

06

Оптическое и электронно-пучковое инициирование пленок пористого кремния с различным содержанием окислителя и графена

© У.М. Побережная,^{1,2} В.М. Фрейман,² М.А. Илюшин,¹ Г.Г. Зебря,² Д.В. Фадеев,³ И.А. Оськин,⁴ В.А. Морозов,⁵ А.Ю. Григорьев,⁶ Г.Г. Савенков^{1,2}

¹ Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
190013 Санкт-Петербург, Россия

² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия

³ АО «Муромский приборостроительный завод»,
602205 Муром, Владимирская обл., Россия

⁴ Научно-производственное объединение «Поиск»,
188662 Мурино, Ленинградская обл., Россия

⁵ Санкт-Петербургский государственный университет,
198504 Санкт-Петербург, Россия

⁶ Санкт-Петербургский университет МВД,
198206 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: sav-georgij@yandex.ru

Поступило в Редакцию 24 июня 2022 г.

В окончательной редакции 1 августа 2022 г.

Принято к публикации 2 августа 2022 г.

Представлены результаты исследований по лазерному и электронно-пучковому инициированию процесса горения пленок энергонасыщенных композитов на основе пористого кремния, фторсодержащего полимера и графена. Установлено, что воздействие высокопоточного электронного пучка наносекундной длительности не приводит к возбуждению процесса горения. Показано, что процесс горения пленок при лазерном инициировании сопровождается в ряде случаев появлением зоны вторичного пламени и белого дыма.

Ключевые слова: пористый кремний, энергонасыщенные композиты, лазерное инициирование, электронно-пучковое инициирование, горение.

DOI: 10.21883/JTF.2022.11.53443.169-22

Введение

Устойчивый интерес к энергонасыщенным композициям (ЭНК) на основе пористого кремния (por-Si) с размерами пор нанометрового диапазона вызывает необходимость поиска надежного и безопасного метода инициирования зарядов, изготовленных из ЭНК указанного типа. В этом плане заслуживает внимание оптический (лазерный) метод инициирования ЭНК, который отличается повышенной безопасностью, например, к электромагнитным наводкам, зарядам статического электричества и к случайным источникам энергии. Кроме того, для осуществления этого метода возможно применение малогабаритных полупроводниковых диодов, что немаловажно, например, при разработке систем пироавтоматики ракетно-космических систем [1] или двигателей летательных аппаратов [2].

Иницирование как обычных энергонасыщенных материалов, так и ЭНК на основе пористого кремния с помощью высокопоточного электронного пучка [3] имеет те же преимущества, что оптический метод, за исключением того, что требуется мощный источник электрической энергии, который резко увеличивает габариты такой

системы инициирования. Эти недостатки могут быть устранены за счет развития импульсной высоковольтной техники.

Анализ имеющихся в свободном доступе сведений показывает, что рассматриваются два основных направления применения рассматриваемых ЭНК: замена инициирующих взрывчатых веществ (ИВВ) в средствах детонирования [4] и создание пиротехнических составов для средств воспламенения [5]. Можно отметить, что, кроме ЭНК на основе пористого кремния, для этих же целей рассматриваются ЭНК и на основе бора, соединений бора, боридов титана, алюминия и др. [6].

В то же время исследования в области создания высокоэффективных ЭНК на основе пористого кремния достаточно долгое время проводятся в основном с применением в качестве окислителей различных перхлоратов [6,7]. Применение в качестве окислителей других соединений носят единичный характер и, соответственно, недостаточно полно изложено в научной литературе. А некоторые, достаточно эффективные, окислители практически совсем не рассматриваются как таковые для применения в энергокомпозициях на основе пористого кремния. К таким окислителям относятся, напри-

мер, фторсодержащие полимеры, которые вследствие сильной окислительной природы атомов фтора являются потенциально высокоэффективными окислительными соединениями [8]. Исключением является работа [9], в которой рассматриваются ЭНК на основе как нанокремния, так и пористого кремния с фторполимерным окислителем (ПТФЭ). Также можно отметить, что фторполимеры (фторкаучуки) достаточно широко применяются в рецептуре пиротехнических составов [10,11], где они играют роль и окислителя, обеспечивающего активацию горения, и связующего. Кроме того, фторполимеры достаточно широко применяются в качестве окислителей для пиротехнических средств на основе кремния [6,12].

Если же говорить об оптическом или электронно-пучковом возбуждении взрывчатых превращений в энергонасыщенных композитах (и не только на основе пористого кремния), то в работах [13,14] установлено, что роль сенсибилизатора для обоих методов инициирования играет графен.

Настоящая работа посвящена оптическому и электронно-пучковому инициированию пористого кремния с различным содержанием фторполимерного окислителя и графена.

1. Методика приготовления энергокомпозитов

На электронных аналитических весах DEMCOM DA-65C были взвешены навески массой 100 mg пористого кремния марки КДБ-100 с пористостью $\sim 80\%$, а также навески многослойного (2–5 слоев) графена (Gr) (рис. 1) в количестве от 2 до 30% от массы нанокремния, массами 30, 20, 10, 5 и 2.5 mg. Gr содержал гидроксильные группы, в результате количество кислорода в использованном образце достигало $\sim 9\%$. Графен вводили в навеску пористого кремния в сухом виде, смешивая до получения однородного порошка, таким образом, получали композицию por-Si+Gr.

В качестве окислителя применялся синтетический фторкаучук СКФ-32 (ГОСТ 18376-79) ($(-\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$

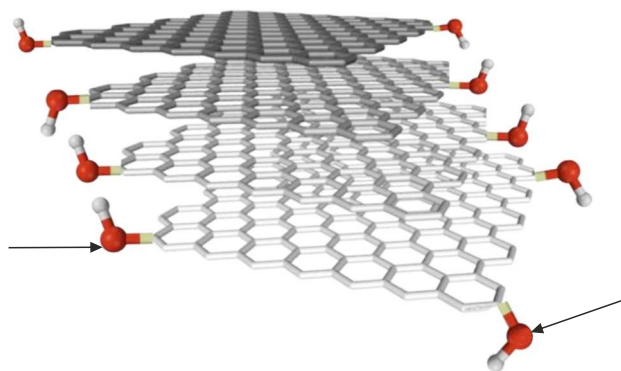


Рис. 1. Многослойный графен, содержащий гидроксильные группы (указаны стрелками).



Рис. 2. Пленка ЭНК (por-Si + Gr + СКФ-32).

FCFCl_n) (содержание фтора 54–56%), являющийся сополимером винилиденфторида с трифторхлорэтиленом. СКФ-32 растворяли в ацетоне при перемешивании. Процесс перемешивания продолжали до полного растворения полимера.

Смешение навески por-Si+Gr с ацетоновым раствором синтетического каучука СКФ-32 производили путем их облучения в ультразвуковой ванне „Сапфир“ мощностью 50 W в течение 30 min при комнатной температуре. В результате получали навески энергонасыщенного композита por-Si+Gr+СКФ-32 со следующими соотношениями (в mg): 100 + 30 + 70, 100 + 20 + 80, 100 + 10 + 90, 100 + 5 + 95, 100 + 2.5 + 97.5, 100 + 100. Соответствующие массовые соотношения (в %): 50 + 15 + 35, 50 + 10 + 40, 50 + 5 + 47.5, 50 + 2.5 + 47.5, 50 + 1.25 + 48.75.

После окончания процесса смешения раствора СКФ-32 с por-Si+Gr полученная композиция представляла собой пластичную липкую массу, которую оставляли для провялки на воздухе в течение суток. Затем провяленный состав сушили в термостате в течение 3 h при температуре 70–85°C и в течение 3 h при температуре 120–135°C.

Высушенный состав представлял собой тонкие пленки коричневого цвета (рис. 2). Образование пленок связано с тем, что силы адгезии между наполнителем и полимером в используемом органическом растворителе выше, чем силы когезии между макромолекулами полимера. Кроме того, графен, за счет дополнительной адсорбции полимера, снижал количество свободных макромолекул, не связанных с наполнителями, что приводило к большей структуризации полимера (СКФ-32), и энергокомпозит становился существенно менее липким по сравнению с композитом por-Si+СКФ-32.

Поскольку для электронно-пучкового инициирования было необходимо помещать полученный ЭНК в колпачок, часть пленок доводили до порошкообразного вида. Измельчение пленок проводили их аккуратным растиранием стеклянной палочкой о дно стеклянной чашки Петри до получения порошкообразного вида. Прессование полученного порошкообразного состава осуществляли в металлические колпачки с внешним диаметром 7 mm, внутренним диаметром 5 mm и высотой 2 mm под давлением 35 МПа. На дно колпачка помещали одну каплю ацетона, засыпали порцию измельченных пленок и подпрессовывали фторопластовыми лопатками, опудренными стеаратом свинца. Поверх состава клали

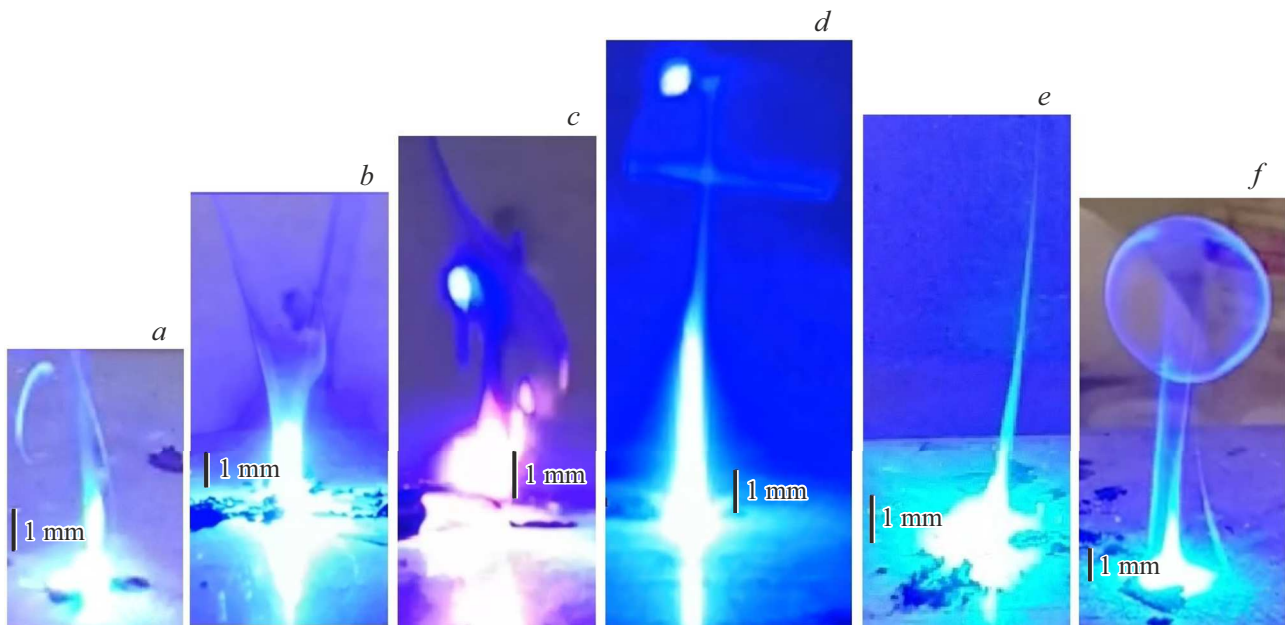


Рис. 3. Максимальная интенсивность пламен пленок: *a* — 0%, Gr; *b* — 1.25% Gr; *c* — 2.5% Gr; *d* — 5% Gr; *e* — 10% Gr; *f* — 15% Gr.

кружок фторопластовой пленки и прессовали. После этого вынимали из сборки кружок и повторяли операцию до полного заполнения колпачка. Снаряженные колпачки сушились в термостате в течение 1 h при температуре 70–85°C. После остывания взвешивали на аналитических весах DEMCOM DA-65C. Масса запрессованного состава находилась в диапазоне от 40 до 45 mg.

2. Методики, результаты экспериментов и их обсуждение

Для оптического инициирования пленок ЭНК применялся полупроводниковый лазерный диод мощностью 1 W с длиной волны 450 nm (синий цвет). Диаметр лазерного луча $d = 2$ mm.

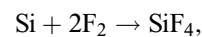
В качестве источника возбуждения электронного пучка использовался импульсный сильноточный ускоритель электронов ГКВИ-300 со средней энергией электронов в спектре 250 keV и длительностью импульса напряжения на его полувывоте ~ 20 –30 ns. Диаметр пучка электронов — 8.5 mm. Эксперименты проводились с отсечкой (путем установки на колпачок, в котором размещался запрессованный состав, алюминиевой фольги толщиной 20 μ m) так называемого катодного факела (КФ), который генерируется с катода ускорителя вслед за электронным пучком [13].

2.1. Лазерное инициирование

Иницирование лазерным диодом энергокомпозиционных пленок во всем диапазоне содержания графена и СКФ-

32 привело к возбуждению процесса горения, сопровождавшимся в ряде случаев дымообразованием. Однако интенсивность горения, а также количество и цвет дыма зависели от состава пленок. На рис. 3 приведены максимальные геометрические виды пламен горения пленок, из которых видно, что наибольшей интенсивностью горения обладает ЭНК por-Si/Gr/СКФ-32 — 50/5/47.5 (mass%).

Кроме того, следует отметить, что только две пленки ЭНК с содержанием Gr 5 и 2.5% продолжали гореть без воздействия лазерного луча (рис. 4), в остальных случаях процесс горения без воздействия лазерного луча прекращался. Это тем более странно, что из литературы известно, что под влиянием повышенной температуры деструкция каучука СКФ-32 сопровождается выделением, в том числе, газообразного фтора [15], который является наиболее активным окислителем пористого кремния:



при этом данная реакция сопровождается выделением большого количества тепла. Выделение большого количества тепла должно было бы интенсифицировать процесс горения, особенно в ЭНК, в которых отсутствовал графен и который мог препятствовать образованию фтора. Однако этого не произошло, и композиция без графена горит с наименьшей интенсивностью, из чего следует, что процесс выделения фтора при деструкции СКФ-32 существенно более медленный, чем процесс горения всего ЭНК.

Следует обратить внимание, что в опытах на рис. 3, *b*, *c* горение энергонасыщенных композитов сопровождается образованием вторичного пламени в га-

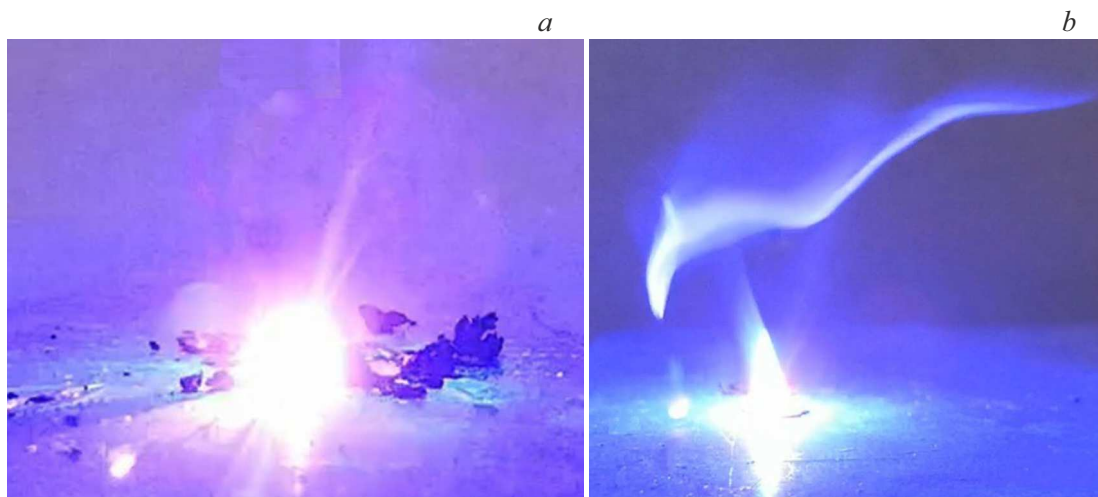


Рис. 4. Интенсивность горения пленок без лазерного луча: *a* — 5% Gr; *b* — 2.5% Gr.

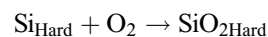
зовой фазе, которое отделено от первичного пламени темной зоной. Появление зоны вторичного пламени, вероятно, связано с тем, что с ростом давления в темной зоне скорость взаимодействия газообразных продуктов, находящихся в этой зоне, возрастает, что, собственно, и приводит к появлению зоны вторичного пламени. То есть подразумевается быстрая эжекция горючих частиц энергонасыщенного композита с поверхности пленок восходящим тепловым потоком в газовую фазу и воспламенение их кислородом воздуха. Полагают, что в этой зоне выделяется около половины от общей энергии, заключенной в энергокомпоните, и достигается максимальная температура горения [16,17]. Образование вторичного пламени при горении пиротехнического состава на рис. 3, *c* подтверждается и на рис. 4, *b*.

В остальных случаях горение пиротехнических составов происходит с меньшим энерговыделением, и вторичного пламени не образуется, что подтверждается прекращением процесса горения без воздействия лазерного луча.

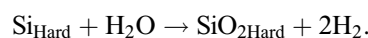
В процессе проведения экспериментов было замечено, что горение композиции пористый кремний (Si) + СКФ-32 сопровождается выделением белого дыма (рис. 3, *a*). Ранее при лазерном инициировании ЭНК на основе por-Si с перхлоратным окислителем дыма не наблюдалось [14]. С чем связано появление белого дыма в данном случае?

Горение такой композиции в атмосфере, не содержащей кислорода, должно было, очевидно, привести к наличию в дыме следующих твердых продуктов: сажи (C), карбида кремния (SiC) и некоторого количества частиц пористого кремния, унесенных с поверхности образца тепловым потоком. Количественный состав дыма, по видимому, зависел от соотношения por-Si/СКФ-32 в пленке. Но поскольку на практике наши эксперименты всегда проводились на воздухе (т.е. в присутствии кислорода), состав дыма должен был стать иным. Вероятно,

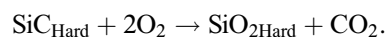
основной твердой частицей в составе дыма был оксид кремния, образующийся вследствие протекания реакций окисления кремния кислородом воздуха [18]:



или водой, образовавшейся при окислении водорода каучука СКФ-32:



Оксид кремния также легко образуется при окислении кислородом воздуха карбида кремния:



Введение в состав третьего компонента — листов многослойного графена — не привело к увеличению сажи в дыме. Дым по-прежнему для большей части ЭНК (за исключением композитов, содержащих 1.25%Gr и 2.5%Gr — для данного композита через некоторое время дым становился также белым) остался белым (рис. 3, *c, d*). Одно из объяснений полученного результата — интенсивное окисление Gr_nSi до газообразных продуктов кислородом воздуха при температурах выше 400–600°C [19].

2.2. Электронно-пучковое инициирование

Иницирование исследуемых энергонасыщенных композитов с помощью сильноточного электронного пучка (СЭП) не привело к возбуждению процесса горения и взрывчатых превращений в целом. Пример осциллограмм тока и напряжения приведены на рис. 5. На рис. 6 представлены виды колпачка с запрессованным ЭНК и стального кольца-анода после проведения эксперимента. Действие СЭП приводило только к тому, что ударная волна, создаваемая им, отразившись от подложки, выбивала колпачок с ЭНК из гнезда кольца-анода, в результате чего он оказывался в вакуум-камере ГКВИ-300.

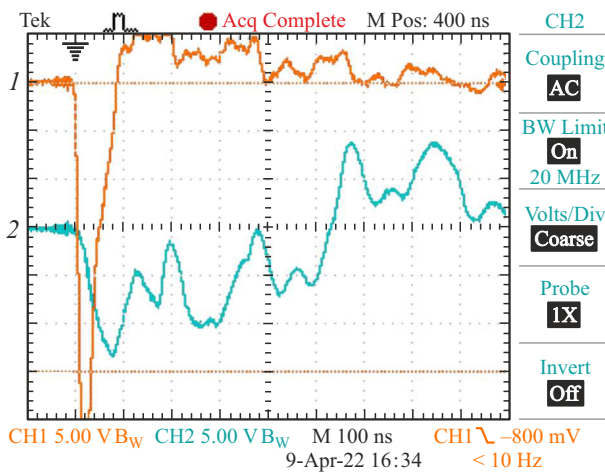


Рис. 5. Осциллограммы напряжения (1) и тока (2).

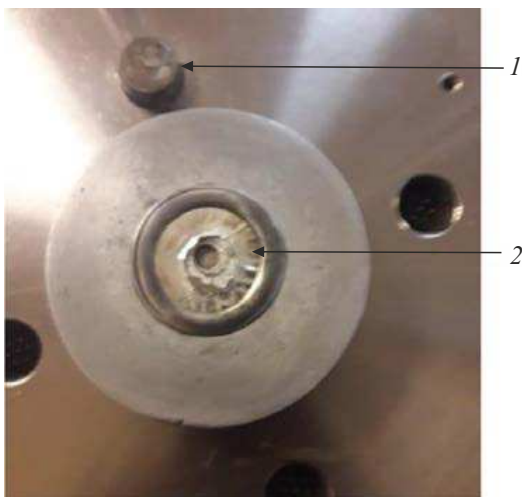


Рис. 6. Колпачок с ЭНК (1) и кольцо-анод (2).

2.3. Обсуждение результатов

Полученные результаты свидетельствуют о том, что зажигание исследованных ЭНК оптическим или электронно-пучковым методом зависит не от плотности потока мощности P [20], а от плотности потока энергии. Так, плотность потока мощности при электронно-пучковом инициировании оценивается нами величиной $9 \cdot 10^8 \leq P \leq 2.5 \cdot 10^9 \text{ W/cm}^2$, в то время как при лазерном инициировании $P \approx 15 \text{ W/cm}^2$. Если же сравнивать плотности потоков энергии, то результат будет выглядеть следующим образом: $H = 15\text{--}20 \text{ J/cm}^2$ при электронно-пучковом инициировании и $H > 30 \text{ J/cm}^2$ при лазерном инициировании. Можно отметить, что облучение плотностью потока энергии $H = 15 \text{ J/cm}^2$ при инициировании сильноточным электронным пучком монокристаллов ТЭНа (бризантное взрывчатое вещество) вызывает их детонацию [21].

Кроме высокого значения плотности потока энергии, на воспламеняемость исследованных ЭНК при лазерном

инициировании могли повлиять светопоглощающие добавки, коими являются добавки многослойного графена. При этом следует отметить, что при электронно-пучковом инициировании частицы графена (который является проводником) не реализовались в качестве локальных очагов притяжения электронов, о которых речь шла в работе [22]. В результате образования таких локальных очагов мог реализоваться так называемый механизм горячих точек, который мог привести к возбуждению процесса горения [23,24]. Необразование локальных очагов притяжения, очевидно, связано с невысокой плотностью графеновых листов ($\sim 2.2 \text{ g/cm}^3$ [25]) по сравнению с плотностью добавок (частиц окиси меди), которые рассматривались в работе [22] ($\rho = 6.4 \text{ g/cm}^3$).

Заключение

По результатам проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Энергонасыщенные композиты на основе пористого кремния с различным содержанием фторсодержащего полимера и многослойного графена воспламеняются от лазерного полупроводникового диода и не воспламеняются от сильноточного электронного пучка.
2. Установлено, что наибольшая интенсивность процесса горения пленок ЭНК достигается при содержании в композите 5% (mass) содержания графена.
3. Процесс горения пленок сопровождается в ряде случаев появлением зоны вторичного пламени и выделением белого дыма и без воздействия лазерного луча затухает, что, вероятно, связано с самозатуханием применяемого фторкаучука СКФ-32.
4. Лазерный и электронно-пучковой методы инициирования ЭНК на основе пористого кремния имеют очевидную перспективу, поэтому их развитие требует дальнейших исследований.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] М.А. Илюшин, А.А. Котомин, С.А. Душенок, В.В. Ефанов. Космонавтика и ракетостроение. Вестник НПО им. С.А. Лавочкина, **1** (35), 43 (2017).
- [2] Н.И. Лаптев, В.И. Мордасов, В.В. Пойлов, Н.А. Сазонникова. Известия Самарского НЦ РАН, **11** (5(2)), 404 (2009).
- [3] 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. Оскин, Ю.М. Михайлов. ФТП, **51** (4), 501 (2017). DOI: 10.21883/JTF.2022.11.53443.169-22 [G.G. Zegrya, G.G. Savenkov, V.A. Morozov, A.G. Zegrya, N.V. Ulin, V.P. Ulin, A.A. Lukin, V.A. Bragin, I.A. Oskin, Yu. M. Mikhailov. Semiconductors, **51** (4), 477 (2017). DOI: 10.1134/S106378261704025X]

- [4] H.C. Bezuidenhout, S. Mukhopadhyay. *Int. J. Appl. Eng. Res.*, **11** (11), 10465 (2016).
- [5] М.В. Агеев, Ю.Н. Ведерников, Г.Г. Зегря, А.С. Мазур, У.М. Побережная, В.К. Попов, Г.Г. Савенков. *Химическая физика*, **40** (3), 41 (2021). DOI: 10.31857/S0207401X2103002X [M.V. Ageev, Yu.N. Vedernikov, G.G. Zegrya, A.S. Mazur, U.M. Poberezhnaya, V.K. Popov, G.G. Savenkov. *Russ. J. Phys. Chem. B*, **15**, 259 (2021). DOI: 10.1134/S1990793121020020]
- [6] Ш.Л. Гусейнов, С.Г. Федоров. *Нанопорошки алюминия, бора, боридов алюминия и кремния в высокоэнергетических материалах* (Торус Пресс, М., 2015)
- [7] Г.Г. Савенков, А.Г. Зегря, Г.Г. Зегря, Б.В. Румянцев, А.Б. Синани, Ю.М. Михайлов. *ЖТФ*, **89** (3), 397 (2019). DOI: 10.21883/JTF.2019.03.47175.271-18 [G.G. Savenkov, A.G. Zegrya, G.G. Zegrya, B.V. Romyantsev, A.B. Sinani, Yu. M. Mikhailov. *Tech. Phys.*, **64**, 361 (2019). DOI: 10.1134/S1063784219030204]
- [8] C.A. Crouse. *ACS Symposium Series*, **1106** (9), 127 (2012). DOI: 10.1021/bk-2012-1106.ch009
- [9] B.C. Terry, Y. Lin, Kh.V. Manukyan, S.F. Son, L.J. Groven. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, **39** (3), 337 (2014). DOI: 10.1002/prep.201300058
- [10] S. Kumar, V. Mirko, S.E. Dreizinab. *Defence Technol.*, **15** (1), 1 (2019). DOI:10.1016/j.dt.2018.06.001
- [11] А.Б. Лившиц, А.Ш. Мингазов, П.В. Порхачев, Т.В. Пономарева, А.И. Сидоров, И.А. Абдуллин, К.В. Микрюков, В.В. Емельянов. Патент RU 2 622 127 (2016).
- [12] B.C. Terry, S.F. Son, L.J. Groven. *Combustion and Flame*, **162** (4), 1350 (2015). DOI:10.1016/j.combustflame.2014.11.005
- [13] Г.Г. Савенков, В.А. Морозов, М.А. Илюшин, М.А. Кац. *Письма в ЖТФ*, **44** (12), 39 (2018). DOI: 10.21883/PJTF.2018.12.46289.17204 [G.G. Savenkov, V.A. Morozov, M.A. Ilyushin, V.M. Kats. *Tech. Phys. Lett.*, **44**, 522 (2018). DOI: 10.1134/S1063785018060275.
- [14] Г.Г. Зегря, Г.Г. Савенков, А.Г. Зегря, В.А. Брагин, И.А. Оськин, У.М. Побережная. *ЖТФ*, **90** (10), 1708 (2020). DOI: 10.21883/JTF.2022.11.53443.169-22 [G.G. Zegrya, G.G. Savenkov, A.G. Zegrya, V.A. Bragin, I.A. Os'kin, U.M. Poberezhnaya. *Tech. Phys.*, **65** (10), 1636 (2020). DOI: 10.1134/S1063784220100266]
- [15] З.З. Мирвалиев. Автореферат дисс. канд. наук. (Национальный ун-т Узбекистана им. Мирзо Улугбека, Ташкент, 1992)
- [16] А.П. Денисюк, Ю.Г. Шепелев. *Определение баллистических характеристик и параметров горения порохов и ТРТ* (РХТУ им. Д.И. Менделеева, М., 2009)
- [17] А.В. Шведова, А.В. Крутилин, В.А. Сизов, А.П. Денисюк. *В сб.: Успехи в химии и химической технологии* (РХТУ им. Д.И. Менделеева, М., 2017), с. 87–89.
- [18] В.В. Сахаров. *Химическая энциклопедия* (Советская энциклопедия, М., 1990), т. 2, с. 517–518.
- [19] М.А. Илюшин, А.П. Возняковский, А.С. Козлов, О.П. Шустрова, И.В. Шугалей, Г.Г. Савенков, А.С. Тверьянович, Ю.С. Тверьянович, А.А. Возняковский, И.В. Целинский, А.В. Смирнов. *Известия СПбГТИ(ТУ)*, **47** (73), 3 (2018).
- [20] В.И. Корепанов, В.М. Лисицын, В.И. Олешко, В.П. Ципилев. *Письма в ЖТФ*, **29** (16), 23 (2003).
- [21] Б.П. Адуев, Г.М. Белокуров, С.С. Гречин, А.В. Пузынин. *Физика горения и взрыва*, **46** (6), 111 (2010).
- [22] Г.Г. Савенков, В.А. Морозов, В.А. Брагин, В.М. Кац, А.А. Лукин. *ЖТФ*, **83** (7), 96 (2013). [G.G. Savenkov, V.A. Morozov, V.A. Bragin, V.M. Kats, A.A. Lukin. *Tech. Phys.*, **58** (7), 1025 (2013). <https://doi.org/10.1134/S1063784213070190>]
- [23] C.M. Tarver, S.K. Chidester, A.L. Nichols III. *J. Phys. Chem.*, **100**, 5794 (1996).
- [24] Л.П. Орленко (ред.). *Физика взрыва* (Физматлит, М., 2003), т. 1.
- [25] Z. Baig, O. Mamat, M. Mustapha, S. Ali, M. Yasir. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, **380**, 012009 (2018). DOI: 10.1088/1757-899X/380/1/012009