

HEDM-CMDB 推进剂燃烧 性能的理论预测*

杨 栋 宋洪昌

(南京理工大学化工学院, 南京, 210094)

李 上 文

(西安近代化学研究所, 西安, 710061)

摘 要: 利用建立不久的双基系平台推进燃烧模型, 对几种 HEDM 加入平台推进剂后的燃烧性能进行了理论计算。结果表明: 在所计算的几种 HEDM 中, HNHAA 最有利于提高燃速; CL-20 最有利于降低燃速压力指数; CL-20 作为平台推进剂的高能填料综合性能最好。

主题词: 平台推进剂, 高能推进剂, 推进剂燃烧, 燃烧控制, 高能材料

分类号: V512.2

A THEORETIC PREDICTION FOR COMBUSTION PERFORMANCES OF HEDM-CMDB PROPELLANTS

Yang Dong Song Hongchang

(Chemical Coll., Nanjing Univ. of Science and Technology, Nanjing, 210094)

Li Shangwen

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an, 710061)

Abstract: The combustion performances of HEDM-CMPB propellants were calculated with a combustion model for plateau propellants. The result shows that among HEDM propellants HNHAA is the most available to increase burning rate, and CL-20 is the most effective to reduce the pressure index. It is proved with the calculation that CL-20 is the optimum material used as energetic filler in plateau propellants.

Subject terms: Mesa-burning, High energy propellant, Propellant Combustion, Combustion Control, Energetic material

1 引 言

高能量密度材料(HEDM)是指可用作炸药,推进剂或发射药高能组份的一类化合物。1987

* 本文 1994 年 12 月 6 日收到

年,美国合成成功六硝基六氮杂异伍兹烷(代号CL-20),标志着HEDM研究领域的一个重大突破。紧接着,一批具有实用价值的HEDM相继问世。从结构上看,这些材料的分子为多环笼形结构以及多硝基单、稠环和小环结构。本文从分析几种HEDM的结构和热分解性质入手,通过与HMX的对比,利用已建立的双基系平台推进剂燃烧模型,试图对HEDM加入平台推进剂后的燃烧性能做出理论预测,从而评价其在平台推进剂中的应用前景。

2 双基系推进剂平台燃烧模型简介^[1,2]

按照化学性质和在燃烧主导反应中所起的作用,可将推进剂(或单质炸药)在燃烧表面附近区域内热分解产物分为燃料(还原剂)、氧化剂、中性自由基和可进一步裂解的自由基。为分析方便,用五类物质 $[\text{NO}_2]$, $[\text{CH}_2\text{O}]$, $[\text{CHO}]$, $[\text{CH}]$, $[\text{CO}]$ (每一个 $[\]$ 内代表一类化合物而不是某一种化合物)来代表。在特征压力(9.81MPa,记为 p^*)下,1kg推进剂(或单质炸药)产生这五类产物的摩尔数是可计算的,并分别记为 δ' 、 γ' 、 q' 、 β' 、 d' 。令 $\gamma = \gamma'/\delta'$, $q = q'/\delta'$, $\beta = \beta'/\delta'$, $\alpha = d'/\delta'$ 。这些被定义为推进剂(或单质炸药)的化学结构参数。

推进剂燃烧初期产物的分解程度主要体现在可裂解自由基 $[\text{CHO}]$ 的裂解程度上。 $[\text{CHO}]$ 的形成和裂解决定着燃烧主导反应前反应物的组成配比。 $[\text{CHO}]$ 的裂解规律可用下式表示:

$$\eta(p) = 2 - e^{0.6931(1-p/p^*)} \quad (1)$$

这里 p 为实际压力,MPa。

平台催化的原因在于 $[\text{CHO}]$ 自由基在催化中心——金属铅表面的聚合和光裂解反应,反应生成碳和氧化性基团 $[\text{OH}]$ (归入 $[\text{NO}_2]$), $[\text{CHO}]$ 参加催化反应的程度可用下式表示:

$$g(p, x) = c_1(x)e^{-\left(\frac{p-p_a}{\omega_a}\right)^2} + c_2(x)e^{-\left(\frac{p-p'_a}{\omega'_a}\right)^2} \quad (2)$$

其中

p_a 、 p'_a 分别为铅-铜-炭复合催化效率和铜盐催化效率最大处的压力(MPa); ω_a 、 ω'_a 分别为表示铅-铜-炭复合催化作用压力范围和铜催化作用压力范围的数值(MPa); x 为催化剂的含量,无量纲。

p_a 、 p'_a 、 ω_a 、 ω'_a 、 $c_1(x)$ 、 $c_2(x)$ 定义为催化参数,其具体形式已输入计算程序。

对于含HMX和RDX的推进剂,由于热分解随温度的升高,从以C—N键断裂占主导转化为以N—N键断裂为主,因而其分解产物中出现高温(或高压)下 N_2O 向 NO_2 的转化。把燃烧初期产生的 N_2O 的相对摩尔数记为 a_N , X_N 为1kgHMX(ROX)推进剂分解生成 N_2O 的摩尔数,则 $a_N = x_N/\delta'$,而 N_2O 的转化率表征函数记为 $\xi(p)$ 。

将燃烧表面附近气相区域中氧化性气体的摩尔分数记为 $\theta_0(p)$ 。对于非催化推进剂有:

$$\theta_0(p) = \frac{1 + a_N \xi(p)}{\alpha + \beta + q \cdot \eta(p) + \gamma + 1} \quad (3)$$

当 $p = p^*$ 时

$$\theta_0(p^*) = \frac{1 + a_N \xi(p)}{\alpha + \beta + q + \gamma + 1} \quad (4)$$

对于含燃烧催化剂的推进剂:

$$\theta_0(p, x) = \frac{1 + a_N \xi(p) + q \cdot g(p, x)}{\alpha + \beta + q \cdot \eta(p) + \gamma + 1} \quad (5)$$

催化的复合改性双基推进剂的燃速是压力和推进剂组成的函数。当初温为 20℃ 时, 燃速公式为:

$$u(p, x) = 1.709 p \theta_0(p, x) h_H / \rho_p \quad (6)$$

其中

$$h_H = 1 + 11.73 (\rho_p / \rho_H)^{1/3} (a_H)^{1/3} d_H \quad (7)$$

ρ_p , ρ_H 分别为推进剂和硝胺的密度 (kg/cm^3); d_H 为硝胺的粒度 (μm); a_H 为推进剂中硝胺的含量。

由燃速公式可推导出燃速压力指数公式, 将式 (6) 取对数, 并以 p 为自变量求导, 得

$$n = \frac{\partial \ln U}{\partial \ln p} = 1 - 2 \cdot \frac{p \cdot q}{z_1} \cdot \frac{\partial \eta(p)}{\partial p} + 2 \cdot \frac{p \cdot q}{z_2} \frac{\partial g(p, x)}{\partial p} + 2 \frac{p \cdot a_N}{z_2} \frac{\partial \xi(p)}{\partial p} \quad (8)$$

其中

$$z_1 = \alpha + \rho + q \cdot \eta(p) + \gamma + 1, \quad z_2 = 1 + a_N \xi(p) + q \cdot g(p, x)$$

将式 (8) 改为

$$n = 1 + n_1(p) + n_2(p, x) + n_3(p) \quad (9)$$

式 (9) 说明含催化剂推进剂的燃速压力指数由四项组成。它们分别为燃烧主导反应、[CHO] 的裂解反应、[CHO] 的聚合光裂解反应和硝胺 (HMX 和 RDX) 热分解化学动力学控制反应的转移四个反应所控制。

3 HEDM 的结构及热分解性能分析

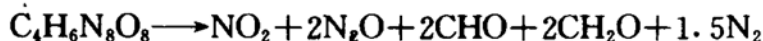
据报道, CL-20 是一种笼状硝胺 (图 1-b)。密度约为 $20\text{g}/\text{cm}^3$ 。由于在碳原子上只有一个氢原子相连, 因此在分解时只能形成 CHO 而不会象 HMX 那样分解成 CH_2O 。Patil^[3,4] 认为, CL-20 的低温 ($250 \sim 400^\circ\text{C}$, 0.1MPa) 热分解动力学由 N—NO₂ 键均裂控制, 气体产物的主要成分是 NO₂。因此, 可假定 CL-20 在燃烧状态下的热分解反应为



六硝基六氮杂金刚烷 (HNHAA) 也是一个具有笼形结构的多环硝胺, 密度约为 $2.1\text{g}/\text{cm}^3$ 。分解时也只能形成 CHO, 同样由 N—N 键均裂所控制。假设在燃烧状态下, 它的热分解反应为:



双环-HMX 是 80 年代后期美国新合成的化合物^[5], 属多硝基稠环系 (图 1-d), 密度为 $1.92\text{g}/\text{cm}^3$ 。在其结构中有两个碳原子带有两个氢原子, 另两个碳原子只带一个氢原子, 即分解中既可形成 CH_2O , 又可形成 CHO。若双环-HMX 的热分解动力学控制步骤类似于 HMX, 则在燃烧状态下的热分解反应为



三硝基氮杂环丁烷 (TNAZ, [图 1-e]) 系多硝基小环化合物, 密度约为 $1.82\text{g}/\text{cm}^3$ 。结构中除两个碳原子带有两个氢原子外, 另一个碳原子带两个硝基, 即具有偕二硝基结构。

Brill^[6]认为, 具有 $C(NO_2)_2$ 结构的基团在热分解时易形成 NO_2 、 NO 和 CO 。对 TNAZ 的热分解研究表明, $C-N$ 键均裂与 $N-N$ 键均裂同时发生, 分解产物中含有大量的 NO , 而不是大量的 N_2O 。因此假设 TNAZ 在燃烧时的热分解反应为:



用文献 [1] 提供的方法, 可以算出上面几种典型 HEDM 的化学结构参数, 并代入扩大了 BIJ 矩阵, 即可计算 HEDM 加入推进剂组成后推进剂的化学结构参数。

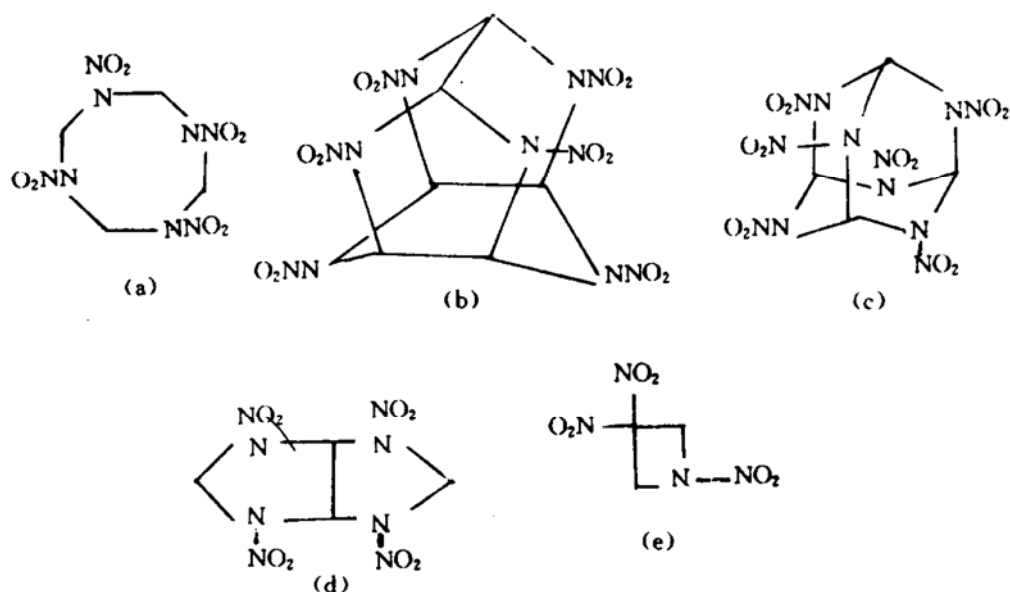


Fig. 1 The structure of some kinds of HEDM

4 含 HEDM 推进剂化学结构参数计算结果

非催化双基推进剂配方为硝化棉 60%, 硝化甘油 28%; 催化双基推进剂则另含有 1.5% 的铅-铜-炭复合催化剂。含 HEDM 推进剂以 30% 的 HEDM 取代配方中等量的硝化棉。表 1 和表 2 为这些推进剂的化学结构参数计算结果。

Table 1 The calculated result of noncatalyst propellant
chemical structure parameters

No.	HEDM	α	β	q	γ	$\theta_0 (p^\circ)$	$\rho_p / g \cdot cm^{-3}$
1	—	0.1890	0.7772	1.0491	0.7266	0.3658	1.55
3	HMX	0.7165	0.7892	0.7646	1.1670	0.2910	1.62
5	CL-20	0.5710	0.6905	1.1643	0.5339	0.3379	1.64
7	HNHAA	0.4993	0.6259	0.9237	0.4840	0.3948	1.66
9	Di-cyclo-HMX	0.7192	0.7886	1.0439	0.8897	0.2906	1.63
11	TNAZ	0.8119	0.7376	0.7110	0.9667	0.3102	1.60

Table 2 The calculated result of catalytic propellant
chemical structure parameters

No.	HEDM	α	β	q	γ	$\theta_0 (p^*)$	$\rho_p / g \cdot cm^{-3}$
2	—	0.1888	0.7804	1.0476	0.7256	0.3646	1.57
4	HMX	0.7153	0.7931	0.7632	1.1649	0.2910	1.64
6	CL-20	0.5701	0.6940	1.1625	0.5330	0.3379	1.66
8	HNHAA	0.4986	0.6292	0.9225	0.4833	0.3948	1.68
10	Di-cyclo-HMX	0.7180	0.7924	1.0421	0.8881	0.2906	1.65
12	TNAZ	0.8107	0.7376	0.7098	0.9651	0.3102	1.62

从表 1 和表 2 可以看出, 不同的 HEDM 对推进剂化学结构参数影响不同, 同一种 HEDM 对不同的推进剂化学结构参数影响也不同。但以 HMX 为参比, 仍可得到以下规律。

(1) 除双环-HMX 外, HEDM 均使在特征压力下氧化性气体的摩尔分数 $\theta_0 (p^*)$ 增加, 增加能力的次序为 $HNHAA > CL-20 > TNAZ$, 其中含 HNHAA 推进剂中 $\theta_0 (p^*)$ 竟大于基础双基推进剂的水平。

(2) 除 TNAZ 外, 其它 HEDM 均使 q 值增加, 增加 q 值能力的排序为: $CL-20 > \text{双环-HMX} > HNHAA$ 。

5 HEDM-CMDB 推进剂燃速及燃速压力指数的计算

5.1 非催化推进剂燃速及压力指数

利用上述公式及结果, 可以计算出非催化推进剂的燃速 (图 2) 和燃速压力指数 (图 3)。由图 2、3 可以看出, HMX 加入双基组份后使推进剂的燃速降低, 压力指数升高 (由 0.65 升高到 0.78)。与 HMX-CMDB 推进剂相比, 除了双环-HMX-CMDB 推进剂在高压下燃速略小于 HMX-CMDB 推进剂外, 其它 HEDM-CMDB 推进剂的燃速均大于 HMX-CMDB 推进剂。其中 HNHAA-CMDB 推进剂燃速最高, 并高于双基推进剂的水平。这些 HEDM 提高燃速的能力由高到低:

$HNHAA > CL-20 > TNAZ > \text{双环-HMX} > HMX$ (低压下, 约小于 10MPa)

$HNHAA > TNAZ > CL-20 > HMX > \text{双环-HMX}$ (高压下, 约大于 19MPa)

除了 TNAZ 之外, 其它 HEDM 均使推进剂的燃速压力指数小于 HMX-CMDB 推进剂。其中 CL-20 使压力指数下降最多, 并小于双基推进剂的水平。HEDM 使非催化推进剂燃速压力指数减小的能力排序为:

$CL-20 > HNHAA > \text{双环-HMX} > HMX \approx TNAZ$

5.2 催化推进剂燃速及燃速压力指数

图 4 和图 5 分别为催化推进剂的燃速和在 19MPa 下的燃速压力指数的计算结果。由图可见, HEDM 对催化推进剂燃速的影响与非催化推进剂相类似。HEDM 对催化推进剂压力指数的减小能力为:

$CL-20 > \text{双环-HMX} > HNHAA > HMX > TNAZ$

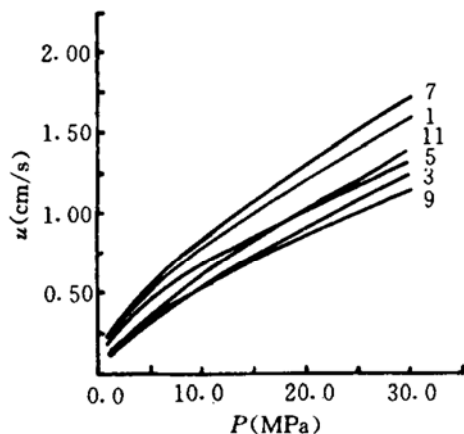


Fig. 2 The u - p curve of HEDM-DMDB propellants without catalyst

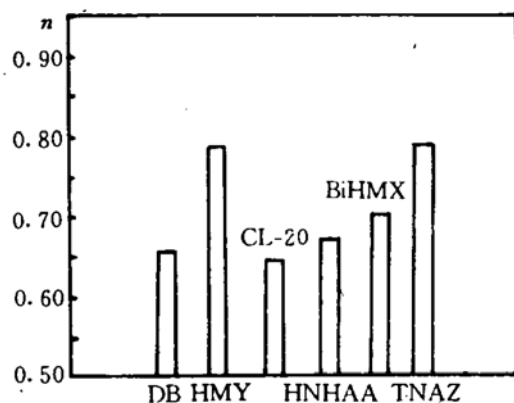


Fig. 3 The pressure index of noncatalyst propellant with different kinds of HEDM

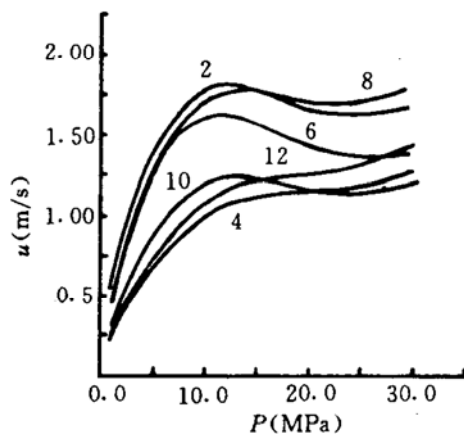


Fig. 4 The u - p curve of HEDM-DMDB propellants with catalyst

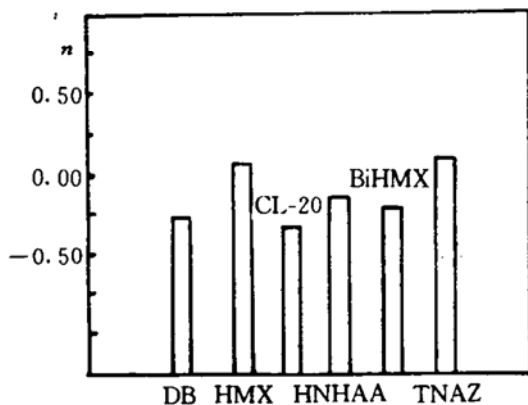


Fig. 5 The pressure index of catalytic propellants with different kinds of HEDM

6 HEDM-CMDB 推进剂的燃烧性能与化学结构的相关性

从燃速公式 (6) 可以看出, 燃烧表面附近气相区域中氧化性气体 $[\text{NO}_2]$ 的摩尔分数越高, 则燃速越高。在所计算的 HEDM 中, HNHA 使 $Q_0(p)$ 值升高最多, 因此 HNHA-CMDB 推进剂的燃速也最高。 $Q_0(p^*)$ 大小的排列顺序与燃速顺序也基本一致。低压下 HMX-CMDB 推进剂比双环-HMX-CMDB 推进剂的燃速低, 似乎出现例外, 但考虑到低压下 HMX 的分解产物中 N_2O 的含量多而 NO_2 的含量少, 导致 HMX-CMDB 推进剂的燃速低, 这个问题就迎刃而解了。

压力指数的大小与 HEDM 生成可裂解自由基 $[\text{CHO}]$ 的多少有关。当推进剂不含催化剂时, 压力指数公式为:

$$n = 1 + n_1 + n_3$$

而后一项在非 HMX (RDX) 推进剂中也可省略, 即

$$n = 1 + n_1 = 1 - 2 \cdot \frac{p \cdot q}{z_1} \frac{\partial \eta(p)}{\partial p}$$

在压力一定时, $\frac{1}{z_1}$ 的值与 $\theta_0(p^*)$ 的大小一致。因而压力指数也与 $q \cdot \theta_0(p^*)$ 的大小一致, 即 $q \cdot \theta_0(p^*)$ 值越大者, 压力指数越小。HEDM 使 $q \cdot \theta_0(p^*)$ 增加的能力顺序如下。

$$\text{CL-20} > \text{HNHAA} > \text{双环-HMX} > \text{HMX} > \text{TNAZ}$$

这在排序正好与非催化条件下推进剂压力指数由小到大的排列次序一致。

当推进剂含有燃速催化剂时, 压力指数公式中应考虑 n_2 的作用, 而 $[\text{CHO}]$ 为催化作用的受体。推进剂 q 值越大, 表示催化的受体含量越多。在相同的催化剂条件下, q 越大者催化效率也越高。因而压力指数也越小。这就是在平台区内双环-HMX-CMDB 推进剂燃速压力指数小于 HNHAA-CMDB 推进剂的原因。

7 结 论

(1) 与 HMX 相比, 除双环-HMX 外, HNHAA, CL-20, TNAZ 均可提高推进剂的燃速, 其中 HNHAA 使燃速提高最多;

(2) 与 HMX 相比, 除 TNAZ 外, HNHAA, CL-20, 双环-HMX 均使推进剂燃速压力指数降低, 其中 CL-20 使推进剂燃速压力指数降低最多;

(3) 从这几种 HEDB 的综合性能看, CL-20 在双基系平台推进剂中使用性能最佳;

(4) 在评估 HEDM-CMDB 推进剂燃烧性能时有以下规律: 凡是使推进剂化学结构中 $[\text{NO}_2]$ 含量增加的 HEDB, 一般均可提高燃速; 凡是使推进剂结构中 $[\text{CHO}]$ 含量增加的 HEDM, 均有利于降低推进剂的燃速压力指数。

参 考 文 献

- [1] 宋洪昌. 火药燃烧模型和燃速预估方法的研究: [博士学位论文]. 南京: 华东工学院, 1986
- [2] 杨栋, 宋洪昌, 李上文 等. 平台双基推进剂铅-铜-炭催化燃速模型. 火炸药, 1994 (4)
- [3] Patil D G, Brill T B. Thermal Decomposition of Energetic Materials 53 Kinetics and Mechanism of Thermolysis of Hexanitrohexazaisowurtzitane. Combustion and Flame, 1991, 87: 145~151
- [4] Patil D G, Brill T B. Thermal Decomposition of Energetic Materials 59 Characterization of the Residue of Hexanitrohexaazaisowurtzitane. Combustion and Flame, 1993, 92: 456~458
- [5] Coon C L. Proceedings of the International Symposium on Pyrotechnics and Explosives, Beijing: 1987. 10
- [6] Brill T B, Patil D E. Thermal Decomposition of Energetic Materials 63 Surface Reaction Zone Chemistry of Simulated Burning 1, 3, 5, 5-Tetranitrohera-hydropyrimidine (DNNC or TNDA) Compared to RDX. Combustion and Flame, 1993, 95: 183~190