

6. К.К. Шведов, А.И. Анискин, А.Н. Ильин, А.Н. Дремин. Исследование детонации сильноразбавленных пористых ВВ. II. Влияние инертной добавки на структуру фронта, параметры и время реакции // ФГВ, 1981, №1, с. 79-90.
7. А.П. Ершов, П.И. Иванов, В.В. Андреев. Детонация сильноразбавленного ВВ // ФГВ, 1993, №3, с. 124-130.
8. Невозмущающие методы диагностики быстропротекающих процессов. Монография под редакцией А.Л. Михайлова. Саров, РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2015, с. 218-254.
9. М.Н. Борзых, Б.Н. Кондриков. Обобщенная зависимость скорости детонации вторичных ВВ от плотности заряда // ФГВ, 1978, №1, с. 117-122.
10. Электронно-оптическая восьмиканальная камера НАНОГЕЙТ-22. Руководство по эксплуатации. – М., 2012.

КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ПЛАСТИФИЦИРОВАННОГО ВВ БТФ

*П.С. Белухина, С.А. Вахмистров, С.Э. Гребенникова,
Н.А. Мирошниченко, А.А. Старостина, Ю.В. Шейков*

РФЯЦ-ВНИИЭФ, Саров, Россия

Введение

Во ВНИИЭФ в последние годы уделяется особое внимание расчетно-теоретическим работам по созданию моделей термораспада ВВ, которые могут быть использованы для прогнозирования поведения этих ВВ в изделиях различной геометрии и при различного рода тепловых воздействиях. Данное направление связано с решением вопросов об определении реакционной безопасности ВВ и сроков их хранения и эксплуатации. При построении расчетных моделей используются кинетические параметры термораспада ВВ, которые определяют по данным экспериментальных исследований. На сегодняшний день одним из наиболее распространенных методов исследования кинетики термораспада ВВ является метод дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК), который позволяет исследовать этот процесс с высокой точностью и с учетом многостадийности реакции.

Одним из наиболее важных этапов в практике исследования термического разложения ВВ является создание кинетической модели реакции термораспада на основе экспериментальных данных. Первым из условий для создания кинетической модели термического разложения ВВ является наличие экспериментальных откликов, полученных при разных температурно-временных режимах их исследования. Не менее важным является использование результатов опытов, проведенных при разных степенях заполнения реакционного объема. Данное обстоятельство объясняется тем, что термораспад ВВ катализируется продуктами его разложения, скорость диффузии которых в реагирующем веществе определяется соотношением общего давления в реакционном объеме и парциального давления паров ВВ. Это особенно важно, когда речь идет о ВВ, обладающем высокой летучестью, поскольку скорость реакции ВВ в газовой фазе может превосходить этот же параметр ВВ в конденсированном состоянии в десятки или сотни раз. Так, например, бензотрифуроксан (БТФ), являясь термостойким ВВ, обладает существенно большей летучестью при повышенных температурах по сравнению, например, с тексогеном или октогеном.

Цель данной работы состояла в разработке кинетической модели термического разложения пластифицированного ВВ БТФ, учитывающей влияние давления, реализуемого внутри реакционного объема, на кинетику термораспада этого ВВ.

Экспериментальное исследование кинетики термического разложения ВВ

При построении кинетической модели термического разложения пластифицированного ВВ БТФ использовали экспериментальные данные, полученные с применением дифференциально-сканирующего микрокалориметра DSC 111 фирмы Setaram (Франция). Допустимое давление в реакционном объеме прибора (герметичный тигель) в зависимости от температурного диапазона проведения опыта не должно превышать 50 – 100 бар, что обеспечивается степенью заполнения свободного объема взрывчатым веществом в ДСК экспериментах 4 % - 6 % (в реальных изделиях этот показатель может составлять 80% и более). Малая степень заполнения реакционного объема ДСК обусловлена безопасностью проведения экспериментов, т.к. образование большого количества газов (более 25 моль/кг) при разложении ВВ не исключает разрыв тигля и вывод из строя исследовательской аппаратуры.

Исследование пластифицированного ВВ БТФ проводили методом ДСК. ВВ подвергали нагреву со скоростью 2 °С/мин в стальных герметичных калориметрических ячейках. Температурный интервал исследований составлял от 20 °С до 500 °С. Эксперименты проводили для двух степеней заполнения реакционного объема (σ) $\sigma_1 \sim 0,02$ г/см³ и $\sigma_2 \sim 0,2$ г/см³. Увеличение степени заполнения осуществляли путем уменьшения внутреннего объема за счет вкладышей, выполненных из стекла.

Фрагменты полученных кинетических кривых, описывающих процесс термораспада пластифицированного ВВ БТФ при разной степени заполнения реакционного объема, представлены на рисунке 1.

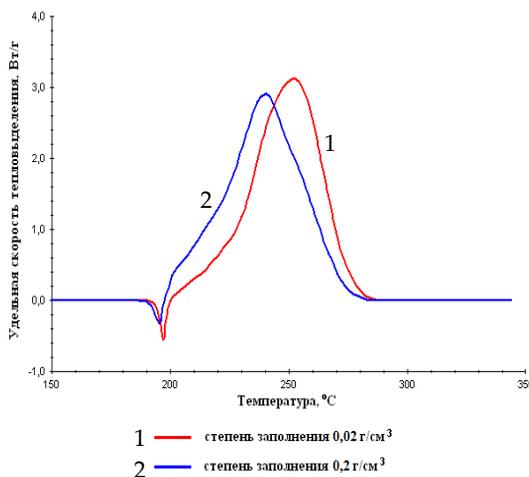


Рисунок 1. Фрагменты ДСК-кривых термического разложения пластифицированного ВВ БТФ при скорости нагрева 2 °С/мин с разной степенью заполнения реакционного объема

На рисунке 1 видно, что увеличение степени заполнения объема приводит к смещению характерных пиков ДСК-кривой в область меньших значений температуры.

В таблице 1 приведены результаты ДСК экспериментов при скорости нагрева ВВ 2 °С/мин с разной степенью заполнения реакционного объема.

Таблица 1. Результаты исследования пластифицированного ВВ БТФ методом ДСК

Степень заполнения реакционного объема, г/см ³	Tпл, °С	Tнир, °С	Q разл, Дж/г
~ 0,02	194	224	3200
~ 0,2	191	214	3000

Как видно из таблицы 1, при увеличении степени заполнения реакционного объема в 10 раз значение температуры начала интенсивного разложения пластифицированного ВВ БТФ смещается в сторону более низких значений на ~ 10 °С.

Это можно объяснить следующим образом: в начальный момент времени при нагреве ВВ разлагается с одинаковой скоростью, образуя при этом равное количество газообразных продуктов разложения. Однако, из-за разницы в свободных объемах в случае меньшего объема давление газообразных продуктов (совокупность продуктов разложения и паров ВВ) будет больше. При этом повышенное давление химически активных газов играет двойную роль:

- с одной стороны, с повышением давления повышается доля обратимых реакций разложения ВВ и скорость разложения при этом на какое-то время замедляется;
- с другой – при повышении давления в реакционной ячейке (особенно после начала плавления ВВ) разложение ВВ может сопровождаться образованием реакционноспособных промежуточных продуктов, катализирующих процесс термораспада ВВ.

Учитывая вышесказанное, можно с уверенностью говорить о влиянии давления газообразных продуктов внутри реакционного объема на кинетику термического разложения пластифицированного ВВ на основе БТФ.

Построение формальной кинетической модели разложения пластифицированного ВВ БТФ

Из представленного выше очевидно, что для повышения достоверности расчетных оценок реакционной способности исследуемого ВВ построении кинетической модели его термического разложения следует учитывать давление газообразных продуктов внутри реакционного объема.

На основании результатов комплексного исследования кинетики термораспада ВВ БТФ, для описания процесса его термического разложения с учетом давления газообразных продуктов в реакционном объеме выбрана структура модели включающая две макростадии: первая стадия соответствует плавлению ВВ, вторая стадия описывается уравнением обобщённого автокатализа:

$$r = k_0(1 + P)^m \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)(1 - \alpha)^{n_1}(z(T) + \alpha^{n_2}), \quad (1)$$

где r – скорость реакции; k_0 – предэкспоненциальный множитель; E – энергия активации; R – универсальная газовая постоянная; T – температура; α – глубина термического разложения компонентов; n_1 ; n_2 – порядки реакций; m – порядок реакции по давлению; $z(T)$ – параметр автокатализа, зависящий от температуры:

$$z(T) = z_0 \exp\left(-\frac{E_z}{RT}\right), \quad (2)$$

где z_0 – предэкспоненциальный автокаталитический множитель; E_z – энергия активации автокатализа.

Параметр, характеризующий давление в реакционном объеме описывается следующим уравнением:

$$P(T) = MG(t) \frac{T}{V}, \quad (3)$$

где M – масса исследуемого вещества; $G(t)$ – удельное газообразование; V – свободный объем реакционного сосуда; T – температура; t – время.

Система уравнений кинетической модели, описывающих скорость реакций, дополняется уравнением, которое связывает процесс с наблюдаемым откликом – выделением тепла:

$$\frac{dQ}{dt} = Q_{nl} r_{nl} + Q_p r, \quad (4)$$

где Q_{nl} – удельное тепловыделение стадии плавления; r_{nl} – скорость плавления; Q_p – удельное тепловыделение стадии разложения; r – скорость реакции разложения, описываемая уравнением (1).

Определение значений параметров для выбранной структуры модели проводили с применением программного модуля Fork, являющегося одним из составляющих программного обеспечения (ПО) «Thermal Safety Software» (TSS) [1], [2], которое используется в Институте физики

взрыва РФЯЦ-ВНИИЭФ при моделировании физико-химических процессов, протекающих в ВВ при тепловых воздействиях.

Для проведения расчетов с учетом зависимости скорости реакции от давления в программу вводили данные по полному удельному газообразованию ВВ БТФ при его разложении (G). Из-за отсутствия полной информации о конечном удельном газообразовании исследуемого ВВ в условиях, повторяющих ДСК эксперимент, в качестве области значений для G рассматривали диапазон, характерный для большинства энергетических материалов: от 22 моль/кг до 30 моль/кг [3].

Оценку параметров КМ проводили одновременно по двум экспериментальным кинетическим кривым, полученным при нагреве ВВ со скоростью 2 °С/мин, для двух степеней заполнения реакционного объема $\beta_1 \sim 0,02$ г/см³ и $\beta_2 \sim 0,2$ г/см³.

В результате параметрической идентификации КМ установлено, что при значении полного удельного газообразования $G = 27,93$ моль/кг эта модель удовлетворительно описывает экспериментальные ДСК-кривые, полученные для обоих значений свободного объема ячейки, с одним набором параметров (см. рисунок 2).

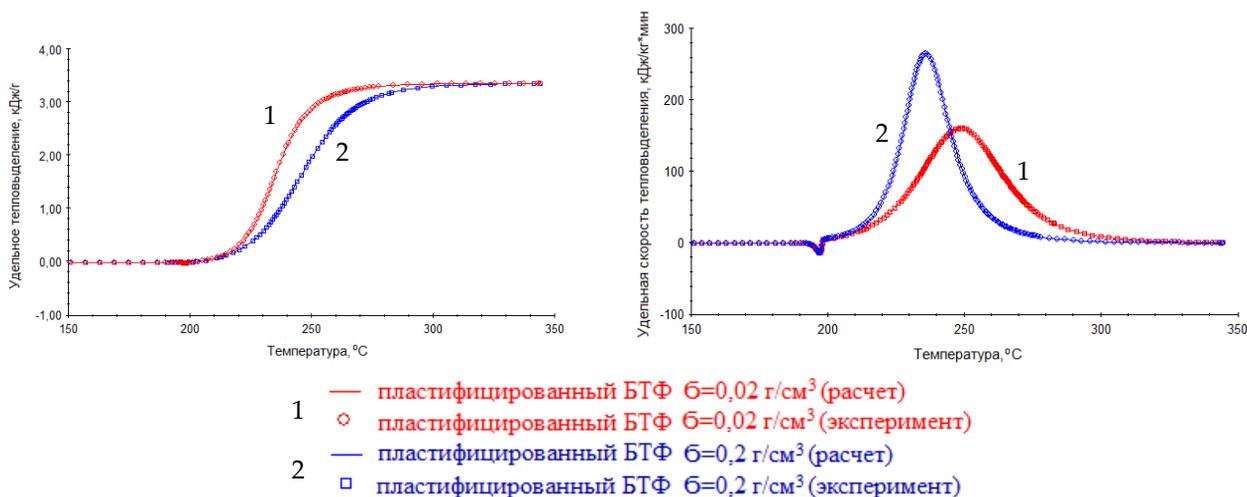


Рисунок 2. Описание интегральных и дифференциальных откликов термического разложения пластифицированного ВВ БТФ формальной моделью при скорости нагрева 2 °С/мин при разных степенях заполнения реакционного объема

В таблице 2 представлены результаты параметрической идентификации КМ термического разложения исследуемого ВВ, учитывающей давление газообразных продуктов.

Таблица 2. Значения параметров кинетической модели термического разложения пластифицированного ВВ БТФ, учитывающей давление газообразных продуктов

Стадия	Обозначения параметров	Размерность	Значения параметров ФКМ
1 $A_{то} \rightarrow A_{ж}$	$Q_{пл}$	кДж / кг	-21,53
2 $A_{ж} \rightarrow B$ Автокатализ	$\ln(k_0)$	$\ln(c^{-1})$	33,41
	E	кДж/моль	175,00
	$n1$	-	2,19
	$n2$	-	$1,01 \cdot 10^{-4}$
	$\ln(z_0)$	-	-3,53
	Ez	кДж/моль	$6,84 \cdot 10^{-3}$
	m	-	1,00
	Q_p	кДж/кг	3371,61
	G	моль/кг	27,93

Оценку влияния давления газофазных продуктов при разложении пластифицированного БТФ на кинетику его термического разложения проводили расчетным методом, изменяя свободный объем реакционной ячейки. Данный подход на практике используют при наличии ограничений допустимого давления в тигле ДСК. Для этого с использованием построенной КМ проводили моделирование ДСК экспериментов, в которых, не изменяя массы ВВ, уменьшали свободный объем в тигле. В итоге получили набор кинетических кривых, которые представлены на рисунке 3.

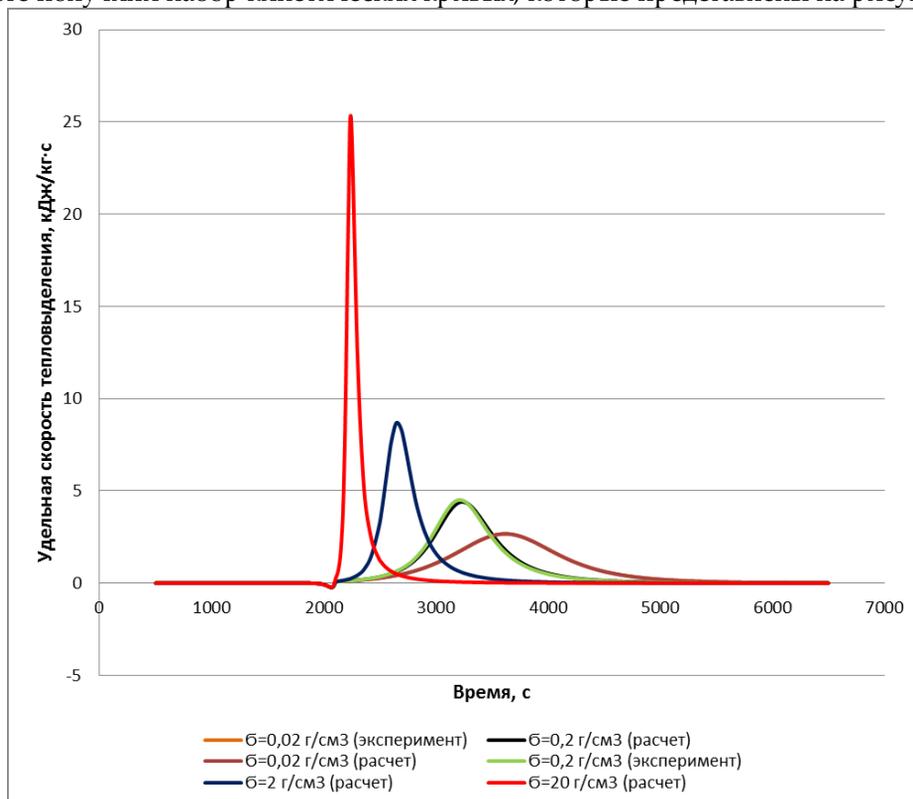


Рисунок 3. Моделирование дифференциальных откликов термического разложения пластифицированного ВВ БТФ формальной моделью при скорости нагрева $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ и разных степенях заполнения реакционного объема

Как видно из рисунка 3, давление газофазных продуктов при разложении пластифицированного БТФ, которое определяется соотношением массы ВВ и свободного объема в тигле, существенным образом влияет на развитие интенсивного разложения ВВ. По мере уменьшения свободного объема удаленность пиков плавления взрывчатого вещества от пиков его разложения сокращается.

Результат обработки кривых (см. рисунок 3) представлен в таблице 3. При обработке кинетических кривых в качестве контролируемых параметров выбраны температура и время начала интенсивного разложения ВВ.

Таблица 3. Расчетные значения температуры и времени до начала интенсивного разложения (НИР) пластифицированного ВВ БТФ в тигле ДСК при разной степени заполнения реакционного объема

Параметры НИР	Степень заполнения реакционного объема, β , г/см ³			
	~ 0,02	~ 0,2	~ 2	~ 20
Время, с	2691	2424	2302	2194
Температура, $^{\circ}\text{C}$	217,2	208,8	204,7	201,2

Как видно из таблицы 3, с увеличением степени заполнения реакционного объёма имеет место снижение температуры НИР.

Для выявления возможной причины этого явления провели исследование молекулярного состава газовой фазы, образующейся при динамическом нагреве пластифицированного БТФ совмещёнными методами ДТ-ТГ-ИКС анализ. Было установлено, что в интервале температур от 140 °С до 225 °С в исследуемом ВВ происходят физико-химические процессы, сопровождающиеся образованием смеси газообразных веществ: паров БТФ и первичных продуктов его распада. Уменьшение свободного объёма в тигле приводит к повышению парциального давления в реакционной зоне и, соответственно, повышает растворимость в расплавленном ВВ газообразных продуктов его термораспада, являющихся катализаторами этого процесса.

Моделирование теплового взрыва с использованием кинетической модели термического разложения пластифицированного ВВ БТФ

Построенная КМ термического разложения ВВ использована для прогнозирования реакционной способности пластифицированного БТФ в виде цилиндрических образцов $\varnothing 15 \times 15$ мм и $\varnothing 20 \times 40$ мм. Использован метод математического моделирования теплового взрыва (ТВ) в ВВ [2], [4], в основу которого заложены теории Франк-Каменецкого, Семенова и др. [5], [6]. Они дают удобные аналитические выражения для расчетов критических параметров, когда начало самоподдерживающейся реакции (в частности – термический взрыв) развивается в твердом теле (теория Франк-Каменецкого) и жидкостях (теория Семенова для хорошо перемешанных систем).

С использованием ПО TSS проведена визуализация формирования очага ТВ в образцах $\varnothing 15 \times 15$ мм и $\varnothing 20 \times 40$ мм при скоростях нагрева 1,4 °С/мин и 0,5 °С/мин соответственно. Нагрев осуществлялся со всех сторон детали. Результаты моделирования представлены на рисунке 4 (а, б) в виде цветоразностной схемы поля температур по сечению образца вдоль оси симметрии (ось симметрии образца ориентирована вертикально).

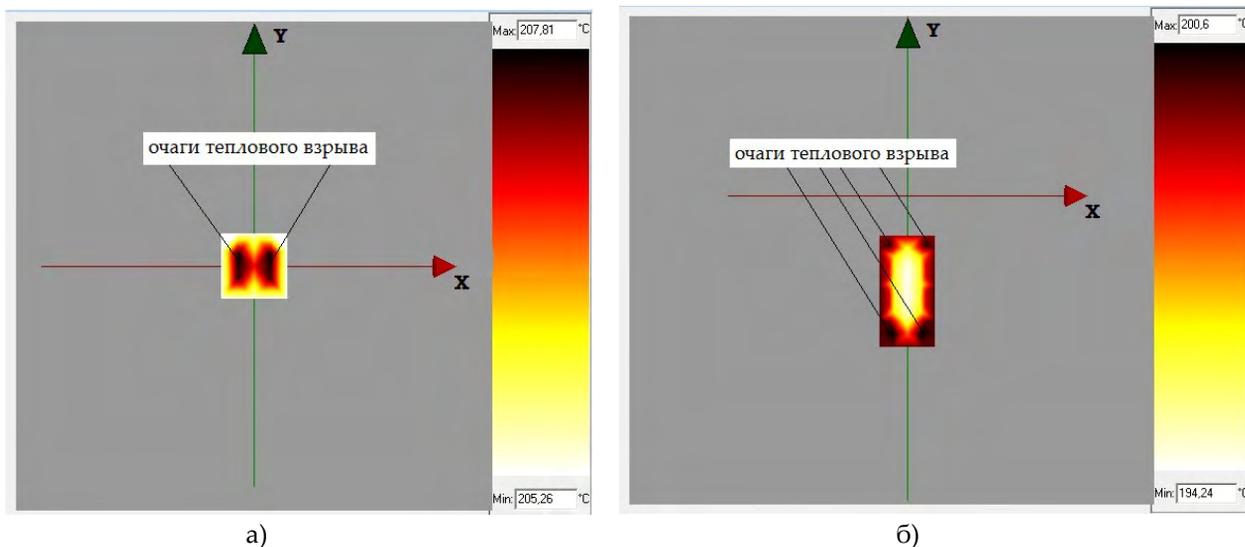


Рисунок 4. Распределение температурного поля в осевом сечении цилиндрического образца из пластифицированного ВВ БТФ

Из рисунка 4 (а) видно, что область максимального перегрева в ВВ формируется по образующей детали на равном удалении как от центра, так и от её поверхности.

По результатам моделирования ТВ в образцах $\varnothing 20 \times 40$ мм установлено, что формирование зоны перегрева происходит ближе к торцевым поверхностям в виде кольцевых очагов. При этом следует отметить, что в момент образования очагов ТВ в центре образца температура ВВ близка к

температуре его плавления.

В таблице 4 представлены экспериментальные данные и результаты расчета параметров теплового взрыва в исследуемых образцах пластифицированного БТФ, полученные с применением программного модуля TSS ThermEx-Pro [7].

Таблица 4. Расчетно-экспериментальные значения времени и температуры возникновения теплового взрыва в цилиндрических образцах из пластифицированного ВВ БТФ

Параметры ТВ	Расчет	Эксперимент
	образец \varnothing 15×15 мм, скорость нагрева 1,4 °С/мин	
Время t , с	7767	7860
Температура T , °С	201,8	202,7
	образец \varnothing 20×40 мм, скорость нагрева 0,5 °С/мин	
Время t , с	22950	23875
Температура T , °С	199,1	205,0

Как следует из данных, представленных в таблице 4, расхождение расчетных и экспериментальных значений контролируемых параметров ТВ в образцах из пластифицированного ВВ БТФ при использовании КМ, учитывающей давление газообразных продуктов составляет:

- для образца \varnothing 15×15 мм – по температуре ~ 0,5 %, по времени ~ 1%;
- для образца \varnothing 20×40 мм – по температуре ~ 3 %, по времени ~ 4 %.

Таким образом, по результатам моделирования теплового взрыва в цилиндрических образцах из пластифицированного ВВ БТФ можно сделать вывод о том, что кинетическая модель термораспада пластифицированного БТФ, построенная на основе кинетических кривых разложения микронавески ВВ (~ 2 мг), и учитывающая влияние давления, возникающего внутри реакционного объема, на кинетику термораспада ВВ, дает удовлетворительный прогноз при оценке реакционной способности образцов из этого ВВ существенно большей массы (~ 20 г). Следует отметить, что при существенном (~ в 10^4 раз) увеличении массы моделируемого образца ВВ относительно массы ВВ в ДСК эксперименте, на основе которого построена КМ, достоверность прогноза возникновения ТВ снижается, но расчетные значения контролируемых параметров при этом работают в «запас».

Заключение

Методом дифференциально-сканирующей микрокалориметрии в условиях линейного нагрева со скоростью 2 °С/мин и степенях заполнения реакционного объема 0,02 г/см³ и 0,2 г/см³ получена серия кинетических кривых для построения кинетической модели термораспада пластифицированного ВВ БТФ. По результатам анализа этих экспериментов сделан вывод о том, что для повышения достоверности расчетных оценок реакционной способности исследуемого ВВ при построении кинетической модели его термического разложения следует учитывать давление, возникающее в результате физико-химических процессов, происходящих в реакционной системе при нагреве данного ВВ.

Построена кинетическая модель термического разложения пластифицированного БТФ с кинетическими параметрами, рассчитанными одновременно для двух степеней заполнения. Проведена расчетная оценка реакционной способности исследуемого ВВ в условиях неизотермического нагрева при других скоростях нагрева. Результаты расчетов проверены экспериментально.

Показано, что кинетическая модель термораспада пластифицированного ВВ БТФ, построенная на основе кинетических кривых разложения микронавески ВВ (~ 2 мг), и учитывающая влияние давления, возникающего внутри реакционного объема, на кинетику термораспада ВВ, дает удовлетворительный прогноз при оценке реакционной способности образцов из этого ВВ до 20 г.

Список литературы

1. A. Kossoy, E. Koludarova. Specific features of kinetics evaluation in calorimetric studies of runaway reactions // J. Loss Prev. Process Ind., v.8, № 4, 1995.
2. А.И. Бенин, И.В. Малинина, В.И. Рипачев. Программная система «Кинетика-1» для построения кинетического описания химических реакций в конденсированной фазе. Автоматизация разработки технологических процессов // Л.: ГИПХ, 1984.
3. Методы создания кинетических моделей, учитывающих влияние давления. Методические рекомендации. ЗАО «Химинформ», Санкт-Петербург, 2017 г., 11 с.
4. А.А. Коссой, И. Шейман. Применение кинетически основанных приближений для моделирования термического взрыва // С.- Петербург: ГИПХ, 2003, 34 с.
5. D.A. Frank-Kamenetskii. Diffusion and heat exchange in chemical kinetics // New York: Plenum Press, 1969.
6. A.G. Merzanov, F.I. Dubovitski. Quasi-stationary theory of thermal explosion of self-accelerating reactions // J. Phys. Chem, 1960, Vol. 34, №10. p. 2235.
7. Моделирование теплового взрыва в твердом веществе, претерпевающим плавление. Методические рекомендации. ЗАО «Химинформ», Санкт-Петербург, 2013 г, 13 с.

ВЛИЯНИЕ КОНСТРУКТИВНЫХ ЗАЗОРОВ НА ПОРОГ ВЗРЫВЧАТОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ ВВ НА ОСНОВЕ ОКТОГЕНА ПРИ УДАРНО-ВОЛНОВОМ НАГРУЖЕНИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИМ УДАРНИКОМ

*С.Ю. Седов, Е.А. Степанов, В.Г. Симаков, А.И. Кондрашенко,
В.Б. Вершинин, З.В. Танаков, П.И. Левашов, Е.В. Ботов, В.Н. Хворостин*

РФЯЦ-ВНИИЭФ, Саров, Россия

Введение

Опыты типа "Stiven Test" широко известны в литературе по моделированию взрывных явлений, см. [1]. В РФЯЦ-ВНИИЭФ проводятся аналогичные исследования по изучению взрывных превращений при низкоскоростных ($10\text{ м/с} \leq V \leq 100\text{ м/с}$) соударениях с металлическим ударником. В ИФВ проведена серия экспериментов по изучению инициирования взрывчатых превращений во взрывчатом веществе (ВВ) на основе октогена при ударе снарядом массой 2.7 кг с закругленной головной частью. Объектом испытаний являлись плоские пашки из ВВ диаметром 120 мм, высотой 14 мм и 30 мм, установленные в экспериментальную сборку. Проведены эксперименты с различными толщинами ВВ и наличием степени свободы (зазорами между ВВ и корпусом сборки). Экспериментальные исследования проводились с использованием взрывного ударного стенда, работающего на энергии бризантных ВВ с использованием технологии проведения экспериментов "Stiven Test" [1].

В ходе экспериментов измерялись:

- скорости ударника;
- давление и деформации в образце ВВ и корпусе в динамическом режиме;
- характеристики деформации (глубины вмятин, смещение характерных точек) образца ВВ и корпуса после воздействия при отсутствии взрыва.

Полученные данные затем использовались в расчетах критериев взрыва по комплексу МИД методики Д (ИТМФ) [2]. Расчеты проводились в двумерной осесимметричной постановке с учетом упруго-пластических свойств вещества. Основная цель расчётов – получение значений φ_0 критерия