

RDX-CMDB推进剂中组合催化剂的研究

赵风起 李上文

(西安近代化学研究所)

摘要: 利用正交设计结合方差分析的方法对RDX-CMDB推进剂中邻苯二甲酸铅(ϕ -Pb)和炭黑(CB)催化剂进行了较全面的研究, 得到了 ϕ -Pb和CB对推进剂燃烧性能的影响规律及其作用区域, 并从影响显著性的角度, 解释了催化剂之间的协同作用及其使推进剂产生平台燃烧的原因。

主题词: 无烟推进剂, 催化剂, 方差分析, 燃烧试验

AN INVESTIGATION ON THE EFFECT OF COMPOSITE CATALYSTS USED IN RDX-CMDB PROPELLANT

Zhao Fengqi Li Shangwen

(Xian Modern Chemistry Research Institute)

Abstract: By using the orthogonal design and variance analysis, lead phthalate (ϕ -Pb) and carbon black (CB) added in RDX-CMDB propellants as combustion catalysts have been investigated in this paper. The effect of ϕ -Pb and CB on combustion properties of the propellants, and their action region are obtained. In terms of the significance of effect, the synergism of ϕ -Pb and CB and the plateau combustion phenomenon of the propellants are explained.

Keywords: Smokeless propellant, Catalyst, Variance analysis, Combustion test

一、引言

铅盐、铜盐和炭黑三组份催化剂的组合使用, 不仅可使RDX-Al-CMDB中能推进剂获得小于0.3的压力指数, 而且在RDX-CMDB无烟推进剂中也可得到良好的平台或麦撒效应, 同时使得推进剂燃速在5~30mm/s范围内调节^[1]。因而国内外目前仍多以铅盐、铜盐和炭黑复合催化剂来改善推进剂的燃速和压力指数。但是, 并非任意的铅盐、铜盐和炭黑的组合都

是有效的、理想的,国外也仅应用了 β -雷索辛酸铅和铜盐、水扬铅和铜盐等有限的几个催化剂品种。若研究或开发新的催化剂组合,这就给我们提出了如何筛选催化剂组份及其配比的问题。传统的配方研究多以“试凑法”为主,此方法往往依赖于过去的研究经验,常用于含单一催化剂或催化剂组份较少的推进剂配方研究。对于铅-铜-炭黑组合催化剂,盲目的“试凑”是不行的,其关键在于如何快速了解所选催化剂的作用特性,且通过易得的燃速数据来获得较多的信息,以便找出调节燃速、压力指数和平台范围的规律。

本研究采用正交设计的方法,对RDX-CMDB无烟推进剂进行了研究。通过调节铅盐和炭黑的含量,获得了含此种组合催化剂的燃烧特征,又经过对燃速数据予以方差分析,得到了不同催化剂随压力变化对推进剂燃烧性能影响的显著性规律,进而从影响显著性程度的角度,解释了铅-铜-炭黑的“协同作用”,以及产生平台效应的原因。

二、实验方法及结果

1. 基础配方

硝化棉NC(12.0%N)38.6%;硝化甘油NG27.0%;吉纳DINA5.0%;黑索金RDX25.0%;二号中定剂C₂2.0%;凡士林V0.5%; β -雷索辛酸铜 β -Cu0.4%;燃烧稳定剂L1.5%。

2. 燃烧催化剂及配方安排

根据含硝胺的CMDB推进剂与双基推进剂燃烧波结构类比的观点^[2],以及苯二甲酸铅(ϕ -Pb), β -Cu和炭黑(CB)复合催化剂能够使双基推进剂产生麦撒燃烧效应并且有负的燃速温度敏感系数的结论^[3],本实验选择 ϕ -Pb, β -Cu和CB作为燃烧催化剂,且重点考查 ϕ -Pb和CB的催化作用。定 ϕ -Pb和CB的含量各有3个水平,分别为0.5%、1.5%、2.5%和0.2%、0.4%、0.6%。由L₉(3⁴)正交表作如下的配方试验安排:

表1 配方安排表

含 量 代 号 % 催化剂	LQ-1	LQ-2	LQ-3	LQ-4	LQ-5	LQ-6	LQ-7	LQ-8	LQ-9	LQ-10
ϕ -Pb	0	0.5	0.5	0.5	1.5	1.5	1.5	2.5	2.5	2.5
CB	0	0.2	0.4	0.6	0.2	0.4	0.6	0.2	0.4	0.6

3. 样品制备和测试结果

采用常规的吸收-压延-螺压无溶剂工艺,投料量为1kg。 $4 \times 4 \times 150$ mm的药条经聚乙烯醇包覆后,用靶线法在调压燃速仪中测定燃速,试验压力从3.93~15.69MPa(40~160kg·f/cm²)。燃速测定数据及处理结果如表2和图1~4所示。在表2中, ΔP 为平台区的宽度; n 为用线性回归近似处理的平台区压力指数(对于能量较高的推进剂认为 $n < 0.3$ 为平台); r 为平台区平均燃速; Ch 为催化平台效果,且 $Ch = (1 - n) \times \Delta P \times r$,单位为MPa·mm/s。

表 2 组合催化剂作用一览表

配 方	燃速 (mm/s)	压力 p (MPa)						Δp (MPa)	n	r mm /s	Ch
		3.93	5.85	7.85	9.81	11.77	13.73				
LQ-1		6.88	7.93	9.58	11.45	13.32	14.71				
LQ-2		7.99	10.65	12.97	13.63	14.18	15.29	7.85-11.77	3.92	0.22	13.64
LQ-3		8.39	11.55	13.64	15.17	15.97	16.78	9.81-13.73	3.92	0.30	16.04
LQ-4		8.63	11.57	13.68	15.92	16.67	17.48	9.81-13.73	3.92	0.28	16.74
LQ-5		8.18	9.73	10.50	10.70	11.22	13.39	5.89-11.77	5.88	0.20	10.54
LQ-6		9.51	11.59	12.53	13.02	13.12	14.49	7.85-11.77	3.92	0.12	12.94
LQ-7		10.4	12.82	13.83	14.93	15.36	16.21	9.81-15.69	5.88	0.23	15.87
LQ-8		7.89	8.44	8.51	10.02	11.44	13.14	3.93-7.85	3.92	0.11	8.32
LQ-9		8.73	9.35	9.47	10.03	12.14	13.79	3.93-9.81	5.88	0.14	9.44
LQ-10		9.66	11.16	11.43	11.20	11.99	13.50	5.89-11.77	5.88	0.08	11.56

表 3 催化剂的影响程度

F 值 及显著性	压力 (MPa)	p					
		3.93	5.89	7.85	9.81	11.77	13.73
ϕ -Pb	F_A	4.43	6.53	18.66	22.54	12.49	15.43
	显著性			**	**	*	*
CB	F_B	10.17	9.42	7.18	7.3	8.57	5.35
	显著性	*	*	*	*	*	

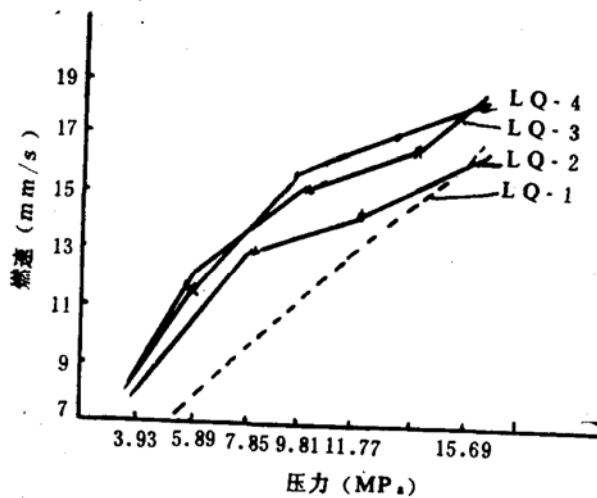


图 1 ϕ -Pb量为0.5%时, 不同CB量的影响规律

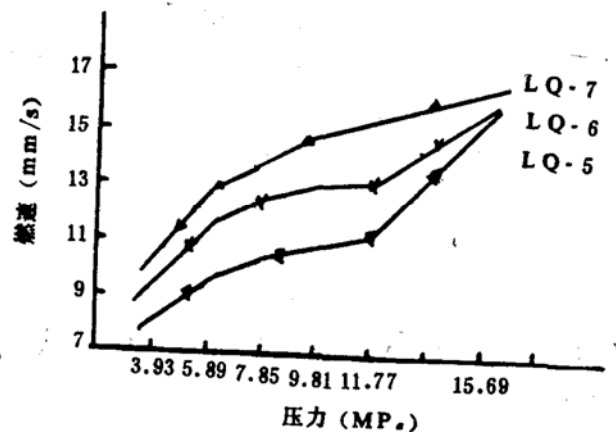


图 2 ϕ -Pb量为1.5%时, 不同CB量的影响

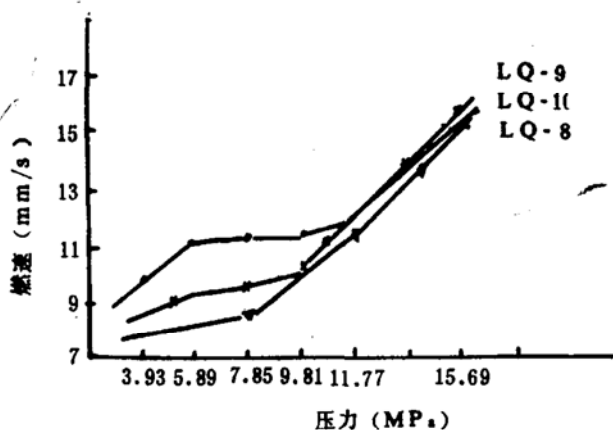


图3 ϕ -Pb量为2.5%时,不同CB量的影响

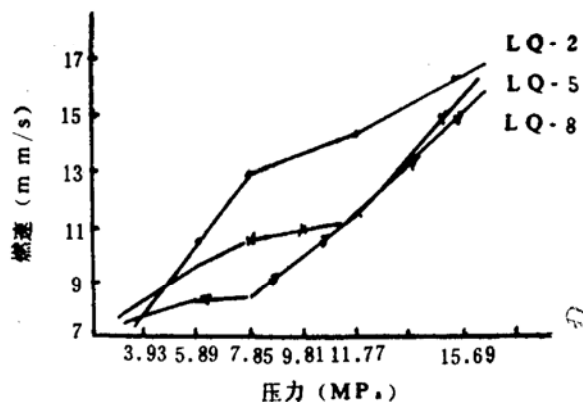


图4 CB量为0.2%时,不同 ϕ -Pb量的影响

三、含所用催化剂的推进剂燃烧特征

一般说来,在双基推进剂中,无机铅化物和脂肪酸铅盐使推进剂产生平台或麦撒燃烧在低压区,且随其含量的增加推进剂燃速降低;而芳香酸铅盐多使推进剂产生中、高压平台或麦撒燃烧现象,且铅盐量增加,燃速增加。在RDX-CMDB无烟推进剂中,单独的铅盐其催化活性和平台化效果均不明显,而芳香铅盐、铜盐以及炭黑的复合却成为该推进剂有效的催化剂^[4],并且研究表明^[1]:芳香酸铅盐如 β -雷索辛酸铅,邻氨基苯甲酸铅随它们含量的增加,推进剂燃速增加。但我们在实验中发现,作为芳香酸铅盐的邻苯二甲铅却显示了独特的个性。由表2和图1~4可总结出如下规律:

1. 基础配方即仅含 β -Cu作燃烧催化剂的RDX-CMDB推进剂,在所测压力范围内,压力指数均大于0.3。当加入 ϕ -Pb和CB以后,推进剂低压下燃速增加,且在某压力范围内出现了平台燃烧效应,其燃速变化和平台范围依赖于 ϕ -Pb和CB的加入量。

2. 当CB不变时,随着 ϕ -Pb含量的增加,推进剂燃速降低,平台区向低压移动,且平台区的压力指数有减小的趋势,催化平台效果以1.5% ϕ -Pb为好。如当CB量为0.2%时, ϕ -Pb含量由0.5%增加到2.5%,推进剂平台燃速 r 降低了5.3mm/s,而平台区也从7.85~11.77MPa下移到3.93~7.85MPa;当CB量为0.6%时, ϕ -Pb含量增加,推进剂平台燃速 r 由16.7mm/s下降到11.5mm/s,平台区下移约3MPa。

3. 当 ϕ -Pb量不变时,随着CB量的增加,推进剂燃速升高,平台区向高压移动,且有更好的催化平台效果。当 ϕ -Pb量为1.5%时,平台区由5.89~11.77MPa上移到9.81~15.69MPa。比较图1~3可以发现: ϕ -Pb量较少时,低压3.93~7.85MPa下,推进剂燃速随CB量的增加量较大; ϕ -Pb量较大时,结论却恰恰相反。上述事实表明:当 ϕ -Pb量超过一定值(如0.5%)后,CB在调节推进剂燃速上起着重要作用。

4. 综合的催化平台效果以 ϕ -Pb1.5%、CB0.6%的组合为最好,其次是 ϕ -Pb2.5%,CB0.6%的搭配。

基础配方燃速随压力增加而直线增高,基本原因就在于火焰区离燃烧表面变近,传给燃烧面的热量增多。当 ϕ -Pb和CB加入时,推进剂随压力的增加出现了平台燃烧现象,这表明

在亚表面区和嘶嘶区必然有降低燃速以抵消火焰区提高燃速的负作用存在,文献〔5〕报道了苯二酸铅的分解温度 ($T_{\text{分}} = 365^{\circ}\text{C}$) 和分解历程。据此,我们可以推论: 由于双基系配方的表面温度 T_s 一般随压力升高而增高,且RDX-CMDB推进剂比双基推进剂 ($T_s > 300^{\circ}\text{C}$) 有更高的 T_s , 故而这将导致 $\phi\text{-Pb}$ 逐渐在亚表面区分解,且分解时消耗一部分热量; 如果温度合适,分解产物 PbO 还要发生变型或变价也消耗一部热量; PbO 多孔性颗粒还能吸附大量的 NO_2 和 CH_2O , 这样出现了 PbO 和 CH_2O 或 NO_2 之间的反应,一方面影响了 NO_2 和醛的化学当量比,从而减少了 $\text{NO}_2 + \text{CH}_2\text{O}$ 反应在亚表面区的放热量,加上 PbO 随压力和温度的增高,导热系数变小,而达更高 T_s 也需增加一部分热量。所有这些加在一起,就使催化剂在亚表面反应区的正催化作用逐渐变弱,而消耗吸收热能的负催化作用逐渐增强,从而导致了平台燃烧效应的出现。我们的实验结果“随着 $\phi\text{-Pb}$ 含量增加,推进剂燃速降低”就是对这种负催化作用的一个很好证明,因为 $\phi\text{-Pb}$ 含量愈多,消耗的热能愈多,推进剂就燃速降低。

四、用方差分析对催化剂的研究

利用方差分析方法〔6〕对表 2 所列的燃速数据予以处理得 F 值,见表 3。当 $F < F_{0.05}$ 这个临界值时,认为影响不显著,当 $F_{0.05} < F < F_{0.01}$ 为临界值时,认为影响显著,用符号 $\bullet$ 表示; 若 $F > F_{0.01}$, 则认为影响特别显著,用符号 $\bullet\bullet$ 表示。由于 $\phi\text{-Pb}$ (A) 和 CB(B) 分别为 3 个水平,于是查得 $F_{0.05} = 6.94$, $F_{0.01} = 18.0$ 。

从表 3 中可清楚地看出 $\phi\text{-Pb}$ 和 CB 的影响显著性规律。在 3.93MPa 时, $\phi\text{-Pb}$ 对燃速的影响并不显著,随着压力的增加, $\phi\text{-Pb}$ 的作用效果明显加强,到达 5.89MPa 时 $F_A = 6.53$, 已接近影响显著,而在 $5.89 \sim 7.85\text{MPa}$ 之间, $\phi\text{-Pb}$ 对燃速的影响有一飞跃,一举变成影响特别显著,亦即 $\phi\text{-Pb}$ 量有微小的变化,推进剂燃速会有特别显著的改变,此特别显著影响持续到 9.81MPa , 接下来压力再增加, $\phi\text{-Pb}$ 经过一影响显著区,而在 15.69MPa 左右影响衰弱。以上表明: a. $\phi\text{-Pb}$ 有一个主要起作用的压力区域,在这个区域, $\phi\text{-Pb}$ 强烈地影响着推进剂的燃速。因而它是 $\phi\text{-Pb}$ 对本 RDX-CMDB 推进剂配方的作用区。b. 这个区域约在 $7.85 \sim 13.73\text{MPa}$ 范围内。c. 在这个区域,不管随着 $\phi\text{-Pb}$ 量的变化,推进剂燃速增加或降低,它对推进剂燃速的影响总是显著或特别显著。CB 在低压下就起着显著的作用,且随着压力的升高,影响有所减弱,但显著性影响一直延续到 11.77MPa 左右,压力再增高,影响变小,到 15.69MPa , CB 几乎不起作用。由上可看出, CB 在宽的压力范围内,对 RDX-CMDB 推进剂增加燃速起着很显著的作用,它是组合催化剂不可缺少的组分。

比较 F_A 和 F_B 并结合燃速规律可以发现: 低压力下, CB 对燃速的影响胜过 $\phi\text{-Pb}$ 的影响,因而推进剂燃速增加。随着压力的升高, CB 的催化作用有所减弱,而 $\phi\text{-Pb}$ 的作用效果显著增加。当压力超过 7.85MPa 时, $\phi\text{-Pb}$ 降低燃速的作用达到特别显著的程度。因而,二者的综合结果是推进剂燃速的降低。由此可见, CB 和 $\phi\text{-Pb}$ 对燃烧性能的影响是这样协调的: CB 增加了较低压力下的燃速,而 $\phi\text{-Pb}$ 在其作用区降低了推进剂的燃速,这样就使得推进剂在某一压力范围内燃速随压力升高变化较小,出现了平台燃烧效应。至于 $\beta\text{-Cu}$ 的作用,有待于进一步研究。

综上所述,可容易地找出用 $\phi\text{-Pb}$ 和 CB 组合催化剂调节燃速和压力指数的规律: 若想获得低压平台,且平台燃速较高的配方就应增加 $\phi\text{-Pb}$ 和 CB 量; 而若想获得中、高压平台,就

应该选择合适的 ϕ -Pb量,同时尽量增加CB量。由此可得到燃速在8~16mm/s内调节,平台区在3.93~15.69MPa范围内的系列配方。

五、结 论

1. 在RDX-CMDB推进剂中,若仅改变 ϕ -Pb量,则推进剂燃速随着 ϕ -Pb量的增加而降低,推进剂平台区向低压移动;当 ϕ -Pb量不变时,推进剂随CB量的增加,燃速增加平台区向上移动。

2. 在亚表面反应区, ϕ -Pb分解吸热,分解产物PbO的变价变形吸热以及PbO的吸附作用对NO₂和CH₂O化学当量比的影响,加上PbO随压力和温度的升高,达更高 T_c 也需热量,就造成了抵消火焰区提高燃速的负作用的出现。

3. ϕ -Pb和CB都有其主要的起作用的压力区域,在这个区域之外,它们的影响下明显。

4. CB增加了较低压力下的燃速,而 ϕ -Pb在其作用区降低燃速的作用特别显著,抵消了CB增加燃速的作用使得推进剂在某一压力范围内燃速随压力升高变化较小,从而产生了平台燃烧效应。

5. 利用改变 ϕ -Pb和CB的量,可得到燃速在8~16mm/s,平台区在3.93-15.69MPa范围内的系列配方。

参 考 文 献

- (1) 孟雯铨等.RDX-CMDB推进剂燃烧性能的调节.推进技术,1989(3)
- (2) Summer field K K et al. Fundamental of Solid Propellant Combustion.1984
- (3) 赵风起,李上文.改进双基推进剂温度敏感性的研究.航天与导弹动力装置联合会议,1988
- (4) 张冠青.RDX系CMDB推进剂研制的几个问题.二四五厂一所,1984
- (5) 李顺生.含铅催化剂的特性和平台燃烧关系的初步探讨.1979年重庆燃烧会议论文集
- (6) 沈恒范.概率论讲义.人民教育出版社,1982