

УДК 662;544

## ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРО-, МЕЗО- И МАКРОСТРУКТУРЫ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ГЕТЕРОГЕННЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

© 2015 г. Е. Б. Смирнов<sup>1</sup>, А. К. Музыря<sup>1</sup>, О. В. Костицын<sup>1</sup>, Л. Х. Бадретдинова<sup>2</sup>, К. А. Тен<sup>3</sup>,  
Э. Р. Пруэл<sup>3</sup>, Б. П. Толочко<sup>4</sup>, М. Р. Шарафутдинов<sup>4</sup>, А. Н. Шмаков<sup>5</sup>, К. Э. Купер<sup>6</sup>

*E-mail: ewgeny\_smirnov@mail.ru*

Молекулярная структура индивидуальных взрывчатых веществ изучается дифракционными методами, структура в диапазоне размеров 1–10 нм — методом малоуглового рентгеновского рассеяния, а с размерами 0.001–10 мм исследуется методом рентгеновской микротомографии. Информацию о морфологии неоднородностей структуры ВВ получали методами электронной и оптической микроскопий.

DOI: 10.7868/S0367676515010299

Согласно современным представлениям, превращение гетерогенного взрывчатого вещества (ВВ) в продукты взрыва, начинается во фронте инициирующей ударной волны по гомогенному механизму и продолжается за фронтом по локально-тепловому механизму [1, 2]. Принято считать, что закономерности разложения ВВ во фронте волны определяются его молекулярной и межмолекулярной структурами, характерные размеры которых находятся в субнанометровой области. С уменьшением интенсивности внешнего воздействия доля ВВ, разложившегося во фронте, уменьшается. Одновременно роль локально-теплового механизма в процессе инициирования возрастает. При этом под действием ударной волны на неоднородностях микро-, мезо- и макроструктуры (внутри ВВ) за счет диссипации энергии создаются локальные повышения температур — горячие точки. Повышенные температуры способствуют воз-

никновению химической реакции в областях разогревов и последующему распространению ее на окружающее вещество. В качестве возможных причин локализации тепла в литературе обсуждаются различные механизмы. Однако многогранность явления возбуждения взрывчатого превращения не позволяет отдать предпочтение какому-то одному из них. Немаловажно и то, что при изменении условий нагружения может происходить смена механизмов, определяющих процесс инициирования своим совместным действием.

В настоящее время широко используются феноменологические модели кинетики разложения ВВ, базирующиеся на количественной взаимосвязи неоднородностей структуры, и экспериментально определенной чувствительности ВВ к внешним воздействиям. Не рассматривая подробно сами механизмы, делается предположение о взаимосвязи размера неоднородности, в частности воздушной поры и величины энергии, которую она аккумулирует в себе при сжатии. Учитывается также, что отток тепла пропорционален площади поверхности разогретой поры. Построенная в этих предположениях математическая модель кинетики разложения ВВ чрезвычайно требовательна к фактическим данным о распределении неоднородностей внутри ВВ. Для верификации таких моделей необходима эмпирическая информация как о молекулярной структуре ВВ, так и о гетерогенной структуре заряда ВВ. Последняя, в свою очередь, определяется процессом производства и изменяется при механических и тепловых воздействиях на ВВ. Вся совокупность неоднородностей структуры заряда ВВ можно условно разделить на три класса: внутрикристаллические (1–100 нм), внутригранульные (0.1–100 мкм) и межгранульные (0.1–10 мм). Таким образом, для построения

<sup>1</sup> Федеральное государственное унитарное предприятие “Российский федеральный ядерный центр — Всероссийский научно-исследовательский институт технической физики имени академика Е.И. Забабахина”, Снежинск Челябинской области.

<sup>2</sup> Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования Казанский национальный исследовательский технологический университет.

<sup>3</sup> Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт гидродинамики имени М.А. Лаврентьева Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск.

<sup>4</sup> Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск.

<sup>5</sup> Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа имени Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск.

<sup>6</sup> Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт ядерной физики имени Г.И. Будкера Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск.

**ПРОВЕРЕНО КОРРЕКТОРОМ.**  
Материал отправлен на согласование

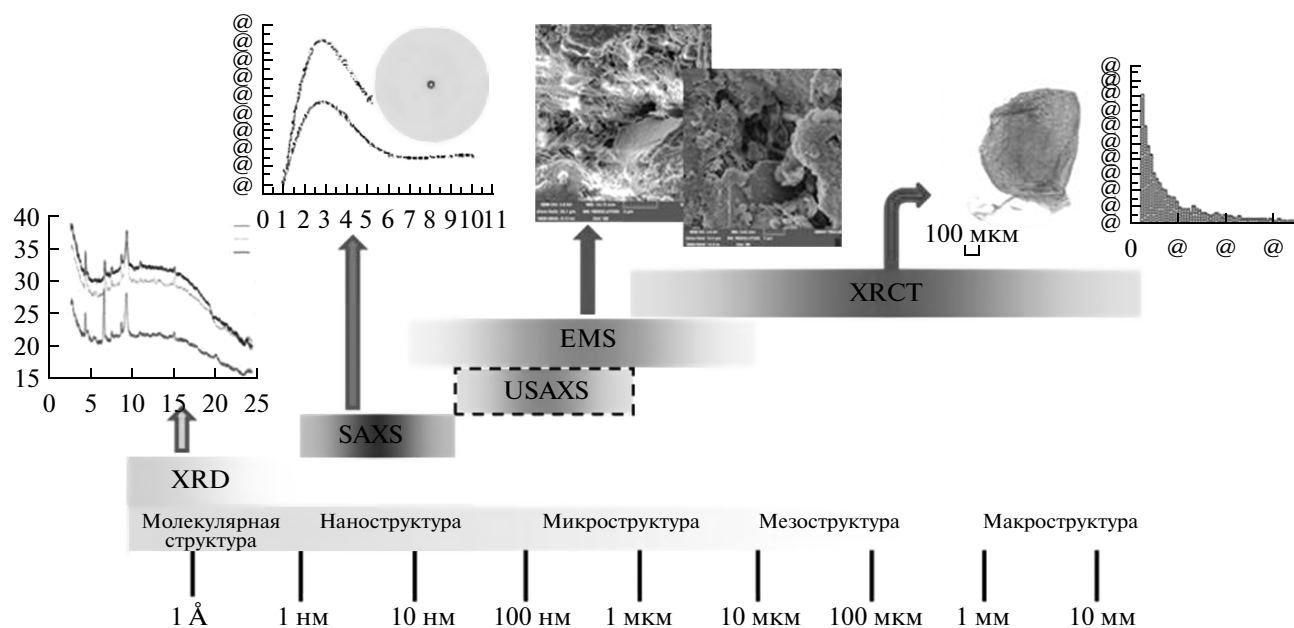


Рис. 1. Методы исследования структуры ВВ.

физической модели кинетики разложения ВВ необходима информация о структуре, охватывающая область от молекулярной структуры с характерными размерами на уровне  $10^{-10}$  м до макроструктуры ВВ с характерными размерами, достигающими  $10^{-2}$  м.

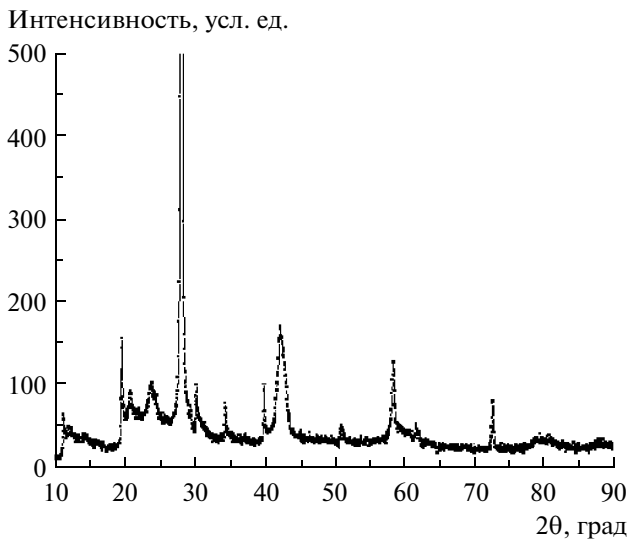
В ходе исследований использован целый спектр методов исследования структуры, в обобщенном виде приведенный на рис. 1.

Диапазон исследований охватывает широкую область изменения размеров структуры от единиц ангстрем до миллиметров. Исследования молекулярной структуры индивидуальных ВВ осуществляются дифракционными методами (XRD), в том числе при вариации начальных условий (температура и приложенное к ВВ давление). Структура (пористость) в диапазоне размеров 1–10 нм изучается методами малоуглового рентгеновского рассеяния (SAXS). Структура с характерными размерами 0.001–10 мм изучается методом рентгеновской микротомографии (XRCT). Изучение структуры в диапазоне характерных размеров 0.01–1 мкм может быть реализовано методом сверхмалоуглового рентгеновского рассеяния (USAXS). Информацию о морфологии неоднородностей структуры ВВ получали методами электронной (EMS) и оптической (OMS) микроскопий.

Методы XRD, SAXS и XRCT, применяющиеся в данной работе, используют монохроматический пучок синхротронного излучения (СИ) от электрон-позитронного коллайдера. Использование СИ позволяет набирать большие экспозиции рентгеновского излучения за короткое время, а также дает возможность вести непрерывную регистрацию физико-химических явлений в режиме

реального времени. Малая угловая расходимость СИ делает его незаменимым для прецизионных измерений. Впервые синхротронное излучение для исследования внутренней структуры ВВ было использовано в Lawrence Livermore National Laboratory [3, 4]. В работах [4, 5] приведены данные о внутренней структуре взрывчатого вещества LX-17, полученные на ускорителе Advanced Photon Source в Argonne National Laboratory. В нашей стране СИ в этих целях было впервые применено [6, 7] на ускорительном комплексе ВЭПП-3, расположенном в Институте ядерной физики СО РАН. Источник СИ на данном ускорителе – излучение релятивистских электронов с энергией 2 ГэВ из вогнутого воггера с полем 2 Тл. Синхротронное излучение воггера имеет непрерывный спектр с критической длиной волны  $\lambda_c = 2.33 \text{ \AA}$  и интегральной мощностью  $10^3$  Вт.

В данной работе приведены результаты исследований структуры взрывчатого вещества 1,3,5-триамина-2,4,6-тринитробензол (ТАТБ). Данное ВВ, в том числе в комплексе с пластификаторами, представляет большой научный интерес из-за уникально низкой чувствительности к внешним тепловым и ударным воздействиям. Вместе с тем данное ВВ чрезвычайно привлекательно для научных исследований, благодаря своей сложной кристаллической структуре. Кристаллы ТАТБ имеют триклинную симметрию, представляющую большие сложности для рентгеноструктурного анализа. При исследованиях ТАТБ из-за внутренней анизотропии триклинной системы следует обращать внимание на направленную зависимость тепловых и механических свойств таких материалов.



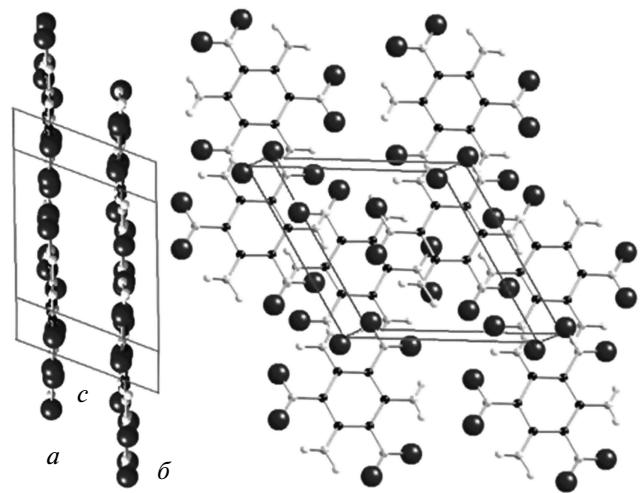
**Рис. 2.** Дифрактограмма ТАТБ при атмосферном давлении и температуре  $T = 293$  К. Энергия рентгеновских квантов  $E = 8.2$  кэВ.

Исследование молекулярной структуры индивидуального ВВ ТАТБ (с характерными размерами 0.1–1 нм) проводится методом порошковой рентгеновской дифракции (XRD), в том числе при гидростатическом сжатии взрывчатого вещества в алмазных наковальнях. Полученная при нормальных условиях дифрактограмма ТАТБ приведена на рис. 2. На рисунке по оси абсцисс отложен угол рассеяния излучения  $2\theta$ , а по оси ординат — интенсивность излучения  $I$  в условных единицах.

Размеры элементарной ячейки ТАТБ, рассчитанные в данной работе на основании рентгеноструктурного анализа, показывают хорошее согласие с результатами работы [8]. Геометрия элементарной ячейки ТАТБ демонстрируется на рис. 3.

Исследования изотермического сжатия в совокупности с данными по ударному адиабатическому сжатию являются основополагающими в понимании и интерпретации таких явлений, как фазовые переходы, плавление при ударном нагружении и инициирование детонации. В данной работе изучалось сжатие ТАТБ приблизительно до 5 ГПа при температуре 293 К. Регистрация дифракционного сигнала осуществлялась при помощи детектирующей системы на основе запоминающего экрана фирмы MarResearch. Энергия рентгеновских квантов составляла  $E = 33.7$  кэВ [9].

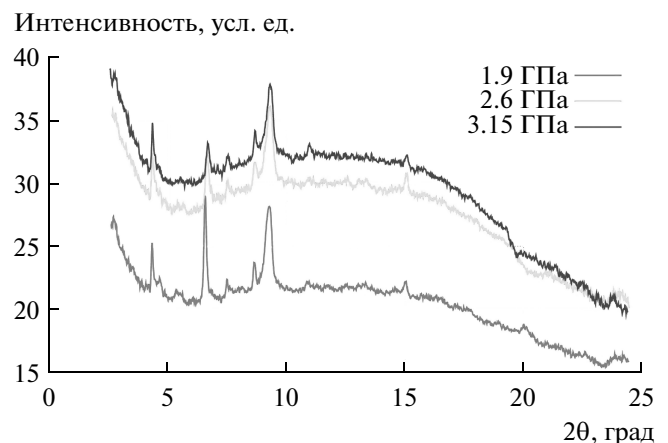
При атмосферном давлении регистрировалось до десяти дифракционных пиков (см рис. 2), что вполне достаточно для анализа триклинной системы. Однако с увеличением давления до 5 ГПа количество регистрируемых рефлексов сокращалось до четырех. Дифрактограммы ТАТБ для не-



**Рис. 3.** Кристаллическая структура ТАТБ.  $a$  — параллельно кристаллографической плоскости  $ab$ ;  $b$  — перпендикулярно кристаллографической плоскости  $ab$ .

скольких уровней сжатия демонстрируются на рис. 4.

Для расчета параметров элементарной ячейки ТАТБ необходимо регистрировать минимум шесть дифракционных пиков. Чтобы сократить количество независимых переменных в решении для триклинной системы, необходимо было сделать предположения о поведении элементарной ячейки ТАТБ при сжатии. Анизотропная кристаллическая структура ТАТБ обусловлена различием силы молекулярного и межмолекулярного взаимодействия. Сильные водородные связи действуют в основном в кристаллографической плоскости  $ab$ , тогда как между отдельными плоскостями  $ab$  действуют слабые ван-дер-ваальсовы силы (см рис. 3а). Такие особенности структуры выра-



**Рис. 4.** Дифрактограммы ТАТБ при изотермическом сжатии. Энергия рентгеновских квантов  $E = 33.7$  кэВ.

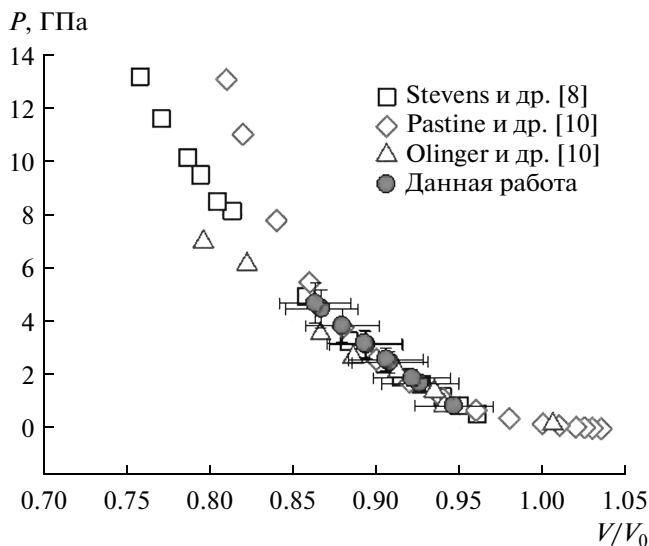


Рис. 5. Данные по изотермическому сжатию ТАТБ.

жаются в большей сжимаемости ТАТБ вдоль кристаллографической оси  $c$  по сравнению с кристаллографическими осями  $a$  и  $b$ , поэтому в данной работе для упрощения расчетов кристаллической структуры считалось неизменным отношение длин кристаллографических осей  $a$  и  $b$ .

Рассчитанные в данных предположениях изменения объема ТАТБ в зависимости от приложенного гидростатического давления приведены на рис. 5. Для сравнения на этом же рисунке приведены данные, полученные другими исследователями [8, 10, 11]. В исследованном диапазоне изменения давления наблюдается хорошее согласие данных нашей работы с результатами работ [8, 10]. Полученные данные по изотермическому сжатию исследуемого ВВ предназначены для построения уравнения состояния. Вместе с тем эти исследования дают ценную информацию об изменении молекулярной структуры при внешних воздействиях (давление и температура), в том числе при приближении уровня воздействия к критическому. С этой целью в настоящее время ведутся исследования в более широком диапазоне изменения давления, а также в условиях изобарического нагрева.

Исследования структуры зарядов гетерогенных ВВ проводились методом малоуглового рентгеновского рассеяния (SAXS). В общих чертах метод аналогичен рентгеновской дифракции (XRD) с тем отличием, что дифракция на малые углы содержит информацию о более крупных структурных неоднородностях. Вместо рассеяния от атомных плоскостей в этом методе регистрируется рассеяние для случайным образом распределенных воздушных пор в матрице ВВ, являющихся первичным источником рассеяния на малые уг-

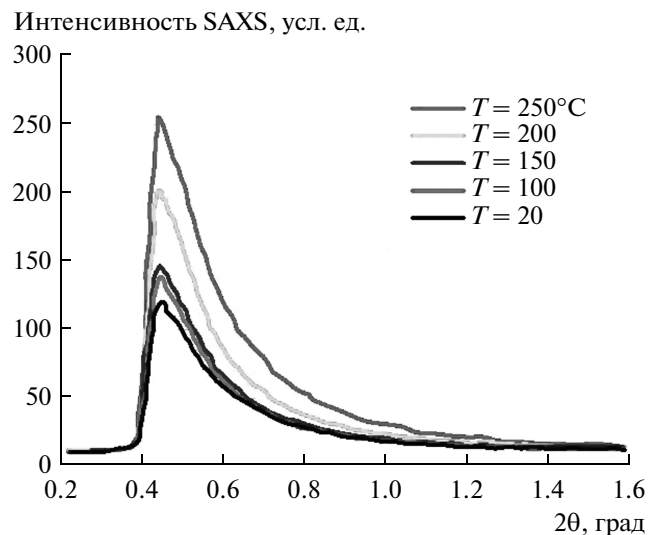


Рис. 6. Распределение SAXS при различных температурах ТАТБ. Энергия рентгеновских квантов  $E = 8.2$  кэВ.

лы. На рис. 6 приведены профили интенсивности рассеяния СИ на малые углы для ВВ ТАТБ начальной пористостью  $\sim 1\%$  при температуре 293 К. На этом же графике приведены данные интенсивности SAXS для ТАТБ, нагретого до температуры 250°C. С ростом температуры сигнал SAXS существенно возрастает.

Рост интенсивности может быть вызван как увеличением количества рассеивающих частиц, так и увеличением их размера. Согласно теории SAXS [12, 13], неоднородности плотности приводят к малоугловому рассеянию рентгеновского излучения, интенсивность которого дается выражением

$$I(q) = |\Delta\rho|^2 \int_0^{\infty} |F(q, r)|^2 V^2(r) NP(r) dr, \quad (1)$$

где  $q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta)$ , где  $\lambda$  – длина волны рассеянного излучения, а  $2\theta$  – угол рассеяния. Далее  $r$  – радиус рассеивающей частицы,  $\Delta\rho$  – контраст рассеяния, связанный с разницей плотности между воздушной порой и матрицей ВВ (в нашем случае ТАТБ),  $F(q, r)$  – форм-фактор рассеяния, задается морфологией воздушных пор (шар, эллипс и т.д.),  $V(r)$  – объем частицы,  $N$  – полное число пор, а  $P(r)$  – вероятность существования воздушной поры размером  $r$ .

Несмотря на то что данное распределение плотности дает единственный профиль интенсивности рассеяния, обратное преобразование не является единственным и требует модельных допущений касательно микроструктуры. В настоящей работе воздушные поры моделируются с помощью форм-фактора для сфер, при этом не требуется априор-

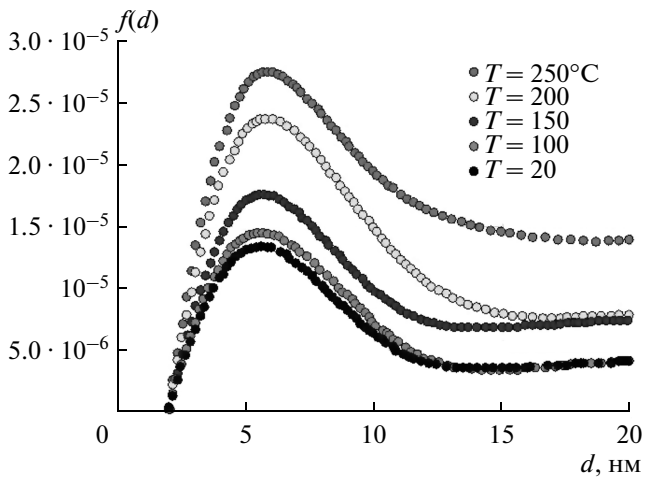


Рис. 7. Функция распределения пор по размерам при различных температурах ТАТБ.

ных предположений о форме распределения источников рассеяния (воздушных пор). Последнее определяется итерационным методом последовательных приближений, и подстраивается так, чтобы наилучшим образом соответствовать измеренному профилю рассеяния при условии максимума энтропии распределения неоднородностей [14].

Распределения пор по размерам для различных температур ТАТБ демонстрируются на рис. 7. Размеры воздушных пор, зарегистрированные в наших экспериментах методом SAXS, находятся в диапазоне от 1 до 20 нм. Анализ данных, приведенных на рис. 7, показывает равномерное увеличение воздушных пор во всем исследованном диапазоне размеров (от 2 нм до 20 нм) при увеличении температуры до 250°C. Особенности распределения пор по размерам при температуре 200°C нуждается в дополнительном подтверждении. Область размеров от 20 нм до 1 мкм будет охвачена исследованиями путем внедрения метода сверхмалогоуглового рентгеновского рассеяния (USAXS), работы по созданию которого ведутся в настоящее время.

Структурные особенности в диапазоне размеров от 1 мкм до 10 мм исследовались методом рентгеновской компьютерной микротомографии с использованием синхротронного излучения (XRCT) [6, 7]. На рис. 8 представлено трехмерное изображение образца ТАТБ, полученное с использованием монохроматического синхротронного излучения, генерируемого ускорительным комплексом ВЭПП-3.

Трехмерное изображение получалось суммированием 180 проекций, получаемых вращением исследуемого образца на гониометре с вертикальной осью вращения [7]. Для повышения пространственного разрешения метода использована линза, работающая на принципе брэгговской дифракции

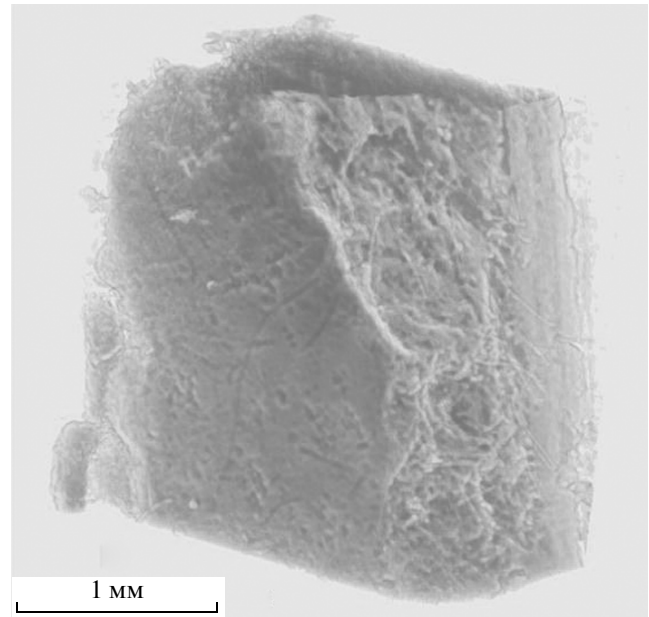


Рис. 8. Трехмерное изображение образца ТАТБ пористостью 1%.

[15] от асимметрично срезанных кристаллов, позволившая получить 20-кратное увеличенное изображение в рентгеновском диапазоне с пространственным разрешением не хуже, чем 1–2 мкм. За счет использования брэгговских кристаллов происходит подчеркивание деталей на границе сред, обусловленное рефракцией рентгеновского излучения в исследуемом объекте. Рефракционный контраст позволяет получать качественные изображения объектов, не контрастных в рентгеновском диапазоне. На рис. 9 демонстрируется функ-

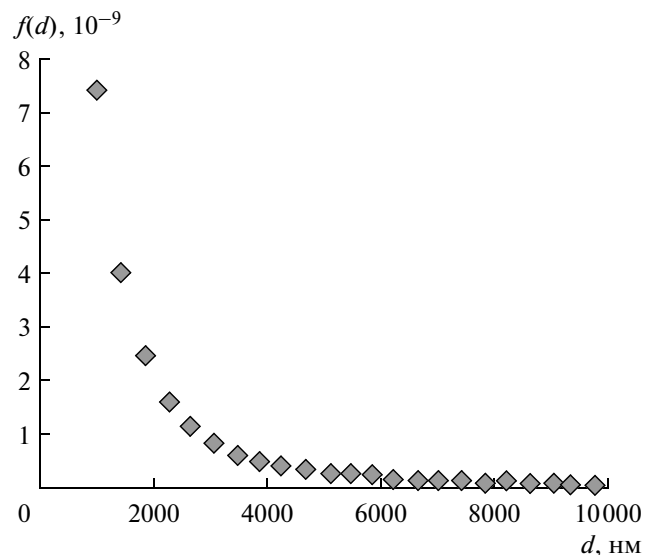


Рис. 9. Функция распределения пор по размерам для образца ТАТБ пористостью 1%.

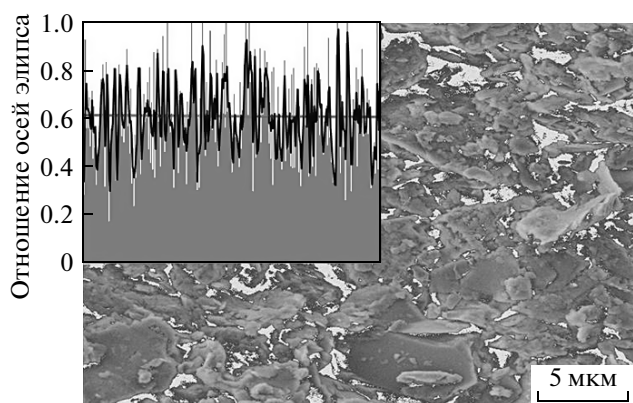


Рис. 10. Снимок, полученный методом EMS.

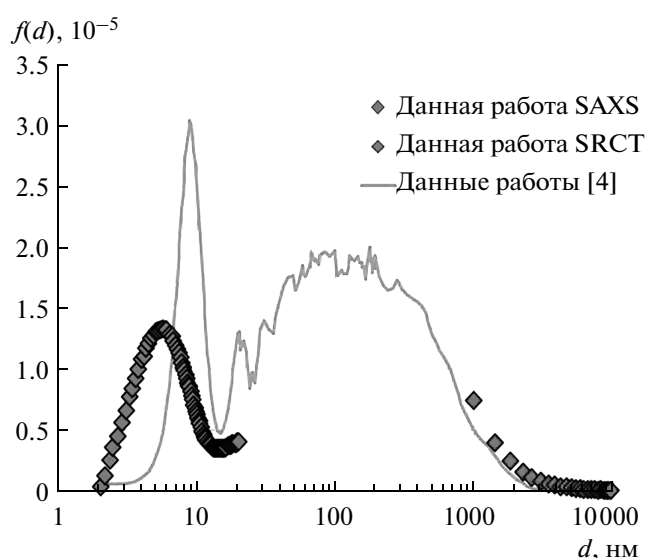


Рис. 11. Функция распределения пор по размерам в ТАТБ.

ция распределения воздушных пор в образце ТАТБ пористостью 1%, полученная обработкой компьютерной томограммы [6, 7].

Для получения количественной информации о распределении неоднородностей из результатов, полученных методами рассеяния на малые SAXS-и сверхмалые USAXS-углы, необходима информация о фактической топологии воздушных включений внутри исследуемого ВВ. Как было описано ранее, восстановление распределения воздушных пор выполняется в предположении о сферичности последних. Однако по причине направленного прессования деталей из ВВ сферичность последних мало вероятна. Исследования с применением растровой электронной (EMS) и оптической (OMS) микроскопии выявили морфологию газо-

вых включений, близкую к сжатой сфере, с коэффициентом сжатия 3/5. На рис. 10 демонстрируются результаты, полученные при помощи растровой электронной микроскопии. Применение методов EMS и OMS позволило определить, в первую очередь, форму, а также размеры неоднородностей в ВВ в диапазоне от 100 нм до 10 мкм. Форма частиц с размерами менее 100 нм нуждается в уточнении.

На рис. 11 обобщены данные, полученные различными методами, использующими СИ. Для сравнения на графике приведены данные, полученные в работе [4]. Наблюдается хорошее согласие результатов полученных различными методами. Применение метода USAXS позволит нам исследовать область с размерами структуры от 20 нм до 1 мкм.

В ходе исследований получены количественные характеристики морфологии структуры исследуемого гетерогенного ВВ ТАТБ, в том числе при различных начальных температурах. Данные предназначены для построения математических моделей кинетики разложения конденсированных гетерогенных ВВ.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Физика взрыва / Под. ред. Орленко Л.П. Изд. 3-е, переработанное. В 2 т. М.: Физматлит, 2002.
2. Дремин А.Н. // Хим. физика. 1995. Т. 14. № 12.
3. Kinney J.H., Willey T.M., Overturf G. On the Nature of Variations in Density and Composition within TATB-based Plastic Bonded Explosives: Detonation Symposium. Norfolk, VA, United States, 2006.
4. Willey T.M., Tony van Buuren, Lee J.R.I., Overturf G.E., Kinney J.H., Handly J., Weeks B.L., Ilavsky J. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. 2006. V. 31. № 6.
5. Willey T.M., Overturf G. Towards Next Generation TATB-based Explosives by Understanding Voids and Microstructure from 10 nm to 1 cm: 40th Int. Ann. Conf. ICT Karlsruhe, Germany, 2009.
6. Kuper K.E., Ten K.A., Pruuell E.R. // Physics of Extreme states of Matter-2009 / Ed. Fortov V.E. et al. Institute of Problems of Chemical Physics, RAS. Chernogolovka, 2009.
7. Купер К.Э., Тен К.А., Пруэлл Э.Р., Аминов Ю.А., Лобойко Б.Г., Смирнов Е.Б., Музыря А.К. Рентгеновская микротомография на пучках СИ зарядов ТАТБ: Тр. Междунар. конф. "X Забахинские научные чтения". РФЯЦ-ВНИИТФ, Снежинск, 2010.
8. Stevens L.L., Velisavljevic N., Hooks D.E., Dattelbaum D.M. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. 2008. V. 33. № 4.
9. Тен К.А., Пруэлл Э.Р., Лукьянчиков Л.А., Толочко Б.П., Шарфутдинов М.Р., Шмаков А.Н., Аминов Ю.А., Музыря А.К., Костицын О.В., Смирнов Е.Б. // XI Забахинские научные чтения. Снежинск, 2012.

10. *Pastine D.J., Bernecker R.R.*, // J. Appl. Phys. 1974. V. 45.
11. *Olinger B., Cady H.* The Hydrostatic Compression of Explosives and Detonation Products to 10 GPa (100 kbars) and Their Calculated Shock Compression: Results for PETN, TATB, CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O, 6th Symposium (International) on Detonation, Coronado, California, USA, 1976.
12. *Свергун Д.И., Фейгин Л.А.* Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. М.: Наука, 1986.
13. *Фетисов Г.В.* Синхротронное излучение. Методы исследования структуры веществ. М.: Физматлит, 2007.
14. *Svergun D., Semenyuk A.* Program Package GNOM. Small-Angle Scattering Data Processing by Means of the Regularization Technique. DESY, Hamburg, Germany, 2011.
15. *Гинье А.* Рентгенография кристаллов. М.: Изд. Физматлит, 1961.