

УДК 541.427.6

Влияние размерных эффектов и структуры гексогена на его реакционную способность

П. С. Белухина, В. А. Бурнашов,
С. А. Вахмистров, С. Э. Гребенникова,
Н. А. Мирошниченко, Ю. В. Шейков

Приведены результаты расчетно-экспериментальной работы по оценке влияния размерных эффектов частиц гексогена на его реакционную способность при температурном воздействии. Проведена оценка реакционной способности гексогена, полученного методом термовакуумной перекристаллизации (гексоген-ТТ), который приводит к существенному изменению характерных размеров, как внутренней структуры, так и самих кристаллов, и исходного гексогена серийного производства. Для сравнительной оценки реакционной способности рассматривали кинетические параметры процесса термического разложения ЭМ, полученные в условиях динамического нагрева. С использованием дифференциально-сканирующей калориметрии построены кинетические модели (КМ) процесса термораспада гексогена и гексо-

гена-ТТ, в которых учитываются процесс плавления ЭМ и каталитическое влияние продуктов его разложения. Определены кинетические параметры модели. Представлены результаты верификации построенных КМ. Показано, что структурные изменения в гексогене-ТТ – уменьшение размера кристаллов, а также увеличение внутрикристаллических дефектов – приводят к менее выраженному автокатализу относительно исходного образца. Показан способ нивелирования различий в кинетике термораспада исследованных ЭМ, путем введения пластификатора.

Введение

Известно, что реакционная способность взрывчатых веществ (ВВ) связана с процессом формирования «горячих точек», на который оказывают влияние размерные эффекты. Различают два типа размерных эффектов: внутренний и внешний. Внутренний связан с электронными и структурными свойствами частиц, определяющими их химическую активность, энергию связи и кристаллографическую структуру [1]. Внешний размерный эффект отражает зависимость реакции частицы на внешнее действие сил от ее размера. Нахождение способов регулирования этими эффектами позволяет добиваться определенных успехов в разработке новых типов ВВ с заданными свойствами. В последние годы вновь возрос интерес к ультрадисперсным ВВ для получения ВВ с малой критической толщиной детонации, разработки миниатюрных взрывных устройств различного назначения [2]. В работах [3, 4] показано, что методом термовакуумной возгонки возможно получать сублимированные ВВ с требуемой структурой и детонационной способностью, регулируя размеры и количество внутренних дефектов, являющихся потенциальными центрами

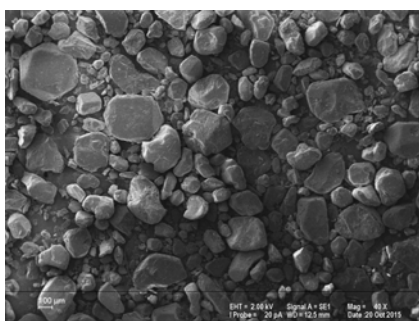
развития взрывчатого превращения ВВ. Однако, влияние размерных эффектов на реакционную способность ультрадисперсных ВВ остается недостаточно изученным.

В настоящей работе приведены некоторые новые экспериментальные факты, показывающие, что термовакуумная возгонка ВВ приводит к изменению кинетических параметров его термического разложения относительно исходного образца. Одним из немногих методов, с помощью которых можно почувствовать эту разницу, является метод дифференциально-сканирующей микрокалориметрии.

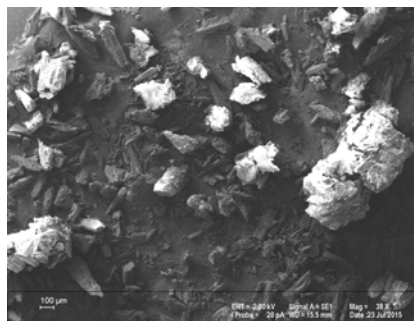
Объекты исследования, техника проведения эксперимента и обработки данных

Исследования проводили на гексогене серийного изготовления с плотностью кристаллов $1,797 \text{ г/см}^3$ и гексогене, полученном методом термовакуумного осаждения (гексоген ТТ), с плотностью $1,789 \text{ г/см}^3$, определенной пикнометрическим методом. Удельная поверхность исследованных образцов ВВ составляла 750 и $1700 \text{ см}^2/\text{г}$ соответственно.

На рис. 1 представлены изображения исследованных образцов ВВ, полученные с использованием сканирующего электронного микроскопа.



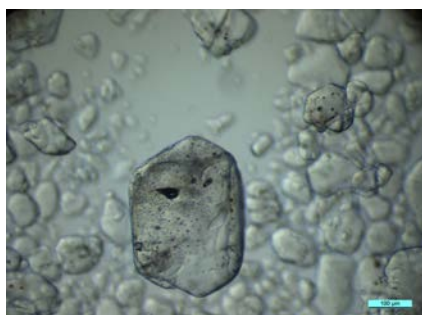
а



б

Рис. 1. Изображения гексогена: а – гексоген серийного изготовления, б – гексоген ТТ

На рис. 2 представлены изображения образцов ВВ в иммерсионной жидкости, полученные с использованием стереомикроскопа.



а



б

Рис. 2. Изображения гексогена в иммерсионной жидкости: а – гексоген серийного изготовления, б – гексоген ТТ

Из рис. 1 и 2 наглядно видно, что размер, форма, а также количество внутренних дефектов в кристаллах гексогена серийного изготовления и гексогена ТТ заметно разнятся. Для гексогена серийного изготовления характерны кристаллы округлой формы без выраженных границ раздела, в то время как гексоген ТТ имеет вытянутые кристаллы с развитой поверхностью. Количество внутренних пор, не заполняемых иммерсионной жидкостью, в случае гексогена ТТ многократно больше, а их размеры – напротив, меньше, чем в гексогене серийного изготовления.

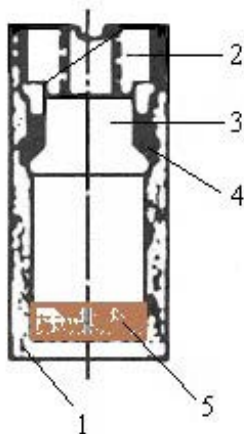


Рис. 3. Схема реакционной ячейки микрокалориметра типа Тиана-Кальве: 1 – безопасный тигель; 2 – стальная пробка на резьбе; 3 – стальная заглушка; 4 – никелевое герметизирующее кольцо; 5 – ВВ

Анализ кинетических параметров термического разложения ВВ проводили на основании экспериментальных данных, полученных методом дифференциально-сканирующей калориметрии на микрокалориметре типа Тиана-Кальве. ВВ подвергали нагреву в стальной калориметрической реакционной ячейке (рис. 3) при скоростях 1, 3 и 5 °С/мин. Масса ВВ в опытах не превышала 0,002 г. Заполнение ячейки ВВ составляло ~0,014 г/см³. Температурный интервал исследований: от 20 до 500 °С.

Для каждой из указанных выше скоростей нагрева проводили не менее двух экспериментов. По завершении эксперимента определяли дрейф инструментального сигнала (так называемая базовая линия), выполняя повторный нагрев (в том же режиме, что и эксперимент) остывшей до комнатной температуры реакционной ячейки (холостой эксперимент) [5, 6].

Дальнейшую обработку экспериментальных ДСК-кривых проводили с применением программного комплекса TSS [7]. Оценивали максимальный перегрев в исследуемом образце ВВ и реконструировали действительную скорость тепловыделения в образце (деконволюция данных). Выполнение данных процедур необходимо для учета искажения калориметрических измерений

реакции, которые обусловлены инерцией измерительной ячейки². В итоге получали наборы экспериментальных данных по тепловыделению при разложении ВВ в виде интегральных ($Q(t)$) и дифференциальных (dQ/dt) откликов, которые использовали для определения кинетических параметров процесса термораспада исследуемых образцов ВВ.

На рис. 4 (также см. цветную вкладку) представлены фрагменты типичных кинетических кривых разложения исследованных образцов гексогена при скорости нагрева 5 °С/мин после обработки.

¹ Искажение измерений калориметрической реакции пропорционально массовой теплоемкости образца и отношению между скоростью оттока тепла и скоростью его выделения.

² Инерция ячейки – аккумуляция части тепла реакции в испытываемом образце.

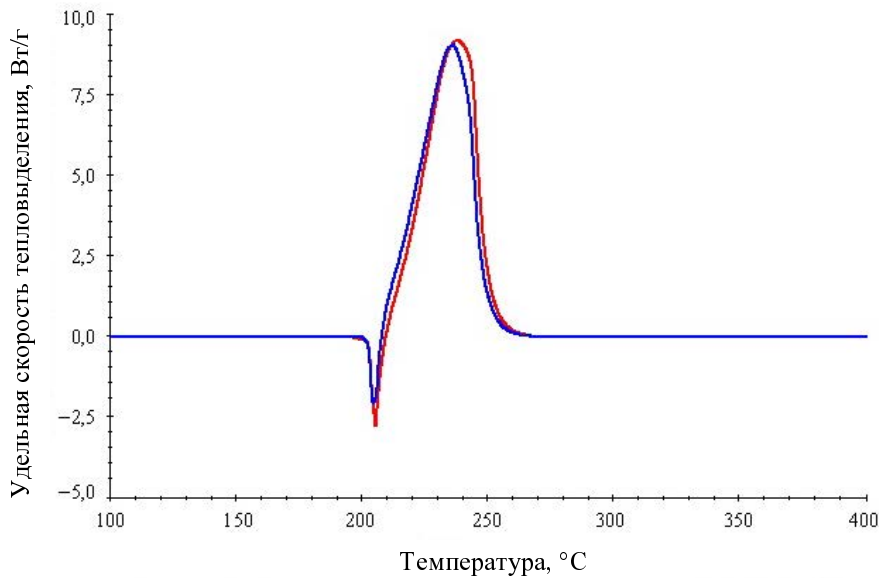


Рис. 4. Фрагменты ДСК-кривых термического разложения гексогена серийного изготовления и гексогена ТТ при скорости нагрева 5 °С/мин: — гексоген серийного изготовления, — гексоген ТТ

Построение формальных кинетических моделей разложения исследуемых взрывчатых веществ

Процесс разложения гексогена описывали моделью, принадлежащей к классу формальных.

При выборе модели термического разложения гексогена полагали, что ВВ разлагается будучи практически полностью в расплавленном состоянии. В этом случае скорость реакции термораспада превышает скорость этого процесса, происходящего в твердой фазе, о чем свидетельствует частичное наложение пиков плавления и разложения на ДСК-кривой (см. рис. 4).

Образующиеся газофазные продукты реакции разложения гексогена, растворяясь в конденсированной фазе, оказывают каталитическое влияние на разложение ВВ, обуславливая автокаталитический характер исследуемого процесса.

Жидкофазный процесс разложения гексогена представлен модифицированной моделью обобщенного автокатализа, скорость которой описывается уравнением

$$r = k_0 e^{-E/RT} (1 - \alpha)^{n1} (z(T) + \alpha^{n2}), \quad (1)$$

где α – степень превращения; k_0 – предэкспоненциальный множитель; E – энергия активации; $n1$, $n2$ – порядки реакций; T – температура; R – универсальная газовая постоянная; $z(T)$ – параметр автокатализа, зависящий от температуры

$$z(T) = z_0 \exp\left(-\frac{Ez}{RT}\right). \quad (2)$$

Данная модель дополняется уравнением, аппроксимирующим в соответствии с [8] скорость перехода ($r_{пл}$) ВВ из твердого состояния в расплав: $A_{ТВ} \rightarrow A_{Ж}$, в которой учитываются две принципиальные особенности плавления:

- температура системы твердое вещество–расплав остается постоянной, пока сосуществуют твердая и жидкая фазы;
- все тепло, как поступающее извне, так и выделяющееся при протекании химической реакции, расходуется на плавление вещества.

Таким образом, структура выбранной модели имеет вид



в которой суть катализа (с химической точки зрения) сводится к тому, что образующиеся в процессе разложения ВВ промежуточные комплексы обладают пониженной энергией связи в молекуле по сравнению с исходным веществом и $E_z < E$.

Система уравнений кинетической модели, описывающих скорость реакций, дополняется уравнением, которое связывает процесс с наблюдаемым откликом – выделением тепла:

$$\frac{dQ}{dt} = Q_{пл} r_{пл} + Q_p r, \quad (4)$$

где $Q_{пл}$ – удельное тепловыделение стадии плавления; $r_{пл}$ – скорость плавления; Q_p – удельное тепловыделение стадии разложения; r – скорость реакции разложения, описываемая уравнением (1).

Определение значений параметров для выбранной структуры модели проводили с применением ПО TSS. Наблюдение за описанием реакции термораспада выбранной кинетической моделью осуществляли по интегральным и дифференциальным откликам тепловыделения при термическом разложении гексогена серийного изготовления одновременно для трех скоростей нагрева. В результате параметрической идентификации модели химического процесса найдены значения параметров модели, при которых обеспечивается удовлетворительное описание экспериментальных данных (рис. 5 и 6,а)(см. также цветную вкладку).

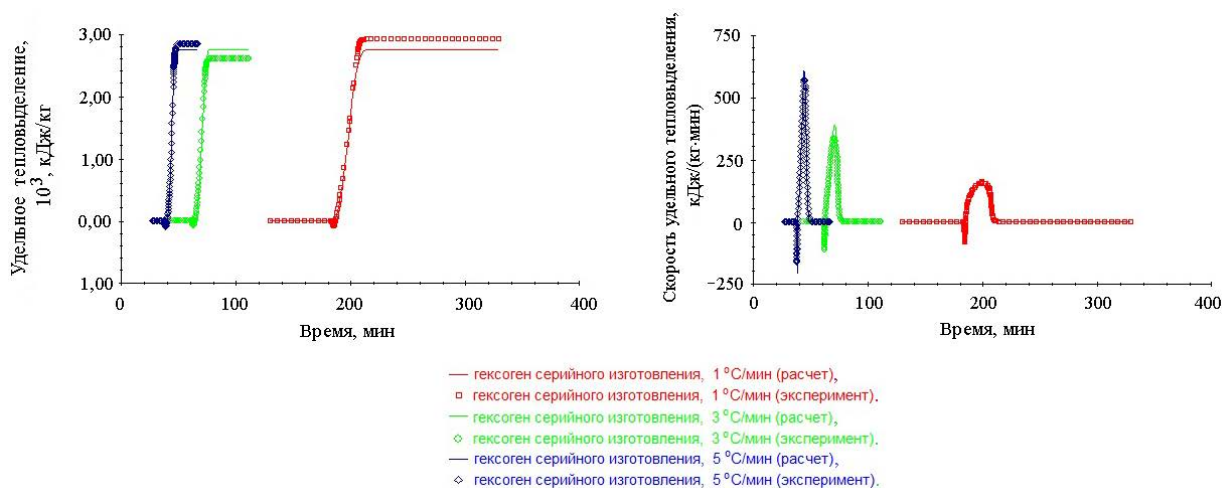
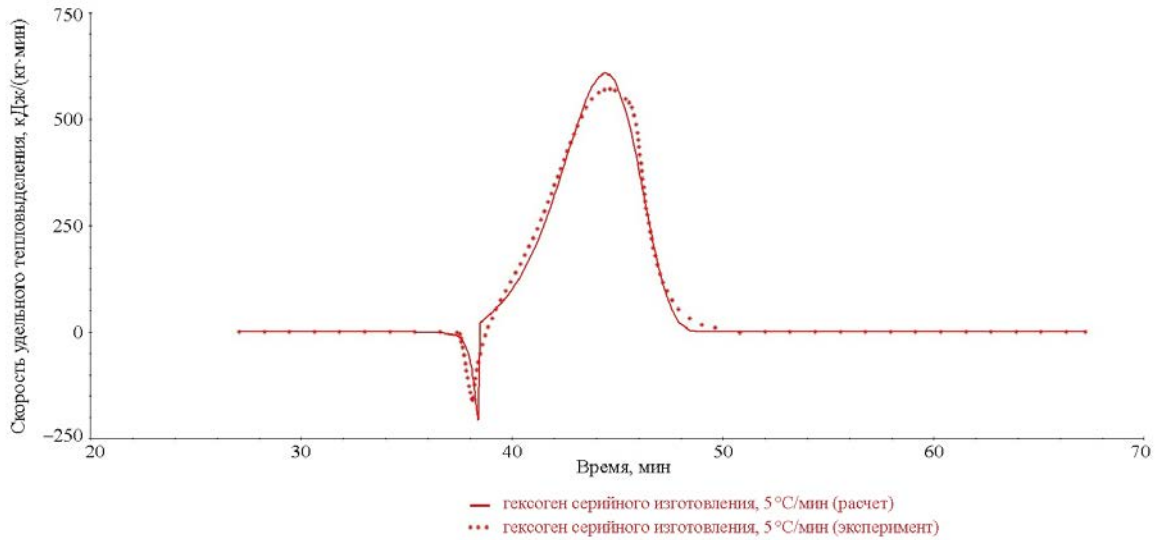
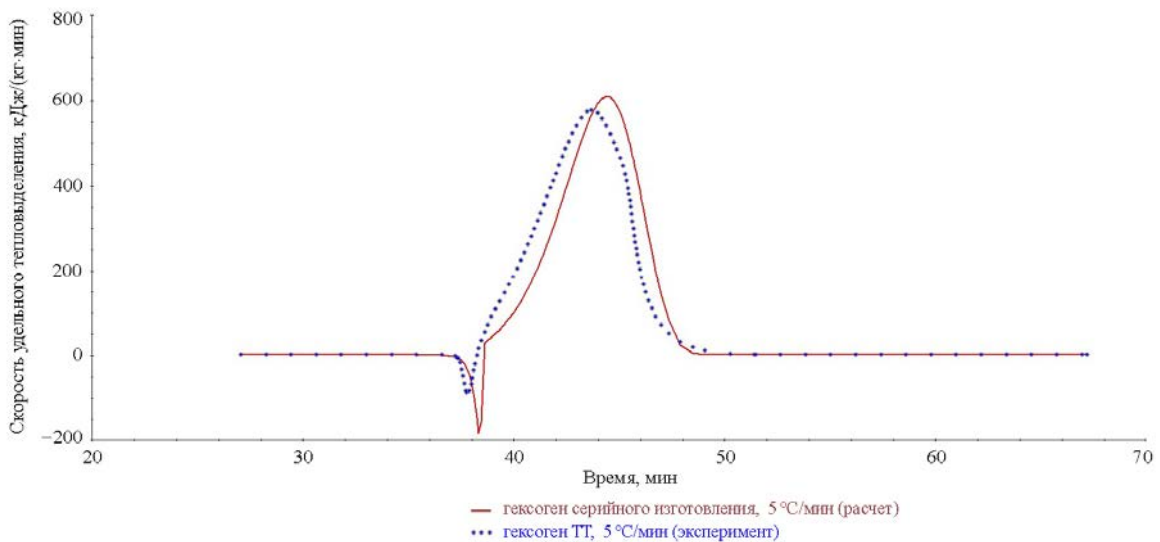


Рис. 5. Описание интегральных и дифференциальных откликов термического разложения гексогена серийного изготовления при скоростях нагрева от 1 до 5 °С/мин выбранной формальной моделью

Выбранная кинетическая модель со значениями параметров, обеспечивающих описание калориметрических откликов процесса термического разложения исходного гексогена, не позволяет добиться удовлетворительного описания ДСК откликов разложения гексогена ТТ (рис. 6,б) (см. также цветную вкладку).



а



б

Рис. 6. Описание ДСК откликов термического разложения гексогена серийного изготовления (а) и гексогена ТТ (б) выбранной формальной моделью

Полученный результат является свидетельством того, что после термовакuumного осаждения ВВ приобретает отличные от исходного ВВ физико-химические свойства, влияющие на кинетические параметры термораспада ВВ.

Проведение параметрической идентификации при наблюдении за описанием реакции термораспада по ДСК откликам гексогена ТТ (одновременно для трех скоростей нагрева) позволило добиться их удовлетворительного описания, не изменяя структуры выбранной модели (рис. 7).

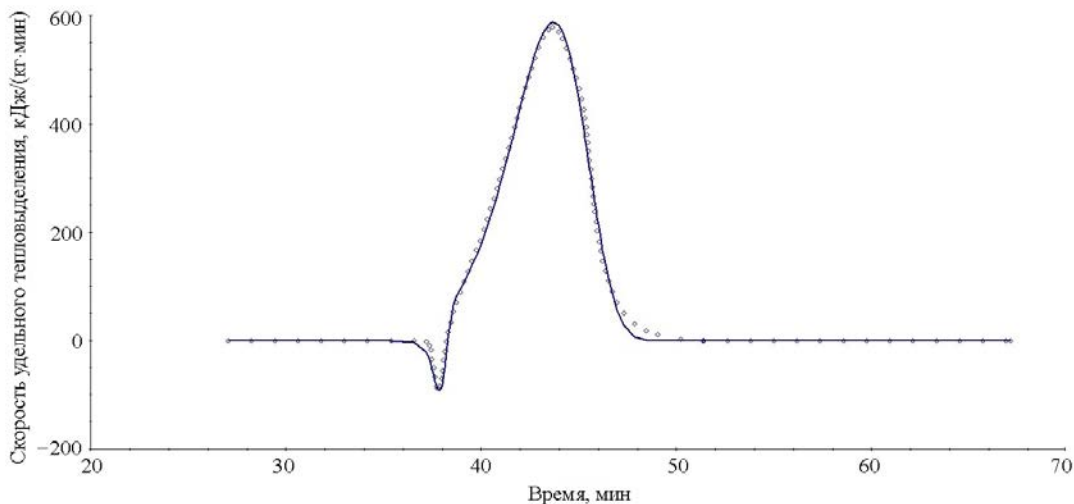


Рис. 7. Описание ДСК откликов термического разложения гексогена ТТ формальной моделью после параметрической идентификации: — – гексоген-ТТ, 5 °С/мин (расчет), \diamond – гексоген-ТТ, 5 °С/мин (эксперимент)

В табл. 1 представлены результаты параметрической идентификации кинетических моделей термического разложения исходного гексогена и гексогена ТТ, из которых видно различие кинетических параметров исследованных образцов.

Таблица 1

Значения параметров формальной кинетической модели термического разложения исходного гексогена и гексогена ТТ, построенной на основе экспериментальных ДСК данных термораспада ВВ при скоростях нагрева от 1 до 5 °С/мин

Стадия	Обозначение параметра	Размерность	Значение	
			гексогена исходного	гексогена ТТ
1. $A_{\text{ТВ}} \rightarrow A_{\text{Ж}}$	Q	кДж / кг	-90,00	-70,00
2. $A_{\text{Ж}} \rightarrow B$ Автокатализ	$\ln(k_0)$	$\ln(\text{с}^{-1})$	31,36	48,42
	E	кДж/моль	152,69	223,23
	$n1$	–	0,90	1,12
	$n2$	–	0,33	0,16
	$\ln(z_0)$	–	-5,000	$1,36 \cdot 10^{-6}$
	Ez	кДж/моль	33,56	43,86
	Q	кДж / кг	2850,00	2800,00

Анализ совокупности полученных значений параметров кинетических моделей термораспада, представленных в табл. 1, с учетом уравнений (1) и (2) показал, что:

– на плавление гексогена ТТ затрачивается заметно меньше энергии, чем на плавление исходного ВВ. Это может быть обусловлено изменением как теплофизических свойств ВВ (теплоемкость, теплопроводность и коэффициент теплового расширения) вследствие особенностей структуры частиц гексогена ТТ (наличия в его кристаллах бóльшего количества внутренних дефектов малого размера и практически отсутствия крупных дефектов), так и их размера;

– в обоих случаях первая стадия процесса термораспада протекает гораздо медленнее второй, при этом автокатализ сильнее выражен в исходном гексогене, для которого значение $z \ll 1$.

Поскольку зона плавления вещества является зоной мощного теплоотвода, то в процессе плавления прогрев твердых частиц ВВ вне зоны плавления происходит значительно медленнее. В связи с этим, в процессе плавления крупных частиц исходного гексогена возрастает вероятность накопления автокаталитических продуктов реакции разложения ВВ. Скорее всего, этот эффект будет еще более выражен в крупных квазизакрытых порах частиц исходного вещества (см. рис. 2, а). Следовательно, процесс термораспада исходного гексогена в целом будет идти быстрее по сравнению с более мелкими частицами гексогена ТТ.

Очевидно, что вещество, которое способно адсорбировать продукты разложения ВВ в системе «твердое ВВ–расплав» и не вступает в реакцию взаимодействия, как с продуктами разложения, так и с самим ВВ, может нивелировать выявленную разницу в кинетических параметрах термораспада гексогена относительно гексогена ТТ. Кроме того, в случае, если данное вещество обладает способностью «обволакивать» частицы ВВ с эффектом закупорки открытых пор дефектных кристаллов ВВ, следует ожидать эффекта выравнивания значений параметра $Q_{пл}$ процесса фазового перехода в гесогене и гексогене ТТ.

В рамках настоящей работы рассмотрено влияние полимерного связующего на кинетические параметры термического разложения гексогена серийного изготовления и гексогена ТТ при пластификации этих ВВ. Определение кинетических параметров термического разложения пластифицированных ВВ проводили на основании экспериментальных данных, полученных в условиях, аналогичных условиям проведения экспериментов с гексогеном и гексогеном ТТ.

Процедура построения кинетической модели термического разложения пластифицированных ВВ заключалась в параметрической идентификации кинетической модели термораспада, выбранной для гексогена и гексогена ТТ, для обеспечения удовлетворительного описания экспериментальных калориметрических откликов при термическом разложении пластифицированных ВВ на их основе. Результаты проведенных расчетно-экспериментальных кинетических исследований по определению параметров кинетической модели процесса термического разложения пластифицированных гексогена и гексогена ТТ представлены в табл. 2.

Таблица 2

Значения параметров формальной кинетической модели термического разложения пластифицированного гексогена и пластифицированного гексогена ТТ, построенной на основе экспериментальных ДСК данных термораспада этих ВВ при скоростях нагрева от 1 до 5 °С/мин

Стадия	Обозначение параметра	Размерность	Значение	
			пластифицированного гексогена	пластифицированного гексогена ТТ
1. $A_{ТВ} \rightarrow A_{Ж}$	Q	кДж/кг	–80	–80
2. $A_{Ж} \rightarrow B$	$\ln(k_0)$	$\ln(c^{-1})$	34,84	36,38
	E	кДж/моль	167,62	173,43

Окончание таблицы

Стадия	Обозначение параметра	Размерность	Значение	
			пластифицированного гексогена	пластифицированного гексогена ТТ
Автокатализ	$n1$	–	0,85	0,94
	$n2$	–	0,22	0,25
	$\ln(z_0)$	–	$-1,47 \cdot 10^{-3}$	-0,01
	Ez	кДж/моль	59,98	32,40
	Q	кДж/кг	2380	2700

Как следует из сравнения представленных в табл. 1 и 2 данных, наличие полимерного связующего в составе пластифицированного гексогена и пластифицированного гексогена ТТ приводит к тому, что значения параметров формальной кинетической модели термического разложения этих ВВ становятся близки между собой в отличие от их основных взрывчатых наполнителей: по термической стойкости пластифицированный гексоген становится сравним с пластифицированным гексогеном ТТ.

Заключение

Проведены расчетно-экспериментальные работы по оценке влияния размерных эффектов частиц гексогена, полученного методом термовакуумного осаждения, на его реакционную способность. С использованием дифференциальной микрокалориметрии показано, что термовакуумное осаждение ВВ приводит к изменению кинетических параметров его термического разложения относительно исходного образца.

На основании расчетных и экспериментальных данных, представленных в настоящей работе, высказано предположение о том, что в ВВ, претерпевающих плавление с разложением, существует некая зависимость реакционной активности вещества от размера и особенностей структуры частиц, участвующих в реакции, которая может быть связана с изменением свойств частицы при ее взаимодействии с адсорбируемыми продуктами разложения ВВ.

Установлено, что, несмотря на различие в кинетических параметрах термического разложения гексогена ТТ и исходного гексогена, наличие инертной пластифицирующей добавки в составе ВВ, изготовленных на основе этих ВВ, приводит к сближению этих ВВ по показателю термической стойкости.

Список литературы

1. Сергеев Г. Б. Нанохимия металлов // Успехи химии. 2001. Т. 70. С. 915–933.
2. Мильченко Д. В., Герман В. Н., Вахмистров С. А. и др. Структура и взрывчатые свойства тонких слоев вторичных ВВ, получаемых методом термовакуумной возгонки // Доклад на российско-китайский семинар «Энергетические материалы: фундаментальные исследования, жизненный цикл, безопасность». Н. Новгород, 26–28 ноября 2012 г.

3. Вахмистров С. А., Герман В. Н., Мильченко Д. В. Термовакuumное напыление или эпитаксия ВВ // Атом. 2014. № 64.

4. Мильченко Д. В., Губачев В. А., Андреевских Л. А. и др. Нано-структурированные ВВ, получаемые методом осаждения из газовой фазы. Особенности структуры и взрывчатых свойств // ФГВ. 2015. Т. 51, № 1. С. 96–101.

5. Коссой А. А. Обработка данных неадиабатической калориметрии для оценок кинетики в реакционно-опасных устройствах. Санкт-Петербург: ГИПХ, 2003.

6. Экспериментальное изучение кинетики разложения высокоэнергетических химических веществ методами сканирующей и адиабатической калориметрии. Методические рекомендации. Санкт-Петербург: ГИПХ, 2007.

7. Бенин А. И., Малинина И. В., Рипачев В. И. Программная система «Кинетика-1» для построения кинетического описания химических реакций в конденсированной фазе // Сб. «Автоматизация разработки технологических процессов» / Под ред. Ю. В. Шарикова. Л.: ГИПХ, 1984.

8. Ахметшин Ю. Г., Бенин А. И., Коссой А. А. Методология создания кинетических моделей химических реакций: Учебно-методическое пособие. Санкт-Петербург: Химинформ, 2013.

Influence of Dimensional Effects and Structure of RDX on its Reactivity

**P. S. Belukhina, V. A. Burnashov, S. A. Vakhmistrov, S. E. Grebennikova,
N. A. Miroshnichenko, Yu. V. Sheikov**

Presented the results of the computational and experimental work to assess the influence of the RDX particles size effects on its reactivity under temperature effect. The reactivity of RDX was assessed after obtaining by thermal vacuum recrystallization (RDX-TT), which leads to a significant change in the characteristic dimensions of the internal structure, and the crystals, and original substance (RDX) of serial production. For a comparative evaluation of the reactivity, the kinetic parameters of EM thermal decomposition process obtained under dynamic heating conditions were considered. Using differential scanning calorimetry, there were constructed thermal decomposition kinetic models (KM) of RDX and RDX-TT, which take into account the EM melting process and a catalytic effect of its decomposition products. The kinetic parameters of the model are determined. The results of the constructed KM verification are presented. It was shown that structural changes in RDX-TT – a decrease of a crystal size as well as an increase of intracrystalline defects – lead to a less pronounced autocatalysis relative to the initial sample. The method was showed for leveling the differences in the thermal decomposition kinetics of the investigated EM by introducing a plasticizer.