

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ РАЗЛОЖЕНИЯ ТАТЬ ПРИ НАГРЕВАНИИ

Н.В. ГАРМАШЕВА, В.П. ФИЛИН, И.В. ЧЕМАГИНА, Н.П. ТАЙБИНОВ, В.Т. ТИМОФЕЕВ, Н.Ю. ФИЛИППОВА,
М.Б. КАЗАКОВА, И.А. БАТАЛОВА, Ю.А. ШАХТОРИН, Б.Г. ЛОБОЙКО

Российский федеральный ядерный центр —
Всероссийский НИИ технической физики им. акад. Е.И. Забабахина, Снежинск, Россия

Введение

Среди методов изучения термостойкости ВВ нашли широкое применение дифференциальный термический и термогравиметрический анализы (ДТА и ТГА).

При дифференциальном термическом анализе исследуемый образец ВВ массой ~5 мг нагревают вместе с эталонным образцом с заданной скоростью. В экспериментах регистрируют текущую температуру исследуемого образца и разницу температур образца и эталона. Метод позволяет определять диапазоны температур, при которых в исследуемом образце происходят процессы, связанные с поглощением или выделением энергии. В термогравиметрических экспериментах регистрируют изменение массы исследуемого образца при нагревании.

Типичные кривые ДТА и ТГА, наблюдаемые при исследовании ВВ приведены на рис. 1.

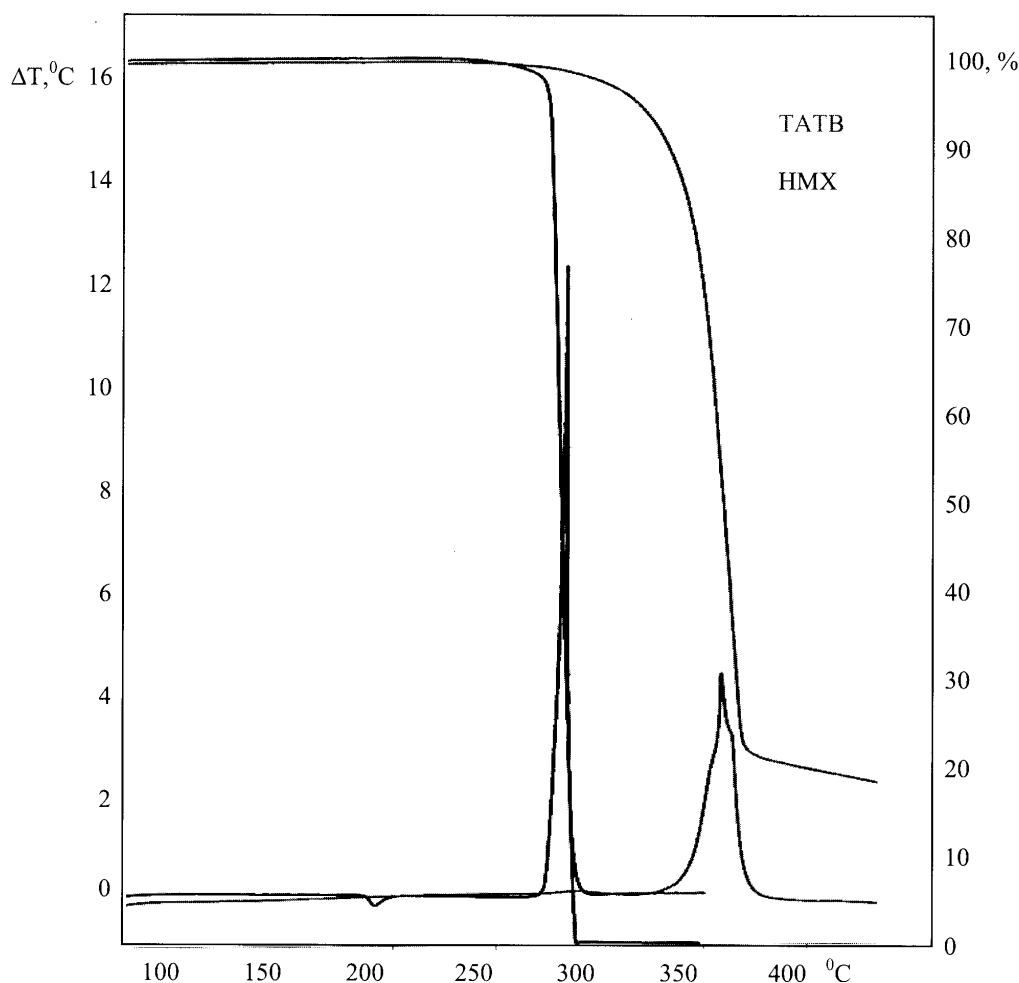


Рис. 1. Типичные кривые ДТА и ТГА (октоген и ТАТБ, 6⁰С/мин)

Для сравнительного анализа термостойкости различных ВВ мы используем следующие параметры, определяемые по кривым ТГА и ДТА:

- температуру начала разложения ($T_{Нр}, ^\circ\text{C}$) — температуру, при которой на кривой ТГА регистрируют 1% разложения ВВ (относительно исходной массы образца);
- температуру начала интенсивного разложения ВВ ($T_{Нир}, ^\circ\text{C}$), которую определяют по кривой ДТА как пересечение базисной линии с касательной, проведенной через точку перегиба восходящей ветви пика экзотермического разложения ВВ.

В табл. 1 приведены значения $T_{Нр}$ и $T_{Нир}$ для нескольких ВВ, полученные на приборах фирмы Perkin Elmer: термогравиметрическом анализаторе ТГА–7НТ и дифференциально–термическом анализаторе ДТА–7. В процессе исследования образцы ВВ нагревали от комнатной температуры до 350°C со скоростью $6^\circ\text{C}/\text{мин}$ в атмосфере аргона. Газообразные продукты разложения удалялись из камеры печи потоком аргона, что обеспечивало заданные условия динамического режима проведения экспериментов.

Таблица 1

Параметры термостойкости некоторых ВВ ($T_{Нр}$ и $T_{Нир}$) (6 град/мин)

	ВВ	$T_{Нр}, ^\circ\text{C}^1)$ (ТГА)	$T_{Нир}, ^\circ\text{C}^1)$ ДТА
1	Тротил	105	–
2	Тетрил	180	190
3	Гексоген	195	222
4	Октоген	265...275 ²⁾	275...280 ²⁾
5	БТФ	190	282
6	ТЭн	110	183
7	ТЭн (ВДТ)	153	183
8	ГНС	304	333
9	ТАТБ	283...293 ²⁾	346...356 ²⁾

Примечание: 1. Погрешность измерения: $T_{Нир}$ составляет $\pm 2^\circ\text{C}$, $T_{Нр} \sim \pm 5^\circ\text{C}$. 2. Результаты для разных образцов ВВ

На рис. 2 данные таблицы 1 представлены в виде гистограммы.

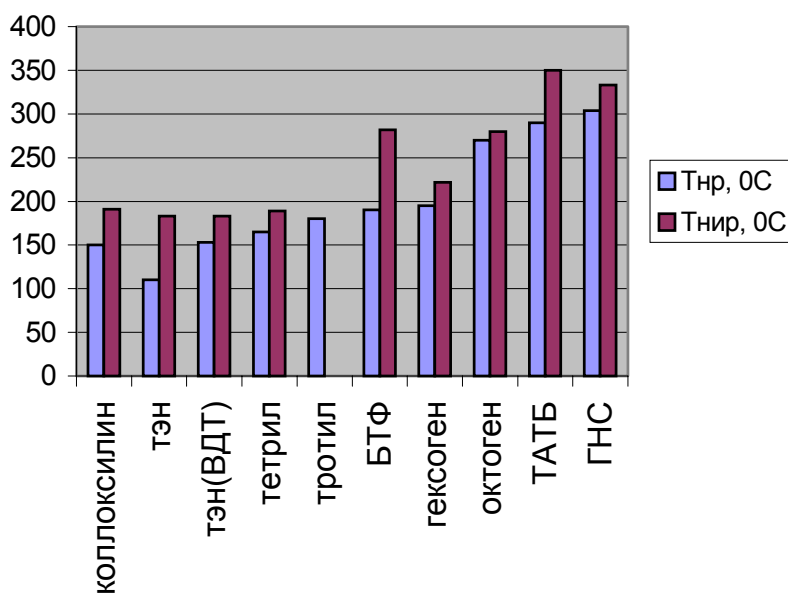


Рис. 2. Относительная термостойкость ВВ по данным ДТА и ТГА

В отличие от большинства ВВ, которые при нагревании ведут себя в соответствии с рис. 1, были обнаружены ВВ, поведение которых отличается от описанного выше. К таким ВВ, в первую очередь, относится 1,1–диамино–2,2–динитроэтилен (ДАДНЭ), для которого в работе [1] на кривых ДТА были обнаружены два экзотермических пика.

Наши эксперименты с ДАДНЭ подтвердили данные работы [1] (рис. 3). Кроме того, на кривых другого ВВ — БТФ была отмечена тонкая структура экзотермического пика, соответствующего взрывчатому разложению этого ВВ. Уменьшение скорости нагревания с 6 до 2 °С/мин привело к обнаружению двух пиков экзотермического разложения на кривых ДТА еще одного ВВ — ТАТБ.

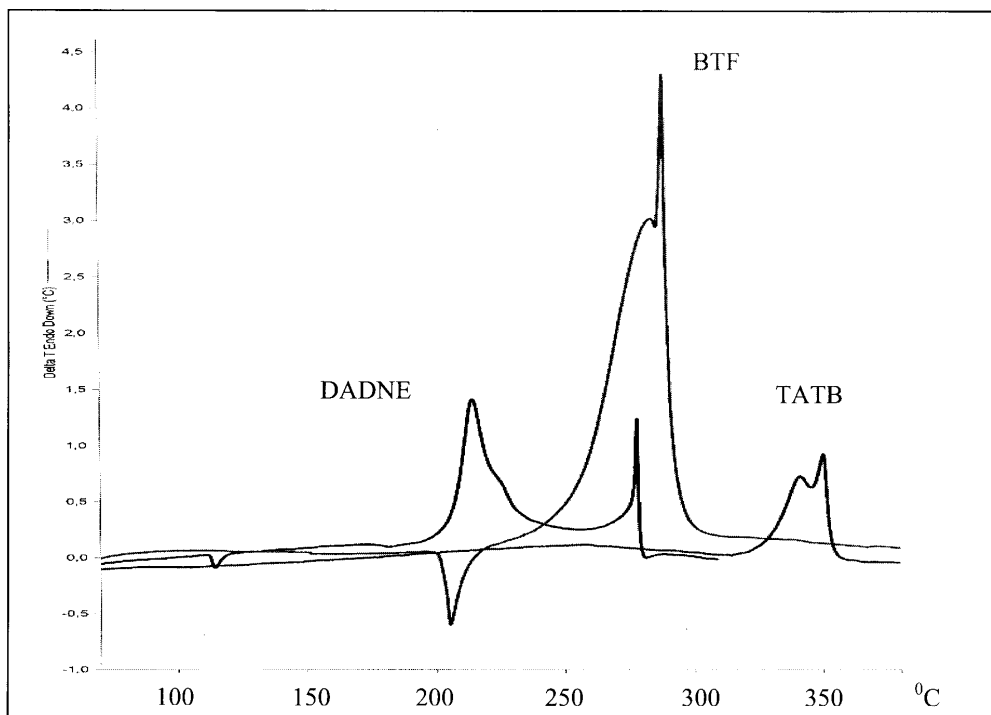


Рис. 3. Кривые ДТА для ТАТБ, ДАДНЭ (2 °С/мин) и БТФ (6 °С/мин)

При варьировании скорости нагревания (1; 6; 20 °С/мин) вид кривых ДТА для октогена не изменялся (рис. 4).

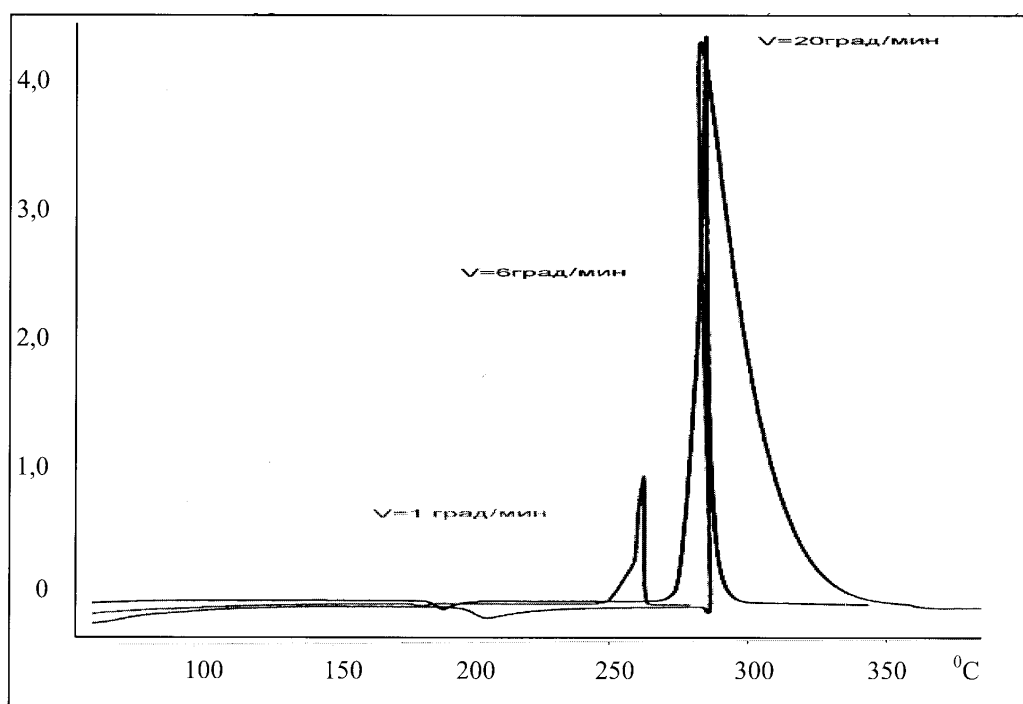


Рис. 4. Кривые ДТА октогена

Анализ возможных причин полученных результатов позволил выделить две наиболее вероятных гипотезы, объясняющих наличие двух экзотермических пиков на кривых ДТА ДАДНЭ, ТАТБ и БТФ:

- исследованные ВВ представляют собой смеси (1-ый пик – разлагаются менее термостойкие компоненты, 2-й пик — разложение более термостойких компонентов смеси);
- разложение ВВ происходит в две стадии.
- Настоящий доклад посвящен проверке этих гипотез применительно к ТАТБ.

1. Исследования исходного ТАТБ

Проверка гипотезы, согласно которой причиной двух экзотермических пиков на кривых ДТА ТАТБ является наличие примесей, потребовала проведения контрольных экспериментов для чистого ТАТБ.

На первом этапе работ для имеющихся образцов ТАТБ была определена плотность (пикнометрическим методом), сняты кривые ДТА, ТГА и ИК–Фурье спектры. На рис. 5—8 показаны фотографии исследованных образцов ТАТБ, сделанные с помощью видео–микроскопа Video Lens Trinocular (Edmund Scientific), приведены кривые ДТА и ТГА, ИК–Фурье спектры.

Сравнительный анализ полученных результатов позволил сделать вывод о том, что образцы ТАТБ имеют:

- плотность, существенно отличающуюся от плотности монокристаллов ($1,919—1,928 \text{ г/см}^3$, см. табл. 2, для монокристаллов $1,938 \text{ г/см}^3$ [2]);
- температуру начала разложения $+283—+290 \text{ }^\circ\text{C}$ (Тнр, ТГА), температуру начала интенсивного разложения $+346—+356 \text{ }^\circ\text{C}$ (Тнир, ДТА) (при скорости нагрева $6^\circ/\text{мин}$); в диапазоне $270—300 \text{ }^\circ\text{C}$ для всех исследованных партий ТАТБ отмечен очень слабый экзотермический сигнал, предположительно, соответствующий разложению части примесей;
- основные характеристические линии в ИК–Фурье спектрах исследованных образцов ТАТБ совпадают и согласуются с литературными данными [3]: по сравнению с литературными данными для исследованных образцов ТАТБ отмечены несколько более широкие линии в ИК–Фурье спектрах.

Обобщение полученных результатов дано в табл. 2.

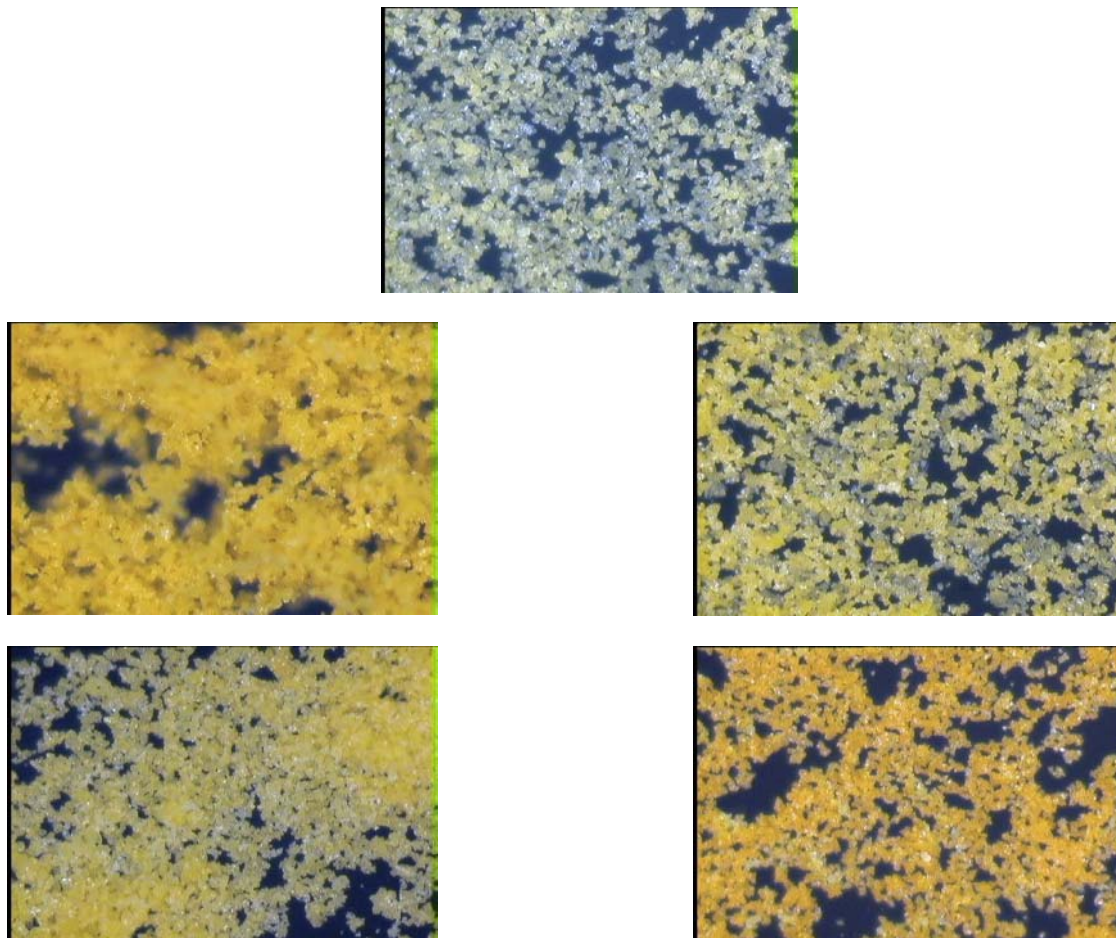


Рис. 5. Внешний вид нескольких образцов ТАТБ

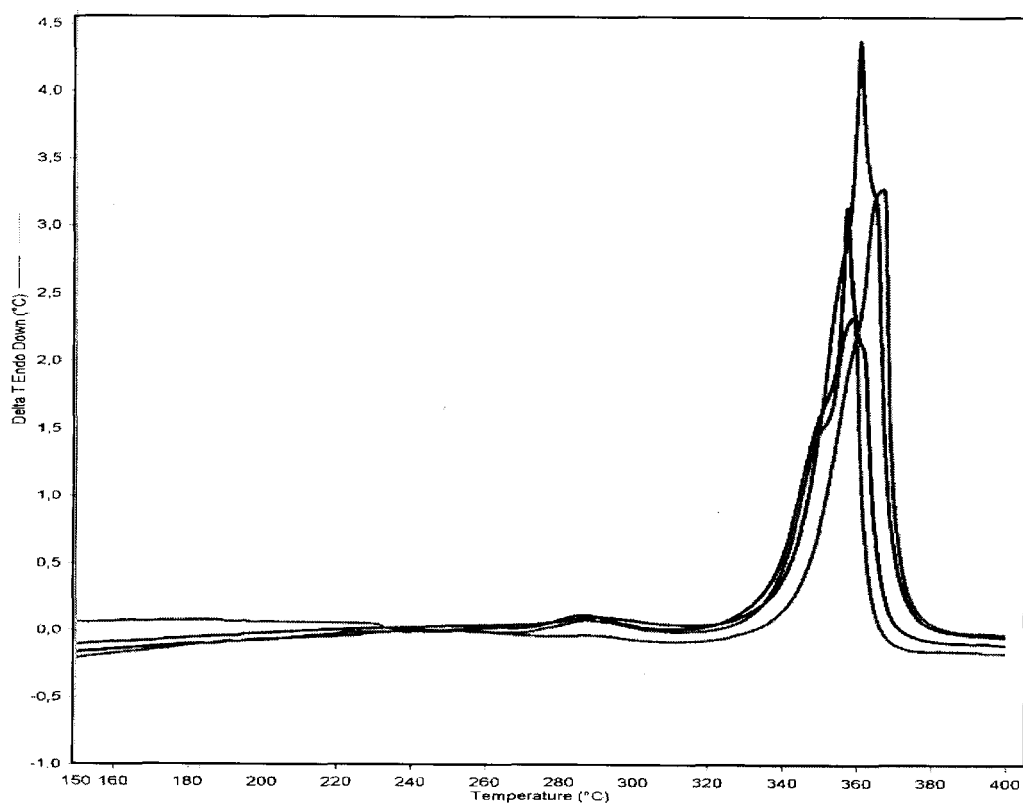


Рис. 6. Кривые ДТА различных образцов ТАТБ

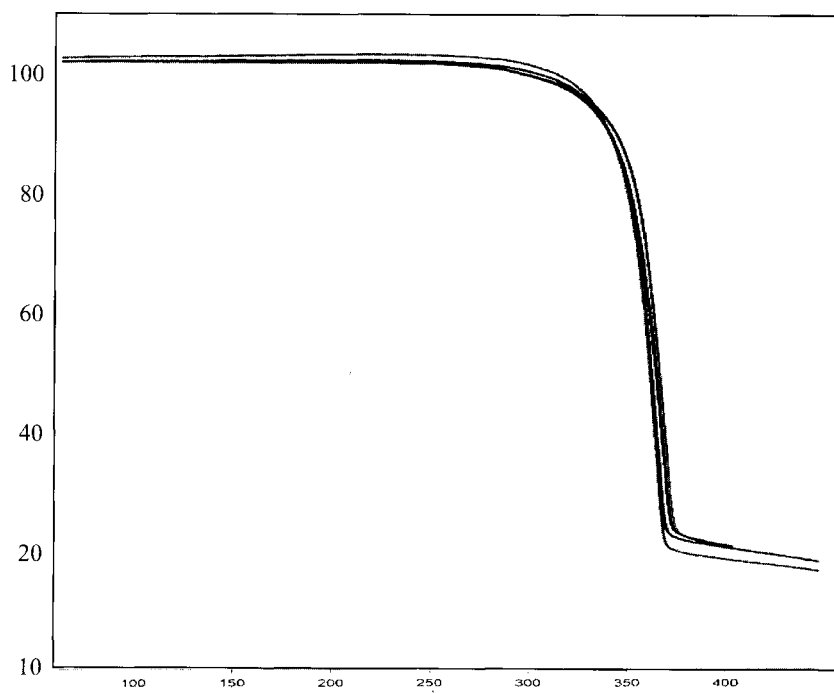


Рис. 7. Кривые ТГА различных образцов ТАТБ

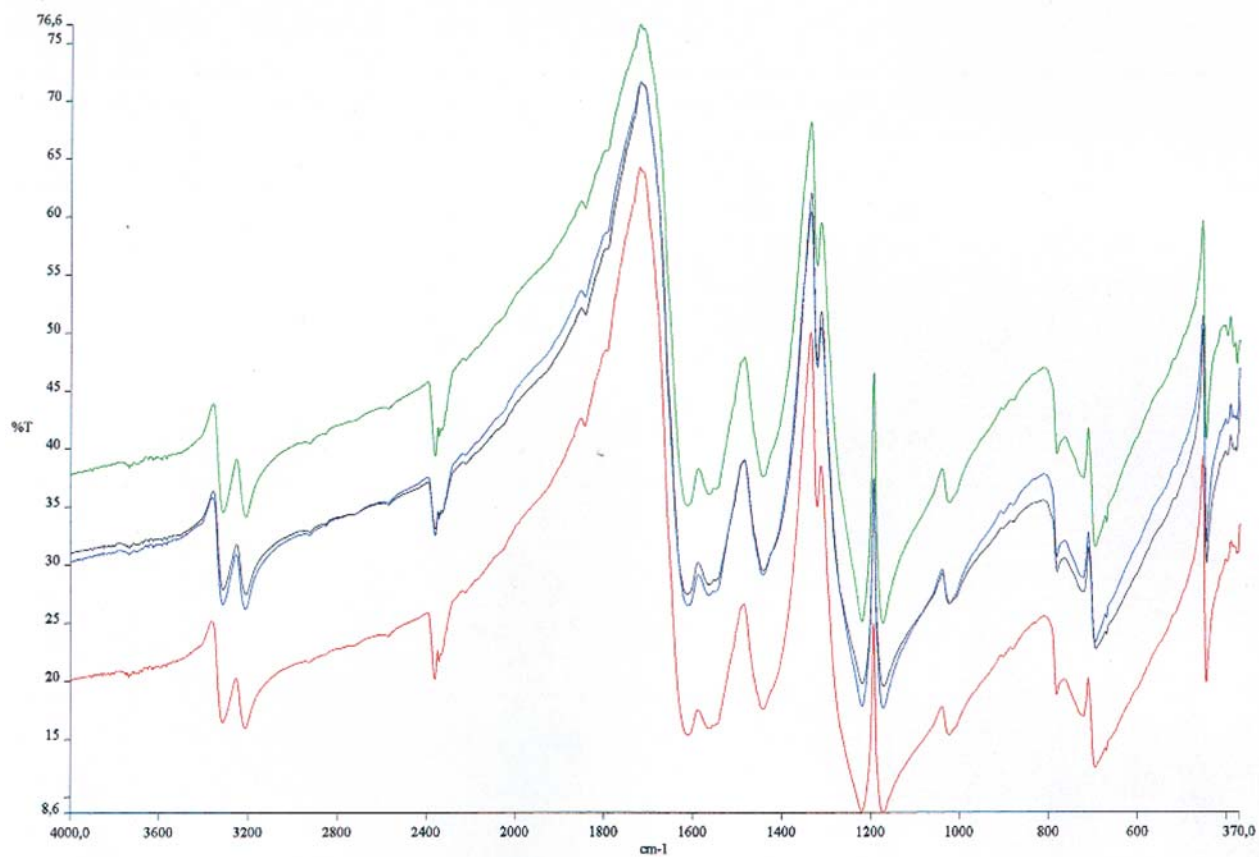


Рис. 8. ИК–Фурье спектры различных образцов ТАТБ

Таблица 2

Свойства образцов ТАТБ

№	образец	Средний размер кристаллов, мкм	T _{нр} , °С (ТГА)	T _{нир} , °С (ДТА)	Плотность, г/см ³
1	ТАТБ (исходный)	8	290	352	1,927
2	Перекристаллизованный с использованием H ₂ SO ₄	3—30	180—212	330—337	—
3	Перекристаллизованный с использованием ДМСО	25—1000	229—292	351—364	1,937
4	ТАТБ (монокристалл)				1,938 [2]

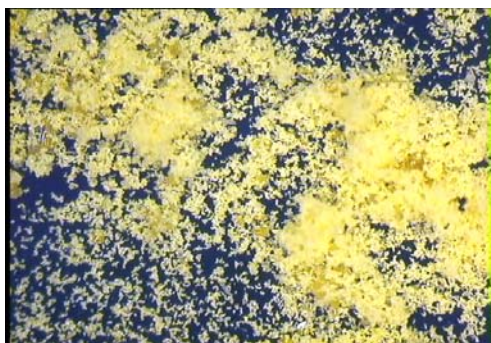
2. Перекристаллизация ТАТБ

С целью уменьшения количества примесей исходные образцы ТАТБ были очищены методом перекристаллизации с использованием H₂SO₄ и ДМСО.

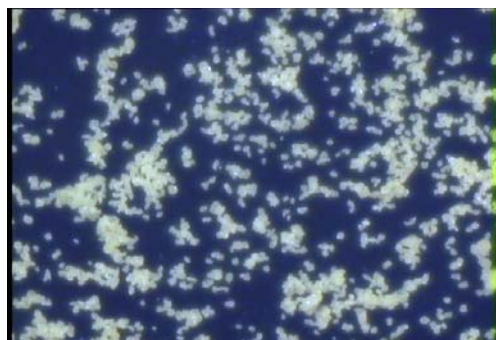
2.1 Перекристаллизация из H₂SO₄

Были опробованы несколько схем перекристаллизации ТАТБ с использованием H₂SO₄, в которых варьировали концентрацию серной кислоты, концентрацию раствора ТАТБ в кислоте, температуру раствора и некоторые другие технологические параметры.

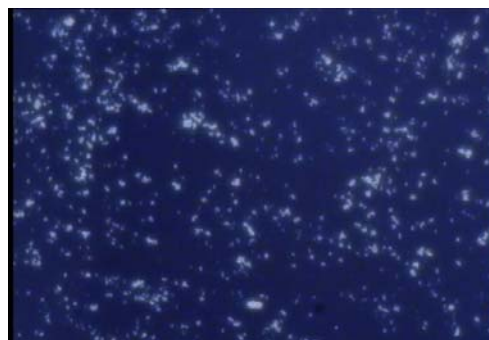
На рис. 9 показаны фотографии образцов ТАТБ, полученных при перекристаллизации с использованием H₂SO₄. На рис. 10—11 приведены кривые ДТА, ТГА и ИК–Фурье спектры для этих образцов ТАТБ. Обобщение результатов приведено в табл. 2.



a



b



c

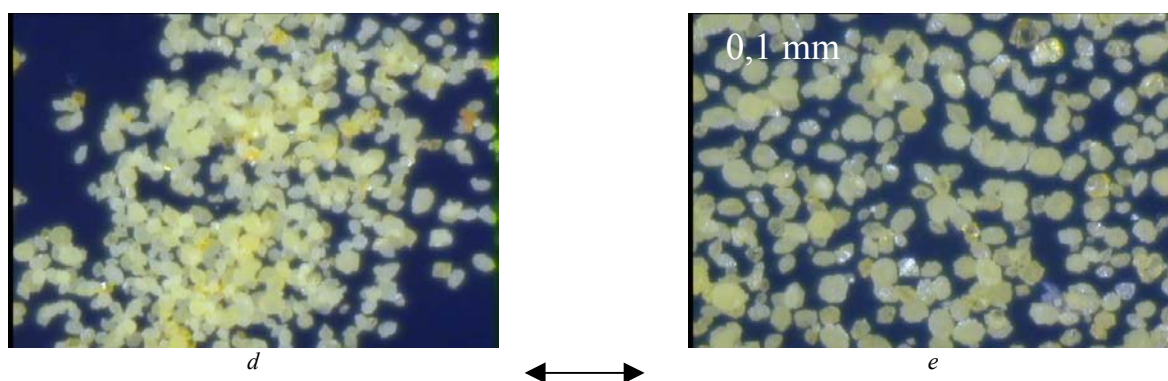


Рис. 9. Фотографии порошка ТАТБ: исходного (*a*) и после перекристаллизации с использованием серной кислоты (*b—e*)

Полученные данные позволяют сделать следующие выводы:

- при перекристаллизации с использованием серной кислоты получающийся ТАТБ представляет собой высокодисперсный порошок лимонно-желтого цвета со средними размерами кристаллов 3—30 мкм для разных способов перекристаллизации (средний размер кристаллов исходного ТАТБ ~8 мкм);
- после перекристаллизации с использованием серной кислоты в образцах ТАТБ несколько изменился состав (см. ИК-спектры) и относительное содержание термостойких примесей по сравнению с исходным ТАТБ: по кривым ТГА температура начала разложения (T_{nr}) разных образцов ТАТБ составила +180 — +212 °С, что ниже, чем для исходного ТАТБ (+290 °С);
- температура начала интенсивного разложения (T_{nir} , ДТА) образцов ТАТБ, перекристаллизованных с использованием серной кислоты, зависит от особенностей перекристаллизации и составляет +330 — +337 °С (при скорости нагрева 6 °С/мин), что несколько ниже, чем для исходного ТАТБ (+352 °С);
- сравнительный анализ перечисленных данных свидетельствовал о том, что опробованные схемы перекристаллизации ТАТБ с использованием серной кислоты не обеспечили качества образцов ТАТБ, достаточного для проведения экспериментов по изучению особенностей терморазложения этого ВВ.

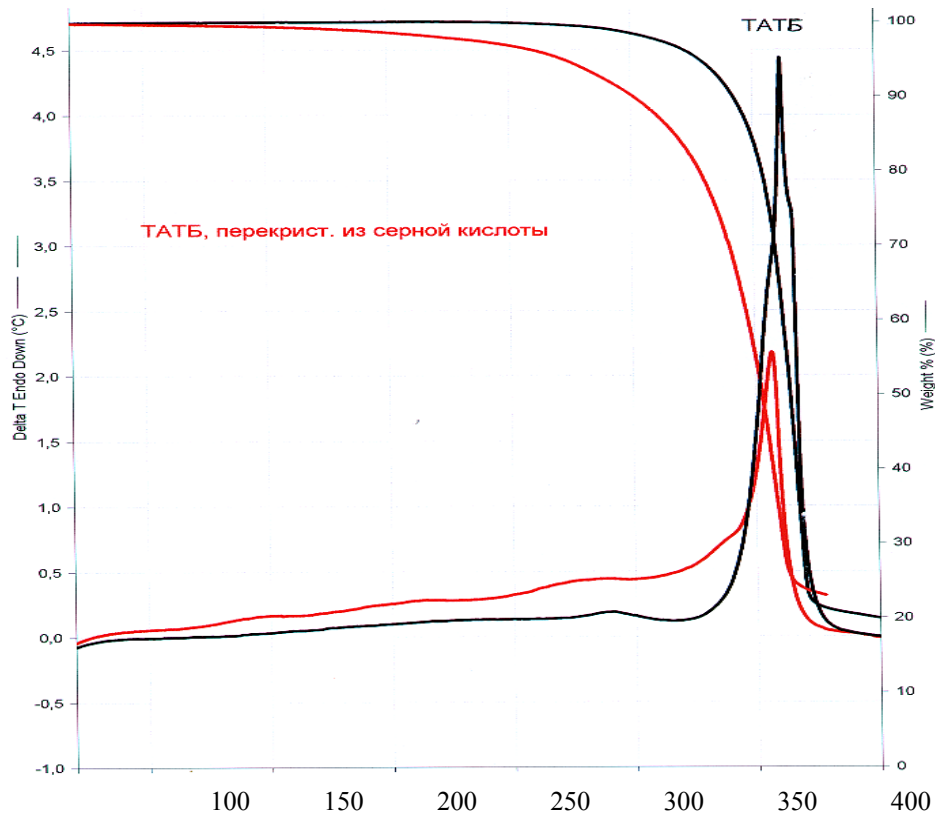


Рис. 10. Кривые ДТА и ТГА исходного ТАТБ и после перекристаллизации с использованием H_2SO_4

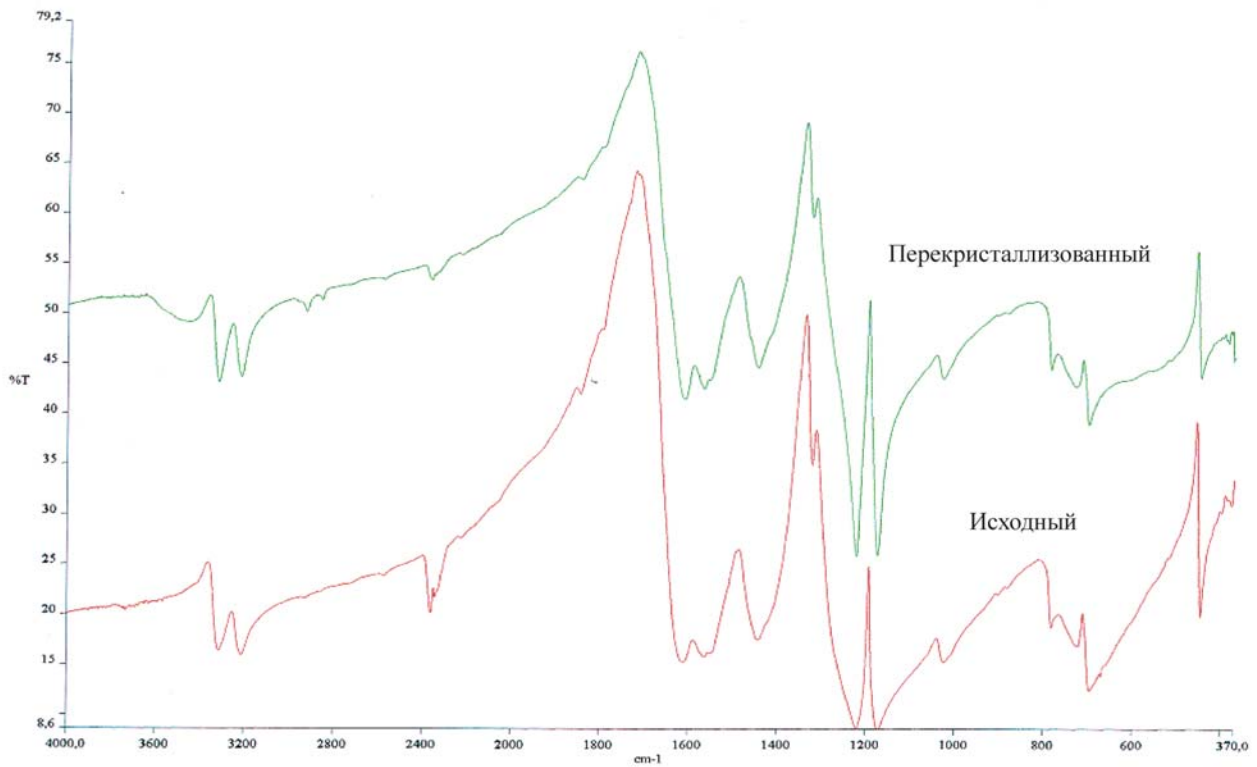


Рис. 11. ИК-Фурье спектры исходного ТАТБ и после перекристаллизации с использованием H_2SO_4

2.2 Перекристаллизация из ДМСО

При перекристаллизации ТАТБ из ДМСО варьировали концентрацию и температуру раствора. Полученные кристаллы фотографировали с использованием видео-микроскопа, снимали ДТА и ТГА кривые, ИК-спектры. Результаты исследований приведены в табл. 2 и на рис. 12—14.

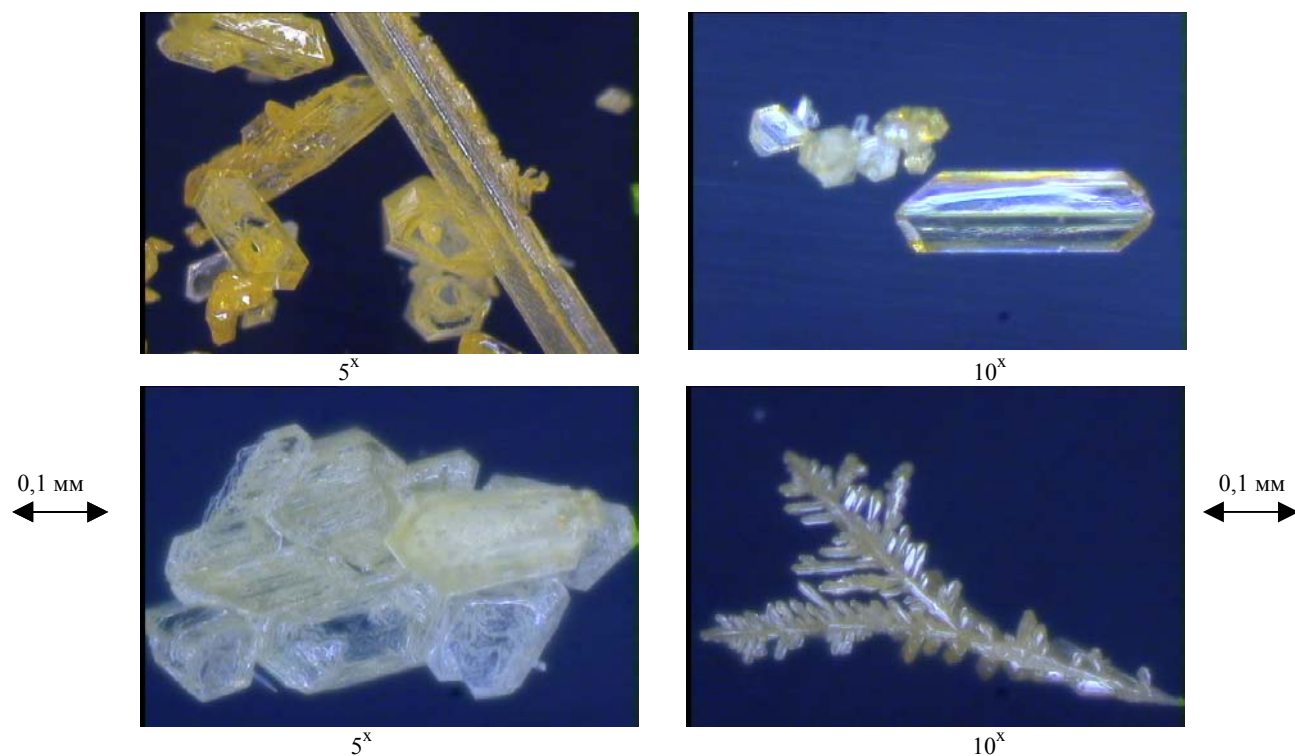


Рис. 12. ТАТБ, перекристаллизованный из ДМСО (ДЗ)

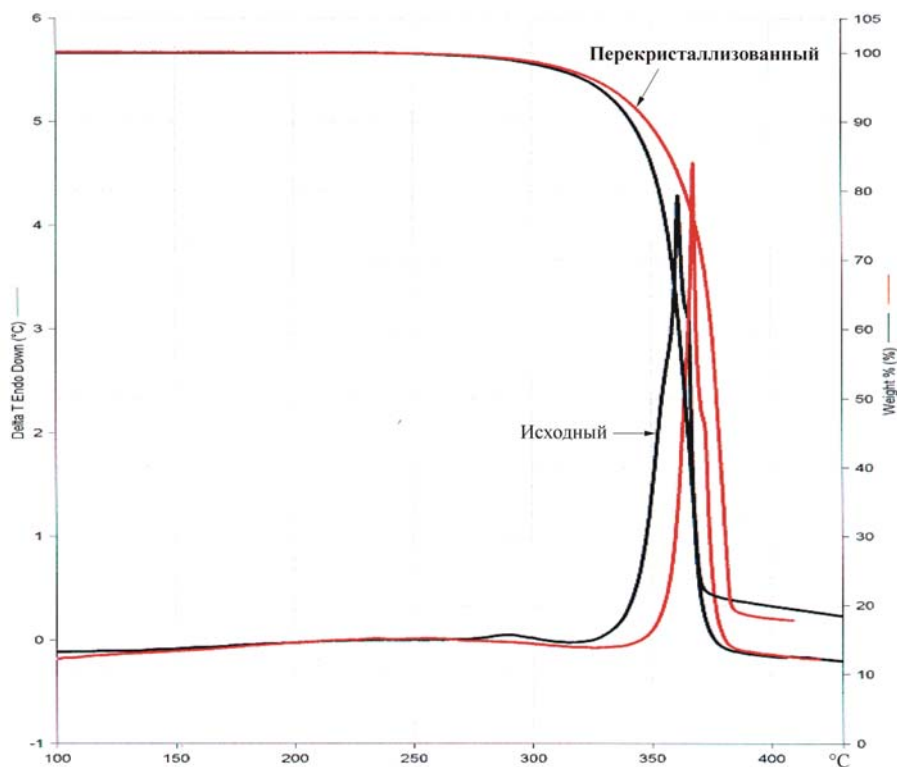


Рис. 13. Кривые ДТА и ТГА для исходного ТАТБ и перекристаллизованного из ДМСО (6 °С/мин)

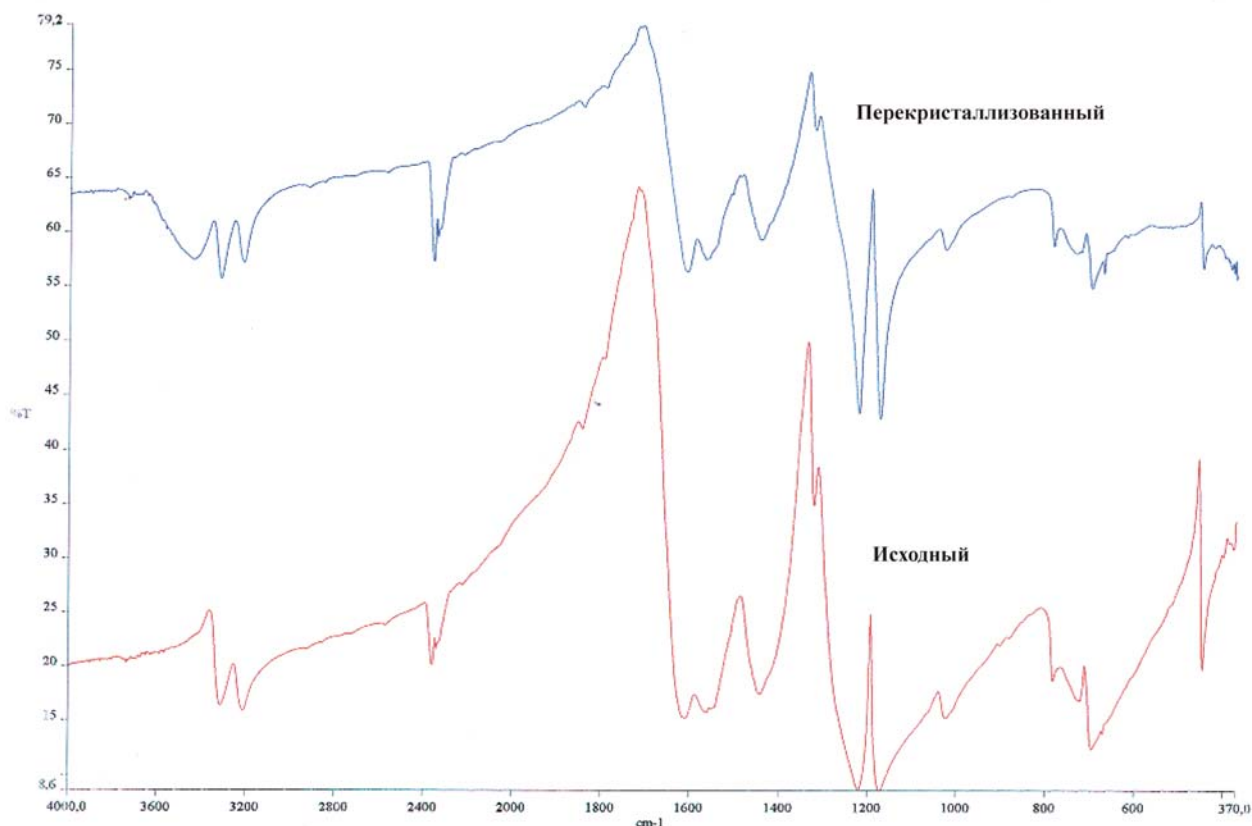


Рис. 14. ИК–Фурье спектры исходного ТАТБ и после перекристаллизации из ДМСО

Анализ полученных результатов дает основание для следующих выводов:

- при перекристаллизации ТАТБ с использованием ДМСО получили желтый мелкокристаллический порошок с размерами кристаллов от 25 мкм до 1000 мкм; некоторые кристаллы ТАТБ имели форму ромбических призм и пинакоидов и, предположительно, относились к моноклинной либо к триклинной сингониям;
- температура начала разложения ($T_{нр}$, ТГА) образцов ТАТБ составила +289 — +292°C;
- полученные образцы ТАТБ имели температуру начала интенсивного разложения +351 — +364°C (для исходного ТАТБ $T_{нир} = +352$ °C); в диапазоне +270 — +300°C на кривых ДТА дополнительных экзотермических сигналов не зарегистрировано.
- плотность ТАТБ, перекристаллизованного из ДМСО, составила 1,937 г/см³ (плотность исходного ТАТБ — 1,927 г/см³).

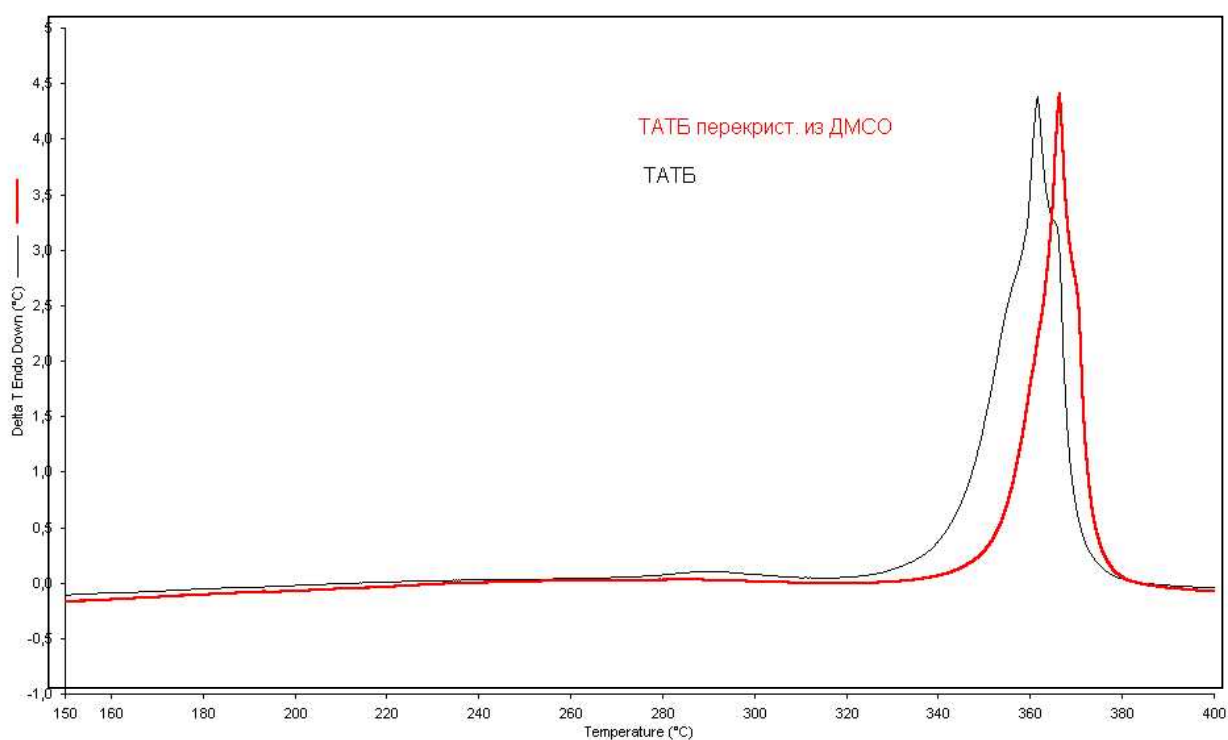
3. Разложение перекристаллизованного ТАТБ при нагревании

Для образцов ТАТБ, полученных при перекристаллизации из ДМСО, были сняты кривые ДТА при скорости нагрева 6 °/мин (стандартные условия) и 1 °/мин. Результаты приведены на рис. 15.

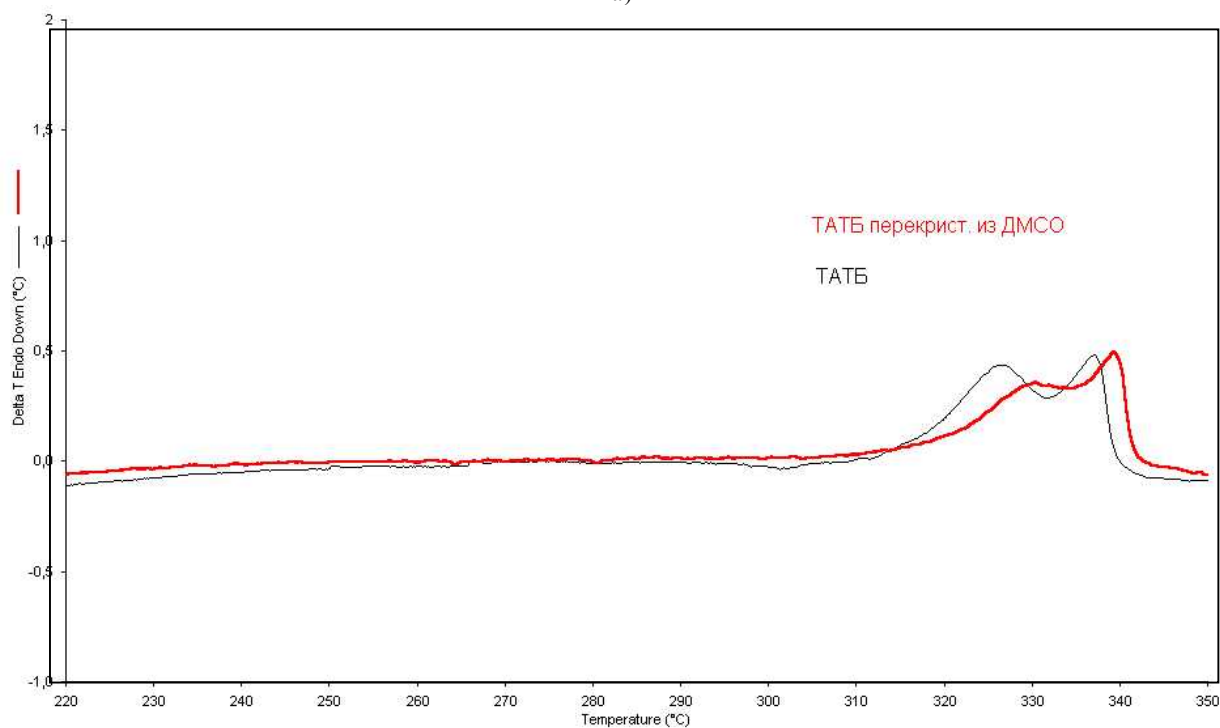
Как следует из результатов экспериментов, проведенных для исходного ТАТБ и ТАТБ, перекристаллизованного из ДМСО, в обоих случаях на кривых ДТА были зарегистрированы два пика, соответствующих экзотермическому разложению исследованного ВВ.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что очистка ТАТБ от значительного количества примесей не привела к существенному уменьшению второго экзотермического пика на кривых ДТА этого ВВ.

Эти результаты придадут дополнительный вес гипотезе о двух стадийном характере процесса взрывчатого разложения ТАТБ.



a)



b)

Рис. 15. Кривые ДТА ТАТБ: скорость нагрева 6 °С/мин (a) и 1 °С/мин (b)

4. Видео–микроскопия ТАТБ

С помощью системы видео–микроскопии Video Lens Trinocular (Edmund Scientific) в реальном масштабе времени проведена видео съемка поведения кристаллов ТАТБ при равномерном нагревании в диапазоне температур 20—350 °С.

Для исследований были использованы кристаллы ТАТБ, полученные при перекристаллизации из ДМСО. Кристаллы размещали на нагреваемой поверхности и обеспечивали возможность визуальной регистрации происходящих процессов с помощью видео-микроскопа. Температуру поверхности контролировали хромель-копелевой термопарой. Использовали равномерный режим нагрева со скоростью от 1 до 5 °С/сек.

При нагревании кристаллов ТАТБ от 20 до ~290 °С изменений их внешнего вида не зарегистрировано. При температуре выше +290 °С кристаллы ТАТБ претерпевают беспламенный экзотермический переход, сопровождающийся потерей прозрачности, уменьшением массы и размеров кристаллов с последующим образованием темного остатка при температуре ~+350 °С. Плавления кристаллов ТАТБ в исследованном диапазоне температур не зарегистрировано.

Выводы

Регистрация двух экзотермических пиков на кривых ДТА (при медленном нагреве) образцов ТАТБ с различным содержанием примесей, свидетельствует в пользу гипотезы о возможном двух стадийном характере процесса взрывчатого разложения этого ВВ при нагревании.

Ссылки

1. H. Qstmar, A. Langlet, N. Wingbord, U. Wellmar and U. Bemm. FOX-7 — a New Explosive with Low Sensitivity and High Performance // 11 Symp. On Det (Int.). 31 Aug—1 Sep, 1998, Snowmass, Colorado, USA.— P. 807—812.
2. Dobratz B.M. Properties of Chemical Explosives and Explosives Stimulants. LLNL, Explosive Handbook. — LLNL, 1976.
3. B.L. Deopura, V.D. Gupta // J. of Chem. Phys. — 1971. — V 54. — № 9. — P. 4013—4019.