

文章编号: 1006-9941(2007)04-0367-03

含八硝基立方烷(ONC)推进剂的能量特性计算研究

刘晶如, 罗运军, 杨 寅

(北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081)

摘要: 利用国军标方法 GJB/Z84-96 及 CAD 系统软件, 在标准条件($p_c/p_o = 70:1$)下, 计算了含八硝基立方烷(ONC)的各类推进剂的能量特性。发现用 ONC 取代丁羟复合固体推进剂中的高氯酸铵(AP), 比冲可提高 $125 \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$, NC/NG/ONC 组成的无烟改性双基推进剂比冲可达 $2545 \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$, 由 GAP/ONC/RDX 组成的无烟推进剂, 在很宽的范围内都可以得到 $2600 \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$ 以上的理论比冲值。

关键词: 物理化学; 八硝基立方烷; 氧化剂; 高能推进剂; 无烟推进剂; 能量特性

中图分类号: V512; TJ55

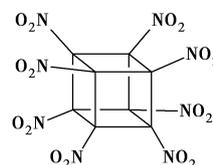
文献标识码: A

1 引 言

多硝基立方烷是 20 世纪 80 年代初合成出的一类新型含能物质, 这类物质具有紧密封闭的立方体笼状骨架, 立方体骨架的各个面由碳原子环组成。它们密度高, 分子张力大, 生成热大, 爆速、爆压值高, 而且感度低。目前, 美国研究者已先后合成出多种多硝基立方烷(从二硝基立方烷到八硝基立方烷)^[1], 其中八硝基立方烷(ONC)是继 CL-20 之后的又一种新型的高能炸药, 也是一种不含卤素的高能氧化剂。将其取代固体推进剂中广泛应用的高氯酸铵(AP)或硝酸铵(AN)后能大幅度提高推进剂的能量, 降低特征信号和减少环境污染, 是高能低特征信号推进剂理想的氧化剂之一。本研究比较了 ONC 和其它高能氧化剂的能量特性, 采用最小自由能法^[2]在标准条件($p_c/p_o = 70:1$)下计算了推进剂的能量特性参数, 探讨了 ONC 对丁羟推进剂和改性双基推进剂能量特性和低特征信号的影响规律, 并利用计算机辅助设计(CAD 技术)绘制了含 ONC 无烟推进剂的等性能三角图, 评价了 ONC 推进剂的能量水平。

2 ONC 和其它高能氧化剂的性能比较

八硝基立方烷是白色固体, 微溶于己烷, 易溶于极性的有机溶剂, 其实测密度是 $1.98 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 比计算值 $2.10 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 偏低。采用 X 射线衍射对八硝基立方烷进行结构分析表明: 八硝基立方烷最稳定的晶体密度在 $2.19 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以上^[1]。其化学结构式如下:



一种新的含能材料能否得到实用, 首先取决于它的能量水平。能量水平主要取决于真密度、标准生成焓及氧平衡^[3]。一般而言, 真密度越高, 氧平衡就越接近于零; 标准生成焓越高的含能材料, 其能量水平越高。表 1 列出了 ONC 与现在常用的几种氧化剂的真密度、标准生成焓及氧平衡。

表 1 ONC 及现用氧化剂的性能参数

Table 1 Performance parameter of ONC and some oxidizers

| oxidizer | density | standard enthalpy | | oxygen balance |
|----------|----------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|----------------|
| | $/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ | $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ | $\%$ |
| ONC | 1.98 | 174.52 | 730.7 | 0 |
| AP | 1.95 | -290.80 | -2473.98 | 34.04 |
| RDX | 1.82 | 66.57 | 299.7 | -21.61 |
| HMX | 1.91 | 74.89 | 252.873 | -21.61 |
| ADN | 1.82 | -140.30 | -1131 | 25.79 |
| CL-20 | 2.04 | 437.38 | 998.1 | -10.95 |

从表 1 可看出, ONC 的能量水平较高。如将 ONC 与 RDX 比较, 真密度高 8.8%, 标准生成焓高 1.62 倍(以摩尔数计), 氧平衡由 -21.61% 提高到 0。如将 ONC 与 AP 比较, 以 ONC 取代 AP 作为固体推进剂中的氧化剂, 能量相应提高, 且 ONC 不含氯, 以它为氧化剂的推进剂特征信号低, 对环境安全。

3 ONC 推进剂的能量特性计算

3.1 含 ONC 的丁羟推进剂

为了考察 ONC 取代 AP 给 HTPB 推进剂能量特性

收稿日期: 2007-03-26; 修回日期: 2007-05-14

作者简介: 刘晶如(1980-), 女, 博士研究生, 主要从事高能固体推进剂性能研究。e-mail: yjluo@bit.edu.cn

和燃烧产物带来的影响,在所研究的推进剂配方中,保持 HTPB 和 Al 的含量不变,分别为 10% 和 5%,用 ONC 逐步取代 AP,其能量特性计算结果见表 2。

从表 2 可以看出,ONC 含量从 0 逐渐增加至 85%,比冲(I_{sp})提高了 $125 \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$,特征速度(C^*)提高了 $104 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 。燃气产物中,HCl 含量大大降低,从 17.56% 降至 0;三原子产物 H_2O 、 CO_2 的含量相应减少,使燃气对红外辐射的衰减大大减弱;燃烧室燃气平均相对分子质量有所减少,相应的 N_2 量增大,成气能力增加,这些都有利于提高推进剂的能量;虽然 CO 、 H_2 还原性气体量有所增大,但整个体系的氧平衡系数 OB 从 0.863 减至 0.564,还不致于使推进剂不完全燃烧现象加剧^[4]。由于推进剂气相放热的本质是氧化剂的富氧热分解产物与燃料间的氧化还原反应,因此在推进剂

固体含量不变的情况下,用高能氧化剂 ONC 来取代 AP,可显著提高推进剂的能量水平,而且在一定程度上还可缓解降低特征信号与提高能量之间的矛盾。

3.2 含 ONC 的改性双基推进剂

为充分发挥 ONC 高能、无污染的作用,我们设计了含 ONC 的无烟改性双基推进剂配方,其中硝化棉(NC)和硝化甘油(NG)含量不变,分别为 39% 和 28%,用 ONC 逐步取代 RDX,考察推进剂的能量变化规律,其结果见表 3。

从表 3 可以看出,随着 ONC 含量的增加,体系的理论比冲、燃烧温度和燃气平均相对分子质量均呈线性增加的趋势,氧平衡系数维持较高水平,但特征速度变化不大。当 ONC 完全取代原配方中的 RDX 时,其理论比冲增加了 $57 \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。这说明,将 ONC 引入到改性双基推进剂中对提高该推进剂的能量是有益的。

表 2 ONC 含量对含 AP 的 HTPB 推进剂的能量特性和燃烧产物的影响

Table 2 Effect of ONC content on energy characteristics and combustion products of AP-based HTPB propellant

| content / % | | energy characteristic parameter | | | | | | mass fraction of main combustion products / % | | | | | | |
|-------------|-----|---------------------------------|----------------|-----------|------------------------------------|---|-------|---|-------|----------------|------------------|----------------|--------------------------------|--|
| AP | ONC | OB | T_c/K | \bar{M} | $C^*/\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ | $I_{sp}/\text{N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$ | CO | CO ₂ | HCl | H ₂ | H ₂ O | N ₂ | Al ₂ O ₃ | |
| 85 | 0 | 0.863 | 3288 | 26.27 | 1552 | 2542 | 11.05 | 9.209 | 17.96 | 5.930 | 38.62 | 9.838 | 2.565 | |
| 75 | 10 | 0.811 | 3348 | 26.25 | 1565 | 2559 | 15.46 | 9.590 | 15.72 | 6.917 | 33.91 | 11.05 | 2.562 | |
| 65 | 20 | 0.766 | 3405 | 26.22 | 1576 | 2573 | 20.17 | 9.660 | 13.48 | 7.683 | 29.40 | 12.26 | 2.555 | |
| 55 | 30 | 0.726 | 3461 | 26.20 | 1588 | 2588 | 25.11 | 9.480 | 11.25 | 8.238 | 25.09 | 13.45 | 2.544 | |
| 45 | 40 | 0.690 | 3517 | 26.18 | 1599 | 2601 | 30.25 | 9.092 | 9.048 | 8.579 | 21.00 | 14.65 | 2.534 | |
| 35 | 50 | 0.657 | 3575 | 26.15 | 1611 | 2615 | 35.58 | 8.515 | 6.881 | 8.703 | 17.12 | 15.85 | 2.518 | |
| 25 | 60 | 0.627 | 3637 | 26.13 | 1623 | 2630 | 41.11 | 7.757 | 4.768 | 8.597 | 13.46 | 17.05 | 2.503 | |
| 15 | 70 | 0.600 | 3705 | 26.11 | 1635 | 2644 | 46.82 | 6.811 | 2.736 | 8.236 | 10.07 | 18.26 | 2.489 | |
| 0 | 85 | 0.564 | 3832 | 26.07 | 1656 | 2667 | 55.91 | 4.977 | 0 | 7.112 | 5.397 | 20.11 | 2.504 | |

Note: 1) T_c is combusting temperature; 2) OB is oxygen balance coefficient; 3) C^* is characteristic; 4) I_{sp} is specific impulse.

表 3 含 ONC 的改性双基推进剂的能量特性

Table 3 Energy Characteristics of ONC-based MDB propellant

| content / % | | energy characteristic parameter | | | | | |
|-------------|-----|---------------------------------|----------------|-----------|------------------------------------|---|--|
| RDX | ONC | OB | T_c/K | \bar{M} | $C^*/\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ | $I_{sp}/\text{N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$ | |
| 33 | 0 | 0.720 | 3149 | 26.14 | 1550 | 2488 | |
| 25 | 8 | 0.741 | 3228 | 26.96 | 1553 | 2508 | |
| 20 | 13 | 0.753 | 3271 | 27.51 | 1555 | 2519 | |
| 15 | 18 | 0.766 | 3310 | 28.07 | 1555 | 2528 | |
| 10 | 23 | 0.780 | 3344 | 28.66 | 1555 | 2536 | |
| 5 | 28 | 0.793 | 3376 | 29.28 | 1555 | 2541 | |
| 0 | 33 | 0.806 | 3404 | 29.91 | 1555 | 2545 | |

3.3 含 ONC 的 GAP 推进剂

从前面两类推进剂的数据可以看出,含 ONC 的推进剂能量高,并且由于 HCl 较少,其烟雾量也较少。根据 ONC 的特点,对 GAP/ONC/RDX 组成的无烟推进剂进行了较系统的计算,并利用最小自由能法和 CAD 技术绘制了这三种组分的等比冲、等特征速度、等燃烧室温度、等燃气平均相对分子质量的等性能三

角图,见图 1。从图中可以看出,ONC 在 60% ~ 83% 范围内都可以得到 $2600 \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$ 以上的较高理论比冲值,高于目前实用的无烟推进剂。

4 结论

1) ONC 是一种高能的氧化剂,与常用氧化剂相比,真密度和标准生成焓较高,且为零氧平衡。

2) 在 HTPB/Al/AP/ONC 推进剂中,随着 ONC 含量增加和相应 AP 含量减少,推进剂理论比冲和特征速度呈直线增加趋势,烟雾明显减少。

3) 用 ONC 取代 NC/NG/RDX 无烟改性双基推进剂中的 RDX,体系的理论比冲、燃烧温度和燃气平均相对分子质量均呈线性增加的趋势,氧平衡系数维持较高水平,但特征速度变化不大。

4) GAP/ONC/RDX 体系无烟推进剂在 ONC 为 60% ~ 83% 范围内可得到 $2600 \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$ 以上的理论比冲值。

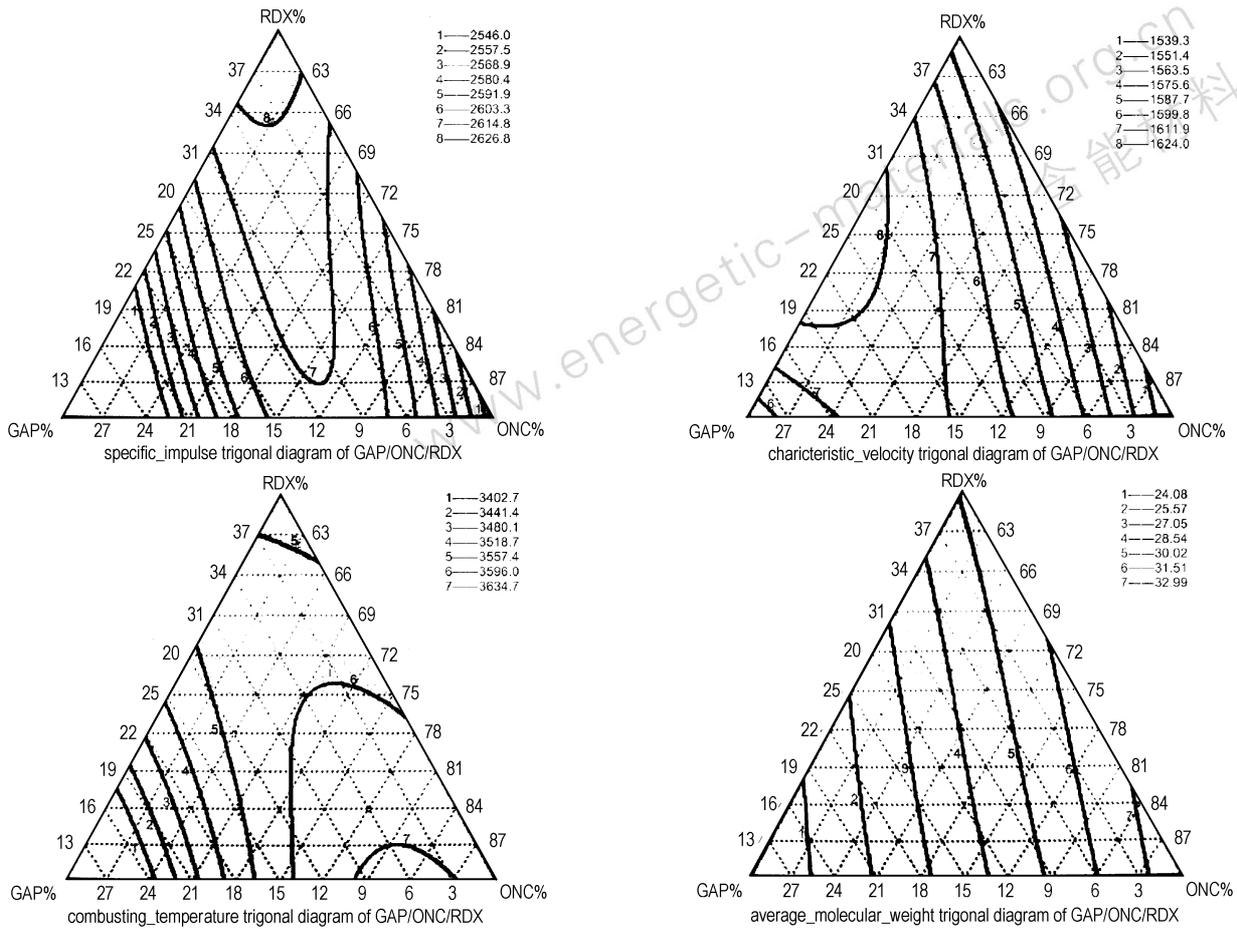


图 1 GAP/ONC/RDX 无烟推进剂的等性能三角图

Fig. 1 Iso-property trigonal figures of GAP/ONC/RDX smokeless propellant

参考文献：

[1] Philip E Eaton, MAO Xi-zhang. Octanitrocubane: A new nitrocarbon [J]. *Propellant, Explosives, Pyrotechnics*, 2002, 27: 1-6.

[2] GJB/Z 84-96. 中华人民共和国国家军用标准. 推进剂能量计算方法[S].
GJB/Z 84-96. The National Military Standards of China. Calculation Methods of Propellant Energy[S].

[3] 任特生. 硝胺及硝酸酯化学与工艺学. 北京: 兵器工业出版社, 1994.

REN Te-sheng. Chemistry and Technology of Nitramines and Nitrate Esters. Beijing: Weapon Industry Press, 1994.

[4] 田楠, 张素珍, 谭惠民. NEPE 固体推进剂能量水平的分析[J]. 北京理工大学学报, 1992, 12(S1): 81-88.

TIAN Nan, ZHANG Su-zhen, TAN Hui-min. Analysis of NEPE solid propellant energetic level[J]. *Journal of Beijing Institute of Technology*, 1992, 12(S1): 81-88.

Energy Characteristics Computation of Propellant Containing Octanitrocubane(ONC)

LIU Jing-ru, LUO Yun-jun, YANG Yin

(School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: The energy parameters of the propellant containing octanitrocubane(ONC) are calculated by CAD system of propellant energy calculation under standard condition($p_c/p_o = 70:1$). Replacing ammonium perchlorate with octanitrocubane in HTPB propellant increases the specific impulse for $125 \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$, NC/NG/ONC smokeless MDB propellant has a specific impulse of $2545 \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$, GAP/ONC/RDX smokeless propellant has a high specific impulse over $2600 \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$ in very wide scope.

Key words: physical chemistry; otanitrocubane; oxidizer; high energy propellant; smokeless propellant; energy characteristics