

文章编号: 1006-9941(2005)02-0099-04

## 二氧化钛在发射药燃烧中的阻燃作用研究

堵平, 何卫东, 王泽山

(南京理工大学化工学院, 江苏南京 210094)

**摘要:** 通过差热分析(DTA)和密闭爆发器两种方法,研究了锐钛型二氧化钛( $\text{TiO}_2$ )在太根发射药中的阻燃作用。结果显示,差热试验中含二氧化钛的太根药,在900℃附近存在二氧化钛晶型转变的吸热效应;定容燃烧试验中,含二氧化钛的太根药燃烧速度明显降低。分析认为,含二氧化钛的太根药燃烧过程中主要存在下列阻燃的因素:二氧化钛自身晶型转变的吸热效应和阻燃剂粒子在太根药中的表面覆盖效应。

**关键词:** 复合材料; 发射药; 二氧化钛; 阻燃

**中图分类号:** TJ55; O614

**文献标识码:** A

### 1 引言

改变发射药的燃烧规律,燃速控制技术是可以采用的方法之一。在燃速控制技术中,阻燃处理是经常采用的手段,目前国内在这方面的研究已取得了一定的成果<sup>[1]</sup>。二氧化钛( $\text{TiO}_2$ )是一种无机氧化物,它作为燃烧稳定剂和抗烧蚀材料已经应用于发射药中,同时它又是一种良好的阻燃剂,起到延长点火时间、减缓燃烧速度的作用。用含 $\text{TiO}_2$ 的高分子材料对发射药表面进行包覆,可以得到具有较好低温感效果的包覆药<sup>[2]</sup>。但对于二氧化钛在发射药中起阻燃钝感作用的机理,目前尚未充分了解。本研究以太根药为例,通过差热分析和密闭爆发器等实验对此进行了初步研究。

### 2 实验部分

#### 2.1 原材料与仪器

原材料:太根吸收药粉,泸州北方化学工业公司;锐钛型二氧化钛,镇江钛白粉股份有限公司;丙酮、乙醇,化学纯。

仪器:制膜器,天津实验仪器厂;3GM-3型三辊研磨机,河北省抚宁机械修造厂;DTA-50型差热分析仪,日本Shimadzu公司;密闭爆发器,泸州北方化学工业公司。

#### 2.2 实验方法

样品1:将质量比为2:1的太根吸收药粉和锐钛

型二氧化钛充分混合后,加入少量体积比为1:1的乙醇和丙酮混合溶剂润湿,再放到三辊研磨机上塑化滚压成1mm厚的薄片。此为样品1。

样品2:将纯太根吸收药片及制得的薄片分别用体积比为1:1的乙醇和丙酮混合溶剂使之溶解。室温下放置5天,前3天每天搅拌3次,使其尽快溶解均匀。选500 $\mu\text{m}$ 的制膜器,在洁净干燥的玻璃板上制膜,制膜器的运行速度控制在0.3~0.5 $\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ 范围。新制出的膜在室温下静置2h,使溶剂缓缓蒸干。用手术刀和镊子谨慎地将膜揭起,置50℃恒温烘箱中驱溶24h备用。此为样品2。

将两种不同的膜分别剪取少量,用DTA-50型差热分析仪进行差热分析。

将纯太根吸收药片和掺有锐钛型二氧化钛的药片用密闭爆发器进行定容燃烧实验。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 差热分析试验

差热分析试验条件:铝坩锅;氮气保护,流量为20 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ;升温范围为室温~1300℃,升温速率为10 $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ,样品1称取1.21mg,样品2称取0.72mg。结果分别如图1、图2所示。

图1中的峰1和图2中的峰3是太根药在 $\text{N}_2$ 保护下的热分解峰,其位置基本相同,峰1位于203.56℃,峰3位于207.37℃;从峰高和峰面积所代表的热效应来说,峰1为613.70 $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ ,峰3为875.12 $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ ,这是由于样品1(图1)中加入了不含能的二氧化钛,降低了能量,所以其放热峰必然会小一些。图1在900℃附近出现了一个明显的吸热峰2,此时太根药热分解已经结束,剩余的二氧化钛产生了吸热效应。

收稿日期:2004-07-07;修回日期:2004-10-20

基金项目:中国工程物理研究院基金支持项目(42101060102, 2000Z0301)

作者简介:堵平(1969-),男,工程师,博士研究生,研究方向为含能材料装药设计。e-mail: dp1314@163.com

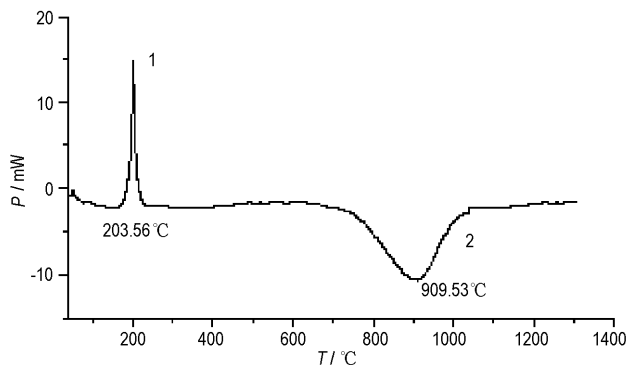


图1 含二氧化钛的太根药 DTA 曲线

Fig. 1 DTA curve of TEGDN propellant containing titanium dioxide

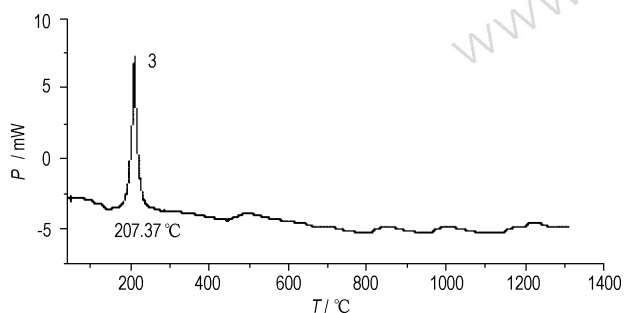


图2 纯太根药的 DTA 曲线

Fig. 2 DTA curve of pure TEGDN propellant

二氧化钛是多晶型化合物,自然界中存在三种结晶形态,其中一种形态称为板钛型,结构很不稳定,容易转化为其它晶型。另外两种结晶形态都能稳定地存在,分别称为锐钛型和金红石型。锐钛型在加热到700℃以上时,会发生晶型转变,变成金红石型,同时相对密度和莫氏硬度都会增加,这一转变过程需要克服一定的活化能势垒,达到转晶温度后还需要吸收一定的热量<sup>[3]</sup>。在 DTA 分析仪中,由于仪器程序升温,太根药在较低的温度下(200℃)就已经开始热分解,且在很短的时间内就已经分解结束,所以二氧化钛在900℃前后产生晶型转变所需的能量是由外界提供的。而太根发射药实际燃烧时,火焰温度达到700℃以上,锐钛型二氧化钛开始吸收燃烧产生的热量,发生晶型转变,这样会带走燃烧产生的部分热量,降低太根药燃烧层面的温度,使燃烧速度减缓,起到阻燃的作用。

将掺有锐钛型二氧化钛的太根药放入密闭爆发器中,进行定容燃烧试验后,测定爆发器中残渣的密度,也能够证明此过程中发生了晶型的转变。由于纯太根药燃烧后几乎不存在固体产物,所以爆发器中的残渣只能是二氧化钛。测定结果表明,二氧化钛燃烧后比燃烧前的密度增加了  $0.22 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , 达到了  $4.08 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , 该数值与金红石型二氧化钛的密度值

基本相符。另外,对燃烧前的锐钛型二氧化钛和爆发器中的残渣分别进行X-射线衍射分析(结果见图3、图4),可以看出,燃烧前后晶型发生了明显的改变。对比标准图谱,证实残渣的晶型与金红石型二氧化钛的晶型相同。

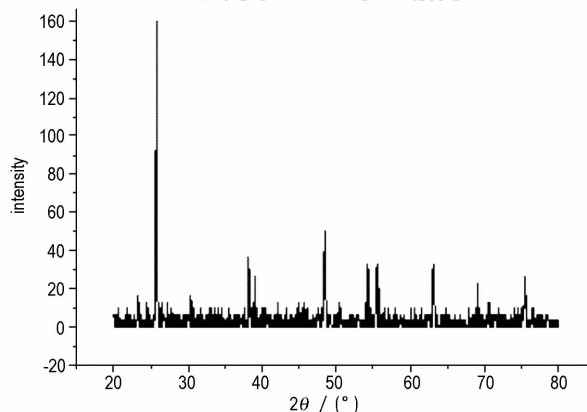


图3 锐钛型二氧化钛的 X-射线衍射图谱

Fig. 3 X-ray diffraction graph of anatase titanium dioxide

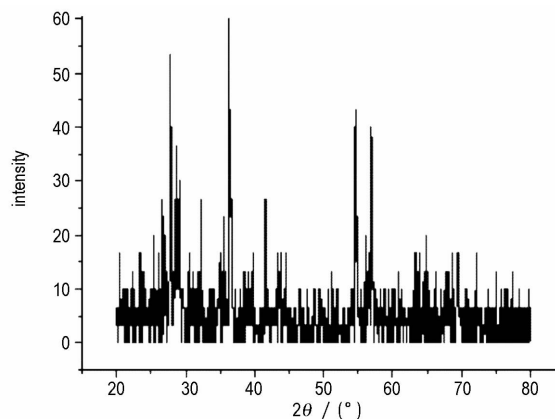


图4 爆发器残渣的 X-射线衍射图谱

Fig. 4 X-ray diffraction graph of residuain closed bomb vessel

### 3.2 定容燃烧实验

将纯太根药和掺有锐钛型二氧化钛的药片放入密闭爆发器中进行不同温度下的定容燃烧试验,爆发器的容积为100 mL,点火药为硝化棉,点火药量2 g(起初点火药量1.1 g,但阻燃太根药出现燃烧不完全的现象,所以加大点火强度,确保火药燃烧完全),装填密度为  $0.32 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , 试验分为高温(50℃)、常温(15℃)、低温(-40℃)三组。试验结果见图5、图6。

图5和图6是常温下两种太根药的  $p \sim t$  曲线和  $dp/dt \sim t$  曲线,高温和低温下的曲线形状与常温下基本相似,只是高温下燃烧速度加快,达到最大压力时间缩短,最大压力增大;低温下燃烧速度降低,达到最大压力时间加长,最大压力减小。它们的燃烧特征点列于表1。

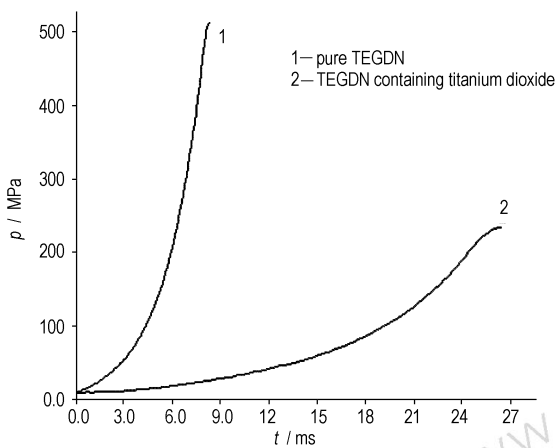
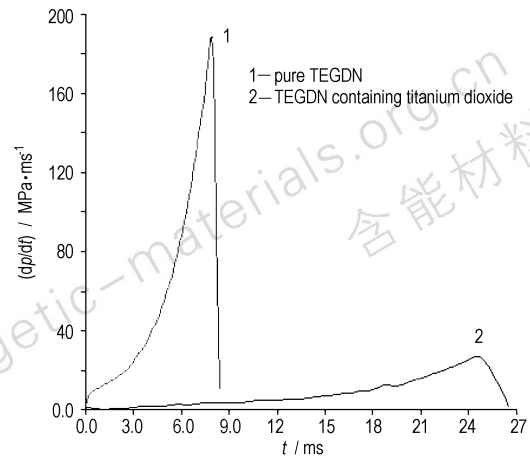
图 5 两种太根药常温下的  $p \sim t$  曲线Fig. 5  $p \sim t$  curves of two TEGDN propellants图 6 两种太根药常温下的  $dp/dt \sim t$  曲线Fig. 6  $dp/dt \sim t$  curves of two TEGDN

表 1 不同温度下两种太根药定容燃烧曲线的特征点

Table 1 Characteristic points of constant-volume burning curves of two TEGDN propellants at different temperatures

temperature	name	$p_m/\text{MPa}$	$t_k/\text{ms}$	$(dp/dt_{\max})/(\text{MPa/ms})$	burning-rate equation
15 °C	TG-115	513.58	8.445	193.93	$u = 0.474p^{0.871}$
normal temperature	TG-115( $\text{TiO}_2$ )	234.90	26.527	28.07	$u = 0.3394p^{0.917}$
50 °C	TG-115	516.12	7.356	220.45	$u = 0.522p^{0.848}$
high temperature	TG-115( $\text{TiO}_2$ )	237.33	22.591	31.97	$u = 0.522p^{0.919}$
-40 °C	TG-115	504.54	9.795	174.03	$u = 0.428p^{0.898}$
low temperature	TG-115( $\text{TiO}_2$ )	230.63	34.984	23.17	$u = 0.428p^{0.915}$

从表 1 可看出,无论在何种温度下,两种太根药都表现出完全不同的燃烧行为,加入阻燃剂的太根药燃烧后的最大压力大大降低了,达到最大压力的时间延长了两倍以上。而且,从  $dp/dt \sim t$  曲线可知,含阻燃剂的太根药,其压力增长率达到最大值后下降较为缓慢。

对于包覆层中添加二氧化钛前后燃烧行为的变化,原因为:首先,包覆层外层中加入了三分之一的二氧化钛,降低了其能量密度,表现为燃烧时压力上升较慢,燃速降低;其次,由于二氧化钛均匀地分布于太根药中,形成非均相体系,二氧化钛是金属氧化物粒子,不能参与燃烧,反而阻隔了燃烧热的传导,起到了覆盖于可燃层表面、阻止燃烧继续发展的作用,同时由于二氧化钛具有较大的比热容( $0.71 \text{ kJ} \cdot (\text{kg} \cdot ^\circ\text{C})^{-1}$ ),能吸收一部分燃烧时放出的热量,客观上也起到了阻燃的作用;最后,由于二氧化钛在燃烧层的较高温度下会吸收火焰的热量,产生由锐钛型向金红石型的晶型转化,降低了包覆层的燃速。

以上探讨了加入阻燃剂二氧化钛前后太根药燃烧的变化情况,具体应用到包覆药上时,由于包覆药层中所含的二氧化钛在整体火药装药中所占的比例很小

(只有 1% 左右),所以二氧化钛的加入对包覆药能量降低的影响很小,但这一阻燃包覆层所产生的控制燃速的效果却是阻燃产生发射药高渐增性燃烧的一个关键因素。同时,因为含  $\text{TiO}_2$  的阻燃层包覆在发射药的最外层,作用于燃烧的起始阶段,能够控制燃速进而控制燃面的增长,因此对降低烧蚀能产生一定的作用。

## 4 结论

(1) 含锐钛型二氧化钛的太根发射药,在 900 °C 左右出现吸热峰,这是由于二氧化钛的晶型转变所致(锐钛型→金红石型)。

(2) 火药中加入锐钛型二氧化钛后燃速降低的主要原因有以下三个方面:加入二氧化钛后包覆层能量密度降低、二氧化钛自身晶型转变吸热、二氧化钛的覆盖作用阻止燃气向火药表面传热。

### 参考文献:

- [1] 王泽山,徐复铭,张豪侠. 火药装药设计原理[M]. 北京:兵器工业出版社,1995. 6.  
WANG Ze-shan, XU Fu-ming, ZHANG Hao-xia. Design Theory of Propellant Charge[M]. Beijing: Ordnance Industry Press, 1995. 6.

- [2] 罗运军,李锋. 发射药燃烧控制技术的研究[J]. 燃烧科学与技术,1998,1(4): 24-30.  
LUO Yun-jun, LI Feng. The propellant combustion control technology[J].

*Journal of Combustion Science and Technology*, 1998,1(4): 24-30.

- [3] Patton T C. Pigment Hand Book, Vol. III [M]. New York: John Wiley & Sons Inc., 1973.

## Study on Titanium Dioxide Retardation of Flaming in the Propellant

DU ping, HE Wei-dong, WANG Ze-shan

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

**Abstract:** Retardation of flaming of anatase titanium dioxide in triethylene glycol dinitrate (TEGDN) propellant is studied by the methods of DTA and Closed Bomb Vessel. Results show that TEGDN propellant containing titanium dioxide has endothermic effect caused by crystal type transformation nearby 900 °C in DTA experiment, and its burning-velocity falls very obviously in burning experiment at constant volume. X-ray diffraction graphs testify that crystal type of titanium dioxide has changed from anatase to rutile. It can be concluded that there are flame-retardant factors in burning process of TEGDN propellant containing titanium dioxide: titanium dioxide endothermic effect caused by crystal type transformation and surface-covering effect of titanium dioxide particles in TEGDN propellant. It can be utilized to control the burning-laws of propellants, and achieve the purpose of low temperature sensitivity.

**Key words:** complex material; propellant; titanium dioxide; retardation of flaming

读者·作者·编者

### 2005 国际推进剂、炸药、烟火技术秋季讨论会

"2005 国际推进剂、炸药、烟火技术秋季讨论会"将于 2005 年 10 月 25-28 日在北京市西郊宾馆召开。

**会议主题:** 含能材料理论与实践

**会议及论文内容:**

- 1) 推进剂、炸药和烟火药剂的合成、性能、表征、配方原则、制备工艺、结构与性能的关系
- 2) 含能材料的热分析与稳定性
- 3) 点火、起爆、爆轰及其效应
- 4) 感度与安全性
- 5) 试验方法及装置
- 6) 与推进剂、炸药及烟火技术相关的其他内容

**论文及会议语种:** 英文

**联系人:** 冯长根教授, 黄平副教授, 李生才副教授, 王亚军博士

**地址:** 北京理工大学爆炸灾害预防、控制国家重点实验室(100081)

**电话:** 010-68913997, 68910564, 68912764      **传真:** 010-68911849

**网站:** <http://www.iaspep.com.cn>      **E-mail:** [iaspep@bit.edu.cn](mailto:iaspep@bit.edu.cn)