

文章编号: 1006-9941(2007)03-0220-04

RDX 粒度对改性双基推进剂性能影响

焦清介¹, 李江存¹, 任 慧¹, 王丽霞¹, 张丽荣²

(1. 北京理工大学爆炸科学与技术国家重点实验室, 北京 100081;

2. 山西北方兴安化学工业有限公司, 山西 太原 030008)

摘要: 实验研究了工业级 RDX 粒度对复合改性双基推进剂(CMDB)力学、燃烧及感度性能的影响。结果表明: 黑索今平均粒径从 92.02 μm 减小到 17.35 μm 时, 相应地固体推进剂高温最大抗张强度提高 54%, 低温延伸率提高 85%; 推进剂的燃速在不同压力下均有增加, 最大增加 11.5%; 撞击感度特性落高增加 5.1 cm, 摩擦感度爆炸百分率下降 75%。

关键词: 军事化学与烟火技术; RDX; 粒度; CMDB 推进剂

中图分类号: TJ55; V512

文献标识码: A

1 引言

高含量硝胺(RDX、HMX)填料的加入提高了复合改性双基推进剂的能量,但也带来推进剂力学性能差,燃速低,压力指数高,制药工艺条件苛刻等问题。为此,国内外很多专家学者都对填料进行了研究^[1]。Oberth 等^[2,3]研究了固体填料填充的聚氨酯拉伸行为,提出粘合剂基体产生空穴,空穴进一步扩展到相界面导致“脱湿”。Gent 等^[4]人研究了颗粒填充橡胶体系的破坏机理,结果表明,对颗粒较大且界面结合较弱的材料,在外加拉伸应力作用下,颗粒会直接从粘合剂基体上脱离,造成“脱湿”。冯增国等^[5]采用细粒度 AP 及粒度级配来改善 NEPE 推进剂燃烧性能,进而达到提高燃速、降低压力指数的目的。苏艳玲等^[6]指出

选用合适的填料粒度级配可调节推进剂的燃速和压力指数。袁嵩等^[7]建立了颗粒填充复合推进剂的细观有限元模型,计算结果表明,颗粒的大小对推进剂的力学性能有较大影响。但炸药粒度对推进剂综合性能影响规律的研究较少。本文以螺压 RDX-CMDB 推进剂为对象,研究了工业级 RDX 粒度对 CMDB 推进剂力学、燃烧及感度性能的影响。

2 实验部分

2.1 工业级 RDX 显微形貌与粒度分布

工业 RDX 根据其用途和粒度分布分为 8 级。为使实验数据具有覆盖性和典型性,实验选用粒度分布跨度较大的 E 级、G 级、F 级、A 级 4 种级别 RDX 进行研究。图 1 为 4 种 RDX 颗粒形貌的 SEM 照片。

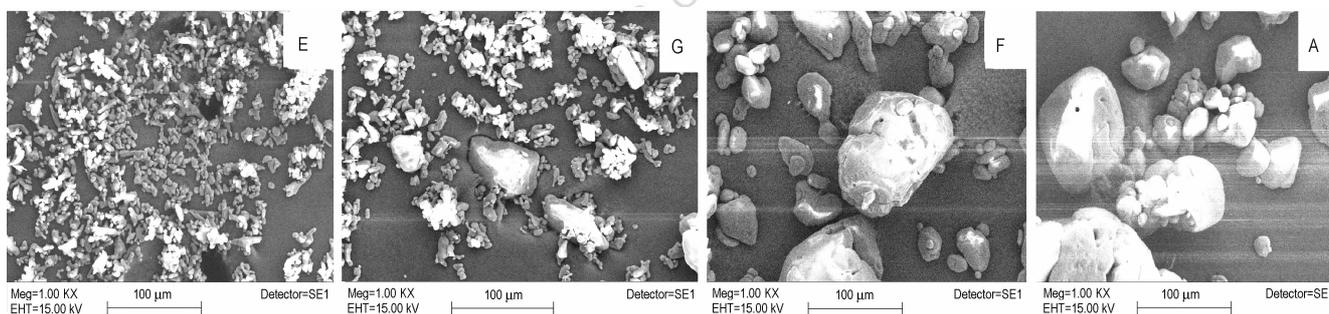


图 1 RDX 样品的扫描电镜图像

Fig. 1 SEM photographs of the RDX powders

收稿日期: 2006-10-09; 修回日期: 2006-12-06

作者简介: 焦清介(1958-),男,教授,研究方向为含能动力系统设计与仿真。e-mail: jqj@bit.edu.cn

李江存(1980-),女,在读博士,主要从事含能药剂与材料化学研究。e-mail: lj@bit.edu.cn

从图 1 可见, RDX 颗粒形状不规整, 颗粒表面凹凸不平, 同一级别颗粒大小不均。就平均颗粒尺寸而言, E 级最小, A 级最大, 而且颗粒越大, 表面上的尖缘和凹陷越多。

采用激光粒度分析仪 (BECKMAN COULTER LS 100Q) 对其进行粒度分布测试, 表 1 为粒度统计结果。

可以看出, E 级粒度分布范围较宽, F 级和 A 级分布相对较窄。E 级平均粒径最小, A 级的粒径最大。

表 1 RDX 的粒度分布统计结果

Table 1 The particle size distribution of different level RDX

sample	D_{50}	average diameter	peak	>90%
	/μm	(\bar{D})/μm	/μm	
E grade	18.13	17.35	19.76	5.80
G grade	46.64	40.72	80.07	13.79
F grade	70.33	70.90	60.52	28.45
A grade	91.53	92.02	80.07	31.53

2.2 推进剂样品制备与性能测试

采用无溶剂螺旋压伸工艺制造推进剂样品, 配方中 RDX 含量为 50%, 粘合剂体系 (NC + NG) 为 40%, 铝粉、催化剂及其它组分为 10%。

推进剂力学性能主要测试高温 (50 °C), 低温 (-40 °C) 最大抗张强度 (σ_m), 延伸率 (ε_m), 断裂延伸率 (ε_b)。采用 Autograph DCS 型材料试验机, 依据 GJB770A-97 方法 413.1 进行实验。

利用恒压静态燃速仪, 依 GJB770A-97 方法 706.1 测定燃速, 在每个压力下同时测定六根药条的燃速, 并进行统计处理, 求出平均燃速。根据 Vieille 燃速方程 $u = u_0 p^n$, 通过线性回归方程求出推进剂的压强指数 n ^[8]。

撞击感度 (H_{50}) 试验采用 WL-1 型 H3.5-10W 落锤式撞击感度仪, 根据 GJB772A-97 601.2 试验方法测定 (落锤质量 2 kg, 试样 30 mg)。摩擦感度试验采用 WM-1 型摩擦感度仪, 根据 GJB772A-97 602.1 试验方法测定 (摆角 66°, 表压 2.45 MPa)。

爆热 (Q_s) 根据 GJB770A-97 701.1 用绝热法测定, 比冲 (I_{sp}) 根据 GJB770A-97 705.1 用弹道摆法测定。

3 分析与讨论

3.1 粒度对推进剂力学性能的影响

实验中将含 E 级、G 级、F 级、A 级 RDX 的推进剂样品, 分别编为 1#、2#、3#、4#。实验测得的高低温力学性能结果列于表 2。

从表 2 中可以看出, 推进剂高温最大抗张强度和高、低温延伸率都随着 RDX 粒度的减小而增加, 低温最大抗张强度没有表现出单调性。这说明当粘合剂基体和 RDX 含量确定时, 固体填料的粒度对推进剂的力学性能具有很重要的影响。

表 2 含不同粒度 RDX 的 CMDB 推进剂力学性能测试结果

Table 2 Mechanical properties of CMDB propellants containing RDX with different particle size

sample	50 °C			-40 °C		
	σ_m /MPa	ε_m /%	ε_b /%	σ_m /MPa	ε_m /%	ε_b /%
1# (E grade)	1.57	20.8	22.8	20.17	2.50	2.86
2# (G grade)	1.15	19.6	20.0	19.27	1.85	2.30
3# (F grade)	1.09	17.2	18.2	18.05	1.62	1.95
4# (A grade)	1.02	16.6	17.3	21.35	1.35	1.85

Note: σ_m is maximum tensile strength, ε_m is elastic elongation, ε_b is elongation at break.

根据 Henry 等^[9]的研究, 在粘合剂与固体填料界面结合良好的情况下, 固体填料实际上起到了物理交联点的作用。随着粒度的减小, 固体颗粒的比表面积增大, 与粘合剂 NC 的接触更加良好。而且固体含量一定时, 小粒度固体填料与粘合剂形成的物理交联点比大粒度固体填料与粘合剂形成的交联点多。高分子粘合剂网络结构中的高交联密度使推进剂在外力作用下不容易被破坏。因此, 推进剂的高温最大抗张强度从 4# 样品的 1.02 MPa 提高到 1# 样品的 1.57 MPa, 提高了 54%。

由于 RDX 的含量较大, 粘合剂和 RDX 颗粒之间存在着巨大的界面层, 致使推进剂高低温最大延伸率和断裂延伸率都较小。在相同的外界条件下, 含有小粒度 RDX 的推进剂物理交联点不易被破坏, 能保持和粘合剂相对较好的粘结, 所以相比较而言, 含有小粒度固体填料的推进剂的延伸率较高。随着 RDX 粒度的减小, 推进剂低温最大延伸率从 4# 样品的 1.35% 增加到 1# 样品的 2.50%, 提高了 85%, 低温断裂延伸率从 1.85% 增加到 2.86%, 提高了 55%。

实验通过扫描电镜得到了含 RDX 平均粒径最大的 4# 推进剂样品拉伸后相应的断面和切面图 (见图 2)。

从断面图 (a) 上发现, 形状不规则的粗 RDX 粒子半裸突出于粘合剂基体表面, 粒子表面较光滑, 被拔出的 RDX 颗粒则在断口处留下较光滑的洞壁。从切面图 (b) 可以看出, 大颗粒与粘合剂基体间产生较大的空穴, 小颗粒与基体的接触稍好, 而且受力后粘合剂基体产生较多裂纹。表明高含量固体颗粒填充的推进剂体系的力学性能不仅受粘合剂弹性体模量的影响, 还与颗粒填充剂/粘合剂基体两相间界面的粘结强度以及固体颗粒的大小与形状有关。

3.2 粒度对燃烧性能的影响

含 4 种粒度 RDX 的推进剂样品在不同压力下燃烧性能测试结果见图 3 和图 4。

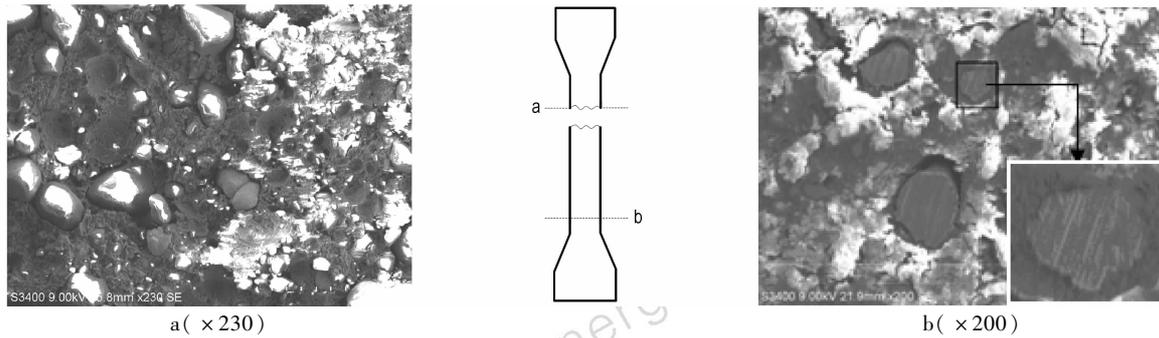


图2 推进剂样品拉伸后的扫描电镜图
Fig.2 SEM photographs of CMDDB propellants after tensile

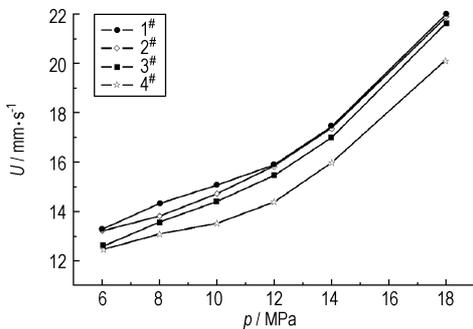


图3 不同压力下 RDX 粒度对推进剂燃速的影响
Fig.3 Effects of RDX particle size on the burning rate of propellant at different pressure

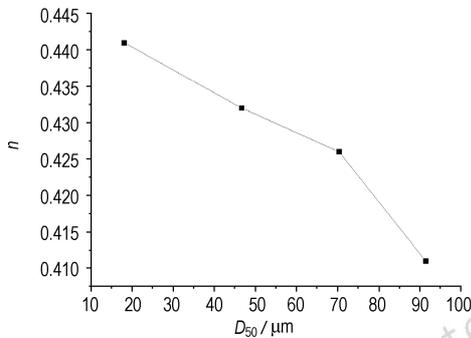


图4 RDX 粒度对推进剂压力指数的影响
Fig.4 Effect of RDX particle size on pressure exponent

图3表明,含4种粒度RDX的推进剂燃速均随压力的增加而增加,在6~18 MPa压力范围内,1#样品比4#样品燃速增加6.8%~11.5%,其中在10 MPa下增加最大为11.5%。在6~12 MPa之间推进剂燃速随压力变化缓慢,压力大于12 MPa后,燃速增加较快。这是因为在低压下燃烧表面升温速率相对较慢,RDX大量熔融,形成很厚的液化层,暗区较厚。推进剂的燃面结构比较平缓,凝聚相反应区占主导地位。另一方面,RDX分解前先要在203℃左右吸热熔化的^[10],且具有较高的分解活化能,所以推进剂的燃速主要由双基

基体的分解速率决定。在高压区推进剂燃烧表面的升温速率较快,RDX很快完成熔融分解过程,熔融层减小,暗区变薄,此时气相反应占主导地位,发光火焰区更接近燃烧表面并把大量的热量传递到凝聚相反应区,加快燃烧速度。

图3还可以看出,含有小粒度RDX推进剂的燃速在相同压力下都较含有大粒度的略有提高。这是因为小颗粒RDX比表面积相对较大,它与推进剂其它组分接触面随之增大。推进剂燃烧时,燃烧面积增大,热传导性好,利于燃烧的进行。

从图4可以看出,随RDX粒径的减小推进剂压力指数增加,但增加幅度不是很大。从含最大粒度的4#样品到含最小粒度的1#样品,压力指数从0.411增加到0.441,增加了7.3%。

3.3 粒度对机械感度及能量性能的影响

含4种不同粒度RDX推进剂的机械感度及能量性能测试结果见表3。

表3 含不同粒度RDX的CMDDB推进剂感度及能量性能测试结果

Table 3 The results of sensitivity and energy properties of CMDDB propellant containing RDX with different particle sizes

samples	impact sensitivity	friction sensitivity	specific impulse	explosive heat
	H_{50} / cm	/%	I_{sp} / $\text{N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$	Q_s / $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$
1# (E grade)	29.7	4	228.12	5503
2# (G grade)	27.4	11	230.82	5508
3# (F grade)	26.0	14	229.56	5505
4# (A grade)	24.6	16	228.44	5505

从表3可以看出,4个推进剂试样具有基本相同的爆热值,比冲也变化不大,说明RDX含量一定时,粒度对推进剂的爆热和比冲没有太大影响。而粒度对感度

的影响却比较明显,撞击感度特性落高(H_{50})从4#样品的24.6 cm增加到1#样品的29.7 cm,增加了5.1 cm。摩擦感度爆炸百分率也相应地从16%降低到4%,下降了75%。表明小粒度的RDX使推进剂更钝感。

按照热起爆理论,炸药的起爆首先发生在局部热点,热点燃烧产生热积累,当热积累速率大于热散失速率时就会导致热爆炸^[11]。热点发生在颗粒表面的尖缘和凹陷及缺陷形成的空穴部位,通过尖缘的摩擦、空穴气泡的绝热压缩及粘性或塑性流动导致热积累。大粒度RDX表面尖缘和凹陷多,更敏感一些。另外,小粒度RDX表面原子数量多,原子振动自由度大,外层电子运动轨道多,容易进行热传导,导热性能好。推进剂中形成热点时,热量很容易从推进剂内部传导出去,不易形成局部积热。推进剂受外界冲击载荷时,外力被分散到更多的表面上,单位表面承受的作用力减小,引起感度降低。

4 结 论

(1) 推进剂高温最大抗张强度及高、低温延伸率都随着RDX粒度的减小而提高。分别采用平均粒径为92.02 μm 和17.35 μm 的RDX制成的CMDB推进剂其高温(50 $^{\circ}\text{C}$)最大抗张强度提高54%,低温(-40 $^{\circ}\text{C}$)最大延伸率提高85%,低温断裂延伸率提高55%。

(2) 不同压力下含有小粒度RDX推进剂的燃速在高、低压区都较含有大粒度的略有增加,10 MPa下推进剂燃速增加最大,增加11.5%。随着压力的增加,推进剂的燃速呈上升趋势。RDX平均粒径从92.02 μm 减小到17.35 μm 时,压力指数增加7.3%。

(3) 随着RDX粒度的减小,推进剂的撞击感度特性落高增加5.1 cm,摩擦感度爆炸百分率下降75%。粒度对推进剂的爆热和比冲没有太大影响。

参考文献:

- [1] 张端庆. 固体火箭推进剂[M]. 北京: 兵器工业出版社, 1991.
- [2] Oberth A E, Bruenner R S. Binder filler interaction and propellant mechanical properties[J]. *Transaction of Society of Theology*, 1965, 9: 165.
- [3] Oberth A E. Principle of strength reinforcement in filled rubbers[J]. *Rubber Chemistry and Technology*, 1967, 40(5): 1337 - 1363.
- [4] Gent A N. Detachment of an elastic matrix from a rigid spherical inclusion[J]. *Journal of Materials Science*, 1980, 15: 2884 - 2888.
- [5] 冯增国, 侯竹林, 王恩普, 等. 氧化剂粒度和含量变化对NEPE推进剂燃烧和压力指数的影响[J]. 兵工学报(火化工分册), 1995, (1): 7 - 9.
FENG Zeng-guo, HOU Zhu-lin, WANG En-pu, et al. Effect of oxidizer particle size and content on combustion and pressure index of NEPE propellants[J]. *Acta Armamentarii*, 1995, (1): 7 - 9.
- [6] 苏艳玲, 孙育坤, 李旭利. 固体粒度对高能固体推进剂燃烧性能的影响[J]. 弹道学报, 1998, 10(1): 71 - 74.
SU Yan-ling, SUN Yu-kun, LI Xu-li. Influence of the solid grain-size on the combustion properties of high-energy solid propellants[J]. *Journal of Ballistics*, 1998, 10(1): 71 - 74.
- [7] 袁嵩, 汤卫红, 李高春. 复合推进剂的细观失效机理分析[J]. 固体火箭技术, 2006, 29(1): 48 - 51.
YUAN Song, TANG Wei-hong, LI Gao-chun. Analysis on micro-mechanica failure mechanisms of composite propellant[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2006, 29(1): 48 - 51.
- [8] Duterque J. Combustion mechanism of nitramine propellants with additives[R]. AIAA 3253, 1988.
- [9] Dehm Henry C. Composite modified double-base propellant with filler bonding agent[P]. USP 4038115, 1977.
- [10] 张杏芬编译. 国外火炸药原材料性能手册[M]. 北京: 兵器工业出版社, 1989.
- [11] 刘玉存, 王建华, 安崇伟, 等. RDX粒度对机械感度的影响[J]. 火炸药学报, 2004, 27(4): 7 - 9.
LIU Yu-cun, WANG Jian-hua, AN Chong-wei, et al. Effect of particle size of RDX on mechanical sensitivity [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2004, 27(4): 7 - 9.

Effect of RDX Particle Size on Properties of CMDB Propellant

JIAO Qing-jie¹, LI Jiang-cun¹, REN Hui¹, Wang Li-xia¹, ZHANG Li-rong²

(1. National Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

2. Shanxi North Xing'an Factory of Chemical Materials, Taiyuan 030008, China)

Abstract: The effects of RDX particle size on properties of CMDB propellant including mechanical property, combustion property, sensitivity property and energy property were studied. The results show that when RDX particle size changes from 92.02 μm to 17.35 μm , corresponding maximum tensile strength of CMDB propellant is enhanced by 54% at high temperature (50 $^{\circ}\text{C}$) and the elastic elongation is enhanced by 85% at low temperature (-40 $^{\circ}\text{C}$) respectively. Meanwhile, the burning rate of propellant at different pressure increases by 11.5% at its maximum. The characteristic height of impact sensitivity increases 5.1 cm, and the explosion percentage of friction sensitivity decreases by 75%.

Key words: military chemistry and pyrotechnical technology; RDX; particle size; CMDB propellant