

储存条件下云爆火箭弹云爆剂质量变化研究

王阵¹, 李海广¹, 贲旭东¹, 王辉立²

(1. 军械工程学院, 石家庄 050003; 2. 中国人民解放军95883部队, 北京 100000)

摘要: 云爆弹的使用使常规弹药战斗部技术发生了重大变革,其效能的发挥有赖于云爆剂(FAE)性能的稳定。系统分析了云火箭弹云爆剂发生质量变化的形式及其危害,介绍了云爆剂质量变化的主要研究方法。从云爆剂的质量变化机理出发,概述了云爆剂储存性能的研究进展,提出了目前云爆剂质量变化研究中存在的主要问题。最后,对云爆剂及其安全性能的研究进行了展望。

关键词: 云爆剂; 质量变化; 储存条件

中图分类号: TJ410.4; TJ410.89 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2012)03-0082-04

Research on Deterioration of Rocket FAE under Storage Condition

WANG Zhen¹, LI Hai-guang¹, BEN Xu-dong¹, WANG Hui-li²

(1. Ordnance Engineering College, Shijiazhuang 050003, China; 2. Unit 95883 of PLA, Beijing 100000, China)

Abstract: The use of fuel-air-explosive ammunition has made great change in warhead technology of conventional ammunition. However, the effect of fuel-air-explosive ammunition relies on stability of FAE. The forms and harm of deterioration of FAE were analyzed. Research methods of FAE deterioration were introduced. The related research progress on FAE deterioration was introduced from causes of deterioration, and the main existing problems of the study were put forward. The research direction of FAE deterioration was prospected.

Key words: FAE; deterioration; storage condition

云爆弹是一种以气化燃料在空气中爆炸产生的冲击波超压获得大面积杀伤和破坏效果的弹药^[1]。云爆弹的装药被称为燃料空气炸药(Fuel Air Explosive, 简称FAE),也称云爆剂。云爆火箭弹云爆剂为硝酸异丙酯和镁粉混合体系,云爆剂属于混合炸药,其配方内部组分之间及内部组分与外部接触材料之间的相容性是确保云爆弹在投入使用之前

和使用时发挥可靠作用的必要条件^[2]。因此,研究云爆剂在长期储存条件下的质量变化形式及机理具有重要意义。

1 云爆剂质量变化及其危害

炸药本身是一种较稳定的化学体系,但在正常

收稿日期: 2012-01-12

作者简介: 王阵(1988—),男,山东泰安人,硕士研究生,主要研究方向为装备运用环境与防护技术。

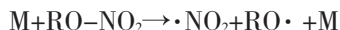
储存条件下也会发生化学或物理的变化^[2]。云爆火箭弹云爆剂在储存过程中的质量变化形式和变化程度对其战斗威力的发挥和储存过程中的安全性有重要的影响。

1.1 储存条件下云爆剂质量变化形式及机理

炸药或燃料的质量变化可以分为化学变化和物理变化,云爆剂的质量变化形式主要有以下3个方面的原因。

1.1.1 燃料自身安定性

云爆火箭弹的云爆剂主要由硝酸异丙酯和镁粉构成。由于硝酸酯的活化能较小,因此从能量的角度分析,硝酸酯易于发生热分解,硝酸酯的热分解始于O—N的断裂^[3]:



硝酸酯在贮存过程中缓慢分解,氧化氮通过自催化作用又会加速硝酸酯的分解:



有机物小分子

↑ 催化



因此,硝酸酯的热分解包括初始反应阶段和自催化加速反应阶段,自催化加速反应是研究硝酸酯热安定性的主要问题之一。

此外,热积累和H⁺的含量对硝酸异丙酯的分解反应有重要影响。由于NO₂自动催化放热,若能量不能及时导走,则热量不断积累造成温度升高,增加了活化分子,从而使反应加速。药剂分解放出的NO₂和NO和水反应生成HNO₃和HNO₂,反应过程中,H⁺对药剂的分解起催化作用。

1.1.2 相容性

相容性是指炸药自身或者炸药与材料(包括其它炸药)相混合或相接触后,保持其各自的物理性质、化学性质和爆炸性质不发生明显变化的能力。相容性可分为外相容性和内相容性^[2]。

通过相容性试验发现^[4],云爆剂贮存期间镁粉与硝酸异丙酯不发生化学反应,证明其具有良好的内相容性;徐森等^[5]对药剂配方的试验也表明,药剂在理想条件和实际装药条件下均具有良好的内相容性。虽然不与弹丸金属材料及表面处理层发生作用,但通过贮存试验发现硝酸异丙酯或其它有机物

质可以溶解密封油,却与丁腈橡胶、密封漆等不相容^[4-6]。因此,外相容性是造成云爆剂质量变化的一个重要因素。

1.1.3 其它因素

目前云爆火箭云爆剂的燃料主要是液固复合燃料,硝酸异丙酯具有沸点低、易挥发、密度比空气大、无色而不易察觉、容易与空气混合成易燃易爆的混合体系的特点^[2]。因此在长期储存过程中,燃料成分的挥发也是不容忽视的问题。例如某型云爆火箭弹在部队训练射击中出现不爆率高的问题^[6],经相关部门排查确定问题的原因是:产品在储运过程中,云爆剂中的硝酸异丙酯产生微量泄露,并与弹药中其它非金属元件发生了反应。

1.2 储存条件下云爆剂质量变化的危害

云爆剂中硝酸异丙酯等成分具有易燃、易爆的特性,同时还有一定的毒性,若其物理化学性能发生改变,会对云爆弹在储存、使用过程中的安全性产生重要影响。

1) 影响战斗部的云爆威力。云爆剂主要由镁粉和硝酸异丙酯组成,如果其中的一种或几种成分在环境影响下发生物理、化学变化,必将影响云爆剂的正常作用,降低爆炸后的超压,甚至造成半爆或者不爆。

2) 影响云爆弹其他零部件的性能。根据云爆弹的使用和技术检查情况,云爆剂中的硝酸异丙酯等成分泄漏后,能够引起橡胶类零部件的溶胀、各种密封漆的溶解、火工药剂性能的降低,从而影响云爆弹的正常使用。

3) 影响其它弹药的贮存性能。根据在某弹药仓库的调研结果,某型反坦克火箭云爆弹属于电发火弹药,与其它品种的电发火弹药共同存放,因此云爆剂质量发生变化后的产物还可能影响其它弹药的使用性能。

4) 影响弹药仓库的安全。云爆剂的重要组成部分硝酸异丙酯的爆炸范围为2%~100%(体积分数,后同),如果硝酸异丙酯的泄露量大于2%,则会对仓库的安全造成危害。同时,云爆剂变质后还会产生NO₂、CO等危险性气体,对弹药仓库的安全产生严重影响。

5) 影响弹药管理人员的身体健康。云爆剂中

硝酸异丙酯等成分对人员的毒性为低毒或中毒,发生分解以后还会产生其它对人体有害的气体,因此云爆剂发生变质或泄露时不可避免地会对库房管理人员的身体健康造成危害。

2 研究方法

通过上述分析可知,安定性问题和相容性问题是造成云爆剂质量变化的主要原因。对于安定性和相容性研究,其试验方法在本质上是一致的,只是试验条件和测试参数指标有所差异。20世纪五六十年代,等温条件下的动力学研究是唯一的研究物质热分解的方法。20世纪60年代中期以后,非等温动力学方法逐步用于炸药热分解的研究,时至今日已成为研究炸药热分解的重要方法^[7]。

2.1 量气法

量气法是通过测量一定温度和一定时间内炸药分解反应产生的气体产物总量或者气体产物的压力,来表征其分解特征的一种方法。量气法主要通过以下两种试验进行。

1) 真空热安定性试验。该方法是以一定量的炸药在恒温(100℃, 120℃或150℃)和真空条件下进行热分解,经过一定时间(40 h或48 h)后,测量其分解产生的气体产物的压力,再换算成标准状态下的体积,以此研究药剂的热分解状况。安定性试验和相容性试验的加热时间有所不同。

2) 布氏计试验。布氏计试验法的核心仪器是布氏计,其实质是玻璃薄腔压力计。它有反应空间和补偿空间两个相互隔绝的空间,待测样品在反应空间中进行热分解,由于补偿空间与真空系统连接,反应空间的压力可以间接测量。通常间隔10~30 min测量一次,记录下 $p=f(t)$ 曲线。利用布氏计可获得推进剂热分解的动力学数据,研究各种条件(如装填密度、各种添加物)对热分解的影响^[8]。

2.2 测热法^[9]

测热法的基本原理是在程序控温条件下测量试样的物化性质与温度函数的关系。目前常用的方法主要有差示扫描量热(DSC)法、差热分析(DTA)法和加速量热仪(ACR)法。

DSC是其中比较典型的方法。DSC方法不仅可以作定性分析,而且可以测得焓变,因此能得到更准确的结果。由于炸药热分解速度能直接用放热量表示,因此DSC技术用于炸药的热分解动力学分析,相对于DTA法在理论上更有依据。

ACR法是目前正在兴起的一种方法。该法可以克服DSC法和DTA法在判定物质热分解起始温度时随意性的不足。采用这种方法,物质的分解反应在绝热条件下进行,不受外界干扰,能够更加真实地反应药剂的化学反应特征。

2.3 气体产物分析法

气体产物分析法是利用气相色谱、原子光谱、红外光谱分析,测定在一定条件下试样分解反应放出的气体成分,说明气相产物释放的过程以及分解的第二反应。例如,可以用原子光谱法分析云爆剂中 Mg^{2+} 的含量。

除上述方法之外,还可以采用化学的方法对试样的安定性和相容性进行研究,例如宣卫芳等^[10]提出的采用 $KOH-C_2H_5OH$ 标准溶液和酚酞指示剂滴定法,可以测定云爆剂的酸度,据此判定其质量的变化情况。对于试样与金属材料之间相容性的研究则通常采用腐蚀金属法。

3 研究进展

国内对于云爆剂质量变化的研究以云爆剂的爆轰机理和爆轰性能研究居多^[11-14]。其中,南京理工大学、北京理工大学等高校和科研院所进行了相关技术和药剂配方的研究。

在云爆剂分解机理的研究方面,宣卫芳等^[4]对以硝酸异丙酯为主体的云爆剂进行了贮存试验和温度加速试验,检测了云爆剂中的硝酸异丙酯的含量、水分含量、酸值和表观密度,并用红外光谱法分析了硝酸异丙酯的结构,结果表明常温下云爆剂化学稳定性较好,高温下云爆剂的颜色变深、酸值升高,但并未对高温条件下云爆剂的变质机理进行进一步研究。阚金玲等^[15]和王凤武等^[16]分别运用傅立叶红外光谱(FT-IR)技术和DSC测试等方法对硝酸异丙酯的热分解过程进行了研究,得到了其热分解的动力学参数。阚金玲等进一步通过反应速率常数和热分

解时的峰温,对其热稳定性进行了分析。王凤武等从理论上计算了硝酸异丙酯的 $\text{O}-\text{NO}_2$ 离解能(BDE),表明了硝酸异丙酯的热分解反应只是单分子 $\text{O}-\text{NO}_2$ 的均裂反应。刘吉平等^[17]则从铝粉的活性入手,通过贮存试验考察了铝粉与环氧丙烷等几种不同混合体系燃料的稳定性,得出了铝粉活性与燃料混合体系本身、铝粉自身形态和水分等因素有关的结论,对镁粉和硝酸异丙酯混合体系燃料性能的研究有很好的借鉴意义。

对云爆剂相容性的研究,宣卫芳等^[4]通过加速试验,验证了云爆火箭弹云爆剂内相容性较好,但存在与丁腈橡胶、密封漆等非金属材料不相容的现象。徐森等^[5]采用微热量热法和温度扫描法也得出所用药剂在理想条件和实际装药条件下均具有良好的内相容性的结论。王中合等^[18]以混合硝酸酯和含混合硝酸酯的高能粘合剂作为原料,通过添加不同的杂质改变离子含量,考察了杂质离子含量与硝酸酯的安定性之间的关系,结果表明高能粘合剂的安全贮存时间随着pH值增大呈现先增大后减小的趋势,当 $\text{pH}=7.08$ 时,硝酸酯的安定性最好,高能粘合剂的安全贮存时间最长;随着高能粘合剂中含水量的增加,高能粘合剂的安全贮存时间也相应降低。杜佳丽^[19]采用差示扫描量热法研究了燃料的内相容性,通过各组分与混合体系放热特性的分析比较,综合评价了药剂的安全性能。

目前对云爆火箭弹云爆剂性能的研究还存在如下问题:1)对云爆剂储存性能的研究不多,尤其是国内对长期储条件下云爆剂的安全性研究比较缺乏;2)针对实弹储存环境下的储存试验研究较少;3)缺乏对云爆剂质量变化的失效判据的研究,对其质量变化尚没有提出有效的监测方案和监测手段。

4 结语

云爆弹效能的发挥有赖于云爆剂(FAE)性能的稳定,因此,在云爆弹的长期贮存过程中,必须考虑云爆剂的安全性。由于液固复合燃料本身固有的特点,硝酸异丙酯和镁粉的混合体系影响了云爆弹的爆炸性能稳定,同时也制约了弹药长贮性、装药操作性、安全性、可靠性的提高^[19]。发展新型的固体云爆剂,深入研究云爆剂质量变化的规律,提

升和改善武器系统的安全性成为云爆弹发展的必然趋势。

参考文献:

- [1] 王志军,尹建平. 弹药学[M]. 北京:北京理工大学出版社,2005.
- [2] 杜仕国,杨建武,高俊国. 火炸药学[M]. 石家庄:军械工程学院,1998.
- [3] 陶金华. FAE碳氢燃料失效机理研究[D]. 南京:南京理工大学,1999.
- [4] 宣卫芳. 云爆剂贮存化学稳定性的研究[J]. 装备环境工程,2007;1—4.
- [5] 徐森,刘大斌,惠君明,等. 燃料空气炸药中混合燃料的内相容性[J]. 火炸药学报,2008,31(4):46—49.
- [6] 石志彬. 弹药储存性设计理论与对策研究[D]. 石家庄:军械工程学院,2009.
- [7] 金韶华,松全才. 炸药理论[M]. 西安:西北工业大学出版社,2010.
- [8] 孙小巧,范晓薇,居学海,等. 推进剂组分相容性研究方法[J]. 化学推进剂与高分子材料,2007,5(4):30—36.
- [9] 高贫. 炸药安定性试验方法进展[J]. 爆破器材,2007,36(4):10—12.
- [10] 宣卫芳. 云爆剂化学稳定性检测分析方法探讨[J]. 装备环境工程,2008:56—58.
- [11] 陈瑛,刘家骢,解立峰,等. 液固复合云爆剂爆炸特性的试验研究[J]. 含能材料,2004,12(3):134—137.
- [12] 裴明敬,毛根旺,胡华权,等. 含铝温压燃料性能研究[J]. 含能材料,2007,15(5):441—446.
- [13] 徐晓峰,解立峰,彭金华,等. 工业碳氢燃料爆轰特性的实验研究[J]. 南京理工大学学报,2004,28(2):178—181.
- [14] 姚干兵,解立峰,刘家骢. 液体碳氢燃料云雾爆轰特性的实验研究[J]. 爆炸与冲击,2006,26(6):544—548.
- [15] 阚金玲,曾秀琳,陈网桦,等. 硝酸正丙酯和硝酸异丙酯的红外光谱和热分解动力学研究[J]. 爆破器材,2007,36(4):1—3.
- [16] 王凤武,曾秀琳,方文彦,等. 硝酸酯的热分解性能[J]. 应用化学,2010,27(3):308—312.
- [17] 刘吉平,常非,贵大勇. 液体燃料中铝粉活性的试验研究[J]. 含能材料,1999,7(3):124—126.
- [18] 王中合,屈小红,乔晓鹏,等. 杂质对混合硝酸酯及其含能粘合剂安定性的影响[J]. 含能材料,2008,16(1):70—72.
- [19] 杜佳丽. 新型固体云爆药剂的安全性能研究[D]. 南京:南京理工大学,2009.