

УДК 548.33:541.427.6

О ВОЗМОЖНОМ ВЛИЯНИИ ПОР И ДРУГИХ СТРУКТУРНЫХ ДЕФЕКТОВ НА ТЕМПЕРАТУРУ ПОЛИМОРФНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ ОКТОГЕНА

А. М. Злобин, П. С. Белухина, С. В. Бондарева, С. А. Вахмистров,
С. Э. Гребенникова, Т. Е. Кирсанова, Н. А. Мирошниченко,
А. В. Сквирская, А. А. Старостина, Ю. В. Шейков

РФЯЦ, ВНИИ экспериментальной физики, 607190 Саров, postmaster@ifv.vniief.ru

Представлены результаты экспериментальных исследований полиморфного превращения $\beta \rightarrow \delta$ различных фракций октогена, проведенных методами дифференциального термического и термогравиметрического анализа, а также пикнометрическим методом измерения плотности. При увеличении размеров кристаллов обнаружено снижение температуры начала полиморфного превращения октогена, а также уменьшение его плотности. Выдвинута гипотеза о том, что изменение температуры полиморфного превращения связано с зависимостью скачка энталпии на полиморфном переходе от структурных дефектов.

Ключевые слова: октоген, полиморфное превращение, размер кристаллов, дефектность, скачок энталпии.

DOI 10.15372/FGV/2024.9450
EDN LUHLAS

ВВЕДЕНИЕ

Полиморфные превращения (ПП) октогена являются и являются предметом изучения практически с момента их открытия [1–4].

К настоящему времени получен большой объем экспериментальных данных по устойчивости стабильной при комнатной температуре β -фазы октогена, мощного термостойкого взрывчатого вещества, нашедшего широкое применение в различных взрывных устройствах. В работах [5, 6] показано, что при однократном нагреве при атмосферном давлении промышленно изготавливаемого октогена, находящегося в конденсированной фазе, возможен только один переход — $\beta \rightarrow \delta$. При самопроизвольном обратном переходе после снятия температурного поля образуется смесь из α , β и γ -модификаций. Выявлено, что структурные изменения, происходящие с кристаллами октогена, влияют на чувствительность к механическим и ударно-волновым воздействиям. Увеличение чувствительности к этим воздействиям повышает степень опасности при обращении с

октогеном и изделиями, его содержащими.

В работе [7] определена главная причина существенных структурных изменений, приводящих к резкому увеличению чувствительности, — фазовый переход из β - в δ -модификацию октогена. Установлено, что температура начала полиморфных превращений зависит от размера кристалла, темпа нагрева при переменной скорости нагрева, длительности теплового воздействия при постоянной температуре. Так, при нагреве октогена различной дисперсности, находящегося в β -модификации, со скоростью нарастания температуры от 0.3 до 10 °/мин начиная от 20 °C наблюдается только один твердофазовый переход — $\beta \rightarrow \delta$ в диапазоне температур 170 ÷ 200 °C. Уменьшение размера кристалла октогена на два порядка (5 ÷ 250 мкм) увеличивает температуру начала ПП на ≈20 °C.

Результаты экспериментальных исследований [8, 9] также показали, что ПП октогена зависит от многих факторов: размера кристаллов и их дефектности, условий проведения эксперимента (температура и время нагрева, предварительное старение, внешнее давление). Установлено, что ПП октогена β -модификации при термовыдержке до 160 °C отсутствуют; ПП октогена ($\beta \rightarrow \alpha \rightarrow \delta$) начинаются при температуре ≈170 °C; изучены закономерности об-

© Злобин А. М., Белухина П. С., Бондарева С. В.,
Вахмистров С. А., Гребенникова С. Э.,
Кирсанова Т. Е., Мирошниченко Н. А.,
Сквирская А. В., Старостина А. А.,
Шейков Ю. В., 2024.

ратных ПП ($\beta \rightarrow \delta$) после нагрева в интервале температур $180 \div 200$ °С в течение $2 \div 4$ ч.

В работах [10, 11] с помощью рамановской спектроскопии изучалась зависимость полиморфного превращения $\beta \rightarrow \delta$ частиц октогена размеров 3 и 175 мкм при давлениях до 620 МПа и температурах до 248 °С. Было показано, что при заданном давлении переход $\beta \rightarrow \delta$ в кристаллах меньшего размера происходит при более высокой температуре.

Настоящая работа является продолжением цикла исследований полиморфного превращения октогена, проводимых авторами. В статье представлены более полные данные по влиянию дисперсности на температуру ПП октогена, полученные методом дифференциального термического анализа, а также пикнометрическим методом измерения плотности кристаллов.

На основании обобщенного уравнения Клапейрона — Клаузиуса рассмотрен размерный эффект — зависимость температуры начала полиморфного превращения $\beta \rightarrow \delta$ октогена от размера кристаллов. Сделаны оценки влияния на этот эффект внешнего давления и плотности материала, поверхностной энергии, энталпии, связанных со структурными дефектами (дислокациями, микропорами, микротрешинами). Показано, что в условиях проведенных экспериментов давление, плотность материала и поверхностная энергия не могут объяснить наблюдаемый размерный эффект. Установлено, что снижение температуры полиморфного превращения $\beta \rightarrow \delta$ октогена на $5 \div 7$ °С при изменении размера кристаллов в интервале $100 \div 500$ мкм может быть связано с зависимостью скачка энталпии на полиморфном превращении от структурных дефектов.

1. ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами данного исследования были образцы 1 и 2 β -октогена, изготовленные по одной технологии. Для изучения влияния размера кристаллов октогена на их плотность и температуру полиморфного превращения $\beta \rightarrow \delta$ образцы октогена были рассеяны на фракции со следующими размерами кристаллов: фракция 0355 — 355 мкм и выше; фракция 025 — от 250 до 355 мкм; фракция 010 — от 100 до 250 мкм; фракция (-010) — менее 100 мкм.

2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

2.1. Полиморфное превращение октогена

Экспериментальные исследования ПП разных фракций октогена проводили методами дифференциального термического (ДТ) и термогравиметрического (ТГ) анализа на термомониторе в открытых керамических тиглях в интервале температур $20 \div 500$ °С при скорости нагрева 5 °С/мин и массе навески ≈ 20 мг. Погрешность определения температуры фазового перехода составляет ± 1.3 °С [12].

По полученным в ходе эксперимента ДТ/ТГ-кривым с помощью программного обеспечения определяли термические характеристики полиморфного превращения исследуемого вещества: температуру его начала $T_{\text{НПП}}$ и температурный интервал этого процесса $\Delta T_{\text{ПП}}$. За температуру начала полиморфного превращения $T_{\text{НПП}}$ принимали значение в точке пересечения базовой линии и касательной прямой к ниспадающей ветви пика, соответствующего эндотермическому эффекту. В качестве температурного интервала $\Delta T_{\text{ПП}}$ принят интервал между $T_{\text{НПП}}$ и температурой максимума пика $T_{\text{МП}}$, соответствующей окончанию процесса ПП. На типичной термограмме эндотермического эффекта (рис. 1) схематически показано определение температур начала $T_{\text{НПП}}$ и конца $T_{\text{МП}}$ полиморфного превращения исследуемого вещества.

На рис. 2 приведены совмещенные графики ДТ-кривых ПП двух образцов октогена разных фракций.

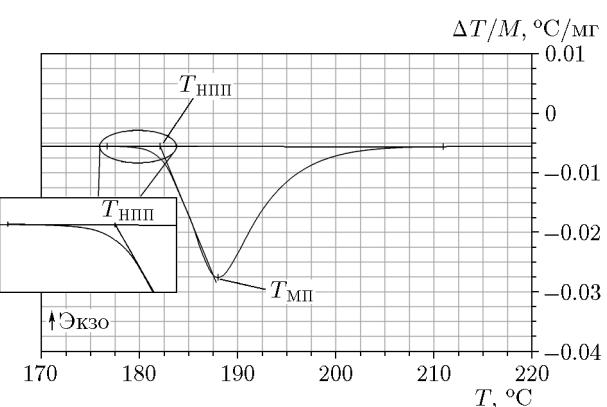


Рис. 1. Типичная термограмма эндотермического эффекта

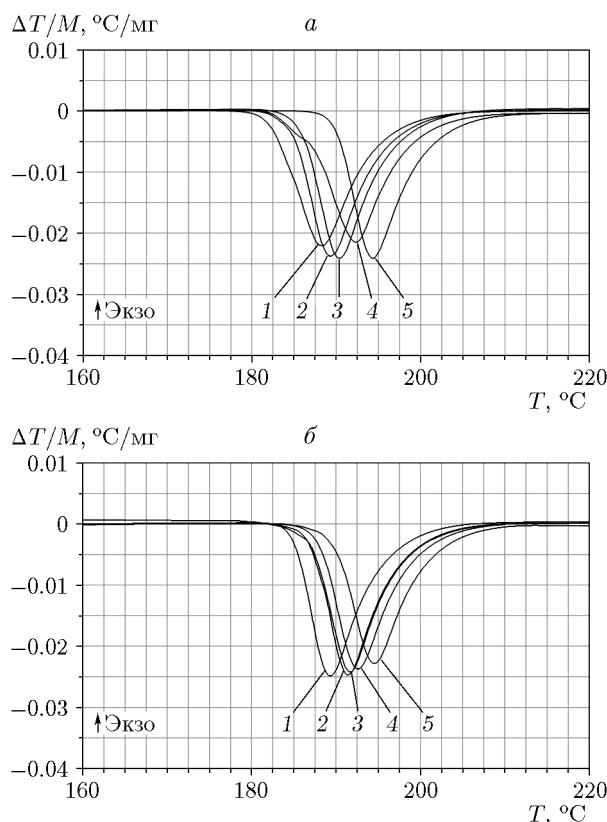


Рис. 2. Совмещенный график ДТ-кривых полиморфного превращения образцов 1 (а) и 2 (б) октогена различных фракций:

1 — 0355, 2 — 025, 3 — исходный образец, 4 — 010, 5 — (-010)

Таблица 1

Температура начала и интервал полиморфного превращения разных фракций образцов октогена

Фракция	Т _{пп} , °С		Т _{пп} , °С	
	Образец 1	Образец 2	Образец 1	Образец 2
-010	190	190	190 ÷ 194	190 ÷ 195
010	186	188	186 ÷ 190	188 ÷ 193
025	185	187	185 ÷ 189	187 ÷ 191
0355	183	185	183 ÷ 188	185 ÷ 189

В табл. 1 представлены результаты экспериментов с октогеном, полученные на приборе SDT-Q600, на рис. 3 эти результаты даны в графическом виде.

Установлено, что в условиях экспериментов для обоих рассмотренных образцов октогена характерно снижение температуры начала

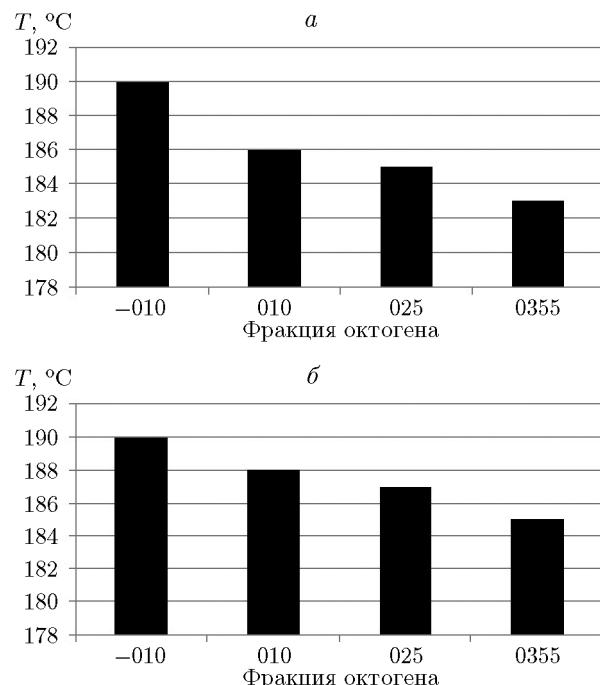


Рис. 3. Температура начала полиморфного превращения образцов 1 (а) и 2 (б) октогена различных фракций

ПП примерно на 5 ÷ 7 °С с увеличением размера фракции октогена — примерно от 190 °С для фракции (-010) до 183 ÷ 185 °С для фракции 0355.

2.2. Плотность кристаллов октогена

Плотность кристаллов октогена различных фракций определяли пикнометрическим методом с погрешностью $\pm 0.003 \text{ г}/\text{см}^3$. Полученные средние значения плотности $\bar{\rho}_i$ представлены в табл. 2.

По результатам, приведенным в табл. 2, можно сделать следующие выводы:

- плотность кристаллов октогена образца 1 всех фракций выше, чем у образца 2, причем разница более значительна для фракции 0355;

- для всех исследованных образцов октогена наблюдается тенденция к увеличению плотности кристаллов от более крупной фракции 0355 к более мелкой (-010).

Установленная разница в плотности кристаллов разных фракций исследованных образцов октогена может быть объяснена зависимостью дефектности кристаллов от их размера: крупные кристаллы (фракция 0355) характеризуются большей дефектностью, чем мел-

Таблица 2
Средняя плотность различных фракций октогена

Номер образца	Фракция	$\bar{\rho}_i$, г/см ³
1	0355	1.901
	025	1.901
	010	1.904
	-010	1.904
2	0355	1.894
	025	1.898
	010	1.899
	-010	1.901

кие (фракция (-010)) [8, 9]. Вывод о связи размера кристаллов с их дефектностью важен для понимания обнаруженной экспериментально (см. п. 2.1) зависимости температуры начала ПП от размера кристаллов октогена.

3. ВЛИЯНИЕ ДЕФЕКТОВ НА ПОЛИМОРФНЫЙ ПЕРЕХОД $\beta \rightarrow \delta$ В ОКТОГЕНЕ

3.1. Связь размера и плотности кристаллов с их дефектностью

Результаты экспериментального определения плотности дислокаций в зависимости от размера кристаллов β -фазы октогена приведены в работе [8].

Дефектность кристаллов октогена на макроуровне исследовали с помощью электронного микроскопа просвечивающего типа ЭММА-3 и специально разработанных методик, основанных на плотности выхода дислокаций. В экспериментах была определена плотность выхода дислокаций на единицу поверхности грани,

Таблица 3
Зависимость плотности дислокаций от размера кристаллов [8]

Фракция	Плотность дислокаций, 10^7 см^{-2}
0355	3.5
025	2.4
010	1.6
-010	0.26

соответствующей кристаллографической плоскости (010). Данные табл. 3 свидетельствуют, что при варьировании размеров кристаллов в интервале 100 \div 500 мкм плотность дислокаций возрастает более чем на порядок: наиболее дефектными оказываются кристаллы больших размеров.

Физически связь размера кристаллов и дефектности можно понять следующим образом. Дислокации пронизывают кристаллическую решетку, образуют объемную сетку. Новые дислокации начинают возникать в плоскости скольжения при напряжении τ_g [13]:

$$\tau_g = Jb/l, \quad (1)$$

где J — модуль сдвига, b — вектор Бюргерса, l — длина источника дислокаций, несовершенства решетки (структурных дефектов).

Следует отметить, что обычно движение дислокаций начинается при напряжениях, значительно меньших предела упругости. Из формулы (1) вытекает, что при увеличении размера кристаллов (характерной длины дислокаций) уменьшается напряжение τ_g , т. е. облегчаются условия генерации новых дислокаций. Это приводит к росту их числа в полном соответствии с результатами наблюдений.

Кроме отмеченного обстоятельства, действует еще один фактор, связанный с присутствием структурных дефектов, возле которых образуются скопления групп дислокаций. При этом движение дислокаций затрудняется, и вблизи блокированных дислокаций возникают пики напряжений, приводящие к образованию трещин. Величина критических скальвающих напряжений вдоль плоскости скольжения τ_{cr} , необходимая для образования трещин, может быть оценена по формуле Стро [13]

$$\tau_{cr} = \alpha J \sqrt{\frac{a}{L}}, \quad (2)$$

где коэффициент $\alpha \approx 1$, a — межатомное расстояние, L — длина полосы сдвига при перемещении дислокаций.

Из выражения (2) следует, что чем больше размер кристаллов, тем меньше критическое значение скальвающего напряжения τ_{cr} , приводящее к росту числа трещин. Таким образом, приведенные физические соображения согласуются с экспериментальными данными о том, что для кристаллов больших размеров (при увеличении параметров l и L) условия возникновения различных дефектов облегчаются.

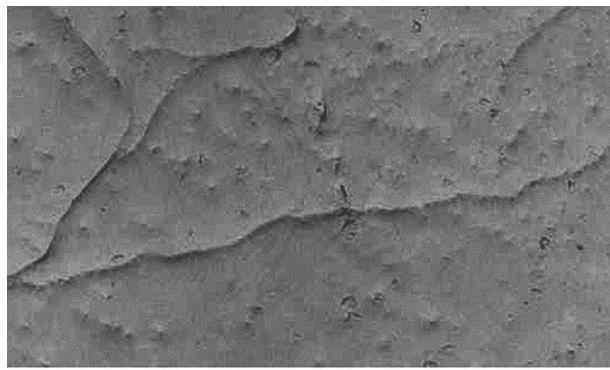


Рис. 4. Электронно-микроскопическая фотография микропор и трещин, обнаруженных в кристаллах октогена ($\times 11\,000$ [9])

Это способствует росту количества трещин, дислокаций и других дефектов структуры. В качестве иллюстрации на рис. 4 представлена электронно-микроскопическая фотография микропор и трещин, обнаруженных в кристаллах октогена [9].

3.2. Влияние структурных дефектов на температуру полиморфного превращения

Для анализа влияния структурных дефектов на ПП в октогене воспользуемся термодинамическим подходом. На рис. 5 в схематическом виде представлено поведение функции свободной энергии Гиббса G вблизи фазового перехода октогена, а также изменение температуры перехода при учете структурных дефектов.

Дифференциал свободной энергии Гиббса dG вблизи фазового перехода с учетом известных соотношений между термодинамическими функциями G , H , E ($G = H - TS$, $H = E + pV$ и $dE = TdS - pdV$, где H — энталпия, E — внутренняя энергия, S — энтропия, V — молярный объем, p — давление) можно записать в следующем виде:

$$dG \approx \Delta H^{def} + Vdp - SdT + \Delta G^{s,e}. \quad (3)$$

В правой части формулы (3) явно выделен вклад структурных дефектов ΔH^{def} в энталпию, а также вклады поверхностной энергии и энергии упругости $\Delta G^{s,e}$ в свободную энергию Гиббса. Величины ΔH^{def} и $\Delta G^{s,e}$ считаем малыми по сравнению со скачком энталпии $\Delta H_{\beta\delta}$ на фазовом переходе.

Так как на кривой равновесия β - и δ -фаз октогена выполнены равенства $G_{\beta} = G_{\delta}$,

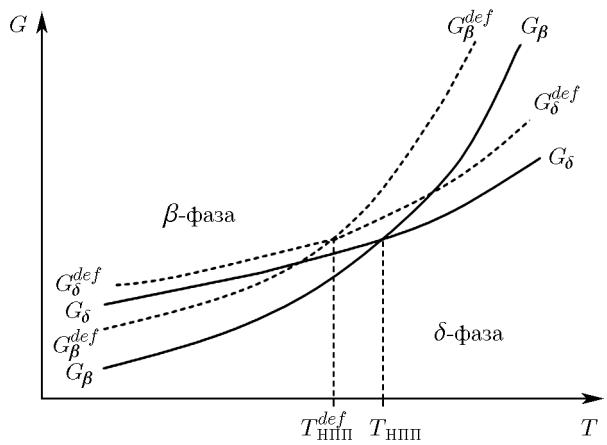


Рис. 5. Влияние структурных дефектов на вид функции свободной энергии Гиббса и температуру начала полиморфного перехода $\beta \rightarrow \delta$ в октогене

$dG_{\beta} = dG_{\delta}$ (где G_{β} , G_{δ} — свободная энергия Гиббса β - и δ -фаз соответственно), то из выражения (3) можно получить обобщенное уравнение Клапейрона — Клаузиуса, учитывающее явно вклад структурных дефектов в энталпию, а также вклады поверхностной и упругой энергии в энергию Гиббса:

$$\Delta T_{\beta\delta} = \frac{T \Delta V_{\beta\delta}}{\Delta H_{\beta\delta}} \Delta p + \frac{T \Delta H_{\beta\delta}^{def}}{\Delta H_{\beta\delta}} + \frac{T \Delta G_{\beta\delta}^{s,e}}{\Delta H_{\beta\delta}}. \quad (4)$$

Здесь $\Delta T_{\beta\delta}$ — изменение температуры ПП $\beta \rightarrow \delta$, обусловленное различными физическими факторами, $\Delta H_{\beta\delta}$ — скачок энталпии на ПП $\beta \rightarrow \delta$ без учета дефектов, $\Delta H_{\beta\delta}^{def}$ — изменение скачка энталпии при ПП, обусловленное структурными дефектами, $\Delta V_{\beta\delta}$ — скачок молярного объема при ПП $\beta \rightarrow \delta$.

Первое слагаемое в правой части (4) определяет зависимость температуры фазового перехода от давления $\Delta T_{\beta\delta}(p)$, описываемую известным уравнением Клапейрона — Клаузиуса. При $\Delta p \approx 1$ атм, $T \approx 190$ °С, $\Delta V_{\beta\delta} \approx 1.083 \cdot 10^{-5}$ м³/моль, $\Delta H_{\beta\delta} = 9.81$ кДж/моль это слагаемое дает оценку $\Delta T_{\beta\delta} \approx 0.05$ °С, что на два порядка меньше экспериментального значения.

С другой стороны, из данных табл. 2 следует, что осредненная разность молярных объемов $\overline{\Delta V_d}$ фракций 0355 и (-010) для обоих образцов октогена, обусловленная структурными дефектами, находится в диапазоне $\overline{\Delta V_d} \approx (2.4 \div 5.8) \cdot 10^{-7}$ м³/моль. Эта величина почти

на два порядка меньше скачка молярного объема $\Delta V_{\beta\delta}$ октогена при полиморфном превращении $\beta \rightarrow \delta$. Так как изменение температуры полиморфного перехода $\Delta T_{\text{ПП}}$ в зависимости от давления, следующее из первого слагаемого уравнения (4), пропорционально произведению $\Delta V \cdot \Delta p$, то изменение температуры $\Delta T_{\text{ПП}}$, связанное с разностью молярных объемов фракций $\overline{\Delta V_d}$, можно считать пренебрежимо малым в силу неравенства $\overline{\Delta V_d} \ll \Delta V_{\beta\delta}$.

Как показывают оценки вкладов поверхностной энергии и энергии упругости в свободную энергию Гиббса [14, 15], третье слагаемое в выражении (4) также не объясняет полученное в эксперименте изменение температуры ПП при вариации размера кристаллов. В случае плавления величина $\Delta G^{s,e}$ учитывает вклад поверхностной энергии и энергии упругости кристаллической фазы в энергию Гиббса [14]. Для полиморфных превращений из физических соображений следует ожидать уменьшения значения этой величины.

Для оценки возможной роли второго слагаемого в (4) выразим с его помощью вклад структурных дефектов в энталпию $\Delta H_{\beta\delta}^{\text{def}}$ через изменение температуры ПП:

$$\Delta H_{\beta\delta}^{\text{def}} \approx \frac{\Delta T_{\beta\delta} \cdot \Delta H_{\beta\delta}}{T_{\text{НПП}}}. \quad (5)$$

Как показали результаты проведенных экспериментов (см. п. 2.1), при увеличении размера кристаллов исследованных образцов октогена температура $T_{\text{НПП}}$ снижается примерно на $5 \div 7$ °С. С использованием выражения (5) это приводит к следующей оценке снижения энталпии перехода, обусловленного структурными дефектами: $\Delta H_{\beta\delta}^{\text{def}} \approx -0.11 \div 0.15$ кДж/моль. Приведенная оценка величины $\Delta H_{\beta\delta}^{\text{def}}$ получена для кристаллов исследованных образцов со структурными дефектами. Если снижение энталпии перехода, обусловленного структурными дефектами, отсчитывать от бездефектного состояния кристаллов, то приведенная оценка абсолютной величины $\Delta H_{\beta\delta}^{\text{def}}$ является оценкой снизу.

ВЫВОДЫ

Как показали результаты экспериментальных исследований полиморфного превращения $\beta \rightarrow \delta$ различных фракций октогена, проведенных методами дифференциального

термического и термогравиметрического анализа, при увеличении размеров кристаллов от ≈ 100 до 500 мкм наблюдается снижение температуры начала полиморфного превращения. Выдвинута гипотеза о том, что указанное снижение может быть связано с изменением, обусловленным структурными дефектами, на $\approx 1 \div 1.5$ % скачка энталпии при полиморфном превращении. Этот вывод согласуется с результатами исследования дефектности кристаллов на микроуровне с помощью электронной микроскопии, а также с измерениями плотности пикнометрическим методом.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках научной программы Национального центра физики и математики (государственный контракт № Н.4п.241.4Д.23.1085).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. McCrone W. C. Crystallographic data. 36. Cyclotetramethylene tetranitramine (HMX) // Anal. Chem. — 1950. — V. 22, N 9. — P. 1225–1226. — DOI: 10.1021/ac60045a050.
2. Cady H. H., Larson A. C., Cromer D. T. The crystal structure of α -HMX and a refinement of the structure of β -HMX // Acta Crystallogr. — 1963. — V. 16, N 7. — P. 617–623. — DOI: 10.1107/S0365110X63001651.
3. Selig W. Stabilization of the Delta-Polymorph of HMX // Explosivstoffe. — 1969. — Bd 17, N 9. — S. 201–202.
4. Орлова Е. Ю., Орлова Н. А., Жилин В. Ф., Збарский В. Л., Шутов Г. М., Витковская Л. И. Октоген — термостойкое взрывчатое вещество. — М.: Недра, 1975.
5. Lashkov V. N., Ignatov O. L., Lobanov V. N., Strikanov A. V., Shestakov A. N. Effect of polymorph transformation of HMX after thermal treatment on its sensitivity to impact friction // The 12th Int. Detonation Symp., San Diego, 2002. — P. 306–310.
6. Игнатов О. Л., Лашков В. Н., Лобанов В. Н., Шестаков А. Н., Трусов В. Н., Стриканов А. В., Блинов Д. А. Влияние тепловых воздействий на чувствительность октогена к удару, трению и ударной волне // Хим. физика. — 2005. — Т. 24, № 10. — С. 22–30. — EDN: HSIFN.

7. Игнатов О. Л., Лашков В. Н., Лобанов В. Н., Шестаков А. Н., Трусов В. Н., Стриканов А. В., Аушев А. А., Калачева А. П., Тихонова А. А. Структурные изменения в октогене при нагреве и их влияние на чувствительность // VII Харитоновские тематические науч. чтения: сб. тр. междунар. конф. «Экстремальные состояния вещества. Детонация, ударные волны». — Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2005. — С. 14–23.
8. Герман В. Н., Злобин А. М., Бондарева С. В., Борин И. П., Ерзунова А. В., Кирьянова Т. Г., Кирсанова Т. Е., Козлова Е. С., Орликова Е. Г., Фисенко А. К., Фомичева Л. В. Влияние размеров и дефектности кристаллов октогена β -модификации на температуру полиморфного превращения // VII Харитоновские тематические науч. чтения: сб. тр. междунар. конф. «Экстремальные состояния вещества. Детонация, ударные волны». — Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2005. — С. 93.
9. Бондарева С. В., Герман В. Н., Злобин А. М., Кирсанова Т. Е., Кирьянова Т. Г., Козлова Е. С., Орликова Е. Г., Фисенко А. К., Фомичева Л. В. Влияние различных факторов на прямые и обратные фазовые превращения октогена // IX Харитоновские тематические науч. чтения: тр. междунар. конф. «Экстремальные состояния вещества. Детонация, ударные волны». — Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2007. — С. 160–169.
10. Landers A. G., Brill T. B. Pressure-temperature dependence of the $\beta \rightarrow \delta$ polymorph interconversion in octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine // J. Phys. Chem. — 1980. — V. 84, N 26. — P. 3573–3577. — DOI: 10.1021/j100463a015.
11. Karpowicz R. J., Brill T. B. The $\beta \rightarrow \delta$ transformation of HMX: Its thermal analysis and relationship to propellants // AIAA J. — 1982. — V. 20, N 11. — P. 1586–1591. — DOI: 10.2514/3.7992.
12. Свидетельство об аттестации методики измерений температуры фазовых переходов № 3005/0872M-(Р.А.RU.311769-2016)-2023 от 10.10.2023.
13. Stroh A. N. A theory of the fracture of metals // Adv. Phys. — 1957. — V. 6, N 24. — P. 418–465. — DOI: 10.1080/00018735700101406.
14. Уваров Н. Ф., Болдырев В. В. Размерные эффекты в химии гетерогенных систем // Успехи химии. — 2001. — Т. 70, № 4. — С. 307–329.
15. Русанов А. И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. — Л.: Химия, 1967.

Поступила в редакцию 31.01.2024.

После доработки 25.04.2024.

Принята к публикации 15.05.2024.