

文章编号: 1006-9941(2011)03-0272-04

## 含 CL-20 改性双基推进剂的性能

郑伟, 王江宁, 谢波, 宋秀铎, 田军, 袁志锋

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

**摘要:** 从物理化学性能、安全性能、燃烧性能和内弹道性能四个方面对含六硝基六氮杂异伍兹烷 (CL-20) 的改性双基推进剂 (CMDB)——CL-20/CMDB 进行了研究。燃烧性能的测试表明, 在 6~20 MPa 下, CL-20/CMDB 较 RDX/CMDB 推进剂的燃速高 2.5~8.94 mm·s<sup>-1</sup>, 其压强指数为 0.28(10~20 MPa); 物理化学性能测试表明, 与 RDX/CMDB 推进剂相比, CL-20/CMDB 推进剂具有更高的密度、爆热和比容, 其密度、爆热和比容分别为 1.76 g·cm<sup>-3</sup>、5034 J·g<sup>-1</sup> 和 658 L·kg<sup>-1</sup>; 安全性能测试表明, CL-20/CMDB 与 RDX/CMDB 推进剂相比, 其化学安定性相当, 撞击感度较低, 但摩擦感度较高, 达到了 100%。内弹道性能测试表明, CL-20/CMDB 推进剂在  $\Phi$ 36 发动机中的比冲可以达到 2226.1 N·s·kg<sup>-1</sup> (227 s), 比 RDX/CMDB 推进剂的比冲高 15.1~39.4 N·s·kg<sup>-1</sup>。

**关键词:** 物理化学; 高能量密度化合物; 六硝基六氮杂异伍兹烷 (CL-20); 黑索今 (RDX); 改性双基推进剂

**中图分类号:** TJ55; V512; O64

**文献标识码:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.03.007

## 1 引言

六硝基六氮杂异伍兹烷 (CL-20) 的密度高、能量高、化学安定性好, 能与大多数推进剂常用组分相容, 将其作为高能组分是提高推进剂能量的一条有效途径。近年来, 广大科研工作者对 CL-20 在复合推进剂中的应用进行了大量研究<sup>[1-5]</sup>。但是, 关于 CL-20 在改性双基推进剂中应用研究的报道较少。Nair 等<sup>[6]</sup>采用浇铸的方法制备了含 CL-20 的改性双基推进剂, 并测试了推进剂的燃速、机械感度和热分解特性。庞军<sup>[7]</sup>、王江宁<sup>[8]</sup>采用无溶剂法探索性地制备了含 CL-20 的改性双基推进剂, 同时测试了推进剂的燃速和热分解特性。徐司雨等<sup>[9-10]</sup>也采用无溶剂法制备了含 CL-20 的改性双基推进剂, 并研究了其热分解反应动力学, 对比了与其它相关推进剂的机械感度。但以上这些研究仅测试了推进剂的燃速、热分解以及机械感度, 并没有获得含 CL-20 改性双基推进剂装药的性能。

本研究利用无溶剂法制备了含 CL-20 改性双基推进剂装药, 并测试了 CL-20/CMDB 推进剂的理化性能、燃速、安全性能及内弹道性能。

收稿日期: 2010-08-31; 修回日期: 2010-10-14

作者简介: 郑伟 (1981-), 硕士, 工程师, 研究方向为高能量密度材料在改性双基推进剂中的应用。

e-mail: zhei\_wei035991@yahoo.com.cn

## 2 实验部分

### 2.1 推进剂配方

为了便于比较, 采用传统的双基推进剂无溶剂压伸工艺, 同时制备了 CL-20/CMDB 和 RDX/CMDB 两种推进剂, 样品配方见表 1。两种推进剂样品的外径均为 31 mm, 内径均为 8 mm。配方中 CL-20 的晶型为  $\epsilon$  型, 由国营 375 厂生产; 其它组分为吉纳 (DINA)、二号中定剂 (C<sub>2</sub>) 和凡士林 (V), 这三种组分在上述两个配方中含量相同。Al 粉为外加。

表 1 推进剂的配方

No.	NC (N=12.0%)	NG	CL-20	RDX	catalysts	others	Al
1	37.9	24.5	25.0	-	7.1	5.5	5
2	37.9	24.5	-	25.0	7.1	5.5	5

### 2.2 实验方法

依据 GJB770B-2005 方法 701.2 测定推进剂的爆热。依据 GJB770B-2005 方法 702.1 测定推进剂的比容。依据 GJB770B-2005 方法 401.1 测定推进剂的密度。依据 GJB770B-2005 方法 706.1 测定推进剂的燃速, 温度 20 °C。依据 GJB770B-2005 方法 503.3 和 GJB772B-2005 方法 503.1 测定推进剂的

化学安定性。按 GJB770B-2005 方法 601.2 测定推进剂的撞击感度,测试条件:落锤 2 kg,药量 30 mg,撞击感度用 50% 爆炸率的特性落高值  $H_{50}$  表示。按 GJB770B-2005 方法 602.1 测定推进剂的摩擦感度,测试条件:表压 2.45 MPa,摆角  $66^\circ$ ,药量 20 mg,摩擦感度用爆炸概率  $P$  表示。依据 GJB770B-2005 方法 705.2 测定推进剂的内弹道性能,测试条件:温度  $20^\circ\text{C}$ , $\Phi 36$  发动机,点火药:2<sup>#</sup>黑火药,3 g。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 能量和理化性能

CL-20/CMDB 推进剂配方能量参数的计算结果见表 2。由表 2 可知,1 号样品的理论比冲、特征速度和燃烧室温度均比 2 号样品高,这说明 CL-20 替代

表 2 推进剂样品能量参数的计算结果

Table 2 Computational values on energetic properties of propellants

No.	specific impulse/ $\text{N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$	characteristic velocity/ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	combustion chamber temperature/K	density/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
1	2511.9	1525.1	3068.8	1.928
2	2484.8	1512.1	2914.5	1.888

Note: pressure in combustion chamber is 10 MPa, ambient pressure is 0.1 MPa, expansion ratio is 2.5.

表 3 两种推进剂样品的爆热、比容和密度

Table 3 Explosion heat, specific volume and density of CL-20/CMDB and RDX/CMDB propellants

No.	explosion heat/ $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	specific volume/ $\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$	density/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
1	5034	658	1.760
2	4878	628	1.716

#### 3.2 燃烧性能

CL-20/CMDB 推进剂燃速的测试结果见表 4。由表 4 可知,CL-20/CMDB (1 号样品) 较 RDX/CMDB (2 号样品) 推进剂的燃速高  $2.56 \sim 8.94 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ , 两种推进剂燃速之间的差值随着压强的增加而增加。在  $10 \sim 20 \text{ MPa}$  压力区间,CL-20/CMDB 推进剂的压强指数(0.28)较高。同时,由表 4 可分析出,CL-20/CMDB 推进剂的平台燃烧区间为  $10 \sim 16 \text{ MPa}$ ,RDX/CMDB 推进剂的平台燃烧区间为  $6 \sim 20 \text{ MPa}$ ,这说明 CL-20/CMDB 比 RDX/CMDB 推进剂的平台燃烧区间范围窄。

#### 3.3 安全性能

CL-20/CMDB 推进剂安全性能的测试结果见表 5。由表 5 可知,CL-20/CMDB 与 RDX/CMDB 推进

RDX 对提高推进剂的理论比冲、特征速度、燃烧室温度的效果比较明显,其主要原因是 CL-20 比 RDX 含氧量大,推进剂各组份燃烧充分,放热量大。CL-20/CMDB 推进剂爆热、比容和密度实测结果见表 3。

由表 3 可知,CL-20/CMDB 推进剂(1 号样品)具有较高的爆热、比容和密度,其爆热、比容和密度分别比 RDX/CMDB 推进剂(2 号样品)高  $156 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $30 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$  和  $0.044 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。由于 CL-20 比 RDX 的含氧量大,CL-20 替代 RDX 后,推进剂爆热和比容的增大均有利于提高推进剂的比冲。同时由于 CL-20 的密度大,CL-20 替代 RDX 后,推进剂的密度增加了 2.56%,有利于提高推进剂的密度比冲。理论计算和实测结果均表明,在改性双基推进剂中用 CL-20 替代 25% 的 RDX 后,推进剂的能量水平有了明显的提高。

剂化学安定性相当。由于 CL-20 的热分解峰的峰温比 RDX 的热分解峰的峰温高  $14^\circ\text{C}$  左右<sup>[11]</sup>,同时参考含 28% CL-20 改性双基推进剂与含 30% RDX 改性双基推进剂的热分解曲线<sup>[10-11]</sup>可知,CL-20/CMDB 推进剂热分解峰的峰温较 RDX/CMDB 推进剂热分解峰的峰温高  $3 \sim 6^\circ\text{C}$ ,所以 CL-20/CMDB 推进剂的甲基紫变色时间(86 min)比 RDX/CMDB 推进剂的甲基紫变色时间(77 min)长。两种推进剂的维也里变色时间均达到了 70 h,没有达到反应的终点,无法判断哪种推进剂的维也里变色时间更长。CL-20/CMDB 推进剂的撞击感度比 RDX/CMDB 推进剂的低,但摩擦感度较 RDX/CMDB 推进剂的高,达到了 100%。当改性双基推进剂中含有 28% 的 CL-20 时,推进剂的摩擦感度为 68%<sup>[7]</sup>。Al 粉的加入是否会增加 CL-20/CMDB 推进剂的摩擦感度,这要进一步研究。

#### 3.4 内弹道性能

内弹道性能测试结果见表 6。由表 6 可知,在相同的压强下(10 MPa),CL-20/CMDB 推进剂比 RDX/CMDB 推进剂具有更高的比冲、特征速度和燃速。CL-20/CMDB 推进剂的比冲比 RDX/CMDB 推进剂的比冲高  $15.1 \sim 39.4 \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,特征速度高

27.1 ~ 102.7  $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ , 燃速高约  $4 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ 。其动态燃速值比静态(燃速仪测试, 见表 4)条件下燃速值低约  $1.5 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ 。CL-20/CMDB 推进剂的  $p-t$  曲线如

图 1 所示。由图 1 可知, CL-20/CMDB 推进剂容易点火, 推进剂在发动机中燃烧稳定,  $p-t$  曲线光滑。

表 4 两种推进剂样品在不同压强下的燃速及压力指数

Table 4 Burning rate and pressure index of CL-20/CMDB and RDX/CMDB propellants at different pressure

No.	$p/\text{MPa}$								$n(10-20 \text{ MPa})$
	6	8	10	12	14	16	18	20	
1	20.27	23.22	25.93	26.70	27.70	29.07	30.58	31.58	0.28
2	17.71	19.34	20.34	21.16	21.80	22.17	22.27	22.64	0.10

表 5 两种推进剂样品的化学安定性和机械感度

Table 5 Chemical stability and mechanical sensitivity of CL-20/CMDB and RDX/CMDB propellants

No.	time needed for color change of methyl violet test/min	time needed for color change of vieille test/h	$P/\%$	$H_{50}/\text{cm}$
1	86	70	100	42.7
2	77	70	44	32.4

表 6 CL-20/CMDB 推进剂内弹道性能的测试结果

Table 6 Experimental results of inner ballistic properties for CL-20/CMDB propellant

No.	$p_{\max}/\text{MPa}$	$t_b/\text{s}$	$p_{\text{eq}}/\text{MPa}$	$r/\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$	coefficient of force	$C/\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	$I_{\text{sp}}/\text{N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$
1-a	13.7	0.252	10.9	25.02	1.41	1579.2	2226.1
1-b	13.2	0.260	10.0	24.22	1.43	1544.5	2206.8
1-c	13.4	0.259	10.4	24.4	1.41	1564.2	2210.8
2-a	10.9	0.317	10.2	19.5	1.45	1510.3	2191.7
2-b	11.2	0.325	10.2	19.2	1.44	1517.4	2186.7
2-c	11.0	0.311	10.1	19.9	1.48	1476.5	2178.6

Note:  $p_{\max}$  is the maximum pressure in combustion chamber.  $p_{\text{eq}}$  is the equilibrium pressure in combustion chamber.  $t_b$  is the burning time.  $r$  is the burning rate.  $C$  is characteristic velocity.  $I_{\text{sp}}$  is specific impulse.

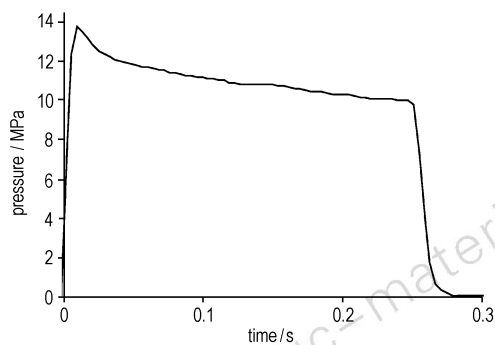


图 1 CL-20/CMDB 推进剂的  $p-t$  曲线

Fig. 1  $p-t$  curve of CL-20/CMDB propellant

## 4 结论

(1) CL-20/CMDB 较 RDX/CMDB 推进剂具有更高的燃速, 在 6 ~ 20 MPa 下, CL-20/CMDB 较 RDX/CMDB 推进剂的燃速高  $2.5 \sim 8.94 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ ; CL-20/CMDB 推进剂的平台燃烧压强范围窄, 且压强指数较大。

(2) CL-20/CMDB 与 RDX/CMDB 推进剂相比, 其化学安定性相当, 撞击感度较低, 但摩擦感度较高, 达到了 100%。

(3) CL-20/CMDB 较 RDX/CMDB 推进剂具有更高的爆热、比容和密度。

(4) 在同一压强下 (10 MPa), CL-20/CMDB 比 RDX/CMDB 推进剂具有更高的比冲。CL-20/CMDB 推进剂的比冲比 RDX/CMDB 推进剂的比冲高  $15.1 \sim 39.4 \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

## 参考文献:

- [1] 欧育湘, 刘进全. 高能密度化合物 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2005.  
OU Yu-xiang, LIU Jin-quan. High Energy Density Compound [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2005.
- [2] 丁黎, 赵风起, 李上文, 等. 含 CL-20 的 NEPE 推进剂的燃烧性能 [J]. 含能材料, 2007, 15(4): 324-328.  
DING Li, ZHAO Feng-qi, LI Shang-wen, et al. Combustion property of NEPE propellant with CL-20 [J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2007, 15(4): 324-328.

- [3] 欧育湘,孟征,刘进全. 高能量密度化合物 CL-20 应用研究进展[J]. 化工进展,2007,26(12): 1690-1694.  
OU Yu-xiang, MENG Zheng, LIU Jin-quan. Review of the development of application technologies of CL-20 [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2007, 26(12): 1690-1694.
- [4] 曾贵玉,聂福德,刘晓东,等. 六硝基六氮杂异伍兹烷 (CL-20) 的研究进展[J]. 含能材料,2000,8(3): 130-134.  
ZENG Gui-yu, NIE Fu-de, LIU Xiao-dong, et al. The developments of hexanitrohexaazaisowurtzitane [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2000, 8(3): 130-134.
- [5] 王申,谭惠民,金韶华,等. 含 CL-20 的 NEPE 固体推进剂能量特性及低特征信号的研究[J]. 含能材料,2001,9(4): 145-149.  
WANG Shen, TAN Hui-ming, JIN Shao-hua, et al. Energetic characteristics of NEPE low signature propellant containing hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20) as oxidizer [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2001, 9(4): 145-149.
- [6] Nair U R, Gore G M, Sivabalan R, et al. Studies on advanced CL-20-based composite modified double-base propellants [J]. *J Propulsion*, 2004, 20(5): 952-955.
- [7] 庞军,王江宁,张蕊娥,等. CL-20、DNTF 和 FOX-12 在 CMDB 推进剂中的应用[J]. 火炸药学报,2005,28(1): 19-21.  
PANG Jun, WANG Jiang-ning, ZHANG Rui-e, et al. Application of CL-20, DNTF and FOX-12 in CMDB propellant [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2005, 28(1): 19-21.
- [8] 王江宁,冯长根,田长华. 含 CL-20、DNTF 和 FOX-12 的 CMDB 推进剂的热分解[J]. 火炸药学报,2005,28(3): 17-19.  
WANG Jiang-ning, FENG Chang-gen, TIAN Zhang-hua. Thermal decomposition of CL-20/DNTF/FOX-12-CMDB propellant [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2005, 28(3): 17-19.
- [9] 徐司雨,赵风起,李上文,等. 含 CL-20 的改性双基推进剂的机械感度[J]. 推进技术,2006,27(2): 182-186.  
XU Si-yu, ZHAO Feng-qi, LI Shang-wen, et al. Impact and friction sensitivity of composite modified double base propellant containing hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20) [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2006, 27(2): 182-186.
- [10] 徐司雨,赵风起,仪建华,等. 含 CL-20 的改性双基推进剂的热行为及非等温反应动力学[J]. 物理化学学报,2008,24(8): 1371-1377.  
XU Si-yu, ZHAO Feng-qi, YI Jian-hua, et al. Thermal behavior and non-isothermal decomposition reaction kinetics of composite modified double base propellant containing CL-20 [J]. *Acta Phys-Chim Sin*, 2008, 24(8): 1371-1377.
- [11] 刘子如. 含能材料的热分解[M]. 北京: 国防工业出版社,2008: 76-299.  
LIU Zi-ru. *The Thermal Decomposition of Energetic Materials* [M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2008: 76-299.

## Properties of Composite Modified Double-based Propellant Containing CL-20

ZHENG Wei, WANG Jiang-ning, XIE Bo, SONG Xiu-duo, TIAN Jun, YUAN Zhi-feng

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

**Abstract:** The physic-chemical properties, safety properties, combustion properties and inner ballistic properties of composite modified double-based propellant containing hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20) (CL-20/CMDB) propellants were studied. Results show that the burning rate of CL-20/CMDB propellant is  $2.5 \sim 8.94 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  higher than that of RDX/CMDB propellant at 6 ~ 20 MPa. The pressure exponent of CL-20/CMDB propellant is greater, which is up to 0.28 at 10 ~ 20 MPa. CL-20/CMDB propellant has higher density, explosion heat and specific volume than that of RDX/CMDB propellant. The density, explosion heat and specific volume of CL-20/CMDB propellant is  $1.76 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,  $5034 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$  and  $658 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ , respectively. CL-20/CMDB propellant has the same chemical stability as RDX/CMDB propellant, lower impact sensitivity than RDX/CMDB propellant, but higher friction sensitivity, up to 100%; the specific impulse of CL-20/CMDB propellant can achieve  $2226.1 \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$  (227 s) in  $\Phi 36$  rocket motor.

**Key words:** physical chemistry; high energy density compound; hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20); cyclotrimethylenetrinitramine (RDX); CMDB propellant

**CLC number:** TJ55; V512; O64

**Document code:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.03.007