

УДК 541.427.6

## НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ВВ, ПОЛУЧАЕМЫЕ МЕТОДОМ ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ. ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И ВЗРЫВЧАТЫХ СВОЙСТВ

Д. В. Мильченко, В. А. Губачёв, Л. А. Андреевских, С. А. Вахмистров,  
А. Л. Михайлов, В. А. Бурнашов, Е. В. Халдеев, А. И. Пятойкина,  
С. С. Журавлёв, В. Н. Герман

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

Обобщены экспериментальные данные авторов о получении и свойствах тонкослойных наноструктурированных зарядов взрывчатых веществ (ВВ), получаемых методом термовакuumной возгонки. Суть метода заключается в сублимации ВВ при нагревании в условиях глубокого вакуума с последующим осаждением (конденсацией) паров ВВ на подложку. Показано, что в этих условиях формируются наноструктурированные поликристаллические слои ВВ, содержащие большое количество микродефектов (пор, дислокаций). При взрывчатом превращении в осажденном слое ВВ наноразмерные и субмикронные дефекты структуры выполняют роль «горячих точек». Результатом является существенное снижение критических размеров детонации. Заряды наноструктурированных ВВ, исследованных авторами, способны детонировать при толщине слоя  $20 \div 100$  мкм. При этом скорость их детонации существенно меньше зависит от толщины слоя, чем зарядов тех же ВВ, изготовленных по традиционным технологиям. Наноструктурированные ВВ могут быть использованы и как компоненты взрывчатых составов с улучшенной детонационной способностью.

Ключевые слова: возгонка (сублимация) ВВ, микроструктура ВВ, тонкослойный заряд, критическая толщина детонации.

### ВВЕДЕНИЕ

Для повышения детонационной способности взрывчатых веществ (ВВ), снижения критического диаметра или толщины детонации, как правило, требуется использование ВВ в ультрадисперсном состоянии или с высокоразвитой поверхностью частиц. В обоих случаях возрастает число потенциальных «горячих точек» и облегчается развитие детонации.

Известны способы формирования наноструктурированных взрывчатых композиций, основанные на осаждении из жидкой фазы в присутствии специально подобранной композиции связующих и других добавок [1, 2]. Авторы упомянутых работ называют такой подход методом «жидких чернил». При высыхании таких «чернил» в определенных контролируемых условиях выделение полимерного связующего из жидкой фазы предотвращает агломе-

рацию ультрадисперсных частиц ВВ. В результате размер частиц ВВ в высушенном продукте составляет от 100 нм до  $1 \div 2$  мкм; они обладают высокой ударно-волновой чувствительностью и соответственно малыми критическими размерами детонации. Как сообщают авторы [1, 2], метод «жидких чернил» позволяет получать тонкослойные заряды с критической толщиной детонации на уровне 100 мкм и менее.

В исследованиях, проводимых в Институте физики взрыва РФЯЦ-ВНИИЭФ, мы используем другой подход к формированию наноструктурированных взрывчатых систем. Это газофазный процесс, основанный на сублимации ВВ в вакууме и последующем осаждении тонкого слоя ВВ на подложку.

### ПРИНЦИПАЛЬНЫЕ ОСНОВЫ МЕТОДА ТЕРМОВАКУУМНОЙ ВОЗГОНКИ (СУБЛИМАЦИИ) ВВ

Многие органические нитросоединения, в том числе и большинство ВВ, обладают способностью при пониженном давлении  $\leq 10^{-1} \div$

© Мильченко Д. В., Губачёв В. А., Андреевских Л. А., Вахмистров С. А., Михайлов А. Л., Бурнашов В. А., Халдеев Е. В., Пятойкина А. И., Журавлёв С. С., Герман В. Н., 2015.

$10^{-2}$  Па возгоняться (сублимироваться) из твердой фазы в газовую. Возгонка ВВ может быть проведена нагреванием ВВ в резистивном испарителе. Температура возгонки зависит как от природы ВВ, так и от конструкции испарителя, от толщины слоя ВВ, загружаемого в испаритель, и пр. В общем случае температурные режимы возгонки различных ВВ находятся в пределах  $80 \div 200$  °С в зависимости от их летучести.

При этих температурах скорость возгонки ВВ составляет от  $1 \cdot 10^{-5}$  до  $3 \cdot 10^{-4}$  г/(см<sup>2</sup>·с). Нижняя граница температурного интервала определяется практически приемлемой скоростью возгонки, верхняя — процессами перекристаллизации и спекания в слое ВВ, находящегося в испарителе, а также термической стабильностью ВВ (которая в условиях вакуума ниже, чем при нормальном давлении).

Остается открытым вопрос о том, является ли поток паров ВВ истинно молекулярным, или же он состоит из кластеров различной молекулярной массы. Авторы придерживаются той точки зрения, что присутствуют оба компонента, но данный вопрос заслуживает дальнейшего изучения.

Поток паров ВВ может быть далее сконденсирован на подложки из различных материалов, аналогично тому, как это происходит при напылении различных металлов или оксидов в оптике или микроэлектронике. При этом формируются компактные тонкослойные (0.01 ÷ 1 мм) заряды, структура и детонационные свойства которых имеют ряд интересных и практически важных особенностей [3, 4].

## МИКРОСТРУКТУРА ОСАЖДЕННОГО СЛОЯ ВВ

Рассмотрим стадии роста слоя ВВ, осаждающегося на подложку при термовакуумной возгонке. (Соответствующие микрофотографии получены методами просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии.) Первоначально на подложке формируется зародышевый слой, состоящий из округлых частиц или вытянутых кристаллов размером  $0.1 \div 0.5$  мкм (рис. 1). В более толстых осажденных слоях ВВ идет формирование самых разнообразных кристаллических структур. Даже для одного и того же ВВ в зависимости от температуры и скорости возгонки, свойств материала подложки, угла падения потока паров вещества на подложку и ряда других факторов могут наблюдаться значительные струк-

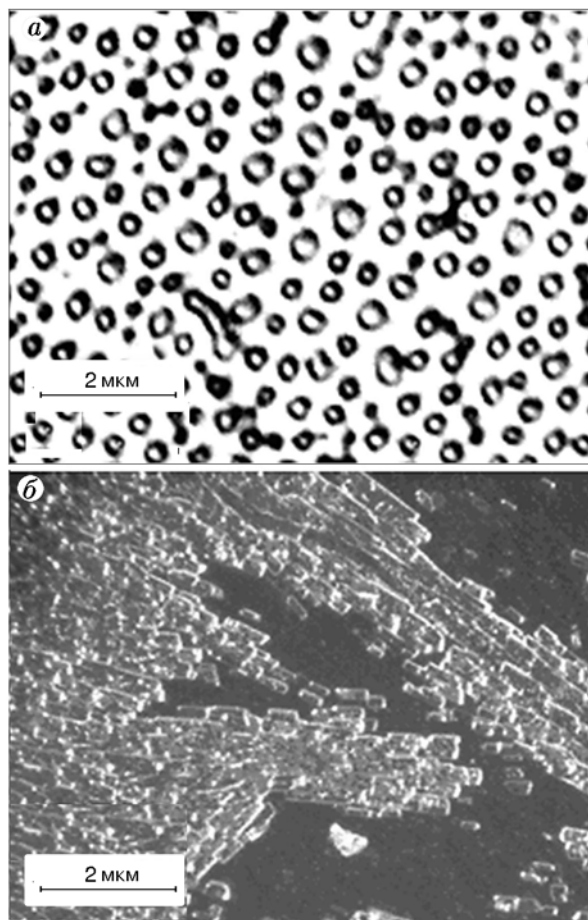


Рис. 1. Округлые частицы в зародышевом слое гексогена (а) и вытянутые кристаллы в зародышевом слое бензотрифуроксана (б) (увеличение оригинального снимка  $\times 3000$ )

турные различия. Это относится как к структуре напыляемого слоя в целом, так и к структуре отдельных кристаллов. В качестве иллюстрации на рис. 2 показаны структуры лицевой (т. е. обращенной к испарителю) стороны слоя тэна, осажденного на подложки, имеющие различную температуру.

Более низкая температура подложки приводит к хаотичному расположению кристаллов. Повышение температуры способствует формированию более регулярной мелкокристаллической структуры с хорошо заметными винтовыми дислокациями роста. Микроструктура поверхности имеет фрактальный характер, как это видно на рис. 3.

Индивидуальные кристаллиты осажденного ВВ характеризуются регулярной развитой наноструктурой с расстоянием между отдель-

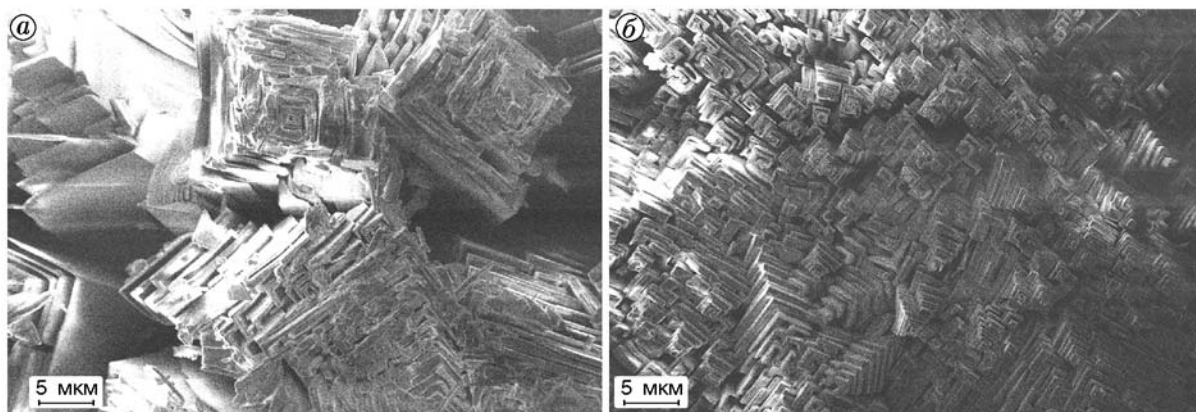


Рис. 2. Структура лицевой стороны слоя тэна, осажденного на подложку из оргстекла при температуре подложки  $-10 \div 15$  °C (а) и  $50 \div 60$  °C (б) (увеличение оригинального снимка  $\times 2000$ )

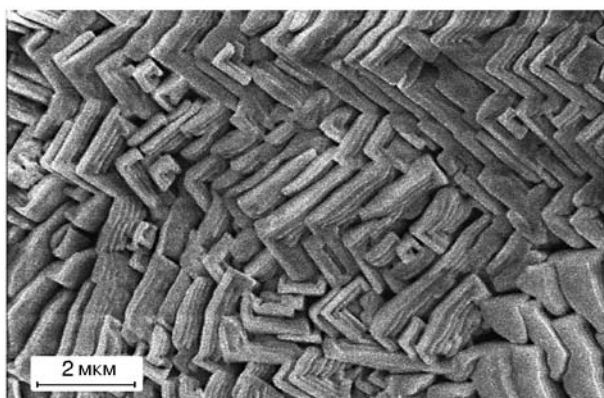


Рис. 3. Структура лицевой стороны слоя осажденного тэна (увеличение оригинального снимка  $\times 10000$ )

ными структурными элементами  $50 \div 100$  нм. При большом увеличении становятся также хорошо видны микропоры между отдельными структурными элементами. Характерный размер пор составляет  $0.1 \div 0.5$  мкм ( $100 \div 500$  нм).

Другой характерной особенностью структуры осажденных ВВ является «столбчатое» строение торцов (изломов) слоя, что показано ниже на рис. 4. Слой состоит из плотно упакованных кристаллитов, ориентированных в направлении роста слоя от испарителя к подложке. Размер индивидуальных кристаллитов в поперечном сечении  $0.5 \div 3$  мкм. В слое видны округлые и продолговатые поры размерами  $0.1 \div 0.5$  мкм в поперечнике и  $0.5 \div 5$  мкм в длину.

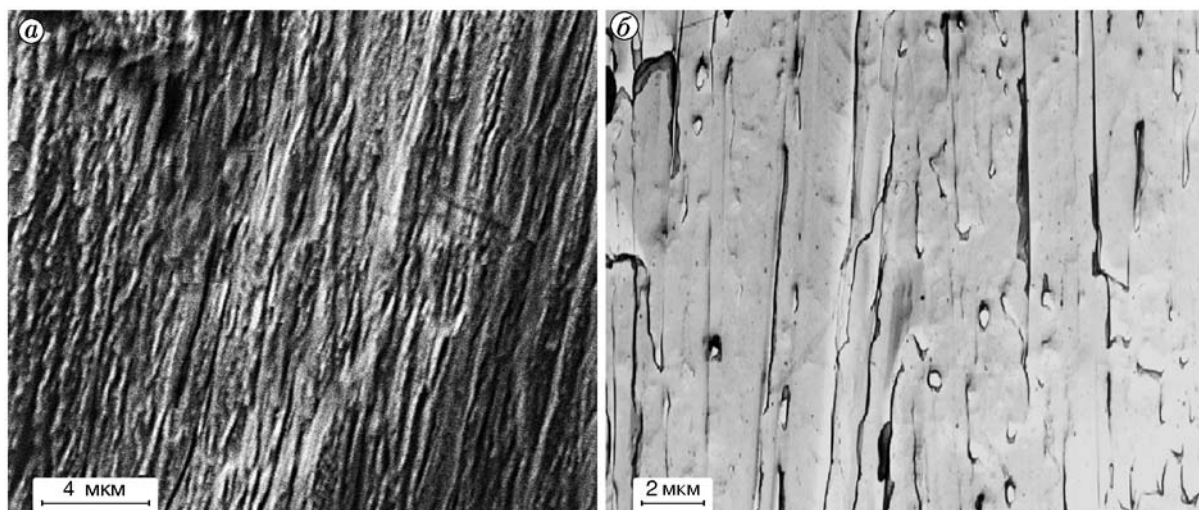


Рис. 4. Микрофотографии торцов слоя осажденного тэна при увеличении оригинального снимка  $\times 3000$  (а) и  $\times 10000$  (б)

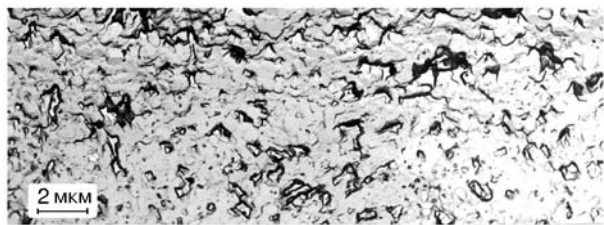


Рис. 5. Микрофотография тыльной стороны слоя осажденного тэна (увеличение оригинального снимка  $\times 10\,000$ )

На тыльной стороне слоя после его отделения от подложки также заметны округлые и продолговатые поры размером  $0.1 \div 1$  мкм (рис. 5).

Как видно из рис. 3–5, характерной особенностью структуры осажденного ВВ является значительное количество пор субмикронного размера. Их количество лежит в диапазоне  $(2 \div 70) \cdot 10^7 \text{ см}^{-2}$  и сложным образом зависит от условий осаждения. В качестве наиболее общих факторов, приводящих к увеличению количества пор, следует рассматривать понижение температуры подложки (хотя наблюдались и исключения из этого правила) и уменьшение угла падения потока паров вещества на подложку. Количество пор в структуре слоя ощутимо влияет на его плотность. Малопористые образцы, полученные в наших экспериментах, имели плотность на уровне  $0.9 \div 0.95$  от плотности монокристалла, а в образцах максимальной пористости относительная плотность снижалась до  $0.75 \div 0.8$ .

Адгезия осажденного слоя ВВ к подложке определяется возможностью сильного адсорбционного взаимодействия или образования твердого раствора в поверхностном слое. На-

пример, очень высокая адгезия характерна для тэна к оргстеклу (образуется твердый раствор), ТАТБ к меди (образуется комплекс). К таким химически инертным материалам, как фторопласт-4, адгезия всех ВВ незначительна. Используя в качестве подложки тонкие пленки из материалов, имеющих высокую адгезию к ВВ, удается получать гибкие тонкослойные заряды, которые можно в известной мере деформировать без нарушения целостности осажденного слоя ВВ.

### ВЗРЫВЧАТЫЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ВВ

Перейдем к обсуждению взрывчатых свойств тонких слоев осажденных ВВ. Как уже отмечалось выше, наличие развитой наноразмерной структуры поверхности со значительным количеством дислокаций и пор должно способствовать увеличению числа потенциальных «горячих точек», повышению восприимчивости к детонации и соответствующему уменьшению критического диаметра (или критической толщины) детонации.

Именно такой эффект и наблюдается на практике для всех исследованных ВВ.

В таблице приведены данные о критической толщине детонирующего слоя в высокоплотных зарядах некоторых вторичных ВВ. Во второй и третьей графах таблицы суммированы литературные данные [5–7] о критической толщине детонации прессованных тонкослойных зарядов, изготовленных из ВВ различной дисперсности. В последней колонке приведены данные авторов о критической толщине зарядов, изготовленных методом возгонки. Эти данные получены для зарядов клиновидного про-

Критическая толщина детонирующего слоя в зарядах индивидуальных бризантных ВВ, полученных различными способами

ВВ	Критическая толщина детонирующего слоя, мм		
	прессованный заряд ВВ с размером частиц $80 \div 120$ мкм	прессованный заряд ВВ с размером частиц $3 \div 4$ мкм	заряд ВВ, полученный методом возгонки
ТАТБ	$\approx 4$	$\approx 2$	0.7
Октоген	0.81	0.32	0.08
Гексоген	0.45	0.18	0.10
Тэн	0.22	0.10	0.05
БТФ	0.18	0.07	0.02

филя; прохождение детонации фиксировалось на фотохронограммах и в виде отпечатка бризантного следа на подложке. Заряды представляли собой детонационные полоски шириной  $1 \div 1.5$  мм и длиной  $70 \div 90$  мм, инициируемые с «толстого» конца подводящим прутком из пластичного ВВ. Достаточная длина детонационной полоски позволяла исключить вероятность прохождения пересжатой детонации и соответственно искажения данных о критической толщине.

Значения, приведенные в таблице, относятся к «полуоткрытым» зарядам, т. е. тонкослойный заряд ВВ размещен на подложке, в то время как вторая поверхность заряда остается открытой.

Как видно из таблицы, критическая толщина детонирующего слоя зарядов различных ВВ, полученных методом возгонки, в  $4 \div 10$  раз ниже, чем у зарядов ВВ средней дисперсности (размер частиц  $80 \div 120$  мкм), и в  $1.8 \div 3.5$  раз ниже, чем у зарядов высокодисперсных ВВ (размер частиц  $3 \div 4$  мкм). Эта закономерность наблюдается для различных по химической природе ВВ.

Наличие большого количества наноразмерных пор и дислокаций облегчает развитие взрыва при использовании различных видов инициирующего импульса. Так, в работе [8] взрывчатое превращение слоя осажденного тэна под действием импульса лазерного излучения происходило при плотности энергии  $\approx 36$  Дж/см<sup>2</sup>, в то время как для ВВ в исходном состоянии не удалось возбудить детонацию при плотности энергии до 200 Дж/см<sup>2</sup>. Детонацию осажденного ВВ можно инициировать электровзрывом мостика накаливания, хотя прессованный заряд исходного ВВ в тех же условиях не инициируется.

Что касается значений скорости детонации (определялись параллельно хронографическим и электроконтактным методами) и ее зависимости от плотности слоя, то для осажденных наноструктурированных ВВ они имеют вполне типичный характер. Малопористые образцы осажденных ВВ показывают ту же скорость детонации, что и исходные ВВ при относительной плотности  $0.9 \div 0.95$ . С увеличением пористости и снижением плотности скорость детонации падает. Однако, по крайней мере для тэна, можно утверждать, что скорость детонации осажденного слоя с понижением плотности уменьшается в  $2 \div 2.5$  раза медленнее,

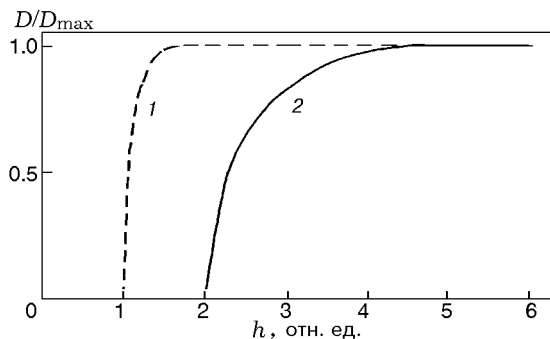


Рис. 6. Типичные зависимости скорости детонации от толщины слоя для зарядов осажденных ВВ (1) и прессованных ВВ (2)

чем это характерно для обычных прессованных зарядов. Изменяя условия возгонки ВВ, скоростью детонации осажденного слоя можно управлять в довольно широких пределах, на уровне  $\pm 500$  м/с.

Зависимости скорости детонации от толщины слоя (схематично показаны на рис. 6) для зарядов осажденных ВВ существенно отличаются от аналогичных зависимостей для высокоплотных зарядов, получаемых иными способами.

Как правило, для большинства вторичных ВВ при превышении размерами заряда (диаметр  $d$ , толщина  $h$ ) своих критических значений наблюдается постепенный рост скорости детонации  $D$ , достигающей предельных значений при  $d \geq (2 \div 3)d_{\text{кр}}$  или  $h \geq (2 \div 3)h_{\text{кр}}$ . Для слоев ВВ, осаждаемых методом термовакuumной возгонки, характерен более быстрый рост скорости детонации с увеличением толщины слоя и уже при  $h \geq (1.2 \div 1.5)h_{\text{кр}}$  она достигает предельных значений. В некоторых случаях вообще не удается надежно зарегистрировать восходящую начальную часть зависимости  $D(h)$ , т. е. заряд осажденного ВВ способен детонировать практически с постоянной скоростью вплоть до появления отказов при уменьшении толщины слоя до критической. Как представляется авторам, более детальное исследование этого не вполне согласующегося с классической теорией феномена может дать полезную и, возможно, неожиданную информацию о механизме детонационного процесса.

Следует отметить еще два важных факта, связанных со взрывчатыми свойствами наноструктурированных ВВ, полученных методом термовакuumной возгонки.

Во-первых, увеличение восприимчивости к детонации наноструктурированных ВВ не сопровождается повышением показателей чувствительности к механическим воздействиям. Для всех приведенных в таблице ВВ показатели частоты взрывов и нижнего предела при ударе и ударном трении не изменяются (в пределах статистического разброса). Таким образом, опасность обращения с зарядами наноструктурированных ВВ, получаемыми методом термовакuumной возгонки, не выше, чем в случае штатных ВВ в исходном состоянии.

Во-вторых, повышенная детонационная способность наноструктурированных ВВ, которая, как мы видим, характерна для компактных тонкослойных зарядов, может проявляться и для возогнанного ВВ в дисперсном состоянии (т. е. после отделения возогнанного ВВ от подложки и последующего измельчения). Например, применение измельченного сублимированного тэна в сочетании с добавкой ультрадисперсного алюминиевого порошка позволило создать взрывчатый состав, отличающийся высокой чувствительностью к импульсу лазерного излучения (длина волны 1 064 нм). Он инициируется при плотности энергии менее 0.5 Дж/см<sup>2</sup> [9]. Пластичное ВВ с углеводородным связующим, приготовленное на основе сублимированного гексогена, имеет критический диаметр детонации в 2 ÷ 2.5 раза меньше, чем ВВ, приготовленное на основе штатного гексогена (при близкой дисперсности частиц ВВ-наполнителя).

Таким образом, метод термовакuumной возгонки ВВ открывает перспективы для миниатюризации взрывных устройств самого различного назначения. Например, на основе этой технологии разработаны малогабаритные устройства взрывной логики [10], устройства для локального взрывного воздействия на носители информации [11], устройства для прецизионного воздействия на химические и биологические объекты [12]. Кроме того, исследования детонационных процессов в тонких осажденных слоях ВВ могут оказаться весьма полезными для развития теории детонации.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Fuchs B. E., Wilson A., Cook P., Stec D. Development, performance and use of direct write explosive inks // Proc. of the XIV Symp. on Detonation. — 2011. — P. 474–481.
2. Ihnen A., Fuchs B. E., Petrock A., Samuels P., Stepanov V., Di Stasio A., Lee W. Inkjet printing of nanocomposite high-explosive materials // Ibid. — P. 37–40.
3. Фисенко А. К., Белов Г. В., Герман В. Н., Денденков Ю. П., Фомичева Л. В. Исследование физико-химических и взрывчатых свойств ТЭНа и БТФ в виде тонких слоев, полученных напылением в высоком вакууме // Экстремальные состояния вещества. Детонация. Ударные волны: III Харитоновские тематические научные чтения: сб. тез. докл. — Саратов: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2001. — С. 64–65.
4. Фомичева Л. В., Герман В. Н., Фисенко А. К., Пятойкина А. И. Некоторые свойства тонких слоев вторичных ВВ, содержащих наночастицы // VII Всерос. конф. «Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем»: сб. тез. докл. — Ершово Моск. обл., 2005. — С. 194.
5. Dobratz V. M. Properties of Chemical Explosives and Explosives Simulates: LLNL Explosives Handbook. — LLNL Univ. of California, Livermore, California, 1981. — (UCRL-52997, Rev. 3).
6. Encyclopedia of Explosives and Related Items / V. T. Fedoroff, S. M. Kaye, et al. (Eds). — US Army Research Center, NJ, USA, 1960–1983.
7. Афанасьев Г. Т., Бедов В. И., Сергиенко О. И. Детонационная способность твердых ВВ при высокой плотности // Физика горения и взрыва. — 1981. — Т. 17, № 2. — С. 158–159.
8. German V. N., Fisenko A. K., Khokhlov N. P. Laser radiation induced detonation in HE samples produced by thermovacuum deposition // Proc. of the 1998 Life Cycles of Energetic Material Conf., USA. — 1998. — P. 67–77.
9. Калашникова О. Н., Герман В. Н., Фомичева Л. В. Влияние наноалюминия на чувствительность взрывчатых смесей к лазерному излучению // VII Всерос. конф. «Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем»: сб. тез. докл. — Ершово Моск. обл., 2005. — С. 256.
10. Орликов Ю. П., Герман В. Н., Александрова С. А., Денденков Ю. П., Фисенко А. К. Взрывная логическая схема: пат. РФ № RU 2247923, Российское агентство по патентам и товарным знакам. — М., 2006.
11. Орликов Ю. П., Денденков Ю. П., Дреннов О. Б. Способ разрушения интегральных схем памяти носителя информации. — Положит. решение по заявке на изобретение № 2013125512, приоритет от 31.05.2012 г.
12. Орликов Ю. П., Фисенко А. К., Герман В. Н., Фомичева Л. В., Денденков Ю. П. Устройство для волнового воздействия на биологические объекты: пат. РФ № RU 2202384, Российское агентство по патентам и товарным знакам. — М., 2003.

Поступила в редакцию 20/V 2014 г.