

文章编号:1006-9941(2026)02-0122-08

## CO<sub>2</sub>气氛条件下单基药的能量释放过程及规律研究

李成龙<sup>1,2</sup>,丁亚军<sup>1,2</sup>,肖忠良<sup>1,2</sup>

(1. 南京理工大学化学与化工学院, 江苏 南京 210094; 2. 南京理工大学特种能源材料教育部重点实验室, 江苏 南京 210094)

**摘要:** 针对发射药/超临界二氧化碳(SC-CO<sub>2</sub>)在弹射做功方面的应用潜力需求,通过与N<sub>2</sub>环境对比开展了热分析、静态燃烧与密闭燃烧试验,研究了单基药在CO<sub>2</sub>的热分解与燃烧特性。结果表明,CO<sub>2</sub>环境明显抑制单基药热解过程,其活化能最大值较N<sub>2</sub>环境升高15.53 kJ·mol<sup>-1</sup>;单基药在CO<sub>2</sub>环境下燃烧时间显著延长,7 MPa时较N<sub>2</sub>环境增加1729 ms,且SC-CO<sub>2</sub>中单基药燃烧火焰呈现内白外淡红的特殊形貌;密闭燃烧时,液态CO<sub>2</sub>相变吸热导致单基药点火延迟达12.20 ms,单基药在SC-CO<sub>2</sub>环境下作用时间处于10<sup>-2</sup> s量级。初始压力增加有助于提升单基药在SC-CO<sub>2</sub>环境下能量释放速率。

**关键词:** 单基发射药;CO<sub>2</sub>相变;能量释放;超临界二氧化碳(SC-CO<sub>2</sub>);火焰形貌

中图分类号: TJ55

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2025265

### 0 引言

弹射是指利用弹力、压强等射出,或从斜轨、发射器或其他装置放出或弹出,弹射技术广泛应用于现代战场下海基、陆基、空基武器系统等领域,被弹射的物体包括舰载机、无人机、航空救生座椅、火箭、导弹等。作为弹射装备作用的核心环节,弹射装置性能直接决定了武器的响应速度、作战效能和战场生存能力<sup>[1]</sup>。弹射能量来源及其释放过程决定了弹射装置的性能与应用,弹射装置依据系统作用能源类型可分为化学能弹射、气动弹射、电磁弹射、机械能弹射及混合能源弹射。其中气动弹射因其绿色环保、能量密度较高、结构简单以及重复性好等优点,广泛应用于各作战系统。但在弹射质量超过一定限度时,对传统介质压缩空气需求量会急剧增加<sup>[2]</sup>。

为满足更高的发射要求,需要寻找新的做功介质。根据热力学第一定律,介质通过热力学能变化对外作膨胀功,因此具有更高的比热力学能可以做更多的膨

胀功。而对比空气、N<sub>2</sub>,CO<sub>2</sub>在相同条件下具有更高比热力学能,能够有效提升弹射器工作性能,进一步研究发现超临界CO<sub>2</sub>(SC-CO<sub>2</sub>)在相同压力下比热力学能更高,理论上可以作更多膨胀功,因此SC-CO<sub>2</sub>有望成为气动弹射新介质<sup>[3-5]</sup>。SC-CO<sub>2</sub>临界温度和压力分别为31.20 °C和7.38 MPa,由于其具有特殊的气液等特性,SC-CO<sub>2</sub>广泛应用于医药合成,能源存储、石油开采及热力循环系统等领域<sup>[6-9]</sup>。而利用SC-CO<sub>2</sub>做功弹射仍处于起步阶段,如何高效快速地将CO<sub>2</sub>激发至超临界状态膨胀做功具有重要意义<sup>[10]</sup>。为了进一步研究SC-CO<sub>2</sub>相变及做功过程,研究者们提出火药加热CO<sub>2</sub>的方法。Chen等<sup>[11]</sup>对推进剂加热液态CO<sub>2</sub>开展了数值模拟及实验验证,认为实现可靠和有效的加热需将CO<sub>2</sub>在恒温下储存,并且固体推进剂应轴向排列和放射状燃烧。发射药是一种高能量密度及高燃速的能量源,通过燃烧将化学能转化为热能并实现做功,其释放时间在10<sup>-1</sup> s数量级,压力在10<sup>2</sup> MPa数量级<sup>[12-14]</sup>。因此发射药是激发CO<sub>2</sub>至超临界状态一种可靠能量源,且相较于推进剂,其具有成本低廉、工艺成熟、储存与维护简单等优势。郭春晓<sup>[15]</sup>将SC-CO<sub>2</sub>相变、火药燃气、开口气缸弹射进行了深度融合,建立了火药燃气式CO<sub>2</sub>临界态相变发射内弹道方程,结合弹射装置,完成了发射装置的结构参数的优化设计研究。以上研究验证了利用火药燃烧产生高温燃气耦合CO<sub>2</sub>做功的可行

收稿日期:2025-12-16;修回日期:2026-02-08

网络出版日期:2026-02-11

作者简介:李成龙(1990-),男,助理研究员,主要从事含能材料能量释放规律研究。e-mail:lcl@njjust.edu.cn

通信联系人:丁亚军(1990-),男,副研究员,主要从事发射药与装药设计。e-mail:dyl@njjust.edu.cn

引用本文:李成龙,丁亚军,肖忠良. CO<sub>2</sub>气氛条件下单基药的能量释放过程及规律研究[J]. 含能材料,2026,34(2):122-129.LI Cheng-long, DING Ya-jun, XIAO Zhong-liang. Study on Energy Release Process and Characteristics of Single-base Propellant Under CO<sub>2</sub> Atmosphere[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2026, 34(2):122-129.

性,火药燃烧产生的高温燃气为CO<sub>2</sub>达到超临界状态提供了必要的热量和压力环境。而火药燃烧受初始环境压力及温度影响较大,A. Masunov等<sup>[16]</sup>研究表明CO<sub>2</sub>对燃烧产生催化作用<sup>[16]</sup>。因此掌握火药在CO<sub>2</sub>下燃烧过程能量释放规律至关重要,这为火药装药激发SC-CO<sub>2</sub>形成提供科学指导。

为研究发射药在CO<sub>2</sub>环境下能量释放规律,本研究选用单基12/1管状药作为研究对象,选取N<sub>2</sub>环境作为参照,通过热分析、静态燃烧与密闭燃烧试验,分析其在CO<sub>2</sub>环境下的热分解、燃烧等过程,揭示单基药在CO<sub>2</sub>不同相态下的能量释放规律,为发射药耦合

CO<sub>2</sub>膨胀做功应用提供理论支撑和试验依据。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

试剂:单基12/1管状发射药,辽宁庆阳特种化工有限公司;点火药:A级硝化棉,北方化学工业股份有限公司;CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>,南京文达特种气体有限公司。

仪器:差示扫描量热仪,瑞士梅特勒托利多;加压透明燃烧装置(内腔体积0.5 L),如图1a,自制;密闭燃烧装置(内腔体积180 mL),如图1b,自制;高速摄像机,日本Photron公司FASTCAM Nova S6。

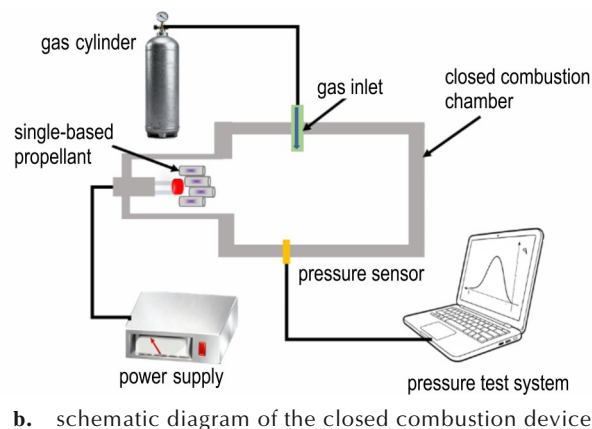
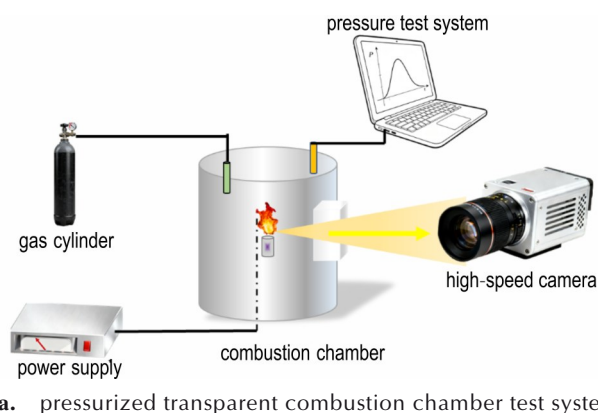


图1 单基药在CO<sub>2</sub>环境能量释放测试装置

Fig.1 Energy release test device for single-based propellant in CO<sub>2</sub> environment

### 1.2 实验过程

采用差示扫描量热仪(DSC)对单基发射药进行热分解性能表征,每次样品量0.50 mg,温度范围100~300 °C,N<sub>2</sub>及CO<sub>2</sub>气氛,吹扫速率50 mL·min<sup>-1</sup>,升温速率为2.5,5,7.5,10 °C·min<sup>-1</sup>。

采用加压透明燃烧装置测试样品火焰特征及燃烧时间。首先将长度为3 cm单基药垂直固定,再将0.3 g点火药包置于单基药上端后密闭装置,调节20 L储气瓶到指定压力后与装置腔体联通,再通过点火丝通电引燃点火药并拍摄火焰形貌。采用密闭燃烧装置测试样品压力特征,将3.0 g样品水平堆叠置于腔体,将0.3 g点火药包置于单基药一侧。装置密闭后,通过高压柱塞泵将所需气体冲入腔体到指定压力,压力稳定后通过点火丝通电引燃点火药,并测试压力。通过处理软件分析得到样品的压力-时间( $p-t$ )曲线,其中点火药燃烧时间为 $dp/dt-t$ 曲线第一个峰的最高值对应的时间。实验环境温度25 °C,CO<sub>2</sub>液化压力为6.43 MPa。当初始压力为5 MPa,CO<sub>2</sub>为气态,当初始压力为7 MPa,

CO<sub>2</sub>为气液混合态。当密闭装置压力、温度高于CO<sub>2</sub>临界点7.38 MPa,31.20 °C时,CO<sub>2</sub>进入超临界态。

## 2 结果与讨论

### 2.1 热分解特性

为研究单基药在CO<sub>2</sub>环境热分解性能,对比N<sub>2</sub>氛围开展了热分析试验,结果如图2。由图2可知,在CO<sub>2</sub>气氛环境下,单基药在不同升温速率下均呈现一个放热峰,这与N<sub>2</sub>环境结果相一致,这是因为单基药主要成分为硝化棉,其受热分解放热呈单一放热峰。在CO<sub>2</sub>环境中,随着升温速率的升高,单基药峰温分别为194.42,201.50,204.00,206.67 °C。这是因为温度梯度作用导致热滞后现象,峰温会随着升温速率提高不断提升。峰形随升温速率加快而愈发尖锐,放热愈加集中。单基药在10 °C·min<sup>-1</sup>升温速率下两种氛围下分解峰温为206.70 °C左右,这与文献<sup>[17]</sup>中硝化棉在相同条件下分解峰209.70 °C非常相近。在相同升

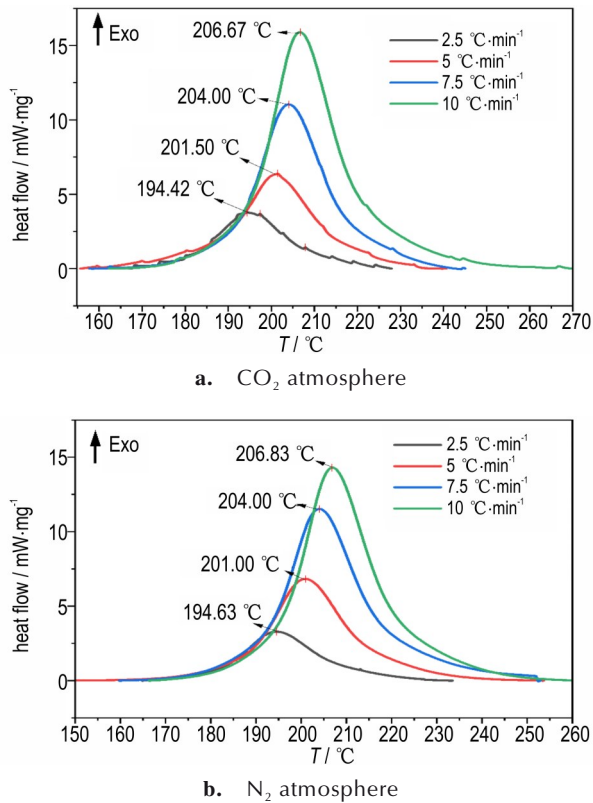


图2 单基药在不同环境DSC曲线

Fig.2 DSC curves of single-based propellant in different environments

温速率下,对比两种气氛环境下峰温相近,且峰形及变化趋势相似。说明CO<sub>2</sub>气氛对比N<sub>2</sub>对单基药的热分解峰温、峰形影响较弱。

## 2.2 热分解动力学

基于以上DSC数据,通过等转换率中Friedman微分方法<sup>[18]</sup>,进一步研究单基药在两种气氛环境下的热分解动力学。固体反应速率方程可表示为式(1)<sup>[19]</sup>:

$$\frac{d\alpha}{dt} = Af(\alpha)\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (1)$$

式中, $\alpha$ 为转化率,%; $t$ 为时间,s; $A$ 为指前因子,s<sup>-1</sup>; $E_a$ 为活化能,kJ·mol<sup>-1</sup>; $T$ 为温度,K; $R$ 为气体常数,f( $\alpha$ )为反应方程。在非等温条件下,式(1)可转换为式(2):

$$\beta \frac{d\alpha}{dT} = Af(\alpha)\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2)$$

式中, $\beta$ 为升温速率,°C·min<sup>-1</sup>,表示为式(3):

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (3)$$

由此Friedman方程为式(4):

$$\ln\left[\beta_i\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_{\alpha,i}\right] = \ln[A_i f(\alpha)] - \frac{E_a}{RT_{\alpha,i}} \quad (4)$$

据此可根据在不同升温速率下 $\ln(d\alpha/dT)$ 与 $1/T$ 进行线性拟合,可获得活化能及指前因子,计算结果如图3。由图3可以看出。 $E_a$ 及 $\text{Log}A$ 变化趋势在两种环境下差异明显。 $E_a$ 及 $\text{Log}A$ 在CO<sub>2</sub>环境中呈先快速上升再保持相对稳定,最后快速下降,而在N<sub>2</sub>环境下先保持相对稳定后快速下降。并且 $E_a$ 及 $\text{Log}A$ 在CO<sub>2</sub>环境下均高于相同转换率下N<sub>2</sub>环境,这说明在CO<sub>2</sub>环境反应更难进行。在N<sub>2</sub>环境转换率为0.1~0.6区间, $E_a$ 由188.25 kJ·mol<sup>-1</sup>变化为198.32 kJ·mol<sup>-1</sup>,期间最高值为203.79 kJ·mol<sup>-1</sup>; $\text{Log}A$ 由18.38转变为19.61,期间最大值为21.73。转换率由0.6~0.9, $E_a$ 下降至131.23 kJ·mol<sup>-1</sup>, $\text{Log}A$ 下降至11.91。反应期间 $E_a$ 平均值为186.13 kJ·mol<sup>-1</sup>, $\text{Log}A$ 平均值为18.21。在CO<sub>2</sub>环境转换率在0.1~0.3区间, $E_a$ 由178.94 kJ·mol<sup>-1</sup>增长至216.63 kJ·mol<sup>-1</sup>, $\text{Log}A$ 由17.35增加至21.73。转换率在0.4~0.7区间, $E_a$ 保持在210 kJ·mol<sup>-1</sup>左右, $\text{Log}A$ 则保持在20左右。当转换率由0.7~0.9, $E_a$ 最终降至133.83 kJ·mol<sup>-1</sup>, $\text{Log}A$ 则降低至12.28。在整个反应期间, $E_a$ 平均值为193.97 kJ·mol<sup>-1</sup>, $\text{Log}A$ 为19.11。图3中 $E_a$ 及 $\text{Log}A$ 存在一定的依赖关系,这归因于动力学补偿效应<sup>[20]</sup>。两种气氛条件下单基药活化能在转换率为0.29处差值最大为15.53 kJ·mol<sup>-1</sup>。

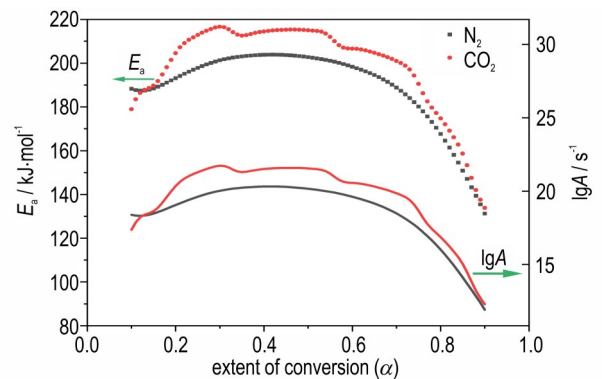


图3 单基药在不同环境的 $E_a$ 及 $\text{Log}A$

Fig.3  $E_a$  and  $\text{Log}A$  of single-based propellant under different environments

分析认为,单基药在两种气氛下 $E_a$ 在总体上呈先增大后减小的趋势,这与俞进阳等人<sup>[21]</sup>研究结果一致,但CO<sub>2</sub>环境 $E_a$ 波动更明显,且活化能更高,说明CO<sub>2</sub>对单基药影响更为显著。此外他们研究表明单基药热分解主要稳定气体产物有CO<sub>2</sub>,几乎没有N<sub>2</sub>。而硝化棉分解首先为均裂氧硝基键(-ONO<sub>2</sub>)产生RCH<sub>2</sub>O和NO<sub>2</sub>,这是主要热解途径,产生的NO<sub>2</sub>大量地滞留在聚合物骨架中。随后NO<sub>2</sub>强氧化性进一步

促进骨架的分解产生CO<sub>2</sub>等气体,此时表现为自催化效果。据此可以推断,CO<sub>2</sub>相较于N<sub>2</sub>气氛下对单基药的热分解动力学有一定影响,CO<sub>2</sub>会延缓单基药分解过程,单基药在两种环境下都表现自催化效果,但CO<sub>2</sub>作为单基药热解主要气体产物,增加环境CO<sub>2</sub>会抑制反应进行,表现为活化能增加。

### 2.3 静态燃烧火焰特性

为研究单基药在CO<sub>2</sub>环境下能量释放过程火焰特性,通过与N<sub>2</sub>环境对比开展实验,结果如图4。由图4可知,单基药火焰形貌、燃烧时间随CO<sub>2</sub>压力变化差异明显。环境压力为3 MPa时(CO<sub>2</sub>为气态),火焰存在1515 ms,相较于N<sub>2</sub>环境增加了958 ms,表明CO<sub>2</sub>环

境对单基药燃烧的抑制。火焰历程分为发展期、稳定燃烧期与熄灭期:0~433 ms内,火焰亮度递增、高度上升,最终呈锥形;649~866 ms为稳定燃烧期,火焰形貌与亮度基本稳定,随后火焰亮度减弱、面积萎缩至熄灭;环境压力为5 MPa时(CO<sub>2</sub>为气态),火焰存在560 ms,相较于N<sub>2</sub>环境增加了190 ms,这说明随着初始压力增加,有助于促进单基药的燃烧。火焰同样经历三阶段:0~160 ms,火焰亮度与面积同步增大;204~400 ms为稳定燃烧期,火焰呈锥形且亮度稳定;之后火焰面积缩小、亮度减弱至熄灭。火焰亮度较3 MPa时显著增强、面积增大,体现初始压力对火焰的明显影响;环境压力为7 MPa时(CO<sub>2</sub>为气液两相),燃烧时间达2033 ms,较同等压力N<sub>2</sub>环境(304 ms)延长1729 ms,较5 MPa的CO<sub>2</sub>环境增加了1573 ms,表明液态CO<sub>2</sub>相变对燃速影响显著,说明液相CO<sub>2</sub>对单基药燃烧抑制作用进一步加强。火焰历程包括缓慢发展期、稳定燃烧期与熄灭期:290~1162 ms,火焰由点状过渡为水滴状,面积递增,内焰呈白色、外焰为淡红色光晕;至1452 ms,火焰形貌略有变化但仍保持较大面积;最后阶段火焰持续缩小至熄灭。药剂点燃后,窗口出现波纹状光晕,推测为CO<sub>2</sub>受热向超临界态转变的现象。

为进一步研究单基药火焰面积变化情况,对图4火焰通过灰度值计算火焰面积,结果如图5。由图5可知,当CO<sub>2</sub>为气态时,火焰面积在5 MPa最大值为303.80 mm<sup>2</sup>,比3 MPa压力下大251.18 mm<sup>2</sup>。这进一步说明了在气态环境下压力的增加会促进单基药的燃烧。这是因为环境压力与单基药化学反应双重作用下导致。压力增加会导致火焰高度呈下降趋势,这增加了气相到固相热传递效应,加速了凝聚相热分解,使

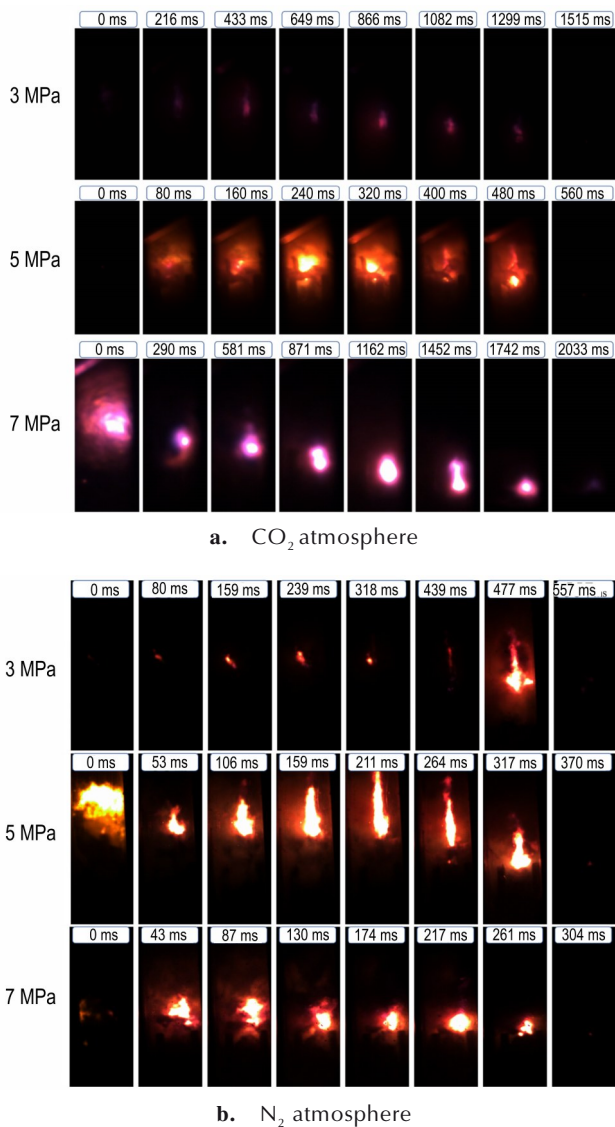


图4 单基发射药在不同氛围燃烧过程火焰形貌  
Fig.4 Flame morphology during combustion of single-base propellant in different atmospheres

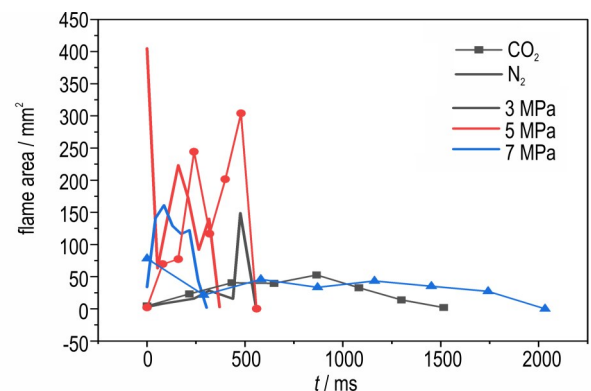


图5 单基发射药在不同氛围下火焰面积  
Fig.5 The flame area of single-based propellant under different atmosphere

得气相反应物增加反应更剧烈, 火焰反应区域超过药剂垂直表面, 整体呈火焰面积增加。随着压力增加, 火焰面积变化越剧烈, 这与单基药反应程度相协同。此时与  $N_2$  环境火焰面积对压力变化规律相一致。而在 7 MPa 压力下, 火焰面积同 3 MPa 环境相差不大, 气相反应程度较弱, 表明液态  $CO_2$  对单基药燃烧抑制。

为研究  $CO_2$  环境对单基药燃烧火焰影响机理, 借鉴同为均质火药中典型双基火药燃烧过程的物理化学模型来描述单基药燃烧, 该模型由帕尔和克劳伍富德提出<sup>[22]</sup>, 如图 6。单基药燃烧火焰为预混火焰, 受一维化学反应过程控制, 化学动力学因素对控制燃烧起着

关键作用。其一维燃烧波结构由固相预热区、固相反应区、嘶嘶区、暗区和二次火焰区五部分组成, 各区的具有不同的物理化学特点并相互渗透, 各区共同特点为随着压力增加厚度减小。固相预热区主要为熔化、蒸发等物理变化。凝聚相反应区为单基药中硝化棉热分解, 使凝聚相反应区温度由  $T_0$  上升到  $T_s$ , 该区是控制燃烧的主导区。一次火焰区主要为凝聚相分解气体产物与带出固体、液体微粒进行反应。暗区主要为气相反应。二次火焰区是反应最后阶段, 发生剧烈的化学反应, 放出大量的热, 使燃烧气体温度急剧上升并发出明亮的光。

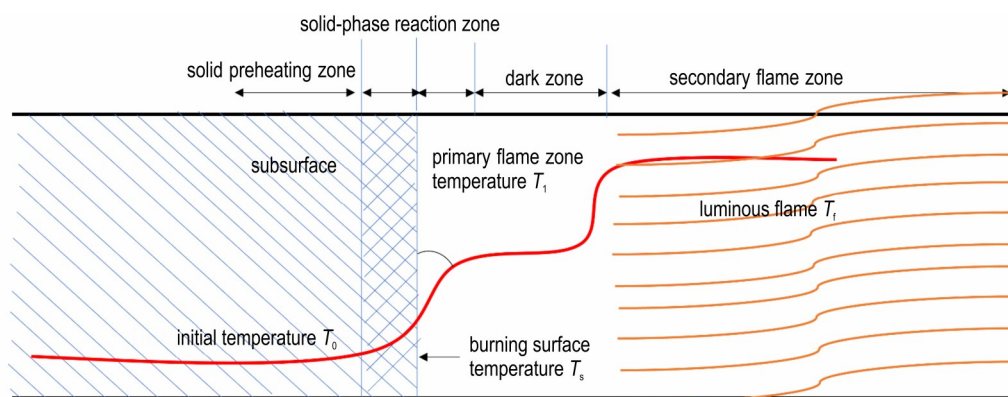


图 6 典型双基火药燃烧过程的物理化学模型

Fig.6 The physicochemical model of the combustion process of typical double-based propellants

结合燃烧的物理化学模型, 再对比不同压力条件下单基药火焰特征如图 7。分析认为, 在压力为 3 MPa 和 5 MPa 时 ( $CO_2$  为气态), 随着压力的增加, 各区厚度都明显下降, 火焰区、暗区、一次火焰区对凝聚相反应区

的热传导作用加强, 使反应区温度上升加快, 提升单基药的热分解速率, 因此其燃烧时间变短。随着反应愈加剧烈, 火焰区单位时间气态产物增多, 该区放热效应更加明显, 温度上升促使火焰更明亮。当火焰区反应产生的气体产物较少时, 随着压力增加其火焰高度下降, 形状由条形变为椭圆形, 而当火焰区反应剧烈椭圆形火焰面积增加。在  $N_2$  环境下, 随着压力增加, 单基药燃烧火焰的形状及亮度、燃烧时间呈现  $CO_2$  环境相似的规律。而在相同压力,  $CO_2$  环境下燃烧时间更长、火焰亮度更低, 这是因为单基药活化能在  $CO_2$  环境下更高, 固相反应区热解过程更难进行, 产生的气相产物及热量较少。在压力为 7 MPa 时 ( $CO_2$  为气液混合态), 此时接近其超临界点。随着单基药点燃后环境温度提升, 液态  $CO_2$  相变吸收大量热量, 这一过程降低了液态  $CO_2$  周围温度, 从而使单基药周围环境温度明显下降, 这降低了各反应区的热传递过程减缓了热分解过程, 导致燃烧时间相较于纯气态环境  $CO_2$  时间更久。当  $CO_2$  进入超临界态时, 可以清晰观察到内焰呈白色、外焰为淡红色光晕。而在超临界  $N_2$  环境下 (超临界温

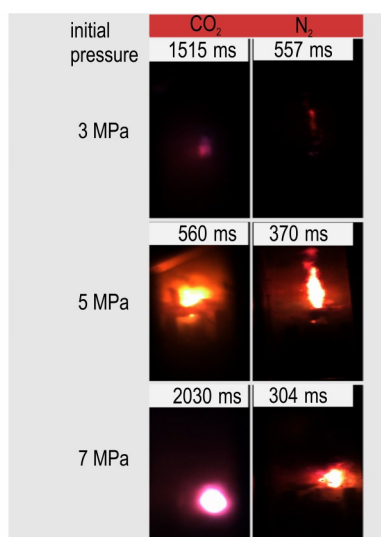


图 7 单基药在  $N_2$  和  $CO_2$  环境下燃烧火焰及时间对比图

Fig.7 Comparison of combustion flame and time for single-based propellant in  $N_2$  and  $CO_2$

度-147.1 °C,超临界压力为 3.39 MPa),N<sub>2</sub>由气态到超临界状态没有相变过程,因此对单基药燃烧影响较弱。

## 2.4 高压能量释放特性

为研究单基药在 CO<sub>2</sub>不同初始压力条件下能量释放特性,通过与 N<sub>2</sub>对比试验获得其  $p-t$  及  $dp/dt-t$  曲线,结果如图 8。由试验结果可知,单基药在 CO<sub>2</sub>不同初始压力下能量释放特性差异明显,相较于 N<sub>2</sub>压力上升存在明显的滞后, $dp/dt-t$  曲线主要存在两个波峰,分别对应点火药及单基药燃烧能量释放过程,随着 CO<sub>2</sub>初始压力增加能量释放速率小幅增加。

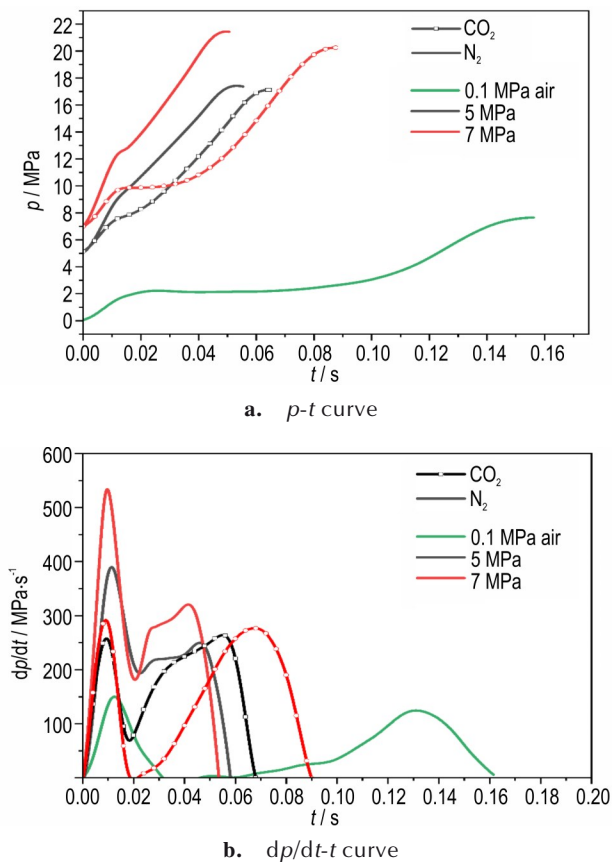


图 8 单基发射药在 CO<sub>2</sub>对比 N<sub>2</sub>氛围中  $p-t$  及  $dp/dt-t$  曲线  
Fig. 8  $p-t$  and  $dp/dt-t$  curves of single-based propellant in CO<sub>2</sub> vs. N<sub>2</sub> atmospheres

不同压力下的核心燃烧特征如下:在 0.1 MPa 空气环境下,点火药在 12.36 ms 燃烧完毕,腔室压力为 1.73 MPa,经历点火延迟后,单基药在 155.49 ms 燃烧结束,压力为 7.63 MPa。初始压力为 5 MPa 条件(CO<sub>2</sub>为气态),在点火阶段,点火药 8.74 ms 内燃尽使腔室压力升至 7.14 MPa, $dp/dt$  最大值为 256.03 MPa·s<sup>-1</sup>,无点火延迟。相较于同等压力 N<sub>2</sub> 条件,压力减少

1.08 MPa, $dp/dt$  最大值减少了 132.25 MPa·s<sup>-1</sup>。单基药燃烧阶段,在第 64.55 ms 燃烧结束,最终压力为 17.11 MPa, $dp/dt$  最大值为 264.51 MPa·s<sup>-1</sup>。相较于 0.1 MPa 空气条件,燃烧时间大幅缩短,压力显著增加。单基药燃温约 3000 K,推测此时 CO<sub>2</sub> 由气态全部转变为 SC-CO<sub>2</sub> 状态。相较于同等压力 N<sub>2</sub> 条件,燃烧时间增加了 11.75 ms,最终压力减小了 0.31 MPa。说明 CO<sub>2</sub> 在气态及超临界态都抑制单基药的燃烧。

初始压力为 7 MPa 条件(CO<sub>2</sub>为气液混合态)。在点火阶段,点火药 8.72 ms 内燃尽使腔室压力升至 9.31 MPa,压力增长率最大值为 291.68 MPa·s<sup>-1</sup>,经 12.20 ms 点火延迟后开展单基药燃烧阶段,于第 90.23 ms 燃烧结束,最终压力 20.17 MPa,期间压力增长率最大值为 278.61 MPa·s<sup>-1</sup>。结合静态火焰结果,推测此时 CO<sub>2</sub> 由气液混合状态全部转变为 SC-CO<sub>2</sub>。相较于 5 MPa 初始压力,燃烧时间增加了 25.68 ms,最终压力增加了 3.06 MPa,点火阶段压力增长率最大值增加了 35.65 MPa·s<sup>-1</sup>,燃烧阶段压力增长率最大值增加了 14.1 MPa·s<sup>-1</sup>。说明 CO<sub>2</sub> 初始状态影响单基药能量释放,随着 CO<sub>2</sub> 初始压力增加点火药能量释放速率和单基药能量释放速率明显增加。相较于同等压力 N<sub>2</sub> 条件,燃烧时间增加了 41.98 ms,最终压力减小了 1.28 MPa。进一步说明 CO<sub>2</sub> 对单基药燃烧的抑制作用。

分析认为,当单基药燃烧激发 CO<sub>2</sub> 由气态至超临界态时,CO<sub>2</sub> 对单基药的点火及燃烧影响主要是 CO<sub>2</sub> 分子对热分解的抑制,表现为相对于 N<sub>2</sub> 条件点火压力及最终压力下降,压力增长率最大值降低及燃烧时间增加。当单基药燃烧激发 CO<sub>2</sub> 由气液混合态至超临界态时,CO<sub>2</sub> 表现除了气态对燃烧的抑制影响外,液态相变吸热会吸收点火药及单基药燃烧过程释放的热量,使点火药及单基药燃烧过程热量传递减少,热量供给不足延长了单基药固相阶段的热分解诱导期,温度下降直接导致其燃速降低。表现为相较于 N<sub>2</sub> 条件存在点火延迟,燃烧时间增加,压力下降。

## 2.5 CO<sub>2</sub> 环境下单基药的能量释放机理

根据上述实验结果,总结了单基药激发气液混合态 CO<sub>2</sub> 至超临界态能量释放机理。总共分为三个过程。一是点火药燃烧期(早期):点火药点燃、释放少量热量和气体,使密闭腔体中环境温度高于 31.20 °C,压力高于 7.38 MPa,液态及气态 CO<sub>2</sub> 开始向 SC-CO<sub>2</sub> 转化、单基药局部环境温度降低,如图 3a 中初始阶段内焰呈白色、外焰为淡红色光晕;二是部分 CO<sub>2</sub> 向

SC-CO<sub>2</sub>转化期(中期),经过一定延迟时间后,发射药被点燃、释放大能量和气体、密闭腔体中压力和温度继续增加、部分CO<sub>2</sub>向SC-CO<sub>2</sub>转化、单基药局部环境温度持续降低,环境中的CO<sub>2</sub>抑制燃烧过程,如图2单基药反应活化能上升;三是大部分CO<sub>2</sub>向SC-CO<sub>2</sub>转化放热期(后期),单基药稳定燃烧过程释放大热量,环境温度和压力快速上升,如图8a压力曲线。其中一部分热量激发大部分CO<sub>2</sub>向SC-CO<sub>2</sub>转化,另一部分传递单基药固相,此时单基药局部环境温度呈持续增大。

### 3 结论

针对单基药在CO<sub>2</sub>环境下燃烧过程,采用热分析、加压透明燃烧、密闭燃烧方法,对比N<sub>2</sub>环境分析了单基药的活化能、静态火焰形貌及燃烧时间、高压能量释放等特性,研究了CO<sub>2</sub>气氛条件下单基药的能量释放过程及规律,主要结论如下:

(1) CO<sub>2</sub>相较于N<sub>2</sub>对单基药热分解性能有一定影响,活化能在CO<sub>2</sub>环境明显升高,最大差值为15.53 kJ·mol<sup>-1</sup>,说明CO<sub>2</sub>环境抑制单基药热解过程。

(2) 在静态环境下燃烧,气态CO<sub>2</sub>条件火焰变化规律为:随着压力增加,火焰亮度明显增强,火焰高度下降,火焰形状由细长形转变为椭圆形,这与N<sub>2</sub>环境规律相似。单基药在CO<sub>2</sub>环境燃烧时间更长,这与热分解规律一致。7 MPa初始压力下CO<sub>2</sub>环境燃烧时间较N<sub>2</sub>环境多1729 ms,并且在SC-CO<sub>2</sub>环境下单基药燃烧内焰呈白色、外焰为淡红色光晕。

(3) 在密闭环境燃烧,SC-CO<sub>2</sub>会抑制单基药热解过程。由于液态CO<sub>2</sub>相变吸热降低环境温度,单基药点火存在延迟,延迟时间为12.20 ms,单基药在SC-CO<sub>2</sub>作用时间为10<sup>-2</sup> s级。初始压力增加有助于提升单基药在CO<sub>2</sub>环境下能量释放速率。

#### 参考文献:

- [1] 刘夏, 许剑, 李笑宇, 等. 气动弹射系统研究进展[J]. 航空学报, 2024, 45(22): 17-41.  
LIU Xia, XU Jian, LI Xiao-yu, et al. Research progress on pneumatic catapult systems[J]. *Journal of Astronautics*, 2024, 45(22): 17-41.
- [2] FAHLSTROM P G, GLEASON T J. Introduction to UAV systems, Fourth Edition[M]. New Jersey: Wiley, 2012: 249-260
- [3] YAO H X, WEI X Z, YE H. Supercritical carbon dioxide as a new working medium for pneumatic launch: A theoretical study[J]. *Defence Technology*, 2021, 17(4): 1296-1306
- [4] LI C, WEN J, WANG S, et al. Thermodynamic analysis on Rapid pressurization of supercritical CO<sub>2</sub> for pneumatic launch performance [J]. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 2021, 53: 101710.
- [5] 文键, 李超龙, 王悠悠, 等. CO<sub>2</sub>用于气动弹射的可行性分析[J]. 宇航学报, 2021, 42(10): 1335-1342.  
WEN Jian, LI Chao-long, WANG You-you, et al. Feasibility analysis of CO<sub>2</sub> used in pneumatic catapult[J]. *Journal of Astronautics*, 2021, 42(10): 1335-1342.
- [6] ALCALDE S, PORCAR R, DE LA PUENTE M L, et al. Continuous-flow supercritical CO<sub>2</sub> platform for In-situ synthesis and purification of small molecules for drug discovery [J]. *Organic Process Research & Development*, 2023, 27(2): 276-285.
- [7] BEHNOUS D, CARNEIRO J, CARRO A, et al. Optimising supercritical CO<sub>2</sub> saturation and reservoir conditions for geological energy storage with transcritical carbon dioxide systems[J]. *Journal of Energy Storage*, 2025, 139: 118924.
- [8] AO X, RAO Y, LI H, et al. Flow-solid coupled analysis of shale gas production influenced by fracture roughness evolution in supercritical CO<sub>2</sub>-slickwater systems [J]. *Energies*, 2025, 18(21): 5569.
- [9] JIN K, KRISHNA A B, WONG Z, et al. Thermohydraulic experiments on a supercritical carbon dioxide-air microtube heat exchanger[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2023, 203: 123840.
- [10] 陈延伟, 曹明磊, 李奇. 超临界二氧化碳相变做功发射技术研究[J]. 兵器装备工程学报, 2024, 45(4): 224-228.  
CHEN Yan-wei, CAO Ming-lei, LI Qi. Research progress and prospect of supercritical carbon dioxide phase transition work technology [J]. *Journal of Ordnance Equipment Engineering*, 2024, 45(4): 224-228.
- [11] CHEN D, LIN Z, YAO H, et al. Theoretical and experimental study on constant volume heating of CO<sub>2</sub> by solid propellant[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2022, 214: 118850.
- [12] 肖忠良, 王泽山. 发射药科学技术总体认识与理解[J]. 火炸药学报, 2004(3): 1-6.  
XIAO Zhong-liang, WANG Ze-shan. The understanding and comprehension of science and technology for propellant [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2004(3): 1-6.
- [13] 李成龙, 李雯佳, 丁亚军, 等. 绿色火炸药进展与未来[J]. 科学通报, 2023, 68(25): 3311-3321.  
LI Cheng-long, LI Wen-jia, DING Ya-jun, et al. Progress and future of green explosives and propellants[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2023, 68(25): 3311-3321.
- [14] 肖忠良, 丁亚军, 李纯志. 发射药与装药技术发展展望[J]. 含能材料, 2024, 32(8): 864-870.  
XIAO Zhong-liang, DING Ya-jun, LI Chun-zhi. Development prospect of gun propellant and charge technology[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2024, 32(8): 864-870.
- [15] 郭春晓. 二氧化碳相变发射机理与内弹道建模研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2025.  
GUO Chun-xiao. Study on CO<sub>2</sub> phase change launch mechanism and interior ballistics modeling [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2025.
- [16] MASUNOV A E, WAIT E E, ATLANOV A A, et al. Quantum chemical study of supercritical carbon dioxide effects on combustion kinetics [J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2017, 121(19): 3728-3735.
- [17] 赵宁宁, 马海霞, 姚二岗, 等. Al/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>对硝化棉热分解过程的

- 影响[J]. 火炸药学报, 2023, 46(8): 715-723.
- ZHAO Ning-ning, MA Hai-xia, YAO Er-gang, et al. Effect of Al/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the thermal decomposition process of nitrocellulose[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2023, 46(8): 715-723.
- [18] PU C, LUAN Y, WANG Y, et al. Thermal kinetics and flash DSC experimental validation of conventional nitrocellulose and ladder-structured nitrocellulose under non-isothermal condition[J]. *Combustion and Flame*, 2024, 260: 113216.
- [19] KOGA N, VYAZOVKIN S, BURNHAM A K, et al. ICTAC Kinetics Committee recommendations for analysis of thermal decomposition kinetics [J]. *Thermochimica Acta*, 2023, 719: 179384.
- [20] BESSA W, TRACHE D, GHALMI C, et al. Curing kinetics of composites based on benzoxazine resin and microcrystalline cellulose modified by phosphorus salt[J]. *Thermochimica Acta*, 2024, 735: 179718.
- [21] 俞进阳, 陈利平, 彭金华. 退役单基药的热分解行为[J]. 火炸药学报, 2013, 36(1): 73-77.
- YU Jin-yang, CHEN Li-ping, PENG Jin-hua. Thermal decomposition behavior of retired single-based propellant [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2013, 36(1): 73-77.
- [22] 李国平, 王晓青, 罗运军. 火炸药物理化学性能[M]. 北京: 国防工业出版社, 2020: 198-207.
- LI Guo-ping, WANG Xiao-qing, LUO Yun-jun. Physicochemical Properties of Explosives and Propellants[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2020: 198-207.

## Study on Energy Release Process and Characteristics of Single-base Propellant Under CO<sub>2</sub> Atmosphere

LI Cheng-long<sup>1,2</sup>, DING Ya-jun<sup>1,2</sup>, XIAO Zhong-liang<sup>1,2</sup>

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China; 2. Key Laboratory of Special Energy Materials, Ministry of Education, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

**Abstract:** To address the application potential and demand of propellant/supercritical carbon dioxide (SC-CO<sub>2</sub>) in ejection work, thermal analysis, static combustion and closed combustion tests were carried out in comparison with a N<sub>2</sub> environment, to investigate the thermal decomposition and combustion characteristics of single-based propellant in CO<sub>2</sub>. The results show that the CO<sub>2</sub> atmosphere significantly suppresses the pyrolysis process of single-based propellant, and its maximum activation energy is 15.53 kJ·mol<sup>-1</sup> higher than that in N<sub>2</sub> atmosphere. The combustion time of single-based propellant in CO<sub>2</sub> is remarkably prolonged, increasing by 1729 ms at 7 MPa compared with the N<sub>2</sub> environment. Moreover, the combustion flame of single-based propellant in SC-CO<sub>2</sub> exhibits a special morphology with an inner white core and outer pale red periphery. During closed combustion, the phase change and heat absorption of liquid CO<sub>2</sub> lead to an ignition delay of single-based propellant up to 12.20 ms, and the action duration of single-based propellant in SC-CO<sub>2</sub> is on the order of 10<sup>-2</sup> s. Increasing the initial pressure helps to improve the energy release rate of single-based propellant in the SC-CO<sub>2</sub> environment.

**Key words:** single-based propellant; CO<sub>2</sub> phase change; energy release; supercritical carbon dioxide(SC-CO<sub>2</sub>); flame morphology

**CLC number:** TJ55

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2025265

(责编: 高毅)