文章编号: 1006-9941(2007)01-0047-03

RDX-CMDB 推进剂的高压热分解与燃烧性能的相关的

任晓宁,李笑江,刘子如,阴翠梅。

(西安近代化学研究所,陕西西安710065)

摘要:用高压差示扫描量热法(PDSC)研究了五种含 RDX 改性双基推进剂 RDX-CMDB 在不同压力下的热分解 特征量及其与燃速的关系。结果表明,压力和催化剂对推进剂的 PDSC 特征量有明显影响,五种配方的第一分解峰 和第二分解峰峰温均随着压力增大呈降低趋势,放热量对分解终始温差的比值($\Delta H_a/\Delta T$)均随压力增大而增大, $\Delta H_{\rm A}/\Delta T$ 能更好地表征压力对 RDX-CMDB 推进剂热分解的影响, $\Delta H_{\rm A}/\Delta T$ 与不同压力下的燃速线性相关。

关键词: 物理化学; 高压差示扫描量热法(PDSC); 改性双基推进剂; 燃速; 相关性 文献标识码: A

中图分类号: V512; TJ55

1 引 言

改性双基推进剂 RDX-CMDB 具有较高的能量和 较好的燃烧性能,在很多高性能导弹上已获得广泛应 用[1]。推进剂的燃烧性能与热分解密切相关,探索热 分解与燃烧性能的关系,并通过热分解预测推进剂的 燃烧性能是许多研究者的目标[2~5]。目前,关于压力 和组分,尤其是燃速催化剂对 RDX-CMDB 类推进剂热 分解特征量影响的报导不多,用何种特征量表征压力 的影响,以及与燃速关系也还未见报导。

本试验通过高压差示扫描量热(PDSC)测定了五种 RDX-CMDB 改性双基推进剂热分解特征量,研究了压 力和燃速催化剂对特征量影响及其与燃速的相关性。

2 实

2.1 试 样

五种 RDX-CMDB 推进剂由本所推进剂技术研究 部提供,配方见表1。

2.2 仪器和实验条件

采用美国 TA 公司的 DSC910s 高压差示扫描量热 仪测试推进剂在不同压强下的热分解,氮气充压,常压 实验时,采用静态氮气气氛,样品池为铝盘,试样用量 约 1.5 mg,升温速率为 10 °C·min⁻¹。

燃速(u)用靶线法在恒压燃速仪上,按国军标 GJB770A-97 方法 706.1 测定,温度 20 ℃。

收稿日期: 2006-03-17; 修回日期: 2006-06-28

基金项目: 国防科工委跨行业预研项目

作者简介: 任晓宁(1981-),女,研究领域为火炸药热化学、热分析及

动力学研究。e-mail: xueyexy@163.com

表 1 RDX-CMDB 推进剂的配方

Table 1 The ingredients of RDX-CMDB propellants (mass%)

sample	NC + NG	RDX	additive	catalysta	others
CMDB-RL1	56	35	0	4 (A ₁)	5
CMDB-RL2	56	33	0	$4(A_2)$	7
CMDB-RP	60	29	0	4 (B)	7
CMDB-RJL1	49	30	6	2.5 (C)	12.5
CMDB-RJL2	33	50	7	3 (<i>C</i>)	7

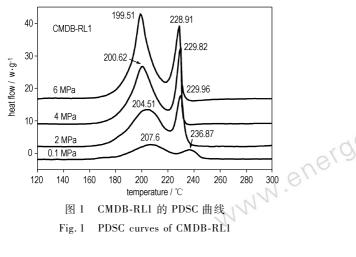
Note: A_1 and A_2 are all composite catalysts, the carbon contents are 0.5% and 0.3% respectively, letter B and C show other two catalysts.

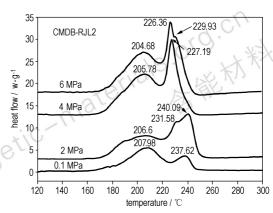
3 结果与讨论

3.1 压力对 RDX-CMDB 推进剂 PDSC 特征量的影响

在 0.1,2,4,6 MPa 下五种配方的热分解特征量和 燃速数据见表 2。其中 CMDB-RL1 和 CMDB-RL2 两种 配方的 RDX-CMDB 推进剂的 PDSC 曲线示于图 1 和 图 2,其他三种配方的 PDSC 曲线类似于图 1, PDSC 曲 线表明 RDX-CMDB 推进剂均表现出两个主要放热分 解峰。由表2可明显看出随着压力增大第一个(主要 为双基组分)和第二个(主要为 RDX)分解峰温 T_{n1} 和 T_{12} 均呈降低趋势;除了 CMDB-RJL1 配方 4 MPa 的值 外,分解终止温度 T_e 和起始温度 T_o 的差值 $\Delta T = T_e$ - $T_{\rm o}$,都随压力而下降。而其分解峰总面积即分解放热 总量 ΔH_d,除 CMDB-RJL2 和 CMDB-RJL1 配方 4 MPa 的值外,也均随压力的升高而增大。

为了更好反映压力对 PDSC 特征量的综合影响, 定义 $\Delta H_a/\Delta T$ 比值为一综合特征量。从表 1 和表 2 中 的数据可知,虽然五种 RDX-CMDB 推进剂配方主要组 分和比例都不同,而且 ΔH_a 和 ΔT 随压力的变化规律 也有个别数据例外,但 $\Delta H_d/\Delta T$ 均随压力增大而增大。 因此,比值 $\Delta H_d/\Delta T$ 能更好表征压力对 RDX-CMDB 推 进剂热分解的影响。





CMDB-RJL2 的 PDSC 曲线

PDSC curves of CMDB-RJL2

表 2 RDX-CMDB 推进剂的 PDSC 特征量及燃速数据

Table 2 PDSC characteristics and burning rates of RDX-CMDB propellants

samples	p	$T_{_{0}}$	$T_{ m e}$	ΔT	$T_{ m pl}$	T_{p2}	$\Delta H_{ m d}$	$\Delta H_{ m d}/\Delta T$	и
	/MPa	$^{\sim}$	$^{/}\mathbb{C}$	$^{\sim}$	/℃	/℃	/J • g - 1	$/\mathbf{J} \cdot \mathbf{g}^{-1} \cdot \mathbf{k}^{-1}$	$/\mathrm{mm}\cdot\mathrm{s}^{-1}$
	0.1	161.5	249.3	87.8	207.6	236.9	1138	13.0	
CMDB-RL1	2	172.2	235.3	63.1	204.5	230.0	2706	42.9	11.56
CMDB-RLI	4	176.3	231.3	55.0	200.6	229.8	3103	56.4	15.65
	6	178.9	230.0	51.1	199.5	228.9	3653	71.5	17.54
	0.1	161.8	247.1	85.3	207.7	237.0	1308	15.3	
CMDB-RL2	2	165.9	238.3	72.4	204.6	229.7	2430	33.6	11.18
CMDB-RL2	4	169.3	233.9	64.6	197.9	229.7	3247	50.3	12.27
	6	170.2	233.3	63.1	198.6	229.0	3495	55.4	13.10
	0.1	163.2	246.6	83.4	206.1	237.0	1122	13.4	
CMDB-RP	2	170.8	233.3	62.5	204.2	228.6	2709	43.3	9.87
CMDB-RP	4	171.7	234.2	62.5	198.9	227.8	3336	53.4	16.80
	6	175.0	232.7	57.7	199.2	227.8	3686	63.9	21.60
_	0.1	181.4	252.0	70.6	206.9	239.8	755.9	10.7	
CMDB-RJL1	2	173.4	236.7	63.3	205.2	228.0	2434	38.4	5.08
CMDB-KJLI	4	170.7	240.5	69.8	202.5	227.8	3066	43.9	5.99
	6	175.5	232.8	57.3	202.2	228.6	3010	52.5	7.50
	0.1	163.6	247.1	83.5	208.0	237.6	1269	15.2	
CMDD DH2	2	170.0	248.9	78.9	206.6	231.6	2254	28.6	6.50
CMDB-RJL2	4	171.8	242.1	70.3	205.8	227.2	2880	41.0	9.00
	6	174.1	242.5	68.4	204.7	226.4	2871	42.0	11.00

Note: To, To, and To, is partial decomposition exothermic onset temperature, peak temperature and end temperature; ΔT is the difference of onset and end decomposition temperature; $\Delta H_{\rm d}$ is decomposition heat.

3.2 燃速与 PDSC 特征量的相关性

表 2 的数据还表明 $\Delta H_{\rm d}/\Delta T$ 比值随压力的变化与 燃速随压力增大而增高是一致的。为了考察它们之间 可能存在的关系,作燃速 $u = \Delta H_a/\Delta T$ 比值的线性回 归,结果列于表3。结果表明,在试验的压力范围内, 这五种 RDX-CMDB 推进剂配方的燃速与特征量 $\Delta H_{a}/\Delta T$ 比值都有很好线性关系。实际上,比值 $\Delta H_a/\Delta T$ 反映了放热速度,因为在程序升温下 ΔT 与时

间成正比, $\Delta H_d/\Delta T$ 表明了放热速度,也就是推进剂的 凝聚相分解速度,推进剂的线性燃速与凝聚相分解速 度是密切相关的,因此 $\Delta H_a/\Delta T$ 与燃速线性相关。

另一方面,表 3 中 $u \sim \Delta H_d/\Delta T$ 回归式的斜率大 小,除了可比较各配方燃速随压力的不同变化外,还可 比较组分和燃速催化剂的影响。但是由于本文所选配 方组分比例和燃速催化剂是同时变化,无法分别恰当 地说明它们的不同影响。这有待进一步研究。

表 3 燃速与 $\Delta H_{\rm d}/\Delta T$ 的线性回归结果

The dependence of burning rate on $\Delta H_d/\Delta T$ obtained by a least-square regression

_				
	propellant	ts	regression equations	correlation coefficient
	CMDB-RI	u = 0	$2074 \left(\Delta H_{\rm d} / \Delta T \right) + 3.1064$	0.9710
	CMDB-RI	u=0	$0824(\Delta H_{\rm d}/\Delta T) + 8.3567$	0.9759
	CMDB-R	P u = 0.	$.5687 \left(\Delta H_{\rm d} / \Delta T \right) - 14.353$	0.9933
	CMDB-RJ	L1 $u = 0$.	$1720(\Delta H_{\rm d}/\Delta T) - 1.5376$	0.9998
	CMDB-RJ	u = 0	$2791 \left(\Delta H_{\rm d} / \Delta T \right) - 1.5482$	0.9240
_				, 8
4	结 i	仑		UN.
	(1) →	~ ## E I	/\ <i>km bh</i> 4\\ \\\	t A II / A III AK III
	(1) 点	以热重与:	分解终始温差的比值	$\perp \Delta H_{\rm d} / \Delta I$ 能更

结 论

- (1) 放热量与分解终始温差的比值 $\Delta H_{\rm d}/\Delta T$ 能更 好表征压力对 RDX-CMDB 推进剂热分解的影响。五 种 RDX-CMDB 推进剂配方主要组分比例都不同, $\Delta H_{\rm d}/\Delta T$ 均随压力增大而增大。
- (2) $\Delta H_{\rm d}/\Delta T$ 与燃速线性相关。 $u \sim \Delta H_{\rm d}/\Delta T$ 回归 式的斜率大小可用于比较压力对燃速的影响。

参考文献:

- [1] 李笑江,刘芳莉,樊学忠. 粒铸 EMCDB 推进剂固化研究[J]. 含能 材料,2003,11(4):197-200.
 - LI Xiao-jiang, LIU Fang-li, FAN Xue-zhong. Study on curing of EMCDB

- propellant shaped by granule casting process [J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2003, 11(4): 197 - 200.
- [2] 阴翠梅,刘子如,刘所恩,等. Al-RDX-CMDB 推进剂的高压热分解 与燃烧性能的相关性[J]. 固体火箭技术,1998,21(3):35-39. YIN Cui-mei, LIU Zi-ru, LIU Suo-en, et al. Correlation between thermal decomposition at high pressure and combustion property for AL-RDX-CMDB propellant [J]. Journal of Solid Rocket Technology, 1998,21(3):35-39.
- [3] 王宁飞,刘子如,汪亮. 催化硝胺推进剂的高压热分解及燃烧性能 [J]. 推进技术,2000,21(6):74-78.
 - WANG Ning-fei, LIU Zi-ru, WANG Liang. High pressure thermal decomposition behavior and relation to burning rate of catalyzed nitrate propellant [J]. Journal of Propulsion Technology, 2000, 21(6): 74-78.
- [4] 赵凤起,李丽,李上文,等. 含催化剂 RDX-CMDB 推进剂燃烧机理 研究[J]. 固体火箭技术,1999,22 (1):50-53. ZHAO Feng-qi, LI Li, LI Shang-wen, et al. Research on combustion mechanism of RDX-CMDB propellants with or without catalysts [J]. Journal of Solid Rocket Technology, 1999, 22 (1): 50 - 53.
- [5] 阴翠梅,刘子如,孔扬辉,等. 固体推进剂热分解的高压 DSC 特征 量[J]. 含能材料,1998,6(4):173-178. YIN Cui-mei, LIU Zi-ru, KONG Yang-hui, et al. Characteristic values on high pressure DSC curves from thermal decomposition of solid propellants [J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng

Cailiao), 1998, 6(4): 173 - 178.

Correlation between Thermal Decomposition at High Pressure and **Combustion Property for RDX-CMDB Propellants**

REN Xiao-ning, LI Xiao-jiang, LIU Zi-ru, YIN Cui-mei

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

Abstract: The thermal analysis characteristics and their relationship with burning rate at various pressures for five RDX-CMDB propellants were investigated by high pressure Differential Scanning Calorimetry (DSC). The results show that PDSC characteristics of the propellants are affected obviously by pressure and catalyst, and the first and second decomposition peak temperatures all drop with pressure increase for five propellants, the ratio of decomposition heat ΔH_d to ΔT which is the difference of onset and end decomposition temperature all increases as pressure increase, and it can better presents the influence of pressure on thermal decompositions of RDX-CMDB propellants. A relationship of $\Delta H_d/\Delta T$ with burning rate at various pressures appears in these propellants.

Key words: physical chemistry; high pressure DSC; modified double base propellant; burning rate; correlation

