Заключение

1 Обобщены и проанализированы результаты исследований чувствительности ВВ к механическим и детонационным воздействиям, на основании которых выбраны критерии оценки степени опасности ВВ.

2 По выбранным критериям проведена классификация ВВ по степени опасности при механических и детонационных воздействиях и разделение их на группы опасности: чрезвычайно опасные, высокоопасные, умеренно опасные, пониженной опасности, малоопасные.

3 Предложена система выбора безопасных ВВ для применения. Предложенные критерии рекомендуется использовать как часть системы для оценки уровня опасности ВВ.

Список литературы

1. Богданов Ю.А., Губин С.А., Корсунский Б.Л., Пепекин В.И. Детонационные характеристики мощных и малочувствительных взрывчатых веществ // Физика горения и взрыва / 2009. Т. 45, № 1. С. 115-120.
2. Рекомендации по перевозке опасных грузов. Руководство по испытаниям и критериям. Изд. 5. Нью-Йорк, Женева: ООН,2009.

ОЦЕНКА КОНСТАНТ РАДИОЛИЗА ОКТОГЕНА И ТАТБ ПРИ НЕЙТРОННОМ ОБЛУЧЕНИИ

А.М. Злобин, Т.Е. Кирсанова, Д.А. Кащеев, С.Э. Гребенникова, Ю.В. Шейков, С.А. Вахмистров, Н.Я. Сысоев, А.А. Девяткин, А.М. Пичугин, К.В. Лизунов

РФЯЦ-ВНИИЭФ, Саров, Россия

При воздействии различных видов ионизирующих излучений (ИИ) на ВВ практический интерес представляют экспериментальные данные, связанные с образованием газообразных продуктов разложения и их выделением из облученных образцов ВВ. Эти продукты, возникающие в объеме конденсированных ВВ при их термическом и радиационном разложении, оказывают существенное влияние на механические, термодинамические и газодинамические характеристики ВВ [1] – [3]. Образование газов приводит к нарастанию внутреннего давления, образованию пор, уменьшению плотности (увеличению объема), изменению физико-химических характеристик ВВ, снижению скорости детонации и т.д. Изучение газовой фазы дает важную информацию о кинетических процессах в ВВ, вызываемых ионизирующими излучениями.

В рамках проводимых исследований воздействия нейтронного излучения ~$6{,}08 \times 10^{14}$ н/см^2 с E_n > 0,1 МэВ и сопутствующего гамма-излучения на ВВ октоген и ТАТБ получены экспериментальные данные, связанные с образованием газообразных продуктов разложения и их выделением из облученных и необлученных образцов ВВ. Суммарная поглощенная доза в образцах ВВ составила ~ 2 кал/г (~ 0,84 Мрад). С использованием манометрического метода на базе измерительно-вычислительного комплекса «Вулкан-2000» исследованы экспериментальные зависимости объема выделившихся газов от времени выдержки образцов ВВ в термостате. Кинетические кривые газовыделения содержат важную информацию о таких кинетических параметрах как константа скорости реакции, энергия активации термического разложения, константа радиационного разложения ВВ, доля газовой фазы в продуктах радиолиза, характерные времена выхода газов и др.

Представлены результаты анализа кинетических процессов газовыделения, полученные на основе решения кинетического уравнения с использованием релаксационной модели (τ - модель), учитывающей механизмы генерации и выхода газообразных продуктов разложения из образцов ВВ.

Проведена оценка таких кинетических параметров как константа радиолиза, характерные времена выхода газов из облученных и необлученных образцов и др., а также интерпретирован характер экспериментальных зависимостей выхода газов от времени эксперимента.

1 Экспериментальные данные для ВВ октоген, ТАТБ

Химическую стойкость ВВ определяли манометрическим методом с использованием измерительно-вычислительного комплекса «Вулкан-2000». Масса ВВ – 0,5 г. Время проведения опытов - 5 часов.

Химическую стойкость ВВ оценивали по константе скорости реакции и энергии активации термического разложения, рассчитанным по экспериментальным данным об изменении объёма выделившихся газов в результате выдержки при повышенной температуре. Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1. Кинетические параметры (энергия активации и константа скорости реакции) термического разложения ВВ ТАТБ, октоген

ВВ		Температура, °С	k_T , сек$^{-1}$	Е, кал/моль
октоген	исходный	190	$1{,}2\cdot10^{-7}$	43600
	облучённый		$1{,}6\cdot10^{-7}$	43300
ТАТБ	исходный	225	$2{,}4\cdot10^{-7}$	46200
	облучённый		$3{,}1\cdot10^{-7}$	46000

На рисунках 1 и 2 представлены результаты измерений объема выделившихся газов от времени для необлученных и облученных образцов октогена и ТАТБ, соответственно.

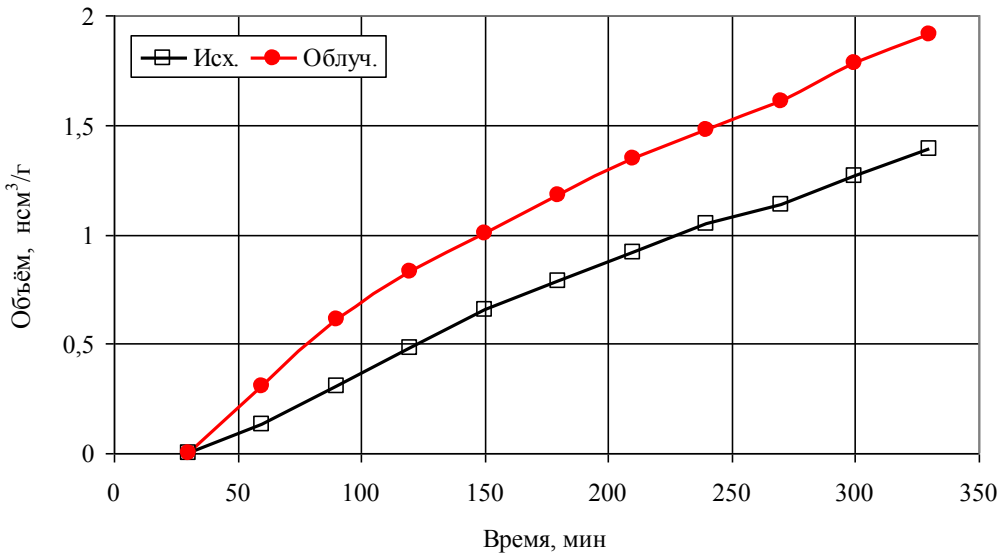

Рисунок 1. Зависимость объема выделившихся газов от времени проведения эксперимента для октогена

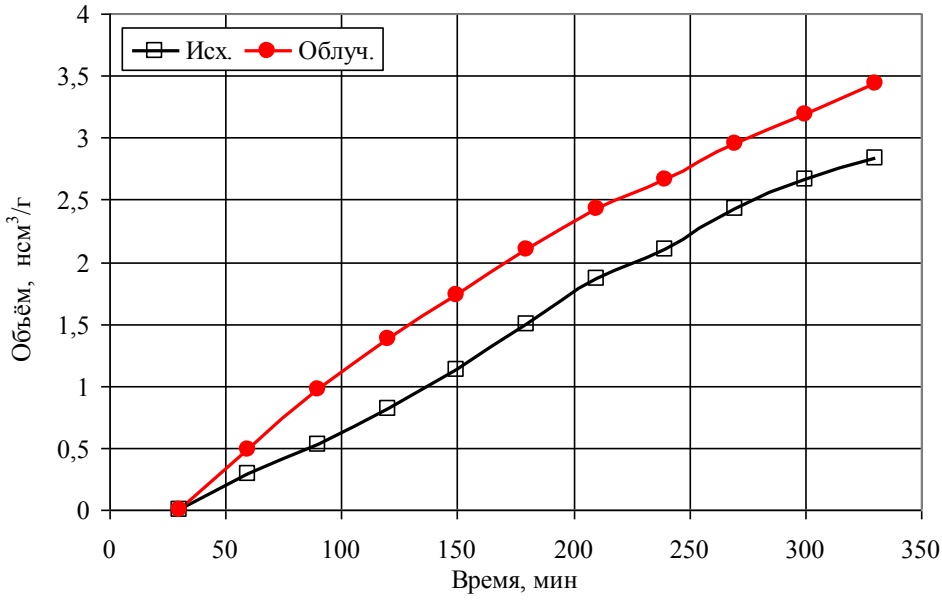

Рисунок 2. Зависимость объема выделившихся газов от времени проведения эксперимента ВВ ТАТБ

Как уже указывалось, газообразные продукты, выделяющиеся из облученных образцов при их выдержке в термостате, содержат не только газы, связанные с термическим разложением ВВ при данной температуре, но и образовавшиеся при разложении ВВ под воздействием гамма-нейтронного излучения (в результате радиолиза). Поэтому и зависимость газовыделения, обусловленного указанными процессами, от времени наблюдения должна отличаться.

2 Результаты анализа экспериментальных данных для необлучённых образцов октогена и ТАТБ

Анализ кинетики газовыделения из необлученных образцов может быть проведен на основе кинетического уравнения:

$$\frac{dm_g}{dt} = \left(\frac{dm_g}{dt}\right)_T + \left(\frac{dm_g}{dt}\right)_Z, \tag{1}$$

где m_g - масса газообразных продуктов в образце, 1-ое слагаемое справа описывает процесс термического разложения, увеличивающий массу газа в объеме; 2-ое слагаемое описывает выход газов из объема образца.

Решение кинетического уравнения (1) для удельного объема газов $V_T(t)$, вышедших из необлученного образца, в приближении времени релаксации можно представить в следующем виде:

$$V_T(t) = V_\infty\left[1 - \frac{\gamma_T}{\gamma_T - 1}\exp\left(-\frac{t}{\tau_T}\right) + \frac{1}{\gamma_T - 1}\exp\left(-k_T t\right)\right] \tag{2}$$

Здесь V_∞ - объем газообразных продуктов, выделяющийся при полном термическом разложении ВВ (для октогена и ТАТБ V_∞ = 620±10 см³/г); $\gamma_T \equiv k_T\tau_T$, где k_T - константа скорости термического разложения; τ_T - характерное время выхода газов, обусловленных термическим разложением при данной температуре. Время выхода газов τ_T играет роль феноменологического

параметра, оценка которого может быть получена с использованием экспериментальных кривых газовыделения для необлучённых образцов ВВ, приведенных на рисунках 1 и 2.

Легко убедиться в том, что функция (2) правильно описывает предельные случаи: при $t = 0$ $V_T(0) = 0$; $\lim_{t\to\infty} V_T(t) = V_\infty$. Кроме того, при $\gamma_T \to \infty$ $V_T(t) \to 0$ - это означает, что при очень больших характерных временах выхода газов τ_T все газообразные продукты термического разложения находятся в объеме ВВ, и при реальных временах наблюдения объем вышедших газов ничтожно мал.

Функция (2) имеет точку перегиба при $t = t^*$, где

$$t^* = -\frac{\tau_T}{1-\gamma_T}\ln\gamma_T \tag{3}$$

В условиях наших экспериментов (температуры термостата T = 190^{0}С и 225^{0}С, времена выдержки образцов в термостате не превышают 300 мин.) выполняются неравенства $k_T t << 1$ и $\gamma_T << 1$. Это дает возможность с помощью выражения (2) получить оценку параметра τ_T, основанную на экспериментальных значениях $V_{T,\exp}(t)$:

$$\tau_T \approx t - \frac{V_{T,\exp}(t)}{60\cdot V_\infty \cdot k_T} \tag{4}$$

Полагая, например, для октогена t = 100 мин., с использованием экспериментальных результатов на рисунке 1 получим $V_{T,\exp}(100) \approx 0{,}36$ см^3/г, и оценка (4) даёт: $\tau_T \approx 20$ мин. Можно убедиться в том, что близкая оценка τ_T получается и в том случае, если использовать другое время выдержки из рассматриваемого диапазона.

Знание двух параметров k_T и τ_T позволяет получить с помощью формулы (2) расчетные значения объема вышедших газов из необлученного октогена $V_{T,th}(t)$ во всем диапазоне времен наблюдения. В таблице 2 приведены результаты сравнения экспериментальных значений объема вышедших газов из необлученных образцов октогена $V_{T,\exp}(t)$ с расчетными величинами $V_{T,th}(t)$. Из таблицы 2 следует, что рассмотренная кинетическая модель выхода газообразных продуктов термического разложения из необлученных образцов октогена при температуре термостата 190 ^{0}С дает неплохое согласие с экспериментом при значении константы скорости реакции $k_T = 1{,}2\cdot 10^{-7} c^{-1}$ и характерном времени выхода газов $\tau_T = 20$ мин.

Таблица 2. Экспериментальные $V_{T,\exp}(t)$ и расчетные $V_{T,th}(t)$ значения объема вышедших газов из необлученных образцов октогена при термическом разложении ($k_T = 1{,}2\cdot 10^{-7} c^{-1}, \tau_T = 20$ мин.)

t, мин.	27	50	100	150	250	300
$V_{T,\exp}(t)$	0,02	0,08	0,36	0,64	1,08	1,25
$V_{T,th}(t)$	0,05	0,13	0,36	0,58	1,03	1,25

Заметное различие результатов, наблюдаемое при малых временах выдержки (t < 100 мин.), может быть объяснено погрешностью измерения малых объемов газообразных продуктов разложения.

Используя найденное значение характерного времени выхода газов τ_T у октогена и выражение (3), можно получить оценку положения точки перегиба:

$$t^* \approx -\frac{20}{1-1.44\cdot 10^{-4}}\ln(1.44\cdot 10^{-4}) \approx 180 \text{ мин}, \tag{5}$$

так как $\gamma_T = 1.2\cdot 10^{-7}\cdot 20\cdot 60 = 1.44\cdot 10^{-4}$.

Полученная оценка величины t^* не противоречит виду кривой для исходного октогена на рисунке 1. Смена знака второй производной на графике выражена слабо, так как в наших условиях выполняется неравенство $k_T t << 1$.

Аналогично можно сделать оценку характерного времени τ_T выхода газов для необлученных образцов ТАТБ, используя экспериментальные результаты, представленные на рисунке 2. Произведенная оценка τ_T дает величину, близкую полученной выше величине для октогена. В таблице 3 представлено сравнение для ТАТБ расчетных величин объема вышедших газов $V_{T,th}(t)$, полученных с использованием формулы (2), с экспериментальными значениями $V_{T,\exp}(t)$ для различных времен выдержки (значения параметров: $k_T = 2,4\cdot 10^{-7} c^{-1}$, $\tau_T = 20$ мин.).

Таблица 3. Экспериментальные $V_{T,\exp}(t)$ и расчетные $V_{T,th}(t)$ значения объема вышедших газов из необлученных образцов ТАТБ при термическом разложении ($k_T = 2,4\cdot 10^{-7} c^{-1}$, $\tau_T = 20$ мин)

t, мин.	27	50	100	150	250	300
$V_{T,\exp}(t)$	0, 02	0,23	0,65	1,15	2,23	2,70
$V_{T,th}(t)$	0,1	0,28	0,70	1,15	2,04	2,50

Из таблицы 3 следует, что в диапазоне времен выдержки 100 - 300 мин. расхождение экспериментального $V_{T,\exp}(t)$ и расчетного значения $V_{T,th}(t)$ не более 8%. Как было отмечено выше, заметное различие результатов при малых временах выдержки (t < 100 мин.) можно объяснить большой погрешностью измерения малых объемов газообразных продуктов разложения.

Точка перегиба кривой $V_{T,\exp}(t)$ для ТАТБ, согласно формуле (3), при принятых выше параметрах k_T и τ_T (параметр $\gamma_T \approx 0,29\cdot 10^{-3}$) имеет место при времени выдержки:

$$t^* = -\frac{\tau_T}{1-\gamma_T}\ln\gamma_T \approx -\frac{20}{1-0,29\cdot 10^{-3}}\ln 0,29\cdot 10^{-3} \approx 163 \text{ мин.}$$

3 Оценка констант радиолиза для октогена и ТАТБ по экспериментальным данным

3.1 Константа радиолиза для октогена

Зависимость от времени объема выделившегося из образца газа, образовавшегося при радиационном разложении ВВ, в принятой модели может быть записана в виде:

$$\Delta V_D(t) = V_\infty\left(\eta_r\cdot k_r\cdot D - \delta_z\right)\left(1-\exp(-\frac{t}{\tau_r})\right), \tag{6}$$

где k_r - константа радиолиза; D – поглощенная доза (рад/г); η_r - доля газообразных продуктов в продуктах радиационного разложения ВВ; δ_z - доля «заклиненных» газов при температуре выдержки; τ_r - время выхода радиолитических газов при температуре выдержки.

Время выхода τ_r может быть оценено из (6):

$$\tau_r = -\frac{t}{\ln\left[1-\frac{\Delta V_D(t)}{V_\infty\left(\eta_r\cdot k_r\cdot D-\delta_z\right)}\right]} \tag{7}$$

Для нахождения τ_r необходимо знать, прежде всего, константу радиолиза октогена. Оценку k_r можно сделать, используя полученные экспериментальные данные при временах, больших по сравнению с τ_r, когда радиолитические газы вышли из образца. Из (6), если предположить, что exp(-t/τ)<<1 и ею можно пренебречь, приближенно получим:

$$k_r \approx \frac{\Delta V_{D,\exp}+\delta_z\cdot V_\infty}{V_\infty\cdot\eta_r\cdot D}\ , \tag{8}$$

где $\Delta V_{D,\exp}$ - экспериментальное значение объема выделившихся радиолитических газов при временах выдержки $t > \tau_r$.

Полагая для наших условий D = $8{,}38\cdot10^5$ рад, максимальное время выдержки t = 300 мин, $\Delta V_{D,\exp}(t)$ = 0,54 см³/г (в соответствии с рисунком 1) и считая для простоты δ_z = 0, получим:

$$k_r \approx \frac{0.54}{\eta_r\cdot620\cdot8{,}38\cdot10^5}\approx\eta_r^{-1}\cdot1{,}04\cdot10^{-9}\ \text{рад}^{-1} \tag{9}$$

Если доля газообразных продуктов радиационного разложения при радиолизе меньше 1, то в соответствии с (9) величина k_r будет несколько больше. При интерпретации наших экспериментов по облучению образцов ВВ высокоэнергетическими электронами на ускорителе ЛУ-50 для константы радиолиза октогена была получена оценка: $\kappa_r \approx 1.48\cdot10^{-9}$ 1/рад [2], что примерно на 40% больше величины (9).

Используя полученную величину k_r, сделаем оценку времени выхода радиолитических газов τ_r из образца октогена с помощью выражения (7), выбрав t = 150 мин. (середину диапазона времени выдержки):

$$\tau_r = -\frac{150}{\ln\left[1-\frac{0{,}37}{620\cdot1{,}04\cdot10^{-9}\cdot8{,}38\cdot10^5}\right]}\approx130\ \text{мин.} \tag{10}$$

Можно показать, что вариация величины t в выражении (7) в рассматриваемом диапазоне выдержки не сильно изменяет это значение.

Отметим, во-первых, что полученные значения характерных времен выхода газов, обусловленных термическим разложением и радиолизом октогена, существенно отличаются (соответственно, $\tau_T = 20$ мин. и $\tau_r = 130$ мин.). Во-вторых, величина τ_r (10) подтверждает

справедливость допущения, использованного при оценке k_r:

$$\exp(-\frac{t}{\tau_r})\Big|_{t=300} = \exp(-\frac{300}{130}) \approx 0.099 << 1 \cdot$$

В Таблице 4 приведены результаты экспериментальных значений объема выделившихся газов от времени $V_{D,T\,\exp}(t)$ для облученного октогена (рисунок 1) и расчётных величин $V_{D,T\,\mathrm{th}}(t)$, где

$$V_{D,T\,\mathrm{th}}(t) = V_{T,\exp}(t) + \Delta V_{D,\mathrm{th}}(t). \tag{11}$$

$\Delta V_{D,\mathrm{th}}(t)$ - объем радиолитических газов, рассчитанный по формуле (6) с параметрами $k_r = 1{,}04 \cdot 10^{-9}$ рад$^{-1}$, τ_r = 130 мин, δ_z = 0.

Таблица 4. Экспериментальные $V_{D,T\,\exp}(t)$ и расчетные значения $V_{D,T\,\mathrm{th}}(t)$ объема вышедших газов для облученных образцов октогена

t, мин.	27	50	100	150	250	300
$V_{D,T\,\exp}(t)$, см^3/г	0,02	0,20	0,67	1,01	1,53	1,79
$V_{D,T\,\mathrm{th}}(t)$, см^3/г	0,12	0,25	0,66	1,01	1,54	1,74

Видно, что рассмотренная модель с принятыми оценками двух параметров k_r и τ_r во всем рассмотренном диапазоне времен удовлетворительно согласуется с экспериментальными результатами, полученными для облученного октогена при температуре термостата 190 ^{0}С (за исключением области малых времен, где велика погрешность измерения малых объемов газообразных продуктов разложения).

3.2 Константа радиолиза для ТАТБ

Оценку константы радиолиза ТАТБ можно сделать так же, как и для октогена, используя экспериментальные данные для объема вышедшего газа $\Delta V_D(t)$ при временах, больших по сравнению со временем выхода радиолитических газов τ_r. При максимальных временах выдержки в наших экспериментах (*t* = 300 мин.), согласно рисунку 2, $\Delta V_{D,\exp} \approx 0{,}5$ см^3/г, и, считая для простоты δ_z = 0, получим, используя (8):

$$k_r \approx \frac{\Delta V_{D,\exp}}{V_\infty \cdot \eta_r \cdot D} \approx \frac{0.5}{\eta_r \cdot 620 \cdot 8{,}38 \cdot 10^5} \approx \eta_r^{-1} 0{,}96 \cdot 10^{-9}\ \text{рад}^{-1} \tag{12}$$

Эта величина близка к оценке k_r для октогена, приведенной выше (ниже её на ~ 8%). Следует иметь в виду, что по некоторым данным доли газообразных продуктов η_r у октогена и ТАТБ могут заметно различаться. Это может привести к увеличению полученного значения величины k_r для ТАТБ.

Список литературы

1. С.М. Рябых. Закономерности образования и накопления радиолитического азота, удерживаемого кристаллической решеткой азидов тяжелых металлов. // Химическая физика, 1990г, том 9, №2, стр.191

2. В.Н. Герман, Н.В. Завьялов, А.М. Злобин, Т.Е. Кирсанова, Т.Г. Кирьянова, Е.С. Козлова, Л.Е. Корнилова, С.А. Новиков, Ю.П. Орликов, А.П. Погорелов, В.А. Синицин, А.К. Фисенко, Л.В. Фомичева, Ю.А. Хохлов. Исследование воздействия импульсного электронного облучения на взрывчатый состав на основе октогена. // ВАНТ. Сер. Теоретическая и прикладная физика, 1992г, вып.3, стр.19-23.
3. В.Н. Герман, Н.В. Завьялов, А.М. Злобин, Т.Е. Кирсанова, Т.Г. Кирьянова, Е.С. Козлова, Л.Е. Корнилова, С.А. Новиков, Ю.П. Орликов, А.П. Погорелов, В.А. Синицин, А.К. Фисенко, Л.В. Фомичева, Ю.А. Хохлов. Воздействие электронного облучения на взрывчатое вещество ТАТБ. // ВАНТ. Сер. Теоретическая и прикладная физика, 1995г, вып.3/1, стр. 49-53.

ВНУТРЕННИЕ ДЕФЕКТЫ КРИСТАЛЛОВ И ДЕТОНАЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ВВ

В.М. Бельский, Д.В. Мильченко

РФЯЦ-ВНИИЭФ, Саров, Россия

Для того, чтобы иметь возможность целенаправленно разрабатывать ВВ с заданной детонационной способностью (критический диаметр, сечение, толщина детонирующего слоя), необходимы физически обоснованные представления о факторах, обусловливающих эти размеры.

Ещё Ю.Б.Харитоном была сделана попытка связать критический диаметр детонации ВВ со скоростью химического превращения в зоне химической реакции [1]

$$d_{кр} \approx 2c\tau_р , \qquad (1)$$

где c, $\tau_р$ – средняя скорость звука и время реакции в зоне химической реакции соответственно. Время реакции $\tau_р$ обратно пропорционально средней скорости разложения ВВ $W_{ср}$ в зоне химической реакции: $\tau_р \approx 1/W_{ср}$.

Формула Харитона в большинстве случаев дает сильно заниженные против экспериментальных значения $d_{кр}$; разница может достигать 1-2 порядков величины [2].

Более детальный анализ [3], учитывающий схему течения в зоне химической реакции детонационной волны с искривленным фронтом, показал, что критический диаметр детонации ВВ зависит не от средней скорости разложения ВВ в зоне химической реакции $W_{ср}$, а от начальной скорости разложения ВВ $W_{нач}$ непосредственно после ударного сжатия.

В соответствии с [3, 4] критический диаметр заряда ВВ, допускающего стационарное распространение детонации, определяется по формуле

$$d_{кр} = \frac{4Uc^2 \cos\varphi_{ст}}{Q_{pv} \Gamma W_{нач}} \qquad (2)$$

где U – массовая скорость во фронте детонационной волны, c – скорость звука в ударно - сжатом ВВ, Q_{pv} – тепловой эффект разложения ВВ при постоянных давлении и объёме, Г – параметр Грюнайзена, $W_{нач}$ – начальная скорость разложения ВВ за фронтом детонационной волны, $\phi_{ст}$ – угол наклона детонационного фронта к плоскости заряда, обеспечивающий стационарность ударного фронта.

Реакция разложения ВВ за фронтом детонационной волны идет по очаговому механизму [5], поэтому скорость разложения в общем случае определяется как концентрацией очагов (P,T), так и начальной скоростью их роста (горения) в индивидуальном очаге u(P,T):

$$W = \frac{d\alpha}{dt} \approx N \cdot u(P,T) \qquad (3)$$

В итоге формула, определяющая зависимость критического диаметра от параметров ВВ, будет иметь вид