

RDX-CMDB 推进剂铅-铜-炭 催化燃速模型*

杨 栋 宋洪昌

(南京理工大学化工学院, 南京, 210014)

李上文 冯 伟

(西安近代化学研究所, 西安, 710061)

摘 要: 分析了 RDX 在平台催化中的作用, 认为 RDX 对平台催化有正、负两方面的影响。据此提出了 RDX-CMDB 推进剂平台催化燃速模型。导出的燃速公式能够定量地描述平台燃烧现象的各个阶段。在 MTW-1 推进剂基础配方的应用表明, 计算值与实测值之间的平均相对误差小于 10%。

主题词: 改性双基推进剂, 平台推进剂, 推进剂燃速, 燃烧催化剂, 燃烧化学动力学

分类号: O643.2 V512

A MODEL ON BURNING RATE OF RDX-CMDB PROPELLANTS WITH Pb-Cu-C CATALYSTS

Yang Dong Shong Hongchang

(Chemical Coll., Nanjing Univ. of Science and Technology, Nanjing, 210014)

Li Shangwen Feng Wei

(Xi'an Modern Chemistry Research Inst., Xi'an, 710061)

Abstract: In this paper the effect of RDX on plateau combustion is analysed and considered both positive and negative. A model for RDX-CMDB propellants with Pb-Cu-C catalysts is also established. The burning rate formula may be used to describe all stages of plateau combustion quantitatively.

Subject terms: Modified double base propellants, Mesa-burning propellant, Propellant burning rate, Combustion catalysts, Combustion chemical kinetics

* 本文 1994 年 7 月 11 日收到

1 引言

硝胺推进剂燃速较低, 燃速压力指数较高。提高燃速, 降低压力指数的难度大。至今对硝胺推进剂燃速催化剂的研究仍是有限的, 当前实际使用的催化剂是铅盐、铜盐及炭黑。在一系列实验研究的同时^[1~4], 也提出了一些有关硝胺推进剂的燃烧模型。Kubota 等人^[5,6]的模型虽然可以定性地计算“超速”和平台现象, 但他们仍简单地认为 HMX (或 RDX) 与双基基体是同一的, 尤其是气相反应相同, 燃面上的热反馈只是两者的简单加合。此理论仍不能说明平台硝胺推进剂的“麦撒”现象。由此看出目前尚无一种理论能够定量地描述硝胺推进剂平台燃烧效应的各个阶段。

本文在已经建立的火药燃速预估模型^[7]及平台双基推进剂复合催化剂燃速模型^[8]的基础上, 对 RDX-CMDB 推进剂含有铅、铜盐和炭黑时的催化燃速模型进行研究, 并导出可以定量计算的燃速公式。

2 非催化火药燃速预估模型的要点

(1) 按照化学性质和嘶嘶区反应中所起的作用, 可将燃烧表面附近区域内分解产物分类为燃料 (还原剂), 氧化剂, 中性自由基和可进一步裂解的自由基。为分析方便, 用五类物质 $[\text{NO}_2]$, $[\text{CH}_2\text{O}]$, $[\text{CHO}]$, $[\text{CH}]$, $[\text{CO}]$ (每一个 $[\]$ 内代表一类化合物, 而不是某一种化合物) 来代表。在特征压力 (9.807MPa, 记为 p^*) 下, 1kg 推进剂产生这五类产物的摩尔数可计算, 并分别记为 δ' , γ' , q' , β' , α' 。

(2) 将燃烧表面附近气相区域中氧化性气体的摩尔数记为 $\theta_0(p)$, p 为实际压力 (MPa)。令 $\alpha = \alpha'/\delta'$, $\beta = \beta'/\delta'$, $q = q'/\delta'$, $\gamma = \gamma'/\delta'$ 。

当 $p = p^*$ 时, $\theta_0(p^*) = 1/(\alpha + \beta + q + \gamma + 1)$

(3) 火药燃烧初期的分解程度主要体现在可裂解自由基 $[\text{CHO}]$ 的裂解程度的变化上。 $[\text{CHO}]$ 的形成和裂解决定着嘶嘶区反应之前燃烧表面附近气相区域的组成配比。 $[\text{CHO}]$ 的裂解规律可用 $[\text{CHO}]$ 裂解函数 $\eta(p)$ 表示:

$$\eta(p) = 2 - e^{0.6931(1-p/p^*)} \quad (1)$$

(4) 压力对 $\theta_0(p)$ 的影响体现于对 $[\text{CHO}]$ 自由基裂解过程的影响, 即

$$\theta_0(p) = 1/(\alpha + \beta + \eta(p) \times q + \gamma + 1) \quad (2)$$

(5) 对于硝胺推进剂, 由于硝胺的热分解随着温度的升高从以 C—N 键断裂占主导地位, 转化为以 N—N 键断裂为主, 因而其分解产物中出现高温 (或高压) 下 N_2O 向 NO_2 的转化。把硝胺推进剂在燃烧初期分解产生的 N_2O 的相对摩尔数记为 α_N , X_N 为 1kg 硝胺推进剂分解生成 N_2O 的摩尔数, 则 $\alpha_N = X_N/\delta'$

假定 N_2O 的转化率表征函数记为 $\xi(p)$, 则

$$\theta_0(p) = (1 + \xi(p) \times \alpha_N)/(\alpha + \beta + \eta(p) \times q + \gamma + 1) \quad (3)$$

(6) 非催化剂的复合改性双基推进剂的燃速是压力和推进剂组成的函数。当初温为 20°C 时, 燃速公式为

$$u(p) = 1.709p(\theta_0^2(p)h_H/\rho_p) \quad (4)$$

其中

$$h_H = 1 + 11.73(\rho_p/\rho_H)^{1/3}(a_H)^{1/3}d_H$$

ρ_p 、 ρ_H 分别为推进剂和硝胺的密度, 单位 kg/cm^3 ; d_H 为硝胺的粒度, 单位 μm ; a_H 为推进剂中硝胺的含量。

3 铅-铜-炭复合催化模型

燃速预估理论认为, 平台双基推进剂燃烧时催化剂的作用主要体现在对自由基 $[\text{CHO}]$ 裂解方式的影响。由于 RDX-CMDB 推进剂仍以双基部分为主体, 其火焰结构也类似于双基推进剂。同双基推进剂基体混合的 RDX 结晶粒子在推进剂表面处熔化、分解、气化, 分解的 RDX 气体扩散到刚好处于燃烧表面上的双基母体的气体中而形成预混火焰。因此 RDX-CMDB 推进剂的燃烧机理不会发生根本变化。

3.1 铅-铜-炭作用下的 $[\text{CHO}]$ 裂解

文献 [8] 给出了双基推进剂在铅-铜-炭作用下 $[\text{CHO}]$ 的裂解程度的表达式为

$$\eta'(p) = 2 - e^{0.6931c(1-p/p')} \quad (5)$$

其中 c 为催化效率, 无量纲。

产生平台燃烧的原因是 $[\text{CHO}]$ 自由基生成和裂解受到抑制, 使 $[\text{CHO}]$ 完全生成时的压力 (特征压力) 由 p^* 增加到 p' , 即 $p' = p^* + p_e$ 。

在复合催化作用中铅和铜均有抑制 $[\text{CHO}]$ 裂解的作用。即

$$p_e = 16.67e^{-(p-p_*)/W_*}]^2 + 14.71e^{-(p-11.77)/7.85]^2} \quad (6)$$

式右第一项为铅盐的贡献, 第二项为铜盐的贡献, W_* 表示催化剂作用压力范围的参数。在铅-铜-炭的复合催化中, 铅为主催化剂, 铜和炭起助催化作用, 这样, 就得到了催化效率 c 的表达式

$$c = 1 + c_1(1 + c_2)(1 + c_3) \quad (7)$$

其中 c_1 , c_2 , c_3 分别为铅、铜和炭黑对催化效率的贡献, 统一的函数形式为

$$f(x) = \phi e^{-(x-x_0)^2/x \cdot x_0} \quad (x > 0) \quad (8)$$

其中 ϕ 为权重值, 无量纲; x 分别为铅含量, Cu/Pb 之比和 C/Pb 之比, 无量纲。

3.2 RDX-CMDB 推进剂铅-铜-炭催化作用

由前讨论可知, RDX-CMDB 推进剂的燃烧机理及催化作用与双基推进剂相比不会发生根本改变。然而, 在人们研究 RDX 燃烧特性的过程中发现, 黑索今燃烧时形成大量的炭黑。因此, RDX 加入平台双基推进剂后, 在客观上增加了复合催化剂中炭黑的含量。因此在构造模型时必需加入这一部分炭黑的作用, 设 Y_R 为黑索今的炭黑转化率, C_{CB} 表示外加炭黑的催化活性参数, C_R 表示 RDX 产生的炭黑的催化活性参数, 则有

$$\text{C}/\text{Pb} = (C_{CB} + C_R)/\text{Pb} = (C_{CB} + Y_R)/\text{Pb} \quad (9)$$

同时, 权重值也相应地增加, 其具体形式已输入到计算程序中。这样, 我们得到 RDX-

CMDB 的 c 的表达式: $c = 1 + c_1(1 + c_2)(1 + c_3)$

p' 形式不变, 又得 $[\text{CHO}]$ 的裂解函数 $\eta'_R(p) = 2 - e^{0.6931c(1-p/p')}$

3.3 铅-铜-炭催化作用下 RDX-CMDB 推进剂的燃速公式

有了 $\eta'_R(p)$, 我们得到 $\theta_0(p)$ 的形式

$$\theta_0 = (1 + \xi(p) \cdot \alpha_N) / (\alpha + \beta + \eta'_R(p) \cdot q + \gamma + 1) \quad (10)$$

将式 (10) 代入式 (4) 即得平台 RDX-CMDB 推进剂的燃速公式

$$u(p) = 1.709 p \theta_0^2(p) h_H / \rho_p \quad (11)$$

由此可以计算已知配方的平台 RDX-CMDB 推进剂的燃速。

4 计算结果与实测值的比较

本文选取的用于验证模型合理性的推进剂组成如表 1 所示, 配方中 RDX 的含量从 0~30% 变化, 催化剂含量从 0~3.7% 变化。图 1~3 为燃速的计算值与实测值的比较, 其中图 1 为不含任何燃速催化剂的空白配方的燃速值, 图 2~3 为不同 RDX 含量, 不同催化剂含量的 RDX-CMDB 推进剂的燃速-压力曲线, 从图中可以看出, 计算值与实验值不但变化趋势一致, 而且数值上也符合得较好。表 2 为误差分析结果。可见, 本模型的计算值与实测值的平均误差小于 10%。

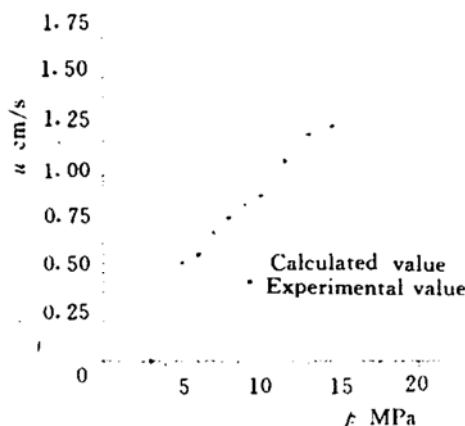


Fig. 1 The u - p curve of mt0 propellant

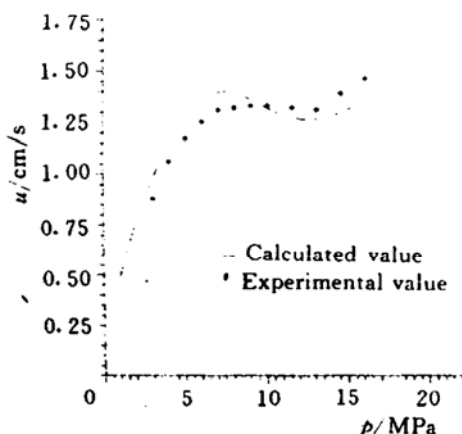


Fig. 2 The u - p curve of mt20 propellant

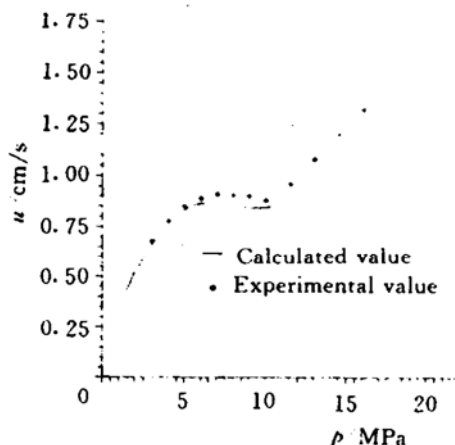


Fig. 3 The u - p curve of mt9 propellant

然而, 由图中也可看出, 高压下燃速的计算值与实验值相差较大。说明模型还需进一步改进。

Table 1 Composition of propellant

No	Formul.	Composition (%)					Ref.
		Binder	RDX	ϕ -Pb	β -Cu	Acetylene black	
1	mt0	69.2	30.8	—	—	—	Fig. 1
2	mt19	96.8	—	2.5	0.4	0.3	Fig. 2
3	mt20	86.8	10.0	2.5	0.4	0.3	
4	mt21	76.8	20.0	2.5	0.4	0.3	
5	mt22	66.8	30.0	2.5	0.4	0.3	
6	mt1	66.3	30.0	3.0	0.4	0.3	Fig. 3
7	mt9	66.9	30.1	2.5	0.4	0.1	
8	mt8	66.1	30.1	2.5	1.0	0.3	
9	mt4	67.7	30.1	1.5	0.4	0.3	

Table 2 Relative error of burning rate

No	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Formulation	mt0	mt19	mt20	mt21	mt22	mt1	mt9	mt8	mt4
Relative error (10MPa)	-3.6	6.3	-0.8	-6.2	5.5	-0.3	-3.6	2.8	-7.2
Average relative error %	-5.6	0.4	2.4	-1.6	-0.9	-8.2	-4.5	-0.7	-9.6

5 讨 论

燃速预估模型认为^[7],火药用单质炸药的分子结构与火药的燃烧特性密切相关,并有一定的规律可循。例如,就化合物内化学基团而言, $-\text{NO}_2$ 基团愈多,则有利于提高燃速, $-\text{CHO}$ 基团愈多,则有利于降低火药燃速压力指数, $\text{N}-\text{NO}_2$ 基团愈多(同时 CH_2 也多)的情况下,将引起火药燃速压力指数在40~140MPa区域内大于1.0。

硝胺化合物RDX与硝酸酯相比,在结构中引入了 $\text{N}-\text{NO}_2$ 基团,缺少了 $-\text{CHO}$ 基团。从热分解实验,飞行质谱分析以及燃烧产物分析得出结论,RDX(包括HMX)的主要热解产物有 NO_2 , CH_2 , N_2O 和 N_2 ,可见其燃烧初期产物中没有 $[\text{CHO}]$ 自由基,因此,当RDX被加入到非催化双基基体后,使火药 $[\text{NO}_2]$ 含量下降, $[\text{CHO}]$ 含量下降,即使火药燃速随RDX的增多而下降,燃速压力指数随RDX的增加而上升。

当RDX加入平台双基基体中后,由于催化剂作用的受体 $[\text{CHO}]$ 自由基含量减少,使催化剂的催化效率降低。然而RDX燃烧过程中产生大量的炭黑,在客观上增加了复合催化剂中炭黑的含量,有可能增加平台燃烧效应。因此,最终的结果应该是这两种相互作用的结果。

6 结 论

(1) 将平台双基推进剂铅-铜-炭催化燃速模型推广到RDX-CMDB推进剂中。

(2) RDX 对平台燃烧效应有正负两方面的作用。负面影响是由于燃烧表面附近气相区域中 $[\text{CHO}]$ 自由基减少; 正面影响是由于燃烧过程中 RDX 产生大量的炭黑。

(3) 实验结果说明本模型的基本假设是合理的, 计算值与实测值的平均相对误差小于 10%。

(4) 本燃速公式的适用范围: 压力 p 从 0~20MPa, RDX 含量 0~30%, $\phi\text{-Pb}$ 含量 0~3.0%, $\beta\text{-Cu}$ 含量 0~1.0%, 炭黑含量 0~0.5%。对于其它催化剂及其它使用条件有待验证。

参 考 文 献

- [1] Raman K V, Singh H. Ballistic Modification of RDX-CMDB Propellants. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1988, 13: 149~151
- [2] McCarthy K P. HMX Propellant Studies. AFRPL-TR-78-73
- [3] Sumi K, Kubota N. Reduction of Plateau Effect of HMX Based CMDB Propellant. 11th. Symp. on Space Technology and Science, Tokyo, 1975
- [4] 孟燮铨, 张蕊娥, 李上文. RDX-CMDB 推进剂燃烧性能的调节. *推进技术*, 1989 (3)
- [5] Kubota N. Suvery of Rocket Propellants and Their Combustion Characteristics. *Fundamentals of Solid-propellant Combustion*, Chapter 1, Edited by Kuo K K and Summerfield M in *Astronautics and Aeronautics*, New York, 1984, 90
- [6] Kubota N, Ohlemiller T J, et al. The mechanism of Super-rate Burning of Catalyzed Double Base Propellants. AD 763786, 1973, 3
- [7] 宋洪昌. 火药燃烧模型和燃速预估方法的研究: [学位论文]. 上海: 华东工学院, 1986
- [8] 宋洪昌. 火药用单质炸药的分子结构与燃速压强指数的相关性. 中国兵工学会火炸药学会学术交流会, 1992. 7

(上接第 41 页)

(4) 除了研制初期经常出现的燃烧不稳定, 并由此引起发动机严重破坏, 迫使人们不得不予以重视和解决外, 对于那些小概率的燃烧不稳定也应予以足够重视, 应像俄国人处理 RD-0110 发动机小概率燃烧不稳定问题一样, 否则会导致《宇宙神》两次相继任务的失败及 80 年代初阿里安一次任务失败那样的故障。

(5) 液氧-煤油发动机研制经验表明高频燃烧不稳定敏感于起动过程, 因此改善起动过程的品质对提高稳定性具有重要意义, 如选用合理的起动混合比、推进剂组元进入燃烧室的时序、点火时间等。另外也可像 RD-0110 发动机燃烧室内粘上可燃物质的肋片, 以阻尼起动过程的扰动。

(6) 俄国新一代液氧-煤油发动机均采用分级燃烧循环, 这种动力循环不仅性能高, 而且易达到稳定燃烧。

参 考 文 献

- [1] Abbe C J. Influence of Storable Propellant Liquid Rocket Design Parameters on Combustion Instability. *J of Spacecraft and Rockets*, 1968, 5 (5)