федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)»

На правах рукописи

Побережная Ульяна Максимовна

# СВОЙСТВА ВОСПЛАМЕНИТЕЛЬНЫХ СОСТАВОВ НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

2.6.12. Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

> Научный руководитель доктор технических наук, профессор Савенков Георгий Георгиевич

Санкт-Петербург – 2025

# оглавление

Стр.
ВВЕДЕНИЕ 4
Глава 1 Аналитический обзор и выбор направления исследования11
1.1 Пористый кремний11
1.2 Методы изготовления пористого кремния13
1.3 Энергетические композиции на основе пористого кремния
1.4 Чувствительность энергонасыщенных материалов
1.4.1 Общие понятия о чувствительности 25
1.4.2 Чувствительность к механическим воздействиям
1.4.3 Чувствительность к тепловому воздействию
1.4.4 Чувствительность к лазерному излучению
1.4.5 Чувствительность к сильноточному электронному пучку наносекундной
длительности
1.5 Воспламенительные составы для средств инициирования стрелкового
оружия 40
1.6 Анализ литературного обзора. Постановка цели исследования
Выводы к главе 1 44
Глава 2 Получение пористого кремния и экспериментальные методики
определения свойств воспламенительных составов на его основе 45
2.1 Методы получения воспламенительных составов на основе пористого
кремния
2.2 Методика определения чувствительности к удару 47
2.3 Методика определения чувствительности к трению 49
2.4 Методика определения времени срабатывания 50
2.5 Методика определения давления, времени и скорости процесса взрывчатого
превращения
2.6 Методика определения чувствительности к оптическому излучению 54

2.7 Методика определения чувствительности воспламенительных составов на
основе пористого кремния к сильноточному электронному пучку
наносекундной длительности
Выводы к главе 260
Глава 3 Исследования свойств воспламенительных составов на основе пористого
кремния
3.1 Исследования чувствительности к механическим воздействиям
3.1.1 Чувствительность к удару62
3.1.2 Чувствительность к трению
3.2 Время срабатывания при ударе и наколе
3.3 Определение давления, времени и скорости процесса взрывчатого
превращения72
3.4 Исследование чувствительности к оптическому (лазерному) воздействию 76
3.4.1 Исследование чувствительности композиций с перхлоратом кальция77
3.4.2 Исследование чувствительности композиций с СКФ-3279
3.5 Исследование чувствительности к воздействию сильноточного электронного
пучка наносекундной длительности
3.6 Теория ударного инициирования
3.6.1 Энергетическая теория
3.6.2 Прочностная теория
Выводы к главе 3
ЗАКЛЮЧЕНИЕ101
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ103
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

## введение

#### Актуальность темы исследования

Как показывает опыт проведения CBO 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 надежности 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 надежностью, 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 путем подбора соответствующего воспламенительного состава (ВС), которым снаряжаются КВ. Так первое требование зависит от чувствительности капсюльного воспламенительного

наколу. Поэтому в рецептуру состава (KBC) К удару и капсюльного воспламенительного состава, как правило, входит инициирующее (или THPC псевдоинициирующее, например, \_ 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, посвященной 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 инициирующих взрывчатых веществ (азида свинца, гремучей ртути, THPC), что может обеспечить требуемую безотказность их срабатывания;

3. Установлено, что введение добавок (многослойного графена, борида 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 капсюлях 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 «Краснознаменец», г. Санкт-Петербург и в учебном процессе СПбГТИ(ТУ).

## Методология и методы исследования

В работы пористый кремний получали ходе 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;

связывающие 3. Закономерности, характеристики чувствительности К механическим, оптическим электронно-пучковым воздействиям И c добавок концентрациями И химической природой окислителей И 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», посвященной 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 РАРАН 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.

## Глава 1 Аналитический обзор и выбор направления исследования

## 1.1 Пористый кремний

Пористый кремний (por-Si) был открыт (случайно, как это довольно часто и происходит) достаточно давно – в 1956 году в лаборатории Белла в США. Сотрудники лаборатории А. Улир с супругой, разрабатывая метод полировки поверхностей кремния и германия, заметили, что при некоторых условиях на поверхности материала образуется сырой продукт в виде толстой черной, красной или коричневой пленки [1].

Несмотря на открытие por-Si в 1950-х годах, научное сообщество не интересовалось им до конца 1980-х годов, когда было предложено использовать por-Si в качестве экспериментальной модели поверхности кристаллического кремния [2]. Ли Кэнхэм предположил, что por-Si может обладать эффектом квантового ограничения [3].

Последующее изучение свойств por-Si, в том числе излучение видимого света поверхностью por-Si, привело к росту публикаций в геометрической прогрессии [4].

Так группа ученых Мюнхенского технического университета случайно обнаружила, что гидрогенизированный por-Si взрывоопасно реагирует с кислородом при криогенных температурах, выделяя в несколько раз больше энергии, чем эквивалентное количество тротила, при гораздо большей скорости [5]. Взрыв происходил потому, что кислород, находящийся в жидком состоянии, чрезвычайно быстро окислял пористую структуру кремния.

Рог-Si представляет собой наноструктурированный материал, полученный, в основном, электрохимическим или химическим травлением кристаллического кремния. Пластины монокристаллического кремния в свою очередь в основном применяются двух типов: КДБ и КЭМ. Монокристаллический кремний марки КДБ – кремний, легированный бором, с дырочной электропроводимостью (ртипа). Кремний марки КЭМ – кремний с электронной проводимостью (п-типа),

легированный мышьяком. В зависимости от условий проведения процесса удельная поверхность и размер пор в полученном por-Si могут составлять от нескольких нанометров до нескольких сотен нанометров.

В связи с тем, что поверхность por-Si хорошо пассивируется при контакте с окружающей средой, то свежеприготовленный por-Si легко модифицируется широким спектром веществ. Уникальные свойства материала – большая удельная площадь поверхности, возможность контроля размера пор, хорошо изученная химия поверхности и совместимость с устоявшимися микротехнологиями кремния вдохновили исследователей заняться областями применения нового материала, далекими от оптоэлектроники, например, в биологии и медицине.

Пористый кремний имеет сложную структуру, сформированную порами разного вида. В зависимости от условий травления por-Si можно изменять форму, диаметр и плотность расположения пор [6].



Рисунок 1.1 – Изображения поверхности слоев por-Si с зарождающимися (а) и сформировавшимися (б) островками por-Si, полученными с помощью растрового электронного микроскопа [6]

По классификации Международного союза по чистой и прикладной химии (IUPAC) пористые материалы, к которым относится и пористый кремний, подразделяются в соответствии со своими средними размерами пор на микро-,

мезо- и макропористые материалы [7]. Микропористые материалы имеют поры диаметром менее 2 нм. В мезопористых материалах структура характеризуется наличием полостей или каналов со средним размером (диаметром) 2 – 50 нм. Соответственно, макропористые материалы имеют размер пор, диаметр которых более 50 нм.

На электронно-микроскопических фотографиях поверхности образцов por-Si (рисунок 1.1) видна их мозаичная структура в виде многочисленных островков, разделенных лабиринтом выступов с четкими очертаниями. Зарождающиеся островки (рисунок 1.1а) разделены выступами, на поверхности которых наблюдаются трещины определенной ориентации. Размеры островков лежат в пределах 20 мкм, расстояние между ними составляет несколько микрометров. Высота островков больше, чем высота выступов. На отдельных островках также имеются трещины, в которых начинают проявляться выступы, что в дальнейшем приводит к разделению островков. Формы островков и выступов, направленность на них трещин, по-видимому, определяются кристаллографической ориентацией и структурой материала подложки.

## 1.2 Методы изготовления пористого кремния

Как было сказано выше, характеристики por-Si определяются параметрами процесса его получения. Соответственно, в зависимости от метода возможно получение различных классов por-Si.

Самым распространенным методом получения por-Si является электрохимическое травление монокристаллических пластин кремния. Параметры, влияющие на характеристики por-Si:

1. Состав электролита (в основном концентрация плавиковой кислоты);

2. Плотность тока, пропускаемого через пластину;

3. Время подачи тока.

Пластина монокристаллического кремния травится в электролите, представляющем собой смесь плавиковой кислоты, воды и спирта. Анод –

кремниевый электрод (пластина), катод – платиновый электрод. В зависимости от режима анодирования изменяется размер пор в готовом продукте [8 – 10]. Схема установки представлена на рисунке 1.2.



1 – электролит, 2 –платиновый электрод, 3 –пластина кристаллического кремния, 4 –слой por-Si Рисунок 1.2 – Схема установки электрохимического травления кристаллического кремния

Исследования влияния изменения параметров проведения процесса привело к появлению новых видов электрохимического травления, например, таких как, капиллярный метод. По сути, этот метод является подвидом электрохимического травления, в котором электролит удерживается силами капиллярного натяжения между двумя электродами, как минимум одним из которых является пластина монокристаллического кремния. Этот метод позволяет одновременно использовать несколько электродов, экономно расходуя электролит [11].

Возможна обработка уже готового продукта для закрепления свойств. Так пластина кремния помещается в смесь плавиковой кислоты и пероксида водорода, после чего обрабатывается ультразвуком в тетрагидрофуране, изопропиловом спирте или хлороформе [12].

Кроме того, вместо перекиси водорода используются смеси плавиковой кислоты со следующими компонентами: йодноватой кислотой, хлорным железом

шестиводным, оксидом ванадия (V), йодом, бромом, броматом натрия или хлоратом калия. Перед травлением пластина кремния очищается ультразвуком в ацетоне и промывается последовательно в этаноле и воде. После травления образец промывается водой и этанолом, затем сушится в аргоне. Самое интенсивное травление проходит в смеси плавиковой и йодноватой кислот [13].

Помимо изменения состава электролита, меняют его агрегатное состояние. Например, воздействие паров смеси кислот на пластину кремния позволяет получить слой пористого кремния около 25 мкм. Смесь состоит из азотной (65%) и плавиковой (40%) кислот в соотношении не больше 1:4. Смесь нагревают до 40 °C и воздействуют на пластину паром в течение 60 мин [14].

распространенным por-Si Другим методом получения является предварительное легирование пластины монокристаллического кремния, направляющее в дальнейшем процесс формирования слоя por-Si. Так, если во время анизотропного травления через маску, пластина кремния подсвечивается с задней стороны, то дырки будут собираться электрическим полем на концах ямок, а затем и на фронте пор, формируя сильно анизотропные поры. Диаметр полученных макропор 0.1 — 10 мкм, а глубина достигает 200 мкм [15, 16].

Кроме более распространенных водных электролитов на основе плавиковой кислоты применяются смеси из неводных органических растворителей и фторсодержащих веществ. Такими растворителями могут быть ацетонитрил, пропиленкарбонат, диметилформамид. В качестве фторсодержащих компонентов можно использовать тетрафторборат и фторборат лития. Также добавление ПАВ в предотвращает налипание раствор электролита пузырьков водорода на кремниевую пластину при травлении способствует равномерному И порообразованию. Подобными ПАВ могут выступать этанол, муравьиная кислота, лаурелсульфат натрия, Triton X-100 [17].

Аналогичные составы электролита применяются при гальваническом травлении пластин кремния. Для каталитического усиления реакции используются металлы (золото или платина), которые помимо прочего влияют на порообразование. Травление происходит при разомкнутой цепи, которая

образуется при воздействии на находящийся на пластине кремния металлический контакт раствором электролита [18].

Для оптимизации процесса гальванического травления вместо легирования или нанесения маски на пластину возможно напыление слоя платины толщиной 170 нм с последующим воздействием электролита, состоящего из перекиси водорода, плавиковой кислоты и этанола. Применяемое соотношение этанола и плавиковой кислоты 1:20 и 1:3. Отношение площади платины к площади кремниевой пластины около 5. Электролит с соотношением 1:20 позволял получить пористый кремний с пористостью 65%, а с соотношением 1:3 — около 80% [19].

Также возможно получение por-Si путем осаждения металла на поверхность пластины кремния. Это может быть химическое осаждение, распыление или осаждение из паровой фазы. Обычно применяются серебро, золото, платина, алюминий, медь или никель. Травление проводится в различных растворах на основе плавиковой кислоты и окислителей. Например, перекись водорода, нитрат железа, магния, перманганат калия и др. Химические или электрохимические реакции протекают преимущественно рядом с металлом. Соответственно, в этом случае металл выступает катодом, а кремневая пластина — анодом. Морфология полученных структур кремния зависит от условий травления: применяемый металл, состав раствора травления, время процесса, температура и свойства пластины кремния [20].

Лучшие результаты наблюдаются в растворах плавиковой кислоты и перекиси водорода с благородными металлами, чьи частицы тщательно разделены и равномерно распределены по поверхности пластины кремния для образования четких пор. Использование маски при распределении металла позволяет применять неблагородные металлы и создавать массивы пор с контролируемым диаметром, длинной и плотностью. При обработке структур ультразвуком получаются мезопоры диаметром от 20 до 100 нм и длиной до 500 нм. Этот метод прост в использовании и подходит для серийного производства. В сравнении с обычным травлением пористые структуры, полученные травлением с металлом,

получаются однородными с возможностью получения большей толщины пористого слоя, т. е. можно получить прямые и четкие поры диаметром от 5 нм до 1 мкм.

Другой вид предварительной обработки пластины кремния – введение частиц фосфора. Этот метод позволяет получить por-Si p-типа. В полной темноте, воздействуя электрическим током, в пластину путем диффузии вводится фосфор. Затем пластину подвергают травлению, а полученный слой por-Si удаляется разбавленным щелочным раствором при комнатной температуре [21, 22].

Кроме электрохимических существуют еще и химические методы получения por-Si. Экспериментальная установка получения пористого кремния фототравлением показана на рисунке 1.3 [23].



1 — лампа, 2 — оптический фильтр, 3 — зеркало, 4 — электролит, 5 — пластина кремния
 Рисунок 1.3 — Экспериментальная установка для формирования пористого кремния методом фототравления в растворе HF / окислитель

Поверхность образца освещается лампой Хе через оптический фильтр, блокирующий длины волн короче 600 нм. Вместо Хе лампы можно использовать лазер или другой источник света. Применение некогерентного источника света (лампа Xe) позволяет формировать большой и однородный слой por-Si, толщина которого составляет до 1 мкм. Пластина кремния помещается в 40% плавиковую кислоту и обрабатывается HeNe лазером. Другой вид раствора представляет собой смесь плавиковой кислоты, хлорида железа III и воды. Слои por-Si, полученные данным методом, могут быть толщиной до 650 нм. Если при температуре инициирования около 400 — 600 °C на оксид кремния в инертной атмосфере воздействовать газообразным магнием, получается композит на основе кремния и оксида магния [24]. Затем продукт промывается в растворе для получения пористой структуры, в том числе и с большой удельной площадью поверхности 500 м<sup>2</sup>/г. Недостатком процесса является необходимость работы с около небольшими навесками до 1 г, чтобы избежать спекание порошков. В качестве раствора для промывки применяется водная соляная и плавиковая кислоты, преимущество последней в препятствии повторного образования оксида кремния на поверхности пор. В качестве альтернативы магнию можно использовать кальций, литий, натрий и алюминий.

«Спонтанное химическое травление» — метод травления пластины кремния фторидным раствором [25]. В иностранной литературе этот метод носит название «stain etching», т. е. «травление пятен». Травление осуществляется в плавиковой кислоте, тетрафтороборате водорода, гексафтороантимонате водорода, концентрированной серной кислоте. Существует несколько вариантов травления в азотной кислоте. Травление при 140 °С в сосуде из нержавеющей стали в течение 2 часов в смеси азотной кислоты и фторида лития позволяет получить пористый кремний с пористостью около 70% и толщиной 10 мкм. Воздействие смесью нитрата железа III и 40% плавиковой кислоты при 142 °C в течение 45 минут приводит к образованию пористого кремния с включениями железа. На скорость травления влияет наличие дефектов на поверхности пластины и окислители с положительным электрохимическим потенциалом, который должен быть выше потенциала кремния. Преимуществом метода является меньшее образование пузырьков водорода, а, следовательно, высокая однородность пленки пористого кремния.

Кроме того, возможна модификация химического травления пластин кремния путем осаждения металла аналогично методам электрохимического травления. Монокристаллические кремневые пластины предварительно очищаются ацетоном и этанолом, затем пластина помещается в раствор, состоящий из тетрахлороаурата калия и плавиковой кислоты. Раствор находится в автоклаве из нержавеющей стали, покрытой тефлоном. Процесс проводится при 50 °C в течение 1 часа. Полученный продукт промывается водой и сушится на воздухе. В результате получаются пористые структуры кремния путем осаждения металла на поверхность кремневой пластины [26, 27]. Если в качестве раствора для травления применяется смесь нитрата серебра и тетрахлороаурата калия в плавиковой кислоте, то в результате получаются пористые проволоки кремния.

Также проволоки кремния выращиваются путем разложения силана при температуре 450 °C и давлении 13.3 кПа. Продукты переносятся с помощью водорода на золотой катализатор в зону роста. Диаметр полученных проволок около 10 нм при длине до 5 мкм [28].

Помимо электрохимического и химического травления пластин монокристаллического кремния por-Si получают механическими методами. Пластины кремния измельчаются в шаровых мельницах с веществами, препятствующими образованию крупных агломератов частиц (до 0.5 мм). Полученный порошок прессуют при давлении до 1000 МПа, удалив воздух, в атмосфере водорода [29].

Подвидом механического метода por-Si является метод спекания частиц кремния. Порошок сферических частиц кремния размером от 30 до 50 нм запрессовывается в гидравлическом прессе при давлении 140 — 210 МПа. Навеска для прессования — от 15 до 20 мг. Диаметр полученной таблетки около 6 мм, толщина — от 400 до 600 мкм. В муфельной печи при температуре 1100 — 1250 °C таблетки спекаются в атмосфере аргона. Результат — por-Si с пористостью около 50%. Для увеличения удельной площади внутренней поверхности и пористости после спекания конечный продукт подвергается обработке плавиковой кислотой при комнатной температуре [30].

## 1.3 Энергетические композиции на основе пористого кремния

Энергетические свойства por-Si зависят в основном от его тепловых и механических свойств, изученных в незначительной степени. Исследования тепловых свойств por-Si касаются определения коэффициента теплопроводности  $\lambda$  и удельной теплоемкости *c* [31].

Рог-Si обладает низкой теплопроводностью ( $\lambda = 0.05 - 1.2$  Вт/м·К) и низкой теплоемкостью (0.2 – 1.2 МДж/м<sup>3</sup>·К), монокристаллический кремний имеет достаточно высокое значение коэффициента теплопроводности – 148 Вт/м·К, но относительно низкое значение удельной (на единицу объема) теплоемкости c = 1.66 МДж/м<sup>3</sup>·К.

Зависимость механических характеристик por-Si от степени пористости и от толщины стенок между порами объясняется в первую очередь тем, что стенки, разделяющие пространство пор в por-Si, находятся в сильно напряженном состоянии [32].

Непористый монокристаллический кремний имеет значение модуля Юнга в диапазоне от 130 ГПа в направлении <100> до 190 ГПа в направлении <111>, что выше значений модуля Юнга, чем, например, у таких металлов как алюминий, титан и медь. В то время как значения модуля Юнга слоев мезопористого кремния в диапазоне пористости (34 – 90%) и в зависимости от метода определения находятся в диапазоне от 1 ГПа до 50 ГПа [33].

Механические свойства por-Si зависят от химического состава поверхности кремния: дериватизированные структуры показали более высокую прочность и долговечность, чем структуры с концевыми гидридами [34].

Рог-Si характеризуется выдающейся морфологией, обеспечивающей значительное увеличение скоростей в реакциях окисления. Пленки por-Si имеют развитую площадь внутренней поверхности, поэтому взаимодействие кремния и окислителя происходит на атомном уровне. В свежеприготовленном кремнии внутренняя поверхность почти полностью покрыта атомами водорода, концентрация которых может составлять до 10<sup>22</sup> на 1 см<sup>3</sup> [35]. Так как степень

пористости и размер пор регулируется, то можно добиться стехиометрического соотношения взаимодействующих компонентов.

Тем не менее условия эксплуатации воспламенительных составов требуют стабильности свойств, следовательно, предотвращение старения поверхности por-Si. Для этого применяют термический обжиг в атмосфере кислорода. Проведение процесса при температурах ниже 250 °C заметно не влияет на реакционную способность por-Si. Однако при температурах выше 750 °C способность por-Si к взрывчатому превращению уменьшается.

Первое применение por-Si как горючего компонента в реакции с азотной кислотой описано в работе [36]. Размер пор кремния составляет несколько нанометров, а поверхность покрыта атомами водорода, которые играют роль барьерного слоя, предотвращающего прямой контакт горючего с окислителем. Разрушение барьерного слоя происходит под действием энергии удара или лазерного импульса. Энергия окислительной реакции, следующей за разрушением барьерного слоя, вызывает дальнейшее взаимодействие атомов кремния и кислорода. Частичное окисление кремниевой структуры может привести к стабилизации системы. Однако запуск реакции происходит спонтанно при температуре -183 °C, поэтому такая активная система не стабильна и не может использоваться на практике.

Наиболее эффективными окислителями считаются перхлораты за счет высокой стабильности и содержания кислорода. Однако они гигроскопичны. Негигроскопичные перхлораты калия и рубидия не растворимы в обычных растворителях, а перхлорат аммония после испарения растворителя вылезает из пор. Моногидрат перхлората натрия является сильным окислителем с содержанием кислорода порядка 45%. Время реакции, измеренное оптическим методом, составляло 500 нс [37].

Калориметрическое исследование состава на основе por-Si и перхлората кальция при стехиометрическом соотношении показало выход энергии около 7.3 кДж/г, скорость 2 км/с, время реакции порядка 500 нс.

Определение скорости горения пленок por-Si, пропитанного перхлоратом натрия, с помощью оптоволоконного скоростного датчика показало значения от 1 до 500 м/с. Анализ профилей пламени показал, что в результате инициирования такой системы форма пламени изменяется в зависимости от толщины материала от Л-образной до близкой к квадрату форме [38].

Исследование характеристик горения 19 систем на основе por-Si и окислителя показало, что для 14 систем адиабатическая температура горения может достигать 3000 °C. Наивысшую температуру горения имеет система por-Si/ПТФЭ – 3260 °C. Температура систем por-Si/оксид металла лежит в диапазоне от 2000 до 2700 °C. Теоретически максимальное газообразование композиций составляет до 6500 см<sup>3</sup>/г. При этом состав на основе кремния и перхлората аммония дает наибольшее количество газа, а смесь с оксидом железа (III) – наименьшее. Так же состав с перхлоратом аммония имеет наибольшую скорость горения – 530 м/с [39].

Изменение интенсивности излучения света во времени при горении чистого por-Si и por-Si, пропитанного нитратом калия представлено на рисунке 1.4. Инициация системы осуществлялась путем механического, термического или электрического воздействия. В результате исследований получили, что скорость реакции взрывчатого превращения зависит от толщины пористого слоя. Если толщина пористых слоев превышает 15 мкм, то инициирование системы вызывает горение. Толщина пористого слоя более 50 мкм позволяет добиться взрыва [40].



Рисунок 1.4 – Изменение интенсивности излучения света во времени при горении чистого por-Si (1) и por-Si, пропитанного KNO<sub>3</sub> (2)

Технология изготовления композиционных материалов на основе пленок por-Si и твердых окислителей позволяет получать составы с воспроизводимыми скоростями реакции. На пластине por-Si создается защитная маска из нитрида кремния, путем его осаждения из паровой фазы при пониженном давлении. Слой маски составляет 800 нм при толщине пластины 500 мкм для предотвращения травления нижележащего под маской слоя кремния. Затем проводится порификация кремния в смеси плавиковой кислоты и этанола и наполнение пор окислителем. После чего происходит разделение пластины на одиночные участки [8].

Высокая скорость горения И теплота реакции дают преимущество композиционным материалам на основе por-Si над другими термитными материалами: CuO/Al, MoO<sub>3</sub>/Al, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al. Вследствие этого считается, ЧТО энергетические por-Si применять композиции на основе можно В микроэлектронике [9, 19, 41].

В патенте США [42] описан взрывчатый состав на основе por-Si. Размер пор варьируется от 2 до 1000 нм, пористость находится в диапазоне от 10% до 98%,

удельная поверхность от 200 до 1000 м<sup>2</sup>/см<sup>3</sup>. Окислитель находится в твердой или жидкой фазе при комнатной температуре и внедряется в поры кремния. В качестве окислителей заявлен широкий ряд соединений. Например, нитроорганические соединения, оксиды металлов, нитраты щелочноземельных металлов и прочее.

В патенте [43] предлагается высокоэнергетическая композиция на основе por-Si и нитрата лития. Температура взрыва такого состава около 12.000 °C, скорость реакции – 104 м/с, плотность энергии – 28 кДж/г. Инициирование состава осуществляют с помощью электрического тока. Авторы акцентируют внимание на пассивации поверхности пор, влияющей на стабильность готового состава при хранении. В данном составе энергии от взрывчатой реакции кремния с окислителем достаточно для активации цепной реакции и разрыва связей между атомами водорода и кремния на поверхности пор. Следовательно, необходима дополнительная пассивация пор горючего, которую осуществляли путем термического обжига пластин кремния после травления.

Для получения необходимой геометрической формы в состав на основе por-Si добавляют связующие [44]. На первом этапе por-Si смешивают со связующим компонентом, получая формованное горючее. Затем добавляют окислитель, заполняющий поры кремния. В работе связующим выступает ПТФЭ от 5% до 70%, частицы por-Si размером от 1 до 100 мкм, размер пор от 4 до 7 нм, удельная поверхность формованного гибкого горючего по методу БЭТ не менее 37 м<sup>2</sup>/г. Окислителем могут выступать перхлораты, нитраты, перманганаты, оксиды металлов и окисляющие полимеры.

Таким образом, анализ литературных источников показывает, что в настоящее время составы на основе пористого кремния с окислителями в виде различных перхлоратов могут потенциально применяться для получения воспламенительных составов средств воспламенения стрелкового оружия.

## 1.4 Чувствительность энергонасыщенных материалов

## 1.4.1 Общие понятия о чувствительности

Взрывчатые превращения (ВП) энергонасыщенных материалов (ЭНМ) (взрывчатые вещества (ВВ), воспламенительные составы и др.), как правило, происходят при определенных внешних воздействиях. Такие внешние воздействия на ЭНМ (ВВ, ВС) принято называть начальными импульсами. В свою очередь, свойство ЭНМ реагировать на начальные импульсы возникновением различных видов горения или взрыва (детонационноподобные процессы, детонация) называется чувствительностью. Мерой чувствительности ЭНМ/ВВ к какому-либо воздействию служит количественный показатель того или иного начального импульса, который приводит к ВП. В общем случае в качестве количественного показателя начальное количество удельной энергии на единицу массы или на единицу объема (давление) данного воздействия.

По виду энергии внешнего воздействия на энергонасыщенные материалы начальные импульсы подразделяются на:

1. Механический импульс (удар, трение);

2. Тепловой импульс (разогрев, поджог);

3. Ударно-волновой импульс;

4. Взрывной импульс (воздействие от взрыва другого заряда ВВ);

5. Оптический (лазерный) импульс;

6. Электрический импульс (электрический разряд, электрический взрыв проводника);

7. Электронно-пучковый и др. импульсы.

Поскольку в ЭНМ/ВВ, с одной стороны, должны надежно возбуждаться требуемые формы взрывчатого превращения, а с другой – взрывчатое вещество должно быть безопасным в обращении и устойчивым к экстремальным

несанкционированным внешним воздействиям, то чувствительность является с этой точки зрения одной из основных характеристик ЭНМ/ВВ.

При анализе экспериментальных результатов испытаний по определению чувствительности ЭНМ/ВВ и практическом применении полученных результатов необходимо учитывать следующие положения [45]:

1. ЭНМ/ВВ обладает избирательной способностью к виду энергии внешнего воздействия и распределения энергии импульса во времени. Поэтому необходимо четко выделять физическую природу и качественные особенности начального импульса;

2. ЭНМ/ВВ могут претерпевать различные ВП даже при начальным импульсах одной физической природы, но отличающихся количественным показателем какого-нибудь параметра (например, временем действия давления). Поэтому при количественной оценке чувствительности необходимо конкретизировать, какую форму взрывчатого превращения вызывает данный начальный импульс.

Из приведенных положений следует, что чувствительность ЭНМ/ВВ является обобщенным показателем, который определяется не только химическими и физическими свойствами ВВ, но и условиями их испытания и использования. Поэтому, казалось бы, что при оценке уровня начального импульса, с высокой надежностью инициирующего требуемую форму ВП, следовало бы проводить испытания в условиях, как можно полнее воспроизводящих воздействие на ЭНМ/ВВ в процессе применения изделий, их производства и обращения. Однако это вступает в противоречие с принципами стандартизации и унификации испытаний и затрудняет направленный поиск новых ЭНМ/ВВ с заданными характеристиками чувствительности. При этом необходимо понимать, что заряды ЭНМ/ВВ со случайно распределенными по микро-мезо размерам зернами и множеством пор и трещин среди них неоднородны в мезо-макро масштабе и ВΠ могут демонстрировать характеристики стохастической формы В макроскопическом масштабе [46]. И, наконец, в разных экспериментах их параметры (а значит и параметры чувствительности) в значительной степени

будут различаться из-за присущего экспериментам шума и несоответствий в диапазонах подгонки и экспериментальных схемах [47]. Таким образом, чувствительность ВВ в целом носит вероятностный характер.

Обоснованный выбор количественной характеристики меры начального импульса, необходимой для сравнения ЭНМ/ВВ по чувствительности, связан с углубленным изучением законов зарождения и развития быстрых химических реакций (горения и детонации) в зависимости от вида воздействия. В настоящее время полагают, что процесс возбуждения (инициирования) ВП можно представить в общем виде следующим образом [45]. Энергия внешнего воздействия трансформируется по специфическому для каждого вида начального импульса механизму в тепловую энергию вещества. Как правило, эта трансформация осуществляется в локальных зонах (очагах), где и может начаться химическая реакция, распространение и развитие которой в остальном объеме определяется как свойствами ВВ так и особенностями начального импульса.

Согласно современным теориям инициирования гетерогенных ВВ ударом, с помощью трения и ударной волны возбуждение ВП всегда начинается с (воспламенения) инициирования отдельных (или отдельных зерен локализованных областей ВВ) независимо от природы этого воспламенения: будь то зажжение путем трансляции тепла от локализованной области динамического перегрева (схлопнувшейся поры или же другого внутреннего микроскопического очага) или же за счет того, что в результате быстрого деформирования некоторые исходной структурной неоднородности оказываются вследствие зерна В «сверхкритических» условиях за счет чего и происходит их воспламенение, а от них процесс горения может распространиться на весь заряд [48]. В дальнейшем горение может перейти в один из других режимов ВП. Кроме того, ударное воздействие на частицы порошковых ЭНМ/ВВ, как правило, приводит к их дроблению (фрагментации) и вследствие этого к повышению их химической активности, в частности, снижению температуры воспламенения частиц [49].

Исходя из теплового механизма (к которому относятся – трибомеханическое инициирование, электрическое (пироэлектрическое и пьезоэлектрическое),

механохимическое и др.) при инициировании отдельного участка можно сформулировать основные представления, применимые к возбуждению ВП любого вида порошкообразного ЭНМ/ВВ [48]:

1. В условиях практически любого вида воздействия на гетерогенные ВВ при определенных условиях (критической энергии воздействия, скорости удара или интенсивности ударной волны и скорости деформации (нагружения)) в заряде возникает система мезоскопических очагов – первоначально воспламенившихся отдельных участках (зерен), от которых процесс горения может разойтись по всему образцу. Горение системы изолированных очагов (как крайний случай – одного очага) может либо затухнуть, если энергия очага окажется меньше критического, либо перейти в горение всего заряда и (при определенных условиях) в детонацию, если энергия первичных очагов (очага) будет больше критической;

2. При некоторой концентрации первичных очагов волны реакции от отдельных очагов будут объединяться, образуя сплошную область реакции. В этом случае возможно воспламенение заряда BB от первичных очагов, даже, если их энергия будет существенно меньше критической. Т.е., существует некоторая критическая концентрация очагов, которая зависит от их энергии, выше которой происходит воспламенение всего заряда порошкообразного BB. Эта критическая концентрация тем меньше, чем ближе энергия очагов к критической. Если энергия много больше критической, то воспламенение возможно даже от одиночного очага;

3. Появление первичных очагов инициирования при ударном воздействии на заряд ЭНМ/ВВ определяется как условиями инициирования, так и параметрами самого заряда. Поэтому концентрация первичных очагов зависит от интенсивности воздействия (скорости удара или интенсивности ударной волны), характеристик ЭНМ/ВВ и относительной плотности заряда;

4. Возникновение первичных очагов является необходимым условием инициирования заряда ЭНМ/ВВ;

Тем не менее, даже в случае представления инициирования совокупностью всех вышеперечисленных событий существует возможность неоднозначного влияния одного и того же фактора на чувствительность BB.

## 1.4.2 Чувствительность к механическим воздействиям

В соответствии с вышеописанными видами начальных импульсов рассмотрим основные виды чувствительности к внешним воздействиям. Исторически первыми внешними воздействиями на ЭНМ/ВВ были тепловые и механические (низкоскоростной удар и трение). Эти воздействия наряду с ударноволновым наиболее часто встречаются в практике обращения с ЭНМ/ВВ и их применения.

В первую очередь рассмотрим чувствительность ЭНМ/ВВ к механическим воздействиям, а именно способность веществ к взрывчатым превращениям при низкоскоростном ударе (начальная скорость удара  $V_0 \leq 100$  м/с) и трении.

В настоящее время для указанных механических импульсов наибольшее распространение и развитие получила тепловая теория возбуждения взрывчатых превращений, которая хорошо описывает чувствительность практически всех штатных BB и BC. Суть тепловой теории заключается в предположении о трансформации механической энергии В тепловую, которая является непосредственной причиной начала быстрой химической реакции. Первоначально в рамках данной теории предполагалось, что энергия начального механического импульса идет на разогрев всего объема заряда ВВ. Однако в этом случае тепловая теория не смогла объяснить некоторые расчетно-экспериментальные факты, а именно: для многих ВВ и ВС энергии начального импульса не хватает на равномерный разогрев всего заряда ЭНМ/ВВ до температуры вспышки даже, если бы вся механическая энергия перешла в тепло и, кроме того, не наблюдается связи между температурой вспышки ЭНМ/ВВ и чувствительностью к механическим воздействиям.

Для устранения указанных трудностей тепловая теория была дополнена теорией «горячих точек» (ГТ). В соответствии с теорией ГТ трансформация механической энергии в тепловую осуществляется не во всем объеме заряда, а в отдельных малых объемах, которые и получили название «горячие точки».

Механизмы образования ГТ до настоящего времени являются дискуссионной проблемой, но в общем случае, гипотезы, связанные с процессами генерации горячих точек можно объединить в три группы. К первой группе относятся: нагрев газа в порах при их сжатии; микрокумуляция в порах; взаимодействие микронеоднородностей при ударе; пластическое течение в окрестности пор [50]. Ко второй группе относятся движение и аннигиляция дислокаций [51]. К третьей – электрические механизмы образования горячих точек [51]. Однако до сегодняшнего дня проблема механизма образования горячих точек является не решенной.

В настоящее время известен ряд устройств, на которых определяется чувствительность к механическим ударным воздействиям и трению (рисунок 1.5). Данные устройства моделируют условия применения и возможные ситуации при обращении с ВВ и ВС.

За исключением схемы на рисунке 1.5 г ВВ располагается между двумя роликами (пуансонами). В этих случаях (рисунки 1.5 а, б, д, е, з) нагружение осуществляется сбрасыванием на ударник груза с высоты, обычно не превышающей 2 м (для ИВВ – 0,25 м), что оказывается достаточным для взрыва большинства ВВ. Опыты с нагружением ВВ сбрасываемым грузом называются В приборе Веллера нагружение BB копровыми испытаниями. ударом осуществляется при малой площади ударника и носит название «накол». В приборе Боудена – Козлова нагружение ВВ, предварительно поджатого до давления р, осуществляется боковым ударом и носит название – воздействие трением или чистый сдвиг, или скользящий удар.



а) – по Касту (прибор 1); б) – по Холево (прибор 2); в) – по Боудену – Козлову; г) – по Веллеру;
 д) – прибор №2С; е) – дробный удар; ж) – истирание; з) – разрушаемая оболочка
 Рисунок 1.5 – Схемы приборов для исследования чувствительности ВВ к механическим
 воздействиям [52]

Результаты определения чувствительности в процессе копровых испытаний чаще всего выражаются несколькими способами:

1. Определяют *частость взрыва* в процентах из определенного числа опытов;

2. Определяют *нижний предел* чувствительности, т.е. находят максимальную высоту груза в мм, при которой получается 100% отказов из определенного числа опытов (не менее 10);

3. Определяют *верхний предел* чувствительности – минимальную высоту падения груза, при которой получается 100%. Для инициирующих ВВ верхний предел чувствительности определяет условия безотказного срабатывания капсюлей;

4. Определяют критическую высоту  $H_{50}$  – высоту, при которой 50% проб взрывается и 50% дают отказы.

Для полной характеристики чувствительности ВВ к удару часто находят всю кривую чувствительности – зависимость частости взрывов от высоты падения груза. Иногда экспериментальные данные, полученные на копре, представляют в виде кривых, показывающих зависимость частости взрыва от работы падающего груза, мощности удара или напряжения, возникающего в ВВ при ударе.

Копровые испытания на чувствительность имеют исключительную важность в связи с тем, что BB со случайно распределенными микроразмерными зернами и множеством таких же микроразмерных пор и трещин неоднородны в мезоскопическом масштабе, вследствие чего демонстрируют стохастичность характеристик детонации в макроскопическом масштабе. То есть, макрореакции BB под действием ударных нагрузок, как правило, являются стохастическими. Этим и объясняется важность характеристик показателей испытаний BB на чувствительность к удару [53 – 56].

В ряде работ отмечается, что механическая чувствительность ВВ зависит от размера частиц, и эта зависимость немонотонна. У зарядов неизменной плотности при уменьшении зерен ВВ до некоторого размера чувствительность растет, а при дальнейшем уменьшении зерен ВВ происходит уменьшении чувствительности.

Уменьшение размера зерен ВВ при неизменной плотности зарядов вызывает уменьшение среднего размера межзеренных пор, являющегося параметром распределения пор по размеру, и увеличивает концентрацию пор, как следствие, удельную поверхность потенциально возможного очагового разложения. Размер пор, приводящий к образованию очагов разложения, убывает по мере увеличения давления на фронте ударной волны.

Поэтому у заряда ВВ постоянной плотности с уменьшением размера частиц повышение механической чувствительности происходит до тех пор, пока средний размер пор не уменьшится до критического значения, ниже которого поры не образуют очаги разложения. Дальнейшее уменьшение размеров частиц приводит к сокращению концентрации очагов разложения, создаваемых фронтом ударной волны, и к уменьшению скорости выделения энергии химической реакции [52, 57].

## 1.4.3 Чувствительность к тепловому воздействию

Чувствительность ЭНМ/ВВ к тепловому воздействию характеризует их безопасность процессе производства, хранения В И практического применения [52]. Тепловое воздействие на ВВ могут оказывать различные источники тепла (теплоносители), с которым оно может находиться в непосредственном например, такие контакте, как: стенки емкости при нагреваемого плавлении ВВ; оболочка ИЗ сверхзвуковым потоком газа; раскаленная металлическая поверхность; луч пламени и т.п. Тепловой импульс может приводить к медленной («тихой») химической реакции, тепловому самовоспламенению, зажиганию. Исход определяется интенсивностью теплового воздействия и степенью неоднордности прогрева массы ВВ.

При нагреве ВВ взрыв может развиваться по цепному и тепловому механизмам [52]. Тепловой механизм имеет более важное значение. Физический смысл теплового взрыва заключается в том, что в процессе медленной химической реакции в ВВ выделяется тепло, которое накапливается в системе и вызывает прогрессивное самоускорение, в результате чего происходит нарушение теплового равновесия между реагирующим ВВ и окружающей средой с последующим ускорением реакции разложения до взрывных скоростей. При этом вместо медленного («тихого») разложения наступает самовоспламенение, проявляющееся чаще всего в форме вспышки. Механизм самовоспламенения ВВ под действием теплового импульса достаточно удовлетворительно описывается теорией теплового взрыва, которая изложена в ряде работ, например, в [52].

Для конденсированных ВВ повышение давления, наличие связующих добавок в заряде ВВ, увеличение его размеров и формы и условий его теплообмена с окружающей средой, а так же скорость нагрева влияют на тепловой взрыв посредством ряда механизмов. Газообразные продукты изменяют условия внутренней и внешней теплопередачи и способны придать разложению BB каталитическую направленность. Скорость реакции в жидкой фазе обычно больше, чем в твердой, поэтому образование жидких продуктов реакции снижает термостойкость зарядов [49, 50].

Кроме того, тепловые воздействия на ВВ подразделяют на гомогенные и локальные. Гомогенное тепловое воздействие — равномерный подогрев всей массы ВВ до некоторой критической температуры, при этом процесс разложения ВВ протекает по законам теплового взрыва. Локальное тепловое воздействие — поджигание ВВ со значительным градиентом температуры в объеме заряда.

Существуют две теории зажигания: тепловая и газодиффузионная. По первой теории процесс происходит за счет реакции в конденсированной фазе, когда плотность теплового потока от внутреннего химического тепловыделения в ВВ становится равной поверхностной плотности теплового потока, отводимого из зоны реакции вглубь прогреваемого ВВ в момент зажигания. Согласно газодиффузионной теории воспламенение ВВ происходит за счет разогрева поверхности заряда до температуры газификации. При этом считается, что затрачиваемое на воспламенение газовой фазы ВВ тепло меньше в сравнении с количеством тепла, прогревающим конденсированную фазу после достижения температуры газификации [52].

Математическая теория теплового взрыва основывается на решении уравнений химической кинетики и теплопередачи, которые позволяют находить критические параметры, достижение которых определенных значений, приводит к тепловому взрыву для различных реакций в различных режимах. Основным уравнением указанной теории является уравнение теплопроводности и его решение Франк-Каменецким (формы записи представлены ниже (уравнения 1.1 (a) и (b))), из которых можно определить критическую температуру и время теплового взрыва:

$$c\rho \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \nabla^2 T + Qz \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), (a)$$

$$\delta = \frac{Q}{\lambda} \cdot \frac{E}{RT_0} r^2 z \exp\left(-\frac{E}{RT_0}\right) (b),$$
(1.1)

где с – удельная теплоемкость;

 $\rho$  – плотность;

 $\lambda$  – коэффициент теплопроводности;

t – время;

 $\nabla^2$  – оператор Лапласа;

T – температура;

*Т*<sub>0</sub> – температура окружающей среды;

*Q* – удельная (на единицу объема) теплота химической реакции;

*E* – энергия активации термического разложения BB;

 $z \exp(-E / RT)$  – константа скорости реакции;

*r* – определяющий размер заряда;

 $\delta$  – параметр Франк-Каменецкого.

Аналитическое решение уравнения (1.1а) невозможно не только в силу его нестационарности, но и из-за того, что на современном этапе известна лишь зависимость E=f(T) и, практически, отсутствуют сведения о влиянии давления на энергию активации. При  $\delta > \delta_{cr}$  стационарное распределение температуры невозможно, что и является условием теплового взрыва.

Для конденсированных BB, начальная стадия разложения которых приближенно описывается реакцией нулевого порядка, можно определить зависимость адиабатического периода индукции (самовоспламенения) от температуры. Зависимость имеет вид:

$$\tau_{ad} = \frac{cRT^2}{QEz} \exp\left(\frac{E}{RT}\right).$$
(1.2)

В случае возрастающей во времени температуры теплоносителя роль критического параметра играет критическая скорость нагрева  $(dT / dt)_{cr}$ ,

превышение которой делает невозможной «тихую» реакцию в ВВ. При скорости нагрева, выше критической, ВВ может быть нагрето только до определенной температуры, называемой температурой вспышки.

Именно температура вспышки служит показательной величиной чувствительности BB к нагреву. Согласно определению температурой вспышки называется та наименьшая температура, до которой должна быть нагрета часть вещества для достижения реакции взрывчатого превращения.

Эта температура для одного и того же ВВ может колебаться в зависимости от устройства прибора, величины навески и способов нагревания. Поэтому на практике определяют ту минимальную температуру, при которой происходит воспламенение определенной навески ВВ в строго определенных условиях опыта.

## 1.4.4 Чувствительность к лазерному излучению

Инициирование BB с помощью лазерного излучения – относительно новый вид возбуждения взрывчатых превращений. Преимущества такого вида инициирующего воздействия заключаются в том, что светочувствительные составы не срабатывают под действием ложных импульсов (статического электричества, блуждающих токов), поскольку в оптическом диапазоне излучения отсутствуют случайные источники с достаточной мощностью. Кроме того, лазерное излучение способно обеспечить сверхвысокую локальную скорость изменения температуры в веществе до 10<sup>10</sup> К/с и градиент температуры ~ 10<sup>9</sup> К/м. Такие параметры не могут быть достигнуты при других штатных способах инициирования BB [58, 59]

К некоторым недостаткам лазерного инициирования следует отнести иногда необходимую большую мощность излучения [60, 61]. Однако это относится только к случаю, когда возбуждение взрывчатых превращений под действием лазерного импульса происходит по тепловому механизму.

Следует отметить, что проблема чувствительности ВВ к лазерному излучению далека от решения, и связано это в первую очередь с большим
количеством взаимосвязанных параметров, которые определяют процесс лазерного инициирования [60].

Физические процессы, происходящие при взаимодействии лазерного излучения с образцом ВВ, сводятся к следующему. Лазерный луч при взаимодействии с поверхностью ВВ частично отражается от нее, оставшаяся часть луча преломляется и поглощается, при этом эта часть частично рассеивается в веществе и частично, если позволяют габариты образца, проходит сквозь него [58]. При этом, если на начальном этапе лазерного воздействия указанные процессы описываются линейными законами, то по мере того, как во взрывчатом веществе начинают развиваться неравновесные термохимические процессы, свойства ВВ начинают изменяться, в том числе и характеристики отражения, поглощения и пропускания. В результате все процессы, связанные с указанными характеристиками, становятся существенно нелинейными.

Взрывчатые составы без металлических добавок в рецептуре в основном являются диэлектриками, поэтому в них происходит нагрев поверхностного слоя, макро- или микрообъема вещества, разрушение заряда, создание электроннодырочных В BB обладают слабыми пар. время некоторые тоже полупроводниковыми свойствами. Следовательно, возможна рекомбинация электронно-дырочных пар с передачей энергии электронам или дыркам, которые переходят в высоковозбужденное состояние. В результате этого возникают быстрые экзотермические реакции согласно все той же тепловой теории. Именно для возбуждения подобного превращения необходима большая мощность лазерного излучения [62].

Однако с точки зрения практического применения, как было сказано выше, это является большим недостатком данного способа инициирования BB. Поэтому практическая реализация лазерных инициирующих устройств (детонаторов или воспламенителей) в технических взрывных конструкциях в настоящее время связана с применением полупроводниковых лазеров мощностью до 10 Вт [59]. Для уменьшения мощности предлагаются различные способы модифицирования BB (светопоглощающие [63] или светорассеивающие [64] добавки).

37

Но лазерное излучение (ЛИ) позволяет изменять и макроскопическое и практически любых микроскопическое состояния материалов, включая взрывчатые вещества. Основой данной особенности ЛИ является способность лазерного излучения избирательно возбуждать различные степени свободы физической системы. Т.е. лазерным излучением с перестраиваемой частотой можно избирательно возбудить любые квантовые состояния атомов и молекул заданного сорта. Путем многоступенчатого возбуждения можно вводить в атом молекулы определенного типа значительную энергию, вызывая их ИЛИ избирательную фотоионизацию, фотодиссоциацию и другие фотопревращения. Это направление применения лазеров иногда называют селективной лазерной фотофизикой и фотохимией [65]. Селективное лазерное воздействие можно реализовать, используя явление оптического резонанса. При этом эффект лазерного воздействия оказывается очень чувствительным к характеристикам самого излучения.

Селективное возбуждение внутренних степеней свободы, по мнению авторов [64, 66], вероятно, связано с механизмом развития энергетически разветвленных цепных реакций (реакций с переходом химической энергии в энергию свободы возбуждения внутренних степеней образующихся частиц), инициируемых в ВВ при таком типе воздействия резонансного лазерного излучения. Введение светорассеивающих добавок, резонансных действующему лазерному излучению частиц некоторых веществ, в тетранитропентаэритрит (ТЭН, самое чувствительное ВВ из бризантных взрывчатых веществ) в работах [64, 67] как раз связано с применением резонансного (селективного) лазерного воздействия на ВВ.

# 1.4.5 Чувствительность к сильноточному электронному пучку наносекундной длительности

Инициирование взрывчатых превращений сильноточным электронным пучком (СЭП) наносекундной длительности имеет, в некотором смысле, принципиально новый характер, т.к. не сводится ни к одному из известных способов инициирования BB, которые были рассмотрены выше. Инициирование ВП с помощью СЭП в BB осуществляется за счет нескольких факторов. Это связано с тем, что, как будет показано ниже, поглощение энергии пучка является не поверхностным, а объемным эффектом.

Исторически первое упоминание, содержащееся в известной монографии Ф. Боудена и А. Иоффе [68], относится к воздействию электронов на инициирующее взрывчатое вещество – азид серебра.

В дальнейшем появились работы [69, 70], касающиеся возбуждения ВП как в ИВВ, так и в бризантных взрывчатых веществах с помощью сильноточного электронного пучка.

С конца 70-х годов прошлого века и по настоящее время в отечественных периодических научных изданиях и в различных научных сборниках появился большой комплекс печатных работ, посвященный экспериментальным исследованиям в области возбуждения взрывчатых превращений (в основном – детонации) в ИВВ при помощи импульсного электронного пучка микро- или наносекундной длительности [71, 72, 73].

В работе [72] при облучении импульсами электронов наносекундной длительности с плотностью энергии  $W \le 1 \text{ Дж/см}^2$  взрывное разложение претерпевали только азиды тяжелых металлов (CdN<sub>6</sub>, PbN<sub>6</sub>, AgN<sub>3</sub>). Инициировать взрыв азида таллия, пикрата калия, тетразена, стифната свинца и фульминат ртути не удалось. При облучении ИВВ импульсами электронов микросекундной длительности авторам удалось инициировать все вышеперечисленные вещества. Однако при этом времена задержки взрыва  $t_{ign}$  в зависимости от мощности

поглощенной дозы *К* достигали значений от нескольких секунд до нескольких минут.

Вероятно, не в последнюю очередь, такие высокие значения времен задержки вынудили авторов работы предложить в работе [71] для азидов свинца и серебра, а в работе [72] распространить и на другие ИВВ, весьма специфический механизм возбуждения детонации в ИВВ, связанный с образованием «электронно-дырочных кристаллонов» (ЭДК). ЭДК являются результатом концентрирования генерированных излучением электронных возбуждений, где возможно начало цепного химического разложения. В настоящее время, кроме вышеупомянутого механизма, существует, несколько точек зрения на природу инициирования взрывного разложения ИВВ (преимущественно – это азиды тяжелых металлов): инициирование за счет разогрева сильнопоглащающих включений, аналогично зажиганию веществ разогреваемым инородным сильнопоглощающим включением при лазерном инициировании [74], гетерогенно-цепная реакция [75, 761. деформационный механизм [77], комбинация всех этих механизмов и, наконец, инициирование термоупругими колебаниями кристаллической решетки, когда термоупругое давление сравнимо с давлением продуктов детонации [70]. Так же предпринимались попытки свести причину инициирования детонации импульсным электронным пучком в азидах тяжелых металлов к тепловому взрыву путем реализации механизма «горячей точки» [78, 79].

# 1.5 Воспламенительные составы для средств инициирования стрелкового оружия

В рамках настоящей работы рассмотрим воспламенительные составы, предназначенные для капсюлей-воспламенителей как ударного (ударновоспламенительные составы (УВС)), так и накольного действия. УВС служат в основном для воспламенения метательных зарядов для артиллерийских выстрелов различного назначения. Исключением из ВС вышеприведенного действия являются тепловые составы, которые срабатывают от тепла, подводимого лучом пламени, нагретым газом, нагретым электрическим проводником, электрической искрой. Тепловые составы применяются в средствах воспламенения и средствах взрывания артиллерийских трубок (устаревшее название) и взрывателей, взрывательных устройствах инженерных боеприпасов, а также в средствах воспламенения пороховых и ракетных зарядов. Широко используются тепловые составы, действующие от тепла, создаваемого электрическим током, в электрических средствах инициирования или лазерным излучением [80].

Как правило, капсюльные воспламенительные составы для капсюлейвоспламенителей 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. В первую очередь это связано с тем, что накольный состав должен обладать большей фугасностью и большим количеством выделяющихся газов, чтобы передать инициирующий импульс пиротехническому или пороховому замедлителю или капсюлю-детонатору, которые, как правило, пространственно отделены от КВ накольного действия многими элементами. Таким образом, большая пространственность приводит к большему содержанию ИВВ в накольных составах.

Составы для капсюлей-воспламенителей подразделяются обычно на шесть типов [81]:

1. Гремучертутные корродирующие составы – содержат гремучую ртуть и хлорат калия. Продукты сгорания, в основном хлорид калия, вызывают интенсивное оржавление артиллерийского ствола, что вызывает необходимость его тщательной чистки. Поэтому такие составы практически вышли из применения даже в гражданском оружии;

41

2. Корродирующие составы без гремучей ртути – УВС, разработанные главным образом в США из-за отсутствия на тот момент сырья для производства гремучей ртути. Подобные составы, предназначенные для замедлителей, выпускаются и в настоящее время;

3. Гремучертутные некорродирующие – для предотвращения оржавления артиллерийских стволов, в которых хлорат калия заменен нитратом бария. В настоящее такие составы заменены некорродирующими составами без гремучей ртути;

4. Некорродирующие без гремучей ртути (на основе соединений свинца). Работы по изысканию новых составов, не содержащих хлората калия и дорогой (и крайне экологически грязной) гремучей ртути проводились и проводятся постоянно. В настоящее время неоржавляющие составы на основе стифната свинца, тетразена и нитрата бария являются основными и состоят на вооружении во всех странах мира;

5. Составы без соединений свинца – на основе соединений ДДНФ (динитродиазофенола), щелочных солей нитробензофуроксанов (KDNBF), стронция диазодинитрорезорцината, органических азидов и других, которые были рассмотрены выше. В качестве окислителя в таких составах используют перекись цинка, а в качестве добавок тетразен и титан;

6. Прочие составы – составы с использованием крайне редко применяющихся компонентов: красного фосфора, стабанатов (комплексных солей нитраминотетразолата и стифната свинца), комплексной соли гипофосфита и нитрата свинца. Можно отметить, что указанные воспламенительные составы не нашли широкого применения.

Одно из главных требований, предъявляемым к ударным составам, является обеспечение времени срабатывания в пределах 20 – 40 мкс, при этом разброс значений времени должен быть достаточно узким, что не всегда достигается, а если и достигается, то, как правило, благодаря взрывчатому превращению в режиме детонации [80].

Кроме того, такие составы должны иметь пиротехническую пару, дающую тепло: окислитель и горючее. Поэтому штатные ударные составы содержат инициирующие (или псевдоинициирующие) ВВ, в частности, гремучую ртуть, THPC, тетразен, азид свинца, а также компоненты пиротехнических составов. Наиболее употребительными компонентами классических ударных составов являются компоненты пиротехнических составов, таких как: бертолетова соль, нитрат бария и антимоний. В ряде случаев нитрат бария заменяют нитратом свинца [80].

Таким образом, на основе анализа литературных данных можно сделать следующие выводы:

1. В настоящее время существующие капсюльные воспламенительные составы не всегда отвечают современным требованиям по разбросу времени срабатывания, а также по самим значениям времени;

2. 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.

### 1.6 Анализ литературного обзора. Постановка цели исследования

Выполненный анализ ранее проведенных работ, показывает, что для повышения надежности, уменьшения времени срабатывания и повышения экологичности и безопасности технологического цикла создания капсюльных воспламенительных составов и воспламенительных составов в целом может быть осуществлено за счет разработки составов на основе пористого кремния.

Повышение надежности и снижение времени срабатывания возможно за счет применения новых видов инициирования – оптического (лазерного) и электроннопучкового. Указанные методы инициирования позволяют воздействовать на составы, находящиеся в оболочке капсюля, с аномально малым временем (в субмикро- и наносекундном диапазоне). На основе проведенного анализа была сформулирована цель настоящей работы: установление основных закономерностей влияния окислителей и добавок на комплекс свойств воспламенительных составов на основе пористого кремния для применения в воспламенительных устройствах.

#### Выводы к главе 1

1. Установлено, что составы на основе пористого кремния обладают необходимыми свойствами для возбуждения в них быстрых экзотермических реакций и могут применяться в качестве воспламенительных составов для КВ стрелкового оружия;

2. Технология изготовления пористого кремния позволяет получать его в необходимых для промышленности объемах;

3. Существующие капсюльные воспламенительные составы не отвечают современным требованиям по компонентному содержанию, разбросу времени срабатывания, а также по абсолютным значениям данного времени;

4. В научной литературе отсутствуют обобщающие сведения о механизме возбуждения взрывчатых превращений при различных видах воздействия на ВВ – механических, тепловых, оптических (лазерных) и электронно-пучковых.

# Глава 2 Получение пористого кремния и экспериментальные методики определения свойств воспламенительных составов на его основе

# 2.1 Методы получения воспламенительных составов на основе пористого кремния

Как было показано в главе 1, пористый кремний с пористостью ~ 60 – 80% позволяет получить воспроизводимые энергетические свойства составов. С целью достижения заданной степени пористости por-Si с размерами пор 10 – 20 нм для составов получали из пластин монокристаллического кремния марки КДБ-100 по следующей технологии. Пластины монокристаллического кремния подвергались двухстороннему электрохимическому травлению во фторопластовой ванне. Электролит, заполняющий ванну, представлял собой смесь в пропорции 1:1 плавиковой кислоты (40% масс.) и этилового спирта. Травление велось при плотности тока порядка 100 мА·см<sup>-2</sup> в течение 50 минут. После этого пластины травились 30 секунд в разбавленном электролите для отделения пористого слоя. Промывка пластины с пористым кремнием проводилась в дистиллированной воде в два этапа. После высыхания пластина измельчалась в ступке вручную, получившийся порошок просеивался через сито.

Составы, предназначенные для средств воспламенения, как показано выше, должны быть чувствительны к механическому и тепловому импульсам. Известно [81], что воспламенительные составы, в рецептуре которых в качестве окислителя применяются неорганические перхлораты, как раз достаточно чувствительны как к механическим (удару, наколу, трению), так и тепловым (накаляющим проводникам и др.) воздействиям.

Поэтому в качестве окислителей были выбраны перхлораты натрия, кальция и бария и для сравнения с ними – нитрат кальция, поскольку состав на его основе потенциально не будет оржавлять металлические стенки канала устройств. Следует отметить, что к недостаткам перхлоратных окислителей относится

достаточно высокая гигроскопичность, токсичность и оржавление стенок продуктами взрывчатого превращения.

опробование Кроме перхлоратов качестве окислителя прошел В фторсодержащий полимер СКФ-32, который вследствие сильной окислительной природы атомов фтора является потенциально высокоэффективным окислительным соединением [82]. Кроме того, фторполимер в составе может обеспечить и другие полезные структурные свойства, поскольку он как полимер может одновременно выполнять роль и окислителя и связующего.

Кроме окислителей в воспламенительные составы достаточно часто добавляются различные добавки [81], необходимые для улучшения требуемых свойств. В работе в качестве добавок опробовались графен и борид ниобия.

Развитая система пор por-Si позволяет заполнить объем кремния окислителем по принципу «губки». Поэтому для заполнения пор кремния окислителем необходимо использовать растворитель. Как следствие, получившаяся система горючего и окислителя может работать по принципу индивидуального BB.

В качестве растворителей для указанных перхлоратов и нитрата кальция можно использовать метанол, этанол и ацетон, наиболее часто применяющиеся для воспламенительных систем с пористым кремнием.

В работе воспламенительные композиции для проведения испытаний изготавливались по так называемой «мокрой» технологии: навеска пористого кремния помещалась в стеклянную емкость, порционно пропитывалась 1%-ым раствором окислителя и подвергалась воздействию ультразвуком в течение 25 – 30 мин в ультразвуковой ванне «Сапфир» УЗВ-0,5 220 В 50 Гц с рабочей частотой 35 кГц. После чего композиция сушилась в термостате при температуре 85 – 90°С в течение 2 часов до полного испарения растворителя и затем в зависимости от вида испытаний помещалась в матрицу или колпачок.

## 2.2 Методика определения чувствительности к удару

Чувствительность воспламенительных композиций к удару определялась на вертикальном копре конструкции В.С. Козлова К-44-1 [80]. Навеска ВС на основе por-Si массой  $0.012 \pm 0.002$  г помещается в отверстие матрицы диаметром 5 мм со вставленным стальным роликом с плоской тщательно отработанной поверхностью торцов. Поверх матрицы в отверстие помещается прессующий ролик.



Рисунок 2.1 – Боек для испытаний на удар на копре К-44-1

Прессование проводится под давлением 100 МПа. Затем верхний ролик вынимается, матрица с навеской вставляется в цилиндрическое гнездо копра. В отверстие под матрицей помещается отполированный и тщательно проверенный стальной боек с ударной площадкой диаметром 1.2 ± 0.02 мм. Груз массой 200 г сбрасывается с соответствующей высоты. Боек для испытаний приведен на рисунке 2.1. На рисунке 2.2 представлена схема копра К-44-1.



1 – стойка; 2 – грузосбрасыватель; 3 – подвижная траверса; 4 – грузодержатель; 5 – груз; 6 – шкала; 7 – боек; 8 – образец; 9 – основание Рисунок 2.2 – Копер К-44-1

После испытаний строят кривую чувствительности — зависимость частости взрывов от высоты сбрасывания груза. Определяются верхний H<sub>100</sub> и нижний H<sub>0</sub> пределы чувствительности и высоту 50%-ов срабатываний H<sub>50</sub>.

Нижний предел характеризует безопасность взаимодействия с ВВ в процессе производства и эксплуатации. Верхний предел характеризует гарантированную работоспособность состава, безопасность непосредственного применения.

Предел безопасности — максимальная мера начального импульса, при которой в 100% образцов ВВ не происходит взрывчатых превращений.

Предел безотказности – минимальная мера начального импульса, при которой происходит 100% срабатываний образцов ВВ.

48

#### 2.3 Методика определения чувствительности к трению

Исследование чувствительности к трению ВВ необходимо проводить в связи с тем, что часть средств инициирования представляет собой капсюливоспламенители накольного действия, которые срабатывают за счет тепла, выделяющегося при трении жала внутри воспламенительного состава.

Чувствительность к трению воспламенительных составов на основе por-Si определяли в соответствии с [80, 83] на копре конструкции В.С. Козлова К-44-3 (рисунок 2.3). Алгоритм определения чувствительности к трению следующий.

Навеска  $0.010 \pm 0.002$  г помещается в направляющую муфту между торцами двух стальных роликов. Поворот верхнего ролика разравнивает поверхность навески ВС. 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 муфты. опущенной направляющей К оказываются над верхним срезом 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 BC на основе por-Si. Давление прессования навески связано с углом падения маятника и определяется в соответствии с [83]. Кривая чувствительности строится как зависимость частости взрыва от давления прессования образца.



а – положение 1; б – положение 2; в – положение 3; г – положение 4;
1 – шпилька; 2 – маятники; 3 – спусковой крючок; 4 – стойка; 5 – траверса; 6 – образец;
7 – рычаг-опускатель; 8 – матрица; 9 – стойка пресса; 10 – манометр; 11 – насос; 12 – пресс Рисунок 2.3 – Копер К-44-3

## 2.4 Методика определения времени срабатывания

Для корректного сравнения штатных составов и исследуемых образцов необходимо определить время срабатывания навесок BC на основе por-Si при накольном действии.

Испытания проводились с помощью пьезоэлектрического и фотодатчиков. Снаряженная навеской ВС сборка помещалась в стакан пьезоэлектрического датчика и закрывалась сверху крышкой с закрепленным внутри световодом, подведенным к образцу. В центре крышки сделано отверстие для жала (рисунок 2.4) из стали У10, закаленное до твердости 42-63 HRC<sub>3</sub>, на которое падает груз с высоты 6 см.



Рисунок 2.4 – Эскиз короткого жала

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 2.5.



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

Рисунок 2.5 — Схема установки для определения времени срабатывания

При испытаниях на определение времени срабатывания используется сборка аналогичная сборкам, используемым на копре К-44-1. Подготовка образца навески исследуемого состава проводилась по технологии образцов для копра К-44-1. Затем образец помещался в стакан пьезоэлектрического датчика, и проводилось исследование. При сбрасывании груза 1, он ударяет по бойку 2 и запускает развертку осциллографа (вход EXIT, 2.5 B), сигнал при ударе генерируется на пьезодатчике и записывается на канале 2 развертки осциллографа. При вспышке состава свет по световоду 8 попадает на фотодиод 7 и фиксируется по отклонению луча 1 развертки осциллографа.

# 2.5 Методика определения давления, времени и скорости процесса взрывчатого превращения

Количественное определение параметров (давления, времени и скорости) процесса взрывчатого превращения в исследованных воспламенительных составах на основе пористого кремния проводилось с помощью установки (рисунок 2.6), реализующей метод Кольского по методике разрезного стержня Гопкинсона (РСГ) [84]. Установка состоит из двух мерных стержней (опорного 1 и измерительного 2), изготовленных из высокопрочной стали. На измерительный стержень наклеен тензометрический датчик 3, между стержнями помещена капсула 4, в которую запрессован заряд исследуемого BC.



 1 – опорный стержень, 2 – измерительный стержень, 3 – тензометрический датчик, 4 – капсула с образцом, 5 – фторопластовая пленка (100 мкм), 6 – нихромовый фольговый мостик Рисунок 2.6 – Схема проведения эксперимента со стержнями Гопкинсона

В качестве теплового инициатора со стороны опорного стержня устанавливался нихромовый фольговый мостик, через который пропускался электрический ток. Нагрев мостика за счет электрического тока приводил к инициированию взрывчатого превращения в запрессованных образцах ВС на основе пористого кремния.

Суть метода заключается в следующем. В измерительном стержне при взрывчатом превращении образца ВС возбуждается одномерная упругая волна сжатия. При помощи тензодатчика регистрируется деформация измерительного стержня и по формулам, предложенным впервые Кольским, определяют процесс изменения во времени напряжения.

Сигнал с тензодатчика отображается на осциллографе в виде диаграммы  $U=f(\tau)$  (U – электрическое напряжение,  $\tau$  – время). Пример осциллограммы приведен на (рисунок 2.7).



Рисунок 2.7 – Осциллограмма импульса деформации, зафиксированная

Расчет механических напряжений, сопровождающих вызванную взрывчатым превращением волну деформаций в стержне, производится по формуле [83]:

$$\sigma = \frac{\Delta UES_1}{IR_0 KS_0},\tag{2.1}$$

где  $\Delta U$  – импульс напряжения на осциллограмме;

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

 $R_0 = 200 \text{ Ом} - \text{сопротивление тензодатчика;}$ 

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

K = 2 -коэффициент тензочувствительности;

 $S_{l}$  – площадь сечения измерительного стержня;

*S*<sub>0</sub> – площадь торцевой поверхности образца.

Образцы для РСГ изготавливались следующим образом. Порошок por-Si помещался в тонкостенную алюминиевую капсулу с внешним диаметром 8 мм и закрывался сверху перфорированной алюминиевой фольгой толщиной 40 мкм. Затем через фольгу производилось прессование порошка до высоты (1 – 1.5) мм. Тем самым достигалось плотное прилегание фольги к навеске порошка, минимизируя количество воздуха между фольгой и образцом. Образцы после прессования пропитывались раствором окислителя через отверстия в алюминиевой фольге.

#### 2.6 Методика определения чувствительности к оптическому излучению

Эксперименты по определению чувствительности ВС на основе пористого кремния к оптическому (лазерному) излучению проведены с помощью полупроводниковых лазеров (лазерных диодов) различной мощности.

Испытания с применением лазерного диода мощностью 100 мВт с длиной волны λ = 405 нм (фиолетовый свет).

Образцы ВС из порошка por-Si и перхлората получали следующим образом: в металлический колпачок высотой 4 мм с внутренним диаметром 4 мм и с отверстием в донышке диаметром 3 мм запрессовывали под давлением 80 МПа 18 мг порошка por-Si. Запрессованный порошок por-Si пропитывали раствором перхлората в метаноле так, чтобы после испарения метанола массовое соотношение между перхлоратом и порошком пористого кремния находилось на уровне 1:1. Высота заряда в колпачке – 3 мм. Колпачки с зарядом полученного ВС вначале помещали в емкость с хлористым метиленом (для полного испарения

метанола). Затем колпачки помещались в термошкаф с температурой 80 °С и высушивались в нем в течение 15 минут до полного испарения остатков растворителя, что контролировалось путем взвешивания колпачков (их масса становилась постоянной).

Колпачок с зарядом устанавливали в оправку из оргстекла, оправку помещали в массивную обойму строго соосно лучу полупроводникового лазера (рисунок 2.8). Луч лазера направлялся на отрытую поверхность заряда. Расстояние между лазером и колпачком ~ 20 см.



Рисунок 2.8 – Обойма с установленным зарядом (стрелкой указано направление лазерного луча)

Эксперименты с применением полупроводникового лазерного диода типа ECSE01-08-976 с длиной волны 976 нм (инфракрасное излучение) с выходной мощностью до 8 Вт проводились на информационно-измерительном стенде (рисунок 2.9).



 1-осциллографф Tektronix TDS 2014; 2-генератор импульсов Г5-60; 3-источник тока HY1505 D;
 4-электронный ключ; 5-стабилизатор напряжения Lm338; 6-защитный экран; 7-узел лазерного инициирования; 8-фотодиод ФД-256
 Рисунок 2.9 – Информационно-измерительный стенд

Генератор импульсов Г5-60, осциллограф Tektronix TDS 2014 и источник питания HY1505 D питаются от сети ~220 B 50 Гц.

Генератор импульсов Г5-60 настроен на работу в режиме «1» на генерирование однократного прямоугольного импульса амплитудой 8 В и изменяемым масштабом длительности импульса от 0.1 мс до 1 мс. Генератор импульсов Г5-60 синхронизируется с осциллографом Tektronix TDS 2014.

Осциллограф Tektronix TDS 2014 настроен на регистрацию двух входящих сигналов. Первый поступает в момент подачи импульса на лазерный диод Focuslight FL-FCSE01-8-976, а второй с фотодатчика ФД-256 в момент воспламенения исследуемого состава.

Работа лазерного диода Focuslight FL-FCSE01-8-976 возможна только после подачи питания на стабилизатор напряжения Lm338 и получения входного импульса от генератора Г5-60. За время импульса оптическое излучения лазерного диода воздействует на поверхность исследуемого ВС на основе por-Si, вследствие чего происходит его воспламенение. Фотодатчик ФД-256 регистрирует световой поток воспламененного состава, который отображается в виде зависимости напряжения от времени на втором канале осциллографа Tektronix TDS 2014.

# 2.7 Методика определения чувствительности воспламенительных составов на основе пористого кремния к сильноточному электронному пучку наносекундной длительности

Формирование и воздействие сильноточных электронных пучков на ВС на основе пористого кремния осуществлялось при помощи установки, функциональная схема которой приведена на рисунке 2.10.

Схема экспериментальной установки включает сильноточный ускоритель электронов, измерительную аппаратуру, устройства регулирования и контроля условий облучения. Источником излучения служил сильноточный ускоритель электронов ГКВИ–300 (рисунок 2.11), разработчиком которого являются специалисты института ядерной физики при ФГАОУ ВО «Национальном исследовательском Томском политехническом университете».



 ускоритель пучка электронов; 2 – исследуемый образец; 3 – пояс Роговского Рисунок 2.10 – Функциональная схема экспериментальной установки

Пучок электронов ускорителя 1 попадает на исследуемый образец 2 (образцы изготавливались аналогично описанным в параграфе 2.5), формируя в нем импульс термоупругих напряжений, параметры которого определяются

характеристиками пучка и свойствами мишени. Измерение импульса тока пучка производилось с помощью пояса Роговского [85], электрический сигнал с которого регистрировался на экране скоростного осциллографа.



Рисунок 2.11 – Сильноточный ускоритель электронов ГКВИ-300

Характеристики электронного ускорителя ГКВИ–300, с помощью которого нами изучалось воздействие сильноточного электронного пучка на ВС на основе пористого кремния, и получены все экспериментальные результаты, представленные в настоящей работе, приведены ниже:

1. Генератор электрических импульсов выдает 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 спадания импульса 3 нс;
- 4. Максимальный ток в импульсе 2.5 кА;
- 5. Плотность тока регулируется в интервале  $1 2500 \text{ A/cm}^2$ ;
- 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 емкости используется два стандартных конденсатора КБГ 30 кВ, 0.5 мкФ, включенных последовательно;

11. Для зарядки формирующей линии используется резонансный трансформатор Тесла.

Воздействие электронного пучка на материал анода осуществлялось либо непосредственно, либо через металлические фольги (титановые, алюминиевые) (рисунок 2.12). Фольги позволяют отделить электронный пучок от ионного факела. Электронный ток перед фольгой достигал ~ 10 кА, после фольги – 200 – 1000 А. Длительность импульса тока изменялась в пределах 30 – 100 нс.



1 – катод; 2 – держатель анода; 3 – оболочка с запрессованным зарядом; 4 – заряд;
 5 – фольга-анод; 6 – пояс Роговского; 7 – центрующее кольцо; 8 – шайба-подложка;
 9 – пьезокерамический датчик

Рисунок 2.12 – Схема воздействия СЭП на образцы

## Выводы к главе 2

1. Предложена технология получения как пористого кремния, так и воспламенительных составов на его основе с различными окислителями;

2. Рассмотрены и проанализированы приборы, устройства и экспериментальные установки, применяющиеся для определения свойств (чувствительности к внешним воздействиям) и параметров (давления, времени и скорости) процессов взрывчатого превращения воспламенительных составов на основе пористого кремния с различными окислителями и добавками.

## Глава 3 Исследования свойств воспламенительных составов на основе пористого кремния

#### 3.1 Исследования чувствительности к механическим воздействиям

Как было показано в главе 1, пористый кремний с пористостью ~ 60 – 80%, пропитанный растворами различных окислителей, позволяет получить воспроизводимые энергетические свойства воспламенительных композиций. В то же время, составы, предназначенные для средств воспламенения должны быть чувствительны к простому механическому импульсу (удару, наколу, трению).

В принципе, воспламенительные составы, в рецептуре которых в качестве окислителя применяются неорганические перхлораты, достаточно чувствительны к механическим воздействиям [81]. Поэтому в качестве окислителей для исследуемых композиций на основе пористого кремния выбраны перхлораты натрия, кальция и бария и для сравнения с ними – нитрат кальция, поскольку состав на его основе потенциально не будет оржавлять металлические стенки канала устройств.

В таблице 3.1 приведены рецептуры исследуемых ВС на основе пористого кремния, приготовленных по описанной в главе 2 «мокрой» технологии.

Недостатком составов, в которых в качестве окислителя применяются перхлораты, является высокая чувствительность к механическим и тепловым воздействиям в процессе производства средств воспламенения. В связи с этим рассмотрены составы с флегматизирующими добавками (см. параграф 2.1), а именно: многослойный (5 – 10 слоев) графен и эпоксидно-полиамидный клей марки OK-15.

Для сравнения проведены исследования свойств капсюльного ударного неоржавляющего модернизированного термостойкого состава УНМ-Т ТУ 13104.141-89, рецептура которого приведена в таблице 3.2, и классических ИВВ (гремучая ртуть, азид свинца, ТНРС) [52].

	Содержание компонента, %						
N⁰	Кремний	Окислитель			Флегматизатор		
		$Ca(ClO_4)_2$	Ba(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	NaClO <sub>4</sub>	$Ca(NO_3)_2$	ОК-15	Gr
1	50	50	_		_	—	—
2	50	—	50	—	_	—	—
3	50	_		50	_	—	—
4	50	_	_	—	50	—	—
5	50	_	50	—	_	2 (сверх 100%)	—
6	50	—	50	—	—	10 (сверх 100%)	—
7	38.5			53.8		—	7.7

Таблица 3.1 – Рецептуры исследуемых составов

Таблица 3.2 – Рецептура состава УНМ-Т ТУ 13104.141-89

Компонент	Содержание, %
THPC ( $C_6H(NO_2)_3(OPb)_2$ )	38
Нитрат бария (Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	32
Сульфид сурьмы (Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> )	15
Цирконий	7
ТЭН (C(CH <sub>2</sub> ONO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> )	5
Тетразен (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> N <sub>10</sub> ·H <sub>2</sub> O)	3

## 3.1.1 Чувствительность к удару

Графен замешивается в ВС на основе пористого кремния, а клей ОК-15 разводится в растворителе и закапывается поверх запрессованного образца в количестве 2% и 10% сверх 100% массы навески образца.

В таблице 3.3 приведены результаты экспериментальных исследований чувствительности к удару образцов исследованных ВС на основе por-Si и классических ИВВ и псевдоинициирующего ВВ (тринитрорезорцината свинца).

Начальная высота падения груза во всех экспериментах составляет 25 см (см. параграф 1.4.2 и 2.2). Затем она уменьшается для каждой серии образцов, пока не будут определены высоты верхнего и нижнего пределов чувствительности. Таким образом, для бинарных ВС на основе por-Si (композиции №1 – 4) верхний предел чувствительности к удару составляет 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 азида свинца (9.5 см и 3.5 см соответственно). Таким образом, чувствительность бинарных композиций por-Si + окислитель (композиции №1 – 4) к удару практически равна чувствительности гремучей ртути и выше чувствительности азида свинца.

Композиция №5 начинает срабатывать при падении груза с высоты 0.5 см. При этом верхний предел чувствительности к удару составляет 1.5 см.

Для композиции №6 10% клея ОК-15 существенно снижает чувствительность к ударному воздействию, а именно: нижний предел чувствительности составляет 3 см, и верхний предел – 10.5 см, т.е. чувствительность к ударному воздействию находится на уровне псевдоинициирующего ТНРС (нижний и верхний пределы составляют 4 см и 10 см соответственно). При этом меняется режим взрывчатого превращения: в случае срабатывания состав выгорает до конца без звуковых эффектов.

Добавление в рецептуры исследуемых составов от 10% до 25% (масс.) графена приводит к значительному снижению чувствительности к ударному воздействию, нижний предел чувствительности составляет 23 см.

Для композиции № 7 (7.7% масс. многослойного графена) нижний предел чувствительности – 2 см, а верхний – 4 см. 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.

Анализ полученных результатов для исследованных воспламенительных составов на основе пористого кремния показал, что их чувствительность к удару, практически, совпадает с аналогичной чувствительностью гремучей ртути

(Hg(ONC)<sub>2</sub>) и капсюльного ударного неоржавляющего модернизированного термостойкого состава УНМ-Т ТУ 13104.141-89.

Композиция	Н₀, см	Н <sub>50</sub> , см	Н <sub>100</sub> , см
Композиции №1 – 4	3.0		5.0
Композиция №5	—	0.5	1.5
Композиция №6	3.0	5.5	10.5
Композиция №7	2.0	3.0	4.0
УНМ-Т	2.0		3.0
Гремучая ртуть	2.5		4.3
Азид свинца	3.5		9.5
THPC	4.0	—	10.0

Таблица 3.3 – Результаты испытаний на определение чувствительности к удару

Примечание: в каждом столбце приведены результаты не менее 5 экспериментов

## 3.1.2 Чувствительность к трению

В таблице 3.4 приведены экспериментальные результаты по определению чувствительности к трению композиций №1 – 4 и классических ИВВ. Так же, как и в случае чувствительности к удару, чувствительность к трению бинарных воспламенительных композиций (композиции №1 — 4) находится на уровне чувствительности классических ИВВ (гремучей ртути и азида свинца).

Таблица 3.4 – Результаты испытаний на определение чувствительности к трению

Композиция	Р₀, МПа	Р <sub>100</sub> , МПа
Композиции №1 – 4	60.0	150.0
Гремучая ртуть	22.4	89.6
Азид свинца	57.6	300.0
THPC	44.8	360.0

Таким образом, в целом, бинарные воспламенительные составы на основе por-Si обладают достаточно высокой чувствительностью к простым механическим воздействиям (удару или трению), находятся по уровню своей чувствительности между гремучей ртутью и азидом свинца. Следует отметить, что верхний предел чувствительности к трению для композиций №1 – 4 в два раза меньше, чем у азида свинца.

Существует несколько механизмов, которые могут объяснить такую высокую чувствительность бинарных составов на основе por-Si (композиции №1 — 4). Согласно [86] в бинарных системах возбуждение ВП при ударе протекает по очаговому механизму, а течение химических реакций зависит от взаимодействий между горючим и окислителем. Однако, для появления «горячих точек» (см. параграф 1.4.2) на первой стадии необходимо разложение окислителя, и только затем взаимодействие горючего с продуктами распада. В [86] исследования проводились в приборе №2, в котором на навеску исследуемой композиции сбрасывается груз массой 10 или 2 кг, а высота сбрасывания груза варьировалась от 50 до 500 мм.

Учитывая массу груза и высоту его падения (см. параграф 2.3), энергия инициирующего импульса для всех исследуемых образцов составляет около 0.06 Дж [87, 88]. Поэтому возбуждение взрывчатого превращения по очаговому механизму [86] не представляется возможным (энергия инициирования исследуемых композиций №1 – 4 как минимум на четыре порядка меньше энергии инициирования бинарной смеси, представленной в [86]). Так же, как и реализация механизмов локального разогрева за счет адиабатического сжатия газовых включений или пластического течения поры в окрестностях схлопывания. Вероятнее всего на развитие взрывчатого превращения влияют процессы, протекающие в пористом кремнии.

Во-первых, возбуждение может происходить за счет воспламенения исследуемых образцов механическими искрами, образовавшимися при ударе или трении. Как показано в главе 1, толщина стенок пор в пористом кремнии может быть от нескольких нанометров до нескольких десятков нанометров, поэтому небольшой энергии инициирующего импульса достаточно для разрушения пор. Этот механизм подтверждается процессом горения пористого кремния без окислителя [40].

Во-вторых, как уже говорилось, стенки пор в por-Si находятся в сильно напряженном состоянии. Поэтому протекание пьезоэлектрических эффектов в por-Si может приводить к образованию плазменных каналов [32].

Таким образом, можно сделать следующие выводы о чувствительности к механическим воздействиям исследованных образцов:

1. Чувствительность исследованных воспламенительных составов на основе пористого кремния и различных окислителей находится на уровне чувствительности классических инициирующих взрывчатых веществ. Несмотря на флегматизирующую добавку в виде 7.7% (масс.) многослойного графена, препятствующую срабатыванию исследуемого состава в процессе изготовления и снаряжения, чувствительность композиции №7 находится на уровне состава УНМ-Т ТУ 13104.141-89. Как следствие, рецептура композиции №7 перспективна для широкого применения в качестве воспламенительного состава;

2. Результаты исследования чувствительности к удару и трению композиций №1 – 4 показывают, что чувствительность воспламенительных составов на основе por-Si не зависит от типа окислителя. На значение чувствительности исследуемых композиций влияют процессы, протекающие в пористом кремнии или в порах на границе раздела por-Si – окислитель.

3. Инициирование взрывчатых превращений в исследуемых составах вероятнее всего происходит за счет образования механических искр или пьезоэлектрических эффектов в самом por-Si.

#### 3.2 Время срабатывания при ударе и наколе

Рецептуры исследуемых на определение времени срабатывания композиций представлены выше в таблице 3.1. Так как ВС с перхлоратом натрия в качестве окислителя показал лучшие результаты по чувствительности к механическим

воздействиям, то влияние растворителя на чувствительность составов (как возможный путь дополнительной флегматизации ВС) определяли по рецептуре композиции №3. В настоящей работе перхлорат натрия растворялся в ацетоне, воде и смесях воды и ацетона в соотношении 1:1 и 1:3. По методике (см. параграф 2.1) изготовлены составы и проведены испытания на определение времени срабатывания [89]. Результаты испытаний приведены в таблице 3.5.

-		
Композиция	Растворитель	Время срабатывания, мкс
Композиция №2	ацетон	212-408
Композиция №3	ацетон	240
Композиция №3	вода	1500
Композиция №3	вода и ацетон (1:1)	1600
Композиция №3	вода и ацетон (1:3)	376
Композиция №7Ф	вода и ацетон (1:3)	152 - 204
УНМ-Т	—	296 - 544

Таблица 3.5 – Результаты определения времени срабатывания при ударе



Рисунок 3.1 – Осциллограмма срабатывания композиции №2 при ударе

Для композиций №2 (рисунок 3.1) и №3 времена срабатывания при ударе равны и по порядку величины равны времени срабатывания капсюльного ударного неоржавляющего модернизированного термостойкого состава УНМ-Т ТУ 13104.141-89.

Время срабатывания композиции №3 (с раствором перхлората натрия в смеси воды и ацетона с соотношением 1:3 в процессе производства состава) увеличивается в 1.5 раза (376 мкс против 240 мкс).

В случае раствора перхлората натрия в воде или смеси воды и ацетона в соотношении 1:1 при смешивании композиции №3, время срабатывания при ударе композиции №3 увеличивается более чем в 5 раз (1500 мкс против 240 мкс).

Для композиции №7Ф (содержащей многослойный графен) с раствором перхлората натрия в смеси воды и ацетона с соотношением 1:3 уменьшается время срабатывания при ударе (152 мкс против 240 мкс, рисунок 3.2). И, соответственно, полученное время в 2 раза меньше, чем время срабатывания состава УНМ-Т ТУ 13104.141-89 (152 мкс против 296 мкс, рисунок 3.3). При этом чувствительность композиции с графеном (№7Ф) к простому механическому воздействию (удару) соответствует указанной в таблице 3.3 для композиции №7.



Рисунок 3.2 – Осциллограмма срабатывания композиции №7Ф при ударе



сигнал с фотодатчика, 2 – сигнал с пьезодатчика
 Рисунок 3.3 – Осциллограмма срабатывания состава УНМ-Т ТУ 13104.141-89 при ударе

Композиции № 2 и 3 высокочувствительны к инициированию наколом, так как срабатывают в момент установки жала. Поэтому исследование времени срабатывания при наколе проведено на композиции №7Ф (содержащей многослойный графен, растворитель — смесь воды и ацетона с соотношением 1:3, время срабатывания при ударе 152 мкс).

Также для сравнения определено время срабатывания при наколе термостойкого малогазового замедлительного накольного состава Кр45Сс55 [89], применяющегося для гражданских средств инициирования (КВ-Н-11 и КД-Н-13). Данный состав состоит из 45% (масс.) мелкокристаллического (5 – 10 мкм) кремния и 55%(масс.) свинцового сурика.

Кроме того, проведена замена микрокристаллического кремния в данном составе на пористый при сохранении соотношения компонентов. Результаты испытаний приведены в таблице 3.6.

69

	Масса навески, Г	Давление	Время
Композиция		прессования,	срабатывания,
		МПа	МС
Композиция №7Ф	0.012	100	0.168
Кр45Сс55	0.135	500	15
Por-Si + Cc55	0.135	500	< 1

Таблица 3.6 – Результаты определения времени срабатывания при наколе жалом

Время срабатывания при наколе композиции №7Ф составляет 168 мкс (рисунок 3.4) и практически не отличается от времени срабатывания при ударе указанного состава – 152 мкс. Время срабатывания при наколе состава Кр45Сс55 больше – 15 мс (рисунок 3.5). Однако для состава por-Si + Cc55 время уменьшается на 1.5 порядка.



1 – сигнал с фотодатчика, 2 – сигнал с пьезодатчика

Рисунок 3.4 – Осциллограмма срабатывания композиции №7Ф при наколе



сигнал с фотодатчика, 2 – сигнал с пьезодатчика
 Рисунок 3.5 – Осциллограмма срабатывания состава Кр45Сс55 при наколе

Таким образом, можно сделать следующие выводы о времени срабатывания при ударе и наколе исследованных составов:

1. Время срабатывания бинарных воспламенительных композиций № 2 и 3 (раствор перхлоратов в ацетоне или смеси воды и ацетона с соотношением 1:3) находится на уровне времени срабатывания ударного неоржавляющего модернизированного термостойкого состава УНМ-Т ТУ 13104.141-89;

2. Время срабатывания композиции №7Ф (~168 мкс) мало зависит от вида инициирующего импульса (удар, накол) и в два раза меньше времени срабатывания состава УНМ-Т ТУ 13104.141-89. Учитывая одинаковую чувствительность двух составов к простому механическому воздействию, рецептура композиции №7Ф – перспективна для применения в качестве воспламенительного состава в средствах инициирования.

3. Применение пористого кремния вместо микрокристаллического в составе Кр45Сс55 уменьшает время срабатывания при наколе на 1.5 порядка.

# 3.3 Определение давления, времени и скорости процесса взрывчатого превращения

Подготовленные по методике параграфа 2.4 алюминиевые капсулы с запрессованным пористым кремнием [90] или рог-Si, пропитанным различными окислителями, помещаются между опорным и измерительным стержнями. Нагрев за счет электрического тока нихромового фольгового мостика приводит к инициированию взрывчатого превращения (горения) в запрессованных образцах. В измерительном стержне при ВП состава возбуждается одномерная упругая волна сжатия. При помощи тензодатчика регистрируется деформация измерительного стержня.

Исследованию подвергались следующие композиты:

1. КДБ + перхлорат натрия (ПХН) (NaClO<sub>4</sub>), масса компонентов: КДБ – 10 мг, NaClO<sub>4</sub> – 10 мг;

 КЭМ + перхлорат кальция (ПХК) (Ca(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>), масса компонентов: КЭМ – 10 мг, Ca(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> – 5 мг;

3. КДБ + аммониевая соль динитрамида (АДНА – NH<sub>4</sub>N(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), КДБ – 10 мг, АДНА – 10 мг (см. параграф 1.1).

Обработанные сигналы с тензодатчика, отображаемые на осциллограммах, представлены на рисунках 3.6 – 3.10.



Рисунок 3.6 – Осциллограмма давления при горении por-Si без окислителя


Рисунок 3.7 – Осциллограмма давления при горении por-Si с перхлоратом кальция



Рисунок 3.8 – Осциллограмма давления при горении por-Si с перхлоратом натрия



Рисунок 3.9 – Осциллограмма давления при горении por-Si с перхлоратом бария



Рисунок 3.10 – Осциллограмма давления при горении por-Si с АДНА

На основе полученных осциллограмм (рисунки 3.6 – 3.10) и по соотношению 2.1 (см. параграф 2.4) рассчитаны максимальные значения давления, времени и скорости процесса (таблица 3.7).

		рог- Напряжение Время		Скорость	
N⁰	BC	Si/окислитель	$\sigma_{\rm MD}$	процесса,	процесса,
		ΜΓ/ΜΓ	, willa	МКС	м/с
1		10/10	167.5	6.7	223.9
2	КЛБ+ПХН	10/9	74	5.5	272.7
3	кдвтплп	10/5	84	6.0	250.0
4		10/5	77.5	5.0	300.0
5		10/5	161	5.0	300.0
6		10/5	157.5	3.4	441.2
7	κσμητιλά	10/5	134	5.0	300.0
8		10/5	166.5	3.3	454.5
9	КДБ+АДНА	10/10	241	3.2	468.8
10		10/10	75	8.6	174.4
11	КДБ+ПХБ	10/10	135	0.7	2142.8
12		10/10	80.5	1.5	1000.0
13		10/10	55	5.5	272.7
14	КДБ	20/0	26	40-50 (мс)	0.02 - 0.025

Таблица 3.7 – Значения параметров процесса взрывчатого превращения ВС

Примечание: толщина запрессованных навесок в строках  $1 - 13 - \sim 1.5$  мм, в строке  $14 - \sim 1$  мм.

Полученные результаты по скорости горения пористого кремния (КДБ) без окислителя сопоставимы со значениями скоростей горения пикрата калия (50 – 60 мм/с) [91]. 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) [92].

Средняя скорость горения por-Si, пропитанного перхлоратом натрия, составляет ~ 262 м/с. При этом соотношение горючего к окислителю существенно не влияет ни на время протекания процесса, ни на его скорость. Тем интереснее результаты образцов por-Si, пропитанного перхлоратом кальция. Несмотря на одинаковое соотношение por-Si и окислителя, время процесса изменялось больше, чем на 1.5 мкс, соответственно, скорость протекания процесса между двумя парами образцов отличается почти на 150 м/с. Средняя скорость горения por-Si с перхлоратом кальция в 1.5 раза выше скорости горения por-Si с перхлоратом натрия (374 м/с против 262 м/с).

Результаты испытаний образцов por-Si, пропитанного перхлоратом бария, не так однозначны. Минимальное время протекания процесса отличается от максимального больше, чем в 10 раз (0.7 мкс и 8.6 мкс). Соответственно и скорость процесса колеблется от 174 м/с (нормального горения) до 2142 м/с (начало детонационных превращений).

В результате проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Анализ полученных результатов показал, что состав КДБ + NH<sub>4</sub>N(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (АДНА) обладает наиболее высокими характеристиками по сравнению с другими исследованными ВС (время протекания процесса – 3.2 мкс; скорость – 468 м/с);

2. Por-Si может гореть в ограниченном пространстве как в присутствии окислителя, так и без него;

3. Por-Si чувствителен к внешнему тепловому воздействию и может воспламеняться от раскаленной проволочки;

4. Скорость горения por-Si без окислителя лежит в диапазоне 20 – 25 мм/с.

К сожалению, на основе проведенных экспериментов нельзя установить, в какой форме происходит горение: в конвективной или кондуктивной. Можно

полагать, что с большей долей вероятности оно проходит все же в кондуктивной форме.

### 3.4 Исследование чувствительности к оптическому (лазерному) воздействию

Для исследования чувствительности к оптическому воздействию выбран перхлорат кальция, чувствительность к механическим воздействиям которого равна классическим составам (см. параграф 3.1). Кроме того, согласно [93 – 95], por-Si, пропитанный раствором перхлората кальция, чувствителен к воздействию электрофизических импульсов и тепловому воздействию. Согласно параграфам 3.1 и 3.2, учитывая оптические свойства графена [63, 96], в исследуемые композиции вводится многослойный графен.

Кроме того, в качестве альтернативы перхлоратам, апробирован окислитель, не содержащий кислорода (см. параграф 2.1) [97], фторсодержащий полимер – каучук марки СКФ-32, структурная формула которого представляет собой [(-CF<sub>2</sub>-CFCl-)<sub>m</sub>(-CH<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-)<sub>p</sub>]<sub>n</sub>. Рецептуры исследуемых композиций указаны в таблице 3.8.

	Содержание компонента, %					
Композиция	Vroguni	Окисл	Флегматизатор			
	кремнии	Ca(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	СКФ-32	Gr		
1	50	50				
2	40	40	—	20		
3	33.3	33.3	—	33.3		
4	50	—	50	—		
5	50	—	48.75	1.25		
6	50	—	47.5	2.5		
7	50	—	45	5		
8	50	—	40	10		
9	50	—	35	15		

Таблица 3.8 – Рецептуры составов

### 3.4.1 Исследование чувствительности композиций с перхлоратом кальция

Композиции №1 – 3 изготовлены по технологии, описанной в параграфе 2.5. Аналогично параграфу 3.1, многослойный графен замешивается с por-Si во время приготовления состава. Навески полученных ВС массой 36 мг запрессовываются в металлические колпачки (высота и внутренний диаметр по 4 мм). Давление прессования составляет 80 МПа.

Колпачок с композицией №1 устанавливается в диск из оргстекла. Затем диск помещается в обойму (рисунок 3.11) соосно лучу лазерного диода (мощность 100 мВт, длина волны 405 нм, ультрафиолетовое излучение) так, чтобы луч лазера попадал на открытую поверхность образца, расстояние между лазером и образцом составляет 20 см.

В результате испытаний композиции №1 возбуждается взрывчатое превращение (горение), которое сопровождается звуковыми эффектами и ярким свечением. Навески в колпачках выгорают полностью. Стадии развития процесса показаны на рисунке 3.11.



а — исходное состояние; b — предварительное свечение заряда; с — горение заряда; d, е — догорание заряда

Рисунок 3.11 – Стадии развития ВП композиции №1

Мощности лазерного излучения (100 мВт) достаточно, для возбуждения композиции №1 и образования отдельных активных атомов и радикалов в компонентах системы. Когда количество этих активных центров достигает критического значения, происходит возбуждение взрывчатого превращения в образце (см. параграф 1.4.4).

Композиции №2 и 3 исследованы на чувствительность к лазерному излучению ИК-спектра. Они устанавливаются соосно лучу полупроводникового лазерного диода (мощность 8 Вт, длина волны 976 нм) с постоянным потоком 15 МВт/м<sup>2</sup>. Развитие процессов ВП для композиций №2 и 3 представлены на рисунках 3.12 и 3.13 соответственно.



а — начало реакции горения; b, c — формирование обширной области горения; d — догорание композита

Рисунок 3.12 – Стадии развития ВП композиции №2



а, b — формирование обширной области горения, с — догорание заряда
 Рисунок 3.13 – Стадии развития ВП композиции №3

В результате исследований определено, что композиция №1 не чувствительна к лазерному излучению ИК-спектра. Оптические свойства многослойного графена (в композициях №2 и 3) способствуют ВП (горению), сопровождающемуся звуковыми эффектами и интенсивным свечением. То есть, флегматизатор

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

### 3.4.2 Исследование чувствительности композиций с СКФ-32

Подготовка композиций №4 – 9 осуществляется по измененной методике. Так как после окончания смешения por-Si, многослойного графена и раствора СКФ-32 состав представляет собой пластичную липкую массу, смесь провяливается на воздухе в течение суток, затем сушится в термостате в течение 3 часов при температуре  $70 - 85^{\circ}$ С и в течение 3 часов при температуре  $120 - 135^{\circ}$ С.

В связи с тем, что силы адгезии между смесью por-Si и многослойного графена и растворенном в органическом растворителе полимере выше, чем силы когезии между макромолекулами полимера [98], высушенный состав представляет собой тонкую пленку коричневого цвета (рисунок 3.14).



Рисунок 3.14 – Высушенная пленка композиций №4 – 9

Увеличение массовой доли содержания графена приводит к снижению несвязанных макромолекул полимерного окислителя. За счет подобной структуризации композиции от №4 к №9 становятся менее липкими по сравнению друг с другом. Таким образом, самая липкая (требующая большей провялки и сушки) – композиция №4, а наименее липкая – композиция №9.

На композиции №4 – 9 оказывается воздействие полупроводниковым лазерным диодом (мощность 1 Вт, длина волны 450 нм, диаметр луча 2 мм, синее

излучение). Результаты экспериментов, отражающие максимальные геометрические виды пламен горения пленок, представлены на рисунке 3.15. Во всех образцах под воздействием лазерного излучения запускается процесс горения (в некоторых случаях с дымообразованием).



a — 0% Gr; b — 1.25% Gr; c — 2.5% Gr; d — 5% Gr; e — 10% Gr; f — 15% Gr Рисунок 3.15 – Максимальная интенсивность пламен пленок композиций

Различие в интенсивности пламени в процессе горения композиций №4 – 9 можно объяснить деструкцией каучука СКФ-32 под действием лазерного излучения, в результате чего образуются газообразные фторокислители. При достижении температуры зажигания лазерным излучением por-Si окисляется в системе до тетрафторида кремния.

Протекающие окислительно-восстановительные реакции отнимают некоторую часть внутренней энергии системы, поэтому температура пламени ниже оптимальной. В силу этого каучук СКФ-32 деполимеризуется частично, а образовавшиеся фторокислители за время лазерного импульса окисляют por-Si, поэтому горение составов прекращается вместе с отключением лазерного диода.

Так как горение пленок осуществляется на воздухе, то под воздействием кислорода воздуха происходит протекание вторичных реакций. Например, горение

композиции №4 сопровождается выделением белого дыма, чего ранее не наблюдали для перхлоратных окислителей [99]. Основой в составе белого дыма выступает оксид кремния, образующийся за счет протекания вторичных реакций окисления унесенных частиц кремния кислородом воздуха при температуре горения [100]. Кроме того, под действием кислорода происходит образование воды из оторванного с поверхности por-Si водорода. А под действием воды за счет высокой температуры осуществляется гидролиз тетрафторида кремния до того же оксида кремния и фторокислителя (который вновь окисляет свободный por-Si, и цикл реакций повторяется).

Для композиции №5 небольшая (1.25% масс.) добавка многослойного графена приводит к интенсификации горения и росту геометрического размера пламени относительно композиции №4 за счет фотосенсибилизации деструкции полимера графеном [101]. То есть, за счет переноса дополнительного электрона на макромолекулу СКФ-32 происходит потеря термической стабильности каучука и образование большего количества фторокислителей.

Композиции №6 и №7 продолжают гореть без воздействия лазерного излучения. Интенсивность их горения выше, чем у композиций №4 и №5. Можно предположить, что увеличение содержания графена (до 2.5% и 5% масс. соответственно) приводит к настолько интенсивной деструкции каучука, что полученных в ходе реакции фторокислителей хватает на поддержание процесса горения составов после прекращения лазерного излучения. Кроме того, горение композиций №6 и №7 сопровождается образованием вторичного пламени в газовой фазе, которое отделено от первичного пламени темной зоной. Рост температуры в зоне реакции увеличивает скорость сублимации графена, который не успевает полностью прореагировать, и, вероятно, выступает основным источником вторичного пламени [102]. В связи с этим, в процессе горения композиции №6 дым изменяет свой цвет от черного в начале процесса к белому при завершении процесса.

Увеличение содержания многослойного графена в композициях №8 и №9 (10% и 15% масс. соответственно) приводит к снижению интенсивности пламени

81

относительно композиции №7 (5% масс. графена). Скорее всего, это связано с уменьшением массовой доли окислителя в композиции (от 45% масс. в композиции №7 к 35% масс. в композиции №9), которого не хватает для поддержания процесса горения на достаточном уровне. При отключении лазерного диода горение образцов сразу же прекращается. Избыток графеновых частиц приводит к ускоренному взаимодействию с фторокислителями. То есть, содержание фторкаучука СКФ-32 определяет не только интенсивность, но и продолжительность окисления por-Si.

Таким образом, в результате экспериментов показано, что оптимальное количество добавки многослойного графена для состава por-Si – фторокислитель находится на уровне 5% (композиция №7), что в целом соотносится с данными для ВС по содержанию углеродных добавок [99]. Однако (см. параграф 3.4.1) для повышения чувствительности к ИК – лазерному излучению необходима добавка многослойного графена в 5 раз больше (около 20 – 30% масс.).

На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы о чувствительности к оптическому (лазерному) излучению образцов:

1. Составы por-Si, пропитанные на основе перхлоратом кальция, чувствительны К воздействию маломощного лазерного диода (0.1 BT, ультрафиолетовое излучение). При этом развитие процесса ВП идет по механизму селективного фотосоздания активных частиц.

Добавление в рецептуру состава от 20 до 30% масс. многослойного (5 – 10 слоев) графена позволяет повысить чувствительность исследуемых композиций к лазерному излучению ИК-спектра.

3. Максимальная интенсивность 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.

 Корение пленок por-Si с фторокислителем в некоторых случаях сопровождается появлением зоны вторичного пламени и выделением белого дыма (частиц оксида кремния).

# 3.5 Исследование чувствительности к воздействию сильноточного электронного пучка наносекундной длительности

Исследование чувствительности ВС на основе por-Si с различными окислителями (перхлораты бария) сильноточному натрия, кальция И К ГКВИ-300, электронному пучку проводили на ускорителе электронов позволяющему получать импульсные пучки со средней энергией электронов 250 кэВ и длительностью импульса напряжения на полувысоте 30 – 50 нс. Схема облучения образца пучком, представлена на рисунке 3.16. Навеска ВС на основе пористого кремния помещалась 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.



1 – вакуумная камера, 2 – катод, 3 – стальное кольцо, 4 – образец, 5 – колпачок, 6 – подложка, 7 – пояс Роговского

Рисунок 3.16 – Экспериментальная схема облучения пучком электронов образца

В работе применялись три разновидности экспериментальной схемы, представленной на рисунке 3.16.

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 [103]). Скорость пучка ~ 0.5С (С – скорость света), скорость КФ ~ 150 км/с [104], но катодный факел обладает большей плотностью по сравнению с СЭП и имеет высокую температуру (~2500К), поэтому, если для возбуждения взрывчатых превращений (горения) ВС на основе рог-Si энергии пучка не хватает, то добавочная энергия за счет КФ может привести к их срабатыванию [105, 106].

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 для каждой схемы эксперимента приведены в таблице 3.9.

N⁰	Окислитель	Номер	Массовая доля	Macca	Плотность $\rho_0$ ,
		схемы	por-Si,	образца,	г/см <sup>3</sup>
		эксперимента	%	МΓ	
	Перхлорат	1	28.5 - 28.6	34 - 35	0.786 - 0.815
1	кальция	2	16 – 16.1	58 – 59	1.30 - 1.35
		3	12.1 - 13.0	91 - 92	2.04 - 2.14
2	Перхлорат	1	50	30 - 32	0.944 - 1.01
	натрия				
3	Перхлорат	1	50	32 - 34	1.01 - 1.07
	бария				

Таблица 3.9 – Характеристики ВС на основе пористого кремния

Примечание: толщина запрессованных составов в строках 2 и 3 – 2 мм.

В результате воздействия СЭП на композицию №1 по экспериментальной схеме 1 были получены следующие результаты. Композиция por-Si+Ca(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> в колпачке полностью выгорала, на катоде наблюдалось термическое пятно (рисунок 3.17а), которое, практически, занимало 80 – 90% поверхности катода. Можно отметить, что осциллограммы напряжения с помощью пояса Роговского ни разу не удалось зафиксировать, что с некоторой долей вероятности можно интерпретировать как результат, свидетельствующий о неких посторонних электрических полях, которые могли появиться, например, вследствие [107] пламени внутри горящей гетерогенной хемоионизации ИЛИ конденсированной системы [108].



Рисунок 3.17 – Термическое пятно (указано стрелкой) (а) и отпечатки колпачка (указано стрелкой) (б, в) на катоде после воздействия на образец СЭП+КФ

Воздействие СЭП на ВС на основе por-Si через алюминиевую фольгу толщиной 15 мкм (экспериментальная схема 2) также приводило к возбуждению взрывчатого превращения. Однако режим ВП в этом случае был существенно выше по уровню мощности и параметрам (например, это мог быть режим конвективного горения или дефлаграции). На такое развитие процесса указывает (кроме термического пятна) отпечаток колпачка на катоде (рисунок 3.176). Размер термического пятна был, практически, в два раза меньше, чем в случае экспериментальной схемы 1. Результатом воздействия СЭП на композицию №1 по экспериментальной схеме 3 (через два слоя фольги толщиной 15 мкм каждый) было следующее. На катоде также как и в случае схемы 2, был отпечаток колпачка, но термическое пятно по размерам было существенно больше, чем в схеме 2. Кроме того, в оправке, удерживающей стальное кольцо, наблюдались фрагменты разрушения по всей ее окружности (рисунок 3.18). Все это указывало на то, что режим взрывчатого превращения по своим параметрам превосходил режим взрывчатого превращения в схеме 2.



Рисунок 3.18 – Фрагменты разрушения (указаны стрелками) оправки, удерживающей стальное кольцо

Известно, что глубина, на которой происходит максимальное энерговыделение пучка, а также экстраполированная глубина пробега электронов зависит от плотности вещества (образца) [109]. Так, чем меньше плотность, тем выше значения глубин максимального энерговыделения и пробега электронов, тем выше вероятность возбуждения взрывчатых превращений, поскольку приповерхностные слои испаряются и поэтому, чем глубже проникнет пучок, тем больше так называемых «горячих точек» (очагов инициирования) он создаст, нагрев которых до критической температуры И приводит К быстрой экзотермической реакции (взрывчатому превращению). Из этого следует, что исследованной композиции por-Si+Ca(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, хватает даже небольшого количества очагов инициирования, чтобы произошло взрывчатое превращение.

Воспламенительные составы с перхлоратом натрия и перхлоратом бария инициировать с помощью СЭП наносекундной длительности удалось только по схеме 1. При этом термические пятна на катоде занимали по площади ~95% (для перхлората бария) (рисунок 3.19).



Рисунок 3.19 – Термическое пятно на катоде для перхлората натрия (а) и перхлората бария (б)

Отпечатки от колпачков отсутствовали. Однако в этом случае удалось зафиксировать осциллограммы, снятые с пояса Роговского (рисунок 3.20).



Рисунок 3.20 – Осциллограммы для перхлората натрия (а) и перхлората бария (б)

Таким образом, в результате исследований установлено, что наибольшую чувствительность к воздействию сильноточного электронного пучка имеет состав por-Si+Ca(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

Для того, чтобы повысить теплоту взрывчатого превращения и снизить чувствительность к простому инициирующему импульсу, повысив тем самым безопасность эксплуатационную снаряженных изделий (капсюлейвоспламенителей), В бинарную смесь por-Si – окислитель добавляют флегматизаторы или инертные добавки [80]. Порошкообразный бор, имеющий высокую теплоту сгорания, часто добавляют для увеличения энергоемкости ВВ. Тем не менее, бор имеет некоторые недостатки: высокую температуру воспламенения, задержку воспламенения и большое время горения. Поэтому на практике часто применяют дибориды алюминия и титана и полиборид магния [107, 110 – 112]. На основе вышесказанного, учитывая, что теплотворная способность ниобия выше, чем алюминия, магния и титана, в качестве добавки выбран борид ниобия. Кроме того, плотность борида ниобия выше, чем плотность чистого бора и диборидов алюминия и титана (7.5 г/см<sup>3</sup> против 2.4 г/см<sup>3</sup>, 3.2 г/см<sup>3</sup>, 4.52 г/см<sup>3</sup> соответственно), что может привести к более существенному повышению плотности заряда с его добавками. В результате существует вероятность повышения характеристик процесса взрывчатого превращения при условии полного окисления борида ниобия [52].

	Содержание компонента, %				
Композиция	BC		Флегматизатор, содержание сверх 100% массы ВС		
	Кремний	NaClO <sub>4</sub>	NbB	Gr	
1	50	50			
2	50	50	5		
3	50	50	10	—	
4	50	50	12.5	—	
5	50	50	15	—	
6	50	50	20	—	
7	50	50	5	5	
8	50	50	10	5	

Таблица 3.10 – Рецептуры исследуемых композиций

В заряды ВС, изготовленные по описанной «мокрой» технологии, на стадии замешивания компонентов добавляли навески порошкообразного борида ниобия (размер части 20 — 30 мкм) и многослойного графена. Рецептуры композиций представлены в таблице 3.10.

Образцы массой 32 — 44 мг запрессовываются в колпачки с внутренним диаметром 4.55 мм, глубина колпачка 2 мм. Средняя энергия электронов сильноточного электронного пучка наносекундной длительности составляет 250 кэВ, остаточное давление воздуха в вакуум-камере — 10<sup>-2</sup> Па.

В результате воздействия СЭП композиции №1, 5, 7 и 8 срабатывают полностью и до конца. Композиция №2 частично сгорает, масса невыгоревшего остатка составляет от 4 до 5 мг. Композиция №3 не работает, поверхность запрессованного состава темнеет. Из колпачков с запрессованной композицией №4 выбрасывается около 3 мг состава волной отражения в вакуум-камеру. В результате испытаний композиции №6 два запрессованных колпачка срабатывают до конца, а в двух происходит неполное выгорание композиции. Примеры полного и неполного выгорания составов приведены на рисунке 3.21.



а – полное выгорание заряда ВС в колпачке; б – неполное выгорание заряда ВС в колпачке Рисунок 3.21 – Общий вид образцов после воздействия СЭП наносекундной длительности

Хотя вид и режим взрывчатого превращения составов остается неизвестным, анализ результатов показал следующее. Скорость взрывчатого превращения композиции №4 сопоставима со скоростью распространения упругих волн в данном композите. Так как ударная волна, инициированная ударно-волновым фактором СЭП, пройдя через навеску композиции, частично отражается от дна колпачка и выбрасывает небольшое количество не успевшего сгореть композита. Можно предположить, что значение упругой волны в композите находится в условном диапазоне 3.5 — 4.5 км/с [113, 114]. Очевидно, что в случае полного выгорания композиции, скорость ВП лежит в том же диапазоне.

По результатам испытаний определены концентрационные диапазоны содержания добавки борида ниобия, при которых ВС выгорает полностью. Основной теорией, объясняющей механизм формирования ВП в ВВ при воздействии импульсов энергии, является теория «горячих точек» (см. параграф 1.4.2). По ней разогрев ВВ начинается в локальных очагах. В момент достижения температуры очага критического значения начинается быстрая экзотермическая реакция в нем же, то есть взрывчатое превращение. Если концентрация очагов горения достаточно велика, то их объединение приводит к горению большой поверхности заряда, что в результате может привести к взрыву (детонации).

Как уже говорилось, ВС на основе por-Si без добавок близки по своим свойствам к индивидуальным ВВ (см. параграф 2.1), в которых горючее и окислитель находятся в одной молекуле. В этом случае в результате воздействия СЭП на заряд материала энергия пучка выделяется на каждой частице ВВ (поре в случае por-Si), то есть «горячей точкой» выступает вся область энерговыделения СЭП, имеющая в первом приближении диаметр пучка и толщину, равную экстраполированному пробегу электронов [109]. Таким образом, при действии электронного пучка на заряд ВС без добавок энергии пучка хватает, чтобы в почти каждой частице заряда создать «горячую точку» и тем самым возбудить в заряде взрывчатое превращение. Результаты испытаний композиций №2 и 3 показывают, что при добавлении 5% и 10% соответственно борида ниобия к ВС на основе por-Si полного ВП не происходит. Следовательно, возможны два сценария: очаги воспламенения в ВС не образуются, или же концентрация образовавшихся очагов слишком мала. Иными словами, возможно, в роли локальных очагов разогрева выступают частицы борида ниобия, являющиеся к тому же областями повышенной плотности [115]. За счет этого эти области или притягивают к себе электроны, сталкивающиеся затем с частицами борида ниобия, или электроны поглощаются частицами борида ниобия, проходя сквозь легкие частицы ВС. Столкновения приводят к ускорению и интенсификации процесса нагревания частиц борида ниобия ниобия до температуры плавления, так как удельная теплоемкость борида ниобия ниже, чем у смеси рог-Si и перхлората натрия.

Нагретые частицы борида ниобия разогревают близлежащие области ВС до критических температур, запуская быстрые экзотермические реакции. Объединение очагов горения приводит к горению большой площади ВС и переходу в другой режим ВП (детонацию). Высокая температура ВП смеси por-Si и перхлората натрия приводит к полному разложению частиц борида ниобия, усиливая полный температурный эффект ВП всего ВС.

Очевидно, что для полного объединения очагов воспламенения необходимым условием является достижение их концентрации некоторого критического значения *n<sub>cr</sub>* [48]. Исходя из данного условия, легко можно объяснить результаты по ВП в композициях с боридом ниобия (без добавок графена) – композиции № 2 – 6.

В композиции №2 концентрации частиц борида ниобия (5% масс.) недостаточно, в качестве «горячих точек» выступают частицы самого por-Si, пропитанного перхлоратом натрия. Однако, так как большая часть электронов притягивается частицами борида ниобия, количество активированных очагов частиц ВС недостаточно, и горение затухает. Для композиции №3 при 10% борида ниобия ситуация аналогична, но количество попавших на ВС электронов еще меньше. Поэтому очаги воспламенения ВС либо отсутствуют совсем, либо

91

существуют в незначительном количестве, и ВП в заряде не возникает. Содержание борида ниобия в композиции №4 (12,5% масс) является критическим, так как с этого значения ВП в заряде проходит до конца. В композиции №6 содержание 20% борида ниобия находится уже достаточно близко к верхнему концентрационному пределу, так как энергии активной части заряда — смеси рог-Si и перхлората натрия, не хватает для горения инертного борида ниобия, поэтому происходит неполное взрывчатое превращение ВС.

ВП композиций №7 и №8 можно объяснить за счет кислорода (около 9%), который содержится в гидроксильных группах по краям многослойного графена. Кислород выступает в роли дополнительного к перхлорату натрия активного окислителя. Кроме того, графен имеет очень высокий коэффициент теплопроводности, то есть под действием потока электронов частицы графена могут стать «горячими точками».

В результате проведенных исследований показано, что как частицы борида ниобия, так и частицы двухслойного графена играют роль горячих точек, нагревающих прилегающие частицы основного ВС до их температуры вспышки. Кроме того, частицы борида ниобия увеличивают плотность заряда, температуру горения продуктов ВП, тем самым способствуют увеличению давления в продуктах ВП и эффективности воспламенения пороховых зарядов.

#### 3.6 Теория ударного инициирования

#### 3.6.1 Энергетическая теория

Рассмотрим инициирование BB на примере копровых испытаний при определении чувствительности к удару. Тогда при падении груза массой m с высоты H его энергия равна  $E_0 = mgH$ . Падающий груз сжимает образец (навеску (заряд) BB), и часть его энергии поглощается образцом. Обозначим поглощенную часть энергии, как  $E = \beta E_0$ , где  $\beta$  – коэффициент аккомодации.

Сделаем два допущения:

1. Энергия поглощается *N* дискретными активными элементами образца, некоторые из которых потом могут играть роль очагов, воспламеняющих образец (навеску BB) [48];

2. Все активные элементы образца поглощают одинаковое количество энергии.

Исходя из сделанных допущений, получим, что энергия удара, поглощенная одним активным элементом будет равна  $E_a = \beta E_0 / N$ . Будем полагать, что для данного вещества число активных элементов в единице его объема всегда одно и то же и равно *n*, то есть N=nV, где  $V=m/\rho$  – объем образца;  $\rho$  – его плотность. В результате получим:

$$E_a = \alpha \frac{E_0}{m},\tag{3.1}$$

где параметр  $\alpha = \frac{\beta \rho}{n}$  – считается независящим 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  $E_0 / m$ .

Полагаем, что активный элемент становится очагом (т.е. может инициировать заряд), если поглощенная им энергия превышает некоторый предел (для данного ВВ)  $E_{acr}$ . Т.е. инициирование образца (заряда) происходит при  $E_a \ge E_{acr}$ .

Из этого неравенства следует, что если все активные элементы имеют одинаковую критическую энергию инициирования  $E_{acr}$ , то инициирование образца всегда происходит с вероятностью, равной единице, при энергии падающего груза  $E_0 \ge \frac{E_{acr}}{\alpha}m$ . Если же энергия падающего груза  $E_0 < \frac{E_{acr}}{\alpha}m$ , то инициирование никогда не происходит. Однако в действительности, имеется диапазон энергий падающего груза  $[E_{0\min}, E_{0\max}]$ , внутри которого инициирование

происходит с вероятностью  $0 \le P \le 1$ , монотонно возрастающей от P=0 при  $E_0 = E_{0\min}$  до P = 1 при  $E_0 = E_{0\max}$ .

Чтобы объяснить вышеуказанные рассуждения в рамках энергетической теории, допустим, что у разных активных очагов критическая энергия инициирования  $E_{acr}$  разная и описывается некоторым вероятностным распределением  $f(E_{acr})$ .

Рассмотрим множество ( $K\gg1$ ) одинаковых образцов (зарядов, навесок), которые одновременно испытываются на чувствительность к удару на разных копрах при одинаковой энергии  $E_0$ . Суммарное число активных элементов во всех этих образцах равно KN. Пусть все активные элементы в результате удара поглотили одинаковую энергию  $E_a$ , но имеют разные и случайные критические энергии  $E_{acr}$ . Тогда суммарное число активных элементов во всех образцах, которые станут очагами (т.е. смогут инициировать образец), определяется соотношением (3.2):

$$N_a = KN \int_0^{E_a} f(E_{acr}) dE_{acr} .$$
(3.2)

Эти очаги случайным образом распределены между образцами. В некоторых образцах может не оказаться ни одного очага, и они, соответственно, не будут инициированы, а в некоторых образцах может оказаться один или одновременно несколько очагов, и они, соответственно, будут инициированы.

Введем среднее число очагов, приходящихся на один образец  $\lambda = N_a / K$ :

$$\lambda = N \int_{0}^{E_a} f(E_{acr}) dE_{acr} \, .$$

Тогда вероятность того, что в произвольно выбранном образце окажется ровно *k* очагов, подчиняется распределению Пуассона:

$$p_k = \frac{\lambda^k}{k!} \exp(-\lambda)$$

В частности, вероятность того, что в образце не окажется ни одного очага (k=0), то есть вероятность того, что образец не будет инициирован, равна

 $p_0 = \exp(-\lambda)$ . Соответственно, вероятность того, что в образце окажется хотя бы один очаг, т.е. вероятность инициирования образца, будет  $P = 1 - p_0$ . Эти вероятности определяются соотношениями

$$P = 1 - \exp\left(-N\int_{0}^{E_{a}} f(E_{acr})dE_{acr}\right)$$

или

$$P = 1 - \exp\left(-\frac{n \cdot m}{\rho} \int_{0}^{\alpha E_{0}/m} f(E_{acr}) dE_{acr}\right)$$
(3.3)

Полученное соотношение (3.3) определяет зависимость вероятности ударного инициирования образца от энергии падающего груза.

В частности, предположим, что распределение  $f(E_{acr})$  является нормальным, со средним значением  $f(E_{0acr})$  и стандартным отклонением  $\sigma$ :

$$f(E_{acr}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} \exp\left(-\frac{(E_{acr} - E_{0acr})^2}{2\sigma^2}\right),$$

где параметры *E*<sub>0*acr</sub> и <i>σ* не зависят от энергии падающего груза и массы образца, а являются характеристиками только самого материала образца.</sub>

Тогда

$$P = 1 - \exp\left(-\frac{n \cdot m}{\sqrt{2\pi}s\rho} \int_{0}^{\alpha E_0/mE_{0acr}} \exp\left(-\frac{(x-1)^2}{2s^2}\right) dx\right),$$
(3.4)

ИЛИ

$$P = 1 - \exp\left(-\frac{N}{\sqrt{2\pi s}} \int_{0}^{\alpha E_{0}/mE_{0acr}} \exp\left(-\frac{(x-1)^{2}}{2s^{2}}\right) dx\right)$$
(3.5)

где  $s = \frac{\sigma}{E_{0acr}}$  – характеристика материала образца.

Зависимость (3.5) в виде  $P\left(\alpha \frac{E_0}{mE_{0acr}}\right)$  для разных значений *s* и параметра

№1 приведена на рисунке 3.22.



Рисунок 3.22 – 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)

## 3.6.2 Прочностная теория

При падении груза на образец (навеску, заряд) происходит его сжатие. В результате в образце возникает максимальное напряжение  $p_{\text{max}}$ . Его можно оценить, исходя из предположения, что образец сжимается упруго:

$$p_{\max} = \sqrt{\frac{2\beta E_0 E}{V}} \tag{3.6}$$

где  $\beta$  и  $E_0$  имеют прежний смысл;

*E* – модуль упругости образца (далее буква *E* обозначает только модуль упругости, а энергия падающего груза *E*<sub>0</sub>);

*V*-объем образца.

Как и в предыдущем разделе, будем полагать, что напряжение p воспринимается N одинаковыми активными элементами образца. Будем считать, что напряжение в каждом активном элементе равно  $p = \xi p_{\text{max}}$ , где  $\xi$  – параметр, характеризующий структуру образца и не зависящий от его массы и энергии падающего груза. Тогда

$$p = \varphi \sqrt{\frac{E_0}{m}},\tag{3.7}$$

96

где  $\varphi = \xi \sqrt{2\beta E \rho}$  – характеристика материала образца, которая не зависит от его массы и энергии падающего груза.

Будем полагать, что активный элемент превращается в очаг, способный инициировать образец, если возникшее в нем напряжение превышает некоторое критическое значение  $p_{cr}$ , являющееся характеристикой данного очага. Например, при этом напряжении разрушается перемычка между порами (если рассматривается por-Si) и образуется горячий осколок – искра, или при сжатии в перемычке деформируется атомная структура и возникает напряжение, а при  $p > p_{cr}$  происходит пробой и инициирование состава и т.п.

Как и в предыдущем разделе, будем полагать, что разные очаги в образце имеют разные значения  $p_{cr}$  и можно ввести вероятностное распределение  $f(p_{cr})$ .

По аналогии с предыдущим разделом легко показать, что вероятность инициирования образца равна

$$P = 1 - \exp\left(-N\int_{0}^{p} f(p_{cr})dp_{cr}\right)$$

ИЛИ

$$P = 1 - \exp\left(-\frac{n \cdot m}{\rho} \int_{0}^{\varphi \sqrt{E_0/m}} f(p_{cr}) dp_{cr}\right).$$
(3.8)

Соотношение (3.8) определяет зависимость вероятности ударного инициирования образца от энергии падающего груза.

В частности, предположим, что распределение  $f(p_{cr})$  является нормальным, со средним значением  $p_0$  и стандартным отклонением  $\sigma$ :

$$f(p_{cr}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} \exp\left(-\frac{(p_{cr} - p_0)^2}{2\sigma^2}\right),$$

где параметры  $p_0$  и  $\sigma$  не зависят от энергии падающего груза и массы образца, а являются характеристиками только самого материала образца.

Тогда

$$P = 1 - \exp\left(-\frac{n \cdot m}{\sqrt{2\pi}s\rho} \int_{0}^{(\varphi/p_{0})\sqrt{E_{0}/m}} \exp\left(-\frac{(x-1)^{2}}{2s^{2}}\right) dx\right),$$
(3.9)

ИЛИ

$$P = 1 - \exp\left(-\frac{N}{\sqrt{2\pi s}} \int_{0}^{(\varphi/p_{0})\sqrt{E_{0}/m}} \exp\left(-\frac{(x-1)^{2}}{2s^{2}}\right) dx\right),$$
(3.10)

где  $s = \frac{\sigma}{p_0}$  – характеристика материала образца (навески, заряда).

Зависимость (3.10) в виде  $P\left((\varphi/p_0)^2 \cdot \frac{E_0}{m}\right)$  для разных значений *s* и

параметра *N* >> 1 приведена на рисунке 3.23.



Рисунок 3.23 – Зависимость  $P\left(\left(\varphi \mid p_{0}\right)^{2} \cdot \frac{E_{0}}{m}\right)$  для разных значений параметра  $N \gg 1$  и s=0.1 (a) и s=0.15 (б)

Сравнивая (3.5) и (3.10), мы видим, что в энергетической и прочностной теориях зависимости вероятности инициирования от энергии падающего груза (точнее, от отношения  $E_0 / m$ ) разные. В первой это функция  $P = F(E_0 / m)$ , где P -вероятность безотказного срабатывания, в то время, как во второй – это функция  $P = F(\sqrt{E_0 / m})$ , где функции F(x) в обеих теориях одинаковые.

Интересный результат следует из зависимостей (3.5) и (3.10): если N < 5, то даже при очень большой энергии падающего груза вероятность инициирования не будет равна единице. Т.е. даже при очень большой энергии падающего груза с конечной вероятностью будут наблюдаться отказы.

#### Выводы к главе 3

На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы.

1. Бинарные BC (por-Si + окислитель) находятся по уровню чувствительности между классическими инициирующими BB (гремучей ртутью и азидом свинца). Чувствительность бинарных BC на основе пористого кремния принципиально не зависит от типа окислителя;

2. Добавление в состав более 10% масс. графена критически снижало чувствительность к удару (нижний предел чувствительности – 23 см). Найдена рациональная массовая доля многослойного графена – 7.7%. Чувствительность ВС с таким значением добавки графена находится на уровне чувствительности капсюльного ударного неоржавляющего модернизированного термостойкого состава УНМ-Т ТУ 13104.141-89;

3. 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 (296 мкс).;

4. Время срабатывания ВС с добавкой 7.7% масс. многослойного графена (~168 мкс) не зависит от вида инициирующего импульса (удар, накол) и в два раза меньше времени срабатывания состава УНМ-Т ТУ 13104.141-89 (296 мкс);

5. 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/м<sup>2</sup>, длина волны 976 нм);

6. Введение в ВС добавки многослойного графена, за счет оптических свойств последнего, повышает чувствительность ВС к оптическому воздействию. Таким образом, при механическом инициировании (удар, трение, накол) систем графен выступает в роли флегматизатора, а при лазерном инициировании – сенсибилизатора;

7. При замене перхлоратного окислителя на фторокислитель максимальная интенсивность процесса горения пленок ВС под воздействием полупроводникового лазерного диода (мощность 1 Вт, длина волны 450 нм, синее излучение) достигается при добавлении 5% масс. многослойного графена;

8. Бинарные BC (por-Si + окислитель) под действием сильноточного электронного пучка сгорают до конца. При добавлении высокоплотной оптической добавки борида ниобия концентрационные пределы, при которых происходит полное срабатывание BC, лежат в диапазоне от 12.5% до почти 20% масс. с пиком в 15% масс. Смешение борида ниобия и графена (5% + 5% и 10% + 5%) также приводит к полному срабатыванию BC на основе por-Si.

# 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 проволочки.

Чувствительность бинарных составов (por-Si + окислитель) к механическим (удар, накол, трение) воздействиям находится на уровне чувствительности классических ИВВ (гремучей ртути и азида 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/м<sup>2</sup>, 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 – сенсибилизатора;

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 азида 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 борида 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. Смешение борида ниобия и графена (5% + 5% и 10% + 5%) также приводит к полному срабатыванию ВС на основе пористого кремния.

3. Рецептура 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 СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ВВ – взрывчатые вещества;

ВП – взрывчатое превращение;

ВС – воспламенительный состав;

ГКВИ-300 – генератор коротких высоковольтных импульсов;

ГТ – горячие точки;

ИВВ – инициирующее взрывчатое вещество;

ИК – инфракрасное излучение;

КВ – капсюль-воспламенитель;

КВС – капсюльный воспламенительный состав;

КДБ – монокристаллический кремний, легированный бором, с дырочной электропроводимостью (р-типа);

КФ – катодный факел; взрыв микронеоднородностей на катоде из-за лавинообразного нарастания тока, вызванного джоулевым нагревом эмиттера;

КЭМ – монокристаллический кремний с электронной проводимостью (nтипа), легированный мышьяком;

ЛИ – лазерное излучение;

РСГ – разрезной стержень Гопкинсона;

СЭП – сильноточный электронный пучок;

УВС – ударно-воспламенительный состав;

УФ – ультрафиолетовое излучение;

ЭДК – электронно-дырочные кристаллоны;

ЭНМ – энергонасыщенный материал;

ЭЧС – экологически чистый состав;

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Uhlir, A.Jr. Electropolishing of silicon / A.Jr. Uhlir // Bell System Technical Journal. -1956. -V.35.  $-N_{2}$ . -P.333 - 347.

2. Gupta, P. Hydrogen desorption kinetics from monohydride and dihydride species on silicon surfaces / P. Gupta, V.L. Colvin, S.M. George // Physical Review B. — 1988.
— V. 37. — №14. — P. 8234 – 8243.

3. Canham, L.T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers / L.T. Canham // Applied Physics Letters. — 1991. — V. 57. — P. 1046–1048.

4. Parkhutik, V. Analysis of publications on porous silicon: from photoluminescene to biology / V. Parkhutik // Journal of porous materials. — 2000. — V. 7. — P. 363-366.

5. Kovalev, D. Strong explosive interaction of hydrogenated porous silicon with oxygen at cryogenic temperatures / D. Kovalev, V.Y. Timoshenko, N. Küzner, E. Gross, F. Koch // Physical Review Letters. — 2001. — V. 87. — № 6. — P. 068301.

6. Тыныштыкбаев, К.Б. Морфология пористого кремния при длительном анодном травлении в электролите с внутренним источником тока / К.Б. Тыныштыкбаев // Письма в журнал технической физики. — 2010. — Т. 36. — №11. — С. 104–110.

7. Everett, D.H. Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units: Appendix II: Definitions, terminology and symbols in colloid and surface chemistry. Part 1: Colloid and surface chemistry / D.H. Everett // Pure and Applied Chemistry. — 1972. — V. 31. — P. 577 – 638.

Clement, D. Highly explosive nanosilicon — based composite materials / D.
 Clement, J. Diener, E. Gross, N. Kűzner, V.Yu. Timoshenko, D. Kovalev // Physica
 Status Solidi A. — 2005. — V. 202. — №8. — P. 1357-1364.

9. Du Plesis M. Properties of porous silicon nano-explosive device / M. Du Plesis
// Sensors and Actuators A: Physical. — 2007. — V. 135. — P. 666-674.

10. Currano, L.J. Energetic nanoporous silicon devices / L.J. Currano, W.A. Churaman // Journal of Microelectromechanical Systems. — 2009. — V. 18. — P. 799-807.

11. Timoshenko, V.Yu. Electrochemical nanostructuring of semiconductor wafers by capillary-force-assisted method / V.Yu. Timoshenko, K.A. Gonchar, N.E. Maslova, Y.T. Taurbayev, T.T. Taurbayev // International Journal of Nanoscience. — 2010. — V. 9. —  $N_{23}$ . — P. 139-143.

12. Patent 8367769B2 USA, IPC C03C 14/00 (2006.01), C09K 11/00 (2006.01). Silicon-based nanosilicon composites and fabrication methods : appl. 17.02.2010: publ. 05.02.2013 / Aldwayyan A.S., Alsalhi M.S., Aldukhail A.M., Alhoshan M.S., Khan M.N., Al-Chaar G.K., Nayfeh M. — 9 p.

13. Kolasinski, K.W. Electroless etching of Si with IO3–and relatedspecies / K.W. Kolasinski, J.W. Gogola // Nanoscale Research Letters. — 2012. — V. 7. — P. 323-330.

14. Bessais, B. Porous silicon formation by HNO3/HF vapor etching / B. Bessais // Handbook of porous silicon. — 2014. — P. 552-560.

15. Lehmann, V. Formation mechanism and properties of electrochemically etched trenches in n-type silicon / V. Lehmann, H. Föll // Journal of The Electrochemical Society. — 1990. — V. 137. — P. 653.

16. Ottow, S. Processing of three-dimensional microstructures using macroporous n-type silicon / S. Ottow, V. Lehmann, H. Föll // Journal of The Electrochemical Society. — 1996. — V. 143. — P. 385-390.

17. Loni, A. Porous silicon formation by anodization / A. Loni // Handbook of porous silicon. — 2014. — P. 11-22.

18. Kolasinski, K.W. Porous silicon formation by galvanic etching / K.W. Kolasinski // Handbook of porous silicon. — 2014. — P. 23-33.

19. Becker, C.R. Galvanic porous silicon composites for high-velocity nanoenergetics / C.R. Becker, S. Apperson, C.J. Morris, S. Gangopadhyay, L.J. Currano, W.A. Churaman, C.R. Stoldt // Nano Letters. — 2011. — V. 11. — №2. — P. 803–807.

20. Lévy-Clément, C. Porous silicon formation by metal nanoparticle-assisted etching / C. Lévy-Clément // Handbook of porous silicon. — 2014. — P. 61-78.

21. Collins, S.D. Etch stop techniques for micromachining / S.D. Collins // Journal of The Electrochemical Society. — 1997. — V. 144. — №40. — P. 2243.

22. Lee, K.C. The fabrication of thin, free standing, single crystal, semiconductor membranes / K.C. Lee // Journal of The Electrochemical Society. — 1990. — V. 137. —  $N_{2}8.$  — P.2556-2574.

23. Adachi, S. Porous silicon formation by photoetching / S. Adachi // Handbook of porous silicon. — 2014. — P. 67-74.

24. Canham, L.T. Porous silicon formation by porous silica reduction / L.T. Canham// Handbook of porous silicon. — 2014. — P. 1-8.

25. Kolasinski, K.W. Porous silicon formation by stain etching / K.W. Kolasinski // Handbook of porous silicon. — 2014. — P. 35-48.

26. Peng, K. Simultaneous gold deposition and formation of silicon nanowirearrays/ K. Peng, J. Zhu // Journal of Electroanalytical Chemistry. — 2003. — V. 558. — P. 35-39.

27. Peng, K. Morphological selection of electroless metal depositson silicon in aqueous fluoride solution / K. Peng, J. Zhu // Electrochimica Acta. — 2004. — V. 49. — P. 2563–2568.

28. Qi, P. Low-temperature synthesis of Si nanowires using multizone chemical vapor deposition methods / P. Qi, W.S. Wong, H. Zhao, D. Wang // Applied Physics Letters. — 2008. — V. 93. — №16. — P. 163101.

29. Jakubowicz, J. Porous silicon formation by mechanical means / J. Jakubowicz // Handbook of porous silicon. — 2014. — P. 93-102.

30. Астрова, Е.В. Получение пористого кремния путем спекания нанопорошка/ Е.В. Астрова, В.Б. Воронков, А.В. Нащекин, А.В. Парфеньева, Д.А. Ложкина, М.В. Томкович, Ю.А. Кукушкина // Физика и техника полупроводников. — 2019. — Т. 53. — № 4. — С. 540 — 549.

31. Koshida, N. Thermal properties of porous silicon / N. Koshida // Handbook of porous silicon. — 2018. — P. 300 – 305.

32. Морозов, В.А. Пьезоэлектрические свойства пористого кремния / В.А. Морозов, А.Г. Зегря, Г.Г. Зегря, Г.Г. Савенков // Письма в журнал

экспериментальной и теоретической Физики. — 2021. — Т. 114. — №10. — С.680 – 684.

33. Canham, L.T. Mechanical properties of porous silicon / L.T. Canham // Handbook of porous silicon. — 2018. — P. 309 – 318.

34. Alan, T. Methyl monolayers improve the fracture strength and durability of silicon nanobeams / T. Alan, A.T. Zehnder, D. Sengupta, M.A. Hines // Applied Physics Letters. — 2006. — V. 89. — №23. — P. 231905-231905-3.

35. Cullis, A.G. The structural and luminescent properties of porous silicon / A.G. Cullis, L.T. Canham, P.D. Calcott // Journal of Applied Physics. — 1997. — V. 82. — №3. — P. 909-965.

36. McCord, P. Chemiluminescence of anodized and etched silicon: evidence for a luminescent siloxane-like layer on porous silicon / P. McCord, S.-L. Yau, A.J. Bard // Science. — V. 257. — P. 68-69.

37. Koch, E.-C. Special materials in pyrotechnics: VI. Silicon — an old fuel with new perspectives / E.-C. Koch, D. Clement // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. — V. 32. —  $N_{23}$ . — P. 205-212.

38. Plummer, A. The burning rate of energetic films of nanostructured porous silicon / A. Plummer, V. Kuznetsov, T. Joyner, J. Shapter, N.H. Voelcker // Small. — V. 7. — №23. — P.3392-3398.

39. Mason, B. Combustion performance of several nanosilicon-based nanoenergetics / B. Mason, L. Groven, S. Son, R. Yetter // Journal of Propulsion and Power. — V. 29. — №6. — P. 1435-1444.

40. Лазарук, С.К. Быстрые экзотермические процессы в пористом кремнии / С.К. Лазарук, А.В. Долбик, П.В. Жагиро, В.А. Лабунов, В.Е. Борисенко // Физика и техника полупроводников. — Т. 39. — №8. — С. 917-919.

41. Churaman, W. Initiation and reaction tuning of nanoporous energetic silicon /
W. Churaman, L. Currano, C. Becker // Journal of Physics and Chemistry of Solids. —
2010. — V. 71. — P.69-74.

42. Patent 6984274B2 USA, IPC C06B 45/00 (2006.01), D03D 23/00 (2006.01). Explosive composition and its use : appl. 06.02.2003: publ. 10.01.2006 / Hofmann A., Laucht H., Kovalev D., Timoshenko V.Yu., Diener J., Künzner N., Gross E. — 7 p.

43. Patent 6803244B2 USA, IPC H01L 21/00. Nanostructured reactive substance and process for producing the same : appl. 06.02.2003: publ. 12.10.2004 / Diener J., Künzner N., Gross E., Schildknecht M., Rudolf K., Hofmann H., Kovalev D., Timoshenko V. — 4 p.

44. Patent 6803244B2 USA, IPC C06B 45/00 (2006.01), C06B 45/04 (2006.01), C06B 45/06 (2006.01), C06B 45/08 (2006.01), C06B 27/00 (2006.01), D03D 23/00 (2006.01), D03D 43/00. Shaped, flexible fuel and energetic system therefrom : appl. 08.05.2008: publ. 17.05.2011 / Subramanian S., Farrell D., Limaye S.Y. — 6 p.

45. Андреев, С.Г. Основы теории чувствительности энергетических материалов / С.Г. Андреев, В.С. Соловьев. — Москва: ЦНИИНТИ, 1985. — 178 с.

46. Liu, L. Study on shock initiation randomness of energetic materials on a macroscopic scale / L. Liu, W. Chen, S. Lu, Y. Yu, S. Wu, P. Wu // Applied Sciences. — 2023. — V. 13. — P. 2534 – 2560.

47. Landerville, A.C. Equations of state for energetic materials from density functional theory with van der Waals, thermal, and zero-point energy corrections / A.C. Landerville, M.W. Conroy, M.M. Budzevich, Y. Lin, C.T. White, I.I. Oleynik // Applied Physics Letters. — 2010. — V. 97. — P. 251908.

48. Рашковский, С.А. Вероятностная модель ударного инициирования гетерогенных взрывчатых веществ / С.А. Рашковский, Г.Г. Савенков // Письма в журнал технической физики. — 2014. — Т. 40. — №11. — С. 73 – 79.

49. Бацанов, С.С. Влияние ударно-волнового воздействия на химическую активность / С.С. Бацанов, В.П. Бокарев, Е.В. Лазарева // Физика горения и взрыва. — 1989. — Т. 26. — №1. — С.94–95.

50. Глушак, Б.Л. Возбуждение процесса детонации в твердых гетерогенных взрывчатых веществах импульсными нагрузками (Обзор) / Б.Л. Глушак, С.А. Новиков, В.М. Бельский. — Арзамас – 16: ВНИИЭФ, 1993. — 90 с.
51. Борисенок, В.А. О механизме образования горячих точек в конденсированных взрывчатых веществах / В.А. Борисенок, В.М. Бельский // Химическая физика. — 2008. — Т. 27. — №3. — С. 46 – 53.

52. Физика взрыва / Под ред. Л.П. Орленко. — Москва: ФИЗМАТЛИТ, 2002. — Т. 1. — 832 с. — ISBN 5-9221-0219-2.

53. Zeman, S. New aspects of impact reactivity of polynitro compounds, Part III.
Impact Sensitivity as a Function of the Imtermolecular Interactions / S. Zeman,
M. Krupka // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. — 2003. — V. 28. — P. 301–307.

54. Wang, G.J. Large area and short-pulse shock initiation of a TATB/HMX mixed explosive/ G.J. Wang, C.W. Sun, J. Chen, C.L. Liu, M.H. Zhao, F.L. Tan, Z. Ning// Proceedings of the American-Physical-Society-Topical-Group on Shock Compression of Condensed Matter, 24 – 29 June 2007, USA, HI, Waikoloa. — 2007. — P. 342 – 348.

55. Preston, D.N. Small-scale explosives sensitivity safety testing: a departure from Bruceton / D.N. Preston, G.W. Brown, C.B. Skidmore, B.L. Reardon, D.A. Parkinson // Proceedings of the 7th Biennial Conference of the American-Physical-Society-Topical-Group on Shock Compression of Condensed Matter, 26 June — 1 July 2011, USA, IL, Chicago. — 2011. — P.232 – 236.

56. Xie, W. Sensitivity and stability improvements of NEPE propellants by inclusion of FOX-7 / W. Xie, Y. Zhao, W. Zhang, Y. Liu, X. Fan, B. Wang, W. He, Q. Yan // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. — 2018. — V. 43 — P. 308 – 314.

57. Андреев, С.Г. Основы анализа соотношения мощности и стойкости к динамическим воздействиям зарядов ВВ / С.Г. Андреев // Оборонная техника. — 1996. — №8 – 9. — С. 21 – 28.

58. Dabtore, N.B. Laser fabrication and machining of materials. Chapter 2. Laser Interactions/ N.B. Dabtore, S.P. Harimkar. — N.Y.: Springer, 2008. — P. 34 – 65.

59. Илюшин, М.А. Лазерное инициирование светочувствительных энергетических материалов, перспективных для систем пироавтоматики космических аппаратов / М.А. Илюшин, А.А. Котомин, С.А. Душенок, В.В. Ефанов // Космонавтика и ракетостроение. Вестник НПО им. С.А. Лавочкина. — 2017. — №1/35. — С.43 – 52.

60. Таржанов, В.И. Быстрое инициирование ВВ. Особые режимы детонации:
сборник научных статей / В.И. Таржанов. — Снежинск: РФЯЦ-ВНИИТФ, 1998. —
168 с. — ISBN 5-85165-332-9.

61. Таржанов, В.И. Предвзрывные явления при быстром инициировании бризантных взрывчатых веществ (обзор) / В.И. Таржанов // Физика горения и взрыва. — 2003. — Т. 39. — №6. — С. 3 – 11.

62. Ahmad, S.R. Laser ignition of energetic materials / S.R. Ahmad, M. Cartwright. — N.Y.: Wiley & Sons, 2014. — 284 p.

63. Илюшин, М.А. Влияние добавок ультрадисперсных частиц углерода на порог лазерного инициирования полимерсодержащего светочувствительного взрывчатого состава / М.А. Илюшин, И.В. Целинский, Д.В. Королев // Химическая физика. — 2005. — Т. 24. — №10. — С. 49 – 56.

64. Алукер, Э.Д. Лазерное инициирование тетранитрата пентаэритрита со светорассеивающими добавками / Э.Д. Алукер, Г.М. Белокуров, А.Г. Кречетов, А.Ю. Митрофонанов, Д.Р. Нурмухаметов // Письма в журнал технической физики. — 2010. — Т. 36. — №6. — С.80–85.

65. Антонов, В.С. Лазерная резонансная фотоионизационная спектроскопия молекул / В.С. Антонов, В.С. Летохов, А.Н. Шибанов // Успехи физических наук. — 1984. — Т. 142. — №2. — С. 177 – 217.

66. Луховицкий, Б.И. Воспламенение и горение газовых смесей при возбуждении молекул резонансным лазерным излучением : специальность 01.02.05 «Механика жидкости, газа и плазмы» : автореферат диссертации на соискание научной степени кандидата физико-математических наук / Луховицкий Борис Иосифович ; Центральный институт авиационного моторостроения имени П.И. Баранова. — Москва, 2011. — 26 с.

67. Алукер, Э.Д. Лазерное инициирование ТЭНа: режим резонансного фотоинициирования / Э.Д. Алукер, А.Г. Кречетов, А.Ю. Митрофонанов // Вестник КемГУ. — 2013. — Т. 3. — №3 (55). — С. 54 – 60.

68. Боуден, Ф.Ф. Быстрые реакции в твердых веществах: пер. с англ. / Ф.Ф.
Боуден, А.Д. Иоффе. — Москва: Отд. науч.-техн. информации, 1960. — 170 с.

69. Phung, P.V. Initiation of explosives by high-energy electrons / P.V. Phung // Journal of Chemical Physics. — 1970. — V. 53. — №7. — P. 2906 – 2913.

70. Воловик, В.Д. О прохождении импульсных пучков заряженных частиц через конденсированные ВВ / В.Д. Воловик, Г.Ф. Попов // Физика горения и взрыва. — 1977. — Т. 13. — №4. — С. 625 – 630.

71. Рябых, С.М. О многостадийном характере процесса развития взрыва кристаллических азидов серебра и свинца / С.М. Рябых, К.Ш. Карабукаев, В.В. Барелко // IV Всесоюзное совещание по детонации. Сборник докладов. Т.1. – Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1988. — С. 141 – 147.

72. Рябых, С.М. Возбуждение взрыва инициирующих взрывчатых веществ импульсами электронов микросекундной длительности / С.М. Рябых, В.П. Жуланова, Н.В. Холодковская, В.Г. Шаховалов // Физика горения и взрыва. — 1996. — Т. 32. — №3. — С. 113 – 118.

73. Корепанов, В.И. Импульсная катодолюминесценция азидов тяжелых металлов / В.И. Корепанов, В.М. Лисицын, В.И. Олешко, В.П. Ципилев // Письма в журнал технической физики. — 2002. — Т. 28. — №24. — С. 48 – 52.

74. Ханефт, А.В. Механизм низкопорогового инициирования азида свинца лазерным импульсом / А.В. Ханефт, В.Г. Кригер // IV Всесоюзное совещание по детонации. Сборник докладов. — Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1988. — Т.2. — С. 205 – 211.

75. Адуев, Б.П. Распространение цепной реакции взрывного разложения в кристаллах азида серебра / Б.П. Адуев, Э.Д. Алукер, А.Г. Кречетов, А.Ю. Митрофонов // Физика горения и взрыва. — 2003. — Т. 39. — №6. — С. 104 – 106.

76. Адуев, Б.П. Дивакансионная модель инициирования азидов тяжелых металлов / Б.П. Адуев, Э.Д. Алукер, А.Г. Кречетов // Физика горения и взрыва. — 2004. — Т. 40. — №2. — С. 94 – 99.

77. Лисицын, В.М. Деформационный механизм взрывного разложения азидов тяжелых металлов при импульсном воздействии / В.М. Лисицын, Ю.Н. Журавлев, В.И. Олешко, Д.Г. Федоров, В.П. Ципилев // Химия высоких энергий. — 2006. — Т. 40. — №4. — С. 259 – 264.

78. Олешко, В.И. О физической природе свечения и поглощения, сопровождающих взрывное разложение азидов тяжелых металлов / В.И. Олешко, В.И. Корепанов, В.М. Лисицын, В.П. Ципилев // Письма в журнал технической физики. — 2004. — Т. 30. — №22. — С. 17 – 22.

79. Корепанов, В.И. Закономерности взрывного свечения азидов тяжелых металлов при импульсном инициировании лазерным и электронным пучками / В.И. Корепанов, В.М. Лисицын, В.И. Олешко, В.П. Ципилев // Физика горения и взрыва. — 2004. — Т. 40. — №5. — С. 126 – 128.

80. Высокочувствительные энергонасыщенные материалы и средства инициирования. Синтез. Свойства. Конструкция. Технология / М.А. Илюшин, А.С. Мазур, В.К. Попов, Г.Г. Савенков ; под ред. Г.Г. Савенкова. — Санкт-Петербург, Москва, Краснодар: Изд-во Лань, 2023. — 412 с.

81. Производство капсюлей воспламенителей / В.Г. Джангирян, Д.В. Фадеев,
В.Н. Агеев, В.С. Кругликов, А.В. Шабров. — Сергиев Посад: ИД «Весь Сергиев Посад», 2015. — 314 с.

82. Crouse, C.A. Polymers as oxidizers for energetic composites / C.A. Crouse //ACS Symposium Series. — 2012. — V. 1106. — №9. — P. 127 – 134.

83. ГОСТ Р 50835-95. Вещества взрывчатые бризантные. Методы определения характеристик чувствительности к трению при ударном сдвиге: государственный стандарт Российской Федерации: издание официальное : принят и введен в действие Постановлением Госстандарта России от 15 ноября 1995 г. № 567 : введен впервые : дата введения 1997-01-01 / разработан Государственным научно-исследовательским институтом (ГосНИИ) "Кристалл". — Москва: ИПК Издательство стандартов, 1996. — 16 с.

84. 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.

85. Москалев, В.А. Измерение параметров пучков заряженных частиц / В.А. Москалев, Г.И. Сергеев. — Москва: Энергоатомиздат, 1991. — 240 с. — ISBN 5-283-03997-8.

86. Карпухин, И.А. О некоторых особенностях возбуждения взрыва ударом и детонационной способности смесей окислитель — горючее / И.А. Карпухин, В.К. Боболев, Ю.М. Балинец, Б.П. Степашкин, В.А. Теселкин // Физика горения и взрыва. — 1979. — № 2. — С. 140–146.

87. Михайлов, Ю.М. Чувствительность к удару энергетических систем на основе нанопористого кремния и окислителя: влияние содержания водорода и удельной поверхности / Ю.М. Михайлов, В.А. Гаранин, Ю.В. Ганин, Т.К. Гончаров, Л.В. Ганина, Г.Г. Зегря // Известия Академии наук. Серия химическая. — 2016. — №10. — С. 2400 – 2404.

88. 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.

89. Агеев, М.В. Свойства двух- и трехкомпонентных взрывчатых композиций на основе пористого кремния / М.В. Агеев, Ю.Н. Ведерников, Г.Г. Зегря, А.С. Мазур, У.М. Побережная, В.К. Попов, Г.Г. Савенков // Химическая физика. — 2021. — Т. 40. — №3. — С. 41 – 47.

90. 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. — №3. — P. S292 – S294.

91. Андреев, К.К. Теория взрывчатых веществ / К.К. Андреев, А.Ф. Беляев. — Москва: Оборонгиз, 1960. — 596 с.

92. Алымов, М.И. Волны горения в конденсированных средах: инициирование, критические явления, размерные эффекты / М.И. Алымов, Н.М. Рубцов, Б.С. Сеплярский. – Москва: РАН, 2020. – 316 с. – ISBN 978-5-907036-94-9.

93. Зегря, Г.Г. Чувствительность к импульсным электрофизическим воздействиям энергонасыщенных соединений на основе высокодисперсного кремния и нанопористого кремния / Г.Г. Зегря, Г.Г. Савенков, В.А. Морозов, А.Г.

Зегря, Н.В. Улин, В.П. Улин, А.А. Лукин, В.А. Брагин, И.А. Оськин, Ю.М. Михайлов // Физика и техника полупроводников. — 2017. — №4. — С. 501 – 506.

94. Савенков, Г.Г. Возбуждение взрывчатых превращений в энергонасыщенных соединениях на основе нанопористого кремния с помощью полупроводниковых быстродействующих ключей и энерговыделяющих элементов / Г.Г. Савенков, А.Ф. Кардо-Сысоев, Г.Г. Зегря, И.А. Оськин, В.А. Брагин, А.Г. Зегря // Письма в журнал технической физики. — 2017. — Т. 43. — №19. — С. 57–63.

95. Савенков, Г.Г. Возможности энергонасыщенных композитов на основе нанопористого кремния (обзор и новые результаты) / Г.Г. Савенков, А.Г. Зегря, Г.Г. Зегря, Б.В. Румянцев, А.Б. Синани, Ю.М. Михайлов // Журнал технической физики. — 2019. — Т. 89. — №3. — С. 397 – 403.

96. Савенков, Г.Г. Графен как сенсибилизирующая добавка в энергонасыщенную соль кобальта для усиления воздействия сильноточного электронного пучка / Г.Г. Савенков, В.А. Морозов, М.А. Илюшин, М.А. Кац // Письма в журнал технической физики. — 2018. — Т. 44. — №12. — С. 39 – 44.

97. Tang, E. Temperature evolution of Al/PTFE reactive materials irradiated by femtosecond pulse laser / E. Tang, H. Luo, Y. Han, C. Chen, M. Chang, K. Guo // Materials Chemistry and Physics. — 2020. — V. 254. — P. 123443.

98. 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. 4 – 39.

99. 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. Oskin, U.M. Poberezhnaya // Technical Physics. — 2020. — V. 65. — №10. — C. 1636 – 1642.

100. Сахаров, В.В. Химическая энциклопедия / В.В. Сахаров. — М: Советская энциклопедия, 1990. — Т. 2. — С. 517-518.

101. Илюшин, М.А. Реализация фотоэлектрического эффекта 2D графеновых структур для инициирования взрывчатого разложения комплексного перхлората кобальта (III) / М.А. Илюшин, Ю.Н. Ведерников, А.П. Возняковский, И.В. Шугалей, А.В. Смирнов, А.И. Коваленко, В.Г. Бутенко, Ю.А. Кулагин // Российский химический журнал. — 2021. — №65(3). — С. 24 – 29.

102. 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. Oskin, V.A. Morozov, A.Y. Grigorev, G.G. Savenkov // Technical physics. — 2023. — V. 68. — №12. — P. 721–726.

103. Карцев, Г.К. Исследование временных характеристик перехода автоэлектронной эмиссии в вакуумную дугу / Г.К. Карцев, Г.А. Месяц, Д.И. Проскуровский, В.П. Ротштейн, Г.Н. Фурсей // Доклады Академии наук СССР. — 1970. — Т. 192. — №2. — С. 309 – 312.

104. Morozov, V.A. Cathode plasma movement in vacuum diode at breakdown phenomenon per nanosecond interval / V.A. Morozov, A.A. Lukin, G.G. Savenkov, I.A. Oskin // 2015 International Conference "Stability and Control Processes" in Memory of V.I. Zubov (SCP), St. Petersburg. — 2015. — P. 177 – 179.

105. Морозов, В.А. К вопросу о возбуждении детонации в бризантных ВВ сильноточным электронным пучком / В.А. Морозов, Г.Г. Савенков // Химическая физика. — 2013. — Т. 32. — №6. — С. 69 – 77.

106. Савенков, Г.Г. Зажигание энергетических материалов сильноточным электронным пучком наносекундной длительности / Г.Г. Савенков, В.А. Морозов, А.А. Лукин, В.А. Брагин, Г.В. Семашкин // Письма в журнал технической физики. — 2014.— Т. 40. — №6. — С.50–58.

107. Ягодников, Д.А. Воспламенение и горение пиротехнических составов на основе микро- и наночастиц диборида алюминия в воздушном потоке в двухзонной камере сгорания / Д.А. Ягодников, А.В. Воронецкий, В.И. Сарабьев // Физика горения и взрыва. — 2016. — №3. — С. 51 – 58.

108. Кидин, Н.И. О собственном электрическом поле ламинарного пламени /
Н.И. Кидин, В.Б. Либрович // Физика горения и взрыва. — 1974. — №5. — С. 696 – 705.

109. Морозов, В.А. Проблемы возбуждения детонации в бризантных взрывчатых веществах сильноточным электронным пучком / В.А. Морозов, Г.Г. Савенков, В.А. Брагин, В.М. Кац, А.А. Лукин // Журнал технической физики. — 2012. — Т. 82. — №5. — С. 129 – 134.

110. Гусейнов, Ш.Л. Нанопорошки алюминия, бора, боридов алюминия и кремния в высокоэнергетических материалах / Ш.Л. Гусейнов, С.Г. Федоров. — Москва: ТОРУС ПРЕСС, 2015. — 255 с. — ISBN 978-5-94588-185-3.

111. Коротких, А.Г. Исследование зажигания высокоэнергетических материалов с бором и диборидами алюминия и титана / А.Г. Коротких, В.А. Архипов, К.В. Слюсарский, И.В. Сорокин // Физика горения и взрыва. — 2018. — №3. — С.109 – 115.

112. Архипов, В.А. Характеристики зажигания и горения конденсированных систем с энергетическими наполнителями / В.А. Архипов, А.С. Жуков, В.Т. Кузнецов, Н.Н. Золотарев, Н.А. Осипова, К.Г. Перфильева // Физика горения и взрыва. — 2018. — №6. — С.68 – 77.

113. Aliev, G.N. Elastic properties of porous silicon studied by acoustic transmission spectroscopy / G.N. Aliev, B. Goller, P.A. Snow // Journal of Applied Physics. -2011. -V. 110.  $-N_{2}4$ . -P. 043534–2.

114. Корабельников, Д.В. Аb initio исследование упругих свойств хлоратов и перхлоратов / Д.В. Корабельников, Ю.Н. Журавлев // Физика твердого тела. —
2016. — Т. 58. — №6. — С.1129 – 1134.

115. Савенков, Г.Г. Особенности инициирования сильноточным электронным пучком энергокомпозитов 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.