

УДК 536.46

**ВЛИЯНИЕ ФИЗИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ АКТИВАТОРОВ
НА ГОРЕНИЕ СМЕСЕВЫХ РАКЕТНЫХ ТОПЛИВ.****I. НАНЕСЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ**

С. А. Воробьева, А. И. Лесникович, Г. Б. Манелис,
В. В. Свиридов, В. А. Струнин**

*НИИ физико-химических проблем БГУ, 220050 Минск
Институт химической физики в Черногоровке РАН, 142432 п. Черногоровка

Исследовано влияние на горение и термическое разложение смесевых ракетных топлив на основе перхлората аммония и бутилкаучука оксидных катализаторов, нанесенных на поверхность кристаллов перхлората аммония и введенных в топливо в виде коллоидного раствора. Показано, что возможность изменения скорости горения путем нанесения катализатора на поверхность кристаллов окислителя определяется химической природой, содержанием наносимых на поверхность окислителя соединений и структурой покрытия, формирующегося на поверхности перхлората аммония. При исключении агломерации каталитических добавок разработанными методами изменение их дисперсности и характера локализации в топливе является показателем эффективности действия в области малых концентраций (до 0,5%) добавки в топливе.

Данная работа — первая в серии статей, посвященных исследованию влияния физического состояния активаторов на горение смесевых ракетных топлив (СРТ). При этом под физическим состоянием активатора подразумевается его агрегатное состояние, форма частиц, характер локализации в топливе и в зоне горения.

В настоящей работе обобщены результаты исследования влияния на горение и термолиз СРТ оксидных катализаторов, нанесенных на поверхность кристаллов перхлората аммония и введенных в топливо в виде коллоидного раствора.

Следует отметить, что некоторые аспекты влияния на горение СРТ дисперсности и удельной поверхности окислителей и каталитических добавок рассмотрены в [1–4], однако их результаты не позволяют сделать однозначных выводов. Так, по данным [1], при нанесении на поверхность кристаллов окислителя эффективность ферроценсодержащих каталитических добавок не изменяется. Результаты работы [2] также свидетельствуют о том, что влияние удельной поверхности оксидных катализаторов на горение СРТ невелико. Вместе с тем, согласно [3], скорость горения смесевых топлив значительно зависит от удельных поверхностей как катализатора, так и окислителя. Анализ влияния на горение ракетных топлив пористости и дисперсности частиц перхлората аммония показал [4], что скорость горения топлива растет с увеличением пористости окислителя и уменьшением размера его частиц.

Методика эксперимента

Оксиды железа и хрома наносили на поверхность кристаллов перхлората аммония (ПХА) пиролизом паров ацетилацетонатов соответствующих металлов, пропускаемых через слой окислителя при температуре 230–250 °С в течение 10 мин. Оксид железа (II, III) получали в соответствии с [5].

Каталитическая активность исследуемых добавок определялась по влиянию на горение неотвержденных модельных смесевых топлив ($\alpha = 0,30$), содержащих ПХА и бутилкаучук, и характеризовалась отношением скоростей горения катализированного и некатализированного СРТ ($Z = U_{кт}/U_0$).

Термическое разложение СРТ изучалось методом дифференциальной сканирующей калориметрии на калориметре DSC-1В в атмосфере гелия при скорости нагрева 8 К/мин. В качестве стандарта при определении тепловых эффектов разложения СРТ использовались олово и индий. Исследование состава и структуры нанесенных катализаторов осуществлялось методами электронной микроскопии, электронографии, мессбауэровской спектроскопии.

Мессбауэровские спектры записывались на установке электродинамического типа, работающей в режиме постоянных ускорений, при комнатной температуре и температуре жидкого азота. В качестве источника γ -квантов использовался изотоп Co^{57} в матрице хрома. Шкала скоростей калибровалась по металлическому железу.

Электронно-микроскопические и микрофракционные исследования проводились на электронном микроскопе УЭМВ-100М.

Результаты эксперимента

Каталитическая активность. Характерная особенность нанесенных катализаторов, как следует из рис. 1, состоит в том, что наиболее существенное увеличение скорости горения наблюдается в области малых концентраций ($c \leq 0,2-0,3\%$). По мере увеличения содержания добавки эффективность ее не изменяется (оксид хрома) или уменьшается (оксид железа).

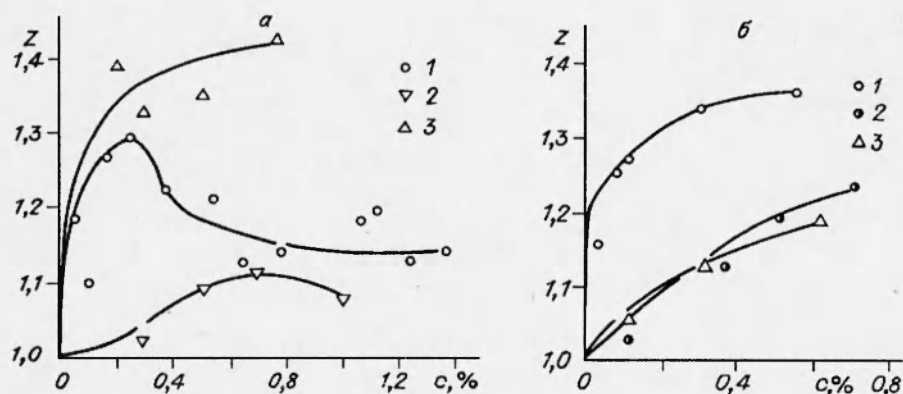


Рис. 1. Изменение эффективности нанесенных (1) и порошкообразных (2) оксидов и СП (3) в зависимости от содержания добавки в топливе.
а — Fe_2O_3 ; б — Cr_2O_3 .

Сравнение активности нанесенных катализаторов и порошкообразного оксида железа, полученного прокаливанием соответствующего гидроксида, показало, что в исследованном интервале концентраций нанесенные добавки на 15–30% активнее порошкообразных. Различия максимальны в области малых концентраций.

Следует, однако, отметить, что проведенное сравнение не позволяет в полной мере оценить преимущества нанесенной формы катализатора по сравнению с порошкообразной. Причина этого заключается в том, что продукты пиролиза ацетилацетонатов металлов, осаждающиеся на поверхно-

сти ПХА, по-видимому, содержат различные компоненты (хотя и в малых количествах), влияние которых на горение может отличаться от влияния индивидуальных оксидов железа. С этой точки зрения более корректную информацию о преимуществах нанесенных катализаторов дает сравнение их эффективности с эффективностью катализаторов, снятых с поверхности окислителя (в дальнейшем снятый с поверхности ПХА катализатор будет обозначаться СП).

Характерная особенность оксида железа состоит в том, что в области $c \leq 0,3\%$ значения Z для СП и оксида, нанесенного на поверхность ПХА, практически совпадают. В дальнейшем, по мере увеличения содержания добавки (до $0,8\%$) активность СП на $\sim 20\%$ выше.

Активности хромсодержащей СП и порошкообразного Cr_2O_3 , полученного прокаливанием соответствующего гидроксида, совпадают и на $15-20\%$ ниже значений для нанесенного оксида хрома.

Для оценки преимуществ нанесенных каталитических добавок рассчитывалась относительная активность Z' , представляющая собой отношение активностей нанесенной добавки и СП ($Z' = Z_{пл}/Z_{сп}$).

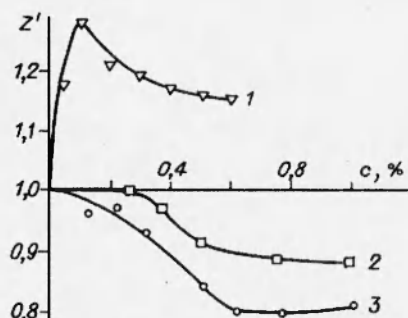


Рис. 2. Изменение относительной активности Cr_2O_3 (1), Fe_3O_4 (2) и Fe_2O_3 (3) при нанесении на поверхность кристаллов перхлората аммония.

Из анализа рис. 2 следует, что характер изменения каталитической активности пленочных оксидов железа и хрома существенно различен. При нанесении на поверхность кристаллов ПХА активность оксида хрома изменяется экстремально и в изученном интервале концентраций увеличивается ($Z' > 1$). Активность оксида железа при нанесении на поверхность кристаллов окислителя уменьшается ($Z' < 1$).

Аналогично оксиду железа, нанесенному пиролизически, изменяется значение Z' оксида железа (II, III), нанесенного на поверхность кристаллов ПХА пропиткой их коллоидным раствором Fe_3O_4 .

Сравнение активности Fe_3O_4 , нанесенного на поверхность кристаллов ПХА и введенного в СРТ в виде коллоидного раствора (см. рис. 2), свидетельствует о том, что локализация Fe_3O_4 на поверхности кристаллов окислителя снижает Z' на $10-15\%$.

Физико-химическое исследование нанесенных катализаторов. Области наибольшей каталитической активности нанесенных катализаторов ($c = 0,2-0,4\%$), как следует из электронно-микроскопических наблюдений, соответствует начало формирования пленочного покрытия на поверхности окислителя. Осаждение оксида железа на поверхности ПХА сопровождается образованием и увеличением числа частиц размером $60-100 \text{ \AA}$, которые, как правило, образуют агрегаты размером $200-600 \text{ \AA}$. При содержании добавки выше $1,2\%$ структура покрытия существенным образом изменяется: формируется пленочное покрытие, представляющее собой скопление частиц размером $0,7-1,7 \text{ мкм}$, которые образуют цепочечные или округлые структуры, на поверхности наблюдаются трещины пленки.

Микроскопические наблюдения подтверждаются микродифракционными и γ -резонансными исследованиями. Размер частиц, рассчитанный по уширению рефлексов на дифрактограммах образцов, содержащих $0,40$ и $0,99\%$ Fe_2O_3 , составляет $\sim 80-100 \text{ \AA}$. Гамма-резонансные спектры нанесенных катализаторов, полученных пиролизом ацетилацетоната железа, специально обогащенного изотопом Fe^{57} , представляют собой квадруполь-

**Тепловые эффекты разложения СРТ,
катализированных нанесенными добавками и СП**

Состояние катализатора	<i>c</i> , %	$-\Delta H$, кал/г
Без добавок	—	137
Нанесенный оксид железа	0,04	430
	0,10	553
	0,20	546
	0,43	632
	0,58	671
	1,20	654
СП Fe ₂ O ₃	2,20	685
	0,10	300
	0,20	285
	0,60	340
Нанесенный оксид хрома	0,03	245
	0,08	297
	0,11	387
	0,30	430
	0,46	453
	0,56	446
СП Cr ₂ O ₃	0,10	140
	0,30	210
	0,60	272

ный дублет с параметрами: химический сдвиг — $0,030 \pm 0,01$ см/с, квадрупольное расщепление — $0,08 \pm 0,001$ см/с. Сопоставление параметров спектров нанесенных катализаторов с литературными данными для Fe₂O₃ [6] свидетельствует о том, что на поверхности ПХА осаждается оксид железа (III), размер частиц которого не превышает 100 Å. Идентичность спектров нанесенного оксида железа и СП свидетельствует о практической тождественности их состава и структуры.

Электронно-микроскопические и микродифракционные исследования оксида железа (II, III), нанесенного на поверхность ПХА из коллоидного раствора, показали, что Fe₃O₄ не образует сплошного покрытия и распределяется по кристаллу ПХА островками, сформированными из частиц со средним размером ~ 60 Å. Хромсодержащая пленка, как следует из электронно-микроскопических данных, формируется из более крупных, по сравнению с оксидом железа, частиц. Пленки оксида хрома при большой их толщине растрескиваются.

Анализ электронно-микроскопических данных свидетельствует о том, что пленочное покрытие на поверхности окислителя не является микроскопически сплошным и герметичным. Однако, начиная с $c = 0,2\%$, оно может выполнять роль изолирующей прослойки между окислителем и горючим.

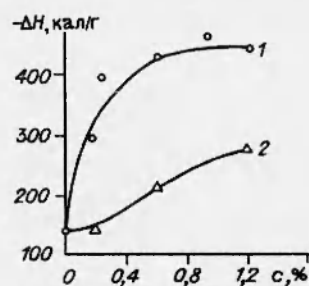


Рис. 3. Изменение тепловых эффектов разложения СРТ в зависимости от содержания нанесенного оксида хрома (1) и СП (2).

Термическое разложение смесевых ракетных топлив. Сравнение тепловых эффектов и термограмм разложения топлив, катализированных нанесенным оксидом железа и СП, свидетельствует о том, что нанесение оксида железа на поверхность кристаллов ПХА приводит к увеличению тепловыделения в к-фазе в ~ 2 раза (см. таблицу) и интенсификации процессов, протекающих на второй стадии разложения топлива.

Анализ кривых изменения тепловых эффектов разложения в зависимости от содержания в топливе каталитических добавок и сопоставление с концентрационными кривыми изменения эффективности при горении свидетельствуют об отсутствии прямой корреляции между тепловыделением в к-фазе и эффективностью нанесенного Fe_2O_3 .

Исследование термического разложения топлив, катализированных коллоидным оксидом железа (II, III), диспергированным в связующем, показало, что на термограммах их разложения наблюдается два экзотермических максимума, максимумы которых смещаются в область более низких температур при увеличении c . Сопоставление тепловых эффектов разложения и каталитической активности, как и в случае нанесенного Fe_2O_3 , свидетельствует об отсутствии прямой корреляции в изменении этих величин.

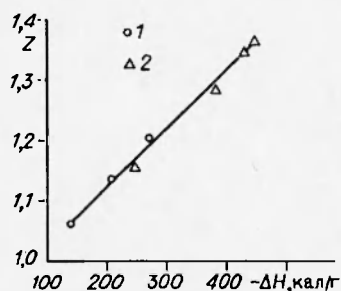


Рис. 4. Изменение эффективности нанесенных оксида хрома (1) и СП (2) в зависимости от тепловых эффектов разложения СРТ, катализированных этими добавками.

Смесевые твердые топлива, содержащие нанесенный оксид хрома, разлагаются практически в одну стадию, чем существенно отличаются от топлив, содержащих в качестве катализатора оксид железа. В топливах, катализированных СП, слабо проявляется и вторая стадия разложения. По мере увеличения содержания каталитической добавки, независимо от ее состояния, наблюдается рост тепловых эффектов разложения, при этом нанесенный оксид хрома обеспечивает наиболее существенный рост $-\Delta H$ в области малых концентраций.

Сравнение рис. 1, б и 3 свидетельствует о корреляции тепловых эффектов разложения топлив в к-фазе с эффективностью добавок.

Зависимость эффективности отделившейся пленки и пленочного оксида хрома от суммарного тепловыделения в к-фазе удовлетворительно описывается прямой (рис. 4).

Обсуждение результатов

Исследование влияния локализации каталитических добавок в к-фазе (пиролитически нанесенные оксиды хрома и железа, коллоидный Fe_3O_4 , нанесенный на поверхность ПХА из растворов) свидетельствует о возможности изменения скорости горения топлива путем нанесения катализатора на поверхность кристаллов окислителя. Она определяется химической природой, содержанием наносимых на поверхность окислителя соединений и структурой покрытия, формирующегося на поверхности ПХА. Влияние химической природы пленочных добавок на их активность проявляется в том, что при нанесении на поверхность кристаллов ПХА эффективность оксида хрома возрастает, а оксида железа не изменяется, либо уменьшается по сравнению с порошкообразными добавками того же химического состава.

В то же время относительная эффективность нанесенных на поверхность оксида хрома и оксидов железа при содержании их выше 0,1 % уменьшается. Это наблюдение, с учетом результатов исследования структуры

катализаторов, нанесенных на поверхность ПХА, приводит к выводу, что условием эффективного катализа при нанесении пленки на поверхность кристаллов окислителя является большое число активных центров в зоне реакции, иначе, большая площадь тройного контакта окислителя со связующим и катализатором, которая обеспечивается высокодисперсным состоянием оксида на поверхности ПХА. Уменьшение поверхности контакта компонентов топлива за счет увеличения сплошности покрытия, наиболее существенное при нанесении на ПХА сравнительно большого количества катализатора, приводит к снижению относительного или абсолютного значений скорости горения, что вполне четко обнаружено на примере пленочных оксидов соответственно хрома и железа, полученных пиролитическим методом. Подобным эффектом действия изолирующей прослойки сравнительно большого количества ($> 1\%$) каталитической добавки можно объяснить результаты некоторых литературных данных, согласно которым катализаторы, локализованные на поверхности ПХА, не имеют преимуществ по сравнению с порошкообразными добавками. Таким образом, нанесение каталитических добавок на поверхность кристаллов перхлората аммония для увеличения их эффективности наиболее целесообразно в области малых концентраций, когда пленка не образует изолирующего покрытия на поверхности кристаллов окислителя. Основываясь на высказанных соображениях, можно предположить, что изоляция частиц окислителя путем нанесения на его поверхность ингибирующих и, одновременно, капсулирующих покрытий позволит повысить эффективность ингибирующих добавок. Наоборот, применение ультрадисперсных катализаторов должно обеспечить выход на максимальную для данного катализатора скорость горения при малом его содержании в топливе, что показано на примере коллоидного оксида железа в данной работе.

Таким образом, нанесение оксидных катализаторов на поверхность кристаллов перхлората аммония и их диспергирование до коллоидного состояния являются вполне эффективными средствами увеличения скорости горения в области малых концентраций каталитических добавок, когда использование порошкообразных и менее дисперсных добавок не обеспечивает, по-видимому, необходимое для эффективного катализа число реакционных центров.

Исследование пленочных и коллоидных катализаторов позволило рассмотреть некоторые аспекты механизма действия каталитических добавок на горение перхлоратаммониевого СРТ.

Полученные данные по влиянию оксидов хрома и железа, введенных в топливо в виде отдельной пленки и пленки, нанесенной на поверхность кристаллов ПХА, на горение и термическое разложение СРТ свидетельствуют о том, что место действия оксида хрома — преимущественно к-фаза. Основанием для этого заключения служат более высокая каталитическая активность пленочной добавки по сравнению с отдельной пленкой и корреляция в изменении каталитической активности и тепловых эффектов разложения смесевых топлив.

В отличие от оксида хрома пленочный оксид железа оказывает меньшее влияние на процессы в к-фазе. Свидетельством влияния оксида железа на к-фазные процессы является значительное увеличение тепловых эффектов разложения смесевых топлив при введении в их состав пленочной добавки. В то же время более высокая активность отдельной пленки и коллоидного Fe_3O_4 по сравнению с оксидами железа, нанесенными на поверхность кристаллов ПХА (как путем пиролитического разложения ацетилацетоната железа, так и путем пропитки окислителя в растворе коллоидного Fe_3O_4), сложная связь между каталитической активностью и тепловыми эффектами разложения — все это может вести к ускорению

горения СРТ, катализированных оксидами железа, и процессов, протекающих в газовой фазе.

В заключение подчеркнем, что изменение дисперсности каталитических добавок и характера их локализации в топливе позволяет в ряде случаев изменить эффективность их действия в области малых концентраций (до 0,5 %) добавки в топливе.

Авторы выражают благодарность сотруднику кафедры неорганической химии Белорусского государственного университета М. В. Байкову за помощь в проведении γ -резонансных исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Pittman C. U. Location of action of burning-rate catalysts in composite propellant combustion // AIAA J. 1969. V. 7, N 2. P. 328-334.
2. Bachman N. N., Genkin M. V., Kushnerov I. N., et al. Variation of the dispersity and phase composition of a ferrous oxide catalyst in the burning of an ammonium perchlorate-polymethylmethacrylate mixture // React. Kinet. Catal. Lett. 1979. V 12, N 2. P. 183-189.
3. Burnside C. H. AIAA Paper, 1975. P. 234.
4. Leu A. L., Yeh T. F., Chang F. M., et al. Burning behavior of composite solid propellant containing porous ammonium perchlorate // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 1989. V. 14, N 3. P. 108-112.
5. Карякин Ю. В., Ангелов И. И. Чистые химические вещества. М.: Химия.
6. Суздаlev И. П. Динамические эффекты в гамма-резонансной спектроскопии // Успехи химии. 1970. Т. 30, № 7. С. 1307-1335.

Поступила в редакцию 3/Х 1994 г.
