

文章编号: 1006-9941(2000)04-0158-03

# 复合燃速催化剂对丁羟推进剂燃速压强指数的影响

唐汉祥, 侯彩兰

(湖北红星化学研究所, 湖北 襄樊 441003)

**摘要:** 用测定药条燃速的方法, 在 2.94 ~ 8.82 MPa 压强范围内, 研究了复合燃速催化剂对丁羟推进剂 (HTPB) 压强指数的影响。结果表明: 三氧化二铁、二茂铁衍生物、铜铬催化剂、草酸盐均能降低推进剂的压强指数, 其中铜铬催化剂降低压强指数效果最好, 降低幅度达 20% 以上; 草酸盐降低压强指数的效果与其加入量有关; 一些复合催化剂间存在降低压强指数的叠加效应和择优性。

**关键词:** 复合固体推进剂; 丁羟推进剂 (HTPB); 燃速催化剂; 压力指数

**中图分类号:** V512+.3

**文献标识码:** A

## 1 引言

固体推进剂燃速压强指数 (简称压强指数) 是固体火箭发动机的重要技术参数。除特殊的可控发动机需要固体推进剂具有高的压强指数外, 一般战略和战术用固体火箭发动机, 为了保证弹道性能稳定和发动机工作的可靠性, 都需要固体推进剂具有低的压强指数<sup>[1]</sup>。

调节复合固体推进剂压强指数, 尤其是降低压强指数, 人们已做了很多工作<sup>[2,3]</sup>。添加燃速催化剂降低压强指数, 用量少, 效果显著, 常为人们所采用。在复合固体推进剂中, 常用的燃速催化剂有二茂铁类、氧化铁、铅盐、氟化锂、铜铬化合物、草酸盐、碳酸盐等化合物<sup>[4,5]</sup>。有时还用复合燃速催化剂<sup>[3,6]</sup>。在调节推进剂燃速时, 为掌握压强指数的变化规律, 实验研究了两种燃速催化剂复合使用时对丁羟推进剂压强指数的影响。

## 2 实验

用固体含量为 85% ~ 88% 的 AP/Al/HTPB 推进剂作实验配方, 1 L 卧式混合机制药, 于 50 °C 下混合 70 min, 真空浇铸成型, 70 °C 固化 5 天得到推进剂药块, 取出冷却至室温后, 制成药条试样, 测出推进剂在不同压强下的燃速。

收稿日期: 2000-06-20; 修回日期: 2000-10-17

作者简介: 唐汉祥 (1943 -), 男, 研究员, 从事固体推进剂配方和性能研究, 发表论文 10 余篇。

实验用燃速催化剂: 三氧化二铁 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), 铜铬催化剂 (C. C), 草酸盐 (AO), 二茂铁衍生物 (At), 三氧化二铋 ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ )。

燃速测试: 应用 SF-2B 型水下声发射燃速测定仪, 水介质温度 20 °C, 压强范围 2.94 ~ 8.82 MPa, 每个压强点测 5 根药条, 按 Vieille 经验公式经线性回归处理, 得燃速压强指数 ( $n$ )。要求回归线性相关系数在 0.95 以上。

## 3 实验结果与讨论

### 3.1 单元燃速催化剂

表 1 列出了几种燃速催化剂对丁羟推进剂压强指数的影响。表中以不加燃速催化剂配方的压强指数作为基础, 加燃速催化剂配方与基础配方的压强指数差值除以基础配方压强指数的百分数 ( $\Delta\%$ ) 表示燃速催化剂对压强指数的影响效果 (以下均同)。

表 1 几种燃速催化剂对压强指数的影响

Table 1 Effect of burning rate catalysts on pressure exponent

催化剂	Wt%	$n$	$\Delta\%$
basisA	0	0.436	—
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0.2	0.396	-9.2
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0.8	0.400	-8.3
AO	2.0	0.386	-11.5
AO	5.0	0.316	-27.5
basisB	0	0.403	—
C. C	0.1	0.315	-21.8
C. C	1.0	0.307	-23.8
basisC	0	0.416	—
At	0.6	0.355	-14.7
$\text{Bi}_2\text{O}_3$	0.6	0.403	-3.1

由表1可见,选择的五种类别燃速催化剂,均能不同程度降低丁羟推进剂的压强指数,降低幅度最明显的是铜铬催化剂。加入铜铬催化剂为0.1%时,可将基础配方的压强指数从0.403降至0.315,降幅达20%以上。其它燃速催化剂的作用效果依次是二茂铁类、草酸盐类、三氧化二铁,降低幅度在10%~15%。从表1还可见,草酸盐类催化剂随加入量增加,压强指数降低幅度增大,当加入量由2%增至5%时,压强指数降低幅度从11%增加至27%。三氧化二铁、铜铬催化剂随加入量增加,压强指数降低效果变化甚微。三氧化二铋对丁羟推进剂压强指数影响很小。

### 3.2 压强指数叠加效应

将三氧化二铁、铜铬催化剂分别与草酸盐复合使用时,对丁羟推进剂压强指数的影响如表2和表3所示。表中 $\Delta n_{\text{实}}$ 、 $\Delta n_{\text{计}}$ 分别表示燃速催化剂影响压强指数效果的实测值和计算值,所谓计算值 $\Delta n_{\text{计}}$ 为复合催化剂中各组元催化剂在相同加入量下,单独使用时降低效果的和。 $\Delta\Delta\%$ 为计算值 $\Delta n_{\text{计}}$ 和实测值 $\Delta n_{\text{实}}$ 的差值与实测值 $\Delta n_{\text{实}}$ 相比的百分数,它表示复合催化剂影响压强指数的理论估计偏差。

表2 三氧化二铁与草酸盐复合催化剂对压强指数的影响  
Table 2 Effect of  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AO}$  in pairs on pressure exponent

$\text{Fe}_2\text{O}_3/\%$	AO/ $\%$	$n$	$\Delta n_{\text{实}}$	$\Delta n_{\text{计}}$	$\Delta\Delta\%$
0	0	0.436	—	—	—
0.2	0	0.396	-0.040	—	—
0.4	0	0.409	-0.027	—	—
0.6	0	0.408	-0.028	—	—
0.8	0	0.400	-0.036	—	—
0	2	0.386	-0.050	—	—
0	3	0.344	-0.092	—	—
0	5	0.316	-0.120	—	—
0.2	2	0.337	-0.099	-0.090	-9.1
0.4	2	0.347	-0.089	-0.077	-13.5
0.6	2	0.345	-0.091	-0.078	-14.3
0.8	2	0.354	-0.082	-0.086	4.9
0.2	3	0.311	-0.125	-0.132	5.6
0.4	3	0.325	-0.111	-0.119	7.2
0.6	3	0.319	-0.117	-0.120	2.6
0.8	3	0.325	-0.111	-0.128	15.3
0.2	5	0.269	-0.167	-0.160	-4.2
0.4	5	0.283	-0.153	-0.147	-3.9
0.6	5	0.298	-0.138	-0.148	7.2
0.8	5	0.304	-0.132	-0.156	18.2

表3 草酸盐与铜铬复合催化剂对压强指数的影响  
Table 3 Effect of C. C/AO in pairs on pressure exponent

C. C/ $\%$	AO/ $\%$	$n$	$\Delta n_{\text{实}}$	$\Delta n_{\text{计}}$	$\Delta\Delta\%$
0	0	0.403	—	—	—
0.1	0	0.315	-0.088	—	—
0.5	0	0.325	-0.078	—	—
1.0	0	0.307	-0.096	—	—
0	3	0.344	-0.059	—	—
0.1	3	0.271	-0.132	-0.147	11.4
0.5	3	0.260	-0.143	-0.137	-4.2
1.0	3	0.247	-0.156	-0.155	-0.6

由表2和表3可见,三氧化二铁、铜铬催化剂分别与草酸盐催化剂复合使用时,降低压强指数幅度比各自单独使用时要大。理论估计复合催化剂降低压强指数的效果与实测结果相比,理论估计偏差均小于20%,大部分在10%以内。由此可见上述燃速催化剂复合使用时存在降低压强指数的叠加效应。这是由于固体推进剂燃烧过程涉及一系列对压强敏感的凝聚相和气相的氧化还原过程,燃速催化剂经不同的机理影响这些过程,从而影响燃速和压强指数。一般认为过渡金属类化合物是通过促进氧化还原反应的电子转移过程,实现对推进剂燃烧的催化<sup>[7]</sup>,而草酸盐是通过熔化吸热和分解放出的 $\text{NH}_3$ ,影响AP的分解平衡来影响燃烧。显然二者影响燃烧的机理不同,可以认为这两类催化剂影响燃烧作用的过程互不干扰,复合使用时就表现为降低压强指数的叠加效应。

### 3.3 压强指数择优性

表4列出了燃速催化剂三氧化二铁、二茂铁类、铜铬催化剂和三氧化二铋单独使用及复合使用对降低压强指数的作用结果。

由表4结果可见,二茂铁类降低压强指数的效果优于三氧化二铁,三氧化二铁与二茂铁衍生物复合使用时,降低压强指数的效果与单独使用二茂铁衍生物的相当;同样二茂铁衍生物与铜铬催化剂和三氧化二铁与铜铬催化剂分别复合使用时的压强指数与铜铬催化剂的效果相当,三氧化二铁与三氧化二铋复合使用的压强指数与三氧化二铁的相当。这表明上述四种燃速催化剂分别复合使用时,降低压强指数的效果与其中一种降低效果好的燃速催化剂相当,上述现象体现了复合催化剂降低压强指数的择优性。本研究所用四种物质的燃速催化基因分别是铁、铜、铬、铋金属元素,它们的原子具有相似的缺电子外层结构,但原子外层

的缺电子密度不同。因此认为,它们通过电子转移,可以对相同的燃烧气相反应过程进行催化,仅催化效率有差异。所以复合使用时,使降低压强指数的效果呈现择优性。

表 4 四种复合催化剂对压强指数的影响  
Table 4 Effect of catalysts of four kinds in pairs on pressure exponent

催化剂	Wt%	$n$	择优偏差 <sup>1)</sup> /%
0	0	0.416	—
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.6	0.370	—
At	0.6	0.355	—
C. C	0.6	0.304	—
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.6	0.403	—
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + At	0.6 + 0.6	0.351	-1.1
At + C. C	0.6 + 0.6	0.315	3.6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + C. C	0.6 + 0.6	0.318	4.6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.6 + 0.6	0.370	0

注: 1) 表中择优偏差为复合催化剂  $n$  值与其中一种降低压强指数效果好的催化剂  $n$  值的差值与降低压强指数效果好的催化剂  $n$  值相比的百分数。

#### 4 结 论

(1) 燃速催化剂三氧化二铁、二茂铁衍生物、铜铬化合物、草酸盐均能降低丁羟推进剂的燃速压强指数; 铜铬化合物降低效果最明显, 降低幅度在 20% 以上;

草酸盐降低压强指数与加入量有关, 降低幅度随其加入量的加大而增大。

(2) 三氧化二铁、铜铬化合物分别与草酸盐复合使用, 存在降低压强指数的叠加效应; 三氧化二铁、二茂铁衍生物、铜铬化合物、三氧化二铋复合使用时, 存在降低压强指数的择优性。

#### 参考文献:

- [1] 侯林法. 复合固体推进剂[M]. 北京: 宇航出版社, 1994.
- [2] 张仁. 复合固体推进剂的燃速压强指数[J]. 推进技术, 1980, (1): 40-52.
- [3] 涂永珍. 复合丁羟推进剂压强指数现状评述[J]. 推进技术, 1991, (4): 78-81.
- [4] Rastogi R P. Burning rate catalysts for composite solid propellants[J]. Combust. Flam. 1977, 30(2): 117-124.
- [5] Ashmore C I, Combs C S, Stepheno W D. Solid propellant having incorporated a ferrocene combustion catalyst[P]. U S P, 4108696. 1978.
- [6] Munson W P. Burning rate modifier effects on a high rate tactical propellant[R]. AIAA paper 77-828, 1977.
- [7] Kishore K, Sunitha M R. Mechanism of catalytic activity of transition metal oxides on solid propellant burning rate [J]. Combust. Flam., 1978, 33(3): 311-314.

## Effect of Burning Rate Bicalysts on Pressure Exponent of HTPB Composite Solid Propellants

TANG Han-xiang, HOU Cai-lan

(Hubei Red Star Chemical Institute, Xiangfan 441003, China)

**Abstract:** An investigation about the effects of burning rate bicalysts on the pressure exponent of HTPB composite solid propellants over the range of 2.94 ~ 8.82 MPa was carried out by determining the static burning rate. The results show that in these propellants the pressure exponent was lowered with adding ferric oxide, ferrocene derivant, copper chromium compound, oxalate and bismuthous oxide and a optimal one of these is copper chromium compound which lowered pressure exponent by over 20%, and the capacity of oxalate is related with content. It was found that on lowered the pressure exponent there are a superposition and a preference between some bicalysts.

**Key words:** composite solid propellant; hydroxy terminated polybutadiene propellant (HTPB); burning rate catalyst; pressure exponent