

# 复合固体推进剂的薄层燃烧试验与热分析

江英武 刘艳林

(航天工业总公司四院四十二所, 襄樊 441003)

**摘要** 用不同类型燃速催化剂并以相同配方分别制成复合固体推进剂薄层和标准药条, 比较二者的燃速和差热曲线, 提出了一种能可靠、通用和经济地预估催化剂效能的新方法——薄层燃烧法。

**关键词** 推进剂燃烧催化剂 薄层 燃速 差热分析

## 1 前言

复合固体推进剂是极其重要的含能材料, 燃烧特性是其重要的性能指标之一。人们通常都是通过药条或药柱的燃烧来研究这种性能的, 因此, 花费太大。近年来, 许多专家、学者为简化研究方法作了大量工作, 其中最常见方法的就是热分析。张伟等<sup>[1,2]</sup>在 AP/HTPB/TMO 体系的研究中得出的结论是: 推进剂的燃速与 DSC 峰的高温分解温度、高温反应速率常数、高低温分解峰温差有良好的线性关系。Kishore<sup>[3]</sup>发现 AP/PS 推进剂的热分解速率与燃速呈线性关系。江兴宏<sup>[4,5]</sup>等用加压 DTA (PDTA) 研究了 AP/HTPB 推进剂的高温分解起始温度, 发现它与燃速相关, 并用低压边界的 Kissinger 活化能来预测压强指数的大小。上述结果对深入研究凝聚相热分解在固体推进剂燃烧过程中的重要作用和燃速催化剂的作用部位具有重要的参考价值。但因推进剂品种不同而产生的局限性和误差, 要用热分析方法来预测推进剂的燃速和压强指数, 仍存在显著缺点。作者系统地分析、总结了热分析在这方面的缺陷, 提出了一种可靠、通用、经济的新方法——薄层燃烧法。

## 2 配方组成

本文以 HTPB/AP/Al 推进剂(固体含量 88%, 其中 AP 69.5%, Al 18.5%, HTPB 10.3%, 其余 1.7%)为研究对象。药条和薄层中的 AP、Al 的含量及粒度完全相同, 都使用 HTPB 粘合剂, 催化剂含量也严格保持一致。

## 3 试样制备

**药条:** 采用普通工艺制作的标准药条(4mm×4mm×8mm)。

**薄层制作:** 首先在软容器中加入与药条相同组分含量及粒度的固体, 再加入含量稍低的 HTPB, 并代之以分散剂及少量表面活性剂, 搅拌均匀, 最后加入略多于药条的固化

剂,搅拌后将药浆涂在不燃带基上(带基长数米,宽4mm,厚0.3mm),快速固化成药厚1mm的薄层,再切成8mm长的燃烧试件。

#### 4 测试方法

遵从《航天部 QJ912-85 复合固体推进剂药条燃速水下声发射测定方法》的规定,测定不同压强(3~9MPa)下药条和薄层的燃速,分别测4~5次,再求其平均值。

常压 DTA 曲线的测定,采用日本理学电机公司生产的 8088D1 型 TG-DTA unit,空气气氛,升温速率 20℃/min,每次实验投样量 4.5~5.0mg,块状。文中提到的压力 DTA 曲线及数据,是用北京仪器厂的 YCR-1 压力差热仪测定的,配方中固体含量 84%。

#### 5 数据处理

文中的燃速数据处理全部遵守 QJ912-85 的规定。当数据的置信水平取 95% 时,燃速的置信区间按下式计算

$$r = \bar{r} \pm K \cdot S_r \quad (1)$$

式中:  $S_r$ , 燃速标准偏差;  $\bar{r}$ , 平均燃速;  $K$ ,  $t$  分布中与置信水平及测定次数相关的系数。

当测定 4 次时,  $K=1.591$ ; 当测定 5 次时,  $K=1.242$ 。

若规定

$$S_0 = K \cdot S_r / \bar{r} \quad (2)$$

经回归处理后,燃速和压强的关系采取(3)式计算。

$$r = b \cdot p^{n \pm \Delta n} \quad (3)$$

式中:  $b$ , 燃速系数,  $\text{cm}/(\text{kPa})^n \cdot \text{s}^{-1}$ ;  $p$ , 燃烧时的压强,  $\text{kPa}$ ;  $n$ , 燃速压强指数;  $\Delta n$ , 压强指数回归偏差。燃烧参数的计算方法参见 QJ912-85。

#### 6 结果和讨论

将测得 HTPB/Al 推进剂薄层(TL)和药条(ST)的燃烧参数列于表 1,并绘成图 1。两者的  $r-p$  回归参数列于表 2。

表1 薄层燃速和药条燃速的测定结果

Table 1 Measured burning rate of TL and ST

| 催化剂                                    | 试件 | 压强/(MPa) |       |       |       |      |
|----------------------------------------|----|----------|-------|-------|-------|------|
|                                        |    | 8.83     | 6.86  | 5.50  | 4.50  | 3.00 |
| 4%<br>AO                               | ST | 6.91     | 5.86  | 5.29  | 4.86  | 4.13 |
|                                        | TL | 7.55     | 6.69  | 6.04  | 5.60  | 4.65 |
| 空白                                     | ST | 9.53     | 8.34  | 7.35  | 6.64  | 5.69 |
|                                        | TL | 9.95     | 9.03  | 8.02  | 7.27  | 6.00 |
| 0.6%<br>CuO                            | ST | 10.62    | 9.44  | 8.78  | 7.84  | 6.41 |
|                                        | TL | 10.83    | 10.05 | 9.10  | 8.31  | 7.06 |
| 0.6%<br>C.C                            | ST | 11.49    | 10.71 | 10.13 | 9.02  | 7.33 |
|                                        | TL | 11.67    | 10.86 | 9.85  | 9.21  | 7.71 |
| 0.6%<br>Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | ST | 11.96    | 10.79 | 9.80  | 8.94  | 7.65 |
|                                        | TL | 12.42    | 11.19 | 10.10 | 9.13  | 7.69 |
| 0.6%<br>OF                             | ST | 12.70    | 11.84 | 10.56 | 9.70  | 8.55 |
|                                        | TL | 13.13    | 11.92 | 10.86 | 10.06 | 8.36 |
| 0.6%<br>CATO                           | ST | 12.92    | 11.75 | 11.19 | 9.87  | 8.60 |
|                                        | TL | 12.92    | 11.77 | 10.66 | 9.79  | 8.40 |

注: AO, 草酸铵; C.C, 亚铬酸铜; OF, 辛基二茂铁; CATO, 卡托辛。

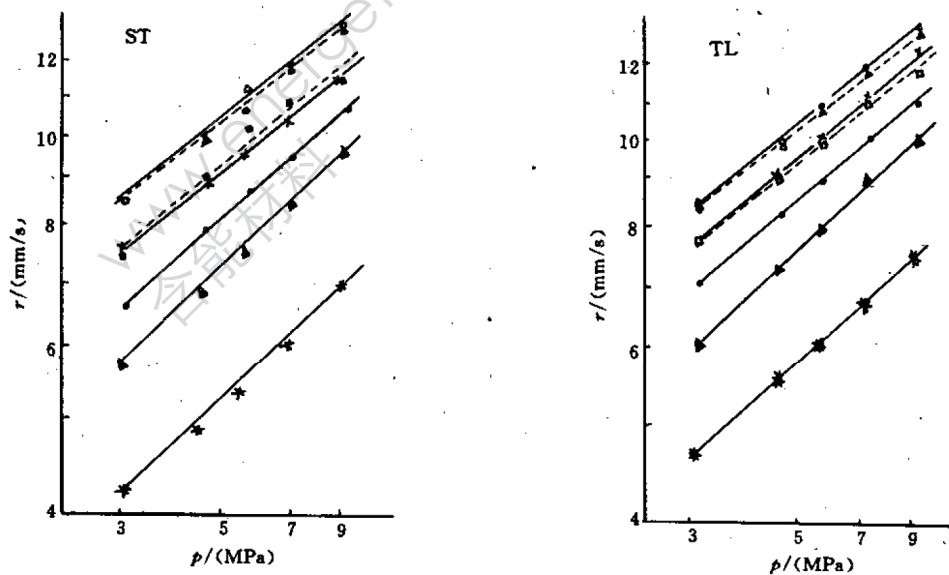


图1 催化剂对薄层燃速和药条燃速的影响

Table 1 Effect of catalysts on  $r$  of TL and ST

○ — 0.6% OF; △ — 0.6% CATO; × — 0.6% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; □ — 0.6% C.C  
● — 0.6% CuO; ▲ — Blank; \* — 4% AO.

表2 薄层和药条的燃烧参数

Table 2 Combustion parameter of TL and SL

| 催化剂                                    | 试件 | $n$  | $\pm \Delta n$ | $S_0/(%)$ | 相关系数 $k$ | $b/(cm/(kPa)^n \cdot s^{-1})$ |
|----------------------------------------|----|------|----------------|-----------|----------|-------------------------------|
| 4.0%                                   | ST | 0.47 | 0.04           | 1.6       | 0.9904   | 2.4246                        |
|                                        | TL | 0.45 | 0.02           | 1.1       | 0.9972   | 2.8549                        |
| 空白                                     | ST | 0.49 | 0.03           | 0.8       | 0.9944   | 3.2671                        |
|                                        | TL | 0.48 | 0.02           | 0.8       | 0.9976   | 3.5575                        |
| 0.6%<br>CuO                            | ST | 0.47 | 0.04           | 2.1       | 0.9908   | 3.8859                        |
|                                        | TL | 0.41 | 0.02           | 1.2       | 0.9976   | 4.5383                        |
| 0.6%<br>C.C                            | ST | 0.42 | 0.06           | 2.9       | 0.9708   | 4.7364                        |
|                                        | TL | 0.39 | 0.02           | 0.7       | 0.9961   | 5.0958                        |
| 0.6%<br>Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | ST | 0.41 | 0.03           | 2.2       | 0.9830   | 4.8971                        |
|                                        | TL | 0.45 | 0.02           | 1.1       | 0.9978   | 4.6754                        |
| 0.6%<br>OF                             | ST | 0.38 | 0.03           | 2.1       | 0.9861   | 5.5760                        |
|                                        | TL | 0.42 | 0.02           | 1.1       | 0.9969   | 5.3255                        |
| 0.6%<br>CATO                           | ST | 0.39 | 0.04           | 2.0       | 0.9840   | 5.6413                        |
|                                        | TL | 0.41 | 0.01           | 1.4       | 0.9929   | 5.3201                        |

用表1中含0.6% OF的配方装 $\phi 75$ 发动机试车,发现燃烧参数有较大变化。图2为含0.6% OF的薄层、药条和发动机( $b=6.808$ ,  $n=0.26 \pm 0.2$ )的回归图。

从图2可见,药条与薄层的差别远小于药条与发动机的差别。在实际工作中,发现这种差别随发动机直径增加而加大,药条的燃速也仅仅具有参考意义,故药条与薄层的这种差别就变得很不重要。因此,利用薄层预示燃速的结果与药条是相似的。

由表2可见,薄层和药条的 $S_0$ 值,在无催化剂时,都是0.8%。加入催化剂后,薄层的 $S_0$ 值上升很小,但药条的 $S_0$ 值上升却大得多。因此薄层的均匀性优于药条。

$r_{TL}$ 和 $r_{ST}$ 都有偶然误差和系统误差,为更清楚看出两者的系统误差,可按表2的回归参数,反推出TL和ST在各种压力下的燃速相对偏差,计算结果列于表3,  $r_{TL}^R$ 和 $r_{ST}^R$ 分别为薄层和药条的回归值。

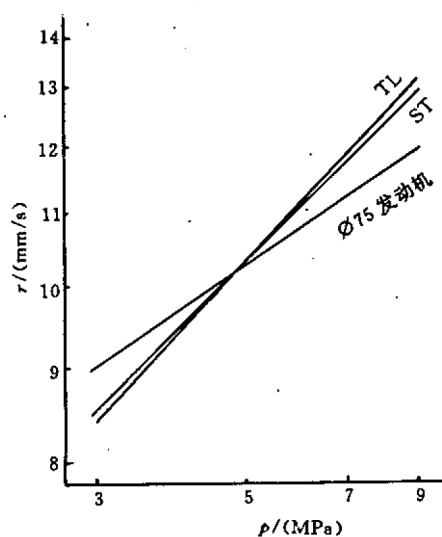


图2 含0.6% OF的各试件的燃速  
Fig. 2 Regressive burning rate of samples containing 0.6% OF

表 3  $100 \times (r_{TL}^R - r_{ST}^R) / r_{TL}^R (r-p \text{ 回归})$   
 Table 3  $100 \times (r_{TL}^R - r_{ST}^R) / r_{TL}^R (r-p \text{ regression})$

( % )

| 催化剂                            | 压强/(MPa)         |                  |                  |      |      |      |      |
|--------------------------------|------------------|------------------|------------------|------|------|------|------|
|                                | 15 <sup>1)</sup> | 13 <sup>1)</sup> | 11 <sup>1)</sup> | 9    | 7    | 5    | 3    |
| AO                             | 10               | 11               | 11               | 11   | 12   | 12   | 13   |
| 空白                             | 5.6              | 5.8              | 5.9              | 6.1  | 6.4  | 6.7  | 7.1  |
| CuO                            | -0.7             | 0.1              | 1.1              | 2.3  | 3.8  | 5.7  | 8.5  |
| C.C                            | -0.8             | -0.4             | 0.1              | 0.7  | 1.4  | 2.4  | 3.9  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 6.0              | 5.4              | 4.8              | 4.1  | 3.1  | 2.0  | 0.0  |
| OF                             | 6.0              | 5.5              | 4.9              | 4.1  | 3.1  | 1.8  | -0.2 |
| CATO                           | -0.4             | -0.7             | -1.1             | -1.5 | -2.0 | -2.7 | -3.7 |

注: '1)' 外推值, 仅供对比用。

由表 3 可知, 燃速差别基本在 8% 以内 (AO 系列基础燃速低, 相对误差稍大)。由表 2 可知,  $n$  的差别多数在  $\pm 0.04$  之内。如果考虑到药条本身也有不小的变动, 所以存在上述差别是不奇怪的。更重要的是, 对比两个系统的相关性一般不是采用一一对比的方法, 而是两类试样多批结果的比较。本文采用文献[4]的计算方法, 作一定压强下  $r$  和  $n$  的回归处理。因为在表 2 中发现药条的  $S_0, \Delta n$  值大于薄层, 所以, 只对药条数据进行回归处理, 而薄层数据保留测定值。于是

$$r_{ST}^R = B + C \cdot r_{ST} \quad (4)$$

式中:  $B, C$  为回归系数。结果见表 4。根据表 4 求得药条的回归燃速和测定的薄层燃速列于表 5。

同理, 可得药条压强指数回归方程

$$n_{ST}^R = 0.276 + 0.352 n_{ST} \quad (5)$$

由(5)式求出不同催化剂的  $n_{ST}^R$  值, 列于表 6。

表 4 相同压强下药条燃速的回归系数和相关系数  
 Table 4 Isopiestic burning rate regressive coefficient of strands

| 压强/(MPa) | $B$   | $C$   | $k$   |
|----------|-------|-------|-------|
| 8.83     | 0.767 | 0.958 | 0.990 |
| 6.86     | 2.376 | 0.804 | 0.995 |
| 5.50     | 2.596 | 0.743 | 0.968 |
| 4.50     | 1.801 | 0.823 | 0.988 |
| 3.00     | 1.946 | 0.757 | 0.976 |

表5 测定的薄层燃速和等压回归的药条燃速

Table 5 Measured  $r_{TL}$  and the isopiestic regressive  $r_{ST}$ 

(mm/s)

| 催化剂                                    | 燃速         | 压强/(MPa) |      |      |      |      |
|----------------------------------------|------------|----------|------|------|------|------|
|                                        |            | 8.83     | 6.86 | 5.50 | 4.50 | 3.00 |
| 空白                                     | $r_{TL}$   | 10.0     | 9.0  | 8.0  | 7.3  | 6.0  |
|                                        | $r_{ST}^R$ | 9.9      | 9.1  | 8.1  | 7.3  | 6.2  |
| 0.6%<br>CuO                            | $r_{TL}$   | 10.8     | 10.1 | 9.1  | 8.3  | 7.1  |
|                                        | $r_{ST}^R$ | 10.9     | 10.0 | 9.1  | 8.3  | 6.8  |
| 0.6%<br>C.C                            | $r_{TL}$   | 11.7     | 10.9 | 9.9  | 9.2  | 7.7  |
|                                        | $r_{ST}^R$ | 11.8     | 11.0 | 10.1 | 9.2  | 7.5  |
| 0.6%<br>Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | $r_{TL}$   | 12.4     | 11.2 | 10.1 | 9.1  | 7.7  |
|                                        | $r_{ST}^R$ | 12.2     | 11.1 | 9.9  | 9.3  | 7.8  |
| 0.6%<br>OF                             | $r_{TL}$   | 13.1     | 11.9 | 10.9 | 10.1 | 8.4  |
|                                        | $r_{ST}^R$ | 12.9     | 11.9 | 10.5 | 9.8  | 8.4  |
| 0.6%<br>CATO                           | $r_{TL}$   | 12.9     | 11.8 | 10.7 | 9.8  | 8.4  |
|                                        | $r_{ST}^R$ | 13.1     | 11.8 | 10.9 | 9.9  | 8.5  |

表6  $n_{TL}$  和  $n_{ST}^R$  的比较Table 6 Comparison  $n_{TL}$  with  $n_{ST}^R$ 

| 催化剂        | 空白   | CuO  | C.C  | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | OF   | CATO |
|------------|------|------|------|--------------------------------|------|------|
| $n_{TL}$   | 0.48 | 0.41 | 0.39 | 0.45                           | 0.42 | 0.41 |
| $n_{ST}^R$ | 0.45 | 0.44 | 0.42 | 0.42                           | 0.41 | 0.41 |

由表5可见,30组对比数据中,有27组的绝对偏差在 $\pm 0.2\text{mm/s}$ 之内,有97%的数据相对偏差在 $\pm 3\%$ 以内,因此,薄层和药条之间的 $n$ 、 $r$ 相关性是相当好的。

图3为药条的DTA曲线。观察图3,不难发现推进剂的DTA曲线大体保留纯AP的特征,但峰形有变化,峰温有移动,这主要是催化剂的作用。对比表1和图3,我们发现,凡是DTA高温分解峰比空白配方高的,其燃速比空白配方低;凡是高温分解峰低的,其燃速比空白配方高。这已初步说明热分析在燃烧研究中有其独特的作用,但是若想找到燃速与高温分解温度的相关性,却是非常困难的。

作者曾经用热分析法研究过AO和卤族铵盐对AP热分解的作用<sup>[6]</sup>,发现加入AO后,AP的失重温度相对降低,说明这其中AO对AP的抑制作用最差,这与文献[2]的结果非常一致,但在实际配方中,卤族铵盐对推进剂也有降低燃速作用,但比不上AO,所以,同类型燃速添加剂中也不能保证热分析与燃烧有一致的规律。

低燃速配方中,TL燃速比ST略高,可能是带基传热造成的,加一修正系数后,相关性仍较好。

作者认为复合推进剂的热分析数据与燃烧数据之间产生较大差别的原因主要有如下五点。

#### (1) 升温速率相差太远

在稳态燃烧时,复合推进剂升温速率可作如下估计。凝聚相加热区厚度  $50\mu\text{m}$ ,加热温度  $400^\circ\text{C}$ <sup>[7]</sup>,燃速以  $10\text{mm/s}$  计算,其升温速率达  $10^7^\circ\text{C/min}$ ,与热分析中升温速率相差悬殊,推进剂中加热  $1\text{min}$ ,在热分析中却需要一年以上的的时间。

(2) 推进剂内部放热,破坏热分析的基础——程序变温

如果热分析仪中的测温电偶装在参考样一侧,上述情况就难以看见。本文使用的仪器、测温电偶装在试样一侧,这种情况很明显。推进剂剧烈分解和爆燃前一段时间内,其内部放热完全改变了设定的升温程序,此时系统遵守的不是 Kissinger 公式,而是毕渥(Biot)准则。

(3) 难以解决高重复性问题

采用  $5\text{mg}$  试样量多次实验时已经给仪器造成严重的污染,但这  $5\text{mg}$  试样的体积还不足  $3\mu\text{l}$ 。它难以代表推进剂的总体燃烧性能。复合推进剂是一种充满固体颗粒的混合物,其中,AP 的直径可达  $0.4\text{mm}$ ,因此,取样的偶然性会造成重复性差的问题。

(4) 传热、传质方式的重大差别

药条、薄层的传热,传质是双维的,薄层的火焰传播是一维的,热分析的传热,传质方式是全方位的。前者,除了点火,绝大多数时间里是依靠自身发热维持反应,后者,除了末期反应,绝大多数时间里要依靠外部热源来激发反应。

(5) 多数热分析仪,缺少加压装置

加压能改变某些组分(如 AP)的分解机理,所以,常压下的数据难以和加压时的数据一致。

以上各种差别很可能造成催化剂在热分析和燃烧中的作用不同。根据 K. K. Kuo<sup>[7]</sup>的计算,在燃烧表面的嘶嘶区内侧  $10\mu\text{m}$  以内,温度分布、温度梯度、气相反应速度分布和产物浓度分布等变化最大,后三者的最大值也在  $10\mu\text{m}$  以内。在热分析历程中,分解气体有充分的时间向各个方向扩散,上述各种分布必然不同。气相催化的作用就可能被忽略,两类数据相关性就差,不能排除,也许某些推进剂的燃速,基本由凝聚相反应所控制。热分析(热电偶)探测的也正好是凝聚相的变化,两类数据相关性就好。但是燃烧催化到底是气相催化,还是凝聚相催化?或者兼而有之?其影响因素极其复杂。即使是一种推进剂,在不同条件下其侧面也有可能不同。这就要求我们对具体的推进剂配方及条件作具体研究,而热分析数据处理方法不可能适用各种复杂的情况。

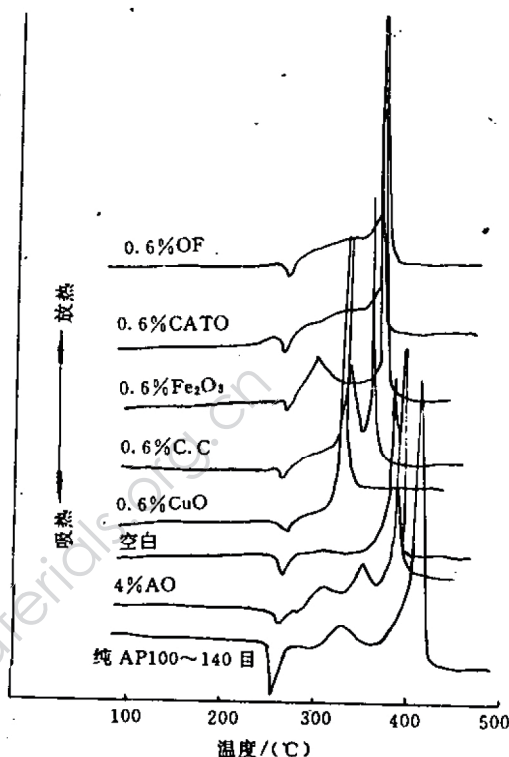


图3 药条的 DTA 曲线

Fig. 3 DTA curve of strands and AP

本文提出的薄层燃烧法与药条法类似,它能较好地反映推进剂的真实燃烧状况。

## 7 结 论

薄层法为研究固体推进剂的燃烧性能,提供了一种新的、快速、简便和较准确的方法。用热分析法预示推进剂的燃烧性能,不同类型催化剂难以比较,而且误差较大。而用薄层法则可对上述各种情况进行比较。等压回归方法、热分析法的相对误差达15%,薄层法只有3%。因此,薄层法预选催化剂,具有可靠性、通用性和经济性,它与热分析联合使用,有望成为一种不制备药条就能预估推进剂燃烧性能的好方法。

## 参 考 文 献

- 1 张 炜等. 复合固体推进剂组分热分解特性与推进剂燃烧性能的关系. 火炸药, 1986(1):32
- 2 张 仁. 固体推进剂的燃烧与催化. 长沙:国防科技大学出版社,1992. 67 及 124
- 3 Kishore K, Pai Verneker V R. Correlation between Combustion and Decomposition of Solid Propellants. AIAA J., 1975,13,1240
- 4 江兴宏等. 复合固体推进剂燃烧性能与组分热分解特性的关系实验研究. 固体火箭技术, 1992 (2):53
- 5 涂永珍等. 高压 DTA 参数与燃速压强指数的相关性研究. 推进技术, 1993(3):6
- 6 江英武. 过氯酸铵、二过氯酸肼、硝仿肼热分解. 全国燃烧会议文集, 合肥, 1972.
- 7 Kuo K K, Summerfield M 著. 宋兆武译. 固体推进剂燃烧基础(上册). 宇航出版社, 1988. 49

## SHEET COMBUSTION TEST AND THERMAL ANALYSIS OF COMPOSITE SOLID PROPELLANTS

Jiang Yingwu Liu Yanlin

(The 42nd Institute of the Fourth Academy of CASC, Xiangfan, 441003)

**ABSTRACT** The composite solid propellant (CSP) sheets containing different types of burning catalyst were made by means of a new technique and the standard strands with the same formulations were made by the general technology. After comparing their burning rate and DTA curves, we propose a new method for sheet combustion test which can be generally and economically used to predict the catalyst effect with acceptable reliability.

**KEYWORDS** combustion catalyst of propellant, thin layer, burning rate, DTA.



**作者简介** 江英武 (Jiang Yingwu), 1965 年毕业于复旦大学化学系, 在航天工业总公司四院四十二所长期从事热分析工作, 对推进剂的热分解与燃烧行为进行了大量研究。