

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ СНОН ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ

М.А. Бирюкова¹, Д.В. Петров¹, А.Ю. Гармашев¹, А.К. Музыря¹, Ю.М. Ковалёв²,
Е.Б. Смирнов^{1,2}, А.В. Станкевич¹, Е.С. Шестаковская², Л.Х. Бадретдинова³

¹«РФЯЦ-ВНИИТФ им. академика Е.И. Забабахина», Снежинск, Россия

²«Южно – Уральский Государственный Университет (НИУ), Челябинск, Россия

³Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

Построение уравнений состояния (УРС) является необходимым элементом математического моделирования нестационарных газодинамических процессов импульсного воздействия на вещество. Существующие в настоящее время УРС ВВ ориентированы на решение отдельных задач: изотермическое сжатие, ударные адиабаты, расчеты температурной зависимости изобарической теплоемкости. Предлагаемый в настоящей работе подход позволит комплексно решать все перечисленные выше задачи.

УРС твердых взрывчатых веществ строится чаще всего на основе двух потенциалов: Гиббса $G(T,P)$ и Гельмгольца $F(T,V)$ [1]. В данной работе при построении физически корректного уравнения состояния взрывчатого вещества наиболее удобно исходить из свободной энергии Гельмгольца. При построении аналитического выражения функции $F(V,T)$ общепринято представлять ее в виде суммы потенциальной (упругой) и кинетической (тепловой) составляющих:

$$F(V, T) = F_{II}(V) + F_T(V, T), \quad (1)$$

где $F_{II}(V)$, $F_T(V, T)$ - потенциальная (упругая или холодная) и тепловая части свободной энергии, соответственно.

Квазигармоническая часть свободной энергии определяется колебательным движением молекул, входящих в состав кристалла, и может быть представлена различными моделями [1-5], имеющими физический смысл. В данной работе тепловые свойства взрывчатых веществ описываются в приближении Дебая и Эйнштейна, и тогда получим тепловую составляющую в виде:

$$F_T = MRT \left(\ln(1 - \exp(-\frac{\theta_D(\delta)}{T})) - \frac{D(\theta_D/T)}{3} \right) + (3N - M)RT \ln(1 - \exp(-\frac{\theta_E}{T})), \quad (2)$$

где: $\delta = \rho/\rho_{ok} = V_{ok}/V$ - относительный объем; ρ - текущая плотность; R - универсальная газовая постоянная; N - число атомов в молекуле; $(3N - M)$ - число высокочастотных колебаний; M - число низкочастотных колебаний; θ_E - характеристическая температура Эйнштейна; $D(\theta_D/T)$ - функция Дебая; θ_D - температура Дебая. Тепловая составляющая давления, согласно уравнению (2), можем записать следующим образом:

$$P_T(\delta) = MRTD\left(\frac{\theta_D}{T}\right)\gamma(\delta)\rho_0 + \frac{(3N - M)R\theta_E\gamma(\delta)\rho_0}{\exp(\theta_E/T) - 1}, \quad (3)$$

Вид потенциальной составляющей в уравнении (1) зависит от типа твердого тела. Для твердых тел, относящихся к классу молекулярных кристаллов, силами притяжения являются силы Ван-дер-Ваальса, а силы отталкивания, как и в ионных кристаллах, обусловлены перекрыванием электронных оболочек [6]. На основе анализа сил отталкивания и притяжения, выбрано выражение для холодной составляющей уравнения состояния, с учётом нулевых колебаний в виде:

$$F_{II} = \frac{3}{8}MR\rho_0\gamma(\delta)\theta(\delta) + \frac{3C_{ok}^2}{bn(b-3n-1)}[3n \exp[b(1-\delta^{-1/3})] - b\delta^n], \quad (4)$$

где b , n - эмпирические константы; ρ_0 - плотность при $T=293K$; ρ_{ok} и C_{ok} - плотность вещества и скорость звука при $T=0K$ и $P=0 ГПа$; $\gamma(\delta)$ - коэффициент Грюнайзена. Также, предложено представлять упругий потенциал и упругую составляющую давления в виде:

$$P_{II}(\delta) = \frac{3C_{ok}^2\rho_{ok}}{(b-3n-1)}[\delta^{2/3} \exp(b(1-\delta^{-1/3})) - \delta^{(n+1)}], \quad (5)$$

$$E_{II}(\delta) = \frac{3}{\rho_0} \left[\frac{3\rho_{0k} C_{0k}^2}{b-3n-1} \exp(b(1-\delta^{-1/3})) - \frac{3\rho_{0k} C_{0k}^2}{b-3n-1} \delta^{1/3} \right] \quad (6)$$

Проанализировав аналитические представления коэффициента Грюнайзена, для построения уравнения состояния ВВ выбрана объёмная зависимость коэффициента Грюнайзена в форме Зубарева – Ващенко. С учетом (5) выражение для коэффициента Грюнайзена получаем в виде

$$\gamma(\delta) = \gamma_0 \left(-\frac{1}{2} \delta \frac{\partial^2 (P_{II} / \delta^{4/3}) / \partial \delta^2}{\partial (P_{II} / \delta^{4/3}) / \partial \delta} \right), \quad (7)$$

Согласно уравнениям $\theta(\rho) = \theta_0 \exp \int_{\rho_{0k}}^{\rho} \frac{\gamma(\rho)}{\rho} d\rho$, и (7) для температуры Дебая, можем записать:

$$\theta_D(\delta) = \theta_0 \exp \left(\frac{1}{2} \gamma_0 \frac{\partial (P_{II} / \delta^{4/3}) / \partial \delta}{(P_{II} / \delta^{4/3})} \right), \quad (8)$$

где θ_0, γ_0 - температура Дебая и коэффициент Грюнайзена при $\rho = \rho_{0k}$, соответственно.

Полученное полуэмпирическое уравнение состояния без фазовых переходов на основе свободной энергии Гельмгольца использовалось для определения уравнения состояния ШОН взрывчатых веществ. В качестве представителей данного химического соединения использовались: ТЭН ($C_5H_8N_4O_{12}$), гексоген ($C_3H_6N_6O_6$), ТАТБ ($C_6H_6N_6O_6$).

Кривая изотермического сжатия ТАТБ до давлений $\sim 6,5$ ГПа при температуре $T_0 = 293$ К была получена на ускорительном комплексе ИЯФ СО РАН с использованием метода порошковой дифракции при сжатии ТАТБ в ячейке с алмазными наковальнями. Изотермическое сжатие ТЭНа, до давлений 10 ГПа получено прессованием [7]. Данные по гексогену взяты из работы [8].

Взаимосвязь давления $P(\delta)$ и относительного объема ВВ (ТАТБ, ТЭНа, гексогена) приведены на рисунках 1-3.

$$P(\delta) = P_{II}(\delta) + P_T(\delta), \quad (9)$$

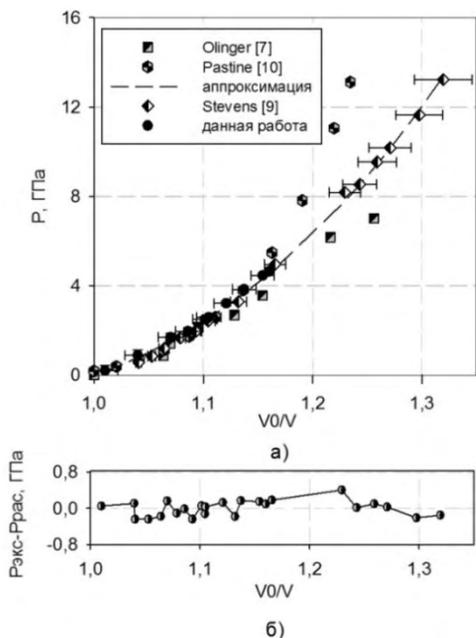


Рисунок 1. Изотерма ТАТБ при температуре $T = \text{const}$

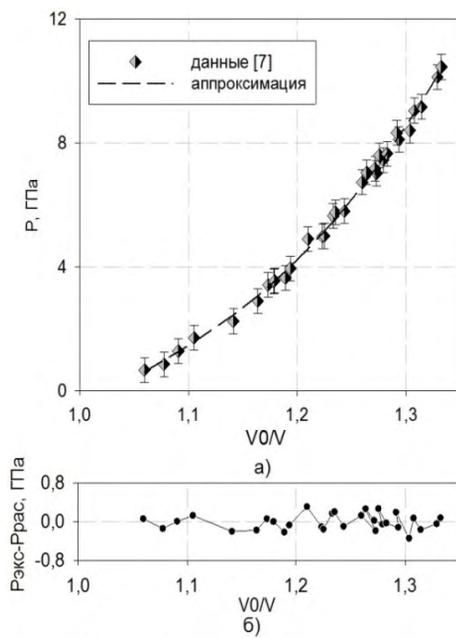


Рисунок 2. Изотерма гексогена при температуре $T = \text{const}$

Данные по изотермическому сжатию ТАТБ [12], аппроксимировались уравнением (9), полученным в предположении, что давление складывается из потенциальной и тепловой

составляющих, совместно с данными работы [9]. Данные [9] использовались с целью расширить диапазон применимости расчетной зависимости до 14 ГПа. Данные работ [10] и [11] не учитывались при аппроксимации, приведены для сравнения. Отклонение расчетной кривой $P(\delta)$ от экспериментальных данных (рисунок 1б, 2б, 3б) не превышает погрешность определения этих данных и находится на уровне 2-3%.

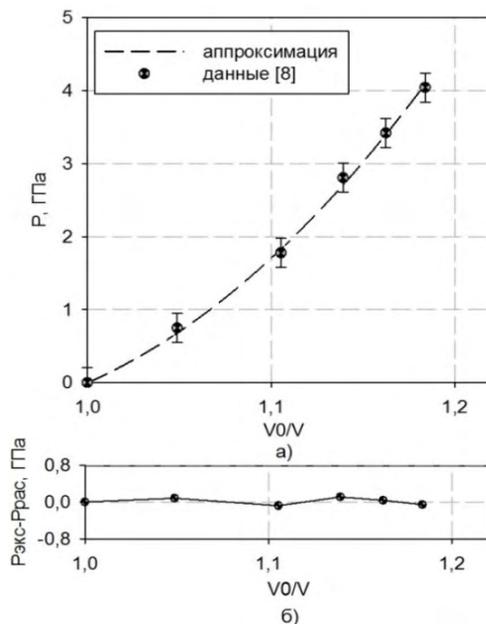


Рисунок 3. Изотерма ТЭНа при температуре $T=\text{const}$

Для уточнения тепловой компоненты уравнения состояния были проведены эксперименты по изобарическому нагреву и охлаждению ВВ при давлении 0.1 МПа дифрактометрическим методом в диапазоне температур от 150 К до 370...500 К (в зависимости от типа ВВ). Проведенный рентгеноструктурный анализ позволил построить изобары.

Изобары ВВ приведенные на рисунке 4 были рассчитаны на основе выражения:

$$V = \frac{V_{0k}}{1 + V_{0k} K_{\alpha} D(\theta_D/T)}$$
 , где V_{0k} – объём при $T=0K$; K_{α} – подбираемый параметр; $D(\theta_D/T)$ - функция Дебая.

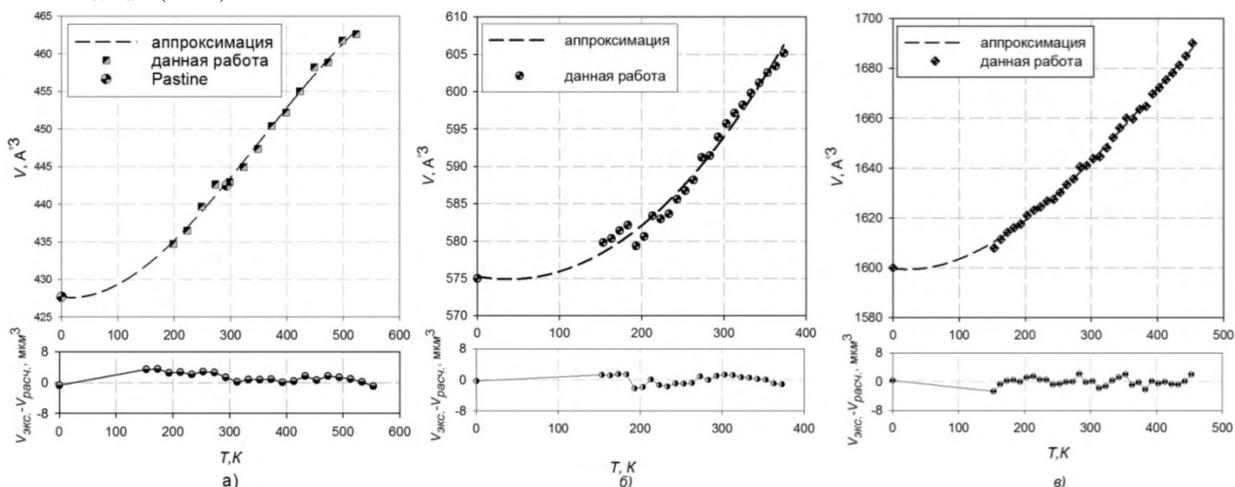


Рисунок 4. Изобара ТАТБ (а), тэна (б), гексогена (в) при давлении $P=10^5$ Па в диапазоне температур от 150 К до 370...550 К (в зависимости от типа ВВ)

Корректность уравнения состояния ВВ проверялась описанием экспериментов с порошкообразными образцами исследуемого ВВ ТАТБ. Для этих целей использовались данные для изобарической теплоемкости $C_p(T)$, полученные калориметрическим методом.

Для теплоемкости $C_p(T)$ справедливо выражение:

$$C_p = MR(4D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) - \frac{3\theta_D/T}{\exp(\theta_D/T)} + (3N - M)R\left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 \frac{\exp(\theta_E/T)}{(\exp(\theta_E/T) - 1)^2} (1 + \alpha\gamma(\delta)T) \cdot \quad (10)$$

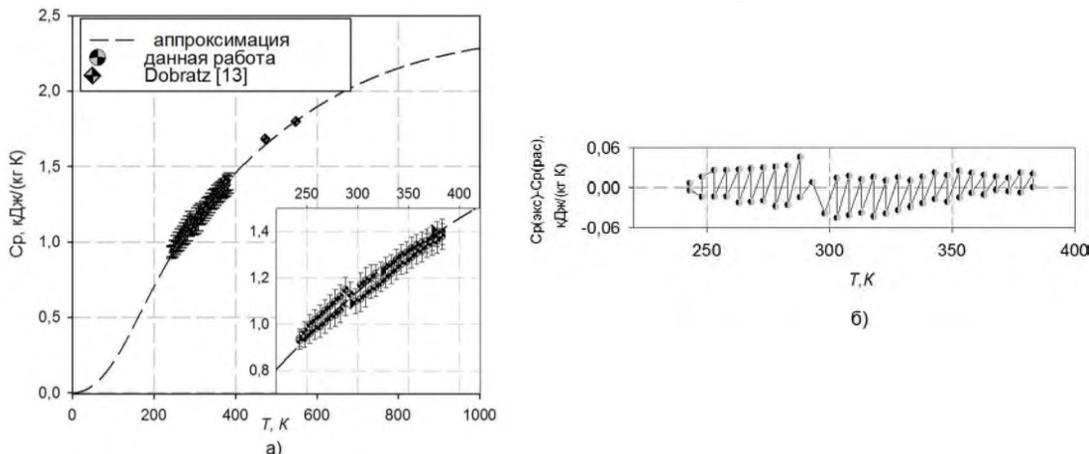


Рисунок 5. Теплоемкость ТАТБ при постоянном давлении C_p

Изобарная $C_p(T)$ теплоемкость, рассчитанная по выражению (10), приведена на рисунке 5а. Сравнивая значения, рассчитанные по формуле (10), с данными экспериментальных исследований, получаем хорошие совпадения, в пределах погрешности эмпирических данных. На рисунке 5а приведены экспериментальные данные работы американских исследователей [13], которые хорошо согласуются между собой с данными данной работы.

Рисунок 5б показывает качество аппроксимации в виде разницы между экспериментальными и расчетными значениями, которая не превышает 6%.

Корректность уравнения состояния ВВ ТАТБ проверялась описанием экспериментов по ударному сжатию. Ударная адиабата P_r , представляющая зависимость ударного давления, от удельного объема сжатого вещества, имеет вид:

$$P_r = \frac{P_{II}(\delta) + \frac{\rho_0 \gamma(\delta)}{\delta} [E_0 - E_{II}(\delta)]}{1 - \frac{\gamma(\delta)(1 - \delta)}{2\delta}}, \quad (11)$$

где P_{II} - потенциальное давление (6), а E_{II} – упругий потенциал (6) и E_0 имеют вид:

$$E_0 = E_{II}(1) + \frac{R}{\mu} \left[\frac{9}{8} \theta_0 + 3TD \left(\frac{\theta_D}{T} \right) \right].$$

На рисунке 6а совместно с экспериментальными данными работ [14,15] приведена расчётная изотерма ВВ ТАТБ и ударная адиабата ТАТБ, рассчитанная на основе уравнения (11).

Взаимное расположение изотермы и адиабаты находится в согласии с физическими представлениями об изотермическом и адиабатическом сжатии материалов.

Получено полуэмпирическое уравнение состояния кристаллического взрывчатого вещества (ТАТБ, тэна, гексогена), хорошо описывающее статические эксперименты по изотермическому сжатию и изобарическому охлаждению и нагреву. Корректность уравнения состояния подтверждена хорошим описанием экспериментов по ударному сжатию и определению теплоемкости для порошкообразных ВВ.

Можно ожидать, что использование предложенного уравнения состояния позволит повысить точность описания термодинамических параметров непрореагировавшего ВВ при численном моделировании ударно-волновых и детонационных процессов.

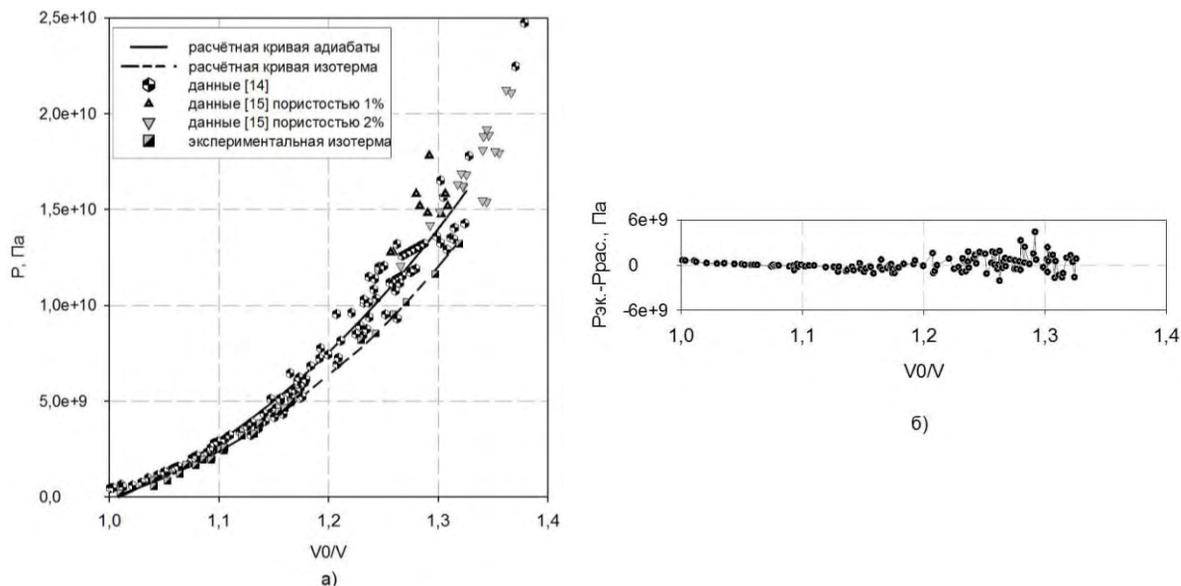


Рисунок 6. Ударная адиабата и изотерма ТАТБ

Список литературы

1. В.Н. Жарков, В.А. Калинин. Уравнение состояния твердых тел при высоких давлениях и температурах // М.: Наука, 1968, 311 с.
2. А.Т. Сапожников, А.В. Першина. Полуэмпирическое уравнение состояния металлов в широком диапазоне плотностей и температур. ВАНТ. Сер. Методики и программы численного решения задач математич. физики. 1979. Вып. 4(6). 47-55.
3. П.И. Дорогокупец. Уравнение состояния минералов на основе метода потенциалов в приближении Бозе-Эйнштейна. Вестник ОГГТН РАН, 2000, № 5 т., 1(15).
4. Ю. М. Ковалев, А. В. Белик. Определение тепловой составляющей уравнения состояния молекулярных кристаллов. Вестник Челябинского государственного университета. 2013, № 9 (300). Физика. Вып. 16. С. 5–10.
5. Ю. М. Ковалев. Определение вида коэффициента Грюнайзена для молекулярных кристаллов. Доклады Академии наук. 2005, Т. 403, N 4, с. 475-477
6. А. И. Китайгородский. Молекулярные кристаллы // М.: «Наука», 1971. - 424 с.
7. B. Olinger, P.M. Halleck, and H.H. Cady, The Isothermal Linear and Volume Compression of Pentaerythritol Tetranitrate to 10GPa and the Calculated Shock Compression, Jour. Chem. Phys., Vol. 62, pp. 4480-4483, 1975.
8. E. F. C. Byrd, B. M. Rice, Ab Initio Study of Compressed 1,3,5,7-Tetranitro-1,3,5,7-tetraazacyclooctane, Cyclo-trimethylenetrinitramine, 2,4,6,8,10,12-Hexanitrohex-aazaisowurzitane, 2,4,6-Trinitro-1,3,5-benzenetria-mine, and Pentaerythritol Tetranitrate, J. Phys. Chem. C 2007, 111, 2787.
9. L. L. Stevens, N. Velisavljevic, D. E. Hooks, D.M. Dattelbaum. Hydrostatic Compression Curve for Triamino-Trinitrobenzene Determined to 13.0 GPa with Powder X-Ray Diffraction. Propellants, Explosives, Pyrotechnics 33, No. 4, 2008.
10. D. J. Pastine, R. R. Bernecker. P,V,E,T Equation of State for 1,3,5-Triamino-2,4,6-Trinitrobenzene, J. Appl. Phys. 1974, 45.
11. B. Olinger, H. Cady. The Hydrostatic Compression of Explosives and Detonation Products to 10 GPa and Their Calculated Shock Compression: Results for PETN, TATB, CO₂ and H₂O, 6th Symposium (International) on Detonation, Coronado, California, USA, 1976.

12. Е. Б. Смирнов, О. В. Костицын, и др.. Уравнение состояния 1,3,5 –триамино – 2,4,6 – тринитробензола на основе результатов статических экспериментов. XII Забабахинские научные чтения. 2014, Снежинск
13. В. М. Dobratz, Р. С. Crawford. Properties of Chemical Explosives and Explosive Simulants // Lawrence Livermore National Laboratory, 1985.- Report №UCRL-52997, Change.
14. E.V. Shorohov, B.V. Litvinov. Hugoniot adiabat of plasticized TATB-based explosive compositions // ShockWaves end Marseille III. Springer Verlag Berlin Heidelberg 1995.
15. E.B. Smirnov, A.N. Averin, B.G. Loboiko, O.V. Kostitsyn, Yu.A. Belenovskiy, A.V. Lebedev, V.N. Scherbakov, K.M. Prosvirnin, A.N. Kiselev, K.V. Eganov, V.M. Volkov, V.V. Kozel. Shock compressibility of low-sensitive he of different initial porosity // 15th International Detonation Symposium, July 13 – 18, 2014, San Francisco, CA.

EQUATION OF STATE OF CHON EXPLOSIVES

*M.F. Biriukova¹, D.V. Petrov¹, A.Yu. Garmashev¹, A.K. Muzyria¹, Yu.M. Kovalev²,
E.B. Smirnov^{1,2}, A.V. Stankevich¹, E.S. Shestakovskaya², L.H. Badretdinova³*

¹ RFNC-VNIITF, Snezhinsk, Russia

² South Ural State University (SRI), Chelyabinsk, Russia

³ Kazan National Research University of Technology, Kazan, Russia

Construction of equations of state (EOS) appears to be an essential element in mathematical modeling of nonstationary gasdynamic processes of impulse action on matter. Current EOS for explosives are oriented towards solution of such individual tasks as: isothermic compression, Hugoniot adiabats, and calculations of temperature dependencies of isobaric heat capacity. The approach described in the given paper would make it possible to solve all the above problems comprehensively.

Solid explosives EOS is most often based upon the two potentials: Gibbs potential $G(T,P)$ and Helmholtz potential $F(T,V)$ [1]. In the present paper when constructing physically correct equation of state of explosive it is the most convenient to reason from Helmholtz free energy. When constructing the function $F(V,T)$ analytic expression it is generally accepted to present it in the form of the sum of potential (elastic) and kinetic (heat) constituents:

$$F(V, T) = F_{\Pi}(V) + F_T(V, T), \quad (1)$$

where $F_{\Pi}(V)$, $F_T(V, T)$ is the potential (elastic, or cold) and heat parts of the free energy, respectively.

Quasiharmonic part of the free energy is determined by vibrational motion of molecules incorporated into crystal and could be presented by well-behaved various models [1-5]. In the given paper we describe explosives thermal characteristics in Debye and Einstein approximation and then obtain the thermal constituent if the form:

$$F_T = MRT(\ln(1 - \exp(-\frac{\theta_D(\delta)}{T}))) - \frac{D(\theta_D/T)}{3} + (3N - M)RT \ln(1 - \exp(-\frac{\theta_E}{T})), \quad (2)$$

where: $\delta = \rho/\rho_{ok} = V_{ok}/V$ - specific volume; ρ - current density; R - molar gas constant; N - number of atoms in a molecule; $(3N - M)$ - number of high-frequency oscillations; M - number of low-frequency oscillations; θ_E - Einstein characteristic temperature; $D(\theta_D/T)$ - Debye function; θ_D - Debye temperature. The pressure thermal constituent, according to equation (2), can be put as follows:

$$P_T(\delta) = MRTD(\frac{\theta_D}{T})\gamma(\delta)\rho_0 + \frac{(3N - M)R\theta_E\gamma(\delta)\rho_0}{\exp(\theta_E/T) - 1}, \quad (3)$$

The potential component form in equation (1) depends upon a solid body type. For solid bodies referring to molecular crystals the attractive forces are Van der Waals forces, while repulsive forces, as in