

УДК 535.343.4, 543.421/422

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СПЕКТРОСКОПИИ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ ТЕРАГЕРЦЕВОГО ЧАСТОТНОГО ДИАПАЗОНА

В. Л. Вакс^{1,2}, Е. Г. Домрачева^{1,2}, Г. А. Соегова¹, А. А. Яблоков^{1,2},
И. А. Лукьяненко³, Ю. В. Шейков³

¹Нижегородский государственный университет им. Н.И.Лобачевского

²Институт физики микроструктур РАН

³ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», Институт физики взрыва

Статья поступила в редакцию 15 января 2016 г., после доработки – 8 февраля 2016 г.

Аннотация. В настоящее время актуальной проблемой является исследование кинетики химических реакций для решения задач физики взрыва, определения параметров роста hi-tech структур и др. Кинетика процессов термического разложения энергетических материалов (на примере нитрата аммония) и детектирование продуктов разложения, как при комнатной температуре, так и при их нагреве в линейном и изотермическом режимах, а также исследование стадийности процессов разложения были изучены с использованием метода терагерцевой спектроскопии высокого разрешения. Зарегистрированы линии поглощения аммиака, закиси азота, азотной кислоты. Определены время и температура выхода каждого из продуктов разложения, а также порядок реакции. Показана перспективность применения метода терагерцевой спектроскопии высокого разрешения для исследования кинетики термического разложения энергетических материалов, определения стадийности процесса и построения достоверных кинетических моделей.

Ключевые слова: терагерцовый диапазон частот, нестационарная спектроскопия высокого разрешения, энергетические материалы, кинетика термического разложения, нитрат аммония.

Abstract. Nowadays studying the kinetics of chemical reactions is very important for solving problems of detonation physics, growth of hi-tech structures, etc. With using the high precise THz spectroscopy the kinetics of thermal decomposing the high energy materials (by the example of ammonium nitrate) and detecting the decomposition products both at room temperature and at heating in linear and isothermic modes as well as staging of decomposition processes have been studied. The absorption lines of ammonium, nitrous oxide and nitric acid have been registered. The yield time and yield temperature of the decomposition products as well as the number of reaction have been determined. The prospective of using the high precise THz spectroscopy for studying the kinetics of thermal decomposing the high energy substances, determining the process staging and developing the reliable kinetic models has been shown.

Key words: terahertz frequency range, high precise non-stationary spectroscopy, high energy substances, kinetics of thermal decomposition, ammonium nitrate.

Введение

Исследование кинетики термического разложения энергетических материалов (ЭМ) является одним из важнейших направлений химии и физики, поскольку именно кинетические модели, получаемые из экспериментов по термическому разложению, позволяют прогнозировать поведение таких материалов при длительном хранении и в аварийных условиях. Процессы разложения типичных энергоёмких материалов сложны и зачастую, несмотря на долгую историю их изучения, не имеют подробного теоретического описания. Осложняет проблему прогнозирования стабильности энергоёмких материалов и то, что применяющиеся в России и за рубежом феноменологические и формально-кинетические модели строятся на основе экспериментальных данных, полученных при высокотемпературном разложении, и далеко не всегда могут быть корректно экстраполированы на рабочие температуры жизненного цикла материала. По этой причине целью работы была разработка высокочувствительных и высокоселективных методов

непрерывного анализа газообразных (в том числе короткоживущих) продуктов разложения энергоёмких веществ в широком интервале температур.

1. Методы исследования кинетики термического разложения энергетических материалов

На данный момент наиболее обширные сведения о кинетике термического разложения взрывчатых веществ получены при помощи таких методов как манометрический анализ (МА, manometry, EG, evolved gas), термогравиметрия (ТГ, TGA, termogravimetric analysis) и дифференциально-сканирующая калориметрия (ДСК, DSC, differential scanning calorimetry) [1-3]. Такие методы позволяют получать сведения либо об общем количестве прореагировавшего или выделившегося вещества, либо о тепловых эффектах протекающих процессов, вследствие чего получаемые сведения далеко не всегда удаётся достоверно соотнести с реальными химическими процессами, протекающими в материале. Данной теме посвящены монографии и обзоры [4, 5]. Изложенные в этих источниках данные описывают разложение наиболее распространённых взрывчатых веществ при температурах, превышающих температуры их плавления или близких к ним (более 100-200°C). Однако отчётливо наблюдаемая зависимость эффективной энергии активации этих процессов от температуры и глубины разложения явно указывает на смену лимитирующих стадий в зависимости от условий и, следовательно, на некорректность прямой экстраполяции этих кинетических моделей в низкотемпературную область. Для распространения формально-кинетических моделей, получаемых из этих данных, на более низкие температуры требуется изучение и учёт стадийности протекающих процессов. Данная задача упомянутыми методами однозначно решена быть не может, так как сущность этих методов сводится к получению физических характеристик процесса (суммарное давление продуктов реакции – EG, масса твёрдого остатка – TGA, тепловые потоки – DSC), связь которых с конкретными стадиями и элементарными реакциями разными исследователями может трактоваться по-разному [6]. Помимо этого, с понижением температуры

эксперимента погрешность данных, получаемых при помощи упомянутых методов, значительно растёт.

Чрезвычайно перспективным направлением развития экспериментальной техники стало совмещение методов, описанных выше, с ИК- и масс-спектрометрией [7]. В настоящее время серийно выпускаются приборы, в которых синхронно с ТГА- и ДСК-анализом пробы вещества производится получение ИК-спектра газообразных продуктов его разложения. Такое исполнение эксперимента позволяет соотносить физические явления, наблюдаемые в пробе, с конкретным продуктом, линии которого появляются в спектре газовой фазы, тем самым подтверждая или опровергая превалирование того или иного процесса при интересующей температуре. Кроме того, совмещение нескольких методов анализа в одном эксперименте повышает достоверность и экспрессность подобных исследований [2]. Серьёзным ограничением для подобных методик является то, что селективность ИК-Фурье-спектроскопии оказалась недостаточной для эффективного разрешения короткоживущих компонентов в сложных газовых смесях. Также проведённые исследования показывают, что чувствительность ИК-Фурье-спектроскопии позволяет изучать распад ВВ лишь при глубинах разложения от ~10%, что вновь поднимает вопрос о достоверности экстраполяции получаемых кинетических моделей на условия, близкие к условиям, например, хранения.

В последние годы наблюдается интенсивное развитие и совершенствование средств спектроскопии в терагерцевом и субтерагерцевом диапазонах частот. Для диапазона 0.1-15 ТГц разрабатываются методы спектроскопии, визуализации и детектирования, способные найти широкое применение в области обеспечения безопасности [8]. Особый интерес для аналитической химии представляет субтерагерцевый (субмиллиметровый) диапазон, содержащий линии вращательных и колебательных переходов многих органических и неорганических молекул. В отличие от ИК-спектроскопии, спектроскопия в субмиллиметровом диапазоне обладает крайне высокой селективностью (относительная ширина спектральных линий составляет менее

1 МГц), при этом интенсивность регистрируемых линий для большинства небольших молекул значительно превышает интенсивности линий в микроволновом диапазоне, что обеспечивает предельно высокую чувствительность данного метода. За счёт этого субмиллиметровая спектроскопия успешно справляется с задачами определения чрезвычайно малых количеств веществ, в том числе примесей в высокочистых веществах [9]. На данный момент в открытых источниках не удаётся найти работы по применению совмещённого ТГА-ДСК-ИК-анализа к исследованию кинетики разложения взрывчатых веществ, что указывает на важность разработки этой темы. Использование же терагерцевого и субтерагерцевого излучения в исследованиях кинетики термодеструкции не упоминается в литературе даже применительно к другим, органическим и неорганическим, веществам.

Разработанные в ИФМ РАН методы ТГц спектроскопии высокого разрешения и спектрометры на их основе, позволяют не только детектировать продукты термического разложения взрывчатых веществ в режиме реального времени [10], но и отслеживать динамику содержания веществ в газовой смеси, что актуально для кинетических исследований [11].

2. Исследование кинетики термического разложения нитрата аммония

Для исследования кинетики термического разложения ЭМ был разработан реакционный объем спектрометра ТГц диапазона частот, обеспечивающий задаваемый и контролируемый нагрев аналитической ячейки и системы напуска в интервале температур от 20 °С до 300 °С как при постоянной температуре, так и при линейном нагреве.

Реакционный объем состоит из системы напуска исследуемого вещества, аналитической ячейки, системы нагрева и датчиков температуры. Система напуска представляет собой кварцевую колбу, которая через притертый шлиф соединяется с патрубком аналитической ячейки. Аналитическая ячейка — это кварцевая труба диаметром 50 мм с двумя патрубками, один из которых предназначен для подсоединения системы напуска, а другой — для

подсоединения системы вакуумирования. Откачка реакционного объема до рабочего давления 0.001 мбар осуществляется с использованием откачной станции Pfeiffer Hi-Cube Eco через систему вакуумных соединений (рис. 1).



Рис. 1. Экспериментальная установка для исследования кинетики термического разложения ЭМ.

Исследуемое вещество помещается на дно колбы. При нагревании вещество в колбе испаряется и разлагается, и наша задача заключается в определении состава получившейся газовой смеси. Во избежание осаждения горячих продуктов разложения на холодных стенках измерительного объема необходимо прогревать весь тракт: колбу, соединение колбы с ячейкой и ячейку; а также использовать минимум разборных соединений, которые можно прогревать до необходимой температуры. В прогреваемой части системы имеется единственное притертое соединение колбы и ячейки. Чтобы пары исходного вещества и продукты его разложения не оседали на шлангах и турбине насоса (после ячейки), на выходе второго патрубка ячейки стоит фильтр. Колба и ячейка имеют отдельные подогреватели и завернуты в теплозащиту (базальтовый мат и стеклоткань сверху), чтобы была возможность

прогреть всю систему при минимальной мощности и во избежание нагревания находящихся рядом блоков спектрометра и рупоров. Подогреватели представляют собой обмотки высокоомного провода вокруг ячейки и колбы. Для контроля температуры использованы пять прецизионных датчиков температуры Pt 100. Три из них крепятся на аналитическую ячейку (у торцов и посередине), один — на притёртое соединение системы напуска и аналитической ячейки, один — на колбу с веществом. Сигналы с датчиков поступают через интерфейс USB в компьютер, после обработки специально написанной программой результаты выводятся на экран монитора в режиме реального времени (рис. 2), что позволяет отслеживать изменение температуры при нагреве реакционного объема.

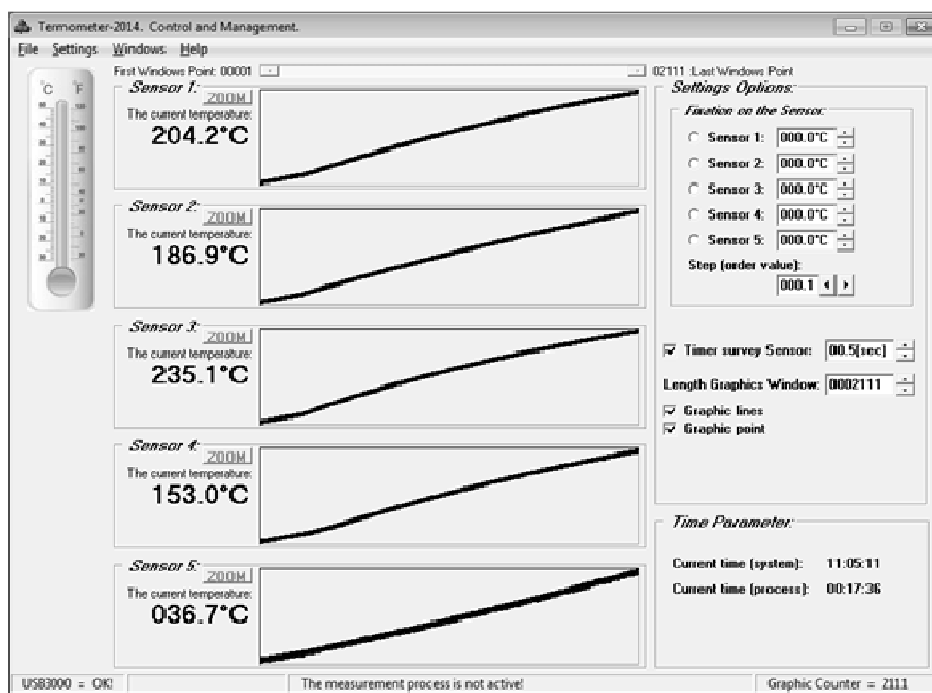


Рис. 2. Скриншот программы для управления и контроля нагрева реакционного и измерительного объёмов (по горизонтальной оси отложено время, по вертикальной — температура; указаны значения в конечных точках)

Были проведены исследования кинетики термического разложения ЭМ на примере нитрата аммония. Проводились измерения динамики линий поглощения NH_3 , HNO_3 и N_2O (рис. 3-5).

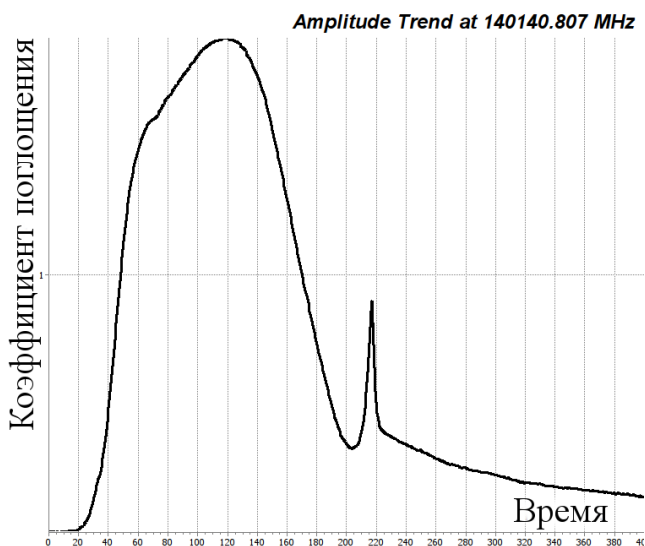


Рис. 3. Запись зависимости интенсивности линии поглощения NH_3 от времени (оси — в условных единицах)

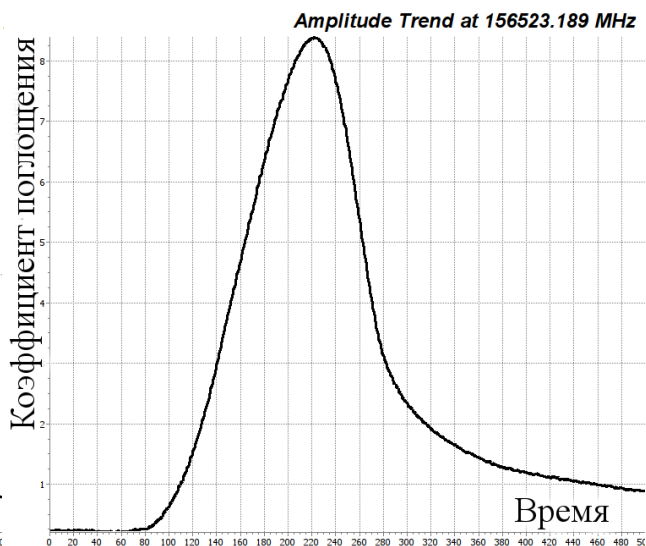


Рис. 4. Запись зависимости интенсивности линии поглощения HNO_3 от времени (оси — в условных единицах)

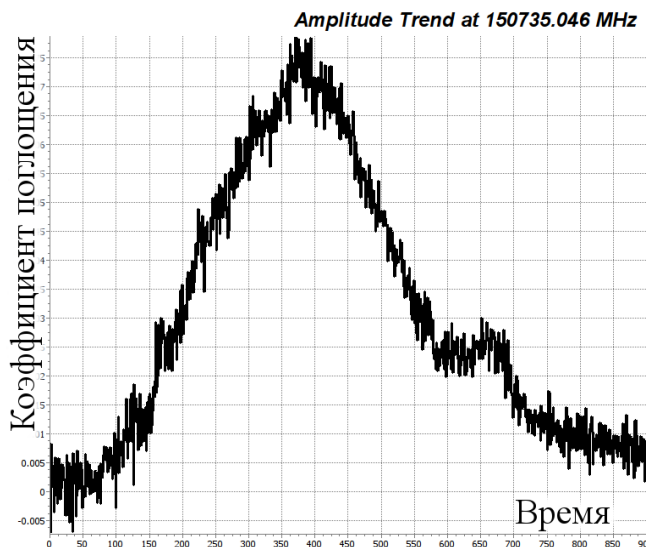


Рис. 5. Запись зависимости интенсивности линии поглощения N_2O от времени (оси — в условных единицах)

С использованием уравнения Аррениуса

$$v = k_0 \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right) c^\alpha,$$

где E_0 — энергия активации реакции; k_0 — константа скорости реакции; α —

коэффициент, называемый порядком реакции по данному веществу; k — постоянная Больцмана, описывающего скорость реакции, были рассчитаны порядки протекающих в ходе термоллиза нитрата аммония реакций, составившие 2.2 для NH_3 , 1.9 для HNO_3 , 1.8 для N_2O . Были также проведены измерения зависимости интенсивностей линий поглощения при постепенном росте температуры (рис. 6). Из них можно определить температуру начала реакции. Так, например, для HNO_3 она оказалась около 130°C .

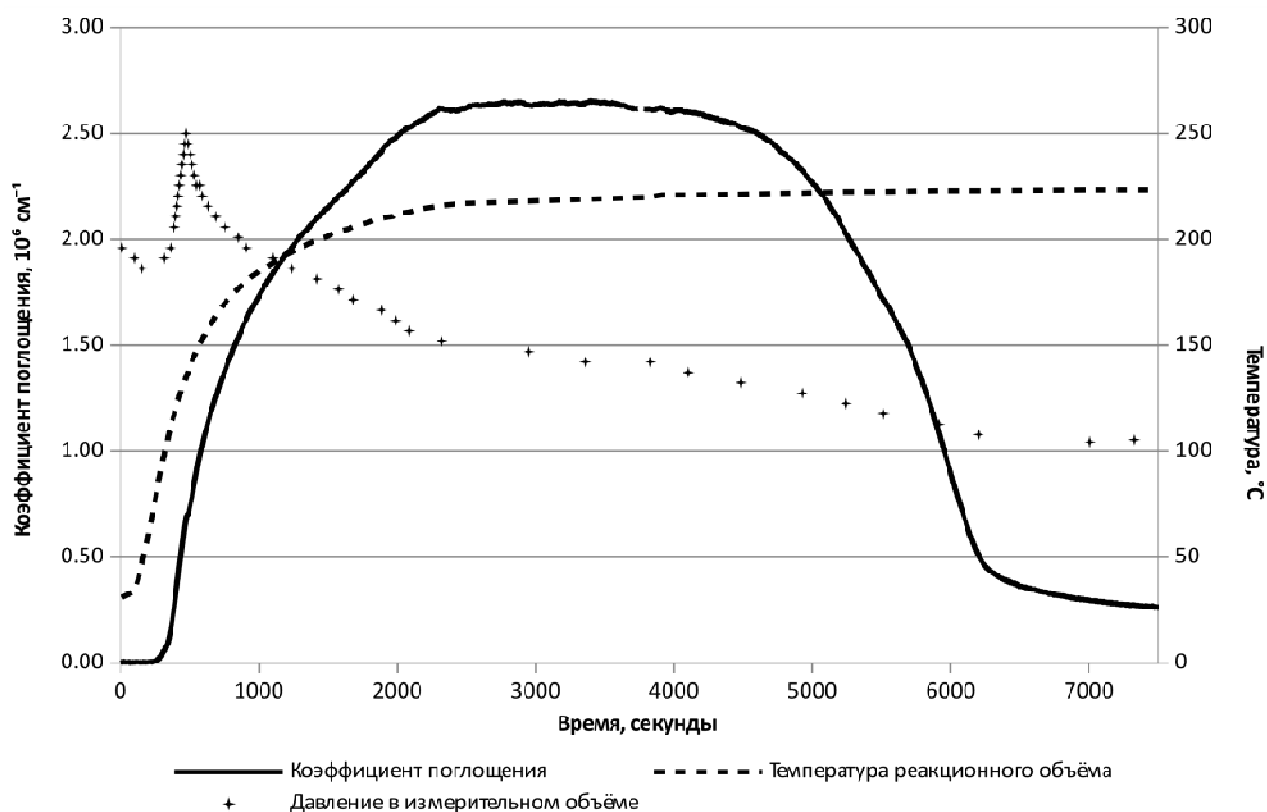


Рис. 6. Зависимость интенсивности линий поглощения продуктов реакций от температуры

Заключение

Таким образом, применение терагерцевой спектроскопии высокого разрешения позволяет значительно повысить селективность, чувствительность, достоверность и экспрессность анализа газообразных продуктов разложения ЭМ с целью построения более качественных и достоверных кинетических

моделей этих процессов.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ (грант № 14.607.21.0100).

Литература

1. S. Loebbecke, M. Kaiser, G. A. Chiganova, *Energetic Materials* / ed. Teipel U. - Wiley, Weinheim, 2005, p. 367.
2. А. Н. Таланова, Н. А. Мирошниченко, О. М. Балякина и др. Комплексный дифференциально-термический, термогравиметрический, инфракрасный спектрометрический анализ для исследования совместимости ВВ с конструкционными материалами. Материалы XV Харитоновских чтений, Саров, 2013.
3. J. S. Lee, C. K.Hsu, C. L. Chang, A study on the thermal decomposition behaviors of PETN, RDX, HNS and HMX // *Thermoch. Acta*, 392-393, p. 173, 2002.
4. Г.Б.Манелис, Г.Н.Назин, Ю.И.Рубцов, В.А.Струнин. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов, М.: «Наука», 1995г.
5. T. B. Brill, P. E. Congwer, G. K. Williams. Thermal Decomposition of Energetic Materials. 66. Kinetic Compensation Effects in HMX, RDX, and NTO // *J. Phys. Chem.*, v. 98, p. 12242, 1994.
6. Ю.Шу, Б.Л.Корсунский, Г.М.Назин. Механизм термического разложения вторичных нитраминов // *Успехи химии*, т. 73, вып. 3, с. 320, 2004.
7. K.A.Akinade, R.M.Campbell, D.A.C.Compton. The use of a simultaneous TGA/DSC/FT-IR system as a problem-solving tool // *J. Mater. Sci.*, v. 29, p. 3802, 1994.
8. B. Zhu, Y. Chen, K. Deng et al. Terahertz Science and Technology and Applications // *PIERS Proc.*, Beijing, p. 1166, 2009.
9. Г.Г.Девярых, П.Г.Сенников, Спектроскопическое определение и изучение молекулярного состояния примеси воды в высокочистых летучих неорганических веществах // *Успехи химии*, т. 64, вып. 9, с. 872, 1995.

10. V.Vaks, E.Domracheva, E.Sobakinskaya, M.Chernyaeva, Sub-THz Spectroscopy for Security Related Gas Detection, Chapter 24 in book: *Terahertz and Mid Infrared Radiation: Detection of Explosives and CBRN (Using Terahertz)* / eds. M.F. Pereira and O. Shulika, NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics, Springer Science+Business Media Dordrecht 2014, 196p.
11. Yablokov A.A., Anfertev V.A., Revin L.S. et al. Two-Frequency THz Spectroscopy for Analytical and Dynamical Research // *IEEE Transaction on Terahertz Science and Technology*, vol. 5 (5), p. 845 - 851, 2015.