

# 催化硝酸胺推进剂的高压热分解及燃烧性能\*

王宁飞<sup>1</sup>, 刘子如<sup>1</sup>, 汪亮<sup>2</sup>

(1. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065; 2. 西北工业大学 航天工程学院, 陕西 西安 710072)

**摘要:** 选择了一种典型硝酸胺推进剂, 研究了加入不同的催化剂后燃烧性能的变化及样品高压 DSC 热分解行为。发现铅盐以及铜盐使硝酸胺推进剂在 5 MPa 下的分解反应提前完成, 热焓增加, 碳黑的加入不产生该趋势, 但三元复合催化剂加剧了此作用; 三元复合催化剂使该硝酸胺推进剂在 191.7 °C 到 239.5 °C 的分解反应速度提高, 这一区域放热的增加正是燃速提高的原因。参量  $\Delta H$  与  $\Delta T$  之比  $\Delta H/\Delta T$  与推进剂燃速之间有关联,  $\Delta H/\Delta T$  越大, 燃速越高。

**关键词:** 硝酸胺推进剂; 燃烧; 催化剂; 高压热分解

中图分类号: V512.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4055(2000)06-0074-05

## High pressure thermal decomposition behavior and relation to burning rate of catalyzed nitrate propellant

WANG Ning-fei<sup>1</sup>, LIU Zi-ru<sup>1</sup>, WANG Liang<sup>2</sup>

(1. Xi'an Modern Chemistry Research Inst., Xi'an 710065, China;

2. Coll. of Astronautics, Northwestern Polytechnical Univ., Xi'an 710072, China)

**Abstract:** The burning and high pressure thermal decomposition behavior of a typical nitrate propellant with and without catalysts was studied. Lead salt and copper salt moved up the thermal pyrolysis at 5MPa, but carbon black did not. Lead salt and copper salt and carbon black increased this trend and also increased the reaction rate of nitrate propellants in temperature scope from 191.7 °C to 239.5 °C, and this is the reason of the burning rate increase.  $\Delta H/\Delta T$  had some relation to the burning rate. The higher the  $\Delta H/\Delta T$ , the higher the burning rate.

**Key words:** Nitramin propellant; Combustion; Catalyst; Pyrolysis

## 1 引言

由于硝酸胺改性双基推进剂能量较高, 特征信号低, 燃烧性能调节范围宽而获得广泛应用。对双基推进剂分解以及催化剂对硝酸酯热分解的影响曾做了大量工作<sup>[1,2]</sup>, 但对于典型催化剂对分解特性的影响规律以及不同压力环境的影响规律研究较少。本文选择了一种典型硝酸胺推进剂, 研究了加入不同的催化剂后燃烧性能的变化, 对推进剂样品进行了高压 DSC 热分解行为研究, 并对分解特性与燃烧性能的关联关系进行了探讨。常压差示扫描量热 (DSC) 技术已广泛用于材料的热分解行为研究, 但由于固体推进剂在较高压力下工作, 因此高压 DSC

更能反映其真实使用特性, 因而本文主要采用了高压 DSC 方法研究放热特性。

## 2 实验

### 2.1 样品制备

铅盐、铜盐、碳黑是目前改性双基推进剂最重要的催化剂, 应用很广<sup>[3,4]</sup>。为了深入研究催化机理, 分别制作了单独催化及复合使用时的配方。为此设计了一组催化燃烧改性双基推进剂配方如表 1, 其主要成分 NC, NG, RDX 的含量均分别为 34.5%, 25.2%, 30%, 其它 7%<sup>[5]</sup>。

按表 1 配方的比例, 经称量、吸收、光辊压延等工序制成推进剂试片后, 再切割, 刮去棱角, 制

\* 收稿日期: 1999-12-19; 修订日期: 2000-06-02。

作者简介: 王宁飞 (1963—), 男, 博士, 研究员, 研究领域为固体推进剂。

成  $\phi 5 \times 150$  mm 的药条用于燃速测试, 碎末用于 DSC 测试。

Table 1 Formula of the propellant samples

Samples	Lead salt	Copper salt	Carbon black
1 <sup>#</sup>	2.5	0.4	0.3
2 <sup>#</sup>	0	0	0
3 <sup>#</sup>	2.5	0	0
4 <sup>#</sup>	0	0.4	0
5 <sup>#</sup>	0	0	0.3

## 2.2 仪器设备与实验条件

对制得的燃速药条用聚乙烯醇水溶液在三天内包覆 6 次, 用红外灯烘干后用专用模具在药条上打间距为  $(100 \pm 0.1)$  mm 的孔, 穿上熔断丝, 置于燃烧室内, 氮气充压, 镍铬丝点火, 测量熔断丝熔断时间间隔, 计算得到在各压强下的燃速。

采用美国 TA 公司生产的 DSC910S 型高压差示扫描量热仪测定试样在常压和不同压力下的热行为。样品放入一带铝盖的铝池中, 并用一空铝池作参比池。样品质量约 1.5 mg, 升温速率为  $10$  °C/min, 温度范围  $30$  °C~ $400$  °C, 测量环境常压下为静态氮气气氛, 压力环境用氮气充压。测量表观活化能时, 采用四个升温速率<sup>[6]</sup>分别是  $5, 10, 20, 30$  °C/min。

## 2.3 数据处理方法

采用数学模型为 Kissinger 法<sup>[7]</sup>, 其微分方程为

$$d(\ln \frac{\beta}{T_m^2}) / d(\frac{1}{T_m}) = - \frac{E_a}{RT_m}$$

积分方程为  $\ln \frac{\beta}{T_m^2} = \ln(\frac{AR}{E_a}) - \frac{E_a}{RT_m}$

式中  $T_m$ : 峰值温度;  $\beta$ : 升温速率;  $E_a$ : 活化能;  $R$ : 气体常数;  $A$ : Arrhenius 方程的指前因子。

从不同升温速率  $\beta$  可以获得不同的  $T_m$  值, 用  $\ln(\beta/T_m^2)$  与  $1/T_m$  作线性回归, 就可求出活化能  $E_a$  和指前因子  $A$ 。本文中的试样有两个放热分解峰, 可用上述方法分别获得各分解峰相应的动力学参数。

## 3 结果与讨论

### 3.1 燃烧性能

燃速测试结果示于图 1。在含 RDX 的改性双基推进剂的空白配方中, 加入 2.5% 铅盐后, 低压下燃速大幅度上升, 当压力上升时, 燃速增幅逐渐趋缓, 在 7 MPa 左右呈平台效应, 而 9 MPa 以后, 平

台消失。

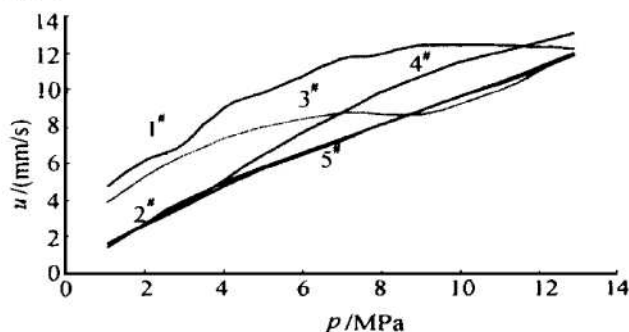


Fig. 1 Burning rates of the propellant samples

在空白配方中单独加入 0.3% 碳黑后, 燃速无明显变化。在空白配方中单独加入 0.4% 的铜盐后, 高压下 (从 5 MPa 开始) 燃速有明显的增加趋势。

在空白配方的基础上加入 2.5% 铅盐, 0.3% 碳黑, 0.4% 铜盐的三元复合催化剂后, 低压燃速增加显著, 而到高压逐渐趋缓, 到 13 MPa 时催化配方与空白配方趋于一致。

### 3.2 推进剂样品在高压 DSC 上的热行为

#### 3.2.1 压力对 DSC 特征量的影响

图 2 是 1<sup>#</sup> 样品在 0.1, 1, 3, 5, 7 MPa 下 DSC 曲线。表 2 是 1<sup>#</sup> 样品在高压 DSC 上分解的主要参数。热分析已经证明, 这种推进剂样品由两个放热峰组成, 第一个峰主要由 NG, NC 热分解形成, 而第二个峰主要由 RDX 分解形成<sup>[7]</sup>。

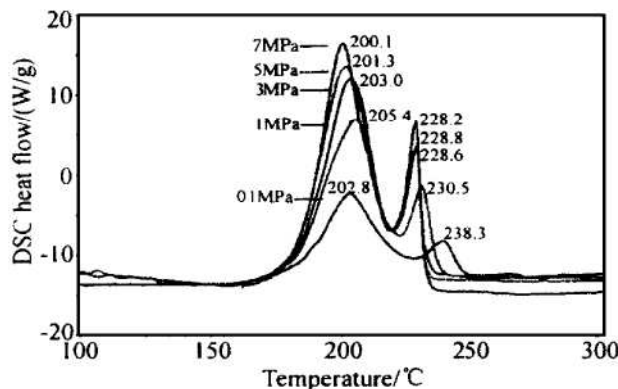


Fig. 2 DSC curves of sample 1 at 0.1, 1, 3, 5, 7 MPa

图 2 和表 2 的结果表明, 除常压到有压力时的变化较特殊外, 第一 (即 NC+ NG) 分解放热峰温 ( $T_{m1}$ ) 随压力的提高而下降。虽然此时凝聚相分解占主导, 但随压力的增加, 分解产生的具有加速分解的气相产物不易扩散, 提高了在凝聚相中和表面分解区的浓度, 从而大大促进了 NC 的分解。虽然我们不知道 NG 的分解温度随着压力的增大而升高<sup>[7]</sup>,

但由于该推进剂中 NC 的含量大于 NG 的含量,  $T_{m1}$  主要反映了 NC 的分解, 因此压力的作用使第一分解峰相应的 (NC+ NG) 的分解加速, 其  $T_{m1}$  随压力增大向低温方向移动。而其峰面积, 即分解焓  $\Delta H_1$  以及峰高和放热最大速率  $\beta_1$  均随压力的升高而增大。显然这主要是由于压力的作用使 NG 挥发减少, 在 DSC 上的分解部分增大, 则反应分解焓增多。此外, 压力的增大, 在 DSC 上也能测出气相参与二次反应的部分反应热, 这也是使分解焓增加的原因之一。

已有数据表明<sup>[8]</sup>, NG 在常压 DSC 上主要是挥发或升华的吸热过程, 而在压力 DSC 上, 由于挥发或升华被抑制, DSC 上可记录到 NG 的放热分解, 而且其分解峰温是随压力而升高的。因此, 本试样的 NC+ NG 分解 (即 DSC 上第一分解峰), 由常压变成加压 1 MPa 后, 其峰温从 202.8 °C 突升到 205.4 °C。这种突变显然是与上述在 DSC 上 NG 的吸热过程变成放热过程有关。该推进剂试样的第二个 (即 RDX) 分解放热峰温  $T_{m2}$ , 从常压到 1 MPa 有一个较明显的下降, 显然也与高压 DSC 条件下 NG 参与分解反应有关, 在高压条件下, NG 参与反应, 使得 RDX 分解放热加速, 放热峰温降低。

$T_{m2}^2$  除了上述提到的从常压到高压有一个较明显

的下降外, 在高压下基本不随压力的升高而变化。这可能是由于  $T_{m1}$  的下降, NG 分解反应在第一分解温度区域内进行的完全, 使 NC 和 NG 气相分解产物对 RDX 分解的影响减小。

### 3.2.2 不同配方的压力 DSC 特征量

当压力大于 5 MPa 以上时, 压力的这种影响逐渐减弱, 测量结果较接近, 而对于推进剂而言, 在泡沫区既进行着固相反应也有气相反应, 用固相、气相综合效应才能描述这个区间的反应特性, 因此下面的实验均选择在 5 MPa 下进行。

表 3 为 1<sup>#</sup>, 2<sup>#</sup>, 3<sup>#</sup>, 4<sup>#</sup>, 5<sup>#</sup> 样品在 5MPa 下 DSC 测量参数,  $T_o$  和  $T_e$  分别为 DSC 上放热峰分解开始和结束温度,  $\Delta T = T_e - T_o$ ,  $\Delta H$  为分解热。

为了比较, 表 3 还列出了 5MPa 下各试样的燃速测定值。从该表可知, 1<sup>#</sup> 试样较 2<sup>#</sup> 试样分解热  $\Delta H$  稍有增加, 但  $\Delta T$  下降较明显, 从 56.4 °C 变成 51.9 °C, 下降了约 4.5 °C,  $\Delta T$  的下降反映了放热速度的提高, 这可视为与三元复合燃速催化剂的作用有关。分解热的增加和放热速度的提高都应该在燃速上有所反映。为了综合考查这两者的影响, 引入一个新参量即  $\Delta H / \Delta T$ , 上述试样  $\Delta H$  的增加或  $\Delta T$  的减小都会使燃速提高。

Table 2 Main decomposition parameters of sample 1 at high pressure DSC\*

Pressure/ MPa	Decomposition temperature/ °C		Decomposition enthalpy/ (J·g <sup>-1</sup> )		Maximum heat release rate/ (W/g·min <sup>-1</sup> )	
	$T_{m1}$	$T_{m2}$	$\Delta H_1$	$\Delta H_2$	$\beta_1$	$\beta_2$
0.1	202.8	238.3	1 350	228	5.723	2.829
1	205.4	230.5	1 959	430	7.454	7.922
3	203.0	228.6	2 364	549	10.85	12.78
5	201.3	228.8	2 570	567	12.72	13.14
7	200.1	228.2	2 612	607	18.65	17.14

\* The subscripts 1 and 2 of  $T_m$ ,  $\Delta H$  and  $\beta$  represent the decomposition temperature, enthalpy and maximum heat release of first and second peaks

Table 3 Main DSC parameters of samples at 5 MPa

Samples	$T_o$ / °C	$T_e$ / °C	$\Delta T$ / °C	$\Delta H$ / (J·g <sup>-1</sup> )	$\Delta H / \Delta T$ / (J·g <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	$u$ / (mm·s <sup>-1</sup> )
1 <sup>#</sup>	180.6	232.5	51.9	3 286	63.31	9.78
2 <sup>#</sup>	179.7	236.1	56.4	3 253	57.68	5.85
3 <sup>#</sup>	179.7	235.7	56.0	3 288	58.71	7.97
4 <sup>#</sup>	179.8	235.8	56.0	3 266	58.32	6.43
5 <sup>#</sup>	177.8	234.7	56.9	3 235	56.85	5.71

### 3.2.3 压力 DSC 上的热分解动力学

对 1<sup>#</sup>, 2<sup>#</sup> 样品分别测量了 5 MPa 下两个分解峰 (即 NG+ NC 和 RDX) 相对应的表观活化能  $E_a$  和指前因子  $A$  的数据, 图 3 (a) 和图 3 (b) 是 1<sup>#</sup> 和 2<sup>#</sup> 样品在不同升温速率下的 DSC 曲线, 表 4 是测量的动力学参数。表 5 是用表 4 的热分解动力学参数计算的不同温度下相应于  $T_{m1}$  和  $T_{m2}$  分解的速度常数  $k = Ae^{-E_a/RT}$ 。利用表 4 的数据计算还表明, 当分解温度  $T$  大于 191.7 °C 时, 1<sup>#</sup> 试样的双基 ( $T_{m1}$ ) 分解反应速度就超过 2<sup>#</sup> 的相应值, 而当  $T$  小于 239.5 °C 时, 1<sup>#</sup> 试样的 RDX ( $T_{m2}$ ) 分解反应速度大于 2<sup>#</sup>

的相应值。也就是说在 191.7 °C <  $T$  < 239.5 °C 范围内 1<sup>#</sup> 试样的分解反应速度都要大于 2<sup>#</sup>。1<sup>#</sup> 分解速度的加快正是三元复合催化剂作用的结果, 也是燃速提高的原因。

### 3.3 DSC 分解特征量与试样燃速关系的探索

上述已表明, 1<sup>#</sup> ~ 5<sup>#</sup> 试样在 5 MPa 下的 DSC 特征量  $\Delta H / \Delta T$  与燃速  $u$  之间可能存在一定关系。为了进一步探索 DSC 特征量与燃速之间的可能关系, 我们把 1<sup>#</sup> 试样不同压力下的 DSC 图谱, 也做上述相同的处理, 求取初始分解温度  $T_0$  与结束分解温度  $T_e$ , 并计算它们之差  $\Delta T = T_e - T_0$  和特征量  $\Delta H / \Delta T$ , 列于表 6 中。相应的燃速也列在该表中。

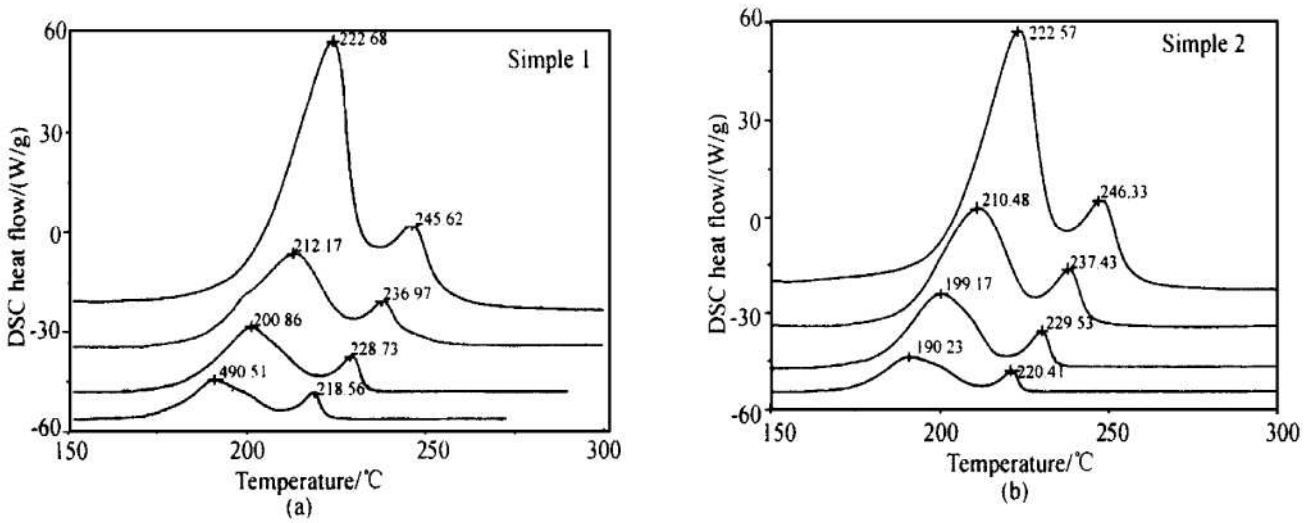


Fig. 3 DSC curves of sample 1 and 2 at different heating rates

Table 4 Dynamic parameters of sample 1 and 2 at 5 MPa

sample	$T_{m1}$		$T_{m2}$	
	$E_a / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\ln A / \text{s}^{-1}$	$E_a / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\ln A / \text{s}^{-1}$
1 <sup>#</sup>	114.8	24.55	155.4	32.92
2 <sup>#</sup>	104.9	22.0	163.8	34.90

Table 5 Decomposition constants  $k (\text{s}^{-1})$  of sample 1 and 2

$T / \text{°C}$	$k (1^{\#})$		$k (2^{\#})$	
	$T_{m1}$	$T_{m2}$	$T_{m1}$	$T_{m2}$
150	$0.308 \times 10^{-3}$	$0.0129 \times 10^{-3}$	$0.397 \times 10^{-3}$	$0.0085 \times 10^{-3}$
191.7	$5.84 \times 10^{-3}$		$5.84 \times 10^{-3}$	
200	$9.71 \times 10^{-3}$	$1.38 \times 10^{-3}$	$9.30 \times 10^{-3}$	$1.17 \times 10^{-3}$
239.5		$29.4 \times 10^{-3}$		$29.4 \times 10^{-3}$
250	$158.2 \times 10^{-3}$	$60 \times 10^{-3}$	$119.1 \times 10^{-3}$	$62.7 \times 10^{-3}$
300	$1582 \times 10^{-3}$	$1363 \times 10^{-3}$	$978 \times 10^{-3}$	$1679 \times 10^{-3}$

Table 6 DSC eigenvalues and burning rates of sample 1 at different pressures

Pressure/MPa	$T_d/^\circ\text{C}$	$T_p/^\circ\text{C}$	$\Delta T/^\circ\text{C}$	$\Delta H/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$\Delta H/\Delta T/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1})$	$u/(\text{mm}\cdot\text{s}^{-1})$
1	181.0	237.3	56.3	2 375	42.18	4.75
3	181.2	234.0	52.8	2 902	54.96	7.12
5	180.6	232.5	51.9	3 286	63.31	9.78
7	183.0	232.2	49.2	3 379	68.68	11.60

表6表明,随着压力的升高,分解热 $\Delta H$ 逐步增大,这显然是由于压力增大,对流或分解产物扩散带走的分解热减少,同时压力增大有利于二次气相反应产生的热焓反馈到DSC样品池上,因而DSC测量的分解热就增加了,这与压力增大燃速提高的机制有一定相似性。同时,从表中还可知随着压力的增大, $\Delta T$ 值也下降,在相同的升温速率下,这表明反应完成的时间缩短,放热分解反应的速度提高。这也与燃速的提高相关。

根据上述分析,我们认为燃速 $u$ 与DSC特征量 $\Delta H/\Delta T$ 是相关的。我们用表6的数据作 $u \sim \Delta H/\Delta T$ 的线性回归,获:

$$u = -0.680 + 0.160(\Delta H/\Delta T)$$

相关系数为0.9694。对于1<sup>#</sup>试样而言,用上式回归的精度还是相当高的。经过分析其它推进剂样品的结果后发现,对于同种推进剂试样,燃速 $u$ 与 $\Delta H/\Delta T$ 存在线性关系,但对于不同种类推进剂试样,这些系数不相同。因此,DSC的结果与燃速之间的关联关系尚需进一步研究。

## 4 结论

(1) 改性双基推进剂呈双峰放热,对应NG+NC及RDX的放热反应,压力升高,NG+NC放热峰增加,分解温度提前。

(2) NG在常压下主要是挥发或升华的吸热过程,使得RDX改性双基推进剂第一峰在由常压升到1MPa时分解峰温后移。

(3) 铅盐及铜盐使硝胺推进剂在5MPa下的分解反应提前完成,热焓增加,三元复合催化剂加剧

了此作用过程。

(4) 参量 $\Delta H$ 与 $\Delta T$ 之比 $\Delta H/\Delta T$ 与燃速之间存在关联关系, $\Delta H/\Delta T$ 越大,燃速越高。

(5) 动力学研究结果表明,三元复合催化剂使得硝胺推进剂在191.7到239.5 $^\circ\text{C}$ 的分解反应速度提高。

## 参 考 文 献

- [1] Fifer R A. Chemistry of nitrate ester and nitramine propellants [M]. In: Kuo K K, Summerfield, ed. Fundamentals of Solid Propellant Combustion. Progress in Aeronautics and Astronautics, 1984 (90): 177~237.
- [2] 杨 栋. 复合催化剂热分解特性与平台推进剂催化燃烧性能关系的初探 [C]. 火炸药燃烧国防科技重点实验室论文汇编, 1995.
- [3] 孟燮铨, 张蕊娥, 李上文. RDX-CMDB推进剂燃烧性能调节 [J]. 推进技术, 1989 (3).
- [4] 李上文, 孟燮铨, 张蕊娥, 等. 硝胺无烟改性双基推进剂燃烧性能调节及控制规律初探 [J]. 推进技术, 1995, 16 (3).
- [5] 王宁飞, 汪 亮. 改性双基推进剂催化特征燃烧现象的实验研究 [J]. 推进技术, 1999, 20 (6).
- [6] 薛金根. 铝镁贫氧推进剂燃烧性能调节及热分解性能研究 [D]. 长沙: 国防科技大学, 1999.
- [7] 刘振海. 分析化学手册第六分册·热分析 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1994: 43~44.
- [8] 李 丽. 中高能推进剂中催化剂作用方式初探 [D]. 西安: 西安现代化学研究所, 1993.

(责任编辑: 王居信)