

УДК 541.427.6

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА СТАРЕНИЯ ПЛАСТИФИЦИРОВАННОГО ОКТОГЕНА С ПРИМЕНЕНИЕМ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ КИНЕТИКИ МЕДЛЕННОГО РАЗЛОЖЕНИЯ

А. А. Старостина, П. С. Белухина, С. Э. Гребенникова, Ю. В. Шейков

РФЯЦ, ВНИИ экспериментальной физики, 607190 Саров, postmaster@ifv.vniief.ru

Представлен подход к определению степени разложения пластифицированного октогена при различных температурах окружающей среды. Предложена схема проведения работ, направленных на определение температурно-временных условий ускоренного старения пластифицированного октогена и на установление гарантированных сроков хранения и эксплуатации пластифицированного октогена. Для расчетов использована модель кинетики медленного разложения исследуемого взрывчатого вещества, построенная на основании данных по тепловыделению, полученных методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Применение представленной модели позволяет проводить оценку сроков хранения и эксплуатации взрывчатых веществ по показателю степень разложения.

Ключевые слова: взрывчатое вещество (ВВ), гарантированный срок хранения, модель кинетики (КМ) термического разложения, термическое разложение, тепловыделение, ускоренное старение, энергия активации, дифференциальный термический анализ (ДТА), термогравиметрия (ТГ).

DOI 10.15372/FGV2024.9451

EDN MDOXZY

ВВЕДЕНИЕ

Как любое химическое соединение, взрывчатое вещество (ВВ) подвергается процессу естественного старения (термораспада), скорость которого напрямую зависит от граничных условий хранения и эксплуатации [1]. Изучение закономерностей старения ВВ сводится к определению скорости протекания физико-химических процессов, а также к установлению сроков, в течение которых основные характеристики ВВ изменяются в допустимых пределах — гарантированные сроки хранения. На практике проводят ускоренное старение — термовыдержку ВВ при температуре на несколько десятков градусов выше, чем температура хранения. Для расчета продолжительности такого ускоренного старения ориентируются на прогнозируемую степень разложения ВВ при хранении. Для прогноза степени разложения ВВ используются параметры термораспада ВВ, определенные в лабораторных экспериментах при температурах на $100 \div 200$ °C выше, чем температура хранения [2–6]. Если экспериментально установлен сложный характер реакции разложения исследуемого ВВ, описанный подход может вносить погрешность в расчеты из-за отличия скоростей разложения ВВ на начальных стадиях разложения и при повышенных температурах.

В настоящей работе предложен метод расчетной оценки старения ВВ с применением многостадийной модели кинетики его медленного разложения, основанной на экспериментальных данных, полученных методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) при низком темпе нагрева.

Суть предлагаемого метода состоит в следующем:

- разложение ВВ исследуется в неизотермическом режиме нагрева вплоть до полного разложения ВВ;
- используется многостадийная модель кинетики (КМ) разложения ВВ, для описания стадий разложения применяется автокаталитический тип реакций;
- разработанная модель кинетики термораспада ВВ валидируется;
- с использованием КМ проводится расчет непрерывных зависимостей степени разложения ВВ от времени при заданной температуре окружающей среды.

Отличительной особенностью метода является то, что наличие модели кинетики термораспада ВВ позволяет осуществить масштабный переход в оценках на реальные объекты, содержащие ВВ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исследуемого вещества выбрано пластифицированное ВВ октоген. Эксперименты проводили с применением дифференциального сканирующего калориметра с датчиками Тиана — Кальве. Обработка экспериментальных данных и математическое моделирование осуществлялись с использованием программного обеспечения Thermal Safety Series-Advanced Reaction Kinetics Simulation Software (TSS-ARKS, «Химинформ», г. Санкт-Петербург [7]).

Методология построения моделей кинетики термического разложения ВВ с использованием данных калориметрических экспериментов подробно описана в [8] и заключается в следующем:

- проведение серии экспериментов при различных скоростях нагрева ВВ;
- выбор наиболее информативных экспериментальных данных, на основании которых создается модель, их редактирование и обработка;
- выбор структуры модели или нескольких возможных моделей;
- выбор начальных приближений параметров кинетики термораспада;
- оценивание параметров;
- выбор наиболее адекватной модели, если рассматривалось несколько конкурирующих гипотез.

В данной работе исследование процесса медленного термического разложения ВВ проводили на основании серии ДСК-экспериментов при скоростях нагрева 0.05, 0.1 и 0.2 °C/мин. Масса ВВ в опытах составляла ≈6 мг. Степень заполнения реакционного объема ≈0.05 г/см³. ВВ помещали в стальную калориметрическую реакционную ячейку, после чего ее завальцовывали, обеспечивая тем самым герметичность сборки. В экспериментах использовали комбинированный режим нагрева: быстрый нагрев образца ($v = 30$ °C/мин) от 20 до 150 °C, далее медленный нагрев с указанными выше скоростями до 300 °C. Такой режим выбран исходя из ранее полученных данных о термораспаде пластифицированного октогена при медленных скоростях нагрева начиная от 20 °C до полного разложения. Нарастание тепловыделения в образце фиксируется при температурах от ≈150 °C. Для примера на рис. 1 представлена ДСК-кривая полного термического разложения пластифицированного октогена в интервале температур 20 ÷ 260 °C при скорости нагрева $v = 0.2$ °C/мин.

С целью уточнения возможности использования комбинированного режима нагрева и выявления степени разложения ВВ до выхода на режим с медленной скоростью при исследовании процесса медленного термического разложения пластифицированного октогена предварительно проводили ДТА/ТГ-анализ на приборе SDT-Q600. Установлено, что при нагреве ВВ со скоростью $v = 30$ °C/мин до температуры 150 °C убыль его массы

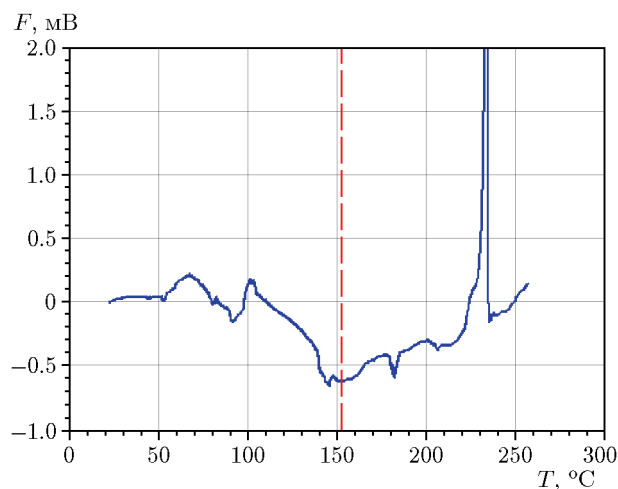


Рис. 1

Рис. 1. ДСК-кривая полного термического разложения пластифицированного октогена ($v = 0.2 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$)

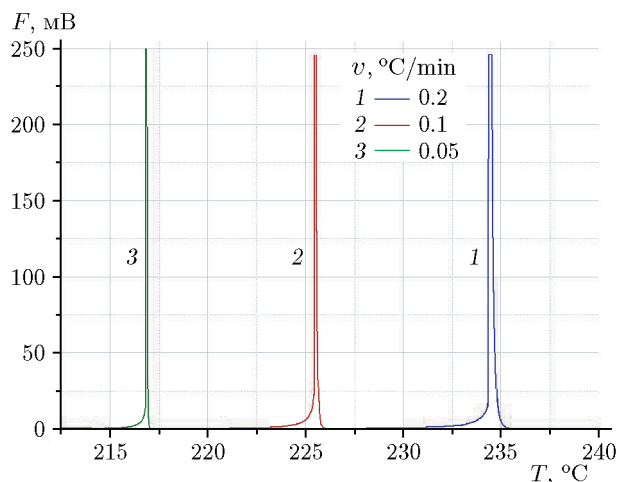


Рис. 2

Рис. 2. Фрагменты ДСК-кривых, соответствующие интенсивному разложению пластифицированного октогена при нагреве с разными скоростями

не превышает нормируемый показатель по массовой (%) доле влаги и летучих в ВВ (так называемые технологические примеси) и не относится к процессу термического разложения.

На рис. 2 представлены фрагменты кинетических кривых, соответствующие интенсивному разложению пластифицированного октогена, которые были получены с применением дифференциального сканирующего калориметра при нагреве со скоростями 0.05, 0.1, 0.2 $^{\circ}\text{C}/\text{мин}$.

Обработку исходных кинетических кривых проводили с применением программного модуля TDPго, входящего в программное обеспечение TSS-ARKS [9]. Обработка ДСК-откликов включала в себя построение базовой линии, коррекцию температуры, сглаживание и деконволюцию. Эти процедуры позволяют восстановить истинный ход кривой удельного тепловыделения в образце ВВ при исследовании методом ДСК.

ПОСТРОЕНИЕ МОДЕЛИ КИНЕТИКИ ТЕРМОРАСПАДА ПЛАСТИФИЦИРОВАННОГО ОКТОГЕНА

Полученные экспериментальные данные были описаны моделью кинетики термораспада ВВ, включающей в себя две последовательные реакции обобщенного автокатализа $A \rightarrow B1 \rightarrow B$, где A — исходное вещество, $B1$ — промежуточный продукт реакции, B — конечный продукт.

Скорости первой реакции (r_1 , обобщенный автокатализ) и второй реакции (r_2 , обобщенный автокатализ) описываются уравнениями

$$r_1 = k_{01} \exp(-E_1/RT)(1 - \alpha)^{n_{11}}(z_{01} \exp(-E_{z1}/RT) + \alpha^{n_{12}}), \quad (1)$$

$$r_2 = k_{02} \exp(-E_2/RT)b^{n_{21}}(z_{02} \exp(-E_{z2}/RT) + \alpha^{n_{22}}), \quad (2)$$

которые дополнены уравнением энергетического баланса

$$\frac{dQ}{dt} = Q_1 r_1 + Q_2 r_2. \quad (3)$$

Таблица 1

Параметры модели кинетики медленного разложения пластифицированного октогена

Стадия	Обозначения параметров	Размерность	Значение	Стадия	Обозначения параметров	Размерность	Значение
1. $A \rightarrow B1$ Обобщенный автокатализ	$\ln(k_{01})$	$k - [c^{-1}]$	25.84	2. $B1 \rightarrow B$ Обобщенный автокатализ	$\ln(k_{02})$	$k - [c^{-1}]$	43.41
	E_1	кДж/моль	125.67		E_2	кДж/моль	187.64
	n_{11}	—	0.65		n_{21}	—	1.09
	n_{21}	—	1.47		n_{22}	—	1.20
	$\ln z_{01}$	—	-10.10		$\ln z_{02}$	—	-7.13
	E_{z1}	кДж/моль	-1.08		E_{z2}	кДж/моль	5.14
	Q_1	кДж/кг	486.43		Q_2	кДж/кг	3 096.56

Здесь k_{0i} — предэкспоненциальный множитель, E_i — энергия активации, R — универсальная газовая постоянная, T — температура, α — степень разложения ВВ, b — концентрация промежуточного продукта реакции, n_{ij} — порядки реакции, z_{0i} , E_{zi} — параметры автокатализа, Q_i — удельное тепловыделение процесса разложения.

Описание разложения ВВ уравнениями соответствующих реакций, а также дальнейшую оптимизацию их параметров проводили с применением модуля ARKS FK программного обеспечения TSS-ARKS [10, 11].

Расчетные значения параметров модели кинетики медленного разложения пластифицированного октогена представлены в табл. 1.

ВАЛИДАЦИЯ МОДЕЛИ КИНЕТИКИ ТЕРМОРАСПАДА ПЛАСТИФИЦИРОВАННОГО ОКТОГЕНА

Валидацию модели проводили, используя имеющиеся экспериментальные данные по потере массы Δm прессованных образцов $\varnothing 20 \times 30$ мм из пластифицированного октогена после их выдержки при $T = 90$ °С. Отметим, что масса образцов из ВВ превосходила массу ВВ при исследовании методом ДСК почти в 3000 раз. Схема валидации модели по потере массы показана на рис. 3.

Суть валидации состоит в том, что с использованием разработанной модели рассчитывали зависимость степени разложения исследуемого состава (α) от времени выдержки (t). В расчете, моделирующем процесс разложения, полностью воспроизводились геометрия,

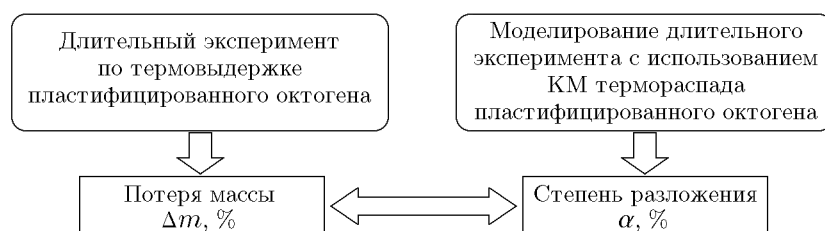


Рис. 3. Схема валидации модели кинетики термического разложения ВВ

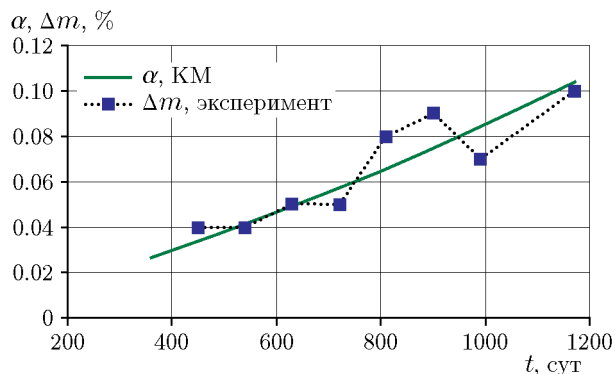


Рис. 4. Экспериментальная зависимость потери массы прессованных образцов пластифицированного октогена размеров $\varnothing 20 \times 30$ мм при $T = 90$ °С и расчетная зависимость степени разложения ВВ от времени выдержки

плотность и теплофизические характеристики образцов, подвергнутых ускоренному старению. Расчетная зависимость $\alpha(t)$ сравнивалась с экспериментальными данными по потере массы $\Delta m(t)$ образцов из этого состава, подвергавшихся длительной термовыдержке при 90 °С (потеря массы считается признаком термического разложения ВВ при нагреве).

На рис. 4 представлены экспериментальная зависимость потери массы прессованных образцов из пластифицированного октогена $\varnothing 20 \times 30$ мм при температуре $T = 90$ °С и расчетная зависимость степени разложения, полученная с применением разработанной модели кинетики медленного термораспада пластифицированного октогена, от времени выдержки. Видно, что математическая модель кинетики медленного разложения пластифицированного октогена в приемлемой степени корректно описывает тенденцию потери массы ВВ в процессе его термовыдержки.

Наблюдаемые расхождения расчета с экспериментом в интервале $t = 810 \div 990$ сут можно связать с диффузионными процессами, реализующимися в процессе термовыдержки образцов из ВВ, что не учитывается в модели кинетики его термораспада. Отметим, что вне данного временного диапазона (до 400 сут и при 1170 сут) расхождение расчета с экспериментом не превышает 4 %.

СРАВНЕНИЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КМ И МАНОМЕТРИЧЕСКИХ ДАННЫХ ДЛЯ ОЦЕНКИ СТЕПЕНИ РАЗЛОЖЕНИЯ ВВ

С использованием представленной выше КМ, построенной на основании данных ДСК, выполнено моделирование экспериментов, проведенных на установке сравнительного термогравиметрического анализа во ВНИИТФ [12]. В экспериментах прессованные образцы из чистого октогена подвергали нагреву при постоянной температуре. В ходе эксперимента измеряли потерю массы образцов.

Результаты моделирования сравнивали с расчетами, выполненными с использованием манометрических данных, полученных во ВНИИЭФ [13].

Для расчета по манометрическим данным применяли формулу [1]

$$t_{\alpha} = (1/K) \ln(1/(1 - \alpha)), \quad (4)$$

где t_{α} — время достижения степени разложения α , K — константа скорости реакции разложения ВВ октоген. Использовались следующие значения константы скорости разложения октогена [13]: $K = 6.46 \cdot 10^{-9}$, $1.63 \cdot 10^{-8}$, $3.90 \cdot 10^{-8}$, $9.38 \cdot 10^{-8}$ с⁻¹ соответственно при $T = 150, 160, 170, 180$ °С.

Экспериментальные значения времени достижения потери массы Δm и расчетные значения времени достижения степени разложения ВВ $\alpha = \Delta m$, полученные с использованием КМ авторов и с использованием манометрических данных, представлены на рис. 5 и сведены в табл. 2. Из этих данных видно, что модель термораспада пластифицированного

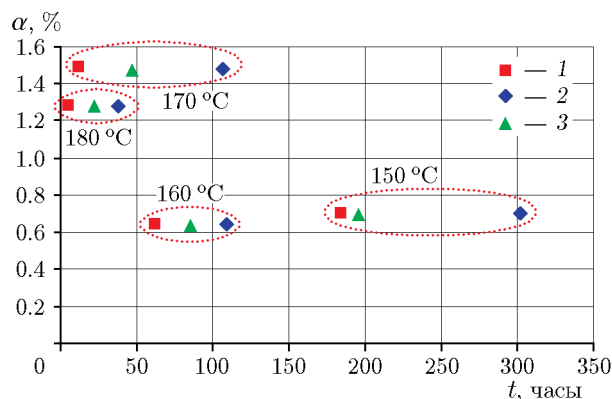


Рис. 5. Экспериментальное время достижения потери массы образцов октогена размеров $\varnothing 20 \times 20$ мм при $T = 150 \div 180$ °C и расчетное время достижения степени разложения $\alpha = \Delta m$:

1 — потеря массы (эксперимент); 2 — степень разложения, расчет по манометрическим данным; 3 — степень разложения, расчет по КМ, предложенной авторами

Таблица 2

Экспериментальное время достижения потери массы образцов из октогена $\varnothing 20 \times 20$ мм и расчетное время достижения степени разложения $\alpha = \Delta m$

T , °C	Эксперимент		Расчет времени достижения $\alpha = \Delta m$, ч	
	потеря массы Δm , % [12]	время достижения Δm , ч	с использованием КМ	с использованием манометрических данных [13]
150	0.70	184	196	302
160	0.64	62	85	109
170	1.48	12	47	106
180	1.28	5	22	38

октогена описывает тенденцию потери массы образцов из чистого октогена в эксперименте, при этом рассчитанные по КМ зависимости степени разложения α ближе к экспериментальным значениям Δm , чем рассчитанные по манометрическим данным.

ПРИМЕНЕНИЕ МОДЕЛИ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ПЛАСТИФИЦИРОВАННОГО ОКТОГЕНА

С использованием КМ медленного разложения пластифицированного октогена и программного модуля ThermEx, входящего в TSS-ARKS, проведена оценка степени разложения ВВ в условиях складского хранения в течение 10 лет с учетом климатических колебаний температуры для средней полосы России. Степень разложения α составила $9.34 \cdot 10^{-5}$ %. Далее было рассчитано время достижения этой степени разложения ВВ при $T \leq 100$ °C. Результаты расчета представлены в табл. 3.

Зависимости времени достижения степени разложения ВВ от температуры окружающей среды, получаемые с использованием КМ, приведены на рис. 6,а в интервале температур окружающей среды $20 \div 300$ °C при степенях разложения $0.01 \div 70$ %. Эти же расчетные результаты более наглядно, в интервале времени до 20 лет (приближены к реальным экспериментам), показаны на рис. 6,б. Данные зависимости позволяют определять эквивалентные времена ускоренного старения пластифицированного октогена.

Следует учитывать, что при $T > 180$ °C октоген претерпевает полиморфное превращение, поэтому полученные результаты для определения сроков ускоренного старения

Таблица 3

Результаты расчета времени достижения степени разложения $9.34 \cdot 10^{-5} \%$, эквивалентного 10 годам хранения с учетом климатических колебаний температуры

$T, ^\circ\text{C}$	Время, мин (сут)	$T, ^\circ\text{C}$	Время, мин (сут)
20	$3.59 \cdot 10^7$ (24 930)	70	$2.09 \cdot 10^4$ (15)
30	$6.67 \cdot 10^6$ (4 631)	80	$6.09 \cdot 10^3$ (4)
40	$1.37 \cdot 10^6$ (951)	90	$1.89 \cdot 10^3$ (1)
50	$3.13 \cdot 10^5$ (217)	100	(628)
60	$7.78 \cdot 10^4$ (54)		

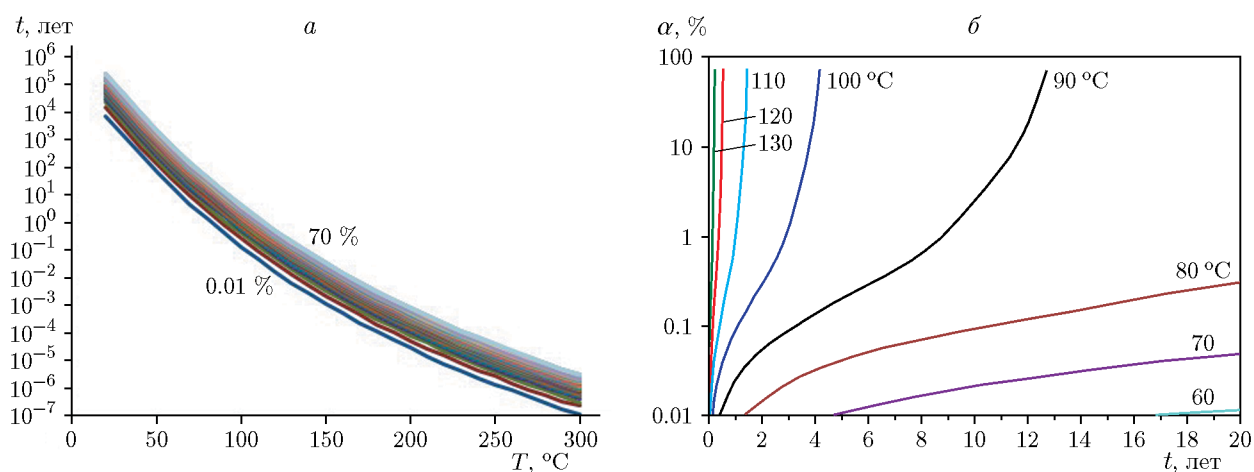


Рис. 6. Расчетные зависимости времени достижения заданной степени разложения пластифицированного октогена от температуры

можно использовать до $T = 180 ^\circ\text{C}$, а в интервале $T = 180 \div 300 ^\circ\text{C}$ использовать только для оценки рисков возникновения самоподдерживающейся реакции в ВВ в аварийных ситуациях.

Таким образом, математическая модель кинетики медленного разложения пластифицированного октогена позволяет прогнозировать его старение при различных температурных воздействиях и определять температурно-временные условия проведения ускоренного старения данного ВВ до степени разложения, эквивалентной срокам хранения.

ВЫВОДЫ

Процесс термического разложения пластифицированного октогена был изучен с применением дифференциального сканирующего калориметра с датчиками Тиана — Кальве. На основании ДСК-откликов построена двухстадийная модель медленного термического разложения исследованного ВВ, описывающая его полное разложение (до 100 %), которая была валидирована по экспериментальным данным по потере массы, полученным в процессе длительной термовыдержки прессованных деталей из пластифицированного октогена. Полученная сходимость расчетных и экспериментальных значений по потере массы ВВ в процессе его старения позволяет оценить сроки хранения и эксплуатации ВВ по показателю степень разложения.

Эта модель является одной из составляющих предлагаемого подхода, который позволяет продвинуться в решении задачи обоснования сроков хранения и эксплуатации пластифицированного октогена. Ее использование при моделировании образцов и деталей из данного ВВ дает возможность оценить влияние температурных воздействий на разложение ВВ с учетом геометрических особенностей и теплофизических свойств моделируемых конструкций. Модель также может быть внедрена в другие расчетные комплексы, предназначенные для моделирования сложнагруженных состояний объектов, содержащих пластифицированный октоген. В рамках предлагаемого подхода для других взрывчатых веществ и составов модели термораспада необходимо разрабатывать отдельно для каждого из них.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках научной программы Национального центра физики и математики (государственный контракт № Н.4ц.241.4Д.23.1085).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Взрывчатые вещества.** Основные свойства. Технология изготовления и переработки: учеб. изд-е ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ» / под общ. ред. Р. И. Илькаева, под ред. Л. В. Фомичевой. — Саров, 2007. — Т. II.
2. **Kim Y., Ambekar A., Yoh J. J.** Toward understanding the aging effect of energetic materials via advanced isoconversional decomposition kinetics // *J. Therm. Anal. Calorim.* — 2017. — V. 133. — P. 737–744. — DOI: 10.1007/s10973-017-6778-2.
3. **Grebennikova S. E., Kornilova L. Ye., Lobanova S. P., Fomicheva L.** Thermal decomposition of PENT and HMX over a wide temperature range // *Proc. of the 12th Int. Detonation Symp.*, 11–16 August, 2002, San Diego, California, USA.
4. **Grebennikova S. E., German V. N., Vakhmistrov S. A.** Estimation of the reaction safety of EM containing items // *Proc. of Sino-Russian Workshop of Performance and Characterization of Energetic Materials*, 2010.
5. **Grebennikova S. E., German V. N., Vakhmistrov S. A., Kasheev D. A., Milchenko D. V.** Dependence of the EM decomposition kinetics on the process proceeding depth // *Proc. of Sino-Russian Workshop of Performance and Characterization of Energetic Materials*, 2010.
6. **Герман В. Н., Гребенникова С. Э., Корнилова Л. Е., Лобанова С. П., Фомичева Л. В.** Термическое разложение взрывчатых веществ в широком диапазоне температур // III Харитоновские темат. науч. чтения: тр. междунар. конф. — Саров, 2001. — С. 81–86.
7. **Коссой А. А.** Построение кинетических моделей термического разложения твердых высокоэнергетических материалов: методические рекомендации. — СПб.: Химинформ, 2007.
8. **Бенин А. И., Коссой А. А.** Термические опасности и термическая безопасность энергонасыщенных веществ, химических процессов и объектов их применения. Методология исследования на базе системного подхода и математического моделирования. — Вологда, 2021.
9. **Коссой А. А.** Обработка данных неадиабатической калориметрии для оценок кинетики в реакционно-опасных устройствах. — СПб.: ГИПХ, 2003.
10. **Коссой А. А., Бенин А. И., Ахметшин Ю. Г.** Методология создания кинетических моделей химических реакций: учеб.-методич. пособ. — Изд-е 2-е. — СПб.: Химинформ, 2013.
11. **Бенин А. И., Малинина И. В., Рипачев В. И.** Программная система «Кинетика-I» для построения кинетического описания химических реакций в конденсированной фазе. Автоматизация разработки технологических процессов. — Л.: ГИПХ, 1984.

12. Аверин А. Н., Антипинский С. П., Беленовский Ю. А., Костицын О. В., Лобойко Б. Г., Нигматуллин Ф. Н., Филин В. П. Исследования разложения чистого октогена, подвергнутого долговременному нагреву средней интенсивности // Proc. of Sino-Russia Seminar on New Progress in Energetic Materials, 2004. — С. 80–87.
13. Герман В. Н., Гребенникова С. Э., Корнилова Л. Е., Лобанова С. П., Фомичева Л. В. Термическое разложение взрывчатых веществ в широком диапазоне температур // III Харитоновские темат. науч. чтения: тр. междунар. конф. — Саров, 2001. — С. 81–86.

Поступила в редакцию 31.01.2024.

После доработки 16.01.2025.

Принята к публикации 26.02.2025.
