

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2016.01.008

含铝固液混合燃料老化性能研究^{*}

杨 睿^① 王正宏^② 王伯良^① 田少康^① 程宇腾^① 李世伟^①

①南京理工大学化工学院(江苏南京,210094)

②辽宁庆阳特种化工有限公司(辽宁辽阳,111002)

[摘 要] 为了研究某含铝固液混合燃料的老化性能,采用 71 ℃ 高温加速老化试验方法,对燃料老化前后的燃烧热、机械感度、结构形貌及安定性进行了对比。结果表明,该含铝固液混合燃料在 71 ℃ 下储存 28 d 后,燃烧热下降了 0.86 %;摩擦感度从 8 % 下降到 5 %,撞击感度无变化;混合燃料的间隙略有减小,但整体黏结结构并未被破坏;加热速率趋于 0 时的起始分解温度和峰值温度比老化前分别提前了 7.1 ℃ 和 1.6 ℃,活化能降低 10.4 kJ/mol。与老化前相比,老化后燃料的各性能变化幅度较小,仍然满足燃料的使用要求,具有较好的长期储存性。

[关键词] 固液混合燃料;老化性能;加速老化试验

[分类号] TQ564;TJ55

引言

燃料空气炸药(FAE)是一种高效、高威力云爆武器的战斗部装药。其中,固液混合燃料是 FAE 的主要装填燃料之一,通常由液态组分和高能金属粉组成^[1],由于该类武器不受地形的影响,应用范围广,成本低,但毁伤效能高,因此受到世界各国的重视。随着固液混合燃料在高性能武器上的应用,对燃料在长期储存条件下,物理和化学状态的稳定性提出了更高的要求。

由于含铝混合燃料的固体颗粒悬浮在液体中,所以若固体和液体比例不合理,在长期储存状态下,就容易出现液固分层的现象,导致战斗部的质心发生偏移,影响发射精度与爆轰状态。此外,燃料所使用的液态组分通常都是具有高热值、易挥发的液体,储存过程中液体挥发会导致燃料的潜能下降。而且与单质炸药相比,混合燃料的各组分之间会相互影响,使燃料更易老化,影响其使用的安全性及可靠性。国内外学者在装药的老化性能方面做了大量研究,其中通过高温加速老化法^[2],对装药在老化后的外观、力学性能、机械性能和安全性能等方面的研究发表的论文较多^[3-6],但这些研究倾向于固态装药的老化性能。白春华等^[7]对固液混合装药的状态、理化性能以及制备与装药方法进行了研究。张奇等^[8]对固液混合装药的物理稳定性进行了研究。段云等^[9]对固液混合装药的热传导特性进行了数

值模拟,评价了装药的安全性能。但这些研究都未涉及到固液混合燃料老化性能。因此,研究固液混合装药的老化性能及老化规律具有重要意义。

本文根据某战斗部的应用需求,设计了一种新型的含铝固液混合燃料,主要由片状铝粉、高能炸药、氧化剂及黏结剂体系组成,黏结剂体系中加入碳链较长的正构烷烃高沸点溶剂油作为活性保护剂,其目的是结合一次引爆 FAE 可靠性高及二次引爆型 FAE 能量高的优势,在提高武器系统威力的基础上,使燃料具有良好的老化性能。针对该固液混合燃料,开展了加速老化试验,并通过检测燃料老化前后的燃烧热值、微观表面形貌、机械感度和安定性变化,研究储存过程中燃料老化性能的变化及机理,为确定燃料的最优化配方及在武器装备服役阶段的可靠性和安全性提供参考。

1 试验部分

试样:含铝固液混合燃料由片状铝粉、RDX、高氯酸铵(AP)、黏结剂体系(石蜡和活性保护剂 A)按一定比例制备而成。由于组分中的活性保护剂 A 具有一定的挥发性和刺激性气味,故成品燃料具有刺激性气味,状态为膏状,需密封保存。

试验仪器:824 型安全型水浴烘箱,南京理工大学;Parr 6200 自动氧弹热量计,美国 Parr 公司;Jeolism-6380LV 型扫描电子显微镜,日本电子株式会社;HGZ 型撞击感度试验仪,BM-B 型摩擦感度试

* 收稿日期:2015-10-17

作者简介:杨睿(1991~),女,硕士,主要从事含能材料性能研究。E-mail:yangrui_1008@126.com

通信作者:王伯良(1964~),男,教授,主要从事爆炸力学的研究。E-mail:boliangwang@163.com

验仪,南京理工大学;DSC-1 专业型差示扫描量热仪,瑞士 Mettler Toledo 公司。

1.1 高温加速老化试验

参照 GJB 736.8—1990 火工品试验方法 71 ℃ 试验法,对含铝固液混合燃料进行 28 d 的加速老化试验。由于该混合燃料具有一定的挥发性,为尽可能减少其挥发,先将试样置于铝制的储存罐内密封,再放入温度为 (71 ± 2) ℃ 的安全型水浴烘箱中,由监控系统自动记录烘箱的温度与湿度。28 d 时,将样品从烘箱中取出,待冷却后进行相关性能测试。

1.2 燃烧热值测试

参照 GJB772A—1997 炸药试验方法 701.1 绝热法,对老化前后的混合燃料进行燃烧热值的测定。氧气输出压力为 3000 MPa,样品质量为 (500 ± 1) mg,氧弹容积为 342 mL。将样品在氧弹内点燃,以 1.85 L 标定过的蒸馏水作为测温介质,测出内筒中水的温升值,再根据量热系统的热容量计算出试样的燃烧热值。老化前燃料的燃烧热值由大样本量求得,老化后燃料平行测定 3 次。

1.3 机械感度测试

参照 GJB772A—1997 方法 601.1 与 602.1 爆炸概率,对老化前后的混合燃料进行撞击感和摩擦感度测试。撞击感度的测试条件为 10 kg 落锤,250 mm 落高,50 mg 药量;摩擦感度的测试条件为 1.5 kg 摆锤,90°摆角,3.92 MPa 表压,20 mg 药量。

1.4 扫描电镜分析

采用扫描电子显微镜对老化前后样品的微观形貌进行观察对比。

1.5 安定性分析

参照 GJB772A—1997 方法 502.1 差示扫描量热法,对老化前后的混合燃料进行热安定性试验。由于该混合燃料中含有挥发性组分,故采用不锈钢密闭坩埚。测试条件为 N₂ 气氛,流量 40 mL/min。升温速率为 2、5、10、15 ℃/min,试样质量为 (1 ± 0.01) mg。

2 结果与讨论

2.1 燃烧热

燃烧热是衡量该含铝固液混合燃料爆炸潜能的重要参数,其实际大小主要取决于氧气的供应情况及样品燃烧的反应程度。该混合燃料老化前后的燃烧热测试结果见表 1。由表 1 可知,混合燃料在 71 ℃ 下老化 28 d 后的燃烧热与老化前的变化率为 0.86%,燃烧热下降主要是因为黏结剂中含有液态的活性保护剂 A,其燃烧热相对较大,但具有挥发性,故有小部分会随着高温加热过程而挥发掉。此

外,虽然已用活性保护剂将铝粉包覆,但铝粉是属于化学性质非常活泼的金属,在加热的环境下,其活性还是会逐渐降低,也在一定程度上导致了混合燃料燃烧热的降低,但变化幅度不大,符合混合燃料燃烧热下降的规律,说明老化试验对该燃料的燃烧热影响较小。

表 1 氧气试验环境条件下的燃烧热

Tab. 1 Experimental combustion heats in the oxygen conditions

样品	燃烧热/ (MJ · kg ⁻¹)	平均值/ (MJ · kg ⁻¹)	变化率 /%
老化前	大样本量	27.89	-0.86
老化后	27.67;27.63;27.65	27.65	

2.2 机械感度

混合燃料在加速老化前后的机械感度与常见炸药^[10]的对比见表 2。

表 2 感度测试结果及与常规炸药的对比

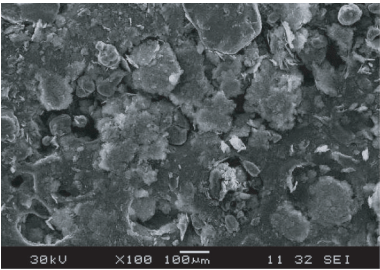
Tab. 2 Sensitivity test results and comparison with common explosives

试样	撞击感度/%	摩擦感度/%
混合燃料(老化前)	0	8
混合燃料(老化后)	0	5
梯恩梯	8	2
黑索今	70 ~ 80	48 ~ 64
苦味酸	24 ~ 32	76
特屈儿	50 ~ 60	8 ~ 24
8701	22	28

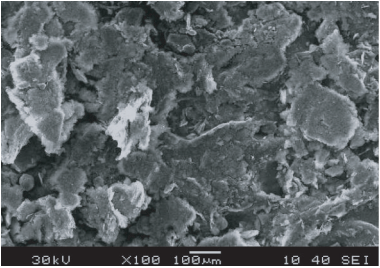
通过表 2 可以看出,该混合燃料在老化前的撞击感度与摩擦感度均比常规炸药低。这是由于除添加钝感剂外,组分中的液体活性保护剂 A 不仅可以保持燃料润湿,保护铝粉活性,而且可以增加固体颗粒之间的润滑程度,以达到调节燃料感度的目的。经过 28 d 的老化试验后,撞击感度仍然为 0,摩擦感度略有降低。从安全性角度考虑,该燃料在老化前后,危险性均较低,具有良好的生产、运输、储存和使用安全性。

2.3 扫描电镜

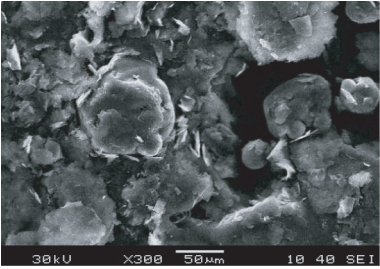
为了进一步考察混合燃料老化后微观结构形貌的变化及摩擦感度降低的原因,对老化前后的混合燃料试样进行扫描电镜(SEM)分析,其微观结构形貌见图 1。由图 1 可知,体积较大的颗粒即为 RDX 和 AP,扁平多刺结构的为片状铝粉。片状铝粉、RDX 和 AP 在黏结剂的黏结下,形成相互包覆的混合体,但其之间并不是紧密相连的。固体颗粒之间



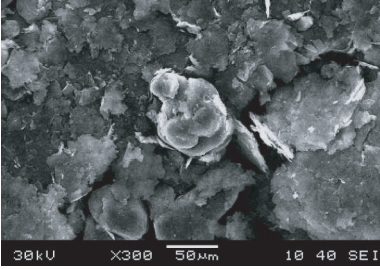
(a) 老化前 100 倍



(b) 老化后 100 倍



(c) 老化前 300 倍



(d) 老化后 300 倍

图 1 老化前后的表现形貌

Fig. 1 Structure before and after aging

由于相互搭接形成的骨架结构中存在大量间隙,而老化试验后间隙有减小的趋势。这是由于该试验是在密闭条件下进行的,温度是主要的环境因素。混合燃料在高温环境下储存一定时间后,组分中的石

蜡吸热从固态熔化成液态,充填了原本固体颗粒骨架结构中的部分空隙,但其填充并不均匀,减小幅度较小。孔隙度减小,使热量不利于被吸收,从而减少了热点^[11]的形成,其宏观表现就是摩擦感度降低。但整体黏结结构并未破坏,没有发生明显的本质变化。

2.4 安定性分析

混合燃料原样和加速老化后在不同升温速率下的 DSC 曲线图如图 2 所示。

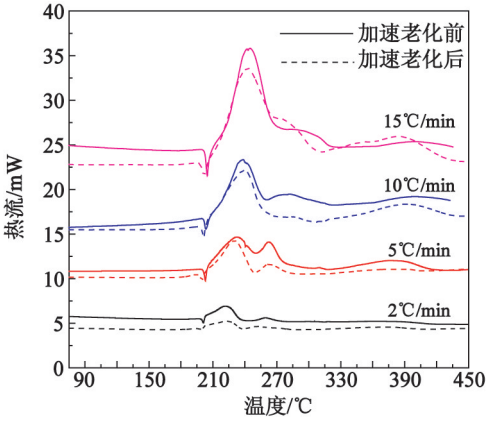


图 2 老化前后不同升温速率下的 DSC 曲线

Fig. 2 DSC curves before and after aging at different heating rate

从图 2 可知,该混合燃料在加热过程中,在 200℃附近先出现一个吸热峰,这是燃料的相变峰,说明该燃料在该温度下发生了熔化,由于燃料组分熔化吸热,导致样品温度降低,从而产生吸热峰。继续加热,在 210℃附近开始出现放热峰,说明该燃料在相应温度下发生了分解反应。混合燃料老化前后的 DSC 曲线趋势基本一致,热分解机理属于同一类型。表 3 列出了在不同升温速率下曲线的起始分解温度 T_e 与峰值温度 T_p 。由表 3 可以看出,随着升温速率的增加,起始分解温度与分解峰值温度也依次提高。老化后混合燃料的起始分解温度较老化前平均提前 3℃,说明老化试验对该混合燃料的热分解具有一定的影响。

试样的安定性判断根据 GJB772A—1997 方法

表 3 老化前后不同升温速率下的分解温度

Tab.3 DSC decomposition temperature before and after aging at different heating rate

样品	$\beta_1 = 2\text{ }^{\circ}\text{C/min}$		$\beta_2 = 5\text{ }^{\circ}\text{C/min}$		$\beta_3 = 10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$		$\beta_4 = 15\text{ }^{\circ}\text{C/min}$	
	$T_e/^{\circ}\text{C}$	$T_p/^{\circ}\text{C}$	$T_e/^{\circ}\text{C}$	$T_p/^{\circ}\text{C}$	$T_e/^{\circ}\text{C}$	$T_p/^{\circ}\text{C}$	$T_e/^{\circ}\text{C}$	$T_p/^{\circ}\text{C}$
老化前	207.90	222.26	209.64	231.56	214.63	237.67	219.64	241.79
老化后	203.69	219.71	206.65	229.21	210.37	236.90	218.33	239.22

注: β_i 为试验升温速率; T_e 与 T_p 分别为试样的起始分解温度与峰值温度。

502.1,计算样品老化前后加热速率趋于0时试样的起始分解温度 T_{e0} 和分解峰温 T_{p0} , T_{e0} 和 T_{p0} 的值越高,说明样品的安定性越好。采用 Kissinger法和 Ozawa 法计算其表观活化能^[12-13]。样品加热速率趋于0时试样的起始分解温度 T_{e0} 和分解峰温 T_{p0} ,计算方法如式(1):

$$T_{e(or p)i} = T_{e0(or p0)} + b\beta_i + c\beta_i^2 + d\beta_i^3。$$
 (1)

式中: $T_{e(or p)i}$ 为 DSC 曲线上的起始分解温度或分解峰温,K; $T_{e0(or p0)}$ 为加热速率趋于0时 DSC 曲线上的起始分解温度或分解峰温,K; β_i 为试样的不同升温速率, $i=1,2,3,4\cdots$, $^{\circ}\text{C}/\text{min}$; $b、c、d$ 均为常数。

Kissinger 法是通过 4 条不同升温速率 β_i 下的 DSC 曲线,得到相应的一组 T_p ,然后以 $\ln(\beta/T_p^2)$ 对 $1/T_p$ 作图拟合成一直线,由直线的斜率和截距即可得到活化能 E_k 、指前因子 A 和相关系数 r 。

$$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_p^2}\right) = \ln\left(\frac{RA}{E_k}\right) - \frac{E_k}{R} \frac{1}{T_p}。$$
 (2)

式中: β_i 为试样的加热速率, $^{\circ}\text{C}/\text{min}$; R 为理想气体常数,8.314 J/(mol·K); T_p 为峰值温度,K; E_k 为表观活化能,kJ/mol; A 为指前因子, s^{-1} 。

Ozawa 法是在不同升温速率下,选择相同的反应深度 α ,通过 $\ln \beta_i$ 与 $1/T_p$ 的线性关系,从斜率求得活化能 E_0 值。

$$\ln\beta_i = \ln \frac{AE_0}{RF(\alpha)} - 2.315 - 0.4567 \frac{E_0}{RT_p};$$
 (3)

式中: $F(\alpha)$ 为机制函数。

由表 3 数据,求得的混合燃料在老化前后的热分解动力学参数见表 4。

表 4 老化前后热分解动力学参数

Tab.4 Thermal decomposition kinetic parameters before and after aging

样品	$T_{e0}/^{\circ}\text{C}$	$T_{p0}/^{\circ}\text{C}$	$E_k/$ (kJ·mol ⁻¹)	$E_0/$ (kJ·mol ⁻¹)	r
老化前	207.6	212.2	215.8	209.2	0.993
老化后	200.5	210.6	205.1	199.1	0.985

由表 4 知,采用两种方法计算出的活化能数据较一致,线性相关系数控制得较好。老化后加热速率趋于0时的起始分解温度 T_{e0} 和峰值温度 T_{p0} 较老化前分别提前了 7.1 $^{\circ}\text{C}$ 和 1.6 $^{\circ}\text{C}$,热安定性略有下降,但依然远高于其在正常条件下的使用和储存环境温度。表观活化能平均降低了 10.4 kJ/mol,对于武器弹药的爆炸性能来说,活化能越低越好,活化能越低,爆炸反应的速率也越快,但不利于装药和使用过程中的安全控制。

3 结论

对含铝固液混合燃料进行了 28 d 的 71 $^{\circ}\text{C}$ 加速老化试验,并对燃料老化前后的燃烧热、表面形貌、机械感度及安定性等进行了对比分析,得到以下结论:

- 1)该混合燃料老化后的燃烧热基本保持不变(变化幅度在 1%之内)。
- 2)老化后燃料的摩擦感度略有降低,撞击感度无变化,有较好的使用安全性。
- 3)老化后燃料加热速率趋于0时的分解温度提前,表观活化能降低,热安定性略有下降,但依然远高于燃料的使用和储存的环境温度。
- 4)综合燃料老化前后的燃烧热、机械感度及安定性比较,各项性能变化幅度较小,基本保持了样品的原有性能,满足使用性能的要求,具有良好的长期储存性。

参 考 文 献

[1] 姚金侠,胥会祥,于海江,等. 燃料空气炸药的发展现状 & 展望[J]. 飞航导弹, 2014(2): 85-89.

[2] 罗天元,周堃,余淑华,等. 国外弹药贮存寿命试验与评价技术概述[J]. 装备环境工程,2005, 2(4): 17-22.

LUO T Y, ZHOU K, YU S H, et al. Summarization on foreign ammunition storage life test and evaluation technology[J]. Equipment Environmental Engineering,2005, 2(4):17-22.

[3] 丁黎,郑朝民,梁忆,等. RDX 基浇铸 PBX 的老化性能[J]. 含能材料,2015,23(2):156-162.

DING L, ZHENG C M, LIANG Y, et al. Aging properties of casted RDX-based PBX[J]. Chinese Journal of Energetic Materials,2015,23(2):156-162.

[4] HOFFMAN D. M. Dynamic mechanical signatures of aged LX-17-1 plastic bonded explosive[J]. Journal of Energetic Materials, 2001, 19(2/3): 163-193.

[5] KADIRESH P N, SRIDHAR B T N. Experimental study on ballistic behaviour of an aluminised AP/HTPB propellant during accelerated aging[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2010, 100(1): 331-335.

[6] CERRI S, BOHN M A, MENKE K, et al. Aging of HTPB/Al/AP rocket propellant formulation investigated by DMA measurements[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2013, 38(2): 190-198.

[7] 白春华,梁慧敏,李建平,等. 云雾爆轰[M]. 北京:科学出版社,2012:17-50.

[8] 张奇,闫华,白春华,等. 固液混合燃料物理稳定性分析[J]. 火炸药学报,2003,26(4):47-50.

ZHANG Q, YAN H, BAI C H. et al. Analysis on the physical stability of the solid-liquid mixed fuel[J]. Chi-

- nese Journal of Explosives & Propellants, 2003, 26(4): 47-50.
- [9] 段云, 张奇, 向聪, 等. 固液混合装药热传导特性对其安全性影响的计算研究[J]. 高压物理学报, 2010, 24(3): 181-186.
- DUAN Y, ZHANG Q, XIANG C, et al. A calculation study on the effect of the heat conduction on the safety of the solid-liquid mixed charge [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2010, 24(3): 181-186.
- [10] 董海山, 周芬芬. 高能炸药及相关物性能[M]. 北京: 科学出版社, 1989.
- [11] 胡庆贤, 吕子剑. TATB、石蜡、石墨钝感作用的讨论[J]. 含能材料, 2004, 12(1): 26-29.
- HU Q X, LU Z J. Study on desensitizing effect of TATB, wax and graphite[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2004, 12(1): 26-29.
- [12] 汤崧, 杨利, 乔小晶, 等. HMX 热分解动力学与热安全性研究[J]. 含能材料, 2011, 19(4): 396-400.
- TANG Z, YANG L, QIAO X J, et al. On thermal decomposition kinetics and thermal safety of HMX [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2011, 19(4): 396-400.
- [13] 郑亚峰, 南海, 席鹏, 等. 不同比例 Al-RDX 混合炸药的热分解活化能研究[J]. 爆破器材, 2015, 44(5): 13-17.
- ZHENG Y F, NAN H, XI P, et al. Research of thermal decomposition activation energy on Al-RDX hybrid explosives with different components ratio [J]. Explosive Materials, 2015, 44(5): 13-17.

Aging Properties of Solid-liquid Mixed Fuels Containing Aluminum

YANG Rui^①, WANG Zhenghong^②, WANG Boliang^①, TIAN Shaokang^①, CHENG Yuteng^①, LI Shiwei^①

①School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology (Jiangsu Nanjing, 210094)

②Qingyang Chemical Industry Corporation (Liaoling Liaoyang, 111002)

[ABSTRACT] The accelerated aging tests at 71℃ were carried out in order to investigate the aging performance of a kind of solid-liquid mixed fuel containing aluminum. Heat of combustion, mechanical sensitivity, micro structure and thermal stability were measured before and after aging. Results show that after 28-day aging test at 71℃, the heat of combustion decreases by 0.86%, the friction sensitivity decays from 8% to 5%, while the impact sensitivity does not change. The gaps of the fuel become slightly smaller, but the overall bonding structure is not damaged. When the heating rate tends to zero the decomposition initial temperature and peak temperature shift by 7.1℃ and 1.6℃ downwards, respectively. The apparent activation energy reduces by 10.4 kJ/mol. In comparison with the fuel before aging, the performance of the aged fuel has little change and remains a good storage performance, still meeting the requirement.

[KEY WORDS] solid-liquid mixed fuels; aging properties; accelerated aging test

(上接第 33 页)

Influence of Thickness of Carbon Fiber Shell on Initial Velocity and Capability of Ceramic Ball

HUO Yiyu^①, WANG Jianru^①, CHEN Zhigang^①, YIN Likui^①, RUI Liang^①, XIAO Huilang^②

①College of Mechatronics Engineering, North University of China (Shanxi Taiyuan, 030051)

②School of Mechatronics, Beijing Institute of Technology (Beijing, 100081)

[ABSTRACT] To control destruction lethal range and lethality of the low collateral damage warhead, the influence of warhead shell thickness on the initial velocity and performance was studied. Explosives were mixed with ceramic balls to constitute a new composite charging structure. LS-DYNA software was used for numerical simulation of warhead with different wall thicknesses. Shells with the thickness of 2, 4, 6 mm were chosen in the static explosion test. Simulation and experimental results agree well, and the initial velocity of ceramic ball correlates with the shell thickness linear. In the same charge structure, initial velocity, strength, and damage of ceramic balls change accordingly with different shell thickness during the instantaneous detonation. The initial velocity of ceramic balls could be controlled by appropriately adjusting the shell thickness.

[KEY WORDS] carbon fiber shell; initial velocity of ceramic ball; warhead; low collateral damage warhead