

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ПРОДУКТОВ ВЗРЫВА НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОЙ МОДЕЛИ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА

В. П. Копышев, А. Б. Медведев, В. В. Хрусталеv

РФЯЦ, ВНИИ экспериментальной физики, 607190 Саров, root@gdd.vniief.ru

Предложена полуэмпирическая модель уравнения состояния взрывчатых веществ в области давлений и температур, характерных для детонационных процессов. Предусмотрена возможность образования в газе твердых фаз (например, графита или алмаза). По модели можно рассчитывать все термодинамические величины для любого молекулярного состава, а также рассчитывать термодинамически равновесный молекулярный (и фазовый) состав. Предложена итерационная схема расчетов. Модель содержит несколько эмпирических функций, вид которых можно менять, не нарушая общей расчетной схемы. В качестве иллюстрации рассмотрен один конкретный набор этих функций. Приведены некоторые результаты расчетов для ряда взрывчатых веществ, содержащих четыре элемента (С, Н, N, O). Результаты расчетов сопоставлены с экспериментальными данными.

Ключевые слова: уравнение состояния, продукты взрыва, детонация, графит, алмаз.

ВВЕДЕНИЕ

Уравнение состояния продуктов взрыва (ПВ) является существенным элементом расчета детонационных и метательных характеристик взрывчатых веществ (ВВ). В случае конденсированных ВВ исходной плотности $\rho_0 = 1 \div 2 \text{ г/см}^3$ для расчета действия взрыва требуется знание уравнений состояния в довольно широкой области термодинамических переменных — от плотностей $\rho \approx 2\rho_0$ (с давлением $P \lesssim 100 \text{ ГПа}$ и температурой T до нескольких тысяч градусов) вплоть до практически нулевых. При моделировании свойств ВВ на основе их исходного элементного состава, начальной плотности и энтальпии образования используются различные подходы к построению уравнения состояния ПВ (см., например, [1]). Обычно относительно простые уравнения, удобные в практических приложениях, не достаточно точны в смысле описания доступных экспериментальных данных в некоторых диапазонах параметров (например, уравнение состояния ВКВ [2] при низких температурах и высоких плотностях). Модели, основывающиеся на принципах статистической механики, далеко не всегда значительно точнее более простых моделей, но, как правило, весьма громоздки и трудоемки для практических целей. Кроме того, в них используются не вполне оче-

видные приближения. В частности, в относящейся к последнему типу модели [3] (а также других аналогичных) потенциал межчастичного взаимодействия предполагается парным, что не бесспорно для плотных сред. Кроме того, реальная смесь различных молекул в [3] моделируется однокомпонентной жидкостью с осредненным по некоторому правилу потенциалом взаимодействия. Поэтому ведутся поиски (см., например, [4]) рациональных полуэмпирических моделей уравнения состояния ПВ, которые, будучи относительно простыми, в то же время были бы достаточно точными. Относящаяся к последнему типу, рассматриваемая модель основана на модифицированной модели Ван-дер-Ваальса (ВдВ) для простых жидкостей [5] и ее обобщении для смесей [6, 7]. Основное внимание в настоящей работе уделено математической формулировке модели. Все физические, эвристические соображения работ [5–7] остаются неизменными и здесь не повторяются. По сравнению с [7], где приведены результаты расчетов для ряда ВВ, в данной работе более корректно учитывается наличие твердой фазы (в форме алмаза или графита) в плотном газе ПВ.

Полное уравнение состояния смеси газовой и твердой фаз задается термодинамическим потенциалом Гиббса. При заданных давлении и температуре равновесный состав по фазам и компонентам определяется по общим правилам термодинамики из условия минимума потенци-

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 02-02-16334).

ала Гиббса при дополнительном условии сохранения элементного состава вещества. Все конкретные расчеты проводятся в предположении термодинамического равновесия.

МОДИФИЦИРОВАННАЯ МОДЕЛЬ ВдВ ДЛЯ ПРОСТОЙ ЖИДКОСТИ

Всюду ниже давление представлено в виде двух слагаемых: $P = P^{rep} + P^{att}$. Первое из них называется давлением отталкивания, оно положительно; второе — давлением притяжения, оно отрицательно. В термическом уравнении состояния исходной модели ВдВ для простой жидкости

$$P^{rep} = \frac{NkT}{V - V_c}, \quad (1)$$

$$P^{att} = -a \left(\frac{N}{V} \right)^2, \quad (2)$$

где k — постоянная Больцмана; $N = \text{const}$ — число частиц в объеме V ; i — номер сорта частицы; T — температура; V_c — коволюм; a — положительные константы. В модели ВдВ слагаемое (1) теряет смысл при $V \leq V_c$, поэтому она неприменима при высоких плотностях (например, в условиях ударного сжатия жидкости).

В модифицированной модели ВдВ [5] считается, что V_c в (1) не константа, а монотонно убывающая функция давления отталкивания P^{rep} :

$$V_c = V_c(P^{rep}). \quad (3)$$

Кроме того, давление притяжения полагается произвольной, вообще говоря, функцией V . Модуль функции $P^{att}(V)$ уменьшается с ростом V . В общих рассуждениях зависимости $V_c(P^{rep})$ и $P^{att}(V)$ предполагаются заданными. В конечном итоге они подбираются так, чтобы точнее описать доступные экспериментальные данные. Далее подобные функции называются эмпирическими.

Уравнения (1)–(3) определяют термическое уравнение состояния модифицированной модели ВдВ в параметрической форме через давление P^{rep} . Эта переменная (используемая везде далее за исключением следующего абзаца) может быть исключена из (1)–(3) и термическая P – V – T -связь представлена непосредственно. Но данная неаналитическая связь

достаточно сложна, поэтому параметрическая форма представления уравнения состояния посредством P^{rep} удобнее.

Если вместо функции $V_c(P^{rep})$ использовать обратную для нее зависимость $P^{rep}(V_c)$, то в переменных T, V_c уравнение состояния (1)–(3) переписывается в виде

$$P = P^{rep}(V_c) + P^{att}(V), \quad (4)$$

$$V = V_c + NkT/P^{rep}(V_c). \quad (5)$$

Из (5) при $T = 0$ следует, что $V = V_c$, и в этом случае (4) представляет собой уравнение для давления на «холодной» кривой:

$$P_{cold}(V) = P^{rep}(V) + P^{att}(V). \quad (6)$$

Эмпирические функции V_c и P^{att} , кроме основных переменных P^{rep} и V соответственно, могут также иметь некоторую зависимость и от температуры (в некоторых случаях ее учет позволяет улучшить описание экспериментальных данных). В этом случае модельное уравнение (включающее в себя и ситуацию, когда зависимость V_c и P^{att} от T отсутствует) для свободной энергии F системы как функции T и V имеет следующую параметрическую (P^{rep} — параметр) форму представления:

$$F = E^{rep}(P^{rep}, T) + E^{att}(V, T) - NkT \ln(eT^{5/2} \sigma(T) r / P^{rep}), \quad (7)$$

$$V = V_c(P^{rep}, T) + NkT/P^{rep}, \quad (8)$$

где

$$E^{rep} = - \int_0^{P^{rep}} P^{rep} \left(\frac{\partial V_c(P^{rep}, T)}{\partial P^{rep}} \right)_T dP^{rep}, \quad (9)$$

$$E^{att} = - \int_{\infty}^V P^{att}(V, T) dV, \quad (10)$$

$e = 2.718$, $r = k^{5/2} (m/2\pi\hbar^2)^{3/2}$, \hbar — постоянная Планка, m — масса частицы, $\sigma(T)$ — внутренняя статистическая сумма частицы. Интегралы (9), (10) вычисляются при $T = \text{const}$. Из (7)–(10) следует

$$P = -(\partial F / \partial V)_T = P^{rep} + P^{att}(V, T). \quad (11)$$

Данное выражение совместно с (8) является обобщением (1)–(3). Соотношения (7)–(11) при $V \rightarrow \infty$ ($T = \text{const}$) переходят в уравнение состояния идеального газа. Как и исходная модель ВдВ, модель (7)–(11) позволяет описывать двухфазные состояния жидкость — пар.

В настоящей работе внутренние свойства частиц взяты из справочника [8]. В нем даются интерполяционные формулы для приведенного потенциала Гиббса $\Phi_0(T)$ при $P = P_0 = 1$ атм и энтальпии образования H_0 при $T = 0$. Они определяют функцию $\sigma(T)$ в (7) следующими уравнениями:

$$\psi(T) = -kT \ln(T^{5/2} \sigma(T) r / P_0), \quad (12)$$

$$N_A \psi(T) = H_0 - T \Phi_0(T), \quad (13)$$

где N_A — число Авогадро.

Модель (7)–(11) использовалась для всех индивидуальных газовых компонентов, присутствие которых ожидается в составе ПВ.

МОДИФИЦИРОВАННАЯ МОДЕЛЬ ВдВ ДЛЯ СМЕСИ

Для описания газовой фазы ПВ применяется обобщение модели (7)–(10) на случай гомогенной смеси [6, 7]:

$$\begin{aligned} F^{gas} = & E^{rep}(P^{rep}, T, \{N^{gas}\}) + \\ & + E^{att}(V^{gas}, T, \{N^{gas}\}) - \\ & - kT \sum_{i=1}^{n^{gas}} N_i \ln \frac{e N^{gas} T^{5/2} \sigma_i(T) r_i}{N_i^{gas} P^{rep}}, \quad (14) \end{aligned}$$

$$V^{gas} = V_c(P^{rep}, T, \{N^{gas}\}) + N^{gas} kT / P^{rep}. \quad (15)$$

Здесь

$$\begin{aligned} E^{rep} = & - \int_0^{P^{rep}} \left(\frac{\partial V_c(P^{rep}, T, \{N^{gas}\})}{\partial P^{rep}} \right)_{T, \{N^{gas}\}} \times \\ & \times P^{rep} dP^{rep}, \quad (16) \end{aligned}$$

$$E^{att} = - \int_0^{V^{gas}} P^{att}(V^{gas}, T, \{N^{gas}\}) dV^{gas}, \quad (17)$$

где $\{N^{gas}\}$ — состав газовой фазы (совокупность всех значений числа частиц N_i^{gas}), V^{gas} — ее объем, $N^{gas} = \sum_{i=1}^{n^{gas}} N_i^{gas}$ — полное число частиц в газовой фазе, n^{gas} — полное число сортов частиц в газовой фазе. Здесь дополнительно учтена зависимость эмпирических функций V_c и P^{att} еще и от состава газовой смеси $\{N^{gas}\}$. Интегралы (16), (17) берутся при $T = \text{const}$ и при всех $N_i^{gas} = \text{const}$. Из (14)–(17) следует

$$P = - \left(\frac{\partial F^{gas}}{\partial V^{gas}} \right)_{T, \{N^{gas}\}} = P^{rep} + P^{att}. \quad (18)$$

Энтропия $S^{gas} = -(\partial F^{gas} / \partial T)_{V^{gas}, \{N^{gas}\}}$ и химический потенциал $\mu_j^{gas} = (\partial F^{gas} / \partial N_j^{gas})_{V^{gas}, T, j \neq i}$ (символ $j \neq i$ означает, что производная вычисляется при всех $N_i^{gas} = \text{const}$, за исключением $j = i$) имеют вид:

$$\begin{aligned} S^{gas} = & - \int_0^{P^{rep}} \left(\frac{\partial V_c}{\partial T} \right)_{P^{rep}, \{N^{gas}\}} dP^{rep} + \\ & + \int_0^{V^{gas}} \left(\frac{\partial P^{att}}{\partial T} \right)_{V^{gas}, \{N^{gas}\}} dV^{gas} + \\ & + k \sum_{i=1}^{n^{gas}} N_i^{gas} \ln \frac{N^{gas} T^{5/2} \sigma_i(T) r_i}{N_i^{gas} P^{rep}} + \\ & + k \sum_{i=1}^{n^{gas}} N_i^{gas} \frac{d \ln(T^{5/2} \sigma_i(T) r_i)}{d \ln T}, \quad (19) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mu_j^{gas} = & \varphi_j(P^{rep}, T, \{N^{gas}\}) - \\ & - \xi_j(V^{gas}, T, \{N^{gas}\}) - kT \ln(N^{gas} / N_j^{gas}) + \\ & + kT \ln(P^{rep} / P_0) + \psi_j(T), \quad (20) \end{aligned}$$

где

$$\varphi_j = \int_0^{P^{rep}} \left(\frac{\partial V_c}{\partial N_j^{gas}} \right)_{P^{rep}, T, j \neq i} dP^{rep}, \quad (21)$$

$$\xi_j = \int_0^{V^{gas}} \left(\frac{\partial P^{att}}{\partial N_j^{gas}} \right)_{V^{gas}, T, j \neq i} dV^{gas}, \quad (22)$$

$$\psi_j = -kT \ln(T^{5/2} \sigma_j(T) r_j / P_0). \quad (23)$$

Интегралы в (19), (21), (22) берутся (после того как частные производные вычислены) при постоянных значениях соответствующих аргументов подинтегральных функций, за исключением тех, по которым производится интегрирование.

Далее используются идеи работы [9]. В ней предполагалось, что известны уравнения состояния ВдВ всех n^{gas} компонентов, и предложен способ построения уравнения состояния смеси также в форме ВдВ, параметры которой V_c и a выражаются через аналогичные параметры компонентов. В модифицированной модели ВдВ используется та же схема для эмпирических функций V_c и a . Полный коволюм смеси считается аддитивным по отношению к коволюмам компонентов:

$$V_c = \sum_{i=1}^{n^{gas}} N_i^{gas} v_{ci}(P^{rep}, T), \quad (24)$$

где v_{ci} — коволюм одной i -й частицы. В этом случае функции φ_j (21) не зависят от состава и равны

$$\varphi_j = \int_0^{P^{rep}} v_{cj}(P^{rep}, T) dP^{rep}. \quad (25)$$

Предполагается, что притяжение отдельных компонентов определяется уравнением (2), в котором $a = a(T)$ — эмпирическая функция T . Полное притяжение смеси задается выражением

$$P^{att} = -a_{mix} \left(\frac{N^{gas}}{V^{gas}} \right)^2, \quad (26)$$

где

$$(a_{mix})^{1/2} = \frac{1}{N^{gas}} \sum_{i=1}^{n^{gas}} N_i^{gas} (a_i(T))^{1/2}, \quad (27)$$

$a_i(T)$ — характеристика притяжения i -го компонента.

Уравнения для определения равновесных значений N_i^{gas} получаются из условия минимума термодинамического потенциала Гиббса

$$G^{gas} = F^{gas} + PV^{gas} \quad (28)$$

при $P, T = \text{const}$ с привлечением уравнений материального баланса. Соответствующая

расчетная процедура изложена, например, в [10]. Условие минимума эквивалентно уравнениям

$$\sum_r \nu_{nr} \mu_r^{gas} = \sum_m \nu_{nm} \mu_m^{gas}, \quad (29)$$

где ν_{nm} — стехиометрические коэффициенты; индексы: n — номер химической реакции, r — исходные продукты реакции, m — конечные продукты. Подстановка выражений (20)–(23) в (29) приводит к следующей системе уравнений для концентраций $n_r = N_r^{gas} / N^{gas}$, $n_m = N_m^{gas} / N^{gas}$:

$$\prod_m n_m^{\nu_{nm}} / \prod_r n_r^{\nu_{nr}} = \left(\frac{P^{rep}}{P_0} \right)^{\sum_r \nu_{nr} - \sum_m \nu_{nm}} \times \exp \left(\frac{\Delta\varphi_n + \Delta\psi_n - \Delta\xi_n}{kT} \right), \quad (30)$$

где

$$\Delta\varphi_n(P^{rep}, T) = \sum_r \nu_{nr} \varphi_r - \sum_m \nu_{nm} \varphi_m, \quad (31)$$

$$\Delta\psi_n(T) = \sum_r \nu_{nr} \psi_r - \sum_m \nu_{nm} \psi_m, \quad (32)$$

$$\begin{aligned} \Delta\xi_n(V^{gas}, T, \{N^{gas}\}) &= \\ &= \sum_r \nu_{nr} \xi_r - \sum_m \nu_{nm} \xi_m = \\ &= -\frac{2(a_{mix})^{1/2} N^{gas}}{V^{gas}} \left(\sum_r \nu_{nr} (a_r)^{1/2} - \right. \\ &\quad \left. - \sum_m \nu_{nm} (a_m)^{1/2} \right). \quad (33) \end{aligned}$$

Здесь φ определено в (25), ψ — в (23) и учтены соотношения (26), (27). Для смеси, элементный состав которой содержит n^{el} частиц (для ВВ, состоящего из элементов С, Н, N, О, $n^{el} = 4$ без учета ионизации), система (30) содержит $n^{gas} - n^{el}$ независимых уравнений. Число неизвестных в ней (все N_i^{gas} и N^{gas}) равно $n^{gas} + 1$. Дополнительными для определения состава являются уравнение

$$N^{gas} = \sum_{i=1}^{n^{gas}} N_i^{gas} \quad (34)$$

и уравнения материального баланса (число которых равно n^{el})

$$\sum_{i=1}^{n^{gas}} n_{ip} N_i^{gas} = N_p^0, \quad (35)$$

где n_{ip} — число атомов сорта p (для рассматриваемых ВВ $p = C, H, N, O$) в частице i -го сорта (например, $n_{H_2O,H} = 2$ — два атома водорода в молекуле воды), N_p^0 — заданное количество исходных атомов в газовой фазе (в отсутствие твердой фазы N_p^0 определяется элементарным составом ВВ). В случае $\Delta\xi_n = 0$ уравнения (30) аналогичны уравнениям для смеси идеальных газов и переходят в них при $V^{gas} \rightarrow \infty$. Эти упрощенные уравнения при фиксированных P^{rep} и T решаются численно методом последовательных приближений (здесь для этого применялся метод [10], в котором автоматически выбираются реакции и стехиометрические коэффициенты). Член $\Delta\xi_n$ относительно невелик, и он учитывается рядом дополнительных итераций (с использованием (15)).

В случае ионизации компонентов смеси (в приводимых ниже расчетах она не рассматривалась в силу своей малости) уравнения баланса (35) дополняются уравнением электронейтральности. При необходимости этот процесс может быть учтен в рамках подхода [5–7].

УЧЕТ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ

Для химических потенциалов компонентов в твердой фазе μ_i^{sol} использовалось следующее соотношение:

$$N_A \mu_i^{sol}(P, T) = H_{0i}^{sol} - T \Phi_{0i}^{sol}(T) + N_A \int_{P_0}^P v_i^{sol}(P, T) dP, \quad (36)$$

где H_{0i}^{sol} — энтальпия образования при $T = 0$ и $P = P_0$, $P_0 = 1$ атм; $\Phi_{0i}^{sol}(T)$ — приведенный потенциал Гиббса при $P = P_0$, рассчитываемый на основе экспериментальных данных по изобарической теплоемкости $c_{p,i}(T)$:

$$\Phi_{0i}^{sol}(T) = \int_0^T \left(\int_0^{T'} \frac{c_{p,i}(T'')}{T''} dT'' \right) \frac{dT'}{T'}. \quad \text{Объем вещества } v_i^{sol}(P, T) \text{ (в расчете на одну частицу) — эмпирическая функция.}$$

Модельный потенциал Гиббса G^{mix} полной системы смеси твердой(ых) и газовой фаз определяется следующим аддитивным выражением:

$$G^{mix} = \sum_{i=1}^{n^{sol}} \mu_i^{sol}(P, T) N_i^{sol} + G^{gas}(P, T, \{N^{gas}\}), \quad (37)$$

где

$$P = P^{rep} - \frac{\left(\sum_{i=1}^{n^{gas}} N_i^{gas} (a_i(T))^{1/2} \right)^2}{(V^{gas})^2}, \quad (38)$$

$$V^{gas} = \sum_{i=1}^{n^{gas}} N_i^{gas} v_{ci}(P^{rep}, T) + \frac{N^{gas} kT}{P^{rep}}, \quad (39)$$

n^{sol} — полное число сортов частиц в твердой фазе, G^{gas} определено в (28). Предполагается, что частица любого сорта i может находиться в обеих фазах; в разных приближениях можно вводить запрет на вхождение компонента i в фазу, полагая, что в этой фазе $N_i = 0$. Давление P (одинаковое в обеих фазах) находится по заданным параметрам $T, P^{rep}, \{N^{gas}\}$ газовой фазы (из уравнений (38), (39)). Полный объем смеси фаз равен

$$V^{mix} = (\partial G^{mix} / \partial P)_{T, \{N^{sol}\}, \{N^{gas}\}} = \sum_{i=1}^{n^{sol}} N_i^{sol} v_i^{sol} + V^{gas}, \quad (40)$$

где $\{N^{sol}\}$ — состав твердой фазы, V^{gas} определено в (39). Полная энтропия смеси фаз равна

$$S^{mix} = - \left(\frac{\partial G^{mix}}{\partial T} \right)_{P, \{N^{sol}\}, \{N^{gas}\}} = \sum_{i=1}^{n^{sol}} N_i^{sol} s_i^{sol} + S^{gas}, \quad (41)$$

где $s_i^{sol} = -(\partial \mu_i^{sol} / \partial T)_P$, S^{gas} определено в (19). Внутренняя энергия смеси равна $E^{mix} = G^{mix} - PV^{mix} + TS^{mix}$.

При наличии твердой фазы полная система уравнений равновесия (для определения

$\{N^{sol}\}$, $\{N^{gas}\}$), наряду с уравнениями равновесия для газовой фазы (30), дополнительно содержит n^{sol} уравнений типа (29). Уравнения баланса (35) заменяются уравнениями полного элементного баланса в смеси. В данной работе при учете в твердой фазе только одного сорта частиц — углерода С — в качестве дополнительного использовалось уравнение реакции генераторного газа

$$\mu_C^{sol}(P, T) = 2\mu_{CO}^{gas}(P, T, \{N^{gas}\}) - \mu_{CO_2}^{gas}(P, T, \{N^{gas}\}). \quad (42)$$

Уравнение полного углеродного баланса имеет вид

$$\sum_{i=1}^{n^{gas}} n_{iC} N_i^{gas} + N_C^{sol} = N_C^{gas} + N_C^{sol} = N_C^0. \quad (43)$$

В приводимых ниже расчетах применялся следующий алгоритм определения равновесного состава смеси продуктов разложения ВВ, состоящего из элементов С, Н, N, O, при фиксированном исходном элементном составе (т. е. определенных значениях N_H^0 , N_N^0 , N_O^0 в (35) и N_C^0 в (43)). Задаются параметры P^{rep} , T . Выбирается некоторое пробное (с индексом es) значение $N_{C,es}^{sol}$ в (43), которому отвечает пробное число атомов углерода в газовой фазе $N_{C,es}^{gas} = N_C^0 - N_{C,es}^{sol}$. С этим значением $N_{C,es}^{gas}$ решается система уравнений (30)–(35), (39), в результате чего находятся пробные величины $N_{i,es}^{gas}$ и V_{es}^{gas} , с помощью которых из (38) вычисляется P_{es} . Далее проверяется выполнение равенства (42). Если равенства с заданным уровнем точности нет, то значение $N_{C,es}^{sol}$ корректируется и далее процедура повторяется до выполнения равенства. После этого по приведенным выше соотношениям рассчитываются необходимые термодинамические функции полной смеси.

СПОСОБ И РЕЗУЛЬТАТЫ КОНКРЕТНЫХ ПОСТРОЕНИЙ УРАВНЕНИЙ СОСТОЯНИЯ

В нижеприводимых расчетах в продуктах взрыва ВВ учитывались следующие газообразные компоненты: H_2 , O_2 , N_2 , H_2O , CO , CO_2 , NH_3 , CH_4 . При построении их индивидуальных уравнений состояния на основе модели (7)–(11) в выражении для давления притяжения $P^{att} = -a(T)(N/V)^2$ полагалось

$$a(T) = \frac{Am^2 \gamma \exp(-\lambda T) + 1}{\rho_0^2 \gamma + 1}, \quad (44)$$

где A , ρ_0 , γ , λ — эмпирические константы. Зависимость V_c частиц от T в (7)–(9) не учитывалась. При представлении v_c в (24) в диапазоне $0 \leq P^{rep} \leq 100$ ГПа (чему отвечают приблизительно такие же значения P) для O_2 , NH_3 , CH_4 и в диапазоне $0 \leq P^{rep} \leq P_B^{rep}$ для остальных компонентов использовалась зависимость

$$v_c = \frac{m}{\rho_0} \left(1 - \frac{\ln(P^{rep}/A)}{\alpha} \right), \quad (45)$$

где A , ρ_0 — те же константы, что и в (44), α — эмпирическая константа. Соотношения (44), (45) при $T = 0$ дают выражение для P_{cold} (6), которое является удовлетворительным при умеренном давлении, но с его ростом (начиная с давления, характерного для пересжатой детонации) применимость уравнения ухудшается (из-за завышения сжимаемости). Поэтому для N_2 , CO , CO_2 , H_2O (чья роль, из-за их высоких концентраций в большинстве случаев, является определяющей в ПВ), а также для H_2 (из-за его высокого сжатия при интересующих давлениях) в диапазоне $P^{rep} \geq P_B^{rep}$ вместо (45) применялось следующее выражение:

$$v_c(P^{rep}) = B/(P^{rep})^l + C/(P^{rep})^n, \quad (46)$$

где B , l , C , n — эмпирические константы. Значение одной из них (l) фиксируется, значения остальных определяются из условий плавной сшивки выражений (45) и (46) при $P^{rep} = P_B^{rep}$ по значению v_c , его первой и второй производным по P^{rep} (при заданных A , ρ_0 , α в (45)). Значения A , ρ_0 , γ , λ , α в (44), (45) определялись

Таблица 1

Вещество	ρ_0 , г/см ³	α	A , ГПа	γ	λ
H_2	0.0925	7.485	0.0476	-0.15	0.05
N_2	1.055	6.449	0.768	3.0	0.015
O_2	1.475	7.937	0.668	3.0	0.010
H_2O	1.300	4.892	4.896	1.0	0.005
CO	1.055	6.449	0.768	3.0	0.015
CO_2	1.580	7.560	1.194	2.5	0.005
CH_4	0.546	7.372	0.562	2.0	0.008
NH_3	0.892	7.186	1.254	2.0	0.002

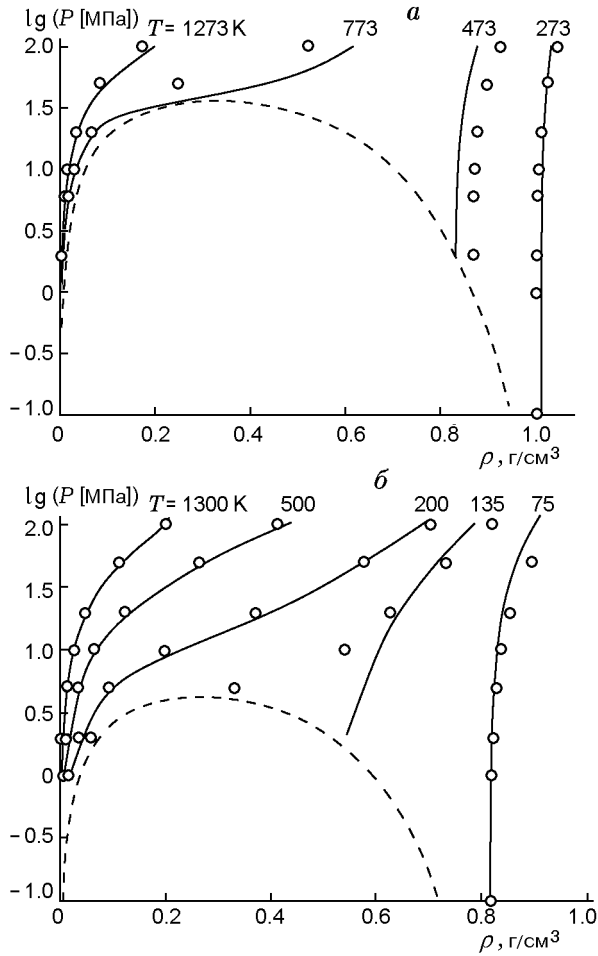


Рис. 1. Зависимости давления от плотности на различных изотермах для H_2O (а) и N_2 (б): значки — эксперимент [11], сплошные линии — расчетные изотермы; значения температуры возле кривых отвечают эксперименту; штриховая линия — модельная кривая равновесия жидкость — пар

на основе экспериментальных данных по изотермической, ударной сжимаемости и др. (размерности P^{att} , P^{rep} — ГПа, T — К). Принятые значения приведены в табл. 1. Коэффициенты для CO взяты такими же, как для N_2 . Параметр l (46) всех упомянутых веществ полагался равным 0.4. Значения P_B^{rep} (ГПа) составляют: для N_2 и CO — 19.21, для CO_2 — 29.86, для H_2O — 34.27, для H_2 — 2.38.

Для алмаза и графита зависимость v^{sol} в (36) имеет вид

$$v^{sol} = \frac{m}{\rho_0} \left(1 + \frac{B_1 P}{B_0} \right)^{-1/B_1}, \quad (47)$$

где для алмаза $\rho_0 = 3.51$ г/см³, $B_0 = 442$ ГПа, $B_1 = 4$, для графита $\rho_0 = 2.25$ г/см³, $B_0 =$

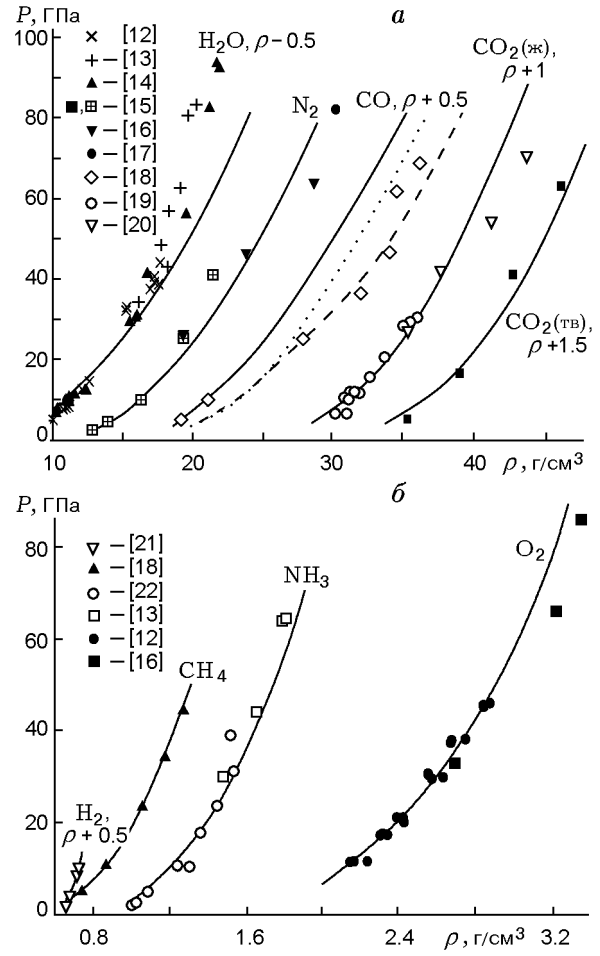


Рис. 2. Зависимости давления от плотности на ударных адиабатах жидких H_2O , N_2 , CO , CO_2 и твердого CO_2 (а), а также для жидких H_2 , CH_4 , NH_3 , O_2 (б):

значки — эксперимент, сплошные линии — расчет без учета диссоциации, пунктирная линия — расчет с разложением CO при наличии алмаза, штриховая — графита; начальные расчетные плотности веществ совпадают с экспериментальными; указаны величины сдвига данных по плотности

51.1 ГПа, $B_1 = 5$. Для представления величины Φ_0^{sol} (36) для графита использовалось интерполяционное выражение из [8] (применимое до $T = 4130$ К, но здесь оно использовалось и при несколько более высоких температурах). Для алмаза при $T < 2000$ К интерполяционная функция Φ_0^{sol} подбиралась на основе табличных данных [8]. При $T > 2000$ К молярная теплоемкость алмаза полагалась равной $3N_A k$. Отвечающая ей высокотемпературная функция Φ_0^{sol} плавно сшивалась с низкотемпературной. Значения H_0^{sol} в (36) для алмаза и графита определялись по [8].

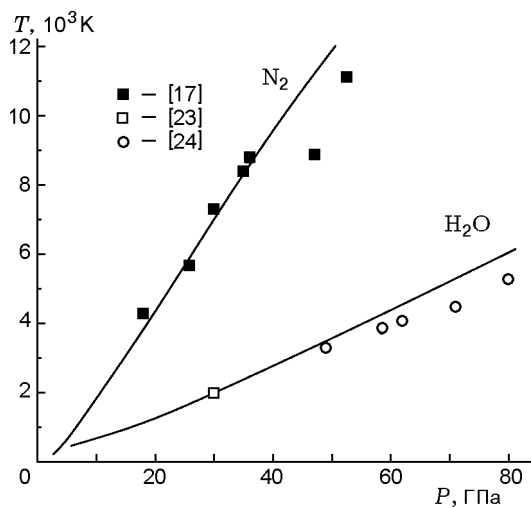


Рис. 3. Зависимость температуры от давления при ударном сжатии жидких N_2 и H_2O : точки — эксперимент, линии — расчет

На рис. 1 приведены экспериментальные данные по изотермическому сжатию H_2O и N_2 в области относительно небольших давлений и плотностей ρ (масса вещества в единице объема), а также кривые равновесия жидкость — пар, рассчитываемые с помощью правила площадей Максвелла. Приблизительно такое же описание подобного эксперимента имеется и для других газообразных веществ. При этом как экспериментальные кривые равновесия (не показаны на рис. 1), так и опыты по сжатию вблизи них наименее корректно воспроизводятся моделью для полярных молекул H_2O и NH_3 . На рис. 2 представлены экспериментальные данные по ударному сжатию исходно жидких веществ, а также твердого CO_2 и их модельное описание. Во всех случаях, за исключением CO , приведены результаты расчетов без учета разложения молекул. Для CO показаны ударные адиабаты, рассчитанные как без учета разложения, так и с учетом разложения на компоненты CO_2 , O_2 и углерод в виде алмаза или графита. Расчеты с учетом разложения при высоких давлениях носят оценочный характер, так как уже при $P \approx 15$ ГПа расчетная температура составляет $T \approx 4500$ К (при значительно более высоких температурах использованные значения теплоемкости для алмаза и графита не очень надежны). Кроме того, при высоких температурах возможно плавление углерода. На рис. 3 приведены температуры ударно-сжатых N_2 и H_2O . Следует отме-

тить, что хотя представленное описание эксперимента в целом удовлетворительное, тем не менее можно добиться и несколько лучшего согласия расчетов с опытом для индивидуальных компонентов. Более точные варианты описания, однако, не использовались, поскольку с ними менее точно (по сравнению с нижеприводимым случаем) воспроизводятся детонационные характеристики совокупности ВВ.

При расчете детонационных характеристик ВВ существует проблема выбора фазы углерода в ПВ, так как в зависимости от конкретных условий эксперимента углерод может существовать в виде алмаза, графита, жидкости и кластерных форм. Термодинамически равновесный анализ [25] показывает, что для большинства относительно плотных ВВ за фронтом детонационной волны состояния углерода отвечают алмазной фазе (для некоторых ВВ с высокими температурами возможно также образование жидкости; кластерные формы в [25] не рассматривались). Тем не менее некоторые авторы [2, 4, 26] при моделировании свойств ВВ полагают углерод существующим в ПВ в виде графита. В ряде случаев расчет проводился как с алмазом, так и с графитом, а иногда и с привлечением других углеродных образований. В настоящей работе мы ограничились рассмотрением возможности наличия углерода в ПВ только в виде твердой фазы — алмаза либо графита.

В расчетах прежде всего находилось состояние в точке Чепмена — Жуге, т. е. точке касания луча Рэлея — Михельсона и детонационной адиабаты. Одновременно определялась скорость стационарной детонации D . Детонационная адиабата описывается уравнением

$$E^{mix} = E_0 + \frac{1}{2}(P + P_0)(V_0 - V^{mix}), \quad (48)$$

где V_0 , V^{mix} , E_0 , E^{mix} отнесены к единице массы вещества; $V_0 = 1/\rho_0$; ρ_0 , E_0 — плотность и внутренняя энергия ВВ перед фронтом детонационной волны. При определении значений E_0 использовались данные [27] относительно энтальпии образования ВВ при $P = 1$ атм, $T = 298$ К. В табл. 2 для различных ВВ приведены значения ρ_0 и E_0 , а также экспериментальные [2, 27, 28] и расчетные (с алмазом и графитом в ПВ, соответствующие величины помечены индексами d и g) значения скорости детонации D и давления в точке Чепмена — Жуге. Также в табл. 2 содержатся расчетные

Таблица 2

ВВ, ρ_0 , г/см ³ ; E_0 , кДж/г	D_{exp} , км/с	P_{exp} , ГПа	D_d , D_g , км/с	P_d , P_g , ГПа	T_d , T_g , К	M_d , M_g , моль/кг
ТЭН, $\rho_0 = 1.77$, $E_0 = -1.359$	8.30	31 ÷ 32	8.45 8.50	31.9 32.2	4135 4073	1.38 0.97
Гексоген, $\rho_0 = 1.80$, $E_0 = 0.640$	8.75	34.7	8.65 8.78	34.7 35.9	3841 3741	5.51 5.17
Октоген, $\rho_0 = 1.90$, $E_0 = 0.616$	9.10	39 ÷ 40	9.00 9.14	39.7 41.0	3663 3552	6.01 5.72
Тротил, $\rho_0 = 1.64$, $E_0 = 0.014$	6.95	18.5	6.76 7.21	17.7 19.8	3635 3534	20.53 20.88
ТАТБ, $\rho_0 = 1.895$, $E_0 = -0.273$	7.86	31.5	8.12 8.55	29.0 32.7	2926 2755	16.97 16.90
ДАТБ, $\rho_0 = 1.788$, $E_0 = -0.097$	7.52	25.9	7.62 8.02	24.1 26.9	3356 3225	16.42 16.42
Тетрил, $\rho_0 = 1.70$, $E_0 = 0.362$	7.56	—	7.52 7.77	23.7 25.1	4071 3934	12.37 12.49
Нитрогуанидин, $\rho_0 = 1.629$, $E_0 = -0.526$	7.98	—	7.92 8.11	25.5 26.7	2380 2306	8.33 7.83
Пикрат аммония, $\rho_0 = 1.55$, $E_0 = -1.275$	6.85	—	6.64 6.95	16.0 17.4	3267 3211	14.10 14.18
Гексанитростильбен, $\rho_0 = 1.70$, $E_0 = 0.437$	7.00	—	6.97 7.35	19.8 21.7	3981 3841	18.42 18.84
Нитрометан, $\rho_0 = 1.13$, $E_0 = -1.414$	6.29	12.5 ÷ 14	6.26 6.31	12.0 11.9	3541 3510	3.52 3.42
Тетранитрометан, $\rho_0 = 1.60$, $E_0 = -0.013$	6.4	15.9	6.36 —	14.4 —	1851 —	0 —
Нитроглицерин, $\rho_0 = 1.59$, $E_0 = -1.337$	7.6	25.3	7.56 —	22.0 —	4621 —	0 0
ТНТ/гексоген 40/60, $\rho_0 = 1.73$, $E_0 = 0.389$	8.0	27 ÷ 29.2	7.94 8.19	26.9 28.6	3836 3707	11.50 11.40
ТНТ/октоген 23.7/76.3, $\rho_0 = 1.81$, $E_0 = 0.466$	8.48	34.3	8.43 8.63	32.1 33.9	3775 3646	9.39 9.18

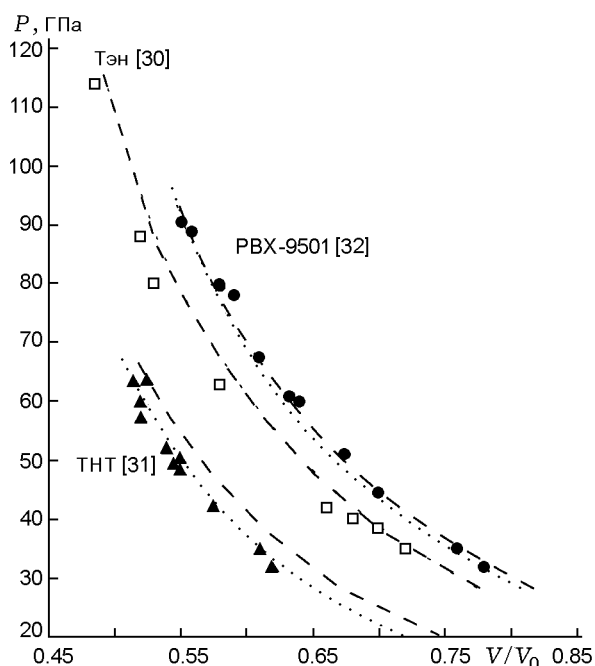


Рис. 4. Зависимость давления от относительного удельного объема в пересжатых детонационных волнах для ТНТ, тэна и состава РВХ 9501:

точки — эксперимент, штриховые линии — расчет с алмазом, пунктирные — с графитом; расчетные значения $V_0 = 1/\rho_0$ отвечают экспериментальным исходным плотностям ВВ

значения температуры и количества твердого углерода M_d или M_g в состоянии Чепмена — Жуге. Видно, что скорость детонации ВВ с относительно небольшим содержанием углерода в ПВ воспроизводится моделью приблизительно одинаково (с погрешностью $\approx 1 \div 2\%$) в расчетах как с алмазом, так и с графитом. ВВ с высокими значениями M_d и M_g в целом лучше описываются моделью в предположении наличия алмаза, т. е. в этом случае более корректно воспроизводятся скоростные характеристики всей совокупности ВВ из табл. 2. При этом, однако, имеются отрицательные и положительные отклонения от опыта. Меньшие по сравнению с D_{exp} значения D_d для тротила и пикрата аммония можно связать с их относительно небольшими значениями давления и температуры в состоянии Чепмена — Жуге, из-за чего алмаз в полной мере может не успевать образовываться в детонационной волне (для чистого ТНТ наблюдался малый выход алмазной фазы после взрыва [29]). Несколько странным выглядит достаточно хорошее соответствие эксперименту величины D_d для диаминотринитробензола (ДАТБ) и ощутимое превышение значе-

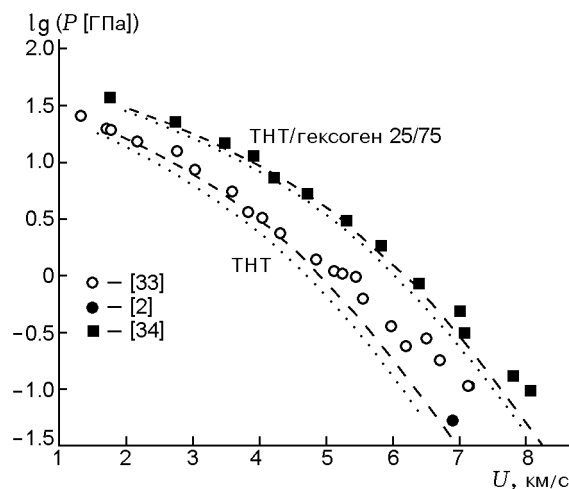


Рис. 5. Зависимость давления от массовой скорости при адиабатической разгрузке ПВ из состояния Чепмена — Жуге для тротила и смеси тротила с гексогеном с массовым содержанием 25/75:

точки — эксперимент, штриховые линии — расчет с алмазом, пунктирные — с графитом

ния D_d над опытом для триаминотринитробензола (ТАТБ) при близких в обоих случаях значениях M_d . Возможно, это связано с тем, что для низкочувствительного ТАТБ экспериментальные измерения проводились на образцах ВВ с недостаточно большими длиной и поперечным сечением. Сопоставление данных табл. 2 с результатами других, в частности [4] и [26], моделей свидетельствует об их приблизительно одинаковом согласии с опытом (за исключением ТНТ и ТАТБ в сравнении с [26], хотя характеристики некоторых других ВВ описываются настоящей моделью несколько лучше).

На рис. 4 показаны результаты экспериментов и расчетов по ударному сжатию ПВ тротила, тэна и состава РВХ-9501 до высоких давлений. Для тэна и РВХ-9501, вследствие относительно небольшого содержания углерода в ПВ, расчеты с алмазом и графитом близки и не противоречат эксперименту. Для ТНТ расчетная зависимость на основе алмаза расположена ближе к экспериментальным точкам. Последнее находится в согласии с результатами [29], свидетельствующими об увеличении выхода алмаза при повышении давления по сравнению с нормальным детонационным. На рис. 5 показано соответствие экспериментальных и расчетных данных по адиабатической (в расчетах — изоэнтропической) разгрузке продук-

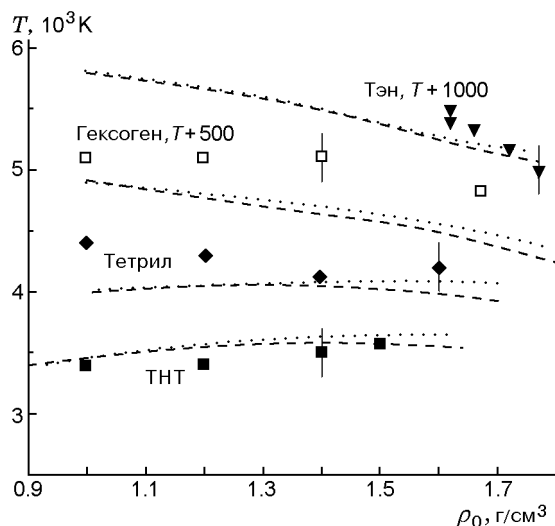


Рис. 6. Зависимость температуры в состоянии Чепмена — Жуге от начальной плотности ВВ для ТНТ, тетрила, гексогена и тэна:

точки — эксперимент [35], штриховые кривые — расчет с алмазом, пунктирные — с графитом; указаны величины сдвига данных по температуре

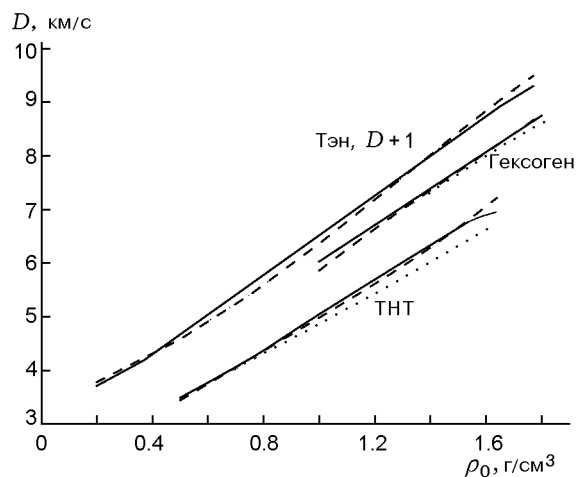


Рис. 7. Зависимости скорости детонации от начальной плотности ВВ для ТНТ, гексогена и тэна:

сплошные кривые — аппроксимация экспериментальных данных [27], штриховые — расчет с алмазом, пунктирные — с графитом; зависимости для тэна сдвинуты на 1 км/с вверх

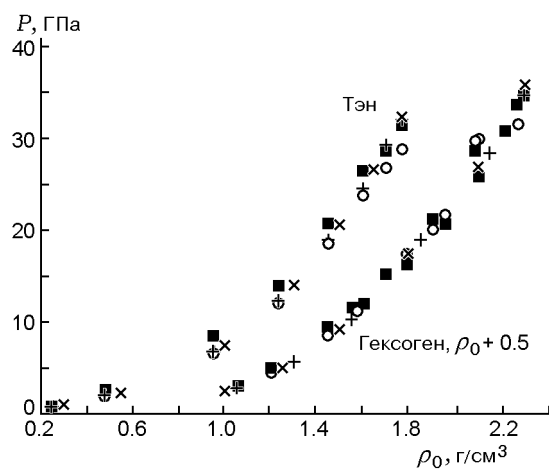


Рис. 8. Зависимости давления в состоянии Чепмена — Жуге от начальной плотности ВВ для ТЭНа и гексогена:

квадраты — эксперимент, кружки — расчетные данные согласно [3] и [36], косые крестики — расчет по настоящей модели с графитом, прямые крестики — с алмазом; данные для гексогена сдвинуты на 0.5 г/см³ вправо

тов взрыва ТНТ и состава ТНТ/гексоген 25/75 из состояния Чепмена — Жуге. С ними, в целом, лучше согласуется расчет в предположении наличия в ПВ графита, стабильного при низких давлениях. На рис. 6 приведены экспериментальные и расчетные температуры в состоянии Чепмена — Жуге для ряда ВВ различной начальной плотности. На рис. 7 показана зависимость скорости детонации от начальной плотности ВВ для тэна, гексогена и ТНТ. На рис. 8 представлены экспериментальные (взяты из подборки, приводимой в [3, 36]) и расчетные (на основе рассматриваемой модели и модели [3, 36]) зависимости давления в состоянии Чепмена — Жуге от начальной плотности ВВ для тэна и гексогена. Описания опыта обеими моделями достаточно близки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Описанная в работе модель в целом удовлетворительно согласуется с различными экспериментальными данными как для отдельных компонентов продуктов взрыва ВВ, содержащих атомы С, Н, N, О, так и для разнообразных продуктов взрыва в широком диапазоне состояний. Будучи более простой по сравнению с моделями, использующими парные межчастичные потенциалы взаимодействия, данная модель не уступает им в описании совокупно-

сти экспериментальных данных для разнообразных ВВ. Разработанный подход демонстрирует далеко не исчерпанные возможности модели ВдВ для представления термодинамических свойств плотных веществ, в частности продуктов взрыва. Одним из недостатков настоящего подхода является упрощенное рассмотрение конденсированного углерода в продуктах взрыва.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Физика взрыва** / Под ред. Л. П. Орленко. М.: Физматлит, 2002.
2. **Мейдер Ч.** Численное моделирование детонации. М.: Мир, 1985.
3. **Ree F. H.** A statistical mechanical theory of chemically reacting multiphase mixtures: Application to the detonation properties of PENT // *J. Chem. Phys.* 1984. V. 81, N 3. P. 1251–1263.
4. **Кондриков Б. Н., Сумин А. И.** Уравнение состояния газов при высоком давлении // *Физика горения и взрыва.* 1987. Т. 23, № 1. С. 114–122.
5. **Медведев А. Б.** Модель уравнения состояния с учетом испарения, ионизации и плавления // *Вопросы атомной науки и техники. Сер. Теорет. и приклад. физика.* 1992. Вып. 1. С. 23–29.
6. **Kopyshov V. P., Medvedev A. B.** Thermodynamic model of dense and heated matter // *Sov. Tech. Rev. B. Therm. Phys. Rev.* 1993. V. 5. P. 37–93.
7. **Медведев А. Б.** Модификация модели Ван-дер-Ваальса для плотных состояний // *Ударные волны и экстремальные состояния вещества* / Под ред. В. Е. Фортова, Л. В. Альтшулера, Р. Ф. Трунина, А. И. Фунтикова. М.: Наука, 2000. С. 315–341.
8. **Термодинамические свойства индивидуальных веществ:** Справочник / Под ред. В. П. Глушко. М.: Наука, 1978–1982. Т. 1–4.
9. **Вукалович М. П., Новиков И. И.** Уравнение состояния реальных газов. М.; Л.: Госэнергоиздат, 1948.
10. **Рождественский И. Б., Шевелев В. П., Одевинский К. К.** Расчет состава и термодинамических функций произвольных реагирующих газовых систем // *Свойства газов при высоких температурах.* М.: Наука, 1967. С. 14–21.
11. **Варгафтик Н. Б.** Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука, 1972.
12. **LASL Shock Hugoniot Data** / S. P. Marsh (Ed.). Berkeley; Los Angeles; London: Univ. California Press, 1980.
13. **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.
14. **Экспериментальные данные по ударному сжатию и адиабатическому расширению конденсированных веществ:** Справочник / Под ред. Р. Ф. Трунина. Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2001.
15. **Зубарев В. Н., Телегин Г. С.** Ударная сжимаемость жидкого азота и твердой углекислоты // *Докл. АН СССР.* 1962. Т. 142, № 2. С. 309–312.
16. **Nellis W. J., Mitchell A. C.** Shock compression of liquid argon, nitrogen, and oxygen to 90 GPa (900 kbar) // *J. Chem. Phys.* 1980. V. 73, N 12. P. 6137–6145.
17. **Nellis W. J., Radousky H. B., Hamilton D. C., et al.** Equation of state, shock temperature and electrical conductivity data of dense fluid nitrogen of the dissociative phase transition // *J. Chem. Phys.* 1991. V. 94, N 3. P. 2244–2256.
18. **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. **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.
20. **Nellis W. J., Mitchell A. C., Ree F. H., et al.** Equation of state of shock-compressed liquids: carbon dioxide and air // *J. Chem. Phys.* 1991. V. 95, N 7. P. 5268–5272.
21. **Nellis W. J., Mitchell A. C., van Thiel M. C., et al.** Equation of state data for molecular hydrogen and deuterium at shock pressures range 2–76 GPa (20–760 kbar) // *J. Chem. Phys.* 1983. V. 79, N 3. P. 1480–1486.
22. **Dick R. D.** Shock compression data for liquids. III. Substituted methane compounds, ethylene glycol, glycerol, and ammonia // *J. Chem. Phys.* 1981. V. 74, N 7. P. 4053–4061.
23. **Кормер С. Б.** Оптические исследования свойств ударно сжатых конденсированных диэлектриков // *Успехи физ. наук.* 1968. Т. 94, вып. 4. С. 641–687.
24. **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.
25. **Губин С. А., Одинцов В. В., Пепкин В. И.** Термодинамические расчеты детонации конденсированных веществ. Черноголовка, 1986. (Препр. / РАН, ИХФ).
26. **Chirat R., Pittion-Rossillion G.** A theoretical equation of state for detonation products: twelve CHNO explosives // *Combust. Flame.* 1982. V. 45, N 2. P. 147–159.
27. **Dobratz V. M.** LLNL Explosives Handbook. Lawrence Livermore Laboratory. University of California. Livermore, California, 1981.

28. **Альтшулер Л. В., Жученко В. С., Левин А. Д.** Детонация конденсированных взрывчатых веществ // Ударные волны и экстремальные состояния вещества / Под ред. В. Е. Фортова, Л. В. Альтшулера, Р. Ф. Трунина, А. И. Фунтикова. М.: Наука, 2000. С. 43–75.
29. **Титов В. М., Анисичкин В. Ф., Мальков И. Ю.** Исследование процесса синтеза ультрадисперсного алмаза в детонационных волнах // Физика горения и взрыва. 1989. Т. 25, № 3. С. 117–126.
30. **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.
31. **Green L. G., Lee E. I., Holmes N. C.** Shock measurements on explosives in the supra-compressive region // Intern. Symp. on Pyrotechnics and Explosives, Beijing, China, Oct. 1987.
32. **Fritz J. N., Hixson R. S., Shaw M. S., et al.** Overdriven-detonation and sound speed measurements in PBX 9501 and thermodynamics Chapman — Jouguet pressure // J. Appl. Phys. 1996. V. 80. P. 6129–6141.
33. **Евстигнеев А. А., Жерноклетов М. В., Зубарев В. Н.** Изэнтропическое расширение и уравнение состояния продуктов взрыва тротила // Физика горения и взрыва. 1976. Т. 12, № 5. С. 758–763.
34. **Жерноклетов М. В., Зубарев В. Н., Телегин Г. С.** Изэнтропы расширения продуктов взрыва конденсированных ВВ // ПМТФ. 1969. № 4. С. 127–132.
35. **Kato Y., Mori N., Sakai H., et al.** Detonation temperatures of some liquid and solid explosives // Proc. of the Ninth Symp. (Intern.) on Detonation, Portland, Oregon, 28 August–1 September 1989. Washington, DC, Office of the Chief of Naval Operations. P. 939–946.
36. **Ree F. H.** Supercritical fluid phase separation. Implication for detonation properties of condensed explosives // J. Chem. Phys. 1986. V. 84, N 10. P. 5845–5956.

*Поступила в редакцию 3/II 2004 г.,
в окончательном варианте — 10/XI 2004 г.*