

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В ТОПЛИВНЫХ КОМПОЗИЦИЯХ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ЭЛЕКТРОНАМИ

Ю. М. Милёхин, Д. Н. Садовничий, А. П. Тютнев

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

Изучена радиационная электропроводность твердых топлив смесового и баллиститного типа при импульсном ($2.5 \cdot 10^{-6}$ с) и непрерывном ($1 \div 100$ с) облучении потоком быстрых электронов. Определены условия, при которых возможно развитие электрического пробоя в процессе электронного облучения, и рассмотрена его связь с составом смесового топлива. В случае баллиститного топлива исследована радиационная электропроводность как в высокоэластическом, так и в стеклообразном состоянии. По результатам экспериментов для обоих типов топлив определены параметры полуэмпирической модели радиационной электропроводности.

Ключевые слова: смесовое твердое топливо, баллиститное твердое топливо, электронное облучение, электропроводность, электризация.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время твердые топлива смесового и баллиститного типа служат основой самых разнообразных энергетических двигательных установок [1–3]. Различные аспекты радиационно-стимулированных процессов в энергетических материалах изучаются в течение уже достаточно продолжительного времени [4]. Аккумулированная в твердом топливе химическая энергия может быть высвобождена не только при штатном инициировании реакции горения, но и в ряде других случаев, например при электрическом пробое. На примере инициирующих взрывчатых веществ показано, что электрический пробой от воздействия импульсов быстрых электронов может привести к их взрывному превращению [5, 6]. Дело в том, что по своим электрофизическим свойствам твердые топлива, как правило, являются диэлектриками [1, 7] и при воздействии ионизирующего излучения способны электризоваться [8, 9], что крайне опасно [7, 10]. Кроме того, в присутствии электрического поля изменяется одна из главных характеристик топлива — скорость горения [11, 12].

Вероятность электрического пробоя при облучении полимерных диэлектриков определяется электропроводностью в поле действия излучения, получившей название радиационной электропроводности (РЭ), и электрической прочностью [13–16]. Твердые топлива являются полимерными композитами с рекордно высокой степенью наполнения дисперсными компонентами (горючим и окислителем). Изуче-

ние переноса радиационно-генерированных носителей электрических зарядов в них представляет большой практический интерес, так как позволяет найти безопасные условия применения топлив в поле ионизирующего излучения. Важно также отметить, что в настоящее время закономерности переноса носителей электрических зарядов в наполненных полимерных системах практически не изучены, поэтому эта проблема актуальна и в чисто теоретическом плане. Экспериментальному и теоретическому рассмотрению этих вопросов посвящена настоящая работа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовались твердые топлива смесового и баллиститного типа, а также модельные системы. Смесовое топливо изготовлено на основе полимерного связующего из полибутадиенового каучука, пластифицированного трансформаторным маслом, в которое введены дисперсные наполнители — циклотетраметилентетранитрамин (HMX), перхлорат аммония (AP) и алюминий. Баллиститное топливо изготовлено на основе пластифицированного нитроглицерином коллоксилина, наполненного циклотриметилентринитрамином (RDX). Для удобства базовые рецептуры топлив смесового и баллиститного типа в дальнейшем будем обозначать S1 и B1 соответственно. Специально исследованы также полимерное связующее (SV) смесового топлива и таблетки наполнителей (AP, HMX и RDX), приготовленные прессованием при давлении до 10 кбар. Суммарная массовая

доля наполнителей в смесевом топливе превышала 88 %, в баллиститном — менее 34 %.

Изучение основного типа носителей электрического заряда в топливной композиции смесевых типов проведено методом акцепторов. Для этого в полимерное связующее топлива S1 вводили низкомолекулярные добавки (≈ 8 % от массы полимера), селективно акцептирующие дырки или электроны, диэтилферроцен (ЭФ) и тетраэтанэтилен (ТЦЭ) соответственно.

Изменение РЭ проведено в двух режимах облучения — непрерывном и импульсном. В первом случае использовали электронные ускорители ЭСП-2.5 и «Электроника-008» с энергией электронов 2 и 9 МэВ соответственно. Мощность поглощенной дозы $P = 100 \div (1.5 \cdot 10^3)$ Гр/с, температура 100 и 300 К. Во втором случае измерения выполнены при комнатной температуре на базе ускорителей «Электроника-003» и У-12Ф с энергией электронов ≈ 5 МэВ. Длительность импульса 2.5 мкс. Эксперименты проведены в вакуумной камере при остаточном давлении не ниже 10^{-3} Па. Более подробно методика измерений описана в работе [17].

Дозиметрический контроль проводили с помощью цилиндра Фарадея, расположенного за исследуемым образцом, или по изменению оптической плотности триацетатцеллюлозной пленки толщиной 140 мкм [18]. Погрешность абсолютных измерений 20 %.

Толщина образцов топливных композиций $2 \div 4$ мм, прессованных образцов AP, HMX и RDX — ≈ 2 мм, полимерного связующего смесевых топлив — $0.3 \div 1.0$ мм. Во всех случаях толщина образцов заметно меньше максимальной длины пробега электронов.

Для обеспечения надежного электрического контакта на образцах смесевых топлив использовали специально изготовленную токопроводящую пасту, состоящую из мелкодисперсного электротехнического графита и вакуумной смазки. Паста, нанесенная слоем 0.4 мм на поверхность топлива, имела сопротивление по всей площади электрода (диаметром 30 мм) не более 6 Ом. Кроме того, на электрод дополнительно наносили алюминиевую фольгу толщиной 7 мкм и диаметром, равным диаметру электрода. Столь малое сопротивление и плотный контакт, достигнутый между электродом и образцом, позволили выполнить измерения РЭ даже при импульсном облучении. На образцы баллиститного топлива с обеих сторон

наносили электроды термическим распылением в вакууме алюминия или серебра.

Исследования диэлектрических характеристик (относительной диэлектрической проницаемости ϵ и тангенса угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta$) проводили на установке МЛЕ-1 в диапазоне частот $0.2 \div 1$ кГц и интервале температур $170 \div 380$ К. Погрешность измерений $\operatorname{tg} \delta$ составляет 15 %, а ϵ — ≈ 5 %. Собственную («темновую») электропроводность топлив определяли путем измерения абсорбционного тока при выдержке образцов в постоянном электрическом поле в течение 60 с после подачи напряжения.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Собственная электропроводность базовых рецептур смесевых и баллиститного топлив при комнатной температуре находится на уровне $\approx 7 \cdot 10^{-13}$ и $\approx 3 \cdot 10^{-9}$ (Ом·м) $^{-1}$ соответственно. Отметим, что только при введении ТЦЭ в полимерное связующее смесевых топлив она заметно возросла (до $\approx 1.3 \times 10^{-12}$ (Ом·м) $^{-1}$). Это осложнило измерение РЭ в процессе непрерывного облучения и спада РЭ после прохождения импульса излучения. Так, при длительном облучении топлива В1 наблюдалась нестационарная кинетика, свидетельствующая о влиянии температурных эффектов, сильно искажающих результаты измерений РЭ [17]. В связи с этим продолжительность облучения ограничили до ≈ 2 с.

На рис. 1 систематизированы результаты измерений РЭ топлив, модельных смесей и прессованных наполнителей. Видно, что РЭ баллиститного топлива выше, чем смесевых (кривые 2, 5). РЭ смесевых топлив S1 значительно превышает соответствующие значения РЭ как входящих в его состав наполнителей (HMX и AP, кривые 10 и 11), так и полимерного связующего (кривая 8). Тем не менее РЭ топлива S1 ниже РЭ трансформаторного масла [19] (кривая 1), но выше РЭ другого компонента связующего — полибутадиенового каучука (кривая 7) [20]. Добавки, способные селективно захватывать носители заряда, мало влияют на РЭ топлива S1 (кривые 3, 4), но значительное влияние оказывает наличие алюминиевого порошка в топливе (кривые 5, 6, 9). Так, если в топливе присутствуют только два наполнителя (алюминий ≈ 20 % и AP, радиационная электропроводность которого

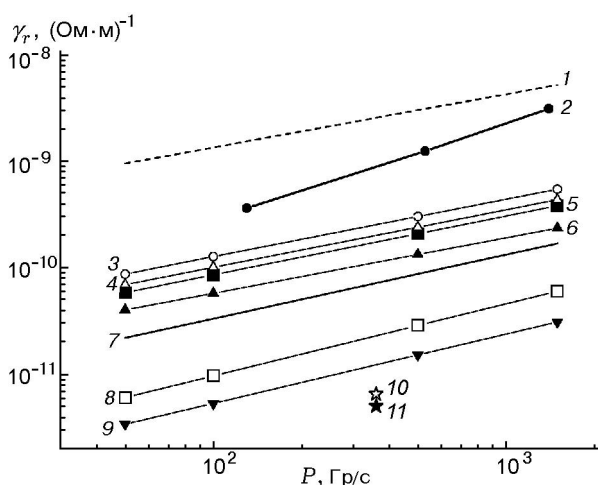


Рис. 1. Радиационная электропроводность топлив, модельных систем и высокоэнергетических наполнителей при непрерывном облучении быстрыми электронами с мощностью дозы P :

температура комнатная; 1 — трансформаторное масло; 2 — топливо В1; 3 — топливо S1, в полимерное связующее которого введено 8 % ТЦЭ (от массы каучука); 4 — топливо S1, в полимерное связующее которого введено 8 % ЭФ (от массы каучука); 5 — топливо S1; 6 — топливо S1, в котором НМХ заменен полимерным связующим; 7 — полибутиадиеновый каучук; 8 — ненаполненное полимерное связующее топлива S1; 9 — топливо S1, в котором алюминий заменен полимерным связующим; 10 — прессованный НМХ или RDX; 11 — прессованный AP

го весьма низка, при этом содержание полимерного связующего в композиции возрастает до $\approx 35\%$, РЭ топливной композиции значительно превышает РЭ составляющих ее компонентов (кривые 8, 10, 11). Это указывает на изменение свойств полимерного связующего смеси топлива вследствие взаимодействия с поверхностью дисперсных наполнителей, и в первую очередь алюминиевого порошка.

Наполнители изменяют характер теплового движения макромолекул полимера, и прежде всего они ограничивают число возможных конформаций, которые макромолекулы могут принять вблизи их поверхности [21, 22]. Пластификация любой полимерной системы способствует снятию внутренних напряжений и увеличению подвижности сегментов полимерной цепи. Вместе с тем разбавление системы пластификатором приводит к увеличению расстояния между фрагментами полимерной цепи, по которым идет перенос носителей электрических за-

рядов, что должно вызвать снижение РЭ. Приведенные выше результаты показывают, что подобные изменения конформационного состояния и молекулярной подвижности макромолекул приводят к повышению РЭ смеси топлива.

В непрерывном режиме облучения вольт-амперная характеристика смеси топлива и модельных систем линейна, по крайней мере до напряженности поля $E \approx 10^6$ В/м. В баллиститном топливе при $E > 3 \cdot 10^5$ В/м отмечена слабая нелинейность, обусловленная стремлением РЭ к достижению состояния насыщения.

Зависимость РЭ (γ_r) топливных композиций от мощности дозы (P) аппроксимировали степенной функцией:

$$\gamma_r = A_r P^\Delta, \quad (1)$$

где A_r и Δ — эмпирические параметры. При комнатной температуре значения параметра Δ смеси топлива и баллиститного топлива базовой рецептуры значительно различаются ($0.56 \div 0.6$ для топлива S1 и 0.98 ± 0.03 для топлива В1).

Из температурной зависимости $\tan \delta$ следует, что при температуре $T = 173$ К топливо В1 уже находится в стеклообразном состоянии (рис. 2). Переход из высокоэластического в стеклообразное состояние сопровождается снижением A_r почти в 20 раз, но параметр Δ практически не меняется ($\Delta \approx 1.0$). Собственная электропроводность топлива В1 при этом

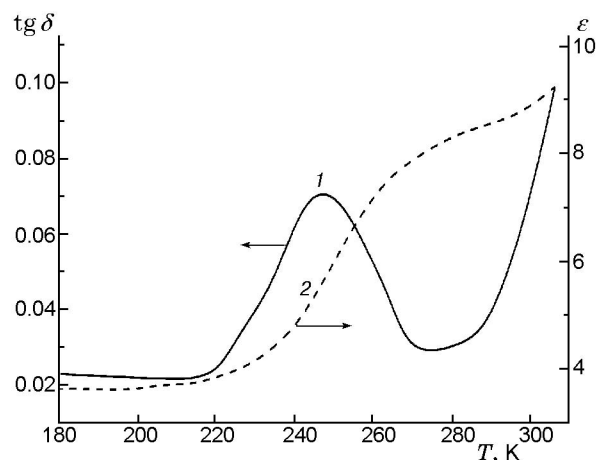


Рис. 2. Температурная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь (1) и относительной диэлектрической проницаемости (2) баллиститного топлива В1 (частота электрического поля 10^3 Гц)

снижается намного сильнее (в $7.5 \cdot 10^4$ раз) и составляет только $\approx 4 \cdot 10^{-14} (\text{Ом} \cdot \text{м})^{-1}$.

Весьма интересным и неожиданным оказался эффект токовой неустойчивости, обнаруженный в случае длительного облучения топлива S1 при комнатной температуре. Он проявляется в скачкообразном росте тока в момент времени, зависящий как от мощности дозы, так и от приложенного напряжения. При мощности поглощенной дозы $P \approx 1400$ Гр/с и напряженности электрического поля $E = 2 \cdot 10^5$ В/м скачок тока наблюдался в интервале времени облучения $7 \div 22$ с. Вместе с тем при $P = 130$ Гр/с и $E = 2 \cdot 10^5$ В/м скачок тока не наблюдали и в течение 900 с. Однако при повышении напряженности поля всего на 30 % (до $\approx 2.7 \cdot 10^5$ В/м) скачок происходит сразу. Применение схемы измерения тока с опорным резистором (сопротивление 169 Ом) показало, что в этих случаях ток достигает 10^{-3} А и имеет резко нестационарный характер (рис. 3). После предварительного облучения дозой 100 кГр в этих же условиях наблюдается некоторое снижение максимальной амплитуды тока.

Скачкообразное увеличение тока характерно для такого явления, как электрический пробой [23]. С этой точки зрения становится понятным разброс времени его появления, а также его отсутствие при малых значениях внешнего приложенного напряжения. В ряде слу-

чаев после удаления электродов осмотр наружной поверхности образцов позволил идентифицировать обгорелые пятна размером < 1 мм, что служит прямым указанием на развитие электрического пробоя при электронном облучении твердых топлив. Однако в силу ограниченной мощности источника напряжения образования сквозного канала пробоя могло и не быть. Действительно, воспламенение образцов топлив в условиях экспериментов не наблюдалось.

Важно отметить, что электрический пробой имел место только при наличии алюминиевого порошка в топливных композициях смешанного типа. Известно, что присутствие металлических частиц вызывает снижение электрической прочности полимерных композиций. Это происходило и в нашем случае. Действительно, электрическая прочность полимерного связующего выше, чем топлива S1, примерно в 5 раз.

Подтверждением электрической природы данного эффекта служит тот факт, что время, при котором наблюдается пробой, снижается до 15 с уже при $P = 200$ Гр/с и $E = 2 \cdot 10^5$ В/м при воздействии электронов с энергией ≈ 2 МэВ. Чем меньше энергия электронов, тем большая их доля термализуется в образце. Распределения поглощенной дозы и тока быстрых электронов по толщине образца рассчитаны с использованием метода Монте-Карло в приближениях группировки малых передач энергии (для электронов с энергией 2 МэВ) [24] и укрупненных столкновений (для электронов с энергией $2 \div 9$ МэВ) [25]. При энергии электронов 2 МэВ оба подхода дают хорошо согласующиеся между собой результаты.

Из рис. 4 видно, что при энергии электронов 9 МэВ доля термализовавшихся в образце электронов составляет всего 5 %, но при снижении их энергии до 2 МэВ (при неизменной толщине образца) она возрастает до ≈ 70 %. Дополнительное поле объемного электрического заряда складывается с внешним, приложенным от источника напряжения, так что локальная напряженность поля в образце может существенно возрасти. Если напряженность электрического поля превысит электрическую прочность топлива, то произойдет электрический пробой. В измерительной цепи первоначально будут наблюдаться скачкообразное увеличение тока и его нерегулярное поведение во времени, определяемое свойствами как образовавшегося канала повышенной проводимо-

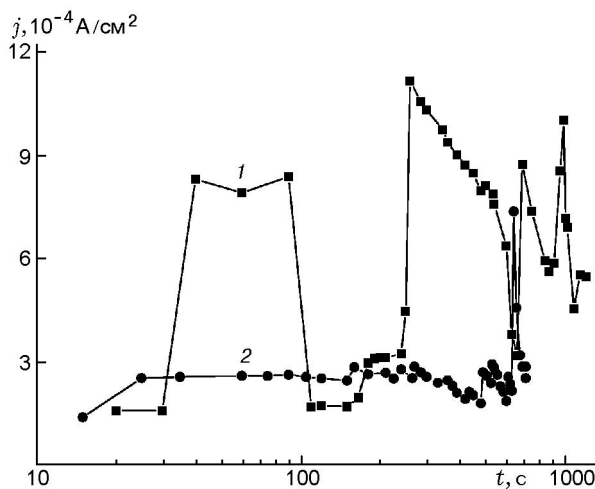


Рис. 3. Изменение тока в электрической цепи с топливом S1 в процессе облучения при $E = 2 \cdot 10^5$ В/м:

$P = 1400$ Гр/с, толщина образца 4 мм, поглощенная доза предварительного облучения 0 (1) и 100 кГр (2)

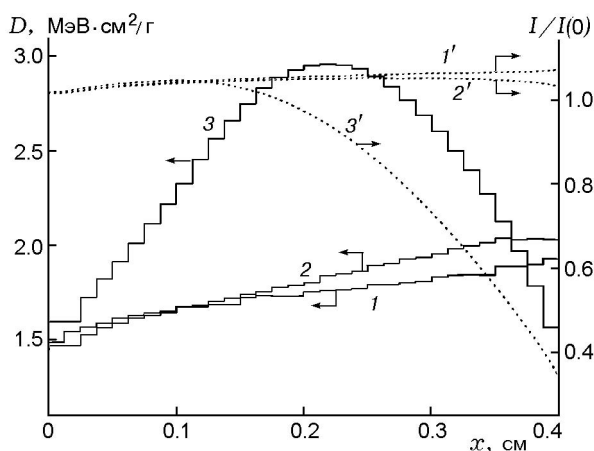


Рис. 4. Распределения поглощенной дозы (D) (1–3) и тока электронов пучка (I) (1'–3') по толщине смесового твердого топлива S1 при энергии облучаемых электронов 9 (1, 1'), 5 (2, 2') и 2 МэВ (3, 3')

сти, так и внешней электрической цепи. Этот подход позволяет понять основные закономерности резко нестационарного поведения электрического тока в процессе облучения топлив типа S1.

В импульсном режиме облучения при $P > 10^8$ Гр/с и $E > 1.5 \cdot 10^5$ В/м также наблюдали электрический пробой топлива S1. Как видно из рис. 5, время наступления пробоя линейно зависит от величины внешнего электрического поля, начиная с $E = 1.3 \cdot 10^5$ В/м ($P = \text{const}$). В прессованных образцах наполнителей при мощном импульсном воздействии наблюдались множественные электрические разряды, частоту и амплитуду которых определить не удалось. В топливе В1 электрические пробои не наблюдались.

При снижении мощности дозы до $\approx 10^7$ Гр/с электрический пробой не происходил даже в топливе S1. Это обстоятельство в значительной мере облегчило изучение РЭ. Вольт-амперная характеристика РЭ для обоих топлив линейна до $E \approx 10^6$ В/м. Зависимость РЭ от мощности дозы линейна: $\gamma_r = K_m P$, где $K_m = (1.8 \pm 0.8) \cdot 10^{-13}$ и $(3.6 \pm 1) \cdot 10^{-14}$ Ф/(м·Гр) для топлив S1 и В1 соответственно. Эти значения почти в 80 раз больше, чем у полимерного связующего топлива S1, для которого $K_m = (2.0 \pm 0.5) \cdot 10^{-15}$ Ф/(м·Гр). Обратим внимание на то, что РЭ топлива В1 в стеклообразном состоянии (с замороженной

молекулярной подвижностью) в непрерывном режиме облучения почти на порядок величины выше, чем при комнатной температуре в импульсном режиме облучения, когда молекулярная подвижность уже полностью заморожена.

Изменение РЭ топлива S1 после окончания импульса излучения (2.5 мкс) изучить не удалось вследствие ее резкого снижения (более чем в 100 раз) и выхода за пределы чувствительности. В топливе В1 сразу после окончания облучения длительностью 2.5 мкс удалось надежно зарегистрировать снижение величины РЭ в ≈ 30 раз.

Введение в полимерное связующее топлива S1 акцепторов электронов или дырок практически не затрагивает РЭ топлива ни в импульсном, ни в непрерывном режиме облучения.

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

В процессе облучения топлив ток радиационной электропроводности сразу достигает стационарного значения, а после окончания облучения практически сразу прекращается, при этом не наблюдается обращения его знака как при импульсном, так и при непрерывном облучении. Поэтому допустимо рассматривать измеряемый ток как ток проводимости в сплошной среде — полимерном связующем. Ранее было показано, что в полимерных системах, наполненных дисперсными оксидами с различной шириной запрещенной зоны, поляризационные явления также отсутствуют [21]. РЭ смесового топлива не чувствительна к наличию акцепторов электронов и дырок; это указывает на важную роль системы структурных ловушек, сформировавшихся в полимерном связующем топлива при изготовлении. Таким образом, в качестве базовой модели для описания РЭ твердых топлив можно использовать модель многократного захвата, которая успешно применяется для описания РЭ полимеров. При этом надо учитывать возможность одновременной реализации двух основных механизмов РЭ, которые связаны с переносом носителей заряда по системе ловушек и «горячих» носителей заряда [26, 27]. Следовательно, в импульсном режиме облучения радиационная электропроводность, приведенная к единице мощности поглощенной дозы, рассматривается как сумма вкладов «горячих» носителей заряда и переноса термализованных зарядов по системе ловушек: $K_m = K_m^e + K_m^r$. Отметим, что их раз-

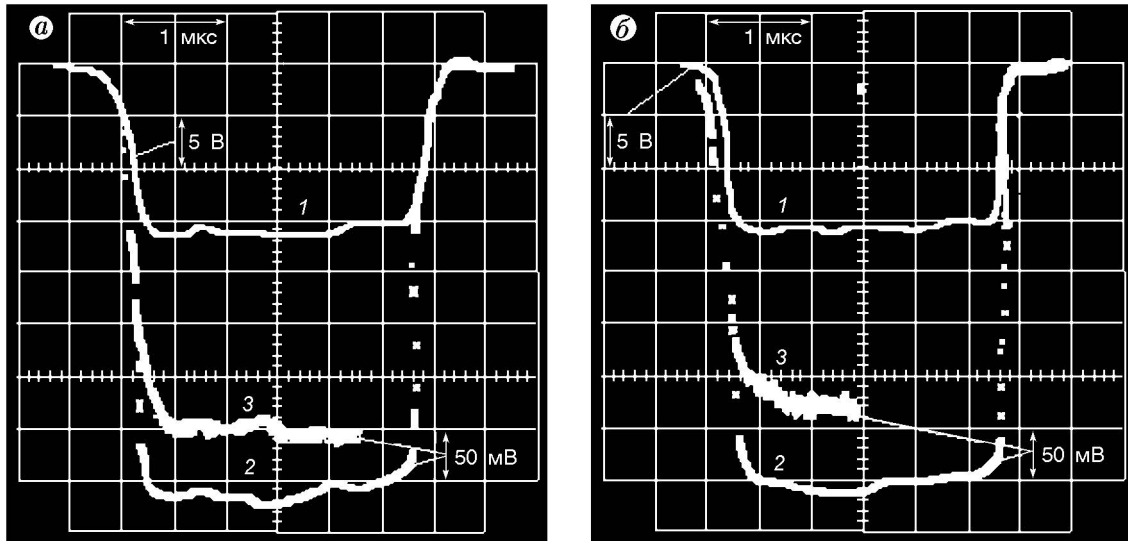


Рис. 5. Осциллограмма измеряемого сигнала в процессе воздействия импульса ускоренных электронов на топливо S1:

$P = 2 \cdot 10^8$ Гр/с, толщина образца 3 мм; 1 — сигнал с цилиндра Фарадея, 2 — радиационный отклик при отключенном внешнем источнике, 3 — радиационный отклик при $E = 2.0 \cdot 10^5$ В/м (а) и $3.3 \cdot 10^5$ В/м (б)

деление остается неоднозначным даже для достаточно хорошо изученных полимеров [26].

В плане общей дискуссии об энергетическом распределении ловушек будем рассматривать два основных типа: экспоненциальное $M(\mathcal{E}) = \frac{M_0}{\mathcal{E}_1} \exp\left(-\frac{\mathcal{E}}{\mathcal{E}_1}\right)$ [14] и гауссово $M(\mathcal{E}) = \frac{2M_0}{\sqrt{\pi}\mathcal{E}_0} \exp\left(-\frac{\mathcal{E}^2}{\mathcal{E}_0^2}\right)$ [28], где M_0 — суммарная концентрация ловушек, \mathcal{E}_1 и \mathcal{E}_0 — параметры экспоненциального и гауссова энергетических распределений или, в безразмерных величинах, $\alpha = \mathcal{E}/\mathcal{E}_1$ и $\hat{\alpha} = \mathcal{E}/\mathcal{E}_0$ соответственно.

Скорость объемной генерации рассчитывается по формуле

$$g_0 = 6.24 \cdot 10^{19} G_0 \rho_0 P \quad [\text{м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}], \quad (2)$$

где G_0 — радиационно-химический выход свободных носителей электрического заряда на 100 эВ поглощенной энергии, ρ_0 — плотность материала, г/см³.

Анализ модели многократного захвата при обоих типах энергетического распределения ловушек выполнен в ряде работ [14, 27, 29–33]. Модель содержит достаточно большое число параметров, однако некоторые из них имеют четкий физический смысл. Так, константа скорости захвата (k_c) определяется радиусом нейтральной ловушки (R_c) и, в соответствии

с формулой Дебая $k_c = 4\pi D_0 R_c$, коэффициентом диффузии, который в свою очередь связан с подвижностью носителей заряда (μ_0) соотношением Эйнштейна $D_0 = \frac{kT}{e} \mu_0$ (k — постоянная Больцмана, e — элементарный электрический заряд). Константа скорости рекомбинации (k_r) носителей заряда определяется формулой Ланжевена $k_r = \frac{e\mu_0}{\varepsilon\varepsilon_0}$ (ε_0 — электрическая постоянная), но фактическое значение k_r в полимерных материалах весьма часто оказывается много ниже этого значения [34].

Суммарная концентрация ловушек определяет время жизни носителей заряда в зоне переноса:

$$\tau_0 = (k_c M_0)^{-1}. \quad (3)$$

Сдвиг носителей заряда до захвата на ловушку в единичном электрическом поле $\mu_0 \tau_0$, фигурирующий в модели многократного захвата, можно найти из формулы

$$G_0 \mu_0 \tau_0 = \frac{K_r^r}{10\rho_0}. \quad (4)$$

Задав в зоне переноса подвижность μ_0 и радиационно-химический выход G_0 зарядов, избежавших начальной рекомбинации, можно найти τ_0 и далее рассчитать концентрацию ловушек:

Таблица 1

Параметры модели радиационной электропроводности

Материал	Номер модели	Распределение ловушек	K_m^e , $\Phi/(M \cdot \Gamma p)$	μ_0 , $m^2/(B \cdot c)$	G_0 , $1/100 \text{ эВ}$	M_0 , m^{-3}	R_c , м	$\alpha, \hat{\alpha}$	ν_0 , c^{-1}	k_c , m^3/c	k_r , m^3/c
B1	B1_1	Гауссово	$2.0 \cdot 10^{-14}$	$1.5 \cdot 10^{-6}$	0.01	$4.3 \cdot 10^{22}$	$2 \cdot 10^{-9}$	0.1	$2 \cdot 10^8$	$9.5 \cdot 10^{-16}$	10^{-16}
	B1_2	Экспоненциальное	$2.0 \cdot 10^{-14}$	$1.5 \cdot 10^{-6}$	0.01	$4.3 \cdot 10^{22}$	$2 \cdot 10^{-9}$	0.2	$2 \cdot 10^8$	$9.5 \cdot 10^{-16}$	$6 \cdot 10^{-17}$
	B1_3	Гауссово	$\leq 0.5 \cdot 10^{-14}$	10^{-5}	0.1	$1.7 \cdot 10^{22}$	10^{-8}	0.05	$2 \cdot 10^5$	$3.2 \cdot 10^{-14}$	$7 \cdot 10^{-16}$
	B1_4	Экспоненциальное	$\leq 0.5 \cdot 10^{-14}$	10^{-5}	0.1	$1.7 \cdot 10^{22}$	10^{-8}	0.2	$2 \cdot 10^5$	$3.2 \cdot 10^{-14}$	$2 \cdot 10^{-15}$
S1	S1_1	Гауссово	$6 \cdot 10^{-14}$	10^{-5}	0.1	$1.8 \cdot 10^{22}$	$2 \cdot 10^{-9}$	0.3	$2 \cdot 10^2$	$6.5 \cdot 10^{-15}$	$3.5 \cdot 10^{-14}$
	S1_2	Экспоненциальное	$6 \cdot 10^{-14}$	10^{-5}	0.1	$1.8 \cdot 10^{22}$	$2 \cdot 10^{-9}$	0.8	10^2	$6.5 \cdot 10^{-15}$	$3.5 \cdot 10^{-14}$
SV	SV_1	Гауссово	10^{-15}	10^{-5}	0.1	$1.9 \cdot 10^{24}$	$2 \cdot 10^{-9}$	0.14	10^5	$6.5 \cdot 10^{-15}$	10^{-14}
	SV_2	Экспоненциальное	10^{-15}	10^{-5}	0.1	$1.9 \cdot 10^{24}$	$2 \cdot 10^{-9}$	0.48	$8 \cdot 10^3$	$6.5 \cdot 10^{-15}$	$2 \cdot 10^{-14}$

$$M_0 = \frac{10G_0\rho_0e}{4\pi R_c K_m^r kT}. \quad (5)$$

Алгоритм подбора параметров модели многократного захвата состоял в следующем. Известную из эксперимента при импульсном облучении величину K_m разделяли на две части — K_m^e и K_m^r . Выбирали пробные значения K_m^e , K_m^r , G_0 , μ_0 , R_c , по формулам (4) и (5) рассчитывали τ_0 и M_0 , а затем с помощью формулы (3) находили k_c . Эффективный частотный фактор (ν_0), параметр распределения ловушек по энергии (α или $\hat{\alpha}$) и константу скорости рекомбинации подбирали до совпадения с величиной РЭ и временем достижения стационарного значения в зависимости от мощности дозы в непрерывном режиме облучения при комнатной температуре. Такая процедура повторялась итерационно до обеспечения необходимого согласования расчета с экспериментом при минимальном значении R_c .

Отметим, что в экспериментах по импульсному режиму облучения не обнаружено заметного искажения фронтов при нарастании и спаде РЭ. Это указывает на то, что $\tau_0 \leq 10^{-8}$ с. Величину G_0 изменяли от 0.01 до 1, подвижность зарядов μ_0 — от 10^{-4} до 10^{-7} $m^2/(B \cdot c)$, R_c — от размера одиночной двойной связи $\approx 2 \cdot 10^{-10}$ м до размера фрагмента полимерной цепи длиной $\approx 4 \cdot 10^{-8}$ м, k_r — в диапазоне $(1 \div 0.001) \frac{e\mu_0}{\varepsilon\epsilon_0}$, параметры распре-

деления ловушек по энергии (α и $\hat{\alpha}$) — от 0.05 до 0.9, ν_0 — от 1 до $2 \cdot 10^8$ c^{-1} .

Параметры модели РЭ топлив, найденные для экспоненциального и гауссова распределений ловушек по энергии, представлены в табл. 1. Для удобства каждому набору параметров модели топлив и полимерного связующего в табл. 1 присвоен номер. Как видно из табл. 2, при $T = 300$ К достигается вполне удовлетворительное согласие расчетных и теоретических результатов по абсолютной величине РЭ и несколько хуже по значению Δ . Как и ожидалось, в непрерывном режиме облучения вклад в электроперенос термализующихся носителей заряда (γ_r^e) мал и основное значение имеет перенос носителей заряда по системе ловушек.

Для топлива В1, как показано в работах [31, 33], непосредственно из экспериментальных данных по величине спада РЭ в момент окончания импульса облучения $t = 2.5$ мкс, если далее считать, что РЭ в основном определяется транспортом зарядов по системе ловушек (см. В1_3 и В1_4 в табл. 1), сразу можно найти значение частотного фактора выхода зарядов с ловушек — $\nu_0 \approx 10^5$ c^{-1} . Если же при импульсном облучении основной вклад в РЭ вносят «горячие» носители заряда (см. В1_1 и В1_2 в табл. 1), то для того, чтобы обеспечить требуемое значение РЭ в непрерывном режиме облучения при $T = 300$ К, должно быть $\nu_0 \approx$

Таблица 2

Сравнение эксперимента и расчетов радиационной электропроводности материалов в непрерывном режиме облучения (параметры модели указаны в табл. 1)

T, К	P, Гр/с	Эксперимент		Номер модели	Расчет		$\gamma_r^e, (\text{Ом} \cdot \text{м})^{-1}$
		$\gamma_r, (\text{Ом} \cdot \text{м})^{-1}$	Δ		$\gamma_r, (\text{Ом} \cdot \text{м})^{-1}$	Δ	
300	1 400	$(3.5 \pm 0.6) \cdot 10^{-9}$	0.93 ± 0.03	B1_1	$4.1 \cdot 10^{-9}$	0.84	$2.8 \cdot 10^{-11}$
				B1_2	$3.5 \cdot 10^{-9}$	1.0	
				B1_3	$3.35 \cdot 10^{-9}$	0.92	$7 \cdot 10^{-12}$
				B1_4	$3.18 \cdot 10^{-9}$	0.83	
173	1 400	$(5.0 \pm 0.8) \cdot 10^{-10}$	0.97 ± 0.03	B1_1	$9.5 \cdot 10^{-11}$	0.85	$2.8 \cdot 10^{-11}$
				B1_2	$1.0 \cdot 10^{-9}$	0.86	
				B1_3	$1.57 \cdot 10^{-9}$	0.96	$7 \cdot 10^{-12}$
				B1_4	$1.16 \cdot 10^{-9}$	0.90	
300	1 500	$(4.5 \pm 0.7) \cdot 10^{-10}$	0.58 ± 0.02	S1_1	$4.2 \cdot 10^{-10}$	0.58	$9 \cdot 10^{-11}$
				S1_2	$4.5 \cdot 10^{-10}$	0.59	
300	1 500	$(5.9 \pm 0.8) \cdot 10^{-11}$	0.66 ± 0.03	SV_1	$6.0 \cdot 10^{-11}$	0.66	$1.5 \cdot 10^{-12}$
				SV_2	$5.8 \cdot 10^{-11}$	0.68	

Примечание. Здесь $\gamma_r^e = K_m^e P$ — радиационная электропроводность, вызванная «горячими» носителями заряда.

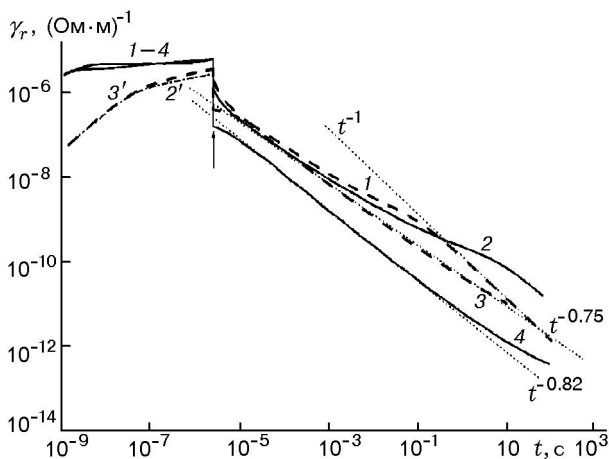


Рис. 6. Расчет изменения РЭ топлива В1 при импульсном воздействии электронов:

$T = 300$ К, $P = 1.62 \cdot 10^8$ Гр/с; параметры модели см. в табл. 1: 1 — В1_4, 2, 2' — В1_1, 3, 3' — В1_2, 4 — В1_3; 1-4 — расчет с учетом вклада «горячих» носителей заряда, 2', 3' — только по модели многократного захвата; стрелкой обозначен момент прекращения облучения

10^8 с^{-1} . Однако близкая к экспериментальному значению величина спада РЭ в момент прекращения импульса облучения (в ≈ 30 раз) достигается только, если РЭ в основном определяется переносом по системе ловушек (В1_3 и В1_4 в табл. 1). При этом значения РЭ, согласно расчетам, уменьшаются в ≈ 40 раз при гауссовом и в ≈ 16 раз при экспоненциальном распределении (кривые 3, 4 на рис. 6), а для вариантов В1_1 и В1_2 — приблизительно в 6 и 5 раз соответственно (кривые 1 и 2 на рис. 6). Следует отметить, что продолжительные участки спада РЭ после окончания облучения, приблизительно соответствующие степенному закону, наблюдаются во всех рассмотренных случаях, в том числе и при гауссовом распределении ловушек по энергии, однако переход на рекомбинационный закон спада $\gamma_r \sim t^{-1}$ отмечен только для набора параметров модели с экспоненциальным распределением ловушек В1_4 (кривая 1 на рис. 6).

Кривые изменения во времени РЭ топлива В1 в непрерывном режиме облучения при $T = 300$ К (рис. 7) указывают на определяющую роль в достижении стационарного значения эффекта заполнения ловушек, что характе-

ризуется близким к экспоненциальному нарастанием РЭ при $t > 0.1$ с [31]. Этому способствует низкая концентрация ловушек.

В стеклообразном состоянии ($T = 173$ К) в моделях В1.1 и В1.2 радиационная электропроводность достигает стационарного значения в дисперсионном режиме по закону, близкому к степенному ($\gamma_r \sim t^{0.13}$, кривая 6 на рис. 7), но все-таки остается ниже экспериментального значения (см. табл. 2) и заполнения ловушек не происходит. При этом расчетные значения $\Delta = 0.85 \div 0.86$ ниже полученных экспериментально — $\Delta \approx 0.97$ (см. табл. 2). Если же РЭ топлива В1 обусловлена в основном переносом носителей заряда по системе ловушек (В1.3 и В1.4), то расчетное значение РЭ несколько выше экспериментального (см. табл. 2), но показатель степени Δ хорошо соответствует экспериментальным данным, особенно при гауссовом распределении ловушек В1.3. Как видно из рис. 7, кинетические кривые в последнем случае как для высокоэластического, так и для стеклообразного состояния малочувствительны к типу энергетического распределения ловушек, что связано с эффектом их заполнения и выключения из процесса переноса зарядов.

Следует учесть, что понижение температуры сопровождается не только снижением α и $\hat{\alpha}$, но и уменьшением параметра ν_0 , кото-

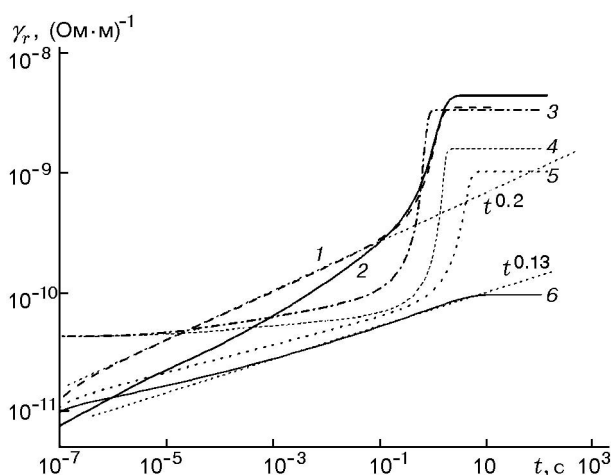


Рис. 7. Расчет в рамках модели многократного захвата изменения РЭ топлива В1 при непрерывном воздействии электронов:

$T = 300$ (1–3) и 173 К (4–6), $P = 1.4 \cdot 10^3$ Гр/с; 1, 4 — экспоненциальное, 2, 3, 5, 6 — гауссово распределение ловушек; параметры модели см. в табл. 1: 1, 4 — В1.2, 2, 6 — В1.1, 3, 5 — В1.3

рый отражает влияние молекулярных движений в полимерном материале на перенос неравновесных носителей заряда [27]. Действительно, простое понижение величины ν_0 до 80 с $^{-1}$ при экспоненциальном распределении ловушек позволяет получить необходимый результат, однако при гауссовом распределении ловушек уже при $\nu_0 = 10^3$ с $^{-1}$ РЭ достигает неизменного (при дальнейшем уменьшении ν_0) значения — $\gamma_r = 1.1 \cdot 10^{-9}$ (Ом·м) $^{-1}$ при $P = 1400$ Гр/с, что в два раза превышает результат эксперимента (см. табл. 2). Таким образом, можно полагать, что подвижность носителей заряда по зоне переноса μ_0 при переходе топлива В1 из высокоэластического в застеклованное состояние несколько (всего в $\approx 3 \div 4$ раза) понижается. Для более детального обсуждения этого вопроса необходимы прецизионные измерения (с погрешностью не более 5 % и почти на два порядка более чувствительные по регистрации тока) температурной зависимости РЭ топлив в импульсном режиме при температурах ниже температуры стеклования.

Полученные результаты вполне объясняют отмеченные экспериментально закономерности: возрастание (в ≈ 10 раз) радиационной электропроводности топлива В1, отнесенной к единичной мощности поглощенной дозы, при практически постоянном значении $\Delta \approx 1.0$ при переходе от импульсного к непрерывному режиму облучения в стеклообразном состоянии, когда молекулярная подвижность подавлена, и дальнейший рост РЭ (≈ 15 раз) при повышении температуры до 300 К.

Экспериментально отмеченное отличие закономерностей поведения РЭ смесового топлива S1 и его полимерного связующего SV радикально сказывается на параметрах модели их РЭ. Действительно, в топливе S1 наблюдается увеличение параметров α и $\hat{\alpha}$, т. е. происходит уширение энергетического распределения ловушек, а также снижается значение частотного фактора ν_0 (см. табл. 1). Это указывает на торможение молекулярных движений полимерного связующего в топливе по сравнению с ненаполненной системой.

Удовлетворительное согласие с экспериментальными данными для топлива S1 и его полимерного связующего SV достигается независимо от типа распределения ловушек по энергии (см. табл. 2). Из рис. 8 видно, что расчетное уменьшение РЭ в топливе S1 в момент прекращения облучения достигает 10^4 раз, что

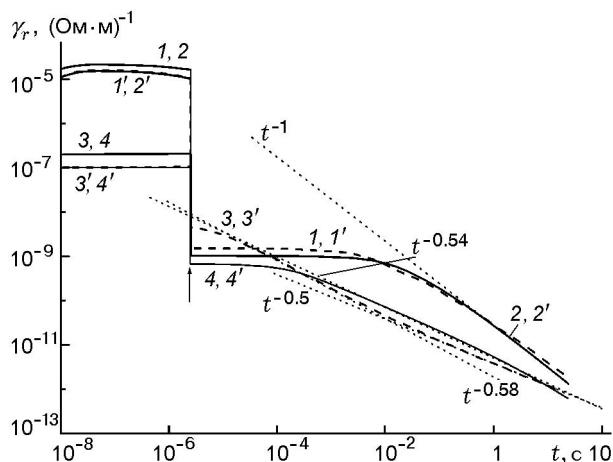


Рис. 8. Расчет изменения РЭ топлива S1 (1, 2) и его полимерного связующего (3, 4) при импульсном воздействии электронов:

$T = 300 \text{ K}$, $P = 10^8 \text{ Гр/с}$; 1, 3 — гауссово, 2, 4 — экспоненциальное распределение ловушек; 1-4 — расчет с учетом вклада «горячих» носителей заряда, 1'-4' — только по модели многократного захвата; стрелкой обозначен момент прекращения облучения

не противоречит отмеченному в экспериментах резкому снижению РЭ (более 100 раз, выход за пределы чувствительности методики). Весьма интересно, что вследствие практически точного выполнения ланжевеновского закона рекомбинации зарядов радиационная электропроводность топлива S1 уже в процессе действия импульсного облучения контролируется процессами рекомбинации зарядов, а после прекращения облучения спад РЭ в асимптотической области носит гиперболический характер: $\gamma_r \sim t^{-1}$. Поэтому, как показали результаты расчетов, только половина общего сигнала РЭ связана с переносом зарядов по системе ловушек. Эти особенности в основном связаны с высоким содержанием дисперсных наполнителей и малой концентрацией ловушек в топливе S1 ($\approx 10^{22} \text{ м}^{-3}$). В ненаполненном полимерном связующем тип ловушек не меняется, а концентрация возрастает в ≈ 100 раз и рекомбинационные эффекты практически не сказываются на кинетике спада РЭ — $\gamma_r \sim t^{-0.5} \div -0.58$ (кривые 3, 4 на рис. 8).

В непрерывном режиме облучения различия в кинетике РЭ топлива S1 и его полимерного связующего особенно велики (рис. 9). Так, в топливе S1 дисперсионный участок нарастания РЭ почти отсутствует, а в полимерном связующем он отчетливо наблюдается ($\gamma_r \sim t^{0.45}$

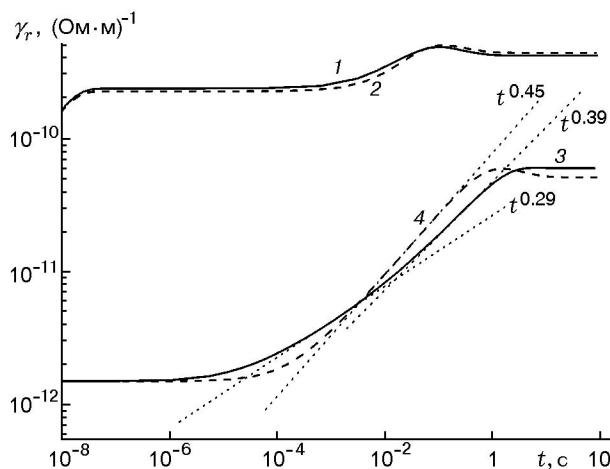


Рис. 9. Расчет в рамках модели многократного захвата изменения РЭ топлива S1 (1, 2) и его полимерного связующего (3, 4) при непрерывном воздействии электронов:

$T = 300 \text{ K}$, $P = 1.5 \cdot 10^3 \text{ Гр/с}$; 1, 3 — гауссово, 2, 4 — экспоненциальное распределение ловушек

при экспоненциальном распределении ловушек; при гауссовом распределении показатель степени изменяется от 0.29 на начальном участке роста до 0.39 вблизи стационарного участка кривой 3 на рис. 9). Важно отметить, что при радиусе ловушки $\approx 0.2 \text{ нм}$ (размер двойной связи в полибутадиеновом каучуке) подбор остальных параметров модели РЭ полимерного связующего так и не позволил достичь удовлетворительного согласия с экспериментальными данными. Полученные в результате расчетов радиусы фрагментов молекул, выступающих в качестве ловушек, значительно превышают размер мономерного звена полимера, но остаются меньше длины статистического сегмента Куна в эластомерах $\approx 200 \text{ нм}$ [35]. Это указывает на важную роль коллективных эффектов взаимодействия участков макромолекулярных цепей полимеров в формировании центров захвата радиационно-генерированных носителей заряда, однако их природа требует проведения дальнейших исследований.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что радиационная электропроводность твердых топлив контролируется переносом радиационно-генерированных носителей заряда в полимерном связующем, на свойства которого оказывает сильное влияние природа наполнителей.

2. При электронном облучении топливных композиций смесового типа может происходить электрический пробой, особенно при наличии в составе топлива алюминиевого порошка.

3. Определены параметры полужемпирической модели для описания радиационной электропроводности топлив. Показано, что при длительном облучении (>0.1 с) радиационная электропроводность контролируется переносом зарядов по системе ловушек в полимерном связующем, в то время как при облучении короткими и мощными импульсами облучения в высоконаполненных топливах смесового типа она в основном обусловлена переносом «горячих» носителей заряда.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Энергетические** конденсированные системы: Краткий энциклопедический словарь / Под ред. Б. П. Жукова. М.: Янус-К, 1999.
2. **Фахрутдинов И. Х., Котельников А. В.** Конструкция и проектирование ракетных двигателей твердого топлива. М.: Машиностроение, 1987.
3. **Управляемые энергетические установки на твердом ракетном топливе** / Под ред. М. И. Соколовского, В. И. Петренко. М.: Машиностроение, 2003.
4. **Encyclopedia of explosives and related items** / S. M. Kaye (Ed.). 1980. Part 2700. V. 9. P. R5–R76.
5. **Адуев Б. П., Алукер Э. Д., Белокуров Г. М. и др.** Предвзрывные явления в азидах тяжелых металлов // Физика горения и взрыва. 2000. Т. 36, № 5. С. 78–89.
6. **Александров Е. А., Сериков Л. В.** Исследование природы чувствительности азидов свинца к действию электронных импульсов // Детонация: Материалы IX Всесоюз. симпозиума по горению и взрыву. Черногоровка: ИПХФ РАН, 1989. С. 39–42.
7. **Теория и практика взрывобезопасности энергоемких материалов** / Г. А. Нишпал, Ю. М. Милехин, Л. А. Смирнова, А. Н. Осавчук, Э. Г. Гусаковская. М.: ЦЭИ «Химмаш», 2002.
8. **Садовничий Д. Н., Милицын Ю. А., Милехин Ю. М., Тютнев А. П.** Электропроводность топливных композиций при электронном облучении // Внутрикамерные процессы и горение в установках на твердом топливе и в ствольных системах (ICOS-2002): Тр. IV Междунар. конф. Ижевск: Ин-т прикладной механики УрО РАН, 2004. С. 272–284.
9. **Милехин Ю. М., Садовничий Д. Н., Гусев С. А.** Электризация твердых топлив при облучении электронами // Физика экстремальных состояний вещества — 2005: Сб. тр. / Под ред. В. Е. Фортова и др. Черногоровка: ИПХФ РАН, 2005. С. 64–65.
10. **Ерыгин А. Т.** Воспламенение взрывчатых смесей от электрического разряда и обеспечение искробезопасности электрических цепей. М.: Наука, 1980.
11. **Баранов А. А., Булдаков В. Ф., Шелухин Г. Г.** Влияние электрического поля на скорость горения гетерогенных конденсированных систем // Физика горения и взрыва. 1976. Т. 12, № 5. С. 689–692.
12. **Ягодников Д. А., Воронежский А. В.** Влияние внешнего электрического поля на особенности процессов воспламенения и горения // Физика горения и взрыва. 1994. Т. 30, № 3. С. 3–12.
13. **Gross B.** Radiation-induced charge storage and polarization effects // Topics in Appl. Phys. 1987. V. 33. P. 217–284.
14. **Электрические явления при облучении полимеров** / А. П. Тютнев, А. В. Ванников, Г. С. Мингалева, В. С. Саенко. М.: Энергоатомиздат, 1985.
15. **Боев С. Г., Ушаков В. Я.** Радиационное накопление заряда в твердых диэлектриках и методы его диагностики. М.: Энергоатомиздат, 1991.
16. **Садовничий Д. Н., Тютнев А. П., Милехин Ю. М.** Электризация полиметилметакрилата при облучении высокоэнергетическими электронами // Химия высоких энергий. 2005. Т. 39, № 3. С. 183–189.
17. **Садовничий Д. Н., Тютнев А. П., Хатилов С. А., Милицын Ю. А.** Радиационная электропроводность резин и метод ее прогнозирования // Химия высоких энергий. 1998. Т. 32, № 1. С. 7–13.
18. **Пикаев А. К.** Современная радиационная химия. Основные положения. Экспериментальная техника и методы. М.: Наука, 1985.
19. **Тютнев А. П., Боев С. Г., Садовничий Д. Н., Голуб Е. А.** Влияние мощности дозы ионизирующего излучения на работоспособность маслосодержащего оборудования АЭС // Вопросы атомной науки и техники. Физика радиационного воздействия на радиоэлектронную аппаратуру. 1993. Вып. 2–3. С. 42–45.
20. **Хатилов С. А., Едрисов А. Т., Милинчук В. К.** Перенос зарядов при низкотемпературном радиолитическом разложении блоксополимеров // Химия высоких энергий. 1995. Т. 29, № 3. С. 187–191.
21. **Садовничий Д. Н., Тютнев А. П., Милехин Ю. М., Хатилов С. А.** Радиационная электропроводность полимерных композиций, наполненных дисперсными оксидами // Химия высоких энергий. 2003. Т. 37, № 6. С. 436–441.
22. **Липатов Ю. С.** Физико-химические основы наполнения полимеров. М.: Химия, 1991.
23. **Ушаков В. Я.** Электрическое старение и ресурс монолитной полимерной изоляции. М.: Энергоатомиздат, 1988.

24. Лаппа А. В., Бурмистров Д. С., Васильев О. Н. Расчет микродозиметрических характеристик в воде, облучаемой электронами и гамма-квантами // Изв. вузов. Физика. 1988. № 2. С. 77–82.
25. Seltzer S. M., Berger M. J. Evaluation of the collision stopping power of elements and compounds for electrons and positrons // Intern. J. Appl. Radiation Isotopes. 1982. V. 33, N 11. P. 1189–1218.
26. Тютнев А. П., Ванников А. В., Мингалеев С. Г. Радиационная электрофизика органических диэлектриков. М.: Энергоатомиздат, 1989.
27. Тютнев А. П., Садовничий Д. Н., Саенко В. С., Пожидаев Е. Д. Молекулярные движения и их роль в переносе избыточных носителей заряда в полимерах // Высокомолекулярные соединения. А. 2000. Т. 42, № 1. С. 16–26.
28. Bassler H. Charge transport in disordered organic photoconductors // Phys. Status Solidi. B. 1993. V. 175, N 1. P. 15–56.
29. Arkhipov V. I., Popova Ju. A., Rudenko A. I. A model of trap-controlled recombination in disordered // Phil. Mag. B. 1983. V. 48, N 5. P. 401–410.
30. Тютнев А. П., Садовничий Д. Н., Боев С. Г. Численный анализ модели Роуза — Фаулера — Вайсберга // Химия высоких энергий. 1995. Т. 29, № 2. С. 115–119.
31. Тютнев А. П., Садовничий Д. Н., Боев С. Г. Теоретический анализ нестационарной радиационной электропроводности полимеров в рамках модели Роуза — Фаулера — Вайсберга // Хим. физика. 1997. Т. 16, № 2. С. 85–102.
32. Тютнев А. П., Садовничий Д. Н., Саенко В. С., Пожидаев Е. Д. Теоретическое описание электронного транспорта в фотопроводящих полимерах // Журн. науч. и прикл. фотографии. 2003. Т. 48, № 5. С. 52–60.
33. Садовничий Д. Н., Тютнев А. П., Милёхин Ю. М. Анализ дисперсионного транспорта и радиационной электропроводности полимеров в рамках модели многократного захвата с гауссовым распределением ловушек по энергии // Высокомолекулярные соединения. А. 2004. Т. 46, № 1. С. 102–109.
34. Архипов В. И., Тютнев А. П., Никитенко В. Р., Садовничий Д. Н. К вопросу о природе неланжевеноской рекомбинации носителей заряда в полимерах // Хим. физика. 1996. Т. 15, № 3. С. 91–99.
35. Берштейн В. А., Егоров В. М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Л.: Химия, 1990.

*Поступила в редакцию 17/V 2006 г.,
в окончательном варианте — 20/IX 2006 г.*