DOI: 10.11883/bzycj-2025-0027

反应平衡对 TNT 约束爆炸准静态压力热力学模型计算结果的影响*

黄　阳[1], 陈素文[1,2], 周　健[3]
（1. 同济大学土木工程学院, 上海 200092;
2. 同济大学土木工程学院防灾减灾全国重点试验室, 上海 200092;
3. 华东建筑设计研究院有限公司, 上海 200002）

摘要： 约束爆炸准静态压力热力学模型可有效描述压力随当量体积比 m/V 的变化, 并可基于物质组分和温度结果进一步导出气体绝热系数等物理量。然而, 基于炸药爆轰和燃烧方程建立的不考虑化学反应平衡的热力学模型, 其结果在反应产物中有碳单质析出后与美国 UFC 3-340-02 结构抗爆规范中的准静态压力曲线出现偏差, 且对 TNT 约束爆炸准静态压力热力学模型中各物理量考虑反应平衡的必要性研究还未见报道。为探究反应平衡对热力学模型计算结果的影响, 首先, 基于等容过程的能量守恒方程和固体碳析出现象, 修正了不考虑反应平衡的热力学模型, 提高了模型结果在 $m/V\geqslant 0.371$ kg/m^3 时与 UFC 曲线的一致性。然后, 基于统一的模型求解框架, 对比了考虑与不考虑反应平衡的热力学模型结果。研究表明: 由于引入化学反应平衡造成的准静态压力最大相对差异小于 20%, 而固体碳生成时对应的 m/V 由 0.371 kg/m^3 转变为 3.850 kg/m^3, 温度达到峰值时对应的 m/V 由 0.371 kg/m^3 转变为 0.680 kg/m^3, 且物质组分和温度结果的差异在 $m/V>0.1$ kg/m^3 后随 m/V 的增大逐渐显著。因此, 在计算 $m/V>0.1$ kg/m^3 的 TNT 约束爆炸工况中与物质组分和温度直接相关的物理量时, 有必要采用考虑反应平衡的模型。最后, 基于符号回归算法, 提出了考虑反应平衡的 TNT 约束爆炸准静态阶段物质组分、温度和压力的简化计算方法。

关键词： 化学反应平衡; 约束爆炸; 准静态压力; 热力学模型
中图分类号： O381　　**国标学科代码：** 13035　　**文献标志码：** A

Influence of reaction equilibrium on thermodynamic model calculations of quasi-static pressure for confined TNT explosions

HUANG Yang[1], CHEN Suwen[1,2], ZHOU Jian[3]
（1. *College of Civil Engineering*, *Tongji University*, *Shanghai* 200092, *China*;
2. *State Key Laboratory of Disaster Reduction in Civil Engineering*, *Tongji University*, *Shanghai* 200092, *China*;
3. *East China Architecture Design & Research Institute Co.*, *Ltd.*, *Shanghai* 200002, *China*）

Abstract: The quasi-static pressure thermodynamic model for confined explosions provides an effective characterization of pressure evolution with mass-to-volume ratio m/V, and derivation of physical quantities such as gas adiabatic index from products and temperature. However, the thermodynamic model based on detonation and combustion equations that neglects reaction equilibrium demonstrates growing deviations from the quasi-static pressure curve in UFC 3-340-02 blast-resistant design standard after carbon precipitates in detonation products, and existing research inadequately addresses the necessity of incorporating reaction equilibrium for various physical quantities in TNT confined explosion thermodynamic models. In order

* 收稿日期: 2025-01-24; 修回日期: 2025-04-11
基金项目: 国家自然科学基金（51678448）; 学科交叉联合攻关（2023-2-ZD-05）; 上海市科委“科技创新行动计划”（22dz1202900）
第一作者: 黄　阳（1999—　）, 男, 博士研究生, 2210010@tongji.edu.cn
通信作者: 陈素文（1974—　）, 女, 博士, 教授, 博士生导师, swchen@tongji.edu.cn

to investigate the influence of reaction equilibrium on thermodynamic calculation results, the model neglecting reaction equilibrium was modified based on the energy conservation equation of isochoric processes and the solid carbon precipitation phenomenon. The modified model has a consistency with the UFC curve for $m/V \geqslant 0.371$ kg/m^3. Then, a comparative analysis was conducted on the results of thermodynamic models considering and not considering the reaction equilibrium based on the unified solution framework. The results indicate that incorporating chemical equilibrium into quasi-static pressure calculation introduces a maximum relative deviation below 20%, and critical thresholds alters, i.e., the m/V for carbon precipitation shifts from 0.371 to 3.850 kg/m^3, and peak temperature transitions from 0.371 to 0.680 kg/m^3. Significant divergence in mole numbers of product composition emerges progressively when m/V exceeds 0.1 kg/m^3. Therefore, the reaction equilibrium-based thermodynamic model is a more rational choice for calculating quantities related to components and temperature in TNT confined explosions with $m/V > 0.1$ kg/m^3. Finally, a simplified calculation method for products, temperature, and pressure during the quasi-static phase of TNT confined explosions considering reaction equilibrium is proposed based on symbolic regression algorithm. The research contributes to a theoretical understanding of equilibrium effects on thermodynamic model results and the practical implementation of rapid parameter estimation in TNT confined explosion scenarios.

Keywords: chemical reaction equilibrium; confined explosion; quasi-static pressure; thermodynamic model

约束空间中，炸药爆炸受空间约束作用，常在空间角部表现出冲击波汇聚现象，并伴随明显的热效应，它们通过冲击波传播时的壁面反射压力和流场趋于稳定后的准静态压力对结构造成毁伤。对于TNT(Trinitrotoluene)等负氧平衡炸药，爆轰产物还可与空间中的氧气混合并燃烧，发生后燃效应，进而升高空间温度，增大壁面荷载，造成更严重的破坏[1-2]。约束爆炸的准静态阶段作用时间长，准静态压力受后燃影响显著，且与壁面结构响应强相关[3-5]。实现约束爆炸准静态阶段热力学状态的准确计算，对结构抗内爆设计及结构损伤评估具有重要意义。

当前，TNT 被广泛用于结构内爆炸试验研究及工程抗爆设计中。针对 TNT 约束爆炸，国内外学者开展了一系列试验和数值研究。已有的试验研究主要基于完全封闭箱体开展了不同当量体积比 m/V(m 为炸药当量，V 为约束空间体积)的 TNT 约束爆炸试验，并测定了准静态阶段的压力和温度等热力学参数。图 1 展示了部分学者试验测得的准静态压力[2, 6-13]，并与美国 UFC 3-340-02 结构抗爆规范[14] 中基于试验拟合得到的准静态压力曲线进行对比，可见试验结果与 UFC 曲线吻合良好。此外，部分研究通过在封闭箱体中注入氦气[10]、氮气[15] 等气体开展对比试验，进一步证明了后燃效应可导致准静态压力显著提高。现有的数值研究主要通过引入燃烧模型[16] 或状态方程[1,17] 模拟后燃效应。约束空间中的氧气及持续性的高温为后燃效应的充分发展提供了必要条件，燃烧阵面受冲击波扰动后的界面不稳定性是导致后燃效应迅速增强的主要原因[18-19]，而燃烧模型等数值方法可有效地还原试验中的壁面荷载和结构毁伤。

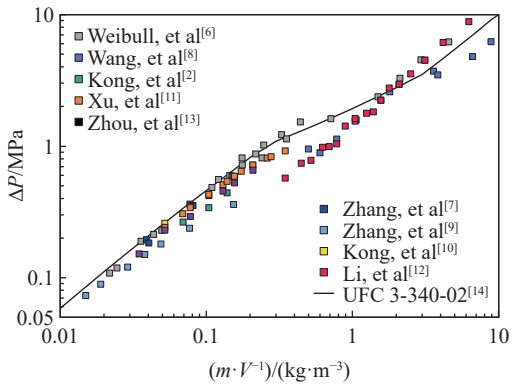


图 1　TNT 约束爆炸准静态压力的试验结果及对应的 UFC 曲线

Fig. 1　Quasi-static pressure from TNT confined explosion experiments and the corresponding UFC curve

现有的 TNT 约束爆炸准静态压力计算方法主要包括 3 类：基于试验结果的经验拟合公式、基于气体状态方程的准静态压力模型和基于热力学的准静态压力模型。多位学者基于试验结果提出了不同的经验公式[6, 8, 9, 20, 21]。这些经验公式使用简单，有效覆盖了 0.01 kg/m$^3 \leqslant m/V \leqslant$ 70 kg/m^3 范围内的准静态压力计算，但单一公式的适用范围依然相对有限，且无法求解除压力外的其他热力学状态。部分学者基于气体状态方程建立了准静态压力的理论模型[12, 22]。然而，状态方程模型往往需假定对应不同 m/V 的气体

绝热系数及单位质量炸药从引爆到流场进入准静态阶段所释放的总能量，即假定单位质量炸药释能为已知以确保模型可解，且无法体现约束爆炸的实际化学过程。基于热力学的准静态压力模型首先计算爆炸前后的物质变化和单位质量炸药释能，然后基于能量守恒方程求解准静态温度，最后基于理想气体状态方程得出准静态压力。因此，热力学模型可以实现对物质组分、温度和压力的描述，并可进一步导出准静态阶段的气体绝热系数、单位质量炸药释能等参数。Kingery 等[23] 提出了考虑化学反应平衡的热力学模型，其压力结果与试验吻合良好。然而，该模型需同时迭代温度及各项物质组分以确保反应平衡，且求解的稳定性依赖计算初值的选取，计算较为复杂。钟巍等[24] 和徐维铮等[25] 基于反应顺序提出了分段式热力学模型，模型假定各反应发生在特定的 m/V 区间，该区间范围与温度解耦且仅由碳与氧气的比例决定，其结果精度低于考虑反应平衡的热力学模型。Feldgun 等[22] 和 Edri 等[26] 基于炸药的爆轰和完全燃烧方程提出了不考虑化学反应平衡的热力学模型，其压力结果与试验吻合较好，且只需迭代温度即可，求解相对简单，被广泛用于计算约束爆炸的理论和数值模型中的气体绝热系数和单位质量炸药释能等参数[17, 22, 27]。然而，该模型无法考虑温度对反应平衡的影响，且在反应产物中有碳单质析出后与 UFC 曲线出现偏差[28]。

综上所述，已有研究提出的考虑及不考虑反应平衡的 TNT 约束爆炸准静态热力学模型的压力结果均与试验结果基本一致，且可导出物质组分、温度、绝热系数等物理量，然而对热力学模型中不同物理量考虑反应平衡的必要性研究还未见报道。考虑到约束爆炸的热效应将导致反应平衡发生改变，基于不考虑反应平衡的热力学模型得到的温度、绝热系数等物理量可能与考虑反应平衡的模型存在明显偏差，不能反映真实的物理过程。为探究化学反应平衡对热力学模型结果的影响，首先，本文基于等容过程的能量守恒方程和固体碳析出现象，对不考虑反应平衡的 TNT 约束爆炸准静态压力热力学模型进行修正；然后，基于统一的热力学模型求解框架，对比考虑与不考虑反应平衡的热力学模型求解结果，讨论计算物质组分、温度、压力等物理量时考虑反应平衡的必要性；最后，针对 TNT 约束爆炸提出考虑反应平衡后准静态阶段的物质组分、温度及压力的简化计算方法。

1　不考虑反应平衡的热力学模型及其修正

Feldgun 等[22] 和 Edri 等[26] 提出了不考虑反应平衡的 TNT 约束爆炸准静态压力热力学模型，模型假设约束爆炸可视作等容绝热过程，且约束空间中的爆轰产物与空气发生充分完全的反应。然而，该模型基于等压过程中的反应热计算系统的温升，且生成物中的碳被假定为气态，与实际情况存在偏差。本节首先简要介绍该模型的求解过程，然后基于等容过程的能量守恒方程和固体碳析出现象对模型进行修正。

1.1　模型求解过程

对不考虑化学反应平衡的热力学模型，基于 TNT 爆轰产物在完全燃烧和完全不发生后燃时的 2 个化学反应方程式，确定生成物的组分。发生完全燃烧时，相应的反应方程式为：

$$C_7H_5N_3O_6 + 5.25O_2 \rightarrow 1.5N_2 + 2.5H_2O + 7CO_2 \tag{1}$$

当 TNT 发生无后燃的爆轰时，采用 Brinkley-Wilson 假设[29]，相应的反应方程式为：

$$C_7H_5N_3O_6 \rightarrow 1.5N_2 + 2.5H_2O + 3.5CO + 3.5C \tag{2}$$

对于当量体积比为 m/V 的约束爆炸工况，定义单位摩尔 TNT 分配的空气摩尔数为 Φ，Φ 可表示为：

$$\Phi\left(\frac{m}{V}\right) = \frac{n_{\mathrm{Air}}}{n_{\mathrm{TNT}}} = \frac{p_0 V_{\mathrm{Air}}}{RT_{\mathrm{init}}} \cdot \frac{1}{m/M_{\mathrm{TNT}}} = \frac{p_0 M_{\mathrm{TNT}}}{RT_{\mathrm{init}}}\left(\frac{1}{m/V} - \frac{1}{\rho_{\mathrm{TNT}}}\right) = 9.284\left(\frac{1}{m/V} - \frac{1}{1\,630}\right) \tag{3}$$

式中：n_{Air} 和 n_{TNT} 分别为空气和 TNT 的摩尔数，p_0=101.325 kPa 为初始大气压力，V_{Air} 为空气所占体积，M_{TNT}=0.227 kg/mol 为 TNT 单位摩尔质量，R=8.314 J/(mol·K) 为理想气体常数，T_{init}=298 K 为初始温度，ρ_{TNT}=1 630 kg/m^3 为 TNT 密度，m/V 的单位为 kg/m^3。当空气中的氧气（体积分数为 21%）恰好使得 TNT 发生完全燃烧时，碳单质达到析出临界点，对应的 m/V 转折点 $(m/V)_{\mathrm{trans,1}}$ 满足：

$$0.21\cdot\frac{p_0M_{\mathrm{TNT}}}{RT_{\mathrm{init}}}\left[\frac{1}{(m/V)_{\mathrm{trans,1}}}-\frac{1}{\rho_{\mathrm{TNT}}}\right]=5.25 \tag{4}$$

求解可得 $(m/V)_{\mathrm{trans,1}}$=0.371 kg/m^3。

结合式 (1) 和 (2), 可得约束爆炸的反应方程式。m/V＜0.371 kg/m^3 时, 假定炸药完全反应, 有:

$$\mathrm{C_7H_5N_3O_6}+\Phi(0.21\mathrm{O_2}+0.79\mathrm{N_2})\rightarrow(0.79\Phi+1.5)\mathrm{N_2}+(0.21\Phi-5.25)\mathrm{O_2}+2.5\mathrm{H_2O}+7\mathrm{CO_2} \tag{5}$$

m/V≥0.371 kg/m^3 时, 假定空气中的氧气全部参与到式 (1), 则有 μ=0.21Φ/5.25=Φ/25 的炸药发生完全燃烧, 有 (1-μ) 的炸药发生无后燃爆轰, 有:

$$\mathrm{C_7H_5N_3O_6}+\Phi(0.21\mathrm{O_2}+0.79\mathrm{N_2})\rightarrow(0.79\Phi+1.5)\mathrm{N_2}+2.5\mathrm{H_2O}+7\mu\mathrm{CO_2}+3.5(1-\mu)\mathrm{CO}+3.5(1-\mu)\mathrm{C} \tag{6}$$

式 (5)～(6) 的化学反应热 ΔE 可表示为:

$$\Delta E=\mu\Delta H_{\mathrm{comb}}+(1-\mu)\Delta H_{\mathrm{det}} \tag{7}$$

式中: ΔH_{comb}=14.505 MJ/kg 为式 (1) 的焓变, H_{det}=4.495 MJ/kg 为式 (2) 的焓变, 各物质的标准生成焓可通过查询热力学数据库[30] 得到。在得到化学反应热后, 准静态温度 T_{ad} 可表示为:

$$n_{\mathrm{total}}=n_{\mathrm{C}}+n_{\mathrm{CO}}+n_{\mathrm{CO_2}}+n_{\mathrm{O_2}}+n_{\mathrm{H_2O}}+n_{\mathrm{N_2}} \tag{8}$$

$$\Delta E=n_{\mathrm{total}}\int_{T_{\mathrm{init}}}^{T_{\mathrm{ad,p}}}C_{p,T}\mathrm{d}T \tag{9}$$

$$T_{\mathrm{ad}}=\Delta T_{\mathrm{ad,v}}+T_{\mathrm{init}}=\Delta T_{\mathrm{ad,p}}\gamma+T_{\mathrm{init}}=(T_{\mathrm{ad,p}}-T_{\mathrm{init}})\gamma+T_{\mathrm{init}} \tag{10}$$

式中: n_{total} 为生成物总摩尔数, n_{C}、n_{CO} 等为 C、CO 等各生成物的摩尔数, $T_{\mathrm{ad,p}}$ 为等压过程反应温度, $C_{p,T}$ 为温度为 T 时的生成物定压摩尔热容, $T_{\mathrm{ad,v}}$ 为等容过程反应温度, γ 为温度为 $T_{\mathrm{ad,p}}$ 时基于摩尔数加权的气体绝热系数。将准静态温度 T_{ad} 代入理想气体状态方程, 可得到准静态超压 Δp:

$$\Delta p=\frac{n_{\mathrm{total}}RT_{\mathrm{ad}}}{1\ \mathrm{mol}\cdot V_{\mathrm{reac}}}-p_0 \tag{11}$$

式中: $V_{\mathrm{reac}}=V/n_{\mathrm{TNT}}$ 为单位摩尔 TNT 所占的空间体积。

1.2　模型修正

1.1 节中热力学模型的求解相对简单, 在求解时只需迭代温度 $T_{\mathrm{ad,p}}$。然而, 其部分求解过程与模型的计算假设和已有研究中观察到的固体碳析出现象不符, 有以下几点。

(1) 生成物中的碳被作为气态分子。式 (8) 的生成物总摩尔数被带入到式 (11) 对应的理想气体状态方程中, 意味着碳被视作气态分子参与了对超压的贡献。m/V≤10 kg/m^3 时, 热力学模型的结果表明反应温度不高于 4 000 K, 反应超压不大于 20 MPa。基于已有研究中观察到的碳相转变现象[31], 该温度和压力范围内的游离碳应以固相析出, 因此, 不应被视作气态分子。这与试验中观察到的 TNT 约束爆炸产物存在固体碳析出现象[32] 一致。

(2) 反应热采用的是等压过程反应热而非等容过程反应热。式 (7) 中反应热的计算公式对应着等压过程, 包含生成物气体的体积功, 与约束爆炸的等容过程假设不一致。

(3) 采用绝热系数 γ 将等压过程反应温度转变为等容过程反应温度, 忽略了热容的温度依赖性。式 (10) 中采用 $\Delta T_{\mathrm{ad,v}}=\Delta T_{\mathrm{ad,p}}\gamma=(T_{\mathrm{ad,p}}-T_{\mathrm{init}})\gamma$ 将等压过程反应温度转变为等容过程反应温度。然而, 式 (10) 仅当定压热容、定容热容被视作常数时成立。在式 (9) 中, 定压热容被视作温度的函数, 因此, 式 (10) 的计算假定与式 (9) 不一致。

为修正热力学模型, 本研究通过引入等容过程的能量守恒方程计算等容过程的反应温度:

$$H_{\mathrm{reac}}-H_{\mathrm{prod}}-R\left(n_{\mathrm{reac}}T_{\mathrm{init}}-n_{\mathrm{prod}}T_{\mathrm{ad}}\right)=0 \tag{12}$$

式中: H_{reac} 和 H_{prod} 分别为反应物和生成物的标准生成焓, n_{reac} 和 n_{prod} 分别为不含碳分子数的气态反应物和生成物总摩尔数。基于能量守恒确定 T_{ad} 后, Δp 可基于理想气体状态方程得出:

$$\Delta p = \frac{n_{\text{prod}} R T_{\text{ad}}}{1\ \text{mol} \cdot V_{\text{prod,gas}}} - p_0 \tag{13}$$

式中：$V_{\text{prod,gas}}$ 为反应结束后气态产物所占的空间体积。反应结束后，扣除固体碳所占体积，气态产物的体积为：

$$V_{\text{prod,gas}} = V_{\text{reac}} - \frac{n_{\text{C}} M_{\text{C}}}{\rho_{\text{C}}} = \frac{M_{\text{TNT}}}{m/V} - \frac{n_{\text{C}} M_{\text{C}}}{\rho_{\text{C}}} \tag{14}$$

式中：M_{C}=0.012 kg/mol 为碳的摩尔质量，ρ_{C}=2 230 kg/m^3 为固体碳（石墨）的密度。

1.3　修正前后压力结果的对比

基于相同的热力学参数，对修正前后的模型在 0.01 kg/m^3≤m/V≤10 kg/m^3 范围内进行求解。图 2 对比了 UFC 规范曲线和 2 个模型的准静态超压。m/V≤0.371 kg/m^3 时，2 个模型的结果基本一致。m/V>0.371 kg/m^3 时，碳单质析出后，原模型得到的超压结果比 UFC 规范高，其主要原因在于部分 TNT 参与到无后燃爆轰，生成物中的碳分子数增大了准静态超压；修正后的模型结果与 UFC 规范表现出更高的一致性，证明了修正的有效性。m/V=0.371 kg/m^3 时，修正后的模型与规范达到最大相对误差 16.5%，m/V<0.1 kg/m^3 和 m/V>1 kg/m 时，修正后的模型表现出与规范较好的一致性。

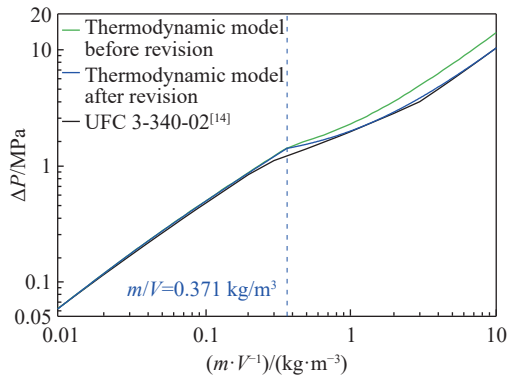


图 2　修正前后准静态压力热力学模型超压结果对比

Fig. 2　Overpressure result comparison of quasi-static pressure thermodynamic models before and after revision

2　化学反应平衡对热力学模型结果的影响

为探究引入反应平衡对模型结果的影响，本研究首先建立统一的热力学模型求解框架，基于该求解框架对比考虑和不考虑反应平衡的热力学模型结果，进而对各物理量论证考虑反应平衡的必要性。不考虑反应平衡的热力学模型采用 1.2 节的修正模型。

2.1　热力学模型求解框架

图 3 显示了本研究的热力学模型求解框架。首先，输入 m/V 并设定准静态温度 T_{ad} 的初值。对于不考虑化学反应平衡的热力学模型，可基于化学反应方程式直接计算生成物的摩尔数，此时元素的质量守恒基于反应方程式自动满足。在约束环境中，元素 e 的质量守恒方程可写作：

$$\sum_k n_k l_{e,k} = \sum_j n_j l_{e,j} \tag{15}$$

式中：$l_{e,k}$ 和 $l_{e,j}$ 分别为元素 e 在第 k 种反应物和第 j 种生成物中的原子数，n_k 和 n_j 分别为第 k 种反应物和第 j 种生成物在反应方程式中的摩尔数。由于 N_2、O_2、H_2O 等主要爆轰产物对应的热弛豫时间均为纳秒级，而约束爆炸试验中准静态阶段的持续时间为毫秒级，因此在热力学系统中考虑化学反应平衡是合理的[33-34]。对于考虑化学反应平衡的热力学模型，需先设定对应各生成物 i 的摩尔数 n_i 的初值，之后基于 T_{ad} 计算该温度下爆轰产物中多种可逆反应的平衡常数 K_p 并与质量守恒方程联立，以确保生成物摩尔数同时满足质量守恒和反应平衡。对于一般的可逆反应，有：

$$aA(\text{g}) + bB(\text{g}) \leftrightharpoons cC(\text{g}) + dD(\text{g}) \tag{16}$$

式中：a、b、c、d 分别为反应方程式中各物质的化学计量系数，A、B 和 C、D 分别代表反应物和生成物的化学式，g 表示组分为气态。式 (16) 中反应的分压平衡常数 K_p 可表示为：

$$K_p = \frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b} \tag{17}$$

式中：p_i 为对应物质组分 i 的无量纲分压。绝热燃烧过程中无量纲分压可表示为：

$$p_i = \frac{n_i R T_{\mathrm{ad}}}{V_{\mathrm{prod,\,gas}} p_0} = \alpha n_i \tag{18}$$

其中 $\alpha = RT_{\mathrm{ad}}/(V_{\mathrm{prod,\,gas}} p_0)$ 为分压系数。温度 T_{ad} 对应的反应平衡常数可基于吉布斯自由能算出：

$$K_p = \exp\left[-\Delta G^0_{T_{\mathrm{ad}}}/RT_{\mathrm{ad}}\right] \tag{19}$$

式中：$\Delta G^0_{T_{\mathrm{ad}}}$ 为温度为 T_{ad} 时的反应标准吉布斯自由能变，可查询热力学数据库获得[30,34]。通过 T_{ad} 和式 (19) 计算得出各可逆反应的分压平衡常数后，基于式 (17)～(18) 可以将质量守恒方程的残差表示为未知摩尔数 n_i 的函数，并作为反向传播算法的损失函数，迭代 n_i 直至质量守恒方程收敛，以确定生成物的化学组分。此时，在指定准静态温度 T_{ad} 下通过物质组分摩尔数 n_i 计算得出的各可逆反应平衡常数和基于吉布斯自由能变得到的各反应平衡常数一一对应，称该热力学系统达到了反应平衡。在 2 种热力学模型确定了各自生成物的摩尔数后，基于能量守恒方程式 (12) 迭代准静态温度 T_{ad} 直至方程收敛。在基于能量守恒确定了准静态温度 T_{ad} 后，约束空间超压可基于理想气体状态方程式 (13) 得出。

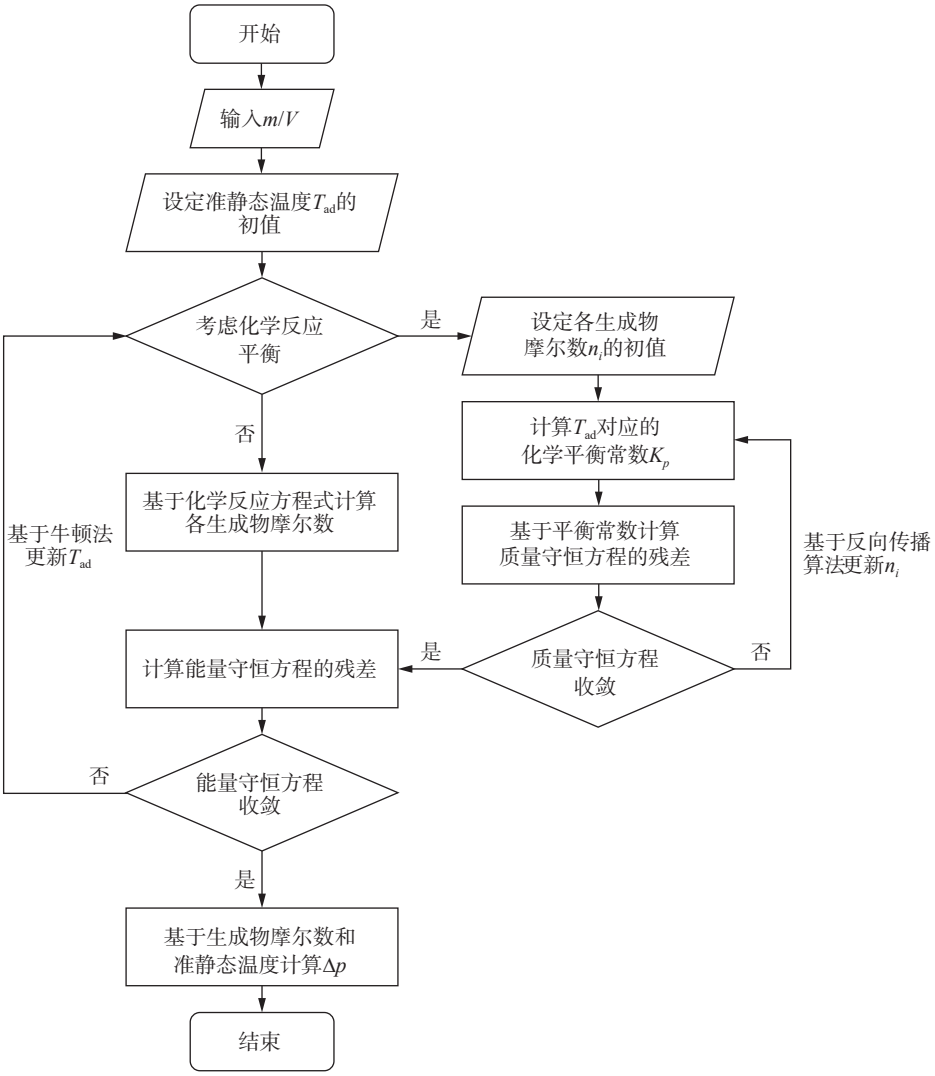


图 3　约束爆炸准静态压力热力学模型求解框架

Fig. 3　The solution framework of thermodynamic quasi-static pressure models for confined explosions

通过对比考虑与不考虑化学反应平衡的热力学模型求解过程可知，2 种模型均满足相同形式的质量守恒和能量守恒方程，且采用了相同的温度迭代和超压计算方法，2 种模型将基于相同的热力学数据求解；模型之间的区别在于，考虑化学反应平衡的热力学模型需基于平衡常数 K_p 迭代生成物摩尔数 n_i，以确保化学反应方程式满足温度达到燃烧温度 T_{ad} 时对应的化学反应平衡，而不考虑化学反应平衡的模型无需通过迭代确定生成物摩尔数。

2.2　考虑化学反应平衡的热力学模型求解过程

对于考虑化学反应平衡的热力学模型，假定 TNT 约束爆炸后的反应产物包括碳单质（C）、7 种气态分子（CO、CO_2、O_2、H_2、H_2O、N_2、NO）以及 4 种自由基（OH、H、O、N）。炸药爆炸时还可能产生 CH_4、NH_3、C_2H_4 等物质，考虑到这些物质组分在生成物中的占比较小[23, 32, 35]，因此为简化模型计算予以舍去。此时，约束爆炸的化学反应方程式可写作：

$$\begin{aligned}C_7H_5N_3O_6+\Phi(0.21O_2+0.79N_2)\rightarrow{}& n_C C+n_{CO}CO+n_{CO_2}CO_2+n_{O_2}O_2+n_{H_2}H_2+n_{H_2O}H_2O+\\ & n_{N_2}N_2+n_{NO}NO+n_{OH}OH+n_H H+n_O O+n_N N\end{aligned}\tag{20}$$

式中：n_i 为对应生成物 i 的摩尔数。式 (20) 包含 12 个未知数，因此需要 12 个独立方程联立求解。基于 C、H、O、N 元素的质量守恒可列出 4 个方程：

$$\begin{cases}n_C+n_{CO}+n_{CO_2}=7\\ 2n_{H_2}+2n_{H_2O}+n_{OH}+n_H=5\\ 2n_{N_2}+n_{NO}+n_N=3+2\cdot 0.79\Phi\\ n_{CO}+2n_{CO_2}+2n_{O_2}+n_{H_2O}+n_{NO}+n_{OH}+n_O=6+2\cdot 0.21\Phi\end{cases}\tag{21}$$

剩余的 8 个方程基于化学反应平衡建立。设燃烧过程中各组分发生下列 8 种化学反应，且系统达到反应平衡时，基于各物质摩尔数得出的平衡常数与基于吉布斯自由能变得到的各反应平衡常数一致：

$$H_2 \leftrightharpoons 2H \qquad K_1=\frac{p_H^2}{p_{H_2}}\tag{22}$$

$$O_2 \leftrightharpoons 2O \qquad K_2=\frac{p_O^2}{p_{O_2}}\tag{23}$$

$$N_2 \leftrightharpoons 2N \qquad K_3=\frac{p_N^2}{p_{N_2}}\tag{24}$$

$$H_2O \leftrightharpoons H_2+0.5O_2 \qquad K_4=\frac{p_{H_2}^2 p_{O_2}^{0.5}}{p_{H_2O}}\tag{25}$$

$$H_2O \leftrightharpoons OH+0.5H_2 \qquad K_5=\frac{p_{OH}p_{H_2}^{0.5}}{p_{H_2O}}\tag{26}$$

$$H_2O+0.5N_2 \leftrightharpoons H_2+NO \qquad K_6=\frac{p_{H_2}p_{NO}}{p_{H_2O}p_{N_2}^{0.5}}\tag{27}$$

$$CO_2 \leftrightharpoons CO+0.5O_2 \qquad K_7=\frac{p_{CO}p_{O_2}^{0.5}}{p_{CO_2}}\tag{28}$$

$$CO \leftrightharpoons C+0.5O_2 \qquad K_8=\frac{p_{O_2}^{0.5}}{p_{CO}}\tag{29}$$

式中：p_i 为生成物 i 对应的无量纲分压，K_1～K_8 为各反应的分压平衡常数。以上 8 个反应平衡方程相互独立，即 K_1～K_8 中的任意 1 个均不能通过其他 7 个平衡常数通过组合运算得出，因此确保了将平衡常数与质量守恒方程联立后的方程组有且仅有唯一解。图 4 显示了各反应的分压平衡常数随温度的变化。由图可见，温度 T＜1 000 K 时各反应的平衡常数均小于 10^{-10}，随着温度的升高，8 种反应的平衡常数均增大并逐渐趋于平稳，且各平衡常数的数量级在 300～3 000 K 范围内发生明显改变。

通过联立式 (21)～(29)，即可确保求解出的 n_i 能够在指定 T_{ad} 下满足质量守恒，同时所有反应平衡常

数均与基于吉布斯自由能得出的平衡常数一致。为求解热力学模型，首先假定准静态温度 T_{ad} 和各生成物摩尔数 n_i 的初值，基于式 (19) 计算对应 T_{ad} 的各反应平衡常数 K_1～K_8，然后根据反向传播算法迭代求解温度为 T_{ad} 时对应的 n_i，最后基于式 (12) 迭代 T_{ad}，直至化学反应方程式同时满足反应平衡、质量守恒和能量守恒。在反向传播算法中，基于 K_1～K_8 的表达式可将各生成物摩尔数 n_i 均表示为 n_{H_2}、n_{O_2}、n_{N_2}、n_C（有固体碳析出时）或 n_{CO}（无固体碳析出时）的函数，将 n_i 代入到质量守恒方程后，质量守恒方程的残差可表示为最多 4 种未知摩尔数 n_{H_2}、n_{O_2}、n_{N_2}、n_C 或 n_{CO} 的函数，并作为反向传播算法的损失函数。式 (29) 当且仅当约束空间中有固体碳析出时成立。随着 m/V 的增大，约束空间中的氧元素将不足以支持将 TNT 中的碳元素完全转化为气态分子。由于对应各 m/V 的化学反应平衡态确定且唯一，因此存在一个 m/V 的转折点，使得固体碳恰好析出，此时对应的 n_C 趋向于正无穷小，且 O_2 和 CO 的分压恰好满足 K_8 的表达式。通过二分法迭代查找式 (21)～(28) 和式 (21)～(29) 的联立方程组能保证生成物摩尔数求解精度的 m/V 边界，可确定碳单质达到析出临界点时对应的 $(m/V)_{trans,2}$=3.850 kg/m^3。此时，基于式 (21)～(28) 或式 (21)～(29) 分别得出的各生成物组分的摩尔数差异及质量守恒方程的残差均不大于 10^{-6} mol。因此，当 m/V<3.850 kg/m^3 时，n_C=0，生成物摩尔数由式 (21)～(28) 确定；当 m/V≥3.850 kg/m^3 时，n_C>0，生成物摩尔数由式 (21)～(29) 确定。通过热力学模型的压力和温度结果可确定，考虑反应平衡的热力学模型中碳同样以固体碳形式析出。为保证求解过程中的计算稳定性，首先采用不考虑反应平衡的物质组分作为初始值求解 m/V=0.01 kg/m^3 时的热力学模型结果，之后采用增量计算方法逐渐增大 m/V，将上轮迭代得出的组分摩尔数作为下轮迭代的摩尔数初始值，以确保整个求解过程的稳定性。

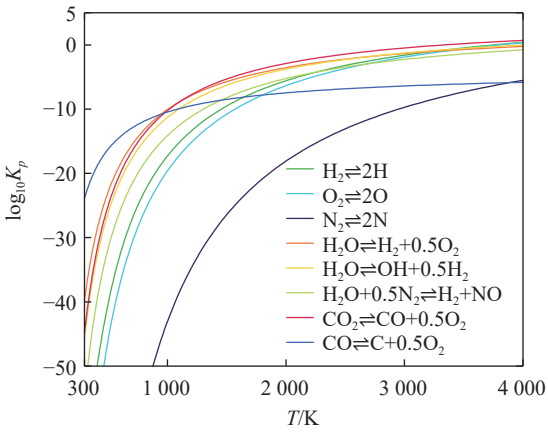


图 4　反应平衡常数随温度的变化

Fig. 4　Variation of reaction equilibrium constants with temperature

2.3　热力学模型结果对比

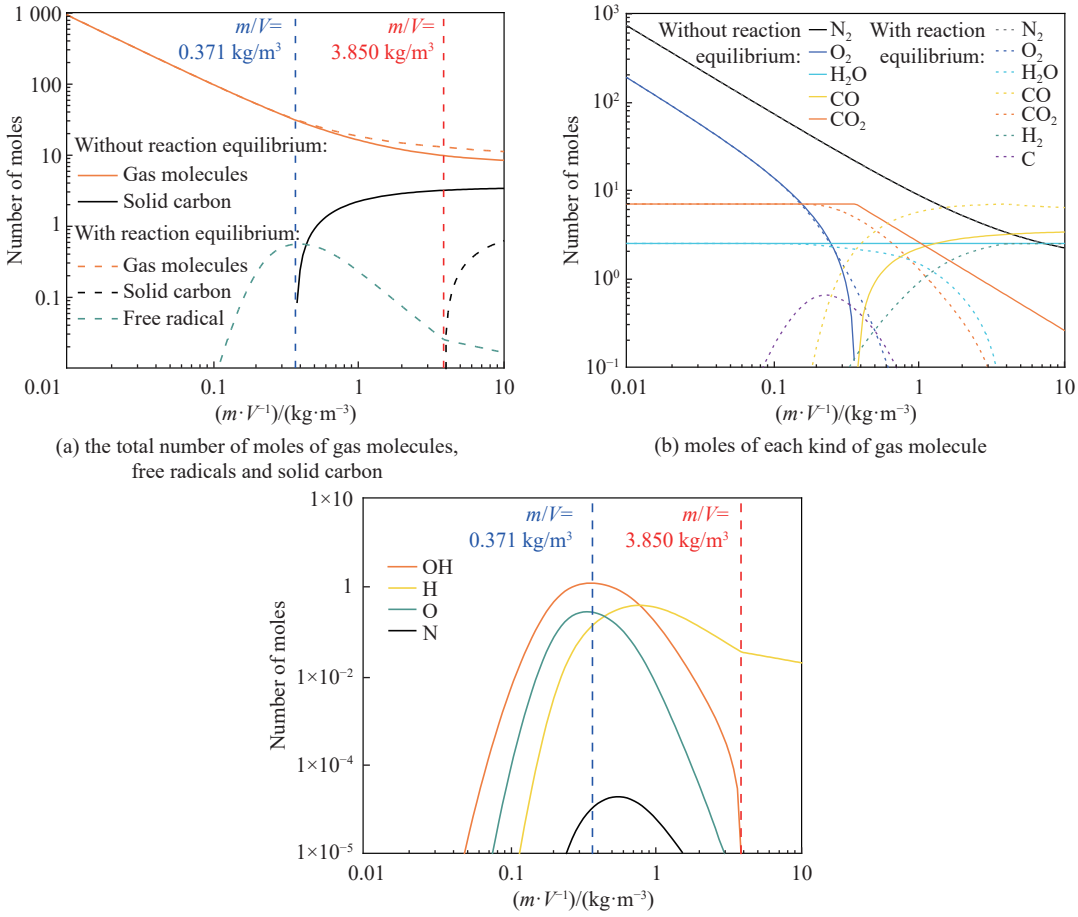
基于第 2.1～2.2 节的模型求解过程，对 0.01 kg/m^3≤m/V≤10 kg/m^3 范围内的考虑和不考虑反应平衡的热力学模型进行求解，并对 2 种模型的结果进行对比。

2.3.1　生成物摩尔数

图 5(a) 显示了生成物中气态分子、自由基及固体碳的总摩尔数随 m/V 的变化。对于气态分子，2 种模型的结果在 m/V<0.371 kg/m^3 时无明显区别；当 m/V>0.371 kg/m^3 时，考虑化学反应平衡的热力学模型得出的气态分子数高于不考虑反应平衡的模型。对于固体碳单质，2 种模型的结果存在较大差别。化学反应平衡的引入使得固体碳的生成点由 0.371 kg/m^3 转变为 3.850 kg/m^3，且碳的摩尔数在 m/V>0.371 kg/m^3 时明显降低。图 5(b) 显示了各类型气态分子摩尔数随 m/V 的变化。2 种模型的 n_{N_2} 基本一致。通过对比 2 种模型的 n_{CO_2}、n_{H_2O}、n_{CO}、n_{O_2}、n_{N_2} 可知，2 种模型的结果在 m/V<0.1 kg/m^3 时无明显区别，2 种模型得出的 n_{N_2}、n_{O_2}、n_{CO_2}、n_{H_2O} 的相对偏差小于 2%。当 m/V>0.1 kg/m^3 时，模型结果差异逐渐明显。考虑反应平衡的模型得出了更小的 n_{CO_2}、n_{H_2O} 和更大的 n_{CO}、n_{O_2}、n_{H_2}。图 5(c) 显示了化学反应平衡模型得出的各类型自由基的摩尔数随 m/V 的变化，4 种自由基均随 m/V 表现出先增大后减小的趋势。对于 O 和 OH 这 2 种自由基，两者的摩尔数在 m/V=0.371 kg/m^3 附近达到峰值，并随着 m/V 的增大而降低，最终在 m/V=3.850 kg/m^3 处耗尽。

综上对比可知，反应平衡的引入使固体碳生成时对应的 m/V 由 0.371 kg/m^3 转变为 3.850 kg/m^3，且各物质组分摩尔数的差异在 m/V>0.1 kg/m^3 后随 m/V 的增大逐渐显著。产生这种现象的主要原因在于，化

学反应平衡考虑了气态分子的离解，而 $m/V>0.1$ kg/m^3 时 CO_2 和 H_2O 的离解反应对生成物组分有显著影响。分析式 (28) 可知，CO_2 的正向离解使得碳元素在生成气体时倾向以 CO 而非 CO_2 的形式存在，降低了碳元素生成气体时对氧的需求。此外，由式 (25) 可知，H_2O 的离解反应有助于氧气的生成，进而减缓了氧气摩尔数随 m/V 增大时的下降趋势。因此，CO_2 和 H_2O 的离解最终使得固体碳的生成点延迟，固体碳的摩尔数下降。随着 m/V 的增大，准静态温度 T_{ad} 整体呈上升趋势，CO_2 和 H_2O 的离解反应趋向于正向进行，使得 CO 生成时对应的 m/V 相较不考虑反应平衡的模型提前，O_2 耗尽时对应的 m/V 推迟。此外，CO_2 和 H_2O 的离解还促使了 CO、H_2 等非充分燃烧产物的比例增加。关于准静态温度 T_{ad} 将在 2.3.2 节做进一步介绍和讨论。



(a) the total number of moles of gas molecules, free radicals and solid carbon

(b) moles of each kind of gas molecule

(b) moles of each kind of free radical

图 5　生成物摩尔数随当量体积比的变化

Fig. 5　Variation of product moles versus the mass-to-volume ratio

2.3.2　温度

图 6 显示了 2 种模型得出的准静态温度 T_{ad} 随 m/V 的变化，并与已有试验中测得的准静态阶段温度进行了对比。当 $m/V<0.1$ kg/m^3 时，2 种模型的 T_{ad} 相对偏差小于 0.5%；当 $m/V>0.1$ kg/m^3 时，模型结果的差别较为明显。对于不考虑反应平衡的模型，T_{ad} 在 m/V=0.371 kg/m^3 达到峰值 3 578 K，之后逐渐下降。产生这种现象的原因是，当 $m/V<0.371$ kg/m^3 时，式 (5) 中的单位质量炸药释能为定值；而随着 m/V 的增大，空间中气态生成物总摩尔数 n_{prod} 下降，因此，T_{ad} 逐渐升高。而当 $m/V>0.371$ kg/m^3 时，部分 TNT 参与到非完全燃烧的式 (6) 中，因此，单位质量炸药释能随 m/V 的增大而减小，进而引起燃烧温度的降低。对于考虑反应平衡的模型，当 $m/V<0.1$ kg/m^3 时，其生成物组分与不考虑反应平衡的模型基本一致，因此 2 种模型得出的准静态温度基本吻合；当 0.1 kg/m^3<m/V<3.850 kg/m^3 时，由图 5(b) 知，受反应

平衡影响，随着 m/V 的增大，空间中 CO、H_2 等非充分燃烧产物的比例逐渐增加，导致 T_{ad} 的增速逐渐放缓，在 0.680 kg/m^3 时达到峰值 3 060 K，并在之后 T_{ad} 逐渐减小。当 3.850 kg/m^3 ＜m/V≤10 kg/m^3 时，反应平衡模型中除 N_2 和 C 外其余非自由基生成物的摩尔数基本维持定值，因此此时的准静态温度变化较小，约为 2 541 K。此外，m/V＞0.1 kg/m^3 区间对应的准静态温度明显高于 m/V＜0.1 kg/m^3 对应的温度，这与图 5(b) 中因离解反应正向进行使得热力学模型的物质组分发生明显改变的 m/V 区间一致。

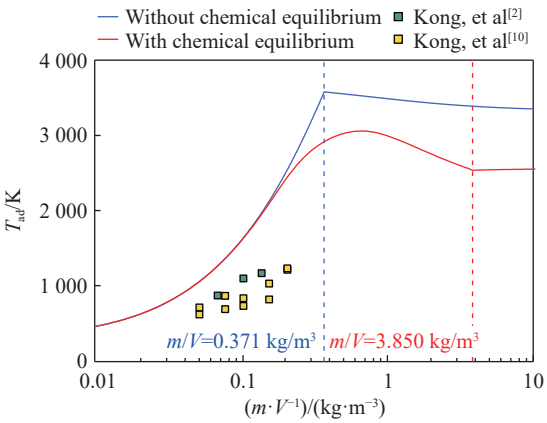


图 6　准静态温度的模型结果及与试验结果的对比

Fig. 6　The model results for adiabatic combustion temperature and comparison with experimental results

通过对比试验测得温度结果和 T_{ad} 的理论值，可发现实测结果低于理论值。产生这种现象的原因主要有 2 个：首先，热力学模型假设约束空间中的空气与爆轰产物充分混合并完全燃烧，因此可能高估了单位炸药释放的能量；其次，现有的约束爆炸试验中采用的热电偶传感器往往具有相对较长的响应时间[2, 10]，因此难以避免传感器响应时间内因壁面散热而造成的温度损失。考虑到现有的实测温度只覆盖了较小的 m/V 范围，TNT 约束爆炸准静态阶段的实际温度还有待开展更多试验加以验证。

2.3.3　压力

图 7 显示了 2 种模型的超压结果，并与 UFC 规范曲线进行了对比。由图可知，考虑化学反应平衡的模型结果与 UFC 曲线表现出更高的一致性。在 m/V=0.371 kg/m^3 时，不考虑反应平衡的模型结果（1.394 MPa）与反应平衡模型结果（1.168 MPa）表现出最大相对误差（19.3%），而当 m/V 小于 0.1 或大于 1 kg/m^3 时，2 种模型的压力结果基本相等。产生这种现象的原因是，当 m/V=0.371 kg/m^3 时，2 种模型得出的气态生成物总摩尔数 n_{prod} 无明显区别，而不考虑反应平衡模型对应的准静态温度 T_{ad} 达到峰值，且明显高于反应平衡模型结果，因此前者得出的超压高于后者。当 m/V＜0.1 kg/m^3 时，由图 5(a) 和图 6 分别可知 2 种模型的 n_{prod} 和 T_{ad} 基本相等，因此超压也相近。当 m/V＞1 kg/m^3 时，尽管不考虑反应平衡模型的 T_{ad} 高于反应平衡模型，然而其 n_{prod} 较反应平衡模型更低。由式 (13) 可知，准静态超压与 n_{prod} 和 T_{ad} 均成正比。虽然 2 种模型因考虑和不考虑反应平衡得出的 n_{prod} 和 T_{ad} 不同，但是两者的 n_{prod} 与 T_{ad} 乘积基本一致，因此 2 种模型的超压结果基本相等。

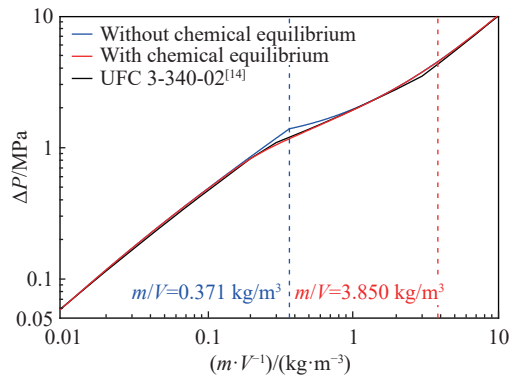


图 7　准静态压力的模型结果及与 UFC 规范曲线的对比

Fig. 7　The model results for quasi-static pressure and comparison with the UFC curve

基于上述物质组分、温度及压力结果的对比可知：考虑与不考虑反应平衡的热力学模型的压力结果在 m/V＜0.1 和 m/V＞1 kg/m^3 时基本相等，在 m/V=0.371 kg/m^3 达到最大相对偏差 20%。当 m/V＜0.1 kg/m^3 时，2 种模型得出的 n_{N_2}、n_{O_2}、n_{CO_2}、n_{H_2O} 相对偏差小于 2%，准静态温度的偏差小于 0.5%。当 m/V＞0.1 kg/m^3 时，2 种模型的物质组分和温度结果的偏差随 m/V 的增大逐渐显著。反应平衡的引入降低了热力学模型结果中 CO_2 及 H_2O 的摩尔数，增大了 CO、O_2 及 H_2 的摩尔数，使碳的生成点由 0.371 kg/m^3 提高为 3.850 kg/m^3、使准静态温度峰值由 3 578 K 降低为 3 060 K，并使温度达到峰值时对应的 m/V 由

0.371 kg/m^3 转变为 0.680 kg/m^3。因此，在计算 m/V＞0.1 kg/m^3 时的 TNT 约束爆炸工况对应的气体绝热系数、单位质量炸药释能等与生成物组分及温度直接相关的物理量时，应采用考虑反应平衡的热力学模型。

3　准静态阶段物质组分、温度及压力简化计算方法

考虑反应平衡的热力学模型可较合理地考虑温度对各物理量的影响，且其压力结果与 UFC 规范表现出较好的一致性。然而，由于需同时迭代各生成物摩尔数和温度且需选择合适的初始摩尔数值以确保计算收敛，模型的计算较为复杂，不利于直接工程应用。考虑到当前 TNT 被广泛用于结构内爆炸试验研究及工程抗爆设计中，有必要给出 TNT 约束爆炸准静态阶段热力学状态的简化计算方法。本节基于 2.3 节中的反应平衡热力学模型并结合符号回归函数拟合算法，给出 TNT 约束爆炸准静态阶段的物质组分、温度及压力的简化计算方法。符号回归是一种基于遗传算法的函数拟合方法，它通过迭代确定给定计算复杂度下的最优公式形式。对于准静态阶段的气体绝热系数、平均密度、平均摩尔热容、单位炸药爆热等其他参数，均可基于生成物的摩尔数、温度并结合热力学数据库得出。

3.1　生成物摩尔数

由 2.1 节可知，在化学反应平衡模型结果中，OH、H、O、N 自由基及 NO 气体的摩尔数在 0.01 kg/m^3≤m/V≤10 kg/m^3 范围内始终保持在较低值，因此在简化模型中忽略上述自由基及气体分子的摩尔数。列出剩余 7 种生成物（C、CO、CO_2、O_2、H_2、H_2O、N_2）的 C、H、O、N 元素质量守恒方程：

$$2n_{\mathrm{N_2}} = 3 + 2\cdot 0.79\Phi \tag{30}$$

$$n_{\mathrm{C}} + n_{\mathrm{CO}} + n_{\mathrm{CO_2}} = 7 \tag{31}$$

$$2n_{\mathrm{H_2}} + 2n_{\mathrm{H_2O}} = 5 \tag{32}$$

$$n_{\mathrm{CO}} + 2n_{\mathrm{CO_2}} + 2n_{\mathrm{O_2}} + n_{\mathrm{H_2O}} = 6 + 2\cdot 0.21\Phi \tag{33}$$

由式 (30) 可得 $n_{\mathrm{N_2}}$ 的表达式：

$$n_{\mathrm{N_2}}/mol = 1.5 + 0.79\Phi \approx \frac{7.34}{m/V} + 1.50 \tag{34}$$

式 (34) 在 0.01 kg/m^3≤m/V≤10 kg/m^3 范围内与热力学模型结果的相对误差小于 2%。C、H、O 这 3 种元素的质量守恒方程包含 6 个未知数，因此需至少已知 3 种生成物的摩尔数才能求解方程。结合图 5(b)、式 (5) 和符号回归方法对 C、H_2、O_2 这 3 种生成物的摩尔数进行拟合，可以得到：

$$n_{\mathrm{C}}/\mathrm{mol} = 0 \qquad 0.01\ \mathrm{kg/m^3} \leqslant m/V < 3.85\ \mathrm{kg/m^3} \tag{35a}$$

$$n_{\mathrm{C}}/\mathrm{mol} = 1 - \frac{3.85}{m/V} \qquad 3.85\ \mathrm{kg/m^3} \leqslant m/V \leqslant 10\ \mathrm{kg/m^3} \tag{35b}$$

$$n_{\mathrm{H_2}}/\mathrm{mol} = 3.41\cdot\exp\left(-\frac{1.28}{m/V}\right) \qquad 0.01\ \mathrm{kg/m^3} \leqslant m/V < 3.85\ \mathrm{kg/m^3} \tag{36a}$$

$$n_{\mathrm{H_2}}/\mathrm{mol} = 2.5 \qquad 3.85\ \mathrm{kg/m^3} \leqslant m/V \leqslant 10\ \mathrm{kg/m^3} \tag{36b}$$

$$n_{\mathrm{O_2}}/\mathrm{mol} = \frac{1.95}{m/V} - 5.25 \qquad 0.01\ \mathrm{kg/m^3} \leqslant m/V < 0.25\ \mathrm{kg/m^3} \tag{37a}$$

$$n_{\mathrm{O_2}}/\mathrm{mol} = 2.97\cdot\frac{0.0018^{m/V}}{m/V} \qquad 0.25\ \mathrm{kg/m^3} \leqslant m/V < 0.64\ \mathrm{kg/m^3} \tag{37b}$$

$$n_{\mathrm{O_2}}/\mathrm{mol} = 0 \qquad 0.64\ \mathrm{kg/m^3} \leqslant m/V \leqslant 10\ \mathrm{kg/m^3} \tag{37c}$$

其中，式 (35a)、(36b) 和 (37b) 由图 5(b) 的生成物摩尔数得出，式 (36c) 基于式 (5) 中不考虑化学反应平衡的模型结果得出，式 (35b)、(36a) 和 (37a) 基于符号回归算法得出。通过对比热力学模型及式 (35)～

(37) 可知，当生成物摩尔数大于 0.2 mol 时，式 (35)～(37) 得出的 n_C、n_{H_2}、n_{O_2} 值与考虑反应平衡的热力学模型结果相对误差小于 8%。

确定 n_C、n_{H_2}、n_{O_2} 后，基于式 (32)～(34) 可得 H_2O、CO、CO_2 的摩尔数表达式：

$$n_{H_2O}/\mathrm{mol} = 2.5 - n_{H_2} \tag{38}$$

$$n_{CO_2}/\mathrm{mol} = \frac{3.90}{m/V} - 1 + n_C - n_{H_2O} - 2n_{O_2} \tag{39}$$

$$n_{CO}/\mathrm{mol} = -\frac{3.90}{m/V} + 8 - 2n_C + n_{H_2O} + 2n_{O_2} \tag{40}$$

受简化计算方法中自由基、NO 舍入误差和拟合误差的影响，式 (38)～(40) 的拟合精度较式 (35)～(37) 降低。其中，式 (38) 在 n_{H_2O} ＞0.7 mol 时与热力学模型结果的相对误差小于 15%，式 (39) 在 n_{CO_2} ＞0.5 mol 时与模型结果的相对误差小于 15%。式 (40) 计算的 n_{CO} 与热力学模型结果存在较大累积误差，进一步采用分段函数和符号回归对 n_{CO} 进行拟合：

$$n_{CO}/\mathrm{mol} = \begin{cases} 0 & 0.01\ \mathrm{kg/m^3} \leqslant m/V < 0.18\ \mathrm{kg/m^3} \\ \exp\left[1.97 - (2.39 \cdot m/V)^{-1.7}\right] & 0.18\ \mathrm{kg/m^3} \leqslant m/V < 3.85\ \mathrm{kg/m^3} \\ 7 & 3.85\ \mathrm{kg/m^3} \leqslant m/V \leqslant 10\ \mathrm{kg/m^3} \end{cases} \tag{41}$$

式 (41) 在 n_{CO} ＞0.25 mol 时与热力学模型结果的相对误差不大于 10%。

图 8 对比了热力学模型及简化方法得出的各生成物摩尔数。由图可知，在各公式的适用范围内，热力学模型与简化方法结果吻合良好。

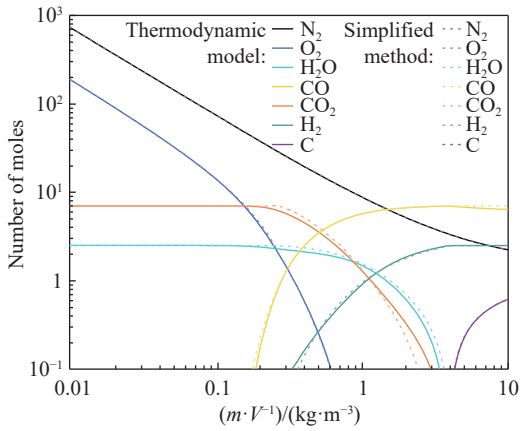


图 8　热力学模型及简化计算方法的各生成物摩尔数对比

Fig. 8　Comparison for moles of each product from the thermodynamic model and the simplified method

3.2　温　度

在热力学模型中，准静态温度 T_{ad} 需基于反应方程式及能量守恒迭代获得。为简化准静态温度的计算，采用符号回归方法对 T_{ad} 进行拟合：

$$T_{ad}/\mathrm{K} = 2\,541 + \frac{1\,045.5}{2.22^{m/V}} - \frac{3\,304.3}{292.3^{m/V}} \tag{42}$$

式 (42) 在 0.01 kg/m^3≤m/V≤10 kg/m^3 范围内与热力学模型结果的相对误差小于 3%。图 9 对比了热力学模型及简化方法得出的 T_{ad}，由图可知，式 (42) 与模型结果有较好的一致性。

3.3　压　力

为计算准静态压力，需计算反应结束后的气态产物所占空间体积 $V_{prod,gas}$ 和气态生成物摩尔数 n_{prod}。忽略生成物中固体碳所占体积，$V_{prod,gas}$ 可简化为：

$$V_{prod,gas}/\left(\mathrm{m^3 \cdot mol^{-1}}\right) \approx V_{reac} \approx \frac{M_{TNT}}{m/V} = \frac{0.227}{m/V} \tag{43}$$

对于 n_{prod}，其表达式可简化为：

$$n_{prod,\,gas}/mol \approx n_{CO} + n_{CO_2} + n_{H_2} + n_{H_2O} + n_{N_2} + n_{O_2} \approx \frac{7.34}{m/V} + 11 - n_C + n_{O_2} \tag{44}$$

因此基于 n_C 和 n_{O_2} 表达式，即可确定 n_{prod}。在得出 $V_{prod,gas}$、n_{prod} 和 T_{ad} 后，可由式 (13) 计算准静态压力，其计算结果在 0.01 kg/m^3≤m/V≤10 kg/m^3 范围内与热力学模型结果的相对误差小于 4%，与 UFC 规范曲线的相对误差小于 8%(图 10)。

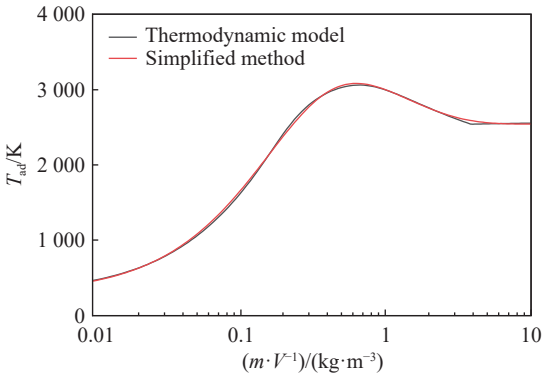


图 9　热力学模型及简化计算方法的准静态温度对比

Fig. 9　Comparison of the adiabatic combustion temperature from thermodynamic models and the simplified method

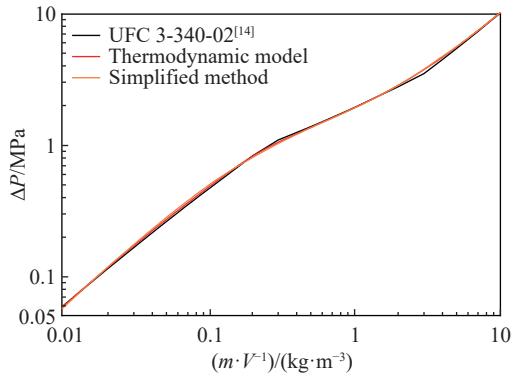


图 10　热力学模型及简化计算方法的准静态压力对比

Fig. 10　Comparison of the quasi-static pressure from thermodynamic models and the simplified method

4　结　论

本研究首先基于等容过程的能量守恒方程和固体碳析出现象修正了不考虑反应平衡的准静态压力热力学模型，然后基于统一的模型求解框架探讨了化学反应平衡对热力学模型计算结果的影响，并进一步提出了考虑反应平衡的 TNT 准静态阶段物质组分、温度和压力的简化计算方法，得出以下主要结论。

(1) 通过在不考虑反应平衡的热力学模型中引入等容过程的能量守恒方程和固体碳析出现象，有效提高了 $m/V\geqslant 0.371\ \mathrm{kg/m^3}$ 时模型的压力结果与 UFC 规范曲线的一致性，$m/V=0.371\ \mathrm{kg/m^3}$ 时模型与规范达到最大相对误差 16.5%。

(2) 在 $0.01\ \mathrm{kg/m^3}\leqslant m/V\leqslant 10\ \mathrm{kg/m^3}$ 范围内，反应平衡的引入对准静态压力结果造成的最大相对差异小于 20%。当 $m/V<0.1\ \mathrm{kg/m^3}$ 时，考虑及不考虑反应平衡的热力学模型得出的 n_{N_2}、n_{O_2}、n_{CO_2}、n_{H_2O} 相对偏差小于 2%，准静态温度偏差小于 0.5%。然而，当 $m/V>0.1\ \mathrm{kg/m^3}$ 时，CO_2 和 H_2O 的离解反应随着 m/V 的增大趋向于正向进行，使得反应平衡的引入增大了 CO 及 H_2 的摩尔数、降低了 CO_2 及 H_2O 的摩尔数，并使固体碳的生成点由 $0.371\ \mathrm{kg/m^3}$ 转变为 $3.850\ \mathrm{kg/m^3}$，准静态温度峰值由 3 578 K 降低为 3 060 K。因此，在计算 $m/V>0.1\ \mathrm{kg/m^3}$ 的 TNT 约束爆炸工况中与生成物组分和温度直接相关的物理量时，应采用考虑反应平衡的热力学模型。

(3) 基于热力学模型结果并结合符号回归算法所提出的物质组分、温度和压力简化计算方法与热力学模型结果相比，各物质组分的摩尔数在大于 0.7 mol 时的相对误差小于 15%，温度和压力的相对误差分别小于 3% 和 4%，与 UFC 规范相比压力的相对误差小于 8%。

值得注意的是，尽管现有研究对 TNT 约束爆炸的准静态压力开展大量试验测量，基于试验方法直接测量不同 m/V 及气体环境中发生 TNT 约束爆炸的物质组分、温度和单位质量炸药释能研究依然相对较少。因此，今后的研究应进一步开展不同 m/V 和气体环境中的约束爆炸试验，以验证基于充分完全反应假设的热力学模型在计算组分、温度等各物理量上的有效性和适用范围。

参考文献：

[1]　EDRI I, FELDGUN V R, KARINSKI Y S, et al. On blast pressure analysis due to a partially confined explosion: Ⅲ. Afterburning effect [J]. International Journal of Protective Structures, 2012, 3(3): 311–331. DOI: 10.1260/2041-4196.3.3.311.

[2]　KONG X S, ZHOU H, ZHENG C, et al. An experimental study on the mitigation effects of fine water mist on confined-blast loading and dynamic response of steel plates [J]. International Journal of Impact Engineering, 2019, 134: 103370. DOI: 10.1016/j.ijimpeng.2019.103370.

[3]　李营, 杜志鹏, 陈赶超, 等. 舰艇爆炸毁伤与防护若干关键问题研究进展 [J]. 中国舰船研究, 2024, 19(3): 3–60. DOI:

10.19693/j.issn.1673-3185.03930.

Li Y, DU Z P, CHEN G C, et al. Fundamental problems in blast-induced damage and protection of naval vessels: a state-of-the-art review [J]. Chinese Journal of Ship Research, 2024, 19(3): 3–60. DOI: 10.19693/j.issn.1673-3185.03930.

[4] 孔祥韶, 王子棠, 况正, 等. 密闭空间内爆炸载荷抑制效应实验研究 [J]. 爆炸与冲击, 2021, 41(6): 062901. DOI: 10.11883/bzycj-2020-0193.

KONG X S, WANG Z T, KUANG Z, et al. Experimental study on the mitigation effects of confined-blast loading [J]. Explosion and Shock Waves, 2021, 41(6): 062901. DOI: 10.11883/bzycj-2020-0193.

[5] GRISARO H Y. Pressure-Impulse diagrams for assessment of structural response due to a fully confined explosion [J]. Engineering Failure Analysis, 2023, 146: 107103. DOI: 10.1016/j.engfailanal.2023.107103.

[6] WEIBULL H R W. Pressures recorded in partially closed chambers at explosion of TNT charges [J]. Annals of the New York Academy of Sciences, 1968, 152(1): 357–361. DOI: 10.1111/j.1749-6632.1968.tb11987.x.

[7] ZHANG F, ANDERSON J, YOSHINAKA A. Post-detonation energy release from TNT-aluminum explosives [J]. AIP Conference Proceedings, 2007, 955(1): 885–888. DOI: 10.1063/1.2833268.

[8] 王等旺, 张德志, 李焰, 等. 爆炸容器内准静态气压实验研究 [J]. 兵工学报, 2012, 33(12): 1493–1497. DOI: 10.3969/j.issn.1000-1093.2012.12.014.

WANG D W, ZHANG D Z, LI Y, et al. Experiment investigation on quasi-static pressure in explosion containment vessels [J]. Acta Armamentarii, 2012, 33(12): 1493–1497. DOI: 10.3969/j.issn.1000-1093.2012.12.014.

[9] 张玉磊, 苏健军, 李芝绒, 等. TNT 内爆炸准静态压力特性 [J]. 爆炸与冲击, 2018, 38(6): 1429–1434. DOI: 10.11883/bzycj-2017-0170.

ZHANG Y L, SU J J, LI Z R, et al. Quasi-static pressure characteristic of TNT's internal explosion [J]. Explosion and Shock Waves, 2018, 38(6): 1429–1434. DOI: 10.11883/bzycj-2017-0170.

[10] 孔祥韶, 况正, 郑成, 等. 舱室密闭空间中爆炸载荷燃烧增强效应试验研究 [J]. 兵工学报, 2020, 41(1): 75–85. DOI: 10.3969/j.issn.1000-1093.2020.01.009.

KONG X S, KUANG Z, ZHENG C, et al. Experimental study of afterburning enhancement effect for blast load in confined compartment space [J]. Acta Armamentarii, 2020, 41(1): 75–85. DOI: 10.3969/j.issn.1000-1093.2020.01.009.

[11] 徐敬博. 舱室内爆载荷作用下结构动态响应相似规律研究 [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2019: 32–69. DOI: 10.27381/d.cnki.gwlgu.2019.001805.

XU J B. Study on similarity laws of dynamic response for structures under blast load in cabin [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2019: 32–69. DOI: 10.27381/d.cnki.gwlgu.2019.001805.

[12] 李营, 张磊, 杜志鹏, 等. 舱内爆炸准静态压力形成机理的研究 [J]. 中国造船, 2020, 61(2): 28–34. DOI: 10.3969/j.issn.1000-4882.2020.02.003.

LI Y, ZHANG L, DU Z P, et al. Theoretical and experimental study on formation of quasi-static pressure in internal blast [J]. Shipbuilding of China, 2020, 61(2): 28–34. DOI: 10.3969/j.issn.1000-4882.2020.02.003.

[13] ZHOU H, ZHENG C, YUE X S, et al. TNT equivalency method in confined space based on steel plate deformation [J]. International Journal of Impact Engineering, 2023, 178: 104587. DOI: 10.1016/j.ijimpeng.2023.104587.

[14] US Department of Defense. UFC 3-340-02 Structures to resist the effects of accidental explosions [S]. Washington: UFC, 2008.

[15] TYAS A, REAY J J, FAY S D, et al. Experimental studies of the effect of rapid afterburn on shock development of near-field explosions [J]. International Journal of Protective Structures, 2016, 7(3): 452–465. DOI: 10.1177/2041419616665931.

[16] FEDINA E, FUREBY C. Investigating ground effects on mixing and afterburning during a TNT explosion [J]. Shock Waves, 2013, 23(3): 251–261. DOI: 10.1007/s00193-012-0420-9.

[17] ZHOU H, YUE X S, ZHENG C, et al. Dynamic behavior of steel plates subjected to confined blast loading considering afterburning effect [J]. International Journal of Impact Engineering, 2024, 188: 104934. DOI: 10.1016/j.ijimpeng.2024.104934.

[18] KIM C K, MOON J G, LAI M C, et al. Afterburning of TNT explosive products in air with aluminum particles [C]// Proceedings of the 46th AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit. Reno: AIAA, 2008: 1029–1039. DOI: 10.2514/6.2008-1029.

[19] FARRIMOND D G, WOOLFORD S, BARR A D, et al. Experimental studies of confined detonations of plasticized high

explosives in inert and reactive atmospheres [J]. Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 2024, 480(2294): 20240061. DOI: 10.1098/rspa.2024.0061.

[20] CARLSON R W. Confinement of an explosion by a steel vessel: LA-390 [R]. Los Alamos: LANL, 1945.

[21] 刘文祥, 张德志, 钟方平, 等. 球形爆炸容器内炸药爆炸形成的准静态气体压力 [J]. 爆炸与冲击, 2018, 38(5): 1045–1050. DOI: 10.11883/bzycj-2017-0056.

LIU W X, ZHANG D Z, ZHONG F P, et al. Quasi-static gas pressure generated by explosive charge blasting in a spherical explosion containment vessel [J]. Explosion and Shock Waves, 2018, 38(5): 1045–1050. DOI: 10.11883/bzycj-2017-0056.

[22] FELDGUN V R, KARINSKI Y S, EDRI I, et al. Prediction of the quasi-static pressure in confined and partially confined explosions and its application to blast response simulation of flexible structures [J]. International Journal of Impact Engineering, 2016, 90: 46–60. DOI: 10.1016/j.ijimpeng.2015.12.001.

[23] KINNEY G F, SEWELL R G S, GRAHAM K J. Peak overpressures for internal blast: NWC TP 6089 [R]. California: Naval Weapons Center, 1979.

[24] 钟巍, 田宙, 赵阳. 考虑约束爆炸后产物发生化学反应的约束空间内准静态温度计算 [J]. 爆炸与冲击, 2015, 35(6): 777–784. DOI: 10.11883/1001-1455(2015)06-0777-08.

ZHONG W, TIAN Z, ZHAO Y. Calculation of the quasi-static temperature of confined explosions in consideration of the effect of the chemical reactions with detonation products [J]. Explosion and Shock Waves, 2015, 35(6): 777–784. DOI: 10.11883/1001-1455(2015)06-0777-08.

[25] 徐维铮, 吴卫国. 密闭空间内爆炸准静态压力理论计算研究 [J]. 中国舰船研究, 2019, 14(5): 124–130. DOI: 10.19693/j.issn.1673-3185.01368.

XU W Z, WU W G. Study on theoretical calculation of quasi-static pressure for explosion in confined space [J]. Chinese Journal of Ship Research, 2019, 14(5): 124–130. DOI: 10.19693/j.issn.1673-3185.01368.

[26] EDRI I E, GRISARO H Y, YANKELEVSKY D Z. TNT equivalency in an internal explosion event [J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 374: 248–257. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2019.04.043.

[27] 岳学森, 周沪, 孔祥韶, 等. 舱室内爆载荷燃烧增强效应试验及仿真研究 [J]. 中国舰船研究, 2023, 18(4): 223–232. DOI: 10.19693/j.issn.1673-3185.02708.

YUE X S, ZHOU H, KONG X S, et al. Experimental and simulation study of afterburning effect for blast load in confined cabin [J]. Chinese Journal of Ship Research, 2023, 18(4): 223–232. DOI: 10.19693/j.issn.1673-3185.02708.

[28] 岳学森. 舰船舱内爆炸载荷燃烧增强效应及抑制方法研究 [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2022. DOI: 10.27381/d.cnki.gwlgu.2022.001554.

YUE X S. Study on afterburning effect and mitigation method of blast load in confined cabin [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2022. DOI: 10.27381/d.cnki.gwlgu.2022.001554.

[29] Л. П. 奥尔连科. 爆炸物理学 (上册) [M]. 3 版. 孙承纬, 译. 北京: 科学出版社, 2011: 286–293.

ОРЛЕНКО Л П. Explosion physics [M]. 3rd ed. SUN C W, trans. Beijing: Science Press, 2011: 286–293.

[30] MANION J A. NIST chemical kinetics database [DB/OL]. [2024-10-14]. https://webbook.nist.gov/chemistry/name-ser/.

[31] BUNDY F P, BASSETT W A, WEATHERS M S, et al. The pressure-temperature phase and transformation diagram for carbon; updated through 1994 [J]. Carbon, 1996, 34(2): 141–153. DOI: 10.1016/0008-6223(96)00170-4.

[32] ORNELLAS D L. Calorimetric detemination of the heat and products of detonation for explosives: October 1961 to April 1982: UCRL-52821 [R]. California: Berkeley Lawrence Livermore Laboratory, 1982.

[33] 王中友, 李星翰, 甘云丹, 等. 爆热弹中产物组分演化的计算研究 [J]. 火炸药学报, 2022, 45(2): 229–242. DOI: 10.14077/j.issn.1007-7812.202112008.

WANG Z Y, LI X H, GAN Y D, et al. Study on thermodynamic evolution of detonation products in the detonation bomb test [J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2022, 45(2): 229–242. DOI: 10.14077/j.issn.1007-7812.202112008.

[34] 严传俊, 范玮. 燃烧学 [M]. 2 版. 西安: 西北工业大学出版社, 2005.

[35] ORNELLAS D L. The heat and products of detonation in a calorimeter of CNO, HNO, CHNF, CHNO, CHNOF, and CHNOSi explosives [J]. Combustion and Flame, 1974, 23(1): 37–46. DOI: 10.1016/S0010-2180(74)80025-8.

(责任编辑　王晓双)