

文章编号: 1006-9941(2012)03-0337-04

含 FOX-12 硝胺发射药的燃烧特性

魏 伦, 姚月娟, 刘少武, 郑 双, 张远波, 高林荣

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘 要: 采用 DSC-TG、密闭爆发器、中止燃烧试验装置, 研究了含 *N*-脒基脒二硝酰胺盐 (FOX-12) 的硝胺发射药的热分解和燃烧特性。结果表明: 该硝胺发射药中的 NC-NG 体系和 FOX-12 一起开始分解, 加入 FOX-12 使硝胺发射药的燃速压力指数降低, 其值小于 1, 随着 FOX-12 含量的增加, 硝胺发射药的压力指数在低压段 (10~20 MPa) 降低幅度大于中高压段 (40~240 MPa) 的幅度。

关键词: 物理化学; *N*-脒基脒二硝酰胺盐 (FOX-12); 硝胺发射药; DSC-TG; 燃烧性能; 燃速压力指数

中图分类号: TJ55; O64

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.03.016

1 引 言

为了满足未来先进火炮提高系统杀伤力和生存力的发展需要, 对发射药来说, 需要有更高的能量和更低的感度。提高能量水平和降低易损性始终是发射药技术发展的两大主要目标和方向, 将不敏感单质炸药引入到高能发射药配方是国外发展高能低易损发射药常用技术途径。FOX-12 (又称 GUDN) 是一种新型高能量密度材料, 感度和热稳定性优于 RDX^[1-2], 可广泛用于推进剂、气体发生剂和钝感炸药等方面, 目前瑞典、俄罗斯、法国和中国都对 FOX-12 的性能及应用展开了研究, 例如瑞典已将 FOX-12 应用于 ARCHER08 型火炮发射药^[2], 欧洲含能材料公司将 FOX-12 熔融于 TNT 中制备出 GUNTOL (钢托儿) 炸药^[3], 中国开展了不同催化剂对 FOX-12 热分解催化作用的研究^[6], 进行了含 FOX-12 的复合改性双基推进剂热性能及应用研究^[7-8]。从国内外报道的文献看, FOX-12 的研究主要集中在炸药和推进领域, 在发射药方面的研究及应用报道尚处于起步阶段, 本研究主要在高能硝胺发射药中引入 FOX-12, 分析了其热分解和燃烧特性, 为 FOX-12 在发射药中的应用提供基础数据。

2 实验部分

2.1 原材料

FOX-12, 粒度 $d_{0.5} = 31.774 \mu\text{m}$; 高能硝胺发射

药 RGD7A, 主要组分为硝化棉 (NC)、硝化甘油 (NG)、黑索今 (RDX)、硝基胍 (NGu), 均由西安近代化学研究所提供。

2.2 样品制备

通过外添加的方式, 将 FOX-12 加入到 RGD7A 中, 通过捏合, 压伸, 切药, 烘干等工艺, 制成长为 40 mm 的 18/1 单孔管状药, 三种试样 (F1、F2 和 F3) 中 FOX-12 的含量分别为 6%、10% 和 14%。

2.3 实验测试

(1) 热分析仪器及测试方法

差示扫描量热仪 DSC-2910 (美国 TA 公司), 使用范围: $-150 \sim 720 \text{ } ^\circ\text{C}$ 。热失重分析仪 TGA-2950 (美国 TA 公司) 使用范围: 室温 $\sim 1000 \text{ } ^\circ\text{C}$ 。在实验压力 0.1 MPa, 升温速率 $10 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 保护气体为氮气的条件下对含 FOX-12 的样品进行 DSC-TG 测试。

(2) 密闭爆发器测试方法

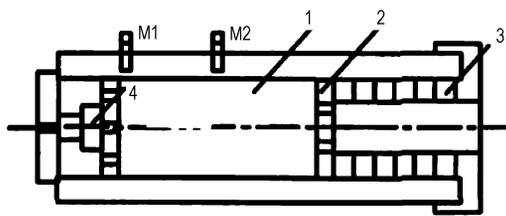
在装填密度为 $0.2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 实验温度 $20 \text{ } ^\circ\text{C}$, 点火药 2# NC, 药量 1.1 g, 点火压力 10 MPa 的实验条件下, 在密闭爆发器中测试了样品的静态燃烧性能, 得到密闭爆发器实验样品 $p-t$ 曲线。

(3) 中止燃烧仪器及测试方法

在温度 $20 \text{ } ^\circ\text{C}$ 的实验条件下, 采用可泄压的中止燃烧装置对 RGD7A 和含 FOX-12 的发射药进行中止燃烧试验, 泄压方式为压力击穿铜制泄压片, 燃烧中止压力控制在 40 MPa 左右, 中止燃烧装置结构如图 1 所示, 试验完毕后将样品收集。

收稿日期: 2011-09-01; 修回日期: 2011-11-12

作者简介: 魏伦 (1982-), 男, 助理工程师, 主要从事发射药配方及装药技术研究。e-mail: weilun0712@163.com



1—药室, 2—剪切膜片, 3—堵头, 4—点火药室
1—sample chamber, 2—shearing sheet, 3—plug, 4—ignition chamber

图1 中止燃烧装置示意图

Fig.1 Structure scheme of the interrupted-burning instrument

(4) 扫描电镜试验

将收集的中止燃烧样品通过 JSM-5800 扫描电子显微镜, 观察中止燃烧实验后样品的表面微观结构, 判断药体表面的变化情况。

3 结果与讨论

3.1 含 FOX-12 的发射药热分解性能

图2、图3是含 FOX-12 试样的 DSC 和 TG-DTG 曲线, 从 DSC 曲线可以看出三种试样均主要有两个放热峰, 第一个放热峰由 NC-NG 体系和 FOX-12 放热产生, 这与在复合改性双基推进剂中的热行为相同^[7], 第二个放热峰由固体填料 (RDX 和 NGu) 放热产生, 且第一个放热峰比第二个峰陡峭且面积大, 这是因为样品中 NC 和 NG 总量较大的缘故。随着 FOX-12 含量的增加, 试样 F1 至 F3 的第一个放热峰温逐渐降低, 从 199.10 °C 降至 195.50 °C, 说明 FOX-12 的加入对 NC-NG 体系的热分解产生了影响, 可能因为 FOX-12 分子放热分解速率较快, 释放出的热量加速了硝化甘油的挥发和硝化棉

表1 3种试样最大失重速率所对应的峰温和质量损失

Table 1 Peak temperature and mass loss of samples containing FOX-12 on the TG-DTG curves

sample	the first step		the second step		the third step	
	peak temperature/°C	mass loss/%	peak temperature/°C	mass loss/%	peak temperature/°C	mass loss/%
F1	136.32	13.59	208.40	52.45	247.16	82.47
F2	131.35	15.30	205.94	59.50	248.67	96.06
F3	137.43	13.33	205.29	51.80	242.76	80.15

3.2 对压力-时间曲线的影响

图4为试样密闭爆发器压力-时间测试结果, 从中可以看出, 试样 F1、F2 和 F3 的密闭爆发器曲线在整个燃烧阶段都比较光滑, 没有出现压力转折和突变, 具有优良的静态燃烧性能。对比空白样 RGD7A, 样品

的熔融吸热, 使分解温度下降^[9-10]; 第二个峰温基本无变化, 分别为 238.77 °C、238.22 °C 和 237.48 °C。从 TG-DTG 曲线上可以看出三个试样有三个较为明显的质量变化过程, 第一阶段质量损失是样品挥发份的质量损失, 第二阶段是 NC-NG 体系和 FOX-12 的分解, 第三阶段是 RDX 和 NGu 的分解, 三个阶段失重最大速率所对应的峰温和质量损失如表 1 所示。

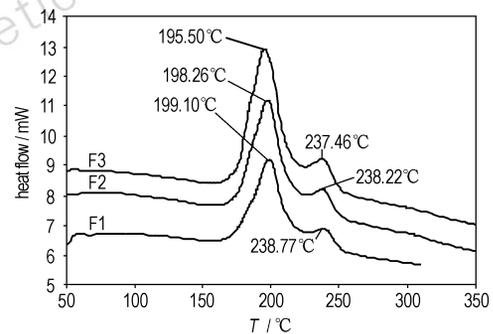


图2 不同 FOX-12 含量的试样 DSC

Fig.2 DSC curves of samples with different FOX-12 content

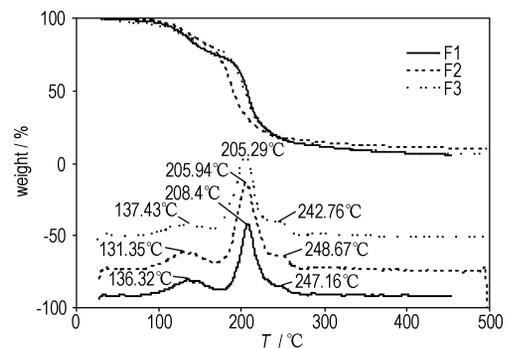


图3 不同 FOX-12 含量的试样 TG-DTG

Fig.3 TG-DTG curves of samples with different FOX-12 content

燃烧压力增加, 燃烧时间缩短, 说明加入 FOX-12 后, 能够提高硝胺发射药的燃速和燃烧压力, 但幅度较小。

3.3 对燃速压力指数 n 的影响

对 $p-t$ 曲线处理, 得到燃速-压力数据, 利用最小二乘法对数据进行非线性指数式 ($y = ax^b$) 拟合, 得到不同压

力段下的燃速系数 u_1 和燃速压力指数 n , 结果见表 2。

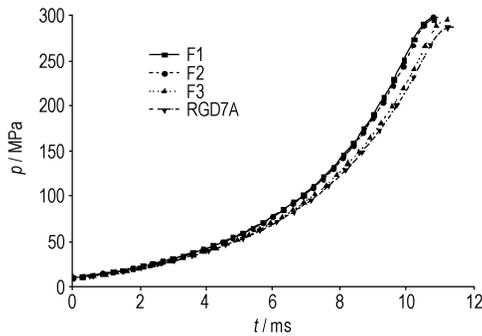


图 4 含 FOX-12 的试样 $p-t$ 曲线

Fig. 4 $p-t$ curves of samples containing FOX-12

表 2 不同试样的燃速-压力曲线的拟合结果

Table 2 Simulation results of $u-p$ curves obtained by different samples

sample	10 ~ 20 MPa		40 ~ 240 MPa	
	u_1 /cm · s ⁻¹ · Pa ⁻ⁿ	n	u_1 /cm · s ⁻¹ · Pa ⁻ⁿ	n
F1	0.1619	0.9286	0.1159	0.9508
F2	0.2654	0.7714	0.1310	0.9457
F3	0.3463	0.5983	0.1320	0.9352
RGD7A	0.1085	1.0777	0.1263	0.9518

Note: u_1 is burning rate coefficient, n is pressure exponent.

从表 2 中可以看出, 与 RGD7A 发射药相比, 试样的燃速系数 u_1 和压力指数 n 都发生了变化。整体来看, 加入 FOX-12 后, F1、F2 和 F3 在低压 (10 ~ 20 MPa) 和中高压段 (40 ~ 240 MPa) 压力指数都小于空白药 RGD7A, 压力指数小于 1, 燃速系数大于空白药, 说明使用 FOX-12 可以降低硝胺发射药的燃速压力指数; 同时随着 FOX-12 含量的增加, 试样 F1 至 F3 在低压和中高压段的压力指数都呈现下降趋势, 但是低压段递减的幅度大于中高压段递减的幅度, 这可能因为 FOX-12 在热解过程中没有经历吸热熔化, 直接开始放热分解, 且在较短的温度区间分解完成, 并随着燃烧的进行, 温度的升高, 热分解速度减弱, 所以在中高压段对燃烧行为影响较小^[3-5]。

3.4 FOX-12 降低硝胺发射药燃速压力指数机理分析

作为一种新型钝感炸药, FOX-12 具有感度低、能量较高的优点, 其热分解活化能 (DSC 法, 200 ~ 225 °C) $E_a = 277 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ^[3], 显著大于 RGD7A 发射药中的其它固体组分 (例如 RDX), 因此当发射药点火燃烧后, 需要较多的热能用来克服 FOX-12 自身的热分解活化能, 致使向发射药固相和液相中传递的热能减小, 从而降低了整

个药体温度, 一定程度上抑制了 RDX 的分解和爆燃, 表现为燃烧压力增长缓慢, 燃速压力指数降低。从空白样 RGD7A 和 F3 试样的中止燃烧后扫描电镜照片 (图 5 和图 6) 上可以看出, 不含 FOX-12 的空白样表面有较多的空穴, 这是 RDX 爆燃后所致, 而试样 F3 表面较光滑, 空穴数量较少, FOX-12 的加入抑制了 RDX 的爆燃。

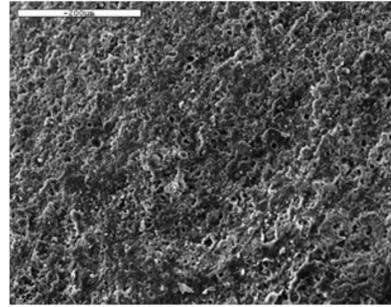


图 5 RGD7A 中止燃烧后的 SEM 照片 (×500)

Fig. 5 SEM image of the propellant RGD7A after the interrupted-burning test

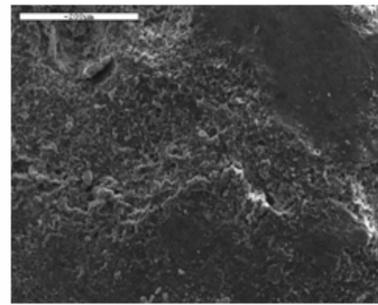


图 6 F3 中止燃烧后的 SEM 照片 (×500)

Fig. 6 SEM image of the propellant F3 after the interrupted-burning test

4 结 论

(1) 与硝胺发射药 RGD7A 相比, 含 FOX-12 发射药中的 NC-NG 体系和 FOX-12 一起开始分解, 随着 FOX-12 含量的增加, 其 DSC 曲线第一个峰温下降, 但第二个峰温基本无变化。

(2) 含 FOX-12 的硝胺发射药在燃烧过程中没有出现压力转折和突变, 具有优良的静态燃烧性能, 能够提高硝胺发射药的燃速和燃烧压力, 但幅度较小。

(3) FOX-12 可以降低硝胺发射药 RGD7A 的燃速压力指数, 低压 (10 ~ 20 MPa) 和中高压下 (40 ~ 240 MPa) 的压力指数都小于空白药 RGD7A, 压力指数小于 1。

(4) 随着硝胺发射药中 FOX-12 含量的增加, 其在低压和中高压下的压力指数都呈现下降趋势, 但是低压段递减的幅度大于中高压段递减的幅度。

参考文献:

- [1] HÖstmark, U Bemm, H Bergman, et al. N-guanylurea-dinitramide: A new energetic material with low sensitivity for propellants and explosives applications [J]. *Thermochimica Acta*, 2002, 384: 253 – 259.
- [2] 张志忠, 王伯周, 姬月萍, 等. 部分新型高能量密度材料的国内研究进展[J]. 火炸药学报, 2008, 31(2): 93 – 101.
ZHANG Zhi-zhong, WANG Bo-zhou, JI Yue-ping, et al. Study progress of several high energy density materials (HEDM) [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2008, 31(2): 93 – 101.
- [3] 雷永鹏, 阳世清, 徐松林, 等. 钝感高能材料 N-脒基脲二硝酸胺盐的研究进展[J]. 含能材料, 2007, 15(3): 289 – 293.
LEI Yong-peng, YANG Shi-qing, XU Song-lin, et al. Progress in insensitive high energetic materials N-guanylurea-dinitramide [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(3): 289 – 293.
- [4] 王伯周, 刘愆, 张志忠, 等. 新型含能材料 FOX-12 性能研究[J]. 含能材料, 2004, 12(1): 38 – 39.
WANG Bo-zhou, LIU Qian, ZHANG Zhi-zhong, et al. Study on properties of FOX-12 [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004, 12(1): 38 – 39.
- [5] 杨通辉, 何金选, 张海林. N-脒基脲二硝酸胺盐 (FOX-12) 的合成与表征[J]. 含能材料, 2004, 12(1): 36 – 37.
YANG Tong-hui, HE Jin-xuan, ZHANG Hai-lin. Synthesis and characterization of FOX-12 [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004, 12(1): 36 – 37.
- [6] 张金霞, 洪伟良, 赵凤起, 等. SnO₂-Cu₂O/CNTs 复合催化剂的制备及对 FOX-12 热分解的催化性能[J]. 火炸药学报, 2011, 32(4): 47 – 51.
ZHANG Jin-xia, HONG Wei-liang, ZHAO Feng-qi, et al. Synthesis of SnO₂-Cu₂O/CNTs catalyst and its catalytic effect on thermal decomposition of FOX-12 [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2011, 32(4): 47 – 51.
- [7] 王江宁, 冯长根, 田长华. 含 CL-20、DNTF 和 FOX-12 的 CMDB 推进剂的热分解[J]. 火炸药学报, 2005, 28(3): 17 – 19.
WANG Jiang-ning, FENG Chang-gen, TIAN Chang-hua. Thermal decomposition of CL-20/DNTF/FOX-12- CMDB propellant [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2005, 28(3): 17 – 19.
- [8] 庞军, 王江宁, 张蕊娥, 等. CL-20、DNTF 和 FOX-12 在 CMDB 推进剂中的应用[J]. 火炸药学报, 2005, 28(1): 19 – 21.
PANG Jun, WANG Jiang-ning, ZHANG Rui-e, et al. Application of CL-20, FOX-12 and DNTF in CMDB propellant [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2005, 28(1): 19 – 21.
- [9] 刘子如. 含能材料热分析[M]. 北京: 国防工业出版社, 2008.
- [10] 火炸药理论与实践[M]. 北京: 中国北方化学工业总公司, 2001.

Combustion Characteristics of Nitramine Propellant Containing FOX-12

WEI Lun, YAO Yue-juan, LIU Shao-wu, ZHENG Shuang, ZHANG Yuan-bo, GAO Lin-rong

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

Abstract: The thermal decomposition and combustion characteristics of nitramine propellants containing N-guanylurea-dinitramide (FOX-12) were studied by DSC-TG, a closed bomb and an interrupted-burning testing instrument. The results show that NC-NG and FOX-12 in the nitramine propellant begin to decompose simultaneously. Adding FOX-12 makes the pressure exponent of the nitramine propellant reduce to less than 1. With the rising of the FOX-12 content, the decline extent of the pressure exponent in the low pressure of 10 – 20 MPa is larger than that in high pressure range of 40 – 420 MPa.

Key words: physical chemistry; N-guanylurea-dinitramide (FOX-12); nitramine propellant; DSC-TG; combustion property; pressure exponent

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.03.016