

УДК 541.427.6

DOI 10.53403/9785951505170\_2021\_26\_2\_130

# Константы радиолиза пластифицированных октогена и ТАТБ при нейтронном облучении

**А. М. Злобин, Т. Е. Кирсанова, Д. А. Кашцев,  
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 пластифицированных 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

Экспериментальные данные, связанные с образованием газообразных продуктов разложения и их выделением из образцов ВВ после воздействия различных видов ионизирующих излучений (ИИ), представляют большой практический интерес. Газообразные продукты, возникающие в объеме конденсированных ВВ при их термическом и радиационном разложении, могут оказывать существенное влияние на механические, термодинамические и газодинамические характеристики ВВ [1–4]. В результате образования газов увеличивается внутреннее давление, образуются поры, уменьшается плотность, изменяются физико-химические характеристики ВВ, снижается скорость детонации, и т. д. Изучение газовой фазы дает важную информацию о кинетических процессах в ВВ, вызываемых ионизирующими излучениями.

В работе [4] были представлены результаты анализа экспериментальных исследований выхода газообразных продуктов разложения из облученных образцов октогена и ТАТБ, проведенных с использованием манометрического метода на базе измерительно-вычислительного комплекса «Вулкан-2000». Эксперименты по облучению нейтронами образцов ВВ выполнялись при

четырёх последовательных статических пусках реактора БИГР, обеспечивших суммарную поглощенную дозу 0,84 Мрад. На основании анализа кинетических кривых выделения газообразных продуктов разложения была получена информация о константе скорости реакции и энергии активации термического разложения, константе радиационного разложения (радиолиза) ВВ, временах выхода продуктов газовой фазы, и др.

В настоящей работе представлены результаты анализа экспериментальных данных для необлученных и облученных образцов из пластифицированных октогена и ТАТБ. Получены оценки констант радиационного разложения  $k_r$ , а также характерных времен выхода газообразных продуктов разложения. Показано, что у пластифицированного октогена константа радиолиза примерно на 20 % ниже измеренной ранее для октогена [4], а время выхода продуктов разложения больше, что может быть объяснено присутствием в пластифицированном октогене связующего. Согласно сделанным оценкам, константа радиолиза у прессованных образцов из пластифицированного ТАТБ примерно в 1,6 раза больше, чем у одноименных образцов в виде гранул.

## 1. Экспериментальные данные для пластифицированных октогена и ТАТБ

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 таблице.

Кинетические параметры (энергия активации и константа скорости реакции) термического разложения пластифицированных октогена и ТАТБ

Врывчатое вещество		Температура, °С	$k_T, c^{-1}$	$E, \text{ кал/моль}$
Пластифицированный октоген	Исходный	190	$2,1 \cdot 10^{-7}$	43100
	Облученный		$2,4 \cdot 10^{-7}$	43000
Пластифицированный ТАТБ	Исходный	225	$1,2 \cdot 10^{-7}$	46900
	Облученный (гранулы)		$1,9 \cdot 10^{-7}$	46400
	Облученный (прессованный образец)		$2,0 \cdot 10^{-7}$	46500

На рис. 1, 2 представлены результаты измерений объема выделившихся газов от времени выдержки необлученных и облученных образцов из пластифицированных октогена и ТАТБ.

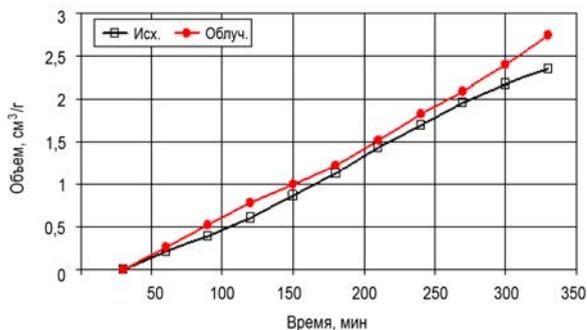


Рис. 1. Зависимость объема выделившихся газов из образцов пластифицированного октогена от времени проведения эксперимента

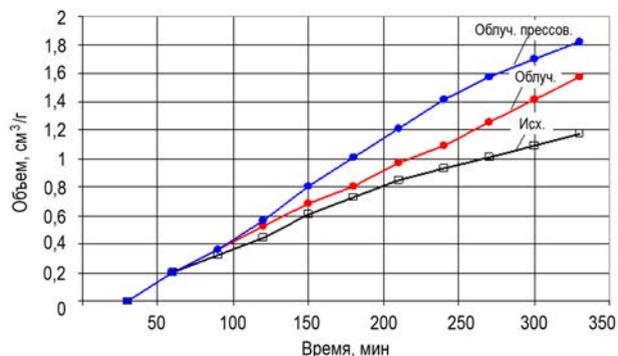


Рис. 2. Зависимость объема выделившихся газов из образцов пластифицированного ТАТБ от времени проведения эксперимента

## 2. Результаты анализа экспериментальных данных для необлученных образцов из пластифицированных октогена и ТАТБ

Временная зависимость объема газов  $V_T(t)$ , вышедших из необлученного образца ВВ в процессе его выдержки, полученная из уравнения баланса (с учетом термического разложения и кинетики выхода), может быть представлена в следующем виде [4]:

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

где  $V_\infty$  – объем выделяющихся газообразных продуктов при полном термическом разложении ВВ;  $k_T$  – константа термического разложения ВВ при заданной температуре;  $\tau_T$  – характерное время выхода газов за счет термического разложения, зависящее от типов наполнителя и связующего, температуры, размеров зерна, дефектов и т. д.; параметр  $\gamma_T \equiv k_T \tau_T$ .

В условиях наших экспериментов (температура термостата  $T = 190$  и  $225$  °С, времена выдержки образцов в термостате не превышают 330 мин) выполнено неравенство  $k_T t \ll 1$ , и, зная экспериментальные значения объема вышедших газов из необлученных образцов  $V_{T, \text{exp}}(t)$ , для определения параметра  $\tau_T$  выражение (1) приведем к следующему виду:

$$\tau_T \approx \frac{t - \xi k_T^{-1}}{1 - \xi - \exp\left(-\frac{t}{\tau_T}\right)}, \quad \text{где } \xi = \frac{V_{T, \text{exp}}(t)}{V_\infty}. \quad (2)$$

При  $\xi \ll 1$  и для достаточно больших времен выдержки из (2) следует удобное для оценки  $\tau_T$  выражение:

$$\tau_T \approx t - \frac{\xi(t)}{60 k_T} \quad (\text{время в мин}). \quad (3)$$

Как показывают оценки с использованием экспериментальных значений  $V_{T,exp}(t)$ , соответствующих нижним кривым рис. 1 и 2 в диапазоне времен выдержки образцов 100–250 мин, время выхода газов для пластифицированных октогена и ТАТБ составляет примерно  $\tau_T \approx 30$  мин. Это значение в  $\sim 1,5$  раза больше полученного ранее для необлученных образцов октогена и ТАТБ ( $\tau_T \approx 20$  мин [4]). Увеличение характерного времени выхода газов, обусловленных термическим разложением пластифицированных октогена и ТАТБ, может быть объяснено присутствием в таких образцах связующего.

Используя величины параметров  $k_T$  и  $\tau_T$ , с помощью формулы (1) получаем расчетные значения объема вышедших газов  $V_{T,th}(t)$  из необлученных образцов ВВ во всем диапазоне времени эксперимента. Сравнение экспериментальных  $V_{T,exp}(t)$  и расчетных  $V_{T,th}(t)$  значений объема газов для пластифицированного октогена при значениях параметров  $k_T = 2,1 \cdot 10^{-7} \text{ с}^{-1}$ ,  $\tau_T = 30$  мин представлено на рис. 3.

В диапазоне времен наблюдения 150–330 мин для необлученного пластифицированного октогена расхождение расчетного и экспериментального значений не превосходит 9%. В области  $t < 150$  мин наблюдается большее расхождение, одной из возможных причин которого является увеличение относительной ошибки измерений малых объемов выделившихся газов. Расхождение в интервале 50–100 мин составляет 20–25%.

Для пластифицированного ТАТБ при значениях параметров  $k_T = 1,2 \cdot 10^{-7} \text{ с}^{-1}$  и  $\tau_T \approx 30$  мин наблюдается примерно такое же расхождение расчетных и экспериментальных значений.

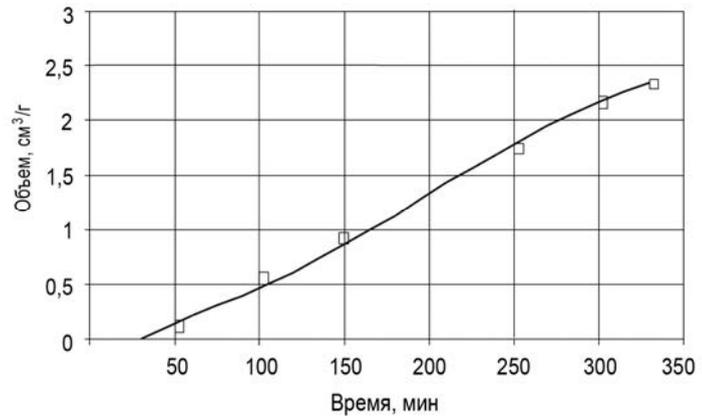


Рис. 3. Расчетные и экспериментальные значения объема газов, выделившихся из образцов необлученного пластифицированного октогена: — эксперимент, □ — расчетные значения

### 3. Оценка констант радиоллиза пластифицированных октогена и ТАТБ

Временная зависимость объема выделившегося из образца газа  $\Delta V_D(t)$ , образовавшегося при радиационном разложении ВВ при нейтронном воздействии, может быть записана в принятой модели в виде [4]

$$\Delta V_D(t) = V_\infty (\eta_r k_r D - \delta_z) \left( 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_r}\right) \right), \quad (4)$$

где  $k_r$  – константа радиолиза;  $D$  – поглощенная доза (рад/г);  $\eta_r$  – доля газообразных продуктов в продуктах радиационного разложения ВВ;  $\delta_z$  – доля так называемых *заклиненных* газов при температуре выдержки;  $\tau_r$  – время выхода газов, образовавшихся при радиолизе, при температуре выдержки.

Оценку  $k_r$  можно сделать, используя экспериментальные данные, полученные при временах, больших по сравнению с  $\tau_r$ , когда газы, образовавшиеся при радиолизе, в основном вышли из облученного образца. Тогда, пренебрегая экспонентой в (4), приближенно получим

$$k_r \approx \frac{\Delta V_{D,\text{exp}} + \delta_z V_\infty}{V_\infty \eta_r D}, \quad (5)$$

где  $\Delta V_{D,\text{exp}}$  – экспериментально измеренное значение объема выделившихся газов за счет радиолиза при временах выдержки  $t > \tau_r$ .

### 3.1. Константа радиолиза пластифицированного октогена

Для пластифицированного октогена, полагая  $D = 8,38 \cdot 10^5$  рад,  $V_\infty = 620 \pm 10$  см<sup>3</sup>/г,  $\Delta V_{D,\text{exp}}(t) = 0,43$  см<sup>3</sup>/г при максимальном времени выдержки  $t = 330$  мин (см. рис. 1) получим:  $k_r \approx \eta_r^{-1} \cdot 8,3 \cdot 10^{-10}$  рад<sup>-1</sup> (считая  $\delta_z = 0$ ).

Приведенная величина  $k_r$  ниже полученной ранее для октогена на 20 % ( $k_r \approx \eta_r^{-1} \cdot 1,04 \cdot 10^{-9}$  рад<sup>-1</sup> [4]) и при  $\eta_r = 1$  примерно на 6 % превышает значение  $k_r = 7,8 \cdot 10^{-10}$  рад<sup>-1</sup>, известное из литературы (см., например, [4]). Учет «заклиненных» газов, если их величина окажется существенной, может привести к возрастанию полученной оценки  $k_r$ .

По известной величине константы радиолиза  $k_r$  можно с помощью выражения (6) определить характерное время  $\tau_r$  выхода газов, образованных при радиолизе образцов из пластифицированного октогена, основываясь на экспериментальных значениях величины  $\Delta V_{D,\text{exp}}(t)$ , взятых из кривых, представленных на рис. 1:

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

Согласно расчетам, усредненная оценка дает:  $\tau_r \cong 220$  мин. Это значение почти вдвое больше, чем было получено ранее для октогена [4], что может быть объяснено присутствием в пластифицированном октогене связующего.

На рис. 4 приведены данные расчета и экспериментальная зависимость объема  $V_{D,T \text{exp}}(t)$  (верхняя кривая на рис. 1) выделившихся газов от времени выдержки из образцов облученного пластифицированного октогена.

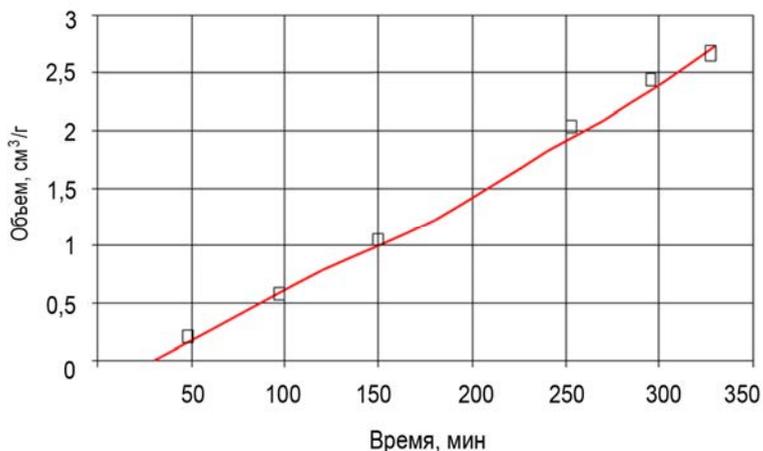


Рис. 4. Расчетные и экспериментальные значения объема газов, выделившихся из образцов облученного пластифицированного октогена: — эксперимент, □ — расчет

### 3.2. Константа радиолита пластифицированного ТАТБ

Оценку константы радиолита для образцов из пластифицированного ТАТБ в виде гранул  $k_r^{gr}$  можно получить из (5), полагая  $V_\infty = 560 \text{ см}^3/\text{г}$ ,  $D = 8,38 \cdot 10^5 \text{ рад}$ ,  $\Delta V_{D,\text{exp}}^{gr} = 0,4 \text{ см}^3/\text{г}$  при максимальном времени выдержки  $t = 330$  мин (в соответствии со средней кривой на рис. 2) и считая для простоты  $\delta_z = 0$ :

$$k_r^{gr} \approx \frac{0,4}{\eta_r \cdot 560 \cdot 8,38 \cdot 10^5} \approx \eta_r^{-1} \cdot 8,5 \cdot 10^{-10} \text{ рад}^{-1}. \quad (7)$$

Эта оценка примерно на 11 % ниже величины, полученной ранее для ТАТБ ( $k_r \approx \eta_r^{-1} \cdot 0,96 \cdot 10^{-9} \text{ рад}^{-1}$  [4]), что можно объяснить присутствием в этих образцах пластифицированного ТАТБ связующего.

Аналогично, используя экспериментальные данные для облученных прессованных образцов из пластифицированного ТАТБ, полагая в соответствии с верхней кривой на рис. 2  $\Delta V_{D,\text{exp}}^P(330) \cong \cong 0,64 \text{ см}^3/\text{г}$  при  $t = 330$  мин, для константы радиолита прессованных образцов  $k_r^P$  получим оценку

$$k_r^P \approx \frac{0,64}{\eta_r \cdot 560 \cdot 8,38 \cdot 10^5} \approx \eta_r^{-1} \cdot 1,36 \cdot 10^{-9} \text{ рад}^{-1}. \quad (8)$$

Таким образом, согласно проведенным оценкам, значения константы радиолита для гранулированных и прессованных образцов из пластифицированного ТАТБ лежат в диапазоне  $\eta_r^{-1} (0,85 - 1,36) \cdot 10^{-9} \text{ рад}^{-1}$ , что соответствует разбросу значений примерно 1,6.

Как показал анализ экспериментальных данных для облученных образцов из пластифицированного ТАТЬ с использованием рассматриваемой модели, выход образовавшихся при радиолитизе газов можно объяснить некоторой задержкой с характерным временем  $t_0$ , т. е. вместо (4) имеет место зависимость вида

$$\Delta V_D(t, t_0) = V_\infty k_r D \left( 1 - \exp\left(-\frac{t - t_0}{\tau_r}\right) \right). \quad (9)$$

Для гранулированных образцов из пластифицированного ТАТЬ сделанные на основе экспериментов оценки для времени выхода и времени задержки дают, соответственно,  $\tau_r^{gr} \approx 130$  мин,  $t_0^{gr} \approx 80$  мин. На рис. 5 приведено сравнение экспериментальной зависимости объема выделившихся газов для облученных гранулированных образцов из пластифицированного ТАТЬ  $V_{D, Texp}^{gr}(t)$  с расчетом при использовании полученных значений параметров.

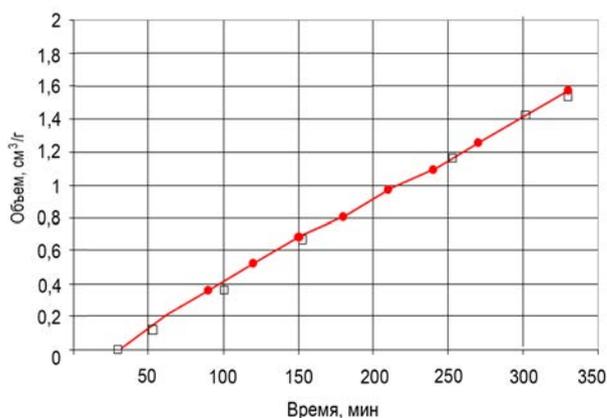


Рис. 5. Расчетные и экспериментальные значения объема газов, выделившихся из образцов гранулированного облученного пластифицированного ТАТЬ:  $\square$  – расчет,  $\bullet$  – эксперимент

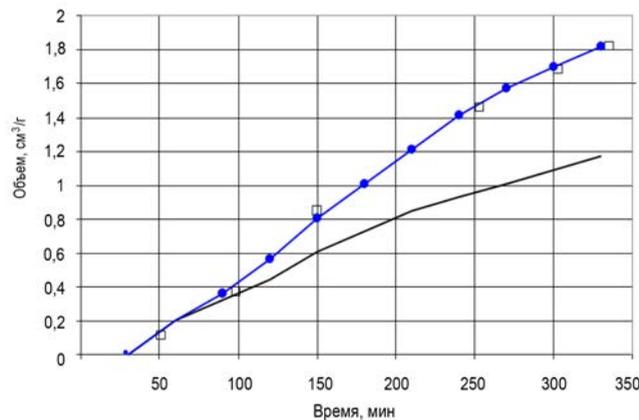


Рис. 6. Сравнение расчета с экспериментальной зависимостью объема газов  $V_{D, Texp}^p(t)$ , выделившихся из облученных прессованных образцов пластифицированного ТАТЬ: — – исх.,  $\bullet$  – прессованный образец,  $\square$  – расчет

Исходя из экспериментальных значений для прессованных образцов из пластифицированного ТАТЬ, выполнены оценки для времени выхода и времени задержки образовавшихся в результате радиолитиза газов, которые дают, соответственно,  $\tau_r^p \approx 70$  мин,  $t_0^p \approx 90$  мин.

На рис. 6 представлено сравнение экспериментальной зависимости объема выделившихся газов для облученных прессованных образцов из пластифицированного ТАТЬ (верхняя кривая рис. 2) с расчетом при использовании полученных значений параметров.

## 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 // ВАНТ. Сер. Теоретическая и прикладная физика. 1995. Вып. 3/1. С. 49–53.
4. Злобин А. М., Кирсанова Т. Е., Кашеев Д. А. и др. Оценка констант радиолиза октогена и ТАТБ при нейтронном облучении // Труды Межд. конф. «XIX Харитоновские тематические научные чтения», 17–21 апреля, 2017. Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2017. С. 171–178.

## 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. Deyatkin, A. M. Pichugin, K. V. Lizunov

*The work presents the experimental results of release of gaseous decomposition products out of the samples of plasticized 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 BGR reactor. This provided a cumulative absorbed dose of 0,84 millirad. Radiation decomposition constants  $k_r$  as well as times of release of gaseous decomposition products were estimated.*