

不同黑索金含量的双基发射药膨胀系数的研究

梁家豪¹ 齐 乐¹ 陈春林² 马中亮^{1*}

(1.中北大学环境与安全工程学院,太原 030051;2.泸州北方化学有限公司,泸州 646605)

摘 要 为了研究黑索金(RDX)含量对双基发射药膨胀系数的影响,制备了质量分数分别为 10%、20%和 30%的含 RDX 的双基片状发射药,采用 TMA 静态热机分析仪方法,对含 RDX 的双基发射药的膨胀系数及其玻璃化温度进行研究。结果表明:(1)随着单层双基药片中 RDX 含量的增加,其膨胀系数减小,有利于保持单层双基药片药型尺寸的精确性;(2)叠层双基药片的膨胀系数随着 RDX 含量的增加而减小,同时小于单层双基药片的膨胀系数;(3)单层双基药片玻璃化温度随 RDX 含量的增加而升高,其使用时适应的温度范围更广。

关键词 膨胀系数,黑索金,双基发射药,玻璃化温度

Study on the expansion coefficient of double-base propellant with different RDX content

Liang Jiahao¹ Qi Le¹ Chen Chunlin² Ma Zhongliang¹

(1.School of Environment and Safety Engineering, North University of China, Taiyuan 030051;
2.Luzhou North Chemical Industries Co., Ltd., Luzhou 646605)

Abstract In order to study the effect of different black gold content on the expansion coefficient of double-base propellant, high-energy propellant containing 10%, 20%, 30% black gold base was prepared, using TMA static heat engine analyzer method and origin analysis software. The expansion coefficient of the black gold-based dual-base propellant and its glass transition temperature were investigated. The results showed that: (1) With the increase of black gold content in single-layer double-base tablets, the expansion coefficient was reduced, which was beneficial to maintain the accuracy of the size of single-layer double-base tablets. (2) The expansion coefficient of the laminated double-base tablet decreased as the black gold content increased, and smaller than the expansion coefficient of the single-layer double-base tablet. (3) The glass transition temperature of the single-layer double-base tablet increased with the increase of the black gold content, and it can be used in a wider temperature range.

Key words expansion coefficient, black gold, double-base propellant, glass transition temperature

由高燃速的内层药和低燃速的外层药组成的片状变燃速发射药,是国内目前正在研发的一种新式发射药(如图 1 所示)。这种变燃速发射药能够有效地抑制初始的膛压,提高药片燃烧的渐增性,从而能够更好地匹配其内弹道过程,可大幅度增加弹丸初速,经过萧忠良等对变燃速发射药多年的研究,得到了具有优良燃烧渐增性的变燃速发射药^[1-4]。能量释放规律是武器能源研究的主要方向,所以采用结构复合是改变能量释放规律的有效途径之一。但是因为两层药的成分组成不同,会使其不单在燃速方面存在较大偏差,在其他物理性能(如线膨胀系数)

方面也存在着一一定的差距,而热膨胀系数的差别会导致在不同温度下其尺寸产生不稳定性,从而引起装药歪斜或破裂,损坏药室和内部结构甚至不能使用,造成巨大损失。当材料的膨胀系数相差比较大时,由于膨胀的速度不同,会使两层药接触面处产生的应力不同,降低了发射药的机械强度^[5]。所以在发射药的使用或储存环境温度变化范围内,内、外层药热膨胀性能的不同会使两层药界面交汇处的应力状态发生变化,从而改变其力学性能和燃烧性能,对火药的安全性和可靠性产生了巨大的威胁,因此研究发射药的膨胀系数规律具有现实意义。

基金项目:国防科技预先研究基金(40406020104)

作者简介:梁家豪(1995-),男,硕士研究生,主要从事发射药工艺及性能研究。

联系人:马中亮(1967-),男,教授,主要从事发射药相关研究。

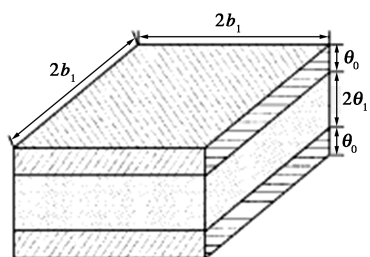


图 1 片状变燃速发射药初始形状示意图

黑索今(RDX)是一种重要的高能炸药。它的突出特点是威力凶猛、猛度突出、安定性极佳、制造方案特别简易、原料产地丰裕、用途宽泛。被当作是军品与民品的高效能源药片,在非常长的一段时间里,RDX不可能被别的能源所代替^[6]。因此,RDX被认为是最重要的炸药,它的性质和性能已被广泛研究^[7-10]。然而,关于RDX热膨胀性能的研究却不多。如Cady^[11]测试了RDX热膨胀。因此为了提高装备的安全性、稳定性和可靠性,对RDX热膨胀的研究非常重要^[12]。

当温度升高时,物体的长度或体积会随着温度的上升而增大,这种现象称之为热膨胀。作为物质基本热参量之一的热膨胀系数,同时也是表达材料性质的主要特征量,热膨胀系数与原子之间的结合力具有直接联系。能够准确掌握好固体线膨胀系数的规律性,对于基础的科学研究、技能创新、工程技术的设计与实际应用等都具有重要意义。材料线膨胀系数在作为材料主要热物理特性参数之一的同时也是形体热变形计算的重要参数。虽然到目前为止,有许多人对热膨胀进行了很多研究。然而,这些研究几乎集中在无机材料^[13-15],而含能材料很少被研究。目前常用于测量热膨胀的方法有X射线单晶衍射和X射线粉末衍射(XRD)等。如Evers等^[16]通过单晶衍射研究了1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯和 $C_2H_4N_4O_4$ (FOX-7)的热膨胀,Herrmann等^[17]采用粉末衍射来确定奥克托今(HMX)的热膨胀。然而这些都是对RDX晶体进行测量,并没有在成品发射药中膨胀系数的观测。因此,研究高能材料的热膨胀还有很长的路要走。

因此,为了提高变燃速双基发射药的安全性和可靠性,研究在其中加入RDX的膨胀系数变化规律具有现实意义。为了更好地研究RDX对双基发射药膨胀系数的影响,一般以双基发射药配方为基础,利用热机械分析仪对RDX含量分别为0、10%、20%和30%的双基药片进行膨胀系数测试,并对其

结果进行研究。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

硝化纤维素(NC,含氮量12.9%);黑索今(RDX);乙醇、丙酮、二苯胺。

热机械分析仪(TMA)旨在精确测量样品在编程温度范围内加热时的尺寸变化。其测量原理是将样品放置在炉壳中,使用闭合的温度控制器可将其保持在十分之一度以内。样品由熔融石英平台支撑,样品高度由耦合到熔融玻璃探针的位置传感器监测,其质量由浮力浮子平衡并用力传感器修正。随着炉子的加热,玻璃探针、石英平台和样品膨胀。探头和平台的扩展彼此抵消,因此位置传感器的输出是对样品单独膨胀的直接测量。浮力浮动会阻止环境振动,保护样品加热期间玻璃不破裂。

1.2 实验方法

1.2.1 制备试样

制备含RDX的高能发射药的配方见表1。其中高硝化甘油(NG)双基药片质量分数为40%,溶剂为醇:酮体积比1:1的混合溶液,RDX含量分别为10%、20%和30%。

表 1 含 RDX 基高能发射药配方

样品	RDX/%	NC/%	硝化甘油/%	二号中定剂 C ₂ /%
10% RDX	10	52.74	36.54	0.72
20% RDX	20	46.88	32.48	0.64
30% RDX	30	41.02	28.42	0.56

试样制备流程见图2。

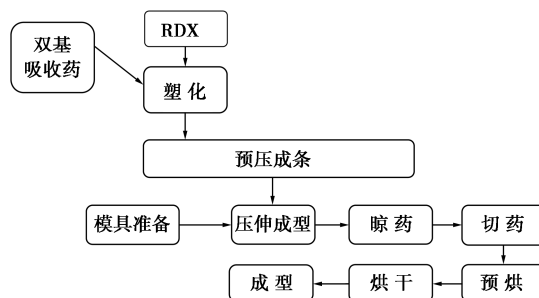


图 2 工艺流程图

1.2.2 测试与表征

将制备好的双基药片切成高度4~6mm,横向尺寸3~5mm,上下两端面平行、光滑、无裂痕的小正方形药片,质量控制0.13g以下,应能很方便地放入样品台上。由于TMA的测试探头直径为

3mm 左右,为了保证实验的准确性,试样不应过大。对应的叠层双基药片,使用丙酮溶剂将制备好的单层双基药片粘结在一起,放在烘箱中烘干。

首先对 TMA 进行校正,设置实验温度范围 $-40\sim 80^{\circ}\text{C}$,将氮气流量设置为 $100\text{mL}/\text{min}$,氮气压力为 0.1MPa ,升温速率为 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。然后依次对试样进行测定。每组实验分别进行 5 次,取其平均值,对其结果进行分析讨论。

2 结果与讨论

对不同含量及不同组分的试样进行分析,采用 Origin 将实验结果进行拟合分析,对比单层只含高硝化甘油、10% RDX、20% RDX 和 30% RDX 这 4 种样品的实验曲线,求出其膨胀系数并分析讨论;利用 Origin 将叠层 10% RDX、20% RDX 和 30% RDX 这 3 种样品进行拟合比较,求其膨胀系数并分析讨论;采用国标 GB/T 11998—1989 求其对应的玻璃化温度并比较分析原因。

2.1 RDX 含量对单层双基药膨胀系数的影响

RDX 含量对单层双基药膨胀系数的影响见图 3,单层双基药中 RDX 含量及性能见表 2。

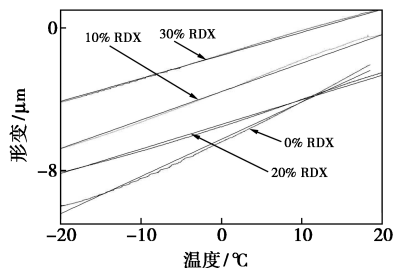


图 3 RDX 含量对单层双基药膨胀系数的影响

表 2 单层双基药中不同 RDX 含量及性能

RDX 含量/%	长度/mm	线性相关度	膨胀系数/ $(\times 10^{-3}\text{K}^{-1})$
0	0.9181	0.99447	0.22730
10	0.8531	0.99707	0.18692
20	0.8889	0.99697	0.15517
30	0.8757	0.99844	0.14736

由图 3 及表 2 可见,不含 RDX 的高硝化甘油含量的片状发射药其膨胀系数约为 $0.22730 \times 10^{-3}\text{K}^{-1}$,而随着 RDX 含量的增加,其膨胀系数开始逐渐由 $0.18692 \times 10^{-3}\text{K}^{-1}$ 降到 $0.15517 \times 10^{-3}\text{K}^{-1}$,最终降为 $0.14736 \times 10^{-3}\text{K}^{-1}$ 。表明以双基药为基料时,增加 RDX 含量可有效地降低该种发射药的膨胀系数,使双基药更具有物理稳定性。在未加入 RDX

之前,药品中的硝化甘油对该种发射药的膨胀系数影响很大,其高膨胀收缩性直接影响到了材料的稳定性,由于硝化甘油受热较易膨胀,所以导致未加 RDX 的双基药膨胀系数较高,加入 RDX 后明显改善了双基发射药的膨胀系数,该研究结果表明增加 RDX 含量可以有效降低膨胀系数,提高装填密度和火药力,进而指导装药。

2.2 RDX 含量对叠层双基药膨胀系数的影响

RDX 含量对叠层双基药膨胀系数的影响见图 4,其中叠层 RDX 的含量见表 3。

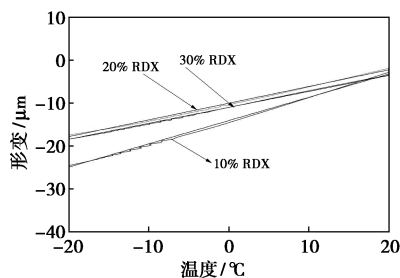


图 4 RDX 含量对叠层双基药膨胀系数的影响

表 3 叠层 10% RDX、20% RDX 和 30% RDX 含量的相关性能

RDX 含量/%	长度/mm	线性相关度	膨胀系数/ $(\times 10^{-3}\text{K}^{-1})$
10	2.2351	0.99865	0.242616
20	2.0128	0.99929	0.193377
30	2.3250	0.99723	0.159880

由图 4 及表 3 可见,含 RDX 的叠层发射药,其膨胀系数从 $0.242616 \times 10^{-3}\text{K}^{-1}$ 下降到 $0.193377 \times 10^{-3}\text{K}^{-1}$,继而下降到 $0.159880 \times 10^{-3}\text{K}^{-1}$ 。因此,随着 RDX 含量的增加,叠层双基药的膨胀系数减小。但是与 2.1 处相比,其对应的膨胀系数均略有增加。理论上,发射药的叠层不应该造成膨胀系数的增加,造成这种现象的原因可能是,在叠层双基药片的制作过程中层与层之间添加了溶剂丙酮,导致发射药两层之间的均一性发生了改变,所以叠层药的膨胀系数与单层药片相比略有增加。但总体而言,叠层药的膨胀系数与单层发射药的膨胀系数基本一致,叠层表明该种发射药的膨胀系数在一定范围内基本保持不变,证明该种片状发射药的均一性良好。

2.3 RDX 含量对双基药玻璃化温度的影响

RDX 含量对双基药玻璃化温度的影响见图 5。

由图可知,对于单层高硝化甘油(不含 RDX),其玻璃化温度为 28.33°C ,含有 10% RDX 样品的玻璃化温度在 36.30°C ,含有 20% RDX 样品的玻

璃化温度在 31.94℃, 含有 30% RDX 样品的玻璃化温度在 35.55℃。在高硝化甘油基料中加入 RDX 后, 玻璃化温度普遍升高。由于晶体越多玻璃化温度越高, 越不容易转变。因此, 固体含量增加导致玻璃化温度升高。

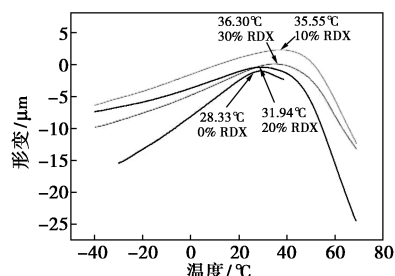


图 5 RDX 含量对双基药玻璃化温度的影响

加入 RDX 小分子后, 使得硝化甘油和硝化纤维素含量相对减少, 从而降低了对双基发射药热膨胀的影响, 而 RDX 膨胀系数较低, 使得双基发射药的膨胀系数下降。同时, RDX 的玻璃化温度较高, 因此随着 RDX 含量的增加, 双基发射药相对应的玻璃化温度升高, 使其在使用时适应的温度范围更广。

3 结语

利用 TMA, 采用含 RDX 含量不同的双基药, 对药品的膨胀系数和玻璃化温度进行了测定和分析, 结论如下:

(1) 单层双基药在不含 RDX 时, 膨胀系数在 $0.22730 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ 左右, 片状发射药中, RDX 含量的增加可明显降低其膨胀系数。说明以双基药为基料时, 增加 RDX 含量可有效降低膨胀系数, 使材料变得更加稳定, 同时, 降低发射药的膨胀系数可以增加装填密度, 提高火药力, 进而指导装药。

(2) 含 RDX 的叠层药品, 随着 RDX 含量的增加本身膨胀系数减小, 并且叠层比单层相同含量 RDX 药片的膨胀系数要大, 分析原因是因为在制作叠层药片时添加溶剂的原因, 但其影响较少, 说明片状药具有良好的均一性。

(3) 将高硝化甘油基料中加入 RDX 后, 玻璃化温度普遍升高, 使双基发射药使用时的温度范围更广。

参考文献

[1] 张丽华, 马忠亮, 刘幼平, 等. 几何尺寸对管状变燃速发射药燃

烧性能的影响[J]. 火炸药学报, 2007, 30(2): 13-16.

[2] 萧忠良, 贺增弟, 刘幼平, 等. 变燃速发射药的原理与实现方法[J]. 火炸药学报, 2005, 28(1): 25-27.

[3] 贺增弟, 刘幼平, 马忠亮, 等. 变燃速发射药的燃烧性能[J]. 火炸药学报, 2004, 27(3): 10-12.

[4] 贺增弟, 刘幼平, 马忠亮, 等. 变燃速发射药的低温感性能[J]. 火炸药学报, 2006, 29(1): 65-67.

[5] 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.

[6] 王泽山. 含能材料和含能材料学科以及它们的进展[J]. 化工时刊, 1995(7): 6-8.

[7] Keshavarz M H, Motamedoshariati H, Moghayadnia R, et al. A new computer code to evaluate detonation performance of high explosives and their thermochemical properties, part I [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 172(2): 1218-1228.

[8] Sagi-Ben Moshe S, Ronen Z, et al. Sequential biodegradation of TNT, RDX and HMX in a mixture[J]. Environmental Pollution, 2009, 157(8): 2231-2238.

[9] Zheng W X, Lichwa J, D'Alessio M, et al. Fate and transport of TNT, RDX and HMX in streambed sediments: implications for riverbank filtration[J]. Chemosphere, 2009, 76(9): 1167-1177.

[10] 刘杰, 杨青, 宋健, 等. 粒度和温度对 RDX 溶解度的影响[J]. 含能材料, 2015, 23(6): 537-542.

[11] Cady Howard H. Coefficient of thermal expansion of pentaerythritol tetranitrate and hexahydro-1, 3, 5-trinitro-s-triazine (RDX)[J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 1972, 17(3): 369-371.

[12] Sun J, Shu X Y, Liu Y, et al. Investigation on the thermal expansion and theoretical density of 1, 3, 5-trinitro-1, 3, 5-triazine-cyclohexane[J]. Propellants Explosives Pyrotechnics, 2011, 36: 341-346.

[13] 石磊, 蒋春磊, 陈光海, 等. 薄膜热膨胀系数测试技术研究[J]. 集成技术, 2017, 6(4): 49-60.

[14] 胡利红, 况学成, 梁超, 等. 陶瓷线性热膨胀系数测试影响因素的探讨[J]. 江西化工, 2016(3): 65-66.

[15] 刘建科, 崔永宏. 铜线材热膨胀系数的理论分析和实验研究[J]. 计量学报, 2016, 37(1): 27-29.

[16] Evers J, Klapotke T M, Mayer P, et al. α - and β -FOX-7 polymorphs of a high energy density material, studied by X-ray single crystal and powder investigations in the temperature range from 200 to 423K[J]. Inorg Chem, 2006, 45: 4996-5007.

[17] Herrmann M, Engel W, Eisenreich W. Thermal expansion, transitions, sensitivities and burning rates of HMX[J]. Propellants Explosives Pyrotechnics, 1992, 17(4): 190-195.

收稿日期: 2019-01-11

修稿日期: 2019-03-20