

超微细 Cu_2O 对改善 RDX/AP/HTPB 推进剂燃烧性能的作用

刘静峰 田德余 贾跃全

(国防科技大学材料工程与应用化学系,长沙 410073)

摘要 在以 AP、RDX、HTPB 及添加剂含量分别为 50%、25%、12.5% 及 12.5% 的基本配方的推进剂中,再添加不同种类、不同粒度及不同份额的催化剂,用声发射法测定了 4~8MPa 下推进剂的燃速。实验结果表明:超微细 Cu_2O (0.2 μm) 能大幅度提高推进剂的燃速,8MPa 下加入 2% 可使燃速提高 77.1%,是市购化学纯 Cu_2O (3 μm) 提高幅度的五倍多,与两种含铜催化剂——铜铬氧化物(YB)、有机铜(I)络合物(QC)混合作用,在 8MPa 下可分别使燃速提高 120% 和使压强指数降低 50%。

关键词 超微细粉 燃烧催化剂 燃速 硝酸推进剂

1 引言

为了改善推进剂的燃烧性能,提高燃速,降低压强指数,国内外学者做了大量的研究工作^[1~7],使用少量燃速添加剂已成为调节推进剂燃烧性能的最佳途径之一。

近年来,超细颗粒的研制得到了突飞猛进的发展,并在许多领域得到了广泛的应用,但在固体推进剂中的应用文献报导较少^[8,9]。对于固体催化剂,其活性成分的表面积越大活性越好。由于所有粉体的比表面积与颗粒的粒径成反比,到达超细颗粒时,比表面积非常大,达几至几百平方米每克^[10],这一数值比现在使用的粉体(粒径几十至几百微米)要大 100 倍以上。另外超细微粉因表面原子多,表面键态和电子态与颗粒内部不同,表面原子配位不全等而使表面活性位置增加,因而是极好的催化剂,根据理论分析,我们认为在固体推进剂中加超微细的催化剂可使推进剂的燃速有较大的提高,为此我们做了一些实验研究。

2 实验

2.1 含不同催化剂的推进剂配方

通过氧化还原法在微乳液中合成了超微细的 Cu_2O (0.2 μm)^[6]。用超微细的 Cu_2O 、市购化学纯 Cu_2O (3 μm)、YB、QC 作为 RDX/AP/HTPB 推进剂的催化剂。先将各种固体组分过筛,于 65~70℃ 下真空干燥 2h,准确称量后进行药料混合。在 HTPB 胶中加入增塑

剂,接着加入混合均匀的固体组分,捏合 20min 后,加入固化剂,再捏合 10min,然后浇注,控制真空度在 1.33kPa 以下,浇注温度为 50℃,最后进行固化,固化温度为 55℃,固化时间为 7 天。将固化好的药块切成 100mm×5mm×5mm 的药条,用双基药将点火头固定在药条端部,待干后用声发射法测不同压力下药条的燃速。推进剂的基础配方为:AP 50%,RDX 25%,HTPB 12.5%,添加剂 12.5%。推进剂配方中催化剂的含量见表 1。

表 1 推进剂配方中催化剂的含量

| No. | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 |
|---------------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| $\text{Cu}_2\text{O}(0.2\mu\text{m})$ | 0.0 | 1.0 | 2.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1.0 | 1.0 | 0.0 |
| $\text{Cu}_2\text{O}(1.0\mu\text{m})$ | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| $\text{Cu}_2\text{O}(3.0\mu\text{m})$ | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1.0 | 2.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| YB | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1.0 | 0.0 | 0.9 |
| QC | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1.0 | 1.5 | 2.0 | 0.0 | 1.0 | 0.9 |

1.2 燃速测定

用声发射仪测量各批号推进剂在 4~8MPa 压强下的药条燃速,记录每根药条的燃烧时间。根据格拉布斯异常数据取舍原则,选择置信度为 95%,求出各压力下的平均速度及偏差。

3 结果与讨论

在 4~8MPa 下,推进剂的燃速测定结果及计算所得的压强指数见表 2。与基础配方(即表 1 中批号为 1 的推进剂)相比,加入各种催化剂后燃速提高幅度见表 3。

表 2 催化剂对推进剂燃速和压强指数的影响

| No | $r/(\text{mm} \cdot \text{s}^{-1})$ | | | | 压强指数 (4~8MPa) |
|----|-------------------------------------|-------|-------|-------|------------------|
| | 4MPa | 6MPa | 7MPa | 8MPa | |
| 1 | 4.79 | 5.54 | 5.92 | 6.65 | 0.45 |
| 2 | 5.45 | 6.59 | 6.82 | 8.94 | 0.62 |
| 3 | 6.99 | 7.28 | 7.53 | 11.78 | 0.58 |
| 4 | 5.41 | 6.41 | 6.63 | 7.61 | 0.45 |
| 5 | 5.39 | 6.27 | 6.34 | 6.91 | 0.34 |
| 6 | 5.70 | 7.01 | 7.35 | 7.62 | 0.43 |
| 7 | 6.44 | 7.46 | 8.46 | 9.43 | 0.53 |
| 8 | 5.62 | 6.71 | 7.00 | 7.86 | 0.46 |
| 9 | 5.69 | 6.53 | 7.07 | 7.43 | 0.39 |
| 10 | 5.54 | 6.67 | 7.17 | 7.64 | 0.46 |
| 11 | 6.86 | 10.74 | 13.42 | 14.60 | 1.12 |
| 12 | 6.55 | 6.94 | 7.48 | 8.16 | 0.30 |
| 13 | 6.16 | 7.39 | 8.07 | 8.90 | 0.52 |

表3 加入催化剂后燃速提高的幅度

Table 3 Effect of catalyst on increasing ranges of burning rate for propellants (%)

| No | $p/(MPa)$ | | | |
|----|-----------|------|-------|-------|
| | 4 | 6 | 7 | 8 |
| 2 | 13.8 | 19.0 | 15.2 | 34.4 |
| 3 | 45.9 | 31.4 | 27.2 | 77.1 |
| 4 | 12.9 | 15.7 | 12.0 | 14.4 |
| 5 | 12.5 | 13.2 | 7.1 | 3.9 |
| 6 | 19.0 | 26.5 | 24.2 | 14.6 |
| 7 | 34.5 | 34.7 | 42.9 | 41.8 |
| 8 | 17.3 | 21.1 | 18.2 | 18.2 |
| 9 | 18.8 | 17.9 | 19.4 | 11.7 |
| 10 | 15.7 | 20.4 | 21.1 | 14.9 |
| 11 | 43.2 | 93.9 | 126.7 | 119.6 |
| 12 | 36.7 | 25.3 | 26.4 | 22.7 |
| 13 | 28.6 | 33.4 | 36.3 | 33.8 |

从表2和表3可以清楚地看出:

① Cu_2O 的催化效果随其粒径的减小而迅速增加,超微细的 Cu_2O 使推进剂的燃速有较大幅度的提高。在8MPa下,添加市购的粒径为 $3\mu m$ 的 Cu_2O 1%使燃速由 $6.65mm/s$ 增至 $6.91mm/s$,提高幅度为3.9%;添加 $1\mu m$ 的 Cu_2O 1%使燃速增至 $7.61mm/s$,提高幅度为14.4%;添加 $0.2\mu m$ 的 Cu_2O 1%使燃速增至 $8.94mm/s$,提高幅度为34.4%。市购的 Cu_2O 可使推进剂的压强指数降至0.34,超微细 Cu_2O 则可提高压强指数。这与文献[11]中关于超微细 Cu_2O 能大幅度降低AP和RDX/AP(质量比1:2)混合体系的分解活化能的报导是一致的。

我们认为造成以上实验现象的原因是由于超微细 Cu_2O 粒径小,其表面光滑的部分也较多。这种部位在起催化作用时,单位活性部位的反应速度也较大,在固体推进剂中它与氧化剂和粘合剂的接触面积增加,作用部位扩大,界面催化效应增强,所以催化效果有显著的提高。

② 超微细 Cu_2O 的催化效果随含量的增加而显著提高,加入 $0.2\mu m$ 的 Cu_2O 2%,在8MPa下可使燃速增至 $11.78mm/s$,提高幅度为77.1%;是加入1%提高幅度的一倍多。

③ 超微细 Cu_2O 在高压下的催化效果比低压下更为显著,如添加 $0.2\mu m$ 的 Cu_2O 1%和它与1%YB混合时,在4MPa下使燃速分别提高13.78%和43.2%;在8MPa下可使燃速分别提高34.4%和119.6%。而市购 Cu_2O 则相反,在4MPa下添加1%使燃速提高的幅度为12.53%;在8MPa下为3.91%。正是由于高压下燃速的显著提高导致了含超微细 Cu_2O 推进剂的压强指数的升高。

④ 加入YB后推进剂燃速提高幅度较大,在高压下可提高42%~43%,同时也使压强指数略有增加。QC对推进剂的燃烧性能影响不大,使燃速提高较少,且随其含量的增

加对推进剂的催化效果反而略有下降,通过调整其含量可使压强指数降至 0.39。适当调整催化剂配比和压强范围,压强指数还可进一步降低。这与文献[11]中 YB 能大幅度降低 AP 低温分解反应和 RDX、RDX/AP 混合体系的活化能,QC 能降低 AP 的高温分解反应活化能的报道是一致的。

⑤ 混合催化剂中以 YB + Cu_2O ($0.2\mu\text{m}$) 的催化效果最好,在 7MPa 下使燃速由 5.92mm/s 增至 13.42mm/s,提高幅度达 126.7%,但同时也提高了压强指数。超微细 Cu_2O 与 QC 混合使推进剂燃速提高幅度较小,但却可大幅度降低压强指数,压强指数可由 0.45 降到 0.3。YB 与 QC 混合可使推进剂燃速提高 30% 以上;同时可使推进剂的压强指数变化较小。

4 结 论

- 4.1 在 8MPa 下,加入 1% 超微细 Cu_2O ($0.2\mu\text{m}$) 可使 RDX/AP/HTPB 推进剂的燃速提高 34%~35%,是市购 Cu_2O 提高幅度的九倍左右,而且高压下增长的幅度更显著。
- 4.2 超微细 Cu_2O 的催化效果随其含量的增加而显著提高,在 8MPa 下若加入量为 2% 可使燃速提高 77.1%,而压强指数略有降低。
- 4.3 超微细 Cu_2O 与 YB 混合使用的催化效果显著,可使推进剂在 8MPa 下燃速提高大约 120%,但同时也提高了压强指数。
- 4.4 超微细 Cu_2O 与 QC 混合使用时,推进剂燃速提高的幅度较小,但却可大幅度降低压强指数,压强指数可降低 50%,适当调整催化剂配比和压强,压强指数还可进一步降低。

参 考 文 献

- 1 田德余,朱慧,陈力等. 新型含铜催化剂对 RDX/AP/HTPB 推进剂燃烧影响的研究. 推进技术,1995,16(6): 74~77
- 2 陈力,龚华,田德余等. 两种新型含铜催化剂对 RDX/AP 催化热分解的研究. 推进技术,1995,16(5): 82~85
- 3 Cohen N S, et al. Combustion of Nitramine Propellants. J. of Spacecraft and Rockets, 1975 (12)
- 4 Kubota N, et al. Combustion of Nitramine Composite Propellants. AIAA, 81-1582.
- 5 田德余,赵银,江瑜. 复合固体推进剂燃烧价电子模型及其应用研究. 国防科技大学学报, 1990(3)
- 6 田德余,赵银. 丁羟推进剂燃烧模拟计算及图象表示法. 兵工学报,1990(3)
- 7 赵银,田德余,江瑜. 含铝复合固体推进剂的燃烧模拟计算. 航空动力学报,1987, 2(2):147~152
- 8 李泉等. 纳米粒子. 化学通报, 1995(6):32
- 9 连舜华. 超微细氧化剂对改善固体推进剂燃烧性能的作用. 推进技术, 1992(3):73~78

- 10 尾崎义治等著. 赵修建, 张联盟译. 超微颗粒导论. 湖北: 武汉工业大学出版社, 1991.
11 田德余, 刘静峰. 超微细 Cu_2O 对 RDX/AP/HTPB 推进剂组分热分解影响的研究(待发表).

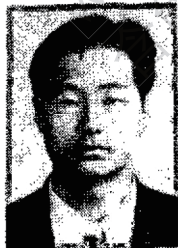
EFFECT OF SUPERFINE Cu_2O ON IMPROVING THE COMBUSTION BEHAVIOR OF RDX/AP/HTPB PROPELLANT

Liu Jingfeng Tian Deyu Jia Yaoquan

(Dept. of Material Engineering and Applied Chemistry,
Univ. of National Defense Technology, Changsha, 410073)

ABSTRACT Acoustic radiating method is used to determine the burning rate of the propellants which contain superfine Cu_2O ($0.2\mu\text{m}$), ordinary Cu_2O ($3\mu\text{m}$), copper-chromic oxide (YB), copper (I)-containing organic complex (QC) or their different combinations under the pressure of 4~8MPa. From the experimental results, it can be seen that the superfine Cu_2O is significantly beneficial to the burning rate of RDX/AP/HTPB propellant. 2% of this Cu_2O can increase the burning rate by 77.1%, which is 5 times higher than that of ordinary Cu_2O . When combined with YB and QC which are two copper-containing catalysts, it can increase the burning rate by 120% and lower the pressure exponent by 50%, respectively.

KEYWORDS burning rate, combustion, nitramine propellant, superfine.



作者简介 刘静峰(Liu Jingfeng), 1972年4月生, 国防科技大学材料工程与应用化学系硕士研究生, 曾获部委级科技进步二等奖一项, 发表论文三篇。