

多孔高氯酸铵的制备及其对固体 推进剂燃速的影响

连舜华

(西安近代化学研究所)

摘 要: 介绍美国和台湾用对流炉和沸腾床制备多孔高氯酸铵 (PAP) 及包覆法。同时介绍了用 PAP 部分取代 HTPB 体系推进剂中的 AP 和全部取代双基推进剂中的超细 AP 的燃烧性能研究。结果表明, 用包覆的 PAP 取代超细 AP 是提高燃速的较好途径。

关键词: 固体推进剂, 多孔材料, 涂层, 燃烧性能

THE PREPARATION PROCESS OF POROUS AMMONIUM PERCHLORATE AND ITS EFFECT ON SOLID PROPELLANT COMBUSTION RATE

Lian Shunhua

(Xian Modern Chemistry Research Institute)

Abstract: This paper, on the basis of literature survey, described the preparation and coating process of porous ammonium perchlorate (PAP) in USA and Taiwan of China.

The fluidized bed technology on a laboratory scale was clearly shown in a diagram. The results proved that the burning rate of the composite propellant could be greatly raised by PAP partially substituting for the AP and became greater by more PAP while the mechanical properties of the propellant kept unchanged.

The burning rate of the super-speed burning composite modified double base propellant with 34~38% PAP was about three times than that with no special catalysts.

Keywords: Solid propellant, Porous material, Coating, Burning performance

1 序 言

目前提高固体推进剂燃速的主要途径是采用高效燃速催化剂、机械研磨高氯酸铵 (AP) 所

获得的具有高比表面积的超细 AP 以及镶嵌金属丝或人造纤维相结合等方法。

用超细 AP 提高燃速是有限的。只有同时采用多种措施,即超细 AP 加高效燃速催化剂(如碳硼烷),选用聚叠氮含能粘合剂,镶嵌金属丝等协同作用,才能使燃速提高到很高的水平^[1]。但目前碳硼烷类催化剂和含能粘合剂还未得到广泛使用。

经验表明,若要求燃速高则使用的 AP 要很细且用量要多;而 AP 过细则易凝聚(成团),用量过多则难以分散,因而要求使用越来越高级的表面活性剂来解决工艺问题。据文献记载,使用细 AP 的复合推进剂,当用降压熄火的方法时发现 AP 越细则熄火越难^[2]。拦截导弹武器的发展不仅要求推进剂具有很高的燃速,而且要求燃速可控、可熄灭、压力指数高,因而人们想到了用大粒径、高比表面积的多孔 AP (PAP) 代替超细 AP。Sayles 等人的初步研究结果表明,对复合推进剂或复合改性双基推进剂,使用 PAP 取代或部分取代超细 AP 是提高燃速的方法之一。他们使用含 PAP 的固体推进剂进行了发动机试验,发现这种固体火箭发动机具有启动-停车-再启动的能力,混合制造推进剂的工艺要比使用超细 AP 制造推进剂的工艺简单,可以用常规的工艺来实现,因此美国陆军已将这一工作列入发展可控固体推进剂火箭计划中^[3]。近年来我国台湾长城工艺技术研究所以安路等人还专门研究了改进制备 PAP 的工艺方法。

本文通过文献综述介绍用普通粗颗粒 AP 制备 PAP 的方法及含 PAP 的高燃速固体推进剂的研究进展情况。

2 PAP 的制法、显微结构及其包覆

使用超细 AP 能增加燃速,其根本原因是增加了 AP 的比表面,PAP 由于颗粒表面及颗粒内部具有多孔、多沟纹结构,使 PAP 具有更高的比表面积。据测定,AP 和敲碎了的 PAP 的比表面积分别为 $0.0473\text{m}^2/\text{g}$ 和 $47.3441\text{m}^2/\text{g}$ ^[4]。PAP 的比表面积是 AP 的比表面积的 1000 倍。

2.1 PAP 的制法

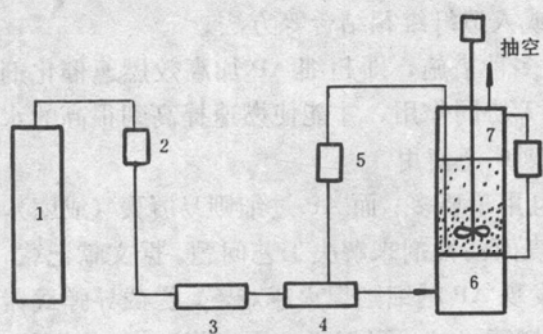
2.1.1 对流炉焙烤法

1954 年由 Bircumshaw 和 Newman^[5] 共同发现,普通粗 AP 在真空条件下于 $220\sim 280^\circ\text{C}$ 温度范围内加热分解时,当 AP 分解量约达到 30% 时就停止分解,剩下的约 70% 的 AP 变成了 PAP。后来 Lista 申请了以这种方法于对流炉中焙烤粗 AP 制备 PAP 的专利^[6]。Klager 等人^[7] 以这种方法于 265°C 加热粗 AP 约 45min,然后于常温下排气一天,排除因 AP 热分解而产生的气体,接着将 PAP 进行包覆,除去溶剂再于 60°C 干燥 24h,用此法制得了 1500kg 的 PAP,并对 PAP 部分取代 AP 的复合推进剂的性能进行了测试。

由于 AP 分解反应是放热反应,Hagihara 和 Ito^[8] 认为 Lista 法温度不易控制,上下层产品不易均匀,所以采用将 AP 放入管中在减压下迅速加热分解的办法,这样制得的 PAP 多孔性比 Lista 法还好。近年来由刘安路等人发展了这种方法,并使之成为具有发展前途的高效率沸腾床法。

2.1.2 沸腾床法

沸腾床法是在反应器中通过热氮气流的作用使 AP 处于沸腾状态,达到均匀迅速分解。其流程图见图 1。



1—氮气瓶；2—流量计；3—预热器；4—加热器；5—温度控制器；6—气体分配器；7—反应器；8—压力计。

图1 沸腾床法制备 PAP 的流程图

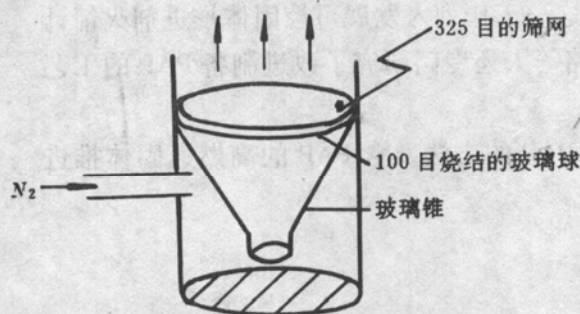


图2 气体分配器

经他们研究发现，维持温度 230°C 能使沸腾床法获得一个固定的分解程度，即 AP 失重为 30%。反应器是圆柱形派热克斯 (Pyrex) 玻璃容器，直径 20cm，高 85cm，外面用陶瓷纤维包皮和石棉绝缘布隔热。为了避免死区，在反应器底部特别设计了一个极好的气体分配器（见图 2），它由许多 100 目烧结的玻璃球和一张 325 目的筛网组成，能使热的氮气流均匀分配并使 AP 沸腾化。

将一定量的 AP 从反应器的顶部倒入反应器中，使氮气按一定流速 ($0.2 \sim 0.4 \text{ m}^3/\text{min}$ ，由反应器中 AP 的量而定) 进入预热器并预热到 100°C ，然后再通过加热器加热到所需温度，并使反应器中的温度维持在 230°C ，温度由 P-I-D 温控器控制，当 AP 反应到 105min 后，关闭加热器和温控器，并用冷氮气流使反应降温，然后将 PAP 移出并放入真空器内除气 24h，称重后放入干燥器中备用。

经研究表明，以上介绍的方法均有很好的重复性，但沸腾床法效率高^[9]，而且 AP 颗粒通过在氮气流中的碰撞作用能有利于球化。

2.2 PAP 的显微结构

文献[4]列出了用沸腾床法所制得的 PAP 颗粒外部结构和内部结构扫描电镜高倍率的显微照片，如图 3 和图 4 所示。



图3 PAP 的外部结构 1490X

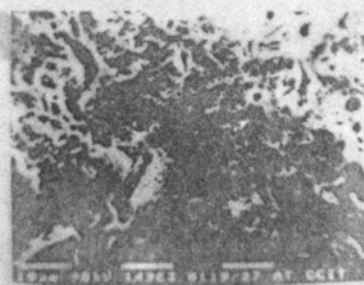


图4 粉碎的 PAP 的内部结构 1250X

图 3 为用 $225\mu\text{m}$ 的粗 AP 制得的 PAP 的外部结构，图 4 为粉碎的 PAP 的珊瑚状内部结构，图 3 和图 4 充分说明 PAP 颗粒的内外结构就像一个蜂窝，具有极高的比表面积。

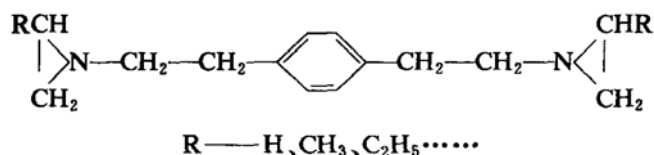
2.3 PAP 的包覆和包覆后的效果

Sayles 等人通过工艺研究表明，PAP 的多孔性的任何减少都会影响燃速的增加。为了保护 PAP 的多孔性，防止在制造含有 PAP 的固体推进剂过程中因液体粘合剂向 PAP 孔隙中渗透，造成混合药浆的粘度增加而引起加工困难及进一步影响推进剂的力学性能，使用前要将 PAP

颗粒表面进行包覆以封闭 PAP 颗粒外表面的孔洞和沟纹。

目前国外文献^[3,7]中所见到的包覆方法是将 PAP 悬浮在一种可均聚的单体如 N-芳基烷撑亚胺的己烷溶液中, 己烷为溶剂, 它不溶解 AP, 通过酸如路易斯酸(富马酸)催化, 于 60°C 24h 使上述单体发生均聚合反应并被提取到 PAP 颗粒表面上, 然后在低温低压下除去溶剂, 包覆剂用量为 PAP 重量的 3~8%。

N-芳基烷撑亚胺为二乙撑苯基与烷撑亚胺在己烷溶剂中的加合物, 其分子式为:



Klager 等人将包覆后的 PAP 加入到推进剂中部分代替 AP, 用克劳福特弹测得的燃速如表 1 所示。

表 1 用 PAP 部分代替 AP 对复合推进剂燃速的影响

配 方	组成 (重量%)		
	A	B	C
AP (600 μm)	72	52	52
PAP	0	20 (未包覆)	20 (包覆)
Al 粉	12	12	12
催化剂和其他添加剂	5	5	5
聚丁二烯	11	11	11
燃速 mm/s (13.8MPa 时)	43.0	86.3	154.9

从表 1 结果看出, 当用 20% 的未包覆 PAP 代替普通 AP 时, 燃速增加一倍, 如用包覆后的 PAP 代替 AP, 则燃速又比未包覆的 PAP 增加近一倍。可见包覆保护空隙对提高燃速起重要作用, 工艺研究结果表明, 在制造推进剂整个过程中不会损坏 PAP 的结晶结构^[3]。

刘安路等用 HTPB 与 HX-72 的混合物将 PAP 进行包覆, 然后与未包覆的 PAP 对比, 发现推进剂的燃速也有增加^[4]。

3 使用 PAP 部分或全部取代 AP 增加固体推进剂燃速和压力指数

3.1 含 PAP 的复合推进剂

Klager 用对流炉法制得了 1500kg PAP, 用它部分取代聚丁二烯作粘合剂的固体推进剂 (AP72%, Al 粉 12%、聚丁二烯 11%、催化剂及其他添加剂 5%) 中的 AP, 并研究了它的燃烧性能和其他性能。

- a. 安全性: 含 PAP 的复合推进剂属 7 类军用炸药, 他们认为只要注意就能安全处理。
- b. 燃烧性能: 表 1 列出了上述推进剂的燃速, 这种推进剂含 15% (重量) 不同颗粒尺寸

的 PAP 的燃速和压力指数见图 5。

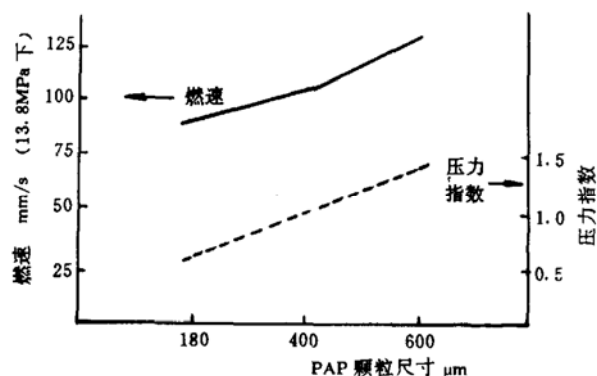


图 5 PAP 颗粒尺寸对燃速和压力指数的影响

从图 5 清楚地表明, PAP 颗粒尺寸增加, 推进剂燃速和压力指数增加; 当 PAP 的颗粒尺寸为 180 μm 时, 压力指数为 0.5, 符合一般弹道要求, 试验表明: 如用 2500 μm 的 PAP, 13.8MPa 下燃速可达 208mm/s。

c. 解释: 用窗式弹通过照相, 记录了含 PAP 推进剂的燃烧过程, 发现当燃烧火焰阵面达到 PAP 时, 热燃烧气体进入 PAP 结晶内孔, 使 PAP 结晶全体积点火, 产生瞬时燃烧而形成焰口, 因而有利于增加燃速。

用其自制的 PAP 在不采用特殊的燃速催化剂和含能粘合剂的情况下, 进行了实验室发动机点火试验, 并将试验结果与用克劳福特弹的测试结果进行了比较, 结果见表 2。

表 2 不同试验方法燃速的比较

	燃速 (mm/s)	压力指数
克劳福特弹	88.9	0.6
3KS-500 试验发动机	86.4	0.47

刘安路等采用含沸腾床法制得的 PAP 在实验室配制了多个 HTPB 复合推进剂配方 (表 3), 并测定了它们的密度和燃烧性能 (表 4)

表 3 实验推进剂配方

配 方	推进剂组成 (重量%)							
	A (标准的)	B	C	D	E	F	G	H
HTPB	15	15	15	15	15	15	15	15
Al	15	15	15	15	15	15	15	15
AP (400~600 μm)	20	20	20	20	15	10	5	0
AP (225 μm)	16	11	6	1	16	16	16	16
AP (20 μm)	32	32	32	32	32	32	32	32
PAP (225 μm)	0	5	10	15	0	0	0	0
PAP (400~600 μm)	0	0	0	0	5	10	15	20
三氧化二铁	2	2	2	2	2	2	2	2

表4 实验推进剂配方的密度和燃烧性能

推进剂	在下列燃烧室压力 (MPa) 下的燃速 (mm/s)				压力指数	推进剂密度 (g/cm ³)	推进剂密度 损失 (%)
	3	5	7	10			
A (标准的)	11.93	14.41	15.91	18.27	0.35	1.768	0
B	15.31	18.16	21.07	25.72	0.43	1.758	-0.57
C	19.15	22.36	26.13	31.16	0.40	1.749	-1.02
D	20.45	24.54	29.22	33.32	0.41	1.754	-0.79
E	14.48	17.73	20.03	24.30	0.42	1.762	-0.30
F	18.20	22.71	25.55	29.51	0.40	1.755	-0.74
G	21.42	25.72	28.36	31.83	0.33	1.746	-1.18
H	23.16	28.61	33.41	42.96	0.50	1.736	-1.79

从表4结果可看出,随着PAP的含量增加燃速增加;压力增加,燃速增加。

3.2 含PAP的复合改性双基(CMDB)推进剂

Sayles采用Klager的方法加热分解90 μ m的AP,制成PAP并以上述方法进行包覆,用包覆好的PAP代替复合改性双基推进剂中的超细AP,所测得的推进剂的燃烧性能见表5⁽³⁾。

表5 含PAP及超细AP的CMDB推进剂和燃烧性能

推进剂配方	A	B	重量百分数范围
NC (12.6%N)	18.0	18.0	16~20
NG	30	30	28~32
AP*	36.0	0.0	
PAP**	0.0	36.0	34~38
Al粉	1.4	1.4	1~3
Al丝	5.8	5.8	4~8
三醋精	6.7	6.7	4~8
间苯二酚	1.1	1.1	0.5~1.5
2-硝基二苯胺	1.0	1.0	0.5~1.5
燃速 (mm/s) (13.8MPa 压力下)	91.4	198.1	
压力指数	0.56	0.5	
密度 (g/cm ³)	1.720	1.703	
交付比冲 (N·s/kg)	2479	2479	

* 12份极细的(0.6 μ m)AP与24份90 μ mAP的混合物

** 用90 μ m的AP制得的PAP并用5%(重量)的N-芳基烷撑亚胺进行包覆。

表5的结果清楚地表明,用PAP代替超细AP,密度降低很小,但燃速却增加了一倍多。充分说明采用PAP取代超细AP是提高燃速的途径之一。

4 含 PAP 的固体推进剂的力学性能

目前对含 PAP 的固体推进剂的力学性能报道很少。用未经包覆的 PAP 制得的 HTPB 推进剂经测试后发现,推进剂的延伸率下降(见表 6)。但他们认为,只要对 PAP 进行表面包覆即可克服此缺点^[4]。

表 6 含 PAP 的复合推进剂的力学性能

PAP 含量	最大应力 σ_m (MPa)	延伸率 ϵ_m (%)	断裂延伸率 ϵ_b (%)
0	0.487	23.42	29.60
10% (225 μ m)	0.564	12.54	14.20
15% (225 μ m)	0.679	10.97	12.39

Klager 使用包覆过的 PAP 部分取代 AP 所制的聚丁二烯复合推进剂,其力学性能和老化性能与常规 AP 推进剂没有什么差别,下面是他们测得的力学性能数据:

最大应力 σ_m : 1.55MPa (JANNA 样品, 25°C, 拉伸强度试验机)

最大延伸率 ϵ_m %: 25

弹性模量 E_0 (MPa): 12.4

密度 (g/cm³): 1.730 (比 AP 推进剂降低 2.4%)

5 结束语

通过对多篇文献结果的分析可以看出:

1) 减压下于 265°C 焙烤分解 AP 和沸腾床法 230°C 加热分解粗颗粒 AP 制备 PAP 的方法都是可行的且重复性好,但沸腾床法效率高。有利于 PAP 球化。

2) 使用 AP 重量约 5% 的均聚物(如 N-芳基烷撑亚胺),在不溶解 AP 的溶剂中(如己烷溶液)对 PAP 颗粒表面进行酸催化包覆,能很好地保护 PAP 的多孔性。

3) 用包覆过的 PAP 部分取代复合推进剂中的 AP 及全部取代复合改性双基推进剂中的超细 AP,均能使燃速成倍增加。

4) 用包覆好的 PAP 制备的固体推进剂其力学性能不受影响,但未包覆的 PAP 则延伸率明显下降。

综上所述,用 PAP 取代 AP 是提高燃速的较好方法,对可控发动机更为适合。

参 考 文 献

- [1] 连舜华. 超微、细氧化剂对提高固体推进剂燃烧性能的作用. 江苏: 第三航天情报网 91031 会议, 1991.9
- [2] 蔡疏芳, 罗秉和. 固体推进剂降压熄火及组分的影响. 推进技术, 1981 (3): 46
- [3] Sayles D C. Ultra-Ultrahigh Burning Rate Composite Modified Double-Base Propellants Containing Porous Ammonium Perchlorate. U. S. P. 4944816, 1990

(下转第 46 页)

1. $50 < Ma < 2.75$ 和 $H < 22.5\text{km}$ 时产生热堵塞)和燃烧室气流速度较低,故损失较小。因而 δI_{sp} 为正值。发动机性能略有提高。计算表明,在 $Ma = 2.75$ 和 $H = 2.5\text{km}$ 时 $\delta I_{sp} = 4.1\%$ 。因为其值较小,没有对其变化进行分析。

3 几点结论

根据以上对航天飞机用液氢突扩冲压发动机性能计算分析,可以得出如下几点结论:

- 1) 基本解决发动机在低空低 Ma 数时的流量匹配问题。最大流量提高数为 $\delta q_{m,a} = 15 \sim 29\%$, 并可减小溢流阻力。
- 2) 在低空低 Ma 数时推力最大提高为 $\delta R_{\max} = 25.4\%$ 。
- 3) 在低空低 Ma 时比冲略有提高,高空高 Ma 数时比冲基本不变。
- 4) 结构简单。有研制成果可用^[2]。

参 考 文 献

- [1] 诸惠民. 涡扇冲压组合发动机概念研究总报告. 航天飞机吸气式动力装置概念研究(论文集), 863-204-1 联合论证组, 推进技术编辑部, 1989. 9
- [2] 王绍卿. 冲压发动机突扩燃烧室燃烧效率的计算方法. 推进技术, 1992 (1)
- [3] 王绍卿, 林国华. 航天飞机用冲压发动机性能计算总结报告. 航天飞机吸气式动力装置概念研究(论文集) 863-204-1 联合论证组, 推进技术编辑部, 1989. 9

(上接第 78 页)

- [4] Fang-Mo Chang et al. Characteristics of Porous Ammonium perchlorate and Propellants Containing Same. Propellants Explos. Pyrotech., 1990, 15: 261~265
- [5] Bircumshaw L L and Newman B H. The Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate. I. Introduction, Experimental, Analysis of Gaseous Products, and Thermal Decomposition Experiments. Proc. Roy. Soc., 1954, A227: 115~132
- [6] Lista E L. Solid Porous, Coated Oxidizer, Method of preparation and NOVEL Propellant. U. S. P. 3830672, 1974
- [7] Klager K et al. Burning behavior of Porous Ammonium Perchlorate. Fraunhofer-Institute für Treibstoff Explosivstoffe 10th Int. ICT Jabrestagung, 1979: 283
- [8] Hagihara Y and Ito T. Studies on Porous Ammonium Perchlorate (1) Its Preparation by Treatment of Heating at 315°C under a Reduced Pressure. J. Industrial Explosives Soc. Japan, 1986, 47 (4): 238~247
- [9] Leu A L et al. Burning Behavior of Composite Solid Propellant Containing Porous Ammonium Perchlorate. Propellants Explos. Pyrotech., 1989, 14: 108~112