

某型固体云爆剂加速老化试验与贮存寿命预测研究

赵方超^{1,2}, 罗天元^{1,2}, 李超^{1,2}, 黄文明^{1,2}, 王艳艳^{1,2}, 刘静^{1,2}

(1. 中国兵器工业第五九研究所, 重庆 400039;
2. 重庆市环境腐蚀与防护工程技术研究中心, 重庆 400039)

摘要: 对某型云爆剂老化前后的结构形貌、元素质量分数、热分解性能变化进行了研究, 结果表明, 固体云爆剂老化后结构并未被破坏; C, F元素质量分数升高, N, O元素质量分数下降; 老化前后热分解曲线变化不大, 但在100~200℃之间有一定变化。根据所测数据的变化, 采用贝瑟洛特法和火工品71℃法预测了样品在20℃下的贮存寿命。

关键词: 固体云爆剂; 加速老化试验; 贮存寿命

中图分类号: TJ410.34 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2011)06-0034-04

Study on the Accelerated Aging Test and Storage Life Prediction of SE-FAE

ZHAO Fang-chao^{1,2}, LUO Tian-yuan^{1,2}, LI Chao^{1,2}, HUANG Wen-ming^{1,2}, WANG Yan-yan^{1,2}, LIU Jing^{1,2}

(1. NO.59 Institute of China Ordnance Industry, Chongqing 400039, China;

2. Chongqing Engineering Research Center for Environmental Corrosion and Protection, Chongqing 400039, China)

Abstract: The structure, relative concentration change of elements and thermal decomposition variation of SE-FAE before and after aging were studied. Results showed that the structure of SE-FAE was not damaged; the relative content of carbon and fluorine increased, but the relative content of nitrogen, oxygen decreased; the curves of original and aged samples are quite similar, but there are relative differences from 100 to 200 degree. Using the weight loss data acquired by test, the Berthlot method and the explosive seventy-one degree method were applied to predict the storage life of the SE-FAE in twenty degree environment.

Key words: SE-FAE; accelerated aging test; storage life

云爆弹的出现丰富了常规弹药的战斗序列, 自20世纪60年代问世以来, 其装药经历了液体云爆剂、液固混合云爆剂和固体云爆剂3个阶段, 武器威力不断得到提高。固体云爆剂一般由燃料颗粒物和/或炸药颗粒组成, 为满足整个武器系统的长贮

要求, 固体云爆剂作为战斗部装药必须具有一定的贮存安定性。

目前, 国内外关于固体云爆剂的贮存寿命预测无标准可以参考, 相关报道也很少, 但关于火药、火工品、炸药、固体推进剂等含能材料贮存寿命的相关

收稿日期: 2011-09-19

作者简介: 赵方超(1987—), 男, 河南卫辉人, 硕士研究生, 研究方向为弹药贮存寿命试验与评价技术。

研究已取得一些成果。文中以某火箭炮中装填的固体云爆剂为研究对象,进行了高温加速老化试验研究,采用扫描电镜对药剂老化前后进行了结构特征变化研究,采用能谱仪对老化前后样品中的元素含量进行了检测;采用SDT热分析仪研究了药剂热分解的变化情况,对该新型固体云爆剂的贮存安定性进行了评定。

1 高温加速老化试验

固体云爆剂按图1中的程序在水浴烘箱中进行高温加速老化试验,试验过程中每周对固体云爆剂样品称量一次(未在图1中标出),并记录。对高温加速老化前后样品的结构特征变化、质量的变化情况进行检测对比;根据高温下获得的累积质量损失数据,以固体云爆剂质量损失1%为失效标准,选择合适的老化模型,推算出常温下的贮存寿命。



图1 固体云爆剂高温加速老化试验程序

Fig. 1 The accelerated aging test procedure of SE-FAE

表1 固体云爆剂累积质量损失

Table 1 The cumulative weight loss of SE-FAE

温度/ ℃	试验 时间/d	累积质量 损失/%	温度/ ℃	试验 时间/d	累积质量 损失/%
65	7	0.130	75	63	0.537
	14	0.192		70	0.613
	21	0.261		77	0.693
	28	0.294		84	0.778
	35	0.320	91	0.874	
70	42	0.355	80	98	0.949
	49	0.390		105	1.024
	56	0.430		112	1.062

下的表面扫描电镜图,该固体云爆剂中的两大主要成分为RDX和Al,RDX为图2中体积比较大的颗粒,图2中呈小圆球状的即为Al。对比老化试验前后表面形貌发现,固体云爆剂质量损失1%后,整体粘结结构尚未破坏,说明粘结剂在老化过程中未发生迁移,抗老化效果良好。

2 性能检测结果及分析

2.1 高温加速老化累积质量损失测试结果

记录固体云爆剂的累积质量损失,见表1。

由表1可知,65℃下分解速率先快后慢,波动稍大,是挥发分影响所致;70℃和75℃下分解速率较稳定;80℃下分解速率也较稳定,当质量损失超过1%后分解速率变慢。在一定程度上可以判定该型固体云爆剂在高温加速老化过程中分解机理未发生明显改变。因此,可认为在加速老化过程中低温下发生分解的物质在高温下必然也会发生分解,各温度时段下的失效时间可用周平均分解速率来计算。

2.2 扫描电镜分析

图2为固体云爆剂颗粒老化前后不同放大倍数

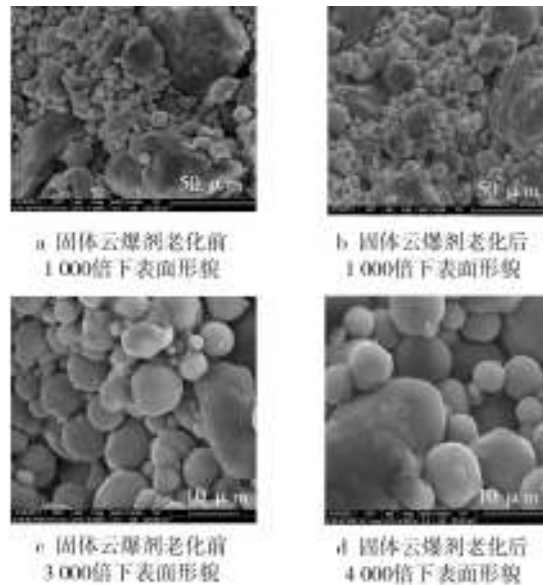


图2 固体云爆剂老化前后的表观形貌

Fig. 2 The structure of SE-FAE before and after aging

2.3 能谱仪元素分析

利用能谱仪对样品的各元素质量分数进行了测

试,见表2。能谱仪不能测试出H元素,因此表2中未列出H元素含量。

表2 固体云爆剂元素质量分数

Table 2 The relative concentration changes of elements in SE-FAE

元素	原始样品	高温加速老化后样品
C	8.81	11.54
N	18.39	16.04
O	16.50	16.17
F	5.70	6.53
Al	50.59	49.72

由表2可以看出,在固体云爆剂老化过程中,各元素质量分数发生了变化,其中C、F元素质量分数升高,N、O元素质量分数下降。说明固体云爆剂中的黑索今发生了热分解,其中的N—N键发生了断裂,脱去了NO₂分子,导致N、O元素的质量分数下降。F元素属于粘结剂中所含的元素,因粘结剂抗老化效果良好,因而其质量分数呈上升趋势。由于此次高温加速老化试验样品在高温加速老化箱中未进行密封处理,分解出的NO₂气体在烘箱中的浓度极低,因此未能发挥其加速反应的作用。铝粉随贮存时间延长可能发生氧化,随着黑索今在老化过程中的热分解,Al元素质量分数本应上升,而此处显示降低,可能跟扫描时扫描面的质量不同有关^[1-2]。

2.4 TG分析

采用美国TA公司的SDT Q600热重分析仪,测定固体云爆剂老化前后样品的热分解性能,采用开放式坩埚,升温速率为5℃/min,温度范围为室温至550℃。

由图3可以看出,该固体云爆剂的热分解过程大致可以分为4个阶段,2组样品在100~200℃之间的质量损失曲线是有所差别的,老化后样品质量损失曲线变缓,说明固体云爆剂中的复合蜡成分在老化过程中已发生了老化分解,导致老化后该温度段的质量损失曲线无原始样品陡。在200℃左右,RDX发生放热分解,由于热分解产生的自由基,导致质量损失速率剧增。老化后在230℃附近的放热峰较老化前明显,说明固体云爆剂在老化过程中放热剧烈。2组样品均在430℃附近和470℃附近

发生了分解,说明这些添加剂成分在老化过程中受环境影响不大^[1-3]。对比老化前后热分解变化曲线,发现两者基本形状是相似的,说明固体云爆剂在设计加速老化温度下分解机理未发生明显改变。

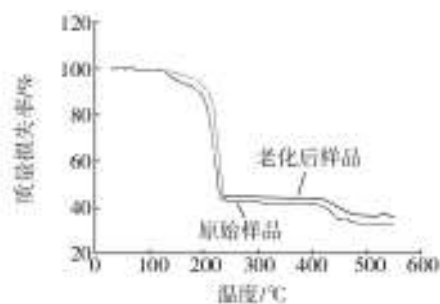


图3 固体云爆剂老化前后的TG曲线

Fig. 3 TG curves of SE-FAE before and after aging

3 贮存寿命预估

国内外目前尚未建立固体云爆剂贮存寿命的预测方法,文中参考火药安全贮存寿命评估常用方法——贝瑟洛特法以及火工品寿命评估方法原理,对该固体云爆剂寿命进行了预测。综合电镜扫描结果、能谱元素质量分数变化和热分解变化分析来看,固体云爆剂样品质量损失达1%后,性能并未发生明显改变,可以继续使用。因此,以1%为失效临界标准,留有安全裕量,可以判定该型固体云爆剂安全贮存寿命下限。

3.1 贝瑟洛特法预测寿命

3.1.1 预测原理

根据所测得的不同贮存温度下固体云爆剂质量损失,得出样品老化分解速度与温度的关系,从而对固体云爆剂的贮存寿命进行预测。

假设固体云爆剂累积质量损失速率符合贝瑟洛特方程^[4]:

$$\lg K = a\theta + b \quad (1)$$

式(1)通过变形,可得寿命评估方程,见式(2)。

$$t = 10^{(\theta - A)/B} \quad (2)$$

式中:K为反应速率常数;θ为温度,℃;t为在预测温度下的贮存时间,d;a,b,A,B为系数。

3.1.2 寿命预测

对表1中的数据进行处理,即采取计算高温下贮存时间时将低温下的质量损失直接累加的处理方式,用周平均分解速率来计算失效时间,结果见表3。

表3 不同温度下的贮存时间估算

Table 3 Storage time estimation under different temperatures

温度/℃	周平均质量损失速率	t/d	$\lg(t/d)$
65	7.340×10^{-4}	95.4	1.98
70	1.076×10^{-3}	65.1	1.81
75	1.944×10^{-3}	36.0	1.56
80	2.655×10^{-3}	26.4	1.42

以 $\lg t_i$ 为横坐标,温度为纵坐标作图,如图4所示。

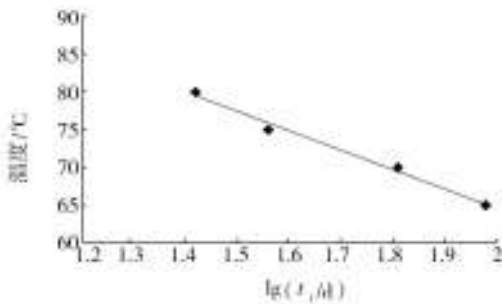


图4 固体云爆剂贮存寿命回归直线

Fig. 4 The regressed straight line of SE-FAE's storage life

采用最小二乘法对表3中的结果进行线性回归处理,可求得 $A=115.08$, $B=-25.16$,得到该型固体云爆剂的贮存寿命方程:

$$t=10^{(A-115.08)/B-25.16} \quad (3)$$

以20℃计算,可得 $t_{20}=6\,011.9$ d,大约16.5 a。

3.2 火工品71℃法预测寿命

3.2.1 预测原理

按火工品71℃试验法中的数据处理方法,根据所测得的不同贮存温度下固体云爆剂质量损失的变化,得出温度对固体云爆剂的老化加速系数,可用式(4)在高温下的试验时间来预测固体云爆剂在常温下的贮存寿命^[5]。

$$t_0 = \tau t_1 \quad (4)$$

式中: t_0 为常温的贮存时间,d; t_1 为高温的试验时间,d; τ 为加速系数, τ 按式(5)计算:

$$\tau = r^{(\theta_1 - \theta_0)/A} \quad (5)$$

式中: r 为反应速度温度系数; θ_1 为高温试验温度; θ_0 为常温试验温度; A 为与反应温度系数对应的温度变化,取10℃。

3.2.2 寿命预测

由所测数据可知75℃下数据变化稳定、规律良好,分解机理未发生明显变化且加速效果较好,用该温度下的数据进行寿命估算可以节约大量试验时间,故而用此温度下的贮存时间来预估常温20℃下的安全贮存时间。

对比65℃和75℃,反应速度温度系数 r 等于周平均分解速率之比。

$$r = \frac{0.001\,944\,5}{0.000\,734} \approx 2.65$$

$$\tau = 212.74$$

于是,可求得该型固体云爆剂在20℃下的贮存时间为 $t_{20} = \tau t_1 = 212.74 \times 36.0 = 7\,658.6$ d,约为20.7 a。

同样,可以对比70℃和80℃,此时 $r \approx 2.47$,用75℃下的贮存天数进行20℃贮存寿命预估,可求得 $t_{20} = 5\,201.6$ d,约14.3 a。二者平均约为17.5 a。

由以上结果可知,若由单一的反应速度温度系数来估算寿命,则重现性较差。使用该方法的关键在于找到准确的加速倍率,如果可以多做几组 r 值,取平均值而进行估算,可明显提高其贮存寿命估算精度。

4 结论

1) 该型固体云爆剂在老化质量损失达1%后,粘结结构并未发生破坏,粘结剂抗老化效果良好。老化后C,F元素质量分数升高,N,O元素质量分数下降;热分解曲线老化前后未发生明显改变,但在100~200℃间有一定变化,原因是复合蜡成分在老化过程中已发生了老化分解;老化后黑索今在时较老化前放热剧烈;其它添加剂成分在老化过程中受环境影响不大。

2) 以1%质量损失作为安全贮存寿命的临界值,采用了2种方法进行预测,其安全贮存寿命均大于15 a,误差约为1 a,说明该型固体云爆剂具有良好的长贮性能。

3) 按火工品71℃法进行预测时,结果重现性较

(下转第79页)

功率密度集,为评估人员、弹药和燃料的辐射危害提供支持。NSWCDD为水面舰艇频谱管理开发了水上电磁频谱工作计划,该工具包用于开发频率分配以实现电磁兼容。

2.6 直流磁场产生设施

直流磁场试验设施的目的是评估 MIL-STD - 1399,它模拟船上消磁/退磁环境。可产生一个 20 奥斯特,变化率为 20 奥斯特/秒的测试环境。

3 美军 E3 实验室建设的特点及启示

通过对 2 个具有代表性 E3 实验室的介绍,初步分析了美军 E3 实验室建设,它具有以下特点:

1) 美军的 E3 实验室一般具备航母及舰载机等复杂武器系统平台的测试、评估和验证能力;

2) 美军的 E3 实验室建设都是配套成系统的综合性实验室,试验设施规模大、配套完整、综合性强,E3 试验只是很多试验环节中的一项;

3) 美军 E3 实验室试验能力强,能充分模拟仿真作战环境,这为美军充分实现装备战斗力提供了保障。

4) 美军 E3 实验室建设注重交通便利(NSWC 的 E3 实验室就在一座大桥附近)、居住舒适、人文教育(学校、图书馆等配套设施完善)等方面;

5) 美军 E3 实验室在其建设之前、使用之中、扩展之前都需要进行环境影响评估,其中包括了自身辐射对环境的影响、气候对其实验室的影响、对生物的影响等,并根据环境影响评估报告划分了其各实

验场地区域。

结合我国实际情况及需求,美军 E3 实验室建设特点对我国相关实验室建设的启示如下:

1) 实验室必须具备系统级测试、评估和验证的能力,因此实验室建设必须配套成系统,保证综合实验能力强;

2) 实验室建设选址要注重交通便利性、居住舒适性、人文教育性等方面;

3) 实验室建设应考虑环境影响评估。

参考文献:

[1] 刘尚合,武占成,张希军. 电磁环境效应及其发展趋势[J]. 国防科技,2008, 29(1):1—6.

[2] MIL-HDBK-237D, Electromagnetic Environmental Effects [S].

[3] DoDD 3222.3, Defense (DoD) Joint Electromagnetic Environmental Effects (E3) Program[S].

[4] MEMO E, Policy on Operational Test and Evaluation of Electromagnetic Environmental Effects and Spectrum Management[S].

[5] NAVAIR INST 2450.2, Electromagnetic Environmental Effects (E3) Control Within The Naval Air Systems Command [S].

[6] OPNAVINST 2400.20F, Electromagnetic Environmental Effects (E3) and Spectrum Supportability Policy and Procedures[S].

[7] MIL-HDBK-235, Electromagnetic (Radiated) Environment Considerations for Design and Procurement of Electrical and Electronic Equipment, Subsystems and Systems[S].

(上接第 37 页)

差,必须采取平均加速系数以减小误差,而贝瑟洛特法通过对不同温度点下的数据进行最小二乘拟合,可以较好地降低误差,结果更为可靠。推荐贝瑟洛特法作为固体云爆剂的贮存寿命预测方法,若使用单一加速温度对该型固体云爆剂进行贮存寿命预估时,推荐采用 75 ℃。

参考文献:

[1] 何中其,侯建华,朱长江,等. 长期贮存后导爆管的性能

检测与分析[J]. 爆破器材,2005,34(3):10—12.

[2] 肖忠良,胡双启,吴晓青,等. 火炸药的安全与环保技术[M]. 北京:北京理工大学出版社,2006.

[3] 刘子如. 含能材料热分析[M]. 北京:国防工业出版社,2008.

[4] WJ/Z 222—1988,火药安全贮存寿命预测试验-热加速老化法[S].

[5] GJB 736.8—1990,火工品试验方法 71 ℃试验法[S].