

文章编号: 1006-9941(2005)06-0393-04

# 固体推进剂的慢速烤燃行为与热分解特性的关系研究

陈中娥, 唐承志, 赵孝彬

(航天科技集团公司四院四十二所, 湖北 襄樊 441003)

**摘要:** 利用同步差示扫描-热重联用仪(DSC-TG), 扫描电镜(SEM)和慢速烤燃试验, 对比分析了 NEPE 推进剂和 HTPB 推进剂的热分解特性与慢速烤燃行为的关系。结果表明: 高氯酸铵(AP) 温热分解过程形成的多孔性形貌是导致 HTPB 推进剂慢速烤燃响应剧烈的主要因素; 由于硝酸酯在较低温度下放出热量, 使得 NEPE 推进剂在 AP、HMX 分解反应前点火, 其慢速烤燃响应较为温和。

**关键词:** 航天材料; 慢速烤燃; 低易损性; 热分解; NEPE 推进剂; HTPB 推进剂

**中图分类号:** TJ55; V512

**文献标识码:** A

## 1 引言

在推进剂贮存、运输和使用过程中, 曾发生过许多因意外刺激而引起的灾难性事故。现在世界各国已达成一个共识, 采用低易损性推进剂是今后导弹发展的必由之路。低易损性推进剂是一类低易损性弹药, 是指对弹丸、静电、着火等外部刺激敏感度低, 具有防止发生燃烧转爆轰特性的推进剂<sup>[1]</sup>。推进剂的慢速烤燃特性评估是推进剂处在一个缓慢升温的环境中所表现出来的响应剧烈程度。NEPE 推进剂是以硝酸酯增塑的聚醚为粘合剂, 以 HMX、AP 和金属 Al 粉等填充混合而成的高能推进剂, 它的危险等级为 1.1 级, 具有整体爆轰和殉爆的危险, 但该类推进剂具有良好的慢速烤燃特性。HTPB 推进剂是以 AP 为主的中能推进剂, 该类推进剂的危险等级为 1.3 级, 通常不会发生殉爆。HTPB 推进剂面临的主要问题是, 在受热情况下易发生剧烈反应, 导致热爆炸。

本实验对比分析了 NEPE 推进剂和 HTPB 推进剂的热分解特性, 并探讨了固体推进剂的慢速烤燃行为与热分解特性的关系。

## 2 实验部分

### 2.1 试样

慢速烤燃试验试样为  $\Phi 30 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$  药柱, 药量约 35 g。

### 2.2 仪器设备

SDTQ600 差示扫描-热重联用仪, 美国 TA 公司,

升温速率为  $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ , 氮气气氛, 铝样品池。

JSM-6360LV 型扫描电子显微镜, 日本电子株式会社。

慢速烤燃装置由加热炉、控温仪、记录仪、调压变压器、热电偶等组成, 试验升温速率为  $3 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

## 3 结果与讨论

### 3.1 AP 的热分解特性

高氯酸铵在室温下是一种较稳定的化合物, 当温度超过  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  时便开始发生分解<sup>[2]</sup>。高氯酸铵热分解包括两个过程, 即低温分解过程 ( $300 \text{ }^\circ\text{C}$  以下的热分解) 和高温分解过程 ( $350 \sim 450 \text{ }^\circ\text{C}$  之间的热分解)。图 1 给出了 AP 的 DSC-TG 曲线, 由图可以看出高氯酸铵在低温分解阶段的热失重为 30% 左右。

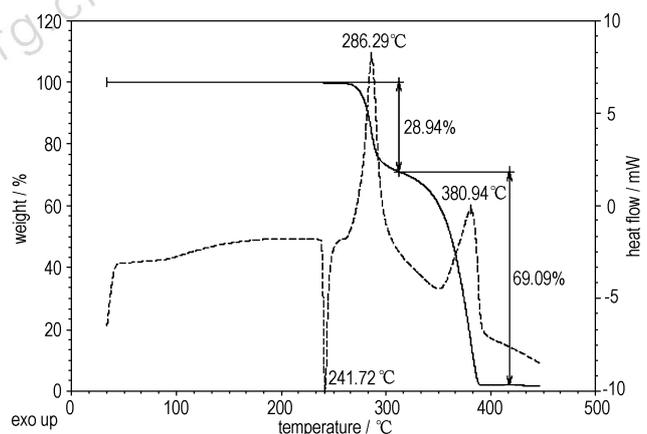


图 1 AP 的 DSC-TG 曲线

Fig. 1 DSC-TG curves of AP

图 2、图 3 分别为 AP 加热前后的 SEM 照片。显然未加热的 AP 表面比较致密, 在  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  恒温的 AP 表面出现许多气孔, 说明 AP 的低温热分解过程中形成

收稿日期: 2004-12-17; 修回日期: 2005-04-03

作者简介: 陈中娥(1979-), 女, 硕士, 从事固体推进剂配方研究。

e-mail: chenzhong\_e@sina.com

了大量孔隙。

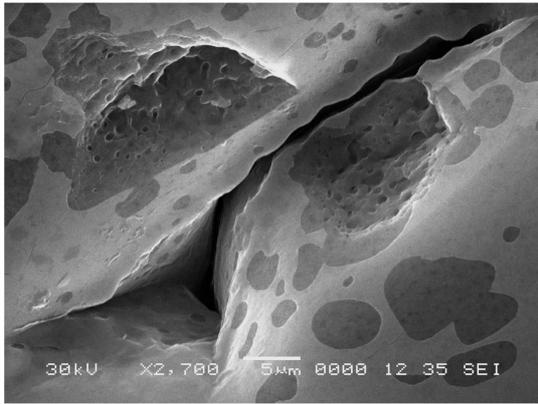


图 2 未加热 AP 晶体(2700 倍)  
Fig.2 Scan electron microscopy photo  
of unheated AP crystal (2700 multiples)

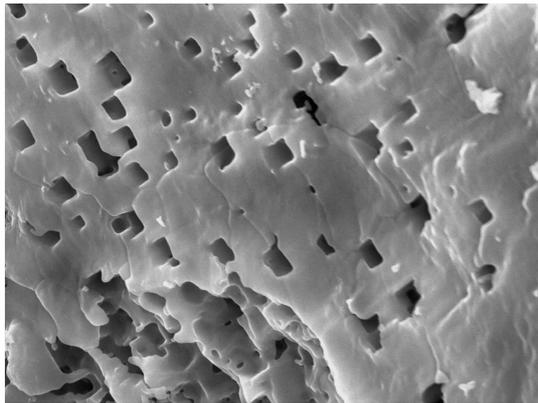


图 3 300 °C 时 AP 晶体(2700 倍)  
Fig.3 Scan electron microscopy photo  
of AP crystal at 300 °C (2700 multiples)

### 3.2 HMX 的热分解特性

奥克托今的熔点为 267 ~ 280 °C, 是一种典型的分解熔融型物质<sup>[3]</sup>, 其热分解曲线与实验时的升温速率有关。当升温速率较低时(5 °C · min<sup>-1</sup>), 在迅速分解前没有吸热峰出现; 而当升温速率较高时(10 °C · min<sup>-1</sup>), 在迅速分解前出现一个小的吸热峰, HMX 的热分解温度在 280 °C 左右, 图 4 可以说明这一点。

### 3.3 含 HMX 的 NEPE 推进剂的热分解特性

图 5 为编号 962 的含 HMX 的 NEPE 推进剂的 DSC-TG 曲线。181.99 °C 处小的吸热峰为 HMX 的晶型转变吸热峰; 200 °C 以前的热失重为粘合剂中的硝酸酯分解和挥发, 失重率为 18.56%, 与推进剂中的硝酸酯含量一致。228.97 °C 处出现非常尖锐陡峭放热峰, 分解很剧烈, 对应失重率为 44.75%, 从推进剂配方来看应归属于 HMX; 而 329.61 °C 处放热峰归属于

AP 分解放热峰, 对应失重率为 13.70%。与 AP 和 HMX 的热分解特性相比, 由于硝酸酯和 AP 的作用, HMX 的分解温度由 280.12 °C 前移到 228.97 °C; 而硝酸酯和 HMX 也加速了 AP 的分解, 其明显的两个热分解失重过程合并成了一个分解失重过程。

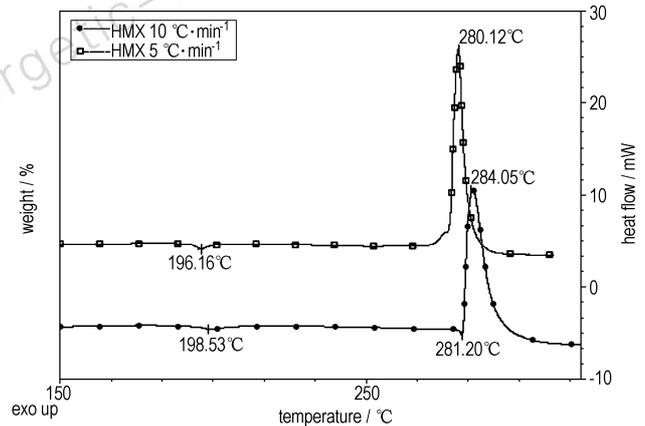


图 4 HMX 的 DSC-TG 曲线

Fig.4 DSC-TG curves of HMX

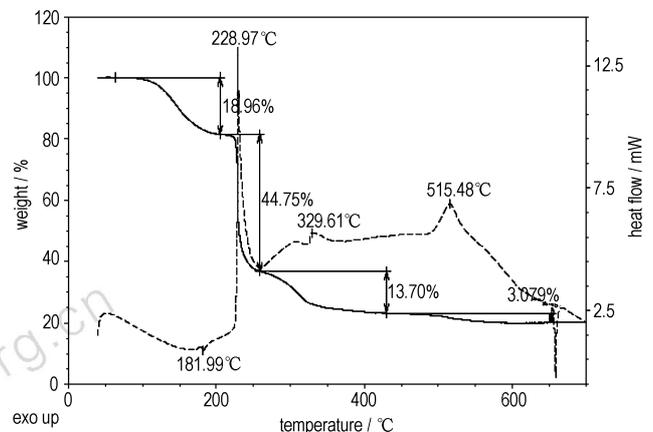


图 5 含 HMX 的 NEPE 推进剂(962)的 DSC-TG 曲线

Fig.5 DSC-TG curves of NEPE propellant with HMX (962)

### 3.4 不含 HMX 的 NEPE 推进剂的热分解特性

图 6 为编号 966 不含 HMX 的 NEPE 推进剂的 DSC-TG 曲线。与编号为 962 的推进剂相比, 除用 AP 取代全部的 HMX 外, 其它组分没有变化。可以看出 AP 取代 HMX 后, 200 °C 以下仍是硝酸酯的失重, 对应失重率为 16.03%; 推进剂的热分解反应是步进行的, 主要失重分别出现在 AP 的低温、高温分解峰 292.94 °C 和 364.00 °C 处, 对应失重率分别为 24.49%, 34.34%。从放热峰的峰形来看, 推进剂的放热分解反应远没有取代前剧烈。与 AP 的热分解特性

相比,说明硝酸酯的热分解对 AP 没有明显的影响。由此可推测,NEPE 推进剂中 AP 与 HMX 之间存在显著的相互作用。

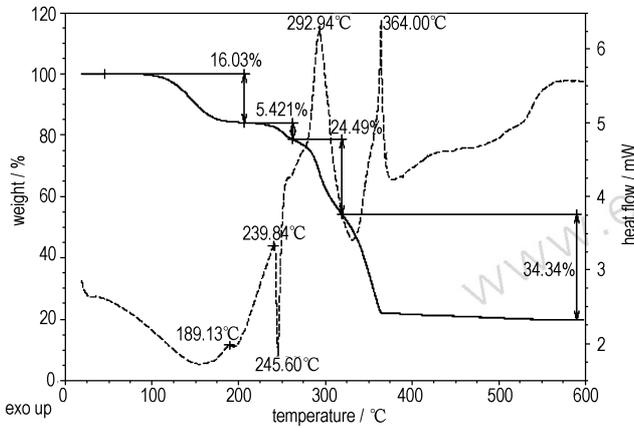


图 6 不含 HMX 的 NEPE 推进剂 (966) 的 DSC-TG 曲线  
Fig. 6 DSC-TG curves of NEPE propellant without HMX (966)

### 3.5 含有 AP 的 HTPB 推进剂的热分解特性

固体含量为 87%、含燃速催化剂的 HTPB 推进剂的 DSC-TG 曲线如图 7 所示。242.21 °C 处的吸热峰为 AP 的晶型转变吸热峰; 250 °C 以前 4.784% 的失重率归属于惰性增塑剂; HTPB 的放热峰温为 439.45 °C; 由于燃速催化剂的存在, AP 的高温分解峰温由 380.94 °C 前移到 330.43 °C。推进剂的主要失重为 AP 的低温、高温分解失重,其失重率分别为 10.12%、57.98%,说明推进剂的热分解过程主要由 AP 控制; 且放热峰峰形比较尖锐,说明推进剂的分解比较剧烈。

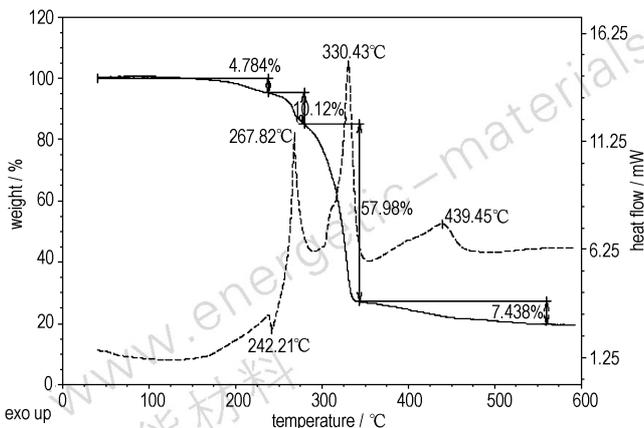


图 7 含 AP 的 HTPB 推进剂的 DSC-TG 曲线  
Fig. 7 DSC-TG curves of HTPB propellant with AP

### 3.6 含有 AP/HMX 的 HTPB 推进剂的热分解特性

HTPB 推进剂中用 HMX 取代部分 AP,探讨该类

推进剂的热分解特性。推进剂的固体含量为 87%, AP 与 HMX 之比分别为 4/1, 2/1, 1/1, 1/1.5, 其总量保持为 68.5%, 制得编号分别为 DYS01、DYS02、DYS03、DYS04 的推进剂。由图 8 的 DSC 曲线可看出,推进剂的主要放热分解峰出现在 257 °C 左右,归属于 HMX,峰形尖锐,说明分解反应剧烈,并且不随 AP 与 HMX 的配比而改变,但 AP 的存在,使其分解温度由 280.12 °C 前移到 257 °C 附近; AP 的低温分解峰在 300 °C 左右,高温分解峰在 340 °C 以上;但随 HMX 含量的增加,AP 的分解受到影响,特别是当 AP 与 HMX 之比为 1: 1.5 时,AP 只出现一个分解放热峰,对应的峰温为 312.1 °C。

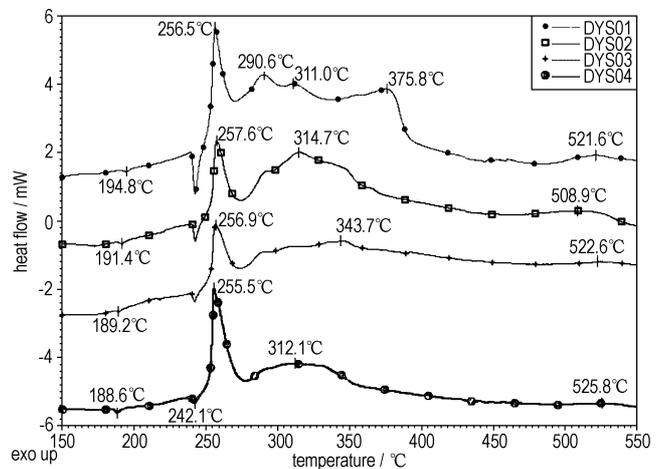


图 8 含有 AP/HMX 的 HTPB 推进剂的 DSC 曲线  
Fig. 8 DSC curves of HTPB propellants with AP/HMX

### 3.7 推进剂的慢速烤燃试验

将编号分别为 DYS02、DYS03、DYS04、966、962 推进剂进行慢速烤燃试验,结果列于表 1。

表 1 固体推进剂慢速烤燃试验结果

Table 1 Slow cookoff results of solid propellants

No.	$T_c / ^\circ\text{C}$	results
DYS02	275.4	deflagration
DYS03	294	deflagration
DYS04	279	deflagration
966	199.5	deflagration
962	204	combustion

除 962 推进剂发生燃烧外,其余均为爆燃。962 推进剂和 966 推进剂发生慢速烤燃响应的温度分别为 204.0 °C 和 199.5 °C,该温度与硝酸酯的分解温度有关。而 DYS02、DYS03、DYS04 推进剂发生慢速烤燃响应的温度分别为 275.4 °C, 294.0 °C, 279.0 °C, 该温度

正好处于 AP 发生低温热分解和 HMX 发生热分解反应的温度区域。

根据 AP 的热分解特性,当温度超过 150 °C 时开始缓慢分解,并且在温度升到大约 300 °C 时,AP 发生部分分解,分解量稳定在 30% 左右,并且形成稳定的多孔性形貌。当 HTPB 推进剂中用 HMX 部分取代 AP 后,由于 HMX 在 257 °C 左右发生剧烈的放热分解反应,此时 AP 低温分解过程形成的孔隙使得推进剂的燃烧面积急剧增加,燃速呈几何级数增长,从而使得慢速烤燃响应很剧烈。因此,即使 HTPB 推进剂中 HMX 和 AP 对热分解反应存在互催化作用,但由于 AP 的低温热分解形成了多个孔隙,该类推进剂的慢速烤燃响应仍然非常剧烈。

硝酸酯在低温下易分解,释放出热量,表现在 DSC-TG 曲线上 200 °C 以前对应硝酸酯的失重率。慢速烤燃试验中,由于硝酸酯分解和挥发,在推进剂内部发生放热反应,且在 AP 和 HMX 发生剧烈分解反应前,其释放的热量已使推进剂点火,因此含硝酸酯的该类推进剂的临界温度均在 200 °C 左右。

从发生慢速烤燃响应的剧烈程度来看,966 推进剂和 962 推进剂的慢速烤燃响应分别为爆燃和燃烧,出现这种结果的原因可能是:首先,由于推进剂中硝酸酯的分解放热不能有效地散失到环境中,散热不利的地方产生热积累,导致在药柱内部点火;其次,爆热是影响慢速烤燃响应的重要因素之一,爆热值高,慢速烤燃响应越剧烈<sup>[4]</sup>。966 推进剂的爆热值高达 8705.7 kJ · kg<sup>-1</sup>,而 962 推进剂的爆热值为 6700 kJ · kg<sup>-1</sup>。再者,由于 AP 在 150 °C 左右时即开

始热分解,200 °C 左右时,药柱内部可能已形成了大量孔隙,使得推进剂的燃烧面积瞬间急剧增加,导致慢速烤燃响应非常剧烈。NEPE 推进剂中,由于 AP 量非常少,其内部热积累和燃面增加效应不明显。相对来说,其慢速烤燃响应较为温和。

## 4 结 论

(1) HTPB/AP/HMX 推进剂的 DSC-TG 曲线上 257 °C 处出现剧烈放热峰,由于该温度下 AP 的低温分解已形成了大量孔隙,导致慢速烤燃时药柱点火过程的燃烧面积剧增,因此 HTPB/AP/HMX 推进剂的慢速烤燃响应很剧烈。

(2) NEPE 推进剂 DSC-TG 曲线上 200 °C 以前出现硝酸酯的热失重,硝酸酯分解放出大量热量,在 AP、HMX 还没达到其分解温度时推进剂已点火,因而 NEPE 推进剂的慢速烤燃响应温和。

致谢:慢速烤燃试验工作得到了西安近代化学研究所的王晓峰、冯晓军、韩助龙的支持与帮助,在此深表谢意!

### 参考文献:

- [1] 陈中娥,唐承志,赵孝彬. 固体推进剂低易损性技术研究的最新进展[A]. 第八届全国爆炸与安全学术交流会论文集[C],南京:中国兵工学会与安全技术专业委员会,2004. 50 - 54.
- [2] 彭培根,张仁,张炜. 固体推进剂性能及原理[M]. 长沙:中国人民解放军国防科学技术大学,1987. 81 - 82.
- [3] 张仁. 固体推进剂的燃烧与催化[M]. 长沙:国防科技大学出版社,1992. 190 - 191.
- [4] Ho S Y, Ferschl T, Foureur J. Correlation of cookoff behavior of rocket propellants with thermomechanical and thermochemical properties [R]. MRL Technical Report, ADA274983.

## Relationship between Slow Cook-off Behaviour and Thermal Decomposition Characteristics of Solid Propellant

CHEN Zhong-e, TANG Cheng-zhi, ZHAO Xiao-bin

(The 42nd Institute of the Fourth Academy of CASC, Xiangfan 441003, China)

**Abstract:** The relationship between slow cook-off behaviour and thermal decomposition characteristics of NEPE propellant and HTPB propellant was analyzed by simultaneous differential scanning calorimetry and thermogravimetry (DSC-TG), scanning electronic microscope (SEM) and slow cook-off test. A porous state generated in the decomposition of ammonium perchlorate (AP) at low temperature is the main reason causing HTPB propellant reacting violently in the slow cook-off test. The energy released by nitrates at lower temperature enables NEPE propellant to ignite before AP and HMX begin to decompose, which show that NEPE propellant has a milder reaction in slow cook-off test.

**Key words:** aerospace material; slow cook-off; low vulnerability; thermal decomposition; NEPE propellant; HTPB propellant