

06

Влияние добавок шунгита на электрический пробой перхлората аммония

© Г.Г. Савенков^{1,2}, В.А. Морозов³, Т.В. Украинцева¹, В.М. Кац³, Г.Г. Зебря², М.А. Илюшин¹¹ Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет), Санкт-Петербург, Россия² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия³ Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: sav-georgij@yandex.ru

Поступило в Редакцию 22 апреля 2019 г.

В окончательной редакции 22 апреля 2019 г.

Принято к публикации 24 июня 2019 г.

Представлены результаты экспериментальных исследований влияния порошковых добавок шунгита с размерами частиц 30–35 μm на пороговые характеристики напряжения пробоя в перхлорате аммония. Проведено сравнение влияния добавок порошка шунгита и графена.

Ключевые слова: шунгит, перхлорат аммония, воспламенение, искровой разряд, электроразрядная плазма, напряжение пробоя.

DOI: 10.21883/PJTF.2019.19.48318.17847

Шунгит — минерал нового поколения, получивший свое название по селу Шуньга (Карелия), промежуточный продукт между аморфным углеродом и кристаллическим графитом, содержит углерод (30 mass%), кварц (45 mass%), силикатные слюды (около 20 mass%), а также различные примеси (основные V, Ni, Cu, Fe и их окислы). Шунгит является электропроводящим материалом, его удельное сопротивление составляет от $3.53 \cdot 10^{-3}$ до $3.29 \cdot 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$, разница обусловлена содержанием углерода [1].

Порошкообразный перхлорат аммония (ПХА) — типичный диэлектрик, он применяется в качестве окислителя в твердых ракетных топливах, самостоятельно (без горючего) горит в достаточно узком диапазоне давлений [2]. В то же время перспективным способом зажигания твердого ракетного двигателя является воспламенение с помощью электроразрядной плазмы [3] или, как сформулировано в [4], воспламенение унитарного ракетного топлива с помощью искрового разряда. В работе [5] показано, что при электрическом пробое энергонасыщенных материалов (диэлектриков) с наноразмерными проводящими добавками происходит иницирование тех или иных режимов взрывчатого превращения, т.е. напряжение пробоя является напряжением иницирования. С этой точки зрения интересно оценить, как влияют добавки слабопроводящего порошкообразного шунгита на напряжение пробоя ПХА и приводит ли пробой такой композиции (ПХА + шунгит) к ее воспламенению (поскольку порошок шунгита в данном случае будет играть и роль горючего; можно вспомнить, что первоначально шунгит использовался в основном в качестве наполнителя и заменителя кокса). Ответам на эти вопросы и посвящена настоящая работа.

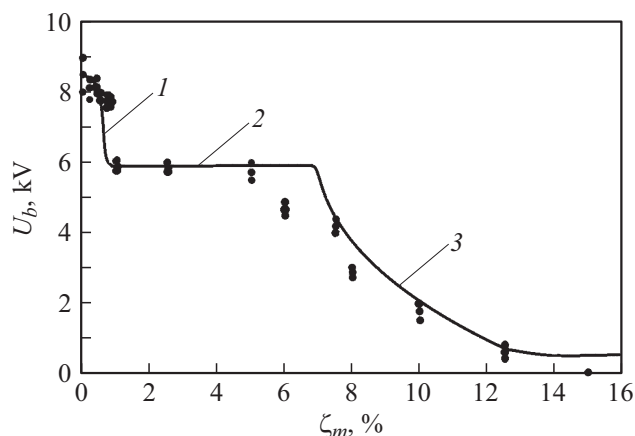
Размер частиц исследуемого порошка ПХА находился в диапазоне 5–10 μm , порошка шунгита — 30–35 μm .

Плотность порошковой композиции в контейнере во всех экспериментах имела практически постоянное значение и была близка к $\rho_c \approx 1.7 \text{ g/cm}^3$. Схема эксперимента приведена в работе [5]. Полученные результаты исследования представлены на рисунке и в таблице.

Анализ полученных результатов показал следующее.

1. Во всех экспериментах отсутствует воспламенение композиции.

2. На кривой $U = f(\xi_m)$ (ξ_m — массовая доля (концентрация) шунгита) наблюдается три участка: 1 — участок сверхмалых и малых концентраций шунгита (сначала плавное и очень медленное снижение напряжения пробоя, затем резкое снижение до значений напряжений на участке 2); 2 — участок средних концентраций шунгита (напряжение пробоя не меняется); 3 — участок больших концентраций шунгита (быстрое снижение напряжения пробоя).



Зависимость напряжения пробоя от массовой доли шунгита. Участки 1–3 поясняются в тексте.

Напряжение пробоя композиции ПХА + шунгит

Масса ПХА, mg	Масса шунгита, mg	Напряжение пробоя, kV	Примечание
850	150		Ток течет как по проводнику, горение отсутствует
875	125	0.4–0.8	Не загорелся
900	100	1.5–2.0	»
920	80	2.8–3.0	»
925	75	4.0–4.4	»
940	60	4.5–4.9	»
950	50	5.8–6.0	»
975	25	5.8–6.0	»
1000	10	5.8–6.0	»
1000	7–8	7.6–7.9	»
1000	5	7.8–8.1	»
1000	4	8.0–8.4	»
1000	3	8.0–8.4	»
1000	2	7.8–8.4	»
1000	–	8.0–9.0	–

3. Проводящей композиция становится при значении массовой (и практически объемной, поскольку плотности ПХА и шунгита достаточно близки по значениям) концентрации $\xi_{m,v} = 0.15$, что соответствует объемному геометрическому перколяционному пределу [6].

Первый пункт наших выводов указывает на то, что либо количества энергии, выделившейся в канале пробоя, не достаточно для возбуждения реакции горения в композиции в связи со слабыми теплофизическими свойствами шунгита, либо в принципе не достаточно массы горючего (шунгита). Для проверки данного предположения были проведены эксперименты по пробую ПХА, в качестве добавки была выбрана смесь: 25 mg шунгита + 12.5 mg нанопористого кремния + 12.5 mg графеноподобного материала, масса ПХА составляла 950 mg. Были получены следующие результаты: напряжение пробоя 5.8–6.0 kV, при этом композиция воспламенялась и выгорала, т. е. значения напряжения пробоя совпадали со значениями напряжения при аналогичной концентрации шунгита (5 mass%), но при этом напряжение пробоя являлось и напряжением инициирования процесса горения. Поскольку графен и нанопористый кремний обладают уникальными свойствами с точки зрения возбуждения процессов взрывчатого превращения [7,8], можно сделать вывод, что отсутствие воспламенения композиции ПХА + шунгит связано с некими свойствами последнего. Рассмотрим этот вывод подробнее. В соответствии с теорией теплового взрыва [9] воспламенение в энергонасыщенном материале возникает в том случае, если параметр Франк-Каменецкого превосходит некоторое критическое значение: $\delta \geq \delta_{cr}$, где δ составляет

$$\delta = \frac{E}{RT_0^2} \frac{Q}{\lambda} r^2 z e^{-E/RT_0}. \quad (1)$$

Здесь E — энергия активации, Q — тепловой эффект реакции, R — газовая постоянная, T_0 — температура окружающей среды, λ — коэффициент теплопроводности, r — характерный линейный размер, z — предэкспоненциальный множитель.

Из соотношения (1) следует, что чем меньше λ , тем быстрее происходит воспламенение. Коэффициент теплопроводности для шунгита $\lambda = 3–7 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ [10], в то время как теплопроводность пористого кремния в 2–3 раза меньше: $\lambda = 1.3–2.7 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ [11], т. е. можно предполагать, что воспламенение композиционной смеси ПХА + шунгит + нанопористый кремний + графен связано с ее более низкой теплопроводностью, чем для композита ПХА + шунгит. В связи с этим возникает вопрос: насколько верны некоторые оценки теплопроводности графена [12], по которым он имеет аномально высокий коэффициент теплопроводности $\sim 5 \cdot 10^3 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$?

Рассмотрим второй пункт наших выводов, связанный с видом кривой $U = f(\xi_m)$. Обратим внимание на то, что электрический пробой образцов без добавок шунгита может происходить в том числе по воздуху, находящемуся в порах образца, поскольку напряжение пробоя воздушного промежутка в наших экспериментах составляет всегда $U_b^a = 8.0–8.4 \text{ kV}$ [5]. Введение сверхмалых и малых добавок шунгита приводит к медленному изменению (уменьшению) напряжения пробоя, но в целом значение напряжения пробоя не ниже, чем при пробое по воздуху. Значение напряжения становится меньше U_b^a при $\xi_m = 0.007–0.008$ и резко уменьшается при $\xi_m = 0.01$. Такие концентрации очень малы, и уменьшение значения напряжения пробоя может быть связано с некими туннельными эффектами. При значениях $\xi_m = 0.01–0.05$ напряжение пробоя не меняется, что может быть связано с накоплением в системе проводящих металлических добавок, отщепляемых от частиц шунгита. И наконец, при достижении этими проводящими добавками некоего критического значения происходит достаточно интенсивное уменьшение значения напряжения пробоя (участок 3 кривой), вплоть до того момента, когда композиция становится проводником.

Представленные нами объяснения не могут претендовать на исключительность, и вполне возможны другие объяснения полученных результатов, что, вероятно, потребует проведения дополнительных экспериментов.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Лыньков Л.М., Борботько Т.В., Криштопова Е.А. // Письма в ЖТФ. 2009. Т. 35. В. 9. С. 44–48.
- [2] Савенков Г.Г., Морозов В.А., Лукин А.А., Брагин В.А., Семашкин Г.В. // Письма в ЖТФ. 2014. Т. 40. В. 6. С. 50–58.

- [3] Буркин В.В., Буркина Р.С., Тимохин А.М. // Физика горения и взрыва. 2007. Т. 43. № 1. Р. 15–22.
- [4] Ягодин В.В. // Ракетно-космическая техника: фундаментальные и прикладные проблемы. Тр. 2-й Междунар. конф. М., 2003. Ч. 1. С. 70–76.
- [5] Савенков Г.Г., Рашковский С.А., Морозов В.А., Лукин А.А., Оськин И.А., Брагин В.А., Шамильянов А.В. // ЖТФ. 2017. Т. 87. В. 9. С. 1327–1335.
- [6] Эфрос А.Л. Физика и геометрия беспорядка. М.: Наука, 1982. 175 с.
- [7] Зегря Г.Г., Савенков Г.Г., Морозов В.А., Зегря А.Г., Улин Н.В., Улин В.П., Лукин А.А., Брагин В.А., Оськин И.А., Михайлов Ю.М. // ФТП. 2017. Т. 51. В. 4. С. 501–506.
- [8] Савенков Г.Г., Морозов В.А., Илюшин М.А., Кац В.М. // Письма в ЖТФ. 2018. Т. 44. В. 12. С. 39–44.
- [9] Франк-Каменецкий Д.А. Основы макрокинетики. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. Долгопрудный: Интеллект, 2008. 408 с.
- [10] Парфенева Л.С., Волконская Т.И., Тихонов В.В., Куликова И.Н., Смирнов И.А., Рожкова Н.Н., Зайденберг А.З. // ФТТ. 1994. Т. 36. В. 4. С. 1150–1154.
- [11] *Properties of porous silicon* / Ed. L.T. Canham. London: INSPEC, 1997. 416 p.
- [12] Shahil K.M.F., Balandin A.A. // Nano Lett. 2012. V. 12. P. 861–867.