

На правах рукописи



Побережная Ульяна Максимовна

СВОЙСТВА ВОСПЛАМЕНИТЕЛЬНЫХ СОСТАВОВ НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО
КРЕМНИЯ

2.6.12. Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Санкт-Петербург – 2025

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)»

Научный руководитель доктор технических наук, профессор

Савенков Георгий Георгиевич

Официальные оппоненты:

Герасимов Сергей Иванович, доктор физико-математических наук, профессор, федеральное государственное унитарное предприятие "Российский федеральный ядерный центр - Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики", начальник научно-исследовательского отдела КБ-2

Уткин Александр Васильевич, кандидат физико-математических наук, федеральное государственное бюджетное учреждение науки федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, заведующий лабораторией детонации

Ведущая организация

Федеральное государственное унитарное предприятие «Специальное конструкторско-технологическое бюро «Технолог»

Защита состоится 29 апреля 2025 года в 16.00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.383.05 созданного на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)» по адресу: 190013, Россия, Санкт-Петербург, Московский проспект, дом 24-26/49 литера А, Белоколонный зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета), <https://spbti.ru/filecat/509>

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью, просим отправлять по адресу: 190013, Россия, Санкт-Петербург, Московский проспект, дом 24-26/49 литера А, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Ученый совет, e-mail: dissowet@spbti.ru

Автореферат разослан

2025 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Клементьев Василий Николаевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Как показывает опыт проведения СВО и локальных военных операций в различных частях Ближнего Востока современное стрелковое оружие и оружие ближнего боя являются одними из наиболее применяемых и эффективных видов вооружения при ведении боевых действий в жилых массивах городской застройки. Несомненно, что повышение надёжности и эффективности применения указанных видов вооружения, а также обеспечения его безопасности в обращении являются важными научно-практическими задачами.

Все три задачи относятся ко всем элементам выстрела и, в частности, к его первому элементу – капсюлю-воспламенителю (КВ), который преобразует ударное или накольное действия бойка в воспламенительный импульс.

Основные требования, которые предъявляются к КВ, как к элементу выстрела стрелкового оружия военного и гражданского применения, начиная со времени его изобретения (начало XIX века) и до настоящего времени, практически не изменились, а именно:

1. Капсюль-воспламенитель должен обладать высокой надёжностью, т.е. КВ должен без отказов срабатывать от бойка в любое время года и во всех условиях применения оружия;

2. КВ должен быть прост в изготовлении, безопасен в производстве и при применении по назначению.

Кроме того, к современному стрелковому оружию предъявляются требования по высокой скорострельности и хорошей меткости.

3. И, наконец, с 90-ых годов прошлого века в странах НАТО появилось требование обеспечения экологичности как в условиях производства КВ, так и при стрельбе в тирах, на полигонах и т.д.

Все эти требования обеспечиваются путём подбора соответствующего воспламенительного состава (ВС), которым снаряжаются КВ. Так первое требование зависит от чувствительности капсюльного воспламенительного состава (КВС) к удару и наколу. Поэтому в рецептуру капсюльного воспламенительного состава, как правило, входит инициирующее (или псевдоинициирующее, например, ТНРС – тринитрорезорцинат свинца) взрывчатое вещество (ИВВ). ИВВ так же обеспечивает и скорострельность. Однако, инициирующие взрывчатые вещества являются (по большей части) солями тяжелых металлов (ртуть, свинец, кадмий), что не обеспечивает требования по экологии производства и эксплуатации, поскольку указанные металлы, накапливаясь в экосистемах и живых организмах, вызывают негативные

последствия. Кроме того, добавка ИВВ или псевдо ИВВ в рецептуру воспламенительного состава усложняет производство КВ и снижает его безопасность.

Следует отметить, что КВ находят применение и в огневых цепях взрывательных устройств и, кроме того, воспламенительные устройства более сложной конструкции применяются и в ракетно-космических системах, и в авиации. И для них существуют те же проблемы, что описаны выше.

Решением всех этих проблем является разработка экологически чистых составов (ЭЧС), не содержащих и не образующих токсичных веществ в процессе производства и эксплуатации, чувствительность которых находится на уровне чувствительности штатных капсюльных воспламенительных составов. При этом время срабатывания таких ЭЧС должно быть не более времени срабатывания штатных КВС.

Одно из направлений таких разработок – применение композиций порошка пористого кремния (в качестве горючего), легированного бором или мышьяком, с различными окислителями, которые заполняют наноразмерные поры горючего. Размеры пор и толщина стенок пористого кремния (por-Si) приводят к тому, что получаемый энергонасыщенный композит (por-Si + окислитель) подобен индивидуальному взрывчатому веществу, в котором горючее и окислитель находятся в одной молекуле.

В настоящее время опубликовано достаточно большое количество работ, результаты которых подтверждают перспективность применения составов на основе пористого кремния с различными окислителями в качестве воспламенительных составов. Однако в этих работах практически отсутствуют сведения о свойствах применяемых ВС на основе por-Si, в частности, нет данных об их механической чувствительности к удару, наколу и трению. Отсутствуют работы, посвященные влиянию добавок в составе на основе por-Si на указанные свойства.

Кроме того, не исследована восприимчивость ВС на основе пористого кремния к импульсному электронному пучку и оптическому (лазерному) излучению, что может быть весьма актуально в случае применения таких соединений в качестве неких воспламенительных источников в космических аппаратах и быстродействующих источниках воспламенения в нефтяной и газовой промышленности.

Настоящая работа посвящена изучению чувствительности к различным видам внешних воздействий энергонасыщенных композитов на основе пористого кремния, применяемых в качестве воспламенительных составов. Кроме того, в работе устанавливаются закономерности влияния окислителей и добавок на

свойства данных составов. Таким образом, рассматриваемые вопросы **актуальны** как с прикладной, так и с фундаментальной точек зрения.

Степень разработанности темы исследования

Обзор литературы, посвящённой воспламенительным составам на основе пористого кремния, показал, что основной уклон в исследовательских работах уделяется методам производства пористого кремния и поиску степени его пористости, дающей максимальный энергетический эффект. Гораздо меньше или, практически, совсем не исследуется влияние на свойства пористого кремния разных типов окислителей при разной концентрации.

Можно отметить, что значительный вклад в исследование свойств пористого кремния и его применения в разных отраслях науки внес Canham L.T.

Исследование методов производства пористого кремния и зависимости полученных свойств проводили Зегря Г.Г., Михайлов Ю.М., Тыныштыкбаев К.Б., Timoshenko V.Yu., Gonchar K.A., Maslova N.E., Kolasinski K.W., Gogola J.W. и др.

Можно отметить, что в отечественной и зарубежной научной литературе отсутствуют обобщающие сведения о механизме возбуждения взрывчатых превращений при различных видах воздействия на энергонасыщенные композиты – механических, тепловых, оптических (лазерных) и электронно-пучковых.

Цели и задачи работы

Цель диссертационной работы — установление основных закономерностей влияния окислителей и добавок на комплекс свойств воспламенительных составов на основе пористого кремния для применения в воспламенительных устройствах.

Для достижения этой цели были сформулированы следующие **задачи**:

1. Определить чувствительность воспламенительных составов на основе пористого кремния к различным видам внешнего воздействия (механического, теплового, оптического, электронно-пучкового) в зависимости от типа окислителя, наличия или отсутствия добавок;

2. Экспериментально определить рациональное содержание добавок в воспламенительных составах на основе пористого кремния, обеспечивающее срабатывание ВС при заданном типе инициирования;

3. Установить рецептуры воспламенительных составов на основе пористого кремния с добавками, способствующими малому времени срабатывания ВС для разных видов инициирующего импульса.

Научная новизна работы

1. Впервые получены данные по чувствительности воспламенительных составов на основе пористого кремния с различными типами окислителей к механическим, электронно-пучковым и лазерным (оптическим) воздействиям;

2. Впервые экспериментально установлено, что чувствительность воспламенительных составов на основе пористого кремния к механическим

воздействиям находится на уровне чувствительности классических иницирующих взрывчатых веществ (азид свинца, гремучей ртути, ТНРС), что может обеспечить требуемую безотказность их срабатывания;

3. Установлено, что введение добавок (многослойного графена, бориды ниобия) позволяет повысить чувствительность воспламенительных составов на основе пористого кремния к электронно-пучковому и лазерному (оптическому) воздействиям при сохранении их чувствительности к механическому воздействию.

Теоретическая и практическая значимость работы состоит в том, что:

1. Результаты исследования дополняют сведения о чувствительности составов на основе пористого кремния с различными окислителями и добавками к механическим, электронно-пучковым и лазерным (оптическим) воздействиям;

2. Полученные результаты по чувствительности составов на основе пористого кремния с различными добавками создают предпосылки для их внедрения в практику создания воспламенительных составов;

3. Полученные энергонасыщенные композиты с добавками являются перспективными для применения в качестве воспламенительных составов в капсулах гражданского стрелкового оружия;

4. В работе заложены основы сведений о механизме возбуждения взрывчатых превращений при различных видах воздействия на воспламенительные составы.

Результаты работы внедрены в АО «Научно-производственное предприятие «Краснознамёнец», г. Санкт-Петербург и в учебном процессе СПбГТИ(ТУ).

Методология и методы исследования

В ходе работы пористый кремний получали из пластин монокристаллического кремния марки КДБ-100 путем двухстороннего электрохимического травления. Электролит представлял собой смесь в пропорции 1:1 плавиковой кислоты (40% масс.) и этилового спирта. Воспламенительные составы на основе пористого кремния для проведения испытаний изготавливались по так называемой «мокрой» технологии. Чувствительность воспламенительных композиций к удару определялась на вертикальном копре конструкции В.С. Козлова К-44-1 по ГОСТ 4545 - 88. Чувствительность к трению определяли в соответствии с ГОСТ Р 50835 - 95 на копре конструкции В.С. Козлова К-44-3. Определение параметров (давления, времени и скорости) процесса взрывчатого превращения в исследуемых воспламенительных составах проводилось с помощью метода Кольского по методике разрезного стержня Гопкинсона. Эксперименты по определению чувствительности составов к оптическому (лазерному) излучению проводились с помощью полупроводниковых лазеров (лазерных диодов) различной мощности. Чувствительность к сильноточному

электронному пучку наносекундной длительности определяли с помощью генератора коротких высоковольтных импульсов ГКВИ–300.

Положения, выносимые на защиту

1. Результаты исследований характеристик чувствительности к механическим воздействиям (удару и трению) воспламенительных составов на основе пористого кремния;
2. Результаты исследований чувствительности воспламенительных составов к оптическому (лазерному) и электронно-пучковому воздействию;
3. Закономерности, связывающие характеристики чувствительности к механическим, оптическим и электронно-пучковым воздействиям с концентрациями и химической природой окислителей и добавок в воспламенительные составы на основе пористого кремния;
4. Результаты исследований по определению концентрационных пределов добавок (многослойный графен, борид ниобия) в воспламенительных составах, обеспечивающих их малое время срабатывания при заданном типе инициирования.

Степень достоверности и апробация результатов работы

Достоверность полученных в ходе работы результатов и обоснованность выводов обеспечивается большим объемом экспериментальных данных, полученных по методикам соответствующих ГОСТов на сертифицированном оборудовании, воспроизводимостью результатов и глубоким анализом полученных данных.

Основные результаты исследований, представленных в диссертационной работе, представлены на: Международной научной конференции «Традиции и Инновации», посвящённой 190-й годовщине СПбГТИ(ТУ) (Санкт-Петербург, 22 – 23 ноября 2018г.); XI Международной научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «НЕДЕЛЯ НАУКИ-2021» в рамках мероприятий по проведению в Российской Федерации Года науки и технологий в 2021 году. (Санкт-Петербург, 31 марта – 2 апреля 2021г.); III Всероссийской научно-технической конференции «Боеприпасы. Конструкция, технология, испытания» памяти академика РАН В.В. Калашникова (Самара, 17 – 19 мая 2023г.); Международной научной конференции по механике «Десятые Поляховские чтения», посвященной 300-летию СПбГУ и 300-летию РАН (Санкт-Петербург, 23 – 27 сентября 2024г.).

По материалам диссертации опубликовано 13 научных работ, из них: 6 публикаций в изданиях, индексируемых в Scopus и Web of Science, 2 публикации в рецензируемых ВАК научных изданиях, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук.

Диссертационная работа состоит из введения, 3 глав, заключения, списка литературных источников и списка сокращений и условных обозначений. Объем работы составляет 116 страниц, включая 40 рисунков, 10 таблиц и библиографию из 115 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении приведена общая характеристика работы, обоснована тема диссертации, поставлены цель и задачи исследований и сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

В главе 1 представлены результаты анализа литературы по свойствам пористого кремния, методам его изготовления. Рассмотрены общие вопросы по чувствительности взрывчатых веществ, в частности теория «горячих точек». Подробно описаны виды инициирующих воздействий: механические (удар, трение, накол); тепловые; лазерное излучение; воздействие сильнофокусированного электронного пучка наносекундной длительности.

Рассмотрены воспламенительные составы для средств инициирования как ударного (ударно-воспламенительные составы (УВС)), так и накольного действия. Капсюльные воспламенительные составы для капсюлей-воспламенителей ударного действия и капсюлей-воспламенителей накольного типа мало чем отличаются друг от друга с точки зрения рецептур. Единственное их отличие заключается в том, что рецептуры могут отличаться по соотношению компонентов. Например, процентное содержание инициирующих взрывчатых веществ в КВС для КВ накольного действия больше, чем в КВС для КВ ударного действия.

Одно из главных требований, предъявляемым к ударным составам, обеспечение времени срабатывания в пределах 20 – 40 мкс. В настоящее время существующие капсюльные воспламенительные составы не всегда отвечают современным требованиям по разбросу времени срабатывания, а также по самим значениям времени. Современные КВС как для капсюлей ударного, так и для капсюлей накольного и теплового действий содержат в качестве одного из компонентов какое-либо инициирующее взрывчатое вещество, что приводит к ужесточению требований охраны труда и экологичности производства в целом.

Выполненный анализ ранее проведенных работ, показывает, что для повышения надёжности, уменьшения времени срабатывания и повышения экологичности и безопасности технологического цикла создания капсюльных воспламенительных составов может быть осуществлено за счёт разработки

составов на основе пористого кремния, т.к. энергонасыщенные композиты на основе пористого кремния обладают необходимыми свойствами для возбуждения в них быстрых экзотермических реакций.

Повышение надёжности и снижение времени срабатывания возможно за счёт применения новых видов их инициирования – оптического (лазерного) и электронно-пучкового. Указанные методы инициирования позволяют воздействовать на составы, находящиеся в оболочке капсуля, с аномально малым временем (в субмикро- и наносекундном диапазоне). Однако в научной литературе отсутствуют обобщающие сведения о механизме возбуждения взрывчатых превращений при различных видах воздействия на взрывчатое вещество – механических, тепловых, оптических (лазерных) и электронно-пучковых.

В результате анализа литературного обзора сформулирована цель работы и выбрано направление исследования.

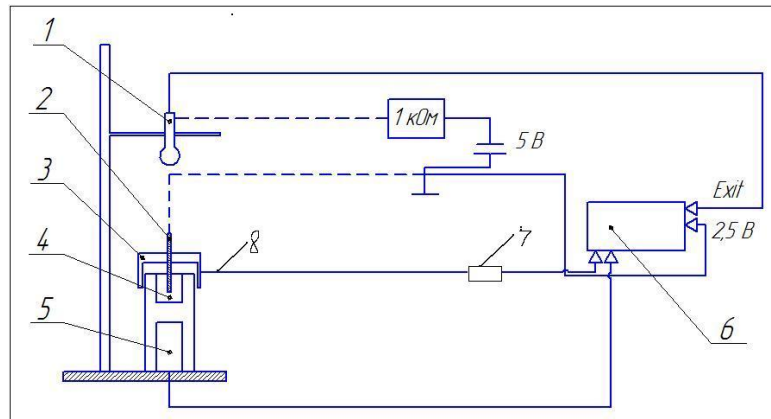
Вторая глава посвящена описанию процесса получения пористого кремния и экспериментальным методикам определения свойств воспламенительных составов на его основе. В *первом параграфе* приводится описание методов получения пористого кремния и ВС на его основе.

Во *втором параграфе* приведена методика определения чувствительности к удару на копре конструкции В.С. Козлова К-44-1. Также приведено описание экспериментальной установки и методики проведения исследований.

В *третьем параграфе* приведена методика определения чувствительности к трению на копре конструкции В.С. Козлова К-44-3. Навеска ВС на основе пористого кремния 0.010 ± 0.002 г помещается в направляющую муфту между торцами двух стальных роликов. Затем сборка помещается в гнездо матрицы прибора К-44-3. Верхний ролик сборки упирается в торец упорного ролика в верхней части матрицы прибора, укрепленного на траверсе пресса, происходит прессование навески. По достижении желаемого давления муфта сборки уходит вниз. Поэтому спрессованная навеска ВС на основе пористого кремния и верхний ролик оказываются над верхним срезом опущенной направляющей муфты. К образующей поверхности верхнего ролика подводится ударная шпилька. При нажатии на крючок высвобождается маятник, который, ударяя по головке шпильки, смещает шпильку на постоянную величину до упора головки шпильки в ограничитель, смещая ролик относительно состава, что создает внешнее трение торцевой поверхности ролика о ВС на основе por-Si .

В *четвертом параграфе* приведена методика определения времени срабатывания. Испытания проводились с помощью пьезоэлектрического и фотодатчиков. Снаряженная навеской воспламенительного состава сборка помещалась в стакан пьезоэлектрического датчика и закрывалась сверху крышкой с закрепленным внутри световодом, подведенным к образцу. Результаты

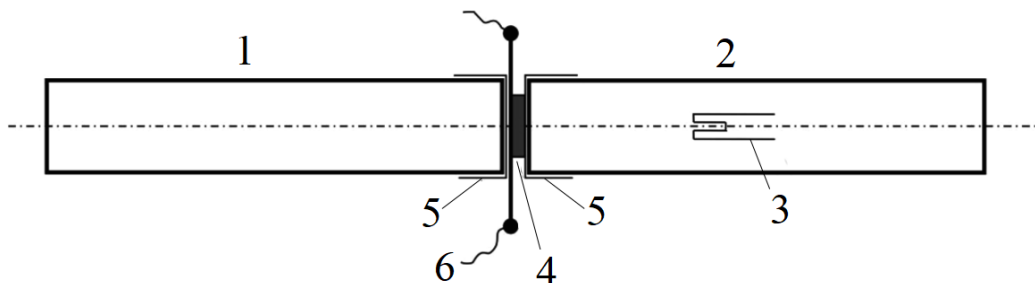
испытаний в виде сигналов с пьезодатчика и фотодатчика отображаются на временной развертке на экране осциллографа. Схема установки для определения времени срабатывания представлена на рисунке 1.



1 – груз массой 200 г; 2 – боёк; 3 – крышка испытательной сборки со световодом;
4 – испытательная сборка с запрессованным составом; 5 – пьезодатчик; 6 – осциллограф;
7 – фотодиод; 8 – световод

Рисунок 1 – Схема установки для определения времени срабатывания

В *пятом параграфе* приведена методика определения давления, времени и скорости процесса взрывчатого превращения на установке аналогичной установке, реализующей метод Кольского и разрезного стержня Гопкинсона¹ (рисунок 2)



1 – опорный стержень, 2 – измерительный стержень, 3 – тензометрический датчик, 4 – капсула с образцом, 5 – фторопластовая пленка (100 мкм), 6 – нихромовый фольговый мостик

Рисунок 2 – Схема проведения эксперимента со стержнями Гопкинсона

Расчет механических напряжений, сопровождающих вызванную взрывчатым превращением волну деформаций в стержне, производился по соотношению (1):

$$\sigma = \frac{\Delta U E S_1}{I R_0 K S_0}, \quad (1)$$

где ΔU – импульс напряжения на осциллограмме;

$I = 15$ мА – ток в тензометрических датчиках;

1 Высокоскоростная деформация материалов различной физической природы / А.М. Брагов, Л.А. Игумнов, А.Ю. Константинов, А.К. Ломунов. – Нижний Новгород: Изд-во НИНГУ им. Н.И. Лобачевского, 2020. – 299 с. – ISBN 978-5-6045792-0-6

$R_0 = 200$ Ом – сопротивление тензодатчика;

$E = 200$ ГПа – модуль Юнга материала (закалённой стали) измерительного и опорного стержней;

$K = 2$ – коэффициент тензочувствительности;

S_1 – площадь сечения измерительного стержня;

S_0 – площадь торцевой поверхности образца.

В *шестом параграфе* приведена методика определения чувствительности к оптическому излучению с помощью полупроводниковых лазеров (лазерных диодов) различной мощности:

1. Лазерного диода мощностью 100 мВт с длиной волны $\lambda = 405$ нм (фиолетовый свет);

2. Полупроводникового лазерного диода типа ECSE01-08-976 с длиной волны 976 нм (инфракрасное излучение) с выходной мощностью до 8 Вт.

В *седьмом параграфе* приведена методика определения чувствительности воспламенительного состава к сильноточному электронному пучку наносекундной длительности на установке ГКВИ-300, приведенной на рисунке 3.

Характеристики электронного ускорителя ГКВИ-300, разработчиком которого являются специалисты института ядерной физики при ФГАОУ ВО «Национальном исследовательском Томском политехническом университете»:

1. Генератор электрических импульсов выдаёт одиночные (разовые) импульсы прямоугольной формы отрицательной и положительной полярности, со ступенчато-плавной регулировкой амплитуды в пределах от 500 В до 300 кВ;

2. Длительность импульса регулируется в интервале 2 – 100 нс;

3. Длительности фронтов нарастания и спада импульса – 3 нс;

4. Максимальный ток в импульсе 2.5 кА;

5. Плотность тока регулируется в интервале 1 – 2500 А/см²;

6. Относительный спад вершины импульса – 1.0%;

7. Выходной импеданс – 300 Ом. В диапазоне изменения величины импульса от 0 до 60 кВ предусмотрен к выходному импедансу 75 Ом;

8. Время, необходимое для полной готовности к повторному запуску генератора – 32 нс;

9. Питание прибора от сети 220 В, 50 Гц;

10. В качестве зарядной ёмкости используется два стандартных конденсатора КБГ 30 кВ, 0.5 мкФ, включённых последовательно;

11. Для зарядки формирующей линии используется резонансный трансформатор Тэсла.



Рисунок 3 – Сильноточный ускоритель электронов ГКВИ–300

В главе 3 представлены результаты исследования свойств воспламенительных составов на основе пористого кремния.

В *первом параграфе* приведены результаты определения чувствительности к механическим воздействиям ВС на основе por-Si. Для сравнения проведены исследования свойств капсульного ударного неоржавляющего модернизированного термостойкого состава УНМ-Т ТУ 13104.141-89 и классических ИВВ (гремучая ртуть, азид свинца, ТНРС). Исследованы как бинарные ВС (por-Si, пропитанный окислителем: перхлораты натрия, бария, кальция, нитрат кальция), так и многокомпонентные системы. В качестве добавки применялся многослойный (5 – 10 слоев) графен.

Таблица 1 – Результаты испытаний на определение чувствительности к удару

Композиция	H_0 , см	H_{100} , см
por-Si + окислитель	3.0	5.0
por-Si + окислитель + Gr	2.0	4.0
УНМ-Т ТУ 13104.141-89	2.0	3.0
Гремучая ртуть	2.5	4.3
Азид свинца	3.5	9.5
ТНРС	4.0	10.0

В испытаниях на определение чувствительности к удару начальная высота падения груза во всех экспериментах составляла 25 см. Затем она уменьшалась для каждой серии образцов, пока не были определены высоты верхнего и нижнего пределов чувствительности. Таким образом, для бинарных ВС на основе por-Si (por-Si + окислитель) верхний предел чувствительности к удару составлял 5 см, а нижний предел – 3 см. Полученные результаты близки к значениям пределов чувствительности для гремучей ртути (4.3 см и 2.5 см соответственно) и значительно меньше пределов для азид свинца (9.5 см и 3.5 см соответственно).

Таблица 2 – Результаты испытаний на определение чувствительности к трению

Композиция	P_0 , МПа	P_{100} , МПа
por-Si + окислитель	60.0	150.0
Гремучая ртуть	22.4	89.6
Азид свинца	57.6	300.0
ТНРС	44.8	360.0

Также, как и в случае чувствительности к удару, чувствительность к трению бинарных воспламенительных композиций (por-Si + окислитель) находится на уровне чувствительности классических ИВВ (гремучей ртути и азид свинца). Чувствительность бинарных ВС на основе пористого кремния принципиально не зависит от типа окислителя. Добавление в состав более 10% масс. графена резко снижало чувствительность к удару (нижний предел чувствительности – 23 см). Найдена рациональная массовая доля многослойного графена – 7.7%. Чувствительность ВС на основе пористого кремния с таким значением добавки графена находится на уровне чувствительности капсюльного ударного неоржавляющего модернизированного термостойкого состава УНМ-Т ТУ 13104.141-89.

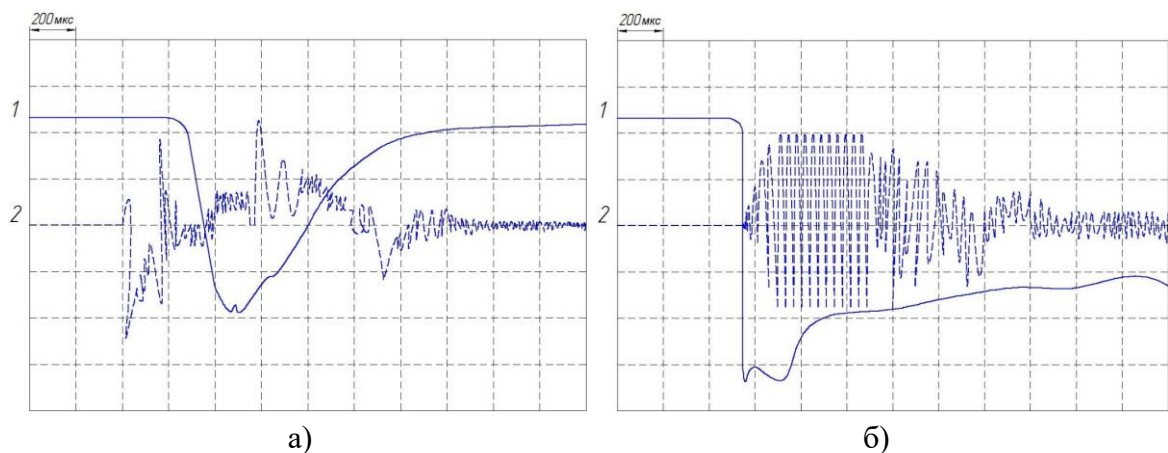


Рисунок 4 – Осциллограммы срабатывания ВС на основе por-Si (а) и штатного воспламенительного состава УНМ-Т ТУ 13104.141-89 (б) при ударе

Во *втором параграфе* приводятся результаты определения времени срабатывания ВС на основе por-Si при ударном и накольном воздействии. Время срабатывания бинарных ВС (240 мкс), так же, как и их чувствительность к механическим воздействиям, находится на уровне времени срабатывания ударного неоржавляющего модернизированного термостойкого состава УНМ-Т ТУ 13104.141-89 (300 мкс). Время срабатывания ВС на основе пористого кремния с добавкой 7.7% масс. многослойного графена (~170 мкс) не зависит от вида инициирующего импульса (удар, накол) и в два раза меньше времени

срабатывания состава УНМ-Т ТУ 13104.141-89 (300 мкс). Соответствующие осциллограммы приведены на рисунке 4.

В *третьем параграфе* приводятся результаты определения давления, времени и скорости процесса взрывчатого превращения по методике, описанной в 5 параграфе 2 главы. На основе полученных осциллограмм и по соотношению (1) рассчитаны максимальные значения давления, времени и скорости процесса.

Полученные результаты по скорости горения пористого кремния без окислителя сопоставимы со значениями скоростей горения пикрата калия (50 – 60 мм/с). Если сравнивать результаты с другими горючими наноразмерными порошками, скорость горения por-Si больше скорости горения наноразмерной меди (20 мм/с против 1.3 мм/с). Средняя скорость горения пористого кремния, пропитанного перхлоратом натрия, составляет ~ 265 м/с. При этом соотношение горючего к окислителю существенно не влияет ни на время протекания процесса, ни на его скорость. На основе проведенных экспериментов можно полагать, что горение проходит в кондуктивной форме.

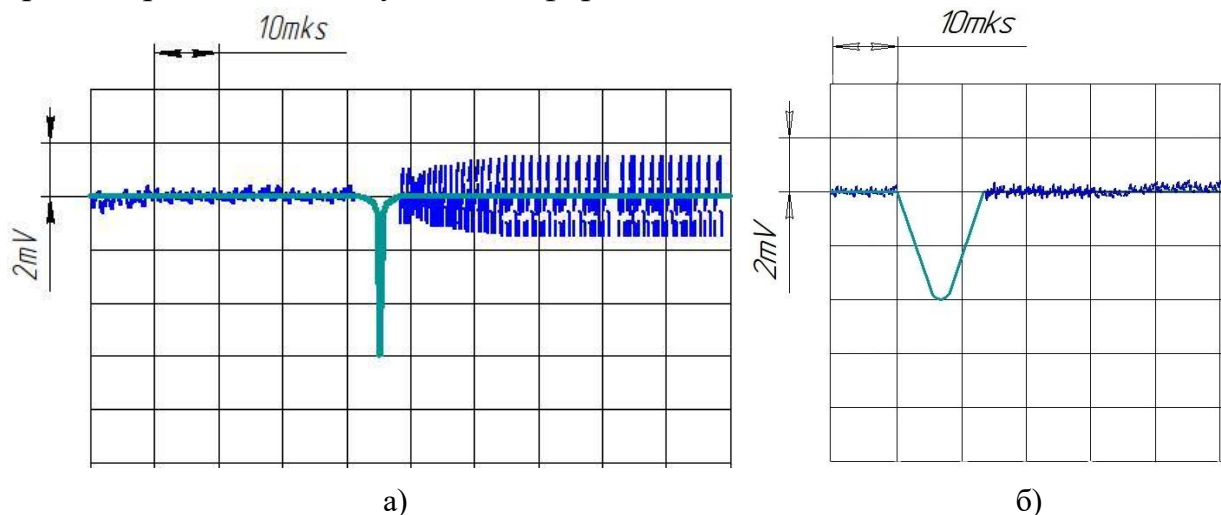
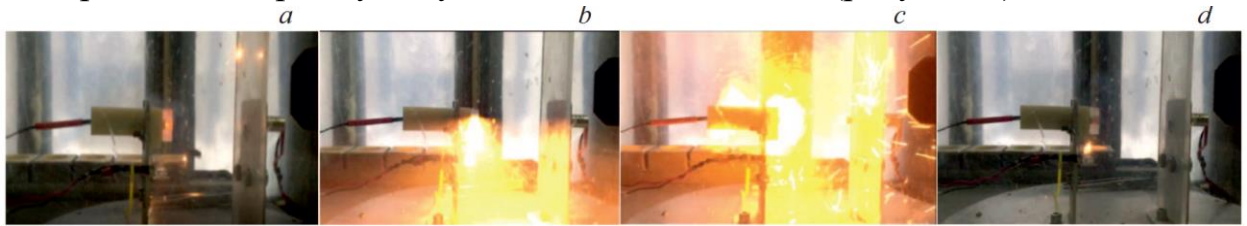


Рисунок 5 – Осциллограмма давления при горении por-Si, пропитанного перхлоратом бария (а) и перхлоратом натрия (б)

В *четвертом параграфе* приводятся результаты исследования чувствительности к оптическому воздействию. В качестве основного окислителя выбран перхлорат кальция. Учитывая высокую чувствительность к механическим воздействиям, в ВС на основе пористого кремния также вводилась добавка многослойного графена.

Определено, что бинарная композиция (por-Si + окислитель) чувствительна к лазерному излучению (100 мВт, УФ). Введение в рецептуру состава от 20 до 30% масс. многослойного графена, способствуют горению, сопровождающемуся звуковыми эффектами и интенсивным свечением, при воздействии на состав лазерным излучением ИК-спектра (мощность лазерного диода 8 Вт с постоянным потоком 15 МВт/м², длина волны 976 нм). Таким образом, флегматизатор

механической чувствительности – графен повышает чувствительность ВС на основе por-Si к лазерному излучению в ИК-диапазоне (рисунок 6).

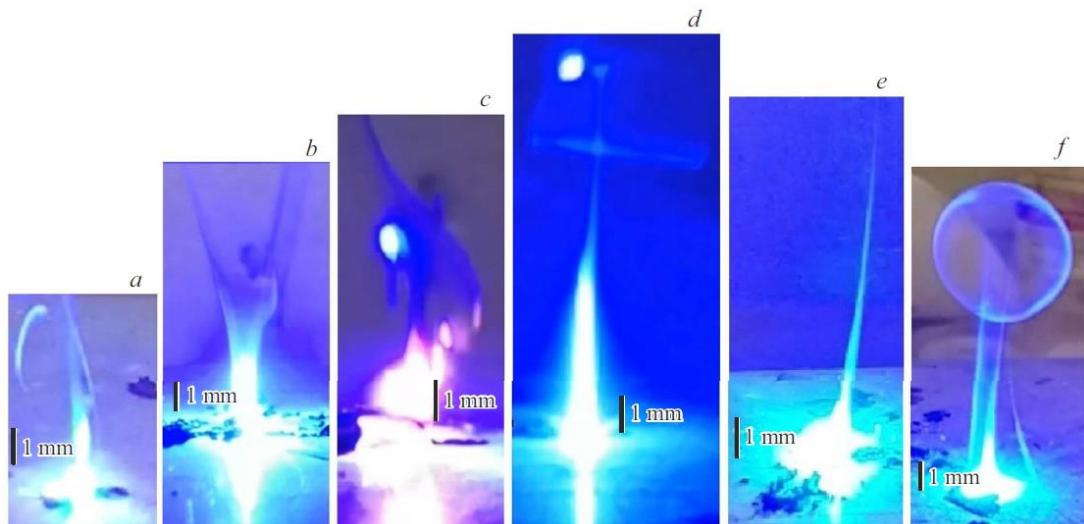


а — начало реакции горения; b, c — формирование обширной области горения;
d — догорание воспламенительного состава на основе пористого кремния

Рисунок 6 – Стадии развития ВП композиции с графеном

Кроме того, в качестве альтернативы перхлоратам, апробирован окислитель, не содержащий кислорода, фторсодержащий полимер – каучук марки СКФ-32, структурная формула которого представляет собой $[(-CF_2-CFCl)_m(-CH_2-CF_2-)_p]_n$.

Результаты экспериментов по определению чувствительности к оптическому воздействию por-Si с СКФ-32 и графеном, отражающие максимальные геометрические виды пламен горения пленок, представлены на рисунке 7. Во всех образцах под воздействием лазерного излучения запускается процесс горения (в некоторых случаях с дымообразованием). Максимальная интенсивность (определяемая по высоте подъема пламени) процесса горения пленок por-Si с фторокислителем под воздействием полупроводникового лазерного диода (мощность 1 Вт, длина волны 450 нм, синее излучение) достигается при добавлении 5% масс. многослойного графена. Горение пленок por-Si с фторокислителем в некоторых случаях сопровождается появлением зоны вторичного пламени и выделением белого дыма (частиц оксида кремния).



а — 0% Gr; b — 1.25% Gr; c — 2.5% Gr; d — 5% Gr; e — 10% Gr; f — 15% Gr

Рисунок 7 – Максимальная интенсивность (высота подъема) пламен пленок композиций

В *пятом параграфе* приводятся результаты исследования чувствительности ВС на основе пористого кремния с различными окислителями (перхлораты

натрия, кальция и бария) к сильноточному электронному пучку (СЭП) на ускорителе электронов ГКВИ-300, позволяющему получать импульсные пучки со средней энергией электронов 250 кэВ и длительностью импульса напряжения на полувысоте 30 – 50 нс. ВС на основе пористого кремния помещался в латунный колпачок высотой 3 мм и внутренним диаметром 4.5 мм. Внешний диаметр стального кольца, в которое устанавливался колпачок с составом – 30 мм. Расстояние между катодом и стальным кольцом – 4 мм, диаметр пучка – 8 мм. В работе применялись три разновидности экспериментальной схемы.

Схема 1: на образец действовал СЭП и катодный факел (КФ) (катодный факел – взрыв микронеоднородностей на катоде из-за лавинообразного нарастания тока, вызванного джоулевым нагревом эмиттера). Скорость пучка $\sim 0.5C$ (C – скорость света), скорость КФ ~ 150 км/с, но катодный факел обладает большей плотностью по сравнению с СЭП и имеет высокую температуру ($\sim 2500K$), поэтому, если для возбуждения горения ВС на основе пористого кремния энергии пучка не хватает, то добавочная энергия за счёт КФ может привести к срабатыванию состава.

Схема 2. Катодный факел отсекался при помощи алюминиевой фольги толщиной 15 мкм, устанавливаемой вплотную на стальное кольцо. При этом, естественно, терялась часть энергии электронного пучка.

Схема 3. Катодный факел отсекался при помощи двух слоев алюминиевой фольги толщиной 15 мкм каждый, устанавливаемых вплотную на стальное кольцо. При этом энергия электронного пучка уменьшалась более значительно, чем в схеме 2.

Характеристики ВС на основе пористого кремния с различными окислителями (перхлораты натрия, кальция и бария) для каждой схемы эксперимента приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Характеристики ВС на основе пористого кремния

№	Окислитель	Номер схемы эксперимента	Массовая доля por-Si, %	Масса образца, мг	Плотность ρ_0 , г/см ³
1	Перхлорат кальция	1	28.5 – 28.6	34 – 35	0.786 – 0.815
		2	16 – 16.1	58 – 59	1.30 – 1.35
		3	12.1 – 13.0	91 – 92	2.04 – 2.14
2	Перхлорат натрия	1	50	30 – 32	0.944 – 1.01
3	Перхлорат бария	1	50	32 – 34	1.01 – 1.07

В результате исследований установлено, что наибольшую чувствительность к воздействию сильноточного электронного пучка имеет ВС на основе пористого кремния с перхлоратом кальция.

В *шестом параграфе* приводятся модели (энергетическая и прочностная) ударного инициирования, разработанные на основе инициирования ВС при помощи ударных испытаний на копре К-44-1. *Энергетическая модель* инициирования при ударе построена с учетом двух допущений:

1. Энергия поглощается дискретными активными элементами образца, некоторые из которых потом могут играть роль очагов, воспламеняющих образец (навеску ВС);

2. Все активные элементы образца поглощают одинаковое количество энергии.

Исходя из сделанных допущений, энергия удара, поглощенная одним активным элементом будет равна $E_a = \alpha E_0 / m$, где E_0 – энергия падающего груза, m – масса образца, α – параметр, считающийся независимым от массы образца и энергии падающего груза, т.е. является характеристикой только материала образца. В этом случае энергия падающего груза, поглощенная одним активным элементом, будет зависеть только от отношения E_0 / m .

По аналогии с энергетической моделью ударного инициирования строится *прочностная модель*. Основное допущение прочностной модели состоит в том, что активный элемент превращается в очаг, способный инициировать образец, если возникшее в нем напряжение $p = \varphi \sqrt{E_0 / m}$ (где φ – параметр, аналогичный α) превышает некоторое критическое значение p_{cr} , являющееся характеристикой материала очага.

Соответственно, в энергетической (рисунок 8) и прочностной (рисунок 9) моделях зависимости вероятности безотказного срабатывания от энергии падающего груза (точнее, от отношения E_0 / m ; N – количество дискретных активных элементов образца, s – характеристика материала образца) имеют различный вид. В первой модели это функция $P = F(E_0 / m)$, где P – вероятность безотказного срабатывания, в то время, как во второй модели – это функция $P = F(\sqrt{E_0 / m})$, где функции $F(x)$ в обеих теориях одинаковые.

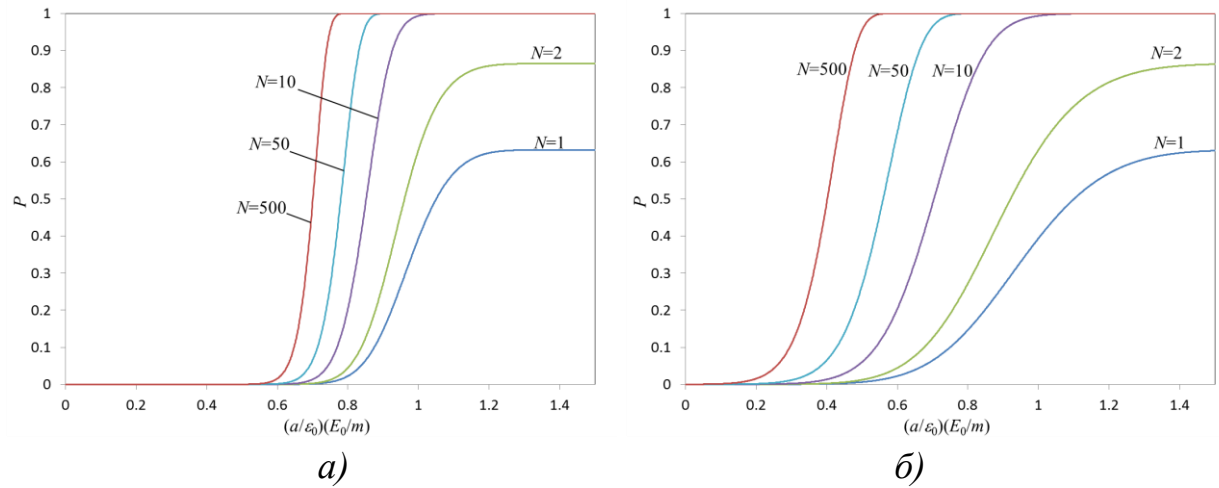


Рисунок 8 – Зависимость $P\left(\alpha \frac{E_0}{mE_{0acr}}\right)$ для разных значений параметра $N \gg 1$ и $s=0.1$ (а) и $s = 0.2$ (б)

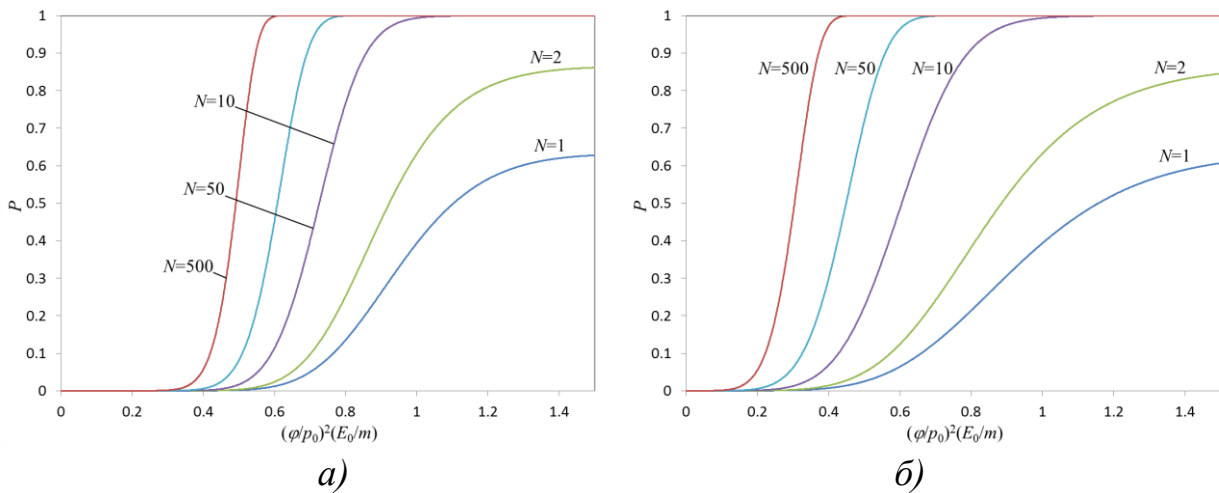


Рисунок 9 – Зависимость $P\left((\phi / p_0)^2 \cdot \frac{E_0}{m}\right)$ для разных значений параметра $N \gg 1$ и $s=0.1$ (а) и $s=0.15$ (б)

Заключение

1. Воспламенительные составы на основе пористого кремния обладают необходимыми свойствами для возбуждения в них быстрых экзотермических реакций. Пористый кремний может гореть в ограниченном пространстве как в присутствии окислителя, так и без него. Пористый кремний чувствителен к внешнему тепловому воздействию и может воспламеняться от раскаленной проволоочки.

Чувствительность бинарных составов (por-Si + окислитель) к механическим (удар, накол, трение) воздействиям находится на уровне чувствительности классических ИВВ (гремучей ртути и азиды свинца). Чувствительность бинарных ВС на основе пористого кремния принципиально не зависит от типа окислителя.

Бинарные ВС чувствительны к воздействию маломощного лазерного диода (0.1 Вт, ультрафиолетовое и синее излучение), но не чувствительны к лазерному излучению ИК-спектра (мощность лазерного диода 8 Вт с постоянным потоком 15 МВт/м², длина волны 976 нм).

Введение в ВС на основе пористого кремния многослойного графена повышает их чувствительность к оптическому воздействию. Таким образом, при механическом инициировании (удар, трение, накол) систем графен выступает в роли флегматизатора, а при лазерном инициировании – сенсibilизатора;

2. Добавка в воспламенительный состав более 10% масс. графена резко снижает чувствительность к удару (нижний предел чувствительности – 23 см). Массовая доля многослойного графена, при которой чувствительность ВС на основе пористого кремния находится на уровне чувствительности классических ИВВ (гремучей ртути и азид свинца) и капсюльного ударного неоржавляющего модернизированного термостойкого состава УНМ-Т ТУ 13104.141-89, равна 7.7% масс.

При горении пористого кремния с фторокислителем максимальная интенсивность (определяемая по высоте подъема пламени) процесса под действием полупроводникового лазерного диода (мощность 1 Вт, длина волны 450 нм, синее излучение) достигается при добавлении 5% масс. многослойного графена.

Концентрационные пределы бориды ниобия, при которых происходит полное срабатывание ВС на основе пористого кремния под действием сильноточного электронного пучка, лежат в диапазоне от 12.5% до почти 20% масс. с пиком в 15% масс. Смещение бориды ниобия и графена (5% + 5% и 10% + 5%) также приводит к полному срабатыванию ВС на основе пористого кремния.

3. Рецепт капсюльного воспламенительного состава (por-Si + перхлорат натрия + 7.7% масс. многослойного графена) обеспечивает минимальное время срабатывания (~170 мкс) не зависит от вида инициирующего импульса (удар, накол) и приблизительно в два раза меньше времени срабатывания состава УНМ-Т ТУ 13104.141-89 (300 мкс).

4. Скорость горения пористого кремния без окислителя 20 – 25 мм/с, и сравнима со скоростью горения быстрогорящего взрывчатого вещества пикрата калия. Средняя скорость горения пористого кремния, пропитанного разными окислителями, лежит в диапазоне от 270 до 470 м/с. При этом соотношение горючего к окислителю существенно не влияет ни на время протекания процесса, ни на его скорость.

Список основных работ, опубликованных по теме диссертации

Статьи

1. Ageev, M.V. Mechanosensitivity of nanoporous silicon-based binary mixtures/ M.V. Ageev, Y.N. Vedernikov, G.G. Zegrya, **U.M. Poberezhnaya**, V.K. Popov, G.G. Savenkov // Technical Physics Letters. – 2020. – V. 46. – № 3. – P. 249-252.
2. Zegrya, G.G. Laser initiation of energy-saturated composites based on nanoporous silicon/ G.G. Zegrya, G.G. Savenkov, A.G. Zegrya, V.A. Bragin, I.A. Os'kin, **U.M. Poberezhnaya** // Technical Physics. – 2020. – V. 65. – № 10. – P. 1636-1642.
3. Ageev, M.V. Properties of two and three-component explosive compositions based on porous silicon/ M.V. Ageev, Yu.N. Vedernikov, G.G. Zegrya, A.S. Mazur, **U.M. Poberezhnaya**, V.K. Popov, G.G. Savenkov // Russian Journal of Physical Chemistry B: Focus on Physics. – 2021. – V. 15. – № 2. – P. 259-265.
4. Украинцева, Т.В. Исследование факторов, способствующих несанкционированному инициированию энергонасыщенных материалов / Т.В. Украинцева, А.С. Мазур, **У.М. Побережная**, Г.Г. Савенков // Известия СПбГТИ(ТУ). – 2021. – № 57 (83). – С. 10-14.
5. Савенков, Г.Г. Лазерное зажигание пиротехнических составов - пористый кремний - фторполимер СКФ-32 - многослойный графен/ Г.Г. Савенков, Д.В. Фадеев, **У.М. Побережная**, М.А. Илюшин, А.С. Мазур, А.П. Возняковский, И.А. Оськин, В.А. Брагин, И.В. Шугалей // Известия СПбГТИ(ТУ). – 2023. – № 64. – С. 34-39.
6. Savenkov, G.G. Combustion rate of powdered porous silicon with limited space/ G.G. Savenkov, A.I. Kozachuk, **U.M. Poberezhnaya**, V.M. Freiman, G.G. Zegrya // Technical physics letters. – 2023. – V. 49. – Issue SUPPL 3. – P. S292-S294.
7. **Poberezhnaya, U.M.** Optical and electron-beam initiation of porous silicon films with different contents of oxidizer and graphene/ **U.M. Poberezhnaya**, V.M. Freiman, M.A. Ilyushin, G.G. Zegrya, D.V. Fadeev, I.A. Os'kin, V.A. Morozov, A.Y. Grigor'ev, G.G. Savenkov // Technical physics. – 2023. – V. 68. – Issue 12. – P. 721-726.
8. Савенков, Г.Г. Особенности инициирования сильноточным электронным пучком энергокомпозигов на основе пористого кремния с добавками борида и графена/ Г.Г. Савенков, В.А. Морозов, М.А. Илюшин, **У.М. Побережная**, В.М. Фрейман, А.Г. Зегря, В.А. Брагин, Д.В. Фадеев, Г.Г. Зегря // Журнал технической физики. – 2024. – Т. 94. – № 1. – С. 119 – 124.

Тезисы докладов

9. Савенков, Г.Г. Энергонасыщенные композиты на основе нанопористого кремния (обзор и новые результаты)/ Г.Г. Савенков, **У.М. Побережная**, Г.Г. Зегря //

Международная конференция «Традиции и Инновации», посвящённая 190-й годовщине СПбГТИ(ТУ), 22 – 23 ноября 2018 г., г. Санкт-Петербург. – 2018. – С.195.

10. **Побережная, У.М.** Опасность энергонасыщенных композитов на основе пористого кремния при механических воздействиях/ **У.М. Побережная** // XI научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых в рамках мероприятий по проведению в Российской Федерации Года науки и технологий в 2021 году «НЕДЕЛЯ НАУКИ-2021», 31 марта – 2 апреля 2021 г., г. Санкт-Петербург. – 2021. – С. 293.

11. **Побережная, У.М.** Перспективы развития методик получения пористого кремния в современном мире/ **У.М. Побережная** // XI научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых в рамках мероприятий по проведению в Российской Федерации Года науки и технологий в 2021 году «НЕДЕЛЯ НАУКИ-2021», 31 марта – 2 апреля 2021 г., г. Санкт-Петербург. – 2021. – С. 331.

12. Карпова, А.А. Диспергирование пористого кремния, насыщенного окислителем/ А.А. Карпова, В.М. Фрейман, Е.В. Шашков, А.Г. Зегря, Н.С. Воробьев, Г.Г. Савенков, **У.М. Побережная**, М.В. Байдакова, А.В. Нащекин, Д.А. Кириленко, В.П. Улин, Г.Г. Зегря // Всероссийская конференция «Физика взрыва: теория, эксперимент, приложения», посвященная памяти и приуроченная к 90-летию со дня рождения академика Владимира Михайловича Титова, 18–21 сентября 2023 г., г. Новосибирск. – 2023. – С. 126.

13. **Побережная, У.М.** Влияние наноуглеродных добавок (графена, фуллеритов) на эффективность энергонасыщенных композиций пористого кремния с перхлоратами бария и натрия при воздействии импульсного электронного пучка/ **У.М. Побережная**, В.А. Морозов, В.М. Кац, П.С. Платонов, М.А. Илюшин, Г.Г. Зегря, Г.Г. Савенков // Международная научная конференция по механике «Х Поляховские чтения», посвященная 300-летию СПбГУ и 300-летию Российской Академии Наук, 23 – 27 сентября 2024 г., г. Санкт-Петербург. – 2024. – С. 680 – 684.