

## КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ТЕРМИЧЕСКОГО ЖИДКОФАЗНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ПЛАСТИФИЦИРОВАННОГО ТЭНА

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

РФЯЦ-ВНИИЭФ, Саров, Россия

### Введение

Анализ обширного экспериментального материала, полученного с 1999 года в ИФВ, по результатам исследований кинетики разложения ВВ тэн, высокодисперсного и пластифицированного тэна, выполненных с применением манометрического метода, показал, что при температуре близкой к температуре плавления ВВ тэн (135 °С) энергия активации термического разложения ( $E$ ) этих ВВ укладывается в доверительный интервал 36600-38300 кал/моль ( $P=0,95$ ), а разброс значений константы скорости разложения ( $K$ ) составляет от  $1,02 \cdot 10^{-7} \text{ с}^{-1}$  до  $22,1 \cdot 10^{-7} \text{ с}^{-1}$  (коэффициент вариации энергии активации  $\sigma_E \sim 1,1 \%$ ; вероятность принятия гипотезы соответствия нормальному закону распределения по критерию  $\chi^2 > 0,95$ ).

Кинетика термического разложения пластифицированного тэна в жидкой фазе менее изучена. При этом для интервала температур от 140 °С до 170 °С получены значения энергии активации в диапазоне от 34600 кал/моль до 35700 кал/моль [1].

Основной целью настоящей работы является получение новых данных о кинетике термораспада пластифицированного тэна при температурах, превышающих температуру плавления его основного компонента.

Кинетические параметры термораспада пластифицированного тэна рассчитывали по двум применяющимся в практике методикам:

- описание процесса термического разложения пластифицированного тэна одностадийной реакцией первого порядка (до степени превращения  $\sim 10\%$ );
- описание процесса полного разложения пластифицированного тэна реакцией обобщенного автокатализа.

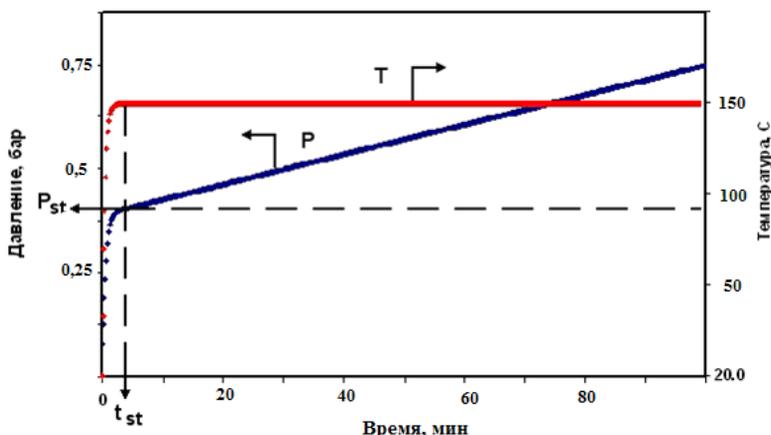
Обработку данных и моделирование проводили с использованием программного обеспечения «Thermal Safety Software» (TSS, «Химинформ», г.С.-Петербург) [2].

### 1 Постановка эксперимента

Исследования проводили с использованием манометрического метода. Нагрев ВВ осуществляли в герметичных стальных первичных преобразователях (ПП) измерительно-вычислительного комплекса (ИВК) типа «Вулкан» [1]. Реакционный объем ( $V_f$ ) ПП составляет 28 см<sup>3</sup>, степень его заполнения ВВ  $\sim 3,6 \cdot 10^{-4} \text{ г/см}^3$ , остаточное давление в ПП 5–10 мм.рт.ст.

Подготовленные ПП с ВВ помещали в предварительно нагретый до заданной температуры термостат и подвергали нагреву при температурах 150 °С, 160 °С и 170 °С в течение 300 минут. В экспериментах получали данные по изменению давления в реакционной камере первичного преобразователя ИВК при разложении ВВ –  $P_i=f(t)$ . Для каждой из указанных температур проведено восемь параллельных экспериментов.

На рисунке 1, в качестве примера, представлены фрагменты кривых зависимости изменения температуры и давления от времени на начальной стадии разложения пластифицированного тэна при  $T=150 \text{ °С}$  ( $t_{st}$  - время выхода температуры образца на заданный режим).



**Рисунок 1.** Фрагменты кривых зависимости изменения температуры и давления от времени на начальной стадии разложения пластифицированного тэна при 150 °С

Первичный массив экспериментальных данных: моменты времени сбора данных ( $t_i$ ), значения температуры ( $T_{i, \dots, t_n}$ ) на момент времени и значения давления ( $P_{i, \dots, t_n}$ ) на момент времени использовали для расчета конечного удельного газовыделения при разложении ВВ в эксперименте –  $G_{tn}$  (1) (см. табл.2) и кинетических параметров процесса термораспада ВВ.

$$G_{tn} = P_{tn} \times \frac{V_f}{R \times T \times M_s} \quad (1)$$

где:  $P_{tn}$  – конечное давление газофазных продуктов в эксперименте;

$T$  – температура;

$R$  – универсальная газовая постоянная;

$M_s$  – начальная масса образца.

## 2 Расчет кинетических параметров термического разложения при степени превращения до ~ 10%

Для расчета кинетических параметров термического разложения при степени превращения до ~10% экспериментально полученные исходные зависимости  $P_t = f(t)$  преобразовывали в зависимость объема газообразных продуктов от времени  $V_t^n = f(t)$ .

Исходя из допущения, что ВВ в расплаве на начальной стадии термического разложения представляет собой квазиоднокомпонентную гомогенную реакционную смесь, процесс термораспада описывали одностадийной моделью первого порядка:

$$\frac{d\alpha}{dt} = r = k_0 e^{-\frac{E}{RT}} (1 - \alpha), \quad (2)$$

где  $\alpha$  – степень превращения вещества;

$T$  – температура;

$R$  – универсальная газовая постоянная;

$k_0$  – предэкспоненциальный множитель.

Определив степень превращения ВВ  $\alpha_t$ , как отношение объема выделившихся газов ( $V_t^n$ ) в момент  $t$  к объему полного разложения ( $V_c^n$  – определяется экспериментально):

$$\alpha_t = V_t^n / V_c^n, \quad (3)$$

на кинетической кривой (2) выбирали участок, соответствующий ~10% разложения ВВ. Выбор данной степени разложения обусловлен быстрым ростом давления на начальном этапе нагрева ВВ в исследованном диапазоне температур и, соответственно, недостаточным количеством экспериментальных точек зависимости  $V_t^n = f(t)$  при меньших значениях  $\alpha_t$ .

Кроме того, выбор степени разложения ВВ ~ 10% обоснован тем, что согласно [3], степень разложения ВВ в постановке эксперимента, достигаемая к моменту начала самоускоряющейся реакции, может составлять 5 - 10%.

Полученные данные обработаны с использованием метода наименьших квадратов в координатах  $\ln(V_c^n / (V_c^n - V_t^n)) - t$ . Наклон прямой в этих координатах соответствует величине константы скорости реакции термического разложения ( $K$ ). Используя постоянное значение предэкспоненты, полученное из данных ИК-спектроскопии по уравнению:  $k_0 = v_{вк} = \lambda_{см}^{-1} \cdot C_{см/c}$ , и определенное в эксперименте значение  $K$  из уравнения Аррениуса, рассчитывали  $E$ .

$$E = -RT \ln(K / k_0), \quad (4)$$

В таблице 1 представлены результаты расчета (средние значения из восьми экспериментов) для каждой из исследованных температур.

**Таблица 1.** Кинетические параметры одностадийной реакции первого порядка разложения пластифицированного тэна, обеспечивающие наилучшее описание манометрических экспериментальных данных при температурах 150 °С, 160 °С, 170 °С при степени превращения до ~ 10%

Параметр	Размерность	Значение параметра при температуре		
		150	160	170
$k_0 = \text{const}$	1/с	4,95 · 10 <sup>13</sup>		
$E$	кал/моль	34900	35200	35550
$K$	1/с	4,7 · 10 <sup>-5</sup>	8,5 · 10 <sup>-5</sup>	1,5 · 10 <sup>-4</sup>

Зависимость представленных в таблице 1 значений кинетических параметров термического разложения от температуры в исследованном диапазоне описываются уравнениями:

$$\ln K_{150-170} = -10,873 \cdot 1000/T + 15,739,$$

$$E_{150-170} = 30T + 30400$$

### 3 Расчет кинетических параметров полного разложения пластифицированного тэна

При создании кинетической модели (КМ) жидкофазного термораспада пластифицированного тэна использовали специально разработанное ПО, предназначенное для обработки кинетических кривых по газовыделению, являющееся составной частью универсального испытательного стенда по определению термической стойкости ВВ. Отклики  $P(t)$  преобразованы в отклики удельного газовыделения  $G(t)$  [4].

Скорость протекания разложения ВВ описывали одностадийной реакцией обобщенного автокатализа (5),

$$r = k_0 e^{-E/RT} (1 - \alpha)^{n1} (z(T) + \alpha^{n2}), \quad (5)$$

$$\text{где } z(T) = z_0 \exp(-E_z/RT) \quad (6),$$

$z_0$  – автокаталитическая константа

$E_z$  – энергия активации автокатализа

Дополнительно вводили параметр  $G_m$ , рассчитанный по формуле (1).

Расчет параметров реакции, представленной уравнением (5), проводили с применением методов нелинейной оптимизации в сочетании с методами численного решения систем обыкновенных дифференциальных уравнений, заложенных в программный модуль для расчёта кинетики термораспада, входящий в состав TSS [5].

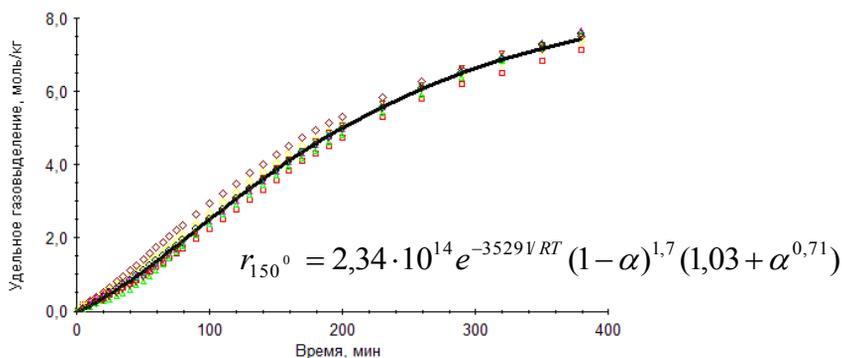
В процессе счета отыскивали такие значения параметров, которые обеспечивают наилучшее описание всей совокупности экспериментальных данных (по восемь экспериментов для каждой из исследованных температур).

В результате параметрической идентификации реакции обобщенного автокатализа термического разложения пластифицированного тэна, в условиях проведенных экспериментов, найдены значения кинетических параметров (представлены в таблице 2), при которых обеспечивается наилучшее описание экспериментальных кривых.

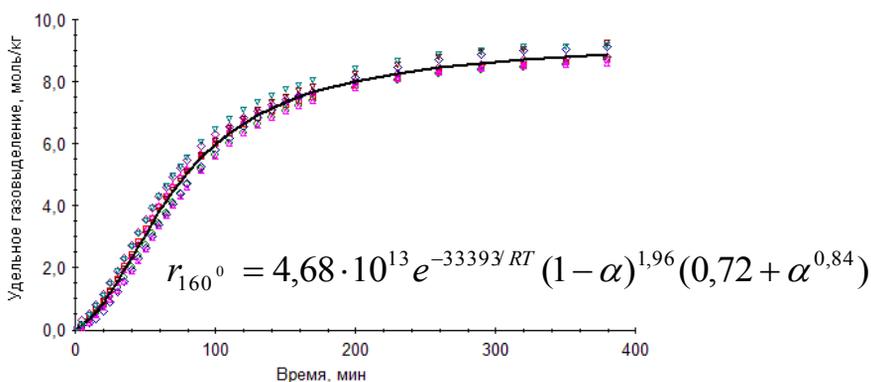
**Таблица 2.** Параметры КМ термического разложения пластифицированного тэна, обеспечивающие наилучшее описание манометрических экспериментальных данных при температурах 150 °С, 160 °С и 170 °С

Параметры	Размерность	Значения параметров при температуре $T$ , °С		
		150	160	170
$k_0$	1/с	$2,34 \cdot 10^{14}$	$4,68 \cdot 10^{13}$	$3,99 \cdot 10^{14}$
$E$	кал/моль	35281	33393	35167
$n1$	-	1,70	1,96	2,11
$n2$	-	0,7113	0,8390	1,12
$z_0$	-	-0,16	1,00	0,05
$Ez$	кал/моль	-24,59	2257	$4,53 \cdot 10^{-17}$
$G$	моль/кг	9,96	9,62	9,29

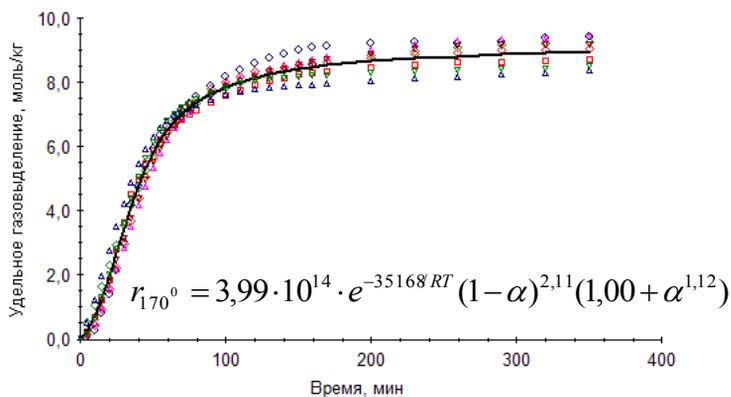
На рисунках 2 – 4 приведены результаты моделирования манометрических откликов с параметрами, представленными в таблице 2. Точками изображены экспериментальные данные, сплошной линией – расчетная кинетическая кривая, описывающая весь экспериментальный массив.



**Рисунок 2.** Описание манометрического отклика термического разложения пластифицированного тэна при температуре 150°С разработанной КМ термораспада



**Рисунок 3.** Описание манометрического отклика термического разложения пластифицированного тэна при температуре 160 °С разработанной КМ термораспада



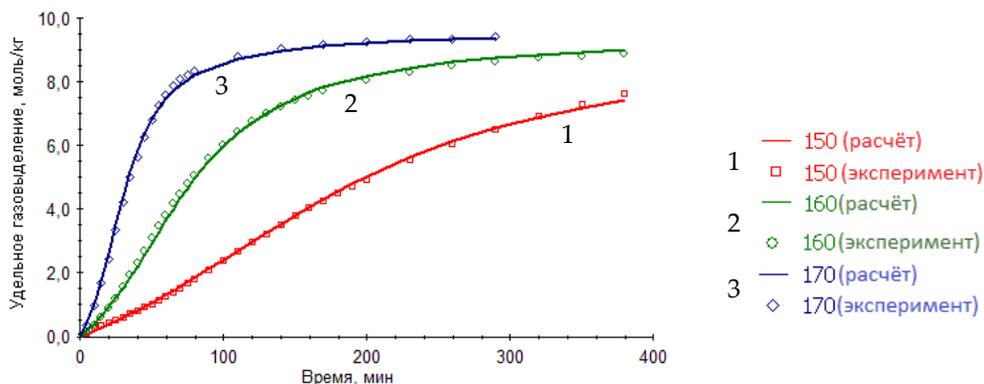
**Рисунок 4.** Описание манометрического отклика термического разложения пластифицированного тэна при температуре 170 °С разработанной КМ термораспада

Как видно из рисунков 2 – 4, массив экспериментальных данных хорошо описывается реакцией обобщенного автокатализа с параметрами, приведёнными в таблице 2. При этом максимальные отклонения экспериментальных значений  $G(t)$  от расчетных для температур 150 °С, 160°С и 170°С составляют 0,4 моль/кг, 0,5 моль/кг и 0,8 моль/кг соответственно, и значения кинетических параметров термораспада близки, поэтому предпринята попытка описать экспериментальные кривые полного разложения ВВ, полученные манометрическим методом, во всём исследованном интервале температур реакцией автокатализа с одним набором параметров. Значения кинетических параметров, унифицированных для диапазона 150 °С - 170°С, приведены в таблице 3.

**Таблица 3.** Параметры реакции обобщенного автокатализа термораспада пластифицированного тэна, обеспечивающие описание манометрических экспериментальных данных в температурном диапазоне от 150 °С до 170 °С

Параметры	Размерность	Значения параметров
$k_0$	1/с	$1,08 \cdot 10^{16}$
$E$	кал/моль	37915,17
$n_1$	–	2,01
$n_2$	–	1,24
$z_0$	–	0,99
$Ez$	кал/моль	-11179,07
$G$	моль/кг	9,65

Результат описания манометрического отклика термического разложения пластифицированного тэна в температурном диапазоне от 150 °С до 170 °С реакцией обобщенного автокатализа с унифицированными параметрами представлен на рисунке 5.



**Рисунок 5.** Описание манометрических откликов термического разложения пластифицированного тэна в температурном диапазоне от 150 °C до 170 °C реакцией обобщенного автокатализа.

Как видно из данных, представленных на рисунке 5, кривые удельного газовыделения хорошо описываются одностадийной реакцией обобщенного автокатализа с унифицированными для диапазона температур от 150 °C до 170 °C параметрами (см. табл. 3).

#### 4 Верификация кинетической модели термораспада пластифицированного тэна

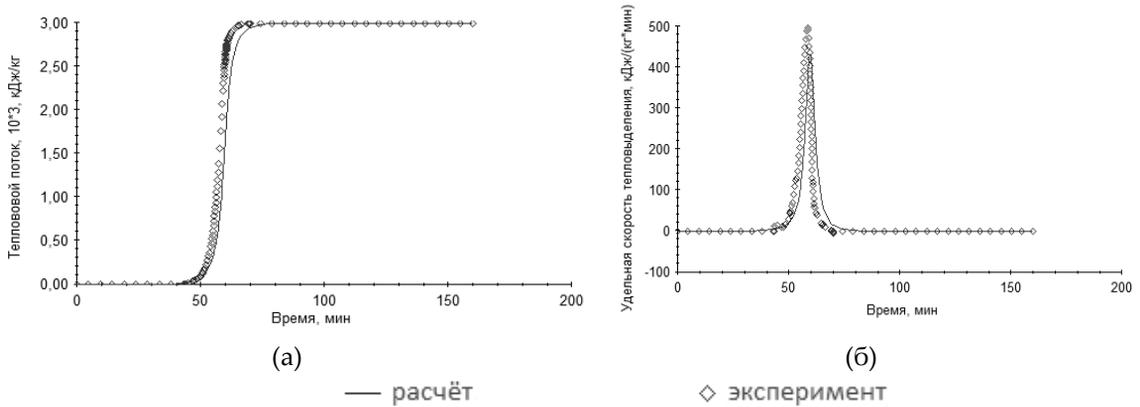
Оценку достоверности рассчитанных параметров реакции автокатализа, полученных на основе данных по полному разложению пластифицированного тэна при постоянных температурах в диапазоне 150 °C – 170 °C, выполняли двумя способами:

1. Моделирование экспериментов с отличающимися режимами нагрева: по результатам ранее проведенных ДСК экспериментов по термическому разложению пластифицированного тэна с использованием дифференциального-сканирующего калориметра в условиях линейного нагрева при скоростях 3 °C/мин и 10 °C/мин.

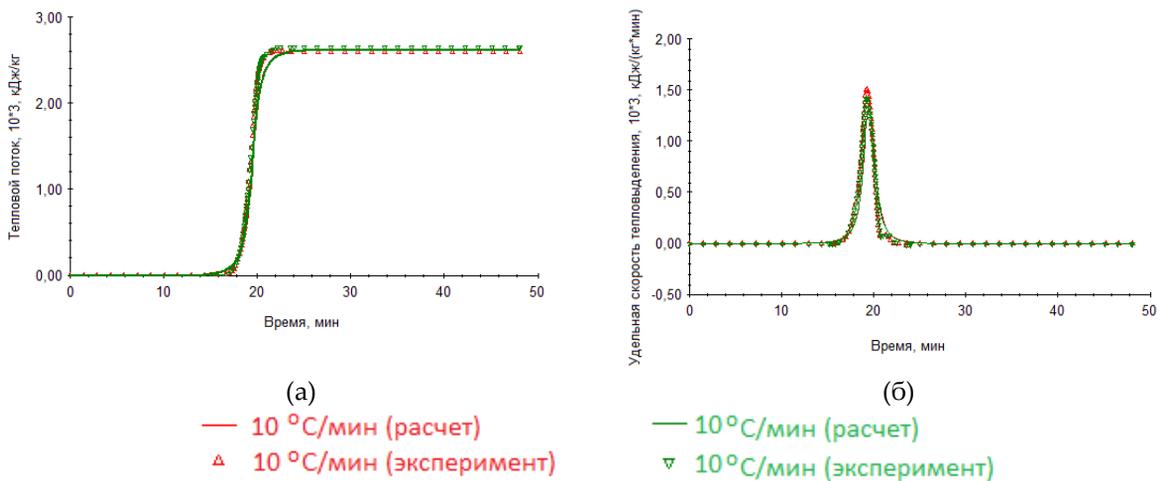
2. Моделирование экспериментов по нагреву ВВ при условиях, аналогичных экспериментам, на основе которых разработана КМ термораспада ВВ (при  $T=\text{const}$ ).

Верификация КМ термораспада пластифицированного тэна на основании экспериментов с неизотермическими режимами нагрева.

В расчет, кроме разработанной КМ, вводили данные по общему тепловому эффекту ( $Q$ ), взятые из ДСК-экспериментов:  $Q=2980$  кДж/кг. Наблюдение за описанием реакции термораспада пластифицированного тэна в условиях ДСК-экспериментов выбранной КМ осуществляли по интегральному и дифференциальному откликам тепловыделения при термическом разложении ВВ (см. рисунки 6 и 7).



**Рисунок 6.** Описание интегрального (а) и дифференциального (б) ДСК-откликов термического разложения пластифицированного тэна при скорости нагрева 3°C/мин реакцией обобщенного автокатализа



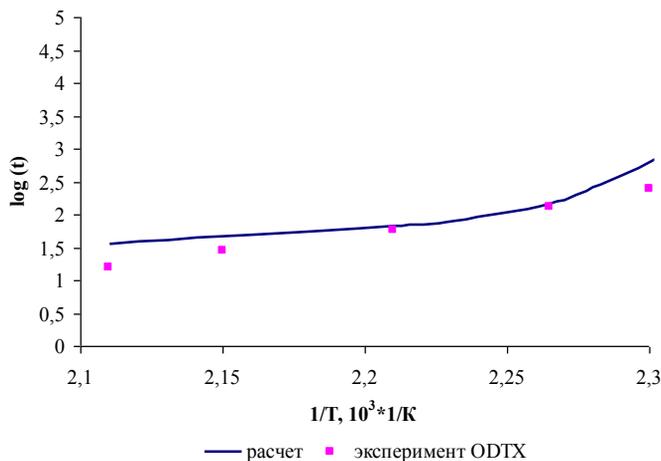
**Рисунок 7.** Описание интегрального (а) и дифференциального (б) ДСК-откликов термического разложения пластифицированного тэна при скорости нагрева 10°C/мин реакцией обобщенного автокатализа

Из представленных на рисунках 6 и 7 данных видно, что с использованием унифицированных кинетических параметров (см. табл. 3), достигнуто удовлетворительное описание экспериментов, полученных методом ДСК в условиях динамического нагрева ВВ со скоростями 3 °С/мин и 10°С/мин.

### Верификация КМ термораспада пластифицированного тэна на основании экспериментов с изотермическими условиями

Проводили моделирование [2] экспериментов «Одномерное время до взрыва» (“One Dementional Time to Explosion”, ODTX) [6], в которых образцы из ВВ тэн в виде шара Ø1,27 см подвергали нагреву при постоянной температуре в интервале от ~157°С до ~200 °С.

На рисунке 7 представлены экспериментальные и расчетные значения времени до начала самоподдерживающейся реакции в образце из ВВ тэн в виде шара Ø1,27 см при температурах выше 160 °С.



**Рисунок 8.** Зависимости логарифма времени до начала самоподдерживающейся реакции в образце  $\varnothing 1,27$  см из ВВ тэн от обратной температуры

По результатам расчётов, для температур в интервале от  $\sim 165^\circ\text{C}$  до  $\sim 185^\circ\text{C}$ , прогнозируемые времена до взрыва, полученные с использованием разработанной КМ термораспада пластифицированного тэна, удовлетворительно описывают экспериментальные данные.

### 5 Оценка применимости КМ полного разложения пластифицированного тэна

Для определения допустимости применения КМ с найденными параметрами для оценки безопасности зарядов из пластифицированного тэна при тепловых воздействиях в условиях, отличающихся от режимов нагрева, использованных в манометрических экспериментах, проведено дополнительное моделирование с последующей проверкой экспериментальным путём.

Построенная КМ термического разложения ВВ была использована для прогнозирования реакционной способности пластифицированного тэна в виде цилиндрических образцов  $\varnothing 10 \times 10$  мм в условиях неизотермического нагрева. Результаты предварительных расчетов сравнивали с результатами испытаний в условиях, соответствующих расчетным. В таблице 4 приведены экспериментальные и расчетные данные времени начала самоподдерживающейся реакции (НСПР) в ВВ для каждого испытания.

**Таблица 4.** Расчетно-экспериментальные значения времени ( $t$ ) начала самоподдерживающейся реакции в цилиндрических образцах  $\varnothing 10 \times 10$  мм из пластифицированного тэна

Скорость нагрева, $^\circ\text{C}/\text{мин}$	Время до НСПР, эксперимент, сек	Время НСПР расчетное, сек
1	9800	9279
1,7	5600	5225

Как видно из данных, представленных в таблице 4, описание процесса термораспада разработанной КМ термораспада позволяет удовлетворительно оценивать время до НСПР (разница составляет 5 – 7%).

### Заключение

Манометрическим методом исследована кинетика термического разложения пластифицированного тэна в интервале температур  $150^\circ\text{C} - 170^\circ\text{C}$ .

Установлено, что в исследованном температурном диапазоне:

- до глубины разложения  $\sim 10\%$  кинетика термического разложения ВВ пластифицированного тэна может быть описана уравнением одностадийной реакции первого порядка. При этом константа скорости реакции и энергия активации процесса описываются уравнениями:

$$\ln K_{150-170} = -10,873 \cdot 1000/T + 15,739;$$

$$E_{150-170} = 30T + 30400$$

Разработана кинетическая модель термического разложения пластифицированного тэна. Процесс полного разложения ВВ в температурном диапазоне от 150 °С до 170 °С в условиях изотермического режима описали уравнением одностадийной реакции обобщенного автокатализа.

Проведена верификация построенной модели термораспада пластифицированного тэна путем сопоставления результатов моделирования с экспериментальными данными.

Показано, что разработанная КМ термораспада пластифицированного тэна позволяет удовлетворительно прогнозировать поведение ВВ в неизотермических условиях нагрева со скоростями от 1°С/мин до 10°С/мин и проводить первичную оценку взрывоопасности ВВ при постоянной температуре в интервале температур от ~165°С до ~185°С, в виде образцов, значительно превышающих по размерам использовавшиеся для построения КМ.

### Список литературы

1. В.Н.Герман, С.Э.Гребенникова, Л.Е. Корнилова и др Термическое разложение взрывчатых веществ в широком диапазоне температур // Труды международной конференции III Харитоновские научные чтения. «Экстремальные состояния вещества. Детонация. Ударные волны», Саров, 2001.
2. Разработка расчётно-экспериментальных методов и программного обеспечения для оценки реакционной способности ВВ на всех этапах их жизненного цикла вплоть до теплового взрыва с использованием программного обеспечения TSS» // Санкт-Петербург, ЗАО «Химинформ», 2007, 20с.
3. Взрывчатые вещества. Учебное издание. Том II под ред. Р.И. Ильяева // ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», 2007.
4. Первичная обработка манометрических данных. Методика // Санкт-Петербург, ЗАО «Химинформ». 2011, 13 с.
5. Программа ForK. Руководство по применению // Санкт-Петербург, ЗАО «Химинформ».
6. Craig M.Tarver, Tri D. Tran, Richard E. Whipple, Thermal Decomposition of Pentaerythritol Tetranitrate // Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2003. № 4 (28). P. 189 – 193.

## AN ELEMENTARY MODEL FOR FAST DETONATIONS IN TUBULAR CHARGES

*Irina Brailovsky<sup>1</sup>, Leonid Kagan<sup>1</sup>, Peter Gordon<sup>2</sup>, Gregory Sivashinsky<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Sackler Faculty of Exact Sciences, School of Mathematical Sciences,  
Tel Aviv University, Tel Aviv, Israel

<sup>2</sup>Department of Mathematical Sciences, Kent State University, Kent, USA

The present study is concerned with the experimentally known phenomenon that the detonation velocity of a tubular charge may markedly exceed that of a homogeneous charge of the same explosive. It demonstrates that the fast detonation occurring in tubular charges is a first-order phenomenon quite generic to gas-permeable explosives, and may be successfully described within a simple model assuming the gas-solid system to be isothermal and the volumetric fraction of the solid phase to be small.

Our previous results dealing with a narrow charge,  $d=2L_r$ ,  $L_r$  being the reaction zone width, are presented in Combustion Theory and Modelling, 2019 <https://doi.org/10.1080/13647830.2019.1566573> .