

文章编号: 1006-9941(2015)08-0791-05

# 改性高能太根发射药热分解与燃烧性能研究

薛欢, 何卫东, 徐汉涛

(南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

**摘要:** 利用差示扫描量热法(DSC)、密闭爆发器试验研究了含黑索今(RDX)、聚醚聚氨酯弹性体材料(TPUE)的改性高能太根发射药热分解与燃烧特性,通过三维视频观察了改性高能太根药中止燃烧表面的形貌变化,分析了该类发射药的燃烧机理。结果表明:改性高能太根发射药的热分解过程主要分为由硝化棉、硝化甘油和硝化三乙二醇组成的基体的热分解和RDX的热分解;RDX颗粒的大小对改性太根药的实际燃烧过程产生较大影响。当RDX粒径为8.5 μm和45 μm时,两种改性太根发射药压力指数相当,其熔融和热分解过程主要发生在凝聚相区。当RDX粒径为90 μm时,部分RDX颗粒从太根药基体脱离进入气相区分解燃烧,导致发射药燃面增加,质量燃烧速度加快,燃烧规律性下降;发射药中少量TPUE的加入对发射药燃烧性能影响较小。

**关键词:** RDX; 太根发射药; 热分解; 燃烧性能

**中图分类号:** TJ55

**文献标志码:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.08.016

## 1 引言

目前应用的太根发射药通常是以硝化棉(NC)为粘结剂,以硝化三乙二醇(TEGN)与硝化甘油(NG)为含能增塑剂的均质发射药,太根发射药具有能量较高,力学性能特别是低温力学性能较好等特点。现代武器的快速发展,对发射药的能源及力学性能提出了更高要求。在太根药中加入高能固体添加剂黑索今(RDX)和聚醚聚氨酯弹性体材料(TPUE)可明显提高发射药能源和力学性能<sup>[1-2]</sup>,是太根发射药发展的主要方向之一。

太根发射药中RDX和TPUE的加入,改变了其结构,导致发射药燃烧性能的改变。目前国内关于含RDX的改性发射药已有不少研究,徐皖育等<sup>[3]</sup>研究了高能高强度发射药的配方和燃烧性能,结果表明:以NG-TEGN为含能增塑剂,RDX为高能添加剂的高能发射药的压力指数偏大。陆安舫<sup>[4]</sup>研究了黑索今颗粒尺寸对高能硝胺发射药燃烧性能的影响,结果表明,硝胺类发射药燃烧通常的规律是由压力指数由小变大,再变小,RDX粒度在一定范围内对高能硝胺发射

药燃烧压力指数影响较小。蔡昇等<sup>[5]</sup>研究了RDX改性球型小粒药的燃烧特性,结果表明:改性球型小粒药中RDX颗粒与双基基体分解是独立进行的。黄振亚等<sup>[6]</sup>研究了几种含RDX的硝胺发射药的静态燃烧性能,给出了相应的燃速压力指数的变化规律,但关于RDX粒度对改性太根发射药燃烧性能的影响,目前研究较少。本研究通过密闭爆发器试验及差示扫描量热法(DSC)研究RDX粒度及TPUE的加入对改性太根药热分解行为和燃烧性能的影响,并结合中止燃烧试验、三维视频分析该类发射药的燃烧机理。

## 2 实验部分

### 2.1 高能太根发射药样品

研究的配方见表1。

按通常的半溶剂法工艺制备长度为4 cm的18/1单孔管状发射药样品。

表1 研究的配方体系

Table 1 Formulation of the propellants						%
propellant	NC	NG+TEGN	RDX	TPUE	C <sub>2</sub>	
1 <sup>#</sup>	42.5	26.5	30(8.5 μm)	0	1	
2 <sup>#</sup>	41	26.5	30(8.5 μm)	1.5	1	
3 <sup>#</sup>	42.5	26.5	30(45 μm)	0	1	
4 <sup>#</sup>	42.5	26.5	30(90 μm)	0	1	

### 2.2 实验方法及条件

METTLER TOLEDO 公司 HPDSC827 型高压差示

收稿日期: 2014-07-22; 修回日期: 2014-11-14

作者简介: 薛欢(1990-),男,硕士研究生,主要从事发射药配方及工艺研究。e-mail: xh5072@163.com

通信联系人: 何卫东(1962-),男,副研究员,主要从事发射药配方及装药设计研究。e-mail: hewedong@mail.njust.edu.cn

扫描量热仪, DSC 试样用量约 1.6 mg, 动态氮气气氛, 流速为  $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , 升温速率为  $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。美国科视达公司 HiROX KH-1000 型三维视频显微镜, MX-5040RZ 变焦镜头, 放大倍率 50~400 倍。

密闭爆发器容积为  $102.85 \text{ cm}^3$ , 装填密度  $0.2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , 点火药为  $2^\# \text{NCI}$  1 g, 点火压力 10.98 MPa, 测得 RDX 改性高能太根发射药的  $p-t$  曲线, 经过数据处理得到  $u-p$  和  $L-B$  曲线。

中止试验仪容积为  $100 \text{ cm}^3$ , 装填密度  $0.2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , 点火药为 2/1 樟 2 g, 中止压力分别为 50 MPa 和 120 MPa, 得到中止样品, 通过三维视频显微镜观察残留物表面形貌。

### 3 结果分析与讨论

#### 3.1 改性高能太根药的热分解特性

部分改性高能太根药样品常压下 DSC 热分解曲线如图 1 所示。

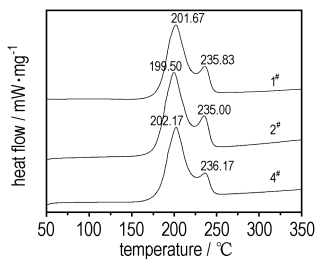


图 1 不同发射药样品的常压 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curves of different gun propellant under normal pressures

由图 1 可以看出: 与其他含 RDX 的发射药类似<sup>[7]</sup>, RDX 改性高能太根发射药的热分解主要分为两个阶段, 第一阶段(第一放热峰)主要是由太根药基体(NG+TEGN+NC)的热分解形成(峰温约为  $201 \text{ }^\circ\text{C}$ ), 第二阶段(第二放热峰)则主要是 RDX 的热分解形成(峰温约为  $235 \text{ }^\circ\text{C}$ )。比较  $1^\#$ 、 $4^\#$  样品的 DSC 曲线可得, 不同粒度 RDX 改性高能太根药的两个放热峰峰温基本相同, RDX 粒度对改性高能太根药放热峰的峰温影响较小, 但 RDX 粒度增加( $4^\#$  样品), RDX 熔融过程变缓, 放热峰峰型发生变化, 两峰之间出现“类平台”。 $1^\#$ 、 $2^\#$  样品相比, 加入 TPUE 后( $2^\#$  样品)的第一个放热峰峰温下降, 这主要是因为 TPUE 是非含能物质, 降低了发射药的能量和放热峰峰温, 表明 TPUE 热分解发生在第一阶段, 第二个峰温基本不变。

不同压力下  $1^\#$ 、 $4^\#$  样品的 DSC 曲线如图 2 所示。

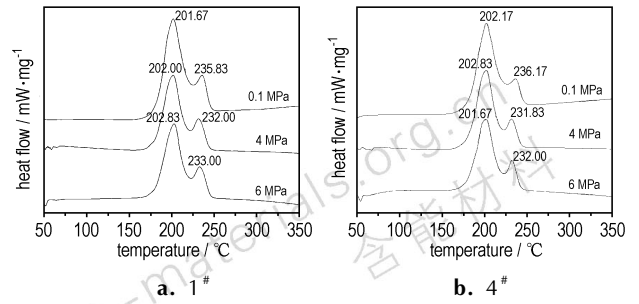


图 2 不同压力下两种样品的 DSC 曲线

Fig. 2 DSC curves of different propellant specimen under different pressures

从图 2 可以看到:  $1^\#$ 、 $4^\#$  的第一解放热峰峰温随压力升高基本不变, 而第二解放热峰峰温随着压力升高, 首先明显下降, 然后趋于稳定。这主要是因为压力升高, 混合硝酸酯分解产生的气相产物不易扩散, 在凝聚相表面加速了 RDX 的热分解过程; 随着压力进一步增加, 混合硝酸酯分解气相产物对 RDX 的热分解影响减小。由图 2(b) 可以看出: 常压下, 由于 RDX 粒度较大, RDX 溶解吸热过程较长, 两放热峰之间出现“类平台”现象; 随着压力升高, 气相传入凝聚相的热量增加, RDX 颗粒熔融过程加快, 吸热速率增加, 从而使 DSC 曲线第一放热峰和第二放热峰之间出现明显区分, 形成“波谷”。

#### 3.2 改性高能太根药的定容燃烧性能

不同发射药样品不同温度下密闭爆发器实验的  $u-p$ 、 $L-B$  曲线如图 3、图 4、图 5 和图 6 所示。图 7 为三种发射药样品的  $u-p$ 、 $L-B$  曲线比较。

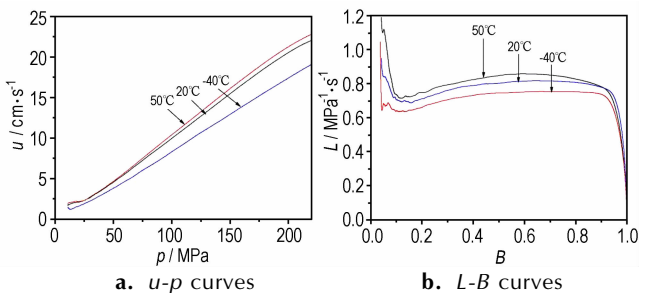


图 3 不同温度下  $1^\#$  样品的  $u-p$ 、 $L-B$  曲线

Fig. 3  $u-p$  and  $L-B$  curves of the propellant specimen  $1^\#$  at different temperatures

由图 3、图 4、图 5 可见: 温度对  $1^\#$ 、 $2^\#$ 、 $3^\#$  三种改性太根发射药样品的燃烧影响规律基本相同, 温度升高, 燃速增加, 符合温度对发射药燃烧影响的规律<sup>[8]</sup>, 三种发射药燃烧相对稳定。由图 6 可见:  $4^\#$  发射药样品燃烧出现异常, 在部分压力区段, 低温燃速高于常温燃速, 同时  $L$  随着  $B$  的增加大幅上升。图 7 可以看

出: 相同压力下, 2#样品燃速最小, 3#样品燃速略大于1#样品, 4#样品的燃速最大。表明: TPUE 的加入降低了发射药的燃速; RDX 粒度增加, 发射药燃速变大, 小粒度的 RDX 更有利于发射药的稳定燃烧。

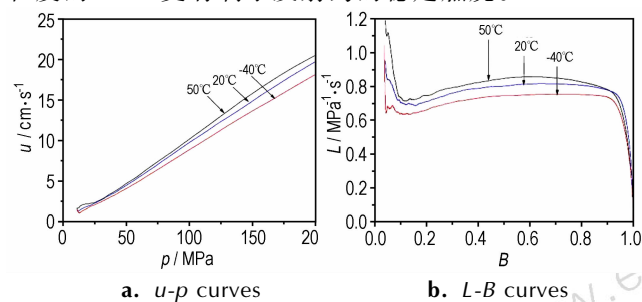


图 4 不同温度下 2#样品的  $u-p, L-B$  曲线

Fig. 4  $u-p$  and  $L-B$  curves of the propellant specimen 2# at different temperature

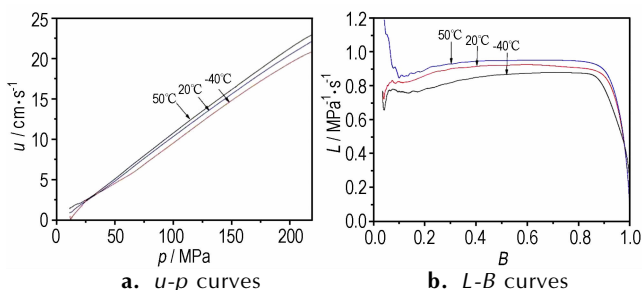


图 5 不同温度下 3#样品的  $u-p, L-B$  曲线

Fig. 5  $u-p$  and  $L-B$  curves of the propellant specimen 3# at different temperature

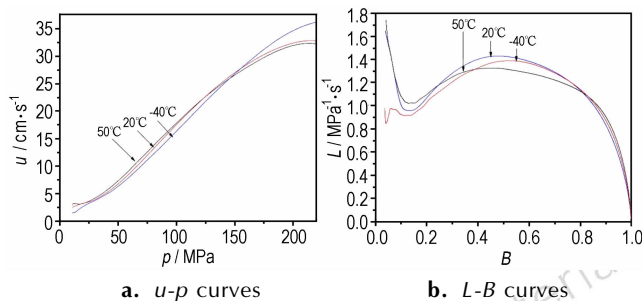


图 6 不同温度下 4#样品的  $u-p, L-B$  曲线

Fig. 6  $u-p$  and  $L-B$  curves of the propellant specimen 4# at different temperature

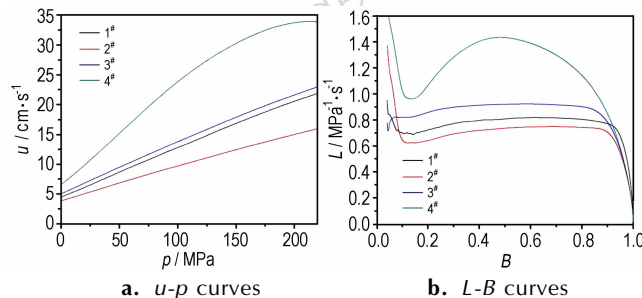


图 7 常温下不同发射药样品的  $u-p, L-B$  曲线

Fig. 7  $u-p$  and  $L-B$  curves of different propellant at 20°C

选取常温下装填密度为  $0.2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  四种样品的密爆数据, 对不同压力区间的  $\ln u - \ln p$  曲线进行线性拟合, 得到不同压力区间的燃速压力指数和燃速系数 (见表 2)。

表 2 发射药样品在不同压力范围内的燃速压力指数和燃速系数

Table 2 Pressure exponent and burning velocity coefficient of different propellant at different pressure intervals

propellant	parameter	pressure/MPa			
		50-100	100-150	150- $p_{dpm}$	50- $p_{dpm}$
1#	$u_1$	0.0419	0.0570	0.1032	0.0547
	$n$	1.1475	1.0804	0.9633	1.0855
2#	$u_1$	0.0519	0.0795	0.1468	0.0717
	$n$	1.1364	1.0437	0.9236	1.0615
3#	$u_1$	0.0713	0.1007	0.1780	0.0975
	$n$	1.0885	1.0521	0.9596	1.0656
4#	$u_1$	0.0251	0.1009	1.6361	0.0729
	$n$	1.4246	1.1225	0.5678	1.1315

Note:  $n$  is pressure exponent.  $u_1$  is combustion velocity coefficient.  $p_{dpm}$  is the pressure corresponding with maximum  $dp/dt$ .

由表 2 可见: 在总的压力范围内, 各发射药样品压力指数均大于 1, 压力对发射药压力指数有较大影响。压力增加, 发射药压力指数下降; 发射药中少量 TPUE 的加入总体来说对发射药的压力指数影响较小。

在 50 ~ 100 MPa 压力段, 4#样品 (RDX 粒度为  $90 \mu\text{m}$ ) 的压力指数达到 1.4 以上, 其它样品的压力指数也均为 1.1 左右; 在 100 ~ 150 MPa 压力段, 各样品的压力指数均出现不同程度的下降, 4#样品下降最明显; 在 150 ~  $p_{dpm}$  压力段, 4#样品的压力指数剧烈下降 (0.5678), 其它样品压力指数降为 0.95 左右。

为了进一步研究该类发射药燃烧机理, 对发射药样品进行了中止燃烧实验。通过三维视频显微镜观察 1#与 4#发射药样品在不同中止压力下燃烧中止样品表面形貌, 显微照片如图 8、图 9 所示。

从图 8 可以看到: RDX 粒径为  $8.5 \mu\text{m}$  的改性太根发射药 (1#样品) 燃烧前表面较平整, 中止压力为 50 MPa 和 120 MPa 时发射药样品的表面和未燃烧前相比略显粗糙, 但仍相对光滑, 没有出现明显的“凹坑”, 表明 RDX 熔融分解过程主要发生在凝聚相区。

从图 9 可以看到: RDX 粒径为  $90 \mu\text{m}$  发射药 (4#样品) 燃烧前表面相对比较粗糙, 中止压力为 50 MPa 时发射药中止燃烧表面出现凹凸不平并有“凹坑”出现, 当中止压力为 120 MPa 时发射药的表面出现大量“凹坑”, 其直径和凹陷深度较 50 MPa 下明显增大。

表明 RDX 在凝聚相区来不及完全熔融分解, RDX 颗粒从太根药基体脱离进入气相区分解燃烧(爆燃), 并

在太根药基体表面形成一个“凹坑”, 使发射药燃烧表面明显增加。

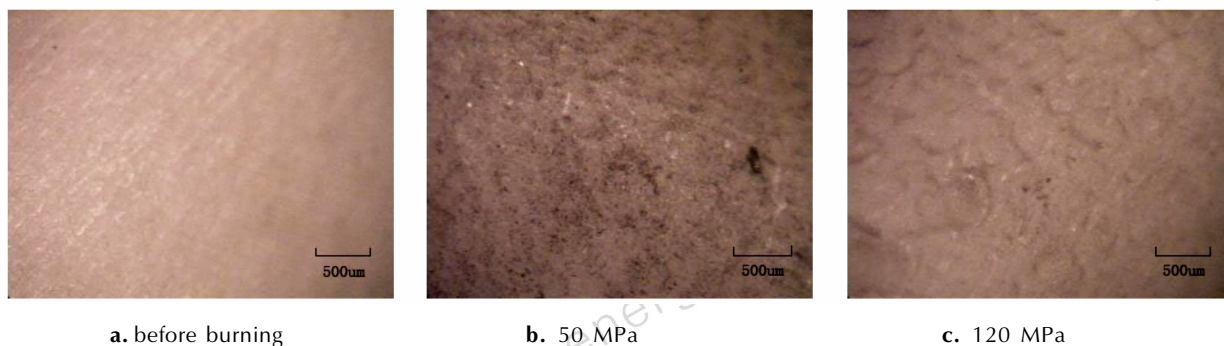


图 8 1# 中止燃烧后发射药的表面(放大倍数:100)

Fig. 8 The interrupted burning surfaces of propellant 1#

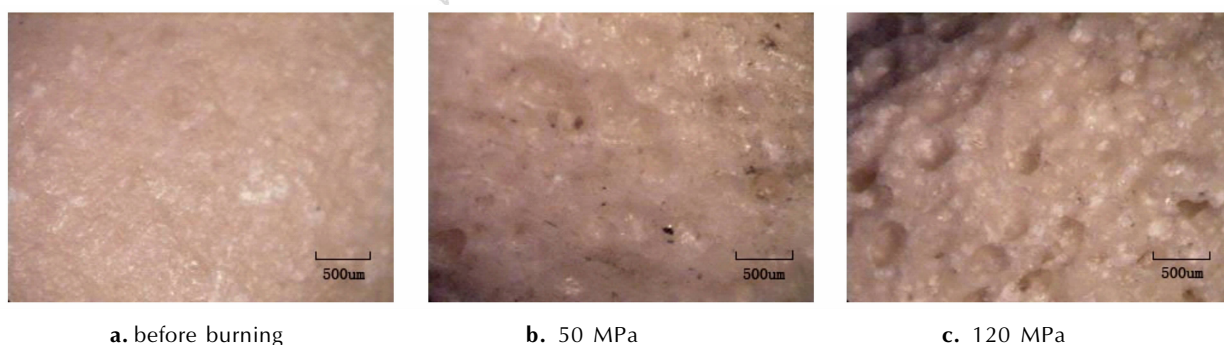


图 9 4# 中止燃烧后发射药的表面(放大倍数:100)

Fig. 9 The interrupted burning surfaces of propellant 4#

结合 DSC、密闭爆发器和中止燃烧实验结果, 分析认为: 当发射药点火燃烧后, 点火热量从发射药表面向内部传递, 首先太根发射药基体开始软化并分解放热, 然后 RDX 开始熔融、分解燃烧。当 RDX 粒度为  $8.5 \mu\text{m}$  和  $45 \mu\text{m}$  时, RDX 的熔融分解过程主要发生在凝聚相区, RDX 的加入虽然对燃烧过程产生一定影响, 导致发射药压力指数偏高, 但压力对燃速的影响规律仍和通常不含 RDX 的均质发射药类似; 当 RDX 粒度增加到  $90 \mu\text{m}$  时, RDX 在凝聚相中完全熔融分解难以实现, 部分 RDX 颗粒从凝聚相表面脱出, 在气相完成熔融、分解和燃烧过程。燃烧中前期, 压力升高, RDX 颗粒从凝聚相表面脱出的比例加大, 导致发射药燃面增加, 平行层燃烧规律被严重破坏, 表现为燃烧速度加快, 压力指数升高; 但在燃烧后期, 由于发射药表面被烧穿, 燃烧面积下降, 压力指数又大幅下降。

需要说明的是, 由密闭爆发器数据处理获得的  $u-p$  曲线是建立在发射药平行层燃烧的理论基础上的。现有的数据处理方法并没有考虑发射药燃烧严重偏离平行层燃烧假设对结果的影响, 而这正是含大颗粒 RDX

( $90 \mu\text{m}$ ) 的发射药燃烧中前期压力指数升高, 而后期又大幅下降的根本原因。因此, 对该类发射药, 还需进一步研究更科学的数据处理方法。

## 4 结 论

(1) RDX 改性高能太根发射药的热分解主要分为两个阶段: 第一阶段主要是 NC、NG 和 TEGN 组成的太根药基体的热分解, 第二阶段主要是高能添加剂 RDX 的热分解。

(2) RDX 粒度的大小对改性太根药的实际燃烧过程产生较大影响。当 RDX 粒度为  $8.5 \mu\text{m}$  和  $45 \mu\text{m}$  时, RDX 的熔融、分解过程主要发生在凝聚相区; 当 RDX 粒度为  $90 \mu\text{m}$  时, 部分 RDX 颗粒从凝聚相表面脱出, 导致发射药表面出现大量“凹坑”, 平行层燃烧规律被严重破坏; 压力越高, RDX 颗粒从凝聚相表面脱出的比例越大, 燃烧规律性越差; 较小的 RDX 粒度是发射药正常燃烧的重要保证。

(3) 发射药中少量 TPUE 的加入, 部分降低了发射药的燃速, 但总体来说对发射药的燃烧性能影响较小。

## 参考文献:

- [1] 杜成中, 景伟文. 从伊拉克战争看发射药及装药技术的发展趋势[J]. 弹道学报, 2005, 17(4): 1-2.  
DU Cheng-zhong, JING Wei-wen. Views on the development of propellant and propelling charge techniques according to Iraq War[J]. *Journal of Ballistics*, 2005, 17(4): 1-2.
- [2] 彭于辉. 高能高强度发射药的燃烧性能研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2008.  
PENG Yu-hui. Study on the combustion performances of high-energy and high-strength gun propellant[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology. 2008.
- [3] 徐皖育, 何卫东, 王泽山. 高能量、高强度发射药配方研究[J]. 火炸药学报, 2003, 26(3): 44-46.  
XU Wan-yu, HE Wei-dong, WANG Ze-shan. High energy and high strength propellant composition[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2003, 26(3): 44-46.
- [4] 陆安舫. 高能硝酸发射药燃烧性能的研究[J]. 弹道学报, 1989, 1: 28-36  
LU An-fang. Study on combustion properties of high-energy nitramine propellants[J]. *Journal of Ballistics*. 1989, 1: 28-36
- [5] 蔡昇, 王泽山. RDX 改性双基球形小粒药的燃速特性[J]. 火炸药学报, 2005, 28(2): 26-28.  
CAI Sheng, WANG Ze-shan. The combustion characteristics of RDX modified double base spherical small size propellants[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2005, 28(2): 26-28.
- [6] 黄振亚, 王泽山, 张远波. 发射药燃速压力指数变化规律的研究[J]. 含能材料, 2006, 14(2): 123-126.  
HUANG Zhen-ya, WANG Ze-shan, ZHANG Yuan-bo. Regularity of burning rate pressure exponent for propellant[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*. 2006, 14(2): 123-126.
- [7] 张冬梅, 郑朝民, 衡淑云, 等. 含 RDX 高能硝酸发射药的热分解动力学补偿效应[J]. 火炸药学报, 2014, 37(3): 82-85.  
ZHANG Dong-mei, ZHENG Chao-min, HENG Shu-yun, et al. Thermal decomposition kinetic compensation effect of high energy nitroamine gun propellants containing RDX[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2014, 37(3): 82-85.
- [8] 刘继华. 火药物理化学性能[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 1997: 5-9.  
LIU Ji-hua. Physical and Chemical Properties of Gun Propellant [M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 1997: 169-173.

## Thermal Decomposition and Combustion Performance of Modified High-energy TEGN Propellant

XUE Huan, HE Wei-dong, XU Han-tao

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

**Abstract:** The thermal decompose characteristics and combustion performance of high-energy TEGN propellant that containing hexogon (RDX) and thermoplastic polyurethane elastomer (TPUE) was analyzed by differential scanning calorimetry (DSC) and closed-bomb. The combustion mechanism of high-energy TEGN propellant was analyzed and the interrupted burning surfaces was observed by 3D microscope. The results show that the thermal decomposition process of high-energy TEGN propellant mainly contains the thermal decompose of basic body which consists of nitrocellulose (NC), nitroglycerine (NG), nitrotriglycol (TEGN) and the thermal decompose of RDX. The particle size of RDX has a great influence on the combustion process of the modified TEGN propellant. The melting and decomposition process occurs mainly in the condensed phase with the RDX particle size of 8.5  $\mu\text{m}$  and 45  $\mu\text{m}$ . As the RDX particle size increased to 90  $\mu\text{m}$ , some RDX particles separates from the basic body and decomposes in the gas phase, the propellant burning surface and quality combustion speeded increased and the regularity of combustion reduced.

**Key words:** RDX; TEGN propellant; thermal decomposition; combustion performance

**CLC number:** TJ55

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.08.016