

О СТРУКТУРНЫХ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИЗМЕНЕНИЯХ ГЕКСОГЕНА ПРИ ВИБРАЦИОННОЙ ОБРАБОТКЕ УДК 662.215

Н. П. Логинов

Самарский государственный технический университет, 443010 Самара

Экспериментально определены кинетика и скорость разложения гексогена в твердой фазе под действием вибрации как функции параметров вибровоздействия и начальной температуры вещества. Проведено исследование изменений макро- и микроструктуры кристаллов с использованием рентгеноструктурного и рентгенофазового анализа и микроскопии. С помощью ИК-спектроскопии изучено изменение химического состава после вибрации. Сделаны выводы о существенных отличиях механизма и кинетики распада гексогена при вибрации от термораспада, что обусловлено механохимической активацией потенциально активных центров в местах образования и размножения дислокационных дефектов, усталостным механизмом образования трещин при циклических нагрузках и появлением очагов разогрева при разрушении частиц.

Механические и термические воздействия на твердые взрывчатые вещества (ВВ) способны вызвать разложение или взрыв. Этим явлениям предшествуют изменения структуры и физико-химических характеристик ВВ, в том числе и гексогена. Значение особенностей указанных изменений, влияющих на механизм и кинетику реакций разложения ВВ, представляет значительный научный интерес в связи с необходимостью прогнозирования безопасных режимов получения, переработки и применения гексогена.

Большинство исследований, посвященных реакции разложения гексогена, выполнено при термических воздействиях [1–6]. В них приведены данные о механизме и кинетике термораспада в твердом и жидком фазовых состояниях, о промежуточных и конечных продуктах реакции, о растворимости твердого гексогена в жидких продуктах его распада, о полиморфных переходах во время реакции распада, которые ведут к росту скорости разложения. Следует отметить, что при анализе кинетики распада гексогена в других условиях, в частности при ударно-волновом воздействии, также привлекают данные о кинетике термического распада гексогена [7]. При этом считают, что реакция воспламенения гексогена происходит в локальных очагах, называемых горячими точками, в которых температура намного выше, чем во всем объеме образца ВВ. Экспериментально определенная температура разогрева в образце флегматизированного гексогена при давлении в ударной волне 5,5 ГПа составила 383 К [7]. Такого разогрева явно недостаточно для коротких времен возбуждения детонации (1 мкс) при гомогенном разогреве. Следовательно, процесс разложения в ударной волне имеет гетерогенный характер и в среднем не описывается кинетикой арениусовского типа [8].

Имеющиеся работы по исследованию кинетики и механизма разложения гексогена при механических воздействиях, в частности при вибрации [9, 10], не дают ответа на вопросы о структурных и физико-химических изменениях гексогена в ходе виброобработки, что затрудняет надежное прогнозирование последствий таких воздействий на ВВ с гексогеном.

Следует обратить внимание на то, что термораспад гексогена подробно исследован в области сравнительно высоких температур (более 373 К), а при температурах 293 ÷ 343 К он изучен недостаточно, поскольку скорость термораспада небольшая и требуется проведение экспериментов большой продолжительности.

Цель данной работы — исследование физико-химических и структурных изменений в гексогене при виброобработке с применением инфракрасной спектроскопии, рентгенофазового анализа, дифференциального термического анализа и определение влияния этих изменений на скорость разложения ВВ.

Реакции гексогена при вибрационных воздействиях изучены экспериментально, с регистрацией газовыделения в зависимости от времени и параметров вибрации на виброустановке, описанной в работах [9, 10].

Методика экспериментов заключалась в следующем. Гексоген в количестве 0,1 г запрессовывали в роликовом приборчике между двумя стальными роликами при заданном статическом давлении, затем помещали в герметичную камеру и с помощью гидравлического пресса, являющегося основанием виброустановки, поджимали образец к вибрирующему ударнику. Вибрационную нагрузку создавали вибратором направленного действия на образец через верхний ролик. В ходе каждого из пяти параллельных испытаний манометрическим методом непрерывно измеряли избыточное давление газов, выделяющихся в свободное пространство герметичной камеры, которую либо вакуумировали, либо оставляли в нем воздух при атмосферном давлении. Для повышения точности и воспроизводимости результатов проводили «холостой» опыт, в котором вибронгрузка действовала на роликовый приборчик без образца. При этом регистрировали изменение давления газов при тех же параметрах вибрации, а результаты опытов определяли по разности избыточных давлений в камере при наличии образца и без него.

По измеренному значению избыточного давления газа в герметичной камере для конкретного ВВ степень разложения определяли по формуле

$$\alpha = \Delta p_i / \Delta p_n \cdot 100 \%,$$

где Δp_i — измеренное избыточное давление газов (с точностью ± 10 Па) за определенный отрезок времени; Δp_n — избыточное давление при полном разложении того же количества ВВ, которое определяют при сгорании той же массы ВВ в такой же герметичной камере с регистрацией избыточного давления после полного сгорания образца.

Температуру конденсированного образца в ходе вибрации определяли термопарным методом. Термопару вводили через центральное отверстие в нижнем ролике. Ее спай находился на границе контакта с образцом либо входил в образец на глубину не более 0,1 мм. Термопара соединялась экранированным кабелем с усилителем и осциллографом.

Параметры вибровоздействия измеряли виброметром типа ВМ-1 и электронно-счетным частотомером ЧЗ-38, а параметры статической и вибрационной нагрузок — проволочным тензодатчиком с базой 10 мм, соединенным с тензостанцией ТА-5 и осциллографом Н-700.

Результаты опытов с гексогеном, в которых регистрировали газовыделение при разных температурах и разных параметрах вибрации, подтверждают, что разложение начинается при вибронгрузении с небольшими параметрами — при частоте колебаний 37 Гц и амплитуде колебаний 0,5 мм. Наблюдается следующая закономерность: доля разложившегося ВВ и скорость его распада возрастают с увеличением частоты, амплитуды, динамической нагрузки и начальной температуры образца, что подтверждают опытные

данные работ [9, 10]. Там же установлены критические параметры вибровоздействия, при которых медленное разложение гексогена переходит во взрыв. Результаты опытов при измерениях температур разогрева подтверждают его наличие в пределах от 3 до 70 К с изменением частоты колебаний от 37 до 110 Гц.

Совмещение графических зависимостей перепада давления в герметичной камере с образцом и температуры разогрева от времени вибрации указывает на адекватный характер изменения газовыделения и температуры разогрева, хотя уровень теплового фона в этих случаях явно недостаточен для возникновения химической реакции распада с наблюдаемой в экспериментах скоростью. Прекращение вибрационного воздействия на гексоген при том же разогреве приводит к прекращению газовыделения. Это подтверждает ведущую роль энергии вибровоздействия в инициировании и развитии реакции разложения гексогена. Для достижения таких же скоростей разложения гексогена, как при вибрации, нужно иметь эффективную температуру термораспада в пределах от 420 до 450 К. При этом следует учитывать возможное влияние вибрации на распад гексогена не только за счет превращения работы в тепло. Необходимо также принять во внимание расход энергии на механоактивацию твердых частиц, на увеличение дефектности кристаллов, а также на другие нетепловые каналы релаксации затраченной энергии — колебательное возбуждение атомов, появление электронно-возбужденного состояния.

С помощью рентгенофазового анализа проведена проверка возможных изменений дефектности и размеров частиц в ходе вибронегрузки на установке ДРОН-3 с излучением $\text{CuK}\alpha$ при скорости движения счетчика 1 град/мин. Получены дифрактограммы для исходного гексогена и обработанного вибрацией с разными параметрами. Из них следует, что после виброобработки в образце появляются существенные изменения кристаллической структуры. В частности, на дифрактограмме наблюдали изменение интенсивности дифракционных максимумов, их смещение и уширение по сравнению с дифрактограммами исходного гексогена. Выполненные оценки показали, что за счет упругих деформаций (с учетом анизотропии упругих свойств кристаллов) межплоскостные расстояния изменяются менее чем на $0,01 \text{ \AA}$. При этом необязательно учитывать влияние небольших остаточных напряжений, поскольку оно слабо сказывается на положении максимумов на дифрактограммах. Уменьшение интенсивности дифракционных максимумов после вибрации указывает на увеличение дефектности и уменьшение размеров кристаллов после механической обработки. Причем с ростом затраченной энергии вибровоздействия увеличивается и доля ультрадисперсной составляющей в образцах гексогена. При определенных параметрах вибрации и значениях статического давления возрастает доля кристаллов, вновь образующихся из этой составляющей. Это подтверждается рентгеновскими дебаеграммами, на которых видны четкие рефлексы, характерные для кристаллической фазы, называемые областями когерентного рассеяния. Их размер $\sim 1000 \text{ \AA}$. Такие рентгеновские дебаеграммы для ультрадисперсных образцов с размерами частиц до 5 мкм вместо четких рефлексов имеют широкие аморфные гало. Рост кристаллов в этих условиях, вероятно, объясняется рекристаллизацией и агломерацией ультрадисперсных частиц, а механизм рекристаллизации пока неясен.

Увеличение интенсивности вибровоздействия вызывает смещение дифракционных максимумов в сторону меньших углов, что можно связать с изменением параметров кристаллической ячейки. Последняя может измениться, например, при протекании твердофазной реакции и появлении молекул нового химического соединения в твердой матрице исходного вещества. Так, после виброобработки гексогена с частотами колебаний 70 и

Таблица 1

Новые линии на рентгенограммах обработанного вибрацией гексогена

Параметры виброн нагружения				a, Å	Параметры виброн нагружения				a, Å
f, Гц	A, мм	P _д , МПа	P _{ст} , МПа		f, Гц	A, мм	P _д , МПа	P _{ст} , МПа	
70	1,1	48,2	19,2	2,938	180	0,05	5,0	28,8	3,012
				3,368					3,106
				5,478					3,187
				7,127					3,367
								6,578	

Примечание. *f* — частота, *A* — амплитуда, *P_д*, *P_{ст}* — динамическая и статическая нагрузки, *a* — межплоскостное расстояние.

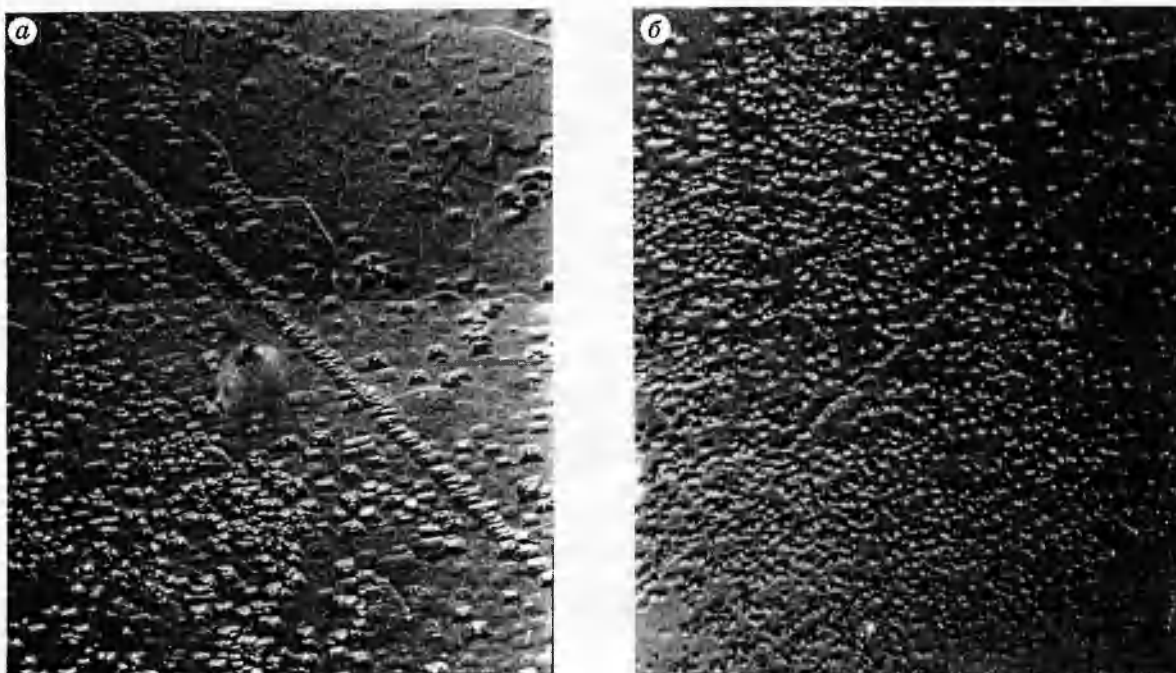
180 Гц на дифрактограммах образцов появились новые дифракционные линии, не указанные в картотеке ASTM для исходного гексогена [11]. В табл. 1 представлены такие новые линии. Существенных ошибок в определении межплоскостных расстояний при анализе не было, поскольку их значения для исходного гексогена и гексогена после виброобработки с низкими параметрами совпадают с приведенными [11].

Данные рентгенофазового анализа показывают, что в гексогене увеличиваются дефектность кристаллов, измельчение частиц, а в некоторых случаях возможен рост микрокристаллов из ультрадисперсной фазы. При таком состоянии образцов склонность вещества к химическому распаду возрастает как при термическом, так и при вибрационном воздействии, что подтверждают опытные данные о разложении многих твердых веществ [12].

В некотором диапазоне изменения параметров вибрации температура образцов гексогена стабилизируется через 2 ÷ 5 с после начала нагружения, что подтверждается регистрацией зависимости температуры от времени вибрации. Поэтому в данном эксперименте процесс разложения можно считать идущим в изотермических условиях и применять формально-кинетический подход к анализу полученных результатов.

В работах [9, 10] с использованием уравнения Ерофеева — Колмогорова [13, 14] на основе экспериментальных данных рассчитаны кинетические показатели реакции разложения гексогена при вибрации. В сравнении с данными работ [1–5] показано, что энергия активации несущественно отличается от ее значения при термораспаде (соответственно 181,3 и 193,5 КДж/моль). Из сравнения констант скорости и предэкспоненциальных множителей (соответственно $\lg A = 25,8$ и $19,1$) видно, что расхождение значений указанных кинетических показателей велико. Это может быть вызвано сильным ростом числа активных центров при виброраспаде из-за ускоренного образования, размножением и трансляцией дефектов структуры в кристаллах, механоактивацией частиц с образованием «свежих» поверхностей при разрушении и измельчении твердых частиц, облегчением передачи реакции из прореагировавшего объема в непрореагировавший, более быстрым преодолением «клеточного» эффекта, характерного для твердофазных реакций [15].

Экспериментальная проверка наличия и возрастания числа дефектов после вибрации в образцах проведена методами оптической и электронной микроскопии. С этой целью на монокристаллы гексогена перед началом опыта в течение 20 с действовали раствором ацетона в пропиловом спирте. В ходе эксперимента исследовали структуру кристаллов в плоскостях 120 и 001, имеющих соответственно форму призмы и пинакоида. Фотоснимки структуры и дефективности исходного образца сравнивали с фотоснимками образца



Микроструктура образцов гексогена до и после вибрации ($\times 240$):

a — исходный образец, *b* — образец после вибрации с частотой 16 Гц, амплитудой 0,3 мм и продолжительностью 60 с

после вибрации. На рисунке приведены фотографии микроструктуры внутреннего слоя кристалла до испытания и после него. Видно, что дефектность кристаллов существенно возрастает после вибрации. Причем одиночные дефекты начинают образовывать протяженные дефектные структуры, что говорит об увеличении как числа дефектов, так и их подвижности даже при низкой частоте колебаний (16 Гц) и динамической нагрузке 0,18 МПа. Повышение частоты колебаний и динамической нагрузки приводит к быстрому растрескиванию образцов монокристаллов из-за их недолговечности при циклических нагрузках.

Изменение физико-химических характеристик гексогена в ходе вибрации и после нее обнаружено также методами дифференциально-термического анализа и инфракрасной спектроскопии.

Результаты опытов с гексогеном, не обработанным и обработанным вибрацией, с применением дифференциального термического анализа при скорости нагрева 0,166 К/с приведены в табл. 2. Из этих данных следует, что температура плавления (первый эндотермический эффект на диаграмме) практически не изменяется, а температура второго эндотермического эффекта и температура интенсивного разложения смещаются в область более низких температур при возрастании частоты колебаний и динамической нагрузки.

Такие изменения диаграмм гексогена, полученных методом дифференциального термического анализа, до и после вибрации, очевидно, связаны с изменением дефектности и измельчением кристаллов, а также с возможным появлением в гексогене конденсированных продуктов его распада, что подтверждается данными рентгенофазового анализа (см. табл. 1).

Изменения, происходящие в молекулах гексогена при виброобработке, исследовали методом инфракрасной спектроскопии. Опыты по снятию ИК-спектров выполнены на спек-

Т а б л и ц а 2

Результаты исследования гексогена методом ДТА

Параметры виброн нагружения				Характерные температуры на термограмме		
f , Гц	A , мм	P_d , МПа	$P_{ст}$, МПа	$T_{пл}$, К	T_2 , К	T_p , К
70	0,2	6,0	19,2	476,5	492,5	493,5
100	0,2	7,2	25,6	476,5	492,0	493,0
Исходный образец				476,5	499,5	502,5

Примечание. $T_{пл}$, T_2 , T_p — температуры плавления, второго эндотермического эффекта и интенсивного разложения соответственно.

тронетре Spektromom-2000. Следует отметить, что большой экспериментальный материал по ИК-спектрам гексогена получен в работах [16–19], где исследована и установлена связь наблюдаемых изменений в спектрах со структурными особенностями молекул. При этом получены ИК-спектры для двух кристаллических фаз гексогена и их растворов. Различия α - и β -фаз, проявляющиеся в ИК-спектрах в твердом состоянии, исчезают в растворах [18, 19].

Методика подготовки образцов в настоящих исследованиях состояла в том, что оставшиеся после виброобработки образцы гексогена смешивали с бромистым калием, брали навески и прессовали таблетки, с которых затем и снимали спектры.

Результаты экспериментов представлены в табл. 3. Из приведенных в ней данных следует, что вибрация существенно повлияла на относительную интенсивность в полосах поглощения групп N—NO₂, C—N, C—H. Произошло смещение полос поглощения на $5 \div 20 \text{ см}^{-1}$, появились новые полосы поглощения. В частности, при частоте вибровоздействия 80 Гц появились новые полосы 2960, 3020, 3300 см^{-1} , которых не было у образцов гексогена до виброобработки. Идентификация полос поглощения проведена согласно работам [16–20], откуда следует, что колебания нитрогрупп в молекулах циклических нитраминнов при аминном атоме азота лежат в областях $1200 \div 1300$ и $1500 \div 1600 \text{ см}^{-1}$. Причем особое внимание исследователей привлекало обоснование причин расщепления полосы валентных (антисимметричных) колебаний $\nu_{ac}(\text{NO}_2)$. Поскольку одна из групп N—NO₂ в молекулах гексогена и октогена плоская, а другая неплоская, в спектрах имеются соответственно две полосы в интервале проявления $\nu_{ac}(\text{NO}_2)$. Расчетным путем колебательного процесса плоской и неплоской молекул диметилнитрамина — аналога молекулы октогена

на — установлено, что полосы поглощения $\begin{matrix} \text{C} \\ \diagdown \\ \text{N—NO}_2 \\ \diagup \\ \text{C} \end{matrix}$ чувствительны к изменению

плоскости узла при аминном атоме азота. При искажении плоскости конфигурации частота понижалась на 15 см^{-1} [20, 21]. Кроме того, искажение плоского угла приводило к уменьшению порядков связей в N—NO₂-группе молекулы: неплоская модель энергетически менее выгодна, чем плоская [21].

Анализ результатов ИК-спектроскопии гексогена после вибрации показал, что $\nu_{ac}(\text{NO}_2)$ при возрастании частоты вибровоздействия снизилась с 1605 см^{-1} у исходного гексогена до 1580 см^{-1} у гексогена после вибрации с частотой 100 Гц. При этом относительная интенсивность полосы поглощения увеличилась, а в полосе поглощения группы N—NO₂ ($1536 \pm 6 \text{ см}^{-1}$) она снизилась. По данным работы [16] эта полоса поглощения со средней интенсивностью также отнесена к валентным антисимметричным колебани-

Таблица 3

Результаты анализа ИК-спектров гексогена до и после вибрации

Гексоген	I/I_{925} в полосах, см^{-1}								
	784 \mp 9	917 \pm 8	1047 \pm 11	1271 \pm 7	1360 \pm 8	1405 \pm 7	1473 \pm 2	1536 \pm 5	1592 \pm 13
Исходный	0,19 (790)	1 (925)	0,913 (1058)	0,689 (1278)	0,260 (1365)	0,400 (1410)	0,260 (1480)	0,120 (1540)	1,12 (1605)
$f = 45$ Гц	0,17 (793)	1 (920)	0,957 (1055)	0,571 (1275)	0,414 (1365)	0,357 (1410)	0,285 (1477)	0,114 (1540)	1,26 (1590)
$f = 80$ Гц	0,61 (780)	1 (914)	0,890 (1040)	0,622 (1265)	0,405 (1360)	0,473 (1395)	0,514 (1465)	0,419 (1536)	1,08 (1592)
$f = 100$ Гц	0,12 (775)	1 (910)	0,627 (1035)	0,884 (1265)	0,163 (1350)	0,395 (1400)	0,163 (1470)	0,047 (1530)	1,21 (1580)

Примечание. I — интенсивность поглощения; числа в скобках означают полосы поглощения в см^{-1} в каждом конкретном спектре. Некоторые полосы с относительной интенсивностью менее 0,1 в таблице не указаны.

ям группы $\nu_{\text{ас}}(\text{NO}_2)$ и характеризует плоские колебания. В полосе поглощения группы $\text{N}-\text{NO}_2$ 782 см^{-1} происходят валентные антисимметричные неплоские колебания. Под действием вибрации частота колебаний в спектре изменяется с 790 до 775 см^{-1} . По данным [18] для α -фазы гексогена эта полоса составляет 782 см^{-1} . Особенно заметно меняется относительная интенсивность после виброобработки с частотой 80 Гц (в три раза по сравнению с исходным гексогеном).

Исходя из данных, полученных методом инфракрасной спектроскопии, можно заключить, что после виброобработки значительные изменения в ИК-спектрах гексогена связаны с изменением конфигурации узла при аминном атоме азота в молекуле гексогена. При искажении плоскости конфигурации этого узла молекулы полоса поглощения смещалась в сторону уменьшения на 15 см^{-1} и более, что подтверждают сделанные в работе [21] квантово-химические расчеты плоской и неплоской моделей диметилнитрамина. Другой причиной смещения полос поглощения в ИК-спектре гексогена может быть способность нитрогрупп к взаимодействию друг с другом, что предполагает автор работы [18].

Таким образом, на ускоренный распад гексогена при вибрации влияют структурные и физико-химические изменения, происходящие в кристаллах и молекулах гексогена. Вибрация ускоряет образование дефектов в кристаллах и протекание неупругой деформации, разрушение, диспергирование и образование активированных молекул на «свежих» поверхностях разрушения частиц. Она способна вызвать изменение плоскости конфигурации узла молекулы при аминном атоме азота и смещение полос поглощения в ИК-спектре гексогена у нитраминных групп.

ЛИТЕРАТУРА

1. Андреев К. К. Термическое разложение и горение ВВ. М.: Наука, 1966.
2. Максимов Ю. Я. Термическое разложение гексогена и октогена // Теория ВВ: Сб. статей. М.: Высш. шк., 1967. С. 73–84.
3. Корсунский Б. Л., Дубовицкий Ф. И., Шурыгин Е. А. Реакции разложения нитроаминов // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1967. Т. 9, № 6. С. 1452–1459.

4. **Беляева М. С., Клименко Г. К., Бабайцева Л. Т.** Факторы, определяющие химическую стабильность циклических нитрамино в кристаллическом состоянии // Химическая физика процессов горения и взрыва. Кинетика химических реакций: Материалы Всесоюз. симпоз. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1977.
5. **Дубовицкий Ф. И., Корсунский Б. Л.** Кинетика термического разложения N-нитросоединений // Успехи химии. 1981. Т. 50, № 10. С. 1828–1871.
6. **Palapoli S. F., Brill T. B.** Thermolysis of energetic metalnitraminato complexes under conditions that simulate combustion // Inorg. Chem. 1988. V. 27, N 17. P. 2971–2976.
7. **Уткин А. В., Канель Г. И., Фортон В. Е.** Эмпирическая макрокинетика разложения флегматизированного гексогена в ударных и детонационных волнах // Физика горения и взрыва. 1989. Т. 25, № 5. С. 115–123.
8. **Физика взрыва** / Ф. А. Баум, А. П., Орленко, К. П. Станюкович, Р. П. Чельшев, Б. И. Шехтер. 2-е изд., перераб. М.: Наука, 1975.
9. **Логинов Н. П., Муратов С. М., Назаров Н. К.** Возбуждение взрыва и кинетика разложения взрывчатых материалов при вибрационных воздействиях // Физика горения и взрыва. 1976. Т. 12, № 3. С. 410–413.
10. **Логинов Н. П., Муратов С. М., Назаров Н. К.** Медленное разложение и переход его во взрыв при вибрации // Физика горения и взрыва. 1978. Т. 14, № 5. С. 154–158.
11. **American Card Index of X-rays ASTM.** New York: United Committee of Standards, 1973.
12. **Болдырев В. В.** Экспериментальные методы в механохимии твердых неорганических веществ. Новосибирск: Наука, 1983.
13. **Болдырев В. В.** Методы изучения кинетики термического разложения твердых веществ. Томск: Изд-во ТГУ, 1958.
14. **Янг Д.** Кинетика разложения твердых веществ. М.: Мир, 1969.
15. **Манелис Г. Б.** Некоторые проблемы элементарных химических реакций. М.: Наука, 1973. С. 93–106.
16. **Химия нитро- и нитрозогрупп** / Под ред. Г. Фойера / Пер. с англ. под ред. С. С. Новикова. М.: Мир, 1972. Т. 1.
17. **Химия алифатических и алициклических соединений** / С. С. Новиков, Г. А. Швехгеймер, В. В. Севостьянова, В. А. Шляпочников. М.: Химия, 1974.
18. **Шляпочников В. А.** Колебательные спектры алифатических нитросоединений. М.: Наука, 1989.
19. **Karpowicz R. I., Brill T. B.** Comparison of the molecular structure for hexahydro-1, 3, 5-trinitro-S-triazine in the vapour, solution, and solid phases // J. Phys. Chem. 1984. V. 88, N 3. P. 348–352.
20. **Jgbal Z., Bulusu S., Antera J. R.** Vibrational spectra of β -cyclotetramethylene tetranitramine and of its isotopic isomers // J. Chem. Phys. 1974. V. 60, N 1. P. 221–230.
21. **Goetz F., Brill T. B.** Laser Raman spectra of α -, β -, ν - and δ -octahydro-1, 3, 5, 7-tetranitro-1, 3, 5, 7-tetrazocine and their temperature dependence // J. Phys. Chem. 1979. V. 83, N 3. P. 340–346.

*Поступила в редакцию 25/V 1995 г.,
в окончательном варианте — 29/VII 1996 г.*