

文章编号: 1006-9941(2007)04-0301-04

RDX-CMDB 推进剂的催化热分解及其与燃速的相关性

刘子如¹, 刘艳², 赵凤起¹, 张腊莹¹, 衡淑云¹

(1. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065;

2. 北京防化研究院, 北京 102205)

摘要: 用 PDSC 和 TG-DTG 研究了 RDX-CMDB 改性双基推进剂在一种含能复合燃速催化剂作用下的热分解。与对燃速的影响相似, 复合燃速催化剂中不同成分的组合对 PDSC 各特征量有不同的影响。在 RDX-CMDB 改性推进剂的 PDSC 试验中获得的放热速率特征量和压强的平方根与燃速能用一线性方程关联。获得的“燃速与 PDSC 特征量相关因子”能用以研究燃速催化剂的作用。

关键词: 物理化学; PDSC; 燃速; RDX-CMDB

中图分类号: TJ55; V512

文献标识码: A

1 引言

虽然燃速催化剂在推进剂中的含量仅有 2% ~ 3%, 但对燃烧性能有很大的影响, 许多情况下推进剂燃烧性能是要靠燃速催化剂调节的。因此, 研究燃速催化剂在燃烧过程中的作用, 对燃烧模型的建立和燃烧机理的研究具有重要意义。热分解是燃烧过程的重要步骤, 因此, 研究燃速催化剂对推进剂热分解的影响也就具有重要意义。应用热分析技术研究推进剂在燃速催化剂作用下的热分解已有许多报道^[1-5], 但还未见用高压 DSC 技术获得热分解特征量并与燃速关联的报道。本文研究一种 RDX-CMDB 改性推进剂(称为 CMDB-RB)在一种含能复合催化剂作用下的 PDSC 特征量及其与燃速的相关性。

2 试验

2.1 样品

CMDB-RB 是一种加有 Al 粉, 并使用一种含能 Pb 盐为复合燃速催化剂 Ct(N)的 RDX 改性双基推进剂, 基础配方(CMDB-RB0)的主要成分为(质量百分比): 双基组分(NC/NG) 62.4; RDX, 28.1; Al, 8; 其它, 1.5。CMDB-RB1 ~ 7 是在 CMDB-RB0 配方的基础上外加单一或复合的铅盐、铜盐和炭黑燃速催化剂 Ct(N), 配方见表 1。

2.2 仪器和试验条件

高压差示扫描量热(PDSC)测定是在 TA 910s 型

PDSC 上进行, 铝制坩埚, 试样量约 1 mg, 升温速率为 10 °C · min⁻¹, 静态高压氮气气氛。

TG-DTG 测定是在 TA 2950 型 TGA 上进行, 铝制坩埚, 试样量约 1 mg, 升温速率为 10 °C · min⁻¹, 流动常压氮气气氛, 流量为 100 ml · min⁻¹。

表 1 CMDB-RB 的复合燃速催化剂 Ct(N)含量(质量百分比)

Table 1 The ingredients of composite burning catalysts for CMDB-RB (in mass %)

propellant ID	N-Pb /%	β-Cu /%	CB /%
CMDB-RB0	-	-	-
CMDB-RB1	1.0	0.5	0.8
CMDB-RB2	1.0	-	-
CMDB-RB3	-	0.5	-
CMDB-RB4	-	-	0.8
CMDB-RB5	1.0	0.5	-
CMDB-RB6	1.0	-	0.8
CMDB-RB7	-	0.5	0.8

3 相关性的经验方程

在用 PDSC 研究各种固体推进剂热分解的 DSC 曲线时, 可以获得不同压强下推进剂的 PDSC 特征量。在借鉴了前人描述燃速与推进剂凝聚相热分解关系的基础上^[6-8], 从双基、改性双基、交联改性双基和 NEPE 推进剂等 32 个配方的大量试验, 我们尝试把这些数据与推进剂的燃速进行关联, 获得了推进剂的燃速与 PDSC 的某些特征量的经验关系式^[9]:

$$u = k_u [p\Delta H_d / (T_e - T_o)]^{1/2} \quad (1)$$

或
$$u = k_u [p\Delta H_d / \Delta T]^{1/2} = k_u [p\Delta S_d]^{1/2} \quad (2)$$

式中, u 为燃速, mm · s⁻¹; p 为压强, MPa; ΔH_d 为分

收稿日期: 2007-06-26; 修回日期: 2007-07-04

基金项目: 火炸药燃烧国防科技重点实验室基金(98JS35.1.1.ZS3501)

作者简介: 刘子如(1940-), 男, 研究员, 博导, 主要从事含能材料热分析和热分解动力学研究。

解热, $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$; T_o 为放热起始温度, $^{\circ}\text{C}$; T_e 为放热结束温度, $^{\circ}\text{C}$; $\Delta T = T_e - T_o$, $^{\circ}\text{C}$; $\Delta S_d = \Delta H_d / \Delta T$ 。 k_u 为与推进剂有关的常数, 我们称之为“燃速与热分解特征量相关因子”或“燃速与 PDSC 特征量相关因子”, 简称为“燃热因子”。

由于 PDSC 是程序升温, 温差 ΔT 也表示分解放热的时间, 因此, ΔS_d 也表示热释放速率, 若不同时刻的放热量与分解深度有正比关系, 则 ΔS_d 也就表示了分解速率。此外, 考虑到压强 p 是影响燃速和热分解的重要因素, 因此在经验式中也引入了压强 p 因子。

相关的文章将陆续发表。

4 结果和讨论

4.1 CMDB-RB 的 PDSC 和 TG-DTG 特征量

图 1 和图 2 分别比较了配方 CMDB-RB0 和 CMDB-RB1 的 PDSC 和 TG-DTG 曲线, 其他配方的热分析曲线与此相似, 不再一一列出。CMDB-RB 各配方的 PDSC 特征量和燃速 (u) 数据见表 2。表 2 中的 ΔH_1 为第一个分解峰的放热量, 它是以两放热峰峰谷的温度为界划分的。

图 1 显示 CMDB-RB 的 PDSC 曲线有两个放热分解峰, 它们分属于双基组分和 RDX 的放热分解。从表 2 中的数据可知, CMDB-RB0 和 CMDB-RB1 的 ΔH_d 都随压力的提高而增加, 添加不同组合燃速催化剂 Ct (N) 的 CMDB-RB1 ~ 7 与基础配方 CMDB-RB0 比较, 相应不同压力下的 ΔH_d 值, 除 CMDB-RB1 有不同程度的上升外, 其余的变化不明显, 有的甚至下降。而第一个 PDSC 放热峰温 T_p^1 的上升和第二个放热峰温 T_p^2 的下降, 以及放热分解起始温度 T_o 的上升和结束温度 T_e 的下降, 使得起始与结束温度之差 $\Delta T_o = T_e - T_o$ 和两峰温之差 $\Delta T_p = T_p^2 - T_p^1$ 都有很明显的下降。这意味着, 虽然催化剂可能使分解放热量 ΔH_d 稍有下降, 但由于放热时间的缩短, 使放热速度有所提高。

图 2 中的 DTG 曲线呈现出三个质量损失过程, 在 DSC 上的 NC + NG 的放热分解只呈现一个过程, 由于 NG 的挥发在先, 变成两个过程。与 CMDB-RB0 比较, CMDB-RB1 的 DTG 曲线上第一个峰被提前, 而第二个峰 (主要是 NC) 未受影响, 因而两者分离更明显。第三个峰 (主要是 RDX) 也被提前, 由于太靠近, 变成了第二个峰的“肩峰”。这又说明了含能燃速催化剂 Ct (N) 加速了 RDX 的分解, 但同时也使 NG 的挥发提前。

从表 2 中可知, CMDB-RB1 第一个分解峰的放热量 ΔH_1 与 CMDB-RB0 的比较, 提高了两个百分点这也

说明在第二个阶段分解的部分物质 (主要是 RDX) 被提前到第一阶段分解。加有单一或两种催化剂 CMDB-RB2 ~ 7 配方的 ΔH_1 也有不同程度的提高, 但提高的幅度不如有三元复合催化剂的 CMDB-RB1。 ΔH_1 的增加有三种情况: 1) 增大最多的是有三元或没有铜盐的二元复合燃速催化剂者如 CMDB-RB1 和 CMDB-RB6, 它们有最大的燃速; 2) 增加较大的是有炭黑或炭黑与铜盐二元复合燃速催化剂者如 CMDB-RB4 和 CMDB-RB7, 它们的燃速较基础配方 CMDB-RB0 有一定的提高; 3) 增大很少或不增大者如 CMDB-RB2、3 和 5, 它们的燃速催化剂是无炭黑一元或二元的催化剂, 与 CMDB-RB0 相比, 它们的燃速提高甚微, 甚至在高压 6MPa 时还下降。从表中数据还可看出 CMDB-RB 推进剂的另一个特点, 即高压下第一分解放热峰温随压力的提高而下降, 而第二分解放热峰温却几乎不变。

4.2 PDSC 特征量与燃速的关联

用表 2 的数据按方程 (2) 作 $u \sim (p\Delta S_d)^{1/2}$ 的线性回归, 如图 3 所示, 获得的“燃热因子” k_u 列于表 3。为了与燃速压强指数 n 比较, 表 3 也列出了试验压强区间按方程 $u = u_o p^n$ 计算的 n 值。

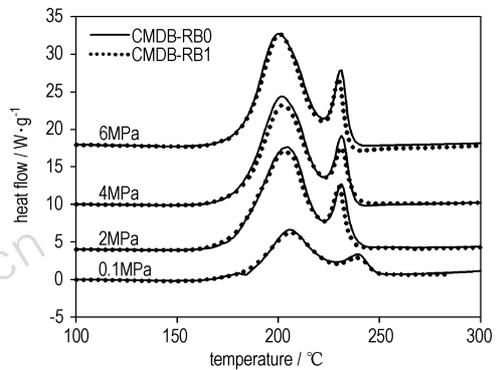


图 1 CMDB-RB0 和 CMDB-RB1 的 PDSC 曲线
Fig. 1 PDSC curves of CMDB-RB0 and CMDB-RB1

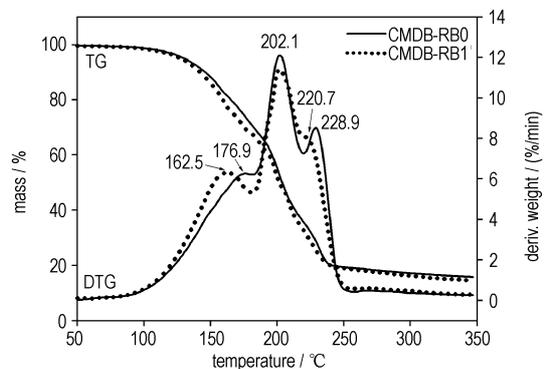


图 2 CMDB-RB0 和 CMDB-RB1 的 TG-DTG 曲线
Fig. 2 TG-DTG curves of CMDB-RB0 and CMDB-RB1

表 2 CMDB-RB 的 PDSC 特征量和燃速

Table 2 The characteristic values of PDSC and burning rates for CMDB-RB propellants

propellants	p/MPa	$T_o/^\circ\text{C}$	$T_p^1/^\circ\text{C}$	$T_p^2/^\circ\text{C}$	$T_e/^\circ\text{C}$	$\Delta T_o/^\circ\text{C}$	$\Delta T_p/^\circ\text{C}$	$\Delta H_d/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	$\Delta H_1/\%$	$u/\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$
CMDB-RB0	0.1	165.4	205.7	239.1	248.4	83.0	33.4	1355	80.4	-
	2	162.4	204.4	230.9	237.6	75.2	26.5	2310	81.7	2.91
	4	162.6	201.8	231.0	235.3	72.7	29.2	2686	81.8	5.09
	6	167.1	200.3	230.5	233.7	66.6	30.2	2925	81.8	8.22
CMDB-RB1	0.1	166.5	205.9	238.5	248.3	81.8	32.6	1270	83.9	-
	2	164.3	202.7	229.7	235.9	71.6	27.0	2570	83.9	7.78
	4	166.0	202.9	230.7	234.9	68.9	27.8	2858	83.8	14.05
	6	169.7	200.7	229.5	233.0	63.3	28.8	2991	83.8	17.13
CMDB-RB2	0.1	163.8	205.7	238.5	248.7	84.9	32.8	1184	81.5	-
	2	164.0	204.8	230.5	237.5	73.5	25.7	2523	81.6	3.36
	4	165.5	202.4	230.3	235.8	70.3	27.9	2610	81.6	5.26
	6	166.1	200.3	229.8	233.8	67.7	29.5	2980	81.6	8.17
CMDB-RB3	0.1	164.2	206.9	238.6	248.3	84.1	31.7	1190	81.5	-
	2	162.7	204.0	229.7	237.8	75.1	25.8	2315	81.7	2.85
	4	163.0	201.7	230.1	235.3	72.3	28.4	2693	81.4	5.00
	6	169.7	199.0	230.1	233.7	64.0	31.1	2794	81.5	7.36
CMDB-RB4	0.1	165.4	204.9	239.1	247.4	81.9	34.2	1328	82.1	-
	2	162.0	203.3	230.4	237.4	75.4	27.1	2522	81.8	3.94
	4	167.7	202.2	230.6	235.0	67.3	28.4	2628	82.1	6.79
	6	170.9	199.3	230.5	233.8	62.9	31.2	2919	82.9	8.64
CMDB-RB5	0.1	164.0	205.5	238.3	247.7	83.7	32.8	1264	81.3	-
	2	164.6	204.3	229.5	234.6	70.0	25.2	2546	81.9	3.98
	4	165.7	202.1	229.7	234.3	68.6	27.6	2673	81.7	6.04
	6	166.0	200.3	229.7	233.6	67.6	29.4	2861	81.9	7.52
CMDB-RB6	0.1	165.0	205.1	238.9	247.8	82.8	33.8	1306	82.3	-
	2	164.2	203.1	230.2	236.8	72.6	27.1	2534	82.8	7.27
	4	165.7	202.5	230.0	235.9	70.2	27.5	2709	82.5	12.32
	6	168.3	200.0	230.4	233.7	65.4	30.4	2978	82.6	16.44
CMDB-RB7	0.1	163.2	205.8	238.9	248.7	85.5	33.1	1242	82.8	-
	2	162.4	204.5	230.3	235.8	73.4	25.8	2564	82.5	4.08
	4	167.2	202.4	231.3	234.9	67.7	28.9	2732	82.9	6.85
	6	170.3	198.8	230.5	232.8	62.5	31.7	2923	82.5	9.45

Note: p is pressure; T_o and T_e are onset and end temperatures of heat release on DSC curve, respectively; T_p^1 and T_p^2 are the peak temperatures on the first and second exothermic peaks, respectively; ΔH_d is decomposition heat; ΔH_1 is the decomposition heat of the first exothermic peak; $\Delta T_o = T_e - T_o$; $\Delta T_p = T_p^2 - T_p^1$; u is burning rate.

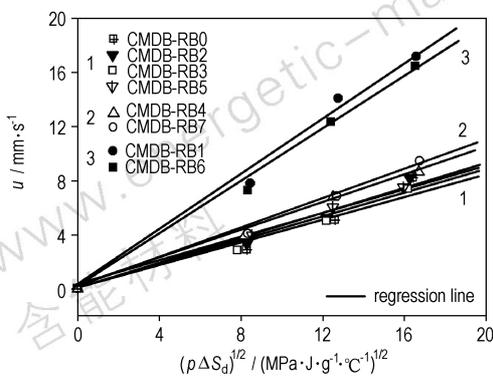


图 3 CMDB-RB 的 u 和 $(p\Delta S_d)^{1/2}$ 关系

Fig. 3 Relations of u to $(p\Delta S_d)^{1/2}$ for CMDB-RB

表 3 CMDB-RB 的 k_u 值和回归相关系数 r 及压强指数 n

Table 3 The data of k_u , r and n for CMDB-RB

	propellants	k_u	r	n
1	CMDB-RB0	0.461	0.9818	0.930
	CMDB-RB2	0.467	0.9888	0.791
	CMDB-RB3	0.429	0.9915	0.858
	CMDB-RB5	0.475	0.9997	0.582
2	CMDB-RB4	0.521	0.9979	0.722
	CMDB-RB7	0.546	0.9966	0.763
3	CMDB-RB1	1.027	0.9955	0.733
	CMDB-RB6	0.976	0.9970	0.745

Note: k_u is the correlation factor of burning rate with PDSC characteristic value in $u = k_u [P\Delta S_d]^{1/2}$; r is the regression correlation coefficient; n is pressure index.

从图 3 的曲线和表 3 的 k_u 值显示, CMDB-RB 的燃速与 $(p\Delta S_d)^{1/2}$ 的关系可分为三组, 每组的燃速因子 k_u 相近, 即燃速也相近。第一组是燃速最低, k_u 值最小, 它包括无燃速催化剂的基础配方 CMDB-RB0, 和有一元或二元催化剂的 CMDB-RB2, -RB3 与 -RB5, 但后三者的催化剂中都缺少炭黑 CB, 而具有 N-Pb 盐和 CB 组合催化剂的 CMDB-RB1 和 CMDB-RB6 有最高的燃速和最大的 k_u 值, 这也与上述催化剂对 ΔH_1 的影响规律相似。显然, 燃速因子 k_u 可以说明不同催化剂组合的作用。但从压强指数 n 看不到类似的规律。

5 结 论

(1) 含能复合燃速催化剂 Ct(N) 加速了 RDX-CMDB (CMDB-RB) 中 RDX 的分解, 但同时也使 NG 的挥发提前, 复合燃速催化剂中不同成分的组合对各特征温度有不同的影响, 这与对燃速的影响相似; 第一个分解峰的放热量 ΔH_1 也有不同程度的提高, 这与复合燃速催化剂中不同成分的组合有关。

(2) CMDB-RB 推进剂热分解的 PDSC 特征量与燃速有线性关系, 获得的“燃速与 PDSC 特征量相关因子” k_u 能用以研究燃速催化剂的作用。

参考文献:

- [1] 王进, 李疏芬, 赵凤起, 等. 催化剂在含 PDADN 推进剂中的作用探讨[J]. 固体火箭技术, 2000, 23(4): 37-41.
WANG Jin, LI Shu-fen, ZHAO Feng-qi, et al. A study on catalysts effect in PDADN propellant[J]. *Chinese Journal of Solid Rocket Technology*, 2000, 23(4): 37-41.
- [2] 翁武军, 彭网大. 催化剂对复合推进剂凝聚相反应热效应的影响[J]. 火炸药学报, 1998, (3): 8-9.

- WENG Wu-jun, PENG Wang-da. The influence of catalysts on AP/HTPB composite propellant condensed phase thermal effect[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 1998, (3): 8-9.
- [3] 李疏芬, 陈铭, 崔强, 等. 双基推进剂催化燃烧的实验研究[J]. 推进技术, 1997, 18(1): 90-95.
LI Shu-fen, CHEN Ming, CUI Qiang, et al. Experimental studies on catalytic combustion of double base propellants[J]. *Chinese Journal of Propulsion Technology*, 1997, 18(1): 90-95.
- [4] 田德余, 朱慧, 邓鹏图, 等. 新型含铜催化剂对 RDX/HTPB 推进剂燃速影响的研究[J]. 推进技术, 1995, 16(6): 74-77.
TAIN De-yu, ZHU Hui, DENG Peng-tu, et al. Effect of copper-containing catalysts on combustion characteristics of RDX/HTPB composite propellants[J]. *Chinese Journal of Propulsion Technology*, 1995, 16(6): 74-77.
- [5] 柴玉萍, 陶自成, 江英武. 叠氮化钠催化剂热分解及其与氮气发生剂燃速相关性研究[J]. 推进技术, 1995, 16(3): 52-56.
CHAI Yu-ping, TAO Zi-cheng, JIANG Ying-wu. A study on the catalytic thermal decomposition of sodium azide and correlation with the nitrogen generating propellants' burning rates[J]. *Chinese Journal of Propulsion Technology*, 1995, 16(3): 52-56.
- [6] Pliukhin B I. On the Stationary Theory for Heat Balance of Powder and Explosive Condensed Phase[A], In: 8th Symp. on Combustion[C], Williams and Wilkins, Baltimore 1961, pp. 734-785.
- [7] Novikov S S, Ryazantsev Yu S. On the theory of stationary velocity of propagation of an exothermic reaction front in a condensed medium[J], *Prikl Mekh Tekh Fiz*, 1965, 3: 28-31.
- [8] Sinditskii V P, Fogelzang A E, Egorshv V Yu, et al. Effect of Molecular Structure on Combustion of Polynitrogen Energetic Materials[A], In: Vigor Yang, Brill T B, W-Z Ren, Edrs, Solid Propellant Chemistry, Combustion and Motor Interior Ballistics. In: Paul Zarchan, Editor-in-Chief, Vol. 185, Progress in Astronautics and Aeronautics[M], 2000, 99-128.
- [9] 刘子如. 含能材料热分析[M]. 北京: 国防工业出版社, 待出版.

Catalytic Decomposition of RDX-CMDB and its Correlation With Burning Rate

LIU Zi-ru¹, LIU Yan², ZHAO Feng-qi¹, ZHANG La-ying¹, HENG Shu-yun¹

(1. Xian Modern Chemistry Research Institute, Xian 710065, China;

2. Beijing Chemical Defense Research Institute, Beijing 102205, China)

Abstract: The thermal decompositions of RDX-CMDB modified double base propellants with a composite burning catalyst were investigated by using of PDSC and TG-DTG. It is shown that the influence of the burning catalysts with different components on the characteristic values of PDSC is different in the decompositions of RDX-CMDB, Which is similar to the catalyst on burning rate. The characteristic values, which are the square roots of heat release rate and pressures on PDSC tests, can be correlated to burning rates of RDX-CMDB by using a liner equation. The k_u , correlation factor of burning rate with PDSC characteristic value, can be used to study the effect of burning catalysts on burning rate of the propellants.

Key words: physical chemistry; PDSC; burning rate; RDX-CMDB