

文章编号:1006-9941(2021)09-0827-06

TKX-50/CL-20 复配在固体推进剂中应用效能的预估

王伟¹,王健²,付晓梦¹,史钰¹,李春涛¹,徐国舒¹,王芳¹,李伟¹

(1. 航天化学动力技术重点实验室, 湖北航天化学技术研究所, 湖北 襄阳 441003; 2. 北京系统工程研究所, 北京 100101)

摘要: 为实现含能材料 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二羟胺盐(TKX-50,又名 HATO)在固体推进剂领域的高效应用,运用最小自由能法计算了含 TKX-50、CL-20、TKX-50/CL-20 的聚叠氮缩水甘油醚(GAP)基固体推进剂能量性能,分析了 TKX-50 和 CL-20 复配应用的可行性,预估了 TKX-50/CL-20 复配推进剂应用效能。结果表明,TKX-50 含量增加时,燃烧室中推进剂平均温度(T_c)和燃气平均相对分子质量(\bar{M}_g)同时下降,理论比冲呈先升后降的变化规律;TKX-50 与 CL-20 相容等级为 B,TKX-50/CL-20 复配推进剂热稳定性和安全性能良好;TKX-50/CL-20 复配推进剂可大幅拓宽配方各组分含量选择范围,理论比冲大于 272 s 的推进剂中 CL-20 含量下限仅为纯 CL-20 推进剂的 40%;相同能量水平下,TKX-50/CL-20 复配推进剂表现出低成本和低特征信号的特点,具备工程推广应用的潜力。

关键词: 固体推进剂;1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二羟胺盐(TKX-50);六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20);能量性能

中图分类号: TJ55; V512

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2020084

1 引言

含能材料在固体推进剂的发展历程中发挥着举足轻重的作用,奥克托今(HMX)、黑索今(RDX)、六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)、二硝酰胺铵(ADN)等含能材料的出现以及成功应用,促使固体推进剂能量性能大幅提升,推动着武器装备升级换代。更高能量密度材料的开发及应用一直是国内外固体推进剂技术研究热点,但继 CL-20、ADN 等含能材料之后,新型含能材料的工程应用进展较为缓慢。1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二羟胺盐(TKX-50,又名 HATO)是一种被广泛关注的离子型含能材料,其氮含量为 59.3%,氧平衡为 -27.1%,密度 $1.89 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ [1]。自 2012 年 TKX-50 首次报道以来,其制备合成[1-3]、晶形控制[4-7]、理化特性[8-12]被广泛研究。熊伟强等[13]根据热化学方程式和

盖斯定律计算出 TKX-50 标准生成焓为 $210 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,并采用 BSF ϕ 165 发动机验证了丁羟粘合剂/AP/Al/TKX-50 推进剂的能量性能。

雷晴等[14]研究了含能材料在固体推进剂与高能炸药中应用差异,认为生成焓与产气量的乘积可以用来初步评估含能材料对固体推进剂的比冲贡献,乘积越高,贡献越大。TKX-50 生成焓虽未达到 CL-20 的 $365.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,但仍为 RDX 的 2.4 倍,也是 HMX 的 1.8 倍。刘佳辉等[15]研究发现 TKX-50 爆轰产物以 N_2 、 CO 、 NH_3 、 C 、 H_2 等小分子为主,其产气量高达 $846 \text{ L}\cdot\text{Kg}^{-1}$,约为 CL-20 的 1.27 倍。TKX-50 与 CL-20 的生成焓与产气量乘积差距较小,且远高于 RDX 和 HMX,TKX-50 在推进剂领域应用前景广阔[10,13]。此外,TKX-50 还表现出热稳定性好、机械感度低、环境友好等优点,以 TKX-50 替代或部分替代 CL-20、HMX、RDX 等含能材料,有望使推进剂同时具备高能、钝感、低特征信号的特点[16-18]。

基于此,本研究提出了 TKX-50 和 CL-20 复配应用的设想,运用最小自由能法对含 TKX-50、CL-20、TKX-50/CL-20 的聚叠氮缩水甘油醚(GAP)基固体推进剂进行理论计算和分析,验证了 TKX-50 和 CL-20 复配应用的可行性,并对 TKX-50/CL-20 复配推进剂的应

收稿日期:2020-04-10;修回日期:2020-05-09

网络出版日期:2021-06-11

基金项目:国家自然科学基金资助(No.2187506;No.21975066)

作者简介:王伟(1988-),男,高级工程师,主要从事推进剂技术研究。e-mail:wang7469061@163.com

通信联系人:李伟(1977-),女,研究员,主要从事推进剂技术研究。e-mail:gracelee@mail.ustc.edu.cn

引用本文:王伟,王健,付晓梦,等. TKX-50/CL-20 复配在固体推进剂中应用效能的预估[J]. 含能材料,2021,29(9):827-832.

WANG Wei, WANG Jian, FU Xiao-meng, et al. Estimation of the Application Efficiency of TKX-50 and CL-20 Mixture in Solid Propellant[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2021, 29(9):827-832.

用效能进行了预估。

2 实验部分

2.1 主要原材料

TKX-50:纯度大于99.5%, $d_{50}=169.4\ \mu\text{m}$,湖北航天化学技术研究所^[19];GAP胶(GAP/NG/BTTN):增塑比2.3,湖北航天化学技术研究所;CL-20:纯度大于98%, $d_{50}=25.0\ \mu\text{m}$,辽宁庆阳化学工业公司;铝粉(Al):粒径(D_{50}) $29\ \mu\text{m}$,鞍山钢铁集团公司;高氯酸铵(AP): $130\sim 450\ \mu\text{m}$,大连氯酸钾厂。

表1 TKX-50与其他含能材料的物化性能^[10,13]

Table 1 Physicochemical properties of TKX-50 and other energetic materials

properties	TKX-50	CL-20	HMX	RDX	AP
formula	$\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_{10}\text{O}_4$	$\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_{12}\text{O}_{12}$	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_8\text{N}_8$	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_6\text{N}_6$	NH_4ClO_4
molecular mass / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	236.15	438.19	296.16	222.12	117.49
density / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.918	2.083	1.944	1.858	1.950
$\Delta_f H_m^\ominus$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	210.0	365.4	116.1	86.3	-290.5
gas vol / $\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}$	846	666	729	734	-
oxygen balance	-27.10	-10.95	-21.61	-21.61	34.04
explosion temperature / K	3954	4616	4185	4332	-
standard theoretical specific impulse use isobaric (6 MPa) conditions / s	261	251	258	258	-

2.3 测试方法

采用德国耐驰仪器制造有限公司的STA449F3型同步热分析仪(DSC-TG),考察TKX-50和CL-20相容性。TKX-50和CL-20各称取3 mg,混合均匀,单次试验量约2 mg,升温速率 $10\ \text{K}\cdot\text{min}^{-1}$,升温范围为 $40\sim 350\ ^\circ\text{C}$,氮气氛围。

采用成都普吉斯天宇试验设备有限公司的AQ100-050防爆油浴烘箱,考察TKX-50/CL-20复配推进剂药浆恒温存储性能。称取25 g GAP胶和18 g Al混合均匀,分阶段依次加入28 g TKX-50、8 g CL-20和21 g AP,利用德国SpeedMixer公司的DAC 150.1 FV型双中心离心混合机(隔离改造),制备混合均匀的TKX-50/CL-20复配推进剂药浆,恒温存储温度 $50\ ^\circ\text{C}$,存储时间7 d,记录质量变化。

利用湖北航天化学技术研究所的WM-1型摩擦感度测试仪、WL-1型撞击感度测试仪、HT-201B型静电感度测试仪,考察TKX-50/CL-20复配推进剂药浆安全性能。测试方法依次为QJ2913-1977、QJ3039-1998和QJ1469-1988。

2.2 能量性能计算

运用最小自由能法^[20]计算固体推进剂能量性能,计算条件:初温 $298.15\ \text{K}$,燃烧室压强为 $6.86\ \text{MPa}$,喷管出口压强 $0.101\ \text{MPa}$,扩张半角 0° ,选取固体推进剂固含量76%,其中Al含量占18%,TKX-50与其他含能材料的物化性能如表1所示。考察参数为燃烧室中推进剂平衡燃烧温度(T_c)、燃气平均相对分子质量(\bar{M}_g)、特征速度(C^*)、标准理论比冲(I_{sp})、发动机出口处理论产物组成,获得TKX-50及CL-20含量对推进剂能量性能特征参数、出口处燃烧产物组分及含量的影响规律。

3 结果与讨论

3.1 含TKX-50、CL-20的GAP基固体推进剂能量性能研究

HMX、RDX、CL-20、TKX-50等含能材料替代部分氧化剂AP,是提升固体推进剂能量性能的重要途径。以76%固含量、18% Al的高能固体推进剂为对象,计算研究TKX-50或CL-20替代AP对固体推进剂 I_{sp} 影响规律,结果如图1所示。固含量一定时,随着CL-20或TKX-50含量增加,AP相应减少。由于CL-20与TKX-50生成焓远高于氧化剂AP($-290.5\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$),单位质量推进剂蕴含的化学潜能会随之逐渐增大,有利于推进剂能量性能的提升。由图1可知,CL-20含量由0增加至全取代58%时,推进剂理论比冲持续增加;与之不同,随着TKX-50含量增加,推进剂理论比冲呈先升后降的趋势。其中,含能材料含量 $0\%\sim 33.3\%$ 时,含TKX-50推进剂理论比冲优于含CL-20推进剂,表明该区间内TKX-50取代AP对推进剂能量性能增益优于CL-20。TKX-50的含量44.0%情况下,TKX-50

推进剂达到最佳理论比冲。随后受TKX-50贫氧制约,进一步提升TKX-50含量会导致推进剂的氧系数过低,不利于推进剂能量性能提升。

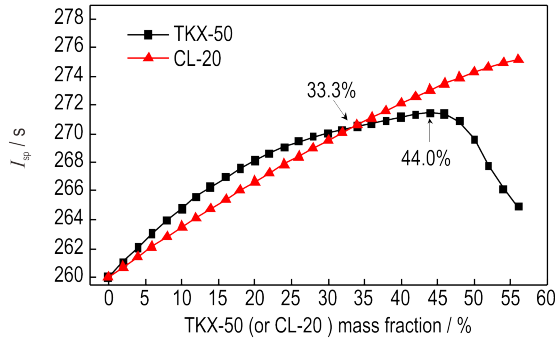


图1 GAP基固体推进剂 I_{sp} 随TKX-50或CL-20含量变化曲线
Fig.1 I_{sp} vs. mass fraction of TKX-50 or CL-20 of GAP-based solid propellant

固体发动机工作基本假设推导的比冲计算如公式(1)^[21]所示。

$$I_{sp} = \sqrt{\frac{2}{g} \frac{\kappa}{\kappa - 1} \frac{R}{\bar{M}_g} T_c \left[1 - \left(\frac{P_e}{P_c} \right)^{\frac{\kappa - 1}{\kappa}} \right]} \quad (1)$$

式中, I_{sp} 为单位质量固体推进剂产生的冲量, $\text{N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$; T_c 为燃烧室中推进剂平衡燃烧温度, K ; P_e 为喷管出口压力, MPa ; P_c 为燃烧室压强, MPa ; \bar{M}_g 为燃气平均相对分子量; κ 为定熵指数(比热比); R 为气体常数; g 为重力加速度, $\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$ 。

由公式1可知,燃烧室中推进剂平衡燃烧温度(T_c)、燃气平均相对分子质量(\bar{M}_g)和定熵指数(κ)是影响推进剂能量性能的主要因素。提高 T_c 或降低 \bar{M}_g 可提高推进剂能量性能。运用最小自由能法,获得不同TKX-50或CL-20含量时GAP基固体推进剂的 T_c 与 \bar{M}_g 值的变化规律,如图2所示。

由图2可知,随CL-20含量增加,含CL-20推进剂的 T_c 升高、燃气平均相对分子质量 \bar{M}_g 下降, T_c 和 \bar{M}_g 有利于提升推进剂标准理论比冲(I_{sp}); 而随TKX-50含量增加,含TKX-50推进剂 T_c 和 \bar{M}_g 同时下降,其中仅 \bar{M}_g 有利提升推进剂能量性能。对比含CL-20和含TKX-50的推进剂,含TKX-50推进剂的 \bar{M}_g 下降幅度更为显著,含56% TKX-50推进剂的 \bar{M}_g 从空白配方的 $33.64 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 下降至 $25.33 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 是含CL-20推进剂 \bar{M}_g 下降幅度的2.3倍,这与TKX-50的产气量高于CL-20相关。与爆温相对较高的CL-20相比,增加TKX-50含量不利于推进剂的 T_c , TKX-50取代量为

10%, 20%, 30%, 40%, 50% 时, T_c 分别下降 5.69、40.55、76.89、120.87、241.49 K, 起始下降幅度较为平缓, 含量超过 30% 下降幅度不断增大。不同TKX-50含量对推进剂的 T_c 与 \bar{M}_g 影响幅度存在差异, 二者的协同效应导致含TKX-50推进剂理论比冲表现出先升高后降低的变化规律。

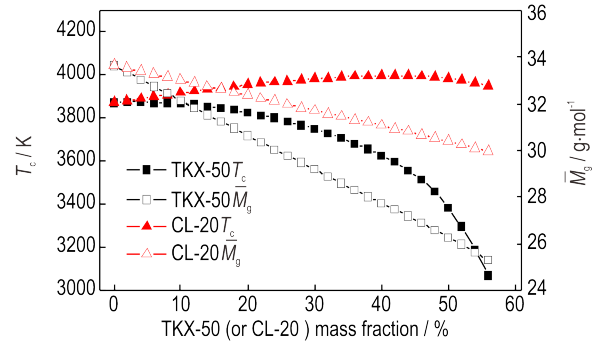


图2 GAP基固体推进剂 T_c 和 \bar{M}_g 随TKX-50、CL-20含量变化曲线

Fig.2 T_c and \bar{M}_g vs. mass fraction of TKX-50 or CL-20 of GAP-based solid propellant

3.2 TKX-50与CL-20复配的可行性

利用DSC-TG、50 °C恒温储存和机械感度测试对TKX-50与CL-20的相容性进行评价,验证TKX-50/CL-20复配应用的可行性。 N_2 气氛中TKX-50与CL-20的DSC曲线如图3所示,TKX-50和CL-20分解峰温分别为243.1 °C和240.2 °C,TKX-50/CL-20(质量比1/1)混合体系分解峰温238.1 °C的差值 ΔT_p 分别为-5.0 °C和-2.1 °C。依据DSC方法评估相容性的标准^[22], $\Delta T_p = -3 \sim -5$ °C时,TKX-50与CL-20相容性等级为B,混合体系轻微敏感。目前,不同合成工艺制备的TKX-50样品在纯度、晶型、粒径分布等方面存在差异,导致与CL-20相容性评价结果也存在一定波动,但二者相容性未达到极度敏感的程度,在实际应用过程中可以通过工艺优化实现安全控制。

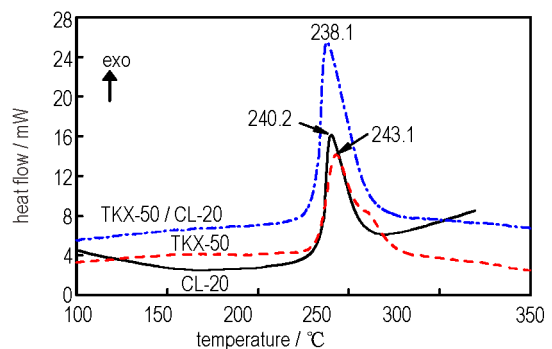


图3 TKX-50、CL-20、TKX-50/CL-20的DSC曲线

Fig.3 DSC curves of TKX-50, CL-20 and TKX-50/CL-20

TKX-50/CL-20 复配推进剂药浆 50℃ 恒温储存一周,样品未产生气泡,颜色无明显变化,也未发生燃烧现象,热稳定性优异。对 TKX-50/CL-20 复配推进剂药浆进行机械感度测试,在摆角 45°、压力 2.5 MPa 条件下混合药浆摩擦感度为 36%;落高 50.0 cm、撞击能 98.0 N 条件下撞击感度 I_{50} 为 25.3 J;测试电容 3900×3 pF,针距 0.5 mm 条件下,静电感度 E_{50} 为 21.5 mJ,可见 TKX-50/CL-20 复配推进剂表现出良好的安全性能。

3.3 TKX-50/CL-20 复配应用效能预估

在公式(1)提高 T_c 或降低 \bar{M}_g 可提升推进剂能量性能的理论指导下,本研究提出了 TKX-50 和 CL-20 复配应用的设想,并运用最小自由能法^[20] 计算了 TKX-50/CL-20 复配推进剂能量性能。以 18% Al、含能材料含量 0%~56% 的高能固体推进剂为对象,TKX-50 占含能材料总含量比例对复配推进剂理论比冲影响规律如图 4。

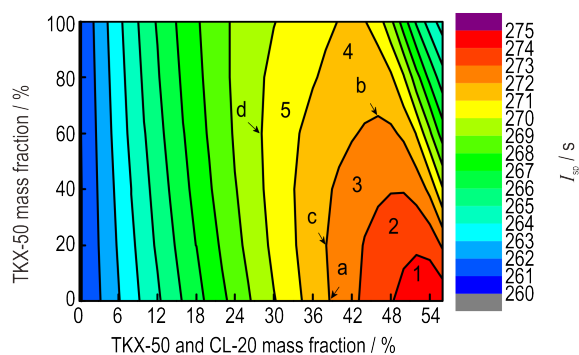


图 4 TKX-50 含量对 TKX-50/CL-20 复配推进剂 I_{sp} 的影响

Fig.4 I_{sp} vs. mass fraction of TKX-50 on TKX-50/CL-20 mixture of GAP-based solid propellant

由图 4 可知,与纯 CL-20 或纯 TKX-50 推进剂相比,TKX-50/CL-20 复配推进剂能量性能在随含能材料总含量增加而增加的趋势上,配方各组分含量分布由曲线变为曲面,相同能量水平的配方设计范围大幅拓宽。图 4 的图标中,各颜色区域代表着不同推进剂理论比冲,红色区域代表理论比冲 274~275 s 的复配推进剂,蓝色区域代表理论比冲 260~261 s 的复配推进剂,在红色区域向蓝色区域自上而下的递变过程中,每

次颜色的更改均代表推进剂理论比冲降低 1 s,区域 1~3 表示理论比冲大于 272 s 推进剂设计范围。区域 3 与区域 4 的交界线表示理论比冲等于 272 s 的 TKX-50/CL-20 复配推进剂,其中 a 点(即 a 配方)对应纯 CL-20 推进剂组分含量,曲线顶点 b(b 配方)和左侧切点 c(c 配方)分别对应 272 s 理论比冲条件下 TKX-50 替代量的极大值和极小值,具体组分含量及性能的理论计算结果如表 2 所示。从表 2 可知,a 配方显示纯 CL-20 推进剂中 CL-20 含量下限为 38.5%。而 b 配方显示 TKX-50/CL-20 复配推进剂中 TKX-50 的最大含量为 30.4%,TKX-50 替代部分 CL-20 后推进剂 T_c 降低 300.7 K, \bar{M}_g 降低 3.03 g·mol⁻¹,但其 C^* 提升至 1641.0 m·s⁻¹, T_c 与 \bar{M}_g 对配方能量性能的影响相互抵消,两组配方理论比冲相当。作为典型三代含能材料,CL-20 可大幅提升推进剂能量性能,但受 CL-20 成本居高不下的影响,CL-20 基高能固体推进剂的推广应用面临挑战^[23]。与 CL-20 相比,TKX-50 的合成工艺易实现,且不涉及贵金属钯等高成本原料,批量化后的生产成本将远低于 CL-20^[1-3]。b 配方通过 30.4% 的 TKX-50 复配,将 CL-20 含量降低 22.9%,仅为纯 CL-20 推进剂 CL-20 含量的 40%,在维持能量水平的同时有望大幅度降低高成本 CL-20 含量,为高能固体推进剂低成本化设计提供了新思路。

从表 2 还可以看出,c 配方含能材料由 7.3% TKX-50 和 30.8% CL-20 组成,在保持理论比冲相当的前提下,含能材料总含量低于 a 配方和 b 配方,其 T_c 、 \bar{M}_g 及 C^* 介于 a 配方和 b 配方之间。从图 4 的区域 3~5 中 TKX-50/CL-20 复配推进剂能量性能变化规律可知,随着推进剂能量水平要求的降低,采用 TKX-50 复配应用实现 CL-20 含量和含能材料总含量降低的效果越显著,d 配方(见图 4)显示理论比冲高于 270 s 推进剂含能材料总含量下限为 28.1%,低于纯 CL-20 或纯 TKX-50 推进剂的 30.2%。相同含能材料总含量条件下,TKX-50/CL-20 复配推进剂存在能量性能优于纯 CL-20 或纯 TKX-50 推进剂的区间,表明复配推进剂实

表 2 理论比冲 272 s 的 TKX-50/CL-20 复配推进剂主要组分含量及性能

Table 2 The main ingredients and performance of TKX-50 and CL-20 mixtures based solid propellants with I_{sp} 272 s

No.	TKX-50 / %	CL-20 / %	AP / %	T_c / K	\bar{M}_g / g·mol ⁻¹	C^* / m·s ⁻¹	reduction of CL-20 / %
a	0	38.5	37.5	3995.7	31.15	1627.6	-
b	30.4	15.6	30	3695.0	28.12	1641.0	-22.9
c	7.3	30.8	37.9	3937.7	30.55	1630.3	-7.7

Note: T_c is balance combustion temperature of propellant in combustion chamber; \bar{M}_g is combustion gas average relative molecular mass; C^* is specific speed.

现了TKX-50和CL-20的高效匹配。理论比冲逐渐增大的同时,TKX-50/CL-20复配推进剂选择范围也逐渐减小,虽然可以持续降低CL-20含量,但TKX-50引入对比冲增益减弱,表明在TKX-50/CL-20复配推进剂实际应用过程中TKX-50存在最佳含量,应根据推进剂实际工况和应用需求灵活调节。

固体推进剂特征信号主要包括推进剂燃烧后产生的烟雾和红外辐射等信号,与燃烧产物中 Al_2O_3 、 HCl 、 H_2O 、 CO 、 H_2 等组分的占比有关^[21,24]。在保持理论比冲大于272 s的前提下,表2所示a、b、c三组推进剂配方喷管出口处燃烧产物的理论计算结果见表3。

表3 TKX-50/CL-20复配推进剂与CL-20推进剂的燃烧产物对比
Table 3 Comparison of combustion products of TKX-50 and CL-20 mixture based solid propellant and CL-20 based propellants

No.	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{L})/\%$	$\text{HCl}/\%$	$\text{CO}/\%$	$\text{H}_2/\%$	$\text{N}_2/\%$	$\text{H}_2\text{O}/\%$	$\text{CO}_2/\%$
a	9.96	4.51	28.89	17.93	24.67	8.88	2.13
b	8.91	2.66	25.96	30.13	30.02	1.54	0.24
c	9.75	4.64	27.35	20.37	25.63	8.31	1.71

由表3可知,随着推进剂中TKX-50含量的增加,b配方喷管出口处燃烧产物中 Al_2O_3 比a配方降低1.05%, Al_2O_3 作为含铝复合推进剂一次烟雾内的主要固体颗粒,其占比的降低可减少火箭发动机排气羽流中的一次烟。二次烟是排气羽流与大气相互作用的结果,主要由在羽流中极易生成酸雾的燃烧产物 HCl 和 HF 所致。对于不含F元素的固体推进剂,AP燃烧产生的 HCl 是引发二次烟的主要因素。TKX-50与CL-20均不含氯、氟元素,二者燃烧产物无 HCl 和 HF ,复配应用可进一步降低推进剂中AP含量,进而减少燃烧产物中的 HCl 占比。b配方喷管出口处燃烧产物中 HCl 燃烧产物占比较a配方降低了1.85%,降低幅度高达41%。随TKX-50含能增加,推进剂气态燃烧产物中 H_2O 占比也下降了7.34%,由气态 H_2O 在固体颗粒的基础上冷凝形成二次烟的概率也降低。排气羽流中 CO 、 H_2 等可燃气体占比越高,越易发生二次燃烧,产生高温明亮的尾焰,导致发动起排气羽焰面积增大,红外辐射增强。但也不是所有能生成大量 CO 、 H_2 的推进剂都能发生二次燃烧,其概率还与温度和压强的相关。b配方燃烧产物中可燃气体 CO 、 H_2 总占比虽然高于配方a,但其 T_c 比配方a低300.7 K,燃气温度也相应降低,二次火焰发火概率也相对较低。综合认为,TKX-50/CL-20复配推进剂在低特征信号方面也具备推广应用的潜力。

4 结论

(1)含TKX-50固体推进剂的理论比冲受 T_c 与 \bar{M}_g 协同效应影响呈现先增大后降低的变化规律,TKX-50根据配方实际工况和应用需求存在最佳含量。

(2)TKX-50与CL-20相容性等级为B,TKX-50/CL-20复配的GAP基固体推进剂的热稳定性和安全性能良好,具备推广应用的可行性。

(3)在相同能量水平前提下,TKX-50/CL-20复配推进剂可大幅拓宽配方各组分含量选择范围,表现出低成本和低特征信号的特点,具备工程推广应用的潜力。

(4)在新型含能材料的工程应用进展较为缓慢的当下,尝试进一步挖掘现有含能材料应用潜力,研发不同品种含能材料共晶或共混的复配应用技术,可作为含能材料应用研究的重要方向。

参考文献:

- [1] 熊晓雪,薛向贵,杨海君,等.1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二羟胺盐(TKX-50)研究进展[J].含能材料,2020,28(8):810-816. XIONG Xiao-xue, XUE Xiang-gui, YANG Hai-jun, et al. Progress of dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate (TKX-50)[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2020, 28(8): 810-816.
- [2] Tobias S H, Konstantin K, Thomas M Klapöke. Synthesis and characterization of 2,2'-dinitramino-5,5'-bi(1-oxa-3,4-diazole) and derivatives as economic and highly dense energetic materials[J]. *Chem Eur J*, 2017, 23(50): 12087-12091.
- [3] Woong Hee Lee, Kuktae Kwon. Safe synthesis of TKX-50 using an insensitive intermediate[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2019, 44(11): 1478-1481.
- [4] XU Xin, CHEN Dong, LI Hong-zhen, et al. Crystal morphology modification of 5,5'-bisthiazole-1,1'-dioxihydroxyammonium Salt [J]. *Chemistry Select*, 2020, 5(6): 1919-1924.
- [5] CHEN Fang, ZHOU Tao, LI Jun, et al. Crystal morphology of dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate(TKX-50) under solvents system with different polarity using molecular dynamics[J]. *Computational Materials Science*, 2019, 168:48-57.
- [6] CAO Xiong, SHANG Yi-ping, MENG Ke-juan, et al. Fabrication of three-dimensional TKX-50 network-like nanostructures by liquid nitrogen-assisted spray freeze-drying method[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2019, 37(3): 356-364.
- [7] TAO Jun, WANG Xiao-Feng, ZHANG Kun, et al. Theoretical calculation and experimental study on the interaction mechanism between TKX-50 and AP [J]. *Defence Technology*, 2020, 16: 825-833.
- [8] ZHAO Chuan-de, CHI Yu, PENG Qiang, et al. A study on the comprehension of differences in specific kinetic energy of TKX-50 and HMX from the perspective of gas products [J]. *Physical chemistry chemical physics: PCCP*, 2019, 21(12): 6600-6605.
- [9] ZHOU Meng-nan, CHEN Shu-sen, WANG Dong-xu, et al. A comparative study of performance between TKX-50-based composite explosives and other composite explosives[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2019, 37(2): 162-173.

- [10] Fischer N, Fischer D, Klapötke T. Pushing the limits of energetic materials: the synthesis and characterization of dihydroxylammonium 5, 5'-bis-tetrazole-1, 1'-diolate [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(38): 20418-20422.
- [11] Steve Nicolich, Philip Samuels. 5, 5'-bis-tetrazole-1, 1'-diolate (TKX-50) synthesis and lab scale characterization [R]. UNCLASSIFIED Distribution for Public release, 2015.
- [12] Sinditskiia V P, Filatov S A, Kolesov V I, et al. Combustion behavior and physico-chemical properties of di-hydroxylammonium 5, 5'-bis-tetrazole-1, 1'-diolate (TKX-50) [J]. *Thermochimica Acta*, 2015, 614(1): 85-92.
- [13] 熊伟强, 朱雯娟, 郑光虎, 等. 含TKX-50的HTPB推进剂能量性能研究[J]. 固体火箭技术, 2018, 41(4): 455-457.
XIONG Wei-qiang, ZHU Wen-juan, ZHENG Guang-hu, et al. Performance of TKX-50-based HTPB propellant [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2018, 41(4): 455-457.
- [14] 雷晴, 卢艳华, 何金选. 固体推进剂高能氧化剂的合成研究进展[J]. 固体火箭技术, 2019, 42(2): 175-183.
LEI Qing, LU Yan-hua, HE Jing-xuan. Recent advances in synthesis of high energetic oxidizers for solid propellants [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2019, 42(2): 175-183.
- [15] 刘佳辉, 范桂娟, 卢校军, 等. TKX-50基混合炸药的爆轰及安全性能[J]. 含能材料, 2019, 27(11): 902-907.
LIU Jia-hui, FAN Gui-juan, LU Xiao-jun, et al. Detonation and safety performance of TKX-50 based PBX [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2019, 27(11): 902-907.
- [16] 葛忠学, 毕福强. 高能不敏感含能材料-HATO [J]. 含能材料, 2014, 22(4): 434-435.
GE Zhong-xue, BI Fu-qiang. HATO, The insensitive high energetic material [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(4): 434-435.
- [17] 苗成才, 吉应旭, 钱露, 等. 新型联四唑类含能材料TKX-50的研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2015, 13(5): 7-12.
MIAO Cheng-cai, JI Ying-xu, QIAN Lu, et al. Research progress of novel bistetrazole-type energetic material TKX-50 [J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2015, 13(5): 7-12.
- [18] 刘佳, 程山, 孙丽娜, 等. 含TKX-50推进剂能量性能及特征信号研究[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2019, 17(2): 79-81, 84.
LIU Jia, CHENG Shan, SUN Lina, et al. Study on energy performance and characteristic signal of propellant containing TKX-50 [J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2019, 17(2): 79-81, 84.
- [19] 何金选, 叶丹阳, 卢艳华, 等. 一种合成5, 5'-双四唑-1, 1'-二氧二羟铵盐的方法: CN104277007A [P]. 2015-01-14.
HE Jin-xuan, YE Dan-yang, LU Yan-hua, et al. A method for synthesizing 5, 5'-bis-tetrazole-1, 1'-dioxydihydroxyammonium salt: CN104277007A [P]. 2015-01-14.
- [20] 田德余. 固体推进剂配方优化设计 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2013: 8-12.
TIAN De-yu. Optimization and Design of Solid Propellant Formulations [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2013: 8-12.
- [21] 庞爱民, 马新刚, 唐承志. 固体火箭推进剂理论与工程 [M]. 北京: 中国宇航出版社, 2014: 14-187.
PANG Ai-min, MA Xin-gang, TANG Cheng-zhi. Theory and engineering of solid rocket propellant [M]. Beijing: China Astronautical Publishing House, 2014: 14-18.
- [22] HUANG Hai-feng, SHI Ya-meng, YANG Jun, et al. Compatibility study of dihydroxylammonium 5, 5'-bis-tetrazole-1, 1'-diolate (TKX-50) with some energetic materials and inert materials [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2015, 33: 66-72.
- [23] 李云路. 基于氨基磺酸盐的CL-20两步合成工艺研究 [D]. 太原: 中北大学, 2019.
LI Yun-lu. Studies on two-step synthesis of CL-20 based on sulfamate [D]. Taiyuan: North University of China, 2019.
- [24] 毕福强, 付小龙, 邵重斌, 等. 高能单元推进剂TKX-50能量特性计算研究[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2018, 11(5): 70-73.
BI Fu-qiang, FU Xiao-long, SHAO Chong-bin, et al. Calculation of energy characteristics of high energy monopropellant TKX-50 [J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2018, 11(5): 70-73.

Estimation of the Application Efficiency of TKX-50 and CL-20 Mixture in Solid Propellant

WANG Wei¹, WANG Jian², FU Xiao-meng¹, SHI Yu¹, LI Chun-tao¹, XU Guo-shu¹, WANG Fang¹, LI Wei¹

(1. Science and Technology on Aerospace Chemical Powder Laboratory, Hubei Institute of Aerospace Chemical Technology, Xiang yang 441003, China;
2. Beijing Institute of System engineering, Bingjing 100101, China)

Abstract: In order to realize the efficient application of TKX-50 in field of solid propellants, the energy performance of poly(glycidylaminopropyl ether) (GAP)-based solid propellants containing TKX-50, CL-20, and TKX-50/CL-20 was calculated using the minimum free energy method, and the feasibility of TKX-50 and CL-20 combination application was analyzed. The application efficiency of TKX-50/CL-20/GAP-based solid propellant was also estimated. The results show that when TKX-50 content increases, balance combustion temperature of propellant in combustion chamber (T_c) and combustion gas average relative molecular mass (\bar{M}_g) of propellant decrease at the same time, and the theoretical ratio of impulse was first increased and then decreased. The compatibility of TKX-50 and CL-20 was moderate compatibility. It has good thermal stability and safety performance of the TKX-50/CL-20 mixture propellant. It can significantly broaden the choice of the content of each component of the formulation with TKX-50/CL-20 mixture propellant. The lower limit of CL-20 content in the compound propellant with theoretical specific impulse greater than 272 s was only 40% of pure CL-20 propellant. At the same energy level, TKX-50/CL-20 mixture has the characteristics of low cost and low characteristic signal, and has the potential of engineering application.

Key words: solid propellant; Dihydroxylammonium 5, 5'-Bistetrazole-1, 1'-diolate (TKX-50); hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20); energetic characteristics

CLC number: TJ55; V512

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2020084

(责编: 姜梅)