

文章编号: 1006-9941(2004)03-0184-05

# 固体推进剂用非铅燃速催化剂研究最新进展

宋秀铎, 赵凤起, 陈沛

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

**摘要:** 主要介绍铋化合物催化剂、含能非铅催化剂、碳纤维催化剂和氟化锂催化剂在固体推进剂中应用的研究进展。

**关键词:** 航天材料; 固体推进剂; 燃烧性能; 非铅催化剂; 铋化合物; 含能非铅催化剂; 碳纤维; 氟化锂; 综述

**中图分类号:** V512

**文献标识码:** A

## 1 引言

铅化合物是固体推进剂中极为重要的燃速催化剂,它的加入,提高了推进剂燃速,降低了压力指数。但是,铅化合物的毒性问题引起了广泛关注。铅化合物对人的神经系统、消化系统、血液系统、呼吸系统和泌尿系统都有危害,某些铅化合物有致癌作用,对哺乳动物有致畸性。在实验、制备、使用以及药柱处理和火箭发动机排气等环节给工作人员和环境留下直接和间接的危害。此外,铅化合物燃烧分解生成氧化铅,在发动机尾气中是白色或蓝色(青色)烟<sup>[1]</sup>,不利于导弹的制导。为此国内外先后开展了非铅催化剂的研究。研究涉及铜及其化合物催化剂<sup>[2]</sup>,锡、钍、钡等金属粉及其化合物催化剂<sup>[3]</sup>,稀土化合物催化剂<sup>[4~5]</sup>,铋化合物催化剂<sup>[6~8]</sup>,含能非铅催化剂<sup>[9~11]</sup>,碳纤维催化剂<sup>[12~13]</sup>,LiF催化剂<sup>[14]</sup>等多方面。其中,铜及其化合物,锡、钍、钡等金属粉及其化合物,稀土化合物等文献<sup>[3]</sup>已有报道。本文重点综述了以下四方面最新进展:①铋化合物催化剂;②含能非铅催化剂;③以碳纤维作为燃速催化剂;④LiF催化剂。

## 2 铋化合物催化剂

Anatoly P. Denisjuk<sup>[15]</sup>研究了一些无机铋化合物在推进剂中的应用,结果表明,粒度较小,分散性好的铋化合物对双基、RDX-CMDB推进剂都有较好的催化效果。特别是加入少量炭黑之后,其催化作用大大增

强。在含1.2%二苯胺(DPA)安定剂的双基推进剂中,加入粒度为5 μm的Bi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Bi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>的混合物)作催化剂,在4 MPa下,Bi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的含量从0增加到5%时,推进剂燃速从7.2 mm·s<sup>-1</sup>增加到12.4 mm·s<sup>-1</sup>,但随着压力的增加催化剂的催化效率降低。当加入少量(0.2%)的炭黑时,Bi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的催化效果大大加强。在RDX-CMDB推进剂中,Bi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>和Bi(OH)<sub>2</sub>对推进剂的燃烧过程影响不大,但加入少量炭黑之后,产生明显的催化效果,燃速增加,并在一定的压力区间内起到降低压力指数的作用。

铋化合物与铜盐复合,能在双基推进剂催化燃烧过程中产生良好的“协同作用”。不仅能提高燃速,降低压力指数,而且,当加入量适当(例如1.5% Bi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>和3.5% CuC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)时,在大于6 MPa的压力范围可以产生平台燃烧效应。铋氧化物和铅氧化物的催化作用比较见表1,表中Z是催化剂的催化效率, $Z = u_k/u_0$ ,式中u<sub>k</sub>是含催化剂试样的燃速,u<sub>0</sub>是空白试样的燃速。由表1可以看出,铋化合物是可以取代铅化合物用于固体推进剂中作燃速催化剂的。

表1 铋和铅的氧化物对推进剂燃烧性能的影响

Table 1 Effect of bismuth and lead oxides on the burning properties of propellant

additive	Z			n
	2 MPa	4 MPa	8 MPa	(2~10 MPa)
without additive	1.0	1.0	1.0	0.7
1.5% PbO <sub>2</sub>	2.2	1.4	1.0	0.2
1.5% Bi <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2.2	1.46	1.0	0.3

收稿日期: 2003-10-29; 修回日期: 2004-01-08

作者简介: 宋秀铎(1978-),男,硕士研究生,从事固体推进剂研究。通讯联系人: 赵凤起 e-mail: npecc@21cn.com

最近,将有机铋盐用于固体推进剂中取得了一些成绩。Thompson<sup>[6]</sup>将水杨酸铋和柠檬酸铋用于双基

推进剂中,在中低压范围 6.9 ~ 20.7 MPa 产生平台效应和麦撒效应。使用铜盐与铋盐复合催化剂,可在较高压力范围内产生平台燃烧效应。例如 AA-7 推进剂,其基础配方为: NC(12.6% N) 51.52%, NG 40.40%, 己二酸二丙酯 6.06%, 2-硝基二苯胺(NDPA) 2.02%; 加入燃速催化剂碱式水杨酸铋 2.2% 和碱式水杨酸铜 1.5% 后,推进剂在 20.7 ~ 34.5 MPa 压力范围内呈现了平台效应和麦撒效应。

Larry C. Warren<sup>[7]</sup> 研究了柠檬酸铋、水杨酸铋与炭黑复合催化剂在复合推进剂中的应用,配方见表 2。

表 2 含铋盐复合推进剂典型配方

Table 2 The typical formulation of composite propellant containing bismuth salts

ingredient	mass fraction/ %
polymer <sup>1)</sup>	6.00 ~ 7.00
plasticizers <sup>2)</sup>	28.00 ~ 29.00
CB	0.50 ~ 0.60
NC	0.15 ~ 0.25
oxidizers <sup>3)</sup>	58.00 ~ 63.00
ZrC( ~ 7 μm)	1.00 ~ 1.50
MNA	0.50 ~ 0.75
ballistic additive <sup>4)</sup>	2.00 ~ 4.00
N100 <sup>5)</sup>	1.50 ~ 1.80

Notes: 1) ORP-2 or 9DT-NIDA; 2) BTTN or TMETN;

3) RDX, HMX, CX-20, HNIW; 4) Bismuth salicylate or bismuth citrate; 5) tri-isocyanate.

按上面的配方所做的一些实验结果表明,在压力为 5.5 ~ 19.0 MPa 范围内,燃速为 17.7 ~ 20.2 mm · s<sup>-1</sup>, 比冲大于 2 401 N · s · kg<sup>-1</sup> (245 s), 且特征信号低, 而且这类推进剂中,不含硝化甘油,因此大大提高了制备过程中的安全性,在未来战术导弹中具有很高的应用价值和广阔的应用前景。

Gerard Berteleau<sup>[8]</sup> 合成出了 β-雷索辛酸铋和 γ-雷索辛酸铋,并将它们与炭黑、铜盐复合,用于双基和改

性双基推进剂中,取得非常好的效果。双基推进剂配方为: NC(12.6% N) 49.1%, TMETN 38.4%, TEGDN 7.5%, 2-NDPA 1.5%, β-雷索辛酸铋或 γ-雷索辛酸铋 3%, 炭黑(CB)1%。该推进剂在 17 ~ 27 MPa 压力范围内产生良好的平台燃烧效应,燃速为 19 mm · s<sup>-1</sup>, 若加入 2% 的水杨酸铜,平台燃烧的压力范围扩大(15 ~ 28 MPa),但是燃速有所降低,约 17 mm · s<sup>-1</sup>。当减少炭黑用量,同时加入少量铝粉,则推进剂在 13 ~ 26 MPa 压力范围内产生非常明显的麦撒效应。RDX-CMDB 推进剂配方为: NC(12.6% N) 17%, NG 20%, 2-NDPA 1%, RDX 57%, β-雷索辛酸铋 3%, 水杨酸铜 2%, CB 1.5%。该推进剂在 14 ~ 26 MPa 压力范围内产生平台燃烧效应,燃速稳定在 22 mm · s<sup>-1</sup>。

由上可见,铋化合物催化剂在固体推进剂中展示出良好的应用前景,其低毒性能以及与铅化合物类似的催化效率,有可能成为取代铅化合物的生态安全燃速催化剂。

### 3 含能非铅催化剂

在有机金属盐催化剂分子中引入硝基或叠氮基,制备出的含能催化剂,不仅能调节推进剂的燃速性能,而且能提高推进剂的能量水平,是一类新型的燃速催化剂。

Nair<sup>[9-10]</sup> 等人合成出了含能催化剂 4-(2,4,6-三硝基苯胺)-苯甲酸(TABA)的铁(Fe<sup>2+</sup>)、钴(Co<sup>2+</sup>)、镍(Ni<sup>2+</sup>)和铜(Cu<sup>2+</sup>)盐,并测定了它们的安定性。结果表明: TABA 的 Co<sup>2+</sup>、Fe<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup> 盐撞击感度大于 170 cm, TABA 的 Fe<sup>3+</sup> 盐撞击感度为 156 cm; 这些盐的摩擦感度都大于 36 kg。将 TABA 的 Co<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup> 盐加入到 RDX-CMDB 推进剂中,3.43 ~ 8.82 MPa 压力范围内,燃速有所增加,压强指数有所下降。推进剂空白配方为: NC 54.0%, NG 32.0%, RDX 10.0%, 氨基甲酸酯 4.0%。具体实验结果见表 3。

表 3 TABA 金属盐对 RDX-CMDB 推进剂燃烧性能的影响

Table 3 Effect of TABA salts on the burning properties of RDX-CMDB propellant

composition	burn rate(mm · s <sup>-1</sup> ) at pressures(MPa)				n value over pressure range(MPa)		
	3.43	4.89	6.86	8.82	3.43 ~ 4.89	4.89 ~ 6.86	6.86 ~ 8.82
control propellant	6.3	7.7	9.4	11.0	0.56	0.59	0.63
control +2 parts CuTABA	7.8	8.5	9.9	11.5	0.24	0.45	0.47
control +4 parts CuTABA	8.3	9.2	10.7	12.3	0.29	0.45	0.55
control +2 parts CoTABA	7.2	8.0	9.3	11.0	0.30	0.45	0.67
control +4 parts CoTABA	7.4	8.6	10.0	12.0	0.42	0.45	0.72
control +2 parts NiTABA	6.9	8.0	9.2	10.8	0.41	0.42	0.64
control +4 parts NiTABA	7.2	8.3	9.7	11.4	0.40	0.43	0.64

Shinde Mehilal<sup>[11]</sup>合成出了4,6-二硝基苯并氧化呋喃(DNBF)的铜( $\text{Cu}^{2+}$ )、铬( $\text{Cr}^{3+}$ )和铁( $\text{Fe}^{3+}$ )盐,并将它们应用到复合推进剂配方中,研究了它们对推进剂燃烧性能的影响。空白配方为:AP 68%,Al 17%,粘合剂 14%。实验结果显示:4,6-二硝基苯并氧化呋喃的铁( $\text{Fe}^{3+}$ )盐与三氧化二铁相比,能使推进剂燃速提高10%左右,具体结果见表4。

表4 DNBF的 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 盐和 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 对复合推进剂燃速的影响

Table 4 Effect of  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  salts of DNBF and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  on burning rates of composite propellant

composition	density of	burning rate	burning rate
	propellant	at 3.5 MPa	at 7.0 MPa
	$/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$/\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$	$/\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$
control propellant	1.55	6.75	9.55
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	1.59	8.91	12.30
$\text{Cr}(\text{DNBF})_3$	1.40	6.30	9.25
$\text{Cu}(\text{DNBF})_2$	1.47	6.84	10.19
$\text{Fe}(\text{DNBF})_3$	1.45	9.36	13.35

#### 4 碳纤维催化剂

美国聚硫橡胶公司<sup>[12]</sup>用碳纤维代替有毒的铅化合物作为燃速催化剂,将碳纤维加到推进剂组分中,明显改善了推进剂的弹道性能。其典型配方见表5。

表5 碳纤维作燃速催化剂的典型配方

Table 5 The propellant formulation with carbon fiber as combustion catalyst

composition	mass fraction/%
AN	20 ~ 25
carbon fiber ( $d \approx 0.1 \mu\text{m}$ )	1.0 ~ 3.0
NC	15 ~ 17
BTTN	39 ~ 41
TMETN	13 ~ 15
MNA	0 ~ 1.0

他们认为碳纤维增加了推进剂的强度,控制了推进剂表面破裂,达到了控制推进剂燃速的目的。碳纤维直径为 $0.05 \sim 10 \mu\text{m}$ ,长度 $0.5 \sim 5000 \mu\text{m}$ ,在推进剂中的含量 $0.5\% \sim 6.0\%$ 。当推进剂中含有NC、硝酸酯和AN时,添加碳纤维更有效。同时,对其它种类的推进剂如AP基复合推进剂、XLDB推进剂、硝酸酯增塑聚醚推进剂以及不含AN的复合双基推进剂等也非常有效。

赵凤起<sup>[16]</sup>等人在研究燃速调节剂对HTPB/AP/

RDX推进剂热分解的影响时发现:碳纤维的加入使HTPB/AP/RDX推进剂燃速骤升,与不加碳纤维时比较,在 $2 \sim 10 \text{ MPa}$ 范围内,燃速提高 $8 \sim 10$ 倍。分析原因:一方面是因为加入碳纤维后,HTPB、RDX和AP的分解放热峰峰温降低,因而有利于燃速的提高;另一方面,碳纤维的加入,使得HTPB的高温分解峰更明显,且其峰温向低温方向移动,与AP的放热峰靠近,从而使推进剂的放热过程更加集中,对燃速提高更加有利。

#### 5 LiF 催化剂

Kubota<sup>[14]</sup>研究了LiF催化剂对推进剂燃烧性能的影响。结果表明:LiF的加入对某些推进剂的燃速提高达50%。当LiF与CB复合使用时,催化效果更好,催化剂的催化活性( $\eta_r$ )显著提高。催化活性定义为 $\eta_r = \ln Z$ ,催化活性与催化效率的关系为 $Z = e^{\eta_r}$ 。当推进剂中加入1%的LiF时, $Z = 1.26$ ;1% LiF与1% CB复合, $Z$ 增加到1.57。含NC 55%, NG 35%, DEP 10%的双基推进剂中,加入2.4% LiF和0.1% CB,0.5 MPa压力下,燃速提高230%。LiF对于含硝基聚合物的推进剂也有正催化作用,对于含HMX的推进剂正催化作用效果显著,图1显示的是LiF催化剂催化添加HMX的改性双基推进剂的燃烧速率。

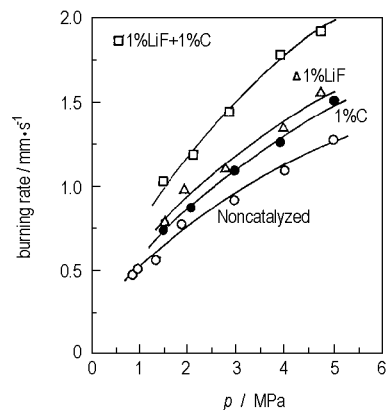
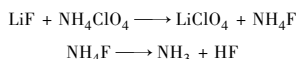


图1 添加LiF催化剂的HMX改性双基推进剂的燃烧速率与压力的关系

Fig. 1 Burning rate of LiF catalyzed HMX-CMDB propellant

在低压范围内, LiF催化剂对于含AP的复合推进剂起负催化作用,加入LiF后,燃速明显降低,而且,在同一压力下随着LiF分数的增加,燃速降低。在 $0 \sim 6 \text{ MPa}$ 压力范围内,加入0.5%的LiF的含AP复合推进剂与不加催化剂的相比,燃速降低约20%,若将LiF含量增加到1%,燃速再降低约10%。LiF催化剂降低含AP的复合推进剂燃速的原因是因为加入LiF

后, LiF 与 AP 可以发生如下反应:



由于  $\text{LiClO}_4$  的热稳定性比  $\text{HClO}_4$  高, 同时 HF 是强质子给予体, 可以中和  $\text{ClO}_4^-$ , 使得 AP 分解速率下降, 因此降低了 AP 推进剂的燃速。

关于 LiF 催化剂 N. Kubota<sup>[14]</sup> 进行了比较深入的研究, 他认为 LiF 是一种非常有应用前景的多功能燃烧性能调节剂。目前, 有关于 LiF 催化剂在推进剂中应用的研究报道不多, LiF 催化剂在推进剂中的应用研究还有待进一步探索。

## 6 结束语

世界各国推进剂研究人员在开发高能、钝感、低特征信号推进剂的同时, 也越来越注重环境保护, 正在积极开发一些非铅催化剂来取代铅催化剂在推进剂中的应用。综上所述, 应加强下述两方面的研究。

(1) 含能催化剂加入到固体推进剂中, 在改善推进剂燃烧性能的同时也有利于推进剂总体能量水平的提高, 应该加强含能非铅催化剂在固体推进剂中的应用研究。

(2) 有机酸铋盐是绿色催化剂, 取代毒性较大的铅化合物能得到有利环境保护的洁净推进剂, 同时能提高导弹的制导性能。因此, 应该加强有机酸铋盐在推进剂中的应用研究, 开发出能实际应用的有机铋化合物推进剂, 并探索其催化机理。

### 参考文献:

- [1] 赵凤起, 李上文. 双基系推进剂用生态安全的含铋催化剂[J]. 火炸药学报, 1998, 22(1): 53-55.  
ZHAO Feng-qi, LI Shang-wen. Ecologically safe bismuth-containing catalysts for solid rocket propellants[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 1998, 22(1): 53-55.
- [2] 赵凤起. 含非铅催化剂的无烟平台推进剂研究[D]. 西安: 西安近代化学研究所, 1986.  
ZHAO Feng-qi. Study on smokeless and plateau propellants containing non-lead catalysts [D]. Xi'an: Xi'an Modern Chemistry Research Institute, 1986.
- [3] 赵凤起, 李上文, 单文刚. 用于双基系固体推进剂的非铅催化剂的研究与发展动向[J]. 飞航导弹, 1993(8): 28-31.  
ZHAO Feng-qi, LI Shang-wen, SHAN Wen-gang. Study on non-lead-catalysts used in double base propellants[J]. *Winged Missiles Journal*, 1993(8): 28-31.
- [4] David C Sayles. Propellant composition of the nitrocellulose type containing non lead-containing ballistic modifiers

- [P]. USP3860462. Jan. 14, 1975.
- [5] 单文刚, 李上文, 赵凤起. 稀土化合物作为无烟推进剂燃速催化剂的研究[J]. 兵工学报·火化工分册, 1990(1): 13-19.  
SHAN Wen-gang, LI Shang-wen, ZHAO Feng-qi. Research on rare earth compounds as combustion catalysts of smokeless propellant[J]. *ACTA Armamentaria · the Fascicule of Explosives & Propellants*, 1990(1): 13-19.
- [6] Thompson Stephen B. Bismuth and copper ballistic modifiers for double base propellants[P]. USP5652409. July 29, 1997.
- [7] Larry C. Warren minimum signature isocyanate cured propellants containing bismuth compounds as ballistic modifiers[P]. USP6168677. Jan. 2, 2001.
- [8] Gerard Berteau. Solid propellant compositions and ballistic modifiers therefore[P]. GB2295612. May, 6, 1996.
- [9] Nair J K, Talawar M B, Mukundan T, et al. Transition metal salts of 2, 4, 6-trinitroanilinobenzoic acid potential energetic ballistic modifiers for propellants[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2001, 19: 155-162.
- [10] Pundlik S M, Palaial P S, Nair J K, et al. Influence of metal salts of 4-(2, 4, 6-trinitroanilino)-benzoic acid on the burning rate of double base propellants[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2001, 19: 339-347.
- [11] Shinde P D Mehilal, Salnke R B. Some transition metal of 4, 6-dinitrobenzofuroxan: synthesis, characterization and evaluation of their properties[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2003, 28(2): 77-82.
- [12] 李辰芳. 含无毒燃速催化剂的高性能浇注双基推进剂[J]. 飞航导弹, 1998(3): 43-44.  
LI Chen-fang. Progress of high performance cast double-base propellant containing nontoxic catalysts[J]. *Winged Missiles Journal*, 1998(3): 43-44.
- [13] Neidert Jamie B. Castable double base propellant containing ultra fine carbon fiber as a ballistic modifier [P]. USP5372664. Dec. 13, 1994.
- [14] Naminosuke Kubota. Super-rate burning of LiF catalyzed HMX pyrolants[A]. 29th International pyrotechnics seminar[C], July 14-19, 2002, Westminster Colorado, USA.
- [15] Anatoly P Denisjuk, Yury G Shepelev, Babken M Baloyan, et al. Low-toxic burning rate catalysts for double base propellants[A]. 27th international annual conference of ICT[C], 1996(76-1).
- [16] 赵凤起, 陈沛, 李上文. 燃速调节剂对 RDX/AP/HTPB 推进剂热分解的影响[J]. 推进技术, 2003, 24(1): 80-82.  
ZHAO Feng-qi, CHEN Pei, LI Shang-wen. Effect of the burning rate regulator on the thermal behavior of RDX/AP/HTPB propellant[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2003, 24(1): 80-82.

## Advance on Lead-free Combustion Catalysts for Solid Rocket Propellant

SONG Xiu-duo, ZHAO Feng-qi, CHEN Pei

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

**Abstract:** The up-to-the-minute progress of lead-free combustion catalysts used in solid rocket propellant is reviewed. These catalysts include bismuth compounds, energetic lead-free combustion catalyst, carbon fiber and lithium fluoride. Bismuth compounds, especially, organic aromatic acid salts are becoming the hotspot of research. Energetic combustion catalysts have attracted more and more attention. Carbon fiber and lithium fluoride are all high effective and nontoxic combustion catalysts. In this paper, the application characteristics and development prospect of these catalysts are analyzed.

**Key words:** aerospace materials; solid propellant; burning characteristic; lead-free catalyst; bismuth compound; carbon fiber; energetic lead-free combustion catalyst; lithium fluoride; review

\*\*\*\*\*

### 火工与烟火技术未来发展研讨暨《火工品》杂志百期庆祝会征文通知

暂定于2004年8月在广西桂林市召开“火工与烟火技术未来发展研讨暨《火工品》杂志百期庆祝会”。

#### 会议内容

1. 火工与烟火未来发展方向的学术交流;
2. 《火工品》杂志百期庆祝;
3. 中国兵工学会火工烟火专业六届委员会第二次工作会议;
4. 《火工品》期刊第六届编委会换届选举及工作会议。

#### 征文方向

- (1) 国内外火工品及相关药剂、烟火剂和民用烟花的基础理论、关键技术、概念创新发展趋势及动态分析。
- (2) 国内外火工品、爆破器材、烟火器材的发展趋势及动态分析。
- (3) 国内外火工品及相关药剂、烟火剂和民用烟花的新工艺、新材料、新方法。
- (4) 火工品及相关药剂、爆破器材、烟火器材的安全生产、贮运及销毁。
- (5) 火工品安全性、可靠性评估新方法、新理论。
- (6) 火工品分析测试新技术及仪器设备。
- (7) 爆炸物的三废综合治理及“三废”利用。
- (8) 火工烟火情报研究。
- (9) 火工品及烟火器材应用研究。

征稿截止日期: 2004年7月10日

#### 稿件寄送地址

陕西省西安市99号信箱《火工品》编辑部 张玲香, 史红漫

陕西省西安市99号信箱兵工学会 冯永进 e-mail: huogongpin@sina.com.cn

联系电话: (029)85333475 (029)85333477 13649240668

#### 其他事项

1. 会议论文将以《火工品》百期特刊的形式正式出版;
2. 会议具体时间地点届时另行通知。

\*\*\*\*\*