

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2020.06.005

高燃速功能材料对高能发射药性能的影响^{*}

解德富^① 黄振亚^① 张成^① 卫又华^② 宋亚苹^①

①南京理工大学化工学院(江苏南京,210094)

②西北大学化工学院(陕西西安,710069)

[摘要] 为了研究一种具有高能、高燃速特性的新型发射药,在高能发射药的配方体系中添加了两高燃速功能材料乙二胺-三乙烯二胺高氯酸盐(SY)和硝酸胍镍(NHN)。利用密闭爆发器试验研究高燃速功能材料对高能发射药燃速特性的影响规律,并考察其对高能、高燃速发射药综合性能的影响。采用中止燃烧试验和SEM探索了燃速提高的机理。结果表明,添加质量分数3%的SY或NHN可以有效地提高发射药的燃速,使燃速分别提高了31.8%、17.8%,SY对燃速的提高效果更为显著;高能、高燃速发射药的火药力为1 200 J/g左右,具有较高的能量特性;在20℃和-40℃下,NDCS-02(含SY)的抗冲强度分别为73.89 kJ/m²和7.12 kJ/m²,NDCN-02(含NHN)的抗冲击强度分别为未断和6.60 kJ/m²,力学性能优良;NDCS-02和NDCN-02的撞击感度分别为19.0、22.4 cm,摩擦感度分别为84%、90%,都可以满足应用要求;NDCS-02和NDCN-02化学安定性测试的放气量分别为1.15、1.79 mL/g,安定性较好。中止燃烧试验和SEM的测试结果表明,高燃速功能材料先于发射药基体燃烧,使燃烧过程中燃面增加,从而提高燃速。

[关键词] 发射药;高燃速;燃烧性能;机理

[分类号] TQ562

Influence of High Burning Rate Functional Materials on Properties of High Energy Gun Propellant

XIE Defu^①, HUANG Zhenya^①, ZHANG Cheng^①, WEI Youhua^②, SONG Yaping^①

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

② School of Chemical Engineering, Northwestern University (Shaanxi Xi'an, 710069)

[ABSTRACT] In order to develop a new type of gun propellant characterized by high energy and high burning rate, two high burning rate functional materials SY and NHN were added to the formula system of high energy gun propellant. Their effect on the burning rate characteristics of high energy gun propellant was studied by closed bomb test. The influence on the comprehensive performance of high energy and high burning rate gun propellant was also studied. The mechanism for the increased burning rate was explored by the suspension of the combustion test and SEM observation. Results show that the burning rate of the gun propellant can be effectively increased after the addition of 3% (mass fraction) SY or NHN by 31.8% and 17.8% respectively. The high energy and high burning rate gun propellant has high energy characteristics, and its gunpowder power is about 1 200 J/g. At the temperatures of 20℃ and -40℃, impact strength of NDCS-02 (containing SY) are 73.89 kJ/m² and 7.12 kJ/m² respectively, while these of NDCN-02 (containing NHN) are unbroken and 6.60 kJ/m², respectively. The impact sensitivity of NDCS-02 and NDCN-02 are 19.0 cm and 22.4 cm, and the friction sensitivity are 84% and 90% respectively, which can meet the application requirements. The outgassing volume of NDCS-02 and NDCN-02 in chemical stability test are 1.15 mL/g and 1.79 mL/g respectively, showing good stability. Results of the suspension of the combustion test and the SEM show that the high burning rate functional materials burn ahead of the gun propellant matrix, resulting in an increase in the burning surface during the burning process, thereby increasing the burning rate.

[KEYWORDS] gun propellant; high burning rate; combustion performance; mechanism

^{*} 收稿日期:2019-12-21

第一作者:解德富(1992-),男,硕士研究生,主要从事高燃速发射药应用研究。E-mail:912516019@qq.com

通信作者:黄振亚(1958-),男,研究员,硕导,主要从事含能材料和功能材料相关研究。E-mail:hzy331@sohu.com

引言

近年来,不断地涌现出一些新原理、新结构和新概念装药技术,相较于常规的装药技术,具有更高的装填密度和能量利用率,可大幅提高火炮内弹道效率,从而可以获得较高的炮口动能和弹丸初速^[1-3]。其中,随行装药、变燃速发射药装药等新型装药技术都急需一种具有优良特性的高能、高燃速发射药作为技术支撑。因此,开展高燃速发射药的研究是基础,也是重点^[4-6]。传统的提高发射药燃速的方法有添加快燃物、微孔结构发射药、燃速调节剂和新型含能材料等,但选取不合适的方法往往会使发射药能量性能、力学性能降低,同时使发射药的加工更加困难^[7-11]。而高燃速功能材料的能量密度和燃速较高,且具有良好的热稳定性和热安定性等,理论上不仅可以有效地提高发射药的燃速,而且不会明显地降低发射药的能量性能,具有广阔的应用前景。

高燃速功能材料乙二胺-三乙烯二胺高氯酸盐(SY)和硝酸胥镍(NHN)是配位化合物,具有高能量、高燃速和安定性好等特点^[12-13]。在 高能发射药体系中,添加适量的高燃速功能材料 SY 和 NHN,制备一种具有高能、高燃速的新型发射药。利用密闭爆发器试验研究了 SY 和 NHN 对发射药燃烧性能的影响,探索了燃速提高的机理,并考察 SY 和 HNH 对高能、高燃速发射药综合性能的影响。

1 试验

1.1 材料和仪器

硝化棉(NC)、硝化甘油(NG)、1,5-二叠氮基-3-硝基-3-氮杂戊烷(DIANP)和二号中定剂(C2)组成的吸收药片,泸州北方化学工业公司;六硝基六氮杂异戊兹烷(CL-20),工业级,辽宁庆阳化学工业公司;SY和NHN,南京理工大学。

JH2500 型捏合机,上海红星化工机械厂;NYJ-10 型油压机,南京液压机机械制造厂;简支梁冲击试验机仪,摆锤质量为 2 kg,常州德杜精密仪器有限公司;落锤撞击装置,落锤质量 5 kg,扬州市市源峰检测设备有限公司;Quant 250FEG 型扫描电子显微镜,美国 FEI 公司。

1.2 发射药样品

采用半溶剂法,经捏合塑化、挤压成型、晾药、切药、烘药工艺制备发射药试样,配方见表 1。

表 1 试样配方(质量分数)

Tab.1 Sample formulation (mass fraction)

组分	试样编号		
	NDC-01	NDCS-02	NDCN-02
NC	53.3	49.4	49.4
NG	14.6	14.7	14.7
DIANP	14.6	14.7	14.7
CL-20	15.0	15.0	15.0
SY	0	3.0	0
NHN	0	0	3.0
其他	2.5	3.2	3.2

1.3 性能测试

1.3.1 密闭爆发器试验

50 mL 密闭爆发器,0.2 mm 镍铬丝外接电极点火,点火电流 20 ~ 35 mA,3[#]点火药 NC 0.5 g,试验温度 20 ℃;40 mm 长 18/1 单孔管状药。表 2 为发射药试样的密闭爆发器试验装填条件。

表 2 密闭爆发器试验装填条件

Tab.2 Loading conditions of closed bomb test

试样编号	装填密度/(g · cm ⁻³)
NDC-01	0.200 0
NDCS-02	0.198 5
NDCN-02	0.196 5

1.3.2 抗冲性能测试

采用简支梁式抗冲试验来检测高能、高燃速发射药试样的抗冲强度。试验样品采用 60 mm 的 18/1 单孔管状药,每组 7 个试样(去掉一个最大值和一个最小值,取 5 个有效数据),在常温(20 ℃)和低温(-40 ℃)环境下保温 4 h,进行试样的抗冲强度测试,抗冲强度以一组试样的平均值表示。

1.3.3 机械感度测试

撞击感度测试采用 GJB772A—1997 方法 601.2 特性落高法。摩擦感度采用 GJB772A—1997 方法 602.1 爆炸概率法。

1.3.4 相容性和化学安定性测试

相容性和化学安定性测试采用 GJB772A—1997 方法 501.2 压力传感器法。

2 结果与讨论

2.1 高燃速功能材料对发射药燃速特性的影响

将密闭爆发器试验的测试结果 *p-t* 曲线转化为燃速随压力变化的 *u-p* 曲线和动态燃烧活度随相对

压力变化的 L - B 曲线。分别如图 1、图 2 所示。

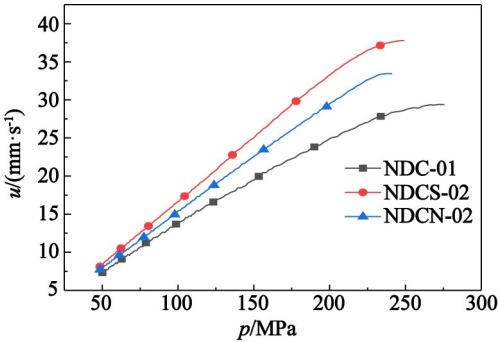


图 1 试样的 u - p 曲线
Fig. 1 u - p curves of samples

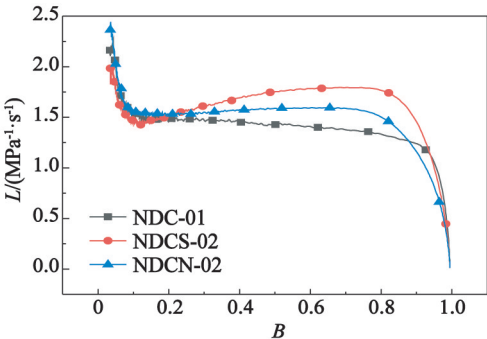


图 2 试样的 L - B 曲线
Fig. 2 L - B curves of samples

从图 1 可以看出,添加高燃速功能材料的试样 NDCS-02、NDCN-02 相较于空白样 NDC-01,燃速均有不同程度的提高;其中,含 SY 样品的燃速提高效果更为显著。从图 2 可以看出,各个发射药试样的 L - B 曲线都比较平滑,说明试样的燃烧过程比较稳定,即 SY、NHN 的加入并不影响试样的燃烧稳定性。相较于 NDC-01,另外两个试样燃烧阶段的活度值显著增加,表明燃烧过程中燃面增加,且燃烧时间缩短。其中,NDCS-02 在 $B = 0.2$ 位置时, L 具有上升的趋势,表现出一定的燃烧渐增性。

对密闭爆发器试验数据进行线性回归处理,得到指数式燃速系数 A 、正比式燃速系数 u_1 ,并通过 u_1 计算出添加高燃速功能材料的发射药试样相较于空白样 NDC-01 的燃速提高幅度 k 。表 3 为试样的燃速参数测试结果,其中, p_m 为最大压力。

表 3 试样的燃速参数测试结果

Tab. 3 Burning rate parameters of samples				
试样编号	p_m / MPa	A / ($\text{mm} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-n}$)	u_1 / ($\text{mm} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-1}$)	k / %
NDC-01	302.3	2.131	1.232	
NDCN-02	291.9	2.017	1.451	17.8
NDCS-02	294.8	1.448	1.624	31.8

从表 3 可以看出,添加 SY 或 NHN 的试样,燃速均有不同程度的提高。NDCS-02、NDCN-02 的燃速分别比空白样提高了 31.8%、17.8%。对比各个试样的最大压力 p_m 可以看出,SY、NHN 加入后,发射药试样的能量有一定程度的降低。

2.2 燃速压力指数变化规律

为了研究高燃速功能材料对高能发射药燃速压力指数的影响,对不同压力范围内的 $\text{Ln}u$ 和 $\text{Ln}p$ 进行线性回归处理。表 4 为试样的燃速压力指数变化规律。表 4 中, p_d 为对应 dp/dt 最大值的压力, $p_d > 250 \text{ MPa}$ 时,压力范围 $150 \sim p_d$ 为 $150 \sim 250 \text{ MPa}$ 。

表 4 试样的燃速压力指数变化规律

Tab. 4 Change rule of burning rate pressure index of test samples			
试样编号	50 ~ 150 MPa	150 ~ p_d	50 ~ p_d
NDC-01	0.960	0.785	0.896
NDCS-02	1.121	0.888	1.074
NDCN-02	0.976	0.754	0.940

从表 4 可知,随着压力的升高,各试样的燃速压力指数均逐渐降低。其中,NDCN-02 和 NDC-01 在整个压力范围内的燃速压力指数都小于 1,NHN 的加入对燃速压力指数影响较小;NDCS-02 在 $50 \sim 150 \text{ MPa}$ 压力范围内的燃速压力指数大于 1,随着压力的升高,逐渐降到小于 1。从试样的燃速压力指数变化规律和 L - B 曲线可以看出,当燃速压力指数大于 1 时,在 $B = 0.2$ 位置, L 均呈现一段上升的趋势,试样的燃烧过程具有一定的渐增性。

2.3 火药力

表 5 为各试样火药力的计算和测试结果。从表 5 可以看出,火药力 f 的测试值略低于理论计算值,主要是因为试样中存在少量的工艺溶剂和水分。NDCS-02、NDCN-02 相较于空白样 NDC-01, f 的计算和测试结果均没有明显的变化。即 SY 或 NHN 加到高能发射药配方体系中,没有明显地改变高能发射药的火药力,具备的高能量特性满足于高能、高燃速发射药的应用要求。

表 5 火药力 f 的计算和测试结果

Tab. 5 Calculation and test results of gunpowder power f		
试样编号	$f_{\text{计算}}$	$f_{\text{测试}}$
NDC-01	1 208.5	1 175.4
NDCN-02	1 213.2	1 170.0
NDCS-02	1 225.9	1 188.0

2.4 抗冲性能

表 6 为试样在常温 20 ℃ 和低温 -40 ℃ 环境下抗冲强度的测试结果。

表 6 试样的抗冲强度

Tab. 6 Impact strength of samples

试样编号	kJ/m ²	
	20 ℃	-40 ℃
NDC-01	63.50	6.14
NDCS-02	73.89	7.12
NDCN-02	(未断)	6.60

由表 6 可知,在常温和低温下,试样 NDCS-02、NDCN-02 相较于 NDC-01 均具有较大的抗冲强度,即 SY 或 NHN 能改善高能发射药的力学性能。

2.5 机械感度

表 7 为试样的撞击感度和摩擦感度测试结果。

表 7 试样的撞击感度和摩擦感度

Tab. 7 Impact sensitivity and friction sensitivity of samples

试样编号	撞击感度 H_{50} /cm	摩擦感度/%
NDC-01	35.5	58
NDCS-02	19.0	84
NDCN-02	22.4	90

从表 7 可以看出,添加 SY 或 NHN 到高能发射药配方体系中,试样的撞击感度和摩擦感度都有一定程度的提高。

2.6 相容性

表 8 为 SY、NHN 与发射药配方组分的相容性试验结果。 R 为试样 3 次试验的平均净放气量, mL。 $R < 3.0$ mL 时,表明相容。

表 8 相容性试验结果

Tab. 8 Compatibility test results

试验样品	mL	
	R /mL	结论
SY 与 NC/NG/DIANP/C2	-0.51	相容
SY 与 CL-20	-1.70	相容
NHN 与 NC/NG/DIANP/C2	-0.37	相容
NHN 与 CL-20	-0.78	相容

从表 8 可知,SY、NHN 与高能发射药常用配方组分、CL-20 之间 R 均小于 3.0 mL,相容性良好。

2.7 化学安定性

表 9 为高能、高燃速发射药试样的化学安定性测试结果。

从表 9 可知,NDCS-02、NDCN-02 的放气量分别

表 9 试样的化学安定性

Tab. 9 Chemical stability of samples

试样编号	mL/g	
	真空安定性 $V/(mL \cdot g^{-1})$	结果
NDCS-02	1.15	合格
NDCN-02	1.79	合格

为 1.15、1.79 mL/g,均具有较好的安定性。

2.8 燃速提高的机理探索

在常温下,对添加高燃速功能材料的试样 NDCS-02、NDCN-02 和空白样 NDC-01 进行中止燃烧试验。中止燃烧试验后的发射药试样如图 3 所示。采用扫描电子显微镜观察中止燃烧试样的表面物理结构形貌变化。图 4 为 NDCS-02、NDCN-02 和空白样 NDC-01 的 SEM 图(放大倍数为 1 600)。

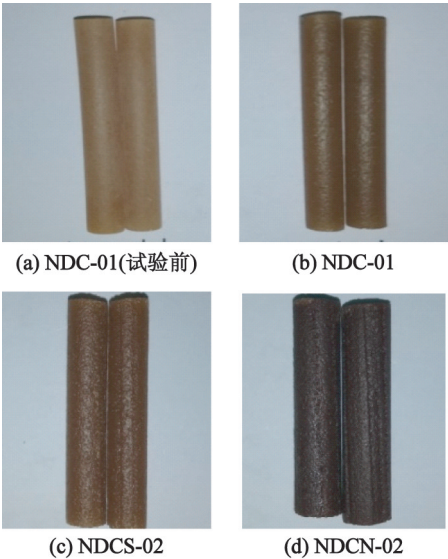


图 3 中止燃烧试验样品

Fig. 3 Samples in interrupted combustion test

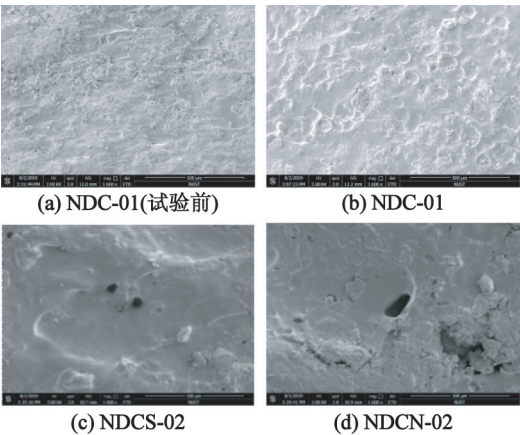


图 4 中止燃烧试样的 SEM 图

Fig. 4 SEM image of samples in interrupted combustion test

从图4可以看出,中止燃烧试验后的发射药试样燃烧表面均形成凹凸不平的连续熔融层。添加高燃速功能材料的试样的燃烧表面相较于空白样NDC-01均出现不同程度的空穴,导致燃烧过程中的燃烧面增加。可能是由于高燃速功能材料具有较高的燃速,先于发射药基体燃烧,从而在基体表面留下不同程度的空穴。发射药在燃烧过程中,产生高温燃气并向空穴内部渗透,形成对流燃烧,同时增加了燃烧的表面积,进而促使发射药的燃速增加。

3 结论

1) 添加高燃速功能材料SY、NHN可以有效地提高发射药的燃速,其中,SY的燃速提高效果更为显著。高能、高燃速发射药试样具有稳定的燃烧过程,当燃速压力指数大于1时,添加SY的发射药试样表现出一定的燃烧渐增性。

2) 添加SY或NHN到高能发射药配方体系中,火药力均没有明显的变化,且各试样都具有较大的抗冲强度,力学性能优良;撞击感度和摩擦感度也都可以满足应用要求,安全性能较好;SY、NHN与高能发射药配方组分之间具有良好的相容性,试样的放气量都不大于2.0 mL/g,安定性较好。

3) 中止燃烧试验和SEM的测试结果表明,高燃速功能材料由于具有较高的燃速,先于发射药基体燃烧,致使燃烧过程中燃面增加,从而提高燃速。

参 考 文 献

- [1] 邹华. 基于差动原理的新型随行装药技术研究[D]. 南京:南京理工大学,2014.
ZOU H. Technical study of new traveling charge based on differential principle [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2014.
- [2] 杭辽阔,程劲松,李立远,等. 变燃速发射药的研究进展[J]. 山西化工,2011,31(2):43-47.
HANG L K, CHENG J S, LI L Y, et al. Current situation of variable-burning rate propellant [J]. Shanxi Chemical Industry, 2011,31(2): 43-47.
- [3] 钟建华,田苏明,郑东升. 高渐增性发射药研究进展[J]. 山西化工,2009,29(4):32-35.
ZHONG J H, TIAN S M, ZHENG D S. Research progress of progressive combustion propellant [J]. Shanxi Chemical Industry, 2009,29(4): 32-35.
- [4] 梁泰鑫,吕秉峰,马忠亮,等. 一种随行装药的燃烧性

能[J]. 兵工学报,2015,36(9):1660-1664.

LIANG T X, LÜ B F, MA Z L, et al. Combustion performance of a traveling charge [J]. Acta Armamentarii, 2015,36(9): 1660-1664.

- [5] 萧忠良,贺增弟,刘幼平,等. 变燃速发射药的原理与实现方法[J]. 火炸药学报,2005,28(1):25-27.
XIAO Z L, HE Z D, LIU Y P, et al. Principle and realizable approach of variable burning rate propellant [J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2005, 28(1): 25-27.
- [6] 贺增弟,刘幼平,马忠亮,等. 变燃速发射药的燃烧性能[J]. 火炸药学报,2004,27(3):10-12.
HE Z D, LIU Y P, MA Z L, et al. Combustion property character of variable-burning rate gun propellant [J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2004, 27(3): 10-12.
- [7] 张晓鹏. 高能高燃速发射药研究[D]. 南京:南京理工大学,2013.
- [8] 张福场,薛耀辉,廖昕,等. 表面微孔结构三基发射药的性能[J]. 含能材料,2014,22(4):509-513.
ZHANG F Y, XUE Y H, LIAO X, et al. Performance of surface micro-porous structure triple based propellants [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2014, 22(4): 509-513.
- [9] 马方生,廖昕,王泽山. 催化剂对太根发射药装药燃烧性能的影响[J]. 弹道学报,2011,23(1):9-12,22.
MA F S, LIAO X, WANG Z S. Effect of catalyst on combustion property of TEGDN propellant charge [J]. Journal of Ballistics, 2011,23(1): 9-12,22.
- [10] 魏文娟. 金属氧化物和草酸盐催化太根发射药热分解反应的研究[D]. 南京:南京理工大学,2011.
WEI W X. Study of catalytic effects of metal oxides and oxalates on thermal decomposition of TEGDN/NC propellant [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2011.
- [11] 贾林,陆洪林,韩芳,等. 叠氮硝胺对硝基胍发射药热行为的影响[J]. 火炸药学报,2015,38(3):90-93.
JIA L, LU H L, HAN F, et al. Influence of azidonitramine on the thermal behavior of the nitroguanidine base gun propellant [J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2015,38(3): 90-93.
- [12] 刘丽娟. 高氯酸胺盐共晶化合物的结构与性能表征[D]. 南京:南京理工大学,2009.
LIU L J. Studies on the structure and properties of co-crystal compound of perchloric amine salt [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2009.
- [13] 王军. 硝酸胍镍起爆药扩大应用[D]. 南京:南京理工大学,2008.