

文章编号: 1006-9941(2010)03-0343-05

微气孔球形药的敏化效应

刘玉军, 蔺向阳, 郑文芳, 潘仁明, 李生有

(南京理工大学 化工学院, 江苏 南京 210094)

摘要: 为了改善微气孔球形药的传火特性, 采用浸渍的方法在药粒表面及内孔中吸附不同种类的敏化剂, 研究敏化剂种类和添加量对微气孔球形药热分解特性和传火速度的影响。结果表明, 敏化剂的引入可以降低样品的热分解峰值温度, 在所选的几种敏化剂中敏化剂 A 对样品热分解峰值温度的影响最显著。在单基型微气孔球形药中添加 5% 的敏化剂 A, 其热分解峰值温度从 203.1 °C 降低到 199.5 °C; 在装填条件下, 不同种类的敏化剂均可提高药粒的传火速度, 传火速度随着敏化剂添加量的增加而提高; 在所选的几种敏化剂中, 敏化剂 C 对单基微气孔药的传火速度影响最大, 添加 5% 的敏化剂 C 可使样品的传火速度提高近 3 倍。当添加敏化剂 A 时, 单基微气孔药传火速度的提高幅度明显高于双基型微气孔药; 敏化剂 A 对单基微气孔药的撞击感度影响不大, 当添加量小于 16% 时, 撞击感度的变化幅度不超过 10%, 摩擦感度则随敏化剂添加量的增加逐步提高, 当添加量达到 16% 时样品的摩擦感度可以从 58% 提高到 98%。引入敏化剂来改善微气孔球形药的传火特性是有效的, 但添加量不宜太大, 否则会对样品的安全性带来负面影响。

关键词: 燃烧化学; 微气孔球形药; 传火速度; 敏化

中图分类号: TJ55; O643.2

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.03.023

1 引言

微气孔球形药具有大量的内部孔隙结构, 其燃烧特性区别于普通的粒状火药, 微气孔结构加强了对流传热, 燃烧速度和传火速度明显高于不具有孔隙结构的药粒^[1]。为了将该类材料作为绿色环保型烟花药剂替代传统的黑火药, 需要进一步提高其燃烧速度和常压传火速度。提高火药燃烧速度的主要方法包括燃烧催化剂或燃速调节剂法、新型含能材料法和物理法, 物理方法又可以分为增加热传导和增加比表面积等^[2-4]。近年来, 有关研究者对高燃速或超高燃速火药开展了大量的研究^[5-14], 但大部分研究都集中在推进剂方面, 有关在低压及常压下应用的高燃速火药的研究鲜见报道。从传统的角度分析, 固体火药颗粒的燃烧是火焰不断强制加热和点火的过程, 也是可燃物在燃面底层不断受热分解并升温到燃点的过程, 燃烧

速度的快慢主要取决于向燃烧表面的传热功率和可燃物的热容及燃点。火药热分解是燃烧的前提条件, 热分解规律与燃烧速度密切相关。火药的热分解过程很复杂, 但分解反应速率遵循阿累尼乌斯定律, 如果通过引入适当的助剂来降低分解反应的活化能, 即可提高火药的分解反应速率和燃烧速度。

本实验拟采用添加助剂的方法促进微气孔球形药的热分解, 从而提高其燃烧速度和传火速率。综合考虑经济性和工艺可操作性等方面的因素, 采用浸渍处理的方法在微气孔球形药的表面和孔隙内部引入少量敏化剂或燃烧性能调节剂, 研究其对药粒的热分解特性和常压传火速度的影响规律, 进而筛选出能显著提高微气孔球形药传火速度的敏化剂种类及其用量。

2 试样与测试方法

2.1 样品准备及其性能

微气孔球形药的制备: 选择典型的单基火药和双基火药为原料, 采用溶剂法成球工艺制备不同粒度和堆积密度的微气孔球形药, 主要制备过程包括物料的溶解, 乳化发泡, 成型及溶剂驱除等几个步骤。表 1 列出了采用相同工艺方法制备的用于测试的微气孔球形药样品的有关特性, 图 1 为典型单基型样品 LDPNC

收稿日期: 2009-08-13; 修回日期: 2009-11-07

基金项目: 国家科技支撑计划(编号: 2008BAK40B02); 南京理工大学科研启动基金

作者简介: 刘玉军(1970-), 男, 博士研究生, 主要从事含能材料及其工艺研究。e-mail: lyj2226@126.com

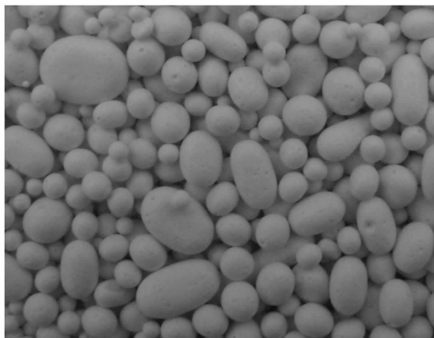
通讯联系人: 蔺向阳(1969-), 男, 高级工程师, 主要从事含能材料及相关技术研究。e-mail: linxiangyang@vip.163.com

的颗粒外观和冷冻破碎后断面的 SEM 图。从图 1 可以看出药粒内部大多数孔隙的尺度为 1 ~ 10 μm , 甚至在 1 μm 以下, 部分孔隙呈相互贯通的状态。

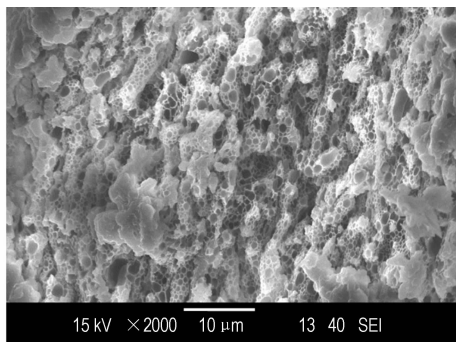
表 1 微气孔球形药样品的特性

Table 1 Properties of micropore ball propellants

sample	species	main contents	bulk density / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	size range / mesh
LDPNC	single base	NC	0.20	20-30
LDPNC04	single base	NC	0.23	40-60
LDPBD	double base	NC 60% / NG 30%	0.23	60-80



a. appearance of ball propellant



b. inner pore structure of micropore ball propellant

图 1 单基型微气孔球形药的外观和内部孔隙结构图(LDPNC)

Fig. 1 Appearance and inner pore structure of single base micropore ball propellant(LDPNC)

敏化剂的选取: 选取了 A、B、C、D、E、F 共 6 种典型的氧化剂作为敏化剂, 选取原则是性能稳定、安全性能优良、对环境友好, 分解和燃烧残留物毒性小。这些氧化剂材料的理化性质差异比较大, 但都含有具有氧化性的基团, 可以改善球形药的氧平衡。另外, 火药的传火性能与材料热分解及燃烧产生的固体产物有一定的关系, 理论上不太容易预测, 因此需要通过对比试验进行筛选。

样品的敏化处理: 按照微气孔球形药样品质量百分比称量不同种类的敏化剂, 将敏化剂配成质量百分

浓度为 10% 的水溶液, 然后将含敏化剂的溶液加入到干燥的微气孔球形药样品中混合均匀, 混合处理 60 min 后敏化剂溶液全部吸附到药粒中, 将样品置于水浴烘箱中在 60 $^{\circ}\text{C}$ 烘干至恒重。

2.2 性能测试方法

2.2.1 热分析测试方法

采用瑞士 METTLER TOLEDO 公司生产的 851e 型热重分析仪对添加不同敏化剂单基微气孔球形药样品常压 TG-DTA 热重分析试验, 升温速率采用 10 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 测试样品量为 1 mg, 气氛为氮气。

2.2.2 球形药中敏化剂添加量的表征方法

由于所选的敏化剂全部为水溶性材料, 采用洗涤法测试球形药中敏化剂添加量, 称取 10.0 g 含有敏化剂的样品, 采用体积为 400 mL, 温度为 50 ~ 70 $^{\circ}\text{C}$ 的去离子水在搅拌状态下浸泡 30 min, 然后换水洗涤 3 次, 并用砂型漏斗抽滤, 烘干洗涤后的药粒, 由重量的减少量推算敏化剂在样品中的实际含量。

2.2.3 传火速度测试方法

选取一定粒度范围的微气孔球形药样品, 自然装填到内径为 7.5 mm 及 15 mm 的管材中, 采用靶线法^[1]测试传火速度或表观线性燃速, 每个样品测试 3 次, 求其平均值作为最后结果。

2.2.4 机械感度测试方法

摩擦感度和撞击感度的实验方法和条件分别参照 WJ1679 - 86 和 WJ 1680 - 86 标准执行。

3 结果与讨论

3.1 敏化剂种类的选择

按照 2.1 中的处理方法, 采用不同种类的敏化剂进行 LDPNC 单基微气孔球形药样品进行改性处理, 敏化剂添加量全部为原样质量的 5%, 通过考察对单基微气孔球形药热分解特性和传火速度的影响来选择适合的敏化剂。图 2 和表 2 分别给出了不同敏化剂改性样品的 DTA 曲线及热分解峰值温度, 其中, LDPNC 为没有添加敏化剂的对比样品, 其他样品为敏化处理后的样品。从这些结果可以看出, 所选的几种敏化剂对原样热分解峰值温度的降低均有一定的作用, 即促进了样品的热分解过程, 其中敏化剂 A 的作用最显著, 样品的热分解峰温从 203.06 $^{\circ}\text{C}$ 提前到 199.48 $^{\circ}\text{C}$ 。

图 3 结果表明, 不同的敏化剂对样品传火速度均有一定的影响, A、B、C 三种敏化剂对传火速度的影响比敏化剂 D、E、F 更显著一些, 其中含敏化剂 C 的样品

的传火速度提高幅度最大,从 $30 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ 提高到 $90 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ 左右。

表 2 微气孔球形药样品的热分解峰温

Table 2 Thermal decomposition peak temperatures of micro-pore ball propellants

sample	$T_p / ^\circ\text{C}$
A	199.48
B	200.96
C	201.93
D	202.89
E	201.83
F	201.91
LDPNC	203.06

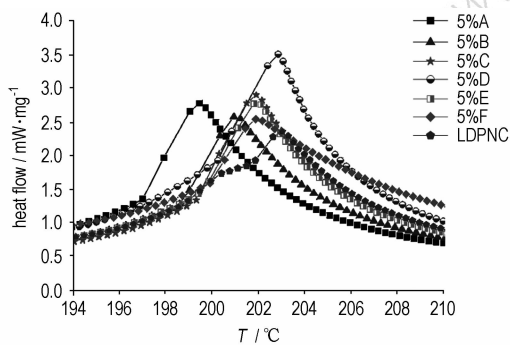


图 2 不同敏化剂改性样品的 DTA 曲线

Fig. 2 DTA curves of modified samples with sensitizing agents

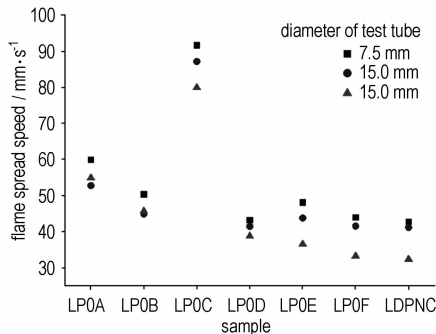


图 3 不同敏化剂改性样品对传火速度的影响

Fig. 3 Effects of different sensitizing agents on flame spread speed

以上结果可知,常压条件下含敏化剂样品的传火速度与热分解峰温提前幅度的规律不完全一致,分析其原因可能为传火速度的差异不仅与药粒本身的线性燃速有关,还与药粒的点火能力、燃气在药床中的穿透特性等有关。敏化剂的作用,除了可促以进粘合剂分解反应的发生,还会改善药粒表面的氧平衡,提高药粒表层燃烧反应的放热量,并使药粒表面的加热层厚度减薄,从而提高了药粒表面的燃烧速度和传火速度。此外,敏化剂在热分解和燃烧反应过程中产生灼热的固体颗粒,起

到类似于点火药的作用,对传火速度的提高有一定贡献。考虑到材料的环保性能和经济性,敏化剂 A 比敏化剂 C 更适合,因此下述研究将选取敏化剂 A 进行。

3.2 敏化剂 A 添加量对单基微气孔球形药传火速度的影响

选取 LDPNC04 样品,经过添加敏化剂 A 处理后进行传火速度测试,采用内径为 7.5 mm 及 15 mm 的测试管进行传火速度测试。不同的敏化剂添加量的传火速度测试结果如图 4 所示。可以看出,当敏化剂 A 添加量提高时,常压条件下的传火速度成倍提高,当添加量为 16% 时,其传火速度可达 $80 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ 以上。

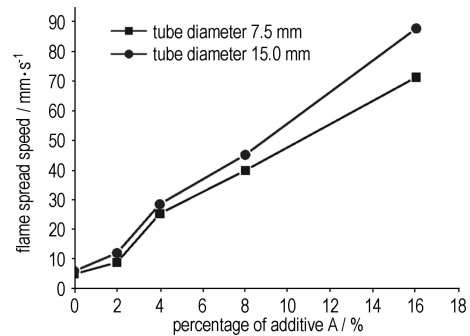


图 4 敏化剂 A 不同添加量对单基药传火速度的影响

Fig. 4 Effects of content of sensitizing agent A on the flame spread speed of single base propellant

3.3 敏化剂 A 对双基微气孔球形药传火速度的影响

采用相同制备工艺得到的双基微气孔球形药 LDPDB,经过敏化处理后测试其传火速度,测试管内径为 15 mm,敏化剂 A 添加量对双基微气孔球形药样品传火速度影响的测试结果如图 5 所示。从测试结果可以看出,敏化剂对双基微气孔球形药传火速度的影响没有对单基型药粒的影响显著,敏化剂含量为 6% 时的传火速度相对于无添加剂的样品,仅提高不到 50%。

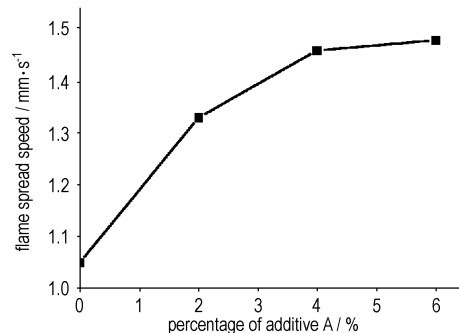


图 5 敏化剂 A 不同添加量对双基药传火速度的影响

Fig. 5 Effects of content of sensitizing agent A on the flame spread speed of double base propellant

3.4 敏化剂 A 添加量对单基微气孔球形药机械感度的影响

采用不同浓度的敏化剂 A 对粒度范围为 40 ~ 60 目的 LDPNC04 样品的机械感度进行测试, 结果如图 6 所示。

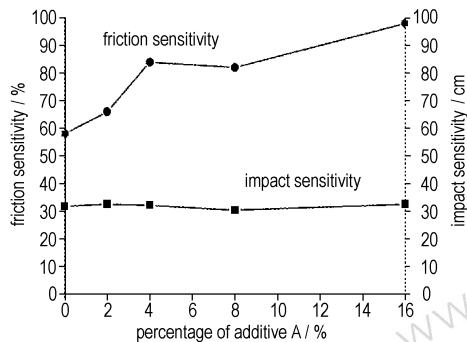


图 6 敏化剂 A 不同添加量对单基微气孔球形药机械感度的影响

Fig. 6 Effects of content of sensitizing agent A on mechanical sensitivity of single base micropore ball propellant

由测试结果可知, 随着敏化剂 A 在单基微气孔球形药中添加浓度的提高, 撞击感度没有明显提高, 当添加量小于 16% 时, 撞击感度的变化幅度不超过 10%。敏化剂 A 对单基微气孔球形药的摩擦感度影响比较显著, 摩擦感度随敏化剂添加量的增加逐步提高, 当添加量达到 16% 时样品的摩擦感度从 58% 提高到 98%。

4 结 论

采用浸渍方法将不同种类的敏化剂引入到微气孔球形药中, 可以使得样品的热分解峰温显著提前。不同种类的敏化剂对传火速度的提高均有效果, 在所选的几种敏化剂中, 敏化剂 C 对传火速度的提高幅度最大。当采用敏化剂 A 时, 随着添加量的提高单基微孔球形药的常压传火速度逐步提高, 提高幅度可以达到 10 倍以上, 但双基型微孔球形药的传火速度提高幅度较小, 提高幅度不到 1 倍。引入敏化剂 A 后, 单基微气孔球形药的撞击感度没有明显提高, 摩擦感度则随着添加比例的增大而显著提高。通过引入敏化剂改善微气孔球形药的传火特性是有效的。

参考文献:

[1] 蔺向阳, 程向前, 潘仁明, 等. 微气孔球形药常压燃烧特征[J]. 火炸药学报, 2005, 28(4): 68-71.

LIN Xiang-yang, CHENG Xiang-qian, PAN Ren-ming, et al. Combustion property of oblate propellant with micropores in air [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2005, 28(4): 68-71.

- [2] 冉秀伦, 杨荣杰. 高燃速推进剂研制现状分析[J]. 飞航导弹, 2006(9): 44-50.
RAN Xiu-lun, YANG Rong-jie. A survey of development of propellants with high burning rate [J]. *Winged Missiles Journal*, 2006(9): 44-50.
- [3] 廖林泉, 李笑江, 覃光明. 提高固体推进剂燃速方法述评[J]. 飞航导弹, 2004(2): 39-41.
LIAO Lin-quan, LI Xiao-jiang, QIN Guang-ming. Review of improving the solid propellant burning rate [J]. *Winged Missiles Journal*, 2004(2): 39-41.
- [4] 刘继华. 火药的物理化学性质[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 1997.
LIU Ji-hua. *Physics and Chemistry Properties of Propellant* [M]. Beijing: Beijing Institute of Press, 1997.
- [5] 郭效德, 李凤生, 宋洪昌, 等. 新型高燃速推进剂的催化燃烧性能[J]. 推进技术, 2007, 28(2): 220-224.
GUO Xiao-de, LI Feng-sheng, SONG Hong-chang, et al. Catalytic combustion properties of a new high burning rate propellant [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2007, 28(2): 220-224.
- [6] 冉秀伦, 杨荣杰, 王国强. 快燃物 ACP 在丁羟复合固体推进剂中的应用[J]. 火炸药学报, 2006, 29(5): 42-45.
RAN Xiu-lun, YANG Rong-jie, WANG Guo-qiang. Application of fast-burning energetic compound ACP in HTPB composite propellants [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2006, 29(5): 42-45.
- [7] 廖林泉, 覃光明, 李笑江, 等. 用 ACP 提高硝酸胺改性双基推进剂的燃速[J]. 推进技术, 2005, 26(1): 84-88.
LIAO Lin-quan, QIN Guang-ming, LI Xiao-jiang, et al. Increasing the burning rate of nitramine modified double-base propellant with ACP [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2005, 26(1): 84-88.
- [8] 李晓东, 何吉宇, 杨荣杰, 等. 多孔超高燃速推进剂代料的双螺杆混合工艺初探[J]. 宇航学报, 2003, 24(4): 429-432.
LI Xiao-dong, HE Ji-yu, YANG Rong-jie, et al. Study on twin-screw extrusion technology of porous ultra high burning rate propellant substitutes [J]. *Journal of Astronautics*, 2003, 24(4): 429-432.
- [9] Fischer T S, Boehnlein-Mauss J, Eberhardt A, et al. Burning characteristics of foamed polymer bonded propellants [C] // 33rd International Annual Conference of ICT, 2002, Karlsruhe, Germany. 139/1-139/14.
- [10] Farinaccio R, Lessard P. Experimental investigation of high burn rate propellant for use in nozzleless boosters [R]. AIAA2000-3320, 2000.
- [11] Guo W D. Study of increasing the burning rate of solid propellants by adding fast burning energetic materials [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 1998, 19(3): 89-93.
- [12] Sayles D C. Embedded explosives as burning rate accelerators for solid propellants: USP5015310 [P], 1991. 5. 14.
- [13] David C S. Methods of increasing the burning rate enhancement by mechanical accelerators: USP4812179 [P], 1989. 3. 14.
- [14] Frolov Y V, Korostelev V G. Combustion of gas-permeable porous systems [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1989, 14: 140-149.

Sensitized Performances of Micropore Ball Propellants

LIU Yu-jun, LIN Xiang-yang, ZHENG Wen-fang, PAN Ren-ming, LI Sheng-you

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

Abstract: Micropore ball propellants were treated by sensitizing agents to improve their flame spread. The effects of variety and content of sensitizing agents on the thermal decomposition and the flame spread speed of micropore ball propellants were studied through dipping process. Results show that peak temperatures of thermal decomposition of the samples decrease obviously with different sensitizing agents. Sensitizing agent A has more effect on peak temperatures, and peak temperatures decrease from 203.1 °C to 199.5 °C as the content is 5%. The flame spread speed increases markedly with increasing of the content. The sensitized properties of additive agent C is more notable in the sensitizing agents. The flame spread speed increases 3 times as the content of sensitizing agents C is 5%. The increasing extent of flame spread speed of single base sample is higher than that of double base sample with the sensitizing agent A. The impact sensitivity does not change distinctly, but the friction sensitivity increases obviously when sensitizing agent A is introduced. The impact sensitivity increases not more than 10% when the content is less than 16%. The friction sensitivity increases from 58% to 98% as the content is less than 16%. The method for improving flame spread performance by adding sensitizing agent is effective. The content of sensitizing agent should be controlled to avoid the negative effect.

Key words: combustion chemistry; micropore ball propellant; flame spread speed; sensitizing

CLC number: TJ55; O643.2

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.03.023



特别策划：高品质 HMX 与 RDX 专栏

高品质 HMX 与 RDX 的制备及相关研究,为研制新型低感(钝感)高能炸药、弹药、推进剂提供了一条有效的技术途径。为促进高品质 HMX 与 RDX 的研究,本刊于 2010 年 10 月第 5 期特别推出专栏——高品质 HMX 与 RDX。敬请关注,欢迎赐稿。

《含能材料》编辑部