

УДК 541.427.6

Оценка констант радиолиза октогена и ТАТБ при нейтронном облучении

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

Представлены результаты экспериментальных исследований, проведенных с использованием манометрического метода на базе измерительно-вычислительного комплекса «Вулкан-2000», выхода газообразных продуктов разложения из необлученных и облученных нейтронами образцов октогена и ТАТБ. Эксперименты по облучению образцов взрывчатых веществ (ВВ) нейтронами выполнялись при четырех последовательных статических пусках реактора БИГР, обеспечивших суммарную поглощенную дозу 0,84 Мрад. Получены оценки констант радиационного разложения k_r , а также характерных времен выхода газообразных продуктов разложения.

Введение

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 $\sim 6,08 \cdot 10^{14}$ н/см² 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 ($\sim 0,84$ 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.

Экспериментальные данные для октогена, ТАТЬ

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

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

Таблица 1

Кинетические параметры (энергия активации и константа скорости реакции) термического разложения ТАТЬ, октоген

Взрывчатое вещество		Температура, °С	$k_T, \text{с}^{-1}$	$E, \text{кал/моль}$
Октоген	Исходный	190	$1,2 \cdot 10^{-7}$	43600
	Облученный		$1,6 \cdot 10^{-7}$	43300
ТАТЬ	Исходный	225	$2,4 \cdot 10^{-7}$	46200
	Облученный		$3,1 \cdot 10^{-7}$	46000

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

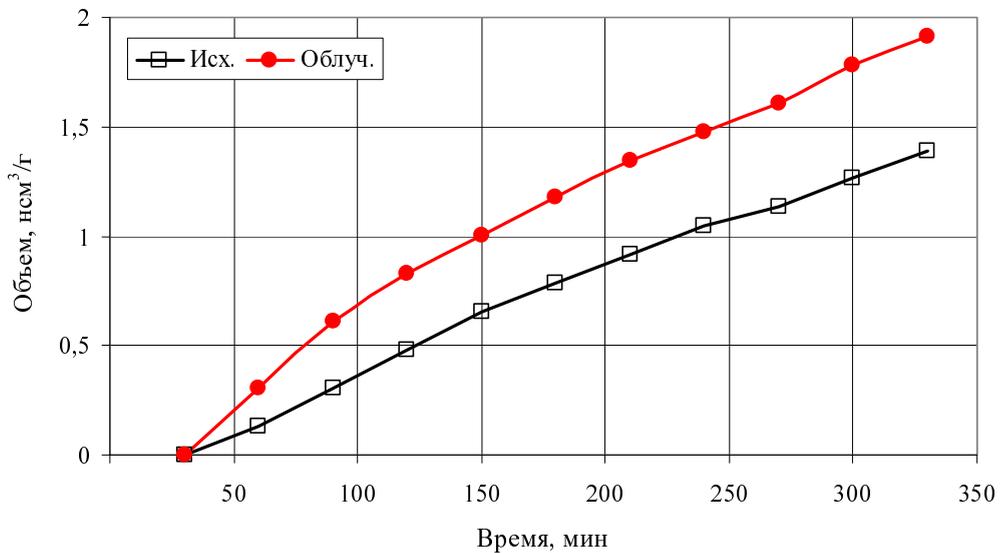


Рис. 1. Зависимость объема выделившихся газов от времени проведения эксперимента для октогена

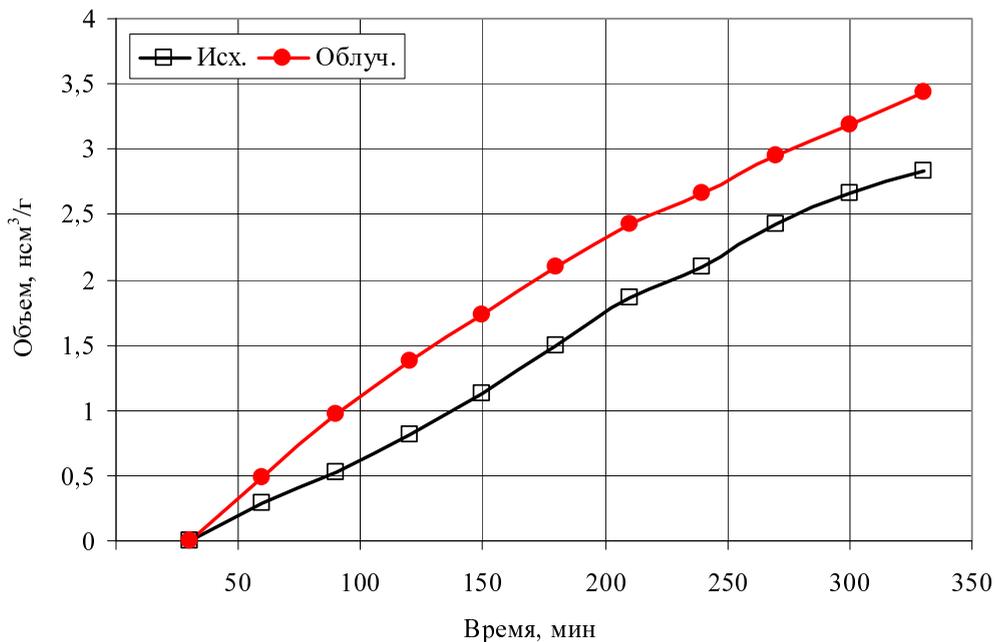


Рис. 2. Зависимость объема выделившихся газов от времени проведения эксперимента ВВ ТАТБ

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 радиолитиза). Поэтому и зависимость газовой выделенности, обусловленной указанными процессами, от времени наблюдения должна отличаться.

Результаты анализа экспериментальных данных для необлученных образцов октогена и ТАТБ

Анализ кинетики газовой выделенности из необлученных образцов может быть проведен на основе кинетического уравнения

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

где m_g – масса газообразных продуктов в образце, первое слагаемое справа описывает процесс термического разложения, увеличивающий массу газа в объеме; второе – 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:

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

где V_∞ – объем газообразных продуктов, выделяющийся при полном термическом разложении ВВ (для октогена и ТАТБ $V_\infty = 620 \pm 10 \text{ см}^3/\text{г}$); $\gamma_T \equiv k_T \tau_T$, 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 газовой выделенности для необлученных образцов ВВ, приведенных на рис. 1 и 2.

Легко убедиться в том, что функция (2) правильно описывает предельные случаи: при $t = 0$ $V_T(0) = 0$; $\lim_{t \rightarrow \infty} V_T(t) = V_\infty$. Кроме того, при $\gamma_T \rightarrow \infty$ $V_T(t) \rightarrow 0$ – 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

$$t^* = -\frac{\tau_T}{1 - \gamma_T} \ln \gamma_T. \quad (3)$$

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

$$\tau_T \approx t - \frac{V_{T,\text{exp}}(t)}{60 V_\infty k_T}. \quad (4)$$

Полагая, например, для октогена $t = 100$ мин, с использованием экспериментальных результатов на рис. 1 получим $V_{T, \text{exp}}(100) \approx 0,36 \text{ см}^3/\text{г}$, и оценка (4) дает: $\tau_T \approx 20$ 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 табл. 2 приведены результаты сравнения экспериментальных значений объема вышедших газов из необлученных образцов октогена $V_{T, \text{exp}}(t)$ с расчетными величинами $V_{T, th}(t)$. Из таблицы следует, что рассмотренная кинетическая модель выхода газообразных продуктов термического разложения из необлученных образцов октогена при температуре термоста-та $190 \text{ }^\circ\text{C}$ дает неплохое согласие с экспериментом при значении константы скорости реакции $k_T = 1,2 \cdot 10^{-7} \text{ с}^{-1}$ и характерном времени выхода газов $\tau_T = 20$ мин.

Таблица 2

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

Время, мин	27	50	100	150	250	300
$V_{T, \text{exp}}(t)$	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

$$t^* \approx - \frac{20}{1 - 1,44 \cdot 10^{-4}} \ln(1,44 \cdot 10^{-4}) \approx 180 \text{ мин}, \quad (5)$$

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 рис. 1. Смена знака второй производной на графике выражена слабо, так как в наших условиях выполняется неравенство $k_T t \ll 1$.

Аналогично можно сделать оценку характерного времени τ_T выхода газов для необлученных образцов ТАТБ, используя экспериментальные результаты, представленные на рис. 2. Произведенная оценка τ_T дает величину, близкую полученной выше величине для октогена. В табл. 3 представлено сравнение для ТАТБ расчетных величин объема вышедших газов $V_{T, th}(t)$, полу-

ченных с использованием формулы (2), с экспериментальными значениями $V_{T,exp}(t)$ для различных времен выдержки (значения параметров: $k_T = 2,4 \cdot 10^{-7} \text{ с}^{-1}$, $\tau_T = 20$ 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 ($k_T = 2,4 \cdot 10^{-7} \text{ с}^{-1}$, $\tau_T = 20$ мин)

Время, 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 табл. 3 следует, что в диапазоне времен выдержки 100–300 мин расхождение экспериментального $V_{T,exp}(t)$ и расчетного значений $V_{T,th}(t)$ 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: $t^* = -\frac{\tau_T}{1 - \gamma_T} \ln \gamma_T \approx -\frac{20}{1 - 0,29 \cdot 10^{-3}} \ln 0,29 \cdot 10^{-3} \approx 163$ мин.

Оценка констант радиоллиза для октогена и ТАТБ по экспериментальным данным

Константа радиоллиза для октогена

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

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

где k_r – константа радиоллиза; 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):

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

Для нахождения τ_r необходимо знать, прежде всего, константу радиолитического разложения 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 выражения (6), если предположить, что $\exp(-t/\tau) \ll 1$ и ею можно пренебречь, приближенно получим

$$k_r \approx \frac{\Delta V_{D, \text{exp}} + \delta_z V_\infty}{V_\infty \eta_r D}, \quad (8)$$

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

Полагая для наших условий $D = 8,38 \cdot 10^5$ рад, максимальное время выдержки $t = 300$ мин, $\Delta V_{D, \text{exp}}(t) = 0,54$ см³/г (в соответствии с рис. 1) и считая для простоты $\delta_z = 0$, получим

$$k_r \approx \frac{0,54}{\eta_r \cdot 620 \cdot 8,38 \cdot 10^5} \approx \eta_r^{-1} 1,04 \cdot 10^{-9} \text{ рад}^{-1}. \quad (9)$$

Если доля газообразных продуктов радиационного разложения при радиолитическом разложении октогена меньше единицы, 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 радиолитического разложения октогена была получена оценка: $k_r \approx 1,48 \cdot 10^{-9}$ 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)

$$\tau_r = - \frac{150}{\ln \left[1 - \frac{0,37}{620 \cdot 1,04 \cdot 10^{-9} \cdot 8,38 \cdot 10^5} \right]} \approx 130 \text{ мин}. \quad (10)$$

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 радиолитическим разложением октогена, существенно различаются (соответственно, $\tau_T = 20$ мин и $\tau_r = 130$ мин). Во-вторых, величина τ_r (10) подтверждает справедливость

допущения, использованного при оценке k_r : $\exp\left(-\frac{t}{\tau_r}\right) \Big|_{t=300} = \exp\left(-\frac{300}{130}\right) \approx 0,099 \ll 1$.

ОЦЕНКА КОНСТАНТ РАДИОЛИЗА ОКТОГЕНА И ТАТБ ПРИ НЕЙТРОННОМ ОБЛУЧЕНИИ

В табл. 4 приведены результаты экспериментальных значений объема выделившихся газов от времени $V_{D,T\text{exp}}(t)$ для облученного октогена (см. рис. 1) и расчетных величин $V_{D,T\text{th}}(t)$, где

$$V_{D,T\text{th}}(t) = V_{T,\text{exp}}(t) + \Delta V_{D,\text{th}}(t), \quad (11)$$

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

Таблица 4

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

Время, мин	27	50	100	150	250	300
$V_{D,T\text{exp}}(t)$, см ³ /г	0,02	0,20	0,67	1,01	1,53	1,79
$V_{D,T\text{th}}(t)$, 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 °С (за исключением области малых времен, где велика погрешность измерения малых объемов газообразных продуктов разложения).

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 ($t = 300 \text{ мин}$), согласно рис. 2, $\Delta V_{D,\text{exp}} \approx 0,5 \text{ см}^3/\text{г}$, и, считая для простоты $\delta_z = 0$, получим, используя (8):

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

Эта величина близка к оценке k_r для октогена, приведенной выше (ниже ее 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 k_r для ТАТБ.

Список литературы

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

2. Герман В. Н., Завьялов Н. В., Злобин А. М. и др. Исследование воздействия импульсного электронного облучения на взрывчатый состав на основе октогена // ВАНТ. Сер. Теоретическая и прикладная физика. 1992. Вып. 3. С. 19–23.

3. Герман В. Н., Завьялов Н. В., Злобин А. М. и др. Воздействие электронного облучения на взрывчатое вещество ТАТБ // Там же. 1995. Вып. 3/1. С. 49–53.

Estimation of Constants of Radiolysis of Plasticized HMX and TATB under Neutron Irradiation

**A. M. Zlobin, T. E. Kirsanova, D. A. Kashcheev, S. E. Grebennikova, Yu. V. Sheikov,
S. A. Vakhmistrov, N. Ya. Sysoev, A. A. Devyatkin, A. M. Pichugin, K. V. Lizunov**

Presents the experimental results of release of gaseous decomposition products out of the samples of HMX and TATB. These samples were unirradiated and irradiated with neutrons. The experimental studies were fulfilled by using a manometric technique on the basis of a measuring and computing complex called «Vulkan-2000», The experiments for neutron irradiation of samples of explosives (HE) were carried out during four sequential static start-ups of the BTGR reactor. This provided a cumulative absorbed dose of 0,84 Mrad. Radiation decomposition constants k_r as well as times of release of gaseous decomposition products were estimated.