

AP低温热分解性能对嵌金属 丝推进剂燃速的影响

黄 麟

摘 要

本文用差示扫描量热法(DSC)、热重-差示热分析法(TG-DTA)研究了AP粒度及其分布对其低温热分解性能的影响,并进一步研究了其低温热分解性能与嵌金属丝推进剂燃速的关系。

一、前 言

在嵌金属丝推进剂的研制过程中,曾出现以下两个“异常”现象,其一:为提高嵌银丝推进剂燃速,曾经在小范围内调整过氯酸铵氧化剂的粗细粒度级配,结果发现,增加细粒度氧化剂的比例,基础推进剂燃速增加而嵌丝推进剂燃速下降。其二:为小幅度降低嵌银丝推进剂燃速,曾采用适当增加细过氯酸铵粒度的方法,然而试验结果出现相反的效果。上述“异常”现象的存在表明:粉碎过氯酸铵的粒度及其分布对基础推进剂和嵌丝推进剂燃速的影响在某一粒度范围内存在不同的规律。因此,揭示这一规律,掌握这一规律,对今后进一步开展嵌丝推进剂燃速的研究,有着重要的意义。

对嵌金属丝推进剂的燃速,国内外学者已作过大量研究^[1-6],但只局限于讨论一般的影响规律,而尚未揭示出其特殊的影响规律。已有的研究表明,决定推进剂热稳定性的主要因素是氧化剂AP。AP热稳定性对基础推进剂燃速的影响是它的高温热分解性能起重要作用,而低温热分解性能影响不显著^[8]。然而,由于其特殊的热传导方式,其低温热分解性能的影响将明显地显示出来。而这一点可能恰恰是两者影响规律显示出上述差异的关键所在。

本文企图在建立各种粒度及其分布的粉碎过氯酸铵的热分析结果与嵌丝推进剂燃速间关系的基础上,来说明过氯酸铵的低温热分解性能对嵌丝推进剂燃速的影响,并用对过氯酸铵低温热分解性能具有不同催化效果的两种催化剂从实验上进一步证明上述这种影响。最后,对过氯酸铵粒度影响低温热分解的机理、低温热分解性能影响嵌丝推进剂燃速的机理作初步探讨。

二、实验设备及方法

1. 采用大连产的100—140目球形过氯酸铵(简称AP)。粉碎的过氯酸铵(简称GAP)是将上述AP进行粉碎。在本试验中制取了五种不同粉碎程度的GAP样品,其测试结果如表1。用不同程度的GAP制成嵌丝推进剂药柱及推进剂样品。

表 1 GAP样品的粒度及其分布

样 品 代 号	d_{50}	分 布 %				
		$<1\mu$	$1-2\mu$	$2-3\mu$	$0-10\mu$	$0-20\mu$
GAP ₁	26.0					
GAP ₂	13.1					73
GAP ₃	9.0				57	
GAP ₄	7.1				72	
GAP ₅	1.8	29	25	15		

2. 用上海生产的CDR-1型差示热分析仪进行差示扫描量热分析(DSC)。以热谱图上第一分解峰的出峰温度, 峰高温度和峰面积作为评定试样低温热分解性能的依据。样品重10mg, 升温速率10℃/min。

热重——差示热分析(TG-DTA)用的是4.1差示精密热天平, 样品重19-15mg, 升温速率10℃/min。采用LTD%(AP低温热分解百分数)来评定低温热分解性能, 方法是取TG失重第一阶梯的两切线夹角平分线同TG曲线交点所对应的失重百分数(见图2)。

3. 用靶线法测定推进剂燃速, 条件为20℃、 $39.2 \times 10^5 \text{Pa}$ 。用SD-1-01 试验发动机测动态燃速, 条件为+50℃。

三、试 验 结 果

1. GAP粒度及其分布与其低温热分解性能的关系。

· 图1给出了各种GAP及纯AP和基样AP的DSC热谱图。

在240℃左右吸热峰之后, 在300℃附近出现了第一放热峰。它的出峰温度愈高, 峰顶温度愈高, 峰面积愈小, 则低温热稳定性愈好。最纯净的AP是没有这个分解放热峰的。

图1表明, 随着粉碎及粉碎程度的提高, 第一放热峰的出峰温度逐渐提高(如AP为280℃, GAP₁为282℃, GAP₃为282℃, GAP₅为290℃, GAP₅不出现放热峰), 峰面积则逐渐减小, 当粉碎到一定程度时, 第一放热峰完全消失。图2是上述试样的TG-DTA曲线。曲线表明AP的LTD为18.41%, GAP₁为11.1%, GAP₃为7.87%, GAP₄为5.85%, GAP₅为零。说明随着粉碎及粉碎程度的提高, LTD%愈来愈小。

2. 催化剂类型对AP低温热分解性能的影响

为了从实验上证实AP的低温热分解性能对嵌丝燃速的影响, 选择了两种对AP低温热分解具有不同催化效果的催化剂。图3和图4给出了分别加有0.2%M0-1和M0-2两种催化剂的AP的DSC热谱图和TG-DTA曲线。表2分别给出了其低温分解峰的峰起点温度和峰面积。表3分别给出了其低温分解百分率及其温度区间。

上述DSC热谱图和TG曲线表明: 催化剂MO-2较之MO-1对AP和GAP的热分解有更为显著的催化作用, 尤其是对AP的低温热分解。Rhaireletonov指出: 质子给予体对AP有明显影响, 随着质子转移浓度增加, AP的LTD%分解成核速度也增加, 从而加速了AP的质子转移速度。催化剂MO-2在AP催化热分解起始阶段起质子泵作用, 催化剂的电性能以高速方式提供

一个适当的键的极化。如果催化剂作为电子接受体,那么就应该增加催化剂的路易斯酸或氧化性。 MO-2 较之 MO-1 有较大的固体酸量和比表面,因此它容易使 NH_4ClO_4 分离出 HClO_4 ,从而大大加速了AP的低湿热分解。

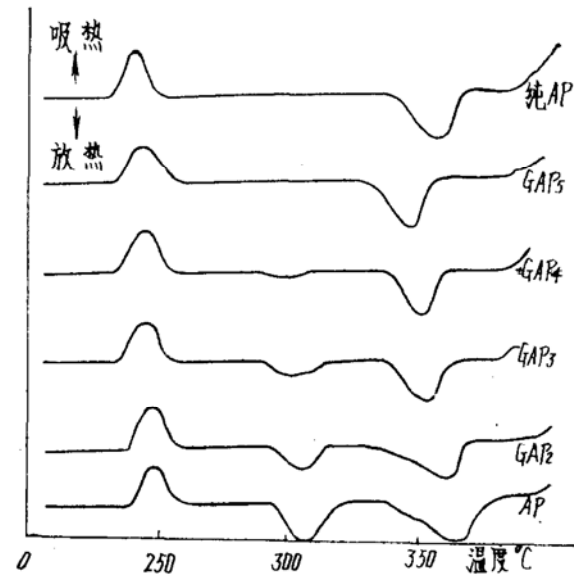


图1 AP和GAP的DSC热谱图

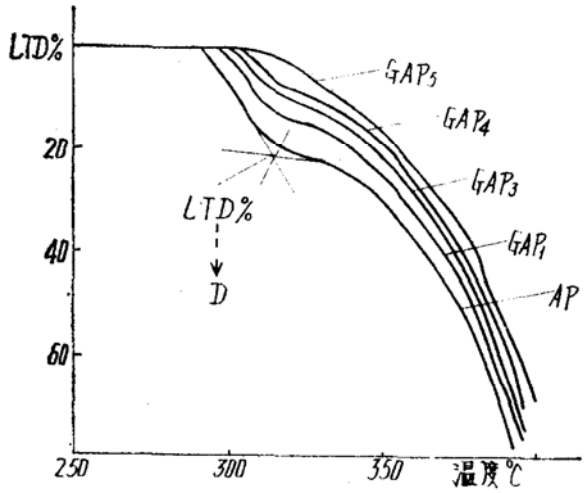


图2 AP和GAP的TG-DTA曲线

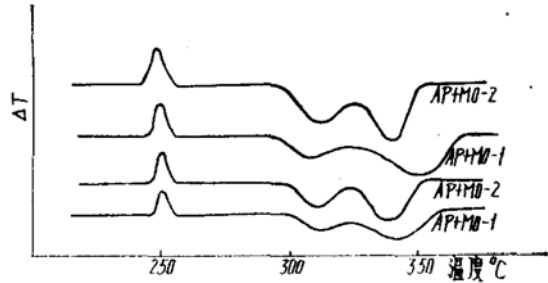


图3 MO-1 , MO-2 催化的AP和GAP和DSC热谱图

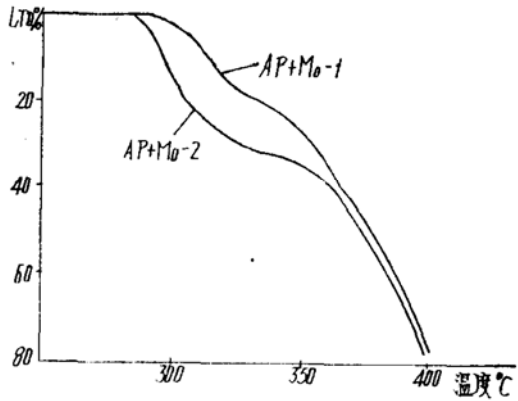


图4 MO-1 , MO-2 催化的AP的TG曲线

表2 不同催化剂对氧化剂低温分解性能的影响

试样代号	峰面积 mm^2/mg	峰起点温度 $^{\circ}\text{C}$
AP + MO-1	163.64	290
AP + MO-2	222.22	290
GAP ₃ + MO-1	94.0	296
GAP ₃ + MO-2	132.76	295

表3 不同催化剂对AP的LTD%的影响

试样代号	LTD%	温度区间
AP + MO-1	19.4	290-335
AP + MO-2	33.0	290-318

3. GAP粒度及其分布与推进剂燃速的关系

图5给出了GAP粒度对基础推进剂和嵌丝推进剂燃速的影响。从图中可以看出,随GAP粒度减小,基础推进剂燃速增加。这一趋势在 d_{50} 小于 10μ 时显示得特别明显,而大于 10μ 左右时,这一趋势就渐趋缓和,而在某

一粒度范围内,对嵌丝推进剂燃速却显示出不尽相同的影响规律。在此粒度变化范围内,GAP的低温热分解性能的影响超过了由基础燃速增加而引起的热反馈量增加等因素的影响,此时AP的LTD%成为影响嵌丝燃速的主要因素。因此,最终的嵌丝推进剂燃速完全取决于这两者各自的变化量。由GAP粒度来调节 $r_{\text{金}}$ 时,当随着 $r_{\text{基}}$ 增加而产生的影响大于由LTD%引起的的影响时,则最终的 $r_{\text{金}}$ 增加,反之则减少。

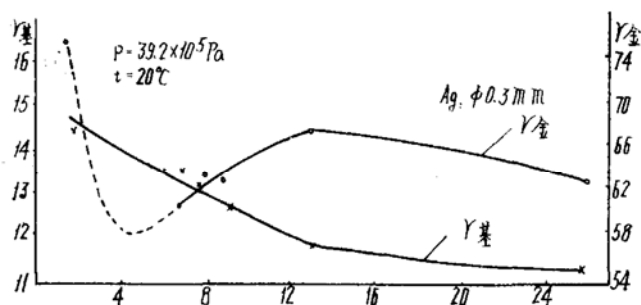


图5 GAP粒度对推进剂燃速的影响

4. GAP嵌丝推进剂的动态燃速

表4给出了GAP粒度及其分布与其推进剂动态燃速的试验数据。(试验时发动机温度为 $+50^{\circ}\text{C}$)。从表中可以看出GAP在 $7-7.9\mu$ 的粒度范围内,嵌丝推进剂药柱燃速随 d_{50} 减小而有降低的趋势。

表4 GAP粒度及其分布对动、静态燃速的影响

装药批号	d_{50}	分布 %			动态	静态(20°C) r ,
		0-5 μ	5-10 μ	>10 μ	$r_{\text{金}}, \text{mm/s}$	(mm/s)
N-217	7.9	25	42	34	74.121	66.42
N-221	8.1	17	48	35	72.482	65.64
N-201	7.8	21	44	35	74.665	—
N-211	7.6			33	70.913	—
N-209	7.5			32	65.702	61.40
N-207	7.5			31	67.972	64.46
N-223	7.4			32	66.203	65.92
N-222	7.3			31	63.129	60.02
N-82-209	7.3	27	43	30	63.853	—
N-82-207	7.2	28	43	29	62.853	—
N-83-219	7.0			27	61.026	57.41
N-84-205	7.0	28	47	25	59.668	62.93

5. 催化剂类型与嵌丝推进剂燃速的关系

为了排除基础燃速对嵌丝燃速的影响,将前述的两种对AP低温分解性能具有不同催化效果的催化剂在推进剂中的加入量稍作调整,制得基础燃速接近的两种推进剂(含 MO_{-1} 及含 MO_{-2} 推进剂基础燃速分别为14.25及14.17mm/s),测得其嵌丝推进剂相应的燃速为62.71及81.23mm/s。这说明在具有相同基础燃速的情况下,加有对AP低温热分解具有较高催化效果

的催化剂,其获得的嵌丝推进剂燃速也较高。这一试验结果,从另一个角度说明了过氯酸铵的低温热分解性能与嵌丝推进剂燃速间的依赖关系。

四、讨 论

1. 关于GAP粒度及其分布对其低温热分解性能的影响机理

关于GAP粒度及其分布对其低温热分解性能的影响机理,国内外研究者曾经提出过三种解释:一种是以热传导机理来解释^[10]。Attar和Makay, R. A.认为AP的分解是放热的,因而可导致局部温度升高,局部温度升高可加速分解,直至全部分解。然而,如果通过热传导将充分的热量从晶体移至表面的话,则反应将被压抑。因此,粉碎AP粒度影响其低温热分解的机理似乎是由于GAP的热传导性随粒度减小而增大这一原因引起的。另一种解释是用表面缺陷的浓度来解释^[11]。Verneker等认为:缺陷存在于表面要比存在于AP内部更多,因此,当粒度减小时,表面区域增加,缺陷浓度增加。而缺陷浓度较大,则成核数目较多,因而随着粒度减小,固体分解将增加并达到一个最大值,当成核的浓度超过某一临界值时,也即当粒度达到某一临界直径时,则增大的核较早发生重叠,因而,反而使分解变得缓慢。上述两种粒度及其分布对低温分解性能影响机理的解释,可以理论上得到理解,然而问题是,它不能与纯AP的低温热分解性能统一起来。通过多次重结晶制得的较大的纯AP照样可以得到很好的低温热稳定性,因此,本文作者认为:用热传导和表面缺陷来解释粒度对AP低温分解性能的影响有其一定的片面性。第三种解释是基于 ClO_3^- 离子对AP分解的表面催化作用机理之上的。认为由于氯酸根离子可发生歧化反应而应生原子态氧,而原子态氧可不断将 NH_3 氧化,变成通常可由质谱检测出来的 H_3O 、 H_2O 、 O 等^[13]。 NH_3 的消耗是会引起 NH_4ClO_4 的加速分解的,另外已有的研究还证明在AP结晶过程中,微量的氯酸盐是全部沉积在AP晶体最表面上的,氯酸盐不进入AP晶体中,用减压蒸发的方法,只能使氯酸盐沉淀在AP表面,氯酸盐只能在界面反应中起某种催化作用^[16]。

综合上述研究结果,本文作者认为:粉碎AP对提高AP低温热分解性能的作用机理从本质上讲是与用重结晶方法提高低温热稳定性的作用机理是一样的。后者是通过重结晶方法不断减少AP表面的 ClO_3^- 浓度,而前者是通过粉碎产生更多的由不含 ClO_3^- 的AP晶体内部形成的新AP表面,即产生更多的纯AP。对相同量的AP来说;粉碎得愈细,其“纯AP”的表面愈多,因而愈能接近纯AP的低温热分解性能,前面的试验结果也证明了这一点。因此,用氯酸盐的表面作用机理和催化分解机理可以较完美地解释粉碎及粉碎程度对AP低温热分解性能的影响,并且可与对重结晶AP和纯AP的低温热分解行为的解释很好地统一起来。

2. AP及GAP的低温热分解性能对嵌丝推进剂燃速的影响机理

有人曾用热电偶测定了AP推进剂后退表面温度,测得的平均表面温度大约为 620°C ^[14,15],通过热传导在基础推进剂内和沿金属丝附近推进剂内存在一不同的温度分布(图6)。

由于基础推进剂是热的不良导体,这就导致在推进剂表面层内形成一很大的温度梯度,在这样薄的加热层内和这样大的温度梯度下,很显然,推进剂的低温热分解行为对燃速的影响将是无足轻重的。在 620°C 的表面温度下,对推进剂燃速起主要影响的是过氯酸铵的高温热分解行为。然而,对嵌金属丝推进剂而言,由于金属丝的热传导,在沿金属附近推进剂内就形成了一种与在基础推进剂内很不相同的温度分布。金属丝的热传导大大增加了影响层的

深度并明显减小了其温度分布梯度。这种特殊的热传输方式使推进剂的低温热分解性能对嵌丝推进剂燃速的影响变得明显起来,从而使得AP的低温热分解性能成为影响嵌丝推进剂燃速的关键因素之一。通过金属丝热传导沿金属丝导入推进剂的热量分为三部份,其一使推进剂加热升温,其二使一部份推进剂进行低温热分解,其三使一部份推进剂进行高温分解。假定通过金属丝导入的热量是一常数,那么一个很显然的推理就是:与相同量的推进剂进行高温热分解相比,推进剂进行低温热分解所需吸收的热量就少;低温热分解量愈多,沿丝推进剂吸收的热量愈少,通过金属丝导入的热量将传导得愈远,也即沿丝燃速将增加。反之,则减少。

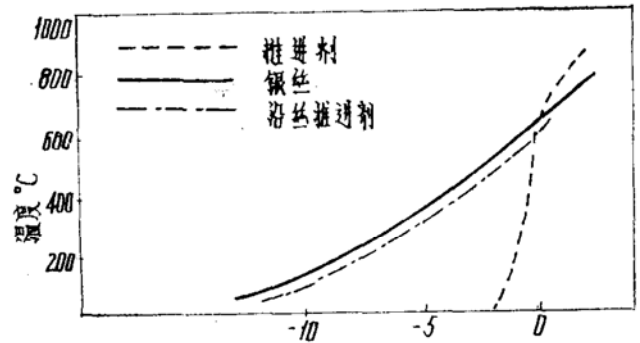


图6 推进剂及银丝的温度分布

过氯酸铵粒度的减小将同时对嵌丝推进剂燃速产生两种矛盾的影响。基础推进剂燃速增加影响燃气沿金属丝表面的流动,从而使对流热交换系数增大,使单位时间内火焰向金属丝的单位面积上传递的热量增加,最终导致 $r_{金}$ 增加。 $LTD\%$ 减少将导致 $r_{金}$ 减小。因此总的影响结果将取决于两者的竞争结果。当在某一粒度范围内,随着 d_{50} 的减小, $LTD\%$ 减小所产生的影响大于由此而引起的基础燃速变化所产生的影响时,则 $r_{金}$ 减小。反之,则增加。表2-3和图3的数据表明:细粒度氧化剂粒度从 7μ 增大到 9μ 时, $LTD\%$ 的量几乎增加一倍(DSC热谱图与TG-DTA曲线完全一致),而对基础推进剂燃速的影响相比之下就要小些,其结果就导致如图3和表4中所反映的嵌丝推进剂燃速随着过氯酸铵粒度减小反而下降。因此, $LTD\%$ 在此粒度范围内对嵌丝推进剂燃速起着主要的控制作用。当 d_{50} 小到某一临界直径值或大到某一临界直径时, $LTD\%$ 的变化量将明显减少,而此时,由粒度变化引起的基础燃速的变化所产生的影响将处于主导地位。

根据上述结果,我们还可以推论:用细粒度的氧化剂粒度调节来提高嵌丝推进剂燃速的潜力是有限的,因为基础燃速和 $LTD\%$ 的影响是矛盾的。表2-4的实验结果告诉我们采用既能提高AP高温热分解性能又能提高AP低温热分解性能的新型催化剂协同增加基础燃速和 $LTD\%$,并尽可能降低基础推进剂的导热系数,那么,可以期望大幅度提高嵌丝推进剂的燃速可调范围。

五、结 论

细粒度过氯酸铵的低温热分解性能对其粒度和分布是敏感的,粉碎得愈细,则 $LTD\%$ 愈少,低温热稳定性愈好。而过氯酸铵的低温热分解性能又明显影响嵌丝推进剂燃速。因此,严格控制细粒度氧化剂粒度及其分布对控制和稳定嵌丝推进剂燃速是很重要的。

采用既能提高AP高温热分解性能又能提高AP低温热分解性能的催化剂,协同增加基础燃速和 $LTD\%$,同时尽量减小推进剂的导热系数,可以大幅度提高嵌丝推进剂的燃速可调范围。

参 考 文 献

- (1) ATLANTIC RES. CORP. BP 994184(1965).
- (2) Kubota, N. and Masamoto, T., Flame structure and burning rate characteristics of CMOB propellants. Sixteenth symposium (International) on combustion, The Combustion Institute, 1977, PP. 1201—1209.
- (3) 久保田浪子介, 狭间明三: ニッケルを添加したダブルベース推进药の燃烧。工业火药, 38(6)1977, 357—362.
- (4) Rumbel, H., Propellant grains, U.S.P. 3116692(1964).
- (5) 陈舒林, 李凤生: 长金属丝对双基推进剂燃烧性能的影响。兵工学报弹箭分册, 1981年第二期。
- (6) 王普光: 含金属丝固体推进剂燃速的研究(内部), 北京航空学院, 1980年12月。
- (7) Kubota, N. and Ichida, M., Combustion processes of propellants with embeded metal wires. AIAA Journal, 20(1)1982, 116—122.
- (8) PAI, Verceker, V. R. and Rajalekshmi, V. K., Thermal decomposition studies on ammonium perchlorate polybutadiene composite propellant. Combustion Science and Technology, 17(1)1977, 99—104.
- (9) Attar, A. and McKay, R. A., Are current ammonium perchlorate specification adequate? Fifth JANNAF Propellant Characterization Working Group Meeting, June, 1974, California.
- (10) Udlock, D. E., Heat sterilizable propellants for planetary mission. AIAA Paper, 76—766, 1976年。
- (11) Vencatesh, R., Effect of pretreatment on the sublimations of ammonium perchlorate. J. Appl. Chem. Biotechnol., 27(1)1977, 309—317.
- (12) William, A. Gullory and Margan King, Thermal decomposition of ammonium perchlorate. AIAA Journal, 8(6) June 1970, 1134—1136.
- (13) Pai Verneker, V. R. and Maycock, J. N., Mass-spectrometric study of thermal decompositions of ammonium perchlorate. The Journal of Chemical physics, 47(9) November 1967, 3618—3621.
- (14) Powling, J., Symp. Combust. 11th, Univ. Cambridge, Engl. 1967.
- (15) Powling, J. Smith, W. A. W., Symp. Combust. 10th, Univ. Cambridge, Engl. 1964.
- (16) 徐祥铭等: 固体推进剂老化研究论文集(内部)。上海交通大学, 1982.