

纳米碳酸盐对复合固体推进剂燃烧性能的影响^{*}

曹新富^{1,2}, 杨毅², 张晓燕¹, 李静峰¹, 刘建全¹, 李凤生²

(1 内蒙古合成化工研究所, 内蒙古 呼和浩特 010010)

2 南京理工大学 国家特种超细粉体工程技术研究中心, 江苏 南京 210094)

摘 要: 研究了纳米碳酸盐对丁羟三组元、丁羟四组元、低燃速 NEPE推进剂燃烧性能的影响。结果表明: 纳米碳酸盐使丁羟三组元推进剂在高压 (10~18 MPa) 和低压 (4~10 MPa) 段的压强指数降低到 0.2 以下, 同时使燃速明显降低; 使丁羟四组元推进剂在高压段 (10~18 MPa) 的压强指数降低到 0.26 左右; 使低燃速 NEPE推进剂的压强指数 (4~9 MPa) 从 0.77 左右降至 0.55 以下。从研究结果可以看出, 添加该纳米碳酸盐是降低复合推进剂压强指数行之有效的途径。

关键词: 复合推进剂; 纳米材料⁺; 燃烧性能; 推进剂燃速; 压强指数⁺

中图分类号: V231.2 文献标识码: A 文章编号: 1001-4055 (2010) 01-0065-05

Effect of the nanometer carbonate on combustion properties of composite solid propellants

CAO Xin-fu^{1,2}, YANG Yi², ZHANG Xiao-yan¹, LI Jing-feng¹, LIU Jian-quan¹, LI Feng-sheng²

(1 Inner Mongolia Synthetic Chemical Engineering Inst., Huhehot 010010 China)

2 National Special Superfine Powder Engineering and Technology Center
Nanjing Univ. of Science and Technology Nanjing 210094 China)

Abstract The effects of nanometer carbonate on the combustion properties of AP/AI/HTPB, AP/RDX/AI/HTPB and low burning rate NEPE propellant were investigated. The results show that when nanometer carbonate is added, the burning rate pressure exponent of AP/AI/HTPB propellant is decreased to less than 0.2 in the pressure ranges of 10~18 MPa and 4~10 MPa at the same time, the burning rate is greatly decreased. The burning rate pressure exponent of AP/RDX/AI/HTPB propellant is decreased to about 0.26 in the ranges of 10~18 MPa. The burning rate pressure exponent of low burning rate NEPE propellant is decreased from about 0.77 to 0.55 in the ranges of 4~9 MPa. Thus, the addition of nanometer carbonate is a feasible way to decrease the burning rate pressure exponent of composite solid propellants.

Key words Composite propellants; Nanomaterial⁺; Combustion performance; Propellant burning rate; Pressure exponent⁺

1 引 言

燃速和压强指数是推进剂弹道性能的重要指标, 为了保证发动机工作的可靠性, 一般战略和战术用固体火箭发动机都需要固体推进剂具有低的压强指数^[1]。在调节复合固体推进剂压强指数, 尤其是降低丁羟三组元推进剂压强指数方面, 人们已做了很多工作^[2~9]。一般情况下燃速与压强指数调节技术之间相互制约, 燃速升高压强指数降低, 燃速降低则压

强指数升高^[10~12]。添加燃速催化剂降低压强指数的方法, 因用量少、效果显著, 常为人们所采用。而纳米燃速催化剂由于粒径小、比表面积大、晶粒的微观结构复杂, 而且存在各种点阵缺陷, 因而其催化活性和选择性大大高于传统催化剂^[13~16]。

本文介绍了一种既能降低燃速又能降低压强指数且同时适合于丁羟三组元、丁羟四组元以及低燃速 NEPE推进剂的纳米碳酸盐, 使不同类型的推进剂具有较低的压强指数和较低的燃速, 以适应火箭发动机

* 收稿日期: 2008-10-20 修订日期: 2009-03-12

作者简介: 曹新富 (1972—), 男, 硕士, 工程师, 研究领域为纳米材料在推进剂中的应用。E-mail: caoxinfu@126.com

对复合固体推进剂低燃速低压强指数的迫切要求,同时探讨其作用机理。

2 实 验

2 1 纳米碳酸盐的制备

将拟制备碳酸盐的六水氯化物溶解于去离子水中,在强烈搅拌下按比例快速加入溶解在含有 1% 表面活性剂的碳酸钠饱和溶液中;将溶液中的絮凝沉淀过滤,并首先用饱和碳酸铵洗涤,然后用去离子水洗涤三遍;在 70℃下干燥 24h 研磨粉碎,得到纳米碳酸盐催化剂。

图 1为纳米碳酸盐催化剂的 TEM 照片。从照片中可看到样品分散性较好,粒径在 20~ 30 nm,且呈球形。

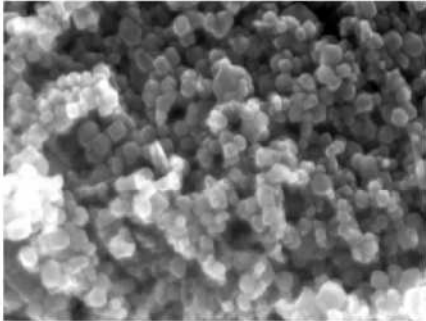


Fig 1 TEM images of nanometer carbonate

2 2 推进剂样品制备

经过相容性研究,确定了推进剂的基础配方,见表 1。

2 3 推进剂燃速测试与数据处理

将推进剂样品加工成 4 mm × 4 mm × 80 mm 的药条,用水下声发射法测定不同压强下推进剂的燃速,并根据维也里经验公式 $r = bp^n$ 计算推进剂在不同压强范围的压强指数。

3 结果与分析

3 1 纳米碳酸盐含量对丁羟三组元推进剂高低压强区燃烧性能的影响

研究了纳米碳酸盐含量对 AP/AI/HTPB 推进剂高低压强段燃烧性能的影响,实验结果如表 2所示。

分析表 2结果可知:

(1)不含纳米碳酸盐的推进剂在低压段(4~ 10 MPa)和在高压段(10~ 18 MPa)的燃速压强指数值(n)都偏高;

(2)随着纳米碳酸盐含量增加推进剂燃速呈下降趋势,且降速效果显著。当含量增加到 2% 时,在压强为 8 MPa时,燃速降低了 29.3%;压强为 16 MPa时,燃速降低了 5.38 mm/s,降低幅度达 41%;

(3)在低压段(4~ 10 MPa),随着纳米碳酸盐的含量增加,压强指数呈下降趋势,当含量增加到 2% 时,推进剂的压强指数降低到 0.19,燃烧出现平台效应。在高压段(10~ 18 MPa),随着含量增加,压强指数先降低然后上升在含量为 0.5% 时,推进剂的压强指数最低($n = 0.20$)。

Table 1 Basic fomulation of the propellants

Fomulation	Composition					
	AP	AI	HMX	RDX	Binder system	Others
	Content/%					
AP/AI/HTPB propellant	68	17	—	—	10.0~11.0	4.0~5.0
AP/RDX/AI/HTPB propellant	55.5	15	—	17	8.2~9.2	3.3~4.3
Low burning rate NEPE propellant	13	18.5	43	—	23.6~25.1	0.4~1.9

Table 2 Effects of nanometer carbonate on combustion properties of the AP/AI/HTPB propellant

Catalyst content /%	$r/(mm/s)$ (4~ 18 MPa)								n (4~ 10 MPa)	n (10~ 18 MPa)
	4 MPa	6 MPa	8 MPa	10 MPa	12 MPa	14 MPa	16 MPa	18 MPa		
Blank	6.00	7.12	8.72	9.83	10.86	12.04	13.14	13.95	0.54	0.61
0.25	5.75	6.81	8.00	8.63	9.32	9.82	9.98	10.15	0.45	0.27
0.5	5.93	6.92	7.66	8.31	8.66	8.94	9.06	9.40	0.37	0.20
1	5.77	6.46	6.78	7.12	7.41	7.64	8.08	8.54	0.23	0.30
2	5.41	5.73	6.16	6.43	6.75	7.23	7.76	8.21	0.19	0.43

当纳米碳酸盐含量为 0.25%, 0.5% 时, 推进剂高压段压强指数低, 低压段压强指数高, 这种性质的推进剂特别适合单室单药柱双推力的发动机。调节纳米碳酸盐含量可使推进剂不同压强段压强指数得到调节, 说明该纳米碳酸盐具备调节丁羟三组元推进剂压强指数功能。

3.2 纳米碳酸盐对丁羟四组元推进剂高低压强区燃烧性能的影响

研究了纳米碳酸盐含量对 AP/RDX/AI/HTPB 推进剂高低压强段燃烧性能的影响, 实验结果如表 3 所示。

从表 3 可以看出:

(1) 不含纳米碳酸盐的 AP/RDX/AI/HTPB 推进剂高压段 (10~18 MPa) 的压强指数高于低压段 (4~10 MPa) 的压强指数。

(2) 不同含量的纳米碳酸盐对推进剂低压段的压强指数影响不大, 但能有效降低推进剂高压段的压强指数, 且降低幅度并不随含量变化而有较大的改变。

(3) 不同含量的纳米碳酸盐对推进剂低压段的燃速影响不大, 但降低其高压段的燃速, 因此较大幅度的降低了推进剂在高压段压强指数而对低压段的压强指数影响不大。

3.3 纳米碳酸盐对低燃速 NEPE 推进剂燃烧性能的影响

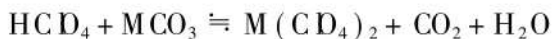
研究了纳米碳酸盐含量对低燃速 NEPE 推进剂燃烧性能的影响, 结果见表 4。

从表 4 中可以看出, 在推进剂中添加不同含量的纳米碳酸盐时, 推进剂的压强指数都能降低, 而在含

量为 1.5% 时推进剂的燃速压强指数 (4~9 MPa) 从 0.77 降为 0.54。说明该纳米碳酸盐有利于降低低燃速 NEPE 推进剂的压强指数。

3.4 纳米碳酸盐作用机理探索

该纳米碳酸盐分解温度很高, 在推进剂中是通过与 AP (所选择的三种推进剂中都含有 AP) 反应生成难以分解的高氯酸盐抑制 HClO_4 的热分解速率来降低推进剂的燃速 (见图 2 纳米碳酸盐/AP TG-DTG 曲线, 测试条件为氮气环境、常压、流量 50 mL/min, 升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 测试温度达到 550°C)。用该纳米碳酸盐单独进行热分析实验表明, 其起始分解温度为 740°C 左右, 分解峰温为 755°C 左右。而图中最后一个物质的分解峰温仅为 470°C 左右, 由此可以推测该纳米碳酸盐发生了如下反应



可见图中 470°C 应该是高氯酸盐的分解峰温。由于金属高氯酸盐分解为相应的氧化物或氯化物取决于阳离子的特性, 根据生成产物相关的自由能我们认为生成氯化物相对容易, 即高氯酸盐按下式分解



从上述反应机理看, 由于生成 $\text{M}(\text{ClO}_4)_2$ 的分解峰温为 470°C , 而 HClO_4 的分解峰温为 410°C 左右 (如图 3 AP 的 TG-DTG 曲线, 测试条件为氮气环境、常压、流量 50 mL/min, 升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 测试温度到 550°C), 可见高氯酸盐比高氯酸稳定得多, 从而使 AP 高温分解峰温升高。反应生成的 MCl_2 很难继续分解, 覆盖在燃烧表面, 起抑制凝相反应的作用, 从

Table 3 Effects on combustion properties of the AP/RDX/AI/HTPB propellant

Catalyst content /%	$r/(\text{mm/s})$ (4~18 MPa)								n	
	4 MPa	6 MPa	8 MPa	10 MPa	12 MPa	14 MPa	16 MPa	18 MPa	(4~10 MPa)	(10~18 MPa)
Blank	5.26	6.07	6.93	7.81	8.48	9.38	9.94	10.91	0.43	0.56
0.5	5.14	6.11	6.93	7.69	8.10	8.45	8.62	9.00	0.43	0.26
1	5.00	5.74	6.38	6.89	7.37	7.80	7.96	8.07	0.35	0.27
1.5	4.95	5.72	6.37	6.92	7.49	7.96	7.98	8.13	0.37	0.27

Table 4 Effects on combustion properties of the NEPE propellant

Catalyst content/%	$r/(\text{mm/s})$ (4~9 MPa)						n (4~9 MPa)
	4 MPa	5 MPa	6 MPa	7 MPa	8 MPa	9 MPa	
Blank	4.30	5.04	5.79	6.47	7.12	8.16	0.77
0.5	4.60	5.17	5.65	6.42	7.03	7.90	0.66
1	4.67	5.21	5.72	6.45	7.27	7.82	0.65
1.5	4.92	5.45	5.98	6.56	7.14	7.53	0.54

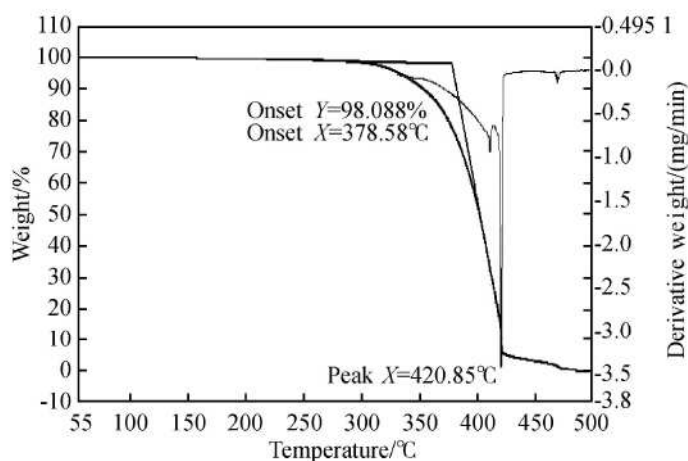


Fig 2 TG-DTG curves of nanometer carbonate/AP

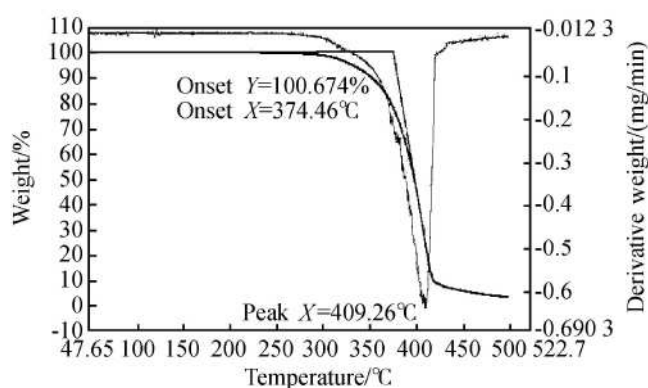


Fig 3 TG-DTG curves of AP

而使 AP 低温分解峰温也升高。在压强较低的情况下,含纳米碳酸盐的推进剂分解产生的 CO_2 气体很容易从燃面扩散到气相,产生物理覆盖作用较小,但是随压强增加, CO_2 向气相扩散渐趋困难,并在燃面聚集而使覆盖作用加强。同时由于压强增加,反应速率加快,在燃面上沉积的反应生成物(氯化物)的浓度也会随之增加,由于这两方面的综合作用效果使抑制分解的作用加强,从而使高压下纳米碳酸盐降速效果优于其在低压下的降速效果。在低压下,燃速抑制剂使气相区的反应物 HCl 的浓度有不同程度的减少,燃速主要受凝聚相反应的影响,减弱了燃速对压强变化的敏感程度,使得含有 AP 的推进剂低压下的 n 值呈下降趋势,并且随着纳米碳酸盐含量的提高,这种作用更强。随着压强的升高,凝聚相反应的作用减弱,气相区的化学反应速度随着其含量增加而作用加强,从而使得 AP/AP/HTPB 推进剂的燃速对压强变化的敏感程度随着纳米碳酸盐含量增加而增加,推进剂 n 值也随之升高。而纳米碳酸盐含量较低时 AP/AP/HTPB 推进剂燃速对压强变化的敏感程度也减弱,并且在含量为 0.5% 时,推进剂的压强指数最

低 ($n=0.20$)。该纳米碳酸盐对丁羟四组元、低燃速 NEPE 推进剂的进一步作用机理尚在探索中。

4 结 论

该纳米碳酸盐能有效降低不同类型推进剂的压强指数:使丁羟三组元推进剂高压段 (10~18 MPa) 压强指数从 0.61 降低至 0.20,低压段 (4~10 MPa) 压强指数 0.55 降低至 0.19,达到平台推进剂水平;使丁羟四组元推进剂在高压段 (10~18 MPa) 的压强指数从 0.56 降低到 0.26 左右;使低燃速 NEPE 推进剂的压强指数从 0.77 降低到 0.55 左右;同时能明显降低丁羟三组元推进剂的燃速。

参考文献:

- [1] 侯林法. 复合固体推进剂 [M]. 北京: 宇航出版社, 1994
- [2] 郑 剑. 硝胺推进剂弹道调节剂的研究方向 [J]. 推进技术, 1993, 14(5). (ZHENG Jian. The approaches to investigate internal ballistic modifier in nitramine propellant [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 1993, 14(5).)
- [3] 唐汉祥, 侯彩兰. 复合燃速催化剂对丁羟推进剂燃速压强指数的影响 [J]. 含能材料, 2000, 8(4).
- [4] 孙运兰, 李疏芬, 丁敦辉. 复合推进剂中的降速剂 [J]. 推进技术, 2005, 26(4). (SUN Yun-lan, LI Shu-fen, DING Dun-hui. Additives of lowering the burning rate in composite propellants [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2005, 26(4).)
- [5] 冉秀伦, 杨荣杰. HTPB/AP/Al 复合推进剂燃速降速剂研究 [J]. 火炸药学报, 2006, 29(2).
- [6] 鲁国林. 硝胺/高氯酸铵/丁羟推进剂高压燃烧特性 [J]. 推进技术, 2003, 24(6). (LU Guo-lin. Combustion property of Nitramine/AP/HTPB propellant under high pressures [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2003, 24(6).)
- [7] 赵凤起, 陈 沛, 李上文, 等. 燃速调节剂对 RDX/AP/HTPB 推进剂热分解的影响 [J]. 推进技术, 2003, 24(1). (ZHAO Feng-qi, CHEN Pei, LI Shang-wen, et al. Effect of the burning rate regulator on the thermal behavior of RDX/AP/HTPB propellant [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2003, 24(1).)
- [8] 徐思羽. 含硝胺推进剂的弹道调节剂的研究前景 [J]. 推进技术, 1989, 10(4). (Xu Siyu. The perspective of investigation on ballistic modifier for nitramine propellants [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 1989, 10(4).)

(下转第 98 页)

对于多管的脉冲爆震发动机来说,采用斜分隔板能有效地减小多管间的相互影响,加长分隔板的长度可以进一步减小多管间的相互影响。

4 结 论

(1)多爆震管间的分隔板形式不同,爆震波的传播情况也不同:在单爆震室起爆条件下,当采用平分隔板时,由喷管壁面反射回传入下爆震室的激波强度较小,采用延伸到收敛段的斜分隔板时则要大一些,而采用延伸到喷管喉部的斜分隔板时的强度最大,引起的爆震室推力壁的压升也最大。

(2)单爆震室起爆条件下,采用不同的分隔板形式,下爆震室对上爆震室的影响也不同:采用斜分隔板时,下爆震室爆震波对上爆震室的影响要比采用平分隔板的小,激波到达封闭端的时间也较长,并且分隔板越向喉部延伸,影响作用越小,激波到达封闭端的时间也越长。

(3)多爆震室起爆条件下,采用不同的分隔板形式,其下爆震室对上爆震室的影响与单爆震室起爆条件下对应数值相比:采用平分隔板时,上爆震室封闭端压力峰值增量最大;采用斜分隔板时,上爆震室封闭端压力峰值增量显著减小,且当斜分隔板伸入喷管喉部位置时,上爆震室封闭端压力峰值增量为零。

(4)通过综合比较发现采用延伸到喷管喉部的斜分隔板时减小了爆震管间相互影响的效果最好。

参考文献:

[1] Houshang B, Ebrahim i R. Modeling of multi-tube pulse

detonation engine operation[R]. AIAA 2001-3813

[2] Houshang B, Ebrahim i R. Multidimensional analysis of multi-tube pulse detonation[R]. AIAA 2003-6975

[3] Houshang B, Ebrahim i R. Simulation of 2-D and 3-D multi-tube pulse detonation engine with conical nozzle and different splitter plates[R]. AIAA 2005-1305

[4] Zeng-Chan Zhang. Calculations of pulse dynamics of a pulse detonation engine by the space-time CE/SE method [R]. AIAA 2001-3614

[5] Ripley R C. Multi-tube two-dimensional evaluation of a pulse detonation engine as a ramjet replacement[R]. AIAA 2004-3745

[6] 韩占忠,王 敬,兰小平. FLUENT 流体工程仿真计算实例与应用[M]. 北京:北京理工大学出版社, 2005

[7] 罗 俊,何立明,陈 灯. 二维爆震波数值模拟[J]. 推进技术, 2008, 29(1): 29~32 (LUO Jun HE Liming CHEN Deng 2D numerical simulation for detonation wave[J]. Journal of Propulsion Technology, 2008, 29(1): 29~32)

[8] 罗 俊. 脉冲爆震发动机数值模拟与实验研究[D]. 西安:空军工程大学, 2008

[9] 李建中,王家骅,王 春,等. 共用尾喷管多管脉冲爆震发动机数值模拟研究[J]. 空气动力学学报, 2008, 26(1): 96~100

[10] 曾 昊. 脉冲爆震发动机两步起爆数值模拟与实验装置设计[D]. 西安:空军工程大学, 2008

(编辑:梅 瑛)

(上接第 68 页)

[9] 李辰芳. 含 HMX 推进剂所用的燃速催化剂[C]. 中国宇航学会中国航空学会固体火箭推进技术学术年会论文集, 1994

[10] 吴 芳,王世英,庞爱民. NEPE 推进剂燃烧性能研究概况[J]. 飞航导弹, 2003 (7).

[11] 李静峰,司馥铭. NEPE 推进剂燃烧性能调节技术研究[J]. 含能材料, 2002, 10(3).

[12] 庞爱民,王北海,田德余. 高能硝胺推进剂的压强指数分析[J]. 现代防御技术, 2000, 28(4).

[13] 曹新富,李凤生,杨 毅,等. 纳米 Co-B 非晶态合金对

高氯酸铵分解的催化性能[J]. 催化学报, 2006, 27(2).

[14] 曹新富,杨 毅,李凤生,等. 树枝状纳米钴微晶对 AP/HTPB 推进剂性能的影响[J]. 固体火箭技术, 2008, 31(2).

[15] 赵凤起,陈 沛,杨 栋,等. 纳米金属粉对 RDX 热分解特性的影响[J]. 南京理工大学学报, 2001, 25(4).

[16] 张汝冰,刘宏英,李凤生. 含能催化复合纳米材料的制备研究[J]. 兵器材料科学与工程, 1999, 22(5).

(编辑:姚懿巧)