成晶体的非谐性. 这部分热来自外面压力功. 也就是说, 在相同压力下, 由于孔隙的原因, 其压缩度比无孔时小. 因此, 多孔物质状态方程集中表现在  $\gamma$  值的变化. 在实际应用中, 为了研究击波传播规律, 应用加载方程和卸载方程是方便的. 特别是经过压制成的各种多孔物质, 可算出它们的加载 Hugoniot 关系而不必做昂贵的实验.

3.1 多孔介质的 Hugoniot 曲线与密实介质  $p_H$  的关系 用已知密实介质的 Hugoniot 值, 考虑多孔性, 把有孔的 Hugoniot 求出来. 特别是, 由岩石换算成由这种岩石组成的沙的 Hugoniot 值, 更有实际价值. 用  $p_H, \gamma$  表示密实的值,  $p'_H, \gamma'$  表示多孔物质的值. Корнер<sup>[20]</sup> 曾得出

$$p'_H = p_H \left[ 1 - \frac{1}{2} \left( \frac{\gamma}{V} \right) (V_0 - V) \right] / \left[ 1 - \frac{1}{2} \left( \frac{\gamma'}{V} \right) (V_{00} - V) \right] \quad (3.1)$$

$V_0$  及  $V_{00}$  分别表示密实和有孔材料的初始比容. (3.1) 是不严格的, 用它算出的值大多与实测值不符. 为此重新推导. 假定对于同一个  $V$  值, 无孔与有孔的  $E(V)$  及  $p(V)$  相同. 由

(2.10), 密实材料和有孔材料分别满足

$$\frac{dE(V)}{dV} + \frac{\gamma}{V} E(V) = -p_H \left[ 1 - \frac{\gamma}{2V} (V_0 - V) \right] \quad (3.2)$$

$$\frac{dE(V)}{dV} + \frac{\gamma'}{V} E(V) = -p'_H \left[ 1 - \frac{\gamma'}{2V} (V_{00} - V) \right] \quad (3.3)$$

(3.2) 和 (3.3) 联立消去  $dE(V)/dV$ , 得到

$$p'_H = p_H \frac{1 - (\gamma/2)(\eta - 1)}{1 - (\gamma'/2)(\eta' - 1)} - \frac{E(V)(\gamma'/V - \gamma/V)}{1 - (\gamma'/2)(\eta' - 1)} \quad (3.4)$$

其中  $\eta = V_0/V$ ,  $\eta' = V_{00}/V$ . 解 (3.2) 得

$$E(V) = -e^{-C'V} \int_{V_0}^V e^{C'V} p_H \left[ 1 - \frac{\gamma}{2V} (V_0 - V) \right] dV \quad (3.5)$$

式中  $C = \gamma_0/V_0$ . 定义孔隙度  $m = \rho_0/\rho_{00}$  及  $C' = C/m$ , 上式变为

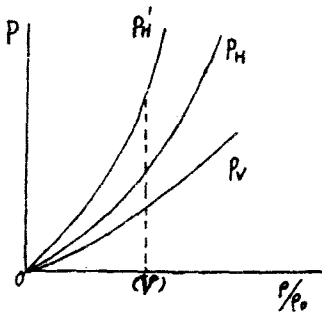


图2  $p-V$  曲线

$$p_H = p_H \frac{1 - \frac{C}{2\rho_0}(1 - \eta^{-1})}{1 - \frac{C'}{2\rho_0}\left(1 - \frac{1}{m\eta}\right)} - \frac{C\left(\frac{1}{m} - 1\right)}{1 - \frac{C'}{2\rho_0}\left(1 - \frac{1}{m\eta}\right)} E(V) \quad (3.6)$$

由 (3.4) 知, 如  $\gamma = \gamma'$ , 则 (3.6) 就是 (3.1)。用 (3.6) 计算多孔介质的 Hugoniot, 可使其大为改善。由于孔隙的作用, 应该考虑温度的影响。下面介绍击波温度的计算。

3.2 介质受到冲击后温度的计算 假定不考虑电子热激发的贡献。由热力学关系  $dE = TdS - pdV$  及  $(\partial E/\partial V)_T = T(\partial p/\partial T)_V - p$ , 得到

$$TdS = c_V dT + T(\partial p/\partial T)_V dV \quad (3.7)$$

将击波状态能量  $E - E_0 = (1/2)(p + p_0)(V_0 - V)$  代入 (3.7), 得到

$$c_V \frac{dT}{dV} + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V T = \frac{1}{2} \left[ (V_0 - V) \frac{dp}{dV} + p \right] \quad (3.8)$$

用 (2.8) 得

$$\frac{dT}{dz} + \frac{\gamma}{V} V_0 T = \frac{V_0}{2c_V} \left[ (1 - z) \frac{dp}{dz} + p \right] \quad (3.9)$$

式中  $z = V/V_0$ 。应用  $\gamma/V = \gamma_0/V_0$ , 解 (3.9) 得到

$$T = C_1 \exp(-\gamma_0 z) + \frac{V_0}{2c_V} (1 - z) p_H - A_1 + \frac{A_2}{x} - A_3 \exp\left[-z\gamma_0 + \left(1 - \frac{1}{\lambda}\right)\gamma_0\right] \text{Ein}(ax) \quad (3.10)$$

式中  $A_0 = \frac{C_0^2}{c_V \lambda^2}$ ,  $A_1 = \frac{A_0}{2}$ ,  $A_2 = A_0 \left(\frac{\gamma_0}{2\lambda} - 1\right)$

$$A_3 = A_0 \left(1 - \frac{2\gamma_0}{\lambda} + \frac{\gamma_0^2}{\lambda^2}\right), \quad x = 1 - S(1 - z)$$

$$C_1 = [T_0 + A_1 - A_2 + A_3 \text{Ein}(a) \exp(-\gamma_0/\lambda)] \exp \gamma_0$$

$$\text{Ein}(x) = \ln |(1 - \lambda/z)/a| - a\xi, \quad a = \gamma_0/\lambda$$

其中  $C_0$  及  $\lambda$  为击波直线关系实测数据。积分 (3.9) 时用了 (2.14)。应用 (3.10) 求出密实介质和多孔介质的温度, 并由此用公式 (2.30) 求出  $\gamma(V, T)$  值。

3.3 多孔介质 Hugoniot 曲线的计算 注意到密实和多孔介质受到冲击以后, 对于同一比容  $V$ , 其温升是不同的。把 (2.30) 代入 (3.4), 整理后得

$$p_H = p_H \frac{1 - (C/2\rho_0)(1 - AT_H)(1 - z)}{1 - (C/2\rho_0)(1 - AT_H')(1 - z/m)} + \frac{C(1 - AT_H)(1 - 1/m)}{1 - (C/2\rho_0)(1 - AT_H')(1 - z/m)} E(V) \quad (3.11)$$

其中  $C = \rho_0 \gamma_0$ ,  $A = \alpha \delta_s$ 。可以看出, (3.11) 中  $T_H'$  是未知量, 它与要求  $p_H$  有关 ((3.10))。因此, 已知密实介质各参量后, 对于一定的孔隙度  $m$ , 联立 (3.10) 及 (3.11) 迭代求解。在迭代过程中, 为了求出  $\gamma_0$  的值, 确定多孔的直线关系  $D = C_0 + \lambda n$  中  $C_0$  值和  $\lambda$  值。用这种方法, 成功地计算了各种岩石沙的 Hugoniot 值及多孔钨的 Hugoniot 值。计算结果见图 3 和图 4。此外, 计算了各种孔隙度含水沙的 Hugoniot 值, 由于篇幅所限就不介绍了。



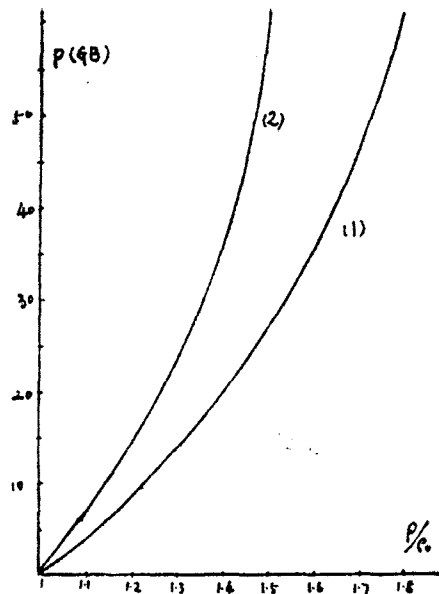


图3 岩石沙的 Hugoniot 曲线  
(1) 密实介质  $\rho_0=2.63$  (2) 沙的计算值  $m=1.9$

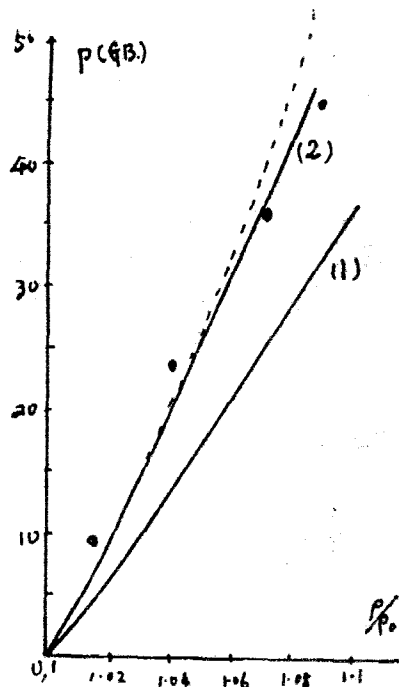


图4 钨粉的 Hugoniot 曲线  
(1) 密实钨 (2) 钨粉计算值  $m=1.8$   
● 实测值 --- 无温度修正

#### 4 卸载方程及 Tillotson 型状态方程

在纯流体力学计算中求波后压力和能量，把状态方程代入能量守恒方程

$$\frac{\partial E}{\partial t} = -p \frac{\partial V}{\partial t} \quad (4.1)$$

中便可以得到。但对固体介质来说却不那么简单，除了在 (4.1) 右端要加上适当的能量耗损项外，对具有  $p(V, E)$  形式的状态方程也相应地有反映物质特点的要求。一般来说，难以做到上述各点。为此在固体力学计算中，在低压情况下，直接给出本构关系；中等压力以上（千巴），给出卸载状态方程。它们都是  $p(V)$  形式。在力学计算中不用能量方程 (4.1)，给计算带来了方便。

4.1 卸载方程的理论推导 设击波过后很短时间内来不及热量交换，认为是等熵过程

$$dS = 0 \quad (4.2)$$

由热力学第二定律

$$dE + p dV = T dS \quad (4.3)$$

其中

$$dE = \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_p dV + \left( \frac{\partial E}{\partial p} \right)_V dp \quad (4.4)$$

为状态方程。(2.7) 和 (2.4) 联立写成为

$$p = p(V) - \rho \gamma E(V) + \rho \gamma E = p' + \rho \gamma E \quad (4.5)$$

其中

$$p' = p(V) - \rho \gamma E(V) \quad (4.6)$$

通过 (4.2), (4.3), (4.4) 和 (4.6) 联立得到

$$\frac{V}{\gamma} \frac{dp}{dV} + \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{V}{\gamma} \right) (p - p') - \frac{V}{\gamma} \frac{dp'}{dV} + p = 0 \quad (4.7)$$

我们认为波加载使介质的孔隙消失, 裂隙吻合, ……而在卸载以后  $p = 0$  时的比容  $V_0'$  小于正常条件下的值。  $V_0'$  决定于加载峰值  $p_H$ , 见图 5。

故有

$$\int_0^{p_H} \frac{dV}{dp} dp = V_H - V_0' \quad (4.8)$$

(4.8) 表明了我们所要求的  $p(V)$  关系为泛函, 而 (4.7) 作为它的非完整约束条件:

$$G \left( V, \frac{V}{\gamma}, \frac{\partial}{\partial p} \left( \frac{V}{\gamma} \right), \frac{dV}{dp}, p \right) = \frac{V}{\gamma} \frac{dp}{dV} + \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{V}{\gamma} \right) (p - p') - \frac{V}{\gamma} \frac{dp'}{dV} + p = 0 \quad (4.9)$$

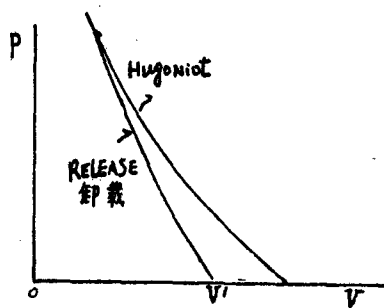


图 5 击波加载及卸载曲线

设  $F = (dV/dp) + \alpha(p)G$  满足下面两个 Euler 方程:

$$\frac{d}{dp} (F_{V'}) - F_V = 0 \quad (4.10)$$

$$\frac{d}{dp} (F_{(V/\gamma)'}) - F_{(V/\gamma)} = 0 \quad (4.11)$$

式中  $V'$  及  $(V/\gamma)'$  表示它们对  $p$  的导数。到目前为止我们并没有假定  $\gamma/V$  为常数。解方程 (4.10) 和 (4.11) 得

$$1 + \alpha(p) \left[ -\frac{V}{\gamma} \frac{dp'}{dV} + p \right] = C \text{ (常数)} \quad (4.12)$$

及

$$p = p' + \alpha(p)^{-1}/C \quad (4.13)$$

其中  $\alpha(p)$  为与体积无关的拉氏因子。详述见 [30]。由 (4.13) 就得到 Rice<sup>[31]</sup> 的结果

$$dp/dV = dp'/dV \quad (4.14)$$

把 (4.13) 代入 (4.7) 得到

$$\gamma = CV / (C_0 - V) \quad (4.15)$$

由 (4.13) 及 (4.14) 可看出卸载的路径与  $p(V)$  密切相关。

4.2 卸载方程的具体形式 为了得到卸载的具体形式, 联立 (4.12) 和 (4.13) 消去  $\alpha(p)$ , 得到

$$\frac{dp}{p - p'} + \frac{\gamma}{V} C dV = 0 \quad (4.16)$$

积分得

$$p = p' + C_1 \exp[-(\gamma/V)CV] \quad (4.17)$$

积分过程中, 假定  $\gamma/V = \text{常数}$ ,  $C_1$  为新的常数。由  $V = V_H$  时  $p = p_H$ , 定出  $C_1$  值, 最后得到

$$p = p'(V) + [p_H - p'(V_H)] \exp[-(\gamma/V)C(V_H - V)] \quad (4.18)$$

根据前面叙述, 由于击波作用使孔隙崩塌, 裂隙吻合, 这使一部分击波能量对压缩无作用。但能量有所贡献假定为  $E_0$ , 则 (4.5) 为:

$$p' = p(V) - (\gamma/V)(E_x + E_0) = p(V) - \delta p$$

把  $\delta p = (\gamma/V)(E_x + E_0)$  作为一项未知量, 用  $p_s = 0$  时  $V = V_f$  来确定。因此上式为

$$p_s = p(V) - \delta p + [p_H - p(V) + \delta p] \exp[-(\gamma/V)CV] \quad (4.19)$$

由定出来的  $\delta p$  值, 令  $C_0 \equiv C(\lambda/V)$ , 得到最后结果

$$p_s = p(V) + [p_H - p(V_H)] - \frac{\exp[C_0(V_{0f} - V)] - 1}{\exp[C_0(V_{0f} - V_H)] - 1} - p(V_{0f}) \frac{1 - \exp[C_0(V_H - V)]}{1 - \exp[C_0(V_H - V_{0f})]} \quad (4.20)$$

$V_{0f}$  值由 Ahrens<sup>[32]</sup> 给出公式

$$V_{0f} = V_H + \frac{(u_{fs} - u_H)^2}{p_H(V_H)} \quad (4.21)$$

其中  $u_f$  及  $u_H$  分别为  $V_H$  时的自由表面速度和粒子速度。  $u_{fs} = a + bu_H$ ,  $u_H = C_0 \xi / (1 - \lambda \xi)$ ,  $\xi = 1 - \rho_0 V$ 。应用 (4.20) 得到的结果见图 6 和图 7。

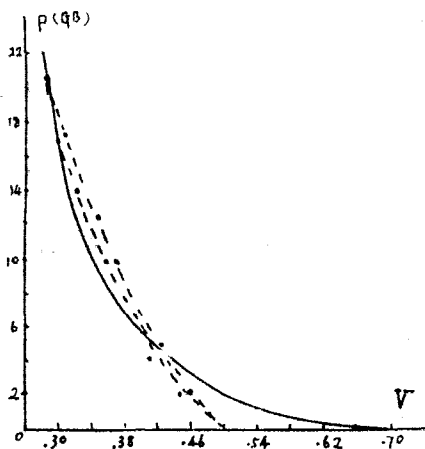


图 6 干凝灰岩加载及卸载曲线

● 实测值, UCRL-13508    — Hugoniot  
--- 卸载,  $\gamma/V=3$

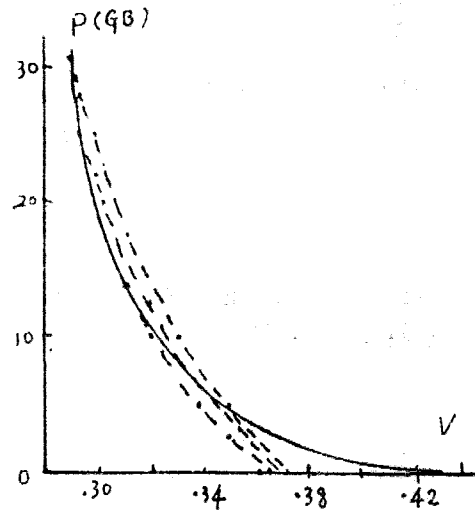


图 7 石灰岩加载及卸载曲线

● 实测值    — Hugoniot  
--- 卸载,  $\gamma/V=8$

4.3 Tilloston 型状态方程 Tilloston<sup>[23]</sup> 提出很实用的  $p(V, E)$  形式的状态方程

$$p = p(\eta) + \rho \lambda E \quad (4.22)$$

$$\lambda = a + \frac{b}{1 + E c_0^{-1} \eta^{-2}} \quad (4.23)$$

式中  $E$  为比内能,  $a$ ,  $b$  及  $c_0^{-1}$  为三个常数。低压时过渡成一般的 Grüneisen 方程, (4.23) 为

$$\lambda \approx a + b \quad (4.24)$$

当压力增大时,  $\lambda \approx a$ , 大多数  $a=5$ 。汽化时,  $p(V)=0$ , 因此  $p = p \lambda E$ , 为气态状态方程。

中等压力时, 为两者的自然过渡。三个系数中, 如 Grüneisen 系数  $\gamma_0$  已知, 则  $b = \gamma_0 - 0.5$ 。 $c_0^{-1}$  值须用 TFD 理论值计算, 经推导公式为

$$e_0^{-1} = \frac{(\lambda - \gamma_0) [(1/2)\lambda(\eta - 1) - 1]}{[\eta^{-2}(\eta - 1)/2][(\lambda - a)(E_x \lambda - \rho_0^{-1} \eta^{-1} p_x)]} \quad (4.25)$$

式中  $p_x$  及  $E_x$  分别对应于  $\eta = \rho/\rho_0$  时的 TFD 理论值,  $a = 0.5$ ,  $\lambda \approx 0.6$ . 详细推导过程见 [18]. 花岗岩  $\rho_0 = 2.3$ ,  $\gamma_0 = 1.8$ ,  $e_0^{-1} = 0.1356$ .

关于  $p(V)$ , 低压时用 (2.15), 但高压时, 把它外推到 TFD 理论点. 外推的不是冷压  $p_x$ , 而是  $p(V)$ , 详见 [18]. 当  $\eta < 1$  时, (4.22) 取为

$$p = p(\eta) + \left[ a_1 + \left( a_2 + \frac{b}{1 + e_0^{-1} \eta^{-2} E} \right) \exp(z \rho e^*) \right] e^* \rho \quad (4.26)$$

式中

$$z = \begin{cases} 0, & \eta \geq 1 \text{ 时} \\ \alpha(\eta - 1)/\eta, & \eta < 1 \text{ 时} \end{cases} \quad e^* = \begin{cases} 0, & e < e_m \text{ (汽化热) 时} \\ e - e_m, & e > e_m \text{ 时} \end{cases}$$

### 5 原子的 TFD 统计理论的低压修正

应用 Thomas-Fermi-Dirac 原子统计模型计算状态方程, 适合于原子序数大, 压力高的情况, 这是众所周知的. 在低压情况下, 计算的理论值比实测值高得多. 当然  $V = V_0$  时, 压力不等于零. 这是不符合实际的. 许多人对此理论作了各种修正, 诸如量子修正, 壳层修正, 动能修正等 [17]. 这个问题没有得到很好解决. 笔者 [33] 探讨了这个问题, 提出了原子边势问题. 最近程开甲 [34] 提出了原子边界上的压力只与原子内电子动能有关, 而与原子边界势无关的新理论模型. 这两种方法最后都用一个或两个实测数据确定出压力表示式中的一个或两个系数, 所得结果与实测数据基本上相符. 特别 [34] 中保证了  $V = V_0$  时  $p = 0$ .

用原子的统计理论计算状态方程冷压, 主要之点是考虑原子边界上的电子能量. 我们知道, 原子中的电子密度分布与电子所受的势满足 Poisson 方程, 它在球对称分布情况下为

$$\nabla^2 V(r) = 4\pi e n(r) \quad (5.1)$$

边界条件为

$$\left. \begin{aligned} r \cdot V(r) &= z \cdot e, & r \rightarrow 0 \text{ 时} \\ \partial n(r)/\partial r &= 0, & r \rightarrow r_0 \text{ 时} \end{aligned} \right\} \quad (5.2)$$

其中  $V(r)$  为 Wigner-Setz 球内电子的势. 第二个边界条件可以写成  $\partial V(r)/\partial r = 0$ , 即要求电子密度连续. 但并不意味着  $V(r) = 0$ . 这个条件要求波函数满足

$$\left. \frac{\partial \varphi^2(r)}{\partial r} \right|_{r_0} = \left. \frac{\partial \varphi^2(-r)}{\partial r} \right|_{r_0} \quad (5.3)$$

这个方程成立, 不一定满足周期场对波函数  $\varphi$  的要求:

$$\left. \frac{\partial \varphi(r)}{\partial r} \right|_{r_0} = \left. \frac{\partial \varphi(-r)}{\partial r} \right|_{r_0} \quad \text{及} \quad \varphi(r_0) = \varphi(-r_0) \quad (5.4)$$

但 (5.4) 成立, (5.3) 必然成立. [33] 中严格证明了边界上的电子的势不等于零为

$$w(r_0) = -\left(\frac{e^2}{r_0}\right)n(r_0) \quad (5.5)$$

问题的关键在于原子边界上的电子, 除了受到它所在的原子本身对它的作用之外, 还应当考虑到别的原子对它的作用. 如别的原子价电子对它作用, 这个作用是不能被屏蔽掉的. 因此应用 virial 定律求边界上压力时, 出现  $w(r)/3$  项. 研究边界上的势不是容易的事.

[33] 中取成很简单形式  $Ac^2n(r_0)/r$ , 实际上可能更复杂些. 笔者认为边界势对电子密度分布有一定的影响, 这项与交换项不能合并, 因此能量中多一项, 使得电子密度为

$$n(r) = \frac{z}{4\pi\mu^3} \left[ \left( \frac{\varphi(x)}{x} + \frac{A}{zex_0} \right)^{1/1} + \varepsilon \right]^3 \quad (5.6)$$

TFD 方程为

$$\left. \begin{aligned} \ddot{\varphi}(x) &= x \left[ \left( \frac{\varphi(x)}{x} + \frac{A}{zex_0} \right)^{1/2} + \varepsilon \right]^3 \\ \varphi(0) &= 1, \quad \dot{\varphi}(x_0) = \varphi(x_0)/x_0 \end{aligned} \right\} \quad (5.7)$$

关于 (5.7) 的解法, [33] 没有用以往的方法如 Metropolis<sup>[36]</sup> 等人的解法, 而是用 Latter<sup>[38]</sup> 解 T-F 的方法. 这样可提高精度. 但是展开式系数复杂. 最近笔者应用合理的边界势  $w(r)$  用 (5.7) 得到的结果与实测值比较, 除了少数轻元素外, 大多数都很一致, 而且没有经验常数. 由于篇幅所限这里不多作介绍.

实际物质状态方程应包括气体状态方程, 如爆炸产物和空气等. 它们在爆炸力学计算中也很重要. 对它们的求得并不比固体介质简单, 特别是涉及化学反应以及粒子间的作用时, 更要繁杂, 参看[37].

### 参 考 文 献

- 1 钱学森. 第 1 届全国物理力学会议上的讲话 (1966)
- 2 Bridgman P W. *The Physics of High Pressure*. London, Bell and Sons (1958)
- 3 Rice M H, McQueen R G, Walsh J M. *Solid State Physics* (Eds. Seitz F, Turnbull D). Academic Press, 6 (1958): 1
- 4 Альтшулер Л В, Крупников К К, Бражник М И. *ЖЭТФ*, 34 (1958): 886
- 5 Ragan C E. LA-UR-79-1992
- 6 经福谦. 实验物态方程导引. 科学出版社 (1986)
- 7 Walzer U. *High Temperature High Pressure*, 16 (1984): 161
- 8 —. *ibid*, 19 (1987): 161
- 9 药清泉. 高压下碱金属氢化物晶体中的原子间力与物态方程及相变的理论计算 (王新强的理学博士学位论文). 成都科技大学 (1989)
- 10 Mcmahon A K, Ross M. *Phys. Rev.*, 15B (1977): 718
- 11 钱学森. 物理力学讲义. 科学出版社 (1962)
- 12 Nanman R J. *J. Appl. Phys.*, 42 (1971): 4945
- 13 Корнер С В, Урлин В Д. *ДАН СССР*, 131 (1960): 524
- 14 Walsh J M, Rice M H, McQueen R G, Yarger F L. *Phys. Rev.*, 108 (1957): 196
- 15 Жарков В Н. *Изв. АН СССР, Сер. Геофиз.*, 3 (1962)
- 16 Давидов В Н. *ibid*, 2 (1956): AD-600614
- 17 徐锡申. 实用物态方程理论导引. 科学出版社 (1986)
- 18 高占鹏. 实用介质状态方程及手册
- 19 陈祖德, 鲍忠兴等. 几种物质在四万五千大气压内  $p-V$  关系. 中国科学院物理研究所 (1978)
- 20 药清泉, 邹广田等. 花岗岩在 0—4 万巴下  $p$  的压缩性. 吉林大学原子分子研究所 (1980)
- 21 刘长泰. 物质的冲击压缩性质手册
- 22 AD-194191
- 23 Tillotson J. *Metallic equation of state for hypervelocity impact*. GA-3216 (July 1963)
- 24 Rouff A L. *J. Appl. Phys.*, 38 (1967): 4976
- 25 Anderson O L. *J. G. R.*, 84 (1979): 3573
- 26 Manghani M H. 第 3 届全国高压物理学术讨论会, 长春 (1985)
- 27 高占鹏. *物理学报*, 30, 5 (1981)
- 28 Plendl J N. *Phys. Rev.*, 123 (1963): 1172
- 29 Корнер С В, Фунтиков А И, и др. *ЖЭТФ*, 42 (1962): 686

- 30 高占鹏. 物理. 8, 3 (1979)  
31 Rice M H. Equation of state model noncompacted materials. Report UCRL-50627  
32 Ahrens T J. *J. G. R.*, 84 (1979) : 985  
33 程开甲, 樊启科, 高占鹏. 物理学报, 33 (1984) : 176  
34 程漱玉, 程开甲. 冷压状态方程研究与计算. 第4届全国物理力学会议, 合肥 (1990)  
35 Metropois N, Reitz J R. *J. Chem. Phys.*, 19 (1951) : 555  
36 Latter R. *ibid*, 24 (1956) : 281  
37 高占鹏. 真空气体热力学函数计算. 试验与研究, 4 (1982)

## THE REAL EQUATION OF STATE OF MATERIALS IN EXPLOSION AND SHOCK

Gao Zhan-peng

N. W. Institute of Nuclear Technology

**Abstract** The real equation of state of materials is different from that of metals in the computation of explosion mechanics, due to its complicated material construction. The paper places the emphasis on the description of the real equation of state of materials. In terms of the physical mechanics and the semi-empirical-semi-theoretical method the description can be made as follows: 1) The equation of state is derived from the usual thermodynamics method, and some parameters are calculated with the help of experiment. 2) Grüneisen parameter and its relation with temperature and volume are determined. 3) The equation of state of porous materials. 4) The release equation behind shock front is derived systematically from theory. 5) The boundary potential of the atomic statistical model is discussed.

**Keywords** *equation of state; porous materials; Grüneisen parameter; release equation; boundary potential of the atomic statistical model*