УДК 541.427.6

## Структура и взрывчатые свойства тонких слоев вторичных взрывчатых веществ, получаемых методом термовакуумной возгонки

Д. В. Мильченко, В. Н. Герман,

- С. А. Вахмистров, Л. А. Андреевских,
- Е. В. Халдеев, С. С. Журавлев,
- В. А. Бурнашов

Дан краткий обзор экспериментальных результатов исследования структуры и взрывчатых свойств тонкослойных зарядов вторичных BB, получаемых методом термовакуумной возгонки.

Метод термовакуумной возгонки (термовакуумного испарения-осаждения или термовакуумного напыления) основан на способности многих ВВ при нагревании в вакууме переходить без плавления в газовую фазу и затем конденсироваться на подложках.

Рассмотрены экспериментальные данные о механизме формирования тонких слоев ВВ на подложках. Микроструктура осажденных слоев ВВ характеризуется значительным количеством микропор и межзеренных границ раздела, т. е. в целом высоким содержанием микродефектов.

Указанная структурная особенность определяет повышенную детонационную способность осажденных ВВ, малые критические размеры детонации. Так, критическая толщина детонирующего слоя осажденного тэна составляет 30–50 мкм, БТФ – 15–25 мкм. При этом чувствительность осажденных ВВ к механическим и тепловым воздействиям остается на уровне исходных штатных ВВ.

Предложенный подход представляется перспективным для получения особо миниатюрных «двумерных» зарядов различного назначения.

Многие органические нитросоединения, в т. ч. и большинство BB, обладают способностью при пониженном давлении  $\leq 10^{-1} - 10^{-2}$  Па сублимироваться (возгоняться) из твердой фазы в газовую. Возгонка BB может быть проведена нагреванием BB в резистивном испарителе. Температура возгонки зависит как от природы BB, так и от конструкции испарителя, от толщины слоя BB, загружаемого в испаритель, и пр. В общем случае температурные режимы возгонки различных BB находятся в пределах, приведенных в таблице.<sup>1</sup>

При этих температурах скорость возгонки BB составляет от 1·10<sup>-5</sup> до 3·10<sup>-4</sup> г/см<sup>2</sup>·с. Нижняя граница температурного интервала определяется практически приемлемой скоростью возгонки,

<sup>\*</sup> Доклад на китайско-российском семинаре «Энергоемкие материалы: фундаментальные исследования, жизненный цикл, безопасность», г. Н. Новгород, ноябрь 2012 г.

#### СТРУКТУРА И ВЗРЫВЧАТЫЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ СЛОЕВ ВТОРИЧНЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ...

верхняя – процессами перекристаллизации и спекания в слое BB, находящегося в испарителе, а также термической стабильностью BB, которая в условиях вакуума ниже, чем при нормальном давлении.

BB	T возгонки, °C
Тэн	90–120
БТФ	115–140
Гексоген	125–145
Октоген	160–180
ТАТБ	175–200

# Температурные интервалы возгонки различных взрывчатых веществ в вакууме

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

При последующей конденсации паров ВВ на подложках из различных материалов можно формировать компактные тонкослойные (0,01–1 мм) заряды, структура и детонационные свойства которых имеют ряд интересных и практически важных особенностей [1].

Рассмотрим стадии роста слоя BB, 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 0,1–0,5 мкм (рис. 1).



Рис. 1. Округлые частицы в зародышевом слое гексогена (а) и вытянутые кристаллы в зародышевом слое бензотрифуроксана (б). Увеличение оригинального снимка 3000×

В более толстых осажденных слоях ВВ можно наблюдать 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, кристаллическая структура может значительно различаться. На рис. 2 показаны структуры лицевой (т. е. обращенной к испарителю) стороны слоя бензотрифуроксана, осажденного на подложки различной температуры.

Более низкая температура подложки приводит к хаотичному расположению кристаллов. Повышение температуры способствует формированию более регулярной структуры, с хорошо

#### ГИДРОДИНАМИКА И РЕОЛОГИЯ

заметными винтовыми дислокациями роста. Для осажденного тэна характерны те же закономерности, что и для БТФ. Регулярная структура поверхности обнаруживает фрактальный характер, что видно на рис. 3.



Рис. 2. Структура лицевой стороны слоя бензотрифуроксана, осажденного на подложку из поликарбоната при температуре подложки –10–15 °C (а) и +40–50 °C (б). Увеличение оригинального снимка 500×



Рис. 3. Структура лицевой стороны слоя осажденного тэна, увеличение оригинального снимка 10000×

При большом увеличении становятся хорошо видны микропоры между отдельными структурными элементами (рис. 4). Размер пор составляет 0,1–0,5 мм.

Другой характерной особенностью структуры осажденных BB (всех, показанных в таблице) является «столбчатое» строение торцов (изломов) слоя.

Слой состоит из плотно упакованных кристаллитов, ориентированных в направлении роста слоя от испарителя к подложке. Сечение индивидуальных кристаллитов составляет от 0,5 до 3 мкм. В слое видны округлые и продолговатые поры размерами 0,1–0,5 мкм в поперечнике и 0,5–5 мкм в длину.

## СТРУКТУРА И ВЗРЫВЧАТЫЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ СЛОЕВ ВТОРИЧНЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ...



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



Рис. 5. Микрофотография тыльной стороны слоя осажденного тэна, увеличение оригинального снимка 10000×

На тыльной стороне слоя, после его отделения от подложки, также заметны округлые и продолговатые поры размером 0,1–1 мкм.

Как видим из рис. 3–5, характерной особенностью структуры осажденного ВВ является значительное количество пор субмикронного диаметра. Оно находится в диапазоне  $(2-70) \cdot 10^7$  см<sup>-2</sup> 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 среднего угла падения потока паров вещества на подложку. Количество пор в структуре слоя ощутимо влияет на его плотность. Малопористые образцы имеют плотность на уровне 0,9–0,95 от плотности монокристалла, а при максимальной пористости относительная плотность снижается до 0,75–0,8.

Адгезия осажденного слоя BB к подложке определяется возможностью сильного адсорбционного взаимодействия или образования твердого раствора в поверхностном слое. Например, очень высокая адгезия характерна для тэна к оргстеклу (образуется твердый раствор), ТАТБ к меди (образуется комплекс). А к таким химически инертным материалам, как тефлон, адгезия для всех BB незначительна. Используя в качестве подложки тонкие пленки из материалов, имеющих высокую адгезию к BB, удается получать гибкие тонкослойные заряды, которые можно в известной мере деформировать без нарушения целостности осажденного слоя BB. Перейдем к обсуждению взрывчатых свойств тонких слоев осажденных ВВ.

Эти свойства определяются особенностями пористой структуры получаемого слоя. Наиболее важной для практики является возможность получать слои BB с особо малой критической толщиной детонации, недостижимой с помощью других технологий. Так, для тэна известны условия сублимации и осаждения, приводящие к формированию слоев с  $h_{\rm kp}$  35–50 мкм. Для бензотрифуроксана можно достичь  $h_{\rm kp}$  15–25 мкм. Данные результаты получены при различных способах инициирования, как от капсюля-детонатора, так и при метании лайнера. Важно подчеркнуть, что, несмотря на снижение критической толщины детонации, чувствительность осажденных BB к удару и трению меняется незначительно по сравнению с исходными BB. Критическая толщина детонирующего слоя сильно зависит от условий испарения и осаждения. При относительно небольших изменениях этих условий критическая толщина детонации может вырасти на порядок (до 200–230 мкм для тэна, 120–150 мкм для бензотрифуроксана).

Для осажденных гексогена и октогена получены минимальные значения  $h_{\rm kp}$  на уровне 80–110 мкм, но осажденный ТАТБ не детонирует в слое толщиной менее 1 мм.

Зависимость скорости детонации от пористости и, соответственно, плотности слоя, имеет качественно вполне типичный характер. Малопористые образцы осажденных ВВ показывают ту же скорость детонации, что и исходные ВВ при относительной плотности 0,9–0,95. С увеличением пористости и снижением плотности скорость детонации падает. Однако, по крайней мере для тэна, можно утверждать, что в количественном выражении скорость детонации осажденного слоя уменьшается с понижением плотности в 2–2,5 раза медленнее, чем это характерно для обычных прессованных зарядов.

Наличие большого количества пор и дислокаций в структуре осажденных BB облегчает развитие взрыва также и при использовании других видов инициирующего импульса. Так, в работе [2] получили взрывчатое превращение слоя осажденного тэна под действием импульса лазерного излучения при плотности энергии ~36 Дж/см<sup>2</sup>, хотя для BB в исходном состоянии не удалось возбудить детонацию при плотности энергии до 200 Дж/см<sup>2</sup>. Детонацию осажденного BB можно сынициировать электровзрывом проволоки, хотя прессованный заряд исходного BB в тех же условиях не инициируется.

Следует упомянуть, что получение равномерных по толщине и структуре слоев осажденных ВВ на подложках площадью порядка 100 см<sup>2</sup> и более представляет собой достаточно сложную техническую задачу, поскольку возможности управления потоком паров диэлектрических, ограниченно стабильных термически и нестойких к ионизации соединений (какими являются ВВ) существенно сужены по сравнению с общеизвестными технологиями напыления металлов и диэлектриков.

### Список литературы

1. Герман В. Н., Мильченко Д. В. Термовакуумное напыление или эпитаксия // Атом. 2012.

2. 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 Conference, 29 March – 1 April 1998, Fullerton, USA. P. 67–77.

## Structure and Explosive Properties of Thin Layers of Secondary Explosives Obtained by Thermal Vacuum Sublimation

### D. V. Mil'chenko, V. N. German, S. A. Vakhmistrov, L. A. Andreevskikh, E. V. Haldeev, S. S. Zhuravlev, V. A. Burnashov

The authors present a brief review of the structure and the explosive properties of thin-layer charges of secondary HE, obtained via the method of thermal vacuum sublimation. The method of thermal vacuum sublimation (synonyms – «thermal vacuum evaporation – deposition», thermal vacuum deposition) is based on the ability of many HE on heating in vacuum to transfer without melting into a gaseous phase and to condense on substrates.

The experimental data were considered concerning a formation mechanism of thin layers of *HE* on substrates. The microstructure of deposited *HE* layers is characterized through a quantity of micro-pores and inter-granular interfaces, namely it is characterized through a high content of micro-defects as a whole.

The specified structure peculiarity determines an increased detonation property of deposited HE and small critical dimensions of detonation. So, a critical thickness of a detonating layer of deposited PETN accounts for  $30-50 \mu m$ , it is  $15-25 \mu m$  for BTF. In this case, sensitivity of deposited HE to mechanical effects and thermal effects remains on a level of initial standard HE.

A proposed approach is supposedly promising for obtaining super-diminutive «twodimensional» various-purpose charges.