

УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ДЛЯ РАСЧЕТА ТЕМПЕРАТУР УДАРНО-ВОЛНОВОГО СЖАТИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ

Ю.М. Ковалев, М.А. Шестаков

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Российская Федерация

E-mail: yum_kov@mail.ru

Аннотация. Проведен анализ уравнений состояния энергетических материалов, которые являются молекулярными кристаллами, с целью определения оптимального вида уравнения состояния, позволяющего определять температуры ударно-волнового сжатия данных материалов. Анализ холодной составляющей давления показал, что ее форма позволяет с высокой точностью воспроизводить известные экспериментальные данные для триаминотринитробензола (ТАТБ) и пентаэритриттетранитрата (ТЭНа). В силу того, что для энергетических материалов при ударно-волновом сжатии происходит инициирование детонации построить ударную адиабату в широком диапазоне давлений не представляется возможным, в представленной работе был апробирован алгоритм построения ударных адиабат по экспериментальным данным изотермического сжатия ТАТБ и ТЭНа. Сравнение экспериментальных и расчетных ударных адиабат для ТЭНа показало их совпадение с точностью погрешности эксперимента. В работе на примере ТАТБ и ТЭНа предлагается подход к определению температур ударно-волнового сжатия энергетических материалов путем расчета распространения в них стационарной ударной волны. Предлагаемый подход позволяет построить ударные адиабаты энергетических материалов и провести анализ влияния различных выражений для описания зависимости теплоемкости при постоянном объеме от температуры на величину температуры ударно-волнового сжатия энергетических материалов.

Ключевые слова: ударное сжатие; ударная адиабата; изотермическое сжатие; температура.

Введение

Исследования закономерностей энерговыделения в конденсированных энергетических веществах (ЭВ) под действием ударных волн проводятся с целью выяснения механизмов инициирования и развития реакции взрывчатого превращения, кинетика которого тесно связана с температурой ударно-волнового разогрева, получения информации, необходимой для прогнозирования ударно-волновых и детонационных процессов [1].

В настоящее время для получения детальной информации при анализе экспериментальных данных все чаще применяется подход, связанный с математическим моделированием механизмов инициирования и развития реакции взрывчатого превращения. Для получения достоверной информации в результате математического моделирования и проведения расчетов требуются надежные уравнения состояния ЭВ. Однако для ЭВ построить надежную ударную адиабату очень часто не представляется возможным. Это связано с возможностью развития в ЭВ детонационных процессов. Поэтому целью данного исследования является построение уравнений состояния кристаллических ЭВ ТАТБ и ТЭНа, позволяющих определять ударно-волновой разогрев кристаллических ТАТБ и ТЭНа.

Метод расчета температур ударного сжатия

Для расчета температур ударного сжатия рассмотрим распространение стационарной ударной в ТАТБ и ТЭНе. Система уравнений газовой динамики, описывающая распространение ударной волны, в лагранжевых переменных h, t имеет следующий вид:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right) - \frac{1}{\rho_0} \left(\frac{\partial u}{\partial h}\right) = 0; \quad (1)$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial t}\right) + \frac{1}{\rho_0} \left(\frac{\partial p}{\partial h}\right) = 0; \quad (2)$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial t}\right) + \frac{p}{\rho_0} \left(\frac{\partial u}{\partial h}\right) = 0; \quad (3)$$

где ρ_0 является начальной плотностью, u – скорость частиц, V – удельный объем, p – давление в направлении распространения и E – внутренняя энергия. Данная система законов сохранения замыкается уравнениями состояния, которые имеют следующий вид [2, 3]:

$$P = \frac{MRT\gamma_D(V)}{V} D(x_D) + P_x, \quad P_x = P_C + P_M + \frac{3}{8} MRT\gamma_D(V)\theta_D/V, \quad (4)$$

$$P_C = -\frac{\partial U_C}{\partial V}, \quad P_M = -\frac{\partial U_M}{\partial V}, \quad E = U_C + U_M + E_0 + E_T, \quad (5)$$

где M – количество деформационных колебаний, метод определения описан в работе [4], R – универсальная газовая постоянная, поделенная на молекулярную массу ЭВ, T – температура, γ_D – коэффициент Грюнайзена, $D(x_D)$ – функция Дебая, x_D – безразмерная характеристическая температура Дебая, U_C – межмолекулярная (упругая) составляющая внутренней энергии, которая определяет энергию не валентных взаимодействий атомов между молекулами, U_M – внутримолекулярная составляющая внутренней энергии, определяющая энергию взаимодействия атомов внутри молекулы, E_0 – энергия нулевых колебаний, E_T – тепловая составляющая внутренней энергии, P_x – «холодная» составляющая давления. Выражения для «холодных» составляющих, входящих в уравнения состояния (4) и (5), были определены в работах [2, 3] и имеют следующий вид:

$$P_C = 3K_{T0} \left(x^{-(n+4/3)} - x^{-(n+1)} \right), \quad (6)$$

$$U_C = -\frac{3K_{T0}}{\rho_0} \int \left[x^{-(n+4/3)} - x^{-(n+1)} \right] dx = \frac{3K_{T0}}{\rho_0} \left[\frac{1}{(n+1/3)} x^{-(n+1/3)} - \frac{1}{n} x^{-n} \right], \quad (7)$$

где $K_{T0} = c_T^2 \rho_0$ – изотермический модуль объемного сжатия, c_T – изотермическая скорость звука, ρ_0 – начальная плотность, $x = \rho_0 / \rho$. Часть холодного давления P_M является постоянной величиной и определяется из условия равенства давления величине P_0 при нормальных условиях. Для апробации уравнений (6) и (7) были проведены расчеты значений изотермического сжатия $x_{расч}$ по известным экспериментальным значениям давления. Результаты расчетов для ТАТБ [4] и ТЭНа [5] представлены в табл. 1 и 2 соответственно.

Таблица 1

№	$x_{эксп.}$	$P_{эксп.}$, ГПа	$x_{расч.}$	$\rho_{расч.}$, кг/м ³
1	0,9581–0,9635	0,56	0,9683	2,0004
2	0,9466–0,9530	0,85	0,9551	2,0281
3	0,9355–0,9439	1,20	0,9410	2,0584
4	0,9227–0,9313	1,66	0,9249	2,0943
5	0,9104–0,9192	1,95	0,9158	2,1151
6	0,9003–0,9105	2,42	0,9026	2,1460
7	0,8776–0,8892	3,29	0,8818	2,1966
8	0,8509–0,8651	4,95	0,8506	2,2772
9	0,8038–0,8230	8,18	0,8077	2,3982
10	0,7946–0,8144	8,53	0,8039	2,4095
11	0,7833–0,8053	9,53	0,7938	2,4402
12	0,7749–0,7989	10,17	0,7879	2,4584
13	0,7581–0,7833	11,64	0,7753	2,4984
14	0,7427–0,7731	13,22	0,7633	2,5377

Таблица 2

№	$x_{\text{экс.}}$	$P_{\text{экс.}}, \text{ ГПа}$	$x_{\text{расч.}}$	$\rho_{\text{расч.}}, \text{ кг/м}^3$
1	0,9414–0,9460	0,68	0,9466	1,8741
2	0,9150–0,9186	1,28	0,9153	1,9382
3	0,8729–0,8797	2,25	0,8789	2,0184
4	0,8565–0,8623	2,90	0,8601	2,0626
5	0,8389–0,8431	3,65	0,8420	2,1069
6	0,8164–0,8186	4,98	0,8161	2,1738
7	0,8149–0,8177	5,00	0,8157	2,1749
8	0,8021–0,8063	5,86	0,8019	2,2122
9	0,7786–0,7850	7,45	0,7805	2,2729
10	0,7701–0,7759	8,11	0,7728	2,2955
11	0,7647–0,7695	8,40	0,7696	2,3051
12	0,7586–0,7632	9,16	0,7617	2,3290
13	0,7502–0,7548	10,12	0,7525	2,3575
14	0,7481–0,7529	10,45	0,7495	2,3669

При определении величины $x_{\text{расч.}}$ в расчетах давления по уравнению (6) были использованы значения $K_{T0} = 15,14$ ГПа для ТАТБ и $K_{T0} = 9,62$ ГПа для ТЭНа и показатели степени $n = 3,177$ для ТАТБ и $n = 3,432$ для ТЭНа [2, 3]. Анализ табл. 1 и 2 показывает, что значения $x_{\text{расч.}}$ попадают в погрешность эксперимента, представленную во втором столбце.

В силу того, что для большинства энергетических материалов не удается определить экспериментальную ударную адиабату, в работах [3] и [6] был предложен алгоритм пересчета экспериментальных данных по изотермическому сжатию на ударную адиабату. В результате была получена формула, которая имеет следующий вид:

$$P_S(V) = \frac{aP_T(x) + \int P_T(x)dx + b(1-x)}{a - (1-x)/2}, \quad a = C_V \rho_0 / (\alpha K_{T0}), \quad b = \alpha K_{T0} T_0. \quad (8)$$

Здесь $P_T(x)$, $P_S(x)$ – экспериментальные значения давления при изотермическом сжатии и ударно-волновом сжатии соответственно. Как было показано в работе [3] экспериментальные данные, представленные в работе [7], аппроксимируются зависимостью

$$D = 2680 + 1,89u, \quad (9)$$

что позволило определить давление в ударной волне для ТЭНа, представленное в табл. 3.

Таблица 3

№	x	$P_T(x), \text{ ГПа (экс.)}$	$P_S(x), \text{ ГПа (экс.)}$	$P_S(x), \text{ ГПа}$
1	0,9466	0,68	0,73	0,72
2	0,9153	1,28	1,53	1,36
3	0,8789	2,25	2,59	2,39
4	0,8601	2,90	3,29	3,08
5	0,8420	3,65	4,09	3,89
6	0,8161	4,98	5,51	5,32
7	0,8157	5,00	5,53	5,35
8	0,8019	5,86	6,45	6,29
9	0,7805	7,45	8,25	8,04
10	0,7728	8,11	8,76	8,77
11	0,7696	8,40	9,21	9,10
12	0,7617	9,16	9,93	9,95
13	0,7525	10,12	11,01	11,03
14	0,7495	10,45	11,39	11,40

Результаты, представленные в четвертом и пятом столбцах табл.3, показывают, что значения давления в ударной волне, распространяющейся в ТЭНе, рассчитанные по формулам (8) и (9),

совпадают с точностью до 1–2 %. В работе [3] было показано, что давление ударно-волнового сжатия ТЭНа, полученное по алгоритму пересчета, предложенному в работе [6], ниже экспериментальных значений давления во фронте ударной волны [7].

Значения давления во фронте ударной волны ТАТБ, рассчитанные по алгоритму пересчета [3] представлены в табл. 4.

Таблица 4

№	x	$P_T(x)$, ГПа (эксп.)	$P_S(x)$, ГПа
1	0,9683	0,56	0,57
2	0,9551	0,85	0,87
3	0,9410	1,20	1,23
4	0,9249	1,66	1,70
5	0,9158	1,95	2,00
6	0,9026	2,42	2,48
7	0,8818	3,29	3,38
8	0,8506	4,95	5,10
9	0,8077	8,18	8,48
10	0,8039	8,53	8,85
11	0,7938	9,53	9,91
12	0,7879	10,17	10,59
13	0,7753	11,64	12,15
14	0,7633	13,22	13,85

Уравнение внутренней энергии (3) в результате простых преобразований можно представить следующим образом:

$$C_V \frac{\partial T}{\partial t} + (P_T + P_x + (\frac{\partial(U_C + U_M + E_0)}{\partial V})_T) \frac{\partial V}{\partial t} = 0, \quad P_T = \alpha K_{T_0} T + P_0,$$

или же

$$C_V \frac{\partial T}{\partial t} + P_T \frac{\partial V}{\partial t} = 0, \tag{10}$$

где C_V – теплоемкость при постоянном объеме, α – коэффициент объемного расширения. Значения давлений ударно-волнового сжатия $P_S(x)$ из табл. 3 и 4 определяются граничными условиями для системы дифференциальных уравнений (1), (2), (10).

Система уравнений (1), (2), (10) решалась методом Неймана–Рихтмайера. При проведении расчетов для теплоемкости при постоянном объеме были использованы два выражения – через частоты нормальных колебаний [8]:

$$C_V = MRD_C(x_D) + R \sum_{i=M+1}^{3N} \frac{x_i^2 \exp(x_i)}{(\exp(x_i) - 1)^2}. \tag{11}$$

и через аппроксимационную зависимость [8, 9]:

$$C_V / C_{VH} = 1 - (1 - C_V^0 / C_{VH}) \exp[-(T - T_0) / T_c], \tag{12}$$

где x_i – безразмерная характеристическая температура внутримолекулярных колебаний, $D_C(x_D)$ – функция теплоемкости Дебая, $C_{VH} = 3NR$, N – количество атомов в молекуле, C_V^0 – значение теплоемкости при постоянном объеме при начальной температуре, T_c – параметр, определенный в работе [9], для ряда органических соединений.

Контроль выполнения условий Гюгонио во фронте ударной волны осуществлялся путем сравнения значений изменения внутренней энергии, полученной в расчетах на ударной адиабате:

$$\Delta E_{SH} = 0,5P(1-x) / \rho_0,$$

и уравнениями состояния:

$$\Delta E = 3K_{T_0} \left(\frac{1}{(n+1/3)} (x^{-(n+1/3)} - 1) - \frac{1}{n} (x^{-n} - 1) \right) / \rho_0 - (\alpha K_{T_0} T_0 - P_0)(1-x) / \rho_0 + \Delta E_{Ti},$$

$$\Delta E_{T1} = C_{VH}(T - T_0) + T_c(C_{VH} - C_V^0)(\exp(-(T - T_0) / T_c) - 1),$$

$$\Delta E_{T_2} = MR(T - T_0) + RT \sum_{i=M+1}^{3N} \frac{x_i}{\exp(x_i) - 1} - E_{T_0}, \quad E_{T_0} = RT_0 \sum_{i=M+1}^{3N} \frac{x_i^0}{\exp(x_i^0) - 1}, \quad x_i^0 = \theta_i / T_0.$$

Результаты расчетов температур ударно-волнового сжатия ТЭНа и ТАТБ для разных выражений теплоемкости при постоянном давлении приведены в табл. 5 и 6 соответственно.

Таблица 5

P_s , ГПа	u , км/с	ρ_x	T_1 , К	T_2 , К
0,725	147,3	0,9468	313,2	313,5
1,360	254,3	0,9155	328,0	328,4
2,388	403,3	0,8790	351,6	352,4
3,081	492,5	0,8601	368,4	369,4
3,885	588,0	0,8419	388,9	390,1
5,325	743,3	0,8156	428,0	429,7
5,346	745,4	0,8153	428,6	430,3
6,286	838,3	0,8013	455,5	457,6
7,563	956,7	0,7850	493,7	496,2
8,039	998,8	0,7795	508,2	510,9
8,773	1061,7	0,7716	530,8	533,8
9,097	1088,9	0,7683	541,0	544,0
9,947	1158,5	0,7602	567,9	571,2
11,028	1243,6	0,7507	602,7	606,2
11,400	1272,1	0,7477	614,8	618,4

Таблица 6

P_s , ГПа	u , км/с	ρ_x	T_1 , К	T_2 , К
0,574	96,8	0,9684	301,4	301,4
0,871	142,1	0,9551	305,3	305,3
1,229	193,5	0,9410	309,9	310,0
1,700	256,7	0,9249	316,0	316,2
1,997	294,5	0,9159	320,1	320,3
2,480	353,0	0,9027	326,9	327,2
3,376	453,9	0,8818	340,8	341,3
5,095	627,1	0,8505	371,4	372,6
8,478	918,4	0,8073	443,2	446,4
8,847	947,3	0,8035	451,7	455,1
9,906	1028,1	0,7934	476,7	480,8
10,587	1078,3	0,7873	493,1	497,8
12,155	1189,4	0,7746	531,9	537,7
13,849	1303,5	0,7624	575,1	582,1

Результаты, представленные в табл. 5 и 6, показывают, что различие между температурами ударно-волнового сжатия ТЭНа и ТАТБ, рассчитанными по различным выражениям для теплоемкости, составляет не более четырех градусов. Поэтому при расчетах температур ударно-волнового сжатия энергетических материалов целесообразно использовать выражение (12), не привлекая сложные квантово-химические методы для расчета внутримолекулярных частот нормальных колебаний, входящих в выражение для теплоемкости при постоянном объеме (11).

Литература

1. Ударно-волновые явления в конденсированных средах / Г.И. Канель, С.В. Разоренов, А.В. Уткин, В.Е. Фортов. – Москва: Янус-К, 1996. – 407 с.
2. Ковалев, Ю.М. Уравнения состояния для описания изотермического сжатия некоторых молекулярных кристаллов нитросоединений / Ю.М. Ковалев // Инженерно-физический журнал. – 2020. – Т. 93, № 1. – С. 229–239.

3. Ковалев, Ю.М. Уравнения состояния для расчета давлений ударно-волнового сжатия пентаэритриттетранитрата (ТЭНа) / Ю.М. Ковалев, Е.В. Помыкалов // Инженерно-физический журнал. – 2023. – Т. 96, № 4. – С. 1053–1061.

4. Hydrostatic Compression Curve for Triamino - Trinitrobenzene Determined to 13,0 GPa with Powder X- Ray Diffraction / L.L. Stevens, N. Velisavljevic , D.E. Hooks, D.M. Dattelbaum // Propellants, Explos. Pyrotech. – 2008 – Vol. 33, no. 4. – P. 286–295.

5. Cady, H.H. The Crystal Structure of 1,3,5 - triamino - 2,4,6 - trinitrobenzene / H.H. Cady, A.C. Larson // Acta Cryst. – 1965. – Vol. 18. – P. 485–496.

6. Olinger, B. The isothermal linear and volume compression of pentaerythritol tetranitrate (PETN) at 10 GPa (100 kbar) and the calculated shock compression / B. Olinger, P.M. Halleck, H.H. Cady // J. Chem. Phys. – 1975. – Vol. 62, Iss. 11. – P. 4480 – 4483.

7. Marsh, S.P. Lash Shock Hugoniot Data (Los Alamos Scientific Laboratory Series on Dynamic Material Properties) / S.P. Marsh. – University of California Press, 1980, Vol. 5.

8. Ковалев, Ю.М. Определение температурной зависимости теплоемкости для некоторых молекулярных кристаллов нитросоединений / Ю.М. Ковалев, В.Ф. Куропатенко // Инженерно-физический журнал. – 2018. – Т. 91, № 2. – С. 297–306.

9. Щетинин, В.Г. Расчет теплоемкости органических веществ в ударных и детонационных волнах / В.Г. Щетинин // Химическая физика. – 1999. – Т. 18, № 5 – С. 90–95.

Поступила в редакцию 26 февраля 2024 г.

Сведения об авторах

Ковалев Юрий Михайлович – доктор физико-математических наук, профессор, кафедры вычислительной механики, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Российская Федерация, e-mail: yum_kov@mail.ru.

Шестаков Михаил Александрович – аспирант, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Российская Федерация.

*Bulletin of the South Ural State University
Series "Mathematics. Mechanics. Physics"
2024, vol. 16, no. 2, pp. 86–92*

DOI: 10.14529/mmph240209

EQUATIONS OF STATE FOR CALCULATING SHOCK WAVE COMPRESSION TEMPERATURES OF MOLECULAR CRYSTAL

Yu. M. Kovalev, M.A. Shestakov

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

E-mail: yum_kov@mail.ru

Abstract. The paper analyzes the equations of state of energy-related materials, which are molecular crystals, to define the optimal equation of state for determining the shock wave compression temperatures of these materials. The analysis of the cold pressure component showed that its form allows reproducing the known experimental data for triaminotrinitrobenzene (TATB) and pentaerythritol tetranitrate (PETN) with high accuracy. No shock adiabat can be constructed in a wide range of pressures because detonation is initiated for energy-related materials during shock wave compression. The paper tests an algorithm for constructing shock adiabats using experimental data on TATB and PETN isothermal compression. A comparison of experimental and calculated shock adiabats for PETN showed their alignment with the accuracy of the experimental error. The paper uses the example of TATB and PETN to propose an approach for determining the shock wave compression temperatures of energy-related materials by calculating the propagation of a steady shock wave in them. The proposed approach allows constructing shock adiabats of energy-related materials and analyzing the influence of various expressions to describe the dependence of heat capacity at constant volume on temperature by the value of the shock wave compression temperature of energy-related materials.

Keywords: shock compression; shock adiabat; isothermal compression; temperature.

References

1. Kanel' G.I., Razorenov S.V., Utkin A.V., Fortov V.E. *Udarno-volnovye yavleniya v kondensirovannykh sredakh* (Shock-Wave Phenomena in Condensed Media). Moscow, Yanus-K, 1996, 407 p. (in Russ.).
2. Kovalev Y.M. Equations of State to Describe Isothermal Compression of Certain Molecular Nitro Compound Crystals. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 2020, Vol. 93, no. 1, pp. 223–233. DOI: 10.1007/s10891-020-02112-9
3. Kovalev Yu.M., Pomykalov E.V. Equations of State for Calculating the Pressures of Shock-Wave Compression of Pentaerythritol Tetranitrate (PETN). *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 2023, Vol. 96, no. 4, pp. 1052–1059. DOI 10.1007/s10891-023-02769-y.
4. 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, Explos. Pyrotech.* 2008, Vol 33, no. 4, pp. 286–295. DOI: 10.1002/prop.200700270.
5. Cady H.H., Larson A.C. The Crystal Structure of 1,3,5 – triamino – 2,4,6 – trinitrobenzene *Acta Cyst.*, 1965, Vol. 18, pp. 485–496. DOI: 10.1107/S0365110X6500107X
6. Olinger B., Halleck P.M., Cady H.H. The Isothermal Linear and Volume Compression of Pentaerythritol Tetranitrate (PETN) t 10 GPa (100 kbar) and the Calculated Shock Compression. *J. Chem. Phys.*, 1975, Vol. 62, Iss. 11, pp. 4480–4483. DOI: 10.1063/1.430355
7. Marsh S.P. *Lasl Shock Hungoniot Data* (Los Alamos Scientific Laboratory Series on Dynamic Material Properties), University of California Press, 1980, Vol. 5.
8. Kovalev Y.M., Kuropatenko V.F. Determination of the Temperature Dependence of Heat Capacity for Some Molecular Crystals of Nitro Compounds. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 2018, Vol. 91, no. 2, pp. 278–287. DOI: 10.1007/s10891-018-1747-6
9. Shchetinin V.G. Calculation of the Heat Capacity of Organic Substances in Shock and Detonation Waves (Raschet teploemkosti organicheskikh veshchestv v udarnykh i detonatsionnykh volnakh). *Khimicheskaya fizika*, 1999, Vol. 18, no. 5, pp. 90–95. (in Russ.).

Received February 26, 2024

Information about the authors

Kovalev Yuri Mikhailovich is Dr. Sc. (Physics and Mathematics), Professor, Computational Mechanics Department, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, e-mail: yum_kov@mail.ru.

Shestakov Mikhail Alekandrovich is Post-graduate Student, Department of Computational Mechanics, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation.