

惰性含能催化剂对 Al-RDX-CMDB 推进剂燃烧性能的影响

李上文, 赵凤起

(西安近代化学研究所, 西安 710065)

刘所恩 梁育民 吕金海

(山西兴安化学材料厂, 太原 030008)

摘要 研究了含能铅盐 B、芳香酸铅盐 C、芳香酸铜盐 B、炭黑 CB₁ 或 CB₂ 作为催化剂(单独使用或两者复合或三者复合使用)对螺压 Al-RDX-CMDB 推进剂燃速和压力指数的影响规律。指出了无论是含能铅盐 B 还是芳香酸铅盐 C, 当它们分别与铜盐和炭黑组成铅-铜-炭复合催化剂时, 都有良好的提高燃速和降低压力指数的“协同效应”。含能铅盐 B 燃烧催化活性比芳香酸铅盐 C 要高, 故使用量少, 对提高配方能量有益。含能铅盐 B 燃烧催化活性高的主要原因可归结为其热值较高, 热分解最终的产物 PbO 活性较大。

关键词 Al-RDX-CMDB 推进剂 催化剂 含能催化剂 燃烧性能

1 引言

对螺压的 RDX-CMDB 推进剂, 采用铅盐-铜盐-炭黑三元复合催化剂, 在 3~20MPa 范围的某一特定区间内, 其燃速可在 5~30mm/s 范围内调节, 其压力指数可达到小于 0.2 的水平^[1]。对于螺压成型的 Al-RDX-CMDB 推进剂来说, 由于铝粉的存在, 降低压力指数较为困难。将 TDI-锡酸铅热解的燃烧催化剂和铜盐、炭黑等配合使用, 可以使含 5% 铝粉的 Al-HMX-CMDB 推进剂压力指数达 0.23(10~22MPa) 的水平^[2], 但这种催化剂制备工艺比较复杂, 价格偏高, 添加量约 5% 对能量影响较大。本文以含 8%~10% 铝粉的 Al-RDX-CMDB 为基础配方, 分别添加一组含惰性铅盐燃烧催化剂和一组含能铅盐燃烧催化剂, 比较它们对燃烧特性的影响, 发现含能铅盐催化剂具有燃烧催化活性高的突出优点。

2 实验

2.1 基础配方及燃烧催化剂

基础配方分为 I 和 II 两类, 其基本组分及外加的燃烧催化剂如表 1 所示。

2.2 样品准备

采用常规无溶剂吸收-压延-螺压工艺制备 $\varnothing 4$ mm 药条和 $\varnothing 45/8$ 单孔管状药柱。药条

1997年2月14日收稿

本文大部分工作是在火炸药燃烧国防科技重点实验室进行的

侧面包覆后供测燃速,药柱一端包覆后供发动机试验用。

表1 基础配方及外加燃烧催化剂

Table 1 Experimental formulation and combustion catalyst added

基础配方	基本组分/(%)			燃烧催化剂 (外加)
	双基粘合剂	RDX	Al	
I	69.0	21.0	10.0	芳香酸铅盐、芳香酸铜盐和炭黑
II	64.0	28.0	8.0	含能铅盐、芳香酸铜盐和炭黑

2.3 实验条件

燃速测定用靶线法恒压燃速仪,比冲测定用 $\varnothing 50\text{mm}$ 标准试验发动机在1.7吨弹道摆上测得。采用热重分析仪测试含能铅盐B的TG/DTG曲线。

3 惰性铅盐催化剂对基础配方I的燃烧催化效果

基础配方I:爆热约 5520J/g ,实测比冲约 $2305\text{N}\cdot\text{s/kg}$ (10MPa)。由于该配方含有铝粉和RDX,当无催化剂时,其压力指数 n 为1左右($8\sim 18\text{MPa}$),欲使其 n 值降到0.35以下采用燃烧催化剂鞣酸铅是难以达到的。为此作者在四种芳香酸铅、铜盐和十余种炭黑筛选试验的基础上,集中研究了芳香酸铅盐C、芳香酸铜盐B和炭黑 CB_4 三种单一催化剂及其复合物对基础配方I燃烧性能的影响。试验结果见图1。

3.1 单一和双组分催化剂的作用

从图1可看出,各单组分催化剂分别加入后,G-2、G-3和G-4诸配方与无催化剂的G-1配方相比,燃速 r 略有增减(铅盐或炭黑加入使 r 略增,铜盐加入使 r 降低约 1mm/s),但 n 值基本变化不大。这说明单组分催化剂对基础配方I的燃速提

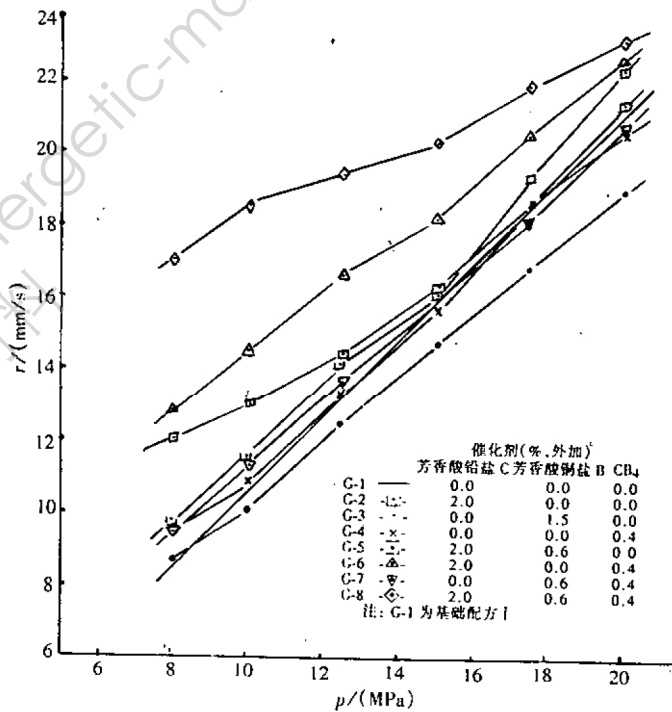


图1 惰性铅盐C的催化影响

Fig.1 Catalytic effect of nonenergetic lead salt C

高和压力指数下降效果不明显。

对比图1中G-1和G-7配方可知,铜盐B- CB_4 复合催化剂的加入,对G-1配方的 r 和 n 亦无明显的影响。对比G-1、G-5和G-6三个配方发现,铅盐C-铜盐B复合催化剂(G-5)使G-1配方在8~12MPa压力范围内 r 值增大1~2mm/s,而 n 值则从1降到0.48左右;铅盐C- CB_4 复合催化剂(G-6)使G-1配方在8~15MPa压力范围内 r 值增大2.5~4.0mm/s, n 值从1降到0.55左右。

3.2 三组分复合催化剂的“协同效应”

当采用铅盐C-铜盐B-炭黑 CB_4 复合催化剂时,G-8配方在所有压力下的燃速均比G-1配方有明显的增加,特别是在8~15MPa压力范围内, r 值提高4.5~8.5mm/s, n 值从1降到0.27左右。由此可见,对于这种能量较高的含铝和RDX的改性双基推进剂,只有铅-铜-炭复合催化剂同时使用,借助三种单一催化剂复合后的“协同作用”,方可对该类推进剂压力指数的降低产生突出的效果。实验证明,对于Al-HMX-CMDB推进剂也有类似的效果。当然铅-铜-炭复合催化剂之间的合理比例是至关重要的。我们的实验表明^[3], CB_4 含量对配方燃速的影响最大,起着调节燃速的作用;而铅盐C含量增加对降低压力指数起主导作用,但对燃速的影响却不明显;铜盐B的含量增加,有使压力指数提高的趋势。人们可通过实验选定合适的铅-铜-炭比例,以满足不同使用条件对 r 和 n 的不同要求。

3.3 发动机实验结果

对于G-8配方(即GP-19推进剂),在 $\varnothing 50$ mm标准实验发动机中实测的比冲为 $2363\text{N}\cdot\text{s}/\text{kg}$ (20°C ,15MPa),压力温度系数 π_t 为 $0.14\%/^\circ\text{C}$ ($-40\sim+50^\circ\text{C}$),压力指数 n 为 0.22 ($10\sim 15\text{MPa}$)。 $-40\sim+50^\circ\text{C}$ 下发动机工作正常,燃烧稳定。

4 含能铅盐催化剂对基础配方Ⅱ的催化效果

可作为含能催化剂的铅盐为数不少。我们对四种含能铅盐作筛选试验后,选择含能铅盐B与芳香酸铜盐B和炭黑 CB_1 作为基础配方Ⅱ的催化剂,研究其燃烧催化效果。试验结果见图2。

4.1 单一或双组分催化剂的作用

由图2可直观地看出,含能铅盐B、芳香酸铜盐B和炭黑 CB_1 ,分别加入基础配方Ⅱ中(N-2,N-3,N-4)与不加任何催化剂的N-1配方相比,各压力下的 r 和 n 值变化都不大;含能铅盐B或 CB_1 加入后 r 略有增大;铜盐B的加入使 r 下降,这些与第3节中惰性铅铜盐单独加入的影响是相似的。

双组分复合催化剂含能铅盐B-芳香酸铜B的加入使得N-5配方在12~16MPa下的燃速比N-1配方下降0.5mm/s左右,在2~4MPa下燃速提高约1mm/s,因此,该配方低压段 n 较小($n=0.58$);而含能铅盐B- CB_1 复合催化剂的加入使N-6配方在2~6MPa下出现剧烈的“超速燃烧”现象,在6MPa下N-6配方的 r 比N-1高出一倍,在10~18MPa压力范围内 n 从N-1配方的1降低到0.46;此外,芳香酸铜B- CB_1 复合催化剂使N-7配方的燃速提高1.3mm/s左右, n 变化不大,这些与第3节中惰性铅、铜盐及炭黑的双组分复合催化剂加入影响是相似的。

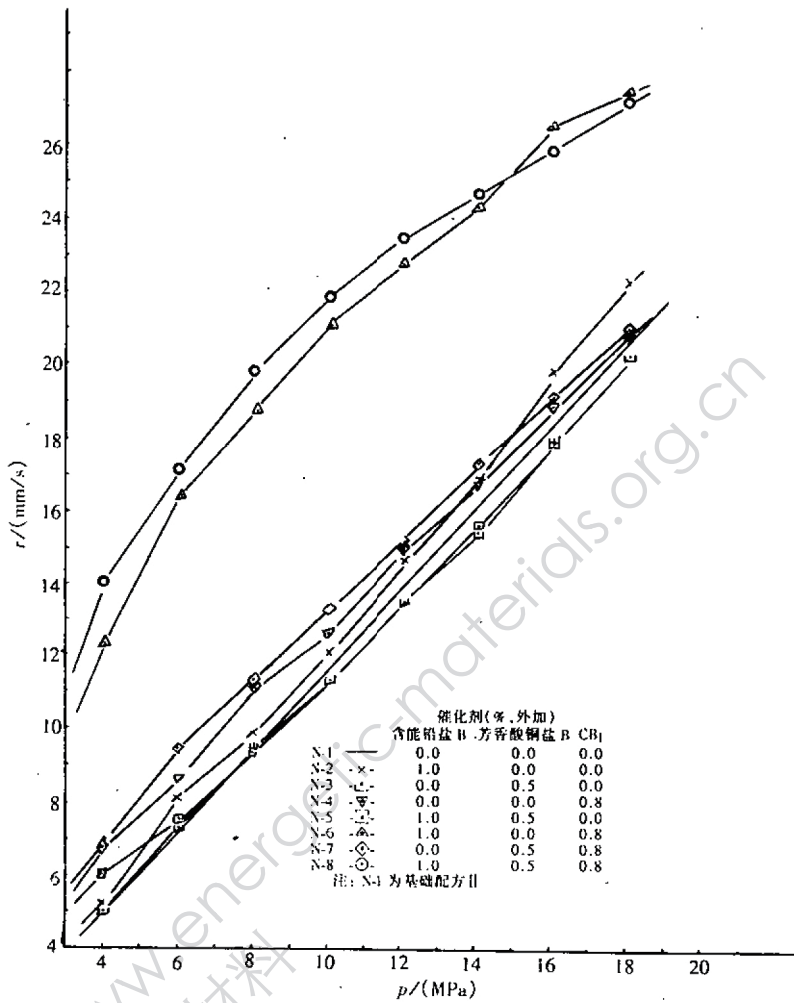


图2 含能铅盐 B 的燃烧催化效果

Fig.2 Catalytic effect of energetic lead salt B

4.2 三组分复合催化剂的“协同反应”

当加入含能铅盐 B-芳香酸铜盐 B-炭黑 CB₁ 三组分复合催化剂时(N-8 配方),不仅在 4MPa 开始出现剧烈的“超速燃烧”现象,而且由于铜盐的加入,部分抑制了高压(14~18MPa)下的燃烧催化,使 N-8 配方在 4~14MPa 压力范围内 r 值升高 5~8mm/s,使 10~18MPa 压力范围的 n 值从 N-6 配方的 0.46 进一步下降到 0.36。这个可喜的现象同样可以认为是含能铅盐 B 与芳香酸铜盐和 CB₁ 三者“协同效应”所产生的结果。

含能铅盐 B 与铜盐 B 和 CB₁ 的比例对燃烧性能的影响与惰性芳香酸铅盐 C 是类似的。但需强调的是,含能铅盐 B 的含量不是愈高愈好。在 0.6%~1.5% 含量范围内,含能铅盐 B 为 1% 的配方有最高的燃速和较小的压力指数值。因此 N-8 配方中含能铅盐 B 的含量仅为 1%,而一般惰性铅盐至少应加 2% 才能有类似的提高燃速和降低压力指数的

较好效果。换句话说,含能铅盐有较高的燃烧催化活性,其加入量较少,与采用惰性铅催化剂的配方相比可提高比冲约 $19\text{N}\cdot\text{s}/\text{kg}^{[4,5]}$ 。

4.3 含能铅盐 B 催化活性高的分析

从图 3 可知,含能铅盐 B 的热分解过程较复杂大致可分为四个阶段。197 ~ 260℃ 为第一阶段,失重 17.21%,这与含能铅盐 B 失去一个结晶水和母环脱去一个硝基(-NO₂)的理论失重量 18.12% 基本相符;在 260 ~ 289℃ 之间为第二个阶段,失重量 6.08%; 289 ~ 336℃ 之间为第三个阶段,失重量为 7.93%; 二、三两个阶段失重过程比较缓慢,可能是母环开始破裂,生成 Pb(OCN)₂ 和 PbCO₃ 及其它小分子 N₂ 和 C 等,它们随氮气流脱离样品而形成失重;在 336 ~ 389℃ 之间为第四阶段,失重为 7.63%,与脱去 CO 分子理论失重量 7.93% 相符。389℃ 以后, TG 曲线平坦

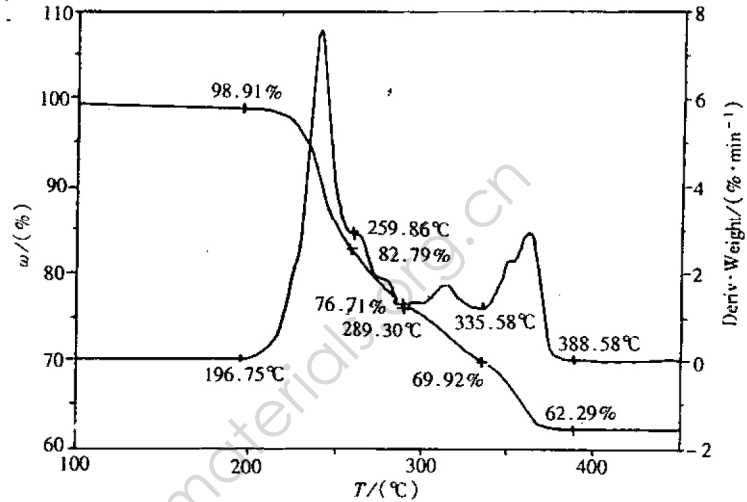
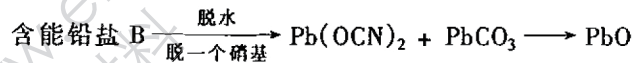


图3 含能铅盐的常压 TG/DTG 曲线

Fig.3 TG/DTG curve of energetic lead salt under 0.1MPa

不再失重,残余量为 62.29%,与最终产物 PbO 的理论残余量相符。DSC 曲线与 DTG 曲线是完全对应的。根据上述实验曲线可以认为含能铅盐 B 的热分解过程为:



含能铅盐 B 比惰性铅盐燃烧催化活性大的原因可能是它热值较高,热分解产生的初生态 PbO 的活性较后者为大。

5 结 论

5.1 在含 8 ~ 10% 铝粉的 Al-RDX-CMDB 推进剂中,惰性铅盐和含能铅盐催化剂与铜盐和炭黑搭配时的燃烧催化规律是相似的。特别是铅盐-铜盐-炭黑三组分复合催化剂按一定比例加入,则具有良好的“协同效应”,可使该类推进剂燃速从基础配方的 11mm/s 提高到 18 ~ 22mm/s(10MPa)的水平,而 n 值从 1 降到 0.22(8 ~ 14MPa)或 0.36(10 ~ 18MPa)的水平,压力温度系数 π_k 也大大低于一般的双基推进剂,达到 $\pi_k < 0.2\%/^\circ\text{C}$ (-40 ~ +50℃)的水平。

5.2 含能铅盐催化剂 B 活性较高,故加入量仅为 1% 而已,这一点对进一步提高配方的能量极为有利,也是该催化剂与惰性铅盐相比的突出优点。

5.3 根据 TG/DTG 数据提出的热分解机理,含能铅盐 B 的燃烧催化活性高的主要原因可

以认为是由于其热值较高,热分解最终释放出的初生态 PbO 活性较大的缘故。

致谢 感谢刘子如研究员、阴翠梅副研究员在 TG/DTC 实验中给予的帮助。

参 考 文 献

- 1 李上文等. 螺压硝酸无烟改性双基推进剂燃烧性能调节和控制规律初探. 推进剂技术, 1995 (3): 63~69
- 2 马水娥等. 复合催化剂对 Al-HMX-CMDB 推进剂燃烧性能影响研究. 火炸药, 1993(2): 6~10
- 3 李上文. 关于硝酸推进剂研制的几点看法. 二〇四所建所三十周年学术论文研究报告选集, 西安, 1982.
- 4 刘所恩. 提高螺压高能改性双基推进剂性能的试验研究. 固体火箭推进技术 1995 年学术研讨会文集, 延吉, 1995.
- 5 李上文等. 某些 NTO 盐作为含能燃烧催化剂的探索. 含能材料, 1993, 1(3): 22~27
- 6 Lengelle G, et al. Steady-State Burning of Homogeneous Propellants, Fundamentals of Solid-Propellant Combustion, Edited by Kuo K K, Summerfield M. New York, America Institute of Aeronautics and Astronautics, Inc. 1984.

EFFECT OF NONENERGETIC AND ENERGETIC CATALYSTS ON THE COMBUSTION BEHAVIOR OF Al-RDX-CMDB PROPELLANTS

Li Shangwen Zhao Fengqi

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

Liu Suoen Liang Yumin Lü Jinhai

(Shanxi Xing'an Factory of Chemical Materials, Taiyuan 030008)

ABSTRACT The effect of several combustion catalysts, such as energetic lead salt B, aromatic acid lead salt C, aromatic acid copper salt B, carbon black CB₁ or CB₄, on the combustion behavior of screw-compressed Al-RDX-CMDB propellants was investigated when they were used alone or as a combination of two or three of them. The experimental results show that both energetic lead salt B and nonenergetic aromatic acid lead salt C are able to increase the burning rate and decrease pressure exponent of the propellants when they are respectively used together with copper salt and carbon black. The catalytic activity of energetic lead B is higher than that of aromatic acid lead salt C. The reason is that the thermal decomposition product PbO of energetic lead salt B has a higher catalytic activity than the later's.

KEYWORDS Al-RDX-CMDB propellant, catalyst, combustion behavior, energetic catalyst.