

文章编号: 1006-9941(1999)01-0016-04

PNTO 在 GAP 推进剂燃烧中的催化特性

关大林, 蔚红建, 单文刚, 刘小刚, 王 瑛, 张双健, 陈雪莉

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 利用现代燃烧诊断技术对 PNTO-GAP 推进剂中的 PNTO 的催化特性进行了探讨, 认为 PNTO 的催化机理与普通铅盐明显不同。PNTO 是燃烧反应中心, 它加速了 GAP 推进剂的燃烧, 其作用部位在凝聚相。单独使用 PNTO 可使 RDX/GAP/NG 推进剂的燃速压力指数降低至 0.5 左右。

关键词: GAP 推进剂; 含能催化剂; PNTO; 燃烧机理

中图分类号: V512

文献标识码: A

1 引言

GAP 具有较高密度、较高的正生成热及分子中较高的含氮量, 已成为新型固体推进剂所用粘合剂的最优选择之一。据 Kubota^[1] 报道, GAP 推进剂具有与双基推进剂相类似的火焰及燃烧波结构, 但 GAP 推进剂的燃速压力指数较高, 致使其在火箭发动机中的应用遇到了困难。又据文献[2,3]报道, 含能催化剂 PNTO 在 RDX-CMDB 推进剂中具有良好的催化效果。因此, 我们尝试将 PNTO 应用于 GAP 推进剂中, 实验证明, 其催化效果令人满意。PNTO 可使 GAP 推进剂的燃速压力指数(n)降至 0.51, 这是目前国内文献报道的最低值^[4]。

本实验运用多种测试手段对 PNTO 在 GAP 推进剂中的催化特性进行了检测、研究。

2 基础配方及所用仪器

2.1 基础配方 (%)

GAP 粘合剂体系, 8~12; 增塑剂(NG/BTTN), 20~25; RDX, 58~62; 催化剂, 2.5~4.0。

2.2 所用仪器

ISM 5800 扫描电镜、Link IS X 射线能谱仪、高压差示扫描量热计及固体推进剂低压稳态燃烧实验装置等。

3 实验

3.1 GAP 推进剂燃烧性能

利用配浆浇铸工艺制药, 取样后用靶线法测燃速(u)。样品尺寸为 5mm×5mm×100mm。结果见表 1。由表中数据可见, 在 7~13MPa 范围 PNTO 及普通 Pb、Cu 盐(如水杨酸铅、水杨酸铜等)可使 GAP 推进剂燃速大幅度提高, 压力指数由 0.98 降至 0.5 左右, 其中 PNTO 催化的 GAP 推进剂在所测压力段燃速比含普通 Pb、Cu 盐的对照样品稍高。

表 1 GAP 推进剂燃烧性能

Table 1 Combustion behaviors of GAP propellant

样品	催化剂	$u/\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$					n
		7MPa	9MPa	11MPa	13MPa	17MPa	
1	无	6.69	8.54	10.08	12.07	16.04	0.98
2	PNTO	11.05	12.35	13.65	14.68	17.51	0.51
3	普通 Pb、Cu 盐	10.80	12.18	13.42	14.26	17.17	0.52

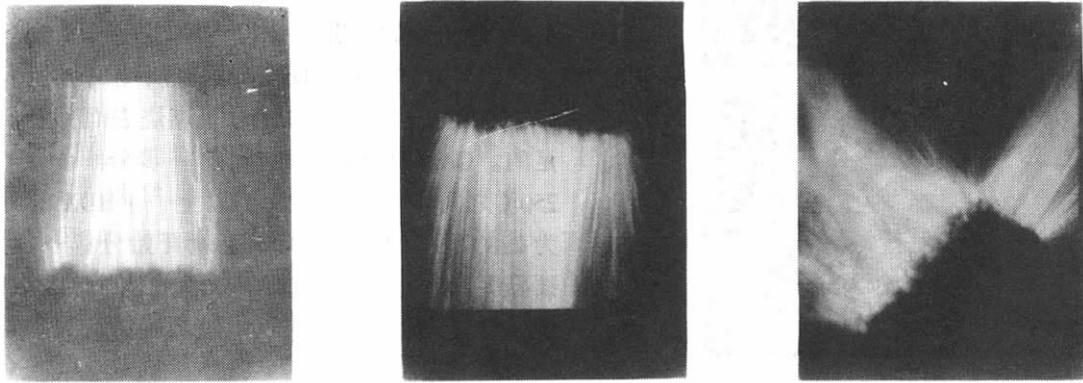
3.2 单幅火焰照片

在 2, 4, 6MPa 下分别拍摄, 得到含 PNTO 及普通铅、铜催化剂的 GAP 推进剂火焰照片如图 1 和图 2 所示。

从照片看, 含普通铅铜催化剂的 GAP 推进剂火焰结构中有许多物质喷出后燃烧的明亮轨迹, 暗区较薄且随压力增加而减薄。含 PNTO 的 GAP 推进剂火焰结构分布均匀, 无物质喷出的迹象, 且暗区非常薄(2MPa), 随压力增加, 暗区几乎看不到, 在燃面有许多明亮的、类似于火山口的较高温度点(或区域), 测得燃烧表面温度约为 500℃, 而含普通铅铜催化剂的 GAP 推进剂燃烧表面温度约为 300℃。

收稿日期: 1998-02-25 修回日期: 1998-06-24

作者简介: 关大林, 男, 1962 年生, 硕士, 从事固体推进剂配方及工艺研究。



(a) 2MPa (b) 4MPa (c) 6MPa

图 1 含普通铅铜盐的 GAP 推进剂火焰照片

Fig. 1 The flame structure of GAP propellant containing common lead-copper salt



(a) 2MPa (b) 4MPa (c) 6MPa

图 2 含 PNT0 的 GAP 推进剂火焰照片

Fig. 2 The flame structure of GAP propellant containing PNT0

3.3 扫描电镜及能谱分析

对含 PNT0 和其它铅铜催化剂的 GAP 推进剂熄火表面利用扫描电镜 (SEM) 进行观察, 并对熄火表面的元素组成进行了分析。

从 SEM 照片看, 含普通铅铜盐的 GAP 推进剂熄火表面有许多类似于双基类推进剂的珊瑚状突起^[5], 而 PNT0 催化的 GAP 推进剂熄火表面无珊瑚状的突起 (图 3、图 4)。进一步放大的照片表明, PNT0 催化的 GAP 推进剂燃烧表面分布许多小孔洞 (图 5), 孔洞边有一大约 10 μm 左右的结块, 对孔洞及其附近的元素分析表明, 该结块的元素组成为 Pb 及 O, 其余区域则都是 C、N、O 等元素。其它孔洞附近的元素分析结果大致相同。

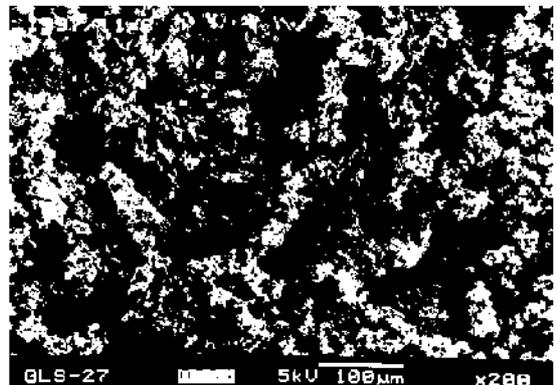


图 3 含普通铅铜盐的 GAP 推进剂熄火表面 SEM 照片

Fig. 3 The SEM photo on quench surface of GAP propellant containing common lead-copper salt

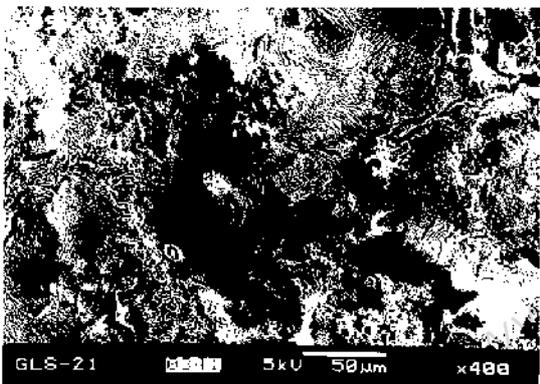


图4 含PNT0的GAP推进剂
熄火表面SEM照片(400倍)

Fig.4 The SEM photo on quench surface of GAP propellant containing PNT0 (×400)

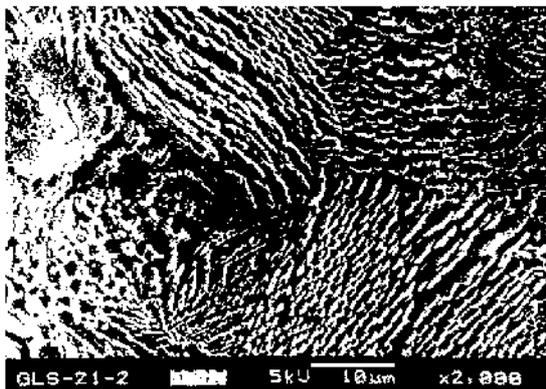


图5 含PNT0的GAP推进剂
熄火表面SEM照片(2000倍)

Fig.5 The SEM photo on quench surface of GAP propellant containing PNT0 (×2000)

4 讨论

4.1 造成PNT0-GAP推进剂熄火燃烧表面诸多孔洞

的原因

根据上述实验结果可以认为,这些孔洞是由于PNT0分解后引起的反应造成的。PNT0本身是一种单质炸药^[6],生成铅盐PNT0后仍具有较高能量。在推进剂被点燃后,PNT0分解放出大量的热,加速了周围GAP、NG、RDX等的分解,放出大量的CO、H₂等可燃性气体及N₂,造成含PNT0的GAP推进剂燃烧表面温

度比含普通铅铜催化剂燃烧表面温度高出近200℃。从火焰照片看,含PNT0的GAP推进剂火焰结构均匀,无物质喷出燃烧造成的明亮轨迹。

4.2 进一步的证据

(1) 由PNT0的DSC数据及所测的燃烧表面温度(约500℃),可以认为PNT0在燃烧表面分解条件是充足的。GAP的分解分两步,第一步分解温度在200~250℃之间,第二步在250℃以上^[7]。RDX的分解温度为228℃,而NG在50℃以上就开始分解^[8],均低于燃面温度。因此,由于PNT0分解加快了NG、RDX、GAP等分解,形成大量易燃气体,造成独特的火焰结构及燃烧表面形貌。

(2) PNT0-GAP推进剂燃烧波温度分布

采用俄罗斯“Π”型钨铼热电偶测温技术,测得了含PNT0及含普通铅铜催化剂的GAP推进剂在2MPa下燃烧波温度分布(见图6),从图中可见:

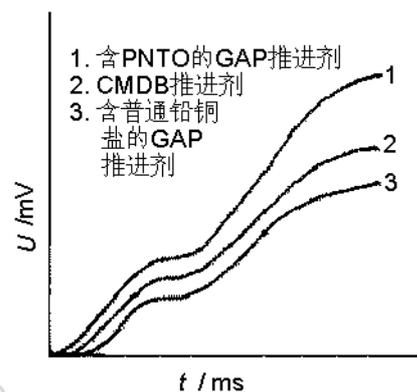


图6 2MPa下CMDB推进剂、含PNT0及普通铅铜盐的GAP推进剂燃烧波分布

Fig.1 The combustion wave distribution of GAP propellant and CMDB propellant at 2MPa

a. GAP推进剂燃烧表面温度较改性双基推进剂的燃烧表面温度低^[9],其燃烧波温度分布类似于双基类推进剂;

b. 含PNT0的GAP推进剂的燃烧表面温度有较大幅度的升高,且亚表面的温度也高于对照样品,证明了PNT0在表面分解放热,致使表面及亚表面温度升高。

4.3 PNT0催化机理讨论

PNT0的催化机理较为复杂。首先是PNT0分解后的热效应加速了NG、GAP及RDX等分解,从表1数据分析,PNT0可以促进GAP推进剂在较低压力范围内的分解,而在较高压力下(如17MPa)这种作用便减弱了。

一般而言,普通 Pb、Cu 盐及炭黑复配后具有协同作用,可形成较强的催化能力,对 PNT0 来说,在 RDX-CMDB 体系中也不例外^[3]。本配方以 PNT0 作燃速催化剂达到了较为理想的催化效果,若将 PNT0 与 Cu 盐及炭黑复配后,其催化能力还可进一步加强。

其次,据 S. K. Sinha 的自由基理论,铅盐的加入等于直接向嘶嘶区加入自由基,从而促使硝酸酯的分解。又据 M. Summerfield 的“化学当量”理论,在平台火药的燃烧过程中铅化物分解生成金属铅或氧化铅,而这些铅或氧化铅在亚表面区或表面区起催化作用,使硝酸酯的分解历程发生了改变^[8]。对 PNT0 而言,由于其在燃烧表面的燃烧分解,生成若干自由基及 PbO。这些自由基可以促进硝酸酯的分解,而新生成的 PbO 则具有较高催化活性,因此,PNT0 可以表现出较强的催化作用。综前所述,作者认为 PNT0 的催化作用部位主要在燃烧表面(或称之为凝聚相)。

5 结 论

(1) PNT0 是较有效的含能催化剂,既可有效调节配方的燃烧性能,又有利于提高配方能量水平。

(2) PNT0 的独特热分解行为是使推进剂具有较低压力指数的原因所在。PNT0 主要在燃烧表面发挥催化作用。

(3) 适当减小 PNT0 的粒径并提高 PNT0 含量,将对配方燃烧性能产生更加显著的影响。

致谢:徐来斌副研究员为本研究做了大量的扫描电镜及能谱实验,刘子如研究员、阴翠梅副研究员为本研究做了大量的热分解实验并提出了建设性的意见,在此一并感谢。

参 考 文 献

- [1] Kubota N, Sonobe J. Combustion Mechanism of Azide Polymer[J]. Propellant, Explosives, Pyrotechnics, 1988 (13): 172.
- [2] 李上文等. 某些 NTO 盐作为含能燃烧催化剂的探索[J]. 含能材料, 1993(3): 22~27.
- [3] 李上文, 赵凤起, 刘所恩等. 惰性含能催化剂对 Al-RDX-CMDB 推进剂燃烧性能的影响[J]. 含能材料, 1997(2): 49~54.
- [4] 胡润芝, 侯林法, 张汝文. GAP 推进剂的燃烧特性[J]. 固体火箭技术, 1996(2): 30~37.
- [5] 杨栋等. 硝胺改性双基推进剂燃烧表面结构的研究[J]. 固体火箭技术, 1997(2): 31~36.
- [6] Kien-Yin Lee et al. 1,3-Nitro-1,2,4-triazol-5-one, a Less Sensitive Explosive[J]. J. Energetic Materials, 1987(5): 27~33.
- [7] 庞爱民. 国外 GAP 推进剂研制现状[J]. 固体火箭技术, 1994(2): 46~53.
- [8] 周起槐, 任务正. 火药物理化学性能[J]. 北京: 国防工业出版社, 1982.
- [9] 王瑛等. 复合含能催化剂在性改双基推进剂中的催化机理初探[J]. 火炸药学报, 1997(3): 22~25.

A Study on Catalysis Mechanism of PNT0 in GAP Propellant Combustion

GUAN Da-lin, YU Hong-jian, SHAN Wen-gang, LIU Xiao-gang,
WANG Ying, ZHANG Shuang-jian, CHEN Xue-li
(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: The catalysis mechanism of Pb-NTO salt (PNT0) in GAP propellant combustion was investigated by means of modern diagnostics. It is found the catalysis mechanism of PNT0 is quite different from that of the common Pb salt. PNT0 is the burning centre, the combustion of the propellant is speeded up at the site where PNT0 is situated. At the presence of PNT0 as a single catalyst, the combustion rate pressure exponent of RDX/GAP/NG propellant decreases to the level of about 0.5.

Key words: combustion mechanism; energetic catalyst; GAP propellant; PNT0