

УДК 614.844:614.845

ТЕПЛОВЫЕ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ СОСТАВОВ И СООТВЕТСТВУЮЩИХ АЭРОЗОЛЕЙ

Т. Зечеру^{1,3}, А. Лунгу², П.-З. Иордаче¹, Т. Ротариу³

¹Научно-исследовательский центр химической, биологической, радиологической, ядерной защиты и экологии, 041309 Бухарест, Румыния

²Политехнический университет Бухареста, 010072 Бухарест, Румыния

³Военно-техническая академия, 050141 Бухарест, Румыния, traian.rotariu@gmail.com

Исследование определенных термохимических процессов позволяет понять процессы горения и тем самым оценить характеристики безопасности и параметры различных энергетических систем. В данной работе методами ТГА и ДТА исследованы пять различных энергетических составов. Определены константы скорости реакции и энергии активации. Методами СЭМ, ЭДРС и РФЭС проведен анализ твердых продуктов горения. Результаты кинетического анализа для неизотермических условий показали важный результат: зажигательные составы имеют более высокую энергию активации (вплоть до 400 кДж/моль), чем световые составы, у которых она составляет 150 ÷ 250 кДж/моль.

Ключевые слова: горение, пиротехника, энергия активации, неизотермические условия.

ВВЕДЕНИЕ

Энергетические материалы и средства поражения находят применение в военных целях: при производстве ракет, боеприпасов и пиротехнических устройств. В этих приложениях они должны иметь характеристики, точно соответствующие техническому решению, чтобы обеспечивать надлежащее действие в боевых операциях (≈5 %) и при боевой подготовке (свыше 80 %) и при этом оказывать минимальное токсическое действие на человека.

Пиротехнические составы представляют собой гетерогенные механические смеси двух или более компонентов, способных вступать в самоускоряющиеся реакции горения с выделением тепла и горячих газов. Основными компонентами любого пиротехнического состава являются окислитель и горючее. Их главное предназначение — обеспечить необходимую энергию для производства желаемого пиротехнического эффекта и в то же время для поддержания самоускоряющейся реакции. Наряду с рабочими характеристиками, должны также соблюдаться параметры безопасности

пиротехнической системы в целом на всех стадиях срока службы (производство, хранение, использование и утилизация) [1–6]. Выполнение всех этих требований делает разработку пиротехнических составов процессом весьма сложным.

Некоторые из наиболее важных характеристик безопасности энергетических материалов связаны с их поведением при тепловом воздействии. Здесь необходимо учитывать тот факт, что инициирование горения (медленный/быстрый нагрев, удар, трение, электростатические разряды или излучение) основано на экзотермических явлениях, в результате которых появляются горячие зоны в энергетических материалах [2]. Термочувствительность энергетических материалов определяется температурой инициирования, которую определяют различными методами термического анализа: дифференциального термического анализа (ДТА), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), термогравиметрического анализа (ТГА) и т. п. [3]. Эти методы используются также для тщательного изучения поведения составов при термическом воздействии, т. е. развития физических и химических явлений (фазовых переходов, переходов из аморфного состояния, разложения, окислительно-восстановительных реакций), или для их количественного анализа пу-

© Zecheru T.^{1,3}, Lungu A.², Iordache P. Z.¹, Rotariu T.³, 2013.

¹Scientific Research Center for CBRN Defense and Ecology, 041309 Bucharest, Romania. ²University Politehnica of Bucharest, 010072 Bucharest, Romania.

³Military Technical Academy, 050141 Bucharest, Romania.

тем определения переданного тепла, изменения массы и т. д.

Исследование параметров горения вызывает значительный интерес еще и тем, что имеет отношение к безопасности личного состава и оборудования при проведении учебных или реальных боевых операций.

Одним из важнейших применений результатов термического анализа является оценка кинетических параметров разложения (E_a , A , k) путем математического моделирования полученных данных [7–15]. В случае энергетических материалов в целом и пиротехнических составов в частности знание этих параметров позволяет провести сравнительную оценку безопасности в зависимости от внешних термических воздействий [10, 16–18].

Оптимальный пиротехнический эффект в случае зажигательных составов заключается в иницировании других составов, менее чувствительных к воспламенению, а в случае дымовых и световых составов — в защите или маскировке людей, оборудования или транспортных средств. Исследований в этой области довольно мало, важные данные по кинетике процессов горения и термическому поведению либо оставлены без внимания, либо не опубликованы.

В этой связи целью настоящего исследования является получение новых экспериментальных данных о характеристиках безопасности пиротехнических средств путем определения температурной чувствительности кинетических параметров горения пяти различных пиротехнических составов: двух зажигательных, двух световых и одного дымового. Температуры их самовоспламенения определяли методом ДТА. Энергия активации для иницирования горения этих составов, которое предположительно происходит за счет экзотермических реакций, определялась методом ТГА.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследованные составы

Как уже упоминалось, любой пиротехнический состав содержит два основных компонента: окислитель (хлорат, перхлорат или нитрат) и горючее (углеводороды или металлы). Дополнительные добавки позволяют достичь желаемого пиротехнического эффекта: дымового (нафталин, антрацен или неорганические

соли), светового (неорганические соли) и т. д. Также они используются в качестве связующего (каучуки, сахариды). Очевидно, что в конечной смеси эффект горючего увеличивается при добавлении сахаридов или, наоборот, горение подавляется при наличии в смеси гидрокарбонатов и т. п.

В настоящей работе использовались реагенты в том виде, в котором они были получены, т. е. без дополнительной очистки: моногидрат α -лактозы («Sigma»), порошок политетрафторэтилена (PTFE или $(C_2F_4)_n$) с размером частиц 100 мкм компании «Aldrich», хлорат калия ($KClO_3$) чистотой 99 % компании «Acros Organics», нитрат калия технический (KNO_3) компании «Fisher Chemical», KCl ч.д.а. и NH_4Cl ч.д.а. компании «SC Chimorag SA», L-идитол чистотой 98 % («Sigma»). Красный фосфор (RP), магний чистотой 98 %, гранулированный с размером частиц $100 \div 500$ мкм, алюминий гранулированный с размером частиц 50 мкм и бутадиен-нитрильный каучук (NBR) предоставлены компанией «UM Sadu». Растворители метилхлорид (CH_2Cl_2) и диоктилфталат (DOP) приобретены у компании «Acros Organics».

Реагенты просеивали, взвешивали и смешивали в течение 2 ч для получения гомогенных механических смесей: два зажигательных состава (FF), два световых (PF) и один одновременно дымовой и световой (SM-PF).

В табл. 1 представлены выбранные для исследования составы. Различие между двумя зажигательными составами состоит в том, что в одном из них добавка KCl заменена на NH_4Cl , а различие между двумя световыми составами в том, что в одном из них магний заменен алюминием. Пятый состав содержит KNO_3 в качестве окислителя и RP в качестве горючего, что позволяет обеспечить как дымовой, так и световой эффект. Для составов FF01, FF02 и SM-PF03 в качестве связующего использовался полимерный раствор (66:34 по массе NBR в DOP), а для составов PF04 и PF05 — фенолформальдегидная смола L-идитол, $(C_{13}H_{12}O_2)_n$.

Описание методов и оборудования

Методы термического анализа, такие как ТГА и ДТА, позволяют изучать развитие процесса горения от зажигания до разложения, вплоть до появления пиротехнического эффекта, и, таким образом, корректно проводить

Таблица 1

Энергетические составы

№ п/п	Пиротехнический состав, % (по массе)	Обозначение	Вид применения
1	KClO ₃ -65; KCl-20; α-лактоза-5; NBR-10	FF01	Зажигательный
2	KClO ₃ -65; NH ₄ Cl-20; α-лактоза-5; NBR-10	FF02	Зажигательный
3	Mg-30; PTFE-60; L-идитол-10	PF04	Световой
4	Al-30; PTFE-60; L-идитол-10	PF05	Световой
5	KNO ₃ -65; P-25; NBR-10	SM-PF03	Световой — дымовой

оценку риска, связанного с использованием таких материалов. Более того, знание термического поведения пиротехнических составов необходимо для определения рабочих характеристик или подсчета расхода боеприпасов.

Элементный состав смесей анализировали методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС). Результаты РФЭС позволяют определить атомное отношение в исследуемом образце, энергию связи. Полученные спектры дают информацию обо всем образце в целом. Твердые продукты горения анализировались методами РФЭС и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) в сочетании с методикой ЭДРС. Установленные на основе этих результатов выводы могут быть использованы в других методах анализа боеприпасов.

Температуру самовоспламенения, являющуюся важнейшей характеристикой безопасности при термическом воздействии, определяли методом ДТА. Метод ТГА применялся для определения влияния компонентов на термическую устойчивость пиротехнических составов путем измерения потери массы в зависимости от температуры и для определения температуры, при которой материал достигает стадии максимальной деструкции (кривая ТГА и кривая ДТГ — дифференциальная термогравиметрическая кривая).

Измерения методом ДТА проводились в инертной среде на приборе OZM Research DTA-551-Ex (Чешская Республика). Навески составов массой 20 ± 0.1 мг нагревались в стеклянных пробирках со скоростями 5, 10 и 20 °C/мин от комнатной температуры до температуры самовоспламенения (или до максимальной, равной 550 °C), при этом осуществлялась запись спектров.

Термогравиметрические измерения выполнялись на анализаторе TGA Q500 («TA Instruments»). Энергетические составы нагревались в платиновых тиглях в среде азота (поток через весы — 10 мл/мин, поток через печь — 90 мл/мин) со скоростями нагрева 5, 10 и 20 °C/мин от комнатной температуры до максимальной 700 °C в зависимости от состава. Навеска образца составляла 2 ± 0.1 мг. ДТА- и ТГА-измерения для одного и того же образца повторяли трижды.

Кинетические параметры были получены из неизотермических уравнений для скорости реакции с применением изоконверсионных методов. Методы моделирования предполагают одновременное определение энергии активации E_a и частотного фактора A . Как установлено в исследованиях [19, 20], определение кинетических параметров на основе одной кривой ненадежно из-за взаимной зависимости аррениусовских параметров, на которые, в свою очередь, влияет выбор модельной функции [21]. Одним из наиболее популярных методов оценки энергии активации по данным термического анализа в неизотермических условиях является метод Озавы — Флинна — Уолла (OFW). Его надежность показана в работах [20–25]. Исследование кинетики процесса горения проводили с применением именно этого изоконверсионного метода [8, 20–22]. Вычисление зависимости $g(\alpha)$ по уравнению

$$g(\alpha) = AE_a \left[\frac{\exp(-x)}{x} - \int_x^\infty \frac{\exp(-x)}{x} dx \right] / \beta R = AE_a \frac{p(x)}{\beta R} \quad (1)$$

дает множественные приближения $p(x)$ — интегральной показательной функции. Здесь $g(\alpha)$ — модель реакции первого порядка, следовательно, $g(\alpha) = -\ln(1 - \alpha)$, α — степень превращения, T — температура (К), A — предэкспоненциальный фактор, E_a — энергия активации, R — газовая постоянная, β — постоянная скорости нагрева, $\beta = dT/dt$, $x = E/RT$. Кинетические параметры получены из неизотермических уравнений скорости реакции по методу Коутса — Редферна (CR), который состоит в подборе различных моделей для кривых зависимости $\alpha(T)$ при одновременном определении E_a и A .

Модель CR дает уравнение

$$\ln \frac{g(\alpha)}{T^2} = \ln \left[\frac{AR}{\beta E_a} \left(1 - \frac{2RT_{exp}}{E_a} \right) \right] - \frac{E_a}{RT}, \quad (2)$$

где T_{exp} — средняя экспериментальная температура, $R = 8.314$ Дж · моль⁻¹ · К⁻¹.

Изоконверсионный метод OFW дает уравнение

$$\log \beta = \log \frac{AE_a}{g(\alpha)R} - 2.315 - 0.457 \frac{E_a}{RT}. \quad (3)$$

Из графиков зависимостей $\ln[g(\alpha)/T^2]$ от $1/T$ и $\log \beta$ от $1/T$ по наклону прямой и координаты пересечения с вертикальной осью можно получить значения E_a и A соответственно.

Перед началом измерений методом РФЭС образцы остаточных продуктов горения выдерживали в течение 48 ч при относительной влажности 50 % и температуре 23 °С. Анализ поверхности проводился на спектрометре K-Alpha («Thermo Scientific») с излучением магния $k_a = 1253.6$ кэВ, рабочим напряжением 15 кВ и током эмиссии 20 мА. Давление в аналитической камере составляло менее 10^{-8} мбар, образец располагался под углом 90° к анализатору.

СЭМ- и ЭДРС-эксперименты выполняли на приборе VEGA II LMU при разрешении 3.5 нм и энергии 30 кэВ, при этом использовался ЭДРС-анализатор Bruker AXS Microanalysis AG (Германия).

Во время экспериментов все используемые реагенты анализировались также методами ДТА, ТГА и РФЭС в тех же самых условиях с целью исследования их термического поведения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Измерения с применением методов ДТА и ТГА

Метод ДТА применялся главным образом для определения термочувствительности составов путем установления температуры самовоспламенения. Очевидно, что при применении ДТА температуру начала горения можно рассматривать как температуру самовоспламенения. Начальная температура того или иного процесса имеет важное значение в плане практического применения, поскольку ее знание позволяет определять температуру, безопасную при обработке, использовании и хранении энергетических материалов. В этой связи начальную температуру процесса можно рассматривать скорее как кинетический параметр, а не термодинамический, поскольку ее можно считать температурой, ниже которой скорость реакции настолько мала, что ее невозможно обнаружить. Результаты ДТА при скорости нагрева 10 °С/мин представлены на рис. 1 для всех исследуемых составов.

Данные ДТА и ТГА позволили установить превращения, которые имеют место при нагревании и горении пяти составов в неизотермических условиях.

Результаты ТГА при скорости нагрева 20 °С/мин для всех компонентов представлены в табл. 2. Анализ производной термогравиметрической кривой для KClO₃ показал, что разложение происходит в две стадии: первая — при $T = 525$ °С, вторая — при $T = 586.77$ °С, общая потеря массы при этом составляет $\Delta m = 42.72$ %. Двухстадийное разложение также имеет место и в случае α -лактозы (при $T = 252.32$ и 308.06 °С) с общей потерей массы $\Delta m = 87.99$ %.

Экспериментальные кривые ТГА для исследуемых составов представлены на рис. 2. Во всех случаях перед началом разложения наблюдалась незначительная потеря массы (3 ÷ 5 %) в интервале температур 150 ÷ 180 °С.

В случае состава FF01 (рис. 2,а) термограмма не показывает эндотермических превращений вплоть до момента инициирования горения. Температура начала экзотермической реакции составляет ≈ 200 °С, что ниже температуры плавления и разложения компонентов состава. Исходя из кривой ДТГ потеря массы начинается при $T \approx 150$ °С (зависит от скорости нагрева) и становится существенной при

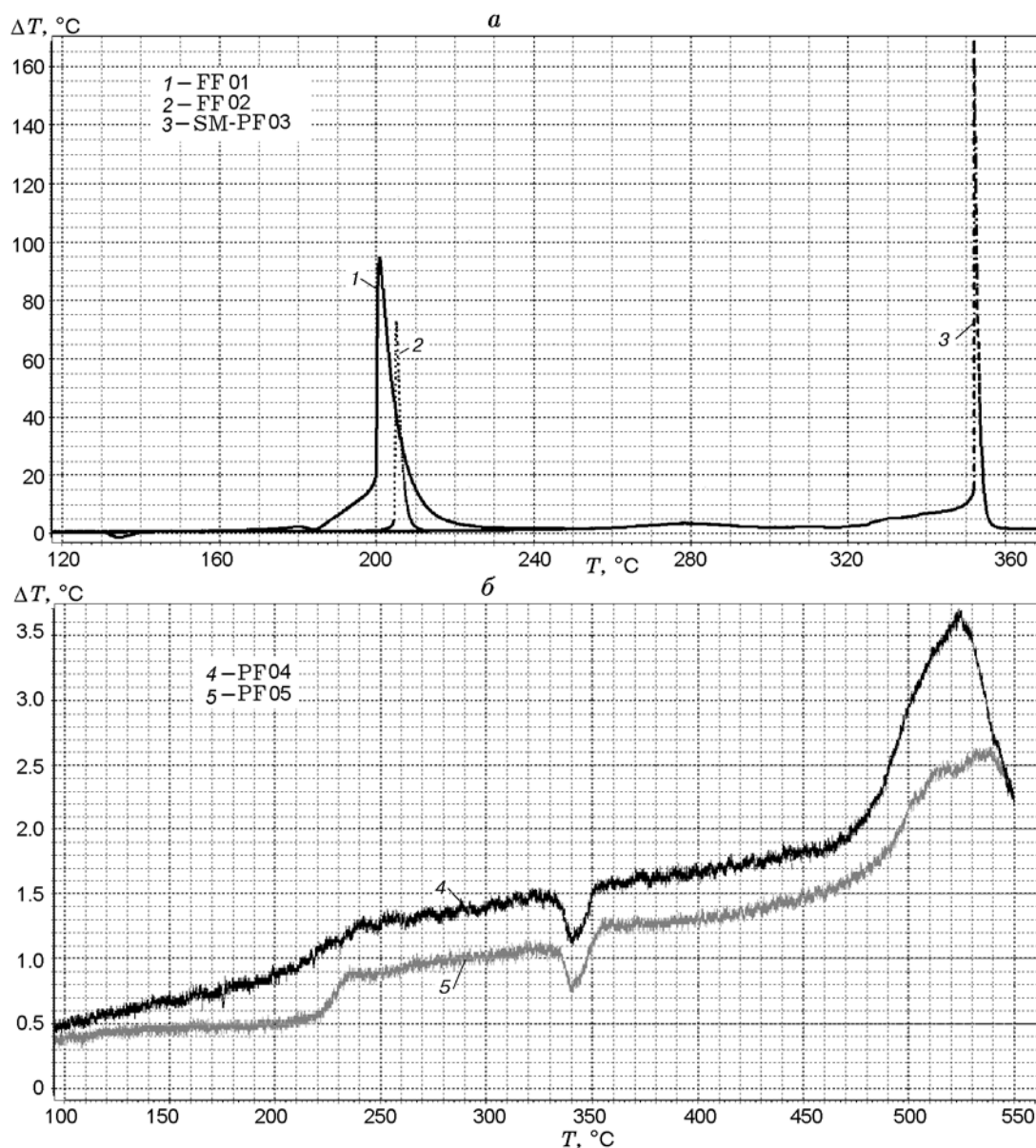


Рис. 1. Кривые ДТА для исследуемых составов

$T \approx 200^\circ\text{C}$, однако резкое падение массы происходит при $T \approx 327^\circ\text{C}$ (вторая стадия). Наблюдаемая на второй стадии потеря массы может быть связана с разложением KClO_4 , который образуется из непрореагировавшего окислителя (KClO_3).

В случае состава FF02 (рис. 2, б) на термограмме присутствует слабый эндотермический пик при $T = 190 \div 195^\circ\text{C}$, за которым примерно при $T = 200^\circ\text{C}$ следует интенсивный пик экзотермического взрывного превращения. Кривая ДТГ подтверждает потерю массы в интервале $T = 150 \div 200^\circ\text{C}$, что, вероятно, связано с раз-

ложением связующего. Также при $T \approx 327^\circ\text{C}$ наблюдается второй этап потери массы, который отсутствует на термограмме ДТА, как и в случае состава FF01, что, вероятно, связано с разложением KClO_4 , образующегося из непрореагировавшего KClO_3 .

На термограмме ДТА состава SM-PF03 (см. рис. 1, а) виден слабый эндотермический пик при $T = 130 \div 135^\circ\text{C}$, характерный для составов на основе KNO_3 [26], обусловленный переходом в нитрате из ромбической кристаллической структуры в тригональную, а также интенсивный экзотермический пик, следу-

Таблица 2
Потеря массы и максимальная температура
для отдельных реагентов
при скорости нагрева 20 °С/мин

Реагент	Потеря массы, %	T_{\max} , °С
Al	-0.73	>750
PTFE	99.99	582.76
KCl	6.605	396.65
KClO ₃	42.72	586.77
KNO ₃	96.26	757.61
L-идитол	93.54	322.28
α -Лактоза	87.99	308.06
Mg	-5.38	>600
NBR	83.51	189.96
NH ₄ Cl	99.99	250.02
RP	79.84	491.01

ющий после начала горения, при $T = 345$ °С. Эта температура очень близка к температуре плавления KNO₃, что доказывает, что начало горения тесно связано с процессом плавления окислителя.

Для состава SM-PF03, согласно термогравиметрическим кривым (рис. 2, е), потеря массы происходит в две стадии. Первая аналогична наблюдаемым для составов FF01 и FF02 и имеет место в интервале $T = 150 \div 200$ °С. Это позволяет сделать вывод, что для всех трех составов первая стадия обусловлена разложением связующего NBR — единственного одинакового компонента для этих трех смесей. На второй стадии, которая начинается при $T = 340 \div 350$ °С, потеря массы становится значительной — 30 ÷ 40 % от общей массы образца. Принимая во внимание поведение термограмм ДТА, можно сделать вывод, что это обусловлено интенсивным экзотермическим процессом горения. Увеличение скорости нагрева позволяет считать, что эта потеря массы, в свою очередь, также состоит из двух стадий: первая начинается сразу после разложения KNO₃ до KNO₂, вторая — при $T \approx 400$ °С, когда согласно термограмме реагента RP происходит его сублимация.

Термогравиметрический анализ состава PF04 показывает наличие двух важных стадий превращения образца: эндотермической, начинающейся при 330 °С и достигающей макси-

муму при 340 °С, и экзотермической, которая начинается при 450 °С и имеет максимум при 540 °С. На основе данных ДТА реагента PTFE и данных работы [26] установлено, что эндотермический пик соответствует плавлению PTFE, а экзотермический — началу разложения PTFE и протеканию реакций между продуктами разложения и Mg. Мы не будем здесь обсуждать механизм инициирования горения составов Mg—PTFE, поскольку это сделано в работе [27]. Однако необходимо отметить, что ТГА позволил идентифицировать вторую стадию превращения, соответствующую инициированию горения.

Термогравиметрический анализ состава PF04 (рис. 2, з) подтвердил незначительную потерю массы в интервале $T = 100 \div 300$ °С, что, возможно, обусловлено выходом летучих продуктов и продуктов разложения связующего, и последующую существенную потерю массы (60 %) между 500 °С и максимум 555 °С. Данные ТГА полимера PTFE показали, что его разложение начинается при $T > 500$ °С, при этом происходит полная (99.99 %) потеря массы образца. Результаты ТГА находятся в согласии с данными ДТА и литературными данными, которые подтверждают, что экзотермическое превращение обусловлено реакциями окислителя и металлического горючего.

Термограмма состава PF05 аналогична полученной для образца PF04: эндотермическая стадия превращения происходит в интервале температур 330 ÷ 340 °С, экзотермическая — 450 ÷ 540 °С. В этом случае эндотермический пик также соответствует плавлению PTFE, а экзотермический — разложению PTFE и выходу продуктов разложения, образующихся в результате реакций с участием Al. Таким образом, вторая стадия идентифицирована как соответствующая инициированию горения состава PF05.

Термогравиметрический анализ состава PF05 (рис. 2, д) показал незначительную потерю массы в интервале температур 100 ÷ 300 °С, которая может быть связана с выходом летучих продуктов и продуктов разложения связующего, и последующую существенную потерю массы (свыше 60 %) в интервале $T = 490 \div 554$ °С. Результаты ТГА находятся в хорошем согласии с данными компонентного анализа, ДТА и литературными данными. Это позволяет установить, что экзотермическое превращение обусловле-

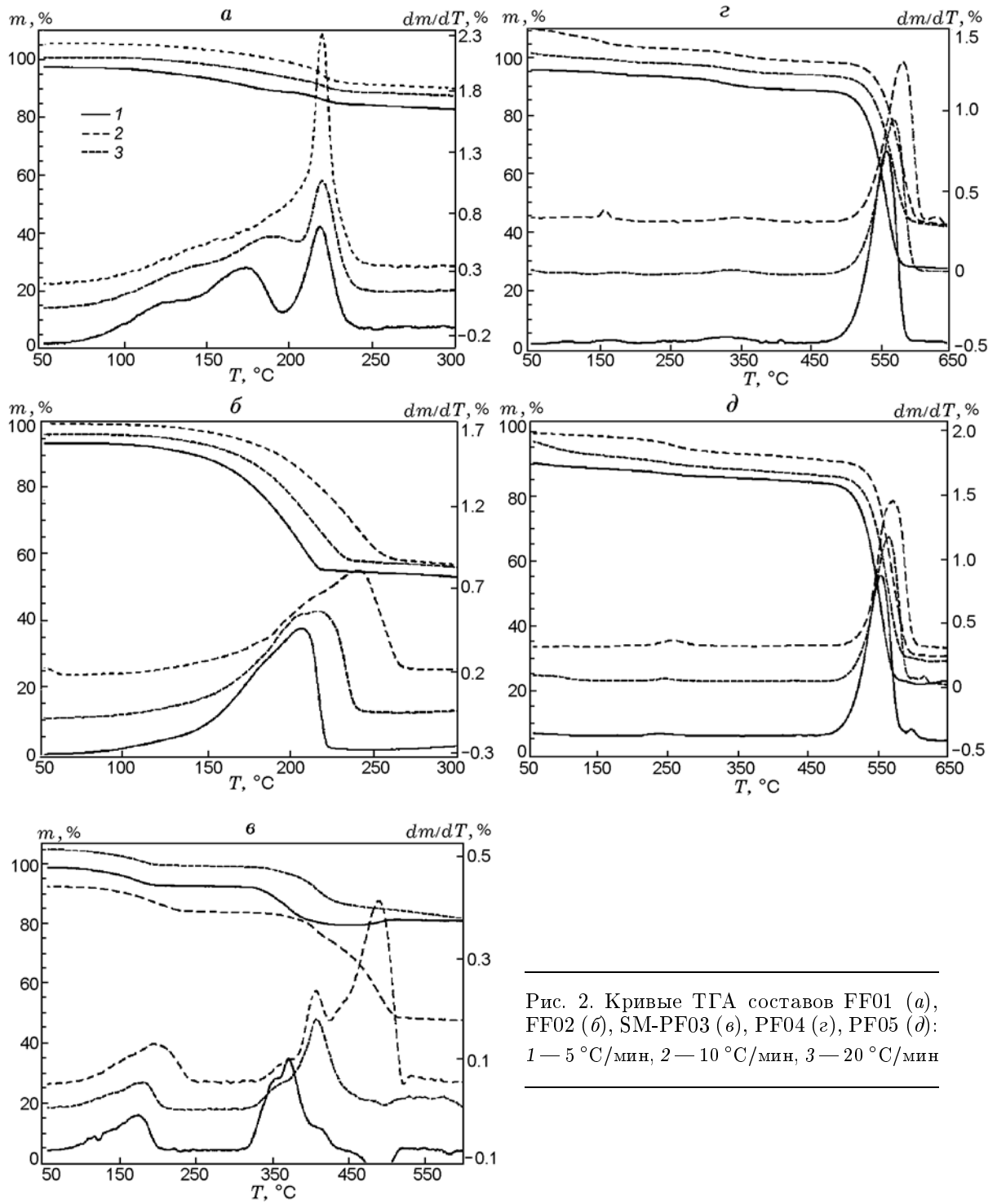


Рис. 2. Кривые ТГА составов FF01 (а), FF02 (б), SM-PF03 (в), PF04 (г), PF05 (д): 1 — 5 $^\circ\text{C}/\text{мин}$, 2 — 10 $^\circ\text{C}/\text{мин}$, 3 — 20 $^\circ\text{C}/\text{мин}$

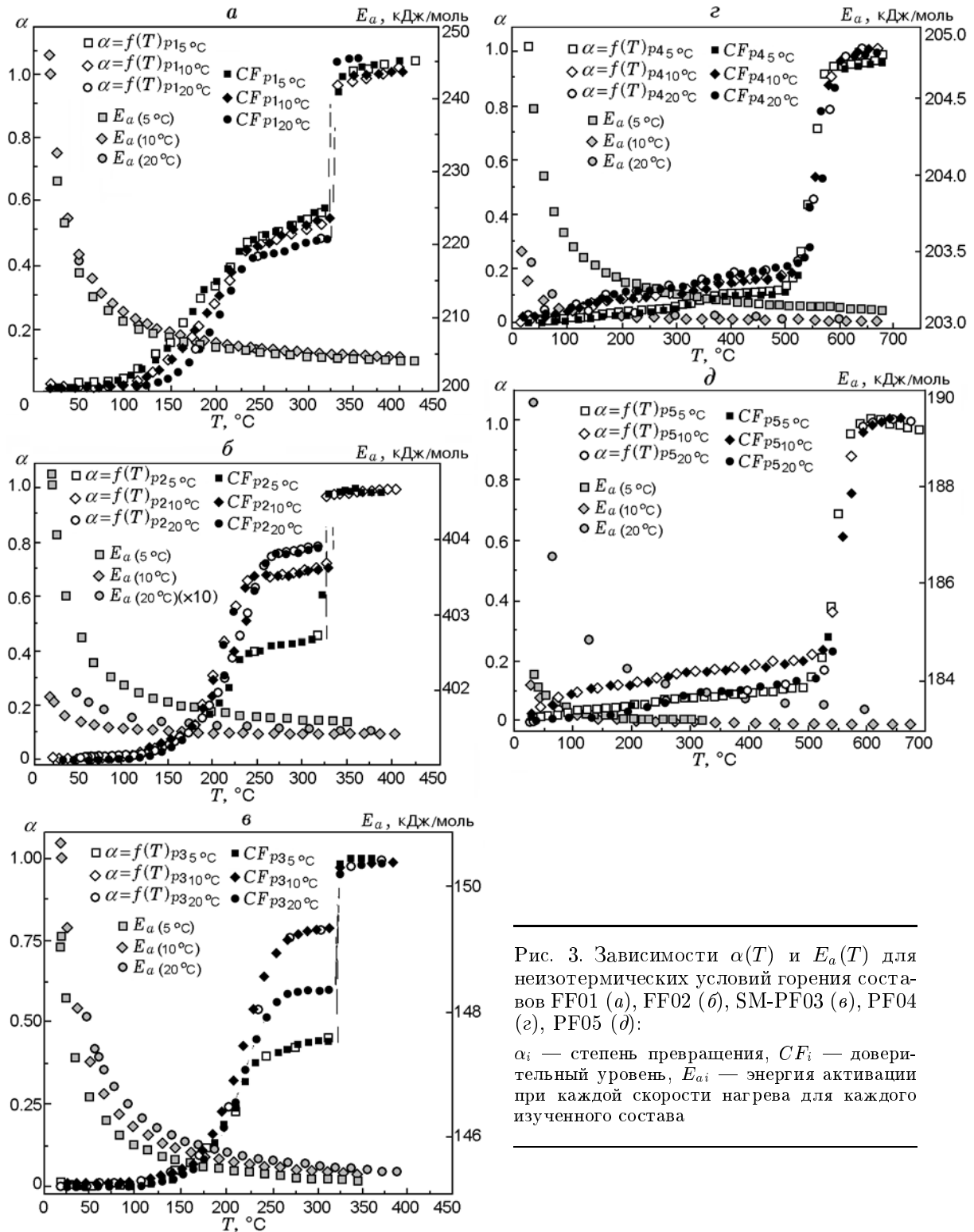


Рис. 3. Зависимости $\alpha(T)$ и $E_a(T)$ для неизотермических условий горения составов FF01 (а), FF02 (б), SM-PF03 (в), PF04 (г), PF05 (д):

α_i — степень превращения, CF_i — доверительный уровень, E_{a_i} — энергия активации при каждой скорости нагрева для каждого изученного состава

Таблица 3
Степень превращения α и энергия активации E_a

Состав	α	β , К/мин	$T_{\text{раз}}$, К	E_a , кДж/моль	R^2
FF01	0.2581	5	594.53	221.3	0.9852
	0.2809	10	601.02	228.9	0.9989
	0.3278	20	602.88	232.0	0.9959
FF02	0.5667	5	495.31	402.8	0.9963
	0.5758	10	500.42	403.5	0.9998
	0.5952	20	504.12	403.7	0.9652
SM-PF03	0.1843	5	643.43	147.7	0.9967
	0.2307	10	679.14	148.9	0.9987
	0.4576	20	679.61	149.5	0.9995
PF04	0.5798	5	829.07	203.8	0.9988
	0.6448	10	839.89	204.4	0.9992
	0.6836	20	852.34	204.9	0.9993
PF05	0.6801	5	827.44	185.2	0.9985
	0.7004	10	838.27	186.5	0.9995
	0.7157	20	845.30	187.9	0.9989

Примечание. R^2 — доверительный уровень.

но реакциями окислителя и металлического горючего.

Кинетические параметры процессов, определяющих указанные стадии потери массы, рассчитаны исходя из термогравиметрических кривых. На основе этих результатов можно предсказать степень превращения в зависимости от времени и температуры.

Влияние скорости нагрева

Результаты ТГА подтверждают сильную взаимосвязь термического разложения со скоростью нагрева. С увеличением скорости нагрева растет температура разложения, т. е. составы проявляют как бы большую термоустойчивость. В действительности же при повышении скорости нагрева сокращается время, при котором материал подвергается термическому разложению при определенной температуре.

Кинетика термического разложения

Для определения неізотермической кинетики горения изучаемых пиротехнических составов нагрев проводился в трех температур-

ных интервалах: $T = 25 \div 300$ °С для составов FF01 и FF02, $T = 25 \div 650$ °С для составов PF04 и PF05, $T = 25 \div 600$ °С для состава SM-PF03. Полученные данные представлены на рис. 3, а результаты расчетов и параметры полученных зависимостей — в табл. 3.

После получения экспериментальных результатов по термическому разложению пяти энергетических составов при скоростях нагрева 5, 10 и 20 °С/мин было проведено моделирование. Использование таких довольно малых скоростей нагрева необходимо для получения узких температурных интервалов в экспериментах, проводимых в неізотермических условиях. В таких температурных интервалах уменьшается различие между изотермическими и неізотермическими экспериментами.

Кинетический анализ результатов, полученных в неізотермических условиях, проводился с применением модели Коутса — Редферна и изоконверсионного метода Озавы — Флинна — Уолла. В основу математического моделирования положены экспериментальные зависимости $\ln[g(\alpha)/T^2]$ от $1/T$ и $\log \beta$ от $1/T$. Термическое разложение энергетических

материалов — это сложный многостадийный процесс. Во всех случаях, независимо от общего количества стадий, всегда выделяются три основных этапа разложения. Полученные результаты, а также результаты РФЭС позволяют объяснить механизм разложения.

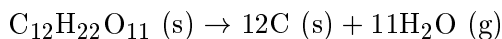
Результаты анализа методом РФЭС

Согласно полученным спектрам РФЭС твердые продукты горения состава FF01 представляют собой в основном KCl (пик Cl $2p_{3/2}$ при 197.96 эВ и пик K $2p_{3/2}$ при 293.08 эВ), а также K₂O (за счет пика O $1s$ при 531 эВ) и элементарный углерод, образующийся при разложении связующего (пик C $1s$ при 283.87 эВ). Полуширина пика K $2p$ после тепловой обработки снижается от 5.32 эВ для KClO₃ до 2.59 эВ для твердого продукта. Аналогично полуширина пика C $1s$ уменьшается с 4.07 эВ в α-лактозе до 2.89 эВ в твердом продукте. Тот факт, что вторую стадию потери массы отнесли к разложению KClO₄, был проверен путем специальных измерений, когда нагрев остановили при ≈200 °С. Анализ твердого продукта показал наличие непрореагировавших KClO₃ (пик K $2p$ при 292.13 эВ) и KCl (пик K $2p$ при 292.90 эВ), а также образовавшегося KClO₄ (пик K $2p$ при 293.55 эВ).

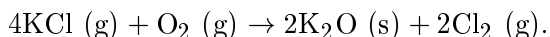
Таким образом, основные протекающие реакции — это разложение хлората



разложение связующего



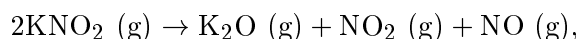
и окисление хлорида



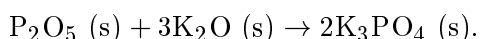
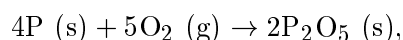
Аналогично в результате горения состава FF02 образуются KCl (пик Cl $2p_{3/2}$ при 198.22 эВ и пик K $2p_{3/2}$ при 293.22 эВ) и K₂O (пик O $1s$ при 531.23 эВ). NH₄Cl разлагается на соляную кислоту и аммиак, которые испаряются.

Остаточные продукты от состава SM-PF03 есть K₂O (пик O $1s$ при 530.36 эВ), K₃PO₄ (пик P $2p$ при 132.41 эВ) и элементарный углерод (пик C $1s$ при 283.74 эВ). Полуширина пика P $2p$ после тепловой обработки снижается с 6.84 эВ (элементарный красный фосфор) до 2.23 эВ (твердый

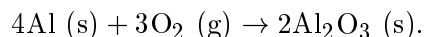
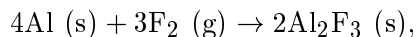
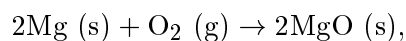
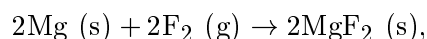
продукт). Основные реакции, в результате которых образуются эти продукты, находятся в полном соответствии с результатами ТГА, демонстрирующими двухстадийное разложение KNO₃:



а также два процесса окисления:



Твердые продукты горения состава PF04 следующие: MgO (пик O $1s$ при 532.84 эВ), элементарный углерод (пик C $1s$ при 284.23 эВ) и MgF₂ (пик F $1s$ при 686.91 эВ). Остаточными продуктами горения состава SM-PF03 являются оксид алюминия Al₂O₃ (пик O $1s$ при 531.32 эВ), фторид алюминия (AlF₃), идентифицированный по характерному пику F $1s$ при 687.36 эВ, и элементарный углерод (пик C $1s$ при 284.17 эВ). Полуширина пика F $1s$ после тепловой обработки уменьшается с 5.07 эВ, что соответствует PTFE, до 4.28 эВ в случае твердых продуктов горения состава FF04 и до 4.61 эВ в случае твердых продуктов горения FF05. Таким образом, в указанных выше случаях основные реакции следующие:



Анализ методами СЭМ и ЭДРС

На рис. 4 представлены микрофотографии твердых продуктов горения трех изучаемых составов. Образовавшиеся наноразмерные частицы имеют вид чешуек различного размера — от 10 нм в случае состава SM-PF03 до 50 нм для остальных составов. Наличие NH₄Cl в составе FF02 способствует образованию большого количества горючих газов. Для этого состава характерны узкое пространственное распределение химических соединений на расстоянии

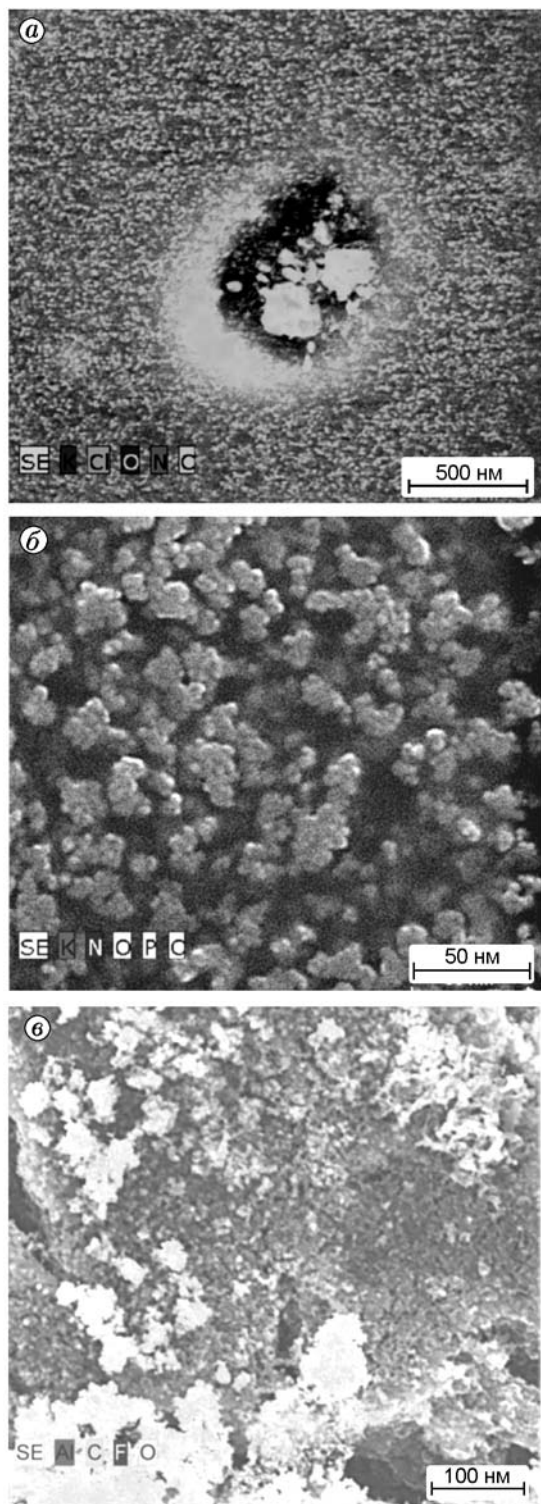


Рис. 4. СЭМ-микрофотографии, демонстрирующие распределение элементов в твердых продуктах горения составов FF02 (а), SM-PF03 (б), PF05 (в)

1 м от центра горения и повышенная концентрация дымообразующего агента в месте горения.

Линейный профиль, полученный для всех продуктов горения, находится в полном соответствии с результатами РФЭС. Это показывает, что основным продуктом горения составов FF01 и FF02 является KCl, состава SM-PF03 — K_3PO_4 , состава PF04 — MgF_2 , состава PF05 — AlF_3 . Ни одно из этих соединений не входит в перечень опасных веществ. Чешуйки, образующиеся при горении световых составов, наряду с желаемым световым эффектом обеспечивают и хорошую дымовую завесу, благодаря наличию углерода в конечных продуктах сгорания.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для разработки пиротехнических устройств необходимо знание определенных параметров применяемых пиротехнических составов, таких как температура самовоспламенения или энергия активации. Эта информация нужна для оптимизации различных составов для конкретных приложений.

Термоаналитические методы ДТА и ТГА играют важнейшую роль в исследовании процессов, имеющих место при самовоспламенении и горении пиротехнических составов. В настоящей работе методами ДТА и ТГА исследованы пять пиротехнических составов с целью определения, в первую очередь, их термочувствительности — одной из наиболее важных характеристик безопасности энергетических материалов.

Температура начала самовоспламенения составов на основе $KClO_3$ составляла $\approx 200^\circ C$, что свидетельствует о их высокой термочувствительности, соответствующей их предназначению в качестве зажигательных составов. Для состава SM-PF03 температура начала самовоспламенения превышала $350^\circ C$. Это значение соответствует обычным дымовым составам военного применения. Составы на основе РТФЕ и металлических горючих демонстрируют низкую чувствительность к температуре — температура их самовоспламенения $\approx 500^\circ C$.

Кинетический анализ результатов, полученных в неизотермических условиях, проводился с применением моделирования методом Коутса — Редферна (CR) и изоконверсионного метода Озавы — Флинна — Уолла. Для определения энергии активации исследуемых соста-

вов применялось математическое моделирование.

Поскольку горение энергетических составов — это, как правило, быстропротекающий процесс, получены малые значения энергии активации для четырех изучаемых составов. Следует отметить, что энергия активации составов SM-PF03, PF04 и PF05 ниже, чем составов FF01 и FF02, благодаря чему в целом можно лучше контролировать время горения последних составов в качестве зажигательных в средствах поражения.

Наряду с данными термического анализа, которые важны с точки зрения безопасности исследованных составов, получены также данные анализов РФЭС, СЭМ и ЭДРС о составе продуктов, образующихся при горении исследованных образцов, несущие ценную информацию о характеристиках горения пиротехнических составов.

Авторы выражают благодарность проф. Дору-Адриану Гога за предоставленное оборудование для проведения экспериментов и за полезное обсуждение. Работа поддержана фондом правительства Румынии для научных исследований (CNDI-UEFSCDI, проект N 199/2012).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Conkling J. A.** Chemistry of Pyrotechnics. — N. Y.: Marcel Dekker, 1995.
2. **Akhavan J.** The Chemistry of Explosives. — London: Roy. Soc. of Chem., 1998.
3. **Rotariu T., Zecheru T., Rusen E., Goga D. A., Cincu C.** Kinetic study of a new flame-retardant polymer composition // *Pl. Mater.* — 2011. — V. 48. — P. 83–87.
4. **STANAG 4515, Explosives.** Thermal characterization by differential thermal analysis, differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis. — Ed. 1. — NSA, 2002.
5. **Коростелев В. Г.** Аэрозольгенерирующие пиротехнические составы с взаимодействующими в волне горения компонентами // *Физика горения и взрыва.* — 2005. — Т. 41, № 3. — С. 86–89.
6. **Федоров А. В., Шульгин А. В.** Воспламенение и горение частиц магния в неоднородном тепловом поле // *Физика горения и взрыва.* — 2009. — Т. 45, № 2. — С. 48–57.
7. **Khawam A., Flanagan D. R.** Role of iso-conversional methods in varying activation energies of solid-state kinetics: II. Nonisothermal kinetic studies // *Thermochim. Acta.* — 2005. — V. 436. — P. 101–112.
8. **Berger B., Charsley E. L., Rooney J. J., Warrington S. B.** Thermal analysis studies on the zirconium/nickel alloy-potassium perchlorate-nitrocellulose pyrotechnic system // *Thermochim. Acta.* — 1995. — V. 269/270. — P. 687–696.
9. **Hosseini S. G., Pourmortazavi S. M., Hajimirsadeghi S. S.** Thermal decomposition of pyrotechnic mixtures containing sucrose with either potassium chlorate or potassium perchlorate // *Combust. Flame.* — 2005. — V. 141. — P. 322–326.
10. **Смоляков В. К., Итин-Даенман В. И., Голобоков Н. Н., Касацкий Н. Г., Лапшин О. В., Максимов Ю. М., Терехова О. Г., Шкода О. А.** Макрокинетика механо-синтеза в системе «твердое — газ». II. Экспериментальные исследования. Анализ результатов // *Физика горения и взрыва.* — 2005. — Т. 41, № 5. — С. 92–99.
11. **Leroy V., Cancellieri D., Leoni E., Rossi J.-L.** Kinetic study of forest fuels by TGA: Model-free kinetic approach for the prediction of phenomena // *Thermochim. Acta.* — 2010. — V. 497. — P. 1–6.
12. **Reverte C., Dirion J.-L., Cabassud M.** Kinetic model identification and parameters estimation from TGA experiments // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* — 2007. — V. 79. — P. 297–305.
13. **Dirion J.-L., Reverte C., Cabassud M.** Kinetic parameter estimation from TGA: Optimal design of TGA experiments // *Chem. Eng. Res. Design.* — 2008. — V. 86. — P. 618–625.
14. **Fox D. M., Gilman J. W., De Long H. C., Trulove P. C.** TGA decomposition kinetics of 1-butyl-2,3-dimethylimidazolium tetrafluoroborate and the thermal effects of contaminants // *J. Chem. Thermodynamics.* — 2005. — V. 37. — P. 900–905.
15. **Prabhumirashi L. S., Khoje J. K.** TGA and DTA studies on en and tmn complexes of Cu(II) chloride, nitrate, sulphate, acetate and oxalate // *Thermochim. Acta.* — 2002. — V. 383. — P. 109–118.
16. **Krishnan K. R. R., Ammal R. A., Hariharanath B., Rajendran A. G., Kartha C. B.** Addition of RDX/HMX on the ignition behaviour of boron-potassium nitrate pyrotechnic charge // *Defence Sci. J.* — 2006. — V. 56. — P. 329–338.
17. **Zhang J. Q., Gao H. X., Ma H. X., Fei J. Y., Zhao F. Q., Wang B. Z., Hu R. Z., Xu K. Z., Song J.-R., Zhang H.** Non-isothermal decomposition kinetics, heat capacity, and thermal safety of 2-nitroimino-5-nitrohexahydro-1,3,5-triazine (NNHT) // *Propellants, Explos. Pyrotechn.* — 2011. — V. 36. — P. 28–33.
18. **Singh G., Kapoor I. P. S., Dubey S., Siril P. S.** Kinetics of thermal decomposition of ammonium perchlorate with nanocrystals of binary transition metal ferrites // *Propellants, Explos. Pyrotechn.* — 2009. — V. 34. — P. 72–77.
19. **Simoes P. N., Portugal A. T., Campos J. A.** Characterization and kinetic analysis of the

- thermal decomposition of 2-oxy-4,6-dinitramine-s-triazine in non-isothermal conditions // *Thermochim. Acta.* — 1997. — V. 298. — P. 95–108.
20. **Lang A. J., Vyazovkin S.** Effect of pressure and sample type on decomposition of ammonium perchlorate // *Combust. Flame.* — 2006. — V. 145. — P. 779–790.
21. **Koga N.** A Review on the mutual dependence of Arrhenius parameters evaluated by the thermoanalytical study of solid state reactions: the kinetic compensation effect // *Thermochim. Acta.* — 1994. — V. 244. — P. 1–20.
22. **Malek J.** The kinetic analysis of non iso-thermal data // *Thermochim. Acta.* — 1992. — V. 200. — P. 257–269.
23. **Ozawa T.** A new method of analysing thermogravimetric data // *Bull. Chem. Soc. Japan.* — 1965. — V. 38. — P. 1881–1886.
24. **Flynn J. H., Wall L. A.** General treatment of the thermogravimetry of polymers // *J. Res. Natl. Bur. Std. Sect. A.* — 1966. — V. 70. — P. 487–523.
25. **Doyle C. D.** Estimating isothermal life from thermogravimetric data // *J. Appl. Polym. Sci.* — 1962. — V. 6. — P. 639–642.
26. **Hogan V. D., Gordon S.** A thermoanalytical study of the binary oxidant system potassium perchlorate-barium nitrate // *J. Phys. Chem.* — 1958. — V. 62. — P. 1433–1435.
27. **Koch E.-C.** Metal-fluorocarbon-pyrolants IV: Thermochemical and combustion behaviour of magnesium/Teflon/Viton (MTV) // *Propellants, Explos. Pyrotechn.* — 2002. — V. 27. — P. 340–351.

*Поступила в редакцию 20/XII 2011 г.,
в окончательном варианте — 15/V 2012 г.*
