

文章编号:1006-9941(2024)08-0795-09

包覆微孔球扁药的结构与性能

周港澳^{1,2},陶忠安³,范文豪^{1,2},丁亚军^{1,2}

(1. 南京理工大学 化学与化工学院, 江苏 南京 210094; 2. 南京理工大学 特种能源材料教育部重点实验室, 江苏 南京 210094; 3. 黑龙江北方工具有限公司, 黑龙江 牡丹江 157000)

摘要: 球扁药是中小口径和轻武器的主要装药,其能量释放渐增性的控制方法一直是研究的热点。通过超临界二氧化碳微发泡的内部微孔增燃与流化床包覆的表面包覆阻燃相耦合,构筑了能量释放精准可控的乙基纤维素(EC)包覆微孔球扁药,利用扫描电镜和红外光谱研究其微观结构与组成,采用密闭爆发器等分析其燃烧和贮存性能。结果表明:包覆微孔球扁药表面结构完整、致密,当包覆时间从5 min增加到30 min时,包覆层的质量分数从2.32%增加到9.79%,对应的膜厚从7 μm 增加到33 μm ;相比于原药,包覆时间10 min的包覆微孔球扁药,其初始活度 L_0 和最大活度 L_m 分别降低了62.34%和55.61%,燃烧渐增性特征值 A_{L-B} 为 $1.30 \text{ MPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$;加速老化试验表明,包覆微孔球扁药的燃烧性能变化较小,在75 $^\circ\text{C}$ 老化14 d后,老化样品与未处理的原始样品的 $p-t$ 和 $L-B$ 曲线基本保持一致,表明EC包覆微孔球扁药具有优异的贮存稳定性。

关键词: 球扁药;表面包覆;核壳结构;燃烧渐增性;贮存稳定性

中图分类号: TJ55;O64

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2024180

0 引言

发射药作为武器发射、推进的动力能源,以燃烧的方式释放化学能对外做功^[1]。以球扁药为代表的小粒发射药具有流散性好、装填密度大、生产成本低等特点,是中小口径和轻武器的主要装药之一,其燃烧渐增性是提高弹丸初速、武器勤务性能,降低烟雾、残渣、噪声等有害发射现象的核心关键技术,因此具有高渐增特性的球扁药是当前发射药领域研究的热点与重点。

根据发射药的结构与理化特征,钝感、包覆、脱硝、微孔等方法是实现控制其化学能释放规律的主要切入点。在发射药表面钝感或包覆“惰性”材料可降低燃烧初期燃气生成速率^[2],是实现发射药燃烧渐增性的主要方法。迄今为止,发射药中常用的钝感剂有樟脑^[3]、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、二硝基甲苯(DNT)^[4]等。

Brodman等^[5]系统研究了DBP在枪用球形药中的应用,提出了一种预测该钝感剂扩散深度的方法。但这些都属于小分子钝感剂,易迁移引起弹道不稳定,成为发射药突出问题之一。与小分子物质相比,高分子钝感剂具有更加优异的抗迁移性^[6],郑双等^[7]以聚酯作为高分子钝感剂,处理后的发射药能量释放呈现出明显的渐增性。刘少武等^[8]采用高分子聚酯NA作为钝感剂提升了抗迁移特性。Liang等^[9]设计并制备了用于钝感球形发射药的新型复合含能钝感剂(ECDA),与原始发射药相比,使用ECDA钝感处理的发射药使弹丸平均速度提高了 $93.4 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$,最大膛压降低了19 MPa。但高分子钝感剂扩散能力弱,钝感层深度和分布一致性难以控制。为解决钝感剂的使用带来的问题,肖忠良等^[10]使用脱硝策略成功制备出梯度硝基球扁发射药,其火焰强度较DBP钝感发射药降低了80%以上。Li^[11]等采用水合肼对球扁药进行表面脱硝处理制得梯度硝基球扁药,在膛压基本不变的情况下,弹丸初速提高了 $76.7 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 。但是对于含有NG等硝酸酯类小分子增塑剂的双基或三基发射药来说,脱硝过程会影响增塑剂在发射药内部的均匀分散,从而使其易于发生迁移,影响发射药的贮存稳定性。微孔发射药

收稿日期:2024-07-07;修回日期:2024-08-12

网络出版日期:2024-08-16

作者简介:周港澳(1998-),男,硕士研究生,主要从事微孔球扁药包覆研究。e-mail:zga@njjust.edu.cn

通信联系人:丁亚军(1990-),男,副研究员,硕士生导师,主要从事发射药及装药研究。e-mail:dyl@njjust.edu.cn

引用本文:周港澳,陶忠安,范文豪,等. 包覆微孔球扁药的结构与性能[J]. 含能材料,2024,32(8):795-803.

ZHOU Gang-ao, TAO Zhong-an, FAN Wen-hao, et al. Structure and Properties of Coated Microporous Oblate Spherical Propellant[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2024, 32(8):795-803.

技术是一种基于燃烧面积和燃烧速度共同渐增的原理来实现发射药能量渐增释放的方法,不会引起发射药组分变化。应三九等^[12-14]通过超临界二氧化碳(SC-CO₂)发泡技术制备了具有梯度微孔结构的球扁药。但微孔发射药表面燃烧速率过快,在瞬时就能达到较高的膛内压力,影响了作战安全性。

针对中小口径武器用钝感球扁药、梯度硝基球扁药、微孔球扁药存在的诸多问题,具有“核-壳”结构的包覆球扁药是一种极具潜力的解决方案。Manning^[15]采用可固化聚合物形成稳定包覆层结构,有效抑制贮存老化问题。严启龙教授在“核-壳”结构含能材料方面取得了众多突出成果,满足含能材料能量释放的不同需求^[16-17]。但是对于小尺寸球扁药,由于尺寸小、表面能大、具有自发团聚的趋势,传统方法难以实现对其包覆,基于此,本研究将SC-CO₂微发泡与流化床表面包覆相结合,构筑能量释放精准可控的梯度乙基纤维素(EC)包覆微孔球扁药,该球扁药尺寸均一、燃烧渐增性好、贮存稳定性优良,解决钝感剂迁移问题和微孔球扁药动态活度过大问题,为球扁药在中小口径和轻武器中的应用提供了理论和技术基础。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

双基球扁药,工业级,泸州北方化学工业有限公司;二氧化碳,高纯,南京文达特种气体有限公司;EC乳液,自制;去离子水,自制。电子密度天平,FA1004J,上海越平科学仪器(苏州)制造有限公司;动态蒸汽吸附仪,DVS-Resolution,英国Surface Measurement Systems公司;扫描电子显微镜,SEM,Regulus-8100,日本Hitachi公司;傅里叶变化红外光谱仪,Nicolet IS10,美国Thermo Fisher Scientific公司;超临界流体发泡装置,HA,南通市华安超临界萃取有限公司;激光共聚焦拉曼光谱仪,In Via,英国RENISHAW公司;密闭爆发器,20mL,咸阳宝丰机械厂。

1.2 样品制备

首先基于超临界发泡技术制备微孔球扁药:准确称量(10±0.1)g的球扁药样品放入无纺布袋中,然后将装好的样品放入高压反应釜中,利用SC-CO₂发生装置将高压反应釜内压力升到预设的压力15 MPa,将高压反应釜转移至温度为40℃的水浴锅中保温12 h,然后将高压釜从水浴锅中取出并打开泄压阀,在20 s内完成卸压并打开高压釜,取出样品并放置在20℃环

境中解吸附10 min,随后放入85℃的水浴锅中进行发泡处理,发泡完毕后迅速将样品转移至20℃水中进行冷却定型。最后将样品置于55℃水浴烘箱中干燥72 h得到微孔球扁药。

然后基于流化床包覆技术制备包覆微孔球扁药:用电子天平称量(10±0.1)g的微孔球扁药并将其加入到包覆室内,启动仪器使放置在其中的发射药颗粒完全流化,接着将制备的固含量为15%的EC乳液与流化床蠕动泵进行连接,开启蠕动泵对包覆室中球扁药持续包覆一定时间,最后将获得的样品进行筛选,过滤掉团聚样品,将剩余样品置于55℃的水浴烘箱中干燥48 h,获得包覆微孔球扁药。

相关样品制备条件如表1所示。

表1 包覆微孔球扁药制备工艺条件

Table 1 Process conditions for the preparation of flat drugs with coated microporous spheres

| sample | foaming time / min | wrapping time / min | aging time / d |
|------------|--------------------|---------------------|----------------|
| original | 0 | 0 | 0 |
| F10 | 10 | 0 | 0 |
| S0-10 | 0 | 10 | 0 |
| F10-10 | 10 | 10 | 0 |
| F10-20 | 10 | 20 | 0 |
| F10-30 | 10 | 30 | 0 |
| F10-10-3d | 10 | 10 | 3 |
| F10-10-5d | 10 | 10 | 5 |
| F10-10-7d | 10 | 10 | 7 |
| F10-10-14d | 10 | 10 | 14 |

1.3 性能测试与表征

质量增长率测试:包覆微孔球扁发射药的质量增长率(c)指包覆完成后包覆层占基体发射药质量的百分数,其在包覆前后的质量变化由上海越平科学仪器(苏州)制造有限公司生产的电子密度天平进行测试,精度为0.1 mg,每组样品平行测试3次,由式(1)进行计算:

$$c = \frac{m - m_0}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中, m 为包覆后颗粒的总质量,g; m_0 为包覆前颗粒的质量,g。

微观结构测试:通过扫描电子显微镜(SEM,Regulus-8100,日本日立公司)来表征样品的表面和截面微观形态。采用集成在布鲁克Xflash 6l60系统中的检测器对样品的截面进行MAPPING分析。获取包覆微

孔球扁药的表面、剖面的微观结构。

化学结构测试:包覆微孔球扁药的表面化学结构通过傅立叶变化红外光谱(ATR模式, Nicolet 10, 美国 Thermo Scientific 公司)进行测试。采用衰减全反射(ATR)附件,获取包覆前后、不同工艺条件制备的包覆微孔球扁发射药的红外吸收特征峰,扫描范围为 $4000\sim 550\text{ cm}^{-1}$,扫描测试次数设置为3次。

抗吸湿性测试:使用动态水蒸气吸附技术(DVS-Resolution, Surface Measurement Systems 公司,英国)测定包覆前后、不同工艺制备的包覆微孔球扁药的抗吸湿性。实验在 $(25\pm 0.1)\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的恒温条件下进行,相对湿度(RH)以10%为单位递增,直至90% RH。当样品质量变化率低于 $0.002\text{ \%}\cdot\text{min}^{-1}$ 持续10 min后,记录样品的平衡含水量(EMC)。

堆积密度测试:参照 GJB770B-2005 火药试验方法中第 402.1 条,采用标准量筒法对各样品的堆积密度进行测定。具体操作为,在室温下,采用精密电子天平准确称量一定量的样品,将其倒入容积为 10 mL,精度为 0.1 mL 的已知质量量筒中,盖好量筒,以 3 s 一个周期的速度上下晃动量筒 5 次,然后采用木勺轻敲量筒壁使药粒实现完全堆积,随后不断重复上述操作,至发射药颗粒完全装填满量筒,每个样品平行测量三次,取平均值。颗粒的堆积密度由式(2)表示:

$$\rho_b = \frac{m_2 - m_1}{V} \quad (2)$$

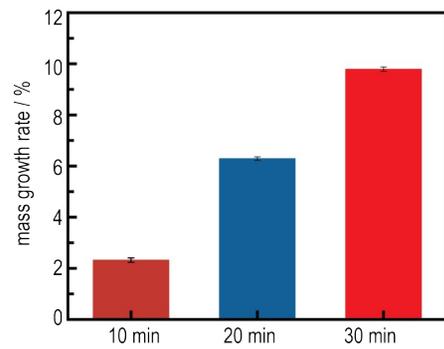
式中, ρ_b 为试样的堆积密度, $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$; m_1 为量筒的质量, g; m_2 为量筒和样品的质量和, g; V 为量筒在 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的容积, mL。

燃烧性能测试:密闭爆发器容积 20 mL,装填密度 $0.2\text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$,点火压力为 10.98 MPa。

2 结果与讨论

2.1 包覆微孔球扁药的质量增长率

不同包覆时间制备的包覆微孔球扁药质量增长率如图 1a 所示,包覆前后样品的宏观形貌如图 1b 所示。由图 1b 可知,包覆微孔球扁药不存在任何团聚和粘壁现象,这说明流化床包覆技术可以很好地解决传统小尺寸发射药在包覆过程中的自团聚问题。此外,图 1a 显示,随着包覆时间的不断延长,包覆层的质量分数有了明显增长,当包覆时间为 30 min 时,包覆层的质量分数已经达到了 9.79%,这表明采用的流化床包覆技术可以很好的实现对微孔球扁药的表面进行包覆并对



a. coating time vs. mass growth rate



b. sample before and after coating

图 1 包覆时间与质量增长率的关系及包覆前后样品实物图

Fig. 1 The relationship between coating time and mass growth rate and sample before and after coating

包覆层的含量进行调控。

2.2 包覆微孔球扁药的微观结构

采用扫描电子显微镜对制备的包覆微孔球扁药的表观和内部形貌进行了分析,结果如图 2 所示。经过表面包覆处理后,药粒的表面明显变得更为粗糙(图 2a、c、e)。同时,从局部放大图 2b、d、f 可以看出,乙基纤维素乳液包覆体系经过流化床包覆处理后能在微孔球扁药表面形成完整、连续的包覆层。从包覆微孔球扁药的截面形貌图可以清晰地看到包覆微孔球扁药呈现出明显的“核-壳”结构,壳层与基体微孔球扁药之间的界面结合紧密,无明显的缝隙。随着包覆时间的延长,包覆层的厚度逐渐增加,从 10 min 时的 $7\text{ }\mu\text{m}$ 增加到 30 min 时的 $33\text{ }\mu\text{m}$,与质量增长率相对应,这说明采用流化床能够实现包覆微孔球扁药的制备。

2.3 包覆微孔球扁药的化学结构

通过傅立叶变换红外光谱分析包覆处理前后微孔球扁药样品的表面化学结构,结果如图 3 所示。由图 3 看出 original 和 F10 样品的傅立叶变换红外光谱具有相似的结构,这说明发泡过程对球扁药的化学结构不会造成明显的影响。通过比较相同包覆体系在不同包覆时间下获得的包覆微孔球扁药的红外光谱图,可以

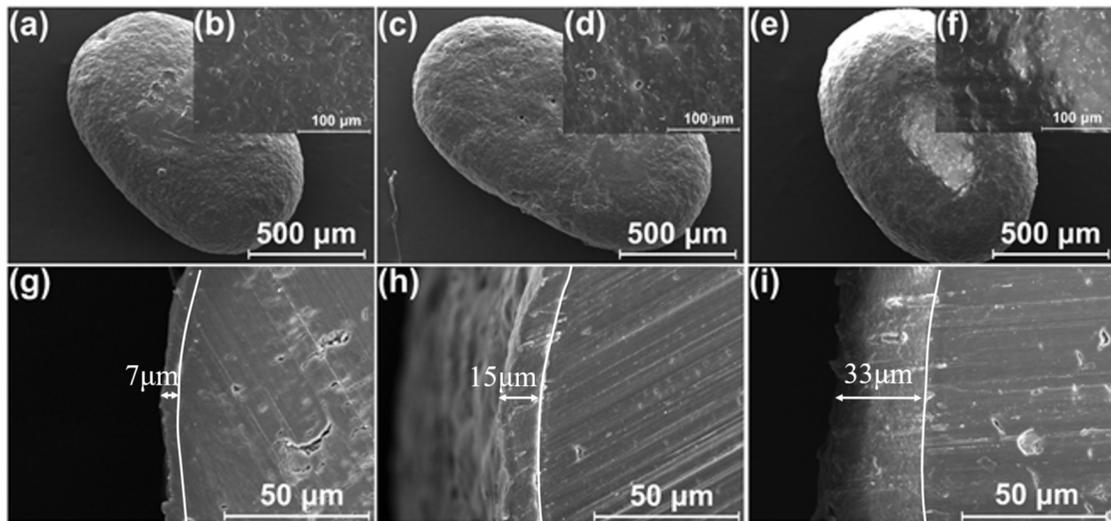


图2 包覆微孔球扁药的外观和截面形貌

Fig.2 Appearance and cross section morphology of coated microporous spheres

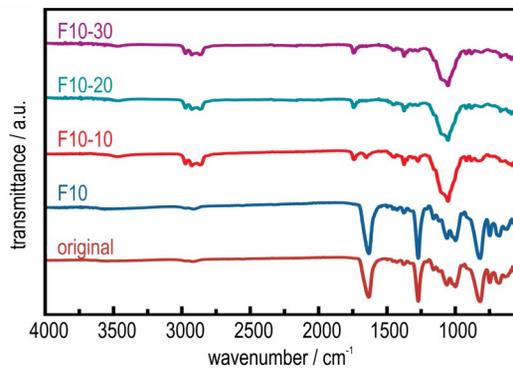


图3 包覆前后发泡球扁药的ATR红外谱图

Fig.3 ATR spectra of flat propellant of foam ball before and after coating

看出,经过包覆处理 10 min 后,微孔球扁药中硝酸酯基的特征吸收峰的强度发生了非常明显的降低。此外,可以清楚地看到包覆发射药中与各种 C—H 键伸缩振动相关的吸收峰强度有所增加,在 1742 cm^{-1} 处出现了明显的羰基的伸缩振动峰,这是包覆层中所含有的增塑剂的特征吸收峰。同时样品的羟基峰强度显著增强。此外,可以看到包覆处理时间为 10 min 和 30 min 样品 F10-10, F10-30 的傅立叶变换红外光谱具有相似的结构,这表明在包覆处理时间为 10 min 时已可以确保微孔球扁药表面被完全包覆,这也就证实了流化床可以很好的实现在微孔发射药表面的完整均匀包覆。

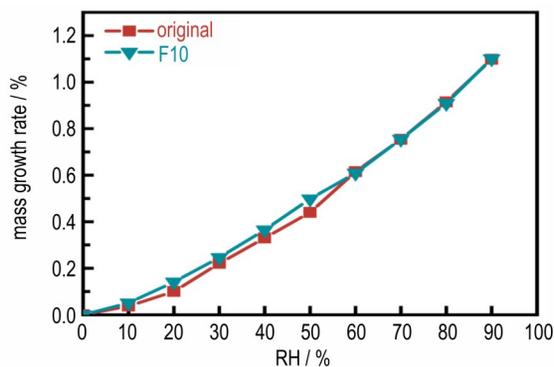
2.4 包覆微孔球扁药的抗吸湿性

为研究包覆微孔球扁药抗吸湿性,采用动态蒸汽吸附(DVS)技术测量和分析了在不同相对湿度环境下,发泡和表面包覆处理对球扁药吸湿性能的影响,结

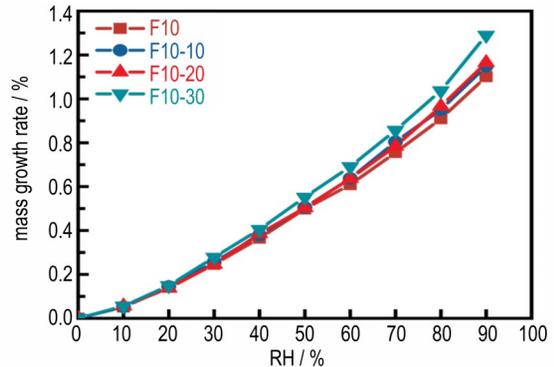
果如图 4 所示。从图 4a 可以看出,与球扁药相比,微孔球扁药在不同湿度,特别是在较低的湿度环境下,具有较高的吸湿量。这是因为发泡会使球扁药形成皮层密实、内部大量微孔的“皮-芯”结构,虽然制备的 F-10 样品外层存在一定厚度的密实皮层,但是其内部形成的大量泡孔致使体系较原药易吸湿。同时,对于包覆微孔球扁药来说,从图 4b 中可以看出,当包覆时间为 10 min 和 20 min 时,微孔球扁药的抗吸湿性有了一定程度的提高,但是提升幅度有限,而当包覆时间进一步延长至 30 min 后,相较于微孔球扁药,包覆发射药样品的吸湿程度有了较明显的增长。以相对湿度为 90% 为例, F10 的 EMC 值为 1.10%, 而 F10-30 的 EMC 值增长至 1.29%, 增大了约 17.17%, 这是由于包覆时间延长导致吸水率更大的包覆层占药粒整体的质量分数增大,从而使得样品的吸湿率上升。此外,随着包覆时间的增长,结构相对松散的表层厚度增加,对水分的吸收能力增大,也会导致样品吸湿率上升。但相比于发射药整体质量,其吸湿量仍较低,因此包覆微孔球扁药具有相对良好的抗吸湿性。

2.5 包覆微孔球扁药的堆积密度

包覆微孔球扁药的尺寸对于其堆积密度具有显著的影响,而堆积密度的大小直接影响到药粒的燃烧性能、内弹性性能等,因此研究了发泡和包覆时间对包覆微孔球扁药的装填密度的影响,结果如图 5 所示。由图 5 可知,球扁药的堆积密度为 $(1.026 \pm 0.001)\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。相比于球扁药,微孔球扁药的堆积密度有一定程度降低,为 $(1.015 \pm 0.001)\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。包覆微孔球扁药的堆



a. the drug and foam ball flat propellant



b. the foam ball flat propellant coated at different times

图4 原药和发泡球扁药的EMC值随相对湿度的变化

Fig.4 Changes of EMC values of drug and different foam ball flat propellant with relative humidity

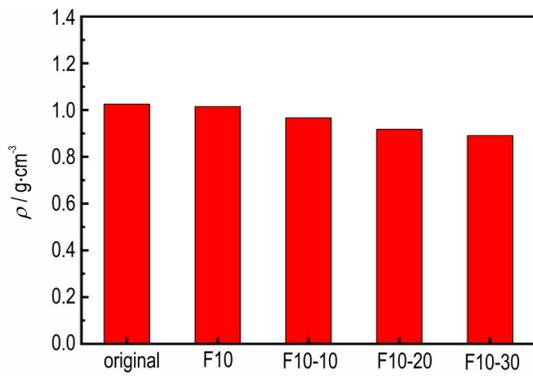


图5 包覆微孔球扁药堆积密度

Fig.5 Stacking density of coated microporous oblate spherical propellant

积密度会进一步降低,且随着包覆时间的增加逐渐降低,当包覆时间延长至30 min后,F10-30样品的堆积密度降低至 $(0.891 \pm 0.001) g \cdot cm^{-3}$ 。这是因为随着包覆时间的延长,包覆层厚度增加,包覆球扁药的尺寸增加,颗粒间的静摩擦力增大,颗粒堆积后的孔隙率增加,从而导致包覆球扁药的堆积密度降低。另一方面,经过包覆处理后,球扁药的真密度会有一定程度上的降低,相比于原样的 $1.602 g \cdot cm^{-3}$,F10-30的真密度降低到 $1.513 g \cdot cm^{-3}$,这也是导致包覆球扁药堆积密度下降的一个重要原因。

2.6 包覆微孔球扁药的燃烧性能

通过密闭爆发器试验研究包覆微孔球扁药的静态燃烧性能,图6为各样品的压力 p -时间 t 、动态活度 L -相对压力 B 曲线。由图6中的曲线可知,与未经处理的球扁药相比,微孔球扁药的压力和动态活度明显增大,燃烧时间缩短。这主要是由于微孔发射药在进行内部发泡处理后,微孔发射药中出现大量的泡孔,这一方面使得药粒的可燃面积增大,另一方面在颗粒内部

形成孔道,这些孔道的存在改变了燃烧过程中药粒内部的传热传质过程,使得燃烧时产生的气相产物和热量以对流燃烧的形式向内传递,极大地提高了微孔球扁药的燃速,增大了药粒的气体生成速率,进而提高了药粒的压力和动态活度,缩短了药粒的燃尽时间。此外,从图6b和表2可以观察到,相较于未处理的球扁药,微孔球扁药的 B_m 值增大,其燃烧过程体现出了一定的能量释放渐增性, ΔL 和燃烧渐增性特征值 $A_{L,B}$ 为 $0.73 MPa^{-1} \cdot s^{-1}$ 和 $1.13 MPa^{-1} \cdot s^{-1}$,这是因为在燃烧过程中,微孔引起的燃烧面积增加在一定程度上减少了球扁药减面燃烧特性,此外,发泡过程会从球扁药中萃取出约3.4%的溶质^[21],主要成分为硝化甘油,会使微孔球扁药呈现出一定的能量梯度分布,进而使微孔球扁药体现一定的能量释放渐增性。但微孔球扁药的燃烧压力和动态活度过大,对于武器的使用安全性和使用寿命都会造成威胁。

从图6和表2的结果中可以看出,包覆10 min后得到的F10-10样品的动态活度 L 和最大燃烧压力 p_m 有了明显降低,最大活度 L_m 与初始活度 L_0 的差值 ΔL 和燃烧渐增性特征值 $A_{L,B}$ 都有了显著增大, ΔL 和 $A_{L,B}$ 分别增长至 $1.54 MPa^{-1} \cdot s^{-1}$ 和 $1.30 MPa^{-1} \cdot s^{-1}$ 。此外与S0-10样品相比,F10-10的 p_m 和 L_m 值增大,分别增长至 $274.16 MPa$ 和 $7.53 MPa^{-1} \cdot s^{-1}$ 。 t_m 值减小,为 $3.60 ms$ 。 B_m 、 ΔL 和燃烧渐增性特征值 $A_{L,B}$ 也了显著增大,分别增长至 0.34 、 $1.54 MPa^{-1} \cdot s^{-1}$ 和 $1.30 MPa^{-1} \cdot s^{-1}$,这表明通过外层包覆阻燃和内部微孔增燃相耦合的方法可以实现球扁药更加优异的能量释放渐增性。同时,如图6和表2所示,对于包覆微孔球扁药来说,随着包覆时间的延长,样品的膛压和动态活度降低,燃烧时间延长, t_m 值从F10-10的 $3.60 ms$ 增加至F10-30

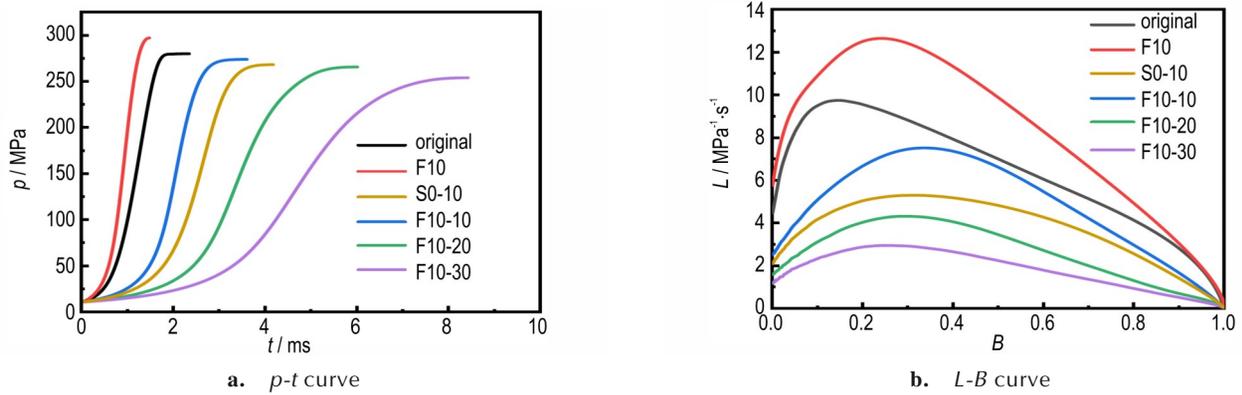


图6 包覆微孔球扁药的燃烧性能

Fig.6 Combustion performance of coated microporous oblate spherical propellant

表2 包覆微孔球扁药的燃烧特性参数

Table 2 Combustion characteristic parameters of coated microporous oblate spherical propellant

| sample | p_m / MPa | t_m / ms | $L_0 / \text{MPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ | $L_m / \text{MPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ | B_m | $\Delta L / \text{MPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ | $A_{L,B} / \text{MPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ |
|----------|--------------------|-------------------|---|---|-------|--|---|
| original | 280.34 | 2.34 | 9.76 | 9.76 | 0.15 | 0 | 0 |
| F-10 | 297.42 | 1.47 | 11.93 | 0.24 | 0.24 | 0.73 | 1.13 |
| S0-10 | 268.42 | 4.17 | 4.71 | 5.31 | 0.31 | 0.61 | 0.84 |
| F10-10 | 274.16 | 3.60 | 5.99 | 7.53 | 0.34 | 1.54 | 1.30 |
| F10-20 | 265.94 | 6.01 | 3.67 | 4.33 | 0.29 | 0.66 | 0.59 |
| F10-30 | 254.20 | 8.42 | 2.67 | 2.96 | 0.35 | 0.29 | 0.58 |

Note: p_m is the maximum combustion pressure. t_m is the time to reach the maximum combustion pressure. L_0 is the dynamic activity value for $B=0.15$. L_m is the maximum value of L . B_m is the relative pressure where the L_m is. ΔL is the combustion enhancement value, $\Delta L=L_m-L_0$. $A_{L,B}$ is the combustion asymptotic eigenvalue.

的 8.42 ms, B_m 值整体上有增大, 但 ΔL 和燃烧渐增性特征值 $A_{L,B}$ 出现了一定程度的降低, 当包覆时间延长至 30 min, ΔL 从 F10-10 的 $1.54 \text{ MPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 减小至 $0.29 \text{ MPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $A_{L,B}$ 值从 F10-10 的 $1.30 \text{ MPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 降低至 $0.58 \text{ MPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 这说明随着包覆时间的延长, 包覆微孔球扁药的能量释放渐增性有所减弱。

上述结果的出现与包覆微孔球扁药的燃烧机制有

关, 如图 7 所示。包覆微孔球扁药的燃烧主要包括三个过程, 在燃烧初期, 主要为表面惰性包覆层的燃烧, 燃烧中期为微孔球扁药的皮层燃烧过程, 燃烧后期则为微孔球扁药的微孔区域的燃烧过程, 如图 7b 所示。包覆过程中, 由于球扁药的侧面表面积比端面大, 在喷涂过程中更容易被包覆液包裹覆盖形成包覆层, 因此侧面包覆层厚度比端面层更厚, 这会导致燃烧过程中

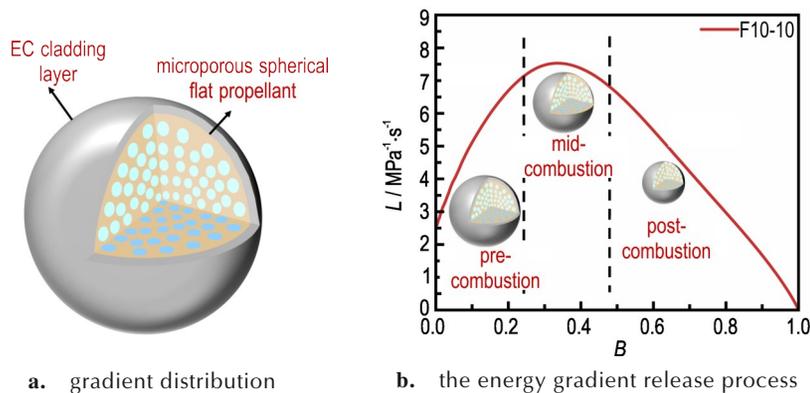


图7 核壳结构梯度分布图与能量梯度释放过程

Fig.7 Gradient distribution of core-shell structure and the energy gradient release process

端面先燃尽暴露出基体药粒,而侧面还未完全燃尽,随着燃烧过程的进行,基体暴露的面积增大,燃速逐渐增大,弥补了燃面降低所带来的燃气生成速率减小的问题,从而实现了燃烧初期包覆微孔球扁药的能量释放渐增性。而随着燃烧的进行,在包覆层燃尽后,微孔发射药的密实皮层率先被点燃释放燃气,随着燃烧的深入,药粒内层的孔状结构开始燃烧,整体的相对燃面面积和对流燃烧程度增大,燃气释放速率增大,从而体现出能量渐增性释放。因此,整体来说,其具有相较于单一包覆球扁药和微孔球扁药来说更为有利的燃烧性能。同时,当包覆时间过长时,在流化滚动包覆过程中,药粒端面和侧面的厚度可能会逐渐趋于一致,从而致使整体的燃烧渐增性降低,致使燃速和燃面的耦合过程失去效应,导致包覆微孔球扁药的能量释放渐增性降低。

2.7 包覆微孔球扁药的贮存稳定性

包覆微孔球扁药从整体结构上包括包覆层、基体药粒以及界面三部分,在贮存过程中,包覆层材料的脱落、老化以及分子链的运动是不可避免的,此外球扁药内部的NG在热冲击过程中也可能在浓度梯度的影响下向包覆层中进行迁移进而影响包覆球扁药的理化性质,最终对包覆微孔球扁药贮存稳定性产生影响,燃烧性能是表达其贮存稳定性的一种方法,肖忠良^[18-20]对钝感剂在发射药中的扩散与迁移行为进行过详细研究,通过分子动力学、加速老化和密爆试验获得钝感剂迁移对发射药燃烧性能的影响规律,建立了钝感发射药安全使用寿命的评价方法。本研究为获得包覆微孔球扁药贮存稳定性相关数据,选取F10-10包覆微孔球扁药样品,将其在75℃的油浴烘箱中存储,取出老化3 d、5 d、7 d、14 d的样品,采用密闭爆发器实验来检测加速老化前后的包覆微孔球扁药的燃烧性能,得到 $p-t$ 曲线和 $L-B$ 曲线,结果如图8所示。由图8和表3可以观察到,与原始的F10-10样品相比,在加速老化时间保持在14 d内时,老化样品与未处理的原始样品的 $p-t$ 和 $L-B$ 曲线基本保持一致,样品的燃烧行为和燃烧规律并没有发生明显变化,老化时间为7 d时, p_m 变化最大,为-4.79 MPa,减小1.80%,老化时间为5 d时, L_m 变化最大,增加了0.28 MPa \cdot s $^{-1}$ 。随着老化过程的进行,包覆发射药的 p_m 和 L_m 都没有发生明显的变化,且不随老化时间的增加而产生规律的变化,这说明制备的包覆微孔球扁药具有良好的贮存稳定性,延长发射药的安全使用寿命。

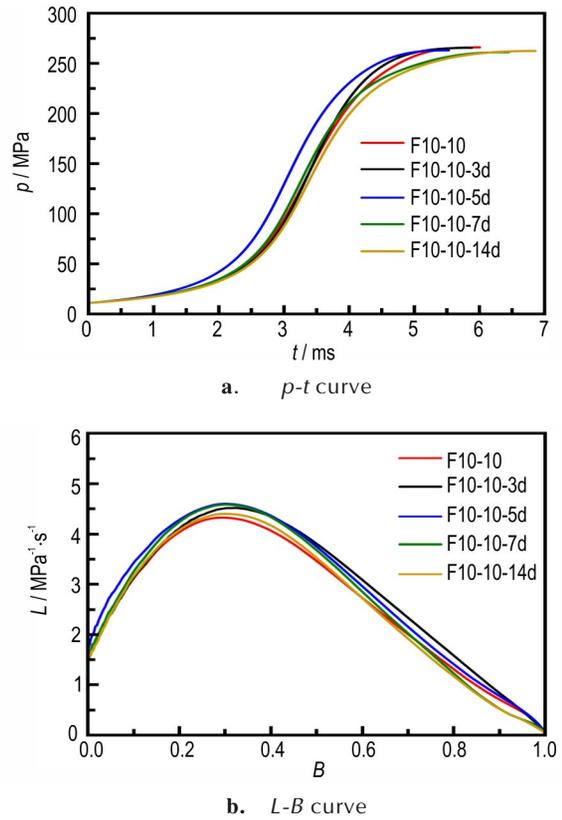


图8 老化后包覆微孔球扁药的燃烧性能

Fig.8 Combustion performance of coated microporous oblate spherical propellant after aging

表3 老化后包覆微孔球扁药的燃烧特性参数

Table 3 Combustion characteristic parameters of coated microporous oblate spherical propellant after aging

| sample | p_m / MPa | t_m / ms | B_m | L_m / MPa \cdot s $^{-1}$ | ΔL / MPa \cdot s $^{-1}$ |
|------------|----------------|---------------|-------|----------------------------------|---------------------------------------|
| F10-10 | 265.94 | 6.01 | 0.29 | 4.33 | - |
| F10-10-3d | 265.47 | 5.88 | 0.31 | 4.52 | 0.19 |
| F10-10-5d | 263.00 | 5.53 | 0.30 | 4.61 | 0.28 |
| F10-10-7d | 261.15 | 6.45 | 0.30 | 4.59 | 0.26 |
| F10-10-14d | 262.32 | 6.86 | 0.30 | 4.41 | 0.08 |

3 结论

采用SC-CO₂微发泡的内部微孔增燃与流化床包覆的表面包覆阻燃相耦合的方法,设计了能量释放渐增性的包覆微孔球扁药,通过扫描电镜、红外光谱等手段证实了流化床可以较好实现球扁药的表层包覆,同时利用密闭爆发器等研究了该包覆微孔发射药的燃烧性能和贮存稳定性。得到主要结论如下:

(1)当包覆时间从5 min增加至30 min时,包覆

层的质量分数从2.32%增至9.79%,对应膜厚从7 μm 增加到33 μm ,说明流化床包覆技术能够实现包覆球扁药的制备。

(2)相比于原药,包覆10 min的微孔球扁药的初始活度 L_0 和最大活度 L_m 分别降低了62.34%和55.61%,燃烧渐增性特征值 A_{L-B} 明显增大,从0增长至 $1.304 \text{ MPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,表明包覆微孔球扁药具有良好的燃烧渐增性。其在燃烧初期,主要为表面惰性包覆层的燃烧,燃烧中期为微孔球扁药的皮层燃烧过程,燃烧后期则为微孔球扁药的微孔区域燃烧过程。

(3)加速老化后EC包覆球扁药的燃烧性能变化较小,75 $^{\circ}\text{C}$ 老化14 d后,老化样品与未处理的原始样品的 $p-t$ 和 $L-B$ 曲线基本保持一致,样品的燃烧行为和燃烧规律没有发生明显的变化,表明EC包覆微孔球扁药具有良好的贮存稳定性。

参考文献:

- [1] 王泽山,何卫东,徐复铭. 火炮发射药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 Wei-dong, XU Fu-ming, et al. Gunpowder charge design principles and techniques[M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 2014.
- [2] WANG Y, ZHU W, DI J, et al. Study on the analysis method on ballistic performance of deterred propellant with large web size in large caliber artillery[J]. *Defence Technology*, 2018, 14(5): 522-526.
- [3] DAHIWALE S, BHONGALE C, ROY S, et al. Studies on ballistic parameters of di-butyl phthalate-coated triple base propellant used in large caliber artillery gun ammunition[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2019, 37(1): 98-109.
- [4] WALSH M, HEWITT A. Energetic residues from field disposal of gun propellants[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 173(1-3): 115-122.
- [5] BRODMAN B W, SIPIA JR J A, SCHWARTZ S. Diffusion of deterrents into a nitrocellulose matrix. An example of diffusion with interaction [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1975, 19(7): 1905-1909.
- [6] BRODMAN B, DEVINE M, FINCH R, et al. Autoradiographic determination of the dinbutyl phthalate concentration profile in a nitrocellulose matrix[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1974, 18(12): 3739-3744.
- [7] 郑双,刘波,于慧芳,等. 钝感三基发射药的燃烧性能[J]. 含能材料, 2010, 18(6): 677-680.
ZHEN Shuang, LIU Bo, YU Hui-fang, et al. Combustion characteristics of desensitized triple base propellant [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(6): 677-680.
- [8] 刘少武,刘波,郑双,等. 高分子钝感剂在两种发射药中的迁移性能[J]. 含能材料, 2010, 18(6): 635-638.
LIU Shao-wu, LIU Bo, ZHENG Shuang, et al. Migration performance of polymer deterrent in two kinds of pro Chinese *Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(6): 635-638.
- [9] LIANG H, DING Y, LI S, et al. Combustion performance of spherical propellants deterred by energetic composite deterring agents[J]. *ACS Omega*, 2021, 6(20): 13024-13032.
- [10] 肖忠良,丁亚军,李世影,等. 发射药表层梯度硝基裁剪方法与效应[J]. 中国材料进展, 2022, 41(2): 92-97.
XIAO Zhong-liang, DING Ya-jun, LI Shi-ying, et al. Gradient tailoring method and effect of nitro gradiently distributed propellant[J]. *Materials China*, 2022, 41(2): 92-97.
- [11] LI S, CHEN H, LI Y, et al. Surface denitration structure on dynamic combustion performance and muzzle flame of mixed nitrate gun propellant[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2023, 48(9): 93-105.
- [12] 应三九,许复铭. 发射药超临界发泡微孔制备技术研究[J]. 兵工学报, 2013, 34(8): 1028-1036.
YING San-jiu, XU Fu-ming. Research on supercritical fluid foaming technology for preparation of microcellular foamed propellant[J]. *Acta Armamentarii*, 2013, 34(8): 1028-1036.
- [13] 陈西如,应三九,肖正刚. 超临界 CO_2 制备微孔球扁药的研究[J]. 兵工学报, 2012, 33(5): 534-539.
CHEN Xi-ru, YING San-jiu, XIAO Zheng-gang. Research on preparation of microfoam oblate spherical propellants by supercritical CO_2 [J]. *Acta Armamentarii*, 2012, 33(5): 534-539.
- [14] DING Y, YING S, XIAO Z, et al. Microcellular oblate propellant with skin-core structure deterred by Poly (neopentanediol adipate) [J]. *Central European Journal of Energetic Materials*, 2020, 17(1): 49-65.
- [15] 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.
- [16] HE W, TAO B, YANG Z, et al. Mussel-inspired polydopamine-directed crystal growth of core-shell n-Al@PDA@CuO metastable intermixed composites[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 369: 1093-1101.
- [17] HE W, AO W, YANG G, et al. Metastable energetic nanocomposites of MOF-activated aluminum featured with multi-level energy releases[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 381: 122623.
- [18] 丁银凤,梁昊,丁亚军,等. DBP和NA在发射药中扩散性能分子动力学模拟[J]. 含能材料, 2021, 29(1): 53-61.
DING Yin-feng, LIANG Hao, DING Ya-jun, et al. Molecular dynamics simulation of DBP and NA diffusion properties in gun propellant [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2021, 29(1): 53-61.
- [19] 张勇,丁亚军,肖忠良. 双基球扁药中的钝感剂迁移现象及其对燃烧性能的影响[J]. 含能材料, 2021, 29(3): 220-227.
ZHANG Yong, DING Ya-jun, XIAO Zhong-liang. Migration phenomenon of deterrent in double-base oblate spherical propellant and its influence on combustion performance [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2021, 29(3): 220-227.
- [20] 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.

[21] 张一鸣. 结构微孔球扁药的制备与研究[D]. 南京:南京理工大学, 2017.

ZHANG Yi-ming. Preparation and investigation of structured microcellular oblate spherical propellants[D]. Nanjing : Nanjing University of Science and Technology, 2017.

Structure and Properties of Coated Microporous Oblate Spherical Propellant

ZHOU Gang-ao^{1,2}, TAO Zhong-an³, FAN Wen-hao^{1,2}, DING Ya-jun^{1,2}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China; 2. Key Laboratory of Special Energy Materials, Ministry of Education, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China; 3. Heilongjiang North Tools Co., LTD, Mudanjiang 157000, China)

Abstract: Oblate spherical propellant is the main charges for small and medium caliber and light weapons, and the method of controlling its progressive properties has consistently been a hot research topic. The ethyl cellulose (EC)-coated microporous gun propellant was developed by combining internal microporous combustion enhancement using SC-CO₂ and the surface coating flame retardant via fluidized bed coating, resulting in precise and controllable energy release. Scanning electron microscopy and infrared spectroscopy were applied to investigate the microstructure and composition, and the closed bomb device was used to analyze the combustion and storage performance. The results showed that the coated microporous gun propellant exhibited surface structural integrity and density. The mass fraction of the coating layer increased from 2.32% to 9.79% when the coating time was increased from 5 min to 30 min, and the corresponding film thickness increased from 7 μm to 33 μm. Compared with the original gun propellant, the initial and maximum activities L_0 and L_m of the microporous gun propellant with 10 min coating time were reduced by 62.34% and 55.61%, respectively, with an A_{L-B} characteristic value of 1.304 MPa⁻¹·s⁻¹. Accelerated aging tests showed minimal changes in the combustion performance of the coated spherical propellant. The $p-t$ and $L-B$ curves of the aged samples were consistent with those of the untreated samples after aging at 75 °C for 14 days. This indicated that the EC-coated microporous gun propellant exhibits excellent storage stability.

Key words: propellant; coating; core-shell structure; high progressive property; storage stability

CLC number: TJ55;O64

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2024180

(责编:姜梅)