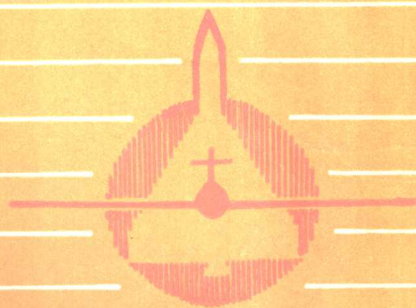


# 固体火箭推进剂及燃烧

王克秀 李葆萱 吴心平 编著



国防工业出版社

# 固体火箭推进剂及燃烧

王克秀 李葆萱 吴心平 编著

国防工业出版社

## 内 容 简 介

全书共九章，前四章着重介绍固体推进剂的能量性能、力学性能及贮存安定性，后五章着重介绍固体推进剂的燃烧及其有关基础知识，包括化学动力学基础、可燃气体的燃烧、固体推进剂的稳态燃烧、侵蚀燃烧和不稳定燃烧。

本书兼顾理论和实践两个方面，编者从有关的大量文献资料中选取比较成熟的内容和基础理论进行系统的阐述，并力求反映国内外先进科学技术。

本书可作为高等院校的教学参考书，亦可作为有关火箭技术专业的科研和工程技术人员参考。

## 固体火箭推进剂及燃烧

王克秀 李葆萱 吴心平 编著

\*

国防工业出版社出版

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

国防工业出版社印刷厂印装

\*

787×1092  $1/16$  印张14 $1/4$  329千字

1983年11月第一版 1983年11月第一次印刷 印数：0,001—1,700册

统一书号：15034·2655 定价：1.50元

CAL 67/09

## 前 言

固体推进剂是宇航和导弹武器等推进系统的一种主要能源。固体推进剂的燃烧与其它燃料的燃烧有许多显著不同的特点。因此,固体推进剂及其燃烧作为一门新兴技术和学科日益受到人们广泛的重视和研究。编者从有关的大量文献资料中选取比较成熟的内容和基础理论进行系统的叙述。编写过程中,注意理论联系实际,并力求反映国内外先进科学技术。

本书共分九章,前四章着重介绍固体推进剂的能量性能、力学性能及贮存安定性。后五章着重介绍固体推进剂的燃烧及其有关基础知识,包括化学动力学基础、可燃气体的燃烧、固体推进剂的稳态燃烧、侵蚀燃烧和不稳定燃烧。

本书兼顾理论和实践两个方面,并尽量把两者结合起来。在理论研究方面着重介绍基本概念、基本方法、主要结论及应用范围,对具体公式的推导则力求简明扼要。在实验研究方面除了介绍现有的一些实验装置和方法外,还介绍了一些新的技术,并编入了某些有用的实验结果。对于许多理论和实验研究工作及其成果编者也进行了评述。

本书第一、二、四、五、六、七章由王克秀编写;第三、九章由李葆萱编写;第八章由吴心平编写。

由于我们水平有限,错误和不妥之处在所难免,请读者批评指正。

编 者

## 目 录

|                                           |     |
|-------------------------------------------|-----|
| 绪论 .....                                  | 1   |
| § 0-1 固体推进剂的基本概念及分类 .....                 | 1   |
| § 0-2 火箭技术对固体推进剂的基本要求 .....               | 2   |
| 第一章 固体推进剂的组成及装药制造工艺 .....                 | 3   |
| § 1-1 双基推进剂的组成及制造工艺 .....                 | 3   |
| § 1-2 复合推进剂的组成及制造工艺 .....                 | 11  |
| § 1-3 改性双基推进剂的组成及制造工艺 .....               | 22  |
| § 1-4 现有推进剂的性能比较 .....                    | 24  |
| 第二章 固体推进剂的能量特性 .....                      | 26  |
| § 2-1 表征固体推进剂能量特性的物理量 .....               | 26  |
| § 2-2 提高固体推进剂能量特性的途径 .....                | 32  |
| 第三章 固体推进剂的力学性能 .....                      | 40  |
| § 3-1 高分子化合物的结构和分子运动特点 .....              | 40  |
| § 3-2 固体推进剂力学性能 .....                     | 44  |
| § 3-3 固体火箭对固体推进剂力学性能的要求 .....             | 53  |
| § 3-4 影响固体推进剂力学性能的因素及提高固体推进剂力学性能的途径 ..... | 54  |
| 第四章 固体推进剂的贮存安定性和危险性能 .....                | 60  |
| § 4-1 双基和改性双基推进剂的化学安定性 .....              | 61  |
| § 4-2 复合推进剂的化学老化 .....                    | 64  |
| § 4-3 固体推进剂的物理安定性 .....                   | 68  |
| § 4-4 固体推进剂贮存安定性的评定标准 .....               | 70  |
| § 4-5 固体推进剂的危险性能 .....                    | 71  |
| 第五章 化学动力学基础 .....                         | 75  |
| § 5-1 基本概念和定律 .....                       | 75  |
| § 5-2 反应物浓度对反应速度的影响 .....                 | 78  |
| § 5-3 压力对反应速度的影响 .....                    | 84  |
| § 5-4 温度对反应速度的影响 .....                    | 85  |
| § 5-5 催化剂对反应速度的影响 .....                   | 88  |
| § 5-6 化学反应速度的其它表示法 .....                  | 91  |
| 第六章 可燃气体的燃烧 .....                         | 94  |
| § 6-1 燃烧与火焰的一般概念 .....                    | 94  |
| § 6-2 气相反应体系的守恒方程 .....                   | 97  |
| § 6-3 预混火焰 .....                          | 100 |
| 第七章 固体推进剂的稳态燃烧 .....                      | 110 |
| § 7-1 各类固体推进剂的燃烧过程 .....                  | 110 |
| § 7-2 双基推进剂的稳态燃烧机理 .....                  | 114 |

|            |                            |            |
|------------|----------------------------|------------|
| § 7-3      | 复合推进剂的稳态燃烧机理 .....         | 124        |
| § 7-4      | 改性双基推进剂的稳态燃烧机理 .....       | 139        |
| § 7-5      | 影响固体推进剂燃速的主要因素 .....       | 142        |
| § 7-6      | 稳态燃烧的实验研究方法 .....          | 157        |
| <b>第八章</b> | <b>侵蚀燃烧 .....</b>          | <b>162</b> |
| § 8-1      | 固体火箭发动机的侵蚀燃烧问题 .....       | 162        |
| § 8-2      | 侵蚀燃烧的实验研究方法 .....          | 163        |
| § 8-3      | 侵蚀燃烧的理论模型 .....            | 167        |
| § 8-4      | 侵蚀燃烧的燃速关系式 .....           | 176        |
| § 8-5      | 影响侵蚀燃烧的因素 .....            | 178        |
| <b>第九章</b> | <b>固体推进剂燃烧不稳定性 .....</b>   | <b>189</b> |
| § 9-1      | 固体火箭发动机内的不稳定燃烧现象及其分类 ..... | 189        |
| § 9-2      | 固体推进剂的燃烧响应 .....           | 192        |
| § 9-3      | 固体推进剂燃烧不稳定性的实验研究 .....     | 205        |
| § 9-4      | 固体推进剂组分对燃烧不稳定性的影响 .....    | 213        |



## 绪 论

固体火箭发动机主要是由固体推进剂装药、发动机壳体、喷管和点火装置四部分组成的。发动机的整个工作过程则由推进剂装药的点火过程、燃烧过程及燃气在喷管内的流动过程构成。因此，固体火箭发动机的性能与推进剂性能密切相关并相互制约。为了完成某一飞行任务，发动机设计工作者必须根据总体部门提出的要求（总冲量、工作时间、发动机直径及长度的限制、发动机推力、重量、质量比以及贮存条件、运输条件和使用环境等）首先选择一种密度比冲和燃速范围能符合要求的推进剂及推进剂装药的药型。其次，根据使用条件和受载情况对所设计的药柱进行装药完整性分析，以鉴定推进剂力学性能是否符合要求。再次，根据推进剂的热安定性和贮存安定性鉴定推进剂的安定性是否符合要求。最后，为了保证发动机正常而可靠的工作，还要求推进剂装药在发动机内的燃烧过程不出现任何类型的不稳定燃烧现象。如果现有推进剂的性能满足不了设计要求，就必须由固体推进剂工作者调整配方或研制新的配方。在这种情况下，发动机设计与推进剂配方的研制或调整平行进行，并经常进行协调。设计的最后阶段通常是所选固体推进剂的燃烧性能和力学性能作小量调整或发动机设计作某些修正，以设计出满足要求、性能良好的固体火箭发动机。上述设计过程说明，固体火箭发动机设计工作者必须对固体推进剂的性能，主要是能量、燃烧、力学以及贮存性能等都应该有所了解。

### § 0-1 固体推进剂的基本概念及分类

固体火箭发动机是不利用周围介质，而用自身携带的固体推进剂来生成工质的直接反作用发动机。固体推进剂是化学推进剂的一种，它是利用化学反应所放出的热能作为推进系统的能源。因而固体推进剂可定义为本身含有氧化剂和燃烧剂，能够通过有规律地燃烧释放出大量炽热气体完成发射功的固态致密材料。

根据构成固体推进剂的各组分之间有无相的界面，固体推进剂又分成均质推进剂和异质推进剂(也称复合推进剂)两大类。

双基推进剂是一种均质推进剂，它的主要组分硝化甘油( $C_3H_5O_9N_3$ )和硝化棉( $C_{24}H_{28}O_{44}N_{12}$ )的分子中既含有可燃元素C和H，又含有氧化元素氧，且硝化棉能在活性氧含量很高的硝化甘油中形成聚合物浓溶液，各组分无相界面，故结构均匀。目前双基推进剂广泛用于各种小型火箭发动机和野战火箭。

异质推进剂是典型的三种基本组分（氧化剂、高分子粘合剂和金属燃烧剂）的异相混合物，因而结构不均匀。通常根据高分子粘合剂的性质又把异质推进剂分为热固性复合推进剂和热塑性复合推进剂两大类。前者的粘合剂为聚硫橡胶、聚醚或聚丁二烯等预聚物。后者以聚氯乙烯或硝化棉和硝化甘油组成的塑溶胶为粘合剂。以硝化棉和硝化甘油塑溶胶为粘合剂的通常称为改性双基推进剂。

复合推进剂在各类战术、战略导弹上，以及在宇航事业中都得到了广泛的应用。除复合

推进剂能够制造各种形状和尺寸的药柱外, 主要因为复合推进剂的能量高 (实际比冲高达 245~250 秒, 密度达 1.75 克/厘米<sup>3</sup>); 燃烧性能好 (燃速可在较宽范围内调节, 压力指数、温度敏感系数和临界压力一般均较低); 使用温度范围较宽等。改性双基推进剂 (简称 CMDB) 由于具有优异的能量性能 (实际比冲高达 255 秒, 密度达 1.8 克/厘米<sup>3</sup>), 燃速较高且可调节, 因而特别适用于战略武器。但由于一些问题有待进一步解决, 现今用于战略武器上的主要还是以过氯酸铵为基的热固性复合推进剂。

综上所述, 现代广泛应用的固体推进剂为双基推进剂、复合推进剂和改性双基推进剂, 其组成对比参看表 0-1。

表 0-1 典型固体推进剂的组成对比

| 双基 (N 型推进剂) |       | 复合 (PBAN 推进剂)       |       | 改性双基 (CMDB 推进剂) |       |
|-------------|-------|---------------------|-------|-----------------|-------|
| 组 分         | 重 量 % | 组 分                 | 重 量 % | 组 分             | 重 量 % |
| 硝化棉         | 57.0  | 聚丁二烯-丙烯酸-丙烯腈 (PBAN) | 11.78 | 硝化棉             | 21.9  |
| 硝化甘油        | 28.0  | 过氯酸铵                | 70.0  | 硝化甘油            | 29.0  |
| 中定剂         | 3.0   | 铝粉                  | 16.0  | 过氯酸铵            | 20.4  |
| 二硝基甲苯       | 11.0  | 环氧固化剂               | 2.22  | 铝粉              | 21.1  |
| 凡士林         | 1.0   |                     |       | 甘油三醋酸酯          | 5.1   |
|             |       |                     |       | 安定剂             | 2.5   |

## § 0-2 火箭技术对固体推进剂的基本要求

随着火箭技术的发展, 对固体推进剂提出了一系列的要求, 归纳如下:

1. 要求推进剂的能量高, 即密度比冲高, 特征速度高。前者要求推进剂具有高密度和高比冲; 后者要求推进剂的燃烧温度高, 产物的平均分子量低。

2. 要求推进剂具有良好的燃烧性能。即燃速调节范围要宽, 压力、初温及气流速度对燃速的影响较小, 能在低压下正常燃烧。

3. 要求推进剂在使用条件下具有良好的力学性能。即有足够的机械强度、延伸率和弹性模量, 以保证在贮存和使用过程中不产生裂缝、不“脱粘”、不发生过大的变形。

4. 要求推进剂具有良好的物理、化学安定性, 以保证在气候条件变化范围很大时, 可以长期贮存和安全运输。

5. 要求推进剂对冲击、摩擦等机械感度小, 以保证推进剂在使用、生产、运输和贮存过程中的安全。

6. 要求推进剂原材料来源丰富, 生产工艺简单且能制造各种形状和尺寸的装药。生产过程安全, 生成费用低。

尽管上述要求也不够全面, 但也很难期望任何一种推进剂能完全理想地达到上述要求。发动机设计工作者要根据飞行任务的需要, 抓住主要矛盾, 选择近乎最佳性能的固体推进剂。



$$v = \frac{648 \times N}{1400 - 45N} \quad (1-3)$$

其中  $x$  取平均值。因此, 知道  $N\%$  的实测值就可求出  $v$ , 从而可写出硝化棉的分子式。由 (1-2) 式还可看出,  $v$  愈大则  $N\%$  亦愈大。理论上最高含氮量为 14.14。根据含氮量多少硝化棉可分成以下几种, 参看表 1-2。

表1-2 硝化棉分类

| 品 种     | 一号硝化棉 (强棉) | 二号硝化棉 (强棉) | 火 胶 棉     | 三号硝化棉 (弱棉) |
|---------|------------|------------|-----------|------------|
| 含 氮 量 % | 13.0~14.0  | 12.05~12.4 | 12.5~12.7 | 11.5~12.1  |

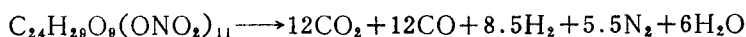
含氮量的高低对 NC 的能量和溶解性能均有影响。硝化甘油能很好地溶解弱棉, 而对强棉的溶解性差, 故双基推进剂中一般选用含氮量为 11.8~12.1 的弱棉。但也有使用强棉的, 如美国的 JPN 型双基推进剂, NC 的含氮量在 13.0% 以上。

NC 含氮量与爆热的关系如表 1-3 所列。由此看出, NC 的含氮量愈高, 其爆热亦愈高, 这是因为含氮量愈高, 燃烧就愈完全, 所释放出的热量就愈多。这一点可由 NC 燃烧

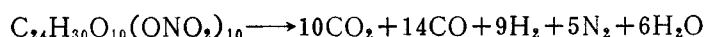
表1-3 NC含氮量与能量性能的关系

| 含 氮 量 (%) | 爆 热 (千焦/公斤) | 爆 温 (开) | 比 容 (升/公斤) |
|-----------|-------------|---------|------------|
| 14.0      | 4496.62     | 3690    | 835        |
| 13.6      | 4195.17     | 3510    | 836        |
| 13.1      | 3897.91     | 3300    | 880        |
| 12.8      | 3713.69     | 3180    | 892        |
| 12.2      | 3324.32     | 2900    | 945        |
| 11.8      | 3077.30     | 2740    | 983        |

反应式随含氮量的变化予以说明。当  $N\% = 13.45\%$  时,  $v \approx 11$ , 则



当  $N\% = 12.75\%$  时,  $v \approx 10$ , 则



后者含有更多的未完全燃烧产物 CO 和  $H_2$ 。

NC 外观为白色短纤维状粉末。由于分子内含有强极性基 (OH 基和  $ONO_2$  基), 因而刚性高聚物, 柔性差, 在室温下不具有可塑性。纯 NC 亦不存在粘流态。

干燥 NC 对摩擦、热和火花都非常敏感, 容易燃烧也会爆炸。为了降低危险性, 通常用水润湿 NC, 其水份含量在 30~40% 之间。NC 在常温下即缓慢热分解生成氧化氮, 温度升高分解加速, 其结果使 NC 变质, 粘度降低、含氮量减少和酸度增加。严重时会发生燃烧或爆炸。

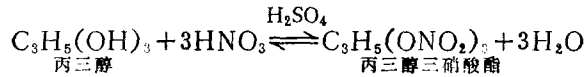
根据 NC 的上述性质, 它是双基推进剂的主要能源和保证机械强度的主要组分。前者因为 NC 易燃, 能提供推进剂燃烧时所需要的可燃元素和部分氧化元素, 产生大量气体并放出大量热量; 后者则因 NC 被塑化后, 其分子成为推进剂的基体或骨架, 赋予药柱以一定的物理机械性能。

国产双基推进剂中, NC 的含量在 50~60% 之间, 含氮量为 11.8~12.1%。适当增加 NC 的重量百分数, 可以增加推进剂的抗拉强度和弹性模量。但若同时减少硝化甘油的含

量, 则不仅会使推进剂的爆热降低, 且会因为塑化不好而影响其均匀性, 从而降低其强度。

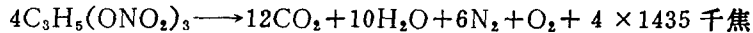
## (二) 硝化甘油 (简称 NG)

学名叫丙三醇三硝酸酯。它是由丙三醇 (即甘油) 与硝酸反应而成的。其反应式为



NG 为无色或淡黄色油状液体, 密度为 1.591 克/厘米<sup>3</sup>, 比热为 1.30 千焦/公斤·度, 微溶于水 (50℃时溶解 0.25%), 能与一些有机溶剂互溶。NG 能很好地溶解弱棉, 但其相互溶解的平衡条件是服从于相律的。当温度大于某临界温度时, NC 和 NG 可以任意比例互溶; 如温度低于临界温度, 只有在两者比例合适时, 才可以得到我们所希望的固态溶液 (即 NG 溶于 NC 的一相), 否则会出现两相, 一是 NG 溶于 NC 中, 一是 NC 溶于 NG 中; 温度更低时, 则会成为互不溶体, NG 将析出, 这种现象称为“汗析”。实践证明, 采用 25~30% 的 NG 与 NC 配比能在较宽温度范围内, 形成 NG 溶于 NC 中的均相推进剂。

NG 是一种高威力炸药。当没有酸存在时, 它在室温下很稳定, 到 75℃才开始显著分解。NG 不易自燃, 然而在 150~160℃时将着火, 温度升高到 220℃时即爆炸。其反应式为



由此可见, NG 在它分解成大量气体产物 (比容为 750 升/公斤) 的同时, 放出大量热量 (爆热为 6322 千焦/公斤, 爆温约为 3100℃), 而且其分子中的氧含量不仅足以使本身的碳和氢完全燃烧生成 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O, 还有自由氧放出。其氧平衡为 +3.5%, 生成焓为 -1633 千焦/公斤。

酸、碱的存在会影响 NG 安全贮存。少量的酸就能引起 NG 分解放出氧化氮, 其分解速度随温度升高而加速。少量的碱也会使其分解加速并发生皂化反应。

NG 对机械震动和冲击非常敏感, 易由此引起爆炸。其爆速为 7600 米/秒。

NG 有毒, 能够引起头痛、恶心、呕吐等, 因而加工双基推进剂时, 应注意通风和防毒。

根据 NG 的上述性质, 它在双基推进剂中是 NC 的主要溶剂和主要能源。前者因为它与 NC 可形成结构均匀的固态溶液。NG 充填于 NC 分子之间, 削弱了大分子间的作用力, 强化了链段的旋转能力和大分子整体运动的能力, 从而增加了 NC 的柔性和可塑性, 便于加工成型, 并使推进剂具有一定的力学性能; 后者因为 NG 分解时放出的自由氧可用来氧化 NC 等组分提供的可燃元素, 生成大量气体并放出热量, 因此也把 NG 叫做有机氧化剂。

国产双基推进剂中 NG 的含量一般在 25~35% 之间。增加 NG 的含量可提高双基推进剂的能量 (因现有双基推进剂是贫氧的, 要使 NC 和 NG 按化学计算配比, 则 NG 对 NC 的质量比应为 8.57)。但其含量过多时, 不仅加工危险性增加, 且会造成“汗析”。综合考虑加工安全、能量性能、贮存性能及使用温度范围等, NG 含量一般不大于 43.5% (多数在 30% 左右)。

硝化二乙二醇  $\left( \text{O} \begin{cases} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{ONO}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{ONO}_2 \end{cases} \right)$  也可作为双基推进剂的主要溶剂。它对 NC

的溶解能力比 NG 大, 因而用它全部或部分取代 NG, 可以提高 NC 的含氮量及其含量。但因它是贫氧化合物, 能量比 NG 低 (爆热为 4852 千焦/公斤), 故用它制成的双基推进剂燃烧温度较低, 而气体生成量较大, 适合燃气发生器中使用。

### (三) 助溶剂

主要作用是增加 NC 在 NG 中的溶解度。常用的助溶剂为芳香族硝基化合物和某些硝酸酯类。其主要性能见表 1-4。这些助溶剂能与 NG 互溶形成混合溶剂, 从而增加了对 NC 的溶解度, 防止 NG 汗析, 提高生产过程的安全性。另外, 由于大多数助溶剂本身就是炸药, 故也起辅助能源的作用。

表1-4 双基推进剂常用助溶剂的主要性质

| 名 称    | 代 号   | 分 子 式                             | 密 度<br>(克/厘米 <sup>3</sup> ) | 熔 点<br>(℃) | 比 容<br>(升/公斤) | 氧平衡<br>(%) | 标准生成焓<br>(千焦/公斤) | 爆 热<br>(千焦/公斤) |
|--------|-------|-----------------------------------|-----------------------------|------------|---------------|------------|------------------|----------------|
| 二硝基甲苯  | DNT   | $C_7H_6(NO_2)_2$                  | 1.52                        | 70.5       | 602           | -114.4     | -374.7           | 4420           |
| 三硝基甲苯  | TNT   | $C_7H_5(NO_2)_3$                  | 1.654                       | 80.8       | 620           | -73.9      | -261.5           | 5066           |
| 黑索金    | RDX   | $C_3H_6 \cdot N_3 \cdot (NO_2)_3$ | 1.802                       | 204        | 785           | -21.6      | 318.0            | 6025           |
| 奥克托金   | HMX   | $(CH_2 \cdot N \cdot NO_2)_4$     | 1.85~1.96                   | 282        | 782           | -21.6      | 252.8            | 6092           |
| 泰安     | PETN  | $C(CH_2O \cdot NO_2)_4$           | 1.76                        | 141.3      | 780           | -10.1      | -1683.4          | 5895           |
| 吉纳     | DINA  | $NO_2 \cdot N(CH_2CH_2ONO_2)_2$   | 1.488                       | 51.3       | 865           | -26.6      | -1316.0          | 5249           |
| 硝化二乙二醇 | DEGDN | $O(CH_2CH_2ONO_2)_2$              | 1.38                        | 2          | 886.3         | -40.8      | -2208.0          | 4852           |

### (四) 增塑剂

常用的增塑剂为邻苯二甲酸二丁酯, 分子式为  $C_6H_4(COOC_4H_9)_2$ 。它是一种透明的油状液体, 能与 NG 互溶, 并能溶解、增塑 NC。因此用它来降低双基推进剂的玻璃化温度, 改善其低温力学性能。对 NC 的作用来说, 增塑剂实际上属于助溶剂类, 但对推进剂的能量无贡献, 不能多用, 一般限制在 3% 以下。

### (五) 化学安定剂

用来吸收 NC 和 NG 等分解出来的具有催化作用的 NO、NO<sub>2</sub>, 提高双基推进剂的化学安定性, 使能长期贮存而保持其化学性质不变。常用化学安定剂如表 1-5 所示。由于二

表1-5 双基推进剂的化学安定剂

| 代 号   | 学 名    | 结 构 式                                                                               |
|-------|--------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| 1°中定剂 | 二乙基二苯胺 | $O = C \begin{cases} N(C_2H_5 \cdot C_6H_5) \\ N(C_2H_5 \cdot C_6H_5) \end{cases}$  |
| 2°中定剂 | 二甲基二苯胺 | $O = C \begin{cases} N(CH_3 \cdot C_6H_5) \\ N \cdot CH_3 \cdot C_6H_5 \end{cases}$ |
| 3°中定剂 | 甲乙基二苯胺 | $O = C \begin{cases} N(CH_3 \cdot C_6H_5) \\ N(C_2H_5 \cdot C_6H_5) \end{cases}$    |
| 二苯胺   | 二苯胺    | $C_{12}H_{11}N$                                                                     |

苯胺对 NG 有皂化作用 (水解的一种, 指酯与碱作用生成对应酸和醇的反应), 双基推进剂中更多选用中定剂。中定剂也有助溶和增塑作用, 但因它们也是弱碱性物质, 而且对双基推进剂的能量无贡献, 故不能多用, 一般限制在 4% 以下。

### (六) 燃速催化剂和燃烧稳定剂

这是固体火箭推进剂所特有的成分，它能保证固体推进剂在低压下稳定燃烧，并根据需要调节燃速，减小推进剂燃速受外界温度和压力的影响。

燃速催化剂有增速和降速两类。前者可使双基推进剂的低压燃速增加，后者使燃速降低。常用的增速催化剂主要是铅、铅的氧化物及有机铅盐，例如，氧化铅( $\text{PbO}$ )、苯二甲酸铅 $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2\text{Pb}]$ 、水杨酸铅 $[\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}(\text{COO})_2\text{Pb}]$ 、鞣酸铅 $[(\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_2)_2\text{Pb}]$ 等。此外还有 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{KNO}_3$ 等。常用的降速催化剂有多聚甲醛、石墨及樟脑( $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ )等。

燃烧稳定剂主要是消除双基推进剂的不正常燃烧，增加其低压燃烧稳定性。常用的燃烧稳定剂有氧化镁( $\text{MgO}$ )、碳酸钙( $\text{CaCO}_3$ )及苯二甲酸铅等。铝粉可消除双基推进剂的振荡燃烧。

### (七) 工艺附加物

为了保证双基推进剂的强度，需提高硝化棉的含量，但这样可塑性降低，加工困难且危险。为此，常加入一些工艺附加物以减少药料的内摩擦，使加工容易，常用的工艺附加物有凡士林( $\text{C}_{15}\text{H}_{32}$ )和硬脂酸锌 $[(\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2)_2\text{Zn}]$ 、石蜡等。

国外某些双基推进剂的组成及性能参看表1-6。

表1-6 国外某些双基推进剂配方及性能

| 成分和性能                  | 名称<br>% | JPN               | T6               | H                | SC     | 105.5           | Balistite        | SD               | R-6M      |
|------------------------|---------|-------------------|------------------|------------------|--------|-----------------|------------------|------------------|-----------|
|                        |         | 美                 | 美                | 苏                | 英      | 英               | 法                | 法                | 德         |
| 硝化棉                    |         | 51.5<br>(13.25%N) | 55.5<br>(12.2%N) | 57.0<br>(12.0%N) | 49.5   | 60.0            | 57.5<br>(12.5%N) | 66.0<br>(11.7%N) | 61.5      |
| 硝化甘油                   |         | 43.0              | 27.0             | 28.0             | 41.5   |                 | 41.5             | 25.0             |           |
| 硝化二乙二醇                 |         |                   |                  |                  |        | 39.60           |                  |                  | 34.0      |
| 二硝基甲苯                  |         |                   | 10.5             | 11.0             |        |                 |                  |                  |           |
| 邻苯二甲酸二丁酯               |         | 3.25              |                  |                  |        |                 |                  |                  |           |
| 邻苯二甲酸二乙酯               |         |                   |                  |                  |        |                 |                  |                  |           |
| 中定剂                    |         | 1.0               | 4.0              | 3.0              | 9.0    | (0.74)<br>(稳定剂) | 1.0              | 8.0              | 1.2       |
| 二苯胺                    |         |                   |                  |                  |        |                 |                  |                  | 2.4       |
| 氧化镁                    |         |                   |                  |                  |        | 0.4             |                  |                  | 0.25      |
| 炭黑                     |         | (0.2)             |                  |                  |        | (0.1)           |                  |                  |           |
| 硝酸钾                    |         |                   |                  |                  |        |                 |                  |                  |           |
| 硫酸钾                    |         | 1.25              |                  |                  |        |                 |                  |                  |           |
| 石蜡                     |         | (0.08)            |                  |                  | (0.07) |                 |                  |                  | 0.30      |
| 磷酸钙                    |         |                   | 1.5(其它)          |                  | (0.25) |                 |                  | 1.0(其它)          |           |
| 凡士林                    |         |                   | 1.0              | 1.0              |        |                 |                  |                  | 0.35      |
| 石墨                     |         |                   | 0.5              |                  |        |                 |                  |                  |           |
| 密度(克/厘米 <sup>3</sup> ) |         | 1.62              |                  |                  |        |                 | 1.62             | 1.59             | 1.56~1.58 |
| 比冲(秒)                  |         | 230               | 230              |                  |        |                 | 248.5            | 225.0            |           |
| 压力指数(n)                |         | 0.69              | 0.6              |                  |        |                 | 0.8              | 0.6~0.7          |           |
| 爆热(千焦/公斤)              |         | 5150              |                  | 3349             |        |                 |                  |                  | 3433      |

## 二、双基推进剂的制造工艺

将分散的各组分加工成符合要求的装药是双基推进剂制造工艺的任务。双基推进剂装药制造工艺一般分为三类：压注法、压伸法和浇注法。压注法是将一定量的药料放入模具内用水压机压制成型。这种方法是间断生产，不能制造大型药柱，批生产已不采用。压伸法和浇注法是目前国内外广泛使用的制造方法，前者适用于制造中、小型火箭装药，后者用来制造直径为 0.7~1 米以上、构型复杂、成分复杂的大型装药。现简要介绍压伸法和浇注法。

### (一) 压伸成型工艺

它是当前我国用来制造中、小型火箭装药的成熟制造方法。以连续压伸为例，其流程图如图 1-1。

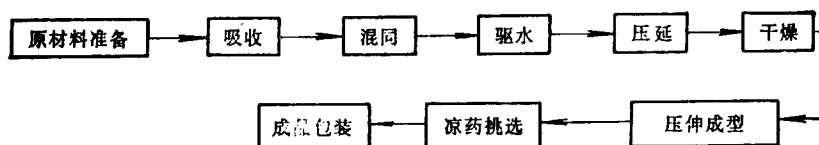


图1-1 双基推进剂压伸法流程图

它是将准确称量好的各种原材料在大量水中通过升温 ( $50 \pm 5^\circ\text{C}$ )、搅拌制成吸收药。同一批吸收药经过混同和驱水后，在压延机的高温 ( $90 \sim 100^\circ\text{C}$ )、高压 ( $1000 \text{ 公斤/厘米}^2$ ) 作用下制成半成品药片，然后将进一步干燥的药片经压伸机和模具的作用加工成装药成品。现将各主要工序的作用简述如下。

1. 原材料准备。主要保证准确地定量给料，同时配制好 NC 在水中的悬浮液、混合溶剂 (NG 和 DNT 的混合溶液) 和凡士林乳浊液 (包括凡士林、氧化镁、苯二甲酸二丁酯及硬脂酸锌等)。

2. 吸收。将已配制好的 NC 悬浮液、混合溶剂及乳浊液依次加入到吸收锅内，在  $45 \sim 50^\circ\text{C}$  温度下通过搅拌使各组分均匀分配，并使各组分与 NC 牢固结合，制成合格的吸收药 (或称药料)。上述作用是通过 NC 的膨润和各组分间的扩散和吸附等过程实现的。

3. 压延。经混同和驱水后的药料 (水份在 10% 以下) 送至压延工序。压延的目的有三：一是除去多余水份，使吸收药料的水份降至 3% 左右。因过多的水份阻止溶剂分子进入 NC 大分子之间，妨碍药料塑化；二是在压延机的高温、高压作用下，使药料进一步混合，并使溶剂分子和 NC 深入作用，以达到各组分均匀分布并满足压伸成型所具有的可塑性；三是通过驱除水份和气泡增加药料的致密性。药料压延后经干燥工序将药料水份降至成品水份要求 (0.7% 以下)。

4. 压伸成型。目的是使药料在压伸机的高温 ( $85 \sim 90^\circ\text{C}$ )、高压 ( $400 \sim 600 \text{ 公斤/厘米}^2$ ) 下进一步压实塑化，并通过模具压制成具有一定密度 ( $< 1.57 \text{ 克/厘米}^3$ )、一定尺寸和几何形状的药柱。

双基推进剂经压伸成型后，装药制造即基本完成。但药柱能否交付使用还需经过全面的质量检验。装药成品检验是根据产品技术条件提出，经工厂和加工单位共同执行的。推

进剂成品检验包括理化性能测试（包括成分分析、化学安定性、水份、比重、爆热及燃烧速度等项目）、外形检验（包括装药外观及几何尺寸、重量等）、内部探伤和发动机试车（测定发动机工作过程的压力-时间曲线和推力-时间曲线）等。各种检验项目的具体要求可参看双基推进剂通用技术条件。

## （二）浇注工艺

双基推进剂的浇注工艺是在第二次世界大战期间为了解决大型（直径等于或大于一米）及复杂药型装药的制造而发展起来的。由于改性双基推进剂的浇注工艺与双基推进剂浇注工艺基本相同，故在此一并介绍。其流程图如图 1-2。各主要工序的作用简述如下。

1. 原材料准备。包括浇注药粒和其它固体物料的准备以及配制混合溶剂。

浇注药粒的制造是浇注双基和改性双基推进剂的技术关键。药粒是用全部硝化棉和固体成分及部分溶剂制成。圆柱体药粒的直径和长度各为一毫米。也可以制成直径为 50~100 微米的球形药粒。前者是借助挥发性溶剂用挤压法制成；后者是用醋酸乙酯溶解硝化棉后在水介质中成型的。

按照组分不同，浇注药粒可分为三种。其典型组成见表 1-7。

表1-7 浇注药粒的组成

| 组 分     | 单 基 (%) |       | 双 基 (%) |       | 复 合 (%) |       |
|---------|---------|-------|---------|-------|---------|-------|
|         | 浇注药粒    | 推 进 剂 | 浇注药粒    | 推 进 剂 | 浇注药粒    | 推 进 剂 |
| 硝化棉     | 88.0    | 59.0  | 75.0    | 50.2  | 30.0    | 22.3  |
| 溶剂(增塑剂) | 5.0     | 36.0  | 17.0    | 44.0  | 10.0    | 32.8  |
| 弹道附加剂   | 5.0     | 3.4   | 6.0     | 4.0   | —       | —     |
| 安定剂     | 2.0     | 1.6   | 2.0     | 1.8   | 3.0     | 2.5   |
| 固体氧化剂   |         |       |         |       | 28.0    | 20.8  |
| 金属燃烧剂   |         |       |         |       | 29.0    | 21.6  |

（1）单基药粒。主要由硝化棉、安定剂和少量的附加剂组成。用这种药粒制造浇注双基推进剂时，药粒与溶剂之体积比约为 2:1 左右。所得推进剂约含 60% 的硝化棉。

（2）双基药粒。主要由硝化棉和一定量的硝化甘油或其它增塑剂（如 DNT 等）组成。用它制成的推进剂塑化质量较好，而且能量也较高。

（3）复合药粒。药粒中除含有硝化棉和硝化甘油外，尚加入一定量的固体氧化剂和金属燃烧剂（如铝粉）。用此药粒可制造改性双基推进剂。

球形药粒亦可为单基、双基或复合的，但复合药粒中不含有溶于水的固体成分。

在双基和改性双基推进剂浇注工艺中选用浇注药粒的目的有三：一是减少双基配方中

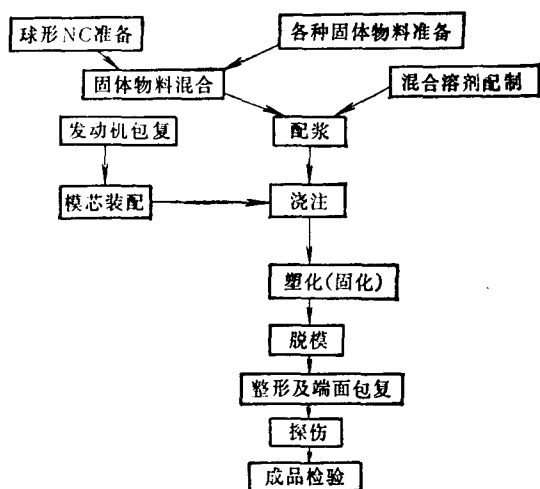


图1-2 双基推进剂浇注工艺流程图



NC 和溶剂的体积比, 由于松散 NC 和溶剂的体积比约为 23:1, 选用浇注药粒则接近 2:1 或更低, 便于 NC 和溶剂的均匀接触; 二是降低 NG 等溶剂对 NC 的溶解速度, 这是因为浇注药粒的密度一般大于  $1.6\text{克/厘米}^3$ , 溶剂向其内部浸润和扩散均较困难; 三是使药料在浇注时具有较好的流动性。

若选用球形复合药粒制造改性双基推进剂时, 则其余固体物质还要经过过筛、干燥和称量后, 再与球形药粒混合均匀。

混合溶剂包括固体组分以外的各种液相 (或可熔) 组分, 如 NG, DNT, 中定剂、苯二甲酸二丁酯、甘油三醋酸酯 (改性双基推进剂的增塑剂) 等。配制过程是将 NG 以外的各组分先加热 ( $80\sim 90^\circ\text{C}$ ) 熔化, 然后在常温下搅拌成溶液, 最后抽真空以除去空气及水份。

2. 模具 (或发动机) 准备。用模具浇注时, 事先须清理、固定模芯。为便于制成后的药柱退出模具, 在其内表面和模芯表面都应涂上脱模剂。若推进剂表面需要包复时, 则涂上脱模剂后, 在模具内作成包复层套筒。若直接向发动机内进行贴壁浇注时, 则发动机除按同样步骤进行清理并粘贴绝热层外, 双基或改性双基推进剂还必须经过衬里层, 才能粘附到绝热层上去。已经证实, 环氧、聚酰胺、异氰酸酯交联的纤维素酯, 以及交联的酚醛树脂和聚乙烯醇缩甲醛清漆的组合物, 是双基和改性双基推进剂与绝热层间的有效粘结剂。

3. 浇注和固化。将浇注药粒装入模具, 然后倒入混合溶剂, 药粒的空隙即被混合溶剂所充满。这种浇注法叫“间隙充填法”。也可以将一定比例的浇注药粒和混合溶剂混合成具有一定流动性的药浆, 采取一定的方法将药浆直接浇入模具或发动机内。这种方法叫“配浆法”。根据浇注药粒的大小, 又把“配浆法”分为“药粒”配浆法和“塑溶胶”配浆法两种。前者浇注药粒直径一般为一毫米左右, 后者为  $5\sim 50$  微米 ( $<100$  微米)。浇注完毕后, 即可进行固化。

双基和改性双基推进剂的固化是一个物理过程。它是在一定温度下经过一定时间, 液相浇注溶剂往固相药粒中扩散, 固相药粒膨润和溶解, 而聚结成为所需的浇注药柱。固化温度一般在  $80^\circ\text{C}$  下进行, 固化时间一般控制在一至数十天, 具体时间由药柱大小和组成而定。

固化降温后经脱模、取出模芯、端面整形后, 再送去检验。

如上所述, 浇注工艺可制作大型和形状复杂的药柱, 工艺过程比较简单。采用“塑溶胶”配浆法浇注后, 制出的药柱质量较好, 如燃烧速度误差  $>1\%$ , 可制得含大量固体成分 (65%) 的改性双基推进剂, 配方调整变化范围较广, 是制造含  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ , RDX, HMX 以及大量不溶性金属 (如 Al, Be 等) 的较为理想的工艺方法。但还存在以下问题: (1) 不能完全消除 NC 的粒状结构, 使药柱的机械性能较压伸成型的低, 而改性双基推进剂又低于一般浇注双基推进剂; (2) 不能完全消除气泡, 使燃烧稳定性较压伸成型的差; (3) 由于双基推进剂导热性差, 在浇注大型药柱时, 均匀加热困难, 固化时间长。

## § 1-2 复合推进剂的组成及制造工艺

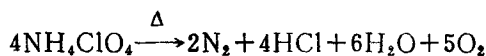
### 一、复合推进剂的组成

复合推进剂的基本组分是氧化剂、高分子粘合剂和金属燃烧剂。此外,还有少量的其它组分用以改善推进剂的某些性能:如为了粘合剂的固化而加入固化剂、交联剂等;为改善贮存和使用性能而加入的防老剂、增塑剂等;为改善燃烧性能而加入的燃速调节剂及燃烧稳定剂;为改善工艺性能而加入的增塑剂、稀释剂、润湿剂等。根据现有资料,常用复合推进剂的配方范围如下:氧化剂为 60~80% (重量);高分子粘合剂为 10~20%;金属燃烧剂为 0~20%;固化剂为 0~2%;增塑剂为 1~11%;燃速调节剂和稳定剂为 0~3%;其它附加物为 0~5%。各组分的性质及其作用分别介绍如下。

#### (一) 氧化剂

氧化剂的主要作用有四:(1)提供推进剂燃烧所需要的氧以保证能量;(2)作为粘合剂基体的填充物以提高推进剂的弹性模量和机械强度;(3)产生气体的部分来源;(4)通过控制其粒度大小及级配来调节推进剂的燃烧速度。为此,氧化剂应具有有效含氧量高、生成焓高、密度大、气体生成量大、物理安定性好、与粘合剂相容性好等特性。现择其主要要求说明如下。

1. 有效含氧量高。有效含氧量是指氧化剂分子中全部可燃元素与氧化元素化合,其化合价得到满足以后,所剩余的氧的质量(以原子量表示)与氧化剂的质量(以分子量表示)之比。以过氯酸铵为例,



故其 有效含氧量 =  $\frac{5 \times 32}{4 \times 117.5} \times 100\% = 34.04\%$

对于一定量的固体推进剂来说,所用的氧化剂有效含氧量愈高,则氧化剂用量就愈少,含高热值的可燃组分的用量就相对增加,单位重量推进剂燃烧时放出能量也愈高,且有利于工艺性能的改善。

2. 生成焓高。由热化学中已知,标准状态(298开,一个标准大气压)下化学反应的定压热效应等于体系的焓降,即

$$\bar{Q}_p = \left( \sum_i n_i \Delta H_i^\circ \right)_r - \left( \sum_j n_j' \Delta H_j^\circ \right)_p \quad (1-4)$$

若推进剂在绝热定压条件下燃烧,  $\bar{Q}_p$  即为推进剂的定压爆热(放热为正,吸热为负)。  $n_i$ ,  $n_j'$  分别为反应物  $i$  和产物  $j$  的标准生成焓(单位为千焦/摩。放热为负,吸热为正)。  $r$ 、 $p$  分别表示反应物和产物。

由式(1-4)可以看出,要使  $\bar{Q}_p$  为大的正值,推进剂各组分,特别是重量百分数较大的氧化剂,其标准生成焓应尽可能具有小的负值或最好为正值。而各种燃烧产物的标准生成焓应尽可能低(绝对值大的负值)。

3. 密度大。对于机械混合的推进剂或者由几种组分组成后体积变化不大的推进剂,其密度与组分密度之间可以近似地采用下列关系式: