

УДК 535.71

**ДИАГНОСТИКА СТРУКТУРЫ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ
УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ КОМПОНЕНТОВ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ
КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ**

© 2010 Н.В. Муравьев¹, К.А. Моногаров¹, Д.Б. Мееров¹, Д.А. Иванов¹,
О.С. Орджоникидзе^{1*}, Ю.В. Фролов¹, А.Н. Пивкина¹, А.А. Корлюков², И.С. Бушмаринов²

¹Учреждение Российской академии наук Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва

²Учреждение Российской академии наук Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва

Статья поступила 5 ноября 2009 г.

С доработки — 3 марта 2010 г.

В работе изучены одни из наиболее широко используемых компонентов энергетических конденсированных систем — октоген и алюминий. Определены структура, термическое поведение и параметры горения монотоплив из октогена, а также бинарных систем октоген—алюминий при различной дисперсности компонентов. Показано, что, несмотря на различия в термическом поведении, параметры горения монотоплив из порошков стандартного и ультрадисперсного октогена практически идентичны. Замена штатного микроразмерного алюминия на ультрадисперсный в бинарных системах приводит к увеличению скорости горения в 2,5 раза и полноты реагирования (окисления) металла в 4 раза.

Ключевые слова: энергетические конденсированные системы, ультрадисперсный октоген.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из основных реализуемых в настоящее время в интересах обеспечения обороны и безопасности государства направлений работ в области нанотехнологий является использование наноконструктивных элементов в энергетических конденсированных системах (ЭКС) [1]. Введение наноразмерных компонентов в состав ЭКС может приводить к изменению их функциональных свойств — значительному увеличению скорости горения, снижению зависимости скорости горения от давления, снижению степени агломерации, уменьшению времени задержки воспламенения. Октоген ($C_4H_8N_8O_8$ -1,3,5,7-тетранитро-1,3,5,7-тетраазадициклооктан; в зарубежной литературе — НМХ) является бризантным взрывчатым веществом, одним из основных компонентов современных ЭКС. Помимо высокого теоретического удельного импульса, составы на основе октогена отличаются высоким показателем степени в законе горения и сложностью регулирования параметров горения [2]. Согласно литературным данным [3], скорость горения октогена слабо зависит от размера частиц, в отличие от систем на основе перхлората аммония. Возможность реализации преимуществ ультра- и наноразмерных порошков октогена связана с их фазовой чистотой [4, 5]. Существует 4 полиморфные модификации октогена: α -, β -, γ - и δ -НМХ. Предпочтительной для использования в ЭКС является β -фаза, как наиболее плотная ($1,96 \text{ г/см}^3$) и обладающая наименьшей чувствительностью к удару. Другим основным компонентом современных ЭКС является алюминий, повышающий энергетические характеристики. Многие факторы, такие как дисперсность, активность и пространственная локализация частиц алюминия, определяют двухфазные и химические потери удельного импульса в двигательных установках.

* E-mail: a7777@center.chph.ras.ru

Данная работа посвящена изучению функциональных свойств ультрадисперсного октогена, а также бинарных составов алюминий—октоген при варьировании размера частиц компонентов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использованы следующие исходные материалы: ультрадисперсный октоген, полученный методом криохимического синтеза [6] (обозначение — u-HMX), микронный октоген (m-HMX), микронные порошки алюминия АСД-4 (M-Al) и АСД-6 (m-Al), а также ультрадисперсный алюминий марки ALEX™ (u-Al). Массовая доля алюминия в бинарных составах — 25 %. Для сравнения рассмотрена композиция с оксидом алюминия (ЧДА, ТУ 6-09-426-75) вместо алюминия.

Структуру материалов исследовали методами атомно-силовой (АСМ, NTEGRA Prima, NT-MDT, Россия), растровой электронной (РЭМ, Phenom и Quanta 200 3D, FEI, Голландия) микроскопии и газовой адсорбции БЭТ (FlowSorb III 2305, Micromeritics, США). Анализ дисперсного состава порошков проводили с помощью лазерных дифрактометров ЛАСКА-1К (Люмэкс, Россия) и Mastersizer (Malvern, Англия). Термическую стабильность образцов октогена массой 2 мг определяли синхронным термическим анализом (СТА, STA 449F3, NETZSCH, Германия) при скоростях нагрева 0,5—50 град./мин в потоке аргона (70 мл/мин) в закрытых корундовых тиглях (крышка с отверстием ~0,3 мм). Содержание активного алюминия определяли методом СТА по приросту массы при нагреве 10 град./мин в потоке воздуха (100 мл/мин) в открытых корундовых тиглях. Рентгенофазовый анализ ультрадисперсного алюминия проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance (CuK_{α1,2}-излучение, λ_{ср} = 1,5418 Å). Для анализа образцов октогена использовали Ge(111) монокроматор, θ/2θ-сканирование и CuK_{α1}-излучение с длиной волны 1,5406 Å. Экспериментальные спектры анализировали с помощью программного обеспечения DIFFAC Topas.

Исходные компоненты смешивали в смесителе типа Турбула в течение 60 мин. Образцы изготавливали холодным одноосным прессованием (350 МПа) с добавлением капли ацетона. Цилиндрические заряды диаметром 8 мм сжигали в бомбе постоянного давления (объем 1,5 л) в атмосфере азота или аргона. Скорость горения определяли по зависимости давления от времени и видеорегистрации (1200 кадров/с, Casio EX-F1, Япония) с погрешностью ±5 %. Отбор конденсированной фазы продуктов сгорания (агломератов) осуществляли методом вращающегося барабана [7].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Алюминий. Частицы ультрадисперсного и микронного алюминия имеют сферическую форму (рис. 1, а, б). По АСМ изображениям получено распределение частиц ультрадисперсного алюминия по размерам, по РЭМ — для микродисперсных порошков. В табл. 1 приведены средний арифметический D_{10} , поверхностный D_{32} и массовый диаметр D_{43} , значения удельной поверхности $S_{БЭТ}$, содержание активного металла и литературные данные [8—10] для исследуемых металлических порошков.

Значение удельной поверхности для М—Al (см. табл. 1), полученное методом газовой адсорбции, не отвечает дисперсности порошка (в отличие от величины из [9], определенной по газопроницаемости), а характеризует развитость поверхности частиц. Рентгенофазовый анализ ультрадисперсного алюминия обнаружил присутствие только одной кристаллической фазы — металлического алюминия. По-видимому, окисная пленка является аморфной.

Октоген. Стандартный порошок октогена состоит из крупных кристаллов (рис. 2, а). Эффективный размер частиц, определенный по удельной поверхности (0,3 м²/г), равен 11 мкм. Методом лазерной дифрактометрии получено распределение частиц по размерам, среднемассовый диаметр составил 39 мкм ($D_{32} = 37$ мкм).

На рис. 2, б, в представлены РЭМ и АСМ изображения частиц ультрадисперсного октогена. Для АСМ исследования наиболее мелкой фракции (см. рис. 2, г) использовали следующую методику: несколько капель взвеси октогена в диэтиловом эфире после ультразвуковой обра-

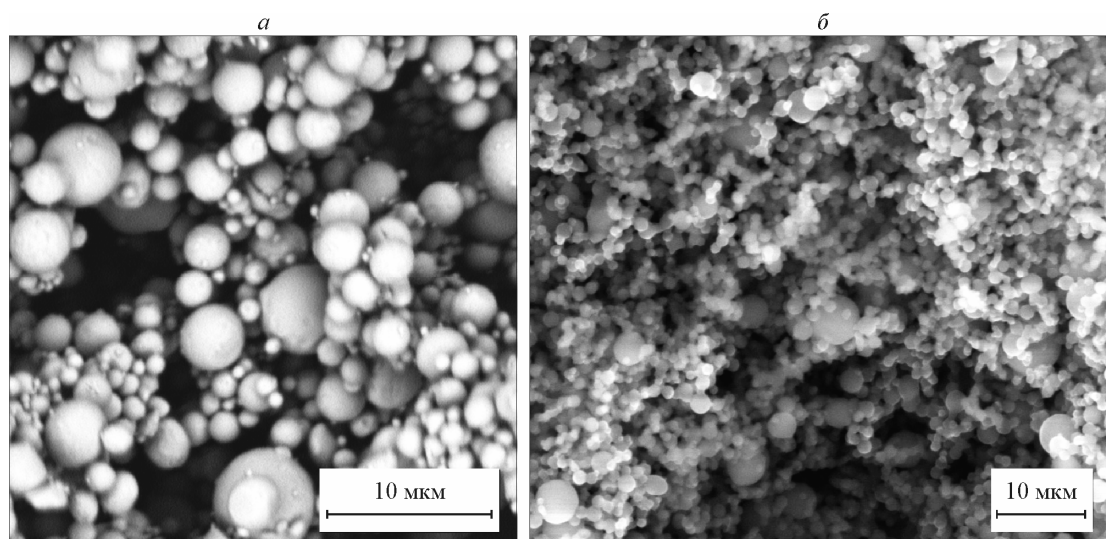


Рис. 1. РЭМ изображения алюминия: *а* — микронный (m-Al), *б* — ультрадисперсный (u-Al)

ботки наносили на горячую кремниевую подложку, где растворитель удаляли в режиме пленочного кипения. Значение удельной поверхности u-НМХ составило $1,9 \text{ м}^2/\text{г}$, что соответствует эффективному диаметру $1,6 \text{ мкм}$ и согласуется с данными [11] ($1,38 \text{ мкм}$) для порошка, полученного распылительной сушкой. Лазерная дифрактометрия показала, что большинство частиц ($>85 \%$) имеет субмикронные размеры (см. рис. 2, *з*). Используемые методы позволили выявить сложную структуру ультрадисперсного октогена: наиболее мелкие частицы размером $20\text{—}50 \text{ нм}$ и фракция размером $\sim 300 \text{ нм}$, составляющие первую моду на кривой плотности объемного распределения (см. рис. 2, *з*), объединены в капиллярно-пористые тела размером около 10 мкм (см. рис. 2, *в* и вторую моду в распределении рис. 2, *з*).

Рентгенофазовый анализ выявил, что микродисперсный октоген представляет собой однофазный (β) продукт, в то время как порошок u-НМХ состоит из двух кристаллических модификаций: α и β . Методом Ритвельда определено их содержание: α — 40 и β — 60 вес.%. Размер кристаллитов по модели Лоренца [12] превышает 400 нм .

Мур [13] сообщил о переходе в процессе прессования ультрадисперсного γ -октогена в β -фазу. Для проверки этого эффекта получены рентгеновские спектры прессованного образца исследуемого ультрадисперсного октогена. Содержание α -фазы, согласно анализу Ритвельда, снизилось до 31% , соответственно, доля β -НМХ увеличилась до 69% . Размер кристаллитов для обеих фаз снизился на порядок до 53 для α - и 77 нм для β -НМХ. Таким образом, механиче-

Т а б л и ц а 1

Свойства исследованных порошков алюминия

Марка порошка	D_{10} , мкм	D_{32} , мкм	D_{43} , мкм	$S_{БЭТ}$, $\text{м}^2/\text{г}$ (D_{32} , мкм)	C_{Al} , %
М-АI (АСД-4)	2,8	6,5	8,5	4,4	98
АСД-4 [8]	4,3	7,4	10,1		
АСД-4 [9]	1,23	4,34	7,34	0,512	
м-АI (АСД-6)	1,4	2,7	3,3	1,4 (1,6)	94,7
АСД-6 [8]	4	5,2	6,5		
АСД-6 [9]	0,85	3,01	4,72	0,739	
u-АI (ALEX™)	0,12	0,17	0,18	11,9 (0,19)	84
ALEX™ [8]	0,12	0,16	0,18	13,889	
ALEX™ [10]			0,49	11,3	86

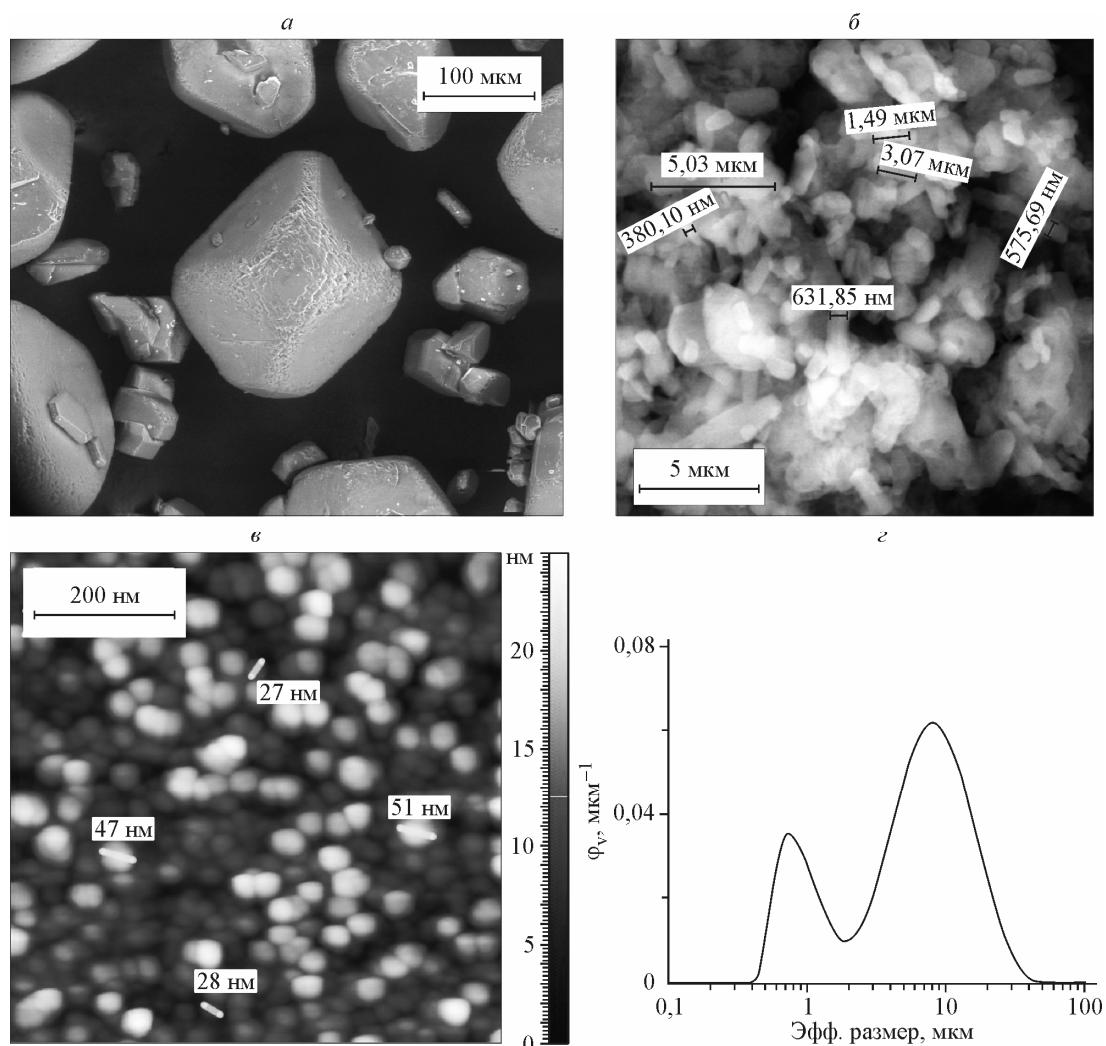


Рис. 2. Изображения РЭМ (*a*, *б*) и АСМ (*в*) октогена: *a* — микродисперсный; *б* и *в* — ультрадисперсный, *г* — плотность объемного распределения частиц и-НМХ по размерам

ское нагружение и-НМХ приводит к изменению как фазового состава, так и значительному снижению размеров зерен.

Результаты термического анализа порошков октогена при нагреве со скоростью 10 град./мин представлены на рис. 3. Эндотермический пик при 192 °С соответствует фазовому переходу ($\beta \rightarrow \delta$) в микродисперсном образце, тогда как в ультрадисперсном он наблюдается при 197,5 °С. Смещение фазового перехода, возможно, связано с двумя причинами: 1) влияние дисперсности — в [14] сообщается о возрастании температуры перехода с уменьшением размера частиц для ситовых фракций октогена >74 мкм; 2) наличие фазового перехода $\alpha \rightarrow \delta$ в ультрадисперсном образце — согласно [15], $T_{\alpha \rightarrow \delta} = 188\text{—}200$ °С, а $T_{\beta \rightarrow \delta} = 166\text{—}194$ °С. Зависимость температуры фазового перехода $T_{\text{ф.п.}}$ от скорости нагрева β (рис. 4) описана степенной функцией ($R^2 = 0,94$). При 280 °С у обоих образцов наблюдается эндотермический пик плавления, после чего происходит разложение октогена. Различия в температурах начала и максимума пиков разложения ультрадисперсного и микронного октогена незначительны. Тепловые эффекты разложения при скорости нагрева 5 град./мин составили для ультрадисперсного порошка 1440 ± 20 и микронного 1520 ± 20 Дж/г (среднее по трем измерениям).

Бинарные составы НМХ/Al. На рис. 5 представлены РЭМ изображения участков поверхности прессованных образцов с ультрадисперсным алюминием и двумя типами порошков окто-

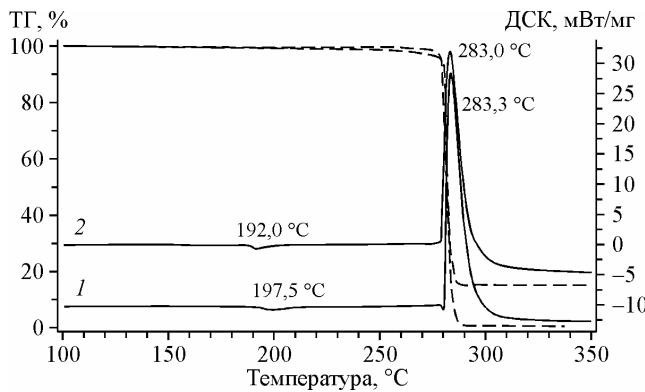


Рис. 3. Сигналы ДСК/ТГ для ультра- (1) и микро-дисперсного (2) октогена (аргон, 10 °С/мин, экзо — вверх)

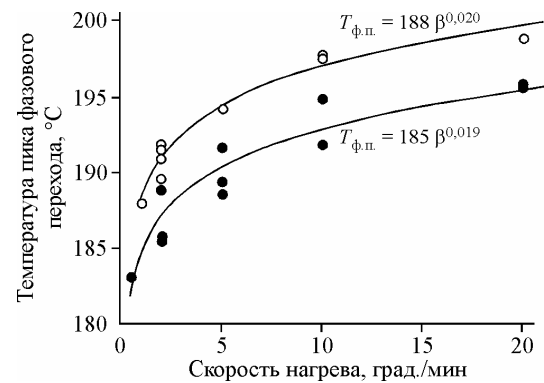


Рис. 4. Зависимость температуры фазового перехода от скорости нагрева для ультрадисперсного (светлые точки и линия) и микро-дисперсного (черные) октогена

гена (светлые точки соответствуют частицам алюминия). Очевидно, что использование ультрадисперсных компонентов повышает однородность системы.

Скорость горения. Значения скорости горения, полученные для монотоплив из ультра- и микродисперсного октогена в диапазоне давлений азота 20—100 атм (рис. 6), практически совпадают и согласуются с литературными данными [16—22]. При увеличении плотности образцов микродисперсного октогена с 1,8 до 1,9 г/см³ (пористости — 8 и 4 % соответственно) скорость горения не изменяется. По полученным значениям определены параметры в законе горения ($U = B \cdot P^n$), близкие к данным [16, 17]. В табл. 2 также указаны коэффициенты корреляции для законов горения и средние пористости (Π) составов.

Для бинарных композиций определены значения скорости горения в диапазоне 30—100 атм (рис. 7, см. табл. 2). Эксперименты в атмосфере азота повторяли в аргоне — различий в скорости горения не обнаружено. Наибольшей скоростью горения обладает состав u-Al/m-HMX, на 30 % выше, чем для системы из ультрадисперсных компонентов, и приблизительно в 2,5 раза выше, чем для монотоплива. У бинарной композиции из микродисперсных компонентов скорость горения ниже, чем у монотоплива, и с ростом давления различие увеличивается. Независимо от дисперсности, бинарные композиции имеют показатель в законе горения $n \approx 0,83$, что

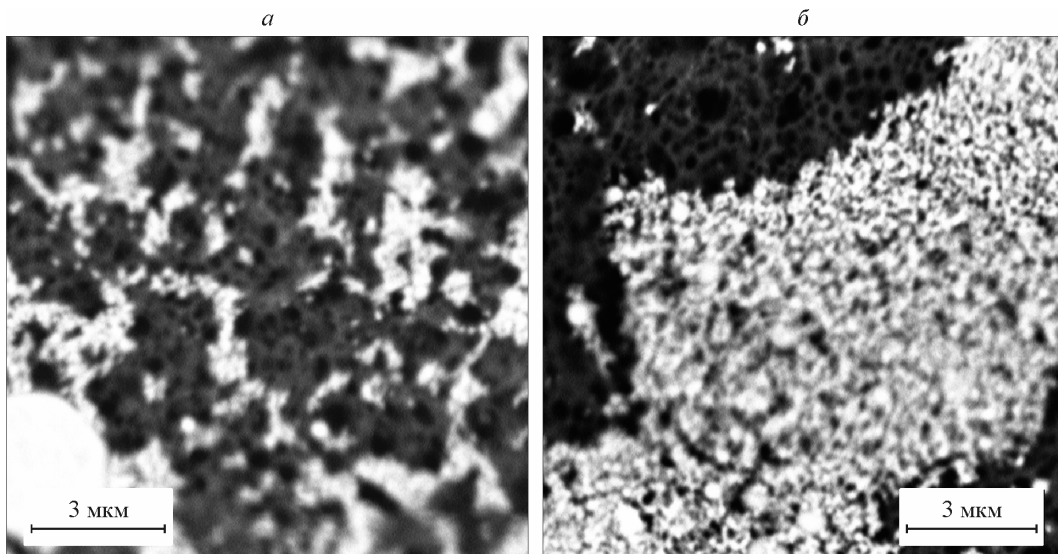


Рис. 5. РЭМ изображения ЭКС: а — u-Al/u-HMX, б — u-Al/m-HMX

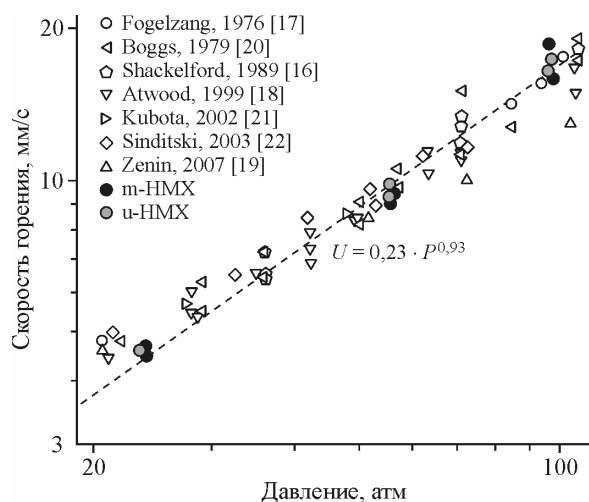


Рис. 6. Зависимость скорости горения от давления для микро- и ультрадисперсного октогена и данные [16—22] (log-log шкала)

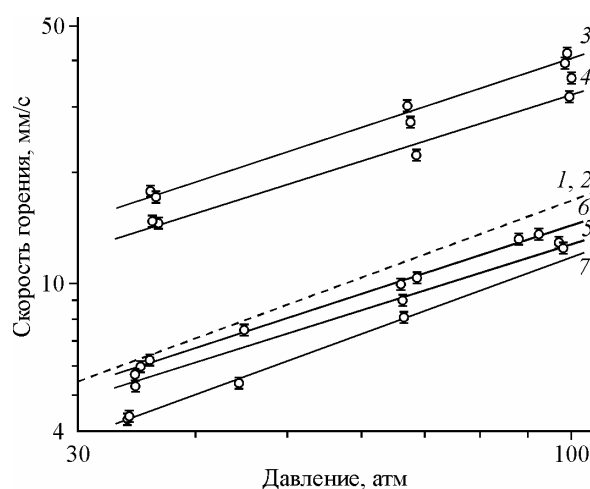


Рис. 7. Зависимость скорости горения от давления для двойных систем (номера соответствуют составам из табл. 2)

ниже, чем у октогена. Добавка Al_2O_3 не приводит к изменению n монотоплива, а лишь уменьшает уровень скорости.

Введение в состав ультрадисперсного алюминия приводит к повышению скорости горения, так как частицы металла сгорают в пределах зоны влияния октогена, приближая максимум температуры к поверхности горения, тем самым создавая дополнительный тепловой поток в конденсированную фазу [23]. Большая скорость состава с крупными частицами октогена, по-видимому, связана с увеличением поверхности горения вследствие искривления фронта.

Продукты горения. Конденсированные продукты сгорания отбирали при давлении 61 атм с расстояния 23 мм от поверхности горения. По РЭМ изображениям для крупных фракций (>40 мкм) построены счетные распределения частиц по размерам, а термоаналитическим методом определена полнота сгорания алюминия. Установлено, что для состава m-Al/m-HMX средний линейный диаметр агломератов 84 мкм, содержание металлического алюминия в пробе 20,6 %, для u-Al/m-HMX — 70 мкм и 5,8 %, для u-Al/u-HMX — 66 мкм и 5,0 %. Использование ультрадисперсного алюминия, таким образом, повышает полноту реагирования металла в 4 раза. Применение ультрадисперсного октогена позволяет дополнительно повысить полноту сгорания и уменьшить размер агломератов, что должно способствовать сокращению потерь импульса при использовании в двигательных установках.

Т а б л и ц а 2

Параметры горения композиций ($U = B \cdot P^n$)

№	Состав	B	n	$U(40 \text{ атм}), \text{ мм/с}$	R^2	$\Pi, \%$
1	m-HMX	$0,23 \pm 0,05$	$0,93 \pm 0,05$	7,1	0,988	7
2	u-HMX	$0,24 \pm 0,04$	$0,93 \pm 0,04$	7,4	0,997	11
	HMX(36-104 атм) [16]	0,21	0,91	6,0		3
	HMX (3-401 атм) [17]	0,23	0,89	6,1		13
3	u-Al/m-HMX	$0,88 \pm 0,11$	$0,83 \pm 0,03$	18,8	0,987	12
4	u-Al/u-HMX	$0,79 \pm 0,10$	$0,81 \pm 0,03$	15,7	0,967	14
5	m-Al/m-HMX	$0,32 \pm 0,04$	$0,80 \pm 0,03$	6,1	0,993	7
6	M-Al/m-HMX	$0,31 \pm 0,04$	$0,83 \pm 0,03$	6,6	0,998	7
7	Al_2O_3 /m-HMX	$0,16 \pm 0,02$	$0,93 \pm 0,03$	4,9	0,999	20

ВЫВОДЫ

Таким образом, изучены функциональные свойства ЭКС на основе октогена. Изучены параметры горения, термическая стабильность и структура ультрадисперсного и стандартного октогена. Среднемассовый размер частиц ультрадисперсного алюминия составляет 180 нм, а микроразмерного — 3,3 мкм. Содержание активного металла в порошке α -Al 84 %, а в образце микронного алюминия 95 %. Механическое нагружение при прессовании ультрадисперсного октогена приводит к изменению как фазового состава (увеличение доли β -фазы), так и значительному снижению размеров зерен. Показано, что у ультрадисперсного октогена фазовый переход происходит при больших температурах. Полученные значения скорости горения для октогена различной дисперсности совпадают в исследованном диапазоне давлений и согласуются с литературными данными. Добавка ультрадисперсного алюминия позволяет повысить скорость горения системы в 2,5 раза по сравнению с монотопливом при уменьшении показателя зависимости от давления с 0,93 до 0,83. Для бинарных систем алюминий—октоген проведен анализ конденсированных продуктов сгорания. Показано, что применение ультрадисперсных компонентов может позволить снизить химические и двухфазные потери удельного импульса.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 07-03-00894).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Телец В., Алфимов С., Иванов А. и др. // Наноиндустрия. – 2007. – 5. – С. 8.
2. Lengelle G., Duterque J., Trubert J.F. Combustion of Solid Propellants. – ONERA, May 2002.
3. Beckstead M.W. // Pure & Chem. – 1993. – 65, N 2. – P. 297.
4. Zhang Yongxu, Liu Dabin, Lv Chunxu // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. – 2005. – 30, N 6. – P. 438.
5. Moore D.S., Lee K.-Y., Hagelberg S.I. // J. Energ. Mater. – 2008. – 26, N 1. – P. 70.
6. Генералов М.Б. Криохимическая нанотехнология. – М.: ИКЦ Академкнига, 2006.
7. Фролов Ю.В., Похил П.Ф., Логачев В.С. // Физика горения и взрыва. – 1972. – 8, № 2. – С. 213.
8. Ягодников Д.Ф., Гусаченко Е.И. // Физика горения и взрыва. – 2004. – 40, № 2. – С. 33.
9. Сакович Г.В., Архитов В.А., Ворожцов А.В. и др. // Тез. докл. IV Междунар. конф. NEMs-2008. – Бийск, 2008.
10. Gromov A., Ilyin A., Teipel U., Forter-Barth U. // Propellants, Explosives, Pyrotechnics – 2006. – 31, N 5. – P. 401.
11. Гогуля М.Ф., Махов М.Н., Долгобородов А.Ю. и др. // Труды междунар. конф. VII Харитоновские тематические научные чтения. – Саров, 2005. – С. 33.
12. Balzar D. In: Microstructure Analysis from Diffraction / Eds. R.L. Snyder, H.J. Bunge, J. Fiala. – International Union of Crystallography, 1999.
13. Moore D.S., Lee K.-Y., Hagelberg S.I. // J. Energ. Mater. – 2008. – 26. – P. 70.
14. Imamura Y.Y., Lourenço V.L., Moreira E.D., Oliveira N.N. // Proceed. 34th Internat. Annual Conf. of ICT. – Karlshure, 2003.
15. Brill T.B., Karpowicz R.J. // J. Phys. Chem. – 1982. – 86, N 21. – P. 4260.
16. Shackelford S.A. et al. // Propellants, Explos., Pyrotech. – 1989. – 14. – P. 93.
17. Фогельзанг А.Е., Светлов Б.С., Аджемян В.Ж. и др. // Физика горения и взрыва. – 1976. – 6. – С. 827.
18. Atwood I., Boggs T.L. // J. Propul. Power. – 1999. – 15, N 6. – P. 740.
19. Zenin A.A., Finjakov S.V. // Comb., Expl., and Shock Waves. – 2007. – 43, N 3. – P. 309.
20. Price C.F., Boggs T.L., Derr R.L. // 17th Aerospace Sciences Meeting. – New Orleans, USA, 1979. – P. 1.
21. Kubota N. Propellants and Explosives: Thermochemical Aspects of Combustion. – Wiley, Verlag, 2002.
22. Синдицкий В.П., Егоршев В.Ю., Березин М.В. // Журн. хим. физики. – 2003. – 22, № 4. – С. 53.
23. Teipel U. Energetic materials. – WILEY-VCH Verlag, 2005.