

文章编号: 1006-9941(2012)02-0193-05

密度和冲击强度对 ETPE 发射药燃烧特性的影响

张邹邹, 赵宏立, 刘毅, 刘来东, 靳建伟, 张衡, 赵瑛

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 通过密闭爆发器、高压熄火装置、扫描电子显微镜(SEM)以及发射药理化性能检测技术,研究密度和冲击强度对含能热塑性弹性体(ETPE)发射药燃烧特性的影响。结果表明,BAMO/AMMO基ETPE发射药的实测密度大于理论密度的84%时,密度对燃烧特性影响明显,密度增加,燃烧速度、燃速系数和压力指数降低;冲击强度与燃烧速度和燃速压力指数呈一定负相关性。

关键词: 应用化学; ETPE发射药; 3,3-二叠氮基甲基氧丁环/3-叠氮甲基-3-甲基氧丁环共聚物(BAMO/AMMO); 燃烧特性; 密度; 冲击强度

中图分类号: TJ55; O69

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.02.012

1 引言

含能热塑性弹性体(Energetic ThermoPlastic Elastomer, ETPE)发射药是近年来发射药技术发展研究的方向之一。据资料报道^[1-4]:美国多家机构成功合作研制一种先进的含能热塑性弹性体高能发射药,配方中的含能热塑性弹性体可选用3,3-二叠氮基甲基氧丁环/3-叠氮甲基-3-甲基氧丁环共聚物(BAMO/AMMO)、N-甲基吗啉-N氧化物/3-叠氮甲基-3-甲基氧丁环共聚物(BEMO/AMMO)或BAMO/BAMO-AMMO,黑索今(RDX)因能量高和成本低作为固体含能组分与热塑性弹性体共同被应用于新一代发射药配方研制。英国皇家军械公司当前和今后的研究工作主要集中在第四代发射药上,即黏结剂使用含能热塑性弹性体等含能材料,增塑剂也为含能组分,主要侧重于一批新型含能黏结剂和新型含能增塑剂的研制和应用上。有了这些含能黏结剂和增塑剂,则有可能获得火药力大于1300J/g的高能量LOVA发射药^[5]。

我国也将各种新型含能黏结剂应用到发射药的配方中,开展了工艺、燃烧性能、力学性能等方面的探索性研究,如BAMO/AMMO与RDX、奥克托今

(HMX)、六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)等固体含能组份的相容性研究^[6],结果显示BAMO/AMMO与上述几种固体组份相容;ETPE体系发射药点火特性研究^[7],寻求解决ETPE体系发射药难点火、点火延迟时间长等问题;ETPE发射药燃烧特性如燃速压力指数高、燃烧残渣等问题的研究^[8-9]。

密度和冲击强度对发射药燃烧特性影响明显,因此,对新的发射药配方体系,它们是必不可少的物理性能参数,但目前关于BAMO/AMMO基ETPE发射药密度和冲击强度对燃烧特性影响相关报道很少。本研究对BAMO/AMMO基的ETPE发射药的密度和冲击强度性能参数与燃烧性能之间的相关性进行了探索,希望能为ETPE发射药的深入研究提供基础数据和参考。

2 实验部分

2.1 样品制备

本研究的ETPE发射药配方(质量分数)为75%RDX、22.5%BAMO/AMMO和2.5%工艺添加剂,通过调节制备过程中样品的塑化时间与温度、溶剂类型与数量以及挤压成型过程中的工艺条件,改变材料分子之间的交联、聚合等反应因素,制备不同密度和力学性能的ETPE发射药样品。

2.2 性能测试

本实验采用沉浮法测试发射药密度,执行标准为GJB770B-2005 401.2。将样品切片处理,放入氯化锌溶液(测定温度为 $(20 \pm 0.5)^\circ\text{C}$,密度间隔为 $0.005\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)中,观察在溶液中的沉浮状态,根据

收稿日期: 2011-03-18; 修回日期: 2011-09-13

基金项目: 国防科技重点实验室基金资助(批准号:9140C3502010902)

作者简介: 张邹邹(1979-),女,硕士,主要从事发射药性能检测与评估研究。e-mail: zzz7910@163.com

通讯联系人: 赵宏立(1972-),男,高级工程师,主要从事发射药性能检测与评估研究。e-mail: zzz7910@163.com

公式 $\rho = \frac{\rho_1 + \rho_2 + \dots + \rho_{20}}{20}$ 计算样品密度, 式中 $\rho_1, \rho_2 \dots \rho_{20}$ 为每个药片的密度值, $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (精确到 0.01)。

冲击强度是表征发射药力学性能的重要参数之一, 可以评定发射药在高速冲击条件下抵抗破坏的能力。本研究采用简支梁法, 测定在摆锤的高速撞击下试样断裂过程中所消耗的能量, 执行标准为 GJB770B-2005 417.1。冲击强度 a_k 按公式 $a_k = \frac{A_k}{a \times b} \times 10^3$ 计算; 式中, A_k 为试样断裂所消耗的冲击能, J; a, b 分别为试样中部的宽度和厚度, mm。冲击强度以一组 (5 个有效数据) 的平均值表示。

同一配方 ETPE 发射药 5 个样品的实测密度和低温 (-40°C) 下的冲击强度见表 1。

表 1 ETPE 发射药样品的实测密度和冲击强度

Table 1 Actual density and impact intensity of ETPE gun propellants

No.	$\rho / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	impact intensity / $\text{J} \cdot \text{cm}^{-2}$
1	1.528	2.34
2	1.548	3.04
3	1.551	4.38
4	1.562	3.80
5	1.572	3.81

2.3 密闭爆发器实验

采用常规密闭爆发器试验, 实测药室容积为 110.76 mL, 测试的最大压力在 300 MPa 左右, 执行 GJB770B-2005。样品药型为 18/1, 装填密度为 $0.2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 试验温度为 20°C 。通过密闭燃烧实验, 得到 $p-t$ 曲线。

2.4 高压熄火试验

采用高压熄火装置进行中止熄火试验, 样品药型为 18/1, 通过助压药引燃试验样品, 在 120 MPa 压力下泄压熄火, 收集残留样品。通过扫描电镜 (SEM) 观察残留样品的内部结构和表面燃烧状态。

2.5 微观结构观察

扫描电镜 (SEM) 是观察材料表面微观形貌和对微区进行元素定性和半定量的分析手段, 实验对样品表面或断面进行切片, 在 JSM-5800 型扫描电镜下观察 ETPE 发射药样品燃烧表面或内部结构组织情况, 并拍摄图片进行分析。

3 结果与讨论

3.1 ETPE 发射药燃烧性能

燃速压力指数 n 是表征火药燃烧性能的重要参数, 反映了发射药燃速对压力变化的敏感程度。根据密闭爆发器实验的 $p-t$ 曲线, 经过一系列的数据处理得到样品的 $u-p$ 曲线。图 1 为 5 个 ETPE 样品的静态燃速压力曲线。

图 1 显示出: ETPE 发射药样品静态燃烧的压力曲线差异较大, 同一压力下样品的燃烧速度差异明显。

对样品的 $u-p$ 曲线利用最小二乘法进行全段非线性指数式 ($y = a \cdot x^b$) 拟合, 获得燃速压力指数 n , 燃速系数 μ_1 及整个压力区间 20 ~ 240 MPa 范围内的燃速压力方程, 结果见表 2。

根据表 2 拟合结果可以看出, ETPE 样品的燃速系数 μ_1 在 0.208 ~ 0.241 之间变化, 燃速压力指数 n 在 1.20 ~ 1.24 之间变化, 即在密度和力学性能有差异的情况下, 样品之间的燃烧性能不同。

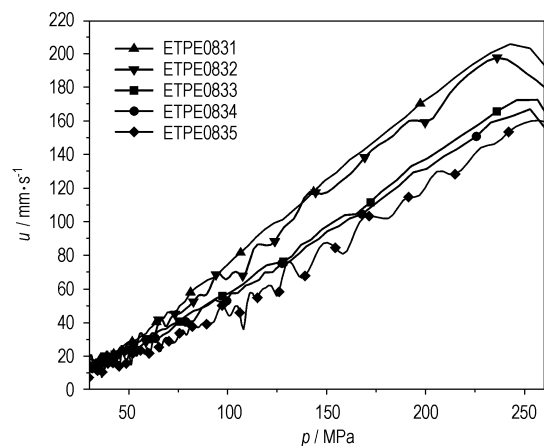


图 1 ETPE 发射药 $u-p$ 曲线

Fig. 1 The $u-p$ curves of ETPE gun propellants

表 2 ETPE 发射药样品燃烧性能

Table 2 Combustion properties of ETPE gun propellants

No.	$\mu_1 / \text{cm} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-n}$	n	$u = \mu_1 p^n$	R
1	0.2413	1.24	$u = 0.241 p^{1.24}$	0.997
2	0.2391	1.23	$u = 0.239 p^{1.23}$	0.994
3	0.2334	1.21	$u = 0.233 p^{1.21}$	0.999
4	0.2180	1.20	$u = 0.218 p^{1.20}$	0.998
5	0.2080	1.20	$u = 0.208 p^{1.20}$	0.993

3.2 ETPE 密度对燃烧特性的影响

3.2.1 密度对燃速的影响

由于塑化时间与温度、溶剂类型与数量以及挤压成型过程中的工艺条件等影响因素的变化, 造成发射药样品密度不同。为了研究 ETPE 发射药密度对燃烧

性能的影响,将同一配方 5 个样品在 200 MPa 下密度与燃速的关系绘于图 2 中。

由图 1 和图 2 可以看出,ETPE 发射药实测密度越小,燃速越高,即 ETPE 发射药实测密度与燃速呈负相关性。ETPE 发射药实测密度降低 2.2%,在 200 MPa 时的燃速提高了 30%左右。图 3 为 1#样品和 5#样品原始组织结构 SEM 图片,可以看出,低密度样品(1#,图 3a)组织结构中有许多较明显的孔穴,致密性低于高密度样品(5#,图 3b)。

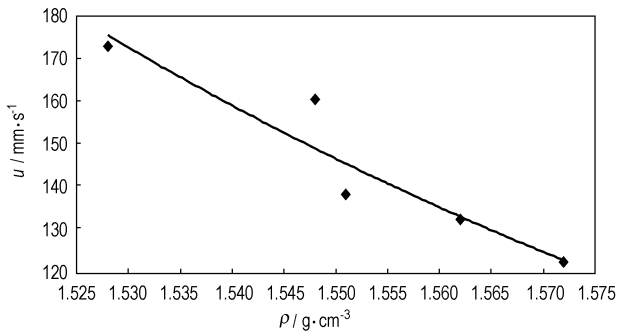
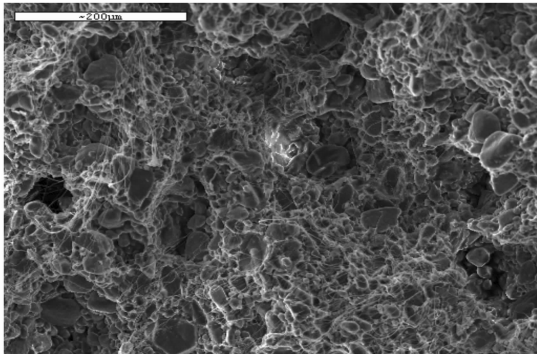
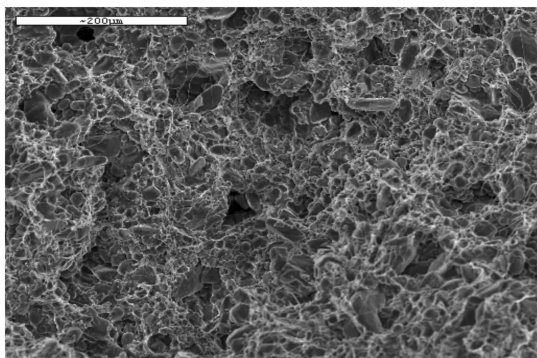


图 2 密度与燃速关系(200 MPa)

Fig.2 Relationship between actual density and burning-rate at 200 MPa



a. sample 1 ($\rho = 1.528 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)

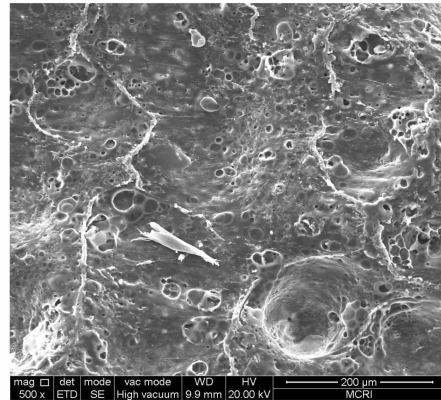


b. sample 5 ($\rho = 1.572 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)

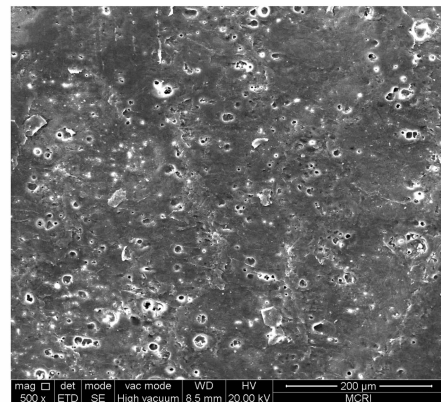
图 3 ETPE 样品原始组织结构 SEM 结果

Fig.3 SEM photo of configuration of samples

采用高压熄火装置在 120 MPa 压力下中止样品的燃烧过程,通过 SEM 观察残留 1#样品和 5#样品燃烧表面的微观结构,见图 4。



a. sample 1 ($\rho = 1.528 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)



b. sample 5 ($\rho = 1.572 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)

图 4 ETPE 样品燃烧表面 SEM 结果(熄火压力 120 MPa)

Fig.4 SEM photos of burning surface of samples (flameout pressure of 120 MPa)

从图 4 可以看出,低密度样品(1#,图 4a)燃烧过程中燃烧表面不平坦,呈现丘陵貌,而高密度样品(5#,图 4b)表面平坦,有 RDX 爆燃形成的小凹坑。由于发射药燃烧是由外部向内部进行逐层燃烧,并且燃烧表面存在逐层热传递效应,因此低密度样品的疏松结构使得燃烧初始面积增大,燃烧过程中发射药传热速度增加,造成表观燃速增加。

3.2.2 密度对燃速系数 μ_1 的影响

ETPE 发射药密度变化对燃速系数 μ_1 的影响如图 5 所示。由图 5 可以看出,密度对燃速系数 μ_1 有明显影响,样品密度增加 2.2%时燃速系数 μ_1 降低 16%,并且在密度大于 $1.548 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 时,随着密度的增加燃速系数 μ_1 明显降低。

根据燃烧理论^[10], 发射药在燃烧过程中存在固相加热区, 当发射药的密度较小时, 发射药燃烧表面高温气体侵蚀、辐射等作用使得药粒内部的预热作用增强, 即固相加热区厚度较厚, 这种预热作用使得 μ_1 较大; 当药粒的密度增加时, 燃烧表面的高温气体不易侵蚀、传递到药粒内部, 即固相加热区厚度较薄, μ_1 变小, 当药粒密度增加到一定程度, 药体的致密性对固相加热区厚度影响明显, 密度增加, μ_1 降低明显。

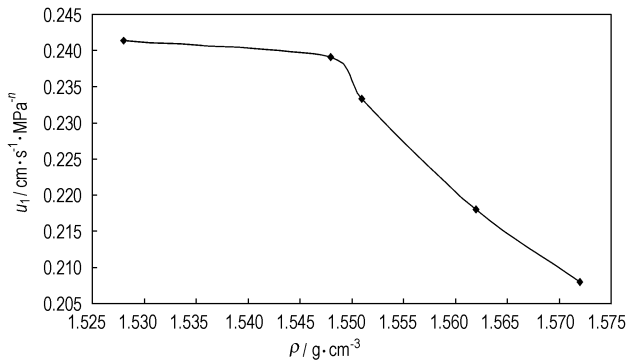


图5 样品密度与燃速系数的 μ_1 关系

Fig. 5 Relationship between actual density and burning-rate coefficients

3.2.3 密度对燃速压力指数 n 的影响

燃速压力指数 n 主要取决于发射药本身的性质, 也是衡量发射药燃烧稳定性好坏的重要指标之一。当发射药样品物理结构均匀致密, 其燃烧模型符合平行层燃烧理论, 则燃速压力指数 n 越低。密度对 ETPE 发射药燃速压力指数的影响见图 6。

由图 6 看出, 样品密度对燃速压力指数 n 有一定影响, 密度增加, 燃速压力指数降低, 当密度大于 $1.56 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 时, 压力指数降低至 1.20。

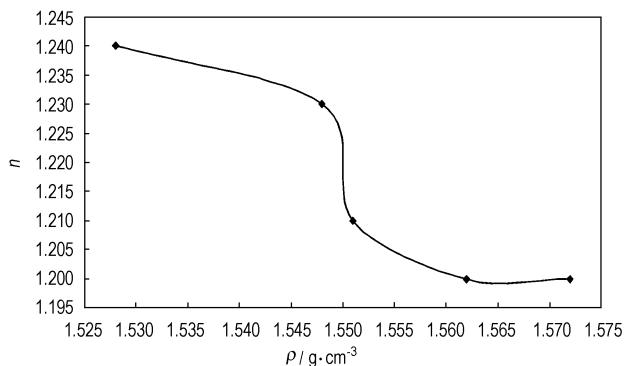


图6 样品密度与压力指数 n 的关系

Fig. 6 Relationship between actual density and pressure exponent

3.3 冲击强度对燃烧特性影响

发射药的力学强度是配方研制中需要重点考虑的参数之一, 图 7 是样品在同一压力 (200 MPa) 下燃速与冲击强度的关系。

图 7 显示, 样品的冲击强度在 $2.34 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ 至 $4.38 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ 范围发生变化, 而 200 MPa 压力下燃速变化范围为 $132 \sim 172 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$, 即冲击强度发生 85% 的变化, 燃速负相关 30%。

由图 8 可以看出, 随着 ETPE 发射药冲击强度增加, 燃速压力指数降低, 即燃速压力指数与冲击强度基本呈负相关性。

根据上述分析认为, ETPE 发射药的冲击强度越低, 其燃速越高, 随着压力增加, 表观燃速增加迅速, 表现为燃速压力指数 n 增加。

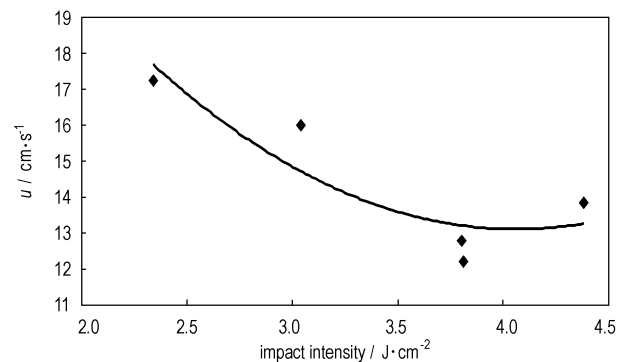


图7 样品冲击强度与燃速关系 (200 MPa)

Fig. 7 Relationship between impact intensity and burning-rate at 200 MPa

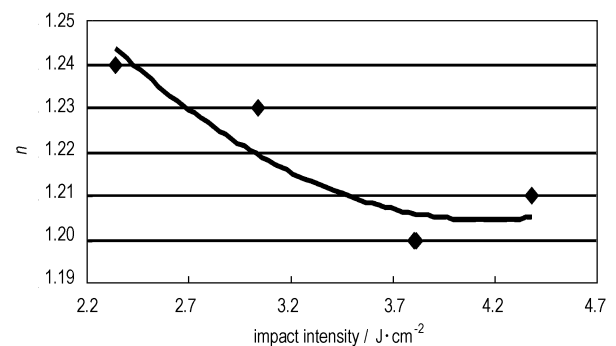


图8 样品冲击强度与燃速压力指数关系

Fig. 8 Relationship between impact intensity and pressure exponent

4 结 论

在实验范围内, 在 ETPE 发射药密度达到理论密度的 84% 以上时, 密度和冲击强度对 ETPE 发射药燃

烧特性有一定影响。

(1) 密度对 ETPE 发射药燃烧特性影响明显。发射药实测密度增加,燃烧速度降低,燃速系数 μ_1 和压力指数 n 降低。

(2) 冲击强度对 ETPE 发射药燃烧速度和燃速压力指数 n 有一定影响。燃速压力指数 n 、燃烧速度与冲击强度呈负相关性。

参考文献:

- [1] Sanghavi R R, Kamale P J, Shaikh M A R, et al. Glycidyl azide polymer-based enhanced energy LOVA gun propellant[J]. *Defence Science Journal*, 2006, 56(3): 407-416.
- [2] Robert B Wardle, W. Wayne Edwards, Jerald C Hinshaw and J. A. Hartwell. Polyoxetane Thermoplastic Elastomers as Gun Propellant Binders[C]//6th International Gun Propellant Symposium, Parsippany, NJ, November, 1994.
- [3] 徐复铭. 21 世纪发射药发展: 低敏感高能发射药(1)——新材料和新实验技术[J]. 南京理工大学学报. 2003, (05): 2-5.
XU Fu-ming. Advanced Gun Propellants of the 21st Century: Insensitive High Energy Propellants(1)——New Materials and Experimental Technology[J]. *Journal of Nanjing University of Science And Technology(Natural Science)*, 2003, (05): 2-5.
- [4] 何利明, 萧忠良, 张续柱, 等. 国外火药含能粘结剂研究动态[J]. 含能材料, 2003, 11(2): 99-102.
HE Li-ming, XIAO Zhong-liang, ZHANG Xu-zhu, et al. The re-
- search and development on energetic binders for propellants abroad[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2003, 11(2): 99-102.
- [5] Sanghavi R R, Kamale P J, Shaikh M A R, et al. Glycidyl Azide Polymer-based Enhanced Energy LOVA Gun Propellant[J]. *Defence Science Journal*, 2006, 56(3): 407-416.
- [6] 宋秀铎, 赵凤起, 王江宁, 等. BAMO-AMMO 的热行为及其含能组分的相容性[J]. 火炸药学报. 2008, 31(3): 76-77.
SONG Xiu-duo, ZHAO Feng-qi, WANG Jiang-ning, et al. Thermal behaviors of BAMO-AMMO and its compatibility with some energetic materials[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2008, 31(3): 76-77.
- [7] 赵晓梅. ETPE 发射药点火燃烧特性及影响因素研究[D]. 西安: 西安近代化学研究所, 2009.
- [8] 赵瑛, 杨丽侠, 刘毅, 等. 硝酸粒度及类型对 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.
- [9] 郑林. 国外热塑性弹性体发射药的发展概况[J]. 火炸药学报. 2007, 30(6): 64-71.
ZHAENG Lin. Progress in the thermo plastic elastomer propellant at abroad[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2007, 30(6): 64-71.
- [10] 曲作家, 张振铎, 孙思诚编. 燃烧理论基础[M]. 北京: 国防工业出版社, 1989: 236-247.

Effect of Density and Impact Intensity on Combustion Performance of ETPE Gun Propellants

ZHANG Zou-zou, ZHAO Hong-li, LIU yi, LIU Lai-dong, JIN Jian-wei, ZHANG Heng, ZHAO Ying

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

Abstract: The effects of density and impact intensity on combustion properties of energetic thermoplastic elastomer (ETPE) gun propellants were studied by closed bomb test, high pressure flameout set, scanning electron microscopy (SEM) and physicochemical property test. The results show when the actual density of ETPE gun propellant (BAMO/AMMO based) is 84% more than that of theoretical density, with increase of the density, the burning rate, burning-rate coefficients and pressure exponent of ETPE gun propellants reduce. There is a adverse correlation between the impact intensity and the burning rate and pressure exponent of ETPE gun propellants.

Key words: applied chemistry; ETPE gun propellant; a copolymer of 3,3-diazidomethyl oxetane and 3-azidomethyl-3-methyl-3-methyl oxetane (BAMO/AMMO); combustion performance; density; impact intensity

CLC number: TJ55; O69

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.02.012