

УДК 538.97+539.1.07

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОБЛУЧЕНИЯ НА ПРОЦЕСС ТЕРМИЧЕСКОЙ ТРАНСФОРМАЦИИ КРИСТАЛЛОВ ГЕКСАНИТРОГЕКСААЗАИЗОВЮРЦИТАНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

© 2023 г. М. А. Михайленко^{1, *}, М. Р. Шарафутдинов^{1, 2}, К. Б. Герасимов¹, Е. В. Артемова^{1, 3},
П. И. Калмыков³, М. В. Коробейников⁴, Б. П. Толочко^{1, 4}, П. А. Пименов^{2, 4}

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

“Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук”,
Новосибирск, Россия

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

“Институт ядерной физики имени Г.И. Будкера Сибирского отделения Российской академии наук”,
Центр коллективного пользования “Сибирский кольцевой источник фотонов”, Кольцово, Россия

³Акционерное общество “Федеральный научно-производственный центр “Алтай”, Бийск, Россия

⁴Федеральное государственное бюджетное учреждение науки “Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера
Сибирского отделения Российской академии наук”, Новосибирск, Россия

*E-mail: mikhailenko@solid.nsc.ru

Поступила в редакцию 28.11.2022 г.

После доработки 15.12.2022 г.

Принята к публикации 25.01.2023 г.

С использованием метода малоуглового рассеяния синхротронного излучения проведено исследование термических превращений кристаллов ϵ -формы гексанитрогексаазазоизовюрцитана подвергнутого электронно-лучевой обработке. Показано, что разрушение обработанных электронным пучком кристаллов начинается значительно ниже точки полиморфного перехода. Выдвинуто предположение о влиянии продуктов радиолиза на процесс разрушения кристаллов. Предложен механизм разрушения кристаллов.

DOI: 10.31857/S0367676522701204, EDN: AAEOOS

ВВЕДЕНИЕ

Гексанитрогексаазазоизовюрцитан (ГНИВ) был впервые получен в 1987 г. Он является энергонасыщенным соединением по свойствам, превосходящим известные аналоги из класса полициклических нитраминов. В последние годы производились многочисленные исследования по оптимизации способов получения, воспроизводимой кристаллизации, устойчивости к действиям различных факторов окружающей среды, повышению устойчивости к детонации путем синтеза смешанных кристаллов и получению композиций с полимерами [1, 2].

ГНИВ имеет несколько кристаллических форм и псевдо-полиморфных модификаций (наиболее известные α -, β -, γ - и ϵ -формы, т. н. α -форма является сольватом с водой). Наиболее стабильной при комнатной температуре является ϵ -форма. Она при нагревании в стандартных условиях претерпевает переход в γ -форму при

температурах 160–190°C [3]. Изменение протекает с незначительными увеличением объема и перестройкой межмолекулярных связей. Если в ϵ -форме водородные связи присутствуют во всех направлениях, то в структуре γ -формы водородные связи образуют слои из молекул ГНИВ.

Метод малоуглового рассеяния рентгеновского излучения (МУРР) на синхротронном излучении активно используются для исследования быстропотекающих процессов с участием высокоэнергетических соединений – для исследования детонационных процессов [4, 5]. Исследование микроструктурного состояния в том числе после температурных воздействий на высокоэнергетические соединения показало эффективность, например воздействия температуры на образование пустот в таблетках октогена [6], для структурных исследований распределения пор по размерам в ТАТБ [7], эволюцию размеров пор при нагревании необработанного ГНИВ [8, 9] и др.

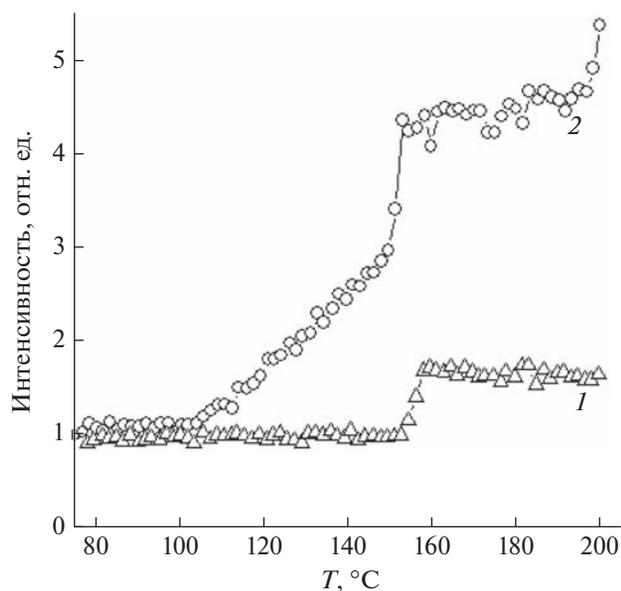


Рис. 1. Изменение интенсивности МУРР при нагревании ГНИВ: 1 — исходный образец, 2 — обработанный дозой 40 кГр.

Исследование влияния обработки ионизирующим излучением на свойства энергонасыщенных соединений описано во множестве работ, но для ГНИВ работ по микроструктурным превращениям после действия ионизирующего излучения не найдено.

Целью данной работы являлось выявление особенностей термического поведения кристаллов ϵ -формы ГНИВ после электронно-лучевой обработки с использованием малоуглового рассеяния синхротронного излучения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ГНИВ был синтезирован и перекристаллизован в ФНПЦ «Алтай». Чистота по данным высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) $\sim 99.5\%$. Кристаллы являлись ϵ -формой. Для исследования была использована фракция 50–140 мкм.

Обработка ускоренными электронами производилась с использованием импульсного линейного ускорителя ИЛУ-6 (ИЯФ СО РАН). Энергия электронов 2.4 МэВ, ток пучка 328 мА, частота следования импульсов 2–2.5 Гц. Набор дозы осуществлялся путем перемещения образцов под выпускным окном ускорителя порциями по 4–5 Дж/г(кГр) с перерывами для предотвращения нагрева. Дозы составляли 20, 40 и 80 кГр.

Изменение окраски после электронно-лучевой обработки оценивали методом диффузного

отражения с использованием УФ-спектрофотометра СФ-2000 с приставкой зеркального и диффузного отражения (ЛОМО, Россия).

Запись спектров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) производилась с использованием спектрометра Spinscan X (Adani, Беларусь). Рабочая частота 9.45–9.50 ГГц.

Исследование термических превращений исходного и обработанных образцов проводилось на станции синхротронного излучения ВЭПП-3 Сибирского центра синхротронного и терагерцового излучения (СЦСТИ, ИЯФ СО РАН). Для регистрации МУРР использовали однокоординатный детектор ОД-3М (ИЯФ СО РАН), $\lambda = 1.504 \text{ \AA}$. Скорость нагрева составляла $10^\circ/\text{мин}$.

Исследование морфологии проводили с использованием сканирующего электронного микроскопа SN3400 (Hitachi, Япония). Перед исследованием образцы покрывались слоем золота с использованием магнетронного напыления.

Термоаналитические исследования производились с использованием синхронного термического анализатора STA 449 F/1/1 JUPITER (Netzsch, Германия). Атмосфера Ar. Скорость нагрева составляла $10^\circ/\text{мин}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Электронно-лучевая обработка кристаллов ϵ -формы ГНИВ приводит к появлению у образцов желтой окраски, пропорциональной дозе ионизирующего излучения. Исследование образцов методом ЭСДО показало батохромный сдвиг края полосы поглощения у обработанных образцов. У необработанного — $\sim 25300 \text{ см}^{-1}$, после обработки происходит смещение до ~ 25100 , 2450 и 24300 см^{-1} для доз обработки 20, 40 и 80 кГр, соответственно. Также происходит рост интенсивности поглощения в области 19000 см^{-1} — полосы, присутствовавшей у исходного образца и, вероятно, обусловленной наличием примесей в кристаллах.

Для измерений изменения интенсивности МУРР при нагревании были использованы образцы исходных кристаллов ГНИВ, обработанных дозами 20 и 80 кГр через 1–2 дня после обработки, кристаллов обработанных дозой 40 кГр после хранения в течение года. На рис. 1 приведены кривые изменения интенсивности МУРР исходного и обработанного образца при нагревании.

В случае исходных кристаллов ГНИВ при нагревании не происходило каких-либо заметных изменений в картине рассеяния вплоть до начала фазового перехода $\epsilon \rightarrow \gamma$. В случае обработанных кристаллов на кривых интенсивности МУРР можно выделить 3–4 участка:

– от до $T \sim 90\text{--}110^\circ\text{C}$ (зависит от дозы электронно-лучевой обработки $90, 100$ и 110°C для $20, 40$ и 80 кГр, соответственно);

– линейный рост интенсивности МУРР до точки фазового перехода, в которой наблюдается скачкообразный рост интенсивности для образцов подвергавшихся длительному хранению, и слабовыраженный для образцов исследовавшихся вскоре после обработки;

– далее у обработанных образцов рост линейный интенсивности МУРР до температуры $190\text{--}200^\circ\text{C}$. Выраженный для образцов 20 и 80 кГр, и незначительный для образцов подвергнутых хранению;

– свыше температур $190\text{--}200^\circ\text{C}$ у обработанных образцов начинаются активные превращения с интенсивным газовыделением.

Основными продуктами превращений энергонасыщенных соединений при обработке ионизирующим излучением являются газообразные продукты, в т.ч. окислы азота [10]. В кристаллической фазе они могут стабилизироваться на пустотах в кристаллической структуре. Исследование кристаллов после электронно-лучевой обработки методом ЭПР показало резкий спад интенсивности сигнала в течение нескольких часов и появление достаточно стабильного сигнала типичного для нитроксильных радикалов. На начальном этапе хранения образцов существовал набор сигналов радикала(ов) с большой подвижностью (узкие линии сигналов), который в дальнейшем претерпевал изменение в один сигнал с большей шириной линии (низкая подвижность). Наблюдаемый эффект может быть связан с возможностью миграции радикалов в структуре, следствием чего может быть различие в характере превращения кристаллов после длительного хранения.

Анализ структуры различных кристаллических модификаций ГНИВ показал, что в случае исходной ϵ -формы растворение газов в ней является энергетически невыгодным процессом в т.ч. и для NO_2 [11, 12]. Таким образом наличие даже незначительных количеств окислов азота должно приводить к росту напряжений. Это объясняет начало разрушения обработанных кристаллов при более низких температурах и наличие дозовой зависимости температуры начала процесса.

Обработка полученных данных проводилась согласно нескольким моделям [13]. Критериями применимости моделей служило соответствие предполагаемых кривых рассеяния при выборе различных моделей экспериментальным данным в выбранном диапазоне радиусов r_{max} и положительный характер функции рассеяния $P(r)$. Для обработанных электронным пучком кристаллов

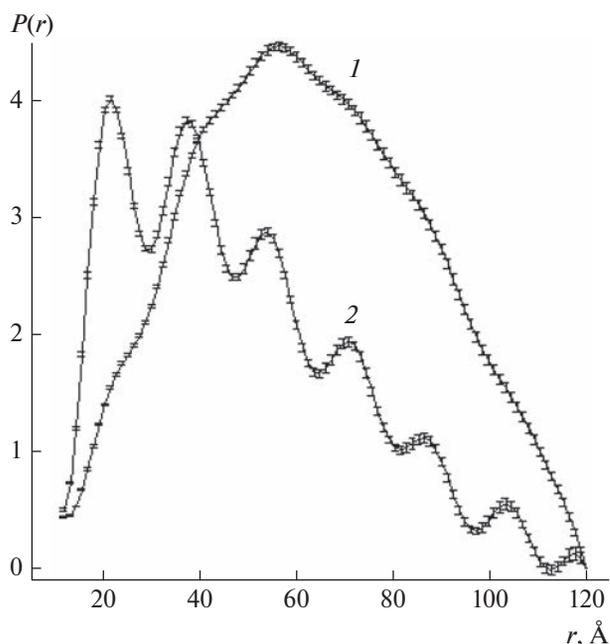


Рис. 2. Распределение пор по размерам для образца ГНИВ обработанного дозой 80 кГр при разных температурах: 1 – 100 , 2 – 180°C .

кривые рассеяния, полученные при различных температурах, описываются с использованием различных моделей. Так до температуры перехода $\epsilon\text{--}\gamma$ наиболее подходящей является “сферическая” модель, которую ранее использовали авторы [9]), после протекания полиморфного превращения модель “стержней”.

На рис. 2 приведены графики функции рассеяния $P(r)\text{--}r$ для образца, подвергнутого обработке дозой 80 кГр при различных температурах.

Кривая $P(r)\text{--}r$ полученная при 100°C , согласно “сферической” модели явно является сочетанием нескольких гауссовых распределений. Выбор модели “стержней” при обработке данных полученных при температуре 180°C дает похожие результаты. Подобная модель может соответствовать наличию преимущественного развития микро(нано)трещин.

Исследование морфологии образцов после температурного воздействия подтверждает это предположение. На рис. 3 приведены электронно-микроскопические изображения кристаллов ГНИВ после выдержки в течение 30 мин при 170°C .

В случае необработанных кристаллов ГНИВ наблюдается сохранение формы исходных кристаллов ϵ -фазы (размеры частиц $50\text{--}140$ мкм с малым количеством меньших частиц неправильной формы) с выраженным преимущественным ско-

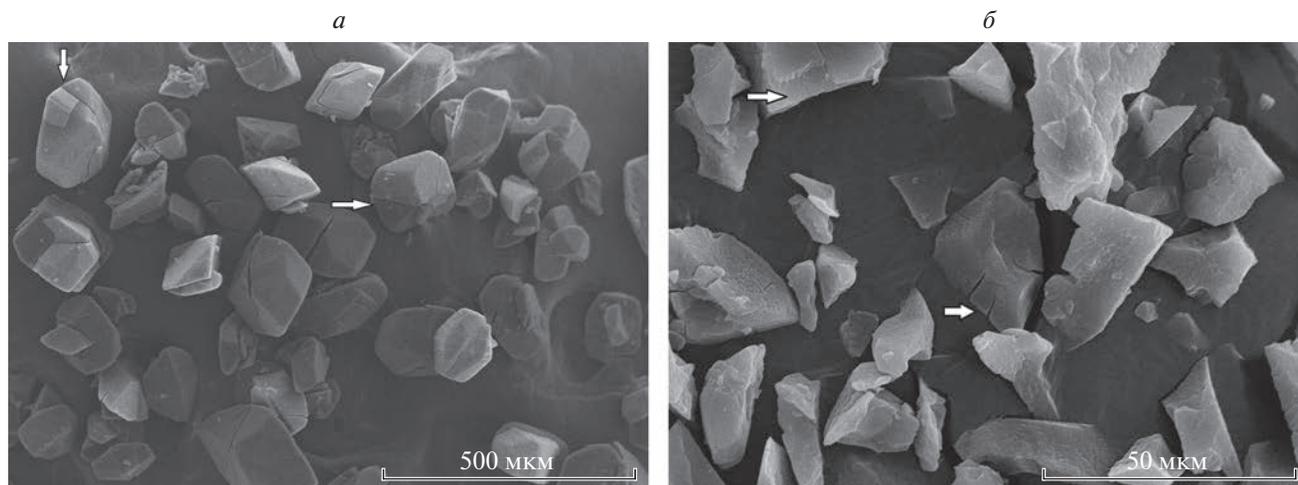


Рис. 3. Электронные микрофотографии образцов ГНИВ после термообработки: исходный (а), обработанный дозой 80 кГр (б).

лом по плоскости xz (индицирование по исходным кристаллам) и в значительно меньшей степени в перпендикулярной ему плоскости. Электронно-лучевое воздействие приводит более значительному разрушению кристаллов при нагревании (образование частиц неправильной формы размерами не более 40–50 мкм), тем не менее мотив растрескивания в виде параллельных трещин сохраняется.

Увеличение соответствия модели “стержней” после температуры фазового перехода можно также объяснить наличием в структуре γ -фазы анизотропии, связанной наличием слоев связанными ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями, что обуславливает наличие плоскостей спайности, по которым происходит релаксация механических напряжений.

В работе использовалось оборудование ЦКП “СЦСТИ” на базе УНУ “Комплекс ВЭПП-4 – ВЭПП-2000” в ИЯФ СО РАН. Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ (проект FWUS-2022-0001).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nielsen A.T., Chaén A.P., Christian S.L. et al.* // *Tetrahedron*. 1998. V. 54. No. 39. P. 11793.
2. *Сысолятин С.В., Лобанова А.А., Черникова Ю.Т. и др.* // *Усп. химии*. 2005. Т. 74. № 8. С. 830; *Sysolyatin S.V., Lobanova A.A., Chernikova Yu.T. et al.* // *Russ. Chem. Rev.* 2005. V. 74. No. 8. P. 757.
3. *Russell T.P., Miller P.J., Piermarini G.J. et al.* // *J. Phys. Chem.* 1993. V. 97. No. 9. P. 1993.
4. *Титов В.М., Прууэл Э.Р., Тен К.А. и др.* // *Физ. горения и взрыва*. 2011. Т. 47. № 6. С. 3; *Titov V.M., Prueel E.R., Ten K.A. et al.* // *Combust. Explosion. Shock Waves*. 2011. V. 47. P. 615.
5. *Алешаев А.Н., Зубков П.И., Кулипанов Г.Н. и др.* // *Физ. горения и взрыва*. 2001. Т. 37. № 5. С. 104; *Ale-shaev A.N., Zubkov P.I., Kulipanov G.N. et al.* // *Combust. Explosion. Shock Waves*. 2001. V. 37. No. 5. P. 585.
6. *Guanyun Y., Qiang T., Jiahui L. et al.* // *Cent. Eur. J. Energ. Mater.* 2016. V. 13. No. 4. P. 916.
7. *Смирнов Е.Б., Музыря А.К., Костицын О.В. и др.* // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2015. Т. 79. № 1. С. 27; *Smirnov E.B., Muzyrya A.K., Kostitsyn O.V. et al.* // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2015. V. 79. No. 1. P. 20.
8. *Wang Hongfan, Xu Jinjiang, Sun Shanhu et al.* // *Molecules*. 2020. V. 25. No. 3. Art. No. 443.
9. *Zhang Haobin, Wang Hongfan, Xu Jinjiang et al.* // *Materials*. 2022. V. 15. No. 12. Art. No. 4258.
10. *Kim Yu., Ponomarev A.V.* // *Mendeleev Commun.* 2020. V. 30. No. 4. P. 531.
11. *Beste A., Kathleen M.* // *Propellants Explos. Pyrotech.* 2022. V. 47. No. 5. Art. No. e202100359.
12. *Beste A.* // *Propellants Explos. Pyrotech.* 2022. V. 47. No. 5. Art. No. e202100360.
13. *Semenyuk A.V., Svergun D.I.* // *J. Appl. Cryst.* 1991. V. 24. No. 5. P. 537.
14. *Shim Hong-Min, Koo Kee-Kahb* // *Cryst. Growth Des.* 2016. V. 16. No. 11. P. 6506.

Investigation of irradiation effect on the thermal transformation process of hexaaminonitrowurtzitane crystals using synchrotron radiation

M. A. Mikhailenko^{a, *}, M. R. Sharafutdinov^{a, b}, K. B. Gerasimov^a, E. V. Artemova^{a, c}, P. I. Kalmykov^c,
M. V. Korobeinikov^d, B. P. Tolochko^{a, d}, P. A. Pimenov^{b, d}

^a*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, 630128 Russia*

^b*Center for Collective Use "Siberian Ring Photon Source", Federal Research Center "Boreskov Institute of Catalysis of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences", Novosibirsk, 630559 Russia*

^c*Joint-Stock Company "Federal Research and Production Center "Altai", Biysk, 659322 Russia*

^d*Budker Institute of Nuclear Physics of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, 630090 Russia*

*e-mail: mikhailenko@solid.nsc.ru

Using the method of small-angle scattering of synchrotron radiation the thermal transformations of ϵ -form a hexaaminonitrowurtzitane crystals subjected to electron beam processing are studied. It is shown that the destruction of crystals treated with an electron beam begins significantly below the polymorphic transition point. An assumption was made about the effect of radiolysis products on the process of crystal destruction. A mechanism for the destruction of crystals is proposed.