

文章编号: 1006-9941(1999)02-0070-04

含和不含催化剂的高能 RDX-XLDB 推进剂热分解特性研究

赵凤起, 李丽, 李上文, 阴翠梅, 刘子如

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 利用 DSC 研究在不同压力下含和不含催化剂的高能 RDX-XLDB 推进剂的热分解特性。结果表明: 在推进剂热分解过程中, 含量占 60% 的 RDX 分解放热峰占主导地位, 是主分解峰, 且随着压力升高, 峰温向低温移动。主分解峰温越低, 燃速越高, 含催化剂的推进剂比不含催化剂的主分解峰温低, 燃速高。

关键词: 催化; RDX-XLDB 推进剂; 热分解

中图分类号: V512.2

文献标识码: A

1 引言

交联改性双基 (XLDB) 推进剂具有复合推进剂性能好和改性双基推进剂能量高的优点, 突破了两类推进剂的界限, 在武器中有着广泛的应用前景^[1]。但是, 由于该类推进剂硝胺含量较高, 又引入了交联结构, 使其燃速较低, 压力指数较高, 增加了该推进剂的应用难度。为此, 本实验从热分析的角度研究了催化和非催化推进剂的热分解特性以及热分解和燃速的相关性, 为改善该类推进剂的燃烧性能, 降低压力指数提供一些依据。

2 实验部分

2.1 配方和工艺

表 1 列出了实验所选用的含催化剂的 XL-1 配方和不含催化剂的 XL-0 配方。配方中 RDX 的含量达 60%, 能量较高。推进剂的制备采用淤浆浇铸工艺。

表 1 实验配方组成

样品号	Table 1 Propellant composition %					
	RDX	NG	NC	PTE 惰性 粘合剂	C ₂	铅-铜 螯合物
XL-0	60	22.5	7.5	7	0.5	0
XL-1	60	22.5	7.5	7	0.5	2.5

2.2 燃速测定

燃速用靶线燃速仪测试。药条侧面用聚乙烯醇溶液包覆并晾干, 然后通过氮气调压测定不同压力下的燃速。

2.3 热分解

采用美国 TA 公司制造的 DSC910S 差示扫描量热仪测定推进剂在常压和高压下的热分解性能, 常压下同时用 TGA2950 热重分析仪测得相应的 TG/DTG 曲线。氮气气氛, 常压下氮气流速为 40ml/min, 试样用量约 1.2mg, 升温速率为 10℃/min。

3 实验结果与讨论

3.1 燃速特性

实验结果如表 2 所示, 其中 z 为催化剂的催化效率, 以 $z = u_c/u_0$ 表示, u_c 是含催化剂试样的燃速; u_0 是不含催化剂试样的燃速; n 为压力指数。

表 2 含和不含催化剂的推进剂的燃烧性能

Table 2 Combustion behavior of RDX-XLDB propellants with and without catalysts

p/MPa	XL-0		XL-1		z
	$u_0/\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$	n	$u_c/\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$	n	
3	2.81		5.23	0.77	1.86
5	4.03	0.71	7.76	0.47	1.93
7	5.37	0.85	9.90		1.84

收稿日期: 1998-08-31 修回日期: 1999-01-25

作者简介: 赵凤起, 男, 副研, 从事燃烧催化剂、包覆层及固体推进剂燃烧研究, 发表论文 40 余篇。

由表 2 可看出, 不含催化剂的推进剂样品在所测压力范围内, 燃速随压力直线上升, 压力指数较大。加

入催化剂后,燃速大幅度提高,在 3MPa 时催化效率达 1.86,5MPa 时催化效率更高,到 7MPa 时催化效率减小,此时压力指数降低,显然这些均是催化剂作用的结果。催化剂影响了推进剂的热分解过程,从而导致了燃烧行为上的差异,故研究推进剂的热分解非常必要。

3.2 常压下 DSC 及 TG/DTG 实验研究

常压(0.1MPa)下推进剂的 DSC 曲线见图 1 和图 2。从曲线上可以看出: RDX-XLDB 推进剂的常压热行为由两个小的肩峰和一个主放热峰构成,其中 RDX 的热分解峰为主放热峰;双基粘合剂的受热变化表现为两个小肩峰,表观分解热 ΔH 很小。XL-1 样品与 XL-0 样品相比,其 RDX 的分解峰温降低 2°C 左右,第一个峰的分解温度则高 2°C 。因此,含催化剂的推进剂样品整个分解温度范围比较窄,放热量相对集中,放热速率较大,以致燃速较高。RDX-XLDB 推进剂的 TG/DTG 曲线与 RDX-CMDB 推进剂失重曲线一样^[3],整个失重过程主要分两步进行,相应的热分解也分为两步(失重图略)。第一个失重峰主要对应 NG 的部分挥发和双基粘合剂的分解,第二个失重峰则主要对应 RDX 的热分解过程。另外,这两种样品在 TG/DTG 曲线上没有明显差别,只是含催化剂的 XL-1 样品实验结束时的剩余物较多,部分剩余物可能是固体催化剂分解生成的氧化物。

双基粘合剂在推进剂中占 30%,但在常压下其热行为却表现为两个小的肩峰,分析认为其原因与 NC 和 NG 各自的热分解特性以及 RDX 熔融吸热影响有关,据文献[2]报道:NC 的分解为固相分解,常压下一放热峰(峰温 209°C 左右);而 NG 在常压下显示了一个较强的吸热峰(峰温 198°C 左右),说明在该实验的加热条件下 NG 全部挥发了,没有发生分解;RDX 在 DSC 曲线上 206°C 左右有一很弱的吸热峰,紧接着是一个强的放热峰,由于 NC 在 180°C 左右就开始放热,因此,在较低的温度下,NG 的吸热挥发抵消了其部分分解放热,而在较高温度下 RDX 的熔化吸热又抵消其部分分解放热,因而在 DSC 曲线上没有较大的 NC 的分解放热峰,只是出现了两个小的肩峰。

3.3 高压下 DSC 实验研究

高压下的 DSC 曲线与常压下的曲线截然不同,高压下 DSC 曲线出现了两个明显的分解放热峰。且随着压力的增加,峰温 T_{m1} 向高温移动,而 T_{m2} 移向较低温度, $\Delta T = T_{m1} - T_{m2}$ 变小,见图 1 和图 2。对本推进剂而言,NG 的含量(22.5%)远远大于 NC 的含量

(7.5%),又由于 NC 的分解放热峰温随着压力升高而降低,而 NG 的分解放热峰温随压力升高而升高^[2],故对于第一个分解峰 NG 的分解占主导地位,且为控制步骤。NG 的分解主要在气相进行^[4],分解历程分为两个阶段,第一个阶段是单分子分解形成自由基的反应;第二个阶段为“自催化反应”。在高压下试验时,NG 的挥发受到抑制,同时第一个阶段的反应也受到阻碍,因为按反应动力学,压力增加,反应向体积减小的方向移动,所以压力使 NG 分解表观活化能增大,因而出现了随压力增加,峰温向高温移动的现象。

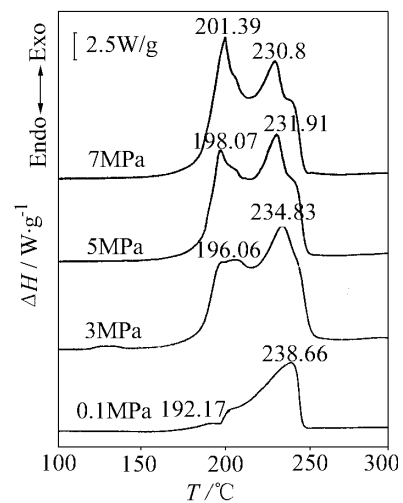


图 1 XL-0 样品在不同压力下的 DSC 谱图

Fig. 1 DSC curves of propellant XL-0 without catalyst under different pressures

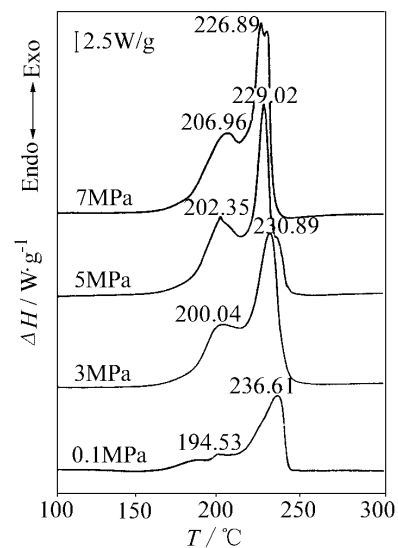


图 2 XL-1 样品在不同压力下的 DSC 谱图

Fig. 2 DSC curves of propellant XL-1 with catalyst under different pressures

在该实验条件下,RDX的热分解主要是液相分解^[5],NC和NG分解的气相产物由于受压力的影响溶入凝聚相中,这些溶入的气相产物有些可以对RDX分解起催化作用,压力升高,气相产物在凝聚相中的浓度增大,起催化作用的气体量增多。所以RDX的分解峰即第二个峰的峰温随着压力增大而降低。由于RDX在配方中的含量占60%,其分解峰也成为DSC曲线上的主要放热峰,相应地峰温为主分解峰温。以上分析不难看出,随着压力升高RDX的分解加速,分解峰温降低,并且两个分解放热峰相互靠近,放热速率增大,因而推进剂燃速也随压力升高而增加。

比较图1和图2中的峰温数值可看出,相同压力下XL-1样品第一个放热峰的峰温均比XL-0样品的高,第二个峰的峰温比其低。我们认为,催化剂可能吸附了气相物质和自由基,降低了气相反应速度,从而导致第一个峰的峰温再次升高;由于催化剂的吸附作用增大了气相产物溶入凝聚相的浓度,再加上其本身对RDX热分解的催化作用,因而促使RDX的分解加速,并且有利于RDX分解产物的二次反应,以致第二个峰的峰温再次降低。由此可见,催化作用主要发生在凝聚相及表面附近(因RDX属于液相分解,且其分解速度基本决定整个样品的分解快慢)。这样,XL-1样品比XL-0样品两峰之间靠得更加紧密,放热速率更大,因而相同压力下XL-1样品比XL-0样品燃速更大。

3.4 主分解峰温与燃速、压力的关系

如果以燃速对主分解峰温即RDX的分解峰温作图,或RDX的分解峰温对压力作图,可以定性地反映出推进剂的燃速及压力变化与RDX的分解峰温之间的关系,见图3和图4。

在图3中,随着主分解峰温的降低,推进剂的燃速升高,相同压力下XL-1样品比XL-0样品的主峰温低。图4的主分解峰温与压力曲线也与上述观点相符。压力升高,主分解峰温降低,燃速增大,同压下主峰温较低的XL-1样品的燃速较大。

4 结论

(1) 随着压力的升高,RDX-XLDB推进剂的两个分解峰放热峰逐渐靠近,同时在推进剂中占主要地位的RDX分解峰的峰温向低温方向移动,放热量相对集中,放热速率增大,燃速也随之增大。

(2) 含催化剂与不含催化剂的两种推进剂相比,

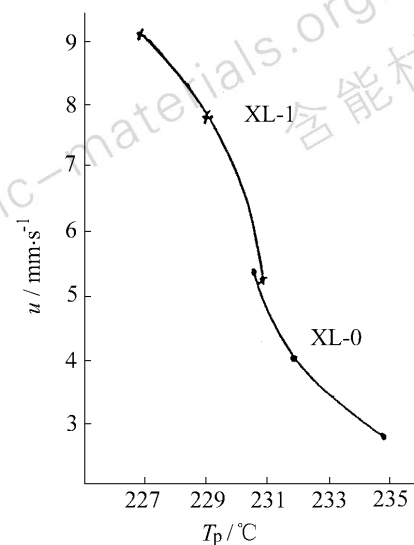


图3 推进剂的燃速与主分解峰温之间的关系

Fig. 3 Relationship between burning rate and main decomposition peak temperature

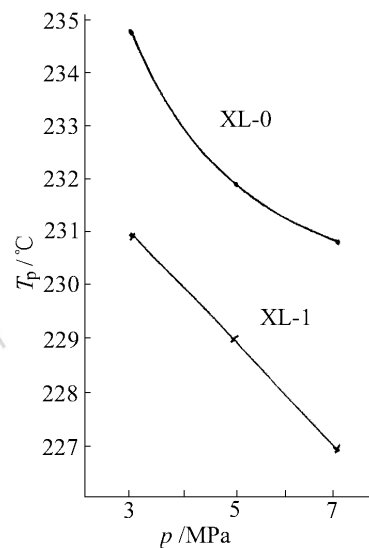


图4 推进剂的主分解峰温与压力之间的关系

Fig. 4 Relationship between main decomposition peak temperature and pressure

相同压力下两峰之间靠得更近,由于催化作用使RDX分解加速,峰温降低,因此,整个分解反应的放热速率更大,燃速也高一些。

(3) 该推进剂热分解主分解峰温(RDX分解峰)越低,燃速越大;相同压力下,含催化剂的比不含催化剂的推进剂主分解峰温低,相应的燃速也高。

参 考 文 献

- [1] 马政生. 交联改性双基推进剂(XLDB)降低压力指数的研究: [硕士学位论文][D]. 中国兵器工业第二〇四研究所, 1992.
- [2] 刘所恩, 赵凤起, 李上文等. 改性双基推进剂主要组分的高压热分解特性[J]. 火炸药学报, 1998(2): 27 ~ 29.
- [3] Maruizumi H, Fukuma D et al. Thermal decomposition of RDX composite propellants [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 1982(7): 40 ~ 45.
- [4] 姚子云. 硝化甘油压力下的热分解和催化热分解的研究: [硕士学位论文][D]. 北京工业学院, 1995.
- [5] Kuo K K and Summerfield M eds. Fundamentals of solid propellant combustion. Progress in Aeronautics and Astronautics, Vol. 90, American Institute of Aeronautics and Astronautics, New York, USA, 1984.

Investigation on Thermal Decomposition Characteristics of High Energy RDX-XLDB Propellants with or without Catalyst

ZHAO Feng-qi, LI Li, LI Shang-wen, YIN Cui-mei, LIU Zi-ru
(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: The thermal decomposition characteristics of high energy RDX-XLDB propellants with or without catalyst were investigated by means of DSC under different pressures. The results show that the decomposition peak of RDX is the main in the propellant decomposition process and peak temperature shifts to lower temperature with the increase of pressure. The lower the main peak temperature, the higher burning rates of the propellant. The main peak temperature of the propellant with catalysts is lower and, therefore, getting a higher burning rate.

Key words: catalyst; RDX-XLDB propellant; thermal decomposition

(上接第 69 页)

Modification of Ammonium Nitrate

ZHAO Xiao-bin, HOU Lin-fa, ZHANG Xiao-ping
(Red Star Institute of Chemistry, Xiangfan 441003, China)

Abstract: Recent studies on the modification of ammonium nitrate are reviewed, including the phase stabilization of ammonium nitrate and the improvement of hygroscopicity and energy characteristic of ammonium nitrate. Ammonium nitrate propellants will be the development trend of smokeless, low signal and low polluting propellants.

Key words: ammonium nitrate; energy characteristic; hygroscopicity; phase stability