

принципе активная среда в сероуглеродном пламени существует и при давлениях порядка 0,1 атм. Эти результаты подтверждаются также спектрами молекул CO, снятыми в основном тоне.

Поступила в редакцию 21/VI 1983

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Химические лазеры/Под ред. Р. Гросса, Дж. Ботта. М.: Мир, 1980.
2. В. А. Дудкин, В. Б. Либрович, В. Б. Рухин. ФГВ, 1975, 11, 6, 593.
3. G. Hancock, I. W. M. Smith. Chem. Phys. Lett., 1969, 3, 8, 573.
4. G. Hancock, G. Morley, I. W. M. Smith. Chem. Phys. Lett., 1971, 12, 1, 193.
5. R. D. Suart, S. J. Arnold, G. H. Kimbell. Chem. Phys. Lett., 1970, 7, 3, 337.
6. В. А. Дудкин. ЖПС, 1979, 31, 3, 457.
7. В. А. Дудкин, С. П. Санников. ЖПС, 1982, 36, 5, 780.
8. G. Hancock, I. W. M. Smith. Appl. Opt., 1971, 10, 1827.

### УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ПРОДУКТОВ ВЗРЫВА КОНДЕНСИРОВАННЫХ ВВ

*В. Н. Зубарев, А. А. Евстигнеев*

*(Москва)*

#### Введение

В монографиях [1—5], сборниках и обзорных статьях [6—8] по детонации конденсированных ВВ неизбежно затрагивается вопрос об уравнениях состояния продуктов взрыва (ПВ). Это естественно, поскольку исследование термодинамических свойств ПВ — неотъемлемая часть изучения детонационного процесса.

Рассмотрение уравнений состояния ПВ изолированно от детонации, по существу, представляет собой ряд сложных задач из обширной области исследований свойств газов при высоких плотностях и температурах (см., например, [9]). В то же время специфические особенности этих уравнений, обусловленные вполне определенной областью давлений и температур, химическими реакциями, а также особенности методов исследования позволяют отдельно рассматривать задачи, возникающие в связи с изучением свойств ПВ, привлекая лишь общие выводы из молекулярной теории жидкого и газообразного состояний.

Продукты взрыва за фронтом детонационных волн в конденсированных ВВ представляют собой смесь плотных газов, способных к химическим реакциям. При возникающих в условиях детонации температурах и давлениях существенно тепловое движение молекул ПВ и их упругое взаимодействие. Составляющие давления и энергии, соответствующие этим факторам, при детонации плотных ВВ могут быть одного порядка, и при построении уравнений состояния ПВ необходимо учитывать обе составляющие.

В диапазоне плотности ПВ  $\rho_0 = 1 \div 3$  г/см<sup>3</sup>, характерном для детонационных волн в конденсированных ВВ, рассмотрение уравнений состояния ПВ наиболее сложно. Если принять энергию, выделяющуюся при химическом разложении ВВ,  $\sim 6$  кДж/г, а коэффициент Грюнайзера ПВ  $\gamma = 0,7$  (ТНТ), то давление, обусловленное тепловым движением, равно  $4 \div 13$  ГПа. При теплоемкости ПВ  $\sim 2$  Дж/г температура составляет  $3 \cdot 10^3$  К. В то же время, при  $\rho_0 = 1 \div 2$  г/см<sup>3</sup> давление за фронтом детонационных волн (10—40 ГПа) в  $2 \div 3$  раза превосходит тепловое.

Эти простые оценки показывают, что при выборе модели уравнения состояния плотных реагирующих газов в области детонационных давлений нельзя пренебрегать ни упругим взаимодействием, ни тепловым движением молекул ПВ. Понимание необходимости учета обоих факто-

Т а б л и ц а 1

Параметры детонации тэна ( $\rho_0 = 1,6 \text{ г/см}^3$ )

$D$ , км/с	$p$ , ГПа	$n$	$T \cdot 10^{-3}$ , К	Тип уравнения	Источник
8,15	20,6	4,16	—	Коволюм	[45]
7,90	26,3	2,79	6,67		[46]
7,72	22,5	3,24	5,70		[47]
7,92	22,0	3,56	5,28		[48]
7,65	21,8	3,26	3,63		[49]
8,04	24,7	3,20	—	Твердое тело	[23]
7,88	26,5	2,75	—		[1]
7,73	24,1	2,96	2,21	Интерполяция	[50]
7,63	24,8	2,71	1,07		[51]
7,90	23,7	3,07	3,35		[52]
7,82	26,0	2,75	4,2	Эксперимент	—
			5,8		

ров находит выражение в формах уравнений, предложенных для описания ПВ за фронтом детонационных волн конденсированных ВВ.

Наиболее интенсивно поиски рациональных форм уравнений состояния ПВ велись в 40—50 гг. Единственной надежно измеряемой характеристикой была скорость детонации  $D$  и ее зависимость от начальной плотности ВВ. Использование этих экспериментальных сведений о детонации и тех или иных представлений об уравнениях состояния ПВ позволило определить давление, температуру и другие характеристики детонационных волн. Небольшая выборка из работ того времени дана в табл. 1, где представлены разные подходы к построению уравнений состояния ПВ: основанные на моделях реального газа (коволюмные уравнения) и конденсированного состояния, а также варианты, совмещающие эти два крайних подхода (интерполяционные уравнения). Из табл. 1 видно, что выбор формы уравнения сильно влияет на расчетные давления детонации (отличие от экспериментальных значений до 30%) и особенно на расчетные температуры (различие в несколько раз).

Для расчета параметров детонации необходимо уравнение состояния в довольно ограниченной области давлений и температур. Решение других задач, таких как разгон пластин, взрыв в грунте, взрывное упрочнение и т. д., требует знания уравнения состояния в значительно более широком интервале давлений — от  $\sim 100$  ГПа (отражение детонационных волн от жестких преград, пересжатые детонационные волны) до  $\sim 10$  кПа.

Ввиду большого количества предложенных к настоящему времени уравнений состояния ПВ, в обзоре дается лишь общая характеристика представлений, исходя из которых определяется его форма и входящие в него константы.

### Измерения детонационных параметров и уравнения состояния ПВ

Постановка задачи предполагает возможность получения однозначной связи между термодинамическими величинами. Вообще говоря, это возможно в двух предельных случаях: когда время химических реакций ( $\tau_x$ ) либо много больше (замороженный состав), либо много меньше (равновесный состав ПВ) характерного времени расширения ПВ ( $\tau$ ).

Более правдоподобно принять условие химического равновесия, т. е.  $\tau_x \ll \tau$ , поскольку в условиях, создаваемых детонационной волной, проис-

ходит очень быстрое разложение ВВ (что и обуславливает существование высокоскоростных режимов детонации). Поэтому нет оснований считать, что по крайней мере на начальных стадиях расширения ПВ взаимные превращения компонентов ПВ будут происходить с меньшей скоростью.

Очевидно, что предположение о полной термодинамической равновесности ПВ всюду за фронтом детонационной волны несовместимо с существованием зоны неравновесных состояний, в которой происходит разложение исходного ВВ. Таким образом, предположение о равновесности ПВ за фронтом приводит к модели, в которой химическая зона (неравновесные состояния) включается во фронт волны<sup>1</sup>. Поскольку последний можно рассматривать в соответствующем пространственном и временном масштабе как разрыв, задача определения течения за фронтом детонационной волны при заданных начальных и граничных условиях однозначно решается, если задано уравнение состояния ПВ.

Именно такая связь между уравнением состояния и структурой детонационных волн широко используется при интерпретации исходных экспериментальных данных, построении расчетных алгоритмов и т. д. Естественно, что при ощутимых проявлениях неравновесности ПВ исчезает однозначность перехода от уравнения состояния ПВ к детонационным свойствам.

Разработанные к настоящему времени экспериментальные методы позволяют не только определить параметры на фронте детонационной волны, но и распределение давлений, массовых скоростей и плотностей на значительном удалении от фронта ДВ. Эта экспериментальная информация может быть использована как для прямого перехода к адиабатам расширения ПВ [11] или для определения некоторых параметров, характеризующих эти адиабаты, так и для контроля и проверки модельных представлений об уравнении состояния [12].

Характеристики ДВ, через которые в конечном счете выражаются исходные и экспериментальные данные: давление  $p$  и массовая скорость  $u$  на фронте ДВ, скорость детонационной волны приписываются устанавливаемому режиму детонации. В то же время экспериментально это утверждение, как правило, в каждом отдельном случае не проверяется и в целом выполняется, по-видимому, с точностью  $\pm 10\%$  (по давлениям). Это иллюстрируется рис. 1, где показано взаимное расположение различных зависимостей в координатах  $p-v$  для ТНТ и нанесены экспериментальные данные, полученные разными авторами [13].

Значительные расхождения в регистрируемых давлениях на фронте ДВ понижают точность определения уравнения состояния, в частности адиабат расширения ПВ, но благодаря условию касания [1], эта неопределенность невелика. В области давлений  $\sim 20$  ГПа, несмотря на большой разброс в давлениях, неопределенность нахождения удельных объемов составляет  $\sim 1\%$ , по давлениям отклонения от усредненной адиабаты  $\sim 3\%$ .

Длительный период данные о давлениях на фронте ДВ и сведения об уравнении состояния ПВ извлекались из зависимостей скорости детонации от начальной плотности ВВ. Надежное определение опытным путем давлений за фронтом ДВ впервые проведено методом преград независимо в работах [7] и [14]. Впоследствии этот метод использовался для определения детонационных характеристик многих ВВ [15—19].

Ценные данные могут быть получены из соотношения, выведенного в работах [4, 20], которое связывает производные на фронте ДВ в установившемся детонационном режиме

$$2 \frac{n_s}{\gamma} - 1 = \frac{n_s + 1}{n_s - 1 - 2\alpha}. \quad (1)$$

<sup>1</sup> В работе [10] эта модель ДВ названа моделью Чепмена — Жуге.

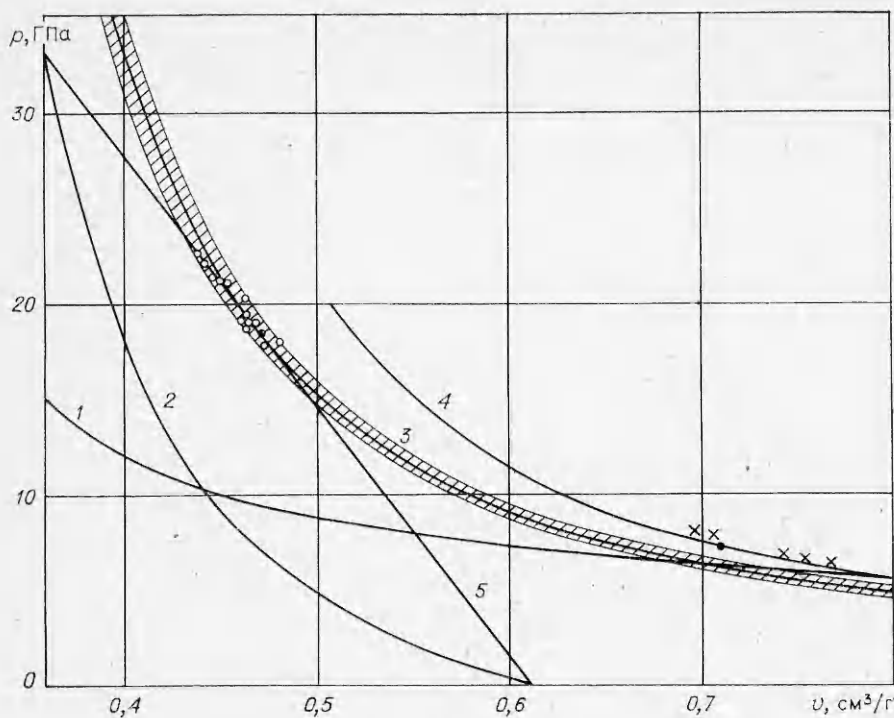


Рис. 1.  $p-v$ -диаграмма кривых расширения ПВ ТНТ.

Расчетные ударные адиабаты ПВ: 1 — тепловая составляющая давления ПВ, 2 — ударная адиабата неразложившегося ВВ, 3 —  $\rho_0 = 1,63$  г/см<sup>3</sup>, 4 —  $\rho_0 = 1,0$  г/см<sup>3</sup>, 5 — прямая Михельсона;  $\odot$ ,  $\times$  — экспериментальные параметры фронта ДВ;  $\bullet$  — расчетные параметры фронта ДВ, штриховкой показана неопределенность в положении ударной адиабаты ПВ.

По известным из эксперимента  $n_s \approx 3$  и  $\alpha \approx 0,7$  из (1) можно заключить, что при плотностях продуктов взрыва  $\sim 2$  г/см<sup>3</sup>  $\gamma \approx 0,7$ .

В [4, 21] получено соотношение, учитывающее возможность изменения теплоты взрыва ( $Q_v$ )

$$2n_s/\gamma - 1 = 2(n_s + 1)^2/\beta, \quad (2)$$

где  $\beta = (\partial D^2/\partial Q_v)_{\rho_0}$ .

Из (1) и (2), зная зависимость скорости детонации от начальной плотности ВВ и теплоты взрыва, можно определить изоэнтропический показатель

$$n_s = \alpha + \sqrt{(1 + \alpha)^2 + \beta/2}, \quad (3)$$

а следовательно, и параметры фронта ДВ в установившемся режиме (при известном значении  $D$ ):  $p_{\Phi} = \rho_0 D^2/(n_s + 1)$ ,  $u_{\Phi} = D/(n_s + 1)$ .

По соотношению (3), обобщающему (1) и (2), предложено контролировать справедливость принятых моделей детонации, изучая зависимость  $D(\rho_0, Q)$ . Проведение этой работы [22] определило (на конкретных примерах ТНТ и НМ) пределы применимости общепринятых моделей детонации для описания реального процесса.

Особое место при исследовании уравнений состояния ИВ занимают их адиабаты расширения. При измерении давления за фронтом детонационной волны благодаря условию касания определяется не только точка в плоскости  $p-v$ , но и изоэнтропическая производная, которая в точке Жуге является общей для адиабат расширения, ударной и повторного ударного сжатия.

Экспериментальные адиабаты расширения ПВ исследовались методом отражения детонационных волн от преград различной жесткости. Этот способ использовался в диапазоне давлений от 0,1 до 50 ГПа. Измерение скоростей разлета в инертные газы (Ar, Xe), находящиеся при давлении до 10 МПа [15], позволило получить равномерный спектр экс-

Таблица 2

Уравнения состояния ПВ в форме (5)

ВВ	Параметры детонации			Коэффициенты уравнения состояния ПВ					
	$\rho_0$ , г/см <sup>3</sup>	$D$ , км/с	$p$ , ГПа	$A$ , ГПа	$B$ , ГПа	$C$ , ГПа	$R_1$	$R_2$	$w$
Тротил *	1,630	6,93	21,0	373,8	3,747	0,734	4,15	0,90	0,35
Октоген *	1,891	9,11	42,0	778,3	7,071	0,643	4,20	1,00	0,30
ТЭн *	1,770	8,30	33,5	617,0	16,926	0,699	4,40	1,20	0,25

\* По данным [24].

периментальных точек при изменениях давления ПВ приблизительно в 1000 раз.

На начальном этапе исследований уравнения состояния ПВ принимались в виде  $p = p(\rho, T)$ . В этом виде их можно, хотя и довольно условно, разделить на две группы: 1) уравнения по форме совпадающие или близкие к обычно применяемым к реальным газам и 2) используемые для описания термодинамических свойств конденсированных сред. Для первого типа уравнений характерно обращение в нуль давления при  $T \rightarrow 0$ . Тем самым приписывается главная роль тепловому движению молекул ПВ.

После установления факта, что уравнение состояния идеального газа неприменимо для описания ПВ в области давлений детонации конденсированных ВВ, на ранней стадии исследования взрывов делались попытки использовать соотношение для реальных газов (ковольные уравнения), учитывающие конечный объем молекул газа. В этих работах выяснено, что для согласования с экспериментальными зависимостями  $D(\rho_0)$  необходимо считать коволюм зависящим от плотности ПВ [2]. Для расчета детонационных параметров более широко, чем коволюмное, применялось уравнение состояния в виде вириального разложения в различных предположениях относительно вириальных коэффициентов. При сильно различающихся калорийностях или составах ПВ высокой плотности неизбежно должны возникать трудности, связанные с физической неоправданностью таких уравнений, указанной в [23].

В основополагающей работе другого направления [23] принято, что характер теплового движения молекул ПВ в состояниях, реализующихся во фронте детонационной волны в конденсированных ВВ, ближе к колебательным движениям, а не к свободному перемещению частиц в разреженных газах. Поэтому и форма уравнения состояния ПВ должна быть ближе к таковой для конденсированных сред, чем для идеального газа. Делались неоднократные попытки описать продукты взрыва интерполяционными уравнениями состояния, при составлении которых использовались разные предположения о потенциалах взаимодействия молекул ПВ.

Рассмотренные выше термические уравнения недостаточны для расчета всех термодинамических характеристик. Для полного термодинамического описания однородной равновесной системы необходимо знание одного из потенциалов в собственных переменных, например, внутренней энергии  $E = E(v, s)$  ( $s$  — энтропия), или свободной энергии  $F = F(v, T)$ . Полнота описания будет также обеспечена, если в дополнение к термическому уравнению состояния  $p = p(\rho, T)$  известна функция  $E(v, T)$ . Исключение из указанных равенств температуры приводит к «калорическому» уравнению состояния  $E = E(p, v)$ , которое и необходимо знать в подавляющем большинстве случаев при решении разнообразных газодинамических задач, связанных со взрывом. В связи с этим в последние годы утилитарный подход к уравнению состояния ПВ привел к тому, что оно записывается непосредственно в виде

$$E - E_1 = \gamma(v)v[p - p_1(v)] \quad (4)$$

Уравнения состояния в форме (6)

ВВ	Параметры детонации			Коэффициенты уравнения состояния ПВ			
	$\rho_0$ , г/см <sup>3</sup>	$D$ , км/с	$p$ , ГПа	$A$ , ГПа	$C$ , ГПа	$k$ , г/см <sup>3</sup>	$m$
Тротил [19]	1,63	7,00	19,9	521,7	1,762	7,876	1,6
ТГ 50/50 [15]*	1,67	7,61	25,8	453,9	1,940	7,281	1,6

\* В [15] даны коэффициенты уравнения состояния ПВ в более сложной форме.

(форма Мп-Грюнайзена), в котором определению подлежит функция  $p_1(v)$  (опорная кривая), а  $F_1(v)$  — внутренняя энергия на этой кривой.

Постепенная модификация зависимости  $p_1(v)$  в многочисленных вариантах привела к наиболее рациональным формам [24]

$$p_1(v, s = \text{const}) = Ae^{-R_1 v/v_0} + Be^{-R_2 v/v_0} + C(v/v_0)^{-(1+w)} \quad (5)$$

или в более простом виде [15]

$$p_1(v, s = \text{const}) = Ae^{-kv} + cv^{-m}, \quad (6)$$

которые используются для решения разнообразных задач. Наборы параметров по данным [19, 24] приведены в табл. 2, 3.

Для описания движения ПВ широко используется степенное уравнение состояния

$$p_1 = A(s)\rho^n, \quad (7)$$

в котором при достаточно больших плотностях ПВ принимается  $n \approx 3$ .  $p$  —  $\rho$ -Соотношения, описывающие разные процессы (ударные адиабаты для ВВ разной начальной плотности, изоэнтропы из близких состояний и т. д.), близки, что позволяет в некоторых случаях для оценок принимать единую универсальную зависимость давления от плотности типа (7), полагая  $A(s) = \text{const}$ . Формула (7) по виду совпадает с уравнением состояния идеального газа. Совпадение будет и в калорическом виде, если помимо постоянства  $n$  принять  $E = 0$  при  $\rho = 0$ .

Благодаря своей простоте (7) наиболее популярно при решении задач по детонации конденсированных ВВ [25]. Однако следует иметь в виду, что при достаточно больших степенях расширения показатель степени в (7) должен быть уменьшен в  $\sim 2$  раза до значения, отвечающего разреженному газу. Этот факт ограничивает область применения (7) либо задачами, решение которых не требует высокой точности, либо теми, в которых относительно высокие плотности ПВ меняются в узком интервале.

### Расчет детонационных параметров и уравнения состояния ПВ

С точки зрения практического использования уравнений состояния ПВ, параметры которых определены по экспериментальным данным о детонации, выполнение предположений, лежащих в основе процедуры их получения, не обязательно должно быть очень точным. Решение таких задач, как движение ПВ за фронтом ДВ, взаимодействие ДВ с окружающей средой и т. д., будет достаточно надежным, если применение уравнения состояния ограничено условиями, в которых они найдены, и если алгоритм решения задач включает те же самые упрощения, модельные представления и т. д., что и при его нахождении.

Иное значение приобретают все предположения относительно принимаемой модели ДВ, если уравнение выведено независимо, на основе

данных, не связанных с детонационным процессом. Очевидно, что в этом случае любое предположение будет оказывать прямое влияние на результаты расчета, в частности, параметров ДВ. Однозначно параметры фронта ДВ могут быть найдены в соответствии с правилом отбора или условием касания [1]. Таким образом, рассчитанные параметры детонации считаются характеристиками данного ВВ (при заданной исходной плотности) и, естественно, не могут считаться зависящими от начальных и граничных условий. В экспериментах, однако, получают существенно разные значения параметров фронта ДВ и далеко не во всех случаях измеренные величины могут быть отнесены к параметрам стационарного скачка давлений. Так, в [13] отмечается, что для ТНТ ( $\rho_0 = 1,63 \text{ г/см}^3$ ) давления фронта отличаются на  $\sim 20\%$ . Это иллюстрирует рис. 1, где приведены экспериментальные данные различных авторов (для плотности ТНТ  $\rho_0 = 1,63$  и  $1,0 \text{ г/см}^3$ ). Аналогичные расхождения наблюдаются и для других ВВ (см., например, [12]) и только частично могут быть объяснены экспериментальными ошибками. Расхождения связаны с проявлениями неравновесности ПВ, влиянием диаметра заряда и условий инициирования.

Равновесность ПВ не исключает пересжатия на фронте ДВ, которое может возникать в области инициирования [27]. Из-за особенностей околовзвучного режима в окрестности фронта ДВ небольшие пересжатия должны убывать относительно медленно. Высокая чувствительность параметров фронта ДВ по отношению к небольшим отклонениям скорости детонации (если условие касания выполнено хотя бы приближенно) и известный факт зависимости  $D$  от диаметра зарядов [2] свидетельствуют об уменьшении  $p_\phi$  с диаметром заряда.

Реальна возможность неполноты разложения исходного ВВ, она по-разному будет проявляться в зависимости от расстояния, проходимого детонационной волной. На пути «разгона» детонации экспериментально регистрируются заниженные параметры фронта ДВ в сравнении с «предельным» режимом [10]. Указанные факторы оказывают влияние на реально измеряемые параметры, но количественные оценки отклонений (они могут быть разного знака) в каждом конкретном случае затруднительны, главным образом из-за отсутствия сведений о кинетике химических реакций, время которых определяет величину отклонений от установившегося режима.

Отсюда можно сделать вывод, что сравнение расчетных параметров ДВ с экспериментальными не является очень точным методом контроля уравнения состояния. Пути повышения точности методов такого контроля лежат либо в совершенствовании моделей детонации, либо в более общем подходе [26—29]. В последнем ДВ рассматривается как ударный разрыв, за фронтом которого происходят экзотермические реакции и возможен учет боковых разгрузок [26], разгона ДВ [28], повышения давления в окрестности фронта [29] и пересжатия [27]. Основная цель независимого определения уравнения состояния ПВ состоит в прогнозировании детонационных характеристик и деталей течения ПВ при взаимодействии детонационной волны с окружающей средой.

Независимые выводы уравнения с последующими расчетами детонационных параметров в первых работах базировались на данных о статической сжимаемости газов в области относительно низких давлений либо на теоретических упрощенных моделях высокотемпературных состояний плотного газа. В табл. 4 приводится небольшая часть результатов таких расчетов, дающая представление о точности предсказаний характеристик детонации, сделанных по уравнениям состояния ПВ, выводы которых были основаны на разных исходных данных: экстраполяции результатов по сжимаемости азота в область высоких давлений [30], свойствах реальных газов, используемых для нахождения вириальных коэффициентов [31, 32], уравнении состояния на базе усредненных потенциалов парного взаимодействия [33] или, наконец, использовании данных об ударной сжимаемости компонентов ПВ (с при-

Таблица 4

Расчетные параметры детонационных характеристик некоторых ВВ ( $\rho_0 = 1,6 \text{ г/см}^3$ )

ВВ	$D$ , км/с	$p$ , ГПа	$n$	$T \cdot 10^{-3}$ , К	Источник
ТНТ	6,79	12,7	4,81	3,9	[35]
	6,76	12,4	4,88	3,87	[32]
	9,4	30,0	3,7	2,2	[33]
	6,83	17,3	3,32	3,76	[34]
	7,42	15,7	4,6	—	[31]
	6,86	19,5	2,87	2,4	Эксперимент
Тэп	8,71	22,3	4,45	5,43	[32]
	11,6	45,0	3,8	2,18	[33]
	7,95	24,8	3,07	4,55	[34]
	8,64	24,5	3,9	—	[31]
	7,85	27,0	2,65	5,0	Эксперимент
НГЦ	7,90	11,0	8,1	—	[30]
	8,06	19,9	4,23	5,63	[32]
	7,90	24,0	3,16	4,8	[34]
	7,65	25,3	2,71	4,0	Эксперимент

влечением простейшей модели плотного газа [9] и ряда предположений о смесевых свойствах ПВ) [34]. Последний из указанных способов представляется наиболее перспективным, поэтому рассматривается ниже подробнее.

Обширные исследования динамической сжимаемости при высоких давлениях [4, 7], в том числе и веществ, образующихся при разложении ВВ, создали прочный фундамент для построения уравнения состояния компонентов ПВ. Поэтому расчеты, основанные на этих экспериментальных данных [34] (см. табл. 4), дают лучшее предсказание характеристик детонации.

При детонации обычных бризантных ВВ основными компонентами ПВ являются  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{C}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ . Обнаруживаемые в ПВ окислы азота, аммиак, углеводороды не могут, по-видимому, играть определяющей роли ввиду их малых количеств. Так как для детонации характерны высокие давления и температуры, то и для компонентов ПВ существенно определение их свойств в этом диапазоне термодинамических величин, что довольно хорошо обеспечивается экспериментальным исследованием ударной сжимаемости.

Ударная сжимаемость изучалась для большинства основных компонентов ПВ:  $\text{H}_2\text{O}$  [36],  $\text{N}_2$  [37, 38],  $\text{CO}_2$  [37, 39],  $\text{C}$  [40]. На рис. 2 выделена область термодинамических параметров, наиболее существенной при построении уравнения состояния ПВ, и показаны ударные адиабаты компонентов ПВ. В простейшей модели плотного газа (методе ячеек) предполагается, что движение частиц в системе можно свести к независимому движению в некоторой выделенной для данной частицы области (ячейке), определяемой положением соседних частиц и взаимодействием с ними. Считается, что выбранная частица испытывает некоторые отклонения от положения равновесия (центра ячейки), оставаясь в пределах ячейки.

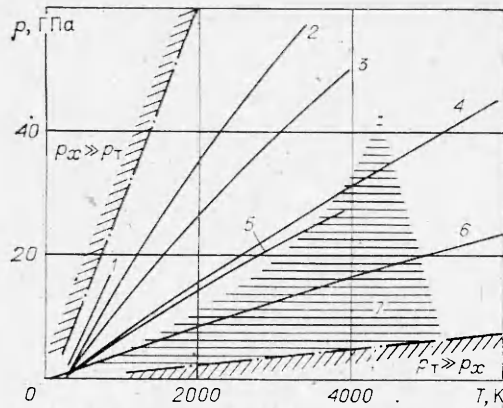
При высоких давлениях реализуются структуры с наиболее плотной упаковкой, обладающей достаточно высокой симметрией. Поэтому движение частицы происходит в потенциальном поле остальных частиц, обладающем большой степенью симметрии, и его можно принять сферически симметричным. При такой картине движения молекул как целого пред-



Таблица 5

Параметры потенциала парного взаимодействия компонентов ПВ

Вещество	$\alpha$	$\varepsilon_m/h, \text{K}$	$r_m, \text{\AA}$
H <sub>2</sub> O	12	117	3,62
N <sub>2</sub>	12	181	4,16
CO	12	181	4,16
CO <sub>2</sub>	12	506	4,21
H <sub>2</sub>	12	68	4,13

Рис. 2.  $p-T$ -диаграмма состояний ПВ и их компонентов.

1 — ударная адиабата «холодного» ВВ; 2 — С ( $\rho_0=1,70 \text{ г/см}^3$ ); 3 — H<sub>2</sub>O; 4 — CO<sub>2</sub> (тв.); 5 — H<sub>2</sub>O ( $\rho_0=0,60 \text{ г/см}^3$ ); 6 — N<sub>2</sub> (ж.); 7 — область, существенная для построения уравнения состояния ПВ и расчета параметров детонации.

полагается, что взаимодействие между молекулами не изменяет их внутреннюю структуру (т. е. энергетический спектр вращательного и колебательного движений) в сравнении со структурой изолированных молекул. Это предположение может существенно исказить результаты только при больших плотностях и невысоких температурах из-за изменений вращательных и колебательных спектров.

В области высоких температур (и относительно низких плотностей ПВ) возможны процессы ионизации и диссоциации, которые можно не учитывать, поскольку при температурах, реализующихся в ПВ при детонации, они подавляются высокими давлениями. С учетом сказанного задача определения термодинамических свойств ПВ сводится к вычислению конфигурационной части статистического интеграла

$$Z(V, T) = Z_{\text{ид}}^N Q^N, \quad (8)$$

где  $Z = Z_{\text{пост}} + Z_{\text{вр}} + Z_{\text{кол}}$  — статистическая сумма отдельной молекулы;

$$Q = \frac{1}{V} \int_0^V e^{-\frac{\bar{\psi}(r)}{kT}} dV \quad (9)$$

— конфигурационный интеграл;  $V$  — сферический объем, приходящийся на молекулу;  $r$  — расстояние от центра ячейки;  $\bar{\psi}$  — средняя потенциальная энергия молекулы.

Определение  $\bar{\psi}$  в (9) сводилось к нахождению трех констант ( $\varepsilon_m, r_m, \alpha$ ) в потенциале взаимодействия ( $\exp -6$ ) [9] по экспериментальным данным о динамической сжимаемости [37—40]. Значения констант потенциала взаимодействия для основных компонентов ПВ, приведены в табл. 5. Модель плотного газа обеспечивает правильность выводов в предельном случае низких температур. При этом (9) в гармоническом приближении приводит к выражению Грюнайзена [41], широко используемому при описании конденсированных состояний при высоких давлениях [7]. В то же время при  $\bar{\psi}(r) \ll kT$   $Q \rightarrow 1$  и модель дает уравнение состояния идеального газа. В принятом выводе (если применять полученное уравнение в окрестности ударной адиабаты) максимальных погрешностей следует ожидать в определении температур. Точность расчета других величин должна определяться точностью динамического эксперимента.

Для перехода от установленных свойств отдельных компонентов к уравнению состояния смеси этих веществ необходимо принять дополнительные допущения. Предполагается, что для смеси компонентов, взятых при одинаковых давлениях и температурах, объем и внутреннюю энергию можно получить аддитивно из соответствующих величин для отдельных

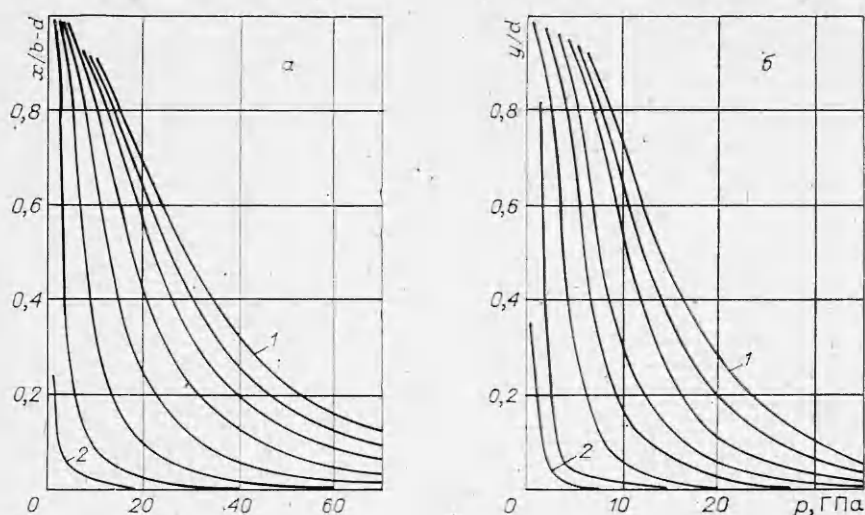


Рис. 3. Зависимости концентраций ( $x$ ,  $y$ ) CO (а) и  $H_2$  (б) от давления и температуры ( $b$ ,  $d$  — коэффициенты в формуле ВВ  $C_a H_{2a} O_b N_{2n}$ ).  
 1 —  $T=9000$  К; 2 —  $T=2000$  К (промежуточные кривые проведены с шагом 1000 К).

компонентов. Это широко используемое правило аддитивности выполняется точно для гетерогенных смесей и для идеальных газов. Концентрации компонентов ПВ при заданном элементарном составе исходного ВВ определяются из условия химического равновесия  $\Phi(p, T, n_i) = 0$  ( $\Phi$  — химический потенциал смеси;  $n_i$  — концентрации).

В связи с тем, что нахождение уравнений состояния ПВ в сильной степени связано с составом продуктов взрыва, следует остановиться на его определении в разных условиях. Измерения теплот взрыва и анализ состава ПВ в калориметрических бомбах [2, 4] лишь косвенным образом связаны с состояниями, реализующимися за фронтом детонационных волн. Экспериментально определять состав ПВ в детонационных волнах трудно. Поэтому основные сведения можно получить расчетным путем. Из многочисленных расчетов, выполненных с различными уравнениями состояния ПВ в предположении о химической равновесности ПВ, при некоторых количественных различиях следует, что при детонации ВВ типа  $CHNO$  с высокой начальной плотностью в ПВ образуется максимально возможное количество  $H_2O$  и  $CO_2$ . Содержание  $CO$  и особенно  $H_2$  ничтожно, но их концентрации быстро возрастают по мере расширения ПВ. Это иллюстрируется на рис. 3. Из расчетов состава ПВ можно заключить, что при высоких давлениях в константу равновесия должен входить множитель  $\exp(p\Delta v/RT)$  ( $\Delta v$  — изменение объема ПВ в результате реакции), благодаря которому реакции сильно смещаются в сторону образования вещества, занимающего наименьший объем. Поэтому если ограничиться высокоплотными состояниями, то состав ПВ в детонационных условиях может быть установлен исходя из правила минимального объема [42].

Предположение о равновесности состава, по-видимому, выполняется на начальных стадиях расширения ПВ, но на всех стадиях его нельзя считать оправданным. Неравновесность ПВ при больших степенях расширения ПВ следует из калориметрических измерений [2, 4], в которых отмечается существенная зависимость состава ПВ и теплоты взрыва от начальной плотности взрываемых зарядов, окружающей его оболочки и других факторов. Те же вопросы возникают в связи с некоторым расхождением результатов, полученных разными методами. При неодинаковых скоростях адиабатического расширения может реализоваться различный состав ПВ, если скорости реакций сравнимы с временем расширения ПВ. Заметим, что вопросы кинетики реакций в продуктах

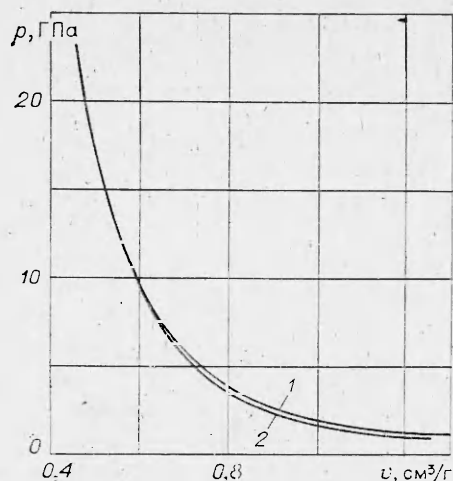


Рис. 4. Влияние неравновесности состава ПВ на кривые расширения.  
1 — равновесный состав ПВ ТГ 50/50; 2 — «замороженный» состав.

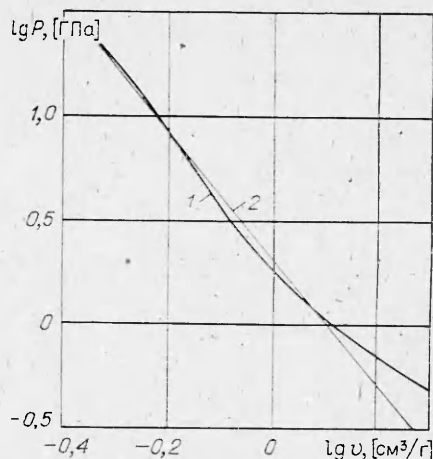


Рис. 5. Адиабата расширения ПВ ТГ 50/50.  
1 — расчет в принятой модели; 2 — прямая, соответствующая  $n = \left(\frac{\partial \ln p}{\partial \ln \rho}\right)_s = 2$ .

взрыва экспериментально не исследовались и сравнение адиабат ПВ в этой ситуации может, по-видимому, дать некоторые сведения о плотностях и давлениях, при которых нарушается химическое равновесие.

На рис. 4 в координатах  $p-v$  представлены рассчитанные описанным методом изоэнтропы расширения ПВ ТГ 50/50 из состояния на фронте ДВ в двух предположениях о составе ПВ: их равновесности и полной заморозенности. При  $p \geq 10$  ГПа количество СО и  $H_2$  в равновесных ПВ настолько малы, что ими в обоих случаях можно пренебречь. Однако в области низких давлений появляется различие, величина которого характеризует масштаб проявления неравновесности ПВ. Видно, что такие различия могут быть вполне обнаружены экспериментально. Наконец, изложенная схема определения уравнения состояния ПВ позволяет выбрать наиболее предпочтительную форму простого аналитического представления.

На рис. 5 дана зависимость  $p_s(v)$ , наклон которой характеризует показатель  $n_s = \left(\frac{\partial \ln p}{\partial \ln \rho}\right)_s$  в функции от объема. Очевидно, что вследствие

Таблица 6

Сравнение расчетных и экспериментальных параметров детонации некоторых ВВ

ВВ	$\rho_0$ , г/см <sup>3</sup>	$D$ , км/с	$p$ , ГПа	$T \cdot 10^{-3}$ , К	Источник
ТНТ	1,63	6,97	19,1	3,71	Данная работа [34]
	1,64	7,04	18,4	3,74	
	1,64	7,02	19,5	3,33	Эксперимент
	1,63	7,00	19,9	—	
Гексоген	1,80	8,72	34,2	3,95	Данная работа [34]
	1,80	9,00	34,0	4,00	
	1,80	8,63	34,1	3,76	Эксперимент [4]
	1,80	8,75	34,7	5,60	
Октоген	1,90	9,05	36,6	3,91	Данная работа [44]
	1,89	8,82	38,3	3,645	
	1,90	9,10	39,3	—	Эксперимент

вне немоного изменения этой зависимости (возрастание  $n_s$  при уменьшении плотности ПВ с последующим спадом) предпочтнее должно быть отдано форме (6), если сравнивать ее с суммой двух степенных функций, к которой приводят уравнения состояния [1]. Из рис. 5 видно также, что  $n_s$  уменьшается до значения, характерного для идеального газа в диапазоне  $0,1 \div 1$  ГПа, что подтверждает более простые оценки перехода от «жидкого» к «газообразному» состоянию, сделанные в работе [23].

В [34, 42] уравнения состояния ПВ базировались на первичных экспериментальных данных [37]. К настоящему времени эти данные существенно дополнены. Расчеты с уточненными константами парного взаимодействия (см. табл. 5) обеспечивают лучшее совпадение расчетных и экспериментальных характеристик ДВ. В табл. 6 приведены расчетные параметры детонации для трех ВВ, а также результаты расчетов [43, 44], хотя отличающихся, но базирующихся также на экспериментальных данных по динамической сжимаемости компонентов ПВ. Как и следовало ожидать, существенное расхождение наблюдается только в расчетных температурах. Различия в других характеристиках находятся в пределах неопределенности экспериментальных данных.

### Заключение

Рассмотренный выше расчетный и экспериментальный материал по уравнениям состояния ПВ и взаимосвязь с экспериментальными данными о детонационных параметрах охватывают довольно длительный период времени. За это время наметилось довольно четкое разделение подходов к уравнениям состояния ПВ, что авторы и пытались подчеркнуть, выделив эти подходы в двух разделах:

- 1) составление уравнений состояния ПВ для решения разнообразных практических задач. В соответствии с указанной целью они базируются на экспериментальных данных о детонации;
- 2) вывод уравнений состояния ПВ с целью прогнозирования детонационных параметров для случаев, когда прямые экспериментальные данные о детонации отсутствуют.

Из приведенных количественных данных следует, что точность определения уравнения состояния ПВ в обоих случаях близка. Это утверждение справедливо тогда, когда принятое в «независимом» подходе условие полного химического равновесия выполняется с хорошей точностью. Расхождения расчетных и экспериментальных величины могут быть связаны не с незнанием равновесных уравнений состояния ПВ, а в первую очередь с возможными отклонениями от химического равновесия. Поэтому дальнейшее повышение точности прогнозирования детонационных параметров, параметров течения ПВ за фронтом ДВ и других характеристик взрыва зависит от исследований кинетики химических реакций на разных стадиях развития взрыва.

*Поступила в редакцию 4/V 1984*

### ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Б. Зельдович, А. С. Компанец. Теория детонации. М.: Гостехиздат, 1955.
2. К. К. Андреев, А. Ф. Беляев. Теория взрывчатых веществ. М.: Оборонгиз, 1960.
3. А. Н. Дремлю, С. Д. Савров, В. С. Трофимов и др. Детонационные волны в конденсированных средах. М.: Наука, 1970.
4. Ф. А. Баум, Л. П. Орленко и др. Физика взрыва. М.: Наука, 1975.
5. К. Юхансон, П. Персон. Детонация взрывчатых веществ. М.: Мир, 1973.
6. Детонация и взрывчатые вещества. М.: Мир, 1981.
7. Л. В. Альтшулер. УФН, 1965, 85, 2.
8. J. S. Skidmore. Sci. Progr., Oxford, 1967, 55, 239.
9. Д. Гиршфельдер, Ч. Кертисс, Р. Берд. Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: ИЛ, 1961.
10. W. C. Davis, J. V. Ramsay. 7-th Symp. (Intern.) on Detonation. Maryland, 1981.
11. В. Н. Зубарев. ПМТФ, 1965, 2.

12. W. C. Davis. 6-th Symp. (Intern.) on Detonation. San Diego, 1976.
13. M. J. Kamlet, Dickinson. J. Chem. Phys., 1968, 48, 43.
14. R. W. Goranson e. a. J. Appl. Phys., 1955, 26, 1472.
15. М. В. Жерноклетов, В. Н. Зубарев, Г. С. Телегин. ПМТФ, 1969, 4.
16. В. Н. Зубарев, Н. В. Нанов, Г. С. Телегин. ФГВ, 1970, 6, 1.
17. М. В. Жерноклетов, В. Н. Зубарев.— В кн.: Горение и взрыв. М.: Наука, 1972.
18. Л. В. Альтшулер, В. Н. Зубарев, Г. С. Телегин. ФГВ, 1974, 10, 5.
19. А. А. Евстигнеев, М. В. Жерноклетов, В. Н. Зубарев. ФГВ, 1976, 12, 5.
20. H. Jones. 3-d Symp. (Intern.) Combustion. Baltimore, 1949.
21. N. Manson. C. R., 1958, 246, 2560.
22. W. C. Davis, B. G. Craig, J. V. Ramsay. Phys. Fluids, 1965, 8, 2169.
23. Л. Д. Ландау, К. Н. Станюкович. Докл. АН СССР, 1945, 46, 399.
24. Finger, E. Lee e. a. 6-th Symp. (Intern.) on Detonation. San Diego, 1976.
25. К. Н. Станюкович. Неустойчивые движения сплошной среды. М.: Наука, 1971.
26. М. В. Баталова, С. М. Бахрах, В. Н. Зубарев.— В кн.: Горение и взрыв. М.: Наука, 1972.
27. М. В. Баталова, С. М. Бахрах, В. Н. Зубарев. ФГВ, 1977, 13, 3.
28. М. В. Баталова, С. М. Бахрах, В. Н. Зубарев. ФГВ, 1980, 16, 2.
29. С. М. Бахрах, А. А. Евстигнеев, В. Н. Зубарев и др. ФГВ, 1981, 17, 6.
30. R. Becker. Z. Electrochem, 1917, 24, 40.
31. M. H. Friedman. AIAA J., 1966, 4, 7.
32. J. Taylor. Detonation in Condensed Explosives, Oxford, 1952.
33. T. Nikita, T. Kihara. 6-th Symp. (Intern.) Combustion. N. Y., 1957.
34. В. Н. Зубарев, Г. С. Телегин. Докл. АН СССР, 1964, 158, 2.
35. J. M. Paterson. Research, 1948; 2, 221.
36. А. А. Баканова, В. Н. Зубарев и др. ЖЭТФ, 1975, 68, 3.
37. В. Н. Зубарев, Г. С. Телегин. Докл. АН СССР, 1962, 142, 2.
38. R. D. Dick. J. Chem. Phys., 1970, 52, 12.
39. M. Ross, E. H. Ree. J. Chem. Phys., 1980, 73, 6146.
40. W. H. Gust. Phys. Rev., 1980, 22, 10.
41. В. Я. Ващенко, В. Н. Зубарев. ФТТ, 1963, 3, 5.
42. В. Н. Зубарев, Г. С. Телегин. Докл. АН СССР, 1962, 147, 5.
43. R. Chirat, G. Pittion-Rossillon. 7-th Symp. (Intern.) on Detonation. Maryland, 1981.
44. R. Chirat, G. Pittion-Rossillon. Comb. Flame, 1982, 45, 147.
45. С. Б. Ратнер. Докл. АН СССР, 1945, 48, 3, 198.
46. P. Caldirola. J. Chem. Phys., 1946, 14, 738.
47. M. A. Cook. J. Chem. Phys., 1948, 16, 1081.
48. M. A. Cook, R. T. Keyes, G. S. Harsley e. a. J. Phys. Chem., 1954, 58, 1114.
49. S. R. Brinkley, E. V. Wilson. Revised metod of predicting the detonation Velocity of Solid explosives. 1942, OSRD Report N 905.
50. T. L. Cottrell, S. Paterson. Proc. Roy. Soc., 1952, A213, 214.
51. S. Paterson, J. M. Davidson. J. Chem. Phys., 1954, 22, 150.
52. T. Kihara, T. Nikita. 4-th Symp. (Intern.) on Combustion. Baltimore, 1953.

## О МЕХАНИЗМЕ АБЛЯЦИИ МЕТАЛЛОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПЛАЗМЫ ВЗРЫВА

*Е. Г. Попов*  
(Днепропетровск)

Взаимодействие концентрированных потоков энергии с металлами — объект разносторонних исследований, питающих современную технику и технологию. Инструментом здесь успешно служат электрические разряды разных типов, лазерные и электронные пучки. Новые возможности открывает воздействие на металлы плотной плазмой, создаваемой в газах с помощью взрывчатых веществ. Излучением такой плазмы вызывали бурное испарение твердых тел, ионизацию и разлет паров [1—4]. Смоделированы некоторые процессы, сопровождающие вхождение космических тел в атмосферы планет [4—6]. Синтезирован ряд твердых и тугоплавких веществ [7]. Получены метастабильные состояния и сплавы, азотированные слои высокой твердости, представляющие интерес для металловедения и термообработки [8—15].

Ниже представлены результаты исследования газодинамических и теплофизических явлений при контакте плазмы взрыва с металлами.