

# 硝胺复合固体推进剂燃速估算

宋 洪 昌

(华东工学院)

**摘要:** 本文讨论了硝胺炸药RDX、HMX的热分解及其对固体推进剂燃速的影响。提出了一种适用于AP/RDX(HMX)/HTPB(PU)/Al体系复合固体推进剂燃速预估的计算程序, 计算结果与实测值十分吻合。

**主题词:** 黑索今, 奥克托今, 热分解, 复合推进剂, 推进剂燃速, 预测

## 一、前 言

近年来, 无烟推进剂的研究应运而起。作为一种有效的研究途径, 是以硝胺类炸药RDX或HMX取代复合固体推进剂中的部分过氯酸铵(AP)。这样对于提高推进剂的能量和减少烟雾都有利, 由此还可容易获得低燃速推进剂〔1—3〕。

对于采用混合氧化剂的新型复合固体推进剂的燃烧机理和燃速估算问题的研究, 尚未见到报导。本文是在文献〔4〕的基础上, 进一步分析了RDX和HMX的热分解及其对推进剂燃速影响的规律, 采用分析归纳和半经验修正的方法, 已将原有适用于AP/HTPB/Al体系复合固体推进剂燃速估算的计算程序扩展到RDX(HMX)/AP/HTPB(PU)/Al体系。大量的计算结果表明, 所估算的推进剂燃速值与文献上所发表的实测燃速及其变化规律相当吻合。RDX、HMX、AP的含量、颗粒级配等因素对燃速影响的规律, 都得以正确的反映。故可为多种类型硝胺复合固体推进剂的配方设计、燃速调节提供有益的指导。

## 二、RDX和HMX的分解

与AP/HTPB/Al体系复合固体推进剂相比, 硝胺复合固体推进剂的特殊性在于氧化剂是由AP和RDX(HMX)混合组成。为了能够实现对这种推进剂的燃速预估, 首先必须研究RDX和HMX的分解过程。

### 1. RDX和HMX的热分解

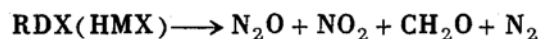
RDX和HMX分子都具有环状结构, HMX分子内有强的氢键。RDX和HMX热分解产物中

有大量的 $\text{CH}_2\text{O}$ 和 $\text{N}_2\text{O}$ 〔5〕。由质谱分析的结果还可知道,其余的分解产物应是以 $\text{NO}_2$ 和 $\text{N}_2$ 为主〔6-9〕。有关质谱峰对应的产物可参照表(1)。

表1 HMX (RDX) 质谱峰对应的物质

| 质荷比 $M/e$ | 可能的离子 $M^+$             | 质荷比 $M/e$ | 可能的离子 $M^+$                        |
|-----------|-------------------------|-----------|------------------------------------|
| 18        | $\text{H}_2\text{O}$    | 42        | $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}$     |
| 28        | $\text{N}_2, \text{CO}$ | 44        | $\text{N}_2\text{O}_3\text{CO}_2$  |
| 29        | $\text{CHO}$            | 46        | $\text{NO}_2$                      |
| 30        | $\text{CH}_2\text{O}$   | 74        | $\text{CH}_2-\text{N}-\text{NO}_2$ |
| 32        | $\text{O}_2$            |           |                                    |

综合上述实验结果和资料分析, RDX或HMX的热分解反应式可表示为:

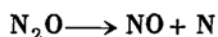
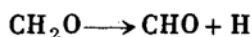


这与资料〔9〕的报导是基本一致的。

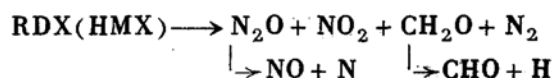
## 2. RDX和HMX的燃烧初期分解

### (1) RDX和HMX燃烧初期分解的过程

丁羟胶或聚氨酯的分解温度约为 $350^\circ\text{C}$  (4MPa)〔1〕, 这比RDX、HMX的分解温度稍高。这样, 在推进剂燃烧表面处, 由RDX、HMX分解出来的产物如 $\text{CH}_2\text{O}$ 和 $\text{N}_2\text{O}$ 将可能发生部分的进一步分解, 诸如:



按照文献〔4〕的方法, 假定特定压力 $p^*$ 为9.81MPa, RDX和HMX燃烧初期分解反应可表示为:



### (2) RDX和HMX燃烧初期分解产物的摩尔数

参照上述的基本反应式, 以典型的硝胺复合固体推进剂实测燃速数据为参考, 进行了多次迭代计算, 已确定了RDX和HMX燃烧初期分解物的摩尔数 (对一千克产物而言), 并采用向量形式表示, 表示方法与资料〔4〕相同。具体数据列于表(2)中。

表2 燃烧初期分解物的摩尔数

| $A_i$ | $\alpha_i'$ | $\beta_i'$ | $q_i'$ | $\gamma_i'$ | $\delta_i'$ |
|-------|-------------|------------|--------|-------------|-------------|
| RDX   | 6.75        | 6.75       | 4.50   | 9.00        | 9.00        |
| HMX   | 5.06        | 5.06       | 5.06   | 10.14       | 8.45        |

将表(2)的数据并入资料(4)所给出的 $B_{ij}$ 矩阵,即可估算硝胺复合固体推进剂燃烧初期分解产物的组成。

### 三、燃速公式的扩展

#### 1. 燃速公式的待定形式

文献(4)提出的燃速公式,可将它进一步改写为如下的待定形式,并设 $u(p)$ 为推进剂的线燃速。

$$u(p) = K^* \cdot (p/p^*) \cdot \theta_0^2(p) \cdot F_D / \rho_p$$

$K^*$ 为系数,对于双基推进剂而言,对应的特征反应物为 $\text{NO}_2$ ,  $K^*$ 取为16.76;对于AP/HTPB/Al复合固体推进剂而言,对应的特征反应物为O和 $\text{NH}_3$ ,  $K^*$ 取为19.77;对硝胺复合固体推进剂而言,将要作适当的调正。

$p$ 为压力,  $p^*$ 为特征压力,  $p^* = 9.81 \text{ MPa}$ 。  $\rho_p$ 为推进剂的密度。  $\theta_0(p)$ 为燃烧表面附近强氧化性气体的摩尔分数。其计算方法见文献(4)。  $F_D$ 表示固体组分的颗粒度对燃速影响的修正因子,它由若干个自然归一化的因子组成。在AP/HTPB/Al复合固体推进剂的燃速公式中,  $F_D$ 表示为两个因子的乘积:

$$\begin{cases} F_D = f_{AP} \cdot g_{Al} \\ f_{AP} = (1 + 46.26 \times \alpha_{AP} / d_{AP})^* \\ g_{Al} = \begin{cases} (1 + 13\alpha_{Al})^{1/2} \cdot (1 + 5 \times \alpha_{Al} / d_{Al}) & \alpha_{Al} \leq 0.10 \\ (1 + 13\alpha_{Al})^{1/2} \cdot (1 + 5 \times \alpha_{Al} / d_{Al}) \cdot \text{EXP}[-(0.10 - \alpha_{Al})^2 \times 30] & 0.20 > \alpha_{Al} > 0.10 \end{cases} \end{cases}$$

$\alpha_{AP}$ ,  $\alpha_{Al}$ 表示含量;  $d_{AP}$ ,  $d_{Al}$ 表示平均颗粒度(直径,以 $\mu\text{m}$ 计算)。

对于RDX(HMX)/AP/HTPB(PU)/Al复合固体推进剂的燃速公式,  $F_D$ 采取三个因子乘积的形式,为表示区别,将它记为 $F_D^*$ :

$$F_D^* = f_{AP} \cdot g_{Al} \cdot h_H$$

$h_H$ 用以表示RDX(HMX)颗粒度级配等因素对燃速的影响。

#### 2. RDX、HMX颗粒度对燃烧表面结构的影响

$h_H$ 这个因子,是用来反映RDX(HMX)颗粒度对推进剂燃速的影响,其作用程度可通过对推进剂燃烧表面结构的影响来表示,显然,这种影响比AP的要小得多。现在,仍取与 $f_{AP}$ 相似的数学形式,只将参数作相应的调正:

$$\text{可令 } h_H = 1 + 2 \times \alpha_H / d_H$$

$\alpha_H$ 为RDX(HMX)的含量,  $d_H$ 为RDX(HMX)颗粒的平均粒径(以 $\mu\text{m}$ 计算)。

#### 3. $K^*$ 的修正

对于具有混合氧化剂的硝胺推进剂,燃烧表面的强氧化性气体有 $\text{NO}_2$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ 和O。故 $K^*$ 不能再定为简单的常数。现采取按氧化剂混合比例分配组合法则对 $K^*$ 加以修正,记为 $K^{**}$ :

$$K^{**} = (19.77 \times \alpha_{AP} + 16.76 \times \alpha_H) \cdot (\alpha_{AP} + \alpha_H)^{1.36}$$

\* 文献(4)中 $f_{AP}$ 还有一个因子,现将它改变形式并到下文 $K^{**}$ 中了。

#### 4. 燃速公式的确定形式

上述讨论连同文献〔4〕给出的其它公式, 可写出下列形式:

$$\begin{cases} u(p) = K^{**} \cdot p \cdot \theta_0^2(p) \cdot F_D^* / \rho_p / p^* \\ \theta_0(p) = 1 / (\alpha + \beta + \eta(p) \cdot q + \gamma + 1) \\ \eta(p) = 2 - \text{EXP}(0.6931(1 - p/p^*) \cdot G^*) \\ G^* = (f_{AP} \cdot h_H \cdot (1 + 5 \times a_{A1}/d_{A1}))^{-0.08} \end{cases}$$

对上式求导, 可得出燃速压力指数公式:

$$\begin{cases} v(p) = 1 - q \cdot p \times 0.6931 \cdot G^* \cdot \text{EXP}(0.6931(1 - p/p^*) \cdot G^*) / Z_1 / p^* \\ Z_1 = \alpha + \beta + \eta(p) \cdot q + \gamma + 1 \end{cases}$$

### 四、计算结果与讨论

利用燃速公式的确定形式, 容易编制计算程序, 由此可对实际的硝胺复合固体推进剂进行燃速估算。现利用文献〔1〕、〔3〕等所报导的一系列硝胺推进剂配方的实测结果进行初步的验证和讨论。

#### 1. RDX(HMX)/HTPB配方的验证

推进剂的组成如表(3)所示, 计算结果与实测值的对比如表(4)所示:

表 3 推进剂的组成

| $a_i(\%)$<br>$A_i$ | No. | Rr-73 | Rr-55 | Rr-37 | 粒径 $d_H$<br>( $\mu\text{m}$ ) |
|--------------------|-----|-------|-------|-------|-------------------------------|
| RDX-A              |     | 56    | 40    | 24    | 140                           |
| RDX-E              |     | 24    | 40    | 56    | 5                             |
| HTPB               |     | 20    | 20    | 20    |                               |

表 4 计算结果与实测值的比较

| $u(p)$ (cm/s) | $p/p^*$ | 0.30 | 0.50 | 0.70 | 1.00 |
|---------------|---------|------|------|------|------|
| No.           |         |      |      |      |      |
| Rr-73         | 计算值     | 0.24 | 0.32 | 0.38 | 0.46 |
|               | 实测值     | 0.23 | 0.32 | 0.37 | 0.47 |
| Rr-55         | 计算值     | 0.26 | 0.33 | 0.40 | 0.48 |
|               | 实测值     | 0.25 | 0.34 | 0.41 | 0.50 |
| Rr-37         | 计算值     | 0.27 | 0.35 | 0.42 | 0.51 |
|               | 实测值     | 0.27 | 0.35 | 0.44 | 0.53 |

## 2. RDX(HMX)/AP/HTPB配方的验证

推进剂的组成如表(5)所示, 计算结果与实测值的对比如表(6)所示:

表5 推进剂的组成

| $a_i$ (%)<br>No.<br>$A_i$ | Ah-55 | Ha-55 | Hh-55 | 粒 径<br>$d_H$ 或 $d_{AP}$<br>( $\mu\text{m}$ ) |
|---------------------------|-------|-------|-------|----------------------------------------------|
| HMX-A                     |       | 40    | 40    | 225                                          |
| HMX-E                     | 40    |       | 40    | 20                                           |
| AP-C                      | 40    |       |       | 200                                          |
| AP-F                      |       | 40    |       | 20                                           |
| HTPB                      | 20    | 20    | 20    |                                              |

表6 计算结果与实测值的比较

| $u(p)$<br>(cm/s)<br>No. | $p/p^*$ | 0.30 | 0.50 | 0.70 | 1.00 |
|-------------------------|---------|------|------|------|------|
| Ah-55                   | 计算值     | 0.25 | 0.32 | 0.37 | 0.44 |
|                         | 实测值     | 0.25 | 0.32 | 0.38 | 0.44 |
| Ha-55                   | 计算值     | 0.41 | 0.55 | 0.65 | 0.78 |
|                         | 实测值     | 0.41 | 0.51 | 0.62 | 0.74 |
| Hh-55                   | 计算值     | 0.20 | 0.27 | 0.32 | 0.38 |
|                         | 实测值     | 0.18 | 0.25 | 0.30 | 0.36 |

## 3. RDX(HMX)/AP/HTPB/Al配方的验证

推进剂的组成如表(7)所示, 计算结果与实测值的对比如表(8)所示:

## 4. RDX/PU配方的验证\*

推进剂的组成如表(9)所示, 计算结果与实测值的对比如表(10)所示。

由以上四组共十三个实例的验证表明, 当AP、RDX、HMX以及HTPB或PU在一定范围内变化时, 燃速的计算结果与实际情况是相当吻合的。现利用这些计算结果, 讨论硝酸复合固体推进剂燃烧特性的基本规律。

1. 当推进剂在HTPB或PU及Al的含量既定, 燃速主要取决于AP和RDX(HMX)的混合比以及它们的粒度级配。

图1列举了部分计算结果, 所对应的压力条件为 $p/p^* = 0.40$ , 即 $p = 3.72 \text{ MPa}$ 。图中所有配方中, HTPB的含量为20%; 氧化剂的含量为80%, 混合氧化剂搭配的图例分别为:

表 7 推进剂的组成

| $a_i$ (%)<br>$A_i$ | No.  | T-709 | T-712 | T-713 | 粒径 $d_{A1}$<br>$d_H$ 或 $d_{AP}$<br>( $\mu\text{m}$ ) |
|--------------------|------|-------|-------|-------|------------------------------------------------------|
| RDX-A              | 17   |       |       |       | 140                                                  |
| HMX-A              |      |       |       | 17    | 225                                                  |
| HMX-E              |      |       | 17    |       | 20                                                   |
| AP-C               |      |       | 18.5  |       | 200                                                  |
| AP-F               | 18.5 |       |       | 18.5  | 20                                                   |
| AP-L               | 38.5 |       | 38.5  | 38.5  | 400                                                  |
| HTPB               | 11   |       | 11    | 11    |                                                      |
| Al                 | 15   |       | 15    | 15    | 10                                                   |

表 8 计算结果与实测值的比较

| $u(p)$<br>(cm/s) | $p/p^*$ | 0.30 | 0.50 | 0.70 | 1.00 |
|------------------|---------|------|------|------|------|
| No.              |         |      |      |      |      |
| T-709            | 计算值     | 0.60 | 0.81 | 0.97 | 1.16 |
|                  | 实测值     | 0.70 | 0.85 | 0.98 | 1.18 |
| T-712            | 计算值     | 0.45 | 0.61 | 0.72 | 0.86 |
|                  | 实测值     | 0.50 | 0.61 | 0.72 | 0.83 |
| T-713            | 计算值     | 0.60 | 0.80 | 0.96 | 1.14 |
|                  | 实测值     | 0.62 | 0.78 | 0.92 | 1.10 |

表 9 推进剂的组成

| $a_i$ (%)<br>$A_i$ | No. | K-1 | K-2  | K-3 | K-4  | 粒径 $d_H$<br>( $\mu\text{m}$ ) |
|--------------------|-----|-----|------|-----|------|-------------------------------|
| RDX-C              | 56  |     | 59.5 | 56  | 52.5 | 140                           |
| RDX-F              | 24  |     | 25.5 | 24  | 22.5 | 5                             |
| PU                 |     |     | 15   | 20  | 25   |                               |
| HTPB               | 20  |     |      |     |      |                               |

表10 计算结果与实测值的比较

| $u(p)$<br>(cm/s)<br>No. |     | $p/p^*$ |      |      |      |
|-------------------------|-----|---------|------|------|------|
|                         |     | 0.30    | 0.50 | 0.70 | 1.00 |
| K-1                     | 计算值 | 0.24    | 0.32 | 0.38 | 0.46 |
|                         | 实测值 | 0.23    | 0.31 | 0.38 | 0.47 |
| K-2                     | 计算值 | 0.17    | 0.24 | 0.31 | 0.40 |
|                         | 实测值 | 0.17    | 0.23 | 0.30 | 0.39 |
| K-3                     | 计算值 | 0.13    | 0.18 | 0.23 | 0.29 |
|                         | 实测值 | 0.14    | 0.19 | 0.24 | 0.29 |
| K-4                     | 计算值 | 0.10    | 0.13 | 0.17 | 0.21 |
|                         | 实测值 | 0.12    | 0.15 | 0.18 | 0.22 |

\* PU的分子式为  $\text{H}-(\text{O}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2)_n\text{OH}$

Aa表示AP(200 $\mu\text{m}$ )/AP(20 $\mu\text{m}$ )组合

Ra表示RDX(140 $\mu\text{m}$ )/AP(20 $\mu\text{m}$ )组合

Ar表示AP(200 $\mu\text{m}$ )/RDX(5 $\mu\text{m}$ )组合

Rr表示RDX(140 $\mu\text{m}$ )/RDX(5 $\mu\text{m}$ )组合

由上图不难看出, 细粒AP对RDX/AP/HTPB推进剂的燃速影响最明显。若用RDX逐步地置换部分AP, 则燃速逐渐下降。RDX的粒度对燃速的影响比AP粒度对燃速的影响小得多。

2. 含量及颗粒级配均相同的RDX/AP和HMX/AP的两种混合氧化剂分别组成推进剂后, 燃速稍有差别, 如表(11)所示。这是由于RDX和HMX的燃烧初期分解产物的组成稍有差

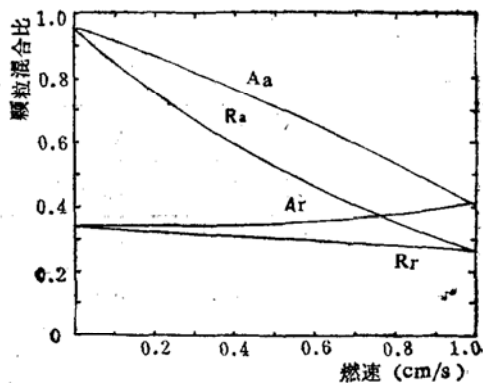


图1 颗粒混合比对燃速的影响

表11 推进剂的组成与燃速

| No.   | 推进剂组成(%)                    |                             |                           |      | 燃速 (cm/s)     |               |               |
|-------|-----------------------------|-----------------------------|---------------------------|------|---------------|---------------|---------------|
|       | RDX<br>(140 $\mu\text{m}$ ) | HMX<br>(140 $\mu\text{m}$ ) | AP<br>(20 $\mu\text{m}$ ) | HTPB | $p/p^* = 0.5$ | $p/p^* = 0.7$ | $p/p^* = 1.0$ |
| Ra55* | 40                          |                             | 40                        | 20   | 0.57          | 0.68          | 0.82          |
| Ha55* |                             | 40                          | 40                        | 20   | 0.55          | 0.66          | 0.78          |
| RR    | 80                          |                             |                           | 20   | 0.29          | 0.34          | 0.42          |
| HH    |                             | 80                          |                           | 20   | 0.26          | 0.31          | 0.37          |

别,同时,这两种推进剂的密度也略有差别,故对燃速有一定影响。

3. 用等量的PU代替配方中的HTPB,则推进剂的燃速下降。表(12)列出部分计算结果,并可以和表(11)相比较。显然,选用HMX和PU适当地组成推进剂,将可获得甚低的燃速。

表12 推进剂的组成与燃速

| No.    | 推进剂组成(%)             |                      |                    |    | 燃速 cm/s     |             |             |
|--------|----------------------|----------------------|--------------------|----|-------------|-------------|-------------|
|        | RDX<br>(140 $\mu$ m) | HMX<br>(140 $\mu$ m) | AP<br>(20 $\mu$ m) | PU | $p/p^*=0.5$ | $p/p^*=0.7$ | $p/p^*=1.0$ |
| Ra55** | 40                   |                      | 40                 | 20 | 0.32        | 0.41        | 0.52        |
| Ha55** |                      | 40                   | 40                 | 20 | 0.31        | 0.39        | 0.49        |
| RR*    | 80                   |                      |                    | 20 | 0.16        | 0.21        | 0.27        |
| HH*    |                      | 80                   |                    | 20 | 0.14        | 0.18        | 0.23        |

## 五、结 论

通过计算和讨论,可得出如下结论:

1. 本文提出的燃速预估方法能够反映多种类型硝胺复合固体推进剂燃烧特性的基本规律,对实际研究工作有一定指导作用。

2. 计算结果表明,RDX(HMX)取代部分AP后推进剂的燃速将下降,但取代量应适中。也可降低AP颗粒的平均粒径,使燃速的下降程度缩小。

3. 混合氧化剂的实际燃烧过程较为复杂,关于硝胺复合固体推进剂的燃烧模型,尚需在理论和实验两方面继续研究。

## 参 考 文 献

- (1) Kubota, N. and Others, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, No. 7, 1982, pp. 40-45.
- (2) Beckstead, M. W., AIAA Journal, Vol. 20, No. 1, 1982, pp. 106-115.
- (3) AIAA-81-1582 (译文:《推进技术》, 1983年3期, 48-62页).
- (4) 宋洪昌:“丁羟复合固体推进剂燃速预估”,《推进技术》, 1987年4期, 55-62页.
- (5) 五机部210所, 国外科技资料化工类(11), 1977, 1-9页.
- (6) Farber, M. and Srivastava, R. D., AD A074963(1979).
- (7) 景中兴, 白木兰:“用飞行时间质谱仪对HMX热分解的研究”,《化工通讯》, 1984, 12-21页.
- (8) Farber, M. and Srivastava, R. D., AD A058578(1978).
- (9) Bereuven, M., Summerfield, M., etc, Sixteenth Symposium (International) on Combustion, 1977, pp. 1223-1233.

years. The combustion tests of LOX/propane/gas hydrogen tri-propellant are conducted with subscale hardware at chamber pressure of  $\infty$  .78MPa and the results are analyzed in this paper. It is shown that the concept is feasible.

**Keywords:** Multipropellant, combustion test, Liquid propellant rocket engine, Analyzing

## PREDICTING BURNING RATE OF AMMONIUM NITRATE PROPELLANTS

Song Hongchang  
(Hua Dong Engineering Institute)

**Abstract:** In this paper the decomposition of RDX, HMX and the its influence on burning rate of solid propellants is discussed. A computer program to calculate the burning rate of AP/RDX(HMX)/HTPB(PU)/Al composition propellants is presented. The quantitative predictions by the method under various propellant compositions and solid particle sizes appear to be basically in accordance with the experimental results.

**Keywords:** Solid rocket engine, Ammonium nitrate propellant, Propellant burning rate, Prediction

## INVESTIGATION ON CATALYTIC THERMAL DECOMPOSITION OF AP/HTPB COMPOSITE PROPELLANT

Zhang Ren Lu Zhengzhang Cao Fuqi Zhang Xinghang  
(National University of Defence Technology)

**Abstract:** The effects of  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Co}(\text{CO}_3)_2$ ,  $\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_3$ ,  $\text{PbCO}_3$  and calcined products of these carbonates on AP/HTPB propellant thermal decomposition are investigated in this paper. It is discovered from experiments that  $\text{CuO}$  and  $\text{Co}_2\text{O}_3$  made from calcining carbonate respectively have coordinating effects on increasing burning rate and lowering burning rate pressure exponent of propellant.

**Keywords:** Composite propellant, Catalyst, Thermolysis, Research