

УДК 543.422+544.4

# ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕРАГЕРЦЕВОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕХАНИЗМОВ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

И. А. Лукьяненко<sup>1</sup>, Ю. В. Шейков<sup>1</sup>, В. Л. Вакс<sup>2</sup>, Е. Г. Домрачева<sup>2</sup>,  
А. А. Яблоков<sup>2</sup>, С. А. Вахмистров<sup>1</sup>, А. Л. Михайлов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>РФЯЦ, ВНИИ экспериментальной физики, 607188 Саров, postmaster@ifv.vniief.ru

<sup>2</sup>Институт физики микроструктур РАН, 603950 Нижний Новгород

Представлены результаты экспериментов по исследованию возможностей метода нестационарной спектроскопии в терагерцевом частотном диапазоне для определения в реальном времени состава газообразных продуктов разложения энергетических материалов. Получены зависимости аналитического сигнала на линиях основных продуктов разложения нитрата аммония и тэна от времени.

Ключевые слова: энергетические материалы, термическое разложение, продукты разложения, кинетика разложения, терагерцевая спектроскопия, нитрат аммония, тэн.

DOI 10.15372/FGV20180507

## ВВЕДЕНИЕ

Исследование кинетики термического разложения энергетических материалов является чрезвычайно важной задачей, без решения которой практически невозможно прогнозировать поведение этих материалов при длительном хранении и в нестандартных ситуациях.

В настоящее время изучение кинетики термического разложения взрывчатых веществ (ВВ) проводится в основном такими методами, 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.

Первое ограничение заключается в том, что получаемая информация отражает интегральные характеристики процессов, которые

не соотношены 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 влечет 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 позволял бы в реальном времени с высокой чувствительностью и высокой селективностью анализировать газообразные продукты, образующиеся при разложении ВВ.

Одно из возможных решений этой задачи состоит в совмещении методов ТГА-ДСК со спектральным анализом — инфракрасной (ИК) или масс-спектрометрией. Преимущества такого подхода очевидны: исследователь получает данные и об изменении массы ВВ, и о термических 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

© Лукьяненко И. А., Шейков Ю. В., Вакс В. Л., Домрачева Е. Г., Яблоков А. А., Вахмистров С. А., Михайлов А. Л., 2018.

приборы, реализующие, например, схему совмещенного анализа ТГА-ДСК-ИК-фурье. Такая схема широко применяется в технологии полимеров, в фармацевтической промышленности. В 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, затрудняется также количественный анализ.

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. ПРЕИМУЩЕСТВА И АППАРАТУРНАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ

В последние десятилетия для целей химико-аналитических исследований ведется активное освоение спектрометрии в терагерцевом диапазоне электромагнитного излучения. Терагерцевый диапазон в спектре электромагнитного излучения располагается между ИК-излучением и микроволнами и соответствует частотам  $0.1 \div 10$  ТГц. В нем 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 (в так называемом субтерагерцевом диапазоне), содержащей узкие интенсивные линии, соответствующие вращательным переходам небольших молекул.

В Институте физики микроструктур РАН (г. Нижний 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 наведенной макроскопической поляризации. Фаза излучения периодически меняется на противоположную, при этом происходит перестройка наведенных диполей с образованием диполей новой геометрии. Этот процесс сопровождается переизлучением энергии на рабочей частоте, причем интенсивность переизлучения равна энергии, поглощенной этим же числом молекул.

При сотрудничестве РФЯЦ-ВНИИЭФ и ИФМ РАН разработан и изготовлен действующий по такой схеме макет спектрометра терагерцевого диапазона частот, который предназначен для исследования термического разложения ВВ. В этом макете спектрометра (схема представлена на рис. 1) фазоманипулированное монохроматическое излучение создается генератором на основе лампы обратной волны, проходит через аналитический объем (кювету) и регистрируется детектором на основе квантовых сверхрешеток. К кювете присоединен реакционный объем (колба), в который помещается исследуемый образец. Колба и кювета изготовлены из кварцевого стекла и соединяются посредством шлифа. С помощью откачной станции в реакционном и аналитическом объемах спектрометра поддерживается давление на уровне  $0.1 \div 0.5$  Па. В ходе эксперимента объемы прогреваются до  $350 \div 400$  °С при помощи высокоомной обмотки, температура контролируется термосопротивлениями, расположенными на наружной поверхности стекла. Спектрометр управляется программным обеспечением

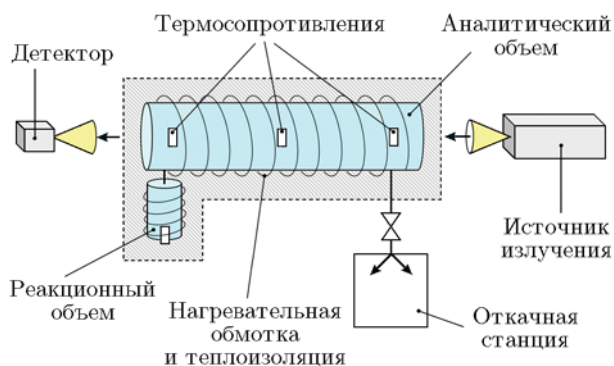


Рис. 1. Принципиальная схема действующего макета спектрометра субтерагерцевого диапазона частот

на базе операционной системы Windows XP.

Спектрометр работает в двух основных режимах: сканирование спектрального диапазона и регистрация во времени сигнала на одной частоте. 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 режиме 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 субтрагированной спектроскопии — высокая селективность. Полуширина спектральных линий составляет, как правило,  $0.5 \div 1$  МГц, рабочий диапазон прибора —  $115 \div 175$  ГГц. Таким образом, спектрометр обеспечивает разрешающую способность, позволяющую независимо обнаруживать множество веществ в сложной смеси.

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

## 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,

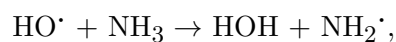
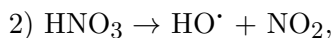
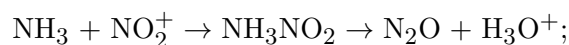
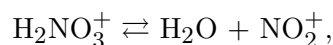
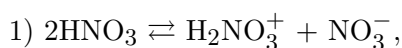
Пределы обнаружения типичных продуктов разложения энергетических материалов на некоторых линиях (оценка)

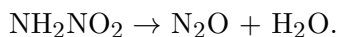
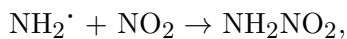
Соединение	Частота, МГц	Предел обнаружения, г
NH <sub>3</sub>	140 141.81	$8 \cdot 10^{-10}$
	153 865.09	$4 \cdot 10^{-11}$
HNCO	131 885.73	$3 \cdot 10^{-11}$
	144 004.24	$6 \cdot 10^{-10}$
HNO <sub>3</sub>	156 523.19	$1 \cdot 10^{-9}$
	169 076.44	$8 \cdot 10^{-10}$
	125 613.67	$6 \cdot 10^{-10}$
N <sub>2</sub> O	150 735.05	$1 \cdot 10^{-10}$
	150 795.01	$3 \cdot 10^{-9}$
	150 176.48	$1 \cdot 10^{-9}$
NO	150 198.76	$6 \cdot 10^{-9}$
	150 439.12	$8 \cdot 10^{-9}$
	161 361.53	$2 \cdot 10^{-8}$
NO <sub>2</sub>	167 031.00	$1 \cdot 10^{-8}$
	167 462.66	$7 \cdot 10^{-9}$
H <sub>2</sub> CO	140 839.50	$1 \cdot 10^{-11}$
	145 602.95	$1 \cdot 10^{-11}$
	150 498.33	$1 \cdot 10^{-11}$
(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O	157 163.95	$2 \cdot 10^{-11}$
	168 880.20	$6 \cdot 10^{-11}$
	170 317.06	$3 \cdot 10^{-11}$
HCN	123 107.48	$1 \cdot 10^{-8}$
	133 737.26	$8 \cdot 10^{-9}$
	144 797.28	$1 \cdot 10^{-8}$

протекающая в конденсированной фазе:



Дальнейшие процессы упрощенно описываются двумя схемами [3]:





При относительно низкой температуре (до  $200 \div 250$  °С) в конденсированной фазе большее значение имеет ионный механизм, в газовой фазе при высокой температуре преобладают свободнорадикальные процессы. Соответственно, продукты, присутствие которых ожидается в экспериментах по разложению нитрата аммония, — это  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HNO}_3$  и оксиды азота.

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

На рис. 2,а представлены зависимости поглощения на линиях аммиака и азотной кислоты от времени, зарегистрированные при нагреве нитрата аммония массой 5 мг со скоростью  $\approx 10$  °С/мин до 167 °С. Наблюдается явное разделение во времени появления  $\text{NH}_3$  и  $\text{HNO}_3$ , причем аммиак появляется при более низких температурах. Аналитические сигналы продуктов монотонно увеличиваются с ростом температуры и снижаются после прекращения нагрева.

При разложении навески 10 мг (см. рис. 2,б) на кривых присутствуют дополнительные пики (при 115 °С для  $\text{NH}_3$  и 125 °С для  $\text{HNO}_3$ ), после них продолжается рост сигналов, также заканчивающийся при прекращении нагрева.

С учетом данных о зависимости давления насыщенных паров нитрата аммония от температуры [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 рис. 2,б), 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 рав-

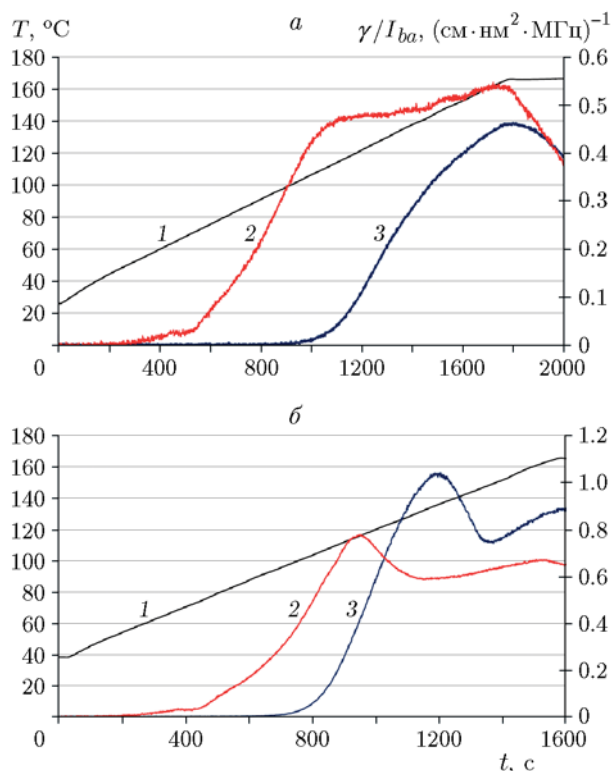


Рис. 2. Зависимости температуры колбы (1) и аналитического сигнала (2, 3) от времени на спектральных линиях  $\text{NH}_3$  (140 141.81 МГц, кривая 2) и  $\text{HNO}_3$  (156 523.19 МГц, кривая 3) при разложении навесок нитрата аммония массой 5 мг (а) и 10 мг (б) в режиме линейного нагрева со скоростью  $\approx 10$  °С/мин:

значения поглощения нормированы на литературные значения силы линий

номерной десорбцией и откачкой продуктов из вакуумной системы, части которой не меняют температуру.

Примечательно то, что концентрации вторичных продуктов разложения — оксидов азота  $\text{N}_2\text{O}$  и  $\text{NO}_2$  — значительно ниже концентраций  $\text{NH}_3$  и  $\text{HNO}_3$ . На протяжении всего эксперимента их сигналы едва превышали фоновый. 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.

## 2.2. Эксперименты по исследованию разложения тэна

В экспериментах по разложению тэна удалось надежно обнаружить линии следующих

продуктов: формальдегид ( $\text{H}_2\text{CO}$ ), монооксид углерода ( $\text{CO}$ ), монооксид азота ( $\text{NO}$ ), диоксид азота ( $\text{NO}_2$ ), оксид этилена ( $(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{O}$ ), циановодород ( $\text{HCN}$ ), изоциановая кислота ( $\text{HNCO}$ ). Это хорошо согласуется с данными [5] и с результатами, полученными в РФЯЦ-ВНИИЭФ ранее.

Была проведена серия экспериментов по разложению тэна в условиях линейного нагрева, аналогично нитрату аммония. Регистрировали поглощение на линиях формальдегида, монооксида азота и диоксида азота, нагрев осуществляли со скоростью  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ , масса навески составляла 5 мг. Полученные результаты изображены на рис. 3.

В отличие от нитрата аммония, тэн способен 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) появляется при температурах от  $\approx 70\text{ }^\circ\text{C}$  (точка, после которой сигнал превышает значение утроенного стандартного отклонения сигнала в начальном участке) до  $\approx 200\text{ }^\circ\text{C}$ . Второй пик (от  $200\text{ }^\circ\text{C}$ ) проявляется при температуре колбы выше, чем температура кюветы. Этот факт позволяет отнести его к процессам перераспределения продуктов и оставшихся паров пробы между колбой и кюветой.

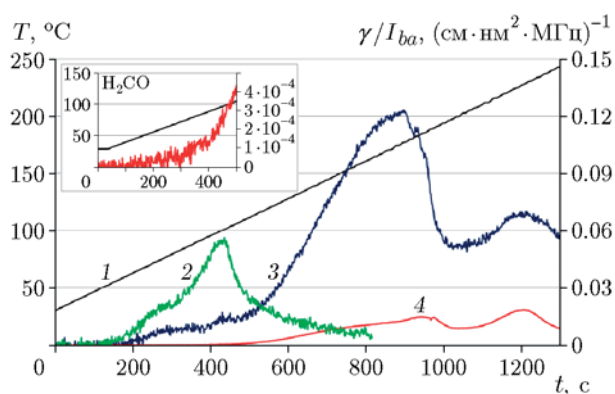


Рис. 3. Зависимости температуры колбы (1) и аналитического сигнала (2–4) от времени на спектральных линиях  $\text{NO}$  ( $150\,580.56\text{ МГц}$ , кривая 2),  $\text{NO}_2$  ( $156\,264.65\text{ МГц}$ , кривая 3) и  $\text{H}_2\text{CO}$  ( $140\,839.50\text{ МГц}$ , кривая 4) при разложении навесок тэна массой 5 мг в режиме линейного нагрева со скоростью  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ : значения поглощения нормированы на литературные значения силы линий

Раннее снижение концентрации монооксида азота, сигнал которого начинает появляться при  $\approx 60\text{ }^\circ\text{C}$  и снижаться при  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , связано, по-видимому, с окислением его кислородом воздуха, постоянно находящимся в кювете.

## ВЫВОДЫ

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

С использованием действующего макета спектрометра, реализующего данный метод, исследована кинетика выхода основных продуктов разложения нитрата аммония и ВВ тэн. Получены, в частности, следующие результаты:

- в спектре газовой фазы продуктов разложения тэна обнаружены линии основных продуктов разложения: формальдегид, монооксид углерода, монооксид азота, диоксид азота, оксид этилена, циановодород, изоциановая кислота;

- для 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 тэна в аналогичных условиях.

Результаты экспериментов по разложению нитрата аммония и тэна 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 энергетических материалов с целью исследования кинетики их термоллиза.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Гребенникова С. Э., Балякина О. М., Мирошниченко Н. А. и др. Способ оценки совместимости взрывчатых веществ с конструктивными материалами и устройство для его реализации: пат. RU 2589708 от 09.06.2016.
2. Brailovsky A. B., Khodos V. V., Vaks V. L. Millimeter range spectrometer with phase switching-novel method for reaching of the top

- sensitivity // Intern. J. Infrared and Millimeter Waves. — 1999. — V. 20, N 5. — P. 883–896.
3. **Chaturvedi S., Dave P. N.** Review on thermal decomposition of ammonium nitrate // J. Energ. Mater. — 2013. — V. 31, N 1. — P. 1–26.
  4. **Brandner J. D., Junk N. M., Lawrence J. W., Robins J.** Vapor pressure of ammonium nitrate // J. Chem. Eng. Data. — 1962. — V. 7, N 2. — P. 227–228.
  5. **Roos B. D., Brill T. B.** Thermal decomposition of energetic materials 82. Correlations of gaseous products with the composition of aliphatic nitrate esters // Combust. Flame. — 2002. — V. 128. — P. 181–190.

*Поступила в редакцию 29/IX 2017 г.*

---