

催化剂对 HMX/AP/HTPB 推进剂 热分解特性的影响

国防科技大学 朱慧 张仁

一、实验与结果

热分析实验是使用国产 CDR-1 型差动热分析仪。热分解活化能用 Ozawa 法和 Kissinger 法计算^[1]，其它动力学参数均用 Kissinger 法求得。全部热分析实验均在氮气气氛中进行。推进剂燃速用靶线法燃速仪测定。HMX 和各种催化剂在使用前均经过烘干处理。催化剂过 100 目筛。

1. HMX 的热分解 升温速率 β 为 10 /min 时，HMX 的 DSC 曲线见图 1。加入催化剂后，对 HMX 热分解的 DSC 曲线形状没有明显影响，但改变了 HMX 热分解的动力学参数，结果见表 1。催化剂的含量为 2% (重量)。由表 1 可见，这些催化剂对 HMX 热分解的峰温均无明显影响。由 Kissinger 法计算出的活化能 E 要比用 Ozawa 法算出的活化能稍高些。催化剂使分解 E 都有所提高，但指前因子 z 增大，二者综合影响的结果使反应速度常数 k 稍有加大。

表 1 催化剂对 HMX 热分解特性的影响*

试 样	参 数 $\beta=10$ /min 时的峰温 ()	Eozawa (kJ/mol)	E _{Kissinger} (kJ/mol)	z (s ⁻¹)	k (s ⁻¹)
HMX	283	401.3	412.8	1.471×10^{37}	2.497×10^{-2}
HMX+ PbO ₂	280	422.9	435.6	3.526×10^{39}	2.616×10^{-2}
HMX+ Na ₂ S ₂ O ₈	282	495.1	511.4	4.676×10^{46}	3.557×10^{-2}
HMX+ Fe ₃ O ₄	283	442.7	456.3	2.465×10^{41}	3.427×10^{-2}
HMX+ CdS	284	458.5	473.1	7.286×10^{42}	3.291×10^{-2}
HMX+ Co ₂ O ₃	282	508.4	525.38	9.976×10^{47}	3.675×10^{-2}
HMX+ Pb Cr ₂ O ₄	284	402.5	414.1	1.875×10^{37}	2.824×10^{-2}

2. AP 的热分解 AP 的纯度和粒度对其分解特性有影响^[2]，AP 的 DSC 曲线如图 2 所示。

3. HMX/AP 混合体的热分解 对 HMX 与 AP 按多种不同比例配制而得的混合体进行了热分析实验，分别测得了它们的 DSC 曲线。结果发现，在 HMX/AP= 1/1 (重量比) 时，其混合物的 DSC 曲线呈现独特的特征 (图 3)，它既不同于 HMX 和 AP 的 DSC 曲线，也不是

本文于 1989 年 10 月收到。

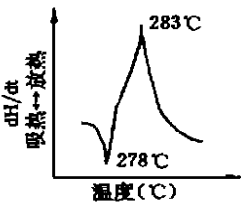


图 1 HMX 的 DSC 曲线
($\beta=10$ /分, 气氛 N_2)

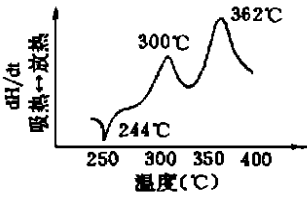


图 2 AP 的 DSC 曲线
($\beta=10$ /分, 气氛 N_2)

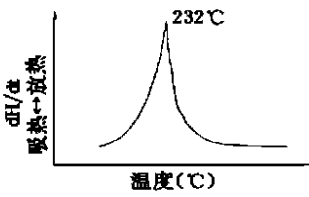


图 3 HMX/AP (1:1) 的 DSC 曲线
($\beta=10$ /分, 气氛 N_2)

HMX 和 AP 二者 DSC 曲线的简单组合。直止温度升高到 380℃，它仍然只呈现一个放热峰，峰温为 232℃，低于 AP 和 HMX 各自的放热分解温度。当 HMX/AP 不等于 1:1 时，二者的混合物则出现与 HMX 和 AP 单独分解时相对应的反应峰。

加入的催化剂对 HMX/AP (1:1) 共混物的 DSC 曲线形状无明显影响，只是改变了热分解的动力学参数 (表 2)。由表 2 可见， PbO_2 、 CaS 以及 $PbCr_2O_4$ 使 HMX/AP (1:1) 的热分解峰温下降。降低反应活化能的是 PbO_2 、 $Na_2S_2O_8$ 以及 CaS ，但由于它们同时减小分解反应的指前因子，因此，并未能增大反应速度常数。

表 2 催化剂对 HMX/AP (1:1) 热分解动力学参数的影响

试 样	参 数 $\beta=10$ /min 时的峰温 (°C)	Eozawa (kJ/mol)	Ekissinger (kJ/mol)	z (s^{-1})	k (s^{-1})
HMX/AP	232	237.5	241.4	1.765×10^{23}	1.941×10^{-2}
HMX/AP+ PbO_2	221	189.5	191.2	2.543×10^{18}	1.578×10^{-2}
HMX/AP+ $Na_2S_2O_8$	230	220.3	223.4	2.122×10^{21}	1.369×10^{-2}
HMX/AP+ Fe_3O_4	230	246.1	250.3	1.020×10^{24}	1.891×10^{-2}
HMX/AP+ CdS	215	179.3	180.4	1.013×10^{17}	1.606×10^{-2}
HMX/AP+ $PbCr_2O_4$	228	282.6	288.7	1.256×10^{28}	2.316×10^{-2}
HMX/AP+ Co_2O_3	240	247.3	251.6	6.248×10^{23}	1.553×10^{-2}

表 3 催化剂对 HTPB 固化胶料热分解动力学参数的影响

试 样	参 数 $\beta=10$ /min 时的放热峰温 (°C)	Eozawa (kJ/mol)	Ekissinger (kJ/mol)	z (s^{-1})	k (s^{-1})
HTPB	355	194.1	193.7	1.101×10^{14}	8.634×10^{-3}
HTPB+ PbO_2	365	188.4	187.7	2.176×10^{13}	9.349×10^{-3}
HTPB+ $Na_2S_2O_8$	359	181.1	180.1	6.568×10^{12}	8.727×10^{-3}
HTPB+ Fe_3O_4	358	181.6	180.6	7.156×10^{12}	8.184×10^{-3}
HTPB+ CdS	359	187.1	186.3	2.245×10^{13}	9.110×10^{-3}
HTPB+ $PbCr_2O_4$	356	192.4	191.9	6.504×10^{13}	7.570×10^{-3}
HTPB+ Co_2O_3	366	188.8	188.1	2.277×10^{13}	9.786×10^{-3}

4. HTPB 固化胶料的热分解

所用的催化剂对 HTPB 固化胶料的 DSC 曲线形状没有

明显影响 (图 4), 但改变了热分解反应的动力学参数 (表 3)。由表 3 可以看出, 加入的几种催化剂均使放热峰温有所提高, 都能降低 E , 但减小了 z 。由于其综合影响, 只有 PbO_2 、 Co_2O_3 和 CdS 提高了 k 。

5. HMX/AP/HTPB 推进剂的热分解 用于热分解实验的 HMX/AP/HTPB 推进剂配方组成如表 4 所示。按表 4 中所列的各组分比例称量后在一起混合均匀, 抽真空半小时, 在 50 °C 下固化七天即得热分析用的 HMX/AP/HTPB 推进剂。

表 4 HMX/AP/HTPB 推进剂的配方组成

组分名称	重量百分数 (%)
AP	42.5
HMX	42.5
HTPB	11.67
MAPO	0.21
二异氰酸酯	0.62
癸二酸二辛酯	2.5
催化剂	2 (外加)

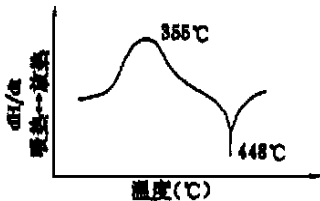


图 4 HTPB 固化胶料的 DSC 曲线 ($\beta=10$ /分, 气氛 N_2)

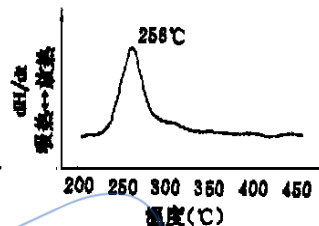


图 5 HMX/AP/HTPB 推进剂的 DSC 曲线 ($\beta=10$ /分, 气氛 N_2)

HMX/AP/HTPB 推进剂的热分解 DSC 曲线如图 5 所示。实验发现, 当温度直止 550 °C 时, HMX/AP/HTPB 推进剂曲线仍然只呈现一个放热峰, 而且在热分析的样品池内无任何残留物存在。但是, 在曲线中的 HMX/AP 推进剂的放热峰峰温低于纯 HMX 的峰温, 高于 HMX/AP 的峰温。

催化剂对 HMX/AP/HTPB 推进剂热分解动力学参数的影响如表 5 所示。由表 5 可以看出, 所加入的催化剂都降低了 HMX/AP/HTPB 推进剂的热分解反应的活化能和指前因子, 只有 CdS 提高了反应速度常数。

表 5 催化剂对 HMX/AP/HTPB 推进剂热分解动力学参数的影响

试 样	参 数	$\beta=10$ /min 时第一个放热峰峰温 (°C)	Eozawa (kJ/mol)	Ekissinger (kJ/mol)	z (s^{-1})	k (s^{-1})
HMX/AP/HTPB		256	297.5	304.1	2.159×10^{28}	2.052×10^{-2}
HMX/AP/HTPB+ PbO_2		250	257.9	262.4	2.521×10^{24}	1.585×10^{-2}
HMX/AP/HTPB+ $\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_8$		256	271.3	276.5	3.355×10^{25}	1.712×10^{-2}
HMX/AP/HTPB+ Fe_3O_4		255	177.4	177.8	4.750×10^{15}	1.231×10^{-2}
HMX/AP/HTPB+ CdS		260	285.4	291.3	8.339×10^{26}	2.391×10^{-2}
HMX/AP/HTPB+ PbCr_2O_4		256	262.8	267.5	3.613×10^{24}	1.411×10^{-2}
HMX/AP/HTPB+ Co_2O_3		255	——	——	——	——

表 6 HMX/AP/HTPB 推进剂组成

组分名称	AP	HMX	AL	HTPB	氮丙啶	二异氰酸酯	增塑剂	催化剂
重量百分数 (%)	37.5	37.5	8	11.67	0.21	0.62	2.5	2.0

6. HMX/AP/HTPB 推进剂的燃速 测燃速所用的 HMX/AP/HTPB 推进剂的配方如表 6 所示。在压力为 $5.88 \times 10^6 \text{ Pa}$ 时测得了含不同催化剂推进剂的燃速, 结果如表 7 所示。由表 7 可看出, 除 CdS 外, 其它所用的催化剂均使推进剂的燃速有所增大。从前面的热分析数据和表 7 所列的推进剂燃速数据来看, 二者之间并不存在明显的对应关系。这似乎表明催化剂的作用部位不完全在凝聚相。为此, 我们利用单幅近距摄影技术对含不同催化剂的推进剂的燃烧火焰高度进行了测量 (表 7)。凡能提高推进剂燃速的催化剂均在不同程度上使推进剂的燃烧火焰高度降低。这说明催化剂加速了推进剂燃烧过程中的气相化学反应速度, 从而提高了 HMX/AP/HTPB 推进剂的燃速。

表 7 催化剂对 HMX/AP/HTPB 推进剂燃速和燃烧火焰高度的影响
($P = 5.88 \times 10^6 \text{ Pa}$)

催化剂名称	燃速 (mm/s)	燃速提高幅度 (%)	火焰高度 (mm)
基础配方	5.39 ± 0.03	0	7.1
PbO ₂	5.81 ± 0.02	7.8	4.7
Na ₂ S ₂ O ₈	5.47 ± 0.04	1.6	8.0
Fe ₃ O ₄	5.78 ± 0.06	7.2	6.3
CdS	5.28 ± 0.02	-2.1	10
Co ₂ O ₃	5.56 ± 0.03	3.7	4.8
Pb Cr ₂ O ₄	5.66 ± 0.06	5.1	6.0

二、结 论

1. HMX/AP= 1/1 (重量) 的混合物具有独特的热分解特征, DSC 曲线呈现一个放热峰, 其峰温低于 AP 和 HMX 各自的放热分解温度。
 2. 对 HMX、HMX/AP、HMX/AP/HTPB 推进剂来说, 由 Kissinger 法标出的热分解反应活化能均比用 Ozawa 法算出的活化能高, 而对 HTPB 固化胶料, 两种方法计算出的活化能基本一致。
 3. 催化剂对 HMX、HMX/AP 以及 HMX/AP/HTPB 推进剂的 DSC 曲线形状基本没有影响, 但使它们的热分解动力学参数有不同程度的变化。
 4. HMX/AP/HTPB 推进剂热分解参数与其燃速之间不存在明显的对应关系。催化剂提高推进剂燃速的主要原因是加速了推进剂燃烧过程中的气相化学反应速度。
- 本研究曾得到江瑜教授的热情指教和支持。

参 考 文 献

[1] 云主惠、周政懋, “火炸药,” No. 2, p. 24- 35, 1983。
[2] Kishore, K. AIAA Journal, Vol. 17, p. 1216- 1224, 1979.

NONUNIFORM EROSION BURNING IN STAR-CORE GRAIN IN A SOLID-PROPELLANT ROCKET ENGINE

Xu Shaomin and Li Fengliang

(*Beijing University of Aeronautics and Astronautics*)

ABSTRACT

The experimental investigation of erosive burning in one lobe of the star-core grain in a solid-propellant rocket engine was carried out. The experimental results show that the erosive burning rate in the star recess is higher than that at the star point. The nonuniformity of erosive burning is dependent on the average flow velocity parallel to the burning surface, the chamber velocity parallel to the burning surface, the chamber pressure and the geometry of the cross-section. From comparison between the calculational results and experimental data it is concluded that the nonuniformity of the erosive burning comes mainly from the nonuniformity of the velocity distribution.

EFFECT OF CATALYSTS ON THERMAL DECOMPOSITION OF HMX/ AP/ HTPB PROPELLANT

Zhu Hui and Zhang Reng

(*National University of Defence Technology*)

ABSTRACT

The effects of some catalysts on the thermal decomposition of HMX/ AP/ HTPB propellant are studied with the differential scanning calorimetry (DSC). The experiments demonstrate that the mixture of HMX/ AP/ = 1/1 (weight) has specific decomposition characteristics. The catalysts (such as PbO_2 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, Fe_3O_4 , CO_2O_3 and $\text{Pb Cr}_2\text{O}_4$) which are able to increase the burning rate of the propellant, primarily raise the chemical reaction rate in gaseous phase.

PARTIAL SIMILARITY AND A REAL-TIME MODEL OF TWIN-SPOOL GAS TURBINE

Wang Xueyu, Zhu Xingjian

(*Beijing University of Aeronautics and Astronautics*)

ABSTRACT

Partial similarity of twin-spool gas turbine means that the high pressure rotor can be considered as a single-spool gas turbine operating under a specific circumstance, the high and low pressure turbines and exhaust nozzle are considered a single components of a combination. In formulation of a real-time gas turbine model, this method reduces dimensions of the dynamic parameters of the model. Therefore, calculation speed and accuracy of the model are good enough for real-time modeling. Thus the model is capable of microcomputer digital control of gas turbine and of real-time estimation of mal-functioned parameters in the gas turbine monitoring system.