

文章编号:1006-9941(2021)11-1080-09

# 钝感双基发射药老化迁移机理及动力学过程

梁昊<sup>1,2</sup>,丁亚军<sup>1,2</sup>,李世影<sup>1,2</sup>,赵先正<sup>1,2</sup>,肖忠良<sup>1,2</sup>

(1.南京理工大学化工学院,江苏南京210094;2.特种能源材料教育部重点实验室(南京理工大学),江苏南京210094)

**摘要:**为研究钝感双基发射药老化迁移过程及影响因素,利用钝感剂的正态分布特性及Fickian第二扩散定律的推论,建立了钝感发射药老化迁移导致钝感剂浓度分布及燃烧性能变化的理论模型。对6种不同硝化甘油(NG)及邻苯二甲酸二丁酯(DBP)含量的发射药进行不同温度下加速老化实验,采用密闭爆发器测试了不同老化时间后发射药的燃烧性能,分析了发射药老化迁移的动力学过程及热力学影响。理论分析表明,钝感球形发射药燃气生成猛度积分值的增长率随老化时间呈现出较好的线性增长模型。密闭爆发器结果表明,6种发射药加速老化后的动态活度最大值升高百分比随老化时间均呈较强的线性关系,与理论研究结果一致。建立的钝感发射药老化迁移热力学方程与试验结果基本吻合,迁移驱动因子对数与温度的倒数呈现出较为明显的线性负相关。发射药中NG与DBP总含量高于15%时,发射药的迁移驱动因子(动态活度最大值的百分比增长速率)更易受温度影响从而加剧钝感剂迁移导致钝感失效;而NG和DBP的总含量不高于15%时,钝感剂迁移导致失效的速率较为缓慢,更有利于发射药贮存后的使用和射击安全。

**关键词:**钝感;双基发射药;老化迁移;扩散原理;动态活度

中图分类号:TJ55;O63

文献标志码:A

DOI:10.11943/CJEM2021007

## 1 引言

轻武器是一类应用最广、数量最多的武器种类,其水平是军事强国的特征标志之一<sup>[1]</sup>。目前,世界各国轻武器发射装药广泛采用钝感双基球形(扁)药,该药具有装填密度高、流散性好、弹道优良等特点。但是钝感剂为极易扩散的小分子物质,可能随着武器的使用地域、温差、湿度等不同而发生巨大变化,给武器的使用安全性带来了严重的威胁<sup>[2]</sup>。随着武器信息化、人性化的发展,对武器的烟、焰、残渣、精度、使用安全性、尤其是弹道稳定性等方面提出了更高的要求<sup>[3]</sup>。

化学安定性对发射药的制造、贮存和使用具有十分重要的意义<sup>[4]</sup>。发射药的初始热分解的部分产物,通常对发射药的后续分解具有催化作用,使得发射药热分解反应加速,贮存安定性变差。实际生产中通过

添加二苯胺(DPA)、二甲基二苯脲(C<sub>2</sub>)等化学安定剂来提高发射药的化学安定性,原理是安定剂能够和发射药的热分解产物发生反应,从而抑制发射药的热分解自催化作用<sup>[5-6]</sup>。

近年来在测试一些贮存老化后钝感双基发射药的性能时发现,虽然发射药基体中的安定剂消耗量低于50%阈值<sup>[7]</sup>,即贮存安定性满足要求,但在射击时出现了严重的超压现象,显著影响了轻武器的精度要求及使用安全性。这种现象产生的根本原因是,钝感发射药为非均质体系,钝感剂在钝感发射药表面呈一定的梯度分布,老化过程中在浓度差和温度驱使下发射药表面的钝感剂逐渐向内部扩散,导致发射药表面阻燃效果下降,起始燃烧活度变大,膛压升高。

钝感剂迁移对发射药的贮存安全性并没有实质影响,但钝感剂在发射药中的分布改变,就会使得发射药燃烧过程异常,在内弹道上表现为膛压增高、初速降低,既影响作战能力、又对武器系统带来安全隐患。因此,研究钝感发射药老化迁移的机理及动力学过程意义重大。

在钝感剂分布以及扩散迁移方面,国内外均进行了大量的理论及实验研究。起初染色法、同位素法、电感耦合等离子发射光谱法等被用于钝感剂的分布及扩

收稿日期:2021-01-06;修回日期:2021-01-29

网络出版日期:2021-04-20

作者简介:梁昊(1993-),男,博士研究生,主要从事发射药及装药研究。e-mail:lianghao0822x@163.com

通信联系人:肖忠良(1957-),男,教授,博士生导师,主要从事发射药及装药研究。e-mail:xzli@njust.edu.cn

引用本文:梁昊,丁亚军,李世影,等.钝感双基发射药老化迁移机理及动力学过程[J].含能材料,2021,29(11):1080-1088.

LIANG Hao, DING Ya-jun, LI Shi-ying, et al. Aging Migration Mechanism and Kinetic Process of Deterred DB Propellants[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2021, 29(11):1080-1088.

散规律研究,获取到了一定的钝感剂分布深度等信息<sup>[8-10]</sup>。后来逐渐发展了显微红外光谱及激光显微共焦拉曼光谱测定钝感剂浓度分布技术,该方法不破坏发射药的原始状态,测试结果准确性大大提高,在非均质发射药微区定量分析中显示了独特优势<sup>[11-14]</sup>。

虽然钝感剂在发射药表面的浓度分布可由多种方式检测获取,但通常轻武器用发射药尺寸小、装药样本量大,这就导致一方面测试误差较大,另一方面少样本量发射药粒的浓度分布变化很难与大样本量发射装药的燃烧性能建立对应关系。密闭爆发器是一种测试发射药静态燃烧性能的超高耐压装置<sup>[15]</sup>,结果稳定、可重复性好,可用于钝感双基发射药老化迁移性质的表征与评价。

本研究从钝感剂在发射药中的扩散机理入手,建立了钝感发射药老化迁移导致钝感剂浓度分布及燃烧性能变化的数学模型。对6种发射药进行不同温度和不同时间的加速老化实验,采用密闭爆发器测试了老化发射药的燃烧性能,分析了发射药老化迁移的动力学过程及热力学影响,以期钝感发射药迁移评价和钝感发射药迁移抑制研究提供理论基础。

## 2 钝感双基发射药老化迁移机理

### 2.1 钝感剂扩散规律

发射药钝感处理是指用不含能或者能量较低的钝感剂渗入发射药,在扩散作用下到达一定的深度,从而使发射药实现渐增燃烧。起始时,钝感剂以较高浓度分布在发射药表面,随着老化进行,在浓度差和温度共同驱动下,钝感剂由发射药表面逐渐向内迁移,这是发射药老化过程中的物理变化层面。综合热分解化学变化层面的发射药安定性问题,钝感发射药老化失效途径及原理如图1所示。

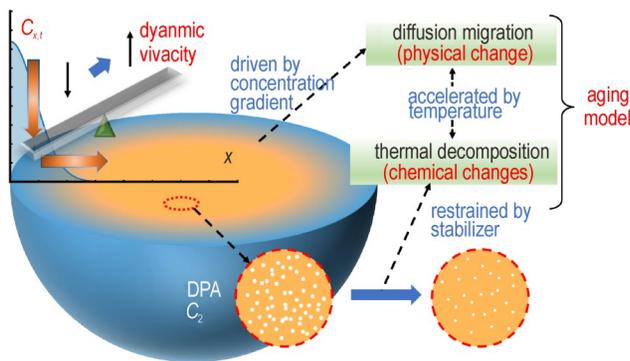


图1 钝感发射药老化失效途径及原理

Fig.1 Aging pathway and principle of dithered propellant

钝感剂在发射药中的扩散规律通常遵循Fickian第二扩散定律<sup>[16]</sup>,即非稳态扩散模型:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (1)$$

式中, $x$ 为所在处到表面的距离(深度), $\mu\text{m}$ ;  $t$ 为扩散时间, $\text{s}$ ;  $C$ 为钝感剂质量浓度, $\text{mg}\cdot\mu\text{m}^{-3}$ 。

对于钝感发射药而言,起初钝感剂分布在发射药颗粒表面,之后逐渐向内扩散,符合典型非稳态扩散的第二类情况。可采用正态分布 $N(\mu, \sigma)$ 的右支描述,标准正态分布的形式为:

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} \quad (2)$$

$$\int_0^{+\infty} f(x) dx = \frac{1}{2} \quad (3)$$

对于钝感发射药而言, $\mu=0$ ;钝感剂在发射药中的分布记为 $C_x$ ;保证分布函数积分为钝感剂总含量 $m$ , $\text{mg}$ 。则钝感剂分布方程为:

$$C_x = \frac{2m}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}} (x \geq 0) \quad (4)$$

在正态分布中, $3\sigma$ 准则表明数值分布在 $(\mu-3\sigma, \mu+3\sigma)$ 中的概率为0.9974,可以认为,函数的取值几乎全部集中在 $(\mu-3\sigma, \mu+3\sigma)$ 区间内。因此,在钝感发射药中,可以近似认为钝感剂分布深度 $d$ 为半个置信区间,即:

$$d = 3\sigma \quad (5)$$

进一步,钝感剂分布函数为:

$$C_x = \frac{6m}{\sqrt{2\pi}d} e^{-\frac{(3x)^2}{2d^2}} (x \geq 0) \quad (6)$$

直接应用Fickian第二定律解决实际问题很困难,但是利用Fickian定律的推论十分简单、有效。其中一条推论为,扩散时间 $t$ 与扩散距离 $d$ 的平方成正比<sup>[16]</sup>。假定初始发射药钝感剂分布深度为 $d_0$ ,记等效初始时刻为 $t_0$ ,则:

$$d_0 = k\sqrt{Dt_0} \quad (7)$$

式中, $k$ 为相关系数; $D$ 为系统的扩散系数, $\mu\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ 。

那么扩散 $t$ 时间后对应的扩散深度 $d$ 为:

$$d = k\sqrt{D(t_0 + t)} = k\sqrt{(d_0/k)^2 + Dt} \quad (8)$$

将扩散距离 $d$ 与扩散时间 $t$ 的关系带入钝感剂分布函数,则:

$$C_{x,t} = \frac{6m}{\sqrt{2\pi}d_0\sqrt{1+(k/d_0)^2Dt}} e^{-\frac{[(3/d_0)x]^2}{2[1+(k/d_0)^2Dt]}} \quad (9)$$

进一步,令:

$$t' = (k/d_0)^2 Dt \quad (10)$$

$$x' = (3/d_0)x \quad (11)$$

则:

$$\frac{d_0}{6m} C_{x',t'} = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sqrt{1+t'}} e^{-\frac{x'^2}{2(1+t')}} \quad (12)$$

由式(12)可知,不同老化时间  $t'$  对应的发射药钝感剂浓度分布如图2所示。初始阶段钝感剂主要分布在发射药表层,随着老化进行钝感剂逐渐向内扩散,到达的深度更深,发射药表层的钝感剂浓度下降,钝感剂分布的梯度性质逐渐减弱。

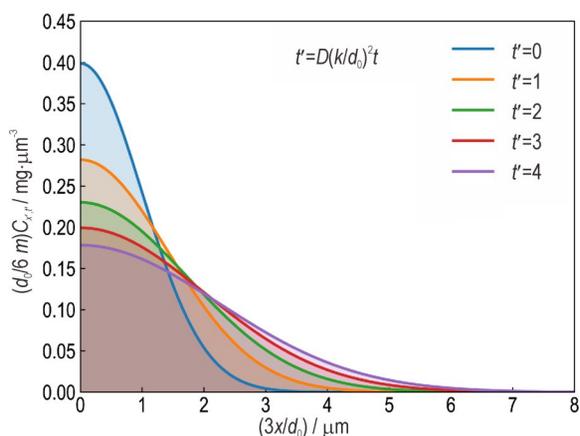


图2 发射药中钝感剂分布随老化时间的变化关系

Fig.2 Relationship between the deterrent distribution and aging time

## 2.2 钝感剂迁移对燃烧性能的影响

### 2.2.1 球形药的形状函数

钝感发射药的燃烧性能主要受两方面影响:一是本身的药型尺寸,它决定了发射药燃烧过程中的燃烧面积变化规律(几何燃烧定律)<sup>[17]</sup>;二是钝感剂分布,它决定了发射药燃烧过程中燃速系数的变化规律<sup>[18]</sup>。

发射药的燃面变化一般通过形状函数来描述<sup>[19]</sup>:

$$Z = \frac{e}{e_1} \quad (13)$$

$$\psi = \chi Z (1 + \lambda Z + \mu Z^2) \quad (14)$$

式中, $Z$ 为发射药已燃厚度百分比; $2e$ 为燃烧层厚度,mm; $2e_1$ 为弧厚,mm; $\Psi$ 为发射药已燃质量百分比; $\chi$ 、 $\lambda$ 、 $\mu$ 是只与发射药药型相关的特性参数。

对于球形药, $\chi=3$ , $\lambda=-1$ , $\mu=1/3$ ,则球形药的形状函数为:

$$\psi = 3Z \left( 1 - Z + \frac{1}{3} Z^2 \right) = 1 - (1 - Z)^3 \quad (15)$$

$$\frac{d\Psi}{dZ} = 3(1 - Z)^2 \quad (16)$$

### 2.2.2 燃速系数与钝感剂浓度的关系

发射药燃烧过程中燃烧面沿法向向内的推进速度称为燃烧速度,内弹道计算广泛采用指数函数式来描述,即:

$$\dot{r} = u_1 p^n \quad (17)$$

式中, $p$ 为燃烧压力,MPa; $u_1$ 为燃速系数, $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{MPa}^{-1}$ ;  $n$ 为燃速压力指数,通常  $n$  取1。

对于钝感发射药而言,不同深度发射药的钝感剂含量不同,因此其能量和燃速均有差异。通常实验条件下发射药的燃速系数随钝感剂浓度呈现出较好的线性下降趋势<sup>[3]</sup>,因此它们的关系可表示为:

$$u_1 = u_{1,0} - k' C_{x,t'} > 0 \quad (18)$$

其中, $u_{1,0}$ 为钝感剂含量为0时发射药的燃速系数, $k'$ 为燃速系数的浓度影响因子。

### 2.2.3 球形药燃气生成猛度的变化规律

钝感发射药与均质发射药的区别在于,其燃烧过程受本身的形状函数和燃速系数随钝感剂浓度变化共同影响,一般采用燃气生成猛度  $\Gamma$  函数来表示发射药的燃烧规律性。

以球形药为例,对钝感剂迁移过程中钝感剂分布变化进行理论分析。燃气生成猛度  $\Gamma$  可表示为:

$$\Gamma = \frac{1}{\rho} \frac{d\Psi}{dt} = \frac{1}{\rho} \frac{d\Psi}{dZ} \frac{dZ}{dt} \quad (19)$$

其中:

$$\frac{dZ}{dt} = \frac{1}{e_1} \frac{de}{dt} \quad (20)$$

$$\frac{de}{dt} = \dot{r} = u_1 p^n \quad (21)$$

综上(9)、(16)以及(18)~(21)式, $\Gamma$ 可转化为:

$$\Gamma = \frac{1}{e_1} \frac{d\Psi}{dZ} u_1 = \frac{1}{e_1} 3(1-Z)^2 \left( u_{1,0} - \frac{6mk'}{d_0} \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sqrt{1+t'}} e^{-\frac{[(3/d_0)x]^2}{2(1+t')}} \right) \quad (22)$$

此外,位置  $x$  也是这里所描述的燃烧层厚度 ( $2e$ ) 的一半,即:

$$Z = \frac{e}{e_1} = \frac{x}{e_1} \quad (23)$$

因此,可以得到  $\Gamma$  与  $Z$  的关系式:

$$\frac{e_1}{3u_{1,0}} \Gamma_{z,t'} = (1-Z)^2 \left( 1 - \frac{6mk'}{d_0 u_{1,0}} \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sqrt{1+t'}} e^{-\frac{9(e_1/d_0)^2 Z^2}{2(1+t')}} \right) \quad (24)$$

分别令：

$$p = \frac{6mk'}{d_0 u_{1,0}} \quad (25)$$

$$q = \frac{e_1}{d_0} \quad (26)$$

定义  $p$  为钝感强度，它代表了钝感剂对于发射药基体燃速系数的综合抑制强度； $q$  则是初始钝感相对深度的倒数。

同时，将球形药  $\Psi$ - $Z$  关系式(15)带入式(24)，于是  $\Gamma$  与  $\Psi$  的关系可最终表示为：

$$\frac{e_1}{3u_{1,0}} \Gamma_{\psi,t'} = (1-\psi)^2 \left( 1 - p \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sqrt{1+t'}} e^{-\frac{9q^2(1-\sqrt{1-\psi})^2}{2(1+t')}} \right) \quad (27)$$

基于以上物理模型和数学推导，取不同钝感条件 ( $p, q$ ) 参数，绘制了发射药的燃气生成猛度曲线随老化时间的变化关系，如图3所示。由图3a、图3b、图3c可知，随着  $p$  增大，钝感剂对发射药基体燃速系数的综合抑制强度增加，发射药燃烧起始动态活度更低；由图3d、图3e、图3f可知，随着  $q$  增大（钝感深度越浅），发射药达到动态活度最大值对应的已燃质量百分比越

靠前。此外，钝感发射药老化前后燃气生成猛度曲线的增减性分两种情况：一种是老化迁移程度较低时，发射药燃气生成猛度曲线先微弱降低、再急剧升高、最后逐渐下降；第二种是老化迁移程度较高时，发射药燃气生成猛度曲线单调递减。随老化进行，发射药初期燃气生成猛度逐渐上升，燃气生成猛度抑制作用范围后延，这是发射药表层钝感剂向内迁移的原因和作用结果。

钝感发射药具有典型的不同时点火特性，且钝感发射药实际燃烧过程中燃气生成猛度是大样本发射药粒不同时点火的共同影响结果。为此，可按式(28)对发射药的  $\Gamma$  进行  $\Psi$  在  $0 \sim 0.5$  范围内的积分，记为  $I$ 。并且按式(29)计算燃气生成猛度积分值的增长率  $R_i$ ：

$$I(t') = \int_0^{0.5} \frac{e_1}{3u_{1,0}} \Gamma_{\psi,t'} d\psi = \frac{e_1}{3u_{1,0}} \int_0^{0.5} \Gamma_{\psi,t'} d\psi \quad (28)$$

$$R_i(t') = \frac{I_{t'} - I_0}{I_0} \times 100\% \quad (29)$$

钝感条件 ( $p=2.0, q=3$ ) 发射药燃气生成猛度曲线积分值及其增长率随老化时间  $t'$  的变化关系如图4所示。图4可以看出，燃气生成猛度积分值的增长率随老化时间呈现出较好的线性关系。

综合以上钝感剂扩散规律、钝感剂浓度与发射药燃速系数关系、发射药形状函数以及燃气生成猛度的变化规律，可以看出，老化过程中钝感剂扩散迁移对发

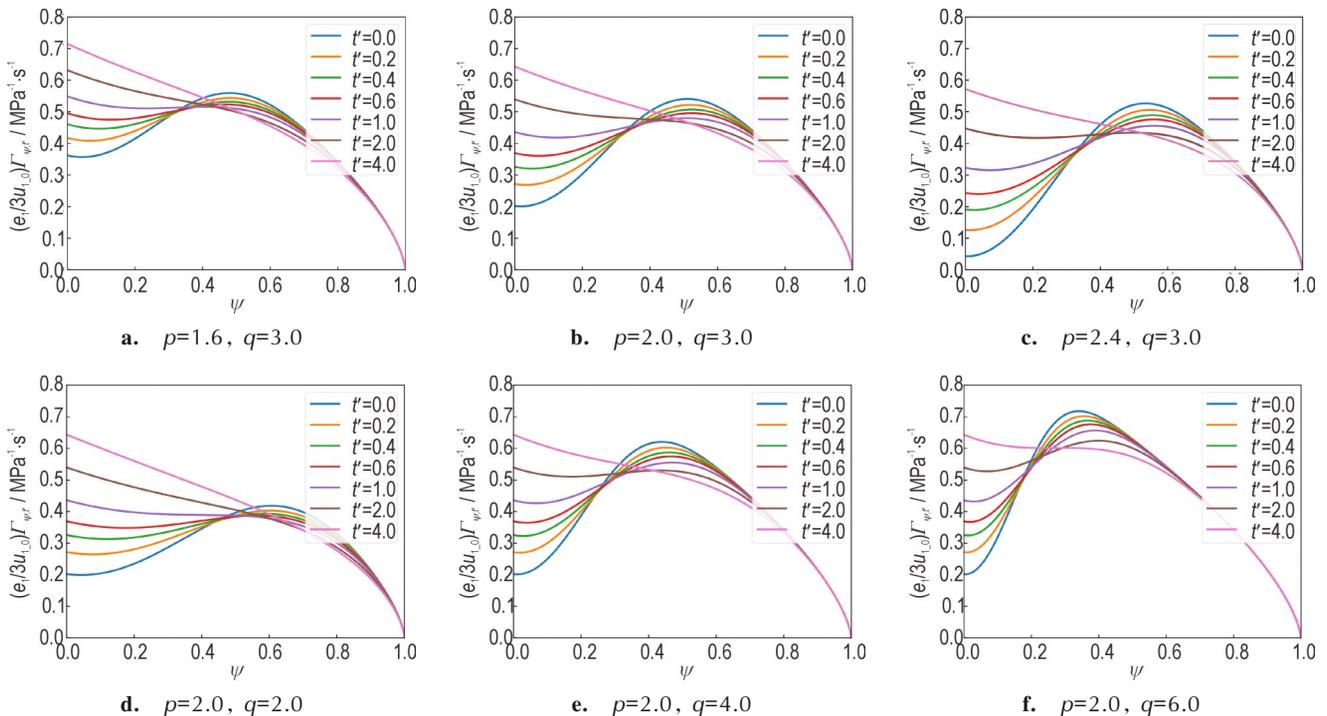


图3 不同钝感条件发射药燃气生成猛度曲线随老化时间的变化关系

Fig.3 Relationship between the dynamic vivacity curves and aging time of propellant under different deterred conditions

射药的燃烧性质产生了显著的规律性的影响。随着老化进行,钝感剂向内迁移,钝感剂浓度梯度分布性质减弱,初始燃烧阶段发射药燃速变快,燃气生成猛度升高。同样体现在发射装药的内弹道试验中,钝感剂的迁移导致发射药初始燃烧过快,发射最大膛压升高,初速不稳定,出现“弹道漂移”现象,严重影响武器使用安全。

基于发射药燃气生成猛度积分值的增长率随老化时间呈现出较好的线性关系,可以采用发射药密闭爆发器试验所得发射药的动态活度随老化时间的变化来评价钝感发射药的老化迁移程度,从理论上是可行的,同时能够避免直接进行射击试验可能出现的危险。

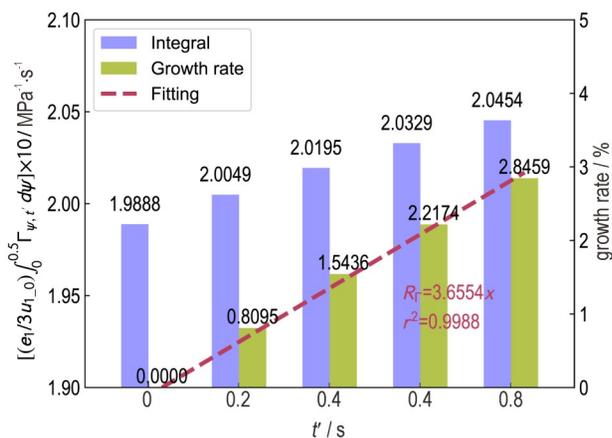


图4 发射药燃气生成猛度积分随老化时间的线性增长

Fig.4 Linear increasing of the integral of dynamic vivacity of propellants with aging time

## 2.3 老化迁移模型及特征参量

### 2.3.1 动力学方程

发射药的动态活度通常用  $L$  表示,进一步记每组老化样品不同老化天数  $t_{\text{aging}}$  的动态活度升高百分比为  $R_L(t_{\text{aging}})$ ,则钝感双基发射药老化迁移的动力学方程可表述为:

$$R_L(t_{\text{aging}}) = k_d \cdot t_{\text{aging}} \quad (30)$$

其中,  $k_d$  为  $R_L(t_{\text{aging}}) - t_{\text{aging}}$  直线的斜率,定义为迁移驱动因子。

迁移驱动因子  $k_d$  代表发射药老化过程中动态活度最大值的百分比增长速率,受环境温度、发射药配方、残余溶剂含量以及钝感剂种类等多种因素共同影响。

### 2.3.2 热力学方程

温度是影响钝感剂在发射药中扩散速率的关键因素,表现在迁移驱动因子  $k_d$  的差异。迁移驱动因子  $k_d$  与老化环境温度  $T$  的关系可表述为:

$$k_d = c_d e^{-l_d \cdot \frac{1}{T}} \quad (31)$$

式中,  $c_d$  为驱动系数;  $l_d$  为驱动阈能,  $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

采用对数法,可将老化迁移的热力学方程转化为:

$$\ln(k_d) = \ln(c_d) - l_d \cdot \frac{1}{T} \quad (32)$$

## 3 钝感发射药老化实验及燃烧性能测试

### 3.1 加速老化实验条件

实验选取了不同硝化甘油(NG)含量、不同钝感剂邻苯二甲酸二丁酯(DBP)用量的6种发射药,在55、65、75℃和85℃多个温度下进行0~50 d不等的加速老化试验,具体见表1。

每种样品在每个温度点和每个老化时间的待老化试样称取(100±0.1) g,分别装入9 cm×14 cm长方形的铝箔/PE复合密封袋中,如图5所示。再放入相应温度的水浴烘箱进行加速老化实验。

表1 实验样品及老化条件

Table 1 Experimental samples and aging conditions

number	NG / %	DBP / %	T / °C	t / d
1	5	5	65, 75	
2	10	3.5	55, 75, 85	
3	10	5	55, 75, 85	
4	10	6.5	55, 65, 75, 85	0~50
5	15	5	55, 65, 75, 85	
6	20	5	55, 65, 75, 85	



图5 装入铝箔/PE复合密封袋的发射药老化实验样品

Fig.5 Aging experimental samples of propellants in aluminum foil / PE composite sealing bags

### 3.2 密闭爆发器实验

采用50 mL密闭爆发器研究老化前后发射药的燃烧性能。发射药装填密度为  $0.2 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ,装药量以实际标定爆发器容积乘以装填密度来计算,点火药为0.55 g C型硝化棉。密闭爆发器实验在常温下进行,即发射药初温为常温。

实验中通过压力传感器记录密闭爆发器内腔压力

( $\rho$ )随发射药燃烧时间( $t$ )的关系,再计算得到发射药燃烧过程中动态活度的变化:

$$L(t) = \frac{d\rho(t)/dt}{\rho(t) \cdot \rho_m} \quad (33)$$

进一步,取动态活度曲线( $L-t$ )上的最大值,记为 $L_m$ :

$$L_m = \text{Max}\{L(t)\} \quad (34)$$

对于同一个未老化发射药样品,记老化 $t_{\text{aging}}$ 时间后动态活度最大值为 $L_m(t_{\text{aging}})$ ,未老化样品的动态活度最大值为 $L_m(t_0)$ 。老化 $t$ 时间后发射药动态活度最大值的升高百分比,记为 $R_L(t_{\text{aging}})$ ,即:

$$R_L(t_{\text{aging}}) = \frac{L_m(t_{\text{aging}}) - L_m(t_0)}{L_m(t_0)} \times 100\% \quad (35)$$

## 4 结果与讨论

### 4.1 迁移失效的动力学过程

为研究钝感发射药老化过程中迁移失效的动力学过程,分析了前述6种发射药加速老化后的动态活度最大值升高百分比 $R_L(t_{\text{aging}})$ ,随老化时间 $t_{\text{aging}}$ 的关系,如图6所示。可以看出,钝感发射药老化过程中 $R_L(t_{\text{aging}})$ 随 $t_{\text{aging}}$ 呈较强的线性关系,这与前述的理论研究结果是一致的,说明该理论模型构建合理、能够清楚地表述钝感发射药老化过程中燃烧性能的变化规律。

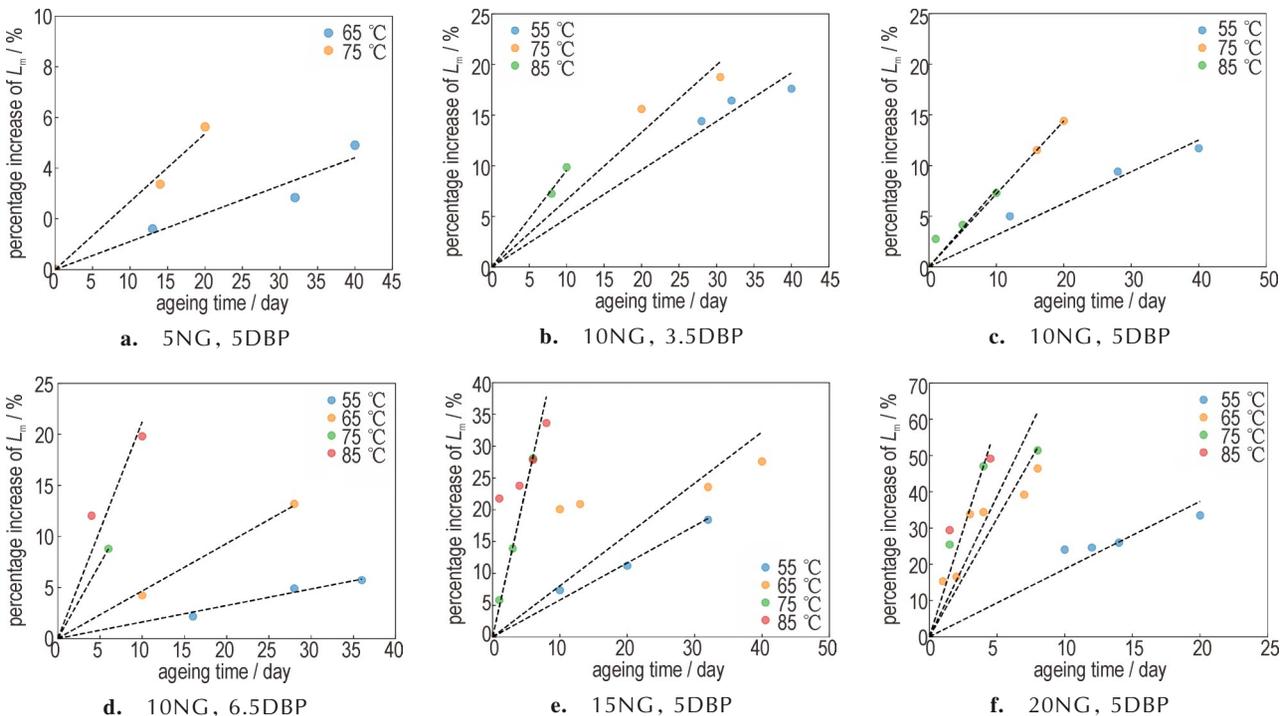


图6 动态活度最大值升高百分比与老化时间的关系

Fig.6 Relationship between  $R_L(t_{\text{aging}})$  and ageing time

进一步,对每组老化样品不同老化天数 $t_{\text{aging}}$ 的动态活度升高百分比 $R_L(t_{\text{aging}})$ 进行截距为零的线性拟合,6种发射药不同温度下拟合方程的迁移驱动因子 $k_d$ 及拟合度 $r^2$ 如表2中所示。

可以看出,各组老化样品的拟合度基本在0.98以上,说明钝感发射药的动态活度升高百分比 $R_L(t_{\text{aging}})$ 与老化时间 $t_{\text{aging}}$ 线性度较高。进一步分析可知, $k_d$ 受NG含量、DBP用量以及老化温度的影响较显著。总体上看NG与DBP含量越高、老化温度越高, $k_d$ 越大。75°C下,NG含量由5%提高到20%时, $k_d$ 提高27.9倍;85°C下,

DBP用量由3.5%提高到6.5%时, $k_d$ 提高1.2倍。

### 4.2 迁移失效的热力学影响

前述6种发射药 $k_d$ 随 $T$ 的关系如图7所示,并采用式(32)钝感发射药老化迁移热力学方程进行拟合,得到的驱动系数 $c_d$ 、驱动阈能 $l_d$ 以及拟合度 $r^2$ 如表3所示。

从图7和表3可以看出,上述 $k_d$ 与 $T$ 的热力学方程基本符合实验结果, $\ln(k_d)$ 与 $1/T$ 呈现出较为明显的线性负相关性,理论模型假设合理。此外,当NG和DBP总含量超过20%时,老化迁移的拟合度降低到0.9以下,这表明当发射药体系内小分子总量高时,发射药体

表2 6种发射药不同温度老化的拟合参数

Table 2 Fitting parameters of the six propellants at different temperature

No.	NG / %	DBP / %	T / °C	$k_d / \% \cdot d^{-1}$	$r^2$
1	5	5	65	0.1103	0.9784
2			75	0.2681	0.9949
3			55	0.4792	0.9941
4	10	3.5	75	0.6644	0.9872
5			85	0.9538	0.9983
6			55	0.3129	0.9896
7	10	5	75	0.7200	1.0000
8			85	0.7655	0.9466
9			55	0.1617	0.9946
10	10	6.5	65	0.4656	0.9989
11			75	1.4650	1.0000
12			85	2.1234	0.973
13			55	0.5823	0.9951
14	15	5	65	0.8056	0.8701
15			75	4.6978	0.9988
16			85	4.7266	0.8873
17			55	1.8673	0.9837
18	20	5	65	6.5239	0.9332
19			75	7.7533	0.8981
20			85	11.7920	0.9535

系的扩散迁移及其受温度影响的规律性下降,这与前述  $k_d$  随 NG 和 DBP 含量增大的规律是一致的。

表3 6种发射药老化迁移热力学方程拟合参数

Table 3 Fitting parameters of thermodynamic equation for the aging migration of six propellants

samples	$c_d$	$l_d$	$r^2$
5NG 5DBP	$2.961 \times 10^{12}$	$1.046 \times 10^4$	1
10NG 3.5DBP	$1.144 \times 10^3$	$2.562 \times 10^3$	0.9432
10NG 5DBP	$2.648 \times 10^4$	$3.709 \times 10^3$	0.9384
10NG 6.5DBP	$1.271 \times 10^{13}$	$1.047 \times 10^4$	0.9700
15NG 5DBP	$1.790 \times 10^{12}$	$9.470 \times 10^3$	0.8609
20NG 5DBP	$2.090 \times 10^9$	$6.755 \times 10^3$	0.8761

### 4.3 增塑剂与钝感剂总含量的影响

将6种发射药的拟合特性参数代入老化迁移热力学方程中,绘制了6种发射药的  $k_d$  随  $T$  的变化关系,如图8所示。可以明显看出,温度对发射药老化迁移驱动因子具有显著影响,控制贮存温度有利于减缓发射药的老化迁移失效速率。此外,当 NG 和 DBP 的总含量高于 15% 时,发射药  $k_d$  受温度影响增长迅速,高温下更容易因钝感剂迁移而失效;当 NG 和 DBP 的总含量不高于 15% 时,发射药  $k_d$  受温度影响增长较为缓慢,钝感剂迁移导致的失效速率增长也较为缓慢,更有

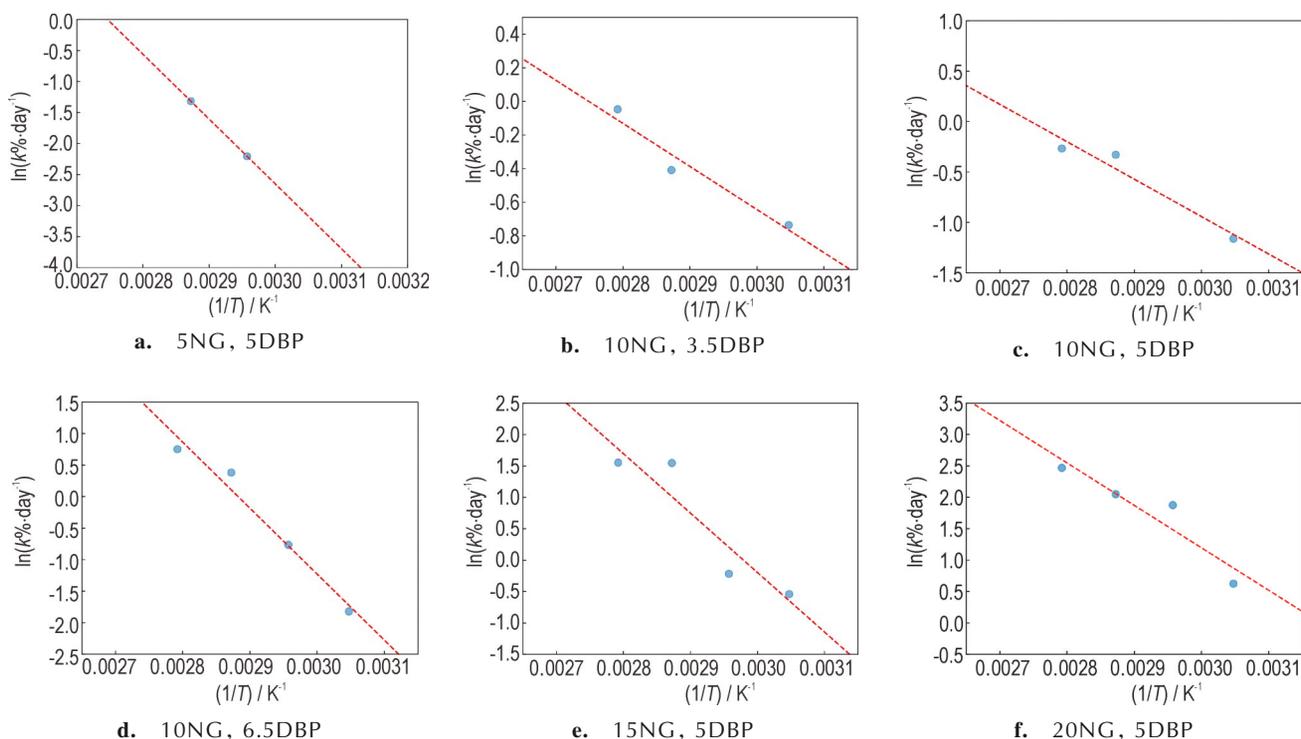


图7 6种发射药的老化驱动因子随温度变化的拟合曲线

Fig. 7 Fitting curves of the aging driving factors of six propellants with the change of temperature

利于贮存后的使用和射击安全。

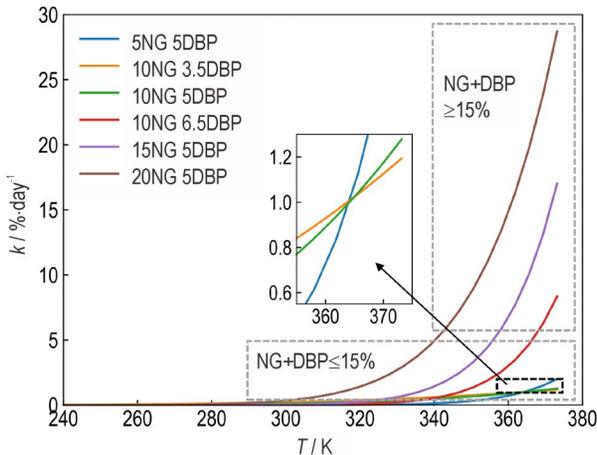


图8 老化驱动因子随温度的变化关系

Fig.8 Relationship between the aging driving factor of propellants and temperature

#### 4.4 常温环境迁移失效规律

根据迁移失效热力学方程,可以外推计算出常温下发射药的老化迁移驱动因子。此外假定动态活度升高百分比  $R_L(t_{aging})=8.64\%$  作为比较依据,则发射药的迁移失效时间如式(36):

$$t_{invalidation} = \frac{8.64}{k_d} = \frac{8.64}{c_d e^{-\frac{1}{T}}} \quad (36)$$

绘制了前述3种相同DBP用量、不同NG含量发射药的迁移失效时间与老化温度的变化关系,并且计算了常温下3种发射药的有效使用寿命,如图9中所示。从图中可以看出,双基钝感发射药受迁移影响的贮存寿命,在钝感剂含量相同时,随NG含量增加发射药的贮存年限大大缩短,这是因为NG增加了发射药体系的塑性,增加了DBP在发射药基体内的扩散速率;双基

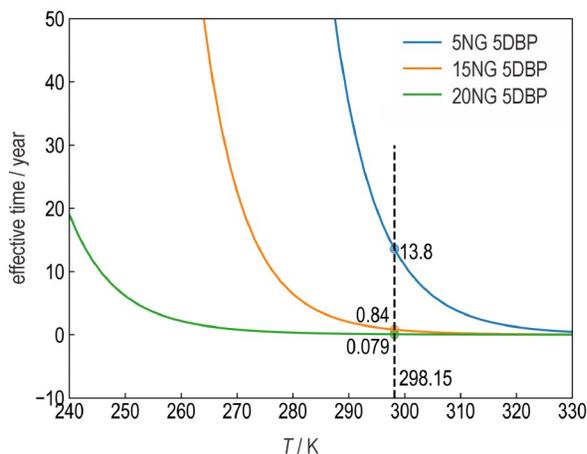


图9 3种不同NG含量发射药有效使用寿命随老化温度的变化

Fig.9 Chang of effective service life of three NG content propellants with aging temperature

钝感发射药受迁移影响的贮存寿命,随老化环境的温度升高而大幅降低;经估算可得:(5NG 5DBP)样品受迁移影响的常温有效使用寿命为13.8年,(15NG 5DBP)样品为10.1月,(20NG 5DBP)样品为28.8天。

## 5 结论

利用钝感剂的正态分布特性及Fickian第二扩散定律的推论,建立了钝感发射药老化迁移理论模型,分析了钝感剂迁移导致钝感剂浓度分布以及燃烧性能变化的影响规律。对6种不同配方的发射药进行了加速老化实验,采用密闭爆发器研究了老化迁移发射药的燃烧性能,分析了发射药老化迁移的动力学过程及热力学影响,主要结论如下:

(1)钝感球形发射药燃气生成猛度积分值的增长率随老化时间呈现出较好的线性关系,从理论上证明了大样本发射药粒燃烧性能随老化迁移的影响过程。

(2)6种发射药加速老化后的动态活度最大值升高百分比随老化时间均呈较强的线性关系,与建立的老化迁移动力学模型一致;发射药中NG与DBP含量越高、老化温度越高,迁移驱动因子  $k_d$  越大,相同时间发射药老化迁移程度越大,动态活度升高百分比越大。

(3)建立的钝感发射药老化迁移热力学方程与试验结果基本吻合,  $\ln(k_d)$  与  $1/T$  呈现出较为明显的线性负相关性。

(4)发射药中NG和DBP的总含量高于15%时,发射药的迁移驱动因子  $k_d$  更易受温度影响,也就是高温下更容易迁移失效;而NG和DBP的总含量不高于15%时,钝感剂迁移导致失效的速率较为缓慢,更有利于发射药贮存后的使用和射击安全。

#### 参考文献:

- [1] 肖忠良. 火炸药导论[M]. 北京: 国防工业出版社, 2019. XIAO Zhong-liang. Introductory theory of propellants and explosives[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2019.
- [2] Manning T, Wyckoff J, Klingaman K, et al. Enhanced propellant performance via environmentally friendly curable surface coating[J]. *Defence Technology*, 2017, 13(3): 131-142.
- [3] Li S, Tao Z, Ding Y, et al. Gradient denitration strategy eliminates phthalates associated potential hazards during gun propellant production and application [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2020, 45(7): 1156-1167.
- [4] Zhao X, Rui X, Wang Y, et al. Propellant shelf-life prediction under temperature and relative humidity conditions based on DPA kinetics[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2019, 37(4): 407-419.
- [5] 宋力骞, 刘大斌, 钱华, 等. 某三基发射药的老化寿命评估[J]. *火炸药学报*, 2018, 41(6): 105-109. SONG Li-qian, LIU Da-bin, QIAN Hua, et al. Aging life eval-

- uation of a tri-base gun propellant[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2018, 41(6): 105-109.
- [6] 周静, 丁黎, 张俊林, 等. 基于近红外技术的火药安定期评价新方法[J]. *兵工学报*, 2018, 39(3): 463-467.  
ZHOU Jing, DING Li, ZHANG Jun-lin, et al. New approach for evaluating the stability period of propellant based on near-infrared spectroscopy[J]. *Acta Armamentarii*, 2018, 39(3): 463-467.
- [7] 国防科学技术工业委员会. GJB 770B-2005 火药试验方法[S]. 北京: 国防科工委军标出版发行部, 2005.  
COSTIND. GJB 770B-2005 Test method of propellant[S]. Beijing: Publication Department of COSTIND, 2005.
- [8] 应三九, 罗运军, 徐复铭. 无机钝感剂在深钝感发射药中的应用研究[J]. *兵工学报*, 1995, 1(1): 10-14.  
YING San-jiu, LUO Yun-jun, XU Fu-ming. Study on the application of inorganic deterrent agent in deep deterring propellant[J]. *Acta Armamentarii*, 1995, 1(1): 10-14.
- [9] Fong C W, Cooke C. Diffusion of deterrents into a nitrocellulose-based small arms propellant. The effect of deterrent structure and solvent [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1982, 27(8): 2827-2832.
- [10] Brodman BW, Devine MP, Finch RW, et al. Autoradiographic determination of the di-n-butyl phthalate concentration profile in a nitrocellulose matrix [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1974, 18(12): 3739-3744.
- [11] Vogelsanger B, Ossola B, Brönnimann E. The diffusion of deterrents into propellants observed by FTIR microspectroscopy-quantification of the diffusion process [J]. *Propellants, explosives, pyrotechnics*, 1996, 21(6): 330-336.
- [12] Loudon J D, Kelly J, Phillipson J. Raman microspectroscopic determination of the methyl centralite (N, N'-dimethyl-N, N'-diphenylurea) concentration profile in a nitrocellulose extruded mono-perforated small arms propellant [J]. *Journal of Raman spectroscopy*, 1987, 18(2): 137-140.
- [13] Trewartha S, Shapter J, Gibson C T, et al. Determination of deterrent profiles in nitrocellulose propellant grains using confocal raman microscopy [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2011, 36(5): 451-458.
- [14] Roduit B, Brandsch R, Folly P, et al. Simulation of deterrent diffusion in double base propellant under different temperature profiles [C]//International Annual Conference-Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie ICT, 2010.
- [15] 赵小亮, 张小兵. 管状发射药内孔侵蚀燃烧与流动特性[J]. *含能材料*, 2019, 27(3): 202-209.  
ZHAO Xiao-liang, ZHANG Xiao-bing. Internal perforation erosive burning and flow characteristics of tubular propellant[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2019, 27(3): 202-209.
- [16] 沈青. 高分子物理化学[M]. 北京: 科学出版社, 2016.  
SHEN Qing. Polymer physical chemistry I [M]. Beijing: Science Press, 2016.
- [17] 王泽山, 何卫东, 徐复铭. 火炮发射装药设计原理与技术[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2014.  
WANG Ze-shan, HE We-dong, XU Fu-ming. Principle and Technique for Gun Propellant Charge Design [M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 2014.
- [18] 易文俊, 汤瑞峰, 邱佩蓉. 钝感发射药的内弹道特性研究[J]. *南京理工大学学报*, 1997, 21(02): 133-136.  
YI Wen-jun, TANG Rui-feng, QIU Pei-rong. A Study on interior ballistic characteristics of passivation propellant[J]. *Journal of Nanjing University of Science and Technology*, 1997, 21(2): 133-136.
- [19] 张小兵, 金志明. 枪炮内弹道学[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2014.  
ZHANG Xiao-bing, JIN Zhi-ming. Interior Ballistics of Guns [M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 2014.

## Aging Migration Mechanism and Kinetic Process of Deterred DB Propellants

LIANG Hao<sup>1,2</sup>, DING Ya-jun<sup>1,2</sup>, LI Shi-ying<sup>1,2</sup>, ZHAO Xian-zheng<sup>1,2</sup>, XIAO Zhong-liang<sup>1,2\*</sup>

(1. School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China; 2. Key Laboratory of Special Energetic Materials (Nanjing University of Science and Technology), Ministry of Education, Nanjing 210094, China)

**Abstract:** In order to study the aging migration process and influencing factors of deterred DB propellants, a theoretical model on the deterrent distribution and the change of combustion performance caused by aging migration was established based on the normal distribution characteristics of deterrent and the inference of Fickian second diffusion law. Six kinds of propellants with different contents of nitroglycerin(NG) and dibutyl phthalate(DBP) were treated by accelerated aging experiments at different temperatures and times, and the combustion performances of propellants were tested by closed bomb vessel. The kinetic process and thermodynamic influence of aging migration for propellants were analyzed. Theoretical analysis shows that the integral value growth rate of the dynamic vivacity for deterred spherical propellants presents a good linear growth relationship with aging time. The results of the closed bomb vessel show that the percentage increase of the maximum dynamic activity for the six propellants after accelerated aging also gives a good linear relationship with aging time, which is consistent with the theoretical research results. The established thermodynamic equation of aging migration for deterred propellants is basically consistent with the experimental results, and the logarithm of migration driving factor and the reciprocal of temperature present an obvious linear negative correlation. When the total content of NG and DBP in propellants is greater than 15%, the migration driving factor is more susceptible to the influence of temperature, leading to migration invalidation. When the total content of NG and DBP is less than 15%, the invalidation rate caused by deterrent migration is relatively slow, which is more conducive to the use and shooting safety after the storage of propellants.

**Key words:** deterring; DB propellants; aging migration; diffusion principle; dynamic vivacity

**CLC number:** TJ55; O63

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2021007

(责编: 姜梅)