

PDADN-RDX-CMDB 推进剂催化燃烧特性研究*

李疏芬¹, 王进¹, 赵凤起², 王瑛², 许煜², 李上文²

(1. 中国科技大学 化学物理系, 安徽 合肥 230026; 2. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 采用热分析、微热电偶技术、燃速测试、熄火表面的扫描电镜观测等实验方法, 研究了不同类型的复合催化剂对 PDADN-RDX-CMDB 推进剂燃烧特性的影响。结果发现, 邻苯二甲酸铅/雷索辛酸铜/炭黑与雷索辛酸铅铜/炭黑两类复合催化剂可较好地改善 PDADN-RDX-CMDB 推进剂的燃烧特性, 明显降低其压强指数且同时提高燃速, 基于实验现象的观测结果分析, 提出了“气泡-凝聚相反应”理论, 解释了该类推进剂在中低压区发生的“超速燃烧”现象。

关键词: 硝胺推进剂; 改性双基推进剂; 燃烧催化剂; 催化机理

中图分类号: V512. 2 文献标识码: A 文章编号: 1001-4055 (2001) 02-0165-06

Catalysis combustion property and mechanism of PDADN-RDX-CMDB propellant

LI Shu-fen¹, WANG Jin¹, ZHAO Feng-qi², WANG Ying², XU Yu², LI Shang-wen²

(1. Dept. of Chemical Physics, Univ of Science and Technology of China, Hefei 230026, China;

2. Xi'an Modern Chemistry Research Inst., Xi'an 710065, China)

Abstract: In order to study effects of several kinds of composite catalysts on the combustion behavior of PDADN-RDX-CMDB propellant, different means such as thermogravimetric loss, microthermo couple, burning-rate experiment and SEM of quenched sample surface were adopted. The results show that two kinds of composite catalysts, which are $\alpha\text{Pb}-\beta\text{Cu-CB}$ and $\beta\text{Pb-Cu-CB}$, can obviously improve the combustion behavior of PDADN-RDX-CMDB propellant, combustion pressure exponent are decreased and burning-rate are increased. The “bubble-condensation reaction” theory are proposed to explain “super rate combustion” phenomenon of PDADN-RDX-CMDB with composite catalysts propellant.

Key words: Nitramine propellant; Modified double base propellant; Combustion catalyst; Catalysis mechanism

1 引言

一种新型的含能增塑剂 PDADN(2, 2-双叠氮甲基-1, 3-丙二醇二硝酸酯)加入 RDX-CMDB 推进剂, 可以明显地提高燃速和能量, 但压强指数仍然偏高。为了解决这一问题, 试图通过添加燃速催化剂来大幅度提高低压区的燃速, 继而达到降低其压强指数的目的。由于 PDADN 的加入并未改变类似于双基平台推进剂^[1]的火焰结构, 因此, 选择常用的以铅-铜-炭为代表的组合催合剂。通过大量实验筛选, 寻求合适的催化剂组合以降低压强指数。

2 样品与实验方法

以 RDX-PDADN-NG-NC 四组元为基础配方, 其中

NC, NG, PDADN, RDX 以及工艺添加剂分别为 33%, 15.5%, 20%, 30% 和 1.5%, 选择几组不同比例的复合催化剂以外加方式加入基础配方中, 样品制备采用常规无溶剂工艺, 样品中催化剂的组成如表 1 所示。

运用多种实验方法对催化燃烧性能与机理进行分析, 包括:

- (1) 使用 TA-2950 型热重-微商仪进行 TGA 实验;
- (2) 采用埋设 \cdot 型带状双钨铼微热电偶技术考察燃烧波流场的温度分布;
- (3) 利用近距摄影技术, 分别在 2 MPa, 6 MPa 压强下, 观察燃烧过程并进行彩色摄影记录;
- (4) 用靶线燃速仪测试燃速;

* 收稿日期: 2000-02-22; 修订日期: 2000-05-29。

作者简介: 李疏芬 (1945—), 女, 教授, 研究领域为固体火箭推进剂。

(5) 采用 2SM-5800 型扫描电子显微镜观察熄火表面。

Table 1 Composition of the samples (%)

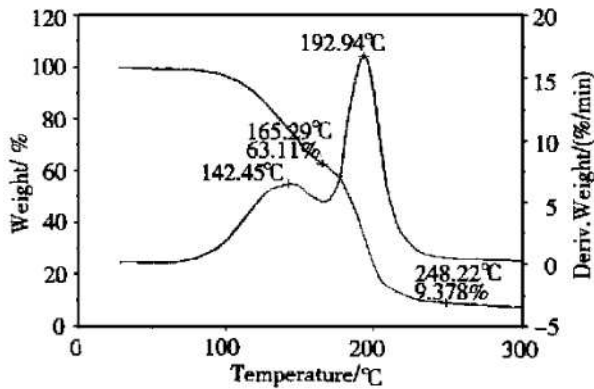
Samples	Catalysts		
A2	-	-	-
A4	2, Φ Pb	0.5, β -Cu	0.5, CB
A5	2.5, β -PbCu		0.5, CB
A7	2.5, NTO-PbCu		0.5, CB
A8	2, CF-Pb	0.5, β -Cu	0.5, CB
A9	2.5, CF-PbCu		0.5, CB
A10	2, CF-Bi	0.5, β -Cu	0.5, CB

Note: Φ Pb-lead phthalate; β -Cu-copper resorcyate; CB-carbon black;
 β -PbCu-copper lead resorcyate; CF-PbCu-copper lead citrate;
 NTO-PbCu-copper lead 3-nitro-1, 2, 4-triazol-5-one;
 CF-Pb-lead citrate; CF-Bi-bismuth citrate;

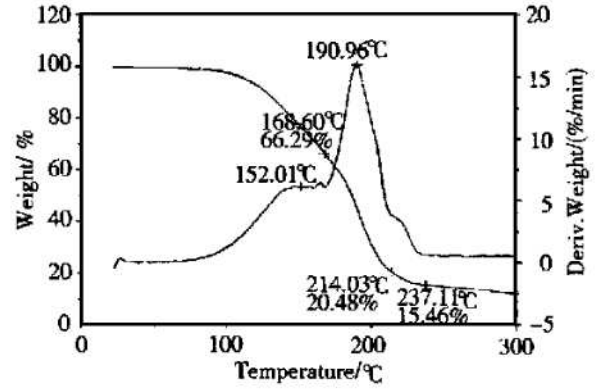
3 实验结果

3.1 催化热分解特性

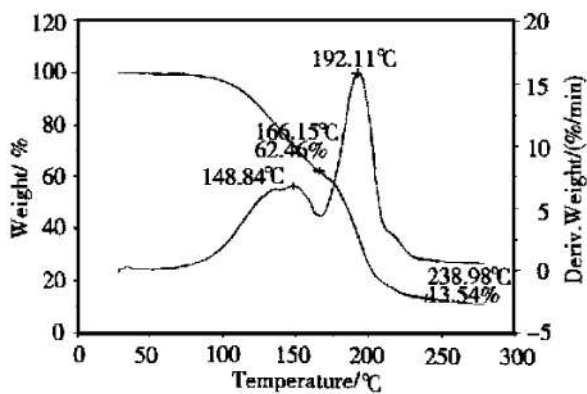
图 1 为 A2, A4, A5, A7 四个样品的 TGA 实验



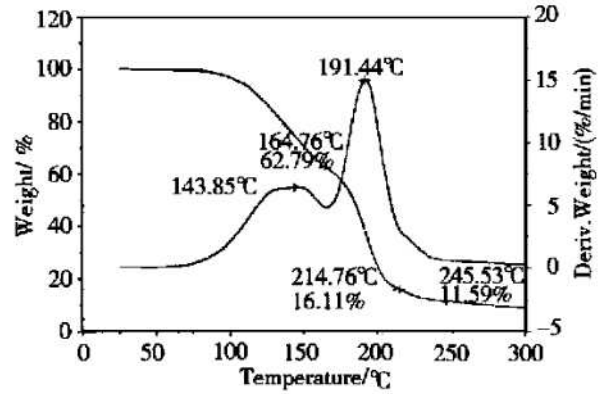
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 1 Results of TGA

(a) A2 sample (b) A4 sample (c) A5 sample (d) A7 sample

结果。从中发现存在共同的趋势，即催化剂的加入都不同程度地抑制第一失重阶段起始分解步骤，使其最大失重峰温有所升高；但对第二失重分解阶段影响不明显；两个失重阶段的失重峰温之差都缩小，整个失重过程缩短，但分解的残余量都增多。分析其原因，第一失重阶段主要为硝化甘油与硝化棉的热分解，首先键断裂产生 NO_2 ，催化剂的颗粒将吸附部分分解产物 NO_2 ，抑制分解产物的逸出，不利于分解反应的继续进行；但又由于分解产物能促使硝化甘油产生明显的二次反应，即自催化效应，催化剂的颗粒对分解产物的吸附，增加了与硝化甘油的接触概率，增强了自催化效应。因此，虽然起始分解步骤变慢，但第一阶段的终止温度却无甚变化，且第一阶段的失重量也并无减少，说明第一阶段分解过程加快，对于第二分解阶段的失重过程影响不大，因而整个分解过程加快，有利于提高样品的燃速^[2]。另外，所有含催化剂的样品分解残余量都要多于空白样品，这是由于部分的残渣是由催化剂分解产生的金属或金属氧化物颗粒组成。

3.2 催化剂对燃速特性的影响

催化剂对燃速特性的影响见图 2。可以发现, 催化剂的加入普遍提高推进剂样品的燃速, 并且在中低压区范围内可不同程度地降低压强指数, 尤其是 A4, A5 两个样品在低压区燃速提高了 1 倍, 出现了“超速燃烧”现象, 当压力继续升高时, 燃速提高的幅度明显减小, 因而可较大幅度地降低压强指数, 在低压 2 MPa ~ 8 MPa 范围内 A4 样品的压强指数降低了 0.53; A5 样品的压强指数也减小了 0.38。随压强进一步升高, 进入中高压范围内, 除了 A5 样品之外, 其它样品压强指数均没有明显降低。另外作为主催化剂的铅盐种类不同, 对改善燃速特性的影响很大。在本实验中, 通过筛选催化剂, 发现 β -PbCu 能在较宽的压力范围内保持样品的压强指数小于 0.6, 具有较强的实用意义。这可能是由于铅、铜联结在一种有机分子上时, 当其热解发生键断裂能均匀形成铅、铜及其氧化物, 使其催化作用效果较好。另外, 凡是含苯环结构的有机铅、铜盐的催化效果要优于不含苯环结构的有机铅、铜盐, 这是由于苯环结构具有共轭效应与诱导效应, 可较容易断裂分子中竣基或羟基中的铅、铜原子, 形成分散度高、化学活性大的新生态的铅、铜及其氧化物, 提高了催化效果。实验中也选择了非铅催化剂, 如用铋替代铅, 但催化效果不佳, 燃速压强指数反而升高。

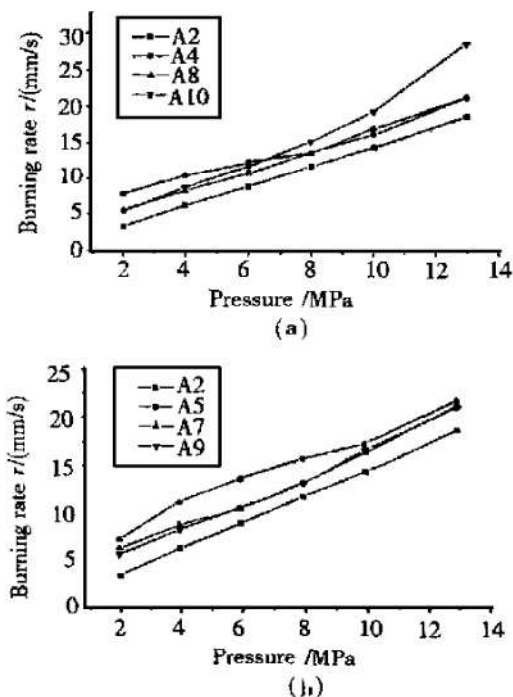


Fig. 2 Burning rate-pressure relationship

a) A2, A4, A8, A10 samples (b) A2, A5, A7, A9 samples

3.3 催化剂对燃烧波结构的影响

运用微热电偶技术考察催化剂对燃烧波温度分布影响的结果见表 2。

Table 2 Combustion wave distribution of propellant

Samples	Surface temperatures $T_s / ^\circ\text{C}$		Dark zone temperatures $T_d / ^\circ\text{C}$		Flame temperature $T_f / ^\circ\text{C}$	
	1 MPa	3 MPa	1 MPa	3 MPa	1 MPa	3 MPa
	A2	368	473	837	1 067	1 035
A4	475	665	1 242	1 528	1 558	2 135
A5	540	717	1 304	1 514	1 566	2 074
A7	403	526	970	1 085	1 536	2 125

从表 3 中看出, 催化效果好的 A4, A5 样品, 其表面温度与气相区温度明显增高。由于样品有机组分的分解多为吸热反应, 因此表面降解层的温度越高, 越有利于有机物的分解, 生成气相产物的量也就越多, 当大量的气体产物由表面降解层进入气相区后, 发生的氧化-还原反应更为剧烈, 暗区的温度也相应愈高。催化效果好的燃速催化剂都能够加速样品组分的分解以及气体组分之间的氧化-还原反应。1 MPa 的表面温度和暗区温度的变化规律与 3 MPa 相似。

3.4 火焰结构的观测

用近距摄影装置对正在燃烧的火焰进行拍摄观测。在 2 MPa 下, 非催化的 A2 样品的火焰面积小, 亮度低, 暗区较厚, 因缺少催化剂, 燃面上方气相区的气体组分之间的氧化-还原反应不充分, 造成燃烧不完全。对于催化样品, 尤其是效果好的 A4, A5 样品, 火焰明亮且面积大, 暗区的下部靠近燃面处覆盖着明亮的链状亮点, 分布致密且均匀; 而效果较差的催化样品如 A9, A10 等, 则燃断面不平, 呈锯齿状, 亮点分布不均。这些链状亮点是 NC, NG 等有机物热解生成的碳类物质, 或催化剂热解产物 PbO/ CuO 与热解的醛类碎片起化学反应生成的碳簇物质^[3]。这些碳簇物质的微孔中会吸附许多气体组分, 促进它们之间的氧化-还原反应。因此链状亮点的存在是催化作用的物质基础。尽管火焰中都存在亮丝的喷射现象, 但空白样品火焰中的亮丝很细、很少, 而催化样品的亮丝密集且呈束状。

随着压强的升高, 当达到 6 MPa 时, 含催化剂的样品燃面后退速度要比空白样品快得多, 在火焰中底

部都含有大小不一的三角锥状的带有许多微小气泡的表面泡沫层。

由此看出,样品的催化特性与火焰底部的表面泡沫层及其中分布的气泡、链状亮点、亮丝的喷射现象密切相关。效果明显的催化剂一般燃烧火焰均匀,燃面后退快,燃烧断面平整、链状亮点分布致密均匀,表

面泡沫层薄,气泡量大。

3.5 熄火表面的形貌特征

选择两组含不同催化剂样品 A6, A10 与空白的 A2 样品进行比较。

在同样放大 500 倍的扫描电镜照片上,观测其形貌特征,如图 3(a), (b), (c) 所示。

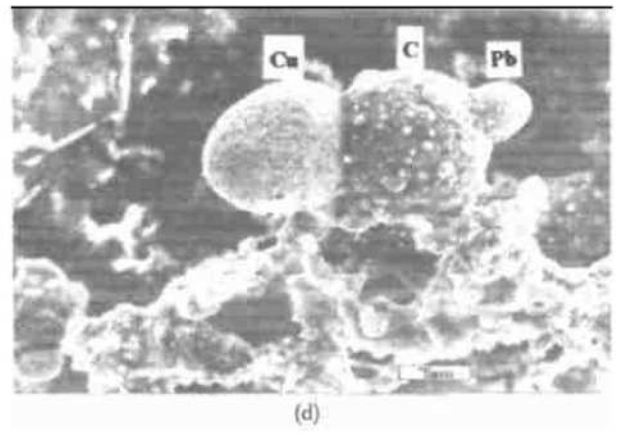
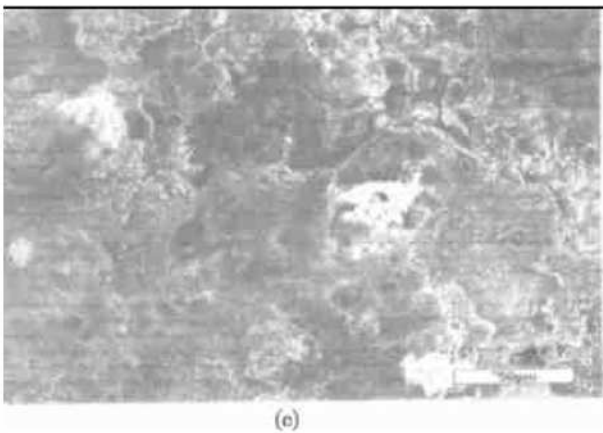
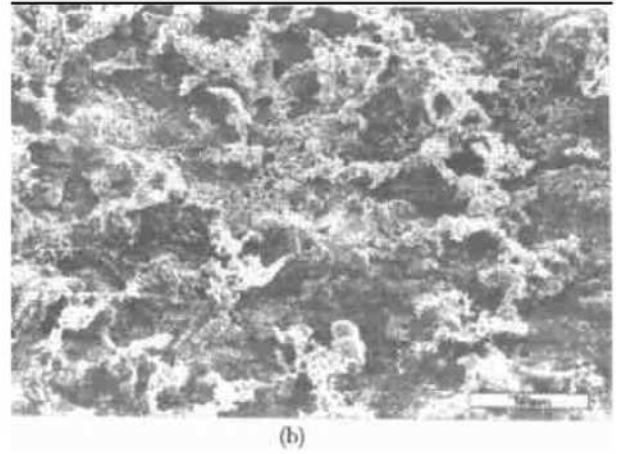
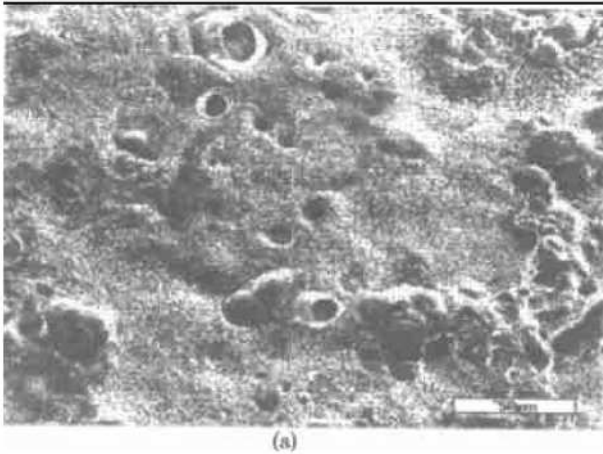


Fig. 3 Photographs of SEM of samples

(a) A2, $\times 500$ (b) A4, $\times 500$ (c) A10, $\times 500$ (d) A4, $\times 3000$

A2 样品熄火表面上整体分布着炭层,其中分布着黑孔穴;而 A4 样品则明显有流淌的熔化层,在炭丝、熔化层上分布着网格状的小黑孔以及一些颜色较浅的圆球;A10 样品表面有坚硬的颜色较深的大板块,板块间存在裂隙,板块上还分布着黑洞和不均匀的颜色较浅的催化剂结块。从侧面上看,A4 样品存在完整的碳网结构,而 A10 则表现极不规则,交错盘缠着一些树根状物质上附着半球状与珊瑚状物质。另外,在放大 3000 倍的 A4 照片上,观测到黑白球串接,用电子探针进行检测,分别为 Pb, C, Cu(如图 3(d)),这与我们以前的实验结果^[4]相一致。

综合上述现象的分析,不难看出,A4 样品起较好催化效果是由于主催化剂、助剂与载体三者之间能较

好地熔合以及燃烧表面上有完整的碳网结构。这说明,由于“超速”燃烧的发生促进了碳载体覆盖层的累积,而这种累积的结果又加强了金属催化剂颗粒在碳载体上的积累^[5],因而催化效果较好。

4 PDADN-RDX-CMDB 催化燃烧机理

4.1 “气泡-凝聚相反应”

研究证实,含催化剂的硝胺改性双基推进剂燃烧过程中会产生许多气泡,Bethrens Richard^[6]曾发现 HMX 单质固相分解的气体产物会以气泡形式在固相 HMX 中保留很长时间,分解后期的气泡比早期处于逃逸状态的气泡要大,气体产物释放的速度主要由气体产物之间的结合以及溢出的通道来控制。而且认

为 RDX 的情况也相似。Wormhondt^[7] 在 RDX 推进剂中内置红外光纤, 发现燃烧表面层存在气泡。Fetherolf^[8] 则通过微探针质谱技术检测了气泡内的气体成分, 包括 CH₂O, H₂O, NO₂, N₂, CO 等。

根据实验分析, 我们提出“气泡-凝聚相反应”观点来解释该类推进剂在中低压区产生的“超速燃烧”现象以及降低压强指数的原因。由于在凝聚相中催化剂铅/铜盐加速了有机组分的分解, 形成许多多孔状碳粒子, 在其内孔中吸附了双基基体, PDADN, RDX 在凝聚相区分解产生的气体, 在较高温度下, 这些气体的存在可成为新相(气相)的“核种”, 易产生大量的微气泡。(如果没有这些新相的“核种”存在, 微气泡在初期是难以形成的^[9])。

由于双基组分, RDX, PDADN 燃烧分解中形成多相, 在液相内部微气泡周围的温度更高, 这将导致气泡周围气-液界面上的液体分子分解反应更加剧烈, 更加充分, 又由于气泡内部压力总是大于液相区的压力^[10], 所以, 处于凝聚相内部的气泡总要不断地向凝聚相顶部“逃逸”。同时, 由于在任保两相界面上的表面层都具有某些特殊性质, 而气泡具有巨大的气-液界面, 又是典型的弯曲液面, 因此, 较高的囊间自由能所形成的附加压力, 是气汽自行破裂的内在因素^[11], 于是, 携带有高浓度的分解产物的气泡在进入气相区后急剧爆裂, 在火焰中形成喷射状的亮丝。又由于液相区内分子充分进行反应, 释放热量大幅度地提高表面温度, 因而嘶嘶区的反应加速, 流向表面的热流束增加, 燃速也明显地增加, 出现超速燃烧。随着压强的增大, 进行着气相/凝聚相两相反应的泡沫层明显变厚, 从几 μm 增加到几十个 μm, 使气泡由下向上运动到达顶端的时间增长, 由于气泡都具有自行破裂的趋势, 所以部分气泡将自行消失, 因此液相分子充分反应的几率大大减少, 这种亮丝喷射流也相应减少直至消失, 催化剂的催化作用明显减弱, 燃速恢复正常。

4.2 铅-铜-炭的“协同作用”

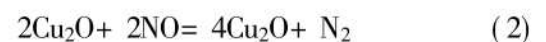
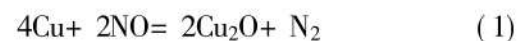
铅-铜-炭三者的“协同作用”, 能获得良好的催化效果。从物质结构的角度分析, 铅和碳属于同一主族, 碳是原子半径较小的非金属元素, 可渗入铅晶体结构的间隙中, 形成填隙式固溶体, 而铅金属本身具有易熔并与其它金属形成合金的特点, 因此铅-铜-炭能形成宏观均匀体系。铋与铜两者虽能形成固溶体, 但碳难于与铋有效作用, 因此三者不能形成均匀的催化体系, 铋、铜颗粒变大, 表面积减小, 颗粒间相互粘结, 催化活性降低。

PDADN-RDX-CMDB 推进剂的燃烧反应区域可分为固相预热区、表面层和表面层以上的气相区, 后者包括嘶嘶区、暗区和发光区。其中决定燃速的是表面层和嘶嘶区的反应状况。铅盐的催化主要是促进表面层组分的分解反应, 起主催化剂作用。有机羧酸铅盐, 因存在共轭和诱导效应, 易发生分解。在低压下, 燃烧表面温度在 400 °C~ 500 °C, 这时铅盐易分解产生大量极微晶粒的铅活性粒子, 分散度很高, 催化作用明显。在高压下, 燃烧表面温度、凝聚相和气相区的温度梯度都增大, 热分解产生的铅活性组分微粒熔融集聚, 铅颗粒增大, 分散度降低, 催化作用下降。

铅盐分解产生氧化铅/铅, 其中氧化铅在碳载体中被还原成铅, 这些铅的催化作用发生在表面反应层, 主要影响 PDADN-RDX-CMDB 推进剂中有机组分的硝酸酯基团的分解。对于硝酸酯基, N 采取 sp² 杂化轨道, 三个杂化轨道上各有一个电子, 分别和三个 O 原子的 p 电子配对形成三个 σ 键, 未与 C 原子相连的两个 O 原子的垂直于杂化轨道平面的 p 轨道, 与 N 原子的 p 轨道平行, 形成 π₃, 由于 O 的电负性大于 N 电负性, 因此, 大 π 键上的电子及 σ 键上的电子都趋向于氧原子, 在共轭和诱导效应的影响下, 使 N 原子带部分正电荷, 而氧原子带部分负电荷。铅易失去 p 轨道上的电子, 形成铅离子, 并接近硝酸酯基的两个氧原子, 形成离域的 π₄ 键, 削弱了 O-NO₂ 键, 使其易发生断裂, 因而加速了 NC、NG、PDADN 的分解反应

铜盐分解产生的铜/氧化铜对气相区的反应起催化作用, 通常认为气相区反应的主要产物为 NO, CO, CO₂, H₂O, CH₂O, N₂ 等。

炭黑易吸附 NO, CO₂ 等, Cu 容易和 NO 反应, 促进上述气相区反应的进行, 在此假定 Cu 起催化作用的两个反应



用文献[2]的数据计算这两个反应的 $\Delta_r G_m^0$ 和 ΔH_m^0 , 可知, 对于反应(1), $\Delta_r G_m^0 = -466.1 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H_m^0 = -514.12 \text{ kJ/mol}$, 对于反应(2), $\Delta_r G_m^0 = -389.46 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H_m^0 = -468.2 \text{ kJ/mol}$, 它们的 $\Delta_r G_m^0$, ΔH_m^0 都远小于零, 可见这两个催化反应的存在是合理的。

另外, 炭黑除了具有吸附气体的作用之外, 它可以和铜盐生成的氧化铜反应, 促进了催化物质 Cu 的生成, 这种作用可用下述的反应式来描述 $2\text{CuO} + \text{C} = 2\text{Cu} + \text{CO}_2(\text{g})$, 此反应的 $\Delta_r G_m^0 = -139.98 \text{ kJ/mol} \ll 0$,

$\Delta H_m^0 = -83.1 \text{ kJ/mol} \ll 0$, 因此, 反应容易进行。

5 结论

(1) 实验研究发现 2% Φ -Pb/0.5% β -Cu/0.5% CB 以及 2.5% β -PbCu/0.5% CB 两组催化剂, 能明显降低 PDADN-RDX-CMDB 推进剂压强指数且大幅度提高低压下的燃速。

(2) 催化剂效果的优劣与表面层/嘶嘶区的链状亮点和火焰中的亮丝分布密切相关, 籍此提出“气泡-凝聚相反应”观点来解释 PDADN-RDX-CMDB 推进剂在低压段出现的“超速现象”。

(3) 在以铅-铜-炭为代表的组合催化剂中, 铅盐的不同种类是影响催化效果优劣的关键, 其中, 含苯环结构的有机铅盐效果较好, 这与它在燃烧表面形成完整的碳网结构有关。

参考文献:

- [1] 曹泰岳. 关于复合改性双基推进剂燃速特征和燃烧机理的述评[J]. 推进技术, 1989(5): 51~57.
- [2] 阴翠梅. Al-RDX-CMDB 推进剂的高压热分解与燃烧性能的相关性[J]. 固体火箭技术, 1998, 21(3): 35~39.
- [3] 李上文. 白刚玉对微烟推进剂燃烧性能的影响[J]. 固体火箭技术, 1993(3): 82~89.
- [4] Li Shufen. The microstructure observation of quenched sur-

face in double-base propellant with lead salt[J]. Combustion Science and Technology. 1998, 133: 395~401.

- [5] Kilpin D N. Combustion studies of negative exponent propellant[C]. 22nd International Annual Conference of ICT, 1991.
- [6] Bethrens Richard Jr. Thermal decomposition of energetic materials: temporal behaviors of the rates of formation of the gaseous pyrolysis products from condensed phase decomposition of octahydro-1, 3, 5, 7-tetranitro-1, 3, 5, 7-tetrazocine[J]. J Phys Chem, 1990, 94(17): 6706~6718.
- [7] Womhoudt embedded infrared fiber optic absorption studies of nitramine propellant strand burning[C]. Proceedings of 31th JANNAF Combustion Meeting, 1994: 317~324.
- [8] Fetherolf B L. Chemical structure of the gas phase above deflagrating RDX[C]. Proceedings of 30th JANNAF Combustion Meeting, 1993: 15~30.
- [9] 傅献彩编. 物理化学(下册)[M]. 北京: 高等教育出版社, 1990: 883~897.
- [10] 朱步瑶. 界面化学基础[M]. 北京: 化学工业出版社, 1996: 21.
- [11] 段世铎. 界面化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1990: 193.
- [12] 傅献彩编. 物理化学(上册)[M]. 北京: 高等教育出版社, 1990: 474~478.

(编辑: 龚士杰)

简 讯

静态等离子推力器研制近况

据报道, 2000年静态等离子(霍尔)推力器的研制继续取得进展。美国空间系统/罗拉尔公司(SS/L)正在整机集成经过鉴定的SPT-100系统, 以用于电信卫星8号和IPSTAR的位置保持, 准备在2002年~2003年发射。相应的子系统包括4台俄罗斯法拉尔联合体的推力器和两台SS/L电源处理单元。大西洋研究公司作为主承包商的4.5 kW级SPT-140, 由法克尔研制推力器, SS/L负责设计与制造电源处理单元。在2000年中, 已完成电源处理单元样机与推力器的整机集成试验, 2001年春开始7 200 h的寿命试验。由NASA-Glenn、特雷伍德系统公司和美国空间电源公司研制的10 kW级T-220霍尔推器, 2000年内完成了1 000 h的寿命试验, 实现了高功率霍尔推器迄今最长时间的运行。NASA的双模态工作D-80霍尔推器, 已实现比冲为1 500 daN·s/kg~3 300 daN·s/kg、功率在1 kW~8 kW范围的运行。Busek公司正在研制一台比冲在1 200 daN·s/kg~2 400 daN·s/kg、额定功率为8 kW的推力器; Prime宇航公司研制的双模态霍尔推器也已实现了2.0 kW~4.5 kW范围内的工作。在低功率级霍尔推器方面, Busek已研制了一台200 W级的推力器系统; BHT-200的延寿试验证明, 达到了1 500 h~2 000 h。

在欧洲, 用于法国技术试验卫星的PPS-1350推力器已完成寿命试验, 将在2001年上半年进行飞行。在SMART-1技术论证任务中, PPS-1350将用作轨道空间主推进系统。

(本刊通讯员)