

文章编号: 1006-9941(2013)04-0522-05

含 FOX-7 发射药的低压燃烧性能及力学性能

王 锋, 刘国涛, 张远波, 郑 双, 刘少武, 姚月娟, 赵 瑛

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘 要: 通过中止燃烧试验及密闭爆发器试验研究了含 FOX-7 发射药的低压燃烧性能。结果表明:随着样品中 FOX-7 含量的增加,其燃速压力指数降低;发射药燃烧过程中,药体表面形成连续的熔融层,抑制了 RDX 的爆燃,发射药燃烧一致性变好,有利于发射药低压下的稳定燃烧。抗冲强度试验结果表明,增加配方中 FOX-7 含量,发射药抗冲强度增大。

关键词: 物理化学; FOX-7; 燃烧性能; 力学性能; 发射药

中图分类号: TJ55; O64

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.04.023

1 引 言

现代战争对炮射导弹、末端制导炮弹、航空抛放弹等低压武器弹药有着强劲需求。这些武器弹药的发射药装药工作压力通常为几十兆帕。而在身管武器中,其工作压力相对较低,要求弹丸有较高的速度。因此对发射药的低压燃烧规律的研究需要迫切。在发射药燃烧过程中,身管武器膛内温度通常在 3000 K 以上,膛内发射药装药要承受高温气体的冲击,若其药型发生破碎,则发射药不能按预定的规律燃烧,影响其内弹道性能^[1],严重时可能发生炸膛事故。因此发射药具有良好的高、低、常温力学性能是其应用于发射药装药的重要条件。

FOX-7 与 RDX 能量相当,具有良好的耐热性能^[2],可用于制备高能低敏感火药。赵凤起等^[3]研究了含 FOX-7 的钝感微烟推进剂能量参数和燃烧特性;陈中娥等^[4]对 FOX-7 在固体推进剂中的应用前景作了探讨;南海等^[5-6]研究了含 FOX-7 混合炸药的感度及表面能变化;而将 FOX-7 应用于发射药中的研究尚未见诸报道。含 RDX 的硝胺发射药具有较高的燃速压力指数(通常大于 1),严重影响其在发射药中的应用,加入硝基胍作为燃速调节剂可显著改善发射药燃速压力指数,但发射药低温力学性能变差^[7]。为此,本研究通过中止含 FOX-7 发射药试样的低压燃烧

试验和密闭爆发器试验,探讨了 10~80 MPa 下 FOX-7 对发射药在的燃烧性能的影响;并通过冲击试验研究了 FOX-7 对发射药抗冲强度的影响。为 FOX-7 在高低能敏感发射药中的应用提供参考。

2 实验研究

2.1 实验试剂

FOX-7,纯度 98%,西安近代化学研究所自制;RDX 粒度 $d(0.5) 21.499 \mu\text{m}$,辽阳庆阳化工厂;NC(N%)为 12.8%,辽阳庆阳化工厂;含能增塑剂,西安近代化学研究所自制。乙醇、丙酮,分析纯,西安市试剂二厂。

2.2 样品的制备

试验用发射药配方主要成分为:RDX,FOX-7,NC,含能增塑剂及其它功能性组分。采用半溶剂法挤压成型工艺制备 18/1 单孔管状药。湿烘驱溶、干烘驱水,阶梯式升温烘药至其内挥、水分均小于 0.5%。不同样品中 FOX-7 与 RDX 的总含量均为 40%,样品其它组分含量不变的情况下,FOX-7/RDX 的相对组成如表 1 所示。

表 1 不同样品 FOX-7/RDX 的相对含量

Table 1 Relative content of FOX-7/RDX in different samples

sample	1	2	3	4
FOX-7/RDX	0/40	10/30	25/15	40/0

2.3 样品性能测试

燃烧性能测试采用常规密闭爆发器实验研究。实

收稿日期: 2012-04-14; 修回日期: 2013-03-18

作者简介: 王锋(1982-),男,工程师,主要从事发射药装药技术研究。
通讯联系人: 刘国涛(1982-),男,工程师,主要从事发射药装药技术研究。e-mail: hands8023@sina.com

验按 GJB770A-97703 方法进行,发射药装填密度为 $0.20 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,点火压力为 10 MPa。

中止燃烧实验装置见图 1^[8]。药品散装于药室中,药室容积为 120 mL,样品装填量为 10 g,以自制电底火点火,中止压力约为 35 MPa。

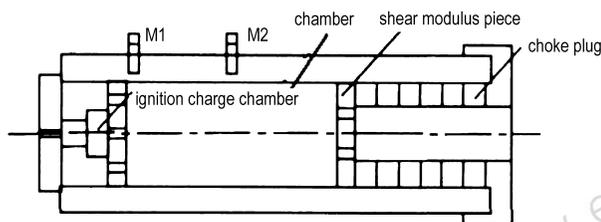


图 1 中止燃烧实验装置示意图^[8]

Fig.1 Schematic combustor for depressurization tests

采用简支梁法,按 GJB770B-2005-417.1 规定,测定不同样品的高、低、常温抗冲强度,试验数据取 5 次平均值。抗冲强度以 α 表示,单位为 $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$ 。

3 结果与讨论

3.1 样品的密闭爆发器实验

燃速压力指数是表征发射药燃烧性能的重要特征量,改变发射药的燃速能够调整发射药的燃速压力。在不同压力范围和物理化学因素的影响下,发射药燃烧过程中组分的热分解速率及机理不同,燃速的响应不同,具体表现为发射药的燃速压力指数变化。

表 2 给出了不同 FOX-7 含量样品 10~80 MPa 压力范围内的燃烧的压力指数及燃速系数。由表 2 可知,1~4 号样品的压力指数逐渐降低,即随着样品中 FOX-7 含量的增加,发射药低压段燃速压力指数得到明显改善。可见 FOX-7 的加入,使发射药组分的热分解受压力及各种物化因素的影响减弱;发射药低压下燃速压力指数可通过改变 FOX-7 的用量进行有效调节;作为发射药配方主要组成的 FOX-7,既是重要的能量组分,又可作为燃烧调节剂,改善含 RDX 硝酸发射药的燃烧稳定性。

表 2 密闭爆发器实验结果

Table 2 Experimental results of closed bomb at 10-80 MPa

sample	n	u_1
1	1.3024	0.0199
2	1.1971	0.0229
3	1.1751	0.0498
4	0.9660	0.0552

Note: n is pressure index, u_1 is burning rate.

3.2 样品中止燃烧实验

对不同样品进行中止燃烧实验,其燃烧前后状况如图 2 所示。由图 2 可知,不同样品燃烧前后内孔变大,长度变短,药型基本完好,未出现破损现象;样品基本按平行层规律燃烧,低压下燃烧稳定。

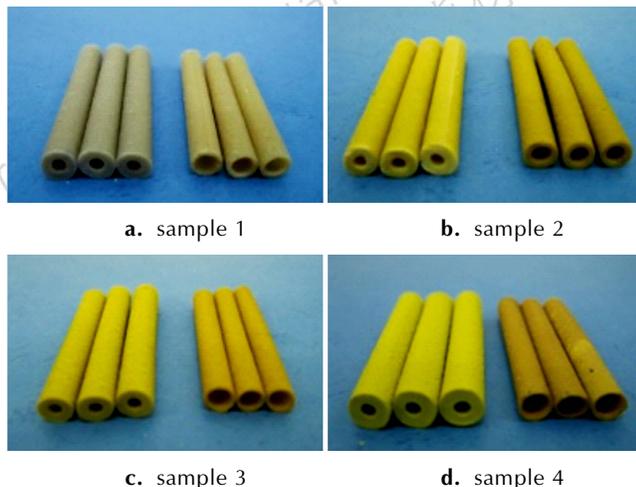
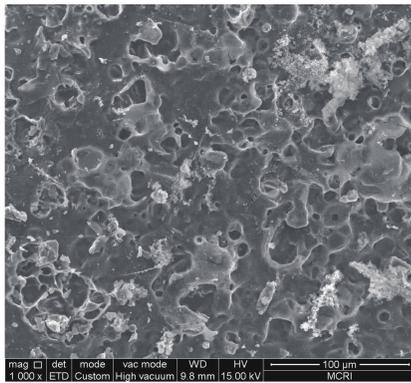


图 2 不同样品中止燃烧前后对比(左为煅烧前样品,右为中止燃烧后样品)

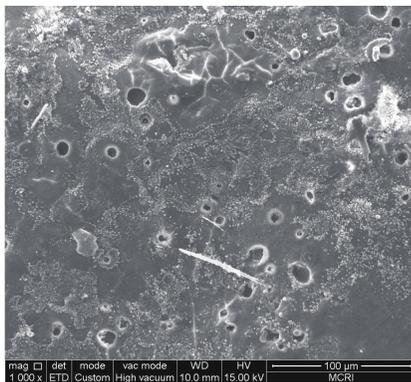
Fig.2 The contrast of samples and quenched burning samples (left is sample before burning, right is sample after burning)

通过扫描电镜对不同样品的燃烧表面进行观察,结果如图 3 所示。从图 3a 可以看出,1 号样品燃烧表面凹凸不平,并且在燃烧表面上分布着大量直径在 $5 \sim 30 \mu\text{m}$ 范围内的凹坑,与样品中 RDX 的粒度范围相吻合^[8]。低压下发射药基体的燃速大于 RDX 的分解速度,RDX 颗粒被外界的热量加热后,其表面开始熔融,并从基体上脱落下来进入气相中,形成凹凸不平的燃烧表面。燃烧表面上大量微坑的存在,增大了发射药的燃烧表面积,相当于发射药单位质量燃速增加,发射药燃烧时一定程度上偏离几何燃烧规律。图 3b 中,中止燃烧表面基本形成连续的熔融层,在熔融层表面有少量的大颗粒依附,燃烧表面凹坑数量减少且直径变小。图 3c 显示,中止燃烧表面为连续熔融层构成,熔融层表面无明显的凹坑和大颗粒。由图 3d 可以看出,中止燃烧表面被光滑的熔融层覆盖。

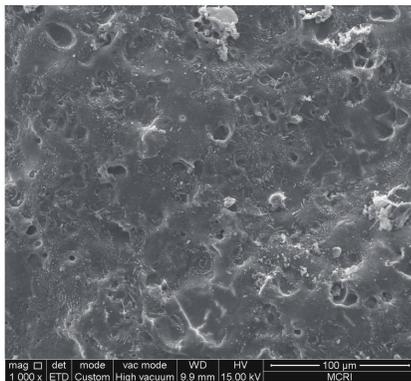
分析认为,这可能是由于 FOX-7 热分解存在两个放热峰,分别为 $221.94 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $288.51 \text{ }^\circ\text{C}$ 处,两峰的温差范围达到 $60 \text{ }^\circ\text{C}$,且其热分解是一个连续过程^[9],较高的热分解温度及热分解范围使 FOX-7 热失重较为平缓,即 FOX-7 的热分解过程较为缓和,因此随着样品中 FOX-7 含量的增加,发射药固相反应的剧烈程度



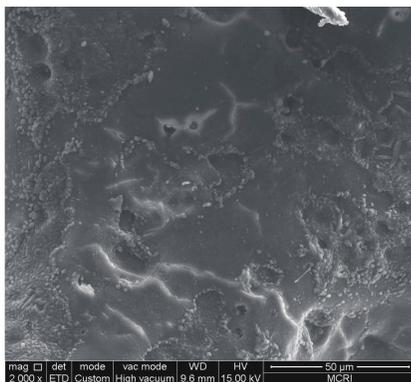
a. sample 1



b. sample 2



c. sample 3



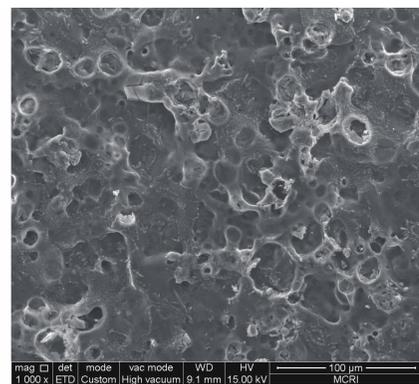
d. sample 4

图3 不同样品中止燃烧表面的 SEM 图

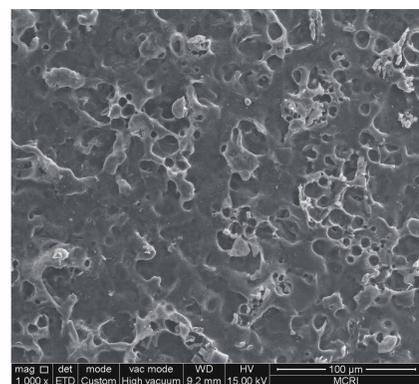
Fig.3 SEM photography of quenched burning surface of different samples

降低,发射药燃烧过程中药体表面更加光滑。与 FOX-7相比,RDX 热分解温度范围相对较低,且热分解过程中,随着 RDX 的熔融,其分解速度急剧增加,不利于发射药的稳定燃烧。总之,随着实验样品中 FOX-7含量的增加,中止燃烧表面熔融层由不连续的蜂窝状变为光滑连续的表面。说明样品在燃烧过程中,随着 RDX 粒子脱离基体被抛入空气中燃烧的可能性变小,发射药燃烧表面的凹坑在不断减少。随着压力及温度的升高,RDX 的燃速与基体药相近,凝聚相反应加快,但由于完整熔融层的存在,RDX 发生爆燃的可能性降低,发射药基本按预定几何规律燃烧,有利于发射药低压下的稳定燃烧。

为证明发射药燃烧表面凹坑减少的主要影响因素是新型含能材料 FOX-7 的加入,而不是 RDX 含量减少,笔者设计了验证配方 5、6:将配方 2、3 中的 FOX-7 去除,其含量按原配方比例分配到其它非固体组分中。验证配方中止燃烧试验样品的 SEM 图如图 4 所示。



a. sample 5



b. sample 6

图4 不同样品中止燃烧后表面的 SEM 图

Fig.4 SEM photography of quenched burning surface of samples without FOX-7

由图 3c、图 3d 和图 4 对比可知,配方中虽然分别含有等量的 RDX,但添加 FOX-7 的中止燃烧样品表面

较为平滑。图 4 与图 3a 比较可知,随着配方中 RDX 含量的减少,样品中止燃烧后表面的平滑度有变好的趋势,但不明显。

综上可知,中止燃烧后样品表面凹坑减少的主要因素为配方中添加了新型含能材料 FOX-7,并且随着配方中 FOX-7 含量的增加,发射药中止燃烧样品的表面越平滑,有利于发射药的稳定燃烧。

3.3 样品的力学性能

发射药的力学性能对发射药的使用安全性具有十分重要的作用。发射药抗冲强度过低,发射药燃烧过程中发生冲击破碎,发射药装药燃烧面积增加导致膛内压力剧增,易发生安全事故。表 3 为不同样品的高、低、常温条件下的抗冲击强度数据。

表 3 不同样品的抗冲强度

Table 3 The impact strength of different samples

sample	$T/^\circ\text{C}$	$\alpha/(\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2})$
1	-40	3.51
	20	9.39
	50	14.3
2	-40	5.16
	20	10.46
	50	15.2
3	-40	5.41
	20	10.8
	50	16.7
4	-40	5.85
	20	12.2
	50	16.8

Note: α is impact strength

表 3 中显示,随着样品中 FOX-7 含量的增加,样品高、低、常温的抗冲强度均有所增大。这是因为,发射药在冲击试验中,发生断裂的情况有以下两种。当受力方向平行于硝化棉高分子链的方向时,发射药的断裂表现为范德华力或氢键的破坏引起的分子间滑脱;若受力方向垂直于硝化棉高分子链的排列方向,则发射药的断裂表现为化学键的断裂和范德华力、氢键的破坏。采用半溶剂法制备的发射药样品,在压伸成型过程中硝化棉大分子被沿轴向取向^[10],发射药受冲击断裂时属于第二种情况。与 RDX 相比,FOX-7 分子中大量的硝基和氨基可以形成分子内及分子间氢键,也能够同硝化棉分子上的羟基形成氢键,FOX-7 与硝化棉大分子之间的相互作用增强了硝化棉分子的链段活动能力。在受到冲击力作用时,硝化棉分子链段的分子内转动及韧性变形能力增强,发射药的韧性

增加;同时,这种相互作用增强了硝化棉分子链之间的相对活动能力,使发射药制备过程中沿轴向取向的分子链增多,发射药抗冲能力增强。FOX-7 与硝化棉分子之间的相互作用,使得两者之间接触紧密,有利于外力在复合体系中的传递。

4 结论

(1) 将新型含能材料 FOX-7 应用于含 RDX 的高能发射药配方中,可调节该配方体系发射药低压下的燃速压力指数。随着样品中 FOX-7 含量的增加,燃烧过程中发射药表面形成的熔融层连续性变好,发射药有较好的燃烧一致性,有利于发射药低压下的稳定燃烧。

(2) FOX-7 特殊的分子结构,使其与硝化棉大分子之间相互作用强烈,降低了硝化棉分子间的相互作用,有利于硝化棉分子链段的运动。随着发射药中 FOX-7 含量的增加,发射药的抗冲强度增大。

参考文献:

- [1] Warren R C. Impact fracture behavior of double-base gun propellants[J]. *Journal of Materials Science*, 1995, 20(9): 3131 - 3140.
- [2] San T, Nakatsuka Y, Ohnishi S, et al. The property of 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene[J]. *Macromolecules*, 2000, 33: 8514 - 8526.
- [3] 赵凤起, 高红旭, 徐司雨, 等. 含 1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯(FOX-7)的钝感微烟推进剂能量参数和燃烧特性[J]. *火炸药学报*, 2010, 33(4): 1 - 4.
ZHAO Feng-qi, GAO Hong-xu, XU Si-yu, et al. Energy parameters and combustion characteristics of the Insensitive and minimum smoke propellants containing FOX-7[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2010, 33(4): 1 - 4.
- [4] 陈中娥, 李忠友, 姚南, 等. FOX-7 及含 FOX-7 的 HTPB 推进剂安全性能[J]. *含能材料*, 2010, 18(3): 316 - 319.
CHEN Zhong-e, LI Zhong-you, YAO Nan, et al. Safety property of FOX-7 and HTPB propellants with FOX-7[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(3): 316 - 319.
- [5] 南海, 王晓峰. DADE 及其混合炸药的机械感度[J]. *火炸药学报*, 2006, 29(1): 23 - 25.
NAN Hai, WANG Xiao-feng. Mechanical sensitivity of DADE and the composite explosive containing DADE[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2006, 29(1): 23 - 25.
- [6] 南海, 王晓峰. FOX-7 的表面能研究[J]. *含能材料*, 2006, 14(5): 388 - 390.
NAN Hai, WANG Xiao-feng. Surface Energy of FOX-7[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2006, 14(5): 388 - 390.
- [7] 雷英杰, 杨文宝, 胡荣祖, 等. 新型键合剂在硝胺发射药中的应用[J]. *火炸药学报*, 2002(2): 59 - 60.
LEI Ying-jie, YANG Wen-bao, HU Rong-zu, et al. Research on new type bonding agents in nitroamine propellant[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2002(2): 59 - 60.
- [8] 张邹邹, 蒋树君, 张玉成, 等. NGU 对含 RDX 硝胺发射药燃烧性

- 能的影响[J]. 火炸药学报, 2007, 30(3): 72-74.
- ZHANG Zou-zou, JIANG Shu-jun, ZHANG Yu-cheng, et al. Effects of NGu on the combustion performance of nitramine propellants containing RDX[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2007, 30(3): 72-74.
- [9] 周诚, 黄新萍, 周彦水, 等. FOX-7 的晶体结构和热分解特性[J]. 火炸药学报, 2007, 30(1): 60-63.
- ZHOU Cheng, HUANG Xin-ping, ZHOU Yan-shui, et al. Crystal structure and thermal decomposition of FOX-7[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2007, 30(1): 60-63.
- [10] 堵平, 王泽山. 发射药内部微结构及其力学性能各向异性研究[J]. 南京理工大学学报(自然科学版), 2009, 33(5): 696-699.
- DU Ping, WANG Ze-shan. Interior micro-structure and mechanical performance anisotropy of gun propellants[J]. *Journal of Nanjing University of Science and Technology (Natural Science)*, 2009, 33(5): 696-699.

Combustion and Mechanical Performance of Gun Propellant Containing FOX-7 at Low Pressure

WANG Feng, LIU Guo-tao, ZHANG Yuan-bo, ZHENG Shuang, LIU Shao-wu, YAO Yue-juan, ZHAO Ying

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

Abstract: The combustion performance of gun propellants containing FOX-7 at low pressure was studied by quenched burning tests and closed bomb tests. Results show that the pressure exponent reduces with increasing of the content of FOX-7 in propellant, and consecutive melted layer on propellants surface forms during combustion process. It restrains the deflagration of RDX, and the combustion consistency of propellant better, which is helpful for the stable combustion of propellant at low pressure. Impact test results indicate that with the increasing of FOX-7 content in formula, impact strength of propellants improves significantly.

Key words: physical chemistry; FOX-7; combustion performance; mechanical performance; gun propellant

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.04.023