

文章编号: 1006-9941(2017)02-0161-06

RDX 对改性单基发射药燃烧性能的影响

付有, 王彬彬, 徐滨, 廖昕

(南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

摘要: 为提高单基发射药(硝化棉/二硝基甲苯/邻苯二甲酸二丁酯/二苯胺, NC/DNT/DBP/DPA)的能量, 在单基发射药中加入不同含量(5%、10%、15%、20%)、不同粒度(0.2, 3.7, 7.6, 100.0 μm)的黑索今(RDX), 制备并得到改性单基发射药。通过密闭爆发器实验研究了 RDX 含量、粒度对改性单基发射药燃烧性能的影响规律。实验结果表明: 在 RDX 粒度为 7.6 μm 时, 改性单基发射药的燃速随 RDX 含量的增加先降低再升高, 在 RDX 含量为 10% 附近存在一个最小值; 在 50 ~ p_{dpm} MPa (p_{dpm} 为最大压力陡度所对应的压力值), 改性单基发射药的燃速压力指数平均值均大于 1。当 RDX 含量为 5% 时, 改性单基发射药的燃速随 RDX 粒度的减小而减小; 在 50 ~ p_{dpm} MPa, 粒度为 0.2, 3.7 μm 的 RDX 改性单基发射药的燃速压力指数平均值均小于 1, 粒度为 7.6, 100.0 μm 的 RDX 改性单基发射药的燃速压力指数平均值均大于 1。

关键词: 黑索今(RDX); 改性单基发射药; 燃烧性能

中图分类号: TJ55

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.02.012

1 引言

单基发射药是一种广泛使用的发射药,但其能量相对较低,不能满足某些现代武器的威力要求,因而研制具有高能量并能够安全燃烧的改性单基发射药就成为发射药研究发展的一项重要内容^[1]。目前国内外的研究主要集中在硝化甘油(NG)型改性单基发射药,该类单基发射药主要通过药粒表面浸渍 NG 来提高能量,并对表面进行高分子材料阻燃处理,由此得到一种兼顾能量性能与燃烧性能的优良单基发射药。20 世纪 90 年代瑞士成功研制出该类发射药,并在中小口径武器上得到了很好的应用,随后该发射药技术被美国、德国等国顺利引进并投入生产应用^[2-4]。国内潘清^[5]、刘波^[6]、郭建忠^[7]、姚月娟^[8]、罗运军^[9]等也对该类发射药的 NG 浸渍量、钝感剂含量及其分布与迁移、燃烧特性等开展了研究。但是,对于 NG 型改性单基发射药,如何控制硝化甘油在药粒中渗透深度和浓度分布增加了工艺技术的难度,而且钝感剂的使用存在相容性问题,对发射药的稳定性和

使用寿命产生影响。另一种提高发射药能量的常用方法是在发射药中添加高能量密度化合物,如薛欢^[10]、杨建兴^[11]等通过在太根发射药、叠氮硝酸胺发射药中引入高能固体组分 RDX 来提高发射药的能量等。

为提高单基发射药(NC/DNT/DBP/DPA)的能量,本研究通过在单基发射药中添加 RDX 以改善其能量性能,研究了 RDX 的含量、粒度对改性单基发射药燃烧性能的影响规律。

2 实验部分

2.1 实验原材料与仪器

硝化棉 NC(12.8% N),工业纯,泸州化工厂; RDX,粒度分别为 0.2, 3.7, 7.6, 100.0 μm ,工业纯,甘肃银光化学工业集团有限公司; 2,4-二硝基甲苯(DNT),AR,国药集团化学试剂有限公司; 邻苯二甲酸二丁酯(DBP),AR,上海凌峰化学试剂有限公司; 二苯胺(DPA),AR,国药集团化学试剂有限公司; 乙醇、丙酮,AR,南京化学试剂有限公司。

差示扫描量热仪(DSC),HPDSC827 型, Mettler Toledo 公司; JH-500 型捏合机,上海红星化工机械厂; ZJB-30 型油压机,天津市第二锻压机床厂。

2.2 改性单基发射药样品的制备

以单基发射药配方(NC/DNT/DBP/DPA 含量分

收稿日期: 2016-05-27; 修回日期: 2016-08-22

基金项目: 国家自然科学基金资助(51506093)

作者简介: 付有(1991-),男,硕士,主要从事发射药配方及工艺研究。

e-mail: nanligongzhuangyao@163.com

通信联系人: 廖昕(1961-),男,研究员,主要从事发射药配方及装药设计研究。e-mail: liaoxin331@163.com

别为 87% / 10% / 3% / 1%) 为基础, 理论计算了 RDX 的加入量对该单基发射药能量的影响, 结果见图 1。

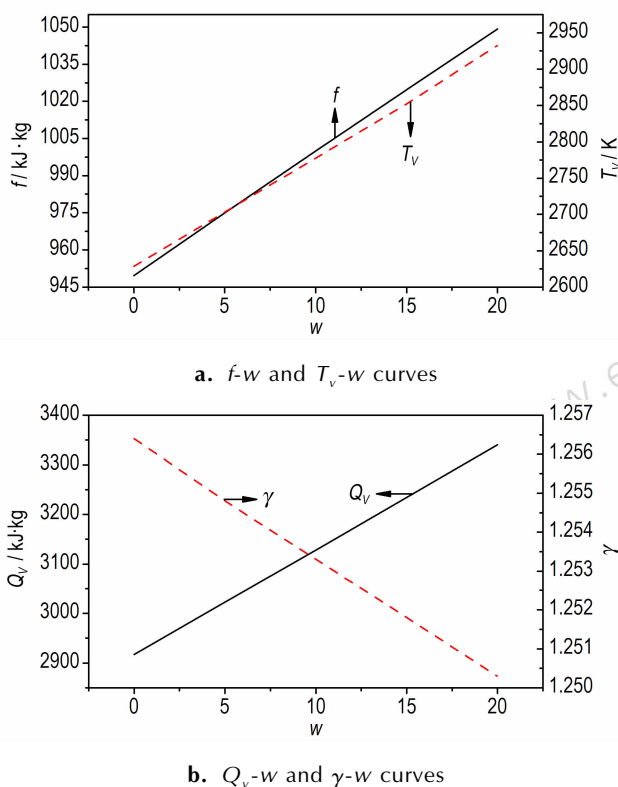


图 1 不同 RDX 含量改性单基发射药的能量性能
Fig. 1 Energy performance of modified single base propellant with different content of RDX

图 1 可见, 随 RDX 含量的增加, 改性单基发射药的火药力、爆温及爆热随之增加: RDX 每增加 5%, 火药力 f 上升 $25 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ 左右, 爆温 T_v 上升 $74.6 \sim 80.2 \text{ K}$, 爆热 Q_v 增加 $106 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ 左右, 比热容比 γ 降低 1.5×10^{-3} 。当 RDX 含量为 20% 时, 火药力 f 、爆温 T_v 、爆热 Q_v 分别提高到 $1049 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 2932.7 K 、 $3340.4 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$, 相比未加 RDX 的单基发射药 $0^\#$ 火药力 f 、爆温 T_v 、爆热 Q_v 分别提升 10.48%、11.56%、14.51%。可见, RDX 的加入能够显著提高单基发射药的能量。

为考察 RDX 含量、粒度对单基发射药的燃烧性能影响, 设计研究的配方体系见表 1。 $0^\#$ 为空白药, $1^\# \sim 4^\#$ 为粒度 $7.6 \mu\text{m}$ 、不同 RDX 含量的改性单基发射药, $1^\#$ 、 $5^\# \sim 7^\#$ 为加入量 5%、不同 RDX 粒度的改性单基发射药。

采用溶剂法、挤压成型工艺将表 1 中 8 种配方发射药制成长 4 cm 的 15/1 单孔管状药。在阶梯式升温烘药箱中湿烘驱溶、干烘驱水 3 天, 至其内挥发份、水份均小于 0.5%。

表 1 发射药的配方

Table 1 Formulation of the propellants

propellant	RDX		NC(12.8%N) /%	DBP /%	DNT /%	DPA /%
	size/ μm	content/%				
$0^\#$	-	-	87.00	3.00	10.00	1.00
$1^\#$	7.6	5.00	82.65	2.85	9.50	1.00
$2^\#$	7.6	10.00	78.30	2.70	9.00	1.00
$3^\#$	7.6	15.00	73.95	2.55	8.50	1.00
$4^\#$	7.6	20.00	69.60	2.40	8.00	1.00
$5^\#$	0.2	5.00	82.65	2.85	9.50	1.00
$6^\#$	3.7	5.00	82.65	2.85	9.50	1.00
$7^\#$	100.0	5.00	82.65	2.85	9.50	1.00

2.3 实验方法及条件

密闭爆发器实验: 密闭爆发器燃烧室内腔容积为 98.95 cm^3 , 装填密度 $0.2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 点火药为 $1.1 \text{ g } 2^\#$ NC, 点火压力为 10.98 MPa , 样品为长度 4 cm 的 15/1 改性单基发射药。

DSC 实验: 试样用量约 1.6 mg , 动态氮气气氛, 流速为 $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, $70 \mu\text{L}$ 陶瓷坩埚, 温度为 $50 \sim 300 \text{ }^\circ\text{C}$, 升温速率为 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

3 结果分析与讨论

3.1 RDX 含量对改性单基发射药定容燃烧性能的影响

为了比较不同 RDX 含量的改性单基发射药的燃烧性能, 对 $0^\# \sim 4^\#$ 改性单基发射药样品进行了对比试验, 实验温度为 $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 。实验结果见图 2, 其中 L 为发射药的动态活度, B 为相对压力。

从图 2a 可以看出, 在发射药开始燃烧后, 在 $10.98 \sim 215.89 \text{ MPa}$ 压力段内各样品达到相同压力的时间依次为 $4^\#$ 、 $0^\#$ 、 $3^\#$ 、 $1^\#$ 、 $2^\#$; 随 RDX 含量的提高, 燃烧结束时间先延长后缩短。

由图 2b 可见, 随 RDX 含量的增加, 改性单基发射药燃速变化呈现出先降低后升高的趋势, 与图 2a 中达到最大压力时间的趋势一致。即在 RDX 含量分别为 5% 和 10% 时, 燃速随 RDX 含量增加而降低, 而在 RDX 含量为 15% 和 20% 时, 燃速随 RDX 含量的增加而增加。其中 RDX 含量为 10% 的样品燃速曲线斜率最小, RDX 含量为 20% 的样品燃速曲线斜率最大。对起始燃烧阶段的局部放大可以看出, 改性单基发射药的起始燃烧速度都低于单基发射药的起始燃速。综合图 2a 和图 2b 的结果可以认为, RDX 含量在 10% 附近时, 改性单基发射药的燃速存在一个最小值。当 RDX 含量超过这个值后, 改性单基发射药的燃速提高, 当 RDX 含量为 20% 时, 燃速增

加显著。

由图 2c 可发现,RDX 的引入降低了改性单基发射药的起始动态活度,这与图 2b 的趋势一致。

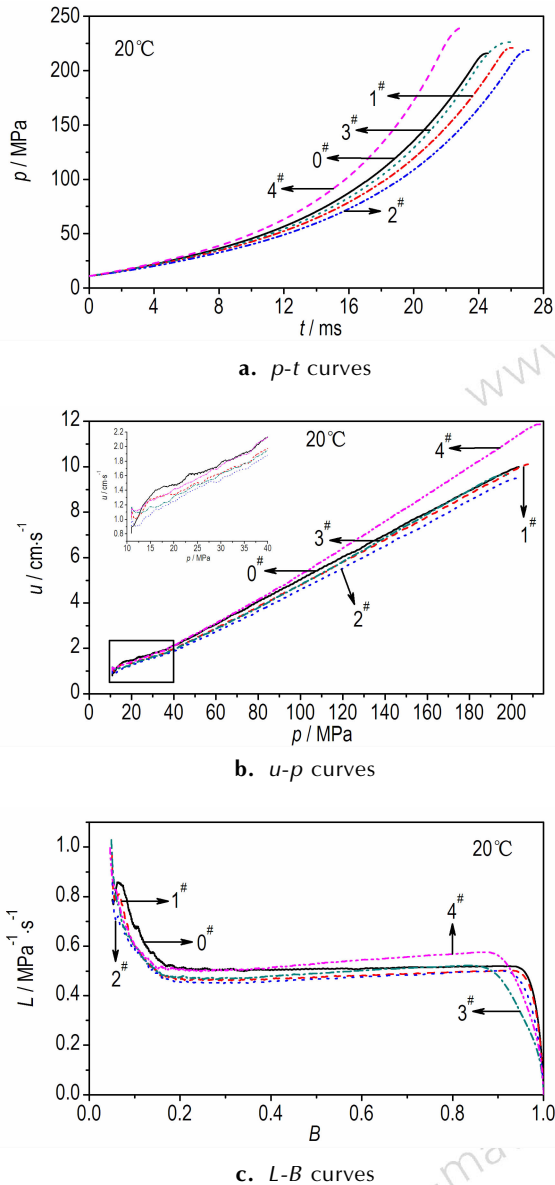


图 2 不同 RDX 的含量改性单基发射药 $p-t$ 、 $u-p$ 、 $L-B$ 曲线

Fig. 2 $p-t$ 、 $u-p$ and $L-B$ curves of modified single base propellant with different content of RDX

为分析以上现象产生的原因,分别对单基发射药和 RDX 进行了常压热分解实验,实验结果见图 3。

由图 3 可见,单基发射药在 201 °C 左右出现分解放热峰,而 RDX 在 201 °C 左右出现熔融吸热峰,在 237 °C 左右出现分解放热峰。RDX 的吸热峰和单基发射药的放热峰峰温相差仅 0.3 °C 左右,可认为是 RDX 的熔融吸热导致了改性单基发射药起始燃速的

降低。在起始燃烧阶段,RDX 的存在会使单基发射药的放热一部分用于 RDX 的熔融吸热,从而导致传递给燃烧界面加热层的总热量降低,由此降低改性单基发射药的起始燃速。RDX 含量越高,熔融所需的热量越大,使燃烧界面获得的能量越少。但同时,RDX 的加入也会带来能量上的提升。随着 RDX 含量的增加,由 RDX 熔融吸热导致的燃烧表面总热量的降低程度会被 RDX 的燃烧放热量弥补,因此在起始燃烧阶段,RDX 含量最高的 4# 样品燃速并不是最低的。

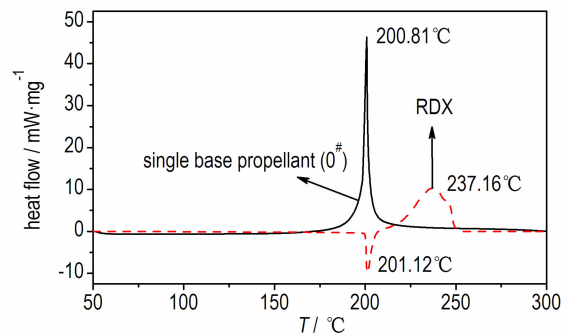


图 3 单基发射药及 RDX 的常压 DSC 曲线

Fig. 3 DSC curves of single base propellant and RDX under normal pressures

RDX 是熔融后分解且滞后于基体分解和燃烧的,随着燃烧的进行,压力的升高,当 RDX 含量较高时,一方面会有更多的 RDX 暴露在气相中燃烧,这样不仅提高了气相区的温度,反馈给燃面一定热量,而且在固相表面扩大了燃烧表面;另一方面,RDX 的含量增加也增加了反馈给燃烧面的总热量,两方面综合作用,提高了改性单基发射药的燃速。故在低压段,RDX 含量最高的 4# 燃速提升最快并超过 0#,而 1#、2#、3# 的燃速仍低于 0#;随燃烧的进行,在 175 ~ 195 MPa,3# 的燃速也高于 0#,但 1#、2# 的燃速依然低于 0#。

不同 RDX 含量下改性单基发射药的燃烧性能参数如表 2,其中 p_m 、 t_m 分别为最大燃烧压力和燃烧时间, n 、 u_1 分别为燃速压力指数和燃速系数, p_{dpm} 为最大压力陡度所对应的压力值。分析结果可知,对于不同 RDX 含量的改性单基发射药,在低压段(50 ~ 100 MPa),燃速压力指数均小于 1;在中压段(100 ~ 150 MPa)及高压段(150 ~ p_{dpm} MPa),燃速压力指数都大于 1,并且在高压下有下降的趋势,燃速压力指数存在转折;从整个压力段(50 ~ p_{dpm} MPa)得出的燃速压力指数平均值来看,不同含量 RDX 改性单基发射药的燃速压力指数均大于 1。

表 2 不同含量 RDX 改性单基发射药燃烧性能参数

Table 2 Combustion performance parameters of modified single base propellant with different content of RDX

propellants	p_m /MPa	t_m /ms	parameter	pressure/MPa				
				50-100	100-150	150- p_{dpm}	50- p_{dpm}	p_{dpm}
0#	215.89	24.59	u_1	0.0623	0.0576	0.0614	0.0586	203.34
			n	0.9529	0.9714	0.9593	0.9678	
1#	220.97	26.12	u_1	0.0541	0.0415	0.0423	0.0476	207.81
			n	0.9722	1.0317	1.0235	1.0035	
2#	219.05	27.26	u_1	0.0507	0.0363	0.0334	0.0427	202.38
			n	0.9753	1.0507	1.0668	1.0169	
3#	226.28	25.96	u_1	0.0516	0.0346	0.0434	0.0428	197.61
			n	0.9809	1.0707	1.0262	1.0267	
4#	240.08	23.22	u_1	0.0560	0.0331	0.0354	0.0430	214.08
			n	0.9828	1.1002	1.0864	1.0465	

Note: p_m is the maximum pressure, t_m is the burning time when pressure reaches p_m , p_{dpm} is the pressure when dp/dt reaches its maximum value.

3.2 RDX 粒度对改性单基发射药定容燃烧性能的影响

在 RDX 含量为 5% 条件下, 通过改变 RDX 的粒度, 研究 RDX 粒度大小对 15/1 改性单基发射药燃烧性能的影响, 对 1#、5#~7# 改性单基发射药样品进行了对比试验, 实验温度为 20 °C。实验结果见图 4, 其中图 4a 为不同粒度 RDX 改性单基发射药的密闭爆发器 $p-t$ 曲线, 图 4b 和图 4c 分别为密闭爆发器实验处理得到的 $u-p$ 曲线和 $L-B$ 曲线。

由图 4a 可以看出, 在 10.98 ~ 210.05 MPa 压力段内各样品达到同一压力的时间依次为 7#、0#、1#、6#、5#, 即随 RDX 粒度的增大, 燃烧结束时间缩短 ($t_m(7\#) < t_m(1\#) < t_m(6\#) < t_m(5\#)$)。

由图 4b 对起始燃速进行了局部放大可见, RDX 改性单基发射药的起始燃速大小均低于单基发射药的起始燃速, 且随 RDX 粒度的减小而降低。结合 3.1 节中 RDX 和单基发射药热分解对起始燃速影响的结果, 认为造成 RDX 改性单基发射药起始燃速降低的原因为 RDX 的熔融吸热。在分散均匀的情况下, 含量相同的 RDX 粒度越小, 其和基体的接触面越大, 熔融吸热越充分, 因此可推测 RDX 改性单基发射药的起始燃速有随 RDX 的粒度减小而下降的趋势。随着燃烧的进行, 压力的升高, 粒度较大的 RDX 颗粒会出现在凝聚相中难以完全熔融分解, 进而被抛出燃烧表面, 在气相中完成燃烧的现象, 提高了气相区温度, 并增加了燃烧表面, 提高了燃速。如图 4b 中 80 MPa 以后, RDX 粒径最大的 7# 样品的燃速已超过单基发射药, 并具有最大的燃速~压力曲线斜率; 其余样品的燃速仍低于单基发射药, 它们的燃速压力曲线斜率随粒度减小而减小。

由图 4c 可发现, 随 RDX 粒度增加, 改性单基发射药的 $L-B$ 曲线偏离直线越明显。

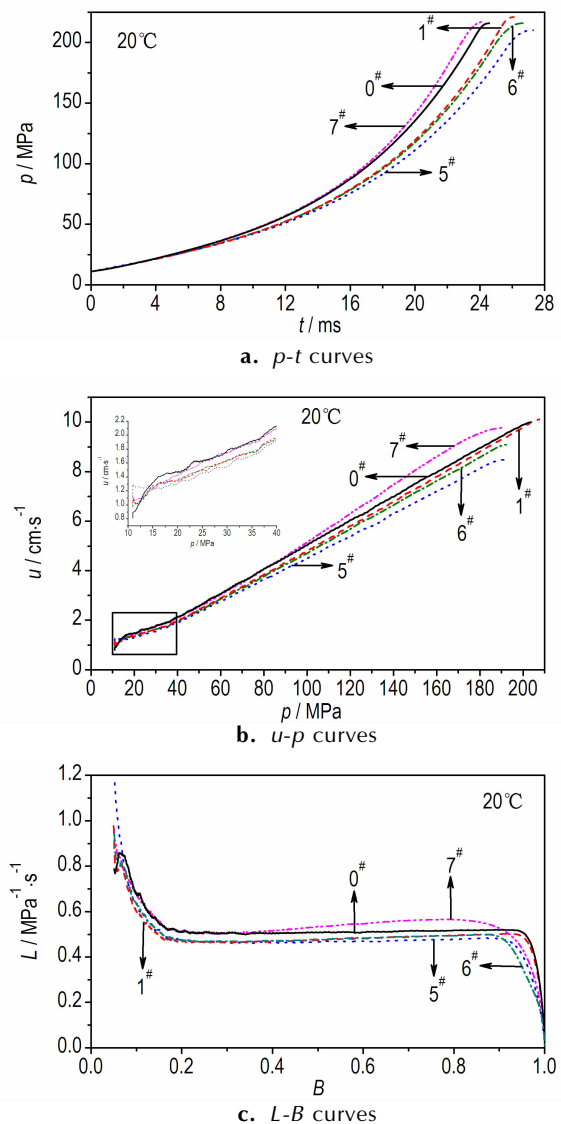
图 4 不同粒度 RDX 改性单基发射药 $p-t$ 、 $u-p$ 、 $L-B$ 曲线Fig. 4 $p-t$ 、 $u-p$ and $L-B$ curves of modified single base propellant with different particle size of RDX

表 3 为不同粒度 RDX 改性单基发射药的燃烧性能参数。由表 3 可知,在低压段(50~100 MPa),不同粒度 RDX 改性单基发射药的燃速压力指数均小于 1。在中压段(100~150 MPa),纳米 RDX 改性单基发射药即 5[#]的燃速压力指数小于 1,样品 6[#]、1[#]、7[#]的燃速压力指数均大于 1。在高压段(150~ p_{dpm} MPa),纳米 RDX 改性单基发射药即 5[#]与样品 6[#]、7[#]的燃速压力指数均小于 1,样品 1[#]

的燃速压力指数大于 1。样品 6[#]、1[#]、7[#]在高压段内的燃速压力指数与中压段相比均有不同程度的降低,燃速压力指数存在转折。纳米 RDX 改性单基发射药即 5[#]的燃速压力指数随压力的增加而增大。从整个压力段(50~ p_{dpm} MPa)得出的燃速压力指数平均值来看,纳米 RDX 改性单基发射药即 5[#]与样品 6[#]的燃速压力指数均小于 1,样品 1[#]、7[#]的燃速压力指数均大于 1。

表 3 不同粒度 RDX 改性单基发射药燃烧性能参数

Table 3 Combustion performance parameters of modified single base propellant with different particle size of RDX

propellants	p_m /MPa	t_m /ms	parameter	pressure/MPa				
				50-100	100-150	150- p_{dpm}	50- p_{dpm}	p_{dpm}
0 [#]	215.89	24.59	u_1	0.0623	0.0576	0.0614	0.0586	203.34
			n	0.9529	0.9714	0.9593	0.9678	
5 [#]	210.05	27.30	u_1	0.0594	0.0478	0.0463	0.0530	191.11
			n	0.9383	0.9872	0.9944	0.9664	
6 [#]	215.97	26.70	u_1	0.0548	0.0419	0.0479	0.0487	192.42
			n	0.9653	1.0257	0.9988	0.9941	
1 [#]	220.97	26.12	u_1	0.0541	0.0415	0.0423	0.0476	207.81
			n	0.9722	1.0317	1.0235	1.0035	
7 [#]	217.21	24.33	u_1	0.0547	0.0327	0.1111	0.0444	190.45
			n	0.9828	1.0991	0.8570	1.0343	

4 结 论

(1) RDX 的熔融吸热导致 RDX 改性单基发射药的初始燃速降低;RDX 的含量和粒度对 RDX 改性单基发射药的燃速有不同影响。

(2) RDX 粒度为 7.6 μm 时,改性单基发射药燃速随 RDX 含量的增加先下降后升高,在 RDX 含量为 10% 附近时改性单基发射药燃速存在一个最小值。

(3) RDX 含量为 5% 时,在整个压力区间内,RDX 粒度越大,改性单基发射药的燃速越大。

参考文献:

- [1] 任务正,王泽山. 火炸药理论与实践[M]. 北京:中国北方工业化学总公司,2001:297-300.
- [2] Vogelsanger B, Schadel U, Antenen D. ECL-A new propellant family with improved safety and performance properties[C]//38th International Annual Conference of ICT. Karlsruhe: IEEE, 2007:15/1-15/12.
- [3] Vogelsanger B, Schadel U, Antenen D. Ei⁺-a New nitro-glycerine free and sensitiveness reduced propellant for medium calibre and mortar applications[C]//33th International Annual Conference of ICT. Karlsruhe: IEEE, 2002:18/1-18/15.
- [4] Vogelsanger B, Ryf K. El-technology-the key for high performance propulsion design[C]//29th International Annual Conference of ICT. Karlsruhe: IEEE, 1998:38/1-38/14.

- [5] 潘清,王琼林,苏鹏飞,等. 改性单基发射药中聚酯钝感剂的扩散研究[J]. 火炸药学报,2013,36(2):65-68.
PAN Qing, WANG Qiong-lin, SU Peng-fei, et al. Study on diffusion of polyester deterrent in modified single-base propellant [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2013, 36(2): 65-68.
- [6] 刘波,王琼林,刘少武,等. 发射药钝感剂分布及迁移的研究进展[J]. 含能材料,2010,18(4):447-452.
LIU Bo, WANG Qiong-lin, LIU Shao-wu, et al. Review on distribution and diffusion of deterrents in gun propellants [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(4): 447-452.
- [7] 郭建忠,刘少武,张研. El 发射药的燃烧特性[J]. 火炸药学报,2012,35(5):87-90.
GUO Jian-zhong, LIU shao-wu, ZHANG Yan. Research on the combustion characteristics of El gun propellant[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2012, 35(5): 87-90.
- [8] 姚月娟,刘少武,王锋,等. NG 含量对改性单基药燃烧渐增性的影响[J]. 含能材料,2013,21(3):343-346.
YAO Yue-juan, LIU Shao-wu, WANG Feng, et al. Effect of nitroglycerine content on combustion progressivity of modified single base propellant [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2013, 21(3): 343-346.
- [9] 罗运军,余永刚. 增能钝感包覆火药的燃烧与弹道性能[J]. 弹道学报,1998,10(1):11-16.
LUO Yun-jun, YU Yong-gang. The combustion and ballistic properties of energy-increased-coated propellant [J]. *Journal of Ballistics*, 1998, 10(1): 11-16.
- [10] 薛欢,何卫东,徐汉涛. 改性高能太根发射药热分解与燃烧性能

研究[J]. 含能材料, 2015, 23(8): 791-795.

XUE Huan, HE Wei-dong, XU Han-tao. Thermal decomposition and combustion performance of modified high-energy TEGNPropellant[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2015, 23(8): 791-795.

[11] 杨建兴, 贾永杰, 刘毅, 等. 含 RDX 的叠氮硝胺发射药热分解与

燃烧性能[J]. 含能材料, 2012, 20(2): 180-183.

YANG Jian-xing, JIA Yong-jie, LIU Yi, et al. Thermal decomposition and combustion performance of azidonitramine gun propellant containing RDX[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2012, 20(2): 180-183.

Effect of RDX on Combustion Performance of Modified Single Base Propellant

FU You, WANG Bin-bin, XU Bin, LIAO Xin

(School of Chemistry and Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: To improve the energy of a kind of single base propellant (nitrocellulose/2,4-dinitrotoluen/dibutyl phthalate/diphenylamine, NC/DNT/DBP/DPA), cyclotrimethylenetrinitramine (RDX) with different contents (5%, 10%, 15% and 20%) and different particle sizes (0.2 μm , 3.7 μm , 7.6 μm and 100.0 μm) were added into this single base propellant, and then the modified single base propellants containing RDX were prepared and obtained. The effect of content and particle size of RDX on the combustion performances of these modified single base propellants was studied by closed bomb experiments. The results show that: when the RDX particle size is 7.6 μm , with increasing the content of RDX, the burning rate of the modified single base propellant first decreases and then increases, and has a minimum value when the content of RDX is in the vicinity of 10%; the average values of the burning rate pressure exponent of modified single base propellants are all greater than 1 in the pressure range of 50- p_{dpm} MPa (p_{dpm} is the corresponding pressure when dp/dt reaches its maximum value); when the content of RDX is 5%, the burning rate of modified single base propellant decreases with decreasing the particle size of RDX, and in the pressure range of 50- p_{dpm} MPa, the average values of the burning rate pressure exponents of modified single base propellants with 0.2 μm and 3.7 μm RDX are both less than 1, while the mean values of the burning rate pressure exponent of modified single base propellants with 7.6 μm and 100.0 μm RDX are both greater than 1.

Key words: cyclotrimethylenetrinitramine (RDX); modified; single base propellant; combustion performance

CLC number: TJ55

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.02.012