

AP/HTPB复合推进剂的 催化热分解研究

张仁 吕振忠 曹付齐 张星红

(国防科技大学)

摘要: 本文研究了 CuO 、 Cr_2O_3 、 Co_2O_3 、 PbO 、 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Co}_2(\text{CO}_3)_3$ 、 $\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_3$ 、 PbCO_3 以及这些碳酸盐的煅烧产物对AP、HTPB和AP/HTPB复合推进剂热分解性能的影响。由此发现,煅烧碳酸盐制得的 CuO 与 Co_2O_3 对提高AP/HTPB复合推进剂的燃速具有协同催化效应,并能降低燃速压力指数。

主题词: 端羟基聚丁二稀推进剂, 催化剂, 热解, 研究

一、引 言

复合固体推进剂的燃烧过程是一种相当复杂的物理-化学过程^[1]。一般要经过燃烧表面及亚表面的热分解反应和火焰区的气相反应两个主要阶段。一些学者研究发现,推进剂燃烧表面及亚表面的热分解反应是复合固体推进剂燃烧过程的主要控制步骤^[2-4]。

深入研究复合固体推进剂的催化热分解特征,对进一步认识凝聚相反应在推进剂燃烧过程中的重要作用,对合理选择推进剂的燃速催化剂等方面都有现实意义。

随着推进剂粘合剂的变更,对燃烧性能将会产生影响^[7]。然而,有关AP/HTPB复合推进剂热分解特性的研究,特别是催化热分解的研究,至今仍报导极少^[8]。因此,本研究的主要目的在于较全面的考察一些过渡金属氧化物(CuO 、 Co_2O_3 、 Cr_2O_3 、 PbO),它对应的碳酸盐及其煅烧产物对AP、HTPB以及AP/HTPB推进剂热分解特性的影响,并进一步探索某些催化剂的催化协同效应和对推进剂燃速及燃速压力指数的影响。

二、实验及结果

热分解实验在国产CDR-1型差动热分析仪上进行。全部实验皆采用氮气气氛,流量为40ml/min。推进剂制造与过去报道的方法一样^[8]。燃速测定采用水下声发射法。燃速数据的取舍采用t检验法^[9],燃速压力指数由最小二乘法求得,热分解动力学参数的求解按文献(10)进

本文1989年3月1日收到

行。全部催化剂均过110目筛。煅烧碳酸盐的条件为400℃下煅烧1小时。

1. 催化剂对AP热分解特性的影响

为了检验测试方法的可靠性,先将纯AP的测试值与文献值进行了比较。由表1可见,AP热分解实验数据是可靠的。实验结果发现,除了AP/Co₂(CO₃)₂的DSC曲线外,其余所试验的AP/催化剂体系的DSC曲线形状与纯AP的DSC曲线形状相似,AP/Co₂(CO₃)₂的DSC曲线高、低温峰合为一体。各种催化剂对AP热分解特性的影响如表2所示,从中可得如下结论:

表1 AP热分解参数与文献值的比较

数值/参数类别	低温分解活化能 E_L (kJ/mol)	高温分解活化能 E_H (kJ/mol)
实验值	143.8	171.2
文献值	134 ^[8] , 134~142.4 ^[11] , 137 ^[12]	155 ^[8] , 162.4 ^[13] , 171.2 ^[12]

(1) 对AP高低温热分解参数均起催化作用的催化剂有Co₂O₃和Cr₂(CO₃)₃。

(2) 仅对AP低温分解参数起催化作用的催化剂有CuO, Cu(OH)₂CO₃。

(3) 仅对AP高温分解参数起催化作用的催化剂有Cr₂O₃, PbO, PbCO₃以及煅烧碳酸盐制得的Co₂O₃。

(4) 除了Cr₂O₃外,所用的其余催化剂均降低了AP的低温热分解活化能。

表2 催化剂对AP热分解特性的影响* (气氛N₂)

催化剂名称	参数	低温分解			高温分解			总热 J/g
		T_{iL}	T_{ML}	E_L	T_{iH}	T_{MH}	E_H	
纯AP		270	294	143.8	314	365	170.2	818.8
CuO		267	293	124.4	309	334	210.8	1081.8
Co ₂ O ₃		256	292	126.8	305	325	137.3	1014.6
Cr ₂ O ₃		274	295	167.5	314	350	139.9	875.8
PbO		272	295	115.2	308	350	145.3	803.7
Cu ₂ (OH) ₂ CO ₃		270	275	120.8	305	342	179.8	1065.4
Co ₂ (CO ₃) ₃		254	287	264.0	—	—	—	739.7
Cr ₂ (CO ₃) ₃		267	291	125.8	314	345	117.4	811.4
PbCO ₃		274	295	98.3	308	336	140.7	894.4
CuO (煅烧)		270	295	121.2	315	347	140.5	953.1
Co ₂ O ₃ (煅烧)		255	300	140.8	304	320	132.0	879.2
Cr ₂ O ₃ (煅烧)		276	298	106.5	308	348	147.9	772.1
PbO (煅烧)		275	300	120.1	315	352	126.0	1036.1

* 所加催化剂的浓度均为5% (重量), AP粒度为100—140目。表中 T_{iL} —低温起始分解温度(℃), T_{ML} —低温分解峰温(℃), T_{iH} —高温起始分解温度(℃), T_{MH} —高温分解峰温(℃), E_L —低温分解活化能(kJ/mol), E_H —高温分解活化能(kJ/mol)。

(5) 除了CuO和Cu(OH)₂CO₃外,所用的其余催化剂均降低了AP的高温分解活化能。

此外,还用Kissinger法求得了含不同催化剂的AP的指前因子和形状因子,结果如表3所示。

2. 催化剂对HTPB热分解特性的影响

HTPB加入催化剂后的DSC曲线与纯HTPB的DSC曲线形状基本相似,如图1所示。

表4和表5列出了不同催化剂对HTPB热分

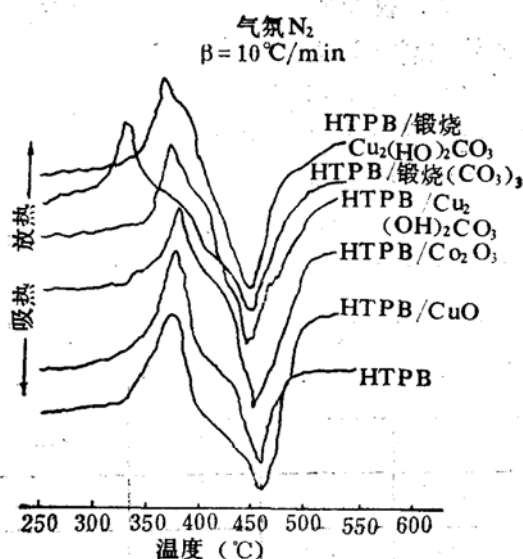


图1 催化剂对HTPB DSC曲线的影响

表3 催化剂对AP热分解反应指前因子和形状因子的影响

参数 催化剂名称	低温分解		高温分解	
	Z_L	n_L	Z_H	n_H
无催化剂的AP	1.6×10^{12}	1.3866	1.1×10^{13}	1.5087
CuO	1.8×10^{10}	1.3150	1.5×10^{17}	2.3990
Co ₂ O ₃	3.2×10^{10}	1.1847	7.0×10^{10}	3.3574
Cr ₂ O ₃	2.2×10^{14}	1.1637	4.3×10^{10}	2.8656
PbO	2.2×10^9	1.3927	1.2×10^{11}	2.7701
Cu(OH) ₂ CO ₃	5.0×10^9	1.2702	8.1×10^{11}	2.5309
Co ₂ (CO ₃) ₃	5.5×10^{23}	1.8187	—	—
Cr ₂ (CO ₃) ₃	2.6×10^{10}	1.1221	3.9×10^8	2.3812
PbCO ₃	6.1×10^7	1.4366	7.2×10^{10}	—
煅烧Cu(OH) ₂ CO ₃	8.2×10^8	1.0484	8.2×10^{10}	2.2370
煅烧Co ₂ (CO ₃) ₃	4.7×10^{11}	1.1137	1.7×10^{10}	2.2630
煅烧PbCO ₃	4.6×10^9	1.4031	1.8×10^9	0.9984
煅烧Cr ₂ (CO ₃) ₃	2.5×10^8	1.2831	1.6×10^{11}	2.3652

* Z —指前因子, n —形状因子。

解特性的影响。由这些表中所列的数据可以看出,所试验的多数催化剂对HTPB的热分解特性基本上无明显影响,唯煅烧过的碳酸钴能使放热峰的峰温降低近50℃,且使吸热段反应和放热段反应的活化能均有明显降低。

3. 催化剂对AP/HTPB推进剂热分解特性的影响

AP/HTPB推进剂中,AP与HTPB的重量比7:3。AP的粒度为100~140目。催化剂为外加,浓度为5%(重量)。AP/HTPB推进剂的DSC曲线如图2所示。图中AP/HTPB推进剂的DSC曲线的前部分与AP的DSC曲线形状完全相同。可见,在AP/HTPB推进剂热分解过程中,首先发生的反应仍是AP的低温分解和高温分解。在AP/HTPB推进剂中加入催化剂后,其DSC曲线都与图2中的AP/HTPB/CuO体系的DSC曲线形状相似。即在到达AP高温分解温度时,立即发生急剧的放热反应,这就是所谓的爆燃现象。正因为加入催化剂后,均出现了上述爆燃现象,因此在本研究中未能获得AP/HTPB/催化剂体系的各种热分解动力学参数,而只测得了分解温度和总效应两种数值,其结果如表6所示。从表6所列的反应峰温和反应结束温度来看,各类催化剂对AP/HTPB推进剂热分解反应的催化活性顺序可以排列如下:

氧化物: CuO > Co₂O₃ ≈ PbO > Cr₂O₃

表4 催化剂对HTPB热分解特性的影响 (气氛N₂)*

催化剂名称	参 数	放热反应阶段		吸热反应阶段		热 效 应 (J/g)
		T_L	E_L	T_H	E_H	
纯HTPB		371	160.1	455	345.3	-46.2
CuO		368	225.9	450	263.9	-379.9
Co ₂ O ₃		371	197.9	448	340.9	-307.7
Cr ₂ O ₃		369	180.8	445	223.3	-107
PbO		364	206.6	443	191.0	-556.4
Cu ₂ (OH) ₂ CO ₃		363	171.4	447	194.8	-238.2
Co ₂ (CO ₃) ₃		379	190.1	475	241.9	-6.3
Cr ₂ (CO ₃) ₃		370	273.4	448	292.3	-331.8
PbCO ₃		338	105.2	451	237.3	-105.1
煅烧Cu ₂ (OH) ₂ CO ₃		365	170.2	458	231.4	-224.5
煅烧Co ₂ (CO ₃) ₃		322	65.4	454	179.1	-71.4
煅烧Cr ₂ (CO ₃) ₃		364	173.5	444	204.6	-140.1
煅烧PbCO ₃		357	147.1	461	260.3	-133.5

* T_L —放热峰温(°C), T_H —吸热峰温(°C), E_L —放热反应活化能(kJ/mol), E_H —吸热反应活化能(kJ/mol)

表5 催化剂对HTPB热分解反应指前因子和形状因子的影响*

催化剂名称	参 数	放热反应阶段		吸热反应阶段	
		Z_L	n_L	Z_H	n_H
纯 (HTPB)		1.37×10^{12}	1.5528	6.32×10^{23}	1.3736
CuO		2.09×10^{17}	1.5601	5.60×10^{17}	1.3831
Co ₂ O ₃		9.96×10^{14}	1.5528	4.82×10^{23}	1.3870
Cr ₂ O ₃		3.39×10^{13}	1.5676	8.37×10^{14}	1.3928
PbO		8.37×10^{15}	1.5699	2.84×10^{12}	1.3966
Cu ₂ (OH) ₂ CO ₃		6.22×10^{12}	1.5674	5.59×10^{12}	1.3899
Co ₂ (CO ₃) ₃		1.62×10^{14}	1.5337	9.08×10^{15}	1.3369
Cr ₂ (CO ₃) ₃		1.68×10^{21}	1.5552	8.63×10^{19}	1.3870
PbCO ₃		3.33×10^7	1.6367	6.19×10^{15}	1.3812
煅烧Cu ₂ (OH) ₂ CO ₃		4.87×10^{12}	1.5674	1.95×10^{15}	1.3680
煅烧Co ₂ (CO ₃) ₃		7.87×10^3	1.6608	2.87×10^{11}	1.3755
煅烧Cr ₂ (CO ₃) ₃		9.72×10^{12}	1.5699	2.97×10^{13}	0.9025
煅烧PbCO ₃		7.56×10^{10}	1.5873	2.47×10^{17}	1.3624

* Z_L , Z_H —分别为放热、吸热反应段的指前因子, n_L , n_H —分别为放热、吸热反应段的形状因子。

碳酸盐: $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3 > \text{Cr}_2(\text{CO}_3)_3 \approx \text{Co}_2(\text{CO}_3)_3 > \text{PbCO}_3$

煅烧的碳酸盐: 煅烧 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3 \approx \text{煅烧 PbCO}_3 > \text{煅烧 Co}_2(\text{CO}_3)_3 \approx \text{煅烧 Cr}_2(\text{CO}_3)_3$.

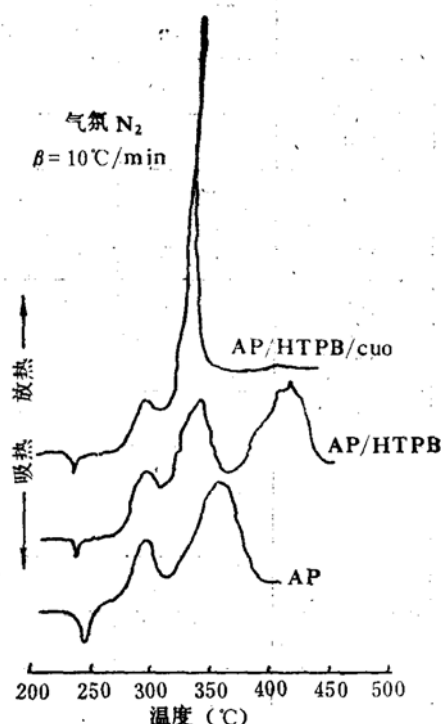


图2 AP/HTPB的DSC曲线

4. 混合催化剂对AP/HTPB推进剂界面热效应的影响

综合考虑前面的三组实验结果, CuO 和 Co_2O_3 的催化效果要比其它氧化物好, 而由煅烧碳酸盐制得 CuO 和 Co_2O_3 又比市售的 CuO 和 Co_2O_3 催化效果更好些。为此, 本研究接着选用了煅烧制得的 CuO 和 Co_2O_3 按不同配比, 探索了对AP/HTPB推进剂界面热效应的影响, 结果如表7所示。所谓界面反应热按Pai Verneker等人提出的如下公式计算^[3]:

$$(\Delta H)_C = (\Delta H)_P - \alpha(\Delta H)_{AP} - (1 - \alpha)(\Delta H)_F$$

其中: $(\Delta H)_P$ —推进剂的焓变, $(\Delta H)_{AP}$ —氧化剂AP的焓变, $(\Delta H)_F$ —有机粘合剂的焓变, α —氧化剂AP在推进剂所占的重量

表6 催化剂对AP/HTPB推进剂热分解特性的影响(气氛 N_2 , 升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$)

催化剂名称	参数 起始分解温度 ($^\circ\text{C}$)	峰值 ($^\circ\text{C}$)	分解终了温度 ($^\circ\text{C}$)	总热效应 (kJ/g)
无催化剂	280	338	390	1.93
CuO	280	336	336	1.12
Co_2O_3	285	355	355	1.09
Cr_2O_3	280	370	370	1.12
PbO	290	355	357	0.61
$\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$	279	344	346	1.42
$\text{Co}_2(\text{CO}_3)_3$	285	359	360	1.00
$\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_3$	289	355	356	0.67
PbCO_3	276	375	375	1.33
煅烧 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$	275	328	330	1.12
煅烧 $\text{Co}_2(\text{CO}_3)_3$	288	349	351	1.22
煅烧 $\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_3$	287	360	362	1.03
煅烧 PbCO_3	289	335	338	1.42

表7 煅烧生成的 CuO 及 Co_2O_3 在不同配比对AP/HTPB推进剂凝聚相界面反应热效应的影响 (kJ/g , 气氛 N_2 , 升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$)

CuO 与 Co_2O_3 的重量比	$(\Delta H)_P$	$(\Delta H)_F$	$(\Delta H)_{AP}$	$(\Delta H)_C$	$\frac{(\Delta H)_C}{(\Delta H)_P}$
1:3	0.88	-0.66	0.93	0.43	48.9%
1:2	0.96	-0.70	0.92	0.53	55.2%
1:1	1.73	0.01	1.02	1.00	57.8%
3:2	1.80	0.01	1.02	1.09	60.6%
3:1	1.50	-0.03	1.02	0.80	53.3%
全为 Co_2O_3	1.12	-0.22	0.94	0.53	47.3%
全为 CuO	1.22	-0.07	0.88	0.62	50.8%

百分数, $(\Delta H)_c$ —界面反应热。

由表 7 可以看出, 当煅烧制得的 CuO 与 Co_2O_3 配比变化时, 对 AP/HTPB 推进剂凝聚相界面反应热效应具有明显的影响, 当 $\text{CuO}/\text{Co}_2\text{O}_3 = 3/2$ (重量) 时, 其作用效果最佳。

5. 催化剂对 AP/HTPB 推进剂燃速及燃速压力指数的影响

为了探索上述热分解特性对 AP/HTPB 推进剂燃速和燃速压力指数的影响, 特配制了三种配方的 AP/HTPB 推进剂。然后测出这三种推进剂在不同压力的燃速并求得了燃速压力指数。这三种推进剂的配方组成如表 8 所示。其中, 1 号推进剂为基础配方, 2 号推进剂为用市售 $\text{CuO}/\text{Co}_2\text{O}_3$ 作催化剂的配方, 3 号推进剂为由煅烧相应碳酸盐制得的 $\text{CuO}/\text{Co}_2\text{O}_3$ 作催化剂的配方。三种推进剂的燃速与燃速压力指数如表 9 所示。由表 9 可以看出, 采用市售的 $\text{CuO}/\text{Co}_2\text{O}_3$ 作推进剂的燃速催化剂时, 在 5.88 MPa 压力下的燃速仅能提高 7%, 而燃速压力指数也相应提高了 7%。当用煅烧碳酸盐制得的 $\text{CuO}/\text{Co}_2\text{O}_3$ 作催化剂时, 在 5.88 MPa 压力下的推进剂燃速却提高了 30.6%, 而且燃速压力指数同时降低了 23%。

表 8 三种 AP/HTPB 推进剂的配方组成*

重量含量 (%)		推进剂编号 No.		
组分名称		1 号	2 号	3 号
AP	60~80 目	40	40	40
	100~140 目	20	20	20
	45 μ	10	10	10
铝粉		16	16	16
HTPB 粘合剂体系		11.4	11.4	11.4
癸二酸二辛酯		2.6	2.6	2.6
市售 $\text{CuO}/\text{Co}_2\text{O}_3$, ($3/2$, 重量)		0	1.5	0
煅烧制取的 $\text{CuO}/\text{Co}_2\text{O}_3$, ($3/2$, 重量)		0	0	1.5

* 催化剂为外加 1.5% (重量)

表 9 三种 AP/HTPB 推进剂的燃速及燃速压力指数

燃速 (mm/s)		推进剂编号 No.		
压力 MPa		1 号	2 号	3 号
燃速	8.82	9.29 $\pm$ 0.09	10.47 $\pm$ 0.07	11.35 $\pm$ 0.04
	7.84	8.56 $\pm$ 0.02	9.38 $\pm$ 0.06	10.69 $\pm$ 0.03
	5.88	7.08 $\pm$ 0.07	7.55 $\pm$ 0.07	9.25 $\pm$ 0.09
	3.92	5.80 $\pm$ 0.03	6.31 $\pm$ 0.02	7.77 $\pm$ 0.03
	2.94	4.74 $\pm$ 0.04	4.91 $\pm$ 0.03	6.68 $\pm$ 0.05
燃速压力指数		0.58	0.62	0.47

三、几点简要的结论

1. 对氧化剂 AP 和对其推进剂的热分解具有催化作用的化合物一般均能提高其推进剂的燃速, 如 CuO 、 Co_2O_3 以及它们的混合物等。
2. 多数催化剂对 HTPB 粘合剂的热分解无明显的影响, 但煅烧碳酸钴生成的 Co_2O_3 能明显降低 HTPB 热分解放热峰温, 并较大幅度的降低了放热反应和吸热反应两个阶段的反应活化能。
3. 煅烧碳酸盐制成的相应金属氧化物的催化效果要比市售的同种金属氧化物催化效果好。

(下转第 28 页)

(2) 木头的吸能特性 为什么初始增面率同为124%,在短药柱和木制假药柱构成的组合装药中能获得正常的压力曲线,而在真药柱中会引起发动机爆炸呢?主要原因是木头吸收了能量。根据火箭发动机中的能量转换过程,推进剂的化学能转变成高速气流的动能包括两个能量转换过程:一是推进剂的燃烧过程,二是膨胀加速过程,如图5所示。

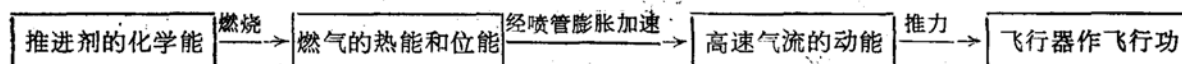


图5 固体火箭发动机的能量转换过程

在第一个能量转换过程中,由于能量损失,推进剂的化学能不可能全部变为燃气的热能。通常,这些能量损失包含燃料不完全燃烧带来的损失,燃烧产物解离作用引起的损失以及散热损失等。能量损失使推进剂的化学能转变成燃气热能的数值降低。使用木制假药柱时,由于木头和药柱的热物理性质有明显的差别,木头不仅吸收大量的热量而且还产生炭化和干缩,加大了发动机的能量损失,降低了燃气的热能和高速气流的动能,使发动机的压力减小,因此测得的压力比在真实药柱发动机中测得的压力低。在这种情况下确定的初始增面率不适用于真实药柱的发动机。

结 语

本文论述的问题是在研究端面燃烧固体火箭发动机中取得的一点经验,为今后研制新的端面燃烧装药发动机时,避免采用木制假药柱,正确选择药柱的初始增面率提供了有益的借鉴。

(上接第51页)

4. CuO 与 Co_2O_3 对催化AP/HTPB推进剂凝聚相界面反应和提高推进剂燃速具有协同效应。当 $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}_3 = 3/2$ (重量比)时,协同效应最显著,同时能明显降低推进剂的燃速压力指数。

参 考 文 献

- (1) 彭培根等: 固体推进剂性能及原理, 国防科技大学, 1987.
- (2) Schmidt, W. G., NASA-CR-112083.
- (3) Kishore, K. et al, AIAA J. Vol.13 (9), 1975.
- (4) Rostagi, R. P. et al, Ahermo. Acta., Vol.17, 1976.
- (5) Schmidt, W. G., NASA-CR-66759.
- (6) Shirotha, K., Proc. 12th Symp. Inter. on Space Technol. and Sci., 1977.
- (7) 张仁: 《推进技术》, No. 3, 1988.
- (8) 张炜等: 《推进技术》, No. 3, 1986.
- (9) 居建国等: 《推进技术》, No. 2, 1988.
- (10) 云主惠等: 《火炸药》, No. 2, 1983.
- (11) Jacobs, P. W. M. et al, Pro. Roy. Soc., A254, 1960.
- (12) Jacobs, P. W. M. et al, Trans. Frady. Soc., Vol.63, 1967.
- (13) Bircumshaw, L. L. et al, Pro. Roy. Soc., A227, 1955.