

文章编号: 1006-9941(2012)02-0180-04

含 RDX 的叠氮硝胺发射药热分解与燃烧性能

杨建兴, 贾永杰, 刘毅, 李乃勤, 白微, 张步允

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 用高压差示扫描量热法(DSC)与密闭爆发器实验, 对比研究了均质叠氮硝胺发射药(DA3), 和含 DA3、RDX 质量分数分别为 85%、15% 的 DAR15 发射药及含 DA3、RDX 质量分数分别为 75%、25% 的 DAR25 发射药的热分解及燃烧性能。结果表明, DAR15 及 DAR25 发射药的 DSC 有两个放热峰, 峰值温度约为 210 °C 第一个放热峰由 DA3 分解所致, 峰值温度约为 236 °C 的第二个放热峰由 RDX 的分解引起, 而 DA3 仅呈现一个放热峰。随着 RDX 含量增加, 第一个峰的放热量减少, 第二个峰的放热量增加。与 DA3 相比, DAR15 及 DAR25 在 40 ~ 120 MPa 压力范围内燃速压力指数变大, 在 120 MPa ~ p_{dpm} (压力陡度的最大值所对应压力) 压力范围内燃速压力指数降低。RDX 的引入使 DAR15 及 DAR25 发射药的起始燃速及起始燃气生成速度降低, 燃烧渐增性提高。

关键词: 物理化学; 燃烧性能; 叠氮硝胺发射药; RDX; 热分解; 燃速压力指数

中图分类号: TJ55; O64

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.02.009

1 引言

叠氮硝胺发射药一般指的是以硝化棉(NC)为粘结剂, 以叠氮硝胺(DIANP)与硝化甘油(NG)为混合含能增塑剂的均质发射药^[1-2]。均质叠氮硝胺发射药由于起始热分解速率快、燃速高, 在高装填密度和底部点火的条件下, 未经表面处理的空白药容易产生较大的膛内压力波强度, 严重时低温下导致膛压反常, 限制了其在高膛压火炮上的应用^[2-4]。为了解决这个问题, 在配方中引入与 DIANP 具有良好的物理、化学相容性的高能固体组分 RDX, 得到含 RDX 的叠氮硝胺发射药。这种含 RDX 的叠氮硝胺发射药具有高能、高强度、烧蚀性相对较小的特点, 是一种综合性能较优的新型发射药^[2]。目前, 关于新型发射药燃烧性能及燃烧特点的研究较少, 而已有的研究^[5-7]表明 RDX 在起始燃烧分解阶段具有明显的吸热熔融效应, 因此, 为进一步了解 RDX 在这种新型发射药燃烧中的作用, 本研究采用高压 DSC 与密闭爆发器燃烧试验方法, 分析了 RDX 的引入对叠氮硝胺发射药热分解性能及起始燃烧性能的影响。

2 实验部分

2.1 发射药配方和样品制备

均质叠氮硝胺发射药的配方为 DA3, DAR15、DAR25 发射药分别是在 DA3 配方基础上按质量分数引入 15%、25% 的 RDX, 西安近代化学研究所研制。三种发射药的主要组份及能量示性数见表 1。

样品制备采用半溶剂挤压成型工艺, 主要包括吸收、压片、塑化及压伸成型等工艺过程, 塑化过程中硝化棉与溶剂的质量比为 1: (0.22 ~ 0.25), 乙醇和丙酮混合溶剂的质量比为 1: 1; 考虑到单孔药的燃烧接近于恒面燃烧, 选择的药型为 18/1 单孔管状药, 将压伸成型的火药切成长 40 mm 的药管, 烘干驱除溶剂和水分后, 进行高压 DSC 和密闭爆发器试验。

表 1 发射药配方组成及能量示性数

Table 1 Formulation and energy parameter of gun propellant

gun propellant	formulation	RDX/%	$f/J \cdot g^{-1}$
DA3	NC/DIANP/NG	0	1152
DAR15	NC/DIANP/NG/RDX	15	1178
DAR25	NC/DIANP/NG/RDX	25	1226

Note: f is impetus.

2.2 仪器和实验条件

采用美国 TA 公司 DSC910S 型高压差示扫描量

收稿日期: 2011-03-26; 修回日期: 2011-09-08

作者简介: 杨建兴(1978-), 男, 工程师, 从事发射药技术研究。

e-mail: stonexing0803@163.com

热 (PDSC) 分析仪分析高压 (3 MPa) 条件下样品的热分解性能, 铝质样品池, 样品量 $< 2 \text{ mg}$, 升温速率为 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 动态氮气气氛, 流速为 $40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

采用 100 mL 火药密闭爆发器 (自制) 试验分析样品燃烧性能, 按照 GJB770B-2005 703 密闭爆发器试验方法进行实验。装填密度为 $0.2 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$, 试验温度 $20 \text{ }^\circ\text{C}$, 点火药包采用 1.1 g 硝化棉, 正常点火压力为 10 MPa 。

3 结果与讨论

3.1 含 RDX 的叠氮硝胺发射药的热分解特性

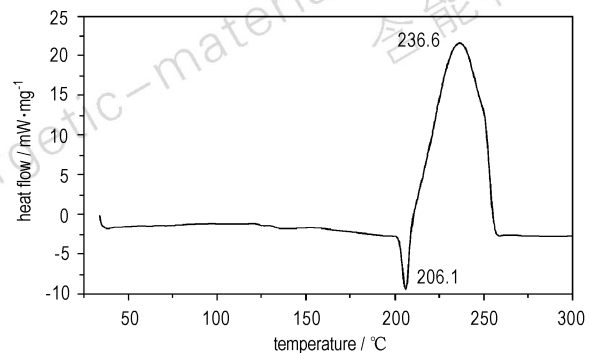
3 MPa 压力下 RDX 及叠氮硝胺发射药的 PDSC 曲线见图 1。由图 1a 可见, RDX 在 $202 \text{ }^\circ\text{C}$ 开始熔融吸热, 约在 $206 \text{ }^\circ\text{C}$ 有一个较强的熔融吸热峰, 在 $225 \text{ }^\circ\text{C}$ 开始放热分解, 峰值温度约为 $236 \text{ }^\circ\text{C}$ 。由图 1b 可见: DA3 发射药在 $180 \sim 248 \text{ }^\circ\text{C}$ 区间只有一个明显的分解放热峰, 峰值温度约为 $210 \text{ }^\circ\text{C}$, 接近 NC、DIANP、NG 各单体的分解峰温^[5,8], 认为是其混合物的分解; DAR15、DAR25 发射药的热分解分为两个阶段, 第一个放热峰在 $180 \sim 225 \text{ }^\circ\text{C}$ 区间, 峰温约为 $210 \text{ }^\circ\text{C}$, 与均质 DA3 发射药相同, 主要是 NC、DIANP 及 NG 混合物的分解; 第二个放热峰在 $225 \sim 248 \text{ }^\circ\text{C}$ 区间, 峰温约为 $236 \text{ }^\circ\text{C}$, 主要是 RDX 的热分解; 在 $206 \text{ }^\circ\text{C}$ 下的 RDX 的熔融吸热峰被放热量大的 NC、DIANP 及 NG 混合物的分解峰所掩盖; 随着 RDX 含量增加, 第一阶段 RDX 的熔融吸热量就越大, 同时由于 NC、DIANP、NG 等放热物质质量的减少, 热分解放热量减少, 而第二阶段的放热量增大。

综上所述, 含 RDX 叠氮硝胺发射药的热分解过程分阶段进行, 在 $180 \sim 225 \text{ }^\circ\text{C}$ 区间的第一阶段包括 RDX 的熔融吸热及 NC、DIANP 及 NG 等物质的分解放热, 在 $225 \sim 248 \text{ }^\circ\text{C}$ 区间的第二阶段为 RDX 的放热分解。

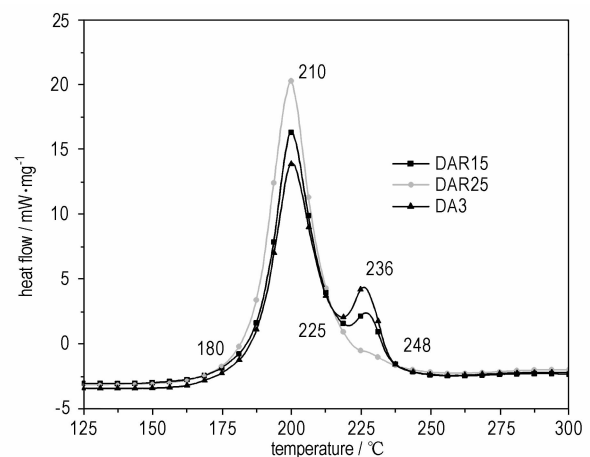
3.2 RDX 对叠氮硝胺发射药燃烧性能的影响

燃速随压力的变化规律是表征发射药燃烧性能的主要特征量^[9-11], 已有的研究^[12] 结果表明, 发射药的燃速压力指数在不同的燃烧阶段是不同的。为进一步了解含 RDX 叠氮硝胺发射药的燃速压力指数变化规律, 对三种样品 DA3, DAR15, DAR25 进行了密闭爆发器试验, 得到了 $p-t$ 曲线, 进一步处理, 得到 $u-p$ 曲线, 利用最小二乘法对 $u-p$ 曲线进行非线性指数式 ($y = a \cdot x^b$) 拟合, 得到不同压力段下的燃速压力指数

n , 结果见表 2。考虑到点火药和药型分裂后燃烧表面的影响^[13], 数据处理的合理取值范围应在相对燃烧质量 $\Psi = 0.15$ 到最大压力陡度 (dp/dt) 的最大值之间, 表 2 中的起始点为略大于 $\Psi = 0.15$ 的点。



a. PDSC curve of RDX



b. PDSC curves of DA3, DAR15 and DAR25

图 1 RDX、DA3、DAR15 和 DAR25 的 PDSC 曲线

Fig. 1 PDSC curves of RDX, DA3, DAR15 and DAR25

表 2 RDX 对叠氮硝胺发射药压力指数的影响

Table 2 Effect of RDX on pressure exponent of azidonitramine gun propellant

propellant	p/MPa				P_{dpm} /MPa	P_m /MPa
	40 ~ 80	80 ~ 120	120 ~ p_{dpm}	$40p_{dpm}$		
DA3	0.9019	0.9618	1.0182	0.9520	239.7	287.1
DAR15	0.9677	0.9785	0.9891	0.9665	261.4	297.4
DAR25	1.0015	1.0096	0.9611	0.9922	264.1	300.5

Note: n is pressure exponent. p_{dpm} is the pressure corresponding with maximum dp/dt , p_m is maximum pressure.

从表 2 可知, 含 RDX 的叠氮硝胺发射药与均质叠氮硝胺发射药燃烧特点明显不同, 在低压及中压段 ($40 \sim 80 \text{ MPa}$, $80 \sim 120 \text{ MPa}$), RDX 引入使叠氮硝胺

发射药压力指数增大,在低压段 DAR15、DAR25 发射药相比 DA3 发射药压力指数分别增加 7.3%、11.0%;在中压段 DAR15、DAR25 发射药相比 DA3 发射药压力指数分别增加 1.7%、5.0%,随 RDX 含量的增加,发射药压力指数增大比例越大;在高压段(120 ~ p_{dpm}),RDX 引入使叠氮硝酸胺发射药压力指数减小,DAR15、DAR25 发射药相比 DA3 发射药压力指数分别减小 2.9%、5.6%,随 RDX 含量的增加,发射药压力指数减小比例越大;从整个压力段(40 ~ p_{dpm})得出的燃速压力指数平均值来看,RDX 引入使叠氮硝酸胺发射药压力指数升高,随 RDX 含量增加变化比例越大。

发射药燃速压力指数的变化与发射药的燃烧性能密切相关,进一步分析其燃速压力关系及燃气生成规律可发现,RDX 的引入有利于降低叠氮硝酸胺发射药起始燃速及燃气生成猛度。图 2 为密闭爆发器实验处理的燃速与压力的对数曲线,分析其燃速压力关系可知,RDX 的加入降低了叠氮硝酸胺发射药的起始燃速,低压下 DAR15、DAR25 发射药燃速低于 DA3 发射药,随压力的升高 DAR15、DAR25 发射药的燃速增长比 DA3 药快,在高压阶段 DAR15、DAR25 发射药燃速高于 DA3 发射药,随 RDX 含量增加低压下燃速降低越多,高压下燃速升高越快。图 3 为密闭爆发器实验处理的 Γ - Ψ 曲线(Γ 为气体生成猛度,是标志火药燃烧规律的函数; Ψ 为火药燃烧掉的百分数)。分析图 3 可发现,RDX 的引入降低了叠氮硝酸胺发射药起始燃气生成猛度,提高了其燃烧渐增性,随 RDX 增加其燃烧渐增性越明显。RDX 的引入改善了均质叠氮硝酸胺发射药由于燃速高、起始燃气生成猛度大而导致的装药安全性差的缺陷,可提高其装药安全性。

结合上述结果,分析认为:在发射药的实际燃烧过程中,其燃烧表面首先发生热分解反应,在点火燃烧初期,产生的压力较低,含 RDX 的叠氮硝酸胺发射药中 RDX 需要熔融吸热后分解气化,从而降低了发射药低压下的分解速率;随着压力升高,RDX 很快完成熔融分解过程,其初始的吸热过程减弱乃至消失,由于 RDX 引入提高了均质药的能量,导致含 RDX 叠氮硝酸胺发射药在高压下燃速高于均质药;发射药中 RDX 含量越大,其低压下熔融吸热就越多,发射药分解速率就越慢,燃速就越低;RDX 含量越多发射药能量就越高,其高压下分解速率就越快,燃速就越高。

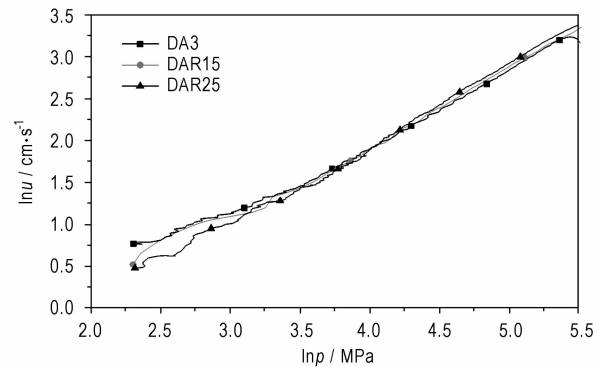


图 2 三种发射药的 $\ln u$ - $\ln p$ 曲线

Fig. 2 $\ln u$ vs $\ln p$ curves of gun propellants

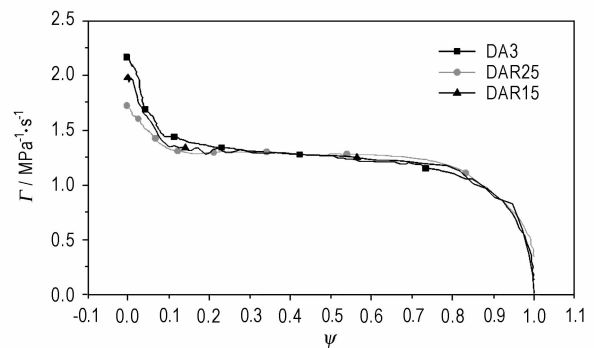


图 3 三种发射药的 Γ - Ψ 曲线

Fig. 3 Γ vs Ψ curves of gun propellants

4 结 论

(1) 含 RDX 的叠氮硝酸胺发射药的热分解分为两个阶段,第一阶段主要是 NC、DIANP 及 NG 混合物的热分解,第二阶段主要是 RDX 的热分解,随着 RDX 含量增加,第一阶段的热分解放热量减少,第二阶段的热分解放热量增加。

(2) 含 RDX 的叠氮硝酸胺发射药相比均质基体药,在中、低压段(40 ~ 120 MPa)压力指数升高,在高压段(120 MPa ~ p_{dpm})压力指数减小,随 RDX 含量的增加,压力指数变化比例越大。

(3) 含 RDX 叠氮硝酸胺发射药燃速压力指数的变化反映在其燃烧特点上就是,RDX 的引入降低了叠氮硝酸胺发射药的起始燃速及起始燃气生成猛度,提高了其燃烧渐增性,改善了均质叠氮硝酸胺发射药由于燃速高、起始燃气生成猛度大而导致的装药安全性差的缺陷,提高了其装药安全性。

参考文献:

- [1] 刘继华. 火药物理化学性能[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 1997.
- [2] 杨建兴, 贾永杰, 刘国权, 等. DAGR125 发射药燃烧特征[J]. 火炸药学报, 2010, 33(5): 69-71.
YANG Jian-xing, JIA Yong-jie, LIU Guo-quan, et al. Study on combustion characteristics of DAGR125 gun propellant[J]. *Chinese Journal of Explosives and Gun Propellants*, 2010, 33(5): 69-71.
- [3] 杨丽侠, 蒋树君, 李丽, 等. 表面处理对叠氮硝胺发射药起始燃烧性能的影响[J]. 火炸药学报, 2004, 27(1): 66-67.
YANG Li-xia, JIANG Shu-jun, LI Li, et al. Influence of the surface treating of azidonitramine gun propellants on their initial combustion[J]. *Chinese Journal of Explosives and Gun Propellants*, 2004, 27(1): 66-67.
- [4] 魏学涛, 卿辉, 崔鹏腾, 等. 叠氮硝胺发射药燃烧性能调控技术[J]. 火炸药学报, 2004, 27(4): 46-49.
WEI Xue-tao, QING Hui, CUI Peng-Teng, et al. Adjustment on the burning behaviors of the gun propellant containing diazidopenane[J]. *Chinese Journal of Explosives and Gun Propellants*, 2004, 27(4): 46-49.
- [5] 刘子如. 含能材料热分析[M]. 北京: 国防工业出版社, 2008.
- [6] 赵瑛, 杨丽侠, 刘毅, 等. 硝胺粒度及类型对 BAMO-AMMO 基 ETPE 发射药燃烧性能的影响[J]. 含能材料, 2010, 18(4): 397-401.
ZHAO Ying, YANG Li-xia, LIU Yi, et al. Effect of particle size and types of nitramine on combustion performance of ETPE gun propellants based on BAMO-AMMO[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(4): 397-401.
- [7] 赵晓梅, 张玉成, 严文荣, 等. ETPE 发射药的热分解特性与燃烧机理[J]. 火炸药学报, 2010, 33(6): 68-71.
ZHAO Xiao-mei, ZHANG Yu-cheng, YAN Wen-rong, et al. Thermal decomposition characteristics and combustion mechanism of ETPE propellant[J]. *Chinese Journal of Explosive & Propellants*, 2010, 33(6): 68-71.
- [8] 姬月萍, 兰英, 李普瑞, 等. 1, 5-二叠氮基-3-硝基氮杂戊烷的合成及表征[J]. 火炸药学报, 2008, 31(3): 44-46.
JI Yue-ping, LAN Ying, LI Pu-rui, et al. Synthesis and characterization of 1, 5-Diazido-3-nitrazapentane (DIANP) [J]. *Chinese Journal of Explosives and Gun Propellants*, 2008, 31(3): 44-46.
- [9] 黄振亚, 王泽山, 张远波. 发射药燃速压力指数变化规律的研究[J]. 含能材料, 2006, 14(2): 123-126.
HUANG Zhen-ya, WANG Ze-shan, ZHANG Yuan-bo. Regularity of burning rate pressure exponent for gun propellant[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(2): 123-126.
- [10] Richardson S L, Oberle W F. Influence of gun propellant loading density on computed burn rate in a mini-closed bomb, ADA353540[R]. Springfield: NTIS, 1998.
- [11] Homan B E, Juhasz A A. XLCB: A new closed bomb data acquisition and reduction program, AD-A391803[R]. Springfield: NTIS, 2001.
- [12] Vasile T, Barbu C, Safta D. Regarding the determination of exponent from burning rate law of powder using the closed bomb data[C] // New trends in Research of Energetic Materials Proceedings of the VIII. Seminar. Pordubice:[s. n.]. 2005.
- [13] Tompkins R E, Bowman, R E, Juhasz A A. Study on the effects of variable surface area to volume ratio on closed bomb burn rates, AD-A1618263[R]. Springfield: NTIS, 1985.

Thermal Decomposition and Combustion Performance of Azidonitramine Gun Propellant Containing RDX

YANG Jian-xing, JIA Yong-jie, LIU Yi, LI Nai-qin, BAI wei, ZHANG Bu-yun

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: The thermal decomposition and combustion performance of homogeneous azidonitramine gun propellant composed of nitrocellulose, azidonitramine and nitroglycerine (DA3), azidonitramine gun propellant composed of 85 mass % of DA3 and 15 mass % of RDX (DAR15) and azidonitramine gun propellant composed of 75 mass % of DA3 and 25 mass % of RDX (DAR25) were studied by high-pressure DSC (PDSC) and a closed-bomb. The results show that the DSC curves of DAR15 and DAR25 consist of two exothermic peaks, whereas DA3 gives only one exothermic peak. The first exothermic peaks at 210 °C is due to the thermal decomposition of DA3. The second exothermic peaks at 236 °C is caused by the decomposition of RDX. With increasing the RDX content, the first exothermic quantity decreases, and the second exothermic quantity increases. In comparison with DA3, the burning rate pressure exponent of DAR15 and DAR25 increases over the pressure range from 40 MPa to 120 MPa and decreases over the pressure range from 120 MPa to the pressure corresponding with maximum dp/dt (p_{dpm}). RDX makes the initial burning rate and combustion gas generation brisance of DAR15 and DAR25 decrease, and their burning progressivity increases.

Key words: physical chemistry; combustion characteristics; azidonitramine gun propellant; RDX; thermal decomposition; burning rate pressure exponent

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.02.009