

文章编号: 1006-9941(2013)03-0334-05

含能钾盐消焰剂对硝胺改性双基推进剂性能的影响

齐晓飞, 李军强, 张晓宏, 李笑江, 郑伟, 刘鹏

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 用燃速测试、DSC 实验、发动机羽焰测定和红外热像仪, 对比研究了在硝胺改性双基推进剂配方中加入含能亚硝酸复合钾盐(KE)和 K_2SO_4 , 对推进剂燃烧性能、热分解特性和发动机羽焰的影响, 并初步探讨了其影响机理。结果表明, 与 K_2SO_4 相比, KE 能够促进 NC/NG 双基组分和 RDX 的热分解, 降低推进剂热分解放热量的程度较小, 对推进剂燃烧性能的影响较小, 且抑制硝胺改性双基推进剂二次燃烧的效果也较好。

关键词: 物理化学; 消焰剂; 硝胺改性双基推进剂; 低特征信号; 燃烧性能; 热分解

中图分类号: TJ55; V512; O64

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.03.012

1 引言

精确打击是现代武器装备发展的永恒目标, 在探测与反探测、打击与防护的矛与盾统一体中, 机载和舰载导弹对固体火箭发动机提出了“低特征信号”的隐身要求, 这一要求已成为固体推进剂发展的一个重要方向^[1-3]。

硝胺改性双基推进剂能量较高、燃烧性能好, 且配方中不含卤素, 是研制高性能“低特征信号”推进剂的首选品种^[4-6]。但该类推进剂在发动机中燃烧会出现二次燃烧现象, 所形成的明亮火焰不仅易被敌方的探测器察觉, 降低武器系统的生存能力以及导弹的突防效能; 而且二次燃烧火焰形成的高温、高速等离子体非均匀流场, 也会使通过其中的红外线、激光和电磁波等导弹制导信号强度衰减, 使导弹命中精度下降^[7]。因此, 抑制硝胺改性双基推进剂的二次燃烧是实现该类推进剂“低特征信号”的技术关键之一。

基于上述情况, 国内外研究者采用了一系列的方法来抑制硝胺改性双基推进剂的二次燃烧, 其中较有效的方法是向配方中添加有机或无机钾盐类物质作为消焰剂^[8-17]。但从文献[14-17]看, 目前常用的消焰剂多为惰性物质, 加入后不仅降低推进剂的能量水平, 还会对推进剂燃烧性能产生消极影响。因此, 寻找

并应用消焰效果好、且对推进剂能量和燃烧性能不利影响较小的消焰剂, 成为研制高性能“低特征信号”推进剂的重要课题。本研究将一种含—NO₂基团的亚硝酸复合钾盐(代号为 KE)加入硝胺改性双基推进剂中, 研究其对推进剂性能的影响, 可为研制高性能“低特征信号”推进剂提供一定的参考。

2 实验

2.1 推进剂配方及样品制备

硝胺改性双基推进剂基础配方(代号为 CM)的主要组成为: 双基组分(55.0%), RDX(35.0%), 燃烧催化剂及其它功能助剂(10.0%)。钾盐 K_2SO_4 和 KE 作为消焰剂外加入基础配方中(相应的推进剂配方分别以 CM-K 和 CM-KE 表示), K_2SO_4 和 KE 的外加量均为 2%; 其中, KE 为一种含—NO₂基团的亚硝酸复合钾盐, 由 204 所制备。

推进剂样品制备采用淤浆浇铸工艺, 即将推进剂各组分在 2 L 行星式捏合机中混合 1 h, 出料后 70 °C 固化 72 h, 退模。

2.2 测试方法

燃速测定: 将推进剂样品制成 5 mm × 5 mm × 100 mm 药条并用聚乙烯醇包覆, 利用静态恒压燃速仪在 20 °C 测定燃速, 测试方法参照 GJB-770B-2005 方法 706.1。

DSC: 0.8 ~ 1.0 mg 样品在 NETHUS DSC-204 HP 高压差示扫描量热仪中进行实验, 静态氮气气氛; 压力为 0.1 MPa; 温度范围为 25 ~ 450 °C; 升温速率

收稿日期: 2012-02-23; 修回日期: 2012-04-08

基金项目: 总装备部预研基金资助(40406010103)

作者简介: 齐晓飞(1981-), 男, 硕士研究生, 工程师, 从事固体推进剂配方设计与模拟研究。e-mail: fayeqee@yahoo.com.cn

为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; 试样皿为铝盘。

发动机羽焰测定: 将样品制备成标准 $\Phi 50\text{ mm}$ 发动机装药用药柱, 用标准 $\Phi 50\text{ mm}$ 发动机在常温常压下发动机实验并对发动机羽焰录像。

发动机羽焰红外热像测定: 将样品制备成标准 $\Phi 50\text{ mm}$ 发动机装药用药柱, 用标准 $\Phi 50\text{ mm}$ 发动机在常温常压下发动机实验, 利用 TVS3000 型中红外热像仪在 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 夹角、 5 m 处采集推进剂羽流的红外热像图并记录辐射温度; 波长 $4.0\sim 5.0\text{ }\mu\text{m}$; 温度范围 $500\sim 2000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

3 结果与讨论

3.1 消焰剂对推进剂燃烧性能的影响

为研究消焰剂 KE 和 K_2SO_4 对推进剂燃烧性能的影响, 在 $15\sim 23\text{ MPa}$ 范围内, 对含与不含消焰剂推进剂的燃速进行测定, 并计算其压强指数, 结果见表 1。

表 1 消焰剂对推进剂燃烧性能的影响

Table 1 Effect of eliminated-flame additive on combustion performance of propellants

sample	additive	$u/\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$					pressure exponent n_{15-23}
		15 MPa	17 MPa	19 MPa	21 MPa	23 MPa	
CM	-	29.67	30.18	30.18	30.28	30.36	0.05
CM-K	2% K_2SO_4	29.07	29.41	29.33	29.47	30.07	0.08
CM-KE	2% KE	29.50	29.56	29.70	29.91	30.18	0.05

Note: u is burning rate of propellant.

由表 1 可见, 外加入消焰剂 KE 和 K_2SO_4 后, 在所测压强范围内推进剂燃速与基础配方相比均有所降低, 虽然降幅并不明显, 但从整体上看, 可发现 KE 对推进剂燃速的影响更小; 如加入 K_2SO_4 后推进剂在 $15, 23\text{ MPa}$ 的燃速分别从 $29.67, 30.36\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 降到了 $29.07, 30.07\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, 而加入 KE 的推进剂在 $15, 23\text{ MPa}$ 燃速分别下降到了 $29.50, 30.18\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 。同由表 1 可见, 加入 K_2SO_4 对推进剂压强指数也有影响, 使其由 0.05 增大至 0.08 , 而加入 KE 并未使推进剂的压强指数变化。

一般认为, 含有一 NO_2 基团物质的热分解最初应是一 NO_2 基团断裂生成 NO_2 ^[18], 而 NO_2 对 NG、NC 和 RDX 等推进剂组分具有强烈的催化作用, 可加快推进剂凝聚相的热分解速率。因此与含 K_2SO_4 推进剂相比, 含 KE 推进剂凝聚相热分解时 NO_2 的相对浓度更高, 体系的热分解放热反应更加剧烈, 这可能是含 KE 推进剂燃速高于含 K_2SO_4 推进剂的原因之一, 但

仍需实验数据加以证明。

3.2 消焰剂对推进剂热分解特性的影响

固体推进剂的燃烧是一个以凝聚相和气相化学反应为基础的复杂多阶段过程, 其中凝聚相热分解是推进剂燃烧的前提, 在一定程度上决定了推进剂的燃烧性能。因此本文利用 DSC 分析含与不含消焰剂推进剂的热分解特性, 以揭示消焰剂对推进剂燃烧性能的影响机理。图 1 为消焰剂和 3 种推进剂的 DSC 曲线及其热分解特征量。

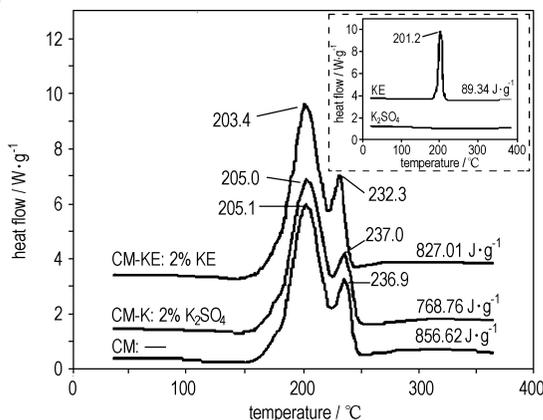


图 1 推进剂和消焰剂的 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curves of propellants and eliminated-flame additive

由图 1 可以看出, 含与不含消焰剂的推进剂均有两个主放热分解峰 T_{p1} 和 T_{p2} , 分别对应 NC/NG 双基组分和 RDX 的放热分解^[19]; 消焰剂单组分 KE 在 $201.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 附近出现分解放热峰, 而 K_2SO_4 在升温过程中没有产生明显变化, 这表明了 KE 在高温条件下与 K_2SO_4 相比更易分解, 同时释放出热量。由热分解放热和峰温 T_{p1}, T_{p2} 数值可以明显看出, 引入 K_2SO_4 后推进剂的放热量由 $856.62\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ 降至 $768.76\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$, 但 T_{p1} 和 T_{p2} 的数值基本没有变化, 表明 K_2SO_4 在推进剂凝聚相热分解过程中主要起热“稀释”和热传导的物理作用, 吸收部分热量升温, 但对推进剂其他组分的热分解基本没有影响。相比之下, KE 的引入则使 T_{p1} 峰温向低温方向推移了 $1.7\text{ }^{\circ}\text{C}$, T_{p2} 峰温向低温方向推移了 $4.6\text{ }^{\circ}\text{C}$; 表明 KE 在升温过程中的热分解反应产物对 NC/NG 双基组分和 RDX 的热分解均有促进作用, 且对 RDX 热分解的影响程度更加明显; 这证实了 3.1 中 KE 对推进剂热分解的催化作用强于 K_2SO_4 的推断。

比较图 1 中热分解放热量数值可知, 两种消焰剂均使推进剂的热分解放热量有所下降。但由于 KE 在

热分解过程中释放热量,可部分弥补推进剂因 KE 热“稀释”作用而损失的热量,因而使含 KE 推进剂的热分解放热量大于含 K_2SO_4 推进剂,二者分别为 $827.01, 768.76 J \cdot g^{-1}$ 。这一方面有利于推进剂能量的提高;另一方面较大的热分解放热量,将导致较高的热量反馈至凝聚相表面而促进凝聚相热分解速率的增大,进而使推进剂燃速提高。

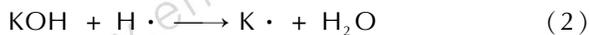
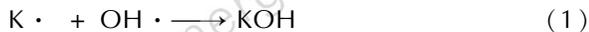
综上所述,较大的热分解放热量与 NO_2 对推进剂的催化作用这两方面因素,可能是 KE 降低推进剂燃速的程度与 K_2SO_4 相比较小的原因。

3.3 消焰剂对发动机羽焰的影响

含与不含消焰剂推进剂的发动机羽焰,及其相应的发动机羽焰红外热像图分别见图 2 和图 3。由图 2 可见,两种消焰剂的加入均可抑制推进剂的二次燃烧。与不含消焰剂的基础配方推进剂相比,加入 K_2SO_4 推进剂的发动机喷口处羽焰直径明显减小,且火焰前端呈间断性圆柱形,二次燃烧基本消失,但其后端仍有二次燃烧火焰存在;而加入 KE 推进剂的发动机羽焰整个呈间断性圆柱形,为典型的一次燃烧火焰,二次燃烧火焰已基本消失。上述实验结果表明,含能消焰剂 KE 抑制推进剂二次燃烧的效果好于 K_2SO_4 。

由图 3 可知,加入消焰剂 K_2SO_4 和 KE 后,发动机羽焰的红外热像图形状明显改变,羽焰长度变短,直径变小,其结果与推进剂的发动机羽焰照片一致;另一方面,消焰剂的加入使发动机羽焰的辐射温度大幅降低,如 K_2SO_4 可使推进剂的辐射温度由 $1353\text{ }^\circ\text{C}$ 降至 $1082\text{ }^\circ\text{C}$,而 KE 则使辐射温度降至 $913\text{ }^\circ\text{C}$,其降幅更大。由于二次燃烧是推进剂羽焰辐射温度增加的重要原因^[20],因而从推进剂羽焰辐射温度降低程度的角度判断,KE 的消焰效果更佳。

对于 KE 和 K_2SO_4 的消焰机理,一般认为是在推进剂的燃烧过程中,消焰剂分解生成的 $K\cdot$ 自由基与燃气中的 $H\cdot$ 和 $OH\cdot$ 自由基发生快速反应,其反应式为:



反应(1)、(2)大量消耗羽焰中的 $H\cdot$ 和 $OH\cdot$ 自由基,使 $H\cdot$ 和 $OH\cdot$ 自由基引起的推进剂二次燃烧反应终止,导致发动机羽焰二次燃烧受到抑制甚至消失,且辐射温度大幅下降。因此,消焰剂分解生成的 $K\cdot$ 自由基数量直接关系其消焰效果的优劣。对于等质量的 KE 和 K_2SO_4 ,虽然前者的 K^+ 含量较后者少

(分别为 25.9% 和 27.5%),但与 K_2SO_4 这种无机钾盐相比,KE 在高温条件下更易分解,参与消焰反应(1)、(2)的 $K\cdot$ 数量较多,即它的“有效” K^+ 含量更高,这可能是 KE 消焰效果强于 K_2SO_4 的原因。

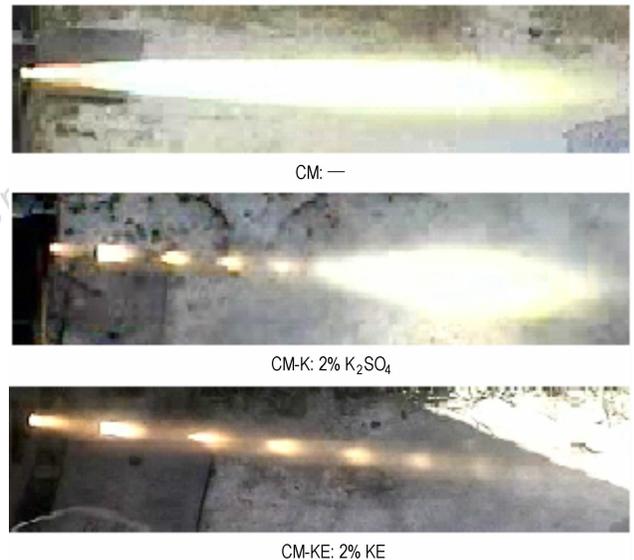


图 2 硝胺改性双基推进剂的发动机羽焰

Fig. 2 Exhaust flame of propellants

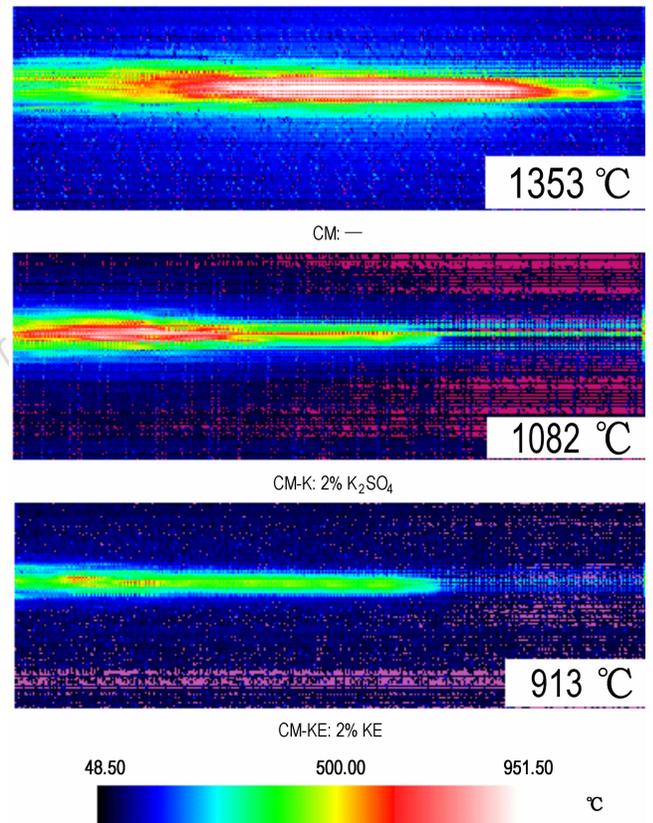


图 3 发动机羽焰的红外热像图

Fig. 3 Infrared thermal image of exhaust flame

对于图3中含消焰剂推进剂发动机羽焰呈间断性圆柱形的现象,我们认为其原因可能是火焰温度波动对消焰反应(1)、(2)反应速率的影响较大,而对 $H\cdot$ 和 $OH\cdot$ 间的自由基反应影响较小所致。当二次燃烧反应终止时,火焰温度降低,此时消焰反应(1)、(2)的反应速率变慢,直至 $H\cdot$ 和 $OH\cdot$ 间的自由基反应占据优势,从而产生明亮火焰;之后,由于火焰温度升高,消焰反应(1)、(2)的反应速率加快,进而重新抑制二次燃烧反应,二次燃烧火焰消失。上述过程反复进行,且由于 $K\cdot$ 自由基会参与其他反应而产生损耗,因此出现了含 K_2SO_4 推进剂发动机羽焰后端仍有二次燃烧火焰存在,而“有效” K^+ 含量更高的含KE推进剂发动机羽焰整体呈现间断性圆柱形的现象。

4 结 论

(1) 外加入KE和 K_2SO_4 ,推进剂的燃速均降低。但加入KE的推进剂燃速的降幅小于加入 K_2SO_4 的推进剂。此外, K_2SO_4 使推进剂压强指数略有增大,但KE并未改变其压强指数;

(2) KE对推进剂的热分解具有促进作用,且对RDX热分解的影响更加明显。而 K_2SO_4 对推进剂其它组分热分解基本无影响;

(3) 加入KE和 K_2SO_4 均使推进剂的热分解放热量降低。但KE的热分解反应可释放一定热量,使加入KE的推进剂热分解放热量的降幅小于 K_2SO_4 ;

(4) 两种消焰剂的加入均可抑制推进剂的二次燃烧。加入 K_2SO_4 推进剂的羽焰前端二次燃烧基本消失,但后端仍有二次燃烧火焰存在;加入KE推进剂的羽焰二次燃烧火焰基本消失。

参考文献:

- [1] 王文俊,张占权. 21世纪初固体推进剂技术展望[J]. 推进技术, 2000, 21(6): 1-5.
WANG Wen-jun, ZHANG Zhan-quan. Prospect for solid propellant technologies at the beginning of the 21st century[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2000, 21(6): 1-5.
- [2] 李上文,赵风起,袁潮,等. 国外固体推进剂研究与开发的趋势[J]. 固体火箭技术, 2002, 25(2): 36-42.
LI Shang-wen, ZHAO Feng-qi, YUAN Chao, et al. Tendency of research and development for overseas solid propellants[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2002, 25(2): 36-42.
- [3] 刘建平. 国外固体推进剂技术现状和发展趋势[J]. 固体火箭技术, 2000, 23(1): 22-25.
LIU Jian-ping. Current situation and trend of solid propellant technology abroad[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2000, 23(1): 22-25.
- [4] 张海燕. 改性双基低特征信号推进剂研究进展[J]. 固体火箭技术, 2000, 23(2): 36-38.
- ZHANG Hai-yan. Advances in low signature signal CMDDB propellants[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2000, 23(2): 36-38.
- [5] 孟祥荣. 国外低特征信号推进剂应用研究及发展趋势[J]. 飞航导弹, 1999(8): 41-43.
- [6] 庞爱民,吴京汉,徐海元,等. 先进的低特征信号推进剂研制[J]. 固体火箭技术, 2003, 26(1): 43-45.
PANG Ai-min, WU Jing-han, XU Hai-yuan, et al. Development of advanced low characteristic signal propellant[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2003, 26(1): 43-45.
- [7] 莫红军,王宁飞. 固体火箭发动机羽焰特征信号的分类及测试评估概述[J]. 固体火箭技术, 2004, 27(3): 67-70.
MO Hong-jun, WANG Ning-fei. Classification and assessment of solid propellant rocket exhaust signature[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2004, 27(3): 67-70.
- [8] McMillion L G, Miller E. Study of the suppression of rocket plume afterburning by chemical additives[C] // 23th JANNAF Combustion Meeting, NASA Langley Research Center, Hampton, 1986: 52-53.
- [9] Shen Shin-ming, Leu An-lu, Yeh Hsi-cheng. Evaluation method for the effect of salts on the elimination of secondary flames of energetic materials by differential scanning calorimetry[J]. *Thermochimica Acta*, 1991, 177(1): 23-37.
- [10] 杨栋,李上文,袁宗汉. 用添加剂抑制固体火箭发动机排气二次燃烧的研究[J]. 固体火箭技术, 1994(1): 8-15.
YANG Dong, LI Shang-wen, YUAN Zong-han. Studies on suppression of afterburning of solid rocket motor exhaust with additives[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 1994(1): 8-15.
- [11] 李上文,杨栋. 固体火箭发动机排气二次燃烧的抑制技术[J]. 固体火箭技术, 1992(2): 6-13.
LI Shang-wen, YANG Dong. The suppression technology of afterburning on solid rocket motor exhaust[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 1992(2): 6-13.
- [12] 刘所恩,杜宝玉,张健,等. 一种能量较高的螺压低特征信号推进剂[J]. 火炸药学报, 2002(2): 47-49.
LIU Suo-en, DU Bao-yu, ZHANG Jian, et al. Study on screw extruded energetic propellant with low signature[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2002(2): 47-49.
- [13] 祝世杰,阳建红,刘爱兰. 低特征信号固体推进剂合成方法探讨[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2006, 4(1): 35-37.
ZHU Shi-jie, YANG Jian-hong, LIU Ai-lan. Methods of synthesizing low signature solid propellant[J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2006, 4(1): 35-37.
- [14] 李军强,李笑江,刘鹏,等. 消焰剂对硝酸推进剂性能的影响[J]. 含能材料, 2010, 18(3): 60-64.
LI Jun-qiang, LI Xiao-jiang, LIU Peng, et al. Effect of performance with eliminated-flame additive on nitramine modified double base propellant[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(03): 60-64.
- [15] 李军强,李笑江,覃光明,等. 用添加剂抑制固体火箭发动机喷焰二次燃烧的研究[J]. 含能材料, 2004, 12(增刊): 422-425.
LI Jun-qiang, LI Xiao-jiang, QIN Guang-ming, et al. A study of suppressions after-burning with additive on solid rocket motor exhaust. [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004, 12(Supple): 422-425.
- [16] 杨栋,赵风起,李上文,等. 含消焰剂硝酸推进剂燃烧性能的控制[J]. 推进技术, 2000, 21(2): 68-71.
YANG Dong, ZHAO Feng-qi, LI Shang-wen, et al. Burning rate

- optimization of nitramine modified double base propellants with secondary flame inhibitors [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2000, 21(2): 68-71.
- [17] 杨栋, 李上文. 二次火焰抑制剂对 RDX-CMDB 推进剂压力指数影响的实验研究[J]. *兵工学报(火化工分册)*, 1994, 17(2): 16-19.
- [18] 刘子如. 含能材料热分析[M]. 北京: 国防工业出版社, 2008.
LIU Zi-ru. *Thermal Analyses for Energetic Materials* [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2008.
- [19] 刘所恩, 赵凤起, 李上文, 等. 改性双基推进剂主要组分的高压热分解特性[J]. *火炸药学报*, 1998(2): 27-30.
- LIU Suo-en, ZHAO Feng-qi, LIU Zi-ru, et al. Thermal decomposition characteristics of several main ingredients used in CMDB propellants [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 1998(2): 27-30.
- [20] 江会平, 帅红海. 降低固体推进剂羽烟红外信号的技术途径简述[J]. *含能材料*, 1997,(2): 41-45.
JIANG Hui-ping, SHUAI Hong-hai. A review on technical approaches to reduce infra red signature of solid propellant plume [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 1997,(2): 41-45.

Influence of Energetic Potassium Salt as Eliminated-flame Additive on Performance of Nitramine Modified Double Base Propellant

QI Xiao-fei, LI Jun-qiang, ZHANG Xiao-hong, LI Xiao-jiang, ZHANG Wei, LIU Peng

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

Abstract: The influence on the performance of nitramine modified double base propellant with KE (a nitrite) and K_2SO_4 as eliminated-flame additive was investigated. By using burning rate test, differential scanning calorimetry (DSC), rocket engine test and an infrared thermal imaging device, the influence mechanism was discussed. Results show that the KE has the fewer influence on the heat of thermal decomposition and combustion characteristics, and better effect on suppression after burning of propellants than K_2SO_4 . In addition, thermal decomposition characteristics of NC/NG and RDX in propellants are affected obviously by KE.

Key words: physical chemistry; eliminated-flame additive; nitramine modified double base propellant; low signature; combustion performance; thermal decomposition

CLC number: TJ55; V512; O64

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.03.012