

УДК 536.45

# МЕХАНИЗМ КАТАЛИЗА ГОРЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫМИ ФЕРРОЦЕНА.

## 1. ГОРЕНИЕ ПЕРХЛОРАТА АММОНИЯ И ФЕРРОЦЕНА

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

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

Изучено горение смесей ПХА ( $20 \div 90$  %) с ферроценом. Показано, что в зависимости от соотношения компонентов в исследуемых композициях наряду с обычной газофазной моделью горения реализуется не совсем обычная к-фазная модель горения, когда тепло на распространение горения выделяется не в конденсированной фазе (к-фазе) при температуре поверхности, задаваемой более летучим компонентом, а в к-фазе труднолетучего компонента при температуре его испарения, но он при этом уже находится во вспененном/аэрозольном слое. Влияние ферроцена зависит от механизма горения топлива: в системах, горящих по газофазному механизму, действие добавки ферроцена слабо отличается от добавки углеводородного горючего, но в системах, подчиняющихся к-фазному механизму горения, эффект от введения ферроцена значительный. Причем в зависимости от соотношения компонентов ферроцен в этих композициях сначала выступает просто как высокореакционное горючее, и только в композициях при большом избытке горючего скорость горения увеличивается в результате катализа процесса горения оксидом железа на сажистом каркасе.

Ключевые слова: механизм катализа, ферроцен, перхлорат аммония, горение.

### ВВЕДЕНИЕ

Регулированием баллистических характеристик твердых ракетных топлив на основе окислителя перхлората аммония (ПХА) исследователи занимаются с момента появления самих топлив. Одними из наиболее эффективных катализаторов горения таких топлив являются производные ферроцена [1, 2]. Несмотря на большое количество работ, посвященных исследованию механизма действия катализаторов, ряд вопросов остается дискуссионным.

В первую очередь, это два основных вопроса — место действия катализатора в волне горения и механизм его действия. Поскольку сам ферроцен летуч, в твердых ракетных топливах используются различные его производные с пониженной летучестью.

Исследования термической стабильности показали, что сам ферроценовый цикл термически стабилен и ферроцен разлагается в парах с заметной скоростью лишь при температурах выше  $T > 550$  °С [3]. Однако в присутствии ПХА на кривых дифференциально-сканирующей калориметрии появляется пик тепловыделения в области  $T = 140 \div 200$  °С в зависимости от природы ферроценового про-

изводного и размера частиц ПХА [4, 5]. При этих температурах происходит гетерогенное окислительно-восстановительное взаимодействие жидкого ферроценового производного с ПХА с образованием  $Fe_2O_3$  [6]. Согласно [4] тепловой эффект на этой стадии —  $35 \div 45$  кал от сжигания 1 г топлива, содержащего  $3 \div 5$  % ферроценовых катализаторов. Расчет показывает, что это значительно меньше теплоты реакции ферроцена и ПХА до образования  $NH_4Cl$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $CO$  и  $H_2O$  ( $130 \div 216$  кал/г), но несколько больше, чем в случае образования только  $Fe_2O_3$  и сохранения органической части ( $11 \div 19$  кал/г). Неполнота окисления органической части на этой стадии подтверждается наличием ПХА и смолистого порошка в остатке при остановке термоллиза после окончания тепловыделения реакции окисления ферроцена [6].

Влияние добавок производных ферроцена на термический распад ПХА подобно влиянию  $Fe_2O_3$ : добавки практически не оказывают воздействия на температуру низкотемпературной стадии разложения ПХА, но значительно понижают температуру высокотемпературной стадии, увеличивая ее тепловой эффект [5, 6]. На этой стадии происходит окисление оставшейся органической части ферроценов. Анализ продуктов распада показывает, что  $Fe_2O_3$  ката-

лизирует окисление в первую очередь органических молекул, а не аммиака [4].

Исследование влияния добавок производных ферроцена на горение проводилось как для чистого ПХА, так и для его смесей с горючим. В работе [1], одной из самых ранних в этой области, на примере полибутадиена НТРВ со смесевым ПХА (смесь фракций частиц размером  $6 \div 14.5$  и  $100 \div 200$  мкм) было показано, что эффективность ( $Z = u_{cat}/u_0$ , где  $u_{cat}$  и  $u_0$  — скорости горения катализированной и некатализированной смесей соответственно) *n*-бутилферроцена закономерно растет при увеличении содержания катализатора с 1 до 9 % в топливах как с высоким (80 %) содержанием ПХА ( $Z = 1.16 \div 2.23$  при  $p = 7$  МПа), так и с низким (55 %), хотя в последнем случае эффективность слегка выше ( $Z = 1.31 \div 3.06$  при  $p = 7$  МПа). Эффективность катализатора также растет с давлением, что приводит к увеличению показателя в законе горения катализированных топлив. В работе [1] сделано важное наблюдение: эффективность катализатора наибольшая в том случае, когда он введен в связующее, а не нанесен на частицы ПХА. Низкая эффективность катализатора при горении смесей НТРВ с  $KClO_4$  и перхлоратными солями четвертичных органических аминов, которые в отличие от ПХА не способны образовывать при термоллизе хлорную кислоту, свидетельствует, по мнению автора [1], о важной роли  $HClO_4$  в механизме катализа горения. Слабую эффективность катализа  $KClO_4$  и  $N(CH_3)_4ClO_4$  производными железа отмечали и в работе [7]. Неизменность каталитического действия при переходе от топлив с обычным ПХА к топливам с ПХА, покрытым полимером Viton A, на взгляд автора работы [1], указывает на отсутствие катализа в конденсированной фазе (к-фазе).

В противоположность работе [1] в подробном исследовании [8] горения стехиометрических смесей порошка ПММА (размер частиц 3 мкм) и смесевое ПХА (<315 мкм) с добавками 1 % Fe,  $Fe_2O_3$  и ферроцена сделан вывод о том, что катализатор увеличивает скорость окислительно-восстановительных реакций в к-фазе, а также скорость тепловыделения в газовой фазе, что приводит к росту как температуры горения (за счет большей полноты реагирования), так и теплового потока в к-фазу. Отметим, что из-за использования относительно крупного порошка ПХА скорость горе-

ния исходной композиции была ниже скорости горения самого ПХА. Эффективность ферроцена ( $Z = 1.58$  при  $p = 6$  МПа) была сопоставима с полученной в работе [1] и также росла с давлением. Исходя из результатов спектроскопического определения распределения температуры в волне горения топлив, в работе [8] пришли к заключению, что введение катализатора приводит к увеличению температуры поверхности на  $40 \div 80$  °С. Однако в других работах на основании как спектральных данных [9], так и данных термодинамических исследований [7, 10] было показано, что температура поверхности не зависит от наличия катализатора в составе топлива.

Результаты исследования [10] подобной системы ПММА — ПХА позволили предположить, что каталитическое воздействие на увеличение скорости горения систем проявляется только в приповерхностной зоне.

К близким выводам пришел и автор работы [11] при изучении горения НТРВ/ПХА (смесь фракций с размером частиц 20 и 200 мкм) с добавками различных ферроценов. Более сильное выгорание слоя связующего на границе с частицей ПХА, приводящее к тому, что частица ПХА выступает над горячей поверхностью топлива, автор связывает с тем, что катализатор, распределенный в связке, ускоряет гетерогенные реакции между связкой и ПХА.

Таким образом, в проведенных ранее исследованиях установлено, что высокая эффективность производных ферроценов связана с тем, что, хорошо распределяясь в связующем, они являются источником образования высокодисперсного  $Fe_2O_3$  в процессе окисления ферроценового цикла в волне горения. Тепловой эффект окисления, хотя и небольшой, обуславливает основное отличие ферроценов от неорганических катализаторов. Согласно [4] это тепловыделение протекает при относительно низкой температуре еще в зоне прогрева топлива.

В вопросе о месте действия катализатора такой однозначности нет: многие исследователи приводят вполне обоснованные доводы в пользу своей точки зрения. Очевидно, что причина разногласий кроется в каких-то неучтенных факторах. Вероятнее всего, таковыми являются размер частиц ПХА и их содержание в топливе, в зависимости от которых механизм горения топлива может меняться от полностью газофазного до механизма с веду-

шей реакцией в конденсированной фазе.

В этой связи в настоящей работе проведено сравнительное исследование горения смесей ферроцен/ПХА и углеводородное связующее/ПХА при различном соотношении компонентов с использованием узких фракций окислителя.

## ЭКСПЕРИМЕНТ

В работе использовались одна фракция частиц ПХА среднего размера  $6 \div 7$  мкм и ферроцен (Fc) — металлоорганическое соединение в форме сэндвича, бисциклопентадирилжелезо (II),  $(C_5H_5)_2Fe$ . Применяли ферроцен чистотой 99.3 % с температурой плавления  $173$  °C и плотностью  $1.49$  г/см<sup>3</sup>. Смеси с Fc готовили путем перетирания компонентов в тефлоновой ступке в среде гексана. Гексан удалялся сушкой на воздухе при комнатной температуре. Заряды готовили прессованием смесей в прозрачные полиакриловые трубки диаметром  $7$  мм при  $p = 150$  МПа. Заряды углеводородного связующего с ПХА готовили набиванием трубок диаметром  $7$  мм. Связующим служил олигомерный каучук СКН-18-1КТР (сополимер бутадиена и акрилонитрила,  $C_{70.55}H_{100.72}N_{3.39}O_{0.23}$ , молекулярная масса  $\approx 3000$ ), пластифицированный диоктилсебацатом (ДОС,  $C_{26}H_{52}O_4$ ), массовое соотношение каучук/пластификатор  $3/2$ .

Исследование горения проводилось в среде азота в бомбе постоянного давления БПД-400 объемом  $1.5$  л. Скорость горения определяли путем видеорегистрации процесса на видеокамеру.

Температурные профили в волне горения измеряли плоскими П-образными вольфрам-рениевыми микротермопарами с толщиной термоспая  $5 \div 7$  мкм (ширина термопары  $80 \div 100$  мкм, длина плеча  $\approx 1$  мм).

Термодинамические расчеты выполняли по программе REAL [12].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Горение смесевых систем, содержащих ПХА, является сложным процессом. В зависимости от количества и размера частиц ПХА возможны несколько режимов горения. Исследователи выделяют три характерные зоны горения перхлоратсодержащих систем [13–15]: монотопливное пламя ПХА, первичное диффу-

зионное пламя и вторичное диффузионное пламя. Монотопливное пламя образуется за счет горения собственных продуктов распада и испарения ПХА: аммиака, хлорной кислоты и оксидов хлора. Этот режим характерен для крупных частиц ПХА. Первичное диффузионное пламя образуется в месте контакта частицы ПХА с горючим, состав продуктов пламени зачастую близок к стехиометрическому вне зависимости от состава исходной смесевой системы. Конечное или вторичное диффузионное пламя формируется из продуктов пиролиза горючего и разложения/испарения окислителя и обычно располагается на определенном удалении от поверхности. В реальных системах присутствуют все эти пламена. В результате получается разнородная горящая поверхность, состоящая из горячих диффузионных пламен, менее энергоемких монотопливных пламен и относительно холодных прослоек связки, которая пиролизуется, давая сажу, водород и углеводороды. Эти горючие компоненты взаимодействуют с окислительными продуктами из монотопливного и первичного диффузионного пламен, образуя окончательные продукты горения. По мере уменьшения частиц ПХА уменьшается разнородность горящей поверхности и термодинамическое равновесие устанавливается ближе к поверхности.

При горении чистого перхлората аммония ведущая реакция располагается в конденсированной фазе [16–18]. Введение горючего обычно приводит к значительному увеличению температуры пламени  $T$  и скорости горения  $u$ , соответственно появляется возможность перехода ведущей реакции в газовую фазу. Условие перехода зависит от количества и размера частиц ПХА.

Закономерности горения прессованных смесей Fc и ПХА представлены на рис. 1–3, а параметры законов горения — в таблице. На рис. 1 и 2 для сравнения приведены закономерности горения топлив на основе углеводородного связующего с 89, 70 и 60 % мелкодисперсного ПХА. Как видно из рис. 1, скорость горения смеси Fc/ПХА = 10/90 близка к скорости горения топлива на базе углеводородного связующего, содержащего 89 % ПХА. Температуры горения этих композиций довольно высоки ( $2870$  и  $3043$  К при  $p = 10$  МПа), что, наряду с малым размером частиц окислителя, обуславливает механизм горения с ведущей реакцией в газовой фазе

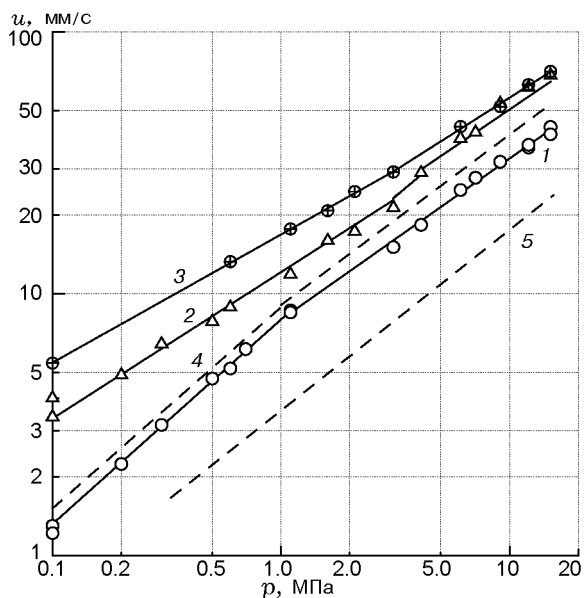


Рис. 1. Зависимость скорости горения смесей ПХА/Фс от давления:

1 — 10 % Фс, 2 — 20 %, 3 — 30 %, 4, 5 — смеси ПХА/СКН-18-1КТР = 89/11 и 70/30 соответственно

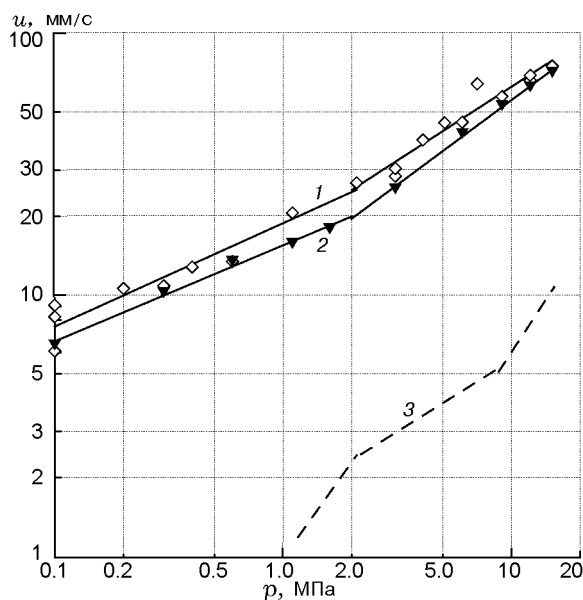


Рис. 2. Зависимость скорости горения смесей ПХА/Фс от давления:

1 — 40 % Фс, 2 — 50 %, 3 — смесь ПХА/СКН-18-1КТР = 60/40

(газофазный механизм). При  $p < 1$  МПа на зависимости  $u(p)$  для этих смесей наблюдается излом, скорость горения начинает сильнее уменьшаться с понижением давления. Скорее всего, это связано с падением температуры пламени из-за уменьшения глубины протекания окислительно-восстановительных реакций в нем, что подтверждается визуальными наблюдениями падения светимости пламени и данными термопарных измерений при атмосферном давлении. Тем не менее даже на этом участке скорость горения остается довольно высокой, а следовательно, время пребывания вещества в зоне реакции в конденсированной фазе является небольшим, что приводит к незначительной глубине разложения ПХА при температуре его поверхности.

При дальнейшем увеличении содержания Фс до 30 % расчетная температура горения начинает уменьшаться, хотя остается довольно высокой (см. таблицу), в то время как скорость горения продолжает расти, причем наиболее значимо при низких давлениях (см. рис. 1). Горение смесей, содержащих 30 и 40 % Фс, описывается зависимостью  $u(p)$  с изломом при  $p = 1 \div 2$  МПа (см. рис. 2), причем скорость горения смеси с 40 % Фс больше, несмотря на очень сильное падение температуры горения с 2046

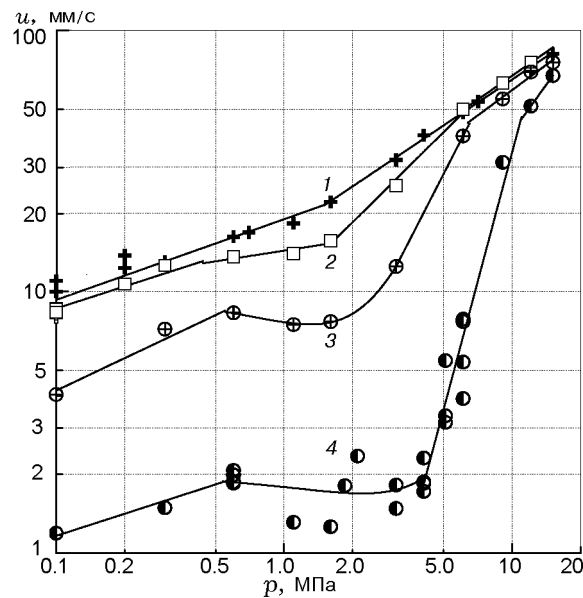


Рис. 3. Зависимость скорости горения смесей ПХА/Фс от давления:

1 — 60 % Фс, 2 — 65 %, 3 — 70 %, 4 — 80 %

до 1494 К (таблица). Увеличение содержания Фс до 50 % приводит к незначительному уменьшению скорости горения (см. рис. 2).

Отметим, что скорость горения составов на углеводородном связующем с увеличением

Кислородный коэффициент ( $\alpha$ ), температура ( $T$ ) и скорость ( $u$ ) горения при  $p = 10$  МПа, а также баллистические характеристики ( $u = Bp^\nu$ ) исследуемых смесей с ферроценом или с углеводородным связующим ( $B$ )

| Состав     | $\alpha$ | $T$ , К | $p$ , МПа   | $B$ , мм/(с · МПа $^\nu$ )       | $\nu$                        | $u$ , мм/с |
|------------|----------|---------|---|----------------------------------|------------------------------|------------|
| 90ПХА/10Fc | 1.166    | 2 870   | 0.2 ÷ 1.1<br>1.1 ÷ 15                             | 7.99<br>7.98                     | 0.78<br>0.62                 | 32.8       |
| 89ПХА/11В  | 1.00     | 3 043   | 0.1 ÷ 1.0<br>1.0 ÷ 15                             | 8.89<br>9.07                     | 0.77<br>0.65                 | 40.6       |
| 80ПХА/20Fc | 0.728    | 2 864   | 0.1 ÷ 3<br>4 ÷ 15                                 | 12.11<br>12.96                   | 0.56<br>0.59                 | 51.0       |
| 70ПХА/30Fc | 0.491    | 2 046   | 0.1 ÷ 3<br>3 ÷ 15                                 | 16.86<br>15.66                   | 0.49<br>0.55                 | 58.1       |
| 70ПХА/30В  | 0.411    | 1 486   | 0.33 ÷ 15.6                                       | 3.58                             | 0.69                         | 17.4       |
| 60ПХА/40Fc | 0.342    | 1 494   | 0.1 ÷ 2.1<br>2.1 ÷ 15                             | 18.76<br>17.02                   | 0.39<br>0.56                 | 62.4       |
| 60ПХА/40В  | 0.289    | 1 348   | 1 ÷ 2.2<br>2.2 ÷ 8.8<br>8.8 ÷ 15.4                | 0.99<br>1.60<br>0.28             | 1.22<br>0.55<br>1.33         | 6.1        |
| 50ПХА/50Fc | 0.240    | 1 436   | 0.1 ÷ 2.1<br>2.1 ÷ 15                             | 15.44<br>12.48                   | 0.37<br>0.65                 | 55.9       |
| 40ПХА/60Fc | 0.166    | 1 384   | 0.1 ÷ 1.5<br>1.5 ÷ 15                             | 18.93<br>16.87                   | 0.31<br>0.58                 | 66.9       |
| 35ПХА/65Fc | 0.136    | 1 359   | 0.1 ÷ 0.44<br>0.44 ÷ 1.6<br>2.1 ÷ 6.1<br>6.1 ÷ 15 | 16.48<br>14.35<br>10.83<br>16.58 | 0.28<br>0.14<br>0.86<br>0.61 | 67.8       |
| 30ПХА/70Fc | 0.110    | 1 333   | 0.1 ÷ 0.6<br>3 ÷ 6.5<br>6.5 ÷ 15                  | 10.82<br>1.82<br>13.40           | 0.41<br>1.70<br>0.64         | 60.0       |
| 20ПХА/80Fc | 0.065    | 1 277   | 0.1 ÷ 0.6<br>4 ÷ 10<br>10 ÷ 15                    | 2.22<br>0.02<br>2.01             | 0.28<br>3.27<br>1.21         | 34.3       |

содержания последнего до 30 и 40 % резко падает (см. рис. 1, 2), что характерно [19] при снижении коэффициента избытка окислителя  $\alpha$  (рис. 4).

Такое разительное отличие в поведении композиций с Fc и углеводородным связующим очевидно обусловлено быстрой тепловыделяющей реакцией окисления центрального атома металла в ферроцене, которая протекает при температуре ниже температуры пламени. Тепловой эффект этой реакции невелик — около 5 кал/г с 1 % Fc, естественно, при достаточном количестве ПХА. При низком содержании Fc вклада этой реакции недостаточно, чтобы изменить механизм горения, основное тепло поступает из реакции окисления циклопентади-

нильных фрагментов в пламени, однако на скорость горения эта реакция влияет: смесь с коэффициентом  $\alpha = 1$  (14 % Fc) горит чуть быстрее, чем аналогичная смесь с углеводородным связующим (см. рис. 4). В случае 20%-го содержания Fc вклад тепловыделения быстрой реакции становится значительным по сравнению с теплом, необходимым на прогрев конденсированной фазы до температуры поверхности, а при 30 и 40%-м содержании Fc этот вклад становится определяющим. Поскольку в быструю реакцию окисления вступает только небольшая часть горючего, максимум тепловыделения наблюдается не для стехиометрических смесей ( $\alpha = 1$ ), а смещен в область избытка горючего. При дальнейшем повышении содержания фер-

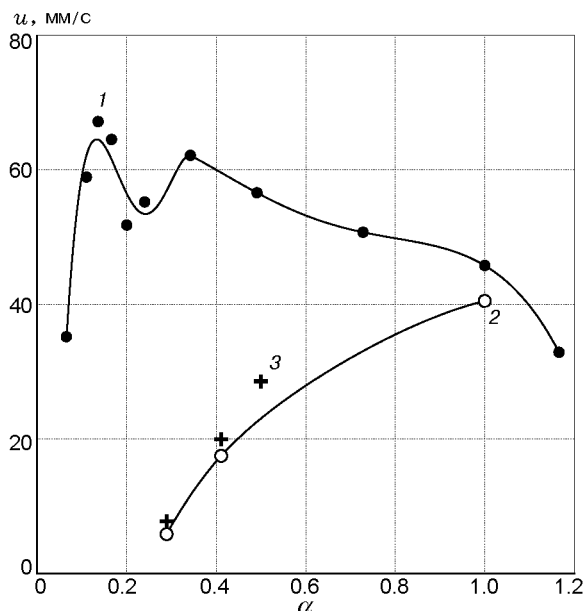


Рис. 4. Зависимость скорости горения смесей при  $p = 10$  МПа от коэффициента избытка окислителя:

- 1 — смесь ПХА/Фс,
- 2 — смесь ПХА(7 мкм)/СКН-18-1КТР,
- 3 — смесь ПХА(11 мкм)/СКН-18-1КТР

роцена до 50 % наблюдается падение теплового эффекта и, соответственно, скорости горения из-за снижения доли ПХА.

Поразительно, но дальнейшее повышение содержания Фс до 60 %, связанное с еще большим уменьшением энергетических характеристик состава, приводит снова к увеличению скорости горения во всем исследованном интервале давления (см. рис. 3). И лишь при добавлении 65 % Фс скорость горения начинает снижаться, хотя и не очень значительно.

Скорее всего, в этой области концентраций ферроцена из-за низкого содержания окислителя и малой температуры пламени и, следовательно, невысокого теплового потока из газовой фазы происходит пиролиз Фс в ж-фазе. Известно, что наличие сажи является условием высокой эффективности катализа горения [20, 21]. Таким образом, максимум скорости горения смесей ПХА/ферроцен в области малых значений коэффициента  $\alpha$ , скорее всего, связан с процессом катализа оксидом железа на саже.

Дальнейшее увеличение содержания Фс до 70 и тем более до 80 % приводит к значительному падению скорости горения в области  $p = 0.1 \div 6$  МПа. Несмотря на низкую температуру горения этих смесей в области высокого давле-

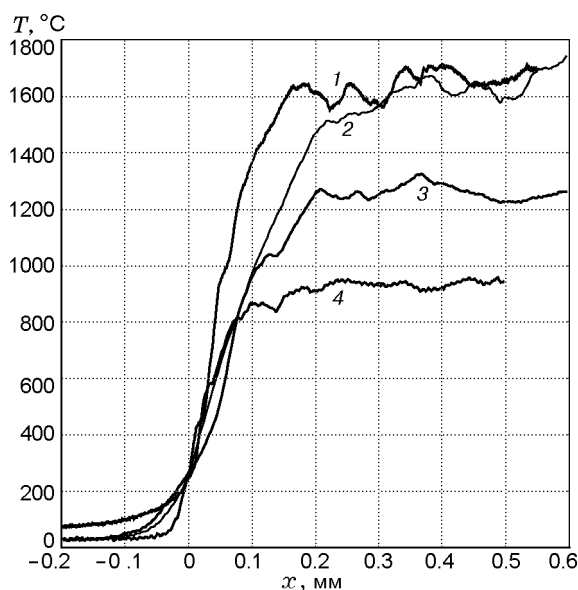


Рис. 5. Характерные профили температуры при атмосферном давлении в волне горения смесей ПХА/Фс, содержащих 10 (1), 20 (2), 40 (3) и 60 % Фс (4)

ния, скорость горения изменяется слабо, поэтому участки низкой и высокой скорости горения связаны переходным участком с очень сильной зависимостью скорости горения от давления.

Термопарные исследования горения составов ПХА/Фс с 10, 20, 40 и 60 % Фс проводили при атмосферном давлении, а для смеси ПХА/Фс = 20/80 — в широком интервале давления  $p = 0.1 \div 7$  МПа. Типичные профили температур различных смесей при атмосферном давлении приведены на рис. 5. Как видно из рисунка, температура горения смесей по мере увеличения содержания Фс падает. Причем сравнение с расчетными адиабатическими температурами (см. таблицу) показывает, что измеренная температура для смесей с 10 и 20 % Фс на  $\approx 500$  °С ниже адиабатической, что обусловлено и теплопотерями термопары на излучение, и неполнотой реагирования при низком давлении, а температура горения смесей с 40 и 60 % Фс выше адиабатической, что, скорее всего, связано с образованием неравновесного количества сажи. На многих профилях, особенно с большим содержанием Фс, можно идентифицировать температуру поверхности. Поскольку Фс является более летучим компонентом, чем ПХА, очевидно, что именно он будет первым испаряться с поверхности и таким образом формировать ее температуру. Действи-

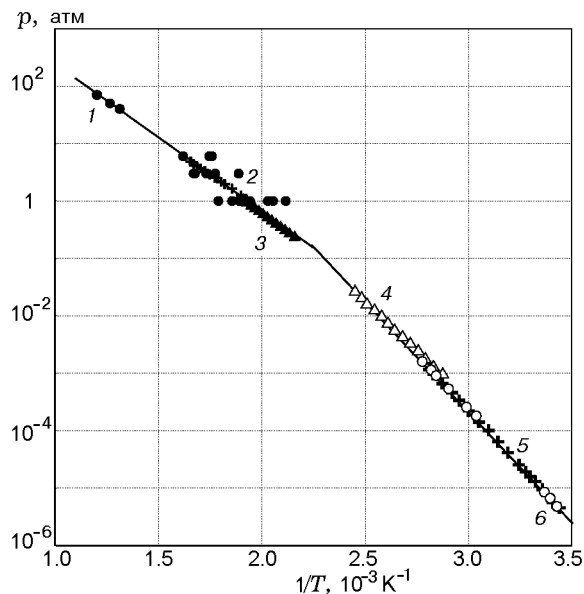


Рис. 6. Зависимость давления паров Fc от температуры:

1, 2 — от температуры поверхности при горении смесей ПХА/Fc, 3–6 — давление паров над жидким и твердым Fc [22–26]

тельно, как видно из рис. 6, температуры поверхности, измеренные термопарой при разных давлениях, попадают на прямую давления паров Fc, полученную другими методами [22–26] и экстраполированную в область высокого давления. На некоторых профилях при атмосферном давлении также наблюдается излом в области  $T = 545$  °С. Это температура, при которой идет испарение ПХА.

На профилях температуры горения смеси ПХА/Fc = 20/80 (рис. 7) имеется широкий слой, в котором температура сильно колеблется, причем в момент падения она приближается к температуре кипения Fc. Такие профили характерны для систем с широким кипящим слоем. Падение температуры обусловлено попаданием вылетающих с кипящей поверхности крупных брызг на уходящую в газовую фазу термопару. С повышением давления амплитуда колебаний уменьшается. Отметим, что максимальная температура горения при всех исследованных давлениях не приближается к температуре диссоциации (испарения) ПХА.

Таким образом, для смесей, по крайней мере начиная со смеси с 20%-м содержанием Fc, температура поверхности определяется испарением более летучего ферроцена, ПХА уносится потоком паров Fc и испаряет-

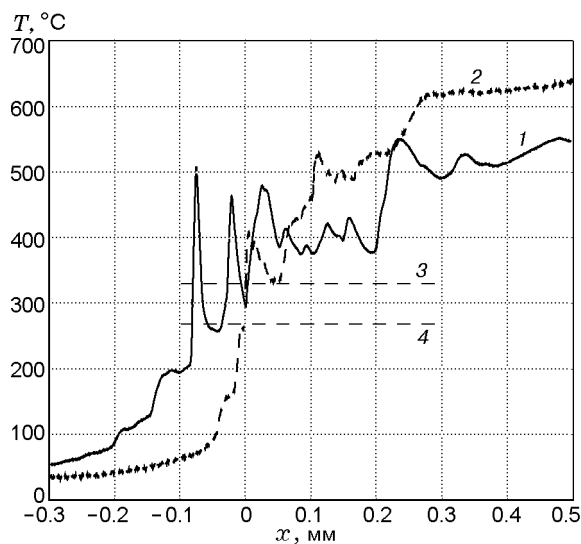


Рис. 7. Характерные профили температуры в волне горения смесей ПХА/Fc = 20/80 при  $p = 0.3$  (1) и 5 МПа (2) (3, 4 — температура кипения Fc при  $p = 0.3$  и 5 МПа соответственно)

ся/разлагается уже в аэрозольном потоке. Испарение и, соответственно, газофазный режим горения реализуются только в случае высокой температуры пламени, т. е. при низком содержании Fc. При большом содержании Fc температура пламени невысока и скорость горения от нее не зависит, что свидетельствует о ведущей роли реакций в ж-фазе. Однако расчет глубины протекания быстрой реакции окисления Fc [4] при температуре поверхности и времени пребывания в зоне реакции на поверхности, задаваемых скоростью горения смесей, указывает на отсутствие реакции. Поскольку ПХА менее летуч и не может испаряться при температуре кипения Fc, можно предположить, что частицы ПХА вылетают в газовую фазу и окислительно-восстановительная реакция идет между газообразным Fc и конденсированными частицами ПХА при максимальной температуре существования ж-фазы — при температуре испарения ПХА.

В случае ж-фазной модели горения знание температуры поверхности позволяет получить константу скорости ведущей реакции горения [27, 18]. Как видно из рис. 8, для обеспечения наблюдаемых скоростей горения эта константа должна на 3 ÷ 4 порядка превышать ее значение в реакции взаимодействия Fc с ПХА. В то же время скорость ведущей реакции горения в предположении ее протекания на поверх-

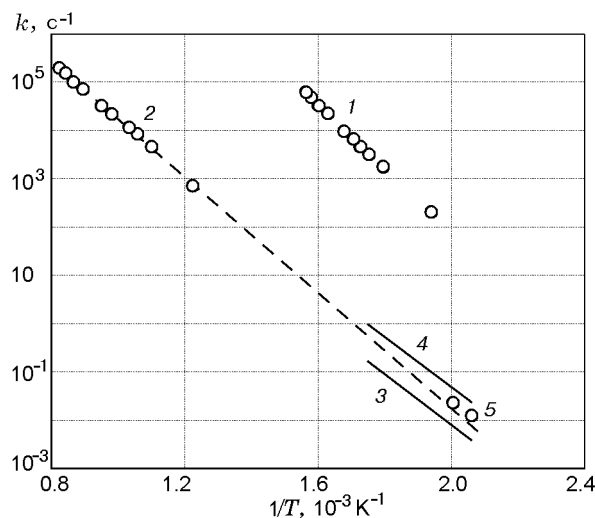


Рис. 8. Сравнение кинетики ведущей реакции горения смеси с 30 % Фс в предположении реакции при температуре кипения Фс (1) или при температуре испарения ПХА (2, точки и штриховая линия) с кинетикой взаимодействия Фс с ПХА, определенной в работах [4] (3) и [5] (4), а также в данной работе (5)

ности ПХА при температуре его испарения хорошо согласуется со скоростью окисления Фс, измеренной в работах [4, 5]. Кроме того, на рис. 8 приведены константы скорости, полученные методом Киссинджера [28] в предположении псевдопервого порядка реакции из данных дифференциально-сканирующей калориметрии смеси ПХА/Фс = 50/50 при разных скоростях нагрева.

Таким образом, при горении смесей ПХА/Фс в зависимости от соотношения компонентов наряду с обычной газофазной моделью горения реализуется и не совсем обычная к-фазная модель горения, 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 при этом уже находящегося во вспененном/аэрозольном слое. Подобный механизм, видимо, реализуется в композициях нитрамин — нитроэфирное связующее при большом содержании труднолетучего нитрамина [29] и, очевидно, в композициях ПХА с активным связующим [30].

Излом на зависимости  $u(p)$  при  $p = 1 \div 2$  МПа для смесей с 20 ÷ 65 % Фс, скорее всего, связан с плавлением ПХА. В работе [31] высказывалось предположение, что чистый ПХА

начинает гореть при  $p \approx 2$  МПа, поскольку температура его испарения при этом давлении достигает температуры плавления 820 К. Отметим, что, судя по давлению паров над твердым ПХА [32] при  $p = 1 \div 2$  МПа, температура поверхности несколько выше указанной величины 940 ÷ 980 К. При низком давлении перхлорат аммония диссоциативно испаряется непосредственно из твердого состояния, теплота его сублимации составляет 58 ккал/моль. При  $p > 1 \div 2$  МПа на поверхности ПХА появляется расплав, следовательно, теплота испарения, которая меньше теплоты сублимации на величину теплоты плавления, становится равной  $58 - 7 = 51$  ккал/моль. Поскольку в к-фазной модели горения наклон зависимости  $u(p)$  зависит от энергии активации ведущей реакции ( $E$ ) и теплоты испарения ( $L_v$ ):  $\nu = E/2L_v$ , в случае изменения величины  $L_v$  при достижении температурой поверхности температуры плавления на зависимости  $u(p)$  должен появиться излом с увеличением показателя  $\nu$ . Подобное явление наблюдается при горении CL-20 [33].

Плавление ПХА, наряду с ростом температуры поверхности с давлением, является причиной падения скорости и появления тепловой неустойчивости в диапазоне  $p = 1 \div 5$  МПа для смесей с 70 и 80 % Фс. Появление тепловой неустойчивости в системах, горящих по к-фазной модели, связано с тем, что с повышением давления наступает момент, когда теплового эффекта в к-фазе становится недостаточно для прогрева вещества до температуры поверхности [18].

Очень сильное уменьшение скорости горения при переходе от смеси с 60 % к смеси с 80 % Фс объясняется не только падением энергетических характеристик смеси (температура горения изменилась с 1000 до 550 °С), но и уменьшением температуры ведущей зоны, поскольку термодинамические исследования показывают, что во всем исследованном интервале давления температура горения смеси с 80 % Фс ниже температуры испарения ПХА. Несмотря на значительное падение скорости горения смеси ПХА/Фс = 20/80 при низком давлении глубина реагирования ПХА с ферроценом при температуре поверхности (температуре испарения ферроцена) остается невысокой.

Резкое увеличение скорости горения смесей с 70 и 80 % Фс при  $p > 5$  МПа свидетельствует о смене механизма горения. Скорее



всего, с повышением давления и уменьшением толщины прогретого слоя горение начинает распространяться по частицам ПХА с прилегающей к ним относительно небольшой прослойкой ферроцена. Оставшаяся часть ферроцена диспергируется в газовую фазу, где испаряется и пиролизуется, практически не влияя на ведущую зону реакции.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показывают, что при горении смесей ПХА с Fc в зависимости от соотношения компонентов наряду с обычной газофазной моделью горения реализуется и не совсем обычная к-фазная модель горения, 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. Этот механизм имеет общий характер и реализуется для смесей компонентов с различной летучестью, причем тепловыделение, контролирующее скорость горения, связано с труднолетучим компонентом.

В случае газофазного механизма горения в смесях с относительно небольшим содержанием Fc эффективность действия Fc крайне незначительна и, скорее всего, обусловлена небольшим вкладом быстрой реакции окисления центрального атома металла в ферроцене в общую кинетику тепловыделения. При переходе к системам с ведущей реакцией в к-фазе замена углеводородного горючего на Fc приводит к сильному увеличению скорости горения. Рост скорости связан с тем, что тепловыделение за счет быстрой реакцией окисления Fc на поверхности частиц ПХА полностью контролирует процесс горения. Непосредственно катализ оксидом железа наблюдается только при горении смесей, сильно забалластированных горючим. Горючее, пиролизуясь в волне горения, дает сажу, на которой и идет катализ процесса горения.

В работе принимал участие студент А. Банныр (Мьянма).

### ЛИТЕРАТУРА

1. **Pittman C. U., Jr.** Location of action of burning rate catalysts in composite propellant combustion // *AIAA Journal*. — 1969. — V. 7, N 2. — P. 328–334.
2. **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.
3. **Dyagileva L. M., Mar'in V. P., Tsyganova E. I., Razuvaev G. A.** Reactivity of the first transition row metallocenes in thermal decomposition reaction // *J. Organometal. Chem.* — 1979. — V. 175. — P. 63–72.
4. **Манелис Г. Б., Назин Г. М., Рубцов Ю. И., Струнин В. А.** Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов. — М.: Наука, 1996.
5. **Tompa A. S.** DSC and TG study of the stability in vacuum of ferrocenyl compounds and their compatibility with ammonium Perchlorate // *Thermochim. Acta*. — 1984. — V. 84. — P. 133–150.
6. **Flanigan D. A.** Investigation of the mechanism of solid propellant burn rate // *Air Force Rocket Propulsion Lab. Tech. Rep.*, Huntsville, Alabama. — AFRPL-TR-67-18. — 1966.
7. **Bakhman N. N., Kichin Yu. S., Kolyasov S. M., Fogelzang A. E.** Investigation of the thermal structure of the burning zone in condensed mixtures by fine thermocouples // *Combust. Flame*. — 1976. — V. 26. — P. 235–247.
8. **Боболев В. К., Ген М. Я., Мальцев В. М., Мелесов Г. П., Похил П. Ф., Селезнев В. А., Стасенко А. Н., Чуйко С. В.** О механизме действия железосодержащих каталитических добавок на горение смесевых систем // *Физика горения и взрыва*. — 1971. — Т. 7, № 3. — С. 366–375.
9. **Powling J., Smith W. A. W.** Measurement of the burning surface temperature of propellant compositions by infra-red emission // *Combust. Flame*. — 1962. — V. 6. — P. 173–181.
10. **Лейпунский О. И., Зенин А. А., Пучков В. М.** Влияние катализаторов на характеристики горения конденсированного вещества // *Материалы III Всесоюз. симпоз. по горению и взрыву*. — М.: Наука, 1971. — С. 74–77.
11. **Nguyen T. T.** New insights into the combustion of AP/HTPB rocket propellants: the catalyst active sites and a combustion flame model for the ferrocene-catalysed combustion // *Intern. J. Energ. Mater. and Chem. Propulsion*. — 1997. — V. 4, № 1-6. — P. 679–692.
12. **Belov G. B.** Thermodynamic analysis of combustion products at high temperature and pressure // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. — 1998. — V. 23. — P. 86–89.
13. **Beckstead M. W., Derr R. L., Price C. F.** A model of composite solid-propellant combustion based on multiple flames // *AIAA Journal*. — 1970. — V. 8, N 12. — P. 2200–2207.

14. **Gross M. L., Beckstead M. W.** Diffusion flame calculations for composite propellants predicting particle-size effects // *Combust. Flame.* — 2010. — V. 157. — P. 864–873.
15. **Gross M. L., Beckstead M. W.** Steady-state combustion mechanisms of ammonium perchlorate composite propellants // *J. Propulsion and Power.* — 2011. — V. 27, N 5. — P. 1064–1078.
16. **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.
17. **Manelis G. B., Strunin V. A.** The mechanism of ammonium perchlorate burning // *Combust. Flame.* — 1971. — V. 17, N 1. — P. 69–77.
18. **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.
19. **Бахман Н. Н., Беляев А. Ф.** Горение гетерогенных конденсированных систем. — М.: Наука, 1967.
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. **Нисельсон Л. А., Соколова Т. Д., Николаев Р. К.** Свойства жидкого ферроцена ( $C_5H_5$ )<sub>2</sub>Fe // *Вестн. МГУ. Химия.* — 1972. — Т. 13. — С. 432–434.
23. **Баркатин А. А., Гайдым И. Л., Баев А. К.** Термодинамическое изучение ферроцена // *Химия и хим. технология.* — 1977. — Вып. 12. — С. 44–48.
24. **Jacobs M. H. G., Van Ekeren P. J., De Kruif C. G.** The vapour pressure and enthalpy of sublimation of ferrocene // *J. Chem. Thermodyn.* — 1983. — V. 15, N 7. — P. 619–623.
25. **Pelino M., Tomassetti M., Piacente V., D'Ascenzo G.** Vapor pressure measurements of ferrocene, mono- and 1,1'-di-acetyl ferrocene // *Thermochim. Acta.* — 1981. — V. 44, N 1. — P. 89–99.
26. **Monte M. J. S., Santos L. M. N. B. F., Fulem M., Fonseca J. M. S., Sousa C. A. D.** New static apparatus and vapor pressure of reference materials: naphthalene, benzoic acid, benzophenone, and ferrocene // *J. Chem. Eng. Data.* — 2006. — V. 51, N 2. — P. 757–766.
27. **Sinditskii V. P., Egorshv V. Yu., Serushkin V. V., Levshenkov A. I., Berezin M. V., Filatov S. A., Smirnov S. P.** Evaluation of decomposition kinetics of energetic materials in the combustion wave // *Thermochim. Acta.* — 2009. — V. 496. — P. 1–12.
28. **Kissinger H. E.** Reaction kinetics in differential thermal analysis // *Anal. Chem.* — 1957. — V. 29, N 11. — P. 1702–1706.
29. **Синдицкий В. П., Егоршев В. Ю., Березин М. В., Серушкин В. В., Филатов С. А., Черный А. Н.** Механизм горения нитроэфирных связующих с нитраминами // *Физика горения и взрыва.* — 2012. — Т. 48, № 2. — С. 45–59.
30. **Синдицкий В. П., Егоршев В. Ю., Черный А. Н., Серушкин В. В., Филатов С. А.** Закономерности и механизм горения перхлората аммония и его смесей с активным связующим // *Горение и взрыв / под общ. ред. С. М. Фролова.* — М.: Торус Пресс, 2011. — Вып. 4. — С. 236–242.
31. **Lengelle G., Duterque J., Trubert J. F.** Physico-chemical mechanism of solid propellant combustion // *Combustion of Energetic Materials / K. K. Kuo, L. T. DeLuca (Eds).* — New York: Begell House Inc., 2002. — P. 287–333.
32. **Inami S. E., Rosser W. A., Wise B.** Dissociation pressure of ammonium perchlorate // *J. Phys. Chem.* — 1963. — V. 67. — P. 1077–1079.
33. **Sinditskii V. P., Egorshv V. Yu., Serushkin V. V., Levshenkov A. I., Berezin M. V., Filatov S. A.** Combustion of energetic materials governed by reactions in the condensed phase // *Intern. J. Energ. Mater. and Chem. Propulsion.* — 2010. — V. 10, N 2. — P. 147–192.

*Поступила в редакцию 25/XII 2012 г.,  
в окончательном варианте — 5/III 2013 г.*