

燃烧稳定剂对 RDX-CMDB 推进剂热分解特性的影响

陈雪莉, 王瑛, 张佩, 程丽萍, 李猛, 张丽涵

(西安近代化学研究所燃烧与爆炸技术重点实验室, 陕西 西安 710065)

摘要: 用高压 DSC 和 II 型钨铼微热电偶实验研究了 5 种燃烧稳定剂 (Al_2O_3 、 ZrB_2 、 ZrO_2 、 SiC 、 WC) 对 RDX-CMDB 推进剂的热分解特性及燃烧波温度分布的影响。结果表明, 随着压力的升高, RDX-CMDB 推进剂的两个特征分解峰温降低, 分解热增加。相同压力下, 5 种燃烧稳定剂对两个特征峰温的影响不大, 但对分解热影响显著, 其影响程度为 ZrO_2 和 WC 最大(甚至能将 5 MPa 下的分解热提高 28% 以上), Al_2O_3 次之, ZrB_2 、 SiC 最小; 不同燃烧稳定剂对 RDX-CMDB 推进剂燃烧的作用区间不同, ZrO_2 和 WC 主要作用于固相反应区及嘶嘶区, Al_2O_3 则作用于气相区, 使作用区域的放热量及温度梯度明显提高。

关键词: 物理化学; 燃烧稳定剂; 热分解; 燃烧机理; RDX-CMDB 推进剂

中图分类号:TJ55; V512

文献标志码:A

文章编号:1007-7812(2012)05-0070-04

Influence of Combustion Stabilizers on the Thermal Decomposition Characteristics of RDX-CMDB Propellant

CHEN Xue-li, WANG Ying, ZHANG Pei, CHENG Li-ping, LI Meng, ZHANG Li-han

(Science and Technology on Combustion and Explosion Laboratory, Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: The effects of five combustion stabilizers including Al_2O_3 , ZrB_2 , ZrO_2 , SiC and WC on the thermal decomposition characteristics and the combustion wave temperatures of RDX-CMDB propellant were studied by PDSC and II mode miniature W/Rt thermocouples. The results show that as pressure increasing, the two decomposition peak temperatures in RDX-CMDB propellant decrease and the decomposition heat increases. Under the same pressure, the influence of the five combustion stabilizers on the two decomposition peak temperatures is inconspicuous, and the influence on the decomposition heat is obvious. The influence of ZrO_2 and WC is the most obviously, and the decomposition heat can be enhanced more than 28 percent at the pressure of 5 MPa. The influence of Al_2O_3 is slightly apparent and the influence of ZrB_2 and SiC is unapparent. The combustion positions of the five combustion stabilizers acting on the RDX-CMDB propellant are different. The ZrO_2 and WC stabilizers mainly act on the condense phase reaction zone and fizz zone of RDX-CMDB propellant, while the Al_2O_3 stabilizer acts on the gas phase zone of RDX-CMDB propellants.

Key words: physical chemistry; combustion stabilizers; thermal decomposition; combustion mechanism; RDX-CMDB propellant

引言

RDX-CMDB 推进剂常以 Al_2O_3 、 SiO_2 、 ZrO_2 等化合物作为燃烧稳定剂来抑制火箭发动机的不稳定燃烧。关于燃烧稳定剂的作用机理, 最常见的是

Culick^[1-2]微粒阻尼理论, 该理论认为固液体微粒与周围的介质存在物化特性差异, 从而产生动力弛豫, 导致对声能的粘滞性耗散。Fred S. Blomshield^[3]等人认为, 燃烧稳定剂改变了推进剂的燃烧响应行为。单文刚^[4]等研究表明, 燃烧稳

收稿日期: 2012-05-24; 修回日期: 2012-06-22

基金项目: 火炸药燃烧国防科技重点实验室基金项目资助(9140C35030706)

作者简介: 陈雪莉(1971—), 女, 高级工程师, 从事固体推进剂燃烧技术研究。

定剂 Al_2O_3 与燃烧催化剂粒径相当时, 对 RDX-CMDB 推进剂的燃烧性能影响较为明显。张晓宏^[5]等利用调节 Al_2O_3 粒径的方法提高螺压推进剂的燃速, 使平台燃速提高了 3.5 mm/s。张晓宏、张佩等^[6]研究了含不同燃烧稳定剂的 RDX-CMDB 燃烧性能和弹道性能, 认为燃烧稳定剂不仅起到抑制不稳定燃烧的效果, 还可改变其燃烧性能。因此, 添加燃烧稳定剂不仅有可能产生微粒阻尼作用, 还有可能进一步改变推进剂的燃烧行为。

本研究通过高压热分析及燃烧波温度分布实验, 研究了燃烧稳定剂对 RDX-CMDB 推进剂燃烧特性的影响, 探索燃烧稳定剂在 RDX-CMDB 推进剂燃烧过程中所起的作用, 为 RDX-CMDB 推进剂不稳定燃烧抑制机理研究提供参考。

1 实验

1.1 药柱的制备

RDX-CMDB 推进剂的基础配方(质量分数)为: NC 和 NG 47.0% ~ 57.0%, RDX 25.0% ~ 35.0%, 燃烧稳定剂 1.5% ~ 2.0%, 燃烧催化剂及其他助剂 9.0%。其中, 6 个配方样品使用的稳定剂分别为: 不使用燃烧稳定剂、 Al_2O_3 、 ZrB_2 、 ZrO_2 、 SiC 、WC, 所对应的推进剂编号分别为 C_0 、 C_1 、 C_2 、 C_3 、 C_4 、 C_5 。

固体推进剂样品均采用淤浆浇铸工艺, 将经过预处理的 NC、NG、RDX、燃烧稳定剂及其他添加剂在 2 L 行星式捏合机中捏合 40 min, 出料抽真空后于 70℃ 下固化 72 h, 退模, 成型。

1.2 性能测试

高压热分解实验: 用美国 TA 公司 DSC910s 高压差示扫描量热仪测试样品在不同压强下(1~10 MPa)的热分解特性, 压力环境用氮气充压, 试样量为 1.0~2.0 mg, 升温速率为 10℃/min。

燃烧波温度分布实验: 将 II 型钨铼微热电偶埋设在推进剂试样($\Phi 5 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$)的中间, 包覆数次晾干后垂直安装于点火架上, 置于四视透明窗燃烧室中, 充氮气至设定压力并保持动态平衡, 然后点火。数字采集系统记录从热电偶逐渐接近燃烧表面并通过燃烧表面进入气相区、最后通过火焰区整个燃烧过程的温度分布。

2 结果与讨论

2.1 燃烧稳定剂对 RDX-CMDB 推进剂的高压热分解特性的影响

含燃烧稳定剂的 RDX-CMDB 推进剂的高压差示

扫描量热仪测量结果见图 1 和图 2。图 1 为 1~5 MPa 下 C_0 配方的 PDSC 曲线, 图 2 为 1 MPa 时 C_0 ~ C_5 的 PDSC 曲线, 其他压强的 PDSC 曲线与此相似。表 1 为配方 C_0 ~ C_5 的 PDSC 特征量, 其中, ϵ 为分解热增加率, $\epsilon = \frac{\Delta H_c - \Delta H_0}{\Delta H_0} \times 100\%$, ΔH_c 为含稳定剂推进剂的分解热; ΔH_0 为空白推进剂的分解热。

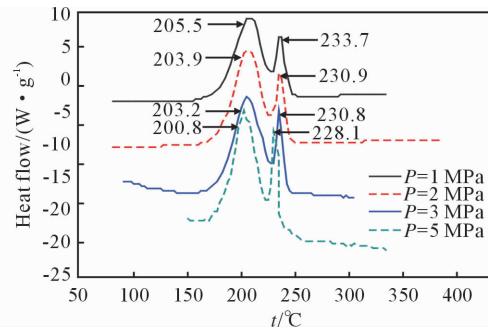


图 1 1~5 MPa 下 C_0 配方的 PDSC 曲线

Fig. 1 PDSC curves of C_0 propellant at the pressure of 1~5 MPa

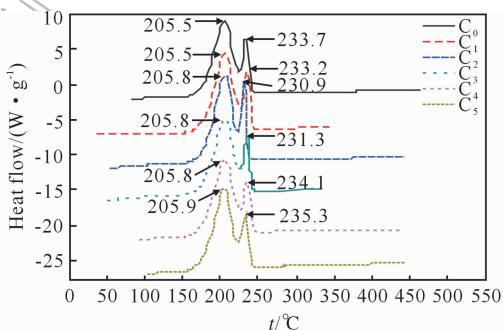


图 2 1 MPa 下 C_0 ~ C_5 配方的 PDSC 曲线

Fig. 2 PDSC curves of C_0 ~ C_5 propellants at the pressure of 1 MPa

从图 1 和图 2 可以看出, PDSC 曲线有两个放热分解峰, 分别对应双基组分(NC、NG)和 RDX 的放热分解。空白配方 C_0 的两个特征分解峰温随压力的升高, T_{p1} 由 1 MPa 下的 205.5℃ 降低到 5 MPa 下的 200.8℃, T_{p2} 由 1 MPa 下的 233.7℃ 降低到 5 MPa 下的 228.1℃。而在相同压力下, 含不同燃烧稳定剂的 RDX-CMDB 推进剂两个特征峰温差异不大。

由表 1 可知, 添加燃烧稳定剂后, RDX-CMDB 推进剂的两个特征峰温与空白配方相比变化很小。但是, 对分解热 ΔH_c 的影响却十分明显。以空白配方 C_0 配方的分解热作为参比值, 在 1 MPa 下, C_1 ~ C_5 配方的分解热分别提高了 3.63%、-1.7%、10.53%、3.06% 和 10.19%; 5 MPa 时分别提高了 11.19%、3.27%、28.24%、6.9% 和 15.48%。而 2 MPa 和 3 MPa 下, 只有 C_3 、 C_5 、 C_1 的分解热有小幅的增加, C_2 和 C_4 配方则有不同程度的下降, C_4

的分解热甚至降低了 8%。

表 1 燃烧稳定剂时 RDX-CMDB 推进剂的热分解特征量的影响

Table 1 Effect of combustion stabilizers on thermal decomposition characteristics of RDX-CMDB propellants

推进剂代号	p/MPa	$T_{p1}/\text{°C}$	$T_{p2}/\text{°C}$	$\Delta H_c/(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$\epsilon/\%$
C ₀	1	205.5	233.7	2450	0
C ₀	2	203.9	230.9	2764	0
C ₀	3	203.2	230.8	2825	0
C ₀	5	200.8	228.1	3057	0
C ₁	1	205.5	233.2	2539	3.63
C ₁	2	203.6	233.6	2764	0
C ₁	3	202.8	230.9	2909	2.97
C ₁	5	198.8	228.4	3398	11.19
C ₂	1	205.8	230.9	2408	-1.7
C ₂	2	203.9	230.8	2676	-3.18
C ₂	3	202.3	231.3	2907	2.9
C ₂	5	199.6	228.0	3156	3.27
C ₃	1	205.8	231.3	2708	10.53
C ₃	2	203.4	232.4	2934	6.15
C ₃	3	202.6	232.5	3172	12.28
C ₃	5	198.9	229.1	3919	28.24
C ₄	1	205.8	234.1	2525	3.06
C ₄	2	203.8	232.6	2539	-8.14
C ₄	3	203.8	231.2	2578	-8.74
C ₄	5	202.2	233.1	3267	6.90
C ₅	1	205.9	233.3	2699	10.19
C ₅	2	203.8	231.7	2794	1.08
C ₅	3	202.8	232.0	2930	3.72
C ₅	5	199.1	229.2	3529	15.48

以上结果表明, 1~5 MPa 内, 对于同一配方, 随着压力的升高, 双基组分的分解峰温 T_{p1} 和 RDX 的分解峰温 T_{p2} 均有降低趋势, 其分解峰总面积即分解放热总量 ΔH_c 却随压力的增加而增大。这可能是压力增大抑制了推进剂中 NG 的

Table 2 Effect of combustion stabilizers on distribution the data of combustion wave temperature of RDX-CMDB propellants

推进剂代号	p/MPa	$T_a/\text{°C}$	$T_s/\text{°C}$	$T_c/\text{°C}$	$T_g/\text{°C}$	$T_f/\text{°C}$	温度梯度/($\text{°C} \cdot \text{ms}^{-1}$)		
							固相反应区	嘶嘶区	气相反应区
C ₀	1	310	490	1100	1550	1950	8.13	9.09	2.83
C ₀	2	330	505	1250	1580	2230	41.2	25.0	12.2
C ₀	3	330	505	1240	1575	2238	40.2	47.6	34.6
C ₀	5	330	508	1245	1595	2235	64.1	80.4	70.0
C ₁	1	335	503	1270	1584	1953	6.94	9.55	3.31
C ₁	2	330	505	1264	1583	2240	31.0	27.0	36.1
C ₁	3	335	510	1264	1584	2240	35.9	48.4	66.6
C ₁	5	335	502	1268	1583	2240	56.9	78.5	78.6
C ₂	1	337	506	1269	1582	1958	7.71	9.94	5.85
C ₂	2	337	500	1266	1583	2240	24.5	23.1	23.9
C ₂	3	332	505	1265	1583	2237	30.2	37.0	26.3
C ₂	5	335	507	1266	1583	2240	38.2	98.6	76.8

气化及 NC、NG 和 RDX 分解产物的扩散, 从而提高了在凝聚相表面的 NO₂ 的浓度, 加快了自催化反应速度, 使该推进剂的分解峰温向低温移动。因此, 5 种稳定剂中, ZrO₂ 和 WC 对 RDX-CMDB 推进剂的分解热影响最大, Al₂O₃ 次之, ZrB₂、SiC 最小。

2.2 燃烧稳定剂对 RDX-CMDB 推进剂的燃烧波温度分布的影响

含不同燃烧稳定剂的 RDX-CMDB 推进剂的燃烧波温度分布曲线如图 3 所示, 不同压力下的燃烧波温度分布的特征量列于表 2。由表 2 实验结果可知, C₀~C₅ 配方均有 5 个特征温度, 即: 推进剂中组分的升华、蒸发及融熔温度 T_a , 推进剂燃烧表面温度 T_s , 气、液、固共存的嘶嘶区温度 T_c , 暗区温度 T_g 和火焰区温度 T_f 。除 1 MPa 火焰区温度之外, 其他特征温度基本不随压力变化, 但固相反应区温度梯度、嘶嘶区温度梯度、气相反应区温度梯度却有明显不同。

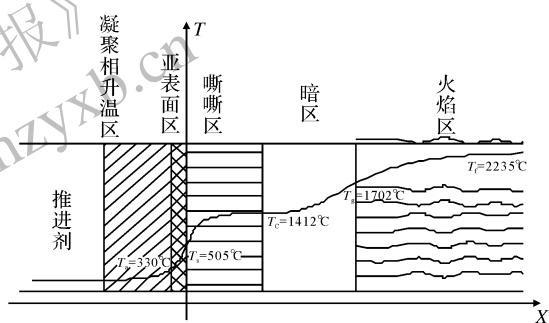


图 3 含不同燃烧稳定剂的 RDX-CMDB 推进剂的燃烧波温度分布曲线

Fig. 3 Curve of combustion wave temperature of RDX-CMDB propellant with different combustion stabilizers

续表 2

推进剂 代号	p /MPa	T_a /°C	T_s /°C	T_c /°C	T_g /°C	T_f /°C	温度梯度/(°C · ms ⁻¹)		
							固相反应区	嘶嘶区	气相反应区
C ₃	1	327	505	1270	1584	1961	17.6	10.5	3.21
C ₃	2	333	510	1270	1585	2230	35.1	35.1	18.3
C ₃	3	333	509	1267	1582	2240	44.7	50.6	42.7
C ₃	5	327	510	1264	1585	2236	73.8	102	75.0
C ₄	1	337	505	1269	1584	1957	9.33	10.6	5.34
C ₄	2	330	502	1266	1581	2238	33.6	22.8	30.0
C ₄	3	330	502	1265	1579	2234	31.9	28.4	28.3
C ₄	5	326	498	1266	1617	2313	37.1	62.7	60.0
C ₅	1	330	502	1250	1570	1960	25.7	18.6	5.18
C ₅	2	325	501	1264	1594	2230	40.2	40.3	22.3
C ₅	3	335	506	1251	1605	2238	42.2	58.6	52.5
C ₅	5	333	508	1250	1585	2236	72.8	112.1	75.3

从表 2 可以看出:(1)3 个区的温度梯度均随压力的升高而升高,但稳定剂不同会引起温度梯度的明显差异;(2)不同稳定剂的作用区域不同;(3)相同压力下,不同稳定剂作用相差较大。

以上结果表明, C₀~C₅ 推进剂的 T_a 、 T_s 、 T_c 、 T_g 4 个特征温度几乎不随压力变化而变化, 而 1 MPa 下 C₀~C₅ 推进剂的 T_f 明显低于 2~5 MPa 下火焰区的温度, 这可能是压力较低使火焰区反应物 NO 和 CO 反应不完全所致。

由表 1 和表 2 可见, C₃ 和 C₅ 配方的分解热和 3 个区的温度梯度均有明显提高, 1 MPa 时温度梯度是 C₀ 配方的 2~3 倍。C₃ 和 C₅ 的固相反应区和嘶嘶区的温度梯度明显高于其他配方, 说明 ZrO₂ 和 WC 的作用效果主要在固相反应区和嘶嘶区, 这可能与 ZrO₂ 和 WC 的物化性能有关。ZrO₂ 不仅同时具有表面酸性位和碱性位, 而且还具有优良的离子交换性能及表面富集的氧缺位, 因此, 它既可以单独作为催化剂使用, 也可以载体或助剂的角色出现^[7]。WC 表面碳的存在使其形成了类似铂的电子表面特性, 从而具有了良好的催化性能^[8]。

与 C₀ 配方相比, C₁ 配方的分解热有所提高, 凝聚相反应区和嘶嘶区的温度梯度与 C₀ 相当, 说明 Al₂O₃ 在这两个区的作用不明显。而气相区温度梯度却有显著提高, 这可能是被气流带走的 Al₂O₃ 与 Pb-Cu 盐催化剂在气相区起了协同催化作用。由于 Al₂O₃ 存在 α 和 γ 两种晶型, 且在一定条件下可以转换。而 γ -Al₂O₃ 是 Pb、Cu 金属化合物的优良载体, 其尖晶石结构表面有许多 O⁻ 堆积形成的缝隙, Pb²⁺、Cu⁺ 可填充在缝隙中形成配位化合物, 对有机气体产生吸附作用, 从而促进催化剂对燃烧过程气相反应的催化作用。因此, 使 C₁ 配方的气相区温度梯度增大。

与 C₀ 醒方相比, C₂ 和 C₄ 配方 3 个区的温度梯度略有下降, 结合表 1 的热分解结果, 认为 ZrB₂ 和 SiC 燃烧稳定剂对 RDX-CMDB 推进剂的燃烧性能影响不大, 也就是说, 它们没有改变 RDX-CMDB 推进剂的燃烧响应, 只起到了微粒阻尼的功效。

3 结论

(1) Al₂O₃、ZrB₂、ZrO₂、SiC、WC 燃烧稳定剂对 RDX-CMDB 推进剂两个分解峰温影响不大, 但对分解热影响显著, 其影响程度为 ZrO₂ 和 WC 最大, Al₂O₃ 次之, ZrB₂、SiC 较小。对于同一配方, 随着压力的升高, 双基组分和 RDX 的分解峰温降低, 分解热增加。

(2) 加入燃烧稳定剂后, RDX-CMDB 推进剂的燃烧波温度分布除 1 MPa 火焰区温度之外的 5 个特征温度不随压力变化而变化, 固相反应区、嘶嘶区和气相反应区温度梯度随压力升高而增大。不同稳定剂作用区间不同, ZrO₂ 和 WC 主要作用于固相反应区及嘶嘶区, 而 Al₂O₃ 则作用于气相区。

参考文献:

- [1] Culick F E C. T-burner testing of metallized solid propellants[R]. California: Air Force Rocket Propulsion Laboratory, 1974.
- [2] Culick F E C. Stability of longitudinal oscillations with pressure and velocity coupling in solid propellant rocket[J]. Combustion Science and Technology, 1970, 2: 179-201.
- [3] Blomshield F S, Stalnaker R A, Beckstead M W. Combustion instability additive investigation, 99-2226 [R]. New York: AIAA, 1999.
- [4] 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.

(下转第 90 页)

(2) EI 发射药在实现高能量的同时,燃速在低压力下较小,高压下较大,实现了在药型不变的情况下,具有较强的燃烧渐增性。

(3) 在 NG 浸渍量和聚酯浸渍量配比合适的条件下,EI 发射药的火药力和燃烧渐增性可以做到同步增加。

参考文献:

- [1] Vogelsanger B, Ryf K. EI-technology-the key for high performance propulsion design[C]//29th International Annual Conference of ICT. Karlsruhe: ICT, 1998.
- [2] 王琼林,刘少武,潘清,等. 小尺寸枪药表面高分子钝感剂浓度分布测试研究[J]. 火炸药学报,2000,23(3):13-15.
WANG Qiong-lin, LIU Shao-wu, PAN Qing, et al. Study on determination of polymer deterrent concentration profile in small-sized gun propellant[J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2000, 23 (3):13-15.
- [3] 潘清,王琼林,王明,等. 显微红外光谱法测定改性单基发射药中功能组分的浓度分布[J]. 火炸药学报, 2009,32(3):79-82.
PAN Qing, WANG Qiong-lin, WANG Ming, et al. Determination the concentration profile of functional components in modified single base propellant by FTIR microspectroscopy[J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2009,32(3):79-82.
- [4] 王琼林,李上文,王泽山. 高分子钝感剂在发射药中的扩散性能研究[J]. 火炸药学报,2000,23(1):14-16.
WANG Qiong-lin, LI Shang-wen, WANG Ze-shan. Research development for diffusion of deterrent in gun propellant[J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2000,23(1):14-16.
- [5] 梁勇,王琼林,于慧芳,等. 增能钝感单基药的燃烧特性[J]. 含能材料,2007,15(6):597-599.
LIANG Yong, WANGQiong-lin, YU Hui-fang, et al. Combustion properties of the energy-increased desensitized single-base propellant[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2007,15(6):597-599.
- [6] 刘波,王琼林,刘少武,等. 提高改性单基药燃烧性能的研究[J]. 火炸药学报,2010,33(4):82-84.
LIU Bo, WANG Qiong-lin, LIU Shao-wu, et al. Study on improvement of combustion performance of the modified single base propellant[J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2010,33(4):82-84.
- [7] 熊立斌,应三九,罗付生. 高效液相色谱法测定单基球扁药中钝感剂的含量[J]. 火炸药学报,2001,24(2):54-55.
XIONG Li-bin, YING San-jiu, LUO Fu-sheng. Determination of the deterrents in the single-base oblate spherical powder by high-performance liquid chromatography[J]. Chinese Journal of Explosives and Pella-nts, 2001,24(2):54-55.

(上接第 73 页)

- 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 Rocke Technology, 1997,20(2): 53-56.
- [5] 张晓宏,张蕊娥,王百成,等. 利用燃烧稳定剂调节燃速的研究[J]. 火炸药学报, 2000, 23(3):28 -29.
ZHANG Xiao-hong, ZHANG Rei-e, WANG Bai-cheng, et al. Study on burning rate regulating by combustion stabilizer[J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2000, 23(3):28 -29.
- [6] 张晓宏,张佩,刘小刚,等. 新型燃烧稳定剂对浇铸 RDX-CMDB 推进剂燃烧性能的影响[J]. 火炸药学报, 2010,33(6):87-90.

- ZHANG Xiao-hong, ZHANG Pei, LIU Xiao-gang, et al. Effect of new combustion stabilizers on the combustion performance of RDX-CMDB propellant [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2010, 33(6):87-90.
- [7] 刘源,钟炳,彭少逸,等. 超细二氧化锆的制备和表征[J]. 物理化学学报,1995,11(9):781-784.
LIU Yuan, ZHONG Bing, PENG Shao-yi, et al. The preparation and characterization of ultrafine ZrO_2 [J]. Acta Phys Chem,1995,11(9):781-784.
- [8] Santos J B O, Valenca G P, Rodrigues J A J. Catalytic decom position of hydrazine on tungsten carbide: The influence of adsorbed oxygen[J]. Journal of Catalysis, 2002(210): 1-6.