



固体推进剂高能氧化剂的发展方向

固体推进剂工作过程是实现化学能→热能→动能的有效组织与转化的过程,提高固体推进剂储能效率的重要方法为选择适当的组分配合和优化配方。图1给出了端羟基聚丁二烯(HTPB)/高氯酸铵(AP)、HTPB/AP/Al、HTPB/AP/Al/奥克托今(HMX)和高能硝酸酯增塑聚醚(NEPE)四种典型固体推进剂配方体系的化学能、做功效率和做功能量之间的变化情况,体现了协调化学储能与能量转化效率的匹配关系是推动推进剂比冲不断提升的重要技术途径。

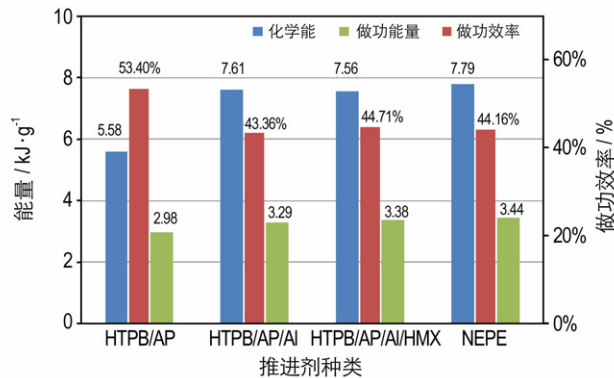


图1 固体推进剂化学储能及能量转化效率

提高固体推进剂比冲的技术困境

依据固体推进剂理论比冲的计算公式,提高固体推进剂比冲的途径包括两个方面:一是通过提高燃烧反应放热量来提高燃气温度,二是降低燃气平均分子量(David LEMPert, Geli NECHIPORENKO, George MANELIS. *Energetic performances of solid composite propellants*[J]. *Central European Journal of Energetic Materials*, 2011, 8(1):25-38.)。

由于金属的应用大幅提升了固体推进剂燃烧反应的放热量,因此在配方设计中,会以牺牲部分化学能(即CO氧化成CO₂及H₂氧化成H₂O释放的热量)为代价来降低燃气平均分子量以获得更高的能量性能。图2是典型的NEPE推进剂在发动机喷管出口处燃烧产物的相对含量,CO、H₂的含量远高于H₂O和CO₂。

AP是目前固体推进剂最常用的氧化剂,突出优点是有效氧含量高,能够满足与金属燃料和粘合剂反应对氧的需求,其次AP的氢含量高,对提升推进剂能量转化效率有益;但是其生成焓低,产气量(燃烧产物中含高分子量的HCl)较小,完全以其为氧化剂的固体推进剂能量性能相对较低。

有效氧含量(Ω_{CO_2})为负、生成焓为正的奥克托今(RDX)、HMX、六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)等高能炸药在含金属的固体推进剂配方中可以用于部分取代AP,故应用于固体推进剂中时也称作氧化剂,在保持较高放热量的基础上降低燃气平均分子量,提升推进剂的能量水平。

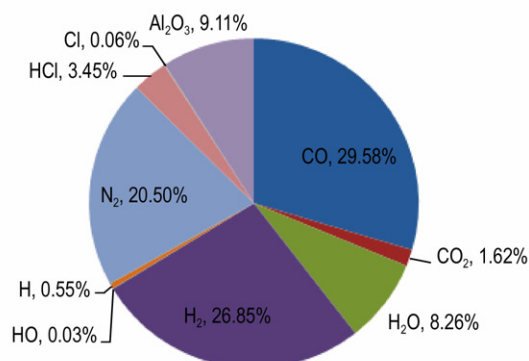


图 2 NEPE 高能固体推进剂燃烧产物的种类及摩尔比率

随着金属燃料 AlH_3 及叠氮粘合剂 GAP 等在固体推进剂中的应用,进一步挖掘推进剂燃料组分的能量潜力将非常困难,适应固体推进剂发展需求的新型氧化剂才是突破固体推进剂能量性能瓶颈的关键。提高氧化剂参与氧化还原反应能力、生成低分子量气体能力以及尽可能增加氧化剂在固体推进剂中的质量含量是新型氧化剂研究的重要方向。

提高氧化剂参与氧化还原反应能力

氧化剂参与氧化还原反应的能力取决于化合物的氧含量、质量生成焓及密度。依据分子结构理论,提高化合物生成焓、氧含量和密度的技术必然使其产气能力下降,导致固体推进剂做功效率降低。提高氧化剂参与氧化还原反应的能力,必须使推进剂燃烧反应放热量的增加能够抵消因做功效率降低对推进剂比冲的不利影响,而且应避免对推进剂机械感度、热稳定性、燃烧性能等的损害。符合这一技术途径的目标化合物是具有高生成焓、良好稳定性的高氮杂环与笼型化合物类共价键型有机高能氧化剂,以及高密度含氧源无机小分子(如三硝基胺 $\text{N}(\text{NO}_2)_3$)与固体单质氧化剂(如环状臭氧 O_3 、四氧化物 O_4)。

提高氧化剂生成低分子量气体能力

提高氧化剂生成低分子量气体的能力要求化合物的元素平均原子量低、氢含量高。理论计算表明,提高 H 含量对提高含金属固体推进剂的比冲非常有效,在 20% 含铝固体推进剂体系中,增加 1% 的氢含量获得的比冲增益为 6.5s,相当于增加了 $2000 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的生成焓。但是,增加氧化剂中的 H 含量将导致化合物生成焓降低,同时使推进剂燃烧反应放热量降低,平衡氧化剂提高放热量与降低燃气平均分子量的技术途径是选择高生成焓、高密度含能阴离子的铵盐、胍盐或羟胺盐。

提高氧化剂在固体推进剂中质量含量

氧化剂晶体是其使用的最终结构形式,表面无缺陷、长径比小的球形或类球形晶体以及可进行粒度级配的不同粒度规格的晶体,可以显著提高固体推进剂的固体含量,同时改善推进剂药浆的工艺性能。基于理论计算和试验经验,能够提供粗 ($200 \sim 400 \mu\text{m}$)、中 ($70 \sim 150 \mu\text{m}$)、细 ($0 \sim 50 \mu\text{m}$) 三种粒度规格的球形氧化剂,有利于制备高装填含量的固体推进剂,获得最高的能量性能。

适应固体推进剂的高能氧化剂的发展方向

以提高爆轰特性为牵引,提升含能分子能量水平的设计策略是增加含能单元的环张力能和氮含量,同时减少氢含量和提高氧含量至零氧平衡附近。基于爆轰特性的设计理念与固体推进剂结合较少,表现为这些高能化合物对固体推进剂比冲的提升幅度非常有限。以 CL-20(氧平衡-11%,生成焓 $956 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$,H 含量 1.37%)和 HMX(氧平衡 -22%,生成焓 $253 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$,H 含量 2.70%)为例(全文生成焓数据均摘自 *U R Nair, S N Asthana, A Subhananda Rao, et al. Advances in high energy materials[J]. Defence Science Journal, 2010, 60(2): 137-151.*),CL-20 相对 HMX 爆轰性能提高幅度大于 10%,但在推进剂中对比冲贡献不足 1%。说明这些负氧平衡的高能化合物对于优化推进剂的氧化-还原反应体系并无助益,并且形成了高能量与高安全风险的技术发展瓶颈。

适用于固体推进剂的高能氧化剂的分子结构及性能特征与炸药不同,高生成焓(提高燃烧反应的焓变)、高氧含量(供氧能力强)、高氢含量(提高热能转化为动能的效率)的高能氧化剂对提高燃烧热和降低燃气产物平均分子量均有较大增益,能够较大幅度提高推进剂的比冲。

氧化剂的焓变与产气量的乘积 $\Delta H \cdot V$ 可以作为初步评估其对固体推进剂的比冲贡献的指标,固体推进剂组分 $\Delta H \cdot V$ 越高,对比冲的贡献越大。对于固体推进剂氧化剂的燃烧,一般地遵循 Springall Roberts 规则;但对于氧含量过量(满足自身燃烧后仍有剩余的氧)的氧化剂,计算焓变和产气量时,需要考虑固体推进剂体系中必须使用含碳的粘合剂和增塑剂,氧化剂中的过量氧可将推进剂组分中的碳氧化为 CO 和 CO_2 。常见含能化合物作为固体推进剂氧化剂的性能计算结果列于表 1。

表 1 含能化合物作为固体推进剂氧化剂的能量水平判据

氧化剂	生成焓 / $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$	焓变 / $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$	产气量 / $\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$	$\Delta H \cdot V$ / $\text{kJ} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$
AP	-2536	4587	0.929	4261
RDX	278	5610	0.832	4668
HMX	253	5594	0.832	4654
CL-20	956	5760	0.805	4637
ADN	-1218	5145	0.992	5104

新一代高能氧化剂的分子设计应采用合理的分子设计理念,降低氧化剂分子结构中还原性元素 C 的含量以及氧与还原性元素结合的化学键的键能,同时满足固体推进剂配方对稳定性、安全性、相容性的要求。

开发新型 AP 替代物的研究工作非常迫切(Thomas M Klapötke. *Perchlorate and Halogen-Free High Energy Dense Oxidizers (HEDO)* [R].SERDP Project WP-1765, Final Report, 2011.),高氯酸根离子是一个高密度含氧(原子)源,四个氧原子围绕中心氯原子的排列方式是高效和稳定的,开发具有类似结构的氧原子围绕某一中心原子排列而能够取代高氯酸根离子的原子团是一个挑战。

以氮原子为中心的高密度、高生成焓含氧(原子)源的开发是 AP 替代物的设计与合成方向(图 3a)。高氮或全氮化合物燃烧需要氧少或不需氧(图 3b、图 3c),反应焓变大,缺点是不能提高金属燃料燃烧所需要的氧,但如果其反应焓变巨大,可弥补降低金属燃料含量的放热量损失,对提高固体推进剂比冲将有较大的贡献。

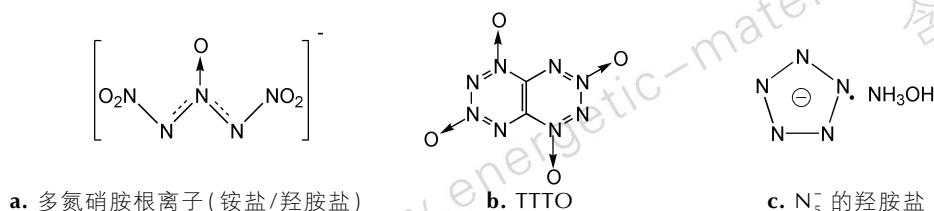


图 3 一些可作为固体推进剂高能氧化剂的化合物

此外,不同的氧化剂在不同的固体推进剂粘合剂体系中的作用效果是不同的,存在一定的匹配性。在 HTPB 体系中,高生成焓、高氢含量、低有效氧含量的高能氧化剂对比冲增益不大;高有效氧含量前提下的高生成焓对比冲的贡献起决定作用。在聚醚高能推进剂体系中,有效氧含量高、生成焓明显优于 AP、不含氯元素的高能氧化剂,以及高生成焓、高氢含量、较低有效氧含量的高能氧化剂皆对比冲有较大增益。

高能量密度物质大多具有刚性的骨架结构,并在分子上集合了众多高能基团,应注重发展新思想、新合成策略,实现靶向合成、定向调控含能分子的结构和性能,以加快下一代固体推进剂高能氧化剂的研发效率。

结束语

(1) 含能物质的使用目的、应用体系不同,评价其能量的方法也不同。固体推进剂理想高能氧化剂为氧氮含量高、氢含量高、氧碳比高、生成焓高和密度高的化合物,组成/结构和部分性质要求是矛盾的,设计中应作一定的权衡。新型氧化剂实现应用则其晶体质量、稳定性、感度、相容性等需要满足推进剂配方的要求。

(2) 固体推进剂 AP 替代物的研制需要开发一个高密度含氧(原子)源取代高氯酸根离子原子团,质量生成焓应远大于 AP;有机高能氧化剂主要作为固体推进剂的一种辅助氧化剂,零氧平衡基础上的高质量生成焓、高氢含量基础上的高质量生成焓是分子设计和制备的方向。

何金选,王业腾,曹一林,唐承志

中国航天科技集团公司四院四十二所

e-mail: hw800008@hotmail.com