

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ
ИМ. Н.Н. СЕМЕНОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

УДК 538.951+544.032+662.2

На правах рукописи

КОСАРЕВА ЕКАТЕРИНА КОНСТАНТИНОВНА

**МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ, МЕХАНИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ МИКРОЧАСТИЦ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ
МАТЕРИАЛОВ И ИХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ**

1.3.17 — химическая физика, горение и взрыв,
физика экстремальных состояний вещества

диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук
Пивкина Алевтина Николаевна

Москва 2024

СОДЕРЖАНИЕ

Содержание.....	2
Перечень сокращений и обозначений.....	5
Введение.....	6
Глава 1. Литературный обзор.....	11
1.1 Энергетические материалы.....	11
1.1.1 Связь макромасштабных функциональных характеристик ЭМ с микромасштабными свойствами их частиц	12
1.1.2 Основные инструментальные методы исследования частиц ЭМ... ..	13
1.2 Атомно-силовая микроскопия: общие принципы и основные методы.....	15
1.3 Современное состояние исследований ЭМ методами АСМ.....	17
1.3.1 Подготовка образцов	17
1.3.2 Морфология и структура.....	18
1.3.3 Силы адгезии	20
1.3.4 Реакция отдельных кристаллов на механическое воздействие.....	22
1.3.5 Кристаллизация.....	23
1.3.6 Испарение и сублимация.....	24
1.3.7 Динамика фазовых переходов	25
1.4 Заключение к Главе 1.....	27
Глава 2. Экспериментальная часть.....	29
2.1 Получение и подготовка образцов ЭМ для АСМ-исследования	29
2.1.1 Монокристаллы.....	29
2.1.1 Микрочастицы ТЭН на подложке	29
2.1.2 Частицы октогена с полимерным покрытием.....	31
2.2 Определение микромасштабных свойств образцов методами АСМ	31
2.2.1 Сканирование в полуконтактном режиме	32
2.2.2 Силовая спектроскопия	33
2.2.3 Кельвин-зондовая силовая микроскопия	34
2.2.4 Тепловое воздействие.....	34

2.2.5 Механическое воздействие	37
2.3 Определение макромасштабных свойств образцов.....	38
2.3.1 Химический состав частиц с полимерным покрытием.....	38
2.3.2 Скорость свободного истечения порошка через отверстие	39
2.3.3 Чувствительность к механическим воздействиям.....	40
2.4 Заключение к Главе 2.....	42
Глава 3. Исследование сублимации микрочастиц ТЭН	43
3.1 Исходная морфология подложек и микрочастиц	43
3.2 Морфологические изменения при нагревании	46
3.2.1 Процесс, сопутствующий сублимации	46
3.2.2 Условия получения корректной оценки энтальпии сублимации методом АСМ	49
3.3 Заключение к Главе 3.....	52
Глава 4. Механическое воздействие на кристаллы ЭМ	53
4.1 Исходная морфология поверхности кристаллов	53
4.2 Микромасштабное механическое воздействие.....	54
4.2.1 Сканирование в полуконтактном режиме	54
4.2.2 Индентирование и литография.....	56
4.3 Макромасштабное механическое воздействие	59
4.4 Заключение к Главе 4.....	60
Глава 5. Микро- и макромасштабные свойства частиц октогена с полимерным покрытием	62
5.1 Микроструктура поверхности	62
5.1.1 Химический состав	62
5.1.2 Морфология.....	63
5.1.3 Локальная сила адгезии.....	65
5.1.4 Оценка однородности покрытия	66
5.2 Сыпучесть	69
5.3 Чувствительность к механическим воздействиям.....	71
5.4 Заключение к Главе 5.....	74

Основные результаты и выводы	76
Список литературы	77

ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

CL-20 — гексанитрогексаазаизовюрцитан

LLM-105 — 2,6-диамино-3,5-динитропиразин-1-оксид

АБС — акрилонитрил-бутадиен-стирол

АСМ — атомно-силовая микроскопия, атомно-силовой микроскоп

ВОПГ — высокоориентированный пиролитический графит

Гексоген — циклотриметилентринитрамин

ДД — давление детонации

ДНП — 3,4-динитропиразол

Октоген — циклотетраметилентетранитрамин

ПЛА — полилактид

ПМА — полиметилакрилат

ПЭТГ — полиэтилентерефталат-гликоль

РФЭС — рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

СД — скорость детонации

СЭМ — сканирующая электронная микроскопия

ТАТБ — триаминотринитробензол

ТГА — термогравиметрический анализ

ТНФ — 2,4,6-тринитрофенол

Тротил — тринитротолуол

ТЭН — пентаэритрита тетранитрат

ЧМВ — чувствительность к механическим воздействиям

ЭМ — энергетические материалы

ЭЦ — этилцеллюлоза

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Одним из основных направлений исследований в области энергетических материалов (ЭМ) является поиск соединений, обладающих высокой энергетической эффективностью (ее характеризуют параметры детонации, теплота взрыва, метательная способность и др.) и низкой чувствительностью к внешним воздействиям, которая обеспечивает безопасность их производства, хранения и транспортировки. Решение поставленной задачи возможно либо с помощью направленного химического синтеза новых ЭМ, либо путем физической модификации уже существующих веществ, например, получением субмикронных частиц, созданием со-кристаллов и изготовлением композитных материалов.

Контролируемое изменение технологических и функциональных характеристик, в частности, чувствительности к внешним воздействиям, невозможно без понимания механизмов, связывающих эти характеристики со свойствами материала. Последние определяются, в том числе, свойствами поверхности отдельных частиц. В настоящее время активно развиваются и применяются высокоточные методы исследования поверхности частиц: электронная микроскопия, инфракрасная спектроскопия, рентгеноструктурный анализ, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС). С другой стороны, совершенствуются и методы исследования макромасштабных свойств ЭМ, среди которых выделяются методы определения термохимических, механических, электрических характеристик и параметров чувствительности ЭМ к различным воздействиям. Однако существующая в литературе информация о связи между микро- и макромасштабными свойствами ЭМ фрагментарна и недостаточна.

Диссертация посвящена поиску связи между микромасштабными характеристиками и функциональными свойствами ЭМ: 2,4,6-тринитрофенола (ТНФ), пентаэритрита тетранитрата (ТЭН), циклотетраметилтетранитрамина (октоген), гексанитрогексаазаизовюрцитана (CL-20), 3,4-динитропиразола (ДНП). Объекты исследования принадлежат к различным химическим классам

(ароматические соединения, эфиры, нитрамины, азолы) и имеют различную структуру (отдельные монокристаллы, микрочастицы на подложке, композитные частицы октоген/полимер). Используются «классические» методы анализа ЭМ и методы атомно-силовой микроскопии (АСМ). Показано, что совместное применение описанных методов позволяет углубить представления о физико-химических процессах, протекающих на поверхности частиц, и получить взаимодополняющие данные об их связи с функциональными характеристиками энергетических материалов (энтальпия сублимации, сыпучесть, чувствительность к механическим воздействиям).

Цель и задачи исследования. Цель работы – выявить связь между морфологическими, механическими и электрическими свойствами поверхности микрочастиц ЭМ и их функциональными характеристиками.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Методом АСМ определить энтальпию сублимации микрочастиц ТЭН и выявить зависимости результата измерений от морфологии частиц, материала подложки и условий АСМ-эксперимента.

2. Проанализировать отклик граней монокристаллов ЭМ на различные виды микромасштабных механических воздействий и установить его связь с макромасштабной чувствительностью порошков кристаллических ЭМ к удару и трению.

3. Установить зависимость макромасштабных свойств октогена, покрытого полимерами (чувствительность к механическим воздействиям, сыпучесть) от микромасштабных характеристик поверхности частиц этих композитных материалов.

Научная новизна. Впервые проведено комплексное исследование свойств поверхности и функциональных характеристик ЭМ, направленное на поиск связи между ними. В результате исследования обнаружен эффект перекристаллизации поверхности отдельных граней ЭМ при локальном микромасштабном механическом воздействии АСМ-зондом и установлена зависимость

чувствительности ЭМ к механическим воздействиям от наличия этого эффекта. Кроме того, впервые установлена зависимость функциональных характеристик ЭМ от распределения электрического потенциала на поверхности частиц.

Теоретическая и практическая значимость работы. На примере ТЭН показано, что корректная оценка теплоты сублимации может быть получена на образцах микрочастиц на подложке общей массой менее 20 мкг при сравнительно низкой температуре нагревания, что может быть использовано для безопасного определения термохимических параметров термостойких энергетических материалов и новых соединений. На примере ТНФ и ДНП показано, что при микромасштабном механическом воздействии на монокристаллы ЭМ отдельные грани способны к перекристаллизации, установлена зависимость чувствительности к удару и трению от наличия этого эффекта. Найденная зависимость может быть использована для прогнозирования чувствительности новых энергетических соединений к механическим воздействиям. На примере частиц октогена, покрытых различными полимерами, показано, что распределение электрического заряда на поверхности композитных частиц оказывает влияние на чувствительность ЭМ к удару и трению и на сыпучесть композитного порошка, то есть определяет уровень безопасности его производства и обращения с ним.

Методы исследования. Методом АСМ в полуконтактном режиме исследована морфология образцов ЭМ. Их механические свойства определены с использованием контактного режима АСМ, силовой спектроскопии и АСМ-литографии. Электрические свойства образцов ЭМ проанализированы с использованием кельвин-зондовой силовой микроскопии. Методом РФЭС исследован химический состав приповерхностных слоев композиционных материалов. Сыпучесть измерена с помощью специально разработанного лабораторного метода, основанного на масштабировании соответствующих стандартов. Определение чувствительности энергетических материалов к удару и трению проведено по стандартным методикам.

Положения, выносимые на защиту:

1. Метод АСМ позволяет корректно определять энтальпию сублимации ТЭН на образцах малой массы (менее 20 мкг) при пониженной температуре нагревания.

2. Способность отдельных граней монокристаллов ЭМ к перекристаллизации приводит к снижению чувствительности ЭМ к макромасштабному инициированию ударом и трением.

3. Данные о распределении электрического потенциала на поверхности микрочастиц ЭМ позволяют прогнозировать сыпучесть и чувствительность порошка ЭМ к удару и трению.

Степень достоверности полученных результатов. Достоверность полученных результатов и выводов обеспечивается использованием современных высокочувствительных приборов и апробированных методов исследования, воспроизводимостью экспериментальных данных, критическим анализом полученных результатов и их качественным и количественным соответствием с литературными данными.

Апробация результатов. Результаты исследований, представленных в диссертации, докладывались и обсуждались на: Международной конференции «Сканирующая зондовая микроскопия 2018» (г. Екатеринбург, Россия 2018); Microscopy Conference (г. Берлин, Германия 2019); ежегодных научных конференциях Отдела горения и взрыва ФИЦ ХФ РАН (г. Москва, Россия 2020, 2022, 2024); 2021 NanoScientific Forum Europe (г. Фрайбург, Германия 2021); IV семинаре «Современные нанотехнологии» IWMN-2022 (г. Екатеринбург, Россия 2022); VII Всероссийской научно-практической конференции молодых ученых и специалистов «Материалы и технологии XXI века» (г. Бийск, Россия 2023).

Личный вклад автора. Результаты, представленные в диссертации, получены лично автором или при его непосредственном участии, включая экспериментальные исследования методами АСМ, разработку лабораторного метода и выполнение экспериментов по определению сыпучести ЭМ, экспериментальное определение чувствительности ЭМ к трению, обработку и анализ результатов экспериментов, а также участие в определении

чувствительности ЭМ к удару. Постановка цели и задач диссертации проводилась совместно с научным руководителем.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 7 печатных работ. Статей, опубликованных в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК – 7.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из перечня сокращений и обозначений, введения, пяти глав, формулировки основных результатов и выводов, списка цитируемой литературы. Работа изложена на 94 страницах и содержит 18 рисунков, 14 таблиц и библиографию из 170 наименований.

Глава 1. Литературный обзор

1.1 Энергетические материалы

Энергетические материалы – это вещества и смеси, обладающие большим количеством запасенной энергии, которая может быть за короткое время высвобождена в процессе химической реакции [1]. Достижение критической температуры или инициирование механическим воздействием, электрической искрой или другим внешним источником энергии может привести к воспламенению и взрыву ЭМ. Как правило, при внешнем инициировании нагрев и воспламенение вещества происходит локально в так называемых «горячих точках» – небольших, размером порядка 0.1-10.0 мкм, областях, возникающих за счет разрушения внутренних полостей, пластических деформаций, межзеренного трения и т.д. [2]. Из мест локального нагрева экзотермическая реакция горения распространяется в основную массу вещества, что сопровождается повышением давления за счет выделения и разогрева газофазных продуктов. По достижении фронтом реакции скорости звука в реагирующем материале горение может смениться детонацией. При детонации распространяющуюся по веществу со сверхзвуковой скоростью зону реакции сопровождает ударная волна, иницирующая горение, которое поддерживает движение ударной волны за счет выделения тепла.

Ключевыми характеристиками ЭМ можно назвать их энергетический потенциал, термическую стабильность и чувствительность к внешним воздействиям. Энергетический потенциал описывается в том числе через параметры детонации (скорость и давление), которые зависят от кристаллической плотности вещества и энтальпии его образования в твердой фазе. Термическая стабильность характеризует способность ЭМ выдерживать высокие температуры, не разлагаясь, а чувствительность определяет вероятность возникновения взрыва ЭМ при внешнем воздействии. Создание материалов, сочетающих в себе высокий энергетический потенциал и термическую стабильность, а также низкую чувствительность к внешним воздействиям, в настоящее время является

фундаментальной научной задачей.

1.1.1 Связь макромасштабных функциональных характеристик ЭМ с микромасштабными свойствами их частиц

Поскольку при внешнем воздействии нагрев и воспламенение ЭМ происходят локально, наличие на поверхности частиц небольших дефектов – областей, в которых могут сформироваться горячие точки, – должно облегчать процесс инициирования. Действительно, микровзрывы, инициированные на частицах циклотриметилентринитрамина (гексогена) локальным лазерным нагревом, возникают преимущественно вблизи дефектов поверхности [3]. Кроме того, присутствие на частицах гексогена дефектов размером более 15 мкм повышает его чувствительность к механическим воздействиям (ЧМВ) [4]. Наличие кристаллических дефектов в со-кристаллах октоген/нитрогуанидин и CL-20 / тринитротолуол (тротил) приводит к увеличению их чувствительности по сравнению с идеальными со-кристаллами, а также к снижению скорости детонации (СД) и давления детонации (ДД), уменьшению модуля упругости и предела прочности [5,6]. Аналогично, присутствие примесей в со-кристаллах CL-20 с циклотетраметилентетранитрамином (октогеном) снижает плотность, СД и ДД, а также ухудшает прочностные характеристики материала [7]. Присутствие дефектов в кристаллах CL-20 увеличивает скорость разложения материала за счет снижения энергии активации реакции, при этом повышается его ЧМВ [8].

Сообщается, что ЧМВ частиц гексогена с выраженными гранями выше, чем у округлых [9,10]. Кроме того, его чувствительность возрастает при увеличении шероховатости поверхности кристаллов, причем для мелких частиц эта зависимость более выражена, чем для крупных. Высокие значения ЧМВ также связывают с наличием значительных вариаций величины шероховатости поверхности в пределах одной частицы [11].

Нанесение на октоген покрытий Витона и оксида графена [12], парафина и полидопамина [13] приводит к формированию структуры «ядро-оболочка» со сглаженной поверхностью и более низкой чувствительностью к удару при

сохранении энергетических свойств материала. Уменьшение ЧМВ наблюдается в результате покрытия кристаллов CL-20 триаминотринитробензолом (ТАТБ) [14] и нанесения композиционного материала на основе тротила на гексоген [15]. Кроме того, сообщается о снижении скорости полиморфного превращения октогена в 10^8 раз при осаждении на него полидопамина [16], а также об улучшении сыпучести и характеристик горения алюминия, покрытого графитом и оксидами кремния и титана [17].

Скорость горения монотоплива из кристаллов гексогена размером около 50 нм в два раза выше, чем для микрочастиц в тех же условиях [18]. Также сообщается о повышении скорости горения гетерогенных топлив [19] и термитных составов [20], в которых использовались наноразмерные порошки. СД октогена с полимерным связующим возрастает с уменьшением диаметра его частиц [21]. Чувствительность CL-20, октогена и гексогена снижается с уменьшением размера кристаллов за счет сокращения объема внутренних пустот [22], для последнего также сообщается о повышении термической стабильности наночастиц [23,24]. С другой стороны, в случае ТЭН величина ЧМВ возрастает с увеличением его удельной поверхности [25].

Таким образом, ключевые характеристики ЭМ, в том числе скорость горения, СД и ДД, ЧМВ и термическая стабильность, фундаментально связаны со свойствами отдельных кристаллов: размером и формой, шероховатостью поверхности, наличием дефектов и включений. Контролируемое изменение таких «макромасштабных» функциональных характеристик требует тщательного исследования «микромасштабных» свойств частиц и их поверхности.

1.1.2 Основные инструментальные методы исследования частиц ЭМ

Среди наиболее распространенных инструментальных методов исследования частиц ЭМ, применяемых по-отдельности и в комбинации, можно назвать оптическую микроскопию, электронную микроскопию, рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию, рентгеноструктурный анализ, спектроскопию комбинационного рассеяния и инфракрасную спектроскопию, а также нано-

индентирование.

Иммерсионный метод оптической микроскопии [26] позволяет исследовать морфологию частиц с высоким разрешением и выявлять внутренние дефекты, что было продемонстрировано на кристаллах гексогена, октогена и CL-20 [4,10,22]. Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) [27], как правило, используется для визуализации структуры кристаллов [10,22], со-кристаллов [23,28] и исследования дефектов их поверхности [3]. Кроме того, метод широко применяется для характеристики композитных материалов, содержащих ЭМ [15,16,29], а также качественной оценки покрытия в структурах «ядро-оболочка» [14,30] и сравнения различных методов его нанесения [31]. Просвечивающая электронная микроскопия [32] позволяет визуализировать кристаллическую структуру частиц ЭМ, определить распределение частиц по размерам в микро- и нанодиапазоне [23] и оценить толщину покрытия на их поверхности [15].

Микроскопические исследования, позволяющие получить информацию о морфологии образца, как правило, сопровождаются анализом его элементного состава с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [33]. Полуколичественный метод РФЭС используется для оценки чистоты образцов [23], определения элементного состава и структуры композиционных материалов [12,15,16] и частиц типа «ядро-оболочка» [13,30], а также оценки степени покрытия частиц модифицирующим материалом [14,31].

Метод рентгеноструктурного анализа [34] используется для определения кристаллической модификации вещества [14], исследования распределения атомов в кристаллической решетке со-кристаллов [28] и структуры композиционных материалов [12]. Установить кристаллическую модификацию и исследовать кристаллическую решетку со-кристаллов, в том числе установить природу связей внутри них [28,35], можно также с помощью инфракрасной спектроскопии [36] и спектроскопии комбинационного рассеяния [37].

С помощью нано-индентирования [38] определяется модуль упругости, твердость частиц и исследуется их поведение под нагрузкой [39]. Метод в том числе применяется для сравнения механических характеристик ЭМ и их

имитаторов, применяемых для безопасного проведения механических испытаний [40].

Таким образом, современные физико-химические методы исследования позволяют получить подробную информацию об элементном составе и кристаллической структуре ЭМ, исследовать морфологию частиц, выявить внутренние и поверхностные дефекты, измерить механические свойства. Тем не менее, затруднительным остается анализ наноструктуры и электрических характеристик поверхности частиц, а также протекающих на ней динамических процессов. Для решения этих задач широко применяется атомно-силовая микроскопия.

1.2 Атомно-силовая микроскопия: общие принципы и основные методы

Метод АСМ основан на взаимодействии поверхности образца с АСМ-зондом, состоящим из острого наконечника, прикрепленного к упругой балке – кантилеверу [41]. В общем случае атомно-силовой микроскоп включает в себя пьезоэлектрический сканер с закрепленным на нем зондом или образцом, механизм сближения образца и зонда, детектор – четырехсекционный фотодиод – и систему обратной связи (см. рисунок 1). В процессе сканирования либо зонд движется по закрепленному образцу, либо образец перемещается относительно неподвижного зонда. Измерение определенного параметра, описывающего взаимодействие между образцом и зондом, позволяет построить трехмерную карту морфологии или локальных свойств поверхности образца [42].

Основным приложением АСМ является визуализация морфологии поверхности с высоким пространственным разрешением. Исследование может быть проведено в контактном и полуконтактном режимах. В первом случае морфология поверхности измеряется путем детектирования изгибов кантилевера при взаимодействии зонда с образцом, тогда как во втором отслеживаются изменения амплитуды резонансных колебаний зонда. Исследования в контактном режиме часто сопровождаются измерением латеральных сил, отображающих силу трения между зондом и поверхностью. Одновременно с исследованием в

полуконтактном режиме может производиться визуализация фазы резонансных колебаний зонда, позволяющая выделить некоторые особенности поверхности [42,43].

Метод силовой спектроскопии, заключающийся в измерении зависимости силы взаимодействия зонда с поверхностью от расстояния между ними в определенной точке, применяется для вычисления сил адгезии, модуля Юнга [44,45] и определения локальной твердости образца. Метод литографии позволяет, перемещая зонд по образцу с большой силой взаимодействия, создавать на его поверхности «бороздки» в соответствии с заданным узором. Другой литографический метод, динамическая литография, заключается в механическом воздействии колеблющимся зондом, ударяющим по поверхности в нижней точке колебаний [46].

Кристаллизация аморфного материала, вызванная давлением АСМ-зонда, лежит в основе метода индуцированной зондом кристаллизационной литографии [47]. Кроме того, на базе АСМ реализуются методы перьевой нанолитографии, основанной на капиллярном эффекте [48], и электрической литографии, использующей для модификации поверхности локально приложенное напряжение [46].

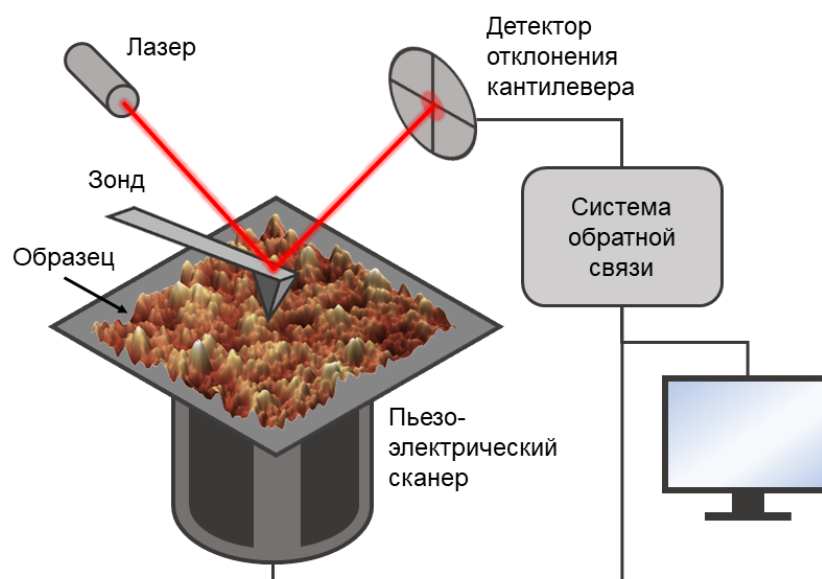


Рисунок 1 — Схема устройства атомно-силового микроскопа

Проводящая АСМ позволяет с помощью зонда с проводящим покрытием измерять ток, протекающий через образец, к которому приложено постоянное напряжение смещения. Основанная на этом методе электрическая спектроскопия позволяет получать вольт-амперные характеристики образца [50]. Исследование распределения электрической емкости и поверхностного потенциала образца возможно с помощью методов емкостной силовой микроскопии и Кельвин-зондовой силовой микроскопии соответственно. В отличие от предыдущего метода, в этом случае на зонд подается напряжение, включающее постоянную и переменную компоненты и вызывающее его колебания на резонансной частоте [51–53].

Сканирующая тепловая микроскопия позволяет проводить нагрев ограниченного участка поверхности и измерять ее термические свойства с помощью специального резистивного нагреваемого зонда [49].

Таким образом, широкий спектр основанных на АСМ методик позволяет выполнять комплексное исследование морфологии образца и его механических и электрических свойств с высоким пространственным разрешением, проводить локальное механическое и термическое воздействие на образец, а также модифицировать его поверхность с помощью различных видов литографии.

1.3 Современное состояние исследований ЭМ методами АСМ

1.3.1 Подготовка образцов

Как правило, методы АСМ не требуют сложной подготовки образцов и позволяют исследовать объекты различной структуры и размеров при условии, что перепад высот поверхности образца на исследуемом участке не превышает размеры предельной области вертикальных перемещений АСМ-сканера (приблизительно 10 мкм). В литературе упоминаются три группы образцов ЭМ: отдельные кристаллы, тонкие пленки и спрессованные таблетки.

Отдельные кристаллы ЭМ используются при исследовании морфологии частиц [54–57] и ее изменений, протекающих под влиянием окружающей среды [58], теплового [59–63] и механического воздействия [64–68]. Кристаллы

исследуются в исходном виде [59,64,68,69], при необходимости для достижения определенной чистоты и размера частиц применяется перекристаллизация [62], а для получения чистой и ровной поверхности – скалывание [54,65,66,70].

Тонкие пленки ЭМ используются для анализа кристаллизации в различных условиях [71–73], исследования сублимации при комнатной [73] и повышенной температуре [74,75], создания образцов с контролируемой структурой [76,77]. Наиболее распространенные способы формирования пленок – центрифугирование [75,76,78,79] и осаждение из газовой фазы [72,73,80,81]. Также используется термическое осаждение [82,83] и покрытие погружением [84]. В качестве подложек широко применяются: кремний [73–76,81], слюда и высокоориентированный пиролитический графит (ВОПГ) [73], стекло [78,80] и кварц [79]. Как правило, перед нанесением пленки подложку подготавливают: очищают [72,74,82], покрывают тонким слоем металла [71,72] или полируют [81].

Достаточно ровную для АСМ-исследований поверхность также можно получить с помощью прессования. Этот способ подготовки применяется для термитных составов [85] и взрывчатых веществ с полимерным связующим [86–88]. Спрессованная таблетка может быть исследована без дополнительной обработки [85], предварительно нарезана [87] или отполирована [86].

Таким образом, подготовка образцов для АСМ-исследований сводится к получению относительно гладкой, ровной, чистой и репрезентативной поверхности, что дает возможность работать с разнообразными энергетическими объектами. Более того, малые размеры образцов и отсутствие значительного механического вмешательства при их подготовке позволяют использовать АСМ для безопасного исследования высокочувствительных материалов.

1.3.2 Морфология и структура

Одним из главных преимуществ АСМ является высокое пространственное разрешение, позволяющее детально исследовать структуру и особенности поверхности ЭМ. АСМ-изображения предоставляют информацию о форме [55,89,90] и распределении частиц по размерам [55,91,92], внутренней

пористости [54], морфологии [70,86,93] и шероховатости поверхности [57,79].

АСМ-исследование внутренних пор в выращенном в лабораторных условиях кристалле гексогена позволило обнаружить нанопоры размером от 10 нм до нескольких микрон и глубиной 5-200 нм. Согласно предположению авторов, сложная форма пор является результатом анизотропного локального роста кристалла и перераспределения растворителя и растворенного вещества, что было подтверждено исследованием кристаллов гексогена, выращенных в ультрацентрифуге и не содержащих пузырьков, полостей или включений растворителя [54]. Сравнение поверхности композиций октогена с гелевым и полиуретановым связующим показало, что в первом случае зерна энергетического материала распределены в однородном связующем, тогда как во втором случае помимо кристаллов октогена в насыщенной связующем области наблюдаются участки не затвердевшего полиуретана [86].

По АСМ-изображениям сферических нанокристаллов ТАТБ, приготовленных с помощью перекристаллизации, удалось определить их средний диаметр – около 60 нм [90]. В другой работе АСМ-изображения использовались для вычисления распределений по размерам частиц гексогена, образованных на стеклянной подложке при различной температуре [91]. АСМ-исследование тонких пленок гексогена показало непрерывность пленок, а также позволило определить их толщину и шероховатость [79]. Кроме того, АСМ-исследование частиц гексогена позволило выявить экспоненциальную зависимость критических параметров воспламенения при лазерном инициировании от шероховатости поверхности частиц [3]. С помощью АСМ-визуализации пороховых остатков установлено, что средний размер частиц, имеющих разную форму, как правило, увеличивается с уменьшением дистанции выстрела [55], тогда как анализ частиц пороха, осаждающихся на руки после выстрела, выявил покрывающие их «чешуйки» человеческой кожи [56].

Исследование морфологии и электрического сопротивления нанолита 2,6-диамино-3,5-динитропиперазин-1-оксида (LLM-105), полученного с помощью самосборки вещества на ВОПГ, выявило его молекулярную структуру,

впоследствии подтвержденную расчетной моделью и результатами РФЭС. Серия вольт-амперных характеристик, полученных с помощью электрической спектроскопии, показала, что нанолит становится нестабильным, когда приложенное напряжение превышает 1.5 В, и разрушается при его дальнейшем повышении, что может быть использовано при создании высокочувствительных сенсоров, а также для формирования структур с контролируемыми геометрическими параметрами [94]. Комплексный анализ морфологии, сил адгезии, модуля упругости, поверхностного потенциала и емкости позволил выявить субмикронные неоднородности в модельном веществе, применяемом для имитации механических свойств композиции октогена с полимерным связующим [87].

1.3.3 Силы адгезии

Значительный вклад в механические и энергетические свойства смесевых твердых ракетных топлив, компонентами которых являются ЭМ, вносят силы адгезии. Прямое измерение сил адгезионного взаимодействия частиц ЭМ и полимерных компонентов возможно с помощью АСМ.

Известно, что основную роль в адгезии твердых тел играют силы Ван-дер-Ваальса, силы гомеопольной связи, возникающие между молекулами взаимодействующих поверхностей, и электростатические силы, обусловленные химической природой этих молекул. Для оценки влияния определенных функциональных групп на силы адгезии частица ЭМ приклеивалась эпоксидным клеем к кантилеверу без наконечника, после чего измерялась сила ее взаимодействия с самособирающимся монослоем тиола с метильными, карбоксильными, аминными и фенольными концевыми группами. Обнаружено, что сила адгезии увеличивается за счет взаимодействия между ЭМ с электронодонорными нитрогруппами и поверхностями, содержащими электроноакцепторные радикалы [95]. Установлено, что повышение силы адгезии связано с присутствием концевых групп $-\text{OH}$, $-\text{C}_6\text{H}_5$ и $-\text{NH}_2$. Измерения адгезии проводились двумя способами: в первом случае зонд, покрытый

самособирающимся монослоем тиола с различными функциональными группами, приводился в контакт с энергетической частицей, во втором – приклеенная к кантилеверу частица приводилась в контакт со слоем на подложке из позолоченного стекла. Такой подход позволил выявить значительный вклад капиллярных сил и химических связей в силу адгезии [96].

Силы адгезии между органическими взрывчатыми веществами, энергетическими солями и рядом полимеров определялись с целью найти пары ЭМ-полимер с максимальной адгезией. Измеренные величины оказались практически идентичными, поэтому лучшие комбинации выделить не удалось. Однако было обнаружено, что сила адгезии ЭМ и тефлона является наименьшей. Схожесть результатов, полученных для соединений с различными функциональными группами, позволила предположить, что структура, площадь и шероховатость поверхности частиц могут оказывать большее влияние на силы адгезии, чем силы Ван-дер-Ваальса между ними [97]. Также с помощью силовой спектроскопии и молекулярно-динамического моделирования показано, что ключевыми факторами, влияющими на силу адгезии между полиэтиленовой сферой и кристаллом гексогена, являются структура граней кристалла гексогена и степень кристалличности полиэтилена [98].

Исследование особенностей адгезии частиц ЭМ к различным типам поверхностей важно и для детектирования ЭМ в криминалистическом анализе. Сила адгезии микросфер тротила к ткани зависит от вида последней. Так, исследованные хлопковая и вязкая ткани обладают одинаковым модулем индентирования, однако сила адгезии тротила к ним различна [99]. Анализ силы адгезии между кристаллами взрывчатых веществ и алюминиевыми подложками с различными покрытиями позволил установить, что величина силы адгезии определяется шероховатостью и составом подложки, а также зависит от размера и ориентации кристалла ЭМ [100]. Кроме того, установлена корреляция между интенсивностью адгезии кристаллов тротила, ТЭН и гексогена к ряду текстильных и нетекстильных материалов и шероховатостью поверхности этих материалов: частицы ЭМ более склонны прилипать к гладким поверхностям. Самая высокая

сила адгезии была получена на стекле [101].

1.3.4 Реакция отдельных кристаллов на механическое воздействие

В серии экспериментов, посвященных исследованию влияния внешнего механического воздействия на кристаллы ЭМ [66,67,102–104], авторы анализировали субмикронные очаги воспламенения, горячие точки и трещины, возникшие в кристаллах гексогена в результате удара падающим грузом, наноиндентирования и теплового воздействия. Исследование кристаллов композиции гексоген/тротил, подвергнутых высокоскоростному вращению в ультрацентрифуге, выявило на поверхности некоторых из них столбчатые зерна и сетчатые паттерны, указывающие на направление роста трещин [64]. Результаты наноиндентирования на поверхностях октогена и идоксуридина исследовались с помощью АСМ с целью обнаружить вызванные механическим воздействием трещины [40]. Анализ отпечатков индентора также проводился на октогене с полимерным покрытием [84] и на перхлорате аммония [65].

АСМ-изображения поверхности плоскости (210) монокристалла перхлората аммония, полученные в условиях сверхвысокого вакуума, позволили обнаружить тонкие кристаллические слои, зерна и расположенные параллельно одной из осей кристалла трещины, которые образовались в процессе скалывания. Исследование силы трения также выявило «прыгающие сигналы» в ранее просканированной области, которые указывают на модификацию поверхности, вызванную воздействием АСМ-зонда [70].

В одной из первых работ по локальному механическому воздействию АСМ-зондом авторы использовали силовую спектроскопию и АСМ-литографию для наномасштабной механической стимуляции поверхности кристалла ТНФ [68]. Это привело к разрушению грани кристалла и появлению наночастиц вблизи области воздействия, что авторы объяснили низкотемпературным разложением ТНФ, инициированным механическим воздействием.

1.3.5 Кристаллизация

Комбинация оптической и атомно-силовой микроскопии использовалась для наблюдения дендритного роста кристаллов ТЭН и тротила на различных подложках. АСМ-исследование показало существование кристаллических образований, соединяющих аморфные частицы ЭМ и служащих зародышами кристаллизации [73]. Кристаллизация и дендритный рост кристаллов, вызванные локальным давлением АСМ-зонда, наблюдались на пленках ТЭН на кремнии [81,105]. Кроме того, индуцированная зондом кристаллизация с формированием стабильных микро- и наноструктур наблюдалась для различных ЭМ, в числе которых ТЭН, тротил и гексоген [47]. В случае переохлажденных капель ТЭН установлено, что существует зависимость между смачиваемостью подложки и кинетикой процесса кристаллизации. Более того, обнаружено, что скорость роста кристаллов увеличивается с температурой на подложках из меди и золота и уменьшается на кремнии [72].

В цикле работ, посвященных влиянию параметров осаждения пленок ТЭН на их строение, обнаружено, что при медленной скорости осаждения ТЭН формируются дендритные кристаллы, тогда как при высокой скорости вырастают отдельные кристаллиты. Также установлено, что толщина осаждения может влиять на размер полученных частиц, но не изменяет их структуру [82,83,106]. Исследование поверхности кристаллов ТЭН со стабилизирующими примесями и включениями цинка показало, что присутствие примесей влияет на процесс роста кристаллов и повышает термическую стабильность ТЭН [57,107–109]. Также сообщалось о влиянии материала подложки на плотность, размер пор и структуру поверхности осажденных из пара пленок ТАТБ, LLM-105 [80] и ТЭН [71]. Кроме того показано, что контролируя концентрацию раствора можно регулировать размер частиц нитроцеллюлозы, полученных методом испарения растворителя [92].

1.3.6 Испарение и сублимация

Продолжительное исследование одной и той же области поверхности ЭМ может предоставить ценную информацию о протекающих на ней динамических процессах. Наблюдение за абсорбцией и десорбцией на кристалле ТНФ проводилось с помощью циклического сканирования при нормальных условиях в течение 1 часа. Полученная серия АСМ-изображений показала молекулярную подвижность на поверхности кристалла, приводящую к перестройке ступеней роста и «залечиванию» дислокаций [69]. Анализ сублимации пластинки тротила на воздухе с помощью АСМ и оптической микроскопии выявил нелинейность этого процесса [73]. Применение АСМ в комбинации с методом пьезоэлектрического микровзвешивания для исследования сублимации тротила позволило создать теоретическую модель процесса, применимую не только к тротилу, но и к другим молекулярным системам [110].

Принцип исследования испарения при повышенной температуре с помощью АСМ аналогичен логике классического термогравиметрического анализа (ТГА) и заключается в измерении зависимости потери массы образца от времени при различных температурах. Подобный подход применялся для анализа морфологических изменений поверхности монокристалла ТЭН, вызванных тепловым воздействием. Зависимость объемов наномасштабных «островков» и «выемок» от времени, полученная на основе обработки АСМ-изображений, позволила определить энергию активации испарения ТЭН. Эта величина оказалась близка к результатам ТГА, однако не удалось однозначно определить, насколько большой вклад в нее вносят диффузионные процессы на поверхности кристалла. Кроме того, по данным АСМ была оценена скорость молекулярной подвижности на поверхности кристалла ТЭН, оказавшаяся в 400 раз выше аналогичной оценки по данным ТГА [63].

В литературе сообщалось о наблюдении термически индуцированного разрушения и молекулярной подвижности частиц ТЭН на кремнии, а также об определении энергии активации сублимации с помощью уравнения Аррениуса по

данным АСМ [74]. В продолжение этой работы проводилось исследование влияния примеси цинка на морфологию и процесс сублимации ТЭН. Модифицированные частицы оказались более шероховатыми и обладали более высокой температурой испарения, чем исходные частицы ТЭН: была установлена нелинейная зависимость энергии активации сублимации от концентрации Zn [107]. Исследование влияния примесей Zn, Ca, Na, и Fe на поведение кристаллов ТЭН при нагревании также выявило увеличение шероховатости поверхности модифицированных кристаллов и стабилизирующий эффект примесей Zn [108]. Различное протекание процесса сублимации маленьких (600-1100 нм) и крупных (1300-1600 нм) островков было обнаружено для тротила на кремниевой подложке. Первые показывали линейное уменьшение со временем, тогда как объем вторых уменьшался нелинейно [75].

В одной из первых работ, посвященных исследованию ЭМ методом сканирующей тепловой микроскопии, было продемонстрировано локальное разложение пленки ТЭН под действием нагреваемого зонда и создание на ее поверхности выемок с контролируемой глубиной [78]. Кроме того, была показана принципиальная возможность проведения микромасштабного термического анализа. Так, теплофизические свойства ТЭМ были исследованы с помощью измерения теплового потока и температуры в процессе медленного нагрева зонда, соприкасающегося с монокристаллом ТЭН. Однако из-за размерного эффекта полученная в этих экспериментах температура разложения 334 К оказалась значительно ниже справочного значения 417 К. В последующем исследовании циклическое сканирование нагретым зондом использовалось для инициирования испарения пленки ТЭН [111]. После продолжительного воздействия нагретым до 338 К зондом частицы ТЭН приобрели огранку, заострились и начали уплощаться. Повышение температуры до 397 К привело к значительному уплощению частиц ТЭН и уменьшению их высоты на порядок.

1.3.7 Динамика фазовых переходов

Морфологические изменения в процессе фазового перехода и разложения наблюдались на кристаллах CL-20. Фазовый переход при 433 К вызвал повышение

шероховатости поверхности и появление на ней множественных ямок, тогда как термическое разложение при 473 К привело к уменьшению массы и образованию большого количества пустот в объеме и на поверхности кристалла [73]. Исследование динамики β - δ фазового перехода октогена выявило образование пустот по всему кристаллу, вызывающее увеличение скорости формирования и объема горячих точек, что, в свою очередь, приводит к повышению чувствительности вещества [62].

В результате выдержки со-кристаллов тротил/анилин при повышенной температуре наблюдалось образование новой кристаллической фазы, связанное, как предполагают авторы, с перекристаллизацией тротила. С помощью измерения дальности распространения новых кристаллитов вычислены скорости роста и энергия активации процесса перекристаллизации [60]. Продолжение исследований морфологических изменений со-кристаллов тротил/анилин в процессе изотермического отжига позволило наблюдать образование выемок при 308 К, возникающих из-за десольватации анилина, и перестройку поверхности образца, связанную с процессом перекристаллизации [58]. АСМ-исследование твердотельного полиморфного перехода со-кристаллов никотинамида и пимелиновой кислоты при нагревании от комнатной температуры до 367 К выявило термически индуцированное образование новых структур при 343 К [61].

Комбинация АСМ и фрактального анализа применялась для исследования морфологических изменений композиционного материала на основе ТАТБ с полимерным связующим. Анализ поверхности при различной температуре указал на подвижность связующего, способствующую его распространению и уплотнению поверхности. Установлено, что после продолжительной выдержки выше температуры стеклования степень кристалличности связующего возрастает [88].

Таким образом, к настоящему моменту АСМ находит применение в исследовании различных энергетических объектов, в том числе чистых кристаллов ЭМ и их со-кристаллов, тонких пленок и композиционных материалов. Различные методы АСМ используются для визуализации и анализа морфологии и механических свойств, наблюдения динамических процессов кристаллизации,

сублимации и фазовых переходов, а также исследования взаимодействия частиц ЭМ с другими веществами и реакции ЭМ на внешние воздействия [112].

1.4 Заключение к Главе 1

В настоящее время повышение безопасности применения, хранения и транспортировки энергетических материалов без потери их энергетической эффективности является одной из ключевых задач в области исследования ЭМ. Ее решение не представляется возможным без детального исследования связи, существующей между «макромасштабными» функциональными свойствами ЭМ и «микромасштабными» характеристиками отдельных частиц.

Современные методы исследования частиц ЭМ, позволяющие анализировать их элементный состав, кристаллическую структуру, морфологию, дефекты и механические свойства, применяются преимущественно для первичной характеристики ЭМ, подтверждения данных моделирования и оценки результатов модификации (нанесение покрытия, перекристаллизация и т.д.). Подобные исследования, как правило, носят прикладной характер и не затрагивают механизмы, связывающие микро- и макромасштабные свойства ЭМ.

Перспективным инструментом для систематического исследования поверхности ЭМ и протекающих на ней процессов является АСМ. Разнообразие методик АСМ открывает возможность для детального качественного и количественного исследования морфологических, механических и электрических особенностей поверхности. Кроме того, метод АСМ позволяет не только наблюдать за протеканием динамических процессов в микро- и наномасштабе, но и непосредственно инициировать их.

Анализ литературы показывает, что основным направлением современных исследований ЭМ с помощью АСМ является визуализация структуры поверхности различных энергетических объектов, а также наблюдение за изменениями, возникающими на ней в результате механического и термического воздействий (см. рисунок 2). Тем не менее, несмотря на большой объем накопленных данных, очевидно, что некоторые перспективные методы АСМ используются

недостаточно. Так, опубликовано всего несколько примеров исследования распределения механических и электрических свойств по поверхности ЭМ, в то время как эти измерения обладают значительным потенциалом для детектирования примесей и неоднородностей поверхности. Существуют только единичные примеры применения локального механического и термического воздействия АСМ-зондом – методов, открывающих принципиальную возможность исследования первичных стадий формирования горячих точек, механического разрушения и термического разложения.

Таким образом, отмечаемая в современной литературе зависимость макромасштабных функциональных свойств ЭМ от микро-масштабных характеристик их частиц не изучена в достаточной степени, информация о ней носит фрагментарный характер, поэтому существует необходимость в проведении систематического детального исследования этой связи с применением современных методов АСМ.

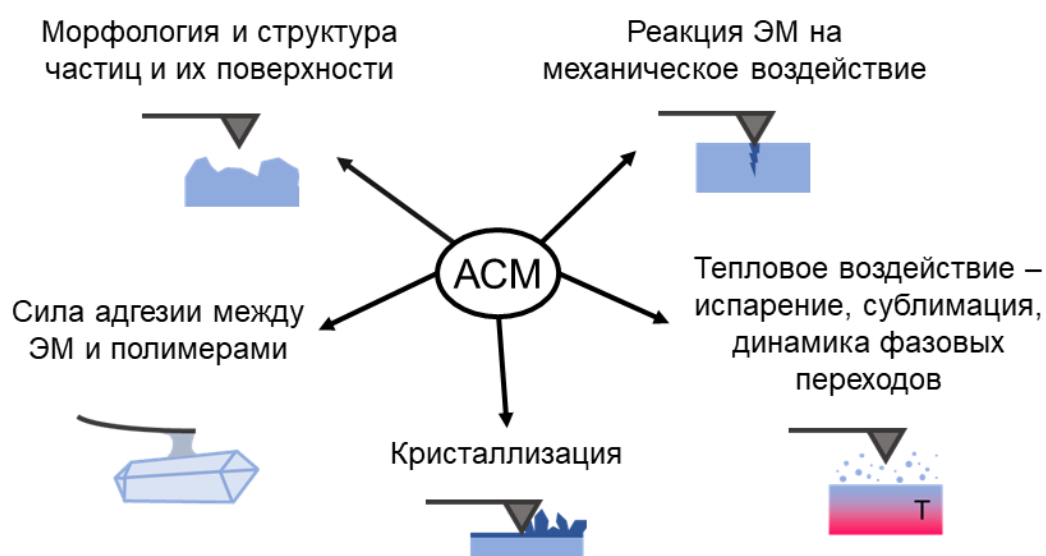


Рисунок 2 — Применение атомно-силовой микроскопии для исследования энергетических материалов [112]

Глава 2. Экспериментальная часть

2.1 Получение и подготовка образцов ЭМ для АСМ-исследования

2.1.1 Монокристаллы

Синтез кристаллических материалов выполнен в ИОХ РАН. 2,4,6-тринитрофенол ($C_6H_3N_3O_7$) синтезируется из фенола по методу, описанному в работе [113]. 3,4-Динитро-1Н-пиразол ($C_3H_2N_4O_4$) синтезируется с помощью нитрирования 3-нитро-1Н-пиразола [114]. Пентаэритрита тетранитрат ($C_5H_8N_4O_{12}$) получается путем нитрирования пентаэрита в растворе пентаоксида диазота в жидком CO_2 [115]. Гексанитрогексаазаизовюрцитан ($C_6H_6N_{12}O_{12}$) перекристаллизуется из ацетона. Кристаллы ЭМ исследуются в том виде, в котором были получены. Дополнительная подготовка не проводится (см. таблицу 1). Индексы Миллера граней монокристаллов ЭМ определяются с помощью дифрактометра Bruker D8 Quest, оснащенного детектором Photon III $Mo(K\alpha)$ и графитовым монохроматором. Детали эксперимента подробно описаны в работах [116,117].

2.1.1 Микрочастицы ТЭН на подложке

Для получения подложек пластина монокристаллического кремния раскалывается на фрагменты размером 10×10 мм². Одна половина полученных фрагментов используется в исходном виде, на другую наносится золотое напыление толщиной более 50 нм. Также для формирования образцов используются подложки из сапфира (Al_2O_3) размером 19×24 мм² и слюды ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$) размером 15×15 мм². Контактный угол смачивания подложек ацетоном оценивается по методу сидячей капли: капля ацетона помещается на подложку, с помощью камеры высокого разрешения получается изображение ее профиля, после чего по полученной фотографии в программе GIMP измеряется контактный угол смачивания.

Для получения микрочастиц кристаллы ТЭН растворяются в химически чистом ацетоне до концентрации 0.01 моль л⁻¹, после чего капля раствора

Таблица 1 — Обозначение, состав и способ подготовки образцов ЭМ и полимеров

Обозначение	Состав	Способ подготовки
Кристаллы энергетических материалов		
ТНФ	2,4,6-тринитрофенол	Без дополнительной подготовки
ДНП	3,4-Динитро-1Н-пиразол	
ТЭН	Пентаэритрита тетранитрат	
CL-20	Гексанитрогексаазаизовюрцитан	
Октоген	Циклотетраметилтетранитрамин	Холодное прессование – 250 МПа, 3 мин
Микрочастицы пентаэритрита тетранитрата на подложке		
ТЭН*Si	ТЭН на кремниевой подложке	Центрифугирование – 2500 об мин ⁻¹ , 40 с, 293-301 К
ТЭН*Au	ТЭН на золотой подложке	Центрифугирование – 2000-3000 об мин ⁻¹ , 40 с, 293-295 К
ТЭН*Al ₂ O ₃	ТЭН на сапфировой подложке	Центрифугирование – 2500 об мин ⁻¹ , 40 с, 293-295 К
ТЭН*слюда	ТЭН на слюдяной подложке	
Частицы октогена с полимерным покрытием		
#1АБС	Октоген / АБС 1 масс.%	Холодное прессование – 250 МПа, 3 мин
#2АБС	Октоген / АБС 2 масс.%	
#3АБС	Октоген / АБС 3 масс.%	
#1ПМА	Октоген / ПМА 1 масс.%	
#2ПМА	Октоген / ПМА 2 масс.%	
#3ПМА	Октоген / ПМА 3 масс.%	
#5ПМА	Октоген / ПМА 5 масс.%	
#10ПМА	Октоген / ПМА 10 масс.%	
#1ПЛА	Октоген / ПЛА 1 масс.%	
#2ПЛА	Октоген / ПЛА 2 масс.%	
#3ПЛА	Октоген / ПЛА 3 масс.%	
#2ПЭТГ	Октоген / ПЭТГ 2 масс.%	
#1ЭЦ	Октоген / ЭЦ 1 масс.%	
#2ЭЦ	Октоген / ЭЦ 2 масс.%	
#3ЭЦ	Октоген / ЭЦ 3 масс.%	
Полимеры		
ПМА	Полиметилакрилат	Без дополнительной подготовки
ЭЦ	Этилцеллюлоза	
АБС	Акрилонитрил-бутадиен-стирол	Горячее прессование – 250 МПа, 3 мин, 373 К
ПЛА	Полилактид	
ПЭТГ	Полиэтилентерефталат-гликоль	

наносится на подложку и подвергается центрифугированию со скоростью 2500 об мин⁻¹ в течении 40 с при атмосферном давлении и температуре 293-301 К. Список исследованных образцов микрочастиц ТЭН на подложках приведен в таблице 1.

2.1.2 Частицы октогена с полимерным покрытием

Покрытие частиц циклотетраметилентетранитрамина (C₄H₈N₈O₈) полимером проведено в ИОХ РАН путем осаждения полимера из его раствора в дихлорметане под действием сверхкритического CO₂ [118,119].

В качестве исходного материала используется коммерческая партия октогена со средним объемным диаметром частиц 8 мкм. Для покрытия применяются следующие полимеры: акрилонитрил-бутадиен-стирол (АБС), полиметилакрилат (ПМА), полилактид (ПЛА), полиэтилентерефталат-гликоль (ПЭТГ) и этилцеллюлоза (ЭЦ). Массовое содержание полимера составляет 1-10% для образцов октоген/ПМА и 1-3% для образцов с другими полимерами.

Частицы исходного и покрытого полимерами октогена формируются в таблетки диаметром 5 мм и толщиной 0.5 мм с помощью холодного прессования при давлении 250 МПа. Время выдержки составляет 3 мин. ПМА исследуется в виде фрагмента полимерной пленки 5×5 мм², ЭЦ – в виде отдельных частиц. Фрагменты филаментов АБС, ПЛА и ПЭТГ формируются в таблетки, аналогичные образцам композитов, с помощью горячего прессования при температуре около 373 К и давлении 250 МПа. Все образцы закрепляются на металлических подложках с помощью проводящего графитового скотча. Список исследованных образцов исходных веществ и композитных материалов октоген/полимер приведен в таблице 1.

2.2 Определение микромасштабных свойств образцов методами АСМ

Исследование микромасштабных свойств образцов выполняется на АСМ NTEGRA Prima (NT-MDT, Россия) при комнатной температуре, атмосферном давлении и влажности воздуха менее 85%. При необходимости проведения исследований при влажности ниже комнатной внутрь камеры АСМ помещается

силикагель. Список использованных зондов, их основные характеристики и виды исследований, для которых они использовались, приведены в таблице 2. Обработка и анализ АСМ-изображений выполняются с использованием программ Image Analysis (NT-MDT) и Gwyddion [120].

2.2.1 Сканирование в полуконтактном режиме

Структура поверхности образцов исследуется в полуконтактном режиме с помощью зондов CSG30, HA_C, C21, HA_NC B и NSG01 (см. таблицу 2). В процессе исследования АСМ-зонд колеблется на резонансной частоте, детектор отслеживает изменения амплитуды его колебаний, вызванные ван-дер-ваальсовым взаимодействием с образцом, а система обратной связи изменяет расстояние между зондом и образцом на величину ΔZ так, чтобы амплитуда колебаний оставалась постоянной. Полученная зависимость величины ΔZ от положения зонда позволяет воссоздать трехмерную карту рельефа поверхности образца – АСМ-изображение.

Средняя шероховатость поверхности частиц S_a вычисляется по АСМ-изображениям 2×2 мкм² как

$$S_a = \frac{1}{mn} \sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^m |z(x_i, y_j)|, \quad (1)$$

Таблица 2 — АСМ-зонды, использованные в работе, и их характеристики: резонансная частота f_{res} , константа жесткости k и радиус закругления R_c

Марка	Производитель	f_{res} , кГц	k , Н м ⁻¹	R_c , нм	Применение
CSG30	NT-MDT	48	0.6	10	Морфология, адгезия
HA_C	TipsNano	37	0.7	< 10	Морфология
C21	MikroScience	105	2.0	≤ 10	Морфология, механическое воздействие
HA_NC B	TipsNano	140	3.5	< 10	Морфология, механическое воздействие
NSG01	NT-MDT	150	5.1	10	Морфология, адгезия
NSG01/Pt	NT-MDT	150	5.1	35	Поверхностный потенциал
HA_NC A	TipsNano	235	12.0	< 10	Механическое воздействие
NSC15	MikroMasch	325	40.0	< 8	Адгезия, механическое воздействие

где z – отклонение высоты в точке (x, y) от арифметического среднего по поверхности исследуемой области, (i, j) номер точки (x, y) , $i \in [1; m], j \in [1; n]$. Рассчитанное значение S_a усредняется по 3-5 изображениям, полученным на различных участках образца.

Высота ступеней роста монокристаллов h_l ; средний диаметр d_m , площадь поверхности S и объем V частиц на подложках; а также пористость прессованных таблеток вычисляются посредством статистического анализа в программе Gwyddion и усредняются по 3-5 АСМ-изображениям различных участков образца. Выделение частиц на изображениях проводится по высоте с помощью метода порогового значения [121]. Частицы на границе АСМ-изображений исключаются из рассмотрения.

2.2.2 Силовая спектроскопия

Величина локальной силы адгезии АСМ-зонда к поверхности образцов измеряется с помощью метода силовой спектроскопии с использованием зондов CSG30, NSG01 и NSC15 (см. таблицу 2). В процессе исследования зонд надавливает на поверхность образца в определенной точке, а затем отводится от нее, при этом измеряется зависимость изгиба кантилевера, то есть силы взаимодействия зонда и образца, от расстояния между ними – силовая кривая. Величина силы адгезии F_a между зондом и образцом вычисляется как среднее из 20 силовых кривых, полученных в различных точках поверхности образца, с помощью закона Гука

$$F_a = k\Delta z, \quad (2)$$

где k – константа жесткости зонда, а Δz – вертикальное смещение зонда при отрыве от образца [122]. Для устранения капиллярного эффекта исследования проводятся в открытой жидкостной ячейке, заполненной дистиллированной водой [123]. Для получения распределения сил адгезии в пределах одной частицы силовые кривые измеряются в 400 равноудаленных точках участка поверхности размером 2×2 мкм², после чего с помощью зависимости величины силы адгезии от положения зонда воссоздается трехмерная карта ее распределения по поверхности образца.

2.2.3 Кельвин-зондовая силовая микроскопия

Распределение электрического потенциала по поверхности частиц определяется при помощи двухпроходного метода кельвин-зондовой силовой микроскопии с использованием зондов NSG01/Pt с проводящим платиновым покрытием (см. таблицу 2). Исследование состоит из двух этапов или «проходов». На первом проходе в полуконтактном режиме исследуется рельеф образца. На втором проходе АСМ-зонд движется над образцом на заданной высоте, воспроизводя рельеф поверхности и детектируя ее потенциал $\varphi(x, y)$. Для этого на зонд подается постоянное напряжение смещения U_0 и переменное напряжение U_1 на резонансной частоте ω кантилевера. Возникающая вследствие этого электростатическая сила между зондом и поверхностью определяется как

$$F_z(\omega) = -[(U_0 - \varphi(x, y)) \cdot U_1 \sin(\omega t)] \cdot \frac{\partial C}{\partial z}, \quad (3)$$

где F_z – сила, действующая на острие зондового датчика в направлении z , перпендикулярном образцу, $\varphi(x, y)$ – потенциал поверхности в соответствующих координатах x и y образца, C – емкость системы зонд-образец. В процессе исследования система обратной связи изменяет постоянную компоненту напряжения U_1 до тех пор, пока колебания зонда не прекратятся, то есть пока постоянная компонента напряжения не станет равной локальному потенциалу поверхности $\varphi(x, y)$. Измеренная зависимость напряжения от положения зонда отображает распределение поверхностного потенциала.

Для количественной оценки электрических свойств образца по АСМ-изображениям 2×2 мкм² вычисляется средняя величина перепада поверхностного потенциала в пределах одной частицы ΔU . Рассчитанная величина ΔU усредняется по 3-5 изображениям, полученным на различных участках образца.

2.2.4 Тепловое воздействие

Нагрев образцов осуществляется на резистивном нагревательном столике (NT-MDT, Россия), откалиброванном с помощью W-Re термопары (калибровочная зависимость приведена в работе [124]). Образцы нагреваются в интервале

температуры 293-353 К с шагом 3-10 К.

Исследование морфологических изменений образца проводится двумя способами. Способ I, предложенный в работе [74], заключается в следующем. Образец выдерживается при определенной температуре от 10 мин до 30 мин, а затем с помощью АСМ получают изображения его поверхности (см. рисунок 3а). Чтобы предотвратить механические повреждения частиц АСМ-зондом, их смещение и вынос из исследуемой области, используются зонды с низкой константой жесткости и полуконтактный режим сканирования. Условия эксперимента подбираются индивидуально для каждого образца таким образом, чтобы минимизировать артефакты, возникающие на изображениях из-за нагрева. Из полученных АСМ-изображений определяются объем и площадь поверхности ансамбля частиц, находящихся в исследуемой области. По измеренным параметрам вычисляется константа скорости изменения объема k при заданной температуре нагрева T :

$$k = -\frac{\rho}{S} \frac{(V_1 - V_0)}{t}, \quad (4)$$

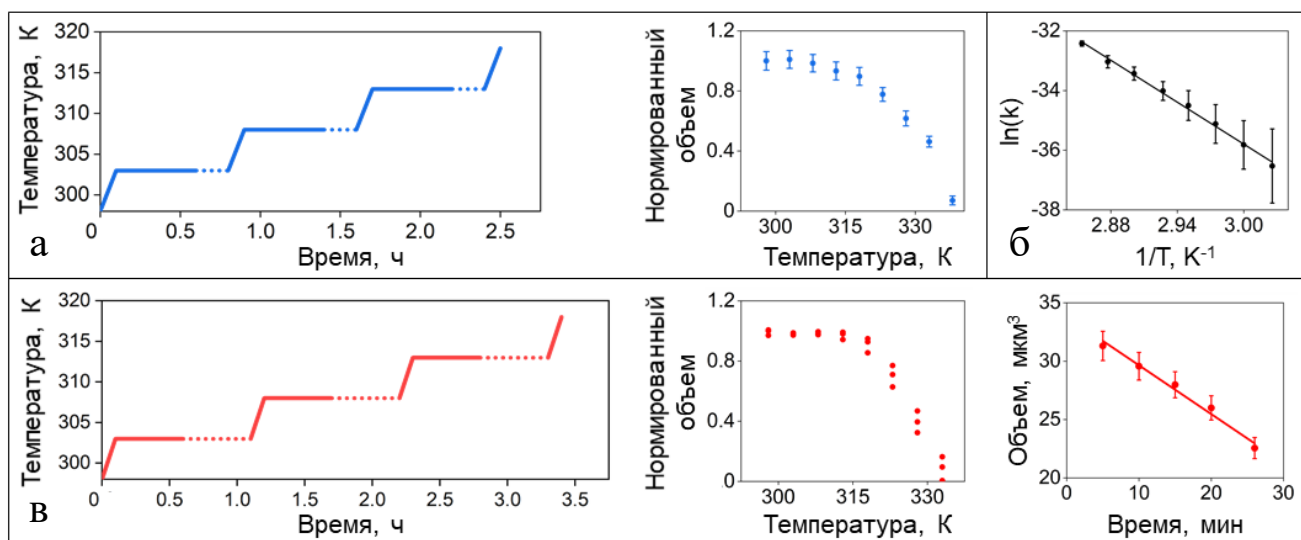


Рисунок 3 — Нагрев образцов на термостойке: а — способ нагрева I; б — зависимость $\ln(k)$ от обратной температуры, с помощью которой определяется температурный коэффициент E_{eff} . Пунктиром отмечены временные интервалы, в которые проводится АСМ-исследование; в — способ нагрева II

где ρ – плотность исследуемого материала, S – площадь поверхности частиц ТЭН в исследуемой области до нагрева, V_0 и V_1 – объем частиц ТЭН в исследуемой области до и после нагрева соответственно, t – время выдержки. С учетом уравнения Аррениуса

$$k = A \exp\left(-\frac{E_{eff}}{RT}\right), \quad (5)$$

где A – предэкспоненциальный множитель, $R = 8.31$ Дж моль⁻¹ – газовая постоянная, температурный коэффициент E_{eff} определяется по наклону зависимости $\ln(k)$ от обратной температуры (см. рисунок 3б)

$$\ln(k) = B - \frac{E_{eff}}{RT}, \quad (6)$$

где B – постоянная.

Способ II представляет собой усложненный способ I и заключается в получении при заданной температуре не одного, а серии последовательных АСМ-изображений, что позволяет измерять объем частиц как функцию от времени при постоянной температуре (см. рисунок 3в). Константа скорости при заданной температуре вычисляется как

$$k = -\frac{\rho dV}{S dt}, \quad (7)$$

где dV/dt – наклон зависимости $V = V(t)|_{T = const}$ (см. рисунок 3в). Величина E_{eff} находится из уравнения (6).

Для оценки влияния направления теплового потока на результаты эксперимента проводится серия контрольных экспериментов. Исследование морфологических изменений в контрольных экспериментах осуществляется по способу III: образцы ТЭН*Si выдерживаются в печи SNOL 3/10 на протяжении 4 ч при температуре 303 К и охлаждаются до комнатной температуры перед АСМ-исследованием. Затем температура нагрева повышается на 3-5 К, и процедура измерения повторяется. Константы скорости при заданной температуре вычисляются по формуле (4), величина E_{eff} находится из уравнения (6).

2.2.5 Механическое воздействие

Локальное механическое воздействие АСМ-зондом на поверхность образцов выполняется с помощью 1) сканирования, 2) индентирования и 3) литографии (см. рисунок 4). Величина силы воздействия АСМ-зонда на поверхность F вычисляется с помощью неискаженных силовых кривых, получаемых на металлической подложке [125] (см. таблицу 3).

Для воздействия сканированием выбранная область образца исследуется в контактном или полуконтактном режиме. В контактном режиме зонд прижимается к поверхности образца и построчно перемещается по выбранной области, постоянно находясь в непосредственном контакте с поверхностью. В полуконтактном режиме колеблющийся зонд перемещается над выбранной областью, ударяя по поверхности образца в нижней точке колебаний.

Таблица 3 — Микромасштабное механическое воздействие АСМ-зондом на поверхность образца: способы воздействия, используемые АСМ-зонды и сила воздействия F на поверхность образца

Способ воздействия		АСМ-зонды	F , мкН
Сканирование	Полуконтактный режим	C21, HA_NC A, NSG15	<0.1 [126]
	Контактный режим	HA_NC A	0.1-1.0
Индентирование		C21, HA_NC B, NSC15	0.1-10.0
Литография		HA_NC A, NSC15	1.0-10.0

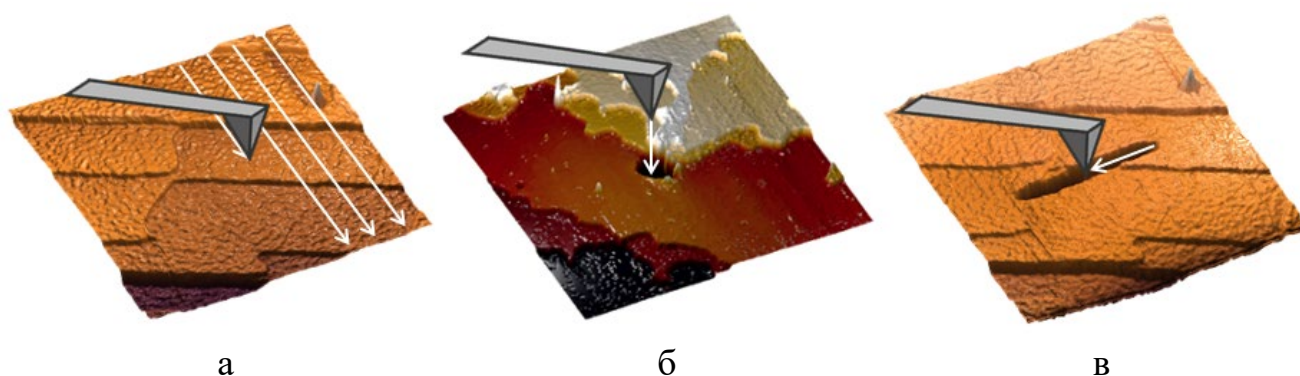


Рисунок 4 — Микромасштабное механическое воздействие АСМ-зондом на поверхность образца [116]: а — сканирование; б — индентирование; в — литография

Индентирование выполняется с помощью силовой спектроскопии, в процессе которой АСМ-зонд вдавливается в поверхность образца в выбранной точке. В процессе литографии вдавленный в поверхность образца зонд формирует на поверхности образца прямой литографический след протяженностью приблизительно 1 мкм. Для оценки результатов механического воздействия используются несколько последовательных АСМ-изображений участка образца, включающего в себя область воздействия, при этом исследование проводится в полуконтактном режиме.

2.3 Определение макромасштабных свойств образцов

2.3.1 Химический состав частиц с полимерным покрытием

Определение химического состава приповерхностного слоя исходных и покрытых полимерами частиц октогена выполняется при помощи рентгеновского фотоэлектронного спектрометра 5500 Versa Probe II (PHI), оснащенного Al-K α монохроматором ($h\nu = 1486.6$ эВ, мощность 25 Вт, размер луча 100 мкм). Атомные концентрации элементов вычисляются по данным панорамного спектра методом факторов относительной элементной чувствительности. Энергия связи фотоэлектронных линий определяется по спектрам высокого разрешения (энергия 23.5 эВ, размер шага -0.2 эВ). Спектральные данные аппроксимируются нелинейным методом наименьших квадратов с использованием функции Гаусса-Лоренца.

Оценка толщины полимерного слоя на частицах октогена по спектральным данным проводится в предположении, что полимер (P) распределен по поверхности октогена (O) тонким непрерывным слоем. В этом случае отношение интенсивности пика полимера $I(P)$ к интенсивности пика октогена $I(O)$ выражается через толщину покрытия d как [127]

$$\frac{I(P)}{I(O)} = \frac{N^P \lambda^P}{N^O \lambda^O} \exp\left(\frac{d}{\lambda^O \cos \theta}\right) \left(1 - \exp\left(-\frac{d}{\lambda^P \cos \theta}\right)\right), \quad (8)$$

где N^P и N^O – число атомов в единице объема полимера и октогена соответственно; λ^P и λ^O – длина свободного пробега электрона для полимера и октогена

соответственно, расчет этих величин производится в программе QUASES-IMFP-TRP2M [128] по алгоритму Пауэла-Танумы-Пенна [129]; $\theta = 45^\circ$ – угол детектирования. Толщина полимерного слоя d определяется из графика зависимости (8) как значение, соответствующее вычисляемому по данным РФЭС отношению интенсивностей пиков полимера и октогена.

2.3.2 Скорость свободного истечения порошка через отверстие

Сыпучесть – комплексная технологическая характеристика, определяющая способность материала образовывать дискретно-непрерывный устойчивый поток. Она зависит от размера частиц, состояния их поверхности, наличия на ней электрического заряда, влажности окружающей среды и других факторов. Известно, что низкая сыпучесть материала затрудняет его переработку (фракционирование, дозирование, транспортировку) и требует приложения дополнительных механических нагрузок. В случае ЭМ при этом создается опасность неконтролируемого выделения энергии, поэтому особое значение имеют методы повышения их сыпучести.

Эта характеристика определяется с помощью лабораторного метода, основанного на масштабировании стандартов [130,131]. Необходимость масштабирования метода обусловлена тем, что масса порошков для исследования (не более нескольких грамм) значительно меньше навесок, используемых в стандартах (> 100 г). Лабораторная установка представляет собой уменьшенную в 20 раз копию стандартного устройства для определения сыпучести порошков: воронку 3 см высотой, с углом наклона 20° и диаметром выходного отверстия 10 мм, оснащенную механической задвижкой (см. рисунок 5). Воронка и задвижка изготавливаются из АБС-пластика с помощью 3D-печати, внутренняя поверхность полируется и обрабатывается ацетоном. Сравнительная оценка сыпучести образцов проводится прямым измерением времени истечения 1 г образца (t_F , среднее значение из 10 опытов) из воронки после снятия задвижки по скоростной видеосъемке (Exilim EX-F1, Casio, 300 кадров s^{-1}). Массовая скорость истечения порошка v_f вычисляется как величина, обратная ко времени t_F .

2.3.3 Чувствительность к механическим воздействиям

Чувствительность материалов к удару и трению измеряется согласно стандартам [132,133]. Для определения чувствительности к удару на навеску образца, помещенную в специальное роликовое устройство, с заданной высоты сбрасывается груз из закаленной стали (см. рисунок 6а).

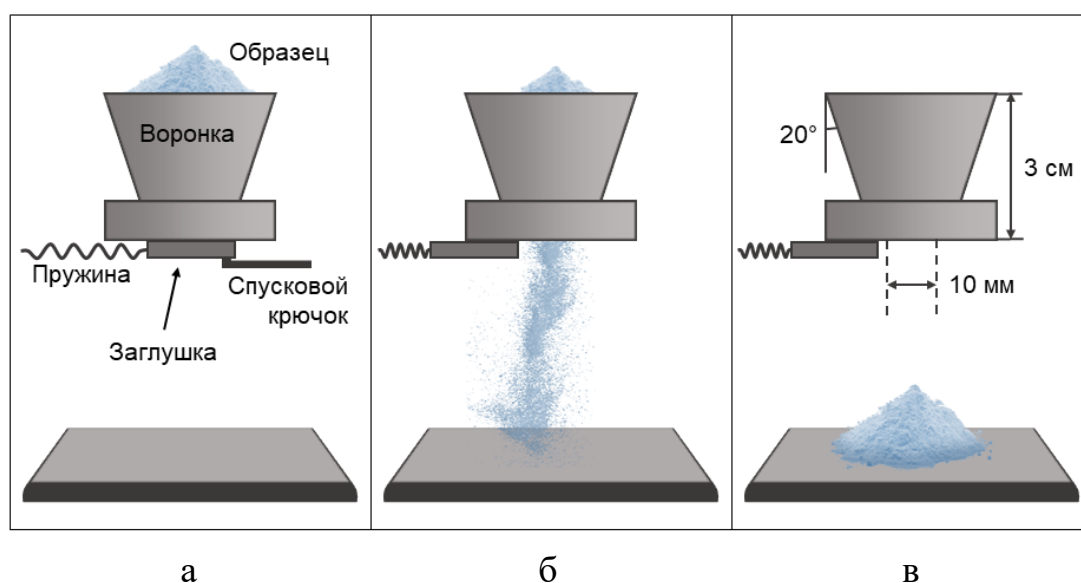


Рисунок 5 — Схематичное изображение опыта по определению массовой скорости истечения порошка из воронки с механической задвижкой [118]:

а — образец находится в воронке, закрытой механической задвижкой;

б — образец высыпается из воронки после снятия задвижки; в — образец полностью просыпался через воронку

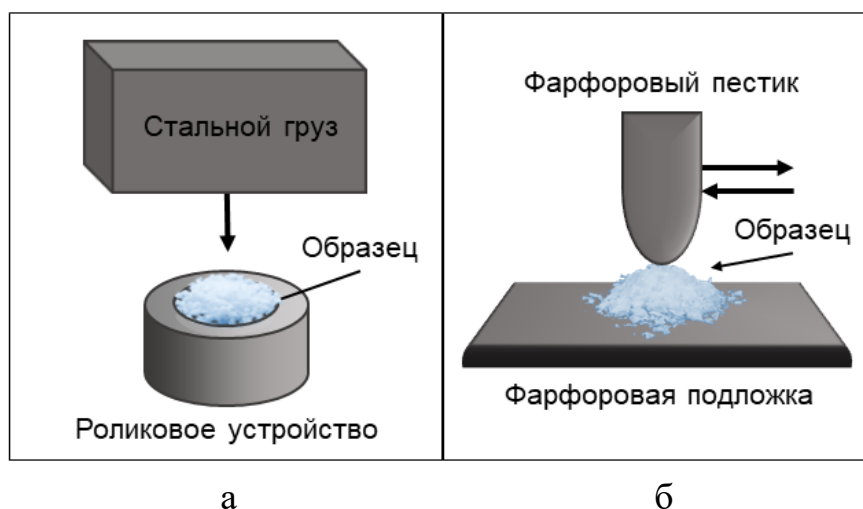


Рисунок 6 — Схематичное изображение опытов по определению чувствительности ЭМ: а — к удару; б — к трению

Энергия падающего груза определяется через его массу и высоту падения. Если результат опыта оказывается положительным, т. е. падение груза инициирует взрыв, то в следующем опыте энергия воздействия снижается на величину ΔE , при отрицательном результате – повышается на ту же величину. Значение чувствительности определяется на основании серии из 25 опытов как энергия падающего груза E_{50} , инициирующая взрыв в 50% случаев, согласно формуле

$$E_{50} = E_{min} + \Delta E \times \left(\frac{\sum(i \times n_i)}{\sum n_i} \pm 0.5 \right), \quad (9)$$

где E_{min} – минимальная энергия воздействия, ΔE – интервал между двумя последовательными уровнями воздействия, i – число интервалов ΔE между i -м уровнем воздействия и E_{min} , n – число положительных (либо отрицательных) результатов на i -м уровне воздействия. Знак внутри скобок отрицательный, если используется число положительных результатов воздействия, и наоборот.

Для определения чувствительности материала к трению навеска образца, помещенная на фарфоровую подложку с рельефной поверхностью, подвергается воздействию трением с заданной силой при помощи специального фарфорового пестика (см. рисунок 6б). Если результат опыта оказывается положительным, т.е. происходит взрыв, то в следующем опыте сила воздействия снижается на величину ΔF , при отрицательном результате – повышается на ту же величину. Значение чувствительности определяется на основании серии из 25 опытов как сила трения F_{50} , инициирующая взрыв в 50% случаев, согласно формуле

$$F_{50} = F_{min} + \Delta F \times \left(\frac{\sum(j \times m_j)}{\sum m_j} \pm 0.5 \right), \quad (10)$$

где F_{min} – минимальная сила воздействия, ΔF – интервал между двумя последовательными уровнями воздействия, j – число интервалов ΔF между j -м уровнем воздействия и F_{min} , m – число положительных (либо отрицательных) результатов на j -м уровне воздействия. Знак внутри скобок отрицательный, если используется число положительных результатов воздействия, и наоборот.

2.4 Заключение к Главе 2

Таким образом, в работе использованы образцы ЭМ различной формы: монокристаллы ТНФ, ДНП, ТЭН, CL-20; микрочастицы ТЭН на различных подложках; частицы октогена в исходном виде и покрытые различными полимерами.

Для исследования морфологических, механических и электрических свойств поверхности образцов применены современные методы АСМ, в том числе силовой спектроскопии, литографии и метода кельвин-зондовой силовой микроскопии. Кроме того, с помощью АСМ выполнено микромасштабное механическое воздействие на частицы ЭМ.

Химический состав образцов установлен с помощью РФЭС. ЧМВ определена стандартными методами. Для оценки сыпучести разработан лабораторный метод, основанный на существующих стандартах и масштабированный для анализа образцов малой массы (до нескольких грамм вещества).

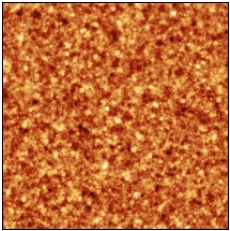
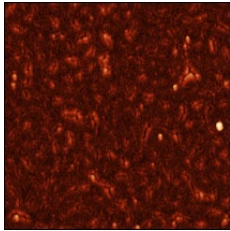
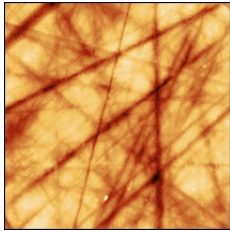
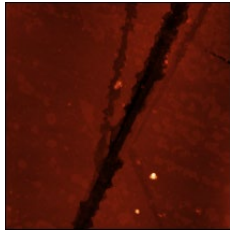
Глава 3. Исследование сублимации микрочастиц ТЭН

3.1 Исходная морфология подложек и микрочастиц

В качестве подложек для формирования образцов ТЭН используются четыре различных материала: монокристаллический кремний Si, золото Au, сапфир Al_2O_3 и слюда. Все они характеризуются достаточно низкой шероховатостью и хорошо смачиваются ацетоном. На золотых подложках присутствуют поры глубиной до 10 нм, с чем связана повышенная по сравнению с другими исследованными материалами величина средней шероховатости $S_a = 1.7 \pm 0.2$ нм. На сапфировых и слюдяных подложках наблюдаются царапины глубиной от нескольких до сотни нм, образовавшиеся в результате скола и механической обработки (см. таблицу 4).

В результате центрифугирования раствора ТЭН в ацетоне на кремниевых, сапфировых и слюдяных подложках формируются отдельные частицы неправильной формы, обладающие пластинчатой или лепестковой структурой. Размер частиц составляет от 0.5 мкм до 10.0 мкм, а средний диаметр d_m близок к 1.0 мкм (см. изображения 1-8, 12 в таблице 5).

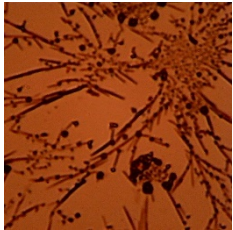
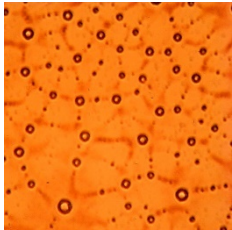
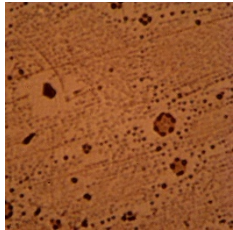
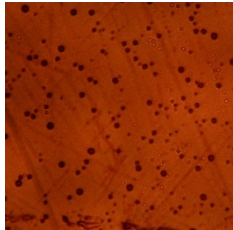
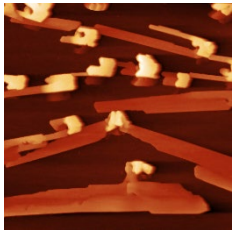
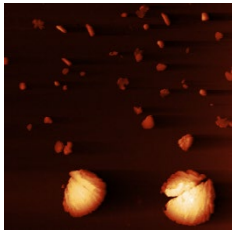
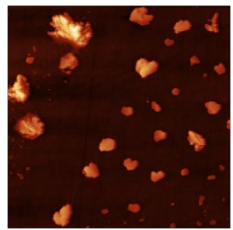
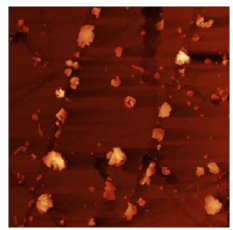
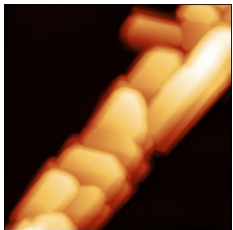
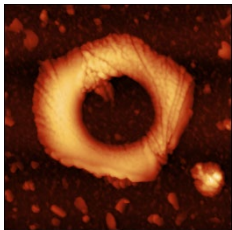
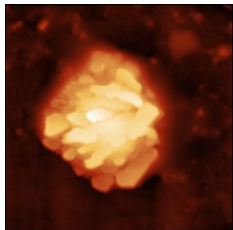
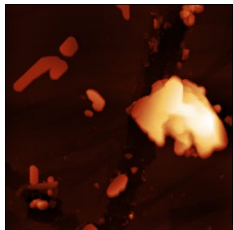
Таблица 4 — Свойства использованных подложек [134]: экспериментально определенные морфология, шероховатость S_a и контактный угол смачивания θ , а также литературные данные о теплоемкости C_p и теплопроводности λ

Материал	Si	Au	Al_2O_3	Слюда
Морфология участка подложки 5×5 мкм ²				
S_a , нм	1.36 ± 0.09	1.70 ± 0.20	1.34 ± 0.09	0.18 ± 0.04
θ , град	0	20.0 ± 2.0	15.1 ± 0.4	21.4 ± 1.5
C_p (298.15 K), Дж моль ⁻¹ K ⁻¹ [135]	20.0	25.4	79.0	–
λ , Вт см ⁻¹ K ⁻¹ [135]	0.989 (400 K)	3.110 (400 K)	0.260 (373 K)	0.007 (373 K)

Суммарный объем микрочастиц ТЭН в области размером 80×80 мкм², усредненный по пяти АСМ-изображениям, полученным в различных участках образца, составляет 130 ± 10 мкм³. С учетом плотности ТЭН ($\rho = 1.78$ г см⁻³ [136]) и размеров подложек, масса образца на поверхности одной подложки не превышает 20 мкг.

Помимо микрочастиц на подложках наблюдаются капли гомогенного материала, окружающие некоторые крупные частицы (см. изображения 7, 11 в таблице 5) или расположенные обособленно. Основываясь на данных литературы о формировании гомогенных аморфных капель ТЭН, осажденных из газовой фазы на подложки из меди, золота и кремния [72], можно предположить, что на исследуемых в работе образцах присутствует ТЭН в аморфной форме.

Таблица 5 — Морфология и средний диаметр d_m частиц ТЭН на подложках [134]

Образец	ТЭН*Si	ТЭН*Au	ТЭН*Al ₂ O ₃	ТЭН*слюда
Морфология участка 340×340 мкм ² (оптическое изображение)	 1	 2	 3	 4
Морфология участка 30×30 мкм ² (АСМ-изображение)	 5	 6	 7	 8
Морфология участка 10×10 мкм ² (АСМ-изображение)	 9	 10	 11	 12
d_m , мкм	1.70 ± 0.10	1.07 ± 0.07	1.00 ± 0.10	0.78 ± 0.06

Некоторые частицы на кремниевой подложке соединены между собой кристаллическими «отростками», гладкими плоскими вытянутыми пластинками высотой 100-200 нм (см. изображения 1, 5 в таблице 5). Обнаруженные «отростки» вырастают из отдельных частиц в сторону жидкой или аморфной фазы, вызывают ее отвердевание и выступают в качестве зародышей для формирования дендритных кристаллитов. Вырастающие таким образом кристаллиты ТЭН обладают выраженной пластинчатой структурой, достигают нескольких мкм в высоту и формируют на подложке разветвленные дендритные структуры размером до нескольких мм. Они различимы с помощью оптического микроскопа (см. изображения 1, 9 в таблице 5) и структурно подобны кристаллам, образованным из осажденных из газовой фазы капель ТЭН [72,81] и тротила [73].

Поскольку дендритный рост является диффузионно-лимитируемым процессом, снижение температуры может замедлить или даже предотвратить образование дендритных кристаллитов. Так, на образцах, получаемых при 299-301 К, наряду с отдельными частицами формируются дендритные кристаллиты более 0.5 мкм высотой, а соотношение площади поверхности подложки, занятой кристаллитами и частицами, составляет 8:1. С другой стороны, на образцах, изготавливаемых при 293-295 К, высота дендритных кристаллитов снижается до 200 нм, а отношение площадей, занятых кристаллитами и частицами, уменьшается до 2:1.

В отличие от других образцов, на золотой подложке ТЭН формирует крупные торообразные частицы со сложной сегментарной структурой и диаметром 5-30 мкм, различимые с помощью оптического микроскопа и окруженные значительно более мелкими частицами неправильной формы (см. изображения 2, 10 в таблице 5). Микроструктурные различия образцов могут быть связаны с шероховатостью поверхности подложек, а также их смачиваемостью раствором ТЭН в ацетоне. Так, относительно низкая смачиваемость подложки из золота ацетоном, а также ее высокая шероховатость по сравнению с подложками из других материалов (см. таблицу 4) способствует формированию микро-капель раствора ТЭН, которые, высыхая, образуют торообразные структуры. С другой стороны, по

подложкам с меньшей шероховатостью и лучшей смачиваемостью (кремний, слюда) раствор ТЭН в ацетоне распределяется непрерывным слоем, после высыхания которого на поверхности остаются равномерно распределенные частицы.

3.2 Морфологические изменения при нагревании

3.2.1 Процесс, сопутствующий сублимации

АСМ-исследование поверхности образцов в интервале температур 293-353 К позволило проследить морфологические изменения частиц, вызванные тепловым воздействием. Так, после нагрева до 318 К наиболее мелкие частицы ТЭН начинают уменьшаться в размере; при 338 К большая часть из них исчезает, а объем более крупных частиц заметно снижается; а после нагрева выше 353 К на поверхности не остается различимых частиц ТЭН (АСМ-изображения частиц при различных температурах представлены в работах [124,134]). Температура нагревания, используемая в АСМ-эксперименте, достаточно низкая по сравнению с температурами плавления (417 К, [137]) и разложения ТЭН (454 К, [137]). В таком случае наблюдаемое снижение объема и исчезновение частиц вызвано сублимацией.

Давление насыщенных паров ТЭН сравнительно мало ($1.53 \cdot 10^{-11}$ атм при 298 К), поэтому существует вероятность повторного осаждения сублимированных молекул на подложку. Нагрев образца осуществляется с помощью термостолика при атмосферном давлении, то есть в процессе исследования подложка постоянно находится при повышенной температуре, а воздух в камере АСМ – при комнатной. Следовательно, «тяжелые» частицы ТЭН (молярная масса $M_r(\text{ТЭН}) = 316$ г моль⁻¹ значительно больше $M_r(\text{воздух}) \approx 29$ г моль⁻¹) осаждаются на части установки, окружающие термостолик, а не на нагретую подложку или находящийся над ней АСМ-зонд. В таком случае процесс десублимации не вносит существенного влияния в наблюдаемые изменения морфологии образца.

Однако для образцов ТЭН на кремнии, золоте и сапфире зависимость объема частиц от времени и температуры оказалась немонотонной: в области 318-333 К

наблюдается повышение объема частиц (см. рисунок 7а). Эффект повышения объема при нагревании образцов ТЭН*Si, ТЭН*Au и ТЭН*Al₂O₃ сохраняется при исследования способами I и II, а также наблюдается в контрольном эксперименте (см. раздел 2.2.4). Обнаруженное явление является следствием некоторого процесса, протекающего одновременно с сублимацией.

Ранее авторы работ [74,107] связывали наблюдаемое при нагревании увеличение высоты и объема микрочастиц ТЭН на кремниевой подложке с их перекристаллизацией в более стабильную структуру. Действительно, при температуре 404 К ТЭН I переходит в полиморфную модификацию ТЭН II, плотность которой $\rho_{II} = 1.72 \text{ г см}^{-3}$ ниже плотности ТЭН I $\rho_I = 1.78 \text{ г см}^{-3}$ [136]. Однако используемая в АСМ-экспериментах температура нагревания существенно ниже ($< 353 \text{ К}$), следовательно, в нашем случае протекание фазового перехода маловероятно.

В работах [63,75] морфологические изменения поверхности частиц объясняли переносом сублимированных молекул между ними. Действительно, более мелкие частицы ТЭН исчезают раньше крупных, что может способствовать диффузии молекул между ними. Однако в наших экспериментах повышение объема наблюдается на всем ансамбле исследованных частиц.

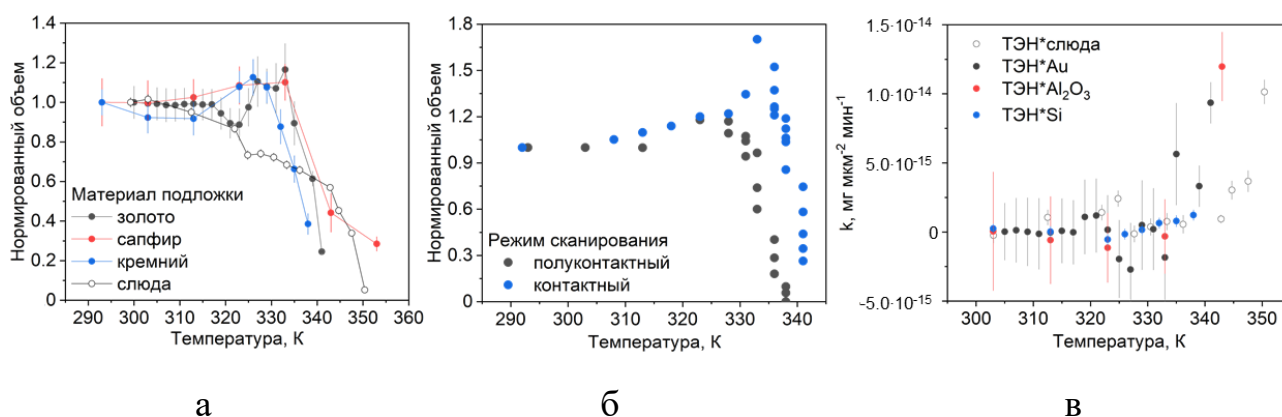


Рисунок 7 — Изменение объема микрочастиц ТЭН при повышении температуры в зависимости от [134]: а — материала подложки; б — режима сканирования (для ТЭН*Au); в — зависимость константы скорости потери объема k от температуры

Локальное давление АСМ-зонда во время исследования может приводить к морфологическим изменениям частиц. В частности, ранее сообщалось о механически-инициированной кристаллизации аморфного ТЭН на подложках из кремния и золота [81,105]. Чтобы проверить, является ли наблюдаемое повышение объема частиц при 318-333 К следствием механически-инициированной кристаллизации, морфологические изменения образцов ТЭН на подложках из золота и кремния анализировались в различных условиях теплового и механического воздействия. Результаты экспериментов представлены в таблице 6.

При комнатной температуре исследование микрочастиц в полуконтактном режиме не вызывает заметных изменений их морфологии. При повышении силы воздействия до 0.1 мкН за счет применения контактного режима сканирования АСМ-зонд смещает отдельные частицы, а ее дальнейшее увеличение до 1 мкН приводит к разрушению частиц и смещению осколков к краям области воздействия. При этом оценка, проведенная на образце ТЭН*Si, показывает, что суммарный объем осколков ($24.0 \pm 1.0 \text{ мкм}^3$) несколько превышает объем частиц, изначально находившихся в области воздействия ($19.6 \pm 0.6 \text{ мкм}^3$). При повышенной температуре и исследовании в полуконтактном режиме прирост объема микрочастиц в области 318-333 К составляет 15-25% по сравнению с исходным. Повышение силы механического воздействия на порядок за счет исследования в контактном режиме приводит к троекратному увеличению прироста объема микрочастиц (см. рисунок 7б).

Таблица 6 — Механически-инициированные изменения морфологии микрочастиц ТЭН при различных режимах АСМ-исследования

Тепловое воздействие	Режим АСМ-исследования	
	Полуконтактный	Контактный
Нет	Нет морфологических изменений	Смещение отдельных частиц к краям области воздействия при $F \approx 0.1 \text{ мкН}$ Разрушение частиц при $F \approx 1 \text{ мкН}$
Да	Увеличение объема частиц на 15-25% при 318-333 К	Увеличение объема частиц на 67% при 318-333 К

Таким образом, повышенная температура, необходимая для исследования сублимации, приводит к увеличению диффузионной подвижности частиц ТЭН, что способствует механически-инициированной кристаллизации аморфной фазы ТЭН. Суммарное изменение объема микрочастиц в таком случае определяется суперпозицией процессов сублимации и кристаллизации.

3.2.2 Условия получения корректной оценки энтальпии сублимации методом АСМ

Существование сопутствующего сублимации процесса ставит вопрос о природе величины E_{eff} , вычисляемой по уравнению (6). Однозначно отделить сублимацию и кристаллизацию друг от друга достаточно затруднительно, поскольку оба процесса вносят вклад в изменения объема частиц, измеряемые с помощью АСМ. Следовательно, величина температурного коэффициента E_{eff} определяется суперпозицией разнонаправленных термических процессов, одновременно протекающих на поверхности образца: поглощение теплоты при сублимации и выделение теплоты при кристаллизации.

Очевидно, что для получения корректной оценки энтальпии сублимации необходимо минимизировать эффект кристаллизации аморфной фазы ТЭН. Для этого в работе применяются зонды с низкой константой жесткости и полуконтактный режим сканирования. Оказалось, что даже в таких условиях на образцах ТЭН*Si и ТЭН*Au происходит кристаллизация аморфной фазы, причем наиболее явно она наблюдается на подложке из золота, обладающей наибольшей теплопроводностью и шероховатостью среди использованных в работе (см. таблицу 4). Прирост объема частиц за счет кристаллизации приводит к смещению некоторых значений константы скорости изменения массы k в область отрицательных величин (см. рисунок 7в). Соответственно, для вычисления величины E_{eff} используется положительная часть зависимости $k = k(T)$, соответствующая снижению объема микрочастиц ТЭН. Как и предполагалось, значение E_{eff} , вычисляемое для этих образцов, заметно отклоняется от величины энтальпии сублимации $\Delta H_s = 36.0$ ккал моль⁻¹, определенной классическими

методами [138] (см. рисунок 8а).

С другой стороны, на подложке из слюды, которая характеризуется наименьшими значениями теплопроводности и шероховатости, повышение объема отсутствует, а вычисленная по данным АСМ величина $E_{eff} = 35 \pm 4$ ккал моль⁻¹ совпадает с литературным значением энтальпии сублимации ТЭН. Ранее сообщалось, что энергия активации сублимации наночастиц тротила зависит от их размера и локального окружения [75]. На изображениях образцов, получаемых с помощью оптического микроскопа, видно, что использование подложек из слюды способствует формированию более мелких и однородных частиц ТЭН, равномерно распределенных по подложке – подобная структура образца наиболее оптимальна для исследования процесса сублимации с помощью АСМ.

Поскольку значения скорости сублимации и, следовательно, вычисляемая с их помощью энтальпия E_{eff} могут зависеть от высоты частиц [73], то частицы, наблюдаемые на АСМ-изображениях образцов ТЭН*слюда и ТЭН*Si, разделялись на четыре фракции различного размера, после чего поведение каждой фракции при нагреве исследовалось обособлено. Оказалось, что значение E_{eff} , определяемое по данным АСМ, значительно уменьшается для частиц со средней высотой менее 280 ± 30 нм (см. рисунок 8б). Можно предположить, что снижение величины E_{eff} с высотой частиц связано с их взаимодействием с подложкой. Однако значительный

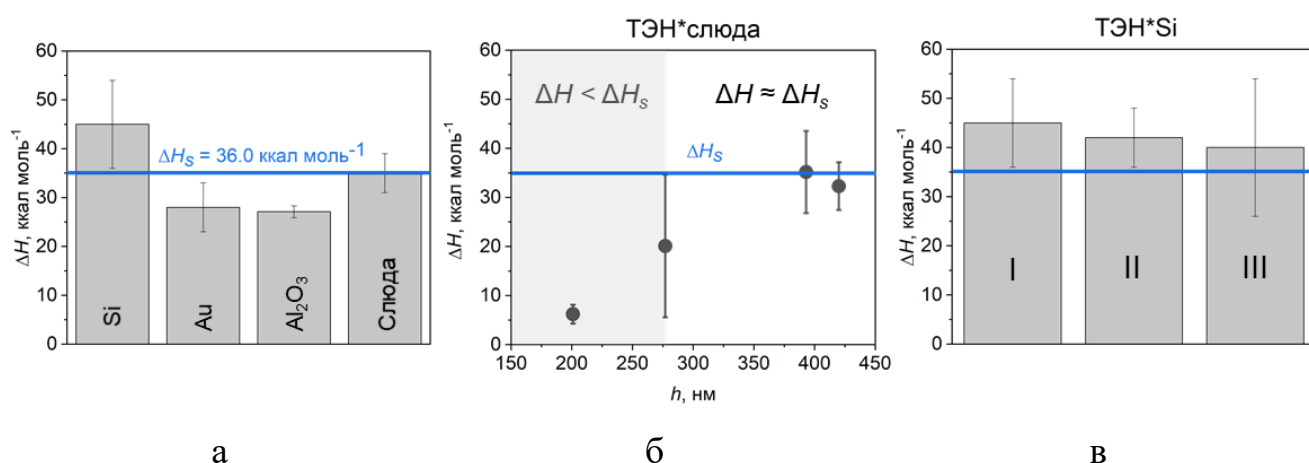


Рисунок 8 — Зависимость вычисляемого по данным АСМ температурного коэффициента изменения объема частиц ТЭН E_{eff} от [134]:

а — материала подложки; б — высоты частиц h ; в — способа нагрева

эффект от взаимодействия с подложкой наблюдается для объектов толщиной в единицы нм [110], тогда как высота исследованных частиц превышает сотни нм. С другой стороны, локальная плотность паров над более низкими частицами ТЭН может быть ниже плотности паров над частицами большего размера, что способствует повышению скорости их сублимации и, следовательно, снижению величины E_{eff} [75]. Таким образом, для оценки энтальпии сублимации методом АСМ предпочтительно использовать при расчетах частицы высотой более 280 ± 30 нм.

При вычислении констант скорости в формулах (4) и (7) не учитывается изменение удельной поверхности частиц. Для оценки величины возникающей из-за этого ошибки температурный коэффициент E_{eff} был пересчитан по формулам, в которых начальное значение удельной поверхности S_{i-1} заменено на величину $S_{cp} = (S_i - S_{i-1})/2$. Оказалось, что ошибка составляет приблизительно 5%, что в два раза меньше погрешности определения E_{eff} . Кроме того, температурные коэффициенты, определяемые с помощью разных способов нагрева, совпадают в пределах погрешности (см. рисунок 8в). Следовательно, используемый способ нагрева не влияет на результат АСМ-исследования.

Таким образом, для получения корректной оценки энтальпии сублимации с помощью АСМ необходимо выполнение следующих условий эксперимента: 1) использование подложек с низкими значениями шероховатости и теплопроводности, 2) минимизация локального механического воздействия АСМ-зонда в процессе эксперимента, а также 3) использование для расчетов частиц высотой более 280 ± 30 нм. При выполнении указанных условий значение E_{eff} , рассчитанное с помощью уравнения (6), является достаточно точной оценкой величины энтальпии сублимации. Так, определяемая на образцах ТЭН*слюда величина совпадает не только со значениями энтальпии сублимации, полученными по данным АСМ, но также и с величинами, определенными при помощи УФ-спектроскопии и ТГА. Более того, полученное в работе значение обладает наименьшей погрешностью по сравнению с литературными данными АСМ-

анализа (см. таблицу 7).

3.3 Заключение к Главе 3

С помощью АСМ исследована сублимация микрочастиц ТЭН на подложках из кремния, золота, сапфира и слюды и определена энтальпия этого процесса, совпадающая с величиной, измеренной общепринятыми методами. Существенным преимуществом методики является значительное снижение температуры исследования и возможность использования для анализа очень малого количества ЭМ (около 20 мкг). Таким образом, значительно повышается безопасность проводимого исследования как для человека, так и для используемого научного оборудования, что имеет решающее значение при работе с термостойкими, а также впервые синтезированными ЭМ с неизвестными свойствами.

Определены условия корректного измерения энтальпии сублимации методом АСМ. Для минимизации сопутствующего процесса кристаллизации аморфной фазы ТЭН, искажающего результаты измерений, рекомендовано использовать подложки с низкой шероховатостью (в частности, подложки из слюды), зонды с низкой константой жесткости и полуконтактный режим АСМ-исследования, а также при расчетах учитывать частицы высотой не ниже критического значения 280 ± 30 нм.

Таблица 7 — Сравнение результатов работы с литературными данными о величине энтальпии сублимации ТЭН [134]

Источник	Тип образца	Метод эксперимента	ΔH_s , ккал моль ⁻¹
[134]	Микрочастицы на слюде	АСМ	35 ± 4
[63]	Нано-островки и впадины на поверхности монокристалла	АСМ	33.4^1
[107]	Микро-островки на кремнии	АСМ	35 ± 8
[74]	Микро-островки на кремнии	АСМ	34 ± 6
[139]	Нано-пленка ~100 нм	УФ-спектроскопия	32.0 ± 1.0
[137]	Порошок	ТГА, другие методы	35.3 ± 0.8
[138]	Порошок	ТГА, другие методы	36.0^1

¹Точность измерений в источнике не указана.

Глава 4. Механическое воздействие на кристаллы ЭМ

4.1 Исходная морфология поверхности кристаллов

Образцы монокристаллов ЭМ представляют собой отдельные удлиненные призматические частицы длиной от 500 мкм до нескольких мм и шириной 100-200 мкм. АСМ-исследование проводится на гранях (100) и (010) кристаллов ТНФ, и гранях (101), (110) и (111) кристаллов ДНП, ТЭН и CL-20 соответственно. Результаты исследования монокристаллов с помощью монокристаллической рентгеновской дифракции и АСМ приведены в таблице 8.

Таблица 8 — Пространственные группы и параметры элементарных ячеек, определяемые с помощью монокристаллической рентгеновской дифракции, и измеряемые с помощью АСМ морфология граней и высота ступеней роста h_l образцов монокристаллов ЭМ [116]

	ТНФ		ДНП	ТЭН	CL-20
Структурная формула					
Пространственная группа	$Pca2_1$		$P2_1/c$	$P\bar{4}2_1c$	$P2_1/n$
a, Å	9.0981(27)		9.666(1)	9.2725(2)	8.7876(5)
b, Å	18.6697(56)		12.0515(14)	9.2725(2)	12.4696(6)
c, Å	9.7772(25)		9.7356(11)	6.6101(2)	13.2698(6)
α , град	90		90	90	90
β , град	90		93.9323(33)	90	106.584(2)
γ , град	90		90	90	90
Грани	(100)	(010)	(101)	(110)	(111)
Морфология участка 2×2 мкм ²					
h_l , нм	2.00 ± 0.10	0.99 ± 0.09	1.50 ± 0.20	1.20 ± 0.20	1.20 ± 0.20

Поверхность граней (100) кристаллов ТНФ состоит из ступеней роста со средней высотой $h_1 = 2.00 \pm 0.10$ нм, что соответствует удвоенному параметру a элементарной ячейки. На гранях (010) наблюдаются ступени роста с $h_1 = 0.99 \pm 0.09$ нм, что соответствует определенному ранее значению 0.90 ± 0.15 нм ([69]) и половине параметра b элементарной ячейки. Аналогично, поверхность кристаллов ДНП, ТЭН и CL-20 состоит из ступеней роста, высота которых по порядку величины соответствует параметрам элементарных ячеек этих материалов (см. таблицу 8).

4.2 Микромасштабное механическое воздействие

4.2.1 Сканирование в полуконтактном режиме

Сканирование участка граней (100) ТНФ в полуконтактном режиме вызывает морфологические изменения поверхности кристалла не только в зоне воздействия, но и за ее пределами. Так, в области сканирования наблюдается исчезновение ступеней роста и сглаживание поверхности, тогда как на окружающих ее участках образуются наночастицы кубической формы, что свидетельствует о переносе материала внутри кристалла (см. рисунок 9). Размер и количество кубических частиц увеличивается с уплощением поверхности в области воздействия. В течение суток исследованная область на грани (100) полностью покрывается кубическими

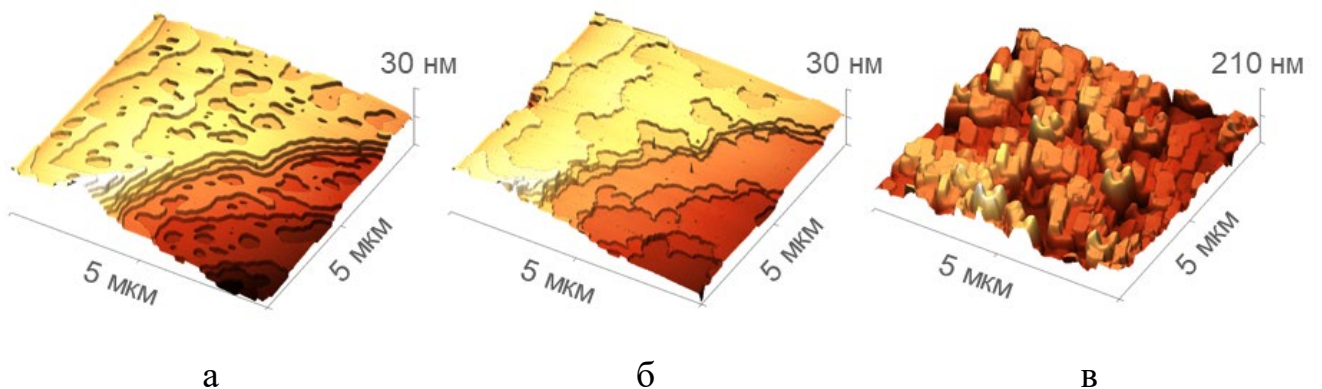


Рисунок 9 — Морфологические изменения участка грани (100) кристалла ТНФ после сканирования в полуконтактном режиме [116]:

а — поверхность кристалла до воздействия; б — через 1.5 ч после воздействия;
в — через 24 ч после воздействия

частицами, после чего ее морфология не изменяется ни самопроизвольно, ни в результате воздействия АСМ-зондом. Описанные изменения поверхности кристаллов ТНФ наблюдаются только на гранях (100) и не происходят на гранях (010). Сканирование поверхности кристаллов ТЭН, CL-20, ДНП не приводит к ее морфологическим изменениям.

Изменение морфологии, в частности, увеличение размера выемок на ступенях роста ТНФ, наблюдалось ранее в работе [69] и связывалось авторами с сублимацией молекул с поверхности кристалла. Однако при атмосферном давлении сублимация схожих с ТНФ соединений (2,4-динитроанизол, N-метил-N-(2,4,6-тринитрофенил)нитрамид, 2,4,6-тринитротолуол) протекает только при температуре выше 363 К [137]. Таким образом, морфологические изменения граней (100) ТНФ при комнатной температуре не связаны с сублимацией.

Известно, что ТНФ слабо растворим в воде (1.14 г/100 мл при 293 К [140]), следовательно, морфологические изменения граней могут быть связаны с продолжительным воздействием взвешенных в воздухе водяных паров на кристалл. Однако при повышении влажности окружающей среды вызванные сканированием изменения граней (100) кристалла ТНФ замедляются. Для количественной оценки наблюдаемого эффекта определяется удельная скорость увеличения «выемок» на ступенях роста $u = \tilde{u}/P$, где \tilde{u} – скорость увеличения периметра выемки, P – ее исходный периметр. При повышении влажности с 20 до 56% удельная скорость увеличения выемок снижается с $u = (4 \pm 2) \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ до $u = (0.7 \pm 0.1) \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, что опровергает гипотезу о частичном растворении поверхности кристалла на воздухе.

Другая возможная причина наблюдаемых изменений морфологии – перекристаллизация поверхности кристаллов ТНФ. В этом случае локальное механическое воздействие АСМ-зондом с силой $F < 1 \text{ мкН}$ в процессе сканирования приводит к увеличению диффузионной подвижности молекул исследуемого кристалла и, следовательно, перекристаллизации его поверхности. Это предположение подтверждается появлением кубических частиц, постепенно заполняющих всю исследуемую область грани (100).

4.2.2 Индентирование и литография

Индентирование с различной силой применяется для измерения пороговой силы воздействия F_t , необходимой для повреждения поверхности кристалла. Величина F_t определяется как наименьшая сила вдавливания зонда, при которой на поверхности образца остается отпечаток глубиной $H > 2h_1$ (см. рисунок 10а).

Измеренные значения F_t приведены в таблице 9. Сопоставление величин F_t с расчетными и экспериментально определенными величинами предела текучести кристаллов показывает, что пороговая сила воздействия АСМ-зондом возрастает с увеличением механической твердости.

Таблица 9 — Измеряемая с помощью индентирования пороговая сила воздействия F_t и литературные данные о пределе текучести σ монокристаллов ЭМ [116]

	ТНФ		ДНП	ТЭН	CL-20
Грани	(100)	(010)	(101)	(110)	(111)
F_t , мкН	0.48 ± 0.07	0.49 ± 0.10	< 0.07	1.30 ± 0.10	9.00 ± 1.00
σ , МПа	52^2		29^1	60^2	104^1

¹Значения, вычисляемые согласно уравнению $\sigma = 0.37T_m + 2.7$, где T_m — температура плавления вещества [141];

²Экспериментально определенные величины [142]

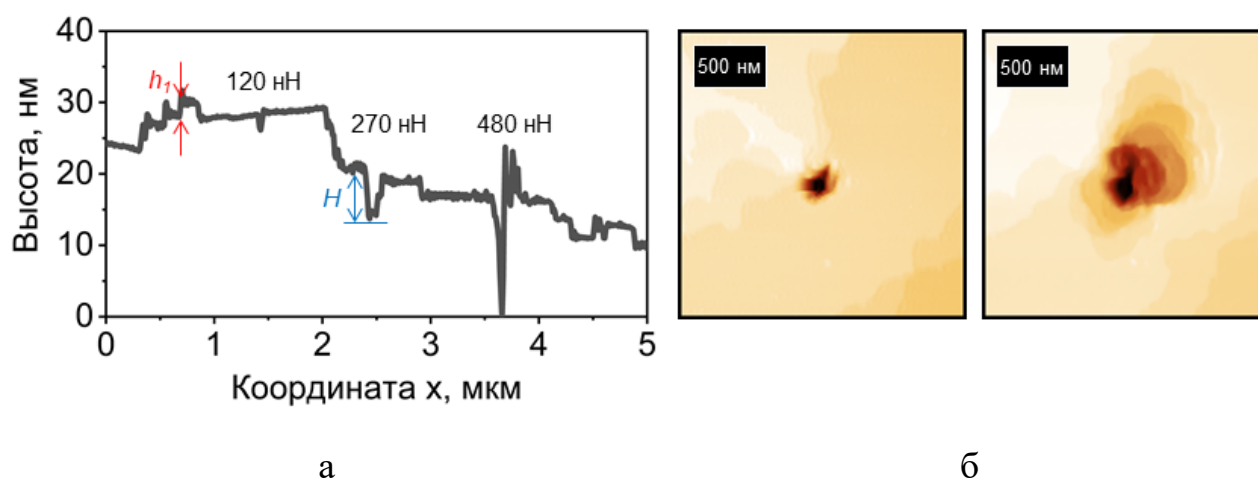


Рисунок 10 — Морфологические изменения грани (100) кристалла ТНФ после индентирования с различной силой [116]:

а — профиль высот с отмеченной высотой ступеней роста h_i и глубиной отпечатков АСМ-зонда H ; б — отпечаток АСМ-зонда непосредственно после воздействия (слева) и спустя 1 ч (справа)

Грани (100) и (010) ТНФ обладают одинаковыми значениями F_t , однако их отклик на индентирование различен. Так, на грани (100) при любой силе вдавливания зонда образуется отпечаток неправильной формы, объем которого увеличивается после прекращения воздействия, а структура окружающих его ступеней роста изменяется (см. рисунок 10б). Напротив, индентирование грани (010) вызывает образование выемки, окруженной наночастицами. Полученная выемка и поверхность вокруг нее не изменяются после прекращения воздействия. При значительном увеличении силы вдавливания зонда в поверхность до $F \geq 4$ мкН на образце наблюдаются извлеченные из него округлые наночастицы диаметром 100 ± 20 нм, которые полностью покрывают отпечаток зонда. При индентировании граней кристаллов ДНП, ТЭН и CL-20 получаются результаты, аналогичные результатам исследования грани (010) кристаллов ТНФ.

Различное поведение граней под механической нагрузкой связано с анизотропией коэффициента диффузии и наличием в кристалле ориентированных систем скольжения. Так, ранее сообщалось об анизотропии реакции кристалла октогена на наномасштабное воздействие. Скретч-тесты, проведенные на грани (110) в направлении систем скольжения, приводили к заметно меньшим механическим деформациям поверхности, чем в других направлениях. На гранях (011) подобного эффекта не наблюдалось [143].

Литография с силой $F > F_t$ вызывает на грани (100) кристалла ТНФ образование выемок глубиной несколько десятков нм со сглаженными краями. После снятия нагрузки их объем увеличивается, также изменяется и морфология поверхности окружающей области (см. рисунок 11а). При повышении влажности с 20% до 52% удельная скорость роста выемки $v = \dot{v}/V_0$, где \dot{v} – скорость увеличения объема выемки, V_0 – ее исходный объем, снижается практически в пять раз. С другой стороны, при повышении силы воздействия на порядок с $F \approx 0.7$ мкН до $F \approx 6$ мкН величина V_0 возрастает более чем в шесть раз, но значение v не изменяется. Как и в случае сканирования в полуконтактном режиме, литография инициирует перекристаллизацию грани (100). Отметим, что в этом случае вблизи исследуемой области не наблюдается появление новых частиц (см. раздел 4.2.1).

На гранях (010) ТНФ в результате литографии образуются прямолинейные следы глубиной до нескольких десятков нм, вокруг которых расположены округлые частицы диаметром около 100 нм. Следы, частицы и окружающая их поверхность не изменяются после снятия нагрузки.

Литография на грани (101) кристалла ДНП вызывает образование выемки глубиной несколько десятков нм со сглаженными краями и последующую перекристаллизацию поверхности с заметно более низкой скоростью, чем для ТНФ при близких условиях (см. рисунок 11б). Дальнейшее повышение влажности приводит к значительным изменениям отклика поверхности ДНП на воздействие АСМ-зондом. Так, при влажности 63-75% на ней образуются наночастицы размером до 150 нм, практически полностью покрывающие литографический след, а перекристаллизация не происходит.

Сканирование инициирует кристаллизацию аморфной фазы и механическое разрушение микрочастиц ТЭН на подложке, но не вызывает изменения поверхности граней монокристаллов ТЭН. Более интенсивное воздействие литографией на кристаллиты образца ТЭН*Si и грани (110) монокристаллов ТЭН

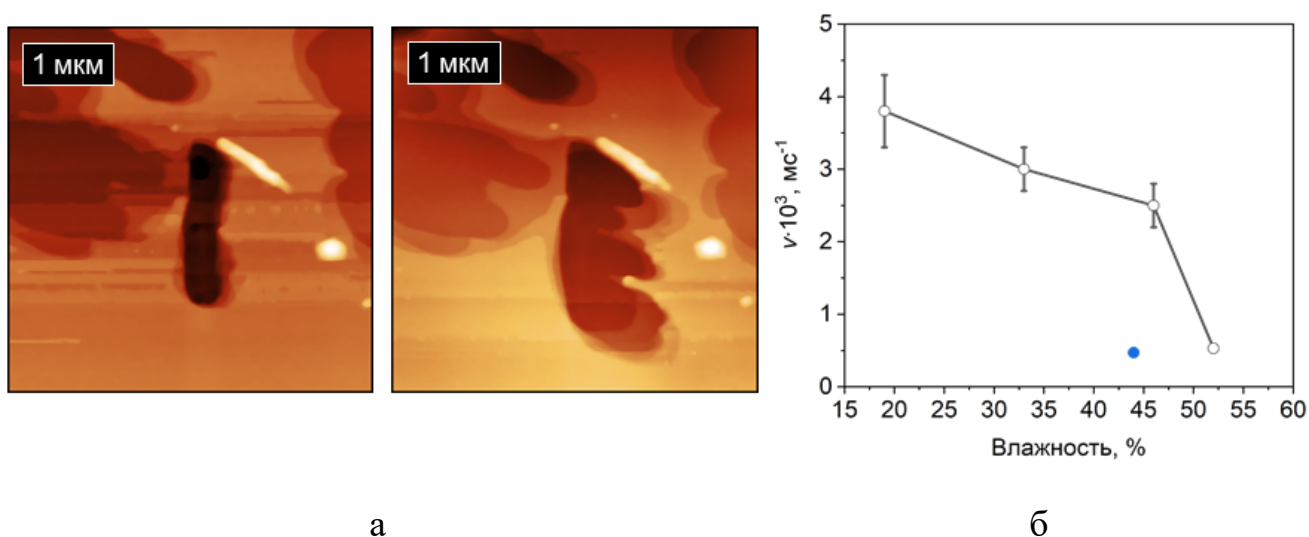


Рисунок 11 — Морфологические изменения поверхности кристаллов после литографии [116]: а — выемка на грани (100) ТНФ непосредственно после воздействия (слева) и спустя 30 мин (справа); б — зависимость удельной скорости изменения объема выемок v на грани (100) ТНФ (черные точки) и грани (101) ДНП (синяя точка) от влажности окружающей среды

приводит к одинаковому результату: формированию литографического следа, окруженного округлыми наночастицами, перекристаллизации граней при этом также не происходит. Аналогично, ни один вид микромасштабного воздействия АСМ-зондом не инициирует морфологические изменения граней CL-20 (см. таблицу 10).

В работе [144] сообщалось, что в кристаллах, решетка которых состоит из жестких молекул с плоской конфигурацией, формируются плоскости скольжения с минимальным количеством препятствий, что способствует перемещению молекул внутри кристалла на значительные расстояния. Маленькие жесткие молекулы ТНФ и ДНП способны к подобной миграции, в отличие от объемных молекул ТЭН и CL-20 (см. таблицу 8). Таким образом, реакция ЭМ на микромасштабное механическое воздействие в значительной степени определяется их молекулярной и кристаллической структурой.

4.3 Макромасштабное механическое воздействие

Величины чувствительности к удару E_{50} и трению F_{50} , определяемые для образцов кристаллов ЭМ, приведены в таблице 11.

Таблица 10 — Отклик ЭМ на различные виды механического воздействия

Вид воздействия	F , Н	ТНФ	ДНП	ТЭН	CL-20
Сканирование	$< 10^{-6}$	Перекристаллизация грани (100)	—	Кристаллизация аморфной фазы частиц на подложке	—
Индентирование, АСМ-литография	$10^{-6}-10^{-5}$	Перекристаллизация грани (100), деформация поверхности кристалла	Перекристаллизация грани (101), деформация поверхности кристалла	Разрушение микрочастиц на подложке, деформация поверхности кристалла	Деформация поверхности кристалла
Определение чувствительности к трению	1-100	Разрушение частиц со взрывом/разложением			

Таблица 11 — Чувствительность ЭМ к удару E_{50} и трению F_{50} [116]

	ТНФ	ДНП	ТЭН	CL-20	Октоген	Тротил
E_{50} , Дж	28	34	3	4	7	30 [145]
F_{50} , Н	310	>360	70	80	150	> 360 [145]

Наиболее безопасным материалом среди исследованных является ДНП, E_{50} и F_{50} которого близки к величинам, ранее полученным для тротила [145]. Согласно рекомендациям ООН по перевозке опасных грузов [146], ДНП можно охарактеризовать как чувствительное к удару, но нечувствительное к трению вещество. Величины ЧМВ для ТНФ и CL-20 заметно различаются, однако оба вещества можно отнести к категории чувствительных. ТЭН обладает наибольшей ЧМВ среди исследованных в работе соединений и классифицируется и как крайне чувствительное к удару и трению вещество. В целом, величина ЧМВ для исследованных образцов возрастает следующим образом: ДНП < ТНФ < CL-20 < ТЭН (см. таблицу 11).

Поскольку процессы пластического деформирования играют значительную роль при инициировании ЭМ [147–149], способность граней кристаллов к перекристаллизации в результате микромасштабного механического воздействия влияет на величину их чувствительности к удару и трению. Часть энергии, передаваемой таким кристаллам при инициировании, расходуется на морфологические изменения поверхности, затрудняя формирование «горячих точек» и снижая ЧМВ вещества. Это предположение подтверждается экспериментально: ТНФ и ДНП, грани которых способны к механически-инициированной перекристаллизации, характеризуются более низкой ЧМВ по сравнению с ТЭН и CL-20.

4.4 Заключение к Главе 4

С помощью методов сканирования, индентирования и литографии проведено микромасштабное механическое воздействие АСМ-зондом на поверхность монокристаллов ЭМ. Определено, что оно инициирует перекристаллизацию граней (100) ТНФ и (101) ДНП. Установлено, что это явление замедляется с повышением влажности воздуха, а в случае ДНП прекращается при влажности более 63%. Обнаружено, что отклик различных граней ТНФ на микромасштабное воздействие не одинаков. Так, при исследовании одного кристалла на грани (100) наблюдаются механически-инициированные морфологические изменения, тогда как грани (010)

после воздействия остаются стабильными.

Способность поверхности к перекристаллизации связана с молекулярной и кристаллической структурой соединений. На частицах, обладающих этим свойством (ТНФ, ДНП), менее вероятно возникновение «горячих точек» при инициировании ударом или трением, поскольку часть переданной им энергии расходуется на морфологические изменения поверхности. Экспериментально подтверждено, что такие вещества характеризуются меньшей ЧМВ по сравнению с соединениями, грани которых не способны к механически-инициированной перекристаллизации (ТЭН, СL-20).

Глава 5. Микро- и макромасштабные свойства частиц октогена с полимерным покрытием

5.1 Микроструктура поверхности

5.1.1 Химический состав

Анализ химического состава поверхности исходных частиц октогена и образцов #1ПМА и #3ПМА с помощью РФЭС позволил подтвердить наличие полимера на поверхности модифицированных частиц.

Спектр углерода C 1s образца #3ПМА приведен на рисунке 12. Пик III можно считать индикатором октогена, поскольку в молекулах ПМА отсутствуют атомы азота. Среди пиков I, II и IV, характерных для ПМА, наиболее корректным индикатором полимера является пик IV, поскольку интенсивность сигналов I и II может быть искажена присутствием абсорбированного углерода.

С увеличением концентрации полимера от 0% до 3% амплитуда пика IV возрастает, а амплитуда пика III снижается, что свидетельствует о повышении количества молекул ПМА на поверхности частиц октогена. Толщина полимерного

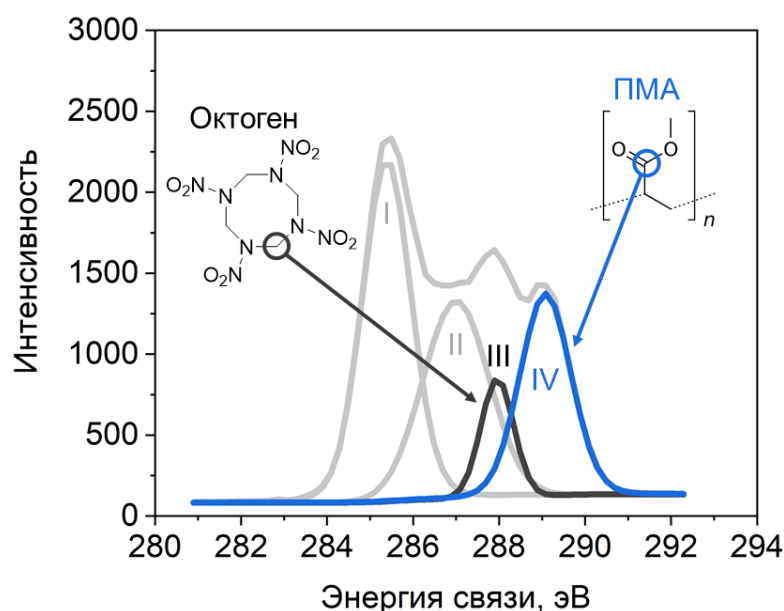


Рисунок 12 — РФЭС-спектр C 1s образца #3ПМА [118]. Пик I соответствует атомам C в функциональных группах CH₂- и CH- и абсорбированному углероду; II – атомам C в фрагменте O-CH₃; III – атомам углерода между двумя атомами азота; IV – атому углерода, связанному с двумя атомами кислорода

слоя, оцененная по данным РФЭС с помощью зависимости (8), составила около 1.7 нм и 2.5 нм для образцов #1ПМА и #3ПМА соответственно.

5.1.2 Морфология

АСМ-исследование морфологии частиц показало, что нанесение покрытия не изменяет форму и размер частиц октогена. Все исследованные образцы представляют собой кристаллические частицы размером 2-16 мкм и средним диаметром 5-7 мкм (см. рисунок 13), что совпадает со значением 7 ± 2 мкм, полученным с помощью лазерной дифрактометрии [118]. Пористость таблеток из октогена и всех образцов покрытых частиц одинакова и составляет 5-7%.

Более детальные исследования поверхности позволили установить, что при содержании покрытия 1-3 масс.% шероховатость композитных частиц возрастает с концентрацией полимера (см. таблицу 12). Так, величина S_a для образцов с 3 масс.% полимера превышает значение для исходных частиц октогена в 3-4 раза. Однако на примере образцов с ПМА видно, что при дальнейшем повышении концентрации полимера шероховатость снижается и при содержании ПМА 10 масс.% достигает значений, соответствующих исходным частицам октогена.

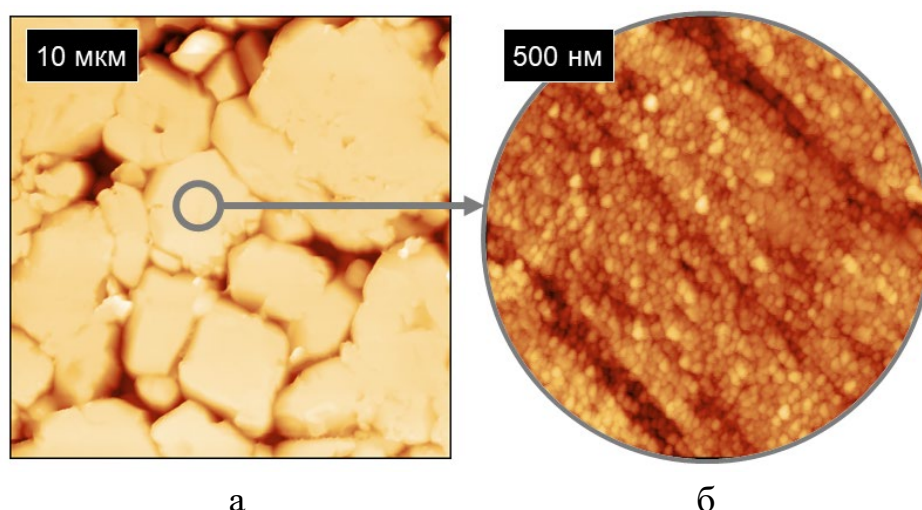


Рисунок 13 — Типичная морфология поверхности композитных частиц октоген/полимер примере образца #2ПМА [119]: а — прессованная таблетка; б — частица

Таблица 12 — Свойства образцов исходных веществ и композитных материалов [118]: шероховатость S_{as} , локальная сила адгезии F_a , поверхностный потенциал ΔU , чувствительность к удару E_{50} и трению F_{50} , массовая скорость сыпучести ν_F

Обозначение образца	Масс.% полимера	Атомно-силовая микроскопия			Макроскопические методы		
		S_{as} , нм	F_a , нН	ΔU , В	E_{50} , Дж	F_{50} , Н	ν_F , г с ⁻¹
Октоген	0	2.9 ± 0.5	0.8 ± 0.1	3.2 ± 2.0	7 ± 2	150 ± 50	0
АБС	100	50 ± 30	30 ± 3	—	—	—	—
ПМА	100	40 ± 5	93 ± 10	0.3 ± 0.1	—	—	—
ПЛА	100	50 ± 15	—	—	—	—	—
ПЭТГ	100	40 ± 10	11.0 ± 1.0	—	—	—	—
ЭЦ	100	130 ± 40	2.9 ± 0.3	—	—	—	—
#1АБС	1	7.0 ± 1.0	1.0 ± 0.3	3.0 ± 1.0	27 ± 7	160 ± 10	0
#2АБС	2	9.0 ± 1.0	2.0 ± 0.3	2.0 ± 1.0	24 ± 8	170 ± 10	0
#3АБС	3	8.0 ± 2.0	2.0 ± 0.6	0.9 ± 0.5	29 ± 2	180 ± 20	1.3 ± 0.2
#1ПМА	1	3.5 ± 0.5	1.2 ± 0.2	1.3 ± 0.4	13 ± 6	210 ± 40	2.8 ± 0.4
#2ПМА	2	4.0 ± 1.0	1.7 ± 0.4	0.4 ± 0.1	35 ± 10	230 ± 50	2.8 ± 0.4
#3ПМА	3	6.0 ± 1.0	3.7 ± 0.4	0.7 ± 0.1	51 ± 9	240 ± 60	2.9 ± 0.4
#5ПМА	5	4.1 ± 0.3	3.8 ± 0.6	0.2 ± 0.2	34 ± 3	210 ± 30	1.5 ± 0.1
#10ПМА	10	3.1 ± 0.5	48 ± 10	0.6 ± 0.1	26 ± 8	270 ± 30	1.6 ± 0.2
#1ПЛА	1	10.0 ± 2.0	1.5 ± 0.4	1.6 ± 0.6	10 ± 3	120 ± 10	1.9 ± 0.3
#2ПЛА	2	11.0 ± 1.0	4.0 ± 1.0	0.8 ± 0.4	12 ± 1	160 ± 20	2.4 ± 0.3
#3ПЛА	3	11.0 ± 1.0	6.5 ± 0.7	0.8 ± 0.4	18 ± 6	130 ± 20	2.6 ± 0.3
#2ПЭТГ	2	13.0 ± 2.0	3.5 ± 0.7	3.0 ± 1.0	12 ± 1	160 ± 30	0
#1ЭЦ	1	2.9 ± 0.6	0.8 ± 0.3	3.0 ± 1.0	14 ± 1	140 ± 40	0
#2ЭЦ	2	6.0 ± 2.0	0.9 ± 0.2	0.8 ± 0.2	14 ± 2	220 ± 40	2.2 ± 0.3
#3ЭЦ	3	7.6 ± 0.9	2.0 ± 0.3	0.8 ± 0.1	8 ± 1	150 ± 20	2.6 ± 0.4

5.1.3 Локальная сила адгезии

Измерение локальной силы адгезии АСМ-зонда к образцам исходных веществ и композитных материалов позволило выявить зависимость между величиной силы адгезии и концентрацией полимеров (см. таблицу 12). На примере образцов с ПМА видно, при добавлении к частицам октогена 1 масс.% полимера сила адгезии зонда к поверхности возрастает в полтора раза по сравнению со значением для исходных частиц, а повышение концентрации до 3 масс.% приводит к более чем троекратному увеличению силы адгезии относительно величины для октогена. При концентрации ПМА 10 масс.% локальная сила адгезии совпадает по порядку величины со значениями, получаемыми на образцах полимеров. Распределение сил адгезии по поверхности частиц исходного октогена достаточно однородно, измеренные значения распределены в основном вблизи значения 0.89 ± 0.05 нН с некоторыми отклонениями, связанными с рельефом поверхности. С другой стороны, распределение сил адгезии по поверхности частиц #3ПМА заметно более широкое и неоднородное. Так, на поверхности модифицированных частиц наблюдаются как области высоких сил адгезии (пик распределения 6.49 ± 0.02 нН), так и участки, где значения сил адгезии совпадают с величинами, измеренными на исходных частицах октогена (см. рисунок 14).

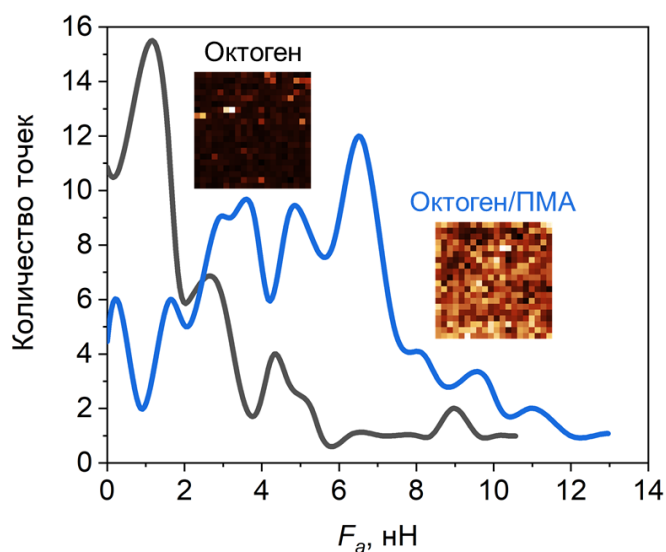


Рисунок 14 — Распределение силы адгезии АСМ-зонда к образцу по поверхности частиц исходного октогена и композитного материала октоген/ПМА [118]

5.1.4 Оценка однородности покрытия

Оценка состояния полимерного слоя на поверхности частиц октогена представляется достаточно сложной задачей, поскольку элементный состав октогена и материалов покрытия совпадают, а малые концентрации полимера (1-3 масс.%) не позволяют достоверно визуализировать его классическими методами, в том числе с помощью электронной микроскопии [118].

С помощью РФЭС удалось подтвердить присутствие ПМА на поверхности частиц октогена. Спектры, полученные для образцов композитных материалов, позволили установить, что толщина d покрытия не превышает трех нм (см. раздел 5.1)

Чтобы проверить, действительно ли на поверхности октогена может сформироваться слой покрытия нанометровой толщины, необходимо оценить размеры одной молекулы ПМА. Если предположить, что полимерная цепочка свернута в шарообразную глобулу с диаметром $2r$, ее размеры можно оценить через объем V_1 этой частицы как

$$r = \sqrt[3]{\frac{3V_1}{4\pi}}, \quad (11)$$

где

$$V_1 = \frac{V_m \nu}{N} = \frac{M_r \nu}{\rho \nu N_A} = \frac{M_r}{\rho N_A}, \quad (12)$$

$V_m = M_r / \rho$ – объем, занимаемый одним молем ПМА, $M_r = 86.09$ г моль⁻¹ – молярная масса полимерной цепочки, $\rho = 1.23$ г см⁻³ – плотность ПМА, ν – число молей, $N = \nu N_A$ – число молекул ПМА, а $N_A = 6.02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹ – число Авогадро.

Размер полимерной молекулы, определенный с помощью уравнения (11), составляет около 0.6 нм, что приблизительно в 3-4 раза меньше, чем оценка толщины слоя покрытия по данным РФЭС. Таким образом, если полимер распределен по поверхности частиц октогена равномерным слоем, его толщина не превышает размеры нескольких молекул. Как правило, тонкие слои повторяют морфологическую структуру своей подложки, соответственно, шероховатость

поверхности покрытых полимером частиц должна быть близка к величине, определенной на исходном октогене. Однако подобный результат получается только на образце с содержанием 10 масс.% ПМА. Напротив, при содержании полимера 1-3 масс.% шероховатость поверхности композитных частиц возрастает с его концентрацией (см. раздел 5.1.2, рисунок 15а). Это позволяет утверждать, что полимер в концентрации 1-3 масс.% не формирует на частицах октогена непрерывный слой постоянной толщины, а осаждается локально и покрывает ограниченные участки поверхности.

О прерывистом слое полимера на поверхности частиц свидетельствуют и изображения фазового контраста (см. рисунок 15б). Так, на фазовых изображениях наблюдаются неоднородности, не коррелирующие с морфологией образца. Неоднородности связаны с изменением механических свойств поверхности и соответствуют местам локализации полимера.

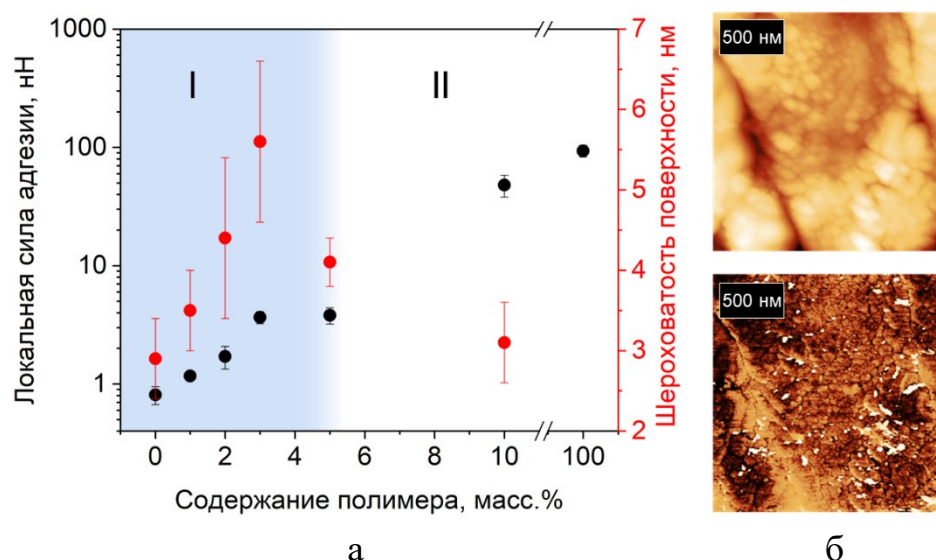


Рисунок 15 – Влияние полимерного покрытия на свойства поверхности частиц октогена [118]: а — зависимость силы адгезии (черные точки) и шероховатости поверхности (красные точки) образцов композитных материалов октоген/ПМА от концентрации полимера. Область I – ПМА не формирует непрерывный слой на частицах октогена. Область II – ПМА формирует непрерывный слой на частицах октогена; б — АСМ-изображения морфологии (вверху) и фазового контраста (внизу) участка поверхности образца #3ПМА

Предположение о прерывистом слое полимера в концентрации 1-3 масс.% также подтверждается измерениями сил адгезии F_a АСМ-зонда к образцам (см. раздел 5.1.3). Распределение F_a по поверхности композитных частиц неравномерно. Так, области повышенных значений F_a связаны с присутствием полимерных частиц, тогда как на отдельных участках, где эти величины близки к значению для исходного октогена, полимерные глобулы отсутствуют или находятся в незначительной концентрации. Кроме того, резкое изменение силы адгезии на порядок при увеличении концентрации полимера с 5 масс.% до 10 масс.% позволяет предположить, что среди исследованных в работе композитных материалов непрерывный слой полимера однозначно присутствовал только на образце с концентрацией ПМА 10 масс.% (см. рисунок 15а).

Таким образом, для подтверждения наличия полимера на частицах октогена и исследования микроструктуры полученных композитных частиц применялся ряд современных высокоточных методов исследования поверхности, а именно СЭМ, РФЭС и АСМ (см. таблицу 13). Применение СЭМ не позволило установить наличие полимера на поверхности октогена из-за его малой концентрации. С помощью РФЭС удалось подтвердить присутствие полимера на поверхности частиц, но не удалось установить характер его распределения. Теоретическая оценка, проведенная на основе результатов РФЭС, также не позволила однозначно определить микроструктуру слоя покрытия. Однако с помощью АСМ-измерений

Таблица 13 — Использованные в работе методы определения микроструктуры поверхности композитных частиц октоген/ПМА и результаты их применения

Метод	Образцы	Исследуемый параметр	Результаты исследования	
			Наличие полимера на частицах	Микроструктура поверхности
СЭМ [118]	Октоген, #3ПМА	Морфология частиц	Не определено	Не определена
РФЭС	Октоген, #1ПМА, #3ПМА	Интенсивность пиков спектра С 1s	Подтверждено	Не определена однозначно
АСМ	Октоген, #1ПМА, #2ПМА, #3ПМА, #5ПМА, #10ПМА	Морфология частиц, сила адгезии и ее распределение	Подтверждено	Определена

шероховатости поверхности и силы адгезии зонда к образцу удалось не только подтвердить наличие полимера, но и выявить особенности его распределения по поверхности частиц октогена.

5.2 Сыпучесть

Сыпучесть, то есть способность частиц твердых веществ сыпаться под воздействием собственного веса, имеет критическое значение для процессов транспортировки и смешения порошкообразных ЭМ. Результаты определения сыпучести образцов приведены в таблице 12. В целом, присутствие полимера улучшает сыпучесть порошков, но интенсивность этого эффекта зависит от вида полимера. Так, массовая скорость сыпучести v_F образцов с 1-3 масс.% ПМА не зависит от концентрации полимера и является наибольшей среди исследованных в работе образцов, тогда как для композитных материалов с АБС, ПЛА и ЭЦ величина v_F увеличивается с повышением содержания полимера.

Сыпучесть – сложная характеристика, зависящая от многих параметров, среди которых, в том числе, электростатическое взаимодействие между частицами. Октоген – диэлектрик с удельным сопротивлением 10^{11} - 10^{13} Ом см [150], следовательно, трение частиц в процессе пересыпания и обработки может приводить к накоплению электрического заряда на их поверхности. Присутствие заряда на поверхности частиц возможно установить с помощью исследования поверхностного потенциала (см. раздел 2.2.3), отражающего распределение электрического заряда по образцу.

АСМ-исследование свидетельствует, что поверхностный потенциал распределяется по частицам двумя способами. Первый случай, свойственный для образцов исходного октогена и композитных материалов с АБС, ПЛА и ПЭТГ, характеризуется значительными величинами поверхностного потенциала (до 7 В), а также наличием областей потенциала разных знаков на соседних частицах, что свидетельствует о локализации на них разноименных зарядов (см. рисунок 16а). Во втором случае, наблюдаемом на композитных материалах с ПМА и ЭЦ, распределение более равномерно, а величины поверхностного потенциала не

превышают 2 В, что снижает склонность этих материалов к электризации трением (см. рисунок 16б).

Значение поверхностного потенциала ΔU на исходных частицах октогена относительно велико (приблизительно 3.2 В), что свидетельствует о наличии значительного локализованного заряда на его поверхности. При добавлении 2 масс.% всех полимеров кроме ПЭТГ эта величина снижается как минимум в полтора раза, а при концентрации полимера 3 масс.% составляет 0.8-1.0 В для всех композитных материалов, что в 3-4 раза ниже значения для исходного октогена (см. таблицу 12).

Сопоставление результатов АСМ-измерения распределения поверхностного потенциала по частицам композитных материалов октоген/полимер и массовой скорости их сыпучести показывает, что сыпучесть исследованных в работе образцов значительно улучшается со снижением локализованного на частицах заряда. Эффект улучшения сыпучести композитных материалов зависит от вида и концентрации полимера, однако можно проследить связь между способностью порошка протекать через отверстие и величиной ΔU на его частицах. Так, образцы способны просыпаться через отверстие под действием собственного веса при $\Delta U \leq (1.8 \pm 0.2)$ В и не способны при $\Delta U \geq (1.8 \pm 0.2)$ В (см. рисунок 17). Кроме того, при повышении концентрации ПМА до 10 масс.% v_F уменьшается практически в два раза по сравнению с другими образцами (см. таблицу 12), что связано с адгезионным взаимодействием покрытых частиц друг с другом.

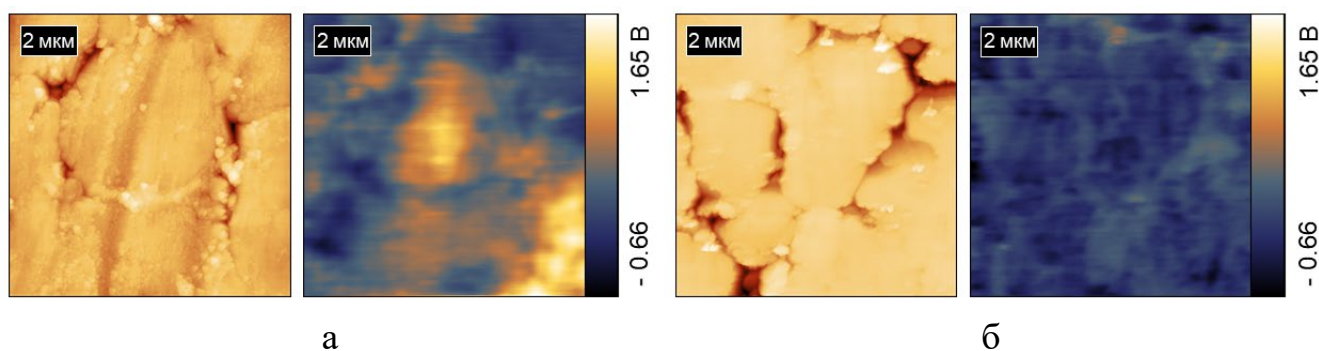


Рисунок 16 — Морфология (слева) и распределение поверхностного потенциала по частицам (справа) для композитных материалов [118]:

а — октоген/ЭЦ; б — октоген/ПЛА

5.3 Чувствительность к механическим воздействиям

Нанесение флегматизирующего покрытия из малочувствительных ЭМ, неэнергетических соединений и полимеров в настоящее время широко применяется для модификации октогена с целью снижения его ЧМВ. Литературные данные, приведенные в таблице 14, свидетельствуют, что покрытие действительно снижает чувствительность октогена к удару, но полученные материалы классифицируются как чувствительные [146].

Измеренные величины чувствительности исследованных материалов к удару и трению приведены в таблице 12. В случае композитных материалов с АБС, ПЭТГ и ПЛА F_{50} не зависит от концентрации полимера и находится на уровне исходного октогена. С другой стороны, нанесение на частицы октогена ПМА и ЭЦ позволяет увеличить значения F_{50} до 210-240 Н, то есть практически в полтора раза. Несмотря на то, что согласно рекомендациям ООН по транспортировке опасных веществ эти материалы все еще считаются чувствительными [146], безопасность работы с ними значительно повышается.

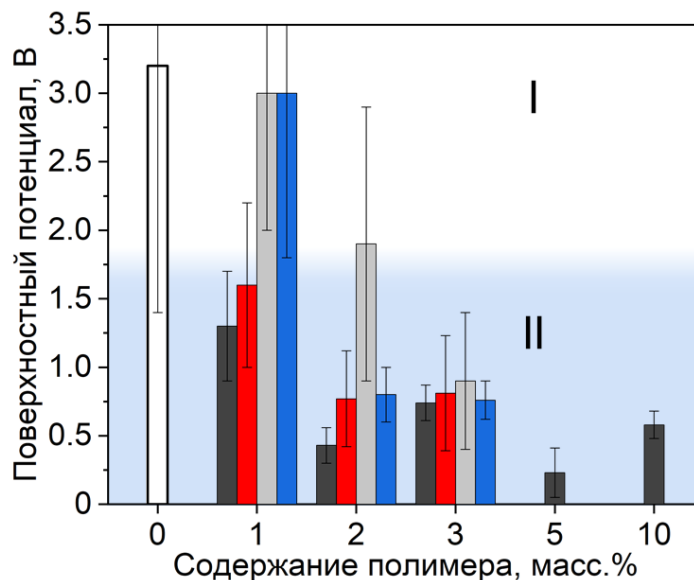


Рисунок 17 — Связь величины поверхностного потенциала на частицах и сыпучести порошков исходного октогена (белый) и композитных материалов с ПМА (черный), ПЛА (красный), АБС (серый) и ЭЦ (синий) [118]. Область I – образец не сыпется через воронку, $v_F = 0$. Область II – образец сыпется через воронку со скоростью v_F

Таблица 14 — Литературные данные о величине чувствительности к удару композитных материалов на основе октогена [119]

Материал покрытия	Концентрация покрытия, %	E_{50}^1 , Дж	Источник
Композитные материалы с ЭМ			
ТАТВ	9	12	[151]
	10	24	[152]
	15	36	
	5-15	17	[153]
	10-20	4	[154]
Композитные материалы с неэнергетическими соединениями			
Оксид графена	1-5	17	[155]
Фторкаучук	4	16	[156]
Меламиноформальдегидная смола	3	15	[157]
Карбаминоформальдегидная смола	4,3	28	[158]
Меламиновая карбаминоформальдегидная смола	5	27	[159]
Композитные материалы с полимерами			
Полидиацетилен	–	17	[160]
	2.8	9	[161]
Полианилин	3.1	23	[162]
	4.2	26	
Полиметилметакрилат	5	15	[163]
Глицидилазидный полимер	–	12	[164]
Нитроцеллюлоза	5	20	[165]
	20	14	[166]
Композитные материалы с составным покрытием			
Тротил / энергетический материал «НР-1»	2.5 / 0.5	13	[167]
Нитроцеллюлоза / глицидилазидный полимер	3 / 2	23	[168]
ТАТВ / полидиацетилен	10 / –	18	[169]
Полидиацетилен / гексагональные наноллисты нитрида бора	2.8 / 0.6	13	[161]
	2.8 / 1.2	14	
	2.8 / 2.3	15	
Полиметилметакрилат / поливинилацетат	5 / –	25	[170]
	5 / –	16	
Парафин / полидиацетилен	–	10	[13]
	–	21	
Витон / оксид графена	4 / 1	27	[12]

¹Величина чувствительности к удару, полученная различными методами, приведена к величине энергии падающего груза E_{50}

Все модифицированные образцы, кроме #3ЭЦ, демонстрируют снижение чувствительности к удару по сравнению с исходным октогеном. Например, для образцов с АБС она снижается приблизительно в четыре раза вне зависимости от концентрации полимера. Напротив, в случае композитных материалов с ПЛА и ПМА эта величина уменьшается с повышением концентрации полимера. Наиболее значительный результат получен на образце #3ПМА – величина $E_{50} = 51 \pm 9$ Дж позволяет классифицировать этот материал как нечувствительный, тогда как исходный октоген с $E_{50} = 7 \pm 2$ Дж относится к чувствительным соединениям [146].

Сравнение полученных в данной работе результатов с литературными данными показывает, что использованный в работе метод осаждения полимера с применением сверхкритического CO_2 позволяет добиться заметного снижения чувствительности октогена при использовании достаточно малых концентраций покрытия (см. рисунок 18, таблицу 12). Так, добавление к октогену всего 1 масс.% АБС и 2 масс.% ПМА позволяет добиться снижения чувствительности, ранее наблюдаемого для композитных материалов с содержанием покрытия более 4%. Более того, покрытие октогена 3 масс.% ПМА снижает его чувствительность к удару более чем в 7 раз, что позволяет отнести полученный композитный материал к нечувствительным.

Наблюдаемый эффект снижения ЧМВ находится в соответствии с общепринятой теорией инициирования, согласно которой локализованный нагрев до критической температуры происходит в так называемых «горячих точках» (см. раздел 1.1). Как было показано ранее, полимер осаждается на частицах октогена локально, покрывая ограниченные участки поверхности, которые могут совпадать с областями потенциального формирования горячих точек. В процессе инициирования островки полимера на поверхности октогена поглощают часть переданной энергии и препятствуют локальному повышению температуры. Кроме того, полимерное покрытие уменьшает трение между частицами, в том числе за счет снижения локализованного на них электрического заряда, что также затрудняет образование горячих точек в процессе инициирования.

5.4 Заключение к Главе 5

Совместное использование полуконтактного режима АСМ-исследования и силовой спектроскопии позволило подтвердить наличие полимерного покрытия на поверхности частиц октогена и установить его микроструктуру. Установлено, что при содержании полимера менее 5 масс.% на поверхности октогена не формируется сплошной слой покрытия.

Показано, что наличие полимера приводит к снижению локализованного на частицах октогена заряда, что, в свою очередь, уменьшает электростатические взаимодействия между ними. Экспериментально установлено, что при этом значительно улучшается сыпучесть порошков октогена и технологические возможности его транспортировки, дозирования, фракционирования и смешения.

Предположено, что полимер осаждается на кристаллах октогена в местах, совпадающих с областями потенциального формирования «горячих точек», снижает трение между частицами и предотвращает локальное повышение температуры при иницировании. Это предположение подтверждается двукратным снижением чувствительности композитного материала к удару по сравнению с исходным октогеном уже при содержании полимера 1 масс.%.

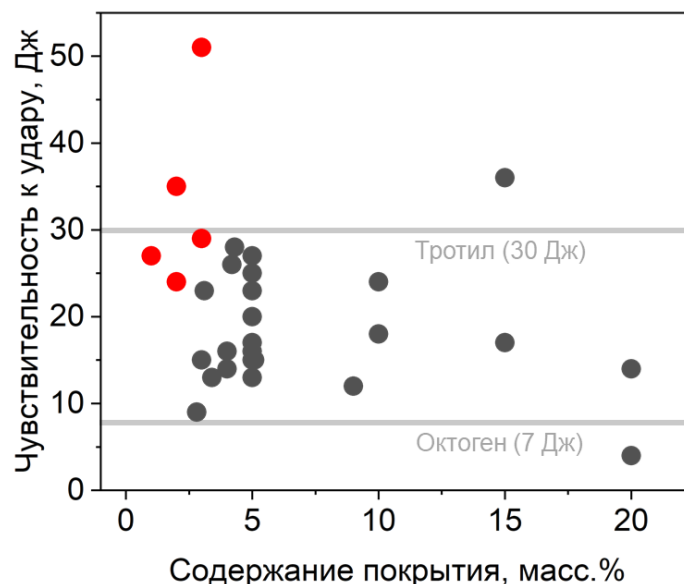


Рисунок 18 — Чувствительность композитных материалов на основе октогена (красные точки) в сравнении с данными литературы, приведенными в таблице 14 (черные точки) [118]

Полученные результаты свидетельствуют о предсказательной возможности АСМ-исследования для направленной модификации ЭМ с целью улучшения их технологических характеристик.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Методом атомно-силовой микроскопии определена энтальпия сублимации микрочастиц пентаэритрита тетранитрата (ТЭН), нанесенного на различные подложки. Установлены параметры эксперимента, необходимые для получения корректных значений энтальпии сублимации: материал подложки, минимальная высота микрочастиц, режим исследования. Показано, что выбранный метод позволяет использовать образцы ТЭН малой массы (менее 20 мкг) при пониженной температуре нагревания, что обеспечивает безопасные условия проведения эксперимента.

2. Обнаружено новое явление — механически-иницированная перекристаллизация отдельных граней кристаллов энергетических материалов (ЭМ) при локальном микромасштабном воздействии. На примере 2,4,6-тринитрофенола и 3,4-динитро-1H-пиразола установлено, что способность отдельных граней монокристаллов к перекристаллизации приводит к снижению чувствительности ЭМ к макромасштабному инициированию ударом и трением.

3. На примере композитного материала октоген/полимер установлено, что полимерное покрытие эффективно препятствует накоплению электрического заряда на поверхности кристаллов ЭМ. Методом атомно-силовой микроскопии показано, что данные о распределении электрического потенциала на поверхности микрочастиц ЭМ позволяют прогнозировать сыпучесть и чувствительность порошка ЭМ к удару и трению, то есть определять уровень безопасности его производства и обращения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Klapötke T.M. Chemistry of high-energy materials. — Berlin: De Gruyter, 2012. — 257 p.
2. Field J.E., Bourne N.K., Palmer S.J.P., Walley S.M., Sharma J., Beard B.C. Hot-spot ignition mechanisms for explosives and propellants // *Philosophical Transactions: Physical Sciences and Engineering*. — 1992. — V. 339, № 1654. — P. 269–283.
3. Yan Z., Liu W., Zhang C., Wang X., Li J., Yang Z., Xiang X., Huang M., Tan B., Zhou G., Liao W., Li Z., Li L., Yan H., Yuan X., Zu X. Quantitative correlation between facets defects of RDX crystals and their laser sensitivity // *Journal of Hazardous Materials*. — 2016. — V. 313. — P. 103–111.
4. Hua C., Zhang P.J., Lu X.J., Huang M., Dai B., Fu H. Research on the size of defects inside RDX/HMX crystal and shock sensitivity // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. — 2013. — V. 38, № 6. — P. 775–780.
5. Hang G.Y., Yu W.L., Wang T., Wang J.T., Miao S. Investigating the effect of adulteration defect on the properties of HMX/NQ cocrystal explosive by molecular dynamics method // *Chinese Journal of Explosives and Propellants*. — V. 42, № 2. — P. 145–151.
6. Hang G., Yu W., Wang T., Wang J. Theoretical investigations into effects of adulteration crystal defect on properties of CL-20/TNT cocrystal explosive // *Computational Materials Science*. — 2019. — V. 156. — P. 77–83.
7. Yang J., Wang Y., Wang C. Molecular dynamics study on the effect of doping defects on the properties of CL-20/HMX co-crystal explosive // *MATEC Web of Conferences*. — 2022. — V. 358. — 01066: 1–5.
8. Hu J., Gan Q., Feng C., Li C., Zhu S., Cheng N. Molecular dynamic simulation of initial chemical reaction of CL-20 with defects at high temperature // *Chinese Journal of Energetic Materials*. — 2021. — V. 29, № 6. — P. 482–491.
9. Hudson R.J., Moniruzzaman M., Gill P.P. Investigation of crystal morphology and shock sensitivity of cyclotrimethylenetrinitramine suspension by rheology // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. — 2015. — V. 40, № 2. — P. 233–237.

10. Czerski H., Proud W.G. Relationship between the morphology of granular cyclotrimethylene-trinitramine and its shock sensitivity // *Journal of Applied Physics*. — 2007. — V. 102, № 11. — 113515: 1–8.

11. Bellitto V.J., Melnik M.I. Surface defects and their role in the shock sensitivity of cyclotrimethylene-trinitramine // *Applied Surface Science*. — 2010. — V. 256, № 11. — P. 3478–3481.

12. Wang J., Ye B., An C., Wu B., Li H., Wei Y. Preparation and properties of surface-coated HMX with Viton and graphene oxide // *Journal of Energetic Materials*. — 2016. — V. 34, № 3. — P. 235–245.

13. Lin C., Zeng C., Wen Y., Gong F., He G., Li Y., Yang Z., Ding L., Li J., Guo S. Litchi-like core-shell HMX@HPW@PDA microparticles for polymer-bonded energetic composites with low sensitivity and high mechanical properties // *ACS Applied Materials and Interfaces*. — 2020. — V. 12, № 3. — P. 4002–4013.

14. Yang Z., Li J., Huang B., Liu S., Huang Z., Nie F. Preparation and properties study of core-shell CL-20/TATB composites // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. — 2014. — V. 39, № 1. — P. 51–58.

15. An C.W., Li F.S., Song X.L., Wang Y., Guo X.D. Surface coating of RDX with a composite of TNT and an energetic-polymer and its safety investigation // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. — 2009. — V. 34, № 5. — P. 400–405.

16. Gong F., Yang Z., Qian W., Liu Y., Zhang J., Ding L., Lin C., Zeng C., Yan Q. Kinetics for inhibited polymorphic transition of HMX crystal after strong surface confinement // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2019. — V. 123, № 17. — P. 11011–11019.

17. Jallo L.J., Schoenitz M., Dreizin E.L., Dave R.N., Johnson C.E. The effect of surface modification of aluminum powder on its flowability, combustion and reactivity // *Powder Technology*. — 2010. — V. 204, № 1. — P. 63–70.

18. Pivkina A., Ulyanova P., Frolov Y., Zavyalov S., Schoonman J. Nanomaterials for heterogeneous combustion // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. — 2004. — V. 29, № 1. — P. 39–48.

19. Бернер М.К., Зарко Е.В., Талавар М.Б. Наночастицы энергетических

материалов: способы получения и свойства // Физика горения и взрыва. — 2013. — Т. 49, № 6. — С. 3–30.

20. Granier J.J., Pantoya M.L. The effect of size distribution on burn rate in nanocomposite thermites: a probability density function study // Combustion Theory and Modelling. — 2004. — V. 8, № 3. — P. 555–565.

21. Komarov V., Sakovich G., Popok N., Kazutin M., Kozyrev N. Detonation propagation along percolating cluster in composite explosives // MATEC Web of Conferences. — 2018. — V. 243. — 00027: 1–5.

22. Li H., Xu R., Kang B., Li J., Zhou X., Zhang C., Nie F. Influence of crystal characteristics on the shock sensitivities of cyclotrimethylene trinitramine, cyclotetramethylene tetranitramine, and 2,4,6,8,10,12-hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaazatetra-cyclo[5,5,0,0_{3,11} 0_{5,9}]dodecane immersed in liquid // Journal of Applied Physics. — 2013. — V. 113, № 20. — 203519: 1–6.

23. Wang Y., Song X., Song D., An C., Wang J., Li F. Mechanism investigation for remarkable decreases in sensitivities from micron to nano nitroamine // Nanomaterials and Nanotechnology. — 2016. — V. 6. — 184798041666367: 1–10.

24. Song X. Dependence of particle size and size distribution on mechanical sensitivity and thermal stability of hexahydro-1, 3, 5-trinitro-1, 3, 5-triazine // Defense Science Journal. — 2009. — V. 59, № 1. — P. 37–42.

25. Edmonds E., Hazelwood A., Lilly T., Mansell J. Development of in-situ surface area analysis for detonators // Powder Technology. — 2007. — V. 174, № 1–2. — P. 42–45.

26. Wright S.F., Zadrazil I., Markides C.N. A review of solid–fluid selection options for optical-based measurements in single-phase liquid, two-phase liquid–liquid and multiphase solid–liquid flows // Experiments in Fluids. — 2017. — V. 58, № 9. — 108: 1–39.

27. Von Ardenne M. Das Elektronen-Rastermikroskop: Theoretische Grundlagen // Zeitschrift für Physik. — 1938. — V. 109, № 9–10. — P. 553–572.

28. Li H., An C., Guo W., Geng X., Wang J., Xu W. Preparation and performance of nano HMX/TNT cocrystals // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. — 2015. —

V. 40, № 5. — P. 652–658.

29. Li Y., Pan L., Yang Z., Gong F., Zheng X., He G. The effect of wax coating, aluminum and ammonium perchlorate on impact sensitivity of HMX // *Defence Technology*. — 2017. — V. 13, № 6. — P. 422–427.

30. Huang B., Hao X., Zhang H., Yang Z., Ma Z., Li H., Nie F., Huang H. Ultrasonic approach to the synthesis of HMX@TATB core-shell microparticles with improved mechanical sensitivity // *Ultrasonics Sonochemistry*. — 2014. — V. 21, № 4. — P. 1349–1357.

31. Cowey K., Day S., Fryer R. Examination of wax-coated RDX by scanning electron microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. — 1985. — V. 10, № 3. — P. 61–64.

32. Knoll M., Ruska E. Das Elektronenmikroskop // *Zeitschrift für Physik*. — 1932. — V. 78, № 5–6. — P. 318–339.

33. Siegbahn K., Edvarson K. β -Ray spectroscopy in the precision range of 1 : 105 // *Nuclear Physics*. — 1956. — V. 1, № 8. — P. 137–159.

34. Bragg W.L. The structure of some crystals as indicated by their diffraction of X-rays // *Proceedings of the Royal Society of London, Series A*. — 1913. — V. 89, № 610. — P. 248–277.

35. Ghosh M., Sikder A.K., Banerjee S., Talawar M.B., Sikder N. Preparation of reduced sensitivity co-crystals of cyclic nitramines using spray flash evaporation // *Defence Technology*. — 2020. — V. 16, № 1. — P. 188–200.

36. Smith A.L. *Applied infrared spectroscopy: fundamentals, techniques, and analytical problem-solving*. — New York: Wiley, 1979. — 322 p.

37. Gardiner D.J., Graves P.R., Bowley H.J. *Practical Raman spectroscopy*. — Berlin: Springer-Verlag, 1989. — 157 p.

38. Kuhn H.A., Medlin D. *ASM handbook: mechanical testing and evaluation*. — Materials Park, Ohio: ASM International, 2007. — 998 p.

39. Hudson R.J., Zioupos P., Gill P.P. Investigating the mechanical properties of RDX crystals using nano-indentation // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. — 2012. — V. 37, № 2. — P. 191–197.

40. Burch A., Yeager J., Bahr D. Nanoindentation of HMX and idoxuridine to determine mechanical similarity // *Crystals*. — 2017. — V. 7, № 11. — 335: 1–9.
41. Binnig G., Quate C.F., Gerber C. Atomic force microscope // *Physical Review Letters*. — 1986. — V. 56, № 9. — P. 930–933.
42. Magonov S.N., Whangbo M. Surface analysis with STM and AFM: experimental and theoretical aspects of image analysis. — New York: VCH Publishers, 1995. — 335 p.
43. Martin Y., Williams C.C., Wickramasinghe H.K. Atomic force microscope—force mapping and profiling on a sub 100-Å scale // *Journal of Applied Physics*. — 1987. — V. 61, № 10. — P. 4723–4729.
44. Heinz W.F., Hoh J.H. Spatially resolved force spectroscopy of biological surfaces using the atomic force microscope // *Trends in Biotechnology*. — 1999. — V. 17, № 4. — P. 143–150.
45. Cappella B., Dietler G. Force-distance curves by atomic force microscopy // *Surface Science Reports*. — 1999. — V. 34, № 1–3. — P. 1–104.
46. Garcia R., Knoll A.W., Riedo E. Advanced scanning probe lithography // *Nature Nanotechnology*. — 2014. — V. 9, № 8. — P. 577–587.
47. Zhang X., Weeks B.L. Tip induced crystallization lithography // *Journal of the American Chemical Society*. — 2014. — V. 136, № 4. — P. 1253–1255.
48. Piner R.D., Zhu J., Xu F., Hong S., Mirkin C.A. «Dip-pen» nanolithography // *Science*. — 1999. — V. 283, № 5402. — P. 661–663.
49. Gmelin E., Fischer R., Stitzinger R. Sub-micrometer thermal physics – an overview on SThM techniques // *Thermochimica Acta*. — 1998. — V. 310, № 1–2. — P. 1–17.
50. Eyben P., Xu M., Duhayon N., Clarysse T., Callewaert S., Vandervorst W. Scanning spreading resistance microscopy and spectroscopy for routine and quantitative two-dimensional carrier profiling // *Journal of Vacuum Science and Technology B*. — 2002. — V. 20, № 1. — P. 471–478.
51. Nonnenmacher M., O’Boyle M.P., Wickramasinghe H.K. Kelvin probe force microscopy // *Applied Physics Letters*. — 1991. — V. 58, № 25. — P. 2921–2923.

52. Hong J.W., Park S., Khim Z.G. Measurement of hardness, surface potential, and charge distribution with dynamic contact mode electrostatic force microscope // *Review of Scientific Instruments*. — 1999. — V. 70, № 3. — P. 1735–1739.

53. Girard P. Electrostatic force microscopy: principles and some applications to semiconductors // *Nanotechnology*. — 2001. — V. 12, № 4. — P. 485–490.

54. Sharma J. Nanostructure of porosity (and entrapped solvent effects) in laboratory-grown crystals of RDX as revealed by an AFM // *AIP Conference Proceedings / Snowbird, Utah: AIP, 2000*. — V. 505, № 1 — P. 719–722. — 2220 p.

55. Mou Y., Lakadwar J., Rabalais J.W. Evaluation of shooting distance by AFM and FTIR/ATR analysis of GSR // *Journal of Forensic Sciences*. — 2008. — V. 53, № 6. — P. 1381–1386.

56. D'Uffizi M., Falso G., Ingo G.M., Padeletti G. Microchemical and micromorphological features of gunshot residue observed by combined use of AFM, SA-XPS and SEM + EDS // *Surface and Interface Analysis*. — 2002. — V. 34, № 1. — P. 502–506.

57. Bhattacharia S.K., Maiti A., Gee R.H., Nunley J., Weeks B.L. Effect of homolog doping on surface morphology and mass-loss rates from PETN crystals: studies using atomic force microscope and thermogravimetric analysis // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. — 2014. — V. 39, № 1. — P. 24–29.

58. Fondren N.S., Fondren Z.T., Unruh D.K., Maiti A., Cozzolino A., Lee Y.J., Hope-Weeks L., Weeks B.L. Study of physicochemical and explosive properties of a 2,4,6-trinitrotoluene/aniline cocrystal solvate // *Crystal Growth and Design*. — 2020. — V. 20, № 1. — P. 116–129.

59. Tian Q., Yan G., Sun G., Huang C., Xie L., Chen B., Huang M., Li H., Liu Y., Wang J. Thermally induced damage in hexanitrohexaazaisowurtzitane // *Central European Journal of Energetic Materials*. — 2013. — V. 10, № 3. — P. 359–369.

60. Lee Y.J., Fondren N.S., Weeks B.L. Determining the kinetics of desolvation of a TNT/aniline solvate // *CrystEngComm*. — 2019. — V. 21, № 27. — P. 4104–4112.

61. Lee Y.J., Pahom O., Weeks B.L. Kinetic study for comprehensive understanding of solid-state polymorphic transitions of nicotinamide/pimelic acid

cocrystals // *Crystal Growth and Design*. — 2019. — V. 19, № 2. — P. 932–941.

62. Weeks B.L., Ruddle C.M., Zaug J.M., Cook D.J. Monitoring high-temperature solid–solid phase transitions of HMX with atomic force microscopy // *Ultramicroscopy*. — 2002. — V. 93, № 1. — P. 19–23.

63. Burnham A.K., Qiu S.R., Pitchimani R., Weeks B.L. Comparison of kinetic and thermodynamic parameters of single crystal pentaerythritol tetranitrate using atomic force microscopy and thermogravimetric analysis: implications on coarsening mechanisms // *Journal of Applied Physics*. — 2009. — V. 105, № 10. — 104312: 1–6.

64. Lanzerotti Y.D., Sharma J., Armstrong R.W. Atomic force microscopy studies of fracture surfaces of composition B energetic materials // *Metallurgical and Materials Transactions A*. — 2004. — V. 35, № 9. — P. 2675–2679.

65. Lucca D.A., Klopstein M.J., Mejia O.R., Rossetini L., DeLuca L.T. Investigation of ammonium perchlorate by nanoindentation // *Materials Science and Technology*. — 2006. — V. 22, № 4. — P. 396–401.

66. Sharma J., Armstrong R.W., Elban W.L., Coffey C.S., Sandusky H.W. Nanofractography of shocked RDX explosive crystals with atomic force microscopy // *Applied Physics Letters*. — 2001. — V. 78, № 4. — P. 457–459.

67. Sharma J. Sub-molecular fracture steps in shock-shattered RDX crystals and follow-on nano-indentation evaluation of early stage plasticity // *AIP Conference Proceedings / Atlanta, Georgia: AIP, 2002*. — V. 620, № 1. — P. 837–840. — 1418 p.

68. Kovalev A., Sturm H. Observation of nanoscale hot-spot generation on a 2, 4, 6-trinitrophenol (TNP) single crystal // *Surface Science*. — 2011. — V. 605, № 17–18. — P. 1747–1753.

69. Kovalev A., Sturm H. In situ direct observation of adsorption and desorption on a single crystal of 2,4,6-trinitrophenol (TNP) // *Crystal Growth and Design*. — 2012. — V. 12, № 7. — P. 3557–3564.

70. Yoo M. Atomic force microscopy of ammonium perchlorate // *Journal of Vacuum Science and Technology B*. — 1994. — V. 12, № 3. — P. 1638–1641.

71. Knepper R., Tappan A.S., Wixom R.R., Rodriguez M.A. Controlling the microstructure of vapor-deposited pentaerythritol tetranitrate films // *Journal of Materials*

Research. — 2011. — V. 26, № 13. — P. 1605–1613.

72. Fondren Z.T., Fondren N.S., McKenna G.B., Weeks B.L. Crystallization kinetics of pentaerythritol tetranitrate (PETN) thin films on various materials // *Applied Surface Science*. — 2020. — V. 522. — 146350: 1–10.

73. Tung Y.S., Mu R., Ueda A., Henderson D.O., Curby W.A., Mercado A. The study of sublimation rates and nucleation and growth of TNT and PETN on silica and graphite surfaces by optical and atomic force microscopy and ellipsometry // *Atomic Force Microscopy/Scanning Tunneling Microscopy. Volume 3* / Ed. by S.H. Cohen, M.L. Lightbody. — Boston: Kluwer Academic Publishers, 2002. — P. 135–152. — 218 p.

74. Pitchimani R., Burnham A.K., Weeks B.L. Quantitative thermodynamic analysis of sublimation rates using an atomic force microscope // *The Journal of Physical Chemistry B*. — 2007. — V. 111, № 31. — P. 9182–9185.

75. Lee Y.J., Weeks B.L. Investigation of size-dependent sublimation kinetics of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) micro-islands using in situ atomic force microscopy // *Molecules*. — 2019. — V. 24, № 10. — 1895: 1–9.

76. Nafday O.A., Pitchimani R., Weeks B.L., Haaheim J. Patterning high explosives at the nanoscale // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. — 2006. — V. 31, № 5. — P. 376–381.

77. Zhang G., Sun H., Abbott J.M., Weeks B.L. Engineering the microstructure of organic energetic materials // *ACS Applied Materials and Interfaces*. — 2009. — V. 1, № 5. — P. 1086–1089.

78. King W.P., Saxena S., Nelson B.A., Weeks B.L., Pitchimani R. Nanoscale thermal analysis of an energetic material // *Nano Letters*. — 2006. — V. 6, № 9. — P. 2145–2149.

79. Hikal W.M., Paden J.T., Weeks B.L. Thermo-optical determination of vapor pressures of TNT and RDX nanofilms // *Talanta*. — 2011. — V. 87. — P. 290–294.

80. Williamson D.M., Gymer S., O'Connor C., Hazelwood A., Jardine A.P. Thin films of energetic materials by physical vapor deposition: TATB and LLM-105 // *AIP Conference Proceedings* / Tampa Bay, Florida: AIP, 2017. — V. 1793. — 040002: 1–4.

81. Zhang G., Weeks B.L. Inducing dendrite formation using an atomic force

microscope tip: inducing dendrite formation using an atomic force microscope tip // Scanning. — 2008. — V. 30, № 3. — P. 228–231.

82. Zhang G., Weeks B.L. Surface morphology of organic thin films at various vapor flux // Applied Surface Science. — 2010. — V. 256, № 8. — P. 2363–2366.

83. Zhang G., Weeks B.L., Holtz M. Application of dynamic scaling to the surface properties of organic thin films: energetic materials // Surface Science. — 2011. — V. 605, № 3–4. — P. 463–467.

84. Yeager J.D., Ramos K.J., Singh S., Rutherford M.E., Majewski J., Hooks D.E. Nanoindentation of explosive polymer composites to simulate deformation and failure // Materials Science and Technology. — 2012. — V. 28, № 9–10. — P. 1147–1155.

85. Collins E., Pantoya M., Vijayasai A., Dallas T. Comparison of engineered nanocoatings on the combustion of aluminum and copper oxide nanothermites // Surface and Coatings Technology. — 2013. — V. 215. — P. 476–484.

86. Proud W.G., Palmer S.J.P., Field J.E., Kennedy G., Lewis A. AFM studies of PBX systems // Thermochemica Acta. — 2002. — V. 384, № 1–2. — P. 245–251.

87. Xu X., Mares J., Groven L.J., Son S.F., Reifenberger R.G., Raman A. Nanoscale characterization of mock explosive materials using advanced atomic force microscopy methods // Journal of Energetic Materials. — 2015. — V. 33, № 1. — P. 51–65.

88. Cheng K.M., Liu X.Y., Guan D.B., Xu T., Wei Z. Fractal analysis of TATB-based explosive AFM morphology at different conditions // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. — 2007. — V. 32, № 4. — P. 301–306.

89. Deckert-Gaudig T., Pichot V., Spitzer D., Deckert V. High-resolution Raman spectroscopy for the nanostructural characterization of explosive nanodiamond precursors // ChemPhysChem. — 2017. — V. 18, № 2. — P. 175–178.

90. Yang G., Nie F., Huang H., Zhao L., Pang W. Preparation and characterization of nano-TATB explosive // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. — 2006. — V. 31, № 5. — P. 390–394.

91. Mercado L., Torres P.M., Gomez L.M., Mina N., Hernández S.P., Lareau R., Chamberlain R.T., Castro-Rosario M.E. Synthesis and characterization of high-energy

nanoparticles // *The Journal of Physical Chemistry B*. — 2004. — V. 108, № 33. — P. 12314–12317.

92. Zhang X., Weeks B.L. Preparation of sub-micron nitrocellulose particles for improved combustion behavior // *Journal of Hazardous Materials*. — 2014. — V. 268. — P. 224–228.

93. Yan Z., Liu W., Jiang Y., Xie Y., Zhang C., Wang J., Zhou G., Yang L., Xiang X., Li X., Liao W., Wang H., Li J., Tan B., Huang M., Yang Z., Li Z., Li L., Li M., Yuan X., Zu X. Laser initiation of RDX crystal slice under ultraviolet and near-infrared irradiations // *Combustion and Flame*. — 2018. — V. 190. — P. 112–118.

94. Yang G., Hu H., Zhou Y., Hu Y., Huang H., Nie F., Shi W. Synthesis of one-molecule-thick single-crystalline nanosheets of energetic material for high-sensitive force sensor // *Scientific Reports*. — 2012. — V. 2, № 1. — 698: 1–7.

95. Hoss D.J., Mukherjee S., Boudouris B.W., Beaudoin S.P. Energetic microparticle adhesion to functionalized surfaces // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. — 2018. — V. 43, № 9. — P. 862–868.

96. Zakon Y., Lemcoff N.G., Marmur A., Zeiri Y. Adhesion of standard explosive particles to model surfaces // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2012. — V. 116, № 43. — P. 22815–22822.

97. Oxley J.C., Smith J.L., Kagan G.L., Zhang G., Swanson D.S. Energetic material/polymer interaction studied by atomic force microscopy // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. — 2016. — V. 41, № 4. — P. 623–628.

98. Taylor D.E., Strawhecker K.E., Shanholtz E.R., Sorescu D.C., Sausa R.C. Investigations of the intermolecular forces between RDX and polyethylene by force–distance spectroscopy and molecular dynamics simulations // *The Journal of Physical Chemistry A*. — 2014. — V. 118, № 27. — P. 5083–5097.

99. DelRio F.W., Cook R.F. Quantitative scanning probe microscopy for nanomechanical forensics // *Experimental Mechanics*. — 2017. — V. 57, № 7. — P. 1045–1055.

100. Chaffee-Cipich M.N., Sturtevant B.D., Beaudoin S.P. Adhesion of Explosives // *Analytical Chemistry*. — 2013. — V. 85, № 11. — P. 5358–5366.

101. Yu H.A., Becker T., Nic Daeid N., Lewis S.W. Fundamental studies of the adhesion of explosives to textile and non-textile surfaces // *Forensic Science International*. — 2017. — V. 273. — P. 88–95.

102. Sharma J., Coffey C.S. Nature of ignition sites and hot spots, studied by using an atomic force microscope // *AIP Conference Proceedings / Minneapolis, Minnesota: AIP, 1996*. — V. 370, №1. — P. 811–814. — 1285 p.

103. Sharma J., Coffey C.S., Ramaswamy A.L., Armstrong R.W. Atomic force microscopy of hot spot reaction sites in impacted RDX and laser heated AP // *MRS Online Proceedings Library*. — 1995. — V. 418. — P. 257–264.

104. Sharma J., Hoover S.M., Coffey C.S., Tompa A.S., Sandusky H.W., Armstrong R.W., Elban W.L. Structure of crystal defects in damaged RDX as revealed by an AFM // *AIP Conference Proceedings / Amherst, Massachusetts: AIP, 1998*. — V. 429, № 1. — P. 563–566. — 1000 p.

105. Zhang G., Weeks B., Gee R., Maiti A. Fractal growth in organic thin films: experiments and modeling // *Applied Physics Letters*. — 2009. — V. 95, № 20. — 204101: 1–3.

106. Zhang G., Weeks B., Zhang X. Crystal growth of organic energetic materials: pentaerythritol tetranitrate // *Open Engineering*. — 2012. — V. 2, № 3. — P. 336–346.

107. Mridha S., Weeks B.L. Effect of Zn doping on the sublimation rate of pentaerythritol tetranitrate using atomic force microscopy // *Scanning*. — 2009. — V. 31, № 5. — P. 181–187.

108. Pitchimani R., Hope-Weeks L.J., Zhang G., Weeks B.L. Effect of impurity doping on the morphology of pentaerythritol tetranitrate crystals // *Journal of Energetic Materials*. — 2007. — V. 25, № 4. — P. 203–212.

109. Zhang G., Bhattacharia S.K., Weeks B.L. Effect of zinc doping on pentaerythritol tetranitrate single crystals // *Crystal Research and Technology*. — 2010. — V. 45, № 7. — P. 732–736.

110. Mu R., Ueda A., Liu Y.C., Wu M., Henderson D.O., Lareau R.T., Chamberlain R.T. Effects of interfacial interaction potential on the sublimation rates of TNT films on a silica surface examined by QCM and AFM techniques // *Surface Science*.

— 2003. — V. 530, № 1–2. — P. L293–L296.

111. Nafday O.A., Weeks B.L., King W.P., Lee J. Inducing nanoscale morphology changes of pentaerythritol tetranitrate using a heated atomic force microscope cantilever // *Journal of Energetic Materials*. — 2008. — V. 27, № 1. — P. 1–16.

112. Kosareva E.K., Pivkina A.N., Muravyev N.V. Atomic force microscopy in energetic materials research: a review // *Energetic Materials Frontiers*. — 2022. — V. 3, № 4. — P. 290–302.

113. Khabarov Y.G., Patrakeev A.A., Veshnyakov V.A., Kosyakov D.S., Ul'yanovskii N.V., Garkotin A.Yu. One-step synthesis of picric acid from phenol // *Organic Preparations and Procedures International*. — 2017. — V. 49, № 2. — P. 178–181.

114. Janssen J.W.A.M., Koeners H.J., Kruse C.G., Habrakern C.L. Pyrazoles. XII. Preparation of 3(5)-nitropyrazoles by thermal rearrangement of N-nitropyrazoles // *The Journal of Organic Chemistry*. — 1973. — V. 38, № 10. — P. 1777–1782.

115. Kuchurov I.V., Fomenkov I.V., Zlotin S.G., Tartakovsky V.A. Synthesis of nitric acid esters from alcohols in a dinitrogen pentoxide/carbon dioxide liquid system // *Mendeleev Communications*. — 2012. — V. 22, № 2. — P. 67–69.

116. Kosareva E.K., Gainutdinov R.V., Michalchuk A.A.L., Ananyev I.V., Muravyev N.V. Mechanical stimulation of energetic materials at the nanoscale // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — 2022. — V. 24, № 15. — P. 8890–8900.

117. Косарева Е.К., Гайнутдинов Р.В., Муравьев Н.В. Изучение реакции поверхности кристаллов пикриновой кислоты на наномасштабное механическое воздействие // *Горение и взрыв*. — 2022. — Т. 15, № 2. — С. 108–116.

118. Kosareva E.K., Zharkov M.N., Meerov D.B., Gainutdinov R.V., Fomenkov I.V., Zlotin S.G., Pivkina A.N., Kuchurov I.V., Muravyev N.V. HMX surface modification with polymers via sc-CO₂ antisolvent process: a way to safe and easy-to-handle energetic materials // *Chemical Engineering Journal*. — 2022. — V. 428. — 131363: 1–10.

119. Косарева Е.К., Моногаров К.А., Кучуров И.В., Жарков М.Н., Гайнутдинов Р.В., Злотин С.Г., Пивкина А.Н., Муравьев Н.В. Изучение

поверхности частиц октогена с полимерным покрытием методами сканирующей зондовой микроскопии // Горение и взрыв. — 2020. — Т. 13, № 1. — С. 130–138.

120. Nečas D., Klapetek P. Gwyddion: an open-source software for SPM data analysis // Open Physics. — 2012. — V. 10, № 1. — P. 181–187.

121. Sankur B. Survey over image thresholding techniques and quantitative performance evaluation // Journal of Electronic Imaging. — 2004. — V. 13, № 1. — P. 146–168.

122. Ibrahim T.H., Burk T.R., Etzler F.M., Neuman R.D. Direct adhesion measurements of pharmaceutical particles to gelatin capsule surfaces // Journal of Adhesion Science and Technology. — 2000. — V. 14, № 10. — P. 1225–1242.

123. Putman C.A.J., Van Der Werf K.O., De Grooth B.G., Van Hulst N.F., Greve J. Tapping mode atomic force microscopy in liquid // Applied Physics Letters. — 1994. — V. 64, № 18. — P. 2454–2456.

124. Kosareva E., Gainutdinov R., Nikolskaia A., Pivkina A.N., Muravyev N.V. Can the sublimation enthalpy be obtained using atomic force microscopy with heating? A PETN nanofilm case // Langmuir. — 2023. — V. 39, № 26. — P. 9035–9043.

125. Лебедев Д.В., Чукланов А.П., Бухараев А.А., Дружинина О.С. Измерение модуля Юнга биологических объектов в жидкой среде с помощью специального зонда атомно-силового микроскопа // Письма в Журнал технической физики. — 2009. — Т. 35, № 8. — С. 54–61.

126. Щербин Б.О., Анкудинов А.В., Киюц А.В., Лобода О.С. Измерение силы удара зонда атомно-силового микроскопа, работающего в режиме амплитудной модуляции // Физика твердого тела. — 2014. — Т. 59, № 3. — С. 516–521.

127. Mohai M., Bertóti I. Calculation of overlayer thickness on curved surfaces based on XPS intensities // Surface and Interface Analysis. — 2004. — V. 36, № 8. — P. 805–808.

128. URL: <http://www.quases.com/products/quases-imfp-tp2m/> (дата обращения 24.05.2024)

129. Tanuma S., Powell C.J., Penn D.R. Calculation of electron inelastic mean free paths (IMFPs) VII. Reliability of the TPP-2M IMFP predictive equation // Surface and

Interface Analysis. — 2003. — V. 35, № 3. — P. 268–275.

130. ГОСТ 25139-93. Пластмассы. Метод определения сыпучести. — Минск, 1994. — С. 1–8.

131. ГОСТ 20899-98 (ИСО 4490-78) Порошки металлические. Определение текучести с помощью калиброванной воронки (прибора Холла). — Минск, 2001. — С. 1–9.

132. STANAG 4489. Explosives, Impact Sensitivity Tests: NATO standardization agreement. — Brussels: NATO, 1999. — P. 1–26.

133. STANAG 4487. Explosives, Friction Sensitivity Tests: NATO standardization agreement. — Brussels: NATO, 2002. — P. 1–18.

134. Косарева Е.К., Гайнутдинов Р.В., Никольская А.Б., Пивкина А.Н., Муравьев Н.В. Исследование сублимации пентаэритрита тетранитрата с помощью атомно-силовой микроскопии // Горение и взрыв. — 2023. — Т. 16, № 4. — С. 119–128.

135. Lide D.R., Baysinger G., Chemistry S., Berger L.I., Goldberg R.N., Kehiaian H.V. CRC handbook of chemistry and physics. 87th edition. — Ed. by D.R. Lide // Boca Raton, Florida: CRC Press, 2006. — 2608 p.

136. Cady H.H., Larson A.C. Pentaerythritol tetranitrate II: its crystal structure and transformation to PETN I; an algorithm for refinement of crystal structures with poor data // Acta Crystallographica Section B: Structural Science. — 1975. — V. 31, № 7. — P. 1864–1869.

137. Muravyev N.V., Monogarov K.A., Melnikov I.N., Pivkina A.N., Kiselev V.G. Learning to fly: thermochemistry of energetic materials by modified thermogravimetric analysis and highly accurate quantum chemical calculations // Physical Chemistry Chemical Physics. — 2021. — V. 23, № 29. — P. 15522–15542.

138. Östmark H., Wallin S., Ang H.G. Vapor pressure of explosives: a critical review // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. — 2012. — V. 37, № 1. — P. 12–23.

139. Hikal W.M., Paden J.T., Weeks B.L. Simple method for determining the vapor pressure of materials using UV-absorbance spectroscopy // The Journal of Physical Chemistry B. — 2011. — V. 115, № 45. — P. 13287–13291.

140. Fried L.E., Manaa M.R., Pagoria P.F., Simpson R.L. Design and synthesis of energetic materials // *Annual Review of Materials Research*. — 2001. — V. 31, № 1. — P. 291–321.

141. Дубовик А.В. Чувствительность твердых взрывчатых систем к удару. — Москва: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2011. — 276 с.

142. Афанасьев Г.Т., Боболев В.К. Иницирование твердых взрывчатых веществ ударом. — Москва: Наука, 1968. — 172 с.

143. Yin Y., Li H., Cao Z., Li B., Li Q., He H., Yu J. Crystallographic orientation dependence on nanoscale friction behavior of energetic β -HMX crystal // *Friction*. — 2023. — V. 11, № 12. — P. 2264–2277.

144. Kaupp G., Naimi-Jamal M.R. Mechanically induced molecular migrations in molecular crystals // *CrystEngComm*. — 2005. — V. 7, № 66. — P. 402–410.

145. Muravyev N.V., Meerov D.B., Monogarov K.A., Melnikov I.N., Kosareva E.K., Fershtat L.L., Sheremetev A.B., Dalinger I.L., Fomenkov I.V., Pivkina A.N. Sensitivity of energetic materials: evidence of thermodynamic factor on a large array of CHNOFCl compounds // *Chemical Engineering Journal*. — 2021. — V. 421, № 1. — 129804: 1–18.

146. United Nations Committee of Experts on the Transport of Dangerous Goods. Recommendations on the transport of dangerous goods: model regulations. — New York: United Nations, 2019. — 470 p.

147. An Q., Cheng T., Goddard W.A., Zybin S.V. Anisotropic impact sensitivity and shock induced plasticity of TKX-50 (dihydroxylammonium 5,5'-bis(tetrazole)-1,1'-diolate) single crystals: from large-scale molecular dynamics simulations // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2015. — V. 119, № 4. — P. 2196–2207.

148. Grilli N., Koslowski M. The effect of crystal orientation on shock loading of single crystal energetic materials // *Computational Materials Science*. — 2018. — V. 155. — P. 235–245.

149. Hardin D.B., Rimoli J.J., Zhou M. Analysis of thermomechanical response of polycrystalline HMX under impact loading through mesoscale simulations // *AIP Advances*. — 2014. — V. 4, № 9. — 097136: 1–17.

150. Peng Q., Cao W., Zhou W., He Z., Jiang W., Chen W. Electrostatic hazards assessment of nitramine explosives: resistivity, charge accumulation and discharge sensitivity // *Central European Journal of Energetic Materials*. — 2016. — V. 13, № 3. — P. 755–769.

151. Wang Z., Guo X., Wu F., Yan T. Preparation of HMX/TATB composite particles using a mechanochemical approach // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. — 2016. — V. 41, № 2. — P. 327–333.

152. Huang B., Hao X., Zhang H., Yang Z., Ma Z., Li H., Nie F., Huang H. Ultrasonic approach to the synthesis of HMX@TATB core-shell microparticles with improved mechanical sensitivity // *Ultrasonics Sonochemistry*. — 2014. — V. 21, № 4. — P. 1349–1357.

153. Ma Z., Gao B., Wu P., Shi J., Qiao Z., Yang Z., Yang G., Huang B., Nie F. Facile, continuous and large-scale production of core-shell HMX@TATB composites with superior mechanical properties by a spray-drying process // *RSC Advances*. — 2015. — V. 5, № 27. — P. 21042–21049.

154. Nandi A.K., Ghosh M., Sutar V.B., Pandey R.K. Surface coating of cyclotetramethylenetetranitramine (HMX) crystals with the insensitive high explosive 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene (TATB) // *Central European Journal of Energetic Materials*. — 2012. — V. 9, № 2. — P. 119–130.

155. Li R., Wang J., Shen J.P., Hua C., Yang G.C. Preparation and characterization of insensitive HMX/graphene oxide composites // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. — 2013. — V. 38, № 6. — P. 798–804.

156. Ji W., Li X., Wang J., Ye B., Wang C. Preparation and characterization of the solid spherical HMX/F₂₆₀₂ by the suspension spray-drying method // *Journal of Energetic Materials*. — 2016. — V. 34, № 4. — P. 357–367.

157. Yang Z., Ding L., Wu P., Liu Y., Nie F., Huang F. Fabrication of RDX, HMX and CL-20 based microcapsules via in situ polymerization of melamine-formaldehyde resins with reduced sensitivity // *Chemical Engineering Journal*. — 2015. — V. 268. — P. 60–66.

158. Zhang S., Kou K., Zhang J., Jia Q., Xu Y. Compact energetic crystals@ urea-

formaldehyde resin micro-composites with evident insensitivity // *Composites Communications*. — 2019. — V. 15. — P. 103–107.

159. Jia X., Wang J., Hou C., Tan Y., Zhang Y. Effective insensitiveness of melamine urea-formaldehyde resin via interfacial polymerization on nitramine explosives // *Nanoscale Research Letters*. — 2018. — V. 13, № 1. — 402: 1–12.

160. Zhu Q., Xiao C., Li S., Luo G. Bioinspired fabrication of insensitive HMX particles with polydopamine coating // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. — 2016. — V. 41, № 6. — P. 1092–1097.

161. Zhang S., Gao Z., Jia Q., Liu N., Yao J., Zhang J., Kou K. Bioinspired strategy for HMX@hBNNS dual shell energetic composites with enhanced desensitization and improved thermal property // *Advanced Materials Interfaces*. — 2020. — V. 7, № 22. — 2001054: 1–11.

162. Zhang S., Gao Z., Jia Q., Liu N., Zhang J., Kou K. Fabrication and characterization of surface modified HMX@PANI core-shell composites with enhanced thermal properties and desensitization via in situ polymerization // *Applied Surface Science*. — 2020. — V. 515. — 146042: 1–11.

163. Jia X., Hou C., Tan Y., Wang J., Ye B. Fabrication and characterization of PMMA/HMX-based microcapsules via in situ polymerization // *Central European Journal of Energetic Materials*. — 2017. — V. 14, № 3. — P. 559–572.

164. Chen T., Jiang W., Du P., Liu J., Hao G., Gao H., Xiao L., Ke X. Facile preparation of 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocane/glycidylazide polymer energetic nanocomposites with enhanced thermolysis activity and low impact sensitivity // *RSC Advances*. — 2017. — V. 7, № 10. — P. 5957–5965.

165. Shi X., Wang J., Li X., An C. Preparation and properties of HMX/nitrocellulose nanocomposites // *Journal of Propulsion and Power*. — 2015. — V. 31, № 2. — P. 757–761.

166. Zhang Y.J., Bai Y., Li J.Z., Fu X.L., Yang Y.J., Tang Q.F. Energetic nitrocellulose coating: effective way to decrease sensitivity and modify surface property of HMX particles // *Journal of Energetic Materials*. — 2019. — V. 37, № 2. — P. 212–221.

167. An C., Wang J., Xu W., Li F. Preparation and properties of HMX coated with a composite of TNT/energetic material // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. — 2010. — V. 35, № 4. — P. 365–372.

168. Ye B.Y., An C.W., Wang J.Y., Geng X.H. Formation and properties of HMX-based microspheres via spray drying // *RSC Advances*. — 2017. — V. 7, № 56. — P. 35411–35416.

169. Lin C., Huang B., Gong F., Yang Z., Liu J., Zhang J., Zeng C., Li Y., Li J., Guo S. Core@double-shell structured energetic composites with reduced sensitivity and enhanced mechanical properties // *ACS Applied Materials and Interfaces*. — 2019. — V. 11, № 33. — P. 30341–30351.

170. Jia X., Xu L., Hu Y., Li C., Geng X., Guo H., Liu X., Tan Y., Wang J. Preparation of agglomeration-free composite energetic microspheres taking PMMA-PVA with honeycomb structure as template via the molecular collaborative self-assembly // *Journal of Energetic Materials*. — 2020. — V. 39, № 2. — P. 1–15.