

文章编号: 1006-9941(2011)05-0557-04

新型燃烧稳定剂对双基固体推进剂燃烧性能的影响

张晓宏, 张佩, 王百成, 孙志刚, 王瑛, 陈雪莉

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 研究了五种新型高熔点燃烧稳定剂(WB、WC、ZrB₂、ZrO₂和SiC)对螺压双基推进剂燃烧性能的影响。结果表明,WB、WC、ZrB₂和ZrO₂使空白配方燃速提高,ZrB₂和ZrO₂的催化能力随其粒度减小而上升。2.07 μm的ZrO₂使空白配方7 MPa下的燃速增大73%。各配方燃速的最大增幅都出现在7 MPa左右。WB和ZrB₂使空白配方的燃速压力平台向高压移动。2.07 μm的ZrO₂可使空白配方7~13 MPa压力范围指数降低,压力平台拓宽至13 MPa。SiC和WC使空白配方的压力指数增大,低压平台保持。

关键词: 物理化学; 燃烧性能; 双基推进剂; 高熔点; 燃烧稳定剂

中图分类号: TJ55; O64

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.05.017

1 引言

螺压双基推进剂因为工艺成熟可批量生产、成本低廉、燃烧性能优良和燃烧残渣少等优点,在短程火箭弹和燃气发生器中得到广泛使用。但随着固体推进剂能量的提高,容易引发不稳定燃烧现象。常用的SiO₂、CaCO₃和Al₂O₃等燃烧稳定剂因为熔点较低、熔融的颗粒之间易团聚等问题,对不稳定燃烧的抑制作用也大大降低,而提高其含量又会增加燃气中的烟雾,造成包覆层的过度烧蚀和喷管的拥堵等^[1]。因此有必要寻找更高熔点、更高效的新型燃烧稳定剂,其中研究新材料对螺压双基推进剂基础配方燃烧性能的影响是评价其应用价值的重要工作之一。

国内科研人员主要研究了Al₂O₃等材料在低烟双基系固体推进剂中的应用^[2-3],而对其他更高熔点燃烧稳定剂的研究未见报道。国外Joseph Cohen等人^[4-6]研究了Al₂O₃、碳黑和ZrC等物质在低烟AP/HTPB复合体系中的应用,但未报道其对燃烧性能的影响。本工作首次研究了WB、WC、ZrB₂、ZrO₂和SiC五种物质对螺压双基推进剂燃速和燃速压力指数的影响,为筛选理想的新型燃烧稳定剂提供参考。

收稿日期: 2010-11-18; 修回日期: 2010-12-01

基金项目: 火炸药燃烧国防科技重点实验室基金项目(No. 9140C35030706)

作者简介: 张晓宏(1968-),男,研究员,主要从事固体推进剂配方与工艺研究。

通讯联系人: 张佩(1985-),男,硕士,主要从事固体推进剂配方与工艺研究。e-mail: huancheng1985104@163.com

2 实验部分

2.1 基础配方

选择螺压双基固体推进剂配方为基础配方,其主要组分及含量为NC 50.0%~57.0%,NG 30.0%~35.0%,Al₂O₃ 1.5%~2.0%,其它7.9%;实验中以新材料取代基础配方中的Al₂O₃,其他组分的质量比保持不变。本研究选择的五种新材料及Al₂O₃的熔点和密度见表1。

表1 燃烧稳定剂的熔点和密度

Table 1 The melting points and density of combustion stabilizers used in this work

stabilizers	Al ₂ O ₃	WB	ZrB ₂	SiC	ZrO ₂	WC
melting point/K	2323.0	2933.0	3273.0	2973.0	2988.0	3143.0
density /g·cm ⁻³	3.9	10.7	6.1	3.2	5.9	15.6

2.2 样品制备

利用双基固体推进剂传统无溶剂法工艺制备吸收药团,经离心驱水和熟化后于卧式光辊机上压延塑化,压延温度约为85℃,然后切成5 mm×5 mm×150 mm的药条,刮去棱角供燃速测试使用。

2.3 测试方法

将制备好的药条侧面以聚乙烯醇包覆五次,使用手动调压式充氮靶线法燃速仪测量燃速,测试温度为20℃。

3 结果与讨论

3.1 WB 和 WC 对推进剂燃烧性能的影响

钨类金属及其化合物素以高熔点著称,且具有耐腐

蚀和抗氧化等优点,WB 和 WC 的熔点分别为 2933 K 和 3143 K,比 Al_2O_3 高 600 K 以上,可能作为固体推进剂的燃烧稳定剂,因此研究了 WB 和 WC 对空白配方燃烧性能的影响,结果见表 2 和表 3。

表 2 WB 的含量对螺压双基推进剂燃烧性能的影响

Table 2 Effect of WB content on combustion performances of screw extrusion double-based propellant

content/%	burning rate/mm · s ⁻¹					pressure exponent		
	4 MPa	7 MPa	10 MPa	11.5 MPa	13 MPa	4-7 MPa	7-11.5 MPa	11.5-13 MPa
0	10.38	10.08	10.71	11.22	12.82	-0.05	0.21	0.69
1.00	8.80	10.74	11.29	11.66	12.28	0.36	0.16	0.42
1.50	9.26	11.57	11.94	11.91	12.75	0.40	0.06	0.25
2.00	9.82	12.43	14.37	15.05	15.71	0.42	0.39	0.35
2.50	9.99	12.54	14.33	15.14	16.15	0.41	0.38	0.52

Note: The particle size of WB is $D_{50} = 4.42 \mu\text{m}$. D_{50} is middle granularity of particulates.

表 3 WC 的含量对螺压双基推进剂燃烧性能的影响

Table 3 Effect of WC content on combustion performances of screw extrusion double-based propellant

content/%	burning rate/mm · s ⁻¹					pressure exponent		
	4 MPa	7 MPa	10 MPa	11.5 MPa	13 MPa	4-7 MPa	7-11.5 MPa	11.5-13 MPa
0	8.06	8.12	9.99	10.68	11.80	0.01	0.56	0.81
1.00	8.66	9.29	10.16	11.28	12.15	0.12	0.36	0.60
2.00	8.22	8.94	10.27	11.11	12.31	0.15	0.43	0.84
2.50	7.01	8.34	10.11	11.09	12.10	0.31	0.57	0.71

Note: 1) The particle size of WC is $D_{50} = 8.81 \mu\text{m}$; 2) 0 represents blank formula whose original stuffes were displaced.

由表 2 可知,加入 WB 后,各配方在 4~13 MPa 压力下的燃速随其含量的增加而增大;当 WB 的含量低于 2% 时,各试样 4 MPa 下的燃速低于空白配方,使得 4~7 MPa 压力段的燃速压力指数增大,而 7 MPa 以上的压力指数大幅降低,压力平台向高压段转移;当 WB 含量大于等于 2.0% 时,推进剂 10 MPa 以上的燃速增加较多,因此燃速压力指数也更大,燃烧平台消失。

由表 3 可知,随着 WC 含量的增加,各配方 10 MPa 以下的燃速逐渐降低,10 MPa 及其以上的燃速则基本不变,只有 WC 含量为 2.5% 的配方在 4 MPa 下的燃速低于空白配方;此外,各试样 7 MPa 左右的燃速增值最大,使得推进剂 4~7 MPa 范围内的燃速压力指数增大,7 MPa 以上的压力指数减小,但 WC 含量低于 2.0% 时才有压力平台,含量增加后,压力指数又增大到与空白配方相当,且平台消失。

钨类化合物如 WC 等具有较强的抗氧化性和耐腐蚀性,对电子给予体有强吸附能力,在石油裂解反应中被用作催化剂^[7]。结合表 2 和表 3 可知,WB 和 WC 对空白配方的燃速有一定的催化作用,这可能是由于吸附了 NC 和 NG 的热分解产物和部分燃速催化

剂,从而造成部分配方的超速燃烧和压力指数减小^[8];此外,WB 含量低于 2.0% 时,在 7 MPa 左右的催化作用最强,这一点与 WC 相同;但 WB 含量大于 2.0% 后,催化作用最强的压力区间出现在 11.5 MPa 左右,此差异可能是由 WB 和 WC 不同的催化活性所致。

3.2 ZrB₂ 和 ZrO₂ 对推进剂燃烧性能的影响

ZrB₂ 和 ZrO₂ 的熔点分别为 3273 K 和 2988 K,远高于 Al_2O_3 的熔点(2323 K),在固体发动机燃烧室温度低于 2900 K 时可保持最佳粒径分布,因此也属于潜在的燃烧稳定剂。以下研究了 ZrB₂ 和 ZrO₂ 对空白配方燃烧性能的影响,结果见表 4 和表 5。

由表 4 可知,加入 1.5% 粒度较大的 ZrB₂ 时,推进剂在 4 MPa 下的燃速降低约 20%,而 4 MPa 以上的燃速则与空白配方相当,导致该配方 4~7 MPa 范围内压力指数增大,7 MPa 以上的压力指数则保持不变;而加入同含量粒度较小的 ZrB₂ 时,推进剂 4~13 MPa 范围内燃速都有所增加,其中 7 MPa 下燃速增幅最大(约 35%),因此推进剂 4~7 MPa 的燃速压力指数增大更明显,7 MPa 以上的压力指数则大幅降低,燃烧平台向高压段转移。

表 4 ZrB₂ 对螺压双基推进剂燃烧性能的影响Table 4 Effect of ZrB₂ content on combustion performances of screw extrusion double-based propellant

ZrB ₂ content/%	D ₅₀ /μm	burning rate/mm·s ⁻¹					pressure exponent		
		4 MPa	7 MPa	10 MPa	11.5 MPa	13 MPa	4-7 MPa	7-11.5 MPa	11.5-13 MPa
0		10.38	10.08	10.71	11.22	12.82	-0.05	0.21	0.69
1.50	13.29	8.40	10.14	10.47	11.25	12.54	0.34	0.19	0.69
0		8.06	8.12	9.99	10.68	11.80	0.01	0.56	0.81
1.5	8.03	8.55	10.97	11.45	11.57	12.21	0.45	0.11	0.44

表 5 ZrO₂ 对螺压双基推进剂燃烧性能的影响Table 5 Effect of ZrO₂ content on combustion performances of screw extrusion double-based propellant

ZrO ₂ content/%	D ₅₀ /μm	burning rate/mm·s ⁻¹					pressure exponent		
		4 MPa	7 MPa	10 MPa	11.5 MPa	13 MPa	4-7 MPa	7-11.5 MPa	11.5-13 MPa
0		10.38	10.08	10.71	11.22	12.82	-0.05	0.21	0.69
1.00	61.70	10.47	10.22	10.17	11.02	12.21	-0.04	0.12	0.84
1.50	61.70	9.98	10.37	10.35	11.15	12.57	0.07	0.12	0.74
2.00	61.70	10.17	10.70	10.19	10.94	11.83	0.09	0.01	0.64
2.50	61.70	9.97	10.74	10.45	11.05	11.96	0.13	0.03	0.65
0		8.06	8.12	9.99	10.68	11.80	0.01	0.56	0.81
1.5	2.07	11.46	14.03	14.56	14.45	14.39	0.36	0.07	-0.04

由表 5 可知,所有配方在 7~11.5 MPa 下的燃速均随 ZrO₂ 含量的增加略有上升,且只有 7 MPa 下的燃速略高于空白配方,因此各试样在 4~7 MPa 范围内的压力指数变大,相对而言,7~11.5 MPa 下的压力指数降低幅度较大,燃烧平台拓宽;而当 ZrO₂ 的粒度减小至 2.07 μm 时,推进剂在 4~13 MPa 下的燃速都会增大,其中 7 MPa 下的燃速增加幅度达到 73% 左右,使得该配方 7 MPa 以上的压力指数降低至 0 附近,燃烧平台拓宽至 13 MPa。

金属锆对 O₂、N₂ 和 NH₃ 有很强的吸附能力,锆类催化剂也已经在有机合成中得到广泛应用,如茂锆金属催化剂催化乙烯的聚合等^[9]。研究表明^[10],多种锆的有机金属盐对双基系固体推进剂的燃速有催化能力,而真正起作用的可能是盐类热分解产物中的 ZrO₂。结合他们的研究结果可以推断,粒度较小的 ZrB₂ 和 ZrO₂ 对空白配方的燃速有很强的催化作用,其原因可能是在燃烧表面吸附了部分燃速催化剂及 NC 和 NG 的分解产物,在促进中间产物氧化还原反应的同时生成了大量的碳,进而造成 4~7 MPa 压力段的超速燃烧和 7 MPa 以上压力指数的大幅降低^[8];此外,随着 ZrB₂ 和 ZrO₂ 粒度减小及比表面的增大,催化活性中心数目增加,催化能力加强,推进剂在 7 MPa 下的燃速增幅因而也有较大提高。

3.3 SiC 对推进剂燃烧性能的影响

SiC 的熔点为 2973 K,比 Al₂O₃ 高 650 K,具有耐高温、抗氧化性强、耐腐蚀和高模量等特点,主要应用于发热元件、磨料和耐火材料等领域^[7],也有可能作为新型燃烧稳定剂替代 Al₂O₃。因此研究了 SiC 对空白配方燃烧性能的影响,结果见表 6。

由表 6 可知,推进剂 11.5 MPa 以下的燃速随 SiC 含量的增加先减小后增大;各配方 4~7 MPa 下的燃速降低较多,而随着压力升高降低幅度逐渐减小,因此各配方在 4~13 MPa 压力段的燃速压力指数都增大,且只有 4~7 MPa 的压力指数仍处于平台范围。

引起以上结果的原因是多方面的,其中最主要的原因可能是 SiC 的分子具有特殊结构。SiC 分子中两个同族非金属原子之间以共价键结合,键能较大,极性较弱,具有很高的化学惰性^[7]。结合表 6 可知, SiC 在推进剂中也表现出“惰性物质”的特点,对推进剂的能量没有贡献,且可能吸附一定含量的燃速催化剂和燃烧反应中间产物并随燃气流将之带出燃烧表面,使各配方的燃速降低,燃速压力指数增大;而压力升高使火焰区对燃烧表面的热反馈增加,从而减小各配方的燃速降低幅度。此外,实验中发现加入 SiC 后,配方的加工工艺性能变差,药条变脆,可能是因为 SiC 颗粒形状不规则或者表面粗糙,吸附了大量的增塑剂,造成推进剂的塑性下降并影响其燃烧性能。

表 6 SiC 的含量对螺压双基推进剂燃烧性能的影响

Table 6 Effect of SiC content on combustion performances of screw extrusion double-based propellant

content/%	burning rate/mm · s ⁻¹					pressure exponent		
	4 MPa	7 MPa	10 MPa	11.5 MPa	13 MPa	4 ~ 7 MPa	7 ~ 11.5 MPa	11.5 ~ 13 MPa
0	10.38	10.08	10.71	11.22	12.82	-0.05	0.21	0.69
1.00	9.50	9.20	10.16	11.00	12.03	-0.06	0.34	0.73
1.50	8.20	8.22	9.93	10.52	12.12	0	0.50	0.76
2.00	8.92	9.23	10.31	11.22	12.21	0.06	0.38	0.69
2.50	8.84	9.09	10.05	11.05	12.18	0.05	0.37	0.79

Note: The particle size of SiC is $D_{50} = 19.70 \mu\text{m}$.

4 结论

(1) 五种高熔点燃烧稳定剂中, SiC 可使空白配方的燃速降低, 而 WB、WC、ZrB₂ 和 ZrO₂ 都能不同程度地催化空白配方的燃速, 其中 ZrO₂ 的催化效率最高。

(2) WB 和 ZrB₂ 可使空白配方的燃速压力平台向高压移动; WC 和 SiC 可以增大空白配方的燃速压力指数, 但 4 ~ 7 MPa 的压力平台仍保持; ZrO₂ 可以降低推进剂 7 MPa 以上的燃速压力指数, 且粒度减小后, 降低效果更明显。

(3) ZrB₂ 和 ZrO₂ 对空白配方的燃速都有催化作用, 当其粒度减小及比表面积增大后, 催化活性点数目增加, 催化能力增强, 配方的燃速增幅也增大。

参考文献:

- [1] 寇军强. 小推力长时间工作固体火箭发动机推力偏差控制[C]//2007 年火箭推进技术学术会议论文集. 西安: 西安 203 所, 2007.
- KOU Jun-qiang. Low thrust long working time SRM thrust windage control[C]//2007 Annual Symposium of Rocket Propulsion Technology, Xi'an: Xi'an 203rd Research Institute, 2007.
- [2] 李上文, 孟彦铨, 张蕊娥, 等. 白刚玉对微烟推进剂燃烧性能的影响[J]. 固体火箭技术, 1993(3): 82-89.
- LI Shang-wen, MENG Xie-quan, ZHANG Rui-e, et al. The effect of corundum on combustion performance of minimum smoke

- propellants[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 1993(3): 82-89.
- [3] 单文刚, 覃光明, 雷良芳, 等. 不稳定燃烧抑制剂对 RDX-CMDB 浇注推进剂的影响[J]. 固体火箭技术, 1997, 20(2): 53-56.
- SHAN Wen-gang, QIN Guang-ming, LEI Liang-fang, et al. Effects of resonance burning inhibitors on combustion characteristics of cast RDX-CMDB propellant[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 1997, 20(2): 53-56.
- [4] Joseph Cohen, Gilbert. Solid propellant with stability enhanced additives of particulate refractory carbides or oxides: USA, 3924405[P]. 1975.
- [5] Fred S Blomshield, Stalnaker R A, Beckstead M W. Combustion instability additive investigation. AIAA, 99-2226[R].
- [6] Fred S Blomshield. Historical perspective of combustion instability in motors. AIAA, 2001-3875[R].
- [7] 陈俊彦译. 最新精细陶瓷技术[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1988.
- [8] Kuo K K, Summerfield M. Fundamentals of solid-propellant combustion. AIAA, 190[R], 1984.
- [9] 姜丽巍, 刘德深, 邢伟, 等. 茂锆金属催化剂催化乙烯聚合研究[J]. 弹性体, 2007, 17(5): 45-48.
- JIANG Li-wei, LIU De-shen, XING Wei, et al. Catalytic performance of metallocene catalyst for ethylene polymerization[J]. *China Elastomerics*, 2007, 17(5): 45-48.
- [10] 张衡. 双功能弹道改良剂的制备及其在微烟推进剂中的应用研究[D]. 西安: 西安近代化学研究所, 2009.
- ZHANG Heng. Preparation of double-functional ballistic modifiers and their application in minimum smoke propellants[D]. Xi'an: Xi'an Modern Chemistry Research Institute, 2009.

Effects of New Combustion Stabilizers on Combustion Performances of Double-based Propellant

ZHANG Xiao-hong, ZHANG Pei, WANG Bai-cheng, SUN Zhi-gang, WANG Ying, CHEN Xue-li

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

Abstract: The effects of five new combustion stabilizers with high-melting point, WB, WC, ZrB₂, ZrO₂ and SiC on combustion performances of screw extrusion double-based propellant were investigated. The results show that the WB, WC, ZrB₂ and ZrO₂ make the burning rate of the control formulation enhanced. The catalytic ability of ZrB₂ and ZrO₂ increases with the decrease of their particle size. The ZrO₂ with particle size of 2.07 μm makes the burning rate at 7 MPa of the control formulation increase by 73%. The highest increase in burning rate of various formulations is exhibited at the pressure of about 7 MPa. The WB and ZrB₂ make the pressure plateau of combustion move to higher pressure range. The ZrO₂ with particle size of 2.07 μm makes the pressure exponent of the control formulation decrease from 7 MPa to 13 MPa and pressure plateau widen to 13 MPa. The SiC and WC make the pressure exponent of the control formulation increase and keep lower pressure plateau.

Key words: physical chemistry; combustion performance; double-based propellant; high-melting point; combustion stabilizer

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.05.017