

4. В. А. Красильников. Звуковые и ультразвуковые волны. М., Физматгиз, 1960.
5. В. Е. Накоряков и др. Тепло- и массообмен в звуковом поле. Новосибирск, 1970.
6. Ю. Я. Борисов, Ю. Г. Статников. Акустический ж. 1966, 12, 3.
7. В. М. Мальцев, М. Саммерфильд. ФГВ, 1973, 9, 1.

УДК 541.128+662.222

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОГАШЕННОЙ ПОВЕРХНОСТИ КАТАЛИЗИРОВАННОГО СМЕСЕВОГО СОСТАВА ПХА — ПММА

*О. П. Коробейничев, А. М. Викторенко, А. Г. Терещенко,
Н. Н. Коломийчук
(Новосибирск)*

В последнее время опубликован ряд работ [1—4] по изучению механизма горения смесевых твердых топлив (СТТ) на основе ПХА и полимерного связующего с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ). В этих работах путем исследования структуры затушенных поверхностей образцов ПХА и топлив на его основе установлены факты важные для понимания механизма горения СТТ. В работе [5] этот метод применен для изучения механизма действия катализатора при горении ПХА и СТТ на его основе и отмечено накопление и агломерация частиц катализатора Fe_2O_3 , образование каркаса из этих частиц на поверхности горения, образование выемок вокруг частиц катализатора SiO , указывающее на протекание подповерхностных каталитических реакций в конденсированной фазе.

Настоящая работа является продолжением и развитием работы [5] и посвящена дальнейшему исследованию механизма катализа горения модельной системы ПХА — ПММА (полиметилметакрилат) с помощью СЭМ, изучению влияния различных факторов: давления, дисперсности ПХА, дисперсности катализатора Fe_2O_3 .

Образцы, горящие при повышенном давлении (40 атм) в бомбе постоянного объема Б-150, гасились путем резкого сброса давления при разрыве диафрагмы (металлической фольги в окне бомбы) с помощью заостренного стержня, толкаемого мощной пружиной. Образцы, горящие при 1 атм, гасились так же, как описано в [5]. Поверхности затушенных образцов топлива исследовались с помощью сканирующего электронного микроскопа (Cambridge Instrument Company Stereoscan), обладающего высоким увеличением с большой глубиной резкости.

В работе использовались смеси ПХА (дисперсность ПХА варьировалась) с ПММА (дисперсность ~ 3 мк) стехиометрического состава. Катализатор Fe_2O_3 с различной удельной поверхностью вводился в количестве 2%. Методика приготовления образцов аналогична использованной в [5].

Топлива с крупнодисперсным ПХА. На рис. 1, а, б и рис. 2, а, б показана структура поверхности горения образцов топлива с ПХА (250÷400 мк) без катализатора (рис. 1) и с катализатором Fe_2O_3 ($S_{уд}=0,4$ м²/г), затушенных при 1 атм. Из рис. 2 видно, что на поверхности горения накапливаются агломераты частиц катализатора размером ~ 20 мк (размер исходных частиц катализатора в топливе ~ 4 мк). В соответствии с данными работ [1—4] поверх-

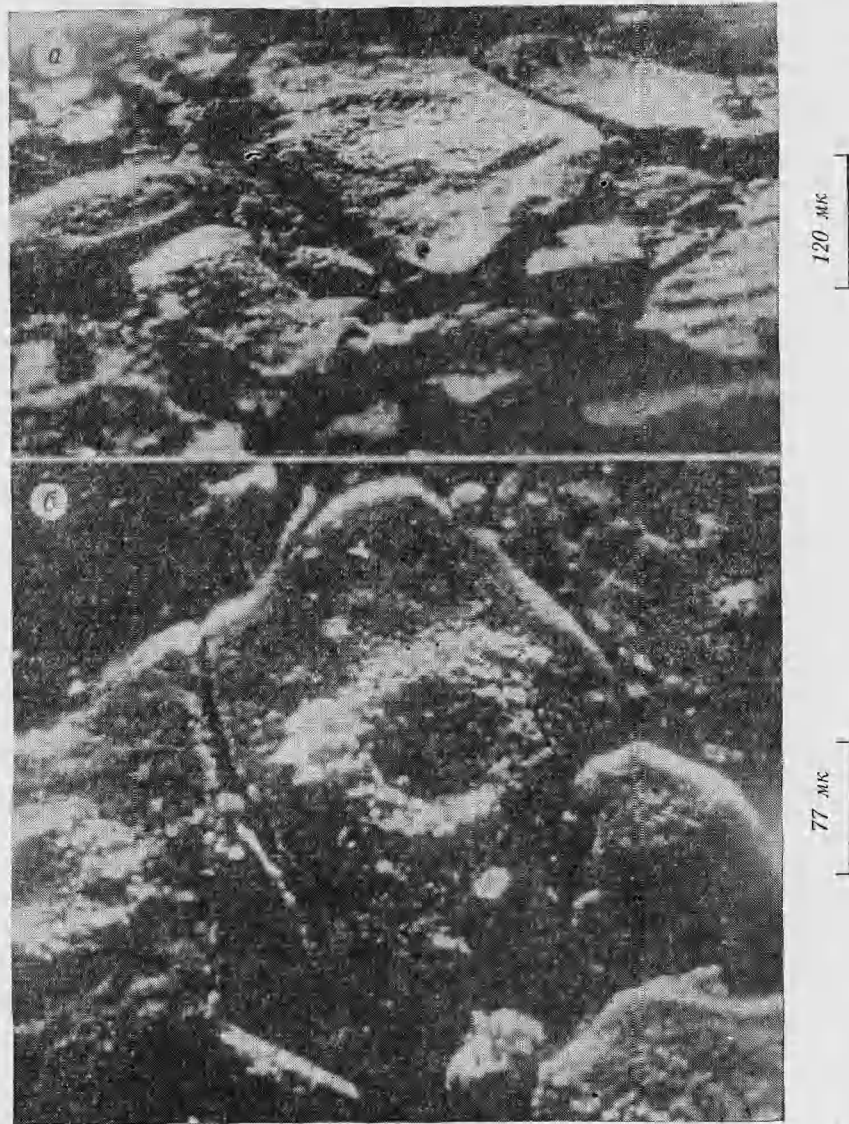
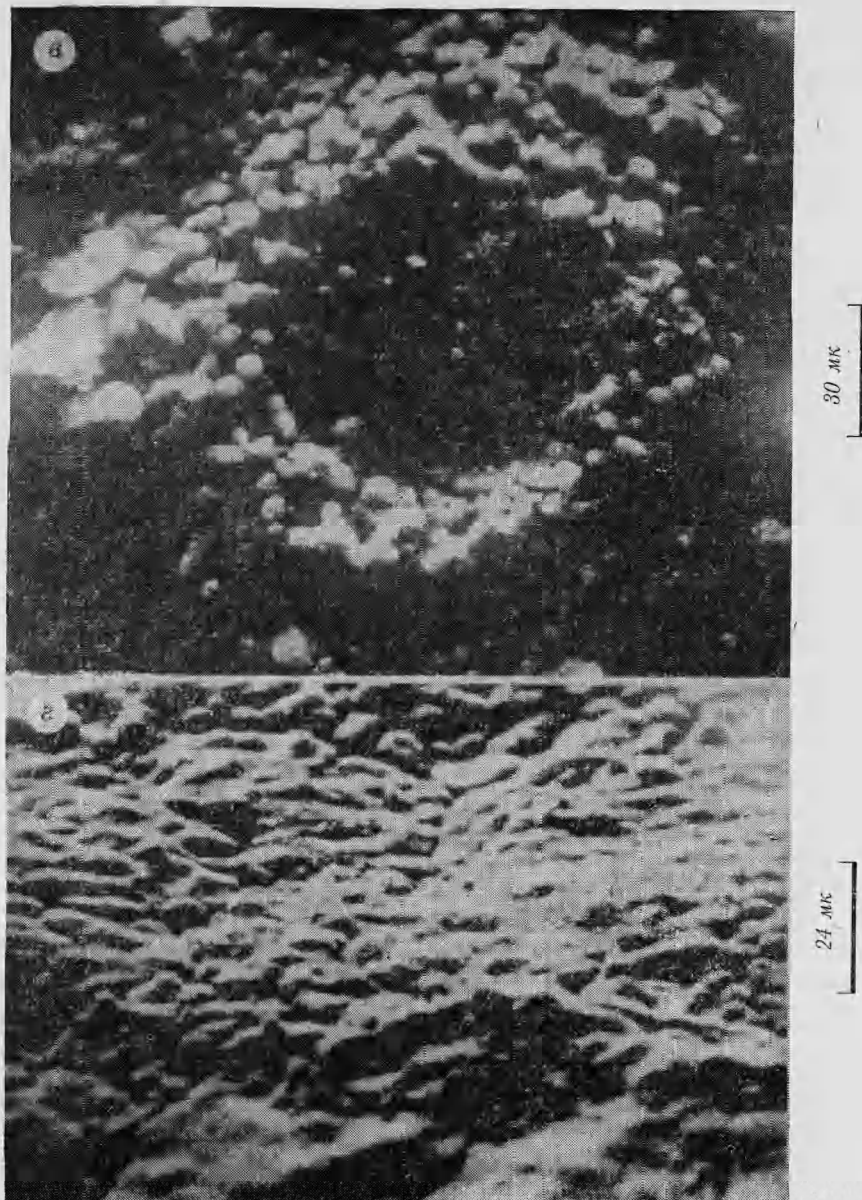


Рис. 1.

ность ПММА при давлении 1 атм находится ниже поверхности ПХА (образование углублений между частицами ПХА). Подробное исследование структуры поверхности кристаллов ПХА (рис. 1, *а—б*) показывает, что на поверхности горения ПХА отсутствует расплавленный слой, образование которого установлено [1—4] при высоких давлениях (40 атм) и для которого характерно наличие пузырей. Особенностью, не отмеченной ранее в литературе, является наличие кратеро-подобных образований в центральной части на поверхности горения отдельных кристаллов ПХА в топливах без катализатора (рис. 1, *а—б*).

На рис. 3 и 4, *а—г* показана структура поверхности горения образцов топлива с ПХА без катализатора (рис. 3) и с катализатором (Fe_2O_3 , $S_{\text{уд}}=100 \text{ м}^2/\text{г}$), затушенных при 40 атм. Из сравнения рис. 3 и 4, *а, б* видно, что катализатор при этих давлениях оказывает существенное влияние не только на процесс горения (увеличивает скорость горения \sim на 40%), но и существенно влияет на структуру поверх-



ности горения. На рис. 4, а, б видно, что поверхность горения образцов с катализатором имеет ячеистую структуру с ямками, на дне которых расположены частицы ПХА. Боковые поверхности ямок (стенки «сот») состоят из смеси частиц катализатора и ПММА, в расплавленной массе которого видны пузырьки — размером 1—2 мк, образовавшиеся, очевидно, в результате кипения разлагающегося полимера (рис. 4, в).

Из сравнения рис. 1, 3 и 4 следует, что с ростом давления от 1 до 40 атм поверхность связующего поднимается до уровня поверхности окислителя, а в присутствии катализатора частицы окислителя на поверхности горения даже оказываются утопленными в связующем. На рис. 4, а, б видны также щели между частицами ПХА и связующим, указывающие на эффективное взаимодействие между окислителем и связующим в к-фазе при горении в присутствии катализатора.

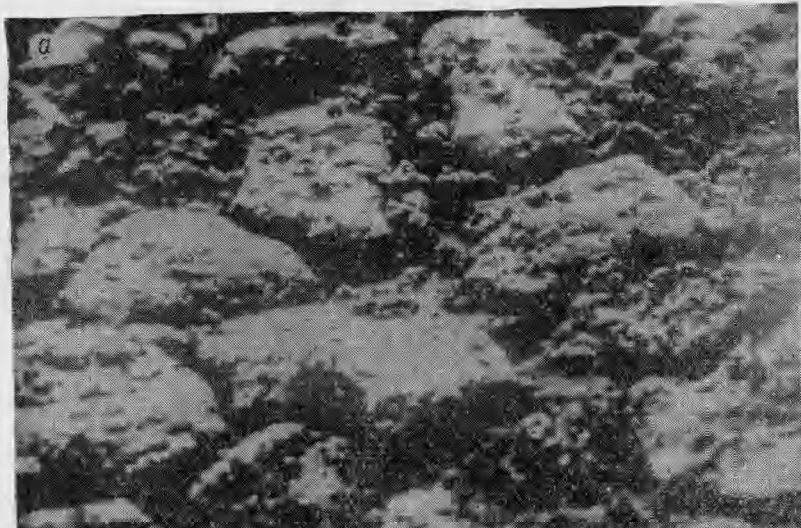


Рис. 2.



Рис. 3.

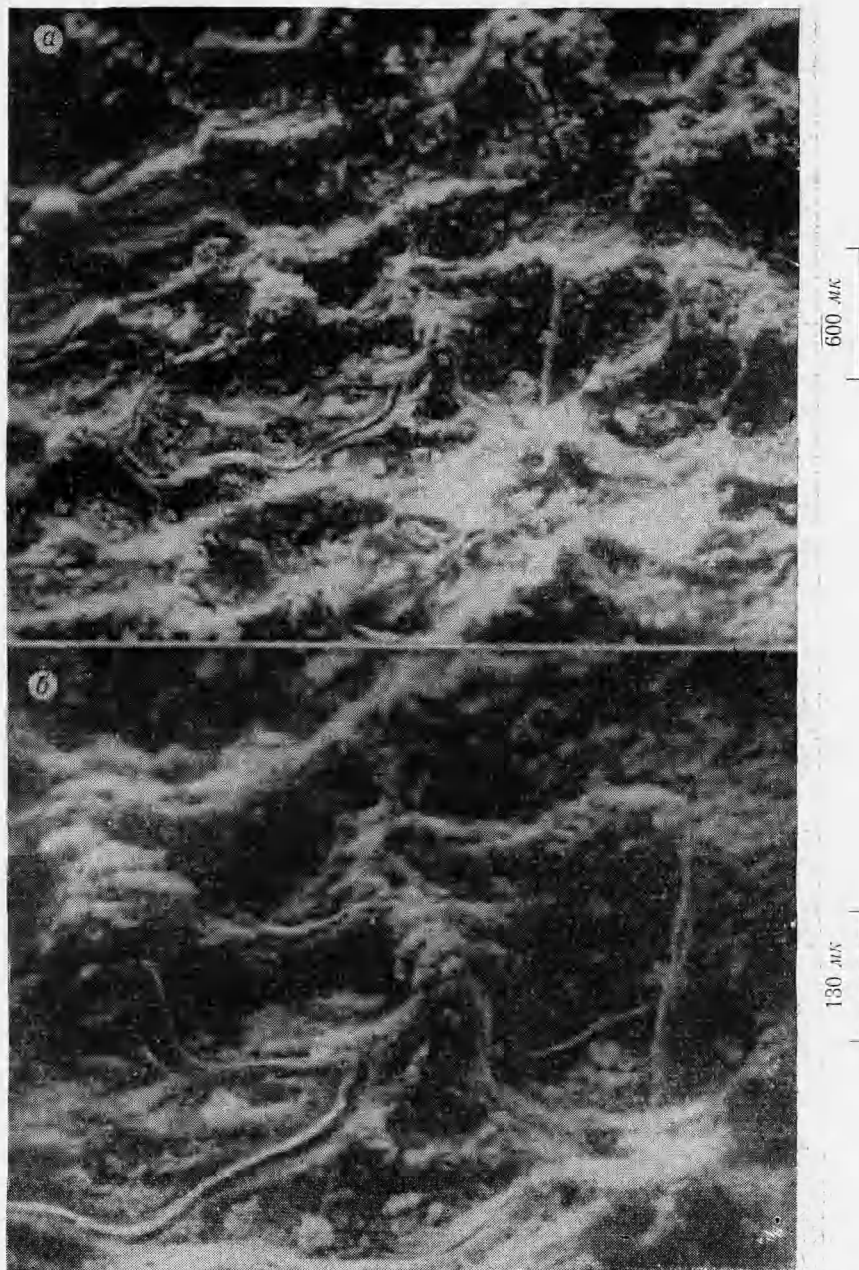


Рис. 4.

В работе [6] приведены результаты экспериментов, в которых было обнаружено влияние ПХА на скорость деструкции ряда полимерных связующих, в том числе ПММА. Оба эти факта находятся во взаимном соответствии и несомненно указывают на важность реакций в к-фазе при горении СТТ на основе ПХА. Это особенно следует подчеркнуть, так как в ряде работ [1—4, 7] реакции взаимодействия окислителя со связкой отрицаются и не принимаются во внимание. Поверхность кристаллов ПХА [1—4] покрыта расплавленным слоем, на что указывает наличие пузырей (рис. 4, *е*).



Окончание рис. 4.

В случае топлив с мелкодисперсным ПХА на фотографиях поверхностей затушенных образцов становится труднее отличить окислитель от связки и катализатора. В этом случае размер неоднородностей поверхности горения порядка размера кристаллов ПХА.

На рис. 5, *a—в* показана структура поверхности горения затушенных при 40 атм образцов топлив на основе мелкодисперсного ПХА ($S_{уд}=0,5 \text{ м}^2/\text{г}$) без катализатора (*a*) и с катализатором Fe_2O_3 : $S_{уд}=100 \text{ м}^2/\text{г}$ (*б*), $S_{уд}=0,4 \text{ м}^2/\text{г}$ (*в*). Видно, что в образцах без катализатора на поверхности горения образуются пузыри (рис. 5, *a*),

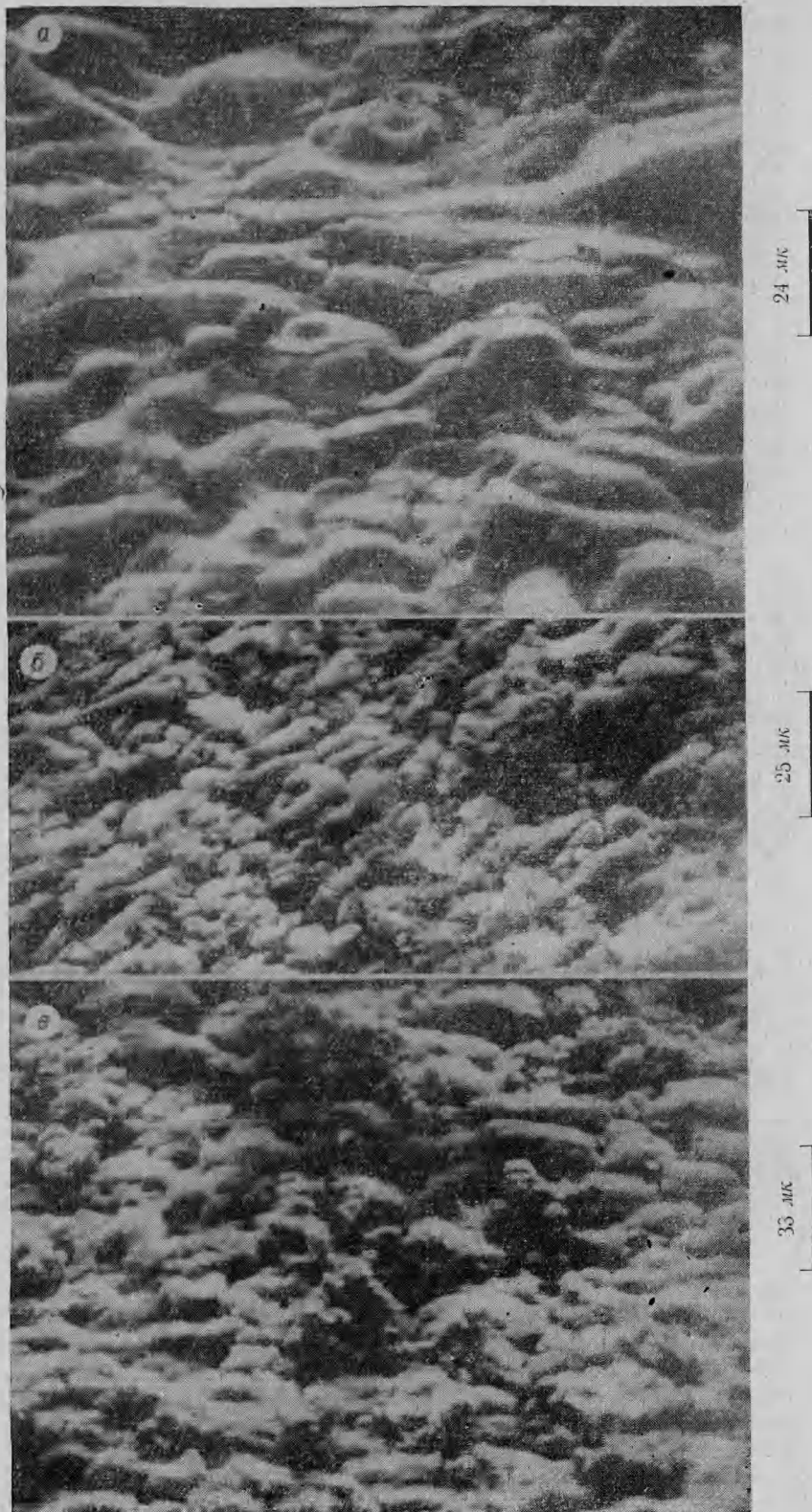


Рис. 5.

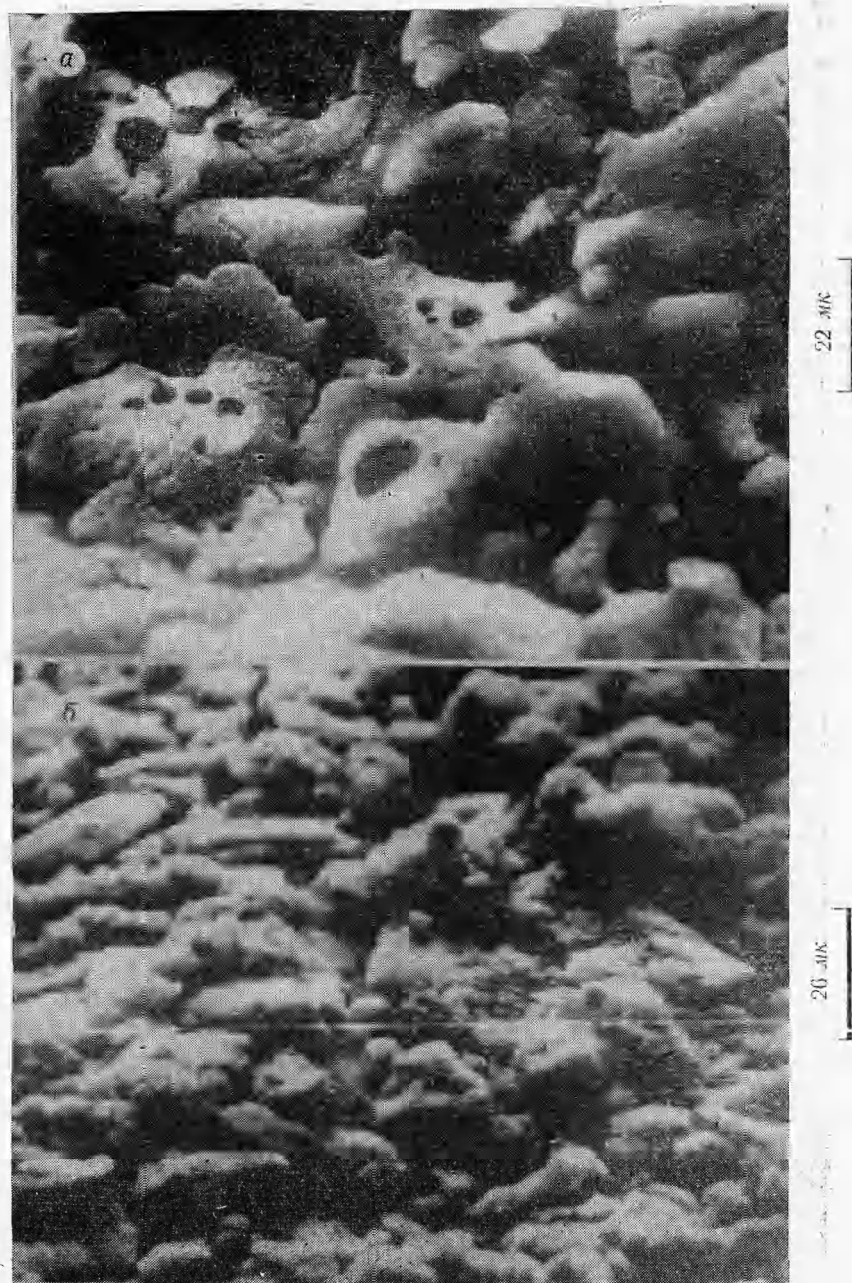


Рис. 6.

а в образцах с катализатором их нет. Особенно отчетливо это видно из рис. 5, в, на котором можно отличить от частиц топлива агломераты из частиц катализатора размером ~ 20 мк. В случае топлив с катализатором Fe_2O_3 , имеющим удельную поверхность $100 \text{ м}^2/\text{г}$, отличить частицы топлива от катализатора не представлялось возможным. Образование пузырей на поверхности горения затушенных при 40 атм образцов топлив без катализатора (рис. 6, а) и их отсутствие в случае образцов с катализатором Fe_2O_3 (рис. 6, б) имеет место также для топлив с дисперсностью ПХА меньше 50 мк. Этот и приведенные

выше факты могут быть объяснены тем, что в присутствии катализатора доля приповерхностной реакции в расплавленном слое, приводящая к образованию пузырей в этом слое, падает по сравнению с долей каталитической реакции между газообразными продуктами диссоциации ПХА и деструкции связующего, протекающей на частицах катализатора.

Таким образом, из приведенных выше данных следует, что те факторы, которые влияют на скорость горения — дисперсность ПХА, давление, введение катализаторов — одновременно оказывают существенное влияние и на структуру поверхности горения. Процессы, протекающие на поверхности горения или под ней (реакции в к-фазе) и ответственные за ее структуру, очевидно, оказывают влияние и на скорость горения. Данные настоящей работы находятся в соответствии с выводами [5] о том, что место действия катализатора — приповерхностный слой к-фазы.

Данные настоящей работы находятся в соответствии с данными [8] о накоплении катализатора на поверхности горения, выводами [5, 9] о том, что место действия гетерогенного катализатора Fe_2O_3 — приповерхностный слой к-фазы, и данными [10], согласно которым Fe_2O_3 является эффективным катализатором разложения смесевых составов на основе перхлората аммония. Однако, вероятно не все катализаторы действуют подобно Fe_2O_3 , т. е. гетерогенно и преимущественно в конденсированной фазе. Такие «катализаторы» как окись меди, хромит меди, ферроцен, железо [11—14] уже на поверхности горения вступают в химическую реакцию с продуктами разложения ПХА с образованием летучих хлористых соединений, которые могут являться эффективными гомогенными катализаторами разложения хлорной кислоты и окисления продуктов деструкции связующего в зоне пламени.

Авторы выражают благодарность Ф. Л. Эйдельману за помощь в исследованиях на СЭМ.

Поступила в редакцию
21/1 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. J. D. Hightower, E. W. Pruice. *Astronautica Acta*, 1968, 14, 11.
2. T. L. Boggs, K. J. Kroentle. *Comb. Sci. and Technol.*, 1969, 1, 75.
3. R. L. Derr, T. L. Boggs. *Comb. Sci. and Technol.*, 1970, 1, 369.
4. T. L. Boggs, D. E. Zurn. *Comb. Sci. and Technol.*, 1972, 4, 279.
5. О. П. Коробейничев, А. М. Викторенко и др. *ФГВ*, 1972, 8, 4, 511.
6. О. П. Коробейничев, Г. И. Анисифоров. *ФГВ*, 1973, 9, 4, 599.
7. M. W. Beckstead, R. L. Derr, C. F. Price. *AIAA J.*, 1970, 8, 12.
8. И. Н. Лобанов, В. Н. Чуваев, Н. Н. Бахман. *ФГВ*, 1973, 9, 3.
9. А. А. Зенин, О. И. Лейпунский, В. М. Пучков. *Докл. АН СССР*, 1971, 198, 361.
10. О. Р. Коробейничев, Г. И. Анисифоров, А. Г. Тересченко. *AIAA-paper* № 74—231.
11. И. У. Питтман. *Ракетная техника и космонавтика*, 1969, 2.
12. В. К. Боболев, М. Я. Гени и др. *ФГВ*, 1973, 7, 3.
13. В. К. Боболев, А. Л. Брейтер и др. *Докл. АН СССР*, 1973, 208, 1375.
14. О. П. Коробейничев, И. А. Рыжак, П. И. Кузнецов. *ФГВ*, 1972, 8, 2, 323.