

高氯酸铵/硝胺系复合推进剂 燃烧特性研究

彭 培 根

摘 要

本文从理论计算和实验研究了高氯酸铵/硝胺系复合推进剂的能量及燃烧特性。对研制高能、低烧蚀、少烟、低压力指数,以及低燃、速燃气发生剂的配方设计提出了组成范围。同时指出了含硝胺炸药的复合推进剂不存在爆燃向爆轰转变问题。

主题词: 燃烧性能, 硝胺推进剂, 复合推进剂, 配方, 设计

一、前 言

以高氯酸铵(AP)与硝胺(HMX或RDX)为氧化剂的复合推进剂具有多种优越性。它可以组成高能推进剂,也可以制成少烟、低烧蚀的推进剂,还可以制得极低燃速的燃气发生剂。

硝胺类炸药作为推进剂的能量成分,早在二次世界大战以后,欧美等国就开始了关于HMX、RDX、吉纳、硝基胍等硝胺炸药在枪、炮发射药中的应用研究。随着火箭导弹技术的发展,对高能、高密度、无烟或少烟、低压力指数推进剂的要求日益强烈,这就促进了硝胺推进剂研制工作的开展。近二十年来,国外关于硝胺推进剂的性能、燃烧机理等内容的资料报导较多,这也反映了对硝胺推进剂的重视^[1~3]。

但是,硝胺类高能炸药作为推进剂中的氧化剂组分,人们有几方面的担心:第一,硝胺炸药的燃速压力指数较高;第二,HMX或RDX爆轰敏感性大,由它们制成的推进剂有可能产生燃烧向爆轰转变(DDT);第三,HMX或RDX的机械感度大,推进剂制作过程的危险性增大。这些担心是有理由的,要消除人们这几方面的忧虑,就必须从多方面开展硝胺复合推进剂的研究,特别是燃烧性能的研究。

本文主要讨论以下内容:用RDX部分取代AP的高能HTPB推进剂,和具有较高能量又少烟的HTPB推进剂的最佳组成与性能;低燃速AP/RDX推进剂的特性;AP/RDX系复合推进剂危险性的评价。

二、理论预估与实验结果

1. 理论预估

本文采用最小自由能法^[5]计算了高氯酸铵/RDX/铝粉/丁羟胶(包括固化剂与增塑剂)系统各种推进剂配方的能量特性、燃烧产物组成。其结果如表1和表2所示。

表 1 AP/RDX配比变化对能量特性和燃烧产物的影响

配 比		能 量 特 性		主 要 燃 烧 产 物 的 生 成 量 (mol/kg)									
AP (%)	RDX (%)	Al (%)	比 冲 I_{SP} (m/s)	燃 温 T_c (K)	平均分子 量 $\bar{M}$	CO ₂	CO	H ₂	H ₂ O	HCl	N ₂	H	AlCl ₃
70	0	16	2599.75	3431.56	19.7332	0.5075	9.3888	11.166	4.8446	5.3684	3.0141	0.2081	0.20136
60	10	16	2606.42	3351.99	18.9405	0.3415	10.9054	12.9624	3.2105	4.5757	3.9428	0.0940	0.2719
50	20	16	2607.69	3249.07	18.2044	0.1804	12.4171	14.7433	1.6599	3.6673	4.8699	0.9144	0.4348
35	35	16	2511.75	2956.29	18.4786	0.0230	14.6005	16.9701	0.1928	1.6130	6.2577	0.4350	1.3374
30	40	16	2445.04	2793.46	18.8269	0.006070	15.2928	17.4912	0.04769	0.6870	6.7201	0.2592	1.8592

表 2 铝含量变化对能量特性和燃烧产物的影响

配 比		能 量 特 性		主 要 燃 烧 产 物 的 生 成 量 (mol/kg)									
AP (%)	RDX (%)	Al (%)	比 冲 I_{SP} (m/s)	燃 温 T_c (K)	平均分子 量 $\bar{M}$	CO ₂	CO	H ₂	H ₂ O	HCl	N ₂	H	AlCl ₃
46	20	20	2543.93	3154.3	18.4482	0.03660	12.5609	16.2512	0.3594	2.1018	4.7000	0.7390	0.7484
48	20	18	2597.59	3226.8	17.8807	0.08605	12.5115	15.5932	0.8269	3.0048	4.7852	0.0188	0.9856
50	20	16	2607.69	3249.07	18.2044	0.1804	12.4171	14.7433	1.6599	3.6673	4.8699	0.9144	0.4348
52	20	14	2590.92	3224.82	18.9396	0.3331	12.2845	13.6982	2.8672	4.0804	4.9544	0.8304	0.1783
54	20	12	2569.93	3157.15	19.6552	0.5384	12.0592	12.5518	4.2714	4.3553	5.0389	0.6986	0.07659
56	20	10	2546.58	3115.19	20.3520	0.7911	11.8065	11.3804	5.7324	4.5763	5.1237	0.5654	0.03534
58	20	8	2521.37	3050.63	21.031	1.093	11.5041	10.2214	7.1883	4.7768	5.2087	0.4465	0.01715

表3 各种配方的燃速及密度

配方号 (RDX%)	燃 烧 速 度 (mm/s)					密 度 (g/cm ³)	压力指 数 (n)
	78.45320 ×10 ⁵ Pa	68.64655 ×10 ⁵ Pa	58.83990 ×10 ⁵ Pa	49.03325 ×10 ⁵ Pa	39.22660 ×10 ⁵ Pa		
1 (0)	7.11 ±0.06	6.49 ±0.01	6.00 ±0.06	5.45 ±0.09	5.05 ±0.01	1.7378 ±0.046	0.494
2 (20)	5.68 ±0.5	5.41 ±0.06	5.18 ±0.05	4.80 ±0.09	4.68 ±0.05	1.7273 ±0.0049	0.292
3 (30)	5.52 ±0.03	5.17 ±0.05	5.03 ±0.06	4.68 ±0.30	4.58 ±0.04	1.7147 ±0.0081	0.268
4 (40)	5.90 ±0.07	5.73 ±0.04	5.32 ±0.02	4.87 ±0.03	/	1.6745 ±0.0040	0.418
5 (46)	5.93 ±0.02	5.59 ±0.03	5.26 ±0.07	4.91 ±0.06	/	1.6324 ±0.0700	0.398
6 (63)	3.54 ±0.09	3.45 ±0.02	3.28 ±0.12	3.12 ±0.3	/	1.5680 ±0.0916	0.272

表4 AP/RDX复合推进剂的DDT结果

RDX含量 (%)	初始装填空隙率为0.3时 诱导爆轰长度L (mm)
0	240
10	195
20	163
30	148
35	175

注：在相同实验条件下，L值愈小，燃烧转爆轰愈敏感。

2. 实验结果

(1) 各种配方推进剂实测的燃速及密度
本文所列的燃烧速度数据均采用声发射燃速仪测得，结果见表3。

(2) 高氯酸铵/硝胺复合推进剂 DDT实验数据。

本文采用文献〔4〕测试DDT的方法，测得推进剂中总的氧化剂含量不变时，AP/RDX配比改变时的DDT实验数据，见表4。

三、结果分析

1. 高能、低烧蚀的丁羟推进剂

由表1可以看出，当氧化剂和铝粉含量保持恒定时，RDX含量由0增至20%时，比冲略微上升，大约在17~18%左右有一极大值。燃温和 Al_2O_3 、 HCl 生成量随RDX含量的增加都随之下降；燃气平均分子量($\bar{M}_c$)在24%RDX左右有一极小值。这是因为AP的氧平衡为正值(34.0%)，RDX的氧平衡为负值(-21.6%)。当RDX和AP混合后，推进剂的氧平衡值下降，燃烧不完全，燃温降低。当RDX含量大量增加时，推进剂中的氧量不足以使Al完全氧化生成凝聚相粒子 Al_2O_3 ，而有部分 AlCl 、 Al (气态)生成。比较 Al_2O_3 的生成热(-1567.49kJ/mol)和 AlCl 生成热(-47.73kJ/mol)、 Al (气态)生成热(324.48kJ/mol)可知，在RDX含量超过20%， Al_2O_3 量减少，而 AlCl 及 Al (气态)增加。这时，燃烧产物的生成热下降。由于AP的减少， HCl 、 H_2O 、 CO_2 等生成量降低，导致产物生成热也降低。这样，虽然RDX的生成热值较

高(69.92kJ/mol), 但RDX在配方中占主导地位必然使得燃温降低, 燃气平均分子量也随气态 AlCl_3 、Al大量的生成而上升, 因而比冲值也必然减小。但是, 在RDX含量为0~20%范围内, 燃温下降速度较慢, 平均分子量下降较快, 所以比冲在17~18%附近出现最大值。

由表2 (总固体含量为86%, RDX为20%, 改变AP/Al配比) 可以看出, 当 $\text{Al} < 18\%$ 时, Al含量增加比冲增大, 而燃气平均分子量在 $\text{Al} \approx 18\%$ 时有最小值。这是因为随着Al含量的增加, Al_2O_3 的生成量增大, 燃烧产物的生成热增大, 因而燃温也随之增加。另外, 由于AP含量相应地减少, 推进剂的氧平衡降低, 反应愈趋不完全, 大分子量分子的生成量降低。当 $\text{Al} < 18\%$ 时, AP占主导地位; 当Al含量超过18%时, 推进剂中的氧不足以将Al全部氧化成 Al_2O_3 凝相粒子, 而有部分 AlCl_3 、Al气态产物生成。这就导致燃气平均分子量回升, Al_2O_3 含量以及燃温的下降, 于是比冲必然下降。因此, Al含量在16~17%处, 比冲和燃温有极大值。由此可以得出: 当选择高能AP/RDX(HMX)复合推进剂配方时, Al粉含量不宜低于15%和高于18%。

根据表3的实验数据, 获得1、2、3号配方的燃速-压力维也里方程为:

$$1^* \quad r = 0.8033 p^{0.492} \quad (1)$$

$$2^* \quad r = 1.5700 p^{0.292} \quad (2)$$

$$3^* \quad r = 1.675 p^{0.268} \quad (3)$$

很明显, 当 $\text{RDX} \leq 30\%$ 时, 燃速压力指数随着RDX%的增加是下降的。当 $\text{RDX} = 20\%$ 时, 可获得0.3以下的压力指数。如果加入适当量的添加剂, 压力指数还可以降低。例如, 在2号配方的基础上, 添加一定量的某催化剂, 曾得到0.25的压力指数。

综合上述分析, 我们认为选取: AP为50~55%、HMX(或RDX)为15~20%、Al为15~18%的丁羟推进剂组成, 可以得到高能、低压力指数的推进剂。

2. 少烟丁羟推进剂

随着火箭技术的发展, 对固体推进剂的排气提出了无烟(或少烟)化的要求。“无烟”的含义随导弹的使用场合和制导方式而异。因为“无烟”不仅指可见烟雾少, 而主要指排气对导弹制导信号的干扰和衰减要小, 即对红外、微波或激光信号是“透明”的。

要减少烟雾, 首先应避免采用过多的AP和Al及其他金属添加剂, 用HMX或RDX代替AP, 还有在推进剂中加入电子捕获剂等。

由表1可以看出, 随着RDX含量增加, HCl 的生成量减少, 当RDX含量超过30%时, HCl 的生成量急剧减少。因此, 就减少 HCl 产物这一项而言, RDX的含量至少要大于30%。从表2可知, 随Al含量的减少, Al_2O_3 的生成量近似直线下降。当Al含量为8%时的 Al_2O_3 生成量比铝含量为18%时下降了48%, 当然, 这种情况下能量有所降低。因此, 就减少 Al_2O_3 烟雾而言, 配方中Al含量不宜超过10%。Al粉含量过少或不加, 将会导致燃烧的不稳定。燃烧的不稳定性是因为推进剂燃烧释放的小部分能量转化成声能, 并反馈入发动机空腔声场中, 出现小振幅的振荡燃烧。当振型的声能增益超过声能消耗时, 振荡燃烧加剧而形成声不稳定燃烧。而燃气中的微粒阻尼能使声能损耗最大, 为此可采用惰性的高熔点化合物微粒作燃烧稳定剂, 选择的物质要在燃烧时不易熔结成大颗粒而生成细小的微粒, 使发动机内燃气的微粒阻尼增大, 来克服不稳定燃烧。

3. 低燃速硝胺复合推进剂

用作低燃速的燃气发生剂的硝胺复合药, 为了大大地降低燃速, 最好用硝胺(HMX或

RDX)全部或绝大部分取代AP, 并且不加入铝粉。表3中的配方6是含有63%RDX的丁羟推进剂, 在58.83990Pa下获得3.28mm/s的低燃速, 而且压力指数仅为0.272。欲进一步降低燃速, 和增大气体发生量, 还必须添加经过防潮处理的硝酸铵以弥补氧平衡过低。不过, 极低燃速的硝胺推进剂将会带来点火困难和燃烧临界直径的增大。

4. 高氯酸铵/硝胺复合推进剂危险性评述

根据实验和爆轰理论推断, 用硝胺部分取代高氯酸铵的复合推进剂, 随着硝胺含量的增加推进剂的爆轰波(和冲击波)的敏感性增大, 且爆轰临界直径大大减小。表4的DDT实验数据也表明, 当RDX含量低于30%时DDT敏感性随RDX含量的增加而增大, 当RDX含量超过35%又趋于减小。

文献〔6〕用大量的实验数据表明, 含RDX的多孔、裂纹复合推进剂, 在装药长度663mm的厚壁钢管中, 点火明显地不出现DDT。这是因为燃烧向爆轰转变与由冲击波(或爆轰波)诱起爆轰存在很大差别〔6〕。

四、结 论

高氯酸铵/硝胺混合氧化剂为基的HTPB系推进剂, 根据理论预估和实验研究, 我们可以得出如下结论:

1. 推进剂中总的固体含量(重量)为86%的情况下, 当硝胺含量为15~20%、铝粉含量为15~18%时, 推进剂具有较高的能量。
2. 欲制成少烟推进剂, 硝胺的含量必须大于30%; Al粉的含量要小于10%。
3. 欲制成低燃速的燃气发生剂, 最好不含高氯酸铵和铝粉, 而且要解决低压(小于4903325Pa)下带来点火困难的问题。
4. 高氯酸铵/硝胺混合氧化剂组成的丁羟推进剂, 不论何种配比, 在火箭发动机正常工作压力范围内, 不可能出现爆燃向爆轰的转变。

参 考 文 献

- 〔1〕 李上文: 关于硝胺推进剂研制的几点看法, 火炸药, 1980年第1—2期。
- 〔2〕 王明璇、王恩普: 含硝胺推进剂某些燃烧特点, 火炸药, 1980年第5期。
- 〔3〕 李一苇: 国外无烟推进剂研究中的几个问题, 兵器工业部二一〇所技术情报资料, (84)No. 52。
- 〔4〕 彭培根、王振芳: 高孔隙率固体推进剂燃烧转爆轰研究(I), 国防科大校庆卅周年论文集, 1983。
- 〔5〕 彭培根等编: 固体推进剂性能及原理, 国防科大出版社, 1987。
- 〔6〕 彭培根、王振芳: 固体推进剂燃烧转爆轰研究, 兵工学报火炸药专集, 1985年2期。

zzle, velocity and other factors on losses are studied. Then the optimum shape of re-entry duct and the optimum match of re-entry duct with nozzle are given.

Keywords: Turbine, Inlet, Reusable equipment, Test, Research

EXPRESSION OF EROSION BURNING CHARACTERISTICS OF COMPOSITE PROPELLANT USING $k-\epsilon$ PARAMETER

Zhang Yi Xia Xianxin Li Yiming

Abstract

From the erosive combustion mechanism of solid propellant and combining interrupting burning test of the slab-grain motor with the numerical analysis of the correspondent flow field inside combustion chamber by SIMPLE method, a new method which expresses erosive burning characteristics of solid propellant using the parameters of k^2/ϵ and p on the propellant burning surface was presented. The method was successfully used in the erosive burning study of 4B composite solid propellant, and was confirmed by experiments.

Keywords: Erosive burning, Composite propellant, Combustion test, Performance analysis, Parameter analysis

CHARACTERISTIC STUDY OF COMBUSTION FOR AMMONIUM PERCHLORATE/NITRAMINE COMPOSITE PROPELLANTS

Peng Peigen

Abstract

In this paper, the energy and the combustion characteristics of ammonium perchlorate/nitramine composite propellants were theoretically analysed and experimentally examined. A range of composition was provided for studying the formulation of high energy, low ablation, minimum smoke, low pressure exponent propellants as well as low burning rate gas producer. It was also pointed out that problem of DDT does not exist for the nitramine composite propellants.

Keywords: Combustion performance, Ammonium nitrate propellant, Composite propellant, Formulation, Design