

文章编号: 1006-9941(2006)06-0406-05

含 TMETN 的钝感推进剂燃烧特性数值模拟

赵凤起¹, 徐司雨¹, 仪建华¹, 高红旭¹, 宋洪昌², 李上文¹

(1. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065; 2. 南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

摘要:通过分析三羟甲基乙烷三硝酸酯(TMETN)热分解特性,确定了TMETN的化学结构参数,模拟了含TMETN的钝感低特征信号推进剂的燃速和压强指数数据,阐明了TMETN对此类推进剂燃烧性能的影响规律,论述了某种有机钾盐消焰剂(KD)对此类推进剂燃速的作用效果。数值模拟结果显示,理论计算值与实测值吻合的很好;含TMETN的钝感低特征信号推进剂燃速随TMETN含量增加而降低,其压强指数增加;KD可提高此类推进剂的燃速,并可辅助“铅-铜-炭”复合燃烧催化剂增强此类推进剂的平台作用效果。

关键词:物理化学; 固体推进剂; TMETN; 钝感; 燃烧; 消焰剂; 数值模拟

中图分类号: TJ55; V512.3

文献标识码: A

1 引 言

三羟甲基乙烷三硝酸酯(TMETN)是一种含能增塑剂,其化学结构虽与硝化甘油(NG)相似,但撞击感度却比硝化甘油低很多,毒性、挥发性和吸湿性也比硝化甘油小,且易溶解硝化棉^[1]。国外已将TMETN用于双基系推进剂,来实现推进剂的钝感特性,研究结果表明:TMETN用于双基系推进剂中,虽对燃烧速度略有影响,却可明显降低此类推进剂的机械感度^[2-4]。

国内在TMETN的热分解机理及含TMETN的钝感低特征信号推进剂的燃烧性能方面,已进行了较深入的研究^[1,5-9]。本文在前人研究的基础上,提出了TMETN燃烧初期热分解反应假说,并依照推进剂燃速预估领域中的自由基裂解理论,计算了含TMETN的钝感低特征信号推进剂的燃速和燃速压强指数。从而实现了依据推进剂配方组成,直接预估此类推进剂燃烧性能的目的。

2 自由基裂解理论简介^[10-13]

按照推进剂燃烧初期生成的化学基团的性质及其在燃烧中的作用,可将所生成的气相分解产物划分成五大类:氧化性基团—[NO₂]、还原性基团—[CH₂O]、可裂解自由基—[CHO]及两类中性基团—[CH]和[CO]。在某特征压强(9.81 MPa,记为P*)下,可计算出1 kg推进剂燃烧初期产生的这五大类基团的量,

并分别记为 δ' 、 γ' 、 q' 、 β' 和 α' 。由于五类基团中的[CHO]自由基随压强变化会发生不同程度的裂解,因此,引入了函数 $\eta(p)$ 对其自然裂解情况进行描述,

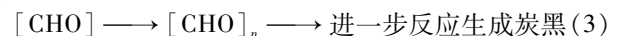
$$\eta(p) = 2 - e^{0.6931(1-p/p^*)} \quad (1)$$

式中, p 为燃烧室压强,MPa。

令 $\gamma = \gamma'/\delta'$, $q = q'/\delta'$, $\beta = \beta'/\delta'$, $\alpha = \alpha'/\delta'$,便可计算出推进剂燃烧初期燃烧表面附近气相区中氧化性基团的物质的量分数 $\theta_0(p)$:

$$\theta_0(p) = \frac{1}{\alpha + \beta + q \cdot \eta(p) + \gamma + 1} \quad (2)$$

当双基推进剂中含有“铅-铜-炭”复合催化剂时,燃烧初期分解产生的可裂解自由基([CHO])易发生聚合反应,因此,部分[CHO]自由基的自然裂解过程发生了如下变化:



反应(3)会改变推进剂燃烧表面附近的气相组成,减少推进剂气相分解产物总量。不同压强下推进剂中的燃烧催化剂对反应(3)的影响程度可引入函数 $g(p, X)$ 表示。

经研究燃烧催化剂对推进剂燃烧性能的影响规律可知,除了铅盐的主催化作用及铜盐和炭黑对铅盐的辅助催化作用外,铜盐对推进剂还有独立的催化作用,通过对以往的实验结果^[13,14]进行数值拟合,得到了函数 $g(p, X)$ 的表达式:

$$g(p, X) = C_1(X)e^{-\left(\frac{p-1.96}{w_a}\right)^2} + C_2(X)e^{-\left(\frac{p-13.73}{7.84}\right)^2} \quad (4)$$

式中, $C_1(X)$ 为铅盐的催化活性系数,与复合催化剂体系的种类和含量有关; $C_2(X)$ 为铜盐的催化活性系数,与铜盐的种类和含量有关; X 为燃烧催化剂的含量; w_a 为与催化作用的压强范围有关的参量,MPa。

收稿日期: 2006-06-20; 修回日期: 2006-08-28

基金项目: 国防科技重点实验室基金项目资助(9140c350302060c3505)

作者简介: 赵凤起(1963-),男,研究员,从事含能材料的热化学、热分析和燃烧性能研究。e-mail: npecc@163.com

当推进剂中含有“铅-铜-炭”复合催化剂时,铅盐的催化活性系数以 C_A 表示; 炭黑和铜盐对铅盐的辅助催化作用, 分别以催化活性增强系数 C_B 和 C_C 表示, 且三者均无量纲。对 (4) 式中系数 $C_1(X)$ 的大小用下式描述:

$$C_1(X) = C_A(1 + C_B)(1 + C_C) \quad (5)$$

对于特定种类的燃烧催化剂, 其催化活性与含量相关, 因此, 该模型选用了统一的数学表达式 $Y(X)$ 来描述系数 C_A 、 C_B 和 C_C 。

$$Y(X) = \begin{cases} \phi \exp[-(X - X_0)/XX_0] & X > 0 \\ 0 & X = 0 \end{cases} \quad (6)$$

式中, ϕ 为权重值, 与催化剂本身的性质有关, 无量纲; X 可代表推进剂中铅含量、C/Pb 之比及 Cu/Pb 之比; X_0 为催化剂含量特征值, 无量纲。 ϕ 和 X_0 的数值可通过选定一组典型双基平台推进剂体系确定。

因此, 当双基推进剂中含有燃烧催化剂时, 式 (2) 将被修正为:

$$\theta_0(p, X) = \frac{1}{\alpha + \beta + q \cdot [\eta(p) - g(p, X)] + \gamma + 1} \quad (7)$$

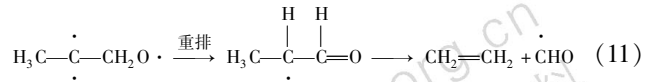
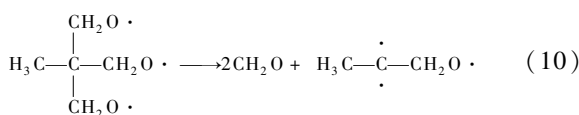
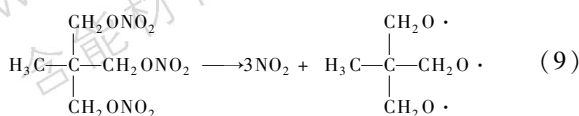
根据大量的双基推进剂燃速实测数据, 便推导出了催化双基推进剂的燃速计算公式:

$$u(p) = 1.709p\theta_0^2(p, X)/\rho_p \quad (8)$$

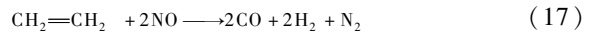
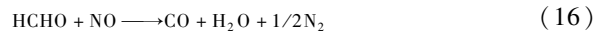
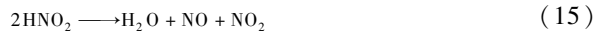
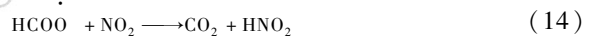
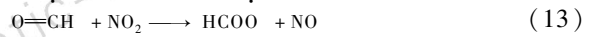
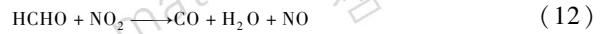
式中, ρ_p 为双基推进剂的密度, $g \cdot cm^{-3}$ 。式 (8) 两边取自然对数, 再以 p 为自变量求导, 便可得到双基平台推进剂的燃速压强指数 n 。

3 TMETN 的热分解机理

文献[5, 15, 16]运用 DSC、TGA 和 FTIR 等热分析手段, 研究了 TMETN 的热分解特性。研究结论认为, 低压和常压时 TMETN 的热分解由 O—NO₂ 键断裂的脱硝反应控制, 主要分解产物是 NO₂ 和低分子醛类; 高压时由于分解的气相产物不易从凝聚相向外扩散, 则在 TMETN 体系中 O—NO₂ 键断裂的同时, 会伴有分解产物 NO₂ 参与的自催化反应、NO₂ 与 CH₂O、乙烯与 NO 间的二次反应。分析大量的实验研究结果, 得出热分解过程中 TMETN 分解活化能的下降值与其它硝酸酯热分解反应活化能的下降值相当。因此, 本文将 TMETN 的热分解历程表达如下:

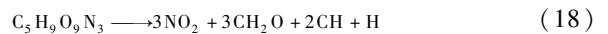


同时, 在 TMETN 热分解过程中, 还将伴有如下反应发生:



4 TMETN 燃烧初期热分解产物分析

根据上述得到的热分解机理, 假定燃烧初期特征压强 (p^*) 下 TMETN 的热分解总方程为:



依据自由基裂解理论, 可将 TMETN 燃烧初期产物中的 NO₂ 归入氧化性基团 ([NO₂]), CH₂O 归入还原性基团 ([CH₂O]), CH 和 H 分别归入中性基团 ([CH] 和 [CO])。进而可确定出 TMETN 的化学结构参数: $\delta' = 11.76$, $\gamma' = 11.76$, $q' = 0$, $\beta' = 7.84$ 和 $\alpha' = 3.92$ 。将这些结构参数添加到计算程序的参数数据库中, 即可计算出含 TMETN 的钝感低特征信号推进剂的燃速 (u) 及压强指数 (n)。

5 计算与讨论

运用上述方法, 计算了表 1 中各推进剂配方的燃速和燃速压强指数, 计算中催化推进剂试样所涉及到的催化作用参数见表 2。

表 1 几种推进剂的配方组成

Table 1 The formulations of several propellants

propellant	formulation/%						
	NC(12% N)	NG	TMETN	TGR	A-Pb	A-Cu	CB KD
IMN-0	59	30	0	8	0	0	0 0
IMN-1	59	20	10	8	0	0	0 0
IMN-2	59	10	20	8	0	0	0 0
IMN-3	59	0	30	8	0	0	0 0
IML-0	59	30	0	8	2	0.6	0.4 0
IML-1	59	20	10	8	2	0.6	0.4 0
IML-2	59	10	20	8	2	0.6	0.4 0
IML-3	59	0	30	8	2	0.6	0.4 0
IMK-0	59	0	30	8	0	0	0 2
IMK-1	59	0	30	8	2	0	0 2
IMK-2	59	0	30	8	2	0	0.4 2
IMK-3	59	0	30	8	2	0.6	0.4 2

表 2 各催化推进剂配方中的催化剂作用参数

Table 2 The catalysis parameters of several catalysts in catalyzed propellants

propellant	$C_1(X)$	$C_2(X)$	w_a	propellant	$C_1(X)$	$C_2(X)$	w_a
IML-0	0.32	0.1	8.8	IMK-0	0.15	0	10.8
IML-1	0.38	0.1	11.8	IMK-1	0.35	0	5.9
IML-2	0.42	0.1	12.8	IMK-2	0.36	0	6.4
IML-3	0.50	0.1	13.7	IMK-3	0.40	0.1	5.9

表 1 中的 TGR 为二缩三乙二醇二硝酸酯 (TEGDN)、工艺助剂和燃烧稳定剂三者的混合物, A-Pb 为某种有机铅盐, A-Cu 为某种有机铜盐, CB 为炭黑, KD 为某种有机钾盐消焰剂。KD 可有效地抑制推进剂排气羽焰的二次燃烧, 使推进剂实现低特征信号特征^[7,9]。

图 1 ~ 6 所示的燃速和燃速压强指数的理论值和实测值显示, TMETN 的含量、所用燃烧催化剂及所用消焰剂, 对双基系推进剂的燃烧性能均起到不同程度的影响。

从图 1 和图 2 所示计算结果可看出, 随着推进剂中 TMETN 质量分数增大, 非催化双基推进剂的燃速降低、燃速压强指数增加。分析其原因, 可能是由于 TMETN 的化学结构中氧化性基团 ($[NO_2]$) 和可裂解自由基 ($[CHO]$) 的含量均比 NG 的小, 结合自由基裂解理论可知, 随着 TMETN 取代量的增大, 推进剂燃烧初期产生的氧化性基团 ($[NO_2]$) 和催化作用受体 ($[CHO]$) 的含量均逐渐变小, 即燃烧过程中缺少影响燃速的氧化性基团和催化作用受体; 且推进剂在燃烧初期热分解过程中, 生成的 NO_2 会参与 TMETN 自催化反应, 导致 $[NO_2]$ 总量有所损耗^[5]。因此, 出现了上述两图所示的计算结果。

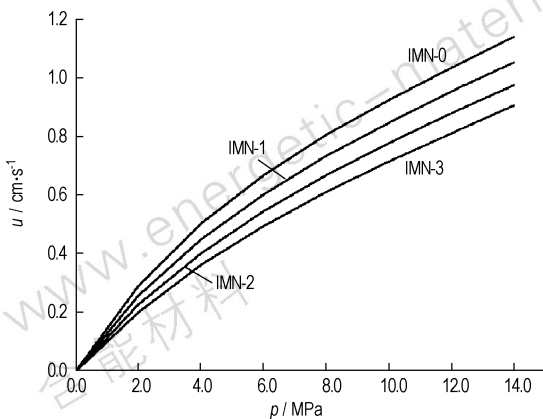


图 1 IMN-0 ~ IMN-3 推进剂试样燃速计算结果
Fig. 1 Calculation results of burning rate of the propellant from IMN-0 to IMN-3

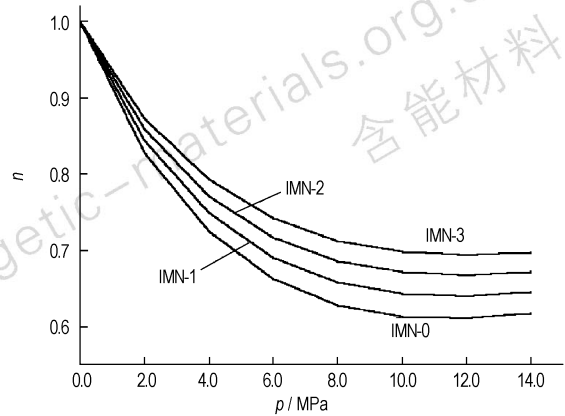


图 2 IMN-0 ~ IMN-3 推进剂试样压强指数计算结果
Fig. 2 Calculation results of pressure exponent of the propellant from IMN-0 to IMN-3

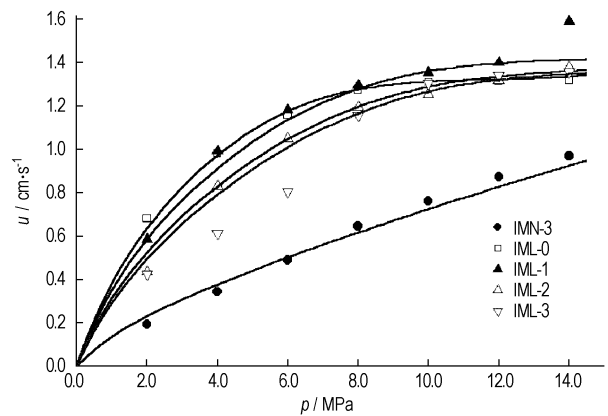


图 3 推进剂燃速计算值与实测值对比
Fig. 3 Comparison on calculation results with test results of propellant burning rate

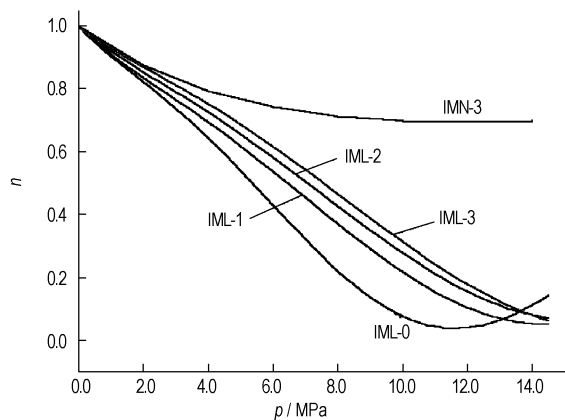


图 4 催化与非催化推进剂压强指数计算结果对比
Fig. 4 Comparison on calculation results of propellant pressure exponent

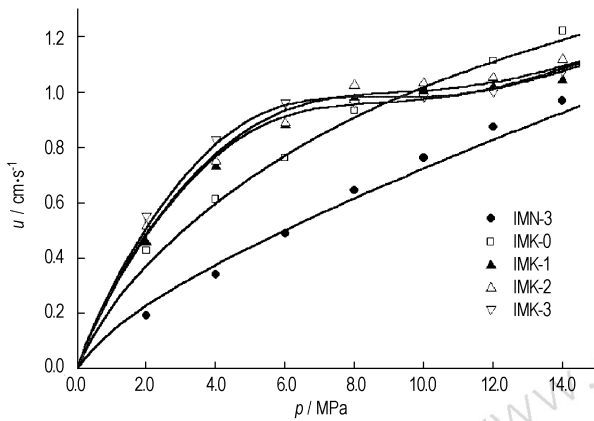


图 5 不同催化剂配比对含 KD 推进剂燃速的影响
Fig. 5 The effect of catalyst composition on burning rate of the propellant containing KD

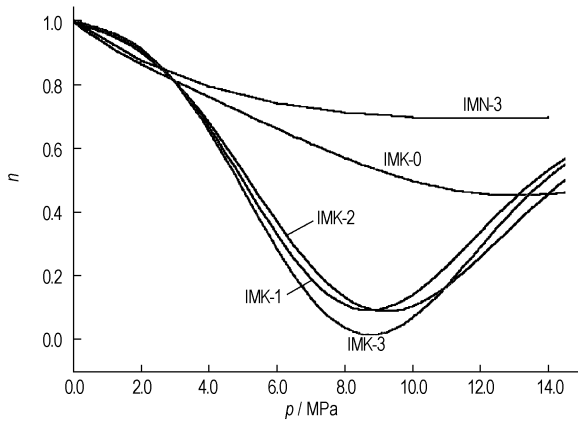


图 6 不同催化剂配比对含 KD 推进剂压强指数影响
Fig. 6 The effect of catalyst composition on pressure exponent of the propellant containing KD

通过图 3 中部分配方的理论计算值与实测值对比可看出, 0 ~ 14 MPa 间, 含 TMETN 的钝感推进剂的燃速计算值大多与实测值吻合的很好。对比单位质量 TMETN 和 NG 所产生的化学结构基团的数量可知, TMETN 在燃烧初期进行热分解产生的 $[\text{NO}_2]$ 基团的物质的量的分数较小。则随着 TMETN 逐渐取代双基推进剂中的 NG, 较低压强 (0 ~ 8 MPa) 范围内, 推进剂的燃速逐渐降低; 但较高压强 (8 ~ 14 MPa) 范围内, 由于复合催化剂的催化作用, 使得 NG 含量较高 (催化作用受体 $[\text{CHO}]$ 量大) 的双基推进剂, 产生的平台作用效果较显著, 因此, 高压段出现了高 NG 含量的推进剂燃速比高 TMETN 含量的推进剂的燃速低的结果 (如图 3)。

分析 TMETN 的化学结构参数还可知, 其热分解产物中缺少可裂解自由基 ($[\text{CHO}]$), 因此, 用 TMETN 逐渐取代双基推进剂体系内的 NG 后, 会使推进剂中

催化作用受体 ($[\text{CHO}]$ 基团) 总量变少, 平台化作用效果下降, 从而导致推进剂的燃速压强指数逐渐升高。从表 1 所示的推进剂配方组成看出, 这些推进剂中的催化作用受体 $[\text{CHO}]$ 主要靠硝化棉提供, 且配方中 NC 的含量并未随着 TMETN 含量的增加而降低, 且配方中 NC 的质量分数大于 30%, 因此, 根据文献^[13, 14]可知, 表 1 所示部分推进剂配方中的 NG, 虽然逐渐被无 $[\text{CHO}]$ 基团的 TMETN 取代, 但取代后形成的新推进剂在燃烧催化剂的作用下, 仍呈现出平台燃烧特性, 并在一定压强范围内取得较低的压强指数 (见图 4)。

对比图 5 中 IMN-3 号配方 (不含燃烧催化剂和消焰剂) 与 IMK-0 号配方 (不含燃烧催化剂, 但含消焰剂 KD) 的实测燃速值可知, 向含 TMETN 的钝感低特征信号推进剂中引入某种有机钾盐作消焰剂, 不但可大幅度降低此类推进剂的二次燃烧火焰^[7, 9], 同时还有提高此类推进剂燃速的作用。鉴于此, 本文将所用的有机钾盐 KD 对含 TMETN 推进剂燃速的作用效果做类似于复合燃烧催化剂中的铅盐作用效果来处理, 并进行了理论计算。从图 5 中燃速理论计算值与实测值对比可看出, 在所测试的压强范围内, 含 TMETN 的钝感低特征信号推进剂的燃速计算值与实测值吻合的较好。从该图中另 3 个配方的燃速结果还可看出, 本文所用的消焰剂 KD, 并不会因其本身对推进剂燃速的增强作用而影响常用的“铅-铜-炭”复合燃烧催化剂的平台作用效果 ($n < 0.3$)。相反, 从图 6 与图 4 所示的几个配方的压强指数计算曲线间对比可看出, 本文所用的消焰剂 KD 可使催化的含 TMETN 的钝感低特征信号推进剂的平台作用范围向低压区移动, 且平台效果变得更显著。

6 结 论

1) 通过对 TMETN 热分解特性的分析, 结合自由基裂解理论的处理原则, 确定了其化学结构参量, 且依据此参量模拟的推进剂燃速值与实测结果吻合的较好。

2) 由模拟计算结果讨论可知, 随着 TMETN 含量增大, 非催化钝感低特征信号推进剂的燃速降低、燃速压强指数增加; 在催化钝感低特征信号推进剂中, 只要推进剂中 NC 的含量足够大, 其仍可保持较好的平台效应。

3) 所用的可大幅度降低推进剂二次火焰的有机消焰剂 (KD), 可提高含 TMETN 的钝感低特征信号推进剂的燃速, 并可辅助“铅-铜-炭”复合燃烧催化剂增强此类推进剂的平台效应。

参考文献:

- [1] 赵凤起, 杨栋, 李上文, 等. 以 NC 和 TMETN 为基的微烟推进剂机械敏感度研究[J]. 火炸药学报, 1999, 22(4): 5-8.
ZHAO Feng-qi, YANG Dong, LI Shang-wen, et al. Impact and friction sensitivity of minimum smoke propellant based NC and TMETN [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 1999, 22(4): 5-8.
- [2] BENCHABNE M, MIOUSSE D. Stabilisation Du Melange Na-METN [A]. Proceeding of the 31th International Annual Conference of ICT [C], Karlsruhe Germany, 1990, 77-1/77-14.
- [3] OYUMI Y, KIMURA E. Insensitive Munitious and Combustion Characteristics of GAP/AN Composition Propellant [J]. *Propellant, Explosives, Pyrotechnics*, 1996, 121(5): 271-276.
- [4] 赵凤起, 李上文, 宋洪昌, 等. 国外新型钝感双基推进剂的研究[J]. 飞航导弹, 1999, (9): 29-31.
- [5] 赵凤起, 陈沛, 李上文, 等. 三羟甲基乙烷三硝酸酯的热分解性能研究[J]. 火炸药学报, 1999, 22(3): 8-12.
ZHAO Feng-qi, CHEN Pei, LI Shang-wen, et al. Investigation on thermal decomposition characteristics of trimethylolethane trinitrate (TMETN)[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 1999, 22(3): 8-12.
- [6] 赵凤起, 陈沛, 杨栋, 等. 含钾盐消焰剂的硝化棉基钝感推进剂燃烧性能研究[J]. 火炸药学报, 2000, (1): 10-13.
ZHAO Feng-qi, CHEN Pei, YANG Dong, et al. Combustion properties of insensitive nitrocellulose based propellant containing potassium compounds as flash suppressors [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2000, 23(1): 10-13.
- [7] 赵凤起, 陈沛, 李上文. 钾盐消焰剂与 TMETN 和燃烧催化剂相互作用的实验研究[J]. 含能材料, 2001, 24(3): 100-103.
CHEN Pei, ZHAO Feng-qi, LI Shang-wen. Interaction of potassium salt flame suppressors with TMETN and burning catalysts during decomposition [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2001, 24(3): 100-103.
- [8] 陈沛, 赵凤起, 李上文. 含不同钾盐消焰剂的 NC/TMETN 推进剂熄火表面特征研究[J]. 火炸药学报, 2002, (3): 47-51.
ZHAO Feng-qi, CHEN Pei, LI Shang-wen, et al. The study on the quenched surface characteristics of NC/TMETN propellant with potassium salt [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2001, 24(3): 100-103.
- [9] 赵凤起, 陈沛, 李上文, 等. 含钾盐的 NC/TMETN 基钝感双基推进剂火焰结构研究[J]. 推进技术, 2002, 23(1): 74-78.
CHEN Pei, ZHAO Feng-qi, LI Shang-wen, et al. Flame structure of NC/TMETN insensitive propellant containing different secondary flame suppressors [J]. *Journal of propulsion Technology*, 2002, 23(1): 74-78.
- [10] 宋洪昌. 火药燃烧模型和燃速预估方法的研究[D]. 南京: 华东工学院博士学位论文, 1986.
- [11] 杨栋, 李上文, 宋洪昌, 等. 平台双基推进剂铅-铜-炭催化燃速模型[J]. 火炸药, 1994, 17(4): 26-32.
- [12] Yang D, Song H C, Li S W, et al. Burning-rate prediction of double-base plateau propellants progress [J]. *Progress in Astronautics and Aeronautics*, 2000, 185: 533-548.
- [13] Yang Dong, Li Shangwen, Song Hongchang. The interrelation between the thermal decomposition of lead salt and the platonization mechanism of double-based propellants [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1998, 23: 1-5.
- [14] 李上文, 赵凤起. 含非铅催化剂的无烟推进剂的研究[J]. 兵工学报(火炸药专集), 1986, (1): 25-32.
- [15] Oyumi Y, Brill T B. Thermal decomposition of energetic materials 14. selective product distribution evidence in rapid, real-time thermolysis of nitrate esters at various pressures [J]. *Combustion and Flame*, 1986, 66: 9-6.
- [16] Chen J N, Brill T B. Thermal decomposition of energetic materials 50: kinetics and mechanism of nitrate ester polymers at high heating rates by SMATCH/FTIR spectroscopy [J]. *Combustion and Flame*, 1991, 85: 479-488.

Numerical Simulation for Combustion Characteristics of Insensitive Propellant Containing Trimethylolethane Trinitrate (TMETN)

ZHAO Feng-qi¹, XU Si-yu¹, YI Jian-hua¹, GAO Hong-xu¹, SONG Hong-chang², LI Shang-wen¹

(1. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China;

2. Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: The chemical structure parameters of trimethylolethane trinitrate (TMETN) were confirmed by analyzing the thermal decomposition characteristics of TMETN. The burning rates and pressure exponents of insensitive and low signature propellants containing TMETN were simulated. The relationship between TMETN content and combustion characteristics of insensitive and low signature propellant containing TMETN was given. And the effect of certain type of organic potassium salt used as flame suppressor (KD) on the burning rate was also discussed. The numerical simulation result shows that calculation results are basically in agreement with test results. The burning rate of insensitive and low signature propellant containing TMETN decreases and pressure exponent of this type of propellant decreases with TMETN content increasing. KD can improve the burning rate of this type of propellant and can help "Pb-Cu-CB" composite combustion catalyst to enhance plateau effect of this type of propellant.

Key words: physical chemistry; solid propellant; TMETN; insensitivity; combustion; flame suppressor; numerical simulation