

О МЕХАНИЗМЕ ДЕЙСТВИЯ Fe_2O_3 ПРИ ГОРЕНИИ МОДЕЛЬНОГО НИТРОГЛИЦЕРИНОВОГО ПОРОХА

*Л. А. Головина, А. П. Денисюк,
Н. П. Токарев, В. Г. Хубаев, В. И. Хромов
(Москва)*

В работах [1—5] описан механизм действия окиси железа при горении смесевых систем на основе ПХА. Механизм же ее влияния при горении баллиститных порохов исследован мало, хотя этот катализатор весьма интересен. Так, для некоторых порохов [6] он значительно повышает скорость горения или, не изменяя ее, существенно увеличивает температурный градиент в газовой фазе над поверхностью горения [7]. Влияние Fe_2O_3 на скорость горения особенно отчетливо проявляется в тех случаях, когда в состав пороха входят в значительном количестве такие добавки, как триацетин [6], которые способны образовывать при горении в κ -фазе или вблизи от нее сажу или продукты с высоким содержанием углерода. Опыты с модельным порохом, содержащим 10% дибутилфталата, подтвердили это.

Роль этих компонентов в катализе горения не ясна. Можно лишь отметить следующее. Под влиянием свинцового катализатора поверхность горения обогащается углеродом [6, 8, 9], что связано с особенностями механизма действия катализатора, изменяющего направленность процесса в сторону увеличения содержания CO_2 , что при $\alpha < 1$ приводит к соответствующему уменьшению доли CO и появлению углерода [10, 11]. В случае же горения пороха с окисью железа даже визуальные наблюдения указывают на иную картину: содержание углеродных частиц на поверхности горения резко уменьшается.

Для выяснения закономерностей действия Fe_2O_3 проведены эксперименты по изучению с помощью растрового электронного микроскопа структуры поверхности загашенного пороха, исследовано превращение катализатора в κ -фазе пороха с помощью гамма-резонансной спектроскопии и хроматографически определен состав газообразных продуктов горения пороха.

Скорость горения определялась при сжигании образцов пороха диаметром 7 и высотой 20 мм в бомбе постоянного давления в атмосфере азота с фоторегистрацией процесса. Для электронно-микроскопических и спектральных исследований образцы, как и в [12], гасились на медной подложке. Для спектральных исследований образцы пороха, погашенные при $p = 0,98$ МПа, представляющие собой тонкие «лепешки» высотой в несколько десятков микрон, снимались с медных столбиков и помещались в кюветы. Состав газообразных продуктов горения определялся хроматографически, для чего порошок сжигался в калориметрической бомбе в атмосфере гелия при $p = 0,98$ МПа и плотности заряжения $0,4$ кг/м³. В этих условиях прирост давления составлял $0,098$ МПа.

В качестве объекта исследования использовался модельный порошок (50% нитроцеллюлозы + 50% нитроглицерина). Скорость горения такой системы окис железа не увеличивает, поэтому в порошок дополнительно вводилась сажа, которая без Fe_2O_3 понижает ее. Использовалась Fe_2O_3 марки х. ч. с размером частиц около 1 мкм и сажа с удельной поверхностью 10^5 м²/кг.

В табл. 1 приведено влияние добавок, введенных в порошок сверх 100%, на скорость горения при $p = 0,98$ МПа (величина z — отношение скорости горения пороха с катализатором к скорости горения эталонного состава). Видно, что эффективность действия двойной добавки зависит

Таблица 1

Fe ₂ O ₃ %	z при содержании сажи, %					
	0	1	3	5	7	10
0	1,0	0,98	0,96	0,78	0,73	0,55
1	1,0	0,96	1,05	1,0	1,04	1,2
3	1,0	0,95	1,1	1,15	1,04	1,0
5	0,9	1,0	1,17	1,25	1,27	1,05
7	0,87	1,0	1,2	1,4	1,2	1,85
10	0,81	0,89	1,44	1,47	1,33	1,2

Примечание. Скорость горения эталонного состава 5,5 мм/с.

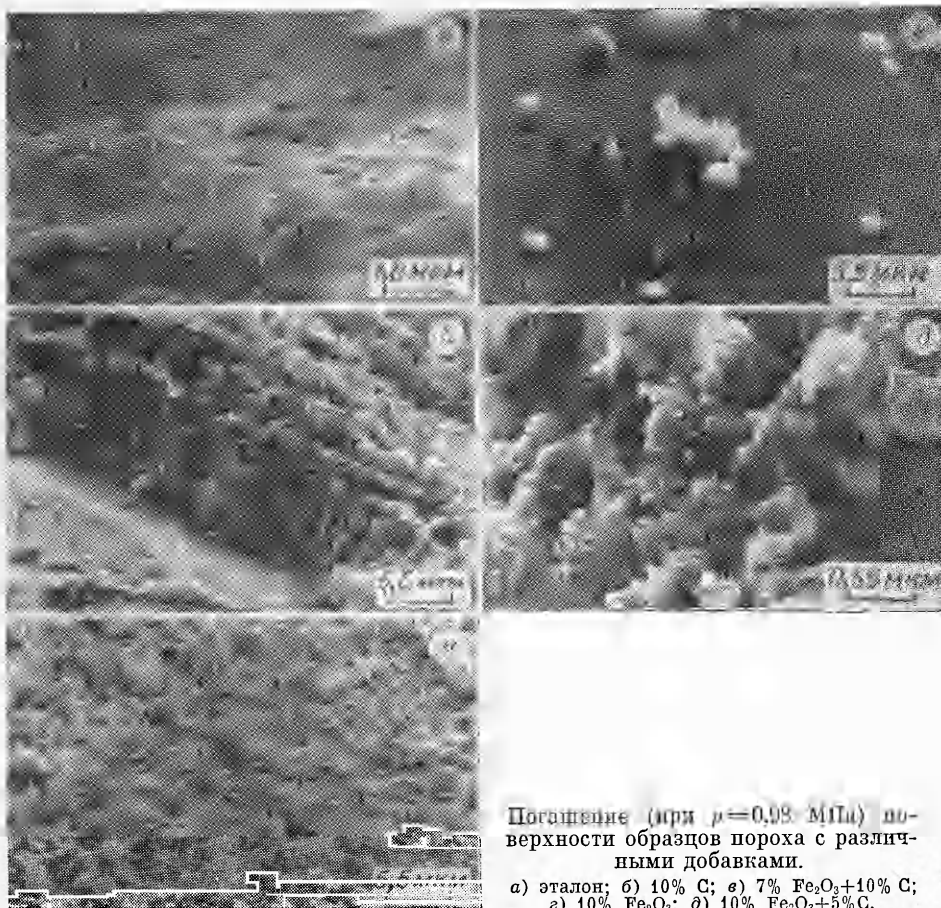
от содержания ее в порохе и от соотношения между Fe₂O₃ и сажей. В наибольшей мере увеличивает скорость горения катализатор 7% Fe₂O₃ + 10% сажи (z = 1,85). При этом если учесть, что введение 10% сажи снижает скорость горения эталонного состава почти вдвое, то скорость горения пороха с сажей указанный катализатор увеличивает более чем в 3 раза.

Электронно-микроскопические исследования позволили установить, что при горении пороха с сажей на поверхности образуется густой сажистый каркас высотой 100—150 мкм (см. рисунок, б). На поверхности горения эталонного пороха сажистые образования и какие-либо агломераты не наблюдаются (см. рисунок, а) [13]. При введении окиси железа в порох с сажей происходит существенное уменьшение высоты и плотности каркаса, т. е. добавление Fe₂O₃ в порох приводит к значительному уменьшению количества сажи на поверхности горения (см. рисунок, в). Следует отметить также, что если на поверхности горения пороха с Fe₂O₃ обнаруживаются крупные агломераты катализатора округлой формы размером до нескольких десятков микрон (см. рисунок, г), то в случае пороха с сажей и катализатором таких агломератов нет. Наибольший размер частиц катализатора в этом случае не превышает нескольких микрон, что близко к исходному размеру частиц Fe₂O₃ (см. рисунок, д).

Для выяснения роли кислорода окиси железа в окислении углерода на поверхности горения исследовано состояние катализатора в поверхностном слое погашенного пороха с помощью гамма-резонансной спектроскопии. Оказалось, что наряду с исходной окисью α-Fe₂O₃ окислы железа находятся в виде γ-Fe₂O₃, Fe₃O₄ и высокодисперсной фазы (размер частиц менее 100 Å), состоящей из смеси окислов, в которых железо находится в двух- и трехвалентном состоянии. Таким образом, окислы железа на поверхности горения по содержанию кислорода мало отличаются от исходной окиси. Отметим, что железо в виде металла не обнаружено даже в продуктах горения, прошедших через высоко-

Таблица 2

Катализатор	Объемное содержание продуктов горения, %				
	H ₂	N ₂	CO	NO	CO ₂
Без катализатора	10,3 ^{+1,1} _{-0,6}	5,9 ^{+0,7} _{-0,9}	55,5 ^{+3,7} _{-2,2}	17,7 ^{+4,5} _{-4,2}	10,6 ^{+0,1}
10% С	10,4 ^{+0,8}	6,0 ^{+0,1}	53,6 ^{+1,1} _{-1,0}	18,5 ^{+1,1} _{-1,2}	11,5 ^{+1,7} _{-0,9}
7% Fe ₂ O ₃	11,0 ^{+1,8} _{-1,4}	8,3 ^{+0,9} _{-1,3}	58,8 ^{+2,6} _{-3,0}	10,3 ^{+1,7} _{-1,0}	11,6 ^{+0,7}
7% Fe ₂ O ₃ + 10% С	10,0 ^{+1,0} _{-1,3}	15,0 ^{+1,1}	53,8 ^{+0,3} _{-0,5}	3,5 ^{+0,7}	17,7 ^{+0,3} _{-0,2}



Погашение (при $p=0,98$ МПа) поверхности образцов пороха с различными добавками.

а) эталон; б) 10% С; в) 7% $Fe_2O_3+10\%$ С;
г) 10% Fe_2O_3 ; д) 10% $Fe_2O_3+5\%$ С.

температурную область. Отсюда можно сделать вывод о том, что окислительное действие кислорода Fe_2O_3 не играет существенной роли в окислении углерода на поверхности горения.

Данные анализа продуктов горения пороха при $p=0,98$ МПа (табл. 2) показали, что состав газовой фазы в присутствии двойного катализатора ($Fe_2O_3 +$ сажа) существенно изменяется: содержание окиси азота уменьшается в 5 раз, соответственно возрастает содержание азота и двуокиси углерода. Содержание окиси углерода практически не изменяется.

Таким образом, проведенные исследования позволили установить, что в присутствии катализатора Fe_2O_3 происходит значительное уменьшение количества сажи на поверхности горения. В то же время значительно уменьшается количество NO в газовой фазе и возрастает содержание N_2 и CO_2 , при этом кислород окиси железа не расходуется на окисление сажи, поскольку содержание его в катализаторе до и после горения почти не изменяется (восстановление окиси железа до металла не происходит даже в газовой зоне). При наиболее эффективном соотношении сажи и окиси железа содержание кислорода в последней может обеспечить окисление $\sim 10\%$ введенной сажи при полном превращении окиси в железо.

Аналогичные результаты получены при горении низкокалорийного пороха, содержащего динитротолуол и дибутилфталат. На поверхности горения этого пороха помимо исходной $\alpha-Fe_2O_3$ обнаружены в неболь-

шом количестве Fe_2O_4 и FeO . Однако проведенные исследования показали, что такие соединения лишь незначительно увеличивают скорость горения, т. е. являются менее активными катализаторами, чем Fe_2O_3 .

На основании полученных результатов можно полагать, что механизм действия Fe_2O_3 при горении баллиститного пороха заключается в ускорении взаимодействия сажи с окисью азота с образованием CO_2 -продукта с высокой теплотой образования. В связи с тем, что скорость горения пороха с комбинированной добавкой увеличивается, можно полагать, что ускорение указанного взаимодействия происходит в зоне, влияющей на скорость горения, т. е. в конденсированной фазе или непосредственно над поверхностью пороха.

Указанная схема отражает только начальное и конечное состояние веществ; вполне возможно, что она реализуется через стадию образования закиси азота — весьма реакционноспособного в условиях горения компонента. Не исключено также, что при окислении сажи окись железа может выполнять роль передатчика кислорода, отдавая его с поверхности саже и восстанавливаясь до металла, который быстро окисляется снова до Fe_2O_3 , например, окисью азота. Существенным моментом при горении пороха с комбинированным катализатором является также и то, что в присутствии сажи, как и в случае свинцового катализатора [13], не наблюдается агломерация частиц Fe_2O_3 , и таким образом сохраняется большая поверхность катализатора, что обеспечивает высокую эффективность его действия.

*Поступила в редакцию
10/XII 1980*

ЛИТЕРАТУРА

1. В. К. Боболев, М. Л. Геп и др. ФГВ, 1971, 7, 3, 366.
2. О. П. Коробейничев, А. М. Викторенко и др. ФГВ, 1972, 8, 4, 511.
3. И. И. Лобанов, В. Н. Чуваев, И. И. Бахман. ФГВ, 1973, 9, 3, 398.
4. О. П. Коробейничев, А. М. Викторенко и др. ФГВ, 1974, 10, 3, 345.
5. И. И. Лобанов, И. И. Бахман. Химическая физика процессов горения и взрыва. ИХФ АН СССР, 1977.
6. D. J. Hewkin, J. A. Hicks et al. Comb. sci. Techn., 1971, 2, 307.
7. А. П. Денисюк, А. Ф. Жевлаков и др. ФГВ, 1974, 10, 2, 197.
8. А. П. Денисюк, Т. М. Козырева, В. Г. Хубаев. ФГВ, 1975, 11, 2, 315.
9. Кубота, Олемиллер и др. РТК, 1974, 12, 12, 118.
10. А. С. Андросов, А. П. Денисюк и др. ФГВ, 1974, 10, 3, 338.
11. А. С. Андросов, М. И. Денисенко и др. Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1976, XIX, 8.
12. С. С. Новиков, Ю. С. Рязанцев. ПМТФ, 1964, 4.
13. А. П. Денисюк, А. Д. Марголин и др. ФГВ, 1977, 13, 4, 576.

О ВОЗМОЖНОСТИ РЕАЛИЗАЦИИ НЕДОСЖАТЫХ РЕЖИМОВ ДЕТОНАЦИИ В НИЗКОПЛОТНЫХ ВВ

*В. С. Соловьев, В. П. Крамаренко,
А. И. Чернов, С. Г. Андреев, М. М. Бойко
(Москва)*

Возрастающий интерес к процессу детонации низкоплотных ВВ (плотность менее насыпной) объясняется, с одной стороны, возможностью использования его для решения ряда практически важных задач, а с другой, отличиями механизма детонации низкоплотных ВВ от