

RDX-CMDB推进剂

燃烧性能的调节

孟燮铨、张蕊娥、李上文

(西安近代化学研究所)

摘 要

调节燃速和降低压力指数是RDX-CMDB推进剂性能改善的技术关键之一。用同一种有机铅、铜盐催化剂对实测比冲为2000~2200N·s/kg的四种双基及RDX-CMDB推进剂进行试验研究表明:铅-铜-炭黑三种燃烧催化剂组合使用也可在RDX-CMDB无烟推进剂中获得良好的平台或凌沙效应。这里炭黑的加入起了关键作用,可用燃烧催化的铅-碳理论作进一步的解释。所述的铅、铜催化剂与四种炭黑搭配,可使所研究的四种推进剂燃速在14~29mm/s范围内调节。

主题词: 硝胺推进剂, 改性双基推进剂, 推进剂燃烧性能, 燃烧控制

一、前 言

无烟推进剂是当前固体推进剂研究发展的重要技术方向之一。用硝胺炸药黑索金(RDX)或奥克托金(HMX)代替配方中的高氯酸铵(AP)和铝粉是实现改性双基推进剂(CMDB)提高能量和无烟化的重要技术途径。但是含RDX(或HMX)的基础配方存在压力指数(n)很高(~ 0.8)和燃速较低的缺点,因此这类配方的燃速调节和降低 n 的工作是多年来人们所关注的技术关键之一。七十年代以来,国外曾陆续报导过^[1,8]用锡酸铅和甲苯二异氰酸酯(TDI)的热解产物或各种氧化铅和二氧化锡的混合物使得含30% HMX的浇铸或压伸CMDB推进剂达到 n 小于0.2的水平。但是锡酸铅/TDI热解产物制备方法比较复杂,催化剂性能较难控制。1974年我们在研究含有RDX和铝粉的GP-19推进剂时曾发现,采用芳香族铅盐-芳香族铜盐-炭黑复合催化剂,由于他们的“协同效应”可使热值为5439J/g的RDX-Al-CMDB推进剂在9.81~14.7MPa的中等压力范围内压力指数 n 降到0.3以下^[2]。还发现炭黑含量或铜盐含量增加,平台向高压区移动;铅盐含量增加,平台向低压区移动等与低能双基推剂相似的规律性,其原因可能与双基和RDX-CMDB两种推进剂的燃烧波结构相似有关^[3]。这也启示我们:凡是对双基推进剂燃烧催化有效果的有机铅、铜盐和炭黑,在RDX-CMPB推进剂中

对降低 n 和调节 r 可能也仍然是有效的。所以,当我们在大力开发铅-铜螯合物和非铅催化剂等新型燃烧催化剂的同时,绝不应忽视对现有的、常用的铅、铜化合物的应用。因为,它们仍是RDX-CMDB推进剂燃烧性能调节研究中实用的,有潜力的待选催化剂。基于上述想法,我们曾用一种常用的铜和铅催化剂对不同能量水平的双基系推进剂研究了它们的燃烧催化效果,得出了初步的规律性,也进一步证实了上述的想法是正确的,行之有效的。

二、试验方法及样品

我们选用了四种不同能量水平的双基系基础配方作为研究对象。它们的实测比冲值系指在直径50mm的标准试验发动机中,采用单孔管状药类,喷管扩张比(直径比)为2.5,工作压力为9.81MPa, +20℃条件下测得的结果。若换算成直径150mm发动机,星孔药型的条件下,实测比冲应增加150~200N·s/kg。

1号配方:主成份为硝化棉(NC)和硝化甘油(NG),实测比冲(I_{sp})为~2000N·s/kg,是一种典型的双基推进剂;

2号配方:主成份为NC,NG和吉纳(DINA), I_{sp} 为~210N·s/kg,是一种能量稍高的双基药;

3号配方:主成份为NC, NG, DINA和RDX(18%), I_{sp} 为~2150N·s/kg,是一种中能RDX-CMDB无烟推进剂;

4号配方:主成份为NC, NG, DINA和RDX(25%), I_{sp} 为~2200N·s/kg,是一种中能RDX-CMDB无烟推进剂。

所用的燃烧催化剂为芳香酸铅盐A和芳香酸铜盐B。四种炭黑为CB₁, CB₂, CB₃和CB₄,其粒度大小次序为CB₄>CB₃>CB₂>CB₁。各催化剂在配方中均为外加,其含量变化范围为:

铅盐A	1.0~2.0% (重量);
铜盐B	0.3~1.0% (重量);
炭黑CB	0.1~0.77% (重量)。

样品的制备采用常规吸收-压延-螺压无溶剂工艺过程。药片用机器切成4×4×150mm³的方形药条,刮去棱角用聚乙烯醇溶液包覆表面,在调压式燃速仪中测得燃速和处理出压力指数。

三、试验结果与讨论

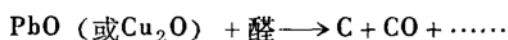
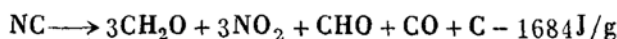
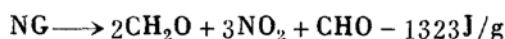
1. 铅-铜-炭黑的“协同作用”

早在1974年GP-19推进剂的研究中,我们就已发现单独的邻氨基苯甲酸铅、 β -雷索辛酸铜或各种炭黑均对这种RDX-Al-CMDB推进剂无明显的燃烧催化作用。即使是铅盐-铜盐,铜盐-炭黑或铅盐-炭黑两两复合也无明显效果。倘若铅-铜-炭黑三者在一一定的比例下复合使用,则使该推进剂出现压力指数小于0.3的良好效果^[2]。在RDX-CMDB无烟推进剂的研究中,我们有意识地用与GP-19不同的铅盐A和铜盐B作催化剂进行试验,结果见图1。试验表明:

(1) 与无任何催化剂的4号基础配方($n=0.7\sim0.77$)相比,铅盐A、铜盐B或CB三

者分别单独加入4号配方中,或铅盐A与铜盐同时加入,配方的 r 和 n 均无显著的改善。

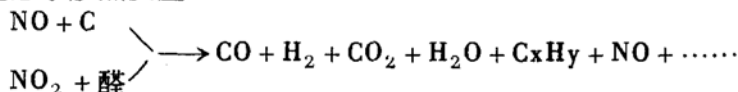
(2) 当铅盐A、铜盐B及CB₁三者在一定比例下联合使用时,配方的 r 猛增到27mm/s,并出现了轻微的麦沙(压力指数 n 小于零)效应。麦沙压力区至少宽3.92MPa。这进一步证实了为调节RDX-CMDB无烟推进剂的 r 和 n ,铅-铜-CB三种催化剂的复合使用也是很有必要的。其原因可以用双基推进剂平台或麦沙燃烧的现代观点(铅-炭理论)作如下的解释:大量的研究观察表明^[3,7],平台双基推进剂出现超速燃烧现象和燃烧时在泡沫区生成一层碳质物质有密切的关系。燃烧表面覆盖的细碳层的生成有两种可能途径,一是由NC和其它有机组份热解生成的^[10],一是由铅盐或铜盐热解生成物PbO或Cu₂O^[7,9]与硝酸酯分解的醛类碎片起化学反应生成的。



配方中有意识加入CB显然增加了碳层的密集程度。碳层的存在可起如下作用:

(1) 增加了推进剂各组份分解碎片及气态产物通过泡沫区和嘶嘶区的滞留时间,从而有利于各种分解产物的相互作用;

(2) 生成的多孔性碳层(最小孔为 $\sim 0.5\mu\text{m}$)在嘶嘶区附近吸附醛、NO、NO₂等物质并促进了放热反应



导致靠近燃烧表面处贮存有大量热量,使一次火焰区(嘶嘶区)温度升高,这些均引起固相分解消失过程加快,即出现超速燃烧。当压力进一步提高时,碳被氧化的速度与生成的速度达到动平衡,则出现燃速不变的平台效应。而当碳层被气流喷射出嘶嘶区的现象出现(此现象已被激光全息摄影照片所证实^[6])时,导致燃速下降的麦沙效应。

不含RDX的一般双基推进剂和双铅-2(SQ-2),其主要几种元素化学组成为C_{22.99}H_{29.66}O_{33.63}N_{9.62},而RDX和DINA总含量达30%的4号配方其主要几种元素化学组成为C_{18.98}H_{27.47}O_{32.94}N_{14.28},显然后者中碳元素的含量要比前者少,而氮元素含量则相反。加上中能无烟RDX-CMDB推进剂的燃温(T_c)比一般双基推进剂高500K左右,故燃烧时生成的炭层无论从数量、厚度和密集程度上看均要较双基推进剂少。这样,即使铅-铜盐的加入促进了PbO(或Cu₂O)与醛生成碳的反应,但生成的碳量仍不足以形成超速燃烧。所以,人为地在含铅-铜催化剂的配方中加入足量的炭黑,则有效地弥补了燃烧时生成碳量的不足,从而保证了在燃烧表面附近有足量的碳质物质存在,则超速燃烧和平台或麦沙燃烧现象

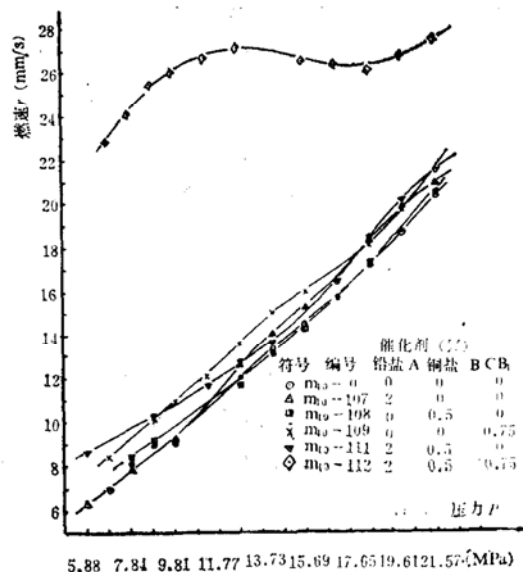


图1 单、双、三组份催化剂对RDX-CMDB推进剂 n 的影响

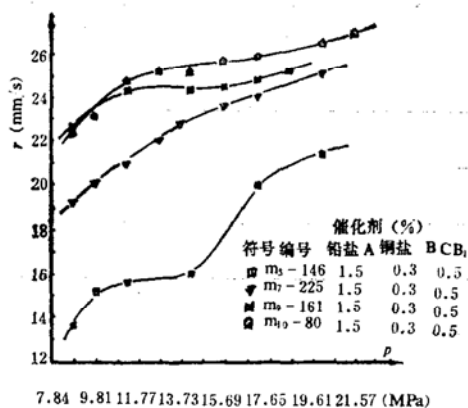


图2 CB_1 对 γ, n 的影响

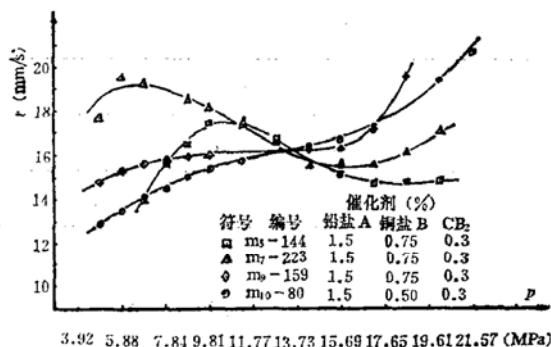


图3 CB_2 对 r, n 的影响

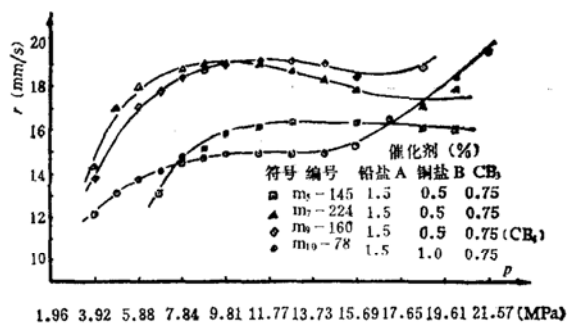


图4 CB_3, CB_4 对 r, n 的影响

也自然会出现了。这就从理论上解释了在 RDX-CMDB 推进剂中, CB 的加入是不可避免的; 它在该类推进剂燃烧催化中起着关键性作用的观点[4]。

2. 在不同能量级基础配方中催化剂的效果

表 1~4 中的数据是按基础配方能量大小归纳分类的。而图 2~4 则是按 CB 品种不同而归纳分类的。由表和图可看出:

(1) 催化剂铅盐 A 和铜盐 B 在不同能量级的配方中均可获得较高的 r 和较好的平台和麦沙效应。如下铅盐 A 为 1.5~2.0%, 铜盐 B 为 0.5~1.0%, CB 为 0.3~0.75% 范围内。

(a) 对于 1 号基础配方 平台或麦沙区平均的 r 为 14.5~19 mm/s, 平台或麦沙区压力范围最低从 5.88 MPa 开始, 最高达 22.06 MPa。平台和麦沙区的宽度至少为 8.34 MPa。

表 1 1 号配方

编 号	催 化 剂 含 量 (%)				压力指数 n	平台或麦沙区	平台或麦沙区
	铅盐 A	铜盐 B	C B	催化剂总量		平均 $\bar{r}$ (mm/s)	宽度 (MPa)
m_5-0	0	0	0	0	~ 0.7	$p = 21.57 \text{ MPa}$ 以下无平台	
m_5-141	2.0	0.75	$CB_1 0.75$	3.50	0.525	$p = 21.57 \text{ MPa}$ 以下无平台	
m_5-142	2.0	0.50	$CB_2 0.5$	3.00	-0.010	19	13.24~21.57
m_5-143	2.0	0.30	$CB_3 0.3$	2.60	-0.644	14	5.88~17.16
m_5-144	1.5	0.75	$CB_2 0.3$	2.55	-0.284	16	9.81~22.06
m_5-145	1.5	0.50	$CB_3 0.75$	2.75	0.012	16	9.81~20.10
m_5-145	1.5	0.75	$CB_3 0.5$	2.25	-0.024	14.5	9.81~20.10

表 2 2 号配方

编 号	催 化 剂 含 量 (%)				压力指数	平台或麦沙区	平台或麦沙区
	铅盐 A	铜盐 B	C B	催化剂总 量	n	平均 $\bar{r}$ (mm/s)	宽度 (MPa)
m_7-0	0	0	0	0	0.708	$p = 21.57 \text{ MPa}$ 以下无平台	
m_7-220	2.0	0.75	$\text{CB}_1 0.75$	3.50	0.408	$p = 21.57 \text{ MPa}$ 以下无平台	
m_7-221	2.0	0.50	$\text{CB}_2 0.50$	3.00	-0.071	23	9.81~18.63
$m_7-27.2$	2.0	0.30	$\text{CB}_3 0.30$	2.60	-0.110	14.5	4.90~14.22
m_7-224	1.5	0.50	$\text{CB}_3 0.75$	2.75	-0.118	18.5	8.82~20.10
m_7-223	1.5	0.75	$\text{CB}_2 0.30$	2.55	-0.246	17	5.88~17.16
m_7-226	1.0	0.75	$\text{CB}_3 0.75$	2.25	-0.290	15	7.84~14.22

表 3 3 号配方

编 号	催 化 剂 含 量 (%)				压力指数	平台或麦沙区	平台或麦沙区
	铅盐 A	铜盐 B	C B	催化剂总 量	n	平均 $\bar{r}$ (mm/s)	宽度 (MPa)
m_9-0	0	0	0	0	0.752	$p = 21.57 \text{ MPa}$ 以下无平台	
m_9-156	2.0	0.75	$\text{CB}_1 0.75$	3.50	0.287	$p = 21.57 \text{ MPa}$ 以下无平台	
m_9-157	2.0	0.50	$\text{CB}_2 0.50$	3.00	0	20.8	9.81~18.63
m_9-158	2.0	0.30	$\text{CB}_4 0.30$	2.60	-0.064	13.4	19.6~12.75
m_9-160	1.5	0.50	$\text{CB}_4 0.75$	2.75	-0.170	19	8.82~18.63
m_9-159	1.5	0.75	$\text{CB}_2 0.30$	2.55	0.035	16	6.86~14.22
m_9-162	1.5	0.75	$\text{CB}_4 0.50$	2.25	0.018	14.5	6.86~13.73

表 4 4 号配方

编 号	催 化 剂 含 量 (%)				压力指数	平台或麦沙区	平台或麦沙区
	铅盐 A	铜盐 B	C B	催化剂总 量	n	平均 $\bar{r}$ (mm/s)	宽度 (MPa)
$m_{10}-0$	0	0	0	0	0.773	$p = 21.57 \text{ MPa}$ 以下无平台	
$m_{10}-81$	1.5	0.30	$\text{CB}_1 0.50$	2.30	0.120	26	11.28~21.57
$m_{10}-80$	1.5	0.50	$\text{CB}_2 0.30$	2.30	0.201	16	8.82~16.67
$m_{10}-78$	1.5	1.00	$\text{CB}_3 0.75$	3.75	0.055	15	7.84~15.67
$m_{10}-76$	2.0	0.50	$\text{CB}_1 0.75$	3.25	0.004	29	12.75~21.57
$m_{10}-77$	2.0	0.30	$\text{CB}_2 1.0$	3.30	-0.025	24.5	12.75~21.57

(b) 对于2号基础配方 平台或麦沙区平均的 r 为14.5~23mm/s, 平台或麦沙区压力范围最低从4.90MPa开始, 最高达20.10MPa。平台和麦沙区的宽度至少为6.37MPa,

(c) 对于3号基础配方 麦沙效应减弱。平台或麦沙区平均的 r 为13~20mm/s, 平台或麦沙区压力范围最低从6.86MPa开始, 最高到18.63MPa。平台或麦沙区宽度至少为6.37MPa

(d) 对于4号基础配方 麦沙效应微弱。平台或麦沙区平均的 r 为16~29mm/s。平台或麦沙压力区最低从7.84MPa开始, 最高达19.61MPa。平台或麦沙区宽度至少为7.84MPa。

(2) 在压力指数调节方面有以下的初步规律

(a) 一般说随配方热值的增加, r 增大, 麦沙现象减弱。RDX含量增加, r 下降, 麦沙有逐步消失并变成平台的趋势。

(b) CB含量增加, r 增加, 平台或麦沙区有向高压移动的趋势。

(c) CB粒变小者 r 大。故用较细粒度的CB₁可组成 r 为26~29mm/s的高压平台配方; 用CB₂可组成 r 为16~26mm/s的中等燃速平台配方; 用较粗粒度的CB₃或CB₄可组成 r 为18mm/s以下的平台配方。可见, 用铅盐A和铜盐B与CB₁₋₄搭配, 可组成不同能量级, r 为14~29mm/s的平台燃速系列配方。

(d) 铅盐的加入量对 r 和 n 的移动方向尚无明显的规律性, 有待以后进一步研究总结。

(3) 本文所列的配方示例中, 不一定所有催化剂均处于最佳配比状态下, 因此有些配方示例未出现平台或麦沙。对于每个具体应用的配方, 还应根据火箭发动机技术指标对它的综合要求(如燃速, 压力指数, 烟雾和燃烧稳定性等), 去调整其催化剂和燃烧稳定剂的合理比例和含量。

四、结 论

1. RDX-CMDB无烟推进剂的燃烧催化规律性与双基推进剂是相类似的。对双基推进剂燃烧催化有效的各种铅、铜催化剂及CB对RDX-CMDB推进剂也是有效的。

2. 大量试验数据证明, 铅-铜-炭黑三组份催化剂的复合使用不仅在能量较高的Al-RDX-CMDB推进剂中可获得较低的压力指数($n < 0.3$), 而且在RDX-CMDB中能无烟推进剂中也可获得良好的平台或微弱的麦沙效应($n \leq 0.2 \sim 0$)。铅-铜-碳三组份催化剂的“协同效应”不仅一再从 $r-p$ 曲线上宏观地得到证明, 而且也可从单幅彩色照片、高压DTA和热电偶测得燃烧表面温度 T_s 和燃烧区的 dT/dx 数据得到进一步的佐证^[5]。

3. 用双基推进剂平台或麦沙燃烧的现代观点—铅-碳理论, 对炭黑在含铅-铜催化剂的RDX-CMDB推进剂中是必不可少的关键性组份的理由作了进一步的解释。

4. 芳香族铅盐A和铜盐B与四种炭黑搭配不仅是双基推进剂而且也是RDX-CMDB无烟推进剂良好的中、高压(7.84~19.61MPa)平台燃烧催化剂。只要它们的比例选择适当, 可对实测比冲2000~2200N·s/kg的各种双基系基础配方实现平台或麦沙效应, 平台区平均燃速为14~29mm/s, 平台或麦沙区宽度不小于5.88MPa。如果改用其它品种铅、铜催化剂, 则可使平台燃速和平台区向较低压力的方向移动。这样, 为调节配方 r 和 n , 减少催化剂品种带来了方便。由于能量、平台燃速的系列化和平台压力区较宽, 也给这种无烟推进剂在战术导弹和火箭中的推广应用提供了方便。

(下转第29页)

四、结 论

由上述试验结果的分析可得出如下结论:

1. 在大扩张角短扩压器中采用附面层吹除措施可明显改善扩压器的总体性能。
2. 采用附面层吹除措施时, 吹除气流流量为4%, 即可满足扩压段无分离流动的要求。
3. 在采用4%吹气量的附面层吹除条件下, 所试验扩压器的静压恢复系数提高7%, 总压恢复系数增加2%, 而出口流场畸变程度将改善约8%。

参 考 文 献

- (1) O' Donnell, R. M., Squyers, R. A.; V/STOL Ejector Short Diffuser Study, AD-A042319.
- (2) 黄熙君, 鲍锋, 董金钟: 扩压器分离流场控制的研究, 《航空学报》, 第9卷第2期1988。
- (3) 鲍锋: 亚音扩压器分离流场控制技术研究。北京航空学院硕士论文1987。
- (4) Richard, J., Martin, H.; A Feasibility Study for Definition of Inlet Flow Quality and Development Criteris AIAA72-1098.

(上接第69页)

参 考 文 献

- (1) USP 3951704.
- (2) 李上文: 复合催化剂在含黑索金-铝粉螺压改性双基推进剂中降低压力指数的效果, 二〇四所内部资料, 1977。
- (3) Kuo, K.K., Summerfield, M.; Fundamental of Solid-Propellant Combustion, 1984.
- (4) 李上文: 碳黑对RDX-CMDB推进剂燃烧性能的影响, 日本《工业火药》Vol.47, No.3, 1986。
- (5) 童存胜、王宁飞: 86年燃烧机理试验总结, 二〇四所内部资料, 1986。
- (6) 马樊圻等: 高速实时全息干涉摄影在固体推进剂燃烧研究中的应用, 《兵工学院》, No4.1986。
- (7) Duterque, J. et al; Experimental Study of Double-Base Propellants Combustion Mechanisms, 《Propellants, Eeplosives, Pyrotechnics》10, p18~25, 1985.
- (8) Satriana, D.R. et al; An Improved Method of Manufacture of a Ballistic Modifier for Smokeless Rocket Propellants, AD516686, 1971.
- (9) Li Shangwen and Zhao Fang qi; The Studies of Double Base Propellants on Copper Compounds as Combustion Catalysts, 18th ICT Conference Proceeding, 1987.
- (10) Cohen, N.S. et al; Combustion Chemistry of Nitrate Ester-Based Propellants, AIAA-83-1198.