

ОБОБЩЕННАЯ УДАРНАЯ АДИАБАТА КОНДЕНСИРОВАННЫХ ВЕЩЕСТВ

А. Н. Афанасенков, В. М. Богомолов, И. М. Воскобойников

(Москва)

Показано, что для предсказания ударной адиабаты любого вещества до степени сжатия, равной двум, достаточно знать начальные плотность и сжимаемость вещества. Обсуждается возможность априорного нахождения динамической адиабаты непористых смесей двух веществ, пористых образцов и растворов.

1. Индивидуальные вещества. При решении целого ряда научных и технических задач физики высоких давлений необходимо знание ударных адиабат конденсированных веществ. Экспериментальное определение адиабат столь трудоемко, а отношение числа изученных соединений к неизученным столь мало, что перспективной является любая попытка найти способ построения априори ударных адиабат с привлечением возможно меньшего объема сведений о начальном состоянии вещества. Один из таких способов следует из рассмотрения сжатия вещества в слабых ударных волнах, которые в первом приближении считаются изэнтропическими.

Выражение для скорости распространения слабой ударной волны может быть записано в виде

$$D = V_0 \left(\frac{p - p_0}{V_0 - V} \right)^{1/2} \approx \left[\left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_S + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 p}{\partial \rho^2} \right)_S \Delta \rho \right]^{1/2} \approx c_0 + Bu, \quad c = \left[\left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_S \right]^{1/2}$$

Здесь D — скорость ударной волны; u — скорость распространения вещества за фронтом волны; c — объемная скорость звука; p, ρ, s — давление, плотность и энтропия (индексы 0 относятся к начальному состоянию). Коэффициент B определяется как

$$B = \frac{1}{4} \left[2 + \rho \left(\frac{\partial^2 p}{\partial \rho^2} \right)_S \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_S^{-1} \right] = \frac{1}{2} \left[1 + \left(\frac{\partial \ln c}{\partial \ln \rho} \right)_S \right] \quad (1.2)$$

Анализ, проведенный авторами на основании данных ультразвуковых исследований, показал, что значение коэффициента B при $V \rightarrow V_0$ для большинства металлов, исключая щелочные, и солей близко к 1.5, а для органических жидкостей — к 2.0.

Таким образом, начальные участки ударных адиабат для всех веществ, принадлежащих к данной группе, в безразмерных координатах $\theta = D / c_0$, $\mu = u / c_0$ должны совпадать. Формальное построение реальных ударных адиабат в координатах θ, μ [1,2] показало, что указанная закономерность (совпадение ударных адиабат веществ, относящихся к определенной группе) соблюдается практически во всем диапазоне исследованных давлений¹.

Полученные в [1,2] зависимости θ (μ) допускают аналитическое представление в виде

$$\theta = 1 + 1.5\mu - 0.05\mu^2 \quad \text{или} \quad D = c_0 + 1.5u - 0.05 u^2 / c_0 \quad (1.3)$$

для неорганических солей и металлов (за исключением щелочных) и

$$\theta = 1 + 2.0\mu - 0.1\mu^2 \quad \text{или} \quad D = c_0 + 2.0u - 0.1 u^2 / c_0 \quad (1.4)$$

для органических жидкостей.

Подобное рассмотрение экспериментальных данных для щелочных металлов [3,4] приводит к выражению

$$\theta = 1 + 1.1\mu + 0.04\mu^2 \quad \text{или} \quad D = c_0 + 1.1u + 0.04u^2/c_0 \quad (1.5)$$

Итак, если известна скорость звука c_0 в веществе, то ударная адиабата может быть построена априори по соотношениям (1.2—1.5). В качестве примера на фиг. 1 сплошными линиями нанесены вычисленные зависимости $D(u)$ для меди (Cu, $c_0 = 3.98$ км/сек [5]), олова (Sn, $c_0 = 2.76$ км/сек [5]), четыреххлористого углерода (CCl₄, $c_0 = 0.938$ км/сек [6]) и бензола (C₆H₆, $c_0 = 1.326$ км/сек [6]), а также опытные данные из ряда работ

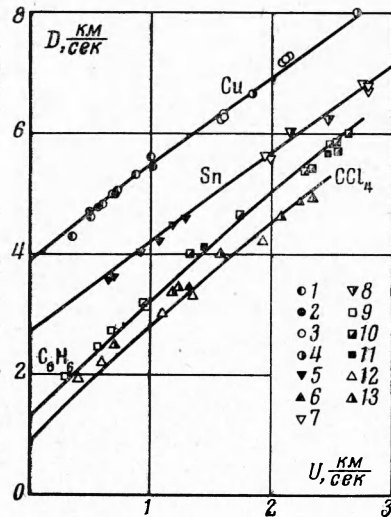
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
[7]	[8]	[5]	[9]	[8]	[10]	[5]	[11]	[12]	[13]	[10]	[12]	[13]

¹ Степень сжатия $\sigma = \rho / \rho_0$ для большинства веществ при достигнутых давлениях не превышает двух. Вещества, претерпевающие при ударном сжатии фазовые переходы, не рассматривались.

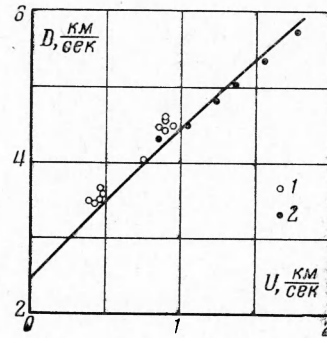
Из графиков видно, что экспериментальные данные различных авторов для каждого вещества тесно группируются около расчетной кривой.

Скорость звука c_0 для твердых веществ можно определить из данных по изотермической сжимаемости вещества или через модули упругости и сдвига. Для большинства органических жидкостей и монокристаллов значение c_0 может быть рассчитано по правилу Рао [14,2] (на основании знания лишь структурной формулы соединения и его начальной плотности).

В практических расчетах нередко возникает необходимость построения ударных адиабат смесей двух или более веществ. Рассмотрим следующие случаи.



Фиг. 1



Фиг. 2

2. Смесь двух конденсированных веществ. Ударная адиабата непористой смеси двух твердых (или жидкого и твердого) веществ может быть построена в следующих предположениях; а) давление в обеих компонентах на фронте волны одинаково, б) удельный объем каждой компоненты при данном давлении удовлетворяет уравнению ее ударной адиабаты [15]. Последнее предположение связано с допущением об отсутствии теплообмена между компонентами. Тогда выражение для удельного объема смеси V_{12} можно записать в виде

$$V_{012} = \alpha V_{01} + (1 - \alpha)V_{02} \quad (2.1)$$

в начальном состоянии и

$$V_{12} = \alpha V_1 + (1 - \alpha)V_2 \quad (2.2)$$

на фронте ударной волны, где индекс 1 относится к первой компоненте, индекс 2 — к второй, α — весовая доля первой компоненты. Равенство давлений означает

$$p_{12} = p_1 = p_2 \quad (2.3)$$

Применяя известное соотношение теории ударных волн

$$u^2 = p(V_0 - V) \quad (2.4)$$

к смеси и к каждой компоненте в отдельности, будем иметь с учетом уравнений (2.1), (2.2)

$$V_{012} - V_{12} = \frac{u_{12}^2}{p} = \alpha(V_{01} - V_1) + (1 - \alpha)(V_{02} - V_2) = \alpha \frac{u_1^2}{p} + (1 - \alpha) \frac{u_2^2}{p} \quad (2.5)$$

или

$$u_{12}^2 = \alpha u_1^2 + (1 - \alpha)u_2^2$$

Зная ударные адиабаты компонент, с помощью последнего выражения можно построить ударную адиабату смеси. В качестве примера на фиг. 2 сплошной кривой показана рассчитанная ударная адиабата смеси тринитротолуола (тротила) с циклотриметилтринитроамином (гексогеном) 40/60 по весу с $\rho_0 = 1.72 \text{ г/см}^3$ и экспериментальные данные 1 [16], 2 [17].

Ударная адиабата тротила с $\rho_0 = 1.65 \text{ г/см}^3$ и гексогена с $\rho_0 = 1.80 \text{ г/см}^3$ записались (из (1.4)) соответственно в виде

$$D = 2.2 + 2u - 0.046u^2, \quad D = 2.64 + 2u - 0.038u^2 \quad (2.6)$$

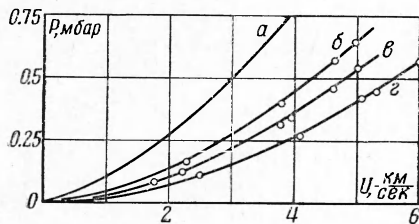
Значения скоростей звука в тротиле и гексогене (2.2 и 2.64 км/сек) были рассчитаны по правилу Рао. Они хорошо согласуются с значениями c_0 , извлеченными из данных по изотермической сжимаемости этих веществ при плотности, близкой к максимальной (для тротила $c_0 = 2.2$ км/сек при $\rho_0 = 1.63$ г/см³, для гексогена $c_0 = 2.65$ км/сек при $\rho_0 = 1.8$ г/см³ [2]).

Как видно, совпадение результатов расчета и эксперимента достаточно хорошее.

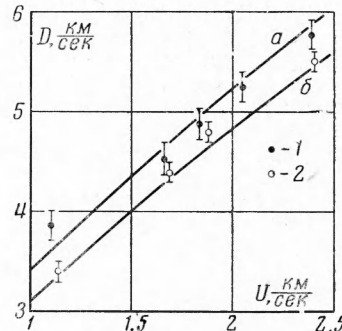
3. Пористое вещество. Совокупность экспериментальных данных об ударном сжатии пористых веществ может быть описана в предположении, что сплошное вещество в пористом образце сжимается так же, как и в монолите, а объем полостей за фронтом ударной волны уменьшается в семь раз. Расчетная формула для эффективной массовой скорости за фронтом волны (u_*) в пористом веществе имеет вид

$$u_*^2 = u_1^2 \left[1 + 0.857 \left(\frac{\rho_{01}}{\rho_{0*}} - 1 \right) \frac{P_1}{\rho_0 u_1^2} \right] \quad (3.1)$$

Здесь $p_1 = p_*$, индекс 1 относится к сплошному веществу, индекс * — к пористому. Сравнение результатов расчета и эксперимента в случае хлористого натрия разной начальной плотности приведено на фиг. 3. Кривые *a*, *б*, *в*, *г* соответствуют начальным плотностям образцов 2.16 (монокристалла), 1.43, 1.23 и 1.0 г/см³. Экспериментальные данные взяты из [18].



Фиг. 3



Фиг. 4

Наблюдаемые в опытах скорости распространения волновых возмущений в пористом образце могут быть также рассчитаны по формуле

$$\frac{\rho_0}{D_*} = \frac{\rho_0 - \rho_{0*}}{D_1} + \frac{\rho_{0*}}{2u_1} \quad (3.2)$$

предложенной в [19].

4. Растворы. Если смесь двух твердых веществ представляет собой гетерогенную систему, где каждая компонента находится в виде небольших частичек, размером порядка 10 мк (редко 1 мк) и выше, то смесь двух взаиморастворяющихся жидкостей — гомогенную систему с молекулярным перемешиванием компонент. Ввиду этого раствор всегда рассматривается как некоторое новое жидкое вещество. Естественно считать, что динамическая сжимаемость раствора описывается обобщенной ударной адиабатой жидкостей (уравнение (1.4)). Тогда для построения ударной адиабаты раствора достаточно знать значение скорости звука в нем. Значение c_0 в растворе в случае отсутствия опытных данных может быть рассчитано по ряду эмпирических зависимостей. Например, когда известны скорости звука отдельных компонент, то можно пользоваться формулой, рекомендуемой в [20]

$$c_{012} = c_{01} c_{02} \frac{\alpha \rho_{02} + (1 - \alpha) \rho_{01}}{\alpha \rho_{02} c_{02} + (1 - \alpha) \rho_{01} c_{01}} \quad (4.1)$$

где α — весовая доля первой компоненты.

Если скорости звука компонент неизвестны, то значение c_0 в растворе (т. е. c_{012}) может быть рассчитано по правилу Рао, которое в случае смеси двух жидкостей записывается в виде [21]

$$c_{012}^{1/3} = (n_1 R_1 + n_2 R_2) \left(\frac{n_1 M_1}{\rho_{01}} + \frac{n_2 M_2}{\rho_{02}} \right)^{-1} \quad (4.2)$$

Здесь n_1 и n_2 , M_1 и M_2 , R_1 и R_2 — мольные доли, молекулярные веса и так называемые молекулярные скорости звука первой и второй компоненты соответственно. Значение R для каждой компоненты вычисляется по формуле $R = \sum_i a_i k_i$, где

k_i — число химических связей данного вида в веществе, a_i — инкремент связи данного вида. Величины a_i для большинства химических связей затабулированы [2,6]. Отличие рассчитанных значений скоростей звука от экспериментальных для бинарных растворов нормальных или слабоассоциированных жидкостей составляет не более 1%, а в случае сильноассоциированных жидкостей (например, водные растворы) — не более 10%.

Для проверки правильности применения обобщенной ударной адиабаты жидкостей для построения ударных адиабат растворов были экспериментально определены ударные адиабаты двух смесей: воды с ацетоном 50/50 ($\rho_0 = 0.876 \text{ г/см}^3$) и бензола с четыреххлористым углеродом 60/40 ($\rho_0 = 1.07 \text{ г/см}^3$). Для снятия ударных адиабат использовался метод отражения, подробно описанный в работах [6,8,9 и др.]. На фиг. 4 приведены результаты эксперимента и рассчитанные по уравнению (1.4) ударные адиабаты исследованных смесей. Кривая *a* и точки 1 относятся к раствору воды с ацетоном, кривая *b* и точки 2 — к раствору бензола с четыреххлористым углеродом. Каждая точка — среднее из пяти опытов: отклонение от среднего не превышает 150 м/сек. Скорость звука в смеси воды с ацетоном равна 1.5 км/сек [22], а в смеси бензола с четыреххлористым углеродом — 1.16 км/сек [23], так что их ударные адиабаты имеют вид

$$D = 1.5 + 2u - 0.07u^2, \quad D = 1.16 + 2u - 0.085u^2 \quad (4.3)$$

Как видно, и в этом случае результаты расчета и эксперимента хорошо совпадают. Несколько худшее, но вполне удовлетворительное согласие опытных данных [24] и результатов расчета наблюдается и в случае растворов нитрометана с ацетоном.

Таким образом, для индивидуальных твердых и жидких веществ, для смесей двух твердых или двух жидких веществ и для пористых веществ, не испытывающих фазовых превращений при ударном сжатии, ударная адиабата может быть построена из обобщенной априори без проведения эксперимента. Для этого достаточно знать начальное значение объемной скорости звука в сплошном веществе.

Поступила 20 XI 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Гоголев В. М., Мыркин В. Г., Яблокова Г. И. Приближенное уравнение состояния твердых тел. ПМТФ, 1963, т. 5, стр. 93.
2. Афанасенков А. Н., Богомолов В. М., Воскобойников И. М. Обобщенная ударная адиабата органических жидкостей. Физика горения и взрыва, 1967, т. 4, стр. 585.
3. Rice M. H. Pressure-volume relations for the alkali metals from shock-wave measurements. J. Phys. Chem. Solids, 1965, vol. 26, No. 3, p. 483.
4. Баканова А. А., Дудолов И. П., Трунин Р. Ф. Сжатие щелочных металлов сильными ударными волнами. Физика твердого тела, 1965, т. 7, № 6, стр. 1615.
5. McQueen R. J., Marsh S. P. Equation of state for Nineteen metallic elements from shock-wave Measurements to two megabars. J. Appl. Phys., 1960, vol. 31, No. 7, p. 1253.
6. Бергман Л. Ультразвук. М., Изд-во иностр. лит., 1957.
7. Илюхин В. С., Похил П. Ф., Розанов О. К., Шведова Н. С. Измерение ударных адиабат литого тротила, кристаллического гексогена и нитрометана. Докл. АН СССР, 1960, т. 131, № 4, стр. 793.
8. Walsh J. M., Rice M. H., McQueen R. J., Yarger F. L. Shock wave compressions of twenty seven metals. Equation of State of Metals. Phys. Rev., 1957, vol. 108, No. 2, p. 196.
9. Альтшулер Л. В., Кормерс Б., Баканова А. А., Трунин Р. Ф. Уравнения состояния алюминия, меди и свинца для области высоких давлений. ЖЭТФ, 1960, т. 38, № 3, стр. 790.
10. Walsh J. M., Rice M. H. Dynamic compression of liquids from measurements on strong shock waves. J. Chem. Phys., 1957, vol. 26, No. 4, p. 817.
11. Альтшулер Л. В., Баканова А. А., Трунин Р. Ф. Ударные адиабаты и нулевые изотермы семи металлов при высоких давлениях. ЖЭТФ, 1962, т. 42, № 1, стр. 91.
12. Cook M. A., Rogers L. A. Compressibility of solids and liquids at high pressures. J. Appl. Phys., 1963, vol. 34, No. 8, p. 2330.
13. Van Thiel M. Compendium of shock wave data. Univ. California, Livermore, 1966.
14. Rao R. Velocity of sound in liquids and chemical constitution. J. Chem. Phys., 1941, vol. 9, No. 9, p. 682.

15. Дремин А. Н., Карпучин И. А. Метод определения ударных адиабат дисперсных веществ, ПМТФ, 1960, т. 3 стр. 184.
16. Coleburn N. L., Lidiard T. P. Hugoniot equation of state of several unreacted explosives. J. Chem Phys., 1966, vol. 44. No. 5, p. 1929.
17. Boyle V. H., Jameson R. L., Allison F. E. Pressure measurements during shock initiation of composition B. X. Sympos. (Internat.) on Combustion, 1965, Pittsburg, Pennsylvania.
18. Корнер С. Б., Сеницин М. В., Фунтиков А. И., Урлин В. Д., Блинов А. В. Исследование сжимаемости пяти ионных соединений до давлений 5 мбар. ЖЭТФ, 1964, т. 47, № 4 (10), стр. 1202.
19. Thouvenin J. Effect of a shock wave on a porous solid. IV Sympos. (Internat.) on Detonation. Oct. 12—15, 1965, US Naval Ordnance Laboratory, White Oak, Maryland.
20. Natta J., Vassareda M. Sulla velocita di propagazione degli ultrasuoni nelle miscele ideali. Atti Accad. Nazionale di Lincei Roma, 1948, No. 4, p. 360.
21. Nomoto O. Empirical formula for sound velocity in liquid mixtures. J. Phys., Soc. Japan, 1958, vol. 13, No. 12, p. 1528.
22. Михайлов И. Г. Скорость ультразвука в водных смесях некоторых органических жидкостей. Докл. АН СССР, 1941, т. 31, стр. 324.
23. Ноздрев В. Ф. Применение ультразвука в молекулярной физике. М., Физматгиз, 1958, стр. 385.
24. Дремин А. Н., Розанов О. К. Измерение ударных адиабат смесей нитрометана с ацетоном. Изв. АН СССР, Сер. хим. наук, 1964, т. 8, стр. 1513.

О ВЛИЯНИИ НЕОДНОРОДНОСТЕЙ ВО ВЗРЫВЧАТОМ ВЕЩЕСТВЕ НА ВЕЛИЧИНУ КРИТИЧЕСКОГО ДИАМЕТРА ДЕТОНАЦИИ

С. С. Рыбанин

(Москва)

Проведен теоретический анализ влияния неоднородностей во взрывчатом веществе (ВВ) на величину критического диаметра детонации. В предположении, что неоднородности являются очагами возникновения химической реакции за фронтом детонации, получена формула для определения критического диаметра в зависимости от концентрации и размера неоднородностей. Показано, что в случае, когда неоднородности представляют собой частицы инертного вещества (ИВ), добавляемые в ВВ, зависимость критического диаметра от весовой доли и размера частиц ИВ может иметь минимум. Результаты теоретического анализа качественно согласуются с экспериментальными данными.

Как известно, неоднородности в заряде взрывчатого вещества (ВВ) могут оказывать существенное влияние на свойства детонации. Так, например, в работе [1] было получено, что введение во взрывчатое вещество неорганических добавок (CaCO_3 , PbO , W и др.) заметно (в отдельных случаях почти в два раза) уменьшает величину критического диаметра d_* . Для объяснения этого явления авторами [1] был предложен следующий механизм протекания химической реакции в детонационной волне, распространяющейся по заряду ВВ с добавками ИВ. (Вещество будем считать инертным, если тепловыделение в результате химической реакции его со взрывчатым веществом или его разложения происходит за плоскостью Чепмена — Жуге.) В детонационной волне (фиг. 1) химическая реакция инициируется в отдельных очагах — «горячих точках» b , возникающих за фронтом детонации a вследствие взаимодействия ударносжатого ВВ и частиц ИВ. Затем реакция распространяется на прилегающие слои ВВ f и в плоскости Чепмена — Жуге g заканчивается.

В соответствии с этим время горения τ_c складывается из двух частей: времени развития реакции в очаге воспламенения (времени индукции) τ_i и времени распространения реакции из очагов воспламенения до полного завершения горения τ_r .

$$\tau_c = \tau_i + \tau_r \quad (1)$$

Добавка частиц ИВ может существенно сократить время реакции τ_c , поэтому критический диаметр ВВ с добавкой частиц ИВ может оказаться меньше критического диаметра чистого ВВ, поскольку $d_* \sim \tau_c$.