

文章编号: 1006-9941(2015)06-0548-05

用热爆炸临界温度评价火药装药热安全性的试验方法

郑朝民, 王琼, 丁黎, 张冬梅, 刘文亮

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 探索采用热爆炸临界温度(T_{cr})评价火药装药热安全性的可行性及合适的试验条件和数据处理方法,研究了双基推进剂和改性双基推进剂的多种尺寸装药的热爆炸试验,获得了装药在一定温度下发生燃烧的延滞期及热爆炸临界温度。结果表明,可用热爆炸临界温度评价双基或改性双基推进剂不同装药体系的热安全性,最佳试样直径为20~25 mm。延滞期采用10 h和最低爆炸(燃烧)温度与最高不爆炸(燃烧)温度相差5℃的结束试验的假设条件对于双基或改性双基推进剂是合理的。采用 $\ln r(\text{半径})-T_{cr}$ 拟合外推获得的 T_{cr} 值比文献报道的方法获得的 T_{cr} 值低。

关键词: 改性双基推进剂; 热安全性; 热爆炸临界温度(T_{cr}); 延滞期

中图分类号: TJ55; O69

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.06.008

1 引言

在固体火箭发动机贮存、推进剂生产和新工艺开发过程中热安全性评价是推进剂安全性研究的一项重要内容。目前,评价推进剂热安全性的主要方法大致分为以下两类:第一类是试样量为毫克级的微量试验,样品状态通常为粉末,如差示扫描量热法^[1]、绝热加速量热法^[2-5]和5s爆发点试验法^[6]。用此类试验直接获得的分解温度、绝热温升和5s爆发点以及间接获得的自发热点、临界爆炸温度和绝热至爆时间等参数来评价火药的安全性^[7]。该类试验方法主要针对原材料本身的热分解特性。第二类为装药的热爆炸试验、烤燃试验^[8-9]以及数值模拟^[10]。该类方法研究对象为一定尺寸的装药,考虑了推进剂的热分解特性和热传递特性,更加接近推进剂贮存和生产时的真实状况。推进剂的烤燃试验及数值模拟已有相关报道,通过热爆炸试验获得热爆炸临界温度并用于推进剂的热安全性研究未见相关报道。本研究在炸药热爆炸试验的相关报道基础上,验证了试验假设条件的合理性,建立了推进剂热爆炸临界温度的测试方法,可用于评价推进剂装药的热安全性。由于实验室热爆炸试验尺寸有一定的限制,本研究还采用了四种拟合方法外推了其它尺寸下的热爆炸临界温度。

收稿日期: 2014-03-17; 修回日期: 2014-06-04

作者简介: 郑朝民(1963-),男,高级工程师,主要从事推进剂及其性能测试研究。e-mail: zheng.chaomin@xtc.slbcn.com

2 试验条件

热爆炸试验在自主研发的热爆炸试验装置^[11]上进行,试验装置主要由加热系统、控温仪、测温系统、数据(时间、温度)记录系统等组成,示意图见图1。加热炉顶部有密封盖,采用空气浴加热,加热范围室温~300℃,控温精度 ± 0.5 ℃;测温传感器,测温精度 ± 0.01 ℃。参照文献^[12-14],本研究规定推进剂的 T_{cr} 为药柱发生爆炸(燃烧)的最低环境温度(T_{min})与未发生爆炸(燃烧)的最高环境温度(T_{max})的算术平均值; $\Delta T = T_{min} - T_{max}$;延滞期为10 h;当 $\Delta T \leq 5$ ℃时结束试验。根据温度记录曲线是否发生突跃以及样品池的破坏程度判断样品是否发生燃烧或爆炸。

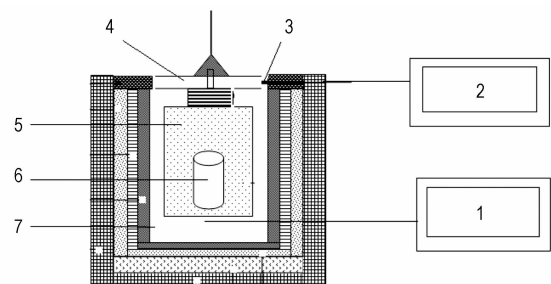


图1 热爆炸试验装置示意图

1—数据采集系统, 2—控制系统, 3—温度传感器, 4—顶盖, 5—样品池, 6—样品, 7—空气浴

Fig. 1 Schematic diagram of thermal explosion test equipment
1—data acquisition system, 2—control system, 3—temperature sensor, 4—upper sealed lid, 5—sample cell, 6—sample, 7—air bath

试验条件: 试验时,样品始终保持在同一位置,并保证药柱上下两端温差不大于 $0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。药柱未采取壳体制限。

试验样品: 西安近代化学研究所自制的螺压双基推进剂(DB-1)和改性双基推进剂(MDB-2, MDB-3和MDB-4),其中MDB系列只是RDX含量不同。药柱长径比均为 $1:1$,DB推进剂直径 $10, 15\text{ mm}$;MDB系列推进剂的直径为 $10\sim 40\text{ mm}$ 。

3 结果与讨论

3.1 实验条件合理性验证及对比分析

为了验证延滞期 10 h 及采用 $\Delta T \leq 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 结束试验

的规定能否区分双基或改性双基推进剂之间的热安全性差别,采用上述实验装置研究了系列不同尺寸的双基和改性双基推进剂药柱在设定环境温度下发生爆炸(燃烧)的延滞期,结果见表1。

由表1可知,直径 10 mm 的DB-1推进剂在 $133.86\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下经 1058 min 未发生燃烧,在 $128.44\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时 1108 min 未发生燃烧。表明一定温度下,DB-1推进剂在 10 h 内未发生燃烧,延长时间也不会燃烧。同样可知,直径 $10, 15, 20, 30, 40\text{ mm}$ 的MDB-2推进剂分别在温度 $153.89, 144.88, 137.9, 127.63, 121.03\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下 10 h 内未发生燃烧,延长时间也未发生燃烧。以上

表1 双基(DB)及改性双基(MDB)推进剂的热爆炸试验结果

Table 1 Results of thermal explosion tests of DB or MDB propellants

sample	diameter/mm	temperature/ $^{\circ}\text{C}$	time to ignition/min	phenomenon	$T_{cr}/^{\circ}\text{C}$	
DB-1	10	139.10	21.14	combustion	134.8	
		135.84	38.21	combustion		
		133.86	1058.00	non combustion		
	15	133.86	37.43	combustion		128.6
		128.81	86.00	combustion		
		128.44	1108.00	non combustion		
MDB-2	10	154.29	25.43	combustion	154.5	
		153.89	1050.00	non combustion		
	15	148.50	23.80	combustion	147.0	
		144.88	1267.00	non combustion		
	20	137.97	49.96	combustion	138.0	
		137.90	1201.00	non combustion		
	25	133.10	78.54	combustion	132.7	
		132.27	840.03	non combustion		
		128.74	121.28	combustion		128.2
		127.63	1017.00	non combustion		
		127.65	116.23	combustion		
		125.62	634.00	non combustion		
35	123.10	192.65	combustion	126.1		
	121.03	1430.00	non combustion			
MDB-3	10	152.60	19.38	combustion	151.0	
		149.43	600.00	non combustion		
	15	143.06	31.71	combustion	142.2	
		141.42	600.00	non combustion		
	20	140.61	41.03	combustion	138.9	
		137.17	600.00	non combustion		
	25	135.87	87.01	combustion	134.9	
		133.83	600.00	non combustion		
	30	132.10	115.02	combustion	131.2	
		130.20	600.00	non combustion		
	35	128.09	128.01	combustion	127.2	
		125.58	600.00	non combustion		
40	124.06	202.94	combustion	123.1		
	122.41	600.00	non combustion			
MDB-4	10	155.14	600.00	non combustion	156.1	
		157.08	13.32	combustion		
	15	147.01	36.02	combustion	145.5	
		144.01	600.00	non combustion		
	20	137.48	600.00	non combustion	139.2	
		140.80	50.07	combustion		
	25	135.87	75.29	combustion	134.9	
		133.83	600.00	non combustion		
	30	132.01	600.00	non combustion	133.1	
		134.11	90.01	combustion		
	35	129.99	118.00	combustion	129.1	
		128.09	600.00	non combustion		
40	124.06	600.00	non combustion	124.9		
	125.58	181.50	combustion			

Note: T_{cr} is critical temperature of thermal explosion.

表明,在进行改性双基推进剂和双基推进剂的热爆炸实验时,直径 40 mm 以内的药柱(长径比 1:1)延滞期采取 10 h 是可以接受的,即药柱在 10 h 以内没发生燃烧,延长也不会发生燃烧的假设成立。由表 1 可知,当药柱直径小于 15 mm 时,相同直径的双基推进剂 DB-1 和改性双基推进剂(MDB)的 T_{cr} 差值大于 10 °C,表明当 $\Delta T \leq 5$ °C 时结束试验是可以区分不同种类推进剂之间的热安全性差别。MDB 系列推进剂由于体系只是 RDX 含量的区别,相同直径不同体系药柱的热爆炸临界温度的差值在小于 5 °C,且当直径变大时,差别愈小。上述研究表明,采用热爆炸临界温度对于成分相同只是组分含量略有区别的改性双基推进剂的热安全性无法区分。当热爆炸临界温度差值小于 5 °C 时可以认为装药的热安全性处于同一水平。

由表 1 可知,直径 10 mm 和 15 mm 的 DB-1 推进剂的特征临界温度分别低于相同直径下 MDB 推进剂的临界温度,表明双基推进剂的分解快,且热量更容易积累,这是由于双基体系中的硝化甘油(NG)的分解温度(90 °C)低于 RDX 的分解温度(170 °C)^[15]。试验过程中发现,改性双基推进剂和双基推进剂在加热时,易软化塌陷。由于试验过程中采用的是裸药柱,药柱在加热过程中软化最后平铺在样品池上,即使没有发生燃烧现象,但可见明显的分解。采用非密封容器盛装药柱后,由于分解不断产生的气体使得气固液混合物从容器中溢出。显然,采用密封容器后会更加接近实际工况,对于评价装药和药柱的热安全性也更合适。因此,建议在研究含 NG 和 NC 等非化学交联的推进剂装药热安全时,对药柱采用密封或半密封限制条件。由于样品加热时平铺开,增大了对外传热面积,获得的特征温度比始终保持药柱形状获得的特征温度高。对于化学交联的装药,由于在加热时可近似始终保持形状,因此在研究此类装药的热安全性时可以采用非限制性装药。

将 MDB 系列推进剂每一配方两相邻直径的药柱的特征临界温度相减获得一组特征临界温度差 ΔT_{cr} ,如 MDB-2 配方,直径 10 mm 药柱的特征温度减去直径 15 mm 药柱的特征温度,以此类推。将获得的 ΔT_{cr} 对直径作图,见图 2。

由图 2 可知,当直径大于或等于 25 mm 时,不同直径之间的特征临界温度之差小于 5 °C。理论上,当药柱的直径增加,临界温度降低,试验也证实如此。如果试验目的只是区分不同种类药柱的热安全性,采用直径 20~25 mm 的药柱最佳。

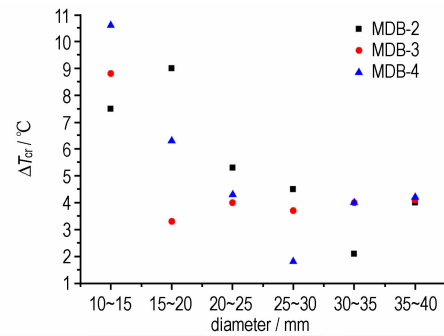


图 2 MDB 推进剂直径与 ΔT_{cr} 的关系

Fig. 2 Relationships between the diameter and ΔT_{cr} of MDB propellants

3.2 其它尺寸装药特征临界温度的预测

文献[12]中引用 Semenov 热爆炸理论关于圆柱体的半径与临界温度的关系为:

$$2 \ln T_{cr} + \ln \left(\frac{1}{r} + \frac{1}{h} \right) = C - \frac{E}{RT} \quad (1)$$

式中, $C = \ln \left(\frac{Q\rho EA}{2\psi_{cr}\lambda R} \right)$; T_{cr} 为热爆炸临界温度, K; r 为药柱半径, m; h 为圆柱高度, m; E 为表观活化能, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; Q 为摩尔反应热, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; λ 为传热系数, $\text{W} \cdot (\text{m} \cdot \text{mol})^{-1}$; A 为指前因子, s^{-1} ; $\psi_{cr} = e^{-1}$ 。

文献[12,13]中引用 Schmitz 的结论:

$$\ln r = \frac{A}{T_{cr}} + B \quad (2)$$

式中, A, B 是与实验有关的参数。

文献[14]中认为非限定性药柱炸药热爆炸临界参数 δ , 与 r 和 T_{cr} 存在如下的关系:

$$\ln \left(\delta \frac{T_{cr}^2}{r^2} \right) = N - \frac{D}{T} \quad (3)$$

式中, N, D 是与炸药热物理常数有关的参数, 对于长径比为 1:1 的圆柱形药柱 δ 可以取 3.07。

按照上述文献报道的三种方法分别对 MDB-2 和 MDB-4 进行拟合, 为了从试验数据直接外推预测, 本研究还采用 $\ln r - T_{cr}$ 对 MDB-2 和 MDB-4 进行拟合, 结果见表 3。

采用上述四种拟合方程, 由小尺寸(10~40 mm)药柱的实验数据外推分别计算了 MDB 系列推进剂其它尺寸下的特征临界温度, 见图 3。

由图 3 可见, 第一种方法(1)和第三种方法(3)预测的结果相同, 药柱直径小于 100 mm 时, 上述四种方法拟合的结果基本相同, 当药柱直径大于 100 mm 时, 采用第四种预测方法获得的特征临界温度低于其余

表 3 MDB 系列推进剂的特征临界温度与半径关系的拟合结果

Table 3 Fitting results on the relationship between T_{cr} and radius of MDB propellants

sample	$2\ln T_{cr} + \ln\left(\frac{1}{r} + \frac{1}{h}\right) - 1/T_{cr}$ (1)	$\ln r - 1/T_{cr}$ (2)	$\ln\left(\delta \frac{T_{cr}}{r^2}\right) - 1/T_{cr}$ (3)	$\ln r - T_{cr}$ (4)
MDB-2	$Y = -7887.06918X + 36.22021$, $R^2 = 0.99$	$Y = 7064.91231X - 21.77643$, $R^2 = 0.99$	$Y = -14951.98149X + 58.71285$, $R^2 = 0.99$	$Y = -0.04179X + 12.60117$, $R^2 = 0.99$
MDB-3	$Y = -9474.47081X + 40.10266$, $R^2 = 0.98$	$Y = 8655.08188X - 25.66591$, $R^2 = 0.98$	$Y = -18129.5527X + 66.48478$, $R^2 = 0.98$	$Y = -0.05163X + 16.62299$, $R^2 = 0.98$
MDB-4	$Y = -8771.07973X + 38.28582$, $R^2 = 0.99$	$Y = 7944.33245X - 23.83105$, $R^2 = 0.99$	$Y = -16715.41218X + 62.83309$, $R^2 = 0.99$	$Y = -0.04643X + 14.59387$, $R^2 = 0.99$

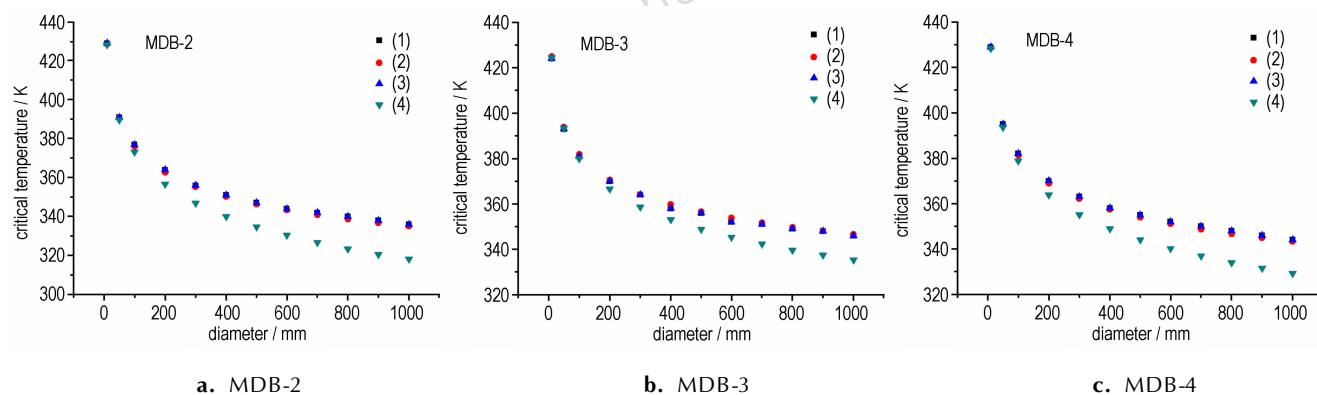


图 3 采用不同拟合方程预测大尺寸药柱的特征临界温度

Fig. 3 Results on the T_{cr} of big propellants' cylinders predicted by different fitting equations

三种拟合方法的预测值。前三种拟合方法都是建立在简单热爆炸理论 Semenov 假设基础上,由于 Semenov 假设在试验过程中无法满足,特别是当药柱尺寸较大时,体系不能当做均温系统,因此采用前三种方法存在相同的弊端。由此可见,当药柱直径小于 100 mm 时,本试验条件下可以看做均温系统,当药柱直径大于 100 mm 时,偏差随尺寸增加而增大。由计算可知,采用理论模型拟合方程(1)和(3)和 $\ln r - T_{cr}$ 拟合方程(4)外推直径 1 m 长径比 1:1 的 MDB-2 装药的特征临界温度分别为 336 K 和 318 K; MDB-3 药柱的特征临界温度分别为 346 K 和 335 K; MDB-4 药柱的特征临界温度分别为 343 K 和 329 K。由于采用拟合方程(4)外推获得的临界温度低于采用拟合方程(1)和(3)外推获得的值,因此在工艺安全参数设计时,采用拟合方程(4) $\ln r - T_{cr}$ 外推的结果更安全。

4 结论

(1) 在采用热爆炸特征临界温度评价或对比研究不同种类推进剂装药之间的热安全性时,以下试验条件是合理的:最低燃烧温度和不燃烧最高温度差

$\Delta T \leq 5$ °C 结束试验;最佳尺寸 20 ~ 25 mm;在直径 10 ~ 40 mm 范围内,延滞期采用 10 h。

(2) 在研究双基推进剂等非化学交联的火炸药装药时,由于加热时药柱容易软化变形,分解产生的气体容易使熔化体系从敞开口容器里溢出,造成测定的特征温度与真值偏差较大,因此建议在研究该类体系时对药柱本身采用密封限制条件。

(3) 当药柱直径大于 100 mm 时,采用 $\ln r - T_{cr}$ 拟合比采用均温系统的理论假设方程外推获得的热爆炸临界温度值低。为火药工艺安全考虑,建议采用 $\ln r - T_{cr}$ 拟合外推。

参考文献:

- [1] 国防科技工业委员会,火药试验方法 GJB 770B-2005 605.1 发火点等升温速率法[S]. 国防科工委军标出版社,2005.
- [2] ASTM E-27. Standard guide for assessing the thermal stability of materials by methods of accelerating rate calorimetry[M]. Annual book of ASTM standards, 1999. 2.
- [3] 樊瑞君,王焯军,刘代志. 含能材料热安定性及热安全性评价方法研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料,2004, 2(2): 22-24.
FAN Rui-jun, WANG Xuan-jun, LIU Dai-zhi. Research progress on evaluation methods for thermal stability and thermal safety of energetic materials[J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materi-*

- als, 2004, 2(2): 22–24.
- [4] 王耘, 冯长根, 郑晓. 含能材料热安全性的预测方法[J]. 含能材料, 2000, 8(3): 119–121.
Wang Yun, FENG Chang-gen, ZHENG Rao. Prediction of thermal safety of energetic materials[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2000, 8(3): 119–121.
- [5] 张蕊, 姚朴, 冯长根, 等. RDX 炸药的热安全性综合评价[J]. 含能材料, 2004(增刊): 286–290.
ZHANG Rui, YAO Pu, FENG Chang-gen, et al. The synthetically estimate of thermal safety of RDX[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004(Suppl.): 286–290.
- [6] 国防科技工业委员会. 火药试验方法 GJB 770B–2005 606.1 爆发点 5s 延滞期法[S]. 国防科工委军标出版社, 2005.
- [7] 赵凤起, 胡荣祖, 高红旭. 三基发射药 M32 和 SD 的热安全性[J]. 含能材料, 2008, 16(5): 490–493.
ZHAO Feng-qi, HU Rong-zu, GAO Hong-xu. Thermal safety of tri-base gun propellants M32 and SD[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(5): 490–493.
- [8] 陈中娥, 唐承志, 赵孝彬. HTPB/AP 推进剂的慢速烤燃特征[J]. 含能材料, 2006, 14(2): 155–157.
CHEN Zhong-e, TANG Chen-zhi, ZHAO Xiao-bin. Characteristics of HTPB/AP propellants in slow cook-off[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(2): 155–157.
- [9] 国防科技工业委员会. 火药试验方法 GJB 770B–2005 607.1 烤燃感度烤燃弹法[S]. 国防科工委军标出版社, 2005.
- [10] 王沛, 陈朗, 冯长根. 不同升温速率下炸药烤燃模拟计算分析[J]. 含能材料, 2009, 17(1): 46–49.
WANG Pei, CHEN Lang, FENG Chang-gen. Numerical simulation of cook-off for explosive at different heating rates[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2009, 17(1): 46–49.
- [11] 丁黎, 张腊莹, 王江宁, 等. 火炸药热爆炸临界温度试验系统: CN 201210051677.9[P], 2012.
- [12] 楚士晋. 炸药热分析[M]. 北京: 科学出版社, 1994.
CHU Shi-jin. Thermal analysis of explosives[M]. Beijing: Science Press, 1994.
- [13] 郭明朝, 楚士晋, 冯长根, 等. 高能炸药药柱试验热爆炸的方法和结果[J]. 爆炸与冲击, 1995, 15(2): 107–114.
GUO Ming-zhao, CHU Shi-jin, FENG Chang-gen, et al. Investigation on thermal explosion of some high explosives[J]. *Explosion and Shock Wave*, 1995, 15(2): 107–114.
- [14] 高大元, 张孝仪, 韦力元, 等. 炸药柱非限定性热爆炸实验研究[J]. 爆炸与冲击, 2000, 20(3): 253–256.
GAO Da-yuan, ZHANG Xiao-yi, WEI Li-yuan, et al. Study on unlimited thermal explosion for explosive cylinder[J]. *Explosion and Shock Wave*, 2000, 20(3): 253–256.
- [15] 刘继华. 火药物理化学性能[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 1994: 143–157.
LIU Ji-hua. Physic and chemical properties of gun propellants[M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 1994: 143–157.

Evaluating the Thermal Safety of Propellants by Critical Temperature of Thermal Explosion

ZHENG Chao-min, WANG Qiong, DING Li, ZHANG Dong-mei, LIU Wen-liang

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

Abstract: Thermal explosion tests of double-base propellant charges and modified double-base propellant charges with diverse diameters were studied to explore the feasibility of evaluating the thermal safety of propellant charge by the critical temperature of thermal explosion (T_{cr}) and appropriate test conditions and data processing methods. The time to ignition and critical temperature of thermal explosion of propellant charge occurred at certain temperature were obtained. Results show that T_{cr} can be used to evaluate the thermal safety of propellants and the appropriate test diameter range is from 20 mm to 25 mm. Assumptions that the maximum test time is 10h and the test can be ended as the difference between the lowest explosion (ignition) temperature and the highest non-explosion (no-ignition) temperature is less than 5 °C for double-base propellant and modified double-base propellant are reasonable. The values of T_{cr} predicted by extrapolating through fitting equation of $\ln r-T_{cr}$ are lower than those predicted by other fitting methods cited in references.

Key words: modified double-base propellant; thermal safety; critical temperature of thermal explosion (T_{cr}); time to ignition

CLC number: TJ55; O69

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.06.008