

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ И ВОСПЛАМЕНЕНИЯ НЕЛЕГИРОВАННОГО ПЛУТОНИЯ

Н.И. Карманов¹, Н.Л. Клиначева²

¹ Российский федеральный ядерный центр – Всероссийский научно-исследовательский институт технической физики имени академика Е.И. Забахина, г. Снежинск, Российская Федерация

² Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Российская Федерация
E-mail: klinachevanl@susu.ru

Аннотация. Рассматривается проблема окисления и воспламенения плутония при различных температурах. Показано, что для определения критических условий возникновения воспламенения образцов плутония с характерным размером до 2 см на стадии установившейся толщины оксидного слоя достаточно воспользоваться выводами теории теплового взрыва в постановке Н.Н. Семенова. Расчеты критической температуры окружающей среды, выше которой происходит воспламенение плутония, удовлетворительно соответствуют экспериментальным данным. Сформулирована и обоснована модель окисления сферического образца плутония в виде системы обыкновенных дифференциальных уравнений. С помощью данной модели можно определять времена до воспламенения, а также определять количество окисленного плутония в каждый момент времени. Работоспособность модели проверялась на эксперименте по динамическому нагреву образца плутония до воспламенения. В результате получено удовлетворительное соответствие расчетного значения температуры на момент воспламенения экспериментально зафиксированному значению. На основании выводов теории теплового взрыва предложен подход по определению кинетических параметров для скорости реакции окисления плутония.

Ключевые слова: воспламенение; окисление; плутоний; кинетические параметры; тепловой взрыв; период индукции.

Введение

Соппротивление металлов газовому окислению при повышенных температурах зависит от сохранности защитных оксидных пленок, покрывающих металл. По мере увеличения толщины в ней возникают внутренние напряжения, которые могут вызвать ее разрушение и осыпание [1], что обусловлено различием физико-механических свойств пленки и металла. Например, для свежего плутония толщина оксидной пленки вначале нарастает, а затем стабилизируется, но при этом чешуйки окисла все время осыпаются и образуется новый слой окисла. Можно сказать, что образуется фронт окисления,двигающийся внутрь плутония, а за ним формируется оксидная пленка. Толщина такой пленки ≈ 4 мкм, что на порядок меньше толщины фронта окисления. Процесс окисления сопровождается выделением тепла.

Скорость окисления определяется из экспериментов по выдержке малых образцов плутония при заданной температуре. В этих экспериментах определяется привес образца на единицу поверхности (мкг/см^2) за счет связывания кислорода с течением времени [2]. При разных температурах закономерности связывания кислорода различны. Это связано с изменением фазового состояния плутония и, как следствие, с изменением механических характеристик.

Изучение процесса окисления плутония важно в двух аспектах. С одной стороны, это различные технологические операции, связанные с перевозкой, хранением, механической обработкой. Характерные температуры в этом случае – 0–100 °С. С другой стороны, при аварийных ситуациях с изделиями, содержащими плутоний, возможны достаточно интенсивные механические и тепловые воздействия, в ходе которых большие массы плутония могут выбрасываться в окружающую среду, причем плутоний может нагреваться до высоких температур (> 100 °С). В этом случае плутоний начнет интенсивно окисляться, а в некоторых случаях отдельные фрагменты плутония могут воспламениться, что может привести к достаточно сильному загрязнению окру-

жающей среды. Тем самым желательно уметь прогнозировать состояние нагретых фрагментов плутония, помещенных в окружающую среду с различной температурой.

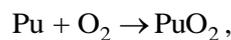
1. Основные сведения о закономерностях окисления плутония

Скорость связывания кислорода на этапе установившейся толщины оксидной пленки для многих металлов в определенном диапазоне температур описывается законом Аррениуса:

$$\frac{dw}{dt} = K_{лин} = A \exp\left(-\frac{E}{RT_f}\right), \quad (1)$$

где w – количество связанного кислорода на единицу поверхности ($\text{кг}/\text{м}^2$), t – время (с), $K_{лин}$ – линейная константа скорости реакции, A – предэкспоненциальный множитель ($\text{кг}^2\text{O}_2/\text{м}^2 \cdot \text{с}$), E – энергия активации (Дж/моль), $R = 8,314$ Дж/(моль·К) – универсальная газовая постоянная, T_f – температура фронта окисления (К).

В соотношении (1) dw/dt – это с точностью до постоянной массовая скорость окисления плутония. Если рассмотреть брутто-реакцию окисления плутония:



то видно, что 32 г кислорода окисляет 244 г плутония, значит, 1 кг кислорода окислит 244/32 кг плутония. Отсюда массовая скорость окисления плутония

$$m = \frac{244}{32} \cdot \frac{dw}{dt},$$

а линейная скорость фронта окисления (м/с)

$$u_n(T_f) = m / \rho_{\text{Pu}} = \frac{7,625}{\rho_{\text{Pu}}} \frac{dw}{dt}, \quad (2)$$

где $\rho_{\text{Pu}} = 19\,050$ $\text{кг}/\text{м}^3$ – плотность нелегированного плутония. В [2] приведены данные по зависимости $K_{лин}$ от температуры окружающей среды в диапазоне $T_0 = 20\text{--}360$ °С для нелегированного плутония в сухом воздухе. Исходя из этой зависимости, определены кинетические параметры $A = 11,77$ $\text{кг}/\text{м}^2 \cdot \text{с}$ и $E = 6,613 \cdot 10^4$ Дж/моль.

В действительности скорость окисления плутония чрезвычайно сильно зависит от влажности воздуха. Кроме того, на скорость окисления оказывает влияние фазовое состояние. На рис. 1 представлены зависимости $K_{лин}$ от температуры для нелегированного плутония в случае сухого воздуха и в случае воздействия паров воды при давлении 0,21 атм [3]. Также на рис. 1 представлена зависимость теплоемкости от температуры, где учитываются теплоты соответствующих фазовых переходов [4]. Видно, что скорость реакции в широком диапазоне температур может как расти, так и падать. В диапазоне температур 0–200 °С скорость окисления плутония в реальных условиях будет находиться между кривыми 1 и 2. После 200 °С обе кривые сходятся.

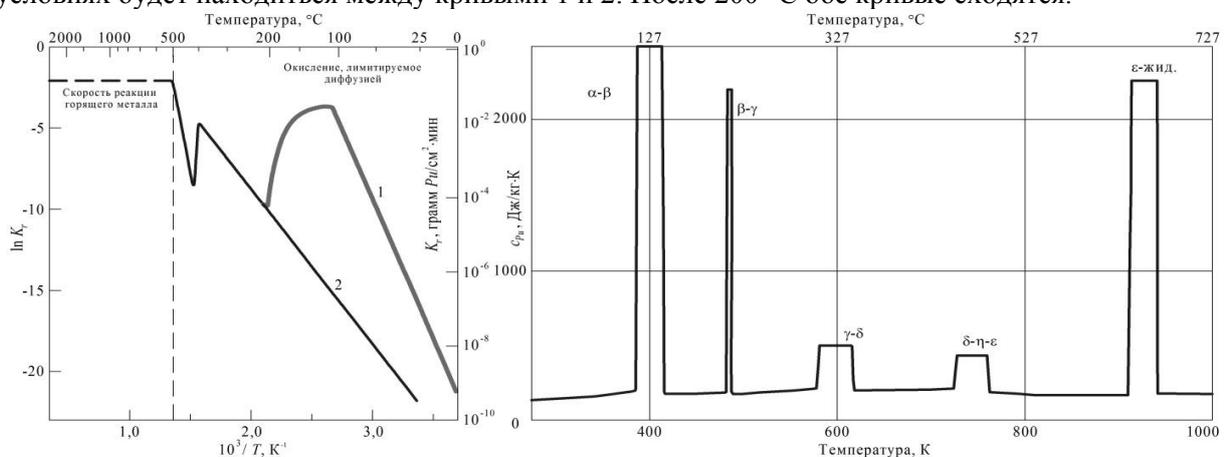


Рис. 1. Зависимости скорости окисления нелегированного плутония [3] и теплоемкости [4] от температуры: 1 – окисление в парах воды, 2 – окисление в сухом воздухе

2. Критические условия воспламенения плутония

Известно, что небольшие фрагменты (фольга 0,5–1 мм) нелегированного плутония в статических экспериментах воспламеняются при температурах окружающего воздуха $T_0 = 300\text{--}490\text{ }^\circ\text{C}$ [2]. Рассмотрим более крупный сферический образец плутония массой $M_0 = 0,1\text{ кг}$ с начальным радиусом $r_0 = 1,078 \cdot 10^{-2}\text{ м}$ и определим для него температуру воздуха, при которой реализуется воспламенение, руководствуясь кинетической зависимостью (1) с параметрами из [2] для случая сухого воздуха.

Примем ряд допущений:

1. Образец с температурой T_0 помещается в воздух с той же температурой, при этом сразу образуется сферический слой фронта окисления с толщиной $\Delta = 0,4\text{ мкм} \ll r_0$. Считаем, что образующийся слой оксида, толщина которого в реальности достигает $\delta = 4\text{ мкм}$ [3], тут же осыпается. Температура фронта окисления T_f зависит только от времени.

2. Теплообмен между фронтом окисления и окружающей средой описывается законом Ньютона–Рихмана:

$$q = \alpha(T_f - T_0),$$

где q – тепловой поток (Вт/м^2), α – коэффициент теплоотдачи ($\text{Вт/м}^2 \cdot \text{К}$), учитывающий как лучистый, так и конвективный теплообмен ($\alpha \sim 55\text{--}125\text{ Вт/м}^2 \cdot \text{К}$ при температурах $300\text{--}500\text{ }^\circ\text{C}$ и естественной конвекции).

3. Радиус образца принимается равным начальному значению r_0 и он не изменяется с течением времени.

4. Нас не интересует распределение температур внутри плутония ввиду малости числа Био ($Bi = \alpha r_0 / \lambda \ll 1$, $\lambda_{\text{Pu}} = 27,6\text{ Вт/м} \cdot \text{К}$ [4]). Условие $Bi \ll 1$ сохранится для размеров шара до 2 см. Будем рассматривать среднюю температуру образца T_{Pu} , которая зависит только от времени.

Уравнения теплового баланса для фронта окисления и образца плутония имеют вид:

$$M_f c_f \frac{dT_f}{dt} = 4\pi r_0^2 \left[HA \exp\left(-\frac{E}{RT_f}\right) - \lambda_{\text{Pu}} \frac{dT}{dr} \Big|_{f \rightarrow \text{Pu}} - \alpha(T_f - T_0) \right] + M_f Q, \quad (3)$$

$$M_0 c_{\text{Pu}} \frac{dT_{\text{Pu}}}{dt} = 4\pi r_0^2 \cdot \lambda_{\text{Pu}} \frac{dT}{dr} \Big|_{f \rightarrow \text{Pu}} + M_0 Q, \quad (4)$$

где $M_f = 4\pi r_0^2 \Delta \rho_f$ – масса сферического слоя фронта окисления, $\rho_f = (\rho_{\text{PuO}_2} + \rho_{\text{Pu}})/2$ – средняя плотность фронта окисления, ρ_{PuO_2} – плотность оксида, $c_f = (c_{\text{PuO}_2} + c_{\text{Pu}})/2$ – средняя теплоемкость фронта окисления ($\text{Дж/(кг} \cdot \text{К)}$), c_{Pu} – теплоемкость плутония, c_{PuO_2} – теплоемкость оксида, Q – мощность энерговыделения в плутонии за счет радиоактивного распада (Вт/кг), H – тепловой эффект реакции на единицу массы кислорода (Дж/кг), $\frac{dT}{dr} \Big|_{f \rightarrow \text{Pu}}$ – градиент температуры на

границе «фронт окисления – плутоний», $M_0 = 4/3\pi r_0^3 \rho_{\text{Pu}}$ – масса плутония. Значения параметров приведены в таблице.

Значения теплофизических и кинетических параметров [2–4]

ρ_{PuO_2} , кг/м^3	10850	ρ_{Pu} , кг/м^3	19050
A , $\text{кг/(м}^2 \cdot \text{с)}$	11,77	c_{PuO_2} , $\text{Дж/(кг} \cdot \text{К)}$	247
E , Дж/моль	$6,613 \cdot 10^4$	c_{Pu} , $\text{Дж/(кг} \cdot \text{К)}$	177
α , $\text{Вт/(м}^2 \cdot \text{К)}$	100	H , Дж/кг O_2	$33,9 \cdot 10^6$
Q , Вт/кг	1,83	λ_{Pu} , $\text{Вт/(м} \cdot \text{К)}$	27,6

Уравнение (3) описывает изменение внутренней энергии слоя фронта окисления со временем за счет притока тепла от химической реакции (первый член), оттока тепла от фронта окисления в глубь плутония (второй член) и к окружающей среде (третий член), приток тепла от радиоактивного распада (четвертый член). Уравнение (4) описывает изменение внутренней энергии образца плутония за счет притока тепла от фронта окисления (первый член) и от радиоактивного распада (второй член). Уравнения (3) и (4) можно решить, если знать градиент температуры на границе «фронт окисления – плутоний». Ввиду незначительности перепада температур внутри плутония градиент температуры можно приближенно заменить соотношением

$$\lambda_{Pu} \frac{dT}{dr} \Big|_{f \rightarrow Pu} = \lambda_{Pu} \frac{(T_f - T_{Pu})}{r_0}. \quad (5)$$

Четвертый член справа в (3) весьма мал по сравнению с остальными членами, поэтому его можно не рассматривать. Учитывая (5) и то, что $M_f = 4\pi r_0^2 \Delta \rho_f$ и $M_0 = \frac{4}{3} \pi r_0^3 \rho_{Pu}$, перепишем (3) и (4):

$$\Delta \rho_f c_f \frac{dT_f}{dt} = HA \exp\left(-\frac{E}{RT_f}\right) - \lambda_{Pu} \frac{(T_f - T_{Pu})}{r_0} - \alpha(T_f - T_0), \quad (6)$$

$$\rho_{Pu} c_{Pu} \frac{dT_{Pu}}{dt} = 3\lambda_{Pu} \frac{(T_f - T_{Pu})}{r_0^2} + \rho_{Pu} Q. \quad (7)$$

Постановка задачи для окисления небольших сферических частичек металлов приведена также в [5] для различных законов окисления. Но в [5], в отличие от настоящей работы, не рассматривался отдельно фронт окисления.

Далее для определения температуры окружающей среды, выше которой реализуется воспламенение плутония, можно поступить так же, как и в теории горения определяется критическая температура для взрывчатых веществ [6, 7], т. е. ищется такая максимальная температура T_0 , когда все еще возможно стационарное решение системы (6) и (7). Для этого положим

$\frac{dT_f}{dt} = \frac{dT_{Pu}}{dt} = 0$. Затем из (7) выразим поток $\lambda_{Pu} \frac{(T_f - T_{Pu})}{r_0}$ и подставим его в (6). Получим:

$$HA \exp\left(-\frac{E}{RT_f}\right) = \alpha \left(T_f - T_0 - \frac{\rho_{Pu} r_0 Q}{3\alpha} \right) = \alpha (T_f - T_0^*), \quad (8)$$

где $T_0^* = T_0 + \frac{\rho_{Pu} r_0 Q}{3\alpha}$ – эффективная температура окружающей среды, связанная с энерговыделением в плутонии. Уравнение (8) полностью соответствует постановке задаче о тепловом взрыве, развитой Н.Н. Семеновым, т. е. для случая $Bi \ll 1$ [6, 7]. Левая часть (8) соответствует теплоприходу за счет химической реакции, правая – соответствует теплоотводу за счет конвекции и излучения. Воспламенение реализуется, когда кривые теплоприхода и теплоотвода касаются друг друга:

$$\frac{d}{dT_f} \left[HA \exp\left(-\frac{E}{RT_f}\right) \right] = \frac{HAE}{RT_f^2} \exp\left(-\frac{E}{RT_f}\right) = \frac{d}{dT_f} \left[\alpha (T_f - T_0^*) \right] = \alpha. \quad (9)$$

Решая совместно (8) и (9), находим $T_{0кр}^* = 656,5 \text{ K} = 383,5 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{fкр} = 722 \text{ K} = 449 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{0кр} = 655,2 \text{ K} = 382,2 \text{ }^\circ\text{C}$. Предвзрывной разогрев $T_{fкр} - T_{0кр} = 66,8 \text{ }^\circ\text{C}$. Как мы видим, критическая температура $T_{0кр}$ попадает в середину диапазона температур воспламенения $300\text{--}490 \text{ }^\circ\text{C}$, реализующихся в опытах [2]. При выбранном режиме теплоотдачи с окружающей средой влияние внутреннего энерговыделения незначительно, иных геометрических факторов в (8) нет. Значит, большой разброс экспериментальных результатов можно объяснить закономерностями протекания реакций на поверхности плутония, состояние которой зависит как от технологических особенностей получения образцов плутония, так и загрязненности поверхности образцов другими

элементами. Действительно, образцы плутония имели разную удельную поверхность, и чем выше эта величина, тем меньше температура воспламенения [2]. Собственно, и кинетические кривые по окислению плутония в сухом воздухе, приведенные в [2, 3], отличаются друг от друга в 2–3 раза в диапазоне 250–360 °С. Также существует влияние сложного характера изменения скорости реакции (см. рис. 1). Так что можно сказать, что с учетом большой погрешности определения кинетических параметров соответствие между расчетными и экспериментальными данными удовлетворительное.

3. Задача об определении периода индукции

Если температура окружающей среды превышает $T_{0кр}$, то по истечении некоторого времени реализуется воспламенение. В этом случае нам необходимо решить задачу о периоде индукции или периоде скрытого протекания процесса, предшествующего воспламенению. Задачу об определении периода индукции в адиабатических условиях ($Bi = 0$) впервые решил О.М. Тодес [8]. В нашем случае температура окружающей среды поддерживается постоянной, и происходит теплообмен между средой и образцом из плутония. Нестационарная теория теплового взрыва для Семеновской постановки задачи позволяет вычислить безразмерный период индукции [5]:

$$\tau_u = \int_0^{\infty} \frac{d\theta}{\exp\left(\frac{\theta}{1+\beta\theta}\right) - \frac{\theta}{Se}}, \quad (10)$$

где $\theta = \alpha(T_f - T_0^*) / \frac{RT_0^{*2}}{E}$ – безразмерная температура, $Se = \frac{HA}{\alpha} \frac{E}{RT_0^{*2}} \exp\left(-\frac{E}{RT_0^*}\right)$ – число Семёнова, $\beta = RT_0^*/E \approx 0,08...0,1$. Размерный период индукции вычисляется как:

$$t_u = \tau_u t_{ad} = \tau_u \frac{\rho_{Pu} c_{Pu} r_0}{HA} \frac{RT_0^{*2}}{3E} \exp\left(\frac{E}{RT_0^*}\right), \quad (11)$$

где t_{ad} – адиабатический период индукции. В результате расчета по (11) с использованием данных из таблицы и значением $T_0^* = 383,6$ °С ($T_0 = 382,4$ °С), немного превышающим критическое значение $T_{0кр}^* = 383,3$ °С ($T_{0кр} = 382,1$ °С), получено, что $t_u = 8\,520$ с. Расчет времени до воспламенения по уравнениям (6) и (7) дает значение 8 470 с.

Далее для подтверждения правильности замены градиента температуры в (3) и (4) на соотношение (5) и правильности выражения (11) были проведены численные расчеты в программе ANSYS Fluent. Расчетная геометрия показана на рис. 2 слева. Решалось уравнение теплопроводности:

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla(\lambda \nabla T) + \rho_{Pu} Q, \quad (12)$$

где $\rho_{Pu} Q$ – объемный источник тепла, связанный с радиоактивным распадом. При решении уравнения (12) использовались данные из таблицы. Расчеты проводились в двумерной осесимметричной постановке. На оси симметрии задавалось условие адиабатичности. На границе сферы (см. рис. 2) задавался тепловой поток в виде

$$q = HA \exp\left(-\frac{E}{RT_{Pu}}\right) - \alpha(T_{Pu} - T_0).$$

За момент воспламенения принималось время, когда температура на границе сферы превышала значение 700 °С. Результаты решения уравнения (12) и расчетов по (6) и (7) представлены на рис. 2 справа. В результате численного расчета в программе ANSYS Fluent со значением $T_0 = 382,4$ °С, немного превышающим критическое значение $T_{0кр} = 382,1$ °С, получено, что $t_u^{числ} = 8\,820$ с, что несколько выше значения $t_u = 8\,520$ с ($\approx 3,5\%$), полученного из формулы (11), и значения $t_u = 8\,470$ с ($\approx 4,1\%$), полученного из решения уравнений (6) и (7). Таким образом,

численные расчеты дают примерно те же результаты, что и упрощенные подходы, а значит, использование соотношений (5) и (11) оправданно.

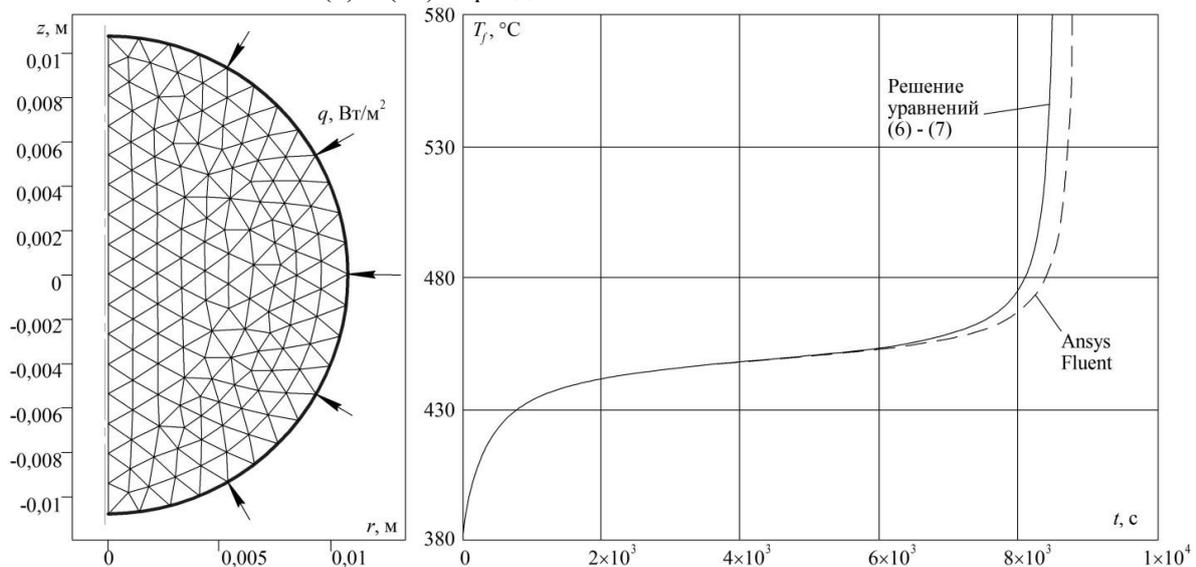


Рис. 2. Температура фронта окисления плутония в зависимости от времени при температуре среды выше критической ($T_0^* = 382,4 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{0кр}^* = 382,1 \text{ }^\circ\text{C}$)

4. Полная формулировка модели окисления плутония

Понятно, что в окончательном виде модель окисления плутония должна учитывать влияние фазовых переходов в плутонии, сложного поведения зависимости скорости окисления плутония и коэффициента теплоотдачи от температуры и уменьшения радиуса образца. Температура окружающей среды также может зависеть от времени. Для учета фазовых превращений достаточно ввести в уравнения (6) и (7) зависимость теплоемкости плутония от температуры [4] (см. рис. 1). Зависимость скорости окисления $K_r(T)$ на единицу массы плутония можно взять из рис. 1 [3]. Окончательно наша модель будет выглядеть следующим образом:

$$\Delta\rho_f \left(\frac{c_{Pu}(T_f) + c_{PuO_2}}{2} \right) \frac{dT_f}{dt} = H \frac{K_r(T_f)}{7,625} - \lambda_{Pu} \frac{(T_f - T_{Pu})}{r} - \alpha(T_f, T_0(t))(T_f - T_0(t)), \quad (13)$$

$$\rho_{Pu} c_{Pu}(T_{Pu}) \frac{dT_{Pu}}{dt} = 3\lambda_{Pu} \frac{(T_f - T_{Pu})}{r^2} + \rho_{Pu} Q, \quad (14)$$

$$\frac{dr}{dt} = -\frac{K_r(T_f)}{\rho_{Pu}}, \quad (15)$$

$$r(0) = r_0, T_f(0) = T_{Pu}(0) = T_n. \quad (16)$$

Уравнение (15) описывает зависимость радиуса образца от текущей температуры фронта окисления. Уравнения (16) – начальные условия, где T_n – начальная температура образца.

Для апробации сформулированной модели рассмотрим влияние уменьшения радиуса образца на критическую температуру окружающей среды, выше которой реализуется воспламенение, и на период индукции. Решения системы уравнений (13)–(15) с данными из таблицы и

$K_r(T_f) = 7,625 A \exp\left(-\frac{E}{RT_f}\right)$ для двух температур $T_n = T_0$ приведены на рис. 4. Видно, что учет

изменения радиуса почти не привел к изменению критической температуры окружающей среды. Также по сравнению с предыдущими расчетами для температуры $T_0 = 382,5 \text{ }^\circ\text{C}$ период индукции t_u вырос с 8 500 с до 8 850 с, что совершенно незначительно, учитывая реальную погрешность в определении кинетических параметров [2, 3]. Значение радиуса на момент времени $t_u = 8 850 \text{ с}$ $r(t_u) = 0,01004 \text{ м}$, т. е. изменение по сравнению с $r_0 = 0,01078$ составляет около 6,9 %, что не

повлияло на значение критической температуры и период индукции. При более высоких температурах изменение радиуса к моменту воспламенения будет еще меньше.

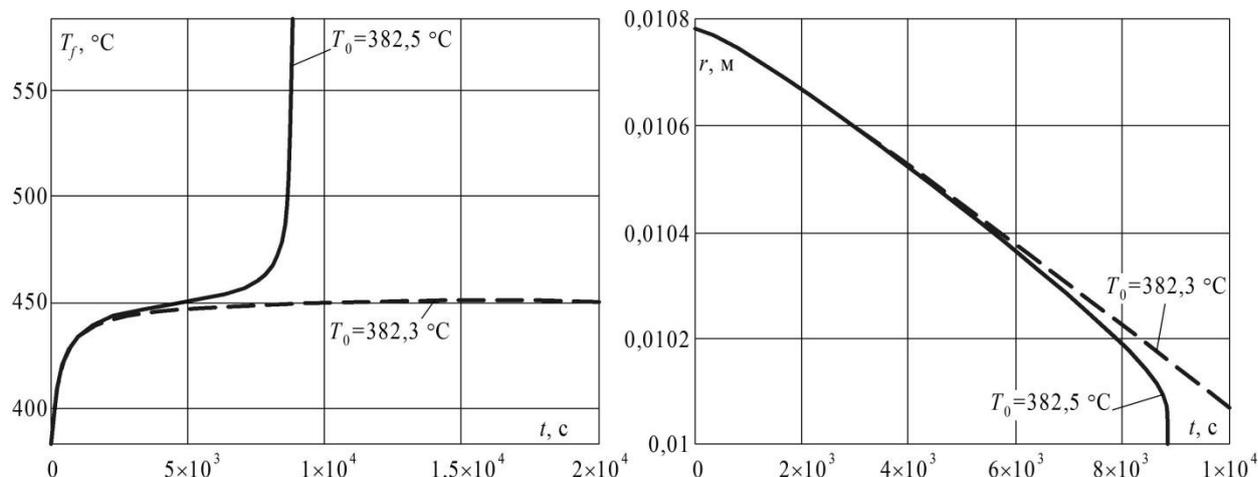


Рис. 4. Результаты расчетов для двух значений температур окружающей среды с учетом уменьшения радиуса образца

Далее проверим нашу модель на эксперименте, результаты которого приведены в [2], где образец плутония подвергался быстрому нагреву в сухом воздухе от комнатной температуры со скоростью 10 °C/мин до воспламенения. В ходе данного эксперимента плутоний испытывал все фазовые переходы. Температура на момент воспламенения составила величину 508 °C. В расчете задавалась переменная температура окружающей среды в виде $T_0(t) = T_n + 10/60 \cdot t$, $T_n = 293$ К, а коэффициент теплоотдачи был взят равным 100 Вт/м²·К. В результате расчета с зависимости скорости окисления для сухого воздуха [3] и теплоемкости [4] от температуры (см. рис. 1) получено, что плутоний воспламенился при температуре 460 °C, что с учетом погрешности определения температур воспламенения в статических экспериментах удовлетворительно соответствует эксперименту из [2].

Таким образом, для определения критических температур окружающей среды и периода индукции для образцов плутония с характерными размерами до 2 см, когда можно пренебречь распределением температур внутри образца и при равенстве начальных температур окружающей среды и плутония, достаточно пользоваться выводами из теории теплового взрыва Семенова. Для более сложных случаев необходимо пользоваться выражениями (13)–(16) или проводить численные расчеты с использованием пакетов прикладных программ.

5. Об определении кинетических параметров

Кинетические параметры для линейного закона окисления (1), приведенные в [2, 3], определены для небольших образцов плутония. Для более крупных образцов и для конкретной технологии их изготовления кинетические параметры могут отличаться от параметров из [2, 3] и их нужно определить отдельно. Семеновская постановка задачи об окислении плутония позволяет наметить подход по определению этих параметров. Перепишем уравнение (8), явно выделив потери тепла за счет излучения:

$$NA \exp\left(-\frac{E}{RT_f}\right) = \alpha_k (T_f - T_0) + \varepsilon \varepsilon_0 (T_f^4 - T_0^4) - \frac{\rho_{Pu} r_0 Q}{3}, \quad (17)$$

где $\varepsilon_0 = 5,67 \cdot 10^{-8}$ Вт/м²·К⁴ – коэффициент Стефана–Больцмана, ε – эффективная степень черноты системы «плутоний – окружающая среда»

Уравнение (17) в подкритической области теплового взрыва определяет неявную функциональную связь $T_f = f(T_0)$ между температурой фронта окисления T_f и температурой окружающей среды T_0 . При этом конвективный коэффициент теплоотдачи α_k можно принять постоянным. Построим график зависимости $T_f = f(T_0)$ в диапазоне температур от 290 до 360 °C с использованием данных из таблицы и со следующими значениями параметров: $\alpha_k = 10$ Вт/м²·К,

$\varepsilon = 0,9$. Результаты представлены на рис. 5 слева (сплошная линия). На этом же графике поставим некоторое количество точек, нормально распределенных относительно полученной кривой $T_f = f(T_0)$ со среднеквадратичным отклонением 10°C . Пусть эти точки гипотетически получены из экспериментов, где сферические образцы из плутония с начальной температурой T_0 помещались в воздух с той же температурой. Если в центр такого образца поместить термопреобразователь, то он покажет некоторую температуру $T_{Pu} \approx T_f > T_0$. В какой-то момент времени эта температура станет постоянной, когда установится равновесие между теплоприходом и теплоотводом. Теперь эти «экспериментальные» точки можно обработать по методу наименьших квадратов при помощи неявно определенной по (8) кривой $T_f = f(T_0)$. Результаты такой обработки представлены на рис. 5 справа. Видно, что кинетические параметры изменились, но сами две кривые незначительно отличаются друг от друга при температурах окружающей среды от 295 до 355°C , т. е. там, где были поставлены гипотетические точки.

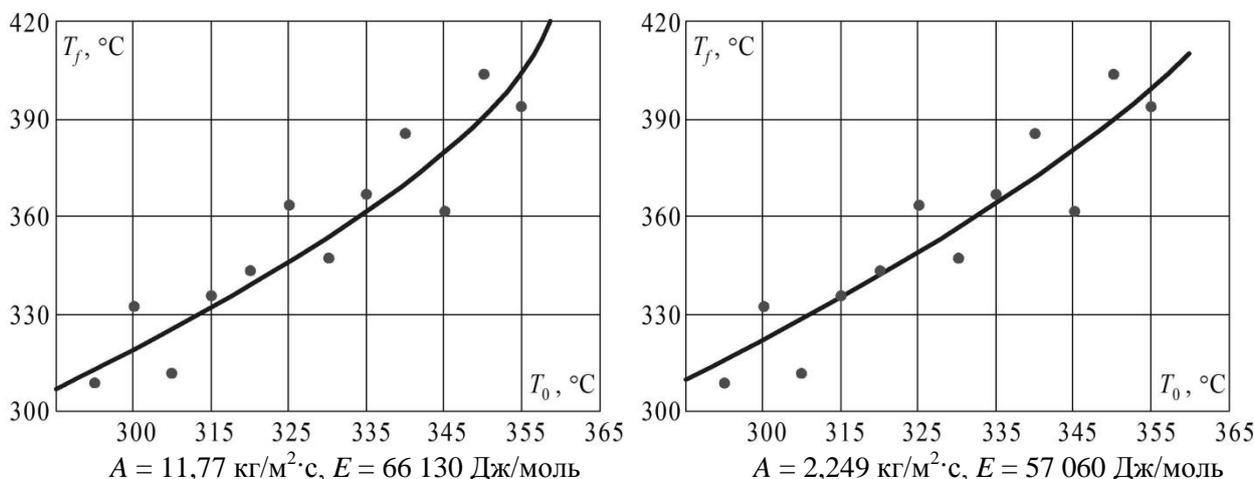


Рис. 5. Иллюстрация определения кинетических параметров в подкритической области теплового взрыва с использованием кривой $T_f = f(T_0)$, определяемой из (16)

Аналогичным образом можно воспользоваться выражением для периода индукции (11), также полученной из нестационарной теории теплового взрыва в Семеновской постановке. Только в данном случае для определения кинетических параметров необходимо провести эксперименты по воспламенению образцов плутония, т. е. нужна экспериментальная зависимость времени до воспламенения от температуры окружающей среды. Способы определения кинетических параметров с использованием выражений для периода индукции представлены, например, в [6, 9, 10].

Таким образом, используя выводы из теории теплового взрыва в Семеновской постановке [6], можно решить обратную кинетическую задачу. При таком подходе необходимо использовать кинетические параметры из [2] как начальные данные, а затем в ходе оптимизации по экспериментальным данным с использованием выражений (11) или (17) эти параметры необходимо уточнить.

Заключение

В настоящей работе показано, что для решения задач окисления и воспламенения макроскопических образцов из плутония с характерными размерами до 2 см можно воспользоваться выводами стационарной и нестационарной теорий теплового взрыва, сформулированных в Семеновской постановке для $Bi \ll 1$. Расчеты по определению критических условий возникновения теплового взрыва с кинетическими параметрами, взятыми из [2, 3], удовлетворительно соответствуют экспериментальным данным [2]. Предложена модель, позволяющая определять времена до воспламенения и динамику уменьшения размера образца в ходе окисления. Показано, что для определения критических температур окружающей среды учет уменьшения размера образца в ходе прогрева образца за счет осыпания оксидного слоя не обязателен. Предложен способ определения кинетических параметров из простых экспериментов по определению стационарной

температуры внутри образца плутония в подкритической области теплового взрыва и из экспериментов по определению зависимости времени до воспламенения от температуры окружающей среды.

Литература

1. Пахомов, В.С. Коррозия металлов и сплавов: справочник в двух книгах. Книга 1 / В.С. Пахомов. – М.: Наука и технологии, 2013. – 448 с.
2. Плутоний: справочник. Т. 2 / под ред. Н.Т. Чеботарева. – 1973. – 455 с.
3. Плутоний. Фундаментальные проблемы / под ред. Б.А. Надыкто, Л.Ф. Тимофеевой. – Саратов: РФЯЦ-ВНИИЭФ. – 2003. – Т. 1. – 304 с.
4. Плутоний. Сборник докладов иностранных ученых / под ред. О.А. Алексеева, В.И. Кутайцева, Ю.Н. Сокурского Н.Т. Чеботарева. – М.: Атомиздат, 1964. – 555 с.
5. Хайкин, Б.И. О воспламенении частиц металла / Б.И. Хайкин, В.Н. Bloshenko, А.Г. Мержанов // Физика горения и взрыва. – 1970. – Т. 6, № 4. – С. 474–488.
6. Рябинин, В.К. Математическая теория горения. Курс лекций / В.К. Рябинин. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2014. – 440 с.
7. Франк-Каменецкий, Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике / Д.А. Франк-Каменецкий. – М.: Наука, 1987. – 502 с.
8. Годес, О.М. «Адиабатический» тепловой взрыв / О.М. Годес // Теория горения и взрыва. Сборник научных трудов. – М.: Наука, 1981. – С. 195–202.
9. Вилунов, В.Н. Теория зажигания конденсированных веществ / В.Н. Вилунов. – Новосибирск: Наука, 1984. – 190 с.
10. Зуев, Ю.С. Определение кинетических параметров для прессованного тетранитропентаэритрита по результатам ОДТХ-экспериментов / Ю.С. Зуев, Н.И. Карманов // Вестник Концерна ВКО «Алмаз – Антей». – 2019. – Т. 29, № 2. – С. 57–63.

Поступила в редакцию 2 апреля 2025 г.

Сведения об авторах

Карманов Николай Иванович – сотрудник ФГУП «РФЯЦ – ВНИИТФ им. академ. Е.И. Забабахина», г. Снежинск, Российская Федерация.

Клиначева Наталия Леонидовна – кандидат физико-математических наук, доцент, доцент кафедры вычислительной механики, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Российская Федерация, e-mail: klinachevanl@susu.ru.

*Bulletin of the South Ural State University
Series "Mathematics. Mechanics. Physics"
2025, vol. 17, no. 2, pp. 50–59*

DOI: 10.14529/mmph250206

MATHEMATICAL MODELING OF OXIDATION AND IGNITION PROCESSES OF UNALLOYED PLUTONIUM

N.I. Karmanov¹, N.L. Klinacheva²

¹ *All-Russian Research Institute of Technical Physics, Snezhinsk, Russian Federation*

² *South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation*

E-mail: klinachevanl@susu.ru

Abstract. The article discusses the problem of oxidation and ignition of plutonium at various temperatures. It is shown that to determine the critical conditions for the ignition of plutonium samples with a characteristic size of up to 2 cm at the stage of the steady-state thickness of the oxide layer, it is sufficient to use the outcomes of the thermal explosion theory formulated by N.N. Semenov. Calculations of the critical ambient temperature above which plutonium ignites are in satisfactory agreement with the experimental results. A model of the oxidation of a spherical plutonium sample in the form of a system of ordinary differential equations is formulated and substantiated. Using this model, it is possible to determine the time before ignition and the amount of oxidized plutonium at any given moment. The

model's operability was tested in an experiment on dynamic heating of a plutonium sample before ignition. As a result, a satisfactory correspondence of the calculated temperature value at the time of ignition to the experimentally recorded value was obtained. Based on the conclusions of the thermal explosion theory, an approach to the determination of the kinetic parameters for the reaction rate of plutonium oxidation is proposed.

Keywords: Ignition; oxidation; plutonium; kinetic parameters; thermal explosion; induction period.

References

1. Pahomov V.S. *Korroziya metallov i splavov: spravochnik v dvuh knigah. Kniga 1* (Corrosion of metals and alloys: a handbook in two books. Book 1). Moscow: Nauka i tekhnologii Publ., 2013, 448 p. (in Russ.).
2. Wick O.J. (Ed.) *Plutoniya Spravochnik. T. 2* (Plutonium Handbook: A Guide to the Technology, Vol. 2), 1967, 428 p.
3. Nadykto B.A., Timofeev L.F. *Plutoniya. Fundamental'nye problemy* (Plutonium. Fundamental Problems). Sarov, RFYaTs-VNIIEF Publ., 2003, Vol. 1, 304 p. (in Russ.).
4. *Plutoniya. Sbornik dokladov inostrannykh uchennykh* (Plutonium. Collection of Reports by Foreign Scientists). Moscow, Atomizdat Publ., 1964, 555 p. (in Russ.).
5. Hajkin B.I., Bloschenko V.N., Merzhanov A.G. On the Ignition of Metal Particles. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 1970, Vol. 6, no. 4, pp. 412–422. DOI: 10.1007/bf00742774.
6. Ryabinin V.K. *Matematicheskaya teoriya goreniya. Kurs lektsiy* (Mathematical theory of gorenje. A course of lectures). Chelybinsk: Publishing Center of SUSU, 2014, 440 p. (in Russ.)
7. Frank-Kamenetskiy D.A. Diffuziya i teploperedacha v khimicheskoy kinetike (Diffusion and heat transfer in chemical kinetics). Moscow, Nauka Publ., 1987, 502 p. (in Russ.).
8. Todes O.M. “Adiabaticeskii” teplovoy vzryv (Adiabatic Thermal Explosion). *Teoriya goreniya i vzryva. Sbornik nauchnykh trudov*. Moscow, Nauka Publ., 1981, pp. 195–202. (in Russ.).
9. Vilyunov V.N. *Teoriya zazhiganiya kondensirovannykh veshchestv* (Theory of Ignition of Condensed Substances). Novosibirsk, Nauka Publ., 1984, 190 p. (in Russ.).
10. Zuev Yu.S. Opredelenie kineticheskikh parametrov dlya pressovannogo tetranitropentaeritrita po rezul'tatam ODTX-eksperimentov (Determination of Kinetic Parameters for Pressed Tetranitropentaerythritol based on the Results of ODTX Experiments). *Vestnik Kontserna VKO «Almaz – Antey»*, 2019, Vol. 29, no. 2, pp. 57–63. (in Russ.).

Received April 2, 2025

Information about the authors

Karmanov Nikolay Ivanovich is Employee, All-Russian Scientific Research Institute of Technical Physics, Snezhinsk, Russian Federation.

Klinacheva Nataliya Leonidovna is Cand. Sc. (Physics and Mathematics), Associate Professor, Department of Computational Mechanics, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, e-mail: klinachevanl@susu.ru.