

用 ACP提高硝胺改性双基推进剂的燃速^{*}

廖林泉, 覃光明, 李笑江, 王国强, 李军强

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘 要: 通过添加快燃物 ACP来提高硝胺改性双基推进剂的燃速, 得到了 ACP影响推进剂燃速的一般规律: 推进剂的燃速随 ACP的含量和粒度的增大而增大。运用热分析、扫描电镜、燃烧火焰单幅照相、燃烧波温度分布等分析和测试手段来研究含 ACP的硝胺改性双基推进剂的燃烧过程, 揭示了 ACP提高推进剂燃速的机理: ACP的快速燃烧, 使得推进剂燃面增大和传热量增加, 导致推进剂燃速增加。

关键词: 高燃速推进剂; 改性双基推进剂; 燃速; 燃烧性能

中图分类号: V512.2 文献标识码: A 文章编号: 1001-4055 (2005) 01-0084-05

Increasing the burning rate of nitramine modified double-base propellant with ACP

LAO Lin-quan, QIN Guang-ming, LIXiao-jiang, WANGuo-qiang, LIJun-qiang

(Xi'an Modern Chemistry Research Inst., Xi'an 710065, China)

Abstract The burning rate of nitramine modified double-base propellant was increased by addition of ACP, a fast burning energy material. The relation between the burning rate of the propellant and the content, granularity of ACP were studied. The combustion process of nitramine modified double-base propellant was experimentally studied by means of TG, DSC, flame structure and combustion waves measurements. The mechanism of ACP increasing the burning rate of the propellant is that the high speed combustion process of ACP increases the combustion surface and heat feedback, which cause the increase of burning rate of the propellant.

Key words High burning rate propellant; Modified double base propellant; Burning rate; Combustion performance

1 引 言

快燃物 ACP是一种含有 4个三唑基团的配位化合物,在通常状态下为蓝色晶体,10MPa下燃速为 300mm/s。俄罗斯首先合成出快燃物 ACP,研究了它的物化性能,并提出用 ACP来改善推进剂的燃烧性能^[1,2]。郭万东等人将 ACP应用到丁羟复合推进剂中,发现 ACP能大幅度提高推进剂的燃速^[3,4]。本文尝试用快燃物 ACP来提高硝胺改性双基推进剂的燃速,探讨 ACP影响推进剂燃速的一般规律,运用热分析、扫描电镜、燃烧火焰单幅照相、燃烧波温度分布等分析和测试手段研究含 ACP的硝胺改性双基推进剂的燃烧过程。

2 实验部分

2.1 ACP的制备。在 80℃将高氯酸铜与 4-氨基-1,2,4-三唑(AT)在水介质中搅拌反应,反应产物经丙醇提纯、重结晶,得到 ACP的蓝色颗粒状晶体。

2.2 推进剂样品的制备及测试。选择某工艺成熟的硝胺改性双基推进剂配方 ACP-Q 主要成分的质量百分含量为: NC25%; NG33%; RDX31%; 其它(铅铜催化剂以及含铝化合物等)11%。在上述配方中分别加入不同含量和粒度的 ACP,采用淤浆真空浇铸工艺制备推进剂样品。将制备好的推进剂样品进行燃速实验、热分析实验、燃烧火焰结构实验、燃烧波温度分布实验和中止燃烧实验。

* 收稿日期: 2004-03-12 修订日期: 2004-07-19.

基金项目: 兵器预研支撑基金资助项目 (YJ0267066)

作者简介: 廖林泉 (1975-), 男, 硕士, 研究领域为固体推进剂。

3 实验结果及讨论

3.1 ACP 提高推进剂燃速的规律

在 ACP-0 中分别添加不同含量和粒度的 ACP, 测试不同压强下推进剂的燃速, 结果见表 1, 由表 1 得到图 1 和图 2。

Table 1 Content or granularity of ACP in different propellants

Propellant name	Granularity of ACP / μm	Content of ACP /%
ACP-0	/	0
ACP-6	165~198	5
ACP-10	198~246	5
ACP-14	246~350	5
ACP-7	246~350	1.5
ACP-5	246~350	3
ACP-15	246~350	7

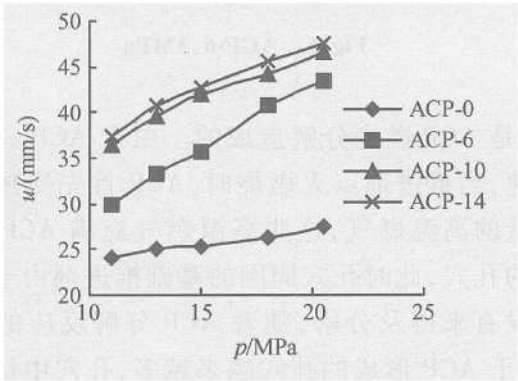


Fig. 1 Influence to the propellant with different granularity of ACP

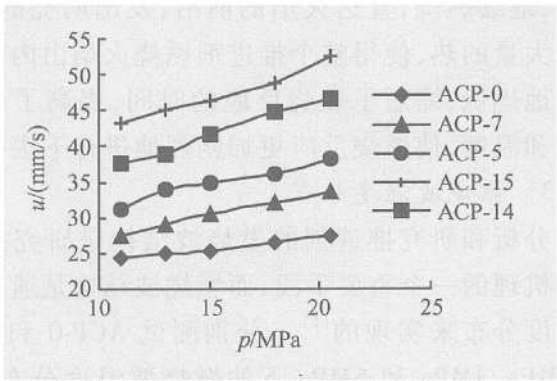


Fig. 2 Influence to the propellant with different content of ACP

从表 1 可以看出, 推进剂的燃速随着压强的升高而增大, 压强越高, ACP 提高推进剂的燃速的幅度越大。令 K 为 ACP 提高推进剂燃速的有效倍数比, 以

ACP-15 为例, 在 11 MPa 时, $K = 43.29/24.21 = 1.78$, 在 20.5 MPa 时, $K = 52.49/27.55 = 1.91$ 。在同一压强下, 推进剂燃速随 ACP 的含量增加而增大, 这一结果从 ACP-5, ACP-7, ACP-14 和 ACP-15 可以看出 (图 1)。ACP 的粒度不同, 推进剂的燃速也不一样, 在同一压强下, 推进剂的燃速随粒度的增大而呈增大的趋势 (图 2)。

3.2 ACP 提高推进剂燃速的机理分析

表 2 列出了用于机理分析的推进剂在低压下的燃速。从表 2 可以看出, 在低压下, 含有 ACP 的推进剂的燃速具有 3.1 中类似的规律。

Table 2 Burning rate of the propellant with ACP at low pressure

Propellant name	Standard of ACP		Burning rate/(mm/s)				
	content /%	Granularity / μm	1 MPa	3 MPa	5 MPa	7 MPa	9 MPa
ACP-0	/	/	4.94	12.80	17.24	20.42	23.04
ACP-6	5	165~198	5.63	13.80	18.47	22.42	27.35

3.2.1 热分析

ACP-0, ACP-6 的热重分析图谱见图 3。由图 3 得到有关热分解参数, 列表 3。图 4 为含 ACP 的推进剂在受热情况下的 DSC 曲线, DSC 曲线经处理得到表 4。

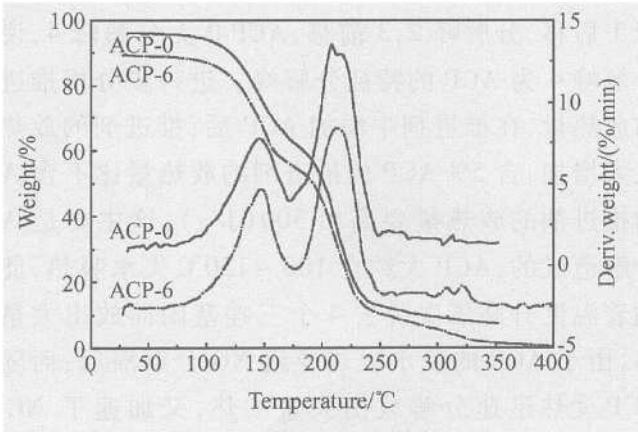


Fig. 3 TG-DTG curve of ACP-0 and ACP-6

Table 3 TG-DTG data processing results of the propellants with ACP

Propellant name	Decomposition peak 1		Decomposition peak 2		Decomposition peak 3	
	$T/^\circ\text{C}$	Weight loss /%	$T/^\circ\text{C}$	Weight loss /%	$T/^\circ\text{C}$	Weight loss /%
ACP-0	145.47	32.38	212.22	27.46	215.86	23
ACP-6	147.59	34.35	208.24	45	/	/

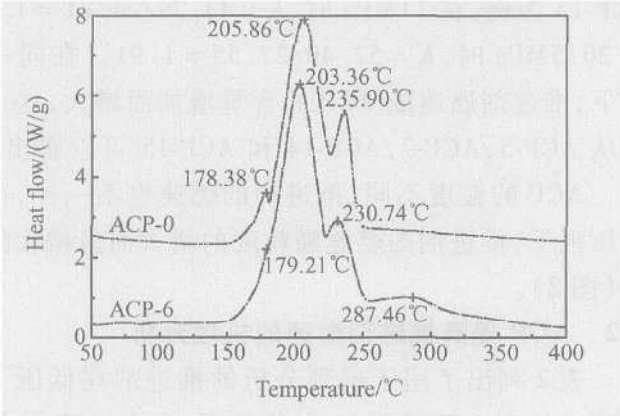


Fig 4 DSC curve of ACP-0 and ACP-6

Table 4 DSC data processing results of the propellants with ACP

Propellant name	Decomp peak 1	Decomp peak 2	Decomp peak 3	Decomp peak 4	Total decomp enthalpy / (J/g)
	T / °C	T / °C	T / °C	T / °C	
ACP-0	178.38	205.86	235.90	/	1531
ACP-6	179.21	203.36	230.74	287.46	1849

根据失重量以及 NC、NG 和 RDX 等含能材料的分解规律,可以初步判断 TG-DTG 曲线上分解峰 1 为 NG 分解峰;分解峰 2 为 NC 分解峰;分解峰 3 为 RDX 的一次分解峰。由图 3 以及表 3 可以看出,加入 ACP 后,NG 的分解峰温滞后,NC 和 RDX 的分解峰温前移。从图 4 和表 4 可以看出,随着 ACP 的加入,分解峰 1 后移,分解峰 2、3 前移,ACP-0 无分解峰 4 说明分解峰 4 为 ACP 的特征分解峰。进一步分析推进剂的放热量,在推进剂中添加 ACP 后,推进剂的放热量大大增加,含 5% ACP 的推进剂的放热量比不含 ACP 的推进剂的放热量要高出 300 (J/g),这主要是 ACP 分解造成的,ACP 大约在 100~150 °C 失水吸热,此后随着温度升高依次脱去 4 个三唑基团而放出大量的热,由于 ACP 的脱水吸热导致 NG 分解滞后;而随之 ACP 受热迅速分解放出大量的热,又加速了 NC 和 RDX 的分解,使分解峰温提前。

3.2.2 推进剂燃烧火焰结构

图 5 和图 6 分别为 ACP-0 和 ACP-6 在 3 MPa 时的火焰照片。从火焰照片可以看出,含 ACP 的推进剂的火焰比不含 ACP 的推进剂的火焰明亮,ACP-0 的火焰呈典型的双基推进剂的预混火焰,而 ACP-6 的火焰结构与之不同,火焰结构呈明显的发散状,在基础推进剂的火焰结构中分离出许多互相独立的柱状火焰束,从推进剂的燃烧表面喷射出直达火焰前

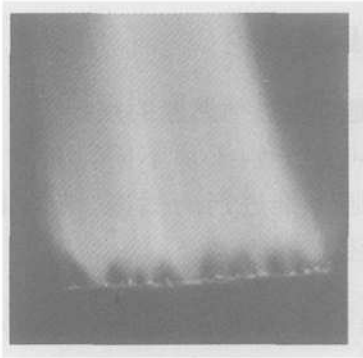


Fig. 5 ACP-0, 3MPa



Fig. 6 ACP-6, 3MPa

沿,这是 ACP 燃烧分解造成的。由于 ACP 具有较高的燃速,当推进剂点火燃烧时,ACP 首先受热分解形成大量的高温燃气,这些高温燃气充满 ACP 分解后留下的孔穴,此时孔穴周围的基础推进剂由于燃速较低而没有来得及分解,随着 ACP 分解反应的继续进行,由于 ACP 形成的孔穴越来越多,孔穴中燃气越来越多,燃气压强越来越大,当压强达到一定程度,便从孔穴中喷出,这些高温高压的燃气穿过推进剂的燃烧火焰,继续燃烧,直达火焰的前沿,发出明亮的光,并放出大量的热,使得整个推进剂燃烧火焰由内到外均剧烈地燃烧,缩短了燃烧反应的时间,提高了火焰的亮度和温度,使燃烧反应更加剧烈地进行下去。

3.2.3 燃烧波温度分布

分析和研究推进剂的燃烧波结构是研究推进剂燃烧机理的一个重要手段,而燃烧波结构是通过燃烧波温度分布来实现的^[5]。分别测试 ACP-0 和 ACP-6 在 1 MPa、3 MPa 和 5 MPa 下的燃烧波温度分布曲线,对推进剂的燃烧波温度分布曲线进行处理,结果列于表 5 和表 6。

从表 5 和表 6 看出,随着 ACP 的加入,推进剂燃烧波表面温度升高,暗区温度升高或暗区消失,火焰温度升高;紧靠燃烧表面上方的气相区温度梯度 ($dT/dx \uparrow$) 及紧靠燃烧表面下方的凝聚相温度梯度

Table 5 Distribution of the combustion wave temperature of the propellants with ACP

Prop name	Surface temp			$dT/dx \downarrow$			$dT/dx \uparrow$		
	$T/^{\circ}\text{C}$			$/\times 104^{\circ}\text{C}/\text{cm}$			$/\times 104^{\circ}\text{C}/\text{cm}$		
	1MPa	3MPa	5MPa	1MPa	3MPa	5MPa	1MPa	3MPa	5MPa
ACP-0	300	420	450	2.3	5.5	10.4	3.1	6.0	14.2
ACP-6	362	452	481	2.4	5.6	13.5	3.3	6.2	20.1

Table 6 Distribution of the combustion wave temperature of the propellants with ACP

Propellant name	Dark zone $T_d/^{\circ}\text{C}$			Flame temp $T/^{\circ}\text{C}$		
	1MPa	3MPa	5MPa	1MPa	3MPa	5MPa
ACP-0	821	931	-	1093	1740	2074
ACP-6	807	1096	-	1193	2304	2253

($dT/dx \downarrow$) 增大。同时,对于同一样品在相同压强下总有 $dT/dx \uparrow > dT/dx \downarrow$,说明在燃烧表面上方气相区的反应放热率明显提高。此外,燃烧表面温度 T 主要受气相反应热释放及热反馈的影响,随着 ACP 迅速分解放热,使得气相区的热量和反馈给凝聚相的热量增加,压强增大,气相区反应加剧,释放和反馈的热量进一步增大,同时气相区温度梯度增大,促进了热量向燃烧表面的传递,暗区变薄或消失又促进了热辐射,这一切使燃烧表面温度升高并加剧了凝聚相反应,燃速也因此提高。

3.2.4 推进剂熄火表面分析

5MPa 下推进剂的熄火表面扫描电镜如图 7~图 8 对应的熄火表面主要元素分析结果列为表 7。由于基础推进剂配方中不含有氯元素,因此,熄火表面处的氯元素必然是由 ACP 带来的。通过分析氯元素的含量便可以知道 ACP 的一些燃烧性质。

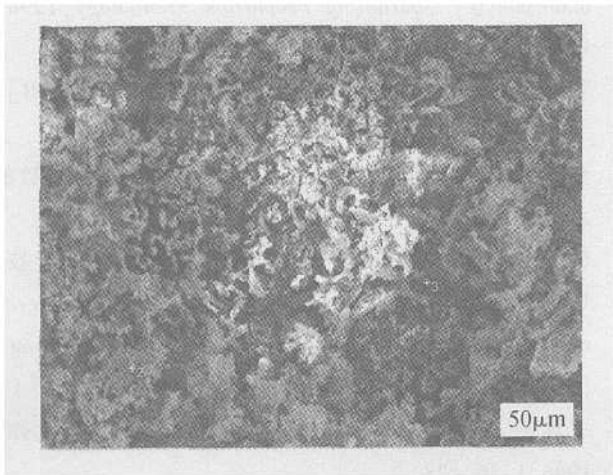


Fig. 7 ACP-0 5MPa 500 times

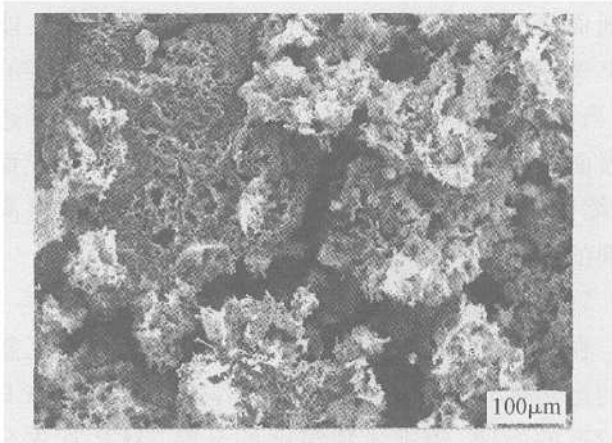


Fig. 8 ACP-6 5MPa 500 times

Table 7 Content of chlorine in flame out surface of the propellants with ACP at 5MPa

Propellant name	Cl/%		
	+ 1	+ 2	+ 3
ACP-0	-	-	-
ACP-6	0.77	0.80	0.66

从图 7 和图 8 中可以看出,推进剂的熄火表面类似蜂窝状,表面凹凸不平,表面处有大量熔融态残留物,这些残留物大小不一,颜色深浅也不一样,经 X-射线微区分析仪测定,这些残留物是铜、铝、铅等金属元素。这主要是在推进剂燃烧时,这些含铜、铝、铅的金属盐在高温下燃烧分解,它们的燃烧产物熔化混合,构成了熄火表面的骨架。不含 ACP 的推进剂 ACP-0 的熄火表面颜色较深,含有 ACP 的推进剂 ACP-6 的熄火表面颜色较浅。推进剂的表面有大量的孔穴存在,ACP-0 留下的孔穴较小,而 ACP-6 留下的孔穴却大的多。

进一步对这些熄火表面的不同部位进行元素分析,从表 7 可以看出,由于配方组成不含 ACP,ACP-0 的熄火表面不含有氯元素;在 ACP-6 的熄火表面处,+ 3 点、+ 1 点、+ 2 点分别对应熄火表面最高点、距表面约一半处、表面最低点(也即孔穴深处),氯元素的含量由表面最深处向表面最高点依次减小。由于对正在燃烧的推进剂进行强制中止燃烧,这些由大量金属元素构成的熔融物便构成了熄火表面的最高处;而大量孔穴的深处是还未充分燃烧的推进剂表面。在熄火表面处,由于 ACP 快速燃烧,氯元素形成氯化氢而散失;而在孔穴深处,由于 ACP 还未充分参加燃烧反应,氯含量相对较高。孔穴的形成,是各种组分燃烧反应共同作用的结果,相对于不含有 ACP 的推

进剂而言,含 ACP 的推进剂孔穴的增大,就只能是 ACP 燃烧反应所造成的。由于 ACP 具有较高的燃速,当推进剂点火燃烧时,ACP 首先燃烧,在推进剂的表面和内部形成大量的孔穴,使得推进剂的燃面增大,缩短了组分燃烧反应的时间,从而大大地提高推进剂的整体燃速。

3.2.5 含 ACP 的推进剂燃烧过程简单描述

在推进剂中添加快燃物 ACP,已不是传统意义上的运用催化剂来提高推进剂的燃速,由于 ACP 具有较高的燃速,随压强和温度的升高,ACP 首先分解燃烧,一方面在推进剂的表面和内部形成大量燃烧完后留下的孔穴,大大地增加了燃面,并将推进剂的大量燃面直接暴露在燃烧区以及燃烧产物的流场中;另一方面,ACP 的迅速燃烧分解放出大量的热,并将大量的热量经气相区传递给凝聚相,加剧了凝聚相的热分解。由于这两方面的共同作用,大大地提高了推进剂的燃速。由于 ACP 燃速随压强增加而增大的很快,压强越高,ACP 的燃速越快,留下的孔穴越多;ACP 的含量越高,粒度越大,留下的孔穴越大,传热量也增加,这些因素的变化都有利于提高推进剂的燃速。下面对含 ACP 的推进剂燃烧过程进行简单描述。

当推进剂被点燃后,表面上的 ACP 首先燃烧,形成大量孔穴,孔穴中的 ACP 燃气加热孔穴壁,此时所有气-固界面都不同程度地参与氧化分解反应。随着燃烧过程的继续,前一个由 ACP 颗粒分解形成的孔穴中燃气的温度总是高于 ACP 自身的分解温度,我们可以把一个孔穴看作是一个单元推进剂燃烧表面,随着燃烧过程的继续,气体中放热化学反应是在不断猛烈进行的,此时,随着孔穴中气-固界面退缩,暴露出来的 ACP 随即分解形成新的孔穴,如此连续不断地形成多孔或透气性多孔燃烧层。这个多孔的燃烧层自始至终地存在于燃烧表面,且具有一定的厚度,这就保证了燃烧表面的不断增大,燃速也随即增加。含 ACP 的推进剂的这种不断退缩的多孔燃烧层,有别于常规推进剂的平行层燃烧,在此称之为多孔或透气性多孔平行层燃烧^[6,7]。

4 结 论

(1)在硝胺改性双基推进剂中添加 ACP,可以有效地提高推进剂的燃速。推进剂的燃速随着压强的升高而增大,压强越高,ACP 提高推进剂的燃速的幅度越大。在同一压强下,推进剂的燃速随 ACP 的含

量的增加而增大,随 ACP 的粒度的增大而增大。

(2)DSC 和 TG-DTG 表明,含 ACP 推进剂的分解历程发生明显改变,NG 的分解略微滞后,NC 和 RDX 的分解大大提前。ACP 推进剂放热量大大增加。

(3)燃烧火焰照片表明,含 ACP 的推进剂火焰结构中存在许多互相独立的柱状火焰束,从推进剂燃烧表面喷射出直达火焰前沿。燃烧波温度分布实验表明,随着 ACP 的加入,推进剂燃烧波表面温度升高,暗区温度升高或暗区消失,火焰温度升高。

(4)推进剂熄火表面元素分析表明,当含 ACP 的推进剂点火燃烧时,在推进剂的表面和内部形成大量的孔穴,推进剂的燃面增大。

(5)ACP 提高推进剂燃速的机理:由于 ACP 具有较高的燃速,随压强和温度的升高,ACP 首先分解燃烧,一方面在推进剂的表面和内部形成大量的孔穴,大大地增加了燃面;另一方面,ACP 迅速燃烧分解放出大量的热,并将大量的热量经气相区传递给凝聚相,加剧了凝聚相的热分解。由于这两方面的共同作用,大大地提高了推进剂的燃速。

参考文献:

- [1] Fogelzang A E, Denisyuk A P. Burning behavior of composite propellants with fast-burning inclusions[J]. *Propulsion*, 1998, 16(2): 374~376
- [2] Fogelzang A E, Pimenov A Yu, Denisyuk A P. Mechanism of modifying ballistic properties of propellant formulations by fast-burning inclusions[J]. *Defence Science*, 1998, 48(4): 357~364
- [3] 郭万东,王珂,丁温霞.用快燃物提高固体推进剂燃速[J]. *推进技术*, 1998, 19(3): 89~93 (GUO Wan-dong, WANG Ke, DING Wen-xia. Study of increasing the burning rate of solid propellants by adding fast burning energetic materials[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 1998, 19(3).)
- [4] 郭万东.提高丁羟推进剂燃速的主要技术途径[R].湖北红星化学研究所,1995
- [5] 董存胜.固体推进剂燃烧波机构与燃速及压力指数的关系研究[J]. *火炸药*, 1995, 9(3): 6~12
- [6] 杨荣杰.超高燃速固体推进剂研究概况[J]. *推进技术*, 1992, 4: 57~61. (YANG Rong-jie. A survey of development of porous solid propellants with ultra-high burning rate[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 1992, 13(4).)
- [7] 王江宁.新型致密性多孔燃烧固体推进剂[J]. *火炸药*, 1996, 1: 26~28

(编辑:梅 瑛)