

# ДВУХСТАДИЙНАЯ МОДЕЛЬ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ДЕТАЛЕЙ ИЗ НИЗКОЧУВСТВИТЕЛЬНОГО ВВ НА ОСНОВЕ ТАТБ

А. И. Ахметзянов, Ф. Н. Нигматуллин, Б. Г. Лобойко, О. В. Костицын,  
Н. П. Тайбинов, А. Ю. Тарасов

ФГУП «РФЯЦ-ВНИИТФ им. акад. Е. И. Забабахина», г. Снежинск Челябинской обл.

## Введение

В докладе приведены результаты построения кинетической модели термического разложения прессованных образцов из низкочувствительного ВВ на основе триамино-тринитробензола (состав «Т»). Исходными экспериментальными данными являлись термограммы процесса термического разложения образцов из состава «Т» размером ( $\varnothing 20 \times 20$ ) мм на приборе УСТГА (установка сравнительного термогравиметрического анализа), разработанном в РФЯЦ-ВНИИТФ [1]. Экспериментальные кривые получены в ходе их многосуточного термирования в изотермическом режиме при трех уровнях температур (210, 220 и 230 °С), близких к температуре интенсивного разложения состава «Т». Для каждой температуры получены кривые убыли массы на трех образцах.

На рис. 1 представлен общий вид прибора УСТГА, а на рис. 2 показано расположение трех образцов и эталона во внутреннем объеме теплообменника устройства для термирования.

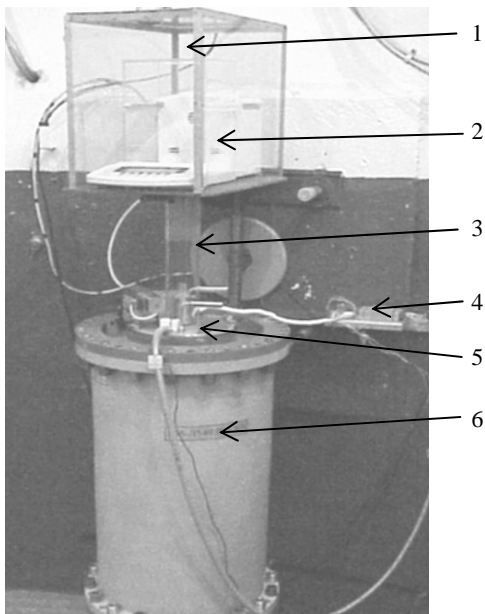


Рис. 1. Общий вид УСТГА: 1 – футляр электронных весов; 2 – электронные весы; 3 – подвеска; 4 – устройство для термирования; 5 – аналого-цифровой преобразователь; 6 – взрывозащитное устройство

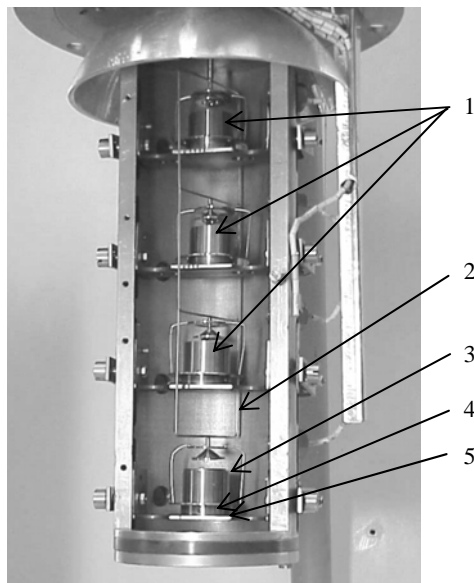


Рис. 2. Расположение образцов и эталона во внутреннем объеме теплообменника: 1 – образцы; 2 – подвесная рамка; 3 – эталон; 4 – корзина; 5 – столешница

В качестве эталона используется полое цилиндрическое тело размером ( $\varnothing 20 \times 20$ ) мм, изготовленное из коррозионно-стойкой стали марки 12Х18Н10Т. Значение убыли массы образца под номером  $i$   $\Delta m_{BB_i}(t)$  в момент времени  $t$  вычисляется по следующей формуле:

$$\Delta m_{BB_i}(t) = (m_{BB_i}(t) - m_{BB_i}(t_{\text{нач}})) - (m_{\text{эт}}(t) - m_{\text{эт}}(t_{\text{нач}})), \quad (1)$$

где  $m_{BB_i}(t_{\text{нач}})$  – вес  $i$ -го образца в начале эксперимента в момент времени  $t_{\text{нач}}$ ;  $m_{\text{эт}}(t_{\text{нач}})$  – вес эталона в начале эксперимента в момент времени  $t_{\text{нач}}$ ;  $m_{BB_i}(t)$  – вес  $i$ -го образца в момент времени  $t$ ;  $m_{\text{эт}}(t)$  – вес эталона в момент времени  $t$ .

Границы доверительной погрешности измерения температуры не более 1 °С при доверительной вероятности  $P = 0,95$ , а границы доверительной погрешности измерения убыли массы не более 0,3 мг при доверительной вероятности  $P = 0,95$ .

Определенные для каждой температуры согласно формуле (1) выходные экспериментальные данные УСТГА пересчитывались в усредненную по трем образцам, нормированную безразмерную переменную  $\alpha$  (глубину превращения) по следующей формуле:

$$\alpha(t) = \frac{\sum_{i=1}^3 \frac{\Delta m_{BB_i}(t)}{m_{BB_i}(t_{\text{нач}})}}{3}. \quad (2)$$

На рис. 3 представлены экспериментальные кривые зависимости глубины превращения от времени.

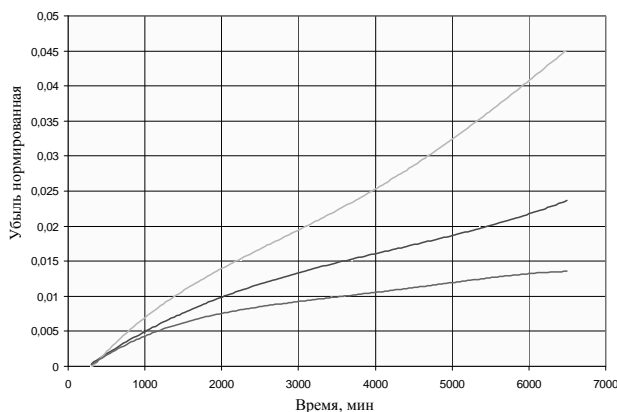


Рис. 3. Графики зависимости глубины превращения от времени при температурах 210, 220, 230 °C

Анализ показал, что у всех кривых можно выделить два параллельно протекающих этапа (две стадии) разложения. На первой стадии просматривается ярко выраженный нелинейный участок разложения, который начинается сразу после достижения температуры термирования, и у всех трех кривых разложения длительность этого участка примерно одинакова и не превышает 1000 мин. Следующая, вторая стадия разложения является более стабильной. Притом, для температур 210 и 220 °C второй участок близок к линейному виду, а при температуре 230 °C на этом участке визуально уже четко просматривается ускорение процесса разложения, связанное с автокатализом.

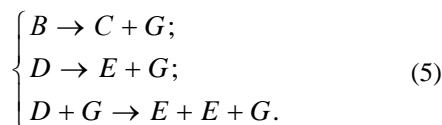
Для описания схемы данного двухстадийного процесса разложения примем следующие обозначения. Нормированное значение общей глубины превращения обозначим через  $\alpha$ , а глубины превращения первой и второй стадий разложения – через  $\beta$  и  $\gamma$ . В соответствии с этим исходный реагент, подвергающийся разложению, будем обозначать через  $A$ , а основные реагенты, участвующие в каждой стадии разложения, – через  $B, C, D, G...$  и т. д. Под термином «реагент» подразумевается определенная совокупность химических продуктов, участвующих в процессе разложения. Реагент, ответственный за первую стадию разложения, обозначим через  $B$ , а реагент, ответственный за вторую стадию разложения, – через  $D$ . Тогда будет соблюдаться условие:

$$A = B + D. \quad (3)$$

Следовательно, будут верны и следующие соотношения:

$$\begin{cases} \alpha = \beta + \gamma; \\ \frac{d\alpha}{dt} = \frac{d\beta}{dt} + \frac{d\gamma}{dt}. \end{cases} \quad (4)$$

Реагент, образующийся на первой стадии, обозначим через  $C$ , а образующийся на второй стадии – через  $E$ . Вторая стадия разложения является автокаталитической за счет появления во время разложения исследуемого материала нового продукта – катализатора, который обозначим через  $G$ . Примем более общий случай, когда данный каталитический реагент вырабатывают обе стадии разложения. Тогда полная схема разложения примет следующий вид:



Для построения кинетической модели, описывающей исследуемый процесс разложения, полученные кривые были обработаны в рамках подходов формальной кинетики. В соответствии с изложенной выше схемой процесса разложения построим дифференциальную модель, описывающую исследуемый процесс разложения, оперируя при этом нормированными значениями глубин превращения каждой стадии согласно (2). Доля первой стадии разложения в общем процессе невелика и завершается на начальном этапе (~1000 мин). Кривая разложения данной стадии имеет затухающий характер и не имеет перегибов. Такие процессы хорошо описываются уравнением необратимой реакции  $n$ -го порядка следующего вида:

$$\frac{d\beta}{dt} = k_1 (\beta_0 - \beta)^{n_1}, \quad (6)$$

где  $k_1$  – константа скорости реакции первой стадии разложения;  $f_\beta = (\beta_0 - \beta)^{n_1}$  – кинетическая функция первой стадии разложения;  $\beta_0$  – начальная концентрация к моменту времени  $t = 0$  той доли исходного реагента  $A$ , которая участвует на первой стадии разложения;  $n_1$  – порядок реакции первой стадии разложения.

Вторая, основная стадия разложения определяется разложением основного реагента, входящего в исследуемый состав «Т».

Для учета автокаталитического ускорения процесса разложения было выбрано уравнение простого автокатализа, которое для нашего случая будет иметь вид

$$\frac{d\gamma}{dt} = k_2 (\beta + \gamma)^{n_2} (1 - \beta_0 - \gamma)^{n_3}, \quad (7)$$

где  $k_2$  – константа скорости реакции разложения второй стадии;  $f_\gamma = (\beta + \gamma)^{n_2} (1 - \beta_0 - \gamma)^{n_3}$  – кинети-

ческая функция разложения второй стадии;  $n_2$  – порядок реакции автокатализа;  $n_3$  – общий порядок реакции разложения второй стадии.

Автокаталитический сомножитель  $(\beta + \gamma)^{n_2}$  включает в себя как глубину превращения первой стадии, так и глубину превращения второй стадии разложения. Это связано с тем, что автокатализ согласно (5) вызван продуктами разложения и первой стадии, и второй. Второй сомножитель этой стадии имеет вид  $(1 - \beta_0 - \gamma)^{n_3}$ , где  $1 - \beta_0$  – безразмерная полная глубина превращения второй стадии разложения (начальная концентрация к моменту времени  $t = 0$  той доли исходного реагента  $A$ , которая участвует во второй стадии разложения).

Следовательно, с учетом (4) полная система дифференциальных уравнений, описывающих исследуемый процесс разложения, будет иметь вид

$$\begin{cases} \frac{d\alpha}{dt} = \frac{d\beta}{dt} + \frac{d\gamma}{dt}; \\ \frac{d\beta}{dt} = k_1 (\beta_0 - \beta)^{n_1}; \\ \frac{d\gamma}{dt} = k_2 (\alpha)^{n_2} (1 - \beta_0 - \gamma)^{n_3}. \end{cases} \quad (8)$$

Зависимость констант скорости реакции  $k_1$  и  $k_2$  от температуры определяется уравнением Аррениуса

$$\begin{cases} k_1(t) = B_1 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right); \\ k_2(t) = B_2 \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right), \end{cases} \quad (9)$$

где  $B_1$  и  $B_2$  – предэкспоненциальные множители;  $E_1$  и  $E_2$  – энергии активации для каждой стадии разложения.

Параметры кинетической модели определяем в два этапа. На первом этапе экспериментальные результаты были аппроксимированы для каждой температуры путем численного интегрирования системы уравнений (8) по методу Монте-Карло. В процессе поиска решения подбирались такие значения искомых параметров, которым соответствует минимальное значение среднеквадратического отклонения результатов расчета от экспериментальных данных для трех серий опытов. Таким образом, были получены параметры  $\beta_0$ ,  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_3$ , сведенные в табл. 1, а также зависимости значений параметров  $k_1$  и  $k_2$  от температуры.

Таблица 1

$\beta_0$	$n_1$	$n_2$	$n_3$
-----------	-------	-------	-------

$1,098 \cdot 10^{-2}$	1,731	0,597	1,014
-----------------------	-------	-------	-------

На втором этапе были определены коэффициенты  $k_1(t)$  и  $k_2(t)$  для модели разложения, а также значения предэкспоненциальных множителей  $B_1$ ,  $B_2$  и энергий активаций  $E_1$ ,  $E_2$  для каждой стадии разложения путем аппроксимации уравнениями (9) зависимостей параметров  $k_1$  и  $k_2$  от температуры, тоже исходя из критерия минимизации среднеквадратического отклонения. Результаты расчета модельных значений параметров уравнений Аррениуса (9) сведены в табл. 2.

Таблица 2

Модельные значения констант скорости разложения и параметров уравнения Аррениуса первой и второй стадий разложения

$t$ , °C	$k_1$ , мин <sup>-1</sup>	$B_1$ , мин <sup>-1</sup>	$E_1$ , кал/моль	$k_2$ , мин <sup>-1</sup>	$B_2$ , мин <sup>-1</sup>	$E_2$ , кал/моль
210	$2,212 \times 10^{-2}$	$1,913 \times 10^7$	19756	$1,343 \times 10^{-5}$	$3,293 \times 10^{11}$	36230
220	$3,357 \times 10^{-2}$			$2,887 \times 10^{-5}$		
230	$5,011 \times 10^{-2}$			$6,020 \times 10^{-5}$		

На рис. 4 пунктирными линиями нанесены модельные кривые зависимости глубины разложения от времени для трех уровней температур термирования. Из рисунка видно, что имеется хорошее согласие модельных кривых с экспериментальными.

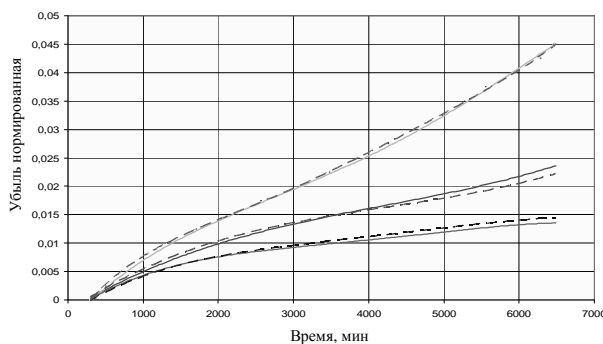


Рис. 4. Совмещенные экспериментальные и модельные кривые зависимости глубины превращения от времени при температурах 210, 220, 230 °C

Построенная модель разложения состава «Т» позволяет четко разделить этот процесс на две стадии. На рис. 5 эта возможность продемонстрирована для случая температуры термирования 230 °C,

где 1 – модельная кривая первой стадии разложения;  
2 – модельная кривая второй стадии разложения;  
3 – экспериментальная кривая.

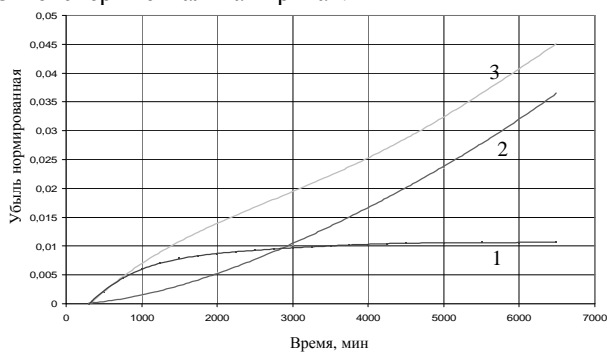


Рис. 5. Кривые индивидуального вклада первой и второй стадии в общую глубину превращения деталей состава «Т» при температуре 230 °С

В заключение в качестве иллюстраций приведем результаты расчетов, сделанных на основе построенной модели, по прогнозированию процессов разложения состава «Т» для некоторых температурных режимов. На рис. 6 приведен прогноз времени достижения 0,1 %-го значения глубины превращения данного ВВ для диапазона невысоких температур (20–70 °С). На рис. 7 представлен прогноз зависимости значения глубины превращения данного ВВ от температуры за период в 20 лет в графическом виде.

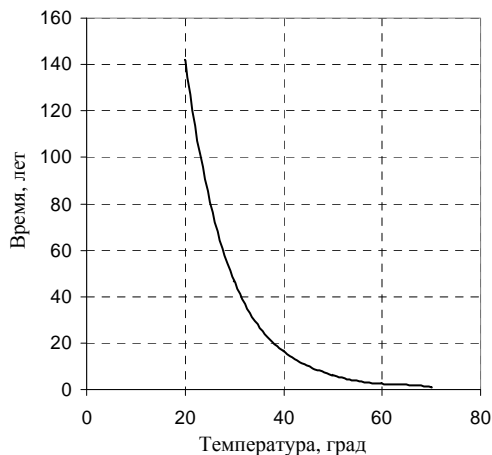


Рис. 6. Время достижения глубины превращения 0,1 % в зависимости от температуры

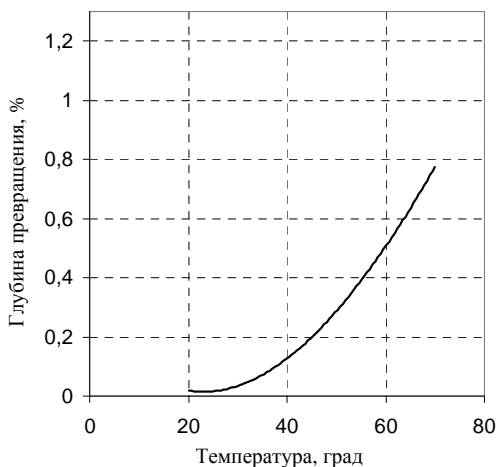


Рис. 7. График зависимости значения глубины превращения от температуры за период 20 лет

Таким образом, на основе экспериментальных данных исследования процесса термического разложения образцов из низкочувствительного состава «Т» построена двухстадийная модель разложения данного ВВ, позволяющая прогнозировать глубину его превращения в зависимости от температурно-временных условий.

## Литература

1. Нигматуллин Ф. Н., Лобойко Б. Г., Филин В. П. и др. Установка сравнительного термогравиметрического анализа для исследования кинетических характеристик разложения образцов ВВ // Сб. тезисов международ. конф. «X Забабахинские научные чтения». Снежинск: РФЯЦ-ВНИИТФ, 2010. С. 102.