



РОСАТОМ

ГОСУДАРСТВЕННАЯ КОРПОРАЦИЯ ПО АТОМНОЙ ЭНЕРГИИ «РОСАТОМ»



HYDROSTATIC AND SHOCK-WAVE COMPRESSION OF A MOLECULAR CRYSTAL

E.B. Smirnov, A.A. Degtyarev, O.V. Kostitsin, A.V. Stankevich,
A.K. Muzyrya, K.A. Ten, E.R. Prueel,
A.O. Kashkarov, B.P. Tolochko, L.H. Batretdinova

Введение

Потребность в термодинамических функциях состояния вещества всегда была актуальной и постоянно увеличивается в связи с возрастающими возможностями расчетного моделирования. До настоящего времени малоизученной остается область высокомолекулярных органических соединений и особенно метаустойчивых химических соединений, каковыми являются взрывчатые вещества (ВВ).

Термодинамические свойства вещества полностью определены, если известен один из термодинамических потенциалов. Уравнения состояния твердых веществ традиционно строятся на основе потенциалов Гиббса $G(T,P)$ или Гельмгольца $F(T,V)$.

Потенциал Гельмгольца лишь в редких случаях позволяет получить аналитическое выражение для изобары, однако свободная энергия $F(T,V)$ наиболее простым образом связана с физической моделью строения твердого вещества и позволяет проводить как согласование любых термодинамических функций по экспериментальным данным, так и их расчет в широком диапазоне изменения температуры и давления.

Уравнение состояния

В данной работе при построении физически корректного уравнения состояния взрывчатого вещества предпочтение было отдано потенциалу Гельмгольца, который для твердого вещества может быть представлен в виде суммы

$$F(V, T) = F_X(V) + F_0(V) + F_T(V, T)$$

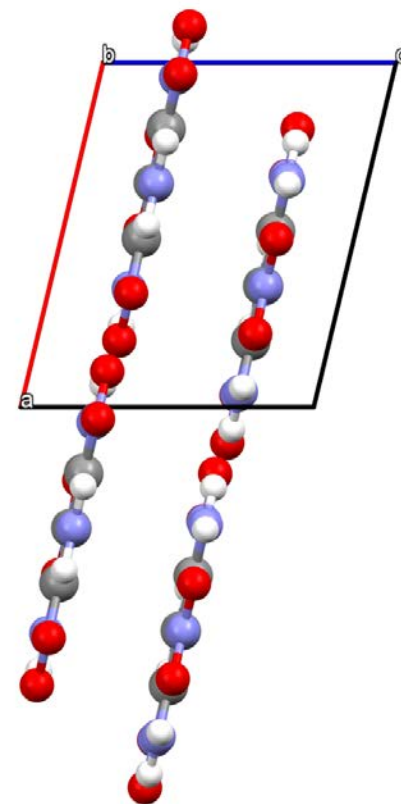
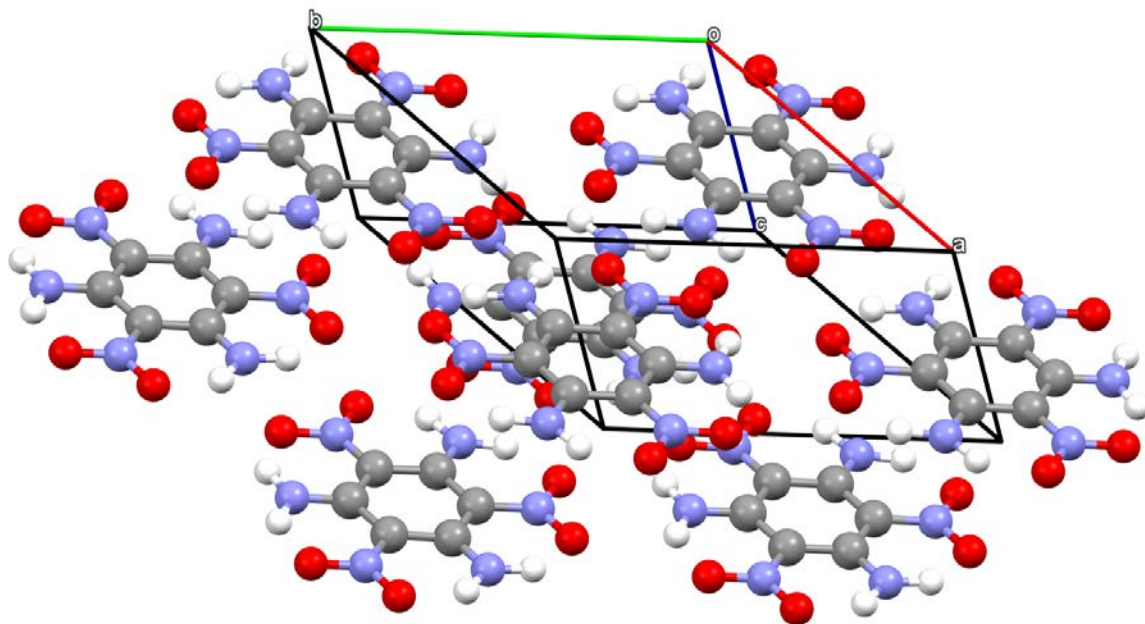
где: $F_X(V)$ - потенциальная (холодная) часть свободной энергии, которая зависит только от объема V ; F_0 - свободная энергия нулевых колебаний кристалла при $T=0$; $F_T(V, T)$ - тепловая (квазигармоническая) часть свободной энергии, зависящая от объема и температуры. Ангармоническая часть свободной энергии в данной работе не учитывалась ввиду того, что область статических экспериментов, анализируемых в данной работе, не выходит за рамки низких и умеренных (~ 1000 К) температур.

Квазигармоническая часть свободной энергии определяется колебательным движением молекул, входящих в состав кристалла, и может быть представлена различными моделями, имеющими физический смысл: Дебая, Эйнштейна, Бозе-Эйнштейна или их комбинацией. В данной работе тепловые свойства взрывчатых веществ описываются в приближении Дебая, а выражение для свободной энергии Гельмгольца представлено в виде суммы из двух членов - потенциального и фононного

$$F(V, T) = E_X(\mathcal{S}) + \frac{RT}{\mu} \left[\frac{9}{8} \frac{\theta}{T} + 3 \ln(1 - e^{-\theta/T}) - D\left(\frac{\theta}{T}\right) \right]$$

Объект исследования

Элементарная ячейка молекулярного кристалла ТАТБ



Высокая стойкость по сравнению с большинством известных ВВ позволяет расширить диапазон изменения термодинамических параметров (давления, температуры и т.д.) при проведении экспериментальных исследований.

ВВ ТАТБ привлекательно для научных исследований, благодаря своей сложной кристаллической структуре

Кривая холодного сжатия

Вид потенциальной составляющей в уравнении (2) зависит от типа твердого тела. Кристаллические взрывчатые вещества по характеру межатомных сил взаимодействия относятся к классу молекулярных кристаллов. Силами притяжения в кристаллах данного типа являются силы Ван-дер-Ваальса, а силы отталкивания, как и в ионных кристаллах, обусловлены перекрыванием электронных оболочек. Такой характер сил взаимодействия описывается потенциалом Куропатенко и потенциальная составляющая энергии может быть представлена в виде:

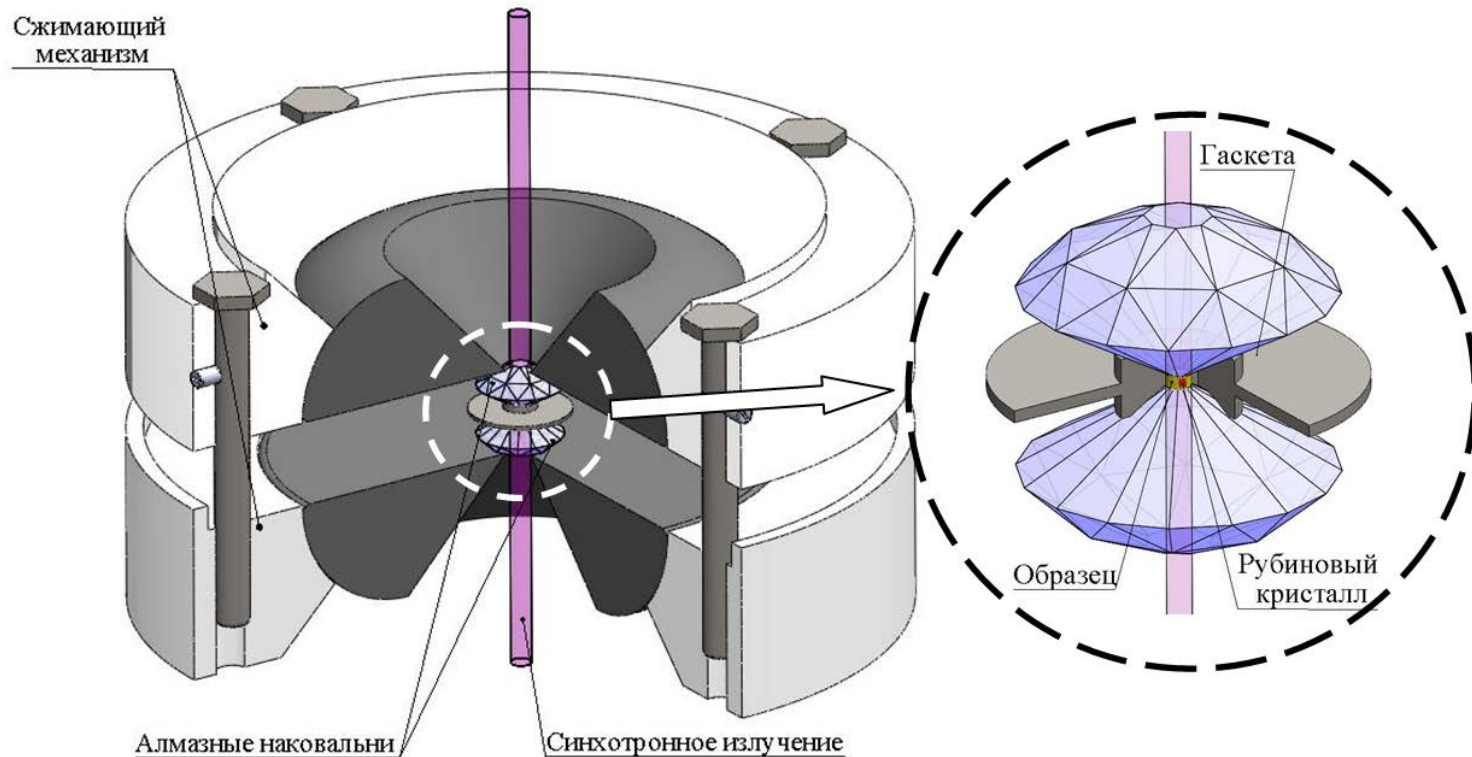
$$E_x(\delta) = \frac{3C_{ок}^2}{bs(b-3s-1)} \left(3s \exp \left[b \left(1 - \delta^{-\frac{1}{3}} \right) \right] - b\delta^s + b - 3s \right),$$

где b, s - эмпирические константы, $\rho_{ок}$ и $C_{ок}$ - плотность вещества и скорость звука при $T=0$ и $P=0$.

С учетом тождества $P_x = -\frac{dE_x(V)}{dV}$ для давления можем записать:

$$P_x(\delta) = \frac{3\rho_{ок}C_{ок}^2}{b-3s-1} \left(\delta^{\frac{2}{3}} \exp \left[b \left(1 - \delta^{-\frac{1}{3}} \right) \right] - \delta^{s+1} \right),$$

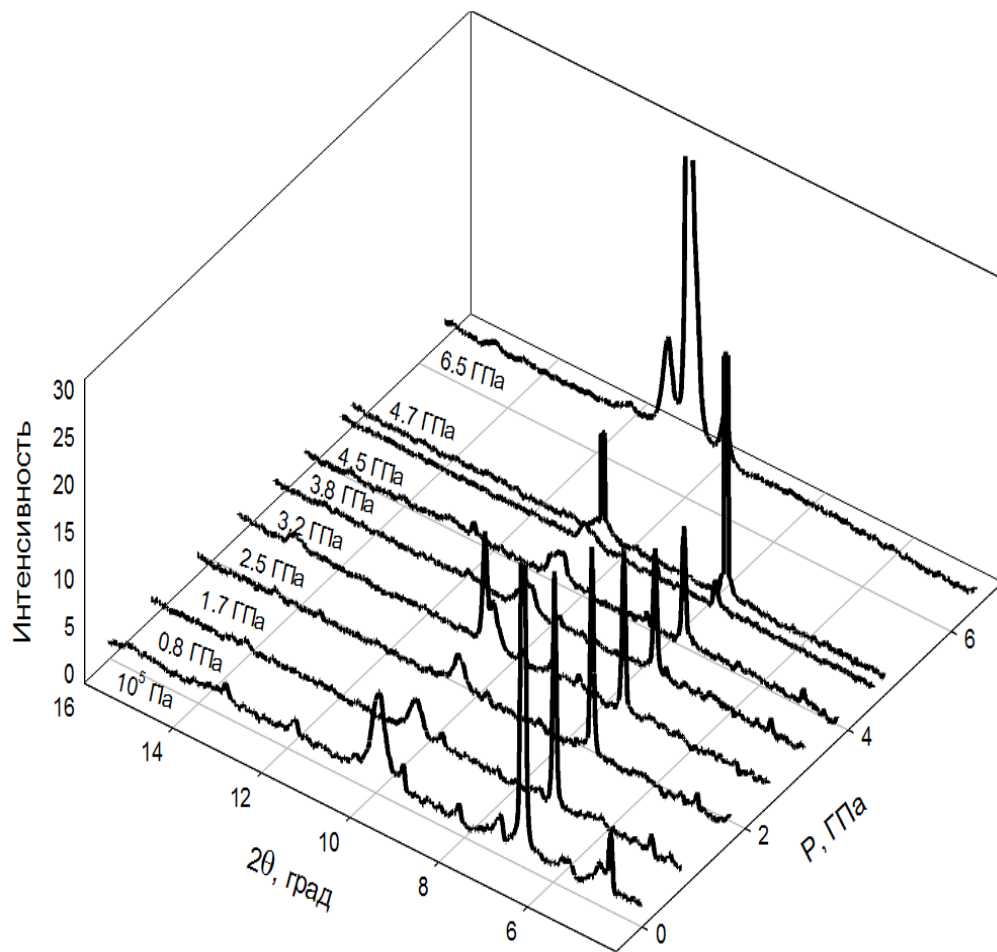
Схема ячейки высокого давления с алмазными наковальнями



Исследования проводились с использованием синхротронного излучения (СИ) на 4 канале ускорителя ВЭПП-3 ИЯФ СО РАН ($\lambda=0.3685\text{\AA}$).

Регистрация дифракционных сигналов от сжатого образца ТАТБ осуществлялась при помощи детектирующей системы на основе запоминающего экрана MAR345 фирмы MarResearch

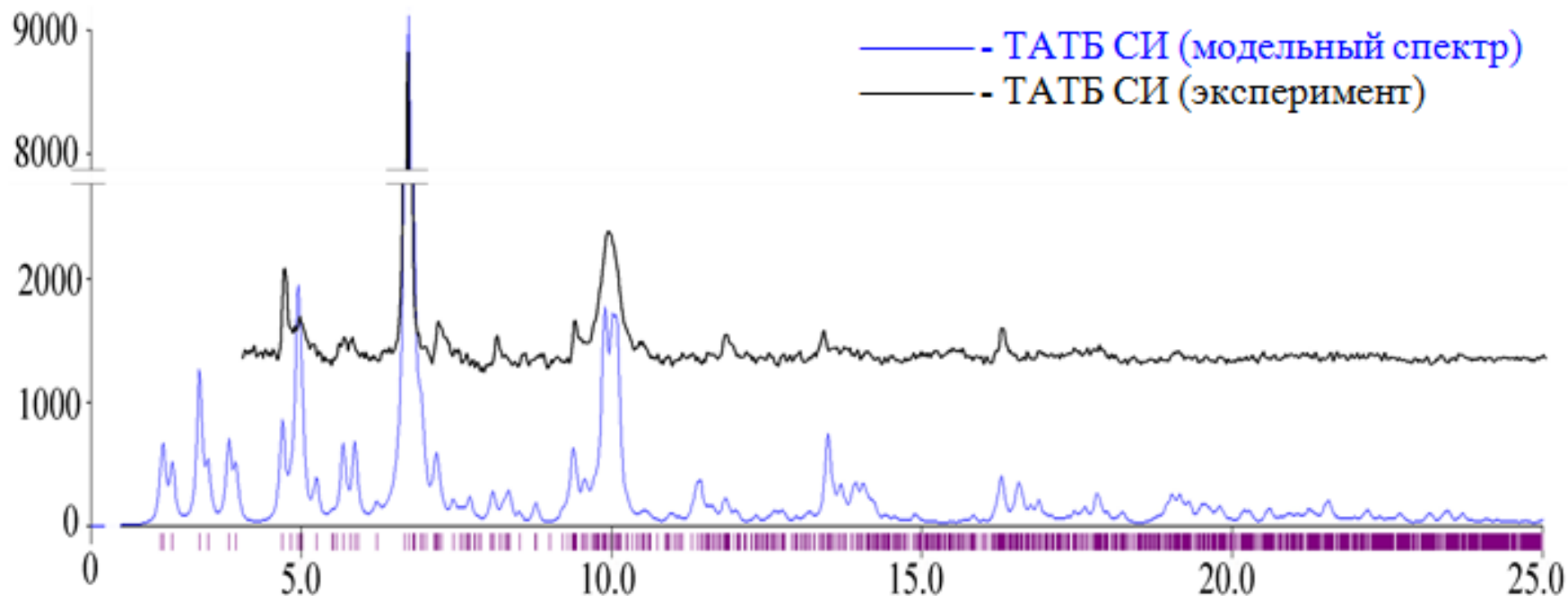
Дифрактограммы ТАТБ при сжатии в алмазных наковальнях



При атмосферном давлении регистрировалось до десяти дифракционных пиков, что вполне достаточно для анализа триклинной системы. Однако, с увеличением давления количество визуально различимых рефлексов существенно сокращалось.

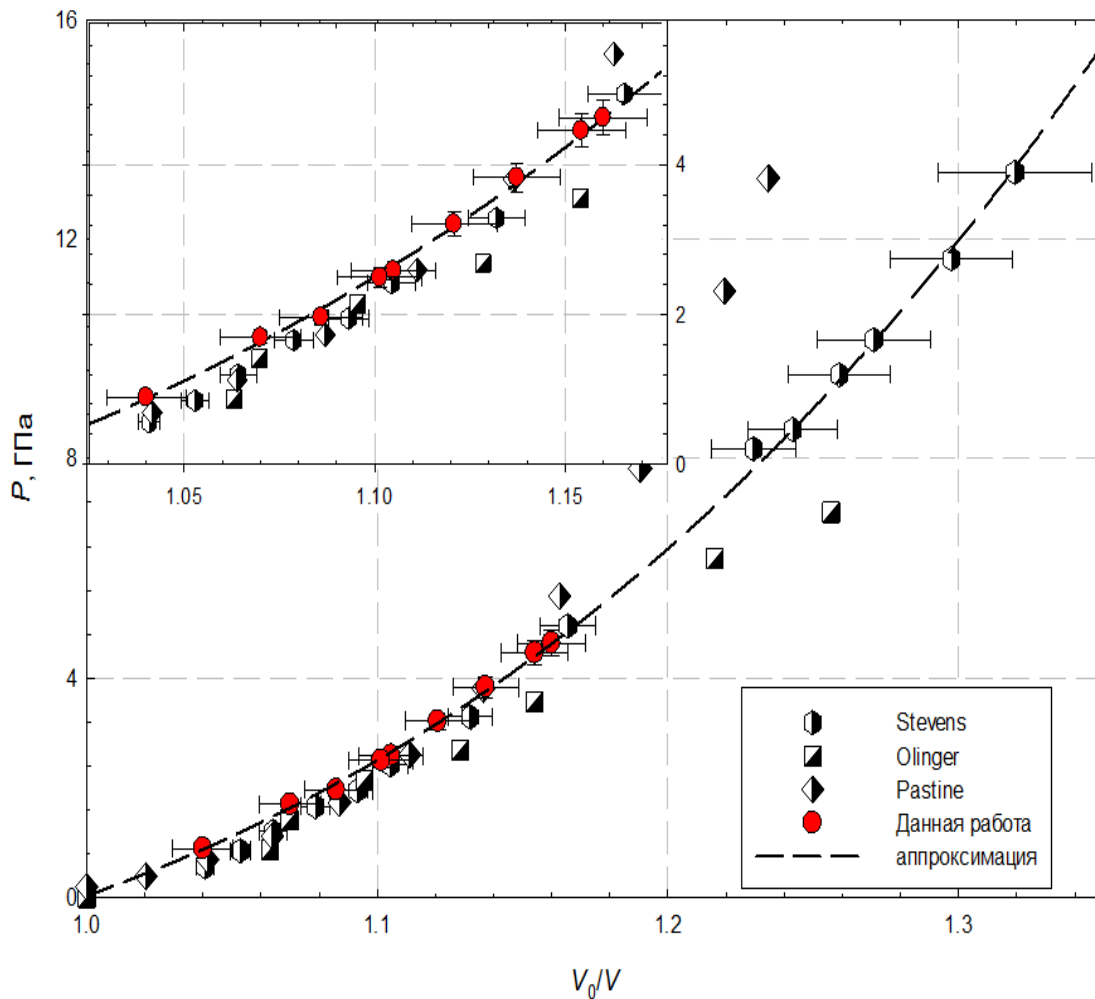
Съемку выполнила сотрудник ИГМ СО РАН А.Ю. Лихачева.

Экспериментальная и теоретическая рентгенограммы



В результате анализа дифракционных спектров были определены параметры элементарной ячейки ТАТБ.

Изотерма ТАТБ при температуре T=293K



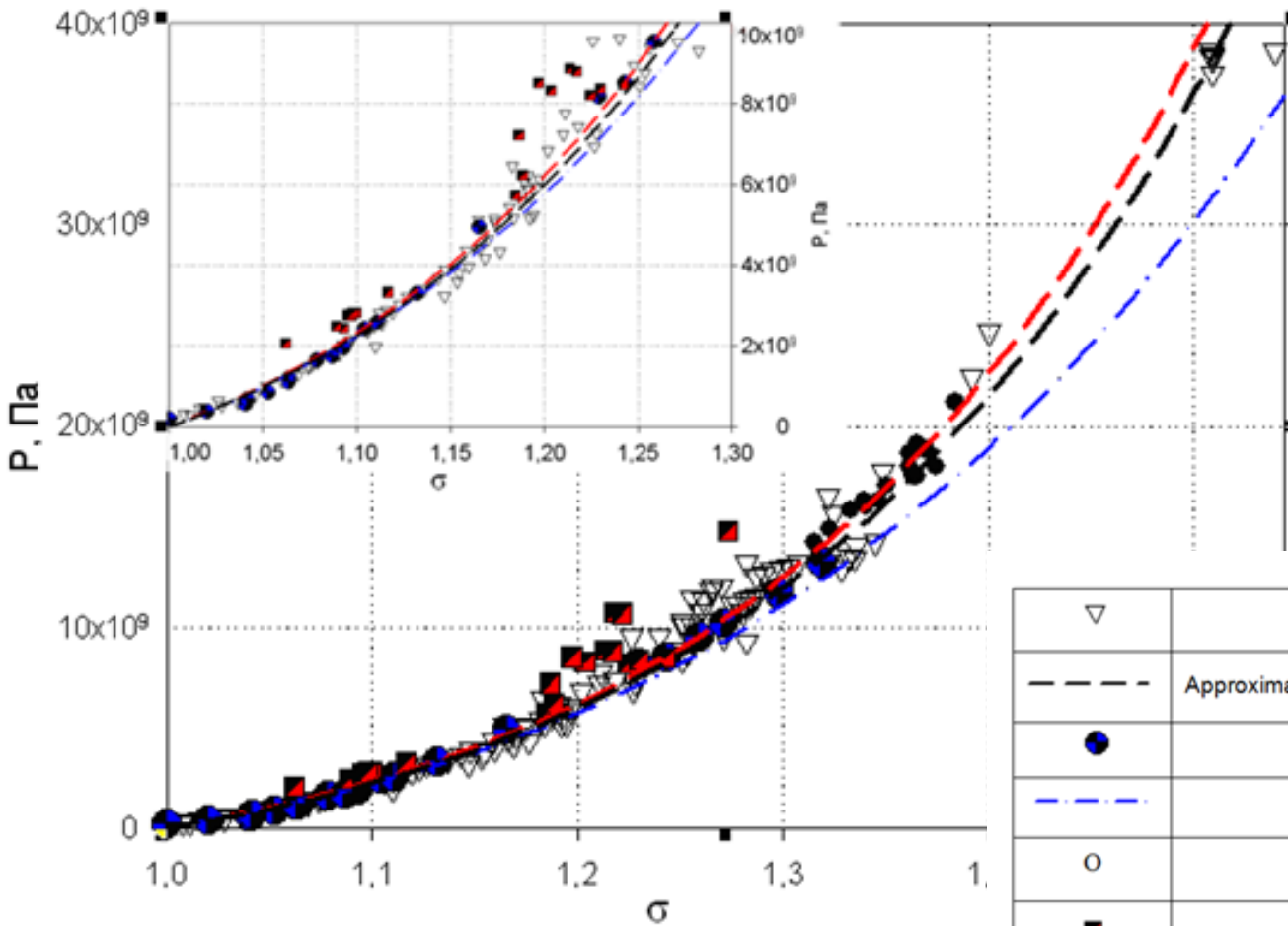
Давление складывается из потенциальной и тепловой составляющих

$$P(V, T) = P_X(V) + P_T(V, T)$$

Тепловой член учитывает начальную температуру проведения экспериментов. Потенциальная составляющая давления задавалась в виде, предложенном В.Ф. Куропатенко. Функция Грюнайзена описывалась приближением Ландау-Слейтера.

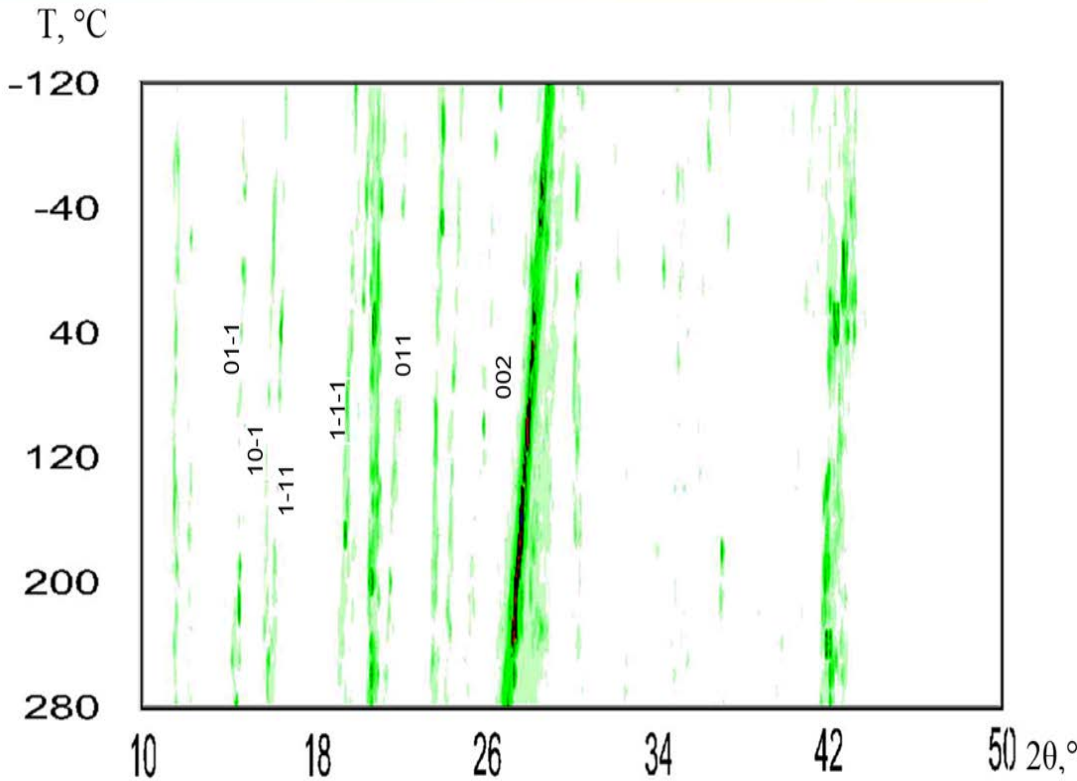
$$P(\delta) = -\rho_0 \left(\frac{\partial F}{\partial \delta} \right)_T = P_X(\delta) + \rho_0 \gamma(\delta) \delta \frac{R}{\mu} \left[\frac{9}{8} \theta + 3TD \left(\frac{\theta}{T} \right) \right]$$

Ударная адиабата ТАТБ

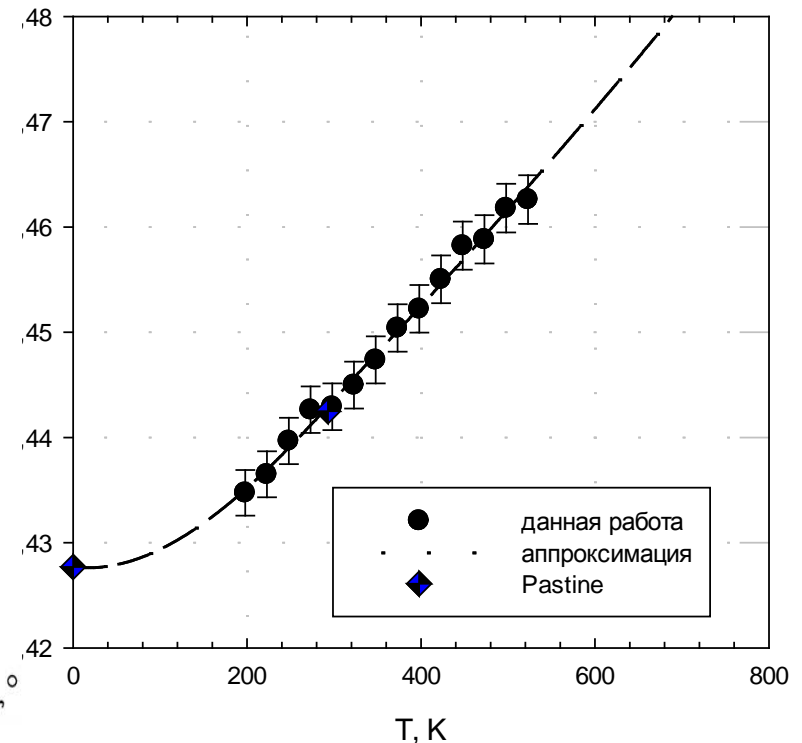


∇	ESM Hugoniot curve at $k=1\%$, data from [5]
---	Approximation of ESM Hugoniot curve based on the data from [5]
\bullet	ESM isotherm, data from [3]
- - -	Isotherm approximation
\circ	ESM isotherm, data from [4]
\blacksquare	ESM Hugoniot curve at $k=5\%$, data from [6]
- - -	ESM Hugoniot curve approximation at $k=5\%$
\bullet	ESM Hugoniot curve at $k=1\%$, data from [7]

Изобара ТАТБ при давлении 0.1 МПа



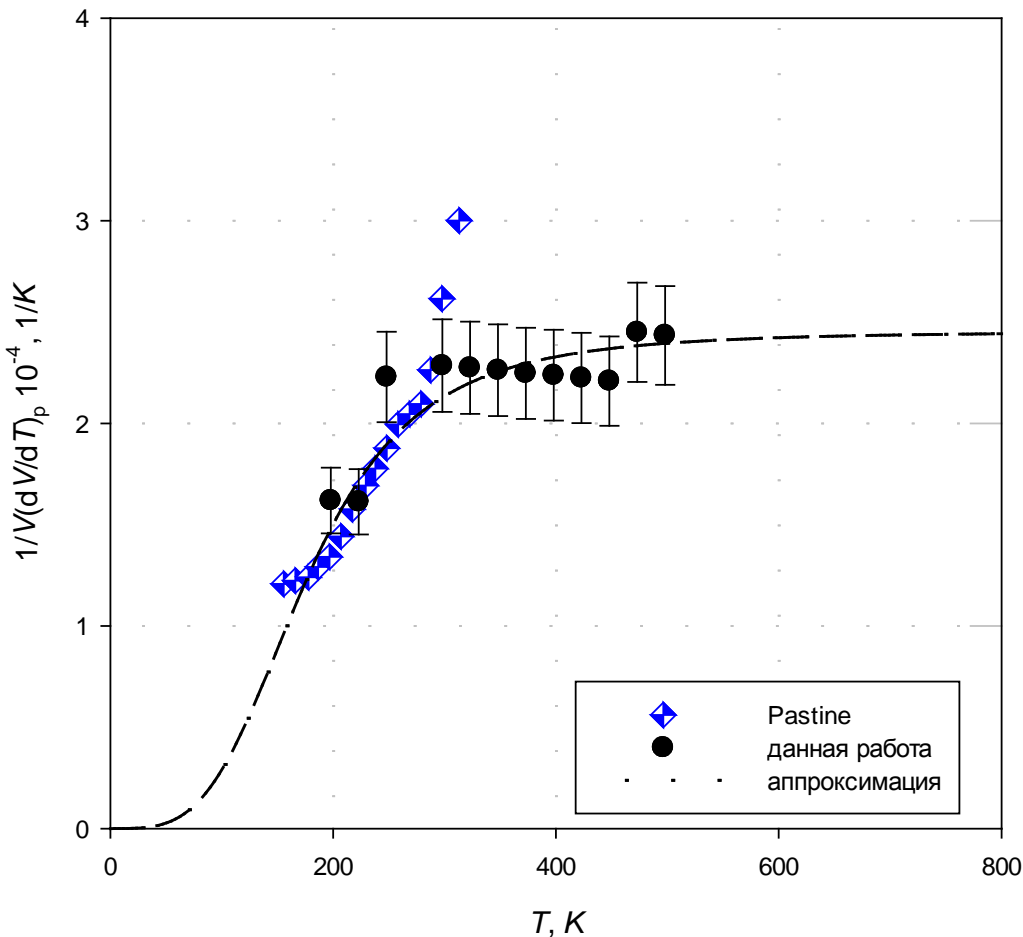
Картина изменения положения рефлексов ТАТБ при температурном воздействии



Изобара ТАТБ при давлении $P=10^5$ Па в диапазоне температур от 200 K до 530 K

Для уточнения тепловой компоненты уравнения состояния (1) были проведены эксперименты по изобарическому нагреву и охлаждению ВВ ТАТБ при давлении 0.1 МПа

Коэффициент объемного теплового расширения



На основе потенциала Гельмгольца может быть получено аналитическое выражение для производной

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \text{ а следовательно и для коэффициента}$$

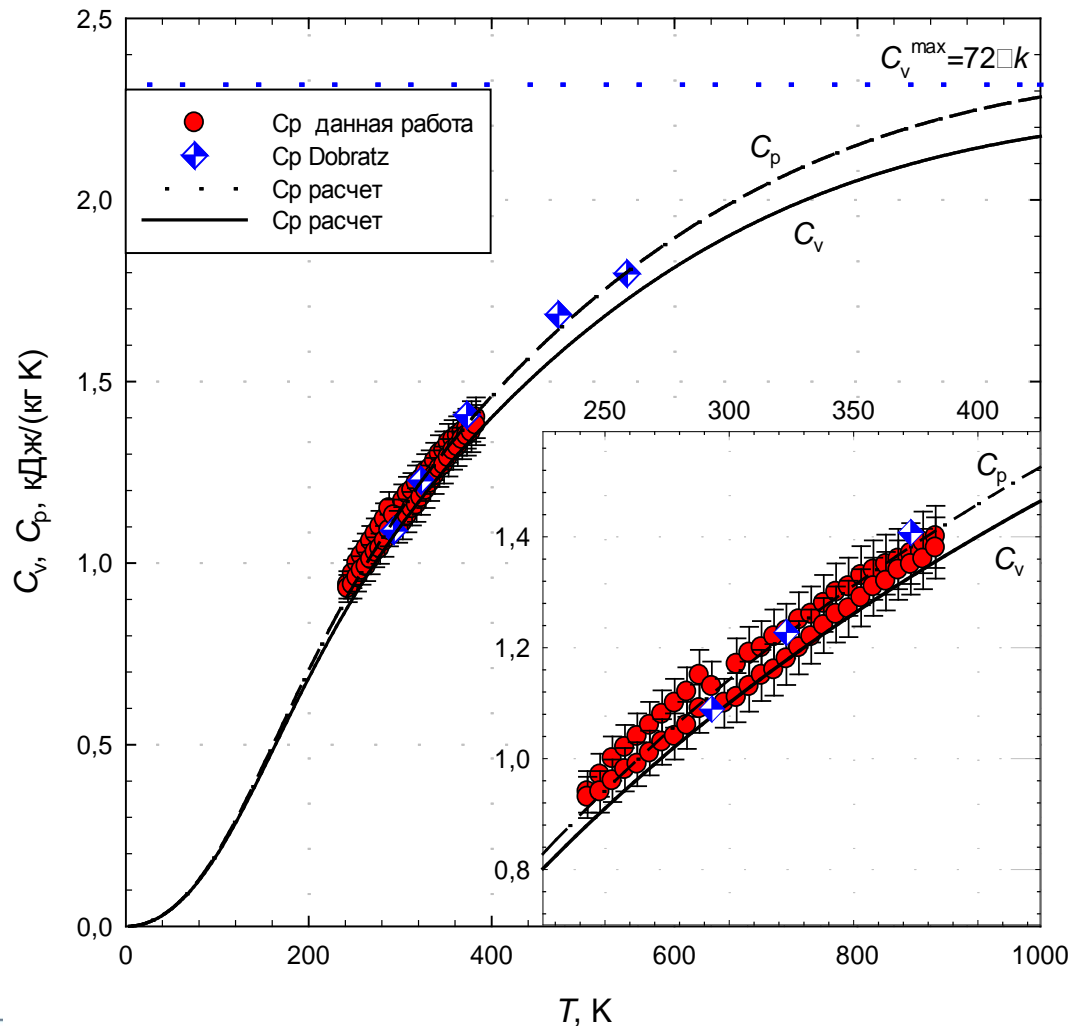
объемного теплового расширения VV

Для коэффициента теплового расширения можем записать:

$$\alpha = \delta \left(\frac{\partial \delta}{\partial T}\right)_p = -\delta \frac{(\partial P/\partial T)_\delta}{(\partial P/\partial \delta)_T}$$

$$\alpha = \frac{3R}{\mu} \frac{\rho_0 \gamma(\delta) \delta}{K_T} \left[4D \left(\frac{\theta}{T}\right) - \frac{3\theta/T}{e^{\theta/T} - 1} \right]$$

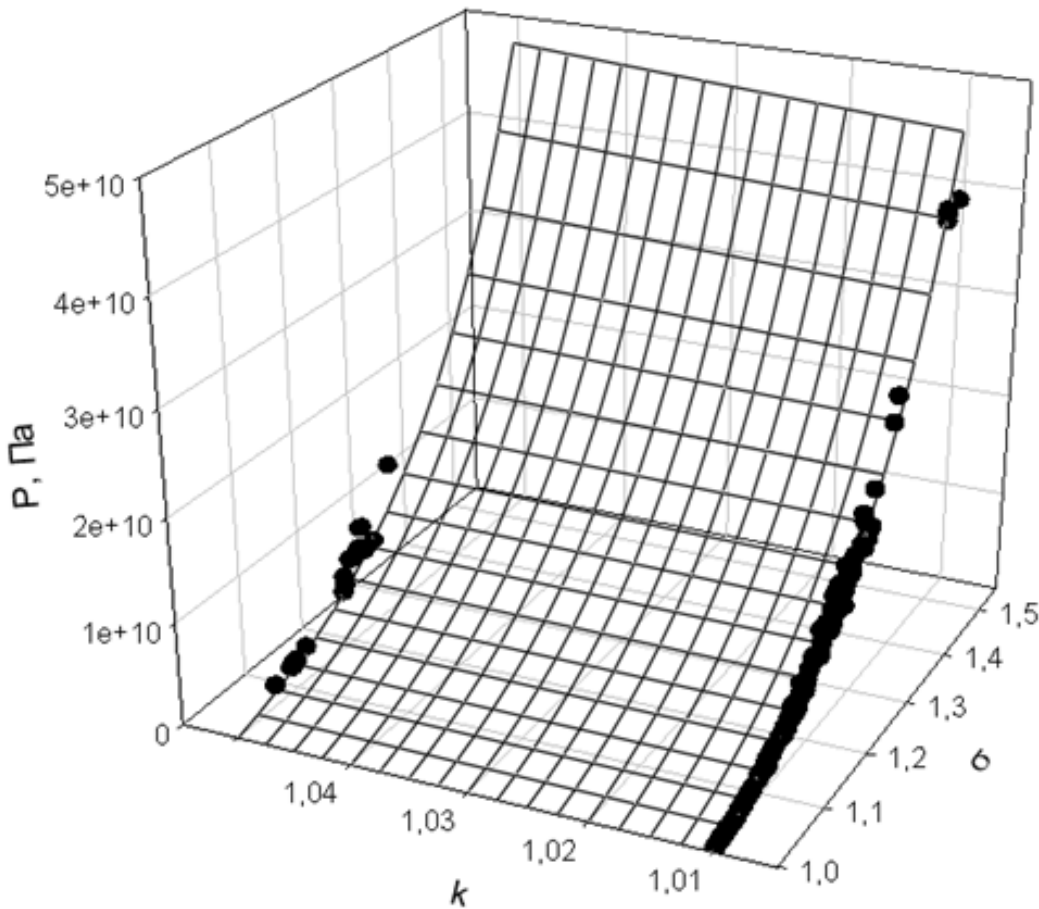
Теплоемкость ТАТБ






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

$$c_p = \frac{3R}{\mu} \left[4D\left(\frac{\theta}{T}\right) - \frac{3\theta/T}{e^{\theta/T} - 1} \right] (1 + \alpha\gamma(\delta)T)$$

Ударное сжатие пористого ТАТБ



	Approximating surface, equations (2)
	ESM shock compressibility at k=1% [5, 7]
	ESM shock compressibility at k=5% [6]

$$P = \frac{\rho_0 C_0^2}{n} * \frac{\sigma^n \left[h - \left(\frac{n+1}{n-1} \right) \right] + \sigma \frac{2n}{n-1} - (h+1)}{h - k\sigma}$$

Выводы

Получено полуэмпирическое уравнение состояния кристаллического взрывчатого вещества ТАТБ, хорошо описывающее статические эксперименты по изотермическому сжатию и динамические эксперименты по ударному сжатию.

Корректность уравнения состояния подтверждена хорошим описанием экспериментов по термическому расширению и определению теплоемкости для макроструктурных прессованных деталей из ВВ ТАТБ.

Уравнение состояния описывает данные по ударно-волновому сжатию пористых деталей из ВВ ТАТБ.