

УДК 532.593+02.207+03.410

О НАЛИЧИИ СОСТОЯНИЙ С ОТРИЦАТЕЛЬНЫМ КОЭФФИЦИЕНТОМ ГРЮНАЙЗЕНА В ПЕРЕСЖАТЫХ ПРОДУКТАХ ВЗРЫВА

А. Б. Медведев

РФЯЦ, ВНИИ экспериментальной физики, 607188 Саров
Саровский физико-технический институт — филиал Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ», 607186 Саров, postmaster@ifv.vniief.ru

Экспериментальные данные о свойствах продуктов взрыва в условиях пересжатой детонации для взрывчатых веществ ТГ 50/50 и РВХ-9502 показывают наличие состояний, характеризующихся отрицательным коэффициентом Грюнайзена. С учетом возможной связи этой аномалии со свойствами компонентов продуктов взрыва проанализированы имеющиеся данные опытов для азота, оксида углерода, диоксида углерода и воды. Первые три из них способны (диоксид углерода — определено) к проявлению отрицательного коэффициента Грюнайзена в области давлений и температур, характерных для аномалии пересжатых продуктов взрыва.

Ключевые слова: уравнение состояния, коэффициент Грюнайзена, взрывчатое вещество, продукты взрыва, ударная адиабата, изоэнтропа, скорость звука.

ВВЕДЕНИЕ

В состоянии термодинамического равновесия параметры вещества связаны уравнением состояния (УРС). На практике при построении УРС при высоких давлениях P и температурах T используются данные ударно-волновых экспериментов. При этом обычно считается, что за фронтом ударной волны вещество находится в равновесном состоянии. В том же приближении рассматриваются процессы двукратного ударного сжатия и разгрузки. Такой подход применяется и в данной работе.

Значимыми характеристиками УРС являются дифференциальный коэффициент Грюнайзена $\gamma = V(\partial P/\partial E)_V$ (V , E — удельные объем и внутренняя энергия) и его среднее значение $\bar{\gamma} = V(\Delta P/\Delta E)_V$ (ΔP , ΔE — разница давлений и энергий в двух рассматриваемых состояниях при $V = \text{const}$). Коэффициент γ является функцией двух переменных УРС, например V и P . Если вещество находится в состоянии, в котором возможно независимое от P изменение T , то выполняется соотношение $\gamma = \beta C^2/c_P$, где $\beta = (\partial V/\partial T)_P/V$ — коэффициент теплового расширения, $c_P = T(\partial S/\partial T)_P$ — изобарическая теплоемкость (S — энтропия), $C = V\sqrt{-(\partial P/\partial V)_S}$ — скорость звука. Знак γ определяется знаком β .

Большинство веществ характеризуются

положительными значениями γ и β . Однако имеются и исключения. Например, хорошо известно, что $\beta < 0$ для воды в диапазоне $T \approx 273 \div 277$ К при $P \approx 0.1$ МПа. Аналогичную аномалию некоторые вещества проявляют при высоких значениях P , T , достигаемых при ударном сжатии. Примером является ударно-сжатый исходно жидкий азот [1]. Для него свойство $\bar{\gamma} < 0$ выявлено по нестандартному соотношению значений V на ударной адиабате однократного сжатия и ударных адиабатах двукратного сжатия при $P \approx 50 \div 80$ ГПа. Этот результат подтверждается измерениями температуры, которые показывают, что в области ударной P - V -аномалии значение $\bar{\beta} < 0$. В [2] отмечалось необычное взаиморасположение ударных адиабат первоначально высокоплотных (твердых сплошных) и низкоплотных (пористых и жидких) образцов диоксида кремния и других силикатов (первые адиабаты при $P = \text{const}$ характеризуются большими значениями V , чем вторые) в широком диапазоне давления (несколько десятков гигапаскалей). Это качественно можно объяснить проявлением свойства $\bar{\gamma} < 0$. Аналогичная аномалия имеет место для ударных адиабат диоксида углерода при $P \approx 40 \div 60$ ГПа (см. далее). Довольно непривычно ведут себя ударные адиабаты исходно твердого и жидкого аргона. При $P \approx 70 \div 90$ ГПа они имеют тенденцию к пересечению, которое приводит к $\bar{\gamma} = 0$ [3].

В настоящей работе рассматриваются свойства продуктов взрыва (ПВ) конденсированных СННО-содержащих взрывчатых веществ (ВВ), относительно подробно исследованных в экспериментах с пересжатými детонационными волнами (давление ударного сжатия при этом превышает давление Чепмена — Жуге $P_{ЧЖ}$). Показано, что в некоторых случаях они проявляют свойство $\gamma < 0$. Предпринята попытка выяснить, присутствует ли аналогичная аномалия в УРС основных газообразных компонентов ПВ в области параметров P , T , характерных для пересжатых ПВ.

ТГ 50/50 и РВХ-9502

Параметр γ в состояниях на ударной адиабате однократного сжатия $P_H(V)$ (первичная ударная адиабата) вещества, обладающего начальной (до ударного воздействия) плотностью ρ_0 и практически нулевым начальным давлением, может быть определен, если вдоль адиабаты известна зависимость $C(V)$ или $C(P)$. С ними он связан соотношением [4, 5]

$$\gamma = \frac{2(K_H - K_S)}{(V_0/V - 1)K_H - P_H}, \quad (1)$$

где $V_0 = 1/\rho_0$, $K_H = -VdP_H/dV$, $K_S = \rho C^2 = -VdP_S/dV$ ($\rho = 1/V$ — плотность, $P_S(V)$ — давление вдоль изоэнтропы, исходящей из рассматриваемого P, V -состояния на зависимости $P_H(V)$).

В экспериментах по пересжатию фиксируются характеристики мощных ударных волн, распространяющихся по исходному ВВ, за фронтом которых вещество находится в состоянии ПВ. Исходной является экспериментальная зависимость скорости ударной волны D от массовой скорости за ее фронтом U (первая характеристика измеряется непосредственно, вторая обычно определяется исходя из известных кинематических параметров экранов или ударников, формирующих ударную волну в ВВ, с использованием УРС их материалов). На основе зависимости $D(U)$ с привлечением соотношений $P_H = \rho_0 D U$, $V/V_0 = (D - U)/D$ (ρ_0 — начальная плотность ВВ) рассчитываются зависимости $P_H(U)$, $P_H(V)$ и другие характеристики первичной ударной адиабаты пересжатых ПВ. Скорость звука в ПВ некоторых ВВ измерялась непосредственно. Ее также можно получить из опытов по двукратному ударному

сжатию из исходных состояний, расположенных на ударной адиабате $P_H(V)$. В этих опытах определяется зависимость $P_{HH}(W)$ (W — массовая скорость ПВ во второй волне), которая с привлечением законов сохранения преобразуется к виду $P_{HH}(V)$. В точке пересечения последней с зависимостью $P_H(V)$ выполняется равенство $dP_{HH}/dV = dP_S/dV$ (условие касания), что позволяет с помощью зависимости $P_{HH}(V)$ найти значения C и K_S на первичной ударной адиабате. Информация об этих характеристиках также может быть получена из данных экспериментов по изоэнтропической разгрузке ПВ из состояний на адиабате $P_H(V)$. В этом случае определяется зависимость $P_S(W)$ (W — массовая скорость при разлете вещества), по которой из соотношения Римана находится $C = -VdP_S/dW$ (производная вычисляется при $W = U$).

В [6] исследовалась первичная ударная адиабата пересжатых ПВ сплава тротила с гексогеном в массовом соотношении 50/50 (ТГ 50/50) при начальной плотности ВВ $\rho_0 = 1.65$ г/см³ в диапазоне $P \approx 33 \div 300$ ГПа (для этого состава $P_{ЧЖ} \approx 25$ ГПа). Также были получены данные по двукратному ударному сжатию ПВ и их изоэнтропической разгрузке из двух состояний на первичной ударной адиабате — $P_1 = 33.5$ ГПа и $P_2 = 62.5$ ГПа. Результаты экспериментов в [6] представлены аналитическими зависимостями $P_H(V)$, $P_{HH1}(V)$, $P_{HH2}(V)$ определенного вида. Применение этих зависимостей в (1) дает значения $\gamma_1 = -3.9$, $\gamma_2 = 0.4$. Качественно результат не изменяется при использовании для представления линии $P_H(U)$ и линий $P_{HH1}(W)$, $P_{HH2}(W)$ (с дополнительным привлечением данных по разгрузке) полиномов второй степени по U и W , коэффициенты которых определяются методом наименьших квадратов по данным [6].

В [7–9] приведены экспериментальные данные по ударной адиабате однократного сжатия (рис. 1), скорости звука вдоль нее (рис. 2) и изоэнтропам разгрузки ПВ состава РВХ-9502 (95 % ТАТБ + связующий компонент; $\rho_0 = 1.89$ г/см³, $P_{ЧЖ} \approx 28$ ГПа). В работе [7] отмечено, что первичная ударная адиабата ПВ имеет особенность типа излома, вследствие чего она представлена двумя различными функциями, пересекающимися при давлении, несколько меньшем 40 ГПа (при схожих давлениях эта особенность проявляется также в экспериментах [7, 9] по изоэнтропической раз-

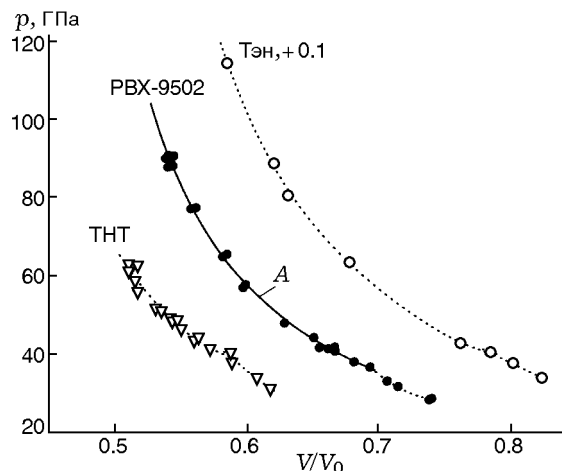


Рис. 1. Зависимость давления от относительного объема вдоль первичной ударной адиабаты ПВ:

значки — данные экспериментов: ТНТ — [10], РВХ-9502 — [7], тэн — [11] (сдвиг на 0.1 вправо); пунктирные линии — приближенное представление результатов опытов двумя функциями, сплошная линия А — аппроксимация данных для продуктов взрыва РВХ-9502

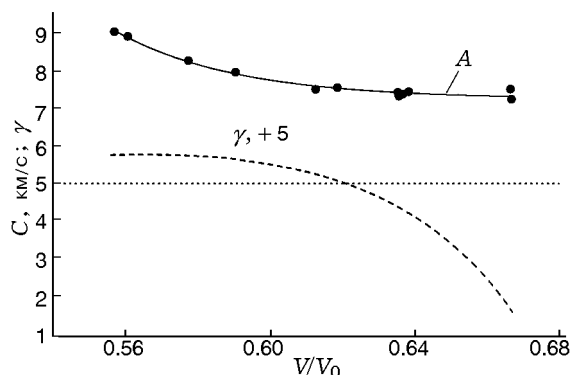


Рис. 2. Зависимость скорости звука (вверху) и коэффициента Грюнрайзена (внизу) от относительного объема вдоль первичной ударной адиабаты продуктов взрыва РВХ-9502:

значки — экспериментальные данные по скорости звука из [8], сплошная линия А — их аппроксимация, штриховая линия — расчетная зависимость (со сдвигом на 5 вверх) для коэффициента Грюнрайзена

грузке ПВ). Результаты опытов по ударному сжатию при $P \geq 36.7$ ГПа в настоящей работе представлены зависимостью $P_H(U) = 15.858 + 0.359U + 3.314U^2$ (U — км/с, P_H — ГПа), коэффициенты которой подобраны методом наименьших квадратов. В координатах P – V/V_0 она показана на рис. 1 (кривая А). С помощью

зависимости $P_H(U)$ рассчитывается функция $K_H(U) = -V(dP_H(U)/dU)/(dV/dU)$ (где $V = V_0(D(U)-U)/D(U)$, $D(U) = P_H(U)/(\rho_0 U)$), которую с учетом связи $V(U)$ можно преобразовать к виду $K_H(V)$. Результаты по скорости звука представлены функцией $C(x) = 7.264 + 3.0232 \cdot 10^7 \cdot \exp(-x/0.03352)$ (где $x = V/V_0$, C — км/с; константы подобраны методом наименьших квадратов), показанной на рис. 2 (кривая А). Определенная с помощью этих данных по формуле (1) зависимость $\gamma(x)$ приведена на рис. 2. В интервале $x \approx 0.62 \div 0.667$ (чему соответствует $P \approx 51 \div 40$ ГПа) величина $\gamma < 0$. Можно отметить, что если при аппроксимации данных квадратичной зависимостью $P_H(U)$ ограничиться диапазоном давления $36.7 \div 57.6$ ГПа, то интервал отрицательности γ сдвинется до 52.5 ГПа. При высоком давлении ($x \leq 0.6$ на рис. 2) $\gamma \approx 0.4 \div 0.8$, что является типичным для ПВ конденсированных ВВ.

Свойство $\gamma < 0$ для продуктов взрыва РВХ-9502 в значительной мере обусловлено существованием двух участков на первичной ударной адиабате ПВ. Второй из них (с высоким давлением) вначале является пологим, что приводит к относительно небольшим значениям K_H в (1). Аналогичные два участка, согласно [7], можно выделить и для ТНТ, данные для которого приведены на рис. 1 ($\rho_0 = 1.59$ г/см³, $P_{ЧЖ} \approx 17$ ГПа). Подобные свойства просматриваются также у ударной адиабаты тэна (рис. 1; $\rho_0 = 1.76$ г/см³, $P_{ЧЖ} \approx 31$ ГПа). Не исключено, что ПВ последних двух ВВ, так же как и состава РВХ-9502, на пологих участках ударных адиабат могут характеризоваться $\gamma < 0$ (измерения скорости звука в ПВ этих ВВ автору не известны). Следует отметить, что выпуклости на ударных адиабатах ПВ, отраженные на рис. 1 изломами (аналогично [7]), могут в действительности быть плавными (как, например, выпуклость при $P \approx 20 \div 30$ ГПа для азота на рис. 3).

В [12] исследована первичная ударная адиабата ПВ и скорость звука вдоль нее для состава РВХ-9501 (95 % октогена + связующий компонент; $\rho_0 = 1.84$ г/см³, $P_{ЧЖ} \approx 35$ ГПа). В работе даны рассчитанные на основании этих данных значения γ . При $P = 45.1$ ГПа (самое низкое ударное давление, при котором измерялась скорость звука) $\gamma \approx -0.2$. В остальных исследованных состояниях ($P \approx 54 \div 91$ ГПа) $\gamma > 0$ (среднее значение ≈ 0.45). Точность опре-

деления γ при $P = 45.1$ ГПа, из-за относительно высоких погрешностей измерения экспериментальных параметров, ощутимо меньше (± 0.7), чем при более высоком давлении. Тем не менее и для ПВ данного ВВ просматривается тенденция к реализации ситуации $\gamma < 0$.

По общепринятым представлениям продукты взрыва СННО-содержащих ВВ являются многокомпонентной смесевой системой переменного (зависящего от P и T) состава (основные газообразные компоненты, как правило, N_2 , CO , CO_2 , H_2O), а в случае ВВ с отрицательным кислородным балансом — многофазной системой (в упрощении — двухфазной: одна из фаз конденсированного углерода + плотная газообразная фаза). На этом основаны различные детальные модели УРС продуктов взрыва (см. [13] и библиографию в ней, [14–16]). Одним из главных элементов подобного моделирования являются УРС компонентов ПВ, параметры которых подбираются на основе экспериментальных данных по ударному сжатию, статической сжимаемости и др. Возможная причина проявления продуктами взрыва свойства $\gamma < 0$ может заключаться в наличии аналогичного свойства у компонентов ПВ (хотя эта связь из-за изменения концентраций компонентов ПВ при изменении P и T может быть не прямой). Ниже под этим углом зрения анализируются имеющиеся экспериментальные данные для названных выше основных газообразных компонентов продуктов взрыва СННО-содержащих ВВ. Основное внимание уделяется диапазону давления $\Delta P_A \approx 30 \div 60$ ГПа, в котором пересжатые ПВ составов ТГ 50/50, РВХ-9502 и РВХ-9501 характеризуются коэффициентом $\gamma < 0$ (интервал взят с некоторым запасом) при ориентировочной температуре $\Delta T_A \approx 2000 \div 6000$ К. Далее эта область состояний обозначается как $\Delta P_A - \Delta T_A$. Интервал ΔT_A определен в результате оценочных расчетов температуры ПВ рассматриваемых ВВ (при приведенных для них выше значениях ρ_0) в диапазоне давления ΔP_A с помощью УРС ПВ [14, 15]. Наиболее низкая температура характерна для РВХ-9502, наиболее высокая — для ТНТ и тэна (температуры ощутимо, до 30 %, отличаются в различных вариантах УРС ПВ, особенно зависят от способа описания конденсированного углерода).

ГАЗООБРАЗНЫЕ КОМПОНЕНТЫ ПВ

На рис. 3 приведены экспериментальные данные [1] по однократному ударному сжатию исходно жидкого азота ($\rho_0 = 0.808$ г/см³) и по его двукратному ударному сжатию из начальных состояний 1–5 в конечные состояния 1'–5'. Состояния 1'–3' расположены справа от первичной ударной адиабаты N_2 (хотя структура исходно молекулярного N_2 может испытывать преобразование при ударном сжатии, далее для краткости говорится об ударной адиабате N_2 ; то же самое относится и к другим рассматриваемым ниже веществам). Это приводит к $\bar{\gamma} = V(\Delta P/\Delta E)_V < 0$, поскольку увеличение энергии вдоль первичной адиабаты больше, чем вдоль адиабаты двукратного сжатия (при одинаковом изменении V , отсчитываемого от точки их пересечения). В [1] приведены значения $\bar{\gamma}$, рассчитанные по экспериментальным ударным данным P , V , E , минимальное значение $\bar{\gamma} = -1.65$. Подтверждением реализации ситуации $\bar{\gamma} < 0$ в азоте являются результаты измерения температуры [1] в состояниях 1–8 и 1'–5' (см. рис. 3). В состояниях 1'–3' значения V больше, чем на первичной ударной адиабате (при одинаковых значениях P), а значения T меньше, что приводит к $\bar{\beta} < 0$ для состояний, реализованных в этих экспериментах. Следует

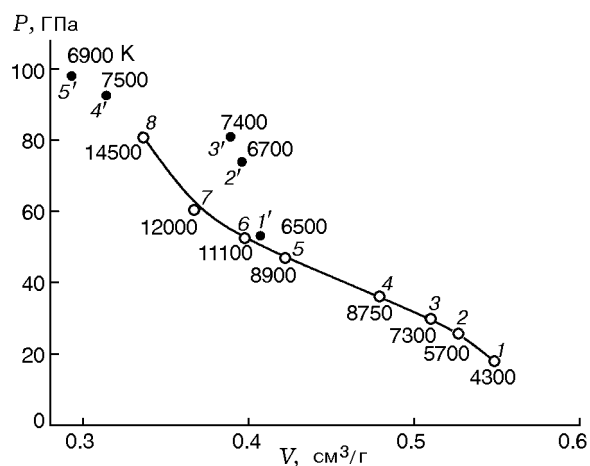


Рис. 3. Зависимость давления от удельного объема при однократном и двукратном ударно-волновом сжатии исходно жидкого N_2 : сплошная кривая — ударная адиабата однократного сжатия; 1–5 — исходные состояния на первичной ударной адиабате, из которых двукратным ударным сжатием вещество переводится в состояния 1'–5'; точки 1–8 и 1'–5' и указанная в них температура — данные эксперимента [1]

отметить, что значения V при этом отвечают относительно пологому (малые значения K_H) ходу зависимости $P_H(V)$ ($P \approx 30 \div 60$ ГПа). Возможное объяснение аномалии $\gamma < 0$ в азоте состоит в протекании реакции диссоциации $N_2 = 2N$, сопровождающейся уплотнением смеси [17]. Рассмотренные данные указывают, что свойство $\gamma < 0$ в азоте может проявиться в области $\Delta P_A - \Delta T_A$, хотя строго не доказывают этого. Подтверждением могло бы служить положение конечного состояния, реализуемого при двукратном ударном сжатии из начального состояния с более низкими параметрами, чем в состоянии I , справа от состояния I' (см. рис. 3).

На рис. 4 показаны экспериментальные данные [18, 19] по однократному ударному сжатию исходно жидкого оксида СО ($\rho_0 = 0.807$ г/см³) и данные [20] по его двукратному ($I-I'$) ударному сжатию. Там же приведены результаты опытов [21] по однократному ударному сжатию N_2 , которые дают представление о его сжимаемости при относительно низком (< 20 ГПа) давлении (в отличие от данных на рис. 3). На рис. 4 также представлены результаты экспериментов по статическому изотермическому при $T = 300$ К сжатию δ -фазы СО до $P \approx 6$ ГПа [22], δ -фазы N_2 до $P \approx 17$ ГПа

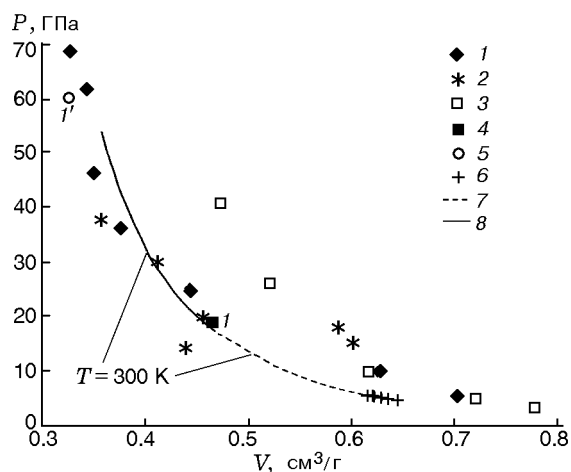


Рис. 4. Зависимость давления от удельного объема при ударном и изотермическом ($T = 300$ К) сжатию СО и N_2 :

эксперименты по однократному ударному сжатию: 1 — СО [18], 2 — СО [19], 3 — N_2 [21]; 4, 5 — эксперименты по однократному и двукратному ударному сжатию СО [20]; опыты по статическому изотермическому сжатию при $T = 300$ К: 6 — δ -СО [22], 7 — δ - N_2 [23], 8 — ϵ - N_2 [23, 24]

[23] и ϵ -фазы N_2 до $P \approx 54$ ГПа [23, 24] (все они относятся к твердому состоянию).

Данные по однократному ударному сжатию показывают значительное увеличение сжимаемости СО при $P > 10 \div 20$ ГПа. Согласно [18] это обусловлено диссоциацией СО на компоненты CO_2 , O_2 и конденсированный углерод. В диапазоне ΔP_A первичная ударная адиабата СО расположена слева от изотермы $T = 300$ К для N_2 . Конечное состояние двукратного сжатия I' близко к нормальному.

Термодинамические свойства СО и N_2 при относительно низких значениях P , T практически совпадают. Об этом, в частности, свидетельствуют данные измерения их статической изотермической сжимаемости в жидком состоянии до $P = 0.1$ ГПа, $T = 1000$ К [25]. Подтверждением этому являются близкие значения данных [18] и [21] по однократному ударному сжатию СО и N_2 до $P \approx 10 \div 20$ ГПа и данных по изотермическому ($T = 300$ К) сжатию δ -фаз обоих веществ (см. рис. 4). Правдоподобным представляется предположение, что при $T = 300$ К в диапазоне ΔP_A их плотности также близки. В связи с этим можно отметить, что в УРС жидких СО и N_2 , применяемых при построении УРС ПВ, используются идентичные или близкие значения параметров коволюмов или потенциалов парного взаимодействия (см., например, в [13] параметры для нескольких моделей). Вследствие этого низкотемпературные модельные изотермы данных веществ практически совпадают. При сделанном предположении об идентичности изотерм $T = 300$ К аномальное соотношение значений V на первичной ударной адиабате СО и изотерме $T = 300$ К для N_2 (см. рис. 4) приводит к $\bar{\beta} < 0$ для СО в интервале ΔP_A (значения температуры вдоль ударной адиабаты СО ориентировочно такие же, как и на рис. 3 для азота, т. е. $7000 \div 12000$ К). При этом до $P = 60$ ГПа для N_2 наклоны зависимости $T(P)$ равновесия фаз ϵ - δ и плавления δ -фазы положительны (см. [26] и библиографию в ней), вследствие чего жидкость является менее плотной, чем твердое вещество (в интервале ΔP_A температура плавления N_2 составляет $1000 \div 1500$ К). То есть при близости фазовых диаграмм СО и N_2 и при нормальных характеристиках твердых фаз значение $\bar{\beta} < 0$ характеризует СО при температуре, превышающей температуру плавления. Таким образом, для СО, как и для N_2 , принципиально не исключено проявление ано-

малии $\gamma < 0$ в области $\Delta P_A - \Delta T_A$. Для большей определенности целесообразно исследовать положение ударных адиабат (параметры V , T) двукратного сжатия CO в диапазоне ΔP_A , исходные состояния которых лежат ниже точки 1 на рис. 4.

На рис. 5 приведены экспериментальные данные по однократному ударному сжатию исходно твердых [21] ($\rho_0 = 1.45 \text{ г/см}^3$; значение $\rho_0 = 1.54 \text{ г/см}^3$, приведенное в одном месте статьи [21], является опиской) и жидких [27, 28] ($\rho_0 = 1.17 \text{ г/см}^3$) образцов CO_2 . Первоначально твердое вещество за фронтом ударных волн при реализованных в [21] параметрах расплавлено. Данные [28] показывают ощутимое «смягчение» ударной адиабаты жидкости после $P \gtrsim 40 \text{ ГПа}$ (качественно подобное имеющемуся на рис. 3 для N_2 после $P \gtrsim 30 \text{ ГПа}$). В [28] это явление воспроизведено с помощью УРС, учитывающего диссоциацию CO_2 . В работе [27], кроме однократной, исследовалась также двукратная ударная сжимаемость CO_2 . Результаты этих опытов в случае, когда конечное давление находится в диапазоне $P \approx 30 \div 42 \text{ ГПа}$, показывают нормальное поведение вещества. Этого нельзя сказать о данных при $P \approx 52 \div 60 \text{ ГПа}$, представленных на рис. 5. Параметры P и V в состояниях 1' и 2' в среднем такие же, как и на первичной ударной адиабате жидкости [28], что дает $\bar{\gamma} \approx 0$. Положение точки 3' показывает тенденцию к

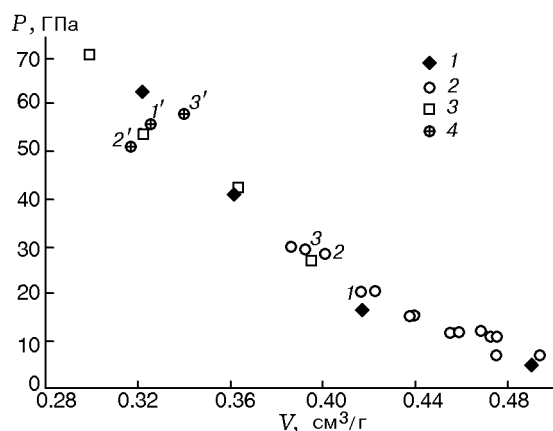


Рис. 5. Зависимость давления от удельного объема при ударном сжатии CO_2 :

эксперимент по однократному сжатию: 1 — [21] ($\rho_0 = 1.45 \text{ г/см}^3$), 2 — [27] ($\rho_0 = 1.17 \text{ г/см}^3$), 3 — [28] ($\rho_0 = 1.17 \text{ г/см}^3$); 4 — опыты [27] по двукратному ударному сжатию из состояний 1–3 в состоянии 1'–3'

$\bar{\gamma} < 0$. В интервале $P \approx 42 \div 52$ данные по двукратному ударному сжатию отсутствуют.

К значениям $\bar{\gamma} < 0$ в диапазоне $P \approx 40 \div 60 \text{ ГПа}$ приводит взаимное положение ударных адиабат CO_2 при $\rho_0 = 1.45$ и 1.17 г/см^3 , обозначаемых далее $P_{H,S}(V)$ и $P_{H,L}(V)$. Как видно из рис. 5, при $P > 42 \text{ ГПа}$ (приблизительно) реализуется необычная ситуация $P_{H,S}(V) > P_{H,L}(V)$, при более низком давлении взаиморасположение адиабат является обратным (нормальным). Для энергии при ударном сжатии выполняется соотношение

$$E_H = E_0 + (P_H + P_0)(V_0 - V)/2, \quad (2)$$

где E_0 , P_0 , V_0 — параметры исходного состояния. Начальным давлением P_0 в рассматриваемом случае можно пренебречь. Соотношение (2) при известных значениях $P_{H,S}(V)$ и $P_{H,L}(V)$ позволяет рассчитать величину $\Delta E_H(V) = E_{H,L}(V) - E_{H,S}(V)$ (с учетом разности начальных энергий $\Delta E_0 = E_{0,L} - E_{0,S} = 0.24 \text{ кДж/г}$ [27]). На основе этих данных определяется $\bar{\gamma}(V) = V \Delta P_H(V) / \Delta E_H(V)$. В точке пересечения рассматриваемых адиабат ($V \approx 0.36 \text{ см}^3/\text{г}$) значение $\bar{\gamma} = 0$. При $V = 0.322 \text{ см}^3/\text{г}$ ($P_{H,S} = 63.1 \text{ ГПа}$ [21], $P_{H,L} = 54.5 \text{ ГПа}$ [28]) $\bar{\gamma} = -0.9$ (это наименьший объем, при котором возможно сопоставление данных). До точки пересечения адиабат $\bar{\gamma} > 0$.

С помощью УРС CO_2 , использованного в модели УРС ПВ [14, 15], были рассчитаны значения температуры, реализуемые при ударном сжатии вещества при $\rho_0 = 1.45$ и 1.17 г/см^3 , для состояния, характеризуемого $P \approx 42 \text{ ГПа}$. В первом случае $T \approx 3350 \text{ К}$, во втором — $T \approx 5750 \text{ К}$ (согласно УРС [28] во втором случае $T \approx 5500 \text{ К}$). С учетом этого оценочная средняя температура, при которой $\bar{\gamma} = 0$, составляет 4550 К (\pm несколько сотен градусов). Таким образом, опыты по ударному сжатию CO_2 из исходно твердого и жидкого состояний свидетельствуют о реализации ситуации $\bar{\gamma} < 0$ в диапазоне $\Delta P_A - \Delta T_A$.

Для H_2O результаты экспериментов по однократному ударному сжатию из исходного состояния при $\rho_0 = 1.00 \text{ г/см}^3$ [29–31] (жидкость) и $\rho_0 = 0.915 \text{ г/см}^3$ [31] (пористый лед), по двукратному ударному сжатию из исходного состояния на первичной ударной адиабате при $\rho_0 = 1.00 \text{ г/см}^3$ [31] и скорости звука вдоль нее [31] не показывают состояний с $\gamma < 0$ в диапазоне ΔP_A . Значения температуры ударно-

сжатой воды при $\rho_0 = 1.00 \text{ г/см}^3$ в этом диапазоне давления составляют $2000 \div 4000 \text{ К}$ [32, 33].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ экспериментальных данных для ТГ 50/50 и PBX-9502 показал, что их пересжатые ПВ в некоторых исследованных состояниях характеризуются отрицательным коэффициентом Грюнайзена. Не исключено, что подобную особенность могут проявлять ПВ и других ВВ. Возможна связь данного свойства ПВ с наличием аналогичной аномалии у их компонентов. С учетом этого рассмотрены экспериментальные данные для основных газообразных компонентов продуктов взрыва СННО-содержащих ВВ. Диоксид углерода характеризуется, а азот и оксид углерода могут характеризоваться отрицательным коэффициентом Грюнайзена в области давления и температуры, где аномалию проявляют пересжатые ПВ рассмотренных ВВ. Представляется целесообразным проведение дополнительных экспериментов как с ВВ, так и с отдельными компонентами ПВ с целью более тщательного изучения подобной особенности.

ЛИТЕРАТУРА

- Nellis W. J., Radousky H. B., Hamilton D. C., Mitchell A. C., Holmes N. C., Christianson K. B., van Thiel M. Equation of state, shock-temperature and electrical conductivity data of dense fluid nitrogen in the region of the dissociative phase transition // *J. Chem. Phys.* — 1991. — V. 94, N 3. — P. 2244–2256.
- Медведев А. Б., Трунин Р. Ф. Ударное сжатие пористых металлов и силикатов // *Успехи физ. наук.* — 2012. — Т. 182, вып. 8. — С. 829–844.
- Медведев А. Б. Уравнение состояния и коэффициенты переноса аргона на основе модифицированной модели Ван-дер-Ваальса до давлений 100 ГПа // *Физика горения и взрыва.* — 2010. — Т. 46, № 4. — С. 116–126.
- Крупников К. К., Бражник М. И., Крупникова В. П. Ударное сжатие пористого вольфрама // *Журн. эксперим. и теорет. физики.* — 1962. — Т. 42, вып. 3. — С. 675–683.
- Альтшулер Л. В., Бражник М. И., Телегин Г. С. Прочность и упругость железа и меди при высоких давлениях ударного сжатия // *ПМТФ.* — 1971. — № 6. — С. 159–166.
- Альтшулер Л. В., Зубарев В. Н., Телегин Г. С. Пересжатые детонационные волны в конденсированных ВВ // *Физика горения и взрыва.* — 1974. — Т. 10, № 5. — С. 728–732.
- Tang P. K., Anderson W. W., Fritz J. N., Hixson R. S., Vorthman J. E. A study of the overdriven behaviors of PBX 9501 and PBX 9502 // *Proc. 11th Intern. Detonation Symp., Snowmass, Colorado, 1998.* — ONR 333-00-5. — 2000. — P. 1058–1064.
- Stiel L. I., Baker E. L. Optimized JCZ3 procedures for detonation properties at highly overdriven conditions // *Shock Compression of Condensed Matter.* — 1999. — AIP CP 505. — P. 211–214.
- Vorthman J. E., Hixson R. S., Anderson W. W., Fritz J. N., Shaw M. S. Release isentropes in overdriven PBX 9502 // *Shock Compression of Condensed Matter.* — 1999. — AIP CP 505. — P. 223–226.
- Kineke J. H., West C. E. Shocked state of four overdriven explosives // *Proc. of the Fifth Symp. (Intern.) on Detonation, Pasadena, CA, Aug. 1970.* — P. 533–543.
- Fritz J. N., Lee E. I., Holmes N. C. Shock measurements on explosives in the supracompressive region // *Intern. Symp. on Pyrotechnics and Explosives, Beijing, China, Oct. 1987.*
- Fritz J. N., Hixson R. S., Shaw M. S., Morris C. E., McQueen R. G. Overdriven-detonation and sound-speed measurements in PBX-9501 and «thermodynamics» Chapman — Jouguet pressure // *J. Appl. Phys.* — 1996. — V. 80. — P. 6129–6141.
- Физика взрыва* / под. ред. Л. П. Орленко. — М.: Физматлит, 2002.
- Копышев В. П., Медведев А. Б., Хрусталев В. В. Уравнение состояния продуктов взрыва на основе модифицированной модели Ван-дер-Ваальса // *Физика горения и взрыва.* — 2006. — Т. 42, № 1. — С. 87–99.
- Копышев В. П., Медведев А. Б., Скобеев А. В. Расчет детонационных характеристик конденсированных взрывчатых веществ с применением модифицированной модели Ван-дер-Ваальса // 65 лет ВНИИЭФ. Физика и техника высоких плотностей энергии / под ред. Р. И. Ильяева и др. — Саров: ФГУП РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2011. — Вып. 2. — С. 45–68.
- Викторов С. Б., Губин С. А., Маклашова И. В., Пепекин В. И. Модели уравнений состояния продуктов взрыва и методика термодинамического моделирования детонации // *Ядерная физика и инжиниринг.* — 2010. — Т. 1, № 1. — С. 80–96.
- Kerley G. L., Switendick A. C. Theory of molecular dissociation in shocked nitrogen and oxygen // *Shock Waves in Condensed Matter* / Y. M. Gupta (Ed.). — New York: Plenum, 1986. — P. 95–100.
- Nellis W. J., Ree F. H., van Thiel M., Mitchell A. C. Shock compression of liquid carbon monoxide and methane to 90 GPa (900 kbar) // *J. Chem. Phys.* — 1981. — V. 75, N 6. — P. 3055–3063.

19. **Shi S.-C., Dong S., Huang Y., Liu F.-S., Sun Y.** Study on shock compression of liquid nitrogen and carbon monoxide // Chin. J. of High Pressure Phys. — 1999. — V. 13, N 4. — P. 296–300.
20. **Zheng X.-P., Liu F.-S., Zhang M.-J., Chen X.-M., Sun Y.** Multi-shock Hugoniot equation of state of liquid carbon monoxide measured by an optical analysis technique // Chin. J. of High Pressure Phys. — 2008. — V. 22, N 4. — P. 419–424.
21. **Зубарев В. Н., Телегин Г. С.** Ударная сжимаемость жидкого азота и твердой углекислоты // Докл. АН СССР. — 1962. — Т. 142, № 2. — С. 309–312.
22. **Mills R. L., Olinger B., Cromer D. T.** Structures and phase diagrams of N₂ and CO to 13 GPa by x-ray diffraction // J. Chem. Phys. — 1986. — V. 84, N 5. — P. 2837–2845.
23. **Olijnyk H.** High pressure x-ray diffraction studies on solid N₂ up to 43.9 GPa // J. Chem. Phys. — 1990. — V. 93, N 12. — P. 8968–8972.
24. **Gregoryanz E., Goncharov A. F., Saniou C., Somayazulu M., Mao H. K., Hemley R. J.** High *P-T* transformations of nitrogen to 170 GPa // J. Chem. Phys. — 2007. — V. 126. — 184505.
25. **Thermophysical Properties of Fluid Systems, NIST Webbook.** — URL: <http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid>.
26. **Donadio D., Spanu L., Duchemin I., Gygi F., Galli G.** Ab initio investigation of the melting line of nitrogen at high pressure // Phys. Rev. B. — 2010. — V. 82. — 020102.
27. **Schott G. L.** Shock-compressed carbon dioxide: liquid measurements and comparisons with selected models // High Pressure Res. — 1991. — V. 6, N 3. — P. 187–200.
28. **Nellis W. J., Mitchell A. C., Ree F. H., Ross M., Holmes N. C., Trainor R. J., Erskine D. J.** Equation of state of shock-compressed liquids: carbon dioxide and air // J. Chem. Phys. — 1991. — V. 95, N 7. — P. 5268–5272.
29. **Nellis W. J., Mitchell A. C.** Equation of state and electrical conductivity of water and ammonia shocked to the 100 GPa (1 Mbar) pressure range // J. Chem. Phys. — 1982. — V. 76, N 12. — P. 6273–6281.
30. **LASL Shock Hugoniot Data** / S. P. Marsh (Ed.). — Berkeley; Los Angeles; London: Univ. California Press, 1980.
31. **Экспериментальные данные по ударно-волновому сжатию и адиабатическому расширению конденсированных веществ: справочник** / под ред. Р. Ф. Трунина. — Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2006.
32. **Кормер С. Б.** Оптические исследования свойств ударно сжатых конденсированных диэлектриков // Успехи физ. наук. — 1968. — Т. 94, вып. 4. — С. 641–687.
33. **Lyzenda G. A., Ahrens T. J., Nellis W. J., Mitchell A. C.** The temperature of shock-compressed water // J. Chem. Phys. — 1982. — V. 76, N 12. — P. 6282–6286.

*Поступила в редакцию 18/VII 2013 г.,
в окончательном варианте — 11/XII 2013 г.*