

10. А. Г. Иванов, Ю. В. Лисицын, Е. З. Новицкий. ЖЭТФ, 1968, 54, 1, 285.
11. Р. М. Зайдель. ЖЭТФ, 1968, 54, 4, 1253.
12. В. В. Якушев, А. Н. Дремин. Докл. АН СССР, 1974, 216, 4, 857.
13. В. В. Якушев, А. Н. Дремин. ЖФХ, 1977, 51, 12, 3168.
14. А. П. Курто, А. Г. Антипенко, А. Н. Дремин и др. ФГВ, 1983, 19, 5, 163.
15. M. de Jcaza — Herrera, A. Migault, J. Jacquesson. C. R. Acad. Sci., 1977, 284B, 503.
16. R. A. Graham. J. Phys. Chem., 1979, 83, 23, 3048.
17. V. A. Graham. Shock Waves in Condensed Matter, 1981 (Menlo Park). N. Y.: American Institute of Physics, 1982.
18. В. В. Якушев, А. Н. Дремин, С. С. Набатов и др. ФГВ, 1979, 15, 2, 132.
19. В. В. Якушев. Канд. дис., ИХФ АН СССР, 1970.
20. А. Г. Антипенко, А. Н. Дремин, А. П. Курто и др. Докл. АН СССР, 1984, 276, 2, 389.
21. P. Harris. J. Appl. Phys., 1965, 36, 3, 739.
22. P. Harris, H. N. Presles. J. Chem. Phys., 1982, 77, 10, 5157.
23. С. С. Набатов, В. В. Якушев, А. Н. Дремин. ФГВ, 1976, 12, 2, 251.

Поступила в редакцию 11/IV 1986

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ИДЕАЛЬНОЙ И НЕИДЕАЛЬНОЙ ДЕТОНАЦИИ

С. А. Губин, В. В. Одинцов, В. И. Пепекин

(Москва)

Одна из важнейших задач теории взрыва — теоретическое предсказание параметров детонации и состава продуктов детонации (ПД) на базе основных физико-химических характеристик ВВ, таких как элементный состав, плотность, энтальпия или внутренняя энергия. Особый интерес представляет возможность расчета детонации так называемых неидеальных ВВ, в ПД которых не достигается полного равновесия. Практический и научный интерес представляет также термодинамический расчет процесса разлета ПД, который, с одной стороны, позволяет оценить совершаемую расширяющимися ПД работу, т. е. фугасное действие или работоспособность ВВ, а с другой — дает возможность получения новых и уточнения уже имеющихся термодинамических и даже кинетических данных о ПД путем сопоставления результатов расчетов с экспериментальными данными, такими как состав остывших ПД, диаграмма давление — массовая скорость ПД и т. п.

В настоящее время известно много экспресс-методов оценки параметров детонации и состава ПД, обзор которых дан в [1]. Общий недостаток этих методов — отсутствие реальной физической модели явления, ограниченность набора оцениваемых параметров и узкие пределы применимости. В большинстве случаев вообще не рассматриваются состав и уравнение состояния ПД. В остальных экспресс-методах состав ПД, приписываемый точке Чепмена — Жуге, подгоняется под экспериментально определяемый состав остывших ПД.

В последние десятилетия появились физико-математические модели идеальной детонации, основанные на термодинамическом рассмотрении равновесного состояния ПД в точке Чепмена — Жуге [1].

В данной работе излагается математическая модель идеальной и неидеальной детонации. В ее основу положены гидродинамическая модель сплошной среды и метод экстремума характеристических функций (МЭХФ).

Методология расчета

В настоящее время известны два общих метода термодинамического расчета параметров и состава химических систем: МЭХФ, обобщающий методы минимизации термодинамических потенциалов и максимизации энтропии, и метод констант равновесия (МКР), требующий в отличие

от МЭХФ постулирования схемы независимых химических реакций. При рассмотрении сложных химических систем МКР обладает рядом недостатков, среди которых следует отметить большую громоздкость уравнений при унификации метода для произвольных химических систем, трудность проверки на присутствие конденсированных фаз в системе, трудности распространения МКР на неидеальные и неравновесные химические системы. Введение в рассмотрение пути перехода из начального состояния в конечное, выражающееся в задании схемы химических реакций, приводит МКР к противоречию с основами термодинамики, как науки о состояниях [2]. Определение констант равновесия реакций через термодинамические потенциалы в расчете по МКР является лишней ступенью по сравнению с расчетом по МЭХФ, и, кроме того, сохраняются все недостатки, присущие МКР.

Проблема расчета состава и параметров химической системы по МЭХФ формулируется в виде задачи отыскания условного экстремума соответствующей характеристической функции системы при заданных внешних параметрах и выполнении уравнений массового баланса химических элементов в отсутствие ядерных превращений, а также уравнения сохранения электрического заряда в случае рассмотрения ионизации в системе.

Для расчета равновесного состояния системы достаточно задать два внешних параметра, в соответствии с которыми основные практически важные задачи термодинамики называются TV, Tr, UV, Hр, SV и Sp. Для расчета неравновесного состояния наряду с парой основных внешних термодинамических параметров необходимо задать дополнительные внешние параметры, которыми могут быть количества неравновесных продуктов в случае химического неравновесия и температуры конденсированных фаз в случае теплового неравновесия.

Сформулированная таким образом задача отыскания условного экстремума характеристических функций сводится методом неопределенных множителей Лагранжа к задаче определения безусловного экстремума функции Лагранжа. Приравнивание производных функций Лагранжа по независимым переменным нулю дает систему уравнений для полного термодинамического (равновесного или неравновесного) расчета любой из упомянутых шести основных термодинамических задач. Эта система приведена в [3].

Стационарные газодинамические процессы в химически реагирующих средах, к которым относится детонация, могут быть рассчитаны на основе термодинамики. Рассмотрение стационарных газодинамических задач проводится в следующих предположениях: одномерность течения; отсутствие источников и стоков массы; отсутствие внешних объемных сил; отсутствие подвода извне энергии, отличной от работы макроскопических механических сил; отсутствие взаимодействия между фазами кроме химического и теплового; отсутствие касательных составляющих тензора напряжения; однородность смеси по сечению, перпендикулярному потоку; равенство давления во всех фазах; возможность заданного различия скоростей потоков газовой и конденсированных фаз.

В рамках указанных предположений можно получить интегральные уравнения гидродинамической модели сплошной гетерогенной среды: сохранения потока массы смеси

$$\frac{v}{v_0} D - w_g \left[1 - \sum_{j=1}^{NC} M_j n_j^c \left(1 - \frac{w_j}{w_g} \right) \right] = 0, \quad (1)$$

сохранения потока импульса

$$v \left(p_0 + \frac{D^2}{v_0} - p \right) - w_g^2 \left[1 - \sum_{j=1}^{NC} M_j n_j^c \left(1 - \frac{w_j^2}{w_g^2} \right) \right] = 0, \quad (2)$$

сохранения потока энергии

$$\frac{v}{v_0} D \left(h_0 + \frac{D^2}{2} \right) - w_g \left(h_g + \sum_{j=1}^{NC} h_j \frac{w_j}{w_g} \right) - \frac{w_g^3}{2} \left[1 - \sum_{j=1}^{NC} M_j n_j^c \left(1 - \frac{w_j^3}{w_g^3} \right) \right] = 0, \quad (3)$$

где v_0 и v — удельные объемы смеси в начальном и конечном состояниях; D — скорость детонации; w_g и w_j — скорости потоков г- и к-фаз ПД в системе фронта детонационной волны; M_j — молярная масса j -й к-фазы; n_j^c — число киломолей j -й к-фазы в 1 кг ПД; p_0 и p — давление смеси в начальном и конечном состояниях; h_0 — удельная энтальпия исходной смеси; h_g и h_j — энтальпии г- и к-фаз в 1 кг ПД; NC — число к-фаз в ПД.

В случае механического неравновесия, т. е. когда скорости потоков газовой и конденсированных фаз различаются, вместо уравнений массового баланса химических элементов в термодинамической части расчета следует использовать уравнения сохранения потоков массы химических элементов, которые можно привести к виду

$$\sum_{i=1}^{NG} a_{ij}^g n_j^g + \sum_{j=1}^{NC} n_j^c \left[a_{ij}^c \frac{w_j}{w_g} - M_j b_i^0 \left(1 - \frac{w_j}{w_g} \right) \right] - b_i^0 = 0, \quad i = 1, \dots, NEL, \quad (4)$$

где a_{ij}^g и a_{ij}^c — числа молей i -го химического элемента в 1 моле j -го газообразного и конденсированного продуктов; n_j^g — число киломолей j -го газообразного продукта в 1 кг ПД; b_i^0 — заданное число киломолей i -го элемента в 1 кг исходной смеси; NG — число газообразных компонентов ПД; NEL — число химических элементов в системе. Скорости потоков к-фаз задаются извне, так как не могут быть вычислены без привлечения кинетических зависимостей. Очевидно, что w_j удобно задавать в виде w_j/w_g ($j = 1, \dots, NC$). Тогда в (4) w_j/w_g — константы, а газодинамические переменные исключаются из уравнений термодинамического расчета.

Известно, что состояние ПД за фронтом ДВ выделяется условием Чепмена — Жуге. В данной работе оно используется в форме минимальности скорости нормальной детонации

$$D = \min \quad (5)$$

при выполнении всех уравнений сохранения гидродинамической модели (1) — (4).

Как известно, из условия Чепмена — Жуге (5) можно получить две другие его формы — минимальность энтропии на адиабате Гюгонио в точке Жуге и наиболее распространенное в настоящее время равенство скорости потока ПД в системе фронта и скорости звука в ПД в этой точке. Однако последняя форма теряет однозначность в случае неравновесия ПД и требует дополнительного исследования.

Использование условия Чепмена — Жуге в виде минимальности энтропии на адиабате Гюгонио приводит к необходимости расчета вторых производных термодинамических параметров, что вызывает существенное усложнение математических соотношений и расчетов на ЭВМ, а также снижение точности расчетов детонации вследствие применения полиномиальной аппроксимации калорического уравнения состояния индивидуальных продуктов.

Критерий (5) и уравнения (1) — (3) замыкают систему термодинамических уравнений, т. е. определяют два внешних термодинамических параметра (остальные величины, характеризующие неравновесное состояние, считаются заданными). С математической точки зрения отыскание значений двух термо- и газодинамических (D , w_g) параметров, удовлетворяющих уравнениям (1) — (3) и минимизирующих значение D , представляет собой задачу определения условного минимума. Как и в случае использования МЭХВ в термодинамической части расчета, в газо-

динамической части задача отыскания условного минимума скорости детонации сводится методом Лагранжа к отысканию безусловного экстремума. Приравнивание нулю производных функции Лагранжа по независимым переменным (в качестве двух внешних термодинамических параметров выбраны удельный объем ПД и температура газовой фазы ПД) дает следующую систему уравнений:

$$\Theta_1 w_g \sum_{j=1}^{NC} M_j (1 - W_j) \left(\frac{\partial n_j^c}{\partial \ln T} \right)_v + \Theta_2 \left[-pv \left(\frac{\partial \ln p}{\partial \ln T} \right)_v + w_g^2 \sum_{j=1}^{NC} M_j (1 - W_j^2) \left(\frac{\partial n_j^c}{\partial \ln T} \right)_v \right] + \Theta_3 \left\{ -w_g \left[\left(\frac{\partial h_g}{\partial \ln T} \right)_v + \sum_{j=1}^{NC} W_j \left(\frac{\partial h_j}{\partial \ln T} \right)_v \right] + \frac{w_g^3}{2} \sum_{j=1}^{NC} M_j (1 - W_j^3) \left(\frac{\partial n_j^c}{\partial \ln T} \right)_v \right\} = 0. \quad (6)$$

$$\Theta_1 \left[\frac{v}{v_0} D + w_g \sum_{j=1}^{NC} M_j (1 - W_j) \left(\frac{\partial n_j^c}{\partial \ln v} \right)_T \right] + \Theta_2 \left[v \left(p_0 + \frac{D^2}{v_0} - p \right) - pv \left(\frac{\partial \ln p}{\partial \ln v} \right)_T + w_g^2 \sum_{j=1}^{NC} M_j (1 - W_j^2) \left(\frac{\partial n_j^c}{\partial \ln v} \right)_T \right] + \Theta_3 \left\{ \frac{v}{v_0} D \left(h_0 + \frac{D^2}{2} \right) - w_g \left[\left(\frac{\partial h_g}{\partial \ln v} \right)_T + \sum_{j=1}^{NC} w_j \left(\frac{\partial h_j}{\partial \ln v} \right)_T \right] + \frac{w_g^3}{2} \sum_{j=1}^{NC} M_j (1 - W_j^3) \left(\frac{\partial n_j^c}{\partial \ln v} \right)_T \right\} = 0, \quad (7)$$

$$\Theta_1 \frac{v}{v_0} + 2\Theta_2 \frac{v}{v_0} D + \Theta_3 \frac{v}{v_0} \left(h_0 + \frac{3}{2} D^2 \right) + 1 = 0, \quad (8)$$

$$\Theta_1 \left[\sum_{j=1}^{NC} M_j n_j^c (1 - W_j) - 1 \right] + 2\Theta_2 w_g \left[\sum_{j=1}^{NC} M_j n_j^c (1 - W_j^2) - 1 \right] + \Theta_3 \left\{ \frac{3}{2} w_g^2 \left[\sum_{j=1}^{NC} M_j n_j^c (1 - W_j^3) - 1 \right] - h_g - \sum_{j=1}^{NC} W_j h_j \right\} = 0, \quad (9)$$

$$\frac{v}{v_0} D - w_g \left[1 - \sum_{j=1}^{NC} M_j n_j^c (1 - W_j) \right] = 0, \quad (10)$$

$$v \left(p_0 + \frac{D^2}{v_0} - p \right) - w_g^2 \left[1 - \sum_{j=1}^{NC} M_j n_j^c (1 - W_j^2) \right] = 0, \quad (11)$$

$$\frac{v}{v_0} D \left(h_0 + \frac{D^2}{2} \right) - w_g \left(h_g + \sum_{j=1}^{NC} W_j h_j \right) - \frac{w_g^3}{2} \left[1 - \sum_{j=1}^{NC} M_j n_j^c (1 - W_j^3) \right] = 0, \quad (12)$$

где Θ_1 , Θ_2 и Θ_3 — лагранжевы множители; $W_j = w_j/w_g$ задает механическое неравенство ПД, знак \sum_* означает суммирование только по химически равновесным продуктам.

Выражения (6)–(12) газодинамической части расчета, так же как и соотношения термодинамического расчета, нелинейны относительно неизвестных переменных. Поэтому системы термо- и газодинамических уравнений решаются численно итерационным методом Ньютона с ограничивающими множителями. Благодаря тому, что в (6)–(12) лагранжевы множители входят линейно, можно разделить всю систему газодинамических уравнений на две. Решение первой ((6)–(8)) позволяет определять множители Лагранжа на каждом шаге газодинамической итерации. При этом в (9) они становятся вычисленными константами, и система итерационных уравнений, полученная на основе (9)–(12), используется для определения переменных T , v , D и w_g .

Термодинамический расчет детонации заключается в улучшении начальных оценок параметров детонации и состава ПД при последовательном выполнении шагов термо- и газодинамической итерационных про-

педур. На шаге термодинамической итерации при заданных температуре газовой фазы и удельном объеме ПД (TV-задача) и неравновесных параметрах определяются улучшенные значения остальных термодинамических величин, состава ПД и термодинамических производных, входящих в газодинамические итерационные уравнения. На шаге газодинамической итерации определяются улучшенные значения T , v , D и w_g . Процесс улучшения решения продолжается до достижения заданной точности расчета.

На основе изложенных выше методик в МИФИ разработан Пакет прикладных программ термодинамических расчетов (ПППТР), позволяющий вычислять состав и термодинамические параметры сложных химических систем в условиях равновесия и заданного неравновесия в шести основных задачах термодинамики и в стационарных газодинамических задачах с использованием произвольных термических уравнений состояния фаз.

Результаты расчетов идеальной детонации CHNO-BB

Для описания поведения газовой фазы ПД конденсированных ВВ использовано уравнение состояния Беккера — Кистяковского — Вильсона (ВКВ):

$$p = \frac{n_g RT}{v_g} (1 + x e^{\beta x}), \quad x = \left(K \sum_{j=1}^{NC} k_j n_j^{\alpha} \right) / [v_g (T + \Theta)^{\alpha}]$$

где α , β , K и Θ — коэффициенты; k_j ($j = 1, \dots, NG$) — коволюмные множители, позволяющие учесть неравнозначность молекул разных веществ в ПД при сверхвысоких плотностях; w_g — объем г-фазы в 1 кг ПД.

Предположение об образовании конденсированного углерода в фазе графита в ПД не давало возможности с достаточной точностью вычислять параметры детонации ВВ с положительным и отрицательным кислородным балансом. Для улучшения точности в [5] использованы два набора коэффициентов в уравнении состояния ВКВ и рассмотрена возможность неполной конденсации углерода. Другие исследователи [6] использовали эффективное значение энтальпии образования графита, отличное от действительного.

В [6] предложен набор коэффициентов уравнения ВКВ, названный ВКВ-R и полученный с использованием энтальпии образования графита $\Delta H_f^0 = 12$ ккал/моль. В [6] отсутствуют сведения об уравнении состояния графита, но, по всей видимости, применялось уравнение Кована [9], поскольку полученные в данной работе результаты с уравнением ВКВ-R для газовой фазы ПД и уравнением Кована для графита при $\Delta H_f^0 = 12$ ккал/моль практически совпали с приведенными в [6]. В [4] показано, что в ПД высокоплотных ВВ свободный углерод должен образовываться в алмазной фазе.

В данной работе определен новый набор коэффициентов уравнения состояния газовой фазы ВКВ, который по аналогии с ВКВ-R назван ВКВ-RR. Коэффициенты уравнения ВКВ-RR подбирались так, чтобы минимизировать среднеквадратичное отклонение расчетных значений D большого числа CHNO-BB от экспериментальных. При этом в ПД мог образовываться графит или алмаз в зависимости от термодинамических параметров ПД. Коэффициенты и коволюмны уравнений ВКВ-R и ВКВ-RR приведены в табл. 1 и 2.

Т а б л и ц а 1

Коэффициенты	Уравнение состояния газовой фазы	
	ВКВ-R	ВКВ-RR
α	0,5	0,517126
β	0,176	0,192576
K	0,0118	0,0125961
Θ	1850	1887,39

Таблица 2

Вещества	Коволумы уравнений состояния	
	BKW-R	BKW-RR
CF ₄	1100	1100
CH ₄	550	550
CO	440	420
CO ₂	610	610
HF	389	389
H ₂	98	98
H ₂ O	270	244
F ₂	387	387
NO	386	386
NF ₃	750	750
NH ₃	384	384
N ₂	404	441
O ₂	325	409

Таблица 3

Тип расчета	Среднее отклонение расчета от эксперимента		Среднеквадратичное отклонение от среднего	
	абсолютное, м/с	относительное, %	абсолютное, м/с	относительное, %
BKW-RR	5,417	0,092	126,9	1,596
BKW-R	222,5	2,975	164,0	2,350
BKW-R-алмаз	223,3	2,900	159,2	2,049
BKW-R-графит	304,2	4,050	177,4	2,540

В табл. 3 представлены обобщенные результаты сравнения экспериментальных и расчетных значений скорости детонации 60 индивидуальных СННО-ВВ с плотностями, близкими к максимальным значениям. Расчеты проводились с использованием уравнения состояния газовой фазы BKW-RR без ограничений на образование той или иной фазы твердого углерода, а также с использованием уравнения BKW-R в следующих предположениях о конденсированном углероде:

— образуется только графит с $\Delta H_f^0 = 12$ ккал/моль (собственно BKW-R);

— образуется только графит с нулевой энтальпией образования (BKW-R-графит);

— могут образовываться как графит ($\Delta H_f^0 = 0$), так и алмаз (BKW-R-алмаз). В табл. 3 приведены характеристики распределения абсолютных и относительных отклонений расчетных значений скорости детонации от экспериментальных. На рис. 1 представлены гистограммы и соответствующие нормальные распределения этих отклонений. На рис. 2 изображены зависимости доверительного интервала относительно среднего откло-

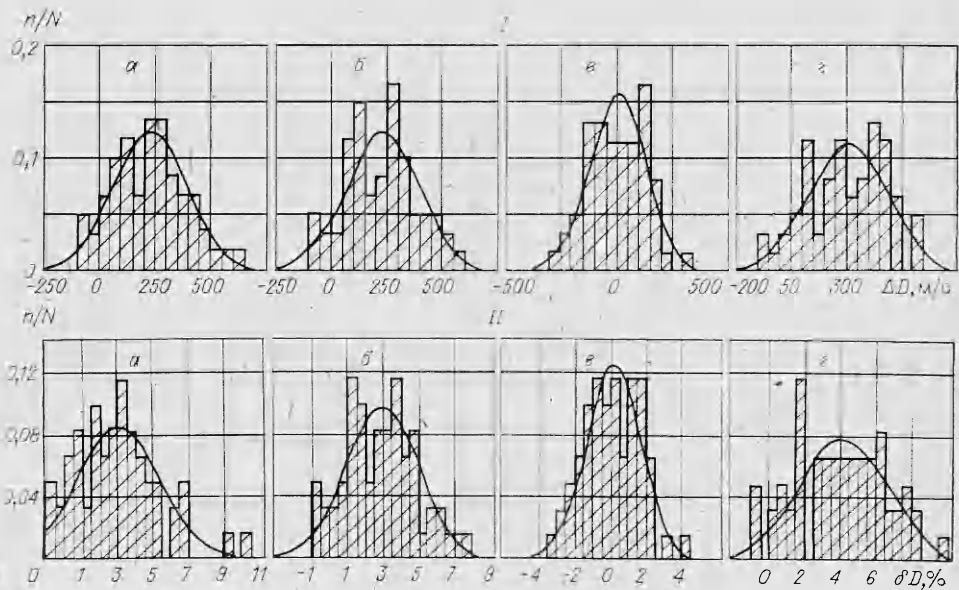


Рис. 1. Гистограммы и аппроксимирующие их нормальные распределения абсолютных (I) и относительных (II) отклонений расчетных значений скорости детонации от экспериментальных для 60 индивидуальных СННО-ВВ.

а) BKW-RR; б) BKW-R; в) BKW-R-алмаз; г) BKW-R-графит.

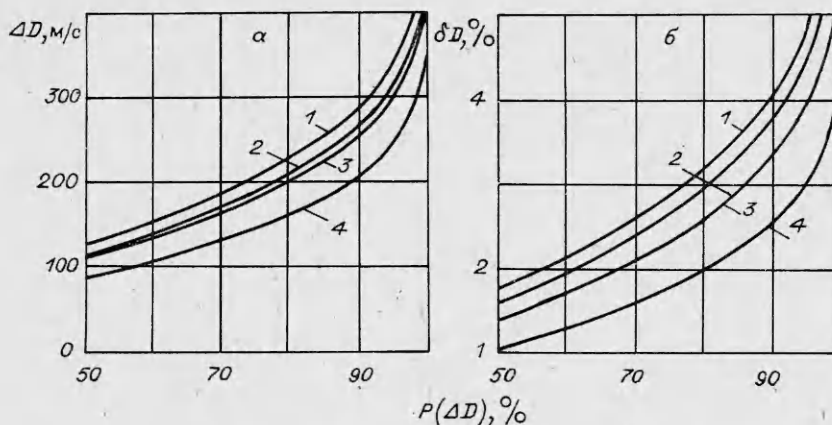


Рис. 2. Доверительный интервал отклонения абсолютной (а) и относительной (б) погрешности расчетной скорости детонации от среднего значения в зависимости от вероятности попадания в этот интервал.

1 — ВКВ-Р-графит; 2 — ВКВ-Р; 3 — ВКВ-Р-алмаз; 4 — ВКВ-RR.

нения от вероятности попадания отклонения в этот интервал. Анализ полученных результатов показывает, что уравнение состояния ВКВ-Р дает в среднем завышенные значения скорости детонации.

Учет образования алмазной фазы углерода в расчетах детонации с уравнением ВКВ-Р (в табл. 3 и на рис. 1, 2 — ВКВ-Р-алмаз) приводит к уменьшению дисперсии отклонений от среднего, сравнимому с уменьшением дисперсии при изменении энтальпии образования графита от нуля (ВКВ-Р-графит) до 12 ккал/моль (ВКВ-Р), причем средние значения отклонений в расчетах ВКВ-Р-алмаз и ВКВ-Р практически совпадают. Увеличением энтальпии образования графита многие исследователи пытались учесть влияние конденсированной фазы ПД для согласования расчета с экспериментом как для богатых, так и для бедных кислородом ВВ (см. [6]). В то же время коэффициенты ВКВ-Р подбирались именно при таком нереально высоком значении энтальпии образования графита. Таким образом, улучшение точности расчета с учетом образования алмаза в ПД по сравнению с использованием для графита $\Delta H_f^0 = 12$ ккал/моль при одном и том же уравнении состояния газовой фазы ПД лишний раз косвенно подтверждает правильность гипотезы об образовании алмазной фазы углерода в ПД.

Из приведенных в табл. 3 и на рис. 1 данных видно, что расчет по уравнению ВКВ-RR (с учетом образования алмаза в ПД) согласуется с экспериментом значительно лучше, чем принятый за основу для сравнения расчет с уравнением ВКВ-Р. Из рис. 2 следует, например, что 95%-ные доверительные интервалы отклонения абсолютной и относительной погрешностей расчета от средних значений составляют для ВКВ-Р ± 320 м/с и $\pm 4\%$, а для ВКВ-RR — ± 245 м/с и $\pm 3,1\%$, т. е. 95%-ный доверительный интервал уменьшается примерно в 1,3 раза. При этом следует отметить, что расчет по ВКВ-RR дает практически несмещенную оценку скорости детонации, тогда как систематическая ошибка расчета по ВКВ-Р довольно велика (см. табл. 3), что вносит дополнительную неопределенность в предсказание скорости детонации с использованием уравнения ВКВ-Р.

В заключение этого раздела отметим, что в работе использовались литературные данные о скоростях детонации ВВ, полученные разными авторами. При этом вопрос о достоверности и точности экспериментальных данных не исследовался. Тем не менее сопоставление результатов расчетов с опытными данными о скорости детонации триаминотриазобензола (ТАТБ) и Z-такота позволяет предположить неидеальность детонации этих ВВ. Превышение рассчитанной с использованием уравнения ВКВ-RR скорости детонации над экспериментальной составило со-

Таблица 4

Параметры детонации	Единица измерения	ТНТ	ТНТ/Al											
			80/20, $\rho_0=1780$ кг/м ³				70/30, $\rho_0=1859$ кг/м ³				60/40, $\rho_0=1916$ кг/м ³			
			I	II	III	IV	I	II	III	IV	I	II	III	IV
D	м/с	6894	7197	6058	5728	7491	5513	5572	5034	7964	4822	4910	4222	
ρ	г/см ³	17,95	17,55	13,89	12,71	17,51	11,43	11,64	9,93	17,69	8,61	8,90	7,04	
T	К	3280	2877	2936	2910	2638	2510	2553	2612	2368	2059	2128	2186	
$T_{Al}(K)$	К	—	2877	930	500	2638	930	500	500	2368	930	500	500	
$w_{Al}(K)$	—	—	1	1	1,2	1	1	1	1,2	1	1	1	1,2	
u_g	м/с	1588	1370	1288	1409	1257	1116	1124	1267	1141	918	931	1079	
$u_g^{лаб}$	м/с	—	1370	1288	545	1257	1116	1124	514	1141	918	931	450	
$g_{Al}(K)$	%	—	20,00	29,00	16,13	30,00	30,00	30,00	23,81	40,00	40,00	40,00	31,25	
g	%	26,43	41,68	41,34	36,42	49,16	48,84	48,80	41,33	56,55	56,38	56,33	46,25	
r	%	16,05	32,78	23,88	21,62	41,47	28,16	28,38	24,66	50,39	32,67	32,96	27,92	

Примечание. g, r — массовая и объемная доли К-фазы.

ответственно 548 м/с (или 6,86%) и 439 м/с (или 6,06%). Подобная картина наблюдается для всех термодинамических расчетов детонации с разными уравнениями состояния и для многих экспресс-методов оценки величины D . В пользу высказанного предположения говорит также тот факт, что ТНТБ чрезвычайно стабилен и нечувствителен к сильным ударным и тепловым воздействиям [7], а Z-такот используется как термостойкое ВВ, что также подтверждает его стабильность.

Расчеты неидеальной детонации

В табл. 4 представлены рассчитанные с использованием уравнения ВКВ-RR параметры детонации трех смесей тротила максимальной плотности с алюминием ($\rho_{Al} = 2700$ кг/м³) в качестве инертной добавки, т. е. с учетом химического неравновесия ПД при различных предположениях о поведении конденсированного алюминия в точке Жуге. Для сравнения приведены расчетные значения параметров детонации чистого тротила при максимальной плотности 1640 кг/м³.

В табл. 4 для каждой смеси приведены результаты расчетов детонации в условиях теплового и механического равновесия ПД в точке Жуге, когда температура и скорость потока конденсированного алюминия равны соответствующим параметрам газовой фазы (вариант I). В этом случае Al предполагается в жидком состоянии с постоянной плотностью 2289 кг/м³, что обусловлено отсутствием термодинамических данных для твердого алюминия при температуре выше температуры плавления при нормальном давлении $T_{пл} = 933$ К и данных о сжимаемости жидкого алюминия.

Вариант II — расчет в условиях механического равновесия и теплового неравновесия ПД, когда алюминий разгоняется до скорости газовой фазы и прогревается до $T = 930$ К. В качестве уравнения состояния твердого Al использовалось уравнение Кована с коэффициентами, рассчитанными по методу наименьших квадратов для аппроксимации $p - V - T$ -данных, приведенных в [8].

Вариант III — результаты расчетов в условиях механического равновесия и теплового неравновесия, когда алюминий прогревается только до 500 К.

Вариант IV — расчет в условиях механического и теплового неравновесия. Частичный разгон твердого Al задавался отношением скорости алюминия к скорости газовой фазы в системе фронта детонационной волны. Значение этого отношения больше единицы соответствует отставанию алюминия от газовой фазы ПД в лабораторной системе координат. Температура и скорость твердого углерода, образующегося в ПД, везде полагались равными соответствующим параметрам газовой фазы.

Анализ данных табл. 4 показывает, что неучет сжимаемости конденсированной фазы приводит к росту скорости детонации смеси ВВ + инерт при увеличении количества инертной добавки. Учет зависимости плотности к-фазы от температуры и давления приводит к уменьшению расчетных значений скорости детонации при повышении количества инертной добавки, несмотря на рост начальной плотности исходной смеси. Если в первом случае давление ПД практически не изменяется при увеличении количества инерта, то во втором — давление резко падает. Температура ПД при увеличении количества инертной добавки уменьшается в обоих случаях, причем в случае учета сжимаемости к-фазы сильнее. Неполный прогрев инертной конденсированной фазы приводит, как и следовало ожидать, к увеличению параметров детонации.

Отставание к-фазы от газовой ПД (в лабораторной системе координат) ведет к снижению расчетных значений D и p ПД, тогда как T незначительно возрастает. В случае механического неравновесия ПД массовая доля отстающей инертной к-фазы в ПД убывает и может значительно отличаться от массовой доли инерта в исходной смеси.

Как показали проведенные расчеты, условие Чепмена — Жуге в форме $D = \min$, которая принята в данной работе, согласуется с наиболее распространенной формой

$$w = a,$$

где $w = \sum_i m_i w_i / m$ — скорость потока смеси ПД как целого; a — скорость звука в ПД, которая определяется с учетом заданных неравновесных условий.

Заключение

Предложена методика расчета идеальной и неидеальной детонации, термодинамической основой которой является метод экстремума характеристических функций, а интегральные уравнения сохранения гидродинамической модели стационарного течения сплошной среды дополняются условием Чепмена — Жуге в форме минимальности скорости нормальной детонации.

Методика реализована в Пакете прикладных программ термодинамических расчетов, который позволяет вычислять состав и термодинамические параметры сложных химических реагирующих систем в шести основных задачах термодинамики и в стационарных газодинамических задачах в условиях равновесия и заданного химического, теплового и механического неравновесия продуктов с произвольными уравнениями состояния фаз.

Представлены обобщенные результаты расчетов идеальной детонации большого количества CHNO-BB в сопоставлении с эксперименталь-

ными данными. Предложен новый набор коэффициентов уравнения состояния ВКВ, названный ВКВ-RR, который в сочетании с правильным учетом фазового состояния конденсированного углерода в ПД позволил значительно улучшить точность предсказания скорости детонации.

Приведены результаты расчетов неидеальной детонации, когда ПД находится в условиях химического, теплового и механического неравновесия. Показано, что массовая доля инертной конденсированной фазы в ПД, не находящейся в механическом равновесии с остальными ПД, может значительно отличаться в точке Чепмена — Жуге от ее содержания в исходной смеси. Поэтому в термодинамическом расчете неидеальной детонации следует использовать уравнения сохранения потоков массы химических элементов вместо уравнений массового баланса химических элементов. Отмечено, что в случае неидеальной детонации возможно использование условия Чепмена — Жуге в форме равенства скорости потока смеси ПД как целого относительно фронта детонационной волны и местной скорости звука, вычисленной с учетом неравновесных условий.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. А. Губин, В. В. Одинцов, В. И. Пепекин. Методы расчета равновесных термодинамических параметров и состава продуктов детонации конденсированных веществ (Препринт), Черноголовка, ОИХФ АН СССР, 1983.
2. F. J. Zeleznik, S. Gordon. *Ind. Eng. Chem.*, 1968, 60, 6, 27.
3. В. А. Борисов, С. А. Губин, В. В. Одинцов и др. *Хим. физика*, 1983, 3, 7, 1042.
4. С. А. Губин, В. В. Одинцов, В. И. Пепекин. *Хим. физика*, 1984, 3, 5, 754.
5. C. L. Mader. *Numerical Modeling of Detonation*. Berkley — Los Alamos — London: California Press, 1979.
6. М. Фингер, Е. Ли, Ф. Хелм и др. — В кн.: *Детонация и взрывчатые вещества*. М.: Мир, 1981.
7. Р. Джексон, Л. Грин, Р. Барлетт и др. Там же.
8. Ф. А. Баум, Л. П. Орленко, К. П. Станюкович и др. *Физика взрыва*. М.: Наука, 1975.
9. V. D. Cowan, W. Fickett. *Chem. Phys.*, 1956, 24, 5, 932.

Поступила в редакцию 30/IV 1986

О МОДЕЛИ ДЕТОНАЦИИ FOREST FIRE

В. П. Копышев

(Москва)

В зарубежной литературе по детонации часто упоминается новая модель кинетики химического разложения гетерогенных взрывчатых веществ (ВВ) под названием FOREST FIRE (FF) [1]. Эта модель описана в [2]. В настоящей работе рассматриваются физические посыпки модели FF и обращается внимание на их противоречивость.

При построении модели принято четыре упрощающих предположения. Во-первых, разлагающееся ВВ, несмотря на его гетерогенность, рассматривается как однородная среда. Степень «неразложения» формально представлена одним параметром W , изменяющимся от 1 до 0. Случай $W = 1$ соответствует исходному, неразложившемуся ВВ, а $W = 0$ — конечному, полностью разложившемуся ВВ, т. е. продукту детонации. В модели FF термодинамические свойства ВВ представлены его уравнением состояния

$$p = p(W, v, E), \quad (1)$$

где p — давление; v, E — удельные (на единицу массы) объем и внутренняя энергия соответственно. Существенно, что уравнение состояния считается заданным, т. е. не зависящим от механизма (кинетики) разложения. Экспериментальные данные для построения уравнения состояния (1) скудны. Обычно они дают некоторые сведения только для исходного