

УДК 662.017.023

А. В. ПОЗДНЯКОВ

[POZDNYAKOV.AV@MAIL.RU](mailto:POZDNYAKOV.AV@MAIL.RU)

### ВЫЧИСЛЕНИЕ ДАВЛЕНИЯ ДЕТОНАЦИИ

*Рассмотрена микроскопическая модель детонации в конденсированном состоянии, на основе которой выведено неэмпирическое уравнение для давления детонации. Показано существенно лучшее совпадение экспериментальных и расчетных данных, чем в известных моделях, использующих уравнения состояния Беккера – Кистяковского – Вильсона и Леннарда – Джонса – Девоншира.*

**Alexander V. POZDNYAKOV**

[POZDNYAKOV.AV@MAIL.RU](mailto:POZDNYAKOV.AV@MAIL.RU)

### CALCULATION OF DETONATION PRESSURE.

*The microscopic model of detonation in condensed state is suggested. Nonempirical equations for detonation velocity and detonation pressure of individual explosive in condensed state at theoretical density were deduced on the basis of this model. It is shown a good coincidence of experimental and calculated data that is not worse than in well-known models with Becker-Kistiakowsky-Wilson and Lennard-Jones-Devonshire equations of state.*

**Key words:** Explosives, detonation velocity, detonation pressure, microscopic theory of detonation.

### *1. Введение.*

Согласно гидродинамической теории детонации (ГТД), созданной трудами Михельсона [1], Чепмена [2], Жуге [3], Гриба [4], Зельдовича [5], фон Неймана [6] и Дёринга [7], параметры самоподдерживающейся детонации полностью определяются уравнением состояния продуктов детонации ( $UC$ ) и теплотой взрыва  $Q$ . Однако данные величины не могут быть определены из независимых (невзрывных) экспериментов. Поэтому реально не параметры детонации (например, скорость  $D$  или давление  $P$ ) рассчитываются исходя из известных (определенных независимым образом)  $UC$  и  $Q$ , а напротив  $UC$  и  $Q$  определяются по результатам взрывных экспериментов, что стимулирует в литературе призывы к построению теории процесса «не в соответствии с законом, предписываемым прямой Рэлея» [8] или «к использованию молекулярно-кинетических методов... наряду с гидродинамическими» [9], тем более, что по мере совершенствования техники регистрации параметров детонации накапливались труднообъяснимые [10] с точки зрения ГТД или прямо противоречащие ей [11] экспериментальные факты.

Обычным путем устранения подобных [10, 11] расхождений теории и опыта является привлечение наряду с феноменологическими (ГТД представляет собой типичную феноменологическую теорию) каких-либо микроскопических представлений о природе рассматриваемого процесса. При этом если на начальных этапах феноменологические и микроскопические подходы обычно противопоставляются, то впоследствии обычно рассматриваются как взаимодополняющие.

Из микроскопических моделей процесса детонации в конденсированных средах можно упомянуть сформулированную Ф.Е. Уокером в 1988 г. концепцию физической кинетики, основные положения которой нашли подтверждение в ряде последующих работ (см. [12] и цитированную литературу). Указанная концепция имеет микроскопический, нетепловой, неравновесный характер, предполагает высокую когерентность кинетической энергии в ударном или детонационном фронте и практически полный разрыв связей в молекулах за ударным фронтом. Последнее утверждение представляет собой принципиально новый подход к трактовке кинетики химических реакций [12]. В [13] было показано, что при надлежащем выборе переносчиков взаимодействия (в общем случае разных для различных классов ВВ, как химических соединений) можно использовать традиционный аппарат химической кинетики, и при этом модель сохранит основные черты использованной в [12] концепции:

будет микроскопической, нетепловой, неравновесной, с принципиально высокой степенью когерентности кинетической энергии в детонационном фронте. Предложенные в [13] соотношения выведены без использования концепции распространения ударных волн, и дают несколько лучшее (по мнению автора) соответствие экспериментальных и расчетных данных, чем основанные на гидродинамических представлениях.

В [13] скорость детонации высокоплотных ВВ вычислялась из предположения, что перенос взаимодействия между молекулами взрывчатых веществ происходит за время одного характеристического колебания, обуславливающего время разрушения молекулы, частота которого определяется из анализа ИК-спектров и предположений о кинетике распада ВВ. Для алифатических С-, N- и O – нитросоединений в качестве такового было выбрано симметричное Z – NO<sub>2</sub> колебание (с волновым числом 1265÷1380 см<sup>-1</sup> для различных ВВ), для ароматических С-нитросоединений внеплоскостное С – Н колебание 930÷1000 см<sup>-1</sup>, для дифтораминов валентное колебание N – F (~945 см<sup>-1</sup>), для азидов симметричное N ≡ N колебание (~1280 см<sup>-1</sup>), для фульминатов симметричное N ≡ O колебание (1385 см<sup>-1</sup>). При этом скорость детонации *D* для высокоплотных ВВ может быть вычислена по формуле

$$D = c \sigma v (6\mu\kappa / \pi\rho N_A)^{1/3}, \quad (1)$$

(здесь *c* – скорость света;  $\sigma = (1 - 1,1)/\pi$  – осредняющий по направлениям коэффициент; *v* – волновое число характеристических колебаний;  $\mu, \rho$  – молекулярная масса и плотность ВВ соответственно;  $\kappa = 0,72$  – коэффициент упаковки; *N<sub>A</sub>* – постоянная Авогадро) с точностью до 1 %, если известны параметры кристаллической решетки ВВ, и до 5÷10 % для жидких ВВ в предположении гексагональной упаковки их молекул.

## *II. Формулировка модели.*

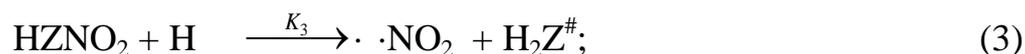
. В настоящей статье будет показано, что, исходя из аналогичных воззрений, можно вывести выражение для давления детонации. Будут постулированы следующие утверждения.

*Область применимости.* Рассматривается процесс детонации в безграничной среде. Ввиду того, что в литературе представлены данные о давлении детонации только для нитросоединений, соответствующая модель предложена для соединений данного класса. Для ВВ других классов кинетическая схема процесса, представленная ниже, должна быть модифицирована с учетом конкретной кинетики превращений в детонационном фронте.

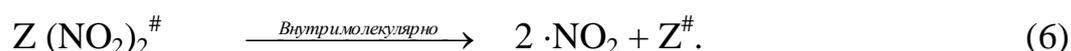
*Кинетическая схема процесса.* Разложение ВВ протекает следующим образом:  
инициирование:



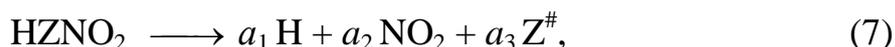
перенос цепи:



разветвление цепи:



Символ  $^\#$  относится к молекулам в возбужденном состоянии, способным к внутримолекулярному окислению – восстановлению (исключая те, о которых речь пойдет ниже). В целом совокупность процессов (3) – (6) можно выразить одним брутто-уравнением:



где коэффициенты  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$ , ввиду кинетических причин, отличны от единицы. Остаток  $\text{Z}^\#$ , например, – молекула октогена без одной  $\text{NO}_2$ -группы и одного атома водорода – также способен к реакциям типа (3), (4), однако при этом возможны как результирующие «попадания» переносчиков взаимодействия (атома  $\text{H}\cdot$  на группу  $=\text{N} - \text{NO}_2$  и радикала  $\cdot\text{NO}_2$  на группу  $-\text{CH}_2-$ ), так и ошибочные, повторные ( $\cdot\text{H}$  на группу  $=\text{N}\cdot$  и  $\cdot\text{NO}_2$  на группу  $-\text{CH}-$ ). Поэтому пик давления  $P$  реализуется при протекании цикла реакций (3) – (6) до стадии (7) со стехиометрическим коэффициентом при  $\text{Z}^\#$   $a_3 = 1$ .

Дальнейшее разложение:



так же как и инициирование (2) имеет место за пределами химпика и на значения  $D$  и  $P$  не влияет.

Скорость брутто-процесса (7) определяется самой медленной стадией из цикла (3) – (6). Реакции (5), (6) протекают с молекулами в возбужденном состоянии, следовательно, более быстро, чем реакции (3), (4) с молекулами, находящимися в исходном, невозбужденном состоянии. Константы скорости реакций (3), (4)  $k_3$  и  $k_4$  соответственно, равны частотам колебаний, определяющих уход нитрогруппы или атома Н в молекуле ВВ. При этом если для алифатических нитросоединений ( $\nu_{\text{H}} = 2800 - 3000 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{NO}_2} = 1250 - 1380 \text{ см}^{-1}$ ) скорость процесса будет определяться временем валентного колебания  $Z - \text{NO}_2$  (константой  $k_3$ ), то для ароматических нитросоединений ( $\nu_{\text{H}} = 900 - 1000 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{NO}_2} = 1350 \text{ см}^{-1}$ ) определяющим является время внеплоскостного  $\text{C} - \text{H} -$  колебания (константа  $k_4$ ). Соответственно квазистационарные концентрации  $C_{\text{H}}$ ,  $C_{\text{NO}_2}$ ,  $C_{\text{Z}}$  (индексы относятся к продуктам в реакции (7)) будут иметь значения:

$$C_{\text{Z}} = 1; C_{\text{NO}_2} = \min(\nu_{\text{H}}, \nu_{\text{NO}_2}) / \nu_{\text{NO}_2}; C_{\text{H}} = \min(\nu_{\text{H}}, \nu_{\text{NO}_2}) / \nu_{\text{H}}. \quad (9)$$

*Энергетические характеристики* продуктов реакции (7). Кинетическая энергия, относящаяся к рвущейся связи в реакциях (3), (4)  $U = h\nu c$  ( $h$  – постоянная Планка, символом  $\nu$  в данной статье обозначается волновое число, а не частота колебаний, отсюда возникает дополнительный множитель  $c$  – скорость света), как следует из законов сохранения энергии и импульса, распределяется между «осколками» молекулы ВВ в соотношении  $F_i = (1 - m_i/m_e)$ , где  $m_i$  – масса более легкого «осколка»,  $m_e$  – масса молекулы ВВ. Потенциальная энергия рвущейся связи компенсируется в процессах внутримолекулярного окисления – восстановления типа (5), (6).

В случае, если волновое число приходящей и уходящей групп в реакциях (3), (4) близки, происходит перераспределение кинетической энергии между группами (дефицит  $(m_i/m_e)h\nu;c$  кинетической энергии приходящей группы перераспределяется поровну между образующейся и разрываемой связями). Такая ситуация характерна для ароматических соединений. Для алифатических соединений  $\nu_{\text{H}}$  существенно больше, чем  $\nu_{\text{NO}_2}$ , и обмен энергией не успевает произойти. Тогда кинетическая энергия продуктов реакции (7)

$$U_i = ch v_i F_i^- G_i^+, \quad (10)$$

где  $G_i = 1 - [(1/2)(m^+ / m_e) v^+ / v^-]$  для ароматических соединений, для алифатических соединений  $G_i = 1$ , индекс (-) относится к уходящей группе, индекс (+) к приходящей.

Аналогично может быть введена эффективная температура:

$$T_i = U_i / 3k \quad (11)$$

где  $k$  – постоянная Больцмана поступательного движения для «газа» переносчиков взаимодействия Н (порядка 1500 °К для алифатического и 500 °К для ароматического Н соответственно) и NO<sub>2</sub> (~600 °К), а также средняя скорость теплового движения:

$$\langle u \rangle = (8h v c F^- G^+ / \pi m)^{1/2}, \quad (12)$$

равная примерно 10 км/с для алифатического, 5÷6 км/с для ароматического ·Н и примерно 1 км/с для радикала ·NO<sub>2</sub>. Следует отметить, что такие скорости поступательного движения атомов Н вполне обеспечивают передачу взаимодействия между молекулами в смысле [10] со скоростями 6÷9 км/с (скорость детонации), а эффективные температуры  $T_i$  протекания реакций (3), (4) с константами скоростей, равными фактору столкновений.

Таким образом, приведенные здесь оценки энергетических характеристик переносчиков взаимодействия подтверждают справедливость приведенной [13] в модели для скорости детонации.

*Любые эффекты неидеальности* газа связаны с взаимодействием молекул (атомов, переносчиков взаимодействия и т.п.) друг с другом, то есть происходят на расстояниях, больших длинны свободного пробега. Детонационное превращение происходит на расстоянии, меньшем длинны свободного пробега между переносчиками взаимодействия, поэтому продукты реакции (7) с энергетическими параметрами по уравнениям (10) – (12) ведут себя как идеальный газ. Тогда выражение для квазистационарного давления детонации  $P_S$  может быть выведено из уравнения Менделеева – Клапейрона:  $P_S V = M / \mu RT$ , где  $M$  – масса газа;  $R$  – универсальная газовая постоянная, определения плотности  $\rho = M/V$  и соотношений (9) – (12).

В эксперименте измеряется не квазистационарное  $P_S$ , а динамическое (ударное) давление детонации  $P_D$ . Как утверждалось в [13], взаимодействие передается от молекулы к молекуле за время генерации переносчика взаимодействия, то есть взаимодействия переносчиков взаимодействия друг с другом (реакций типа  $2\text{H} \longrightarrow \text{H}_2$ ;  $2\text{NO}_2 \longrightarrow (\text{NO}_2)_2$ ;  $\text{H} + \text{NO}_2 \longrightarrow$

$\text{HNO}_2$  и т.п.) не происходит. Тогда можно утверждать, что процесс протекает изотермически: переносчики взаимодействия генерируются с кинетической энергией, определяемой соотношением (10) и друг с другом энергией не обмениваются, при взаимодействии с молекулой ВВ генерируется новый переносчик взаимодействия, в то время как предыдущий гибнет.

В таком случае при превращении статического давления  $P_S$  в ударное  $P_D$  выполняется закон Бойля-Мариотта и  $d(P_S V_S) = d(P_D V_D)$ . Учитывая, что рассматриваемый объем можно выбрать сколь угодно малым, можно пренебречь членами  $VdP$  по сравнению с  $PdV$ . Для статического случая:

$$P_S dV_S = P_S \sum_N 2\pi R_i^2 dx_u = P_S (2\pi \langle R \rangle^2 dx)$$

для случая мгновенного торможения газа:

$$P_D dV_D = P_D \sum_N 2 y_{i,D} 2 z_{i,D} dx_i = P_D (2 \langle y_D \rangle 2 \langle z_D \rangle N dx),$$

суммирование ведется по всему числу частиц  $N$ , индексы  $S$  и  $D$  относятся к статическому и ударному случаю соответственно,  $dx_i$ ,  $y_{i,D}$ ,  $z_{i,D}$ ,  $R$  - см. рисунок 1. Поскольку торможение газа происходит мгновенно  $\langle y_D \rangle = \langle z_D \rangle = \frac{1}{2} \langle R \rangle$  или  $P_D = 2\pi P_S$ . Таким образом, изменение давления происходит не из-за изменения внутренней энергии «газа» переносчиков взаимодействия, а ввиду уменьшения эффективной площади, на которой происходит «мгновенное» торможение. При расчете полного давления детонации следует учитывать отражение потока переносчиков взаимодействия от преграды, что при полностью упругом отражении увеличивает значение давления детонации еще в два раза. Такой результат находится в согласии с данными монографии [14], где сообщается, что давление при развивающемся при отражении сильной ударной волны может превышать термодинамическое в 10 – 12 раз (в настоящей работе в  $4\pi$  раза).

В окончательном варианте выражение для давления детонации имеет вид:

$$P = 2 \cdot 2\pi [hcN_A \rho v \sum_i (a_i F_i^- G_i^+ / m_i)], \quad (13)$$

где  $2$  (удвоение импульса при упругом ударе),  $2\pi$  (эффект мгновенного торможения) – коэффициенты, характеризующие переход от квазистационарного давления, выражение для которого приведено в уравнение (13) в квадратных скобках, к определяемому в эксперименте динамическому;  $\nu$  – волновое число характеристического в смысле [13] колебания.

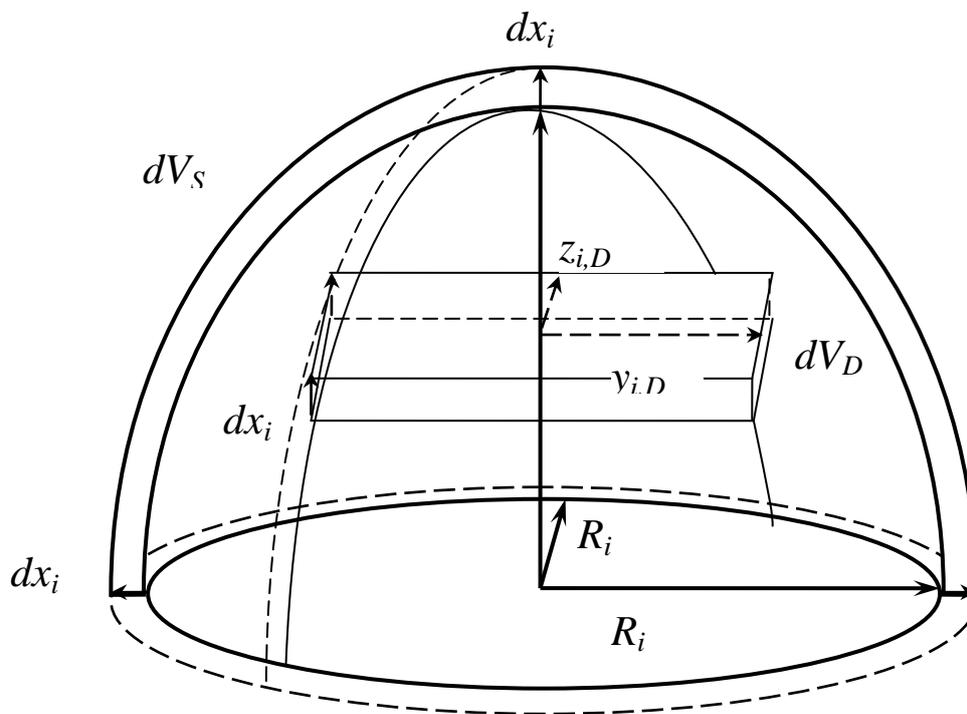


Рисунок 1. Приращение объема  $dV$  в статическом и ударном случаях.

После подстановки численных значений констант выражение (13) приобретает вид:

$$P = 0,15\rho\nu \sum_i (a_i F_i^- G_i^+ / m_i). \quad (14)$$

В выражении (14)  $\rho$  имеет размерность  $\text{г/см}^3$ ;  $\nu$  –  $\text{см}^{-1}$ ;  $m_i$  – г, тогда размерность  $P$  – ГПа.

Анализ уравнений (13), (14) показывает, что основной вклад в давление детонации (до 98%) вносит атомарный водород. Прочие продукты реакции (7) создают дополнительное давление от 2 до 10 %, учет «охлаждения связи» приходящей группой (фактор  $G$ ) снижает общее давление для ароматических ВВ также приблизительно на 10 %, вклад фактора  $F$ , как правило, менее 1 %.

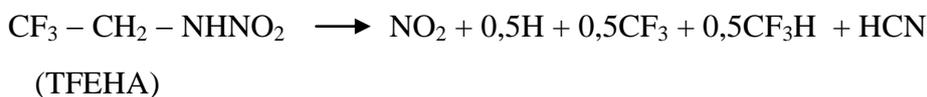
*Безводородные ВВ.* Кинетика превращения молекул ВВ в детонационном фронте, безусловно, не ограничивается стадиями (3) – (6). Однако ввиду того, что масса атома водорода, по крайней мере, на порядок меньше массы любых других атомов и групп (соответственно тепловая скорость  $\langle u \rangle$  больше), при описании процесса удается обойтись одной (для скорости детонации [13]) или двумя (настоящая статья) выделенными лимитирующими стадиями. В обоих случаях переносчиком взаимодействия [13] или основным источником давления в системе (настоящая работа) служит атомарный водород. Для безводородных ВВ кинетика процесса, вероятно, не сводится к одной-двум лимитирующим стадиям. Например, в [13] для вычисления скорости детонации тетранитрометана базовая модель (1) была модифицирована в направлении увеличения числа учитываемых стадий.

*Мононитросоединения.* Выше предполагалось, что возбужденная молекула  $H_2Z^\#$  в результате внутримолекулярного окисления по реакции (5) генерирует два атома Н. Это может быть справедливо для полинитросоединений, способных к внутримолекулярному окислению-восстановлению. Для мононитросоединений, например, для нитрометана  $CH_3NO_2$  получающаяся по реакции (3) молекула метана  $CH_4$  даже в сильно возбужденном состоянии не способна к внутримолекулярному окислению и генерации двух атомов  $\cdot H$  по реакции (5). Поэтому, полагая скорости реакций (3) и (4) равными (для квазистационарного случая это верно, так как в реакции (3)  $NO_2$  образуется, а в реакции (4) расходуется), получим значения квазистационарных концентраций для нитрометана:

$$C_{CH_3} = 0,5; C_{NO_2} = \min(v_H, v_{NO_2})/v_{NO_2} = 1; C_H = 0,5; C_{CH_4} = 0,5.$$

Интересно, что при умеренно высокотемпературном распаде нитрометана действительно наблюдается до 60-70 мол. % метана [15].

Для 2,2,2 – трифторэтилнитрамина (TFENA) ситуация аналогична, с той разницей, что реакция (8) протекает по схеме



Об образовании HCN при термическом разложении нитраминов в качестве первой стадии сообщается в обзоре [16].

### III. Проверка предложенных соотношений.

*Выбор ВВ для проверки предложенных соотношений.* Были выбраны ВВ, для которых в монографии [8] приведены экспериментальные значения давления детонации в высокоплотном состоянии.

*Параметры уравнений (13, 14).* Физико-химические константы ВВ, входящие в уравнения (13), (14), приведены в табл.1.

ТАБЛИЦА 1 - Параметры уравнений (13), (14) для исследованных ВВ

Вещество	$\omega$ , см <sup>-1</sup> .	Характер колебания согласно [13].	Плотность, г/см <sup>3</sup> [8]	$\mu$ , г
нитрометан	1385 [25]	Валентное симметричное С – NO <sub>2</sub>	1,128	61
тринитротолуол (расплав)	934 [26]	Внеплоскостное С–Н в ароматическом кольце	1,447	227
тринитротолуол (тв.)	934 [26]	Внеплоскостное С–Н в ароматическом кольце	1,64	227
гексоген	1270 [26]	Валентное симметричное N – NO <sub>2</sub>	1,80	222
октоген	1289 [26]	Валентное симметричное N – NO <sub>2</sub>	1,90	296
тетранитропентаэритрит	1265 [26]	Валентное симметричное O – NO <sub>2</sub>	1,77	316
тринитротриаминобензол	1204	*	1,895	258
тринитродиаминобензол	1152	*	1,788	243
TFNA (1,1,1-трифтор-3,5,5-тринитро-3-азагексан)	1066	*	1,692	276
TFENA (2,2,2-трифтор-этилнитрамин)	1280	Характеристическая N – NO <sub>2</sub> для нитраминов [27]	1,523	146

\* Вычислено по (1.8), исходя из известной скорости детонации [8]. Спектральные данные автору недоступны.

Alexander V. POZDNYAKOV  
CALCULATION OF DETONATION PRESSURE

В табл.2 приведено сравнение экспериментальных [8] данных с рассчитанными по формулам (13), (14) и с использованием уравнений состояния Беккера – Кистяковского – Вильсона (ВКВ с параметрами TNT и RDX) и Леннарда – Джонса – Девоншайра (LJD) [8]. Дополнительно произведен расчет параметров линейной регрессии  $P_{cal} = aP_{ex} + b$ , где  $P_{cal}$ ,  $P_{ex}$  – рассчитанное (тем или иным способом) и экспериментальное [8] значение давления детонации, коэффициента корреляции  $R^2$  и среднеквадратичного отклонения  $P_{cal}$  от  $P_{ex}$  -  $\langle\sigma\rangle$ .

ТАБЛИЦА 2. - Давление детонации для исследованных ВВ, ГПа.

Вещество	Эксперимент [8]	Вычислено				
		По формулам (13), (14)	ВКВ–RDX [8]	ВКВ–TNT [8]	LJD [8]	
гексоген	34,7	35,0	34,7	32,4	32,6	
октоген	39,3	37,6	39,5	36,4	37,3	
тетранитропентаэритрит	33,5	34,4	31,8	–	28,5	
тринитротриаминобензол	31,5	32,7	32,6	29,7	30,4	
тринитродиаминобензол	25,9	24,6	28,2	26,4	25,0	
TFNA	24,9	24,4	24,2	–	–	
TFENA	17,4	16,8	16,2	–	–	
тринитротолуол (твердый)	19,0	18,7	21,3	20,6	18,3	
тринитротолуол (расплав)	17,2	17,2	16,0	15,7	14,2	
нитрометан	14,1	13,7	13,0	12,4	12,4	
Статистические параметры.	$\langle\sigma\rangle$ , %	–	3,07	6,55	7,00	8,29
	$R^2$	-	0,9898	0,9740	0,9756	0,9773
	$a$	-	1,008	1,021	0,9153	0,9635
	$b$	-	0,4459	0,5428	1,041	1,080

Можно отметить, что по всем предложенным критериям ( $\langle \sigma \rangle$ ,  $R^2$ , близости  $a$  к единице и  $b$  к нулю), предложенный метод расчета давления лучше стандартных гидродинамических, рассмотренных в [8]. При этом соотношения, предложенные в настоящей статье, в отличие от способов расчета с использованием уравнений состояния ВКВ, LJD, не содержат эмпирических множителей. Введение параметров TNT и RDX для уравнения состояния ВКВ [8], вероятно, не случайно. У алифатических (гексогена) и ароматических (тротила) нитросоединений действительно разные лимитирующие стадии при разложении в детонационном режиме.

#### *IV. О форме профиля детонационной волны.*

Согласно классической гидродинамической теории детонации [14] при распространении детонационной волны давление скачком повышается до некоторого максимального значения (химпика). Вслед за этим в веществе начинается химическая реакция, к моменту завершения которой давления падает до достижения точки Чепмена-Жуге, после чего (в зоне разрежения) продолжает падать уже более медленно, чем в зоне химической реакции. Существование химпика – один из важнейших и далеко не тривиальный теоретический вывод гидродинамической теории детонации. Более подробно данный вопрос рассматривается в [17, 18].

В работе [19] однако было показано, что для агатированных гексогена и октогена вместо химпика наблюдается рост давления в зоне реакции. В [20-23] был продемонстрирован ряд как косвенных, так и прямых доказательств существования данного эффекта (отсутствие химпика) для высокоплотных гексогена, октогена и ТЭНа, в [18] отмечается высокая воспроизводимость эффекта для ряда высокоплотных ВВ. Подобные профили детонационной волны (треугольные со срезанной вершиной) не описываются гидродинамической теорией детонации. В данном разделе будет показано, что предлагаемая в данной статье модель не только предполагает именно такую (треугольную со срезанной вершиной) форму профиля детонационной волны, но и позволяет рассчитать геометрические параметры профиля давления в зоне химической реакции (зона спада давления не обсуждается).

Известно [24] выражение, описывающее распространение химической реакции в активной среде:

$$\lambda \frac{dC}{dx} = \frac{d}{dx} \left[ \beta(T) \frac{dC}{dx} \right] - \frac{dC}{dt} \quad (15)$$

где  $\lambda$  - скорость распространения химической реакции, равная в рассматриваемом случае скорости детонации  $D$ ,  $\beta(T)$  - коэффициент диффузии,  $t$  - время. Исходя из экспериментального факта существования, постоянства и единственности скорости нормальной скорости детонации, перейдем в систему отсчета, движущуюся в направлении  $x$  со скоростью  $D$ , при этом будем наблюдать стационарный по времени ( $\frac{dC}{dt} = 0$ ) и координате (покоящийся:

$\lambda = 0$ ) концентрационный профиль для переносчиков взаимодействия в реакциях (3, 4). В

таком случае  $\frac{d}{dx} \left[ \beta(T) \frac{dC}{dx} \right] = 0$  или  $C(x) = const_1 \beta(T)x + const_2$ , где  $const_1, const_2$  - кон-

станты интегрирования. Таким образом, профиль  $P_i - x$  (или аналогично профиль  $P_i - t$ ) должен иметь линейный характер, давление будет меняться от нуля до максимального значения  $P_i$ , которое согласно соотношениям типа (13, 14) будет обратно пропорционально молекулярной массе  $m_i$ . Значения координаты  $x$ , вдоль которой давление  $P_i$  меняется от нуля до максимального значения обратно пропорционально коэффициенту диффузии

$\beta(T) \approx \frac{1}{3} \langle u \rangle l$ , где  $l$  - длина свободного пробега переносчика взаимодействия, равная в данной модели, также как и в [13] среднему межмолекулярному расстоянию. Учитывая, что  $\langle u \rangle$  обратно пропорционально  $\sqrt{m_i}$ , значение координаты  $x$ , вдоль которой давление  $P_i$  меняется от нуля до максимального значения пропорционально  $\sqrt{m_i}$ .

Результирующий профиль давления будет представлять собой сумму  $P_i$ , и при детонации полинитросоединений (для двух различных переносчиков взаимодействия H и NO<sub>2</sub>) должен наблюдаться не треугольный профиль детонационной волны, а профиль в виде «треугольника со срезанной вершиной» (сумма двух треугольных профилей с параметрами  $P_i$  и  $x_i$ , см. рис. 2, суммарная линия смещена по оси  $x$ , что имитирует временное запаздывание датчика

давления) со следующими соотношениями:  $\frac{P_H}{P_{NO_2}} = \frac{m_{NO_2}}{m_H} = \frac{46}{1} = 46$ ;

$\frac{x_{NO_2}}{x_H} = \sqrt{\frac{m_{NO_2}}{m_H}} = \sqrt{46} \approx 6,78$ . Экспериментальные диаграммы  $P - t$  для октогена

[23] и  $u_f - t$  (где  $u_f$  - скорость границы) для высокоплотных октогена и гексогена [18] демонстрируют профили с близкими к вычисленным здесь геометрическими параметрами. Для высокоплотных бис-(тринитроэтил)-этилендинитроамида (ZOX) и 2',2',2'-тринитроэтил-4,4,4-тринитробутирата (TNETB), также исследованных в [18] область роста  $P_H$  (первоначальный

скачок давления) не разрешена по времени, что делает невозможным для этих двух веществ сравнение экспериментальных геометрических параметров профиля давления с рассчитанными здесь. Тем не менее, для всех четырех, исследованных в [18] высокоплотных ВВ (гексогена, октогена, ZOX, TNETB), наблюдается характерный профиль в виде «треугольника со срезанной вершиной», временные параметры зоны роста давления близки у всех четырех соединений ( $\approx 30$  нс). Это свидетельствует в пользу сделанного в данной статье предположения, что рост давления в зоне химической реакции связан с диффузией радикала  $\text{NO}_2$ , одного и того же для всех четырех соединений, что обуславливает близкие временные параметры зоны роста давления.

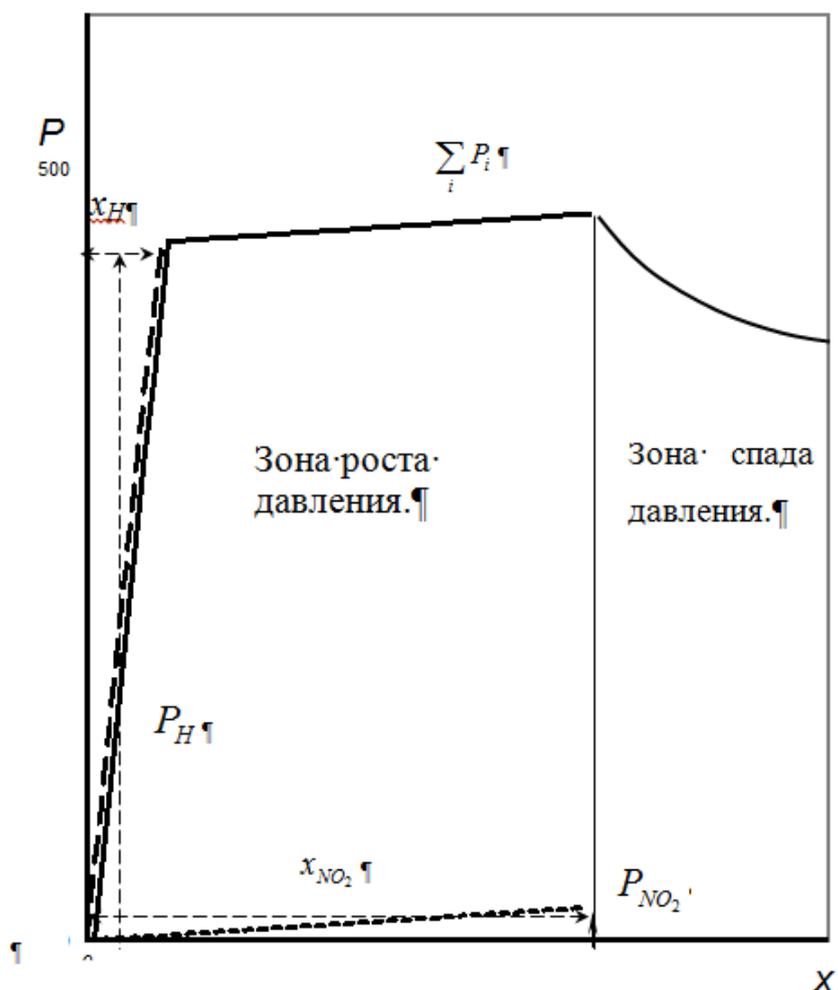


Рисунок 2. Профиль  $P$ - $x$  для полинитросоединений в рассматриваемой модели.

Аналогично для моонитросоединений, в частности, для нитрометана в соответствии с выражением (15) результирующий профиль давления должен представлять собой сумму че-

тырех треугольных профилей с соотношением параметров:  $P_H : P_{CH_3} : P_{CH_4} : P_{NO_2}$  равным 0,85 : 0,057 : 0,052 : 0,037, и  $x_H : x_{CH_3} : x_{CH_4} : x_{NO_2}$  равным 1 : 3,87 : 4 : 6,78 соответственно.

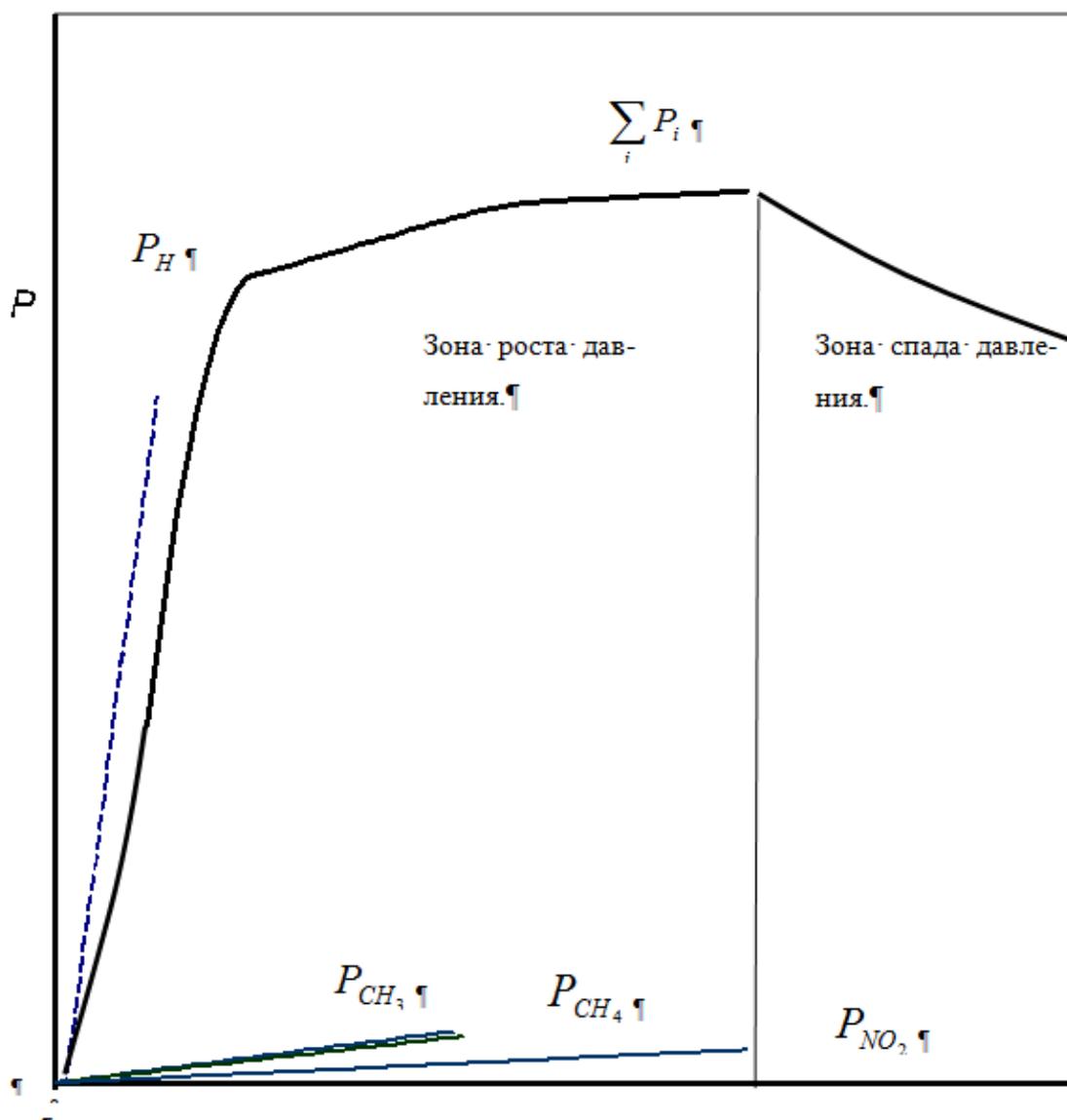


Рисунок 3.  $P$  -  $x$  диаграмма для нитрометана.

X

На рис. 3 показаны четыре профиля  $P_i$  (в масштабе), суммарный результирующий профиль так же, как и на рис. 2 смещен по оси  $x$ . В целом наблюдается типичная картина так называемого «слабого» профиля давления, характерного для нитрометана [28].

*ВЫВОДЫ:*

1 Предложена микроскопическая модель для расчета давления детонации индивидуальных ВВ в конденсированном состоянии при плотности монокристалла. Модель базируется на тех же физических представлениях, что и предложенная в [13], но дополнительно учитывает энергетические характеристики переносчиков. Модель не содержит эмпирических множителей.

2 Показано лучшее совпадение экспериментальных и расчетных данных, чем в известных гидродинамических моделях с использованием уравнений состояния ВКВ и LJD.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

- 1 *Михельсон В.А.* О нормальной скорости воспламенения взрывчатых газовых смесей // Научные труды Императорского Московского университета по математике и физике. 1893. т. 10, стр. 1 – 93.
- 2 *Chapman D.L.* On the rate of explosions in gases // *Phil. Mag.*, 1899, v. 47, pp. 90 – 104.
- 3 *Jouguet E.* On the propagation of chemical reaction in gases // *J. de Math. Pures et Appl.* 1905. t. 7. pp. 347 – 425; et 1906.
- 4 *Гриб А.А.* Гидродинамическая теория взрывных волн: Дисс. ... канд. физ.-мат. наук / Физ. мат. факультет Томского гос. ун-та, 1940. Опубликовано: Прикл. механика и математика. 1944. т. 8, № 4, стр. 273.
- 5 *Зельдович Я.Б.* К теории распространения детонации в газовых системах // *ЖЭТФ.* 1940. т. 10, № 5, стр. 542 – 568.
- 6 *Von Neumann J.* Theory of Detonation Waves (OD – 02) // Technical Report. National Defense Research Committee of the Office of Scientific Research and Development. 1942. Division B. Section B – 1. Serial № 238.
- 7 *Döring W.* Über der detonation vergang in gasen//*Ann. Phys.* 1943, Bd. 43, № 5, P. 421 – 436.
- 8 *Мейдер Ч.* Численное моделирование детонации. М., "Мир" , 1985 г.  
/ *Mader Ch.L.* Numerical modeling of detonations. Berkeley, Los Angeles, L., University of California Press, 1979./
- 9 *Пунаев А.В.* Детонация вакуум взвеси вторичных взрывчатых веществ. Физика горения и взрыва. т. 37, № 2, стр. 103 – 109 ( 2001 г. ).
- 10 *Walker F.E.* Quantum mechanics and molecular dynamics calculations provide new evidence for free-radical shock initiation model. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, v. 7, p. 2-7,(1982).
- 11 *Дрёмин А.Н.* Открытия в исследовании детонации молекулярных конденсированных взрывчатых веществ в XX веке. *ФГВ*, т. 36, № 6, стр. 31 – 45 ( 2000 г. ).
- 12 *Уокер Ф.Е.* Новое подтверждение идеи физической кинетики.// *Химическая физика*. т. 17, № 1, стр. 25 – 28. (1998).

- 13 Поздняков А.В. Вычисление скорости детонации.// Физика горения и взрыва, т. 38, № 3, стр. 96 – 105, (2002 г.).
- 14 Зельдович Я.Б., Компанеец А.С.. Теория детонации. М., ГИТТЛ, 1955 г., стр. 236.
- 15 K.R. Brower. Thermolysis of nitromethane in pressured supercritical media. // J. Org. Chem., v. 53, N 16, pp. 3776 – 3779.
- 16 Ермолин Н.Е., Зарко В.Е. Моделирование горения циклических нитраминов (обзор)// Физика горения и взрыва.– 1998.–Т.34.– №5.– С.3 – 23.
- 17 Андреев К.К., Беляев А.Ф. Теория взрывчатых веществ. М., «Оборонгиз», 1960, стр. 243.
- 18 Уткин А.В., Колесников С.А., Першин С.В. Влияние начальной плотности на структуру детонационных волн в гетерогенных взрывчатых веществах. // Физика горения и взрыва.– 2002.–Т.38.– №5.– С.111 – 118.
- 19 Ашаев В.К., Доронин Г.С., Левин А.Д. О структуре детонационного фронта в конденсированных ВВ. // Физика горения и взрыва.– 1988.–Т.24.– № 1.– С. 95 – 99.
- 20 Воскобойников И.М., Гоголя М.Ф. Свечение ударного фронта в жидкости вблизи границы с детонирующим зарядом. // Химическая физика. т. 3, № 7, стр. 1036-1041. (1984).
- 21 Tarver C.M., Breithaupt R.D., Kury J.W. Detonation waves in pentaerythritol tetranitrate. // J. Appl. Phys. 1997. v. 81, N 11, pp. 7193 – 7202.
- 22 Лобойко Б.Г., Любятинский С.Н. Зоны реакции детонирующих твердых взрывчатых веществ. // Физика горения и взрыва.– 2000.–Т.36.– № 6.– С.45 - 64.
- 23 Гоголя М.Ф., Долгобородов А.Ю., Бражников М.А. Тонкая структура детонационных волн в смесях октогена с алюминием. // Химическая физика. т. 17, № 1, стр. 41 – 44. (1998).
- 24 Зельдович Я.Б., Баренблатт Г.И., Либрович В.Б., Махвиладзе Г.М.. Математическая теория горения и взрыва. М., "Наука", 1980.
- 25 Осипов В.Г., Шляпочников В.А., Понизовцев Е.Ф. Колебательные спектры ароматических соединений // Журнал прикладной спектроскопии.– 1968.– Т.VIII.– №6.– С.1003 – 1005.
- 26 F.Priester, M.Halik, A.Castelli, W. Fredericks. Analysis of explosives using infrared spectroscopy. Anal. Chem.– 1960.– V.32.– № 4. –P.495–508.
- 27 Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул.– М. :Изд-во. иностр. лит., 1963.

/L.J. Bellamy. The infra-red spectra of complex molecules. L., Methuen & Co. Ltd., N.Y., John Wiley & Sons, Inc., 1954./

28 А.Н. Дремин. О реальности химических изменений молекулярных конденсированных ВВ в процессе их сжатия в ударном фронте детонационной волны. // Химическая физика. – 1997 - т. 16. - № 9, стр. 113-118.