

文章编号: 1006-9941(2008)03-0315-04

含 CL-20 的 NEPE 推进剂高压热分解特征量与燃速的关联

丁 黎, 赵凤起, 刘子如, 张腊莹, 衡淑云

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 用高压差示扫描量热仪(PDSC)对常压(0.1 MPa)及高压条件(2,4,6,8 MPa)下含 CL-20 的 NEPE 推进剂的热分解特性进行研究,指出催化剂能够引起推进剂分解峰温和放热量的变化,且这种变化因压力的不同而不同。将燃速与热分解速率和压力的平方根用一线性方程相关联,得到了含 CL-20 的 NEPE 推进剂以热分解特征量表征的燃速关系式,并获得了燃速与 PDSC 特征量相关因子(k_r), k_r 可以反映出催化剂对推进剂燃速的调节作用。

关键词: 物理化学; CL-20; NEPE 推进剂; 燃速

中图分类号: TJ55; V512; O64

文献标识码: A

1 引 言

固体推进剂的燃烧和热分解是两个互相关联的过程,配方中各组分的性能、组分间的相互影响以及整个配方的热分解规律都必然影响到燃烧过程。已有很多学者^[1-4]从传热、传质、传能和化学反应出发研究热分解与燃烧的相关性,推导出了燃速与化学反应动力学参数之间的关系方程,初步建立了分解转燃烧过程的物理和数学模型,但尚未见到用 PDSC 技术获得的特征量与燃速相关联的报道。本实验借助高压差示扫描量热仪(PDSC),研究了常压(0.1 MPa)及高压条件(2,4,6,8 MPa)下含 CL-20 的 NEPE 推进剂的热分解特性,结合以往大量的实验数据分析了推进剂燃速与凝聚相热分解速率及压力的关系,探讨了以热分解特征量表征的燃速关系式。

2 试验部分

2.1 主要原材料

原料: 聚乙二醇(PEG), $M_n = 6000$ (进口分装),上海浦东高南化工厂; 硝化甘油(NG),西安近代化学研究所; 六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20, ϵ 型),北京理工大学; 黑索今(RDX), H 级,兰州白银银光化学材料厂; 固化剂(N-100), $[\text{NCO}] = 20.1\%$,西安近代化学研究所; 2[#] 中定剂(C_2),太原化工厂; PbCO_3 (Ct1), $[\text{Pb}(\text{NTO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ (Ct2),西安近代化学研究所; Al 粉,盖州市金属粉末厂; 高氯酸铵(AP),大连北方氯酸钾厂。

2.2 试样制备

选用的含 CL-20 的 NEPE 推进剂配方见表 1,表中

配比为质量分数。推进剂样品采用配浆浇铸工艺,将预先配制好的液料和其余各组分在 5 L 立式混合机(德国)内混合 1 h 左右,真空浇铸,50 °C 固化 7 d,退模。方坯切成 5 mm × 5 mm × 100 mm 的药条测试燃速。

表 1 含 CL-20 的 NEPE 推进剂配方

Table 1 The formulations of NEPE propellant containing CL-20

formulation	PEG	NG	CL-20	AP	Al	N-100	C2	Ct1	Ct2	%
NC3	7	21.5	42	10	18	1	0.5	-	-	
NC4	7	21.5	42	10	18	1	0.5	3	-	
NC5	7	21.5	42	10	18	1	0.5	-	3	

Note: catalyst is additive; Ct1 and Ct2 are PbCO_3 , $\text{Pb}(\text{NTO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, respectively.

2.3 试验仪器及试验条件

(1) 燃速测试

仪器: 充氮调压式燃速仪。

试验条件: 推进剂燃速采用靶线法在充氮调压式燃速仪中测定,试样在测试前用聚乙烯醇包覆其侧面。

(2) 常压和高压差示扫描量热试验

仪器: 德国 Nttsch STA 409 型 PDSC 仪。

试验条件: 含能材料热分解时大量放热会使样品爆燃,所以样品量较小,一般为 0.2 ~ 1 mg。升温速率 β 为 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,试验分别在常压(0.1 MPa)和高压(2,4,6,8 MPa)的动态气氛下进行。

常压试验: 将称好的样品置于 DSC 中,通入净化 N_2 气体,使净化气流稳定保持在 $40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。高压动态气氛试验: 将称好的样品置于 PDSC 中的高压池中,将 PDSC 系统密封并与高压氮气源接通,缓慢充气至所需压强,流速为 $60 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。除了要保持给定的压强外,流动装置及其调节操作同常压动态气氛试验。

收稿日期: 2007-08-14; 修回日期: 2008-01-14

作者简介: 丁黎(1970-),男,硕士,从事含能材料热化学特性研究。

e-mail: dingli66@sina.com

3 结果与讨论

3.1 推进剂的燃速与 PDSC 的特征量的经验关系式

推进剂燃烧时各组分首先发生一系列分解,产生可燃烧的气态产物,虽然推进剂实际燃烧反应发生在气相,但由于气相反应较凝聚相反应快得多,从化学反应动力学角度出发认为,凝聚相反应是推进剂燃烧过程主要控制步骤,即推进剂凝聚相的分解速率也决定着燃速。PDSC 试验中,单位时间的放热量 $Q/\Delta t$ 即为热释放速率,若不同时刻的放热量 Q 与分解深度有正比关系,则 $Q/\Delta t$ 也就表示了分解速率,由于压力 p 对燃速和热分解有着重要的影响,所以由 PDSC 曲线得到的热分解特征量与燃速有密切关系。PDSC 是程序升温,即

$$\Delta T = T_f - T_c = \beta \Delta t$$

式中, T_c 为放热起始温度, $^{\circ}\text{C}$; T_f 为放热结束温度, $^{\circ}\text{C}$; β 为升温速率, $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$; Δt 为放热时间, min 。 β 一定时,温差 ΔT 也反映了分解时间,所以, $Q/\Delta T$ 也可以用来描述分解速率。

本文在归纳以往燃速与推进剂凝聚相热分解关系的基础上^[1-4],结合以往推进剂的大量 DSC 试验和测得的燃速数据分析认为,对于燃烧过程主要由凝聚相反应所控制的推进剂,燃速与热分解放热速率和压力的平方根间存在如下经验关系式^[5]:

$$u = k_r(p \cdot Q/\Delta T)^{1/2}$$

$$u = k_r[p \cdot Q/(T_f - T_c)]^{1/2} \quad (1)$$

式中, u 为燃速, $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$; p 为压力, MPa ; Q 为分解热, $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$; $\Delta T = T_f - T_c$, k_r 为燃速与 PDSC 特征量相关因子。因此,通过不同压力下推进剂的 DSC 特征量可以给出一个由 DSC 特征量表征的燃速表达式。

3.2 含 CL-20 的 NEPE 推进剂燃速表达式

3.2.1 含 CL-20 的 NEPE 推进剂的 PDSC 特征量

通过 PDSC 试验,获得了表 1 所示的三个推进剂配方在常压和高压下的 PDSC 曲线,如图 1 ~ 图 3 所

示,其 PDSC 特征量见表 2。

由图 1 ~ 图 3 可知,三个配方的热分解主要分为三步:第一步是增塑剂 NG 的分解或挥发,第二步主要是 PEG 先分解,其未完全分解时 CL-20 已开始分解,第三步是 AP 的分解。NC4 常压(0.1 MPa)下的 DSC 曲线与高压下曲线相比差别较大,多次重复试验结果均如此,可能是由于黏结剂对 NG 的包埋及催化剂 C11 在该压力点的作用使然。

在推进剂 NC3 中分别加入催化剂 PbCO_3 和 $\text{Pb}(\text{NTO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 得到 NC4 和 NC5。从表 2 可以看出,对于 NC4,压力为 4 MPa 时,NC4 较 NC3 热分解的 Q 增加 $162 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$, ΔT 减少 $4.7 \text{ }^{\circ}\text{C}$,即放热量增加且放热时间缩短,两种因素的共同作用使 NC4 在 4 MPa 时的放热速率提高;当压力分别为 6 MPa 和 8 MPa 时,NC4 与 NC3 的 ΔT 及 Q 较为接近,相应的燃速值也十分相近。对于 NC5,当压力小于或等于 6 MPa,与 NC3 相比,NC5 的 ΔT 下降,同时 Q 增加,于是放热速率提高;NC5 在 2 MPa、4 MPa 和 6 MPa 的燃速较 NC3 分别提高 18.7%, 17.4% 和 18.9%;当压力为 8 MPa 时,NC5 较 NC3 的 Q 增加 $208 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 且 ΔT 相近,放热量的增加会使放热速率有所提高,燃速值也略有提高。

以上分析表明,在一定压力下,催化剂的存在影响着 Q 及 ΔT 。由图 1 ~ 3 中 PDSC 曲线上 NG 和 AP 分解峰温可知,在一定压力下,催化剂的加入使增塑剂 NG 和 AP 的分解峰温都有所提高,即催化剂抑制了 NG 与 AP 的分解, PbCO_3 对 NG 分解的抑制作用较 $\text{Pb}(\text{NTO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 更为明显,但是当温度升高,抑制作用消失,即分解开始时,NC4 和 NC5 的分解速率大幅提高,热分解的放热历程缩短。对比三个配方在各压力点的分解热 Q 可以看出,催化剂使分解热提高,其中 $\text{Pb}(\text{NTO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 较 PbCO_3 的作用显著。催化剂可以改变推进剂放热历程和放热量,且这种能量释放过程的变化因压力的不同而不同,从而形成了不同于空白配方的燃速特性。

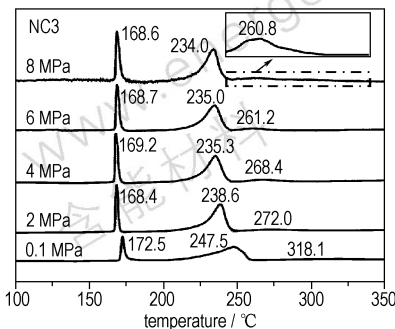


图 1 NC3 的 PDSC 曲线

Fig. 1 The PDSC curves for NC3

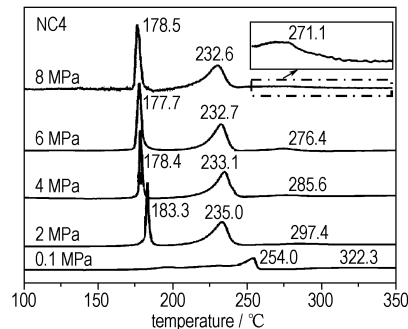


图 2 NC4 的 PDSC 曲线

Fig. 2 The PDSC curves for NC4

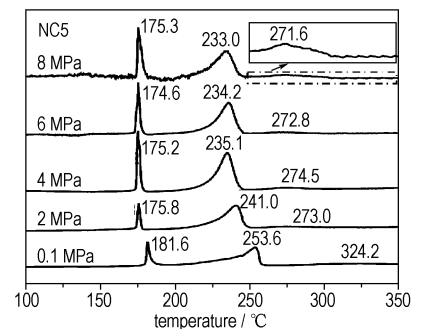


图 3 NC5 的 PDSC 曲线

Fig. 3 The PDSC curves for NC5

表2 含CL-20的三个NEPE推进剂配方的
PDSC特征量及燃速

Table 2 The characteristic values of PDSC and burning rates of NEPE propellant containing CL-20

sample	p /MPa	T_c /°C	T_f /°C	ΔT /°C	Q /J·g ⁻¹	u /mm·s ⁻¹
NC3	2	166.8	294.2	127.6	2810	5.54
	4	167.4	292.2	124.7	2883	8.87
	6	166.9	287.4	120.5	3161	13.11
	8	166.9	285.7	118.8	3895	17.00
NC4	2	181.8	307.8	126.0	2835	6.90
	4	176.3	296.3	120.0	3045	11.66
	6	174.5	295.9	121.4	3502	13.7
	8	175.4	297.5	118.5	3904	17.05
NC5	2	174.4	296.9	122.5	2596	6.58
	4	173.9	294.7	120.8	3361	10.42
	6	173.4	292.8	119.4	3718	15.59
	8	172.3	291.5	119.2	4103	18.07

Note: p is pressure; T_c and T_f are onset and end temperature of heat release on DSC curves; $\Delta T = T_f - T_c$; u is burning rate.

3.2.2 由DSC特征量表征的燃速

由于推进剂的燃烧过程主要由凝聚相反应所控制,其凝聚相的热分解速率也决定着燃速,通过不同压力下推进剂的DSC特征量或许可以给出一个由DSC特征量表征的燃速表达式。基于这种思想,将表2中空白配方NC3与含催化剂的推进剂NC4、NC5的特征量 $(p \cdot Q/\Delta T)^{1/2}$ 及实测燃速数据按方程(1)作 $u \sim (p \cdot Q/\Delta T)^{1/2}$ 的线性回归,如图4所示(由于没有0.1 MPa的燃速数据,常压热分解特征量与燃速的关系未拟合)。

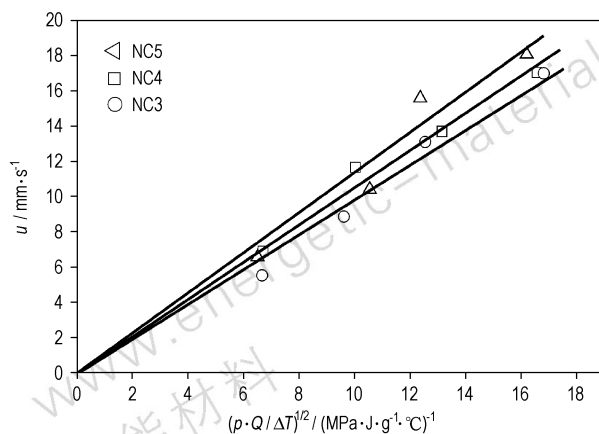


图4 NC3、NC4和NC5热分解特征量与燃速的关系

Fig. 4 The relationship between the characteristic values of PDSC and burning rates for NC3, NC4 and NC5

图4可见,空白配方NC3与含催化剂的配方NC4、NC5的燃速和特征量 $(p \cdot Q/\Delta T)^{1/2}$ 相关性很好,依斜率获得了各配方的燃速与PDSC特征量相关因子 k_r ,进而给出含CL-20的NEPE推进剂由PDSC特征量表征的燃速表达式:

$$\text{NC3} \quad u = 0.9921 [PQ/(T_f - T_c)]^{1/2} \\ r = 0.9983, \quad k_r = 0.9921$$

$$\text{NC4} \quad u = 1.0550 [PQ/(T_f - T_c)]^{1/2} \\ r = 0.9960, \quad k_r = 1.0550$$

$$\text{NC5} \quad u = 1.2140 [PQ/(T_f - T_c)]^{1/2} \\ r = 0.9868, \quad k_r = 1.2140$$

从上式可以看出,加入催化剂的推进剂NC4和NC5,其燃速与PDSC特征量相关因子 k_r 均高于不含催化剂的配方NC3,表明 k_r 可以反映出催化剂对推进剂燃速的调节作用。

4 结论

分析了含CL-20的NEPE推进剂燃速与凝聚相热分解速率及压力关系,指出催化剂能够引起推进剂分解放热历程和放热量的变化,且这种变化因压力的不同而不同;此外,给出了由PDSC特征量表征的燃速表达式,燃速与PDSC特征量相关因子 k_r 可以反映出催化剂对推进剂燃速的调节作用。含催化剂配方的 k_r 高于空白配方。

参考文献:

- [1] Brill T B, Arisawa H, Brush P J, et al. Surface chemistry of burning explosives and propellants [J]. *Journal of Physical and Chemistry*, 1995, 99: 1384 - 1392.
- [2] Waesche R H W, Wenograd J. Calculation of solid-propellant burning rates from condensed-phase decomposition kinetics [J]. *Combustion, Explosive and Shock Wave*, 2000, 36(1): 125 - 138.
- [3] Sinditskii V P, Forgelzang A E, Egorshv V Yu, et al. Effect of molecular structure on combustion of polynitrogen energetic materials [C] // Vigor Yang, Brill T B, W-Z Ren, Edrs. *Solid propellant Chemistry, Combustion and Motor Interior Ballistics. Progress in Astronautics and Aeronautics*, 2000, 185: 99 - 128.
- [4] Pliukhin B I. On the stationary theory for heat balance of powder and explosive condensed phase [C] // 8th Symposium on Combustion, Williams and Wikins, Baltimore 1961. 734 - 785.
- [5] 刘子如, 刘艳, 赵凤起, 等. RDX-CMDB推进剂的催化热分解及其与燃速的相关性 [J]. *含能材料*, 2007, 15(4): 301 - 304. LIU Zi-ru, LIU Yan, ZHAO Feng-qi, et al. Catalytic decomposition of RDX-CMDB and its correlation with burning rate [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(4): 301 - 304.

Relationship between the Characteristic Value of PDSC and Burning Rate of NEPE Propellant Containing CL-20

DING Li, ZHAO Feng-qi, LIU Zi-ru, ZHANG La-ying, HENG Shu-yun

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: Thermal decomposition of NEPE propellant containing hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20) at ambient pressure (0.1 MPa) and high pressure (2, 4, 6, 8 MPa) was researched with pressure differential scanning calorimetry (PDSC). The results show that the temperature and heat of thermal decomposition are changed according to adding catalysts. The variation change with pressure. The PDSC characteristic values, which are the square roots of heat release rate and pressure on PDSC tests, can be correlate to burning rate of NEPE propellant containing CL-20 using a linear equation. k_r , correlation factor of burning rate with PDSC characteristic value was given. k_r can be used to analyze the influence of burning catalysts on burning rate of CL-20-NEPE propellant.

Key words: physical chemistry; hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20); NEPE propellant; burning rate

(上接 297 页)

Effect of NATO Angle and Plate Velocity on Disturbance Frequency of Reactive Armor against Shaped Charge Jet

LI Ru-jiang, SHEN Zhao-wu

(Department of Modern Mechanics, University of Science and Technology of China, Hefei 230027, China)

Abstract: The frequency calculation on the intermittent disturbance is of importance for the penetration calculation of the escaping jet and the design of anti-shaped charge jet. A physical model was presented based on the analysis of interaction process. The effects of north atlantic treaty organization (NATO) angle and the plate velocity on the disturbance frequency were discussed and compared with experimental results. Results show that the disturbance frequency increases drastically when the NATO angle changes from 40° to 60° , and increases with the plate velocity.

Key words: explosion mechanics; disturbance frequency; physical model; reactive armor; shaped charge jet