

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2017.03.004

快/慢烤试验中复合推进剂内部温度场的分布^{*}

张杰凡^① 徐 森^{①③} 刘大斌^① 李苗苗^② 李 辉^② 陈 愿^① 李文海^①

①南京理工大学化工学院(江苏南京,210094)

②上海航天动力技术研究所(浙江湖州,313000)

③国家民用爆破器材质量监督检验中心(江苏南京,210094)

[摘 要] 为了研究不同烤燃条件下复合推进剂(PBT/HMX/Al/AP/BU)的响应特性,采用DSC研究了复合推进剂及单组分的热分解特性。复合推进剂的初始分解温度为187.27℃,单组分中BU初始分解温度最低,为192.95℃,表明复合推进剂的热分解过程是从BU开始;分别测量了在快/慢烤试验中,复合推进剂内部温度的变化。结果表明:1)快烤试验中,样品内部温度分布极不均匀。点火90s后,样品发生反应,此时样品中心的温度为85℃,钢管端盖破裂,样品发生燃烧反应。2)慢烤试验中,样品内部温度分布均匀,几乎无温度差,样品发生反应时,样品内部温度与环境温度均为133℃,试验后样品钢管完全破碎,样品发生了爆轰。由此可见,慢烤试验中,由于样品内部温度分布均匀,发生反应时,大部分样品都处于临界反应温度,一旦激发,破坏效应比快烤试验更严重。

[关键词] 复合推进剂;慢速烤燃试验;快速烤燃试验;热爆炸

[分类号] TJ410

Internal Temperature Field Distribution of the Composite Propellant during Fast/Slow Cook-off Test

ZHANG Jiefan^①, XU Sen^{①③}, LIU Dabin^①, LI Miaomiao^②, LI Hui^②, CHEN Yuan^①, LI Wenhai^①

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

②Shanghai Aerospace Propulsion Technology Research Institute (ZhejiangHuzhou, 313000)

③National Quality Supervision and Inspection Center for Industrial Explosive Materials (Jiangsu Nanjing, 210094)

[ABSTRACT] In order to study the response characteristic of composite propellant (PBT/HMX/Al/AP/BU) under different cook-off conditions, DSC was used to measure the thermal decomposition characteristic of the composite propellant and each of its single components. The initial decomposition temperature of the propellant is 187.27℃, and that of BU is 192.95℃ which is the lowest among all components. Thus, the thermal decomposition process is started from BU. The internal temperature field distribution of the composite propellant subjected to fast/slow cook-off test was also studied. Results indicate that the temperature distribution of the propellant is non-uniform in the fast cook-off test. 90 s after the ignition, the central temperature of the sample is only 85℃, the pipe cap is ruptured and the combustion reaction occurs. Whilst the temperature distribution of the propellant is uniform in the slow cook-off test, the internal and the environmental temperatures are both 133℃. The pipe was completely broken, and a detonation reaction happened. Thus, in the slow cook-off test, since the internal temperature distribution is uniform, and most of the samples are in the critical reaction temperature, once an excitation occurs, the destructive effect will be more serious than that in the fast cook-off test.

[KEYWORDS] composition propellant; slow cook-off test; fast cook-off test; thermal explosion

引言

未来作战环境对导弹武器及其使用平台的战场

生存能力提出了越来越高的要求,钝感化/低易损性(IM/LOVE)是高能固体推进剂发展的重要方向。关于弹药低易损特性评估标准,国内主要是参考美国国防部制定的军标,目前版本是MIL-STD-2105D。

^{*} 收稿日期:2017-01-11
作者简介:张杰凡(1992-),男,硕士,主要从事推进剂安全性能研究。E-mail:zhangjf_92619@163.com
通信作者:徐森(1981-),男,副教授,主要从事含能材料的安全性评估及测试技术。E-mail: xusen@njust.edu.cn

该标准主要是根据战场环境可能带来的意外刺激,形成了 6 组试验,分别是快速烤燃、慢速烤燃、殉爆、子弹撞击、破片撞击和射流,其中快速烤燃和慢速烤燃是考察低易损弹药在遭受火灾或者热辐射条件下的危险特性。

国内外研究人员对钝感弹药在快/慢烤试验的响应特性开展了大量研究^[1-9],Gillard 等^[10]对复合推进剂在慢烤试验中的热传导特性和非均相反应机理开展了系统研究。Hameed 等^[11]利用烤燃试验研究了双基推进剂的热爆炸温度。Yang 等^[12]开展了 Al/HTPB 复合推进剂的快烤试验的数值模拟研究,结果表明,AP/HTPB 推进剂烤燃响应最初开始的地方都在排气口附近的环形区域。Shen^[13]研究了浇注改进双基推进剂在小型烤燃试验中的反应特性。为了探索快/慢烤试验中复合推进剂热响应特性,笔者主要研究复合推进剂在快/慢烤条件下,推进剂内部温度场的分布及变化特性。

1 试验

1.1 试验样品

复合固体推进剂的主要成分:钝感黏结剂 PBT/单质炸药 HMX/氧化剂 AP/还原剂 Al/增塑剂 BU,固含量为 82%。将样品浇注在内径 100 mm、壁厚 3 mm、长度 200 mm 的钢管中,用厚度为 3.0 mm 钢端盖通过螺纹密封;上下端盖用两块钢板通过螺栓链接固定;钢管材质为 45[#] 钢。在端盖中心和靠近钢管内壁处预留两个温度传感器安装孔,将热电偶预埋其中,保持热电偶敏感源位于钢管的中部,孔隙用环氧树脂密封。

具体样品实物见图 1。

1.2 差示扫描量热 (DSC) 试验

对复合推进剂中会发生热分解的单组分开展 DSC 试验。试验的升温速率:10 °C/min。铝粉不会发生热分解,所以本文中未测其 DSC。

1.3 快烤试验

将试验样品装在燃烧架上,用煤油进行快速烤燃试验,试验装置见图 2。利用温度传感器,测量火焰、样品中心和钢管内壁处样品的温度。

1.4 慢烤试验

将试验样品装入慢烤箱中,利用空气循环对样品进行慢速加热。加热程序:慢烤炉从室温经 1 h 升温至 80 °C,烤燃弹在 80 °C 恒温 2 h,然后温度由 80 °C 经过 100 h 按照 3.3 °C/h 的升温速率升温至 410 °C。试验过程中利用温度传感器测量样品中

心、钢管内壁样品、钢管外壁和试验箱内部环境温度的变化。

试验装置见图 3。



图 1 样品的实物

Fig. 1 Photograph of test sample



图 2 样品的快烤装置

Fig. 2 Fast cook-off experimental apparatus

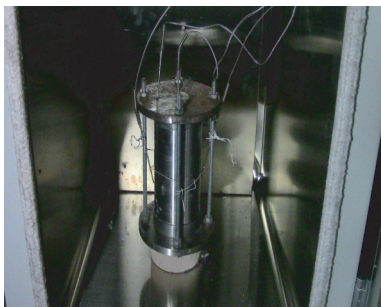


图 3 样品的慢烤装置

Fig. 3 Slow cook-off experimental apparatus

2 试验结果与分析

2.1 DSC 试验

复合推进剂各组分的 DSC 试验结果见图 4 和表 1。

由表 1 可以发现,复合推进剂组分中热分解温度最低的是增塑剂 BU,其次是黏结剂 PBT。对比分析复合推进剂的 DSC 结果,可以发现样品有两个放热峰,起始放热峰的温度分别为 187.27 °C 和 240.46 °C,这两个峰对应的组分分别是 BU 和 PBT。由此

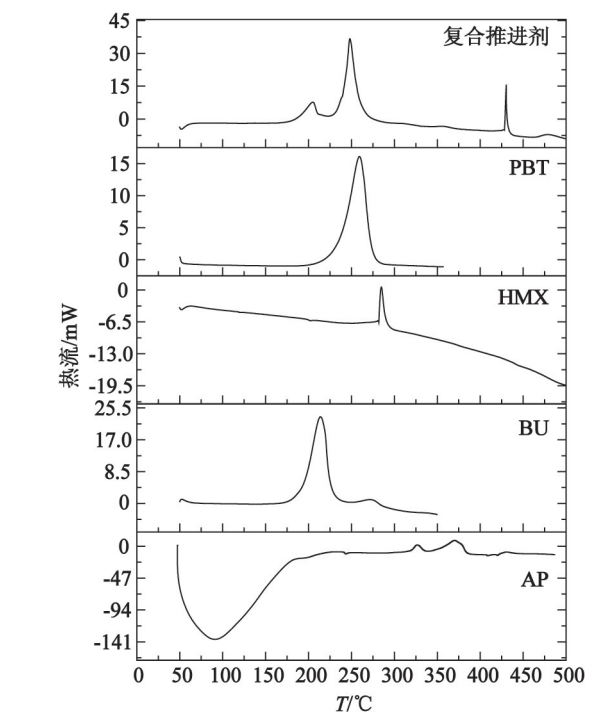


图 4 复合推进剂及各组分的 DSC 曲线

Fig.4 DSC curves of composite propellant and its components

表 1 用 DSC 测得的复合推进剂及各组分的分解温度

Tab.1 Decomposition temperature of the composite propellant and each component detected by DSC

样品	增塑剂 BU	AP	HMX	PBT	复合推进剂
起始分解温度	192.95	319.30	286.61	236.86	187.27 240.46

可以推测,在受热条件下,增塑剂 BU 会首先发生受热分解,由于推进剂配方中 BU 含量极少,BU 分解放热并未直接引起其他组分的热分解;随着环境温度的升高,PBT 会随后发生受热分解并放热,导致其他组分发生分解放热反应。

2.2 快烤试验

复合推进剂快烤试验的温度曲线见图 5。试验后的试验钢管见图 6。

试验中,有较大的爆响声,随后样品发生了剧烈燃烧。由图 6 可知,试验后样品钢管一侧端盖发生脱落,其他部分完好,试验样品完全烧完。由此可见,爆响是由于部分推进剂受热,快速分解产气,钢管内部压力过大,钢管端盖破裂泄压所致,但推进剂样品并未发生爆炸。

由图5中的试验曲线可以发现,试验燃料在2

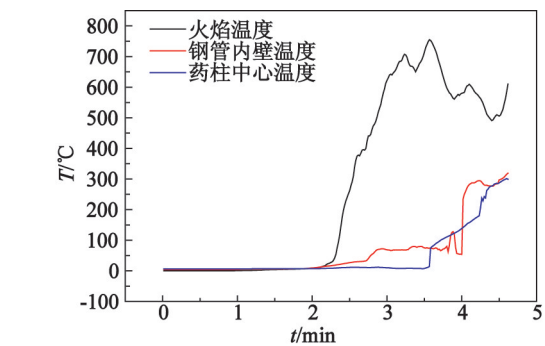


图 5 快烤试验的温度曲线

Fig.5 Temperature curve of fast cook-off test



图 6 快烤试验后的试验钢管

Fig.6 Pipe after fast cook-off test

min 时开始燃烧,温度为 700 ℃,钢管内部样品的温度上升缓慢。在燃料燃烧 1 min 后,钢管侧壁处的样品温度为 85 ℃,样品中心温度几乎没有发生变化;燃烧 1.5 min 左右时,样品中心温度快速上升到 85 ℃;此后样品中心温度快速上升,表明推进剂样品开始发生放热,在燃烧了 2 min 左右时,钢管被高温高压气体冲破。

结合前面 DSC 的结果可知,钢管破裂时样品中心内部温度还未达到推进剂各组分的热分解温度,表明此时大部分推进剂并未发生放热分解反应。可以推测:快速烤燃试验中,样品内部的温度分布极不均匀。由于试验燃料的火焰温度高达 700 ℃,在快烤试验中,火焰直接烧烤钢管,由于钢管的导热性良好,导致与钢管接触部分的推进剂会在极短时间内发生受热分解,并产生大量气体,从而导致样品钢管在 2 min 左右就发生了破裂。同时,由于推进剂是热不良导体,在如此短的试验时间内,大部分样品的温度并未达到热分解温度,所以在钢管发生破裂时,大部分推进剂样品未发生分解反应,这也在钢管破裂后大量样品的持续燃烧中得到验证。

2.3 慢烤试验

由于复合推进剂中 PBT 和 BU 的热分解温度较低,为了分析 PBT 和 BU 对复合推进剂慢烤试验结

果的影响,对 PBT 和 PBT + BU 混合物分别开展敞开体系下的慢烤试验。黏结剂 PBT、PBT + BU 混合物、复合推进剂的慢烤试验结果见图 7 ~ 图 9。慢烤试验后的复合推进剂样品钢管照片见图 10。

由图 7 与图 8 可知,PBT 在慢烤条件下,在 182 °C 开始放热,PBT + BU 混合体系则在 155 °C 开始发生放热反应。由图 9 可知,复合推进剂在 133 °C 发生反应。由图 10 可知,试验后烤燃弹两端夹板变形,固定螺杆断裂变形,钢管破碎,无残药剩余。根据文献[14]可知,复合推进剂在慢烤试验中发生了爆轰。与 DSC 的结果相比,在慢烤试验中 PBT、BU 和复合推进剂发生反应的温度分别降低了 54、37 °C 和 54 °C。比较图 7 与图 8,在慢烤试验过程中,PBT



图 10 试验后的样品钢管

Fig. 10 Pipe after slow cook-off test

和 PBT + BU 体系的升温速率与设定的环境升温速率一致。在图 9 中,复合推进剂样品经过 4 h 缓慢升温以后,样品中心、样品表面和钢管外壁的温度变化与试验环境设定的升温程序一致。

比较快/慢烤试验的结果,复合推进剂在慢速烤燃试验中的反应更为强烈。在快烤试验中,样品内部不同位置的温度分布不均匀,由于外部高温火焰的快速烤燃,导致样品发生反应时,样品中心温度仅 85 °C;在慢烤试验中,样品内部不同位置的温度基本相同,样品发生反应时,样品中心温度与环境温度基本一致,达到 133 °C。由此可见,在快烤试验中局部样品受热发生反应时,中心位置的样品仍远未达到其反应温度,即反应瞬间发生反应的样品量较小,产生破坏效应也较弱。在慢烤试验中,由于内部温度分布基本一致,一旦发生反应,大部分样品都会同时发生反应,从而产生严重破坏效应。

3 结论

1)快速烤燃试验中,样品内部的温度分布极不均匀,局部靠近钢管的样品发生反应时,会有大量样品因温度较低而来不及参加反应。

2)慢烤试验中,样品内部的温度分布非常均匀,局部样品发生热分解反应时,会引起大部分样品瞬间发生反应。

3)一般而言,含能材料在慢烤试验中响应等级会比快烤试验中更严重。

参 考 文 献

- [1] KOMAI I, SATO W. Reaction mechanism in slow cook-off test of GAP-AP propellants [C]//Insensitive Munitions and Energetic Materials Symposium (IMEMTS).

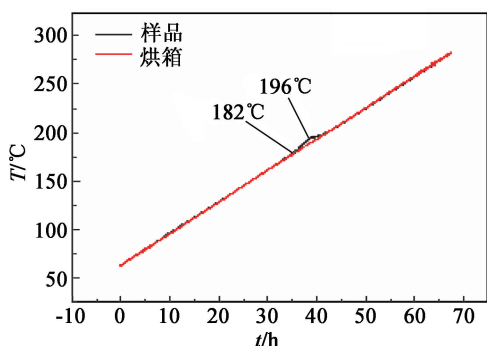


图 7 PBT 的慢烤试验曲线

Fig. 7 Slow cook-off curve of PBT

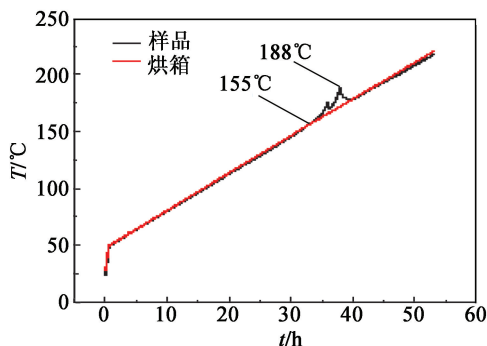


图 8 PBT + BU 的慢烤试验曲线

Fig. 8 Slow cook-off curve of PBT and BU

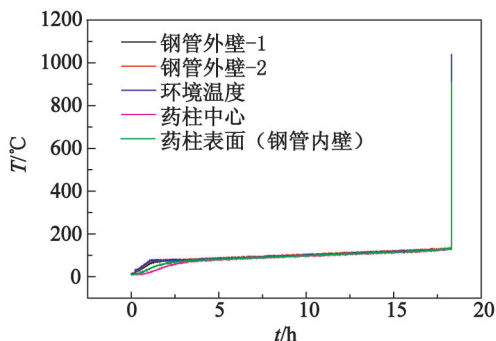


图 9 复合推进剂的慢烤试验曲线

Fig. 9 Slow cook-off curve of composite propellant

- Bristol, 2006.
- [2] CARO R I, BELLERBY J M. Behavior of hydroxyl-terminated polyether (HTPE) composite rocket propellants in slow cook-off [J]. *International Journal of Energetic Materials and Chemical Propulsion*, 2008, 7(3): 171-185.
- [3] 陈中娥, 唐承志, 赵孝彬. HTPB/AP 推进剂的慢速烤燃特征[J]. *含能材料*, 2006, 14(2): 155-157.
- CHEN Z E, TANG C Z, ZHAO X B. Characteristics of HTPB/AP propellants in slow cook-off[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2006, 14(2): 155-157.
- [4] 陈中娥, 唐承志, 赵孝彬. 固体推进剂的慢速烤燃行为与热分解特性的关系研究[J]. *含能材料*, 2005, 13(6): 393-396.
- CHEN Z E, TANG C Z, ZHAO X B. Relationship between slow cook-off behavior and thermal decomposition characteristics of solid propellant[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2005, 13(6): 393-396.
- [5] 赵孝彬, 李军, 程立国, 等. 固体推进剂慢速烤燃特性的影响因素研究[J]. *含能材料*, 2011, 19(6): 669-672.
- ZHAO X B, LI J, CHEN L G, et al. Influence factors of slow cook-off characteristic for solid propellant [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2011, 19(6): 669-672.
- [6] 廖林泉, 胥会祥, 李勇宏, 等. HTPB 推进剂危险性实验研究[J]. *火炸药学报*, 2010, 33(4): 28-31.
- LIAO L Q, XU H X, LI Y H, et al. Experimental study on hazard of HTPB propellants[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2010, 33(4): 28-31.
- [7] HO S Y, FERSCHL T, FOUREUR J. Correlation of cook-off behavior of rocket propellants with thermo-mechanical and thermochemical properties: ADA274983 [R]. MRL Technical Report, 1993.
- [8] SUMRALL T S. Large scale fast cook-off sensitivity results of a melt castable general purpose insensitive high explosive [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1999, 24(2): 61-64.
- [9] SCHOLTES G, VANDER S A, BOUMA R H B, et al. The influence of the free-volume on the cook-off response [C]//30th International Annual Conference of ICT. Karlsruhe; Federal Republic of Germany, 1999: 6-1-6-11.
- [10] GILLARD P, LONGUET B. Investigation of heat transfer and heterogeneous reactions during the slow cook off of a composite propellant[J]. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2013, 26(6): 1506-1514.
- [11] HAMEED A, AZAVEDO M, PITCHER P. Experimental investigation of a cook-off temperature in a hot barrel [J]. *Defence Technology*, 2014, 10(2): 86-91.
- [12] YANG H W, YU Y G, YE R. Cook-off test and numerical simulation of AP/HTPB composite solid propellant [J]. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2016, 40: 1-9.
- [13] SHEN J D. Examination of the small scale slow cook-off behavior of a cast modified double base propellant [D]. Urbana; University of Illinois at Urbana-Champaign, 2015.
- [14] 李军, 程立国, 赵孝彬, 等. 固体推进剂低易损性试验方法及评价技术研究[C]//第六届含能材料与钝感弹药技术学术研讨会论文集. 成都, 2014: 131-138.
- LI J, CHENG L G, ZHAO X B, et al. Study on test method and evaluation procedure of low-vulnerability properties for solid propellant [C]//Proceedings of the 6th Symposium on Energetic Materials and Insensitive Ammunition Technology. Chengdu, 2014: 131-138.