

УДК 536.45

МЕХАНИЗМ КАТАЛИЗА ГОРЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫМИ ФЕРРОЦЕНА. 2. ГОРЕНИЕ ТОПЛИВ НА ОСНОВЕ ПЕРХЛОРАТА АММОНИЯ С ПРОИЗВОДНЫМИ ФЕРРОЦЕНА

В. П. Синдицкий, А. Н. Чёрный, Д. А. Марченков

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

Изучено горение смесей узкой фракции частиц перхлората аммония (ПХА) с углеводородными связующими и катализаторами горения диэтилферроценом и 1,1'-бис(диметилноктилоксисил)ферроценом, а также с наноразмерным Fe_2O_3 . Показано, что эффективность ферроценовых соединений в увеличении скорости горения зависит от соотношения окислитель/горючее в топливе и от местоположения ведущей реакции горения. В композициях с высоким коэффициентом избытка окислителя, горение которых подчиняется газофазной модели, катализаторы проявляют слабую эффективность. В системах с низким коэффициентом избытка окислителя, в которых вклад к-фазных реакций в скорость горения системы значителен, эффективность катализаторов заметно выше и напрямую связана с возможностью образования при горении сажистого каркаса. Близость каталитической активности ферроценов и Fe_2O_3 при их небольшом содержании в таких составах свидетельствует о том, что основной вклад в увеличение скорости горения топлив вносит Fe_2O_3 , образующийся при быстром окислении ферроцена на поверхности ПХА и накапливающийся на сажистом каркасе. Проведены термопарные исследования топлив с низким кислородным коэффициентом и показано, что температура их поверхности определяется испарением пластификатора. Предложена феноменологическая модель горения исследуемых топлив.

Ключевые слова: механизм катализа, диэтилферроцен, перхлорат аммония, горение, катализатор.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из достоинств твердых ракетных топлив на основе окислителя перхлората аммония (ПХА) является их способность подвергаться катализу горения. Известно, что наиболее эффективные катализаторы горения перхлоратных топлив — это оксиды переходных металлов и многие металлоорганические соединения, главным образом производные ферроцена (Fc) [1–6].

Несмотря на большое количество работ, посвященных исследованию механизма действия катализаторов, ряд вопросов остается дискуссионными. Так, нет однозначности в понимании места действия катализатора, при этом каждый исследователь приводит вполне обоснованные доводы в пользу своей точки зрения. Очевидно, что причина разногласий кроется в каких-то неучтенных факторах. Вероятнее всего, таковыми являются размер и содержание ПХА в топливе, в зависимости от которых механизм горения топлива может меняться от полностью газофазного до механизма с веду-

щей реакций в конденсированной фазе (к-фазный механизм).

В первой части этой работы [7] были исследованы закономерности горения прессованных смесей ПХА (средний размер частиц $6 \div 7$ мкм) с $10 \div 80$ % ферроцена. Оказалось, что в зависимости от соотношения компонентов наряду с обычной газофазной моделью горения реализуется и необычная к-фазная модель, когда тепло на распространение горения выделяется не в к-фазе при температуре поверхности, которая задается более летучим компонентом, а в к-фазе труднолетучего компонента при температуре его испарения, но он при этом уже находится во вспененном/аэрозольном слое.

В случае газофазного механизма горения смесей с относительно небольшим содержанием Fc эффективность действия Fc крайне незначительна. При переходе к системам с ведущей реакцией в к-фазе замена углеводородного горючего на Fc приводит к сильному увеличению скорости горения. При этом рост скорости обусловлен быстрой реакцией окисления Fc на поверхности частиц ПХА. Непосред-

ственно катализ оксидом железа наблюдается только при горении смесей, сильно забалластированных горючим. Горючее, пиролизуясь в волне горения, дает сажу, на которой и идет катализ горения оксидом железа.

В настоящей работе продолжено исследование влияния ферроценовых катализаторов на горение смесей узкой фракции частиц ПХА с углеводородным связующим с целью установления механизма действия катализатора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовалась одна фракция ПХА со средним размером частиц 11 мкм. Горючим служили два типа связующих: ГСВ-1 — олигомерный каучук СКН-18-1 КТР (сополимер бутадиена и акрилонитрила, $C_{70.55}H_{100.72}N_{3.39}O_{0.23}$, молекулярная масса ≈ 3000), пластифицированный диоктилсебагинатом (ДОС, $C_{26}H_{52}O_4$) в массовом соотношении каучука к пластификатору 3:2, и связующее ГСВ-2, которое содержало в себе 8 % высокомолекулярного полимера СКН-40 (сополимер бутадиена и акрилонитрила, $C_{66.98}H_{89.17}N_{7.54}$, молекулярная масса ≈ 250000) и 92 % пластификатора — дибутилфталата (ДБФ, $C_{16}H_{22}O_4$). В качестве катализаторов горения применялась смесь жидких, коммерчески доступных ферроценов — диэтилферроцена ($C_{14}H_{18}Fe_1$) и 1,1'-бис(диметилноктилоксисил)ферроцена ($C_{30}H_{54}Si_2O_2Fe_1$) в соотношении 1 : 1, а также наноразмерный Fe_2O_3 с удельной поверхностью $67 \text{ м}^2/\text{г}$. Ферроценовые катализаторы вводили за счет изменения содержания пластификаторов, а наноразмерный Fe_2O_3 — сверх 100 %.

Исследовали горение в среде азота в бомбе постоянного давления БПД-400 объемом 1.5 л. Связующее с наполнителем набивали в прозрачные полиакриловые трубки диаметром 7 мм. Скорость горения определяли по кадрам регистрации процесса на видеокамеру. Для топливных композиций с 60 % ПХА скорость горения при атмосферном давлении не всегда удавалось определить из-за сильного дымообразования. Законы горения исследованных композиций приведены в табл. 1–4.

Профили температуры в волне горения измеряли плоскими П-образными вольфрам-рениевыми микротермопарами с толщиной термоспая $5 \div 7$ мкм (ширина термопары

Таблица 1
Баллистические характеристики
стехиометрического состава на основе ГСВ-1

Содержание ферроценов, %	p , МПа	$u = Bp^\nu$, мм/с	
		B	ν
0	0.13 ÷ 1.1	8.89	0.77
	1.1 ÷ 15.3	9.07	0.65
1	0.1 ÷ 0.4	15.80	1.00
	0.4 ÷ 3.3	11.81	0.70
	3.3 ÷ 15.5	14.50	0.50
3	0.1 ÷ 0.25	22.72	1.02
	0.25 ÷ 5.0	14.34	0.71
	6.7 ÷ 15.5	17.77	0.50

Таблица 2
Баллистические характеристики составов на основе ГСВ-1 и 60 % ПХА с добавлением ферроценов

Содержание ферроценов, %	p , МПа	$u = Bp^\nu$, мм/с	
		B	ν
0	1.1 ÷ 2.4	0.65	1.25
	2.2 ÷ 8.2	1.03	0.67
	8.2 ÷ 12.55	0.25	1.34
0.1	0.3 ÷ 0.8	3.22	0.82
	0.8 ÷ 4.4	2.63	0.16
	4.4 ÷ 9.0	1.22	0.68
0.5	9.0 ÷ 15.5	0.32	1.29
	0.3 ÷ 0.8	6.79	0.94
	0.8 ÷ 7.5	5.64	-0.02
1	7.5 ÷ 15.5	0.77	0.96
	0.3 ÷ 0.9	8.51	0.99
	0.9 ÷ 9.5	7.40	-0.01
3	9.5 ÷ 15.5	0.82	1.00
	0.3 ÷ 0.8	11.11	0.85
	0.8 ÷ 9.1	9.27	0.16
6	9.1 ÷ 15.5	3.78	0.51
	0.3 ÷ 0.8	13.55	0.62
9	0.8 ÷ 15.5	11.75	0.18
	0.3 ÷ 15.5	12.94	0.24
15	0.3 ÷ 15.5	16.64	0.23

Таблица 3

Баллистические характеристики составов на основе ГСВ-1 и 60 % ПХА с добавлением оксида железа

Содержание Fe ₂ O ₃ , %	<i>p</i> , МПа	<i>u</i> = <i>Bp</i> ^{<i>ν</i>} , мм/с	
		<i>B</i>	<i>ν</i>
0.1	0.30 ÷ 0.7	4.46	0.96
	0.8 ÷ 7.5	3.56	0.16
	7.5 ÷ 15.5	0.48	1.15
0.5	0.3 ÷ 0.65	6.46	0.88
	0.65 ÷ 9.0	4.68	0.19
	9.0 ÷ 15.5	1.12	0.84
1	0.3 ÷ 0.6	6.50	0.76
	0.6 ÷ 8.0	4.98	0.20
	8.0 ÷ 15.5	2.19	0.59
2	0.3 ÷ 0.6	7.57	0.76
	0.6 ÷ 9.0	5.61	0.17
	9.0 ÷ 15.5	2.10	0.62

Таблица 4

Баллистические характеристики составов на основе ГСВ-2 и 60 % ПХА с добавлением ферроценов

Содержание ферроценов, %	<i>p</i> , МПа	<i>u</i> = <i>Bp</i> ^{<i>ν</i>} , мм/с	
		<i>B</i>	<i>ν</i>
0	1.6 ÷ 6.6	0.66	1.12
	6.6 ÷ 15.5	2.02	0.67
1	1.2 ÷ 6.6	0.84	1.11
	6.6 ÷ 15.5	2.63	0.16
3	0.7 ÷ 4.0	1.97	0.96
	4.0 ÷ 15.5	10.89	0.13
6	0.1 ÷ 3.7	4.57	0.78
	3.7 ÷ 15.5	11.06	0.13
9	0.1 ÷ 3.0	9.27	0.16
	3.0 ÷ 15.5	15.49	0.09
15	0.1 ÷ 3.0	10.07	0.62
	3.0 ÷ 15.5	14.00	0.32

80 ÷ 100 мкм, длина плеча ≈ 1 мм). Термодинамические расчеты выполняли по программе «Real» [8].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При горении чистого перхлората аммония ведущая реакция горения протекает в конденсированной фазе [9–12]. Согласно [9] около 70 % ПХА разлагается экзотермически в приповерхностном слое, а оставшиеся 30 % испаряются с образованием газообразных NH₃ и HClO₄. Введение горючего обычно приводит к значительному увеличению температуры пламени и скорости горения, соответственно появляется возможность перехода ведущей реакции в газовую фазу. Условия перехода зависят от количества и размера частиц ПХА.

В работах [2, 13] исследовалось влияние оксида железа на скорость горения смесей мелкодисперсного ПХА с углеводородным горючим. Типичная куполообразная зависимость скорости горения от содержания окислителя с максимумом скорости вблизи стехиометрии при введении катализатора становится более пологой, что связано с большей эффективностью катализатора при избытке и недостатке окислителя. Минимум эффективности катализатора в стехиометрических смесях авторы объясняли тем, что вклад гетерогенной реакции на катализаторе тем меньше, чем выше скорость гомогенной реакции в исходной смеси (т. е. чем выше скорость горения смеси). Изменение механизма горения, связанное с изменением скорости горения, в расчет не принималось.

Рассмотрим влияние добавок ферроценов на закономерности горения стехиометрической смеси, содержащей 89 % ПХА и 11 % связующего ГСВ-1. Базовое топливо горит значительно быстрее чистого ПХА — в четыре раза при давлении *p* = 10 МПа, его температура при этом давлении составляет ≈ 3040 К. Расчет степени распада ПХА в конденсированной фазе при температуре его испарения и кинетике разложения [12] при таких скоростях горения дает значение всего 3 ÷ 5 %, что однозначно свидетельствует о ведущей роли газофазных реакций.

Как видно из рис. 1, введение в базовый состав дополнительно 1 и 3 % ферроценов приводит к росту скорости горения, однако каталитический эффект довольно скромный: максимальное увеличение скорости горения при *p* = 1 МПа составляет 1.8. По мере возрастания давления влияние катализатора становится меньше. В интервале *p* = 0.5 ÷ 3 МПа показатель степени *ν* в законе горения практи-

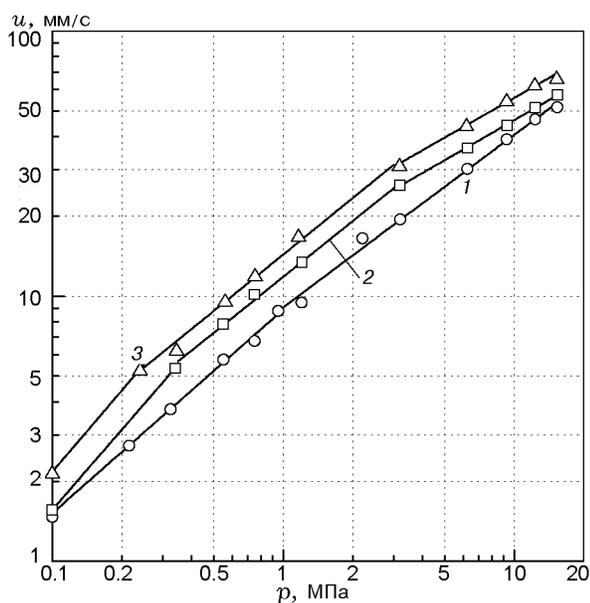


Рис. 1. Влияние добавок ферроценов на скорость горения топлива, содержащего 89 % ПХА и 11 % ГСВ-1:

1 — 0, 2 — 1 %, 3 — 3 %

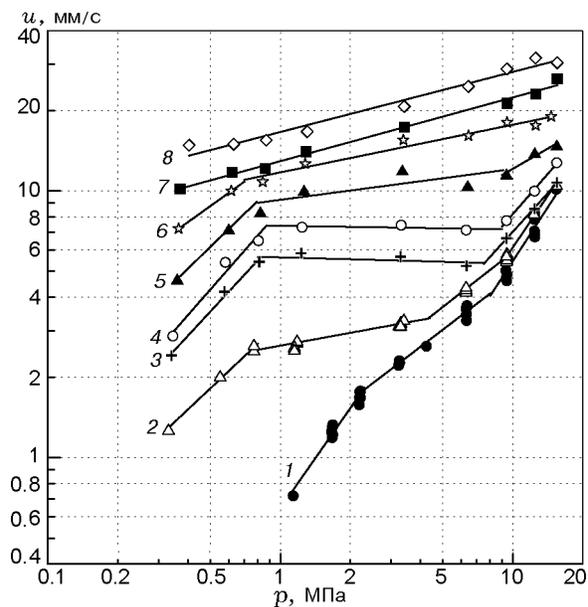


Рис. 2. Влияние количества ферроценов на скорость горения топлив на основе ГСВ-1, содержащих 60 % ПХА:

1 — 0, 2 — 0.1 %, 3 — 0.5 %, 4 — 1 %, 5 — 3 %, 6 — 6 %, 7 — 9 %, 8 — 15 %

чески не изменяется. С повышением давления и падением эффективности действия катализатора значение ν уменьшается с 0.7 до $0.5 \div 0.57$ (табл. 1).

В работе [7] было показано, что полная замена углеводородного связующего на ферроцен в стехиометрической композиции приводит к увеличению скорости горения в 1.2 раза. В данной работе близкий эффект достигается при введении значительно меньшего количества катализатора, следовательно, объяснить рост скорости горения одним только вкладом быстрой реакции окисления ферроценового фрагмента, как в предыдущей работе, нельзя. Отличие рассматриваемой композиции от смеси $\text{Fc}/\text{ПХА}$ заключается в содержании в составе топлива полимера, пиролиз которого на поверхности горения приводит к образованию сажистого каркаса, на котором может протекать процесс катализа оксидами железа. Невысокая эффективность катализа в топливе, горение которого определяется газофазными реакциями, вполне объяснима: тепловой поток из газовой фазы очень быстро уничтожает сажистый каркас на поверхности, поэтому катализатор находится в зоне реакции очень небольшое время.

Рассмотрим теперь катализ топлив с более низким кислородным коэффициентом ($\alpha =$

0.289), содержащих 60 % окислителя. Горение неотвержденных смесей ПХА с углеводородным связующим на основе каучука СКН-18-1КТР, пластифицированного диоктилсебацнатом, в зависимости от количества и размера частиц ПХА было исследовано в работе [14]. Топливная композиция на основе 60 % ПХА со средним размером частиц 11 мкм начинает устойчиво гореть с 2 МПа (рис. 2), скорость горения во всем исследованном интервале давления значительно ниже скорости горения чистого ПХА, расчетная температура горения составляет всего 1400 К. Зависимость скорости горения от размера частиц окислителя показывает, что смеси, содержащие 60 % ПХА, сравнительно слабо «чувствуют» изменение размера частиц окислителя [14]. Наряду с низкой температурой пламени, это свидетельствует в пользу большого вклада тепловыделяющих реакций в конденсированной фазе.

При горении смесей ПХА с углеводородным горючим часть прослойки связующего, прилегающая к частице ПХА, вовлекается в первичное диффузионное пламя [15]. Согласно расчетам [15], при $p = 2$ МПа в зависимости от размера частиц ПХА в первичное пламя вовлекается от 1.5 до 40 мкм прослойки связующего, окружающего частицу. В случае смесей с низ-

ким содержанием ПХА только часть прослойки связующего вовлекается в первичное диффузионное пламя, а оставшаяся часть пиролизуется под действием вторичного диффузионного пламени [14]. Таким образом, скорость горения таких композиций складывается из различных скоростей превращения окислителя, связующего, прилегающего к окислителю, и прослойки связующего. Из-за различия скоростей превращения нельзя точно рассчитать глубину распада ПХА в конденсированной фазе таких смесей. Тем не менее очевидно, что скорость волны прогрева, подходящая к частице ПХА со стороны пиролизующейся прослойки, невелика и, следовательно, доля распада ПХА в конденсированной фазе даже для мелких частиц значительна. Таким образом, не только с увеличением размера частиц окислителя, но и с уменьшением его содержания вклад реакции разложения ПХА в конденсированной фазе в скорость горения системы возрастает.

Как видно из рис. 2, при $p > 9$ МПа на зависимости $u(p)$ композиции ПХА/связующее 60/40 наблюдается резкий излом, чувствительность скорости горения к давлению быстро возрастает с 0.67 до 1.34, что характерно для переходных режимов горения. Подобные изломы в области $p = 8 \div 9$ МПа наблюдаются и для аналогичных систем с другими фракциями ПХА [14]. По всей видимости, с повышением давления и, соответственно, снижением критического диаметра горения процесс начинает распространяться по частицам ПХА с прилегающей к ним относительно тонкой прослойкой связующего. Поскольку в реакцию вовлекается небольшая часть прослойки связующего, кислородный коэффициент α для этой части топлива выше, чем для всей системы, что сказывается на температуре его горения. Визуально наблюдается переход от сплошного фронта горения к ярко светящимся вспышкам во фронте. Оставшаяся часть связующего испаряется и пиролизуется уже над фронтом горения, практически не влияя на ведущую зону реакции.

Добавка ферроценовых катализаторов начиная с 0.1 % приводит к очень сильному изменению характера зависимости скорости горения от давления $u(p)$ (см. рис. 2). Скорость резко растет при низких давлениях, затем появляется участок, на котором она меняется очень слабо либо даже падает. В области $p > 7 \div 9$ МПа закономерности горения и эффективность катализатора похожи на то,

что наблюдалось в стехиометрической системе: небольшой каталитический эффект и практически не меняющийся показатель в законе горения. При увеличении содержания ферроценов до 6 % и более зависимость $u(p)$ вырождается в прямую с очень низким показателем степени ($0.22 \div 0.24$, см. табл. 2).

Одним из объяснений высокой эффективности ферроценов как катализаторов горения является образование тонкодисперсного оксида железа при окислении ферроцена. Оксид железа, в свою очередь, служит катализатором, с одной стороны, распада хлорной кислоты [5, 16–18], а с другой — реакции окисления углеводородных фрагментов [19]. Будучи распределенным в связующем, катализатор увеличивает скорость окислительно-восстановительных превращений в первичном диффузионном пламени и скорость пиролиза связующего.

Надо отметить, что горение топлив на основе ГСВ-1, содержащих 0.1 ÷ 3 % ферроценовых производных, в области $p \leq 7 \div 9$ МПа очень похоже на горение баллиститных порохов с катализаторами, в первую очередь с соединениями свинца [20, 21]. По всей видимости, и механизм действия катализатора подобный: катализатор работает совместно с углеродистым каркасом на горячей поверхности топлива. Роль каркаса многофункциональна: во-первых, на нем происходит накопление катализатора, во-вторых, по мнению авторов работ [22], каркас с накопленным катализатором имеет высокий коэффициент теплопроводности, что увеличивает тепловой поток на поверхность горения из газовой фазы. Принято считать, что с ростом давления и приближением высокотемпературной зоны пламени к поверхности горения каркас уменьшается, что приводит к снижению эффективности катализатора.

Для того чтобы сравнить каталитическую эффективность ферроценов и тонкодисперсного оксида железа, в работе было исследовано горение топливных композиций, содержащих наноразмерный оксид трехвалентного железа с удельной поверхностью $67 \text{ м}^2/\text{г}$ (см. табл. 3, рис. 3). Как видно из рис. 3, оксид железа (III) ведет себя так же, как ферроценовые катализаторы: эффективно работает совместно с углеродистым каркасом, а когда последний исчезает при высоком давлении, эффективность катализатора заметно снижается. Однако при этом проявляется ярко выраженное насыщение: ком-

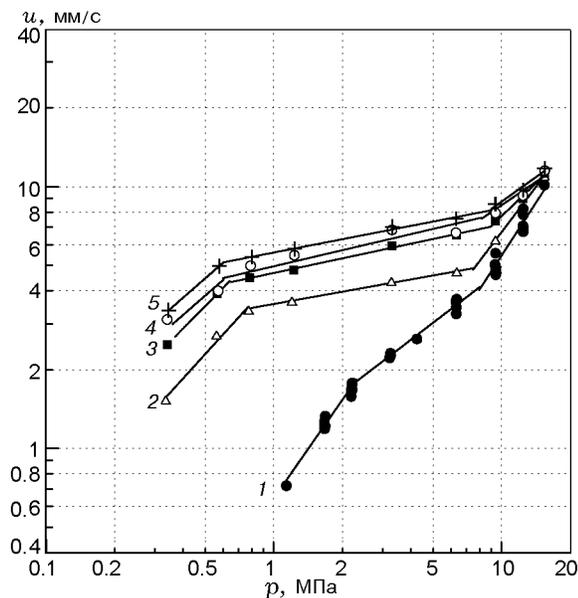


Рис. 3. Влияние количества Fe_2O_3 на скорость горения топлив на основе ГСВ-1, содержащих 60 % ПХА:

1 — 0, 2 — 0.1 %, 3 — 0.5 %, 4 — 1 %, 5 — 2 %

позиции с 1 и 2 % оксида железа имеют близкие баллистические характеристики.

Оксид железа не дает того режима горения, который характерен при высоком содержании ферроценов, когда увеличение содержания последних с 6 до 15 % приводит к постоянному росту скорости горения. Очевидно, что такое отличие в поведении композиций на основе ферроценов и оксида железа обусловлено быстрой тепловыделяющей реакцией окисления центрального атома металла в ферроцене, которая протекает при относительно низких температурах. Тепловой эффект этой реакции невелик: около 5 кал на 1 % ферроценов [23] при наличии, естественно, достаточного количества ПХА. Как показано в работе [7], эта реакция идет на поверхности частиц ПХА при температуре его диссоциативного испарения. Очевидно, что уже в случае 6%-го содержания ферроценов вклад тепловыделения от этой реакции становится значительным по сравнению с тепловыделением, которое обеспечивается за счет катализа горения оксидом железа. Роль ферроцена меняется: он теперь не только поставщик катализатора, но и высокорреакционное горючее.

Чтобы оценить роль сажистого каркаса в формировании баллистических характеристик

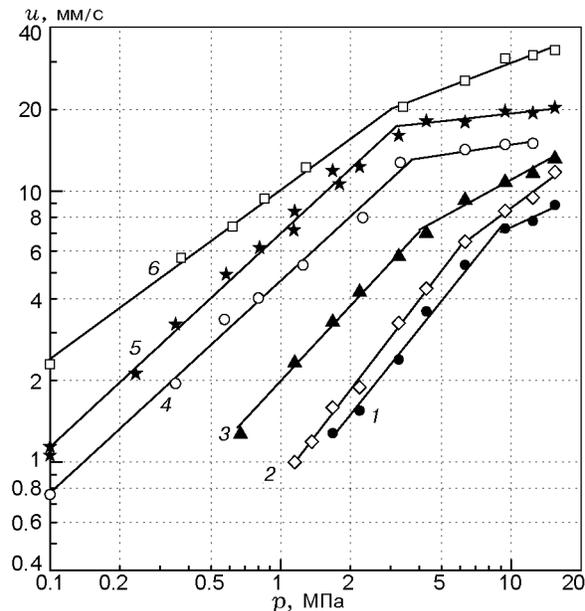


Рис. 4. Влияние количества ферроценов на скорость горения топлив на основе ГСВ-2, содержащих 60 % ПХА:

1 — 0, 2 — 1 %, 3 — 3 %, 4 — 6 %, 5 — 9 %, 6 — 15 %

системы, рассмотрим поведение ферроценовых катализаторов для сходной системы на основе связующего ГСВ-2 (см. табл. 4). Однако, если ГСВ-1 содержит 60 % низкомолекулярного каучука, связующее ГСВ-2 представляет собой дибутилфталат, загущенный всего 8 % полимером. При недостатке окислителя связующее ГСВ-2 также пиролизуется с образованием сажи, но эта сажа не может сформировать устойчивого каркаса на поверхности, поскольку в основном образуется из молекул ДБФ. Некатализированные смеси на основе ГСВ-1 и ГСВ-2, содержащие 60 % окислителя, очень близки по скорости горения (рис. 2, 4). Наблюдается лишь различие в показателе ν при высоких давлениях, когда горение начинает распространяться по частицам ПХА с прилегающей к ним тонкой прослойкой связующего: для смеси с ГСВ-1 в этой области наблюдается переходный режим, а для смеси с ГСВ-2 новый режим горения с низкой зависимостью от давления уже установился. Такая зависимость скорости горения от давления хорошо объясняется простой моделью «горение частицы окислителя — газификация прослойки горючего» [24]. Модель предполагает, что при больших давлениях основное время горения тратится на газификацию прослойки

связующего, а этот процесс слабо зависит от давления.

Поведение топлив на основе ГСВ-2 при введении в него ферроценовых катализаторов сильно отличается от предыдущих композиций. Добавка катализатора в состав с большой долей пластификатора и малой долей полимера также приводит к увеличению скорости горения, однако показатель в законе горения на нижнем участке практически не меняется до содержания катализатора 9 %, а на верхнем участке падает. При увеличении доли катализаторов до 15 % наблюдается тенденция к сглаживанию зависимости (см. рис. 4). Скорости горения смесей при высоких давлениях близки к скоростям горения аналогичных смесей на базе связующего ГСВ-1.

Каталитическую активность ферроценовых катализаторов можно оценить параметром $Z = u_{cat}/u_0$, где u_{cat} — скорость горения состава с катализатором, u_0 — без него. На рис. 5 представлена величина Z для обоих составов при $p = 2$ и 15 МПа. Обращают на себя внимание принципиально разные тенденции изменения величины Z в зависимости от количества ферроценов при низком давлении. Так, для состава с высоким содержанием низкомолекуляр-

ного полимера (ГСВ-1) зависимость характеризуется сильным изменением значения Z при малых добавках катализатора. С увеличением его количества зависимость становится более слабой и при содержании ферроценов более 3 % приближается к линейной.

Иначе обстоит дело с составом, содержащим мало полимерного горючего (ГСВ-2). Каталитическая активность ферроценов при небольшом содержании катализатора низкая. Существенный прирост скорости горения наблюдается лишь при содержании более 3 %. Значительное различие эффективности катализатора при $p = 2$ МПа и низком содержании катализатора для двух видов связующих, на наш взгляд, подтверждает роль сажистого каркаса как накопителя катализатора. Изменение величины Z в зависимости от количества катализатора при высоком давлении ($p = 15$ МПа) практически не зависит от природы связующего. Эффективность добавки при $p = 15$ МПа в смесях с 60 % ПХА близка к эффективности катализатора при горении стехиометрического состава, что свидетельствует о подобном механизме действия катализатора при этих давлениях.

Для установления механизма горения важную информацию можно получить из изучения распределения температуры в волне горения. В работе [14] термодинамические исследования проводились для состава, содержащего 40 % связующего ГСВ-1 и 60 % ПХА, а в данной работе исследовалась эта же смесь с добавкой 0.1 % ферроценовых катализаторов. Как видно из рис. 6, максимальная температура горения первой смеси с увеличением давления от 1.6 до 12 МПа растет в диапазоне $1080 \div 1280$ °С, при этом колебания температуры сглаживаются. Волна горения композиции имеет однопламенную структуру, на полученных профилях можно идентифицировать не только максимальную температуру горения, но и температуру поверхности (T_s на рис. 6). Введение 0.1 % катализатора сильно отражается на скорости горения при низких давлениях (см. рис. 2), но не изменяет ни вида профиля, ни максимального значения температуры горения (рис. 7).

Градиенты температуры в газовой области над поверхностью горения очень высокие. Так, при $p = 1.6$ МПа экспериментально определенные градиенты в параллельных опытах лежат в области от $4 \cdot 10^5$ до 10^6 К/см. Полученные значения градиентов температуры не

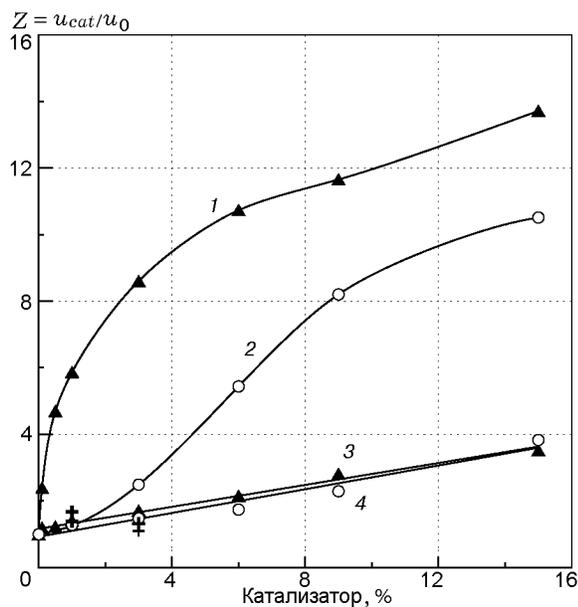


Рис. 5. Эффективность добавки ферроценовых катализаторов для составов на основе ГСВ-1 (1, 3) и ГСВ-2 (2, 4) и 60 % ПХА при $p = 2$ (1, 2) и 15 МПа (3, 4) (+ — эффективность добавки при $p = 2$ и 15 МПа для стехиометрического состава)

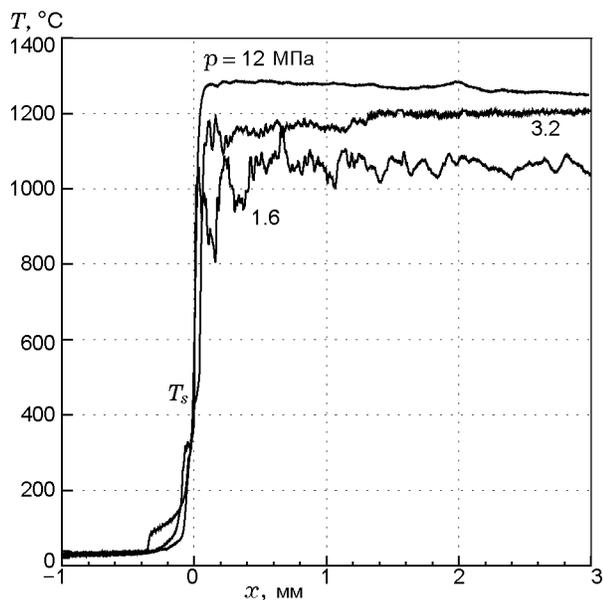


Рис. 6. Профили температуры в волне горения смеси на основе ГСВ-1, содержащей 60 % ПХА, при $p = 1.6, 3.2$ и 12 МПа

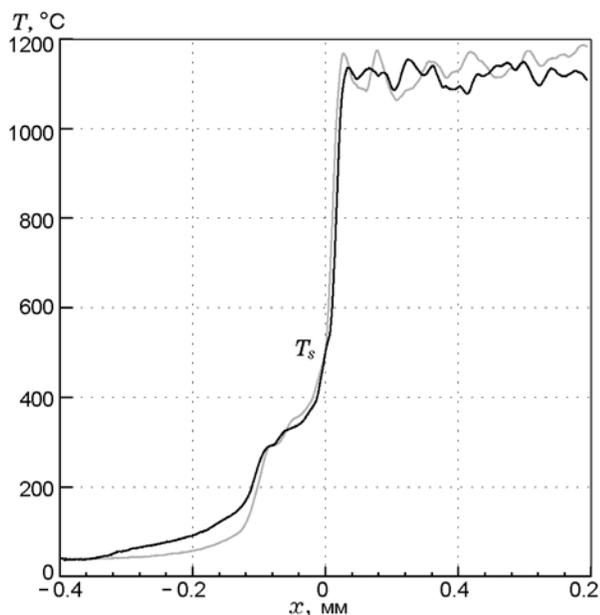


Рис. 7. Распределение температуры в волне горения смеси на основе ГСВ-1, содержащей 60 % ПХА и 0.1 % ферроценов, при $p = 3.2$ МПа

могут использоваться для составления теплового баланса, поскольку близки к предельному значению для данного вида термопар [25]. Тем не менее эти данные свидетельствуют о высокой скорости тепловыделения над поверх-

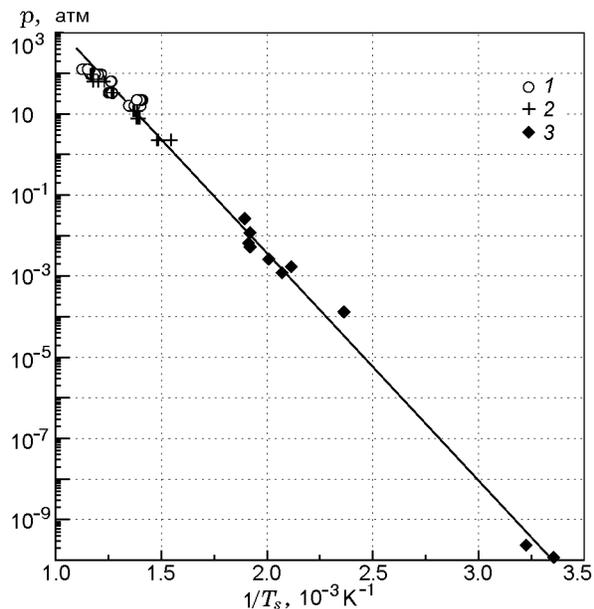


Рис. 8. Температура поверхности смесей на основе ГСВ-1, содержащих 60 % ПХА, без добавки катализатора (1) и с добавкой 0.1 % ферроцена (2) в сравнении с температурой кипения ДОС (3) при различных давлениях

ностью смеси.

На рис. 8 представлены зависимости обратной температуры поверхности от давления для двух исследованных композиций. Видно, что в целом они достаточно хорошо согласуются с зависимостью температуры кипения пластификатора ДОС [26]. Хотя обычно смеси ПХА с полимерами имеют более высокую температуру поверхности [27–30], поскольку она определяется процессом диссоциации ПХА [12], такое поведение в случае смесей с легколетучим горючим наблюдалось ранее. В частности, на загашенной поверхности смеси ПХА с нафталином находился лишь более труднолетучий ПХА [31]. В работе [7] термодарные исследования также показали, что температура поверхности определяется более летучим компонентом ферроценом, а ПХА вступает в окислительные реакции при более высоких температурах.

На рис. 9 представлены для сравнения максимальные температуры горения состава с добавкой 0.1 % ферроценовых катализаторов и без них в зависимости от давления. Существенных различий в температуре горения для катализированного и некатализированного составов нет, несмотря на сильное различие скоро-

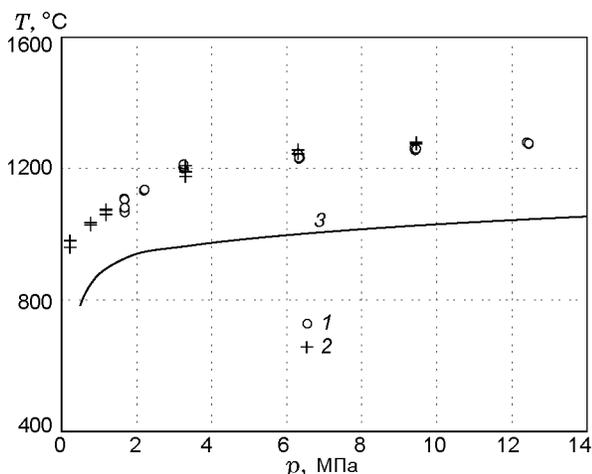


Рис. 9. Зависимость максимальной температуры горения смесей на основе ГСВ-1, содержащих 60 % ПХА, без добавок катализатора (1) и с добавкой 0.1 % ферроцена (2) в сравнении с расчетной адиабатической температурой горения (3) при различных давлениях

стей горения при низких давлениях. Сопоставление максимальной температуры горения исследованной смеси с расчетной адиабатической температурой показывает существенное превышение экспериментальной температуры. Объясняется это образованием неравновесного количества сажи, получающегося в результате пиролиза углеводородного связующего. Подобное явление ранее наблюдалось для топливных композиций на основе нитрата и перхлората аммония [32, 33]. Термодинамический расчет в адиабатических условиях при горении состава, содержащего 60 % ПХА, 40 % ГСВ-1 и добавку 0.1 % ферроценов, дает ≈ 6 молей сажи с 1 кг топлива, и это количество слабо зависит от давления. Экспериментальное количество конденсированного остатка, собранного после сгорания заряда, больше расчетного в $2 \div 2.5$ раза ($12 \div 14$ молей сажи с 1 кг топлива).

Отметим, что близость температур горения катализированной и некатализированной композиций свидетельствует о том, что введение ферроценового катализатора не приводит к образованию дополнительного количества сажи.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование горения топлив на основе мелкой фракции ПХА с катализаторами горения показало, что эффективность ферроце-

новых катализаторов зависит от соотношения окислитель — горючее в топливе и от местоположения ведущей реакции горения. Так, для композиций с высоким коэффициентом избытка окислителя, горение которых подчиняется газовой модели, введение катализаторов приводит к увеличению скорости горения всего в $1.3 \div 1.8$ раза. Невысокая эффективность ферроценов обусловлена как небольшим вкладом кинетики тепловыделения за счет окисления центрального атома металла в ферроценовом цикле, так и малым временем жизни сажистого каркаса в таких топливах, а следовательно, и малым временем пребывания образовавшихся оксидов железа на этом каркасе. В системах с низким коэффициентом избытка окислителя, в которых вклад к-фазных реакций в скорость горения системы значителен, эффективность достигает 6 для Fe_2O_3 и $10 \div 14$ для ферроценов, причем эффективность последних продолжает расти с увеличением их содержания. Высокая каталитическая активность катализаторов напрямую связана с возможностью образования сажи при горении. Если образовавшаяся при пиролизе сажа способна сформировать сажистый каркас на поверхности, который аккумулирует Fe_2O_3 , эффективность катализаторов возрастает существенно. Близость каталитической активности ферроценов и Fe_2O_3 при их небольшом содержании в таких составах свидетельствует о том, что основной вклад в увеличение скорости горения топлив вносит Fe_2O_3 , образующийся при быстром окислении ферроцена на поверхности ПХА. Рост эффективности ферроцена с увеличением его количества связан с тем, что вклад тепловыделения от быстрой реакции окисления ферроцена становится значительным.

Термопарные исследования топлив с низким кислородным коэффициентом показали, что температура поверхности исследуемых топлив определяется испарением пластификатора. Над зоной нарушения сплошности к-фазы расположена прослойка из конденсированных продуктов пиролиза связующего (сажистый каркас) и частиц ПХА, которые омываются газообразными пластификатором и ферроценовыми катализаторами. В этой прослойке идут процессы окисления ферроценовых катализаторов на поверхности ПХА, накопления оксидов железа на сажистом каркасе, разложения и испарения окислителя. Именно кинетика тепловыделения в этой зоне определяет

скорость горения топлив при давлении ниже $5 \div 10$ МПа. При более высоком давлении, когда горение начинает распространяться по частицам ПХА с прилегающей к ним прослойкой связующего, эффективность катализатора становится сопоставимой с эффективностью катализатора в стехиометрической композиции. При большом содержании ферроценовых катализаторов вклад тепловыделения от быстрой реакции окисления ферроцена на поверхности ПХА значителен даже в области высокого давления.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Pittman C. U., Jr.** Location of action of burning rate catalysts in composite propellant combustion // *AIAA Journal*. — 1969. — V. 7, N 3. — P. 328–334.
2. **Bakhman N. N., Nikiforov V. S., Avdyunin V. I., Fogelzang A. E., Kichin Yu. S.** Catalytic effect of ferrous oxide on burning rate of condensed mixtures // *Combust. Flame*. — 1974. — V. 22, N 1. — P. 77–87.
3. **Kishore K., Sunitha M. R.** Effect of transition metal oxides on decomposition and deflagration of composite solid propellants systems. A survey // *AIAA Journal*. — 1979. — V. 17, N 10. — P. 1118–1125.
4. **Глазкова А. П.** Катализ горения взрывчатых веществ. — М.: Наука, 1976.
5. **Flanagan D. A.** Combustion mechanism of high burning rate solid propellants. — Final Tech. Rep., AFRPL-TR-69-1. — 1969.
6. **Nguyen T. T.** The effects of ferrocenic and carborane derivative burn rate catalysts in AP composite propellant combustion: mechanism of ferrocene-catalysed combustion. — DSTO Aeronautical and Maritime Research Laboratory Tech. Rep. Melbourne, Vic., DSTO-TR-0121. — 1995.
7. **Синдицкий В. П., Чёрный А. Н., Марченков Д. А.** Механизм катализа горения производными ферроцена. 1. Горение перхлората аммония и ферроцена // *Физика горения и взрыва*. — 2014. — Т. 50, № 1. — С. 59–68.
8. **Belov G. B.** Thermodynamic analysis of combustion products at high temperature and pressure // *Propell., Explos., Pyrotech.* — 1998. — V. 23, N 2. — P. 86–89.
9. **Guirao C., Williams F. A.** A model for ammonium perchlorate deflagration between 20 and 100 atm // *AIAA Journal*. — 1971. — V. 9, N 7. — P. 1345–1355.
10. **Beckstead M. W., Derr R. I., Price C. F.** The combustion of solid monopropellants and composite propellants // *Proc. 13th Symp. (Intern.) on Combustion*. — 1971. — P. 1047–1056.
11. **Manelis G. B., Strunin V. A.** The mechanism of ammonium perchlorate burning // *Combust. Flame*. — 1971. — V. 17, N 1. — P. 69–77.
12. **Синдицкий В. П., Егоршев В. Ю., Серушкин В. В., Филатов С. А.** Горение энергетических материалов с ведущей реакцией в конденсированной фазе // *Физика горения и взрыва*. — 2012. — Т. 48, № 1. — С. 89–109.
13. **Никифоров В. С., Бахман Н. Н.** Влияние дисперсности окислителя на эффективность катализаторов горения // *Физика горения и взрыва*. — 1972. — Т. 8, № 4. — С. 505–511.
14. **Синдицкий В. П., Чёрный А. Н., Марченков Д. А.** Исследование горения топлив на основе перхлората аммония с низким коэффициентом избытка окислителя // *Хим. физика и мезоскопия*. — 2012. — Т. 14, № 4. — С. 519–524.
15. **Gross M. L., Beckstead M. W.** Diffusion flame calculations for composite propellants using a vorticity-velocity formulation // *J. Propulsion and Power*. — 2009. — V. 25, N 1. — P. 74–82.
16. **Solyosi F., Börcsök S., Lázár E.** Catalytic decomposition of perchloric acid in the vapour phase // *Combust. Flame*. — 1968. — V. 12, N 4. — P. 398–400.
17. **Solyosi F., Gera L., Börcsök S.** Catalytic pyrolysis of HClO_4 and its relation to the decomposition and combustion of NH_4ClO_4 // *Symp. (Intern.) on Combustion*. — 1971. — V. 13, N 1. — P. 1009–1017.
18. **Богданова В. В., Комаров В. Ф., Лесникович А. И., Свиридов В. В.** Влияние структурных особенностей индивидуальных и смешанных окислов меди и железа на их активность в реакции воспламенения смеси изобутилена и хлорной кислоты // *Физика горения и взрыва*. — 1974. — Т. 10, № 1. — С. 99–101.
19. **Марголис Л. Я.** Окисление углеводородов на гетерогенных катализаторах. — М.: Химия, 1977.
20. **Денисюк А. П., Марголин А. Д., Токарев Н. П., Хубаев В. Г., Демидова Л. А.** Роль сажи при горении баллиститных порохов со свинецсодержащими катализаторами // *Физика горения и взрыва*. — 1977. — Т. 13, № 4. — С. 576–584.
21. **Денисюк А. П., Демидова Л. А., Галкин В. И.** Ведущая зона горения баллиститных порохов с катализаторами // *Физика горения и взрыва*. — 1995. — Т. 31, № 2. — С. 32–40.
22. **Денисюк А. П., Демидова Л. А.** Особенности влияния некоторых катализаторов на горение баллиститных порохов // *Физика горения и взрыва*. — 2004. — Т. 40, № 3. — С. 69–76.
23. **Манелис Г. Б., Назин Г. М., Рубцов Ю. И., Струнин В. А.** Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов. — М.: Наука, 1996.

24. **Бахман Н. Н., Беляев А. Ф.** Горение гетерогенных конденсированных систем. — М.: Наука, 1967.
25. **Синдицкий В. П., Егоршев В. Ю., Березин М. В., Серушкин В. В.** Методы исследования горения энергетических материалов // Лабораторный практикум. — М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2010.
26. **Liang Y. H., Ma P. Sh., Ruan Y. C.** Determination of very low vapor pressure of five organic compounds // J. Chem. Eng. of Chin. Universities. — 1996. — V. 3. — P. 222–225.
27. **Sabadell A. J., Wenograd J., Summerfield M.** Measurement of temperature profiles through solid-propellant flames using fine thermocouples // AIAA Journal. — 1965. — V. 3, N 9. — P. 1580–1584.
28. **Bakhman N. N., Kichin Yu. S., Kolysov S. M., Fogelzang A. E.** Investigation of the thermal structure of the burning zone in condensed mixture by fine thermocouples // Combust. Flame. — 1976. — V. 26. — P. 235–247.
29. **Krishnan S., Swami R. D.** Effect of catalyst addition on subatmospheric burning surface temperature of composite propellants // J. Propulsion and Power. — 1998. — V. 14, N 3. — P. 295–300.
30. **Kubota N.** Combustion wave structures of ammonium perchlorate composite propellants // J. Propulsion and Power. — 1984. — V. 2, N 4. — P. 296–300.
31. **Похил П. Ф., Ромаданова Л. Д.** Исследование структуры поверхности горения модельных смесевых твердых топлив // Журн. физ. химии. — 1965. — Т. 39. — С. 294.
32. **Vorozhtsov A., Archipov V., Bondarchuk S., Popok N., Klyakin G., Babuk V., Kuznetsov V., Sinogina E., DeLuca L. T., Galfetti L.** Ballistic characteristics of solid propellants containing dual oxidizer // Proc. 1st Europ. Conf. Aerospace Sci., Moscow, Russia, 14–18 Sept. 2005. — P. 1–8.
33. **Sinditskii V. P., Egorshchikov V. Yu., Tomasi D., DeLuca L. T.** Combustion mechanism of AN-based propellants // J. Propulsion and Power. — 2008. — V. 24, N 5. — P. 1068–1077.

Поступила в редакцию 10/VI 2013 г.