

ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ И БЕЗОПАСНОСТЬ МЕЛКОДИСПЕРСНОГО TAGzT И СМЕСЕВЫХ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ТОПЛИВ НА ЕГО ОСНОВЕ, ИХ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ОЦЕНКА ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОСТИ

X. Zhang¹, X.-L. Song¹, Y. Wang², C.-W. An¹

¹School of Environment and Safety Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China,
songxiaolan00@126.com

²School of Materials Science and Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China

В высокоэнергетической шаровой мельнице приготовлен мелкодисперсный микрокристаллический порошок бис(триаминогуанидин)-5,5'-азотетразолата (TAGzT). Его микроструктура, элементный состав, механизм термического разложения и характеристики чувствительности были изучены методами СЭМ, ЭДС, РФЭС, ДСК, ТГ-МС и тестами на чувствительность. Результаты экспериментов показали, что мелкодисперсный TAGzT имеет нерегулярную зернистость с шероховатой поверхностью и содержит только элементы С и Н. Разложение начиналось примерно при 199 °C, продуктами термического разложения являются в основном CH₄, NH₃, H₂O; испытание на чувствительность показало, что мелкодисперсный TAGzT обладает хорошей стабильностью. Согласно расчетам по программе EXPLO-5 энергетические характеристики мелкозернистого TAGzT выше, чем у октогена. Были разработаны составы смесевого модифицированного двухосновного топлива (CMDB), содержащие мелкодисперсный TAGzT. Микроструктура, распределение элементов, механизм термического разложения и характеристики чувствительности образцов топлива CMDB были изучены методами СЭМ, ЭДС, РФЭС, ДСК и тестами на механическую чувствительность. Установлено, что на поверхности образца есть крошечные выпуклости и трещины, а массовое соотношение компонентов остается постоянным до и после приготовления. С увеличением содержания мелкодисперсного TAGzT в смеси температура пика термического разложения снижалась, а энергия активации E_K сначала увеличивалась, а затем уменьшалась. Характеристическая высота падения груза H_{50} для смеси CMDB уменьшается с увеличением содержания мелкодисперсного TAGzT. Состав смесей CMDB был рассчитан с использованием программного обеспечения CrgoPEP. Показано, что добавка мелкодисперсного TAGzT в смесь увеличивает значения удельного импульса I_{sp} и характеристической скорости C^* по сравнению с октогеном и уменьшает значения температуры в камере горения T_c и среднюю молекулярную массу продуктов горения M_c . Путем введения мелкодисперсного TAGzT в смесь CMDB можно получить более высокую энергию и повысить безопасность.

Ключевые слова: TAGzT, мелкодисперсный, механическое измельчение, кинетика, механическая чувствительность.

DOI 10.15372/FGV2022.9266
EDN WSKUFM

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы энергетические соединения с большим содержанием азота привлекают большое внимание отечественных и зарубежных ученых как новый тип высокоэнергетических материалов [1]. Эти соединения делятся на азолы, азины и фуразаны. Их молекулярные структуры содержат большое количество связей N—N, C—N, C=N и N=N, поэтому высока их энталпия образования [2, 3]. Из-за высокой электроотрицательности атомов

азота и кислорода в высокоазотистых соединениях азотсодержащая гетероциклическая система образует крупную π -связь, обладающую низкой чувствительностью и термически стабильными свойствами [4]; высокое содержание азота и низкое содержание углеводородов в соединениях облегчают достижение кислородного баланса и делают их плотность относительно высокой [5]. Таким образом, соединения с высоким содержанием азота могут быть использованы в качестве новых энергетических материалов.

Смесевое модифицированное двухосновное

топливо (CMDB) обладает таким значительным преимуществом, как низкий характеристический сигнал, что позволяет эффективно уменьшить помехи от лазерных и инфракрасных сигналов. Это топливо перспективно для активного тактического вооружения [6–8]. В качестве высокоэнергетического взрывчатого вещества, добавляемого к топливу CMDB, в основном выступает октоген. Хотя октоген обладает большой энергией, он характеризуется высокой механической чувствительностью [9, 10]. Согласно статистике именно случайный взрыв тактических ракет, оснащенных топливом CMDB, при хранении и использовании стал одной из основных причин огромных потерь дорогостоящих платформ вооружения [11, 12]. С точки зрения применения твердого топлива с учетом вышеизложенного актуальной тенденцией стала разработка новых топлив с высокими характеристиками, высокой надежностью, низкой стоимостью, экологичностью и низким характеристическим сигналом [13, 14].

Бис(триаминогуанидин)-5,5'-азотетразолат (TAGzT) — соединение, характеризующееся высокой скоростью детонации, высокой энталпийей образования и высоким содержанием азота [15]. Его энергетические характеристики лучше, чем у октогена, а чувствительность ниже. При этом его цена в десять раз ниже стоимости октогена. Он не впитывает влагу и не содержит кристаллизованной воды. Характеристики TAGzT были исследованы в работе [16]. Химическая формула TAGzT — $C_4H_{18}N_{22}$, относительная молекулярная масса 374.3 г/моль, энталпия образования 1106 кДж/моль, содержание азота 82.3 %, теоретическая скорость детонации 9 441 м/с (расчет EXPLO-5, октоген — 9 234 м/с), выделение газов взрыва 939.4 л/кг (октоген — 766.8 л/кг). Высокое содержание азота и быстрое газообразование обусловливают очень низкую температуру горения TAGzT ($T_c = 1569.6$ °С) и среднюю молекулярную массу продуктов сгорания ($M_c = 18.896$ г/моль). Поэтому предполагается использование TAGzT в смесевых ВВ, содержащих окислители, в качестве высокоэффективного газогенератора и в качестве твердого топлива с низким характеристическим сигналом для повышения общей эффективности [17–19].

В настоящее время TAGzT из-за высо-

кой его чувствительности трудно применять на практике [20], поэтому так важно снижение его чувствительности. На данный момент существует три основных метода снижения чувствительности ВВ: поверхностное покрытие, эвтектика и микро-nano. Поверхностное покрытие требует введения посторонних веществ, а эвтектический процесс является многоступенчатым и слишком сложным для массового производства. Поэтому в данной работе был применен третий метод. TAGzT в качестве сырья был измельчен в механической шаровой мельнице. Были проанализированы морфология, термическое разложение, механическая чувствительность и энергетические характеристики измельченного ультрадисперсного TAGzT. Разработано и изготовлено смесевое топливо CMDB, содержащее ультрадисперсный TAGzT. Изучены его морфология, энергетические характеристики и термическая стабильность, что обеспечило теоретическую и фактическую поддержку практического применения TAGzT в твердых топливах.

1. ЭКСПЕРИМЕНТ

1.1. Материалы

Процесс синтеза бис(триаминогуанидин)-5,5'-азотетразолата (TAGzT) описан в работе [21]. Использовались циркониевые шарики производства Shandong Zibo Yubang Industrial Ceramics Co., Ltd; безводный этанол — Sinopharm Group Chemical Reagent Co., Ltd; нитроцеллюлоза (NC, 12.2 %, промышленный стандарт) — Foshan Junyuan Chemical Co., Ltd; октоген (HMX, $d_{50} = 80.0$ мкм) — Gansu Yinguang Chemical Co., Ltd; тетранитрат диглицерина (DGTN) — собственного производства (процесс синтеза описан в работе [22]); порошок алюминия ($d_{50} = 20.0$ мкм) — China Ocean Aluminum Co., Ltd; перхлорат аммония (AP, 90 \div 170 мкм) и ацетон — Tianjin Guangfu Chemical Co., Ltd.

1.2. Производство ультрадисперсного TAGzT

В резервуар шаровой мельницы поместили 5 г TAGzT, 200 г циркониевых шариков и 130 мл безводного этанола, всё равномерно перемешивалось, фиксировалось и герметизировалось. Скорость вращения мельницы 350 об/мин, измельчение продолжалось в течение 3 ч, после чего материал был извлечен.

Таблица 1
Состав топлив CMDB

Образец	Массовая доля, %				
	NC	DGTN	Al	AP	TAGzT
CMDB-0	21	21	18	40	0
CMDB-1	21	21	18	35	5
CMDB-2	21	21	18	30	10
CMDB-3	21	21	18	25	15
CMDB-4	21	21	18	20	20

Шарики отделялись от материала при помощи сита с получением желтой суспензии. Далее после вакуумного фильтрования и сушки вымораживанием получали мелкодисперсный TAGzT.

1.3. Изготовление топлив CMDB

Состав CMDB приведен в табл. 1. Каждый компонент взвешивали в соответствии с его массовой долей в формуле. Взвешенное количество нитроцеллюлозы (NC) помещали в керамический тигель, добавляли по каплям раствор ацетона, а затем DGTN, так чтобы полностью растворились NC и DGTN. К этому раствору в соответствующей пропорции добавляли порошок Al, перхлорат аммония (AP), мелкодисперсный TAGzT, всё перемешивалось до получения пасты. Полученный образец помещали в печь с водяной баней для сушки и выдерживали его там 72 ч.

1.4. Определение характеристик

Для тестирования методами электронной сканирующей микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (СЭМ-ЭДС) использовался автоэмиссионный сканирующий электронный микроскоп Phenom LE (Phenom, Нидерланды); для рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) — рентгеновский фотоэлектронный спектрометр PHI5000 Versa-Probe (Ulvac, Япония); для дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) — японский синхронный термоанализатор Shimadzu STA499F3 (скорость нагрева 5, 10, 15 и 20 °C/мин, среда — N₂, масса образца 3 мг); для термогравиметрии с масс-спектрометрией (ТГ-МС) — масс-спектрометр QMS403C (Netzsch, Германия). Термочувстви-

тельность и чувствительность к удару и к трению образцов испытывали методами GJB772A-97 [23]. Чувствительность к удару проверялась прибором HGZ-1. Условия испытаний с высотой падения груза H_{50} , при которой разрушаются 50 % образцов: падающий вес 5 кг, масса образца 35 мг. Чувствительность к трению регистрировали измерителем WM-1, условия испытаний: дозировка 20 мг, угол поворота 66°, давление 2.45 МПа. Для расчета детонационных свойств и продуктов детонации образцов использовали программу EXPLO-5 [24], а для расчета характеристик горения и продуктов горения образцов — программу СпроРЕР.

2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

2.1. Определение характеристик мелкодисперсного TAGzT

Чтобы понять морфологическую структуру и распределение элементов в мелкодисперсном TAGzT, методами СЭМ-ЭДС получены фотографии морфологии поверхности TAGzT и энергетическое распределение по элементам С и N. На рис. 1,а,б видно, что морфология образца после обработки в шаровой мельнице неравномерно-зернистая, а поверхность шероховатая. На рис. 1,в-ж представлена диаграмма ЭДС мелкодисперсного TAGzT. Из рис. 1,г,ж видно, что содержащиеся в образце элементы С и N равномерно распределены по поверхности кристалла. На рис. 1,ж показан пик электронного спектра содержащихся в TAGzT элементов: 83.3 % N, 16.7 % C, что в целом соответствует теоретическому значению. Поскольку прибор может измерять только элементы с атомным номером больше 5, пик энергетического спектра водорода отсутствует. На рис. 1,в-ж видно, что TAGzT после механической шаровой мельницы не смешивается с примесями.

Спектры РФЭС мелкодисперсного TAGzT показаны на рис. 2. Характеристические сигналы элементов С и N хорошо видны на рис. 2,а. На рис. 2,б показан спектр C1s. Наблюдается четыре пика. Энергии 288.18 и 284.88 эВ соответствуют связям C=N и C—N на тетразольном кольце. Энергии 284.18 и 285.08 эВ соответствуют связям C—N и C=N в триаминогуанидине. На рис. 2,в представлен спектр N1s. Имеется три пика, а энергия составляет 400.18,

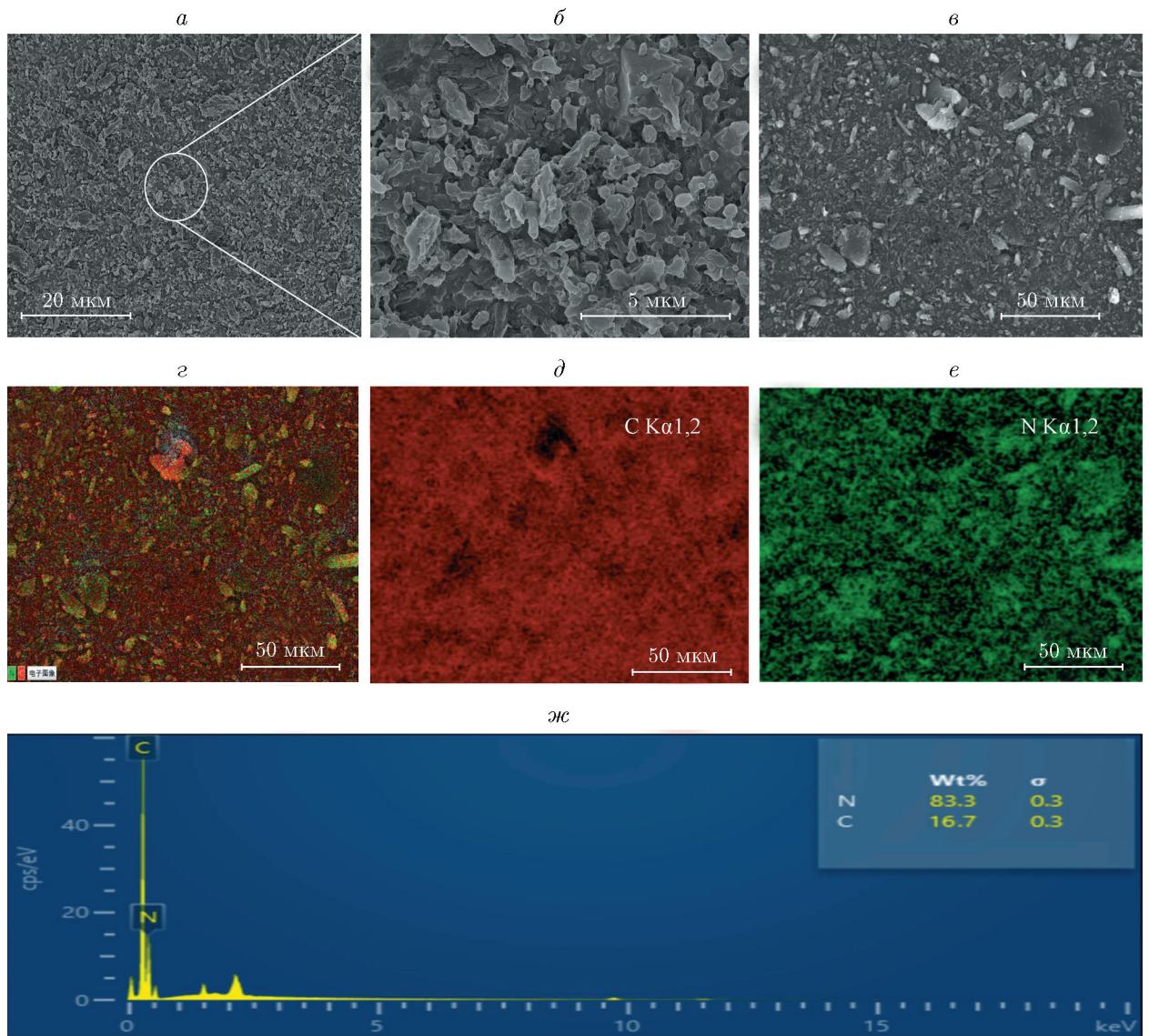


Рис. 1. Результаты СЭМ-ЭДС-анализа мелкодисперсного TAGzT

399.78 и 398.78 эВ, что соответствует связям C—N, N—N и N=N в мелкодисперсном TAGzT.

2.2. Свойства мелкодисперсного TAGzT

ДСК-анализ мелкодисперсного TAGzT проводили при скоростях нагрева 5, 10, 15 и 20 °C/мин. Полученные результаты представлены на рис. 3. Видно, что имеется только один экзотермический пик. При низкой температуре образец находится в относительно стабильном состоянии, с повышением температуры скорость термического разложения увеличивается. По мере увеличения скорости нагрева пики температура термического разложения снижается. Термодинамические

и кинетические параметры мелкодисперсного TAGzT рассчитывались по следующим формулам [25]:

$$\ln \frac{\beta}{T_p^2} = \ln \frac{RA_K}{E_K} - \frac{E_K}{R} \frac{1}{T_p}, \quad (1)$$

$$k = A_K \exp \left(- \frac{E_K}{T_p R} \right), \quad (2)$$

$$A \exp \left(- \frac{E_K}{R T_p} \right) = \frac{K_B T_p}{h} \exp \left(- \frac{\Delta G^\neq}{R T_p} \right), \quad (3)$$

$$\Delta H^\neq = E_K - R T_p, \quad (4)$$

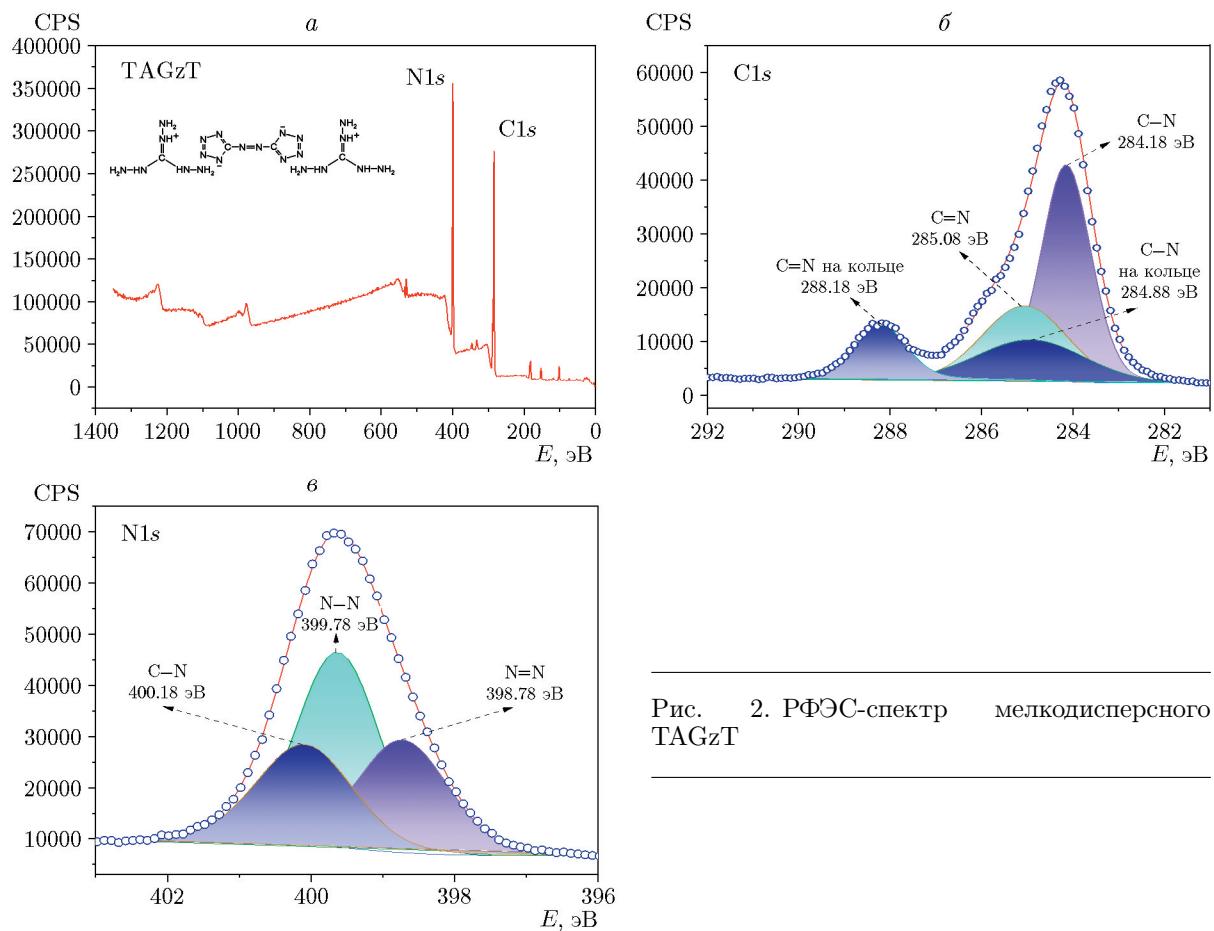


Рис. 2. РФЭС-спектр мелкодисперсного TAGzT

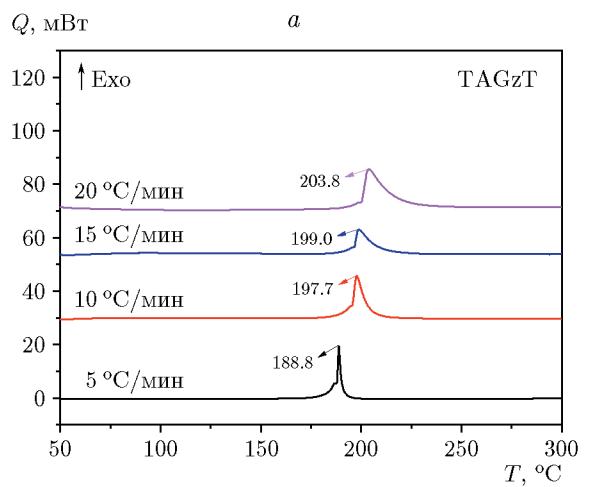
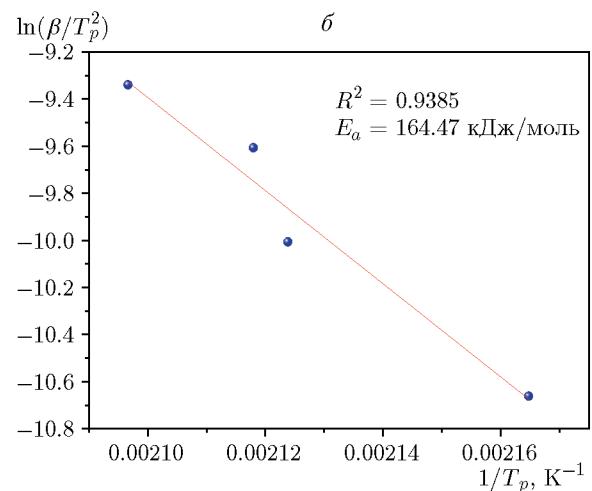


Рис. 3. Кривые ДСК мелкодисперсного TAGzT

$$\Delta G^\neq = \Delta H^\neq - T_p \Delta S^\neq. \quad (5)$$

Здесь T_p — температура пика разложения (К) на кривой ДСК при скорости нагрева $15 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$; K_B — постоянная Больцмана, $K_B = 1.381 \cdot 10^{-23} \text{ Дж}/\text{К}$; h — постоянная Планка, $h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ Дж}/\text{с}$; β — скорость



нагрева, $^\circ\text{C}/\text{мин}$; E_A и A_E — энергия активации и предэкспоненциальный фактор, рассчитанные по уравнению Киссинджера; R — универсальная газовая постоянная; k — константа скорости, отражающая скорость реакции термического разложения, с^{-1} ; ΔH^\neq — энタルпия активации термического разложе-

Таблица 2

Термодинамические и кинетические данные для мелкодисперсного TAGzT, полученные методом ДСК

T_p , К	Термодинамические данные			Кинетические данные		
	ΔH^\neq , кДж/моль	ΔG^\neq , кДж/моль	ΔS^\neq , Дж/(моль · К)	E_K , кДж/моль	$\ln A_K$	k , с ⁻¹
472.15	160.54	112.95	100.80	164.47	42.04	1.15

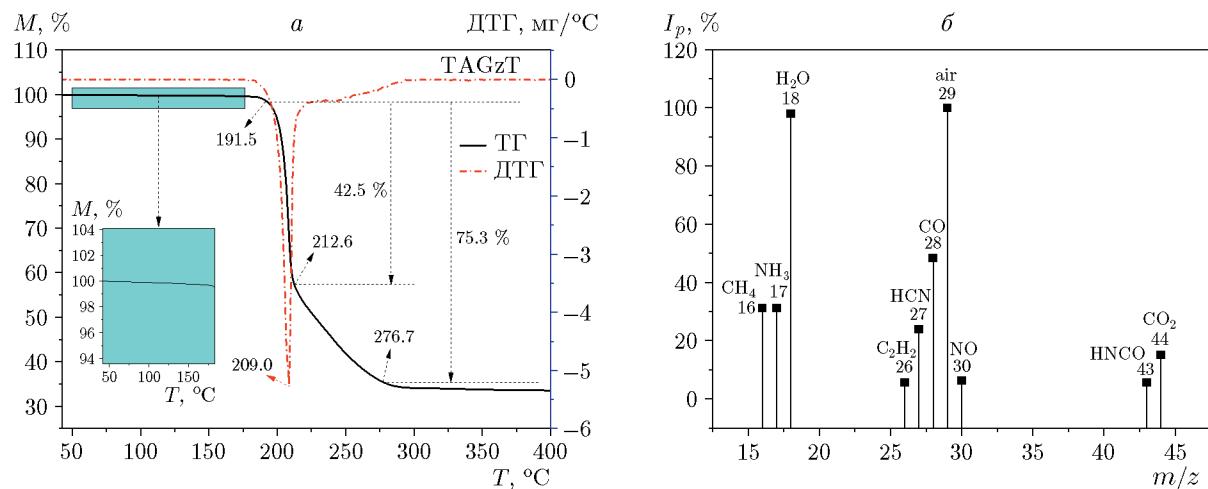


Рис. 4. Результаты ТГ-МС-анализа мелкодисперсного TAGzT

ния, Дж/моль; ΔG^\neq — свободная энергия активации термического разложения, Дж/моль; ΔS^\neq — энтропия активации термического разложения, Дж/(моль · К). Результаты расчетов представлены в табл. 2.

Константа скорости реакции $k = 1.15$ указывает на более высокую скорость разложения мелкодисперсного TAGzT. Значение $\Delta H^\neq = 160.54$ кДж соответствует энергии, которую необходимо поглотить для завершения реакции. Положительное значение $\Delta G^\neq = 112.95$ кДж/моль указывает на то, что реакция не является самопроизвольным процессом, а положительное значение $\Delta S^\neq = 100.80$ Дж/(моль · К) — на то, что степень свободы увеличивается после протекания реакции.

Продукты термического разложения мелкодисперсного TAGzT исследовались методом ТГ-МС. На рис. 4,а представлена кривая ТГ-ДТГ мелкодисперсного TAGzT. Видно, что потеря массы образца M происходит медленно при температуре $T = 50 \div 175$ °C, что свидетельствует об относительной стабильности образца при низких температурах. При $T = 191.5$ °C образец начинает термически разлагаться. Скорость потери массы достигает мак-

симума при $T = 209.0$ °C. При $T = 212.6$ °C происходит вторичное разложение, и два процесса убыли массы тесно связаны между собой. Таким образом, разложение образца в основном сосредоточено в интервале $T = 191.5 \div 212.6$ °C, при котором потеря массы образца составляет 42.5 %. На рис. 4,б представлена относительная интенсивность ионных пиков I_p . Результаты анализа ТГ-МС мелкодисперсного TAGzT приведены в табл. 3. Из рис. 4,б и табл. 3 можно сделать вывод, что продукты термического разложения мелкодисперсного TAGzT в основном представлены веществами CH_4 , NH_3 , H_2O , CH_2O и N_2 , в небольшом количестве присутствуют C_2H_2 , HCN , NO , HNCO и CO_2 . Продукт с отношением массы к заряду $m/z = 29$ представляет собой CH_2O , который образуется при МС-детектировании CH_2O .

Были проведены тесты на термочувствительность и тест на механическую чувствительность мелкодисперсного TAGzT, результаты сравнивались с октогеном [25]. Результаты показаны на рис. 5 и в табл. 4. На рис. 5,а представлена зависимость температуры взрыва TAGzT от времени, а на рис. 5,б — линейная

Таблица 3

Результаты анализа методом ТГ-МС мелкодисперсного TAGzT

Максимальное значение ионного тока									
$m/z = 16$	$m/z = 17$	$m/z = 18$	$m/z = 26$	$m/z = 27$	$m/z = 28$	$m/z = 29$	$m/z = 30$	$m/z = 43$	$m/z = 44$
CH ₄	NH ₃	H ₂ O	C ₂ H ₂	HCN	N ₂	CH ₂ O	NO	HNCO	CO ₂
$3.95 \cdot 10^{-9}$	$3.91 \cdot 10^{-9}$	$1.24 \cdot 10^{-8}$	$6.94 \cdot 10^{-10}$	$3.03 \cdot 10^{-9}$	$8.23 \cdot 10^{-8}$	$1.27 \cdot 10^{-8}$	$7.81 \cdot 10^{-10}$	$7.13 \cdot 10^{-10}$	$1.92 \cdot 10^{-9}$

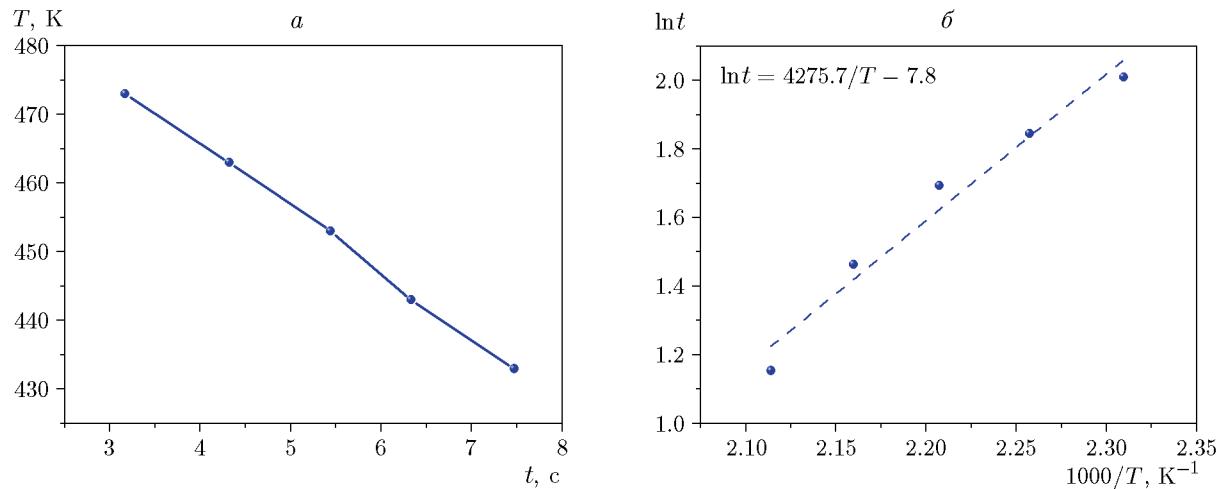


Рис. 5. Термическая чувствительность мелкодисперсного TAGzT:
 a — зависимость температуры взрыва от времени, b — линейная регрессия

Таблица 4

Чувствительность мелкодисперсного TAGzT

Образец	Чувствительность		
	к удару H_{50} , см	к трению P , %	Термическая T_{5s} , °C
Мелкодисперсный TAGzT	35.2	48	180.9
HMX	17.8	100	245.0

регрессия $\ln t = 1000/T$ в соответствии с формулой [23]

$$\ln t = \frac{E}{RT} + \ln C,$$

где t — период задержки взрыва, с; E — кажущаяся энергия активации образца, Дж/моль; R — универсальная газовая постоянная; T — температура взрыва; C — константа, связанная с составом образца.

Из рис. 5, a видно, что период задержки взрыва мелкодисперсного TAGzT уменьшается с повышением температуры. При $t = 5$ с рас-

четная температура точки взрыва составляет 180.9 °C, что ниже температуры точки взрыва октогена в течение 5 с. Это связано с тем, что механизмы возникновения тепловой чувствительности и механической чувствительности различны. Генерация горячих точек и рост термочувствительности отсутствуют. В процессе нагрева температура ВВ возрастает линейно, а само ВВ вступает в химическую реакцию с выделением тепла. Если тепло не высвобождается, ВВ взрывается. Из табл. 2 известно, что энергия активации TAGzT составляет 164.47 кДж/моль, а энергия активации октогена — 283.61 кДж/моль [26]. Энергия активации может отражать сложность разложения ВВ. Таким образом, температура взрыва мелкодисперсного TAGzT в течение 5 с ниже, чем у октогена. Как видно из табл. 4, характеристическая высота падения груза для мелкодисперсного TAGzT составляет $H_{50} = 35.2$ см, что выше, чем у октогена, а чувствительность к трению составляет $P = 48$ %, что ниже, чем у октогена. Это связано с высокой электроотрицательностью атомов N и C в молекуле TAGzT, которая легко образует большие π -

Таблица 5

Параметры детонации мелкодисперсного TAGzT

Образец	ρ , г/см ³	v_d , м/с	Q_V , кДж/кг	p , ГПа	T_0 , °C	V_0 , л/кг	M_d , г/моль
Мелкодисперсный TAGzT	1.60	9 440.57	3 760.80	28.92	2 074.30	939.36	22.73
HMX	1.91	9 234.74	5 793.78	38.87	3 414.59	766.79	28.98

Причина. ρ — плотность, v_d — скорость детонации, Q_V — теплота взрыва, p — давление детонации, T_0 — температура взрыва, V_0 — объем продуктов детонации, M_d — средняя молекулярная масса продуктов детонации.

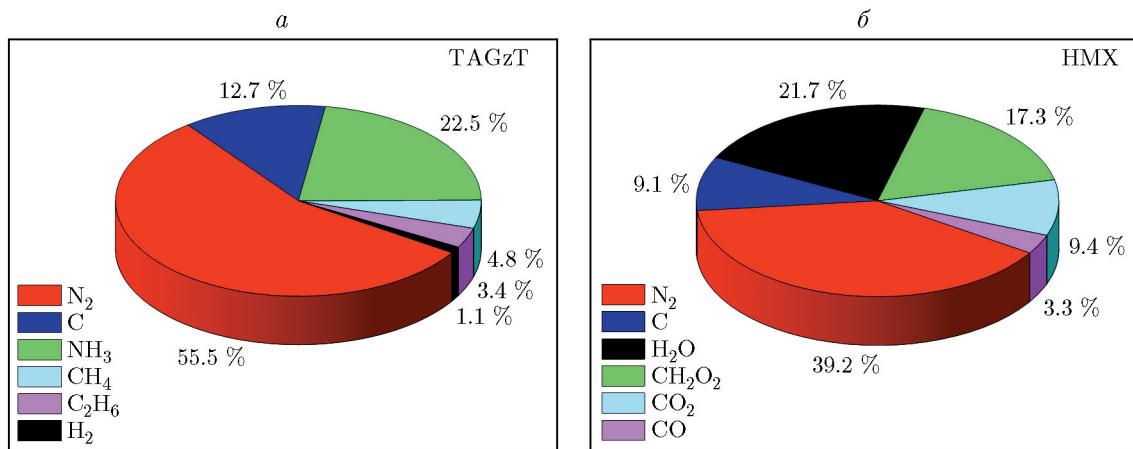


Рис. 6. Молярные доли продуктов детонации мелкодисперсного TAGzT (a) и октогена (b)

связи, подобные структуре бензольного кольца, что снижает чувствительность. В целом мелкодисперсный TAGzT представляет собой нечувствительное, термически стабильное соединение с высоким содержанием азота.

Параметры детонации и молярное соотношение продуктов детонации мелкодисперсных TAGzT и октогена можно рассчитать по программе EXPLO-5. В табл. 5 приведены параметры детонации. Из таблицы видно, что скорость детонации v_d и объем продуктов детонации V_0 мелкодисперсного TAGzT выше, чем у октогена, а теплота детонации Q_V , давление детонации p , температура детонации T_0 и средняя молекулярная масса M_d продуктов взрыва ниже, чем у октогена. На рис. 6 представлена диаграмма продуктов детонации и их молярные соотношения. Видно, что продуктами детонации мелкодисперсного TAGzT являются H_2 , N_2 , NH_3 , CH_4 , C_2H_6 и Cd . Содержание N_2 в продуктах детонации мелкодисперсного TAGzT значительно увеличивается, что обусловлено тем, что содержание N_2 в мелкодисперсном TAGzT выше, чем в октогене. В

продуктах детонации октогена присутствуют CO , CO_2 и H_2O , что связано с тем, что молекула октогена содержит кислород, а кислородный баланс ближе к нулевому кислородному балансу, что позволяет полностью окислять углеродные и водородные элементы, при этом молекула TAGzT не содержит кислорода, а элементы углерода и водорода в молекуле не полностью окислены, поэтому концентрации веществ C_d и NH_3 больше.

Параметры горения и молярное соотношение продуктов сгорания мелкодисперсных TAGzT и октогена можно рассчитать по программе CproPEP при давлении в камере 70 атм и давлении на выходе сопла 1 атм. В табл. 6 приведены параметры горения. Согласно этим данным энталпия образования ΔH_f мелкодисперсного TAGzT значительно больше, чем у октогена, и разница между стандартным удельным импульсом I_{sp} и характеристической скоростью C^* незначительна, а температура в камере сгорания T_c и средняя молекулярная масса M_c продуктов сгорания меньше, чем у октогена. На рис. 7 представлена диаграмма мо-

Таблица 6

Энергоэффективность мелкодисперсного TAGzT

Образец	ΔH_f , кДж/моль	OB_{CO_2} , %	I_{sp} , Н·с/кг	C^* , м/с	T_c , °C	M_c , г/моль
Мелкодисперсный TAGzT	1 106.39	-72.7	2 150.48	1 369.37	1 641.68	18.90
HMX	75.64	-21.6	2 604.81	1 642.16	3 024.06	24.29

При мечания. ΔH_f — энталпия образования, OB_{CO_2} — кислородный баланс, I_{sp} — стандартный удельный импульс, C^* — характеристическая скорость, T_c — температура в камере сгорания, M_c — средняя молекулярная масса продуктов горения.

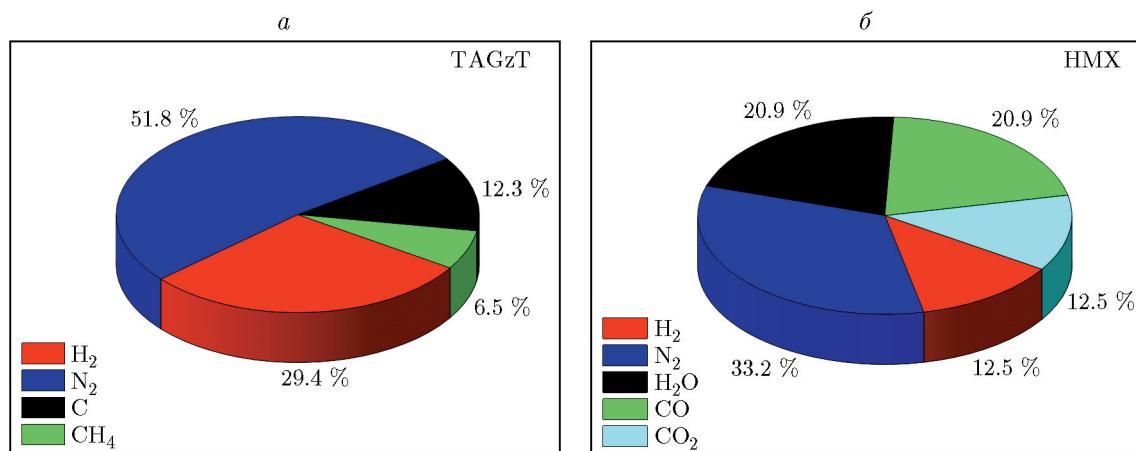


Рис. 7. Молярные доли продуктов сгорания мелкодисперсного TAGzT (a) и октогена (b)

лярных долей продуктов сгорания. Видно, что доля H_2 в продуктах сгорания TAGzT значительно больше, чем в продуктах сгорания октогена, в которых присутствуют также CO , H_2O и CO_2 . Это свидетельствует об окислении элементов С и Н в молекуле октогена, так как кислородный баланс октогена (-21.6 %) значительно выше, чем у мелкодисперсного TAGzT (-72.7 %), что также объясняет, почему температура в камере сгорания октогена выше, чем при сжигании мелкодисперсного TAGzT (-72.7 %), а более высокое отношение H/C у мелкодисперсного TAGzT приводит к более низкой средней молекулярной массе (M_c) продуктов сгорания TAGzT, чем у октогена.

2.3. Характеристики топлив

Чтобы понять морфологическую структуру и распределение элементов в смесевом топливе CMDB-4, методами СЭМ-ЭДС получены фотографии поверхности CMDB-4 и энергетическое распределение по элементам С, Н, О, Cl и Al. Из рис. 8, a, b видно, что AP, порошкооб-

разный алюминий и мелкодисперсные твердые компоненты TAGzT в приготовленном топливе CMDB обернуты плотной сетчатой структурой связующего, образованной жесткой длинноцепочечной макромолекулой нитроцеллюлозы и пластификатора DGTN, а на поверхности появляются вздутия и микропоры. Это связано с добавлением ацетона для растворения нитроцеллюлозы во время приготовления. Когда подготовка завершена, образец помещают в печь с водяной баней для сушки, в результате чего ацетон испаряется, образуя вздутия и микропоры. Кроме того, на фотографиях рис. 8 видны небольшие трещины в образце, обусловленные плохим контактом между порошком алюминия и связующей системой, что легко вызывает отслоение и как результат — микротрещины. Рис. 8, в–к представляют собой диаграммы ЭДС топлива CMDB-4. Из рис. 8, г–и видно, что элементы С, Н, О, Cl и Al, содержащиеся в образце, равномерно распределены по поверхности кристалла. На рис. 8, к показан пик электронного спектра элементов. Содержание С, О, Н, Cl, Al в CMDB-4 составляет 13.2,

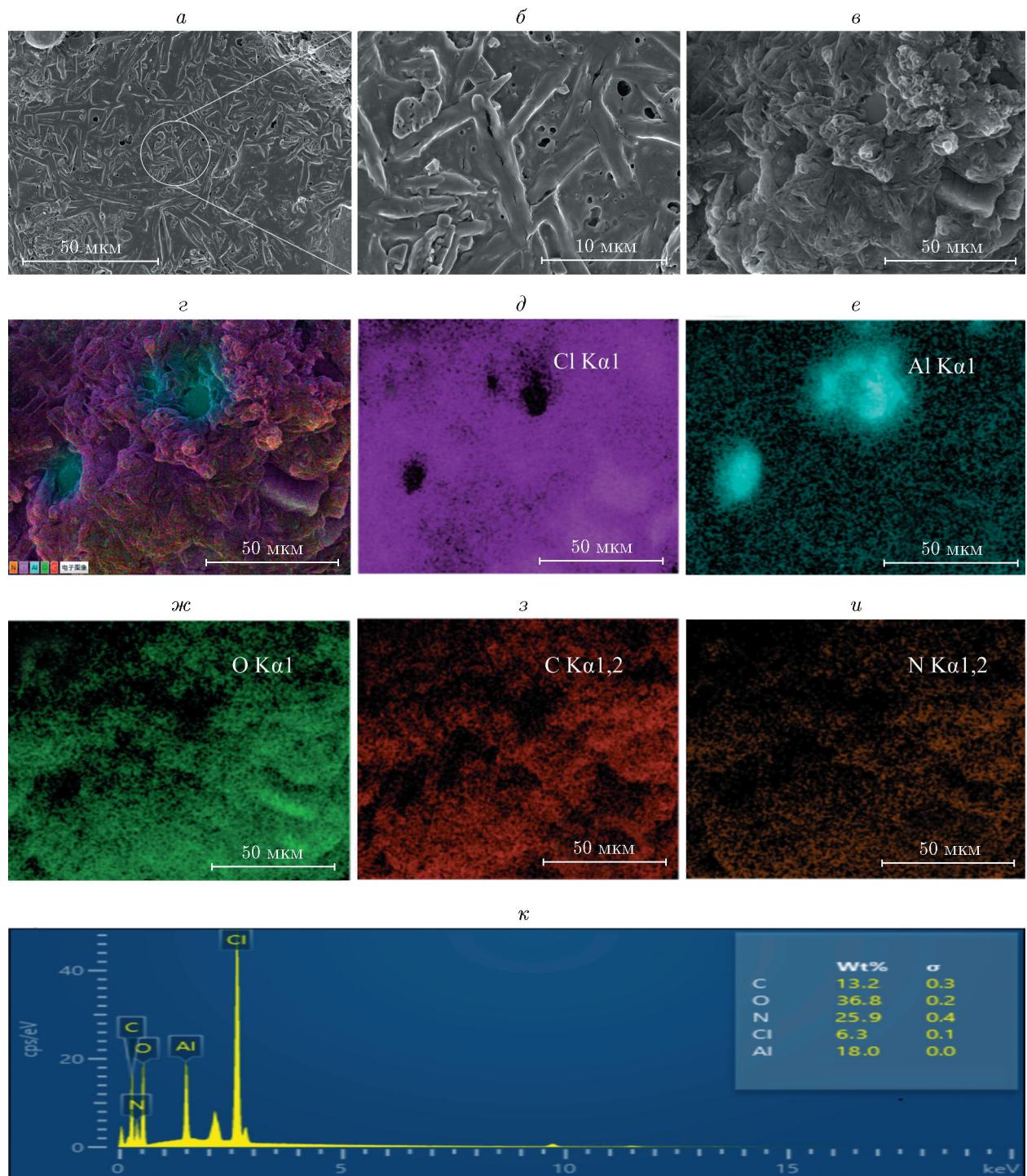


Рис. 8. Результаты СЭМ-ЭДС-анализа топлива CMDB-4

36.8, 25.9, 6.3, 18.0 % и соответствует теоретическому значению.

Спектр РФЭС топлива CMDB-4 показан на рис. 9. Характеристические сигналы элементов C, N, O, Al и Cl хорошо видны на рис. 9,а. На рис. 9,б приведен спектр C1s

CMDB-4, имеется шесть пиков. Энергии 288.18 и 284.98 эВ соответствуют связям C=N, C—N на тетразольном кольце в мелкодисперсном TAGzT. Энергии 284.18, 285.08 эВ соответствуют связям C—N, C=N в триаминогуанидине в TAGzT. Энергии 286.58, 284.48 эВ со-

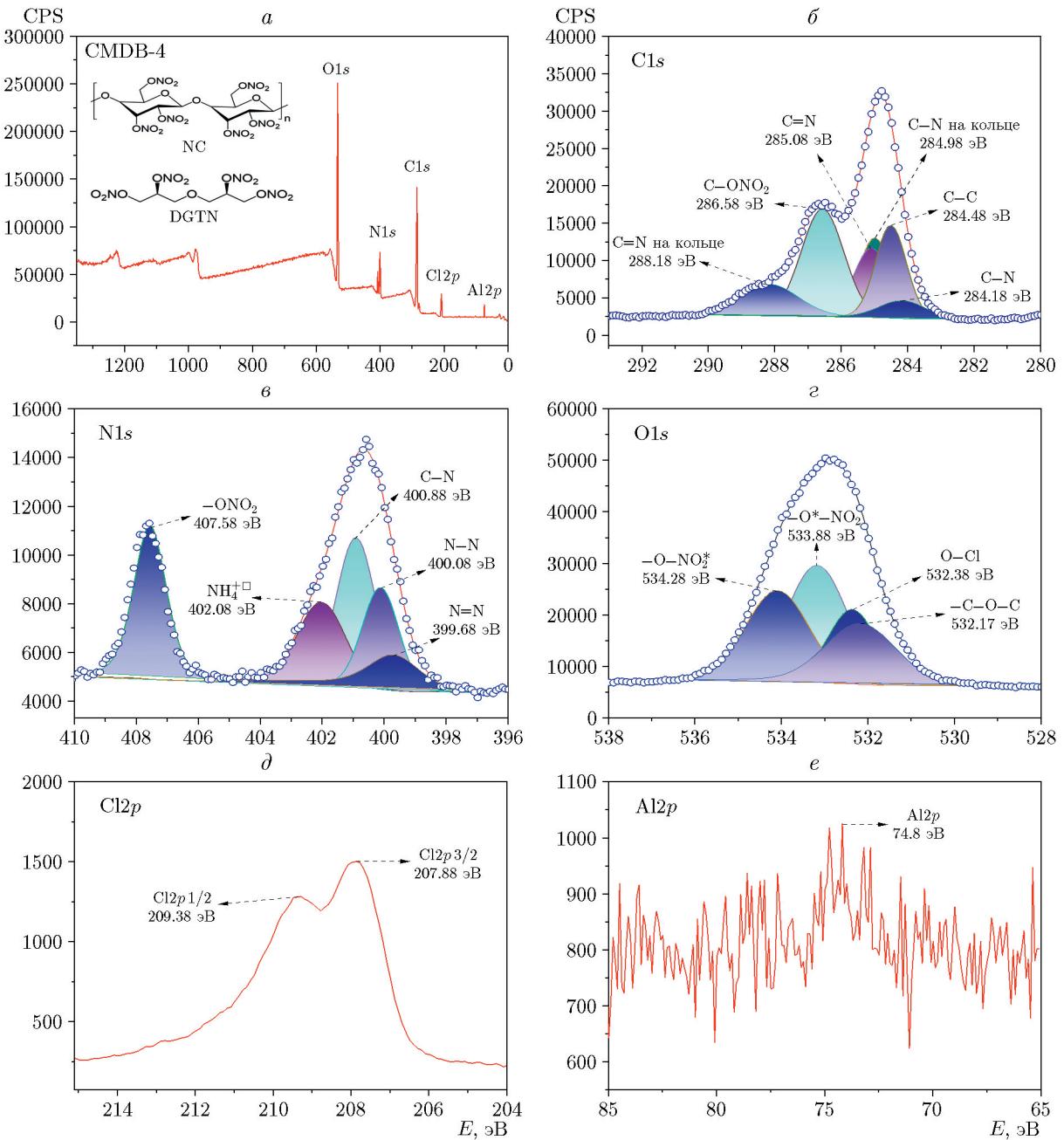


Рис. 9. РФЭС-спектр топлива CMDB-4

отвечают связям $\text{C}-\text{ONO}_2$ и $\text{C}-\text{C}$ в нитроцеллюлозе и DGTN. На рис. 9,в показан спектр $\text{N}1s$ CMDB-4. Пять пиков, включая энергии 400.88, 400.08 и 399.68 эВ, соответствуют связям $\text{C}-\text{N}$, $\text{N}-\text{N}$, $\text{N}=\text{N}$ в TAGzT; энергия 407.58 эВ соответствует связи $-\text{ONO}_2$ в нитроцеллюлозе и DGTN; энергия 402.08 эВ соответствует связи NH_4^+ в перхлорате аммония. На рис. 9,г показан профиль $\text{O}1s$ CMDB-4 с четырьмя пиками, энергии 534.28 и 533.88 эВ со-

ответствуют связям $-\text{O}-\text{NO}_2^*$ и $-\text{O}^*-\text{NO}_2$ в нитроцеллюлозе и DGTN; энергия 532.17 эВ соответствует связи $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ [27] в нитроцеллюлозе; энергия 532.38 эВ соответствует связи $\text{O}-\text{Cl}$ в перхлорате аммония. Как видно из рис. 9,д, имеется два расщепленных пика для орто-7-валентного атома хлора на 2p-орбитали с энергиями связи 209.38 и 207.88 эВ для орбиталей $\text{Cl}2p1/2$ и $\text{Cl}2p3/2$ соответственно [28]. Пик $\text{Al}2p$ в CMDB-4 показан на рис. 9,е. Al^{3+}

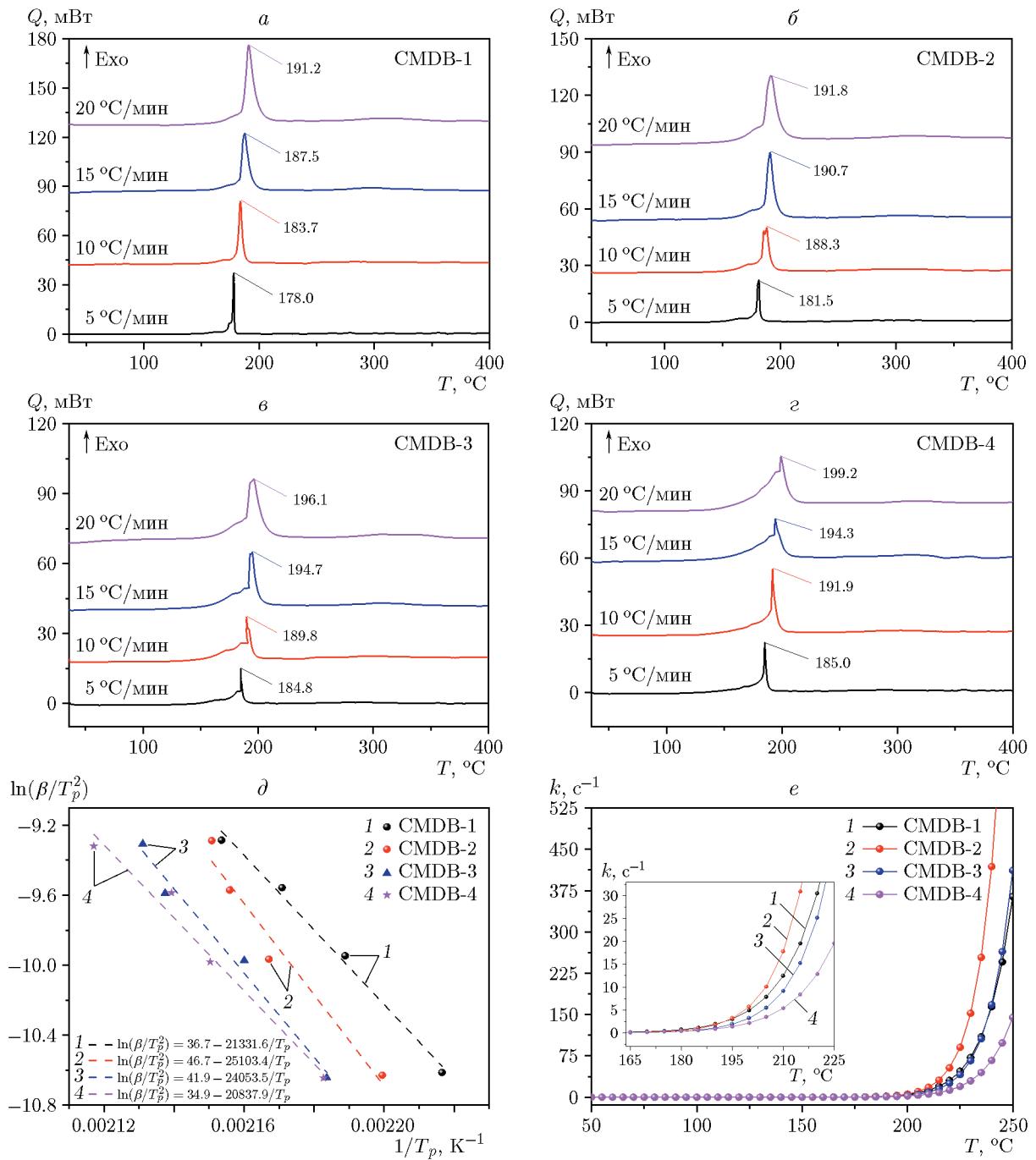


Рис. 10. Кривые ДСК топлив CMDB

в Al_2O_3 в положении 74.8 эВ указывает на то, что Al на поверхности образца в основном существует в форме Al^{3+} .

2.4. Термический анализ топлив

Характеристики термического разложения образцов CMDB были проанализированы методом ДСК, результаты показаны на рис. 10.

Кривые ДСК на рис. 10, *a*–*г* соответствуют разным темпам нагрева, на рис. 10, *д* представлена подгоночная кривая $\ln(\beta/T_p^2)$ от $1/T_p$, а на рис. 10, *е* — зависимость $k(T)$. Как видно из рис. 10, *а*–*г*, экзотермический пик только один. При низкой температуре образец находится в стабильном состоянии и термического разложения практически не происходит. При постепенном повышении температуры образец на-

Таблица 7

Термодинамические и кинетические данные для топлив CMDB, полученные в результате анализа ДСК

Образец	T_p , К	Термодинамические данные			Кинетические данные		
		ΔH^\neq , кДж/моль	ΔG^\neq , кДж/моль	ΔS^\neq , Дж/(моль·К)	E_K , кДж/моль	$\ln A_K$	k , с ⁻¹
CMDB-1	187.5	173.5	109.3	139.5	177.4	46.7	1.44
CMDB-2	190.7	213.2	109.0	224.5	217.0	56.9	1.88
CMDB-3	194.7	196.1	110.2	183.7	200.0	52.0	1.80
CMDB-4	194.3	169.4	111.4	123.9	173.2	44.8	1.26

чинает разлагаться, причем скорость разложения увеличивается с повышением температуры. Пиковая температура термического разложения увеличивается с ростом скорости нагрева. При сравнении рис. 10, *а*–*г* ясно видно, что по мере увеличения содержания мелкодисперсного TAGzT в образце температура пика термического разложения также повышается. Для дальнейшего изучения характеристик термического разложения образца были рассчитаны термодинамические и кинетические параметры образца CMDB по формулам (1)–(5), результаты представлены в табл. 7. Кажущаяся энергия активации E_K , предэкспоненциальный коэффициент A_K и константа скорости реакции k образцов рассчитывались по формулам (1) и (2). Самое большое значение E_K (217.0 кДж/моль) в табл. 7 получено для CMDB-2, это означает, что его термическая стабильность наилучшая. С увеличением содержания тонкодисперсного TAGzT в образцах CMDB значение E_K сначала увеличивалось, а затем уменьшалось, что указывает на наилучшую термическую стабильность образцов при содержании 10 % TAGzT в рецептуре CMDB. Константа k для CMDB-2 составляет 1.88 с⁻¹. По сравнению с другими образцами скорость термического разложения CMDB-2 самая высокая. Из приведенных выше данных видно, что наилучшие характеристики термического разложения могут быть получены при содержании мелкодисперсного TAGzT в топливе CMDB 10 %. Энталпия активации ΔH^\neq , энтропия активации ΔS^\neq и свободная энергия активации ΔG^\neq рассчитываются по формулам (3)–(5). ΔG^\neq — химический потенциал образца в процессе активации. Значения ΔG^\neq образцов в табл. 7 положительные, из чего следует, что процесс активации вышеуказанных образцов не является самопро-

извольным и требует поглощения тепла извне. Все значения ΔH^\neq образцов в таблице положительные, это свидетельствует о том, что процесс термического разложения образца должен поглощать тепло, что совпадает с результатом, полученным с помощью ΔH^\neq . Все значения ΔS^\neq в таблице положительные, что указывает на то, что после завершения процесса термического разложения образца хаос и беспорядок в системе возрастают.

2.5. Чувствительность и энергетические характеристики топлив

Чтобы определить характеристики безопасности топлива CMDB, была изучена его механическая чувствительность, результаты показаны на рис. 11. Для сравнения с топливом CMDB, содержащим мелкодисперсный TAGzT, было разработано топливо CMDB, содержащее октоген, состав приведен в табл. 8. Результаты расчета стандартного удельного импульса I_{sp} , характеристической скорости C^* , температуры в камере сгорания T_c и молекулярной массы M_c продуктов сгорания приведены в табл. 9. Из рис. 11 видно, что характеристическая высота падения груза для топлив CMDB-1, CMDB-2,

Таблица 8
Состав топлив CMDB с добавлением октогена

Образец	Массовая доля, %				
	NC	DGTN	Al	AP	HMX
CMDB-5	21	21	18	35	5
CMDB-6	21	21	18	30	10
CMDB-7	21	21	18	25	15
CMDB-8	21	21	18	20	20

Таблица 9

Энергетические характеристики топлив CMDB

Образец	OB_{CO_2} , %	I_{sp} , Н·с/кг	C^* , м/с	T_c , °C	M_c , г/моль
CMDB-0	-14.1	2551.40	1538.46	3683.73	33.94
CMDB-1	-19.4	2583.54	1564.18	3642.32	32.45
CMDB-2	-24.7	2603.85	1584.34	3567.84	31.00
CMDB-3	-30.1	2615.43	1598.57	3464.14	29.54
CMDB-4	-35.4	2625.11	1606.27	3333.89	28.15
CMDB-5	-16.8	2569.71	1551.81	3683.45	33.35
CMDB-6	-19.6	2586.15	1564.40	3677.83	32.76
CMDB-7	-22.4	2600.76	1576.17	3667.01	32.17
CMDB-8	-25.2	2613.64	1587.12	3651.14	31.58

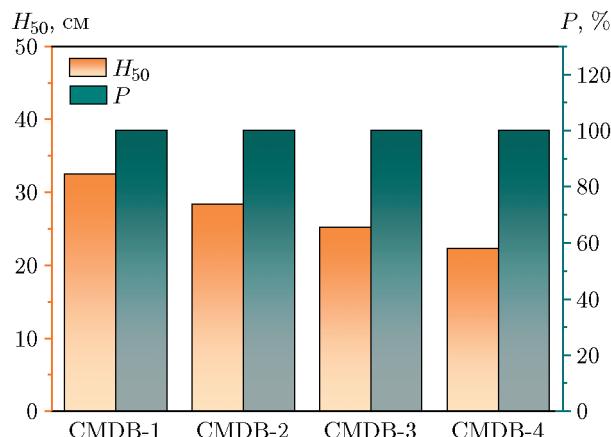


Рис. 11. Чувствительность топлив CMDB к удару и трению

CMDB-3 и CMDB-4 составляет $H_{50} = 32.44$, 28.32, 25.21 и 22.25 см соответственно, а вероятность взрыва равна $P = 100\%$. С увеличением содержания мелкодисперсного TAGzT значение H_{50} постепенно снижается. Это связано с тем, что с увеличением доли TAGzT чувствительность образца приближается к чувствительности чистого мелкодисперсного TAGzT [29]. Однако по сравнению с чувствительностью чистого мелкодисперсного TAGzT значение H_{50} для образца CMDB всё же выше, что демонстрирует уменьшение его чувствительности. Это связано с тем, что размер частиц TAGzT после шарового измельчения значительно уменьшается, а его удельная поверхность увеличивается. При внешнем воздействии сила, прикладывающаяся к поверхности, уменьшается, поэтому

не так просто образовать горячую точку, и чувствительность снижается. С точки зрения энергетических характеристик в топливах CMDB-(1-4) и CMDB-(5-8) удельный импульс I_{sp} увеличивается с повышением содержания мелкодисперсного TAGzT и октогена. Основными факторами, влияющими на величину I_{sp} , являются T_c и M_c : значение I_{sp} прямо пропорционально T_c и обратно пропорционально M_c . С увеличением содержания TAGzT и октогена значения T_c и M_c уменьшаются, но в целом I_{sp} увеличивается с ростом содержания TAGzT и октогена, что свидетельствует о большем вкладе эффективности преобразования энергии в процесс горения, чем выделяемого тепла. Характеристический параметр C^* отражает величину работы, обеспечиваемой самим топливом, и в основном зависит от величин T_c и M_c . При уменьшении T_c и M_c уменьшается и характеристическая скорость горения C^* . Из сравнения топлив CMDB-1 и CMDB-5 видно, что добавление TAGzT в состав повышает энергию и скорость горения (I_{sp} и C^*) больше, чем добавление октогена, и снижает температуру в камере сгорания и среднюю молекулярную массу газа (T_c и M_c).

Были рассчитаны продукты сгорания и их молярные соотношения для топлив CMDB, результаты показаны на рис. 12. Из рис. 12 видно, что продуктами сгорания CMDB-1 ÷ CMDB-8 в основном являются CO, H₂, H₂O, N₂ и Al₂O₃. С увеличением содержания мелкодисперсного TAGzT и октогена соотношение CO и H₂ в продуктах сгорания увеличивается, а доля H₂O уменьшается, что свидетельствует о неполном окислении С и Н в молекулах топлив, так как с увеличением содержания мелкодисперсного TAGzT и октогена кислородный баланс OB_{CO_2} постепенно снижается, что также объясняет постепенное уменьшение температуры в камере сгорания с увеличением содержания TAGzT и октогена. Высокие значения соотношения CO и H₂ также приводят к уменьшению средней относительной молекулярной массы продуктов сгорания топлив CMDB. Молярное содержание H₂ в продуктах сгорания CMDB-1 и CMDB-5 составляет 17.1 и 13.8 % соответственно. Высокий уровень H₂ приводит к тому, что больше химической энергии преобразуется в работу, это напрямую увеличивает удельный импульс топлива. Таким образом, мелкодисперсный TAGzT является лучшей энергетической добавкой для топлив, чем октоген.

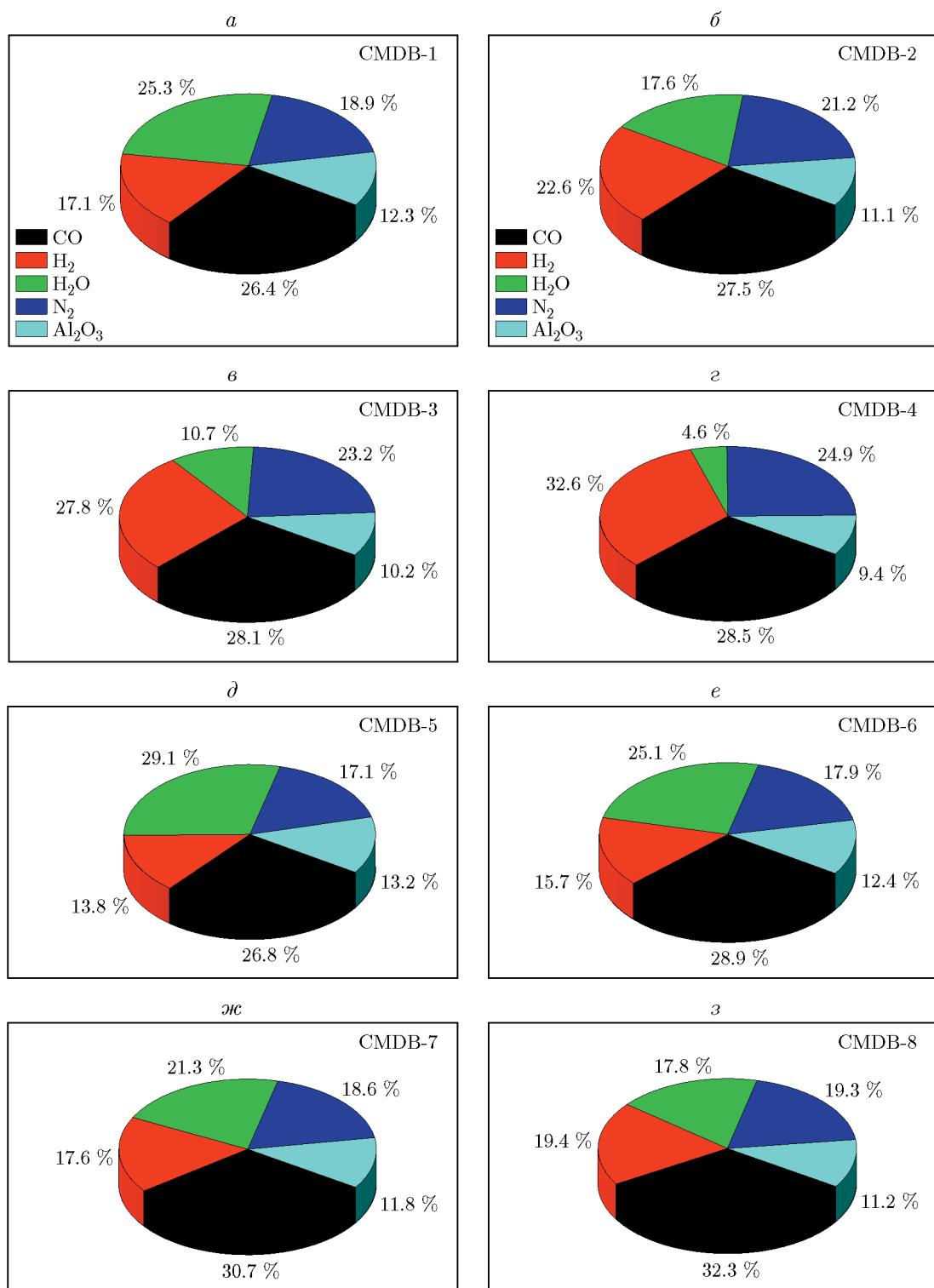


Рис. 12. Молярные доли продуктов сгорания топлив CMDB

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Энергетический материал TAGzT подвергался сверхтонкому измельчению в механиче-

ской шаровой мельнице. Полученный мелкодисперсный TAGzT имел неравномерную зернистость и шероховатую поверхность. Элементный состав и химические связи мелкодис-

персных частиц TAGzT исследовались методами ЭДС и РФЭС. Определено, что мелкодисперсный TAGzT начинает разлагаться примерно при 199 °С. Каждущаяся энергия активации термического разложения составила 164.47 кДж/моль, а продуктами термического разложения были в основном CH₄, NH₃, H₂O, N₂ и т. д. Испытание на чувствительность показало, что мелкодисперсный TAGzT обладает хорошей стабильностью. Согласно численным расчетам, TAGzT имеет лучшие энергетические характеристики, чем октоген, и может быть использован в твердом топливе.

Были приготовлены образцы топлива CMDB, содержащего мелкодисперсный TAGzT. По результатам СЭМ, ЭДС и РФЭС массовое соотношение компонентов топлива CMDB до и после приготовления было одинаковым, примеси в процессе приготовления не вводились. ДСК показало, что с увеличением содержания мелкодисперсного TAGzT в топливе температура пика термического разложения снижается, а энергия активации сначала увеличивается, а затем уменьшается. При тестировании образцов на чувствительность характеристическая высота падения груза для топлива CMDB уменьшается с увеличением содержания мелкодисперсного TAGzT. Смеси CMDB, содержащие мелкодисперсные TAGzT и октоген, были численно смоделированы с использованием программного обеспечения CproPEP. Добавление мелкодисперсного TAGzT в состав смеси приводило к более высоким значениям удельного импульса и скорости горения, чем введение октогена, и к более низким значениям температуры в камере сгорания и средней молекулярной массы газа. Обладая высокими энергетическими характеристиками и низкой чувствительностью к ударам, TAGzT имеет большой потенциал в области твердотопливных двигателей.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Weapons and Equipment Advance Research Fund (N 6140656020201) и Natural Science Foundation of Jiangsu (BK20211369).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ЛИТЕРАТУРА

1. **Zhang X.-G.** Synthesis of high nitrogen compounds and thermal decomposition of energy-containing materials: PhD Thesis / National Univ. of Defense Technol. — Changsha, China, 2005.
2. **Batyrev I. G., Sausa R. C.** Calculations and experimental studies of TAGzT under high pressure // MRS Adv. — 2016. — V. 1, N 17. — P. 1227–1232. — DOI: 10.1557/adv.2016.228.
3. **Xu S.-L.** Synthesis, scale-up of high nitrogen energetic compounds and study on the performance of high nitrogen-based explosive: PhD Thesis / National Univ. of Defense Technol. — Changsha, China, 2005.
4. **Tappan B. C., Ali A. N., Son S. F., Brill T. B.** Decomposition and ignition of the high-nitrogen compound triaminoguanidinium azotetrazolate (TAGzT) // Propell., Explos., Pyrotech. — 2006. — V. 31, N 3. — P. 163–168. — DOI: 10.1002/prep.200600023.
5. **Wang L.-J., Mezey P. G.** Predicted high-energy molecules: Helical all-nitrogen and helical nitrogen-rich ring clusters // J. Phys. Chem. A. — 2005. — V. 109, N 14. — P. 3241–3243. — DOI: 10.1021/jp044970a.
6. **Xu S.-L., Yang S.-Q.** Synthesis and properties of high-nitrogen energetic compounds based on azotetrazolate nonmetallic salts // Chin. J. Energ. Mater. — 2006. — V. 14, N 5. — P. 377–380.
7. **Liu S.-E., Zhou W.-L., Zhao X.-M., et al.** Safety analysis of screw extrusion nitramine modified double base propellant on shock wave // Chin. J. Energ. Mater. — 2015. — V. 23, N 7. — P. 644–647.
8. **Kumbhakarna N., Thynell S. T.** Analysis of RDX-TAGzT pseudo-propellant combustion with detailed chemical kinetics // Combust. Theory Model. — 2011. — V. 15, N 6. — P. 933–956. — DOI: 10.1080/13647830.2011.591503.
9. **Sivabalan R., Talawar M. B., Senthilkumar N., Kavitha B., Asthana S. N.** Studies on azotetrazolate based high nitrogen content high energy materials potential additives for rocket propellants // J. Therm. Anal. Calorim. — 2004. — V. 78, N 3. — P. 781–792. — DOI: 10.1007/s10973-005-0446-0.
10. **Hammerl A., Hiskey M. A., Holl G., et al.** Azidoformamidinium and guanidinium 5,5'-azotetrazolate salts // Chem. Mater. — 2005. — V. 17, N 14. — P. 3784–3793. — DOI: 10.1021/cm050684f.
11. **Jin B., Peng R., Zhao F., Yi J., Xu S., Wang S., Chu S.** Combustion effects of nitrofulleropyrrolidine on RDX-CMDB propellants // Propell., Explos., Pyrotech. — 2014. — V. 39, N 6. — P. 874–880. — DOI: 10.1002/prep.201400101.
12. **Zhang H. Y.** Advances in low signature signal CMDB propellants // J. Solid Rocket Technol. — 2000. — V. 23, N 2. — P. 36–38.

13. Yang L., Wang N., Xie K., Sui X., Li S. Influence of strain rate on the compressive yield stress of CMDB propellant at low, intermediate and high strain rates // Polym. Test. — 2016. — V. 51. — P. 49–57. — DOI: 10.1016/j.polymertesting.2016.02.007.
14. Wang Y., Jiang W., Song X., Deng G., Li F. Insensitive HMX (Octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine) nanocrystals fabricated by high-yield, low-cost mechanical milling // Centr. Eur. J. Energ. Mater. — 2013. — V. 10, N 2. — P. 277–287. — DOI: 10.1007/978-3-642-41644-6_26.
15. Ahmad S. R., Russell D. A., Golding P. Laser-induced deflagration of unconfined HMX — The effect of energetic binders // Propell., Explos., Pyrotech. — 2009. — V. 34, N 6. — P. 513–519. — DOI: 10.1002/prep.200800090.
16. Hiskey M. A., Goldman N., Stine J. R. High-nitrogen energetic materials derived from azotetrazolate // J. Energ. Mater. — 1998. — V. 16, N 2-3. — P. 119–127. — DOI: 10.1080/07370659808217508.
17. Deng C.-Q., Yu H.-J., Zhang Z.-Z. Application of Al powder on high burning-rate AP/CMDB propellants // Chin. J. Explos. Propell. — 2015. — V. 38, N 3. — P. 77–80.
18. He J., Wang Y., Cao Y. Development direction of high energetic oxidizers for solid composite propellants // Chin. J. Energ. Mater. — 2018. — V. 26, N 4. — P. 286–289.
19. Qi X.-F., Zhang X.-H., Song Z.-W., et al. Combustion characteristics of CMDB propellant containing Mg/Al mechanical alloy // Chin. J. Explos. Propell. — 2012. — V. 35, N 6. — P. 81–85.
20. Zhang X., Rao W., Song X., Wang Y., An C. Thermolysis characteristics of superfine TAGZT compounded with different high explosives // Int. J. Energ. Mater. Chem. Propul. — 2022. — V. 21, N 4. — P. 51–63. — DOI: 10.1615/IntJEnergeticMaterialsChemProp.v21.i4.50.
21. Xu S.-L., Yang S.-Q. A novel method of preparing bis-(triaminoguanidinium)-5,5'-azotetrazolate from 5-aminotetrazole // Chin. J. Synth. Chem. — 2005. — N 5. — P. 486–488.
22. Wang Y., Song X., Liu C., et al. Basic property of energetic plasticizer diglycerol tetrinitrate (DGTN) // J. Solid Rocket Technol. — 2019. — V. 42, N 2. — P. 198–204. — DOI: 10.7673/j.issn.1006-2793.2019.02.010.
23. Explosive Test Method / Military Standard of People's Republic of China No. GJB722A-97. — Commission of Science, Technology and Industry for National Defense of the PRC, Beijing, 1997. — P. 192–213.
24. Sućeska M. EXPLO5, Version 6.04[CP], 2017.
25. Song X. L., Kou Y., Wang Y., et al. Preparation and properties of lowest eutectic mixture MTNP/TNAZ // J. Energ. Mater. — 2020. — V. 40, N 2. — P. 119–135. — DOI: 10.1080/07370652.2020.1840666.
26. Wang Y., Song X., Song D., et al. Synthesis, thermolysis, and sensitivities of HMX/NC energetic nanocomposites // J. Hazard. Mater. — 2016. — V. 312. — P. 73–83. — DOI: 10.1016/j.jhazmat.2016.03.043.
27. Luo T. T., Wang Y., Huang H., Shang F., Song X. An electrospun preparation of the NC/GAP/nano-LLM-105 nanofibers and its properties // Nanomater. — 2019. — V. 9, N 6. — P. 854–869. — DOI: 10.3390/nano9060854.
28. Gao X.-H., Song X.-L., Zhang X., et al. Preparation, sensitivity and anti-hygroscopicity of nano-AP // J. Solid Rocket Technol. — 2022. — V. 45, N 2. — P. 261–268.
29. Zhang X., Rao W., Song X., et al. Study on the sensitivity and thermal decomposition kinetics of superfine TAGZT prepared by high-energy ball milling method // J. Solid Rocket Technol. — 2022. — V. 45, N 4. — P. 555–563.

Поступила в редакцию 22.11.2022.

После доработки 26.12.2022.

Принята к публикации 01.02.2023.