

文章编号: 1006-9941(1999)03-0115-03

# 高能硝胺推进剂的暗区压强敏感性分析

庞爱民<sup>1</sup>, 王北海<sup>1</sup>, 田德余<sup>2</sup>

(1. 湖北红星化学研究所, 湖北 襄樊 441003;

2. 国防科技大学五系, 湖南 长沙 410073)

**摘要:** 从高能硝胺推进剂的燃烧波共性(都存在暗区)出发, 分析了暗区压强敏感的物理化学本质, 并根据暗区总化学反应, 经过理论上推导, 认为暗区厚度与压强的三次方成反比, 与 Kubota 的实验研究结果相近。

**关键词:** 高能硝胺推进剂; 燃烧性能; 压强指数

**中图分类号:** V512

**文献标识码:** A

## 1 引言

自本世纪40年代产生以来, 复合固体推进剂先后经历了沥青、聚硫、聚酯、聚氯乙烯、聚氨酯、聚丁二烯(端羧基和羟基)、NEPE和叠氮类推进剂等品种的更替<sup>[1]</sup>。其能量的提高, 主要是靠引入金属粉和各种高能物质(如硝胺、含能增塑剂等)来实现的。70年代末产生的NEPE推进剂突破了传统的复合和双基推进剂的界限, 引入了大量硝胺(HMX)氧化剂和硝酸酯增塑剂, 是目前已服役的能量最高的推进剂。随着现代战争和局部防御的进一步要求, 在NEPE推进剂的基础上, 出现了新一代高能硝胺类推进剂, 其特点是: 以惰性或含能粘合剂体系为基础, 加入大量硝胺(HMX或RDX, CL-20等)和含能增塑剂, 辅以其他添加剂, 形成了一类高能量、低特征信号的新型推进剂, 但该类推进剂的燃烧性能难以调节, 燃速压强指数偏高。国内外许多学者对此进行了研究<sup>[3-7, 9, 10]</sup>, 认为这些不足是由硝胺本身所致, 因而研究重点主要放在硝胺氧化剂本身的催化上。研究表明: 在双基、改性双基推进剂和叠氮/硝胺类推进剂中可以实现燃烧性能的调节, 但对于硝胺复合和NEPE推进剂而言, 调节燃烧性能仍然缺少有效的技术途径<sup>[8]</sup>。本文试图从该类推进剂的燃烧波结构特点出发, 找出该类推进剂的共性, 揭

示其本质, 为其燃烧性能的调节提供依据。

高能硝胺推进剂主要分为三类: a. 硝胺双基推进剂, 如HMX(RDX)-CMDB推进剂; b. 硝胺复合推进剂, 如AP/HMX/(RDX)/HTPB推进剂; c. NEPE推进剂和叠氮/硝胺类推进剂等。

比较上述各类推进剂的燃烧波结构发现<sup>[8]</sup>: 在DB、AP-CMDB、HMX-CMDB、AP-HMX-CMDB、CDB、XLDB、硝胺复合推进剂、叠氮/硝胺推进剂和NEPE推进剂等的燃烧波火焰结构中有一个共性, 即都不同程度地存在暗区, 而且暗区厚度对压强特别敏感(压强增加, 暗区变薄或消失)。我们知道, 暗区的存在将减弱或阻止发光火焰反应的热反馈, 在低压下存在暗区则导致燃速降低, 而在较高压强下暗区变薄或消失将有利于热反馈, 提高高压下的燃速。由此可见, 暗区的这一特性将导致推进剂在高、低压强下燃速相差较大, 使压强指数升高。所以研究暗区的物理化学特性及其压强敏感性具有非常重要的意义。

## 2 高能硝胺推进剂的暗区厚度对压强的敏感性

### 2.1 高能硝胺推进剂暗区的化学本质

在纯DB类推进剂中, 暗区中的主要反应性物质有: NO、CO、H<sub>2</sub>等; 该区发生的NO还原反应进行缓慢, 属于三级反应, 因此压强对其影响显著。

在硝胺(HMX或RDX)-CMDB推进剂中, 暗区的主要反应性化学物质除了DB推进剂暗区的物质外, 还有硝胺的特殊产物NO和N<sub>2</sub>O等。因此该区的化学反应(NO和N<sub>2</sub>O的还原反应)同样进行得缓慢, 受压强

收稿日期: 1998-12-21 修回日期: 1999-05-04

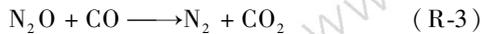
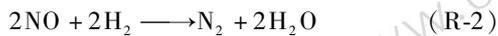
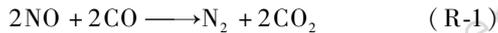
基金项目: 国防预研基金资助项目(J12.6.2)

作者简介: 庞爱民(1967-), 男, 工学博士, 高级工程师, 从事复合固体推进剂配方及性能研究, 发表论文20余篇。

影响也非常显著。

在含 AP 的 CMDB 推进剂,或 CDB、XLDB,乃至 NEPE 推进剂中也不同程度地存在暗区<sup>[8]</sup>。但 AP 的存在导致暗区变薄,当 AP 含量增加到一定量时暗区消失。在有暗区的情况下,其反应物组成及其规律与 HMX-CMDB 推进剂类似。

高能硝胺推进剂暗区的主要化学反应如下:



## 2.2 推进剂暗区厚度对压强敏感的物理化学本质

对于存在暗区的推进剂来讲,暗区的厚度实际上是近表面反应区与发光火焰区间的距离,也就是表面反应区反应产物进一步反应形成发光火焰的准备(预热)距离。在该区中,从近表面反应区生成的物质(如 NO、H<sub>2</sub>、CO 等)发生缓慢的放热反应,当热量逐步积累,温度达到 1000 ~ 1500℃ 时,就产生发光火焰区。影响暗区热效应的因素有:一是近表面反应区终点的产物温度,它取决于近表面区的反应放热量,若单位时间内放热量大,则进入暗区的反应物的起始温度就高;二是发光火焰区的热反馈,一般是恒定的;三是压强对暗区气相反应的影响,暗区进行的缓慢的气相化学反应,由于压强的升高而反应速度加快,因而放热量也增加。此外,暗区的化学反应方向(NO、N<sub>2</sub>O 的还原)基本上是气体体积减小的方向,因此,压强升高,也非常有利于这些反应的进行。因为无论是近表面区的反应,还是发光火焰区的反应,都是气相反应,所以压强升高,气体反应速度加快,热效应增加,结果是暗区温度迅速升高,达到发光火焰的准备时间(对应于稳态燃气流的一段距离,即暗区厚度)大大缩短,表现为暗区厚度随压强的升高而迅速变薄。这正是暗区对压强敏感的物理化学本质。

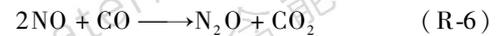
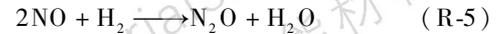
上述三方面的化学反应中,暗区的化学反应速度最慢,是速控步骤。

### 2.3 高能硝胺推进剂的暗区厚度对压强的敏感性

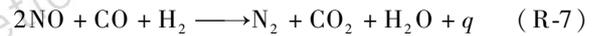
从化学反应动力学角度,以暗区反应(R-1 ~ R-4)来定性推导说明高能硝胺推进剂的暗区厚度与压强的关系。

化学反应动力学研究发现<sup>[11]</sup>,NO 与 H<sub>2</sub> 的还原反应是三级反应(有时也称为三分子反应),而且 NO 的

还原中间产物为 N<sub>2</sub>O,即除了 R-2、R-4 反应外,还有如下两种反应。



综合这些反应,可得到暗区总反应式为:



根据质量作用定律,反应速度  $v$  为:

$$v = k[\text{NO}]^2[\text{CO}][\text{H}_2] \quad (1)$$

$k$  为速度常数。

设暗区中反应物总量  $w$  一定,各反应物比例一定,NO、N<sub>2</sub>O、CO、H<sub>2</sub> 分别占  $x$ 、 $y$ 、 $z$ 、 $f$ 。体系压强为  $p$ ,则根据道尔顿分压定律得:

$$v = k(x^2zfR^{-4}T^{-4})p^{2+1+1} = k_0p^4 \quad (2)$$

$$\text{其中 } k_0 = k(x^2zfR^{-4}T^{-4})$$

由于单位时间内(R-7)式化学反应放热量  $Q$  正比于反应速度  $v$ ,则:

$$Q = vq = qk_0p^4 \quad (3)$$

于是暗区气体从  $T_s$  升至 1000℃,所需的时间  $t$  为:

$$t = w(1000 - T_s)/Q \quad (4)$$

根据燃烧表面上方的质量连续条件,暗区内气体流速:

$$m = \rho_p r / \rho_d = (\rho_p / \rho_d) ap^n \quad (5)$$

不妨设推进剂燃速压强指数  $n$  为 1,(5)式变为:

$$m \sim p^1 \quad (6)$$

由(4)和(6)可得暗区厚度  $d$  为:

$$d = mt = w(1000 - T_s)(\rho_p / \rho_d) ap^{-3} q^{-1} k_0^{-1} \quad (7)$$

由(7)式可见,暗区厚度与压强的三次方成反比,即压强升高,暗区厚度急剧变薄,反映出暗区厚度对压强具有较大的敏感性。

应当指出,式(2)的指数关系偏高,因为以上反应都视为理想化的基元反应,而且反应也未考虑反应程度、竞争反应和可逆反应等问题。

用同样的方法,并考虑反应物的反应程度(产物中有 CO、H<sub>2</sub>),对 Kubota 的配方<sup>[9,10]</sup>进行计算得:纯 DB 推进剂中暗区的压强指数为 -2.44,HMX-CMDB (HMX 44%)推进剂中暗区的压强指数为 -2.28。Kubota 实验研究表明<sup>[9]</sup>,DB 推进剂中暗区的压强指

数为 -2.23; HMX-CMDB 推进剂中暗区的压强指数为 -2.16。可见上述推导的方法和结果与实际情况较为接近,是基本合理的。

### 3 结 论

从高能硝胺推进剂的燃烧波共性(都存在暗区)出发,分析了暗区压强敏感的物理化学本质,并根据暗区总化学反应从理论上推导出暗区厚度与压强的三次方成反比,与 Kubota 的实验研究结果相近。

#### 参考文献:

- [1] 侯林法,庞爱民,郑剑. 叠氮固体推进剂应用基础研究方案论证报告[R]. 42所,1992.5.
- [2] 李一苇,魏志强. 国外高能推进剂的最新进展[R]. 兵器210所,1991.3.
- [3] 张仁. 固体推进剂的燃烧与催化[M]. 长沙:防科技大学出版社,1992.
- [4] K. K. 郭, M. 萨默菲尔德主编,宋兆武译. 固体推进剂燃烧基础(上、下)[M]. 北京:宇航出版社,1988.
- [5] 徐思羽. 含硝胺推进剂的弹道调节剂的研究前景[J]. 推进技术,1989,(4): 66.
- [6] 郑剑. 硝胺推进剂弹道调节剂的研究方向[J]. 推进技术,1993,(5): 46.
- [7] 李辰芳. 含 HMX 推进剂所用的燃速催化剂[C]. 中国宇航学会中国航空学会固体火箭推进技术学术年会论文集,1994,188.
- [8] 庞爱民. 高能硝胺推进剂燃烧性能研究:[工学博士学位论文][D]. 长沙国防科技大学,1998,10.
- [9] Yano Y, Kubota N. Combustion of HMX-CMDB propellants ( I ) [ J ]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 1985,10: 192.
- [10] Yano Y, Kubota N. Combustion of HMX-CMDB propellants ( II ) [ J ]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 1986,11: 1.
- [11] 傅献彩,陈瑞华编. 物理化学(下册)[M]. 高等教育出版社,1979,184.

## Pressure Dependence of the Dark Zone in Combustion Wave of High Energy Nitroamine Propellants

PANG Ai-min<sup>1</sup>, WANG Bei-hai<sup>1</sup>, TIAN De-yu<sup>2</sup>

(1. Red Star Institute of Chemistry, Xiangfan 441003, China;

2. Department Five, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

**Abstract:** The physicochemical nature of pressure dependence of the dark zone is analyzed based on the common existence of dark zone in the combustion wave of high energy nitroamine propellants. The mathematics relationship between dark zone thickness and pressure is deduced in the light of the overall chemical reaction therein. It is found that the thickness of dark zone is inversely proportional to the cube of pressure, well agreeable to Kubota's experimental results and verifying the reasonableness of the deducing method and hypothesis.

**Key words:** combustion property; high energy nitroamine propellant; pressure exponent