

*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

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Москва 2024

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Федеральном исследовательском центре химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук

**Научный руководитель:** **Пивкина Алевтина Николаевна**  
доктор технических наук  
Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН  
главный научный сотрудник

**Официальные оппоненты:** **Зарко Владимир Егорович**  
доктор физико-математических наук, профессор  
Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения РАН  
главный научный сотрудник

**Анкудинов Александр Витальевич**  
доктор физико-математических наук  
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН  
ведущий научный сотрудник

**Ведущая организация:** Федеральний исследовательский центр  
Казанский научный центр РАН

Защита состоится 16 октября 2024 года в 11 часов 00 минут на заседании диссертационного совета 24.1.243.02 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Федеральном исследовательском центре химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук по адресу: 119991 г. Москва, ул. Косыгина, д. 4 корп. 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук.

Автореферат разослан 16 августа 2024 года.

Автореферат размещен на сайте Высшей аттестационной комиссии Министерства науки и высшего образования Российской Федерации 19 июня 2024 года.

Ученый секретарь  
диссертационного совета 24.1.243.02  
кандидат физико-математических наук

С.Ю. Сарвадий

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**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), циклотетраметилентетранитрамина (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 ее 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.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации, обозначена необходимость проведения комплексного анализа связи между свойствами поверхности отдельных частиц ЭМ и их функциональными характеристиками. Сформулированы цель работы, задачи исследования и положения, выносимые на защиту. Описаны основные результаты, их научная новизна и практическая значимость.

**Первая глава** посвящена обзору литературы. В *разделе 1.1* кратко изложена теория инициирования ЭМ, описаны их функциональные характеристики, имеющиеся сведения о связи этих характеристик со свойствами отдельных частиц, а также приведен краткий обзор современных методов исследования поверхности ЭМ. *Раздел 1.2* посвящен принципам и методикам АСМ. В *разделе 1.3* изложено современное состояние анализа ЭМ с помощью АСМ. Описаны способы подготовки образцов и результаты определения характеристик их поверхности, включая морфологию, микроструктуру, распределение сил адгезии, отклик ЭМ на механическое воздействие, а также

закономерности протекания процессов кристаллизации, испарения, сублимации и фазовых переходов. В *разделе 1.4* проанализированы литературные данные о зависимости макромасштабных функциональных свойств ЭМ от микромасштабных характеристик их частиц, сделан вывод о недостаточности и фрагментарности этих данных и обоснована необходимость проведения систематического детального исследования этой связи с применением современных методов АСМ.

**Вторая глава** посвящена способам подготовки образцов и методам исследования. В *разделе 2.1* описан процесс получения и подготовки образцов. Монокристаллы ТНФ, ТЭН, СL-20 и ДНП использовались без дополнительной подготовки. Индексы Миллера граней монокристаллов определялись с помощью рентгеновской дифрактометрии. Для получения микрочастиц ТЭН на подложках из кремния, золота, сапфира и слюды капля 0.01М раствора ТЭН в ацетоне помещалась на подложку и подвергалась центрифугированию со скоростью 2500 об мин<sup>-1</sup> в течение 40 с. Смачиваемость подложек ацетоном предварительно оценивалась по методу сидячей капли. Частицы октогена покрывались полимером путем осаждения его раствора в дихлорметане под действием сверхкритического CO<sub>2</sub>. Полученные композитные порошки компактировались холодным прессованием при давлении 250 МПа в течение трех минут в таблетки диаметром 5 мм и толщиной 0.5 мм.

В *разделе 2.2* описаны методы АСМ-исследования микромасштабных свойств поверхности образцов, указаны условия проведения экспериментов, приведены основные формулы для вычисления количественных характеристик. Эксперименты выполнялись на АСМ NTEGRA Prima (NT-MDT, Россия) при комнатной температуре, атмосферном давлении и влажности воздуха менее 85%. Структура образцов изучалась в полуконтактном режиме, морфологические характеристики (шероховатость поверхности, средний диаметр, объем и площадь поверхности микрочастиц, высота ступеней роста и др.) вычислялись посредством статистического анализа в программе Gwyddion и усреднялись по 5 АСМ-изображениям различных участков образца.

Сила адгезии  $F_a$  между образцом и зондом измерялась методом силовой спектроскопии и определялась как среднее значение из 20 силовых кривых, полученных в различных точках поверхности образца, с помощью закона Гука

$$F_a = k\Delta z, \quad (1)$$

где  $k$  – константа жесткости зонда, а  $\Delta z$  – вертикальное смещение зонда при отрыве от образца.

Распределение электрического потенциала на поверхности частиц измерялось методом кельвин-зондовой силовой микроскопии. Количественная оценка электрических свойств ЭМ проводилась по изображениям размером  $2 \times 2$  мкм<sup>2</sup>, при этом вычислялась средняя величина изменения поверхностного потенциала ( $\Delta U$ ) в пределах одной частицы. Рассчитанное значение  $\Delta U$  усреднялось по пяти изображениям, полученным на различных участках образца.

Для анализа отклика образцов на тепловое воздействие использовался нагрев образцов на резистивном нагревательном столике (NT-MDT, Россия). Для повышения точности исследования морфологических изменений ЭМ при нагревании применялись два способа анализа. По способу I после выдержки при определенной температуре в течение 10-30 минут поверхность образца сканировалась, а из полученных изображений определялись объем и площадь поверхности ансамбля частиц в исследуемой области (см. рисунок 1а). По измеренным параметрам вычислялась константа скорости изменения объема  $k$  при заданной температуре  $T$ :

$$k = -\frac{\rho (V_1 - V_0)}{S t}, \quad (2)$$

где  $\rho$  – плотность ТЭН,  $S$  – площадь поверхности микрочастиц ТЭН до нагрева,  $t$  – время выдержки, а  $V_0$  и  $V_1$  – объем микрочастиц ТЭН до и после нагрева соответственно. С учетом уравнения Аррениуса

$$k = A \exp\left(-\frac{E_{eff}}{RT}\right), \quad (3)$$

где  $A$  – предэкспоненциальный множитель,  $R = 8.31$  Дж моль<sup>-1</sup> – газовая постоянная, температурный коэффициент  $E_{eff}$  определялся по наклону зависимости  $\ln(k)$  от обратной температуры

$$\ln(k) = B - \frac{E_{eff}}{RT}, \quad (4)$$

где  $B$  – постоянная величина.

Способ II заключался в получении при заданной температуре не одного, а серии последовательных изображений, что позволило измерять объем частиц как функцию от времени при постоянной температуре (см. рисунок 1б). Константа скорости при заданной температуре вычислялась как

$$k = -\frac{\rho dV}{S dt}, \quad (5)$$

где  $dV/dt$  – наклон зависимости  $V = V(t)|_{T=const}$ . Величина  $E_{eff}$  также определялась из уравнения (4). Использование такого подхода позволяет получить более детальную информацию о поведении образца при повышенной температуре, однако требует больших временных затрат по сравнению с исследованием по

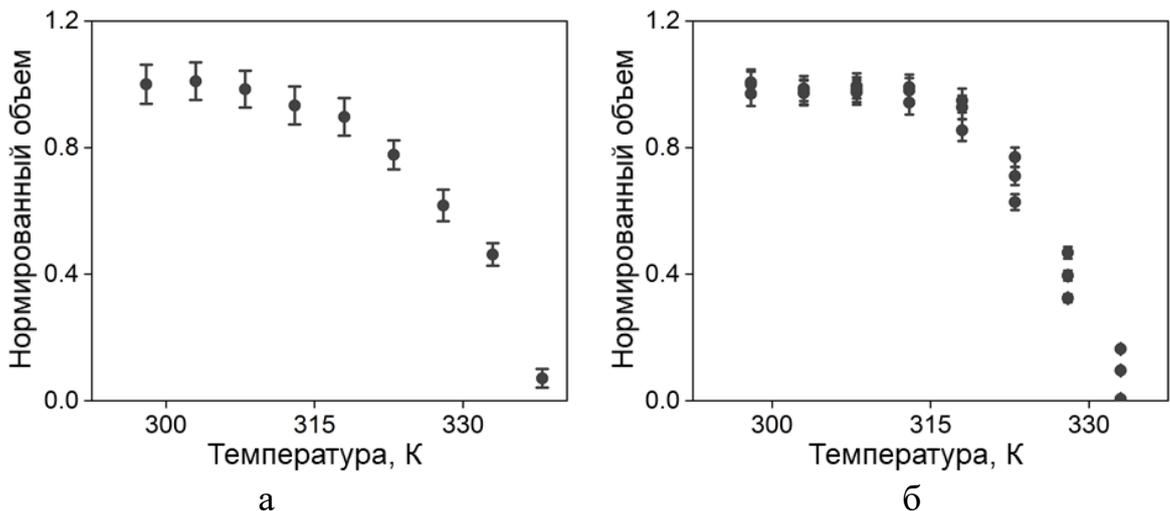


Рисунок 1 — Зависимость нормированного объема микрочастиц ТЭН от температуры при нагревании: а — способ I, при заданной температуре анализировалось одно изображение; б — способ II, при заданной температуре анализировалась серия последовательных изображений, по которым вычислялась зависимость объема микрочастиц от времени

способу I. Температурные коэффициенты, определенные с помощью обоих способов нагрева, совпадают в пределах погрешности.

Локальное механическое воздействие АСМ-зондом на поверхность ЭМ проводилось различным образом: сканированием, индентированием и литографией (см. таблицу 1, рисунок 2), а отклик на воздействие оценивался по анализу ряда последовательных изображений исследуемой области.

*Раздел 2.3* посвящен описанию методов исследования макромасштабных свойств образца, а именно РФЭС, методов определения чувствительности к удару и трению и лабораторного метода измерения сыпучести. Последний разработан на основе масштабирования соответствующих стандартов, рассчитанных на навески более 100 г, и позволяет использовать образцы массой около 1 г (см. рисунок 3). В *разделе 2.4* обобщена информация об использованных в работе образцах и методах определения их микро- и макромасштабных свойств.

Таблица 1 — Микромасштабное механическое воздействие АСМ-зондом на поверхность образца: способы воздействия, используемые зонды и сила воздействия  $F$  на поверхность образца

Способ воздействия		АСМ-зонды	$F$ , мкН
Сканирование	Полуконтактный режим	C21, HA_NC A, NSG15	<0.1
	Контактный режим	HA_NC A	0.1-1.0
Индентирование		C21, HA_NC B, NSC15	0.1-10.0
Литография		HA_NC A, NSC15	1-10

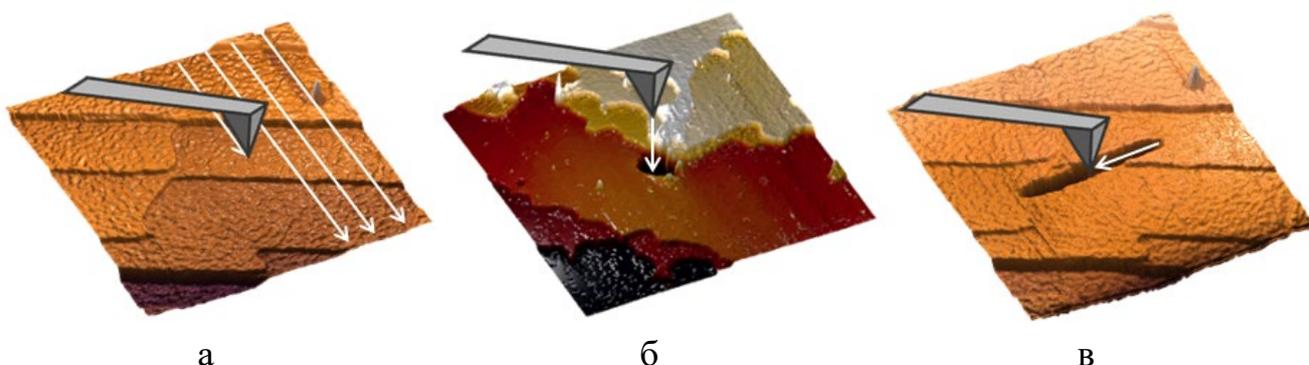


Рисунок 2 — Микромасштабное механическое воздействие АСМ-зондом на поверхность образца: а — сканирование; б — индентирование; в — литография

**Третья глава** посвящена исследованию сублимации микрочастиц ТЭН, нанесенных на подложки из различных материалов (кремний, золото, сапфир и слюда). В *разделе 3.1* описана исходная морфология подложек, а также сформированных на них микрочастиц. Обнаружено, что в результате центрифугирования ТЭН образует на подложках частицы неправильной формы с пластинчатой структурой и средним диаметром  $d_m$  около 1 мкм (см. изображения 2-8 в таблице 2). Суммарный объем частиц в области  $80 \times 80$  мкм<sup>2</sup>, усредненный по пяти изображениям различных участков образца, составляет  $130 \pm 10$  мкм<sup>3</sup>. С учетом плотности ТЭН ( $\rho = 1.78$  г см<sup>-3</sup>) и площади подложек (менее 450 мм<sup>2</sup>), масса ТЭН в одном образце не превышает 20 мкг.

Помимо микрочастиц на подложках обнаружены участки аморфной фазы ТЭН (см. изображения 3, 7 в таблице 2). Кроме того, на подложках из кремния наблюдались дендритные кристаллиты высотой несколько микрон (см. изображения 1, 4 в таблице 2), а на подложках из золота – торообразные частицы диаметром 5-30 мкм (см. изображения 2, 6 в таблице 2). Установлено, что структурные различия микрочастиц связаны с шероховатостью поверхности подложек и с величиной ее смачиваемости раствором ТЭН в ацетоне.

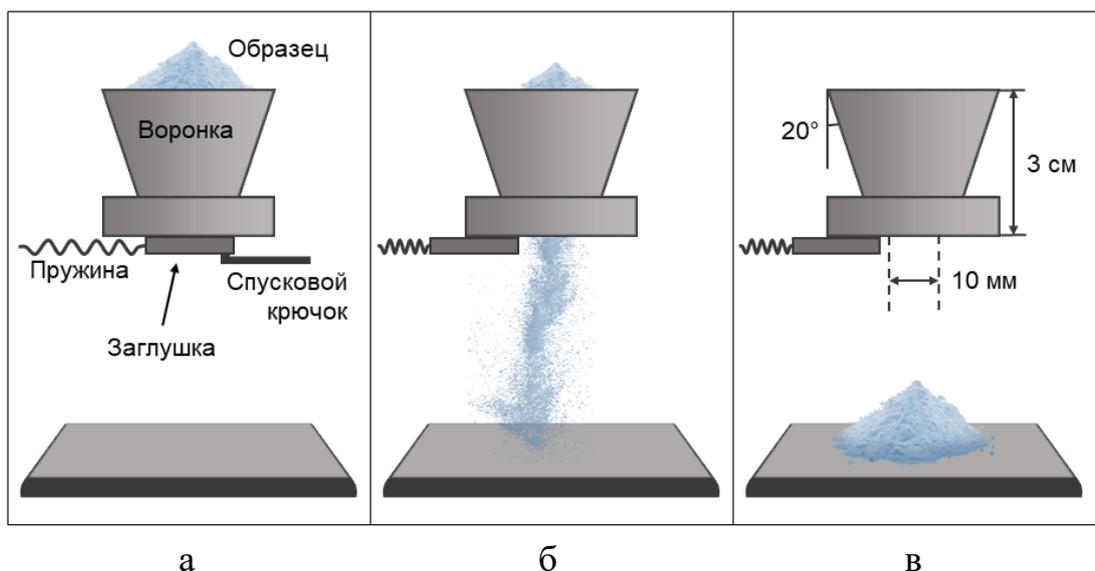


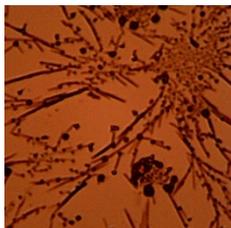
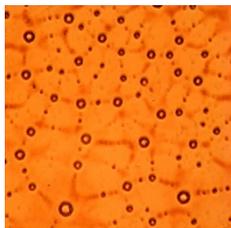
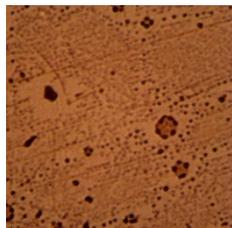
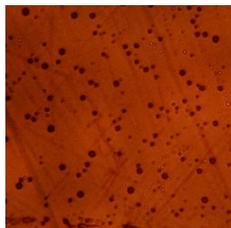
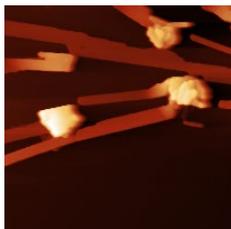
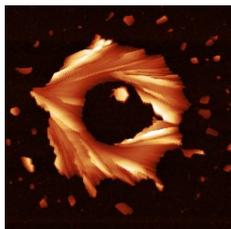
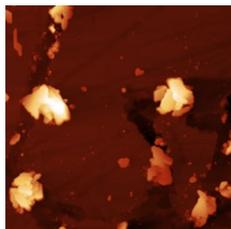
Рисунок 3 — Схематическое изображение лабораторного метода измерения сыпучести: а — образец находится в воронке, закрытой механической задвижкой; б — образец высыпается из воронки после снятия задвижки; в — образец полностью просыпался через воронку

В разделе 3.2 приведены результаты анализа морфологических изменений микрочастиц ТЭН, происходящие при нагревании в интервале 293-353 К. Определено, что при температуре выше 353 К на поверхности подложек не остается различимых частиц ТЭН. Температура плавления ТЭН составляет 417 К, а разложения – 454 К. Следовательно, наблюдаемое при более низкой температуре изменение морфологии образца вызвано сублимацией.

Установлено, что зависимость объема частиц от времени и температуры для образцов ТЭН на кремнии, золоте и сапфире имеет максимум в интервале 318-333 К, превышающий исходный уровень на 15-25% (см. рисунок 4). Причины этого явления могут состоять в следующем: обратное осаждение паров ТЭН, полиморфный переход, перенос сублимированных молекул между частицами и кристаллизация аморфной фазы вещества.

Известно, что ТЭН характеризуется сравнительно низким давлением насыщенных паров ( $1.53 \cdot 10^{-11}$  атм при 298 К). Однако при нагревании образца на термостоліке в камере АСМ, находящейся на воздухе при комнатной температуре, частицы ТЭН, молярная масса ( $M_r$ ) которых ( $316 \text{ г моль}^{-1}$ ) значительно превышает  $M_r$  воздуха ( $29 \text{ г моль}^{-1}$ ), осаждаются на части установки,

Таблица 2 — Морфология и средний диаметр  $d_m$  частиц ТЭН на подложках

Образец	ТЭН на кремнии	ТЭН на золоте	ТЭН на сапфире	ТЭН на слюде
Морфология участка $340 \times 340 \text{ мкм}^2$ (оптическое изображение)	 1	 2	 3	 4
Морфология участка $20 \times 20 \text{ мкм}^2$ (АСМ-изображение)	 5	 6	 7	 8
$d_m, \text{ мкм}$	$1.70 \pm 0.10$	$1.07 \pm 0.07$	$1.00 \pm 0.10$	$0.78 \pm 0.06$

окружающие термостатик, а не на нагретую подложку. В таком случае обратное осаждение паров маловероятно.

Полиморфный переход ТЭН I  $\rightarrow$  ТЭН II происходит при температуре 404 К, что значительно выше температуры нагревания образцов. Перенос сублимированных молекул между частицами также маловероятен, поскольку увеличение объема микрочастиц наблюдалось на всем ансамбле исследуемых частиц.

Таким образом, требует подтверждения гипотеза о кристаллизации аморфной фазы при нагревании. Известно, что локальное давление АСМ-зонда во время исследования может приводить к кристаллизации аморфного вещества. Чтобы это проверить, были изменены условия теплового и механического воздействия и проанализировано соответствующее изменение объема частиц. Результаты исследования представлены в таблице 3. Получено, что повышение локального давления зонда на порядок приводит к трехкратному увеличению прироста объема микрочастиц. Следовательно, при повышении температуры происходит сублимация ТЭН (уменьшение объема), а локальное давление АСМ-зонда инициирует кристаллизацию аморфной фазы образца (возрастание объема). В этом случае суммарное изменение объема частиц, и, соответственно,

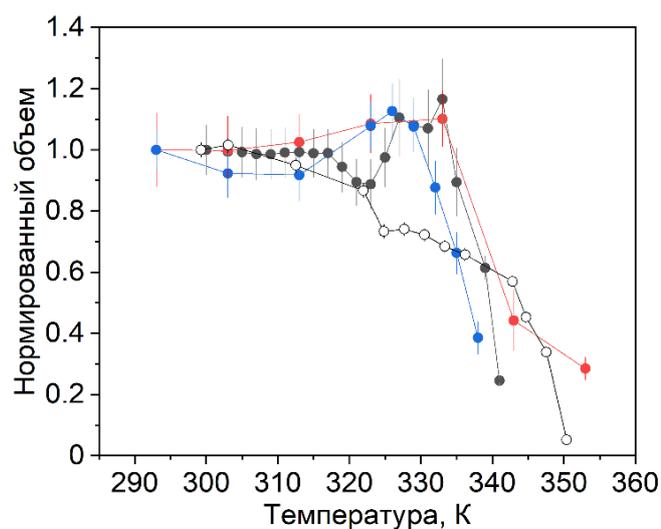


Рисунок 4 — Зависимость объема микрочастиц ТЭН от температуры для образцов на подложках из слюды (○), кремния (●), сапфира (●) и золота (●)

величина температурного коэффициента  $E_{eff}$  определяются суперпозицией двух 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 подобрать условия эксперимента, при которых кристаллизация аморфной фазы ТЭН была бы сведена к минимуму. В работе сформулированы критерии получения корректной оценки энтальпии сублимации методом АСМ: 1) использование подложек с низкими значениями шероховатости и теплопроводности (например, подложки из слюды); 2) минимизация локального механического воздействия АСМ-зонда в процессе эксперимента за счет использования полуконтактного режима сканирования и зондов с низкой константой жесткости (например, зонды марки CSG30 с константой жесткости  $0.6 \text{ Н м}^{-1}$ ); 3) учет микрочастиц высотой более  $280 \pm 30 \text{ нм}$ .

Значение  $E_{eff} = 35 \pm 4 \text{ ккал моль}^{-1}$ , полученное при выполнении указанных условий, совпало с величиной энтальпии сублимации  $\Delta H_s = 36.0 \text{ ккал моль}^{-1}$ , определенной классическими методами, а также со значениями, полученными ранее на нано- и микромасштабных объектах (см. таблицу 4). *Раздел 3.3* обобщает результаты и выводы, полученные в третьей главе.

**Четвертая глава** посвящена механическому воздействию на монокристаллы энергетических материалов. В *разделе 4.1* описана морфология поверхности граней (100) и (010) кристаллов ТНФ, и граней (101), (110) и (111) кристаллов ДНП, ТЭН и CL-20 соответственно. Обнаружено, что поверхность

Таблица 3 — 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 $F \sim 0.1 \text{ мкН}$ Разрушение частиц при $F \sim 1 \text{ мкН}$
Да	Увеличение объема частиц на 15-25% при 318-333 К	Увеличение объема частиц на 67% при 318-333 К

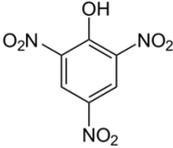
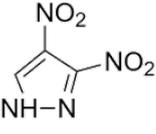
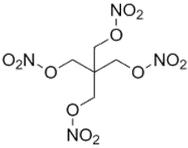
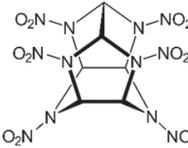
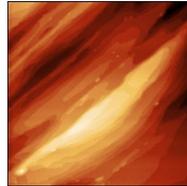
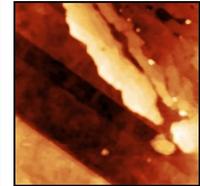
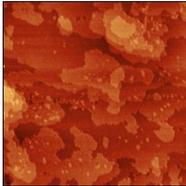
кристаллов состоит из ступеней роста, высота которых по порядку величины соответствует параметрам элементарных ячеек этих материалов (см. таблицу 5).

Таблица 4 — Сравнение результатов определения энтальпии сублимации ТЭН с литературными данными

Источник	Тип образца	Метод эксперимента	$\Delta H_s$ , ккал моль <sup>-1</sup>
Диссертация	Микрочастицы на слюде	АСМ	35 ± 4
Burnham, 2009	Микрокристалл	АСМ	33.4 <sup>1</sup>
Mridha, 2009	Микрочастицы на кремнии	АСМ	35 ± 8
Pitchimani, 2007	Микрочастицы на кремнии	АСМ	34 ± 6
Hikal, 2011	Нано-пленка ~100 нм	УФ-спектроскопия	32.0 ± 1.0
Muravyev, 2021	Порошок	ТГА, другие методы	35.3 ± 0.8
Östmark, 2012	Порошок	ТГА, другие методы	36.0 <sup>1</sup>

<sup>1</sup>Точность измерений в источнике не указана.

Таблица 5 — Пространственные группы и параметры элементарных ячеек, определенные с помощью рентгеновской дифракции, и морфология граней и высота ступеней роста  $h_l$  монокристаллов ЭМ, измеренные с помощью АСМ

	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)
$\alpha$ , град	90		90	90	90
$\beta$ , град	90		93.9323(33)	90	106.584(2)
$\gamma$ , град	90		90	90	90
Грани	(100)	(010)	(101)	(110)	(111)
Морфология участка 2×2 мкм <sup>2</sup>					
$h_l$ , нм	2.00 ± 0.10	0.99 ± 0.09	1.50 ± 0.20	1.20 ± 0.20	1.20 ± 0.20

В разделе 4.2 изложены результаты исследования отклика монокристаллов на локальное микромасштабное механическое воздействие АСМ-зондом. Обнаружено, что сканирование, индентирование и литография приводят к морфологическим изменениям поверхности граней (100) кристаллов ТНФ при силе воздействия  $F > 0.1$  мкН и граней (101) кристаллов ДНП при  $F > 1$  мкН. Например, на кристалле ТНФ 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 5). Определено, что кристаллы ТНФ обладают анизотропией: на гранях (100) наблюдаются механически-инициированные морфологические изменения, тогда как грани (010) того же кристалла после воздействия остаются стабильными.

Возможными причинами наблюдаемого явления могут быть: сублимация молекул с поверхности кристалла, продолжительное воздействие на кристалл взвешенных в воздухе паров воды, перекристаллизация. 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 более 363 К, что значительно выше комнатной температуры, при которой проводилось АСМ-исследование. Механически-инициированные изменения граней замедляются с повышением влажности воздуха, а в случае ДНП – прекращаются при влажности более 63%, что опровергает гипотезу о частичном растворении поверхности кристалла на воздухе.

Известно, что в кристаллах, решетка которых состоит из жестких молекул с плоской конфигурацией, могут формироваться 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 5). Таким образом, микромасштабное механическое воздействие приводит к увеличению диффузионной подвижности молекул и перекристаллизации поверхности кристаллов. Способность ЭМ к

перекристаллизации, в свою очередь, в значительной степени определяется их молекулярной и кристаллической структурой.

В разделе 4.3 описаны результаты исследования отклика образцов монокристаллов на макромасштабное механическое воздействие. Для количественной оценки чувствительности ЭМ к удару и трению определялись, соответственно, величина энергии падающего груза  $E_{50}$  и сила трения  $F_{50}$ , инициирующие взрыв в 50% случаев. (см. таблицу 6).

Установлено, что для исследованных образцов эти величины возрастают следующим образом: ТЭН < CL-20 < ТНФ < ДНП. Таким образом, наиболее безопасным материалом среди исследованных является ДНП,  $E_{50}$  и  $F_{50}$  которого близки к значениям для тринитротолуола (тротила). Согласно рекомендациям ООН по перевозке опасных грузов, ДНП можно охарактеризовать как чувствительное к удару, но нечувствительное к трению вещество. ТЭН, с другой стороны, классифицируется как крайне чувствительное к удару и трению соединение.

Таблица 6 — Чувствительность ЭМ к удару  $E_{50}$  и трению  $F_{50}$

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

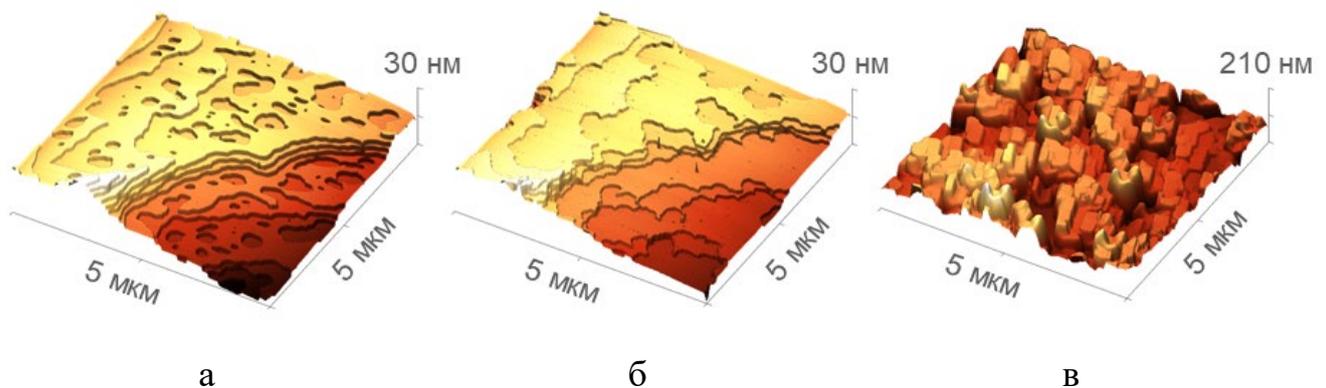


Рисунок 5 — Морфологические изменения кристалла ТНФ после сканирования в полуконтактном режиме: а — поверхность кристалла до воздействия; б — через 1.5 ч после воздействия; в — через 24 ч после воздействия

Поскольку процессы пластического деформирования играют значительную роль при инициировании ЭМ, то 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, что затрудняет формирование очагов локального нагрева – «горячих точек» – и снижает чувствительность ЭМ к внешним воздействиям. Это предположение подтверждается экспериментально: ТНФ и ДНП, грани которых способны к механически-инициированной перекристаллизации, характеризуются более высокими значениями  $E_{50}$  и  $F_{50}$  по сравнению с ТЭН и СL-20.

*Раздел 4.4* суммирует изложенную в четвертой главе информацию.

**Пятая глава** посвящена исследованию микро- и макромасштабных свойств частиц октогена с полимерным покрытием. В *разделе 5.1* обсуждается микроструктура поверхности композитных частиц. Для подтверждения наличия полимера на частицах октогена и исследования микроструктуры полученных композитных частиц применялся ряд современных высокоточных методов исследования поверхности, а именно сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), РФЭС и АСМ (см. таблицу 7). Применение СЭМ не позволило установить наличие полимера на поверхности октогена. С помощью РФЭС удалось подтвердить присутствие полимера на поверхности частиц, но не

Таблица 7 — Использованные методы определения микроструктуры поверхности композитных частиц октоген/полимер и результаты их применения

Метод	Исследуемый параметр	Результаты исследования	
		Наличие полимера на частицах	Микроструктура поверхности
СЭМ	Морфология частиц	Не определено	Не определена
РФЭС	Интенсивность пиков спектра С 1s	Подтверждено	Не определена однозначно
АСМ	Морфология частиц, сила адгезии и ее распределение	Подтверждено	Определена

удалось установить характер его распределения. Анализ результатов РФЭС также не позволил однозначно определить микроструктуру слоя покрытия. Однако с помощью АСМ-измерений шероховатости поверхности и силы адгезии зонда к образцу удалось не только подтвердить наличие полимера, но и выявить особенности его распределения по поверхности частиц октогена.

Обнаружено, что шероховатость поверхности частиц и величина локальной силы адгезии  $F_a$  зонда к образцу увеличиваются с ростом концентрации полимера от 1 масс.% до 3 масс.% (см. рисунок 6, таблицу 8). Установлено, что при этом полимер не формирует на частицах октогена непрерывный слой постоянной толщины, а осаждается локально и покрывает ограниченные участки поверхности. Предположение о прерывистом слое полимера подтверждается изображениями фазового контраста, на которых

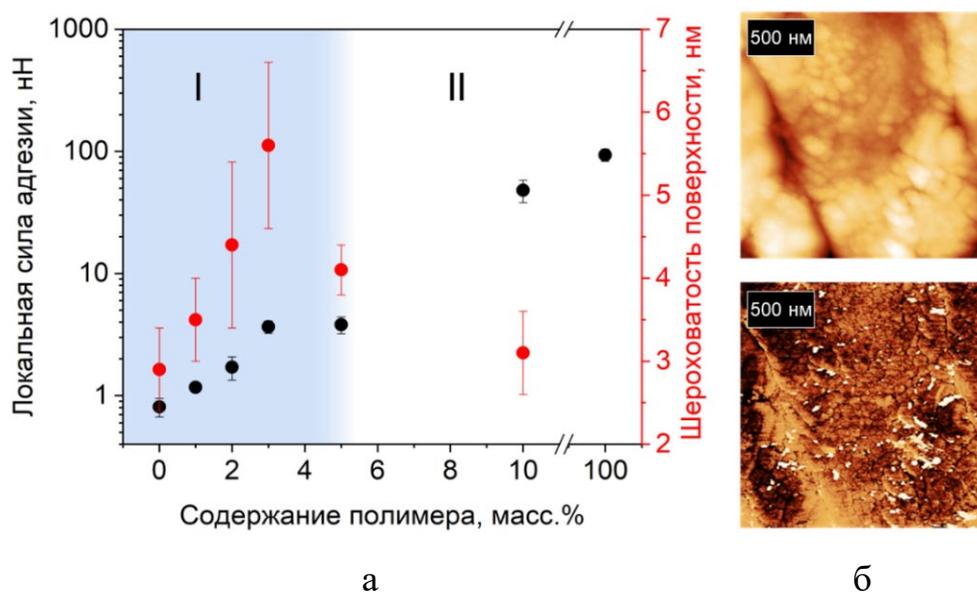


Рисунок 6 — Влияние полимерного покрытия на свойства поверхности частиц октогена на примере композитного материала октоген/полиметилакрилат: а — зависимость силы адгезии (●) и шероховатости поверхности (●) частиц от содержания полимера. Область I — полимер не формирует непрерывный слой на частицах октогена. Область II — полимер формирует непрерывный слой на частицах октогена; б — АСМ-изображения морфологии (вверху) и фазового контраста (внизу) участка поверхности образца композитного материала

Таблица 8 — Свойства образцов исходных веществ и композитных материалов: шероховатость  $S_a$ , локальная сила адгезии  $F_a$ , поверхностный потенциал  $\Delta U$ , чувствительность к удару  $E_{50}$  и трению  $F_{50}$ , массовая скорость сыпучести  $v_F$

Материал	Масс.% полимера	Атомно-силовая микроскопия			Макроскопические методы		
		$S_a$ , нм	$F_a$ , нН	$\Delta U$ , В	$E_{50}$ , Дж	$F_{50}$ , Н	$v_F$ , г с <sup>-1</sup>
Октоген	0	2.9 ± 0.5	0.8 ± 0.1	3.2 ± 2.0	7 ± 2	150 ± 50	0
Акрилонитрил-бутадиен-стирол	100	50 ± 30	30 ± 3	–	–	–	–
Полиметилакрилат	100	40 ± 5	93 ± 10	0.3 ± 0.1	–	–	–
Полилактид	100	50 ± 15	–	–	–	–	–
Полиэтилен-терефталат-гликоль	100	40 ± 10	11.0 ± 1.0	–	–	–	–
Этилцеллюлоза	100	130 ± 40	2.9 ± 0.3	–	–	–	–
Октоген/акрилонитрил-бутадиен-стирол	1	7.0 ± 1.0	1.0 ± 0.3	3.0 ± 1.0	27 ± 7	160 ± 10	0
	2	9.0 ± 1.0	2.0 ± 0.3	2.0 ± 1.0	24 ± 8	170 ± 10	0
	3	8.0 ± 2.0	2.0 ± 0.6	0.9 ± 0.5	29 ± 2	180 ± 20	1.3 ± 0.2
Октоген/полиметилакрилат	1	3.5 ± 0.5	1.2 ± 0.2	1.3 ± 0.4	13 ± 6	210 ± 40	2.8 ± 0.4
	2	4.0 ± 1.0	1.7 ± 0.4	0.4 ± 0.1	35 ± 10	230 ± 50	2.8 ± 0.4
	3	6.0 ± 1.0	3.7 ± 0.4	0.7 ± 0.1	51 ± 9	240 ± 60	2.9 ± 0.4
	5	4.1 ± 0.3	3.8 ± 0.6	0.2 ± 0.2	34 ± 3	210 ± 30	1.5 ± 0.1
	10	3.1 ± 0.5	48 ± 10	0.6 ± 0.1	26 ± 8	270 ± 30	1.6 ± 0.2
Октоген/полилактид	1	10.0 ± 2.0	1.5 ± 0.4	1.6 ± 0.6	10 ± 3	120 ± 10	1.9 ± 0.3
	2	11.0 ± 1.0	4.0 ± 1.0	0.8 ± 0.4	12 ± 1	160 ± 20	2.4 ± 0.3
	3	11.0 ± 1.0	6.5 ± 0.7	0.8 ± 0.4	18 ± 6	130 ± 20	2.6 ± 0.3
Октоген/полиэтилен-терефталат-гликоль	2	13.0 ± 2.0	3.5 ± 0.7	3.0 ± 1.0	12 ± 1	160 ± 30	0
Октоген/этилцеллюлоза	1	2.9 ± 0.6	0.8 ± 0.3	3.0 ± 1.0	14 ± 1	140 ± 40	0
	2	6.0 ± 2.0	0.9 ± 0.2	0.8 ± 0.2	14 ± 2	220 ± 40	2.2 ± 0.3
	3	7.6 ± 0.9	2.0 ± 0.3	0.8 ± 0.1	8 ± 1	150 ± 20	2.6 ± 0.4

присутствуют не коррелирующие с морфологией неоднородности. Более того,  $F_a$  возрастает на порядок при увеличении концентрации полимера от 5 масс.% до 10 масс.%, а шероховатость поверхности при этом значительно снижается (см. таблицу 8, рисунок 6). Следовательно, при этой концентрации полимера на октогене формируется непрерывный слой покрытия.

*Раздел 5.2* посвящен исследованию сыпучести порошков композитных материалов. Сыпучесть – сложная характеристика, зависящая от многих параметров, среди которых, в том числе, электростатическое взаимодействие между частицами. Поскольку октоген является диэлектриком, трение его частиц в процессе пересыпания и обработки может приводить к накоплению электрического заряда на их поверхности.

Исследование распределения электрического потенциала показало, что величина  $\Delta U$  на поверхности композитных материалов в 3-4 раза ниже, чем на исходном октогене. Следовательно, наличие 1-3 масс.% полимера на поверхности кристаллов препятствует накоплению на ней электрического заряда. Снижение заряда уменьшает когезию между частицами и приводит к улучшению сыпучести композитных порошков. Хотя этот эффект зависит от вида и концентрации полимера, существует связь между способностью порошка протекать через отверстие и величиной  $\Delta U$  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 7, таблицу 8).

В *разделе 5.3* приведены результаты определения чувствительности образцов к удару  $E_{50}$  и трению  $F_{50}$  (см. таблицу 8). Для композитных материалов с акрилонитрил-бутадиен-стиролом (АБС), полиэтилентерефталат-гликолем и полилактидом (ПЛА)  $F_{50}$  не зависит от концентрации полимера и находится на уровне исходного октогена. С другой стороны, нанесение на частицы октогена полиметилакрилата (ПМА) и этилцеллюлозы (ЭЦ) позволяет увеличить значения  $F_{50}$  (то есть снизить чувствительность) в полтора раза – до 210-240 Н. Несмотря на то, что, согласно рекомендациям ООН по транспортировке опасных

веществ, эти материалы все еще считаются чувствительными, безопасность работы с ними значительно повышается.

Композитные материалы 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  $E_{50} = 51 \pm 9$  Дж получен на образце октогена с 3 масс.% ПМА, что позволяет классифицировать этот материал как нечувствительный, тогда как исходный октоген ( $E_{50} = 7 \pm 2$  Дж) относится к чувствительным соединениям.

Установлено, что использованный метод осаждения полимера с применением сверхкритического  $\text{CO}_2$  позволяет добиться заметного снижения чувствительности октогена при использовании малых концентраций покрытия. Так, значительное снижение чувствительности наблюдается при добавлении к октогену всего 1-2 масс.% полимера, в то время как в литературе описано достижение такого эффекта при содержании покрытия более 4% (см. рисунок 8).

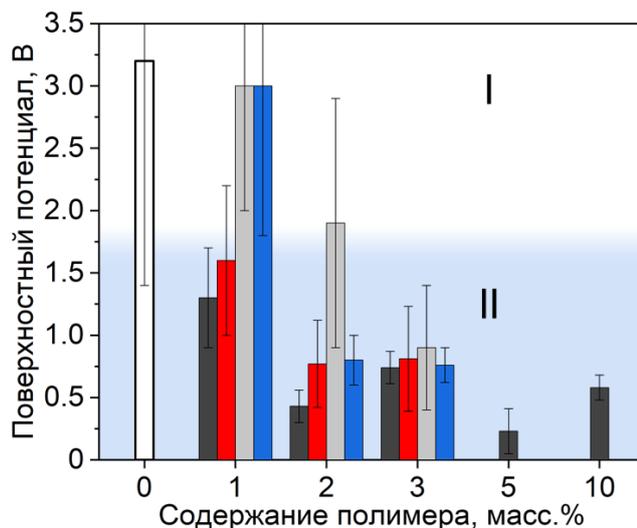


Рисунок 7 — Зависимость величины поверхностного потенциала от содержания полимера на частицах октогена, покрытых ПМА (●), ПЛА (●), АБС (●), ЭЦ (●), и кристаллах исходного октогена (○). Область I — образец не сыпется через воронку. Область II — образец сыпется через воронку

Наблюдаемый эффект снижения чувствительности к механическим воздействиям согласуется с общепринятой теорией инициирования, согласно которой нагрев до критической температуры происходит локально в областях размером 0.1-10.0 мкм – «горячих точках». При нанесении покрытия на частицы октогена в среде сверхкритического  $\text{CO}_2$  полимер осаждается преимущественно вблизи дефектов кристаллической структуры, то есть именно в местах потенциального формирования «горячих точек». При механическом инициировании композитного материала часть энергии поглощается полимером, что препятствует локальному повышению температуры в «горячих точках» и способствует снижению чувствительности образца. Кроме того, композитные частицы менее склонны накапливать электрический заряд на поверхности, что уменьшает трение между ними и затрудняет образование «горячих точек».

В *разделе 5.4* обобщены полученные в пятой главе результаты и представлены выводы.

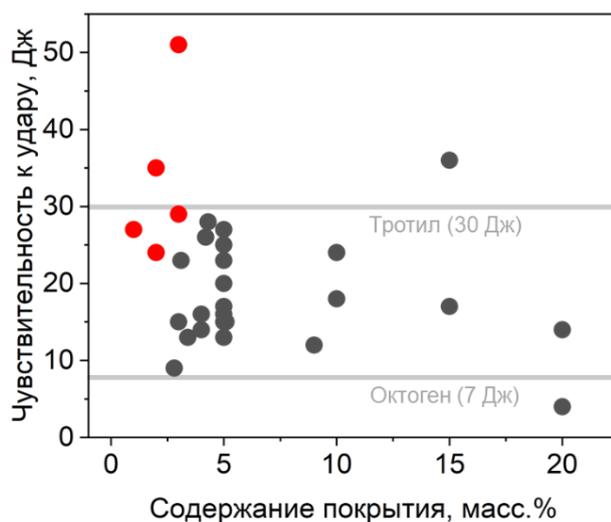


Рисунок 8 — Зависимость чувствительности к удару от содержания полимера для композитных материалов октоген/полимер (●) в сравнении с данными литературы (●)

## 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-1Н-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 работ, опубликованных по теме диссертации**

1. 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.
2. 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-CO<sub>2</sub> Antisolvent Process: A Way to Safe and Easy-to-Handle Energetic Materials // Chemical Engineering Journal. — 2022. — V. 428. — 131363:1–10.
3. 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. 115–123.
4. Kosareva E.K., Gainutdinov R.V., Michalchu 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.
5. 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.
6. Kosareva E., Gainutdinov R., Nikolskaia A., Pivkina A., Muravyev N. Can the sublimation enthalpy be obtained using atomic force microscopy with heating? A PETN nanofilms case // Langmuir. — 2023. — V. 39, № 26. — P. 9035–9043.
7. 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.