

文章编号: 1003-1480(2024)03-0065-06

2/1 樟单基发射药的真空与非真空环境安定性 试验可替代性研究

张丽梅, 周传霞

(北京空间机电研究所, 北京, 100076)

摘要: 基于深空探测用单基发射药在外太空中要经受长时间真空、温度交变等复杂的太空环境, 而现有标准的安定性评估方法对其不适用的情况, 设计了 2/1 樟单基发射药在 75 °C 高温真空和非真空条件下的对比试验, 测试双环境应力下药剂的安定剂含量、热分解性能及药剂成分等安定性敏感参量。结果表明: 在试验周期 10 d 内, 药剂在 75 °C 真空和非真空的试验环境下, 其二苯胺含量、分解温度和氮含量等参数无显著性差异。本研究可为单基发射药在复杂多变环境下的安定性评估提供参考。

关键词: 单基发射药; 安定性评估; 深空; 环境替代试验; 二苯胺

中图分类号: TJ450.6; TQ562 文献标识码: A DOI: 10.3969/j.issn.1003-1480.2024.03.011

The Study of Test Environment Replacement for Stability Evaluation of 2/1 Single-based Gun Propellant

ZHANG Li-mei, ZHOU Chuan-xia

(Beijing Institute of Space Mechanics & Electricity, Beijing, 100076)

Abstract: Based on the situation that the single-based gun propellants used for deep space exploration always suffer from complex space environments, such as long-term vacuum, high and low temperature alternation in outer space, while the existing stability evaluation standards are not applicable, the vacuum and atmospheric pressure experiments at 75 °C were designed to investigate the sensitive parameters of stability such as stabilizer percentage, thermal decomposition properties and ingredients of the testing samples. The results show that there is no apparent difference for the percentage of diphenylamine, decomposition temperature and nitrogen content in the testing gun propellants stored in vacuum or atmospheric pressure environment at 75 °C for 10 days. The study can provide some reference for the study of single-based gun propellant stability evaluation in complex and changeable environments.

Key words: Single-based gun propellant; Stability evaluation; Deep space; Test environment replacement; Diphenylamine

月球和小天体由于具有可接近性好、资源可利用性高等优点, 成为所有国家开展深空探测的首选目标^[1]。火工解锁装置在深空探测用飞行器的发射分离、姿态调整等阶段发挥着重要的作用。火工装置通常采用单基发射药作为能量源来实现解锁功能^[2-5], 这些药剂从发射到工作期间, 要经受长时间真空、温度交变等复杂的太空环境, 此过程中药剂的安全性和工作可

靠性是保证探测任务取得成功的关键。GJB 770B-2005 火药试验方法^[6]中的热减量法或热加速老化法适用于贮存环境相对固定、环境温度波动较小的火工药剂安定性预估。对用于月球和小天体探测的火工药剂, 由于在其全寿命周期内需要经历复杂的长时间真空和瞬时高低温交变环境, 现有标准的安定性评估方法对其不适用。此外, 若在地面开展长时间高真空环

收稿日期: 2023-12-04

作者简介: 张丽梅 (1987-), 女, 高级工程师, 主要从事航天火工装置设计技术研究。

基金项目: 国家重大科技专项工程。

引用本文: 张丽梅, 周传霞. 2/1 樟单基发射药的真空与非真空环境安定性试验可替代性研究[J]. 火工品, 2024(3): 65-70.

境模拟试验, 存在对试验仪器的真空密闭性要求极为苛刻且试验成本高的问题。

为准确评估单基发射药在长时间真空、温度交变等复杂太空环境中的安定性, 本研究选取常用的 2/1 樟单基发射药为研究对象, 基于该药剂通常以安定剂二苯胺的含量来判定其分解状态的特性, 研究了在真空和非真空相同贮存温度环境下药剂中二苯胺含量、热分解性能以及氮含量的变化, 以此评估非真空试验环境替代真空试验环境的可行性, 为单基发射药在深空复杂多变环境下的安定性评估提供参考。

1 试验

1.1 试验样品

试验采用 2/1 樟单基发射药, 为模拟药剂真实使用状态, 先将 2/1 樟单基发射药装入赛璐珞药盒内, 然后将装有药剂的药盒放入两端带有螺纹的圆柱形金属壳体工装内, 每个工装装入 2 个赛璐珞药盒, 样品状态如图 1 所示。

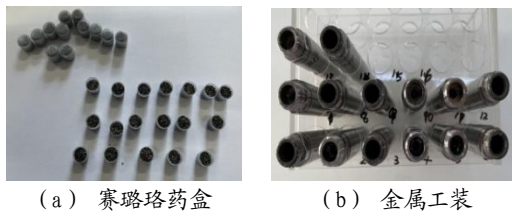


图 1 试验样品状态

Fig.1 The status of testing samples

1.2 试验条件

将药剂分为 A、B 两组, 每组药剂 14 个样品。A 组药剂进行非真空状态贮存试验, 将试验工装放入试验箱内, 加热温度为 75 °C, 试验压力为常压。B 组药剂开展 75 °C 真空状态贮存试验, 将工装放置在真空试验箱内, 使用真空油泵持续对试验箱进行抽真空。试验条件如表 1 所示。

表 1 试验条件

Tab.1 Testing conditions

装药状态	试验环境	药剂编号	贮存时间/d
药剂装入赛璐珞药盒内; 药盒装入金属壳体工装内; 工装两端拧上螺丝。	非真空环境; 工装外气压为常压; 温度为(75 ±1) °C。	A1~A7	5
	真空环境; 工装外气压为真空 (≤6×10 ² Pa); 温度为(75 ±1) °C。	A8~A14	10
		B1~B7	5
		B8~B14	10

1.3 二苯胺含量测试

参考 GJB 770B-2005 方法 215.1, 以 2, 4-二硝基甲苯作为内标物, 使用内标法测定药剂中二苯胺的含量。测试条件所用色谱柱为 cap-5, 检测器为 FID。内标法的基本过程是: 准确称取质量为 W_m 的样品, 加入质量为 W_s 的内标物, 用溶剂配成一定浓度的溶液, 进行气相色谱分析, 然后根据被测物和内标物的质量及其在色谱图上的峰面积比, 求出被测组分的含量, 计算公式如下:

$$P_i = \frac{A_i f_i W_s}{A_s f_s W_m} \times 100\% \quad (1)$$

式 (1) 中: P_i 为组分 i 的百分含量; A_i , A_s 分别为被测组分和内标物的峰面积; f_i , f_s 分别为被测组分和内标物的重量校正因子, 二者之比 (f_i/f_s) 可由标准样品按照上述方法进行测试并计算得到。

样品前处理: 用万分之一天平称取 0.1 g 左右的试样置于 10 mL 离心管内, 用移液枪准确加入 4.0 mL 的丙酮, 盖好离心管盖子, 使用涡旋振荡器进行振荡直至样品完全溶解, 在不断摇晃下用移液枪再加入 1.0 mL 的去离子水, 使硝化棉析出。将离心管放入离心机内, 使用转速为 8 000 r·min⁻¹, 离心 5 min, 将澄清液转移至 100 mL 容量瓶内, 在离心管内再加入 1.0 mL 的丙酮与水 (体积比为 4 : 1) 混合溶液, 再次离心 5 min, 将澄清液加入至上述 100 mL 容量瓶内。随后称取约 20 mg 左右的内标物加入容量瓶中, 最后加入无水乙醇溶液, 混合均匀, 使容量瓶内液体液面达到刻度线。使用微量注射器吸取 1~3 μL 的试样溶液注入色谱仪内, 每个试样溶液注射 2~3 次, 测量色谱图上分峰面积, 通过标准曲线计算得到二苯胺的含量。

1.4 热分解性能测试

采用 TA 仪器公司生产的 Discovery DSC 25 测量试样的热分解曲线, 用量为 ~1 mg, 测试温度范围为 40~400 °C, 升温速率 5 °C·min⁻¹, 氮气流量为 50 mL·min⁻¹。

1.5 氮含量测试

采用 Vario EL cube 元素分析仪测定药剂中的 C、H、N 等元素的含量, 样品用量为 1~2 mg, 对每个样

品平行测量2次,取其平均值为氮含量。

2 结果与讨论

2.1 二苯胺含量变化分析

2/1 樟单基发射药中安定剂的主要成分为二苯胺,二苯胺的主要作用是能及时除去硝化纤维素分解释放的氮氧化物气体,使分解反应维持等速进行^[6]。随着硝化纤维素在贮存中不断释放出氮氧化物,安定剂二苯胺的含量不断被消耗至无法吸收更多的氮氧化物,此时氮氧化物浓度不断增加,自催化加速硝化纤维素的分解,导致药剂存储存在风险。因而,分析药剂中二苯胺含量的变化情况,是评估药剂安定性和贮存寿命的重要指标之一。

本研究采用内标法测定药剂中二苯胺的含量。首先需测得二苯胺与内标物的标准曲线^[7-8]。取分析纯

的二苯胺和2,4-二硝基甲苯为标准样品,以乙醇为溶剂,配置成一定浓度的溶液,使用气相色谱测定二苯胺和2,4-二硝基甲苯内标物的峰面积,拟合得到二苯胺与内标物的标准曲线,见图2。

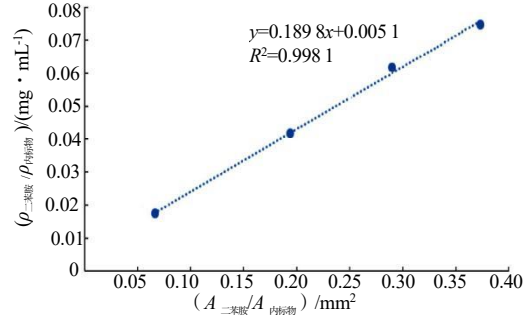


图2 二苯胺与内标物(2,4-二硝基甲苯)的标准曲线
Fig.2 The reference curve of diphenylamine with inner standard (2,4-dinitrotoluene)

基于标准曲线,测得2/1樟初样中二苯胺的含量为1.60%~1.62%。样品在真空和非真空环境下分别试验5d和10d后,样品中二苯胺的含量如表2所示。

表2 二苯胺含量测试结果

Tab.2 Results of diphenylamine residue in samples

测试条件	样品编号	样品质量 /mg	二苯胺质量 /mg	二苯胺含量 /%	平均值和标准偏差/%	测试条件	样品编号	样品质量 /mg	二苯胺质量 /mg	二苯胺含量 /%	平均值和标准偏差/%
非真空环境 75°C 贮存5d	A1	104.4	1.408	1.35	平均值: 1.30; 标准偏差: 0.047	真空环境 75°C 贮存5d	B1	102.0	1.437	1.41	平均值: 1.39; 标准偏差: 0.040
	A2	102.8	1.391	1.35			B2	101.6	1.410	1.39	
	A3	101.4	1.332	1.31			B3	104.5	1.384	1.32	
	A4	102.3	1.280	1.25			B4	103.2	1.403	1.36	
	A5	101.7	1.285	1.26			B5	102.3	1.471	1.44	
	A6	104.7	1.366	1.30			B6	105.6	1.484	1.41	
	A7	102.1	1.262	1.24			B7	109.0	1.559	1.43	
非真空环境 75°C 贮存10d	A8	101.0	1.233	1.22	平均值: 1.27; 标准偏差: 0.058	真空环境 75°C 贮存10d	B8	101.9	1.359	1.33	平均值: 1.29; 标准偏差: 0.043
	A9	103.8	1.353	1.30			B9	101.0	1.290	1.28	
	A10	105.7	1.238	1.17			B10	102.6	1.341	1.31	
	A11	101.3	1.292	1.28			B11	103.0	1.361	1.32	
	A12	103.5	1.400	1.35			B12	105.7	1.283	1.21	
	A13	103.1	1.313	1.27			B13	104.9	1.397	1.33	
	A14	104.2	1.322	1.27			B14	101.9	1.297	1.27	

由表2的测试结果可以看出,试验时长为5d时,非真空试验样品的二苯胺含量测试平均值为1.30%(7个平行样,标准偏差0.047%),真空试验样品的二苯胺含量测试平均值为1.39%(7个平行样,标准偏差0.040%)。试验时长为10d时,非真空试验样品的二苯胺含量测试平均值为1.27%(7个平行样,标准偏差0.058%),真空试验样品的二苯胺含量测试平均值为1.29%(7个平行样,标准偏差0.043%)。由此可见,药剂在起始的5d内,二苯胺的消耗速率为0.00192~0.00267%·h⁻¹,药剂在第5d至第10d内,药剂中二苯胺的消耗速率为0.00025~0.00083%·h⁻¹。二苯胺的消耗速率在试验初始阶段消耗较快,随后消

耗速率减小。此外,与初样中药剂的二苯胺含量相比,75°C测试10d二苯胺的消耗速率为0.00129~0.00175%·h⁻¹。两种测试环境下试验时长为10d的样品其二苯胺含量的测试结果平均值及标准偏差基本一致,可以认为药剂中二苯胺含量在两种测试环境下的变化趋势基本一致。

2.2 热分解性能分析

单基发射药中成分的变化可能会导致药剂分解的起始和峰值温度发生变化,因此,测定试样的DSC,通过分析药剂初始分解温度和峰值分解温度的变化情况,以有效评估不同试验环境下药剂是否发生明显变化。药剂DSC测试曲线如图3所示,DSC测试结

果见表3。

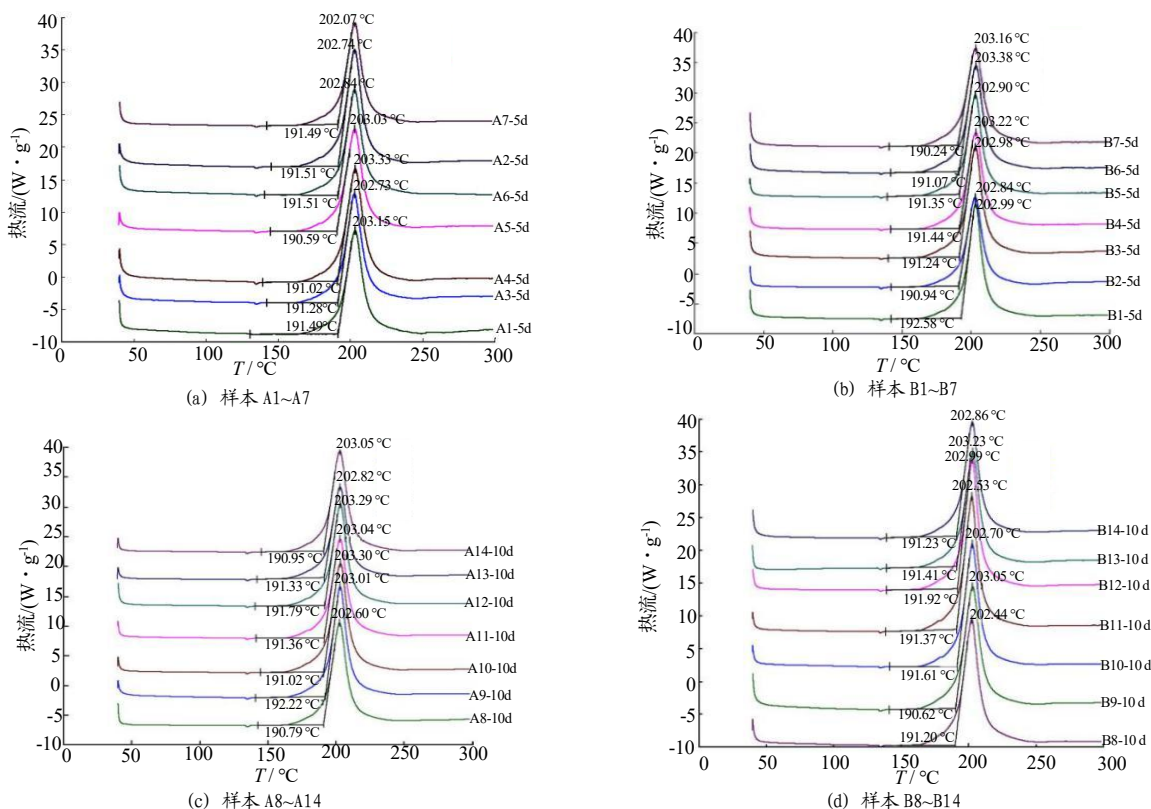


图3 药剂的DSC分解曲线图

Fig.3 The DSC curves of single-based gun propellant

表3 DSC测试结果

Tab.3 DSC results of testing samples

测试条件	样品编号	初始分解温度/°C	与初样差值	峰值分解温度/°C	与初样差值	平均值和标准偏差/°C	测试条件	样品编号	初始分解温度/°C	与初样差值	峰值分解温度/°C	与初样差值	平均值和标准偏差/°C
非真空环境 75 °C 贮存 5 d	初样	190.70	-	203.20	-	初始分解温度 平均值: 191.27 (标准偏差: 0.35); 峰值分解温度 平均值: 202.84 (标准偏差: 0.41)	真空 环境 75 °C 贮存 10 d	初样	190.70	-	203.20	-	初始分解温度 平均值: 191.19 (标准偏差: 0.59); 峰值分解温度 平均值: 202.83 (标准偏差: 0.27)
	A1	191.49	0.79	203.15	-0.05			B1	192.58	1.88	202.99	-0.21	
	A2	191.51	0.81	202.74	-0.46			B2	190.94	0.24	202.84	-0.36	
	A3	191.28	0.58	202.73	-0.47			B3	191.24	0.54	202.98	-0.22	
	A4	191.02	0.32	203.33	0.13			B4	191.44	0.74	203.22	0.02	
	A5	190.59	-0.11	203.03	-0.17			B5	191.35	0.65	202.90	-0.30	
	A6	191.51	0.81	202.84	-0.36			B6	191.07	0.37	203.38	0.18	
非真空环境 75 °C 贮存 10 d	A7	191.49	0.79	202.07	-1.13	B7	190.24	-0.46	203.16	-0.04			
	A8	190.79	0.09	202.60	-0.60	B8	190.20	-0.50	202.44	-0.76			
	A9	192.22	1.52	203.01	-0.19	B9	190.62	-0.08	203.05	-0.15			
	A10	191.02	0.32	203.30	0.10	B10	191.61	0.91	202.70	-0.50			
	A11	191.36	0.66	203.04	-0.16	B11	191.37	0.67	202.53	-0.67			
	A12	191.79	1.09	203.29	0.09	B12	191.92	1.22	202.99	-0.21			
	A13	191.33	0.63	202.82	-0.38	B13	191.41	0.71	203.23	0.03			
A14	190.95	0.25	203.05	-0.15	B14	191.23	0.53	202.86	-0.34				

由图3和表3的DSC测试结果可见,药剂在75 °C的非真空和真空条件下经历5 d试验后,7个平行试验样品的初始分解温度的平均值分别为:191.27 °C(非真空,标准偏差0.35 °C)和191.27 °C(真空,标准偏差0.70 °C);峰值分解温度平均值分别为:202.84 °C(非真空,标准偏差0.41 °C)和203.07 °C(真空,标准偏差0.19 °C)。药剂在75 °C的非真空和

真空条件下经历10 d试验后,7个平行试验样品的初始分解温度的平均值分别为:191.35 °C(非真空,标准偏差0.51 °C)和191.19 °C(真空,标准偏差0.59 °C);峰值分解温度平均值分别为:203.02 °C(非真空,标准偏差0.25 °C)和202.83 °C(真空,标准偏差0.27 °C)。由此可见,药剂在真空及非真空两种试验环境经历相同试验时长后,药剂的初始分解温度及峰值分解温度

均未发生明显的偏移,分解过程只出现了1个放热峰。

2.3 氮含量测试

2/1 樟中主要做功能力来自硝化棉,而氮含量变化可以评估硝化棉的做功能力变化情况。通过测试不同试验条件下样品氮含量的变化,可以直观地反映出不同试验条件下药剂中各元素组分的变化情况,从而

评估试验条件的替代性。

此外,通过测试样品在经历环境试验后的氮含量还可以评估 2/1 樟单基发射药在试验后的做功能力是否发生明显变化。非真空与真空环境 75 °C 试验 5 d 及 10 d 后的氮含量测试结果如表 4 所示,分析对比如图 4 所示。

表 4 氮元素分析测试结果

Tab.4 Results of nitrogen analysis

测试条件	样品编号	氮含量/%	氮含量平均值/%	测试条件	样品编号	氮含量/%	氮含量平均值/%
非真空环境 75 °C 贮存 5 d	初样	12.84 12.87 13.01	12.86	真空环境 75 °C 贮存 5 d	初样	12.84 12.87 12.82	12.86
	A1	13.02	13.01		B1	12.83	12.82
	A2	12.93 13.00	12.96		B2	12.85 12.80	12.82
	A3	12.96 12.92	12.94		B3	12.81 12.82	12.82
	A4	12.93	12.93		B4	12.80 12.85	12.82
	A5	12.95 12.87	12.91		B5	12.90 12.85	12.87
	A6	12.87 12.90	12.88		B6	12.83 12.82	12.82
	A7	12.86 12.88	12.87		B7	12.86 12.84	12.85
	A8	12.85 12.86	12.85		B8	12.84 12.85	12.84
	A9	12.86 12.82	12.84		B9	12.85 12.80	12.82
	A10	12.83 12.85	12.84		B10	12.81 12.85	12.83
	A11	12.84 12.91	12.87		B11	12.81 12.85	12.83
	A12	12.81 12.85	12.83		B12	12.82 12.86	12.84
	A13	12.81 12.83	12.82		B13	12.87 12.80	12.83
A14	12.85 12.80	12.82	B14	12.84 12.85	12.84		

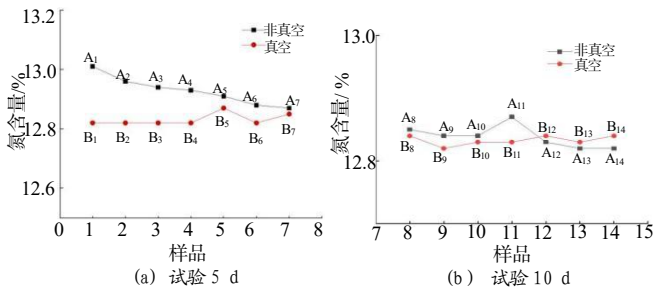


图 4 非真空与真空环境 75 °C 试验后氮含量分析对比图
Fig.4 The comparison of nitrogen content of samples stored in vacuum or atmospheric pressure environment at 75 °C

由表 4 及图 4 可见,药剂在 75 °C 的不同环境下经历 5d 的试验后,样品的氮含量分别为 12.87%~13.01% (非真空)和 12.82%~12.87% (真空),经历 10 d 试验后,氮含量分别为 12.82%~12.87% (非真空)和 12.82%~12.84% (真空)。总体来说,药剂在不同环境下试验相同时间后,药剂的氮含量没有发生明显变化。

3 结论

本研究采用 2/1 樟单基发射药,经真空和非真空 75 °C 高温环境试验,通过对安定性多元敏感参量试验数据的定量和定性分析,得出以下结论:

- (1) 试验时长为 10 d 时,药剂在真空试验条件下的二苯胺含量平均值 (1.29%) 与非真空试验条件下的二苯胺含量平均值 (1.27%) 之间无显著性差异;
- (2) 药剂在真空与非真空环境下经历相同试验时长后,药剂的初始分解温度及峰值分解温度均未发生明显的偏移,表明药剂热分解性能和组分中的主要化学成分没有发生明显的变化;
- (3) 药剂在真空或非真空试验条件下,样品元素分析结果中的氮含量无显著性差异,表明药剂在不同测试环境下,药剂的做功能力没有发生显著变化。

参考文献:

- [1] 王帅, 卢波. 世界深空探测发展态势及展望[J]. 国际太空, 2015(9): 43-49.
- [2] 王立武, 戈嗣诚, 蒋万松. 着陆附着技术研究[J]. 航天返回与遥感, 2019, 06(03): 14-23.
- [3] 朱新波, 谢攀, 徐亮, 等. “天问一号”火星环绕器总体设计综述[J]. 航天返回与遥感, 2021, 06(03): 1-12.
- [4] 陈烈民. 航天器结构与机构[M]. 北京: 中国科学技术出版社, 2005.
- [5] 于登云, 杨建中. 航天器机构技术[M]. 北京: 中国科学技术出版社, 2010.
- [6] GJB 770B-2005 火药试验方法, 方法 505.1: 安定性、相容性和预估安全贮存寿命热减量法, 方法 506.1: 预估安全贮存寿命热加速老化法[S]. 国防科学技术工业委员会, 2005.
- [7] 牛加新, 孙贵之, 张余清, 等. 双安定剂发射药化学安定性及安定剂作用机理[J]. 含能材料, 2012, 20(5): 614-617.
- [8] 梁晓东, 陈智勇, 乔敬林, 等. 高效液相色谱法检测单基发射药中的二苯胺[J]. 科学技术与工程, 2010, 10(05): 1211-1214.

中国兵工学会火工烟火专业委员会第二十二届学术年会征文通知

各会员单位及相关单位:

为促进我国火工烟火行业的创新发展, 紧跟世界火工烟火前沿技术和新兴技术发展趋势, 加强科技人员间的学术交流与信息沟通, 提高研究水平, 经研究, 定于2024年三季度召开中国兵工学会火工烟火专业委员会第二十二届学术年会。现将会议征文有关事项通知如下:

(一) 征文内容

1. 国内外火工品及相关药剂、烟火剂的基础理论和关键技术;
2. 国内外火工品、烟火剂、烟火器材的发展动态、现状及趋势;
3. 国内外火工品及相关药剂设计的新理论、新方法、新技术;
4. 国内外火工品及相关药剂制造的新工艺、新材料、新设备;
5. 国内外火工品及相关药剂试验的新理论、新技术、新仪器;
6. 火工品安全性、可靠性评估新理论、新方法、新技术;
7. 火工烟火行业标准化、计量和情报的研究、体系建设、发展趋势;
8. 火工品和药剂机械化、自动化、智能化先进制造技术;
9. 火工品和药剂企业的数字化转型, 管理、技术和服务的信息化;
10. 信息技术在火工品及相关药剂设计、仿真、试验、工艺中的应用;
11. 火工品和药剂各类知识数据库、专题数据库、支撑数据库的建设。

(二) 征文要求

1. 论文研究成果具有较高的理论水平或应用价值;
2. 论文未在国内外正式出版物上发表过, 文责自负;
3. 提交的论文为非密, 不得涉及敏感信息, 可以公开发表, 且须通过所在单位的保密审查, 在提交论文电子版的同时, 必须提交论文电子版保密审批单;
4. 提交论文后需要电话确认, 确保电子版论文和保密审批单收到;
5. 论文格式按照科技论文标准规范, 要求用 Word 2010 以上版本软件排版;
6. 论文格式及排序: 题目, 作者名, 单位名, 所在地, 邮编, 中文摘要, 中文关键词, 正文, 参考文献, 作者简介。

三、征文时间

征文截止时间为2024年5月10日。学术年会召开的具体时间和地点另行通知。

四、联系方式

投稿邮箱: hgyh2022@163.com; 联系地址: 西安市朱雀大街213号; 邮编: 710061

联系人: 白颖伟 029-85333137 15339222642; 王建华 029-85333274 13152441200。

中国兵工学会火工烟火专业委员会
2024年1月2日