



Termodynamiczne modelowanie procesów spalania, wybuchu i detonacji nieidealnych układów wysokoenergetycznych

SEBASTIAN GRYS, WALDEMAR A. TRZCIŃSKI

Wojskowa Akademia Techniczna, Wydział Nowych Technologii i Chemii,
00-908 Warszawa, ul. S. Kaliskiego 2

Streszczenie. W pracy przedstawiono termodynamiczną metodę wyznaczania stanu równowagowego reagującego, nieidealnego układu heterogenicznego. Omówiono sposoby jej zastosowania do określania parametrów spalania, wybuchu i detonacji materiałów wysokoenergetycznych. Przedstawiono aplikację numeryczną metody — kod ZMWNI. Omówiono algorytm główny kodu oraz sposoby jego użytkowania. Porównano wyniki obliczeń uzyskanych z tego programu i kodu CHEETAH. Wykonano obliczenia równowagowe parametrów wybuchu, spalania i detonacji dla wybranych materiałów, wyznaczono izentropie rozprężania produktów i energię detonacji. W obliczeniach nierównowagowych zakładano obojętność chemiczną jednego ze składników mieszaniny wybuchowej lub brak wymiany ciepła między składnikiem i produktami detonacji. Na zakończenie porównano wybrane obliczone charakterystyki detonacyjne z danymi doświadczalnymi.

Słowa kluczowe: materiały wysokoenergetyczne, spalanie, wybuch, detonacja, kody termochemiczne

Symbol UKD: 662.1/.4

1. Wstęp

Skuteczne teoretyczne obliczenie parametrów idealnej detonacji oraz równowagowego składu produktów reakcji w oparciu o fizyczno-chemiczne właściwości materiału wysokoenergetycznego, takich jak jego skład atomowy, entalpia tworzenia i gęstość, stało się możliwe dzięki podejściu termodynamicznemu uwzględniającemu:

- matematyczny model idealnej detonacji, odpowiadający idealnej detonacji w hydrodynamicznej teorii Zeldowicza-von Neumanna-Doeringa (ZND),

- zasadę ekstremum funkcji charakterystycznych sformułowaną przez Gibbsa,
- termodynamiczne równania stanu gazów rzeczywistych (produktów detonacji) w szerokim zakresie ciśnienia i temperatury.

Współcześnie opracowano i szeroko wykorzystuje się cały szereg metod numerycznych i programów (tzw. kodów termochemicznych) do wykonywania termodynamicznych obliczeń parametrów detonacji skondensowanych materiałów wybuchowych, na przykład FORTRAN BKW [1], ARPEGE [2], RUBY [3], TIGER [4], CHEETAH [5], EXPLO5 [6], MWEQ [7], BARUT-X [8]. W kodach tych zastosowano klasyczny hydrodynamiczny model detonacji oraz metody obliczania równowagi chemicznej, bazujące na zasadzie minimalizacji potencjałów termodynamicznych — energii Gibbsa i Helmholtza, a duża ilość metod i programów związana jest z wykorzystaniem różnych postaci równań stanu dla gazowych i skondensowanych produktów detonacji, właściwościami zbiorów danych termodynamicznych, algorytmów i procedur programowania niezbędnych do rozwiązania konkretnych zadań.

W pracy [9] dokonano przeglądu termodynamicznych metod określania równowagi układów chemicznych, które zastosowane w kodach termochemicznych pozwalają wyznaczyć parametry przemian przebiegających w materiałach wysokoenergetycznych. Pokazano powiązania różnych metod z potencjałem chemicznym reagujących składników i omówiono sposoby wyznaczania równowagi dla reaktywnych, idealnych układów substancji chemicznych. Na tej podstawie w pracy [10] zaproponowano metodę wyznaczania stanów równowagowych i nierównowagowych wieloskładnikowych układów heterogenicznych i zastosowano ją do obliczania parametrów spalania i detonacji idealnych mieszanin wybuchowych. Sformułowano problem, przedstawiono procedurę jego numerycznego rozwiązania oraz program obliczeniowy ZMWI. W niniejszej pracy rozszerzono możliwości programu, uwzględniając równania stanu opisujące rzeczywiste właściwości gazowych i stałych produktów detonacji materiałów wybuchowych. Nowy kod termochemiczny nazwano ZMWNI. Oprócz wyznaczania stanów równowagowych reagujących nieidealnych układów heterogenicznych pozwala również na określenie stanów nierównowagowych („zamrożone” składy lub różne temperatury składników). Program umożliwia obliczenie parametrów spalania, wybuchu i detonacji skondensowanych materiałów wysokoenergetycznych, a także wyznaczanie krzywej rozprężania produktów detonacji w postaci izentropy JWL (Jones-Wilkins-Lee) [11] oraz energii detonacji [12].

W pierwszej kolejności sformułowano problem, podając podstawowe związki i równania termodynamiczne dla reagującego układu nieidealnych składników oraz zależności między parametrami termodynamicznymi dla konkretnych procesów (detonacji, wybuchu i spalania). Omówiono sposób znajdowania zestawu skład-

ników i przedstawiono opis programu numerycznego. Wykonano równowagowe i nierównowagowe obliczenia dla materiałów wysokoenergetycznych, porównano uzyskane wyniki z danymi otrzymanymi z kodu CHEETAH i danymi eksperymentalnymi oraz pokazano nowe możliwości programu (obliczanie adiabatycznej temperatury spalania, izentropy JWŁ czy energii detonacji).

2. Sformułowanie problemu

Zgodnie z regułą Duhema stan termodynamiczny wieloskładnikowego układu jest określony w sposób jednoznaczny, jeśli znana jest ilość każdego składnika oraz co najmniej dwa parametry termodynamiczne. Określenie składu równowagowego reagującej mieszaniny dla zadanych warunków fizycznych związane jest ze znalezieniem minimum funkcji odpowiedniego potencjału termodynamicznego. W warunkach stałego ciśnienia i temperatury potencjałem tym jest entalpia swobodna (energia Gibbsa), dla stałej objętości i temperatury energia swobodna (energia Helmholtza). Należy jednak podkreślić, że wykonanie odpowiednich przekształceń w oparciu o równanie stanu substancji umożliwia zastosowanie różnych potencjałów do obliczenia składu równowagowego. W prezentowanej metodzie wybierano entalpię swobodną jako potencjał termodynamiczny, względem którego określany jest skład równowagowy dla zadanych warunków fizycznych. Wyrażenie na energię Gibbsa dla układu, którego składniki są substancjami nieidealnymi, podano w następnym punkcie pracy.

Warunkiem ograniczającym zakres poszukiwań minimum entalpii swobodnej (warunek brzegowy) jest prawo zachowania masy. Prawo to odniesione do ilości moli $[\text{mol}/\text{mol}_{\text{mw}}]$ poszczególnych substancji można przedstawić w postaci

$$b_j = \sum_i a_{ij} n_i, \quad (1)$$

gdzie b_j — ilość moli atomów pierwiastka j w mieszaninie ($j = 1, 2, \dots, m$; m stanowi liczbę pierwiastków w mieszaninie), zaś a_{ij} to ilość atomów pierwiastka j w związku i .

Przy zadanych parametrach p i T , z warunku minimalizacji energii Gibbsa przy ograniczeniu (1), można w jednoznaczny sposób wyznaczyć równowagowy skład mieszaniny N_c reagujących składników ($n_i, i = 1, \dots, N_c$). Sposób wyznaczania równowagowego składu mieszaniny opisano w dalszej części pracy. Możliwe jest również określenie składu nierównowagowego mieszaniny poprzez narzucenie ilości moli jednego lub wielu składników. Dodatkowo można wyznaczyć skład przy założeniu, że jeden ze stałych składników ma inną temperaturę niż pozostałe substancje. Do określenia parametrów stanu reagującej mieszaniny w zadanym procesie fizycznym, na przykład stacjonarnego spalania czy detonacji, niezbędne są dodatkowe warunki charakterystyczne dla procesu. Warunki te wynikają z ogólnych praw zachowania.

Warunkiem, jaki musi spełniać układ dla wybuchu w stałej objętości, jest stałość energii wewnętrznej. Dla zadanej objętości nieznanym parametrem jest temperatura. Obliczenia ograniczają się do poszukiwania takiej temperatury i takiego składu produktów, przy których spełniona jest zasada zachowania energii wewnętrznej układu, a potencjał termodynamiczny osiąga minimum.

W przypadku adiabatycznego spalania entalpia układu przed i po przemianie powinna pozostać stała. Dla zadanej ciśnienia, podobnie jak dla wybuchu w stałej objętości, obliczenia polegają na poszukiwaniu minimum potencjału termodynamicznego. W ten sposób wyznaczona może być często wykorzystywana tzw. temperatura adiabatycznego spalania.

Do określenia parametrów detonacji wykorzystuje się związki dla idealnej detonacji. Z prawa zachowania masy i pędu uzyskuje się zależność łączącą prędkość detonacji z ciśnieniem i objętością właściwą na froncie fali detonacyjnej (prosta Rayleigha)

$$\frac{D^2}{v_1^2} = - \frac{p_2 - p_1}{v_2 - v_1}, \quad (2)$$

gdzie p_1, v_1 to ciśnienie i objętość właściwa mieszaniny wyjściowej, p_2, v_2 to ciśnienie i objętość właściwa reagującej mieszaniny na froncie fali, zaś D jest prędkością propagacji fali. Związek (2) uzupełnia równanie adiabaty detonacyjnej łączącej p_2 i v_2 (zasada zachowania energii). Zgodnie z hipotezą Chapmana-Jougueta stacjonarnej detonacji odpowiadają parametry stanu w punkcie styczności prostej Rayleigha do adiabaty detonacyjnej. W punkcie tym prędkość detonacji D jako funkcja p_2 osiąga wartość minimalną. Warunek ten jest wykorzystywany do wyznaczania ciśnienia detonacji i zestawu produktów reakcji odpowiadającego minimum potencjału termodynamicznego. Po określeniu parametrów p_2 i v_2 pozostałe parametry detonacji określone są na podstawie znanych relacji obowiązujących w punkcie Chapmana-Jougueta.

Po określeniu parametrów detonacji materiału skondensowanego możliwe jest obliczenie izentropii rozprężania produktów gazowych. W kolejnych punktach na izentropie spełniony musi być warunek stałej entropii, czyli $S = \text{const}$.

3. Związki termodynamiczne dla nieidealnych układów wieloskładnikowych

Związki termodynamiczne wykorzystywane w metodach obliczania równowagi termodynamicznej dla idealnych układów wieloskładnikowych opisano w [9, 13]. W tym punkcie pracy wyprowadzone zostaną odpowiednie relacje dla układów nieidealnych.

Wyrażenia ogólne opisujące entalpię, entropię i energię wewnętrzną dla gazów rzeczywistych przyjmują następującą postać [14]:

— entalpia

$$H(T, p) = H_0(T_0) + \int_{T_0}^T C_p(T) dp - \int_0^p \left[T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v \right] dp, \quad (3)$$

— entropia

$$S(T, p) = S_0(T_0, p_0) + \int_{T_0}^T C_p(T) dT - R \ln \frac{p}{p_0} - \sum_i x_i \ln x_i + \int_0^p \left[\frac{R}{p} - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] dp, \quad (4)$$

— energia wewnętrzna

$$U(T, v) = U_0(T_0) + \int_{T_0}^T C_v(T) dT + \int_{\infty}^v \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right] dv, \quad (5)$$

gdzie T, p, v, C_p to odpowiednio temperatura bezwzględna, ciśnienie, objętość właściwa oraz ciepło właściwe przy stałym ciśnieniu mieszaniny gazów rzeczywistych, x_i to ułamek molowy i -tego składnika w mieszaninie, zaś R jest uniwersalną stałą gazową. Indeks 0 odnosi się do stanu początkowego w warunkach standardowych ($p_0 = 1$ atm, $T_0 = 298,15$ K). Wielkości H_0, S_0 i U_0 oznaczają odpowiednie funkcje stanu gazu doskonałego przy temperaturze T_0 i ciśnieniu p_0 .

Wyrażenia (3)-(5) dla gazowych produktów reakcji można przekształcić do postaci bezwymiarowej:

$$\frac{H_g(T, p)}{RT} = \sum_i x_i \frac{H_0(T_0)_i}{RT} + \frac{1}{RT} \sum_i x_i \int_{T_0}^T C_p(T)_i dp - \frac{1}{RT} \int_0^p \left[T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v \right] dp, \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \frac{S_g(T, p)}{R} = & \sum_i x_i \frac{S_0(T_0, p_0)_i}{R} + \frac{1}{R} \sum_i x_i \int_{T_0}^T C_p(T)_i dT - \ln \frac{p}{p_0} - \\ & - \sum_i x_i \ln x_i + \int_0^p \left[\frac{1}{p} - \frac{1}{R} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] dp \end{aligned} \quad (7)$$

$$\frac{U_g(T, v)}{RT} = \sum_i x_i \frac{U_0(T_0)_i}{RT} + \frac{1}{RT} \sum_i x_i \int_{T_0}^T C_v(T)_i dT + \frac{1}{RT} \int_{\infty}^v \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right] dv. \quad (8)$$

3.1. Funkcje termodynamiczne dla gazowych produktów reakcji

Najbardziej znanym i najszerzej stosowanym równaniem stanu dla gazowych produktów reakcji skondensowanych materiałów wysokoenergetycznych jest równanie stanu Beckera, Kistiakowskiego, Wilsona (BKW) o postaci [15]

$$\frac{Pv}{RT} = 1 + xe^{\beta x} \equiv F_x, \quad (9)$$

$$\text{gdzie} \quad x = \frac{k}{v(T + \Theta)^\alpha}, \quad k = \kappa \sum_{i=1}^{N_g} x_i k_i.$$

W równaniu tym N_g oznacza ilość gazowych produktów detonacji, x_i to udział molowy i -tego składnika, zaś k_i jego kowolumen. Współczynniki α , β , κ , Θ są parametrami równania dobieranymi w sposób empiryczny. W literaturze istnieją różne zestawy parametrów równania stanu BKW i wartości kowolumenów. W pracy [15] podano, historyczne już dzisiaj, dwa zestawy parametrów: jeden dla materiałów wybuchowych o zrównoważonym bilansie tlenowym, drugi dla materiałów o silnie ujemnym bilansie tlenowym. W oparciu o dane eksperymentalne dotyczące prędkości detonacji szerokiej gamy materiałów wybuchowych w pracy [16] przeprowadzono nową parametryzację równania BKW, a otrzymany zestaw oznaczono jako BKWR: $\alpha = 0,50$, $\beta = 0,176$, $\kappa = 11,80$, $\Theta = 1850$. W pracy [17] dokonano krytycznej analizy tego zestawu przez porównanie obliczonych i doświadczalnych danych z testu cylindrycznego. Stwierdzono, że zastosowanie parametrów BKWR pozwala dokładnie przewidzieć prędkość i ciśnienie detonacji skondensowanych materiałów wybuchowych, ale obliczone adiabaty rozprężania produktów detonacji znacznie różnią się od adiabat uzyskanych z testu cylindrycznego. W pracy [18] określono kolejny zestaw — BKWS: $\alpha = 0,50$, $\beta = 0,298$, $\kappa = 10,50$, $\Theta = 6620$ — oraz podano nowy zbiór wartości kowolumenów dla gazowych produktów detonacji. Przy wyznaczaniu parametrów rozszerzono zbiór materiałów wybuchowych o składniki nieorganiczne i uwzględniono eksperymentalne dane dotyczące temperatury produktów detonacji w punkcie CJ. Zestaw ten rekomendowany jest do obliczeń parametrów detonacji mieszanin wybuchowych zawierających składniki nieorganiczne. Nowe wartości parametrów dla równania BKW wyznaczono w pracy [19] (zestaw BKWC): $\alpha = 0,50$, $\beta = 0,403$, $\kappa = 10,86$, $\Theta = 5441$. Oprócz prędkości i ciśnienia detonacji w procedurze określania wartości parametrów i kowolumenów uwzględniono wyniki testu cylindrycznego, czyli uzyskane izentropy rozprężania produktów detonacji. Według autorów pracy [19], zestaw BKWC pozwala obliczyć wartości prędkości detonacji zbliżone do otrzymywanych z wykorzystaniem zestawu BKWR oraz otrzymać bardziej zbliżone do rzeczywistych adiabaty rozprężania.

Zastosujemy równanie BKW do obliczenia funkcji S i U oraz energii Gibbsa mieszaniny gazowych produktów reakcji. W tym celu musimy policzyć wartości całek w ostatnich członach w równaniach (7)-(8). Człony te wnoszą poprawkę związaną z nieidealnością mieszaniny gazowej.

Podstawiając do ostatniej całki we wzorze (7) tożsamość

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \quad (10)$$

otrzymamy nową postać całki:

$$\int_0^p \left[\frac{1}{p} + \frac{1}{R} \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \right] dp. \quad (11)$$

Obliczymy pochodne występujące pod całką, wykorzystując równanie stanu (9). Jednocześnie przekształcimy otrzymane wyrażenia do postaci umożliwiającej obliczenie całki w sposób analityczny.

Po wyznaczeniu ciśnienia p ze wzoru (9) możemy policzyć pochodną

$$\begin{aligned} \left.\frac{\partial p}{\partial T}\right|_v &= \frac{R}{v} + \frac{R}{v} \left(\frac{k}{v(T+\Theta)^\alpha} \right) e^{\beta \left(\frac{k}{v(T+\Theta)^\alpha} \right)} + \\ &+ \frac{RT}{v} \left[-\frac{k\alpha}{v(T+\Theta)^{\alpha+1}} \cdot e^{\beta \left(\frac{k}{v(T+\Theta)^\alpha} \right)} - \frac{k}{v(T+\Theta)^\alpha} \cdot \frac{\beta k \alpha}{v(T+\Theta)^{\alpha+1}} \cdot e^{\beta \left(\frac{k}{v(T+\Theta)^\alpha} \right)} \right]. \end{aligned}$$

Po prostych przekształceniach otrzymujemy

$$\left.\frac{\partial p}{\partial T}\right|_v = \frac{p}{T} + \frac{RT}{v} \left[-\frac{k\alpha}{v(T+\Theta)^{\alpha+1}} \cdot e^{\beta \left(\frac{k}{v(T+\Theta)^\alpha} \right)} - \frac{k}{v(T+\Theta)^\alpha} \cdot \frac{\beta k \alpha}{v(T+\Theta)^{\alpha+1}} \cdot e^{\beta \left(\frac{k}{v(T+\Theta)^\alpha} \right)} \right]. \quad (12)$$

Ponieważ z definicji (9) wynika, że

$$\frac{\partial F_x}{\partial x} = \frac{\partial(1 + xe^{\beta x})}{\partial x} = e^{\beta x} + \beta x e^{\beta x},$$

to wzór (12) możemy przekształcić do postaci

$$\left.\frac{\partial p}{\partial T}\right|_v = \frac{p}{T} - \frac{kRT\alpha}{v^2(T+\Theta)^{\alpha+1}} \left[e^{\beta \left(\frac{k}{v(T+\Theta)^\alpha} \right)} + \frac{\beta k}{v(T+\Theta)^\alpha} \cdot e^{\beta \left(\frac{k}{v(T+\Theta)^\alpha} \right)} \right] = \frac{p}{T} - \frac{RT\alpha x}{v(T+\Theta)} \left(\frac{dF}{dx} \right).$$

Ponieważ

$$\frac{dF_x}{dv} = -\frac{k}{v^2(T+\Theta)^\alpha} \cdot e^{\beta \left(\frac{k}{v(T+\Theta)^\alpha} \right)} - \frac{k}{v(T+\Theta)^\alpha} \cdot \frac{\beta k}{v^2(T+\Theta)^\alpha} \cdot e^{\beta \left(\frac{k}{v(T+\Theta)^\alpha} \right)},$$

więc wzór (12) może przyjąć również następującą postać

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_v &= \frac{p}{T} + \frac{RT\alpha}{T+\Theta} \left[-\frac{k}{v^2(T+\Theta)^\alpha} \cdot e^{\beta \left(\frac{k}{v(T+\Theta)^\alpha} \right)} - \frac{k}{v(T+\Theta)^\alpha} \cdot \frac{\beta k}{v^2(T+\Theta)^\alpha} \cdot e^{\beta \left(\frac{k}{v(T+\Theta)^\alpha} \right)} \right] = \\ &= \frac{p}{T} + \frac{RT\alpha}{T+\Theta} \left(\frac{dF}{dv} \right). \end{aligned}$$

Ostatecznie otrzymujemy

$$\left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_v = \frac{p}{T} - \frac{RT\alpha x}{v(T+\Theta)} \left(\frac{dF_x}{dx} \right) = \frac{p}{T} + \frac{RT\alpha}{T+\Theta} \left(\frac{dF_x}{dv} \right). \quad (13)$$

Ponieważ prawdziwe są związki wynikające z równania (9)

$$dx = -x \frac{dv}{v}, \quad (14)$$

$$\frac{dp}{p} = \frac{dF}{F} - \frac{dv}{v}, \quad (15)$$

to wyrażenie podcałkowe w równaniu (11) możemy przekształcić do postaci:

$$\begin{aligned} \left[\frac{1}{p} + \frac{1}{R} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \right] dp &= \frac{dF_x}{F_x} - \frac{dv}{v} + \frac{dp}{R} \left(\left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \right) = \\ &= \frac{dF_x}{F_x} + \frac{F_x - 1}{v} dv + \frac{T\alpha}{T+\Theta} \left(\frac{dF_x}{dv} \right) dv. \end{aligned}$$

Ostatnia całka z równania (6) przyjmie zatem postać

$$\int_0^p \left[\frac{1}{p} - \frac{1}{R} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] dp = \int_1^{F_x} \frac{dF_x}{F_x} + \int_\infty^v \left[\frac{F_x - 1}{v} + \frac{T\alpha}{T+\Theta} \left(\frac{dF_x}{dv} \right) \right] dv. \quad (16)$$

Biorąc pod uwagę związek (9), możemy napisać, że

$$\frac{F_x - 1}{v} dv = \frac{x e^{\beta x}}{v} dv = e^{\beta x} \frac{x dv}{v} = -e^{\beta x} dx$$

oraz

$$\frac{T\alpha}{T+\Theta} \left(\frac{dF}{dv} \right) dv = \frac{T\alpha}{T+\Theta} dF.$$

Ostatecznie całka (16) przyjmuje postać

$$\ln F_x - \int_0^x e^{\beta x} dx + \frac{\alpha T}{T+\Theta} \int_1^{F_x} dF_x.$$

Zatem wyrażenie na entropię składników gazowych (7) przyjmuje postać

$$\frac{S_g(T, p)}{R} = \sum_i x_i \frac{S_i^0}{R} - \ln \frac{p}{p_0} - \sum_i x_i \ln x_i + \ln F - \frac{e^{\beta x} - 1}{\beta} + \frac{\alpha T}{T + \Theta} (F - 1), \quad (17)$$

gdzie

$$\frac{S_i^0}{R} = \sum_i x_i \frac{S_0(T_0, p_0)_i}{R} + \sum_i x_i \frac{1}{R} \int_{T_0}^T C_p(T) dT.$$

W podobny sposób można obliczyć energię wewnętrzną mieszaniny gazowych produktów reakcji. Po podstawieniu zależności (13) wyrażenie podcałkowe po prawej stronie równania (6) przyjmie postać:

$$\left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right] dv = \left[T \left(\frac{p}{T} + \frac{RT\alpha}{T + \Theta} \left(\frac{dF_x}{dv} \right) \right) - p \right] dv = \frac{RT^2\alpha}{T + \Theta} \left(\frac{dF_x}{dv} \right) dv = \frac{RT^2\alpha}{T + \Theta} dF_x.$$

Po wykonaniu całkowania wzór (6) przyjmie postać:

$$\frac{U_g(T, v)}{RT} = \sum_i x_i \frac{u_0(T_0)}{RT} + \frac{1}{RT} \sum_i x_i \int_{T_0}^T C_v(T) dT + \frac{T\alpha}{T + \Theta} (F_x - 1). \quad (18)$$

Ponieważ z definicji funkcji termodynamicznych wynika, że

$$\frac{U^0}{RT} = \frac{H^0}{RT} - 1,$$

to równanie (18) przyjmie następującą postać

$$\frac{U_g(T, v)}{RT} = \sum_i x_i \frac{H_{i0}(T_0)}{RT} + \frac{1}{RT} \sum_i x_i \int_{T_0}^T C_p(T) dT - 1 + \frac{T\alpha}{T + \Theta} (F_x - 1)$$

lub

$$\frac{U_g(T, v)}{RT} = \sum_i x_i \frac{H_i^0}{RT} - \sum_i x_i + \frac{T\alpha}{T + \Theta} (F_x - 1), \quad (19)$$

jeśli przyjęto oznaczenie

$$\frac{H_i^0}{RT} = \frac{H_{i0}(T_0)}{RT} + \frac{1}{RT} \int_{T_0}^T C_p(T) dT.$$

Jedną z definicji potencjału chemicznego ma następującą postać

$$\mu_i = \left(\frac{\partial(nF)}{\partial n_i} \right)_{T, v, n_{j \neq i}}, \quad (20)$$

gdzie μ_i jest molowym potencjałem chemicznym składnika i , n_i to ilość moli składnika i , n stanowi całkowitą ilość moli mieszaniny, F energię swobodną (Helmholtza) mieszaniny.

Wzór opisujący bezwymiarową energię Helmholtza fazy gazowej ma następującą postać

$$\frac{F_g}{RT} = \frac{U_g}{RT} - \frac{S_g}{R}. \quad (21)$$

Po podstawieniu do wzoru (21) wyrażeń na U_g i S_g , a następnie po pomnożeniu obu stron równania przez ilość moli składników gazowych n_g otrzymamy

$$\begin{aligned} \frac{F_g}{RT} &= \sum_i x_i \frac{H_i^0}{RT} - \sum_i x_i - \sum_i x_i \frac{S_i^0}{R} + \sum_i x_i \ln x_i + \ln \frac{p}{p_0} - \ln F_x + \frac{e^{\beta x} - 1}{\beta} \\ \frac{n_g F_g}{RT} &= n_g \sum_i x_i \frac{H_i^0}{RT} - n_g \sum_i x_i - n_g \sum_i x_i \frac{S_i^0}{R} + \\ &+ n_g \sum_i x_i \ln x_i + n_g \ln \frac{p}{p_0} - n_g \ln F_x + n_g \frac{e^{\beta x} - 1}{\beta}. \end{aligned}$$

Ponieważ prawdziwy jest również związek dla i -tego składnika

$$\frac{G_i^0}{RT} = \frac{H_i^0}{RT} - \frac{S_i^0}{R},$$

to ostatecznie otrzymujemy

$$\frac{n_g F_g}{RT} = \sum_i n_i \frac{G_i^0}{RT} - \sum_i n_i + \sum_i n_i \ln \frac{p}{p_0} + \sum_i n_i \ln x_i - \sum_i n_i \ln F_x + \sum_i n_i \frac{e^{\beta x} - 1}{\beta}. \quad (22)$$

Podstawiając wyrażenie (22) do wzoru (20) i wykonując różniczkowanie dla punktu o stałych parametrach T , v oraz $n_{j \neq i}$ uzyskujemy wyrażenie na potencjał chemiczny i -tego składnika gazowego

$$\frac{\mu_i}{RT} = \frac{G_i^0}{RT} + \ln \frac{p}{p_0} + \ln x_i - \ln F_x + \frac{e^{\beta x} - 1}{\beta} + \frac{k_i}{k} (F_x - 1). \quad (23)$$

Przy założonych więzach p , $T = \text{const}$ mamy

$$c_i = \frac{G_i^0}{RT} + \ln \frac{p}{p_0} - \ln F + \frac{e^{\beta x} - 1}{\beta} + \frac{k_i}{k} (F - 1) = \text{const.}$$

Podstawiając do wzoru (22), uzyskujemy

$$\frac{\mu_i}{RT} = c_i + \ln \frac{n_i}{n_g}, \quad (24)$$

gdzie

$$n_g = n_1 + n_2 + \dots + n_N. \quad (25)$$

N oznacza liczbę składników gazowych w mieszaninie.

Znajomość wyrażenia na potencjał chemiczny poszczególnych składników pozwala na obliczenie energii Gibbsa mieszaniny nieidealnych gazów zgodnie ze wzorem

$$\frac{G_g(T, p)}{RT} = \sum_i n_i \frac{\mu}{RT_i} = \sum_{i=1}^{N_g} n_i \left(c_i + \ln \frac{n_i}{n_g} \right). \quad (26)$$

3.2. Funkcje termodynamiczne dla stałych produktów reakcji

W obliczeniach termodynamicznych dla skondensowanych materiałów wysokoenergetycznych do opisu właściwości fizycznych nieidealnych skondensowanych produktów reakcji stosuje się równanie stanu OLD w postaci [4-5]:

$$v = (A_{11} + A_{12}T + A_{13}T^2) + p(A_{21} + A_{22}T + A_{23}T^2) + p^2(A_{31} + A_{32}T + A_{33}T^2). \quad (27)$$

Występujące w równaniu stałe A_{ij} można znaleźć w literaturze, ale dla wielu stałych substancji są one niedostępne. Należy jednak pamiętać, że parametr A_{11} oznacza objętość właściwą składnika w stanie standardowym, A_{12} jest współczynnikiem rozszerzalności temperaturowej, zaś A_{21} oznacza ściśliwość materiału. W wielu obliczeniach składnik stały może być traktowany jako nieściśliwy i wówczas wszystkie współczynniki oprócz A_{11} są równe zero. W przypadku faz skondensowanych do obliczenia potencjału chemicznego i -tego składnika wykorzystano entalpię i entropię.

Jeśli oznaczymy entalpię składnika idealnego w sposób następujący

$$\frac{H_i^0}{RT} = \frac{H_0(T_0)_i}{RT} + \frac{1}{RT} \int_{T_0}^T C_p(T) dT,$$

to molową entalpię składników stałych w produktach reakcji można obliczyć wykorzystując równanie stanu (27)

$$\begin{aligned} \frac{H_s(T, p)}{RT} &= \sum_i x_i \frac{H_i^0}{RT} - \sum_i x_i \frac{1}{RT} \int_0^p \left[T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v \right] dp = \sum_i x_i \frac{H_i^0}{RT} - \\ &- \sum_i x_i \frac{1}{RT} \left[(A_{13}T^2 - A_{11})(p - p_0) - \frac{1}{2}(A_{23}T^2 - A_{21})(p^2 - p_0^2) - \frac{1}{3}(A_{33}T^2 - A_{31})(p^3 - p_0^3) \right]. \end{aligned}$$

Wprowadzając oznaczenie

$$H_{NID,i} = \left[(A_{13}T^2 - A_{11})(p - p_0) - \frac{1}{2}(A_{23}T^2 - A_{21})(p^2 - p_0^2) - \frac{1}{3}(A_{33}T^2 - A_{31})(p^3 - p_0^3) \right],$$

uzyskujemy ostatecznie wyrażenie dla molowej entalpii składników stałych

$$\frac{H_s(T, p)}{RT} = \sum_i x_i \frac{H_i^0}{RT} - \sum_i x_i \frac{H_{NID,i}}{RT}. \quad (28)$$

Podobnie jeśli oznaczymy część idealną entropii przez

$$\frac{S_i^0}{R} = \frac{S_0(T_0, p_0)_i}{R} + \frac{1}{R} \int_{T_0}^T C_p(T) dT,$$

to molowa entropia składników stałych wyraża się wzorem

$$\frac{S_s(T, p)}{R} = \sum_i x_i \frac{S_i^0}{R} - \sum_i x_i \frac{1}{R} \int_{p_0}^p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp.$$

Po wykonaniu całkowania z wykorzystaniem równania (27) otrzymamy wyrażenie na molową entropię stałych produktów reakcji

$$\frac{S_s(T, p)}{R} = \sum_i x_i \frac{S_i^0}{R} - \sum_i x_i \frac{S_{NID,i}}{R}, \quad (29)$$

gdzie część nieidealną entropii opisuje wzór

$$S_{NID,i} = \left[(A_{12} + 2A_{13}T)(p - p_0) + \frac{1}{2}(A_{22} + 2A_{23}T)(p^2 - p_0^2) + \frac{1}{3}(A_{32} + 2A_{33}T)(p^3 - p_0^3) \right].$$

Wzór opisujący bezwymiarową energię Gibbsa fazy skondensowanej ma następującą postać

$$\frac{n_s G_s}{RT} = \frac{n_s H_s}{RT} - \frac{n_s S_s}{R}.$$

Podstawiając do wzoru opisującego entalpię swobodną i mnożąc przez ilość moli substancji skondensowanej, otrzymujemy

$$\frac{n_s G_s}{RT} = \sum_i n_i \frac{H_i^0}{RT} - \sum_i n_i \frac{H_{NID,i}}{RT} - \sum_i n_i \frac{S_i^0}{R} + \sum_i n_i \frac{S_{NID,i}}{R}. \quad (30)$$

Korzystając z kolejnej definicji potencjału chemicznego

$$\mu_i = \left(\frac{\partial(nG)}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}}$$

i zależności (28), po wykonaniu różniczkowania uzyskujemy wyrażenie na potencjał chemiczny składnika stałego

$$\frac{\mu_i}{RT} = \frac{H_i^0}{RT} - \frac{H_{NID,i}}{RT} - \frac{S_i^0}{R} + \frac{S_{NID,i}}{R} = \frac{G_{si}}{RT}. \quad (31)$$

Energię Gibbsa stałych produktów reakcji otrzymuje się ze wzoru (31) sumując po wszystkich składnikach stałych.

$$\frac{G_s(T, p)}{RT} = \sum_i n_i \frac{\mu_i}{RT} = \sum_{i=N_g+1}^{N_c} n_i \left(\frac{H_i^0}{RT} - \frac{H_{NID,i}}{RT} - \frac{S_i^0}{R} + \frac{S_{NID,i}}{R} \right), \quad (32)$$

gdzie N_c oznacza ilość wszystkich składników mieszaniny.

4. Metoda rozwiązania w punkcie (p, T)

Na podstawie wzorów (26) i (32) możemy zapisać wzór na całkowitą energię Gibbsa wieloskładnikowego układu faz nieidealnych:

$$G^* = \frac{G}{RT} = \sum_{i=1}^{N_g} n_i \left(c_i + \ln \frac{n_i}{n_g} \right) + \sum_{i=N_g+1}^{N_c} n_i \frac{G_{si}}{RT}. \quad (33)$$

Jak wcześniej stwierdzono, określenie składu równowagowego reagujących składników w punkcie (p, T) wymaga znalezienia minimum funkcji Gibbsa (33). Do obliczenia minimum funkcji zastosowano zmodyfikowaną metodę White'a, Johnsona i Dantziga opisaną w pracach [20] i [9].

Rozpatrzmy dwa stany układu: założony stan \mathbf{Y} , w którym ilość moli składnika i wynosi n_i , oraz stan \mathbf{X} będący przybliżeniem rozwiązania w kierunku minimum energii Gibbsa, w którym ilość moli tego składnika wynosi n'_i . Rozwijając funkcję (33) w szereg Taylora, otrzymamy:

$$Q(\mathbf{X}) = G^*(\mathbf{Y}) + \sum_k \frac{\partial G^*(\mathbf{Y})}{\partial n'_k} \Big|_{N'=N_g} \Delta_k + \sum_i \frac{\partial G^*(\mathbf{Y})}{\partial n'_i} \Big|_{N'=N_g} \Delta_i + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \frac{\partial^2 G^*(\mathbf{Y})}{\partial n'_i \partial n'_j} \Big|_{N'=N_g} \Delta_i \Delta_j,$$

gdzie \mathbf{Y} , \mathbf{X} oznaczają wektory ilości moli [mol/mol_{mww}] poszczególnych składników zaś $\Delta_i = n'_i - n_i$.

Ponieważ dla składników gazowych mamy z (26)

$$\frac{\partial G_g(\mathbf{Y})}{\partial n'_i} = c_i + \ln \frac{n'_i}{n'_g}, \quad \frac{\partial^2 G_g(\mathbf{Y})}{\partial^2 n'_i} = \frac{1}{n'_i} - \frac{1}{n'_g}, \quad \frac{\partial^2 G_g(\mathbf{Y})}{\partial n'_i \partial n'_j} = -\frac{1}{n'_g} \quad i \neq j,$$

a dla składników stałych ze wzoru (32)

$$\frac{\partial G_s(\mathbf{Y})}{\partial n'_k} = \frac{G_{s_i}}{RT},$$

to funkcja $Q(\mathbf{X})$ przyjmie postać

$$Q(\mathbf{X}) = G^*(\mathbf{Y}) + \sum_k \frac{G_{s_i}}{RT} + \sum_i \left(c_i + \ln \frac{n_i}{n_g} \right) \Delta_i + \frac{1}{2} \sum_i n_i \left(\Delta_i / n_i - \bar{\Delta} / n_g \right), \quad (34)$$

gdzie sumowanie po k dotyczy składników stałych, a sumowanie po i składników gazowych.

Przy występowaniu dodatkowych ograniczeń, jakim jest związek (1), można zastosować metodę mnożników Lagrange'a, polegającą na pomnożeniu równań dodatkowych więzów dla wszystkich składników przez mnożniki λ_j i dodaniu do równania podstawowego. Otrzymujemy wówczas tak zwaną funkcję Lagrange'a

$$F(\mathbf{X}) = Q(\mathbf{X}) + \sum_j \lambda_j \left(\sum_k a_{kj} n'_k + \sum_i a_{ij} n'_i - b_j \right). \quad (35)$$

Dla tak skonstruowanej funkcji można wyznaczyć punkty stacjonarne, oznaczające wartości współrzędnych niezależnych, dla których zerują się pierwsze pochodne cząstkowe:

$$\begin{aligned} \frac{\partial F(\mathbf{Y})}{\partial n'_i} = 0 \quad i = 1, 2, \dots, N_g \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial F(\mathbf{Y})}{\partial n'_i} = \\ = \left[c_i + \ln \frac{n_i}{n_g} \right] + \left[\frac{\Delta_i}{n_i} - \frac{\bar{\Delta}}{n_g} \right] + \sum_j a_{ij} \lambda_j = 0, \end{aligned} \quad (36)$$

$$\frac{\partial F(\mathbf{Y})}{\partial n'_i} = 0 \quad i = N_g + 1, \dots, N_c \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial F(\mathbf{Y})}{\partial n'_i} = \frac{G_{s_i}}{RT} + \sum_j a_{ij} \lambda_j = 0. \quad (37)$$

Równania (25), (1), (36) i (37) stanowią układ $N_c + m + 1$ równań liniowych zawierających nieznane N_c wartości n'_i , m mnożników λ_j oraz całkowitą ilość moli gazowych w mieszaninie \bar{n}' . Przekształcając wzór (36) uzyskujemy

$$\frac{n'_i}{n_i} - \frac{n'_g}{n_g} + \sum_{j=1}^m a_{ij} \lambda_j = -f_i(\mathbf{Y}), \quad f_i(\mathbf{Y}) = c_i + \ln \frac{n_i}{n_g}. \quad (38)$$

Z kolei przekształcając wzór (37), uzyskujemy

$$\sum_{j=1}^m a_{ij} \lambda_j = -\frac{G_{si}}{RT}. \quad (39)$$

Zestawiając wzory (25), (38) i (39), uzyskuje się układ równań liniowych, który można przedstawić w postaci macierzowej

$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{X} = \mathbf{B}, \quad (40)$$

gdzie

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} \frac{1}{n_1} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{n} & a_{1,1} & \cdots & a_{m,1} \\ 0 & \frac{1}{n_2} & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{n} & a_{1,2} & \cdots & a_{m,2} \\ 0 & 0 & \ddots & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{n} & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{n_N} & 0 & 0 & -\frac{1}{n} & a_{1,N_g} & \cdots & a_{m,N_g} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & a_{1,N_c} & \cdots & a_{m,N_c} \\ a_{1,1} & a_{1,2} & \cdots & a_{1,N_g} & \cdots & a_{1,N_c} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots & 0 & 0 & 0 & 0 \\ a_{m,1} & a_{m,2} & \cdots & a_{m,N_g} & \cdots & a_{m,N_c} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & \cdots & 1 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{X} = [n'_1, n'_2, \dots, n'_{N_c}, n'_g, \lambda_1, \dots, \lambda_m]$$

$$\mathbf{B} = \begin{bmatrix} -\left(c_1 + \ln \frac{n_1}{n_g}\right) \\ -\left(c_2 + \ln \frac{n_2}{n_g}\right) \\ \vdots \\ -\left(c_N + \ln \frac{n_{N_g}}{n_g}\right) \\ \frac{G_{N_g+1}^*}{RT} \\ \vdots \\ \frac{G_{N_c}^*}{RT} \\ \bar{b}_1 \\ \vdots \\ b_j \\ 0 \end{bmatrix}$$

Do rozwiązania układu równań (40) zastosowano procedurę iteracyjną. Ponieważ zestaw ilości moli poszczególnych składników do kolejnej iteracji musi być dodatni, a uzyskane rozwiązanie układu równań może nie spełniać tego warunku, konieczny jest wybór odpowiedniego zestawu. Jednocześnie nowe przybliżenie powinno przesunąć układ w kierunku rozwiązania odpowiadającego minimum globalnemu. W celu wyznaczenia nowego zestawu ilości moli wykorzystano omówioną w pracy [20] metodę najszybszego spadku. Można ją krótko opisać w następujący sposób. Po obliczeniu nowych wartości n'_i dla wartości wejściowych n_i , oblicza się ich różnicę Δ_i . Różnica ta wskazuje preferowany kierunek spadku (antygradientu funkcji). Punktem startu do kolejnej iteracji będą wartości przesunięte o $\alpha\Delta_i$ w stosunku do n_i . Wartość α wybierana jest w taki sposób, aby ilości moli wszystkich składników były dodatnie oraz aby spełniony był warunek [20]:

$$\sum_{i=1}^{N_g} \Delta_i \left\{ c_i + \ln \frac{n_i + \alpha\Delta_i}{n_g + \alpha\Delta} \right\} + \sum_{i=N_g+1}^{N_c} \frac{G_{si}}{RT} \Delta_i < 0.$$

Metoda minimalizacji energii Gibbsa należy do grupy metod, w których określenie właściwych parametrów przemiany zależy od poprawnego przewidzenia składu mieszaniny równowagowej. Jednym ze sposobów jest umożliwienie użytkownikowi doboru zestawu końcowego z grupy potencjalnych produktów. Jednakże w przypadku dużej listy możliwych produktów reakcji dokonanie właściwego wyboru jest trudne i zawsze istnieje ryzyko dobrania złego składu i nieznałazienia globalnego minimum energii Gibbsa. W programie, prezentowanym w dalszej części pracy, oprócz możliwości doboru własnego zestawu produktów, wprowadzono algorytm, który przewiduje różne składy mieszaniny równowagowej i wybiera skład końcowy odpowiadający najmniejszej energii Gibbsa.

5. Metody wyznaczania izentropy JWL (Jones-Wilkins-Lee) oraz energii detonacji

Do rozwiązywania problemów związanych z oddziaływaniem wybuchu na otaczający ośrodek (rozłot produktów detonacji w powietrzu, wybuch w wodzie lub gruncie, odbicie fal detonacyjnych od przegród, miotanie mas, rozrywanie skorup pocisków, formowanie strumienia kumulacyjnego) konieczna jest znajomość równania stanu produktów detonacji skondensowanego materiału wybuchowego. W wymienionych wyżej przypadkach przepływów hydrodynamicznych wystarczy znajomość niekompletnego równania stanu dla produktów detonacji w postaci zależności energii wewnętrznej od ciśnienia i objętości właściwej $E = E(p, v)$, niezawierającej temperatury. Powszechnie używanym równaniem stanu tego typu jest równanie zaproponowane przez Jonesa, Wilkinsa i Lee (JWL) [11]:

$$p = A \left(1 - \frac{\omega}{R_1 V} \right) e^{-R_1 V} + B \left(1 - \frac{\omega}{R_2 V} \right) e^{-R_2 V} + \frac{\omega E}{V}, \quad (41)$$

gdzie $V = v/v_0$.

Równanie (41) konstruuje się poprzez rozwinięcie energii wewnętrznej w szereg Taylora wokół izentropy na płaszczyźnie (v, p) o następującej postaci

$$p_s = A e^{-R_1 V} + B e^{-R_2 V} + C V^{(-1-\omega)}. \quad (42)$$

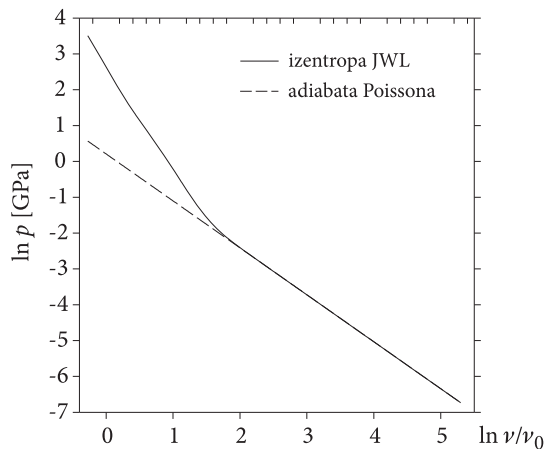
Stałe A, B, C, R_1, R_2 i ω wyznacza się najczęściej w sposób empiryczny. Jedną z podstawowych metod ich wyznaczania jest test cylindryczny, opisany szczegółowo w pracy [21]. Istnieje również możliwość określenia tych stałych na podstawie izentropy rozprężania otrzymanej z obliczeń termochemicznych. Ten sposób zastosowany został w kodzie CHEETAH [5].

Jak stwierdzono w punkcie 2 pracy, po wyznaczeniu parametrów detonacji materiału wybuchowego, możliwe jest obliczenie izentropy rozprężania produktów gazowych w wybranych punktach, na przykład na płaszczyźnie (v, p) . W punktach tych spełniony musi być warunek stałej entropii, czyli $S = \text{const}$. Tak otrzymaną izentropę można wykorzystać do wyznaczenia równania JWL (42).

Z analizy równania (42) wynika, że dla dużych objętości przechodzi ono w równanie adiabaty Poissona dla gazu doskonałego z wykładnikiem $1 + \omega$:

$$p_s = CV^{(-1-\omega)}. \quad (43)$$

Na rysunku 1 pokazano przebieg izentropy rozprężania JWL dla flegmatyzowanego oktogenu [22] oraz adiabaty Poissona. Dla stosunku objętości v/v_0 większej niż 7 ($\ln(v/v_0) \approx 1,9$) obie krzywe praktycznie pokrywają się. Fakt ten wykorzystany zostanie w metodzie wyznaczania współczynników JWL na podstawie wartości ciśnienia i objętości na krzywej stałej entropii, obliczonych za pomocą kodu termochemicznego. Określanie tych współczynników podzielono na dwa etapy. W pierwszym etapie wyznacza się współczynniki ostatniego członu równania C , ω , w kolejnym pozostałe cztery stałe A , B , R_1 i R_2 .



Rys. 1. Wykresy zależności logarytmu ciśnienia od logarytmu objętości względnej otrzymanych z równań (42) i (43)

Po wykonaniu logarytmowania równania (43) otrzymamy

$$\ln p_s = \ln C - (1 + \omega) \ln V.$$

Wprowadzając oznaczenie $P_{s1} = \ln p_s$ oraz $V_1 = \ln V$, powyższe równanie przyjmuje postać równania liniowego

$$P_{s1} = C_1 - (1 + \omega)V_1,$$

gdzie $C_1 = \ln C$. Do określenia stałych C_1 i $1 + \omega$ zastosowano w kodzie numerycznym metodę aproksymacji najmniejszych kwadratów. Wykorzystano wyniki obliczeń termochemicznych (objętość właściwa i ciśnienie) na izentropie dla objętości V większych od 10. Otrzymane stałe C oraz ω wykorzystano w drugim etapie wyznaczania współczynników izentropy JWL.

W drugim etapie założono, że w punkcie Chapmana-Jougueta (CJ) krzywa JWL oraz krzywa stałej entropii otrzymana z obliczeń termochemicznych przyjmują te same wartości i ich pochodne są sobie równe. Ten ostatni warunek oznacza, że wykładnik izentropy, zdefiniowany w sposób następujący:

$$\gamma \equiv - \left(\frac{\partial \ln p}{\partial \ln v} \right)_s = - \frac{v}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_s \quad (44)$$

przyjmuje takie same wartości w punkcie CJ dla obu krzywych. Wykorzystując obliczone parametry detonacji, można go wyznaczyć ze związku

$$\gamma_{cj} = \frac{\rho_0 D^2}{P_{cj}} - 1, \quad (45)$$

gdzie ρ_0 oznacza gęstość materiału wybuchowego.

Zatem w punkcie CJ uzyskujemy dwa równania:

$$\gamma_{cj} = \frac{V_{cj}}{P_{cj}} \left[AR_1 e^{-R_1 V_{cj}} + BR_2 e^{-R_2 V_{cj}} + C(1 + \omega)V_{cj}^{-(2-\omega)} \right], \quad (46)$$

$$p_{cj} = A e^{-R_1 V_{cj}} + B e^{-R_2 V_{cj}} + C V_{cj}^{-(1-\omega)}. \quad (47)$$

Z równań tych możemy wyznaczyć stałe A i B

$$A = \frac{-C V_{cj}^{-(2-\omega)} (1 + \omega - R_2 V_{cj}) + \frac{\gamma_{cj} P_{cj}}{V_{cj}} - R_2 P_{cj}}{(R_1 - R_2) e^{-R_1 V_{cj}}}, \quad (48)$$

$$B = \frac{C V_{cj}^{-(2-\omega)} (1 + \omega - R_1 V_{cj}) - \frac{\gamma_{cj} P_{cj}}{V_{cj}} + R_1 P_{cj}}{(R_1 - R_2) e^{-R_2 V_{cj}}}. \quad (49)$$

Równanie izentropy JWL (42) możemy więc zapisać w postaci

$$\begin{aligned}
 p_s = & \frac{-CV_{CJ}^{(-2-\omega)}(1-\omega-R_2V_{CJ}) + \frac{\gamma_{CJ}P_{CJ}}{V_{CJ}} - R_2 p_{CJ}}{(R_1 - R_2)e^{-R_1V_{CJ}}} e^{-R_1V} + \\
 & + \frac{-CV_{CJ}^{(-2-\omega)}(1-\omega-R_2V_{CJ}) + \frac{\gamma_{CJ}P_{CJ}}{V_{CJ}} - R_2 p_{CJ}}{(R_1 - R_2)e^{-R_1V_{CJ}}} e^{-R_2V} + CV^{-1-\omega}.
 \end{aligned} \tag{50}$$

W równaniu (50) parametry z indeksem CJ oraz punkty (V, p_s) na izentropie otrzymuje się z obliczeń termochemicznych. Niewiadomymi są więc R_1 oraz R_2 . Ich wartości wyznaczano za pomocą zmodyfikowanej metody Powella [22], minimalizując funkcję

$$f(R_1, R_2) = \sum_{i=1}^n \left(\frac{p_{sVi}(R_1, R_2) - p_{si}}{p_{si}} \right)^2,$$

gdzie n oznacza liczbę punktów na izentropie, p_{sVi} to wartość ciśnienia w punkcie i , otrzymana z równania JWL w postaci (50), zaś p_{si} jest ciśnieniem obliczonym dla punktu i na krzywej stałej entropii uzyskanym z obliczeń termochemicznych. Po wyznaczeniu wartości R_1 oraz R_2 współczynniki A i B otrzymujemy z równań (48) i (49).

Znajomość równania izentropy JWL umożliwia obliczenie między innymi pracy ekspansji produktów detonacji z punktu CJ do objętości v . Pracę odniesioną do jednostki masy materiału wybuchowego opisuje wzór [23]

$$w(v) = -e_c + \int_{v_{CJ}}^v p_s dv, \tag{51}$$

gdzie e_c oznacza energię kompresji materiału wybuchowego określoną przez relację

$$e_c \equiv \frac{(p_{CJ} - p_0)(v_0 - v_{CJ})}{2} = \frac{u_{CJ}^2}{2}.$$

Parametr detonacji u_{CJ} oznacza prędkość masową w punkcie CJ.

W przypadku izentropy JWL, po wykonaniu całkowania, otrzymamy wyrażenie na pracę ekspansji odniesioną do jednostki objętości materiału wybuchowego:

$$W(V) = -E_c + [E_x(V_{CJ}) - E_x(V)], \tag{52}$$

gdzie

$$E_x(V) = \frac{Ae^{-R_1V}}{R_1} + \frac{Be^{-R_2V}}{R_2} + \frac{CV^{-\omega}}{\omega}, \quad E_c = \frac{u_{CJ}^2}{2} \rho_0, \quad W = w \rho_0.$$

Energię detonacji definiuje się jako maksymalną pracę ekspansji produktów detonacji, wykonaną w czasie ich rozprężania od punktu CJ do objętości nieskończonej, pomniejszoną o energię kompresji materiału wybuchowego [17]. Energię tę opisuje wzór

$$e_0 \equiv w(\infty) = -e_c + \int_{v_{CJ}}^{\infty} p_s dv. \quad (53)$$

Obliczenie wartości całki do objętości nieskończonej jest trudne. Jednakże z tzw. quasi-statycznego cyklu detonacji Jacobsa [12] wynika, że

$$q = -Q_h - e_c + \int_{v_{CJ}}^{v_2} p_s dv, \quad (54)$$

gdzie v_2 jest objętością na izentropie wychodzącej z punktu CJ i odpowiadającą ciśnieniu początkowemu p_0 . Wielkość q oznacza efekt cieplny reakcji wybuchowej (ciepło wybuchu) zaś Q_h jest ciepłem odbieranym przez schładzanie produktów pod stałym ciśnieniem od temperatury T_2 , odpowiadającej objętości v_2 , do temperatury początkowej T_0 :

$$Q_h = \int_{T_2}^{T_0} c_p dT. \quad (55)$$

Autorzy pracy [11] sugerują, że wartość e_0 jest bliska kalorymetrycznemu ciepłu wybuchu, czyli że $e_0 \approx q$. Z porównania wzorów (53) i (55) wynika zatem, że energia detonacji jest sumą pracy ekspansji produktów detonacji do objętości v_2 i ciepła przekazanego do otoczenia w warunkach stałego ciśnienia p_0 , czyli

$$e_0 = w(v_2) - Q_h. \quad (56)$$

Wykorzystując wyznaczone równanie izentropy JWL oraz wyniki obliczeń termochemicznych (punkt T_2, v_2), możemy obliczyć energię detonacji przypadającą na jednostkę objętości materiału wybuchowego:

$$E_0 = W(v_2) - Q_h \rho_0. \quad (57)$$

Jeśli po rozprężeniu produktów detonacji do ciśnienia p_0 , ich temperatura T_2 jest mniejsza lub równa T_0 , to energię detonacji określa wyłącznie praca produktów do objętości v_2 .

6. Metoda wyznaczania nierównowagowej temperatury dodatku stałego

W przypadku silnego materiału wybuchowego stałe cząstki dodatku, na przykład metalu, nie są aktywne chemicznie w strefie reakcji fali detonacyjnej [24]. Cząstki te mogą reagować z produktami dopiero za strefą reakcji, podczas ich rozprężania [25]. Co więcej, w pracy [26] wykazano, że w wąskiej strefie reakcji chemicznych przepływ ciepła z gazowych produktów do cząstek dodatku jest niewielki. W takim przypadku możemy mówić o nierównowagowej przemianie termodynamicznej w punkcie CJ.

W celu oszacowania temperatury stałego dodatku wykorzystamy metodę zaproponowaną w pracy [27]. Zakładamy, że materiał cząstki sprężany jest uderzeniowo do ciśnienia na froncie fali. Związek między ciśnieniem i objętością w fali uderzeniowej opisuje równanie (adiabata uderzeniowa składnika stałego):

$$p_u = \frac{\rho_0 a^2 \eta}{(1 - \lambda \eta)^2}, \quad \text{gdzie} \quad \eta = \frac{v_u}{v_0}, \quad (58)$$

gdzie stałe a i λ wyznacza się z empirycznej zależności prędkości fali uderzeniowej od prędkości masowej na jej froncie $D_s = a + \lambda u_s$. Przekształcając równanie (58), uzyskuje się wzór opisujący objętość właściwą cząstki stałej poddanej działaniu fali uderzeniowej.

$$v_u = v_0 \frac{2\lambda(\lambda - 1)p_u - \rho_0 a^2 + a\sqrt{(\rho_0 a)^2 + 4\lambda\rho_0 p_u}}{2\lambda^2 p_u}. \quad (59)$$

Przyrost energii wewnętrznej ośrodka sprężonego uderzeniowo do ciśnienia p_u wynosi

$$\Delta E_u = 0,5 p_u (v_0 - v_u). \quad (60)$$

Energia ta dzieli się na energię sprężania „chłodnego” oraz energię cieplną. Dla ośrodka barotropowego ($p = p(\rho)$) krzywa sprężystego („chłodnego”) sprężania pokrywa się z adiabatą uderzeniową. Wówczas składowa sprężystej energii wynosi

$$\Delta E_s = - \int_{v_0}^{v_u} p_u(v) dv = \left(\frac{a}{\lambda} \right)^2 \left\{ [1 - \lambda \eta(p_u)]^{-1} - 1 + \ln [1 - \lambda \eta(p_u)] \right\}. \quad (61)$$

Składowa cieplna energii sprężania jest różnicą między przyrostem energii sprężania na froncie fali i energią chłodnego sprężania, czyli

$$\Delta E_T = \Delta E_u - \Delta E_s. \quad (62)$$

Tak oszacowana energia cieplna odpowiada za wzrost temperatury na froncie fali uderzeniowej. Aby określić temperaturę ciała sprężanego uderzeniowo, należy więc wykorzystać zależność

$$\Delta E_u - \Delta E_s = \int_{T_0}^{T_u} c_p(T) dT. \quad (63)$$

We wzorze (63) przyjęto założenie, że ciepła właściwe materiału dodatku przy stałej objętości i stałym ciśnieniu różnią się niewiele. Wykorzystując metody iteracyjne z równania (63), można wyznaczyć temperaturę T_u sprężonej uderzeniowo cząstki stałej. Temperatura ta jest wykorzystywana do obliczania parametrów termodynamicznych składnika stałego w obliczeniach termodynamicznych mieszaniny w przypadku przyjęcia założenia braku wymiany ciepła między dodatkiem i produktami detonacji.

7. Opis programu

Program ZMWNI pozwala na obliczenie składu mieszaniny substancji biorących udział w przemianach chemicznych i termodynamicznych. Program umożliwia wykonanie obliczeń dla następujących przypadków:

- stan układu dla określonego punktu ciśnienia i temperatury (p , T) lub objętości i temperatury (v , T),
- przemiana wzdłuż izolinii (izobara, izochora, izoterma, izentroa) dla określonego drugiego parametru termodynamicznego,
- wybuch w stałej objętości,
- spalanie pod stałym ciśnieniem,
- detonacja.

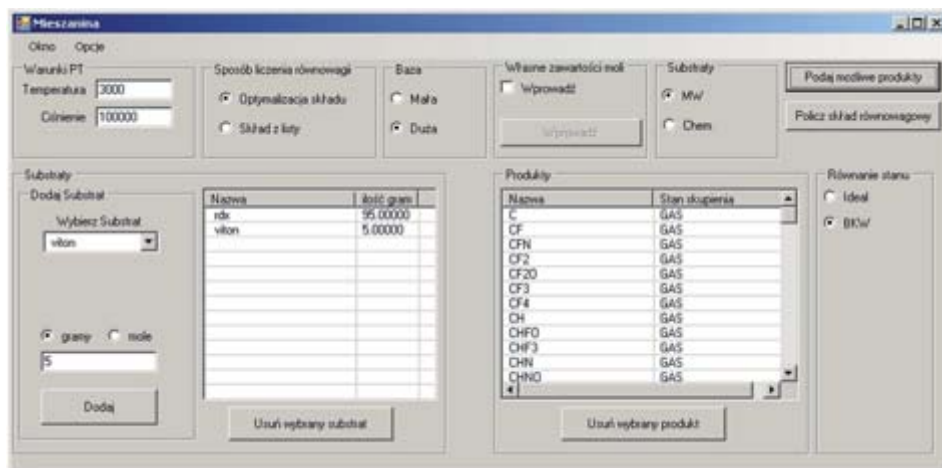
Do opisu właściwości fizycznych gazów zastosowano równanie BKW. Fazy skondensowane opisano równaniem OLD. Program pozwala na określanie parametrów spalania i detonacji nieidealnych układów heterogenicznych.

Program został napisany w języku Visual Basic 2005 z wykorzystaniem platformy Microsoft Visual Studio. Każdy wariant obliczeń ma swoje własne okno, w którym użytkownik wprowadza dane niezbędne do dokonania obliczeń. Na rysunku 2 przedstawiono jedno z okien służące do obliczeń stanu równowagowego mieszaniny substancji dla punktu ciśnienie–temperatura (p , T).

Okno zawiera następujące sekcje:

Warunki — sekcja, w której wprowadza się parametry, dla których mają być wykonane obliczenia.

Substraty — wprowadzenie danych substancji biorących udział w przemianie termo-chemicznej.



Rys. 2. Przykład okna z danymi wejściowymi

Produkty — lista potencjalnych produktów wyselekcjonowanych z bazy danych.

Użytkownik sam dokonuje wyboru produktów.

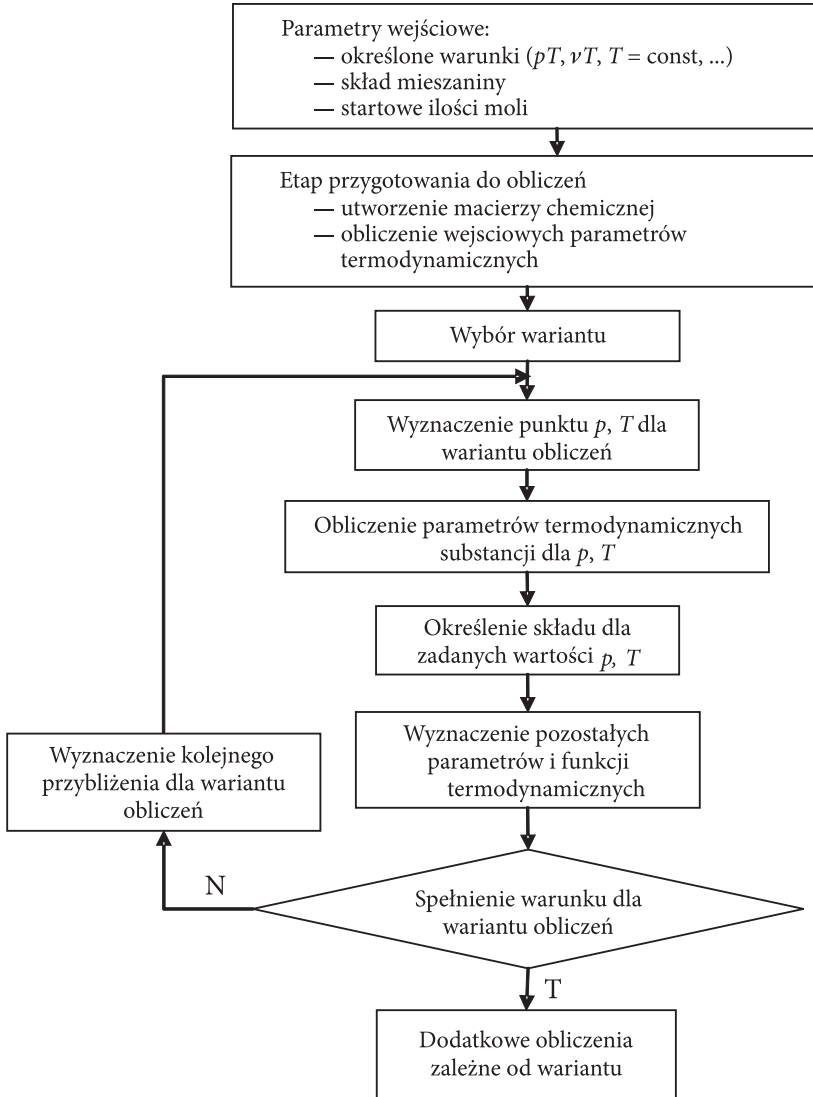
Sposób liczenia równowagi — opcja ta określa, czy dla listy w sekcji „Produkty” ma zostać użyte narzędzie optymalizacji składu, czy nie. W przypadku wyboru opcji „Optymalizacja składu” zastosowane zostaną odpowiednie procedury w programie i wyznaczony zostanie skład mieszaniny odpowiadający minimum energii Gibbsa przy założeniu obecności niektórych substancji z listy. Narzędzie optymalizacji pozwala na określenie, które substancje spośród przewidywanych rzeczywiście znajdują się w mieszaninie równowagowej. Opcja „Skład z listy” powoduje bezpośrednie obliczenie równowagi dla podanych substancji bez optymalizacji składu.

Baza — baza danych dla substratów podzielona została na dwa zestawy: bazę małą i dużą. Baza mała uwzględnia najczęściej występujące trwałe produkty przemian materiałów wysokoenergetycznych i odpowiada zestawowi BKWC. Baza duża odpowiada zestawowi BKWS i obejmuje znacznie więcej substancji w postaci gazowej, stałej i ciekłej oraz dodatkowo zestaw substancji nietrwałych, takich jak rodniki, przejściowe produkty przemian.

Własne zawartości moli — w metodach obliczeń termochemicznych istotna jest możliwość określenia takiego punktu początkowego, aby obliczenia były szybkobieżne. Program zawiera kilka procedur wewnętrznych, dzięki którym możliwy jest dobór punktu startowego. Jeśli jednak użytkownik pragnie sam zdefiniować punkt startowy, może skorzystać z tej opcji i wprowadzić początkowe Ilości moli produktów.

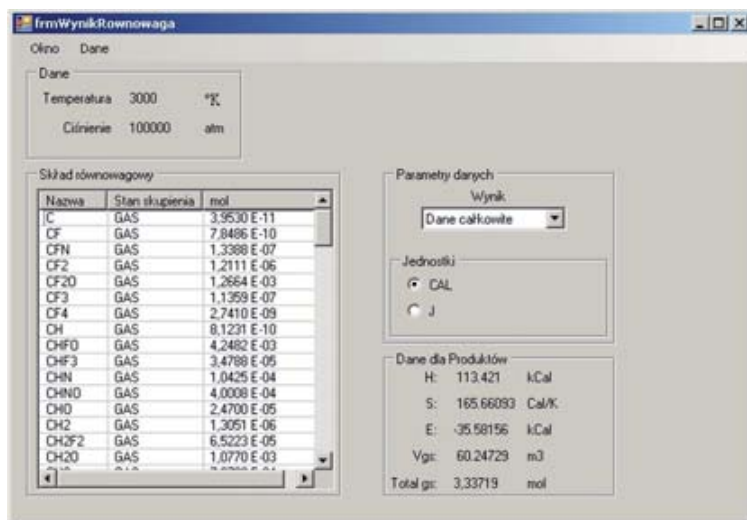
Równanie stanu — pozwala na określenie, czy obliczenia mają być dokonywane w oparciu o równanie stanu gazu idealnego, czy BKW i OLD.

Uproszczony schemat działania programu przedstawiono na rysunku 3.



Rys. 3. Uproszczony schemat działania programu obliczeniowego

Przykładowe okno z wynikami obliczeń wykonanych dla flegmatyzowanego heksogenu przedstawiono na rysunku 4. Okno zawiera sekcję „Dane” przedstawiającą punkt, dla którego miały zostać wykonane obliczenia. W sekcji „Skład równowagowy” przedstawiono listę produktów wraz z równowagowymi wartościami



Rys. 4. Przykładowe okno z danymi wyjściowymi

ilości moli. W sekcji „Dane dla produktów” podawane są wartości entalpii (H), entropii (S), energii wewnętrznej (E), objętości składników gazowych (V_{gs}) i ilości produktów gazowych ($Total\ gs$) odniesione do jednostki mieszaniny wyjściowej, przy czym jednostkę tę (gram lub mol) określa użytkownik.

8. Przykład obliczeń równowagowych w punkcie

Jak wspomniano wcześniej program pozwala na obliczenie parametrów dla zadanych punktów p , T lub V , T . Obliczenia mogą być prowadzone w reżimie równowagowym (aktywności chemicznej wszystkich składników) jak i nierównowagowym (część składników nie bierze udziału w reakcji). W tabelach 1 i 2 porównano wyniki uzyskane z programu ZMWNI oraz z programu CHEETAH dla heksogenu (RDX).

TABELA 1

Porównanie wartości parametrów i funkcji termodynamicznych produktów rozkładu heksogenu uzyskanych z obliczeń równowagowych wykonanych za pomocą kodów ZMWNI oraz CHEETAH

Ciśnienie [atm]	Objętość właściwa [cm^3/g]	Temperatura [K]	Entalpia [cal/g]	Energia [cal/g]	Entropia [cal/K/g]	Objętość produktów gazowych [cm^3/g]	Program
100 000	0,7072	4000	1838,43	125,76	1,868	0,7072	ZMWNI
100 000	0,7073	4000	1838,73	125,86	1,868	0,7073	CHEETAH

TABELA 2

Porównanie składów produktów rozkładu heksogenu uzyskanych z obliczeń równowagowych wykonanych za pomocą kodów ZMWNI oraz CHEETAH

Substancja	Ilości moli [mol/mol _{mw}]	
	ZMWNI	CHEETAH
N ₂	2,894E+00	2,894E+00
CO ₂	1,712E+00	1,712E+00
H ₂ O	1,452E+00	1,452E+00
CO	8,067E-01	8,065E-01
H ₂	5,090E-01	5,099E-01
CH ₄	2,134E-01	2,135E-01
NH ₃	1,955E-01	1,956E-01
CH ₂ O ₂	1,356E-01	1,357E-01
C ₂ H ₆	2,506E-02	2,507E-02
Substancja	Ilości moli [mol/mol _{mw}]	
	ZMWNI	CHEETAH
CH ₃ OH	1,802E-02	1,803E-02
CH ₃	1,444E-02	1,444E-02
CH ₂ O	1,202E-02	1,202E-02
C ₂ H ₄	1,181E-02	1,182E-02
CHNO	5,351E-03	5,353E-03
H	4,563E-03	4,562E-03
NO	3,704E-03	3,705E-03
CHN	3,674E-03	3,674E-03
HO	3,347E-03	3,347E-03

Dane termodynamiczne dla produktów reakcji oraz ich liczba były w obu kodach identyczne (zestaw BKWC). Założono pełne przereagowanie substancji. Obliczenia wykonano dla punktu $p = 150\ 000$ atm i $T = 4000^\circ\text{K}$. Podane ilości moli odnoszą się do jednego mola mieszaniny wejściowej. Z tabeli 2 wynika, że obliczone ilości moli poszczególnych składników różnią się od siebie nie więcej niż 0,1%.

TABELA 3

Porównanie wartości parametrów i funkcji termodynamicznych uzyskanych z kodów ZMWNI oraz CHEETAH dla wybuchu ładunku heksogenu w stałej objętości (obliczenia równowagowe)

Ciśnienie [atm]	Objętość właściwa [cm ³ /g]	Temperatura [K]	Entalpia [cal/g]	Energia [cal/g]	Entropia [cal/K/g]	Objętość produktów gazowych [cm ³ /g]	Program
15801	1,6	2823,2	611,99	0	1,860	1,6	ZMWNI
15806	1,6	2823,7	612,45	0	1,863	1,6	CHEETAH

TABELA 4

Porównanie składów produktów wybuchu TNT uzyskanych z kodów ZMWNI oraz CHEETAH dla wybuchu w stałej objętości (obliczenia równowagowe)

Substancja	Ilości moli [mol/mol _{mw}]	
	ZMWNI	CHEETAH
CO	4,239E+00	4,239E+00
N ₂	1,465E+00	1,465E+00
H ₂	1,243E+00	1,243E+00
H ₂ O	6,002E-01	6,002E-01
CO ₂	5,690E-01	5,690E-01
CH ₄	2,541E-01	2,541E-01
NH ₃	4,165E-02	4,167E-02
CHN	2,584E-02	2,586E-02
C ₂ H ₄	1,270E-02	1,271E-02
Substancja	Ilości moli [mol/mol _{mw}]	
	ZMWNI	CHEETAH
CH ₂ O	8,209E-03	8,217E-03
CH ₃	6,102E-03	6,111E-03
C ₂ H ₂	5,529E-03	5,538E-03
C ₂ H ₆	4,846E-03	4,850E-03
CH ₂ O ₂	4,650E-03	4,655E-03
CHNO	2,748E-03	2,751E-03
H	1,830E-03	1,833E-03
CHO	1,211E-03	1,213E-03
CH ₃ OH	1,157E-03	1,159E-03

Z przedstawionych danych wynika, że różnice pomiędzy wartościami obliczonymi w obu programach są nie większe niż 0,2%.

9.2. Spalanie adiabatyczne

Na podstawie zadanego ciśnienia oraz składu mieszaniny wejściowej program oblicza parametry spalania adiabatycznego. W tym przypadku użytkownik nie ma możliwości wyboru produktów przemiany, gdyż do obliczeń program wybiera wszystkie możliwe produkty z bazy. W tabelach 7, 8, 9 i 10 przedstawiono wyniki obliczeń równowagowych dla mieszanin politetrafluoroetyleny (PTFE) z proszkami magnezu i aluminium. Wartości funkcji termodynamicznych w tabeli 5 są wielkościami względnymi. Obliczenia wykonano dla ciśnienia 1 atm. Wykorzystano bazę danych BKWS zawierającą związki fluoru i magnezu.

TABELA 5

Porównanie wartości parametrów i funkcji termodynamicznych uzyskanych z kodów ZMWNI oraz CHEETAH dla spalania adiabatycznego mieszaniny 70% PTFE i 30% Mg

Ciśnienie [atm]	Objętość właściwa [cm ³ /g]	Temperatura [K]	Entalpia [cal/g]	Energia [cal/g]	Entropia [cal/K/g]	Objętość produktów gazowych [cm ³ /g]	Program
1	4919,29	3696,69	0	-119,11	1,595	4919,12	ZMWNI
1	4919,30	3696,70	0	-119,12	1,595	4919,26	CHEETAH

TABELA 6

Porównanie składów produktów reakcji uzyskanych z kodów ZMWNI oraz CHEETAH dla spalania adiabatycznego 70% PTFE i 30% Mg

Substancja	Ilości moli [mol/mol _{mw}]	
	ZMWNI	CHEETAH
F ₂ Mg	5,643E-01	5,643E-01
F	1,667E-01	1,667E-01
CF ₂	1,746E-02	1,746E-02
CF	4,986E-02	4,986E-02
FMg	6,752E-02	6,752E-02
CF ₃	4,799E-05	4,801E-05
CF ₄	1,798E-06	1,799E-06
C ₃	2,753E-02	2,752E-02
F ₄ Mg ₂	3,296E-05	3,297E-05

cd. tabeli 6

Substancja	Ilości moli [mol/mol _{mw}]	
	ZMWNI	CHEETAH
Mg	6,156E-03	6,156E-03
C ₂ F ₂	3,755E-05	3,756E-05
C ₂	3,794E-03	3,794E-03
F ₂	1,524E-06	1,525E-06
C ₅	3,511E-04	3,511E-04
C ₂ F ₄	1,524E-08	1,526E-08
C ₄	1,613E-04	1,613E-04
C ₂ F ₆	9,929E-13	9,943E-13
*C — Solid	4,726E-01	4,733E-01

TABELA 7

Porównanie wartości parametrów i funkcji termodynamicznych uzyskanych z kodów ZMWNI oraz CHEETAH dla spalania adiabaticznego mieszaniny 70% PTFE i 30% Al

Ciśnienie [atm]	Objętość właściwa [cm ³ /g]	Temperatura [K]	Entalpia [cal/g]	Energia [cal/g]	Entropia [cal/K/g]	Objętość produktów gazowych [cm ³ /g]	Program
1	5131,42	3561,1	0	-124,78	1,642	5131,32	ZMWNI
1	5131,44	3561,1	0	-124,26	1,636	5131,38	CHEETAH

TABELA 8

Porównanie składów produktów reakcji uzyskanych z kodów ZMWNI oraz CHEETAH dla spalania adiabaticznego 70% PTFE i 30% Al

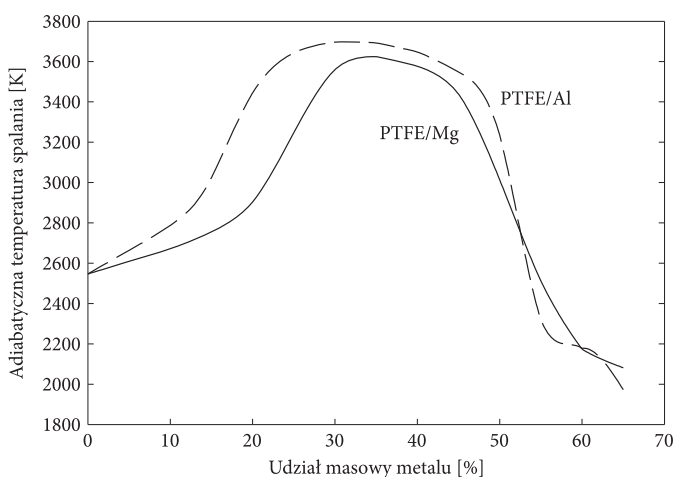
Substancja	Ilości moli [mol/mol _{mw}]	
	ZMWNI	CHEETAH
ALF ₃	2,389E-01	2,389E-01
ALF ₂	2,554E-01	2,554E-01
ALF	1,190E-01	1,190E-01
F	1,352E-01	1,351E-01
CF	4,867E-02	4,866E-02
C ₃	6,858E-02	6,857E-02
CF ₂	7,327E-03	7,327E-03
Al	3,777E-04	3,777E-04
C	9,583E-03	9,583E-03

cd. tabeli 8

Substancja	Ilości moli [mol/mol _{mw}]	
	ZMWNI	CHEETAH
Al ₂ F ₆	2,177E-06	2,178E-06
C ₂	1,020E-02	1,020E-02
C ₅	1,095E-03	1,095E-03
C ₄	5,001E-04	5,002E-04
CF ₃	1,058E-05	1,058E-05
C ₂ F ₂	2,051E-05	2,052E-05
CAI	9,870E-07	9,874E-07
F ₂	8,209E-07	8,213E-07
*C — Solid	5,5876-01	5,599E-01

Podobnie jak w poprzednich przypadkach różnica pomiędzy wartościami obliczonymi za pomocą kodów CHEETAH i ZMWNI jest niewielka i nie przekracza 0,2%.

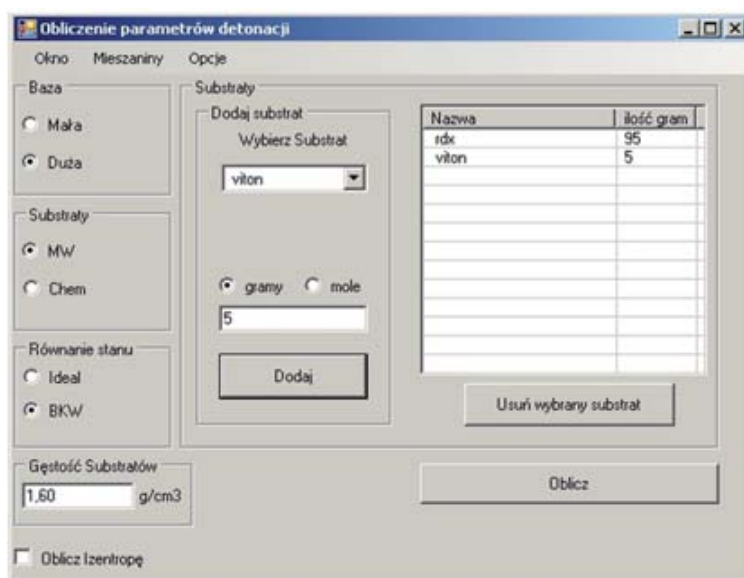
Bardzo często w modelowaniu numerycznym procesów spalania mieszanin składników stałych wykorzystywana jest tzw. temperatura adiabatycznego spalania. Na rysunku 6 przedstawiono zależność temperatury adiabatycznego spalania mieszanin PTFE z Mg lub Al w zakresie zawartości składnika metalicznego 0-60%. Obliczenia wykonano za pomocą kodu ZMWNI.



Rys. 6. Zależność temperatury spalania adiabatycznego od udziału wagowego metalu w mieszaninie PTFE/metal

9.3. Parametry detonacji i izentropy rozprężania

W przypadku obliczania parametrów detonacji okno podzielono na sekcje: „Substraty”, „Baza”, „Gęstość substratów”. Dodatkowo możemy wybrać opcję „Oblicz izentropę”, której zaznaczenie spowoduje obliczenie izentropy rozprężania, współczynników równania JWL oraz energii detonacji. Na rysunku 7 pokazano okno dla tego wariantu obliczeń



Rys. 7. Okno dialogowe dla obliczeń parametrów detonacji

W tabelach 11-13 przedstawiono wyniki obliczeń równowagowych dla heksogenu o gęstości $1,63 \text{ g/cm}^3$. Wartości funkcji termodynamicznych w tabeli 9 i prezentowane w dalszej części pracy są wartościami bezwzględnymi.

TABELA 9

Porównanie wartości parametrów detonacji heksogenu uzyskanych z kodów ZMWNI oraz CHEETAH

Prędkość detonacji [m/s]	Prędkość masowa [m/s]	Wykładnik izentropy	Program
8267	2004	3,125	ZMWNI
8266	2005	3,123	CHEETAH

TABELA 10

Porównanie wartości parametrów i funkcji stanu w warunkach detonacji heksogenu uzyskanych z kodów ZMWNI oraz CHEETAH

Ciśnienie [atm]	Objętość właściwa [cm ³ /g]	Temperatura [K]	Entalpia [cal/g]	Energia [cal/g]	Entropia [cal/K/g]	Objętość produktów gazowych [cm ³ /g]	Program
266513,7	0,465	4259,9	3546,33	546,65	1,73	0,465	ZMWNI
266578,7	0,465	4259,2	3546,64	546,52	1,73	0,465	CHEETAH

TABELA 11

Porównanie ilości moli [mol/mol_{mw}] produktów detonacji heksogenu uzyskanych z kodów ZMWNI oraz CHEETAH

Substancja	Ilości moli [mol/mol _{mw}]	
	ZMWNI	CHEETAH
N ₂	2,84E+00	2,84E+00
CO ₂	1,98E+00	1,98E+00
H ₂ O	1,09E+00	1,09E+00
CH ₂ O ₂	4,22E-01	4,22E-01
NH ₃	2,97E-01	2,97E-01
CH ₄	1,97E-01	1,97E-01
C ₂ H ₆	1,45E-01	1,45E-01
H ₂	8,95E-02	8,93E-02
CO	4,48E-02	4,47E-02
Substancja	Ilości moli [mol/mol _{mw}]	
	ZMWNI	CHEETAH
CNN	6,15E-11	6,12E-11
N ₂ O ₃	1,68E-11	1,68E-11
C ₃ O ₂	7,21E-12	7,16E-12
C ₃	1,07E-12	1,06E-12
N ₂ O ₅	7,49E-15	7,50E-15
C ₄	6,87E-21	6,78E-21
C ₄ N ₂	1,98E-27	1,95E-27
C ₅	4,84E-30	4,75E-30
*C — Solid	4,89E-03	4,86E-03

Tak jak w poprzednich przypadkach różnice pomiędzy wartościami obliczonymi dla obu programów pozostają małe (poniżej 1,5%).

Wykonano również obliczenia izentropy rozprężania produktów detonacji heksogenu od ciśnienia w punkcie CJ do ciśnienia atmosferycznego. Założono, że skład produktów ulega zamrożeniu, jeśli ich temperatura obniży się do 1800 K. Taka wartość temperatury zamrożenia składu wynika z rozważań teoretycznych i badań eksperymentalnych prezentowanych w pracy [28]. Wyniki obliczania izentropy rozprężania przedstawiono tabeli 12. Różnice pomiędzy wartościami obliczonymi w ZMWNI i CHEETAH nie przekraczają 0,1%.

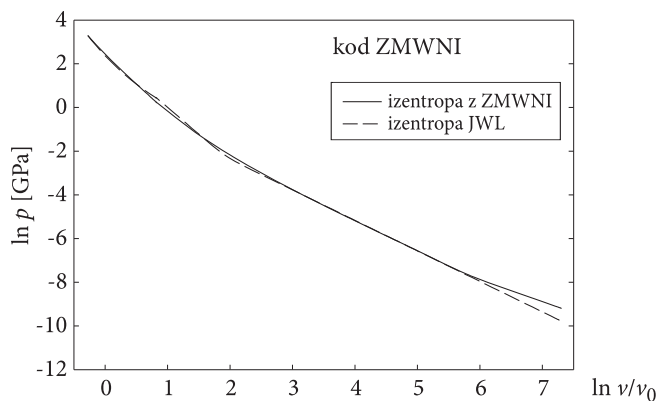
TABELA 12

Porównanie wartości ciśnienia obliczonych w wybranych punktach izentropy rozprężania produktów detonacji heksogenu za pomocą kodów ZMWNI oraz CHEETAH

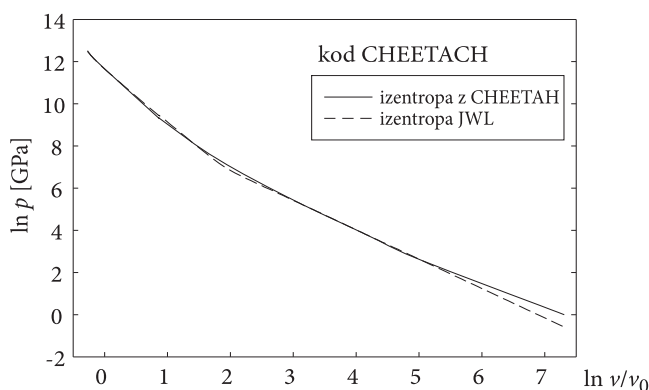
v/v_0	p [atm]	p [atm]
	ZMWNI	CHEETAH
0,76	266513,70	266578,70
1,00	115775,30	115748,20
2,20	13642,10	13637,60
2,41	10943,00	10951,60
4,10	3380,70	3379,60
6,50	1408,80	1408,30
10,00	675,70	675,50
20,00	231,10	231,10
40,00	85,30	85,30
80,00	32,60	32,60
160,00	12,60	12,60

Na podstawie obliczonych wartości ciśnienia i objętości właściwej wzdłuż izentropy wyznaczono współczynniki równania JWL. Wartości współczynników określone w programie ZMWNI i w kodzie CHEETAH podano w tabeli 15. Na rysunkach 8 i 9 porównano przebiegi izentrop rozprężania produktów detonacji otrzymanych z kodów termochemicznych ZMWNI i CHEETAH oraz izentrop JWL uzyskanych na ich podstawie.

Metody wyznaczania współczynników JWL zastosowane w obu kodach były różne. W kodzie CHEETAH nie stawia się warunków równości funkcji aproksymowanej i aproksymującej oraz ich pochodnych w punkcie CJ. Jednakże w wynikach zarówno z kodu ZMWNI jak i z kodu CHEETAH obserwuje się podobne, duże różnice w przebiegu obliczonych izentrop i ich aproksymacji za pomocą równania JWL. Dotyczy to zwłaszcza średnich ciśnień rzędu 1000 atmosfer, gdzie różnice



Rys. 8. Zależność logarymiczna ciśnienia od objętości względnej wzdłuż izentropy produktów detonacji heksogenu: linia przerywana oznacza zależność obliczoną na podstawie równania JWL, linia ciągła odpowiada zależności, na podstawie której wyznaczono współczynniki JWL. Kod ZMWNI



Rys. 9. Zależność logarymiczna ciśnienia od objętości względnej wzdłuż izentropy produktów detonacji heksogenu: linia przerywana oznacza zależność obliczoną na podstawie równania JWL, linia ciągła odpowiada zależności, na podstawie której wyznaczono współczynniki JWL. Kod CHEETAH

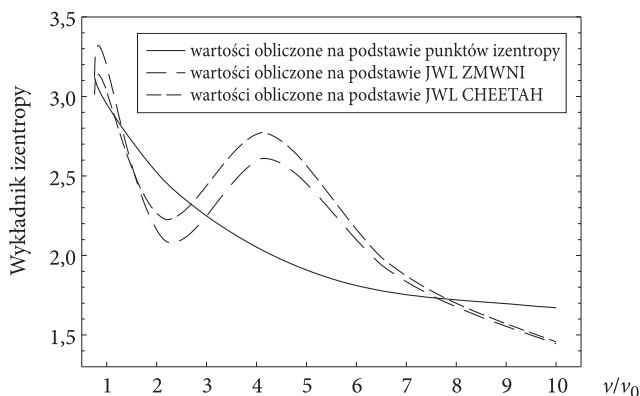
dochodzą do 15% oraz małych ciśnień rzędu kilku atmosfer, gdy różnica w ciśnieniu osiąga nawet 45%. Może to świadczyć o nieadekwatności postaci izentropy JWL do przebiegu krzywej stałej entropii uzyskanej z obliczeń termochemicznych.

TABELA 13

Zestawienie współczynników równania JWL obliczonych za pomocą kodów ZMWNI oraz CHEETAH dla produktów detonacji heksogenu

A [GPa]	B [GPa]	C [GPa]	R_1	R_2	ω	program
989,0848	11,11902	1,514244	5,166874	1,045774	0,396143	ZMWNI
828,1	10,527	1,499	4,844	1,066	0,395	CHEETAH

Jak wcześniej stwierdzono, równanie stanu JWL jest powszechnie stosowane w symulacji komputerowej zjawisk wybuchowych. Wynika to z jego stosunkowo prostej postaci i łatwości aplikacji w procedurach numerycznych. Jednakże zauważone wyżej różnice w przebiegu krzywej rzeczywistej uzyskanej z obliczeń termochemicznych i aproksymującej każą dokładniej przyjrzeć się przebiegowi izentropy JWL. W tym celu zbadano zmianę wykładnika izentropy (44) w funkcji objętości produktów detonacji. W przypadku izentropy JWL jego wartość obliczano z zależności uzyskanej z (44) po zróżniczkowaniu funkcji (42). Zależność uzyskaną z kodu ZMWNI interpolowano funkcjami sklejanymi (wielomiany trzeciego stopnia) i na ich podstawie obliczano wykładnik izentropy ze wzoru (44). Wyniki obliczeń przedstawiono na rysunku 10.



Rys. 10. Zależności wykładnika izentropy od względnej objętości produktów detonacji heksogenu uzyskane różnymi metodami

Na rysunku pominięto krzywą obliczoną na podstawie izentropy uzyskanej z programu CHEETAH, gdyż w skali rysunku pokrywa się z krzywą wyznaczoną w programie ZMWNI. Przebieg krzywych uzyskanych z równania JWL różni się zdecydowanie od zależności wykładnika izentropy wyznaczonego bezpośrednio z punktów obliczonych kodem termochemicznym. Różnica ta wynika z faktu, że izentropa JWL opisywana jest funkcją składającą się z trzech członów. Duża zmienność wykładnika izentropy wraz ze wzrostem objętości produktów detonacji może mieć istotny wpływ na wyniki modelowania procesów gazodynamicznych, gdyż od wartości wykładnika zależy prędkość propagacji dźwięku w produktach.

Po wyznaczeniu współczynników krzywej JWL można stosunkowo łatwo obliczyć mechaniczny i termiczny składnik energii detonacji — całkowitą energię detonacji (wzory (54)-(57)). Porównanie otrzymanych wyników dla trotylu (TNT) o gęstości i RDX 1,59 g/cm³ o gęstości 1,63 g/cm³ przedstawiono w tabeli 16. Różnice pomiędzy wartościami uzyskanymi z kodu ZMWNI i CHEETAH wynikają

z przyjętej metody obliczania współczynników JWL. W przypadku składnika termicznego, do określenia którego nie wykorzystuje się krzywej JWL, lecz obliczone wartości ciśnienia i temperatury dla ciśnienia atmosferycznego, wartości pozostają w dobrej zgodności. W przypadku składnika, który obliczany jest na podstawie równania JWL, różnice dochodzą do 4%.

TABELA 14

Zestawienie wartości energii detonacji obliczonych za pomocą kodów ZMWNI oraz CHEETAH

Materiał wybuchowy	$Q_h \cdot \rho_0$ [kJ/cm ³]	$W(V_2)$ [kJ/cm ³]	E_0 [kJ/cm ³]	Program
RDX	0,0	9,4170	9,4170	ZMWNI
	0,0	9,3570	9,3570	CHEETAH
TNT	0,0945	6,8173	6,9118	ZMWNI
	0,0950	7,0740	7,1690	CHEETAH

10. Nierównowagowe obliczenia termodynamiczne

Program ZMWNI posiada opcję obliczeń nierównowagowych w dwu wariantach:

- inercyjność chemiczna cząstek stałych przy równowadze termicznej produktów przemiany oraz cząstek,
- brak równowagi termicznej produktów przemiany z cząstkami stałymi

Pierwsza z tych opcji jest realizowana przez program CHEETAH, druga nie. Dla opcji równowagi termicznej wszystkich substancji w punkcie CJ obliczono parametry detonacji mieszaniny zawierającej NM (nitrometan), PMMA (polimetakrylan metylu), magnez oraz glin w stosunku masowym 81,6/3,6/7,5/7,5. Wyniki porównano z wynikami obliczonymi programem CHEETAH i zestawiono w postaci tabel 17 i 18. W tabeli 19 porównano składy produktów detonacji. Uzyskano dobrą zgodność parametrów detonacji i udziałów poszczególnych produktów.

TABELA 15

Porównanie wartości parametrów detonacji mieszaniny z NM uzyskanych z kodów ZMWNI oraz CHEETAH

Prędkość detonacji [m/s]	Prędkość masowa [m/s]	Wykładnik izentropy	Program
6109	1489	3,102	ZMWNI
6108	1489	3,101	CHEETAH

TABELA 16

Porównanie wartości parametrów i funkcji stanu w warunkach detonacji mieszaniny z NM uzyskanych z kodów ZMWNI oraz CHEETAH

Ciśnienie [atm]	Objętość właściwa [cm ³ /g]	Temperatura [K]	Entalpia [cal/g]	Energia [cal/g]	Entropia [cal/K/g]	Objętość produktów gazowych [cm ³ /g]	Program
104160,2	0,6519	3089,8	1513,41	-130,98	1,792	0,5676	ZMWNI
104147,3	0,6519	3089,3	1512,96	-131,21	1,792	0,5676	CHEETAH

TABELA 17

Porównanie ilości moli [mol/mol_{mw}] produktów detonacji mieszaniny z NM uzyskanych z kodów ZMWNI oraz CHEETAH

Substancja	Ilości moli [mol/mol _{mw}]	
	ZMWNI	CHEETAH
H ₂ O	5,04E-01	5,04E-01
CO ₂	3,91E-01	3,91E-01
N ₂	3,12E-01	3,12E-01
CH ₄	1,39E-01	1,39E-01
H ₂	7,99E-02	7,99E-02
NH ₃	5,83E-02	5,83E-02
NO ₃	4,46E-13	4,45E-13
O ₃	5,01E-14	5,00E-14
C ₃	2,57E-14	2,56E-14
Substancja	Ilości moli [mol/mol _{mw}]	
	ZMWNI	CHEETAH
N ₂ O ₃	4,07E-16	4,06E-16
N ₂ O ₄	1,46E-17	1,46E-17
C ₄	1,95E-21	1,94E-21
N ₂ O ₅	1,08E-22	1,08E-22
C ₄ N ₂	2,07E-23	2,07E-23
C ₅	1,00E-27	9,95E-28
*C — Solid	8,91E-02	8,92E-02
*Mg inert	1,56E-01	1,56E-01
Al inert	1,42E-01	1,42E-01

Założenie braku wymiany ciepła między produktami detonacji i cząstkami dodatku powoduje podwyższenie temperatury i prędkości gazowych produktów, co powinno skutkować wyższymi parametrami detonacji. W tabelach 20 i 21 przedstawiono wyniki obliczeń dla mieszaniny z NM przy założeniu nierównowagi termicznej w punkcie CJ.

TABELA 18

Wartości parametrów detonacji mieszaniny NM dla przypadku braku równowagi termicznej

Prędkość detonacji [m/s]	Prędkość masowa [m/s]	Wykładnik izentropy
6204	1593	2,9

TABELA 19

Obliczone parametry detonacji mieszaniny NM przy braku równowagi termicznej pomiędzy produktami detonacji a cząstkami stałymi

Ciśnienie [atm]	Objętość właściwa [cm ³ /g]	Temperatura produktów gazowych [K]	Temperatura dodatku [K]	Entalpia [cal/g]	Energia [cal/g]	Entropia [cal/K/g]	Objętość produktów gazowych [cm ³ /g]
113125	0,6407	3464,8	369,04	1662,5	-92,85	1,73	0,5785

W rzeczywistym procesie detonacji zewnętrzna warstwa w cząstkach dodatku zostanie w jakimś stopniu podgrzana przez produkty reakcji. Obliczenia wykonane przy założeniu równowagi termicznej lub jej braku pozwalają oszacować parametry detonacji mieszaniny wybuchowej odpowiednio „od dołu” i „od góry”. Ostatecznie wyniki obliczeń weryfikuje eksperyment.

11. Porównanie wyników obliczeń z danymi eksperymentalnymi

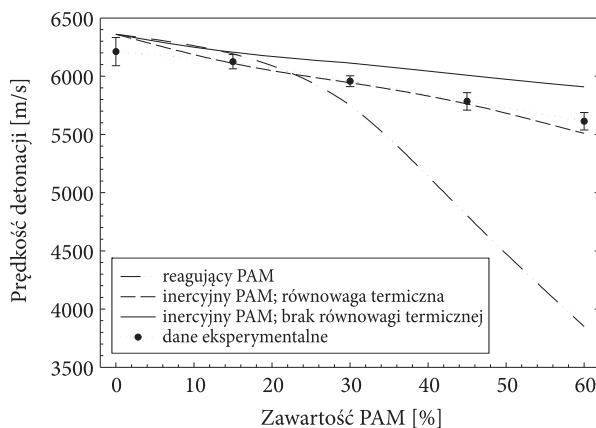
Nowe możliwości programu zademonstrowano, porównując wyniki obliczeń z danymi doświadczalnymi. W pracy [29] mierzono parametry detonacji oraz charakterystyki fal podmuchowych heterogenicznych, termobarycznych mieszanin wybuchowych. Ich głównymi składnikami były NM oraz stop magnezu z glinem PAM (Mg/Al ~50/50). Na podstawie zmierzonych parametrów detonacji oraz testu cylindrycznego próbowano określić model przemiany wybuchowej opisywanych mieszanin. W analizie teoretycznej założono następujące przypadki:

- przemianę składnika stałego (PAM) w strefie reakcji fali detonacyjnej (równowagę termiczną produktów detonacji),
- brak przemiany składnika stałego (inercyjność) w strefie reakcji fali detonacyjnej oraz równowagę termiczną tego składnika i produktów detonacji,

- brak przemiany składnika stałego (inercyjność) w strefie reakcji fali detonacyjnej oraz brak równowagi termicznej między tym składnikiem a produktami detonacji (podgrzanie składnika inercyjnego tylko poprzez sprężanie falą uderzeniową).

W ostatnim przypadku zastosowano model teoretyczny, w którym równanie stanu produktów uzyskano poprzez rozwinięcie energii wewnętrznej względem izentropy rozprężania JWL. Analiza danych doświadczalnych oraz wyniki obliczeń pozwoliły autorom pracy [29] wyciągnąć wniosek, że dodatek zachowuje się jak składnik obojętny chemicznie, a przepływ ciepła z produktów detonacji do cząstek dodatku w strefie reakcji chemicznej jest niewielki.

W niniejszej pracy wykonano obliczenia termochemiczne dla trzech wymienionych przypadków, wykorzystując program ZMWNI. Policzono prędkości detonacji i porównano z wartościami zmierzonymi. Zestawianie przedstawiono w postaci wykresów na rysunku 11.



Rys. 11. Porównanie eksperymentalnych prędkości detonacji mieszanin NM z PAM z prędkościami obliczonymi w programie ZMWNI dla przypadku reaktywnego dodatku, inercyjnego dodatku z równowagą termiczną w punkcie CJ oraz z nierównowagą termiczną

Interpretacja położenia krzywych na rysunku 11 jest bardzo trudna, ponieważ zmierzona prędkość detonacji czystego NM zagęszczanego (bez dodatku PAM) jest niższa o ok. 150 m od prędkości uzyskanej z obliczeń termochemicznych. Jeśli wziąć pod uwagę szybkość zmniejszania się prędkości detonacji ze wzrostem zawartości dodatku, to najbardziej zbliżona do eksperymentalnej jest krzywa otrzymana przy założeniu inercyjności cząstek PAM i braku wymiany ciepła między nimi i produktami detonacji. Fakt ten potwierdzałby wniosek wyciągnięty w pracy [29].

W pracy [30] przedstawiono wyniki testu cylindrycznego i testu wodnego dla kilku materiałów wybuchowych. Podczas pomiarów zarejestrowano za pomocą aparatury rentgenowskiej rozdzęcie miedzianego cylindra, rozpękanie cylindrycz-

nej warstwy wody oraz zmierzono prędkości detonacji badanych materiałów. Na podstawie danych doświadczalnych oszacowano ciśnienie i energię detonacji oraz wyznaczono współczynniki izentropy JWL. Dla wybranych z pracy [30] materiałów obliczono parametry detonacji, wyznaczono izentropy rozprężania i określono współczynniki równania JWL. Wybrane substancje opisano w tabeli 23.

TABELA 20

Zestawienie składów badanych materiałów wybuchowych

Symbol materiału	Kompozycja [% wag]
HMX _{fl}	oktogen/wosk 96/4
RDX _{fl}	heksogen/wosk 95/5
PETN _{fl}	pentryt/Viton 95/5
TNT	trotyl 100
hexatol	trotyl/heksogen 50/50

Dla wybranych materiałów obliczono w programie ZMWNI parametry detonacji, wyznaczono równania JWL oraz energię detonacji. Charakterystyki detonacyjne obliczono za pomocą programu ZMWNI, wykorzystując małą bibliotekę produktów (BKWC) oraz dużą (BKWS). Porównanie uzyskanych wartości ciśnienia w punkcie CJ oraz prędkości detonacji przedstawiono w tabeli poniżej.

TABELA 21

Porównanie prędkości i ciśnienia detonacji określonych na podstawie testów cylindrycznego i wodnego w pracy [30] oraz obliczonych w programie ZMWNI dla biblioteki małej BKWC i dużej BKWS

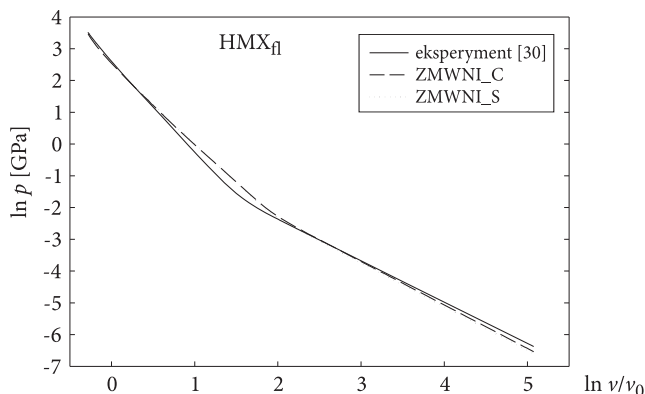
Materiał	ρ_0 [kg/m ³]	D [m/s]			p_{C-J} [GPa]		
		Eksperyment [30]	BKWC	BKWS	Eksperyment [30]	BKWC	BKWS
HMX _{fl}	1780	8730	8480	8844	33,5	31,4	32,3
RDX _{fl}	1650	8390	8022	8307	28,4	26,1	27,2
PETN _{fl}	1710	8080	8063	8186	27,5	27,1	27,6
TNT	1590	6910	6675	6989	18,4	17,6	18,8
hexatol	1640	7610	7550	7740	23,7	23,3	23,8

Z porównania danych zawartych w tabeli 21 wynika, że prędkości detonacji obliczone z wykorzystaniem dużej biblioteki BKWS są bliższe prędkościom zmierzonym. W przypadku RDX zauważamy, że prędkość eksperymentalna jest większa od teoretycznej. Niestety autorzy pracy [30] nie podali błędu pomiaru, który po-

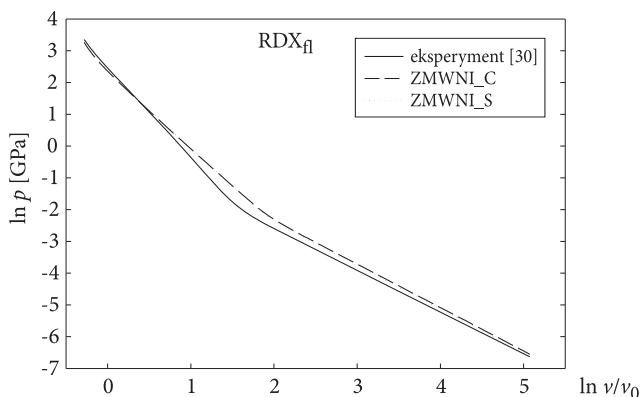
zwolili by na zweryfikowanie dokładności wyznaczenia tego parametru. Porównanie ciśnień detonacji również pokazuje większą zgodność z doświadczeniem wyników obliczeń dokonanych za pomocą biblioteki BKWS. Jednakże brak błędów pomiaru nie pozwala na dokładniejsze zweryfikowanie wartości podanych w pracy [30].

Porównanie równań JWL wyznaczonych w programie ZMWNI oraz eksperymentalnie przedstawiono w postaci wykresów.

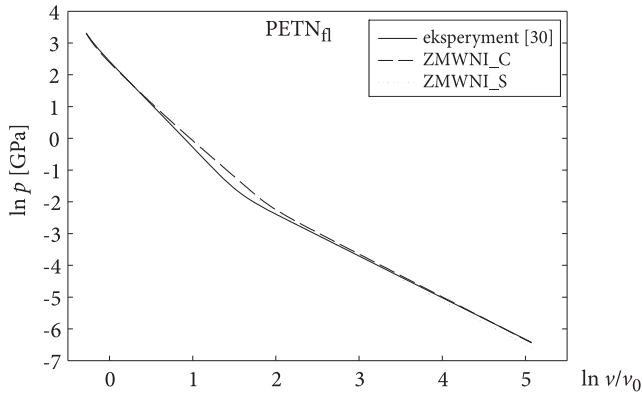
Z rysunków 12-16 wynika, że krzywe JWL wyznaczone za pomocą kodu ZMWNI pozostają w stosunkowo dobrej zgodności z krzywymi eksperymentalnymi uzyskanymi z testu cylindrycznego. Jedynie w przypadku TNT widać wyraźną rozbieżność krzywych dla dużych objętości. W pracy [30] wykonano dla każdego materiału tylko jeden strzał. Być może powtórzenie próby dla trotylu ułatwiłoby wyjaśnienie tej rozbieżności.



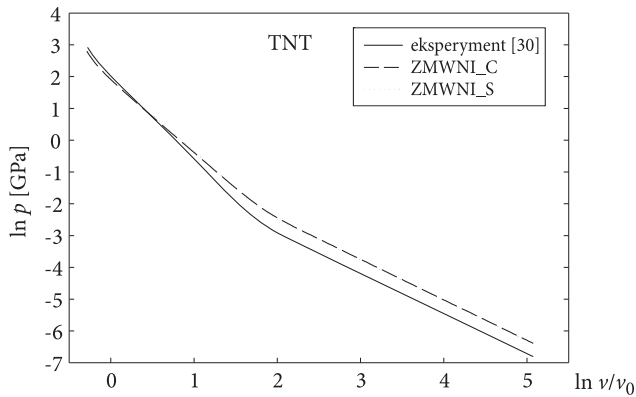
Rys. 12. Porównanie krzywych JWL dla HMX_{fl} wyznaczonych eksperymentalnie i za pomocą programu ZMWNI



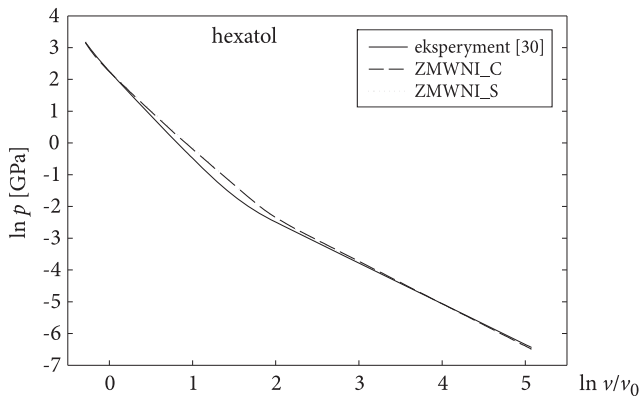
Rys. 13. Porównanie krzywych JWL dla RDX_{fl} wyznaczonych eksperymentalnie i za pomocą programu ZMWNI



Rys. 14. Porównanie krzywych JWL dla PETN_{f1} wyznaczonych eksperymentalnie i za pomocą programu ZMWNI



Rys. 15. Porównanie krzywych JWL dla TNT wyznaczonych eksperymentalnie i za pomocą programu ZMWNI



Rys. 16. Porównanie krzywych JWL dla Hexatolu wyznaczonych eksperymentalnie i za pomocą programu ZMWNI

Porównano także energie detonacji obliczone z izentrop JWL wyznaczonych eksperymentalnie i uzyskanych z kodu ZMWNI (tabela 24): różnice między nimi wynoszą kilka procent. Dla porównania w tabeli umieszczono również wyniki pomiaru ciepła detonacji q w bombie kalorymetrycznej wypełnionej sprężonym argonem [31]. Z analizy danych przedstawionych w tabeli 24 wynika, że energia detonacji wyznaczona na podstawie rezultatów testu cylindrycznego jest bliższa kalorymetrycznemu ciepłu wybuchu niż energia uzyskana z obliczeń termochemicznych.

TABELA 22

Porównanie energii detonacji obliczonej z izentrop rozprężania JWL uzyskanych z testu cylindrycznego w pracy [30] (e_{01}) i z obliczeń termochemicznych (e_{02}) z kalorymetrycznym ciepłem wybuchu q [31]

Materiał	e_{01} [kJ/kg]	e_{02} [kJ/kg]	$\frac{e_{01} - e_{02}}{e_{01}}$ [%]	q [kJ/kg]
HMX _{fl}	5920	5682	4,20	5850
RDX _{fl}	5450	5581	-2,35	5450
PETN _{fl}	5550	5656	-1,88	-
TNT	4150	4422	-6,15	4050
hexatol	5010	5195	-3,58	4780

12. Podsumowanie

W pracy przedstawiono metodę obliczania stanu równowagowego reagujących, nieidealnych składników oraz sposoby wykorzystania tej metody do obliczania parametrów spalania, wybuchu i detonacji materiałów wybuchowych. Zaproponowano także procedury wyznaczania izentropy JWL oraz energii detonacji na podstawie wyników obliczeń termochemicznych. Oprócz metody obliczeń równowagowych omówiono sposób wykonania obliczeń nierównowagowych, w których zakłada się obojętność chemiczną jednego lub kilku ze składników mieszaniny oraz brak wymiany ciepła między składnikiem i produktami reakcji. Podjęto skuteczną próbę opracowania własnego programu obliczeniowego, który może być stosowany z powodzeniem do wykonywania numerycznych obliczeń termochemicznych z dziedziny spalania i detonacji. Program zweryfikowano przez porównanie wyników uzyskanych dla wybranych mieszanin wysokoenergetycznych z rezultatami obliczeń wykonanych za pomocą kodu opracowanego w Lawrence Livermore National Laboratory oraz z danymi doświadczalnymi.

Chociaż w wielu ośrodkach badawczych na świecie opracowano kody termochemiczne do obliczania parametrów spalania, wybuchu i detonacji skondensowanych materiałów i mieszanin wysokoenergetycznych, to dostęp do nich jest utrudniony. Ponadto jakakolwiek ingerencja w kod nie jest możliwa ze względu

na fakt, że są one udostępniane w postaci skompilowanej. Tymczasem pojawiły się normy europejskie, implementowane również w Polsce, w których zaleca się wyznaczanie parametrów wybuchu i spalania według procedur obliczeniowych wykorzystujących metody modelowania termodynamicznego. W normach tych proponuje się jednocześnie, aby aplikować te procedury w istniejących lub własnych kodach numerycznych. Prezentowany program umożliwia wykonanie obliczeń parametrów spalania, wybuchu i detonacji i jednocześnie może być dostosowany do konkretnych potrzeb wynikających z norm.

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2009-2010 jako projekt badawczy promotorski Nr O N204 011036.

Artykuł wpłynął do redakcji 24.11.2009 r. Zweryfikowaną wersję po recenzji otrzymano w lutym 2010 r.

LITERATURA

- [1] CH. J. MADER, *FORTTRAN BKW: a code computing the detonation properties of explosives*, Los Alamos Science Laboratory, Report LA-3704, 1967.
- [2] R. CHERET, *The numerical study of the detonation products of an explosive substance*, French Commission of Atomic Energy, Report CEA-R-4122, 1971.
- [3] H. B. LEVIN, R. E. SHARPLES, *Operator's manual for RUBY*, Lawrence Livermore Laboratory, Report UCRL-6815, 1962.
- [4] M. COWPERTHWAIT, W. H. ZWISLER, *Tiger computer program documentation*, Stanford Research Institute, Publication Z106, 1973.
- [5] L. E. FRIED, *CHEETAH 1.39 User's Manual*, Lawrence Livermore National Laboratory, Manuscript UCRL-MA-117541, Rev. 3, 1996.
- [6] M. SUČESKA, *Calculation of the detonation properties of C-H-N-O explosives*, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 16, 1991, 197-202.
- [7] A. PAPLIŃSKI, *Równowagowe obliczenia termochemiczne z uwzględnieniem dużej ilości składników*, Biul. WAT, 42, 11, 1993, 123-143.
- [8] F. CENGİZ, B. NARIN, A. ULAS, *BARUT-X: a computer code for computing the steady-state detonation properties of condensed phase explosives*, 10th Seminar New Trends in Energetic Materials, Pardubice, 2007, 117-127.
- [9] S. GRYS, W. A. TRZCIŃSKI, *Termodynamiczne modelowanie procesów spalania i detonacji idealnych układów heterogenicznych, Cz. 1. Podstawy teoretyczne i przegląd modeli*, Biul. WAT, 58, 2, 2009, 251-274.
- [10] S. GRYS, W. A. TRZCIŃSKI, *Termodynamiczne modelowanie procesów spalania i detonacji idealnych układów heterogenicznych, Cz. 2. Aplikacja numeryczna*, Biul. WAT, 58, 2, 2009, 275-296.
- [11] E. L. LEE, H. C. HORNING, J. W. KURY, *Adiabatic expansion of high explosive detonation products*, Lawrence Livermore National Laboratory, Report UCRL-50422, 1968.
- [12] S. J. JACOBS, *Energy of detonation*, United States Naval Ordnance Laboratory, Report NAVORD-4366, 1956.
- [13] W. B. WHITE, S. M. JOHNSON, G. B. DANZIG, *Chemical equilibrium in complex mixtures*, J. Chem. Phys., 28, 1958, 751-755.

- [14] S. WIŚNIEWSKI, *Termodynamika techniczna*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1980.
- [15] CH. MADER, *Numerical modeling of detonations*, University of California, Berkley, 1979.
- [16] M. FINGER et al., *The effect of elemental composition on the detonation behaviour of explosives*, Proceedings of the Sixth Symposium (International) on Detonation, White Oak, 1976.
- [17] P. C. SOUERS, J. W. KURY, *Comparison of cylinder data and code calculations for homogeneous explosives*, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 18, 1993, 175.
- [18] M. L. HOBBS, M. R. BAER, *Calibrating the BKW-EOS with a large product species data base and measured C-J properties*, Proceedings of the Tenth Symposium (International) on Detonation, Boston, 1994.
- [19] L. E. FRIED, P. C. SOUERS, *BKWC: An empirical BKW parametrization based on cylinder test data*, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 21, 1996, 215.
- [20] W. B. WHITE, S. M. JOHNSON, G. B. DANZIG, *Chemical equilibrium in complex mixtures*, J. Chem. Phys., 28, 1958, 751-755.
- [21] W. A. TRZCIŃSKI, *Application of a cylinder test for determining energetic characteristics of explosives*, Journal of Technical Physics, 42, 2, 2001, 165-179.
- [22] G. E. FORSYTHE, M. A. MALCOLM, C. B. MOLER, *Computer methods for mathematical computations*, Prentice Hall, New York, 1977.
- [23] P. A. PERSON, R. HORNBERG, J. LEE, *Rock blasting and explosive engineering*, Boca Raton, Florida, 1994.
- [24] F. A. BAUM, L. P. ORLENKO, K. P. STANJUKOVICH, V. P. CHELYSHEV, B. I. SHEKHTER, *Fizika vzryva*, Nauka, Moskva, 1975.
- [25] W. A. TRZCIŃSKI, S. CUDZIŁO, L. SZYMAŃCZYK, *Studies of detonation characteristics of aluminium enriched RDX compositions*, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 32(5), 2007, 392-400.
- [26] R. TRĘBIŃSKI, W. TRZCIŃSKI, E. WŁODARCZYK, *A method for estimating the pressure in a detonation wave of an explosive with an inert addition*, J. Techn. Phys., 28, 4, 1987.
- [27] R. TRĘBIŃSKI, *Teoretyczne podstawy projektowania układów wybuchowych do dynamicznej syntezy materiałów supertwardych*, WAT, Warszawa, 1992.
- [28] D. L. ORNELLAS, *Calorimetric determinations of the heat and products of detonation for explosives: October 1961 to April 1982*, Lawrence Livermore National Laboratory, Manuscript UCRL-52821, 1982.
- [29] W. A. TRZCIŃSKI, J. PASZULA, S. GRYS, *Detonation parameters and blast wave characteristics of nitromethane mixed with particles of aluminium-magnesium alloy*, NTREM, Pardubice, 2008.
- [30] S. CUDZIŁO, W. A. TRZCIŃSKI, W. A. TRZCIŃSKI, S. CUDZIŁO, *Characteristics of high explosives obtained from cylinder test data*, Chinese Journal of Energetic Materials, 14, 1, 2006, 1-7.
- [31] D. GAŁĘZOWSKI, W. A. TRZCIŃSKI, M. ŚWIWIRSKI, *Pomiar ciepła detonacji materiałów wybuchowych w bombie kalorymetrycznej wypełnionej gazem obojętnym*, Biul. WAT, 54, 2-3, 2005, 83-94.

S. GRYS, W. A. TRZCIŃSKI

Thermodynamic modelling of processes of combustion, explosion, and detonation of non-ideal high energetic systems

Abstract. In this work, the thermodynamic method is presented of resolve of the equilibrium state of a reactive non-ideal heterogeneous system. The ways are described of application of the method for determination of parameters of combustion, explosion and detonation of high energetic materials.

The code called ZMWNI is presented which is numerical application of the method. The main algorithm of the code and means of its use are described. Results of calculations by the use of ZMWNI and CHEETACH codes are compared. Equilibrium calculations of parameters of combustion, explosion and detonation for some explosives are performed as well as isentropes of products expansion and detonation energy are estimated. Chemical inertness of a one of components of explosive mixture as well nonappearance of heat exchange between the component and the detonation products are assumed in the non-equilibrium calculations. At the end, some calculated detonation characteristics are compared with experimental data.

Keywords: high-energy materials, combustion, explosion, detonation, thermochemical codes

Universal Decimal Classification: 662.1/.4