

Określanie składu chemicznego i parametrów termodynamicznych produktów przemiany wybuchowej na podstawie wyjściowego składu chemicznego materiałów wysokoenergetycznych

Andrzej Papliński

Wojskowa Akademia Techniczna, Wydział Mechatroniki, 00-080 Warszawa, ul. Kaliskiego 2
Andrzej.Papliński@wat.edu.pl

Streszczenie: W pracy przedstawiono metody wyznaczania stanu końcowego produktów przemiany wybuchowej na podstawie składu chemicznego wyjściowego materiału wybuchowego. Rozpatrzone zostały metody przybliżone i metody analityczne. Przedstawiono metodę opartą na wyznaczeniu stanów równowagowych zespołu reakcji chemicznych zachodzących w produktach przemiany. Podano przykładowe wyniki określenia parametrów detonacji mieszanin gazowych. Przedstawiono założenia metody opartej na minimalizacji potencjału termodynamicznego mieszaniny. Przedstawiono wyprowadzenie rozwiązującego układu równań, który stanowi podstawę określenia składu chemicznego i stanu termodynamicznego produktów przemiany wybuchowej.

Przedstawiono interpretację fizyczną równania stanu BKW, przeznaczonego do opisu nieidealnych właściwości substancji chemicznych w warunkach wysokich ciśnień i temperatur. Przedstawiono charakterystyki ważniejszych parametryzacji równania stanu BKW. Dokonano porównania przydatności rozpatrywanych parametryzacji równania stanu BKW do wyznaczania parametrów detonacyjnych poszczególnych grup materiałów wybuchowych.

1. Wstęp

Zdolność do wydzielenia energii jest podstawową właściwością materiału wysokoenergetycznego, która określa zarówno jego przydatność praktyczną, jak i kierunki prac nad metodami wytwarzania i badaniami parametrów [1-5]. Stąd, określenie wielkości efektu energetycznego, jaki jest związany z przemianą wybuchową, jest jednym z podstawowych zadań, w zakresie analizy i prognozowania właściwości materiałów wybuchowych (MW).

Określenie wielkości energii, jaka jest wydzielana podczas wybuchu, jest ściśle związane z rozpoznaniem procesów chemicznych, jakie zachodzą w czasie przemiany wybuchowej. Źródłem energii wydzielanej w czasie przemiany materiału wysokoenergetycznego jest przebudowa wiązań chemicznych wyjściowego materiału. W stanie wyjściowym, materiały wysokoenergetyczne znajdują się w stanie metastabilnej równowagi termodynamicznej. Wprowadzenie impulsu energetycznego (pobudzenie, inicjacja) zapoczątkowuje proces dezintegracji wyjściowej struktury molekularnej ośrodka.

W wyniku przereagowania powstają nowe substancje chemiczne, przy czym powstawanie wielu z nich związane jest z dodatnim efektem energetycznym. Dla poprawnego określenia bilansu energetycznego przemiany wybuchowej, niezbędne jest ściśle rozpoznanie składu chemicznego produktów przemiany. Ze względu na prawa podziału stanów energetycznych, obok substancji, których powstaniu towarzyszy dodatni efekt energetyczny, w mieszaninie reaktywnej powstają substancje, które przejmują część energii wydzielanej w czasie przemiany. Stężenia molowe poszczególnych produktów przemiany i związany z nimi rozdział energii związany jest ściśle ze stanem termodynamicznym mieszaniny, z wielkością ciśnienia, temperatury, gęstością masową mieszaniny.

Określenie efektu energetycznego przemiany materiału wysokoenergetycznego wymaga rozwiązania kompleksowego zadania, na które składa się jednocześnie wyznaczenie zarówno składu chemicznego jak

i stanu termodynamicznego produktów. W niektórych metodach oceny parametrów wybuchu i detonacji przyjmowane są założenia upraszczające, które pozwalają na uniknięcie pełnego procesu (cyklu) wyznaczania stanu oraz składu produktów wybuchu i detonacji. Metody przybliżone cechuje określona prostota a zarazem przejrzystość, w powiązaniu efektów wybuchu, jak prędkość detonacji, ciśnienie i inne parametry, ze składem chemicznym wyjściowego materiału wybuchowego. W punkcie 3 pracy, na wybranym przykładzie, przedstawiono możliwości, jakie związane są z wykorzystaniem metod przybliżonych.

Ze względu na złożoność zadania wyznaczenia końcowych parametrów wybuchu i detonacji, opracowywane są gotowe programy komputerowe, które w sposób niejako zautomatyzowany, pozwalają na wyznaczenie składu chemicznego i parametrów przemiany. Podstawą budowy programów komputerowych jest rozpoznanie charakterystyk termodynamicznych przemiany wybuchowej, określenie zależności pomiędzy składem chemicznym wyjściowego materiału wybuchowego a parametrami i składem produktów. Przedmiotem pracy jest przedstawienie zależności termodynamicznych związanych z zagadnieniem określania składu chemicznego i końcowego stanu produktów przemiany. W punkcie 4 przedstawiana jest metoda określania końcowego stanu produktów uwzględniająca pełen zestaw reakcji chemicznych zachodzących w mieszaninie jaką tworzą produkty wybuchu. Wyprowadzany jest rozwiązujący układ równań. Określone są obszary zastosowania metody. Przedstawiane są wyniki analizy parametrów detonacyjnych wybranych mieszanin gazowych.

W punkcie 5 przedstawiana jest metoda określania stanu produktów na podstawie minimalizacji potencjału chemicznego produktów przemiany wybuchowej. Wskazywane są elementy wspólne oraz stopień uogólnienia, jaki charakteryzuje metodę minimalizacji potencjału, w porównaniu z metodą wyznaczania stanów równowagowych reakcji zachodzących w produktach przemiany. Przedstawiane są ważniejsze etapy wyprowadzenia rozwiązującego układu równań, który w różnej formie i postaci, wykorzystywany jest w wielu metodach obliczeniowych i programach komputerowych.

W punkcie 5.4 przedstawiana jest metoda redukcji rozwiązującego układu równań. Zmniejszenie ilości równań zwiększa szybkość obliczeń, pozwala na uniknięcie przetwarzania i wykorzystywania równań, których współczynniki liczbowe znacznie różnią się między sobą, co do rzędów wielkości. Wykorzystanie zredukowanego układu równań pozwala na ściśle określanie stężeń molowych substancji, które w produktach przemiany występują w ilościach śladowych.

Określenie parametrów przemiany skondensowanych materiałów wybuchowych wymaga uwzględnienia nieidealnych właściwości substancji chemicznych w warunkach wysokich ciśnień i temperatur, jakie występują w produktach wybuchu. W punkcie 6 rozpatrzono równanie stanu BKW, które jest szeroko stosowane do opisu właściwości produktów przemiany wybuchowej oraz jest wykorzystywane w wielu systemach obliczeniowych. Przedstawiono interpretację właściwości równania stanu BKW, przytoczono charakterystyki ważniejszych parametryzacji równania BKW, jakie zostały opracowane w trakcie jego wykorzystywania do obliczeń parametrów detonacji skondensowanych materiałów wybuchowych. W punkcie 7 przedstawiono porównanie wyników obliczeń parametrów detonacji dla różnych grup materiałów wybuchowych. Rozpatrywana jest przydatność i dokładność poszczególnych parametryzacji BKW, do określania parametrów detonacji materiałów o danym typie składu chemicznego oraz określonym zakresie gęstości.

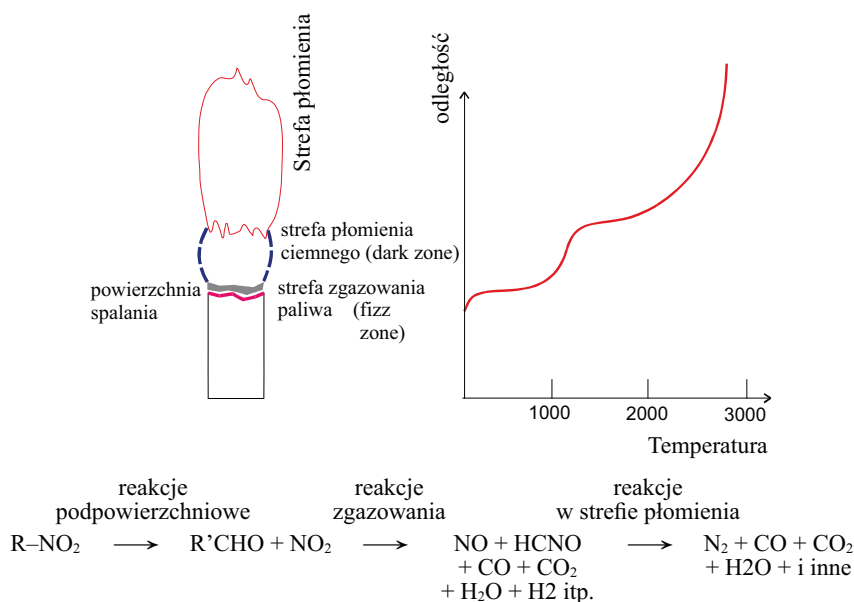
W punkcie 8 przedstawiono podsumowanie wyników pracy. W szczególności formułowane są uwagi, które mogą być przydatne przy poprawnym sformułowaniu i realizacji zadania określenia parametrów przemiany wybuchowej z wykorzystaniem obliczeń termodynamicznych.

2. Zagadnienie określania parametrów przemiany materiału wysokoenergetycznego na podstawie rozwiązania zadania o składzie chemicznym produktów przemiany

Ze względu na złożony charakter przemiany większości materiałów wysokoenergetycznych, proces ich przemiany ma charakter wieloetapowy. Proces rozkładu materiału wyjściowego i formowania się końcowego składu produktów ma charakter wielostopniowy, na poszczególnych etapach powstają produkty przejściowe, które w końcowym składzie produktów występują niekiedy w ilościach śladowych.

Zmiany składu chemicznego związane są z różnicami w stanie termodynamicznym poszczególnych stref przemiany materiału wysokoenergetycznego. Wykorzystanie analizy obliczeniowej powinno uwzględniać stan (etap) przemiany, do którego się odnosi.

Ilustracja wieloetapowości procesu przemiany materiału wysokoenergetycznego przedstawiona została na rys. 2.1. Pokazano wykres temperatury oraz, w sposób schematyczny, zaznaczone zostały poszczególne etapy kształtowania się końcowego składu produktów w strefie spalania materiału wysokoenergetycznego na bazie nitroestrów.



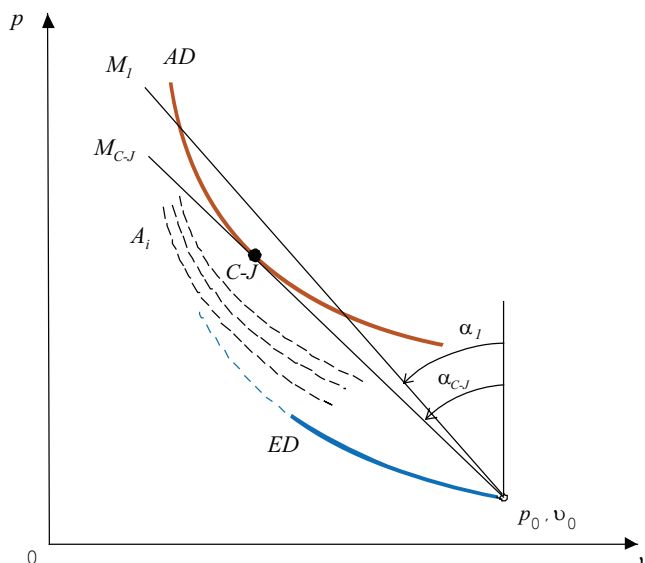
Rys. 2.1. Struktura strefy spalania i profil temperatury paliwa nitroestrowego. Prawdopodobne składy chemiczne substancji występujących w poszczególnych strefach spalania wg. [6]

Związki powstające w pierwszym okresie przereagowania materiału wysokoenergetycznego mają charakter fragmentów molekuł wyjściowego materiału, powstają rodniki i inne układy pierwiastków. Dopiero w dalszych etapach następuje kształtowanie się końcowego składu produktów.

Podstawowym obszarem do którego mogą być odniesione obliczenia termodynamiczne, jest w przypadku spalania końcowa strefa kształtowania się składu produktów spalania. Na wszystkich etapach pośrednich, procesy zachodzące w strefie płomienia mają charakter nierównowagowy. Obliczenia termodynamiczne mogą być wykorzystywane do oceny stanów wewnątrz strefy płomienia przy uwzględnieniu ich nieadiabatyczności, np. uwzględnienia wielkości wymiany energii z otoczeniem, która zachodzi w wyniku konwekcji.

Proces przemiany detonacyjnej charakteryzuje się znaczącymi różnicami, w ogólnym obrazie przemiany, w porównaniu z procesem spalania. Zgodnie z obrazem przebiegu detonacji opisywanym przez model Zeldowicza-Neumana-Döringa, który jest potwierdzany wieloma wynikami rejestracji doświadczalnych, realizacja procesu detonacyjnego następuje poprzez przejście przez szereg stanów adiabatycznych [1-5].

Wzajemny układ adiabat wyjściowego materiału wysokoenergetycznego, adiabat stanów pośrednich oraz wynikowej adiabaty produktów wybuchu przedstawiony został na rys. 2.2.



Rys. 2.2. Interpretacja przemiany detonacyjnej materiału wysokoenergetycznego na płaszczyźnie fazowej (p, v)

Przemiana detonacyjna charakteryzuje się dużymi zmianami ciśnienia, w poszczególnych podobszarach strefy detonacyjnej. W typowych skondensowanych materiałach wybuchowych osiągnięte ciśnienie w strefie detonacji jest rzędu 100 000 – 400 000 atmosfer. Ze względu na intensywność obciążenia, adiabata uderzeniowa wyjściowego materiału realizuje się tylko częściowo (krzywa ED na rys. 2.2). Wytworzenie wysokich ciśnień i związany z tym wzrost temperatury powodują dezintegrację wyjściowego materiału wysokoenergetycznego. Powstająca mieszanina molekuł wyjściowego materiału, rodników i produktów przejściowych ma inne cechy niż wyjściowy materiał. Adiabaty stanów pośrednich zaznaczone zostały na rys. 2.2 liniami przerywanymi. Czynionych jest wiele prób opisu również właściwości produktów przemiany detonacyjnej na etapie stanów pośrednich. Jednakże, w pełni poprawne wykorzystanie metody obliczeń termodynamicznych, może się odnosić tylko do stanu końcowego przemiany detonacyjnej.

Stacjonarny punkt przemiany detonacyjnej (AD) określany jest jako stan (por. [1-3]), który odpowiada styczności prostej Michelsona-Rayleigha do adiabaty detonacyjnej.

Zgodnie z hipotezą Chapmana-Jougueta jest to punkt soniczny, w którym suma prędkości dźwięku (c) i prędkości masowej produktów przemiany (u) równa jest prędkości przemieszczania się przemiany detonacyjnej (D) w materiale wysokoenergetycznym

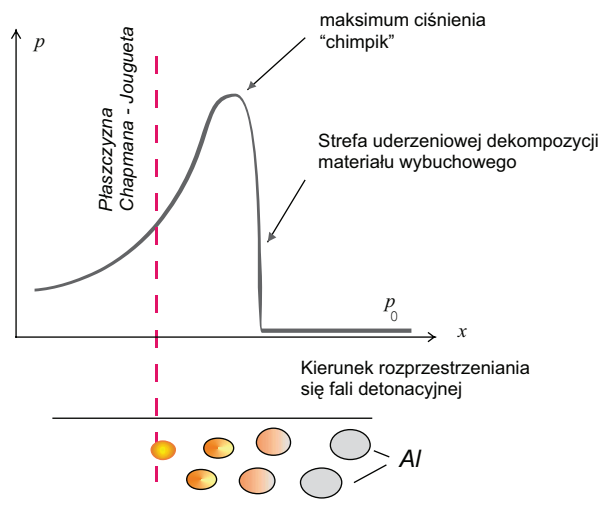
$$D_{C-J} = u_{C-J} + c_{C-J} \quad (2.1)$$

Wprowadzenie zależności (2.1) (lub związku jej równoważnemu), określa postać warunku fizycznego (por. punkt 5.2) dla którego wyznaczane jest zadanie określenia składu chemicznego produktów detonacji.

Rozwiązanie zadania o wyznaczeniu składu chemicznego i stanu termodynamicznego produktów detonacji na podstawie zależności (2.1) (lub jej równoważnej, por. wzór (5.13)), jest w pełni poprawne w przypadku ośrodków, w których następuje pełne przereagowanie materiału wysokoenergetycznego w strefie detonacji. Dotyczy to zwłaszcza materiałów o jednorodnej strukturze fizycznej, jak np. materiał przedstawiany na rys. 2.1. W takim przypadku, na czole fali detonacyjnej dochodzi do równomiernej aktywacji poszczególnych molekuł ośrodka a następnie, w wyniku przereagowania, następuje kształtowanie się produktów przemiany, których stan opisywany jest adiabatą detonacyjną.

Wiele ośrodków wybuchowych, zwłaszcza przeznaczonych do zastosowań przemysłowych, sporządzanych jest

w postaci mieszanin heterogenicznych. W tym przypadku, proces aktywacji i przereagowania poszczególnych składników zachodzi z różnymi szybkościami. Przykładem w tym zakresie są materiały wybuchowe zawierające w swoim składzie proszki aluminium [5, 7]. Na rys. 2.3 przedstawiony został schemat przemian zachodzących w strefie detonacji materiału wybuchowego zawierającego cząstki aluminium.



Rys. 2.3. Elementy struktury strefy detonacji materiału wybuchowego zawierającego cząstki aluminium

W przedstawionym na rys. 2.3 przypadku, fala detonacyjna przemieszcza się w kierunku od lewej do prawej strony. Na czole fali detonacyjnej występuje intensywny wzrost ciśnienia. Na rysunku zaznaczone zostało maksimum ciśnienia, zwane niekiedy w literaturze "chimpikiem", jakie występuje w strefie reakcji chemicznych, pomiędzy czołem fali detonacyjnej a obszarem w którym ustalają się parametry stacjonarnej detonacji (płaszczyzna Chapmana-Jougueta).

Na rys. 2.3, w sposób symboliczny, zaznaczone zostało również tempo przereagowania materiału zawartego w ziarnach proszku aluminiowego. Szybkość przereagowania ziaren podlega innym prawom, niż zasady określające mechanizmy aktywacji i rozpadu molekuł, oraz procesy kształtowania się końcowego składu mieszaniny reaktywnej, jaki powstaje w strefie detonacji. W procesie przereagowania ziaren aluminium występują limitujące czynniki, jak szybkość transportu ciepła w głąb ziarna, odprowadzenie powstającego tlenu aluminium, szybkość dopływu tlenu. W wielu badaniach doświadczalnych (których przegląd wykracza poza ramy przedstawianej pracy), obserwowana prędkość detonacji odpowiada niepełnemu przereagowaniu proszku aluminium, w obszarze pomiędzy czołem fali a płaszczyzną Chapmana-Jougueta.

Możliwość niepełnego przereagowania części składników materiału wysokoenergetycznego powinna być zawsze brana pod uwagę, przy wyborze metodyki analizy i szacowania parametrów przemiany detonacyjnej. Inny jeszcze efekt, który należy mieć na uwadze przed przystąpieniem do oceny parametrów detonacji na podstawie analizy potencjalnego składu produktów detonacji, jest związany ze zjawiskiem nieidealnej detonacji.

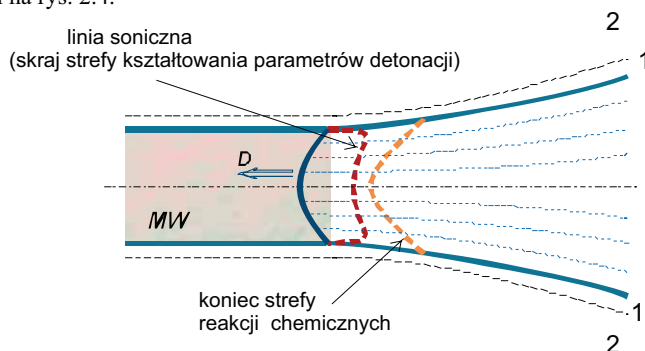
W każdym przypadku, w obszarze brzegowym, na skraju ładunku MW, następuje zaburzenie mechanizmów kształtowania się fali detonacyjnej, powstające w wyniku oddziaływań zewnętrznych. Niskie ciśnienia panujące w ośrodku przylegającym do ładunku MW powodują powstawanie fal odciążenia, które z kolei powodują obniżenie ciśnienia (parametrów temperatury) w produktach detonacji. W rezultacie, w strefie przybrzeżnej, do opisu stanu produktów detonacji nie można wykorzystywać zależności występujących na adiabadie detonacyjnej AD (rys. 2.2).

Dla wielu skondensowanych materiałów wybuchowych, jak trotyl, pentryt, heksogen i inne, strefa detonacji jest bardzo wąska, rzędu jednego – kilku milimetrów. Ze względu na to, że detonacja rozprzestrzenia się z prędkością znacznie przewyższającą prędkość dźwięku, miara (głębokość) obszaru wpływu fal odciążenia, które

rozprzestrzeniają się z prędkościami małych zaburzeń, będzie mniejsza od drogi, jaką przebywa fala detonacyjna w jednostce czasu. Stąd, interpretacja parametrów fali detonacyjnej przedstawiona na rys. 2.2 jest słuszna dla bardzo szerokiej grupy materiałów wybuchowych jak również, w przypadku detonacji gazowych.

Wpływ bocznych fal odciążenia na parametry i strukturę fali detonacyjnej formującej się w cylindrycznych ładunkach wybuchowych jest natomiast widoczny w przypadku materiałów wybuchowych o niejednorodnej strukturze fizycznej, zawierających ziarna, granule, pęcherzyki gazowe i inne niejednorodności materiałowe. Podobnie jak w przypadku MW zawierających domieszki proszków metali, strefa detonacji ulega wtedy znacznemu wydłużeniu. Powstają wówczas warunki zaznaczenia się wpływu bocznych fal odciążenia na parametry i strukturę fali detonacyjnej, w całym przekroju ładunku.

Schemat przepływu w obszarze fali detonacyjnej dla ładunku w którym rozwija się detonacja nieidealna przedstawiony został na rys. 2.4.



Rys. 2.4. Struktura strefy przemiany detonacji nieidealnej

Obniżenie parametrów (ciśnienie, temperatura) w strefie detonacji powoduje wydłużenie czasu pełnego przereagowania materiału i uformowania się końcowego stanu składu produktów przemiany. Odpowiednio do składu chemicznego i właściwości fizykochemicznych (wielkość i charakterystyki ziaren, granul, itp.) MW kształtuje się proces przereagowania mieszaniny wybuchowej. W obszarze rozlotu produktów przemiany można wskazać punkty (powierzchnię), w których zachodzi warunek $u + c = D$. W przypadku materiałów o złożonej strukturze fizycznej, warunek $u + c = D$ nie będzie się pokrywał z miejscem zakończenia przemian chemicznych. Powierzchnia soniczna nie będzie wówczas odpowiadać pełnej adiabacie detonacyjnej. Miejsce geometryczne punktów sonicznych, tak jak to zostało zaznaczone na rys. 2.4, staje się wówczas tylko jedną z charakterystyk (właściwości) przepływu, przestaje być natomiast związane z obszarem zakończenia reakcji chemicznych.

Wzajemny układ powierzchni pełnego przereagowania oraz powierzchni sonicznej są ściśle związane z właściwościami otaczającego ośrodka. Na rys. 2.4 zaznaczone zostały, w sposób schematyczny, konfiguracje materiałne jakie mogą występować w otoczeniu detonującego ładunku materiału wybuchowego. Symbolem „I” oznaczone zostało bezpośrednie otoczenie ładunku MW (warstwa powietrza w przypadku wybuchu w otworze strzałowym, obudowa, pojemnik – w innych przypadkach). Zwłaszcza właściwości bliskiego otoczenia ładunku, jak umieszczenie ładunku w obudowie tekturowej, polietylenowej czy rurze stalowej, wywierają bezpośredni wpływ na konfigurację parametrów fali detonacyjnej, na wzajemny układ strefy pełnego przereagowania oraz powierzchni sonicznej. Możliwa jest sytuacja, że w przypadku masywnej obudowy (np. rura stalowa), prędkość detonacji przestaje zależeć od średnicy ładunku. Detonacja rozwija się wówczas w reżimie idealnym. Natomiast umieszczenie tego samego ładunku w obudowie papierowej, prowadzi do wystąpienia efektów detonacji nieidealnej.

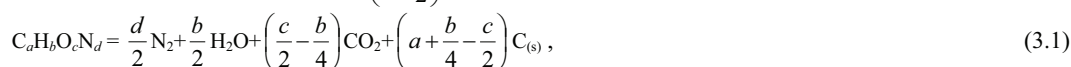
Ocena warunków w których przebiega przemiana, poprawne sformułowanie związków termodynamicznych, jakie powinny spełniać produkty przemiany, jest niezbędnym etapem, który powinien poprzedzać wykorzystanie metod określania parametrów detonacji i wybuchu na podstawie analizy potencjalnego składu chemicznego i parametrów termodynamicznych przemiany.

3. Metody przybliżone oceny parametrów detonacji

Jedną ze starszych metod przybliżonego określania parametrów detonacji jest metodyka opracowana przez Kamleta i współpracowników [8-10]. Metoda Kamleta odnosi się do materiałów o ogólnym składzie $C_aH_bO_cN_d$. Należy zwrócić uwagę, że w przypadku materiałów o w miarę zrównoważonym bilansie tlenowym, reakcje zachodzące w czasie przemiany mają podobny przebieg. Stąd, w rozwijanych metodach przybliżonych, wiele czynników wpływających na wartość parametrów detonacji, może być wyrażonych za pomocą współczynników liczbowych, wspólnych dla całej rozpatrywanej grupy materiałowej.

Pierwszym krokiem rozpatrywanej metody przybliżonej jest założenie przybliżonego schematu rozkładu materiału wybuchowego. Wynikiem przyjęcia równania rozkładu jest określenie ilości moli gazowych produktów przemiany (N) oraz wyznaczenie średniej masy molowej produktów przemiany (M). W tym zakresie, metoda Kamleta dopuszcza określoną dowolność, w pracach [8-10] rozpatrywane są różne sposoby określania wartości N i M, na podstawie założonych równań rozkładu.

W przykładzie liczbowym przedstawianym poniżej rozpatrujemy przypadek, gdy wartości N i M wyznaczone są za pomocą równia rozkładu zapisanego wg. schematu H_2O-CO_2 , co odpowiada zasadzie maksymalnego wydzielenia ciepła Berthelota. W tej metodzie przyjmujemy, że dostępny wodór utleniony zostaje do H_2O , po czym pozostała reszta tlenu, w ilości $\left(c - \frac{b}{2}\right)$, zużyta zostaje do wytworzenia dwutlenku węgla



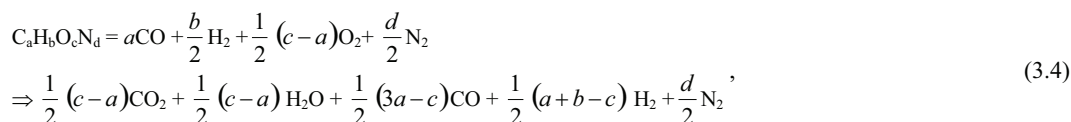
Symbolem $C_{(s)}$ oznaczony został węgiel, który nie wchodzi w reakcje i wytrąca się w postaci pierwiastkowej. Przyjmując równanie rozkładu materiału wysokoenergetycznego w postaci (3.1), ilość moli gazowych produktów przemiany oraz średnią masę molową wyznaczyć można z zależności

$$N = \frac{\frac{d}{2} + \frac{b}{2} + \left(\frac{c-b}{2} - \frac{b}{4}\right) + \left(a + \frac{b}{4} - \frac{c}{2}\right)}{12a + b + 16c + 14d} = \frac{b + 2c + 2d}{48a + 4b + 64c + 56d}, \quad [N] = \frac{\text{mol}}{\text{g}}, \quad (3.2)$$

oraz

$$M = \frac{\frac{d}{2} \cdot 26 + \frac{b}{2} \cdot 18 + \left(\frac{c-b}{2} - \frac{b}{4}\right) \cdot 44}{\frac{d}{2} + \frac{b}{2} + \left(\frac{c-b}{2} - \frac{b}{4}\right)} = \frac{56d - 8b + 88c}{b + 2c + 2d}, \quad [M] = \frac{\text{g}}{\text{mol PD}}, \quad (3.3)$$

Rozpatrując równanie rozkładu (3.1) możemy zauważyć, że jest ono zapisywane z dużym uproszczeniem. W szczególności, w realnej mieszaninie reaktywnej, jaka tworzą produkty przemiany, nigdy nie powstaje sytuacja, gdy węgiel przereagowuje tworząc tylko CO_2 i $C_{(s)}$. Zawsze powstaje również określona ilość tlenu węgla CO, którego stężenie zależy od parametrów termodynamicznych jakie panują w mieszaninie (wielkość temperatury, ciśnienia). Stosowane są różne metody uściślenia równania rozkładu. W metodzie Mallarda-Le Chatelier'a przyjmuje się, że tlen zawarty w mieszaninie w pierwszej kolejności utlenia węgiel do CO, a następnie, pozostała ilość tlenu jest równomiernie dzielona pomiędzy H_2 i CO, powodując utlenienie tych substancji odpowiednio do H_2O i CO_2



Jak widać, w tym przypadku, uwzględniana jest możliwość wystąpienia w produktach niezwiązanego wodoru H_2 (co dla wielu MW jest obserwowane przy ścisłym określeniu składu chemicznego produktów).

Jeżeli przyjmie się zasadę o pełnym przereagowaniu wodoru z wytworzeniem H_2O , odnośnie pozostającego

tleny może być przyjęte założenie o jego równomiernym podziale, pomiędzy CO i CO₂

$$\begin{aligned} C_aH_bO_cN_d &= \frac{b}{2}H_2O + aCO + \frac{1}{2}\left(c - \frac{b}{2} - a\right)O + \frac{d}{2}N_2 \\ \Rightarrow \frac{b}{2}H_2O + \left(c - a - \frac{b}{2}\right)CO_2 + \left(2a + \frac{b}{2} - c\right)CO + \frac{d}{2}N_2 \end{aligned} \quad (3.5)$$

Niezależnie od sposobu określenia współczynników N i M, trzeci parametr metody Kamleta Q, który charakteryzuje energetyczne aspekty właściwości przemiany detonacyjnej. Parametr Q określany jest z zależności

$$Q = \frac{28,9 \cdot b + 47,0 \cdot \left(c - \frac{b}{2}\right) + \Delta_f H(T^0)}{(12a + b + 16c + 14d) \cdot 0,001}, \quad (3.6)$$

gdzie: $\Delta_f H(T_0)$ - entalpia tworzenia w temperaturze otoczenia T_0 .

Jak widać z postaci wzoru (3.6), wartość parametru Q nie jest w sposób bezpośredni związana z wartościami parametrów N i M, które charakteryzują skład chemiczny produktów. W sposób ujednoczony, wartość parametru Q odnoszona jest do zawartości, węgla, wodoru i tlenu w jednostce masy rozpatrywanego materiału wybuchowego. Wielkość entalpii tworzenia $\Delta_f H(T_0)$ podawać należy w kcal/mol MW.

Na podstawie wartości parametrów N, M i Q charakteryzujących dany materiał wybuchowy, obliczany jest „współczynnik detonacyjny” φ

$$\varphi = N \cdot M^{1/2} \cdot Q^{1/2}, \quad (3.7)$$

Prędkość detonacji D oraz ciśnienie w punkcie Chapmana-Jougueta wyznaczane są z zależności

$$D = 1,01(1 + 1,30 \rho_0) \cdot \varphi^{1/2}, \quad (3.8)$$

$$p_{C-J} = 15,58 \cdot \rho_0^2 \cdot \varphi, \quad (3.9)$$

gdzie: ρ_0 – gęstość materiału wybuchowego (g/cm³). Ciśnienie otrzymywane jest w kilobarach a prędkość detonacji w km/s.

W celu ilustracji metody, przedstawiono poniżej wyniki określenia parametrów detonacji wybranych materiałów wybuchowych, przy wykorzystaniu metody Kamleta.

W tabelach 3.1 i 3.2 przedstawione zostały odpowiednio wartości parametrów wynikające ze składu chemicznego badanych materiałów oraz wpływ gęstości masowej na dokładność wyznaczenia parametrów detonacyjnych za pomocą rozpatrywanej metody przybliżonej.

Tabela 3.1. Określanie charakterystyk wynikających ze składu chemicznego materiału wybuchowego

Materiał wybuchowy	Skład chemiczny				N mol/g	M g/mol	$\Delta_f H(T_0)$ kcal/mol	B_T %
	a	b	c	d				
Pentryt	5	8	12	4	0,0316	30,40	125	-10,12
Trotyl	7	5	6	3	0,0253	28,5217	10	-73,97
Heksogen	3	6	6	6	0,0338	27,20	-14,7	-21,61

Tabela 3.2. Określanie parametrów detonacji za pomocą metody przybliżonej Kamleta

Materiał wybuchowy	Gęstość	N_{obl}	$\frac{N - N_{obl}}{N_{obl}}$	P	D	p_{eksp}	D_{eksp}
	g/cm ³	mol/g	%	kbar	m/s	kbar	m/s
Pentryt	1,770	0,0318	-0,48	333	8703	335	8600
	1,500	0,0326	-2,93	234	7778	220	7450
	1,260	0,0331	-4,40	168	6955	140	6540
	0,880	0,0349	-9,40	82	5653	62	5100
Trotyl	1,640	0,0257	-1,44	206	7008	210	6950
	1,000	0,0293	-13,59	76	5146	66	5100
Heksogen	1,780	0,0342	-1,22	335	8717	340	8700
	1,660	0,0345	-2,08	291	8306	---	8270
	1,000	0,0401	-13,7	106	6050	104	6000

Symbolem B_T oznaczona została wartość bilansu tlenowego (tabela 3.1). W celu zilustrowania właściwości metody, w tabeli 3.2 zamieszczona została również ilość moli gazowych produktów detonacji otrzymana z dokładnych obliczeń (N_{obl}).

Jak widać z tabeli 3.2, pomimo przyjęcia bardzo uproszczonego równania rozkładu wybuchowego, dla wielu MW, również o zróżnicowanym bilansie tlenowym, uzyskać można bardzo dobrą zgodność oszacowań przybliżonych z danymi eksperymentalnymi. We wszystkich przypadkach, dokładność metody maleje wraz ze spadkiem wielkości gęstości MW. Związane jest to niewątpliwie z nieścisłościami powstającymi przy przybliżonym określaniu składu chemicznego produktów. Również wartość parametru Q powinna być modyfikowana tak, aby uwzględnić wpływ zamiany zawartości i występowanie poszczególnych substancji (CO , H_2 , OH , NO i inne) w składzie produktów przemiany.

Podjęcie szerszego omówienia zagadnienia szacowania parametrów przemiany detonacyjnej za pomocą metod przybliżonych (np. [11-13]), wykracza poza ramy przedstawianej pracy. Na podstawie charakteru przedstawianej powyżej metody przybliżonej, oraz uwzględniając właściwości metod ścisłych pokazanych poniżej, można wskazać następujące wspólne elementy (etapy), jakie są charakterystyczne dla wszystkich metod wyznaczania stanu produktów przemiany na podstawie składu chemicznego i stanu termodynamicznego wyjściowego MW. W szczególności, można wyodrębnić:

- (A) *Określenie składu chemicznego produktów* (metodą przybliżoną lub poprzez analizę zależności algebraicznych, jakie zachodzą pomiędzy wartościami stężeń molowych poszczególnych składników);
- (B) *Przypisanie właściwości energetycznych produktom przemiany*. W metodzie przybliżonej poprzez określenie wartości współczynnika Q , w metodach ścisłych poprzez określenie, na podstawie tablic termodynamicznych, wartości energii wewnętrznej, entalpii i entropii odpowiadających danej temperaturze mieszaniny;
- (C) *Określenie zależności fizycznych, jakie mają charakteryzować stan produktów przemiany*. W metodzie przybliżonej, są to empiryczne zależności (3.8), (3.9). W metodach ścisłych, odpowiednikiem tych wzorów jest podanie zależności, jakie powinny spełniać produkty detonacji, wybuchu lub spalania. Ogólne zagadnienia interpretacji końcowego stanu fizycznego produktów przemiany przedstawione zostały w punkcie 2. Poprawne sformułowanie odpowiednich zależności, jakie powinny zachodzić pomiędzy parametrami termodynamicznymi produktów przemiany jest niezbędnym etapem, który powinien poprzedzać proces ilościowego określania stężeń poszczególnych substancji, jakie składają się na produkty przemiany danego materiału wysokoenergetycznego.

4. Określanie parametrów wybuchu i detonacji na podstawie analizy stanów równowagowych reakcji chemicznych zachodzących w produktach przemiany

4.1. Reakcje chemiczne i stałe równowagi

Wynikiem dezintegracji struktury molekularnej materiału wysokoenergetycznego jest powstanie mieszaniny reaktywnej, w której przebiegają reakcje chemiczne pomiędzy fragmentami molekuł wyjściowego materiału, rodnikami oraz innymi substancjami chemicznymi, jakie mogą być tworzone przez atomy pierwiastków składowych.

Dla każdej z reakcji chemicznych zachodzących w mieszaninie możemy zapisać jej równanie stechiometryczne



gdzie: S_i – substraty, P_i – produkty, R, R' – odpowiednio ilość substratów i produktów.

Wzajemne relacje pomiędzy wielkością ubytku substratów i przyrostu produktów określone są przez wartości współczynników stechiometrycznych

$$dx_A : dx_B : dx_C : \dots : dx_X : dx_Y : dx_Z : \dots = v_A : v_B : v_C : \dots : v_X : v_Y : v_Z : \dots , \quad (4.2)$$

Jak wynika z zależności (4.2), stosunek przyrostu liczby moli do współczynnika stechiometrycznego jest dla wszystkich reagentów jednakowy. Wielkość tych zmian oznaczana jest liczbą postępu reakcji $d\zeta$

$$\frac{dx_i}{v_i} = d\zeta , \quad (4.3)$$

Uwzględniając liczbę postępu reakcji, zmiany potencjału chemicznego układu związane z przyrostem bądź ubytkiem poszczególnych składników, można zapisać za pomocą zależności

$$\sum_{i=1}^r \mu_i dx_i = \left(\sum_{i=1}^r v_i \mu_i \right) \cdot d\zeta , \quad (4.4)$$

gdzie: μ_i - potencjał chemiczny i -tego składnika.

Warunek samorzutności przebiegu reakcji ma postać [14]

$$A > 0 , \quad (4.5)$$

podczas gdy stanowi równowagowemu odpowiada

$$A = 0 , \quad (4.6)$$

gdzie: A - powinowactwo chemiczne

$$A = - \sum_{i=1}^r v_i \mu_i , \quad (4.7)$$

W przypadku układów spełniających idealne równanie stanu potencjał chemiczny można zapisać za pomocą zależności

$$\mu_i(T, p, \mathbf{x}) = \mu_i^\ominus(T, p) + RT \cdot \ln p_i , \quad (4.8)$$

gdzie: μ_i^\ominus - potencjał standardowy, p_i - ciśnienie parcjalne.

Warunek (4.6) prowadzi wówczas do zależności

$$\sum_{i=1}^r v_i \ln p_i = - \frac{1}{RT} \sum_{i=1}^r v_i \mu_i^\ominus , \quad (4.9)$$

którą można zapisać jako

$$\prod_i p_i^{v_i} = e^{-\frac{1}{RT} \sum_{i=1}^r v_i \mu_i^{\oplus}}, \quad (4.10)$$

co prowadzi do prawa działania mas [14, 15] zapisywanego w postaci

$$\prod_i p_i^{v_i} = K(T, p), \quad (4.11)$$

gdzie:

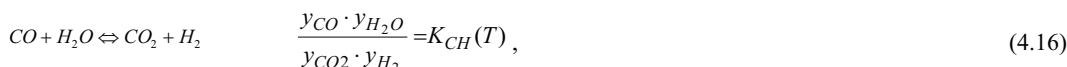
$$K(T, p) = e^{-\frac{1}{RT} \sum_{i=1}^r v_i \mu_i^{\oplus}}, \quad (4.12)$$

wielkość $K(T, p)$ nosi nazwę stałej równowagi reakcji.

Zależności (4.11) można w sposób bezpośredni wykorzystać do określenia zależności pomiędzy stężeniami poszczególnych składników występujących w produktach przemiany materiału wysokoenergetycznego.

4.2. Wybór zestawu składników i wyrażenie relacji pomiędzy stężeniami produktów przemiany za pomocą stałych równowagi

Dla materiału o ogólnym składzie chemicznym $C_a H_b O_c N_d$, jako podstawowe składniki produktów przemiany przewidzieć możemy następujące substancje chemiczne: CO, CO₂, H₂O, H₂, OH, H, O₂, O, N, N₂, NO. Zbiór reprezentatywnych reakcji chemicznych może być przyjęty w postaci



gdzie: y_i – ilość moli i -tego składnika w jednostce masy mieszaniny.

Przedstawiony zbiór 7 równań wyczerpuje ilość niezależnych od siebie reakcji, które mogą zachodzić w mieszaninie. Pozostałe reakcje mogą być wyrażone poprzez reakcje (4.13 – 4.19). Zachodzi ponadto

$$y = y_O + y_{O_2} + y_H + y_{H_2} + y_{H_2O} + y_{OH} + y_N + y_{N_2} + y_{NO} + y_{CO} + y_{CO_2}, \quad (4.20)$$

Ilości moli poszczególnych składników spełniać muszą równania bilansu masy, wynikające ze składu pierwiastkowego materiału wyjściowego

$$\begin{aligned}
 y_{O_2} + 2 \cdot y_{H_2O} + y_{OH} + y_{NO} + y_{CO} + 2 \cdot y_{CO_2} &= b_O \\
 y_H + 2 \cdot y_{H_2O} + y_{OH} &= b_H \\
 y_N + 2 \cdot x_{N_2} + y_{NO} &= b_N \\
 y_{CO} + y_{CO_2} &= b_C
 \end{aligned} \quad , \quad (4.21)$$

Symbolami b_C , b_H , b_O i b_N oznaczone zostały odpowiednio ilości moli węgla, wodoru, tlenu i azotu w jednostce masy mieszaniny (zwykle 1 kg).

Uwzględniając zależności wynikające z równań (4.13 – 4.19), równania bilansu masy przekształcić można do postaci

$$\begin{aligned}
 &\sqrt{y_{O_2} \left(\frac{p}{y}\right) K_{O_2}(T) + 2 \cdot y_{O_2}} + \frac{y_{H_2} y_{O_2}^{1/2}}{K_{H_2O}(T)} \cdot \left(\frac{y}{p}\right)^{1/2} + \frac{\sqrt{y_{O_2} K_{O_2}(T)} \cdot \sqrt{y_{H_2} K_{H_2}(T)}}{K_{OH}(T)} \left(\frac{y}{p}\right)^2 + \\
 &\frac{y_{O_2}^{1/2} y_{N_2}^{1/2}}{K_{NO}(T)} + K_{CH}(T) \cdot y_{CO_2} \cdot y_{H_2} \frac{K_{H_2O}(T)}{y_{H_2} y_{O_2}^{1/2}} \cdot \left(\frac{p}{y}\right)^{1/2} + 2 \cdot y_{CO_2} = b_O \\
 &\sqrt{y_{H_2} \left(\frac{p}{y}\right) K_{H_2}(T) + 2 \cdot \frac{y_{H_2} y_{O_2}^{1/2}}{K_{H_2O}(T)} \cdot \left(\frac{y}{p}\right)^{1/2}} + \frac{\sqrt{y_{O_2} K_{O_2}(T)} \cdot \sqrt{y_{H_2} K_{H_2}(T)}}{K_{OH}(T)} \left(\frac{y}{p}\right)^2 = b_H, \quad (4.22) \\
 &\sqrt{y_{N_2} \left(\frac{p}{y}\right) K_{N_2}(T) + 2 \cdot x_{N_2}} + \frac{y_{O_2}^{1/2} y_{N_2}^{1/2}}{K_{NO}(T)} = b_N \\
 &K_{CH}(T) \cdot y_{CO_2} \cdot y_{H_2} \frac{K_{H_2O}(T)}{y_{H_2} y_{O_2}^{1/2}} \cdot \left(\frac{p}{y}\right)^{1/2} + y_{CO_2} = b_C
 \end{aligned}$$

podczas gdy równanie (4.20) wyrazi się następująco

$$\begin{aligned}
 y &= \sqrt{y_{O_2} \left(\frac{p}{y}\right) K_{O_2}(T) + y_{O_2}} + \sqrt{y_{H_2} \left(\frac{p}{y}\right) K_{H_2}(T) + y_{H_2}} \\
 &+ \frac{y_{H_2} y_{O_2}^{1/2}}{K_{H_2O}(T)} \cdot \left(\frac{y}{p}\right)^{1/2} + \frac{\sqrt{y_{O_2} K_{O_2}(T)} \cdot \sqrt{y_{H_2} K_{H_2}(T)}}{K_{OH}(T)} \left(\frac{y}{p}\right)^2 + \\
 &\sqrt{y_{N_2} \left(\frac{p}{y}\right) K_{N_2}(T) + y_{N_2}} + \frac{y_{O_2}^{1/2} y_{N_2}^{1/2}}{K_{NO}(T)} = b_N, \quad (4.23) \\
 &+ K_{CH}(T) \cdot y_{CO_2} \cdot y_{H_2} \frac{K_{H_2O}(T)}{y_{H_2} y_{O_2}^{1/2}} \cdot \left(\frac{p}{y}\right)^{1/2} + y_{CO_2}
 \end{aligned}$$

Zależności (4.22, 4.23) tworzą układ 5-ciu równań z 7-moma niewiadomymi: CO_2 , H_2 , O_2 , N_2 , y , p i T . Dwa dodatkowe warunki uzyskuje się z uwzględnienia równania stanu oraz z postaci zależności określającej warunki fizyczne w jakich zachodzi proces.

4.3. Określanie parametrów detonacji mieszanin gazowych

Wykorzystanie stałych równowagi pozwala na określeni ścisłych relacji pomiędzy wartościami stężeń poszczególnych substancji. Nie są konieczne założenia upraszczające, jakie są wykorzystywane w metodach przybliżonych. Parametry opisujące stan termodynamiczny mieszaniny jak wartości stałych równowagi, wielkość energii wewnętrznej poszczególnych substancji określane są ze ścisłych relacji termodynamicznych. Stąd, otrzymywane rozwiązania wykazują dobra zgodność obliczonych parametrów z wartościami otrzymanymi z pomiarów.

Wyprowadzenie zależności (4.11, 4.12) W szczególności, metodyka oparta na wykorzystaniu stałych równowagi dogodna jest do analizy stanu produktów przemiany mieszanin gazowych (np. [16-18]). Jako przykładowe, przedstawiamy wyniki obliczeń parametrów detonacji wybranych mieszanin gazowych.

W tabeli 4.1 przedstawione zostały wyniki analizy parametrów detonacji mieszanin wodorotlenowych. Dla porównania, zamieszczone zostały również wyniki obliczeń niektóre wyniki obliczeń podawane w literaturze, oraz dane eksperymentalne.

Tabela 4.1. Wyniki obliczeń i eksperymentalne wartości parametrów detonacji mieszanin wodorotlenowych ($T = 298,15\text{K}$, $p = 0,101325$)

Skład	ρ kg/m ³	D_{obl} [m/s]		D_{eksp} m/s	p_{obl} [MPa]			p_{eksp} MPa
		[18]	[17]		[18]	[17]		
H ₂ + 2O ₂	0,8994	1931,7	1941	1909	1,611	1,692		1,69
H ₂ + O ₂	0,6852	2319,6	2333	2320	1,804	1,854	1,805	1,85
2H ₂ + O ₂	0,4909	2836,5	2853	2837	1,904	1,885	1,904	1,88
3H ₂ + O ₂	0,3888	3176,4	3197	3176	1,886	1,864	1,886	1,86
4H ₂ + O ₂	0,3275	3402,6	3425	3403	1,815	1,824	1,815	1,82
5H ₂ + O ₂	0,2867	3556,8		-	1,728			

W tabeli 4.1, wyróżniona została mieszanina stechiometryczna (2H₂ + O₂). Jak widać, wyniki obliczeń wykazują dobrą zgodność z danymi eksperymentalnymi. Należy jednakże zauważyć, że starsze wyniki obliczeniowe [18], prawdopodobnie zostały oparte na mniej dokładnych danych termodynamicznych. Uzyskiwane w pracy wyniki wykazują pełną zgodność z wynikami opublikowanymi w [17], co potwierdza pełną poprawność stosowanej metodyki oraz aktualność wykorzystywanej bazy termodynamicznej.

Jak widać z danych zamieszczonych w tabeli 4.1, maksymalne parametry detonacji osiągnęte są dla mieszanin, w których zawartość paliwa jest większa od udziału odpowiadającemu składowi stechiometrycznemu. Efekt ten dotyczy również innych mieszanin wybuchowych.

W tabeli 4.3 przedstawione zostały wyniki analizy parametrów detonacji mieszanin paliwowo-powietrznych. Rozpatrzone zostały typowe gazy. Podane wyniki dotyczą składów stechiometrycznych. Odpowiednio, w każdym przypadku, podobnie jak w odniesieniu do mieszanin wodorotlenowych, określić można składy o maksymalnych parametrach detonacyjnych. Skład powietrza przyjmowany w czasie obliczeń przedstawiony został w tabeli 4.2

Tabela 4.2. Skład powietrza przyjmowany w obliczeniach ($T^0 = 298,15\text{K}$)

Składnik	Udział objętościowy		Koncentracja molowa	
	%		mol/m ³	mol/kg
Azot	78,10		31,923	26,967
Tlen	20,95		8,563	7,234
Argon	0,95		0,388	0,328

Tabela 4.3. Analiza parametrów detonacyjnych mieszanin paliwowo-powietrznych

Paliwo		Udział objętościowy %	ρ kg/m ³	D m/s	p_{C-J} MPa	T_{C-J} K	$\Delta_f H(298,15)$ MJ/kg
Wodór	H ₂	29,53	0,8586	1966,4	1,582	2948,2	0,0
Metan	CH ₄	9,48	1,1337	1801,2	1,743	2782,2	-4,650
Acetylen	C ₂ H ₂	7,73	1,1746	1864,5	1,939	3115,7	8,733
Etylen	C ₂ H ₄	6,53	1,1814	1822,0	1,861	2927,7	1,868
Etan	C ₂ H ₆	5,65	1,1863	1800,7	1,823	2817,2	-2,794
Propan	C ₃ H ₈	4,02	1,2087	1798,0	1,850	2824,5	-2,355
Butan	C ₄ H ₁₀	3,12	1,2210	1796,3	1,866	2828,2	-2,146
Tlenek etylenu	C ₂ H ₄ O	7,73	1,1809	1830,6	1,960	2948,1	-1,876
Heksan	C ₆ H ₁₄	2,16	1,2343	1794,5	1,882	2831,8	-1,940
Heptan	C ₇ H ₁₆	1,87	1,2382	1794,0	1,887	2833,0	-1,874

Jak można zaobserwować, właściwości detonacyjne mieszanin węglowodorów z powietrzem wykazują określoną regularność, wraz ze wzrostem długości łańcucha węglowodorowego. Określone odmienności występują dla metanu oraz w przypadkach, w których występuje podwójne (etylen) lub potrójne wiązanie węglowodorowe. W tym przypadku, zwłaszcza w odniesieniu do acetylenu, należy zwrócić uwagę również na wpływ początkowej energii tworzenia. Zgodnie z regułą znaku entalpii tworzenia ($\Delta_f H$), dodatnia wartość entalpii tworzenia oznacza, że podczas wytwarzania danej substancji z pierwiastków w stanie standardowym $C_{(s)}$, H_2 , O_2 , itd., należy do układu dostarczyć energię. Energia ta, wydzielając się w czasie przemiany detonacyjnej, podwyższa jej parametry. Wprowadzenie dodatkowego tlenu do molekuly paliwa, jak w przypadku tlenku etylenu, podwyższa parametry detonacyjne. Jest to działanie analogiczne do wzbogacenia zawartości tlenu w powietrzu.

Najniższe parametry detonacyjne wykazuje mieszanina wodoru z powietrzem. Wyższe parametry mieszanin węglowodorowych związane są w szczególności z większym ciepłem (w odniesieniu do jednostki masy), jakie w porównaniu z wodą wydzielane jest przy powstawaniu ditlenku węgla. Wpływ na parametry detonacyjne wzajemnych relacji pomiędzy zawartością wodoru i węgla, obserwowany w przypadku mieszanin gazowych, można odnieść również do innych materiałów i mieszanin wybuchowych, także w stanie skondensowanym.

Wyniki dla gazowego heksanu i heptanu, które w warunkach normalnych występują w stanie ciekłym, zostały zamieszczone głównie dla zilustrowania wpływu, jaki na wielkość parametrów detonacyjnych wywiera wzrost długości łańcucha węglowodorowego.

Jak wynika z analizy parametrów detonacyjnych mieszanin gazowych, wartości prędkości detonacji wyznaczone są z dużą dokładnością, podobnie jak wartość ciśnienia. Ponadto, rozwiązanie zawiera wartości temperatury, energii wewnętrznej, komplet informacji o składzie chemicznym produktów, wartość wykładnika politropy inne dane o stanie termodynamicznym produktów przemiany.

Metoda wykorzystania stałych równowagi reakcji zachodzących w produktach przemiany zawiera szereg niedogodności. Jedną z nich są określone we włączeniu do składu produktów dodatkowych substancji. Wymaga to przebudowy rozwiązującego układu równań (4.22). Z kolei wprowadzenie innej postaci równania stanu, niż równanie stanu gazu idealnego, wymaga wyrażenia prawa działania mas (4.11) w odniesieniu do lotności [14], nie zaś ciśnienia.

Najpoważniejszą bodaj niedogodnością metody opartej o wykorzystanie stałych równowagi jest brak możliwości uwzględnienia występowania w mieszaninie substancji w stanie skondensowanym, ciekłym lub stałym. Można to uczynić jedynie w sposób pośredni, poprzez badanie stężenia par nad powierzchnią fazy stałej. W każdym przypadku, wymaga to opracowania odrębnego toku wyznaczania rozwiązania, np. dla uwzględnienia $C_{(s)}$, $Al_2O_{3(s)}$.

Jak wynika z przedstawionych uwag, określanie stanu mieszaniny na podstawie badania poszczególnych reakcji chemicznych zachodzących w układzie jest metodą mało elastyczną, zwłaszcza w przypadku mieszaniny wielofazowej, zawierającej substancje w fazie gazowej oraz w stanie ciekłym lub stałym.

5. Wyznaczenie składu chemicznego i stanu termodynamicznego mieszaniny reaktywnej metodą minimalizacji potencjału termodynamicznego

5.1. Warunek minimalizacji potencjału termodynamicznego jako zasada wyznaczenia stanu końcowego produktów przemiany wybuchowej

W punkcie 4.1 przedstawione zostały niektóre zależności charakteryzujące przebieg reakcji chemicznych zachodzących w mieszaninie reaktywnej, jaką tworzą produkty przemiany materiału wysokoenergetycznego. W sposób ogólny prześledzona została droga, na której dochodzi do określenia stałych równowagi, jako ważnego parametru, który opisuje wzajemne zależności pomiędzy wielkościami stężeń poszczególnych substancji i stanem termodynamicznym mieszaniny.

Podstawą do wyprowadzenia zależności (4.11, 4.12) określających prawo działania mas jest wykorzystanie

warunków samorzutnego przebiegu i ustalenia położenia równowagi reakcji chemicznej (4.5, 4.6).

Po względem termodynamicznym, warunki (4.5, 4.6) wyrażają ogólną zasadę zmiany stanu termodynamicznego układu materialnego, zgodnie z którą, w trakcie wszelkich procesów, układ dąży do minimalizacji energii i maksymalizacji entropii. Zgodnie z drugą zasadą termodynamiki, przemiany i procesy zachodzące w produktach przemiany wybuchowej, powinny spełniać zależność

$$dS \geq \frac{Q_{el}}{T}, \quad (5.1)$$

gdzie: dS - elementarny przyrost entropii natomiast Q_{el} oznacza ciepło przemiany elementarnej (zapis różniczkowy odnosi się do małych zmian stanu układu).

Uwzględniając, że

$$dE = Q_{el} + W_{el}, \quad (5.2)$$

gdzie: dE - zmiana energii wewnętrznej, W_{el} - praca elementarna, warunek samorzutności każdego procesu zachodzącego w mieszaninie, w tym warunek samorzutnego przebiegu reakcji chemicznych, możemy zapisać w postaci

$$dS - \frac{dE + pdV - \overline{W}_{el}}{T} \geq 0, \quad (5.3)$$

W zależności (5.3) wyróżniona została praca nieobjętościowa \overline{W}_{el} , przy czym

$$\overline{W}_{el} = -pdV + \overline{W}_{el}, \quad (5.4)$$

Wyróżnienie udziału prac nieobjętościowych może być niezbędne rozpatrywaniu układów, w których proces przereagowania materiału wysokoenergetycznego zachodzi w warunkach nieadiabatywnych, przy wymianie energii z otoczeniem.

Zależność (5.3) może być zapisana w postaci

$$dE + pdV - TdS \leq \overline{W}_{el}, \quad (5.5)$$

lub

$$dG \leq \overline{W}_{el}, \quad (5.6)$$

gdzie: $G(T,p) = E + pV - TS = H - TS$ - entalpia swobodna (potencjał Gibbsa), przy czym

$H = E + pV$ - entalpia.

Warunek (5.6) wyraża ogólną zasadę określania kierunku przebiegu procesu fizyko-chemicznego oraz warunków ustalania się równowagowego stanu układu. Zapis (5.6) jest ogólniejszą formą zależności (4.5), (4.6) określających kierunek przebiegu danej reakcji chemicznej.

Warunek (5.6) można wykorzystać do wyznaczenia równowagowego stanu termodynamicznego i odpowiadającego mu składu chemicznego produktów przemiany wybuchowej, wśród których występują składniki w fazach skondensowanych, ciekłej i stałej.

5.2. Sformułowanie zadania określenia równowagowego składu produktów przemiany na podstawie minimalizacji potencjału termodynamicznego układu

Potencjał termodynamiczny układu zawierającego n_g gazowych oraz n_s składników w fazie skondensowanej, możemy zapisać za pomocą zależności [19]

$$g(T, p, \mathbf{x}) = \sum_{i=1}^{n_g} x_i \left[H_i(T, p) + \Delta_f H_i(0K) - T S_i(T, p) + RT \ln \frac{x_i}{\bar{x}} \right] + \sum_{i=n_g+1}^{n_g+n_s} x_i \left[H_i(T, V) + \Delta_f H_i(0K) - T S_i(T, p) \right] \quad (5.7)$$

Symbolami x_i oznaczone zostały wielkości stężeń molowych poszczególnych reagentów. Przed rozwiązaniem zadania o wyznaczeniu stanu układu, wielkości te są niewiadomymi (zmiennie niezależne). $\mathbf{x} = [x_1, x_2, \dots, x_{n_g}, x_{n_g+1}, \dots, x_n]$, $n = n_g + n_s$. R – uniwersalna stała gazowa. Potencjał $g(T, p, \mathbf{x})$ oraz wartości stężeń x_i odnoszone są do jednostki masy (zwykle 1 kg). $\Delta_f H(0K)$ oznacza entalpię tworzenia w 0 stopni Kelwina. Przy uwzględnieniu wielkości entalpii tworzenia, potencjał $g(T, p, \mathbf{x})$, zapisany w postaci (5.7) określa tzw. pełną (całkowitą, integralną) entalpię swobodną układu. Entalpia całkowita uwzględnia efekty energetyczne zmiany składu chemicznego układu.

Warunkiem osiągnięcia równowagi termodynamicznej układu jest, zgodnie z (5.6), minimalizacja potencjału termodynamicznego

$$g(T, p, \mathbf{x}) = \min, \quad (5.8)$$

Przy uwzględnieniu, że wyrażenie (5.6), określające entalpię całkowitą, uwzględni również wpływ zmian składu na wielkość potencjału termodynamicznego, warunek (5.8) jest pod względem termodynamicznym równoważny odpowiedniemu zestawowi zależności określających równowagowe stany reakcji chemicznych zachodzących w mieszaninie, jak np. równania (4.13 – 4.19).

Zadanie minimalizacji potencjału termodynamicznego realizować należy przy uwzględnieniu ograniczeń wynikających z równań bilansu masy (np. 4.21). Sumy wielkości stężeń poszczególnych substancji powinny odpowiadać ilościom pierwiastków, które występują w mieszaninie.

$$\begin{aligned} a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + \dots + a_{1n}x_n &= b_1 \\ a_{21}x_1 + a_{22}x_2 + \dots + a_{2n}x_n &= b_2 \\ \vdots & \\ a_{m1}x_1 + a_{m2}x_2 + \dots + a_{mn}x_n &= b_m \end{aligned} \quad (5.9)$$

gdzie:

a_{ji} - współczynniki określające ilość atomów j -tego pierwiastka w związku chemicznym o numerze i ;

b_j - ilość moli j -tego pierwiastka w rozpatrywanej ilości mieszaniny (jednostce masy);

m - ilość pierwiastków występujących w związkach tworzących mieszaninę.

Zadanie minimalizacji realizowane jest w określonych warunkach termodynamicznych. Pomiędzy wielkościami termodynamicznymi p, T, v (gdzie $v = 1/\rho$ – objętość właściwa), powinny zachodzić zależności wynikające z równania stanu, np.

$$p \cdot v = \sum_i x_i \cdot RT, \quad (5.10)$$

jeżeli jest rozpatrywana mieszanina gazowa spełniająca równanie stanu gazu idealnego.

Metody uwzględnienia wpływu nieidealnych właściwości substancji, jak wpływ objętości własnej molekuł, wpływ charakteru oddziaływań międzymolekularnych na postać równania stanu, uwzględnione zostaną w punkcie 6.

Równanie stanu określa nieskończony zbiór parametrów (p, v), dla których może być zrealizowany warunek minimalnej wartości potencjału $g(T, p, \mathbf{x})$. Dla określenia jednoznaczności rozwiązania, niezbędnym jest

sprecyzowanie warunków fizycznych, dla których określony ma być końcowy stan produktów przemiany wybuchowej.

W przypadku analizy składu produktów spalania przy zadanym ciśnieniu (co dotyczyć może np. badania właściwości paliw raketowych), warunek fizyczny ma postać

$$p = \text{const}, \quad (5.11)$$

Przy badaniu wybuchu w stałej objętości, przyjmuje się

$$v = \text{const}, \quad (5.12)$$

Natomiast w przypadku określania parametrów detonacji, parametry termodynamiczne produktów powinny odpowiadać adiabadie detonacyjnej

$$\varepsilon - \varepsilon_0 = \frac{p + p_0}{2} (v_0 - v) + Q_v, \quad (5.13)$$

Ciepło wybuchu Q_v , wyznaczone jest w wyniku rozwiązania zadania.

$$Q_v = - \left\{ \Delta_f H_{MW}(298,15) - \sum_{i=1}^n \Delta_f H_i(298,15K) \right\}, \quad (5.14)$$

Wzór (5.14) odpowiada zasadzie, że w przypadku gdy w czasie przemiany następuje wydzielanie energii, ciepło przemiany ma znak dodatni.

Mogą być przyjmowane również inne postacie zależności, które powinny spełniać parametry termodynamiczne przemiany. Np. przyjmując w zależności (5.13) $Q_v = 0$, otrzymuje się warunek odpowiadający stanowi układu na adiabadie uderzeniowej.

5.3. Rozwiązanie zadania określenia składu produktów przemiany metodą minimalizacji potencjału termodynamicznego układu

Przedmiotem zadania jest wyznaczenie zbioru stężeń molekularnych $\mathbf{y} = [y_1, y_2, \dots, y_{ng}, y_{ng+1}, \dots, y_n]$ dla którego funkcja $g(T, p, \mathbf{y})$ osiąga minimum, zgodnie z warunkiem (5.8), przy ograniczeniach określonych równaniami (5.9).

Pod względem matematycznym, jest to zagadnienie optymalizacji warunkowej [20-22]. Jego realizacja odpowiada określeniu minimum funkcji

$$Q(p, T, \mathbf{x}) = g(p, T, \mathbf{x}) + \sum_{i=1}^m \lambda_i \left(b_i - \sum_{j=1}^n a_{ij} x_j \right), \quad (5.15)$$

gdzie: $\{\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_m\}$ są mnożnikami Lagrange'a. Wprowadzenie mnożników Lagrange'a pozwala na uwzględnienie, w procesie minimalizacji funkcji $g(T, p, \mathbf{x})$, ograniczeń wynikających z równań (5.9).

Zadanie minimalizacji funkcji $Q(T, p, \mathbf{x})$ może być rozwiązane metodą najszybszego spadku (*steepest descent*) [23, 24]. Istota metody najszybszego spadku polega na wyznaczeniu rozwiązania poprzez iteracyjny dobór kolejnych przybliżeń $\mathbf{y}^{(k)} = [y_1^{(k)}, y_2^{(k)}, \dots, y_{ng}^{(k)}, y_{ng+1}^{(k)}, \dots, y_n^{(k)}]$ poszukiwanego ścisłego rozwiązania problemu. W wyniku realizacji danego kroku iteracyjnego wyznaczane jest kolejne rozwiązanie $\mathbf{x}^{(k)} = [x_1^{(k)}, x_2^{(k)}, \dots, x_{ng}^{(k)}, x_{ng+1}^{(k)}, \dots, x_n^{(k)}]$, które jest lepszym przybliżeniem poszukiwanego rozwiązania ścisłego, w stosunku do zbioru wyjściowego $\mathbf{y}^{(k)}$. Otrzymane rozwiązanie jest przyjmowane jako podstawa do kolejnego kroku iteracyjnego $\mathbf{y}^{(k+1)} = \mathbf{x}^{(k)}$.

W celu realizacji kolejnego kroku iteracyjnego, niezbędne jest określenie metody doboru kolejnych przybliżeń, tj. metody wyznaczania zbiorów $\mathbf{x}^{(k)}$, które lepiej będą przybliżać poszukiwane rozwiązanie ścisłe, niżli dany zbiór wyjściowy $\mathbf{y}^{(k)}$. Aby to uzyskać rozkłada się funkcję $g(T, p, \mathbf{x})$ w szereg Taylora wokół zbioru $\mathbf{y}^{(k)}$. Pomijając człony rzędów wyższych niż drugi, otrzymuje się

$$Y(p, T, \mathbf{x}) = \mathbf{g}(p, T, \mathbf{y}^{(k)}) + \sum_{i=1}^n \frac{\partial \mathbf{g}}{\partial x_i} \Big|_{\mathbf{x}=\mathbf{y}} (x_i - y^{(k)}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^n \frac{\partial^2 \mathbf{g}}{\partial x_i \partial x_k} \Big|_{\mathbf{x}=\mathbf{y}} (x_i - y^{(k)}_i) \cdot (x_k - y^{(k)}_k), \quad (5.16)$$

Można zapisać

$$\Gamma(p, T, \mathbf{x}) = Y(p, T, \mathbf{x}) + \sum_{i=1}^m \lambda_i \left(b_i - \sum_{j=1}^n a_{ij} x_j \right), \quad (5.17)$$

Funkcja $\Gamma(p, T, \mathbf{x})$ jest przybliżeniem funkcji $Q(T, p, \mathbf{x})$, w otoczeniu punktu $\mathbf{y}^{(k)}$. Warunkiem minimalizacji funkcji $\Gamma(p, T, \mathbf{x})$ jest zerowanie się pochodnych

$$\frac{\partial \Gamma(p, T, \mathbf{x})}{\partial x_i} = 0, \quad (5.18)$$

gdzie $i = 1, \dots, n$

Zależności (5.18) określają n równań, równy ilości niewiadomych, jakimi są stężenia molowe poszczególnych reagentów x_i . Wielkości p, T pełnią rolę parametrów. Zagadnienie minimalizacji funkcji $Q(T, p, \mathbf{x})$ rozwiązywane jest dla danej kombinacji parametrów termodynamicznych p, T . Pierwsze pochodne funkcji $Y(p, T, \mathbf{x})$ wyrażają się następująco

$$\frac{\partial \mathbf{g}(T, p, \mathbf{x})}{\partial x_i} = H_i(T, p) + \Delta_f H_i(0\text{K}) - T S_i(T, p) + RT \cdot \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\sum_{k=1}^{ng} x_k \ln \frac{x_k}{\bar{x}} \right), \quad (5.19)$$

dla $i = 1, 2, \dots, ng$

oraz

$$\frac{\partial \mathbf{g}(T, p, \mathbf{x})}{\partial x_i} = H_i(T, p) + \Delta_f H_i(0\text{K}) - T S_i(T, p), \quad (5.20)$$

jeżeli $i = ng+1, \dots, n$

Wykonując odpowiednio przekształcenia, otrzymuje się (por. [19])

$$RT \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\sum_{k=1}^{ng} x_k \ln \frac{x_k}{\bar{x}} \right) = RT \ln \frac{x_i}{\bar{x}}, \quad (5.21)$$

Stąd

$$\frac{\partial \mathbf{g}(T, p, \mathbf{x})}{\partial x_i} = H_i(T, p) + \Delta_f H_i(0\text{K}) - T S_i(T, p) + RT \cdot \ln \frac{x_i}{\bar{x}}, \quad (5.22)$$

dla $i = 1, 2, \dots, ng$,

$$\bar{x} = \sum_{i=1}^n x_i, \quad (5.23)$$

Podobnie, obliczone być mogą drugie pochodne, występujące we wzorze (5.16). Można wówczas otrzymać następujący układ rozwiązujący

składu chemicznego produktów w danych warunkach termodynamicznych (zadane wartości p , T) ma jednoznaczne rozwiązanie [25].

Przy praktycznym wykorzystaniu układu równań (5.24), zarówno liczba równań, jak i niektóre właściwości układu, wynikające z postaci występujących w nim równań, mogą stwarzać niedogodności, utrudniające szybkie i dokładne wyznaczenie rozwiązania. Jak wiadomo, ilości operacji algebraicznych wymaganych do wyznaczenia rozwiązania układu równań zawierającego n równań (i n niewiadomych) jest proporcjonalna do n^2 . Przy określaniu składu produktów przemiany materiałów wysokoenergetycznych z grupy C-H-N-O, należy zwykle brać pod uwagę występowanie 15 – 25 substancji. Układ (5.24) zawiera wówczas od 20-tu do 30-tu równań. Ilość substancji występujących w znaczących ilościach zależy w określonym stopniu od warunków przemiany i od składu chemicznego wyjściowego materiału. Stężenia substancji występujących w wysokich temperaturach i ciśnieniach mogą być o kilka rzędów mniejsze, jeżeli ten sam układ będziemy analizować pod ciśnieniami bliskimi ciśnieniu atmosferycznemu. Z kolei w produktach przemiany układów o ujemnym bilansie tlenowym, w zwiększonej ilości wystąpią związki węglowodorowe, jak CH_3 , CH_4 , C_2H_4 , CHO , CH_2O , i inne. W układach o złożonym składzie chemicznym, np. przy analizie produktów przemiany prochu czarnego [26], gdzie występują również związki potasu i siarki, liczba równań jest rzędu 60-ciu.

Należy również zwrócić uwagę, że w przypadku gdy w rozwiązaniu uwzględniana jest szeroka lista produktów, stężenia niektórych z nich mogą osiągać bardzo małe wartości. Wielkości współczynników w równaniu (5.24) mogą się wówczas różnić o kilkanaście rzędów wielkości. Tego typu różnice w wartościach współczynników liniowego układu równań, mogą wpływać na dokładność obliczeń.

W celu uproszczenia procesu wyznaczania rozwiązania, wyprowadzony został zredukowany układ równań [19], równoważny układowi (5.24). Zredukowany układ równań można otrzymać poprzez eliminację poszczególnych zmiennych, metodą tworzenia kombinacji liniowej poszczególnych równań układu (5.24).

W celu wyeliminowania zmiennej x_1 należy pierwsze m równań (5.24) pomnożyć kolejno przez $(-a_{i1})$ gdzie $i = 1, \dots, m$, zaś równanie $m + 1$ przez (-1) . Otrzymuje się wówczas

$$\begin{aligned} -x_1 \cdot a_{11} + \frac{x}{y} \cdot y_1 \cdot a_{11} - (a_{11} a_{11} \cdot y_1 + a_{21} a_{21} \cdot y_1 + \dots + a_m a_m \cdot y_1) \cdot a_{11} &= -B_1 \cdot y_1 \cdot a_{11} + \ln \frac{y_1}{y} \cdot y_1 \cdot a_{11} \\ -x_1 \cdot a_{21} + \frac{x}{y} \cdot y_1 \cdot a_{21} - (a_{11} a_{11} \cdot y_1 + a_{21} a_{21} \cdot y_1 + \dots + a_m a_m \cdot y_1) \cdot a_{21} &= -B_1 \cdot y_1 \cdot a_{21} + \ln \frac{y_1}{y} \cdot y_1 \cdot a_{21} \\ -x_1 \cdot a_{m1} + \frac{x}{y} \cdot y_1 \cdot a_{m1} - (a_{11} a_{11} \cdot y_1 + a_{21} a_{21} \cdot y_1 + \dots + a_m a_m \cdot y_1) \cdot a_{m1} &= -B_1 \cdot y_1 \cdot a_{m1} + \ln \frac{y_1}{y} \cdot y_1 \cdot a_{m1} \\ -x_1 + \frac{x}{y} \cdot y_1 - a_{11} a_{11} \cdot y_1 - a_{21} a_{21} \cdot y_1 + \dots - a_m a_m \cdot y_1 &= -B_1 \cdot y_1 + \ln \frac{y_1}{y} \cdot y_1 \end{aligned} \quad (5.28)$$

Układ (5.28) zawiera $m + 1$ równań. Dodając poszczególne równania (5.28) do kolejnych $n_g + n_s + i$ równań układu (5.24), gdzie: $i = 1, m+1$ otrzymuje się

$$\begin{pmatrix} & & & \alpha_1 a_{1n_g+1} & \alpha_2 a_{2n_g+1} & \dots & \alpha_m a_{mn_g+1} \\ & & & \vdots & \vdots & & \vdots \\ & & & \alpha_1 a_{1n} & \alpha_2 a_{2n} & \dots & \alpha_m a_{mn} \\ x_2 a_{12} + x_3 a_{13} \dots + x_{n_g} a_{1n_g} + x_{n_g+1} a_{1n_g+1} \dots + x_n a_{1n} & -\frac{x}{y} y_1 a_{11} & -a_{11} a_{11} y_1 \cdot a_{11} & -a_{21} a_{21} y_1 \cdot a_{11} & \dots & -a_m a_m y_1 \cdot a_{11} \\ x_2 a_{22} + x_3 a_{23} \dots + x_{n_g} a_{2n_g} + x_{n_g+1} a_{2n_g+1} \dots + x_n a_{2n} & -\frac{x}{y} y_1 a_{21} & -a_{11} a_{11} y_1 \cdot a_{21} & -a_{21} a_{21} y_1 \cdot a_{21} & \dots & -a_m a_m y_1 \cdot a_{21} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ x_2 a_{m2} + x_3 a_{m3} \dots + x_{n_g} a_{mn_g} + x_{n_g+1} a_{mn_g+1} \dots + x_n a_{mn} & -\frac{x}{y} y_1 a_{m1} & -a_{11} a_{11} y_1 \cdot a_{m1} & -a_{21} a_{21} y_1 \cdot a_{m1} & \dots & -a_m a_m y_1 \cdot a_{m1} \\ x_2 + x_3 \dots + x_{n_g} & -\frac{x}{y} y_1 & -a_{11} a_{11} y_1 & -a_{21} a_{21} y_1 & \dots & -a_m a_m y_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} B_{n_g+1} \\ B_{n_g+n_s} \\ b_1 - B_1 y_1 \cdot a_{11} + \ln \frac{y_1}{y} \cdot y_1 \cdot a_{11} \\ b_2 - B_1 y_1 \cdot a_{21} + \ln \frac{y_1}{y} \cdot y_1 \cdot a_{21} \\ \vdots \\ b_m - B_1 y_1 \cdot a_{m1} + \ln \frac{y_1}{y} \cdot y_1 \cdot a_{m1} \\ -B_1 y_1 - \ln \frac{y_1}{y} \cdot y_1 \end{pmatrix} \quad (5.29)$$

Jak widać, otrzymany układ równań (5.29) nie zawiera zmiennej x_1 . Postępując w podobny sposób, można dokonać eliminacji kolejnych zmiennych x_i , $i = 1, 2, \dots, n_g$.

Możemy wówczas otrzymać układ równań, który będzie zawierał $n_s + m + 1$ niewiadomych: $x_{ng+1}, \dots, x_{ng+n_s}, \bar{x}$, $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_m$:

$$\begin{bmatrix} \alpha_1 \cdot a_{1n_g+1} & + \alpha_2 a_{2n_g+1} & + & \dots & + \alpha_m a_{mn_g+1} \\ \vdots & \vdots & & & \vdots \\ \alpha_1 \cdot a_{1n_g+n_s} & + \alpha_2 a_{2n_g+n_s} & + & \dots & + \alpha_m a_{mn_g+n_s} \\ x_{n_g+1} a_{1n_g+1} \dots + x_n a_{1n_g+n_s} & + \bar{x} \cdot \sum_{j=1}^{n_g} y_j a_{1j} & + \alpha_1 \sum_{j=1}^{n_g} a_{1j} y_j (-a_{1j}) & + \alpha_2 \sum_{j=1}^{n_g} a_{2j} y_j (-a_{1j}) & + \dots & + \alpha_m \sum_{j=1}^{n_g} a_{mj} y_j (-a_{1j}) \\ x_{n_g+1} a_{2n_g+1} \dots + x_n a_{2n_g+n_s} & + \bar{x} \cdot \sum_{j=1}^{n_g} y_j a_{2j} & + \alpha_1 \sum_{j=1}^{n_g} a_{1j} y_j (-a_{2j}) & + \alpha_2 \sum_{j=1}^{n_g} a_{2j} y_j (-a_{2j}) & + \dots & + \alpha_m \sum_{j=1}^{n_g} a_{mj} y_j (-a_{2j}) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ x_{n_g+1} a_{mn_g+1} \dots + x_n a_{mn_g+n_s} & + \bar{x} \cdot \sum_{j=1}^{n_g} y_j a_{mj} & + \alpha_1 \sum_{j=1}^{n_g} a_{1j} y_j (-a_{mj}) & + \alpha_2 \sum_{j=1}^{n_g} a_{2j} y_j (-a_{mj}) & + \dots & + \alpha_m \sum_{j=1}^{n_g} a_{mj} y_j (-a_{mj}) \\ 0 & + \alpha_1 \sum_{j=1}^{n_g} a_{1j} y_j & + \alpha_2 \sum_{j=1}^{n_g} a_{2j} y_j & + & \dots & + \alpha_m \sum_{j=1}^{n_g} a_{mj} y_j \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} B_{n_g+1} \\ B_{n_g+n_s} \\ b_1 - \sum_{j=1}^{n_g} \left(B_j y_j + \ln \frac{y_j}{y} y_j \right) \cdot a_{1j} \\ b_2 - \sum_{j=1}^{n_g} \left(B_j y_j + \ln \frac{y_j}{y} y_j \right) \cdot a_{2j} \\ \vdots \\ b_m - \sum_{j=1}^{n_g} \left(B_j y_j + \ln \frac{y_j}{y} y_j \right) \cdot a_{mj} \\ - \sum_{j=1}^{n_g} \left(B_j y_j + \ln \frac{y_j}{y} y_j \right) \end{bmatrix}, \quad (5.30)$$

Układ równań (5.30) można zapisać w postaci

$$C \times U = W, \quad (5.31)$$

gdzie: C – macierz współczynników; U – wektor (kolumnowy) zmiennych niezależnych; W – macierz (kolumnowa) wyrazów wolnych.

Odpowiednio

$$C = \begin{bmatrix} 0 & \dots & 0 & 0 & a_{1n_g+1} & a_{2n_g+1} & \dots & a_{mn_g+1} \\ \vdots & & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ 0 & \dots & 0 & 0 & a_{1n_g+n_s} & a_{2n_g+n_s} & \dots & a_{mn_g+n_s} \\ a_{1n_g+1} & \dots & a_{1n_g+n_s} & = \frac{1}{y} \sum_{j=1}^{n_g} y_j a_{1j} & \sum_{j=1}^{n_g} a_{1j} y_j (-a_{1j}) & \sum_{j=1}^{n_g} a_{2j} y_j (-a_{1j}) & \dots & \sum_{j=1}^{n_g} a_{mj} y_j (-a_{1j}) \\ a_{2n_g+1} & \dots & a_{2n_g+n_s} & = \frac{1}{y} \sum_{j=1}^{n_g} y_j a_{2j} & \sum_{j=1}^{n_g} a_{1j} y_j (-a_{2j}) & \sum_{j=1}^{n_g} a_{2j} y_j (-a_{2j}) & \dots & \sum_{j=1}^{n_g} a_{mj} y_j (-a_{2j}) \\ \vdots & & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ a_{mn_g+1} & \dots & a_{mn_g+n_s} & = \frac{1}{y} \sum_{j=1}^{n_g} y_j a_{mj} & \sum_{j=1}^{n_g} a_{1j} y_j (-a_{mj}) & \sum_{j=1}^{n_g} a_{2j} y_j (-a_{mj}) & \dots & \sum_{j=1}^{n_g} a_{mj} y_j (-a_{mj}) \\ 0 & \dots & 0 & 0 & \sum_{j=1}^{n_g} a_{1j} y_j & \sum_{j=1}^{n_g} a_{2j} y_j & \dots & \sum_{j=1}^{n_g} a_{mj} y_j \end{bmatrix}, \quad (5.32)$$

$$U = \begin{bmatrix} x_{n_g+1} \\ \vdots \\ x_{n_g+n_s} \\ \bar{x} \\ \alpha_1 \\ \alpha_2 \\ \vdots \\ \alpha_m \end{bmatrix}, \quad W = \begin{bmatrix} B_{n_g+1} \\ \vdots \\ B_{n_g+n_s} \\ b_1 - \sum_{j=1}^{n_g} \left(B_j y_j + \ln \frac{y_j}{y} y_j \right) \cdot a_{1j} \\ b_2 - \sum_{j=1}^{n_g} \left(B_j y_j + \ln \frac{y_j}{y} y_j \right) \cdot a_{2j} \\ \vdots \\ b_m - \sum_{j=1}^{n_g} \left(B_j y_j + \ln \frac{y_j}{y} y_j \right) \cdot a_{mj} \\ - \sum_{j=1}^{n_g} \left(B_j y_j + \ln \frac{y_j}{y} y_j \right) \end{bmatrix}, \quad (5.33)$$

Układ równań (5.31) wraz ze szczegółowymi wyrażeniami (5.32), (5.33) stanowią podstawę do rozwiązania zagadnienia wyznaczenia stężeń molowych rozpatrywanego układu reaktywnego przy danej wartości ciśnienia (p) i temperatury (T).

Jak można zauważyć, w porównaniu z podstawowym układem rozwiązującym (5.24), układ (5.31) zawiera znacznie zmniejszoną ilość równań. Pozwala to na znacznie szybsze wyznaczenie rozwiązania. Dla typowych materiałów wybuchowych (np. trotyl), które składają się z czterech pierwiastków (C, H, O, N), przy występowaniu jednej substancji w stanie skondensowanym (grafit), układ równań (5.31) będzie się zawierał 6 równań ($n_s = 1$). Jeżeli rozważamy występowanie w produktach przemiany 19 produktów w stanie gazowym, oznacza to zmniejszenie ilości równań z 25-ciu w układzie (5.24), do 6-ciu w układzie (5.31).

Proces wyznaczenia rozwiązania, przy wykorzystaniu zredukowanego układu równań, przebiega w następujący sposób. Podstawą do rozpoczęcia iteracji składu chemicznego mieszaniny jest założony zbiór przybliżonych wartości stężeń molowych $y^{(1)} = [y_1^{(1)}, y_2^{(1)}, \dots, y_{ng}^{(1)}, y_{ng+1}^{(1)}]$. Zadanie jest rozwiązywane przy zadanych wartościach ciśnienia (p) i temperatury (T) które wynikają z postaci warunku fizycznego (więzów fizycznych jakich przebiega proces).

Dla danych p , T , $y_i^{(1)}$, $i = 1, \dots, n_g$, - są określane wartości poszczególnych elementów tablicy współczynników C i macierzy wyrazów wolnych W , zgodnie ze wzorami (5.32, 5.33). Wyznaczamy rozwiązania układu (5.31) np. metodą eliminacji Gaussa ([21, 22]).

W wyniku rozwiązania układu (5.31), uzyskuje się wyznaczenie wartości zmiennych: $x_{ng+1}, \dots, x_{ng+ns}, \bar{x}, \alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_m$. Na tej podstawie określa się wartości stężeń pozostałych substancji, zgodnie ze wzorem

$$x_j^{(k)} = \frac{\bar{x}^{(k)}}{y^{(k)}} \cdot y_j^{(k)} - \alpha_1 a_{1j} \cdot y_j^{(k)} - \alpha_2 a_{2j} \cdot y_j^{(k)} + \dots - \alpha_m a_{mj} \cdot y_j^{(k)} + B_j - \ln \frac{y_j^{(k)}}{y^{(k)}} y_j^{(k)}, \quad (5.34)$$

gdzie: $j = 1, 2, \dots, n_g$

Wyznaczone wartości $x_i^{(k)}$ przyjmowane są jako podstawa do kolejnej iteracji zbioru stężeń molowych

$$\begin{aligned} y_i^{(k)} &= x_i^{(k)} \\ i &= 1, \dots, n_g; \\ \bar{y}^{(k)} &= \bar{x}^{(k)} \end{aligned} \quad (5.35)$$

Wyznaczane są nowe wartości współczynników tablicy C oraz macierzy wyrazów wolnych W . Procedurę iteracji stężeń powtarzamy aż do uzyskania zadanej dokładności określonej warunkiem (5.27). Wykonanie procedury iteracyjnej pozwala na określenie składu chemicznego mieszaniny (produktów przemiany), przy zadanych wartościach ciśnienia (p) i temperatury (T).

Pełne rozwiązanie zagadnienia uzyskujemy po przeprowadzeniu takiego doboru wartości p i T które spełniają równania stanu oraz odpowiadają warunkom fizycznym, w których przebiega proces. W zależności od postaci warunków fizycznych, algorytm doboru (uzgodnienia) wartości parametrów termodynamicznych charakteryzujących proces (p , T) może mieć odpowiednio mniej lub bardziej złożony charakter. W przypadku określania parametrów detonacji, niezbędnym jest stosowanie drogi iteracyjnej (zewnętrzna pętla iteracyjna). Ze względu na macierzowy charakter rozwiązującego układu równań, zmiana ilości reagentów, wprowadzanie do układu nowych pierwiastków i odpowiadających im związków chemicznych, może być przewidziana jako jeden z elementów schematu obliczeniowego.

Wykorzystanie zredukowanego układu równań zapewnia dużą dokładność określania stężeń poszczególnych substancji występujących w produktach przemiany. Współczynniki zredukowanego układu równań są podobnego rzędu wielkości. Stężenia pozostałych substancji wyznaczone są ze wzoru (5.34). Wykorzystanie zredukowanego układu równań pozwala na ścisłe określanie stężeń substancji, które różnią się między sobą o kilka rzędów wielkości.

6. Nieidealne właściwości substancji w warunkach wysokich ciśnień i temperatur

W stanie wyjściowym MW średnie odległości pomiędzy atomami są rzędu długości wiązań molekularnych. Tym samym, oddziaływania międzymolekularne są takiego rzędu wielkości, który odpowiada wytworzeniu trwałych relacji (wiązania międzyatomowe i międzymolekularne) pomiędzy atomami i molekułami. W wyniku przemiany detonacyjnej gęstość masowa ośrodka ulega wzrostowi. Gęstość w punkcie Chapmana-Jougueta określana jest zależnością [1-3]

$$\rho_{C-J} = \frac{k+1}{k} \rho_{0MW}, \quad (6.1)$$

gdzie: k – wykładnik politropy produktów detonacji w punkcie Chapmana-Jougueta.

Tym samym, wielkość sił z jakimi molekuly oddziałują na siebie w strefie detonacji przekracza zakres wartości, przy którym atomy i molekuly tworzą stałe uporządkowania (wiązania, sieci krystaliczne, struktury amorficzne, i inne). Produkty detonacji są niewątpliwie najpowszechniejszym stanem wysokiego upakowania ośrodków materialnych, jakie spotykamy w technice. Jest to stan osiągnięty przy każdej detonacji ładunku materiału wybuchowego.

6.1. Opis właściwości substancji chemicznych w warunkach wysokich ciśnień i temperatur za pomocą równania stanu BKW

W literaturze przedstawionych jest wiele podejść do uwzględnienia wpływu wysokich ciśnień i temperatur na parametry produktów wybuchu i detonacji. Przy opisie stanu produktów detonacji i wybuchu, jednym z szeroko stosowanych jest równanie stanu Beckera-Kistiakowskiego-Wilsona (BKW).

Równanie BKW w oryginalnej postaci zaproponowanej Beckera [27]

$$\frac{pV}{RT} = \left(1 + xe^x\right) - \left(\frac{a}{V} + \frac{b}{V^{n+1}}\right) \frac{1}{RT}, \quad (6.2)$$

gdzie: $x = k/V$.

Ze względu na postać, jak można zauważyć, równanie (6.2) wykazuje podobieństwa do równania van der Waalsa. W szczególności, człon a/V został wprowadzony jako uwzględniający wpływ sił przyciągających. Jednakże, jak się okazało w następnej pracy, wystarczającym do obliczenia prędkości detonacji nitrogliceryny okazało się być równanie o postaci

$$\frac{pV}{RT} = \left(1 + xe^x\right) = F(x), \quad (6.3)$$

Forma (6.3) dała początek dalszemu rozwojowi równania. Kistiakowsky i Wilson [28] wprowadzili dla określenia zmiennej x formułę

$$x = \frac{K}{V \cdot T^{1/3}}, \quad (6.4)$$

przy czym okazało się, że wielkość K może być otrzymana jako sumowanie kowolumenów właściwych poszczególnych składników mieszaniny jaką tworzą produkty detonacji. Następnie dokonano modyfikacji sposobu uwzględnienia temperatury i uściślono metodę określania kowolumenów molowych. Aktualnie równanie stanu BKW stosowane jest w postaci [4]

$$\frac{pV}{nRT} = 1 + x \exp(\beta x), \quad (6.5)$$

gdzie

$$x = \frac{k}{V(T+\theta)^\alpha}, \quad (6.6)$$

przy czym k jest kowolumenem wypadkowym otrzymywanym jako suma kowolumenów molowych k_i

$$k = \kappa \sum_{i=1}^{n_g} n_i k_i, \quad (6.7)$$

Równanie (6.5) zawiera cztery parametry dobierane doświadczalnie: α , β , κ i θ . Wartości tych parametrów pozwalają dopasowywać postać równania do właściwości termodynamicznych mieszaniny reaktywnej, do opisu której równanie jest przeznaczone. Wartości k_i są kowolumenami charakteryzującymi indywidualne właściwości poszczególnych składników mieszaniny. Wielkości n_i oznaczają odpowiednio ilości moli

poszczególnych składników, $n = \sum_{i=1}^{n_g} n_i$; n_g – ilość składników gazowych w mieszaninie.

Istotnym dla wyjaśnienia własności i zasadności stosowania równia stanu BKW jest rozpatrzenie jego interpretacji fizycznej [29].

Jak widać z postaci równania (6.5), przy dużych wartościach objętości układu, tj. dla gazów rozrzedzonych, równanie stanu BKW przechodzi w równanie stanu gazu idealnego. Dla dużych V parametr x staje się bowiem bliski zeru. Z kolei przy dużych gęstościach masowych, wartość poprawki na nieidealność, określana przez prawa stronę równania (6.5), znacząco wzrasta. Człon występujący po prawej stronie równania, który określa wpływ nieidealności ośrodka, ma bowiem postać wykładniczą.

Zgodnie z własnościami funkcji wykładniczej, prawą stronę równania (6.5) można przedstawić w postaci

$$\frac{pV}{nRT} = 1 + x \left[1 + \beta x + \frac{(\beta x)^2}{2!} + \frac{(\beta x)^3}{3!} + \dots \right], \quad (6.8)$$

$$\text{lub } \frac{pV}{nRT} = 1 + x + \beta \cdot x^2 + \beta^2 \frac{x^3}{2!} + \beta^3 \frac{x^4}{3!} + \dots, \quad (6.9)$$

uwzględniając sposób określenia x (wzór (6.6)), otrzymuje się

$$\frac{pV}{nRT} = 1 + \frac{K(T)}{V} + \beta \frac{K(T)^2}{V^2} + \frac{\beta^2}{2!} \frac{K(T)^3}{V^3} + \frac{\beta^3}{3!} \frac{K(T)^4}{V^4} + \dots, \quad (6.10)$$

gdzie:

$$K(T) = \frac{\kappa \sum_{i=1}^{n_g} n_i k_i}{(T+\theta)^\alpha}, \quad (6.11)$$

Jak widać z postaci równania (6.10) ma ono formę analogiczną do wirialnego równania stanu. Pod względem postaci, wirialne równanie stanu odpowiada zasadniczym wymogom poprawności równania stanu gazów rzeczywistych, wynikającym z prawideł termodynamiki statystycznej [30, 31]

$$\frac{pV}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{V} + \frac{C(T)}{V^2} + \frac{D(T)}{V^3} + \dots, \quad (6.12)$$

Poszczególne człony równania wirialnego pozwalają na uwzględnienie wpływu wielokrotnych oddziaływań międzymolekularnych. Drugi współczynnik $B(T)$ określa udziały wnoszone przez zderzenia/oddziaływania dwóch molekuł, $C(T)$ – trzech, $D(T)$ – czterech, itd.

Porównując rozwinięcie równania BKW (6.10) z równaniem wirialnym (6.12) możemy zauważyć, że równanie BKW może być zinterpretowane jako specjalna forma równania wirialnego. Poszczególne współczynniki wirialne mogą być wyrażone jako odpowiednie kombinacje stałych równania BKW [29]

$$B(T) = K(T) = \frac{\kappa \sum_{i=1}^{n_g} n_i k_i}{(T + \theta)^\alpha}, \quad (6.13)$$

$$C(T) = \beta \cdot K(T)^2; \quad D(T) = \frac{\beta^2}{2!} K(T)^3; \quad \text{itd.}, \quad (6.14)$$

Obecność wyższych członów w rozwinięciu równania BKW w szereg Taylora (6.10) wskazuje, że równanie pozwala na uwzględnienie wpływu jednoczesnego oddziaływania dwóch, trzech, czterech, pięciu i więcej molekuł. Stąd równanie stanu BKW jest predestynowane do opisu stanów materii o gęstym upakowaniu, gdzie ze względu na bliskość molekuł, występuje nakładanie się pól oddziaływań pochodzących od sąsiadujących ze sobą cząsteczek. Dla uzyskania poprawnego opisu właściwości mieszaniny o danym składzie chemicznym, współczynniki wirialne powinny być dobrane tak, aby odpowiadały postaci potencjałów między molekularnych poszczególnych substancji chemicznych, wchodzących w skład mieszaniny. Jak widać z postaci zależności (6.14), współczynniki wirialne jakie wynikają z właściwości równania stanu BKW, powstają jako określone kombinacje stałych, które parametryzują równanie.

Stąd, każda postać równania BKW, odpowiadająca określonej kombinacji wielkości parametryzujących równanie odpowiadać będzie określonej grupie mieszanin o podobnym składzie chemicznym, takim, którego własności grupowe opisywane są przez zespół parametrów użytych w równaniu. Należy się również spodziewać, że poprawność równania zależeć będzie od zakresu ciśnienia (gęstości) mieszaniny.

W wyniku dotychczasowych badań opracowanych zostało szereg parametryzacji równania BKW. Na poszczególne parametryzacje składają się wartości stałych parametryzujących α , β , κ i θ oraz wielkości kowolumenów molowych k_i . Jak wynika z własności równania BKW, których ilustracją jest rozwinięcie w szereg Taylora, poszczególne parametryzacje równania BKW odpowiadać będą mieszaninom o danym typie składu chemicznego oraz, zachowują poprawność w określonym przedziale zmian gęstości masowych, ciśnienia i temperatur rozpatrywanych mieszanin (produktów detonacji i wybuchu).

Prawidłowe określenie zakresu ważności danej parametryzacji BKW jest podstawą do uzyskania wysokiej dokładności wyników obliczeń wykonanych przy jej wykorzystaniu.

6.2. Parametryzacje równania BKW

Postać równania BKW (6.5 - 6.7) zapewnia jego określoną elastyczność i stwarza możliwość takiego dopasowania parametrów równania, aby otrzymywane zależności pomiędzy ciśnieniem, gęstością masową (objętością właściwą) i temperaturą odpowiadały charakterystykom fizycznym i chemicznym rozpatrywanej mieszaniny reaktywnej.

W wyniku dotychczasowych badań opracowanych zostało szereg parametryzacji równania BKW. W większości, celem prac nad doбором współczynników BKW było zapewnienie zgodności obliczanych parametrów detonacji z danymi doświadczalnymi, zwykle z pomierzonymi wartościami prędkości detonacji. Można wyróżnić trzy sposoby doboru wartości parametrów równania BKW:

(G) – geometryczny; przy określaniu wartości kowolumenów molowych wykorzystywane są dane dotyczące geometrii molekuł poszczególnych składników mieszaniny;

(A) – adiabatyczny; wartość kowolumenu odpowiadającego danej substancji chemicznej wyznaczana jest na podstawie przebiegu adiabaty uderzeniowej tej substancji;

(D) – detonacyjny; parametry równania BKW dobierane są tak, aby uzyskać zgodność wyników obliczeń z eksperymentalnie określonymi wartościami parametrów detonacji, zwłaszcza z prędkością detonacji.

W literaturze przedstawionych zostało szereg metod określania zestawów parametrów równania BKW. Jako najbardziej charakterystyczne i mające największe znaczenie praktyczne wyróżnimy następujące parametryzacje:

BKW_M: parametryzacja opracowana przez Madera [4],

BKW_R: reparametryzacja opracowania Madera, przedstawiona na VI-tym Sympozjum Detonacji [32]

BKW_H: uniwersalna (geometryczna) metoda doboru kowolumenów [33]

BKW_C: zestaw współczynników i kowolumenów BKW znany jak Cheetah [34]

Charakterystyka parametryzacji BKW_M

Parametryzacja opracowana przez Madera jest najstarszą spośród parametryzacji BKW. Sposób doboru wartości poszczególnych parametrów równania BKW w parametryzacji BKW_M określić można jako mieszany. W pierwszym przybliżeniu, wartości kowolumenów określane były na podstawie geometrycznej interpretacji wymiarów molekuł (G). Podstawą do określenia wartości kowolumenu był wypadkowy promień molekuły. Następnie wartość kowolumenu wyznaczano ze wzoru

$$k = 10,46 \frac{4}{3} \pi (R_A)^3, \quad (6.15)$$

gdzie: R_A – promień molekuły w Ångstrmach.

Dla szeregu substancji, wartości kowolumenów określone metodą geometryczną były następnie weryfikowane poprzez porównanie z danymi wynikającymi uderzeniowego sprężania poszczególnych substancji chemicznych. Rozpatrywano adiabaty uderzeniowe głównych składników produktów detonacji i wybuchu: H_2O , CO , N_2 , H_2 . W tabeli 6.1 przedstawione zostało porównanie wartości kowolumenów wyznaczonych na podstawie geometrycznej interpretacji wymiarów molekuł oraz wartości otrzymanych poprzez porównanie z adiabatami doświadczalnymi.

Tabela 6.1. Porównanie wartości kowolumenów geometrycznych i wyznaczonych poprzez dopasowanie równania BKW do eksperymentalnej adiabaty uderzeniowej [4]

Substancja	Kowolumen geometryczny (G)	Wartość kowolumenu otrzymana przez porównanie z adiabatą uderzeniową (A)
CO_2	735	600
H_2	180	80
H_2O	420	250
He	100	60
N_2	380	380

Dalsze dopasowanie postaci równania BKW osiągnięte zostało przez porównanie wyników obliczeń uzyskiwanych przy wykorzystaniu równia z danymi doświadczalnymi. W szczególności, przy opracowywaniu parametryzacji BKW_M jako wzorcowy materiał wybuchowy przyjęto heksogen o gęstości $1,8 \text{ g/cm}^3$. Wartości kowolumenów oraz parametrów równania BKW dobrane zostały tak, aby osiągnąć w obliczeniach wartość prędkości detonacji wynoszącą 8754 m/s oraz ciśnienie w punkcie Chapmana-Jougueta $p_{C,J} = 34,7 \text{ GPa}$.

Wychodząc z danych Cowana i Ficketta [35], przyjmowano $\alpha = 0,5$ oraz $\theta = 400 \text{ K}$. Wielkość θ wprowadzana jest w celu zapobieżenia wystąpieniu osobliwości w równaniu, gdy temperatura T dąży do zera.

Stałe równania BKW przyjęte w parametryzacji BKW_M zestawiono w tabeli 6.2.

Tabela 6.2. Stałe równania BKW dla parametryzacji BKW_M

α	β	κ	θ
0,5	0,16	10,90978	400

Parametryzacja otrzymana przy tych założeniach jest szczególnie dogodna do wykorzystania przy obliczeniach materiałów wybuchowych o właściwościach podobnych do heksogenu i przy gęstościach rzędu $1,6 - 1,8 \text{ g/cm}^3$.

Reparametryzacja BKW_R

Zastosowanie parametryzacji BKW_M pozwoliło na przeprowadzenie obliczeń parametrów detonacji szeregu materiałów wybuchowych. Zarazem jednak, ujawniły się określone ograniczenia tej parametryzacji. Np. przeglądając wyniki obliczeń zamieszczonych w monografii [4], można wskazać wiele nieścisłości jakie powstają w przy obliczaniu parametrów detonacji za pomocą parametryzacji BKW_M.

Znaczącym utrudnieniem jest w szczególności oparcie parametryzacji na czystym heksogenie o gęstości 1,8 g/cm³. W praktyce występuje potrzeba analizy materiałów zawierających dodatki modyfikujące (plastyczne materiały wybuchowe, PBX-y). Stąd, w laboratorium Livermore wykonane zostały prace w wyniku których opracowano zmodyfikowaną parametryzację równania BKW [32]. Zmodyfikowany zestaw parametrów BKW został implementowany do programu obliczeniowego TIGER, który znalazł szerokie zastosowanie przy obliczaniu parametrów detonacji.

Wartości współczynników równania BKW przyjęte w zestawie BKW_R przedstawione zostały w tabeli 6.3. Wartości kowolumenów parametryzacji BKW_R, podobnie jak w odniesieniu do innych parametryzacji, przedstawiane są w tabeli 7.5.

Tabela 6.3. Stałe równania BKW dla parametryzacji BKW_R [32]

α	β	κ	θ
0,5	0,176	11,80	1850

Cechą charakterystyczną parametryzacji BKW_R jest wzrost wartości współczynnika θ , w porównaniu z parametryzacją BKW_M. Rozpatrując postać równania BKW otrzymaną w wyniku rozwinięcia w szereg potęgowy (6.10) możemy zauważyć, że przy większym θ wzrasta relatywny udział wyrazów zawierających wyższe potęgi wielkości $(T + \theta)$. Tym samym, zgodnie z własnościami wirialnego równania stanu, wzrasta wkład pochodzący od zderzeń trzech, czterech i więcej molekuł. W tak gęsto upakowanym ośrodku, jakim są produkty detonacji, udział grupowego oddziaływania molekuł powinien być znaczący. Można stąd wyciągnąć wniosek, że parametryzacja BKW_R powinna w sposób bardziej poprawny (w stosunku do parametryzacji BKW_M), uwzględnić wpływ wysokiej gęstości masowej gazów na właściwości równania stanu.

Parametryzacje BKW_M oraz BKW_R opracowywane były z myślą o wykonywaniu obliczeń podstawowej grupy materiałów wybuchowych, tj. materiałów składających się z węgla, wodoru, tlenu i azotu (CHNO). Rozwój materiałów wybuchowych powoduje konieczność poszukiwania uniwersalnych metod, które pozwolą na określanie kowolumenów dla rozszerzonej listy substancji, jakie mogą występować w produktach detonacji i wybuchu.

Uniwersalny dobór kowolumenów BKW_H-B

Wg propozycji Hobbesa i Baera z Sandia Laboratory, wartości kowolumenów obliczać należy ze wzoru

$$k = 9,43 \frac{4}{3} \pi (R_A)^3, \quad (6.16)$$

gdzie: R_A – promień wypadkowy molekuły w Ångstremach.

Dla określonych w ten sposób wartości kowolumenów zaproponowano następujący zestaw parametrów równania BKW

Tabela 6.4. Parametry równania BKW dla parametryzacji BKW_H-B [33]

α	β	κ	θ
0,5	0,174	11,85	5160

Jak widać, parametryzacja BKW_H-B proponuje dalsze podwyższenie wartości współczynnika θ . Prowadzi to do dalszego zwiększenia ilości wyrazów w rozwinięciu potęgowym, które wnoszą wkład do równania BKW.

Jednocześnie, w porównaniu z metodą określania kowolumenów geometrycznych stosowaną Madera [4], następuje pomniejszenie współczynnika proporcjonalności we wzorze na określenie wartości kowolumenu (z 10,46 w parametryzacji BKW_M, wzór (6.15) do wartości 9,43 we wzorze (6.16)). Wykorzystywane w obliczeniach wartości kowolumenów otrzymane w parametryzacji BKW_H-B przedstawione zostaną w tabeli 7.5.

Parametryzacja doświadczalna BKW_C

Parametryzacja określona następnie jako Cheetah opracowana została poprzez odniesienie do danych eksperymentalnych. Wytypowano listę 32-ch materiałów wybuchowych, o różnych gęstościach i składach atomowych. Następnie prowadzono obliczenia z wykorzystaniem równania BKW zmieniając zarówno wartości stałych równania tj. α , β , κ i θ jak również wartości kowolumenów. Dokonano optymalizacji parametrów równania BKW tak, aby uzyskać największą zgodność obliczonych wartości prędkości detonacji, ciśnienia i energii z danymi doświadczalnymi.

Optymalizację prowadzono na drodze czysto numerycznej, nie wiążąc wartości kowolumenów ze strukturą geometryczną molekuł, przebiegiem adiabat uderzeniowych itp. Wg relacji autorów, wykonano ponad 60000 cykli obliczeniowych. Uzyskane wartości stałych równania BKW przedstawione zostały w tabeli 6.5.

Tabela 6.5. Parametry równania BKW dla parametryzacji BKW_C [34]

α	β	κ	θ
0,5	0,403	10,86	5441

Jak można zauważyć, parametryzacja opracowana wyłącznie na drodze doświadczalnej, zachowuje wysoką (w porównaniu z pierwszymi aproksymacjami) wartość parametru θ modyfikującego wpływ temperatury. Jest to zgodne z interpretacją równia BKW jako specjalnego przypadku wirialnego równania stanu, w którym kolejnego wyrazu szeregu potęgowego odpowiadają kolejnym współczynnikom wirialnym.

Natomiast w odniesieniu do wartości kowolumenów (tabela 7.5), uzyskiwane są znaczne różnice pomiędzy wielkościami kowolumenów otrzymanymi na podstawie analizy geometrycznej oraz w wyniku dopasowania do adiabat doświadczalnych.

Tabela 6.6. Porównanie metod określania wartości kowolumenów stosowanych w różnych parametryzacjach równania BKW

molekuła	r_1 [Å]	r_2 [Å]	r_e [Å]	R_A [Å]	$\cdot ki$ (6.15)	ki (6.16)	BKW_M	BKW_R	BKW_H	BKW_C
H	1,20			1,2000	75,71	68,26			69	
H ₂	1,20	1,20	0,7414	1,5707	169,78	153,07	180	98	153	270
O	1,40			1,4000	120,23	108,39			108	
O ₂	1,40	1,40	1,2074	2,0037	352,467	317,76	350	325	316	306
OH	1,40	1,20	0,9706	1,7853	249,32	224,77	413		372	
H ₂ O	1,40	1,20	1,0200	1,9379	318,88	287,48	250	270	376	188
N	1,54	1,54			160,02	144,26			144	
N ₂	1,54	1,54	1,1580	2,1190	416,88	375,83	380	404	376	374
NO	1,54	1,40	1,1508	2,0454	374,93	338,01	386	386	394	394
CO	1,85	1,40	1,1281	2,1891	459,61	414,35		440	614	
CO ₂	1,40	1,40	1,1600	2,5600	735,09	662,71	600	610	663	511

Porównanie wielkości kowolumenów określanych różnymi metodami, dla wybranych substancji, przedstawione zostało w tabeli 6.6. W tabeli podano promienie atomowe oraz długości wiązań. Odpowiednio, przeprowadzono obliczenia wielkości kowolumenów, zgodnie z metodyką przyjmowaną w parametryzacji BKW_M (wzór (6.15)) oraz BKW_H (wzór (6.16)).

Przytoczone dane pozwalają na zobrazowanie różnic, jakie występują w doborze poszczególnych parametryzacji równania stanu BKW. Uzasadnia to potrzebę analizy i określenia zakresu ważności poszczególnych parametryzacji.

7. Określanie parametrów detonacyjnych skondensowanych materiałów wybuchowych

7.1. Badanie poprawności systemu obliczeniowego

Realizacja schematu obliczeniowego przedstawionego w punkcie 5 pozwala na określanie końcowego stanu produktów detonacji i wybuchu materiałów wysokoenergetycznych o złożonym składzie chemicznym. Wykorzystanie równań stanu BKW pozwala na objęcie obliczeniami również skondensowanych materiałów wybuchowych.

Jak widać z postaci zależności przedstawionych w punkcie 5, realizacja procesu wyznaczania parametrów przemiany wybuchowej wymaga wykonania określonego cyklu obliczeniowego. Podstawowe elementy procesu obliczeniowego są wspólne, różnicowanie dotyczy listy substancji przewidywanych jako produkty wybuchu. Odpowiednio, powinny być uwzględnione wartości początkowych parametrów materiału wysokoenergetycznego, jak gęstość, początkowa energia wewnętrzna, temperatura początkowa, skład chemiczny.

Równoległe z rozwojem techniki obliczeniowej, w szczególności języków programowania komputerowego, zaczęły powstawać pierwsze programy komputerowe przeznaczone do wyznaczania składu chemicznego produktów i parametrów przemiany detonacyjnej materiałów wybuchowych [4, 36 – 39]. W zależności od specyfiki danego ośrodka badawczego, opracowywane są programy określonym profilem, jak program BLAKE [40] – przeznaczony do analizy parametrów spalania materiałów prochowych, czy program ICT [41], zorientowany głównie na analizę spalania paliw raketowych. Powstają ciągle nowe opracowania, jak np. [42 – 44] i inne.

W celu oceny poprawności obliczeń wykonywanych opracowanym niezależnie systemem obliczeniowym, niezbędnym jest przeprowadzenie porównania z rezultatami otrzymanymi za pomocą innych metod. Poniżej przedstawiono porównania z wynikami otrzymanymi za pomocą dwóch różnych systemów obliczeniowych. Program FORTRAN BKW [45] jest zmodyfikowaną wersją jednego z pierwszych programów przeznaczonych do analizy parametrów detonacji STRECH BKW [4]. Natomiast wyniki cytowane wg pracy [33] otrzymane zostały za pomocą zmodyfikowanego programu TIGER.

W tabelach 7.1 – 7.2 przedstawiono wyniki obliczeń parametrów detonacji (prędkość detonacji D , ciśnienie p oraz temperatura T) oraz składy chemiczne produktów detonacji dla heksogenu o dwóch gęstościach.

Jak widać, w przypadku heksogenu o gęstości $1,8 \text{ g/cm}^3$, uzyskiwana jest zgodność wartości stężeń molowych dla H_2O i N_2 z dokładnością do 6-tego miejsca po przecinku. Stężenia innych substancji występujących w produktach detonacji również różnią się w sposób nieznaczny. Podobnie, również zawartości węgla w fazie stałej $\text{C}(s)$, określone obydwoma metodami, są bardzo bliskie.

Wartości stężeń molowych poszczególnych substancji uzyskiwane w obliczeniach związane są w szczególności ze szczegółami wprowadzenia bazy termodynamicznej, tj. określenia zależności funkcji termodynamicznych jak energia wewnętrzna (entalpia), entropia czy też ciepło właściwe od temperatury. Do określenia funkcji termodynamicznych wykorzystywane są tablice termodynamiczne [46, 47], które podają wartości ciepła właściwego, entalpii i entropii w zakresie do 6000 K. Sposób wprowadzenia tych funkcji do programu obliczeniowego związany jest ze specyfiką przyjętej metodyki budowy algorytmu obliczeniowego. Może to prowadzić do określonych różnic w obliczanych wartościach stężeń molowych niektórych substancji chemicznych występujących w produktach przemiany.

Tabela 7.1. Parametry detonacji i skład produktów w punkcie Chapmana-Jougueta dla heksogenu o gęstości 1,80 g/cm³

Parametr	Exp. [4]	[45]	
<i>D</i> [m/s]	8754	8753,995	8748,07
<i>p</i> [GPa]	34,7	34,67	34,58
<i>T</i> [K]	-	2587,60	2566,46

Substancja	[45] [mol/mol MW]	[mol/mol MW]
O ₂	$3,178 \cdot 10^{-07}$	$2,50 \cdot 10^{-06}$
H	$1,783 \cdot 10^{-08}$	$7,129 \cdot 10^{-03}$
H ₂	$9,454 \cdot 10^{-06}$	$7,56 \cdot 10^{-06}$
OH	$1,305 \cdot 10^{-08}$	$1,561 \cdot 10^{-02}$
H ₂ O	2,999946	2,999949
N ₂	2,999948	2,999954
NO	$7,415 \cdot 10^{-05}$	$6,331 \cdot 10^{-05}$
NH ₃	$2,950 \cdot 10^{-05}$	$2,820 \cdot 10^{-05}$
CO	$2,185 \cdot 10^{-05}$	$1,994 \cdot 10^{-01}$
CO ₂	1,4891	1,4900
CH ₄	$1,406 \cdot 10^{-04}$	$3,678 \cdot 10^{-07}$
C(s)	1,4891	1,4900

W tabeli 7.2 przedstawiano porównanie wyników uzyskanych dla heksogenu o gęstości 1,0 g/cm³. Osiągane wielkości ciśnień oraz inne charakterystyki produktów detonacji są w tym wypadku bliskie zakresowi charakterystycznemu dla przemysłowych materiałów wybuchowych.

Tabela 7.2. Parametry detonacji i skład produktów w punkcie Chapmana-Jougueta dla heksogenu o gęstości 1,00 g/cm³

Parametr	Exp. [4]	[45]	
<i>D</i> [m/s]	5981	6127,57	6063,54
<i>p</i> [GPa]	-	10,79	10,73
<i>T</i> [K]	-	3600,53	3543,62

Substancja	[45] [mol/mol MW]	[mol/mol MW]
O ₂	$1,215 \cdot 10^{-05}$	$1,091 \cdot 10^{-05}$
H	$8,267 \cdot 10^{-04}$	$5,875 \cdot 10^{-04}$
H ₂	$1,114 \cdot 10^{-01}$	$8,280 \cdot 10^{-02}$
OH	$3,705 \cdot 10^{-04}$	$1,280 \cdot 10^{-02}$
H ₂ O	2,8009	2,8344
N ₂	2,9849	2,9868
NO	$9,595 \cdot 10^{-04}$	$8,350 \cdot 10^{-04}$
NH ₃	$2,923 \cdot 10^{-02}$	$2,562 \cdot 10^{-02}$
CO	1,8545	1,7038
CO ₂	0,6716	0,7304
CH ₄	$2,161 \cdot 10^{-02}$	$2,201 \cdot 10^{-02}$
C(s)	0,4523	0,5437

Można zauważyć, że nowoopracowany program, który jest oparty na nowszych danych termodynamicznych, wykazuje dla heksogenu 1,0 g/cm³ lepszą zgodność obliczonej prędkości detonacji (6063 m/s) z wartością eksperymentalną (5891 m/s).

Innym ważnym systemem obliczeniowym, powszechnie znanym i szeroko stosowanym jest program TIGER, W tabeli 7.3 przedstawione zostało porównanie wyników obliczeń parametrów detonacji, łącznie ze składem chemicznym produktów, z danymi uzyskanymi za pomocą systemu obliczeniowego opartego na programie TIGER. Przeprowadzono obliczenia dla oktogenu o gęstości masowej $1,63 \text{ g/cm}^3$. Wyniki dotyczące oktogenu cytowane są za pracą [33].

Tabela 7.3. Parametry detonacji i skład produktów w punkcie Chapmana-Jougueta dla oktogenu o gęstości $1,63 \text{ g/cm}^3$

Parametr	[33]				
D [m/s]	7880			7883,3	
p [GPa]	253 000			253 090,8	
T [K]	4240			4216,9	

Składnik	[33]		Składnik	[33]	
	mol [%]	mol [%]		mol [%]	mol [%]
O	$1,72 \cdot 10^{-03}$	$1,637 \cdot 10^{-03}$	C(g)	$2,87 \cdot 10^{-07}$	$2,600 \cdot 10^{-07}$
O ₂	$1,30 \cdot 10^{-02}$	$1,255 \cdot 10^{-02}$	CO	0,713	0,695
H	$7,48 \cdot 10^{-03}$	$7,129 \cdot 10^{-03}$	CO ₂	31,2	31,08
H ₂	1,16	1,106	CH ₃	$6,62 \cdot 10^{-02}$	$5,668 \cdot 10^{-02}$
OH	$1,67 \cdot 10^{-02}$	$1,561 \cdot 10^{-02}$	CH ₄	2,90	4,662
H ₂ O	17,3	17,37	C ₂ H ₄	$8,53 \cdot 10^{-02}$	$7,637 \cdot 10^{-02}$
H ₂ O ₂	$2,45 \cdot 10^{-02}$	$2,506 \cdot 10^{-02}$	C ₂ H ₆	2,40	1,628
N	$1,46 \cdot 10^{-04}$	$1,370 \cdot 10^{-04}$	HCO	$1,32 \cdot 10^{-03}$	$1,190 \cdot 10^{-03}$
N ₂	38,3	38,31	CH ₂ O	$4,04 \cdot 10^{-02}$	$3,012 \cdot 10^{-02}$
N ₃	$1,71 \cdot 10^{-05}$	$3,22 \cdot 10^{-06}$	CH ₃ OH	0,837	0,570
NO	0,100	0,0939	C ₂ N	$5,93 \cdot 10^{-08}$	$2,517 \cdot 10^{-08}$
NO ₂	$6,37 \cdot 10^{-04}$	$7,283 \cdot 10^{-04}$	CNO	$1,02 \cdot 10^{-02}$	$5,885 \cdot 10^{-03}$
N ₂ O	$2,01 \cdot 10^{-04}$	$2,116 \cdot 10^{-04}$	HCN	$1,09 \cdot 10^{-03}$	$1,092 \cdot 10^{-03}$
HN	$1,27 \cdot 10^{-04}$	$3,429 \cdot 10^{-04}$			
H ₂ N	$2,78 \cdot 10^{-02}$	$3,196 \cdot 10^{-02}$			
H ₂ N ₂	$9,14 \cdot 10^{-03}$	$1,167 \cdot 10^{-02}$			
NH ₃	4,69	4,177			
HNO	$4,36 \cdot 10^{-04}$	$4,678 \cdot 10^{-04}$			

Jak widać, wartości parametrów detonacji otrzymane w obliczeniach własnych są bardzo bliskie danym literaturowym [33]. Bardzo duża zgodność występuje również w wartościach stężeń molowych większości substancji występujących w produktach detonacji. Uzyskiwana jest dobra zgodność wielkości stężeń molowych również dla wielu substancji występujących w niewielkich (niekiedy śladowych) ilościach w produktach detonacji. Dotyczy to np. węgla w fazie gazowej C(g), jednoatomowych wodoru (H) i azotu (N), oraz innych substancji.

Bardziej znaczące różnice dotyczą natomiast stężeń molowych substancji zawierających grupy 3-ch i więcej atomów wodoru (NH₃, CH₄, CH₃OH, C₂H₆). Wydaje się, że przyczyną powstających różnic mogą być odmienności w danych dotyczących zależności potencjałów termodynamicznych (entalpia, entropia, energia swobodna) tych substancji od temperatury. Praca [33] opublikowana została w roku 1992, opracowywany program korzysta z najnowszych tablic JANAF [47]. Dla wyjaśnienia różnic, niezbędnym byłoby szczegółowe porównanie bazy termodynamicznej, przy której zrealizowane zostały obydwa cykle obliczeniowe, zestawione w tabeli 7.3.

Wyniki przedstawione w tablicach 7.1 – 7.3 potwierdzają pełną poprawność i przydatność programu opracowanego zgodnie z przedstawianą w pracy metodyką. Opracowany program wykorzystany został do przeprowadzenia analizy zakresu dokładności poszczególnych parametryzacji równania stanu BKW.

7.2. Wyznaczanie parametrów detonacyjnych skondensowanych materiałów wybuchowych przy wykorzystaniu różnych parametryzacji równania BKW

W celu jednoznacznego określenia zasad, przy których wykonywane były obliczenia, w tabelach 7.4 i 7.5 zestawione zostały wartości współczynników stałych oraz wartości kowolumenów przyjmowane w poszczególnych parametryzacjach równania BKW.

Tabela 7.4. Współczynniki parametryczne równań BKW

Typ parametryzacji	α	β	κ	θ
BKW_M	0,5	0,16	10,90978	400
BKW_R	0,5	0,176	11,80	1850
BKW_H-B	0,5	0,174	11,85	5160
BKW_H-B(r)	0,5	0,298	10,50	6620
BKW_C	0,5	0,403	10,86	5441

W stosunku do parametryzacji BKW przedstawianych w punkcie 6.2, w tabeli 7.3 uwzględniona została również parametryzacja oznaczona jako BKW_H-B(r). Jest to wariant parametryzacji Hobbesa i Baera, zwartej pracy [33]. Zestaw parametrów BKW_H-B(r) przedstawiony został na V-tej konferencji EUROPYRO '93 [48]. Wg rekomendacji autorów, jest on dogodny zwłaszcza do analizy parametrów przemiany detonacyjnej aluminizowanych materiałów wybuchowych.

Tabela 7.5. Przyjmowane w obliczeniach wartości kowolumenów dla poszczególnych parametryzacji BKW

Substancja chemiczna	BKW_M	BKW_R	BKW_H-B	BKW_C
H ₂	180	98	153	270
O ₂	350	325	316	306
H ₂ O	250	270	376	188
OH	413	---	372	---
N ₂	380	404	376	374
NO	386	386	394	394
NO ₂	---	---	626	1159
NH ₃	476	384	418	550
CO	390	440	614	372
CO ₂	600	610	663	511
CH ₄	528	550	493	420
CH ₃	---	---	501	732
C ₂ H ₄	---	---	834	533
C ₂ H ₆	---	---	832	1095
HCOOH	---	722	865	737
CH ₃ OH	---	800	800	649
CH ₂ O	---	---	795	727

Kowolumeny przyjmowane w podejściach BKW_H-B i BKW_H-B(r) są jednakowe, określane są na drodze geometrycznej, przedstawionej w [33].

Przeprowadzone zostały obliczenia, mające na celu porównanie i zbadanie zakresu dokładności poszczególnych parametryzacji równania stanu BKW, dla materiałów wybuchowych o różnym składzie chemicznym i różnych zakresach gęstości.

Pierwsza grupa obliczeń porównawczych dotyczyła porównania zgodności wyników obliczeń wykonywanych przy zastosowaniu różnych typów parametryzacji BKW z danymi doświadczalnymi dotyczącymi parametrów

detonacyjnych heksogenu i oktogenu. Heksogen i oktogen są jednymi z częściej stosowanych materiałów wybuchowych. Są wykorzystywane jako indywidualne materiały wybuchowe lub jako podstawowy składnik w kompozycjach wybuchowych (plastyczne materiały wybuchowe, PBX-y) i paliwach raketowych.

Przy doborze danych doświadczalnych uwzględniono szeroki zakres zmian gęstości masowych rozpatrywanych materiałów, od gęstości krystalicznej (odpowiednio 1,8 g/cm³ oraz 1,9 g/cm³) do gęstości rzędu 1 g/cm³. Badanie parametrów detonacyjnych w dla gęstości rzędu 1 g/cm³ ma na celu określenie przydatności poszczególnych parametryzacji do analizy przemiany wybuchowej przemysłowych materiałów wybuchowych.

Tabela 7.6. Analiza parametrów detonacji heksogenu

Heksogen (RDX)	222,11700	$\Delta_r H =$	61,4	kJ/mol		
C ₃ H ₆ N ₆ O ₆			276,4	kJ/kg		
$B_T =$	-21,61	%				
ρ_{0MW} [g/cm ³]	D	P	T	Q _v	C(grafit)	C(d)
1,80	m/s	GPa	K	MJ/kg	mol/kg	mol/kg
eksp. [4]	8754	34,7				
BKW_M	8748,1	34,6	2566	6,514	6,708	
	8719,3	33,4	2620	6,501		6,728
BKW_R	9042,8	36,6	3262	6,350	5,311	
	9087,7	35,5	3334	6,420		6,091
BKW_H-B	8464,9	31,5	4139	6,357	-	
	8545,6	31,8	4204	6,393		4,231
BKW_H-B (r)	8998,6	33,65	4245	6,260	0,031	
	9069,5	33,7	4220	6,317		4,211
BKW_C	9011,0	33,7	4235	6,398	6,398	
	8942,7	32,1	4190	6,422		6,282
ρ_{0MW} [g/cm ³]	D	P	T	Q _v	C(grafit)	C(d)
1,00	m/s	GPa	K	MJ/kg	mol/kg	mol/kg
eksp.	5981 [4]					
	6050 [49]	8,7 [49]				
BKW_M	6063,5	10,7	3543,6	5,864	2,448	
	5971,5	10,5	3648	5,994		3,503
BKW_R	6308,9	11,6	3925	5,909	2,069	
	6209,4	11,2	4019	6,041		3,439
BKW_H-B	6098,2	10,9	4436	5,984	-	
	6054,2	10,8	4486	6,043		1,528
BKW_H-B (r)	6187,3	10,9	4475	5,913	-	
	6145,2	10,6	4526	5,964		1,125
BKW_C	6071,8	9,8	4294	5,591	-	
	6019,7	10,2	4384	5,666		0,900

Wyniki obliczeń dotyczące heksogenu i oktogenu zawarte zostały w tabelach 7.6 i 7.7. Następnie, w tabelach 7.8 – 7.10 przedstawione zostały wyniki obliczeń parametrów detonacji wykonanych dla pentrytu, nitrogliceryny i tzw. kompozycji B, zawierającej 64 % heksogenu i 36 % trotylu. Materiały te obejmują szeroki zakres zmian bilansu tlenowego, od dodatniego bilansu (3,52 %) dla nitrogliceryny, do $B_T = -40,5\%$ dla kompozycji B. Rozpatrywano porównanie wyników obliczeń z danymi doświadczalnymi dla materiałów wybuchowych o różnych gęstościach (od 1,73 g/cm³ dla kompozycji B do 1 g/cm³ dla pentrytu).

Tabela 7.7. Analiza parametrów detonacji oktogenu

Oktozen (HMX)	296,15600	$\Delta_f H =$	75,0	kJ/mol		
$C_4H_8N_8O_8$			253,3	kJ/kg		
$B_T =$	-21,61	%				
ρ_{0MW} [g/cm ³]	D	P	T	Q _v	C(grafit)	C(d)
1,90	m/s	GPa	K	MJ/kg	mol/kg	mol/kg
eksp.	9100 [4]	39,3 [4] 40,5 [34]				
BKW_M	9153,6 9156,0	39,4 38,0	2339 2398	6,496 6,480	6,741	6,746
BKW_R	9435,1 9517,9	41,6 40,4	3126 3202	6,317 6,397	5,266	6,094
BKW_H-B	8803,9 8904,7	35,3 35,9	4071 4138	6,334 6,368	-	4,193
BKW_H-B (r)	9428,5 9523,3	38,0 38,5	4065 4147	6,228 6,283	-	4,211
BKW_C	9437,9 9408,1	38,3 36,5	4063 4113	6,419 6,429	6,289	6,466
ρ_{0MW} [g/cm ³]	D	P	T	Q _v	C(grafit)	C(d)
1,18	m/s	GPa	K	MJ/kg	mol/kg	mol/kg
eksp. [34]	6674	15,5				
BKW_M	6579,3 6479,5	14,3 13,9	3425 3513	6,111 6,204	4,336	5,036
BKW_R	68,25,9 6738,8	15,3 14,8	3843 3922	6,123 6,215	3,838	4,834
BKW_H-B	6559,7 6510,7	14,3 14,0	4296 4452	6,131 6,201		2,878
BKW_H-B (r)	6712,1 6646,8	14,6 14,2	4437 4493	6,064 6,138		2,628
BKW_C	6718,5 6554,8	14,2 13,6	4286 4279	5,723 5,892	1,080	2,973

Tabela 7.8. Analiza parametrów detonacji pentrytu

Petryt (PETN)		316,13780	$\Delta_f H =$	-538,5	kJ/mol	
$C_5H_8N_4O_{12}$				-1703,3	kJ/kg	
$B_T =$		-21,61	%			
ρ_{0MW} [g/cm ³]	D	P	T	Q _v	C(grafit)	C(d)
1,67	m/s	GPa	K	MJ/kg	mol/kg	mol/kg
eksp. [4]	7980	30,0				
BKW_M	8027,2	27,8	2941	6,589	2,872	
	7988,4	27,3	2977	6,604		3,010
BKW_R	8154,7	29,2	3511	6,356	0,947	
	8220,8	28,7	3575	6,475		1,992
BKW_H-B	7956,4	26,7	4359	6,506	-	
	7968,3	26,7	4377	6,516		1,123
BKW_H-B (r)	8332,0	27,8	4348	6,384	-	
	8245,9	27,9	4368	6,400		0,730
BKW_C	8176,9	27,2	4322	6,294	1,077	
	8055,0	26,1	4371	6,402		1,820
ρ_{0MW} [g/cm ³]	D	P	T	Q _v	C(grafit)	C(d)
1,00	m/s	GPa	K	MJ/kg	mol/kg	mol/kg
eksp. [4]	5480	8,7				
BKW_M	5870,9	9,95	3746	6,111	-	-
BKW_R	6074,2	10,55	4104	6,130	-	-
BKW_H-B	5977,4	10,32	4593	6,194	-	-
BKW_H-B (r)	6022,1	10,16	4628	6,144	-	-
BKW_C	5584,0	8,45	4557	6,054	-	-

Tabela 7.9. Analiza parametrów detonacji nitrogliceryny

Nitrogliceryna (NG)		227,08720	$\Delta_f H =$	-370,7	kJ/mol	
$C_3H_5N_3O_9$				-1632,4	kJ/kg	
$B_T =$		3,52	%			
ρ_{0MW} [g/cm ³]	D	P	T	Q _v	C(grafit)	C(d)
1,59	m/s	GPa	K	MJ/kg	mol/kg	mol/kg
eksp.	7580 [45] 7650 [49]	25,3 [49]	3470 [45]			
BKW_M	7671,2	24,4	3134	6,507	-	-
BKW_R	7962,8	25,7	3765	6,445	-	-
BKW_H-B	7622,2	23,4	4527	6,391	-	-
BKW_H-B (r)	7978,3	24,6	4556	6,289	-	-
BKW_C	7596,3	21,6	4507	6,392	-	-

Tabela 7.10. Analiza parametrów detonacji kompozycji B

Kompozycja B		1000,00	$\Delta_r H =$			
C _{19,739} H _{25,213} N _{22,043} O _{26,798}				71,15	kJ/mol	
$B_T =$		-40,46	%			

ρ_{0MW} [g/cm ³]	D	P	T	Q _v	C(grafit)	C(d)
1,713	m/s	GPa	K	MJ/kg	mol/kg	mol/kg
eksp.	8030 [42] 8018 [49]	29,4 [42] 29,2 [49]				
BKW_M	8069,0 7949,3	28,3 26,4	2744 2823	6,189 6,165	12,504	12,550
BKW_R	8297,1 8244,2	29,7 27,8	4298 381	6,058 6,100	11,343	12,005
BKW_H-B	7778,9 7794,5	26,1 25,0	3988 4069	6,057 6,091	5,865	10,449
BKW_H-B (r)	8192,2 8176,8	27,2 26,0	3995 4089	5,988 6,031	6,665	10,369
BKW_C	8146,1 7975,2	26,8 24,7	3984 4059	6,027 6,043	11,508	11,820

Następnie, rozpatrzone zostały dwa materiały wysokoenergetyczne, które nie zawierają w swoim składzie węgla. W tabeli 7.11 zamieszczone zostały wyniki obliczeń otrzymane dla materiału wybuchowego oznaczonego jako RX-23-AA. RA-23-AA jest sporządzany jako mieszanina azotan(V) hydrazyny i hydrazyny. Jak widać z otrzymanych wyników, wszystkie metody (parametryzacje), dają zadowalającą zgodność wyników obliczeń z eksperymentem, zarówno w odniesieniu do prędkości, jaki i ciśnienia detonacji.

Interesującym jest, że metody niejako najstarsze, tj. parametryzacje BKW_M oraz BKW_R, pozwalają na uzyskanie bardzo dobrej zgodności obliczeń z danymi doświadczalnymi.

W tabelach 7.12, 7.13 zamieszczono dane dotyczące numerycznego określenia parametrów detonacji mało wrażliwych wysokoenergetycznych MW - nitroguanidyny i NTO.

Tabela 7.11. Analiza parametrów detonacji mieszaniny RX-23-AA

RX-23-AA		765,39	$\Delta_r H =$	-1159,0	kJ/mol
Azotan(V) hydrazyny/hydrazyna 79/21				-1514,2	kJ/kg
H _{51,8} N _{29,1} O _{19,1}		$B_T =$	-14,215	%	

ρ_{0MW} [g/cm ³]	D	P	T	Q _v
1,42	m/s	GPa	K	MJ/kg
eksp. [34]	8640	25,8		
BKW_M	8640,6	25,7	1584	5,238
BKW_R	8637,4	25,2	2418	5,238
BKW_H-B	8265,3	23,0	3042	5,216
BKW_H-B (r)	8758,2	24,1	3098	5,209
BKW_C	8716,3	23,6	2987	5,226

Tabela 7.12. Analiza parametrów detonacji nitroguanidyny

Nitroguanidyna (NQ)		104,06820	$\Delta_r H =$	-86,6	kJ/mol	
$\text{CH}_4\text{N}_4\text{O}_2$		$B_T =$	-30,75	%	-832,25	kJ/kg
$\rho_{0\text{MW}}$ [g/cm ³]	D	P	T	Q _v	C(grafit)	C(d)
1,629	m/s	GPa	K	MJ/kg	mol/kg	mol/kg
eksp. [4]	7980					
BKW_M	8036,6	25,2	1513	4,182	9,609	
	7944,1	2,9	1553	4,158		9,609
BKW_R	8298,3	25,9	2248	4,157	9,039	
	8216,4	24,7	2277	4,148		9,333
BKW_H-B	7450,3	24,1	2800	4,008	-	
	7515,9	21,1	2853	4,066		5,726
BKW_H-B (r)	7925,0	22,3	2840	3,986	-	
	7959,7	22,0	2901	4,057		6,081
BKW_C	7837,3	21,8	2882	4,168	9,246	
	7687,6	20,4	2890,9	4,155		9,504
$\rho_{0\text{MW}}$ [g/cm ³]	D	P	T	Q _v	C(grafit)	C(d)
1,2	m/s	GPa	K	MJ/kg	mol/kg	mol/kg
eksp. [3]	6775					
BKW_M	6318,5	12,5	2128	4,174	9,470	
	6195,7	11,9	2143	4,154		9,536
BKW_R	6543,5	12,9	2551	4,113	8,226	
	6424,6	12,4	2574	4,12		8,783
BKW_H-B	6034,3	11,3	2905	3,976	0,222	
	6015,7	11,0	2943	4,021		4,910
BKW_H-B (r)	6200,6	11,3	2939	3,951	0,422	
	6157,0	11,0	2978	3,997		4,869
BKW_C	6092,1	10,9	2963	4,030	6,546	
	5893,8	10,3	3004	4,091		8,279

Tabela 7.13. Analiza parametrów detonacji nitrotriazolonu (NTO)

Nitrotriazolon (NTO)		130,06280	$\Delta_f H =$	-59,8	kJ/mol	
3-Nitro-1,2,4-triazol-5-on				-460,0	kJ/kg	
$C_2H_2N_4O_3$ $B_T =$		24,60	%			
ρ_{0MW} [g/cm ³]	D	P	T	Q _v	C(grafit)	C(d)
1,85	m/s	GPa	K	MJ/kg	mol/kg	mol/kg
eksp. [49] 8100						
BKW_M	8360,5	31,0	1792	4,714	7,687	
	8309,9	29,6	1847	4,695		7,688
BKW_R	8522,3	31,9	2661	4,640	7,080	
	8516,3	30,5	2708	4,663		7,426
BKW_H-B	7664,3	25,9	3524	4,640	4,409	
	7665,1	25,1	3565	4,659		6,771
BKW_H-B (r)	8148,0	27,4	3555	4,603	4,865	
	8134,6	26,5	3604	4,628		6,718
BKW_C	8565,1	29,4	3427	4,646	7,276	
	8476,9	27,8	3459	4,653		7,436
ρ_{0MW} [g/cm ³]	D	P	T	Q _v	C(grafit)	C(d)
1,75	m/s	GPa	K	MJ/kg	mol/kg	mol/kg
eksp. [49] 7740						
BKW_M	7952,6	26,9	1984	4,713	7,680	
	7880,5	25,8	2032	4,695		7,683
BKW_R	8142,7	27,8	2764	4,643	7,098	
	8107,3	26,7	2807	4,662		7,419
BKW_H-B	7354,9	22,9	3565	4,638	4,579	
	7331,4	22,1	3603	4,655		6,746
BKW_H-B (r)	7760,5	24,0	3599	4,603	4,922	6,684
	7722,7	23,1	3645	4,626		
BKW_C	8138,4	25,6	3470	4,605	7,026	
	8021,5	24,2	3507	4,626		7,272

Przy wykonywaniu obliczeń stosowano dwa rodzaje równań stanu do opisu własności termodynamicznych węgla pierwiastkowego w przypadku jego występowania w produktach detonacji. Gdy węgiel występuje jako grafit, przyjmowano równanie stanu Cowana [4, 45], natomiast w warunkach wysokich ciśnień, stosowano równanie stanu diamentu, w postaci zaproponowanej przez J. Baute i R. Chirata [51].

Jak widać z wyników obliczeń, zastosowanie różnych wariantów równania stanu BKW, prowadzi do niekiedy dość znacznych różnic w otrzymywanych wynikach. Potwierdza to potrzebę prowadzenia badań na doborze właściwej metodyki wykonywania obliczeń.

Na podstawie zgodności wyników obliczeń z danymi doświadczalnymi można wnioskować, że najbardziej poprawne rezultaty daje zastosowanie parametryzacji zaproponowanej przez Madera [45] (BKW_M) oraz parametryzacji Cheetah [34] (BKW_C). Dobrą zgodność wielkości ciśnienia detonacji z obliczonym ciśnieniem w punkcie Chapmana – Jougueta daje parametryzacja BKW_R. Jakkolwiek, otrzymywane wartości prędkości detonacji są zawyżone.

Natomiast wartości kowolumenów opracowane w Sandia National Laboratory [33, 48], pomimo wielkiej dogodności w ich wyznaczaniu – wartość kowolumenu wiązana jest bezpośrednio ze strukturą geometryczną molekuly [33] – nie spełniają pokładanych w nich nadziei, pomimo stosowania różnych wariantów stałych parametryzujących $\alpha, \beta, \kappa, \theta$.

8. Podsumowanie. Wnioski końcowe

W pracy przedstawiono metody wyznaczania stanu końcowego produktów przemiany wybuchowej na podstawie składu chemicznego wyjściowego materiału wybuchowego. Przedstawiono metody przybliżone i metody analityczne. Przy omówieniu metod przybliżonych wskazano, że w każdej z metod wyznaczania stanu końcowego produktów przemiany można wskazać cechy wspólne:

- rozpoznanie/określenie składu molowego produktów przemiany;
- przypisanie/wyposażenie produktów w atrybuty termodynamiczne, tj. określenie wielkości energii, entalpii molowej, entropii, ciepła właściwego poszczególnych składników;
- określenie wartości parametrów termodynamicznych mieszaniny, jak ciśnienie, temperatura, prędkość detonacji, wielkość efektu energetycznego, na podstawie ilości moli poszczególnych składników i odpowiednio do ich właściwości termodynamicznych.

W metodach przybliżonych cykl obliczeń realizowany jest jednokrotnie. Przy pominięciu niektórych elementów składowych otrzymywany jest przybliżony wynik, którym są końcowe parametry przemiany wybuchowej (parametry detonacji).

W metodach ścisłych proces określania parametrów przemiany powtarzany jest wielokrotnie. W kolejnych krokach iteracyjnych modyfikowane są poszczególne elementy, jak wielkości stężeń molowych poszczególnych reagentów, wartości temperatury, ciśnienia i innych parametrów procesu, aż do uzyskania zgodności pomiędzy poszczególnymi wielkościami, charakteryzującymi stan produktów przemiany.

Przedstawiono metodę określania stanu produktów przemiany wybuchowej opartą na wyznaczaniu położeń równowagowych poszczególnych reakcji chemicznych, zachodzących w produktach. Wskazano na przydatność metody zwłaszcza do analizy parametrów wybuchu i detonacji mieszanin gazowych. Podano przykładowe wyniki określania parametrów detonacji gazowej.

Przedstawiono założenia metody opartej na minimalizacji potencjału termodynamicznego mieszaniny. Rozpatrzono podstawowe etapy wyznaczania rozwiązującego układu równań. Omówiono proces wyznaczania składu produktów odpowiadającego danym wartościom parametrów termodynamicznych.

Przedstawiono wyprowadzenie zredukowanego układu równań. Wskazano na zalety wykorzystania zredukowanego układu równań, jak wzrost szybkości wykonywania obliczeń oraz wzrost dokładności metody, która pozwala na określanie stężeń również tych substancji chemicznych, które w produktach przemiany występują w ilościach śladowych.

Rozpatrzono zagadnienie uwzględnienia nieidealnych produktów przemiany wybuchowej, w warunkach wysokich ciśnień i temperatur. Rozpatrzono równanie stanu BKW, które jest powszechnie stosowane do opisu właściwości produktów detonacji skondensowanych materiałów wybuchowych. Przedstawiono ważniejsze parametryzacje równania BKW. Przeprowadzono obliczenia porównawcze parametrów detonacji skondensowanych materiałów wybuchowych, z wykorzystaniem różnych parametryzacji równania BKW.

Wynikiem pracy jest podkreślenie potrzeby wnikliwej analizy warunków poprawnego przeprowadzenia i wykorzystania wyników obliczeń termodynamicznych do oceny parametrów przemiany materiałów wysokoenergetycznych. Warunkiem poprawnego przygotowania obliczeń jest właściwe określenie warunków fizycznych w których przebiega przemiana, poprawne sformułowanie związków termodynamicznych, jakie powinny spełniać produkty przemiany. Uzyskanie poprawnych wyników obliczeń, w przypadku skondensowanych materiałów wybuchowych, wymaga właściwego doboru równań stanu, które odpowiadałyby tym zakresom ciśnienia (gęstości) i temperatury, jakie występują w produktach przemiany.

Literatura

- [1] Andreev S.G., Babkin A.V., Baum F.A., Imkhovik N.A., Kobylkin I.F., Kolpakov S.V., Ladov V.I., Odintsov V.A., Orlenko L.P., Okhitin V.N., Selivanov V.V., Soloviev V.S., Staniukovich K.P., Chelyshev V.P., Shekhter B.I.: *Fizyka Vzryva*, Fizmatlit, Moskwa, 2004.
- [2] Włodarczyk E., *Podstawy mechaniki wybuchu*, PWN, Warszawa, 1994.
- [3] Cudziło S., Maranda A., Nowaczewski J., Trzeciński W., Trębiński R., *Wojskowe materiały wybuchowe*,

- Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa, 2000.
- [4] Mader C.L., *Numerical modeling of detonations*, Berkeley, Univ. of California, 1979.
- [5] Cook M.A., *The science of high explosives*, Reinhold Publ. Corp., London, 1958.
- [6] Fifer R.A., *Kinetics of nitramine flame reactions*, Sixteenth JANNAF Combustion Meeting, CPIA Publ. 308, Vol. II, Dec. 1979, pp. 35-50.
- [7] Maranda A., *Research on the process of detonation of explosive mixtures of the oxidizer fuel type containing aluminum powder*, Prop. Expl. Pyrot. 15, No 4, 1990, pp. 161-165.
- [8] Kamlet M.J., Jacobs S.J., *Chemistry of detonations. I. Method for calculating detonation properties of C-H-N-O explosives*, J. Chem. Phys., vol. 48, No 1, pp. 23 – 35.
- [9] Kamlet M.J., Dickinson Ch., *Chemistry of Detonations. III. Evaluation of the simplified calculational method for Chapman-Jouguet detonation pressures on the basis of available experimental information*, J. Chem. Phys., vol. 48, No 1, pp. 43 – 50.
- [10] Kamlet M.J., Hurwitz H., *Chemistry of detonations. IV. Evaluation of a simple predictonal method for detonation velocities of C-H-N-O explosives*, J. Chem. Phys., vol. 48, No 8, pp. 3685– 3692.
- [11] Rigas F., Pitsinis N., Tsimogniani P., *The Gibbs energy minimization approach in the estimation of detonation, explosion and work production parameters of confined charges*, Prop. Expl. Pyrot., vol. 19, 1994, pp. 76-81.
- [12] Gheorgian S., *Estimation of the thermodynamic properties of solid propellants*, 7th International Seminar: New Trends in Research of Energetic Materials, April 20-22, 2004, Pardubice, pp. 122 – 131.
- [13] Keshavarz M.H., Pouretedal H.R., *Predicting the detonation velocity of CHNO explosives by a simple method*, Prop. Expl. Pyrot. 30, No 2, 2005, pp. 105 - 108.
- [14] Gumiński K., red., *Chemia fizyczna*, PWN, Warszawa, 1980.
- [15] Atkins P.W., *Chemia fizyczna*, PWN, Warszawa, 2001.
- [16] Eisen C.L., Gross R., Rivlin T., *Theoretical calculations in gaseous detonations*, ARS Journal, 12, 1960.
- [17] Nikolajev A., Toptzian M.E., *Rastziet rawnowiesnych tetzenij w detonacionnych wolnách i gazach*, Fiz. Gor. Vzr., 13, No 3, 1977.
- [18] Nettleton M.A., *Gaseous Detonations: their nature, effects and control*, Chapman and Hall, London, 1987.
- [19] Papliński A., *An implementation of the steepest descent method to evaluation of equilibrium composition of reactive mixtures containing components in condensed phases*, Central European Journal of Energetic Materials, vol. 4, No 1-2, pp. 135 – 150.
- [20] Findeisen W., Szymanowski J., Wierzbicki A., *Teoria i metody obliczeniowe optymalizacji*, PWN, Warszawa, 1980.
- [21] Björkck Å., Dahlquist G., *Metody numeryczne*, PWN, Warszawa, 1983,
- [22] Ralston A., *Wstęp do analizy numerycznej*, PWN, Warszawa, 1971.
- [23] Dantzig G.B., *Linear programming and extensions*, Princeton, 1965.
- [24] White W.B., Johnson S.M., Dantzig G.B., *Chemical equilibrium in complex mixtures*, J. Chem. Phys., 28, 1958, p. 751.
- [25] Zeldovich J.B., *Dokazatelstvo jedinstviennosti reshenija zakona diejstvujushtizih mas*, Zhurnal Fizitzijskoj Chimii, 1938, T. 11, vyp. 5, pp. 685 – 687.
- [26] Papliński A., *Równowagowe obliczenia termochemiczne z uwzględnieniem dużej ilości składników*, Biul. WAT, 42, No 11, 1993, pp. 123 - 143.
- [27] Becker R., *Eine Zustandsgleichung für Stickstoff bei Grossen Dichten*, Zeitschrift für Physik, No 4, 1921, p.393.
- [28] Kistiakowsky G.B., Wilson E.B., *The Hydrodynamic Theory of Detonation and Shock Waves*, Office of Scientific research and Development, report OSRD-114, 1941.
- [29] Papliński A., *About evaluation of HE detonation and explosion parameters by use of BKW equation of state*, 7e Congrès International de Pyrotechnie EUROPYRO 99, Brest, Francja, 7 – 11.06.1999, pp. 478 - 486.

- [30] Mayer J.E., Mayer M.G., *Statistical Mechanics*, Wiley, New York, 1940,
- [31] Anselm A.I., *Podstawy fizyki statystycznej i termodynamiki*, PWN, Warszawa, 1984.
- [32] Finger M., Lee E., Helm F.H., Hayes B., Hornig H., McGuire R., Kahara M., Guidry M., *The effect of elemental composition on the detonation behaviour of explosives*, Proceedings of the Sixth Symposium (International) on Detonation, Coronado, CA, 24 - 27 August 1976, Office of Naval Research, Arlington, pp. 710 – 722.
- [33] Hobbs M.L., Baer M.R., *Nonideal thermoequilibrium calculations using a large product species data base*, Shock Waves, vol. 2, pp. 177 – 187, 1992 .
- [34] Fried L.E., Souers P.C., *BKWC: An empirical BKW parameterization based on cylinder test data*, Prop. Expl. Pyrot., vol. 21, p. 215 – 223, 1996
- [35] Cowan R.D., Fickett W., *Calculation of the detonation of solid explosives with the Kistiakowsky-Wilson equation of state*, J. Chem. Phys., vol. 24, p. 932, 1956.
- [36] Gordon S., Mc Bride B.J., *Computer program for calculating complex chemical equilibria, rocket performance, incident and reflected shocks and Chapman-Jouguet detonations*, NASA SP-273, 1971.
- [37] Cheret R., *The numerical study of the detonation products of an explosive substance*, Commissariat à l'Énergie Atomique, CEA-R-4122, 1971.
- [38] Cowpertwaite M., Zwisler W.H., *User's guide for TIGER computer program*, Stanford Research Institute, Menlo Park, 1974
- [39] Crawford P., *Getting started with TIGER*: Lawrence Livermore Laboratory, 1986.
- [40] Freedman F., Blake E., *A thermodynamic code based on TIGER*, User's Guide and Manual, BRL, Aberdeen Proving Ground, 1982.
- [41] Barthelt H., Volk F., Weindel M., *ICT-Thermodynamic Code*, Fraunhofer Institut für Chemische Technologie, Pfintztal/Berghausen, 2004.
- [42] Sućeska M., *Calculation of the detonation properties of C-H-N-O explosives*, Prop. Expl. Pyrot., vol. 16, No 4, pp. 197-202, 1991.
- [43] Muthurajan H., Sivabalan R., Talawar M.B., Asthana S.N., *Computer simulation for prediction of performance and thermodynamic parameters of high energy materials*, J. Hazardous Materials, A112, 2004, p. 17.
- [44] Cengiz F., Narin B., Ulas A., *BARUT-X, A computer code for computing the steady-state detonation properties of condensed phase explosives*, Proceedings of NTREM 2007: New Trends in Research of Energetic Materials, Pardubice, April 25-27 2007, pp. 117 – 127.
- [45] Mader C. L., *Numerical modeling of explosives and propellants*, CRC Press, Boca Raton, 1998.
- [46] Glushko V.P., red.: *Tiermodinamicheskiye svoistva individualnykh vieshchestv*, t. I - IV, Moskva, Izd. Nauka, 1978 – 1982.
- [47] Chase M.W., red.: *NIST-JANAF Thermochemical tables*, Monograph No 9, Journal of Physical and Chemical Reference Data, Gaithersburg, 1998.
- [48] Hobbs M.L., Baer M.R., *Calibration of the BKW-EOS and application to aluminized explosives*, EUROPYRO 93, 6 - 11 June 1993, Strasbourg, p. 53 – 59.
- [49] Dobratz B.M., Crawford P.C., *LLNL Explosives Handbook – Properties of chemical explosives and explosive simulants*, Lawrence Livermore Laboratory, UCRL – 52997, 1985.
- [50] Gimenez P., Chabin P., Mala J., Spycykerelle C., *An extensive experimental study of pressed NTO*, Proceedings of 10th International Symposium on Detonation, Boston, Massachusetts, 1993, pp. 273-285.
- [51] Baute J., R. Chirat R., *Which equation of state for carbon in detonation products*, 8th Symposium (International) on Detonation, Albuquerque, July 15 – 19 1985, p. 521.