

高能推进剂的撞击损伤状态 对其燃烧稳定的影响^{*}

张泰华^a 王世英^b 刘培德^b 郝仲璋^b 赵凤起^b 袁 潮^b

(a. 中国科学院力学研究所非线性连续介质力学开放研究实验室 北京 100080)

(b. 西安近代化学研究所 西安 710065)

摘要 以大型落锤为加载手段,对高能 NEPE 推进剂试样产生损伤。扫描电镜观察,基体材料破坏,而固体颗粒无明显变化。热分析试验表明,损伤对以硝酸酯为主的基体材料的热分解有影响。密闭爆发器试验显示,损伤对燃烧稳定有明显影响。

关键词 高能推进剂 损伤 燃烧稳定

中图法分类号 O643.2 TQ038

1 引 言

推进剂是火箭和导弹发射的能源。从七十年代开始,美国投巨资研制新型高能 NEPE 推进剂(硝酸酯增塑的聚醚推进剂),该推进剂集改性双基推进剂和复合推进剂优点于一体,是现有推进剂中能量最高、力学性能最好的推进剂,已装备各种战略和战术导弹。目前,NEPE 推进剂配方中的固相含量已达 80%左右,其中高能炸药 HMX/RDX 的含量多达 40%~50%,有的甚至更高。因此,推进剂的危险性增加。美国把 NEPE 推进剂的危险等级定为 1.1 类^[1-2]。另外,在生产、储存、运输、勤务处理和发射时,NEPE 推进剂会遇到各种载荷作用,产生损伤,导致燃烧异常和冲击波感度的提高。这样,就会大大增加燃烧转爆轰(DDT)的可能性^[3]。

为研究损伤对危险等级较高的 NEPE 推进剂发射燃烧安全性的影响,以大型落锤作为加载手段,产生损伤。用声速的变化确定损伤程度,用扫描电子显微镜(SEM)观察细观结构变化。用热分解和密闭爆发器试验研究损伤对燃烧稳定的影响。

2 低速撞击下损伤的产生

为模拟战场上低速飞片或弹丸跌落等撞击对 NEPE 推进剂的损伤,将 400kg 落锤从 $H=0.1\text{m}$ 处自由落下,撞击直径 $D=0.04\text{m}$,厚 $L=0.01\text{m}$ 的试样。试验装置见图 1。加载曲线见图 2,图中峰值压力 $p_m=145\text{MPa}$ 。平均轴向应变率约为 $\dot{\epsilon}=v/L=\sqrt{2gH}/L\approx 10^2\text{s}^{-1}$ 。撞击过程中,试样变形很大,厚度迅速减小。大部分试样被挤压到两铝隔板周围。在这段时间内,有一低压积累过程,加载曲线上出现一平台,平台开始压力为 39MPa。平台阶段过后,意味着试样的径向流动基本结束,两隔板之间只剩有一薄层试样。然后,压力又继续上升。撞击后,试

* 燃烧技术国家级重点实验室基金资助(批准号 97JS35.6. IZS3507)。

张泰华:男,1966 年 4 月生,博士研究生,助理研究员。

1998-12-01 收到原稿。

样很快恢复。该推进剂具有良好的可恢复变形的能力,可归为一类粘弹性材料。

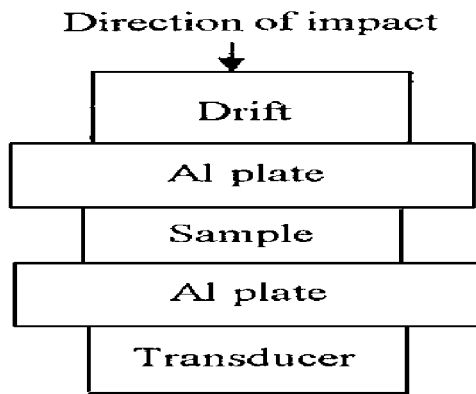


图1 撞击试验简图

Fig.1 Schematic diagram of impact test

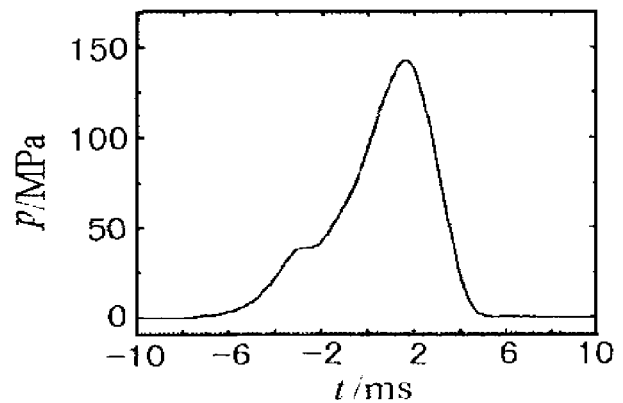


图2 加载曲线

Fig.2 Load curve

3 损伤的检测和观察

3.1 超声检测

由于载荷作用,在试样中产生一定的裂纹、孔隙等损伤,导致力学性能劣化。裂纹、孔隙等的存在会引起声速在传递过程中的散射而衰减,可建立声速衰减和损伤变量之间的关系。根据弹性模量的变化计算损伤的方法是基于检测超声波传播速度的变化^[4]。定义损伤变量

$$D = 1 - E_1/E_0 = 1 - (c_1/c_0)^2$$

式中: E 为杨氏模量, c 为声速,下标“0”、“1”分别为原始试样和损伤试样。损伤变量 D 反映了损伤后试样的力学性能劣化的程度。

为定量表征试样的损伤程度,用自制的超声波测试仪测声速。原始试样厚度 $L_0 = 10.2\text{mm}$, 声波到达时间为 $t_0 = 5.88\mu\text{s}$, 则声速 $c_0 = 1.735\text{km/s}$ 。经落锤撞击后的试样厚度 $L_1 = 10.4\text{mm}$, 声波到达时间 $t_1 = 8.20\mu\text{s}$, 则声速 $c_1 = 1.268\text{km/s}$ 。损伤变量 $D = 46.6\%$ 。

3.2 显微观察

3.2.1 原始形貌

NEPE 推进剂是一种多组份固体颗粒填充的高分子含能复合材料。基体材料(粘合剂系统)是由大量含能增塑剂硝酸酯(NG/BTTN)和聚醚聚氨酯(PEG 和 N-100 经交联而成)组成。填充大小级配的氧化剂 RDX、AP 和还原剂 Al 粉等固体颗粒。

RDX 属难粘物质。从其分子结构可看出, RDX 分子上所具有的基团相当稳定,不易与一般活性有机官能团反应^[5]。由于硝酸酯和大量表面性质近于惰性的 RDX 存在,使得固体填料颗粒与基体材料粘结困难。该配方的基体材料与颗粒粘结不理想。见图 3(a)。为改善基体材料与固体颗粒的粘结性能,应在颗粒周围形成一高模量的抗撕裂层。具体应选用适当的键合剂或对固体填料颗粒进行包覆^[6],以抑制脱湿作用为主。

3.2.2 损伤形貌

基体材料撕裂。在这种载荷作用下,试样变形量很大。基体材料充分流动拉伸,在其内部固有缺陷或应力集中处(如大颗粒周围)裂纹萌生扩展。基体材料结团,并有大量微裂纹、孔隙产生。

固体大颗粒脱湿裸露。原始试样的固体大颗粒与基体材料粘结不理想,在较大外力作用下,大颗粒直接从基体材料上脱离,而颗粒本身并无明显变化,小颗粒仍被基体材料包覆。在这种载荷条件下,细观损伤以基体破坏为主,宏观表现为韧性破坏。



图 3(a) 原始试样微结构形貌

Fig.3(a) A pattern for the microstructure of the undamaged sample

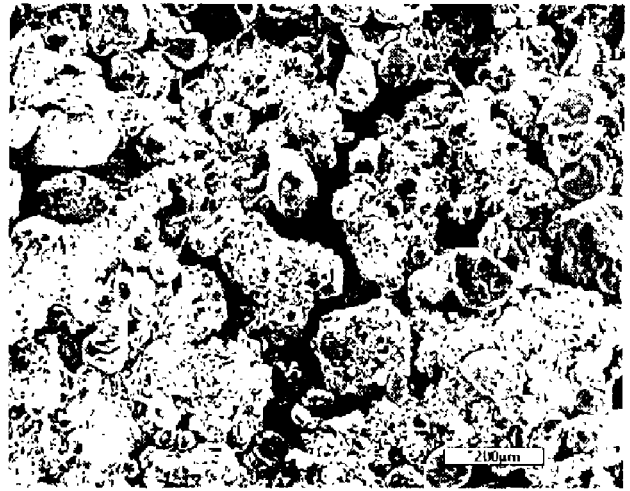


图 3(b) 损伤试样微结构形貌

Fig.3(b) A pattern for the microstructure of the damaged sample

4 热分解试验

推进剂燃烧是一个从凝聚相到气相的多阶段反应过程,其中凝聚相起着重要作用。凝聚相反应主要是热分解反应,热分解反应是推进剂燃烧的第一步。因此,热分解行为可从一侧面反映推进剂的燃烧性能^[7]。

采用美国 TA 公司的 910 DSC 差示扫描量热仪和 2950 TGA 热重分析仪,测定试样在常压下的热分解性能。升温速率分别为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 和 $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$,温度范围从室温至最大 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

4.1 原始试样的热分解试验

NEPE 的热失重分三个阶段进行。第一阶段的失重约在 $80\sim 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间,失重百分数与增塑剂硝酸酯(NG/BTTN)质量百分数相当,主要是硝酸酯的挥发和分解。随着温度的上升,氧化剂 RDX 和少量 AP 的分解,失重速率剧增,到 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 附近结束。在第三阶段,由于含能组份(NG/BTTN、RDX、AP)热分解产生自由基,并放出大量的热量,导致剩余 AP 和聚氨酯网络的裂解。该阶段主要是 AP 的分解和部分聚氨酯的裂解。所剩残渣主要为 Al 粉燃烧后产生的氧化铝等,见图 4(a)。

DSC 曲线同样分三个阶段,见图 4(b)。第一个峰为硝酸酯的放热峰,在 $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ 附近。第二个峰主要为 RDX 的放热峰,在 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 附近。第三个峰主要为 AP 的放热峰,在 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 附近;而在 $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ 附近有一吸热峰,为转晶吸热峰。

在该推进剂中,由于多种组份分解放热的相互影响,使得各主要组份的活化能降低,比单独分解提前。同 TG 相比,DSC 的升温速率较大,产生的热滞后现象较严重,导致硝酸酯的分解峰温明显后移。而对其它组份的影响并不大。

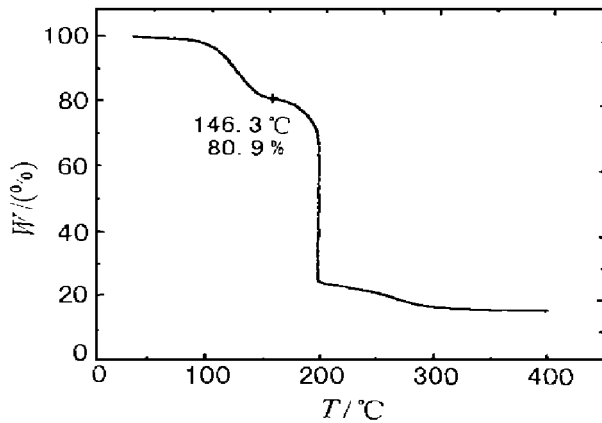


图4(a) TG曲线

Fig.4(a) TG curve

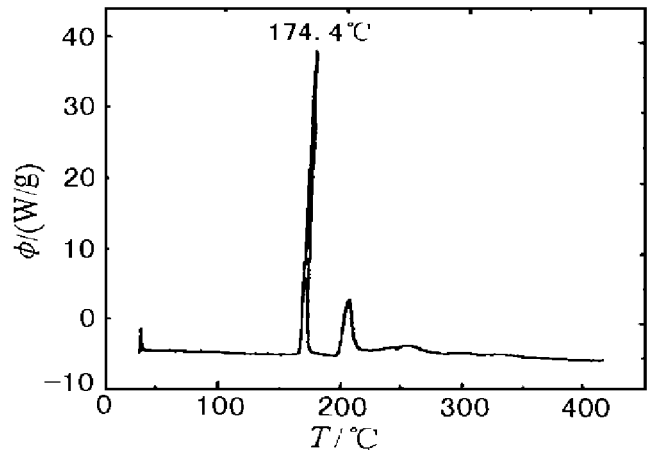


图4(b) DSC曲线

Fig.4(b) DSC curve

4.2 损伤试样的热分解试验

从TG曲线和DSC曲线上看不出RDX和AP分解变化。热分解变化主要集中在硝酸酯上。从表1可看出,在TG实验中,硝酸酯失重量 ΔG 有增大的趋势。在DSC实验中,硝酸酯分解峰温 T_p 有降低的趋势。从SEM照片上可知,试样中RDX和AP几乎未破坏。损伤主要是以基体材料的物理结构破坏为主。从而导致硝酸酯活化能降低,有利于硝酸酯热分解进行。

表1 试样中硝酸酯热分解试验结果

Table 1 Results for thermal decomposition of nitrate etc

实验方法	TG	DSC
特征参量	ΔG (%)	T_p (°C)
损伤试样	21.6	173.2
原始试样	19.0	174.7

5 密闭爆发器试验

将原始和损伤试样分别切成尺寸和数量一样的长方形药块,以同样点火条件和装药密度在密闭爆发器中进行定容燃烧。燃气压力作用于压电传感器,产生的电信号经放大器放大再输入到微机,然后由专用软件可画燃烧过程中的压力-时间($p-t$)和压力率-时间($dp/dt-t$)曲线。试验条件和结果见表2和图5。

表2 密闭爆发器的试验条件和结果

Table 2 Conditions and results for closed-bomb tests

试样	点火压力 /MPa	装药量 /g	装药密度 /(g/cm ³)	峰值压力 /MPa	峰值压力 时间 t /ms	峰值压力率 (MPa/ms)	峰值压力率 时间 t /ms
原始试样	10.98	18.9	0.2	315.36	8.12	86.48	5.4
损伤试样	10.98	18.9	0.2	312.36	6.99	80.10	3.9

试验显示,同原始试样相比,损伤试样的燃烧性能发生明显变化,即损伤试样达到峰值压力和压力率的时间分别缩短了13.9%和27.7%。说明推进剂的燃烧速度或燃气生成速率显著增加。从显微观察可知,由于撞击载荷的作用,试样中产生一定的裂纹、孔隙,增加了燃烧表面积,使燃速增加。在图5(b)中,损伤试样的($dp/dt-t$)曲线出现脉动转折,这主要是燃烧面增加的不规则导致的。损伤试样的燃速增加和燃气压力率脉动,在发射时会导致发动机工作

异常,严重时可能引起灾难性事故的发生。

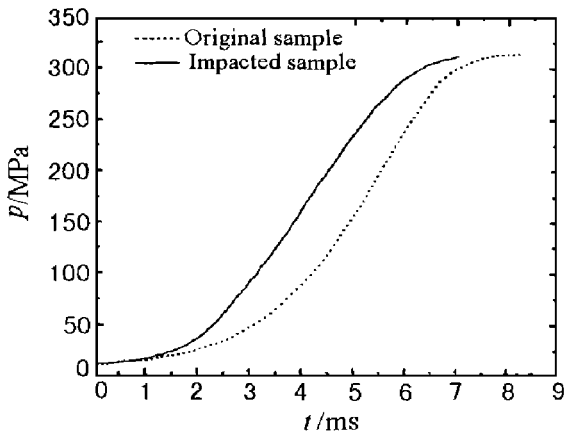


图 5(a) $p-t$ 曲线

Fig.5(a) The $p-t$ curve

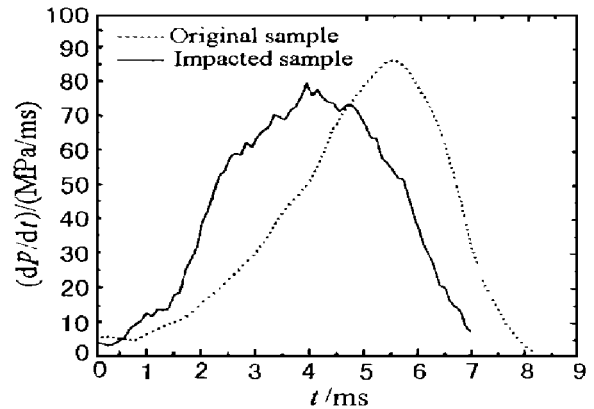


图 5(b) $(dp/dt)-t$ 曲线

Fig.5(b) The $(dp/dt)-t$ curve

6 结 束 语

从上述试验结果分析可知,损伤引起推进剂燃烧性能的变化,导致不安全因素的增加。目前,在高性能推进剂研制过程中,为提高比冲,大量添加高能炸药,如 HMX、RDX。这些高能炸药本身就具有较高的冲击波和机械感度。损伤不仅能增加燃烧表面积,提高燃速,还能增加热点源,提高冲击波感度。这会导致高能推进剂在发射时燃烧转爆轰(DDT)事故的发生。所以,在研究推进剂的安全性应用中,必须重视它在不同条件下的损伤行为及其对燃烧稳定影响的研究。关于这方面的研究,有待进一步的工作。

感谢导师白以龙院士的指导和西安近代化学研究所二部四组在试样撞击加载方面的帮助!

参 考 文 献

- 1 邢裕仁,卢焱.火炸药技术现状与发展.北京:中国北方化学工业总公司,1995.214~241
- 2 James E.Propellants and Explosives in Ballistic Missiles.DE 93 018914,1993
- 3 HO S Y.High Strain-Rate Impact Studies of Predamaged Rocket Propellants. Characterization of Damage Using a Cumulative Damage Failure Criterion I.Combustion and Flame,1996,104:524~534
- 4 勒迈特,著.损伤力学教程.倪金刚,陶春虎译.北京:科学出版社,1996.29~30
- 5 陈洛亮,侯玉清,张树华.NEPE 推进剂用键合剂的合成及初步应用研究.北京理工大学学报(S),1992,12(1):22~29
- 6 姚维尚,吴文辉,贾展宁,等.硝酸推进剂界面键合作用.北京理工大学学报,1995,15(6):74~78
- 7 王伯羲,冯增国,杨荣杰.火药燃烧理论.北京:北京理工大学出版社,1997.281~325

INFLUENCE ON THE COMBUSTION STABILITY OF A HIGH ENERGY PROPELLANT BY IMPACTED DAMAGE STATE

Zhang Taihua^a, Wang Shiyang^b, Liu Peide^b,
Hao Zhongzhang^b, Zhao Fengqi^b, Yuan Chao^b

(a. *Laboratory for Non-linear Mechanics of Continuous Media, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100080*)

(b. *Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an, 710065*)

ABSTRACT Low speed impact tests for inducing damage are conducted on NEPE (Nitrate Ester Plasticized Polyether) by using the large-scale drop weight apparatus. The scanning electron microscopy (SEM) shows that the matrix materials have been destroyed, and the particle-filled materials have not changed apparently. The results of thermal analysis show that the damage affects thermal decomposition of nitrate (NG/BTTN). The closed-bomb tests manifest that the apparent burn rates of damaged NEPE propellants vary considerably.

KEY WORDS high energy propellant, damage, combustion steady