

用快燃物提高固体推进剂燃速^{*}

郭万东 王 珂 丁温霞

(湖北红星化学研究所, 襄樊, 441003)

摘 要: 介绍了运用快燃物提高固体推进剂燃速的方法。在6.86MPa下, 当添加快燃物 ACP 的量为5%时, 丁羟推进剂燃速由73mm/s 提高到119mm/s; 且快燃物 ACP 对推进剂的安全性能没有明显不良影响。

主题词: 端羟基聚丁二烯推进剂, 高燃速推进剂, 燃速调节剂, 燃烧性能

分类号: V512.3

STUDY OF INCREASING THE BURNING RATE OF SOLID PROPELLANTS BY ADDING FAST BURNING ENERGETIC MATERIALS

Guo Wandong Wang Ke Ding Wenxia

(Hubei Red-Star Chemical Inst., Xiangfan, 441003)

Abstract: A method of increasing the burning rate of solid propellants by adding fast burning energetic materials is introduced. The burning rate of HTPB propellants is greatly increased from 73mm/s to 119mm/s (6.86MPa) by adding 5 weight percent of fast burning energetic complex ACP. ACP has no poor effect on the safety properties of propellants.

Subject terms: Hydroxy terminated polybutadiene propellant, High burning rate propellant, Burning rate modifier, Combustion performance

1 引 言

燃速催化剂中以碳硼烷类效果最好, 但由于其合成困难, 价格昂贵, 而且毒性也大, 这就限制了它的使用, 采用金属丝(或纤维)等则存在着工艺上的定向性问题, 而且提高燃速的效果有限^[1]。于是人们想到了在推进剂中加入一些快燃物, 其自身燃速是推进剂本身燃速的几倍甚至更高, 从而达到提高推进剂燃速的目的^[2,3]。

在我国, 推进剂中加入快燃物来提高其燃速的研究还未见报道。本文综合了国外的有关报道和我们自己的初步研究结果, 分析了快燃物提高推进剂燃速的机理及影响因素, 并对快燃物的应用前景作了展望。

2 推进剂主要组分对快燃物燃速的影响

推进剂各组分对快燃物本身燃速的影响十分重要, 影响程度的大小将直接关系到对快燃物在推进剂中提高燃速的效果, 因此研究和掌握它们的影响规律对于快燃物的选择是十分必

要的。

2.1 AP 对快燃物燃速的影响

俄罗斯学者 Fogelzang A E 等人^[3]主要以两种快燃物为研究对象: LDNP——2,4二硝基苯酚的铅盐,在10MPa 压强下,其燃速为16cm/s; LTNC——三硝基四甲苯酚铅盐,在10MPa 压强下,其燃速为22cm/s。

将上述两种快燃物在200MPa~500MPa 压强下制成球粒,过筛后分别加入不同粒径、不同含量的 AP。结果发现,AP 粒径不同,对快燃物燃速影响很不相同。当 AP 粒径大于50 μm 时,AP 的加入量多少对快燃物燃速影响不大;而 AP 粒径为1 μm 左右时,则使快燃物燃速随着 AP 含量增加而急剧下降。

将 AP 换成不含氧的 KC1(粒径160 μm ~250 μm),与同样粒径的 AP 类似,其含量为50%,发现 KC1对快燃物本身燃速也没有什么影响。

由此可见,与快燃物混合的晶体组分其化学性质对快燃物燃速基本没影响,但其粒度大小却值得重视。可以设想快燃物粒子燃烧过程的传播是在大粒径的 AP 粒子间隙进行的,如果快燃物临界燃烧直径 d_c 大于 AP 粒子间隙 d_p ,即 $d_c > d_p$,快燃物就不能很好燃烧,AP 粒子越小, d_p 也就越小,快燃物燃烧就越困难。

2.2 粘合剂对快燃物燃速的影响

在快燃物 LDNP 和 LTNC(粒径均小于10 μm)中,分别加入不同的粘合剂聚硫、聚酯、聚丁二烯和环氧树脂,快燃物燃速迅速下降。20%的聚酯与80%的 LDNP 混合,燃速比 LDNP 下降20倍。其它聚合物粘合剂也得到了相似的结果。这是由于粘合剂与快燃物浸润很好时,将快燃物很好地分离开来,快燃物表面被粘合剂包裹着,每个快燃物粒子不能得到燃烧所需的最小燃烧直径,这也是在推进剂中加入细粒度的快燃物不能提高推进剂燃速的一个原因。这就出现了矛盾,快燃物与粘合剂不能浸润,可以提高推进剂的燃速,但是推进剂装药工艺过不了关,做不成药;如果快燃物与粘合剂能很好浸润,则其提高燃速受影响。

改变快燃物粒径是解决这一问题的有效途径。当 LTNC 粒径提高到一定程度时,快燃物与粘合剂混合物燃速可接近 LTNC 本身。这主要是由于随着快燃物粒径增大,在粒径达到一定程度时,能突破浸润的影响。

3 快燃物对推进剂燃速的影响

前面主要讨论了 AP、粘合剂对快燃物燃速的影响,再反过来讨论快燃物对推进剂燃速的影响。二者是有关联的,一般来说,推进剂组分对快燃物本身燃速影响越小,则快燃物在推进剂中提高燃速的效果也就越好。

3.1 数学模型及相关判据

为了讨论方便我们作以下两点假设:(1)球形快燃物均匀分布于推进剂中;(2)快燃物在推进剂中可以很好燃烧,不受 AP、粘合剂等推进剂组分的影响。

根据图1所示,单位体积推进剂的燃烧时间 t 可表示为

$$t = \frac{l}{r} = \frac{l-d}{r_p} + \frac{d}{r_f} + \tau_d \quad (1)$$

其中: r ——含快燃物推进剂的燃速; r_p ——基础推进剂燃速; r_f ——快燃物燃速; τ_d ——快燃物点火延滞时间。

快燃物的体积百分数为 $\alpha = \frac{\pi d^3}{6l^3}$, 令 $z = \frac{r_p}{r_f}$, 那么由式(1)可以推导出:

$$r = \frac{r_p}{1 - \left(1 - z - \frac{\tau_d \cdot r_p}{d}\right) \cdot \sqrt{\frac{6}{\pi} \alpha}} \quad (2)$$

由式(2)明显可以看出, 如果 $z \rightarrow 1$, 且 $\tau_d \rightarrow 0$ 时, $r = r_p$ 。快燃物能提高推进剂的燃速, 需要 $r > r_p$, 则必须

$$1 - z - \frac{\tau_d \cdot r_p}{d} > 0 \quad (3)$$

俄学者^[3]通过实验发现, τ_d 只与基础推进剂的燃速有关, 而与快燃物性质无关, 并且得到了下面的关系式:

$$\tau_d = n/r_p^2 > 0 \quad (4)$$

其中 $n = 7 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。这样由式(3), (4) 可以看到 $r > r_p$ 的前提条件, 即

$$k_f = (1 - z) \cdot d \cdot r_p / (7 \times 10^{-2}) > 1 \quad (5)$$

式(5)是判断快燃物能提高推进剂燃速的重要依据。

如果 $k_f \leq 1$, 则尽管快燃物燃速很高, 含量很大, 也不能提高推进剂的燃速。同时, 式(5)也表明, 对于一定的快燃物其粒径一定时, 当基础推进剂燃速 $r_p \leq 0.5r_f$ 时, 基础推进剂燃速越低, 运用快燃物提高其燃速的难度也越大; 反之, 当 $r_p \geq 0.5r_f$ 时, 推进剂基础燃速越高, 运用快燃物提高其燃速也越来越困难。

由式(5)可以看出, 对于一定的快燃物和一定燃速的基础推进剂配方而言, 如果要使快燃物起到提高燃速的目的, 则必须

$$d > \frac{7 \times 10^{-2}}{(1 - z) \cdot r_p} (\text{cm}) \quad (6)$$

其中 $z = r_p/r_f$ 以及 r_p, r_f 都是已知的, 这样就可以计算出快燃物的使用粒径。

由2.2节和本节上面的讨论, 推进剂中快燃物要发挥提高燃速的作用, 其粒径必须满足一定的要求。

3.2 快燃物的应用

美国学者 Sayles D C.^[2]报道了在典型的推进剂中 (HTPB 含量为9%~12%, AP 含量为65%~78%, Al 含量为10%~20%) 使用叠氮二硝基苯酚这种快燃物对推进剂燃速的影响, 其结果见表1, 叠氮二硝基苯酚由挤压成形。

Table 1 Effect of diazodinitrophenol on burning rate of HTPB propellants

Weight percent of diazodinitrophenol (%)	Pellet size (mm)	Burning rate (mm/s, 6.88MPa)
0	1.59	15.2
1.5	1.59	25.4
2.0	1.59	35.5
3.0	1.59	50.8
4.0	1.59	88.9
2.0	2.38	45.7
3.0	2.38	71.1
4.5	2.38	165.1

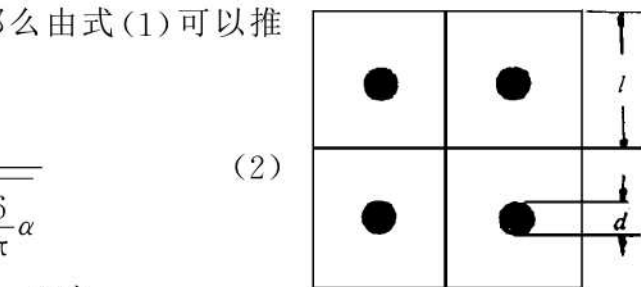


Fig. 1 Mathematical model

由表1可以看出, 在实验范围内, 粒径越大, 含量越高, 快燃物使推进剂所能达到的燃速也越高。但是对于快燃物粒径和含量也需要控制, 粒径过大, 含量过高, 则容易引起爆炸。

快燃物挤压成形不容易, 操作过程也十分危险。与挤压成形的相比, 晶体快燃物燃烧爆炸, 其爆炸体积比初始体积要大得多, 相当于式(2)中体积百分数 α 增大, 对推进剂

燃速提高效果更好。

因此，我们合成了 ACP，其物理化学性质见表2，在6.68MPa 下，其燃速为30cm/s。选择了两种不同燃速的推进剂配方，在6.86MPa 下，其燃速分别为52mm/s 和73mm/s。

由式(6)可以得出在两种不同基础燃速的推进剂中，ACP 要想提高其燃速，粒径 d 必须分别满足： $d_{f1}>163\mu\text{m}$ 和 $d_{f2}>127\mu\text{m}$ 。采用的 ACP 粒度为 $165\mu\text{m}\sim 500\mu\text{m}$ ，满足了上述条件，因而加入到上述两种推进剂中，应该能够提高燃速。实验结果见表3。

Table 2 Physical and chemical properties of fast-burning energetic complex ACP

Density (g/cm ³)	Ignition temperature (°C)	Enthalpy of formation (kJ/mol, 298K)	Heat of deflagration (kJ/kg)	Rate of deflagration (km/s)	Combustion temperature (K) ($p=10\text{MPa}$)
1.82	315	311.7	3385	6.2	2110

Table 3 Effect of ACP on burning rate and safety properties of HTPB propellants

Group No.	1 [#]		2 [#]	
Composition	Baseline propellant UFAP (1 μm) 30% Coarse AP 37% Al 15% (S%=82%)	Containing ACP 5% (additional) (S%=82%)	Baseline propellant UFAP (1 μm) 38% Coarse AP 29% Al 15% (S%=82%)	Containing ACP 5% (additional) (S%=82.9%)
Burning rate (6.86MPa, mm/s)	52	89	73	119
Impact sensitivity (slurry)	$H_{50}=114\text{kg}\cdot\text{cm}$ $I_{50}=11.2\text{J}$	$H_{50}=974\text{kg}\cdot\text{cm}$ $I_{50}=9.5\text{J}$	—	—
Friction sensitivity (slurry) ($p=$ 4.0MPa, $\alpha=90^\circ$)	92%	80%	—	—

表3结果表明，快燃物 ACP 能较大幅度地提高 HTPB 推进剂的燃速，是一种十分有效的燃速调节剂；外加5%的 ACP，使1[#]推进剂药浆的冲击感度略有增加，而摩擦感度下降，可见 ACP 对 HTPB 高燃速推进剂安全性能没有明显不利的影响。

计算结果表明，快燃物 ACP 的加入，使推进剂的能量性能受到一定的损失（见表4）。虽然 ACP 具有正的生成焓，同时也使推进剂燃气平均分子量 $\overline{M}_n$ 下降，对提高推进剂能量有利，但是 ACP 燃温较低，使得推进剂燃烧温度 T_c 下降，对推进剂比冲影响较大。我们知道，在一定的燃烧条件下， $I_{sp}=k\sqrt{T_c/\overline{M}_n}$ ，而加了 ACP 之后， $T_c/\overline{M}_n$ 值都是减小的（见表4），因而比冲 I_{sp} 下降。尽管如此，只要配方调整得当，在固体含量为82%，ACP 含量为6%时，仍可使推进剂比冲达到2500N·s/kg。

Table 4 Effect of ACP on propellant energetic properties

Group No.	Formulation (wt. %)				$I_{sp}/$ (N·s/kg)	$C^*/$ (m/s)	$\overline{M}_n$	T_c/k	$T_c/\overline{M}_n$
	AP	Al	ACP	HTPB etc.					
1	67	15	0	18	2538.0	1567.3	24.737	3021.4	122.14
	65.7	14.3	2	18	2520.0	1558.7	24.457	2965.1	121.24
	64.5	13.5	4	18	2499.4	1549.0	24.166	2905.1	120.21
2	65	15	2	18	2527.3	1560.2	24.546	2974.8	121.19
	63	15	4	18	2515.4	1551.7	24.355	2923.6	120.04
	61	15	6	18	2499.5	1540.7	24.164	2866.0	118.69
3	67	13	2	18	2504.7	1553.2	24.287	2938.0	120.97
	67	11	4	18	2465.9	1534.9	23.840	2840.3	119.14

* $p_c=6.86\text{MPa}$ $p_e=0.1\text{MPa}$

由于快燃物自身燃速高，一般比较敏感，因而选择快燃物应遵循以下几个原则：（1）快燃物自身制备要简单、安全；（2）与推进剂配方组分相容性好；（3）不增加推进剂原有配方的危险性；（4）对推进剂能量性能影响要小；（5）提高推进剂燃速效果明显。快燃物 ACP 基本能满足以上要求。

4 结 论

- （1）在推进剂中加入快燃物是提高推进剂燃速的重要技术途径，应当引起重视。
- （2）快燃物 ACP 提高推进剂燃速的效果明显，外加5%的 ACP，在6.86MPa 下，可使丁羟推进剂的燃速由52mm/s 和73mm/s 分别提高到89mm/s 和119mm/s。
- （3）ACP 对推进剂原配方的安全性能没有明显不利的影响。
- （4）由于 ACP 的燃温较低，ACP 对推进剂的能量性能有一定的影响，使理论比冲和特征速度有所降低。

参 考 文 献

1 郭万东. 提高丁羟推进剂燃速的主要技术途径. 湖北红星化学研究所, 1995.

2 Sayles D C. Embedded explosives as burning rate accelerators for solid propellants. U. S. P. 5015310, 1991.

3 Fogelzang A E. Mechanism of modifying ballistic properties of propellant formulations by fast-burning inclusions. Mendelev University of Chemical Technology, Russia, 1997.