

文章编号: 1006-9941(2007)05-0530-04

等离子体点火中止后回收发射药的 X 射线荧光光谱分析

肖正刚, 应三九, 徐复铭, 侯保国
(南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

摘要: 利用中止燃烧装置, 对单基药、双基药、太根药及硝酸药等不同种类发射药进行常规方式和等离子体点火的比较研究。燃烧中止后, 回收得到残存发射药。对这些回收发射药表面进行 X 射线荧光光谱(XRF)分析, 以检测发射药表面由于等离子体带来的金属含量。15/19 单基药和硝酸药表面的 Cu 沉积很少; 沉积在太根药样品表面的 Cu 元素, 经估算后其含量约为 Pb 元素的 20% 左右; 而等离子体点火双芳-3 的 XRF 谱图中, Cu 元素所处的峰的强度明显增强, 经估算后其含量约为 Pb 元素的 50% 左右。Cu 元素在不同配方发射药表面沉积的相对含量与金属蒸汽罩模型的观点存在不一致。试验结果表明: 与常规点火方式相比, 等离子体点火燃烧中止后回收得到的发射药表面有金属 Cu 离子或原子沉积。Cu 在发射药表面沉积的相对含量与等离子体发射药能量转移方式、发射药的配方及燃烧状况相关。

关键词: 分析化学; 发射药; 等离子体点火; 中止燃烧实验; X 射线荧光光谱(XRF)

中图分类号: O65; TQ562

文献标识码: A

1 引言

等离子体应用于发射药的点火, 能缩短点火延迟时间, 点火重现性好^[1]; 容易消除装药温度敏感性^[2]; 能增加燃气生成速率^[3,4]; 能点燃常规点火方式难以点燃的低易损火药及高装填密度装药等^[5]。

等离子体温度很高, 一般在 10000 K 以上, 有的甚至可以超过 50000 K。因此, 等离子体作用下, 火药的热分解、点火和燃烧与常规点火条件下的行为相比肯定有所变化。大量实验事实已经表明等离子体点火不同于常规点火, 点火过程是一个包含热传导、对流和辐射的复杂过程^[6]。其中等离子体的一个显著特点是辐射作用, 它主要以紫外线(UV)和可见光的形式存在。有关辐射在等离子体与发射药能量转移的作用机理研究也正在大量展开。

美国陆军研究实验室(ARL)的研究^[3]表明辐射热流可引起火药温度升高、高温辐射改变化学反应速率(发射药热化学的改变、光化学反应的发生)等, 能显著增强发射药的燃烧。

但是, 也有学者认为, 等离子体对发射药点火时的辐射作用不重要, 甚至可以忽略。如英国学者 Taylor^[7]

研究认为, 对于高功率的等离子体的点火, 辐射作用在能量转移方面处于主导地位, 但是, 在低功率、低密度等离子体的点火过程中, 辐射作用大大减弱, 可以忽略。他给出了实验证据, 同时提出了一种新的理论假设, 认为在低功率固体电热化学炮的等离子体点火过程中, 能量的转移主要以金属蒸汽(metallic vapor)沉积的方式为主。

Taylor 等利用电感耦合等离子体原子发射药光谱法表征金属蒸汽在发射药表面的沉积及其含量^[8], 该项研究的主要缺点在于仅能测量由等离子体喷孔喷射出来的等离子体中金属蒸汽沉积到惰性发射药表面的含量, 没有考虑到等离子体点火发射药瞬间, 等离子体与发射药相互作用的动态特性。从而使得等离子体与发射药相互作用的能量转移机理研究中缺乏发射药配方和组成的贡献。因此金属蒸汽罩模型观点仍然需要进一步的试验验证。

为了更深入研究发射药配方等对等离子体点火性能的影响, 本研究主要利用等离子体点火燃烧中止试验装置, 对等离子体点火燃烧中止后残存发射药表面进行 X 射线荧光光谱(XRF)分析, 检测发射药表面的金属含量, 从而讨论等离子体点火蒸汽罩模型的适用范围。

2 试验

2.1 试验材料及准备

15/19 单基药、太根药和双芳-3 发射药均采用制式发射药, 其中太根药为 19 孔。硝酸药为南京理工大

收稿日期: 2006-11-20; 修回日期: 2007-01-18

基金项目: 火炸药青年创新基金资助(42001060401, 40406010202)和南京理工大学科研发展基金资助(XKF05013)

作者简介: 肖正刚(1978-), 男, 副教授, 博士后, 主要从事含能材料及装药技术研究。e-mail: xiaozhg@mail.njust.edu.cn

学黄振亚研究员提供。等离子体点火方式采用聚乙烯毛细管消融放电方式,其初始放电电压均为 3000 V,亦即等离子体的电能密度是一致的。常规的点火方式中所用的点火药为黑火药或 2/1 樟。

开始试验前称取一定质量的发射药置于燃烧室内,调整好发射药的燃烧表面正对等离子体喷孔,并保持距离 3 ~ 14 mm。

2.2 试验装置

实验中,发射药的等离子体点火中止燃烧试验采用图 1 所示装置。该装置主要由脉冲功率源、等离子体发生器、密闭燃烧室和测试系统四部分组成。常规点火方式仍然用图 1 所示的壳体,仅在点火头部分改用常规的点火方式。

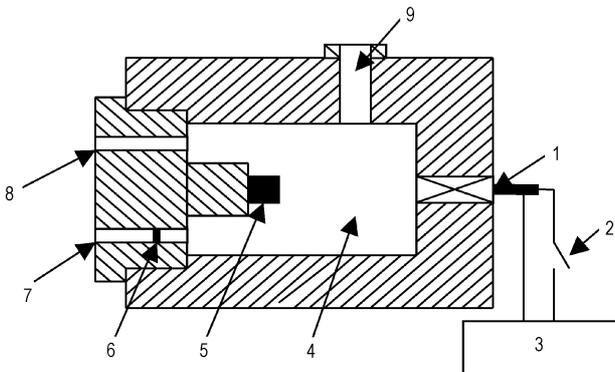


图 1 等离子体点火中止试验装置结构示意图

- 1—等离子体发生器, 2—高压开关, 3—脉冲形成网络,
- 4—燃烧室, 5—发射药, 6—挡片,
- 7—剪切孔, 8—泄气孔, 9—测压孔

Fig. 1 Schematic of interrupted-burning experimental set-up with plasma igniter

- 1—plasma generator, 2—switch, 3—pulse forming network (PFN),
- 4—combustion chamber, 5—propellant, 6—blow-out disc,
- 7—shear hole, 8—escape hole, 9—pressure gauge

该装置设有泄气孔和剪切孔。剪切孔中置有挡片,一般为铜片或铝片,根据不同压力、不同任务可调节其厚度,从而达到不同的试验目的。发射药点火燃烧过程中,通过测压孔处安置测试系统,可以安全有效地采集压力和电流瞬态数据。

2.3 试验方法

2.3.1 等离子体点火中止燃烧试验

等离子体点火中止燃烧实验的基本过程: 高压电源开关闭合,经调压器调节,输入脉冲形成网络(PFN), PFN 提供强脉冲电流,引发等离子体发生器工作,产生高温等离子体流,以高压拉弧、喷射或者其它方式作用

于密闭燃烧室内的固体发射药,与发射药表面相互作用,使得发射药达到点火温度进而开始点火燃烧。发射药点火燃烧达到一定程度后,本体内部压力达到挡片所能承受的最大压力时,挡片受到瞬时剪切力被破坏飞出,本体泻压,中止仪内燃烧着的发射药因迅速降压而熄火,将其回收,进行表面观察或化学分析。

2.3.2 X 射线荧光光谱分析

X 射线荧光光谱分析是透过次级辐射所产生的不同能量特性来辨认、识别元素及进行定量分析。

试验测试用的 X 射线荧光光谱分析所用仪器型号为: 顺序取样 X 射线荧光光谱仪 ARL 9800,激发电压为 50 kV,电流 50 mA。测试试样无须标定,可完成自动取样检测。

3 结果与讨论

等离子体点火和常规点火的 XRF 谱图中都发现了 Fe 元素和 Pb 元素,Fe 元素来自密闭燃烧室的壳体或其它硬件,Pb 元素为发射药组分所含。对于同一配方发射药,一般为定值,因此可以用来作参比值。图 2 ~ 图 4 分别是 19/19 太根药、双芳-3 发射药和硝酸药表面的 XRF 分析结果。

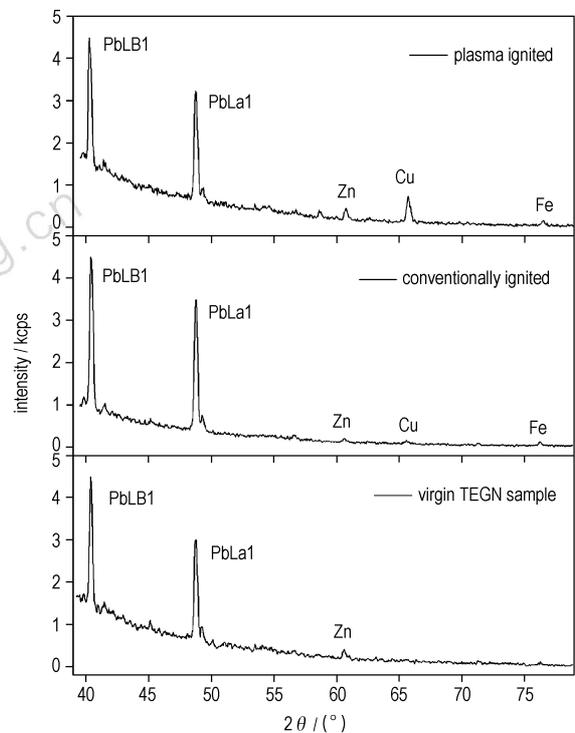


图 2 19/19 太根药表面 XRF 分析

Fig. 2 XRF analysis results of 19/19 TEGN propellant

图 2 所示的 19/19 太根药 XRF 谱图中,在原始样

品和常规点火下,19/19 太根药表面没有 Cu 元素的明显证据(当元素强度低于一定值时,可以认为不存在),等离子体点火中止后残存的发射药表面,可以观察到 Cu 元素,相对原样和常规点火下的发射药,强度明显增强,说明了等离子体中含有的 Cu 元素沉积在太根药样品中,经估算后其含量约为 Pb 元素的 20% 左右。试验结果与文献[3]的报道一致。试验过程中等离子体点火的起爆丝是铜丝,放电瞬间,铜丝在两极间被大电流加热,经历加热、熔化、气化、电爆炸以至电离,形成等离子体,经等离子体喷孔喷射并沉积在发射药表面。根据英国学者 Taylor^[7]的金属蒸汽罩模型观点,这些 Cu 在高温下将以蒸汽的形态在发射药的表面形成金属蒸汽罩,在发射药的表面经历低温冷却、沉积,最终将能量从等离子体转移至发射药的表面,从而达到发射药表面升温,进而点燃的目的。

双芳-3 发射药表面的 XRF 分析结果如图 3 所示。

图 3 所示的双芳-3 的 XRF 谱图和图 2 类似。但在等离子体点火双芳-3 的 XRF 谱图中,Cu 元素所处的峰的强度明显增强,经估算后其含量约为 Pb 元素的 50% 左右。然而在本试验中双芳-3 等离子体点火困难,没能实现点火燃烧,回收得到的双芳-3 发射药的表面被冲击出现了裂痕,从表面可以看到被覆盖了大量金黄色的 Cu。利用该发射药在同样的试验条件下作了重复试验,仍然得到同样的结果。根据金属蒸汽罩模型的观点,大量 Cu 在发射药表面的沉积将会使得等离子体的能量迅速转移到发射药的表面,使得发射药表面快速升温,从而点燃发射药。本试验中相同点火条件下,双芳-3 等离子体点火困难,而回收得到发射药的表面覆盖了大量金黄色的 Cu,这与蒸汽罩模型的观点是不一致的。

图 4 是相同条件下硝酸药表面的 XRF 分析结果。

从图 4 可以看出,相同条件下,15/19 单基药和硝酸药表面发现 Cu 沉积很少。结合回收样品的表面观察,可能的原因是等离子点火后,表面发生大量热分解,持续了一段时间的稳定燃烧,表面已经被严重破坏,等离子体中 Cu 元素很难附着在发射药表面。

以上试验结果表明,含金属的热流在发射药表面的冲击和存积可能导致等离子体点火与常规点火有极大的不同,能显著影响点火能量的传递和作用方式。蒸汽罩模型的提出能说明等离子体与发射药相互作用的一些现象。然而从本试验结果可以看出,金属蒸汽罩模型的适用范围是有限的,不同配方发射药的等离子体点火试验中,Cu 在发射药表面沉积的相对含量与

蒸汽罩模型的观点存在不一致。

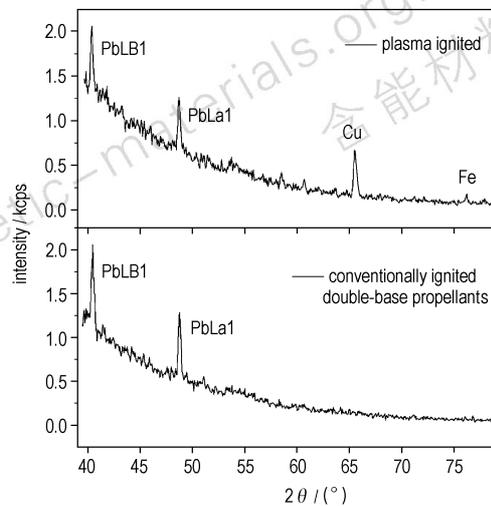


图 3 双芳-3 表面 XRF 分析

Fig. 3 XRF analysis results of double-base propellants

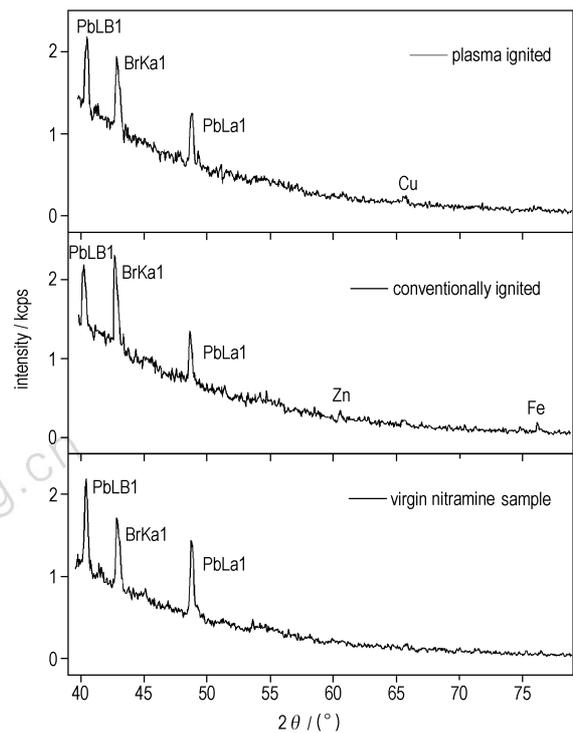


图 4 硝酸药表面 XRF 分析

Fig. 4 XRF analysis results of nitramine propellant

进一步的分析表明,金属蒸汽罩模型建立在 Cu 蒸汽对惰性发射药表面的相互作用试验结果上,与等离子体的电能密度相关,没有充分考虑到等离子体射流与发射药之间的化学及辐射效应,对于辐射与热金属蒸汽的能量转移机制的判别没有得出有力的结论。Cu 在发射药表面沉积的相对含量不仅与等离子体的

电能密度相关,还与等离子体发射药能量转移方式、发射药的配方及燃烧状况相关。不同配方发射药与等离子体的相互作用能导致等离子体与发射药相互之间能量转移方式的不同,从而影响 Cu 离子或原子沉积在发射药表面的相对含量。

4 结 论

X 射线荧光光谱分析残存发射药表面金属含量,较原始样品和常规点火,等离子体点火条件下,部分样品中 Cu 的含量有较大升高,是等离子体发生器中 Cu 丝激发产生等离子体射流,喷射在发射药表面并沉积的结果。Cu 在发射药表面沉积的相对含量不仅与等离子体的电能密度相关,还与等离子体发射药能量转移方式、发射药的配方及燃烧状况相关。

参考文献:

- [1] Fair H D. The science and technology of electric launch [J]. *IEEE Trans Magn*,2001,37: 25 - 32.
- [2] Guccio M,Stobie I,Oberle W. Electrothermal-chemical (ETC) temperature sensitivity of JA2 7 perf propellant [R]. AD-A310377,1996.
- [3] Kaste P,Birk A,Kinkennon A,et al. Analysis of burning rate phenomena and extinguished solid propellants from an interrupted closed bomb with plasma igniter [J]. *IEEE Trans Magn*,2001,37: 173 - 177.
- [4] White K J,Stobie I,Oberle W,et al. Combustion control requirements in high loading density solid propellant ETC gun firings [J]. *IEEE Trans Magn*,1997,33: 350 - 355.
- [5] Wren G P,Oberle W F. Influence of high loading density charge configurations on performance of electrothermal-chemical (ETC) guns [J]. *IEEE Trans Magn*,2001,37: 211 - 215.
- [6] Schroeder M A,Beyer R A,Pesce-Rodriguez R A. Scanning electron microscope examination of JA2 propellant samples exposed to plasma radiation [J]. *IEEE Trans Magn*,2005,41: 350 - 354.
- [7] Taylor M J. Consideration of the energy transfer mechanisms involved in SPETC ignition systems [J]. *IEEE Trans Magn*,2003,39: 262 - 268.
- [8] Taylor M J. Ignition of propellant by metallic vapour deposition for an ETC gun system [J]. *Propell Explos Pyrot*,2001, 26: 137 - 143.

X-Ray Fluorescence Spectroscopic Analysis of Recovered Propellants after Interrupted-Burning Ignited by Plasma

XIAO Zheng-gang, YING San-jiu, XU Fu-ming, HOU Bao-guo

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

Abstract: Different propellants such as single-base propellants, double-base propellants, triethyleneglycol dinitrate (TEGN) and nitramine propellants were recovered after conventional and plasma ignition in an interrupted close bomb (extinguished at pre-required pressures). X-Ray fluorescence spectroscopy was performed on the extinguished grains in order to identify metals present in the plasma that may be incident on the propellant samples. The relative intensity of Cu deposited on the 15/19 single-base and nitramine propellant surfaces are less than that deposited on TEGN propellant surfaces. The relative contents of Cu deposited on TEGN propellant surfaces is about 20% of Pb contents as reference. However, the relative contents of Cu deposited on double-base propellant surfaces increase significantly to 50% of Pb contents as reference. The relative contents of Cu deposited on different propellant surfaces are not always consistent with that of metal vapor shield model. The results show that Cu is deposited on the grain surfaces of some extinguished propellants after plasma ignition, compared with conventional ignition. The relative intensity of Cu deposited on the propellant surfaces is related to plasma-propellant interaction mechanisms, propellant composition and combustion status.

Key words: analytical chemistry; plasma ignition; interrupted-burning test; X-ray fluorescence spectroscopy (XRF)