

تعیین پارامترهای تعادلی تراک چپمن - ژوگت برای مواد شدیدالانفجار

سیروس سرمستی^۱، کیومرث مظاهری^{۲*}

۱-۲ دانشگاه تربیت مدرس - گروه مهندسی مکانیک - آزمایشگاه دینامیک گازها

(تاریخ وصول: ۸۶/۱۰/۱۶، تاریخ پذیرش: ۸۷/۱۲/۲۲)

چکیده

در کار حاضر بر اساس فرضیه‌ی تراک چپمن-ژوگت^۳ و با توصیف رفتار محصولات انفجار توسط معادله حالت BKW، کد کامپیوتری جهت پیش بینی خواص انفجاری مواد شدیدالانفجار تهیه شده است. جهت تعیین ترکیب شیمیایی حالت تعادل مخلوط غیرایده‌آل و چندفازی محصولات انفجار، روش جدیدی برای کمینه سازی انرژی آزاد گیبس به کار رفته است. روش جدید، نوعی روش نیوتن-رافسن می‌باشد که مشتقات دوم انرژی آزاد لازم برای استفاده از آن، برای مخلوط غیر ایده‌آل محاسبه شده‌اند. دقت روش جدید در مقایسه با دقت روش به کار رفته در کد FORTRAN BKW (که مشتقات دوم انرژی آزاد برابر با مقدار آنها برای مخلوط گاز کامل فرض شده است) بیشتر می‌باشد. نتایج کد ترموشیمیایی تهیه شده با نتایج تجربی و همچنین نتایج منتشر شده از کدهای ترموشیمیایی دیگر، تطابق خوبی نشان می‌دهد.

واژه‌های کلیدی: فرضیه تراک CJ، معادله حالت BKW، کد ترموشیمیایی، تراک، مواد شدیدالانفجار.

۱- مقدمه

محصولات انفجار، معمولاً به یک فاز گازی و چندین فاز غیرگازی تقسیم می‌شوند که برای هر فاز می‌توان از معادله حالت‌های متفاوتی استفاده نمود. پرکاربردترین معادله حالت تجربی برای فاز گازی محصولات، معادله حالت BKW می‌باشد که در کدهای FORTRAN BKW [۲]، EXPLOS [۳]، TIGER [۴] به کار رفته است. این معادله حالت علیرغم اینکه پشتوانه‌ی تئوری ضعیفی دارد، اما تجربه‌ی چند دهه استفاده از آن، نشان داده است که توانایی بالایی در توصیف رفتار محصولات انفجار دارد [۵]. بنابراین کد تهیه

تخمین خواص انفجاری مواد شدیدالانفجار، اهمیت زیادی در طراحی تجهیزات انفجاری دارد. یکی از روشهای مرسوم برای محاسبه‌ی خواص انفجاری مواد منفجره، استفاده از فرضیه‌ی چپمن-ژوگت یا CJ می‌باشد. در صورت استفاده از معادله حالت مناسب برای توصیف رفتار محصولات انفجار، فرضیه‌ی CJ قادر است خواص انفجاری طیف گسترده‌ای از مواد شدیدالانفجار (که مواد ایده‌آل نامیده می‌شوند) را با دقت قابل قبولی پیش بینی نماید.

* E-mail: kiumars@modares.ac.ir

3- Chapman-Jouguet (CJ)

۱- کارشناس ارشد

۲- دانشیار

که E, P و v به ترتیب انرژی داخلی، فشار و حجم محصولات می‌باشند. متغیرهای با زیرنویس صفر شرایط ماده‌ی قبل از انفجار را نشان می‌دهند. در صورتی که E بر حسب P و v محاسبه شود، می‌توان منحنی معادله‌ی هوگونویوت را در صفحه‌ی P-v رسم نمود. منحنی هوگونویوت، مکان هندسی خواص بعد از موج برای شرایط اولیه داده شده می‌باشد. با توجه به اینکه شرایط بعد از موج، روی خط رایلی نیز قرار دارند، محل تقاطع خط رایلی و منحنی هوگونویوت، شرایط نهایی را نشان می‌دهد. در حالت طبیعی برای مواد اولیه‌ای با خواص مشخص، تنها امکان رخ دادن یک نوع تراک وجود دارد. فرضیه‌ی چپمن-ژوگت بیان می‌کند که در عمل، پدیده تراک در نقطه‌ای رخ می‌دهد که خط رایلی بر منحنی هوگونویوت مماس باشد [۹]. این نقطه با نام نقطه‌ی CJ شناخته می‌شود. برای محاسبه‌ی E فرض می‌شود که محصولات انفجار مخلوطی از گونه‌های گازی و جامد می‌باشند که با توجه به فرض‌های تئوری CJ در تعادل ترموشیمیایی می‌باشند. لذا با استفاده از یک معادله‌ی حالت مناسب و با محاسبه‌ی ترکیب حالت تعادل، می‌توان مقدار انرژی داخلی محصولات را بر حسب P و v محاسبه نمود.

۲-۲- معادله حالت

در کار حاضر برای توصیف رفتار فاز گازی، از معادله حالت BKW و برای فاز غیرگازی از یک معادله حالت چند جمله‌ای استفاده شده است. با توجه به اینکه معادله حالت‌های به کار رفته برای توصیف رفتار محصولات انفجار بر حسب دما و فشار و حجم می‌باشند، لذا بایستی انرژی داخلی متناظر با این خواص، با استفاده از روابط ترمودینامیکی محاسبه شود. علاوه بر این، به منظور کمینه‌سازی انرژی گیبس، لازم است که معادلات مربوط به پتانسیل شیمیایی نیز از معادله‌های حالت استخراج شوند. این محاسبات برای یک شکل عمومی از معادلات حالت انجام شده که در بخش‌های زیر توضیح داده شده‌اند.

۲-۲-۱ معادله حالت فاز گازی

رفتار ترمودینامیکی فاز گازی محصولات انفجار با معادله حالتی به شکل عمومی زیر بیان می‌شوند:

$$\frac{Pv_g}{RT} = \sigma(T, v_g, n_i) \quad (2)$$

شده در این تحقیق (CHEMIA) نیز از معادله حالت BKW برای توصیف فاز گازی و یک معادله حالت چند جمله‌ای برای توصیف فاز جامد استفاده می‌نماید.

یکی از مشکل‌ترین بخش‌های پیاده‌سازی این محاسبات، تعیین ترکیب تعادلی محصولات می‌باشد. در کار حاضر، برای تعیین ترکیب تعادلی محصولات از روش کمینه‌سازی انرژی آزاد گیبس استفاده شده است. برای حل این مسئله، تاکنون چندین روش ارائه شده است که از مشهورترین آنها می‌توان به روش BNR [۶] و روش وایت^۱ و همکارانش [۱] اشاره نمود. هر دو روش BNR و White برای مخلوط گازهای ایده‌آل ارائه شده‌اند، در حالی که محصولات انفجار، مخلوطی از گازهای غیر ایده‌آل بعلاوه گونه‌های غیرگازی می‌باشد. نسخه توسعه یافته‌ای از روش BNR در کد CEA [۷] (با معادله حالت گاز کامل) به کار رفته است. همچنین نسخه‌ی توسعه یافته‌ای از روش وایت در کدهای FORTRAN BKW و EXPLO5 جهت محاسبه‌ی ترکیب تعادلی محصولات انفجار (با معادله حالت BKW) به کار رفته است. در کد FORTRAN BKW و EXPLO5 برای استفاده از روش وایت، فرض شده است که مشتقات دوم تابع انرژی آزاد برابر با مشتقات دوم تابع گیبس مخلوط گاز کامل می‌باشد [۸ و ۲]. بررسی حاضر نشان می‌دهد که نقطه‌ی کمینه‌ی تعیین شده با این فرض در برخی موارد، متفاوت از نقطه‌ی کمینه‌ی واقعی تابع می‌باشد. بنابراین در کار حاضر، روش وایت با استفاده از مشتقات دوم واقعی تابع گیبس برای تعیین ترکیب تعادلی مخلوط چندفازی و غیرایده‌آل توسعه داده شده است. همچنین نسخه‌ای از روش وایت که در کد FORTRAN BKW به کار رفته است، شرط مثبت بودن تعداد مول گونه‌ها (مخصوصاً گونه‌های فاز جامد) را تضمین نمی‌کند. در روش استفاده شده در کار حاضر، جهت تعیین ترکیب حالت تعادل، شرط مثبت بودن تعداد مول گونه‌ها تضمین می‌شود و در صورتی که اضافه شدن فازهای جامد سبب کاهش تابع انرژی آزاد نشوند، بطور خودکار فاز مذکور از محصولات حذف می‌شود.

۲- معادلات حاکم

۲-۱- معادله‌ی هوگونویوت

اولین گام برای تعیین نقطه‌ی CJ تعیین منحنی هوگونویوت محصولات انفجار می‌باشد که معادله‌ی آن به صورت زیر می‌باشد [۹]:

$$E - E_0 = \frac{1}{2}(P + P_0)(v_0 - v) \quad (1)$$

1- White

که θ, κ, β و α ثابتهای تجربی معادله حالت BKW بوده و متغیر k_i مقداری است که به ضریب حجمی^۱ موسوم است.

۲-۲-۲- معادله حالت فاز غیرگازی

برای محاسبه‌ی خواص فاز غیرگازی از معادلات زیر استفاده شده است:

$$E_S = E_o + \int_{S_o}^{V_S} \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V_S} - P \right] dV_S \quad (7)$$

$$S_S = S_o + \int_{S_o}^{V_S} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V_S} dV_S \quad (8)$$

$$\frac{\mu_i}{RT} = \frac{H_o}{RT} - \frac{S_o}{R} + \frac{PV_S - P_o V_{S_o}}{RT} - \frac{1}{RT} \int_{S_o}^{V_S} P dV_S \quad (9)$$

که V_S حجم مولی گونه و V_{S_o} حجم مولی اولیه‌ی آن می‌باشد. در مرجع [۱۱] از معادله حالتی به شکل زیر برای کربن جامد استفاده شده است:

$$V_S = V_o + aT + bP \quad (10)$$

که ثابتهای آن (a, b و V_o) به همراه ثابتهای معادله حالت BKW تعیین شده‌اند. در تحقیق حاضر نیز از معادله (۱۰) برای کربن جامد استفاده شده است و ضرایب آن از مرجع [۱۱] اخذ شده‌اند.

۲-۲-۳- خواص مخلوط فازهای گازی و غیرگازی

حجم و انرژی کل محصول برابر است با:

$$V = \bar{X} \cdot V_g + \sum x_s V_S \quad (11)$$

$$E = \bar{X} \cdot E_g + \sum x_s E_S \quad (12)$$

که E_g و V_g به ترتیب برابر با انرژی و حجم مولی فاز گازی و E_S و V_S به ترتیب انرژی و حجم مولی کربن جامد می‌باشند. همچنین \bar{X} مجموع مولهای گونه‌های فاز گازی و X_s تعداد مول گونه جامد می‌باشد.

در این رابطه، R ثابت جهانی گازها، V_g حجم مولی محصولات فاز گازی، P و T، فشار و دمای محصولات انفجار و σ تابعی بر حسب دما و حجم مولی فاز گازی و تعداد مول گونه‌های موجود در فاز گازی (n_i) می‌باشند. در مرجع [۱۰] نشان داده شده است که استفاده از این فرم کلی، امکان عوض کردن معادله حالت فاز گازی را فراهم می‌نماید. برای محاسبه خواص مورد نیاز، سه پارامتر به صورت زیر تعریف می‌شوند:

$$\sigma_T = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \ln T} \right)_{V_g, n_i}, \quad \sigma_V = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \ln V_g} \right)_{T, n_i}, \quad \sigma_i = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial x_i} \right)_{V_g, T, n_j \neq n_i} \quad (3)$$

با استفاده از این سه متغیر انرژی داخلی، آنترژی و پتانسیل شیمیایی فاز گازی محصولات انفجار به صورت زیر محاسبه می‌شوند.

$$E_g = E_o + \int_{\infty}^V \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T dV = E_o + RT \int_{\infty}^V \sigma_T \frac{dV}{V} \quad (4)$$

$$\frac{\mu_i}{RT} = \frac{\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_i \neq n_j}}{RT} = \left[\frac{E_o}{RT} - \frac{S_o}{R} \right]_i + 1 + \ln \left(\frac{x_i P}{P_o} \right) - \ln(\sigma) - \int_{\infty}^V (\sigma - 1 + \sigma_i) \frac{dV}{V} \quad (5)$$

در این روابط E_o و S_o برای هر گونه با استفاده از داده‌های جداول JANAF محاسبه می‌شوند. همچنین x_i به کسر مولی گونه‌ی گازی i اشاره دارد. P_o فشار اولیه بوده که یک اتمسفر فرض شده است. در معادله (۵) μ_i پتانسیل شیمیایی گونه‌ی نام و G انرژی آزاد گیبس می‌باشد. برای معادله حالت BKW تابع σ برابر است با:

$$x = \frac{\kappa \sum x_i k_i}{V_g (T + \theta)^\alpha} \quad \text{و} \quad \sigma(T, V, x_i) = 1 + x e^{\beta x} \quad (6)$$

1- covolume

۳- تعیین حالت تعادل ترمودینامیکی

این معادلات تشکیل یک دستگاه معادلات $n_t + m$ مجهولی با n_t مجهول n_i و m مجهول λ_j را می‌دهند. در کار حاضر دستگاه معادلات حاصل با استفاده از روش تکرار نیوتن حل شده است. جهت استفاده از روش نیوتن، محاسبه مشتقات دوم تابع L ضروری می‌باشد. در مرجع [۸] به جای محاسبه مشتقات دوم از مقدار این مشتقات برای حالتی که مخلوط از گازهای ایده‌آل تشکیل شده باشد استفاده شده است. مزیت این روش این است که معادلات تا حد زیادی ساده می‌شوند و نیاز به انجام محاسبات مشتق‌گیری نمی‌باشد. این روش در مرجع [۱۲] نیز به کار رفته است. بررسی‌های حاضر نشان می‌دهند که این روش در مخلوط‌هایی که علاوه بر فاز گازی، شامل گونه‌های غیرگازی نیز باشند، خطای تاثیرگذاری ایجاد می‌نماید (نمونه‌ای از این بررسی‌ها در جدول ۱ نشان داده شده است). بنابراین در کار حاضر، از مشتقات دوم مخلوط واقعی استفاده شده است. برای فاز گازی مخلوط مورد بحث مشتقات دوم تابع L عبارتند از:

(۱۷)

$$\left(\frac{\partial^2 L}{\partial n_i \partial n_k} \right)_{T,P,n_j \neq i} = \frac{\delta_{ik}}{n_i} + \left[\frac{(k_i + k_k)}{\sum n_i k_i} + n \frac{k_i k_k}{(\sum n_i k_i)^2} \beta x \right] x e^{\beta k}$$

$$n = \sum_{i=1}^{n_g} n_i, \quad \delta_{ik} = \begin{cases} 1 & \text{if } i = k \\ 0 & \text{if } i \neq k \end{cases}$$

و برای فاز جامد مشتقات دوم L صفر می‌باشند. بنابراین اگر مقادیر اولیه‌ی مجهولات $Y = (y_1, y_2, \dots, y_{n_t}, \lambda_1, \dots, \lambda_m)$ باشد مقادیر تصحیح شده‌ی آنها یعنی $X = (x_1, x_2, \dots, x_{n_t}, \lambda'_1, \dots, \lambda'_m)$ از حل معادلات زیر بدست می‌آیند:

(۱۸)

$$\frac{\partial L}{\partial n_i} = \left(\frac{\partial L}{\partial n_i} \right)_Y + \sum_{k=1}^{n_g} \left(\frac{\partial^2 L}{\partial n_i \partial n_k} \right)_Y (x_k - y_k) = 0 \quad (i = 1, \dots, n_g)$$

$$\frac{\partial L}{\partial n_i} = \left(\frac{\partial L}{\partial n_i} \right)_Y = 0 \quad (i = n_g + 1, \dots, n_g + n_s)$$

$$\frac{\partial L}{\partial \lambda_j} = \sum_{i=1}^{n_t} (a_{ij} n_i - b_j) = 0 \quad (j = 1, \dots, m)$$

ترکیب حالت تعادل محصولات انفجار با کمینه کردن انرژی آزاد گیبس مخلوط گونه‌های گاز و جامد و با رعایت قید توازن عناصر محاسبه می‌شود. مخلوطی را با یک فاز گازی متشکل از n_g گونه و n_s گونه‌ی غیرگازی در نظر می‌گیریم. انرژی آزاد گیبس مخلوط برابر است با:

$$G(X) = \sum_{i=1}^{n_t} n_i \mu_i, \quad n_t = n_g + n_s \quad (۱۳)$$

در این رابطه، G انرژی گیبس کل، μ_i پتانسیل شیمیایی گونه‌ی i ام، n_i تعداد مول گونه‌ی i ام، n_t تعداد مول موجود در محصولات و $X = (n_1, n_2, \dots, n_{n_t})$ می‌باشد. ترکیب حالت تعادل عبارت است از مقادیر مثبت n_i که تابع G را کمینه کرده و شرط بقای عناصر را نیز رعایت نمایند. معادلات توازن عناصر به صورت زیر نوشته می‌شوند:

$$\sum_{i=1}^{n_t} a_{ij} n_i = b_j \quad (j = 1, \dots, m) \quad (۱۴)$$

که در آن b_j تعداد اتم عنصر j بر مول گونه‌ی شیمیایی i می‌باشد. اندیس m نشانگر تعداد کل عناصر شیمیایی و b_j نشانگر تعداد کیلوگرم اتم عنصر j بر واحد کیلوگرم کل واکنش‌گرها می‌باشد.

جهت کمینه کردن تابع انرژی گیبس با استفاده از روش ضرایب لاگرانژ قیده‌های (۱۴) به تابع هدف (۱۳) افزوده می‌شوند تا مسئله کمینه سازی مقید به کمینه‌سازی نامقید تبدیل شود:

$$L = G + \sum_{j=1}^m \lambda_j \sum_{i=1}^{n_t} (a_{ij} n_i - b_j) \quad (۱۵)$$

نقطه تعادل نقطه‌ای است با n_i های نامنفی که تابع L را کمینه می‌کنند بعبارت دیگر نقطه‌ای که مشتقات اول تابع L صفر باشند، یعنی:

$$\frac{\partial L}{\partial n_i} = \mu_i + \sum_{j=1}^m \lambda_j n_i = 0 \quad (i = 1, \dots, n_t)$$

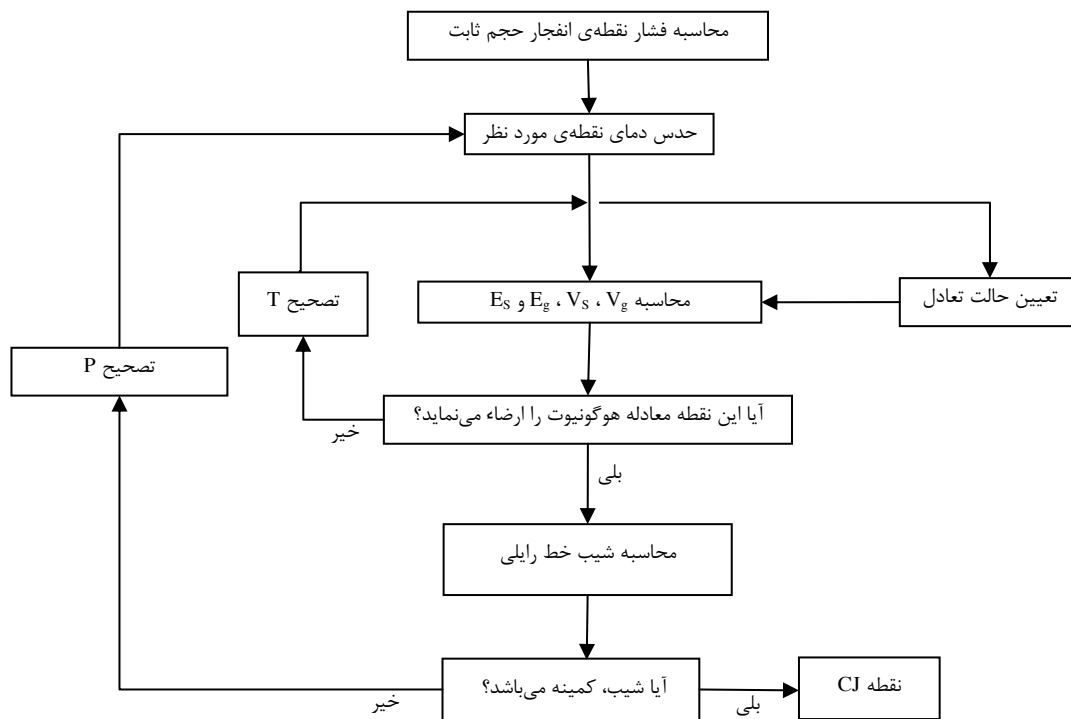
$$\frac{\partial L}{\partial \lambda_j} = \sum_{i=1}^{n_t} (a_{ij} n_i - b_j) = 0 \quad (j = 1, \dots, m) \quad (۱۶)$$

مثبت بوده و در محدودیتهای مسئله صدق کنند. مقدار اولیهی ضرایب لاگرانژ نیز صفر فرض می شود.

۴- فلوچارت کد

در کار حاضر جهت محاسبه‌ی شرایط نقطه CJ، ابتدا شرایط نقطه‌ی انفجار حجم ثابت محاسبه می‌شود. سپس بین این نقطه به عنوان حد پایین و یک نقطه با فشار بسیار بالا (مانند ۵۰ GPa) به عنوان حد بالا، نقطه‌ی متناظر با کمترین سرعت تراک به عنوان نقطه CJ تعیین می‌شود. برای این کار از الگوریتم کمینه‌سازی یک بعدی Brent استفاده شده است. فلوچارت استفاده شده برای محاسبه‌ی شرایط نقطه چپمن-ژوگت در شکل ۱ نشان داده شده است.

یکی از مشکلات توسعه روش وایت این است که به دلیل نامعلوم بودن محدوده ضرایب لاگرانژ، استفاده از مقدار اولیه‌ی نامناسب آنها می‌تواند سبب منفی شدن π_i های مربوط به فاز غیرگازی شود. لذا در کار حاضر ابتدا فقط فاز گازی مخلوط حل می‌شود. در تکرارها از یک ضریب زیرتخفیف استفاده می‌شود و مقدار آن طوری محاسبه می‌شود که همه‌ی π_i ها مثبت باقی بمانند. سپس گونه‌های جامد تک به تک به مخلوط اضافه شده و معادلات دوباره حل می‌شوند. گونه‌های جامدی که سبب کاهش تابع L نمی‌شوند از لیست محصولات حذف می‌شوند. بدین ترتیب نامنفی بودن π_i ها تضمین می‌شود. برای تولید نقطه اولیه مناسب از الگوریتم ارائه شده در مرجع [۱۳] (موسوم به الگوریتم projection) استفاده شده است. این الگوریتم نقطه‌ی $Y = (y_1, y_2, \dots, y_{nt}, \lambda_1, \dots, \lambda_m)$ را بگونه‌ای تولید می کند که y_i ها



شکل ۱- فلوچارت کد CHEMIA جهت محاسبه‌ی نقطه CJ.

که در سال ۱۹۹۳ منتشر شده است تعداد محصولات بسیار بیشتر از BKWR می‌باشد و از داده‌های تجربی بسیار زیادی برای محاسبه ضرایب استفاده شده است [۱۵]. BKWS برتری‌های زیادی نسبت به BKWR دارد. از جمله این که بدلیل تعداد بسیار زیاد محصولات، BKWS قادر به محاسبه خواص ماده منفجره‌های با ترکیبهای شیمیایی مختلف می‌باشد. علیرغم این برتریها به دلیل تعداد زیاد محصولات BKWS استفاده از این مجموعه به توان محاسباتی بالایی نیاز دارد. به همین دلیل تلاش زیادی برای خلاصه کردن کتابخانه BKWS با حفظ دقت آن انجام شده است. به عنوان مثال در مرجع [۱۶] تاثیر انتخاب گونه‌های محصولات انفجار روی نتایج کد TIGER بررسی شده و روشی برای انتخاب حداقلی از گونه‌های موجود در BKWS ارائه شده است. بدین ترتیب کتابخانه دیگری با خلاصه کردن تعداد محصولات BKWS و محاسبه دوباره ضرایب آن به نام BKWC منتشر شده است [۱۱]. یکی از ویژگیهای BKWC این است که مقدار ضریب حجمی گونه‌ها به عنوان متغیرهای قابل تنظیم در فرآیند کالیبره کردن معادله حالت در نظر گرفته شده است. در BKWC علاوه بر دما، فشار و سرعت انفجار از داده های تجربی مربوط به انبساط محصولات نیز استفاده شده است. کد CHEMIA قادر به استفاده از هر سه کتابخانه می‌باشد. اما نتایج ارائه شده در این مقاله با استفاده از کتابخانه BKWC محاسبه شده‌اند.

۶- نتایج

۶-۱- مقایسه روش حل تعادل کار حاضر با روش مرجع [۸]

در جدول (۱) ترکیب تعادلی محاسبه شده با روش توضیح داده شده در بخش ۳ با روش کد FORTRAN BKW [۸] مقایسه شده است. جدول ۱ نشان می‌دهد که دقت روش بکار رفته در این تحقیق برای محاسبه نقطه تعادل بیشتر از روش مرجع [۸] می‌باشد. تفاوت بین مقدار انرژی آزاد محاسبه شده با دو روش در مواد پرکربن بیشتر می‌باشد در حالیکه در HNB که به دلیل نسبت بالای تعداد اتمهای اکسیژن به کربن در مولکول واکنشگر، کربن جامد در محصولات ظاهر نمی‌شود، هر دو روش به نتیجه مشابهی همگرا می‌شوند. در شکل ۲ تاثیر روش تعیین حالت تعادل بر مقادیر خواص CJ نشان داده شده است. مقادیر تجربی ماده منفجره هایی که خواص آنها در شکل ۲ محاسبه شده در جدول ۲ نشان داده شده است. جدول ۱ و شکل ۲ به وضوح برتری روش تعیین حالت تعادل تحقیق حاضر را نسبت به روش مرجع [۸] نشان می‌دهند. بنابراین نتایج ارائه شده در قسمتهای بعدی با بکار بردن روش ۲ محاسبه شده‌اند.

۵- ضرایب معادله حالت

یکی از مسائل تاثیرگذار در نتایج کدهای ترموشیمیایی، ضرایب تجربی معادله حالتها و تعداد محصولات تراک در نظر گرفته شده می‌باشد. معادله حالت BKW که برای توصیف فاز گازی به کار رفته یک معادله حالت تجربی می‌باشد و لذا ضرایب آن از تطبیق نتایج محاسباتی به نتایج تجربی بدست می‌آیند. در این معادله حالت، علاوه بر چهار ضریب θ ، K ، β و α برای هر گونه گازی یک ضریب حجمی نیز در نظر گرفته شده است. ضرایب تجربی معادله BKW به روشهای گوناگونی محاسبه شده‌اند. مدر^۱ با در نظر گرفتن تعداد محدودی گونه گازی به عنوان محصولات انفجار، ضرایب تجربی معادله حالت BKW را تعیین نموده است [۸]. در روش مدر، ابتدا ضرایب حجمی گونه‌ها به طور مستقل محاسبه شده‌اند و سپس چهار ضریب معادله حالت برای بهترین تطبیق ممکن بین نتایج کد ترموشیمیایی FORTRAN BKW [۲] و نتایج تجربی سرعت و فشار تراک RDX محاسبه شده‌اند. علیرغم اینکه در محاسبه این ضرایب فقط از نتایج RDX استفاده شده ولی ضرایب به دست آمده قادر به محاسبه خواص انفجاری طیف وسیعی از مواد منفجره با دقت قابل قبولی می‌باشند. مدر برای محاسبه ضرایب حجمی گونه‌ها از دو روش استفاده نموده است. در مورد گونه‌هایی که داده‌های هوگونیوت آنها موجود می‌باشد از تطبیق نتایج معادله حالت BKW بر این داده‌ها استفاده شده و برای سایر گونه‌ها ابتدا با توجه به شکل فضایی و طول پیوندهای مولکول حجم آن محاسبه شده، و سپس کسر مشخصی از حجم مولکول بعنوان ضریب حجمی گونه در نظر گرفته شده است [۸]. همچنین به دلیل اینکه ضرایب تعیین شده قادر به پیش بینی خواص انفجاری TNT نبوده‌اند یک دسته ضریب دیگر نیز برای TNT ارائه شده است. بدلیل عدم استفاده از دما در تعیین ضرایب، دماهای محاسبه شده با این ضرایب خطای زیادی دارند [۱۴]. همچنین وجود دو دسته ضریب برای مواد مختلف، استفاده از این ضرایب را مشکل نموده است.

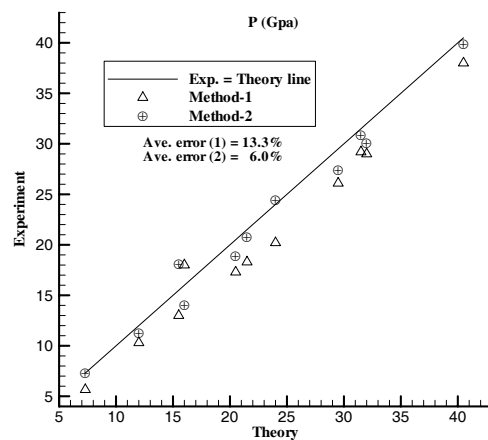
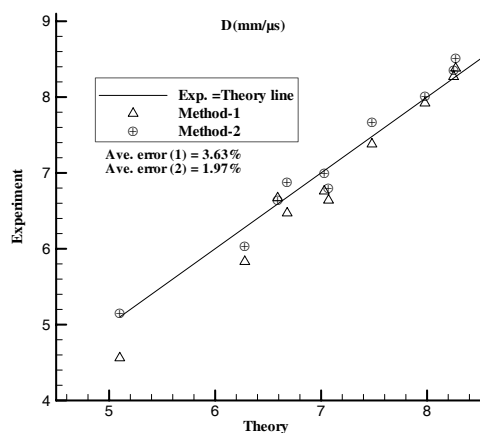
تحقیقات زیادی برای محاسبه دوباره ضرایب معادله BKW و برطرف نمودن ضعفهای ضرایب مدر انجام شده است. مخصوصاً که توسعه روشهای اندازه‌گیری، امکان استفاده از نتایج تجربی بیشتر برای تعیین ضرایب معادله حالت را فراهم نموده است. این تحقیقات، منجر به انتشار مجموعه ضریبهای مختلفی شده است که به نامهای مختلف BKWR، BKWS و BKWC معروف شده‌اند. BKWR مجموعه ضرایبی است که برای مواد CHNOF منتشر شده است [۱۴]. در مجموعه ضرایب دیگری به نام BKWS

1- Mader

جدول ۱- مقایسه ترکیب تعادلی محاسبه شده در کار حاضر با روش مرجع [۸].

واکنشگر	(K) (دما)	(GPa) فشار	روش*	تعداد مول به ازای ۱۰۰ گرم واکنشگر (مقادیر کمتر از ۰/۰۰۱ حذف شده اند.)							انرژی آزاد مخلوط (KJ/mol of explosive)
				H ₂ O	N ₂	CO ₂	CO	NO	O ₂	Graphite	
TNT	۳۷۰۰	۲۱	۱	۱/۰۸۹۷	۰/۶۶۰۲	۰/۷۴۲۶	۰/۰۴۸۲۵	-	-	۲/۲۸۱۰	-۲۲۹۹/۸
			۲	۱/۰۹۷۵	۰/۶۶۰۲	۰/۶۵۰۸	۰/۲۳۸۸	-	-	۲/۱۸۹۷	-۲۳۱۸/۲
HNS	۴۱۵۰	۲۰	۱	۰/۶۳۹۶	۰/۶۶۵۸	۰/۹۴۸۲	۰/۰۸۰۳	-	-	۲/۰۵۵۵	-۲۴۸۶/۷
			۲	۰/۶۶۰۷	۰/۶۶۶۰	۰/۷۶۷۶	۰/۴۶۲۱	-	-	۱/۸۷۵۲	-۲۵۲۵/۸
PETN	۴۲۰۰	۳۰	۱	۱/۲۵۷۴	۰/۶۳۲۲	۱/۲۲۲۰	۰/۰۷۸۶	-	-	۰/۲۷۳۳	-۲۹۴۴/۴
			۲	۱/۲۶۲۵	۰/۶۳۲۲	۱/۱۴۶۷	۰/۲۳۴۲	-	-	۰/۱۹۸۰	-۲۹۶۳/۰
RDX	۴۲۰۰	۳۲	۱	۱/۳۴۷۰	۱/۳۵۰۱	۰/۶۴۶۶	۰/۰۵۳۶	-	-	۰/۶۴۶۹	-۲۷۵۷/۳
			۲	۱/۳۴۹۰	۱/۳۵۰۱	۰/۶۰۰۹	۰/۱۴۷۰	-	-	۰/۶۰۱۲	-۲۷۶۸/۸
HNB	۵۰۰۰	۳۳	۱	-	۰/۸۵۱۸	۱/۶۵۱۲	۰/۰۷۲۳	۰/۰۱۹۹	۰/۰۲۶۲	-	-۲۸۴۵/۴
			۲	-	۰/۸۵۱۸	۱/۶۵۱۲	۰/۰۷۲۳	۰/۰۱۹۹	۰/۰۲۶۲	-	-۲۸۴۵/۴

* ۱ نشان دهنده روش مرجع [۸] و ۲ نشان دهنده روش استفاده شده در این تحقیق می باشد.



شکل ۲- مقایسه خواص CJ محاسبه شده با استفاده از دو روش تعیین حالت تعادل. Method-1 اشاره به روش مرجع [۸] دارد و Method-2 روش این تحقیق می باشد. خط حالتی را نشان می دهد که مقادیر محاسبه شده بر مقادیر تجربی منطبق گردند. Ave. error خطای میانگین را نشان می دهد (میانگین قدر مطلق خطاها).

جدول ۲- مقادیر تجربی ماده منفجره هایی که خواص آنها در شکل ۲ محاسبه شده است.

ماده منفجره	چگالی (g/cc)	مقادیر تجربی [۱۵]		ماده منفجره	چگالی (g/cc)	مقادیر تجربی [۱۵]	
		D (mm/μs)	P (GPa)			D (mm/μs)	P (GPa)
HMX	۱/۸۹	۹/۱۰	۴۰/۵	HNS	۱/۶۵	۷/۰۳	۲۱/۵
	۱/۱۸	۶/۶۸	۱۵/۵		۱/۰۰	۵/۱۰	۷/۳
PETN	۱/۷۶	۸/۲۷	۳۱/۵	NM	۱/۱۳	۶/۲۸	۱۲/۰
	۱/۵۰	۷/۴۸	۲۴/۰	COMP-B	۱/۷۱۷	۷/۹۸	۲۹/۵
	۱/۲۶	۶/۵۹	۱۶/۰	Cyclotol (77/23)	۱/۷۵۴	۸/۲۵	۳۲/۰
TNT	۱/۶۳	۷/۰۷	۲۰/۵				

سرعت تراک و دما و فشار جبهه‌ی موج تراک با چگالی اولیه RDX، با کد تهیه شده در کار حاضر (کد CHEMIA) محاسبه شده و با مقادیر تجربی مقایسه شده‌اند. این شکل‌ها نشان می‌دهند که رفتار پیش بینی شده توسط کد برای تغییرات سرعت و فشار تراک با چگالی اولیه تطابق خوبی با نتایج تجربی دارد. همچنین اختلافی که بین نتایج پیش بینی شده برای دما با نتایج تجربی وجود دارد با در نظر گرفتن خطای اندازه‌گیری دما (که در مرجع [۱۵] $\pm 200\text{K}$ ذکر شده) قابل صرف نظر کردن می‌باشد.

۲-۶- مقایسه‌ی نتایج با نتایج منتشر شده از کد TIGER

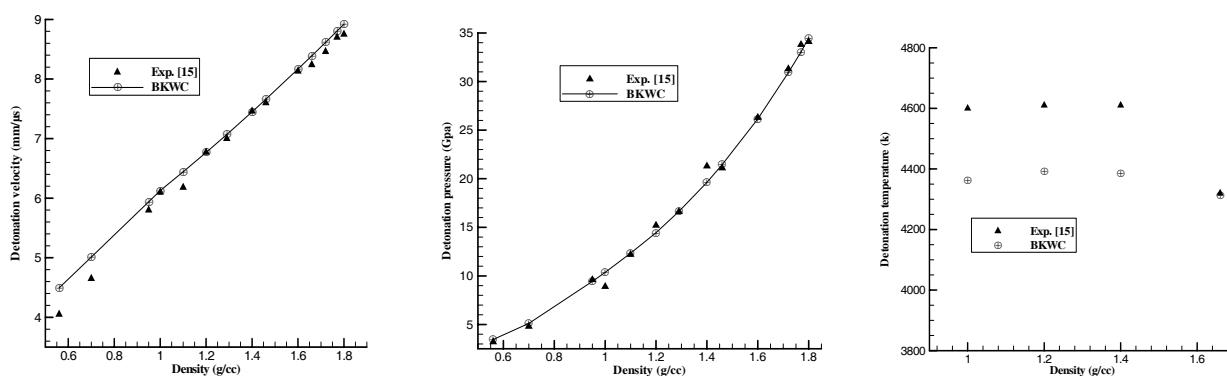
در جدول ۳ نتایج کد CHEMIA با نتایج منتشر شده از کد TIGER در مرجع [۱۷] مقایسه شده است. جدول ۳ تطابق بسیار خوب نتایج CHEMIA با کد TIGER را نشان می‌دهد.

۳-۶- محاسبه‌ی تغییر خواص C.J با تغییر چگالی اولیه ماده منفجره

یکی از کاربردهای کدهای ترموشیمیایی محاسبه تغییرات خواص با تغییر چگالی اولیه ماده منفجره می‌باشد. در شکل (۳) تغییرات

جدول ۳- مقایسه نتایج کار حاضر با نتایج منتشر شده از کد TIGER.

واکنشگر	چگالی (g/cc)	D (mm/ μs)			P (GPa)		
		تجربی [۱۷]	کد TIGER [۱۷]	کار حاضر	تجربی [۱۷]	کد TIGER [۱۷]	کار حاضر
HMX	۱/۸۹	۹/۱۱	۹/۲۴	۹/۲۵	۳۸/۷	۳۸/۶	۳۸/۹
PETN	۱/۷۶	۸/۲۶	۸/۲۷	۸/۴۸	۳۱/۰	۳۰/۸	۳۰/۵
RDX	۱/۸۰	۸/۷۵	۸/۹۲	۸/۹۲	۳۴/۱	۳۴/۵	۳۴/۵
	۱/۷۷	۸/۶۴	۸/۸۰	۸/۸۰	۳۳/۸	۳۳/۱	۳۳/۱
TATB	۱/۸۴۷	۷/۶۶	۷/۸۱	۷/۸۶	۲۵/۹	۲۷/۰	۲۷/۶
Tetryl	۱/۶۱	۷/۵۸	۷/۳۶	۷/۳۹	۲۲/۶	۲۲/۱	۲۲/۳
	۱/۳۶	۶/۶۸	۶/۶۱	۶/۶۳	۱۴/۲	۱۵/۴	۱۵/۵
TNT	۱/۶۴	۶/۹۵	۶/۸۴	۶/۸۸	۱۹/۰	۱۹/۲	۱۹/۵
COMP-B	۱/۶۷	۷/۸۶	۷/۶۳	۷/۸۲	۲۶/۴	۲۴/۷	۲۵/۵
Cyclotol (65/35)	۱/۷۱۵	۸/۰۳	۸/۰۳	۸/۰۴	۲۹/۲	۲۷/۵	۲۷/۶
Octol (60/40)	۱/۸۰	۸/۱۶	۸/۲۲	۸/۲۵	۳۲/۰	۳۰/۳	۳۰/۶



شکل ۳- مقایسه خواص محاسبه شده با کتابخانه های مختلف بر حسب تغییرات چگالی اولیه RDX با مقادیر تجربی. منظور از BKWC نتایجی است که با استفاده از کتابخانه BKWC کد تهیه شده در کار حاضر بدست آمده‌اند.

۹- مراجع

- [1]. White, W.B., Johnson, S.M., Dantzing, G.B., "Chemical equilibrium in complex mixtures", J. Chem. Phys. Vol.28, pp.751-755, 1958.
- [2]. Mader, C.L., "FORTRAN BKW: a code for computing the detonation properties of explosives", Los Alamos Scientific Laboratory Report LA-3704, 1967.
- [3]. Suceca, M., "Calculation of detonation properties of C-H-N-O explosives", Propellants, Explosives, Pyrotechnics, Vol.16, pp. 197-202, 1991.
- [4]. Cowperthwaite, M., Zwislner, W. H., "TIGER computer program documentation, volume I, theoretical and mathematical formulation for the TIGER computer program," Stanford Research Institute, January 1973.
- [5]. Abdulazeem, M.S., "Condensed media shock waves and detonations: equation of state and performance", High Temperature-High Pressure, Vol.30, pp.387-422, 1998.
- [6]. Brinkley, S.R., Jr., "Calculation of the equilibrium composition of systems of many constituents., " J. Chem. Phys., 15, 07-110, 1947.
- [7]. Gordon, S., McBride, B.J., " Computer program for calculation of complex chemical equilibrium compositions and applications. I. analysis., " NASA Reference Publication NASA RP-1311, 1994.
- [8]. Mader, C.L., Numerical modeling of detonations, University of California Press, Berkeley, 1979.
- [9]. Fickett, W., Davis, W. C., Detonation, University of California Press, Berkeley, 1979.
- [10]. Heuze, O., Pauer, P., Presles, H. N., Brochet, C., "The equation of state of detonation products and their incorporation into the QUATOR code", 8th Symp. on Detonation, , pp.103-110, Albuquerque, New Mexico, 15-19 July, 1985.
- [11]. Fried, L.E., Souers, P.C., "BKWC: an empirical BKW parametrization based on cylinder test data", Propellants, Explosives, Pyrotechnics, Vol.21, pp.215-223, 1996.
- [12]. Charlet, F., Turkel, M.L., Danel J.F., Kazandjian, L., "Evaluation of various theoretical equations of state used in calculation of detonation properties", J. Appl. Phys., Vol. 84, No. 8, 4227-4238, 1998.
- [13]. Clasen, R.J. , "The numerical solution of the chemical equilibrium problem, The RAND Corporation, RM-4345-PR, 1965.

۷- نتیجه گیری

در این تحقیق، روشی برای توسعه‌ی روش مرجع [۱] برای تعیین حالت تعادل مخلوط چندفازی و غیرایده‌آل محصولات انفجار ارائه شده است. در این روش، از مشتقات دوم واقعی انرژی گیبس برای حل دستگاه معادلات استفاده شده است. مقایسه‌ی روش جدید با روش کد FORTRAN BKW، که از مشتقات دوم انرژی گیبس مخلوط ایده‌آل استفاده می‌نماید، نشان می‌دهد که روش این تحقیق دقیق‌تر می‌باشد. همچنین از نظر عددی، روش به کار رفته در این تحقیق پایدارتر از روش کد FORTRAN BKW بوده و مشکلات روش مرجع [۸] از جمله منفی شدن مقدار مول گونه‌ها را ندارد.

با استفاده از این روش یک کد ترموشیمیایی به نام CHEMIA برای محاسبه خواص نقطه چپمن-ژوگت مواد شدیدالانفجار تهیه شده است. فرمول شیمیایی، گرمای تشکیل واکنشگر(ها) در شرایط استاندارد و چگالی اولیه ماده منفجره متغیرهای ورودی کد و سرعت موج انفجار و خواص ترمودینامیکی جبهه موج می‌باشند. استخراج روابط ترمودینامیکی و ساختار کد برای یک فرم کلی از معادله حالت طراحی شده تا بتوان معادله حالتیهای فازهای گاز و جامد را آسانتر عوض نمود.

در کد CHEMIA هر دو روش تعیین حالت تعادل (روش مرجع [۸] و روش ارائه شده در این تحقیق) گنجانده شده است. مقایسه خواص CJ محاسبه شده با دو روش نشان می‌دهد که روش اخیر سرعت موج و فشار جبهه موج را با دقت بیشتری محاسبه می‌نماید. دقت بیشتر روش اخیر مخصوصاً در ماده منفجره های پرکربن از قبیل HNS و TNT که نقش فاز جامد محصولات مهم است محسوس‌تر می‌باشد.

نتایج کد CHEMIA با نتایج منتشر شده از کد TIGER تطابق بسیار خوبی را نشان می‌دهد. این تطابق با توجه به اینکه کد TIGER برای تعیین حالت تعادل از کمینه سازی انرژی گیبس استفاده نمی‌کند [۴] حائز اهمیت می‌باشد.

۸- تشکر و قدردانی

به این وسیله از دفتر پژوهش های کاربردی دانشگاه تربیت مدرس به دلیل حمایت از تحقیق انجام شده تحت کد شناسایی TMU85-12-87 تشکر می‌شود.

- [14]. 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", 6th Symp. on Detonation , pp.710-722, Coronado, California, 24-27 August, 1976.
- [15]. Hobbs, M.L., Baer, M.R., "Calibrating the BKW-EOS with a large product species data base and measured C-J properties", 10th Symp. on Detonation, pp. 409-418, Boston, Massachusetts, 12-16 July, 1993.
- [16]. Greenlee, C. L., Butler, P. B., "Influence of product species selection on thermochemical equilibrium calculations. Part I: energetic materials", Propellants, Explosives, Pyrotechnics, Vol.22, pp.15-22, 1997.
- [17]. Jing Ping Lu, "Evaluation of the thermochemical code - CHEETAH 2.0 for modelling explosives performance, " DSTO-TR-1199 Report, 2001.