

文章编号: 1006-9941(2007)04-0329-03

铅盐对高能无烟改性双基推进剂燃烧性能的影响

付小龙, 李吉祯, 刘小刚, 樊学忠, 刘春

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 研究了7种铅盐(PCDS、PDS、NIP、NTO 铅、2,4-二羟基苯甲酸铅、苯二甲酸铅、碳酸铅)对高能无烟改性双基推进剂燃烧性能的影响。结果表明,铅盐的燃烧催化作用可能与铅盐的分子结构有关,上述铅盐中PCDS对高能无烟改性双基推进剂的燃烧催化效果最好;铅盐和炭黑复配体系可提高推进剂燃速,并降低压强指数。

关键词: 应用化学; 无烟改性双基推进剂; 燃烧性能; 铅盐

中图分类号: V512; TJ55

文献标识码: A

1 引言

无烟改性双基推进剂能量高、特征信号低,是火箭和导弹发动机装药中常用的推进剂,其燃烧性能直接影响到该导弹或火箭发动机的工作时间和工作状态的稳定性,因此,控制和调节燃烧性能是高能无烟改性双基推进剂重要的研究方向之一^[1]。

近年来,我国在无烟改性双基推进剂研究方面做了大量工作^[2-4]。由于浇铸高能无烟改性双基推进剂的研究起步较晚,与螺压无烟改性双基推进剂相比,其燃烧性能的研究只限于某种特定的用途,尚无系统研究。为系统研究燃烧催化剂对浇铸高能无烟改性双基推进剂燃烧性能的影响,寻找出对该类推进剂燃烧性能有效调节的燃烧催化剂,本文详细研究了7种铅盐对浇铸高能无烟改性双基推进剂燃烧性能的影响,包括PCDS、PDS、NIP、NTO-Pb(NTO 铅)、 β -Pb(2,4-二羟基苯甲酸铅)、 Φ -Pb(苯二甲酸铅)和PbCO₃(碳酸铅),并利用扫描电镜,分析推进剂中止燃烧时燃烧产物的分布情况和燃烧过程中凝聚相反应的程度,以推测含不同催化剂的推进剂的燃烧充分程度,为高能无烟改性双基推进剂燃烧催化剂的选择提供一定的参考。

2 实验

2.1 主要原材料及主要设备

原材料: 硝化棉(NC)、黑索金(RDX)、硝化甘油(NG)、其他功能助剂。设备: 2立升行星式捏合机、静态恒压燃速仪、JSM-5800扫描电镜,ISIS牛津元素分析仪。

2.2 推进剂样品制备

考虑到推进剂的实用性和推进剂的制备工艺,尽可能选择高能量的配方(15 MPa下理论比冲为260 s以上)。基于以上设计思想,确定推进剂的基础配方为:NC 25%、RDX 34%、NG 33%、燃烧催化剂4%、弹道稳定剂(Al₂O₃)2%、功能助剂2%。

推进剂样品均采用淤浆浇铸工艺制备。将NC、RDX、NG、催化剂等推进剂各组份在2立升行星式捏合机中混合1h左右,出料后经70℃固化72h,退模。

2.3 实验测试方法

燃速测定: 燃速按GJB-770B-2005方法706.1“燃速-靶线法”测试。将推进剂样品制成5mm×5mm×100mm药条并用聚乙烯醇包覆,利用静态恒压燃速仪在20℃测定样品燃速。

熄火表面分析: 将5mm×5mm×15mm推进剂样品粘在导热铜台上,放在四视窗燃烧室内充氮气达到预定压强,点燃试样,熄火后得到推进剂的熄火表面,用扫描电镜观察熄火表面并对该表面进行元素分析。

3 结果与讨论

3.1 铅盐催化剂对推进剂燃烧性能的影响

以铅盐催化剂作为燃烧催化剂,并对高能无烟改性双基推进剂燃烧性能的影响进行了研究。空白配方推进剂及铅盐催化剂的推进剂燃烧性能的结果列于表1。

从表1可看出,对比空白配方推进剂,上述7种铅盐催化剂对高能无烟改性双基推进剂的燃烧性能均有一定的影响。7种铅盐催化剂均能提高高能无烟改性双基推进剂的燃速,其中PCDS可使推进剂不同压强下的燃速提高7~12mm·s⁻¹,效果最为明显;PDS可使推进剂不同压强下的燃速提高8~11mm·s⁻¹;NIP可使推进剂不同压强下燃速提高7~11mm·s⁻¹;NTO-Pb可使推进剂

收稿日期: 2007-05-08; 修回日期: 2007-08-06

作者简介: 付小龙(1982-)男,硕士研究生,从事固体推进剂研究。

e-mail: fuxiaolong204@163.com

不同压强下的燃速提高 $4 \sim 10 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$; β -Pb 使推进剂 $4 \sim 20 \text{ MPa}$ 压强下的燃速提高 $3 \sim 8 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$; Φ -Pb 使推进剂 $4 \sim 20 \text{ MPa}$ 压强下的燃速提高 $3 \sim 7 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$; PbCO_3 可提高 $4 \sim 10 \text{ MPa}$ 压强下推进剂的燃速,对 $10 \sim 20 \text{ MPa}$ 压强下燃烧催化效果不明显。

研究表明,在 $4 \sim 20 \text{ MPa}$ 压强下,高能无烟改性双基推进剂对燃烧催化剂有较强的选择性。不同铅盐对高能无烟改性双基推进剂的燃烧催化作用可能与铅盐的分子结构有关,一般认为,在燃烧过程中铅盐分解生成的氧化铅在亚表面区或表面区起催化作用,使硝酸酯和 RDX 等硝胺类炸药的分解历程发生改变,而含能铅盐催化剂分解生成活性物质(NO/NO_2)进一步促进了推进剂燃烧过程中 $\text{NO}_2 + \text{HCHO} \longrightarrow \text{NO} + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{NO} + \text{CO} \longrightarrow 1/2\text{N}_2 + \text{CO}_2$ 等放热反应^[5],因此,含能催化剂比不含能催化剂对提高高能无烟改性双基推进剂的燃速效果更明显。

3.2 铅盐与炭黑复合催化剂对推进剂燃烧性能的影响

大量试验表明,单一的铅盐或铜盐燃烧催化剂对推进剂的燃烧性能调节有限,它们只有与炭黑以一定比例二元或多元复配,才能有效调节推进剂的燃烧性能。考虑到试验工作量,本文仅以在改性双基推进剂(中低能量)中已应用的 β -Pb 为例,研究其与炭黑复配体系对高能无烟改性双基推进剂燃烧性能的影响,结果见表2。由表2可看出,当炭黑含量增加时,可使高能无烟改性双基推进剂不同压强下的燃速提高

$1 \sim 5 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$,且炭黑对低压下($4 \sim 13 \text{ MPa}$)高能无烟改性双基推进剂的燃速提高较明显,对高压下($13 \sim 20 \text{ MPa}$)该类推进剂的燃速提高较小,因此使推进剂的压强指数变小。当 β -Pb/CB 为 $1: 0.25$ 时在 $13 \sim 20 \text{ MPa}$ 压强下推进剂的压强指数为 -0.06 ,产生麦撒效应。

铅盐和炭黑复配体系可提高高能无烟改性双基推进剂的燃速,并明显降低该类推进剂压强指数,其作用效果可能是铅盐和炭黑协同作用的结果^[6]。

3.3 含铅盐和不含铅盐的无烟改性双基推进剂熄火表面

为研究推进剂燃烧过程中凝聚相反应的程度和中止燃烧时燃烧产物的分布情况,对高能无烟改性双基推进剂的熄火表面照片和熄火表面元素进行了分析,见图1。结果表明,高能无烟改性双基推进剂燃烧后形成的炭骨架连成致密网状,在网状的炭骨架上分布孔径均匀的孔洞和白色固体,经测试在熄火表面所形成的白色固体的主要成分为 Al_2O_3 。空白配方推进剂配方熄火后形成的孔洞的孔径较大($4 \sim 5 \mu\text{m}$)且稀疏,可推测其燃烧时形成的燃烧表面积较小,燃烧较慢;含 β -Pb 的推进剂配方燃烧产物分布不均匀,燃烧后金属化合物熔融并团聚,熄火后形成的孔洞的孔径较空白配方稍小($3 \sim 4 \mu\text{m}$)且较为致密,可推测其燃烧时燃烧面积有所增大,燃烧加快;含 β -Pb/炭黑的推进剂燃烧后所形成的孔洞的孔径较小($1 \sim 3 \mu\text{m}$)且分布致密,可推测该推进剂燃烧时燃烧面积较大,推进剂燃烧较快。这与以上燃速测试的结论一致。

表1 铅盐对推进剂燃烧性能的影响

Table 1 The effects of lead salts on the combustion characteristics of the propellants

| catalyst | $u / \text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$ | | | | | pressure exponent | | | | | |
|---------------------|-------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------------------|----------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|
| | 4MPa | 7MPa | 10MPa | 13MPa | 17MPa | 20MPa | $n_{4 \sim 7}$ | $n_{7 \sim 10}$ | $n_{10 \sim 13}$ | $n_{13 \sim 17}$ | $n_{17 \sim 20}$ |
| blank ¹⁾ | 7.01 | 9.86 | 13.97 | 18.01 | 22.00 | 25.52 | 0.61 | 0.98 | 0.97 | 0.75 | 0.91 |
| PCDS | 16.50 | 21.71 | 25.40 | 28.30 | 30.55 | 32.15 | 0.49 | 0.44 | 0.41 | 0.29 | 0.31 |
| PDS | 15.77 | 21.13 | 25.42 | 28.25 | 30.58 | 32.33 | 0.52 | 0.52 | 0.40 | 0.30 | 0.34 |
| NIP | 15.35 | 21.37 | 24.47 | 27.15 | 29.56 | 32.63 | 0.59 | 0.38 | 0.40 | 0.32 | 0.61 |
| NTO-Pb | 14.40 | 20.12 | 23.81 | 26.36 | 28.36 | 30.15 | 0.60 | 0.47 | 0.39 | 0.27 | 0.38 |
| β -Pb | 12.71 | 18.44 | 21.95 | 24.31 | 27.08 | 29.04 | 0.66 | 0.49 | 0.39 | 0.40 | 0.43 |
| Φ -Pb | 12.31 | 17.06 | 20.85 | 23.42 | 25.91 | 28.14 | 0.58 | 0.56 | 0.44 | 0.38 | 0.51 |
| PbCO_3 | 11.83 | 14.99 | 17.47 | 20.00 | 23.68 | 26.98 | 0.42 | 0.43 | 0.52 | 0.63 | 0.80 |

Note: 1) Blank is the propellants without catalyst.

表2 铅盐与炭黑复配对推进剂燃烧性能的影响

Table 2 The effects of lead salts and carbon black on the combustion characteristics of the propellants

| catalyst | proportion | $u / \text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$ | | | | | pressure exponent | | | | | |
|----------------|------------|-------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------------------|----------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|
| | | 4MPa | 7MPa | 10MPa | 13MPa | 17MPa | 20MPa | $n_{4 \sim 7}$ | $n_{7 \sim 10}$ | $n_{10 \sim 13}$ | $n_{13 \sim 17}$ | $n_{17 \sim 20}$ |
| β -Pb | | 12.71 | 18.44 | 21.95 | 24.31 | 27.08 | 29.04 | 0.66 | 0.49 | 0.39 | 0.40 | 0.43 |
| β -Pb/CB | 1: 0.10 | 13.75 | 18.92 | 23.00 | 26.79 | 27.42 | 28.49 | 0.57 | 0.55 | 0.58 | 0.09 | 0.24 |
| β -Pb/CB | 1: 0.15 | 14.54 | 19.30 | 24.13 | 27.08 | 27.96 | 28.78 | 0.51 | 0.63 | 0.44 | 0.12 | 0.18 |
| β -Pb/CB | 1: 0.20 | 15.38 | 21.12 | 25.63 | 28.23 | 29.27 | 29.73 | 0.57 | 0.54 | 0.37 | 0.13 | 0.10 |
| β -Pb/CB | 1: 0.25 | 15.39 | 22.54 | 26.73 | 29.13 | 30.36 | 30.05 | 0.69 | 0.48 | 0.33 | 0.15 | -0.06 |

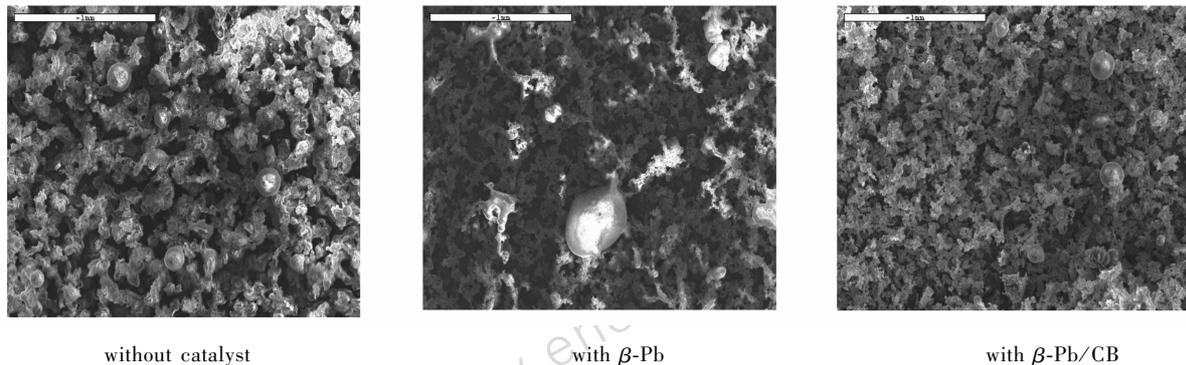


图1 空白配方推进剂、含 β -Pb推进剂和含 β -Pb/CB推进剂的熄火表面照片(50倍)

Fig.1 The SEM photograph (50 times) of the quenched surface for the propellants without catalyst and the propellants with β -Pb and β -Pb/CB

4 结论

(1) 在4~20 MPa压强下,高能无烟改性双基推进剂对燃烧催化剂有较强的选择性。不同铅盐对高能无烟改性双基推进剂的燃烧催化作用可能与铅盐的分子结构有关,含能催化剂比不含能催化剂对提高高能无烟改性双基推进剂的燃速效果更明显。

(2) 当炭黑和铅盐按一定比例复配时,可以提高推进剂的燃速,并显著降低高压下的压强指数,甚至会产生麦撒效应。相对于铅盐单独作为燃烧催化剂,铅盐和炭黑复配体系可以进一步提高燃烧催化剂的催化效率。

参考文献:

- [1] 黄振亚. 含能材料应用[M]. 南京:南京理工大学出版社, 2004.
HUANG Zhen-ya. Application of energetic materials[M]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology Press, 2004.
- [2] 李上文, 孟燮铨, 张蕊娥. 硝胺无烟改性双基推进剂燃烧性能调节和控制规律初探[J]. 推进技术, 1995, (3): 63-69.
LI Shang-wen, MENG Xie-quan, ZHANG Rui-e. A research on com-

bustion properties adjustment and control for smokeless nitramine propellant. [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 1995, (3): 63-69.

- [3] 关大林, 蔚红建, 单文刚, 等. PNT0在GAP推进剂燃烧中的催化特性[J]. 含能材料, 1999, 7(1): 16-19.
GUAN Da-lin, YU Hong-jian, SHAN Wen-gang, et al. A study on catalysis mechanism of PNT0 in GAP propellant[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 1999, 7(1): 16-19.
- [4] 刘所恩, 杜宝玉, 张键, 等. 新型含能催化剂在低特征信号推进剂中的应用研究. 含能材料, 2001, 9(3): 130-132.
LIU Suo-en, DU Bao-yu, ZHANG Jian, et al. Applied studies of new energetic catalysts in the screw extruded energetic propellant with low signature. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2001, 9(3): 130-132.
- [5] Kuo K. K. and Summerfield M. Fundamentals of solid-propellant combustion[C]. AIAA, 1984: V190.
- [6] 李上文. 炭黑对硝胺推进剂燃烧性能的影响[J]. 兵工学报, 1984, 10(4): 1-5.
LI Shang-wen. Influences of carbon black on combustion characteristics of nitramines propellant[J]. *Acta Armamentarii*, 1984, 10(4): 1-5.

Influences of Lead Salts on Combustion Characteristics of High Energy Smokeless Modified Double-Base Propellant

FU Xiao-long, LI Ji-zhen, LIU Xiao-gang, FAN Xue-zhong, LIU Chun
(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: The effects of seven lead salts, including PCDS, PDS, NIP, lead 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one, lead 2,4-dihydroxybenzoate, lead phthalate and lead carbonate, on the combustion characteristics of the high energy smokeless modified double-base propellant (HESMDB) was studied in details. The results show that the catalyzed combustion of lead salts relates to the molecular structure of the lead salts. PCDS has the best catalytic effect on the combustions of the HESMDB. Whereas the mixtures of lead salts and carbon black used in the HESMDB, enhance the burning rate of the propellants at low pressure and decrease the pressure exponent of propellant.

Key words: applied chemistry; smokeless CMDB propellant; combustion characteristics; lead salts