

АЛЮМИНИЗИРОВАННЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ НИТРАМИНОВ: МЕТОДИКА ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ

А. Н. Жигач¹, И. О. Лейпунский¹, Н. Г. Берёзкина¹, П. А. Пшеченков¹,
Е. С. Зотова¹, Б. В. Кудров¹, М. Ф. Гоголя², М. А. Бражников²,
М. Л. Кусков¹

¹Институт энергетических проблем химической физики РАН, 119334 Москва, jan@chph.ras.ru

²Институт химической физики им. Н. Н. Семенова РАН, 119991 Москва, gogul@polymer.chph.ras.ru

Описана методика получения ультрадисперсных порошков нитрамин и алюминизированных нанокмпозитов на их основе. Методом распылительной сушки растворов получены порошки гексогена (RDX), октогена (HMX), 2,4,6,8,10,12-гексанитрогексаазаизовюрцитана (HNIW, CL-20) со средним размером кристаллов около 1 мкм. Результаты рентгенофазового анализа показали, что получаемый нитрамин образуется в кристаллически нестабильном фазовом состоянии, время релаксации в стабильное фазовое состояние составляет несколько десятков суток. Опытные партии взрывчатых алюминизированных нанокмпозитов производились методом распылительной сушки суспензии наноалюминия (nAl) в растворе нитрамин, при этом массовое содержание nAl составляло 5, 15 и 25 %. Исследовано влияние состава барьерного покрытия на поверхности nAl (оксидное, органическое на основе ненасыщенных карбоновых кислот, кремнийорганическое на основе органосилазанов) и размера nAl на структуру получаемого нанокмпозита. Обсуждается влияние условий распыления суспензии на особенности структуры нанокмпозитов.

Ключевые слова: наноалюминий, нанокмпозит, барьерное покрытие, распылительная сушка суспензии (раствора), электронная микроскопия, рентгенофазовый анализ.

ВВЕДЕНИЕ

Об использовании микронных частиц Al (μAl) в качестве добавок к взрывчатым веществам (ВВ) и ракетным топливам известно достаточно давно. Основным положительным результатом добавления Al является выделение большего по сравнению с индивидуальным веществом количества энергии за счет реакции с продуктами разложения ВВ и компонентами окружающей среды (в случае воздушного и подводного взрывов). Однако положительный эффект от введения в состав ВВ μAl в значительной степени не реализуется из-за неполноты реакции в детонационной волне и в непосредственной близости за ней.

Уменьшение размера частиц Al до сотен и десятков нанометров теоретически могло бы заметно повысить выделение энергии в детона-

ционной волне за счет существенно меньшего времени реакции и, как следствие, улучшить взрывные характеристики алюминизированного ВВ.

Однако использование субмикронных и наноразмерных частиц Al в ВВ имеет, как минимум, два существенных недостатка, которые могут сказаться на эффективности их применения. Во-первых, сложность получения смеси с достаточно равномерно распределенными компонентами с целью обеспечения максимальной площади контакта между частицами Al и ВВ, чему препятствуют, в частности, склонность наноалюминия (nAl) к агломерации и крупный размер частиц промышленных ВВ. Во-вторых, наличие достаточно толстого оксидно-гидроксидного слоя на поверхности наночастиц Al, что снижает общую активность порошка на несколько десятков процентов.

Целью работ, проводимых авторами в течение последних 10 лет, была разработка методики получения алюминизированных нанокмпозитов с максимально равномерным распреде-

Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума РАН (программа № 8), Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 06-08-00943-а, № 08-03-01046-а) и Defense Threat Reduction Agency (США).

лением частиц Al в матрице из нитраминов, а также получение порошков nAl, сравнимых по активности с μ Al и не образующих при хранении прочных агломератов.

Механическое смешение nAl с микронными частицами ВВ, как показано в [1–3], не приводит к улучшению характеристик смесевых ВВ, так как масштаб неоднородности такой смеси определяется размерами наиболее крупных частиц в ней, в данном случае частиц ВВ.

Для получения алюминизированных нанокompозитов нами выбран метод распылительной сушки, в ходе которой происходит кристаллизация нитрамина из суспензии на частицах nAl, что позволяет избежать его агломерации.

Важнейшей технологической задачей, которая требует решения при получении алюминизированного нанокompозита, является ослабление связи частиц nAl между собой в агломератах, образующихся при их получении. В силу высокой химической активности и малости размеров частиц (средний размер $\bar{d} \leq 200$ нм) свежеполученные частицы nAl при контакте друг с другом могут слипаться за счет эффекта холодной сварки. Разрушить образовавшиеся между частицами «мостики» практически невозможно. Покрытие поверхности частиц парафином, используемое для пассивирования и предотвращения слипания частиц μ Al, не может быть использовано для частиц nAl, так как образующийся при этом слой становится сравним по размеру с самими частицами. Ранее [4, 5] нами был описан способ газофазного нанесения на поверхность частиц nAl барьерного слоя, позволяющего существенно ослабить прочность связи между частицами в агломератах и в той или иной степени уменьшить образование балластного оксидного слоя на их поверхности. Кроме этой задачи, в ходе выполнения настоящей работы решался вопрос о повышении содержания активного металла в порошке и об обеспечении удобства обращения и временной стабильности получаемой суспензии индивидуальных частиц nAl в растворе нитрамина.

Из литературы известны и другие методы получения субмикронных порошков ВВ. В частности, авторы [6] применяли метод вакуумной сублимации-конденсации на поверхность для синтеза ультрадисперсных ВВ на подложке (средний диаметр частиц порядка нескольких десятков нанометров). В работах [7–9] описаны способы синтеза субмикронных

нитраминов различными методами «через раствор». Например, в [7] нанокристаллический RDX ($\bar{d} = 110 \div 220$ нм) получали путем распыления его пересыщенного раствора в CO_2 при высоком начальном давлении ($p_0 = 15 \div 29.5$ МПа). В [8, 9] для синтеза наноразмерных частиц НМХ ($\bar{d} \approx 50$ нм) использован метод введения антирастворителя в раствор НМХ в ацетоне. Частицы имели округлую форму, однако конечный продукт представлял собой объемную сетчатую структуру, образованную цепочками таких частиц [8]. В [10] описан синтез алюминизированных нитраминов и аммонийдинитрамина (ADN) путем смешивания алюминийсодержащего геля с раствором нитрамина и дальнейшего упаривания под воздействием ультразвука. В [11] получен алюминизированный RDX по золь-гель-методике. Наконец, в [12] описан химический метод синтеза из раствора высокоэнергетического материала. В ходе процесса частицы nAl заключали в оболочку из фторсодержащего соединения ($\text{C}_{13}\text{F}_{27}\text{COOH}$), затем этот продукт вводили в виде суспензии в пористый НМХ. Авторы отмечают весьма высокую реакционную способность получаемого ими продукта, который при определенных условиях нестабилен.

К сожалению, авторы перечисленных выше работ не приводят достаточно подробных данных, которые дали бы возможность оценить эффективность их методик смешения и масштаб неоднородности смесей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Общее описание метода

Предложенный и отработанный для получения алюминизированных нанокompозитов метод распылительной сушки суспензии наночастиц Al в растворе нитрамина включает следующие основные стадии:

— получение наночастиц Al требуемого среднего диаметра \bar{d} ;

— нанесение на свежеполученные наночастицы Al до их контакта друг с другом барьерного покрытия, которое препятствует их холодной сварке и обеспечивает совместимость с раствором ВВ;

— получение стабильных суспензий покрытых наночастиц Al в растворе ВВ;

— распыление суспензии, обеспечивающее быструю сушку получающихся микрокапель

Порошки наноразмерного Al и их свойства

Тип Al	Реагенты	\bar{d} , нм	S , м ² /г	m , %
Al(1-1S)	—	94 ± 5	16.0	86
Al(2-1S)		38 ± 5	49.0	77
Al(1-3S)	Пары акриловой кислоты (полиакриловое покрытие)	105 ± 4	13.1	87.5
Al(2-3S)		85 ± 3	20.9	86
Al(1-4S)	Пары метакриловой кислоты (полиметакриловое покрытие)	107 ± 4	10.8	88
Al(2-4S)		72 ± 2	22.0	78
Al(1-5S)	Пары пропиоловой кислоты (графитоподобное покрытие)	≈100	15.3	85.5
Al(1-6S)* Al(1-8S)*	Пары гексаметилдисилазана (триметилсилоксановое покрытие)	143 ± 10	8.7 5.8	86
Al(2-6S)		86 ± 3	17.8	82
Al(1-7S)	Пары гексаметилциклотрисилазана (диметилсилоксановое покрытие)	≈100	—	90
Al(1-OxS)	Газообразный сухой кислород	123**	10.4	83
Al(2-OxS)		65 ± 3	29.7	70
Al(1-FS)	Пары трифторуксусной кислоты	175 ± 2	9.9**** 16.0*****	87

Примечания. Все образцы по окончании цикла получения были стабилизированы медленным напуском атмосферного воздуха. *Отличаются толщиной нанесенного барьерного слоя: у Al(1-8S) покрытие толще; **бимодальное распределение частиц по размеру; ***расчетное значение; ****измерение методом БЭТ в стандартном для остальных образцов режиме давало плохо воспроизводимый результат.

с последующим образованием мелких частиц алюминизированного нанокompозита.

Для получения чистого ультрадисперсного ВВ также использовалась распылительная сушка его раствора.

Получение и характеристика субмикронных и наноразмерных частиц алюминия

Получение субмикронных и наноразмерных частиц Al, а также химическая модификация их поверхности осуществлялись с помощью имеющейся в ИНЭПХФ РАН установки МИГЕН, в основе которой лежит конденсационный левитационно-струйный метод. Подробно принцип действия установки описан в [5]. С учетом того, что порошки Al имеют достаточно широкое распределение по размерам, для выполнения описываемой работы были выбраны два режима работы установки. Эти режимы обеспечивали получение порошков nAl с различающимися приблизительно в два раза среднечисленными диаметрами: $\bar{d} = 100 \div 120$ нм (порошки типа Al(1-XX)) и $40 \div 50$ нм (Al(2-XX)). На наночастицах Al обоих типов формировались барьерные покрытия со сходным режимом

газофазного нанесения при использовании следующих реагентов: сухой кислород, акриловая кислота, метакриловая кислота, пропиоловая кислота, гексаметилдисилазан, гексаметилциклотрисилазан. Были также проведены предварительные эксперименты с покрытием на основе трифторуксусной кислоты. Количество реагента, подаваемого в систему, выбиралось с таким расчетом, чтобы обеспечить 5-кратный избыток по сравнению с количеством, необходимым для монослойного покрытия.

В таблице приведены обозначения порошков nAl, реагенты для формирования в потоке на частицах барьерного покрытия, среднечисленные размеры частиц, эффективные удельные поверхности порошков (S) и активность порошка (m).

На конечной стадии получения порошки nAl в целях безопасности пассивировались путем медленного напуска в установку атмосферного воздуха. Наночастицы Al с барьерным покрытием (включающим в себя искусственно сформированный, химически модифицированный слой и образующийся на воздухе при пассивации оксидно-гидроксидный слой) меняют

при хранении на воздухе свои свойства в течение нескольких суток после приготовления. Эти изменения, в частности, вызваны постепенным нарастанием оксидного слоя при взаимодействии с атмосферным воздухом, гидролизом покрытия при контакте с водой из воздуха и т. д.

Как показали эксперименты, механическая чувствительность взрывчатых алюминизированных нанокомпозитов заметно увеличивается, если время, прошедшее с момента получения nAl до момента получения нанокомпозита, составляло менее 10 суток [13], поэтому для получения нанокомпозитов, смещения или прессования обычно использовались порошки с большим временем хранения.

Все полученные образцы представляют собой серые агломерированные порошки различных оттенков, при этом порошки nAl , имеющие покрытия на основе карбоновых кислот и гексаметилдисилазана, характеризуются выраженными гидрофобными свойствами, а порошки с оксидным покрытием — гидрофильными. Порошок $Al(1-Fs)$ при контакте с поверхностью воды быстро распределяется по ее поверхности, образуя тонкую пленку с металлическим блеском. Следует отметить, что полученное фторорганическое покрытие оказалось недостаточно стабильным: при хранении в течение года в негерметизированной таре порошок $Al(1-Fs)$ практически полностью потерял свои свойства, при контакте с водой его частицы тонут, подобно порошкам типа $Al(1-1S)$.

Порошки nAl исследовались следующими методами:

— форма и распределение частиц по размерам определялись методами электронной микроскопии в Институте кристаллографии РАН им. А. В. Шубникова на просвечивающих электронных микроскопах Philips EM 301 и Jeol JEM2000 FXII, FeсnaI G² 30 и сканирующем электронном микроскопе Jeol JSM 7401F, а также в ИНЭПХФ РАН на сканирующих электронных микроскопах Philips SEM515 и Camebax MBX-1 с модулем анализа элементного состава поверхности по характеристическому рентгеновскому излучению;

— удельная поверхность порошка определялась методом криогенной адсорбции азота БЭТ с помощью газометра-сорбтометра ГХ-1;

— состав сформировавшегося поверхностного слоя определялся методом температурно-программируемой десорбции с масс-спек-

тральным анализом продуктов на базе масс-спектрометра МИ1201 [4];

— содержание металлического («активного») Al в порошке определялось прямым химическим методом по выделению водорода в реакции с 10%-м раствором КОН, а также методом рентгенофазового анализа.

Получение суспензии субмикронных и наноразмерных частиц алюминия в растворе нитрамина

В качестве матрицы в композите использовались RDX и HMX. Кроме этого, были проведены предварительные эксперименты с CL-20.

С учетом требований к растворителю в суспензии (достаточно хорошая растворимость нитрамина, высокая скорость испарения при комнатной температуре), а также требований техники безопасности были опробованы два вещества: ацетон (предельные растворимости при $T = 20 \div 25$ °C: RDX 6.8 %, HMX 2.5 \div 2.8 %, CL-20 28 \div 46 % по разным источникам) и ацетонитрил (предельные растворимости указанных веществ на 20 \div 30 % выше). Однако выяснилось, что при выбранных размерах экспериментального стенда скорость испарения ацетонитрила оказалась недостаточной, и от его использования пришлось отказаться.

Концентрация нитраминов (RDX, HMX) в растворе варьировалась в диапазоне 0.25 \div 2 %. За один цикл готовилось не более 300 \div 400 мл раствора и, соответственно, суспензии.

Порошок nAl помещался в раствор ВВ, после чего проводилась ультразвуковая обработка суспензии в течение, как минимум, 3 мин с помощью ультразвуковой ванны «Сапфир-1.5» (мощность 50 Вт, частота 35 кГц), затем суспензия частями заливалась в бачок распылителя (см. ниже).

Для определения влияния наносимого барьерного покрытия на стабильность суспензии был проведен ряд экспериментов по измерению скорости оседания наночастиц Al как в чистом ацетоне, так и в (1.0 \div 1.25)%-м растворе ВВ (RDX, HMX). Стабильность таких суспензий определялась прямым методом по массе осадка на лодочке, помещенной в нее. Для приготовления суспензий в этих экспериментах использовались растворы химически чистых нитраминов и порошки nAl , хранившиеся в лабораторных условиях на воздухе не менее 1 месяца.

Объем жидкости составлял 45 мл. Навеска nAl помещалась в раствор ВВ, где обрабатывалась ультразвуком с помощью штыревого излучателя ультразвукового диспергатора УЗДН-2 (22 кГц, 100 Вт) в течение 3 мин. Время обработки выбрано с таким расчетом, чтобы можно было пренебречь нагревом раствора и испарением ацетона. По окончании ультразвуковой обработки в бюкс с образцом помещалась лодочка, подвешенная на торсионных весах Techniprot (Польша). Точность измерения массы осадка составляла 0.1 мг. Измерения начинались спустя ≈ 2 мин после окончания ультразвуковой обработки. Бюкс с образцом для уменьшения испарения ацетона закрывался крышкой, сквозь прорезь в которой проходил подвес лодочки. Высота столба жидкости над лодочкой составляла 32 ± 1 мм. За время проведения эксперимента (до 7 ч) уровень жидкости в бюксе снижался не более чем на $2 \div 3$ мм от первоначального. Были получены также данные через $15 \div 20$ ч, однако они менее точны, поскольку снижение уровня жидкости было более существенным, до $8 \div 10$ мм, и в этом случае изменение условий седиментации трудно поддается учету.

Полученные результаты, приведенные к начальному содержанию nAl в суспензии, пред-

ставлены на рис. 1 (раствор НМХ), 2 (раствор RDX), 3 (чистый ацетон). Видно, что по степени стабильности все составы делятся на две группы. Первую можно условно назвать «нестабильная суспензия» (Al(1-OxS), Al(1-4S), Al(2-4S), Al(2-3S)), типичное время седиментации, определенное как время выпадения

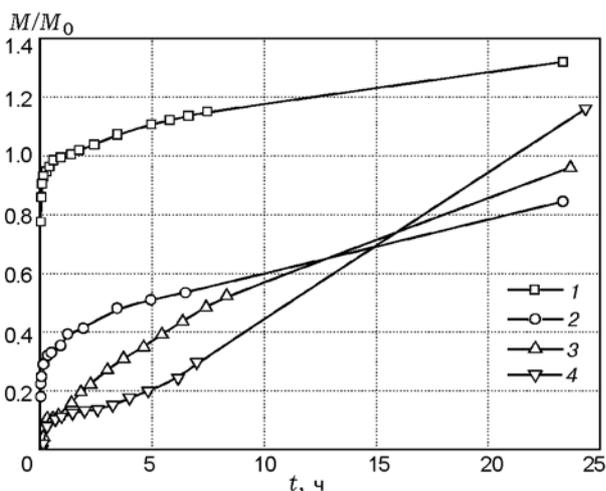


Рис. 1. Кинетика оседания наночастиц Al в 1%-м растворе НМХ. Соотношение сухих компонентов НМХ/nAl 85/15:

M — масса осадка на лодочке, M_0 — начальная масса алюминия в столбе суспензии над лодочкой; 1 — Al(2-3S) (аналогичный характер кривой для Al(1-Ox), Al(1-4S), Al(2-4S)), 2 — Al(2-Ox), 3 — Al(1-3S), Al(1-6S), 4 — Al(2-6S)

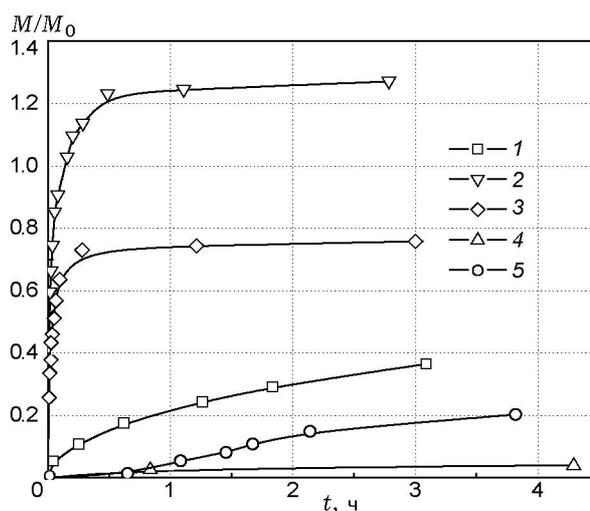


Рис. 2. Кинетика оседания наночастиц Al в 1%-м растворе RDX. Соотношение сухих компонентов RDX/nAl 85/15:

1 — Al(1-5S); 2 — Al(1-3S), Al(1-4S); 3 — Al(1-1S); 4 — Al(1-6S); 5 — Al(1-7S)

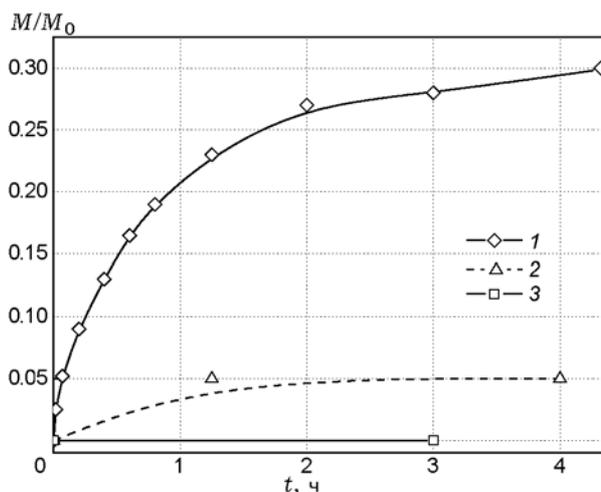


Рис. 3. Кинетика оседания наночастиц Al в ацетоне. Соотношение компонентов ацетон/Al 99.75/0.25:

1 — Al(1-1S); 2 — кривые для Al(1-3S), Al(1-4S), Al(1-6S) и Al(1-7S) имеют сходный характер; 3 — Al(1-5S)

ния 70 % массы Al из столба жидкости над образцом, менее 0.5 ч. Вторая — «стабильная суспензия» (Al(1-6S), Al(2-6S), Al(1-3S)), типичное время седиментации свыше 8 ч.

Образец Al(2-ОхS), суспензия которого была изготовлена по стандартной методике, оказался крайне нестабильным. Был поставлен повторный эксперимент, в ходе которого мощность ультразвуковой обработки была увеличена в 2.5 раза, а время обработки оставлено неизменным — 3 мин. Суспензия получилась несколько более стабильной, но и для нее время седиментации не превышало 30 мин.

Интересно отметить, что масса осадка у некоторых образцов превышает 100 % от массы nAl в столбе жидкости над ней (наиболее заметен этот эффект на образце Al(2-3S)). Такое явление может быть объяснено, во-первых, тем, что осаждение происходит не только гравитационное (за счет наночастиц Al, падающих сверху), но и адгезивное (за счет прилипания частиц при их ударах о поверхность лодочки с боков и снизу при броуновском движении). Во-вторых, возможен захват частиц нитрамина из раствора наночастицами Al (на них нарастает как бы «шуба»), что также увеличивает массу осадка. В целом механизм потери устойчивости суспензии не вполне ясен и требует дальнейшего тщательного изучения.

Следует отметить ряд общих для RDX и HMX закономерностей при седиментации наночастиц Al с различным составом нанесенного на их поверхность покрытия.

Так, наибольшую стабильность проявляют образцы суспензий порошков с кремнийорганическим покрытием Al(1-6S) и Al(2-6S). Образец Al(2-6S) с более мелкими частицами образует суспензию с более высокой стабильностью: за 7 ч наблюдения в осадок выпало 29 % начального содержания nAl в этом образце против 45 % для образца Al(2-6S). В то же время образцы суспензий порошков с покрытием органическими кислотами Al(1-4S), Al(2-4S), Al(2-3S) нестабильны, равно как и образцы с оксидным покрытием.

Представляет интерес тот факт, что образец Al(1-3S) образует довольно стабильную суспензию в растворе HMX в ацетоне в отличие от образца Al(2-3S) с тем же покрытием.

Предварительные эксперименты с суспензией Al(1-6S) в растворе CL-20 также показывают ее высокую стабильность.

Полученные результаты можно трактовать

следующим образом:

— наиболее слабые мостики между частицами в агломератах образуются в случае кремнийорганического покрытия на nAl (изначально в сухом порошке либо за счет расклинивающего эффекта, возникающего при взаимодействии раствора с поверхностью покрытия);

— при заданной интенсивности ультразвукового воздействия напряжения между наночастицами Al в районе мостиков оказываются недостаточными в случае порошков с покрытиями полимеризующимися органическими кислотами (либо присутствующий в растворе нитрамин служит как поверхностно-активное вещество, усиливающее коагуляцию частиц).

Получение порошков ультрадисперсных ВВ и алюминизированных нанокompозитов методом распылительной сушки суспензии

Для получения ультрадисперсного порошка нитрамина с возможно малым размером частиц необходимо было выбрать такой режим распыления, который позволил бы получать капли суспензии возможно меньшего размера, а время пролета капли от среза сопла до встречи с поверхностью фильтра — достаточно большим для ее полного высыхания.

Были опробованы два метода распыления суспензии: инъекционный — распыление жидкости, подаваемой в форсунку под высоким давлением, пульверизаторный — распыление сжатым воздухом. Выяснилось, что распыление инъекционным способом при лабораторных размерах стенда весьма затруднительно, поскольку для получения удовлетворительных результатов необходим слишком малый размер сопла форсунки, которое постоянно забивается наночастицами Al из суспензии. В результате процесс распыления становится весьма нестабильным, а после некоторого времени работы — невозможным.

Принципиальная схема лабораторного стенда для получения ультрадисперсных, в том числе алюминизированных, нитраминов способом распыления сжатым воздухом приведена на рис. 4. Схема собрана на основе воздушного безмасляного компрессора SAIC X591 и воздушного распылителя Asturo (диаметр сопла 0.8 мм) или Walcom STM HVLP (диаметр сопла 0.7 мм). В обоих случаях использовался факел распыления конической формы.

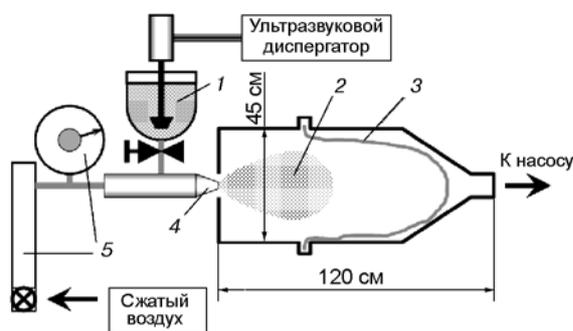


Рис. 4. Принципиальная схема лабораторного стенда для получения взрывчатого алюминизированного нанокompозита методом распылительной сушки суспензии $n\text{Al}$ в растворе нитрамина:

1 — бачок с суспензией $n\text{Al}$ в растворе нитрамина, 2 — факел распыления-сушки, 3 — матерчатый фильтр, 4 — распылитель, 5 — приборы контроля и регулирования потока воздуха

Типичные параметры распыления: давление воздуха на входе в распылитель $2 \div 3$ атм; расход воздуха $2 \div 2.5$ м³/ч; типичный расход суспензии (раствора) $10 \div 15$ мл/мин; количество собираемого продукта свыше 95 % массы сухого вещества в суспензии; общее количество продукта, собираемого за один раз, обычно не более 3 г; производительность стенда до 10 г/ч сухого ВВ (индивидуального или алюминизированного).

Поскольку часть экспериментов проводилась с недостаточно стабильными суспензиями, жидкость, заливаемая в бачок распылителя, на протяжении всего цикла распыления обрабатывалась ультразвуком с помощью помещенного внутрь нее штыревого излучателя диспергатора УЗДН, режим обработки был приблизительно такой же, как и описанный выше режим получения суспензий.

Полученный порошок улавливался матерчатым фильтром. Для увеличения массы собираемого порошка в сторону фильтра направлялся поток воздуха (путем создания за фильтром небольшого разрежения).

Поскольку порошок алюминизированного или индивидуального нитрамина сильно заряжается статическим электричеством, все детали стенда были надежно заземлены, а фильтр перед каждым циклом распыления обрабатывался антистатиком.

Относительное содержание порошка $n\text{Al}$ в

конечном продукте составляло 5, 15 и 25 %. Полученные порошки представляют собой продукт светло-серого (алюминизированные нитрамины) или белого (индивидуальные ВВ) цвета с чрезвычайно низкой насыпной плотностью — менее 0.1 от плотности сплошного вещества.

Исследование полученных ультрадисперсных порошков нитраминов (индивидуальных и алюминизированных) проводилось следующими методами: определение формы и размеров кристаллитов — электронная сканирующая микроскопия, микроскопы Camebax MBX-1, Jeol JSM 7401F и Philips SEM515; определение распределения $n\text{Al}$ в материале — метод электронно-зондового анализа, электронный сканирующий микроскоп Camebax MBX-1; определение фазового состава полученных продуктов — метод рентгенофазового анализа, дифрактометр АДП-1.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Ультрадисперсные порошки нитраминов

Ультрадисперсные нитрамины, полученные методом распылительной сушки 1%-го раствора в ацетоне, представляют собой белые, сильно электризующиеся порошки насыпной плотности менее 0.15 г/см³. Типичный вид порошков нитраминов, полученных при оптимальных условиях распыления, приведен на рис. 5. В зависимости от условий распыления получали порошки типа представленного на рис. 5,а, состоящего из кристалликов ограниченной или скругленной формы размером $\bar{d} \approx 1$ мкм, и порошки, представляющие собой ажурные структуры близкой к сферической (рис. 5,б) или пластинчатой формы (рис. 5,в). Следует отметить, что RDX и HMX могут образовывать структуры обоих типов в зависимости от условий распыления, в то время как для CL-20 более характерны структуры второго типа. По-видимому, это связано с особенностями сушки раствора, в котором начальная концентрация (1 %) для первых двух сравнима с концентрацией насыщенного раствора, а для CL-20 концентрация составляет всего несколько процентов от насыщения.

Методом рентгенофазового анализа установлено, что в зависимости от условий получения ультрадисперсный нитрамин может включать, наряду со стабильными фазами, метаста-

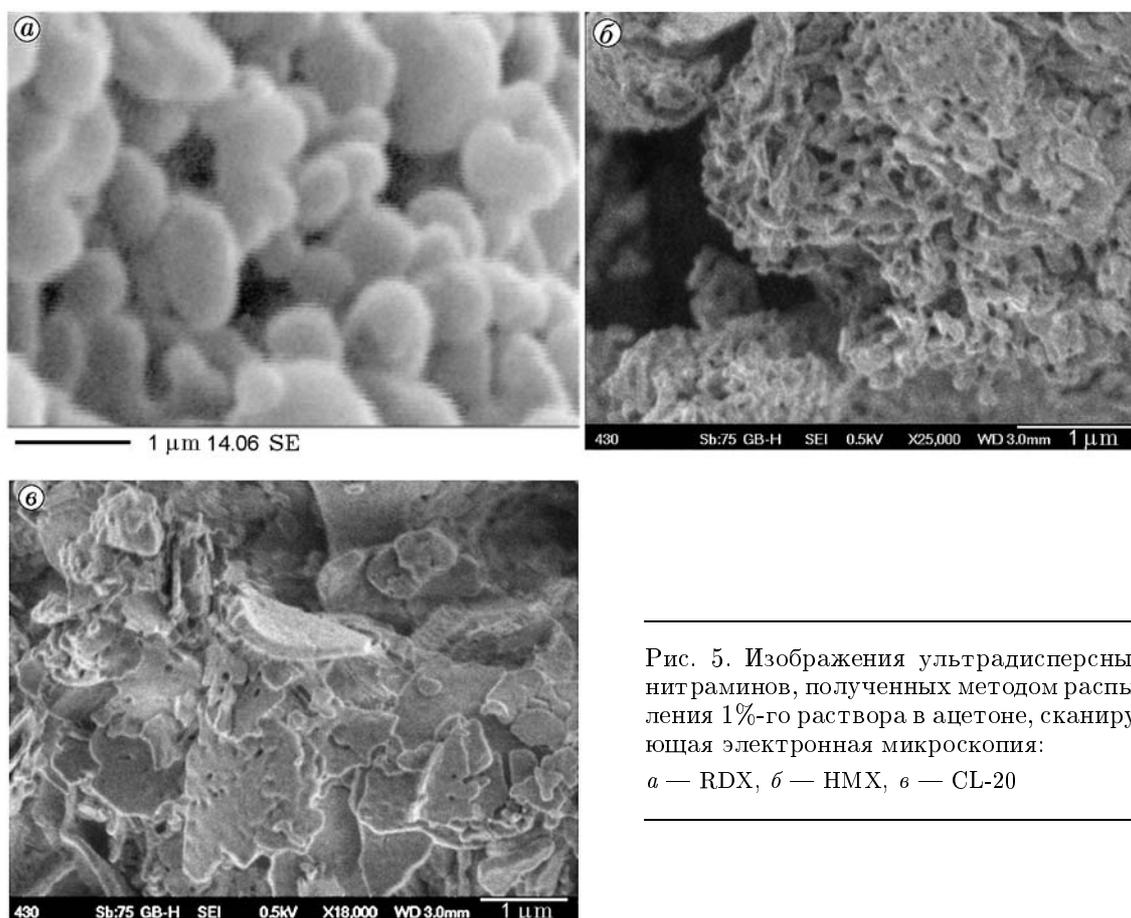


Рис. 5. Изображения ультрадисперсных нитраминов, полученных методом распыления 1%-го раствора в ацетоне, сканирующая электронная микроскопия:

a — RDX, *б* — HMX, *в* — CL-20

бильные фазы, а также некоторое количество нитрамина в рентгеноаморфном состоянии.

В полученном порошке HMX доминирует γ -модификация и наблюдается выраженное гало, соответствующее HMX в рентгеноаморфном состоянии (рис. 6). За 13 месяцев хранения изменений в дифрактограмме не наблюдалось. Данные получены с помощью рентгеновского дифрактометра АДП-1, источник излучения CoK_{α} .

Фазовый состав образца CL-20, полученного методом распылительной сушки 1%-го раствора, отличается от состава исходного вещества сильно выраженным гало, при этом даже в течение года наблюдений не отмечалось релаксации полученной структуры.

Алюминизированные нанокомпозиты с матрицей из нитраминов

Алюминизированные нанокомпозиты с матрицей из нитраминов представляют собой светло-серые порошки чрезвычайно низкой насыпной плотности ($0.07 \div 0.12 \text{ г/см}^3$), заметно

заряжающиеся электростатически. Интересно отметить, что материалы с различным наполнителем несколько отличаются склонностью к электризации. Мы не можем пока однозначно связать степень электризации с составом покрытия на частицах, однако качественно заметно, что наибольший статический заряд накапливается на образце, содержащем nAl с фторорганическим покрытием.

Исследование полученных композитов с использованием сканирующего электронного микроскопа выявило, что в зависимости от покрытия, нанесенного на наночастицы Al, получаются составы двух типов. В первом из них (см. рис. 7, *a*) наблюдаются группы наночастиц Al (включающие от нескольких частиц до нескольких десятков, показаны на изображениях стрелкой), расположенные среди кристаллитов матрицы, в которых метод электронно-зондового анализа не обнаруживает наличия металла. Такая картина наблюдается для наночастиц Al с оксидным покрытием и, в меньшей степени, с покрытием на основе органиче-

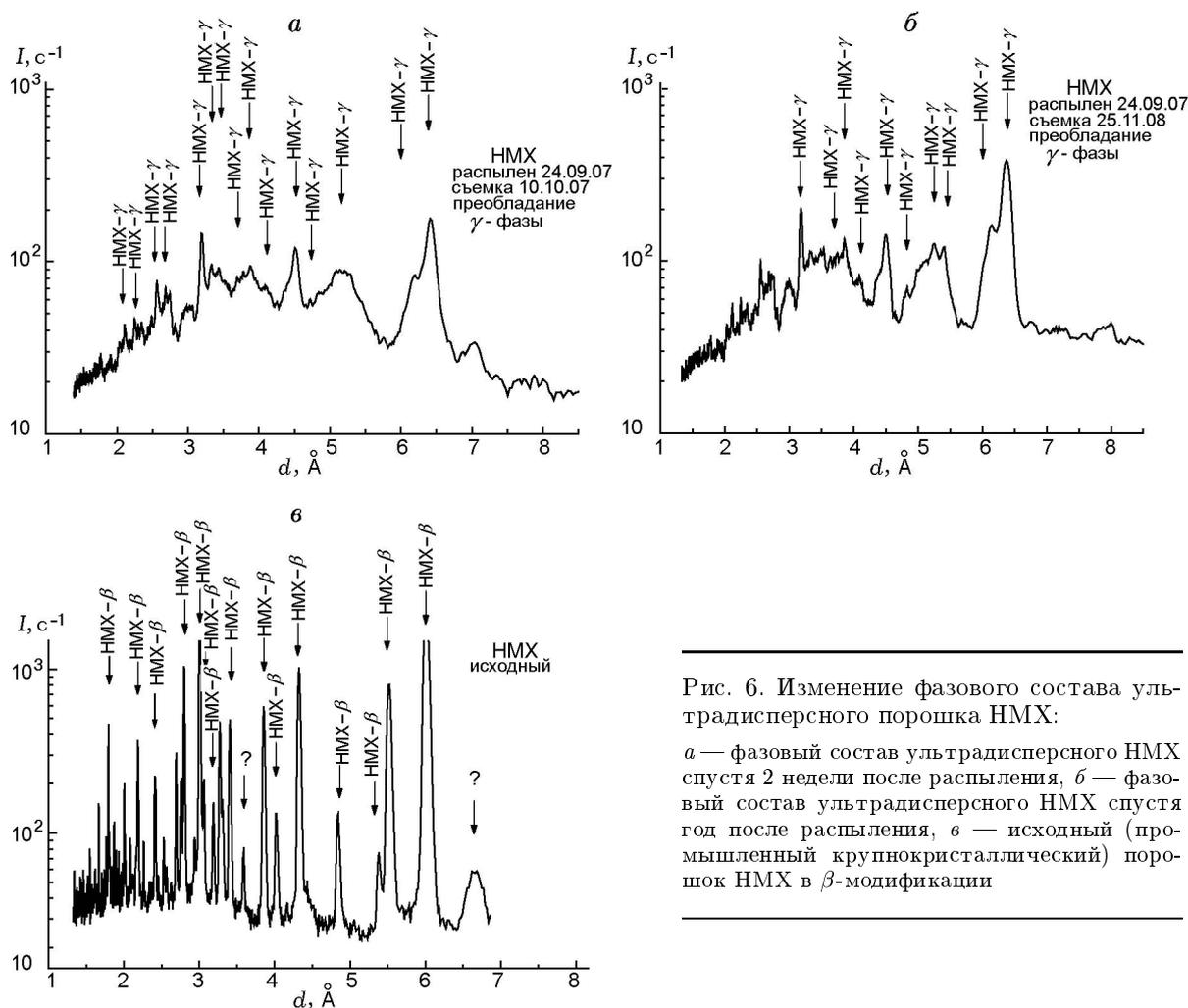


Рис. 6. Изменение фазового состава ультрадисперсного порошка НМХ:

a — фазовый состав ультрадисперсного НМХ спустя 2 недели после распыления, *б* — фазовый состав ультрадисперсного НМХ спустя год после распыления, *в* — исходный (промышленный крупнокристаллический) порошок НМХ в β -модификации

ских кислот, что достаточно хорошо согласуется с тем, что суспензии таких частиц в растворе неустойчивы, а также для частиц с покрытием, полученным обработкой поверхности трифторуксусной кислотой. По-видимому, покрытия такого типа имеют низкое сродство с нитраминами, поэтому как при получении суспензии, так и при ее высыхании в ходе распыления не происходит разделения наночастиц Al, а наблюдаются их сегрегация и кристаллизация нитрамина отдельно.

Второй тип алюминизированных составов можно назвать истинным композитом (см. рис. 7,б), поскольку в нем происходит внедрение наночастиц Al внутрь матрицы. Нитрамин обволакивает наночастицы Al. Такой вид продукта типичен для наполнителя из наночастиц Al с кремнийорганическим покрытием. При этом морфология частиц получающегося композита может быть различной в зависимо-

сти от параметров распыления: от набора мелких кристаллов ($\bar{d} \approx 1$ мкм) с включенными внутрь наночастицами Al до полых тонкостенных сфер (рис. 8) диаметром от нескольких микрометров до нескольких десятков и толщиной ажурной стенки $200 \div 400$ нм.

Данные электронно-зондового анализа (рис. 8,з, 9) показывают, что Al распределен равномерно как в стенках таких сфер (рис. 8,з), так и в кристаллах композита (рис. 9), имеющих ограниченный вид. Результаты рентгенофазового анализа свидетельствуют, что фазовый состав нитрамина в композите данного типа отличен от такового в стабильном кристаллическом состоянии. К тому же наблюдается довольно заметное гало, которое может быть отнесено к соответствующему нитрамину в аморфном состоянии. Интенсивность гало заметно выше, чем в случае состава первого типа, что можно объяснить относительно

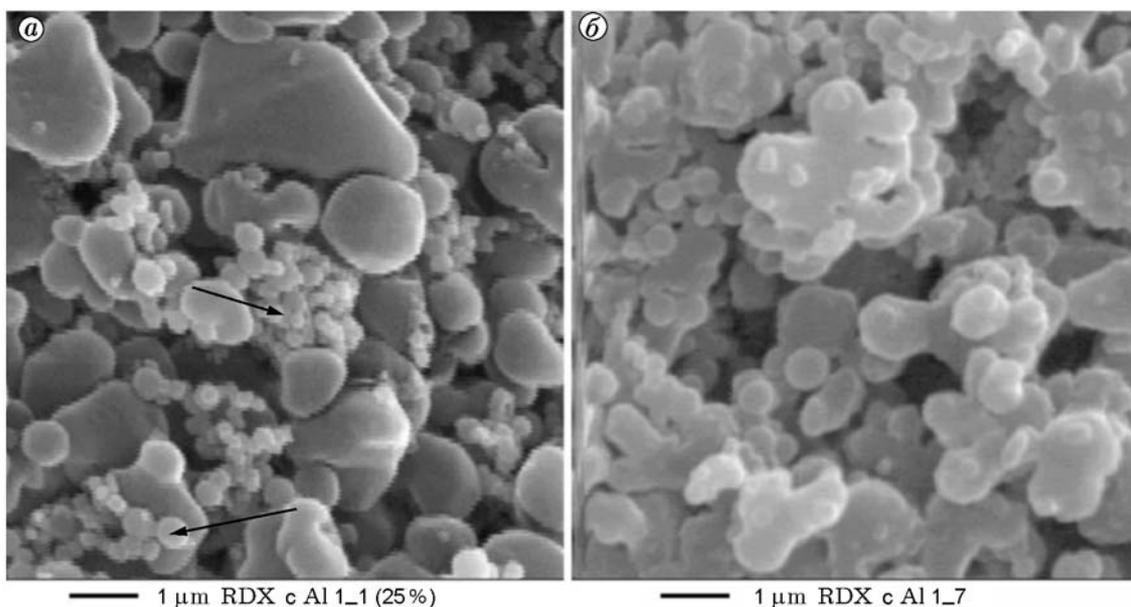


Рис. 7. Изображения нанокompозитов RDX/nAl (85/15):

a — частицы nAl с оксидно-гидроксидным покрытием (стрелками показаны группы частиц nAl, вошедшие внутрь структуры матрицы), *б* — частицы nAl с диметилсилоксановым покрытием в RDX

большим количеством нитрамина, формирующего достаточно тонкий аморфный слой на поверхности частиц nAl. Интересно отметить, что в течение 2 месяцев не только не происходило релаксации фазового состава CL-20 в алюминизированном композите к стабильному состоянию составов как первого, так и второго типа, а, скорее, наблюдалось некоторое увеличение относительного количества аморфной части состава.

Были оценены три наиболее существенных фактора, которые могли повлиять на морфологию получаемого порошка: скорость потока воздуха в сопле при постоянной подаче суспензии, количество подаваемой суспензии при фиксированном расходе воздуха и относительное содержание твердого вещества в суспензии. Выяснилось, что увеличение скорости воздуха (вдвое больше и вдвое меньше по отношению к приведенной выше величине) довольно слабо влияет на морфологию получающегося продукта. Гораздо существеннее влияет на нее количество подаваемой суспензии: при увеличении подачи в $1.5 \div 2$ раза размер кристаллов композита растет. В заметном количестве образуются относительно крупные (несколько микрометров) кристаллы нитрамина правильной формы, не содержащие внутри себя nAl. Такой

характер продукта свидетельствует о замедлении процесса сушки капель, содержащих суспензию, что вполне ожидаемо при увеличении их концентрации и, как следствие, увеличении концентрации паров ацетона в факеле распыла. Разбавление суспензии также существенно влияет на морфологию получаемого продукта. При снижении концентрации сухого вещества (нитрамин + алюминий) в суспензии в $2 \div 3$ раза от приведенного выше увеличивается сегрегация наночастиц Al и кристаллов нитрамина друг от друга подобно тому, как это наблюдалось при высыхании суспензии наночастиц Al с плохо совместимым с нитрамином покрытием, например фторсодержащим. Возможно, это связано с тем, что момент образования насыщенного раствора нитрамина в испаряющейся капле наступает позже, и это позволяет разделиться наночастицам Al и нитрамина.

Подводя итог сказанному выше, отметим, что задачу получения алюминизированного нанокompозита с матрицей из нитрамина можно считать на настоящем этапе практически решенной, при этом, подбирая состав покрытия для наночастиц Al и параметры процесса распыления, можно в известных пределах варьировать структуру получаемого продукта.

В дальнейшем представляет интерес под-

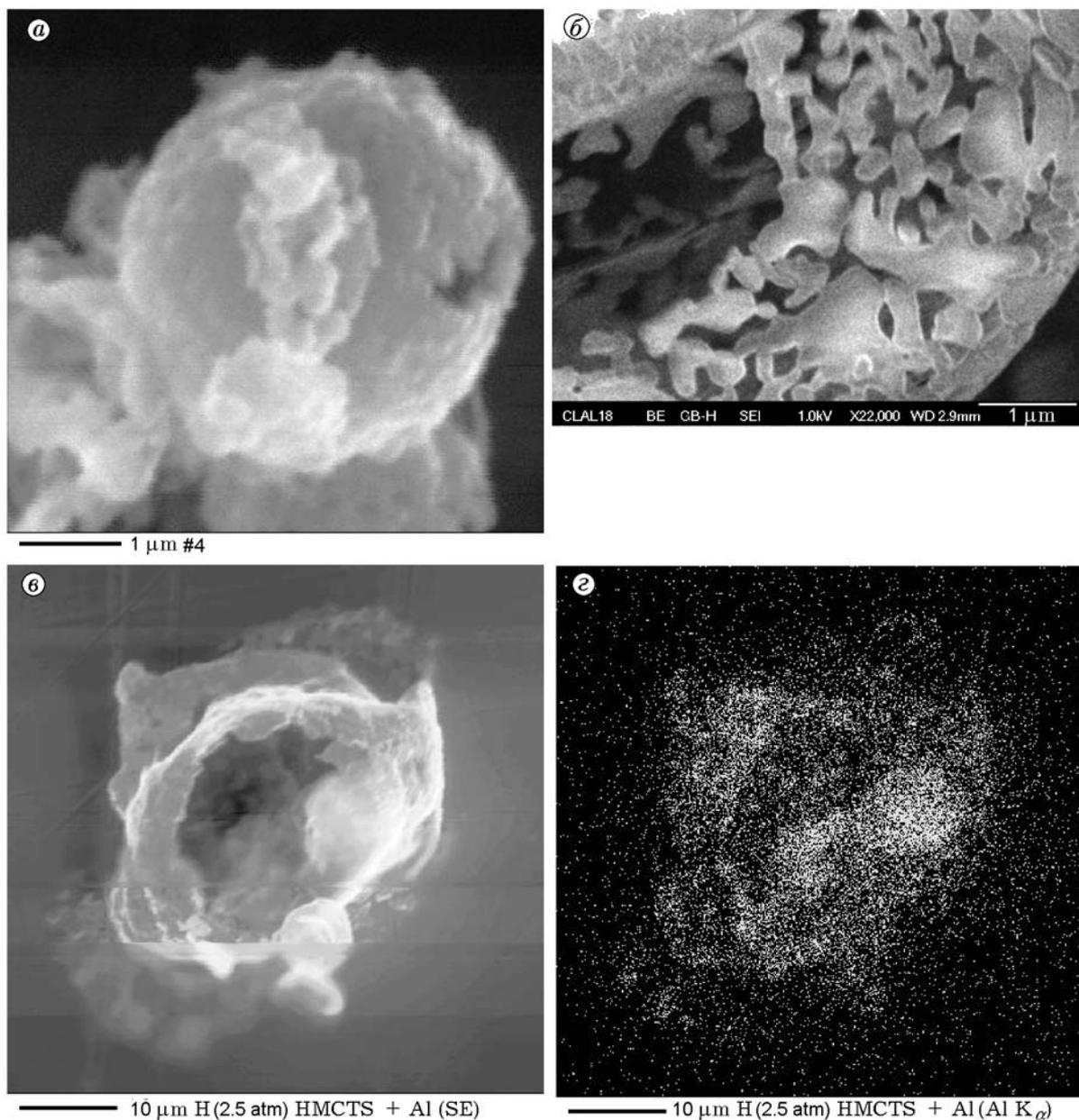


Рис. 8. Микрофотографии частиц нанокomпозитов с наполнением nAl с кремнийорганическим покрытием:

a, в — матрица RDX с относительным содержанием nAl 25 %; *б* — матрица CL-20 с относительным содержанием nAl 15 %; *г* — изображение, полученное в характеристическом рентгеновском излучении AlK_{α} (светлые точки соответствуют распределению nAl в частице с рис. 8, *в*)

бор такого покрытия, которое бы позволяло повышать в наполнителе относительное количество nAl в металлическом либо химически слабосвязанном состоянии, чтобы увеличить общий запас химической энергии в системе. Представляет также интерес синтез композитов с «активным» окислительным покрытием

(например, на основе фтористых соединений) на наночастицах Al. Хотя о получении такого типа nAl сообщается в других работах [14, 15], представляет интерес формирование системы, в которой бы присутствовали такие наночастицы Al в нитраминовой матрице.

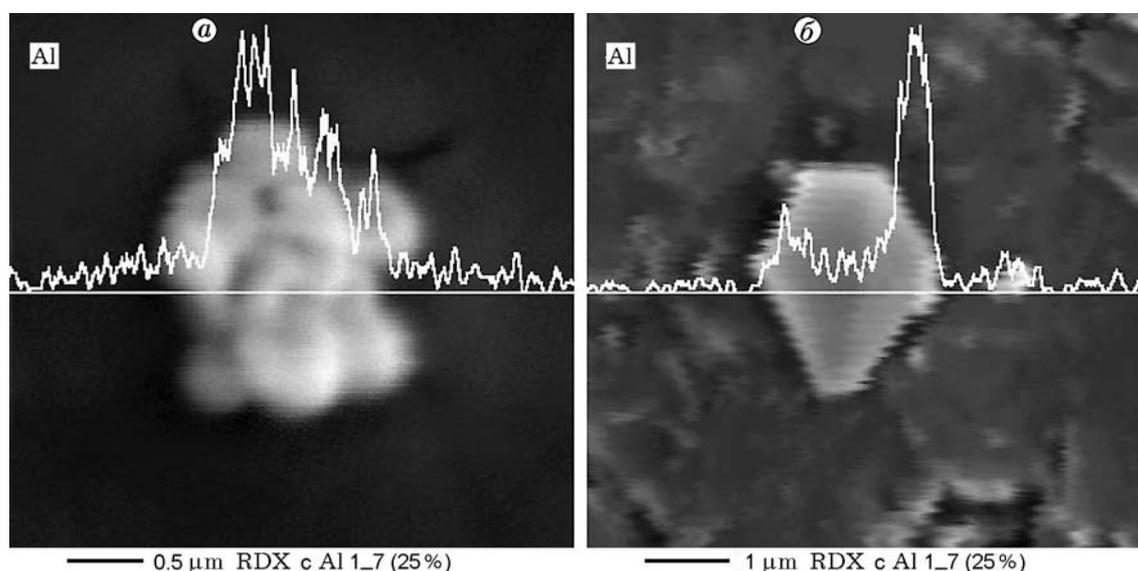


Рис. 9. Изображения микрочастиц композита (Al с кремнийорганическим покрытием в RDX, 25 %), полученные методом сканирующей электронной микроскопии:

белая ломаная линия — распределение Al в поперечном сечении частицы, полученное методом электронно-зондового анализа

ВЫВОДЫ

- Создана и апробирована лабораторная методика получения композиционного материала с высокоэнергоемкой матрицей (нитрамин из ряда RDX, HMX, CL-20) и наноразмерным алюминиевым наполнителем методом распылительной сушки суспензий Al в растворе нитрамина. Производительность установки составляет до 10 г/ч, эффективность сбора не менее 95 %. С использованием этого лабораторного стенда получены опытные партии мелкодисперсных нитраминов (характерный размер кристаллитов менее 1 мкм) и композиционных материалов с матрицей из нитрамина с равномерно распределенными внутри нее субмикронными и наноразмерными частицами Al.

- По скорости оседания оценена стабильность суспензий Al с нанесенными барьерными покрытиями в растворах различных нитраминов. Установлено, что стабильность суспензии существенно зависит от типа покрытия на частицах. Характерные времена осаждения лежат в диапазоне от нескольких минут до десятков часов в зависимости от типа покрытия. Наиболее стабильны суспензии, содержащие нанопорошки Al с кремнийорганическим покрытием.

- Показано, что кристаллическая струк-

тура получаемых индивидуальных ультрадисперсных нитраминов в значительной мере определяется режимом распыления и может отличаться от структуры соответствующего нитрамина в стабильном состоянии, при этом характерное время релаксации структуры в нормальных условиях составляет десятки суток.

- Получены опытные партии алюминизированных нанокомпозитов. Показано, что равномерность распределения Al в матрице существенно зависит от типа нанесенного барьерного покрытия. В результате могут быть получены как истинные композиты с равномерно распределенными в матрице наночастицами Al, так и смеси, в которых наблюдается существенная сегрегация наночастиц Al и кристаллитов матрицы. При этом структура нитрамина в композите может значительно отличаться от его структуры в стабильном состоянии. Фазовая структура истинного композита характеризуется присутствием достаточно большого количества нитрамина в рентгеноаморфном состоянии.

- При всех опробованных режимах получаемый продукт отличается весьма сильной склонностью к электризации и крайне низкой насыпной плотностью (около $0.1 \div 0.2$ г/см³).

Авторы настоящей работы благодарят со-

трудников Института кристаллографии РАН О. М. Жигалину и В. В. Артемова за прекрасные снимки исходных частиц и некоторых из полученных алюминизированных композитов, сделанные на просвечивающем и сканирующем электронных микроскопах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гоголя М. Ф., Бражников М. А., Долгобородов А. Ю., Махов М. Н., Лейпунский И. О., Жигач А. Н., Березкина Н. Г., Пшеченков П. А., Кусков М. Л. Структура алюминизированных ВВ и ее влияние на их детонационные параметры // Экстремальные состояния вещества. Детонация. Ударные волны: Тр. междунар. конф. «III Харитоновские тематические научные чтения», 26 февр.–2 марта 2001 г. / Под ред. А. Л. Михайлова. — Саров: ВНИИЭФ, 2002. — С. 20–24.
2. Гоголя М. Ф., Махов М. Н., Долгобородов А. Ю., Бражников М. А., Архипов В. И., Щетинин В. Г. Механическая чувствительность и параметры детонации алюминизированных взрывчатых веществ // Физика горения и взрыва. — 2004. — Т. 40, № 4. — С. 82–95.
3. Махов М. Н., Гоголя М. Ф., Долгобородов А. Ю., Бражников М. А., Архипов В. И., Пепекин В. И. Метательная способность и теплота взрывчатого разложения алюминизированных взрывчатых веществ // Физика горения и взрыва. — 2004. — Т. 40, № 4. — С. 96–105.
4. Жигач А. Н., Лейпунский И. О., Кусков М. Л., Пшеченков П. А., Березкина Н. Г., Ларичев М. Н., Красовский В. Г. Синтез покрытий на поверхности ультрамелкодисперсных частиц алюминия // Хим. физика. — 2002. — Т. 21, № 4. — С. 72–78.
5. Жигач А. Н., Лейпунский И. О., Кусков М. Л., Стоенко Н. И., Сторожев В. Б. Установка для получения и исследования физико-химических свойств наночастиц металлов // Приборы и техника эксперимента. — 2000. — № 6. — С. 122–129.
6. Фролов Ю. В., Пивкина А. Н., Завьялов С. А. Получение наноразмерных частиц энергоемких веществ // Докл. АН. — 2002. — Т. 383, № 2. — С. 227–230.
7. Stepanov V., Krasnoperov L. N., Elkina I. B., Xuyean Zhang. Production of nanocrystalline RDX by rapid expansion of supercritical solutions // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. — 2005. — V. 30, N 3. — P. 178–183.
8. Zhang Yongxu, Liu Dabin, Lu Chunxu. Preparation and characterization of reticular nano-HMX // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. — 2005. — V. 30, N 6. — P. 438–441.
9. Zhang Shunai, Zhang Jingliu, Wang Jingyu. Preparation and properties of sub-micron nitramine explosives // Proc. 35th Intern. Annu. Conf. of ICT, Karlsruhe, FRG. — 2004. — P. 100 (1–4).
10. Miller P. J., Bedford C. D., Davis J. J. Effect of metal particle size on the detonation properties of various metallized explosives // Proc. Eleventh (Intern.) Detonation Symposium, Aug. 31–Sept. 4 1998, Snowmass, Colorado, USA. — P. 214–220.
11. Simpson R. L., Lee R. S., Tillotson T. M., Hrubesh L. W., Swansiger, Rosalind W., Fox G. A. Sol-gel manufactured energetic materials // United States Patent. No 6893518. 17.05.2005.
12. Jason Jouet R., Warren A. D., Rosenberg D. M., et al. Surface passivation of bare aluminum nanoparticles using perfluoroalkyl carboxylic acids // http://www.enme.umd.edu/mrz/pdf_papers/2005_CM_perfluoro_al.pdf.
13. Теселкин В. А. Механическая чувствительность наноструктурных взрывчатых материалов // Экстремальные состояния вещества. Детонация. Ударные волны: Тр. междунар. конф. «VII Харитоновские тематические научные чтения», 26 февр.–2 марта 2001 г. / Под ред. А. Л. Михайлова. — Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2005. — С. 61–67.
14. Jorgensen B. S., Danen W. C. Energetic powder // United States Patent. No 6666936. 23.12.2003.
15. Fawls C. J., Fields J. P., Wagaman K. L. Propellants and explosives with fluoro-organic additives to improve energy release efficiency // United States Patent. No 6843868. 18.01.2005.

Поступила в редакцию 15/1 2009 г.