

硝胺复合推进剂燃烧性能

摘 要

在硝胺/高氯酸铵复合推进剂系统中,关于硝胺对比冲和燃速性能的影响,进行了实验研究。试验所用的推进剂组分包括环三甲撑三硝胺(RDX),环四甲撑四硝胺(HMX),高氯酸铵(AP),铝粉(Al)和粘合剂。硝胺/AP推进剂的比冲主要取决于所有组分的配合。RDX虽可略增比冲,然而却降低燃烧产物的温度。硝胺/AP推进剂的燃速主要由AP含量和颗粒度大小所控制,也取决于所用粘合剂的类型。燃速随着AP含量的增加和颗粒度的减小而增大。RDX和HMX的化学元素虽然相同,然而含RDX推进剂的燃速大于含HMX推进剂的燃速。这种差异也可在相同AP含量和相同颗粒度的RDX/AP和HMX/AP推进剂中找到。

一、引 言

火箭推进剂最重要性能之一就是比冲。很多研究工作都是为了提高这种性能。采取提高燃烧产物火焰温度的办法可以增加比冲。可以使氧化剂和粘合剂之比接近化学计算值来达到。近年来,以AP为氧化剂的推进剂采用粘合剂为燃料来提高比冲。粘合剂现多使用端羟基聚丁二烯(HTPB),因为HTPB粘度低,可使AP和HTPB的比例为88/12,达到化学计算值,而且可混入大量的Al粉以提高比冲。

本文研究目的在于以硝胺取代部分AP以提高推进剂能量而减少烟雾。在研究中,以RDX或HMX和AP混合作氧化剂。由于RDX和HMX均达到化学平衡,燃烧产物的绝热火焰温度为3275K。因而以AP为氧化剂的复合推进剂在加入RDX或HMX后提高了比冲。而且,在湿度大时,以RDX或HMX取代部分AP,可使从喷管喷出的HCl被水分吸收而消烟。

二、硝胺/AP复合推进剂理论性能

为了提高比冲,对各种不同硝胺/AP复合推进剂在以下两种条件下进行了理论计算:一种是从燃烧室压力(70大气压)最佳膨胀到大气压,另一种是从燃烧室压力(70大气压)最佳膨胀到真空。在计算中运用Gordon方法,假定热力平衡通过喷管膨胀。计算时以Al作为一个参数对RDX/AP/HTPB推进剂进行性能比较。这些性能完全取决于组分的混合比,在实际使用中组分的配合受到一定的限制。例如推进剂的制造工艺受到组分粒度尺寸的重大影响。

计算所用热化学数据如下所示。要注意的是使用HMX得到相类似的结果,因为HMX和

表 1

	化 学 式	生 成 热 (大卡/摩尔)
RDX	$C_3H_6N_6O_6$	+ 14.69
AP	NH_4ClO_4	- 70.67
HTPB	$C_{71.12}H_{106.3}O_{1.94}N_{0.54}$	- 138.00
Al		0

RDX的化学性质几乎相同。

比冲 I_{SP} （膨胀到一个大气压）或真空比冲 $I_{SP.v}$ （膨胀到真空）随着RDX/AP混合比的不同而变化(见图1到图5)。所需粘合剂HTPB的最低含量约为10%，算出5种HTPB在推进剂中的含量，它们是：13%，12.35%，11.70%，11.05%和10.04%。由于HTPB/(RDX+AP)混合比选为0.15，铝粉含量随着HTPB含量的减少依次为0%，5%，10%，15%和20%。因此RDX和AP的含量和顺次为87.00%，82.65%，78.30%，73.95%和69.96%。以上五种推进剂配方综合如表2所示：

表 2

粘合剂HTPB	13%	12.35%	11.70%	11.05%	10.04%
氧化剂PDX + AP	87%	82.65%	78.30%	73.95%	69.96%
添加剂 Al	0 %	5.00%	10.00%	15.00%	20.00%
HTPB/(RDX + AP) = 0.15					

从图上可以看出比冲随着Al的增加和HTPB的减少而增加。但是如果Al含量超过15%，比冲反降低(图4和图5)。当Al含量少时 I_{SP} 增加，这是因为AP/HTPB氧化反应产生热量，AP较RDX有效。在本例中，火焰温度 T_f 随着比冲的增大而同时提高。但比冲的增大未能达到如火焰温度 T_f 升高的程度，这是因为燃烧气体分子量 M 同时增大了的缘故。尤其是，如图3所示，火焰温度 T_f 从3380K降至2680K，比冲按照 $I_{SP} \sim (T_f/M)^{1/2}$ 关系式变成250秒左右。

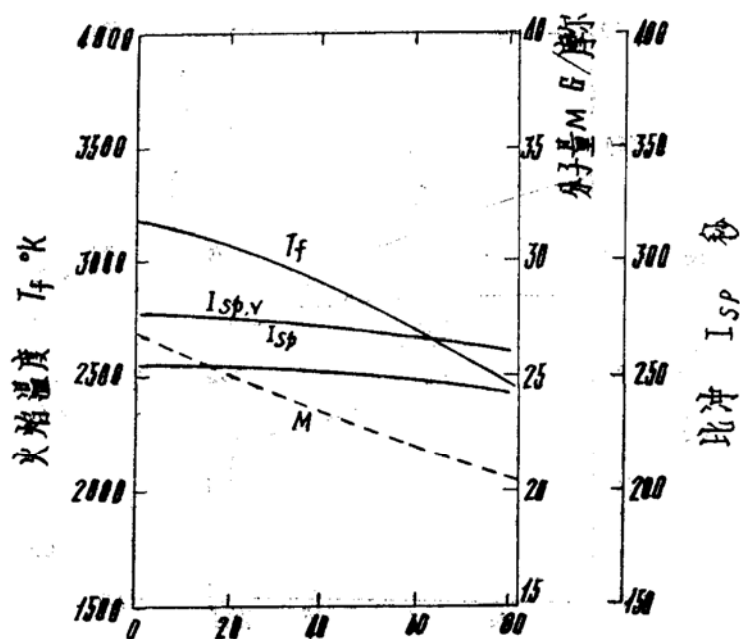


图1 RDX/AP推进剂性能 (RDX + AP = 87%)

AP含量增加对火焰温度 T_f 升高的影响尚无提高比冲 I_{sp} 的关系式。因为AP分解出大量的HCl和 Cl_2 ，分子量都很大，所以含AP推进剂燃烧产物的平均分子量也大。含有N，H，O和C的RDX，是一种弱氧化剂，产生大分子量如 CO_2 较少，而是产生像CO的低分子量燃烧产物。因而含RDX推进剂的燃烧产物多为 H_2 和CO，平均分子量较低。

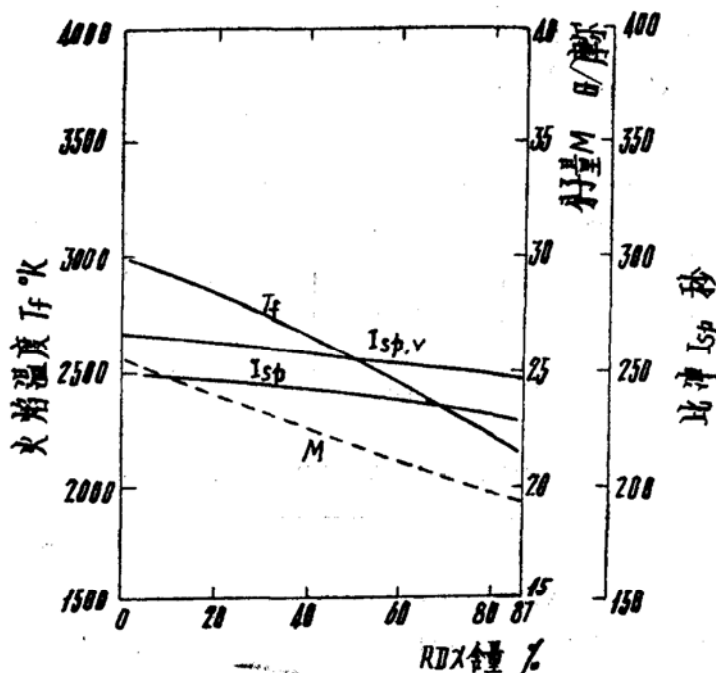


图2 RDX/AP/Al推进剂性能 (RDX + AP = 82.65%)

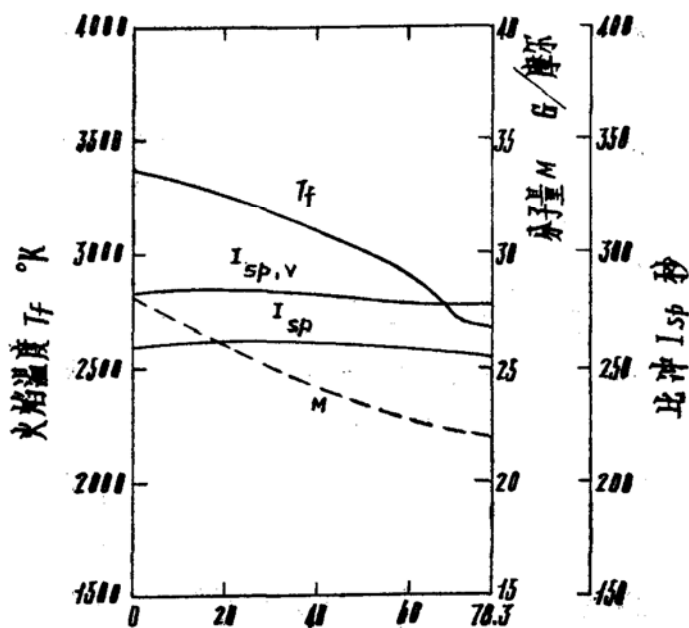


图3 RDX/AP/Al推进剂性能 (RDX + AP = 78.3%)

由于上述火焰温度 T_f 和分子量 M 的影响,所得最大比冲 I_{sp} 受到RDX/AP混合比特定范围的限制。如图4和图5所示,RDX在氧化剂(RDX + AP)的含量在10%到40%的范围内,可使本系统的推进剂达到最大的比冲。如图1到图5所示,燃烧室压力为70大气压时,实际比冲可达268秒,真空比冲可达292秒。

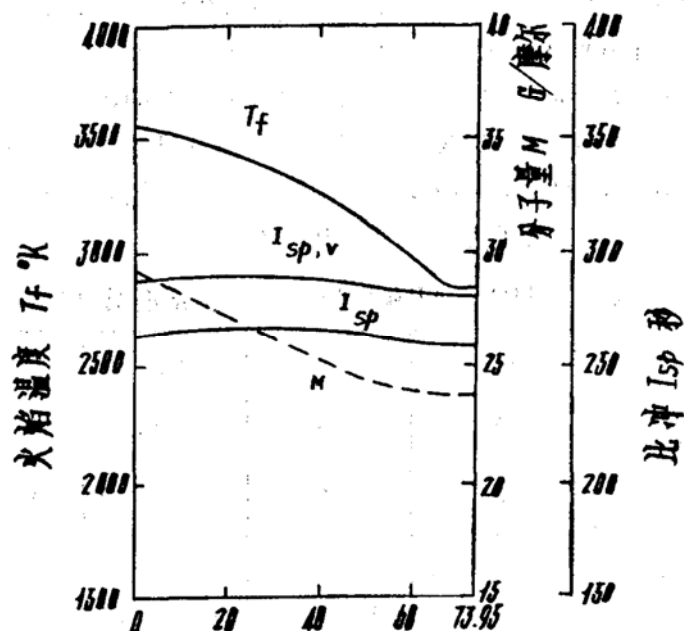


图4 RDX/AP/A推进剂性能 (RDX + AP = 73.95%)

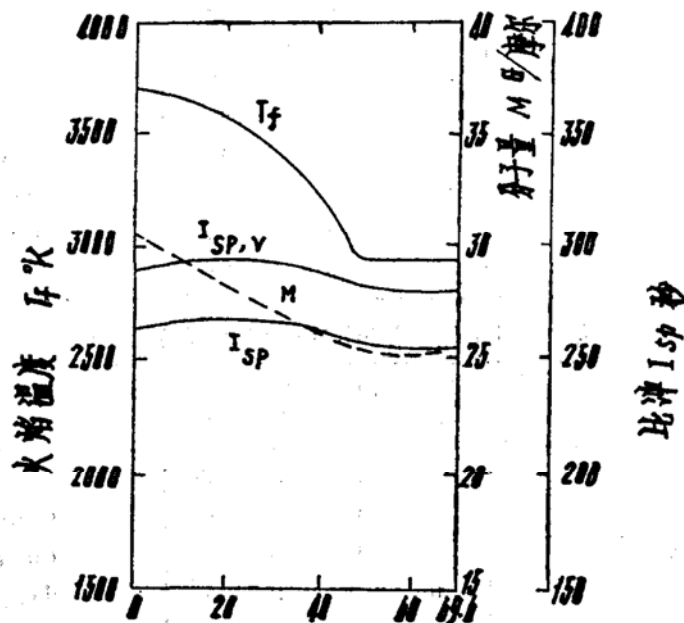


图5 RDX/AP/A1推进剂性能 (RDX + AP = 69.96%)

三、硝胺/AP复合推进剂的燃速性能

推进剂的燃速主要取决于推进剂组分的物理性质，特别是占组分70%以上的氧化剂。当采用 RDX/AP 或 HMX/AP 作氧化剂时，燃速随着两者混合比不同和颗粒度大小而变化。此外，所选用的粘合剂类型对燃速也有影响。下面就硝胺/AP 复合推进剂的燃速进行论述。

在本研究中推进剂的粘合剂用端羟基聚丁二烯(HTPB)和聚醚聚氨基甲酸乙酯 (HTPE)，氧化剂采用RDX/AP和HMX/AP的不同混合比和不同的颗粒度。为了了解RDX和HMX 在AP 复合推进剂中的基本作用原理，在试验用的推进剂中未加入Al粉。

测量燃速在烟囱式药条燃烧炉以氮气增压进行。药条尺寸为7毫米×7毫米×100毫米，试样周边以抗热树脂作抑制剂。测量时采用三根0.1毫米直径的金属丝，药条以镍铬丝进行电点火。推进剂药条化学成分参见表3、表4和表5。

表3 RDX, AP和RDX/AP复合推进剂组分

组 分	Rr			Ra			Ar			Aa			HRa		粒 度 (微米)
	73	55	37	73	55	37	73	55	37	73	55	37	64	73	
HTPB	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	14	14	d _{RDX, L} = 140 d _{RDX, S} = 5 d _{AP, L} = 200 d _{AP, S} = 20
RDX-A	56	40	24	56	40	24	—	—	—	—	—	—	51.6	60.2	
RDX-E	24	40	56	—	—	—	24	40	57	—	—	—	—	—	
AP-C	—	—	—	—	—	—	56	40	24	56	40	24	—	—	
AP-F	—	—	—	24	40	56	—	—	—	24	40	56	34.4	25.8	
d _L /d _S	7/3	5/5	3/7	7/3	5/5	3/7	7/3	5/5	3/7	7/3	5/5	3/7	6/4	7/3	

表4 HMX和HMX/AP推进剂组分

组 分	A _h			H _a			粒 度 (微米)
	55	55	55	55	55	55	
HTPB	20	20	20	20	20	20	d _{HMX, L} = 225 d _{HM, S} = 20 d _{AP, L} = 200 d _{AP, S} = 20
HMX-A	—	40	40	40	40	40	
HMX-E	40	—	40	40	40	40	
AP-C	40	—	—	—	—	—	
AP-F	—	40	—	—	—	—	
d _L /d _S	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	

表5 RDX, AP和RDX/AP推进剂组分

组 分	TA _a		TR _r		TA _r		粒 度 (微米)
	55	55	55	55	55	55	
HTPE	20	20	20	20	20	20	d _{RDX, L} = 140 d _{RDX, S} = 5 d _{AP, L} = 200 d _{AP, S} = 20
RDX-A	—	40	—	40	40	40	
RDX-E	—	40	40	—	—	—	
AP-C	40	—	40	—	—	—	
AP-F	40	—	—	40	40	40	
d _L /d _S	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	

表 6 AP/Al,RDX/AP/Al和HMX/AP/Al推进剂组分

推 进 剂	TAP-713	TAP-712	TAP-709	TAP-710	粒 度 (微米)
HTPB	11.0	11.0	11.0	11.0	
Al	15.0	15.0	15.0	15.0	10
AP-L	38.5	38.5	38.5	38.5	400
AP-C	—	18.5	—	18.5	200
AP-F	18.5	—	18.5	17.0	20
HMX-A	17.0	—	—	—	225
HMX-E	—	17.0	—	—	20
RDX-A	—	—	17.0	—	140

四、RDX/AP混合比和颗粒大小对燃速的影响

用以测量RDX/AP混合比和颗粒尺寸对燃速影响的推进剂的化学组分见表 3。氧化剂粒度为四种：大粒度RDX，直径140微米，以R表示；

小粒度RDX，直径 5 微米，以r表示；

大粒度AP，直径200微米，以A表示；

小粒度AP，直径20微米，以a表示。

每两种 (R/r, R/a, A/r, A/a) 各以7/3, 5/5和3/7的比例进行混合，共得12种配比。各种氧化剂配比在推进剂内的含量为80%。

燃速测量结果见图 6 到图 9，这些图表明燃速和压力的对数关系。当推进剂中的氧化剂仅有AP时，燃速随着AP小粒度含量的增加而增大。当大粒度AP被大粒度RDX置换时，燃速性能变化很大如图 7 所示。Ra-37的燃速几乎和Aa-37的燃速等值。这说明以R置换A，对

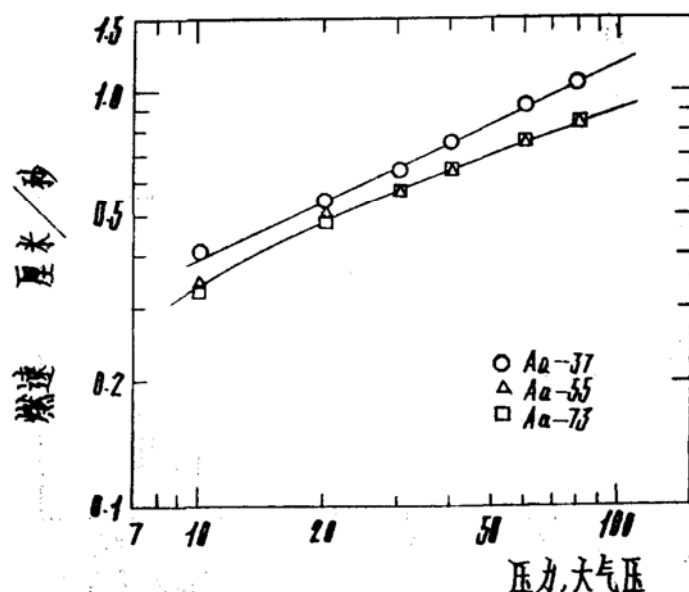


图 6 AP复合推进剂燃速性能

燃速没有影响。可是随着R的增加(意味着a的减少), 燃速慢慢降低, 如 Ra-55 和 Ra-73 所示。然而压力指数仍保持常数。

含大粒度AP(A)和小粒度RDX(r)推进剂燃速在低压区域较仅含大粒度AP(A)的为高。可是Ar-37, Ar-55和Ar-73在80大气压的燃速几相等如图8所示。在此情况下, Ar-73的压力指数由于在低压区域燃速增大而降低。仅含RDX推进剂的燃速在低压区域显著下降如图9所示, 而压力指数却高到0.8。然而, 当加入小粒度的RDX(r)较多时, 燃速略提高, RDX

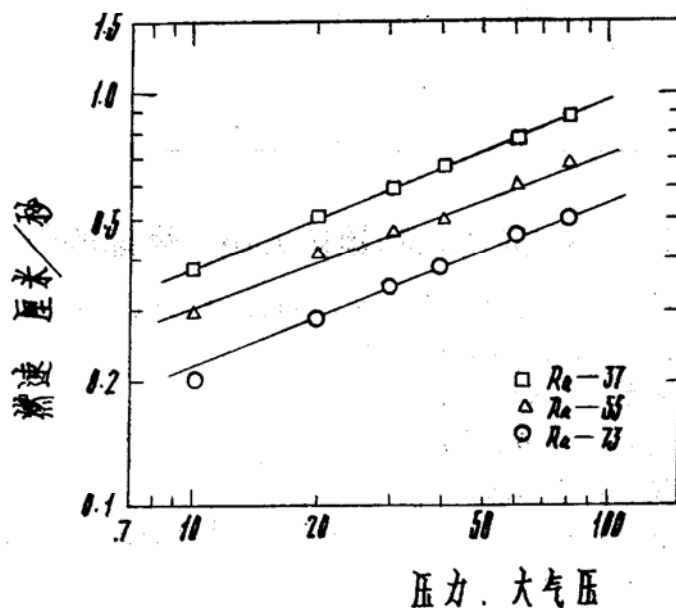


图7 RDX/AP复合推进剂燃速性能

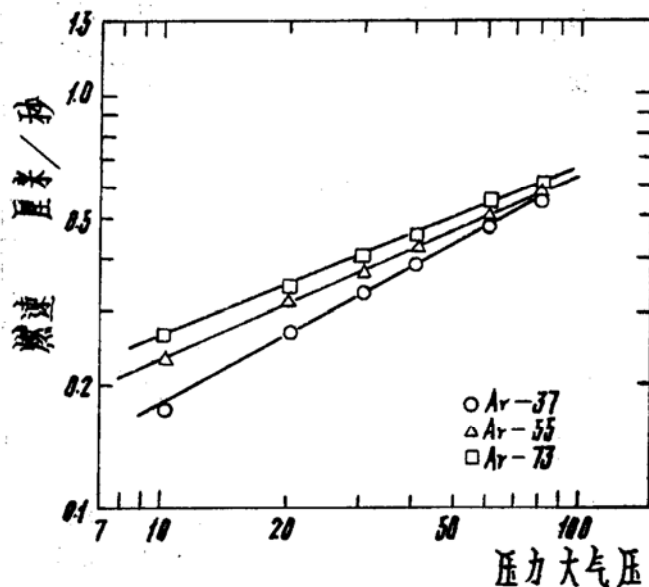


图8 RDX/AP复合推进剂燃速性能

推进剂颗粒大小对燃速的影响不及AP推进剂。

当取 RDX和AP混合比作参数如图 6 到图 9，RDX/AP 推进剂的燃速性能见图10。当燃速压力为40大气压如图10，即使读出的压力不是 40 大气压，以上趋势保持常数。虽然 RDX或AP的混合比不可能100%的增加，外推纯 RDX或 AP 推进剂的燃速以点线表示分别表明大小粒度关系。值得注意的是在混合比上 AP 小粒度如果增加，燃速就提高，若 RDX含量增加燃速下降。而且RDX粒度改变对燃速影响不大。

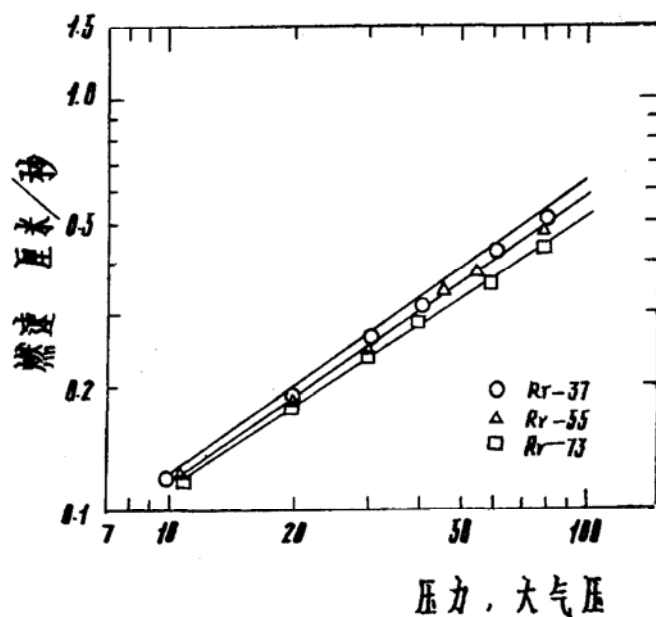


图9 RDX复合推进剂燃速性能

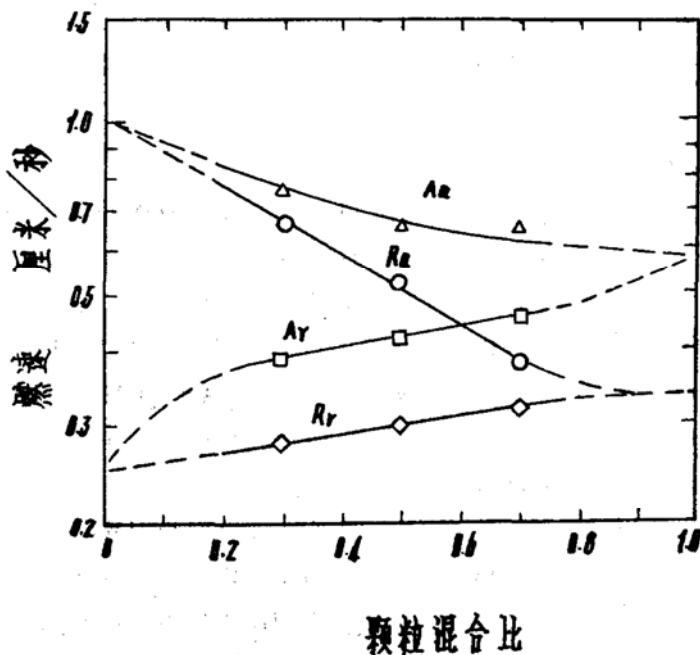


图10 RDX和AP颗粒大小和混合比对RDX, AP和RDX/AP复合推进剂的影响

五、RDX和AP含量对燃速的影响

由于推进剂燃速主要取决于RDX和AP的混合比，所以取比值80%和86%进行比较研究。推进剂组分见表3。当R/a的混合比取为7/3和6/4时，粘合剂HTPB的含量取20%和14%。

燃速测量结果见图11。当HRa-73与Ra-73的燃速进行比较，增加6%的RDX/AP氧化剂，在超压范围燃速提高20%。然而在比试验中，压力指数没有变化，HRa-73和Ra-73的压力指数约为0.46。当用小粒度AP取代一部分大粒度的RDX(R/a由7/3变为6/4)，燃速增大见图7。结果表明，小粒度AP对RDX/AP推进剂燃速起主要作用，即使氧化剂含量增加（粘合剂含量降低）。

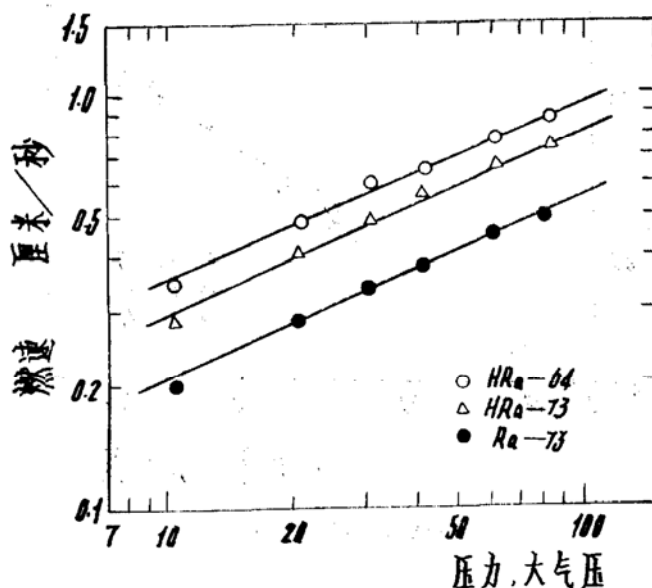


图 11 RDX/AP复合推进剂燃速性能

RDX/AP和HMX/AP推进剂的燃速性能

为了阐明HMX/AP复合推进剂燃速性能，制成了三种含HMX的推进剂。为了作比较研究，还制了RDX/AP推进剂。HMX/AP推进剂的化学组分见表4。粘合剂用HTPB，含量占20%。大粒度HMX直径为225微米，以H表示；小粒度直径20微米，以h表示。

燃速测量结果见图12。从RDX/AP推进剂可以看出，使用小粒度AP，燃速增加，压力指数为0.3。因而，由于AP粒度变化严重影响燃速，对RDX/AP或HMX/AP推进剂来说，燃速受AP粒度的控制。根据这种情况可以说，AP和粘合剂的分解气体所产生火焰扩散形式与AP复合推进剂一样，决定RDX/AP或HMX/AP推进剂的燃速。

当用Rr-55和Hh-55的燃速性能进行比较，后者的氧化剂为HMX，燃速很低，压力指数也低见图13。两者燃速不同也发现在HMX/AP和RDX/AP两种推进剂中。纯HMX（单晶）燃速低于纯RDX（单晶）燃速。在这一点上，要比较HMX和RDX单晶燃速是困难的。但是很明显，两者燃速的显著区别是由于化学结构不同，导致晶体产生热力分解反应。因为HMX和RDX由相同化学元素组成，可以认为两者产生的分解气体差不多，在气相中起相同的作用。

在这方面，HMX和RDX复合推进剂燃速的不同，是由于热力分解过程对HMX和RDX燃烧表面产生的影响不同。

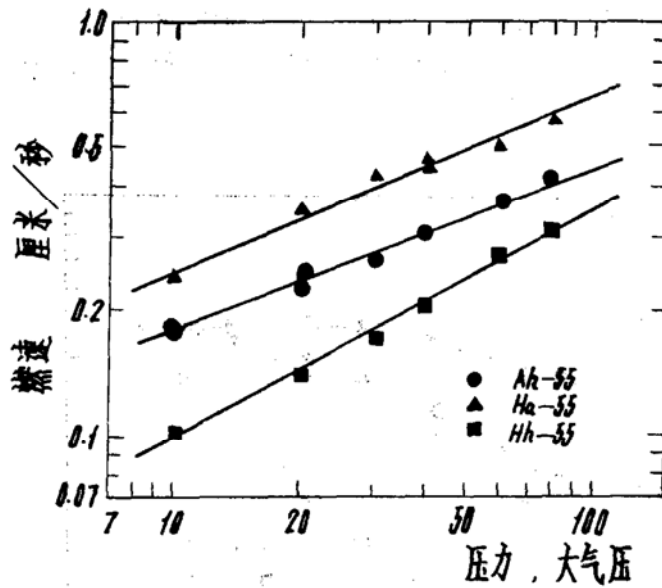


图 12 HMX和HMX/AP推进剂燃速性能

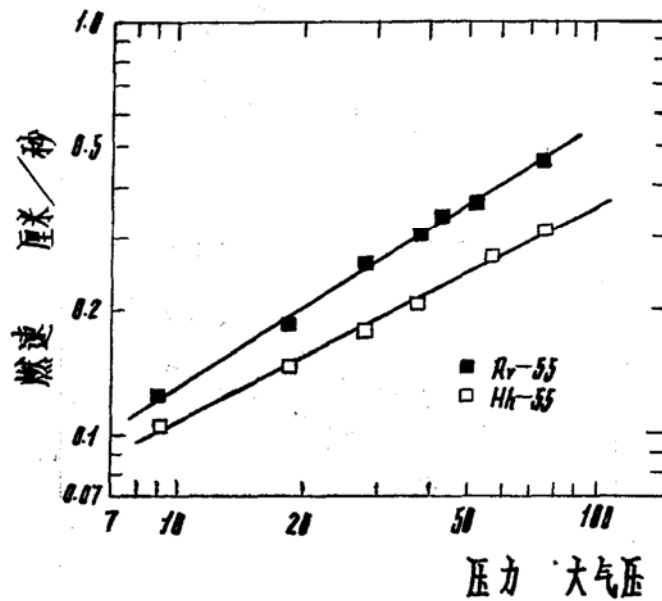


图 13 RDX和HMX推进剂燃速比较

六、粘合剂对RDX/AP复合推进剂燃速的影响

上面谈过，RDX/AP推进剂燃速主要由所用氧化剂的物理和化学性质决定。但粘合剂对燃速的影响也进行了研究试验。为了和HTPB粘合剂进行比较，选用了四种含HTPE的推进剂，它们的组分见表5。粘合剂在推进剂配方中占20%，大小粒度(RDX或AP)混合比为5/5。

如图14所示，燃速主要随RDX和AP混合比不同而变化。仅以RDX作氧化剂组成的TRr-55(粘合剂：HTPE)，燃速与用HTPB作粘合剂的Rr-55推进剂相似。若以AP置换部分RDX，燃速变化显著，即在低压范围，随着AP的增加燃速增大很快；但压力增加，燃速不随压力而变，压力指数变小。仅以AP为氧化剂的TAa-55推进剂在30-60大气压间燃速出现平台，压力在60大气压以上也为平台燃速。而且压力增加导致燃速降低，压力超过120大气压，出现燃速中断现象。粘合剂对燃速的影响见图15到图18。

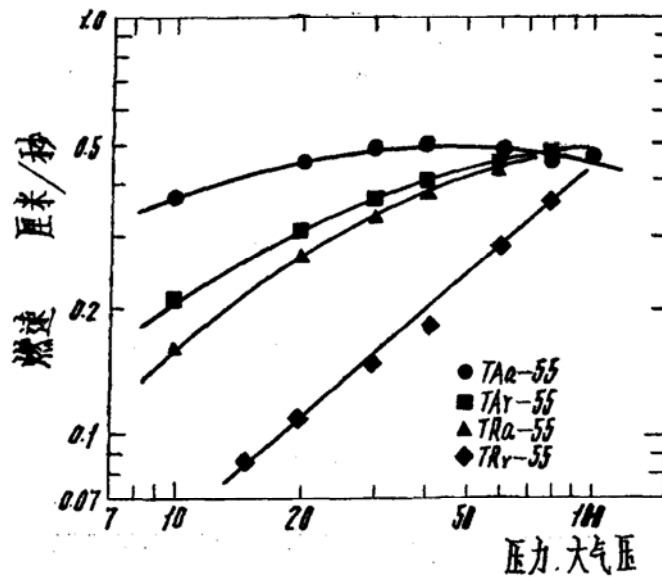


图14 RDX, AP和RDX/AP复合推进剂燃速性能 (粘合剂: HTPE)

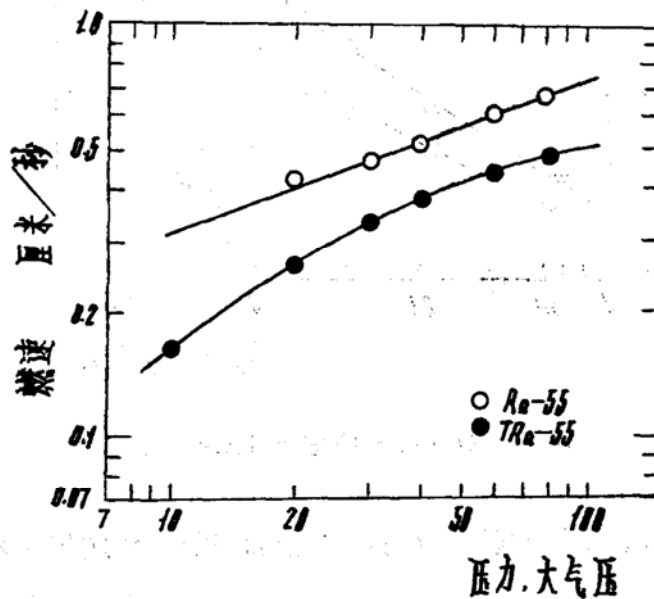


图15 粘合剂对RDX/AP复合推进剂燃速性能的影响 (HTPB和HTPE)

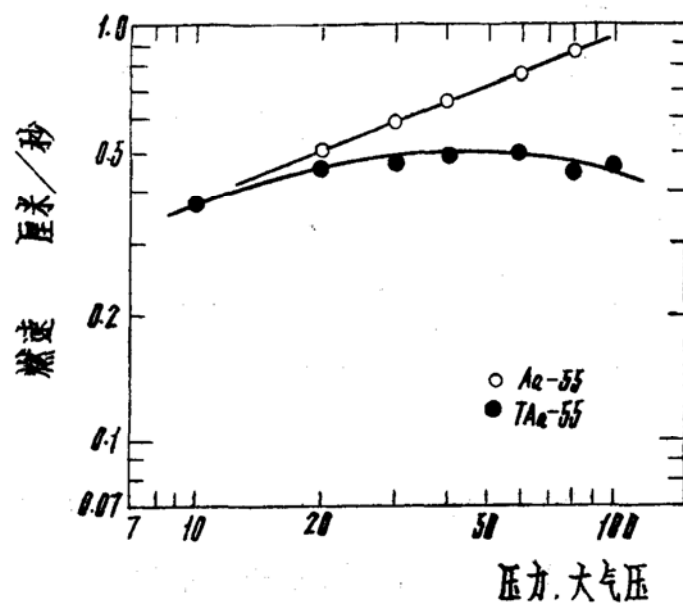


图16 粘合剂对AP复合推进剂燃速性能的影响 (HTPB和HTPE)

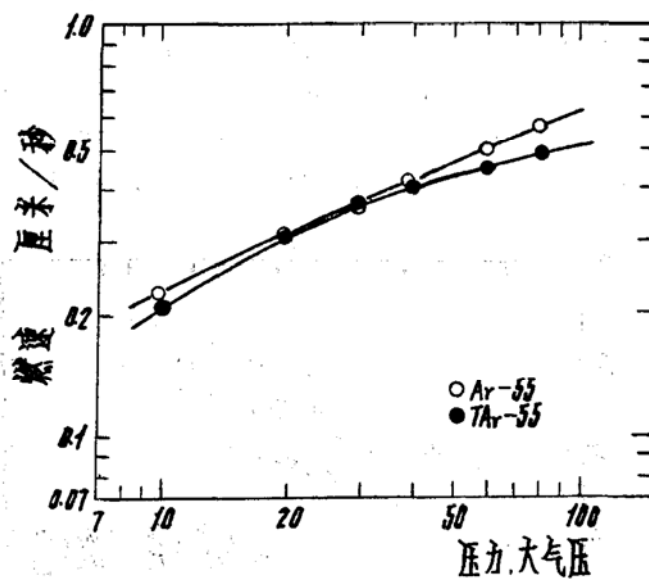


图17 粘合剂对RDX/AP复合推进剂燃速性能影响 (HTPB和HTPE)

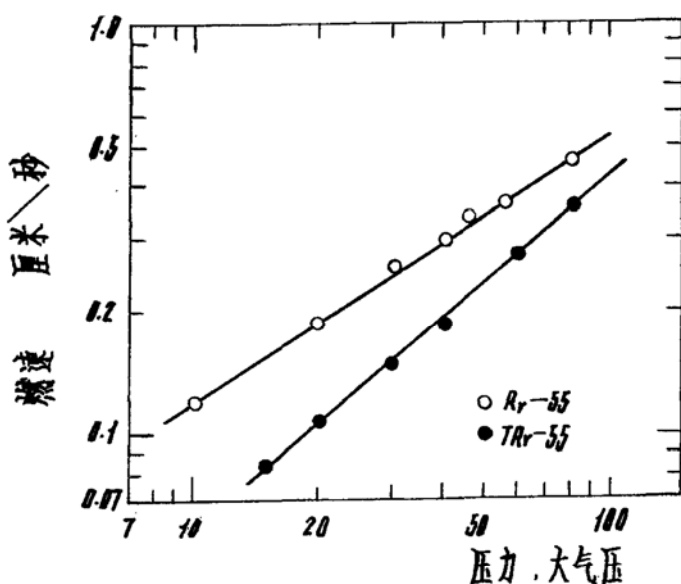


图18 粘合剂对BDX/AP复合推进剂燃速性能影响 (HTPB和HTPE)

七、火箭发动机试验

为了鉴定硝胺/AP复合推进剂性能,采用微型发动机测量燃速。制备了四种类型的推进剂检验RDX,HMX和AP粒度对比冲的影响。推进剂配方:HTPB11%,Ap(400微米)38.5%,HMX、RDX或AP的混合比(中粒或小粒)35.5%,Al(10微米)15%。

推进剂药柱为空心圆柱形,内径40毫米,外径80毫米,长140毫米,外表面以乙烯-丙烯二聚树脂(ethylene propylene dimer resin)限燃,两端同时燃烧。燃烧压力与时间关系为常数。压力与燃速关系曲线见图19。四种类型推进剂对数燃速与对对数压力关系均为直线,压力指数为0.35。AP推进剂(TAP-710)燃速最高。HMX/AP推进剂(TAP-712)燃速最低。由燃速试验结果所得比冲见图20。RDX/AP或HMX/AP推进剂(TAP-709或TAP-713)压力

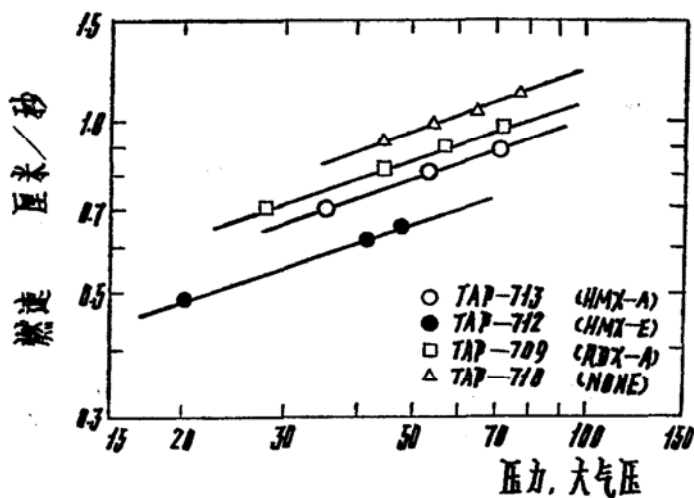


图19 AP/Al, RDX/AP/Al和HMX/AP/Al复合推进剂在微型发动机中测量的燃速

在30—80大气压范围。根据理论计算结果(见图20)，加入 RDX 或 HMX，比冲约增加 3 秒。可是实测值只有理论比冲的93.5%，原因是Al在发动机中燃烧不完全和喷管与发动机壳体的热损失所造成的。

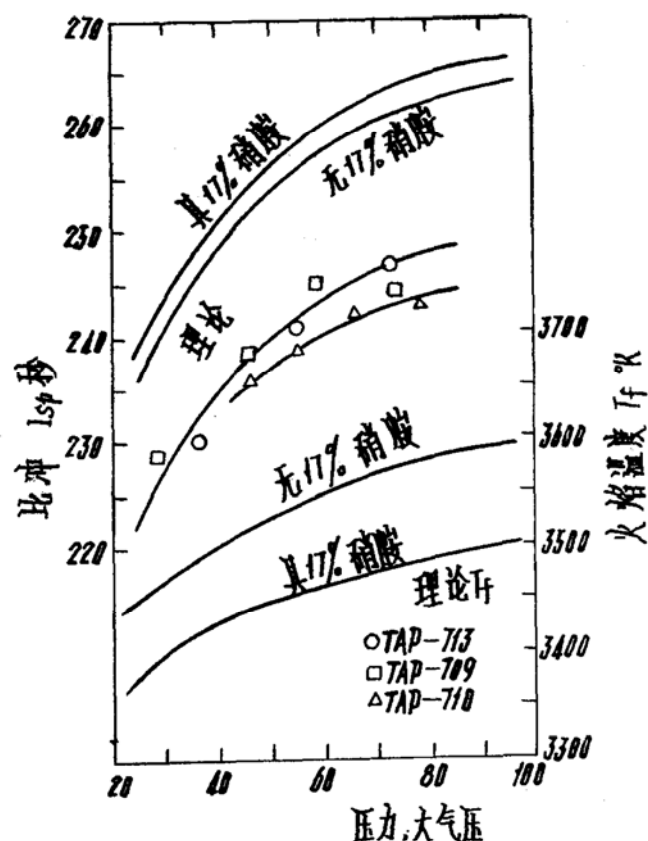


图20 测量比冲，理论比冲和火焰温度

加入17%的RDX或HMX比加入17%的AP，比冲约增加 3 秒，可是同时RDX/AP或HMX/AP的火焰温度比预期的理论值低。即计算的RDX/AP或HMX/AP 推进剂火焰温度比AP 推进剂火焰温度约低80℃如图20所示。

八、结 语

提高比冲和测量燃速是企图在复合推进剂中用硝胺 (RDX或HMX) 置换部分 AP。热力学化学计算结果表明，在硝胺，AP，Al 和粘合剂系统一定范围内存在增加比冲和降低火焰温度区域。随着以RDX取代AP的进程，燃速降低。而且，若以HMX置换AP，导致燃速进一步下降，因而成为低燃速推进剂。

对于 RDX/AP复合推进剂来说，RDX粒度大小影响燃速不大，可是 AP 粒度尺寸却对燃速变化影响极大。在硝胺/AP复合推进剂中，AP的含量和粒度大小对燃速起着关键性控制作用。

参 考 文 献

1. Kubota, N., "Combustion mechanisms of nitramine composite propellants", Eighteenth Symposium (international) on Combustion, The Combustion Institute, 1981.
3. McCarty, K. P., Isom, K. B., and Jacox, J. L., "Nitramine propellant combustion" AIAA Paper 79-1132, 1979.
3. Gordon, S. and McBride, B. J., "Combustion program for calculation of complex chemical equilibrium compositions, rocket performance, incident and reflected shocks, and Chapman-Jouquet detonations", NASA SP-273, 1971.

征空译

译自《AIAA-81-1582》