

文章编号: 1006-9941(2006)02-0155-03

## HTPB/AP 推进剂的慢速烤燃特征

陈中娥, 唐承志, 赵孝彬

(航天科技集团公司四院四十二所, 湖北 襄樊 441003)

**摘要:** 介绍了弹药慢速烤燃试验方法和评判标准, 初步分析了影响弹药慢速烤燃响应的因素。对国外在 HTPB/AP 推进剂慢速烤燃特性方面的研究进行了述评, 研究表明, 高氯酸铵热分解形成的多孔性形貌是导致 AP 基推进剂慢速烤燃响应剧烈的重要因素。在此基础上提出了改善 HTPB/AP 推进剂慢速烤燃响应的技术途径。

**关键词:** 热化学; 慢速烤燃; 高氯酸铵; HTPB 推进剂

**中图分类号:** V512; TJ55

**文献标识码:** A

### 1 引言

在弹药储存、运输和使用过程中, 曾发生过许多因弹药烤燃而引起的灾难性事故<sup>[1]</sup>, 如英阿马岛战争等。因此, 发展具有抗烤燃、抗破片冲击、在火灾时只燃烧不爆炸的低易损性弹药非常迫切。本文介绍了国外弹药的慢速烤燃试验方法, 综述了国外在 HTPB/AP 推进剂的慢速烤燃特性方面的研制概况, 在此基础上分析了影响 AP 基推进剂慢速烤燃响应的因素及改善技术途径。

### 2 慢速烤燃试验方法、评判标准及影响因素

美国钝感弹药军用标准 (MIL-STD-2105B) 中规定弹药慢速烤燃测试标准为弹药处于以  $3.3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$  速率升温的环境中, 若发生的反应不如燃烧剧烈, 表明该弹药能通过慢速烤燃试验。我国评估弹药烤燃特性的方法有两种, 一种是 GJB772A-97 方法 608.1 (热感度烤燃弹法), 另一种是 WJ2243-94《快速烤燃试验》规定的方法。根据烤燃破片的大小和数量表明反应类型, 如燃烧、爆燃或爆轰等<sup>[2]</sup>。

Y. Guengant 等<sup>[3]</sup> 研究发现, 在温度逐渐升高的环境中, 弹药的烤燃响应与其本身的许多参数有关, 如热性能、力学性能、热力学性能、分解动力学参数和燃烧性能。弹药慢速烤燃时剧烈反应的主要原因是填料内部的温度比填料外表面温度高; 另一方面烤燃响应通常要经历数十小时后才发生。实验表明含能材料在  $160\text{ }^{\circ}\text{C}$  时缓慢加热 65 h 后全部受损, 在  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  时缓慢

加热 20 h 样品只是部分受损。基于这种原因, 慢速烤燃中通常要考虑几个方面: ①烤燃响应最终发生的位置; ②发生分解反应组分的热分解程度; ③弹药的热分解机理; ④未反应的物质和壳体的受限制情况。

推进剂在慢速烤燃过程中的反应剧烈程度取决于推进剂的热力学性能, 如动态剪切贮能模量、损耗模量和损耗因子; 增塑剂通过降低烤燃时粘合剂的熔融粘度和提高材料的流动性来改善烤燃响应, 增加增塑剂含量能显著地延长烤燃时间, 但烤燃温度保持不变; 升温速率会影响推进剂的分解速度, 从而影响烤燃响应。

### 3 国外对 HTPB/AP 推进剂慢速烤燃特性的研究情况

J. Foureur 等人<sup>[4]</sup> 研究了 HTPB/AP(20: 80)、硬质 HTPB/AP(12: 88)、软质 HTPB/AP(12: 88)、HTPB/PETN(20: 80)、HTPB/RDX(20: 80)、HTPB/AN(20: 80)、CDB(浇注双基推进剂) 等推进剂的烤燃特性与热力学和热化学性能之间的关系。他们认为硬质 HTPB/AP 推进剂在慢升温速率 ( $6\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) 和快升温速率 ( $72\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) 下均表现为爆炸, 与它的高爆热 ( $6000\text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) 性质有关; 当提高硬质 HTPB/AP 推进剂中增塑剂的含量时, 推进剂烤燃响应的剧烈程度减弱。CDB 推进剂与软质 HTPB/AP 推进剂的爆热 ( $4428\text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) 相当, 两种升温速率下 CDB 推进剂都表现出温和反应与其增塑剂含量高 (45% 硝化甘油) 有关。HTPB/AP 推进剂在两种升温速率下表现出温和响应与它的热性能有关, 因为推进剂的大部分分解反应表现为吸热。HTPB/RDX 推进剂在快升温时表现为燃烧, 而慢升温时表现为爆燃, 这可能与其烤燃时药柱内部的温度分布有关。慢升温时, 发生烤燃响应前, 由于推进剂的自催化加热反应, 药柱中心温度

收稿日期: 2004-11-12; 修回日期: 2005-04-03

作者简介: 陈中娥 (1979 -), 女, 硕士, 从事固体推进剂配方研究。

e-mail: chenzhong-e@sina.com

迅速上升超过外表面温度,导致烤燃反应从中心开始。快升温时药柱的表面温度比中心温度高,这种温度差别对 HTPB/RDX 推进剂可达 100 °C 左右;相对药柱外表面较低的温度和超小型烤燃弹(SSCB)装置过早的破裂,可以解释在快升温时 HTPB/RDX 推进剂表现出的温和反应。

Dr. Itzhak Avnon<sup>[5]</sup>等研究了 AP 基复合推进剂的慢速烤燃特性。HTPB/AP 推进剂的点火温度与试验时药柱的质量有关,小样品量(几克左右)220 °C 以上才发生热分解反应,而大样品量(0.5 ~ 10 kg)190 °C 时就开始分解。这种依赖于样品量的热分解行为归因于慢速烤燃时药柱内部的温度分布,而这种温度分布主要与药柱内的动态热平衡有关。AP 经历了分步分解及相转变过程,热分解过程中形成了大量孔隙,由于这种多孔性物质使得推进剂的燃烧面积急剧增大,燃速呈几何级数增长,从而导致 HTPB/AP 推进剂的慢速烤燃反应剧烈。

Kenneth J. Graham 等<sup>[6]</sup>研究发现,HTPB/AP 推进剂慢速烤燃时剧烈响应是因为推进剂中 AP 的热分解所致。169 °C 以上,AP 开始分解,分解时形成了大量孔隙,形成的多孔性物质使得推进剂的燃烧面积急剧增大,导致体积膨胀;同时推进剂还发生自催化加热反应,当环境温度(200 °C)超过了推进剂的点火温度时,推进剂瞬间释放出大量热量,剧烈的反应导致发动机壳体破坏。如果能在 169 °C 以下即在 AP 发生分解反应前推进剂点火,便可以避免 AP 热分解形成的气孔的影响,且不会发生自催化加热反应,HTPB/AP 推进剂的慢速烤燃响应温和些。后来北大西洋研究公司发现加入一种代号为 ARCAPS 的缓和推进剂,该缓和剂所占整个推进剂体系的体积百分比小于 2.5%,但其能量足可补偿被取代等体积的 HTPB/AP 推进剂的能量。更重要的是,在 HTPB/AP 推进剂分解前,缓和推进剂先发生热分解反应,释放出的热量使 HTPB/AP 推进剂在低温下点火,因而可以大大减缓慢速烤燃时的剧烈响应。

J. Michael Lyon 等<sup>[7]</sup>研究发现,改善 HTPB/AP 推进剂慢速烤燃响应可从两方面考虑,第一条途径是:研制钝感发动机,开发新的发动机壳体制造技术,改善发动机壳体的受限制情况。如通过使用玻璃钢、Kevlar、石墨纤维等材料可以减小慢速烤燃时发动机壳体的压力,慢速烤燃响应温和些。但这种复合壳体发动机至少比普通壳体多耗资 50%,且试验时检查和控制程序非常繁琐。第二条途径是:使用含能材料即加入自点

火温度低于 HTPB/AP 推进剂的组分,该方法的优势在于其成本低。加入的含能组分为: GAP、NQ、HMX、RDX,除 GAP 外,所有的添加剂都需碾磨成相应的粒径,经过系列工序制得 GAP 填料。HTPB/AP 推进剂加入 GAP 填料后,点火温度降低了约 55 °C,推进剂具有良好的慢速烤燃特性;而且没有影响推进剂的理论冲量,这对整个复合推进剂来说具有相当重要的意义。

#### 4 影响 AP 基推进剂慢速烤燃响应的因素及改善技术途径

对复合推进剂来说,烤燃起爆反应的难易程度主要由氧化剂类型决定。PETN 推进剂和 CDB 推进剂能在低温下起爆,且反应很快,这与它们相对较弱的热稳定性有关;AP 基推进剂很难起爆。AP 的分解包括低温、高温两步热分解过程,低温下 AP 一般只能分解 30%,分解后剩下的固体残渣仍是 AP,但物理性质发生很大改变,形成了比较稳定的多孔性物质;当温度升到 350 ~ 450 °C 时,AP 发生高温分解,释放出大量能量<sup>[8]</sup>。因此,一般以 AP 为主要氧化剂的丁羟推进剂的热分解反应是分步进行的,而且由于 AP 分解形成的多孔性物质的影响,推进剂的慢速烤燃响应剧烈。

##### 4.1 采用低感度的固体组分

由于 AP 基复合推进剂一旦受到热刺激,推进剂快速氧化,且很快点燃,通常在 0.1 MPa 下燃烧良好。如用其它钝感组分部分取代 AP,便可以降低推进剂的感度,从而减弱慢速烤燃响应<sup>[9]</sup>。

##### 4.2 采用可熄火组分

HTPB/AP 推进剂中加入一些能降低粘合剂反应能力的组分,使推进剂在大气压下熄灭或仅能焖燃,便可以避免推进剂意外着火引发的严重后果。美国加州海军研究中心研究了一种低感度的丁羟推进剂,其配方为:HTPB 粘合剂、羟酯类增塑剂、AP(粒度  $\leq 90 \mu\text{m}$ )、Al 粉,固体含量为 88%<sup>[10]</sup>。羟酯类增塑剂起稀释冲淡作用,可以降低粘合剂的反应能力,通过在 AP 粒子表面形成一层融化的薄膜增强推进剂的熄火能力,从而改善推进剂慢速烤燃响应。

##### 4.3 合理分配能量

HTPB 粘合剂体系为非含能粘合剂体系,推进剂的能量主要由固体填料组分提供,因而 HTPB/AP 推进剂的固体含量一般很高,达 80% 以上。高的固体填料含量和低含量的惰性增塑剂体系导致烤燃时处于熔融态的粘合剂粘度很大,体系流动性较差,强的热积累效应导致烤燃反应剧烈。因此控制推进剂能量在组成

部分的分配,使推进剂总能量在粘合剂体系和固体填料间合理分配,在保持推进剂总能量水平不变时降低固体含量可以降低推进剂的易爆轰性能。通过提高氧化剂密度(如开发新型氧化剂)、采用高密度添加剂(提高密度比冲,也可以降低固体填料的体积百分比)等方法来实现能量分配<sup>[11]</sup>。

## 5 结束语

慢速烤燃特性是低易损性推进剂研制的重要内容之一,国外对 HTPB/AP 推进剂慢速烤燃特性的研究取得了重大突破,已达到实用化水平。高氯酸铵热分解形成的多孔性物质是导致 HTPB/AP 推进剂慢速烤燃响应剧烈的重要因素之一,也是研究改善 HTPB/AP 推进剂的慢速烤燃响应特性的重要切入点。在低易损性推进剂的研究领域,我国已远远落后于发达国家,建立和完善适合我国国情的低易损性弹药检测军标,也刻不容缓。

### 参考文献:

- [1] 李辰芳. 钝感弹药技术及其在推进剂系统中的应用研究[J]. 飞航导弹,1996,(9): 43-45.  
LI Chen-fang. Insensitive munitions techniques and application study in propellant systems[J]. *Wingled Missiles Journal*,1996,(9): 43-45.
- [2] 王晓峰,戴蓉兰,涂健. 传爆药的烤燃试验[J]. 火工品,2001,(2): 5-7.  
WANG Xiao-feng, DAI Rong-lan, TU Jian. Cook-off tests of booster explosives[J]. *Initiators & Pyrotechnics*,2001,(2): 5-7.
- [3] Guengant Y, Isler J, Houdusse D. Influence of energetic material formulation on the reaction violence to slow cook-off[R]. France: SNPE/Division Defense Espace Centre de Recherches du Bouchet 91710 Vert Le Pettit.
- [4] Ho S Y, Ferschl T, Foureur J. Correlation of cook-off behavior of rocket propellants with thermo-mechanical and thermochemical properties[R]. MRL Technical Report,ADA274983.
- [5] Dr. Itzhak Avnon, Dr. Arie Peretz. Slow cook-off research of AP composite propellants[R]. Williamsburg, ADPA,1994.
- [6] Kenneth J Graham, Guy N Spear, Edna M Williams. Improved slow cook-off response of HTPB propellants [R]. Naval Air Warfare Center China Lake, CA93555.
- [7] Michael Lyon J, Richard E Cambell, Stephens W D. Effects of additives on the cook-off response of aluminized HTPB composite propellants[R]. Williamsburg, ADPA,1994.
- [8] 彭培根,刘培凉,张仁,等. 固体推进剂性能及原理[M]. 长沙: 中国人民解放军国防科学技术大学,1987.
- [9] 赵凤起,蔡炳源,陈沛等. 国外钝感推进剂研究述评[A]. 2002年全国火炸药及钝感弹药学术研讨会论文集[C], 珠海,2002. 76-80.  
ZHAO Feng-qi, CAI Bing-yuan, CHEN Pei, et al. Review of the znsensitive propellant at abroad[A]. Proceeding of Symposium on Propellants Explosives and Insensitive Munitions[C], Zhuhai,2002. 76-80.
- [10] 张琼方,张教强. 钝感固体推进剂的研制与进展[J]. 含能材料,2004,12(6): 371-375.  
ZHANG Qiong-fang, ZHANG Jiao-qiang. Research and development of insensitive solid propellants[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*,2004,12(6): 371-375.
- [11] 莫红军. 国外研制的几种钝感固体推进剂[A]. 中国航天第三信息网第二十五届学术交流会议论文集[C], 宜昌: 航天四院四十二所,2004. 49-54.

## Characteristics of HTPB/AP Propellants in Slow Cook-off

CHEN Zhong-e, TANG Cheng-zhi, ZHAO Xiao-bin

(The 42nd Institute of the Fourth Academy of CASC, Xiangfan 441003, China)

**Abstract:** The method and assessment standard of munition in slow cook-off test is introduced and the factors affecting slow cook-off response of munition are analyzed. The characteristics of slow cook-off of HTPB/AP propellants at abroad are summarized. Results show the porous materials produced by thermal decomposition of ammonium perchlorate is the important factor causing HTPB/AP propellants to demonstrate violent reactions in slow cook-off test. Furthermore, the techniques to improve the slow cook-off response of AP based propellants are pointed out.

**Key words:** thermal chemistry; slow cook-off; ammonium perchlorate; HTPB propellant