

скорости стационарного горения от давления. При турбулентных пульсациях зависимость от давления роли не играет, а средняя скорость горения уменьшается тем сильнее, чем выше температура пламени (влияние параметра k_0).

Проведенное исследование позволяет сделать следующие выводы.

1. Предложено объяснение механизма отрицательной эрозии: нестационарные процессы, вызванные турбулентными пульсациями потока в зоне горения, приводят к уменьшению средней скорости горения конденсированной системы.

2. Полученные результаты по уменьшению средней скорости горения конденсированной системы качественно согласуются с имеющимися в литературе экспериментальными данными по отрицательной эрозии.

В заключение следует отметить, что постановке задачи об уменьшении средней скорости горения во многом способствовали беседы с Б. В. Новожиловым, которому авторы приносят глубокую благодарность.

*Поступила в редакцию
10/X 1974*

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Виллюнов, А. А. Дворяшин. ФГВ, 1971, 7, 1.
2. В. Н. Виллюнов, А. А. Дворяшин. ФГВ, 1973, 9, 4.
3. Л. Грин. Вопросы ракетной техники, 1954, 6.
4. Р. Герон. Вопросы ракетной техники, 1963, 6.
5. А. Д. Марголин. В сб. Горение и взрыв. М., «Наука», 1972.
6. Б. В. Новожилов. Нестационарное горение твердых ракетных топлив. М., «Наука», 1973.
7. В. А. Фрост, В. Л. Юмашев. ПМТФ, 1973, 3.
8. Г. Шлихтинг. Возникновение турбулентности. М., ИЛ, 1962.

УДК 662.215.1

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ШПИНЕЛЕЙ НА СКОРОСТЬ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ПХА И ГОРЕНИЯ МОДЕЛЬНЫХ СМЕСЕВЫХ СОСТАВОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

*А. В. Болдырева, Р. П. Митрофанова, В. В. Болдырев,
В. Ф. Балакирев, Г. И. Чуфаров, Ю. Г. Павлюхин*

(Новосибирск, Свердловск)

Были проведены экспериментальные исследования по изучению корреляции между составом и строением медно-хром-железных шпинелей и каталитической активностью при использовании их в качестве добавок, ускоряющих термическое разложение перхлората аммония и увеличивающих скорость горения модельных смесевых составов на его основе. Выбор этого класса шпинелей был обусловлен тем, что, во-первых, медно-хромовые шпинели зарекомендовали себя как эффективные добавки, повышающие скорость горения [1], и, во-вторых, возможность перехода по составу от медно-хромовой к медно-железной шпинели позволит проследить, как изменение положения меди в решетке шпинели скажется на ее каталитической активности.

Феррит меди и медно-хромо-железные ферриты $\text{CuCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ различного состава были приготовлены из смесей окислов соответствующих составов путем их нагревания в течение четырех суток при 830°C на воздухе с последующей закалкой в воде, а хромит меди путем спекания исходных окислов при температуре 750°C в течение двух недель с последующей закалкой. Контроль за структурой полученных шпинелей осуществлялся рентгеновским и методом γ -резонансной спектроскопии на установке динамического типа при комнатной температуре. Все исследования по влиянию добавок на скорость термического разложения

Таблица 1
Влияние изменения состава в системах хромит — феррит меди на скорость горения модельных смесевых составов

Добавка	и, мм/с при p=20 ат		и, мм/с при p=40 ат		и, мм/с при p=50 ат		и, мм/с при p=60 ат		и, мм/с при p=80 ат		v	B
	и	и/и ₀	и	и/и ₀	и	и/и ₀	и	и/и ₀	и	и/и ₀		
Без добавки	5,4	—	7,9	—	8,8	—	9,6	—	11,0	—	0,52	1,2
CuCr_2O_4	7,5	1,39	10,6	1,34	11,9	1,35	13,0	1,35	16,0	1,45	0,53	1,5
$\text{CuCr}_{1,75}\text{Fe}_{0,25}\text{O}_4$	6,2	1,15	9,4	1,19	10,5	1,19	11,7	1,22	13,3	1,21	0,55	1,2
CuCrFeO_4	6,2	1,15	9,0	1,13	9,9	1,12	10,6	1,10	12,0	1,09	0,48	1,5
$\text{CuCr}_{0,5}\text{Fe}_{1,5}\text{O}_4$	6,1	1,13	9,0	1,14	9,7	1,10	10,3	1,07	11,6	1,05	0,46	1,6
$\text{CuCr}_{0,25}\text{Fe}_{1,75}\text{O}_4$	6,0	1,10	8,9	1,12	9,7	1,10	10,4	1,09	11,7	1,06	0,50	1,4
CuFe_2O_4	6,4	1,18	9,5	1,20	10,7	1,21	11,7	1,22	12,9	1,17	0,52	1,3

Таблица 2
Результаты исследования шпинелей в ряду хромит — феррит меди методом γ -резонансной спектроскопии

Образец	Химический сдвиг, мм/с	Эффективное магнитное поле на ядрах Fe^{57} , кГс	Наблюдаемый параметр квадрупольного расщепления, мм/с
CuFe_2O_4 octa (B)	$0,35 \pm 0,05$	504 ± 10	$0,21 \pm 0,05$
	tetra (A)	$0,24 \pm 0,05$	$0,03 \pm 0,05$
$\text{CuCr}_{0,25}\text{Fe}_{1,75}\text{O}_4$	$0,26 \pm 0,04$	465 ± 5	$0,01 \pm 0,04$
$\text{CuCr}_{0,5}\text{Fe}_{1,5}\text{O}_4$	$0,28 \pm 0,04$	450 ± 8	$0,00 \pm 0,04$
CuCrFeO_4	$0,24 \pm 0,05$	373 ± 10	$-0,02 \pm 0,05$
$\text{CuCr}_{1,75}\text{Fe}_{0,25}\text{O}_4$	$0,34 \pm 0,05$	—	$0,56 \pm 0,05$

Таблица 3
Влияние природы двухвалентного катиона на эффективность действия добавок хромитов и ферритов на скорость горения модельного смесевых составов

Добавка	Связка каучук				и, мм/с при p=60 ат	и/и ₀	v
	и, мм/с при p=20 ат	и/и ₀	и, мм/с при p=40 ат	и/и ₀			
Без добавки	5,4	—	7,9	—	9,6	—	0,52
CuCr_2O_4	7,5	1,39	10,6	1,34	13,0	1,35	0,53
NiCr_2O_4	6,2	1,16	10,0	1,24	11,9	1,24	0,52
CuFe_2O_4	6,4	1,18	9,5	1,20	11,7	1,22	0,52
NiFe_2O_4	5,9	1,09	8,8	1,10	10,4	1,08	0,52
MgFe_2O_4	5,7	1,05	8,6	1,08	10,2	1,06	0,53

перхлората проводили на кинетической установке, описанной в [2]. Техника проведения исследования была такой же.

Исследования по изучению влияния добавок на скорость горения проводили на модельных смесевых составах на основе перхлората аммония (80%), взятого в виде технической фракции 315—250 мк, и бутилкаучука (20%), играющего роль горючей связки. Для данного состава коэффициент избытка окислителя $\alpha=0,4$. Добавка шпинели вводилась в состав в количестве 1% сверх 100. Из полученной смеси методом проходного прессования готовили образцы в виде столбиков диаметром 7 и длиной 40 мм, которые выдерживались в термостате в течение суток при температуре 75°C до завершения полимеризации связки.

Скорость горения определялась в бомбе постоянного давления в атмосфере азота в диапазоне давлений от 1 до 80 атм с помощью фотоэлектрического устройства. Экспериментальные результаты, приведенные в табл. 1—3, являются средними значениями 6—8 измерений. Разброс скорости горения не превышал 5%.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Все шпинели, как это в настоящее время можно считать твердо установленным [3], делятся на три основные группы: нормальные, обращенные и смешанные. В нормальных тетраэдрические узлы обычно заняты двухвалентными ионами, а октаэдрические — трехвалентными. Параметр λ — степень обращенности — для таких шпинелей равен нулю. В обращенных шпинелях в октаэдрических узлах находятся двухвалентные ионы, а трехвалентные занимают тетраэдрическое положение и половину октаэдрических узлов. В этом случае $\lambda=1$. В смешанных шпинелях $0 < \lambda < 1$. В ряду исследованных соединений хромит меди представляет нормальную шпинель, а феррит меди — обращенную. Поэтому, замещая постепенно ионы хрома на ионы трехвалентного железа, можно проследить постепенный переход от нормальной шпинели к обращенной. При этом переходе тетраэдрическая координация ионов меди сменяется на октаэдрическую, при которой связь медь — кислород становится более ионной.

Изменение координации и степени ионности связи должно приводить к изменению физико-химических свойств шпинели, и в частности, ее каталитической активности, которая, как это было показано в работе [4], уменьшается с увеличением числа ионов меди, координированных октаэдрически. Поскольку медно-хромовые шпинели есть эффективные катализаторы для реакции окисления-восстановления, а типичными катализаторами термического распада перхлората аммония и горения смесевых составов на его основе являются именно катализаторы окисления-восстановления, можно было ожидать, что эффект перехода от нормальной шпинели к обращенной проявится и при протекании этих процессов.

Вначале были проведены опыты по влиянию добавок шпинелей различного состава на процесс термического разложения перхлората аммония. В качестве добавок была использована серия шпинелей из системы твердых растворов хромит меди — феррит меди, состав которых был подобран таким образом, чтобы обеспечить возможность перехода от хромита меди к ферриту путем постепенной замены ионов Cr^{3+} на Fe^{3+} . Добавки, удельные поверхности которых приблизительно были равны ($\sim 1 \text{ м}^2/\text{г}$), механически смешивались с перхлоратом аммония. Результаты опытов по термическому разложению перхлората с добавкой при температуре 240°C показаны на рис. 1 в координатах давление газообразных продуктов — время и на рис. 2, где по оси абсцисс отложено время, а по оси ординат $1/\tau$ (время достижения давления газообразных продуктов, равного 14 торр, которое в первом приближении можно

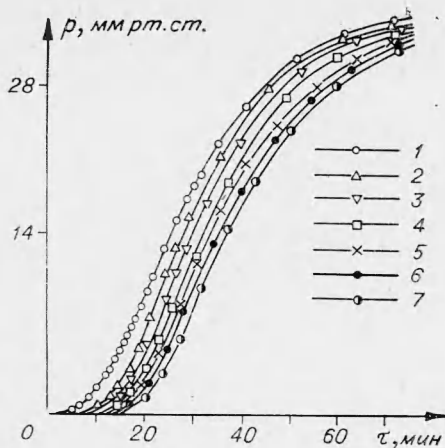


Рис. 1. Кинетические кривые разложения ПХА с добавками.
 1 — CuCr_2O_4 ; 2 — $\text{CuCr}_{1,75}\text{Fe}_{0,25}\text{O}_4$; 3 — CuCrFeO_4 ;
 4 — $\text{CuCr}_{0,5}\text{Fe}_{1,5}\text{O}_4$; 5 — CuFe_2O_4 ; 6 — $\text{CuCr}_{0,25}\text{Fe}_{1,75}\text{O}_4$;
 7 — ПХА без добавки.

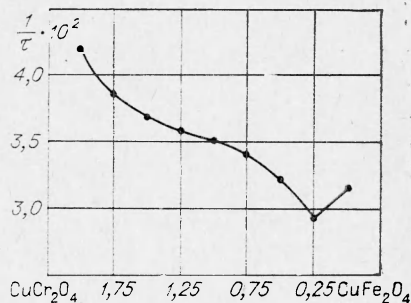


Рис. 2. Зависимость каталитической активности медно-хромовых ферритов от их состава.

считать пропорциональным скорости процесса). Из сопоставления данных, приведенных на рис. 1 и 2, видно, что все исследованные добавки катализируют процесс термического разложения перхлората, но эффективность их действия не одинакова и закономерно зависит от изменения состава. По мере замещения ионов Cr^{3+} на ионы Fe^{3+} происходит уменьшение активности добавки до состава, соответствующего $\text{CuCr}_{0,25}\text{Fe}_{1,75}\text{O}_4$, после чего при переходе к ферриту меди активность вновь возрастает.

Были проведены опыты по изучению влияния указанных выше добавок на процесс горения модельных смесевых составов на основе перхлората аммония. Результаты этих опытов показаны на рис. 3 и 4 и сведены в табл. 1.

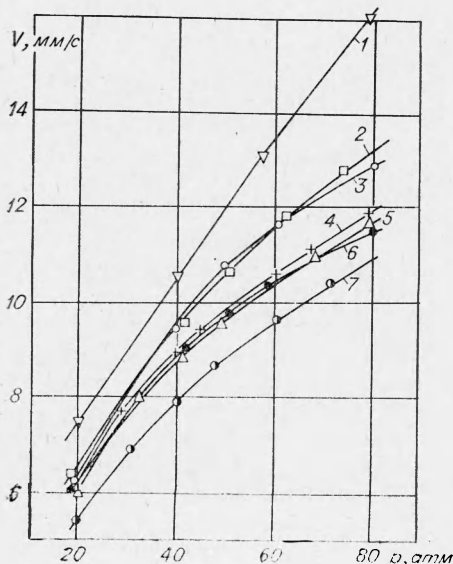


Рис. 3. Влияние изменения состава в системе хромит — феррит меди на скорость горения модельного топлива.
 1 — $\text{CuCr}_2\text{FeO}_4$; 2 — $\text{CuCr}_{1,75}\text{Fe}_{0,25}\text{O}_4$; 3 — CuFe_2O_4 ;
 4 — CuCrFeO_4 ; 5 — $\text{CuCr}_{0,25}\text{Fe}_{1,75}\text{O}_4$; 6 — $\text{CuCr}_{0,5}\text{Fe}_{1,5}\text{O}_4$; 7 — без добавки.

Зависимость активности каталитической добавки от изменения ее состава в процессе горения аналогично тому, которое имеет место при термическом разложении перхлората аммония. По мере замещения

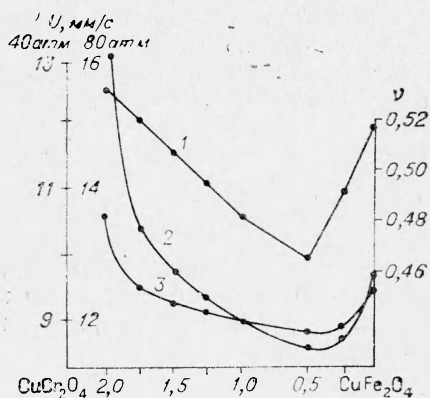


Рис. 4. Влияние шпинелей на скорость горения в зависимости от содержания в системе Cr при давлениях 40 атм (1) 80 атм (2) и изменение от состава добавки (3).

хрома на железо каталитическая активность вначале падает, а затем, начиная с содержания хрома 0,5—0,25, возрастает. Симбатно изменению линейной скорости происходит изменение показателя ν в формуле $u = Bp^\nu$, отражающей зависимость скорости горения от давления. Минимальное значение приходится на состав шпинели CuCrFeO_4 .

Таким образом, как в процессе термического разложения перхлората, так и в процессе горения модельных смесевых составов на его основе установлено, что переход от нормальной шпинели к обращенной сопровождается, как и в случае обычных окислительно-восстановительных каталитических реакций, уменьшением активности добавки. Что касается последующего увеличения активности шпинели с возрастанием процентного содержания железа при переходе к чистому ферриту меди, то природа его, по-видимому, связана с другими причинами и может быть понята из рассмотрения данных по исследованию шпинелей, использовавшихся в описанных выше опытах в качестве добавок, методами мессбуэровской спектроскопии. Эти данные приведены в табл. 2.

Характерно, что кубическая форма шпинели сохраняется только для образцов, содержащих хром. Мессбуэровские спектры имеют характерный для этой формы вид и близкие к описанным в [5] параметры. При уменьшении содержания хрома вид мессбуэровских спектров (отсутствие вырождения по окта- и тетра-положениям) свидетельствует о том, что при переходе в ряду шпинелей от хромита меди к ферриту происходит не только обращение шпинели и связанное с этим понижение активности катализатора, но и превращение шпинели из кубической формы в тетрагональную, приводящее вследствие уменьшения симметрии решетки к повышению активности каталитической добавки. Одновременное наложение этих двух факторов и приводит к появлению минимума на кривых, отражающих связь между составом шпинели и эффективностью действия добавки на процесс термораспада перхлората аммония и скоростью горения модельных составов. Важно заметить, что изменение линейной скорости горения при модификации состава добавки происходит в основном за счет изменения показателя ν в законе скорости горения и, очевидно, связано с изменением соотношения между процессами, происходящими в газовой и конденсированной фазе в присутствии добавки в процессе горения.

При изучении различных каталитических реакций на хромитах было показано [6], что в то время как активность хромитов различных металлов близка друг другу, активность хромита меди намного превышает активность остальных хромитов. Это положило основание для вывода, что активным началом, определяющим каталитическое действие хромита меди, являются ионы меди. Для того чтобы проследить, насколько это справедливо в случае каталитического действия добавок на процесс горения смесевых твердых топлив на основе перхлората аммония, было проведено сопоставление эффективности действия различных хромитов и ферритов при их использовании в качестве катализаторов горения смесевых составов. Эти данные приведены в табл. 3, откуда видно, что отмеченная выше закономерность сохраняет свое значение и для каталитического действия шпинелей изученного ряда. Наиболее активными добавками, из приведенных в табл. 3, являются хромит и феррит меди и поэтому можно считать, что активным началом в каталитических добавках, использованных в работе, являются ионы меди. Их активность зависит от особенностей их кристаллохимического положения и определяется как местом (излом), которое этот ион занимает, так и симметрией окружающей решетки. Воздействуя на свойства добавки, связанные с этими факторами, можно изменить активность добавки.

*Поступила в редакцию
2/X 1974*

