

ОСОБЕННОСТИ ВЛИЯНИЯ НЕКОТОРЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ГОРЕНИЕ БАЛЛИСТИТНЫХ ПОРОХОВ

А. П. Денисюк, Л. А. Демидова

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, 125047 Москва
denisap@rctu.ru

Изучено влияние PbO_2 , SnO_2 , TiO_2 , Bi на горение порохов различного состава. Установлено, что SnO_2 , TiO_2 и Bi существенно влияют на скорость горения порохов без добавки сажи и дополнительных пластификаторов. Заметное действие катализатора PbO_2 проявляется лишь при его содержании более 5 %. Показано, что при введении в состав порохов SnO_2 и PbO_2 на поверхности горения образуется сажистый каркас, на котором накапливаются частицы катализатора. При введении в порох сажи каталитическое действие TiO_2 и Bi усиливается незначительно, а эффективность действия SnO_2 в области умеренно-повышенного давления заметно снижается за счет существенного увеличения степени восстановления активной формы катализатора (SnO_2) до неактивных форм (SnO и $\beta-Sn$).

Ключевые слова: баллиститный порох, катализаторы горения, ведущая зона горения, электронно-микроскопические исследования, мессбауэровская спектроскопия.

В работах [1–11] показано, что известные катализаторы горения порохов действуют с высокой эффективностью только при образовании сажистого (углеродистого) каркаса на поверхности горения. Он формируется из полимерной основы пороха — нитроцеллюлозы, если в составе пороха присутствует достаточное количество таких компонентов, как динитротолуол, дибутилфталат, триацетин и другие подобные соединения. В отсутствие указанных компонентов для образования каркаса необходимо вводить сажу в состав пороха [3–10].

На сажистом каркасе происходит накопление частиц катализаторов без их слияния, на которых протекают интенсивные каталитические реакции. В результате увеличивается скорость горения порохов, при этом зона каркаса над поверхностью горения становится ведущей [6].

Образование каркаса наблюдалось и при горении динитратдиоксиэтилнитроамин (дины) с различными добавками [12–14]. Однако опыты проводились только при атмосферном давлении.

Интересно выяснить, может ли увеличить скорость горения пороха при введении катализаторов без образования каркаса на поверхности горения и могут ли катализаторы влиять на горение порохов, состоящих только из нитроцеллюлозы (НЦ) и нитроглицерина (НГЦ), без введения сажи, способствующей образованию каркаса.

Можно предположить, что если в состав пороха ввести повышенное количество катализаторов и значительно увеличить их дисперсность, то влияние катализаторов на реакции в к-фазе существенно возрастет и за счет этого заметно увеличится скорость горения.

Возможен и другой вариант: например, катализаторы изменяют направление распада НЦ, что приводит к сажеобразованию на поверхности горения, т. е. катализаторы сами создают углеродистый каркас. Так, в [15–17] показано, что в присутствии PbO_2 в продуктах распада НЦ содержится повышенное количество CO_2 . В результате при отрицательном кислородном балансе НЦ это должно привести к образованию сажи на поверхности горения. На это указывали и авторы [8].

Для выяснения указанных вопросов в данной работе исследовалось влияние на горение систем НЦ–НГЦ повышенного количества мелкодисперсного оксида свинца (размер частиц ≈ 1 мкм) и малоизученных высокодисперсных катализаторов: металлического висмута, оксидов олова и титана, а также для сравнения оксида висмута. Электронно-микроскопические исследования показали, что размер частиц этих добавок, осажденных на волокна НЦ, составил $\approx 0,1$ мкм.

Скорость горения порохов определяли в бомбе постоянного давления в среде азота по результатам фоторегистрации процесса. Эффективность действия катализаторов оценива-

Таблица 1
Влияние PbO_2 на скорость горения пороха А

[PbO_2], %	Z при p , МПа				ν	$p_1 - p_2$, МПа
	4	10	20	40		
1	1,0	1,0	1,0	1,0	0,71	$2 \div 40$
3	1,0	1,0	1,0	1,0	0,73	$2 \div 40$
5	1,5	1,5	1,4	1,2	0,64	$2 \div 40$
9	1,6	1,6	1,5	1,3	0,64	$2 \div 40$
12	1,9	2,2	1,8	1,5	0,51	$10 \div 40$
24	2,2	2,2	1,8	1,5	0,50	$8 \div 40$

ли параметром $Z = U_k/U_0$ (U_k, U_0 — скорости горения пороха с катализатором и без катализатора), а также влиянием катализатора на коэффициент ν в законе горения $U = Bp^\nu$.

Вначале рассмотрим влияние PbO_2 на скорость горения пороха А, состоящего из 50 % НЦ и 50 % НГЦ.

Из табл. 1 видно, что небольшое количество PbO_2 (≤ 3 %) не изменяет скорость горения пороха. Существенный каталитический эффект наблюдается при содержании PbO_2 выше 5 %. При увеличении концентрации добавки от 5 до 12 % влияние катализатора значительно возрастает (величина Z растет). Далее при увеличении добавки до 24 % каталитический эффект остается постоянным. С ростом давления эффективность действия катализатора снижается, что приводит к некоторому снижению значения ν .

Структуру поверхности погашенных образцов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения «Coates and Welter» (США). Структуру и состав агломератов на погашенной поверхности порохов определяли на электронном микроскопе «Microscan-9» (Япония) с помощью рентгеновского микрозондового анализатора. Гашение порохов проводили по методу [6], сжигая образцы на медной подложке.

Исследования показали, что поверхность горения эталонного образца, погашенного при $p = 10$ МПа, ровная, без сажистых образований, покрыта лунками (рис. 1, а). Поверхность горения пороха с 3 % PbO_2 (рис. 1, б) похожа на поверхность горения эталонного состава: очень редко наблюдаются отдельные небольшие агломераты размером до 35 мкм, состоящие, как установлено в [6], из углерода и частиц восстановленного до металла (Pb) катализатора, раз-

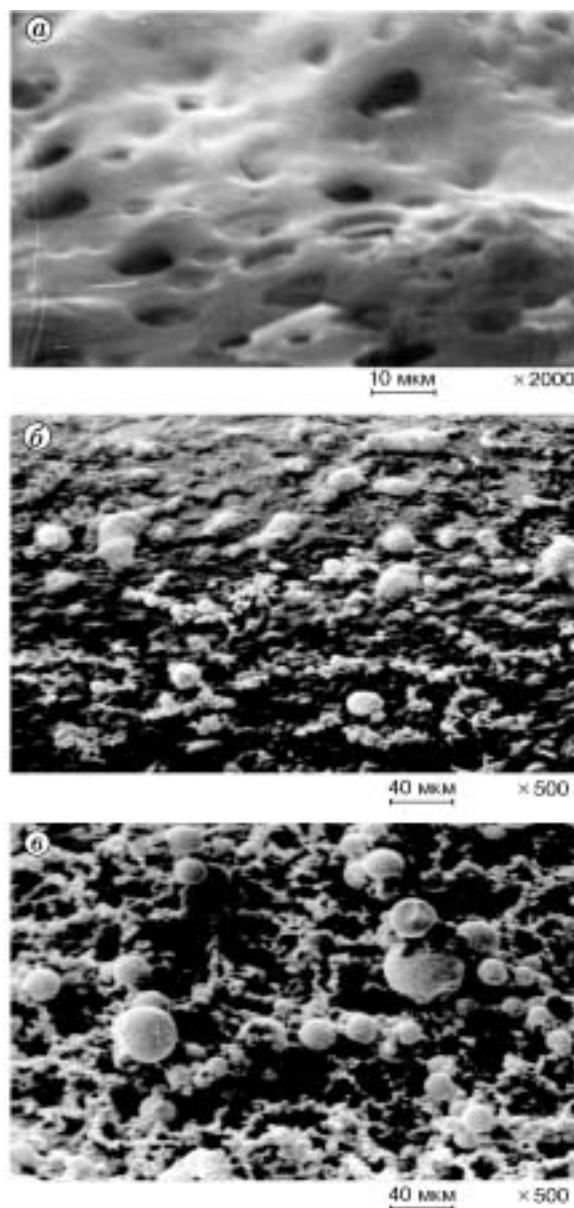


Рис. 1. Структура поверхности горения пороха А с PbO_2 , погашенного при $p = 10$ МПа:

а — без катализатора; б — 3 % PbO_2 ; в — 12 % PbO_2

мер которых соответствует размеру исходных частиц (≈ 1 мкм).

На поверхности горения пороха с 12 и 24 % PbO_2 (рис. 1, в) наблюдается обильное сажеобразование и накопление катализатора, что в соответствии с [6] обеспечивает увеличение скорости горения.

Таким образом, PbO_2 при повышенном содержании сам создает каркас на поверхности горения, вероятно, за счет изменения термического распада НЦ под влиянием добавки [15].

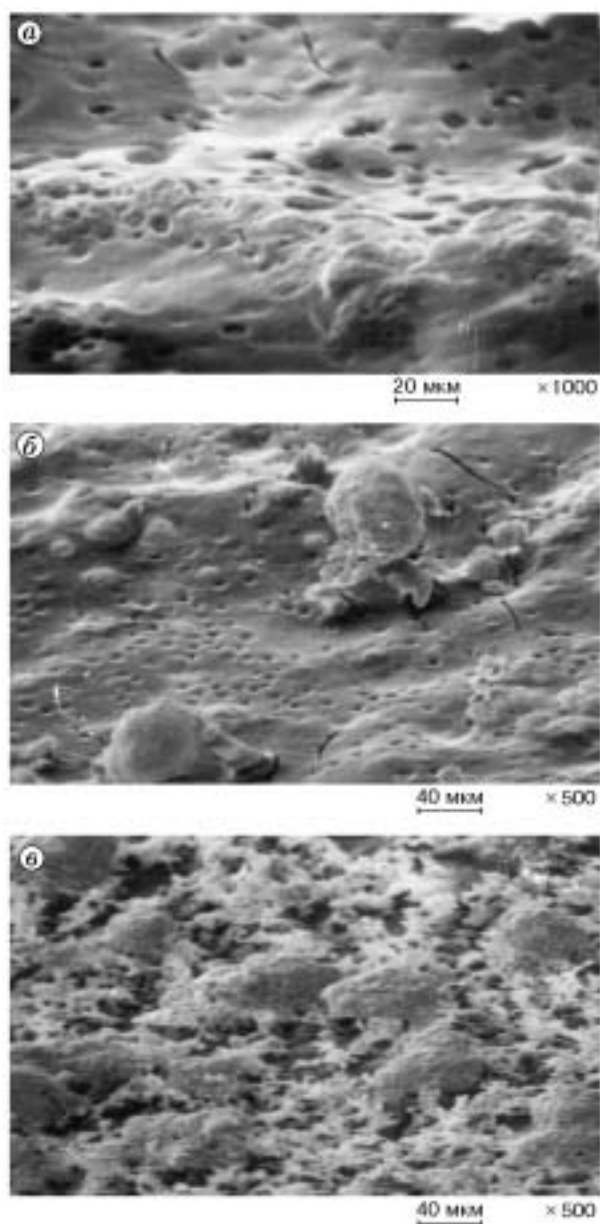


Рис. 2. Структура поверхности горения пороха А с 2,5 % SnO_2 :

а — без катализатора при $p = 0,5$ МПа; б — 2,5 % SnO_2 при $p = 0,5$ МПа, $Z = 1,0$; в — 2,5 % SnO_2 при $p = 5,0$ МПа, $Z = 1,8$

Добавки 3 % PbO_2 при размере частиц ≈ 1 мкм не хватает для создания каркаса. Но достаточно в порох совместно с 3 % PbO_2 ввести 1,5 % сажи, как достигается существенный каталитический эффект ($Z = 1,6$ при $p = 4$ МПа).

В отличие от PbO_2 небольшое количество высокодисперсного SnO_2 (2,5 %) значительно влияет на скорость горения пороха А. Так, при $p = 3,0$ МПа $Z = 1,4$, а при $p = 5$ МПа $Z = 1,8$.

Исследование структуры поверхности го-

рения пороха А с 2,5 % SnO_2 , погашенного при различных давлениях, показало, что при $p = 0,5$ МПа ($Z = 1,0$) поверхность горения гладкая и агломераты встречаются очень редко (рис. 2, б). При $p = 3,0$ МПа ($Z = 1,4$) картина иная: на поверхности имеется сажистый каркас высотой до 60 мкм с большим количеством агломератов диаметром до 50 мкм, степень покрытия поверхности агломератами составляет 20 %. При $p = 5,0$ МПа ($Z = 1,8$) высота сажистого каркаса увеличивается до 100 мкм, а степень покрытия поверхности агломератами — до 30 % (рис. 2, в).

Таким образом, при добавлении в порох даже небольшого количества высокодисперсного SnO_2 (2,5 %) на поверхности горения (как и при повышенном (> 5 %) содержании PbO_2) образуется разветвленный сажистый каркас, на котором удерживается большое количество агломератов, что и обеспечивает каталитический эффект, который, как и в случае PbO_2 , $\text{PbO}_2 + \text{CuO}$ [6], прямо пропорционален степени покрытия поверхности горения агломератами. Отметим, что удельная поверхность 2,5 % SnO_2 составляет ≈ 2100 $\text{см}^2/(\text{г пороха})$, что больше, чем для 12 % PbO_2 (≈ 700 $\text{см}^2/(\text{г пороха})$).

Была проведена серия опытов по изучению влияния высокодисперсных соединений олова, висмута и титана (в количестве 1,5 %) при горении пороха, состоящего из НЦ и НГЦ (в соотношении примерно 1 : 1) с добавкой гексогена (25 %), который способствует действию катализаторов [18]. Установлено, что металлический висмут, а также оксиды TiO_2 и SnO_2 являются эффективными катализаторами горения этого пороха без добавления сажи. С ростом давления их воздействие уменьшается слабо, поэтому они почти не влияют на значение ν (табл. 2). Катализатор Bi_2O_5 увеличивает скорость горения этого состава всего лишь на ≈ 10 %.

При введении сажи в указанный выше порох каталитическое действие Bi и TiO_2 усиливается незначительно (табл. 2, рис. 3), в то время как Bi_2O_5 , аналогично PbO_2 , становится эффективным катализатором только в присутствии сажи (см. табл. 2). Зависимость $Z(C)$ для Bi_2O_5 проходит через максимум (рис. 3). Добавка Bi_2O_5 совместно с сажой не только повышает скорость горения, но и существенно снижает значение ν : для одного из образ-

Таблица 2
Влияние сажи на эффективность действия катализаторов при горении пороха с гексогеном

Катализаторы	[C], %	Z при p, МПа			ν	$p_1 - p_2$, МПа
		2	8	12		
Без добавки	0	—	—	—	0,63	2 ÷ 16
1,5 % Bi	0	1,9	1,6	1,6	0,50	2 ÷ 16
	0,7	2,1	1,8	1,8	0,53	2 ÷ 12
1,5 % Bi ₂ O ₅	0	1,1	1,1	1,1	0,67	2 ÷ 16
	0,7	2,4	2,3	2,0	0,40	8 ÷ 16
	2,0	2,5	2,5	2,0	0,06	8 ÷ 16
1,5 % TiO ₂	0	1,7	1,4	1,4	0,50	2 ÷ 12
	0,7	2,0	1,7	1,7	0,50	2 ÷ 12
	1,5	1,9	1,6	1,6	0,50	2 ÷ 12
1,5 % SnO ₂	0	1,5	1,8	1,5	0,53	4 ÷ 16
	1,5	1,3	1,5	1,3	0,25	8 ÷ 12
2,0 % SnO ₂	0	2,3	1,9	1,7	0,40	6 ÷ 16
2,5 % SnO ₂	0	2,6	2,3	1,9	0,27	6 ÷ 16
5,0 % SnO ₂	0	2,8	2,7	2,1	0	8 ÷ 20

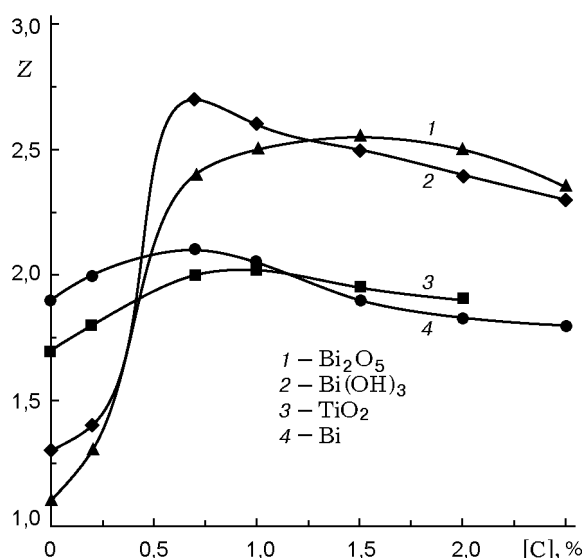


Рис. 3. Влияние сажи на эффективность действия добавок 1,5 % Bi, Bi₂O₅, Bi(OH)₃ и TiO₂ при горении пороха с гексогеном при p = 2 МПа

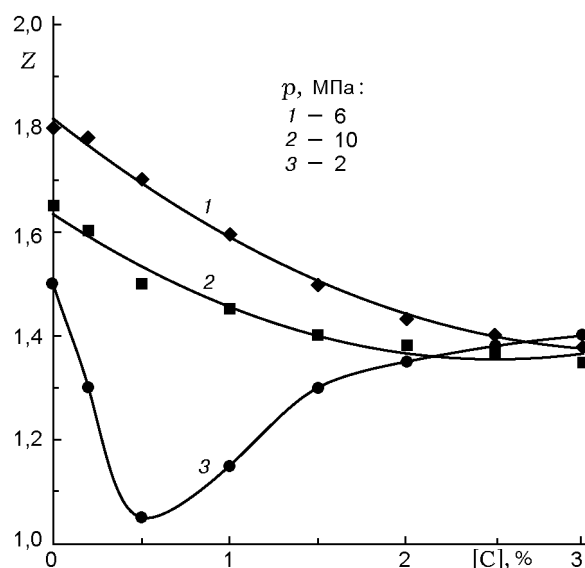


Рис. 4. Влияние сажи на эффективность действия 1,5 % SnO₂ при горении пороха с гексогеном при различном давлении

пов $\nu = 0,06$ в интервале $p = 8 \div 16$ МПа (см. табл. 2).

Аналогичное влияние на горение порохов оказывают катализаторы Bi(OH)₃ и Bi₂O₄ [11], действие которых усиливается при добавлении сажи и соединений меди. Таким образом, оксиды висмута по своему каталитическому действию равноценны соединениям свинца.

Особенность SnO₂ заключается в том, что добавление сажи в данный порох в интервале $p = 2 \div 12$ МПа отрицательно влияет на его каталитическую активность (рис. 4). Подчеркнем также, что некоторые сочетания SnO₂ с сажой существенно снижают значение ν (см. табл. 2).

При увеличении содержания SnO₂ в порохе выше 1,5 % эффективность действия добавки возрастает, при этом значение Z падает с ростом давления, соответственно уменьшается и коэффициент ν (см. табл. 2).

Исследовано также влияние SnO₂ на горение других порохов. На горение состава 54 % НЦ + 46 % НГЦ эта добавка оказывает такое же действие, как и на горение пороха с гексогеном. С увеличением содержания добавки значение Z достигает максимума (при ≈ 7 % SnO₂) и падает с ростом давления (рис. 5), что приводит к уменьшению значения ν .

При горении состава 60 % НЦ + 40 % НГЦ при низких давлениях ($p < 2,5$ МПа) эффектив-

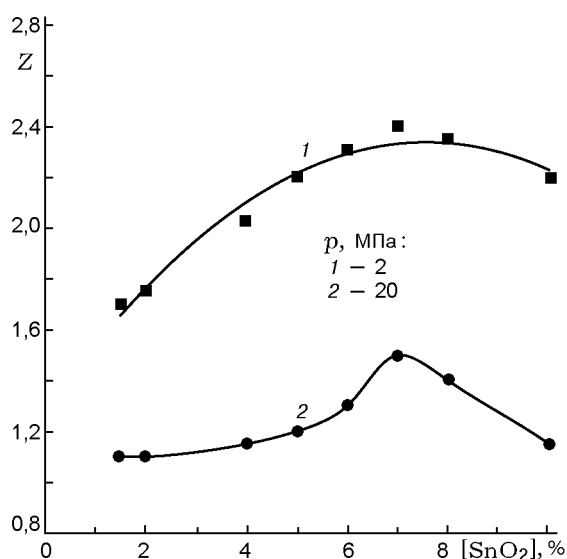


Рис. 5. Эффективность действия SnO_2 при горении пороха 54 % НЦ + 46 % НГЦ при различном давлении

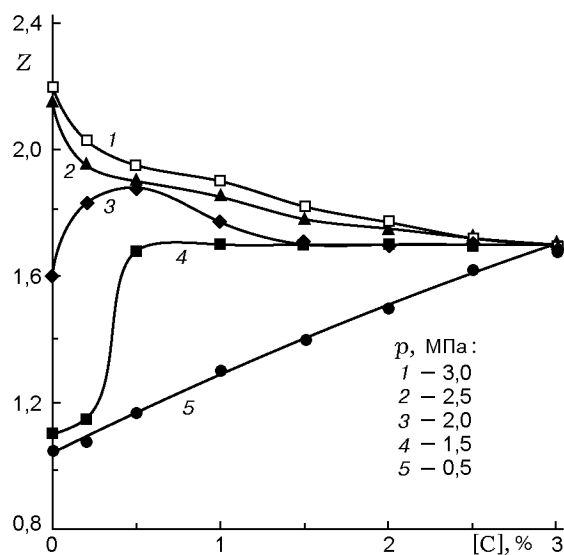


Рис. 6. Зависимость эффективности действия 5 % SnO_2 от количества сажи при горении пороха 60 % НЦ + 40 % НГЦ при различном давлении

ность действия SnO_2 возрастает с добавлением небольшого количества сажи. Зависимость $Z(C)$ при $p = 2$ МПа проходит через максимум, при $p = 1,5$ МПа выходит на плато, а при $p = 0,5$ МПа непрерывно возрастает (рис. 6). При более высоком давлении наблюдается отрицательное влияние сажи на катализ горения.

Добавление 1,5 % SnO_2 влияет также и на скорость горения пороха Н, теплота горения которого значительно меньше. Например, при $p = 2$ МПа скорость горения увеличивается в 2,2 раза, а при $p = 6$ МПа — в 1,6 раза, при этом значение ν в интервале $p = 2 \div 12$ МПа уменьшается от 0,75 до 0,48.

Таким образом, SnO_2 является высокоэффективным индивидуальным катализатором горения порохов различного состава. Некоторые закономерности влияния SnO_2 близки к влиянию оксидов свинца и висмута, но имеются и существенные особенности. Во-первых, даже в небольшом количестве SnO_2 влияет на горение порохов без дополнительных пластификаторов. Во-вторых, эффективность действия SnO_2 снижается для некоторых составов при введении сажи в порох. Для образца с гексогеном это наблюдается во всем изученном диапазоне давления, а для образца без гексогена — при $p > 2,5$ МПа.

Для выяснения этой особенности с помощью гамма-резонансной спектроскопии был изучен состав катализатора на поверхности

горения различных порохов с добавкой SnO_2 (табл. 3). Погашенные образцы пороха счищали с медных подложек и помещали в кюветы высотой 10 мм, диаметром 15 мм, с толщиной днища 0,3 мм. Исследования проводили на гамма-резонансном спектрометре в режиме постоянных ускорений при двух фиксированных температурах: комнатной (298 К) и жидкого азота (77 К). В последнем случае образец помещали в криостат. Количество SnO_2 на погашенной поверхности образцов определяли как разницу между общей массой SnO_2 в кювете и массой SnO_2 в недогоревшем слое пороха. Как показали эксперименты, катализатор в недогоревшем слое пороха содержится только в виде SnO_2 . Для изучения этого слоя с поверхности погашенного образца счищали сажистый каркас с накопившимся на нем катализатором.

Анализ результатов, приведенных в табл. 3, позволяет сделать следующие выводы.

1. При горении порохов часть исходного катализатора на каркасе претерпевает химическое изменение, восстанавливаясь до SnO и $\beta\text{-Sn}$. В прогретом слое погашенных образцов и в исходных образцах катализатор содержится только в виде SnO_2 .

2. Качественный состав катализатора ($\text{SnO}_2 : \text{SnO} : \beta\text{-Sn}$) постоянен на поверхности горения данного состава пороха и не зависит от давления.

3. При росте параметра Z за счет изме-

нения давления увеличивается общее количество катализатора на поверхности горения при постоянном соотношении компонентов $\text{SnO}_2 : \text{SnO} : \beta\text{-Sn}$. Чем выше значение Z , тем больше содержится на каркасе исходного катализатора и его восстановленных форм, т. е. увеличение эффективности действия катализатора связано с накоплением частиц на каркасе.

4. Эффективность действия диоксида олова при горении порохов не зависит от количества SnO и $\beta\text{-Sn}$ на поверхности горения, а определяется количеством SnO_2 .

5. При введении сажи в порох общее количество катализатора на каркасе увеличивается, но при этом возрастает степень восстановления SnO_2 до SnO и $\beta\text{-Sn}$. Если бы восстановления катализатора не происходило, сажа сильнее увеличивала бы влияние SnO_2 .

Как показал рентгеновский микронзондовый анализ, слияния частиц SnO_2 , SnO , $\beta\text{-Sn}$ в агломератах не происходит даже при тех условиях, когда катализатор не действует. Состав и структура агломератов постоянны для каждого пороха, что, как и высказывалось ранее [6], свидетельствует о формировании скопления частиц катализаторов (агломератов) на стадии изготовления порохов с добавками. Это подтвердили исследования распределения частиц катализаторов в зоне под поверхностью горения погашенных образцов и в исходных порохах. Объем исследуемой с помощью рентгеновского микронзондового анализа области составлял $10^{-1} \div 10^6$ мкм³. Показано, что наблюдаются области, обедненные катализатором и с повышенной его концентрацией. Это свидетельствует о неравномерном распределении частиц катализаторов в объеме пороха. При этом размеры агломератов в объеме соизмеримы с размерами агломератов на каркасе. Отсюда следует, что при прохождении фронта горения скопления частиц катализатора выходят на поверхность и удерживаются на ней сажистыми образованиями. Формируется сложная надповерхностная структура. Из-за газодинамического взаимодействия периодически происходит ее локальный сброс.

Подчеркнем, что сажа может играть двоякую роль: отрицательное влияние сажи в области умеренно-повышенных давлений ($p > 3$ МПа) объясняется тем, что в ее присутствии увеличивается степень восстановления Sn^{4+} до Sn^0 , т. е. катализатор на поверхности горения из активной формы (SnO_2) переходит в неак-

тивную (SnO , $\beta\text{-Sn}$); положительное влияние связано с тем, что сажа способствует накоплению катализатора на поверхности горения, в том числе и его активной формы SnO_2 . Поэтому сажа может как усиливать, так и ослаблять влияние SnO_2 .

Можно полагать, что при горении порохов SnO_2 , с одной стороны, является катализатором раскисления N_2O , а с другой — окислителем промежуточных продуктов горения. При этом, восстанавливаясь до $\beta\text{-Sn}$, он теряет свои каталитические свойства.

Таким образом, подводя итог предыдущих и проведенных в настоящей работе исследований, можно сделать вывод о том, что катализ горения порохов происходит только в том случае, если на поверхности горения формируется особая зона — сажистый каркас, на котором накапливаются частицы катализаторов без их слияния. Сажистый каркас образуется из нитроцеллюлозы при наличии достаточно большого ($> 8 \div 10$ %) количества динитротолуола, дибутилфталата, их смесей и других подобных добавок или (если их нет в составе) при добавлении сажи в порох, а также при использовании высокодисперсных катализаторов, способствующих образованию каркаса при распаде НЦ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Денисюк А. П., Козырева Т. М., Хубаев В. Г. О влиянии соотношения между PbO и сажей на скорость горения баллиститного пороха // Физика горения и взрыва. 1975. Т. 11, № 2. С. 315–318.
2. Андросов А. С., Денисенко М. И., Денисюк А. П., Токарев Н. П. К вопросу о влиянии катализаторов на скорость горения и термическое разложение нитроцеллюлозы // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1976. Т. 14, № 8.
3. Денисюк А. П., Марголин А. Д., Токарев Н. П. и др. Роль сажи при горении баллиститных порохов со свинецсодержащими катализаторами // Физика горения и взрыва. 1977. Т. 13, № 4. С. 576–584.
4. Марголин А. Д., Крупкин В. Г., Хубаев В. Г. и др. Закономерности горения баллиститных составов при перегрузках // Физика горения и взрыва. 1978. Т. 14, № 6. С. 29–36.
5. Головина Л. А., Денисюк А. П., Токарев Н. П. и др. О механизме действия Fe_2O_3 при горении модельного нитроглицеринового пороха // Физика горения и взрыва. 1981. Т. 18, № 6. С. 137–140.

6. **Денисюк А. П., Демидова Л. А., Галкин В. И.** Ведущая зона горения баллистических порохов с катализаторами // Физика горения и взрыва. 1995. Т. 31, № 2. С. 32–40.
7. **Preckel R. F.** Plateau ballistics in nitrocellulose propellants // AIAA J. 1965. V. 3, N 2. P. 346–347.
8. **Hewkin D. J., Hicks J. A., Powling J., Watts S. H.** The combustion of nitric ester-based propellants: ballistic modification by lead compounds // Combust. Sci. Technol. 1971. V. 2, N 5–6. P. 307–327.
9. **Сингх, Рао.** Образование платообразного участка на графике зависимости скорости горения от давления в случае баллистических порохов // Ракетн. техника и космонавтика: Пер. AIAA Journal. 1977. Т. 15, № 11. С. 12–17.
10. **Кубота, Олемиллер, Кавени, Саммерфилд.** Место и механизм действия каталитических добавок, приводящих к образованию плато в случае двухосновных твердых топлив // Ракетн. техника и космонавтика: Пер. AIAA Journal. 1974. Т. 12, № 12. С. 118–121.
11. **Денисюк А. П., Демидова Л. А., Шепелев Ю. Г. и др.** Высокоэффективные малотоксичные катализаторы горения баллистических порохов // Физика горения и взрыва. 1997. Т. 33, № 6. С. 72–79.
12. **Александров В. В., Тухтаев Р. К., Болдырева А. В., Болдырев В. В.** О горении дины при атмосферном давлении и действии некоторых добавок // Физика горения и взрыва. 1974. Т. 10, № 4. С. 543–548.
13. **Тухтаев Р. К., Александров В. В., Болдырев В. В.** Образование раскаленных тел на поверхности и увеличение скорости горения конденсированных систем добавками соединений хрома // Физика горения и взрыва. 1977. Т. 13, № 2. С. 278–281.
14. **Aleksandrov V. V., Tukhtaev K. K., Boldyreva A. V.** Mechanism of catalytic additive effects on diethylnitroamine dinitrate combustion rates // Combust. Flame. 1979. V. 35, N 1. P. 1–15.
15. **Андросов А. С., Денисюк А. П., Кувшинов В. М., Токарев Н. П.** О взаимосвязи влияния катализаторов на термическое разложение и горение порохов // Физика горения и взрыва. 1974. Т. 10, № 3. С. 338–341.
16. **Андросов А. С., Денисенко М. И., Денисюк А. П., Токарев Н. П.** К вопросу о влиянии катализаторов на скорость горения и термическое разложение нитроцеллюлозы // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1976. Т. 19, вып. 8.
17. **Андросов А. С., Денисюк А. П., Токарев Н. П.** О механизме влияния комбинированных свинцово-медных катализаторов на горение порохов // Физика горения и взрыва. 1978. Т. 14, № 2. С. 63–66.
18. **Денисюк А. П., Шепелев Ю. Г., Русин Д. Л., Шумский И. В.** Влияние гексогена и октогена на эффективность действия катализаторов горения баллистических порохов // Физика горения и взрыва. 2001. Т. 37, № 2. С. 77–83.

Поступила в редакцию 21/І 2003 г.