

文章编号: 1006-9941(2014)04-0509-05

表面微孔结构三基发射药的性能

张福炀¹, 薛耀辉², 廖昕¹, 王泽山¹, 王彬彬¹

(1. 南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094; 2. 中国国际工程咨询公司, 北京 100048)

摘要: 为了调节发射药的燃气释放规律, 采用溶解法制备了表面微孔结构三基发射药, 利用扫描电镜观察了发射药样品的微观结构; 通过密闭爆发器试验研究了其静态燃烧性能; 用材料试验机及冲击试验测定了其力学性能; 以 155 mm 火炮研究了发射药的内弹道性能。研究表明, 与原药相比, 表面微孔结构三基发射药燃烧压力上升快, 常温下燃烧结束时间缩短 3.2 ms; 初始动态活度值高, 燃烧渐增性比原药低; 在点火燃烧初始阶段表观燃速变大, 后期燃速与原药基本一致; 表面微孔结构三基发射药的力学性能有较小幅度的降低, 其中, 常温下降低幅度最大, 抗压强度和抗冲击强度分别降低了 2.98 MPa 和 0.35 kJ·m⁻²; 减装药炮口初速提高 13.9 m·s⁻¹、全装药炮口初速提高 15.0 m·s⁻¹, 膛压均有不同程度降低。

关键词: 物理化学; 三基发射药; 微孔结构; 燃烧性能; 力学性能; 动态活度

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.04.016

1 引言

三基发射药具有能量高、烧蚀低等优良性能, 在火炮装药中应用广泛。但是三基发射药点火压力高, 发射装药不易点燃, 影响了发射药在火炮膛内的燃烧性能及弹道性能。对此, 可通过改变发射药燃气释放规律、采用混合装药技术等, 使发射药装药在膛内按照一定的方式释放燃气, 以最大程度释放发射药的潜能。目前, 改变发射药燃气生成规律的常用方法有包覆技术、变燃速技术等。发射药的包覆技术, 一种是通过不含能的高分子(樟脑、邻苯二甲酸二丁酯、石蜡、聚酯等)对发射药进行钝感包覆处理^[1-3]; 另一种是加入感度较低的含能组分, 在保证发射药能量基本不变的条件下, 将 TATB 炸药等加入包覆剂, 对发射药进行表面处理, 达到调节发射药燃气释放规律的目的^[4-5]。变燃速技术采用两层及两层以上燃速不同的发射药, 一般内层为高燃速发射药, 外层为低燃速发射药, 通过调整发射药的药型尺寸、内外层比例和燃速系数比, 控制分层结构发射药在不同时期的气体生成速率, 达到调节发射药的燃气释

放规律的目的^[6-9]。包覆技术、变燃速技术改变了发射的燃气生成规律。包覆剂、炸药等非发射药组分外加剂的引入, 改变了发射药的组成。外加剂在不同燃速发射药层间产生浓度含量梯度, 在发射药内发生迁移, 影响发射药组分之间的相容性和储存期内的各项性能。而通过物理方法, 溶解发射药表面层中分散的发射药组分, 保持发射药的整体结构不变, 不引入发射药组分以外的物质, 使表面层形成海绵状微孔结构, 改变发射药的燃气生成规律, 且增加发射药的初始燃烧速度, 发射装药在点火燃烧后形成初始压力场, 使发射装药快速点燃的研究尚未见相关文献报道。

为此, 本研究通过物理方法, 采用蒸馏水在一定的温度下浸泡处理三基发射药, 使其表面层一定深度内的硝基胍溶解。用扫描电镜观测了浸泡后发射药表面层的形貌特征, 并利用密闭爆发器实验测得的压力-时间(*p-t*)曲线分析表面微孔结构对发射药燃烧性能的影响, 测量了表面微孔结构对三基发射药的力学性能的影响, 进行了内弹道性能试验, 为微孔结构三基发射药的应用提供理论和实验依据。

2 实验部分

2.1 表面微孔结构三基发射药制备

自制三基发射药, 硝基胍质量分数为 47%, 原料: 吸收药片、硝基胍, 辽宁庆阳化工厂; 试剂: 乙醇、甲醇, 分析纯, 上海试剂厂; 蒸馏水实验室自制。由于硝

收稿日期: 2014-01-13; 修回日期: 2014-03-16

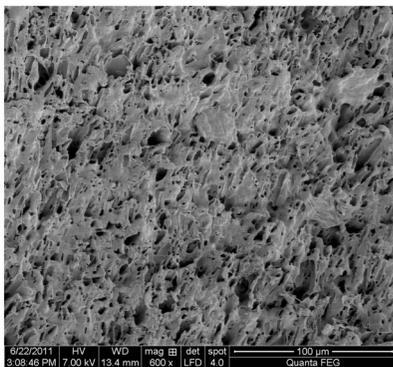
基金项目: 基础科研项目(A2620133007)

作者简介: 张福炀(1981-), 男, 博士生, 主要从事含能材料及装药设计研究。e-mail: zfy1211@126.com

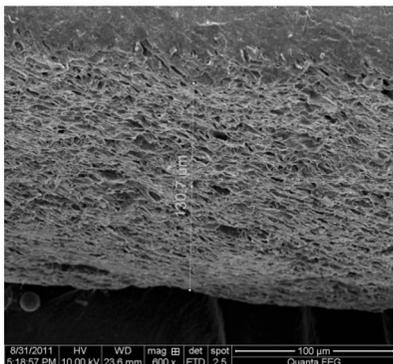
通信联系人: 廖昕(1961-), 男, 副研究员, 主要从事含能材料装药设计、配方及其工艺等研究。e-mail: liaoxin331@163.com

基胍在 80 °C 以上的水中溶解度高于 $6.12 \text{ g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$, 称取一定质量的蒸馏水, 其中水与发射药质量比为 5 : 1, 将纯净水升温至 100 °C, 将一定质量的发射药放入水中, 保持水温不变, 40 min 后取出发射药, 烘干后称量备用。

采用 FEI Quanta 250 环境扫描电子显微镜, 对所得硝基胍发射药样品进行表面层及内部微观结构进行观测, 并测量了其微孔层厚度。结果如图 1 所示。



a. surface appearance



b. inner structure

图 1 表面微孔结构三基发射药扫描电镜图

Fig.1 SEM photos of triple base propellant samples with the surface micro-porous structure

由图 1 可以看出, 水浸泡处理后三基发射药的表面(图 1a)出现很多微孔, 呈现出海绵状多孔结构, 发射药表面微孔结构层与内部主体结构层之间存在明显的界面(图 1b), 微孔层厚度为 130 μm 左右。而内部主体结构层中的硝基胍紧密分布、存在少量加工工艺过程中形成的部分空隙, 内部为密实结构。表明采用水溶解的方法可以制备出表面微孔结构的三基发射药。

2.2 密闭爆发器实验

密闭爆发器容积为 100 mL, 在高温(50 °C)、常温(20 °C)、低温(-40 °C), 点火压力为 10 MPa, 装填密度 $0.2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 条件下进行试验。采用压电式传感器

测量压力, 采集数据进行处理。

2.3 力学性能

用模具制成直径为 6 mm 圆柱状药条, 切割成高度 6 mm 的药柱, 经表面处理制成微孔结构样品 3 组, 以及未处理的原药样品 3 组, 每组样品有 10 发平行样, 分别在高温(50 °C)、常温(20 °C)、低温(-40 °C)下保温 24 h, 采用 INSTRON3367 型电子万能材料试验机测量发射药的抗压强度。

采用 INSTRON9250HV 型全数字化落锤冲击试验机测试冲击强度。

2.4 内弹道性能

将表面微孔结构三基发射药, 与未处理原药按质量比 3 : 7 混合组成新装药, 在 45 倍口径 155 mm 火炮上进行内弹道试验。采用电测法测压, 靶线法测试弹丸炮口初速。

3 结果与讨论

3.1 表面微孔结构三基发射药燃烧性能

对处理前后的原三基发射药与表面微孔结构三基发射药进行密闭爆发器试验, 测得的 $p-t$ 曲线如图 2 所示。 $p-t$ 曲线经过数据转换处理获得到的 $dp/dt-t$ 曲线如图 3 所示, $L-B$ 关系曲线如图 4 所示, $u-p$ 关系曲线图 5 所示。其中: p 为爆发器实验所测得压力, MPa; t 为时间, ms; u 为发射药的表观燃速, $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$; L 为动态活度; B 为相对压力。

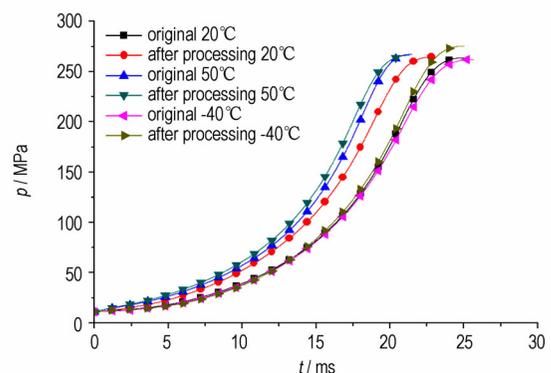


图 2 处理前后三基发射药的 $p-t$ 曲线

Fig.2 $p-t$ curves of the triple base propellants samples before and after processing

从图 2 中可以看出, 在三种温度下表面微孔结构三基发射药的的压力曲线均高于未处理的原药压力曲线, 压力最大值基本相同, 均在 276 MPa 左右。常温下表面微孔结构三基发射药的试样压力上升到最大值时, 所需时间比原药短约 3.2 ms, 而高温及低温条件

下,所需时间变化较少。由图3可以看出,微孔结构发射药对应的压力增量高于原药,且 dp/dt 达到最大值所需时间比原药小。由于微孔结构在表面层深度 $130\ \mu\text{m}$ 左右,表面微孔结构三基发射药的起始燃烧猛烈,初始压力上升速度加快,燃烧药室压力增大,发射药的燃烧速度增加,因而燃烧结束时间相对缩短。

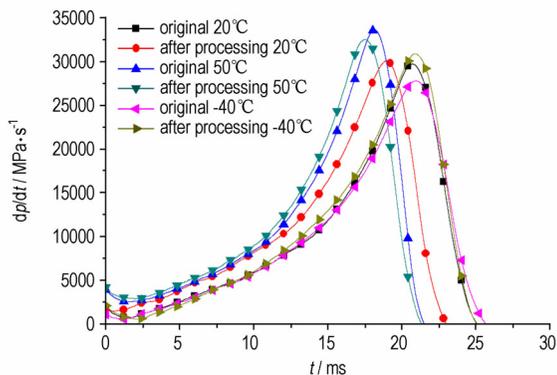


图3 处理前后三基发射药的 $dp/dt-t$ 曲线

Fig. 3 $dp/dt-t$ curves of the triple base propellants samples before and after processing

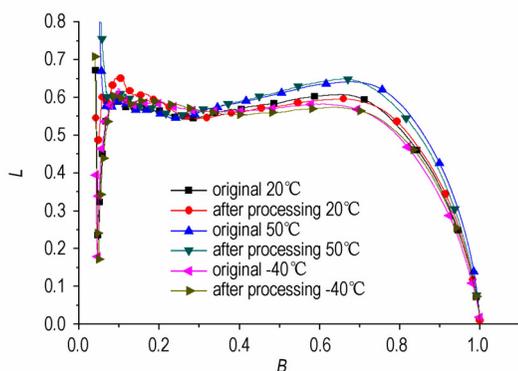


图4 处理前后三基发射药试样的 $L-B$ 曲线

Fig. 4 $L-B$ curves of the triple base propellants samples before and after processing

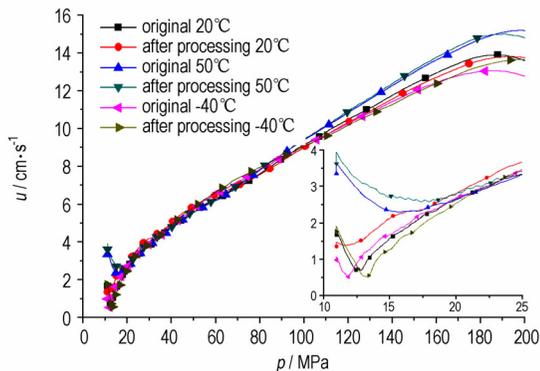


图5 处理前后三基发射药试样 $u-p$ 曲线

Fig. 5 $u-p$ curves of the triple base propellants samples before and after processing

从图4可以看出,对比未处理原药试样的动态活度,高温时,处理前后试样的动态活度值变化趋势一致,当表面微孔结构三基发射药 B 值为 0.68 时, L 达最大值,而当原药 B 值为 0.72 时, L 达最大值。这表明高温时表面微孔结构三基发射药的燃烧分裂点提前,其燃烧渐增性变低。常温和低温时, B 值小于 0.3 范围,表面微孔结构三基发射药动态活度值比原药大,而 B 值大于 0.3 范围,表面微孔结构三基发射药动态活度值比原药小,这表明在常温及低温条件下微孔结构发射药的燃烧渐增性也下降。由于表面微孔结构发射药的初始燃面大,点火燃烧后燃气生成量大,相比原药初始阶段燃烧消耗的发射药量较多,燃烧室内压力大,燃速增幅大,燃烧分裂点提前,发射药的渐增性降低。表面微孔结构三基发射药与原药试样的渐增性,在高温时最高,常温次之,低温最低。发射药的燃烧速度与温度成正比,发射药的初温越高,对应燃速大,发射药点火后燃烧气体生成量多,动态活度值的上升幅度大,因此高温时发射药的燃烧渐增性高。

图5表明,表面微孔结构可以改变三基发射药的表观燃速。其中,在初始阶段压力为 $10\sim 25\ \text{MPa}$ 范围内,表面微孔结构三基发射药的表观燃速变大,且高温和常温下表观燃速变大最明显。当压力进一步增大,两种发射药在各温度下的表观燃速近似相等。这说明具有表面微孔结构三基发射药,在点火阶段容易被点燃,点火阶段气体压力升高较快,发射药燃烧表观速度增加。表面微孔结构三基发射药燃烧分为两个过程:表层微孔区燃烧过程和内部燃烧过程。当微孔结构层燃烧后,由于大量的微孔存在,燃烧面积骤然增加,燃气释放速率增大,燃速也随之增大。当燃烧到内部密实部分时,内部的结构与原药的一致,燃气释放速率相等,后期燃烧速度基本相等。

综上所述,浸水处理后的硝基胍发射药具有初始阶段压力增加幅度快、初始动态活度高以及初始燃速大等特点,在发射装药燃烧过程中,表面微孔结构发射药的微孔面层在点火药作用下快速点燃,释放燃烧气体形成初始压力场,达到发射药装药快速全面点燃的效果。

3.2 表面层微孔结构三基发射药力学性能分析

处理前后的原三基发射药与表面微孔结构三基发射药的抗压强度及抗冲击强度如表1所示。

由表1可知,与未处理的原药相比,表面微孔结构三基发射药试样的抗压强度及抗冲击强度都有不同程度的降低,其中抗压强度高温下降低 $2.31\ \text{MPa}$ 、常温

降低 2.98 MPa、低温降低 2.22 MPa。抗冲击强度高
 温下降低 0.33 $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$ 、常温降低 0.35 $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$ 、低温
 降低 0.25 $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$ ；原药及表面微孔结构三基发射药
 的低温抗压强度最大，常温次之，高温最小；高温抗冲
 击强度最大，常温次之，低温最小。表面微孔结构三基
 发射药力学性能下降，主要的原因是三基发射药的表
 面部分硝基胍组分被溶解，形成一种微孔海绵状结构
 的表面，弱化了发射药的整体结构，在应力的作用下，
 面层结构容易变形，导致整体力学性能下降。低温下，
 原药及表面微孔结构三基发射药硬度增大，使得抗压
 强度增加，而在动态冲击压力作用下，硬度大韧性降
 低，抗冲击强度减小；高温下受热变软，抗压强度变
 小，但是粘弹性增强，所以抗冲击强度增加。综合分析
 其力学性能及燃烧性能，表面微孔结构三基发射药力
 学性能略有下降，但燃烧性能达到了预期目标。

表 1 处理前后三基发射药试样的抗压强度和抗冲击强度

Table 1 Compressive strength and anti-impact strength of two triple base propellants samples before and after processing

T/°C	compressive strength/MPa		anti-impact strength/ $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$	
	original	after processing	original	after processing
50	55.55	53.24	7.69	7.36
20	58.61	55.63	6.52	6.17
-40	62.49	60.27	3.87	3.62

3.3 内弹道性能

将表面微孔三基发射药，按一定比例与原药组成
 混合装药和原药装药在 155 mm 火炮上进行内弹道试
 验，5 组平行样的平均结果如表 2 所示。

表 2 155 mm 火炮内弹道试验结果

Table 2 Interior ballistic experiment of 155 mm gun

charge	chamber pressure /MPa	muzzle velocity / $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
original charge (reduced charge)	103.3	537.7
mixed charge (reduced charge)	97.7	551.6
original charge (full charge)	393.2	903.1
mixed charge (full charge)	377.2	918.1

从表 2 试验结果可以看出，在装药量一样的条件
 下，在发射装药中加入表面微孔结构三基发射药组成
 的混合装药，减装药膛压降低 5.6 MPa，炮口初速提高
 13.9 $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ，全装药膛压降低 16.0 MPa，炮口初速提
 高 15.0 $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ 。这是由于表面微孔结构三基发射药
 的加入，膛内燃烧过程中初期压力增量比原药大，后期

的压力增量比原药小，使得混合装药在膛内的燃烧压
 力变化值降低，使得膛压下降。表面微孔结构三基发
 射药，初始燃烧面积大、易于点燃，燃烧初期燃气生成
 量大，使得整个装药快速全面点火，发射药在膛内燃
 烧更充分，能量释放更完全，使得弹丸初速增加。

4 结论

(1) 采用蒸馏水浸泡的方法，溶解三基发射药中
 的硝基胍，在表面层 130 μm 的深度内形成海绵状多
 孔结构，形成了表面层微孔结构三基发射药。

(2) 与未处理原药相比，表面微孔结构三基发射
 药的燃烧压力上升快，燃烧结束时间缩短，常温下燃烧
 时间缩短最明显，达到 3.2 ms；初始动态活度值升
 高，燃烧渐增性比原药低；在点火燃烧初始阶段表现
 燃速变大，后期燃速与原药基本一致。

(3) 表面微孔结构三基发射药抗压强度及抗冲击强
 度与原药相比略有下降，常温下降低幅度最大，其中抗
 压强度降低 2.98 MPa，抗冲击强度降低 0.35 $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$ 。

(4) 加入表面微孔结构三基发射药的混合装药，
 内弹道性能得到显著改善，膛压降低，初速提高，其中，
 减装药炮口初速提高 13.9 $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ 、全装药炮口初速
 提高 15.0 $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

参考文献：

- [1] 刘少武, 刘波, 郑双. 高分子钝感剂在两种发射药中的迁移性能[J]. 含能材料, 2010, 18(6): 635-637.
LIU Shao-wu, LIU Bo, ZHENG Shuang. Migration of polymer deterrent in two kinds of propellants[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(6): 635-637.
- [2] 杨春海, 何卫东, 堵平. 环氧树脂复合材料端面包覆多孔粒状发射药的初步研究[J]. 含能材料, 2012, 20(2): 161-165.
YANG Chun-hai, HE Wei-dong, DU Ping. Preliminary study of multiperforated granular end-surface-coated propellant by epoxy resin composite materials[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2012, 20(2): 161-165.
- [3] 堵平, 何卫东, 王泽山. 发射药用聚二甲基丙烯酸乙二醇酯钝感包覆层性能研究[J]. 火炸药学报. 2007, 30(5): 70-75.
DU Ping, HE Wei-dong, WANG Ze-shan. Research on performance of PEDMA deterring-coating-layer of propellant[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2007, 30(5): 70-75.
- [4] 王锋, 刘少武, 姚月娟, 等. TATB 表面包覆高能硝胺发射药的性能研究[J]. 四川兵工学报, 2013(9): 134-136.
WANG Feng, LIU Shao-wu, YAO Yue-juan, et al. Study on the performance of coated high energy nitramine propellant with TATB[J]. *Sichuan Ordnance Journal*, 2013(9): 134-136.
- [5] Randall J. Cramer. Energetic deterrent coating for gun propellant: US6345577[P], 2002.
- [6] 张丽华, 萧忠良, 吕秉峰. 由密闭爆发器实验数据分析变燃速发射药的燃烧渐增性[J]. 火炸药学报, 2008, 31(3): 67-70.
ZHANG Li-hua, XIAO Zhong-liang, Lü Bing-feng. Analysis

- about progressive combustibility of variable burning-rate gun propellant based on closed-bomb test data [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2008, 31(3): 67-70.
- [7] 张丽华, 王鹏, 何利明, 等. 变燃速发射药线膨胀系数关系的实验研究[J]. *火炸药学报*, 2011, 34(2): 80-83.
- ZHANG Li-hua, WANG Peng, HE Li-ming, et al. Experimental study on relationship of linear expansion coefficient for variable burning-rate gun propellant [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2011, 34(2): 80-83.
- [8] Strauss, Bernar. Multi-layer high energy propellant: USP 5690868 [P], 1997.
- [9] 蔺向阳, 潘仁明, 薛耀辉, 等. GIBR 叠层方片形发射药的燃烧特征[J]. *燃烧科学与技术*, 2007, 13(2): 187-191.
- LIN Xiang-yang, PAN Ren-ming, XUE Yaŋ-hui, et al. Combustion characteristics of GIBR layered square flake gun propellant [J]. *Journal of Combustion Science and Technology*, 2007, 13(2): 187-191.

Performance of Surface Micro-porous Structure Triple base Propellants

ZHANG Fu-yang¹, XUE Yao-hui², LIAO Xin¹, WANG Ze-shan¹, WANG Bin-bin¹

(1. School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China; 2. China International Engineering Consulting Corporation, Beijing 100084, China)

Abstract: In order to regulate the combustion gas generation of propellant burning process, the triple base propellant with surface layer micro-porous structure was prepared in water by dissolution method. And its performance were studied and compared with original triple base propellant. The static combustion performance was investigated by closed-bomb test, and the mechanical properties were measured by an universal testing machine and impact testing machine, and the interior ballistic performance was studied by 155 mm gun. Results show that the burning pressure of the sponge-like micro-porous structure propellant rises faster compared with that of original propellant, and the burning times shortens by 3.2 ms at normal temperature. The initial dynamic vivacity is high, and the progressive combustion performance of the sponge-like micro-porous structure propellant is lower than those of the original. The burning rate increases in the ignition stage, but is the same as the original propellant in the later period. The compressive strength and anti-impact strength of surface micro-porous structure propellant decrease, most at 20 °C by 2.98 MPa and 0.35 kJ · m⁻², respectively. The muzzle velocity of reduced charge increases by 13.9 m · s⁻¹ and the muzzle velocity of full charge increases by 15.0 m · s⁻¹, and the chamber pressure reduces also.

Key words: physical chemistry; triple base propellant; micro-hole structure; combustion performance; mechanical properties; dynamic vivacity

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.04.016