

УДК 662.34:537.529

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭФИРУРЕТАНОВОГО ЭЛАСТОМЕРА. II. ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ И ВОСПЛАМЕНЕНИЕ

Д. Н. Садовничий¹, Ю. М. Милёхин¹, С. А. Лопаткин², Т. С. Скрипина²,
С. А. Малинин¹, И. Н. Гросс¹

¹Федеральный центр двойных технологий «Союз», 140090 Дзержинский, soyuz@fcdt.ru, fcdt@monnet.ru

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 634050 Томск, tpu@tpu.ru

Изучено влияние состава энергетических конденсированных систем, содержащих тринитрат глицерина, алюминиевый порошок, перхлорат аммония и октоген, на особенности их воспламенения в электрическом поле с частотой 50 Гц. Экспериментально найдены условия, при которых происходит воспламенение энергетических конденсированных систем в переменном электрическом поле с частотой 50 Гц. Установлены температурные изменения их диэлектрических характеристик в частотном диапазоне от 20 Гц до 1 МГц. Проведены теоретические оценки возможности электрического пробоя и нагрева образцов. Обнаружено, что в полимерном связующем на основе тринитрата глицерина и полиэфируретана наблюдается электролюминесценция.

Ключевые слова: энергетические конденсированные системы, воспламенение, тринитрат глицерина, перхлорат аммония, октоген, диэлектрическая релаксация, комплексная диэлектрическая проницаемость, тепловой пробой.

DOI 10.15372/FGV20190211

ВВЕДЕНИЕ

Нагрев материалов переменным электрическим полем широко применяется в различных областях техники [1]. Важным преимуществом такого способа является повышение температуры почти равномерно в достаточно большом объеме, величина которого зависит от диэлектрических свойств материала и частоты воздействующего электрического поля. Ранее было показано, что воздействие СВЧ-излучения на образцы энергетических конденсированных систем (ЭКС) способно вызывать их воспламенение [2–4]. Однако в области СВЧ достаточно сложно выполнить расчеты источника тепловыделения (напряженностей электрического и магнитного полей), особенно в гетерогенных образцах, характерный размер которых сопоставим с длиной волны излучения [5, 6]. Вторым осложняющим теоретические оценки обстоятельством служит сложная картина интерференции и дифракции электромагнитного излучения на образце и окружающих телах. В этой связи перспективно изучить осо-

бенности воспламенения ЭКС на промышленной частоте 50 Гц. В этом случае глубина скин-слоя много больше характерных толщин образцов, что упрощает проведение последующих расчетных оценок. В нашей недавней работе [7] было показано, что механизмы процессов, формирующих комплекс диэлектрических свойств ЭКС, содержащих полярные пластификаторы типа тринитрата глицерина, меняются в зависимости от частоты электрического поля. Так, в области частот более 10 МГц нагрев в основном связан с потерями на дипольную поляризацию, а при более низких частотах обусловлен достаточно высокой электропроводностью изучаемых ЭКС. Известно, что, помимо диэлектрических потерь, в сильном электрическом поле возможно тепловыделение от реализации частичных электрических разрядов в объеме и у поверхности образца [8], формированию которых способствует наличие металлических частиц.

Цель настоящей работы заключалась в экспериментальном изучении особенностей воспламенения в переменном электрическом поле с частотой 50 Гц энергетических конденсированных систем на основе тринитрата гли-

цера, перхлората аммония, октогена и алюминиевого порошка, отличающихся параметрами диэлектрической релаксации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В экспериментах использовали образцы из энергоемкого эластомера (обозначим его SV) — эфируретановый сополимер, пластифицированный тринитратом глицерина (соотношение сополимер/тринитрат глицерина 15.3/83.7, остальное — добавки). Композицию, состоящую из эластомера SV и порошков перхлората аммония (AP), октогена и алюминия марки АСД-6 в массовом соотношении 45/18/18/19, обозначим SV_ТТ. Композиция SV_АI содержала эластомер SV и порошок алюминия марки АСД-6 в соотношении 81/19.

Для проведения измерений пастообразные образцы в специальных формах отверждали с использованием динитрилоксидов в режиме, исключающем седиментацию частиц наполнителя. Толщина образцов составляла $h = 2.5 \div 3.5$ мм для изучения диэлектрических характеристик и $h = 5 \div 7$ мм в экспериментах по воспламенению.

Схема экспериментальной установки по изучению воспламенения приведена на рис. 1. На образце создавали переменное поле с преобладанием тангенциальной составляющей напряженности поля во всех точках его поверхности.

Высоковольтный электрод имел форму пластины из нержавеющей стали толщиной 1 мм, а заземленный электрод выполнен в форме клина также из нержавеющей стали. Ши-

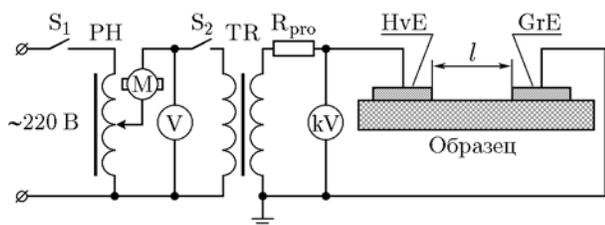


Рис. 1. Принципиальная электрическая схема установки для испытаний при переменном напряжении:

РН — регулятор напряжения, М — электродвигатель, TR — высоковольтный трансформатор, R_{pro} — защитное сопротивление, S_1, S_2 — ключи, V — вольтметр, kV — киловольтметр, HvE — высоковольтный электрод, GrE — заземленный электрод, l — расстояние между электродами

рина электродов 6 см. Высокое напряжение подавалось на пластину по высоковольтному кабелю, заглубленному в цилиндр большого диаметра с закругленными краями для исключения коронирования вне межэлектродного промежутка. Расстояние между электродами $l = 2 \div 3$ см.

В качестве высоковольтного трансформатора использовался испытательный однофазный трансформатор ИОМ-100/25, создающий переменное напряжение с частотой 50 Гц и амплитудой до $U = 140$ кВ. Зарядное напряжение регулировали с помощью автотрансформаторного регулятора напряжения. Подвижный контакт регулятора перемещался электродвигателем, что позволяло изменять напряжение на образце с заданной постоянной скоростью. Защитное сопротивление ограничивало ток при пробое между электродами до безопасного для обмоток трансформатора значения. Зарядное напряжение на низковольтной обмотке контролировали с помощью щитового вольтметра Э377, напряжение на образце — киловольтметром КВЦ-120.

В экспериментах реализованы два режима. В первом режиме после замыкания ключей S_1 и S_2 напряжение на образце увеличивали в течение $\approx 3 \div 5$ с от нуля до заданной амплитуды и поддерживали его в течение требуемого времени. Во втором режиме после замыкания ключей S_1 и S_2 амплитуду напряжения на образце увеличивали по линейному закону от нуля до начала электроразрядных процессов.

Запись вели с помощью цифровой видеокамеры Panasonic DMC-ZX1, обеспечивающей регистрацию изображения со скоростью 30 кадр/с. Полученную видеозапись разделяли на кадры и анализировали.

Для определения комплексной диэлектрической проницаемости в области частот электрического поля $40 \div 10^6$ Гц применяли автобалансируемый мост Agilent 4294A, а также измеритель иммитанса E7-20 для диапазона частот $20 \div (5 \cdot 10^5)$ Гц. Амплитуда подаваемого синусоидального напряжения составляла 1 В. То есть при толщине образца $\approx 2 \div 3$ мм переменное электрическое поле достигает напряженности $E = 500 \div 330$ В/м. Измерения амплитуды и сдвига фаз протекающего через образец тока выполняли по трехэлектродной схеме, что позволило повысить точность измерений активной и реактивной составляющих тока, по которым определялись емкость C и тан-

генс угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta$. Изменения диэлектрической проницаемости проведены не менее чем при 80 значениях частоты электрического поля (f) почти с равномерным логарифмическим шагом. Действительную и мнимую части комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon\varepsilon_0 = \varepsilon'\varepsilon_0 - i\varepsilon''\varepsilon_0$ рассчитывали по формулам $\varepsilon' = 4Ch/(\varepsilon_0\pi d^2)$ и $\varepsilon'' = \varepsilon' \operatorname{tg} \delta$ соответственно (ε_0 — электрическая постоянная, d — диаметр электрода). Действительную часть электропроводности рассчитывали по формуле $\sigma' = 2\pi f\varepsilon_0\varepsilon''$.

Для исследования температурных зависимостей диэлектрических характеристик измерительную ячейку размещали в термостате, соединенном теплоизолированными шлангами с контурами жидкостного термостата типа ВТ10-2 или криотермостата FT-311-80. Температуру контролировали с помощью измерителя температуры Testo 925 и откалиброванной хромель-алюмелевой термопары, расположенной на поверхности образца. Для обеспечения равномерного прогрева образец выдерживали при температуре измерения не менее 15 мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ АНАЛИЗ

Рассмотрим вначале результаты экспериментов по зажиганию ЭКС в переменном электрическом поле промышленной частоты, выполненных в первом режиме испытания. При наложении напряжения $U \leq 2.6$ кВ в течение 180 с образцы SV не воспламенялись. Однако, если далее повышали напряжение до 5 кВ, то уже через 4 с у обоих электродов появлялись зоны «вскипания» и через 9 с после повышения напряжения раздавался хлопок, вызванный разрушением образца с формированием «вулкана» в средней части межэлектродного промежутка, и образец воспламенялся. При наложении напряжения амплитудой ≈ 3.8 кВ уже через 110 с около высоковольтного электрода появлялась область «вскипания» образца SV и далее в течение ≈ 7 с такие области появлялись и перемещались по поверхности в сторону заземленного электрода (рис. 2, а). Отмечено, что непосредственно перед воспламенением над поверхностью образца образуются клубы дыма бурого цвета, что указывает на деструкцию SV с выделением оксида азота IV. Воспламенение образца также сопровождается хлопком, и на поверхности образца четко видны следы разрушения,

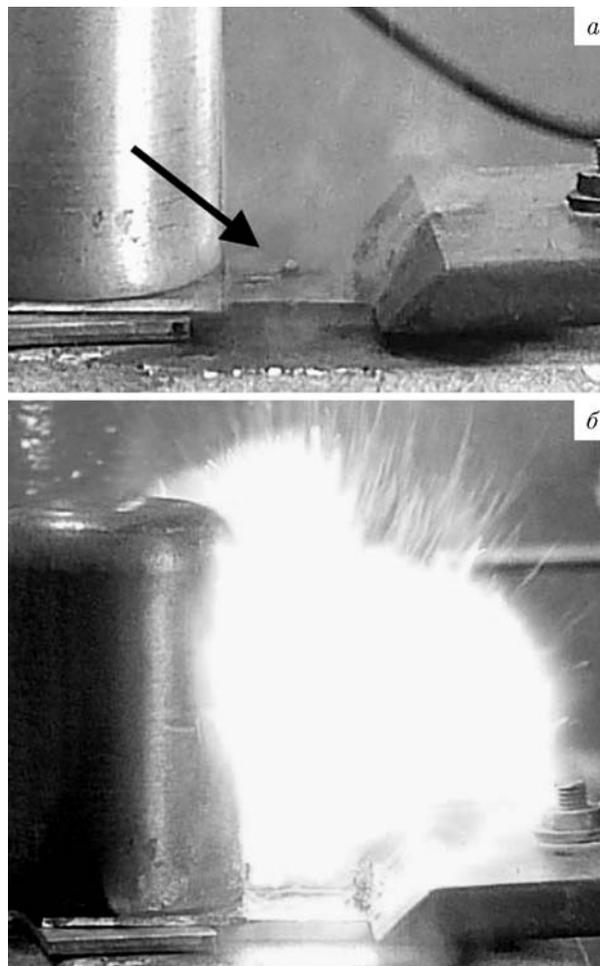


Рис. 2. Фотографии образца SV перед (а) и непосредственно в момент воспламенения (б): $U = 3.8$ кВ, $l = 2$ см, время действия переменного напряжения 110 (а) и 117 с (б)

перекрывающие по поверхности межэлектродный промежуток (рис. 2, б).

Композиция SV_A1 не воспламенялась при напряжении 5 кВ в течение 60 с. При дальнейшем повышении напряжения до 6 кВ уже через 2.5 с около высоковольтного электрода наблюдалось образование дыма, затем свечение локальной области образца в течение 3.4 с, потом отчетливо был слышен характерный треск от зажигания дугового разряда в воздушном промежутке между электродами, после чего поверхность образца SV_A1 в пространстве между электродами воспламенялась.

Во втором режиме испытания амплитуду напряжения увеличивали с заданной скоростью до появления дыма или воспламенения образца. В образцах SV при повышении напря-

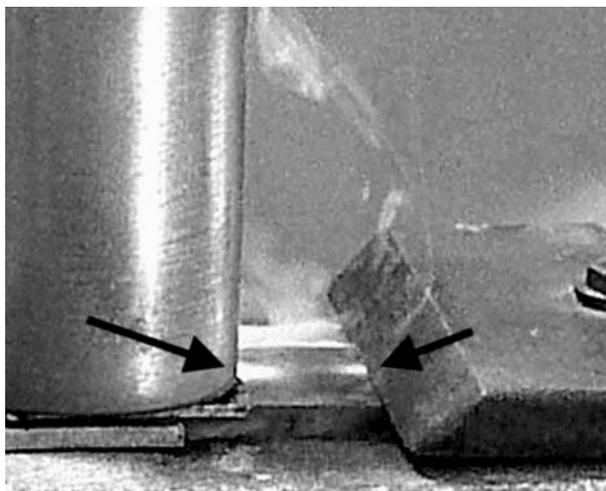


Рис. 3. Фотография электролюминесценции образца SV при $U = 7$ кВ, $l = 2$ см

жения с постоянной скоростью до $U = 7$ кВ отчетливо наблюдалось свечение приэлектродных областей (рис. 3) и воспламенение происходило спустя $16 \div 18$ с. Отметим, что за ≈ 0.07 с до начала свечения около электрода появлялся пузырек газа. Свечение красноватого цвета попеременно возникало у обоих электродов в течение ≈ 3.7 с с увеличивающейся интенсивностью. Одновременно интенсивность задымления возрастала настолько, что в последующие 7 с поверхность образца была не видна. Затем формировалась область свечения над поверхностью образца SV со стороны заземленного электрода, а через ≈ 0.1 с воспламенялась собственно поверхность образца SV.

Образцы SV_{Al} загорались при плавном подъеме напряжения до $12 \div 14$ кВ за $\approx 10 \div 13$ с. В течение ≈ 1.8 с перед воспламенением наблюдалось образование дыма в приэлектродных областях образца и малой области «вскипания» у заземленного электрода. Важно отметить, что воспламенению всегда предшествовала фаза зажигания дугового разряда между электродами над поверхностью образца (рис. 4,а), продолжавшаяся $1.5 \div 2$ с. Снижение скорости подъема напряжения в два раза не меняет в пределах 10 % величину напряжения, необходимого для воспламенения. В эксперименте наблюдали как воспламенение локальной области вблизи электрода (рис. 4,б), так и первоначальное формирование полосы разрушения поверхности образца шириной $3 \div 4$ мм, замыкающей межэлектродный промежуток (рис. 4,в), однако отчетливо-

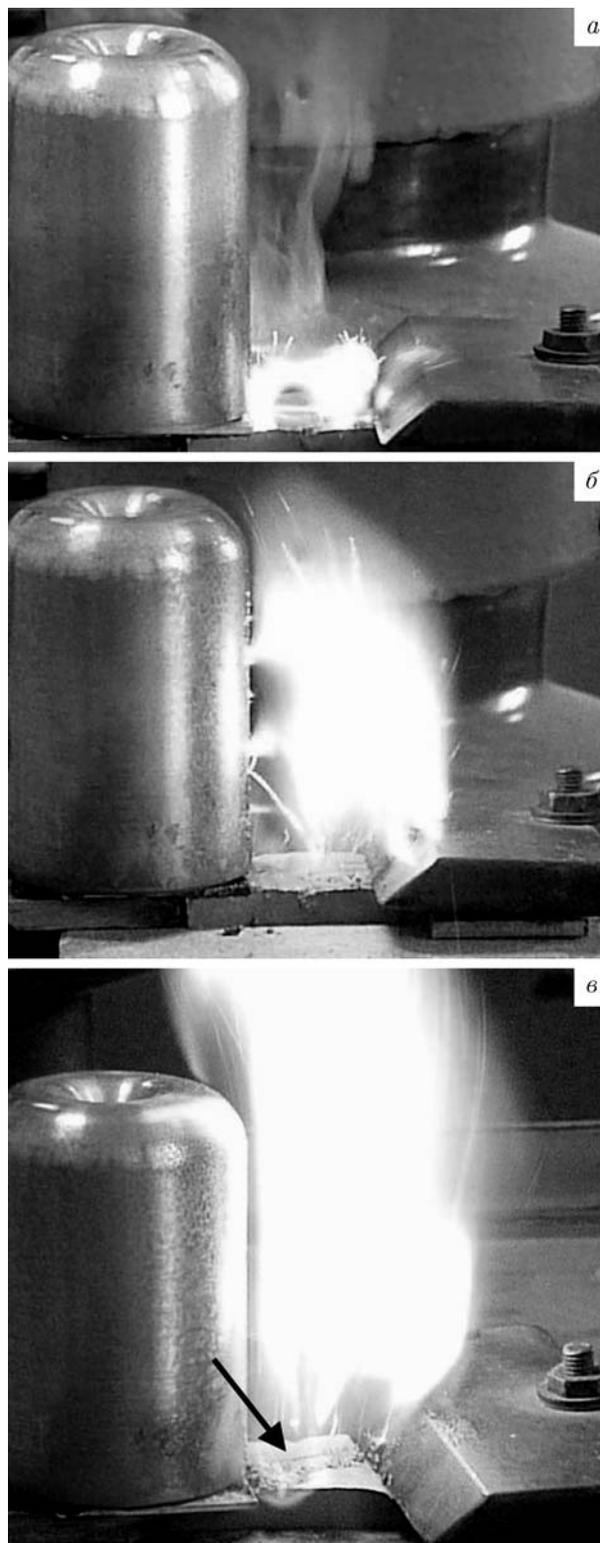


Рис. 4. Фотографии образца SV_{Al} перед (а, б) и непосредственно в момент воспламенения (в). Режим плавного подъема напряжения:

а, б — $U = 12$ кВ, $l = 2$ см, время действия переменного напряжения 11 (а) и 12.7 с (б); в — $U = 14$ кВ, $l = 2$ см, время действия переменного напряжения 11 с

го хлопка, как в случае образцов SV, не зарегистрировано. При повышении напряжения со скоростью 430 В/с до напряжения 15 кВ непосредственно перед воспламенением вблизи заземленного электрода наблюдали испарение связующего в виде белого дыма и формирование в образовавшемся «кармане» капли расплавленного алюминия диаметром 2 ÷ 3 мм, которая за ≈ 0.3 с испарилась с образованием полости. Воспламенение в этом случае происходило в газовой фазе над поверхностью образовавшейся полости. Отметим, что температура плавления алюминия составляет 932 К, а температура кипения ≈ 2740 К [9].

Композиция SV_ТТ загоралась в течение 2 с после подачи напряжения 2 кВ даже при межэлектродном расстоянии на поверхности образца 3 см. Воспламенение начиналось вблизи электродов, без предшествующей стадии дуговых или искровых разрядов в межэлектродном промежутке.

Такое радикальное различие образцов горючего эластомера SV и его смеси с алюминиевым порошком SV_Аl по сравнению с системой, содержащей AP, нельзя объяснить влиянием частичных электрических разрядов в их объеме. Действительно, в этом случае следовало ожидать близких параметров поля, вызывающих воспламенение систем SV_Аl и SV_ТТ. Поэтому аномально быстрое зажигание образцов SV_ТТ следует связывать с наличием в системе AP. Ранее нами было показано, что AP способен частично растворяться в SV и тем самым увеличивать электропроводность композиции.

Результаты экспериментальных исследований температурной зависимости диэлектрических характеристик ЭКС в частотном диапазоне, включающем частоту 50 Гц, представлены на рис. 5–7. Всем изученным системам свойственно наличие релаксационного процесса, который определяет резкое нарастание относительной диэлектрической проницаемости образца в области частот поля менее 1 кГц, причем с повышением температуры частота поля, при которой начинается это резкое повышение, смещается в область более высоких частот. Амплитуда максимума $\text{tg } \delta$ при повышении температуры возрастает и тоже смещается в область более высоких частот релаксационного процесса, что приводит к нетипичной зависимости $\text{tg } \delta$ на частоте 50 Гц. Так, в системах SV и SV_ТТ значение $\text{tg } \delta$ снижается,

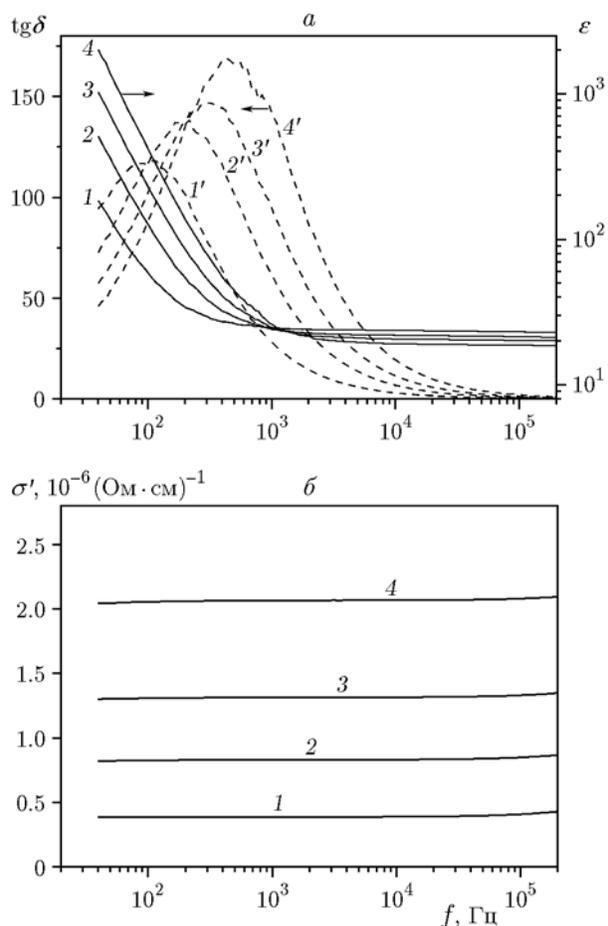


Рис. 5. Частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь, относительной диэлектрической проницаемости (а) и действительной части электропроводности материала SV (б) при температуре 297 (1), 313 (2), 327 (3) и 343 К (4)

т. е. наблюдается отрицательный температурный коэффициент, а в композиции SV_Аl проходит через максимум при $T \approx 328$ К.

Расчет действительной части электропроводности показал, что с повышением температуры происходит ее возрастание во всем изученном частотном диапазоне и характер частотной зависимости не меняется. На частоте 50 Гц зависимость $\sigma'(T)$ для всех композиций удовлетворительно подчиняется аррениусовскому закону практически с одинаковой энергией активации $E_a \approx 32$ кДж/моль. Однако электропроводность композиции SV_ТТ более чем на порядок превышает таковую у ненаполненного эластомера SV и системы SV_Аl (рис. 8). Отметим, что даже при $T \approx 360$ К практически незаметно снижения электропро-

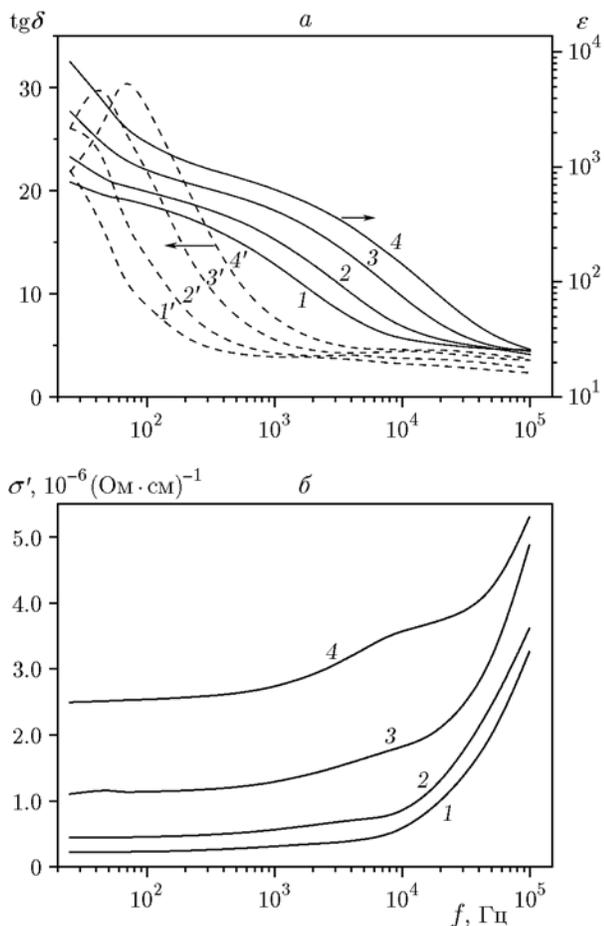


Рис. 6. Частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь, относительной диэлектрической проницаемости (а) и действительной части электропроводности материала SV_Al при температуре 289 (1), 303 (2), 328 (3) и 357 К (4)

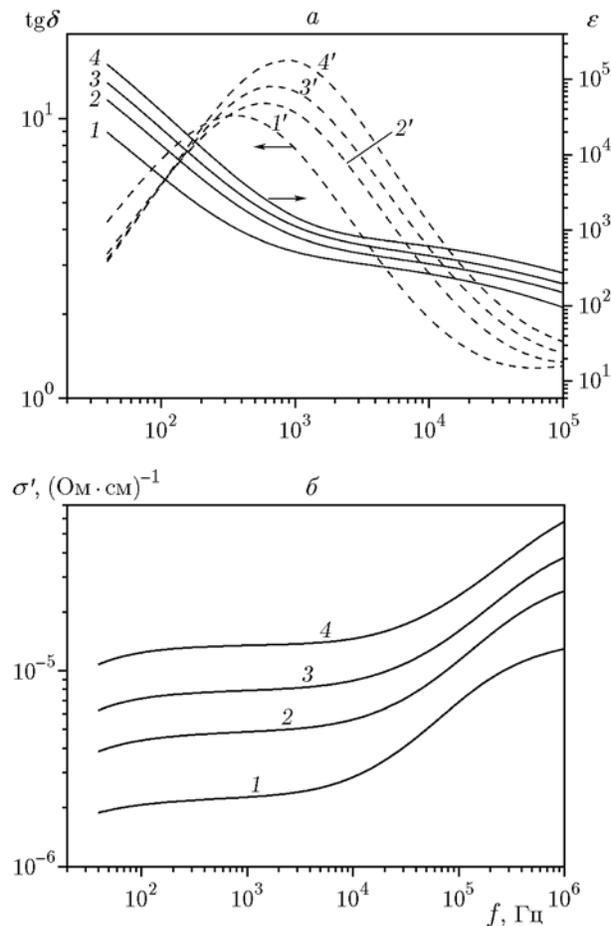


Рис. 7. Частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь, относительной диэлектрической проницаемости (а) и действительной части электропроводности материала SV_TT при температуре 298 (1), 316 (2), 330 (3) и 348 К (4)

водности в области низких частот, что характерно для проявления эффекта экранирования электрического поля в объеме образца из-за формирования двойного электрического слоя в приэлектродной области [10].

Электролюминесценцию, отмеченную в образцах SV и SV_Al при достижении напряжения $U \approx 7$ и 12 кВ соответственно, обычно связывают с инжекцией носителей электрического заряда из электродов, их переносом по объему образца и последующей рекомбинацией с образованием распадающегося экситона, которая сопровождается высвечиванием фотона. Рассмотрению различных аспектов электролюминесценции посвящено достаточно много публикаций, в том числе для полимерных систем, например [11]. Интенсивность свечения пропор-

циональна плотности тока. Для консервативной оценки плотности тока, вызывающей электролюминесценцию образцов SV и SV_Al, используем их удельную электропроводность при комнатной температуре. В этом случае значения плотности тока, при которых наблюдается электролюминесценция образцов SV и SV_Al, будут практически одинаковыми — соответственно ≈ 12 и ≈ 13 А/м².

Таким образом, изучаемые ЭКС обладают достаточно высокой собственной электропроводностью, близкой к активно изучаемым в последнее время полимерным электролитам, применяемым в различных видах химических источников тока [12–15]. Отметим, что для придания протонной проводимости полимерным электролитам используются такие окис-

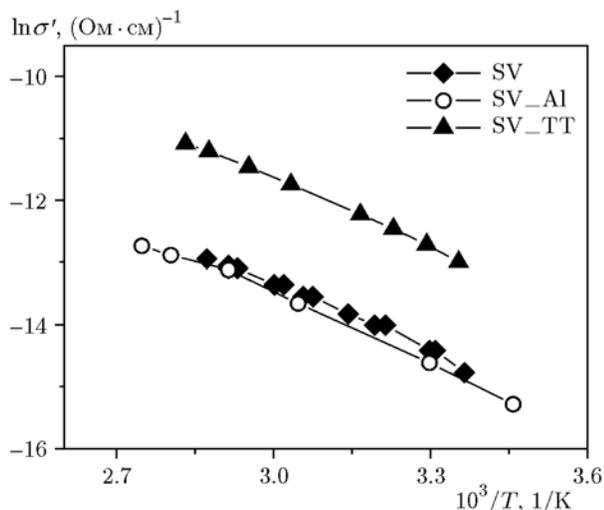


Рис. 8. Температурная зависимость действительной части комплексной электропроводности ЭКС в координатах уравнения Аррениуса

лителю, как LiClO_4 и AP. Отмеченная аналогия позволяет интерпретировать полученные нами особенности температурной зависимости диэлектрических свойств ЭКС. Экспериментально установлено, что температурная зависимость электропроводности ЭКС близка к аррениусовской и результаты измерений в режиме нагревания — охлаждения хорошо воспроизводятся, т. е. гистерезисные эффекты в пределах ошибки измерения отсутствуют. Это указывает на то, что электропроводность в рассматриваемых ЭКС связана с переносом ионов, которые, возможно, ассоциированы, и с кооперативными молекулярными движениями полимерной матрицы. Кроме того, большое содержание ($\approx 80\%$) тринитрата глицерина позволяет предполагать возможное участие в электропроводности ионов в сольватированном с тринитратом глицерина состоянии.

Высокая электропроводность ЭКС является необходимым условием реализации тепловых форм электрического пробоя. В переменном электрическом поле за счет диэлектрических потерь образец будет нагреваться и, если тепловой поток превысит потери в окружающую среду, то тепловое равновесие не установится и нагрев завершится прожигом или расплавлением диэлектрика. ЭКС в этих условиях будут воспламеняться. Отмеченный в экспериментах с образцами SV хлопок, предшествующий воспламенению, может быть связан с термораспадом ЭКС в объеме с образова-

нием газообразных продуктов, которые формируют высокоскоростное механическое разрушение образца.

С другой стороны, весомый вклад в повышение температуры может вносить тепловой поток от дугового разряда в межэлектродном промежутке. При достаточно близких диэлектрических характеристиках образцов SV и SV_Al различие в напряжении, вызывающем воспламенение этих ЭКС, достигает двух раз. Отметим, что наличие в ЭКС алюминиевого порошка снижает его теплоемкость. Так, теплоемкость ненаполненного связующего близка к теплоемкости тринитрата глицерина и составляет $c_p \approx 1300$ Дж/(кг·К) [16], а теплоемкость алюминия $c_p \approx 657$ Дж/(кг·К), поэтому теплоемкость SV_Al составит $c_p \approx 1171$ Дж/(кг·К), т. е. снизится всего на $\approx 9\%$. Кроме того, как известно, содержание металлических порошков в концентрации до 25 % слабо (в пределах всего 10 %) увеличивает их теплопроводность [17]. То есть объяснить изменением теплофизических характеристик отмеченное различие напряжений, вызывающих воспламенение SV и SV_Al, достаточно сложно. Особенно если учесть, что в переменном поле возможно резкое локальное усиление плотности тока в силу непараллельности линий тока между металлическими частицами [18, 19]. Так, по мере прогрева и уменьшения содержания связующего между металлическими частицами интенсивность нагрева будет возрастать. Важно отметить, что только в экспериментах с SV_Al дуговой разряд всегда загорается вблизи поверхности образца.

Данные факты указывают на решающее влияние неоднородности распределения напряженности поля в образцах SV_Al и SV_TT, по сравнению с ненаполненной системой SV. Однако присутствие алюминиевого порошка в системе SV_Al, более низкая теплоемкость и повышенная электропроводность по сравнению с ненаполненным связующим SV способствуют достижению более высоких напряжений до воспламенения образца. Наличие в ЭКС перхлората аммония вызывает резкое снижение напряжения на образце SV_TT, необходимого для его воспламенения.

ОБСУЖДЕНИЕ

Как показали проведенные эксперименты, воспламенение образцов ЭКС, содержащих

тринитрат глицерина, определяется протеканием нескольких процессов. Прежде всего, это джоулев нагрев образца в переменном электрическом поле, формирование теплового потока к поверхности образца от «дугового» разряда в межэлектродном промежутке и горение газообразных продуктов над поверхностью образца. Как известно, в воздухе при атмосферном давлении для металлических электродов температура электрической дуги составляет на катоде ≈ 2700 К, на аноде ≈ 2900 К, а в центре дуги по ее оси $6300 \div 7300$ К [20]. При этом следует учитывать фазовый переход (вскипание) у границы образца с электродом, а также нелинейную зависимость теплопроводности и электропроводности образца от температуры. В работе [21] показано, что различие диэлектрических свойств объема и повышенной электропроводности поверхности диэлектрика является условием реализации электротеплового взрыва. Важно учесть, что формирование в межэлектродном промежутке дугового разряда (обладающего высокой электропроводностью) способно шунтировать напряжение, подаваемое на образец ЭКС. Отметим, что дуговой разряд появляется в результате заполнения газовой среды в межэлектродном промежутке продуктами быстрого разложения ЭКС.

Сейчас можно сделать только оценки нагрева образцов в переменном электрическом поле до начала термического разложения полимерного горючего связующего. Действительно, по крайней мере, для SV и SV-Al образование пузырьков газа экспериментально обнаруживается и выступает в качестве начального процесса, предшествующего дальнейшему воспламенению.

В работе [22] показано, что параметры термического разложения эластомера на основе тринитрата глицерина удовлетворительно совпадают с параметрами термораспада чистого тринитрата глицерина. Так, уже при $T = 460$ К теряется 50 % массы эластомера за счет разложения тринитрата глицерина. Вспышка тринитрата глицерина происходит при $T = 473 \div 478$ К [23]. Температура, при которой начинается быстрый распад AP, значительно выше — 640 ± 30 К [23]. По данным дифференциальной сканирующей калориметрии при скорости нагрева $0.107 \div 0.214$ К/с разложение AP протекает в диапазоне $T = 633 \div 740$ К [24]. В системе SV-ТТ из-за взаимодействия с AP возможно снижение температуры разло-

жения энергоемкого эластомера на $20 \div 30$ К [25]. Разложение октогена ускоренно начинается при температуре начала плавления ≈ 540 К [26]. Для проведения дальнейших оценок примем температуру разложения ЭКС равной $T_d = 433$ К.

Будем считать электрическое поле однородным, что, видимо, даст некоторое занижение напряженности электрического поля вблизи электрода, где она обычно выше в $\approx 1.1 \div 1.4$ раза за счет инжекции электрических зарядов из электрода [27]. Однако для сравнительных оценок в одной и той же геометрии электродов этот вклад будет практически одинаков. Отметим, что только на образцах SV в первом режиме эксперимента наблюдалось образование «вулкана» в средней части, что однозначно указывает на близкий к равномерному прогрев объема образцов. Действительно, наличие массивных металлических электродов способствует повышенному теплоотводу от образца в приэлектродной области, тогда как в средней части образца теплообмен с окружающей средой затруднен и температура достигает максимальных значений.

Теория теплового электрического пробоя плоского или цилиндрического диэлектрика, изложенная в работах [28, 29], позволяет рассчитать величину переменного напряжения, при котором нагрев образца вызовет его тепловое разрушение. Развита теория учитывает параметры теплообмена вблизи массивного электрода и нелинейную зависимость тангенса угла диэлектрических потерь от температуры в форме $\operatorname{tg} \delta(T) = \operatorname{tg} \delta_0 \exp[a(T - T_0)]$, где a — температурный коэффициент, $\operatorname{tg} \delta_0$ — тангенс угла диэлектрических потерь при температуре T_0 .

Для стационарного режима найдено аналитическое выражение, позволяющее рассчитать напряжение U_{dis} , вызывающее тепловой пробой за счет резкого превышения тепловыделения над теплоотводом (мы сохранили размерность величин как в работе [28]):

$$U_{dis} = 3.79 \cdot 10^3 \cdot \varphi \left(\frac{l\lambda}{2\kappa} \right) \sqrt{\frac{\kappa}{af\varepsilon \operatorname{tg} \delta}} \text{ [кВ]},$$

где κ — коэффициент теплопроводности ЭКС, $\kappa = 0.004$ Вт/(см·К) [21]; λ — коэффициент теплоотдачи, для свободной конвекции с жидкостью $\lambda = 0.01$ Вт/(см²·К); f — частота электрического поля, Гц; $\varphi(l\lambda/2\kappa)$ — табулиро-

ванная функция; l — межэлектродное расстояние, см.

Отметим, что применение полученной формулы имеет определенные ограничения — она не учитывает температурные изменения емкости материала. Считается, что температурные изменения повышают только значение $\operatorname{tg} \delta$. Выполненные эксперименты показали, что в рассматриваемых системах температурный коэффициент $\operatorname{tg} \delta$ может иметь отрицательные значения. Однако важно учесть, что выражение в знаменателе с точностью до коэффициента совпадает с электропроводностью на переменном токе $\sigma' \approx 2\pi f \varepsilon_0 \varepsilon' \operatorname{tg} \delta$. Поэтому значение a можно вполне обоснованно определить из температурной зависимости электропроводности на переменном токе $\sigma'(T) = \sigma_0 \exp[a(T - T_0)]$. Для системы SV $a = 0.0307 \text{ K}^{-1}$, а для систем SV_Al и SV_TT $a = 0.0271$ и 0.0315 K^{-1} соответственно.

С учетом полученных при комнатной температуре для SV значений ε и $\operatorname{tg} \delta$ (см. рис. 5) при $l = 2$ см напряжение пробоя составляет ≈ 0.8 кВ. Эта оценка значительно ниже экспериментальных значений, при которых происходит воспламенение SV ($3.6 \div 7$ кВ). Аналогичные оценки для SV_TT при $l = 3$ см обнаруживают не менее существенное отличие расчетного напряжения пробоя (≈ 0.4 кВ) от эксперимента (≈ 2 кВ). Полученные результаты показывают ограниченность простой теории теплового пробоя для прогноза электрического повреждения энергетических систем на основе полиуретана и тринитрата глицерина.

Если пренебрегать оттоком тепла на электроды и в окружающую среду, то время воздействия переменного напряжения до температуры разложения ЭКС T_d легко рассчитать

$$\text{по формуле } t_d = \int_{T_0}^{T_d} \frac{c_p \rho}{E^2 \sigma_0 \exp[-E_a/(RT)]} dT$$

(где ρ — плотность, $E = U/l$) с использованием экспериментальной зависимости электропроводности от температуры (см. рис. 8). Проведенные расчеты показывают, что для образца SV при $U = 3.8$ кВ, $l = 2$ см для достижения температуры $T_d = 433$ К необходимо время действия электрического поля 36 с. Это примерно в три раза меньше, чем экспериментальное значение 110 с. С учетом сделанных допущений полученное различие не вызывает удивления и указывает на значительный отток теп-

ла в массивные металлические электроды. Действительно, даже после сгорания образца SV между электродами он полностью сохранился в пространстве под электродами.

Соответствующие расчеты для образца SV_Al при реализованном в эксперименте напряжении $U = 5$ кВ и межэлектродном промежутке $l = 2$ см дают время достижения температуры разложения $T_d = 433$ К всего ≈ 23.8 с, тогда как в эксперименте за 60 с действия электрического поля разложения и возгорания не произошло.

Качественно иная ситуация реализуется в экспериментах с образцами SV_TT. Здесь при $U = 2$ кВ и $l = 3$ см даже с экспериментально зарегистрированной повышенной электропроводностью системы SV_TT для достижения $T_d = 433$ К требуется ≈ 95 с, тогда как возгорание произошло за ≈ 2 с. Отмеченную аномалию при воздействии переменного электрического поля на образцы SV_TT можно интерпретировать с учетом хорошо известного в электрохимии явления — формирования двойного электрического слоя в приэлектродной области за счет перемещения к нему противоионов [30]. В этом случае практически всё падение напряжения внешней цепи оказывается приложенным не ко всему объему образца, а сосредоточено в двойном электрическом слое в области электрода. Толщину этого слоя можно легко оценить, подгоняя величину необходимой напряженности электрического поля до совпадения с экспериментально полученным временем воспламенения образца SV_TT. Проведенная оценка дает напряженность электрического поля $U \approx 4.6 \cdot 10^5$ В/м, т. е. толщина слоя, на котором происходит падение напряжения, должна составлять $l \approx 4.3$ мм.

ВЫВОДЫ

Выполненные эксперименты показывают, что энергетические конденсированные системы на основе полиэфируретана и тринитрата глицерина способны воспламеняться в переменном электрическом поле с частотой 50 Гц. Воспламенению предшествует процесс термического разложения полимерного горючего связующего вблизи электрода. Наличие в энергетической конденсированной системе перхлората аммония способствует воспламенению. Анализ физических процессов, вызывающих воспламенение, обнаружил определяющее влияние температурной зависимости действительной части

комплексной электропроводности. Из проведенных оценок следует, что высокая электропроводность энергетической конденсированной системы, содержащей перхлорат аммония, может служить причиной аномально низкого напряжения, необходимого для ее воспламенения. В переменном электрическом поле с частотой 50 Гц обнаружена электролюминесценция полимерного связующего, которая реализуется при плотности тока более 12 А/м^2 .

Полученные результаты полезны для разработки новых способов воспламенения энергетических конденсированных систем.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Плюшнер Г.** Нагрев энергией сверхвысоких частот. — М.: Энергия, 1968.
2. **Милехин Ю. М., Юшков Е. С., Глухарев И. И., Садовничий Д. Н.** Воздействие мощного потока СВЧ-излучения на энергетические материалы // Тез. XIII Междунар. конф. «Уравнения состояния вещества». — Терскол, 1998. — С. 59–60.
3. **Хименко Л. Л., Рыбаков А. П., Рыбаков Н. А., Козлов А. Н.** Экспериментальные исследования воздействия электромагнитного СВЧ-излучения на детали из полимерных высокоэнергетичных материалов // ПМТФ. — 2014. — Т. 55, № 4. — С. 3–10.
4. **Yu W., Zhang T., Zuo J., Huang Y., Li G., Han C., Li J., Huang H.** Effect of microwave irradiation on TATB explosive (II): Temperature response and other risk // J. Hazard. Mater. — 2010. — V. 173. — P. 249–252.
5. **Садовничий Д. Н., Марков М. Б., Воронцов А. С., Милехин Ю. М.** Дифракция электромагнитного импульса на диэлектрическом градиентном цилиндре конечной длины // Журн. техн. физики. — 2012. — Т. 82, вып. 9. — С. 55–62.
6. **Садовничий Д. Н., Марков М. Б., Воронцов А. С., Милехин Ю. М.** Особенности распространения электромагнитного импульса в твердотопливной энергетической установке // Физика горения и взрыва. — 2012. — Т. 48, № 1. — С. 110–116.
7. **Садовничий Д. Н., Милехин Ю. М., Малинин С. А., Воропаев И. Д., Богданова Е. В.** Диэлектрическая релаксация в энергетических конденсированных системах на основе полиэфируретанового эластомера. I. Частотная зависимость // Физика горения и взрыва. — 2017. — Т. 53, № 5. — С. 132–140.
8. **Кучинский Г. С.** Частичные разряды в высоковольтных конструкциях. — Л.: Энергия, 1979.
9. **Ягодников Д. А.** Воспламенение и горение порошкообразных металлов. — М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2009.
10. **Broadband Dielectric Spectroscopy / F. Kremer, A. Schönhals (Eds).** — Berlin: Springer, 2002.
11. **Ванников А. В.** Органические полимерные светоизлучающие устройства // Рос. хим. журн. — 2001. — Т. XLV (45), № 5-6. — С. 41–50.
12. **Жуковский В. М., Бушкова О. В., Лирова Б. И., Тютюнник А. П., Анимица И. А.** Проблема быстрого ионного транспорта в твердых полимерных электролитах // Рос. хим. журн. — 2001. — Т. XLV (45), № 4. — С. 35–43.
13. **Колосницын В. С., Духанин Г. П., Думлер С. А., Новаков И. А.** Литийпроводящие полимерные электролиты для химических источников тока (обзор) // Журн. прикл. химии. — 2005. — Т. 78, вып. 1. — С. 3–20.
14. **Agrawal R. C., Pandey G. P.** Solid polymer electrolytes: materials designing and all-solid-state battery applications: an overview // J. Phys. D: Appl. Phys. — 2008. — V. 41, N 22. — P. 223001(1–18).
15. **Стенина И. А., Ярославцев А. Б.** Низко- и среднетемпературные протонпроводящие электролиты // Неорганические материалы. — 2017. — Т. 53, № 3. — С. 241–251.
16. **Meyer R., Köhler J., Homburg A.** Explosives. — Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2002.
17. **Жиров С. Г., Коптелов А. А., Милехин Ю. М.** Теплопроводность гетерогенных материалов. Часть II. Метод расчета теплопроводности гетерогенных материалов с взаимопроницающими компонентами // Прикл. физика. — 2005. — № 4. — С. 39–44.
18. **Гуль В. Е., Шенфиль Л. З.** Электропроводящие полимерные композиции. — М.: Химия, 1984.
19. **Beloni E., Santhanam P. R., Dreizin E. L.** Electrical conductivity of a metal powder struck by a spark // J. Electrostatics. — 2012. — V. 70. — P. 157–165.
20. **Технология металлов и других конструкционных материалов / под ред. П. И. Полухина.** — М.: Высш. школа, 1970.
21. **Марголин А. Д.** Электрохимический поверхностный пробой диэлектрика // Хим. физика. — 1997. — Т. 16, № 7. — С. 120–124.
22. **Милехин Ю. М., Коптелов А. А., Садовничий Д. Н., Шишов Н. И., Бестужева Т. А., Бутенко Е. А.** Термическое разложение сложноэфирного полиуретана и эластомеров на его основе, подвергнутых воздействию γ -излучения // Физика горения и взрыва. — 2006. — Т. 42, № 2. — С. 133–138.
23. **Энергетические конденсированные системы.** Краткий энциклопедический словарь / под ред.

- Б. П. Жукова. — Изд. 2-е, испр. — М.: Янус К, 2000.
24. **Коптелов А. А., Милехин Ю. М.** Особенности термического разложения перхлората аммония, подвергнутого воздействию γ -излучения // Физика горения и взрыва. — 2007. — Т. 43, № 6. — С. 69–74.
25. **Штейнберг А. С.** Быстрые реакции в энергоемких системах: высокотемпературное разложение ракетных топлив и взрывчатых веществ. — М.: Физматлит, 2006.
26. **Коптелов А. А., Милехин Ю. М., Садовничий Д. Н., Шишов Н. И.** Особенности применения дифференциальной сканирующей калориметрии к исследованию кинетики термического разложения энергетических материалов // Теплофизика высоких температур. — 2008. — Т. 46, № 2. — С. 290–304.
27. **Савушкин А. В., Лекомцев П. Л., Ниязов А. М., Олин Н. Л.** Электротехнология: учебное пособие. — Ижевск, 2013.
28. **Бабилов М. А., Комаров Н. С., Сергеев А. С.** Техника высоких напряжений. — М.-Л.: Гос. энерг. изд-во, 1963.
29. **Сканави Г. И.** Физика диэлектриков (область сильных полей). — М.: Гос. изд-во физ.-мат. лит., 1958.
30. **Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Цирлина Г. А.** Электрохимия. — М.: Химия, 2001.

Поступила в редакцию 06.03.2018.

После доработки 21.05.2018.

Принята к публикации 11.07.2018.
