

TMO 复合催化剂 对 AP 推进剂燃速催化作用研究

国防科技大学 张炜** 朱慧 张仁 张国东

【摘要】 系统地考察了4种TMO催化剂(CuO 、 Fe_2O_3 、 Co_2O_3 和 Cr_2O_3)及其等质量比(1:1)的6种TMO复合催化剂对AP/HTPB和AP/Al/HTPB两类复合固体推进剂燃烧性能的影响。实验结果表明,TMO复合催化剂对推进剂燃速的影响可分为正协同效应、无协同效应和负协同效应3类;具有正协同效应的TMO复合催化剂提高燃速效果最佳,TMO复合催化剂对AP复合推进剂燃速的影响取决于推进剂的种类,协同效应的类属和单一TMO催化剂的催化活性。

主题词: 催化剂 推进剂 燃烧 协同效应

分类号: O643.36 TQ426

1 前言

关于TMO催化剂对AP复合推进剂燃烧性能的影响,国外学者做了大量的研究工作^[1,2],发现了含TMO的AP/PS(聚硫)推进剂的凝聚相热分解性能与燃速之间存在一定的联系。国内国防科大张炜和张仁等人^[3-7]经过研究发现了含TMO催化剂的AP/HTPB(端羟基聚丁二烯)推进剂和AP/Al(铝粉)/HTPB推进剂组分热分解性能与燃速的相关关系。但就目前资料报道情况来看,国内外学者就TMO催化剂在AP复合推进剂中作用效果研究,仅限于单一TMO催化剂。换言之,尽管TMO催化剂的复合物如C.C(亚铬酸铜)作为燃速催化剂得到了广泛的应用,但较为系统、全面地研究TMO复合催化剂(即不同TMO催化剂的混合物)在AP复合推进剂中作用效果尚未见文献报道。

本研究选择了4种常用TMO催化剂(CuO 、 Fe_2O_3 、 Co_2O_3 和 Cr_2O_3),较为系统地研究了等质量比(1:1)的二元TMO复合物对AP/HTPB和AP/Al/HTPB复合推进剂燃速的影响。

2 实验

TMO催化剂400℃煅烧30分钟,过90目(160μ)筛。每组配方做药量为1000g,先将各种固体组分过筛,60℃真空干燥4小时。TDI、MAPO在万分之一电光天平上,其余组分在十分之一天平上按表1中的百分含量称取,采用两立升捏合机进行药料混合,捏合时间为85分钟,混合、浇铸和固化的温度均为 $50\pm 2^\circ\text{C}$,浇铸时的真空度在2.67kPa以下,固化时间为7天。将固化完全的推进剂药柱切成 $100\text{mm}\times 4\text{mm}\times 4\text{mm}$ 的药条,粘上点火头,采用水下声发射法燃速测试仪在氮气环境下,测得推进剂的线性燃速。氮气压强分别为3、5、6、7、8MPa,测试温度为 $20\pm 1^\circ\text{C}$ 。由维也里方程用最小二乘法回归出燃速压强指数 n 。

表 1 AP 复合推进剂配方

组分名称	规 格	AP/HTPB(% ω.)	AP/ Al/ HTPB(% ω.)
AP(I)	175~250μ	34.5	34.5
AP(II)	105~145μ	33.0	33.0
AP(III)	30~40μ	16.0	0
Al	16μ	0	16.0
HTPB 固化系统		12.5	12.5
KZ(增塑剂)		2.5	2.5
TMO		1.5	1.5

注:基础配方无 TMO 催化剂,此时 AP(105~145μ) 为 34.5% ω. 。

3 实验结果与讨论

3.1 TMO 催化剂对 AP/HTPB 推进剂燃烧性能的影响

单一 TMO 催化剂以及 TMO 复合催化剂对 AP/HTPB 推进剂燃烧性能的影响分别列在表 2、3 左栏中。由表 2 左栏数据可以看出,加入单一品种的 TMO 催化剂均使 AP/HTPB 推进剂燃速得以提高,4 种 TMO 催化剂提高 AP/HTPB 推进剂燃速的效率顺序为: Fe₂O₃> Cr₂O₃> CuO> Co₂O₃。另一方面,它们均不同程度地降低了 AP/HTPB 复合推进剂燃速压强指数,其中 CuO 降低燃速压强指数效果最显著,Co₂O₃ 和 Cr₂O₃ 也可降低燃速压强指数。

经过对 AP、HTPB 固化胶片和 AP/HTPB 系统热分解过程中 TMO 的影响研究发现^[3],TMO 对 HTPB 及 AP 的相转变和低温热分解过程无明显催化作用,说明 AP 主要作用于 AP 的高温热分解过程。由于过渡金属具有空的 d 轨道,而且其外层电子容易失去,这样过渡金属化合物具有易于失去电子和得到电子的特性,从而对高氯酸铵的质子转移过程起了桥梁作用。

TMO 除了催化推进剂燃烧过程凝聚相中 AP 的热分解过程之外,还有可能加速气相燃烧区域中 AP 的氧化性分解产物与燃料分解产物之间的氧化反应。因此,TMO 对 AP 推进剂的催化作用是相当复杂的。

表 2 单一 TMO 催化剂对 AP 复合推进剂燃烧性能的影响

AP/HTPB 推进剂			AP/ Al/ HTPB 推进剂		
TMO 种类	7MPa 下燃速(mm/ s)	n	TMO 种类	7MPa 下燃速(mm/ s)	n
	8.43±0.07	0.52		7.05±0.07	0.46
CuO	9.00±0.07	0.43	CuO	7.08±0.08	0.46
Cr ₂ O ₃	10.37±0.07	0.47	Cr ₂ O ₃	6.98±0.03	0.48
Fe ₂ O ₃	10.54±0.06	0.52	Fe ₂ O ₃	8.61±0.04	0.50
Co ₂ O ₃	8.81±0.06	0.46	Co ₂ O ₃	7.85±0.15	0.41

在保持催化剂总含量为 1.5% 的前提下,考察了等质量比(1 : 1) 的 6 种 TMO 复合物对 AP/HTPB 复合推进剂燃烧性能的影响,实验结果见表 3 左栏。可以看出,绝大多数 TMO 复合催化剂(除 CuO/Co₂O₃ 外) 均可显著提高 AP/HTPB 复合推进剂的燃速,其催化活性顺序为 CuO/Fe₂O₃> CuO/Cr₂O₃> Fe₂O₃/Cr₂O₃> Fe₂O₃/Co₂O₃> Co₂O₃/Cr₂O₃> CuO/Co₂O₃

而且上述趋势中前两种组合($\text{CuO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\text{CuO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$) 提高 AP/HTPB 推进剂燃速的幅度均大于任何一种单一 TMO 催化剂。但 $\text{CuO}/\text{Co}_2\text{O}_3$ 复合催化剂则为该类推进剂的负催化剂。

表 3 TMO 复合催化剂对推进剂燃烧性能的影响

TMO 组合 催化剂	AP/HTPB		AP/Al/HTPB	
	7MPa 时 $r(\text{mm/s})$	n	7MPa 时 $r(\text{mm/s})$	n
$\text{CuO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$	11.07 ± 0.02	0.53	7.82 ± 0.20	0.51
$\text{CuO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$	10.85 ± 0.15	0.50	6.86 ± 0.06	0.56
$\text{CuO}/\text{Co}_2\text{O}_3$	8.25 ± 0.09	0.42	7.71 ± 0.10	0.52
$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$	10.32 ± 0.07	0.53	7.49 ± 0.07	0.47
$\text{Co}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$	9.99 ± 0.06	0.47	8.12 ± 0.11	0.39
$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Co}_2\text{O}_3$	10.21 ± 0.05	0.62	9.20 ± 0.10	0.47

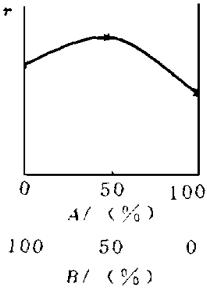
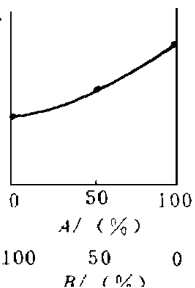
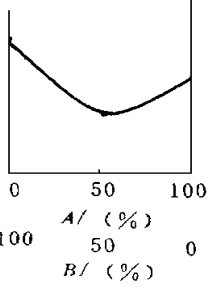
6 种 TMO 复合催化剂对 AP/HTPB 推进剂燃速压强指数的影响也不尽相同。如 $\text{CuO}/\text{Co}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Co}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ 和 $\text{CuO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ 可降低燃速压强指数, 而 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Co}_2\text{O}_3$ 则提高推进剂的 n 值。将表 2、表 3 中 n 值对比可发现, 含单一 TMO 催化剂的 AP/HTPB 推进剂燃速压强指数低者, 其复合物 n 值亦低; 反之, 由 Fe_2O_3 构成的二元复合物使推进剂 n 值升高。

由表 2 左栏中含单一 TMO 催化剂燃速数据与表 3 左栏中含 TMO 复合催化剂的推进剂燃速相对应作含量与燃速关系曲线, 可以发现, TMO 复合催化剂对 AP/HTPB 推进剂燃速的影响可分为 3 类: 第 1 类为正协同效应, 即 TMO 复合催化剂提高燃速的幅度大于任意一种单一 TMO 催化剂, 这类 TMO 复合物有 $\text{CuO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\text{CuO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$; 第 2 类为无协同效应, 即含 TMO 复合催化剂的燃速大于其中一种含单一 TMO 催化剂的推进剂燃速, 而低于含另一种单一 TMO 催化剂的推进剂燃速, 换言之, 推进剂燃速随两种 TMO 催化剂中一种 TMO 含量增加而增加, 这种催化剂我们称为主催化剂, 这一类的 TMO 复合催化剂有 $\text{Co}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Co}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 其中横线表示主催化剂; 第 3 类则为负协同效应, 即含 TMO 复合催化剂的推进剂燃速低于任何一种含单一 TMO 催化剂推进剂的燃速, 这类组合有 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ 和 $\text{CuO}/\text{Co}_2\text{O}_3$ 。TMO 复合催化剂对 AP/HTPB 推进剂燃速协同效应的分类见表 4。

对照表 4 和表 3 中燃速数据, 可以得出如下几点一般性规律: TMO 复合催化剂对 AP/HTPB 推进剂燃速的催化效能强烈地依赖于协同效应的类型, 也就是说, 具有正协同效应的 TMO 催化剂组合提高推进剂燃速幅度最大, 无协同效应者居中, 而具有负协同效应的 TMO 催化剂组合作用效果最差。(2) TMO 复合催化剂对 AP/HTPB 推进剂燃速的催化效能还依赖于构成该组合的两种单一 TMO 催化剂的催化效能。如具有正协同效应的两对 TMO 组合中, 由于 Fe_2O_3 催化能力强于 Cr_2O_3 , 则 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CuO}$ 的催化能力大于 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{CuO}$ 。更有甚者, 尽管 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ 具有负协同效应, 但由于 Fe_2O_3 和 Cr_2O_3 对推进剂燃速催化能力强, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ 复合催化剂对 AP/HTPB 推进剂燃速的催化能力仍优于无协同效应的 TMO 复合催化剂。(3) $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ 复合催化剂对 AP/HTPB 推进剂燃速的催化能力并非最强, 这说明了另外一个问题, 即选择催化剂时应考虑复合推进剂中氧化剂分解速度和粘合剂分解速度的匹配关系。实验结果证实, TMO 主要催化 AP 热分解, 那么如果选择 AP 热分解的两种强催化剂组合, 则可以使 AP 热分解速度常数 k 大大增加, 就有可能导致粘合剂熔化液覆盖燃面, 反而降低推进剂

燃速。

表 4 TMO 复合催化剂协同效应的分类

类 别	正协同效应	无协同效应	负协同效应
示 意 图			
AP/HTPB 中 TMO 复合催化剂	$\text{CuO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ $\text{CuO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$	$\text{Co}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ $\text{Co}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ $\text{CuO}/\text{Co}_2\text{O}_3$
AP/Al/HTPB 中 TMO 复合催化剂	$\text{CuO}/\text{Co}_2\text{O}_3$ $\text{Co}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Co}_2\text{O}_3$	$\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ $\text{CuO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CuO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$

造成两种催化剂协同效应的原因目前尚不清楚,一般认为,产生协同效应可能有两种原因:一是两种催化剂在推进剂加热、燃烧过程中形成新的化合物或中间体,这些新生的物质或者比两者催化能力更强,显示正的协同效应;或者催化能力降低,显示负协同效应。二是两种催化剂在推进剂中催化部位不同,如一种催化剂加速推进剂的凝聚相反应,而另一种催化剂则主要加速气相反应,两者综合效果是使推进剂的燃速有较大幅度提高。但若影响了氧化剂分解速度和粘合剂分解速度之间的匹配关系,则也有可能适得其反。

3.2 TMO 催化剂对 AP/Al/HTPB 推进剂燃烧性能的影响

含单一TMO 催化剂的AP/Al/HTPB 复合推进剂燃烧性能数据见表 2 右栏。这 4 种单一 TMO 催化剂对含铝推进剂燃速的催化作用顺序为 $\text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{Co}_2\text{O}_3 > \text{CuO} > \text{Cr}_2\text{O}_3$, 其中 Cr_2O_3 为含铝推进剂的负燃速催化剂。对照表 2 中左右两栏数据可以看出,TMO 催化剂在无铝和含铝推进剂中对燃速的催化效果不一致,其中 Fe_2O_3 对两类推进剂均有显著的燃速催化作用, CuO 对两类推进剂亦均有一定的燃速催化作用,而 Cr_2O_3 和 Co_2O_3 在两类推进剂中对燃速的催化作用效果却大相径庭。单一 TMO 催化剂对燃速压强指数的影响也不相同, Co_2O_3 可降低含铝推进剂的燃速压强指数,而 Cr_2O_3 和 Fe_2O_3 则提高了 n 值。

保持催化剂用量一定时,6 种等质量比(1:1)TMO 复合催化剂对含铝推进剂燃烧性能的影响示于表 3 中右栏,由实验数据得出的 TMO 复合催化剂对 AP/Al/HTPB 推进剂燃速的催化作用顺序为

$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Co}_2\text{O}_3 > \text{Co}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3 > \text{CuO}/\text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{CuO}/\text{Co}_2\text{O}_3 > \text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3 > \text{CuO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ 其中 $\text{CuO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ 是含铝推进剂的负燃速催化剂。可以看出,铝粉的加入,使 TMO 复合催化剂对 AP 推进剂燃速的影响变得更为复杂化。铝粉的存在主要是强化了推进剂凝聚相反应的重

要性。这是由于在凝聚相反应区中铝粉升温熔化需吸收热量,使凝聚相反应速度降低,从而导致推进剂燃速降低。TMO 复合催化剂对含铝推进剂燃速压强指数的影响较为复杂。 $\text{Co}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ 可明显降低燃速压强指数,而其余 TMO 复合催化剂则不同程度上提高了 n 值。

采用前已述及的方法,考察含铝推进剂中 TMO 复合催化剂对燃速的影响。研究发现, TMO 复合催化剂对燃速的协同效应仍可分为 3 类: (1) 具有正协同效应的 TMO 组合为: $\text{CuO}/\text{Co}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Co}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Co}_2\text{O}_3$, 换言之, Co_2O_3 与其它 3 种 TMO 组合对含铝推进剂燃速均具有正协同效应, 其中尤以 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Co}_2\text{O}_3$ 组合为最佳; (2) 无协同效应的 TMO 组合有 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\text{CuO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$, 其中 Fe_2O_3 均为主催化剂, 这是由于 Fe_2O_3 催化活性强所致; (3) 具有负协同效应的 TMO 组合为 $\text{CuO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ 。同样可以发现, 具有正协同效应的 TMO 复合催化剂对推进剂提高燃速最为有效, 而具有负协同效应的 TMO 复合催化剂效果最差, 无协同效应者居中。

综上所述, TMO 复合催化剂对 AP 复合推进剂燃烧性能的影响较为复杂。其对推进剂燃速的影响取决于推进剂的种类(含铝粉与否)、协同效应的类属以及构成 TMO 复合催化剂的两种 TMO 催化剂各自的催化能力的强弱等因素。因此, 对 TMO 复合催化剂在 AP 复合推进剂中催化作用效果不能一概而论, 因具体情况具体分析。

4 结 论

(1) 与单一 TMO 催化剂作用效果相比, 有效的 TMO 复合催化剂能大幅度提高推进剂燃速。

(2) 推进剂种类不同, TMO 复合催化剂的作用效果可能有很大的差异, 如: 在 AP/HTPB 推进剂中, $\text{CuO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ 可大幅度提高燃速, 而在含铝推进剂中, 该复合催化剂则降低燃速。

(3) 同类推进剂中, TMO 复合催化剂对燃速的协同效应可分为 3 类, 即正协同效应、无协同效应和负协同效应。一般来讲, 具有正协同效应的 TMO 组合可较大幅度地提高推进剂燃速; 而具有负协同效应的 TMO 组合提高燃速作用效果最差, 有时甚至降低推进剂燃速; 无协同效应者居中。

(4) 单一 TMO 催化剂对推进剂燃速的催化活性对 TMO 复合催化剂的催化活性也有一定影响。一般而言, 由对推进剂燃速催化作用强的 TMO 催化剂组合而成的复合催化剂催化能力亦较强。

参 考 文 献

- 1 Kishore K, Pai Venerker V R, Sunitha M R. Action of TMOs on Composite Solid Propellants. AIAA J., 1980, 18(11): 1404
- 2 Shirota K. Experimental Study on Combustion Catalysts in Composite Propellant. Proc. 12th Symp. (Inter.) on Space Technol. Sci. 1977: 475
- 3 张伟, 张仁, 江瑜. AP/HTPB 推进剂组分热分解特性及其匹配关系对推进剂燃速的影响. 推进技术, 1986, (3): 37
- 4 张伟, 朱慧, 张仁. AP/HTPB 推进剂中 TMO 催化作用研究. 兵工学报火化 I 分册, 1990, (2): 23
- 5 张伟, 张仁. AP/HTPB 推进剂凝聚相反应对燃速的影响. 航空动力学报, 1991, 6(2): 115
- 6 张伟等. 复合固体推进剂热分解性能与燃速的相关性研究. 中国宇航学会推进技术专业委员会学术交流会, 1989
- 7 张伟, 张仁. 过渡金属氧化物催化作用的表征. 推进技术, 1991, (2): 60

AN ANALYTICAL REDUNDANCY TECHNOLOGY BASED ON A COMPONENT TRACKING FILTER

Lan Chunxian and Sun Jianguo

(2nd Dept., Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016)

ABSTRACT

This paper deals with an analytical redundancy technology based on a component tracking filter (CTF), which is integrated with failure detection, isolation and accommodation logic so as to improve the reliability of the engine digital control system. Its simulation tests in complete flight envelope show that the developed analytical redundancy technique enables the engine model on board to track the component performance variations correctly in the case of no sensor failure, and to detect, isolate and accommodate failures of sensors effectively without corruption when a failure occurs.

Key words Aircraft engines Digital control Redundancy technique Failure detection

CATALYSIS OF TMO MIXTURES ON COMBUSTION PROPERTIES IN AP PROPELLANTS

Zhang Wei, Zhu Hui, Zhang Ren, Zhang Guodong

(5th Dept., National University of Defense Technology, Changsha 410078)

ABSTRACT

The catalysis of four TMOs (CuO , Fe_2O_3 , Co_2O_3 and Cr_2O_3) and their six TMO mixtures (mass ratio: 1:1) on the combustion properties of AP/HTPB and AP/Al/HTPB composite solid propellants was investigated systematically. The results show that the action of the TMO mixtures on burning rate of the propellants can be divided into three kinds: positive, non- and negative coordination effects. The TMO mixtures with positive coordination effect can extraordinarily increase the burning rates of the propellants. The action of the TMO mixtures on the burning rate of the propellant is also dependent on the kind of the propellant.

Key words Catalysts Propellants Combustion coordination effect

TECHNICAL NOTES

FCG BEHAVIOR OF ALLOYS UNDER ULTRASONIC FATIGUE LOADING

Ni Jingang

(4th Dept., Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083)

ABSTRACT

Fatigue crack growth (FCG) and threshold behavior of four widely used engineering alloys have been investigated at high frequency Z ($f = 20\text{kHz}$) by means of an ultrasonic fatigue device. Specimen design has been given. Crack propagating rate da/dN was obtained between 10^{-9} and 10^{-5}mm/cycle in function of stress intensity factor ΔK , which was determined by a modified analytic-experimental method. For comparison, conventional FCG data ($f = 2$ to 50Hz) were carried out with a high stress ratio ($R = 0.7$) applied. High frequency effect on the fracture behavior of different materials was discussed and the failure mechanism was obtained in the two different regimes.

Key words Vibratory loads Fatigue crack Frequency Strain rate