

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2021.01.007

NC 体系发射药烤燃点火的响应特性^{*}

张邹邹 何昌辉 张 衡 赵宝明
西安近代化学研究所(陕西西安,710065)

[摘 要] 选用制式的硝化棉(NC)体系发射药进行了烤燃试验,研究了 NC 体系发射药的配方组成对烤燃作用下的自点火温度和燃烧性能的影响。结果表明,NC 体系发射药的配方组分对烤燃响应的自点火温度和燃烧性能影响明显,随着烤燃温度上升,NC 体系发射药烤燃响应时经历了热分解—点火燃烧—冲破约束强度造成剧烈响应的过程。单基药中 NC 的自热反应和硝胺发射药中 RDX 的气相燃爆反应使得发射药迅速完成热分解到燃烧反应的转变,压力增长速度较快;单基药的自点火温度约为 157.5 ℃,增加较低温度开始分解的 NG 和增塑剂 TEGDN 提前了发射药的自点火温度;发射药烤燃点火后,压力增长速率与发射药配方组成和弧厚有明显关系,与烤燃响应类型和冲击压力规律相符;增加弧厚对发射药烤燃作用下的热分解无影响,降低了点火后压力的上升速率,有利于降低发射药烤燃响应剧烈程度。

[关键词] 发射药;烤燃响应;热分解;燃烧性能

[分类号] TQ562+.21

Ignition Response Characteristics of NC Propellants under Cook-off Test

ZHANG Zouzou, HE Changhui, ZHANG Heng, ZHAO Baoming
Xi'an Modern Chemistry Research Institute (Shaanxi Xi'an, 710065)

[ABSTRACT] The cook-off test of NC propellant system was carried out. Influence of the composition of the NC propellant system on the self-ignition temperature and combustion performance under the cook-off test was studied. Results show that the components of the NC system propellant has obvious influence on the self-ignition temperature and combustion performance of cook-off response. With the rise of cook off temperature, the NC propellant system experienced a process of thermal decomposition, ignition and combustion, and breaking through the constraint strength. Self-heating reaction of NC in single-base propellant and gas phase combustion reaction of RDX in nitramine propellant make the propellant complete the transition from thermal decomposition of combustion reaction. Pressure growth speed is faster, and the self-ignition temperature of single-based propellant is 157.5 ℃. Addition of NG and TEGDN plasticizer which start to decompose at lower temperature can advance the self-ignition temperature of the propellant. Pressure growth rate of propellant after ignition is obviously related to the composition and arc thickness, and it is consistent with the type of ignition response and the law of shock wave pressure. Increasing the arc thickness has no effect on the thermal decomposition of propellant, but it reduces the ignition pressure rise rate to reduce the propellant combustion intensity response.

[KEYWORDS] gun propellant; cook-off response; thermal decomposition; combustion performance

引言

弹药在制造、运输、储存或战场环境下容易受到意外热刺激而发生含能材料的点火爆炸,造成严重的事故。因此,对弹药热易损性的研究受到了世界各国的重视。烤燃试验是检验和评估弹药热易损性的重要方法,弹药的烤燃响应与其本身的许多参数

有关,响应影响因素主要由含能材料的固有性质以及强烈依赖于样品、试验及外部条件的行为特性构成;其中,含能材料固有性质包含了热分解性能、力学性能、热力学性能和燃烧性能等等,机理研究十分复杂^[1-3]。

胡海波等^[4]认为,含能材料的燃速-压力特性是弹药安全性的关键内因,反映了反应强度的潜在倾向。对事故反应强度主导性影响因素和过程机理的

^{*} 收稿日期:2020-01-02
第一作者:张邹邹(1979-),女,副研究员,研究方向为发射药性能表征与评估技术。E-mail:393460647@qq.com

认识,有助于正确解读各类纷繁复杂的含能材料安全性行为表现,直接从含能材料的内在属性出发,有依据地判断不同配方或储存期限的火炸药及其装药系统的相对事故风险,为从配方选择源头控制、间接评估库存性能变化对安全性的影响提供有价值的参照信息。

国外,Butcher 等通过观察发射药在加热过程中物理状态变化及热分解特性分析研究发射药烤燃响应机理;俄罗斯莫斯科 Mendel 化学工业大学研究整个慢速烤燃过程中最难理解的火焰加速及爆燃转爆轰过程^[5-6]。国内,很多学者自行研制了烤燃试验装置对炸药、推进剂进行了温度场、响应特性以及模型等研究,响应剧烈程度用收集到的壳体破片尺寸、数量和壳体的变形程度衡量,也提出了炸药和推进剂的烤燃点火机制。郭耸等^[7]将热动力学参数和 5 s 爆发点与发射药弹药烤燃响应结果的关联性进行研究。但尚未见到含能材料的烤燃点火燃烧引起的能量爆发状态的相关研究。

采用自行研制的烤燃试验装置,获得发射药慢速烤燃作用下自点火温度以及点火后压力增长曲线,研究 NC 体系发射药在烤燃作用下热分解—热分解加速—点火燃烧—压力聚集冲破约束强度,造成剧烈响应的过程,研究了 NC 体系发射药组分及药型对烤燃点火响应特性影响,以期对低热敏感发射药的安全性改进提供技术支撑。

1 试验部分

1.1 NC 体系发射药样品

研究的配方体系均为制式发射药,主要配方组成如表 1 所示。

表 1 发射药配方主要组分

Tab. 1 Main composition of propellant formulation

样品	主要组分
单基发射药	NC
双基发射药	NC + 硝化甘油 (NG)
太根发射药	NC + NG + 硝化三乙二醇 (TEGDN)
高能硝胺发射药	NC + NG + 黑索今 (RDX)/硝基胍 (NGu)

1.2 试验方法及条件

自行设计、可程序控温的烤燃试验系统见图 1,主要由程序温控器、试验装置、温度监测系统和压力监测系统组成,可使烤燃试验装置以设定的升温速率升温,升温精度为 0.1 ℃。采用可耐压 20 MPa 的热电偶测量烤燃试验升温过程中腔壁的温度,温度

精度为 0.1 ℃。采用压电传感器测量发射药在烤燃试验下响应的压力变化过程。

图 2 为慢速烤燃试验装置实物图。慢速烤燃试验装置为圆柱形,容积为 50 mL,一端为可泄压堵头,另一端为测温 and 测压堵头,装置耐压 200 MPa。试验时,将发射药样品置于装置容腔内中心部位,样品装填密度为 0.02 g/cm³,泄压膜片厚 0.2 mm。

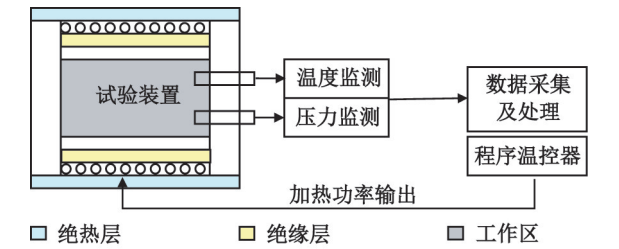


图 1 发射药小型烤燃试验方法原理图

Fig. 1 Schematic diagram of small cook-off test method of propellant

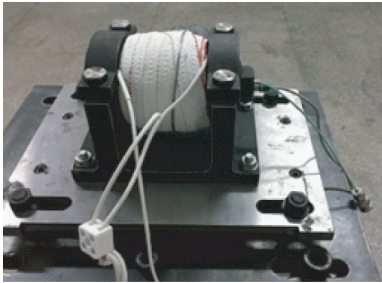


图 2 烤燃试验装置

Fig. 2 Equipment of cook-off test

试验时,热电偶测量的温度为测压堵头处的腔壁温度参数。由于对装置的容器壁面进行直接升温,受热散失和热传递的影响,试验装置内部样品位置与壁面存在温度差异,为了获得烤燃试验条件下样品的真实自点火温度,对烤燃试验装置容腔内样品台的温度进行了标定。

图 3 为快速升温至 60 ℃后升温速率为 1.0 ℃/min 的壁面测量温度和内腔样品位置温度的关系,可根据样品响应时测量的腔壁温度得到样品的真实自点火温度。

发射药样品从室温开始,以 3 ℃/min 升温速率快速升温至 60 ℃后,以 1.0 ℃/min 升温速率加热,直至发射药样品点燃、聚集压力冲破膜片,发射药样品慢速烤燃的自点火温度由热电偶测量的腔壁温度的内腔标定温度给出,发射药点火后的压力增长过程由 $p-t$ 曲线的特征参数获得。结果均由 2 发重复性试验获得。

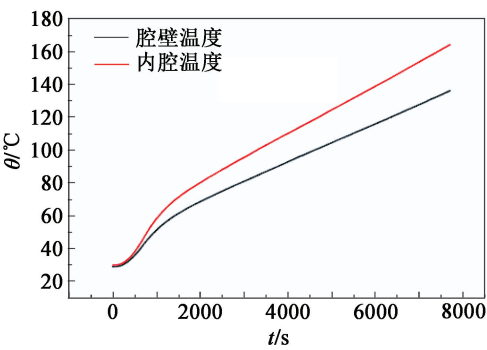


图 3 烤燃试验装置温度标定曲线
Fig. 3 Calibration curve of temperature
of cook-off test

2 结果与讨论

2.1 NC 体系发射药烤燃响应自点火温度分析

对典型发射药单基药、双基药、太根药以及高能硝胺药进行了升温速率为 1 °C/min 的慢速烤燃试验。当发射药点燃时产生巨大热量,使得药室内温度急剧上升,则在 θ - t 曲线中发生转折点的温度为发射药样品自点火的壁面温度,由于测量的壁面温度与样品真实自点火温度不同,自点火温度由图 4 得到的温度值所对应的标定结果(图 3)给出。则得到单基药的自点火温度为 157.5 °C,双基药的为 148.6 °C,太根药的为 147.8 °C,高能硝胺发射药的为 151.3 °C。

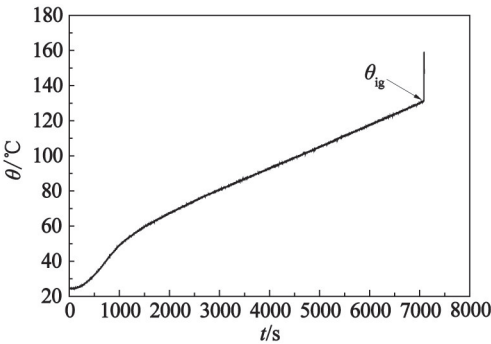


图 4 某发射药慢速烤燃 θ - t 曲线
Fig. 4 θ - t curve in slow cook-off experiment
of a propellant

发射药的慢速烤燃自点火温度主要受到发射药组分在高温热环境下的热分解过程中的化学反应机制影响。单基药中 NC 质量分数高达 95% 以上,在热分解及燃烧过程中起主导作用。NC 组分热分解的起始温度大约为 140 °C,分解峰温大于 150 °C^[8]。增加了 NG 组分的双基药自点火温度提前至 148.5 °C,与文献[9]表述的双芳-3 发射药的自点火温度

相吻合,样品台可观察到 NG 的熔融分解痕迹。太根发射药中用含能增塑剂(TEGDN)代替了部分 NG,在热作用下首先是 NG 和 TEGDN 挥发分解,然后才是 NC 的分解,则自点火温度与双基药相当;而高能硝胺发射药的热分解起始温度约为 150 °C^[10]。因此,NC 体系发射药的配方基本体系不变,慢速烤燃的自点火温度差异就不会太大。

发射药的慢速烤燃自点火温度与千克级(真实尺度)慢速烤燃试验构件外壳测量的烤燃响应温度相比,更真实地反映了发射药慢速烤燃条件下响应的温度阈值。在同一慢速烤燃的升温条件下,发射药烤燃自点火温度比烤燃响应温度低约 20 °C,两者之间有明显的对应关系,如表 2 所示。表 2 中,发射药烤燃自点火温度为小型慢速烤燃试验下获得的发射药烤燃响应时样品的温度;烤燃响应温度为在外场试验的千克级(真实尺度)慢速烤燃试验下获得的发射药烤燃响应时试验构件外壳的温度值。

表 2 NC 体系发射药烤燃自点火温度
与响应温度的相关性

Tab. 2 Correlation between self-ignition
temperature of NC propellant and the
response temperature

序号	发射药	烤燃自点火 温度/°C	烤燃响应 温度/°C
1 [#]	单基发射药	157.5	175.7
2 [#]	双基发射药	148.5	166.9
3 [#]	太根发射药	147.8	156.9
4 [#]	高能硝胺发射药	151.3	173.5

2.2 NC 体系发射药烤燃响应压力增长特性分析

发射药烤燃作用下发生自点火,燃烧反应产生的压力迅速增长,不同典型发射药的慢速烤燃响应压力曲线如图 5 所示。

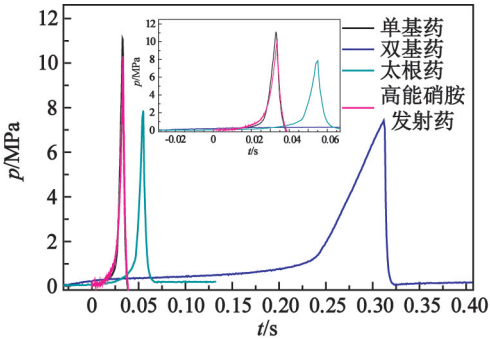


图 5 不同典型发射药的慢速烤燃响应 p - t 曲线
Fig. 5 Slow cook-off response p - t curves of
different typical propellants

由图 5 可知,发射药在慢速烤燃作用下发生热分解、热分解加速、点火燃烧压力急剧上升直至冲破膜片,不同配方体系发射药在慢烤作用下热分解特性明显不同,烤燃响应压力特征参数如表 3 所示。表 3 中, p_s 是发射药烤燃时压力由缓慢增长至迅速快速增长的转折压力; t_s 是起始压力至压力转折点所需要的时间; p_m 为压力峰值,即破孔压力; t_m 为烤燃起始压力至压力峰值所需要的时间。

由上述发射药烤燃压力曲线及特征参数可以看出,单基药和高能硝胺发射药的发生热分解至点火燃烧的时间短,压力增长迅猛,破孔压力高,反应完全。这一热分解—热分解加速—点燃发射药的过程主要还是因为单基药的主要组分 NC 热分解过程中 O—NO₂ 键断裂,生成的气相产物 NO₂ (或 HONO) 大量滞留在聚合物骨架中,使得二次自催化反应明显加强^[11],快速地释放能量,造成压力剧升;而尽管 RDX 固体含能颗粒对高能硝胺药的起始热分解没有明显贡献,但当高能硝胺药开始热分解后,固体含能颗粒易被气流冲离表面,抛向气相中,直接爆燃进行反应,则气相反应放出的热量反馈到燃烧表面,热量较大,凝聚相与气相反应的相互作用增强^[12-14],热分解加速点燃,使高能硝胺药压力剧升。

双基药烤燃响应时以热分解过程为主的前期时间较长,破孔压力下降,压力增长速率缓慢。这是因为双基药首先发生的是 NG 液化、升华分解,分解产物(如 NO₂)对 NG 本身有催化加速作用而使热分解速度增大,同时由于燃烧表面会形成较厚的表面光滑的熔融层(从双基药烤燃试验样品台的熔融痕迹证实了这一分解过程),阻碍了凝聚相分解产物的扩散;并使气相中的活性基团大量失活,降低了气相反应的强度。这种双向作用使得双基药烤燃 p - t 曲线在以分解为主导阶段的压力上升非常缓慢,热分解过程维持时间较长;当样品燃烧表面积聚足够的热量时,样品被点燃,压力上升。

太根发射药中采用 TEGDN 代替了部分 NG,自点火温度、破孔压力与双基药相当。这是由于太根

发射药中组分 NC/NG 的热分解要经历与双基发射药相同的阶段:发射药中 NG 和 TEGDN 的挥发分解;然后为 NC 和中定剂的分解。但这种热分解会受到 TEGDN 热分解的影响^[7,11],热分解加速过程仍弱于单基药和高能硝胺发射药;压力增长速率则除了发射药配方组成外,还受到了药型影响。上述研究的发射药压力增长速率与千克级的慢速烤燃试验的反应类型和冲击波压力规律^[15]相符。

2.3 发射药弧厚对烤燃响应压力特性影响

图 6 为两种弧厚单基药的慢速烤燃压力增长过程。由图 6 可以看出,弧厚对发射药的热分解及热分解加速过程没有影响,但弧厚较厚的发射药的 p_s 高,更难点燃,需要更高的压力及热量。尽管较厚弧厚的发射药破孔压力较高,但点火后的压力增长速率低于弧厚较薄的发射药,弧厚对发射药燃烧后压力增长速率的影响符合发射药的燃烧规律^[9]。减少发射药的燃烧面,减缓发射药燃烧后的压力增长速率,可降低发射药烤燃点火的响应剧烈程度。

图 7 为千克级(真实尺度)小颗粒单基药和大颗粒单基药的慢速烤燃响应试验结果。弧厚较薄的单基药[图 7(a)]发生剧烈的爆炸、爆燃响应;而大弧厚单基药[图 7(b)]发生燃烧响应,且未燃烧完全的药粒保持药型不变。即慢速烤燃作用下,发射药燃烧符合发射药几何燃烧规律。

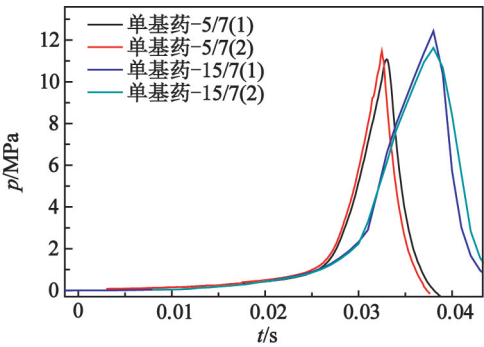


图 6 不同弧厚发射药烤燃响应 p - t 曲线
Fig. 6 p - t curves of propellant with different arc thickness

表 3 NC 体系发射药烤燃压力响应特征参数
Tab. 3 Pressure characteristic parameters of the cook-off response of NC propellant

序号	样品	p_s /MPa	t_s /s	p_m /MPa	t_m /s	$(t_m - t_s)$ /s
1 [#]	单基发射药	1.10	0.018 9	11.5	0.026 0	0.007 1
2 [#]	双基发射药	0.95	0.242 0	7.4	0.332 3	0.090 3
3 [#]	太根发射药	0.82	0.032 0	7.9	0.044 1	0.012 1
4 [#]	高能硝胺发射药 RGD7	1.79	0.022 1	10.3	0.029 1	0.007 0



(a) 较薄弧厚



(b) 大弧厚

图 7 千克级单基药慢速烤燃试验结果

Fig. 7 Slow cook-off test results of kg-class single-base propellant

3 结论

受烤燃温度热辐射作用,发射药自身发生分解放热反应。热量积累引起发射药自燃,发生剧烈响应,即发射药烤燃响应机制首先是由发射药配方的固有性质(如热分解性能和燃烧性能)构成的^[16]。因此,发射药烤燃点火响应特性受到发射药配方变化和药型结构的影响。

1) NC 体系发射药的自点火温度受配方组成的热分解特性影响,以 NC 为主的单基药的自点火温度为 157.5 °C,发射药配方中添加较低温度挥发分解的增塑剂 NG、TEGDN,使得发射药自点火温度提前至 148 °C 左右,具有较高热分解温度的 RDX 固体含能颗粒对发射药自点火温度无明显影响。

2) 发射药烤燃点火燃烧特性受到临近燃面的凝聚相层和气相反应影响,不同配方组成的 NC 体系发射药烤燃 $p-t$ 燃烧曲线的压力特征区别明显。单基药中,大量 NC 烤燃作用下发生自热反应,且 RDX 在高能硝胺发射药中热分解时的气相爆燃反应,使得发射药迅速完成热分解到燃烧反应的转变,压力增长速度较快,单基药和高能硝胺药的烤燃点火响应强度相当。双基药中,增塑剂 NG 的凝聚相反应和气相反应的相互抑制和促进造成热分解过程较长。太根药中,用 TEGDN 代替了部分 NG,热分

解受到 TEGDN 热分解的影响,这类硝酸酯发射药点燃后压力增长速度较慢。

3) 药型结构对发射药的热分解及热分解加速过程没有影响,但弧厚较厚的发射药更难点燃,需要更高的压力及热量,点燃后的压力增长速率减缓,有利于降低发射药烤燃点火的响应剧烈程度。

参 考 文 献

- [1] Hazard assessment tests for non-nuclear munition; MIL—STD—2105D[S]. Washington DC, USA: NPFC, 2011.
- [2] 王伯羲,冯增国,杨荣杰. 火药燃烧理论[M]. 北京: 北京理工大学出版社,1997.
- [3] 冯长根. 热爆炸理论[M]. 北京: 科学出版社, 1988.
- [4] 胡海波,郭应文,傅华,等. 炸药事故反应烈度转化的主控机制[J]. 含能材料,2016,24(7):622-624.
- [5] NSWCCD L J R. Minor caliber insensitive munitions re-action mitigation implementation [C]//2007 Insensitive Munitions & Energetic Materials Technology Symposium. Miami, FL, USA, 2007.
- [6] ROOS B D, SAMUELS P, LEE K, et al. Experimental deviations from conventional critical temperature models for non-ideal explosive formulations [C]//2009 Insensitive Munitions & Energetic Materials Technology Symposium. Tucson, AZ, USA, 2009.
- [7] 郭耸,王青松,孙金华,等. 双基发射药和混合硝酸酯发射药的热分解特性[J]. 火炸药学报,2009,32(2): 75-79.
- [8] GUO S, WANG Q S, SUN J H, et al. Thermal decomposition characteristics of double-base propellant and multi-nitrate ester propellant [J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2009, 32(2): 75-79.
- [9] 崔冰兵. 硝化三乙二醇的热分解及催化机理研究 [D]. 南京: 南京理工大学, 2010.
- [10] 陈晨,路桂娥,江劲勇,等. 双芳-3 发射药热安全性的实验研究[J]. 火炸药学报,2014,37(3): 70-73.
- [11] CHEN C, LU G E, JIANG J Y, et al. Experimental reasearch on the thermal safety of SF-3 gun propellant [J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2014, 37(3): 70-73.
- [12] 赵瑛,刘毅,杨丽侠,等. ETPE 发射药与 RGD7 硝胺发射药燃烧性能及热行为的对比研究[J]. 含能材料,2012,20(2): 188-192.
- [13] ZHAO Y, LIU Y, YANG L X, et al. Combustion properties and thermal behavior of ETPE gun propellant and RGD7 nitramine gun propellant [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2012, 20(2): 188-192.
- [14] 张人何,路桂娥,刘昆仑,等. 湿度对单基发射药热分

主 编	何 勇						
常务副主编	吴红梅						
副 主 编	于立志	龙 源	许毅达	陆 明	杨祖一	熊代余	
编 委	王宝兴	王越胜	王鹏程	叶志文	孙金华	刘永存	朱 朋
	李国仲	李晓杰	毕福强	张同来	张先锋	张建国	沈兆武
	沈瑞琪	宋锦泉	杨光成	郭子如	倪欧琪	黄寅生	谢兴华
	曹端林	彭金华	蒋荣光	李新蕊(美国)	蒋云峰(美国)	三宅淳巳(日本)	
顾 问	吕春绪	古積博(日本)					