

文章编号: 1006-9941(2013)01-0053-04

ZrO₂ 和 ZrB₂ 在螺压双基推进剂中的应用

陈 屹, 张 佩, 张晓宏, 陈雪莉, 王 瑛, 曹 磊, 樊明辉

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘 要: 研究了 ZrO₂ 和 ZrB₂ 对螺压 NC/NG/炭黑和铜盐/铅盐/其它助剂 (57.0/33.0/0.7/2.0/7.3) 混合物制成的双基推进剂燃烧性能的影响, 用稳态燃烧火焰照片和燃烧区温度波分布揭示了它们的作用机理。结果表明, 分别采用 ZrO₂ 和 ZrB₂ 代替部分铅铜催化剂后, 推进剂 7 MPa 下的燃速最大可增加 73% 和 41%, 其低压燃烧平台移向 7 MPa 以上, 并拓宽至 13 MPa。并且随着 ZrO₂ 和 ZrB₂ 粒度的减小, 催化推进剂的燃烧速度增大, 表明 ZrO₂ 和 ZrB₂ 对螺压双基推进剂的燃烧有良好的催化效果。

关键词: 物理化学; 固体推进剂; 高熔点锆类材料; 燃烧催化剂; 催化机理

中图分类号: TJ55; O64

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.01.012

1 引言

螺压双基推进剂具有特征信号低、燃烧性能稳定、产品一致性好和产能高等优点, 目前在诸多型号战术导弹和燃气发生器中得到广泛应用, 但其配方中的铅类燃烧催化剂在推进剂生产、使用和销毁过程中对人体及环境危害较大^[1]。随着绿色武器弹药技术的发展, 如何减少或摒弃双基系推进剂中的铅类催化剂是国内外学者研究的一个重要方向^[2]。

采用催化燃烧能力更强的纳米铅铜材料替代传统的微米级铅铜材料可以在获得相同燃烧性能的前提下减少铅化合物的使用量, 从而降低污染和毒害^[3-4]。此外, 采用具有燃烧催化作用的稀土类化合物完全取代铅类催化剂可从根源上解决毒害问题, 如国外 Warren L. C.^[5] 和 Thompson^[6] 等人将铋化合物应用于双基系推进剂, 得到了良好的效果。国内张衡^[7]、张晓宏^[8] 等人的研究结果也表明, 有机锆盐和高熔点锆类化合物对双基系推进剂的燃烧有一定的催化作用, 且与少量铅铜盐复配后催化能力更强。因此, 本工作深入研究了含高熔点材料 ZrO₂ 和 ZrB₂ 双基推进

剂的燃烧特性, 以明晰高熔点锆类材料对双基推进剂燃烧反应的催化机理, 为其工程化应用提供指导。

2 实验部分

2.1 主要原材料

三种粒度 ZrO₂ 和 ZrB₂ 陶瓷粉体, 化学纯, 生产厂家分别为杭州万景新材料有限公司和西北有色金属研究院, 其粒径分布见表 1。含氮量为 12% 的 NC、NG、炭黑、铅盐和铜盐等材料均为工业品, 均为西安近代化学研究所生产。

2.2 实验配方

本实验设计的双基推进剂空白配方“DB”中(不含 ZrO₂ 和 ZrB₂)各组分含量为 NC 57.0%, NG 33.0%, 炭黑和铜盐共 0.7%, 铅盐 2.0%, 其它功能助剂 7.3%。外加不同含量 ZrO₂ 和 ZrB₂ (质量分数)后的配方见表 2。

表 1 ZrO₂ 和 ZrB₂ 的粒径分布

Table 1 The particle size of ZrO₂ and ZrB₂

compound	particle size/ μm		
	D_{50}	D_{32}	D_{43}
ZrO ₂ ⁽¹⁾	61.7	12.7	87.8
ZrO ₂ ⁽²⁾	5.5	2.4	5.3
ZrO ₂ ⁽³⁾	2.1	1.6	3.2
ZrB ₂ ⁽¹⁾	13.3	6.5	22.6
ZrB ₂ ⁽²⁾	8.0	4.4	11.6
ZrB ₂ ⁽³⁾	4.8	2.8	7.8

收稿日期: 2012-03-20; 修回日期: 2012-06-24

基金项目: 燃烧与爆炸技术重点实验室基金(编号: 9140C35030706)

作者简介: 陈屹(1963-), 女, 工程师, 主要从事固体推进剂力学性能研究。

通讯联系人: 张佩(1985-), 男, 工程师, 主要从事固体推进剂配方及工艺研究。e-mail: huancheng1985104@126.com

表 2 实验配方

Table 2 The experimental formulas

codes	-	ZrO ₂ ⁽¹⁾	ZrO ₂ ⁽¹⁾	ZrO ₂ ⁽¹⁾	ZrO ₂ ⁽¹⁾	ZrO ₂ ⁽²⁾	ZrO ₂ ⁽³⁾	ZrB ₂ ⁽¹⁾	ZrB ₂ ⁽²⁾	ZrB ₂ ⁽³⁾
mass percent/%	-	1.0	1.5	2.0	2.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
sample	DB	DB1-1	DB1-2	DB1-3	DB1-4	DB2	DB3	DB4	DB5	DB6

2.3 样品制备

利用传统无溶剂法工艺制备吸收药团,经驱水和放熟后于卧式光辊压延机上压延塑化,塑化温度约为 85 °C,然后切成三种规格的药条用于测试:燃速测试药条 5 mm × 5 mm × 100 mm、火焰照片测试药条 5 mm × 2 mm × 15 mm 和燃烧温度波分布测试药条 ϕ 7 mm × 20 mm。

2.4 测试方法

按照 GJB - 770B - 2005 方法 706.1 “燃速-靶线法”测试样品燃速,使用仪器为手动调压式充氮靶线法燃速仪。

采用四视窗透明燃烧室单幅照相技术测得推进剂的稳态燃烧火焰照片。

使用“II”型钨铼微热电偶测试推进剂燃烧区的温度分布^[9]。

3 结果与讨论

3.1 推进剂配方燃烧性能测试结果

表 2 中的各推进剂配方燃速测试结果见图 1 ~ 图 3。

结合图 1 ~ 3 可知:(1) 空白配方具有低压燃烧平台(4 ~ 7 MPa),而 7 ~ 13 MPa 的燃速压力指数(由维也里公式求得)大于 0.5;(2) 加入中位粒径为 61.7 μ m 的 ZrO₂ 后,推进剂 4 ~ 13 MPa 的燃速均增大,其中,7 MPa 时燃速随 ZrO₂ 含量的增加逐渐增大;燃烧平台拓宽至 11.5 MPa,在 7 ~ 10 MPa 出现了“麦撒”燃烧现象(见图 1);(3) 推进剂 4 ~ 13 MPa 的燃速随 ZrO₂ 粒度的减小而增大,最大增幅达 73%;燃烧平台拓宽并向较高压力区间移动,在 7 MPa 以上出现了“麦撒”燃烧现象(见图 2);(4) 推进剂 4 ~ 13 MPa 的燃速随 ZrB₂ 粒度的减小呈增大趋势,最大增幅达 41%,且燃烧平台向较高压力区间移动(见图 3)。

对比分析以上燃速测试结果可以发现,ZrO₂ 和 ZrB₂ 对空白配方的燃烧反应有较强的催化作用,且该能力随材料粒度的减小而增大。为进一步明晰以上锆类材料对推进剂燃烧反应的催化机理,测试了燃速差异较大的配方“DB”和“DB3”在 7 MPa 压力下的稳态燃烧火焰照片及燃烧波温度分布特征值,测试结果分

别见图 4、图 5 和表 3。

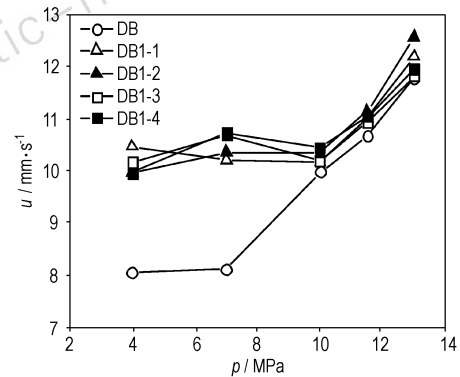
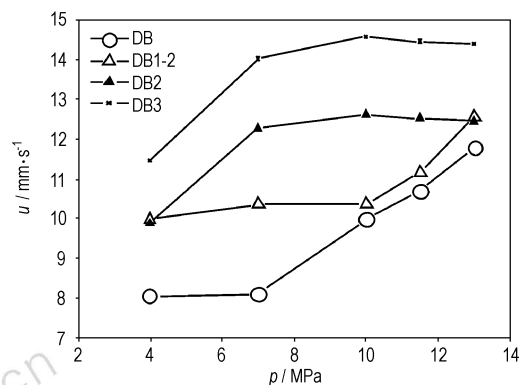
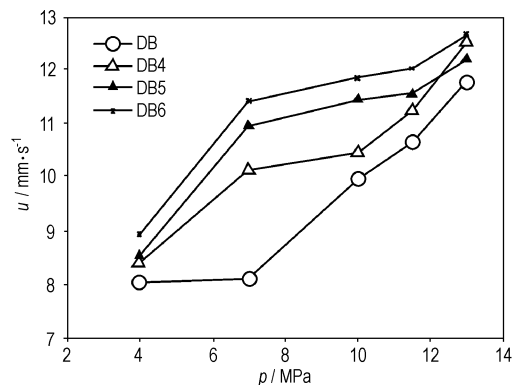
图 1 ZrO₂ 含量对推进剂燃速的影响Fig. 1 Effects of different amounts of ZrO₂ on the burning rate of the propellants图 2 ZrO₂ 粒度对推进剂燃速的影响Fig. 2 Effects of particle size of ZrO₂ on the burning rate of the propellants图 3 ZrB₂ 粒度对推进剂燃速的影响Fig. 3 Effects of particle size of ZrB₂ on the burning rate of the propellants



图4 空白配方在 7 MPa 下的稳态燃烧火焰

Fig. 4 Steady flame structure of blank formulation at 7 MPa

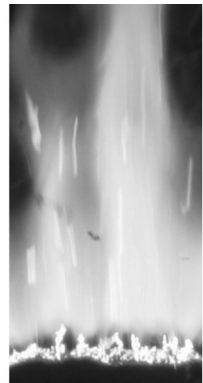


图5 配方“DB3”在 7 MPa 下的稳态燃烧火焰

Fig. 5 Steady flame structure of “DB3” formulation at 7 MPa

表3 推进剂燃烧波温度分布特征值

Table 3 Temperature distribution characteristics of combustion wave of the propellants

samples	DB	DB3
temperature grade of the solid body/ $^{\circ}\text{C} \cdot \text{mm}^{-1}$	-2934	-1548
temperature of combustion surface/ $^{\circ}\text{C}$	703	720
thick of dark zone/ μm	190	150
temperature grade of the dark zone/ $^{\circ}\text{C} \cdot \text{mm}^{-1}$	2797	2954
the highest temperature of the flame/ $^{\circ}\text{C}$	1942	1960

3.2 结果分析

观察图4和图5可以发现,配方“DB”的火焰结构中“暗区”厚度较大,燃面上仅有少数亮点存在,此为该配方在高压下燃速压力指数较大原因之一^[10]。配方“DB3”的火焰结构中暗区厚度相对较小,燃面上堆积着大量的“发光”碎片,且此碎片几乎贯穿了整个暗区,碎片周围也提前出现了二次燃烧火焰^[11],表明该区域内的燃烧反应异常剧烈。此外,“发亮”碎片随燃气流离开燃面的轨迹也比较明显。

一般而言,要提高螺压双基推进剂配方“DB”的燃速并得到较高压力区间的燃烧平台,需要增加铅、铜

和炭黑燃烧催化剂的使用量,而在本实验中通过外加一定含量的 ZrO₂ 和 ZrB₂ 即可达到相同效果。上述锆类化合物的熔点均高于 2900 K,在推进剂燃面上可保持固体颗粒状态,且其表面同时具有大量酸性和碱性催化中心,对富电子物质的化学反应有一定的吸附催化能力^[12],在化学合成中可作为催化剂及催化剂的载体使用^[13-14]。

结合以上分析结果和表3中推进剂燃烧波温度分布特征值可以推测:(1) ZrO₂ 和 ZrB₂ 对双基推进剂的燃烧反应有较强的催化能力,该催化能力随材料粒度的减少而增大,且主要作用于暗区、燃烧表面及燃面以下的凝聚相区;(2) 炽热的 ZrO₂ 和 ZrB₂ 可在燃面上保持固体颗粒状态,比表面积较大,能够吸附铅铜氧化物和富电子中间产物如醛类、NO₂、NO、CO 等,为催化燃烧反应提供更多活性中心的同时,增大了“催化床”的体积,增加了中间产物的“滞留”时间,从而提高了燃烧反应的速度和程度,使得单位时间内产生的热量增多,燃面温度升高,推进剂燃速增大,热积累也使该“催化床”呈明亮状态;(3) 贯穿了暗区的炙热“催化床”可使该区内反应活性较低的 NO 提前参与化学反应,造成暗区温度梯度增大,厚度减小,二次火焰区对燃面的热反馈也增加,最终使得推进剂燃速增大;(4) 随着压力升高,推进剂燃速增加,负载有铅铜催化剂、ZrO₂ 或 ZrB₂ 等物质的“催化床”随高速燃气流离开燃面,造成催化效率下降,出现了燃烧平台,甚至“麦撒”燃烧现象;(5) 由表3中的实验结果可以推测,ZrO₂ 和 ZrB₂ 还可能促进推进剂组分在较低温度下的热分解反应,从而增大凝聚相区的温度梯度,这一点需要进一步的实验验证。

4 结论

(1) 采用 ZrO₂ 和 ZrB₂ 分别代替部分铅铜催化剂最大可将螺压双基推进剂的燃速提高 73% 和 41%, 并得到更高压力的燃烧平台,达到了与增加铅盐含量相同的效果,从而降低有毒铅类催化剂的使用量。

(2) 高熔点的 ZrO₂ 和 ZrB₂ 能够作为催化剂和催化剂载体使用,对螺压双基推进剂燃烧反应有较强的催化能力,可以提高其凝聚相区温度梯度、燃面温度和暗区温度梯度,且该催化能力随锆类材料粒度的减少而增大。

参考文献:

[1] 王昕. 绿色火炸药及相关技术的发展与应用[J]. 火炸药学报,

- 2006, 29(5): 67–71.
WANG Xin. Development and application of green propellants and explosives and related technologies[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2006, 29(5): 67–71.
- [2] 宋秀铎, 赵凤起, 陈沛. 固体推进剂用非铅镉速催化剂研究最新进展[J]. 含能材料, 2004, 12(3): 184–188.
SONG Xiu-duo, ZHAO Feng-qi, CHEN Pei. Advance on lead-free combustion catalysts for solid rocket propellant[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004, 12(3): 184–188.
- [3] 王晗, 赵凤起, 高红旭, 等. 纳米邻苯二甲酸铅的制备及其对双基推进剂燃烧催化的研究[J]. 含能材料, 2006, 14(1): 45–48.
WANG Han, ZHAO Feng-qi, GAO Hong-xu, et al. Preparation of nano-size lead phthalate and its catalysis for double-base propellant combustion[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(1): 45–48.
- [4] 赵凤起, 洪伟良, 陈沛, 等. 纳米催化剂对双基系推进剂燃烧性能的影响[J]. 火炸药学报, 2004, 27(3): 13–16.
ZHAO Feng-qi, HONG Wei-liang, CHEN Pei, et al. Effect of nano-catalysts on the combustion properties of DB/RDX-CMDB propellants[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2004, 27(3): 13–16.
- [5] Warren L. C. Minimum signature isocyanate cured propellant containing bismuth compounds as ballistic modifiers; US6168677[P], 2001.
- [6] Thompson. Bismuth and copper ballistic modifier for double-base propellant; US5652409[P], 1997.
- [7] 张衡, 赵凤起, 张晓宏, 等. 3-硝基邻苯二甲酸铅的制备及其对双基系推进剂的催化作用[J]. 火炸药学报, 2009, 32(1): 1–4.
ZHANG Heng, ZHAO Feng-qi, ZHANG Xiao-hong, et al. Preparation of zirconium 3-nitrophthalate and its effect on combustion of double-base propellant and RDX-CMDB propellant[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2009, 32(1): 1–4.
- [8] 张晓宏, 张佩, 王百成, 等. 新型燃烧稳定剂对双基固体推进剂燃烧性能的影响[J]. 含能材料, 2011, 19(5): 557–560.
ZHANG Xiao-hong, ZHANG Pei, WANG Bai-cheng, et al. Effect of new combustion stabilizers on combustion performances of double-based propellant[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2011, 19(5): 557–560.
- [9] 王瑛, 孙志华, 赵凤起, 等. NEPE 推进剂燃烧机理研究[J]. 火炸药学报, 2000(4): 24–26.
WANG Ying, SUN Zhi-hua, ZHAO Feng-qi, et al. Study on combustion mechanism of NEPE propellant[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2000(4): 24–26.
- [10] 董存胜, 张珊珊. 固体推进剂燃烧波结构与燃速及压力指数的关系研究[J]. 火炸药, 1995(3): 6–12.
- [11] 王江宁. 双基和改性双基推进剂催化燃烧规律研究[D]. 北京理工大学, 2004.
- [12] 俞建长, 胡胜伟, 徐卫军. 阴离子表面活性剂辅助模板途径合成介孔结构氧化锆纳米晶[J]. 化学学报, 2005, 63(15): 1429–1432.
YU Jian-chang, HU Sheng-wei, XU Wei-jun. Anionic surfactant-assisted synthesis of mesoporous zirconia nanocrystallite[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2005, 63(15): 1429–1432.
- [13] 董国军, 李婷. MgO/ZrO₂ 的制备表征及催化合成碳酸二异辛酯[J]. 精细化工, 2009(2): 166–169.
DONG Guo-jun, LI Ting. Characterization and preparation of zirconia-supported MgO and its use in di-2-ethyl-hexyl carbonate synthesis[J]. *Fine Chemicals*, 2009, 26(2): 166–169.
- [14] 李佩珩, 魏众, 刘伟, 等. 稀土催化材料——铈锆固溶体的研究与应用[J]. 中国稀土学报(中文版), 2003, 21(z2): 26–29.
LI Pei-heng, WEI Zhong, LIU Wei, et al. Rare Earth catalytic materials: Study and application of ceria-zirconia solid solutions[J]. *Journal of The Chinese Rare Earth Society*, 2003, 21(z2): 26–29.

Application of ZrO₂ and ZrB₂ in Screw Extrusion Double-based Propellants

CHEN Zhu, ZHANG Pei, ZHANG Xiao-hong, CHEN Xue-li, WANG Ying, CAO Lei, FAN Ming-hui

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

Abstract: The effects of ZrO₂ and ZrB₂ on combustion performances of screw extrusion double-based (DB) propellant composed of 57% of NC, 33% of NG, 0.7% of carbon black and copper salt, 2.0% of lead salt and 7.3% of other additives were studied. Their reaction mechanisms were explored by steady combustion photos and the temperature distribution of combustion zone. The results indicate that when lead/copper combustion catalysts are partly replaced respectively by ZrO₂ and ZrB₂, the burning rate of the DB propellant at 7 MPa can increase, and its low pressure combustion plateau moves to above 7 MPa, and is broadened to 13 MPa, and with decreasing the granularity of ZrO₂ and ZrB₂, the burning rate of propellant increases, showing that ZrO₂ and ZrB₂ have better catalytic effects on this propellant.

Key words: physical chemistry; solid propellant; high-melting point zirconic materials; combustion catalyst; catalytic mechanism

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.01.012