

文章编号: 1006-9941 (2015)06-0563-05

GATo-3 推进剂的烤燃实验

陈晨¹, 路桂娥^{1,2}, 江劲勇^{1,2}, 贾昊楠¹, 秦英杰¹, 李洋³

(1. 军械工程学院, 河北石家庄 050003; 2. 军械工程学院军械技术研究所, 河北石家庄 050003; 3. 西安近代化学研究所, 陕西西安 710065)

摘要: 采用自行设计的一种烤燃实验装置, 开展了不同老化程度的 GATo-3 推进剂的热安全性研究。实验得到了 GATo-3 推进剂在不同实验条件下的自点火温度和自燃延滞期。计算得到了相关动力学参数, 并分析了实验现象及规律。结果表明, GATo-3 推进剂的自点火温度约为 130 °C, 活化能为 147.66 kJ·mol⁻¹, 指前因子为 2.72×10¹⁵ s⁻¹。在不同环境温度下, GATo-3 推进剂的点火温度基本保持不变, 但其自燃延滞期和剧烈程度不同。温度越高, 自燃延滞期越短, 且响应程度更剧烈。随着贮存时间的延长, 安定剂含量降低, 热分解速率加快, 自燃延滞期变短。

关键词: 热安全性; GATo-3 推进剂; 烤燃实验; 热分解**中图分类号:** TJ55; V512; O64**文献标志码:** A**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.06.011

1 引言

烤燃实验 (cook-off test) 是研究和评价弹药和含能材料在生产、使用、运输及贮存等复杂环境下热安全性的一种常用方法, 根据实验结果可以对武器弹药的设计、使用和贮存条件提供参考。作为评价含能材料热安全性的主要手段, 烤燃实验一直受到各国研究人员的重视, 建立并丰富了相应的烤燃实验方法及标准^[1-5]。近年来我国在炸药的烤燃实验研究方面较为深入, 但是针对固体推进剂的烤燃实验研究开展较少。陈朗等^[6]针对 PBXC10 炸药进行了不同加热速率下的多点测温的烤燃实验并建立了炸药烤燃实验的计算模型, 通过测量炸药内部不同位置的温度变化和数值计算, 分析了不同加热速率下炸药的热反应特征并提出了区分烤燃形式的判断方法。王红星^[7]利用自行设计的烤燃装置, 对比研究了新型熔铸载体炸药 2,4-二硝基苯甲醚 (DNAN) 和传统炸药 TNT 的热安全性, 通过所得实验数据和相关计算得到其发火温度、动力学参数、延滞期等, 并判定其在 100 °C 时熔铸安全。赵孝彬等^[8]研究了端羟基聚醚 (HTPE) 推进剂、聚叠氮缩水甘油醚 (GAP) 推进剂慢速烤燃特性的影响因素, 包括配方组成、燃速、升温速率、约束条件、自

由体积等。陈中娥等^[9]利用热分析手段和慢速烤燃实验, 对比研究了硝酸酯增塑聚醚 (NEPE) 推进剂和端羟基聚丁二烯 (HTPB) 推进剂的热分解特性与慢速烤燃的关系。结果表明, 推进剂组分的热分解情况对其烤燃实验的剧烈程度有很大的影响。由于烤燃实验装置难于加工, 实验过程中控温和测温的准确性受到许多因素的影响, 并有一定危险性致使烤燃实验开展较难。在已有的研究中, 针对老化后的含能材料开展烤燃实验较为少见。

GATo-3 推进剂^[10]是我国自行研制的复合改性双基推进剂, 该推进剂具有比冲高、燃速高、密度大、原料易得等优点, 近年来广泛应用于新型导弹之中。但是其化学安定性较差, 使用温度范围窄, 危险等级较高。尤其在生产、贮存和运输过程中, 易受环境温度影响而缓慢分解, 如果分解反应放出的热量不能及时导出, 将会在其内部产生热积累, 当温度升高到点火温度会引发自燃自爆。

本研究以 GATo-3 推进剂为研究对象, 通过热加速老化实验, 获取不同贮存寿命的推进剂样品并测定其安定剂含量; 采用自行设计的烤燃实验装置, 开展不同环境温度下推进剂的烤燃实验。通过实验测定 GATo-3 推进剂自燃延滞期和温度的变化获得其点火温度, 计算得出其反应活化能, 分析环境温度和贮存寿命对 GATo-3 推进剂烤燃特性的影响规律, 为评价 GATo-3 推进剂的热安全性奠定基础。

收稿日期: 2014-04-24; 修回日期: 2014-06-23

作者简介: 陈晨 (1989-), 男, 硕士研究生, 主要从事含能材料性能检测研究。e-mail: 18032019594@163.com

2 实验部分

2.1 实验装置和样品

自行设计的烤燃实验系统主要由均热块、反应器、控温仪、测温热电偶、保温层和计算机数据采集记录装置几部分构成。图 1 为烤燃实验装置示意图。均热块外径为 210 mm, 内径为 90 mm, 高为 200 mm, 外部均匀缠有电阻丝用于加热, 内部放置与控温仪相连的测温热电偶用于控制加热温度; 反应器内径为 70 mm, 高为 150 mm, 用于盛装推进剂样品; 计算机用于采集、记录实验数据。

单根 GATo-3 推进剂药柱外径为 7.4 mm, 内径为 4.8 mm, 长为 120 mm, 重量为 5.6 g, 每次取 7 根药柱为一束进行实验。在药束 1/2 高度处放置三根热电偶测量药柱中心、两根药柱夹层、外层药柱与空气接触界面的温度。图 2 为药束 1/2 高度截面, 热电偶对应监测点的位置分布示意图。

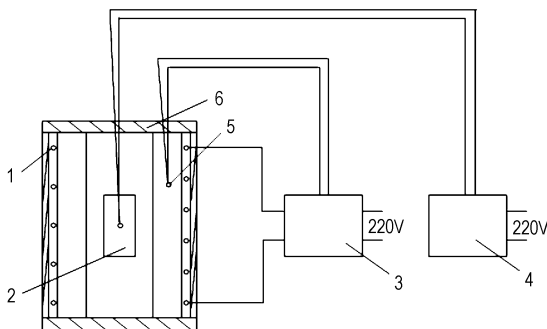


图 1 烤燃实验装置示意图

1—均热块, 2—反应器, 3—控温仪, 4—数据采集/记录装置, 5—测温热电偶, 6—保温层

Fig. 1 Schematic diagram of cook-off test device

1—heat block, 2—reactor, 3—temperature controller, 4—collecting/recording data device, 5—temperature measure thermocouple, 6—insulation layer

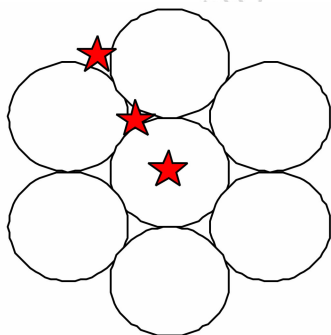


图 2 热电偶分布示意图

Fig. 2 Schematic diagram of thermocouple distribution

2.2 实验方法

为对比不同贮存时间的推进剂的烤燃特性, 通过热加速老化实验获取不同贮存寿命的试验样品; 选取老化温度为 100 °C, 取样时间分别为 2, 5, 15 h; 并采用乙醇提取溴化法测定推进剂中所含安定剂含量。

(1) 加速老化实验。试验方法参照 GJB770A-1997 方法和文献[10]; 老化温度为 100 °C, 取样时间分别为 2, 5, 15 h。

(2) 安定剂含量实验。试验采用乙醇提取溴化法, 用乙醇浸取安定剂后使之溴化, 过量的溴与碘化钾作用, 再用硫代硫酸钠标准溶液滴定, 以所消耗标准溶液的体积来计算安定剂的含量。

(3) 烤燃实验。利用烤燃装置在不同恒温环境下对不同老化程度的推进剂样品开展实验, 环境温度恒定在 100, 110, 115, 120, 125 °C 加热样品直至发生自燃。

3 结果与讨论

3.1 动力学参数和自燃延滞期

在 5 种不同恒温条件下, 开展 GATo-3 推进剂的烤燃实验, 测得不同温度下的自燃延滞期, 结果见表 1。

表 1 不同温度下 GATo-3 推进剂的自燃延滞期

Table 1 The time to self-ignition of GATo-3 propellant at different temperature

environment temperature/°C	time to self-ignition/s
100	172659
110	48734
115	26505
120	15327
125	8792

含能材料的热分解反应速率变化遵循阿伦尼乌斯公式^[11], 温度与自燃延滞期(τ)呈指数关系, 即:

$$\tau = Ae^{E_a/RT} \quad (1)$$

对(1)式两边取对数得:

$$\ln \tau = \frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (2)$$

令 $y = \ln \tau$, $x = 1000/T$, $a = E_a/1000R$, $b = \ln A$, (2) 式转化为 $y = ax + b$ 。将表 2 中数据处理为对数坐标, 见图 3。采用最小二乘法拟合直线方程为:

$$y = 17.76x - 35.54 \quad (3)$$

根据拟合结果, 计算得出该 GATo-3 推进剂的活化能 E_a 为 147.66 kJ · mol⁻¹, 指前因子为 $A = 2.72 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$ 。

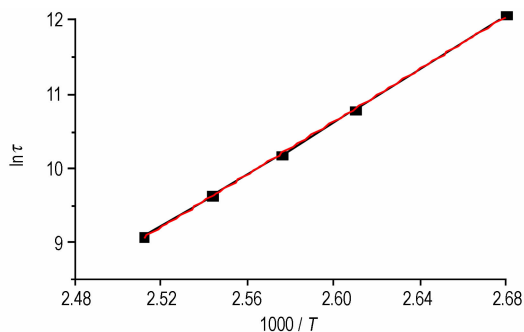


图3 环境温度与自燃延滞期的关系

Fig. 3 Relationship between environment temperature and time to self-ignition

3.2 不同温度条件 GATo-3 推进剂的烤燃特性分析

在 5 种环境温度下, GATo-3 推进剂烤燃实验测得环境温度与点火温度的关系见表 2。由表 2 可知, GATo-3 推进剂的点火温度都在 130 °C 左右。因此可以认为 GATo-3 推进剂的点火温度是由其自身材料属性所决定的, 与环境温度无关。

表 2 烤燃实验的环境温度及点火温度

Table 2 Environment temperature and ignition temperature of cook-off test °C

environment temperature	ignition temperature
100	129.6
110	130.4
115	131.2
120	129.7
125	130.6

图 4 给出了恒温 125 °C 下烤燃实验的原始数据, 图中 0 路测量均热块的环境温度, A 路是设定的应到温度, 1 路测量药柱和空气夹层的温度, 2 路测量两根药柱接触的温度, 5 路测量药束中心位置的温度, 3、4 路为空路。图 5 给出了 4 种恒温条件下, 药束中心位置温度随时间的变化情况。从图 4 中可看出, 在最初的加热过程中, 药束内部温度低于外部温度, 分析其原因是由于热量的传导需要一定时间且低温条件下内部分解反应较为缓慢, 当环境温度恒定以后, 药束内外温度基本一致, 持续一段时间之后, 药束内部出现温升且速率较快, 内部温度明显高于外部温度。分析其原因是由于, 外部加热和自身分解放热的热量不能及时扩散, 导致样品内部热量积累产生高温, 而高温环境使得分解放热速率进一步加快, 如此循环最终达到 GATo-3 推进剂的点火温度, 发生自燃。

15时48分3秒	1:63.3 2:61.8 3:020.1 4:017.7 5:60.4 0:99.5 A111.2
15时48分10秒	1:64.1 2:62.2 3:020.2 4:017.7 5:60.7 0:100.2 A111.5
15时48分17秒	1:64.3 2:62.5 3:019.9 4:017.6 5:60.7 0:100.6 A111.9
15时48分24秒	1:64.9 2:62.7 3:020.1 4:017.6 5:61.1 0:101.0 A112.3
15时48分31秒	1:65.3 2:63.0 3:021.4 4:020.4 5:61.6 0:101.4 A112.8
15时48分38秒	1:65.5 2:63.4 3:021.3 4:020.3 5:61.8 0:101.8 A113.2
16时53分4秒	1:123.3 2:122.8 3:020.1 4:017.7 5:124.4 0:126.8 A125.0
16时53分12秒	1:123.6 2:123.2 3:020.2 4:017.7 5:124.3 0:126.4 A125.0
16时53分19秒	1:123.4 2:123.5 3:019.9 4:017.6 5:124.2 0:125.7 A125.0
16时53分27秒	1:123.3 2:123.5 3:020.1 4:017.6 5:124.3 0:125.3 A125.0
16时53分34秒	1:123.6 2:123.4 3:021.4 4:020.4 5:124.9 0:124.7 A125.0
16时53分42秒	1:123.5 2:123.7 3:021.3 4:020.3 5:124.7 0:124.5 A125.0

图 4 烤燃实验的原始数据

Fig. 4 Original data of cook-off test

由图 5 可以看出, 与其他温度条件相比, 当环境温度为 110 °C 时 GATo-3 推进剂的自燃延滞期明显延长, 且实验过程发现, 此条件下反应的爆响声很小。这是由于环境温度相对较低, 热分解反应较为缓慢, 内部热量积累热量少、速度慢, 导致自燃现象不剧烈。125 °C 时, 样品的放热峰最为尖锐, 分析其原因是环境温度升高导致分解放热速度加快, 分解释放的热量多且无法及时导出, 内部热积累现象严重, 导致样品的快速自燃, 在此温度下, GATo-3 推进剂自燃产生的爆响

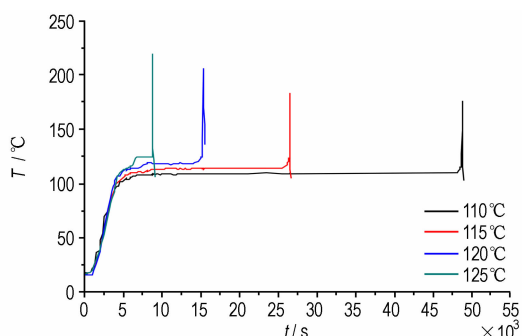


图 5 不同温度下 GATo-3 推进剂中心位置温度随时间的变化曲线

Fig. 5 Curves of change in centre site temperature of GATo-3 propellant changing with time at different temperature

声很响, 自燃现象十分剧烈。因此, 环境温度对于 GATo-3 推进剂的烤燃特性有明显影响, 是影响 GATo-3 推进剂热安全性的重要因素, 随着环境温度的升高, 自燃延滞期缩短, 反应程度更加剧烈。

3.3 不同老化程度 GATo-3 推进剂的烤燃特性分析

在恒温 120 °C 时, 对不同老化时间的 GATo-3 推进剂进行烤燃实验。老化程度、自燃延滞期及点火温度见表 3; 图 6 给出了恒温 120 °C 时, 不同老化时间的药束中心位置温度随时间的变化情况。

表 3 不同老化程度的 GATo-3 推进剂的自燃延滞期及点火温度
Table 3 The time to self-ignition and ignition temperature of GATo-3 propellant with different aging degree

time of aging/h	content of stabilizer/%	time to self-ignition/s	ignition temperature/°C
0	5.47	15327	29.7
2	4.93	14700	129.1
5	4.31	13980	128.8
15	3.63	11533	130.2

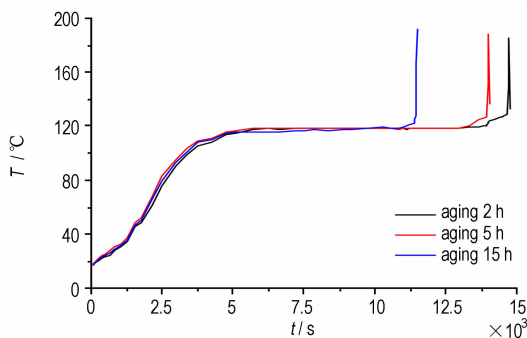


图 6 不同老化时间 GATo-3 推进剂中心位置温度随时间的变化曲线

Fig. 6 Curves of centre site temperature of GATo-3 propellant changing with time at different aging degree

由表 3 可以看出, 随着老化时间的增长, 老化程度的加深, GATo-3 推进剂的安定剂含量逐渐降低, 自燃延滞期逐渐缩短。老化 2 h 样品比未老化样品的自燃延滞期仅缩短了 627 s, 变化不明显, 而老化 15 h 样品比未老化样品的自燃延滞期缩短了 3794 s, 反应速率明显加快。但点火温度受老化程度的影响不大, 均在 130 °C 左右。由图 6 可以看出, 加热初期, GATo-3 推进剂样品内部温度情况基本一致, 随着加热时间的增加, 样品内部温度升高, 反应速率加快; 且老化程度越深, 升温越快, 自燃延滞期越短。分析其原因是随着老化时间的增长, GATo-3 推进剂的安定剂含量减少, 导

致其热安定性越来越差, 热分解反应越容易发生且速率加快, 分解释放热量更多, 自燃延滞期则越来越短。

4 结论

(1) 通过烤燃实验测得 GATo-3 推进剂在不同环境温度下的点火温度均在 130 °C 左右, 与环境温度无关; 根据温度和自燃延滞期拟合计算得到样品的活化能 E_a 为 $147.66 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 指前因子 A 为 $2.72 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$ 。

(2) 环境温度对 GATo-3 推进剂的分解速率、自燃延滞期和反应剧烈程度影响较大。环境温度越高, 分解速率越快, 自燃延滞期越短, 烤燃响应越剧烈;

(3) 随着老化程度的加深, GATo-3 推进剂的安定剂含量逐渐降低, 样品热分解速率加快, 自燃延滞期缩短。

因此, 环境温度和贮存时间是影响 GATo-3 推进剂热安全性的关键因素。在 GATo-3 推进剂的生产、运输和贮存过程中应严格控制这两个条件, 以防发生自燃自爆。

参考文献:

- [1] 冯长根, 张蕊, 都振华. 热烤试验研究进展[J]. 科技导报, 2012(33): 68-73.
FENG Chang-gen, ZHANG Rui, DU Zhen-hua. Progress in cook-off test[J]. *Science & Technology Review*, 2012(33): 68-73.
- [2] 张蕊, 冯长根, 陈朗. 弹药的热烤 (Cook-off) 实验[J]. 火工品, 2002(4): 37-39.
ZHANG Rui, FENG Chang-gen, CHEN Lang. Cook-off test of ammunition[J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2002(4): 37-39.
- [3] Erneux T, Arijs J, Meysmans R. Cook-off studies of propellants and explosives[J]. *Propellant, Explosives, Pyrotechnics*, 1983, 8: 199-202.
- [4] Jones D A, Parker R P. Heat flow calculations for the small-scale cook-off bomb test[R]. AD-A236829. US: DTIC, 1991.
- [5] M Witherell, G Pflagl. Prediction of propellant and explosive cook-off for the 30-mm HEI-T and raufoss MPLD-T rounds chambered in a hot MK44 Barrel advanced amphibious assault vehicle-AAAV[R]. ADA 388280, 2001.
- [6] 陈朗, 马欣, 黄毅民, 等. 炸药多点测温烤燃实验和数值模拟[J]. 兵工学报, 2011, 32(10): 1230-1236.
CHEN Lang, MA Xin, HUANG Yi-min, et al. Multi-point temperature measuring cook-off test and numerical simulation of explosive[J]. *Acta Armamentarii*, 2011, 32(10): 1230-1236.
- [7] 王红星, 王晓峰, 罗一鸣, 等. DNAN 炸药的烤燃实验[J]. 含能材料, 2009, 17(2): 183-186.
WANG Hong-xing, WANG Xiao-feng, LUO Yi-ming et al. Cook-off test of DNAN explosives[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2009, 17(2): 183-186.
- [8] 赵孝彬, 李军, 程立国, 等. 固体推进剂慢速烤燃特性的影响因素研究[J]. 含能材料, 2011, 19(6): 669-672.
ZHAO Xiao-bin, LI Jun, CHENG Li-guo, et al. Influence factors

- of slow cook-off characteristics for solid propellant [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2011, 19(2): 669-672.
- [9] 陈中娥, 唐承志, 赵孝彬. 固体推进剂的慢速烤燃行为与热分解特性的关系研究[J]. 含能材料, 2005, 13(6): 393-396.
CHEN Zhong-e, TANG Cheng-zhi, ZHAO Xiao-bin. Influence factors of slow cook-off characteristic for solid propellant [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2005, 13(6): 393-396.
- [10] 常文平, 江劲勇, 路桂娥, 等. 密封性对 GATo-3 推进剂贮存安全影响[J]. 含能材料, 2011. 19(2): 229-231.
CHANG Wen-ping, JIANG Jin-yong, LU Gui-e, et al. [J]. Influence of tightness on storage stability of GATo-3 propellant [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2011, 19(2): 229-231.
- [11] 蒋小华, 何碧, 陈朗. 硼酸钾点火药燃烧特性研究 [C] // 2002 年全国火炸药技术及钝感弹药学术研讨会论文集. 珠海, 2002: 610-613.
JIANG Xiao-hua, HE Bi, CHEN Lang. A study on combustion characteristic of the boron-potassium nitrate ignition powder [C] // The symposium of propellants and explosives and insensitive munitions. Zhuhai, 2002: 610-613.

Cook-off Test of GATo-3 Propellant

CHEN Chen¹, LU Gui-e^{1,2}, JIANG Jin-yong^{1,2}, JIA Hao-nan¹, QIN Ying-jie¹, LI Yang³

(1. Ordnance Engineering College, Shijiazhuang 050003, China; 2. Ordnance Technology Research Institute, Shijiazhuang 050003, China; 3. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: Cook-off test of GATo-3 propellant with different aging degree was carried out by a self-designed device. The self-ignition temperature and time to self-ignition of GATo-3 propellant under the different experimental conditions were experimentally obtained. The related kinetic parameters of GATo-3 propellant were obtained via calculation and the experimental phenomenon and law were analyzed. Results show that the self-ignition temperature of GATo-3 propellant is about 130 °C, activation energy is 147.66 kJ · mol⁻¹ and pre-exponential factor is 2.72 × 10¹⁵ s⁻¹. The ignition temperature of the GATo-3 propellant at different environmental temperature mostly remains the same, but its time to self-ignition and intensity degree are different. The higher the temperature, the shorter the time to self-ignition and there is the more intense response degree. With increasing the storage time, the decrease of stabilizer content makes the decomposition rate accelerate, and the time to self-ignition short.

Key words: thermal safety; GATo-3 propellant; cook-off test; thermal decomposition

CLC number: TJ55; V512; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.06.011