

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ СНОН ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ

М.А. Бирюкова¹, Д.В. Петров¹, А.Ю. Гармашев¹, А.К. Музыра¹, Ю.М. Ковалев², Е.Б. Смирнов^{1,2}, А.В. Станкевич¹, Е.С. Шестаковская², Л.Х. Бадретдинова³

¹Российский федеральный ядерный центр - Всероссийский научно-исследовательский институт технической физики им. акад. Е.И. Забабахина, 456770 Снежинск
²Южно-Уральский государственный университет (НИУ), 454080 Челябинск
³Казанский национальный исследовательский технологический университет, 420015 Казань

Данная работа посвящена построению уравнения состояния молекулярного кристалла на основе теоретических представлений о строении вещества и верификации параметров уравнения состояния на основе экспериментальных данных, полученных в статических экспериментах.

Построение уравнений состояния (УРС) является необходимым элементом математического моделирования нестационарных газодинамических процессов импульсного воздействия на вещество.

Предложенный подход построения уравнений состояния ТАТБ заключается в конструировании полумикроскопических моделей, в которых общий вид функциональных зависимостей термодинамического потенциала устанавливается с привлечением теоретических представлений, а экспериментальные данные используются для определения численных значений коэффициентов в этих зависимостях.

УРС молекулярных кристаллов строится чаще всего на основе двух наиболее распространенных потенциалов: Гиббса $G(T,P)=E-TS+PV$ и Гельмгольца $F(V,T)=E-TS$.

В данной работе при построении физических корректного уравнения состояния удобно исходить из функции Грюнайзена. Удобство функции $F(V,T)$ состоит в том, что она позволяет, проводя расчет в широком диапазоне изменения температуры и давления. А так же, имея функцию Гельмгольца, можно выразить все термодинамические функции и параметры. При построении аналитического выражения функции $F(V,T)$ удобно и общепринято представлять ее в виде суммы потенциальной и тепловой составляющих $F(V,T)=F_e(V)+F_t(V,T)+F_e(V,T)+F_t(V,T)$. Потенциальная часть включает свободную энергию нулевых колебаний, а тепловую часть можно разделить на квазиаромическую и ангармоническую составляющие. Используя данное уравнение состояние можно легко получить любое из уравнения процесса.

Рассматривая твердое тело при $T=0$ и не принимая во внимание движение ядер, обусловленное нулевыми колебаниями кристалла, будем считать их покоящимися. В этих условиях с позиции уравнения состояния необходимо, чтобы модель твердого тела удовлетворяла лишь двум основным требованиям: правильно описывала силы притяжения, возникающие при удалении ядер друг от друга, и силы отталкивания, появляющиеся при их сближении.

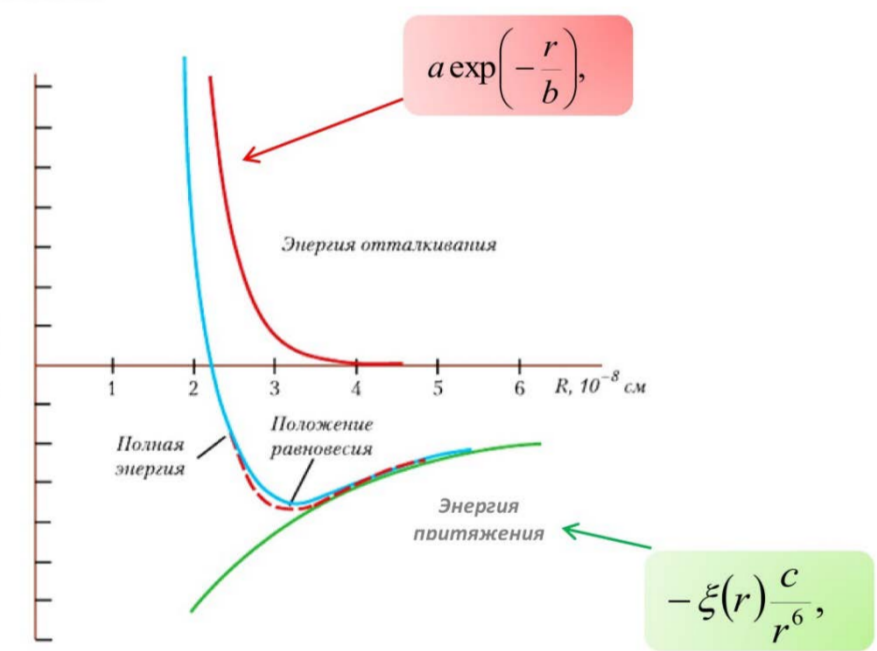


Рисунок 1 - Зависимость полной энергии взаимодействия частиц от их взаимного расстояния.

Для твердых тел, относящихся к классу молекулярных кристаллов, силами притяжения являются силы Ван-дер-Ваальса. Зависимость их от межатоми расстояния определяется соотношением обратно пропорциональным шестой степени межатоми расстояния. Силы отталкивания, обусловлены перекрытием электронных оболочек и согласно экспоненциально зависят от межатоми расстояния.

На основе анализа сил отталкивания и притяжения, был предложен упругий потенциал, и выбрано выражение для холодной составляющей уравнения состояния, с учётом того, что понятие полного покоя лишено физического смысла, и при $T=0$, атомы приобретают нулевые колебания.

$$E_{II}(\delta) = \frac{3A}{b\rho_{0k}} \exp[b(1-\delta^{-1/3})] - \frac{C}{n\rho_{0k}} \delta^{-n}$$

где A, b, C, n - эмпирические константы, ρ_{0k} - плотность вещества при $T=0$ и $P=0$.

Найдя связь между упругими составляющими внутренней энергии и давления, получаем уравнение для упругой составляющей давления.

$$F_{II}(V) = \frac{3}{8} MR \rho_{0k} \gamma(\delta) \theta_0(\delta) + \frac{3c_0^2}{8n(b-3n-1)} [3n \exp[b(1-\delta^{-1/3})] - b\delta^n]$$

свободная энергия нулевых колебаний кристалла, свободная энергия учитывающая силы отталкивания, свободная энергия учитывающая силы притяжения

$$P_{II}(\delta) = \rho_0 \delta^2 \frac{dE_{II}}{d\delta}$$

$$P_{II} = A\delta^{2/3} \exp[b(1-\delta^{-1/3})] - C\delta^{-(n+1)}$$

Давление учитывающее силы отталкивания, Давление учитывающее силы притяжения

Если тело начать нагревать то при температуре T , атомы в твердом теле приобретают дополнительную кинетическую энергию. Поскольку эта энергия зависит от температуры, будем называть ее тепловой.

Теоретическое определение зависимости, характеризующих поведение молекулярных кристаллов, осложняется тем, что молекулы, входящие в состав кристалла, обладают большим числом внутренних степеней свободы. Это обстоятельство приводит к разделению на низкочастотные и высокочастотные составляющие тепловую часть свободной энергии.

Исходя из этого, тепловую часть функции $F(V,T)$ можно представить различными моделями. Мы же низкочастотную часть будем описывать подходом Дебая, а для высокочастотной применим подход Эйнштейна. Тогда получим тепловую составляющую в виде:

$$F_t(V,T) = MRT \ln(1 - \exp(-\frac{\theta_D}{T})) - \frac{D(\theta_D)}{3} + (3N-M)RT \ln(1 - \exp(-\frac{\theta_E}{T}))$$

где R - универсальная газовая постоянная; M - число низкочастотных колебаний; N - число атомов в молекуле; $(3N-M)$ - число высокочастотных колебаний; θ_D - характеристическая температура Дебая; θ_E - температура Эйнштейна.

Тепловую составляющую внутренней энергии согласно уравнению тепловой составляющей энергии Гельмгольца можем записать следующим образом: $E_t = MRTD(\frac{\theta_D}{T}) + (3N-M)R\theta_E \exp(\theta_E/T) - 1$

а тепловая составляющая давления может быть записана в виде:

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

где $D(\frac{\theta_D}{T}) = 3 \left(\frac{\theta_D}{T} \right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{dy}{\exp(y)-1}$ - функция Дебая.

Ангармоническая часть свободной энергии в данной работе не учитывалась.

Коэффициента Грюнайзена является ключевой термодинамической функцией в изучении материалов и связующей между тепловой и холодной составляющей уравнения состояния. В принципе, зная потенциал межатомного взаимодействия, можно было бы рассчитать частотный спектр кристалла и его изменение с объемом, что определило бы зависимость $\gamma(V)$. Однако эта задача математически столь сложна, что до настоящего времени еще не решена. Ввиду этого приходится прибегать к помощи различного рода модельных представлений, позволяющих установить приближенную зависимость $\gamma(V)$.

Проведя анализ аналитических представлений для коэффициента Грюнайзена, для построения уравнения состояния молекулярных кристаллов выбрана объемная зависимость коэффициента Грюнайзена в форме Зубарева - Ващенко, опирающаяся на теорию свободного объема, которая наиболее реалистично описывает поведение конденсированных сред:

$$\gamma(\delta) = \gamma_0 \left[1 - \frac{1}{2} \delta^2 \frac{\partial(P_{II}/\delta^{1/3})}{\partial\delta} \right] \frac{\partial(P_{II}/\delta^{1/3})}{\partial\delta}$$

На основе коэффициента Грюнайзена $\frac{d \ln \theta_D}{dV} = -\gamma(V)$ было выведено выражение для температуры Дебая:

$$\theta_D(\delta) = \theta_{D0} \exp \left[\frac{1}{\gamma_0} \frac{\partial(P_{II}/\delta^{1/3})}{\partial\delta} \right]$$

В качестве объекта исследований в данной работе выбран яркий представитель молекулярных кристаллов - взрывчатое вещество 1,3,5-триамино 2,4,6-тринитробензол.

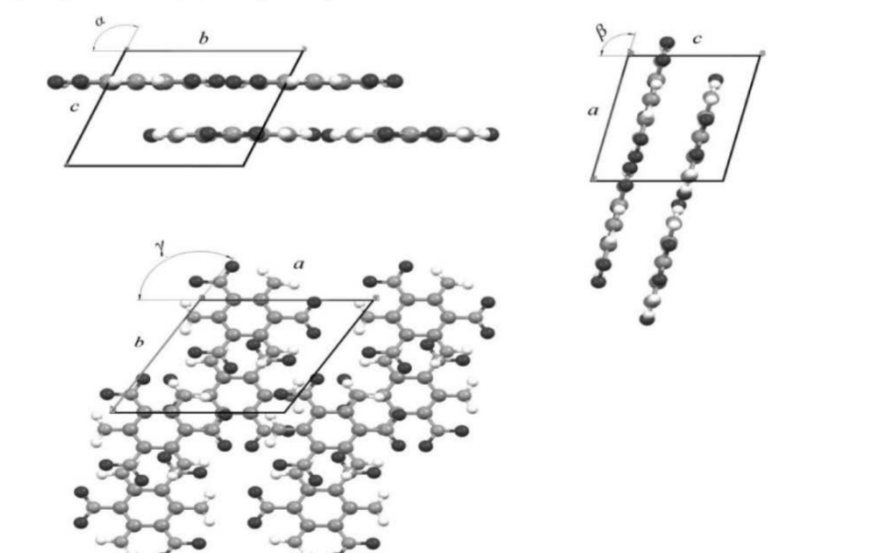


Рисунок 2 - Кристаллическая структура молекулярного кристалла 1,3,5-триамино 2,4,6-тринитробензол

Данное взрывчатое вещество представляет интерес из-за уникально низкой чувствительности к внешним тепловым и механическим воздействиям. Высокая стойкость, по сравнению с большинством известных ВВ, позволяет расширить диапазон изменения термодинамических параметров (давления, температуры и т.д.) при проведении экспериментальных исследований, необходимых для построения уравнения состояния.

Наконец, обратимся к рентгеновским измерениям сжимаемости. Этот экспериментальный метод позволяет непосредственно измерять зависимость межатоми расстояний от давления.

Кривая изотермического сжатия до давлений ~6,5 ГПа при температуре $T=293$ К была получена специалистами РФЯЦ-ВНИИФ на источнике синхротронного излучения ускорительного комплекса ВЗПП-3 Института Ядерной Физики (ИЯФ) Сибирского Отделения РАН с использованием метода порошковой дифракции при сжатии ТАТБ в ячейке с алмазными наковальнями.

Полученные в ходе исследования в ИЯФ СО РАН дифрактограммы были переданы для анализа в РФЯЦ-ВНИИФ.

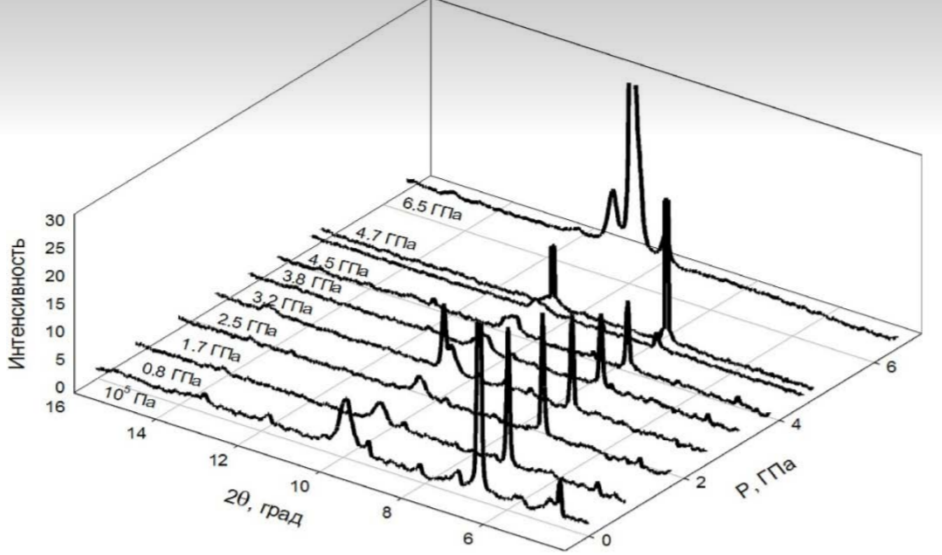


Рисунок 3 - Дифрактограммы ТАТБ при сжатии в алмазных наковальнях.

На основе дифрактограмм (рисунок 3) методами рентгеноструктурного анализа, были определены параметры кристаллической структуры и элементарный объем молекулярного кристалла ТАТБ, что достаточно для построения изотермы.

Для уточнения тепловой компоненты уравнения состояния использовались эксперименты по изобарическому нагреву и охлаждению ВВ ТАТБ при давлении 0.1 МПа дифрактометрическим методом в диапазоне температур от 153 К до 553 К.

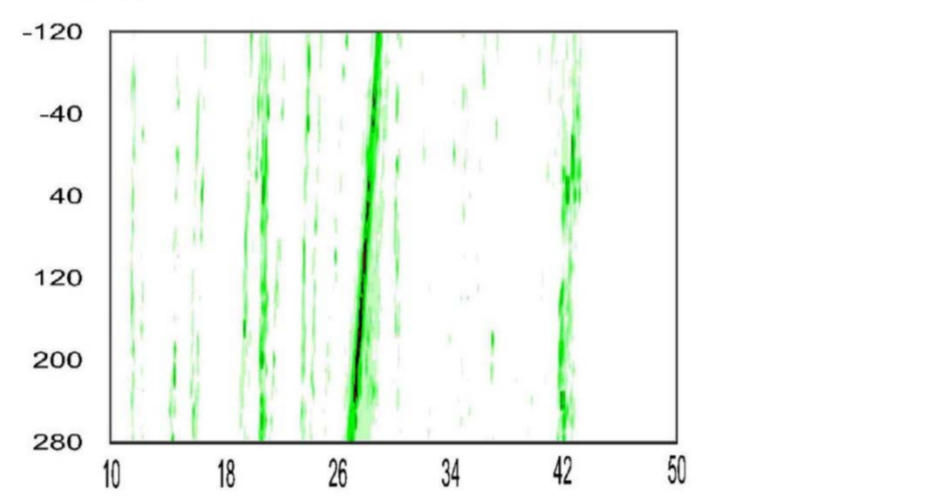


Рисунок 4 - Картина изменения положения рефлексов ТАТБ при температурном воздействии.

На рисунке приведена картина изменения положения рефлексов в зависимости от величины температурного воздействия. Видно, что с уменьшением температуры увеличивается значение регистрируемого угла характерной для ТАТБ плоскости отражения. Полученная дифракционная картина достаточно точно определяет положение элементарной ячейки молекулярного кристалла ТАТБ при температурном воздействии.

Полученные данные в дальнейшем использованы для верификации тепловых параметров уравнения состояния ТАТБ.

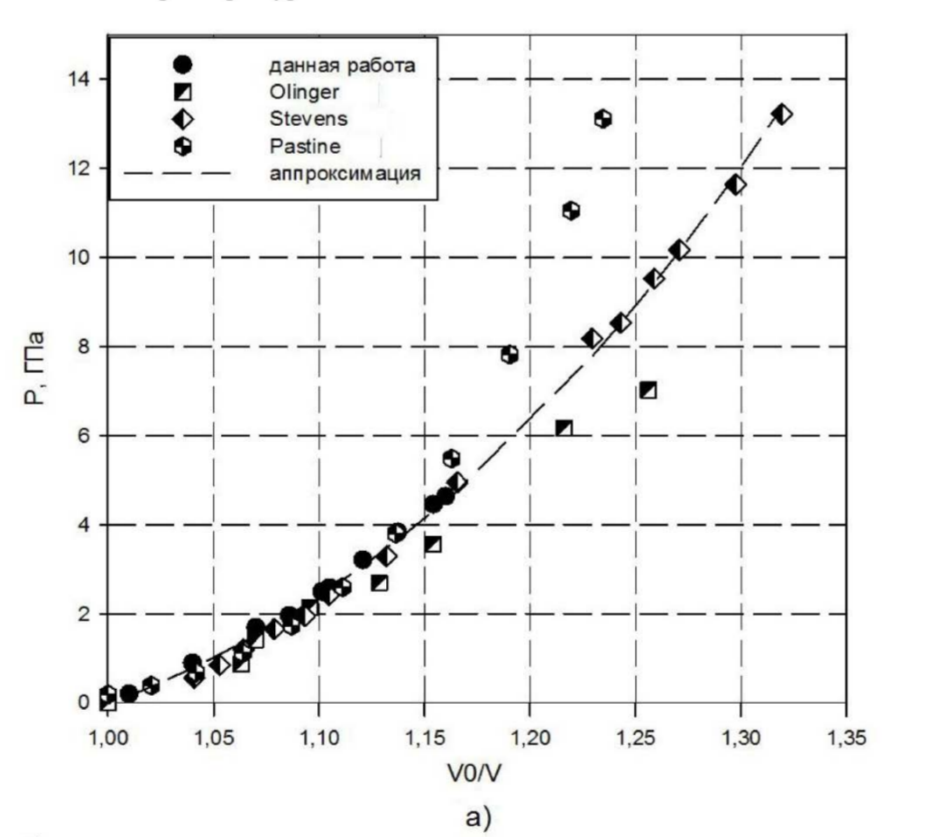


Рисунок 5 - Изотерма ТАТБ при температуре T=293K

На рисунке 5а представлено изменение объема элементарной ячейки в зависимости от величины гидростатического давления. Для сравнения на графике приведены данные, полученные другими исследователями [1, 2, 3]. Данные по изотермическому сжатию аппроксимировались уравнением, полученным в предположении, что давление складывается из потенциальной и тепловой составляющих:

$$P(\delta) = \frac{3}{8} MR \rho_{0k} \gamma(\delta) \theta_0(\delta) + \frac{3\rho_{0k} c_0^2}{8(b-3n-1)} [\delta^{2/3} \exp[b(1-\delta^{-1/3})] - \delta^{-(n+1)}] + MRT \rho_{0k} \gamma(\delta) D(\frac{\theta_D}{T}) + (3N-M) R \rho_{0k} \gamma(\delta) \frac{\theta_E}{\exp(\theta_E/T) - 1}$$

где $\delta = \rho/\rho_{0k}$ - безразмерный объем; M - число низкочастотных колебаний; $(3N-M)$ - число высокочастотных колебаний; N - число атомов в молекуле; R - универсальная газовая постоянная; b, n - подбираемый параметр; ρ_{0k} - плотность при $T=0$ К; c_0 - скорость звука; γ_0 - коэффициент Грюнайзена при $T=0$ К; θ_D - температура Дебая при $\rho = \rho_{0k}$; θ_E - температура Эйнштейна; ρ_0 - плотность при $T=293$ К; ρ - текущая плотность; $\gamma(\delta)$ - функция Грюнайзена; $D(\frac{\theta_D}{T})$ - функция Дебая; θ_E - температура Дебая.

Данные по изотермическому сжатию, полученные авторами работы [4] аппроксимировались совместно с данными работы [3] уравнением (1). Данные [3] использовались с целью расширить диапазон применимости расчетной зависимости до 14 ГПа. Данные работ [1] и [2] не учитывались при аппроксимации, т.к. демонстрируют аномально низкую сжимаемость ТАТБ в теоретической работе [1] и высокую сжимаемость в работе [2].

Результаты аппроксимации на рисунке 5б демонстрируются графиком отклонения расчетной кривой от экспериментальных данных. Из графика видно, что отклонение расчетной кривой $P(\delta)$ от экспериментальных данных не превышает погрешности определения этих данных [4] и находится на уровне 2-3%.

Для определения коэффициентов, описывающих тепловую составляющую уравнения состояния, использовались данные по изобарическому нагреву и охлаждению ВВ ТАТБ дифрактометрическим методом [4]. Проведенный рентгеноструктурный анализ с учетом кристаллической модели ТАТБ позволил построить изобару ВВ ТАТБ [4].

В итоге для коэффициента объемного теплового расширения можем записать:

$$\alpha = \frac{\rho_0 \gamma(\delta) \delta}{K_T} \left[MR(4D(\frac{\theta_D}{T}) - \frac{3\theta_D}{T}) + (3N-M)R(\frac{\theta_E}{T})^2 \frac{\exp(\theta_E/T)}{(\exp(\theta_E/T) - 1)^2} \right]$$

где

$$K_T = K_x + \rho_0 \gamma(\delta) \delta \frac{R}{\mu} \left[\frac{9}{8} \theta_D(\delta) + 3TD(\frac{\theta_D}{T}) \right] \left[1 + \gamma(\delta) \frac{\partial \ln \gamma(\delta)}{\partial \ln \delta} \right] - 12TD(\frac{\theta_D}{T}) + \frac{9\theta_D \gamma(\delta)}{e^{\theta_E/T} - 1}$$

- потенциальная часть модуля сжатия.

Выражение (2) использовалось для аппроксимации данных по термическому расширению кристаллического ТАТБ, которые были получены путем численного дифференцирования изобары $V_b(T)$ и аппроксимация этих данных уравнением (2) приведены на рисунке 6а. На графике для сравнения приведены данные теоретической работы [1].

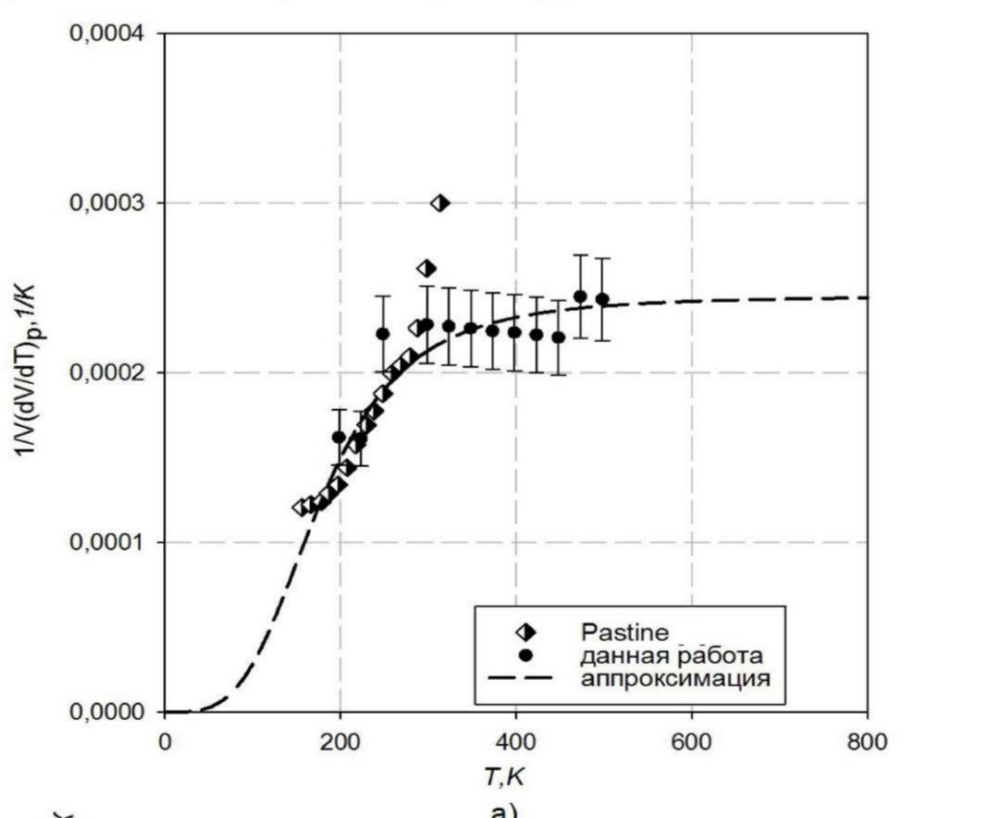


Рисунок 6 - Коэффициент теплового расширения ТАТБ при давлении P=105Па

На рисунке 6а видно хорошее согласие данных настоящей работы и данных теоретической работы [1] до ~300 К и заметное расхождение данных выше ~300 К, рисунок 6б демонстрирует качество аппроксимации в виде разницы между экспериментальными и расчетными значениями, которая находится на уровне 20%, но при этом не превышает погрешность определения экспериментальных данных. Большая погрешность самих

экспериментальных данных обусловлена дифференцированием исходных данных по изобарическому нагреву и охлаждению.

Уточнение тепловой компоненты уравнения состояния ВВ ТАТБ осуществлялось описанием данных для изобарической теплоемкости $C_p(T)$, полученной калориметрическим методом. На рисунке 7а приведены экспериментальные данные по теплоемкости ТАТБ из работ [4] и [5], которые хорошо согласуются между собой.

Для аппроксимации данных по теплоемкости справедливо выражение:

$$C_p = C_v(1 + \alpha \gamma(\delta) T)$$

Здесь α - коэффициент объемного теплового расширения (2), а выражение для теплоемкости $c_v(T)$ можно записать в виде:

$$c_v(T) = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v = T \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(-\frac{\partial F}{\partial T} \right)_v \right) = T \left(\frac{\partial}{\partial T} \left[MR \left(4D(\frac{\theta_D}{T}) - 3 \ln(1 - e^{-\theta_D/T}) \right) + (3N-M)RT \ln(1 - \exp(-\theta_E/T)) \right] \right)_v = MR(4D(\frac{\theta_D}{T}) - \frac{3\theta_D}{T}) + (3N-M)R(\frac{\theta_E}{T})^2 \frac{\exp(\theta_E/T)}{(\exp(\theta_E/T) - 1)^2}$$

Также на рисунке 7а демонстрируются результаты аппроксимации экспериментальных данных уравнением (3). Рисунок 7б показывает качество аппроксимации в виде разницы между экспериментальными и расчетными значениями, которая не превышает 5%.

Сравнивая значения, рассчитанные по формуле (3), с данными экспериментальных исследований, получаем хорошие совпадения, в пределах погрешности эмпирических данных.

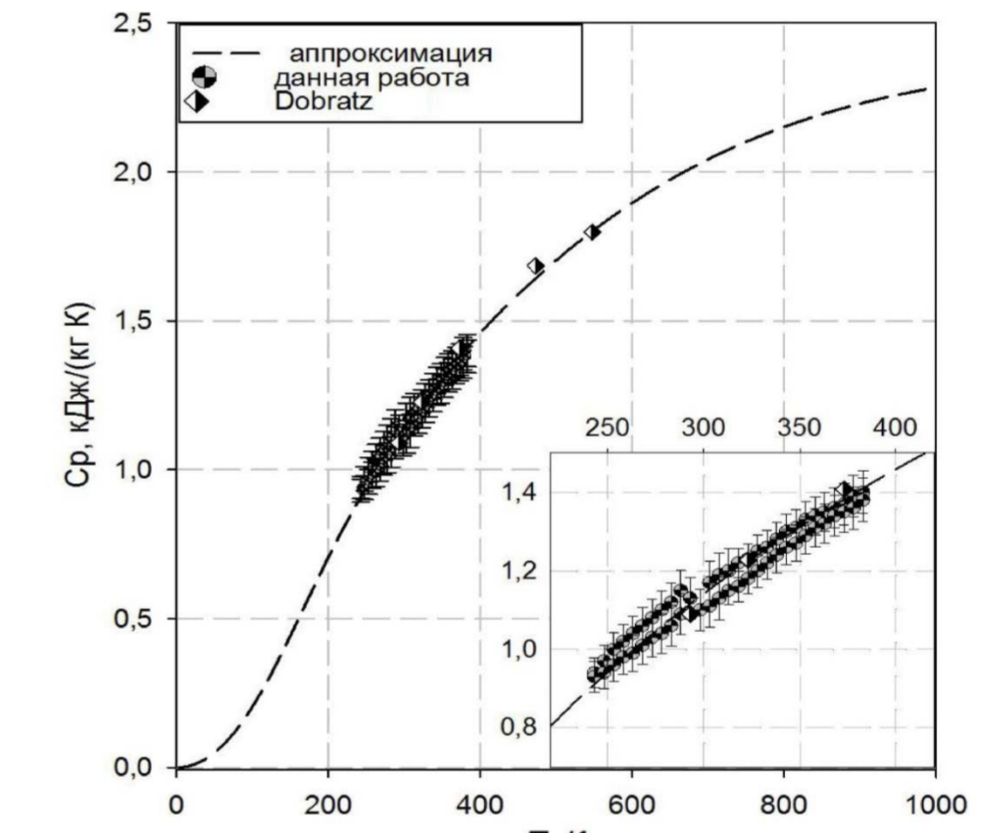


Рисунок 7 - Теплоемкость ТАТБ при постоянном давлении Cp и теплоемкости при постоянном объеме Cv

Корректность уравнения состояния ВВ ТАТБ проверялась описанием экспериментов по ударному сжатию ВВ ТАТБ. Ударная адиабата P_u , представляющая зависимость ударного давления (давления за фронтом ударной волны), от удельного объема сжатого вещества, имеет вид:

$$P_u = \frac{P_{II}(\delta) + \rho_0 \gamma(\delta) [E_0 - E_{II}(\delta)]}{1 - \gamma(\delta)(1 - \delta)}$$

где P_{II} - потенциальное давление, а E_{II} и E_0 имеют вид, соответственно:

$$E_{II}(\delta) = \frac{3}{\rho_0} \left[\frac{b-3n-1}{b} \exp[b(1-\delta^{-1/3})] - \frac{3\rho_{0k} c_0^2}{b-3n-1} \delta^{1/3} \right]$$

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

На рисунке 8а совместно с экспериментальными данными работ [6,7] приведена расчетная изотерма ВВ ТАТБ и ударная адиабата ТАТБ, рассчитанная на основе уравнения (4). Взаимное расположение изотермы и адиабаты находится в согласии с физическими представлениями об изотермическом и адиабатическом сжатии материалов.

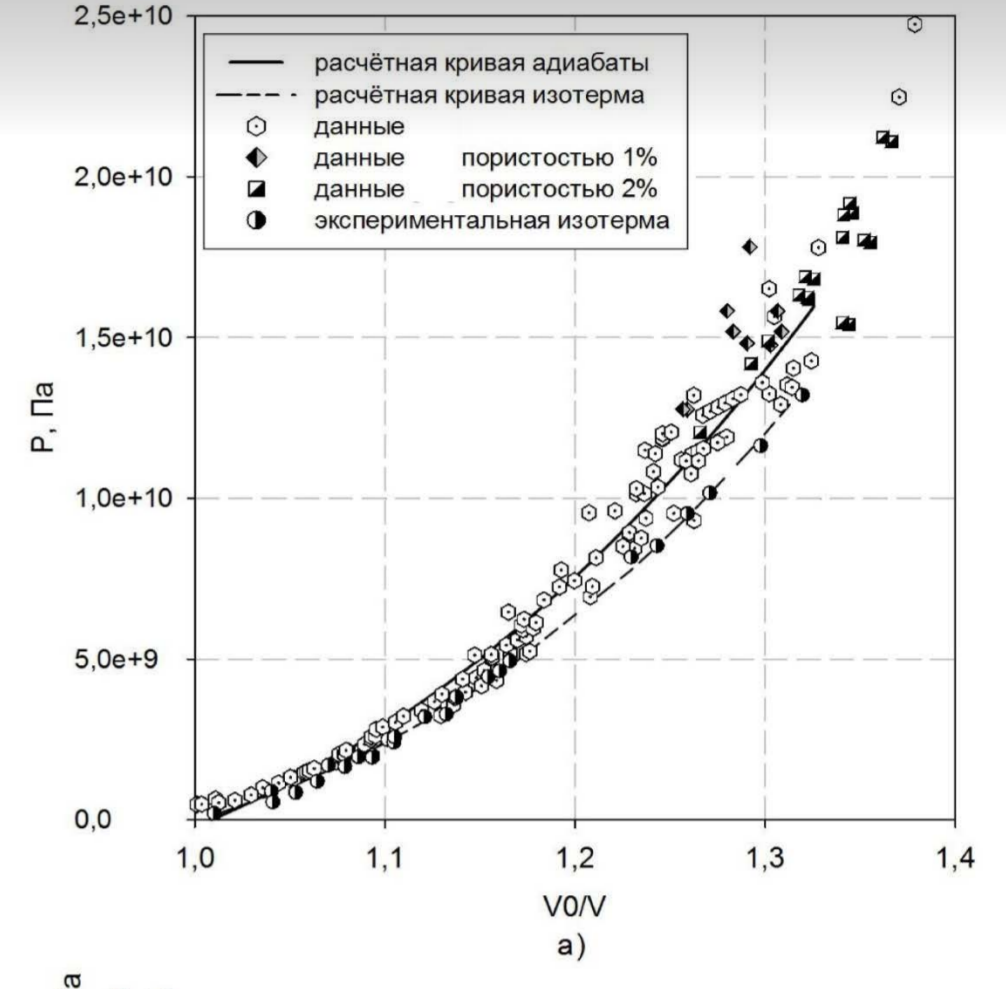


Рисунок 8 - Ударная адиабата и изотерма ТАТБ.

Рассчитанная адиабата хорошо описывает экспериментальные данные до 15 ГПа, собственно это область практического определения параметров уравнения состояния.

Предложенное, теоретически обоснованное, уравнение состояния позволяет максимально использовать имеющуюся экспериментальную информацию по ТАТБ.

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

Список используемой литературы

- Pastine D. J., Bernecker R. R., P.v.E.T Equation of State for 1,3,5-Triamino-2,4,6-Trinitrobenzene // J. Appl. Phys. 1974, 45.
- Олинджер, Б. Ударная сжимаемость гня, ТАТБ, CO2 и H2O при давлениях до 10 ГПа, рассчитанная на основании экспериментальных данных по гидростатическому сжатию / Б. Олинджер, Г. Кейди // Детонация и взрывчатые вещества. - М.: Мир, 1981. - С. 203-219.
- Stevens L. L., Velisavljevic N., Hooks D. E., Dattelbaum D.M.. Hydrostatic Compression Curve for Triamino-Trinitrobenzene Determined to 13.0 GPa with Powder X-Ray Diffraction. Propellants, Explosives, Pyrotechnics 33, No. 4, 2008.
- Бадретдинова Л.Х., Костыин О.В., Смирнов Е.Б., Станкевич А.В., Тен К.А., Толочко Б.П. Исследование изотермического сжатия триаминотринитробензола с использованием синхротронного излучения // Известия Российской академии наук. Серия физическая. 2015. Т. 79. № 1. С. 21.
- В. М. Dobratz, P. C. Crawford . LLNL Explosives Handbook. Properties of Chemical Explosives and Explosive Simulants // Lawrence Livermore National Laboratory, 1985. - Report №UCRL-52997, Change 2.
- Shorohov E.V., Litvinov B.V. Hugoniot adiabat of plasticized TATB-based explosive compositions // ShockWaves end Marseille III. Springer Verlag Berlin Heidelberg 1995.
- E.B. Smirnov, A.N. Averin, B.G. Loboiko, O.V. Kostitsyn, Yu.A. Belenovsky, A.V. Lebedev, V.N. Sheerbakov, 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.