

文章编号: 1006-9941(2000)02-0067-05

含催化剂的 RDX-CMDB 推进剂熄火表面形貌特征和燃烧火焰结构分析

赵凤起¹, 单文刚¹, 王 瑛¹, 李上文¹, 李疏芬², 何德球²

(1. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065;

2. 中国科学技术大学, 安徽 合肥 230026)

摘要: 对分别含有 Pb 盐、Pb/C 二元催化剂及 Pb/Cu/C 三元催化剂的三种 RDX-CMDB 推进剂熄火表面形貌特征和燃烧火焰结构进行了研究。结果发现, 不同的催化剂可导致推进剂熄火表面的特征物类型和几何尺寸不同, 燃烧表面上明亮物质的几何形状、亮度不同。压力增大, 推进剂燃烧火焰变得更加明亮。

关键词: 熄火表面; 燃烧火焰; 催化剂; RDX-CMDB 推进剂

中图分类号: V512

文献标识码: A

1 引言

用 RDX 或 HMX 代替改性双基推进剂中高氯酸铵 (AP) 和铝粉 (Al) 既能保证推进剂具有较高能量, 又是实现推进剂排气无烟的重要技术途径。但是, RDX 的大量加入会使推进剂基础配方的压力指数增大 (约为 0.7~0.8) 和燃速变低, 因此降低压力指数和提高燃速是研制 RDX-CMDB 推进剂的技术关键之一。

众所周知, 调节推进剂燃烧性能最有效的技术途径是添加燃烧催化剂, 问题在于选择什么样的催化剂和如何确定催化剂的含量及相互比例。由于双基推进剂和 RDX-CMDB 微烟推进剂两者火焰结构相似^[1], 我们认为: 对双基推进剂燃烧催化有效的各种铅盐、铜盐和炭黑对 RDX-CMDB 推进剂也可能是有效的。基于这种认识, 我们研究了铅盐、铜盐和碳 (炭黑、富勒烯烟炱和 C₆₀) 的各种组合催化剂^[2-4], 结果发现: Pb/C 二元催化剂和 Pb/Cu/C 三元催化剂均能使推进剂产生平台燃烧效应, 但平台范围和燃速高低不同。为了揭示催化剂给燃烧过程带来的影响, 为燃烧机理的研究和燃烧性能的调节提供可靠的实验依据, 本实

验对含单一 Pb 盐、Pb/C 二元催化剂和 Pb/Cu/C 三元催化剂的 RDX-CMDB 推进剂熄火表面形貌和燃烧火焰结构进行了研究。

2 实验部分

2.1 推进剂配方与催化剂组成

实验用推进剂配方为: 硝化棉 (NC, 12% N) 35.6%, 硝化甘油 (NG) 25.8%, 黑索今 (RDX) 31.5%, 其它助剂 5.5%, 燃烧稳定剂三氧化二铝 (Al₂O₃) 1.6%, 催化剂外加。样品按吸收、驱水、放热、压延的常规双基无溶剂压伸工艺制备。表 1 列出了本研究所用的催化剂, 其中 ϕ -Pb 为邻苯二甲酸铅, β -Cu 为 2,4-二羟基苯甲酸铜, CB 为炭黑, FS 为富勒烯烟炱。FS 是由电弧法制备 C₆₀ 时得到的初级产品, 含有 10% 左右的 C₆₀。

2.2 熄火表面形貌分析

采用接触导热法 (铜柱法) 获得熄火试样, 燃烧熄火在氮气气氛中进行。

利用日本电子公司 JSM-5800 扫描电子显微镜 (SEM) 和牛津 LINK ISIS 能谱仪联合分析系统观测样品熄火表面的形貌和分析表面成分。

2.3 燃烧火焰结构单幅照相

将推进剂样品切成 2 mm × 5 mm × 15 mm 形状, 侧面不包覆, 放入透明燃烧室, 以氮气充压使燃烧室达到预定压力, 点燃推进剂样品, 适时启动照相机即可得到

收稿日期: 1999-10-12; 修回日期: 2000-01-15

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (59476031)

作者简介: 赵凤起 (1963 -), 男, 高级工程师, 从事固体推进剂配方、热分解化学和燃烧技术研究, 发表论文 70 余篇。

推进剂稳态燃烧时的火焰结构照片。

表 1 不同配方中的催化剂组成
Table 1 Different catalysts in the propellant formulations

配方代号	0	8	9	11	12	15	19
催化剂组成	无	2.5% ϕ -Pb	2.5% ϕ -Pb +0.3% FS	2.5% ϕ -Pb +0.3% CB	2.5% ϕ -Pb +0.4% β -Cu	2.5% ϕ -Pb +0.4% β -Cu +0.7% FS	2.5% ϕ -Pb +0.4% β -Cu +0.7% CB

3 实验结果和讨论

3.1 推进剂熄火表面形貌分析

将熄火试样在 SEM 上进行仔细观察,获得表面结构和特征物的照片,用检查到的特征物描述表面形貌,用电子能谱分析特征物组成,实验结果见表 2,熄火表面形貌和某些特征物的形态见图 1。

从表 2 可见,熄火试样表面特征物呈球状、晶状、孔洞、珊瑚礁状、海藻状、雪花状等。未加催化剂的推进剂由于燃烧时分解不剧烈,其燃烧表面上分解气体留下的孔洞较大,珊瑚礁状物亦较大,甚至可观察到 RDX 晶体。当加入单组分催化剂(ϕ -Pb)后,燃烧表面变化不大;加入 Pb/C 二元组合催化剂后,熄火表面结构及特征物几何尺寸已发生明显变化,但分析表面上元素分布仍为 $C > O > Al > Pb$;加入三元组合催化剂后,燃烧表面结构变化更大,即球状物消失,各特征物几何尺寸及元素组成发生了较大改变,尤其是加入 FS

及 CB 后,已不能明显观察到 Al_2O_3 的晶状物。若除去 Al_2O_3 的影响,从观察到的特征物组成看:① 整体扫描面积上元素的分布与个别特征物元素分布差异较大,说明各特征物在燃烧过程中有不可忽视的作用;② 推进剂所含的催化剂不同,其燃面上特征物几何形状、几何尺寸有差异;③ FS 和 CB 导致不同的表面结构特征和不同的特征物。

3.2 燃烧火焰结构测定

含不同催化剂的推进剂样品火焰结构均由未燃药柱、燃面明亮层和火焰三部分组成,如图 2 所示。火焰结构分析见表 3。从表 3 可见,催化剂对 RDX-CMDB 推进剂燃烧火焰的结构不会产生大的影响,其结构与 DB 推进剂相似^[5],仍可按燃烧表面区、嘶嘶区、暗区及明亮火焰区划分。不同催化剂的加入对燃烧表面的规则性、燃面上明亮物质的几何形状(块状、熔岩状、球状)及几何尺寸影响较大,对暗区及明亮火焰区的几何尺寸也产生影响。

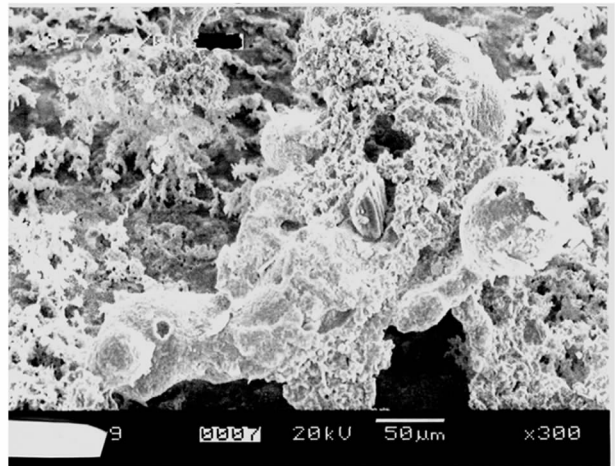
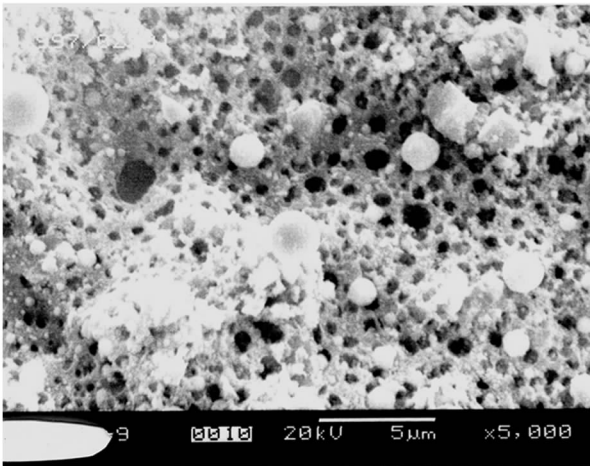


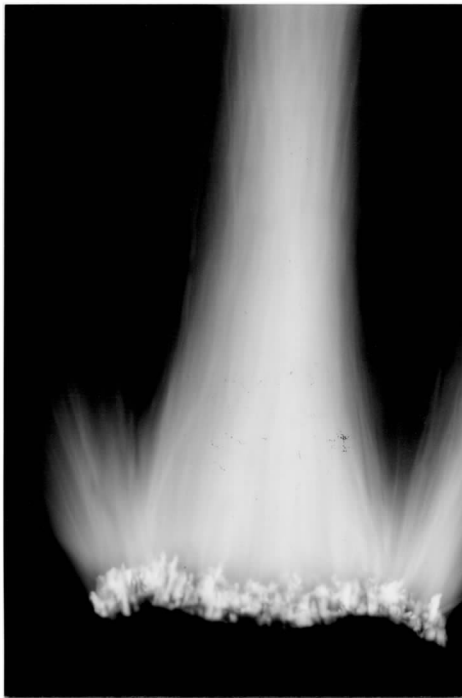
图 1 推进剂熄火表面形貌

Fig. 1 Surface appearance of the propellant quenched

表 2 推进剂熄火表面形貌及电子能谱分析结果

Table 2 Surface appearance of the propellant quenched and analysis results by electronic energy spectrum

配方代号	表面结构特征	特征物几何尺寸范围	表面上特征物组成特征
0	熔融体上飘浮或镶嵌着球状物、晶状物及孔洞和珊瑚礁状物	球状物 < 200 μm 晶状物 < 5 μm 孔洞 < 5 μm 珊瑚礁状物 < 300 μm	球状物表面由 Al_2O_3 晶体组成, 晶状物为 RDX 整体面上 $\text{C} > \text{O} > \text{Al}$
8	熔融体上飘浮、镶嵌着球状物	漂浮球状物 < 200 μm 镶嵌球状物 < 5 μm	球状物由 Al_2O_3 晶体组成
9	熔融体上镶嵌海藻状物, 海藻物中嵌有球状物; 熔融体上密布孔洞	球状物 < 300 μm 海藻枝直径 < 10 μm	球状物为 Al_2O_3 晶体间杂 < 1 μm 球状物杂质。 整体面上 $\text{C} > \text{O} > \text{Al} > \text{Pb}$
12	熔岩状物上支撑海藻状物, 海藻上有熔融体及球状物	球状物 < 100 μm 海藻枝直径 < 100 μm	球状物 $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Al} > \text{O}$ 熔岩状物 $\text{Al} > \text{O} > \text{Pb} > \text{Cu}$
15	熔岩状物上有规整疏松珊瑚状物, 其上局部飘浮“雪花”状物	熔岩上有 10 μm 左右孔穴, 有 1 $\mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$ 的裂缝; 珊瑚状物上密布 10 μm 左右孔穴; 雪花状物由小于 10 μm 之白、灰色片状物组成	熔岩状物上 $\text{C} > \text{O} > \text{Al} > \text{Pb} > \text{N} > \text{Cu}$, 判断为 RDX、 Al_2O_3 、Pb 或 Cu 盐构成; 珊瑚状物上 $\text{Al} > \text{O} > \text{Pb} > \text{C} > \text{Cu}$; 雪花状物上 $\text{Al} > \text{O} > \text{Cu}$
19	熔融体上有规整排列的珊瑚针状物, 珊瑚上密布小孔穴; 熔融体上散布小孔穴及裂纹	熔融物上小孔穴 < 10 μm 珊瑚针状物直径 < 10 μm	熔融体上 $\text{Al} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{C} > \text{O}$; 珊瑚针状物上 $\text{Al} > \text{Pb} > \text{C} > \text{O} > \text{Cu}$



Sample 19 (4 MPa)



Sample 19 (6 MPa)

图 2 推进剂的火焰结构照片

Fig. 2 Photographs of the propellant flame structure

表3 推进剂燃烧火焰结构分析

Table 3 Analysis of propellant flame structure

配方代号	燃烧表面特点	燃烧火焰特点	压力变化影响
8	火焰燃烧表面不规则, 上有大块熔岩状最明亮物质, 6MPa 时未见低压下的大块明亮熔岩物质	火焰短, 外围发红、发黄, 与燃面间形成的暗区零星分散	高压下明亮火焰区与表面区间无明显界面, 火焰较低压明亮
11	燃烧表面较规则, 上有金黄、发亮之大小不等的物质, 压力增大时, 此类物质变小	火焰较长, 火焰本身由金黄和明亮两种色调平行轴向混杂组成, 火焰与燃面亮物质间有明显暗区	压力增大, 暗区消失, 火焰变短变亮
12	低压下燃面规则, 其上熔岩状物质较厚, 高压下熔岩状物质变碎变小, 不能观察到大块存在	低压下火焰均匀, 色泽偏黄; 高压下火焰中间夹有的特别亮线有似“慧星”尾巴, 火焰较亮	熔岩状物质变细碎, 火焰明亮度差异大
15	燃面上有泡沫状明亮物质, 中间杂有零星黑色物质, 燃面较规则; 高压下在燃面上有明亮球状物	火焰较长, 且由金黄及明亮丝状线平行组成, 明亮丝由燃面明亮物质直至火焰结束。高压火焰较亮	低压下有零星暗区, 高压下无暗区存在, 火焰亮丝消失
19	燃面较规则, 明亮层有如针状直立于燃面上, 色泽较火焰为亮。高压下此种差异消失, 仍能见燃面发亮层物质	低压下火焰色泽偏黄; 高压下火焰色泽偏亮	燃面明亮层厚度及火焰明亮度随压力发生变化

观察燃烧火焰照片发现: ① 火焰结构较简单, 但某些火焰在色泽组成上不均匀(如亮线的穿插等), 反映出火焰区气相组成或温度分布的不规则性; ② 燃烧表面上明亮物质形状、亮度等千差万别, 其归属哪种燃烧区域及作用不容忽视; ③ 含 FS 和 CB 的推进剂燃烧表面和燃烧火焰特点不尽相同; ④ 压力增大使火焰变得更明亮。

3.3 讨论

基于对熄灭表面形貌特征和火焰结构的观察, 我们认为燃烧表面上千差万别的明亮层物质处在燃烧表面区与嘶嘶区的交互作用区。该层物质上既有燃烧表面内熔化、蒸发、升华等物理变化, 也有 $\text{RONO}_2 \rightarrow \text{R}'\text{CHO} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{CO} + \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$ 等化学变化发生^[6], 即嘶嘶区和表面区的变化集中在该层物质周围形成反应剧烈的异相区。燃烧中止后, 燃烧表面保留原貌, 但其气相、液相部分消失, 代之出现的是熔融层物质。另外某些动态燃烧时的现象无法在中止燃面上找到相应的物质。如 15 号配方, 燃面上有明亮球状物, 中止燃面上无此物质, 我们认为燃面上的明亮层中有熔化的液态物质“沸腾”, 当中止燃烧后, “沸腾”中止, 形成一定的特征物。

比较 15 号和 19 号配方, 含有 C_{60} 的 FS 的推进剂, 除燃烧时燃面异相区不同于加 CB 的推进剂外, 火焰

组成及火焰明亮程度亦有一定差别, 说明二者火焰区内气体组成及温度分布有较大不同, 导致 15 号配方的燃速明显高于 19 号配方。从表 3 可见, 从推进剂燃烧表面区开始, 催化剂对嘶嘶区、暗区及火焰区均有不同程度的影响, 而 FS 和 CB 对各区的影响亦不相同, 其产生的差异表现在燃烧表面特征物的差异上, 这些特征物可能是导致推进剂燃速不同的重要因素。

4 结论

(1) 用特征物来描述推进剂的熄火表面特征是一种有效的表述方法。不同催化剂导致推进剂熄火表面的特征物类型和特征物的几何尺寸不同。发现的特征物呈球状、晶状、孔洞、珊瑚礁状、海藻状、雪花状等状态。

(2) 催化剂的加入对 RDX-CMDB 推进剂燃烧火焰的结构未产生大的影响, 但不同的催化剂, 对燃烧表面的规则性、燃面上明亮物质的几何形状及尺寸影响较大, 对暗区及明亮火焰区的几何尺寸亦有影响。

(3) 压力增大, 推进剂燃烧火焰变得更加明亮。

参考文献:

- [1] Kubota N. Survey of rocket propellants and their combustion characteristics [A]. In: Kuo K K and Summerfield

- M, edited. Fundametal of solid propellant combustion[C]. Progress in Astronautics and Aeronautics, AIAA, Washington D C, 1984, 90: 1 - 52.
- [2] 孟燮铨, 张蕊娥, 李上文. RDX-CMDB 推进剂燃烧性能的调节[J]. 推进技术, 1989, 4(3): 64 - 69.
- [3] 赵凤起, 李上文. RDX-CMDB 推进剂中组合催化剂的研究[J]. 推进技术, 1992, 13(1): 57 - 64.
- [4] 李疏芬, 何德球, 单文刚, 等. 含 C₆₀ 的 RDX-CMDB 推进剂的性能研究[J]. 推进技术, 1997, 18(6): 79 - 83.
- [5] K K 郭, M 萨默菲尔德. 固体推进剂燃烧基础(下册)[M]. 朱荣贵, 于广经, 廉茂林. 北京: 宇航出版社, 1994: 1 - 45.
- [6] Kubota N. Combustion mechanism of plateau combustion on double base propellant[J]. AD 763786, 1976.

Quenched Surface Characteristics and Flame Structure of RDX-CMDB Propellants Containing Catalyst

ZHAO Feng-qi¹, SHAN Wen-gang¹, WANG Ying¹, LI Shang-wen¹, LI Shu-fen², HE De-qiu²

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

2. China University of Science and Technology, Hefei 230026, China)

Abstract: The quenched surface characteristics and flame structure of RDX-CMDB propellants containing single lead salt, or Pb/C binary catalysis system, or Pb/Cu/C tribasic catalysis system were investigated. It is found that different catalyst systems bring about different types and sizes of characteristic substances borned on the quenched surface of the propellants, and different geometrical shapes and brightness of the luminous substances on the combustion surface. The flame of the propellant becomes much brighter with the pressure increase.

Key words: quenched surface; flame; catalyst; RDX-CMDB propellant

本刊加入《中国学术期刊(光盘版)》和“中国期刊网”的声明

为适应我国信息化建设需要,扩大作者学术交流渠道,本刊已加入《中国学术期刊(光盘版)》和“中国期刊网”,其作者著作权使用费交中国版权保护中心统一分配。如作者不同意将文章编入该数据库,请在来稿时声明,本刊将做适当处理。