

硝胺无烟改性双基推进剂 燃烧性能调节及控制规律的初探*

李上文 孟燮铨 张蕊娥 白宜生

(西安近代化学研究所, 西安, 710061)

摘 要: 根据多年研究工作的经验, 对该类推进剂的催化剂品种选择、复合催化剂的协同作用、硝胺品种对燃烧性能影响、临界压力的下降、燃烧不稳定的抑制及烟雾特性等技术专题作了简要的总结。

主题词: 硝胺推进剂, 无烟推进剂, 燃烧催化剂, 燃烧稳定剂, 推进剂燃速

分类号: V512, O643.3

A RESEARCH ON COMBUSTION PROPERTIES ADJUSTMENT AND CONTROL FOR SMOKELESS NITRAMINE PROPELLANT

Li Shangwen Meng Xiequan Zhang Reie Bai Yisheng

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

Abstract: Eight technical items selection of catalyst synergism of complex catalyst, influence of combustion properties on nitramme compound, reducing of critical pressure, inhibition of combustion instibility, smoke property and efficiency of specific impulse, are described briefly in this paper.

Subject terms: Nitramine propellant, Smokeless propellant, Combustion catalyst, Combustion stabilizer, Propellant burning rate

1 前 言

现代固体火箭发动机要求具有低的可探测性和高的生存能力^[1], 因而对推进剂的无(微、少)烟和无(微、少)焰问题提出了更新更高的要求。经过十几年的努力, 我国螺压中能无烟推进剂已从配方预研阶段步入结合型号应用的新时期。它已成为反坦克导弹、防空导弹和反舰导弹优先考虑选用的推进剂品种之一。燃烧性能的调节和控制是硝胺无烟推进剂研制工作中的核

* 本文 1994 年 7 月 11 日收到

心内容。本文简要总结近年来该领域的技术进展和研究情况。

2 燃烧催化剂的选择

用 RDX 代替改性双基推进剂中高氯酸铵和铝粉是使它既能保持较高能量又能实现无烟的重要技术途径。但是, RDX 的大量引入(25%~30%)使无烟推进剂基础配方压力指数增大(约为 0.7~0.8)和燃速变低。因此降低压力指数(n)和提高其燃速(u)是 RDX-CMDB 推进剂研制中的技术关键之一。

根据双基推进剂和 RDX-CMDB 无烟推进剂在燃烧波结构上的相似性^[2], 可以认为对双基推进剂燃烧催化有效的各种铅盐、铜盐和炭黑, 对 RDX-CMDB 推进剂的燃烧催化也可能是有效的。为此, 选择了四种不同能量水平的双基系推进剂基础配方进行催化剂效果的验证试验。

1[#] 配方——典型双基推进剂, 主成份为硝化棉(NC)、硝化甘油(NG), 实测比冲 1962 N·s/kg 左右。

2[#] 配方——能量较高的双基推进剂, 主成份为 NC、NG 和吉纳(DINA), 实测比冲 2060 N·s/kg 左右。

3[#] 配方——RDX-CMDB 推进剂, 主成份为 NC、NG、DINA 和 18%RDX, 实测比冲 2109 N·s/kg 左右。

4[#] 配方——能量较高的 RDX-CMDB 推进剂, 主成份为 NC、NG、DINA 和 25%RDX, 实测比冲 2158 N·s/kg 左右。

所选用的催化剂及含量(外加)范围为: 芳香酸铅盐 A(1.0%~2.0%); 芳香酸铜盐 B(0.3%~1.0%); 炭黑 CB(四种规格)(0.1%~0.75%)。

由表 1 和图 1 可以看出, 由芳香酸铅盐 A-芳香酸铜盐 B-炭黑 CB 组成的复合催化剂(简称为第 I 组催化剂), 对双基推进剂和 RDX-CMDB 推进剂均是良好的中、高压(8~20MPa)平台催化剂。只要比例选择适当, 可在 1962~2158 N·s/kg 各种基础配方中实现平台和麦撒燃烧特性, 平台区平均燃速为 15~29 mm/s, 压力范围不小于 6MPa^[3]。

同样, 由芳香酸铅盐 B-脂肪酸铜盐 A-炭黑 CB 组成的另一组复合催化剂(简称第 II 组催化剂)在上述四种基础配方中的试验结果亦表明: 它不仅

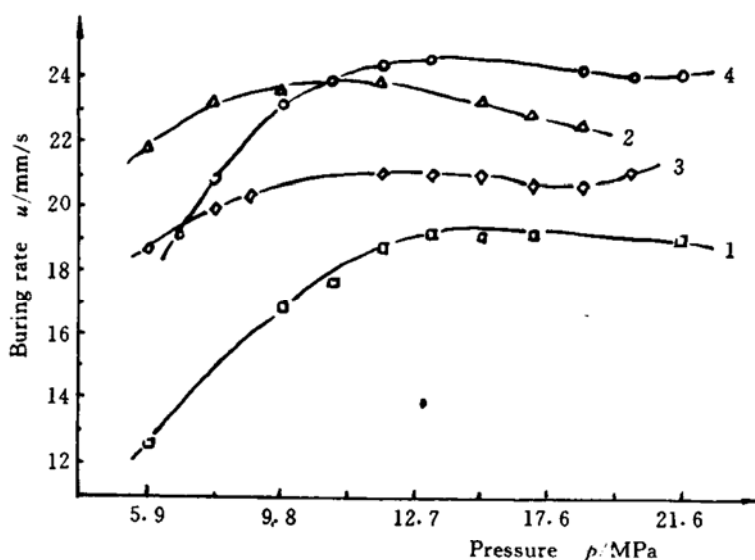


Fig. 1 Effect of catalyst on burning rate of smokeless propellant

Form.	Lead salt A(%)	Copper salt B(%)	CB(%)
1	2.0	0.5	0.5
2	2.0	0.5	0.5
3	2.0	0.5	0.5
4	2.0	0.3	1.0

是双基推进剂而且也是 RDX-CMDB 推进剂良好的低压(1~11MPa)平台催化剂。其低压下平台燃速为 3~11mm/s, 平台区不小于 4MPa。

Table 1 The combustion properties of propellant No. 4 with 25% RDX

NO.	Catalyst content (% wt)				Pressure index n	Buring rate of plateau or mesa range u (mm/s)	Width of plateau or mesa range (MPa)
	Lead salt A	Copper salt B	Carbon black CB	Sum total			
0	0	0	0	0	0.773	Non plateau	Below 21.57
1	1.5	0.3	$\frac{CB_1}{0.5}$	2.30	0.120	26.0	11.3~21.6
2	1.5	0.5	$\frac{CB_2}{0.3}$	2.30	0.201	16.0	8.8~16.7
3	1.5	1.0	$\frac{CB_3}{0.75}$	3.75	0.055	15.0	7.8~15.7
4	2.0	0.5	$\frac{CB_1}{0.75}$	3.25	0.004	29.0	12.8~21.6
5	2.0	0.3	$\frac{CB_2}{0.75}$	3.30	-0.025	24.5	12.8~21.6

于是,采用上述两组催化剂便构成了从 3~30mm/s 燃速范围、1~22MPa 压力范围内一系列的配方,初步满足了螺压无烟推进剂燃烧性能调节的要求。平台燃烧速系列化的典型示例见图 2。

对于高效、多功能、抗水解的新型燃烧催化剂也进行过大量的应用研究。PbSnO₄-TDI 热解催化剂在中能无烟推进剂中显示了 n 和燃速温度系数 σ_p 较低的优良特性,抗水解性能较好。但制造工艺过程较复杂,价格较高。其它的铅-铜螯合物催化剂、非铅催化剂(钡盐、稀土化合物、过渡元素化合物等)以及含能的催化剂等均进行过探索。

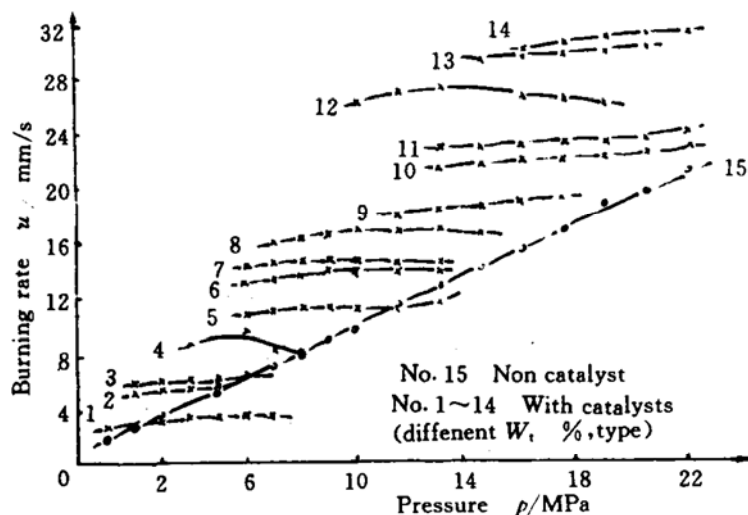


Fig. 2 The burning rate curves of a series of smokeless propellant with 25% RDX

3 铅-铜-炭黑复合催化剂的“协同作用”

在双基推进剂中,铅盐和铜盐的复合使用将使平台或麦撒效应更为强烈,平台燃速更高^[4]。我们在研究 GP-19 螺压改性双基推进剂时发现:邻氨基苯甲酸铅、2,4-二羟基苯甲酸铜及炭黑这三种催化剂单独使用和俩俩复合时,对 RDX-Al-CMDB 配方无明显

的燃烧催化作用。而当铅盐-铜盐-炭黑三者按一定比例复合使用时,能使该推进剂低压下燃速明显提高并出现了压力指数小于 0.3 的良好效果^[5]。在中能无烟推进剂的研究中,用第 I 和第 II 组催化剂进行试验,都再次证明了三种催化剂复合使用的必要性。

国内外大量研究试验确认^[2],平台双基推进剂出现超速燃烧现象与燃烧时在泡沫区生成一层碳质物质有密切的关系。燃烧表面覆盖着的细碳层(丝、网、簇),一是由 NC 和其它有机组分热解生成,一是由铅盐或铜盐热解生成物 PbO 或 Cu₂O 与硝酸酯热解的醛类碎片起化学反应生成。碳层的存在可能起如下作用:

(1)嘶嘶区较厚的碳层增加了推进剂组分分解碎片通过气相的滞留时间,从而有利于各组分分解碎片在气相内的相互作用。

(2)碳是气相反应的良好催化剂,也是催化剂的良好载体。燃烧生成的多孔性碳层不仅作为铅、铜催化剂的载体而且在嘶嘶区吸附醛、NO、NO₂ 等物质并促进了放热反应,导致靠近燃烧表面处贮存大量热量,使一次火焰区(嘶嘶区)温度升高。这些均引起固相分解消失过程加速,即出现超速燃烧。当压力进一步升高时,碳被氧化的速度与碳生成的速度达到动态平衡,则出现燃速不变的平台效应。而当碳层被气流喷射出嘶嘶区的现象出来时,导致燃速下降,即出现了麦撒效应。

含 RDX 和 DINA 的 CMDB 推进剂,碳元素含量比较少。中能无烟推进剂燃温比双基推进剂高~500K,燃烧时表面出现的碳层在数量、厚度和密集程度上均比双基推进剂少。即使铅盐、铜盐的加入促进了 PbO(或 Cu₂O)与醛生成碳的反应,仍不足以形成超速燃烧。所以,向含有铅-铜盐的 RDX-CMDB 推进剂中加入一定数量的炭黑,将会有效的弥补燃烧时表面生成碳的不足,从而保证燃烧表面附近有足够量的碳,以出现超速燃烧和平台、麦撒现象。

催化剂对双基推进剂燃速调节规律早已有报道。但对于 RDX-CMDB 无烟推进剂的燃烧性能调节规律至今尚未见公开发表的文献。根据我们大量的实验数据归纳整理可以认为,其调节规律与双基推进剂类似。

4 硝胺品种对燃烧性能的影响

不同的硝胺对无烟推进剂 u 和 n 影响的实验结果列在图 3 中,从中可以看出:

(1)当基础配方相同(硝胺含量均为 25%)、采用第 I 组催化剂时,含二硝基哌嗪(DNP)的配方燃速比含 RDX 的配方小约 2mm/s,但平台燃烧转为麦撒燃烧,且麦撒区向高压方向延伸,特别是在 22MPa 压力以上 n 值相当小。而含 RDX 的配方在 20MPa 以上 n 开始恶化。

(2)当基础配方相同(硝胺含量均为 25%)、采用第 II 组催化剂时,含 DNP 的配方平台燃速反而比含 RDX 配方高约 2mm/s,麦撒区从低压(4.9~6.8MPa)向高压区(8.8~17.6MPa)移

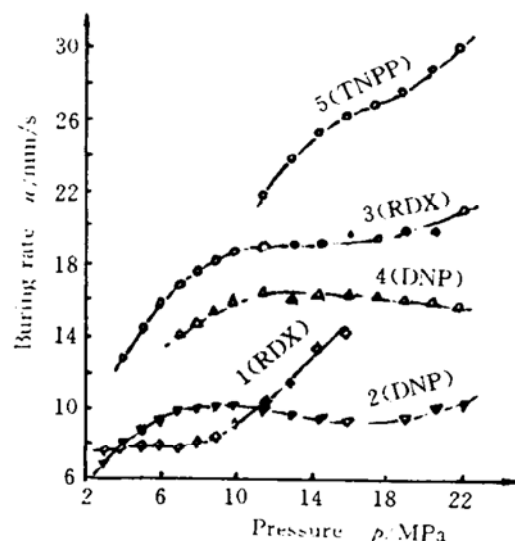


Fig. 3 Effect of nitromine type (25%) on burning rate
Same formulation

No. 1, 2 with group II catalyst

No. 3, 4, 5 with group I catalyst

动,麦撒区明显拓宽。看来,无论是采用高压平台或是低压平台催化剂,DNP-CMDB 推进剂均比 RDX-CMDB 推进剂有更小的压力指数和更宽的平台(麦撒)压力区。这是 DNP 材料的重大特点。

(3)当基础配方相同(硝胺含量为 25%)、采用第 I 组催化剂时,含四硝基并哌嗪(TNPP)的配方具有更高的高压燃速,比含 RDX 配方约高 6mm/s,这是 TNPP 材料的重大特色,而且其能量比 DNP 高,接近 RDX 的水平。

(4)HMX-CMDB 和 RDX-CMDB 推进剂两者燃速是相近的,但 HMX-CMDB 在高压(20MPa 以上) n 值较低,这是 RDX-CMDB 推进剂所不及的。

综上所述,可以认为改变硝胺的品种是调节含硝胺改性双基推进剂 u 和 n 的一个值得重视的技术途径。所以,研究 n 值小,燃速高的含能添加剂是有实际意义的。

5 硝胺无烟推进剂的临界压力

双基推进剂在 -40°C 下稳定燃烧的压力下降 p_{cr} (简称临界压力)较高,一般在 6MPa 左右;而复合推进剂一般在 1MPa 或更低的压力下也能正常稳定燃烧。双基推进剂在低于 p_{cr} 值的压力下燃烧时常出现“喘燃”或熄火的现象,这就限制了它在低工作压力的发动机中使用。硝胺-CMDB 推进剂的 p_{cr} 值明显地下降。当采用直径 50mm 发动机、 $\phi 45/8$ 管状药型试验时, p_{cr} 可达 3MPa 左右;而当采用气流侵蚀效应较小的端面燃烧药型时, p_{cr} 值可能达到 1MPa 左右。在单室双推力发动机提高推力比研究中,用螺压中能无烟推进剂 MSD-1 和 MG-30 组成单室双推力装药,经缩尺寸(直径 65mm)和全尺寸(直径 115mm)发动机试验证明:MSD-1 推进剂端燃药柱可以在 -40°C 、1.3MPa 压力下正常稳定地燃烧 20s。扩大了中能无烟推进剂在发动机中使用的低压范围。

RDX-CMDB 推进剂的 p_{cr} 值比双基推进剂低得多的原因:

(1)RDX 的加入使配方的爆热增大,有利于 p_{cr} 的降低。

(2)RDX 的加入使推进剂燃烧时生成的热量随压力降低的现象得到明显的克服^[6]。RDX(或 HMX)在低压下能保持有较高爆热的现象可以认为和硝胺起始分解生成 N_2O 有关。双基药中主要成份硝酸酯的初始分解物为 NO_2 ,在嘶嘶区发生 NO_2 还原成 NO 的反应,但在低压下 NO 进一步还原成 N_2 比较困难,因此释放的热量就少。硝胺初始分解生成的是 N_2O ,它可能在低压下较 NO 更容易还原成 N_2 并释放出热量,维持了含硝胺推进剂在低压下的继续燃烧,从而使该类推进剂临界压力大为降低。

6 不稳定燃烧的抑制

国外大量理论和实验研究证实了燃气中悬浮的凝聚相微粒可有效地抑制火箭发动机中高频声不稳定燃烧。抑制的程度取决于单位体积燃气中微粒的重量、直径和密度。可供选择的高密度、耐热、难熔惰性物质有 TiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 WC 、 SiC 、 BN 等等。对其中大多数我们已进行过初步试验,证明它们确有好的抑制不稳定燃烧的效果。但从微粉来源、成本及粒度分布易控制的角度考虑,选用 Al_2O_3 作为主要研究对象。

根据微粒阻尼理论,计算声振频率为 1000~2000Hz 的发动机的 Al_2O_3 的最佳微粒直径为 $2.0\sim 2.8\mu\text{m}$ ^[7]。用 T 型燃烧器测出含有 10,7.0 和 $2.5\mu\text{m}\text{Al}_2\text{O}_3$ 的推进剂配方响应函数 R_b 值,

其结果见图 4。由图可知:

(1) Al_2O_3 微粒直径在 $10\mu\text{m}$ 时, 响应函数随频率增加缓慢减小, 即阻尼变化不大。

(2) Al_2O_3 微粒直径在 2.5 和 $7\mu\text{m}$ 时, 响应函数随频率增加而急剧下降, 即随频率的增加阻尼剧增, 推进剂燃烧更加稳定。

(3) 理论计算最佳微粒直径为 $2\sim 2.8\mu\text{m}$, 实验表明微粒直径在 $2.5\mu\text{m}$ 时响应函数最小即阻尼最大。理论与实验结果相符。

发动机验证试验表明, 含 $1.5\%\text{Al}_2\text{O}_3$ 的推进剂, 无论 Al_2O_3 粒度是 $2.5\mu\text{m}$ 还是 $3.5\mu\text{m}$, 均在 $-40\sim +50^\circ\text{C}$ 下抑制了不稳定燃烧, 而含 1.0% 的 Al_2O_3 配方, 无论 Al_2O_3 粒度是 $2.5\mu\text{m}$ 还是 $3.5\mu\text{m}$, 均在 -40°C 下出现不稳定燃烧的二次压力峰。因此, 当稳定剂最佳粒度确定后, 稳定剂含量也是一个不可忽视的因素。

采用理论计算最佳微粒尺寸——测响应函数初步确定最佳微粒直径——进行少量发动机试验进行验证的办法, 可为推进剂配方设计中稳定剂品种、含量及最佳粒度选择提供有重大参考价值的数据, 提高了配方研制的水平和加快了研制速度。

7 烟雾特性

根据经验可知, 中能无烟推进剂的氧系数控制在 0.6 以上时, 一般燃气中组分游离碳含量的计算值均小于 10^{-3}mol/kg , 可以认为燃烧比较完全。为了确保推进剂有合适的燃速、尽可能小的压力指数和抑制不稳定燃烧, 又需加入一定量的燃烧催化剂和稳定剂。在目前的技术水平下, 燃烧催化剂和稳定剂总量一般可控制在 5% 左右或更少些, 而推进剂的烟雾特性仍处于相当好的水平。通常我们认为 SQ-2 双基推进剂属于烟雾较低的“标准”无烟推进剂。对螺压中能无烟推进剂与 SQ-2 双基推进剂的烟雾大小相对比较试验数据列于表 2 和表 3 中。

Table 2 The transparence compare for some propellants(I)*

Transp. (%) Propell.	Infrared ($1.8\sim 2.5\mu\text{m}$)	Laser ($6328\text{\AA}$)	Visual ($3200\sim 7000\text{\AA}$)
DB DG-2	75	13	32
DB SQ-2	89	38	48
RDX-CMDB MTW-1	86	65	48

* Test condition: 8MPa , 20°C , 0.2g

Table 3 The transparence compare for some propellants(II)*

Transp. (%) Propel.	Infrared ($1.8\sim 2.5\mu\text{m}$)	Visual ($3200\sim 7000\text{\AA}$)
DB, SG-2	17	0
DB, SQ-2	9	0
RDX-CMDB MSG-1	43	10
RDX-CMDB MG-30	38	8
RDX-CMDB MSD-1	44	10

* Test condition: 3MPa , 20°C , 0.2g

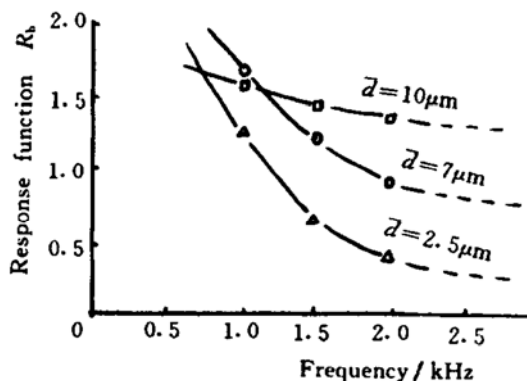


Fig. 4 Relation of response function with particle size and acoustic oscillation frequency

8 结 论

- (1) 选用的两组催化剂可满足螺压无烟推进剂燃烧性能调节的要求。
- (2) 铅-铜-炭黑复合催化剂的协同作用显著,在 RDX-CMDB 推进剂中,炭黑作为燃烧催化剂必不可少,作用关键。
- (3) 不同的硝胺对无烟推进剂的燃速和压力指数有一定的影响。
- (4) 试验证明,硝胺-CMDB 推进剂在适当的发动机结构中可以降低 p_{cr} ,扩大低压使用范围。
- (5) 根据理论计算最佳微粒尺寸,加入适当量的稳定剂,可有效抑制不稳定燃烧;控制燃烧催化剂和稳定剂的总量,可使无烟推进剂的烟雾特性处于相当低的水平。

参 考 文 献

- [1] Rober H S. Modern Rocket Propulsion for Tactical Missiles; A Key Component for Future Missions. Military Technology, 1989; 138-149
- [2] Edited by Kuo K K, Summerfield M. Fundamental of Solid Propellant Combustion. New York; 1984
- [3] 孟燮铨等. RDX-CMDB 推进剂燃烧性能调节. 推进技术, 1989(3)
- [4] Li Shangwen. The Studies of DB Propellants on Copper Compounds as Combustion Catalysts. 18th International Annual Conference of ICT, Frannhofex, 1987
- [5] Li Shangwen. Influence of Carbon Black on Performance of RDX-CMDB Propellant. 工业火药(日本), 1986, 147(3)
- [6] 矢野裕, 五味努. Effect of Nitramine Addition on Stable Combustion Limit of CMDB Propellant. 日本航空宇宙学会志, 1986, 34(6)
- [7] 赵崇信等. 无烟固体推进剂燃烧稳定剂最佳粒度的实验研究. 火炸药. 1987(2)

简 讯

Exocet 的后继型号

1993 年 12 月底,法国宇航公司送交国防部一份财政和技术提案。提案涉及的内容是:超音速反舰导弹的实现。该导弹将由 ASMP 导弹改型而成,动力装置为 ASMP 的液体冲压发动机,采用飞鱼 MM 和/MK2 的自动导引装置和 ANS 导弹的战斗部,将用 10 年时间完成,预计耗资 20 亿法郎。

郭振玲 供稿