

И. А. Кузнецова, Н. И. Лаптев, И. А. Абдуллин,
З. И. Сафина

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА РАСТРОВОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ ДЛЯ АНАЛИЗА ПОВЕРХНОСТИ СКОЛА ТАБЛЕТИРОВАННЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ СОЛЕЙ ОКИСЛИТЕЛЕЙ

Ключевые слова: наноразмерные окислители, энергонасыщенные составы, пористость, растровая электронная микроскопия.

Исследована микроструктура спрессованных солей нитратов нанометрового диапазона. Проанализирована внутренняя поверхность веществ. Проведен анализ зависимости наличия в составах пор наноразмерного диапазона и скорости горения энергонасыщенных материалов.

Key words: nanosized oxidizing agents, highly nutritious compositions, poriness, raster electron microscopy.

The microstructure of pressed nitrate salts nanometer range was analyzed. The internal surface of the material was reviewed. The analysis of the dependence of the presence in the nanoscale range, and then the burning rate of energy-rich materials was carried out.

Получение наноразмерных энергетических материалов и изделий на их основе предусматривает определение физико-механических и физико-химических характеристик, которое невозможно без современных средств анализа. Определение линейных параметров наноразмерных частиц до недавнего времени являлось проблемой и, в первую очередь, из-за размеров исследуемых материалов. Развитие методов электронной микроскопии – совокупности электронно-зондовых методов исследования микроструктур твердых тел, позволило разрешить эти проблемы.

Структурную иерархию свойств изображений нанообъектов можно представить следующими уровнями [1]:

- локальный уровень характеризует геометрические и физические характеристики отдельных объектов,
- структурный уровень описывает взаимное расположение, взаимодействие и взаимозависимость отдельных объектов (частиц, фаз),
- интегральный уровень характеризует изображение в целом.

Основная область применения растровой электронной микроскопии (РЭМ) – анализ рельефа поверхности. Метод основан на зондировании поверхности изучаемого образца электронным зондом (диаметром до 5-10 нм). Пучок электронов совершает возвратно-поступательное движение по линии или разворачивается в растр – совокупность близко расположенных параллельных линий, вдоль которых пучок электронов обегает выбранный для исследования участок поверхности [2]. Это позволяет исследовать мельчайшие детали рельефа.

Измерения линейных размеров с помощью РЭМ могут проводиться двумя способами. В первом РЭМ используется как средство визуализации и позиционирования микрообъекта, а измерения проводятся независимо с использованием методов лазерной интерферометрии. Второй способ заключается в непосредственном измерении размеров в поле зрения РЭМ по задаваемому увеличению [3]. Технические характеристики измерительных растровых электронных микроскопов приведены в табл. 1.

Таблица 1 - Технические характеристики систем измерений линейных размеров на базе РЭМ

Фирма, модель, страна	Диапазон измерений, мкм	Характеристики позиционирования	Система измерений
Amray Inc, модель 1700, США	0,1-500	Точность 3 мкм Воспроизводимость 3 мкм	Лазерный интерферометр Приставка для анализа профиля интенсивности (снятие профиля в 512 сечениях)
Cambridge Instr. Inc, модель S209, Великобритания	0,1-10	-	Лазерный интерферометр
Hitachi Instr Dev, модель 570, Япония	0,5-100	Воспроизводимость 0,5 мкм	Лазерный интерферометр Время измерений 10с
JEOL, модель JEPAS 1000, Япония	0,1-100	Воспроизводимость 2 мкм	Приставка для анализа профиля интенсивности
Carl Zeiss, модель ZRM-20, Германия	0,5-100	Точность 0,5 мкм	Двухлучевой интерферометр с дискретностью отсчета 0,02 мкм

РЭМ-метод имеет ряд ограничений, особенно сильно проявляющихся в субмикронном и нанометровом диапазонах измерений:

- недостаточно высокое пространственное разрешение;
- сложность получения трехмерных изображений поверхности;
- проведение измерений только в условиях вакуума;
- возможность повреждения изучаемой поверхности высокоэнергетичным сфокусированным пучком электронов [4].

С целью изучения свойств различных наноразмерных порошков под действием механических нагрузок при одновременном определении рациональных режимов прессования, проводились исследования процесса уплотнения наноразмерных неорганических солей окислителей [5,6]. Относительная плотность для всех составов составила 78 - 99 % плотности данного вещества в состоянии монокристалла (табл. 2).

Структура поверхностей скола спрессованных изделий исследуемых макроразмерных и наноразмерных солей окислителей определились методом растровой электронной микроскопии на установке

ЛВ-4501 «Мультибим». Ускоряющее напряжение зондирующего электронного пучка составляло 10 кВт, при увеличениях от 50 до 20000 крат. Образцы подготавливали вырезанием призмы, не превышающей размеры алюминиевого столика для образца, диаметром 12 мм, затем приклеивали к столику на токопроводящий углеродный двухсторонний скотч, торцевой поверхностью скола вверх. На торцевую поверхность скола с помощью вакуумной напылительной установки магнитронного типа JFC-1600 фирмы Jeol наносили золото для избежания заряжения образца при анализе.

Как показали исследования, поверхность скола образца из наноразмерных гранул нитрата аммония (рис.1) представляет собой уплотненную структуру с четко прослеживающимися прилегающими друг к другу кристаллитами. Поверхность образца из наноразмерного нитрата свинца представляет собой практически однородную структуру, размеры частиц которой составляют порядка 0,2 – 0,3 мкм (рис. 2).

Снимки показали низкую пористость материалов образцов, а также выявили существенную неоднородность в размерах структурных элементов.

Таблица 2 - Результаты процесса компактирования наноразмерных порошков

Исследуемый состав	Предельная плотность прессования $\gamma_{пр}$, г/см ³	Плотность монокристалла $\gamma_{мк}$, г/см ³
NaNO ₃ - исходный (ГОСТ 828-77) - нанопорошок	2,020 2,240	2,257
Sr(NO ₃) ₂ - исходный (ГОСТ 2820-73) - нанопорошок	2,610 2,317	2,986
KNO ₃ - исходный (ГОСТ 19790-74) - нанопорошок	1,996 1,902	2,110
KClO ₄ - исходный (ТУ 6-09-3801-76) - нанопорошок	2,062 1,989	2,524
NH ₄ NO ₃ - исходный (ГОСТ 2-85) - нанопорошок	1,677 1,676	1,725
Pb(NO ₃) ₂ - исходный (ГОСТ 4236-77) - нанопорошок	3,981 3,365	4,530
(CH ₂) ₆ N ₄ - исходный (ГОСТ 1381-73) - нанопорошок	0,886 1,341	1,350

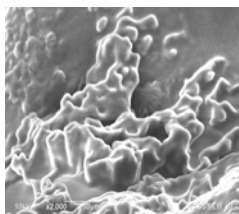


Рис. 1 - Поверхность скола спрессованного из наноразмерных гранул NH_4NO_3 при плотности 1,687 г/см³, (x 2000)

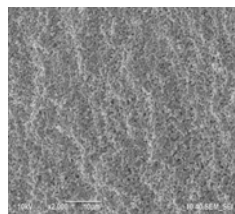


Рис. 2 - Поверхность скола спрессованного из наноразмерных гранул $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ при плотности 2,727 г/см³, (x 2000)

Структура пространства пор во многом зависит от характера деформирования веществ при прессовании. В случае мелкокристаллического тэна, увеличение давления прессования (плотности ВВ) не приводит к уменьшению размера частиц, но изменяет структуру порового пространства, появляются закрытые поры, происходит укрупнение частиц из-за улучшения контакта между ними [7]. Горение пористых систем характеризуется рядом специфических особенностей, среди которых неоднородный характер горения, обусловленный геометрической неоднородностью пористых систем. Наличие в заряде пор приводит к искривлению поверхности горения, в результате изменяются условия массо- и теплообмена в зоне химической реакции и структура оттекающих от поверхности продуктов сгорания. С помощью РЭМ были получены образцы внутренней поверхности спрессованных наноразмерных гранул нитрата стронция и перхлората калия (рис. 3, 4).

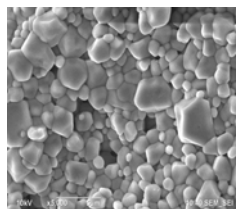


Рис. 3 - Поверхность скола спрессованного из наноразмерных гранул $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ при плотности 2,315 г/см³, (x 5000)

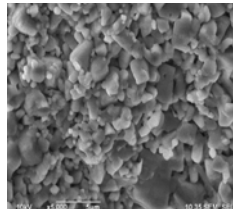


Рис. 4 - Поверхность скола спрессованного из наноразмерных гранул KClO_4 при плотности 1,980 г/см³, (x 5000)

Результаты показали существование внутренних дефектов в виде пор нанометрового диапазона.

Как правило, поры локализируются на границах зерен и на участках стыковки нескольких зерен. В дальнейшем, остаточные микропоры, расположенные преимущественно по границам зерен, могут стать источником разрушений образцов или изменения скорости горения энергонасыщенных материа-

лов с содержанием наноразмерных компонентов. Развитие горения по внутренней поверхности пор зависит, помимо природы вещества, от диаметра пор, от их длины и давления [8]. Глубоко проникающие поры, существующие в спрессованном порошке, при соответствующих условиях могут приводить к нарушению равномерности горения. По этим причинам горение в узких порах при низких давлениях, как правило, неустойчиво. Для энергонасыщенных материалов с содержанием наноразмерных компонентов, возможно предположить нарушение устойчивого послойного горения систем, обусловленного проникновением горения в поры вследствие фильтрации продуктов сгорания. Горение, проникшее в пору малого диаметра, будет из нее выброшено. Этот выброс может быть столь энергичен, что горение затухает [7]. Минимальная предельная пористость, которая может быть получена методом глухого прессования, зависит от индивидуальных свойств веществ.

Заключение

Проведенные исследования показали возможность исследования наноразмерных структур спрессованных энергонасыщенных материалов с применением растровой электронной микроскопии. Наличие в структуре наноматериалов неравновесных фаз, пористости может стать источником изменения скорости горения энергонасыщенных материалов с содержанием наноразмерных компонентов [9].

Литература

1. Р. Кадушников, С. Сомина, Наноиндустрия, 10, 4, 32-35 (2008).
2. Кузин А.Ю., Марютин В.Н., Календин В.В. Методы и средства измерений линейных размеров в нанометровом диапазоне. 32 ГИИИИ МО РФ.
3. О.В.Богданкевич, Ж.А. Желкобаев, В.В. Календин, Ю.А.Кудяров, Л.Н. Невзорова, Измерительная техника 11, 31-33 (1985).
4. Ю.А.Новиков, А.В.Раков, И.Ю. Стеколин, Микроэлектроника, 24, 5, 367-369 (1995).
5. В.М.Клевлеев, В.В.Колтунов, И.А.Кузнецова, Н.С.Трутнев, Химическое и нефтегазовое машиностроение, 8, 3-6 (2009).
6. В.М.Клевлеев, В.В.Колтунов, И.А. Кузнецова, Боеприпасы и спецхимия, 2, 150-154 (2010).
7. А.Ф.Беляев, В.К.Боболев, А.И.Коротков, А.А.Сулимов, С.В.Чуйко. Переход горения конденсированных систем во взрыв. Наука. Москва, 1973. 204 с.
8. К.К.Андреев Термическое разложение и горение ВВ. Наука. Москва, 1966, 156 с.
9. А. М.Коробков, Н. М.Вареных, В. Н.Емельянов, В. И. Сарабьев, Вестник Казанского технологического университета, 14, 21, 64-69 (2011).