

УДК 534.222.2

СВОЙСТВА ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ С ПОЛИМЕРНЫМ СВЯЗУЮЩИМ НА ОСНОВЕ НАНООКТОГЕНА И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

Цз. Лю, Г.-С. Хао, Ю.-Б. Жун, Л. Сяо, В. Цзян, Ф.-Ш. Ли, Ч.-С. Цзин,
Х. Гао, Т. Чэнь, С. Кэ

Нанкинский научно-технологический университет, 210094 Нанкин, Китай
jie_liu1987@163.com, lfs_njust@126.com

Взрывчатые вещества с полимерным связующим на основе октогена в виде порошка наночастиц, изготовленные с применением метода водной суспензии, состоят из 94 % октогена, 5 % фтористой резины Viton и 1 % воска. Проведены исследования чувствительности такого взрывчатого вещества и его характеристик при сжатии. Установлено, что при использовании нанометровых частиц чувствительность к трению, ударному сжатию и сжатию ударной волной ниже соответственно на 30, 48 и 24 %, а прочность и деформация при сжатии выше на 270 и 33 % соответственно, чем у полимерных взрывчатых веществ на основе октогена с частицами микронных размеров. Безопасность и стойкость к механическим воздействиям делают наноктоген значительно более приемлемым в приложениях.

Ключевые слова: октоген, полимерные взрывчатые вещества, наночастицы, чувствительность, механические свойства.

DOI 10.15372/FGV20170617

ВВЕДЕНИЕ

Нитраминовые взрывчатые вещества (ВВ), такие как гексоген (RDX), октоген (HMX) и CL-20, отличаются высокими значениями удельной теплоты взрыва, скорости и давления детонации. Они могут применяться в качестве высокоэнергетического компонента в ВВ с полимерным связующим (PBX) [1–6] и в топливах [7–17]. Однако высокая чувствительность таких ВВ делает их опасными при использовании в боеприпасах. Проблеме уменьшения чувствительности ВВ посвящено много работ. Было показано, что чувствительность нитраминовых ВВ зависит от размера и распределения по размерам частиц взрывчатого компонента. Она существенно снижается при уменьшении размера частиц, но особенно сильно при нанометровых размерах частиц [18–21].

В предыдущих исследованиях авторов было показано, что нанопорошок октогена с ча-

стицами правильной формы и узким распределением по размерам можно изготовить на шаровой мельнице мокрого помола и экстрагировать вымораживанием [22, 23]. Возможности практического использования нанометрового октогена в PBX не изучались.

В настоящей работе исследуются чувствительность и механические свойства PBX на основе наноктогена.

1. ЭКСПЕРИМЕНТ

1.1. Материалы

В экспериментах использовались химические компоненты аналитической чистоты, без предварительной очистки. Применялись фторсодержащий полимер Viton, воск, этилацетат компании «Sinopharm Chemical Reagent Co., Ltd of China» и октоген с частицами микронного размера ($d_{50} = 120$ мкм) компании «Gansu Yinguang Chemical Industry Group Co., Ltd of China». Нанометровый октоген ($d_{50} = 60$ нм, $d_{90} = 158$ нм, $d_{10} = 22$ нм) получался измельчением. Распределение его по размерам характеризуется величиной $(d_{90} - d_{10})/d_{50} = 2.27$.

© Liu J., Hao G.-Z., Rong Y.-B., Xiao L., Jiang W., Li F.-Sh., Jing Ch.-S., Gao H., Chen T., Ke X., 2017.

National Special Superfine Powder Engineering Research Center of China, School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, 210094 Nanjing, P. R. China.

1.2. Приготовление РВХ на основе октогена

Связующее наносили на частицы ВВ методом водной суспензии. Октоген смешивали с фтористым каучуком Viton (F, сополимер, состоящий из винилидина фторида и гексафторпропилена) и воском в соотношении 94 : 5 : 1 (по массе). Скорость перемешивания составляла 600 об/мин, температура водной ванны 80 °С. Связующие вещества растворялись этилацетатом, который добавлялся капельным методом со скоростью 1 ÷ 3 мл/мин. Для образцов с частицами микронного размера воду и октоген брали в соотношении 1 : 2.5, для образцов с частицами нанометровых размеров — 1 : 4.

РВХ с микронными частицами октогена и нанометровыми частицами октогена будем кратко называть микроРВХ и наноРВХ соответственно.

1.3. Тесты на чувствительность РВХ на основе октогена

к трению, удару, воздействию ударной волны

Чувствительность к трению измеряли в экспериментах на установке типа WM-1, изготовленной в Shaanxi Applied Physics and Chemistry Research Institute, при нагрузке 3.92 МПа. Для определения средней вероятности взрыва было выполнено 50 опытов в следующих условиях: масса образца 20 мг, температура, при которой проводились тесты, 20 ± 2 °С, относительная влажность 60 ± 5 %. Измельченный порошок насыпали без подпрессовки.

Чувствительность к удару измерялась на установке HGZ-1, изготовленной в Shaanxi Applied Physics and Chemistry Research Institute. Использовался падающий груз массой 5 кг. Чувствительность характеризуется величиной H_{50} — это значит, что при падении груза с высоты H вероятность инициирования составляет 50 %. Определялось среднее значение по результатам 25 опытов. Условия испытаний: масса каждого образца 35 мг, температура 20 ± 2 °С, относительная влажность 60 ± 5 %. Измельченные порошки насыпались без прессования.

Чувствительность к воздействию ударной волны исследовалась в опытах с инициированием детонации через зазор. В качестве материала в зазоре использовался полиметилметакри-

лат. Характерная толщина зазора (δ) вычислялась по результатам 25 испытаний. Вспомогательный заряд был сделан из октогена, очищенного ацетоном, его плотность 1.48 г/см³. Исследовались заряды плотностью 1.68 г/см³, содержащие микронный октоген и нанооктоген. Диаметр заряда 25 мм, длина 76 мм. Определялась 50%-я вероятность детонации.

1.4. Напряжение сжатия и относительная деформация

Испытания прочности на сжатие проводились следующим образом. Образец РВХ помещается между верхней и нижней пластинками стенда, и задается скорость нагружения вдоль оси образца при определенной температуре. Пластинки непрерывно сжимают образец до тех пор, пока он не разрушится. В этом случае прочность на сжатие определяется по формуле

$$S_c = \frac{Q_c}{A}, \quad (1)$$

где Q_c — сила (максимальное нагружение), A — площадь поперечного сечения. Относительная деформация определяется по формуле

$$\varepsilon = \frac{\Delta L_c}{L_0}, \quad (2)$$

где ΔL_c — изменение длины образца, L_0 — его начальная длина.

Для тестирования прочности образца на сжатие использовалась универсальная машина СТМ8050, управляемая компьютером. Все тесты проводились при скорости нагружения 10 мм/мин и температуре окружающей среды 20 °С. Длина каждого образца равнялась 18.96 мм, диаметр — 19.82 мм, масса — 10 г, плотность — 1.71 г/см³. При сжатии образцов РВХ зависимость между нагрузкой на сжатие (напряжение F) и длиной образца (L_c) выдается в виде, задаваемом машиной СТМ8050. Максимальное нагружение материала соответствует максимальному напряжению на кривой $F(L_c)$. Эффективное изменение длины образца при сжатии (ΔL_c) соответствовало напряжению в диапазоне от 10 % Q_c до Q_c . Значения S_c и ε для образцов РВХ получены путем осреднения по 5 тестам.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

2.1. Морфология октогена

Размер и морфология частиц октогена, а также микроструктура внешней поверхности и внутреннего сечения РВХ исследовались с помощью растрового электронного микроскопа (SEM). Соответствующие фотографии приведены на рис. 1. Октоген микронных размеров в диапазоне $50 \div 200$ мкм имеет структуру многогранников с острыми углами средних размеров $100 \div 120$ мкм (рис. 1, *a*). Частицы нанометрового октогена полусферические, однородные, практически одинакового размера — около 60 нм (рис. 1, *б*).

Микроструктуры внешней поверхности и внутреннего сечения микроРВХ и наноРВХ приведены на рис. 2, 3. МикроРВХ имеет большие дефекты, такие как трещины и полости, которые отражаются на поперечном срезе в виде лунок (рис. 2, *a*, 3, *a*). НаноРВХ имеет глад-

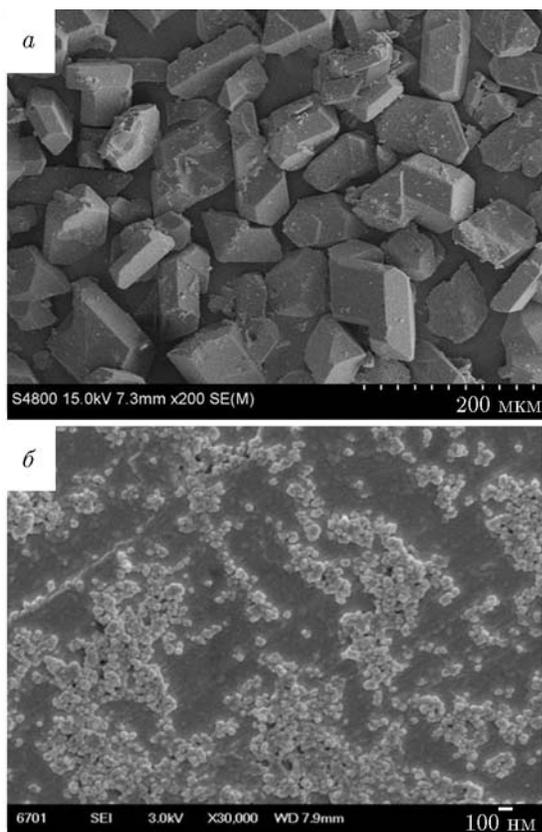


Рис. 1. Изображения микронного (*a*) и нанометрового октогена (*б*), полученные на растровом электронном микроскопе

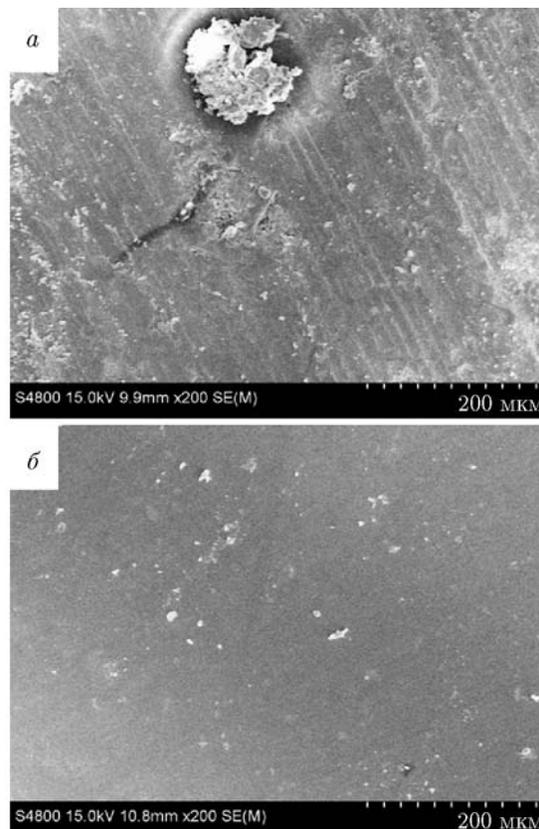


Рис. 2. Структура поверхности образцов микроРВХ (*a*) и наноРВХ (*б*)

кую поверхность и плоский поперечный срез (рис. 2, *б*, 3, *б*).

2.2. Чувствительность к трению, удару, воздействию ударной волны

По результатам проведенных экспериментов (нагрузка 3.92 МПа) чувствительность микроРВХ к трению составляет 40 %, наноРВХ — 28 %. То есть вероятность детонации наноРВХ оказалась на 30 % меньше в соответствии с предположением, что чувствительность РВХ к трению снижается с уменьшением размера частиц октогена.

Чувствительность к удару микроРВХ составила $H_{50} = 27.5$ см, наноРВХ — 40.7 см. При этом стандартное отклонение для наноРВХ ($S_{dev} = 0.09$) меньше, чем для микроРВХ ($S_{dev} = 0.13$). Это означает, что распределение вероятностей ударного инициирования образцов на основе нанометрового ВВ достаточно узкое. Это обусловлено тем, что размеры и морфология частиц наноРВХ более однородны.

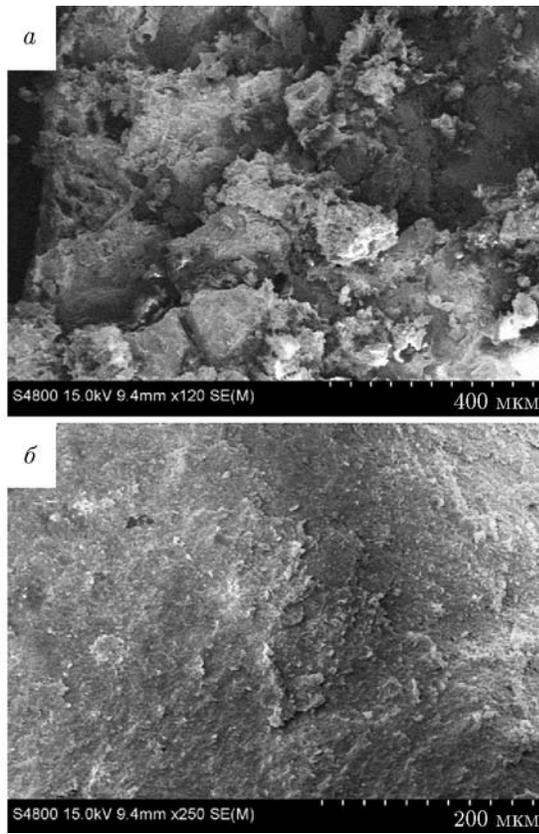


Рис. 3. Структура среза образцов микроРВХ (а) и наноРВХ (б)

Опыты по определению чувствительности к воздействию ударной волны показали, что для микроРВХ ширина зазора равна $\delta = 32.55$ мм, для наноРВХ $\delta = 24.60$ мм. То есть чувствительность к действию ударной волны наноРВХ на 24.4 % ниже, чем у микроРВХ. Кроме того, стандартное отклонение для наноРВХ ($S_{dev} = 0.61$) меньше, чем для микроРВХ ($S_{dev} = 1.05$). Это обусловлено меньшими вариациями размеров и формы частиц наноРВХ, и поэтому они более стабильны.

Согласно приведенным выше результатам тестов на чувствительность нами обнаружено, что различие микроструктур микроРВХ и наноРВХ приводит к разным результатам. В случае микроРВХ существует множество дефектов на поверхности больших частиц, которые образуют большое количество горячих точек, в которых вероятность инициирования выше. Наоборот, для наноРВХ вероятность детонации и чувствительность ниже, что объясняется гладкой границей частиц и высокой плотностью и, как следствие, меньшим количеством

дефектов и связанных с ними групп горячих точек.

2.3. Свойства при сжатии

Результаты экспериментов на сжатие показаны на рис. 4. Видно, что зависимости $F(L_c)$ для наноРВХ и микроРВХ подобны. При нагрузке менее 10 % от максимальной нагрузки (Q_c) деформация образцов РВХ изменяется мало, при значениях больше 10 % Q_c изменения существенные, вплоть до полного разрушения. А поскольку, несмотря на подобие, образцы наноРВХ все же имеют более высокие значения Q_c , это еще раз подтверждает превосходную сопротивляемость наноРВХ сжатию.

В тестах на сжимаемость эффективное изменение длины образца (ΔL_c) соответствует деформации между 10 % Q_c и Q_c . Напряжение сжатия и относительную деформацию об-

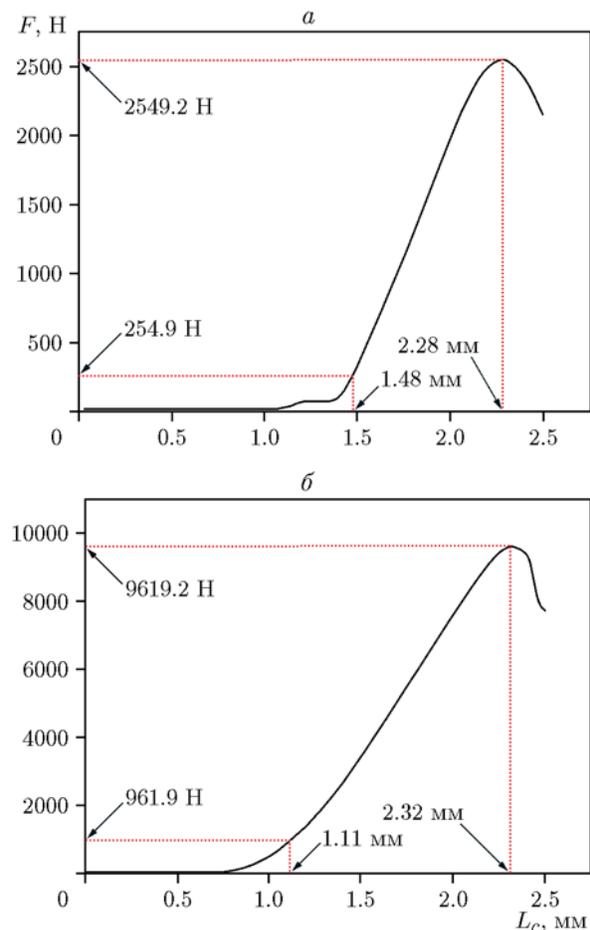


Рис. 4. Зависимость $F(L_c)$ для образцов микроРВХ (а) и наноРВХ (б)

Характеристики зарядов микроРВХ и наноРВХ

Образец		Q_c , Н	S_c , МПа	ΔL_c , мм	ε , %
		$D = 19.82$ мм, $L_0 = 18.96$ мм			
МикроРВХ	1	2 549.2	8.27	0.80	4.22
	2	2 404.8	7.80	0.78	4.11
	3	2 327.6	7.55	0.91	4.80
	4	2 159.5	7.00	1.01	5.33
	5	2 612.5	8.47	0.81	4.27
	Среднее	2 410.7	7.82	0.86	4.54
НаноРВХ	1	9 619.2	31.19	1.21	6.38
	2	8 848.6	28.69	1.19	6.28
	3	8 186.2	26.55	1.14	6.01
	4	9 850.9	31.94	1.15	6.06
	5	8 430.2	27.34	1.03	5.43
	Среднее	8 987.0	29.14	1.14	6.01

Примечание. D — диаметр образца.

разцов РВХ вычисляли по формулам (1) и (2), результаты расчетов представлены в таблице. Исходя из средних значений $Q_c = 2410.7$ Н, $S_c = 7.82$ МПа, $\varepsilon = 4.54$ % для микроРВХ и $Q_c = 8987.0$ Н, $S_c = 29.14$ МПа, $\varepsilon = 6.01$ % для наноРВХ, можно определить, что напряжение сжатия и деформация образцов наноРВХ выше на 272.6 и 32.6 % соответственно, что указывает на лучшие механические свойства наноРВХ.

НаноРВХ имеет гораздо большую удельную поверхность, чем микроРВХ. При покрытии связующим наночастицы октогена легче слипаются и друг с другом, и со связующим. Образцы микроРВХ значительно более пористые. Образцы наноРВХ характеризуются большей степенью уплотнения. В них значительно меньше трещин и полостей и значительно больше прочность связывания. Частицы микронного октогена легко разрушаются при нагружении, как показано на рис. 1, в то время как нанометровые частицы остаются целыми. Поэтому механическая прочность наноРВХ выше.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ результатов экспериментального исследования микроструктуры, чувствительности и механических свойств РВХ на основе

нанооктогена, приготовленного по технологии водной суспензии, привел к следующим выводам.

(1) Наблюдения с помощью растрового электронного микроскопа показали, что микроРВХ содержит большое количество дефектов, трещин и полостей на поверхности среза. Напротив, образцы наноРВХ имеют гладкую поверхность и плоский срез.

(2) Размер частиц октогена значительно влияет на чувствительность и механические характеристики РВХ. Чувствительность наноРВХ к трению, удару и воздействию ударной волны ниже соответственно на 30, 48 и 24 %, а напряжение сжатия и деформация больше на 273 и 33 % по сравнению с микроРВХ.

Основной смысл полученных результатов заключается в том, что использование нанооктогена обеспечивает созданным на его основе РВХ более высокую безопасность и прекрасные механические свойства из-за эффектов, связанных с малостью размеров частиц, их большой поверхностью и способностью высокого уплотнения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Национального фонда естественных наук (NSFC, 51606102) и фондов развития приоритетных академических программ Института высшего образования Янгсу.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Yan Q. L., Zeman S., Elbeih A.** Recent advances in thermal analysis and stability evaluation of insensitive plastic bonded explosives (PBXs) // *Thermochim. Acta.* — 2012. — V. 537. — P. 1–12.
2. **Noguez B., Mahe B., Vignaud P. O.** Cast PBX related technologies for IM shells and warheads // *Sci. Technol. Energ. Mater.* — 2009. — V. 70, N 5–6. — P. 135–139.
3. **Menikoff R.** Comparison of constitutive models for plastic-bonded explosives // *Combust. Theory Model.* — 2008. — V. 12, N 1. — P. 73–91.
4. **Jaidann M., Abou H., Lafleur X., et al.** Atomistic studies of RDX and FOX-7-based plastic-bonded explosives: molecular dynamics simulation // *Procedia Comp. Sci.* — 2011. — V. 4. — P. 1177–1185.
5. **Kumar A. S., Rao V. B., Sinha R. K., et al.** Evaluation of plastic bonded explosive (PBX) formulations based on RDX, aluminum, and HTPB for underwater applications // *Propell., Explos., Pyrotech.* — 2010. — V. 35, N 4. — P. 359–364.
6. **Samudre S. S., Nair U. R., Gore G. M., et al.** Studies on an improved plastic bonded explosive (PBX) for shaped charges // *Propell., Explos., Pyrotech.* — 2009. — V. 34, N 2. — P. 145–150.
7. **Zhang W., Fan X. Z., Wei H. J., et al.** Application of nitramines coated with nitrocellulose in minimum signature isocyanate-cured propellants // *Propell., Explos., Pyrotech.* — 2008. — V. 33, N 4. — P. 279–285.
8. **Luman J. R., Wehrman B., Kuo K. K., et al.** Development and characterization of high performance solid propellants containing nano-sized energetic ingredients // *Proc. Combust. Inst.* — 2007. — V. 31, N 2. — P. 2089–2096.
9. **Damse R. S., Singh A., Singh H.** High energy propellants for advanced gun ammunition based on RDX, GAP and TAGN compositions // *Propell., Explos., Pyrotech.* — 2007. — V. 32, N 1. — P. 52–60.
10. **Струнин В. А., Николаева Л. И.** Механизм горения гексогена и октогена и возможности регулирования характеристик горения систем на их основе // *Физика горения и взрыва.* — 2013. — Т. 49, № 1. — С. 62–73.
11. **Landsem E., Jensen T. L., Hansen F. K., et al.** Neutral polymeric bonding agents (NPBA) and their use in smokeless composite rocket propellants based on HMX-GAP-BuNENA // *Propell., Explos., Pyrotech.* — 2012. — V. 37, N 5. — P. 581–591.
12. **Dubey R., Srivastava P., Kapoor I. P. S., et al.** Synthesis, characterization and catalytic behavior of Cu nanoparticles on the thermal decomposition of AP, HMX, NTO and composite solid propellants, Part 83 // *Thermochim. Acta.* — 2012. — V. 549. — P. 102–109.
13. **Yan Q. L., Li X. J., Wang Y., et al.** Combustion mechanism of double-base propellant containing nitrogen heterocyclic nitroamines (I): The effect of heat and mass transfer to the burning characteristics // *Combust. Flame.* — 2009. — V. 156, N 3. — P. 633–641.
14. **An C. W., Li F. S., Wang J. Y., et al.** Surface coating of nitroamine explosives and its effects on the performance of composite modified double-base propellants // *J. Propul. Power.* — 2012. — V. 28, N 2. — P. 444–448.
15. **Xing X. L., Zhao F. Q., Ma S. N., et al.** Thermal decomposition behavior, kinetics, and thermal hazard evaluation of CMDDB propellant containing CL-20 by microcalorimetry // *J. Therm. Anal. Calorimetry.* — 2011. — V. 110, N 3. — P. 1451–1455.
16. **Divekar C. N., Sanghavi R. R., Nair U. R., et al.** Closed-vessel and thermal studies on triple-base gun propellants containing CL-20 // *J. Propul. Power.* — 2010. — V. 26, N 1. — P. 120–124.
17. **Xu S. Y., Zhao F. Q., Yi J. H., et al.** Thermal behavior and non-isothermal decomposition reaction kinetics of composite modified double base propellant containing CL-20 // *Acta Phys.-Chim. Sinica.* — 2008. — V. 24, N 8. — P. 1371–1377.
18. **Song X. L., Li F. S.** Dependence of particle size and size distribution on mechanical sensitivity and thermal stability of hexahydro-1, 3, 5-trinitro-1, 3, 5-triazine // *Defence Sci. J.* — 2009. — V. 59, N 1. — P. 37–42.
19. **Song X. L., Li F. S., Zhang J. L., et al.** Influence of particle size, morphology and size distribution on the safety and thermal decomposition properties of RDX // *J. Solid Rocket Technol.* — 2008. — V. 31, N 2. — P. 168–172.
20. **Song X. L., Wang Y., An C. W., et al.** Dependence of particle morphology and size on the mechanical sensitivity and thermal stability of octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine // *J. Hazard. Mater.* — 2008. — V. 159, N 2–3. — P. 222–229.
21. **Siviour C. R., Gifford M. J., Walley S. M., et al.** Particle size effects on the mechanical properties of a polymer bonded explosive // *J. Mater. Sci.* — 2004. — V. 39, N 4. — P. 1255–1258.
22. **Liu J., Jiang W., Li F. S., et al.** Preparation and study on nano octahydro-1, 3, 5, 7-tetranitro-1, 3, 5, 7-tetrazocine // *Acta Armamentarii.* — 2013. — V. 34, N 2. — P. 174–180.
23. **Liu J., Jiang W., Li F. S., et al.** Effect of drying conditions on the particle size, dispersion state, and mechanical sensitivities of nano HMX // *Propell., Explos., Pyrotech.* — 2014. — V. 39, N 1. — P. 30–39.

Поступила в редакцию 28/XI 2016 г.,
в окончательном варианте — 27/II 2017 г.