

兵工技术

草酸铵对改性双基推进剂燃烧及能量性能影响研究

张恒宁 王 晗* 李笑江 齐晓飞 吴雄岗 刘 萌

(西安近代化学研究所, 西安 710065)

摘 要 采用最小自由能法进行理论计算,研究了草酸铵含量对改性双基推进剂的热力学参数影响。结果表明,当草酸铵质量分数从0提高到8%时,推进剂的理论比冲 I_{sp} 下降了4.58%;理论特征速度 C^* 和燃烧室温度 T_c 则分别下降了 $70.9\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 和21 K;而燃气平均分子量则有所提高,这些变化趋势具有很好的线性相关性。采用靶线法测量了含草酸铵的改性双基推进剂在2~18 MPa下的线燃速。结果表明,草酸铵有效降低了改性双基推进剂(CMDB)的燃速;且在低压下(2~10 MPa)的降速效果要好于高压(10~18 MPa),压力指数也随着草酸铵含量的提高而变高。

关键词 草酸铵 改性双基推进剂 理论比冲 燃温 燃速 压强指数

中图法分类号 TJ430.2; **文献标志码** B

改性双基推进剂(CMDB)具有能量特性高、配方适应性好以及燃速可调节范围宽等特点^[1]。为了满足不同发动机装药的使用要求,固体推进剂技术始终致力于进一步拓宽燃速的可调节范围^[2,3]。因此,通过使用燃速调节剂来降低CMDB推进剂的燃速是该类推进剂研究的一个重要方向,常用的降速剂如蔗糖八醋酸酯、聚甲醛(POM)及邻苯二甲酸二丁酯(DBP)等,对CMDB推进剂都具有一定的降速效果^[4,5]。

草酸铵作为一种常见的铵盐,受热易分解生成 NH_3 ,该分解过程是一个吸热反应($\Delta H_f = -1\,476\text{ kJ/kg}$)。研究表明^[6,7],草酸铵的分解产物 NH_3 能够抑制高氯酸铵(AP)的分解,使AP分解峰向高温方向移动,所以常被用作复合固体推进剂的降速剂。然而,将草酸铵用于CMDB推进剂的降速剂还未见报道。

利用REAL计算软件和燃速测试等手段,研究了草酸铵对CMDB推进剂的能量热力学参数、燃速和压强指数的影响。通过对比草酸铵在复合推进剂中的降速作用机理,在低压(2~10 MPa)和高压(10~18 MPa)下分别讨论了草酸铵含量对CMDB推进剂燃速和压力指数的影响机理。

1 试验部分

1.1 主要原材料及设备

主要原材料:硝化棉(NC, $N\% = 11.9$),四川北方硝化棉股份有限公司;硝化甘油(NG),西安近代化学研究所;黑索今(RDX, E级),甘肃白银银光化学材料厂;草酸铵(一水合草酸铵),分析纯,郑州派尼化学试剂厂。

主要设备:2立升行星捏合机(中国);静态恒压燃速仪(中国);真空浇注装置(自制)。

1.2 样品制备

选择浇铸CMDB推进剂为基础配方,其配方(质量分数)如下:NC(氮质量分数12%)20.0%~27.0%;NG 30.0%~38.0%;RDX 30.0%~37.0%;铅铜盐和炭黑等催化剂9%。

CMDB推进剂样品均采用淤浆浇铸工艺制备。即将混匀固料加入到配制好的硝化甘油液料中,在2立升行星式捏合机中混合1 h左右,将药浆在真空状态下浇铸到模具内,70℃固化72 h,退模。

1.3 能量计算

本研究采用最小自由能法对含草酸铵的CMDB推进剂配方进行理论计算。随着配方中的草酸铵等量替换RDX,用real系统计算了配方的理论比冲(I_{sp})、燃烧室温度(T_c)、密度(ρ)、特征速度(C^*)、氧平衡系数(OB)及燃气平均分子量(M_g)。计算条件为:推进剂初温为298 K,燃烧室压强为10 MPa,发动机工作状态为最佳膨胀,环境压强:0.1 MPa;

2014年5月11日收到

第一作者简介:张恒宁(1985—),男,工程师,硕士。研究方向:固体推进剂配方和工艺。E-mail: zhanghn1985@aliyun.com。

*通信作者简介:王 晗(1973—),男,高级工程师,博士。研究方向:固体推进剂配方和工艺。E-mail: zhn3216@163.com。

喷管出口面积比:4.0。

1.4 燃速测试

将推进剂样品制成 $5\text{ mm} \times 5\text{ mm} \times 100\text{ mm}$ 药条并用聚乙烯醇包覆,利用静态恒压燃速仪在 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 测定燃速,测试方法参照 GJB-770B—2005 方法 706.1。然后在氮气气氛中测定燃速,每个压力下同时测定 5 根药条的燃速数据,进行数据统计处理,求出燃速的平均值,燃速压强指数 n 用 Vieille 方程 $u = Ap^n$ 通过最小二乘法拟合求得,其中 p 为燃烧压力, A 为指前因子, u 为燃速。

2 结果与讨论

2.1 草酸铵对 CMDDB 推进剂能量性能影响研究

为研究草酸铵对 CMDDB 推进剂理论能量性能的影响,设计了配方 C_1 至 C_5 。其中 C_1 为不含草酸铵的对照样, C_2 至 C_5 依次代表含草酸铵质量分数为 2%、4%、6% 和 8% 的 CMDDB 配方,配方的质量百分组成见表 1。能量计算的结果见表 2 和图 1 ~ 图 5。

表 1 CMDDB 推进剂配方组成

Table 1 Composition of CMDDB propellant formulation

配方号	吸收药 /%	RDX /%	草酸铵 /%	其他 /%
C_1	53.3	40	0	6.7
C_2	53.3	38	2	6.7
C_3	53.3	36	4	6.7
C_4	53.3	34	6	6.7
C_5	53.3	32	8	6.7

表 2 草酸铵含量变化对 CMDDB 推进剂热理论力学参数的影响

Table 2 Effect of OA on the thermodynamic parameters of CMDDB propellant

配方编号	百分含量 /%		计算结果					
	RDX	草酸铵	$I_{sp}/$ ($\text{N} \cdot \text{s} \cdot$ kg^{-1})	OB	T_c/K	$\rho/$ ($\text{g} \cdot$ cm^{-3})	$C^*/$ ($\text{m} \cdot$ s^{-1})	$M_g/$ ($\text{mol} \cdot$ kg^{-1})
C_1	40	0	2 524.3	0.679 7	3 097.4	1.710	1 541.4	25.65
C_2	38	2	2 495.8	0.679 9	3 092.4	1.674	1 523.9	26.19
C_3	36	4	2 466.9	0.680 1	3 087.2	1.638	1 506.4	26.76
C_4	34	6	2 437.7	0.680 4	3 081.7	1.601	1 488.6	27.35
C_5	32	8	2 408.1	0.680 6	3 076.0	1.565	1 470.5	27.98

从图 1 可见,当固体含量一定时(67%),随着草酸铵取代推进剂中的 RDX,推进剂的理论比冲(I_{sp})逐渐降低。比如,当草酸铵含量为 8% 时,推进剂的 I_{sp} 值从参照配方的 $2\,524.3\text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$ 下降至 $2\,408.1\text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$,下降了 4.58%。将推进剂理论比冲与草酸铵质量百分含量进行了回归,得到了回归方程(1)

$$I_{sp} = -14.52\omega(\text{AO}) + 2\,524; R^2 = 0.999 \quad (1)$$

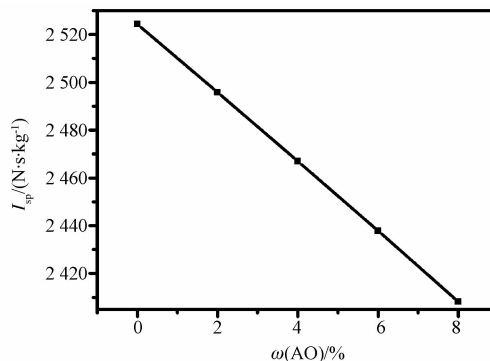


图 1 草酸铵对 CMDDB 推进剂理论比冲的影响

Fig. 1 Effect of mass fraction of ammonium oxalate on I_{sp} of CMDDB propellant

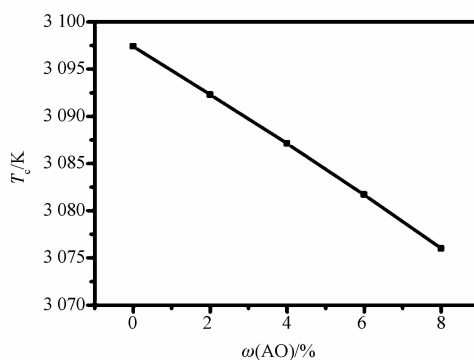


图 2 草酸铵对 CMDDB 推进剂燃烧温度的影响

Fig. 2 Effect of mass fraction of ammonium oxalate on combustion temperature of CMDDB propellant

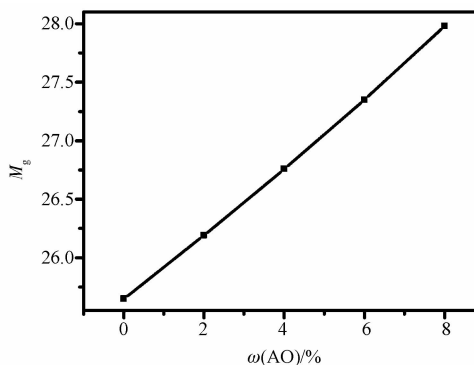


图 3 草酸铵对 CMDDB 推进剂燃气平均分子量的影响

Fig. 3 Effect of mass fraction of ammonium oxalate on the gas of average molecular weight of CMDDB propellant

式(1)中, I_{sp} 代表推进剂理论比冲,单位为 $\text{N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$; $\omega(\text{AO})$ 为草酸铵的质量百分含量。式(1)表明,推进剂的理论比冲随着草酸铵含量的增加呈线性的变化,草酸铵的质量百分含量每增加 1%, CMDDB 推进剂理论比冲下降 $14.52\text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。参考上述公式(1)的线性回归方法,将计算所得的密度、燃温、特征速度和燃气平均分子量进行回归,得

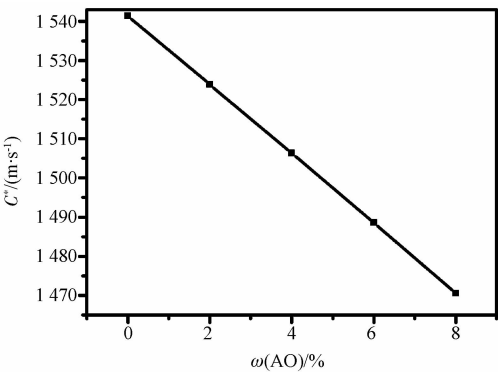


图4 草酸铵对 CMDB 推进剂特征速度的影响
Fig.4 Effect of mass fraction of ammonium oxalate on characteristic velocity of CMDB propellant

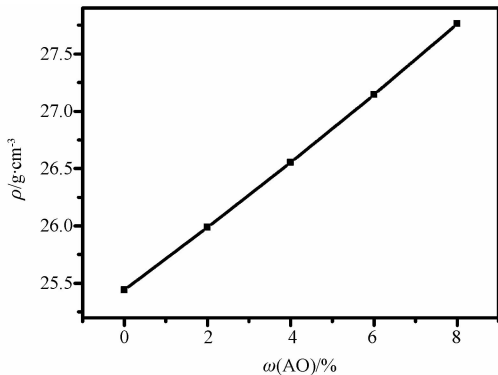


图5 草酸铵对 CMDB 推进剂密度的影响
Fig.5 Effect of mass fraction of ammonium oxalate on density of CMDB propellant

到了式(2)~式(5)。

$T_c = -2.67\omega(\text{AO}) + 3\,097; R^2 = 0.999 \quad (2)$

$C_v = -8.86\omega(\text{AO}) + 1\,541; R^2 = 1.000 \quad (3)$

$\rho = -0.018\omega(\text{AO}) + 1.710; R^2 = 1.000 \quad (4)$

$M_g = 0.291\omega(\text{AO}) + 25.62; R^2 = 0.999 \quad (5)$

结果表明,CMDB 推进剂的密度、燃温、特征速度和燃气平均分子量都随着草酸铵的百分比含量呈现出较好的线性变化:草酸铵的质量百分含量每增加 1%,CMDB 推进剂的燃烧温度 (T_c)、特征速度 (C_v) 和密度 (ρ) 分别下降 2.67 K, 8.86 m/s 和 0.018 g/ml, 燃气平均分子量 (M_g) 则提高 0.29 mol/kg。从以上公式可以看出,草酸铵含量与 CMDB 推进剂热力学参数之间存在着较好的相关

性,相关性系数达到 0.999 以上。说明在 CMDB 推进剂中,草酸铵与各组分之间的化学反应具有一定规律性,是一种稳态变化。文献表明^[8],草酸铵受热可以迅速分解成 NH_3 ,且该分解反应是一个吸热过程 ($\Delta H_f = -1\,476 \text{ kJ/kg}$),降低了各组分的气体产物温度,也降低了推进剂的燃烧室温度。同时,与推进剂的理论比冲下降相对应,加入草酸铵也使得推进剂燃气平均分子量得以提高。由于推进剂的比冲与燃温和燃气平均分子量存在下列关系:

$$I_{sp} \propto \sqrt{T_c/M_g}。$$

因此,上述公式可以解释草酸铵的加入导致了 CMDB 推进剂的理论比冲下降,说明草酸铵在有效降低 CMDB 推进剂燃速的同时也降低了其能量性能。

2.2 草酸铵对 CMDB 推进剂燃烧性能影响研究

用靶线法测试了不同草酸铵含量下的 CMDB 推进剂的燃烧速度,研究了草酸铵对 CMDB 推进剂燃烧性能的影响,结果见表 3。

由表 3 可见,随着草酸铵等质量替换配方中的 RDX,相对于空白样,CMDB 推进剂在 2~18 MPa 下燃速的下降趋势明显。相关研究表明^[9],在其他组分保持不变的情况下,CMDB 推进剂的燃速随着 RDX 含量减少而有所提高。因此,引入草酸铵对于 CMDB 推进剂而言具有一定的降速效果。由表 3 可知,草酸铵在低压下(2~10 MPa)的降速效果明显要好于高压(10~18 MPa)。当 CMDB 推进剂中的草酸铵含量从零增加到 8% 的过程中,CMDB 推进剂在低压下降速明显,以 6 MPa 和 8 MPa 下的燃速为例,分别下降了 $2.51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $2.26 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ 。相比之下,推进剂在高压(18 MPa)下则下降了 $1.04 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ 。其中,13 MPa 下的降速效果最弱,仅下降了 $0.44 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ 。与之相对应,CMDB 推进剂的压强指数随着草酸铵含量的增加而提高。

值得注意的是,在常引用草酸铵为降速剂的复合推进剂体系中,草酸铵在高压下具有比低压更好的降速效果,从而使推进剂的压强指数降低。这是因为在含 AP 的复合推进剂中,草酸铵主要通过抑制氧化剂 AP 的分解来达到降速效果,在这一过程

表 3 草酸铵对 CMDB 推进剂燃烧性能的影响
Table 3 Effect of OA on burning rate of CMDB propellant

配方 编号	$u/(\text{mm} \cdot \text{s}^{-1})$									n	
	2 MPa	4 MPa	6 MPa	8 MPa	10 MPa	12 MPa	13 MPa	15 MPa	18 MPa	2~10 MPa	10~18 MPa
C_1	7.88	9.99	11.43	13.12	13.95	14.89	16.73	18.42	21.58	0.35	0.74
C_2	6.55	8.74	9.91	12.39	13.55	14.69	16.03	17.90	20.91	0.45	0.74
C_3	6.04	8.44	9.63	11.43	13.25	14.77	16.55	17.75	20.62	0.49	0.75
C_4	5.42	8.16	9.75	11.46	13.45	14.63	15.76	18.12	21.03	0.56	0.81
C_5	5.15	8.22	8.92	10.86	12.58	13.56	16.29	17.27	20.54	0.55	0.83

中,草酸铵受热分解的气体产物 NH_3 倾向于吸附在 AP 的表面,提高了 AP 的分解峰温度。在高压下,推进剂中燃烧的各气相物质浓度增加,反应速度加快,草酸铵分解的气体产物浓度也在增加,其对 AP 的抑制作用也变强。因此,压强越高,草酸铵的降速效果越明显。对于不含 AP 的 CMDB 推进剂,草酸铵的降速机理自然不同于前者。如上文能量计算中讨论,草酸铵的分解反应是一个吸热过程 ($\Delta H_f = -1\,476\text{ kJ/kg}$),在低温低压的反应初期即开始分解吸热,降低了各气相组分的温度和燃烧室温度,从而降低了推进剂的燃速。在高压阶段,推进剂各气相物质浓度增加,草酸铵的分解吸热不足以影响整个推进剂体系的反应放热,因此,相对高压而言,草酸铵在低压下的降速效果更好。

3 结论

(1)含草酸铵 CMDB 推进剂的理论计算结果表明,理论比冲、特征速度和燃烧温度随着草酸铵含量的增加逐渐下降,燃气平均分子量则有所增加,且这种变化具有线性相关性;

(2)草酸铵有效降低了 CMDB 推进剂的燃速,且在低压下的降速效果要好于高压,压力指数随着草酸铵的引入而升高。

参 考 文 献

- 1 张景春. 固体推进剂化学及工艺学. 长沙:国防科技大学,1987
Zhang Jingchun. Chemistry and technology of solid propellant. Changsha: National Defense University of Science and Technology, 1987
- 2 朱佳佳. 复合推进剂低压燃烧性能测试研究. 科学技术与工程, 2013;13(20):6034—6037
Zhu Jiajia. Study on measurement of combustion characteristics in low pressure about composite propellant. Science Technology and Engineering, 2013;13(20):6034—6037
- 3 Washburn E B. Modeling multi-phase effects in the combustion of HMX and RDX, AIAA 2004—3870. New York: AIAA, 2004
- 4 Glaskova A P. Three possible ways to inhibit the ammonium perchlorate combustion process. AIAA Journal, 1974;13(4):438—442
- 5 Kohsei Niyata, Naminosuke Kubota. Inhibition reaction of SrCO_3 on the burning rate of ammonium perchlorate propellant. Propellant, Explosives, Pyrotechnics, 1990;15:127—131
- 6 John M C, Waco, Tex. Solid propellant containing strontium carbonate-calcium citrate burning rate depressant: US, 3841929. 1974
- 7 Krishnan S, Jeenu R. Combustion characteristics of AP/HTPB propellant with burning rate modifiers. Journal of Propulsion and Power, 1992;8(4):748—755
- 8 李晓萌,刘云飞,姚维尚,等. 高能低燃速 NEPE 推进剂的研究. 火炸药学报, 2001;24(3):1—3
Li Xiaomeng, Liu Yunfei, Yao Weishang, et al. Study on high energy and low burning rate of nitrate ester plasticized polyether propellant. Journal of Propulsion Technology, 2001;24(3):1—3
- 9 冉秀伦,杨荣杰. HTPB/AP/AL 复合推进剂燃速降速剂研究. 火炸药学报, 2006;29(2):41—43
Ran Xiulun, Yang Rongjie. Study on burning rate inhibitors of HTPB/AP/Al propellant. Chinese Journal of Explosives and Propellant, 2006;29(2):41—43

Study on the Effect of Ammonium Oxalate on Combustion and Energy Properties of Modified Double-base Propellant

ZHANG Heng-ning, WANG Han, LI Xiao-jiang, QI Xiao-fei, WU Xiong-gang, LIU Meng
(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, P. R. China)

[Abstract] The effect of dosage of ammonium oxalate(OA) on the thermodynamic parameters were studied by the minimum free energy method via theoretical calculation. The results show that when the dosage of OA increase from 0 to 8%, the specific impulse decline 4.58%, the characteristic velocity and temperature decline $70.9\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ and 21 K respectively, and these tendency have a good linear relevance. The burning rate of CMDB propellant containing different dosage of OA were measured via strand burner method during 2 MPa to 18 MPa. The results show that OA can obviously reduce the burning rate of CMDB propellant. Furthermore, the reduction of burning rate effect is more remarkable under 2 ~ 10 MPa than 10 ~ 18 MPa, and the pressure exponent increases as introducing OA in CMDB propellant.

[Key words] ammonium oxalate modified double-base propellant theoretical impulse flame temperature burning rate pressure exponent