

# Использование терагерцевой спектрометрии для исследования механизмов термического разложения энергетических материалов

*Представлены результаты экспериментов по исследованию возможностей метода нестационарной спектрометрии 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 взрывчатого вещества (ВВ) ТЭН от времени.*

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

## *Введение*

Исследование кинетики термолитиза 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 они 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

---

\* ИФМ РАН, г. Нижний Новгород.

© Физика горения и взрыва. 2018. Т. 54, № 5. С. 51.

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 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 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 совмещенного анализа ТГА-ДСК-ИК-Фурье. Такая схема широко применяется в технологии полимеров, 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 МС 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 спектроскопия в терагерцевом диапазоне при анализе продуктов разложения взрывчатого вещества.***

### ***Преимущества и аппаратная реализация***

В последние десятилетия для целей химико-аналитических исследований ведется активное освоение спектроскопии 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 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 спектроскопии 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 спектроскопии, которая позволяет вплотную приблизиться к пределу чувствительности и раз-

решающей 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 ИФВ РФЯЦ-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 рис. 1) фазоманипулированное монохроматическое излучение создается при помощи генератора на основе лампы обратной волны, проходит через аналитический объем (кювету) и регистрируется детектором на основе квантовых сверхрешеток. К кювете присоединен реакционный объем (колба), куда помещается исследуемый образец. Колба и кювета изготовлены из кварцевого стекла и соединяются с помощью шлифа. С помощью откачной станции в реакционном и аналитическом объемах спектрометра поддерживается давление на уровне 0,1–0,5 Па. В процессе эксперимента они прогреваются до 350–400 °С при помощи высокоомной обмотки, температура контролируется термосопротивлениями, расположенными на наружной поверхности стекла. Спектрометр управляется программным обеспечением на базе операционной системы Windows XP.

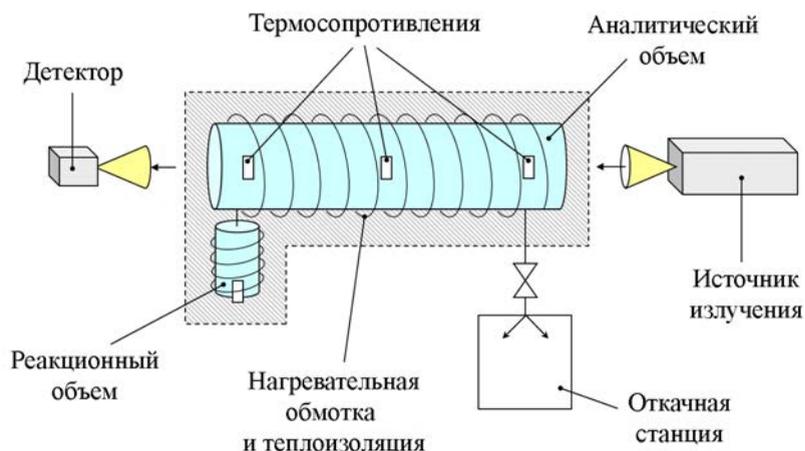


Рис. 1. Принципиальная схема действующего макета спектрометра субтерагерцевого диапазона частот

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 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 нанogramмов (таблица). Следует отметить, что такой расчет подразумевает ряд допущений, и в настоящее время проводятся исследования, направленные на уточнение соответствия аналитического сигнала концентрациям.

Оцененные значения пределов обнаружения на некоторых линиях типичных продуктов разложения энергоемких материалов

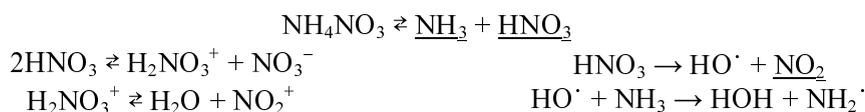
Соединение	Частота, МГц	Предел обнаружения, г	Соединение	Частота, МГц	Предел обнаружения, г
NH <sub>3</sub>	140141,81	8·10 <sup>-10</sup>	NO <sub>2</sub>	161361,53	2·10 <sup>-8</sup>
HNCO	153865,09	4·10 <sup>-11</sup>		167031,00	1·10 <sup>-8</sup>
	131885,73	3·10 <sup>-11</sup>		167462,66	7·10 <sup>-9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

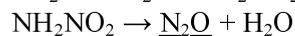
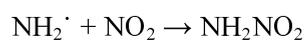
## 2. Экспериментальные результаты

### 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 упрощенно 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  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HNO}_3$  и оксиды азота (на схеме подчеркнуты).

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

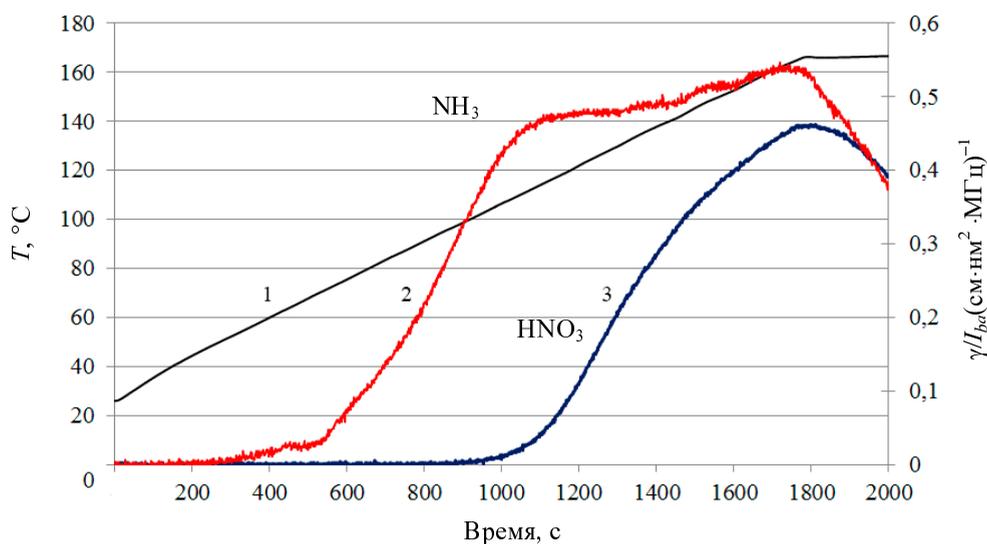


Рис. 2. Зависимости температуры колбы (1) и аналитического сигнала от времени на спектральных линиях  $\text{NH}_3$  (140141,81 МГц) (2) и  $\text{HNO}_3$  (156523,19 МГц) (3) при разложении навесок нитрата аммония массой 5 мг в режиме линейного нагрева со скоростью  $\sim 5$  °С/мин. Значения поглощения нормированы на литературные значения силы линий

На рис. 2 (см. также цветную вкладку) представлены зависимости поглощения на линиях аммиака и азотной кислоты от времени, зарегистрированные при нагреве нитрата аммония массой 5 мг со скоростью  $\sim 10$  °С/мин. до 167 °С. Наблюдается явное разделение появления  $\text{NH}_3$  и  $\text{HNO}_3$  во времени, причем 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 рис. 3, см. также цветную вкладку) на кривых проявляются дополнительные пики (с максимумами 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 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 рис. 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.

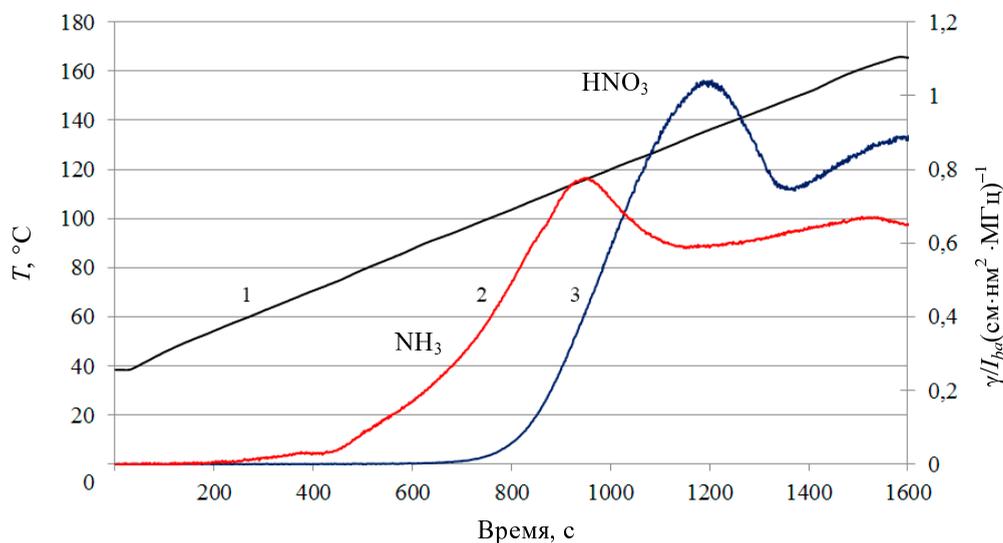


Рис. 3. Зависимости температуры колбы (1) и аналитического сигнала от времени на спектральных линиях  $NH_3$  (140141,81 МГц) (2) и  $HNO_3$  (156523,19 МГц) (3) при разложении навесок нитрата аммония массой 10 мг в режиме линейного нагрева со скоростью  $\sim 5$  °C/мин. Значения поглощения нормированы на литературные значения силы линий

## 2.2. Эксперименты по исследованию разложения взрывчатого вещества ТЭН

В экспериментах по разложению ВВ ТЭН удалось надежно 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 результатами, полученными в ИФВ ранее при помощи ИК-фурье-спектрометрии.

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 °C/мин, масса навески составляла 5 мг. Полученные графики изображены на рис. 4 (см. также цветную вкладку).

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 соответ-

вуют разложению испаряющегося ВВ в уже прогретой кювете. Первый пик в случае формальдегида и оксида азота (IV) имеет место при температурах от  $\sim 70$  °С (точка, после которой сигнал превышает значение утроенного стандартного отклонения сигнала в начальном участке) до  $\sim 200$  °С. 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  $\sim 60$  °С и снижаться при 100 °С, связано, по-видимому, с окислением его кислородом, постоянно находящимся в кювете.

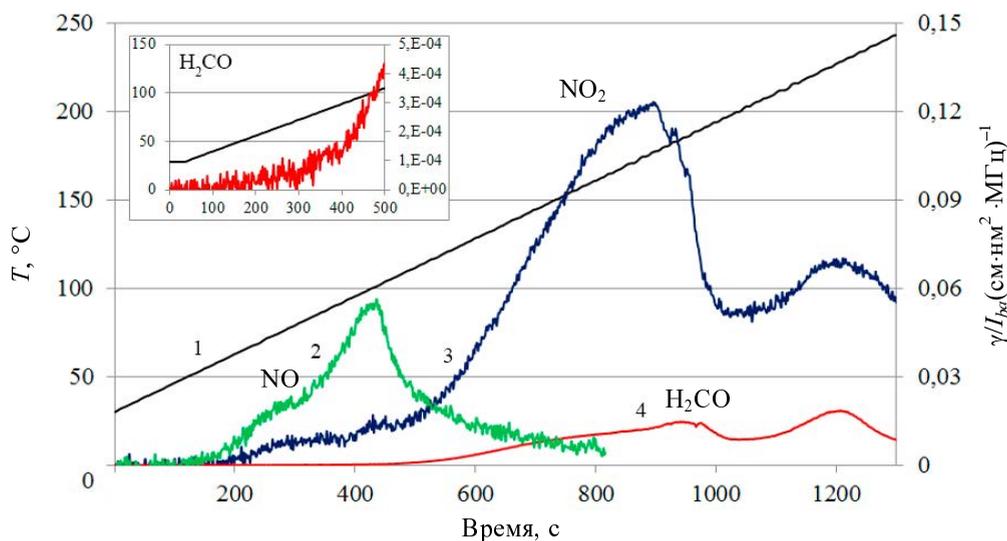


Рис. 4. Зависимости аналитического сигнала от времени на спектральных линиях NO (150580,56 МГц), NO<sub>2</sub> (156264,65 МГц) и H<sub>2</sub>CO (140839,50 МГц) при разложении навесок ВВ ТЭН массой 5 мг в режиме линейного нагрева со скоростью 10 °С/мин. Значения поглощения нормированы на литературные значения силы линий

## Заключение

Впервые для исследования механизмов разложения энергоемких 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:

- в 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 энергоемких материалов с целью исследования кинетики их термоллиза.

### Список литературы

1. Пат. 2589708, МПК G01N 33/22, G01N 21/35. Способ оценки совместимости взрывчатых веществ с конструкционными материалами и устройство для его реализации / О. М. Балякина, Н. А. Мирошниченко, А. Н. Таланова и др. // Бюллетень. 2016. № 17.

2. Brailovsky A. B. Millimeter range spectrometer with phase switching-novel method for reaching of the top sensitivity // Int. J. Infrared and Millimeter Waves. 1999. Vol. 20, N 5. P. 883–896.

3. Chaturvedi S. Review on Thermal Decomposition of Ammonium Nitrate // J. Energ. Mater. 2013. Vol. 31, N 1. P. 1–26.

4. Vapor pressure of ammonium nitrate / J. D. Brandner, N. M. Junk, J. W. Lawrence, J. Robins // Journal of Chemical and Engineering Data. 1962. Vol. 7, N. 2. P. 227.

5. Chambers D. M. Perspectives on PentaerythrolTetranitrate (PETN) Decomposition / D. M. Chambers, C. L. Brackett, O. D. Sparkman // Lawrence Livermore National Laboratory. 2002. UCRL-JC-148956.

## Use of Terahertz Spectrometry to Study the Mechanisms of Thermal Decomposition of Energetic Materials

**I. A. Luk'yanenko, Yu. V. Sheikov, V. L. Vaks, E. G. Domracheva, A. A. Yablokov,  
S. A. Vakhmistrov, A. L. Mikhaylov**

*Experimental results presented on using nonstationary spectrometry in a terahertz frequency range to determine the composition of gaseous products of decomposition of energy materials. Dependences of analytical signals on lines of the main products of ammonium nitrate and PETN decomposition on time are obtained.*