

铝镁贫氧推进剂的热分解特性^{*}

张 炜, 朱 慧, 薛金根, 张为华

(国防科技大学 航天与材料工程学院, 湖南 长沙 410073)

摘 要: 采用 DSC、DTA、TG 和 DTG 等热分析方法, 研究了 AP、KP、AP/KP 混合氧化剂、AP/KP/HTPB 模拟推进剂以及铝镁贫氧推进剂的热分解特性。研究发现, AP/KP 混合氧化剂的热分解特性由两种氧化剂的热分解特性叠加而成, 但 AP 的存在使 KP 热分解反应提前; 贫氧推进剂的热分解过程由 AP 和 KP 的热分解、粘合剂的热分解等过程组成。

关键词: 固体推进剂; 贫氧富燃料推进剂; 复合推进剂; 热分解; 热分析

中图分类号: V512.3 文献标识码: A 文章编号: 1001-4055(2000)05-0077-04

Thermal decomposition characteristics of aluminum-magnesium fuel-rich propellant

ZHANG Wei, ZHU Hui, XUE Jin-gen, ZHANG Wei-hua

(Inst. of Aerospace and Material Engineering, National Univ. of Defence Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: By means of various thermal analytic methods, such as DSC, DTA, TG and DTG, the thermal decomposition characteristics of the aluminum-magnesium fuel-rich propellant and its main ingredients were investigated. The thermal decomposition characteristics of AP/KP mixture are determined by the thermal characteristics of two oxidizers. However, the thermal decomposition reaction of KP in the mixture can be catalyzed by AP decomposition. The thermal decomposition process of the aluminum-magnesium fuel-rich propellant is a combination of the thermal decomposition reactions of AP, KP and the HTPB binders.

Key words: Solid propellant; Oxygen-poor fuel-rich propellant; Composite propellant; Thermal decomposition; Thermal analysis

1 引言

贫氧推进剂的氧化剂含量大大低于常规固体火箭推进剂中的氧化剂含量, 因此这类燃料的热分解特性和燃烧特性具有其独特的性质, 诸如推进剂热分解和燃烧时放热速率低、燃速低、燃烧稳定性差、在燃面上燃烧不均匀等^[1~4]。因此, 研究贫氧推进剂及其主要组分的热分解特性, 对认识该类推进剂的燃烧特征, 探索贫氧推进剂的燃烧机理是十分必要的。本文在铝镁贫氧推进剂低压可燃极限研究的基础上^[5], 进一步研究了铝镁贫氧推进剂及其主要组分的热分解反应特性。

2 实验

研究用的铝镁贫氧推进剂由高氯酸铵 (AP),

高氯酸钾 (KP), 铝粉 (Al), 镁粉 (Mg) 和 HTPB 粘合剂系统构成。AP、KP、AP/KP 氧化剂体系以及 AP/KP/HTPB 模拟推进剂体系的差示扫描量热 (DSC) 实验在 CDR-1 型差动热分析仪上进行。为了获取试样的热分解动力学参数, DSC 实验分别在 5 °C/min、10 °C/min 和 20 °C/min 三个升温速率下进行。AP/Al/Mg/HTPB 贫氧推进剂的热分析实验 (TG, DTG 和 DTA) 在日本 Rigaku Thermoflex 热分析仪上进行, 升温速率为 10 °C/min。为了模拟富燃燃料在贫氧条件下的热分解特征, 热分析实验的气氛采用了流动氮气, 流量为 40 ml/min。

采用 Kissinger 法^[6], 由不同升温速率下的热分解反应峰温求出热分解反应的表现动力学参数——活化能 (E_k) 和指前因子 (Z_k)

* 收稿日期: 1999-11-08; 修订日期: 2000-01-17。

作者简介: 张 炜 (1962—), 男, 博士, 副教授, 研究领域为固体推进剂火箭冲压发动机。

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \ln\left(\frac{Z_k R_0}{E_k}\right) - \frac{E_k}{R_0 T_p}$$

式中 β 为升温速率, T_p 为峰温, R_0 为普适气体常数。再由 Arrhenius 公式可求出某一温度下热分解反应速率常数。

3 实验结果及讨论

3.1 AP 与 KP 的热分解

AP 与 KP 的 DSC 曲线如图 1 所示。AP 的热分解过程分为吸热的晶型转变、低温分解反应 (LTD) 和高温分解反应 (HTD) 三个阶段。AP 体系的高温热分解特性为: 升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 时峰温 350°C , 总热效应 $\Delta H_T = -1.01 \text{ kJ/g}$, 活化能 $E_k = 156.8 \text{ kJ/mol}$, 指前因子 $Z_k = 9.6 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$; 在参考温度为 623 K 时, 由 Arrhenius 公式求得的分解反应速率常数 $k = 6.85 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 。

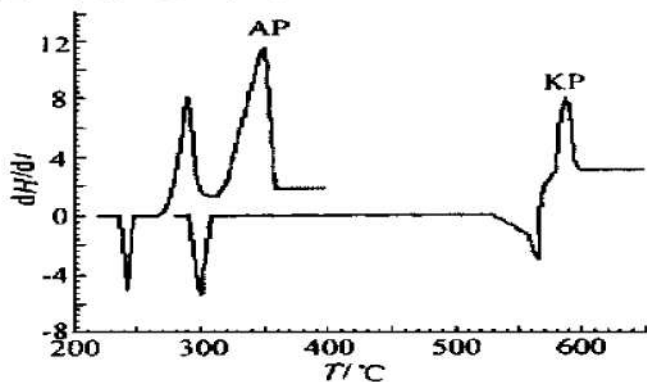
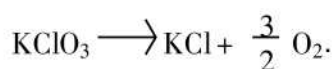


Fig. 1 DSC curve of AP and KP

高氯酸钾在 300°C 左右发生吸热的晶型转变, 在 610°C 左右熔化, 通常在熔化时紧接着开始放热的分解反应^[7~9]。KP 体系的热分解反应参数为: $T_{PH} = 590^\circ\text{C}$, $\Delta H_T = -68.7 \text{ J/g}$, $E_k = 131.5 \text{ kJ/mol}$, $Z_k = 3.2 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$; 在参考温度为 827 K 时由 Arrhenius 公式求得的 $k = 1.58 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 。

从热效应可以看出, 尽管 KP 的总热效应仍是放热的, 但其总热效应比 AP 的热效应小得多。Stern 等人^[10] 研究后认为, KP 的热分解过程分为两个阶段:



其中第一个反应的反应速度较慢, 为速度控制步骤。

3.2 AP/KP 混合氧化剂的热分解

AP/KP 混合体系 (质量比为 3:1) 的 DSC 曲线如图 2 所示, 对比图 1 和图 2 发现, 一方面 AP/KP 混合氧化剂体系的 DSC 曲线可看作 AP 与 KP 两者 DSC 曲线的叠加, 如 KP 在 300°C 左右的吸热相变使 AP 的低温分解峰上出现了一个小肩峰; 同时, 当 AP/KP 的质量比为 3:1 时, 两种氧化剂的配比对混合氧化剂的热分解特性有显著影响, 即增加高氯酸钾含量, KP 自身的热分解特征加强, 如当 AP 和 KP 为等质量比时混合氧化剂在 300°C 左右的吸热峰变大, 部分抵消了 AP 低温热分解的放热。但另一方面, AP 的热分解过程对 KP 的热分解过程有显著的影响, 如 AP 的放热热分解使 KP 的高温分解和熔化峰温提前近 80°C 。

AP/KP 混合氧化剂体系 (3:1) 中 AP 高温分解反应和 KP 热分解反应的热分解参数分别示在表 1 中。热分解参数表明, 混合氧化剂中 AP 的热分解反应受到一定的抑制, 但 KP 的热分解反应则得到了加强。

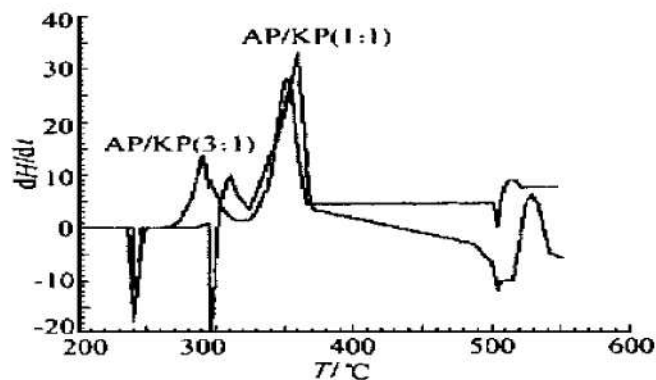


Fig. 2 DSC curve of oxidizer mixture

3.3 模拟推进剂体系的热分解

AP/KP/HTPB 模拟推进剂 (质量比为 3:1:1) 的 DSC 曲线如图 3 所示。与 AP, KP 和 AP/KP 氧化剂的 DSC 曲线 (图 4) 比较可以看出, 模拟推进剂的 DSC 曲线有显著的区别。首先, AP 晶型转变、低温分解和高温分解的峰温后移, 反应热变小。造成分解峰温后移的原因是高分子粘合剂传热慢。其次, 粘合剂从 430°C 开始分解, 粘合剂与氧化剂的氧化性分解产物之间可能发生反应, 反应所放出的热给 KP 熔化、分解提供了热量, 使得在模拟推进剂的热分解曲线上已经看不到 KP 的熔化吸热。KP 的放热分解过程与粘合剂的分解及氧化反应基本同

Table 1 Thermal decomposition characteristics of AP/ KP mixture (3:1)

Oxidizer	$T_{PH}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_T/(\text{J/g})$	$E_k/(\text{kJ/mol})$	Z_k/s^{-1}	k/s^{-1}
AP	353	- 600.6	192.4	9.7×10^{13}	7.17×10^{-3} at 623 K
KP	516		343.3	4.8×10^{20}	9.60×10^{-3} at 790 K

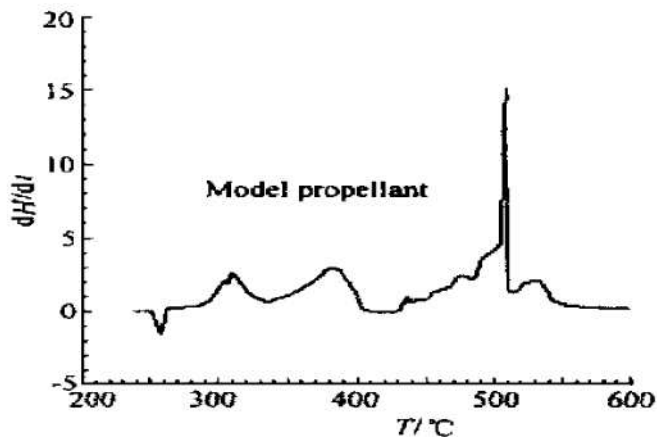


Fig. 3 DSC curve of model propellant

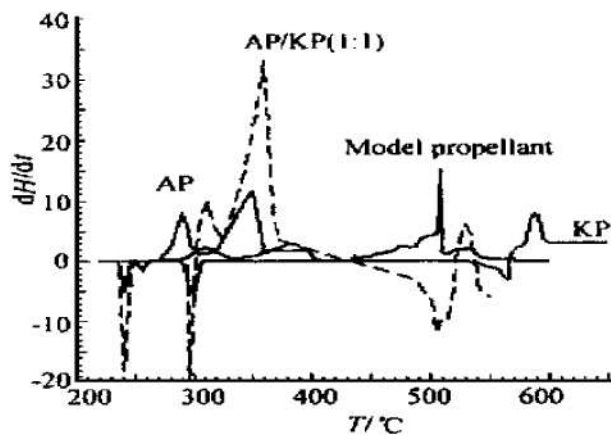


Fig. 4 DSC curves of model propellant and its ingredients

时进行。这说明，在 AP/KP/HTPB 模拟推进剂中，AP 和粘合剂的放热热分解使 KP 热分解反应提前，而且粘合剂分解提供的热量使得 KP 的熔化和分解过程更容易进行。

3.4 贫氧推进剂体系的热分解

AP 铝镁贫氧推进剂 (AP-04, AP/Al/Mg/HTPB 质量比为 9/4/2/5) 和 AP/KP 铝镁贫氧推进剂 (KP-01, AP/KP/Al/Mg/HTPB 质量比为 5/4/4/2/5) 的热分解特性示于图 5 和图 6 中。

由图 5 可以看出，真实贫氧推进剂的热分解过程只有吸热的 AP 晶型转变、放热的 AP 高温分解和 KP 分解过程，与模拟推进剂的热分解特性有明显的区别。主要的差异有：

(1) 与纯 AP 热分解相比，贫氧推进剂中 AP 的低温热分解过程与高温热分解过程合并，表现为 AP 放热分解反应的滞后。

(2) 与纯 KP 的热分解相比，贫氧推进剂中 KP 在 300 °C 左右的晶型转变过程依稀可见，但 KP 在 570 °C 左右的吸热相变峰消失，而且 KP 的相变及热分解过程提前。

(3) 与 AP/KP/HTPB 模拟推进剂的热分解特性相比，模拟推进剂在 430 °C 左右开始的粘合剂缓慢分解放热峰消失。

造成上述现象的原因可能是：与模拟推进剂相比，真实贫氧推进剂的氧化剂含量低，贫氧程度大大增加，同时金属添加剂始终吸热升温，因而粘合

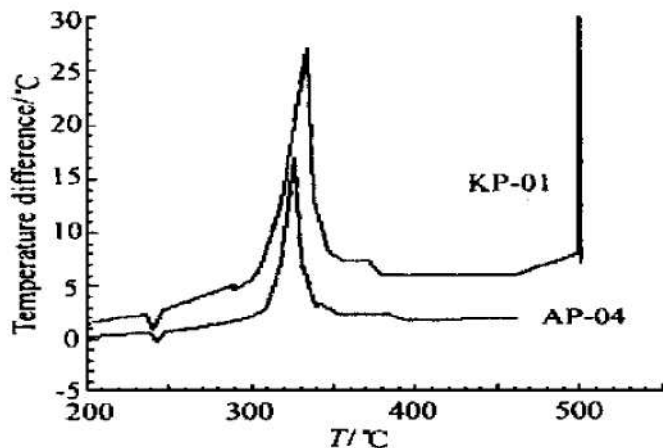


Fig. 5 DTA curve of fuel-rich propellant

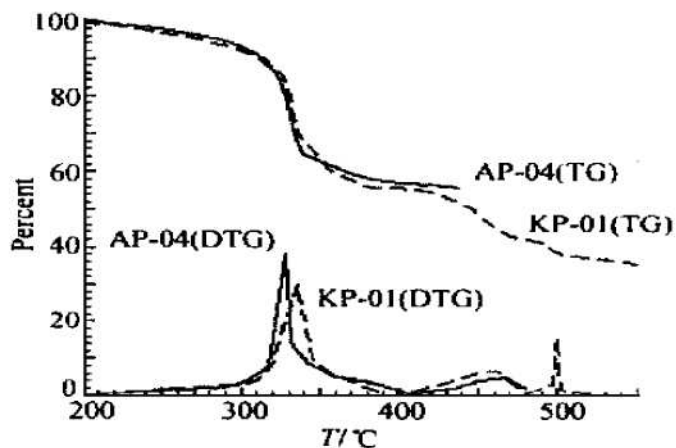


Fig. 6 TG and DTG curves of fuel-rich propellant

剂放热分解峰更小;另外,由于粘合剂分解峰温与 KP 的吸热相变过程峰温相近,因此 KP 的吸热相变过程可能覆盖了粘合剂的热分解反应放热峰。

AP 贫氧推进剂和 AP/KP 贫氧推进剂的 TG 和 DTG 曲线如图 6 所示。

从 AP 贫氧推进剂的 TG 和 DTG 曲线上可以看到两个失重过程:第一个是在 330℃左右的 AP 热分解过程,其失重约 40%;第二个为在 460℃左右的粘合剂热分解过程,失重约为 15%左右,DTA 曲线显示粘合剂分解过程是无明显放热的反应过程。两个热分解过程的失重百分数与配方中氧化剂及粘合剂的含量相当。

AP/KP 贫氧推进剂的 TG 和 DTG 曲线显示,该贫氧推进剂的热分解由三个阶段组成:第一阶段为 AP 的放热分解,失重约 44%;第二阶段为粘合剂的热分解,失重约 15%;第三阶段为 KP 的快速放热分解过程,失重约 8%。

另外,在真实的铝镁贫氧推进剂中,增加了金属添加剂,降低了氧化剂的含量,使贫氧推进剂热分解的放热量减少,而且 AP 的低温放热分解反应也不明显,当加入 KP 时也导致推进剂热分解温度的滞后。因此,与氧化剂热分解、模拟推进剂热分解特征相比,贫氧推进剂的热分解反应速度更慢,放热值更小,这可能就是导致贫氧推进剂燃烧稳定性差、燃速低的主要原因。

4 结 论

(1) KP 的热分解反应由吸热的晶型转变和熔化过程、放热的热分解反应构成。

(2) AP/KP 混合氧化剂体系的热分解特性是 AP 与 KP 两者热分解特性的叠加,两种氧化剂的配比对混合氧化剂的热分解特性有显著影响,AP 的放热分解过程使 KP 热分解过程提前。

(3) AP/KP 模拟推进剂的热分解过程由 AP 的热

分解、KP 的热分解和粘合剂的热分解过程组成;AP 和粘合剂的放热热分解反应使高氯酸钾的热分解反应提前。

(4) 铝镁贫氧推进剂的热分解过程主要由 AP 和 KP 的晶型转变、AP 的放热分解、粘合剂热分解和 KP 的热分解过程组成。

参 考 文 献

- [1] 梁守攀,王树声.冲压发动机的展望[J].推进技术,1986(1).
- [2] 刘兴洲,等.飞航导弹动力装置[M].导弹与航天丛书, No. 101, 北京:宇航出版社,1992.
- [3] 方丁酉,等.固体火箭发动机内弹道学[M].长沙:国防科技大学出版社,1997.
- [4] 戴耀松.固体火箭-冲压发动机的研究进展[J].推进技术,1987(5).
- [5] 张炜,朱慧,薛金根,等.铝镁贫氧推进剂低压可燃极限研究[J].推进技术,1999,20(2).
- [6] 陈镜泓,李传儒.热分析及其应用[M].北京:科学出版社,1985.
- [7] Robert C W, et al. CRC handbook of chemistry and physics [M]. 69th edition, Boca Raton: CRC Press Inc., 1988.
- [8] Rudloff W K, Freeman E S. The catalytic effect of metal oxides on thermal decomposition reactions ① the catalytic effect of metal oxides on the thermal decomposition of potassium chlorate and potassium perchlorate as detected by thermal analysis methods [J]. J Phys Chem, 1970, 74(18): 3317.
- [9] Kishore K, et al. Thermal decomposition and combustion studies on potassium perchlorate/polystyrene propellant systems [J]. J AIAA, 1980, 18(8): 966.
- [10] Stern K H, Bufalind M. Mechanism of the isothermal decomposition of potassium perchlorate [J]. J Phys Chem, 1960, 64(11): 1781.

(责任编辑:史亚红)