

# 老化过程中单基包覆药力学性能 和界面粘接强度的研究

王焯军 王泽山

(南京理工大学化工学院,南京 210094)

**摘要** 研究了吸收与未吸收硝化甘油(NG)这两种包覆单基发射药在老化过程中力学性能与界面粘接强度的变化规律,实验结果表明,吸收了NG的单基药能明显改善其界面粘接强度,在不同温度条件下老化后都不脱粘,符合低温度系数发射药的技术要求并取得最佳弹道效果。

**关键词** 包覆药 老化 力学性能

## 1 引言

包覆药装药技术具有明显提高初速、降低弹道温度系数和减小膛内压力波的作用<sup>[1,2]</sup>,是世界各国发射药及装药工作者普遍重视的一种火炮推进技术<sup>[3]</sup>。该技术中应用的包覆药是由基药加阻燃包覆层组成,其力学性能的好坏以及包覆层与基药之间界面的粘接强度是保证包覆药按预定规律燃烧的关键技术指标,直接影响到装药的工作稳定性和安全性,并关系到装药的使用寿命。一般来讲,引起包覆药破碎或包覆层脱粘的主要原因有:①药室压力推动药粒向前运动而使药粒相互挤压;②药粒以一定速度撞击弹底;③药粒表面存在缺陷或凹凸不平,射击时高压燃气易从缺陷处向药粒内部渗透;④包覆材料与基药的相容性以及物化性能不一致。

为了模拟药粒在火炮膛内受力情况,本文以标准冲击落锤仪和中止燃烧仪为主要测试仪器,从静态和动态两个方面对已吸收硝化甘油的增能单基包覆药<sup>[4]</sup>和未经吸收硝化甘油的单基包覆药在老化过程中的力学性能和界面粘接强度进行了实验研究,为单基包覆药的配方研究、生产和使用提供了依据。

## 2 实验部分

### 2.1 样品

实验所用12/19高氮量单基药(A)及通过浸渗工艺吸收硝化甘油制备的增能单基药(B)的主要成分和包覆情况如表1所示。

### 2.2 加速老化实验

实验在AHX-824型安全液浴烘箱中进行,控温精度 $\pm 1^\circ\text{C}$ 。模拟实际库存条件,将发

射药密封于一小铁皮箱中。老化温度为 348K;空气湿度小于 50%;老化时间分别为 192, 384, 576, 768, 960, 1152h。

表 1 实验样品的组分  
Table 1 Composition of experimental samples (%)

样 品	NC	NG	DPA	C <sub>2</sub>	其它成分	包覆情况
包覆药 A	96.78	/	1.25	/	1.97	11B, 含 DNT12%
包覆药 B	82.94	13.60	1.02	1.57	0.87	11B, 含 NG12%

注: NC, 硝化棉; NG, 硝化甘油; DPA, 二苯胺; C<sub>2</sub>, 二号中定剂; DNT, 二硝基甲苯;  
11B, 包覆量可比参数。

### 2.3 落锤冲击实验

实验用仪器: 标准冲击落锤仪, 锤重 2.0 和 5.0kg; 高低温恒温设备; 专用冲击夹具。

恒温条件: 恒温 4h, A、B 两种样品分别置于特制的恒温工件中, 两者同时恒温, 同时取出, 同时接受冲击。

实验温度: 233, 293, 323K。

实验方法: 选择的药粒形状具有普遍性并符合统计规律, 一般选择药粒的自然尺寸, 将两端车平, 长度误差控制在  $\pm 0.3\text{mm}$  之内, 每组 20 粒样品, 冲击后实验数据取平均值。

### 2.4 中止燃烧实验

实验仪器: 中止燃烧仪, 体积 100ml。

强点火条件: 点火药 2/1 樟, 药量 20g; 包覆药药量 20g, 装填密度  $0.4\text{g}/\text{cm}^3$ ; 电点火头点火, 点火电压 3~5V。

实验温度: 233, 293, 323K。

中止压力: 113.75MPa。

实验次数: 每组实验至少平行实验三发。

### 2.5 示差扫描量热(DSC)实验

日本理学电机株式会社生产的 TAS-100 型 TG-DSC 热分析仪。样品质量约 1mg, 测试温度范围 0~500℃, 升温速率: 5, 10, 20℃/min, 静态空气气氛。

## 3 结果与讨论

### 3.1 两种包覆药的热分解性能

发射药的力学性能与玻璃化温度和热分解性能相关<sup>[5]</sup>。包覆药 B 由于吸收了高能增塑剂 NG 而导致玻璃化温度  $T_g$  降低。由于其配方组成有别于包覆药 A, 因此 A、B 两种包覆药的热分解性能不同。根据 DSC 实验测得的热分解特性数据, 由 Kissinger 法<sup>[6]</sup> 计算出两种包覆药的表观活化能  $E$  和指前因子  $A$ , 结果列于表 2。

### 3.2 两种包覆药的力学性能比较

当静态冲击时, 由于发射药在高温、常温下发生塑性变形, 一般不破坏, 而在低温下, 不发生明显的塑性变形, 主要表现为碎裂破坏。在高温、常温下做变形冲击实验时, 用产生纵向的单位体积变形冲击功  $W$  进行对比; 在低温下进行破坏实验时, 以样品破坏率达

80%~100%的锤重和落高计算单位面积冲击破坏功  $W'$ 。不同温度下实验数据列于表3。

表2 两种包覆药的  $T_g$ 、 $E$  和  $A$ Table 2  $T_g$ ,  $E$  and  $A$  of two coated propellants

样品	$T_g/(K)$	$E/(kJ \cdot mol^{-1})$	$\log A$
包覆药 A	338	212.0	23.23
包覆药 B	322	219.9	24.03

表3 两种包覆药的静态冲击实验结果

Table 3 Static impact experimental results of two coated propellants

样品	$W'/(J/mm^3)$		$W/(J/mm^3)$
	233K	293K	323K
包覆药 A	0.59	0.29	0.20
包覆药 B	0.54	0.28	0.19
差值	-0.05	-0.01	-0.01

中止燃烧实验是检验发射药动态力学强度和燃烧性能的一种基本方法<sup>[7]</sup>。它根据所要求的压力,设计承受该压力的挡板,在点火药气体压力的作用下,使挡板瞬时破坏,使燃烧仪内的高压气体夹带着燃烧着的药粒猛烈地外流而熄灭。采用适当方法回收药粒,可观察发射药燃烧的中间状态。对包覆药而言,可由此判断包覆层强度、包覆层与基药之间界面粘接强度以及包覆工艺的一致性,并根据包覆药增面规律,预估包覆药装药的弹道性能。两种包覆药的中止燃烧实验结果见表4。

表4 强点火条件下两种包覆药的破碎率

Table 4 Break ratio of two coated propellants under intensive ignition

样品	中止压力 (MPa)	破碎率 $u/(%)$		
		233K	293K	323K
包覆药 A	113.75	41.4	50.7	54.2
包覆药 B	113.75	49.6	51.2	40.6

由表3、表4可知,低温下,包覆药 B 的机械强度略小于包覆药 A,高温、常温下两者差异较小。这是由于包覆药 B 吸收 NG 后使脆裂温度提高,NC 在低温下的链段运动空间和高温下的链滑移能力增大。低温条件下,包覆药 A 中 NC 大分子的振动受到抑制,刚性变大,而包覆药 B 中增塑剂 NG 小分子的热振动未受到抑制,使分子间作用力减弱;在高温条件下,NC 大分子又开始活跃起来,这时外界提供的能量超过了分子的热振动活化能,所以分子间作用力也开始下降,减小了与增能包覆药强度上的差距。

### 3.3 老化对包覆药冲击强度的影响

根据老化过程中包覆药低温冲击破碎率的变化,可确定老化对包覆药冲击强度的影响。图1是两种包覆药小于5目的破碎率与老化时间的关系曲线。由图可见,包覆药A的 $u-t$ 曲线斜率较小,说明其冲击强度随老化时间的延长变化不大;而包覆药B的 $u-t$ 曲线斜率较大,说明其冲击强度随老化时间的延长而变差,这可能是NG增塑剂的挥发,使NC-NG基体疏松,冲击断裂韧性降低的缘故。对曲线进行回归,分别得两种包覆药 $u$ 与 $t$ 的拟合式:

$$\text{包覆药 A: } u = 3.3 \times 10^{-5} t + 0.171$$

$$R = 0.91$$

$$\text{包覆药 B: } u = 8.76 \times 10^{-5} t + 0.282$$

$$R = 0.99$$

其中, $R$ 为相关系数。

### 3.4 老化对包覆层与基药界面粘接强度的影响

包覆层与基药界面粘接强度的高低,本质上取决于两种材料的界面特性和横跨其界面分子间的相互作用(包括色散力、偶极力、含氢键在内的路易斯酸碱作用配价键力及化学键力对界面的粘附功),因此两种包覆药在老化过程中表现出明显不同的界面粘接行为。实验中选用上海光学仪器厂生产的XJD-1型金相显微镜观察包覆药受落锤冲击后的界面粘接情况。如药粒上有一处界面缝隙,则判定该药粒脱粘。由下式计算脱粘率:

$$\text{脱粘率} = \frac{\text{脱粘药的粒数}}{\text{实验的总粒数}}$$

实验数据见表5。

表5 老化过程中两种包覆药的脱粘率

Table 5 Debonding ratio of two coated propellants during aging process (%)

样品	温度/(K)	$t/(h)$						
		0	192	384	576	768	960	1152
包覆药 A	233	37.2	56.0	68.0	73.2	88.0	94.8	100
	293	8.2	15.1	28.2	39.3	57.6	89.7	100
	323	0.0	6.2	14.2	21.7	44.5	20.3	79.0
包覆药 B	233	0.0	0.0	2.1	0.0	0.0	1.4	5.1
	293	0.0	0.0	0.0	0.8	0.0	0.2	1.3
	323	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

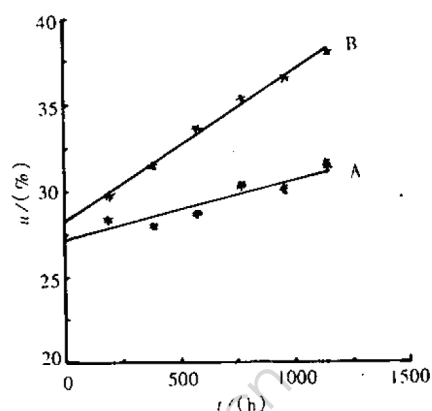


图1 两种包覆药的 $u-t$ 曲线

Fig.1  $u-t$  curves of two coated propellants

由表5知,包覆药A在各不同温度下包覆层脱粘率随老化时间延长迅速增大,包覆药B则未观察到包覆层明显脱粘现象。其原因一方面是由于包覆药A的包覆层与基药材料的力学强度不一致,模量不同,冲击时包覆层和基药应力差异大,各自的变形量不同;另一方面是因为高氮量NC塑性较差,对包覆层的醇酮溶剂溶解性小,表面包覆过程中未能使基药表面塑化完全,无法形成良好的粘接。当单基药吸收NG后再对表面进行阻燃包覆即制成增能包覆药B时,基药表面不仅被NG增塑,而且基药配方成分与包覆层相似,从而改善了包覆层与基药材料的相容性,明显地提高了包覆层的粘接强度,彻底解决了单基包覆药在老化或长贮过程中存在的脱粘难题。此外,由表5还可以看出,包覆药A的脱粘率随温度的提高明显下降,其原因是试验温度在NC玻璃化温度以下,包覆层、基药的脆性加剧了粘接强度低的界面物质的分离。

### 3.5 老化对包覆药增面率的影响

包覆药增面率是指中止燃烧时包覆药燃烧面积增加的百分率,它是包覆层性质、包覆层与基药界面粘接强度、基药性质及包覆药在膛内受力环境的综合反映。增面率在不同中止温度下的变化规律,决定包覆药装药的弹道性能。图2给出了两种包覆药的增面率 $\sigma$ 与老化时间 $t$ 的关系曲线。可以看出,两种包覆药的 $\sigma$ 都随 $t$ 延长而上升,但包覆药A的 $\sigma$ 与 $t$ 呈线性增加,包覆药B的 $\sigma$ 随 $t$ 变化则有较大波动。这说明两种包覆药的力学性能和界面粘接强度都随 $t$ 延长而有不同程度的减小,而且包覆药B的界面粘接强度明显高于包覆药A。造成上述差异的原因是由于界面粘接方式的不同所致,包覆药A主要是物理粘接,包覆层与基药界面易产生较大的热应力使包覆层脱粘;包覆药B则主要是化学粘接占优势,包覆材料与基药在界面两侧相互渗透、扩散,形成了一定厚度的过渡层,缓冲了热应力的作用。

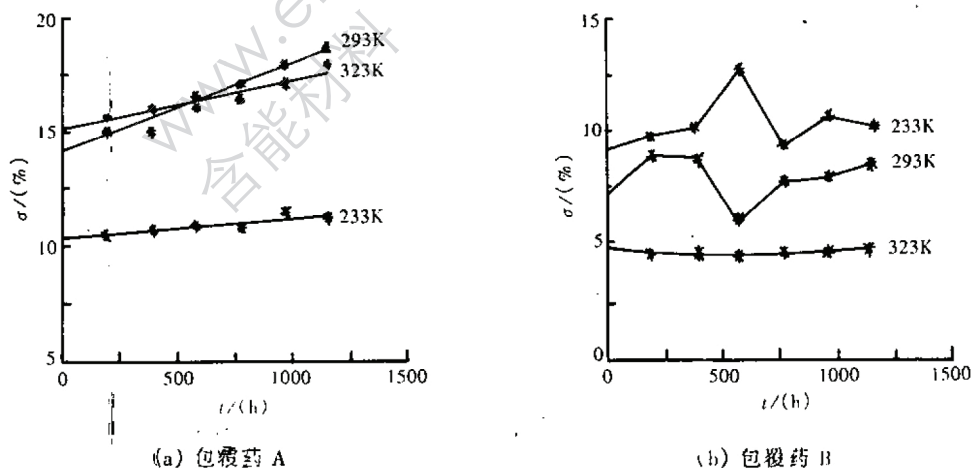


图2 两种包覆药的增面率( $\sigma$ )随老化时间( $t$ )变化曲线

Fig.2 Area-enlargement  $\sigma$  of two coated propellants vs aging time  $t$

图3是两种包覆药在不同老化时间后的增面率 $\sigma$ 与中止实验温度 $T$ 的几组曲线,可以看出,包覆药A的 $\sigma$ 随 $T$ 上升而增大,包覆药B的 $\sigma$ 则随 $T$ 上升而下降。这是由于温

度升高增大了包覆药的塑性和界面粘接,同时也增强了分子链段的热运动,这两个因素相互制约而影响着包覆层与基药的界面粘接强度。对于包覆药 B,前一因素起主要作用;对于包覆药 A,则后一因素起主要作用。

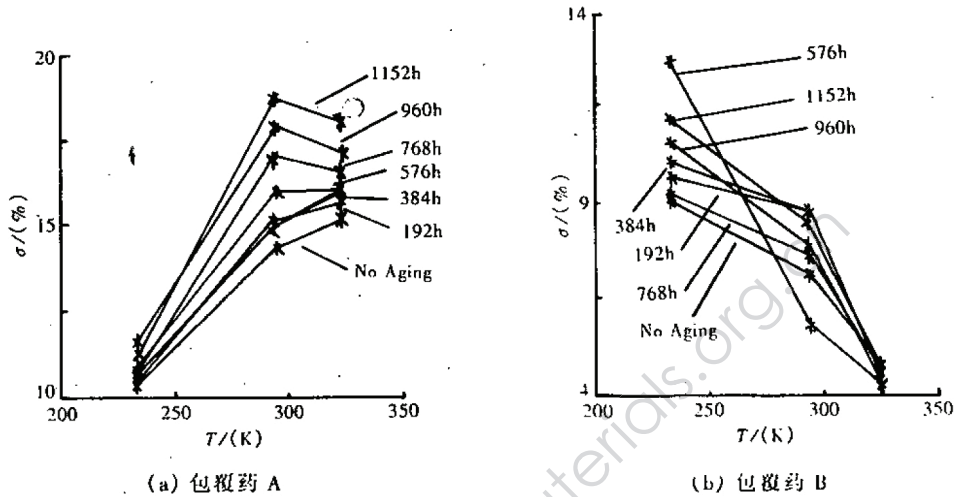


图3 不同老化时间后两种包覆药的  $\sigma$ - $T$  曲线

Fig.3  $\sigma$ - $T$  curves of two coated propellants after different aging time

## 4 结论

4.1 吸收 NG 的增能单基包覆药较未吸收 NG 的单基包覆药力学性能有所下降,随老化时间延长,冲击强度下降趋势明显,但两种包覆药差别不大。

4.2 老化后增能单基包覆药在各种环境温度下皆不脱粘,说明吸收 NG 能有效改善单基包覆药界面粘接强度,从而解决了单基包覆药长贮中因包覆层脱粘造成的弹道性能的不稳定这一关键性技术难题。

4.3 老化后增能单基包覆药在高温、低温及常温下增面率的变化规律,符合低温度系数发射装药技术要求,优于包覆前未经表面增塑处理的单基包覆药,可以达到装药的最佳弹道效果。

## 参 考 文 献

- 1 Wang Zeshan, et al. The Principle and the Ballistic Performance of a Gun Propellant Charge with Low Temperature Sensitivity. Proceedings of 13th International Symposium on Ballistics. Stockholm, Sweden, 1992.
- 2 王泽山,徐复铭,张豪侠. 火药装药设计原理. 北京:兵器工业出版社,1995.
- 3 Morrison W F, et al. Trends in Gun Propulsion for Tactical Army Application. Proceedings of 13th International Symposium on Ballistics. Stockholm, Sweden, 1992.
- 4 王焯军,王泽山. 提高低温感装药的能量及弹道性能的方法. 火炸药,1996,19(3): 7~11

- 5 Volk F, et al. Determination of Chemical and Mechanical Properties of Double Base Propellants During Aging. Propellants, Explosives Pyrotechnics, 1989, 12: 81 - 87
- 6 蔡正千. 热分析. 北京: 高等教育出版社, 1993.
- 7 武海顺. 涂覆层——火药体界面的理化性能与力学强度: [博士学位论文]. 南京: 南京理工大学, 1994.

## MECHANICAL PROPERTIES AND INTERFACIAL BONDING STRENGTH OF COATED SINGLE BASE PROPELLANTS DURING AGING

Wang Xuanjun Wang Zeshan

(School of Chemical Engineering, NUST, Nanjing 210094)

**ABSTRACT** The dependance of mechanical properties on interfacial bonding strength of two kinds of coated single base propellants during their aging was studied. It is concluded that the interfacial bonding strength of coated single propellant can effectively be improved by absorbing nitroglycerin (NG) and makes it non-debonding after aging under different temperature, which agrees with the requirements of low-temperature coefficient propellants to reach the optimum ballistic effect.

**KEYWORDS** aging, coated propellant, mechanical property.



**作者简介** 王焯军 (Wang Xuanjun), 1965 年出生于山东寿光, 1987 年毕业于西安市第二炮兵工程学院, 同年留校任教。1994 年考入南京理工大学攻读博士学位, 师从我国著名发射药专家王泽山教授, 主要从事发射药装药新技术研究工作。已发表论文 20 余篇。