

文章编号: 1001-4888(2000)03-0317-07

冲击破碎高能推进剂的燃烧异常

张泰华¹, 白以龙¹, 王世英², 刘培德²

(1. 中国科学院力学研究所 非线性力学国家重点实验室, 北京 100080;

2. 西安近代化学研究所, 西安 710065)

摘要: 为研究高能推进剂的冲击损伤状态对其使用安全性的影响, 以爆轰波为加载手段, 对 NEPE 推进剂试样进行冲击损伤。经扫描电镜观察和密度测量, 冲击试样的基体材料和固体颗粒破坏严重, 密度降低。热分析实验表明, 损伤有利于试样中硝酸酯热分解的进行。密闭爆发器实验显示, 损伤使燃烧速度加快。

关键词: 高能推进剂; 冲击; 损伤; 燃烧异常

中图分类号: O 643.2; TQ 038

文献标识码: A

1 引言

随着火箭/导弹等武器系统的飞速发展, 火箭发动机总体设计对固体推进剂的能量指标、力学性能、燃烧性能、安全性能等提出更高的要求。推进剂总是沿着不断提高能量和应用更加安全的方向发展。目前, 高能固体推进剂配方组分中, 含有大量固体颗粒, 如各种高能炸药 (HMX、RDX)、氧化剂 (AP 等)、添加剂 (Al 粉等)、燃烧催化剂 (各种金属盐)。固体填充物的加入, 提高了固体推进剂的能量, 改善了推进剂的力学性能, 但随之带来的问题是安全性能、燃烧性能和工艺性能等变差。如在 NEPE 推进剂 (硝酸酯增塑的聚醚推进剂) 配方中, 固相含量已达 80% 左右, 其中高能炸药 HMX/RDX 的含量多达 40% ~ 50%, 有的甚至更高^[1]。该推进剂安全性能的问题倍受关注。

当前, 在研究高能固体推进剂的安全性能时, 开始重视研究装药损伤或缺陷等对其燃烧行为和感度的影响, 并试图与 DDT 行为之间建立联系。例如, 用枪击等使推进剂装药发生破碎, 然后回收试样, 再用密闭爆发器测燃烧时的 dp/dt - p 关系, 使之和 DDT 管实验关联起来分析。美国研究人员对 XLDB 推进剂 (交联改性双基推进剂) 装药做过以下实验: 首先用 1GPa 的冲击波通过 XLDB 装药, 然后再以 0.7GPa 的弱冲击波通过该装药, 就可以使其发生燃烧转爆轰。这是因为第一个波的通过使装药发生破裂或碎化, 此时, 另一更弱的波或第一个波的反射波即可使该已受损的装药发生燃烧转爆轰^[2]。

在生产、储存、运输、勤务处理和发射时, 推进剂会遇到压力波/冲击波载荷的作用, 导致燃

收稿日期: 1999-11-08; 修订日期: 2000-08-20

作者简介: 张泰华 (1966-), 男, 1999 年中科院力学所获博士学位。主要从事含能材料的使用安全性研究。

烧异常,影响弹道性能 为研究该类载荷对NEPE推进剂燃烧性能和安全性能的影响,进行了NEPE推进剂冲击损伤的产生和观测,热分解,密闭爆发器等系列实验,系统地研究这种损伤对推进剂燃烧性能影响的化学物理本质

2 冲击损伤的产生

冲击损伤实验用炸药爆轰波驱动一定厚度的铝隔板冲击NEPE推进剂试样 美国Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL)实验室的研究报告中提供了NEPE推进剂冲击转爆轰(SDT)的阈值为 3.0GPa ^[2]。我们在实验之前初步估计认为,主发药为R852、铝隔板厚度为 $30\text{mm} \sim 40\text{mm}$ 时,被冲击试样可获得 3.0GPa 的冲击压力

2.1 冲击实验 1

该冲击实验装置见图1(a)。它主要由以下几部分组成:主发药为R852(以RDX为主体的塑料粘结炸药),药柱尺寸为 $\Phi 20\text{mm} \times 20\text{mm}$,药量约 10g ;铝隔板三块,尺寸为 $\Phi 60\text{mm} \times 10\text{mm}$;NEPE试样尺寸为 $\Phi 40\text{mm} \times 10\text{mm}$,药量约 23g ;锰铜压阻计为 50Ω 双引线型,示波器为TDS544A型

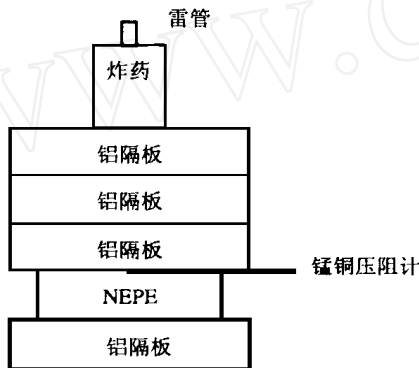


图1(a) 冲击实验1示意图

Fig 1(a) Schematic diagram of shock test 1

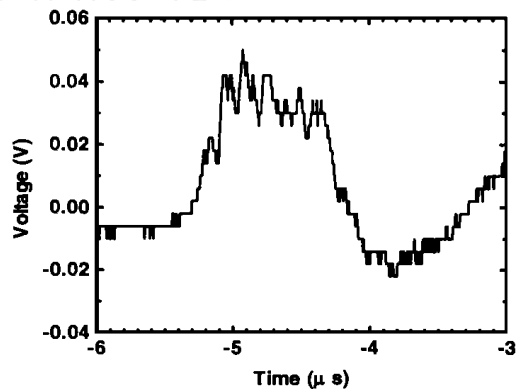


图1(b) 冲击实验1加载曲线

Fig 1(b) Load curve of shock test 1

在测试电路中,当 $R \gg R_g$, $\Delta R_g \ll (R + R_g)$ 时, Δp 可近似为

$$\Delta p = \frac{1}{k} \frac{\Delta V}{V_0} = \frac{1}{k} \frac{\Delta R_g}{2R_g} \quad (1)$$

式中, R 为匹配电阻, R_g 和 ΔR_g 分别为锰铜压阻计的初始电阻及其变化, V_0 和 ΔV 分别为锰铜压阻计上的初始电压及其变化, k 为压阻系数 这里, $k = 0.026\text{GPa}^{-1}$, $V_0 = 1.56\text{V}$, $\Delta V = 0.056\text{V}$,由(1)式计算得峰值压力 $P_m = 2.51\text{GPa}$ 加载曲线见图1(b)。

实验后发现试样上下两铝隔板上均留有 $\Phi 42\text{mm} \sim \Phi 44\text{mm}$ 痕迹 判断是试样破碎前的

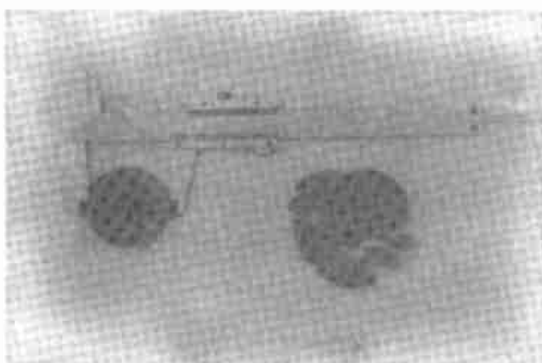


图1(c) 原始试样和冲击试样1

Fig 1(c) The original sample and the shocked sample 1

变形痕迹 由此可估计出试样轴向应变 $\epsilon \approx 10\%$, 应变率约 $\dot{\epsilon} = \epsilon / t \sim 0.1 / (10^{-6} \text{s}) = 10^5 \text{s}^{-1}$. 试样被冲击成大小不同的碎块, 见图 1(c), 从左到右依次为原始试样、冲击试样 1.

2.2 冲击实验 2

为比较不同冲击压力对试样的损伤程度及其对燃烧性能的影响, 进行了冲击实验 2. 该装置与图 1(a) 类似, 区别在于主发药和铝隔板之间加有一块 $\Phi 60 \text{mm} \times 10 \text{mm}$ 的 PMMA 隔板, 目的是减少作用于试样上的冲击压力. 这里, $V_0 = 3.46 \text{V}$, $\Delta V = 0.076 \text{V}$, 由(1) 计算得峰值压力 $P_m = 1.61 \text{GPa}$. 其它现象与冲击试样 1 相似.

3 损伤观察和测量

3.1 显微观察

NEPE 推进剂是一种多组份固体颗粒填充的高分子含能复合材料. 基体材料(粘合剂系统)是由大量含能增塑剂硝酸酯(NG/BTTN)和聚醚聚氨酯(PEG 和 N-100 经交联而成)组成. 填充大小级配的氧化剂 RDX、AP 和还原剂 Al 粉等固体颗粒.

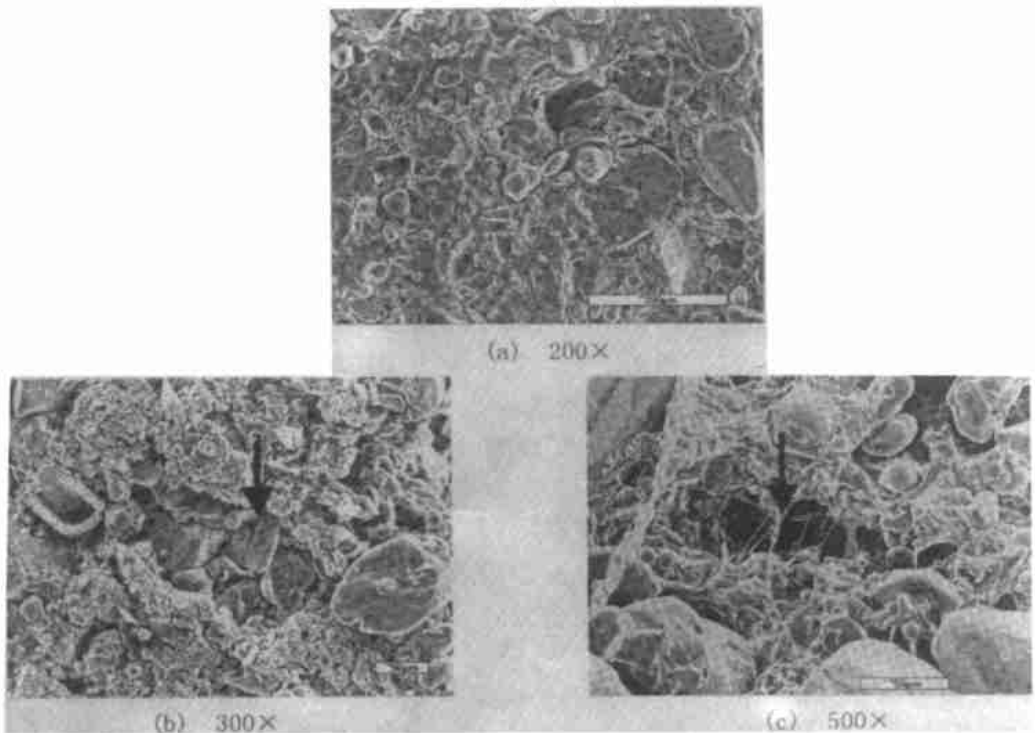


图 2 冲击试样 1 微结构形貌

Fig 2 Patterns for the microstructure of the shocked sample 1

图 2(a) 为未受冲击即原始试样的微结构形貌. 从该图中可看出, 连续相为基体材料, 呈网络状结构, 固体颗粒被这种网络所固定. 同时, 也显示了固体颗粒的级配状态, 固体颗粒从 $100^0 \mu\text{m}$ 到 $10^2 \mu\text{m}$ 不等, 以便提高此推进剂的装药密度.

试样在高应变率冲击作用下发生了层裂. 碎块断面出现宏观裂纹. 从显微照片图 2(b) 中

可观察到: 包覆着颗粒的基体材料被强烈破坏, 呈鱼鳞状, 脱湿(即固体颗粒与基体材料脱粘)严重; 材料质地变得疏松, 有许多微裂纹; 颗粒尤其大颗粒发生破碎(箭头所指位置). 而从图 2(c)可看出, 基体材料被拉断(箭头所指位置). 这些是动态压缩和拉伸作用的结果. 而从碎块切面上观察, 损伤较断面要轻, 基体有结团现象

3.2 密度测量

在延性损伤情况下, 缺陷体积随损伤的增大而增大. 可应用阿基米德定理, 通过测量相应的密度减小来定义损伤变量^[3]

$$D = (1 - \rho_1/\rho_0)^{2/3} \quad (2)$$

式中, ρ 为密度, 下标“0”、“1”分别为原始和损伤试样. 损伤变量 D 反映了损伤后试样缺陷变化的程度. 这里, 采用悬丝法测密度(原理为阿基米德定理)^[4]. 使用分析天平(分度值 0.0001g)分别称试样在空气和液体中的质量, 液体为石蜡油. 经测量, 原始试样的密度为 1.801g/cm³, 冲击试样 1 的密度为 1.651g/cm³, 冲击试样 2 的密度为 1.688g/cm³. 由公式(2)式可确定冲击试样 1 和 2 的损伤变量分别为 $D_1 = 19.1\%$, $D_2 = 15.8\%$.

4 热分解实验

推进剂燃烧是一个从凝聚相到气相的多阶段反应过程, 其中凝聚相起着重要作用. 凝聚相反应主要是热分解反应, 热分解反应是推进剂燃烧的第一步. 因此, 热分解行为可从一侧面反映推进剂的燃烧性能^[5].

采用美国 TA 公司的 910 DSC 差示扫描量热仪和 2950 TGA 热重分析仪, 测定试样在常压下的热分解性能. 升温速率分别为 10 °C/min 和 5 °C/min, 温度范围从室温至最大 500 °C.

4.1 原始试样的热分解实验

NEPE 推进剂的 DSC 曲线有三个峰. 第一个峰为硝酸酯的放热峰, 在 170 °C 附近. 第二个峰主要为 RDX 的放热峰, 在 200 °C 附近. 第三个主要为 AP 的放热峰, 在 250 °C 附近; 而在 240 °C 附近有一吸热峰, 为 AP 转晶吸热峰. 热失重也分三个阶段进行. 第一阶段的失重约在 80 ~ 150 °C 之间, 失重百分数与增塑剂——硝酸酯(NG/BTTN)质量百分数相当, 主要是硝酸酯的挥发和分解. 随着温度的上升, 氧化剂 RDX 和少量 AP 的分解, 失重速率剧增, 到 200 °C 附近结束. 在第三阶段, 由于含能组份(NG/BTTN、RDX、AP)热分解产生自由基, 并放出大量的热量, 导致剩余 AP 和聚氨酯(N-100 和 PEG 反应而成)的裂解. 所剩残渣主要为 Al 粉氧化后产生的氧化铝等. 在该推进剂中, 由于多种组份分解放热的相互影响, 使得各主要组份的活化能降低, 比单独分解提前. 同 TG 相比, DSC 的升温速率较大, 产生的热滞后现象较严重, 导致硝酸酯的分解峰温明显后移, 而对其它组份的影响并不大.

4.2 损伤试样的热分解

从 DSC 和 TG 图中可看出, 热分解变化主要集中在硝酸酯上. 在 DSC 实验中, 硝酸酯分解峰温 T_p 有降低的趋势; 而在 TG 实验中, 硝酸酯失重量 ΔG 有增大的趋势. 从图 2(b)和 2(c)可看出, 试样的损伤主要是以基体材料和固体大颗粒的破坏为主. 基体材料物理结构的

表 1 试样中硝酸热分解的实验结果

Table 1 Results for thermal decomposition of nitrate etc

实验方法	TG	DSC
特征参量	$\Delta G(\%)$	$T_p(^\circ\text{C})$
原始试样	19.0	174.7
冲击试样 1	20.9	170.9
冲击试样 2	21.3	171.0

破坏有利于热传导,促进了硝酸酯热分解的进行。尽管RDX和AP大颗粒破坏严重,但从DSC曲线和TG曲线上看不出RDX和AP分解变化。主要由于各组份之间的相互影响,导致RDX、AP等分解峰温靠近和失重区域部分重叠,很难再看出AP等颗粒破坏对样品热分解行为的影响。

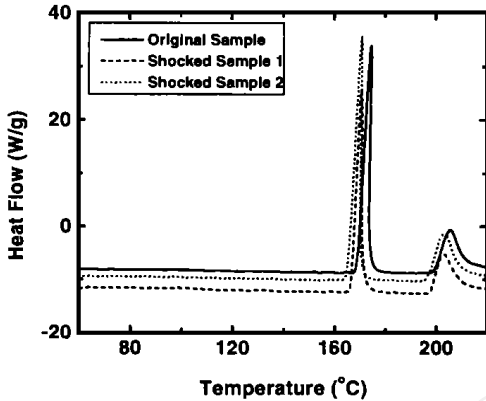


图 3(a) 冲击试样的DSC曲线

Fig 3(a) The DSC curves of the shocked samples

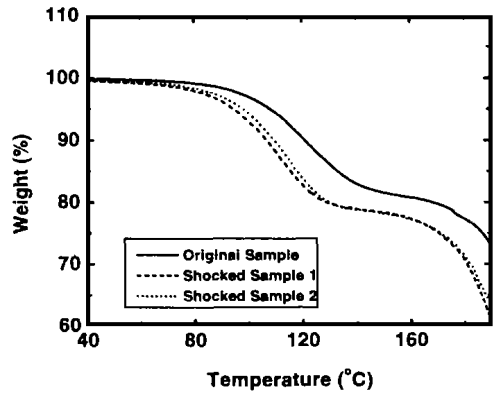


图 3(b) 冲击试样的TG曲线

Fig 3(b) The TG curves of the shocked samples

5 密闭爆发器实验

火药燃烧过程的规律性和稳定性是其研制过程中的核心问题之一。在火药燃烧的静态分析方法中,密闭爆发器测试技术占有相当重要的地位。密闭爆发器是测量火药在定容燃烧过程中压力变化规律的一种实验装置。这种实验技术是用于检测和研究火药燃烧性能、测定弹道性能的主要方法^[6,7]。在一定条件下,火药燃速的增加将可能导致爆轰的形成。所以,可通过对火药不稳定燃烧的研究加深对其转爆轰机理的认识。

本实验所用密闭爆发器,容积 90.75cm^3 ($\Phi 34\text{mm} \times 100\text{mm}$)。因密闭爆发器内腔几何尺寸的限制,将 $\Phi 40\text{mm} \times 10\text{mm}$ 的原始试样沿径向八等分,而损伤试样为冲击后收集起来的碎块。以同样的装药密度(装填密度为 $0.2\text{g}/\text{cm}^3$)和点火条件(以 1.1g 硝化棉作点火药,点火压力 10.98MPa)在密闭爆发器中进行燃烧。燃气压力用压电传感器测量,产生的电信号经放大器放大再输入到微机,然后由专用软件可画燃烧过程中的压力-时间($p-t$)和压力率-时间($dp/dt-t$)曲线。实验结果见表2。

表 2 密闭爆发器的实验结果

Table 2 Conditions and results for closed-bomb tests

特征参量	峰值压力(MPa)	峰值压力时间 t (ms)	峰值压力率(MPa/ms)	峰值压力率时间(ms)
原始试样	288.2	19.6	29.6	13.0
冲击试样 2	290.9	13.1	46.5	6.6
冲击试样 1	287.8	7.7	132.1	2.6

实验发现,同原始试样相比,冲击试样燃烧时达到峰值压力的时间急剧变短,峰值压力率急剧变大。即冲击试样的燃烧速度或燃气生成速率急剧增加。说明冲击试样的燃烧性能发生突

变,具体结果见图4和表2。试样被强烈冲击后,破碎成大小不等的碎块。加之,从上面的显微照片观察可知,该试样中的基体材料和固体颗粒都发生了强烈破碎,萌生大量微裂纹/孔隙。冲击损伤试样的比表面积大量增加,使燃速急剧加快。燃速突增,在发射时极有可能引起灾难性事故的发生。

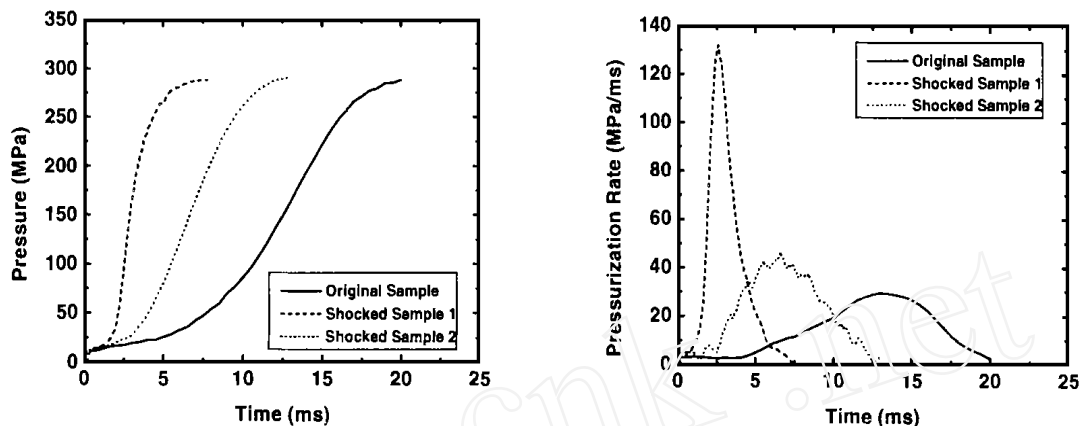


图4 密闭爆发器实验曲线

Fig. 4 The curves of the closed-bomb tests

6 结束语

从上述一系列实验结果分析可知,冲击损伤引起推进剂燃烧速度的剧增,导致不安全因素的增加。目前,在高能推进剂研制过程中,为提高比冲,大量添加高能炸药,如HM X 或RDX。这些高能炸药本身就具有较高的冲击波感度和机械感度,损伤不仅能增加燃烧表面积,提高燃速;同时,增加热点源,提高冲击波感度。这些会导致高能推进剂在发射时燃烧转爆轰(DDT)事故的发生。所以,在研究推进剂的安全性应用中,必须重视它在不同条件下的损伤行为及其对燃烧稳定影响的研究。

参考文献:

- [1] 邢裕仁, 卢焱. 火炸药技术现状与发展[R]. 北京: 中国北方化学工业总公司, 1995. 214- 241.
- [2] James E. Propellants and Explosives in Ballistic Missiles [R]. DE 93 018914. 1993.
- [3] 勒迈特著, 倪金钢, 陶春虎译. 损伤力学教程[M]. 北京: 科学出版社, 1996. 29- 30.
- [4] 机械电子工业部第二零四所标准 Q/A Y · C6- 87. 火药密度测定法(悬丝法)[S]. 1987- 03- 10 发布, 1987- 04- 01 实施.
- [5] 王伯羲, 冯增国, 杨荣杰. 火药燃烧理论[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 1997. 281- 325.
- [6] 顾亚铨, 张兆钧, 萨白. 密闭爆发器测试技术在中国的进展与展望[J]. 火炸药, 1987, 2: 11- 14.
- [7] 鲍廷钰, 邱文坚. 内弹道学[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 1995. 26- 27.

Shock- Induced Damage in High-Energy Propellants and Its Effect on Combustion

ZHANG Tai-hua¹, BA I Yi-long¹, WANG Shi-ying², L U Pei-de

(1. State Key Laboratory of Nonlinear Mechanics, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100080

2. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an, 710065)

Abstract: The internal damage in NEPE (Nitrate Ester Plasticized Polyether) propellants caused by the action of detonation waves and its effect on propellant combustion are investigated experimentally. The damage characteristics are inspected by scanning electronic microscope observation on propellant samples. Thermal analysis tests for the samples show that the damage is helpful for the thermal decomposition of nitrate (NG/BTTN) in NEPE propellants, and the closed-bomb test shows that the burning rate is accelerated considerably by the internal damage in the propellants.

Key Words: high-energy propellant; shock; damage; combustion