

УДК 548.734.3:534.222.2+620.178.7

Рентгенографические исследования микроструктурных изменений циклотетраметилентетранитрамина, возникающих в результате копрового или ударно-волнового воздействия

В. Н. Лашков, О. Л. Игнатов,
А. А. Селезнев, Н. Т. Казаковский,
А. Ф. Михайлов, Д. А. Блинов,
Д. В. Чулков

Представлены результаты рентгенографических исследований микроструктурных изменений образцов циклотетраметилентетранитрамина (октогена) до и после копрового или ударно-волнового воздействия методом порошковой рентгеновской дифракции – методом Ле Бэйла. Проведен рентгенофазовый анализ полученных образцов. Проведено моделирование экспериментальных дифрактограмм методом Ле Бэйла. По результатам обработки рентгенограмм рассчитаны параметры микроструктуры: размеры блоков когерентного рассеяния и микронапряжения. Проведен сравнительный анализ полученных данных.

Введение

В настоящее время одним из основных направлений исследований в теории инициирования детонации является изучение возможных физико-химических превращений взрывчатых веществ (ВВ) непосредственно во фронте и за фронтом лидирующей ударной волны. Состояние кристаллитов поликристаллического порошка ВВ за фронтом ударной волны является важной характеристикой, необходимой для построения моделей ударно-волнового инициирования детонации. Одним из методов изучения состояния поликристаллического ВВ, сохранившегося после подкритического ударно-волнового или копрового воздействия, является метод порошковой рентгеновской дифракции.

Цель настоящей работы – рентгенографическое исследование микроструктурных изменений кристаллической структуры порошка циклотетраметилентетранитрамина (октогена) при уровнях воздействия, близких к уровню инициирования детонации или взрывного превращения.

В данной статье приводятся результаты рентгеноструктурного анализа образцов порошка октогена до и после воздействия ударной волны интенсивностью ~2 ГПа или падающего груза массой 10 кг с высоты 16 см (копровое испытание).

Проведение копрового и ударно-волнового испытаний

Для получения образца октогена после интенсивного механического воздействия использовались копер К-44-2 (рис. 1) и прибор № 2 (рис. 2).

При испытаниях навеска октогена «А» ОСТ В 84-1509-77 массой 100 мг помещалась в прибор № 2 (рис. 2) и предварительно подпрессовывалась давлением 300 МПа. Среднее расчетно-экспериментальное значение плотности таблетки октогена перед опытом составило $1,76 \text{ г/см}^3$, при этом пористость составляет 7,6 %.



Рис. 1. Копер К-44-2

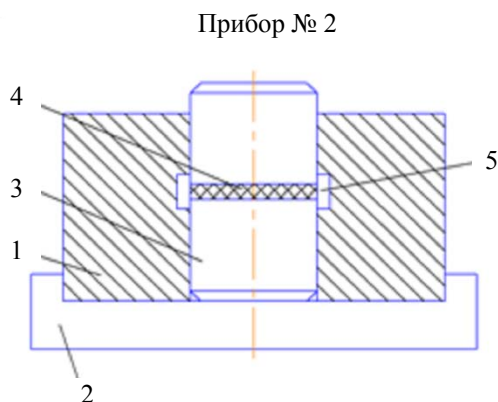


Рис. 2. Прибор № 2 для размещения навесок ВВ в испытаниях по определению нижнего предела чувствительности к удару по ГОСТ 4545-88: 1 – муфта, 2 – поддон, 3 – стальные ролики, 4 – навеска ВВ, 5 – канавка

Затем прибор № 2 устанавливался на станину копра и по нему производился удар грузом 10 кг, свободно падающим с высоты 160 мм. При этом рассчитанное характерное давление удара составляло $\sim 0,4 \text{ ГПа}$. Проводилось 25 опытов: в 21 опыте произошло взрывное превращение навески октогена, а в четырех – ВВ сохранилось. Таким образом, интенсивность механической нагрузки октогена характеризуется частотой взрывов 86 %. Сохранившееся ВВ было подвергнуто мягкому воздействию фарфоровым пестиком для разрушения спрессованных фрагментов ВВ. Далее порошок ВВ использовался для проведения исследований.

Ударно-волновое воздействие на октоген интенсивностью $\sim 2 \text{ ГПа}$ проводилось по следующей методике (рис. 3). Навеску октогена «А» запрессовывали в стальное кольцо внутренним диаметром 8 мм под давлением 200 МПа. При этом плотность составляла $1,78 \text{ г/см}^3$. Кольцо помещали в стальной поддон. Сверху на кольцо с зарядом октогена устанавливали преграду – диск из алюминиевого сплава Д16. Преграду скрепляли с поддоном двумя стальными болтами. На пре-

граду устанавливали электродетонатор с диаметром выходного заряда тэна 8 мм. Детонатор устанавливался в гнездо, выполненное в преграде. Глубиной гнезда варьировалась толщина преграды между электродетонатором и зарядом октогена. Опытным путем установили, что при толщине преграды менее 9,0 мм в заряде октогена возникает взрывчатое превращение. При толщине 9,4–9,6 мм взрывчатое превращение реализуется с некоторой вероятностью. В опытах без инициирования детонации заряд удавалось сохранить.

В данной работе было получено два образца октогена после ударно-волнового воздействия через преграду 9,5 и 9,6 мм. Сохраненные образцы октогена получались в виде спрессованного массива. Для разрушения спрессованных фрагментов ВВ использовалось мягкое воздействие фарфоровым пестиком. Далее два порошковых образца ВВ использовались для проведения исследований.

Также исследовались образцы октогена, запрессованные при давлениях 200 и 300 МПа для проведения ударно-волнового и копрового воздействий соответственно.

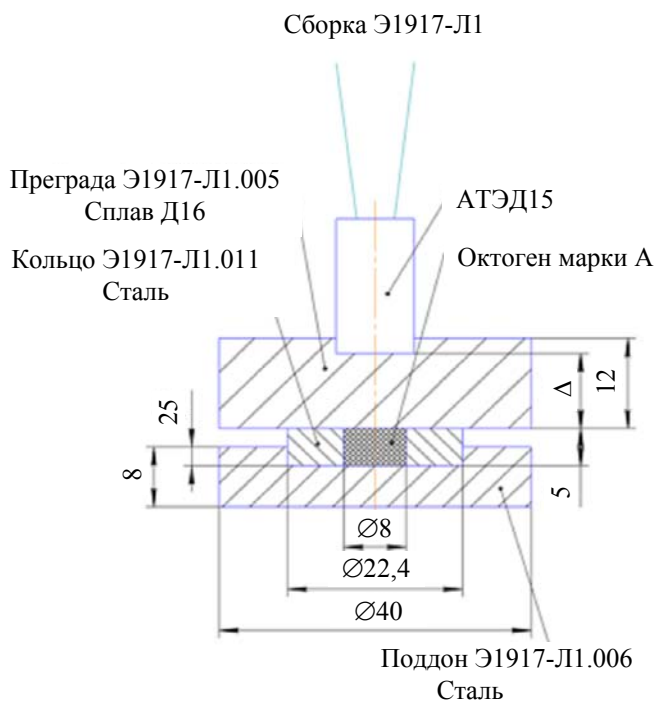


Рис. 3. Эскиз экспериментальной сборки для ударно-волновых испытаний

Рентгенографические исследования микроструктуры образцов методом Ле Бэйла

В настоящей работе в качестве метода порошковой рентгеновской дифракции для исследования микроструктуры октогена использовался модифицированный метод Ритвельда – метод Ле Бэйла.

Метод Ле Бэйла позволяет рассчитать теоретическую дифрактограмму и сопоставить ее с экспериментальной с целью получения наилучшего приближения «теория–эксперимент». При этом входящими экспериментальными данными является порошковая дифрактограмма кристаллического вещества, представляющая из себя набор зарегистрированных интенсивностей I в зависимости от величины дифракционного угла 2θ . Расчетное воспроизведение экспериментальной дифрактограммы относится к классу некорректно поставленных задач [1, 2]. При этом параметры рассчитываются из условия минимума функционала отклонения

$$\min \Phi = \sum_{k=1}^{k=N} w_k \left(I_{\text{exp}}^k - I_{\text{theor}}^k \right)^2, \quad (1)$$

где k – номер точки на экспериментальной дифрактограмме; $w_k = \frac{1}{\sigma_k^2}$ – статистический вес в точке k ; σ_k^2 – дисперсия измеренной интенсивности в точке k ; I_{exp}^k и I_{theor}^k – экспериментальная и теоретически рассчитанная интенсивности в точке k , соответственно.

Поскольку метод Ле Бэйла имеет достаточно обширную теоретическую основу, в данной статье излагаются лишь основные моменты теории, касающиеся настоящей работы.

В первую очередь, необходимо отметить, что рентгеновская дифрактограмма является «отпечатком пальцев» кристаллического вещества. Так, информация о микроструктуре образца содержится в уширении рефлексов. Одним из параметров уширения рефлексов является интегральная ширина рефлекса β , представляющая из себя отношение интегральной интенсивности (площади под рефлексом за вычетом фона) к абсолютной интенсивности (интенсивности в максимуме за вычетом фона).

На уширение рефлексов влияют два основных фактора: инструментальный, связанный с конструкцией экспериментальной установки и спектром источника излучения, и фактор образца, связанный с особенностями микроструктуры исследуемого кристаллического вещества [3].

Причиной уширения рефлексов, связанной с образцом, служат эффекты, обусловленные особенностью микроструктуры [3], а именно:

- малый размер областей когерентного рассеяния – доменов, т. е. бездефектных областей в кристаллитах, на которых возможно когерентное рассеяние рентгеновского излучения, или же малый физический размер кристаллита (наночастицы);

- наличие микронапряжений – локальных искажений кристаллической решетки, приводящих к появлению неоднородных полей упругой деформации.

В настоящей работе для учета инструментального фактора использовался метод фундаментальных параметров [4]. Исходя из него, рассчитываются индивидуальные функции абберации каждого оптического элемента дифрактометра, опираясь на заданные значения их размеров, используемых в оптической схеме.

С целью использования более точных значений размеров элементов в работе провели их уточнение путем моделирования методом Ле Бэйла дифрактограммы образца, в котором уширения рефлексов не связаны с фактором образца, т. е. микронапряжения практически нивелированы

и блоки когерентного рассеяния имеют размеры более 100 нм. В данной работе в качестве такого образца использовали особо чистый оксид иттрия, отожженный в течение 24 ч при температуре 1300 °С [4].

Согласно формуле Стокса – Уилсона [2, 3], интегральная ширина линии β , определяемая микронапряжениями, записывается как

$$\beta = 4\varepsilon \tan \theta, \quad (2)$$

где ε – максимальная величина микронапряжения, θ – дифракционный угол.

В дальнейшем, для краткости, максимальную величину микронапряжения будем называть микронапряжением и обозначать как ε .

Согласно формуле Шеррера [2, 3], интегральная ширина линии, связанная с малым размером домена, определяется как

$$\beta = \frac{K_\beta \lambda}{\langle D \rangle_V \cos \theta}, \quad (3)$$

$$\langle D \rangle_V = \frac{M_4}{K_\beta M_s}, \quad (4)$$

$$M_i = \int D_i G(D) dD, \quad (5)$$

где K_β – константа Шеррера, связанная с формой домена, λ – длина волны используемого излучения, β – интегральная ширина пика, $\langle D \rangle_V$ – средний размер области когерентного рассеяния, усредненный по объему, θ – дифракционный угол, M_i – i -й момент размерного распределения, $G(D)$ – функция плотности вероятности.

Вычисленный размер $\langle D \rangle_V$ часто называют кажущимся, поскольку интерпретация его физического смысла зависит от особенностей изучаемого материала. Минимальный размер определяемого домена при помощи формулы (3) может достигать нескольких нанометров (в зависимости от материала), что связано с модельными ограничениями формулы Шеррера, в то время как верхний предел определяемого размера связан с инструментальным разрешением используемого прибора и длиной когерентности рентгеновского излучения. Считается, что верхняя граница размера домена, поддающаяся определению, не превышает 1 мкм.

Важно отметить, что в некоторых случаях возможно проявление анизотропии в микроструктурных параметрах, т. е. в определенном кристаллографическом направлении размер домена или микронапряжение будет отличаться от значения параметров в остальных направлениях [2]. Соответственно, это будет отражаться на экспериментальной дифрактограмме анизотропией уширения рефлексов в некоторых кристаллографических направлениях. Метод Ле Бэйла использует модель, которая позволяет учитывать анизотропию. В настоящей работе для всех образцов октогена была отмечена анизотропия размера $\langle D \rangle_V$.

Качество проведенной минимизации отклонения (так называемое качество уточнения) оценивали по нескольким параметрам [1, 5]:

- Общий вид разностной дифрактограммы ($I_{\text{exp}}(2\theta) - I_{\text{theor}}(2\theta)$). При высоком качестве уточнения максимумы (минимумы) на разностной дифрактограмме отсутствуют или незначительны по абсолютной величине.

- Статистический критерий χ^2 (Хи-квадрат)

$$\chi^2 = \frac{\sum w_k (I_{\text{exp}}^k - I_{\text{theor}}^k)^2}{n - p}, \quad (6)$$

где n – число точек на экспериментальной дифрактограмме, p – число уточняемых параметров,

$w_k = \frac{1}{\sigma_k^2}$ – статистический вес в точке k , σ_k^2 – дисперсия измеренной интенсивности в точке k .

- Профильный фактор недостоверности, рассчитанный по всем точкам дифрактограммы:

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum w_k (I_{\text{exp}}^k - I_{\text{theor}}^k)^2}{\sum w_k (I_{\text{exp}}^k)^2}}. \quad (7)$$

Согласно [5], наиболее корректной оценкой качества уточнения является вид разностной дифрактограммы.

Пробоподготовка порошковых образцов и регистрация экспериментальных дифрактограмм

Полученные порошковые образцы октогена аккуратно и тщательно перетирали пестиком в агатовой ступке для достижения необходимой гомогенности и дисперсности. В связи с повышенной чувствительностью образец исходного октогена просеивали через сито 80 мкм.

После просеивания/измельчения навеску порошка октогена массой ~0,15 г наносили на стеклянную пластинку, которую через пластилин крепили к кювете для съемок. При этом поверхность стеклышка была на одном уровне с верхней гранью кюветы. Добавляя несколько капель этилового спирта, порошок аккуратно разравнивали по поверхности стеклянной пластинки и давали высохнуть.

Регистрация экспериментальных дифрактограмм проводилась на рентгеновском дифрактометре ДРОН-7. В табл. 1 представлены полные наименования образцов октогена после соответствующего испытания и их сокращения, используемые далее по тексту в настоящей работе.

Используя программное обеспечение «Сбор данных для аппарата ДРОН-7», проводили измерения интенсивностей в угловом диапазоне 2θ равном $10-80^\circ$. В качестве счетчика рентгеновских квантов использовался точечный сцинтилляционный детектор. Материал анода рентгеновской трубки, рабочие характеристики ДРОН-7 и режим пошаговой съемки представлены в табл. 2.

Моделирование экспериментальных дифрактограмм осуществлялось методом Ле Бэйла с использованием программного обеспечения «Jana2006».

Таблица 1

Наименования образцов октогена и принятые сокращения

Полное наименование образца октогена	Сокращенное наименование
Исходный октоген «А» ОСТ В 84-1509-77	Исходный октоген
Исходный октоген «А» ОСТ В 84-1509-77 после запрес-совки при давлении 200 МПа	Октоген 200
Исходный октоген «А» ОСТ В 84-1509-77 после запрес-совки при давлении 300 МПа	Октоген 300
Октоген после ударно-волнового воздействия через пре-граду толщиной 9,5 мм	Октоген УВВ9.5
Октоген после ударно-волнового воздействия через пре-граду толщиной 9,6 мм	Октоген УВВ9.6
Октоген после испытания на копре	Октоген КИ

Таблица 2

Условия проведения измерений на ДРОН-7

Материал анода	Рентгеновское излучение	Рабочие характеристики ДРОН-7	Шаг съемки, град	Экспозиция, с
Cu	Дублетное $K\alpha_{1,2}$	Напряжение 40 кВ, ток 35 мА	0,05	10

Полученные результаты и их обсуждение

Методом качественного рентгенофазового анализа с использованием картотеки рентгеноструктурных данных PDF во всех образцах октогена идентифицировали единственную фазу октогена с моноклинной решеткой и пространственной группой симметрии $P2_1/n$ (β -модификация октогена). Исходя из этого, можно сделать вывод, что при рассмотренном уровне копрового/ударно-волнового воздействия на октоген в кристаллической решетке октогена фазовых переходов не происходит. На рис. 4–7 представлены экспериментально полученные дифрактограммы образцов исходного октогена, октогена УВВ9.6, октогена УВВ9.5 и октогена КИ.

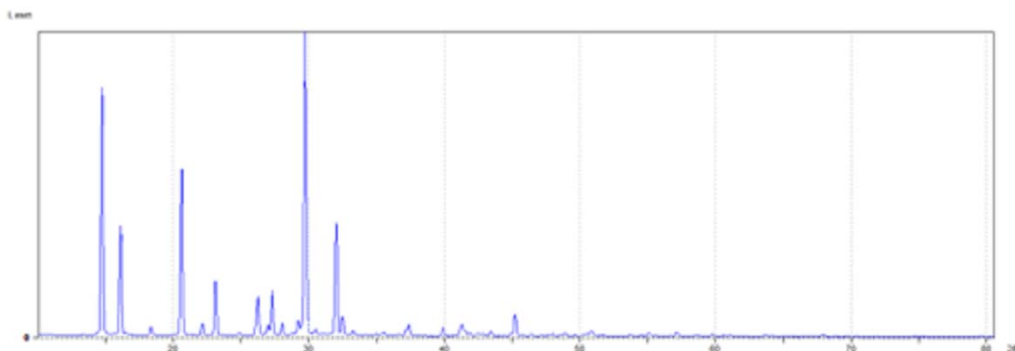


Рис. 4. Дифрактограмма образца исходного октогена

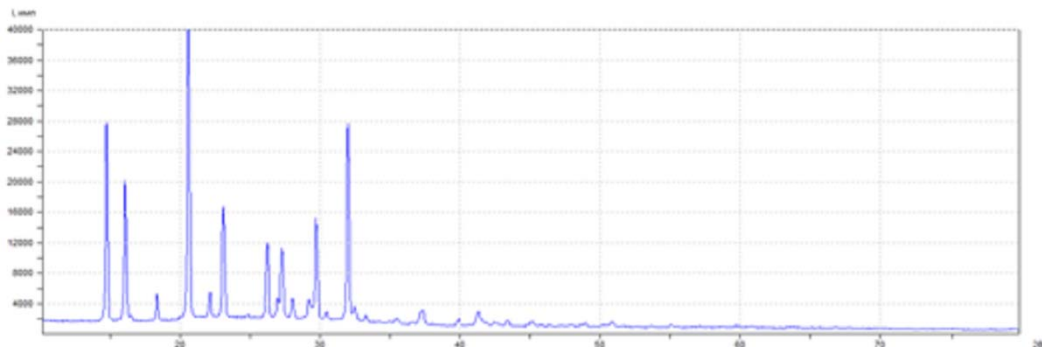


Рис. 5. Дифрактограмма образца октогена УВВ9.6



Рис. 6. Дифрактограмма образца октогена УВВ9.5

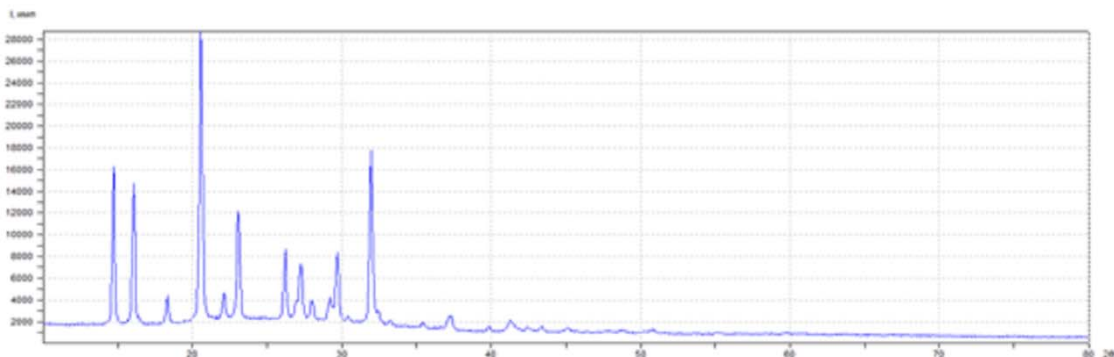


Рис. 7. Дифрактограмма образца октогена КИ

Все образцы октогена достаточно сильно текстурированы. Это может быть связано с морфологией кристалликов порошка, т. е. формированием пластинчатых или игольчатых форм в простейшем приближении.

Как отмечалось ранее, для учета инструментального фактора использовался метод фундаментальных параметров [4]. В табл. 3 показаны значения размеров элементов оптической схемы рентгеновского дифрактометра ДРОН-7, используемые в методе фундаментальных параметров при расчетах инструментального фактора.

На рис. 8 показаны расчетный и экспериментальный профили дифрактограммы эталона инструментального профиля оксида иттрия, полученной на медном излучении. Снизу на рисунке представлена разностная дифрактограмма, а также значения фактора достоверности R_{wp} и крите-

рия χ^2 . Необходимо отметить, что полного ожидаемого нивелирования микронапряжений в порошке оксида иттрия после его длительного отжига не произошло. При этом рассчитанное методом Ле Бэйла микронапряжение составило 0,018(1) %, а размер блоков когерентного рассеяния 211(7) нм. В связи с тем, что рассчитанное микронапряжение незначительно по своей величине, в данной работе вкладом образца в уширение рефлексов оксида иттрия пренебрегли.

Таблица 3

Размеры элементов оптической схемы ДРОН-7

Наименование элемента	Размер элемента
Расстояние от фокуса до центра образца	200 мм
Расстояние от центра образца до детектора	200 мм
Приемная щель детектора*	0,4921 мм
Угол расхождения рентгеновского излучения*	0,6869°
Длина фокуса	12 мм
Длина образца	18 мм
Высота приемной щели детектора	12 мм
Щель Соллера на первичном пучке	1,5°
Щель Соллера на вторичном пучке	1,5°

* Размеры элементов, которые предварительно уточнялись методом Ле-Бэйла для отожженного оксида иттрия Y_2O_3 .

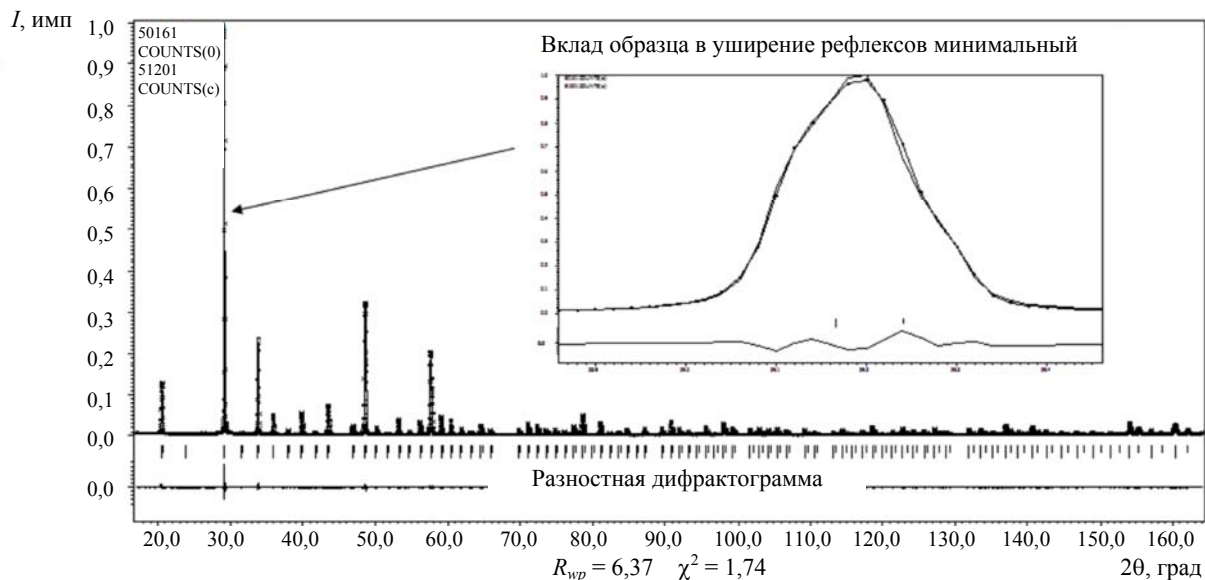


Рис. 8. Моделирование экспериментальной дифрактограммы образца оксида иттрия. Метод Ле Бэйла («Jana2006»)

В программном обеспечении «Jana2006» было проведено моделирование экспериментальных дифрактограмм образцов октогена, представленных в табл. 1. К примеру, на рис. 9 показаны теоретический (расчетный) и экспериментальный профили дифрактограмм образца октогена УВВ9.6. Внизу на рисунке представлена разностная дифрактограмма, а также значения фактора недостоверности R_{wp} и критерия χ^2 .

В табл. 4 представлены рассчитанные параметры микроstructures $\langle D_v \rangle$ и ε для всех образцов октогена. В скобках указаны оценки стандартных отклонений, рассчитанные в «Jana2006». В колонке $\langle D_v \rangle_{hkl}$ около значений подстрочным индексом указаны кристаллографические направления анизотропного уширения рефлексов.

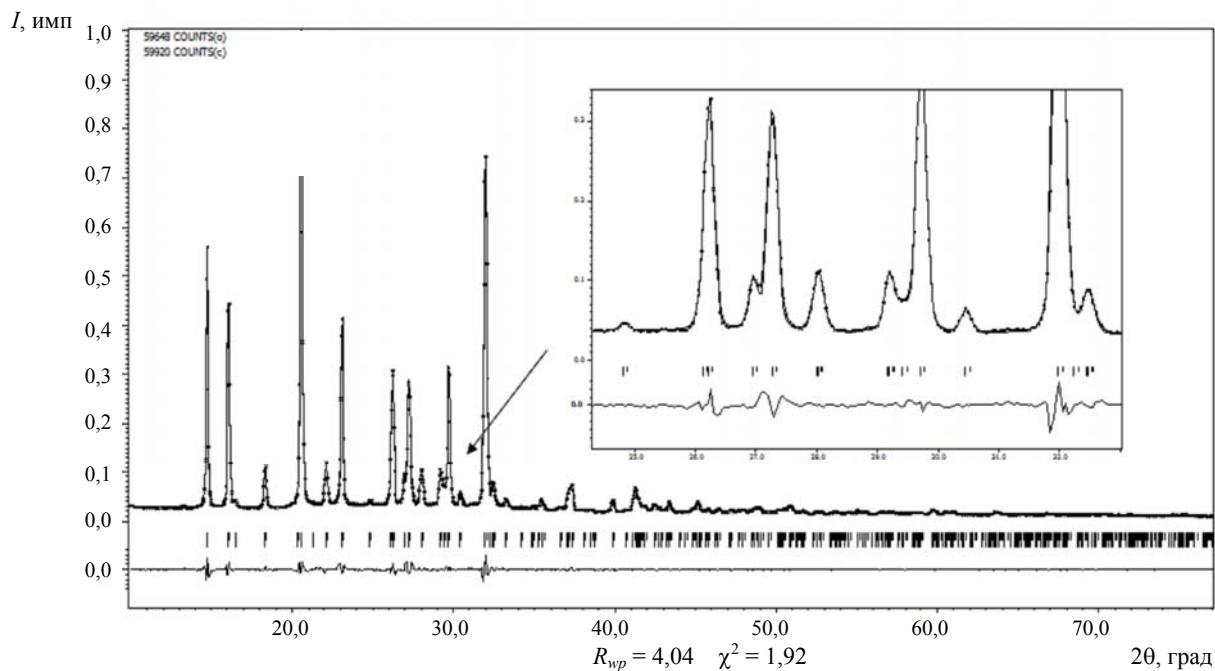


Рис. 9. Моделирование экспериментальной дифрактограммы образца октогена УВВ9.6. Метод Ле Бэйла («Jana2006»)

Таблица 4

Рассчитанные параметры микроstructures образцов октогена

Образец	Параметры микроstructures		
	$\langle D_v \rangle$, нм	$\langle D_v \rangle_{hkl}$, нм	$\varepsilon \cdot 10^2$, отн. ед.
Исходный октоген	218(7)	148(22) ₁₀₀	6,6(4)
Октоген 200	87(2)	61(6) ₀₁₀	14,9(6)
Октоген 300	99(3)	68(7) ₀₁₀	13,1(6)
Октоген УВВ9.6	116(3)	55(7) ₀₁₀	11,9(7)
Октоген УВВ9.5	101(3)	64(6) ₀₁₀	13,6(6)
Октоген КИ	58(1)	40(3) ₀₁₀	19,5(3)

Полученные данные свидетельствуют о том, что предварительная запрессовка образца исходного октогена при давлениях 200 и 300 МПа приводит к значительному изменению параметров микроструктуры. При этом различие между параметрами микроструктуры октогена 200 и октогена 300 незначительно и, очевидно, обусловлено погрешностями измерения. Предварительная запрессовка образцов октогена при давлении 200 МПа не позволяет обнаружить влияние ударно-волнового воздействия на микроструктуру октогена. Так, различия в значениях параметров микроструктуры для образцов октогена 200, октогена УВВ9.5 и октогена УВВ9.6, вероятно, обусловлены присутствующими неучтенными систематическими погрешностями, связанными с неоднородностью состояния микроструктуры порошковых образцов. Следует отметить, что копровое воздействие приводит к значительному изменению параметров микроструктуры октогена КИ по сравнению с октогеном 300.

Заключение

Показано, что при рассмотренном уровне копрового/ударно-волнового воздействия на октоген одинаковым фазовых переходов не происходит. При этом во всех образцах идентифицирована β -модификация октогена.

С использованием метода Ле Бэйла для всех образцов октогена рассчитаны параметры микроструктуры: размеры областей когерентного рассеяния и микродеформации. При планировании экспериментов предполагалось, что ударно-волновое воздействием интенсивностью ~ 2 ГПа окажет более сильное влияние на кристаллическую структуру исходного октогена по сравнению с копровым (характерное давление удара $\sim 0,4$ ГПа). Проведенные рентгеноструктурные исследования микроструктуры образцов октогена показали обратное. Предварительная запрессовка образцов октогена давлением 200 МПа не позволила обнаружить влияние ударно-волнового воздействия на микроструктуру октогена, тогда как копровое воздействие привело к значительному уменьшению областей когерентного рассеяния и увеличению микронапряжений октогена по сравнению с образцом, запрессованным при давлении 300 МПа.

Особый интерес представляют рентгеноструктурные исследования сохраненных образцов октогена при уровне воздействия выше уровня копрового и ударно-волнового воздействия, достигнутых в настоящей работе.

Схема микроструктурных изменений исходного октогена в результате копрового воздействия представлена на рис. 10. Уменьшение блоков когерентного рассеяния сопровождается образованием протяженных дефектов и дислокаций. При этом изменяется энергетическое состояние кристаллической решетки, что непосредственно оказывает влияние на физико-химические свойства октогена.

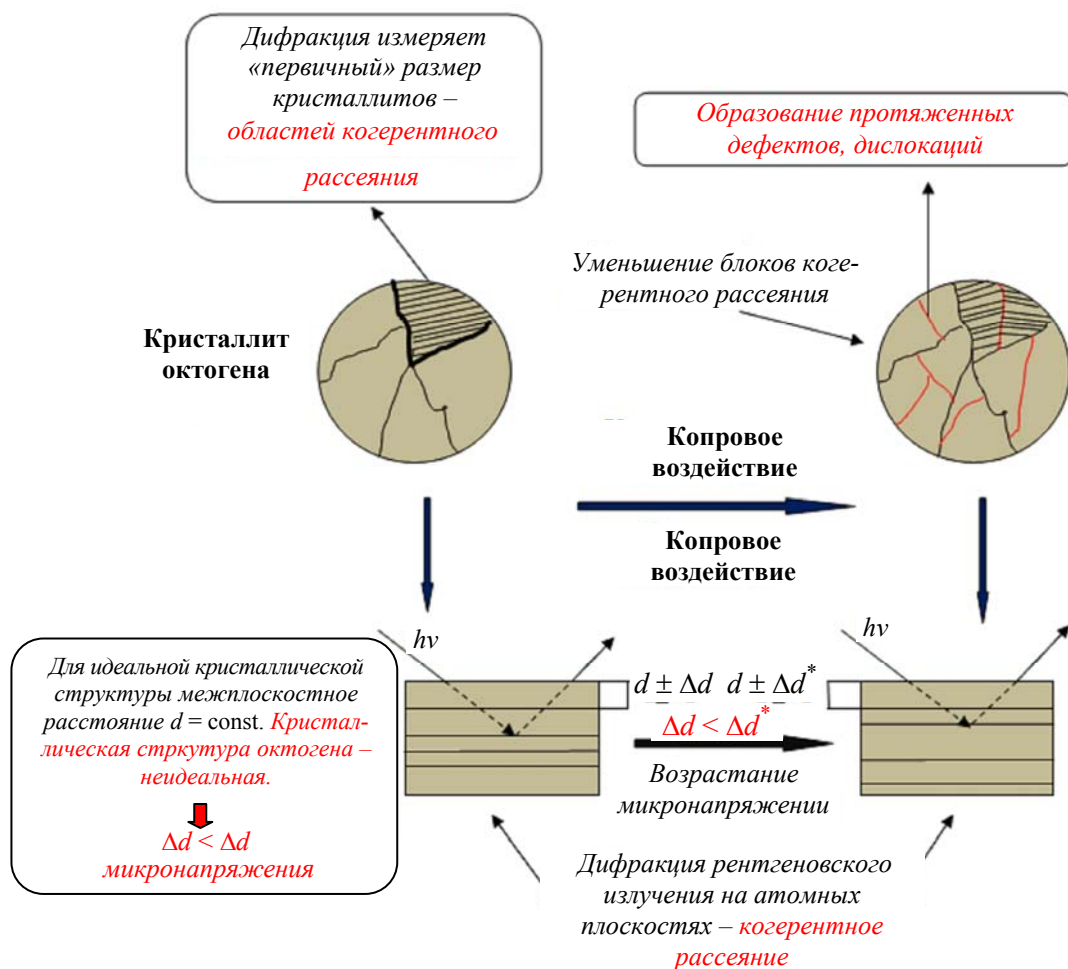


Рис. 10. Схема микроструктурных изменений октогена в результате копрового воздействия

Методом Ле Бэйла проведено исследование микроструктуры образцов исходного октогена, а также образцов после копрового и ударно-волнового воздействия. Показано, что этот метод позволяет с хорошей точностью производить расчет параметров микроструктуры и элементарной ячейки. При этом отмечена высокая прецизионность рассчитанных значений микронапряжений.

Получен ряд, характеризующий возрастание степени копрового/ударно-волнового воздействия на образцы октогена: исходный октоген, октоген УВВ9.6, октоген УВВ9.5, октоген КИ. Показано, что метод Ле Бэйла обладает достаточной чувствительностью для того, чтобы выявить различие в степени ударно-волнового воздействия при толщине преград 9,5 и 9,6 мм.

При планировании экспериментов предполагалось, что ударно-волновое воздействие окажет более сильное влияние на кристаллическую структуру исходного октогена по сравнению с копровым. Проведенные рентгеноструктурные исследования микроструктуры образцов октогена показали обратное – копровое воздействие привело к более значительному уменьшению областей когерентного рассеяния и увеличению микронапряжений по сравнению с рассмотренным уровнем ударно-волнового воздействия.

Список литературы

1. McCusker B., Von Dreele R. B., Cox D. E. et al. Rietveld refinement guidelines // Journal of Applied Crystallography. 1999. Vol. 32. P. 36–50.
2. Young R. A. The Rietveld method. Oxford: University Press, 1996.
3. Balzar D. et al. Size–strain line-broadening analysis of the ceria round-robin sample // Journal of Applied Crystallography. 2004. Vol. 37. P. 911–924.
4. Cheary R. W., Coelho A. A. Axial Divergence in a Conventional X-ray Powder Diffractometer. II. Realization and Evaluation in a Fundamental-Parameter Profile Fitting Procedure // Ibid. 1998. Vol. 31. P. 862–868.
5. Toby B. H. R factor in Rietveld analysis: How good is good enough? // Journal of Powder diffraction. 2006. Vol. 21, N 1.

X-ray Diffraction Studies of Cyclotetramethylenetetranitramine Microstructural Changes Induced as a Result of Impact-Testing Machine or Shock Wave Loadings

V. N. Lashkov, O. L. Ignatov, A. A. Selezenev, N. T. Kazakovsky,
A. F. Mikhailov, D. A. Blinov, D. V. Chulkov

The results of X-ray diffraction studies of cyclotetramethylenetetranitramine microstructural changes induced as a result of impact-testing machine or shock wave loadings using X-ray powder diffraction and LeBail's method are presented. X-ray phase analysis was carried out for obtained loaded samples. The modeling experimental X-ray powder diffraction patterns was performed using the LeBail's method. The following microstructural parameters were calculated: coherent scattering region sizes and microstrains. The comparative analysis of the obtained parameters was performed.