

# AP/HTPB 底排推进剂降压熄火试样的热分解研究

沈慧，许冲，张沛心，刘永强，许鹏

(海鹰企业集团有限责任公司，江苏 无锡 214000)

**摘要：**为了掌握 AP/HTPB 底排推进剂降压熄火后的热分解特性，采用半密闭爆发器制备 AP/HTPB 底排推进剂降压熄火的试样，利用 DSC 方法进行微量样品在 3 种升温速率下的热分解试验，并与 AP/HTPB 原样测试结果进行对比分析。结果表明，在相同升温速率下，降压熄火后的 AP/HTPB 底排推进剂的 DSC 曲线中，放热峰的形状发生了变化，由原样的“M 型”变成了“倒 V 型”，且峰温比原样的放热峰温低，计算出的吸热峰活化能比原样的活化能增大了 7.2%~62.5%，但放热峰活化能却比原样低 14%~21%。

**关键词：**热分解；DSC；降压熄火；AP/HTPB 底排推进剂；动力学参数

**中图分类号：**TJ450      **文献标识码：**A      **文章编号：**1672-9242(2022)03-0046-06

**DOI：**10.7643/ issn.1672-9242.2022.03.007

## Thermal Decomposition of Extinguished AP/HTPB Base Bleed Propellant under Condition of Transient Depressurization

SHEN Hui, XU Chong, ZHANG Pei-xin, LIU Yong-qiang, XU Peng

(Haiying Enterprise Group Co., Ltd., Wuxi 214000, China)

**ABSTRACT:** In order to analyze the characteristics of extinguished AP/HTPB base bleed propellant under condition of transient depressurization, the extinguished AP/HTPB base bleed propellant samples were prepared by semi-closed bomb. Thermal decomposition experiments of the micro samples were carried out by using DSC at three heating rates, the experimental results were comparatively analyzed with the original samples. The results show that at the same heating rate, the shape of exothermic peak in the DSC curve of the extinguished AP/HTPB base bleed propellant under condition of transient depressurization changed from the "M-type" to "inverted V-shaped", and the peak temperatures is lower than the exothermic peak temperature of the original sample. The activation energy of endothermic peak is 7.2%~62.5% higher than that of the original sample, but the activation energy of the exothermic peak is 14%~21% lower than that of the original sample.

**KEY WORDS:** thermal decomposition; DSC; extinguished under condition of transient depressurization; AP/HTPB base bleed propellant; kinetic parameters

收稿日期：2021-12-13；修订日期：2022-03-14

Received: 2021-12-13; Revised: 2022-03-14

作者简介：沈慧（1988—），女，硕士，工程师，主要研究方向为燃烧、流体力学。

**Biography:** SHEN Hui (1988—), Female, Master, Engineer, Research focus: combustion, hydrodynamics.

引文格式：沈慧，许冲，张沛心，等. AP/HTPB 底排推进剂降压熄火试样的热分解研究[J]. 装备环境工程, 2022, 19(3): 046-051.

SHEN Hui, XU Chong, ZHANG Pei-xin, et al. Thermal Decomposition of Extinguished AP/HTPB Base Bleed Propellant under Condition of Transient Depressurization[J]. Equipment Environmental Engineering, 2022, 19(3): 046-051.

在弹丸底部设计排气装置是目前提高大口径炮弹射程常用的方法之一<sup>[1-2]</sup>。其工作原理是, 底排药剂燃烧后产生高温气体, 并以一定的流量持续地从弹底船尾的喷口射入弹后低压回流区, 从而提高底部压力, 降低底阻, 实现大幅增程的目标。目前, 底排推进剂常用的是高氯酸铵/端羟基聚丁二烯 (AP/HTPB), 它是一种由高分子粘合剂和氧化剂组成的双组分复合推进剂。底排弹发射时, AP/HTPB 首先在火炮膛内被点燃, 在底排弹射出炮口瞬间, 由于底排燃烧室突然降压, AP/HTPB 出现燃烧失稳, 将出现熄火工况<sup>[3-5]</sup>。因此, 必须在点火具的作用下实现二次点火, 为了控制熄火后的 AP/HTPB 药剂复燃时间, 必须了解它的热分解性能。

关于 AP/HTPB 复合推进剂热分解、点火燃烧特性已有大量的研究报道。首先国内外学者围绕多种添加剂对 AP/HTPB 热分解性能的影响展开了研究, 分析了多种纳米金属粉或氧化物对 AP/HTPB 热分解的催化作用。刘磊力等<sup>[6-7]</sup>、Patil 等<sup>[8]</sup>、Kapoor 等<sup>[9]</sup>、白华萍等<sup>[10]</sup>、Ma 等<sup>[11]</sup>研究了纳米金属粉对 AP 热分解的影响。李凤生等人<sup>[12]</sup>用 DTA 热分析法, 研究了纳米金属粉 Ni、Cu 和 Al 对 AP/HTPB 推进剂热分解的催化性能。刘永等人<sup>[13-14]</sup>重点研究了 Ni/CNTs、Cu/CNTs 对 AP/HTPB 推进剂燃烧性能的影响。李军强等<sup>[15]</sup>和 Singh 等<sup>[16]</sup>采用 TG-DSC 方法分别研究了纳米 Cu、CdFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 和 Cd 对 AP/HTPB 推进剂性能的影响。窦燕蒙等<sup>[17]</sup>用 DSC 和 PDSC 方法研究表明, 储氢合金对 AP/HTPB 推进剂的热分解有催化作用。Fujimura 等<sup>[18]</sup>分别采用 DSC、TGA、DTA 方法研究了氧化铁粒度对 AP/HTPB 复合推进剂热分解的影响。在 AP/HTPB 推进剂点火燃烧特性的研究方面, Weber 等<sup>[19]</sup>基于简化的反应动力学模型、固相非定常传热过程和气相准稳态传热, 数值研究了 AP/HTPB 的辐射点火和熄火行为。结果表明, 对于临界值之间的辐射通量, 辐射点火时间有上下限, 对于低于下临界值的通量, 辐射时间没有上限, 高于上临界通量时, 则点火不稳定。AP/HTPB 推进剂在稳态和非稳态条件下的燃烧, 国内外学者已建立了一系列模型<sup>[20-25]</sup>, 重点分析了气相燃烧场中的组分、温度、放热率以及固相温度等参数的变化规律。

综上所述, 关于 AP/HTPB 推进剂的热分解, 国内外学者主要研究了添加剂对其分解性能的影响, 而针对底排弹出膛口降压熄火的 AP/HTPB 底排推进剂的热分解未开展研究, 这是影响底排弹出膛口后二次点火一致性的关键因素之一。为此, 本文设计了半密闭爆发器模拟底排推进剂出膛口降压熄火工况, 试制了降压熄火后的 AP/HTPB 底排推进剂样品, 并进行了热分解试验。通过与原试样进行对比分析, 获得了其热分解性能差异, 为底排推进剂后续的点火燃烧研究奠定了基础。

## 1 热分解试验样品及测试方法

### 1.1 泄压试验和样品制备

AP/HTPB 底排推进剂的组成是 20~100 μm 高氯酸铵 (AP) 颗粒嵌入在粘结剂端羟基聚丁二烯 (HTPB) 阵列中, 其中 AP 的质量分数约为 70%。推进剂表面的 SEM 照片如图 1 所示。为了获得底排弹出炮口时 AP/HTPB 推进剂瞬态降压熄火的试样, 采用半密闭爆发器 (如图 2 所示) 模拟炮口瞬态泄压工况。在半密闭爆发器燃烧室内放置点火药包、固体火药以及 AP/HTPB 底排药块。试验时, 首先由脉冲电点火器点燃硝化棉药包, 硝化棉燃烧点燃 7 孔火药, 火药燃烧后, 将底排药块点燃。点火后约 60 ms, 燃烧室内压力达到剪切膜片破膜压力 (52 MPa)。随后, 高温高压燃气从燃烧室喷口处喷出, 并带走未燃尽的 7 孔火药, 使燃烧室内的压力迅速降低。 $p-t$  曲线如图 3 所示,  $dp/dt-t$  曲线如图 4 所示, 降压熄火的典型过程列照片如图 5 所示。膜片打开后, 由于燃烧室压力快速下降, 火焰吹离喷口, 仅 24 ms 就吹熄, 导致底排推进剂燃烧立即中止。

试验结束后, 从燃烧室内残留的底排药块表面看出有明显燃烧痕迹, 表面 SEM 照片如图 6 所示。

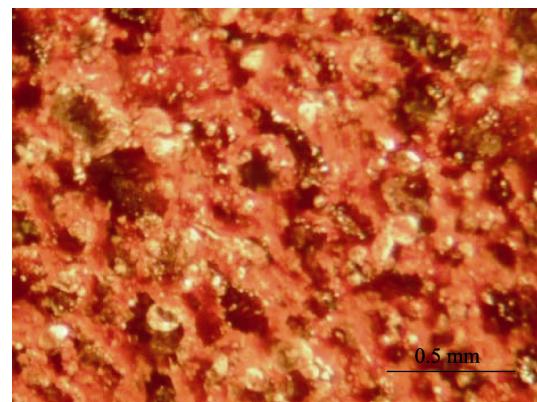


图 1 AP/HTPB 表面的 SEM 照片  
Fig.1 SEM of the AP/HTPB surface

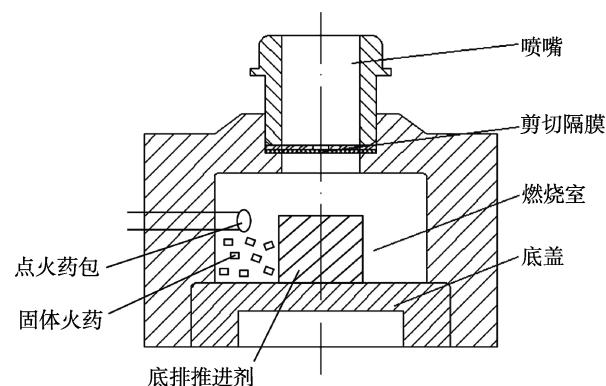


图 2 半密闭爆发器结构  
Fig.2 Structure of semi-closed bomb

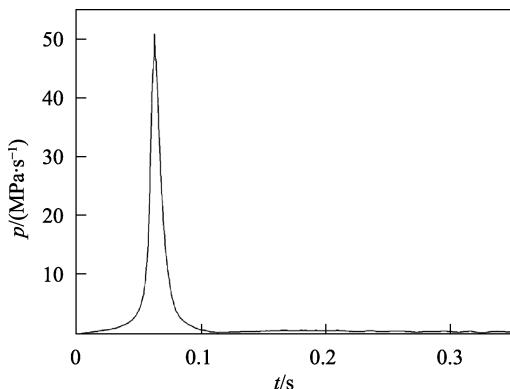


图3  $p$ - $t$  曲线  
Fig.3  $p$ - $t$  curve

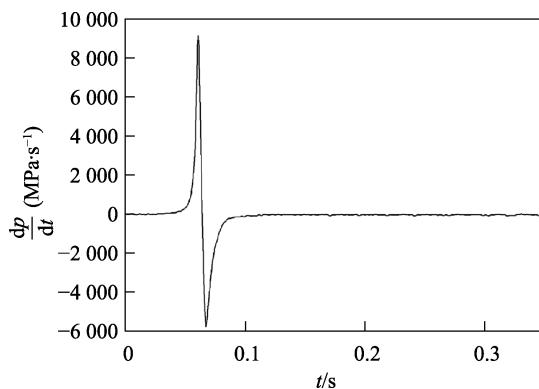


图4  $\frac{dp}{dt}$ - $t$  曲线  
Fig.4  $\frac{dp}{dt}$ - $t$  curve

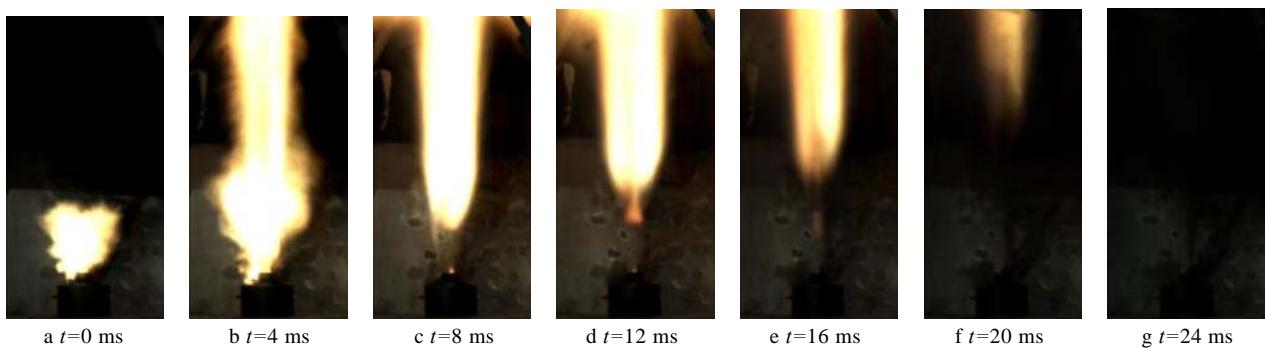


图5 降压熄火的典型过程序列照片

Fig.5 Sequence photos of typical process of the extinguished AP/HTPB base bleed propellant under condition of transient de-pressure

可以看出，表面形成部分AP燃烧空洞。在熄火药块的表面切割150~200 μm厚的薄片，作为AP/HTPB熄火试样的热分析样品。

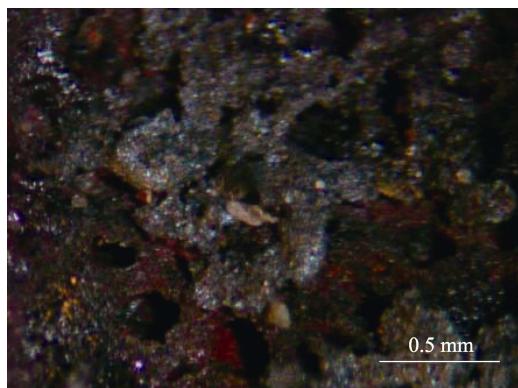


图6 熄火后AP/HTPB表面SEM照片  
Fig.6 SEM of extinguished AP/HTPB surface

## 1.2 测试方法

热分析方法为DSC。采用高压显微动态差示扫描热分析仪(HP DSC827e)，温度范围为22~600 °C，载气(高纯氮)流速约20 mL/min。试验升温速率采用10、20、40 °C/min。热分析试验试样有2种，一种是降压熄火的AP/HTPB样品，为样品1；另一种是AP/HTPB原样样品，为样品2。

## 2 结果与分析

由于升温速率越高，对分析结果影响越大，选取20、40 °C/min升温速率的测试结果进行分析。在20 °C/min升温速率下，2种样品的DSC结果如图7所示。由图7a可见，样品1的DSC曲线出现1个小的吸热峰和1个大的放热峰，吸热区间为233.66~250.67 °C，峰顶出现在239.47 °C，吸热量为31.82 mJ/mg；放热区间为267.13~372.90 °C，峰顶出现在326.35 °C，放热量为1655.52 mJ/mg。样品2的DSC结果如图7b所示，DSC曲线出现1个小的吸热峰和1个“M型”的放热峰。吸热区间为234.02~249.47 °C，峰顶出现在238.62 °C，吸热量为59.64 mJ/mg；“M型”放热峰的放热区间为324.13~381.85 °C，峰顶出现在372.63 °C，放热量为876.77 mJ/mg。

当升温速率增加到40 °C/min，样品1的DSC曲线仍然有明显的1个小吸热峰和1个大放热峰，见图8a。吸热区间为225.20~245.77 °C，峰顶出现在234.44 °C，吸热量为25.83 mJ/mg；放热区间为269.02~345.82 °C，峰顶出现在314.97 °C，放热量为968.45 mJ/mg。样品2的DSC曲线仍然有明显的1个小吸热峰和1个“M型”的放热峰，见图8b。吸热区间为226.84~245.86 °C，峰顶出现在232.57 °C，吸热量为37.16 mJ/mg；“M型”放热峰的放热区间为

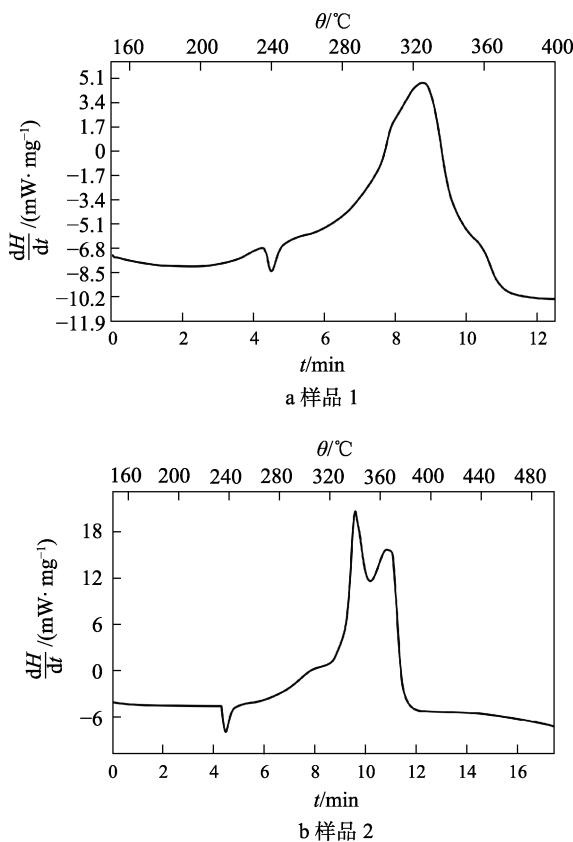


图 7 20 °C/min 升温速率下 2 种样品的 DSC 曲线

Fig.7 DSC curves of two samples at heating rate of 20 °C/min: a) sample 1; b) sample 2

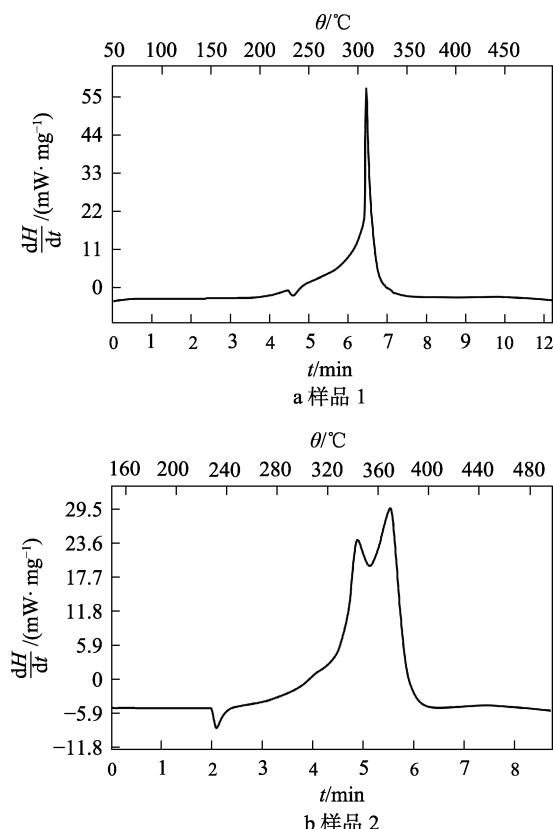


图 8 40 °C/min 升温速率下 2 种样品的 DSC 曲线

Fig.8 DSC curves of two samples at heating rate of 40 °C/min: a) sample 1; b) sample 2

324.31~396.05 °C, 峰顶出现在 375.25 °C, 放热量为 487.39 mJ/mg。

对比图 7a、b 或图 8a、b 可知, 2 种样品的 DSC 曲线中, 吸热峰基本没有变化, 但样品 1 放热峰的形状发生了变化, 由样品 2 的“M 型”变成了一个“倒 V 型”的放热峰, 且峰温比样品 2 的放热峰温低。在 AP/HTPB 底排推进剂中, AP 占主要成分, 可见 AP/HTPB 的热分解性质主要受 AP 热分解特性的影响。因为从降压熄火的 AP/HTPB 底排推进剂显微放大的 SEM 照片(图 6)可以看出, 样品表面形成了部分 AP 燃烧空洞, 导致 AP 含量降低, 而 HTPB 含量相对增加, 使得 DSC 曲线样品 1 的放热峰形状由“M 型”变成了“倒 V 型”。

表观活化能  $E$ 、指前因子  $A$  和反应级数  $n$  是评价底排推进剂安定性和相容性的 3 个重要参数, 根据一定的模型, 可从 DSC 图谱中估算出这 3 个动力学参数。运用 Kissinger 方法, 采用 10、20、40 °C/min 3 种升温速率计算活化能。

由热分解速率方程可知:

$$\frac{da}{dt} = K(T)f(a) \quad (1)$$

式中:  $a$  为转化率;  $K(T)$  为反应动力学常数;  $f(a)$  为反应机理函数。

对于 AP/HTPB 底排推进剂的热分解, 假设反应动力学常数  $K(T)$  与反应温度  $T$  之间的关系可用 Arrhenius 方程表示, 即:

$$K(T) = A \exp\left(-\frac{E}{R_u T}\right) \quad (2)$$

反应机理函数为:

$$f(a) = (1-a)^n \quad (3)$$

把式(2)、(3)代入式(1), 整理得:

$$\ln \frac{da}{dt} = \ln A - \frac{E}{R_u T} + n \ln(1-a) \quad (4)$$

对于 DSC 图谱, 采用式(5)来计算转化率:

$$a = \frac{\int_{T_i}^T \frac{dH}{dT} dt}{\beta m Q} \quad (5)$$

则:

$$\frac{da}{dt} = \frac{\dot{H}}{m Q} \quad (6)$$

式中:  $\beta$  为升温速率;  $m$  为样品质量;  $Q$  为热效应值;  $T_i$  为分解反应的起始温度。

以  $1/R_u T$  和  $\ln(1-a)$  为自变量,  $\ln(da/dt)$  为因变量, 通过二元变量线性拟合, 可得各个峰值下的  $\ln A$ 、 $E$  和  $n$ , 结果见表 1。

由表 1 可以看出, 2 种样品的动力学参数均发生了变化, 其中样品 1 吸热峰的活化能比样品 2 增大了 7.2%~62.5%, 而放热峰的活化能却比样品 2 放热峰

表 1 AP/HTPB 底排推进剂的动力学参数

Tab.1 Kinetic parameters of AP/HTPB base bleed propellant

试样	热效应	$\ln A$	$E/(KJ \cdot mol^{-1})$	$n$	$\beta/(^{\circ}C \cdot min^{-1})$
样品 1	吸热峰	46.31	178.18	10.80	20
	放热峰	43.91	213.58	7.15	
	吸热峰	69.36	298.12	3.39	40
	放热峰	44.24	207.67	5.65	
样品 2	吸热峰	27.71	109.66	7.04	20
	“M型”	55.03	270.35	16.17	
	放热峰	58.16	278.17	6.55	40
	“M型”	47.61	241.77	0.74	
	放热峰				

的活化能减小了 14.1%~21.0%。主要原因是，样品 1 中 AP 含量减小，HTPB 粘合剂的作用加强，且熄火前样品 1 中 HTPB 裂解产物与氧化剂分解产物已发生了部分放热反应，使得低温热分解不再明显，并且和一些复杂中间反应的综合作用，使得经过降压熄火后 AP/HTPB 的分解反应机理与 AP/HTPB 原样有较大区别。

### 3 结论

采用半密闭爆发器模拟底排弹出炮口时的瞬态降压工况，制备出降压熄火后的 AP/HTPB 底排推进剂试样。经 SEM 显微照片表明，样品表面形成了部分 AP 燃烧空洞。采用 DSC 方法研究了降压熄火后的 AP/HTPB 底排推进剂试样和原样在 3 种升温速率下的热分解特性，结果表明，降压熄火后的 AP/HTPB 试样放热峰形状发生了变化，由原样的“M型”变成了“倒 V型”，且峰温比原样的放热峰温低，计算出的吸热峰活化能比原样的活化能大，但放热峰活化能却比原样低。

### 参考文献：

- [1] LIESKE R F. Determination of Aerodynamic Drag and Exterior Ballistic Trajectory Simulation for the 155 mm, DPICM, M864 Base-Burn Projectile[R]. Aberdeen Proving Ground MD: Army Ballistic Research Lab, 1989.
- [2] GIBELING H J, BUGGELN R C. Base Bleed Projectile Technology[R]. Glastonbury, CT: Scientific Research Associates, Inc, 1992.
- [3] 陆春义, 周彦煌, 余永刚. 高降压速率下复合底排药剂瞬变燃烧特性研究[J]. 含能材料, 2007, 15(6): 587-591.  
LU Chun-yi, ZHOU Yan-huang, YU Yong-gang. Combustion of Composite Base Bleed Charge under Rapid Depressurization[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2007, 15(6): 587-591.
- [4] YU Yong-gang, ZHOU Yan-huang, LU Chun-yi, et al. Study on Unsteady Combustion Behaviors of AP/HTPB Base-Bleed Propellants under Transient Depressurization Conditions[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2014, 39(4): 511-517.
- [5] YE Rui, YU Yong-gang, CAO Yong-jie. Experimental Study of Transient Combustion Characteristics of AP/HTPB Base Bleed Propellant under Rapid Pressure Drop[J]. Combustion Science and Technology, 2015, 187(3): 445-457.
- [6] LIU Lei-li, LI Feng-sheng, TAN Ling-hua, et al. Effects of Nanometer Ni, Cu, Al and NiCu Powders on the Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2004, 29(1): 34-38.
- [7] 刘磊力, 李凤生, 谈玲华, 等. 纳米 NiCu 复合粉对 AP 及 AP/HTPB 推进剂热分解的催化作用[J]. 固体火箭技术, 2007, 30(1): 52-56.  
LIU Lei-li, LI Feng-sheng, TAN Ling-hua, et al. Catalysis of Nano-NiCu Composite Powder on the Pyrolysis of AP and AP/HTPB Propellant[J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2007, 30(1): 52-56.
- [8] PATIL P, KRISHNAMURTHY V, JOSHI S. Effect of Nano-Copper Oxide and Copper Chromite on the Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2008, 33(4): 266-270.
- [9] KAPOOR I, SRIVASTAVA P, SINGH G. Nanocrystalline Transition Metal Oxides as Catalysts in the Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2009, 34(4): 351-356.
- [10] 白华萍, 李凤生, 宋洪昌, 等. 纳米 Ni 及碳纳米管对 AP 热分解的催化性能[J]. 火炸药学报, 2005, 28(4): 32-34.  
BAI Hua-ping, LI Feng-sheng, SONG Hong-chang, et al. The Catalysis Performance of Ni Nanoparticles and Carbon Nanotubes on the Thermal Decomposition of AP[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2005, 28(4): 32-34.
- [11] MA Zhen-ye, LI Feng-sheng, BAI Hua-ping. Effect of  $Fe_2O_3$  in  $Fe_2O_3/AP$  Composite Particles on Thermal Decomposition of AP and on Burning Rate of the Composite Propellant[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2006, 31(6): 447-451.
- [12] 李凤生, 刘磊力. 纳米金属粉对 AP 及 AP/HTPB 推进剂热分解的催化性能研究[J]. 含能材料, 2004(S1): 253-256.  
LI Feng-sheng, LIU Lei-li. Catalytic Effect of Nanometer Metal Powers on the Thermal Decomposition of AP and AP/HTPB Solid Propellant[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2004(S1): 253-256.
- [13] 刘永, 刘建勋, 姜炜, 等. 纳米 Ni/CNTs 对 AP/HTPB 推进剂热分解及燃烧性能的影响[J]. 固体火箭技术, 2008, 31(4): 363-367.  
LIU Yong, LIU Jian-xun, JIANG Wei, et al. Effect of Nano Ni/CNTs on Thermal Decomposition and Combustion Properties of AP/HTPB Propellants[J]. Journal

- of Solid Rocket Technology, 2008, 31(4): 363-367.
- [14] 刘永, 姜炜, 刘建勋, 等. 纳米 Cu/CNTs 对 AP/HTPB 推进剂热分解与燃烧的催化研究[J]. 兵工学报, 2008, 29(9): 1029-1033.  
LIU Yong, JIANG Wei, LIU Jian-xun, et al. A Study of Catalyzing Thermal Decomposition and Combustion of AP/HTPB Propellant with Nano Cu/CNTS[J]. Acta Armamentarii, 2008, 29(9): 1029-1033.
- [15] 李军强, 杨洪涛, 王海洋, 等. 纳米 Cu 对 HTPB-AP 推进剂性能的影响[J]. 爆破器材, 2019, 48(5): 24-28.  
LI Jun-qiang, YANG Hong-tao, WANG Hai-yang, et al. Effects of Nano Cu on Properties of HTPB-AP Propellants[J]. Explosive Materials, 2019, 48(5): 24-28.
- [16] SINGH G, KAPOOR I P S, DUBEY R, et al. Preparation, Characterization and Catalytic Behavior of CdFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and Cd Nanocrystals on AP, HTPB and Composite Solid Propellants, Part: 79[J]. Thermochimica Acta, 2010, 511(1-2): 112-118.
- [17] 窦燕蒙, 罗运军, 李国平, 等. 储氢合金/AP/HTPB 推进剂的热分解性能[J]. 火炸药学报, 2012, 35(3): 66-70.  
DOU Yan-meng, LUO Yun-jun, LI Guo-ping, et al. Thermal Decomposition Properties of Hydrogen Storage Alloy/AP/HTPB Propellants[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2012, 35(3): 66-70.
- [18] FUJIMURA K, MIYAKE A. Effect of the Particle Size of Ferric Oxide on the Thermal Decomposition of AP-HTPB Composite Propellant[J]. Science and Technology of Energetic Materials, 2008, 69(5-6): 149-154.
- [19] WEBER J W, BREWSTER M Q, TANG K C. Radiative Ignition and Extinction Dynamics of Energetic Solids[J]. Journal of Thermophysics and Heat Transfer, 2005, 19(3): 257-265.
- [20] GADUPARTHI T, PANDEY M, CHAKRAVARTHY S R. Gas Phase Flame Structure of Solid Propellant Sandwiches with Different Reaction Mechanisms[J]. Combustion and Flame, 2016, 164: 10-21.
- [21] 陈王琦, 余永刚. 不同压力工况下 AP-HTPB 推进剂微尺度燃烧的数值模拟[J]. 兵器装备工程学报, 2019, 40(3): 241-246.  
CHEN Wang-qi, YU Yong-gang. Numerical Simulation of Micro-Scale Combustion of AP/HTPB Propellant under Various Pressure Conditions[J]. Journal of Ordnance Equipment Engineering, 2019, 40(3): 241-246.
- [22] YE Zhen-wei, YU Yong-gang. Numerical Simulation of Quenched Combustion Model for AP/HTPB Propellant under Transient Depressurization[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2017, 42(9): 1085-1094.
- [23] XUE Xiao-chun, YU Yong-gang, YE Rui. Unsteady Chemical Kinetics Behavior of AP/HTPB Propellant with Micro-Scale Model[J]. Combustion Science and Technology, 2018, 190(12): 2164-2187.
- [24] 赵健锋, 余永刚. 亚大气压下 AP/HTPB 微尺度稳态燃烧的数值模拟[J]. 火炸药学报, 2021, 44(1): 78-84.  
ZHAO Jian-feng, YU Yong-gang. Numerical Simulation of AP/HTPB Microscale Stable Combustion under Subatmospheric Pressure[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2021, 44(1): 78-84.
- [25] MA Long-ze, YU Yong-gang. Coupling Characteristics of Combustion-Gas Flows Generated by Two Energetic Materials in Base Bleed Unit under Rapid Depressurization[J]. Applied Thermal Engineering, 2019, 148: 502-515.