

УДК 533.775

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. Е. ФОРТОВ, А. Н. ДРЕМИН

ПОЛУЭМПИРИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ТРИНИТРОТОЛУОЛА

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 2 I 1975)

В последнее время предложено значительное количество разнообразных уравнений состояния для описания поведения конденсированных ВВ в преддетонационном режиме и их продуктов детонации в условиях высоких динамических давлений (см. ^(1, 2) и содержащиеся там ссылки). В настоящем сообщении на примере тринитротолуола рассматривается методика построения уравнения состояния конденсированного ВВ, единым образом описывающего свойства ВВ до начала и после завершения детонационного превращения.

В соответствии с полуэмпирическим подходом ⁽³⁾ давление P и внутреннюю энергию E системы представим в виде

$$P = P_0(V) + P_\tau, \quad (1)$$

$$E = E_0(V) + E(T). \quad (2)$$

Считая, что силы отталкивания и притяжения описываются степенными функциями ⁽⁴⁾:

$$P_0(V) = A(y^n - y^k), \quad (3)$$

$$E_0(V) = \frac{AV_0}{n-k} \left[\frac{y^{n-1} - 1}{n-1} - \frac{y^{k-1} - 1}{k-1} \right], \quad (4)$$

где A , n , k — константы, V_0 — удельный объем ВВ при нормальных условиях, $y = V_0/V$; E_τ и P_τ связаны соотношением

$$P_\tau = \frac{\Gamma}{V} E_\tau. \quad (5)$$

Здесь $\Gamma = \Gamma(V)$ имеет смысл коэффициента Грюнайзена. Имея в виду описание широкой области параметров, не будем связывать $\Gamma(V)$ с кривой (3) (квазигармоническое приближение и т. п. ⁽³⁾) и считаем $\Gamma(V)$ в (5) произвольной функцией.

Неизвестные параметры в (1)–(5) подбираются таким образом, чтобы описать имеющийся экспериментальный материал по свойствам ВВ в преддетонационном и детонационном режимах.

Результаты измерений динамической сжимаемости конденсированных сред обычно ⁽³⁾ обобщаются в виде линейной зависимости скорости фронта ударной волны D от массовой скорости u :

$$D = C_0 + Su. \quad (6)$$

Для тринитротолуола с $\rho_0 = V_0^{-1} = 1,62$ г/см³ по измерениям ⁽⁵⁾

$$C_0 = 2,16 \cdot 10^5 \text{ см/сек}; \quad S = 2,24.$$

С учетом (6) на ударной адиабате выполнено:

$$P_u(y) = \frac{\rho_0 C_0^2 (y-1)y}{[S - (S-1)y]^2}. \quad (7)$$

Константа A определяется из условия касания ударной адиабаты (7) кривой (3) в точке $y=1$ (4):

$$A = \rho_0 C_0^2 \quad (8)$$

и не зависит от степени n, k . В (6) показано, что ввиду наличия минимума $E_0(V)$ в точке равновесия $y=1$ коэффициенты в следующих после (4) членах разложения E_0 по $(y-1)$ малы. Выполненные с различными n и k расчеты P_0, E_0 показывают, что условие (8) весьма жестко определяет вид нулевых составляющих (3), (4) при умеренных сжатиях, т. е. как раз в области детонационных явлений конденсированных ВВ.

В результате исследований из энтропического расширения ударно-сжатого свинца (7) и на основании модельных соображений (8) было установлено, что притягивающая часть потенциала в (3) должна уменьшаться при $y \rightarrow 0$ не слабее чем $\sim y^2$. Поэтому было принято в (3) $k=2,5$.

Для отыскания n и $\Gamma(V)$ используем экспериментальные

данные по параметрам детонации в стационарном режиме. В соответствии с гидродинамической теорией (9), на детонационной адиабате выполнено

$$E - E_{OH} + Q = \frac{1}{2}(P + P_{OH})(V_0 - V), \quad (9)$$

где P и E описываются функциями (1), (2), Q — энергосвечение в результате химической реакции (для тротила с $\rho_0 = 1,62$ г/см³ $Q = -10^3$ кал/г (10)). Условия термодинамического описания состояний Чепмена — Жуге (по измерениям (10) для тротила $P^* = 1,83 \cdot 10^{11}$ дн/см²; $y = 1,302$) и наличия этих состояний на адиабате (9) записываются в виде

$$E_t^* = \frac{P^* - P_0^*}{\Gamma^*} V^*, \quad (10)$$

$$E_0^* + E_t^* + Q - E_{OH} = \frac{1}{2}(y^* - 1)P^*V^*. \quad (11)$$

Отсюда для Γ^* следует:

$$\Gamma^* = \frac{(P^* - P_0^*)V^*}{\frac{1}{2}(y^* - 1)P^*V^* - Q - E_0^* + E_{OH}}. \quad (12)$$

Условие касания детонационной адиабатой (9) изэнтропы и линии Рэлея позволяет экспериментально определить значение эффективного показателя адиабаты в точке Чепмена — Жуге $\kappa^* = (\partial \ln P / \partial \ln V)_s = 3,2$ (10). Это условие с учетом (1) — (4) приводит к выражению для Γ_1^* :

$$\Gamma_1^* = \frac{\kappa^* - \omega_0 \kappa_0}{\omega_\tau} - 1, \quad (13)$$

$$\omega_0 = \frac{P_0^*}{P^*}; \quad \omega_\tau = \frac{P_\tau^*}{P^*}; \quad \kappa_0 = \left(\frac{\partial \ln P_0}{\partial \ln V} \right)_s = \frac{ny^n - ky^k}{y^n - y^k}$$

Комбинация (3), (4), (12), (13) приводит к нелинейному уравнению для n , которое решалось на ЭВМ методом итераций.

$$\Delta(n) = \frac{\kappa - \omega_0 \kappa_0}{\omega_\tau} - \frac{(P^* - P_0^*)V^*}{\frac{1}{2}(y^* - 1)P^*V^* - Q - E_0^* + E_{OH}} - 1 = 0. \quad (14)$$

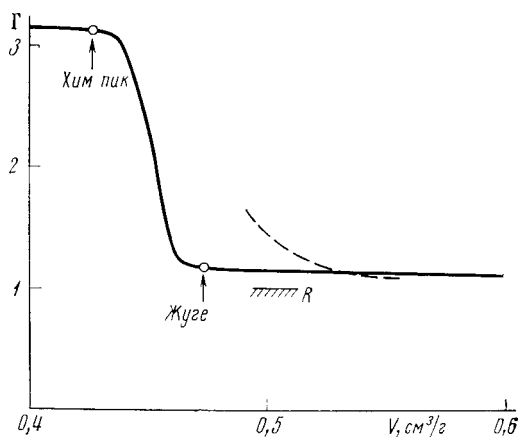


Рис. 1. Коэффициент $\Gamma(V)$ тринитротолуола по (15)

В результате решения для тринитротолуола получено $\Gamma=1,165$; $n=3,575$.

Значения $\Gamma(V)$ в области повышенных плотностей выбирались из условия описания уравнением состояния (1)–(5) ударной адиабаты (6) непрореагировавшего ВВ. В частности, для тринитротолуола задавались две точки на адиабате (6): $P=2,433 \cdot 10^{11}$ дн/см² (химический пик⁽¹⁰⁾) и $P=6,37 \cdot 10^{11}$ дн/см² (пересжатая детонация). Значения Γ , соответствующие этим условиям, оказались равными 3,11 и 3,12.

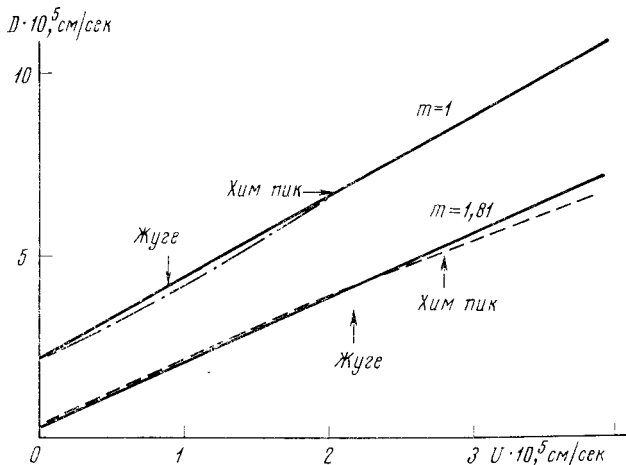


Рис. 2. Ударные адиабаты непрореагировавшего ВВ

Для описания такого поведения $\Gamma(V)$ была использована аппроксимация

$$\Gamma(V) = \gamma_0 + \frac{\alpha}{e^{(V-V_k)/\delta} + 1}. \quad (15)$$

Для тринитротолуола в (15) $\gamma_0=1,15$; $\alpha=1,973$; $V_k=0,4505$ см³/г, $\delta=4,7 \cdot 10^{-3}$ см³/г. График зависимости (15) приведен на рис. 1, где R отмечает границу для Γ , соответствующую линии Рэлея на плоскости. Там же пунктиром изображены оценки Γ , полученные из результатов ударного сжатия пористых образцов ВВ⁽¹¹⁾.

Известно⁽¹²⁾, что в области значительных расширений осуществляется переход сжимаемости системы от значений, соответствующих конденсированной фазе, до газовых величин. При этом такой переход осуществляется достаточно резко⁽⁷⁾ при $V \sim 3V_0$. Этот факт может быть учтен в (15) следующим образом:

$$\gamma_0 = \gamma_1 + \frac{\alpha_1}{e^{(V-V_k')/\delta'} + 1},$$

$$\gamma_1=0,4; \quad \alpha_1=0,75; \quad V_k'=1,852 \text{ см}^3/\text{г}; \quad \delta'=2,5 \cdot 10^{-2} \text{ см}^3/\text{г}.$$

Сопоставление экспериментальных (6) и рассчитанных по уравнению состояния (1)–(5) ударных адиабат непрореагировавшего ВВ в D – u -переменных представлено на рис. 2. Видно, что во всей области параметров отклонение рассчитанных (пунктир $m=1$) состояний от измеренных не превосходит экспериментальной погрешности, оцененной авторами⁽⁵⁾ в $\pm 10\%$.

Результаты расчетов ударной H и детонационной DH адиабат приведены в PV -плоскости на рис. 3. Найденные прямым вычислением по уравнению состояния (1)–(5) и геометрическим построением рис. 3 параметры точки Чепмена–Жуге тринитротолуола с точностью $\sim 1 \div 2\%$ совпадают с результатами динамических измерений⁽¹⁰⁾.

Методика расчета детонационных режимов по уравнению состояния

(1)–(5) не предполагает явного введения температуры T в термодинамические расчеты. Вместе с тем T может быть вычислена по тепловой составляющей внутренней энергии E_T и заданной теплоемкости c_v . Результаты таких расчетов для тринитротолуола с $c_v=1,256 \cdot 10^7$ эрг/г·град приведены на рис. 4.

Интерполяционные свойства построенного уравнения состояния были проверены путем сопоставления расчетов преддетонационных и стационарных детонационных характеристик пористого с $\rho_0=0,9$ г/см³, пористость=1,81, тринитротолуола с экспериментом (¹⁰, ¹¹). Подчеркнем, что характеристики пористого ВВ не использовались при выборе констант в (1)–(4), (15).

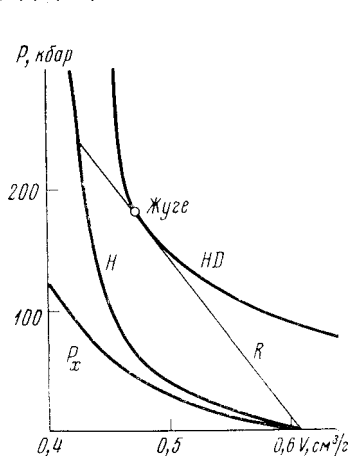


Рис. 3

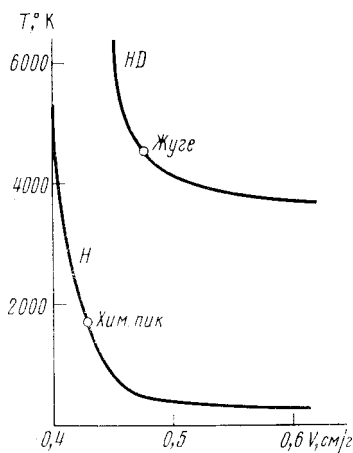


Рис. 4

Рис. 3. $P - V$ -диаграмма состояния при детонации тринитротолуола

Рис. 4. Температура тринитротолуола

Результаты сравнения рассчитанных и измеренных ударных адиабат пористого тринитротолуола в преддетонационном режиме показывают (см. рис. 2, $m=1,81$), что во всем рассматриваемом диапазоне скоростей отклонение расчета от эксперимента не превосходит ошибки измерений $\sim 10\text{--}15\%$ (¹¹). Были предприняты расчеты ударных и детонационных адиабат тринитротолуола с $m=1,81$. При этом учитывалось уменьшение энергосодержания ВВ с ростом пористости $Q=-834,8$ кал/г (¹⁰). Полученные значения параметров детонации в стационарном режиме находятся в хорошем (2–3%) согласии с экспериментом (¹⁰).

Авторы благодарны С. А. Колдунову и К. К. Шведову за ценные консультации и дискуссии.

Отделение Института химической физики
Черноголовка Московской обл.

Поступило
23 XII 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ H. C. Hornig, E. L. Lee et al., Equation of State of Detonation Products. V Intern. Symp. on Detonation, O.N.R.-Department of the N.A.V.Y., Arlington, Virginia, 1970.
- ² К. Юхансон, П. Персон, Детонация взрывчатых веществ, М., 1973.
- ³ Л. В. Альтшулер, УФН, т. 85, 197 (1965).
- ⁴ А. А. Калмыков, В. Н. Кондратьев, И. В. Немчинов, Журн. прикл. мех. и техн. физ., № 5 (1966).
- ⁵ А. Н. Дремин, С. А. Колдунов, Сб.: Взрывное дело, № 63/20, М., 1967, стр. 37.
- ⁶ В. П. Коряков, Журн. прикл. мех. и техн. физ., № 3 (1964).
- ⁷ В. Е. Фортгов, А. А. Леонтьев и др., Письма ЖЭТФ, т. 20, 30 (1974); Сб.: Горение и взрыв, «Наука», 1975.
- ⁸ D. A. Young, B. J. Alder, Phys. Rev., v. 3, 364 (1971).
- ⁹ Я. Б. Зельдович, ЖЭТФ, т. 10, 542 (1940).
- ¹⁰ А. Н. Дремин, С. Д. Савров и др., Детонационные волны в конденсированных средах, «Наука», 1970.
- ¹¹ К. К. Шведов, С. А. Колдунов, Горение и взрыв, «Наука», 1972.
- ¹² Л. Д. Ландау, К. П. Станюкович, ДАН, т. 46, 399 (1945).