

文章编号: 1006-9941(2012)01-0067-04

含 CL-20 改性双基推进剂的能量计算与分析

金溪, 王江宁, 宋秀铎, 谢波

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 借助 REAL 软件, 采用最小自由能法计算了含不同量六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)、黑索今(RDX)、Al 的改性双基推进剂的能量特性。研究了 CL-20、RDX、Al 含量变化对该推进剂能量特性的影响。结果表明: 随着 CL-20 含量的提高, 该推进剂的理论比冲、燃烧温度、氧平衡和燃气平均分子量大幅度增加; 在含 CL-20 改性双基推进剂中加入 Al 粉可进一步提高推进剂的能量, 但 Al 粉含量应使体系氧平衡系数大于 0.53, 否则将降低能量。

关键词: 物理化学; 六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20); 改性双基推进剂; 能量特性; 理论比冲

中图分类号: TJ55; O64

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.01.016

1 引言

改性双基推进剂是一类综合性能优良的固体推进剂。CL-20 是全世界公认的最有应用前景的高能量密度材料(HEDC)之一^[1], 将其加到推进剂配方中, 更有利于推进剂充分燃烧和能量释放^[2]。研究表明, 以叠氮缩水甘油醚(GAP)/CL-20 为基的交联改性双基推进剂(XLDB), 与正在使用的 XLDB 推进剂相比, 体积比冲提高 10%, 同时表现出高燃速、低压力指数和低温度系数的特性, 满足大多数火箭发动机的要求, 且通过了发动机点火实验^[3-6]; 添加 CL-20 的 NEPE 推进剂能够显著提高能量密度和改善体系氧平衡^[7]。但有关用 CL-20 改善改性双基推进剂能量性能的报道较少, 本研究通过改变氧化剂含量, 设计了不同改性双基推进剂配方, 以期通过 CL-20 改善改性双基推进剂的能量性能, 指导含 CL-20 的新型研究高能改性双基推进剂。

2 方法与条件

采用最小自由能法, 通过改变 CL-20 含量, 用 REAL 系统计算了设计配方的氧平衡(OB)、理论比冲(I_{sp})、燃烧温度(T_c)、密度(ρ)及燃气平均分子量(M_g), 并用这些参数表征和评定推进剂的能量特性, 若无特别说明, 均为 10 MPa 下的计算结果。

收稿日期: 2011-02-25; 修回日期: 2011-04-15

作者简介: 金溪(1987-), 女, 主要从事固体推进剂研究。

e-mail: jinxi3810@163.com

3 计算结果及讨论

3.1 RDX、CL-20 含量对改性双基推进剂能量性能的影响

为研究 CL-20 与 RDX 改性双基推进剂能量, 设计了含 RDX 的 R-1 ~ R-7 和含 CL-20 的 C-1 ~ C-7 配方, 其中 R-1 配方为 NC = 49.7%, NG = 46%, 催化剂、工艺添加剂等其它组分为 4.3%。R-2 ~ R-7 配方是在 R-1 的基础上, NC、NG 分别降低 5%, 而 RDX 以 10% 的比例增加。其它组分含量保持不变。C-1 ~ C-7 的 CL-20 改性双基推进剂依次类推, 用 CL-20 替代 RDX 即可。表 1、表 2 分别为 RDX 改性双基推进剂(R-1 ~ R-7)和 CL-20 改性双基推进剂(C-1 ~ C-7)的能量性能计算结果。

由表 1 可知, RDX 含量每增加 10%, 理论密度、理论比冲、燃温分别以平均 $0.018 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 、 $29.9 \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 54.4 K 的增量增加, 但体系的氧平衡和燃气分子量却以平均 0.001 及 0.12 减小。氧平衡下降, 燃烧不充分, 导致燃烧产物反应不完全, 因而燃气平均分子量也随之略有下降。

由表 2 可知, CL-20 含量每增加 10%, 氧平衡、理论密度、理论比冲、燃温、燃气平均分子量分别以平均 0.001 、 $0.034 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 、 $41.1 \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 103.3 K 、 0.24 的增量增加。密度、理论比冲、燃温与含量的关系基本为线性关系。

对比表 1、表 2 可知, CL-20 与 RDX 均可提高双基推进剂的理论比冲和燃烧温度, 但提高幅度有所不同。当氧化剂含量为 10% 时, 与空白配方相比较,

CL-20/CMDB推进剂的理论比冲和燃烧温度,分别提高了 $44.2 \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 123.2 K ,提高幅度分别为 1.87% 、 4.28% 。而RDX/CMDB推进剂的理论比冲、燃烧温度提高了 $30.4 \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 58.4 K ,提高幅度分别为 1.28% 、 2.1% 。因而相同含量的CL-20和RDX,CL-20提高CMDB推进剂的能量幅度明显高于RDX。这是因为CL-20的含氧量比RDX高,可以有效地改善推进剂的氧平衡条件,推进剂氧系数随CL-20含量的增加而增大,氧系数的增大使反应进行更完全,热能释放更充分,尽管CL-20改性双基推进剂体系燃气平均分子量略有增加,但通过计算,含CL-20改性双基推进剂体系中,燃烧温度与平均燃气分子量的比值(T_c/M_g)要远远大于含RDX改性双基推进剂体系的比值,因此,CL-20提高改性双基推进剂能量的效果仍然是显著的。表2所示推进剂氧平衡和燃气平均分子量的增大是CL-20改性双基推进剂能量释放规律研究的主要问题。CL-20和RDX改性双基推进剂能量性能对比如图1所示。

表1 RDX含量变化对改性双基推进剂能量的影响

Table 1 Effects of RDX content on energy of CMDB propellants

No.	content/%		property parameters			
	RDX	OB	ρ /g·cm ⁻³	I_{sp} /N·s·kg ⁻¹	T_c /K	M_g
R-1	0	0.671	1.673	2366.6	2782.4	25.79
R-2	10	0.670	1.691	2397.0	2840.8	25.67
R-3	20	0.669	1.709	2427.2	2897.7	25.55
R-4	30	0.668	1.727	2457.1	2953.1	25.43
R-5	40	0.667	1.744	2486.7	3006.8	25.31
R-6	50	0.665	1.762	2516.0	3059.0	25.18
R-7	60	0.664	1.779	2545.1	3109.6	25.05

Note: OB is oxygen balance, I_{sp} , T_c , M_g is theoretical specific impulse, combustion temperature, and burned gas average molecular mass.

表2 CL-20含量变化对改性双基推进剂能量的影响

Table 2 Effects of CL-20 content on energy of CMDB propellants

No.	content/%		property parameters			
	RDX	OB	ρ /g·cm ⁻³	I_{sp} /N·s·kg ⁻¹	T_c /K	M_g
C-1	0	0.671	1.674	2366.6	2782.4	25.79
C-2	10	0.679	1.707	2410.8	2905.6	26.07
C-3	20	0.687	1.740	2454.1	3023.2	26.34
C-4	30	0.696	1.775	2496.0	3133.2	26.60
C-5	40	0.706	1.808	2536.1	3234.5	26.83
C-6	50	0.717	1.842	2575.3	3323.9	27.04
C-7	60	0.729	1.876	2612.9	3402.7	27.22

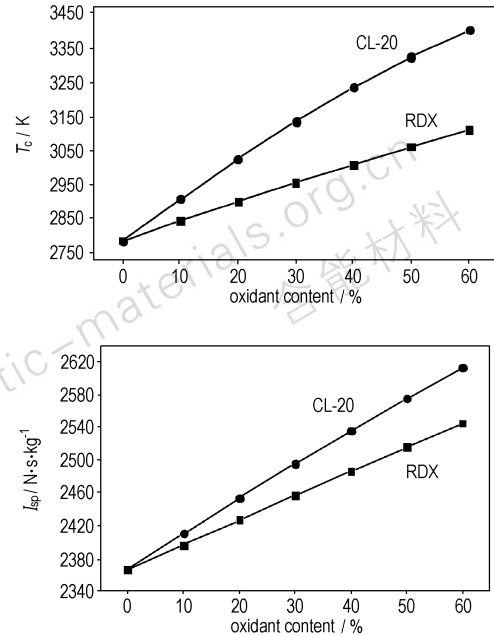


图1 氧化剂含量对CMDB推进剂理论比冲及燃烧温度的影响

Fig. 1 Effects of oxidants contents on the specific impulse and combustion temperature of CMDB propellants

由图1可知,随CL-20和RDX添加量的增加,CL-20和RDX提高改性双基推进剂燃烧温度和理论比冲的斜率分别为 10.39 、 5.45 和 4.11 、 2.97 ,说明CL-20提高能量的幅度更大。

3.2 CL-20部分取代RDX对CMDB推进剂能量性能的影响

为研究CL-20/RDX改性双基推进剂能量,将CL-20逐步取代体系中的RDX,研究CMDB推进剂能量性能的变化。其中A-1~A-7配方中NC=24.7%,NG=21%,催化剂、工艺添加剂等其它组分含量为4.3%,CL-20与RDX共计50%。

表3 CL-20/RDX组合对改性双基推进剂能量的影响

Table 3 Effects of CL-20/RDX contents on energy of CMDB propellants

No.	content/%		property parameters				
	RDX	CL-20	OB	ρ /g·cm ⁻³	I_{sp} /N·s·kg ⁻¹	T_c /K	M_g
A-1	50	0	0.665	1.762	2516.0	3059.0	25.18
A-2	45	5	0.669	1.770	2522.5	3088.3	25.36
A-3	40	10	0.675	1.778	2528.8	3117.3	25.55
A-4	30	20	0.685	1.794	2541.0	3173.6	25.92
A-5	20	30	0.695	1.810	2552.7	3227.6	26.29
A-6	10	40	0.706	1.826	2564.2	3277.6	26.66
A-7	0	50	0.717	1.842	2569.9	3301.2	26.85

由表 3 可知,CL-20 每取代 10% RDX,体系中的氧平衡、能量密度、理论比冲以及燃烧温度平均增加 0.01、0.016 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 、11.9 $\text{N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$ 及 54.5 K,提高幅度分别为 1.5%、0.9%、0.4%、1.7%。

由此可见,用 CL-20 取代 CMDDB 推进剂中的 RDX 后,推进剂的理论比冲、燃烧温度、平均燃气分子量均增加,表明 CL-20 在 CMDDB 推进剂体系中起主导作用。CL-20 取代 RDX 提高比冲的主要原因是由于 CL-20 本身的能量大于 RDX,加入 CL-20 后,其分子中张力能的存在,使其生成热正值增加,从而有利于燃烧温度的提高,而且 CL-20 的氧含量比 RDX 高,可以使推进剂中各组分燃烧更加充分,能量释放更完全。

3.3 Al 含量对 CL-20 改性双基推进剂能量性能的影响

表 4 列举了含 Al 的 B 系列配方当 CL-20 为 45%,铝含量由 3%~20% 变化时,CL-20 改性双基推进剂能量的变化规律。其中 B-1 配方为 NC=26.7%,NG=22%,催化剂、工艺添加剂等其它组分占 4.3%。B-1~B-11 配方中,Al 含量每增加 2%,NC、NG 含量分别减少 1%,其它组分含量不变。

表 4 含量变化对含 CL-20 改性双基推进剂能量的影响

Table 4 Effects of Al content on energy of CMDDB propellants with CL-20

No.	content/%		property parameters				
	CL-20	Al	OB	ρ / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	I_{sp} / $\text{N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$	T_c /K	M_g
B-1	45	3	0.688	1.857	2610.7	3422.6	27.28
B-2	45	5	0.669	1.874	2641.3	3508.5	27.47
B-3	45	7	0.651	1.899	2670.9	3595.8	27.66
B-4	45	9	0.632	1.921	2700.1	3683.4	27.84
B-5	45	11	0.613	1.943	2728.9	3769.0	28.03
B-6	45	13	0.595	1.964	2757.1	3848.0	28.23
B-7	45	15	0.577	1.986	2782.3	3913.4	28.42
B-8	45	17	0.558	2.007	2806.2	3946.4	28.62
B-9	45	20	0.530	2.039	2804.8	3910.3	28.88
B-10	45	23	0.504	2.086	2705.9	3798.7	29.25
B-11	45	25	0.486	2.090	2628.7	3664.7	29.40

表 5 CL-20/RDX 含量变化对含铝改性双基推进剂能量的影响

Table 5 Effects of CL-20/RDX/Al content on energy of CMDDB propellants

No.	content/%			property parameters				
	Al	RDX	CL-20	OB	ρ / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	I_{sp} / $\text{N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$	T_c /K	M_g
M-1	5	45	0	0.626	1.822	2597.2	3277.9	25.77
M-2	5	35	10	0.636	1.822	2607.5	3333.7	26.14
M-3	5	25	20	0.645	1.838	2617.7	3386.8	26.52
M-4	5	15	30	0.655	1.854	2627.4	3437.6	26.90
M-5	5	5	40	0.664	1.870	2636.9	3485.5	27.28
M-6	5	0	45	0.669	1.878	2641.3	3508.5	27.47

由表 4 可知,Al 含量每增加 2%,氧平衡减小 0.019,密度增加 0.022 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。Al 含量小于 20% 时,理论比冲和燃烧温度分别可提高 5.1% 和 11%; 大于 20% 时,燃烧温度和理论比冲却迅速降低了 6.3% 和 6.2%。

随着 Al 含量的增加(Al < 20%),虽然氧平衡系数有所降低,但此时体系中的含氧量仍可以使 Al 粉充分燃烧,而且 Al 粉的增加可以使推进剂的总燃烧热值不断增加,有利于火焰温度和气相反应热向燃面反馈热值的增加,对提高推进剂的能量和燃速有利,因而 CMDDB 推进剂体系的燃烧温度和理论比冲也可以大幅度的提高。而且,在 Al 和 CL-20 的正加和作用下,体系的能量密度也不断增加,高固体含量更有利于能量的提高。这说明在低 Al 配方中,Al 含量的增加可以提高 CMDDB 推进剂的能量。但当 Al 含量提高到 20% 后,理论比冲反而有所减少,当然,总冲还可能随密度比冲的提高而增大,但密度的增大毕竟有限。因此,此时与能量特性密切相关的 T_c 已经开始下降了。这是因为多 Al 体系需氧量较高,但氧平衡系数小于 0.53,体系处于贫氧状态,不能使 Al 全部氧化成凝聚态 Al_2O_3 ,造成两相流损失增加,从而降低体系的能量。因此在含 CL-20 改性双基推进剂配方设计中,Al 含量不宜过高,应保证体系氧平衡大于 0.53。

3.4 CL-20 与 RDX 组合变化对含铝 CMDDB 推进剂能量特性的影响

固定 CMDDB 推进剂中 Al 的添加量,研究 CL-20 与 RDX 组合变化对体系能量特性的变化规律。从上述讨论可以看出,Al 粉含量的增加可提高推进剂能量,但过高含量也会降低能量性能,因此选取可保证体系氧平衡大于 0.53 时的 Al 粉含量(Al=5%)。M-1~M-6 配方中,NC 与 NG 含量分别为 24.7% 和 21%,催化剂、工艺添加剂等其他组分占 4.3%,CL-20 与 RDX 共计 45%,计算结果见表 5。

由表 5 可知,当 Al 含量为 5% 时,用 10% CL-20 取代基础配方中 RDX 后,氧平衡、理论比冲和燃烧温度分别提高了 0.01、10.3 $\text{N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、55.8 K。这是

因为CL-20有较高的氧平衡系数,随着CL-20含量的增加,体系中的氧平衡也随之增大,更有利于体系中Al粉的充分燃烧和能量的释放。并且Al粉可增加推进剂的总燃烧热值,有利于气相反应热向燃面反馈热值的增加,从而增加体系的能量。在Al粉以及CL-20的双重作用下,体系的能量大幅度的提高。

4 结 论

(1) 与RDX相比,CL-20可大幅度提高CMDB推进剂的密度、比冲以及燃烧温度。

(2) 加入Al粉可大幅度提高含CL-20改性双基推进剂体系的能量,但推进剂中Al含量不宜过高,应控制氧平衡系数大于0.53,否则Al无法完全燃烧,影响体系能量的释放。

(3) 在低Al推进剂配方(Al含量为5%)中,用CL-20替代RDX后,可较大提高推进剂的比冲。当CL-20添加量为45%时,比冲可达 $2641.3 \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$ (269 s),该配方通过优化和工艺研究可实现高能推进剂技术。

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 Defence Industry Press,2005.

- [2] 宋会彬,刘云飞,姚维尚,等. 含CL-20的NEPE固体推进剂的性能[J]. 火炸药学报,2006,29(4): 44-46.
SONG Hui-bing, LIU Yun-fei, YAO Wei-shang, et al. Properties of NEPE solid propellant containing hexanitrohexaazaisowurtzitanane [J]. *Chinese Journal Of Explosives & Propellants*, 2006, 29 (4): 44-46.
- [3] 陈沛,赵风起,李上文,等. 国外对高能密度材料CL-20在固体推进剂中的应用研究[J]. 飞航导弹,2002,21(2): 57-60.
CHEN Pei, ZHAO Feng-qi, LI Shang-wen, et al. Abroad on the high energy density material CL-20 in the study of solid propellant [J]. *Winged Missiles Journal*, 2002, 21 (2): 57-60.
- [4] Lobbecke S, Bohn M A, Pfeil A, et al. Thermal behavior an stability of HNIW (CL-20) [C] // Proceedings of 29th International Conference of ICT, Karlsruhe, 1998.
- [5] Parr R G, Yang W. Density-functional theory of atoms and molecules. Oxford Univ Press. 1989.
- [6] Patil D G, Brill, T B. Thermal decomposition of energetic materials 59. Characterization of residue of Hexanitro2 hexazaisowurtzitanane. *Combustion and Flame*, 1993(92): 45-48.
- [7] 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-min, JIN Shao-Hua, et al. Energetic characteristics of NEPE low signature propellant containing hexanitrohexaazaisowurtzitanane (CL-20) [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2001, 9(4): 145-149.
- [8] 代志高,吴京汉,项丽,等. CL-20基高能低特征信号推进剂性能初探[J]. 化学推进剂与高分子材料,2009,7(6): 48-50.
DAI Zhi-gao, WU Jing-han, XIANG Li, et al. Preliminary study of properties of high energy and low signature CL-20 based solid propellants [J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2009, 7(6): 48-50.

Calculation and Analysis on Energy Characteristics of Composite Modified Double-based Propellant Containing CL-20

JIN Xi, WANG Jiang-ning, SONG Xiu-duo, XIE Bo

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

Abstract: With the help of REAL software, the energy characteristics of composite modified double-based propellant containing different ratio of CL-20, RDX and Al were calculated using least free energy method. The effect of hexanitrohexaazaisowurtzitanane (CL-20), RDX and Al content changing on the energetic characteristics of the propellant was studied. The results show that with increasing the CL-20 content, the theoretical specific impulse, combustion temperature, oxygen balance and average molecular weight of combustion gas increase significantly. With adding more aluminum, the energetic parameters of the propellant increase, but Al content should be suitable to ensure the coefficient of oxygen balance higher than 0.53, otherwise energy parameters of the propellant will be reduced.

Key words: physical chemistry; hexanitrohexaazaisowurtzitanane (CL-20); composite modified double-based (CMDB) propellant; energy characteristic; specific impulse

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.01.016