

文章编号:1006-9941(2023)10-1026-09

## RDX含量对改性双基推进剂热安全特性的影响

程万里<sup>1</sup>,高鹏<sup>2</sup>,吕春玲<sup>1</sup>,余思禹<sup>1</sup>,柳梦辉<sup>1</sup>,谢木阳<sup>1</sup>

(1.中北大学环境与安全工程学院,山西太原030051;2.西安爱生技术集团有限公司,陕西西安710065)

**摘要:**为探究改性双基推进剂的热安全特性,采用差示扫描量热法(DSC)对黑索今(RDX)含量分别为0,18%,46%和54.6%的改性双基推进剂的热分解行为进行了研究,得到了升温速率2,5,10 °C·min<sup>-1</sup>和20 °C·min<sup>-1</sup>下的热分解温度。通过热反应动力学分析计算了其表观活化能、指前因子、反应速率、吉布斯自由能、活化焓及活化熵,分析了RDX含量对双基组分及表观活化能的影响规律。通过慢速烤燃和5s爆发点试验得到不同RDX含量改性双基推进剂的响应特性。结果表明,配方中RDX含量为18%时,表观活化能最大,慢速烤燃和5s爆发点响应温度和响应剧烈程度最低;随着RDX含量的增加,DSC第一分解峰温后移,表观活化能降低,双基推进剂的慢速烤燃响应温度向高温方向移动,体系热敏感性降低,但响应等级随之提升;当RDX含量在46%及以上时,响应等级为爆炸,不能通过慢速烤燃试验考核;5s爆发点温度随着RDX含量的增加向高温方向移动,且上升趋势较为明显,改性双基推进剂的热安定性有所提升。

**关键词:**改性双基推进剂;RDX含量;热安定性;慢速烤燃;5s爆发点

中图分类号:TJ55

文献标志码:A

DOI:10.11943/CJEM2022194

## 0 引言

改性双基推进剂是在硝化甘油和硝化纤维素的基本体系上,加入相应的高能炸药来改善其能量、燃速、安全性等性能而形成的优化体系<sup>[1-4]</sup>,由于其具备燃气洁净、贮存期长以及燃速性能良好等优点<sup>[5]</sup>,被广泛应用于隐身类战术导弹等推进武器中。21世纪国防科技水平显著提高,军队作战模式逐步转变为快速的攻防转换及打击响应模式<sup>[6-8]</sup>,需要固体推进剂具有更高能量水平,且具有低污染、低易损性以及低特征信号等性能,如此高能钝感推进剂成为现如今固体推进器研究领域的一个主要方向<sup>[9]</sup>,面临着在增加推进剂密度和能量的同时不增加敏感性的挑战。

黑索今(RDX)是一种高能量密度化合物,作为固

含量添加于推进剂中可以有效地提升推进剂的能量。但RDX也会影响推进剂的安全性能,因此分析不同固含量推进剂的热性能,探究固含量与其热性能之间的关系,结合热感度试验的响应情况,对研究其热爆炸、热安定性等具有重要意义<sup>[10-12]</sup>。为此,贾昊楠等<sup>[13]</sup>采用热分析方法研究了RDX质量分数为48.5%的改性双基推进剂发生热爆炸的可能性。张腊莹等<sup>[14]</sup>研究了固含量和压力对改性双基推进剂热分解特性的影响。刘子如等<sup>[15]</sup>采用高压差热扫描分析(PDSC)研究了RDX-CMDB推进剂热分解的特征量与燃速的关系。秦能等<sup>[16-17]</sup>研究了包括RDX-CMDB在内的几种典型固体推进剂发生燃烧转爆轰现象的因素。秦能等<sup>[18]</sup>采用试验方法研究了某典型改性双基推进剂(RDX质量分数为18%)的危险性,并对其危险等级进行了划分。Xue等<sup>[19]</sup>采用微热量热法研究了改性双基推进剂(固含量为8%)的热反应动力学参数,并计算了热爆炸临界温度和绝热至爆时间。任晓宁等<sup>[20]</sup>采用PDSC法研究了多种高固含量改性双基推进剂在不同压力下的热分解参数。这些研究主要采用常用的热分析方法进行研究,缺少对高固含量(RDX质量分数达到50%)改性双

收稿日期:2022-07-21;修回日期:2022-10-08

网络出版日期:2022-11-17

作者简介:程万里(1997-),男,硕士研究生,主要从事固体推进剂热安全特性研究。e-mail:1210617197@qq.com

通信联系人:吕春玲(1970-),女,副教授,主要从事火炸药性能测试与评价技术研究。e-mail:lcl71@126.com

引用本文:程万里,高鹏,吕春玲,等. RDX含量对改性双基推进剂热安全特性的影响[J]. 含能材料,2023,31(10):1026-1034.

CHENG Wan-li, GAO Peng, LV Chun-ling, et al. Effect of RDX Content on Thermal Safety of Modified Double base Propellant[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2023, 31(10):1026-1034.

基推进剂的研究。热分析法虽然具有精度高、程序确定等优点,但无法进行大尺寸及已加工成形的复合固体推进剂部件的热安全性研究,而装药密度、装药尺寸等物理性质都是直接影响热爆炸响应温度等热安全特征量,仅仅采用小样品量的传统热分析方法可能会导致试验结果失真<sup>[5]</sup>。为此,本研究对 RDX 含量分别为 0, 18%, 46% 和 54.6% 的改性双基推进剂进行了差示扫描量热分析(DSC)及热反应动力学分析,并开展针对大尺寸及已加工成形的改性双基推进剂进行慢速烤燃和 5 s 爆发点的热感度试验,分析两者关系并研究其热安全特性,为高固含量改性双基推进剂的安全生产、使用和储存提供一定的理论依据。

## 1 试验

### 1.1 试验样品与仪器

为研究 RDX 含量对改性双基推进剂热安全特性的影响,实验选用 4 种制式不同 RDX 含量的改性双基推进剂,对其进行试验研究。试验样品均由山西北方兴安化学工业有限公司提供,其主要配方组成见表 1。

表 1 4 个推进剂样品的配方组成

Table 1 Composition of four propellant samples

samples	NC+NG / %	RDX / %	others / %
1 <sup>#</sup>	82.0	0	18.0
2 <sup>#</sup>	74.0	18.0	8.0
3 <sup>#</sup>	41.0	46.0	13.0
4 <sup>#</sup>	41.0	54.6	4.4

研究所用差示扫描量热仪, DSC404C 型, 德国耐驰仪器公司; 慢烤仪, FP30 Series, 日本岛电株式会社; 爆发点测试仪, ETT-V-2, 四川致研科技有限公司。

### 1.2 性能测试

差示扫描量热法(DSC):按 GJB770B-2005 方法 502.1 差热分析和差示扫描量热法测试样品安定性;称取样品质量 0.7 mg, 选用铝制坩埚样品池对试样进行升温, 升温速率  $\beta$  分别为 2、5、10  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  和 20  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $\text{N}_2$  气氛保护下进行实验。

慢速烤燃试验:按 GJB770B-2005 方法 607.1 烤燃弹法(GB/T 14372-2005 方法 4.2)测试烤燃感度;使用温度调节器控制慢烤箱体内的升温速率, 升温速率设定为 3  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ;当被测样品发生响应或温度达

到 400  $^{\circ}\text{C}$  时结束试验, 以样品的响应温度及反应后烤燃弹壳体及底部鉴证板的破碎情况对慢速烤燃特性进行评估。

5 s 爆发点:按 GJB770B-2005 方法 606.1 爆发点 5 s 延滞期法测试 5 s 爆发点;采用伍德合金浴对定量试样进行加热, 试样在经过一定的延滞期后发生响应, 其 5 s 爆发点依据爆发温度与爆发延滞期的线性拟合关系得出。

## 2 结果与讨论

### 2.1 DSC 分析

对 4 个样品进行相同升温速率(20  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ )的 DSC 测试, 得到 DSC 热分解曲线如图 1 所示。由图 1 可以看出与样品 1<sup>#</sup> 相比, 样品 2<sup>#</sup>~4<sup>#</sup> 的起始分解温度及第一个分解峰温均向高温方向移动, 说明在 RDX 组分的作用下双基组分不易发生热分解。

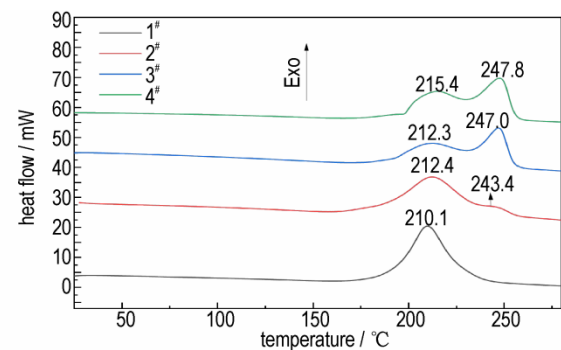


图 1 20  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  升温速率下 4 个推进剂样品的 DSC 曲线

Fig.1 DSC curves of four propellant samples at the heating rate of 20  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

从图 1 中可以看出, 样品 1<sup>#</sup> (不含 RDX 组分) 有一个明显的分解放热峰(210.1  $^{\circ}\text{C}$ ); 样品 2<sup>#</sup>~4<sup>#</sup> (含 RDX 组分) 分别在 212.4, 212.3  $^{\circ}\text{C}$  和 215.4  $^{\circ}\text{C}$  时出现第一个分解放热峰, 在 243.4, 247.0  $^{\circ}\text{C}$  和 247.8  $^{\circ}\text{C}$  时出现第二个分解放热峰; 说明含 RDX 的配方体系其热分解主要包含 2 个过程, 第一分解峰对应的主要是双基组分的分解过程, 由于该峰和 RDX 的熔融吸热峰相距较近(RDX 熔融吸热峰为 205  $^{\circ}\text{C}$ )<sup>[13]</sup>, 双基组分快速放热分解过程把 RDX 的熔融吸热过程掩盖; 第二分解峰对应的主要是 RDX 的分解过程<sup>[13]</sup>, 随着 RDX 含量的进一步增加, 双基组分含量均为 41.0% 的样品 3<sup>#</sup> RDX 放热峰温(247.0  $^{\circ}\text{C}$ ) 与样品 4<sup>#</sup> 的 RDX 放热峰温(247.8  $^{\circ}\text{C}$ ) 差 0.8  $^{\circ}\text{C}$ , 而样品 3<sup>#</sup> 和 4<sup>#</sup> 相比于双基组分含量为 74.0% 的 2<sup>#</sup> 样品的 RDX 放热

峰温向高温方向移动了3.6~4.4 °C,说明随着双基组分含量的减少,有助于改善体系热敏感性。相比样品1#的分解热曲线可以看出,随着RDX含量在改性双基推进剂基础上的增加,双基组分峰温向高温方向移动了2.2~5.3 °C,体系热敏感性逐渐降低。这是由于RDX熔融吸热,且RDX含量少的时候,双基组分分解释放的能量有部分供给RDX熔融吸热吸收,当RDX含量增加的时候,吸收的热量将更多,因此降低了双基组分自身积累的热量,分解速率降低,并减弱了对双基组分的热反馈作用,进而阻碍了其自加速分解过程。

## 2.2 热反应动力学分析

图2为样品1#~4#在升温速率为2, 5, 10, 20 °C·min<sup>-1</sup>下的DSC曲线,由图2获得的各样品不同升温速率下的热分解参数可以看出,4个样品的热分解峰温 $T_p$ 及分解速率随升温速率 $\beta$ 的增加都有较为明显的提高(样品1#~4#第一分解峰温20 °C·min<sup>-1</sup>下的升温速率相比于2 °C·min<sup>-1</sup>下分别向高温方向移动19.7, 26.5, 25.7 °C和28.6 °C),图2c(RDX含量46%)相比于图2a(不含RDX组分)在低升温速率下的DSC曲线中出现了一个吸热峰(200 °C左右),这一现象是

由于随着RDX含量的增加,双基组分含量不断减少,使得放热量也随之减少,同时双基组分的分解放热峰被大量RDX熔融吸热叠加而形成的,且RDX熔融吸热峰随着RDX含量的增加愈发明显(比较图2b~图2d相同升温速率下的DSC曲线);但反应速率的提升也使得双基组分分解放热量显著增加,RDX熔融过程的吸热现象被逐渐掩盖。

加热速率趋于零时的峰温 $T_{p0}$ 值可用于进行样品的安定性评价,其值越高,安定性越好<sup>[4]</sup>。依据图2结果,由式(1)可得:

$$T_{p_i} = T_{p_0} + b\beta_i + c\beta_i^2 + d\beta_i^3 \quad (1)$$

式中, $T_{p_0}$ 为升温速率趋于零时试样的峰温,K; $\beta_i$ 为试样加热速率,°C·min<sup>-1</sup>; $T_{p_i}$ 为升温速率为 $\beta_i$ 时试样的峰温,K; $b$ 、 $c$ 、 $d$ 为常数; $i=1, 2, 3, 4, \dots$ 。

升温速率趋于零时推进剂样品1#~4#的峰温分别182.3, 175.7, 182.0, 181.5 °C,可以看出 $T_{p_0}$ 值变化甚微,即当升温速率趋于零时,RDX含量对配方体系的安定性影响不大。

根据式(2)作线性拟合图(图3)。运用公式<sup>[21]</sup>对各样品进行热分解动力学计算,见表2。

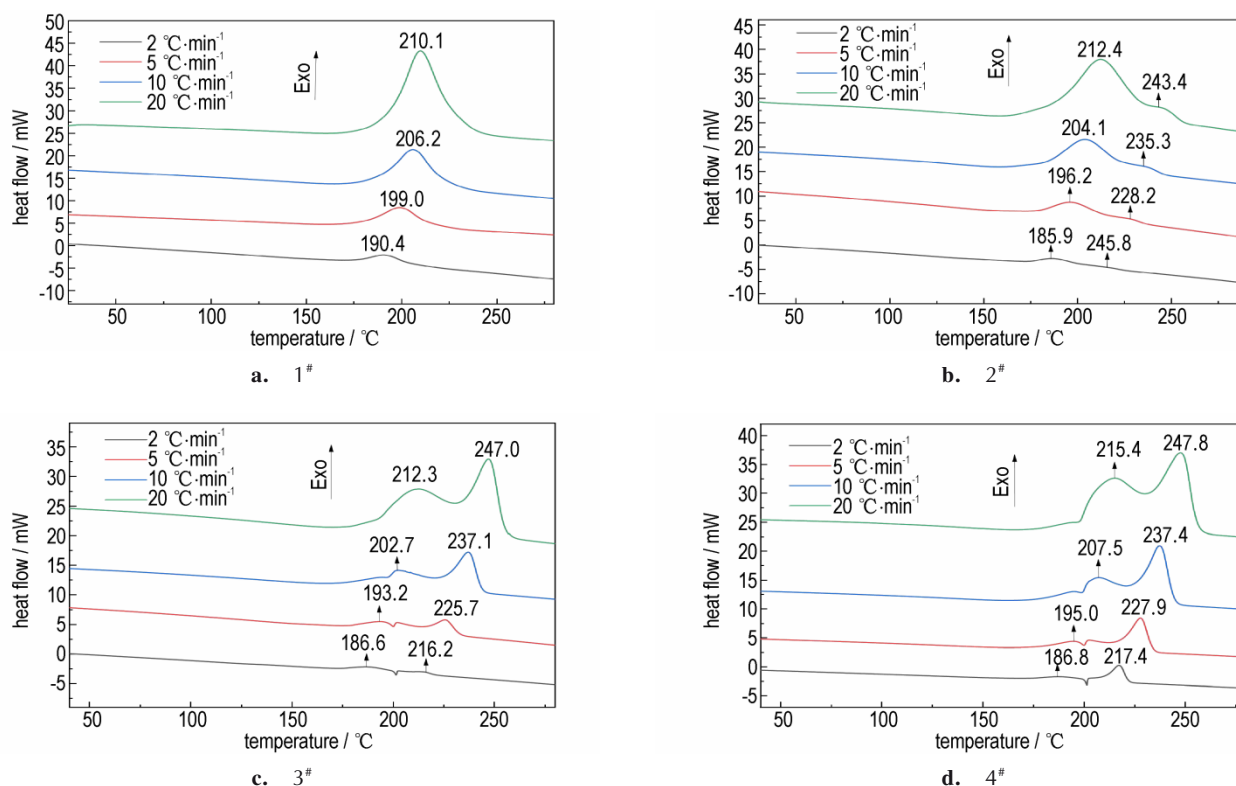


图2 4个推进剂样品在不同升温速率下的DSC曲线

Fig.2 DSC curves of four propellant samples at different heating rates

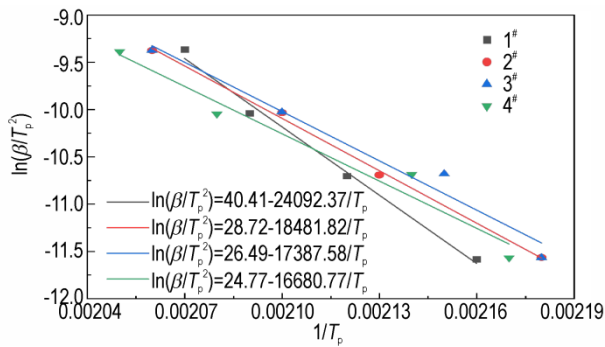


图3 4个推进剂样品的热分解动力学拟合曲线

Fig.3 Fitting curves of thermal decomposition kinetics of four propellant samples

$$\ln \frac{\beta}{T_p^2} = \ln \frac{A_k \cdot R}{E_k} - \frac{E_k}{R \cdot T_p} \quad (2)$$

式中,  $T_p$  为热分解峰温, K;  $A_k$  为指前因子,  $s^{-1}$ ;  $E_k$  为活化能,  $kJ \cdot mol^{-1}$ ;  $\beta$  为升温速率,  $K \cdot min^{-1}$ ;  $R$  为摩尔气体常数,  $8.314 J \cdot (mol \cdot K)^{-1}$ 。

由表2可以看出,随着RDX含量的增加,样品1#~4#的活化能  $E_k$  明显降低,表明热分解反应更容易发生<sup>[21]</sup>。吉布斯自由能  $\Delta G^\circ$  为正值且变化甚微,表明热分解反应过程均属于非自发反应,且反应趋势一致。活化焓值  $\Delta H^\circ$  均大于0,表明分子在反应过程中需要从外界吸收能量才能使化学反应发生。样品1#~4#的

$\Delta H^\circ$  明显降低,表明每摩尔样品反应完全需吸收的能量逐渐降低,其中4#相比于1#样品完全反应(每摩尔)需吸收的能量降低了61.62 kJ,热反应活性逐渐提高,使得反应更容易进行。通常情况下活化熵  $\Delta S^\circ$  的作用小于  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  对反应速率有一定的影响,过渡态结构的有序性可以通过  $\Delta S^\circ$  的变化判断<sup>[21]</sup>,样品1#~4#的  $\Delta S^\circ$  值明显降低,体系反应完全时自由度大幅度减小,表明热分解产物随着RDX含量的增加而减少<sup>[21]</sup>。综上所述,RDX含量的变化对改性双基推进剂的热分解特性有较大影响。

### 2.3 慢速烤燃试验

3  $^\circ C \cdot min^{-1}$  的升温速率下,样品1#~4#进行2发平行慢速烤燃试验,其温度-时间曲线如图4所示,曲线所标温度为相应的响应温度;将平行实验的响应温度取平均值,得到RDX含量对样品响应温度的关系曲线如图5所示。由图4和图5可以看出,慢速烤燃下试验样品在40~48 min发生反应,样品1#慢速烤燃响应温度为180.8  $^\circ C$ ,随着RDX含量的增加,样品2#~4#的响应温度向高温方向移动了7.8~17.9  $^\circ C$ ,这与DSC试验结果趋势相同,分析认为这是由于随着RDX含量的增加,其熔融吸热及对于反应产物的稀释作用更为明显,活化能降低,从而延缓发生反应的

表2 4个推进剂样品的热分解动力学参数

Table 2 Thermal decomposition kinetic parameters of four propellant samples

sample	$T_p / K$	$A_k / s^{-1}$	$E_k / kJ \cdot mol^{-1}$	$k / s^{-1}$	$\Delta G^\circ / kJ \cdot mol^{-1}$	$\Delta H^\circ / kJ \cdot mol^{-1}$	$\Delta S^\circ / J \cdot (mol \cdot K)^{-1}$
1#	474.43	$8.56 \times 10^{21}$	200.30	0.75	115.16	196.36	171.09
2#	472.65	$5.49 \times 10^{16}$	153.66	0.57	115.82	149.73	71.71
3#	471.70	$5.57 \times 10^{15}$	144.56	0.55	115.77	140.64	52.71
4#	474.18	$9.58 \times 10^{14}$	138.68	0.51	116.70	134.74	38.03

Note:  $T_p$  is peak temperature of thermal decomposition.  $A_k$  is pre-exponential factor.  $E_k$  is apparent activation energy.  $k$  is reaction rate.  $\Delta G^\circ$  is Gibbs free energy.  $\Delta H^\circ$  is activation enthalpy.  $\Delta S^\circ$  is activation entropy.

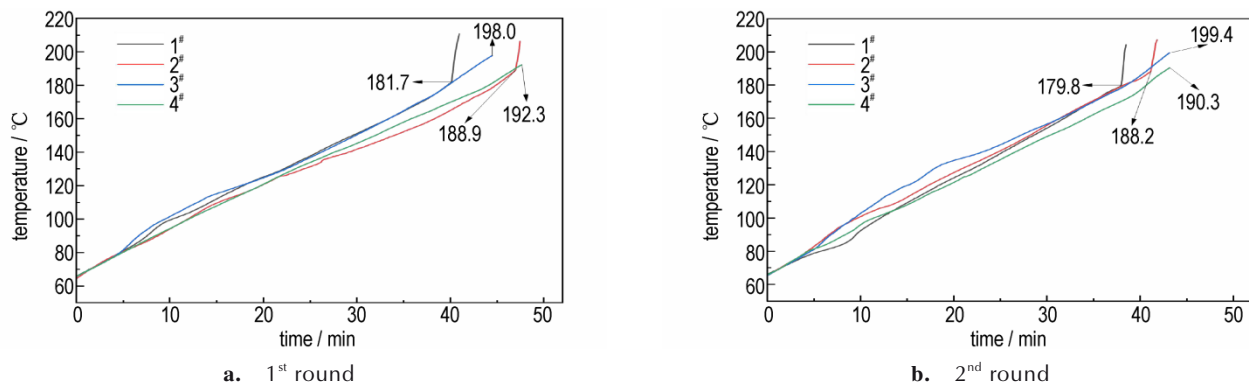


图4 2发不同样品慢速烤燃温度-时间曲线

Fig.4 Temperature-time curves of two slow cook-off tests for four propellant samples

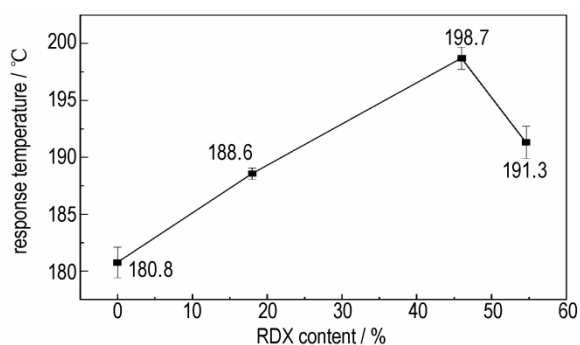


图5 RDX含量与慢速烤燃响应温度的关系

Fig.5 Relationship between RDX content and response temperature of slow cook-off tests

时间,致使发生反应的温度升高,一定程度上降低了体系热敏感性。

比较试验现场状况及各样品反应后烤燃弹壳体和底部鉴证板的破碎情况(图6),判定得到相应的响应等级,结果列于表3。由图6和表3可以看出,样品1<sup>#</sup>

(不含RDX组分)和样品2<sup>#</sup>(RDX含量18%)反应程度缓和,判定等级均为燃烧;样品3<sup>#</sup>(RDX含量46%)和样品4<sup>#</sup>(RDX含量54.6%)反应程度剧烈,底部鉴证板均有明显的爆炸痕迹及变形,响应等级判为爆炸,不能通过慢速烤燃试验考核,且随着RDX含量的增加样品4<sup>#</sup>反应更为强烈。分析认为这是由于随着RDX含量的增加,响应温度延滞的同时使得能量不断聚集,从而增加其反应的剧烈程度。

由DSC热分析图3拟合曲线中的拟合公式可得出各样品在升温速率 $3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 下的 $T_p$ 值见表4。

可以看出表4与表3中 $3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 下的慢速烤燃试验结果相比有明显差别,这是由于慢速烤燃试验与传统的热分析法的实验原理和试验方式都不同所造成,热分析法适合材料热性能评价,但是对于已加工成型的样品部件无法进行热安全性研究;烤燃试验的条件可根据推进剂在生产运输和使用存储中的



图6 样品1<sup>#</sup>~4<sup>#</sup>慢烤试验图(a, c, e, g为样品1<sup>#</sup>~4<sup>#</sup>烤燃弹图, b, d, f, h为样品1<sup>#</sup>~4<sup>#</sup>底部鉴证板图, i为样品4<sup>#</sup>弹壳状况图)

Fig.6 Slow cook-off test diagrams of samples 1<sup>#</sup>~4<sup>#</sup> (a, c, e, g are the cook-off bomb situations of samples 1<sup>#</sup>~4<sup>#</sup>, respectively; b, d, f, h are the bottom authentication board situations of samples 1<sup>#</sup>~4<sup>#</sup>, respectively; i is the cartridge case situation of sample 4<sup>#</sup>)

表 3 4 个推进剂样品慢速烤燃试验结果

Table 3 Slow cook-off test results of four propellant samples

samples	response temperature / °C	test result	baking bomb	charge	bottom authentication board
1 <sup>#</sup>	180.8	“-”	The bottom end cover was washed away, and other shell structures were intact.	The charge continued to burn out.	No deformation and pits.
2 <sup>#</sup>	188.6	“-”	The bottom end cover was washed away, and other shell structures were intact.	The charge continued to burn out.	No deformation and pits.
3 <sup>#</sup>	198.7	“+”	The bottom end cover was washed away, and other shell structures were intact.	The charge continued to burn out.	There was a pit with a depth of about 1 cm, and the assembly support of the baked bomb was blown to pieces.
4 <sup>#</sup>	191.3	“+”	The bottom end cover was washed away, and the side shell diameter was expanded and deformed by about 8 mm.	Almost complete unreacted grain was collected.	There were obvious explosion marks and slight deformation, and the assembly support of the baked bomb was blown to pieces.

Note: As long as the baked on projectile is broken, or the lower splint is penetrated and has pits in one test, and the result is recorded as “+”; If no any phenomenon can be found, the result is recorded as “-”.

表 4 升温速率 3 °C·min<sup>-1</sup>下 4 个推进剂样品的  $T_p$  值Table 4  $T_p$  values of four propellant samples at the heating rate of 3 °C·min<sup>-1</sup>

samples	1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>	3 <sup>#</sup>	4 <sup>#</sup>
$T_p$ / °C	193.9	190.2	188.7	191.0

实际情况进行试验设定,少量的药剂、加工成型的装药部件和弹药整体都可以是试验的样品<sup>[22]</sup>;而样品的装药尺寸(尺度效应)<sup>[22-28]</sup>及装药密度<sup>[29-31]</sup>都会直接影响样品的响应温度;相比而言,慢速烤燃实验结果更加接近实际情况。通过选取改性双基推进剂的配方体系中合适的 RDX 含量以提高慢速烤燃条件下的响应温度,从而改善配方的热稳定性和不敏感特性。

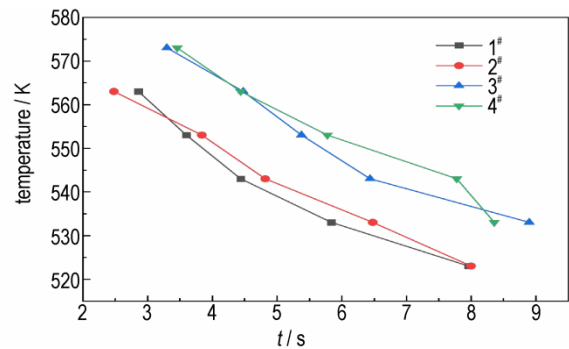
#### 2.4 5s 爆发点性能测试

对 4 个推进剂样品进行 5s 爆发点性能测试,结果如图 7 所示,图 7a 为 4 个配方的时间—温度爆发点折线图,图 7b 为根据公式(3)作  $\ln t \sim T^{-1}$  的线性拟合图,表 5 为根据拟合公式(3)计算得到的 5s 爆发点温度及活化能。根据图 7 可以看出,样品爆发延滞期均随着受热温度的升高而缩短;随着 RDX 含量的增加,5s 爆发点温度逐渐向高温方向移动,且上升趋势较为明显。

$$\ln t = \frac{E_k}{RT} + \ln C \quad (3)$$

式中,  $E_k$  为试样的表观活化能,  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $t$  为爆发延滞期,  $s$ ;  $T$  为爆发温度,  $\text{K}$ ;  $R$  为摩尔气体常数,  $8.314 \text{ J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$ ;  $C$  为与样品成分有关的常数。

由表 5 可以看出,改性双基推进剂体系中 RDX 组分的性能对于推进剂 5s 爆发点的性能具有明显的影响,含 RDX 组分的样品 2<sup>#</sup>~4<sup>#</sup> 相比于不含 RDX 组分的



a. time-temperature line charts

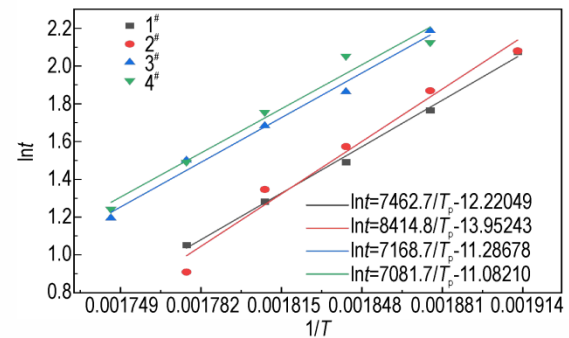
b. fitting curves of  $\ln t$  and  $T^{-1}$ 

图 7 5s 爆发点影响曲线

Fig.7 5s burst point influence curves

表 5 4 个推进剂样品的 5s 爆发点结果

Table 5 5s burst point results of four propellant samples

samples	5s burst point temperature / °C	$E_k$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
1 <sup>#</sup>	266.61	62.04
2 <sup>#</sup>	267.73	69.96
3 <sup>#</sup>	282.87	59.60
4 <sup>#</sup>	284.99	58.88

Note:  $E_k$  is the activation energy,  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

样品 1# 的 5s 爆发点温度向高温方向移动了 1.12~18.38 °C,即增加 RDX 组分可以在一定程度上提升改性双基推进剂的热安定性。因为测试方法不同,通过图 3 中拟合公式与公式(3)计算得到的活化能的值有明显差别,前者是利用非等温体系中推进剂在不同升温速率下的热分解峰温计算得到的活化能,而后者是在等温条件下测得推进剂从受热到反应时间计算得到的活化能。鉴于含能材料热分解(包括燃烧和爆炸)具有较多的复杂性,通过同一测试方法得到活化能才具有比较性。

### 3 结论

(1)在 DSC 实验中,相同升温速率下(20 °C·min<sup>-1</sup>),不含 RDX 组分的样品 1# 在 210.1 °C 时出现了一个明显的分解放热峰;含 RDX 组分的样品 2#~4# 分别在 212.4, 212.3 °C 和 215.4 °C 时出现第一个分解放热峰,改性双基推进剂的第一分解峰温随着 RDX 含量的增加逐渐向高温方向移动;同一样品随着升温速率的提升,第一分解峰温向高温方向移动明显。

(2)在基于 DSC 测试的热分析动力学分析中可以看出,样品的活化能、指前因子、反应速率、活化焓及活化熵随着 RDX 含量的增加逐渐降低。

(3)在慢速烤燃实验中,随着 RDX 含量的增加,样品响应温度相比于不含 RDX 组分的样品 1# 向高温方向移动,一定程度上降低了热敏感性,但同时增加了反应的剧烈程度,当 RDX 含量达到 46% 时,响应等级判为爆炸,不能通过慢速烤燃试验考核。

(4)随着 RDX 含量的增加,样品 1#~4# 的 5s 爆发点温度分别为 266.61, 267.73, 282.87, 284.99 °C,含 RDX 组分的样品 2#~4# 相比于不含 RDX 组分的样品 1# 的 5s 爆发点温度向高温方向移动,且上升趋势较为明显,有助于提升体系热安定性。

(5)本文通过开展小尺寸 DSC 测试及大尺寸慢速烤燃和 5s 爆发点热感度试验,结合理论测试数据及外场试验结果分析均可以看出在改性双基推进剂体系中增加 RDX 含量可以在一定程度上降低体系热敏感性,进而改善配方的热安定性和不敏感特性,有助于高固含量改性双基推进剂的安全生产、使用和储存。但是,由于试验条件及试验成本等客观原因没有得到最优配方,希望今后通过对慢速烤燃试验进行数据模拟,这样可以节约时间与成本,同时也为改善配方提供更好的理论依据。

### 参考文献:

- [1] 张超,王寅虎,杨立波,等. FOX-7 对 NC/TMETN 基低敏感无烟改性双基推进剂燃烧性能的影响[J]. 含能材料, 2020, 28(3): 229-234.  
ZHANG Chao, WANG Yin-hu, YANG Li-bo, et al. Effect of FOX-7 on combustion performance of NC/TMETN based low-sensitive and smokeless CMDB propellant[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2020, 28(3): 229-234.
- [2] FRURIP D J, ELWELL T. Effective Use of Differential scanning calorimetry in reactive chemicals hazard assessment[J]. *Process Safety Progress*, 2007, 26(1): 51-58.
- [3] ATSUMI M, MOTOHIKO S, YASUSHI O. Prediction and evaluation of the reactivity of self-reactive substances using microcalorimetry [J]. *Thermochimica Acta*, 2000, 352-353: 181-188.
- [4] 陈晨,路桂娥,江劲勇,等. 改性双基推进剂的热安全性研究[J]. 固体火箭技术, 2016, 39(1): 78-82.  
CHEN Chen, LU Gui-e, JIANG Jin-yong, et al. Thermal safety analysis of CMDB propellant[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2016, 39(1): 78-82.
- [5] 袁志锋,李军强,舒慧明,等. 纳米镍粉对改性双基推进剂综合性能的影响[J]. 含能材料, 2019, 27(9): 729-734.  
YUAN Zhi-feng, LI Jun-qiang, SHU Hui-ming, et al. Effect of nano-ni on overall properties of Al-CMDB and RDX/Al-CMDB Propellants [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2019, 27(9): 729-734.
- [6] 巨荣辉,樊学忠,罗一鸣,等. DAATO<sub>3.5</sub> 对改性双基推进剂安全性能的影响[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2019, 17(5): 42-45.  
JU Rong-hui, FAN Xue-zhong, LUO Yi-ming, et al. Influence of DAATO<sub>3.5</sub> on safety performance of modified double-base propellant [J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2019, 17(5): 42-45.
- [7] 王苏炜,肖磊,胡玉冰,等. 纳米单质含能材料制备及其应用现状[J]. 火炸药学报, 2021, 44(6): 705-734.  
WANG Su-wei, XIAO Lei, HU Yu-bing, et al. A review on the preparation and application of nano-energetic materials[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2021, 44(6): 705-734.
- [8] CHEN Fu-yao, XUAN Chun-lei, LU Qiang-qiang, et al. A review on the high energy oxidizer ammonium dinitramide: Its synthesis, thermal decomposition, hygroscopicity, and application in energetic materials [J]. *Defence Technology*, 2021, 44(6): <https://doi.org/10.1016/j.dt.2022.04.006>.
- [9] KIM C K, YOO J C, MIN B S, et al. Insensitive propellant composition: US, 2012/0227875[P]. 2012.
- [10] 李苗苗,郑亭亭,陈静静,等. HMX 含量对 HTPE 推进剂热安全性的影响[J]. 固体火箭技术, 2020, 43(2): 229-236.  
LI Miao-miao, ZHENG Ting-ting, CHEN Jing-jing, et al. Influence of HMX content on thermal safety characteristics of HTPE propellant[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2020, 43(2): 229-236.
- [11] 刘艳,刘子如,邱刚,等. 静态与动态高压对含能材料热分解的影响[J]. 火炸药学报, 2001, 24(3): 26-29.  
LIU Yan, LIU Zi-ru, QIU Gang, et al. The influence of high

- pressure of static and dynamic atmosphere on the thermal decomposition of energetic materials[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2001, 24(3): 26-29.
- [12] LIU Zi-ru, LUO Yang, YIN Gui-mei, et al. Thermal behavior of a new energetic material-ammonium dinitramide[C]//Proc of 26th Intern Pyrotechnics Seminar. Nanjing: [s.n.], 1999: 326-333.
- [13] 贾昊楠, 路桂娥, 安振涛, 等. 高固含量改性双基推进剂的热危险性研究[J]. 推进技术, 2015, 36(5): 790-794.  
JIA Hao-nan, LU Gui-e, AN Zhen-tao, et al. Thermal hazard study of composite modified double-base propellant with high solid content[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2015, 36(5): 790-794.
- [14] 张腊莹, 朱欣华, 王江宁, 等. 高固含量改性双基推进剂的热分解[J]. 火炸药学报, 2011, 34(5): 74-77.  
ZHANG La-ying, ZHU Yin-hua, WANG Jiang-ning, et al. Thermal decomposition of composite modified double-base propellant with high solid content[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2011, 34(5): 74-77.
- [15] 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.
- [16] 秦能, 廖林泉, 金朋刚, 等. 几种典型固体推进剂的燃烧转爆轰实验研究[J]. 火炸药学报, 2010, 33(4): 86-89.  
QIN Neng, LIAO LIN-quan, JIN Peng-Gang, et al. Experimental study on Deflagration-to-detonation Transition of Several Typical Solid Propellants[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2010, 33(4): 86-89.
- [17] 秦能, 廖林泉, 范红杰, 等. 几种典型固体推进剂的危险性能实验研究[J]. 含能材料, 2010, 18(3): 324-329.  
QIN Neng, LIAO LIN-quan, FAN Hong-jie, et al. Experimental study on several typical solid propellants hazard classification[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(3): 324-329.
- [18] 秦能, 裴江峰, 王明星. 一种 RDX-CMDB 推进剂危险性能研究[J]. 含能材料, 2011, 19(6): 725-729.  
QIN Neng, PEI Jiang-feng, WANG Ming-xing. Hazard property of RDX-CMDB propellant[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2011, 19(6): 725-729.
- [19] XUE Liang, ZHAO Fengqi, XING Xiao-ling, et al. Evaluation of Thermal hazard of composite modified doublebase propellant by microcalorimetry method[J]. *Chemical Research Chinese Universities*, 2010, 26(4): 626-629.
- [20] 任晓宁, 李笑江, 刘子如, 等. RDX-CMDB 推进剂的高压热分解与燃烧性能的相关性[J]. 含能材料, 2007, 15(1): 47-49.  
REN Xiao-ning, LI Xiao-jiang, LIU Zi-ru, et al. Correlation between thermal decomposition at high pressure and combustion property for RDX-CMDB propellants[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(1): 47-49.
- [21] 赵玉鑫. NTO/CL-20 基混合炸药的热安全性研究[D]. 中北大学, 2022.  
ZHAO Yu-xin. Study on thermal safety of NTO/CL-20 based mixed explosives[D]. North University of China, 2022.
- [22] 丁黎, 王琼, 王江宁, 等. 高固含量改性双基推进剂的烤燃试验研究[J]. 固体火箭技术, 2014, 37(6): 829-837.  
DING Li, WANG Qiong, WANG Jiang-ning, et al. Study of screw extrusion modified double base (MDB) propellant with high solid content by cook-off test[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2014, 37(6): 829-837.
- [23] 张海军, 聂建新, 王颌, 等. 端羟基聚醚推进剂慢速烤燃尺寸效应[J]. 兵工学报, 2021, 42(9): 1858-1866.  
ZHANG Hai-jun, NIE Jian-xin, WANG Ling, et al. Numerical simulation on size effect of hydroxyl terminated polyether propellant engine during slow cook-off[J]. *Acta Armamentarii*, 2021, 42(9): 1858-1866.
- [24] 冯晓军, 王晓峰, 韩助龙. 炸药装药尺寸对慢速烤燃响应的研究[J]. 爆炸与冲击, 2005, 25(3): 285-88.  
FENG Xiao-jun, WANG Xiao-feng, HAN Zhu-long. The study of charging size influence on the response of explosives in slow cook-off test[J]. *Explosion and Shock Waves*, 2005, 25(3): 285-88.
- [25] 徐双培, 胡双启, 王东青, 等. 壳体密封性对小尺寸弹药快速烤燃响应规律的影响[J]. 火炸药学报, 2009, 32(3): 35-37.  
XU Shuang-pei, HU Shuang-qi, WANG Dong-qing, et al. Effect of shell sealing on the response of small scale ammunition in fast cook-off test[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2009, 32(3): 35-37.
- [26] 雷琛琛, 常双君, 杨雪芹. 低易损性 PBX 炸药烤燃试验方法研究[J]. 广东化工, 2014, 21(4): 43-44.  
LEI Rui-chen, CHANG Shuang-jun, YANG Xue-qin. Research on cook-off test of low vulnerability PBX explosive[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2014, 21(4): 43-44.
- [27] YE Q, YU Y G, LI W F. Study on cook-off behavior of HTPE propellant in solid rocket motor[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2019, 167: 114798.
- [28] DENG H, SHEN F, LIANG Z F, et al. Numerical simulation and experimental study on slow cook-off response characteristics of composite B[J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2020, 1507(2): 022014.
- [29] 牛余雷, 南海, 冯晓军, 等. RDX 基 PBX 炸药烤燃试验与数值计算[J]. 火炸药学报, 2011, 34(1): 32-36.  
NIU Yu-lei, NAN Hai, FENG Xiao-jun, et al. Cook-off test and its numerical calculation of RDX-based PBX explosive[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2011, 34(1): 32-36.
- [30] 冯晓军, 王晓峰. 装药孔隙率对炸药烤燃响应的影响[J]. 爆炸与冲击, 2009, 29(1): 109-112.  
FENG Xiao-jun, WANG Xiao-feng. Influences of charge porosity on cook-off response of explosive[J]. *Explosion and Shock Waves*, 2009, 29(1): 109-112.
- [31] 胡双启, 解朝变, 智小琦, 等. 装药密度与壳体约束对钝化 RDX 慢速烤燃特性的影响[J]. 火炸药学报, 2011, 34(2): 26-28.  
HU Shuang-qi, XIE Zhao-bian, ZHI Xiao-qi. Effect of charge density and restriction of shell on slow cook-off characteristics of passive RDX[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2011, 34(2): 26-28.



## Effect of RDX Content on Thermal Safety of Modified Double base Propellant

CHENG Wan-li<sup>1</sup>, GAO Peng<sup>2</sup>, LV Chun-ling<sup>1</sup>, YU Si-yu<sup>1</sup>, LIU Meng-hui<sup>1</sup>, XIE Mu-yang<sup>1</sup>

(1. School of Environmental and Safety Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China; 2. Xi'an Aisheng Technology Group Co., Ltd, Xi'an 710065, China)

**Abstract:** In order to explore the thermal safety characteristics of modified double base propellants, the thermal decomposition behaviors of modified double base propellants with RDX content of 0, 18%, 46% and 54.6% were studied by differential scanning calorimetry (DSC) respectively, and the thermal decomposition temperatures at different heating rates (2, 5, 10 and 20 °C·min<sup>-1</sup>) were obtained. The apparent activation energy, activation pre-exponential factor, reaction rate, Gibbs free energy, activation enthalpy and activation entropy were calculated by thermal reaction kinetics analysis, and the influence of RDX content on the double base components and apparent activation energy was also analyzed. The response characteristics of modified double base propellants with different RDX contents were obtained by slow cook-off and 5s burst point temperature tests. Results show that when RDX content is 18%, the apparent activation energy is the highest, and the response temperature and the response intensity of slow cook-off test and 5s burst point temperatures all are the lowest. The first decomposition peak temperature of samples moved backward, the apparent activation energy decreased, the slow cook-off response temperature moved to higher temperature, the thermal sensitivity of the system decreased, but the response level increased with the increase of RDX content. The response level is explosion, which could not pass the slow cook-off test when the RDX content is 46% or above. The 5s burst point temperature moves to high temperature with the increase of RDX content and presents a significant rising trend, and the thermal stability of modified double base propellants is improved.

**Key words:** modified double base propellant; RDX content; thermal stability; slow cook-off; 5s burst point

**CLC number:** TJ55

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2022194

(责编:姜梅)