

固体推进剂热分解的高压 DSC 特征量

阴翠梅 刘子如 孔扬辉 李 丽 侯建平

(西安近代化学研究所, 西安 710065)

摘要 通过差示扫描量热试验(DSC),研究了三种改性双基推进剂及其主要组分 RDX 的热分解,分析了不同压力条件下的分解峰温、峰温差、表观分解热焓以及分解曲线的变化规律。探讨了压力及催化剂对推进剂热分解过程的影响,并与燃速和燃速压力指数进行了初步关联。

关键词 高压 DSC 热分解 推进剂

中图法分类号 O657.3 V51

1 引言

近年来,热分析技术已广泛应用于推进剂的研究中,但大部分研究工作是在常压下进行的。而实际上,推进剂的燃烧与分解过程都是在高压下进行的。高压下的热分解特性与常压下相比有许多不同的特点。高压 DSC 是模拟燃烧条件进行热分解研究,因此它能较为真实地反映推进剂的分解与燃烧过程。国外不少文献报道了推进剂在高压下的热分解,例如,德国的 Eisenreich 和 Pfeil^[1]用差热分析试验(DTA)在不同压力区间对含铅盐的双基推进剂热分解释热进行了研究,结果发现,含铅盐推进剂在 1.0~3.0MPa 范围内放热比不含铅盐的推进剂高,而在 4.0~6.0MPa 范围内则相反。如果从放热量增加能促进燃速观点来看,含铅催化剂能降低燃速压力指数。另外,日本的 Oyumi 和 Kirby 等^[2,3],用高压热分析对 AMMO/HMX、M-2 双基推进剂的燃烧特性进行了研究,发现随着压力升高,分解热增加与燃速增加相一致。有些文献还报道了高压分解温度与燃速^[4,5]、高压热分解过程与推进剂催化机理、燃烧机理^[2]之间的关系。国内也开展了类似的研究工作^[6,7]。

在模拟燃烧的环境条件下,在不同压力下,我们用美国 TA 公司的高压 DSC 试验仪器,对三组双基推进剂及其主要组分 RDX,进行了热分解试验。从试验获得推进剂在不同压力下的热分解参数及其变化规律,分析了压力对推进剂热分解过程的影响,并与推进剂燃烧性能参数进行关联,由热分解数据来预估燃烧参数的变化规律,确定催化剂的作用效果,探索燃烧机理等,进而达到快速评估推进剂性能,优化配方等目的。

收稿日期: 1996-10-28 修回日期: 1998-09-20

本研究工作是在火炸药燃烧国防科技重点实验室完成的。

2 实 验

2.1 试 样

试样量 2mg 左右,其配方代号及 RDX 含量如表 1 所示。

2.2 仪 器

采用美国 TA 公司 TA2000 系统 910 型高压差示扫描量热仪(PDSC)。

2.3 实验条件

压力范围:从常压到 7MPa;温度范围:50~350℃;升温速率:10℃/min;试样皿为铝盘。

3 结果与讨论

3.1 RDX 在高压下的热分解

图 1 表示了 RDX 在不同压力下的 PDSC 曲线,还给出了表观分解热,从图可看出,RDX 的熔融吸热峰在不同压力下几乎不变。其主要放热分解峰在 239.1~240.1℃之间,也基本上不随压力的提高而变化。但在主分解峰之后 250℃处有一小的分解峰出现,且随着压力增大,渐趋明显,而在常压下几乎看不到。这说明 RDX 的气相或二次反应,在较高压力下能明显反映出来。揭示这一现象,对研究 RDX 分解机理以及探索该类推进剂的催化机理、燃烧机理可能有重要意义。

3.2 压力对推进剂分解的特征量的影响

RA,RB,RC 三组推进剂的主要组分都是 NC、NG 和 RDX,表 2 列出了这三组推进剂在不同压力下分解的 DSC 特征量,其中 T_{m1} 和 T_{m2} 分别表示分解峰温, ΔT (即 $T_{m2} - T_{m1}$)表示两峰温差, ΔH 表示表观分解热。图 2 和图 3 分别为 RA-0 与 RA-1,RB-0 与 RB-1 在不同压力(p)下的 PDSC 曲线。

从表 2 和图 2、图 3 可见,这三组推进剂的热分析曲线都呈现两个放热峰 T_{m1} 和 T_{m2} ,它们分别属于双基组分(NC 和 NG)及组分 RDX 的分解峰。其中主分解峰都随压力增加而不同程度地降低。对于 RA-0 和 RA-1 言,其中 RDX 的含量为 60%,是主成分,所以它们的主分解峰为 T_{m2} (RDX 分解)。RA-1 推进剂的 T_{m2} 值由常压下的 236.6℃降低到 7MPa 时的 226.9℃,降低了 9.7℃。同样无催化剂的 RA-0 的 T_{m2} 值则由常压下的 238.7℃,降低到 230.8℃,降低了 7.9℃。这种现象主要是由于压力的作用抑制了 RDX 分解产物的扩散,

表 1 推进剂配方代号及 RDX 含量

Table 1 Ingredients of some propellant formulation

推进剂	RDX 含量/%	催 化 剂
RA-0	60	无催化剂
RA-1	60	Pb-Cu 螯合物
RB-0	25	无催化剂
RB-1	25	苯二甲酸铅、己二酸铜
RC-0	30	无催化剂
RC-1	30	Pb、Cu 盐

注:RDX 为工业品,熔化温度 205.8℃。

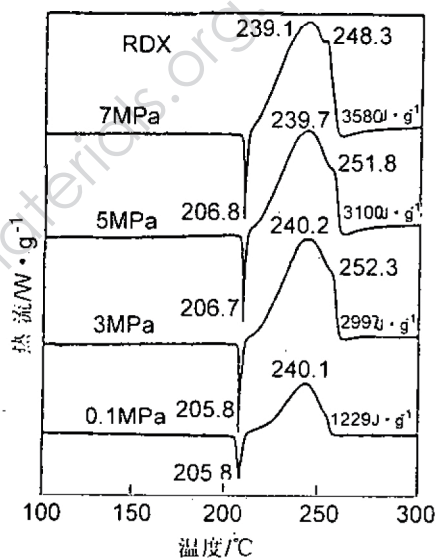


图 1 RDX 在不同压力下的 PDSC 曲线

Fig.1 PDSC curves of RDX at different pressures

从而提高了在凝聚相表面的分解产物浓度,致使自催化反应加速,因而使主分解峰向低温方向移动。

RB、RC 两组推进剂中,双基组分(NC 和 NG)含量较大, T_{m1} (NC 和 NG 的分解)为主分解峰。从表 2 可见, T_{m1} 值也随压力增大而降低。其原因是在压力作用下,NG 气化和扩散过程都受到抑制,同时滞留在固相表面的气相产物浓度也增大,从而对固相的分解起了促进作用。固相分解反应的加快,使分解峰温度降低。

从表 2 还可以看出,压力对两峰温差 ΔT 的影响也很显著。从图 2 和图 3 也能明显看到,两峰 T_{m1} 及 T_{m2} 的差值随压力的变化而呈规律性变化,推进剂的组成不同, ΔT 的变化规律也不同。

从图 2 和图 3 及表 2 可以明显看出,随着压力增加,推进剂在 DSC 上的表观分解热 ΔH 显著升高。这与压力升高时燃速增大的变化规律一致。这预示了解热与燃速的内在联系,可以通过分解热预估推进剂的燃速变化。从图 2 和图 3 还可见到,分解峰的形状也随压力的作用而发生变化。

表 2 不同压力下推进剂分解的 DSC 特征量

Table 2 Characteristic DSC values of propellant decomposition at different pressures

推进剂	p/MPa	$T_{m1}/^{\circ}\text{C}$	$T_{m2}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta T/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$
RA-0	0.1	192.2	238.7	46.5	1456
	3.0	196.1	234.8	38.7	2941
	5.0	198.1	231.9	33.8	2963
	7.0	201.4	230.8	29.4	3264
RA-1	0.1	194.5	236.6	42.1	1320
	3.0	200.0	230.9	30.9	2837
	5.0	202.4	229.0	26.6	2952
	7.0	207.0	226.9	19.9	3146
RB-0	0.1	205.7	239.9	34.2	1225
	3.0	202.0	299.5	27.5	2983
	5.0	200.5	229.8	29.3	3021
	7.0	198.9	230.1	31.2	3406
RB-1	0.1	205.5	238.2	32.7	1277
	3.0	201.5	228.9	27.4	2726
	5.0	199.8	228.9	29.1	3022
	7.0	197.8	229.1	31.3	3532
RC-0	0.1	205.5	235.6	30.1	1490
	3.0	203.2	229.7	26.5	2823
	5.0	201.5	230.5	29.0	3040
	7.0	197.8	231.6	33.8	3192
RC-1	0.1	202.5	237.6	35.1	1390
	1.0	204.4	228.6	24.2	2492
	3.0	203.6	228.8	25.2	2929
	5.0	201.9	229.0	27.1	3033
	6.0	201.3	229.9	28.6	3158
	7.0	199.3	229.5	30.2	3191

3.3 催化剂对分解峰温或峰温差 ΔT 的影响

从表 2 的结果还可知道,随着压力升高,推进剂的主分解峰温都有所降低,对 RA、RB 推进剂有催化剂时下降更多。而对 RC 组,同一压力下,有催化剂时两峰温差 ΔT 的值小于无催化剂的值。此外,从图 2 和图 3 也可见到,压力的升高使推进剂主分解峰逐渐变陡,而次分解峰有随之变小的趋势,催化剂的存在使这一趋势更加明显。

如果说主分解峰温或峰温差 ΔT 下降可表征燃速随压力增加而增大(这一点下面还要讨论),催化剂使推进剂的主分解峰温或峰温差 ΔT 的下降就表征了催化剂使推进剂的燃速提高。因此,可认为 DSC 的这些数据能表征催化剂的作用。

3.4 ΔT 与燃烧性能的关系

表 2 表明,压力增加主分解峰温度降低,这与燃速随压力增加而增大相一致。因此可

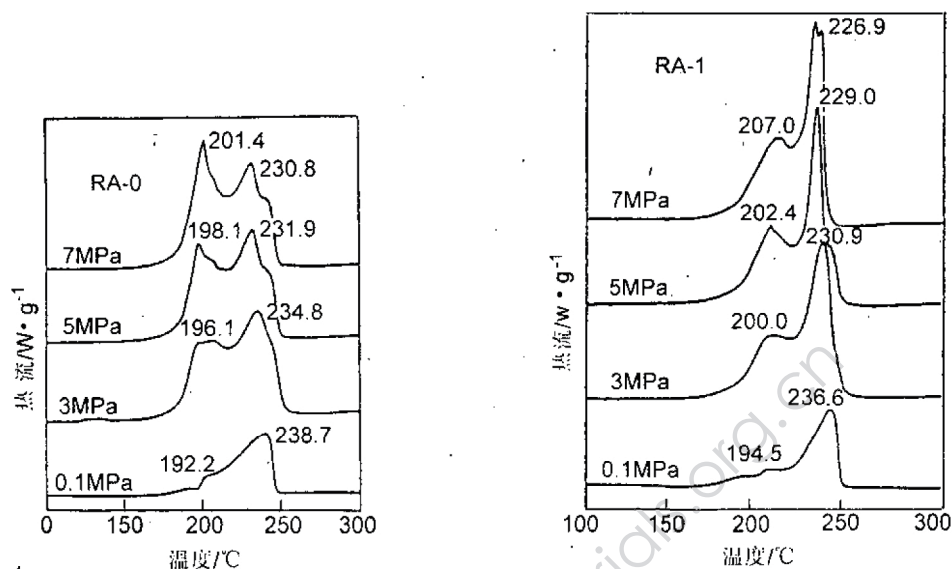


图2 RA-0 和 RA-1 在不同压力下的 PDSC 曲线

Fig.2 PDSC curves of RA-0 and RA-1 at different pressures

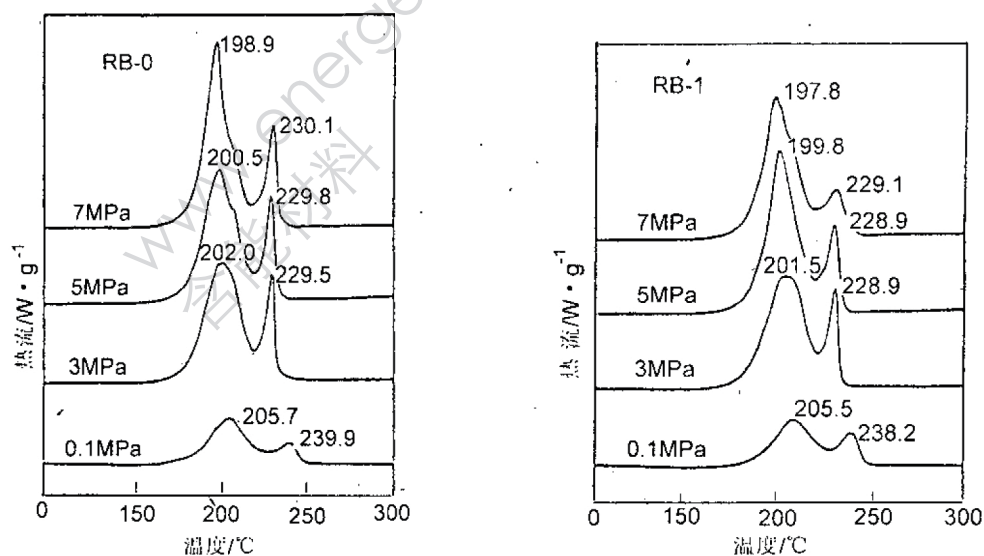


图3 RB-0 和 RB-1 在不同压力下的 PDSC 曲线

Fig.3 PDSC curves of RB-0 and RB-1 at different pressures

从分解峰温度来预估推进剂燃速的变化趋势。

图4表示了RC-0与RC-1推进剂两峰温差 ΔT 与燃速 u 的关系。由表2可看出,当压力大于0.1MPa时, ΔT 随着压力增加而增加,由图4可看出燃速随 ΔT 增加而增加。但压力大于5MPa时,有催化剂的RC-1与RC-0呈现出不同的规律,RC-1推进剂随压力增加,燃速出现不增加甚至下降的趋势,呈现了明显的平台效应^[8], $u-\Delta T$ 曲线也出现同样的规律。而对于RC-0,由于 $u-p$ 曲线仍然随压力增加而上升^[8],相应的 $u-\Delta T$ 曲线也是上升的。显然, $u-\Delta T$ 关系反映了燃速与压力的关系。

为了说明这种关系,图5中描述了两峰温差 ΔT 与燃速压力指数的关系。RC-0与RC-1的分解峰温差 ΔT 与燃速压力指数 n 都呈现线性关系。RC-1推进剂随着 ΔT 增加,压力指数降低比较快。而RC-0推进剂随着 ΔT 增加,压力指数降低比较慢。这都说明在DSC上推进剂的分解特征量 ΔT 在一定程度上能反应其燃烧性能的变化。

4 结 论

4.1 推进剂主分解峰温随压力增加而降低,峰温降低与燃速增加一致。改性双基推进剂中,压力变化引起两峰温差发生规律性变化,这一变化与燃速、压力指数变化有关。增压下表观分解热焓增加,它的变化规律与燃速随压力增加一致。

4.2 推进剂在增压下的热分解温度的降低,能反映出催化剂的作用效果。

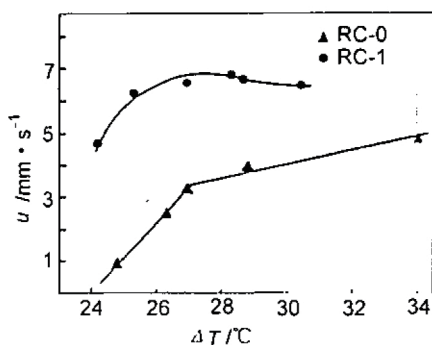


图4 两峰温差 ΔT 与燃速 u 的关系

Fig.4 Peak temperature difference, ΔT , vs burning rate, u

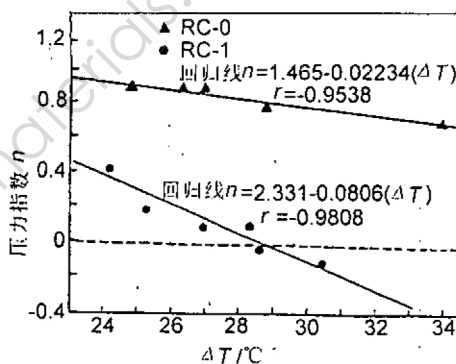


图5 两峰温差 ΔT 与燃速压力指数 n 的关系

Fig.5 Difference of two temperature peaks, ΔT , vs pressure exponent of burning rate, n

参 考 文 献

- 1 Eisenreich N, Pfeil A. Proc. Eur. Symp. Therm. Anal. 1st, University of Salford, U.K., 1976.
- 2 Oyumi Y. Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 1993, 18: 195 ~ 200
- 3 Kirby C E. N71-22 697, 1971.
- 4 Flanigan D A. AD 379 516, 1967.
- 5 Kishore K. Comprehensive View of the Combustion Models of Composite Solid Propellants. AIAA, 1979, 17 (11): 1216 ~ 1224
- 6 涂永珍, 李葆萱等. 推进技术. 1993(3): 55 ~ 60
- 7 张仁. 固体火箭技术. 1989(2): 81 ~ 88
- 8 阴翠梅, 刘子如, 孔扬辉等. 改性双基推进剂高压热分解特性与燃速的关联. 待发表.

CHARACTERISTIC VALUES ON HIGH PRESSURE DSC CURVES FROM THERMAL DECOMPOSITION OF SOLID PROPELLANTS

Yin Cuimei Liu Zirui Kong Yanghui Li Li Hou Jianping

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

ABSTRACT Thermal decomposition of three modified double-base propellants and their major component RDX were investigated by using high pressure differential scanning calorimeter(DSC). The change of the decomposition peak temperature, the peak temperatures difference, the apparent enthalpy and the curves of decomposition at different pressures were observed. The influence of pressure and the burning catalyst on the process of thermal decomposition were discussed and tentatively correlated with the burning rate and the pressure exponent of burning rate.

KEYWORDS high pressure DSC, propellant, thermal decomposition.



作者简介 阴翠梅(Yin Cuimei), 高级工程师, 1945 年生, 1967 年毕业于太原机械学院火药专业, 从事火药热特性及热分解应用研究, 在《Thermochemica Acta》等国内外刊物上发表论文 40 余篇。