

CL-20 基交联改性双基推进剂的燃烧性能

宋振伟, 李笑江, 严启龙, 刘芳莉, 刘 萌, 刘 鹏

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘 要: 设计了以 CL-20、HMX、RDX 及其混合物为氧化剂的 XLDB 推进剂, 研究了其燃烧性能。结果表明, 用 CL-20 替代 XLDB 推进剂中的 HMX、RDX 可大幅提高其燃速, 压强指数略有提高。5~20 MPa 的压强指数为 0.48。用 CL-20 替代 50% (质量分数) HMX、RDX 后, 推进剂的燃速变化趋势不同。在低于 12 MPa 时, CL-20/HMX-XLDB 推进剂的燃速低于 HMX-XLDB 推进剂, 且在 5~20 MPa 范围内压强指数较高。

关键词: 物理化学; CL-20; XLDB 推进剂; 燃烧性能; 压强指数

中图分类号: TJ55; V512

文献标志码: A

文章编号: 1007-7812(2012)01-0052-03

Combustion Properties of Cross-linking Modified Double-base Propellant with CL-20

SONG Zhen-wei, LI Xiao-jiang, YAN Qi-long, LIU Fang-li, LIU Meng, LIU Peng
(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: Formulas of cross-linking modified double-base propellant with CL-20, HMX, RDX and their mixture as oxidizer were designed. Their combustion properties were studied. The results show that the burning rate of propellant with CL-20 was obviously increased with slightly higher pressure exponent. The pressure exponent over the pressure range of 5–20 MPa is only 0.48. The trends of combustion properties for CL-20/HMX-XLDB and CL-20/RDX-XLDB propellant after the substitution of CL-20 for 50% (mass fraction) HMX or RDX are different. The burning rate of CL-20/HMX-XLDB propellant is lower than that of HMX-XLDB propellant at the pressure of 12 MPa. The pressure exponent of CL-20/HMX-XLDB propellant is higher than that of HMX-XLDB propellant over the pressure range from 5 MPa to 20 MPa.

Key words: physical chemistry; CL-20; XLDB propellant; combustion property; pressure exponent

引 言

六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)是一种立体笼状硝胺化合物, 具有高密度、高生成焓及不含卤素等特性, 可大幅度提高固体推进剂的能量和燃速。王江宁、徐司雨等^[1-2]对含 CL-20 的 CMDB 推进剂进行了研究, 结果表明, 含 CL-20 的 CMDB 推进剂的热分解曲线与含 HMX 和 RDX 的 CMDB 推进剂相似, 在相同氧化剂含量时, 其感度比 HMX-CMDB 推进剂高, 但在一定条件下其机械安全性可以满足使用要求。宋会彬等^[3-4]研究了 CL-20 含量、粒度对 NEPE 推进剂能量性能、燃烧性能、力学性能的影响规律。

本实验在前人研究的基础上, 选取造粒浇铸

XLDB 推进剂成熟配方为基础配方, 用 CL-20 部分替代或完全替代配方中的 HMX 和 RDX, 研究了氧化剂类型对 XLDB 推进剂燃烧性能的影响。

1 实 验

1.1 材料及制备

PEG(聚乙二醇), Mn-6000(进口分装), 上海浦东高南化工厂; NG, 西安近代化学研究所; CL-20(ϵ 型), 北京理工大学; HMX, E 级, 甘肃银光化学工业集团有限公司; 固化剂(IPDI), 西安近代化学研究所; 2[#] 中定剂(C2), 太原化工厂; Al 粉(12 μ m), 盖州市金属粉末厂。

CL-20 基 XLDB 推进剂配方(质量分数)为:

收稿日期: 2011-03-20; 修回日期: 2011-05-29

作者简介: 宋振伟(1983-), 男, 硕士, 工程师, 从事固体推进剂配方与工艺研究。

NC, 7%~9%; NG, 34%~36%; PEG, 5%~7%; 氧化剂, 45%~47%; Al, 3%~5%; 其他, 1%~2%。推进剂样品采用造粒浇铸工艺制备, 真空浇铸, 50℃固化 5 d, 退模。

1.2 燃速测试

将样品切成 5 mm×5 mm×100 mm 的药条, 记录的有效长度为 50 mm。药条侧面用限燃速剂包覆 2 次, 每次晾干时间不少于 12 h, 自然风干。用恒压靶线法测试推进剂的燃速。

2 结果与讨论

2.1 氧化剂类型对 XLDB 推进剂燃烧性能的影响

表 1 列出 RDX、HMX、CL-20 基造粒浇铸

表 1 CL-20 基 XLDB 推进剂的燃速和压强指数

Table 1 Burning rate and pressure exponent of CL-20 based XLDB propellant

推进剂	$u/(\text{mm} \cdot \text{s}^{-1})$							n						
	5 MPa	7 MPa	9 MPa	12 MPa	15 MPa	18 MPa	20 MPa	5~7 MPa	7~9 MPa	9~12 MPa	12~15 MPa	15~18 MPa	18~20 MPa	5~20 MPa
HMX-XLDB	11.77	13.48	14.62	15.79	16.52	17.58	18.02	0.40	0.32	0.27	0.20	0.34	0.23	0.29
HMX/CL-20-XLDB	10.31	12.09	14.06	16.03	17.92	20.62	22.62	0.47	0.60	0.45	0.50	0.77	0.88	0.57
CL-20-XLDB	13.69	16.80	19.43	22.16	24.08	26.46	27.68	0.61	0.58	0.46	0.37	0.52	0.43	0.48
RDX/CL-20-XLDB	12.54	14.41	16.46	17.95	19.53	21.37	22.57	0.41	0.53	0.30	0.38	0.49	0.52	0.41
RDX-XLDB	9.97	11.48	13.08	13.85	15.53	17.56	19.16	0.42	0.52	0.20	0.51	0.67	0.83	0.46
较 RDX 体系增幅	37%	46%	49%	60%	55%	51%	44%							
较 HMX 体系增幅	16%	25%	33%	40%	45%	51%	53%							

常压下, HMX 和 CL-20 的热分解过程极其相似^[5], 均属于固液反应同时进行的非均相反应, 自加热自催化作用较强, 且 CL-20 较 HMX 更严重; 而 RDX 则属于熔融的均相反应, 自加热现象不严重。热分解是燃烧过程的起始阶段, 在推进剂的燃烧过程中 RDX 较 HMX、CL-20 的分解速度慢, 放热量小, 且存在熔融过程, 因此 RDX 基推进剂的燃速较 HMX、CL-20 基推进剂低。压强的升高加剧了 CL-20 的自加热自催化作用, 致使在中高压下 CL-20 基推进剂的燃速较 HMX、RDX 基推进剂增幅较大。

由表 1 可见, HMX 基推进剂的压强指数最低, 5~20 MPa 时, 压强指数 $n \leq 0.4$; RDX 基推进剂的燃速压强指数在中低压下与 HMX 基推进剂相近, 但在高压区间内燃速压强指数迅速升高; CL-20 基推进剂的燃速压强指数较 HMX 基推进剂在各压力段均有升高, 高压区的压强指数低于 RDX 基推进剂。考察整个压力区间(5~20 MPa)的压强指数, HMX 基推进剂的燃速压强指数最低为 0.29, CL-20 和 RDX 基推进剂的燃速压强指数相近, 但

XLDB 推进剂的燃速及燃速压强指数。为便于比较, 利用表 1 数据作 $u-p$ 曲线, 见图 1~图 3。

由表 1 可以看出, 在 5~20 MPa, CL-20 基推进剂的燃速比 HMX、RDX 基推进剂明显提高。RDX 基推进剂在中低压强(5~12 MPa)的燃速低于 HMX 基推进剂, 高压下的燃速水平与 HMX 基推进剂相当。与 HMX 基推进剂相比, 在 5~9 MPa, CL-20 基推进剂的燃速可提高 2~5 mm/s, 在 12~20 MPa, 燃速可提高 7~9 mm/s, 随着压强的升高, 燃速的增加幅度逐渐增大, 在 20 MPa 时, 燃速增幅可达 54%。与 RDX 基推进剂相比, CL-20 基推进剂的燃速增幅可达 60%, 但在中等压强范围内(12~15 MPa)的增幅最大, 低压和高压下的增幅略小。

CL-20 基推进剂的压强指数与文献值^[6]相比最低。

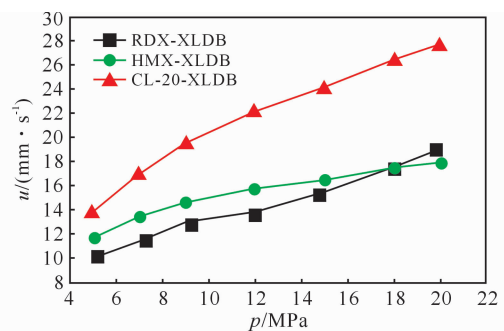


图 1 含不同氧化剂 XLDB 推进剂的 $u-p$ 曲线

Fig. 1 The $u-p$ curves of XLDB propellant with different oxidizers

由图 1 可以看到, CL-20 基推进剂的燃速较 RDX、HMX 基推进剂高, RDX 和 HMX 基推进剂的燃速曲线存在交叉, 当压强大于 18 MPa 时, RDX 基推进剂的燃速较 HMX 基推进剂稍高。

由此可见, 氧化剂类型对推进剂的燃烧性能有较大影响, 加入 CL-20 对提高 XLDB 推进剂的燃速具有明显效果, 在 5~20 MPa, CL-20 基推进剂的燃

速压强指数仅为 0.48。这表明,用 CL-20 替代 RDX、HMX 对改善推进剂的燃烧性能具有较好的前景。

2.2 CL-20 基推进剂的燃烧性能

为了进一步研究 CL-20 对 XLDB 推进剂燃烧性能的影响,设计了 HMX/CL-20(质量比为 1:1)、RDX/CL-20(1:1)基推进剂配方,并测试了燃速。为便于分析,将表 1 中相应数据作图,见图 2~图 3。

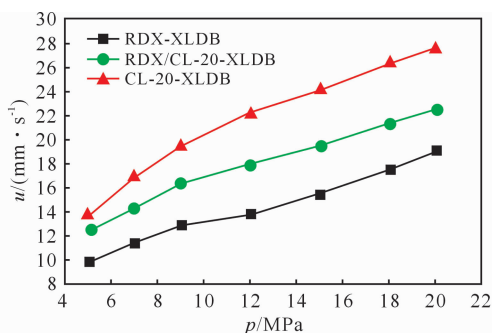


图 2 CL-20/RDX 基 XLDB 推进剂的 $u-p$ 曲线

Fig. 2 The $u-p$ curves of XLDB propellant with CL-20/RDX as its oxidizer

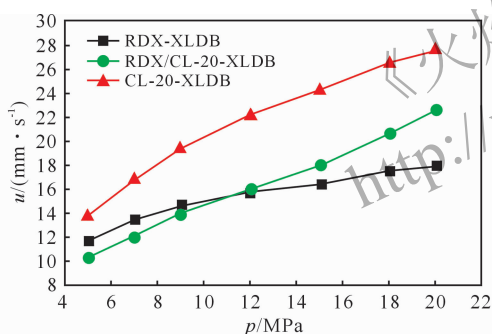


图 3 CL-20/HMX 基 XLDB 推进剂的 $u-p$ 曲线

Fig. 3 The $u-p$ curves of XLDB propellant with CL-20/HMX as its oxidizer

2.2.1 CL-20/RDX 基推进剂的燃烧性能

从图 2 可以看出,RDX/CL-20 基推进剂的 $u-p$ 曲线与 RDX 基推进剂基本呈平行状态,各压力点的燃速均提高 3~4 mm/s 左右。CL-20 基推进剂与 CL-20/RDX 基推进剂相比,燃速在 9 MPa 以上提高幅度较大,但在低压下略有提高。总体来看,随着 CL-20 含量的增加,推进剂的燃速稳步提高,且增幅较大。3 种推进剂的压强指数大致相近,CL-20/RDX 基推进剂的燃速压强指数最低。

CL-20/RDX 基推进剂的热分解曲线为部分重叠的双峰。单质 CL-20 分解温度较 RDX 低,在混合体系中由于 RDX 的存在,使 CL-20 的分解温度降低,而 RDX 的分解峰温与其单质相近,压力增大对混合体系的热分解峰温影响不大。但在较高压力

下,CL-20 和 RDX 的分解产物对 RDX 二次分解的促进作用增强,使得分解过程的放热量增加。

2.2.2 CL-20/HMX 基推进剂的燃烧性能

用 CL-20 替代 HMX 推进剂的 $u-p$ 曲线见图 3。图 3 显示,HMX 基和 CL-20/HMX 基推进剂的曲线有交叉,前者在 12 MPa 下的燃速高于后者,在压力大于 12 MPa 时,燃速则低于后者。CL-20/HMX 基推进剂的燃速压强指数总体呈较高状态,在大于 12 MPa 时,燃速提高很快,压强指数达到 0.88。

分析认为,CL-20/HMX 的热分解在低压下相互影响较大,此压力区间两者均为固液反应共存的非均相反应,反应较 HMX 单质的分解缓慢,热分解过程为明显的两个阶段,CL-20 的分解先于 HMX,CL-20 的分解产物尤其是气相产物对 HMX 的加速作用在高压下被大大加强,因此在高压区内,CL-20/HMX 的热分解十分强烈,导致 CL-20/HMX 基推进剂的燃速在高压区提高较快,进而表现为燃速压强指数较高。

结果表明,CL-20 基推进剂的燃速较 HMX 及 CL-20/HMX 基推进剂高,燃速压强指数介于两者之间。在用 CL-20 替代 HMX 过程中,推进剂的燃烧性能有异常变化,当用 50% CL-20 替代 HMX 时,推进剂的燃速和燃速压强指数较单一 HMX、CL-20 体系差。

3 结 论

(1) 用 CL-20 完全替代 XLDB 推进剂中的 RDX、HMX,推进剂的燃速最大增幅达到 60%,在 5~20 MPa,燃速压强指数为 0.48。

(2) 用 50% CL-20 替代 RDX,XLDB 推进剂的燃速增加,且燃速压强指数变化平稳。

(3) 用 50% CL-20 替代 HMX,CL-20/HMX 基推进剂的燃速在 12 MPa 以下低于 HMX 基推进剂,且整体压强指数较高。

参考文献:

[1] 王江宁,冯长根,田长华.含 CL-20、DNTF 和 FOX-12 的 CMDB 推进剂的热分解[J].火炸药学报,2005,28(3):17-19.

WANG Jiang-ning, FENG Chang-gen, TIAN Chang-hua. Thermal decomposition of CL-20/DNTF/FOX-12-CMDB propellant[J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2005, 28(3): 17-19.

(下转第 63 页)

3 结 论

(1) 由于扩散速率和化学反应速率相对关系随着压力的变化而改变, 低压(0.5 MPa 左右)下总体火焰呈现预混火焰结构, 压强高于 2 MPa 时火焰结构呈现典型的多火焰特征。

(2) 低压下, 燃面温度和气相热反馈沿燃面分布较均匀, 随着压强的升高, 两者的分布不均匀度增加, 随压强变化的趋势与 Knott^[4]“AP 与黏合剂表面温度差别随着压强的升高而增大”结论一致。

(3) 低压下燃速对压强的敏感度较高, 而高压下相对较小, 燃速的压强指数计算值为 0.538, 与 Knott^[4]“压强指数应在 0.4~0.6 之间”的结论一致, 验证了所建立模型的正确性, 为研究复合固体推进剂细观燃烧奠定了一定的基础。

参考文献:

- [1] Price E W, Sambamurith J K, Sigman R K. Combustion of ammonium perchlorate-polymer sandwiches [J]. *Combustion and Flame*, 1986(63): 281-413.
- [2] Boggs T L, Derr R L, Beckstead M W. Surface structure of ammonium perchlorate composite propellant [J]. *AIAA Journal*, 1970, 8(2): 370-372.
- [3] Christos P M. Effect of different binders and additives on sandwich burning[D]. Georgia: Georgia Institute of Tech-

nology, 1988.

- [4] Gregory Matthew Knott. Simplified combustion modeling of composite propellants[D]. Illinois: Graduate College of the University of Illinois, 2001.
- [5] Hegab A, Jackson T L, Buckmaster J, et al. Nonsteady burning of periodic sandwich propellant with complete coupling between the solid and gas phases[J]. *Combustion and Flame*, 2001(125): 1055-1070.
- [6] Beckstead M W, Derr R L, Price C F. A model of composite solid-propellant combustion based on multiple flames[J]. *AIAA Journal*, 1970(8): 2200-2207.
- [7] Felt S A. Two-dimensional modeling of AP composite propellant flame structure with detailed kinetics[D]. Provo UT: Brigham Young University, 2004.
- [8] Ermolin N E, Korobeinichev O P, Tereschenko A G, et al. Measurement of the concentration profiles of reaction components and temperature in an ammonium perchlorate flame[J]. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 1982, 1(18): 36-39.
- [9] Korobeinichev O P, Tereschenko A G, et al. A Study of flame structure of sandwich systems based on ammonium perchlorate, HMX and polybutadiene binder[J]. *Flame, Structure*, 1991: 262-267.
- [10] Price E W, Handley J C, Panyam R R, et al. Combustion of ammonium perchlorate-polymer sandwiches[J]. *AIAA Journal*, 1986(3): 380-386.

(上接第 54 页)

- [2] 徐司雨, 赵凤起, 李上文, 等. 含 CL-20 的改性双基推进剂的机械感度[J]. *推进技术*, 2006, 27(2): 182-186.
- XU Si-yu, ZHAO Feng-qi, LI Shang-wen, et al. Impact and friction sensitivity of composite modified double base propellant containing hexanitrohexaazaisowurtzitan (CL-20) [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2006, 27(2): 182-186.
- [3] 宋会彬, 刘云飞, 姚维尚. 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-bin, LIU Yun-fei, YAO Wei-shang. Properties of NEPE solid propellant containing hexanitrohexaazaisowurtzitan [J]. *Chinese Journal of Explosives*

and Propellants, 2006, 29(4): 44-46.

- [4] 丁黎, 赵凤起, 刘子如, 等. 含 CL-20 的 NEPE 推进剂各组分热分解的相互影响[J]. *火炸药学报*, 2008, 31(2): 38-42.
- DING Li, ZHAO Feng-qi, LIU Zi-ru, et al. The interaction between the components in NEPE propellant containing CL-20 [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2008, 31(2): 38-42.
- [5] 刘子如. 含能材料热分析[M]. 北京: 国防工业出版社, 2008.
- [6] 欧育湘, 刘进全. 高能量密度化合物[M]. 北京: 国防工业出版社, 2005.