

УДК 544.032.6 + 54-724

DOI: 10.15372/KhUR2021313

Исследование влияния электронно-лучевой обработки на свойства триаминотринитробензола

М. А. МИХАЙЛЕНКО¹, К. Б. ГЕРАСИМОВ¹, Б. П. ТОЛОЧКО¹, М. Р. ШАРАФУТДИНОВ¹, А. А. БРЯЗГИН², И. В. ЧЕМАГИНА³, Е. Б. СМИРНОВ³, А. Ю. ГАРМАШЕВ³

¹Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск (Россия)

E-mail: mikhailenko@solid.nsc.ru

²Институт ядерной физики им. Г. И. Будкера СО РАН, Новосибирск (Россия)

³Российский федеральный ядерный центр – Всероссийский научно-исследовательский институт технической физики им. Е. И. Забабахина, Снежинск (Россия)

(Поступила 22.03.21; после доработки 27.04.21)

Аннотация

Исследовано воздействие электронно-лучевой обработки дозами до 450 кГр на свойства триаминотринитробензола (ТАТБ). Выявлены линейная зависимость количества парамагнитных центров от дозы обработки и их устойчивость при нагревании. Показано, что электронно-лучевая обработка приводит к увеличению межслоевого расстояния в кристаллической структуре ТАТБ, существенно увеличивает его летучесть и снижает температуру начала интенсивного разложения на 20 °С.

Ключевые слова: ТАТБ, электронно-лучевая обработка, термическое разложение

ВВЕДЕНИЕ

1,3,5-Триамино-2,4,6-тринитробензол, тринитрофенилентриамин (ТАТБ) – мощное высокоэнергетическое соединение с высокой устойчивостью к действию температур и удару [1]. Технологические схемы для пилотного производства ТАТБ разработаны в первой половине 60-х годов [2] и усовершенствованы в дальнейшем [3–5].

Структура кристалла ТАТБ описывается триклинной решеткой с пространственной группой *P*-1 и двумя молекулами на элементарную ячейку [6]. Это типичный органический молекулярный кристалл со слоистой структурой и гибридными межмолекулярными взаимодействиями, определяемыми силами Ван-дер-Ваальса и водородными связями.

Кристаллическая структура ТАТБ обуславливает существенную анизотропию свойств. Так, расчетным путем показано [7], что теплопроводность вдоль направления [001] ниже теплопроводности в перпендикулярном направлении. Обратная закономерность наблюдается для прочности [8, 9].

Ранее для моделирования процессов в микроскопическом масштабе во время субиницирования ТАТБ был применен электронно-лучевой нагрев [10] и выдвинуто предположение о влиянии примесей на процессы разложения. В более поздней работе [11] было показано, что электронно-лучевое воздействие и воздействие УФ-излучения на ТАТБ различаются по наблюдаемым эффектам. Полученные результаты интерпретировались как результат теплового

воздействия, возникающего при интенсивной электронно-лучевой обработке [11].

Цель настоящей работы – исследование влияния электронно-лучевой обработки на свойства ТАТБ при отсутствии интенсивного теплового воздействия для моделирования в дальнейшем начальных стадий детонации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Триаминотринитробензол, предоставленный Российским федеральным ядерным центром – Всероссийским научно-исследовательским институтом технической физики (РФЯЦ-ВНИИТФ), использовали без дополнительной очистки.

Обработку высокоэнергетическими электронами проводили с использованием импульсного линейного ускорителя ИЛУ-6 на базе Института ядерной физики СО РАН (ИЯФ СО РАН) при следующих параметрах: энергия электронов 2.4 МэВ, импульсный ток 328 мА, частота следования импульсов 2.5 Гц. Обработку производили путем перемещения образцов под выпускным окном ускорителя со скоростью 2 см/с. Дозы облучения составляли 25, 50, 100, 200 и 450 Дж/г (кГр).

Отжиг исходных и облученных образцов осуществляли при пониженном давлении (1–2 кПа), температуре 200 °С в течение 20–30 ч.

Электронные спектры диффузного отражения (ЭСДО) получены с использованием спектрофотометра СФ-2000 (ЛОМО, Россия) снабженного приставкой для записи таких спектров.

Исследование методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) производили с использованием спектрометра SPINSCAN X (ADANI, Республика Беларусь) с разверткой по полю, рабочая частота 9.41 ГГц. Масса навесок составляла 9–50 мг.

Исследования методом термического анализа (ТА) производились на двух площадках с использованием одинакового оборудования: синхронного термоанализатора STA 449F1 (Netzsch, Германия) с времяпролетным масс-спектрометром QMS403 CF AEOLUS (Netzsch, Германия) при скорости нагревания 10 °С/мин в среде Ar и массе образцов 4–8 мг.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили с использованием рентгеновского дифрактометра D8 Advance (Bruker, Германия) на CuK_α -излучении с Ni-фильтром в диапазоне углов 5–100° (2 θ) с шагом 0.02°.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При электронно-лучевой обработке ТАТБ потерь массы зафиксировано не было. Образцы после воздействия ионизирующего излучения меняли окраску с желтой на интенсивно зеленую, ЭСДО исходного и обработанного ТАТБ представлены в координатах Кубелки–Мунка на рис. 1.

После радиационной обработки в спектре растет интенсивность поглощения в длинноволновой области. Это является следствием более высокой заселенности электронных уровней с большей энергией и указывает на то, что молекулы ТАТБ после электронно-лучевой обработки находятся в возбужденном состоянии.

Исследование образцов ТАТБ методом РФА показало, что фазовый состав образца как до, так и после проведения электронно-лучевой обработки соответствует кристаллической фазе ТАТБ [6], рефлексов других кристаллических фаз не обнаружено. Также на дифрактограммах отсутствует фон, характерный для смесей, содержащих в заметных количествах (более 5–10 мас. %) частично кристаллические полимеры.

По данным РФА, после воздействия излучения наиболее значимым изменениям подвергается рефлекс, соответствующий отражению от плоскостей 002, характеризующий расстояния между слоями. На рис. 2, а представлены участ-

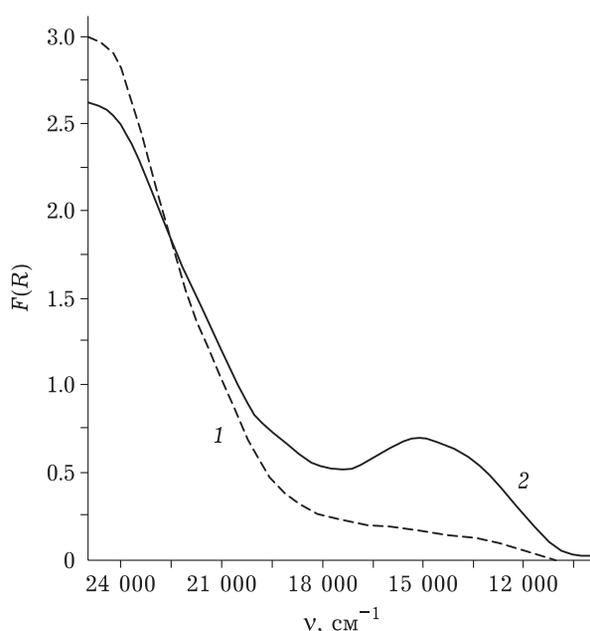


Рис. 1. ЭСДО образцов ТАТБ: 1 – исходный, 2 – после воздействия дозой 200 кГр.

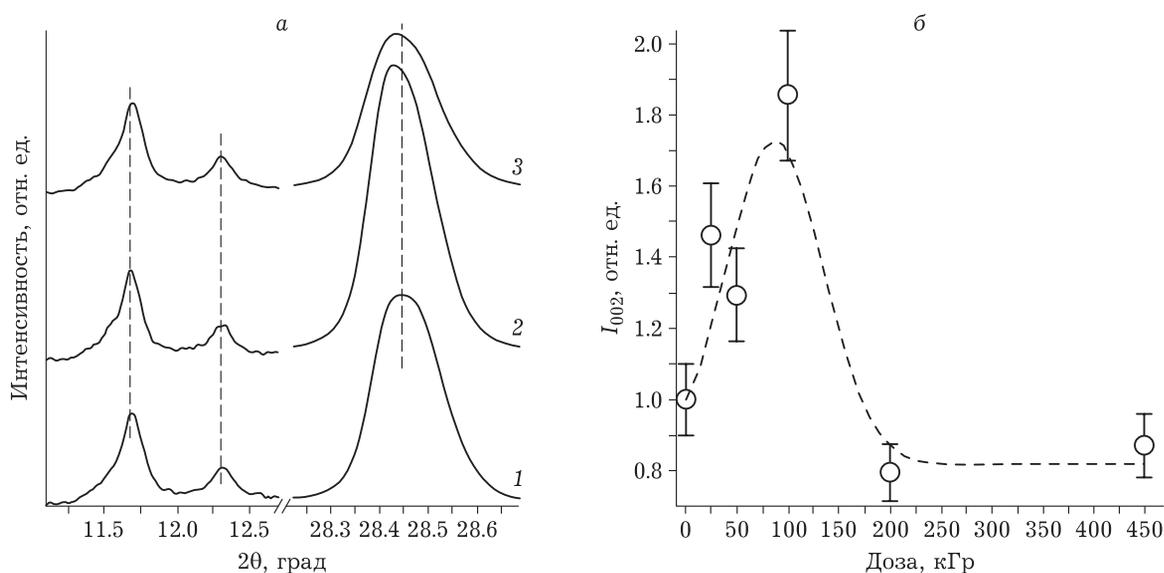


Рис. 2. а – Дифрактограммы исходного ТАТБ (1) и после воздействия ионизирующим излучением дозами 50 (2) и 200 кГр (3); б – зависимость интенсивности рефлекса 002 от дозы электронно-лучевой обработки. Интенсивность рефлексов в области меньших углов увеличена в 10 раз (а).

ки дифрактограмм исходного ТАТБ (кривая 1) и после воздействия ионизирующего излучения дозами 50 (кривая 2) и 200 кГр (кривая 3). На рис. 2, б показана зависимость относительной интенсивности рефлекса 002 с максимумом при $28.40\text{--}28.45^\circ$. Для анализа производилось вычитание фона на дифрактограммах и их нормирование относительно интенсивности базальных рефлексов 100 (11.7°) и 010 (12.3°).

Видно, что рефлексы, соответствующие базальным плоскостям 100 и 010, практически не претерпевают изменений в отличие от рефлекса 002. После проведения электронно-лучевой обработки наблюдается сдвиг максимума до 0.04° в сторону меньших углов, что свидетельствует об увеличении межслоевых расстояний. При дозах до 100 кГр отмечено относительное увеличение интенсивности рефлекса 002, при дальнейшем увеличении дозы интенсивность рефлекса снижается и происходит его уширение. В общем случае интенсивность отражения рентгеновских лучей зависит от электронной плотности в данной плоскости. Таким образом, можно предположить, что при воздействии доз менее 150–200 кГр наблюдается повышение электронной плотности в плоскости слоев молекул ТАТБ, связанных водородными связями, при дальнейшем увеличении дозы обработки происходит разупорядочение слоев, приводящее к уширению рефлекса.

Исходный ТАТБ практически не содержал парамагнитных частиц, интенсивность сигнала

ЭПР в области 335–339 мТ не превышала 2 ед./мг. После электронно-лучевой обработки в спектре появляется сигнал с $g = 2.0055\text{--}2.0059$ и шириной линии 0.94–0.96 мТ. Интенсивность сигнала пропорциональна дозе электронно-лучевой обработки. На рис. 3 представлены ЭПР-спектр облученного ТАТБ (а) и зависимость интенсивности сигнала ЭПР от дозы ионизирующего излучения (б).

Исследование временной зависимости интенсивности сигнала ЭПР не выявило выраженных изменений спектров на протяжении 3–6 месяцев после проведения электронно-лучевой обработки, что согласуется с литературными данными по облучению ТАТБ с использованием ^{60}Co -источника [12]. После проведения термической обработки облученных образцов при 200°C при пониженном давлении в течение 20–30 ч также не отмечено существенных изменений спектров и интенсивности сигнала ЭПР, что свидетельствует об устойчивости парамагнитных центров. Кроме того, не наблюдается возвращения первоначальной окраски. Образцы, облученные высокими дозами (100 кГр и выше), при термостатировании при пониженном давлении существенно теряют в массе. На рис. 4 приведены зависимости потери массы образцов ТАТБ, облученных различными дозами, в одной из серий экспериментов по термостатированию при пониженном давлении.

Потери массы при термостатировании могут быть следствием как снижения термической

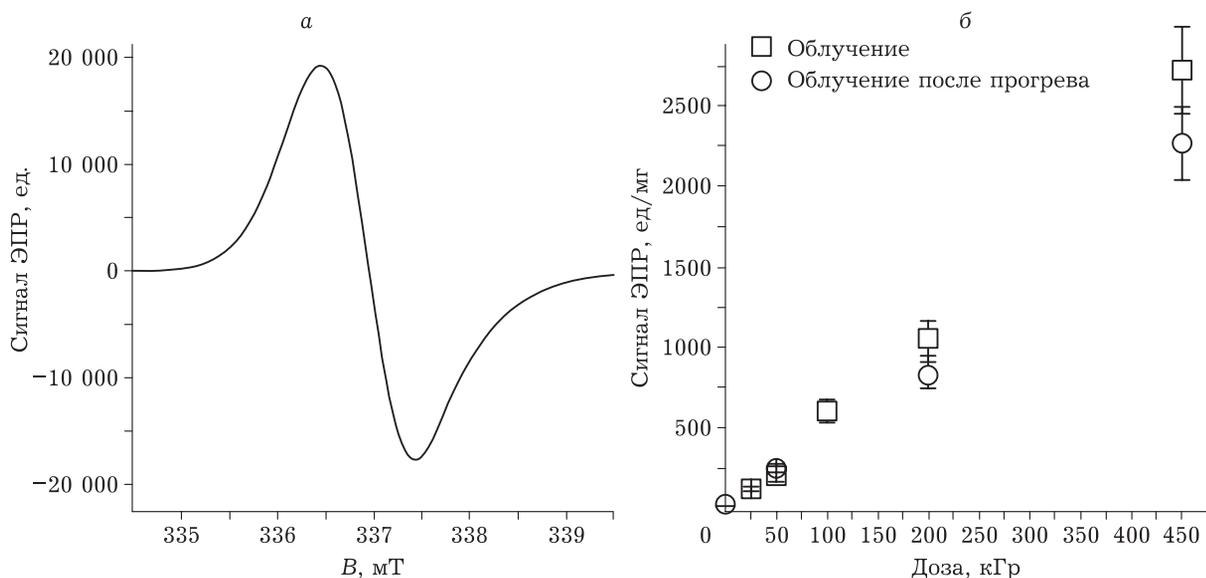


Рис. 3. ЭПР-спектр ТАТБ после воздействия дозой 450 кГр (а) и зависимость интенсивности сигнала ЭПР от дозы электронно-лучевой обработки (б).

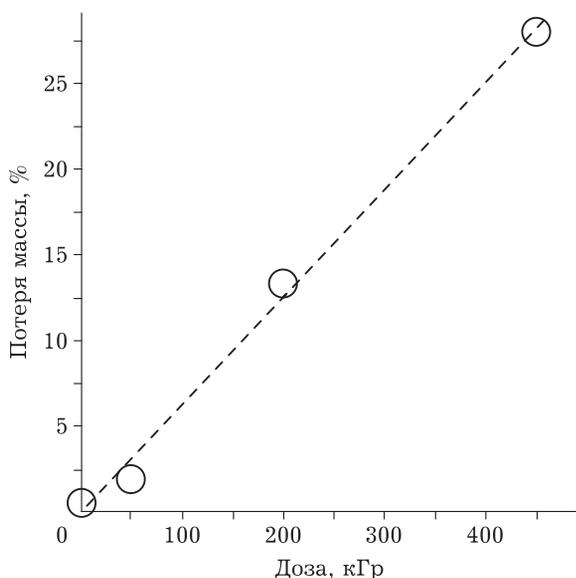


Рис. 4. Зависимость потерь массы ТАТБ при термической обработке от дозы электронно-лучевого воздействия. Условия эксперимента: температура 200 °С, давление 1–2 кПа, время выдержки 30 ч.

устойчивости ТАТБ после электронно-лучевой обработки, так и процесса сублимации.

Проведенный с использованием синхронного термического анализатора эксперимент по длительному термостатированию при 200 °С в среде инертного газа при атмосферном давлении не выявил изменений массы у образцов ТАТБ после воздействия дозой 450 кГр, что свидетельствует об отсутствии химических превращений и сублимации. Таким образом,

наблюдаемый эффект увеличения потерь массы при пониженном давлении и температуре 200 °С после электронно-лучевой обработки связан с интенсификацией процесса испарения ТАТБ.

Термический анализ образцов проводили через 7 сут и спустя 3–5 месяцев после электронно-лучевой обработки. Исследование через неделю хранения проводилось в Институте химии твердого тела и механохимии СО РАН (ИХТТМ СО РАН), исследования после более длительного хранения – в РФЯЦ-ВНИИТФ. Электронно-лучевая обработка приводит к последовательному снижению температуры начала процесса разложения (потеря образцом 1 % массы) с 295–297 до 278–280 °С и температуры начала интенсивного разложения с 358–359 до 350–352 °С пропорционально дозе ионизирующего излучения. Данные по температурным максимумам процесса разложения, полученные в ИХТТМ СО РАН и РФЯЦ-ВНИИТФ несколько различаются ввиду специфики исследования процессов с сильным выделением энергии. На рис. 5 приведены кривые ДСК и ДТГ образцов ТАТБ – исходного (а) и через 7 сут после электронно-лучевой обработки (б).

Кривые потерь массы и ТА-кривые при температурах выше 340 °С содержат несколько компонент, наличие которых может быть связано в том числе с физическим контактом частиц ТАТБ в тиглях при исследовании и самоускорением процесса разложения.

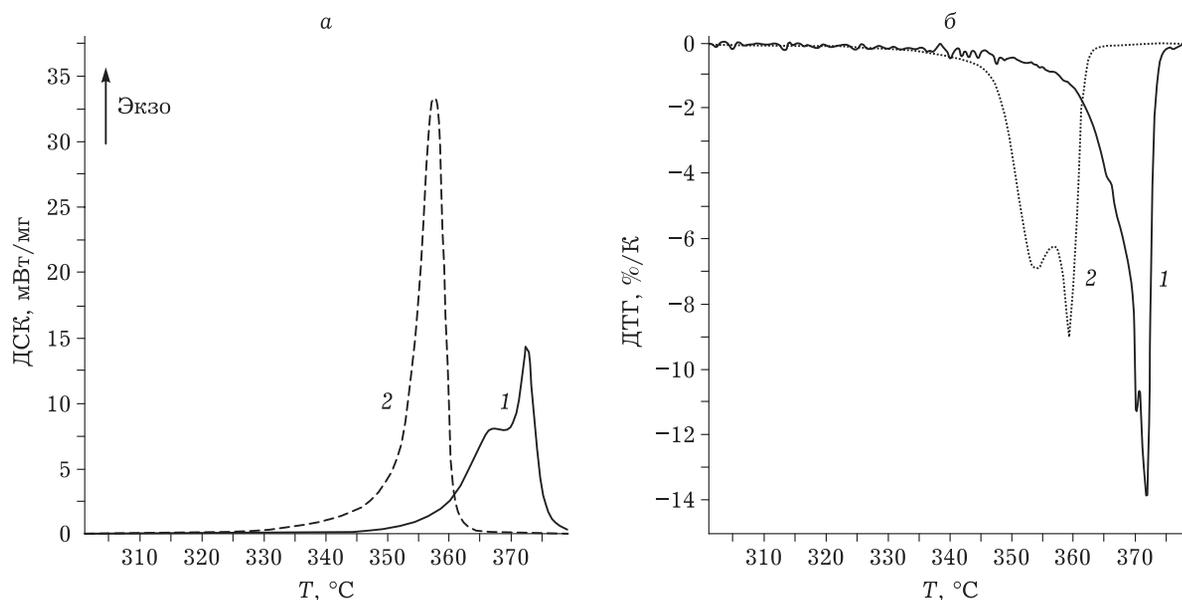


Рис. 5. Кривые ДСК (а) и ДТГ (б) образцов ТАТБ: исходного (1) и через 7 сут после воздействия дозой 450 кГр (2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Электронно-лучевая обработка ТАТБ приводит к изменению окраски образцов, появлению поглощения в длинноволновой области и образованию парамагнитных центров. Выявлены линейная зависимость количества парамагнитных центров от дозы облучения и их устойчивость при нагревании. Показано, что электронно-лучевая обработка приводит к увеличению межслоевых расстояний в структуре ТАТБ и при больших дозах обработки к их разупорядочению, существенно увеличивает летучесть ТАТБ и снижает температуру начала интенсивного разложения на 20 °С.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и образования РФ (проект АААА-А19-119062690004-0). Часть работ выполнена с использованием оборудования ЦКП «СЦСТИ» (ИЯФ СО РАН), проект RFMEFI62119X0022.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Dobratz B. M. The Insensitive High Explosive Triaminotrinitrobenzene (TATB): Development and Characterization – 1888 to 1994. Los Alamos Scientific Laboratory report, LA-13014-H, 1995. URL: <https://fas.org/sgp/othergov/doe/lanl/lib-www/la-pubs/00353872.pdf> (дата обращения: 19.03.2021).
- Benziger T. M., Rohwer R. K. Pilot Plant Production of Triaminotrinitrobenzene. Los Alamos Scientific Laboratory report, LA-3632, 1967. URL: <https://fas.org/sgp/othergov/doe/lanl/lib-www/la-pubs/00314685.pdf> (дата обращения: 19.03.2021).
- Quinlin W. T., Estes Z. L., Evans V. H., Schaffer C. L. Pilot scale synthesis of TATB. Technical Report, 1976. URL: <https://www.osti.gov/servlets/purl/7142041> (дата обращения: 19.03.2021).
- Estes Z. L. Chlorine free synthesis of TATB. Technical Report, 1977. URL: <https://www.osti.gov/biblio/7077666/> (дата обращения: 19.03.2021).
- Bellamy A. J., Golding P., Ward S. J. A new synthetic route to 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene (TATB) // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. 2002, Vol. 27, No. 2. P. 49–58.
- Cady H. H., Larson A. C. The crystal structure of 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene // *Acta Cryst.* 1965. Vol. 18. P. 485–496.
- Kroonblawd M. P., Sewell T. D. Theoretical determination of anisotropic thermal conductivity for initially defect-free and defective TATB single crystals // *J. Chem. Phys.* 2014. Vol. 141, No. 18. Art. 184501.
- Fan H., Long Y., Ding L., Chen J., Nie F.-D. A theoretical study of elastic anisotropy and thermal conductivity for TATB under pressure // *Computational Materials Science*. 2017. Vol. 131. P. 321–332.
- Lafourcade P., Denoual C., Maillet J.-B. Detection of plasticity mechanisms in molecular dynamics: Application to TATB single crystal // *AIP Conference Proceedings*. 2018. Vol. 1979, No. 1. Art. 180005.
- Stolovy A., Jones E. C., Aviles J. B., Namenson A. I., Fraser W. A. Exothermic reactions in TATB initiated by an electron beam // *J. Chem. Phys.* 1983. Vol. 78, No. 1. P. 229–235.
- Sharma J., Hoffsommer C., Glover D. J., Coffey C. S., Stolovy A., Yasuda S. Comparative study of molecular fragmentation in sub-initiated TATB caused by impact, UV, heat and electron beams / in: *Shock Waves in Condensed Matter*. Chapter 12(4). Asay J. R., Graham R. A., Straub G. K. (Eds.). Elsevier Science Publishers B. V., 1984. P. 543–546.
- Lewis D., Padfield J., Connors S., Wilson I., Jacqueline A. Further insights into the discoloration of TATB under ionizing radiation // *Journal of Energetic Materials*. 2020. Vol. 38, No. 3. P. 362–376.