

文章编号: 1006-9941(2011)04-0405-05

# 一种非铅双基推进剂燃烧性能调节

皮文丰, 宋秀铎, 张超, 谢波, 王江宁, 赵凤起

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

**摘要:** 改变新型有机铋铜复盐(Gal-BiCu)催化剂的含量, 采用不同类型和含量配比的增塑剂(苯二甲酸二乙酯(DEP)、硝化甘油(NG)、醋酸甘油酯(TA)和吉钠(DINA))以及添加不同粒径炭黑的方法, 研究了非铅绿色推进剂燃烧性能调节技术。结果表明, 采用新型催化剂 Gal-BiCu, 10 MPa 下推进剂燃速可在  $13.92 \sim 25.77 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  之间调节; 6~15 MPa 燃速压强指数 0.2 左右, 加入炭黑后, 8~22 MPa 下推进剂燃烧平台效应明显, 其燃烧性能较佳, 可以在推进剂装药中应用。

**关键词:** 应用化学; 燃速催化剂; 有机铋铜复盐(Gal-BiCu); 非铅绿色推进剂; 燃烧性能; 调节

**中图分类号:** TJ5; TJ763; TQ038.2; O69 **文献标识码:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.04.012

## 1 引言

目前双基系推进剂广泛使用毒性较大的铅化合物作为燃烧催化剂, 随着人们环境意识的增强, 绿色固体推进剂技术的兴起, 含铅推进剂的应用将受到很大的限制<sup>[1]</sup>。采用环境友好的有机铋盐替代有毒的铅化合物催化剂, 并应用于双基和 RDX/HMX 改性双基类推进剂, 可以获得新型洁净绿色固体推进剂配方<sup>[2]</sup>。

俄罗斯专家<sup>[3]</sup>从生态安全的角度分析了铋盐替代铅化合物的重要意义, 并着重研究了铋氧化物作推进剂燃烧催化剂及其催化作用效果。美国专利<sup>[4]</sup>报道了一种由羟基苯甲酸铋盐和铜盐混合物催化的无铅双基推进剂配方在 20.7~35 MPa 之间呈现平台和麦撒燃烧效应; 并研究了柠檬酸铋、水杨酸铋与炭黑复合催化剂在复合推进剂中的应用。英国<sup>[5]</sup>合成了  $\beta$ -雷索辛酸铋和  $\gamma$ -雷索辛酸铋, 并与炭黑和铜盐复合, 用于双基系推进剂中, 该配方在 17~27 MPa 内产生良好的平台燃烧效应, 燃速  $19 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ 。当减少炭黑用量, 加入少量铝粉后, 在 13~26 MPa 压力范围内产生明显麦撒效应。对于 RDX-CMDB 推进剂, 在 14~26 MPa 压力范围内产生平台燃烧效应, 燃速稳定在  $22 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

国内对铋催化剂的研究较少, 西安近代化学研究所宋秀铎<sup>[6]</sup>等合成并研究了柠檬酸铋和 2,4-二羟基苯甲酸铋对双基和 RDX-CMDB 推进剂的催化作用机理, 并

与铜盐和炭黑组成复合催化体系, 能显著提高双基系推进剂燃速, 降低压强指数。深圳大学洪伟良<sup>[7]</sup>等采用室温固化制备纳米  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , 并应用于 RDX-CMDB 推进剂中, 能提高推进剂燃速, 并降低燃烧压力指数。

关于含铋盐催化剂的研究主要处于实验室阶段, 缺乏工程应用的经验。本实验以合成放大后 15 kg 级的新型有机铋铜复盐(Gal-BiCu)催化双基推进剂, 着重研究新型推进剂燃烧性能的调节技术, 为 Gal-BiCu 催化剂应用于推进剂装药工程做准备。

## 2 实验部分

### 2.1 试验样品及配方

硝化棉(NC)、消化甘油(NG)、二号中定剂(C2)、凡士林(V)、增塑剂(苯二甲酸二乙酯(DEP)、吉钠(DINA)、醋酸甘油酯(TA)、硝化甘油(NG))和炭黑均为工业品, 催化剂(Gal-BiCu)由西安近代化学研究所制备。试验推进剂配方组成如表 1。

表 1 试验推进剂配方组成

Table 1 Tested propellant components

materials	DB lant	propel- plasticizer	catalyst	carbon black	others
content/%	89.4	2.2~3.7	0~4.5	0~0.65	2.0

### 2.2 试验样品制备

将药料在 2 kg 吸收器中充分搅拌均匀后驱水, 在光辊压延机上将驱水后的药料碾压成片, 最后制成

收稿日期: 2010-09-06; 修回日期: 2011-01-14

作者简介: 皮文丰(1983-), 男, 工程师, 从事固体推进剂应用技术研究。e-mail: piwenfeng@163.com

5 mm × 5 mm × 160 mm 的燃速药条。

### 2.3 燃速测定

推进剂静态燃速测试采用靶线法, 温度为 20 °C, 燃速及压强指数的处理方法按照 GJB770B-2005。

## 3 结果与讨论

### 3.1 非铅催化剂对推进剂燃烧性能的影响

为研究新型非铅催化剂对推进剂燃烧性能的影响, 按照表 1 设计配方, 其中增塑剂 DEP 2.2%, 炭黑 0%, 比较 Gal-BiCu 催化剂和铅铜盐催化剂在相同添加量(4.5%)的情况下对该双基推进剂燃烧性能的影响规律。为了进一步了解 Gal-BiCu 催化剂含量对推进剂燃烧性能的影响, 并期望以较少添加量, 达到调节推进剂燃速的目的, 将催化剂含量由 4.5% 降低至 3.0%, 最终了解 Gal-BiCu 对绿色非铅推进剂燃烧性能的催化作用。试验配方设计如表 2。表 2 中三种配方燃烧试验结果如图 1 所示。

表 2 不同类型和含量催化剂的推进剂配方组成

Table 2 Experimental propellant component with different catalysts %

No.	Gal-BiCu	PbCu salt
A1	4.5	-
A2	3.0	-
A3	-	4.5

由图 1, 比较 A1 和 A3 曲线, 在催化剂质量含量均为 4.5% 的情况下, 催化剂 Gal-BiCu 具有比铅铜盐体系更为显著的催化作用, 使推进剂燃速提高了 1~2 mm · s<sup>-1</sup>。比较 A1 和 A2 曲线, 随着催化剂 Gal-BiCu 含量降低, 推进剂燃速下降, Gal-BiCu 含量 3.0% 时推进剂燃速与含铅铜盐催化剂 4.5% 的推进剂相比较, 低压(6~10 MPa)燃速相当, 高压(12~22 MPa)燃速较高。

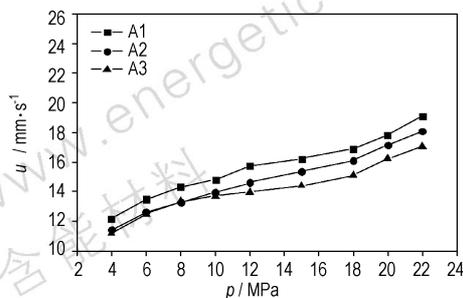


图 1 催化剂对推进剂燃速-压强曲线影响

Fig. 1 Effects of catalyst content on  $u$ - $p$  curves

为更加准确地分析推进剂燃烧性能的变化规律, 将配方 A1、A2 和 A3 的燃速数据在不同的压强范围内按照燃速压强公式进行拟合回归, 其压强指数  $n$  和燃速系数如表 3 所示。

表 3 不同压强范围内催化剂对推进剂燃速压强指数的影响

Table 3 Effects of catalyst content on burning rate pressure exponent in different pressure zones

No.	$u$ - $p$ equation	$u_1$	$n$	
			6~15 MPa	8~18 MPa
A1		9.2952	0.2066	0.2063
A2	$u = u_1 \cdot p^n$	8.5305	0.2156	0.2369
A3		9.472	0.1586	0.148

由表 3, Gal-BiCu 催化双基推进剂的平台效果较佳, 6~15 MPa 压力范围内, 压强指数在 0.2 左右。且随着催化剂含量由 3.0% 增加至 4.5%, 燃烧压强指数稳中有降。随着压力向高压方向拓宽并移动至 8~18 MPa 下, 压强指数仍然不大。

Gal-BiCu 能提高推进剂燃速, 主要是由于当温度升高至 250 °C 左右, 催化剂分解产生 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 降低了 NC 和 NG 的分解活化能, 使推进剂表面固相反应在相对较低温度下进行, 从而使 NC 和 NG 的分解更加容易。在暗区, 由于 Gal-BiCu 催化作用, 使氧化还原反应更加剧烈, 放热量增加, 使火焰区温度升高。这均有利于提高推进剂燃烧速度<sup>[8]</sup>。

而相比铅铜盐催化体系, Gal-BiCu 催化双基推进剂虽然燃速比较高, 且燃速压强指数已经达到 0.2 左右, 基本满足应用要求, 但是比成熟铅铜盐催化体系的优异的平台燃烧性能(燃速压力指数 0.15 左右)仍然有一定差距。为进一步优化含 Gal-BiCu 推进剂的燃烧性能, 我们又采用 Gal-BiCu 与其它催化剂或不同增塑剂复配的方法来降低推进剂燃烧压力指数, 提高燃速。

### 3.2 增塑剂对非铅推进剂燃烧性能的影响

为了调节并改善含 Gal-BiCu 催化剂的推进剂燃烧性能, 拓宽推进剂燃速范围, 采取不同类型增塑剂组合方式以及不同添加量的方法, 设计试验基础配方如表 1, 其中催化剂 Gal-BiCu 3%, 炭黑 0%。考察增塑剂因素对推进剂燃速及压强指数变化规律的影响, 了解增塑剂对非铅绿色推进剂燃烧性能的调节规律。试验配方设计如表 4。绿色非铅推进剂配方 B1、B2、B3 和 B4 的燃烧试验结果如图 2 所示。

由图 2, 对比 NG、DEP、TA 和 DINA 四种增塑剂, 在保证相同增塑剂含量的情况下, 增加增塑剂中 NG

的含量(B1)或者采用 DINA 增塑剂(B4)均能提高推进剂燃速,含 TA 增塑剂(B3)的推进剂燃速次之,而含 DEP(B2)的推进剂燃速较低。这是由于 DINA 和 NG 本身具有较高能量,推进剂燃温高,燃速高<sup>[9]</sup>。当压强大于 12 MPa 后,推进剂燃速提高尤为明显。

为更加准确地分析推进剂燃烧性能的变化规律,将配方 B1、B2、B3 和 B4 的燃速数据在不同压强范围内按照燃速-压强公式拟合回归,其压强指数  $n$  和燃速系数如表 5 所示。

表 4 含不同增塑剂的推进剂配方组成

Table 4 Experimental propellant component with different plasticizers %

No.	NG	DEP	TA	DINA
B1	37.4	2.2	-	-
B2	36.9	3.7	-	-
B3	36.9	-	3.7	-
B4	36.9	-	-	3.7

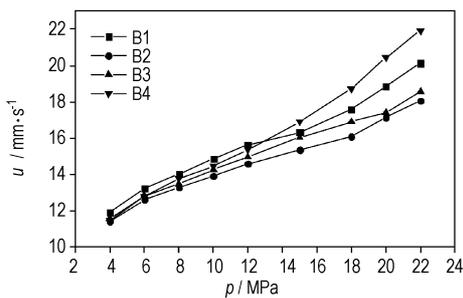


图 2 增塑剂对推进剂燃速-压强曲线影响  
Fig. 2 Effects of plasticizers on  $u-p$  curves

表 5 不同压强范围内增塑剂对推进剂燃烧性能影响

Table 5 Effects of plasticizers on combustion properties in different pressure zone

No.	$u_1$	$n$	
		6 ~ 15 MPa	8 ~ 18 MPa
B1	8.6497	0.2358	0.2686
B2	8.5305	0.2156	0.2369
B3	8.1852	0.2447	0.2822
B4	7.4748	0.2946	0.3783

由表 5 可知,6 ~ 15 MPa 压强范围内,由不同增塑剂增塑的非铅绿色推进剂燃速压强指数在 0.2 ~ 0.3 之间,对应含不同增塑剂的推进剂平台效果由好到差依次为,DEP > NG > TA > DINA。在较高压强范围 8 ~ 18 MPa 下,不同增塑剂对应压强指数变化规律

基本与 6 ~ 15 MPa 相同,同时由于相比 DEP 增塑剂, DINA, NG 和 TA 均能提高推进剂燃速,尤其高压下燃速,所以压强指数变大,平台效应变差。

通过改变增塑剂组合,采用增塑剂 NG 与增塑剂 DINA 和 TA 的组合后,推进剂燃速有了较为明显的提高,为拓宽非铅绿色推进剂燃速范围有较大意义,但随着推进剂燃速提高的同时,燃速压强指数变大。为达到应用要求,需要进一步调整催化剂配方和含量来进一步降低燃速压强指数,改善其燃烧性能。

### 3.3 炭黑粒度对非铅推进剂燃烧性能的影响

为了进一步提高非铅绿色推进剂燃速,并降低推进剂燃速压强指数,改善其燃烧性能。分别在配方 B3 和 B4 的基础上,加入四种不同粒径的炭黑设计试验<sup>[10]</sup>。研究炭黑(质量分数均为 0.65%)对推进剂燃烧性能的影响。试验配方设计如表 6。

表 6 含不同粒径炭黑的推进剂配方组成

Table 6 Experimental propellant component with different particle sizes of carbon black

No.	Gal-BiCu/%	plasticizer content/%		$d^1$ / $\mu\text{m}$
		TA	DINA	
C1	3.0	3.7	-	0.9
C2	3.0	3.7	-	1.2
C3	3.0	3.7	-	1.9
C4	3.0	3.7	-	4.9
D1	3.0	-	3.7	0.9
D2	3.0	-	3.7	1.2
D3	3.0	-	3.7	1.9
D4	3.0	-	3.7	4.9

Note: 1)  $d$  is the particle size of carbon black.

分别对绿色非铅推进剂配方 C1 ~ C4 和 D1 ~ D4 的燃烧试验数据作图,并与配方 B3 和 B4 比较。结果如图 3 所示。由图 3 可见,炭黑的加入对本研究中非铅绿色双基推进剂燃速的提高具有明显效果,并且推进剂燃速压强指数降低幅度较大,平台效应更加明显,燃烧性能得到较大改善。对于含 TA 的推进剂 C1 ~ C4,由于这种增塑剂本身不含能,推进剂能量较低,所以燃速提高相对较少,并且随着加入炭黑粒径的增加,燃速表现为先增大,然后降低。当炭黑粒径为 1.2  $\mu\text{m}$  时(C2 和 D2),燃速最大。而增塑剂 DINA 作为一种含能增塑剂 D1 ~ D4,其能量较高,加入炭黑后,燃速提高更块,10 MPa 下推进剂燃速最高达到 25.77  $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$ ,22 MPa 下燃速已经接近甚至超过 30  $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$ ,在炭黑粒径为 1.2  $\mu\text{m}$  时,燃速最大。

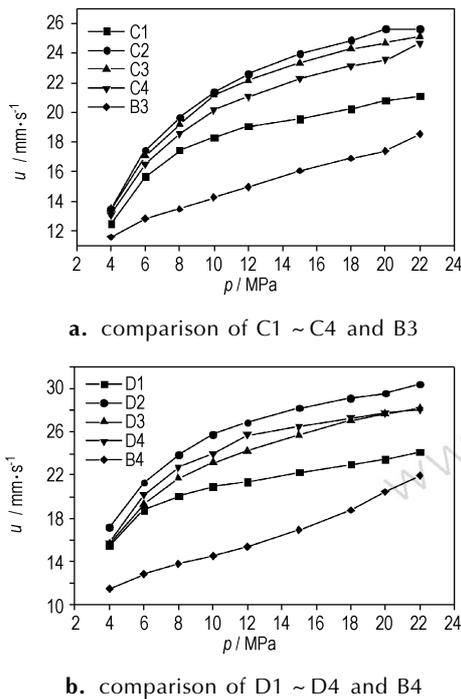


图3 炭黑粒径对推进剂燃速-压强曲线影响

Fig. 3 Effects of particle size of carbon black on  $u$ - $p$  curves

为更加准确地分析推进剂燃烧性能的变化规律,将配方 C1 ~ C4 和 D1 ~ D4 的燃速数据在不同压强范围内按照燃速-压强公式进行拟合回归,其压强指数  $n$  和燃速系数如表 7 所示。

表 7 炭黑粒径对 6 ~ 15 MPa 和 8 ~ 22 MPa 下推进剂燃烧性能影响

Table 7 Effects of particle size of carbon black on combustion properties at 6 ~ 15 MPa and 8 ~ 22 MPa

No.	$u_1$	$n$	
		6 ~ 15 MPa	8 ~ 22 MPa
C1	10.395	0.2404	0.1835
C2	9.4982	0.3469	0.2643
C3	9.2988	0.3474	0.2530
C4	9.3007	0.3281	0.2611
D1	13.653	0.1816	0.1754
D2	12.507	0.3063	0.2271
D3	11.264	0.3082	0.2640
D4	11.983	0.3000	0.2075

如表 7,在 6 ~ 15 MPa 下,加入炭黑后的推进剂燃速压强指数有所升高,大部分在 0.3 左右,且随着炭黑粒径的增加,压强指数有升高的趋势,两种类型推进剂中,最小炭黑粒径(0.9  $\mu\text{m}$ ) 均对应着最低压强指数 0.2404 和 0.1816,故配方 C1 和 D1 在这一压强范围

内,具有比较优异的燃烧性能,其燃速压强指数已经达到了推进剂装药应用的基本要求。在 8 ~ 22 MPa 下,更宽的压强范围内,推进剂燃速压强指数均较大幅度降低,平台更宽,燃烧性能更佳,配方 C1 和 D1 在这一压强范围内同样对应最小压强指数 0.1835 和 0.1754。

综合图 3 和表 7,加入炭黑后,虽然在 6 ~ 15 MPa 压强范围内,推进剂的燃烧压强指数有所升高,但是更高的压强范围中(8 ~ 22 MPa),推进剂平台更加明显。这是由于炭黑的加入,较大地提高了 6 ~ 8 MPa 下推进剂燃速,同时 20 ~ 22 MPa 推进剂燃速提高幅度较小,从而使得推进剂燃烧平台向高压方向延伸,且平台效果更佳,基本满足推进剂装药对燃烧性能的要求。

## 4 结论

(1) 相比铅铜盐体系,催化剂 Gal-BiCu 推进剂燃速提高了 1 ~ 2 mm·s<sup>-1</sup>; 含 Gal-BiCu 的推进剂燃速压强指数基本控制在 0.2 左右,平台效果不错,且随着催化剂含量的增加,推进剂燃速压强指数降低。

(2) 6 ~ 15 MPa 下,含不同增塑剂组合的非铅绿色推进剂燃速压强指数在 0.2 ~ 0.3 之间,对应增塑平台效果由好到差依次为 DEP > NG > TA > DINA; 增塑剂 NG 与 DINA 或者 TA 组合后,均能提高推进剂燃速,12 MPa 以上,提高尤为明显,故 8 ~ 22 MPa 下,推进剂燃速压强指数变大。

(3) 炭黑能够有效地提高非铅绿色推进剂的燃速,其中粒径 1.2  $\mu\text{m}$  的炭黑提高燃速效果最佳,使 10 MPa 下推进剂燃速达到 25.77 mm·s<sup>-1</sup>,22 MPa 下燃速超过 30 mm·s<sup>-1</sup>; 6 ~ 15 MPa 压强范围内,推进剂的燃烧压强指数有所升高,但 8 ~ 22 MPa 下,推进剂压强指数明显下降,其中粒径 0.9  $\mu\text{m}$  的炭黑降低压强指数作用最好,对推进剂应最小压强指数为 0.1835 和 0.1754,推进剂燃烧平台向高压方向延伸。

## 参考文献:

- [1] 宋秀铎,赵凤起,陈沛. 固体推进剂用非铅燃速催化剂研究最新进展[J]. 含能材料,2004,12(3): 184-188.  
SONG Xiu-duo, ZHAO Feng-qi, CHEN Pei. Advance on lead-free combustion catalysts for solid rocket propellant[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004, 12(3): 184-188.
- [2] 赵凤起. 含非铅催化剂的无烟平台推进剂研究[D]. 西安: 西安近代化学研究所,1986.  
ZHAO Feng-qi. Investigation on lead-free smokeless and platform propellant[D]. Xi'an: Xi'an Modern Chemistry Research Institute, 1986.
- [3] Gerard Berteleau. Solid propellant compositions and ballistic

- modifiers therefore: GB2295612[P]. 1996.
- [4] Claudio Bruno, Antonio G Accettura, Frank K Lu. Advanced propulsion systems and technologies, Today to 2020[M]. American Institute of Aeronautics and Astronautics, Inc. 2000.
- [5] Berteau Gerard Compositions modifying ballistic properties and propellants containing such compositions. US 5639987[P], June 17, 1997.
- [6] 宋秀铎, 赵凤起, 徐司雨, 等. 含 2,4-二羟基苯甲酸铋催化剂的双基推进剂燃烧规律[J]. 火炸药学报, 2001, 27(4): 376-380. SONG Xiu-duo, ZHAO Feng-qi, XU Si-yu, et al. Combustion mechanism of double-based propellant containing bismuth 2,3-dihydroxybenzoate[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2006, 27(4): 376-380.
- [7] 洪伟良, 赵凤起, 刘剑洪, 等. 纳米 PbO 和 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉的制备及对推进剂燃烧性能的影响[J]. 推进技术, 2006, 27(3): 7-9. HONG Wei-liang, ZHAO Feng-qi, LIU Jian-hong, et al. Synthesis of nanometer PbO, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and their effect on burning properties of solid propellants[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2006, 27(3): 7-9.
- [8] Larry C Warren. Processing procedure for isocyanate cured propellants containing bismuth compounds; US6168677[P]. 2001.
- [9] 王晗, 赵凤起, 樊学忠, 等. 纳米催化剂对无烟改性双基推进剂燃烧性能的影响[J]. 火炸药学报, 2008, 31(2): 355-358. WANG Han, ZHAO Feng-qi, FAN Xue-zhong, et al. Effect of nano-scale catalysts on combustion characteristics of smokeless composite modified double-based propellant[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2008, 31(2): 355-358.
- [10] 赵凤起, 高红旭, 罗阳, 等. 含能复合催化剂对微烟推进剂燃烧性能的影响[J]. 火炸药学报, 2007, 30(2): 1-4. ZHAO Feng-qi, GAO Hong-xu, LUO Yang, et al. Effect of novel energetic composite catalysts on combustion properties of minimum smoke propellant[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2007, 30(2): 1-4.

## Combustion Performance of Double-based Propellant with a Lead-free Catalyst Gal-BiCu

PI Wen-feng, SONG Xiu-duo, ZHANG Chao, XIE Bo, WANG Jiang-ning, ZHAO Feng-qi

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

**Abstract:** The burning rate and burning rate-pressure exponent of the double-based propellant were modified. The regularity of combustion performance was investigated by changing the content of catalyst Gal-BiCu, modification of the content and mixture ratio of plasticizers and adding some carbon black with different grain diameters. Results show that the burning rate of the green propellant can be modulated from 13.92 mm · s<sup>-1</sup> to 25.77 mm · s<sup>-1</sup> at 10 MPa and its burning rate-pressure exponent is around 0.2. While the platform is largely extended within 8-22 MPa by adding carbon black.

**Key words:** applied chemistry; burning rate catalyst; Gal-BiCu; lead-free double-based propellant; combustion property; modification

**CLC number:** TJ5; TJ763; TQ038.2; O69 **Document code:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.04.012