

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕРАГЕРЦЕВОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕХАНИЗМОВ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

И.А. Лукьяненко¹, Ю.В. Шейков¹, В.Л. Вакс², Е.Г. Домрачева², А.А. Яблоков², С.А. Вахмистров¹, А.Л. Михайлов¹

¹ИФВ ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», Саров, Россия

²ИФМ РАН, Нижний Новгород, Россия

Введение

Исследование кинетики термоллиза энергоёмких материалов является чрезвычайно важной задачей, без решения которой практически невозможно прогнозирование поведения этих материалов при длительном хранении и в нештатных ситуациях.

В настоящее время изучение кинетики термического разложения взрывчатых веществ осуществляется, в основном, с помощью таких методов как манометрия, термогравиметрия (ТГА) и дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Все эти методы хорошо зарекомендовали себя при решении исследовательских и прикладных задач на различных этапах жизненного цикла ВВ: они реализованы в различных методиках, их применение регламентируется нормативной документацией. Они предоставляют достаточно точную информацию о кинетических откликах, получаемых при разложении ВВ (давление газообразных продуктов, изменение массы вещества, тепловые потоки), но при этом имеют два существенных ограничения.

Первым является то, что получаемая информация отражает интегральные характеристики процессов, которые не соотнесены с конкретными стадиями химических реакций. Без анализа продуктов реакций остаются скрытыми их механизмы. Вторым ограничивающим фактором на данный момент является чувствительность указанных методов. С их помощью возможна регистрация процессов, происходящих в ВВ при температурах, далеких от реальных температур хранения и эксплуатации. Это влечёт за собой необходимость прибегать к экстраполяции, что снижает достоверность кинетических моделей и, как следствие, результатов оценок прогнозируемых сроков хранения и эксплуатации.

Чтобы обойти эти ограничения, важно найти метод, который бы позволял в реальном времени, с высокой чувствительностью и с высокой селективностью проводить анализ газообразных продуктов, образующихся при разложении ВВ.

Одним из возможных решений этой задачи является совмещение методов ТГА-ДСК со спектральным анализом – инфракрасной (ИК) или масс-спектрометрией (МС). Преимущества такого подхода очевидны: исследователь получает данные и об изменении массы ВВ, и о термохимических процессах, и о составе газообразных продуктов на каждой стадии. Это позволяет более или менее обоснованно предлагать механизмы химических процессов, происходящих при разложении.

В настоящее время существуют серийные приборы, реализующие, например, схему совмещённого анализа ТГА-ДСК-ИК-Фурье. Такая схема широко применяется в технологии полимеров, в фармацевтической промышленности. В ИФВ РФЯЦ-ВНИИЭФ этот метод также активно внедряется, на данный момент получен патент на способ оценки совместимости ВВ с конструкционными материалами с использованием этого метода [1]. Однако значительная ширина полос поглощения в ИК-спектрах может накладывать ограничения на селективность анализа, количественный анализ при этом также затрудняется.

Метод масс-спектрометрии также ограниченно пригоден к исследованию продуктов разложения ВВ: несмотря на беспрецедентно низкий предел обнаружения (для анализа бывает достаточно пикограмма вещества), нетривиальной задачей является расшифровка масс-спектров сложных смесей.

Таким образом, продолжается поиск новых методов анализа, способных дополнить возможности существующих.

1 Нестационарная спектрометрия в терагерцевом диапазоне при анализе продуктов разложения ВВ. Преимущества и аппаратная реализация

В последние десятилетия для целей химико-аналитических исследований ведётся активное освоение спектрометрии в терагерцевом диапазоне электромагнитного излучения. Терагерцевый диапазон в спектре электромагнитного излучения располагается между ИК-излучением и микроволнами, и соответствует частотам – 0,1–10 ТГц. В нём расположены спектральные линии вращательных и колебательных переходов молекул различной природы, а также переходов, связанных с межмолекулярными взаимодействиями. Для анализа газовой фазы продуктов разложения ВВ перспективно использование спектрометрии в низкочастотной области этого диапазона (так называемом субтерагерцевом диапазоне), содержащей узкие интенсивные линии, соответствующие вращательным переходам небольших молекул.

В институте физики микроструктур РАН (г. Н. Новгород) разработана схема нестационарной спектрометрии, которая позволяет вплотную приблизиться к пределу чувствительности и разрешающей способности в этом диапазоне [2]. В соответствии с предложенной схемой, монохроматическое излучение проходит через исследуемый разреженный газ, который поглощает часть излучения с формированием наведённой макроскопической поляризации. Фаза излучения периодически меняется на противоположную, при этом происходит перестройка наведённых диполей с образованием диполей новой геометрии. Этот процесс сопровождается переизлучением энергии на рабочей частоте, причём интенсивность переизлучения равна энергии, поглощённой этим же числом молекул.

При сотрудничестве ИФВ РЯЦ-ВНИИЭФ и ИФМ РАН разработан и изготовлен действующий макет спектрометра терагерцевого диапазона частот, работающий по такой схеме, предназначенный для исследования термического разложения ВВ.

В разработанном действующем макете спектрометра (схема представлена на рисунке 1) фазоманипулированное монохроматическое излучение создаётся при помощи генератора на основе лампы обратной волны, проходит через аналитический объём (кювету) и регистрируется детектором на основе квантовых сверхрешёток. К кювете присоединён реакционный объём (колба), в которую помещается исследуемый образец. Колба и кювета изготовлены из кварцевого стекла и соединяются с помощью шлифа. С помощью откачной станции в реакционном и аналитическом объёмах спектрометра поддерживается давление на уровне 0,1–0,5 Па. В процессе эксперимента они прогреваются до 350–400°C при помощи высокоомной обмотки, температура контролируется термоспротивлениями, расположенными на наружной поверхности стекла. Спектрометр управляется программным обеспечением на базе операционной системы Windows XP.

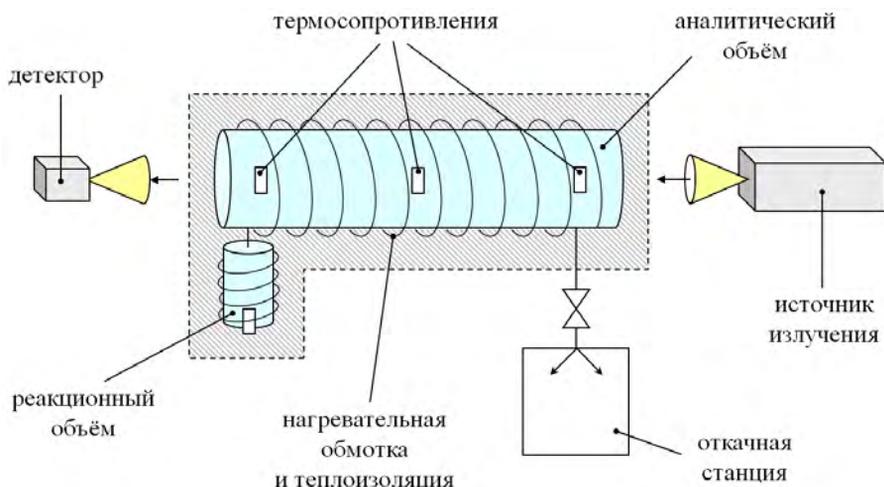


Рисунок 1. Принципиальная схема действующего макета спектрометра субтерагерцевого диапазона частот

Два основных режима работы спектрометра – это сканирование спектрального диапазона и регистрация сигнала на одной частоте с течением времени. Регистрация сигнала осуществляется параллельно с нагревом вещества, нагрев можно проводить в любом интересующем режиме: линейный нагрев, быстрый нагрев до постоянной температуры и др.

Первый режим предназначен для поиска неизвестных линий веществ и контроля формы известных линий. Во втором – регистрируется зависимость поглощения на выбранной спектральной линии от времени. Поскольку коэффициент поглощения пропорционален концентрации, это позволяет получать кинетические кривые, характеризующие процесс образования продукта, поглощающего излучение на выбранной частоте.

Несомненное преимущество метода субтерагерцевой спектроскопии – высокая селективность. Полуширина спектральных линий составляет, как правило, 0,5–1 МГц, рабочий диапазон прибора – 115–175 ГГц. Таким образом, спектрометр обеспечивает разрешающую способность, позволяющую независимо обнаруживать множество веществ в сложной смеси.

Значения пределов обнаружения, характеризующие чувствительность метода, можно предварительно оценить путём соотнесения литературных значений силы спектральных линий и расчетных концентраций веществ, при которых сигнал на этих линиях соответствует утроенному стандартному отклонению измеренного фонового сигнала. При объёме вакуумной системы 4 л оценка пределов обнаружения составляет от десятков пикограммов до десятков нанограммов (таблица 1). Следует отметить, что такой расчёт подразумевает ряд допущений, и в настоящее время проводятся исследования, направленные на уточнение соответствия аналитического сигнала концентрациям.

Таблица 1. Оцененные значения пределов обнаружения на некоторых линиях типичных продуктов разложения энергоёмких материалов

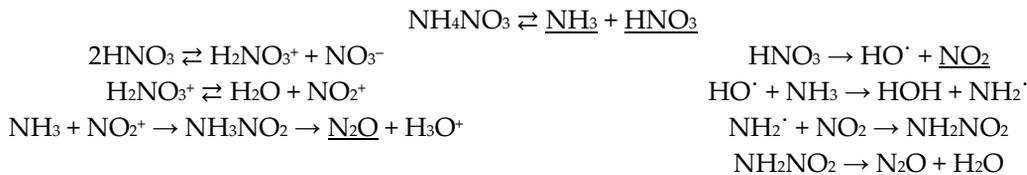
Соединение	Частота, МГц	Предел обнаружения, г	Соединение	Частота, МГц	Предел обнаружения, г
NH ₃	140141,81	8·10 ⁻¹⁰	NO ₂	161361,53	2·10 ⁻⁸
	153865,09	4·10 ⁻¹¹		167031,00	1·10 ⁻⁸
HNCO	131885,73	3·10 ⁻¹¹		167462,66	7·10 ⁻⁹
	144004,24	6·10 ⁻¹⁰		H ₂ CO	140839,50
156523,19	1·10 ⁻⁹	145602,95			1·10 ⁻¹¹
169076,44	8·10 ⁻¹⁰	150498,33			1·10 ⁻¹¹
N ₂ O	125613,67	6·10 ⁻¹⁰	(CH ₂) ₂ O	157163,95	2·10 ⁻¹¹
	150735,05	1·10 ⁻¹⁰		168880,20	6·10 ⁻¹¹
	150795,01	3·10 ⁻⁹		170317,06	3·10 ⁻¹¹
NO	150176,48	1·10 ⁻⁹	HCN	123107,48	1·10 ⁻⁸
	150198,76	6·10 ⁻⁹		133737,26	8·10 ⁻⁹
	150439,12	8·10 ⁻⁹		144797,28	1·10 ⁻⁸

2 Экспериментальные результаты

2.1 Методические эксперименты по исследованию разложения нитрата аммония

В качестве модельного энергетического вещества для методических экспериментов был выбран нитрат аммония.

Первичной при разложении нитрата аммония является обратимая реакция диссоциации, протекающая в конденсированной фазе. Дальнейшие процессы упрощённо описываются двумя схемами [3]:



При относительно низких температурах (до 200–250 °С) и в конденсированной фазе большее значение имеет ионный механизм, в газовой фазе при высоких температурах преобладают свободнорадикальные процессы. Соответственно, продукты, присутствие которых ожидается в экспериментах по разложению нитрата аммония, – это NH_3 , HNO_3 и оксиды азота (на схеме подчёркнуты).

Разложение нитрата аммония исследовали с использованием спектрометра, описанного в разделе 1, в двух режимах: линейный нагрев со скоростью $\sim 10^\circ\text{C}/\text{мин}$. и быстрый нагрев до температуры 167 °С (несколько ниже температуры плавления). Кювета заранее прогревалась до температуры 200 °С для предотвращения оседания пробы на холодной поверхности.

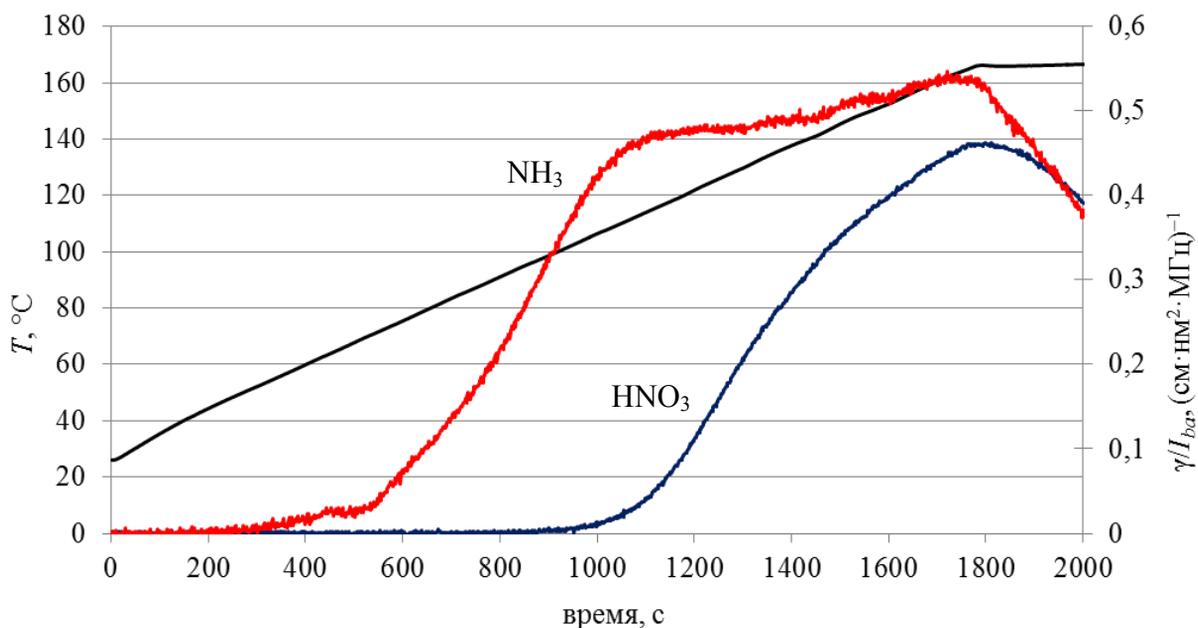


Рисунок 2. Зависимости аналитического сигнала от времени на спектральных линиях NH_3 (140141,81 МГц) и HNO_3 (156523,19 МГц) при разложении навесок нитрата аммония массой 5 мг в режиме линейного нагрева со скоростью $\sim 10^\circ\text{C}/\text{мин}$. Значения поглощения нормированы на литературные значения силы линий

На рисунке 2 представлены зависимости поглощения на линиях аммиака и азотной кислоты от времени, зарегистрированные при нагреве нитрата аммония массой 5 мг со скоростью $\sim 10^\circ\text{C}/\text{мин}$. до 167 °С. Наблюдается явное разделение появления NH_3 и HNO_3 во времени, причём аммиак появляется при более низких температурах. Аналитические сигналы продуктов монотонно увеличиваются с ростом температуры и снижаются после прекращения нагрева.

При навеске 10 мг (полученные данные изображены на рисунке 3) на кривых проявляются дополнительные пики (с максимумами при 115 °С для NH_3 и 125 °С для HNO_3), после них продолжается рост сигналов, также заканчивающийся при прекращении нагрева.

С учётом данных о температурной зависимости давления насыщенных паров нитрата аммония [4], наиболее обоснованной представляется следующая интерпретация полученных зависимостей.

Максимумы на кривых соответствуют полному испарению нитрата аммония с диссоциацией, при этом образующиеся аммиак и азотная кислота частично откачиваются из вакуумной системы

(снижающиеся ветви пиков на рисунке 3), а частично сорбируются на стенках колбы, имеющей меньшую температуру по сравнению с кюветой. Дальнейший рост сигналов обусловлен перераспределением продуктов в вакуумной системе спектрометра: из постепенно нагревающейся колбы продукты переходят в газовую фазу. Спад сигнала после прекращения роста температуры объясняется равномерной десорбцией и откачкой продуктов из вакуумной системы, части которой не меняют температуру.

Примечательно то, что концентрации вторичных продуктов разложения – оксидов азота N_2O и NO_2 – значительно ниже концентраций NH_3 и HNO_3 . На протяжении всего эксперимента их сигналы едва превышали фоновый сигнал. Это свидетельствует о том, что в данном приборе реализуется режим, близкий к высоковакуумному пиролизу, при котором протекают преимущественно первые стадии процессов, после чего молекулы взаимодействуют мало.

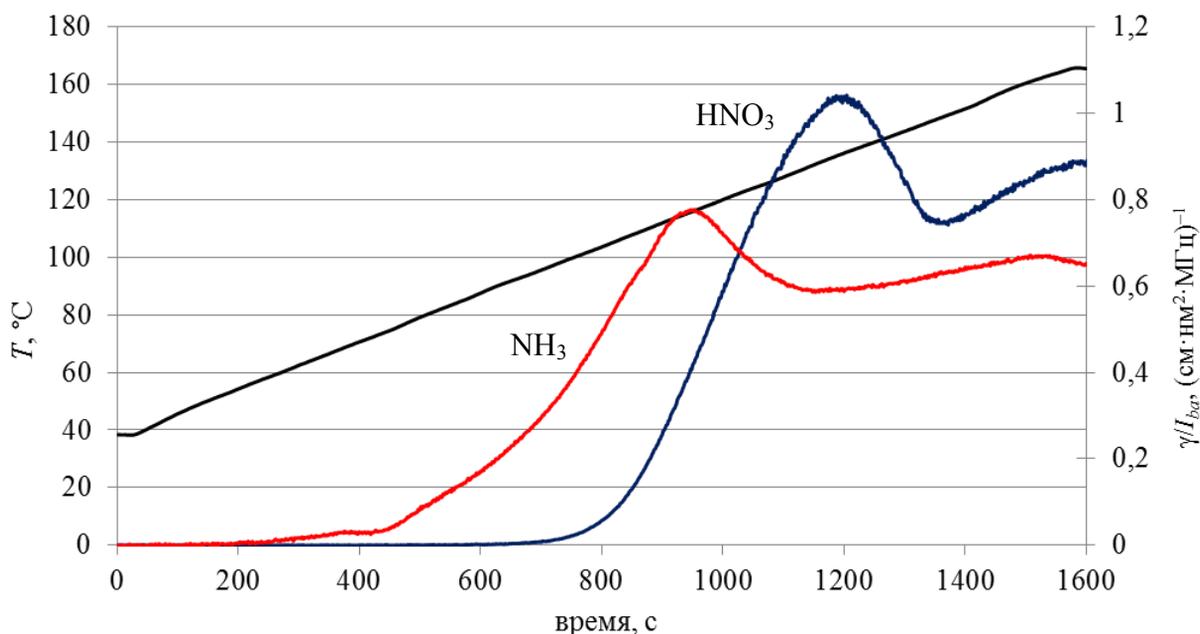


Рисунок 3. Зависимости аналитического сигнала от времени на спектральных линиях NH_3 (140141,81 МГц) и HNO_3 (156523,19 МГц) при разложении навесок нитрата аммония массой 10 мг в режиме линейного нагрева со скоростью $\sim 10^\circ C/\text{мин}$. Значения поглощения нормированы на литературные значения силы линий.

2.2 Эксперименты по исследованию разложения ВВ тэн

В экспериментах по разложению ВВ тэн удалось надёжно обнаружить линии следующих продуктов: формальдегид (H_2CO), монооксид углерода (CO), монооксид азота (NO), диоксид азота (NO_2), окись этилена ($(CH_2)_2O$), циановодород (HCN), изоциановая кислота ($HNCO$). Это хорошо согласуется с литературными данными [5] и с результатами, полученными в ИФВ ранее при помощи ИК-Фурье-спектроскопии.

Провели серию экспериментов по разложению ВВ тэн в условиях линейного нагрева, аналогично нитрату аммония. Регистрировали поглощение на линиях формальдегида, монооксида азота и диоксида азота, нагрев осуществляли со скоростью $10^\circ C/\text{мин}$, масса навески составляла 5 мг. Полученные графики изображены на рисунке 4.

В отличие от нитрата аммония, ВВ тэн способно к сублимации без заметного разложения (в особенности в условиях вакуума), и пики, наблюдающиеся на кривых, в основном соответствуют разложению испаряющегося ВВ в уже прогретой кювете. Первый пик в случае формальдегида и оксида азота (IV) имеет место при температурах от $\sim 70^\circ C$ (точка, после которой сигнал превышает значение утроенного стандартного отклонения сигнала в начальном участке) до $\sim 200^\circ C$. Второй пик

(от 200 °С) проявляется тогда, когда температура колбы выше, чем температура кюветы. Этот факт позволяет отнести его к процессам перераспределения продуктов и оставшихся паров пробы между колбой и кюветой.

Раннее снижение концентрации монооксида азота, сигнал которого начинает появляться при ~60 °С и снижаться при 100 °С, связано, по-видимому, с окислением его кислородом воздуха, постоянно находящимся в кювете.

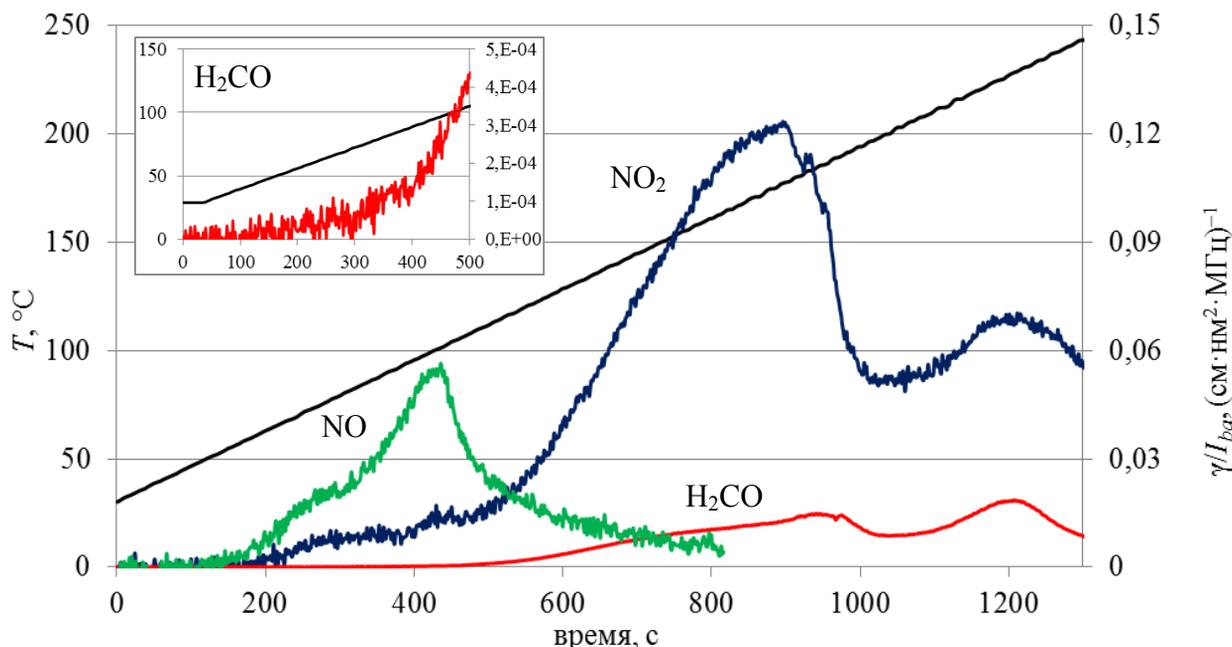


Рисунок 4. Зависимости аналитического сигнала от времени на спектральных линиях NO (150580,56 МГц), NO₂ (156264,65 МГц) и H₂CO (140839,50 МГц) при разложении навесок ВВ тэн массой 5 мг в режиме линейного нагрева со скоростью 10 °С/мин. Значения поглощения нормированы на литературные значения силы линий.

Выводы

Впервые для исследования механизмов разложения энергоёмких материалов применили метод нестационарной спектроскопии в субтерагерцевом частотном диапазоне.

С использованием действующего макета спектрометра, реализующего данный метод, провели исследование кинетики выхода основных продуктов разложения нитрата аммония и ВВ тэн. В частности:

- спектре газовой фазы продуктов разложения ВВ тэн обнаружены линии основных продуктов разложения: формальдегид, монооксид углерода, монооксид азота, диоксид азота, окись этилена, циановодород, изоциановая кислота;
- для процесса разложения нитрата аммония в режиме линейного нагрева получены кривые изменения аналитического сигнала во времени на спектральных линиях азотной кислоты, аммиака и оксида азота (I);
- получены аналогичные кривые для оксидов азота (II) и (IV) и формальдегида при разложении ВВ тэн в аналогичных условиях;

Результаты, полученные в экспериментах по разложению нитрата аммония и ВВ тэн, соотносятся с современными представлениями о механизмах этих процессов.

Таким образом, показана перспективность применения нестационарной спектроскопии высокого разрешения в субтерагерцевом частотном диапазоне для анализа газовой фазы продуктов разложения энергоёмких материалов с целью исследования кинетики их термолитиза.

Список литературы

1. Способ оценки совместимости взрывчатых веществ с конструкционными материалами и устройство для его реализации, С.Э. Гребенникова, О. М. Балякина, Н. А. Мирошниченко и др. Патент RU 2589708 от 09.06.2016.
2. Brailovsky, A.B. Millimeter range spectrometer with phase switching-novel method for reaching of the top sensitivity / A.B.Brailovsky, V.V.Khodos, V.L.Vaks // Int. J. Infrared and Millimeter Waves. – 1999. – Vol. 20, № 5. – P. 883-896.
3. Chaturvedi, S. Review on Thermal Decomposition of Ammonium Nitrate / S.Chaturvedi, P.N.Dave // J. Energ. Mater. – 2013. – Vol. 31, № 1. – P. 1-26
4. Vapor Pressure of Ammonium Nitrate / J.D. Brandner [et al.] // J. Chem. Eng. Data. – 1962. – Vol. 7, № 2. – P. 227-228
5. Chambers, D.M. Perspectives on Pentaerythrol Tetranitrate (PETN) Decomposition / D.M.Chambers, C.L.Brackett, O.D.Sparkman // Lawrence Livermore National Laboratory. – 2002. – UCRL-JC-148956. – 18 p.

РАСПРОСТРАНЕНИЕ ДЕТОНАЦИИ НА УГЛАХ ПОВОРОТА В КАНАЛАХ С МАЛЫМ СЕЧЕНИЕМ

Е.В. Халдеев, А.В. Бессонова, Д.А. Пронин, Ю.М. Сустаева, О.В. Шевлягин

РФЯЦ-ВНИИЭФ, Саров, Россия

Введение

В настоящее время в расчетных методиках РФЯЦ-ВНИИЭФ используется метод прямого численного моделирования работы каналов с поворотами, снаряженных взрывчатым веществом (ВВ) [1], который позволяет описать результаты модельных экспериментов по исследованию распространения и прерывания детонации в каналах, снаряженных ВВ, (как прямолинейных, так и с поворотами) с учетом кинетики детонации.

Исследования распространения детонации в области поворота канала, снаряженного ВВ, ведутся давно. Так, в работе [2] съемкой с помощью СФР было показано, что по каналу с поворотами под углом 90°, снаряженным ВВ на основе гексогена, детонация распространяется по пути, отличному от кратчайшего. На полученных кадрах съемки были замечены «темные зоны», которые были идентифицированы как участки с непрореагировавшим ВВ. В данной работе образование «темной зоны» связывается с тем, что давление детонационной волны (ДВ) на участок ВВ, находящийся за поворотом, относительно невелико, и, поэтому, детонация там возникает с некоторой задержкой. За время задержки детонации ВВ на внутренней части канала успевает разгрузиться и поэтому не реагирует – имеет место «темная зона».

Исследованию распространения детонации в каналах, снаряженных пластичным ВВ на основе тэна, посвящено немало работ [2], [3] и т.д. Тем не менее, до сих пор остается недостаточно исследованным процесс возникновения и размер области «темной зоны», образованной при распространении детонации в канале с поворотом, снаряженным пластичным ВВ на основе тэна. Связывается этот факт со сложностью и невысоким качеством регистрации «темных зон» в каналах, снаряженных пластичным ВВ на основе тэна с малым сечением (от 1,2×1 до 1,5×1,5 мм²) с помощью растровой съемки на СФР.

Для регистрации распространения ДВ на различных углах поворота в каналах, снаряженных пластичным ВВ на основе тэна, был использован электронно-оптический комплекс NANOGATE 2000, основой которого является высокоскоростная камера НАНОГЕЙТ 22 с частотой