

文章编号: 1006-9941(2012)03-0341-04

溶剂抽取工艺制备改性单基发射药的燃烧性能

李 达, 刘少武, 于慧芳, 刘 波, 韩 冰, 姚月娟, 魏 伦, 王 锋

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘 要: 为了进一步改善改性单基药的燃烧性能, 对弧厚为 0.55 mm 的单基药单 5/7 进行增能、钝感处理, 制备了 1[#]、2[#] 改性单基发射药样品, 2[#] 样品则在 1[#] 样品增能与钝感的工艺基础上增加了溶剂抽取工艺。采用扫描电镜分析了 1[#]、2[#] 样品的表面形貌, 用标准容器法测试了其堆积密度, 通过密闭爆发器研究了 1[#]、2[#] 样品的定容燃烧特性。结果表明, 经过溶剂抽取工艺制备的 2[#] 改性单基发射药样品其表面更加致密, 堆积密度从 0.888 g·cm⁻³ 提高到 0.920 g·cm⁻³; 其初始燃烧稳定, 燃烧分裂时间点为 7.0 ms, 滞后于 1[#] 样品 (6.0 ms); 燃烧结束时间为 8.0 ms, 迟于 1[#] 样品 (7.2 ms), 燃烧渐增性有所提高。

关键词: 应用化学; 改性单基药; 溶剂抽取工艺; 堆积密度; 燃烧性能

中图分类号: TJ55; O69

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.03.017

1 引 言

以硝化棉为主要组分的单基药, 工业基础十分雄厚, 目前很多品种的枪炮弹药, 特别是中小口径枪炮武器系统仍以使用单基发射药为主, 但单基药能量较低, 弹丸威力小。20 世纪 90 年代瑞士研制成功的改性单基发射药 (即 EI 药), 具有高初速、低烧蚀、低温度系数、燃烧渐增性强的特点, 大幅度提高了火炮炮口的动能水平, 在各种中小口径火炮、迫击炮中得到了广泛应用, 取得了显著的军事效益^[1-3]。王琼林等人^[4-6] 研制出了具有自主知识产权的改性单基药, 该改性单基药具有低烧蚀、低温度系数、燃烧渐增性强等优良特性, 但此类样品由于在制备过程中长时间在含有溶剂的浸渍液中浸泡导致其表面致密性变差, 堆积密度降低, 制约了其燃烧性能的改善进而影响其内弹道性能的提高。为了进一步改善其燃烧性能, 本研究在文献^[4-6] 工艺基础上, 对改性单基药的制备工艺进行了优化, 在原有工艺的基础上采取了抽取溶剂的工艺措施, 通过缓慢有序地驱除溶剂使药粒表面得到合理收缩, 制备出了表面更为致密、堆积密度更高的改性单基发射药样品, 对此样品的燃烧性能进行了初步研究。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

乙酯和乙醇均为分析纯; 高分子聚酯, 204 所制备; 空白药, 单基 5/7 粒状药, 国营 845 厂制备, 氮量为 13.0%; NG-乙醇溶液, 204 所制备; 立式搅拌釜, 最大容量为 4 kg; 真空泵, 水循环式; 扫描电镜, 日本日立公司。

2.2 样品制备

以弧厚为 0.55 mm 的单基药单 5/7 作为空白药, 以硝化甘油为含能浸渍液, 高分子聚酯为钝感剂, 在一定温度条件下进行了增能、钝感浸渍处理制备出了主要含有硝化棉、硝化甘油、聚酯钝感剂的 1[#]、2[#] 改性单基发射药样品^[5-6], 其中 2[#] 样品是在 1[#] 样品的制备工艺基础上在钝感工艺过程中采取了驱溶措施制备而成, 驱溶过程首先通过缓慢升温将药粒内部的溶剂扩散到药粒表面, 溶于水后再被蒸发出反应釜, 即 2[#] 样品在一定温度条件下在含有钝感剂的浸渍液中搅拌浸渍规定的时间后, 缓慢升温驱溶, 采用真空泵对蒸发出的溶于浸渍液中的溶剂进行缓慢有序的抽取, 使得药粒以及浸渍液中的大部分溶剂在规定的时间内得到有效驱除。

2.3 电镜试验

对 1[#]、2[#] 样品进行表面切片处理后, 采用日本电子 JSM5800 扫描电子显微镜 (SEM), 按照 JY/T010-1996 测试标准进行材料微观形貌观察并对比其表面形貌。

收稿日期: 2011-05-25; 修回日期: 2011-07-30

作者简介: 李达 (1982-), 男, 工程师, 主要从事发射药配方及工艺研究。e-mail: lida20042008@163.com

2.4 堆积密度测试^[7]

采用 GJB770B-2005, 401.2 的标准容器法测试 1[#]、2[#]样品的堆积密度。

2.5 密闭爆发器

药室容积 100 cm³, 装填密度 0.2 g · cm⁻³, 实验温度 20 °C, 应变压力传感器精度为 0.005 MPa, 采样间隔是 0.05 ms, 点火药为 2 号 NC、药量 1.1 g, 点火压力 10 MPa 的条件下, 在密闭爆发器中测试单 5/7、1[#]和 2[#]样品的定容燃烧性能, 得到 $p-t$ 曲线。对 $p-t$ 曲线进行数据处理得到 $dp/dt-t$ 及 $L-B$ 曲线。

3 结果与分析

3.1 扫描电镜结果分析

1[#]样品和 2[#]样品表面的 SEM 照片如图 1 所示。

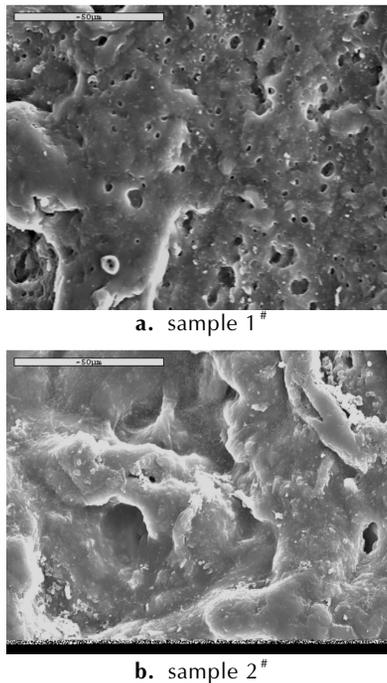


图 1 1[#]和 2[#]样品剖面的 SEM 照片(×1000)

Fig.1 SEM images of sample 1[#] and sample 2[#](×1000)

对比图 1a 和图 1b 可以看出, 1[#]样品表面有较多的孔洞, 而 2[#]表面的孔洞较少, 说明经过溶剂抽取工艺制备的 2[#]样品表面较为致密, 分析认为造成此现象的主要原因是改性单基药样品在制备过程中, 长时间在含有硝化甘油和溶剂的水相中搅拌浸渍, 浸渍液对药粒表面有一定的溶解性, 使得其表面逐渐变得粗糙、疏松; 而 2[#]样品表面较为光滑, 表面结合较为紧密, 孔洞较少, 说明浸渍后变得粗糙的表面通过溶剂抽取工艺缓慢有序的驱除溶剂, 药粒表面大部分孔洞能够得到合理有效的收

缩, 从而使其表面变得光滑、紧密, 这种表面致密的特性有利于 2[#]样品初始燃烧的稳定进行。

3.2 堆积密度结果分析

样品的堆积密度是真密度的重要反映, 而密度的高低对粒状发射药的燃烧性能有较大的影响。1[#]和 2[#]样品的堆积密度测试结果见表 1。从表 1 可见, 2[#]样品堆积密度与 1[#]样品相比提高较大, 说明工艺过程中采用抽取溶剂的优化措施有利于样品堆积密度的提高。

表 1 1[#]和 2[#]样品的堆积密度

Table 1 The bulk densities of samples 1[#] and 2[#]

sample	bulk density/g · cm ⁻³
1 [#]	0.888
2 [#]	0.920

3.3 $p-t$ 曲线分析

三种样品的 $p-t$ 曲线如图 2 所示, 其曲线特征点见表 2。由图 2 及表 2 可见, 三种样品的最高压力点(p_m)从高到低依次为 2[#] > 1[#] > 单 5/7, 最高压力点对应的时间点即燃烧结束时间从长至短依次为 2[#] > 1[#] > 单 5/7。可见, 改性单基发射药其燃烧结束点明显滞后于空白药样品, 其中 2[#]样品的燃烧结束点要迟于 1[#]样品, 说明经过工艺优化制备的 2[#]样品其表面致密及堆积密度的提高有延缓火药燃烧的作用。

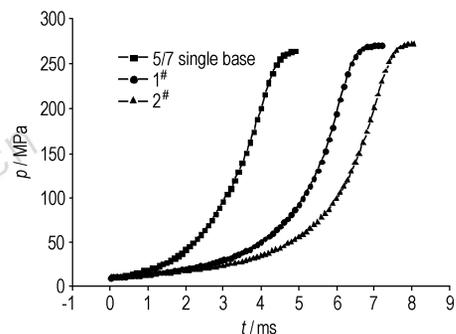


图 2 1[#]、2[#]样品和单 5/7 的 $p-t$ 曲线

Fig.2 $p-t$ curves for samples 1[#] and 2[#] and 5/7 single base gun propellants

表 2 1[#]、2[#]样品和单 5/7 的 $p-t$ 曲线特征点

Table 2 The characteristic points of $p-t$ curves for samples 1[#] and 2[#] and 5/7 single base gun propellants

sample	p_m /MPa	t_k /ms
5/7 single base	264.2	4.9
1 [#]	270.3	7.2
2 [#]	271.4	8.0

3.4 dp/dt-t 曲线分析

三种样品的 dp/dt-t 曲线如图 3 所示,其曲线特征点见表 3。由图 3 和表 3 可见,在压力增长起始阶段单 5/7 以及 1[#]、2[#]样品的 dp/dt 最大值即压力变化最快时所对应的时间点分别为 4.0 ms,6.0 ms,7.0 ms,而 dp/dt 最大值点即为火药的燃烧分裂点,火药从此时间点开始由增面燃烧变为减面燃烧至燃烧结束^[8],说明 1[#]、2[#]改性单基药样品增面性燃烧时间要远长于单 5/7,其中 2[#]样品增面性燃烧时间要稍长于 1[#]样品。在压力增长起始阶段单 5/7 样品的压力增长速率要远远大于制备的改性单基药样品,其中 1[#]样品的压力增长速率要大于 2[#]样品,说明经过工艺优化制备的改性单基药压力增长速率低,压力增长缓慢稳定,有利于火药在膛内燃烧时膛压的控制,从而提高其内弹道性能。

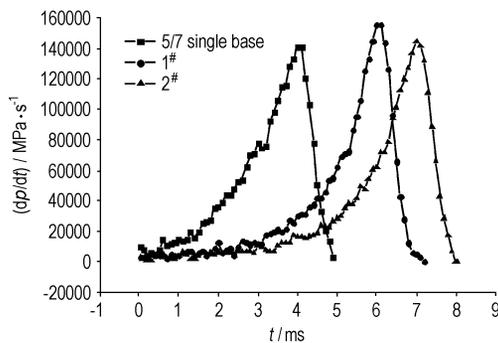


图 3 1[#]、2[#]样品和单 5/7 的 dp/dt-t 曲线

Fig. 3 dp/dt-t curves of samples 1[#] and 2[#] and 5/7 single base gun propellants

表 3 1[#]、2[#]样品和单 5/7 的 dp/dt-t 曲线特征点

Table 3 The characteristic points of dp/dt-t curves of samples 1[#] and 2[#] and 5/7 single base gun propellants

sample	(dp/dt) _m / MPa · s ⁻¹	t _m / ms
5/7	141467	4.0
1 [#]	155996	6.0
2 [#]	144908	7.0

表 4 1[#]、2[#]样品和单 5/7 的 P_r、ΔL 计算结果

Table 4 Calculated values of P_r and ΔL of samples 1[#] and 2[#] and 5/7 single base gun propellant

sample	L _s	B _s	L _{0.1}	L _{0.3}	P _r	L _{0.1 max}	L _{0.1 min}	ΔL _{0.1}
5/7	3.5569	0.1432	2.7932	3.2857	0.0838	4.0479	0.6028	3.4451
1 [#]	3.0645	0.5501	1.5164	2.2667	0.4456	2.2699	0.5697	1.7002
2 [#]	2.8844	0.5579	1.4433	2.1572	0.4469	1.8116	0.3999	1.4117

从表 4 可见,1[#]、2[#]样品的 P_r 值均为 0.4 左右,远远大于单 5/7 的 P_r 值 0.0838,说明改性单基药样品

3.5 L-B 曲线分析

三种样品的 L-B 曲线如图 4 所示。由图 4 可以看出,与单 5/7 比较,制备的改性单基药(1[#]和 2[#]样品)前期燃烧较为稳定,燃烧渐增性较好。

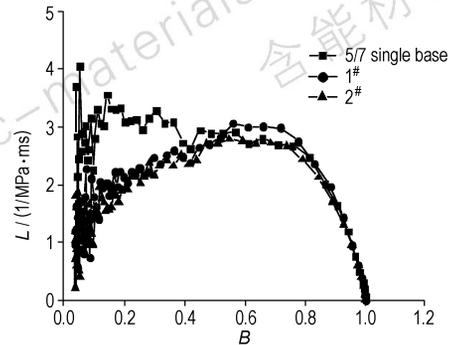


图 4 1[#]、2[#]样品和单 5/7 的 L-B 曲线

Fig. 4 L-B curves of samples 1[#] and 2[#] and 5/7 single base gun propellants

L-B 曲线及其特征点是判定发射药燃烧渐增性强弱的重要依据,文献[9]给出了一种基于密闭爆发器 L-B 曲线判定发射药燃烧渐增性的计算公式:

$$P_r = \frac{L_s B_s}{(L_{0.1} + L_{0.3})}$$

P_r 值为发射药燃烧渐增性因子,其值越大,表示燃烧渐增性越好,L 为动态活度,B 为相对压力,B_s 为燃烧分裂点对应的 B 值,L_s 为燃烧分裂点对应的动态活度值,L_{0.1}、L_{0.3} 分别表示相对压力 B 为 0.1 和 0.3 时所对应的 L 值。密闭爆发器 L-B 曲线反映了火药气体生成量与火药燃去量的关系,而在分析发射药初始燃烧稳定性时主要分析其在初始燃烧阶段气体生成量的变化^[8],为此计算出了 L-B 曲线 B < 0.1 区间段 L 值的跳差 ΔL_{0.1},即 B < 0.1 区间内 L 最大值(L_{0.1 max})与最小值(L_{0.1 min})的差值,认为 ΔL_{0.1} 值越小气体生成量跳差越小,其初始燃烧越稳定。三种样品的 P_r、ΔL_{0.1} 计算结果见表 4。

的燃烧渐增性明显优于单 5/7; 比较 1[#]、2[#]样品的 P_r 值,说明 2[#]样品燃烧渐增性稍好于 1[#]样品。

从图 4 还可以看出, 1[#]、2[#]改性单基药样品在 $B > 0.1$ 段曲线跳动较小, 燃烧较为稳定。表 4 三个样品的 $\Delta L_{0.1}$ 值 $2^{\#} < 1^{\#} < \text{单} 5/7$, 说明经过增能钝感处理后的改性单基药样品其初始燃烧得到有效抑制, 其中 2[#] 样品其初始燃烧稳定性优于 1[#] 样品。

4 结 论

(1) 经过溶剂抽取工艺优化制备的改性单基发射药样品其表面更加致密, 堆积密度从 $0.888 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 提高到 $0.920 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 有较大幅度的提高。

(2) 经过溶剂抽取工艺优化制备的 2[#] 改性单基发射药样品其初始燃烧阶段气体生成量的跳差较小, 其燃烧分裂时间点为 7.0 ms, 燃烧结束时间为 8.0 ms, 而 1[#] 样品的燃烧分裂时间点为 6.0 ms, 燃烧结束时间为 7.2 ms, 说明经过溶剂抽取工艺优化制备的改性单基发射药样品其初始燃烧稳定性好、燃烧分裂点延后、燃烧结束时间晚, 体现出了良好的渐增性, 有利于进一步提高其内弹道性能。

参考文献:

- [1] Vogelsanger B, Ryf K. El-technology – the key for high performance propulsion design [C] // 29th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe. 1998: 38/1 – 38/14.
- [2] Vogelsanger B, Schädeli U, Antenen D. El⁺ – A new, nitro-glycerine free and sensitiveness reduced propellant for medium caliber and mortar applications [C] // 33th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe. 2002: 18/1 – 18/15.

- [3] Vogelsanger B, Schädeli U, Antenen D. ECL – A new propellant family with improved safety and performance properties [C] // 38th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe. 2007: 15/1 – 15/12.
- [4] 梁勇, 王琼林, 于慧芳, 等. 增能钝感单基药的燃烧特性 [J]. 含能材料, 2007, 15(6): 597 – 599.
LIANG Yong, WANG Qiong-lin, YU Hui-fang, et al. Combustion properties of the energy-increased desensitized single-base propellant [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(6): 597 – 599.
- [5] 王琼林, 刘少武, 于慧芳, 等. 高性能改性单基发射药的制备与性能 [J]. 火炸药学报, 2007, 30(6): 68 – 71.
WANG Qiong-lin, LIU Shao-wu, YU Hui-fang, et al. Preparation and properties test of high performance modified single base gun propellant [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants (Huozhayao Xuebao)*, 2007, 30(6): 68 – 71.
- [6] 刘波, 王琼林, 刘少武, 等. 提高改性单基药燃烧性能的研究 [J]. 火炸药学报, 2010, 33(4): 82 – 85.
LIU Bo, WANG Qiong-lin, LIU Shao-wu, et al. Study on improvement of combustion performance of the modified single base propellant [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants (Huozhayao Xuebao)*, 2010, 33(4): 82 – 85.
- [7] 王泽山, 韩盘铭, 张续柱, 等. 火药试验 [M]. 北京: 兵器工业出版社, 1986.
- [8] 王泽山, 史先杨. 低温度感度发射装药 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2006.
- [9] 王琼林, 赵小锋, 刘少武, 等. 一种基于密闭爆发器试验的发射药燃烧渐增性定量评价方法 [J]. 火炸药学报, 2009, 32(3): 71 – 74.
WANG Qiong-lin, ZHAO Xiao-feng, LIU Shao-wu, et al. A quantitative assessment method of gun propellant combustion progressivity based on closed bomb test [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants (Huozhayao Xuebao)*, 2009, 32(3): 71 – 74.

Combustion Performance of Modified Single Base Gun Propellant Prepared by Solvent Extraction Process

LI Da, LIU Shao-wu, YU Hui-fang, LIU Bo, HAN Bin, YAO Yue-juan, WEI Lun, WANG Feng

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

Abstract: In order to further improve the combustion performance of the modified single base gun propellant, the modified single base gun propellants 1[#] and 2[#] were prepared via the energy-increased and desensitized process to the 5/7 single base gun propellant with web of 0.55 mm. The solvent extraction process was adopted in the energy-increased and desensitized process of preparing the sample 2[#]. The surface appearance was investigated by SEM. The bulk densities were determined by a standard container method. The combustion performances under constant volume were analyzed by a closed bomb test. The results show that the structure of propellant 2[#] is solidish. The bulk density of propellant 2[#] is increased from $0.888 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ to $0.920 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. The initial combustion of propellant 2[#] is steady and the grain split point is delayed from 6.0 ms of propellant 1[#] to 7.0 ms of propellant 2[#]. The combustion end is delayed from 6.0 ms of propellant 1[#] to 8.0 ms of propellant 2[#]. The combustion progressivity of propellant 2[#] is enhanced, revealing that propellant 2[#] has an excellent combustion performance.

Key words: applied chemistry; modified single base gun propellant; the solvent extraction process; bulk density; combustion performance

CLC number: TJ55; O69

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.03.017