

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2021.03.011

典型湿度条件下某双基发射药的安全储存寿命预估^{*}

胡敏恩^① 李 芳^② 宋立骞^① 刘大斌^① 潘 峰^{①②} 钱 华^{①③}

①南京理工大学化工学院(江苏南京,210094)

②国家民用爆破器材质量监督检验中心(江苏南京,210094)

③特种能源材料教育部重点实验室(江苏南京,210094)

[摘 要] 弹药装配过程中需要控制湿度以避免静电危害。为了确保火炸药安全储存寿命预估的准确性,加速老化试验中应加入湿度条件。以某双基发射药为研究对象,以装药工房湿度上限(相对湿度 75%)作为其老化湿度条件,考察湿度封装及裸药干燥条件下样品的失效模式及预估寿命。结果表明:两种试验条件下,样品的机械感度、热分解温度均无显著变化;初始燃速随老化时间的增加而增大,但达到的最大压力不变;安定剂含量随老化时间的增加而明显下降。以安定剂质量分数消耗 50% 为失效判据,该双基发射药 30 ℃、75% 湿度封装与裸药干燥条件下的安全储存寿命分别为 9.7 a 和 11.4 a,表明壳体内部的微湿度环境对药剂的安全储存寿命具有显著影响。

[关键词] 发射药;加速老化试验;安全储存寿命;Berthelot 方程

[分类号] TQ562

Safety Storage Life Estimation of a Double Base Propellant under Typical Humidity

HU Min'en^①, LI Fang^②, SONG Liqian^①, LIU Dabin^①, PAN Feng^{①②}, QIAN Hua^{①③}

① School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology (Jiangsu Nanjing, 210094)

② China National Quality Supervision Testing Center for Industrial Explosive Materials (Jiangsu Nanjing, 210094)

③ Key Laboratory of Special Energy Materials, Ministry of Education (Jiangsu Nanjing, 210094)

[ABSTRACT] During the assembly process of ammunition, humidity should be controlled to avoid electrostatic hazards. In order to ensure the accuracy of safe storage life estimation of explosives, humidity conditions should be added in the accelerated aging test. Taking a double base gun propellants as the research object, and using the upper limit of the humidity (relative humidity 75%) in the charging workshop as the aging humidity condition, failure mode and estimated storage life of the samples were investigated under humidity packaging and drying conditions. The results show that, under the two test conditions, mechanical sensitivity and thermal decomposition temperature of the samples have no significant changes. Initial burning rate increases with the aging time, but the maximum pressure reached does not change. Content of stabilizer decreases significantly with the increase of aging time. Taking 50% consumption of the stabilizer as the failure criterion, the safe storage life of the double base gun propellant is 9.7 a and 11.4 a respectively under the packaging conditions of 30 ℃, 75% humidity and drying. It shows that the micro-humidity environment in the shell has a significant effect on the safe storage life of the propellants.

[KEYWORDS] gun propellant; accelerated aging test; safe storage life; Berthelot equation

引言

发射药在储存过程中会受到湿度、温度、酸碱

度、机械冲击等各种因素的影响^[1-3],从而产生老化现象。研究发射药的储存老化性能,能够为准确预测发射药的储存寿命和制定相应的防老化措施提供依据,对保证武器装备的安全性能、提高经济效益具

^{*} 收稿日期:2020-10-09

第一作者:胡敏恩(1995 -),男,硕士研究生,主要从事火炸药老化性能研究。E-mail:huminen@njust.edu.cn

通信作者:钱华(1981 -),男,研究员,主要从事火炸药配方及工艺研究。E-mail:qianhua@njust.edu.cn

有重要意义^[4-7]。

近年来,国内外学者对发射药的安全储存寿命做了广泛研究。Boulkadid 等^[8]研究了球形双基发射药燃速随老化时间的变化情况。顾妍等^[9]采用恒温加速老化试验对某三基发射药进行寿命预估。胡哲等^[10]研究了温度对发射药比热容影响的规律。Tirak 等^[11]研究了不同老化时间的球形双基发射药燃烧速率与活度之间的关系。上述研究均把温度作为老化过程中的唯一变量,未能准确模拟药剂的实际储存环境,准确性有待商榷。

某双基发射药以硝化棉(NC)和硝化甘油(NG)为主要成分,具有高能和高燃速特点,主要应用于小口径枪弹中。发射药装药时会将微量水汽封装进弹壳内,故储存寿命的主要影响因素为环境温度及装配时工房的湿度。对该双基发射药进行加速老化试验,分别考察湿度封装及裸药干燥条件下样品感度、燃烧性能及安定剂含量的变化规律^[12],明确湿度条件对样品失效模式及安全储存寿命的影响,为该类发射药的安全储存寿命预估提供参考。

1 试验

1.1 试剂与仪器

某双基发射药,主要成分为邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、NG、NC、2[#]中定剂,泸州北方化学工业有限公司;溴化钾、溴酸钾、硫代硫酸钠、盐酸、乙醚和乙醇等,均为化学纯。

恒温烘箱,昆山科美斯机电设备有限公司;落锤仪、摩擦仪,中国科学院大连化学物理研究所;DSC1型差示扫描量热仪,梅特勒-托利多公司;密闭爆发器测试系统,爱迪塞恩公司。

1.2 加速老化试验

某双基发射药制备成型后,直接装配成弹药。鉴于该发射药装配工房湿度控制范围为 65% ~ 75%,从严考虑,封装时相对湿度取 75%^[13]。

参考 GJB770B—2005,模拟发射药装药条件进行加速老化试验。首先考察在 71 ℃、75%湿度条件下封装和裸药干燥样品的退化规律,用于确定失效模式及相应的性能退化数据;其次考察 51、61、81 ℃下样品典型失效模式的性能退化规律。

1.3 机械感度测试

撞击感度测定根据 GJB770B—2005 方法 601.2 中的特性落高法;摩擦感度测定根据方法 602.1 中的爆炸概率法。

撞击感度的测试条件:落锤质量 2 kg,药量

(30.0 ± 2.0) mg,室温 18 ℃,相对湿度 36%。

摩擦感度的测试条件:落锤质量 1.5 kg,药量 (20.0 ± 1.0) mg,表压 2.45 MPa,摆角 80°,室温 21 ℃,相对湿度 58%。

1.4 DSC 测试

根据 GJB770B—2005 方法 502.1 安全性和相容性。坩埚类型为不锈钢,氮气气氛,升温速率为 10 ℃/min。

1.5 燃烧性能测试

参照 GJB770B—2005 方法 703.1 密闭爆发器试验。采用 100 cm³ 高压密闭爆发器本体,装填密度为 0.2 g/cm³,点火压力为 10.98 MPa,点火药包采用 2[#] NC,每个药包质量 1.1 g,采样频率为 1 MHz。

1.6 安定剂相对含量测试

GJB770B—2005 中,按照方法 102.1 提取有效成分;依据方法 210.1 测定安定剂的相对含量。

2 结果与讨论

2.1 机械感度随老化时间的变化

表 1 ~ 表 2 为发射药的机械感度随老化时间的变化情况。

表 1 不同装药条件下发射药的撞击感度

Tab. 1 Impact sensitivity of the propellant under different charging conditions cm

老化时间/d	71 ℃、75% 湿度封装	71 ℃ 裸药干燥
0	57.9	57.9
10	57.4	56.8
20	56.3	57.1
30	57.2	56.7
60	55.7	56.2

表 2 不同装药条件下发射药的摩擦感度

Tab. 2 Friction sensitivity of the propellant under different charging conditions %

老化时间/d	71 ℃、75% 湿度封装	71 ℃ 裸药干燥
0	16	16
10	18	12
20	20	12
30	16	20
60	14	16

由表 1、表 2 可知,老化试验后,双基发射药机械感度仍处于同一水平。含能材料受冲击或摩擦时,部分区域(例如内部空隙、杂质、密度间断处等)受到机械作用,从而形成热点。火药装药在老化过

程中,由于硝酸酯的分解、小分子扩散、组分升华、颗粒间摩擦等因素,可能在内部形成空隙,从而增大热点的形成几率,导致机械感度上升。然而,该双基发射药在机械感度方面没有明显变化。分析认为,该种药型颗粒小,比表面积大,受到外界冲击时,作用力沿发射药表面迅速传递,单位表面承受的作用力减小,阻止了热量传递,使热点不易生成;同时,样品表面涂覆有石墨,使得其对外界冲击的缓冲作用大,这也是机械感度维持在较低水平的原因。

2.2 热感度

表 3 是样品在不同老化条件下的热分解特征参数。表 3 中, θ_0 是起始分解温度, θ_p 是最大分解温度。由表 3 可知,样品的最大分解温度在 198 ~ 201 $^{\circ}\text{C}$ 之间,对应着 NC 和部分 NG 的分解^[14]。可以看出,不同老化条件下,样品的热分解特征参数无显著差异,说明该双基发射药的热稳定性较好。75% 湿度封装及裸药干燥条件下,样品的热分解参数均处在同一水平,故 75% 湿度封装对该双基发射药的热分解温度无明显影响。

表 3 不同老化条件下发射药的热分解特征参数

Tab.3 Thermal decomposition characteristic parameters of the propellant under different aging conditions			
样品	老化时间/d	$\theta_0/^{\circ}\text{C}$	$\theta_p/^{\circ}\text{C}$
原样	0	194.10	200.43
	10	195.25	200.41
	20	193.86	199.24
	30	195.64	200.67
	60	193.12	200.35
75% 湿度封装	10	193.76	198.54
	20	195.21	200.36
	30	194.59	199.28
	60	194.76	199.52
裸药干燥	10	193.76	198.54
	20	195.21	200.36
	30	194.59	199.28
	60	194.76	199.52

2.3 燃烧性能

由图 1 可知,随着老化时间的延长,双基发射药初始燃烧压力逐渐增大,但最大燃烧压力不变。这是由于随着老化的进行,发射药中的钝感剂逐渐由外向内迁移,药粒外部钝感剂含量减少,抑制燃烧作用减弱,导致起始燃速增加,压力增大。老化后的最大燃烧压力没有变化,说明不同老化状态对发射药的能量组分无影响,稳定性较好。

处理数据并作 $L-B$ 曲线,如图 2 所示。
由图 2 可知:随着老化时间增加,曲线起始部分逐渐上升;当发射药表面钝感剂迁移时,表面的抑制燃速作用减弱,造成初始燃速上升,表现为曲线上

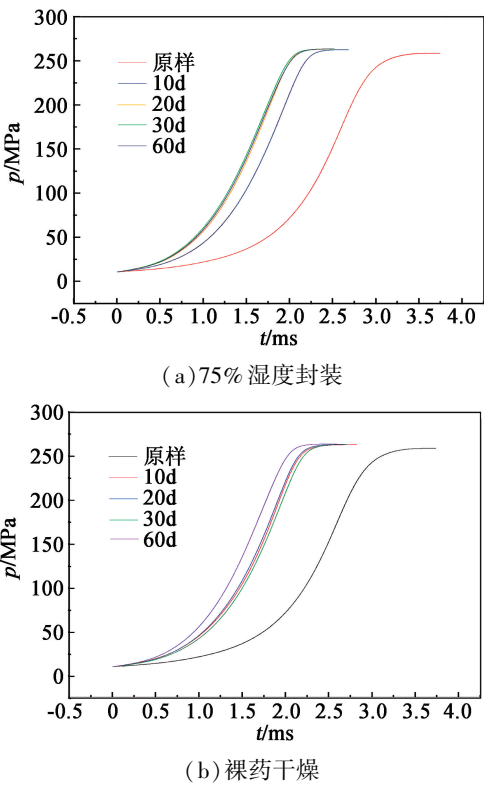


图 1 不同老化条件下发射药的 $p-t$ 曲线
Fig.1 $p-t$ curves of the propellant under different aging conditions

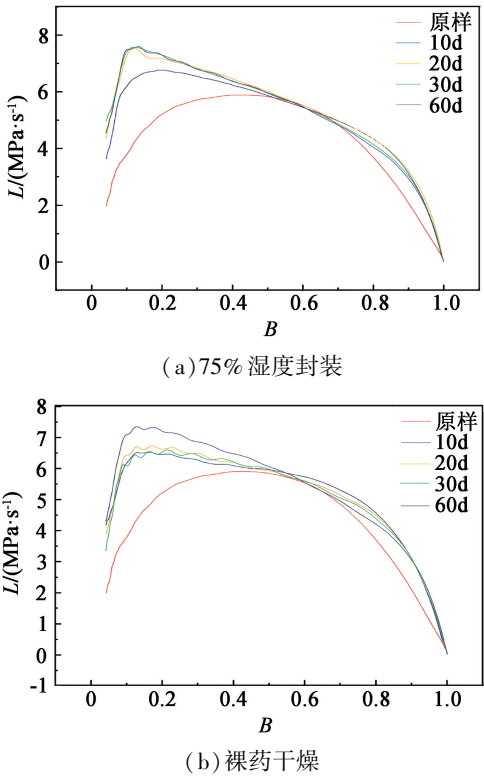


图 2 不同老化条件下发射药的 $L-B$ 曲线
Fig.2 $L-B$ curves of the propellant under different aging conditions

升;当钝感剂迁移平衡时,燃烧渐增性丧失,发射药

呈现减面燃烧特性。结果表明,湿度封装和裸药干燥两种情况下样品的 $p-t$ 及 $L-B$ 曲线未出现显著差异,故湿度封装对发射药起始燃速无明显影响。

2.4 安定剂含量随时间的变化

表 4 为安定剂含量的变化情况。
表 4 不同装药条件下安定剂的质量分数

Tab. 4 Mass fraction of stabilizer under different charging conditionss %

老化时间/d	71 ℃ ,75% 湿度封装	71 ℃ 裸药干燥
0	100	100
10	79.31	81.68
20	55.76	58.28
30	31.93	35.88
60	—	—

由表 4 可知:随着老化时间的延长,安定剂的含量下降;且相同温度下,75%湿度封装样品中的安定剂比裸药干燥时下降得快。因此,安定剂含量的损失是双基发射药的失效模式。进一步测试 51、61、71、81 ℃ 时的安定剂含量的变化情况,如图 3。

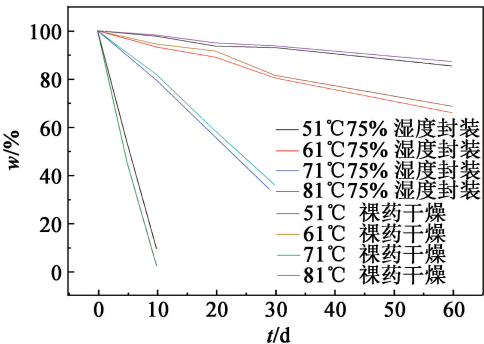
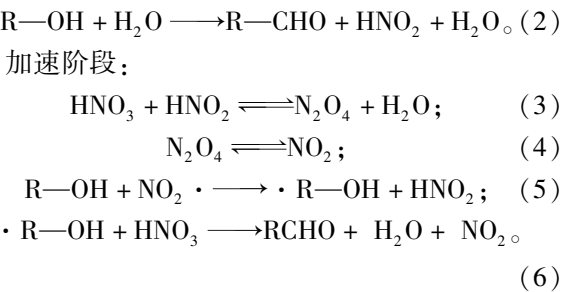
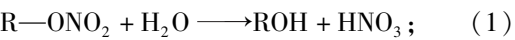


图 3 安定剂质量分数随老化时间的变化曲线
Fig. 3 Curves of mass fraction of stabilizer changing with aging time

老化温度越高,安定剂的含量下降得越快。相同老化时间条件下,湿度越大,老化过程中安定剂的含量下降得越快。这是由于在高温储存的过程中,硝酸酯类物质的化学键断裂,产生的氮氧化物会加速硝酸酯的分解^[15]。在反应前期,由于安定剂能够吸收此类氮氧化物,故随着老化时间的延长,安定剂的相对含量下降,此时 NO₂ 自催化作用微弱。湿度封装条件下,体系内有一定的水汽,并且水分子的横截面积很小,能够透过发射药的表面渗入内部,与 NO₂ 反应生成硝酸和亚硝酸,这时 H⁺ 会加速硝酸酯的分解^[16-17]。因此,湿度封装条件下安定剂含量下降得较快,导致发射药安全寿命缩短。

起始阶段:



利用软件处理,得到不同老化温度过程中安定剂含量的线性回归方程。

51 ℃ 湿度封装:

$$w = -0.24t + 99.71, R^2 = 0.98; \quad (7)$$

61 ℃ 湿度封装:

$$w = -0.57t + 99.28, R^2 = 0.98; \quad (8)$$

71 ℃ 湿度封装:

$$w = -2.28t + 100.91, R^2 = 0.99; \quad (9)$$

81 ℃ 湿度封装:

$$w = -9.77t + 99.95, R^2 = 0.99; \quad (10)$$

51 ℃ 裸药干燥:

$$w = -0.21t + 99.91, R^2 = 0.99; \quad (11)$$

61 ℃ 裸药干燥:

$$w = -0.51t + 99.75, R^2 = 0.97; \quad (12)$$

71 ℃ 裸药干燥:

$$w = -2.16t + 101.32, R^2 = 0.96; \quad (13)$$

81 ℃ 裸药干燥:

$$w = -9.06t + 99.52, R^2 = 0.98. \quad (14)$$

式中: w 为安定剂质量分数,%; t 为老化时间,d。
以安定剂的质量分数消耗 50% 为发射药寿命的终点,得到不同装药条件下的储存寿命,见表 5。

表 5 不同老化温度下发射药的安全储存寿命

Tab 5 Safe storage life of the propellant under different aging temperatures

老化温度/℃	75% 湿度封装	裸药干燥
51	207.1	237.7
61	86.5	94.3
71	22.3	23.6
81	5.1	5.5

按 GJB2005—770B 方法 506.1,采用 Berthelot 方程计算某双基发射药常温下的安全储存寿命:

$$\theta = A + B \lg \tau. \quad (15)$$

式中: τ 为加热时间,d; θ 为老化温度,℃; A 、 B 为有关系数。

其中, A 、 B 可由式(16)、式(17)求得:

$$A = \frac{\sum_{i=1}^n (\theta_i - B) \cdot \sum_{i=1}^n \lg \tau_i}{n}; \quad (16)$$

$$B=\frac{n\cdot\sum_{i=1}^n(\lg\tau_i\cdot\theta_i)-\sum_{i=1}^n\lg\tau_i\cdot\sum_{i=1}^n\theta_i}{n\cdot\sum_{i=1}^n(\lg\tau_i\cdot\theta_i)^2-(\sum_{i=1}^n\lg\tau_i)^2}。$$

(17)

用 Berthelot 方程进行拟合,得到方程:
75% 湿度封装时,
 $\theta=94.77-18.24\lg t,R^2=0.98;$ (18)
裸药干燥时,
 $\theta=95.02-17.96\lg t,R^2=0.98。$ (19)
式中: θ 为老化温度,℃; t 为老化时间,d。

以安定剂的质量分数下降 50% 为失效判据,由式(18)、式(19)可外推,温度为 30℃、75% 湿度封装与裸药干燥条件下,该发射药的安全储存年限分别为 9.7 a 和 11.4 a。

3 结论

1) 该双基发射药在温度-湿度耦合加速老化试验条件下,样品机械感度和热分解温度均无显著变化;初始燃速随老化时间的增加而增大,但样品达到的最大压力不变;安定剂的含量随老化时间的增加而明显下降。
2) 与裸药干燥相比,75% 湿度封装条件下样品的性能退化速率更高。
3) 该双基发射药的失效模式是安定剂损失。以安定剂的质量分数消耗 50% 为失效判据,该双基发射药在 30℃时、75% 湿度封装与裸药干燥条件下的安全储存寿命分别为 9.7 a 和 11.4 a。
4) 弹药壳体内部的微湿度环境对药剂的安全储存寿命具有显著的影响。加速老化试验条件中应加入湿度条件,确保安全储存寿命预估的准确性。

参 考 文 献

[1] 刘杰, 罗天元, 黄文明, 等. 发射药储存寿命预测技术研究进展[J]. 装备环境工程, 2011, 8(6): 38-42, 90.
LIU J, LUO T Y, HUANG W M, et al. Research progress in prediction techniques of propellant storage life [J]. Equipment Environmental Engineering, 2011, 8 (6): 38-42, 90.
[2] TRACHE D, TARCHOUN A F. Stabilizers for nitrate ester-based energetic materials and their mechanism of action; a state-of-the-art review[J]. Journal of Materials Science, 2018, 53(1): 100-123.
[3] 衡淑云, 韩芳, 周继华, 等. 高能发射药有效安定剂消耗反应动力学研究[J]. 含能材料, 2008, 16(5):

494-497.
HENG S Y, HAN F, ZHOU J H, et al. The kinetics of the effective stabilizer consumption reaction in high energy gun propellants[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2008, 16(5): 494-497.
[4] 杨建兴, 许灿啟, 杨伟涛. 叠氮硝胺发射药与赛璐珞药盒长储稳定性研究[J]. 爆破器材, 2019, 48(2): 32-36.
YANG J X, XU C Q, YANG W T. Study on storage stability of azidonitramine propellants with celluloid charge case[J]. Explosive Materials, 2019, 48(2): 32-36.
[5] HEIL M, HICKMANN J, MÜLLER C. Thermal characterization of naturally aged propellants[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2019, 44(6): 687-695.
[6] 罗天元, 周堃, 余淑华, 等. 国外弹药储存寿命试验与评价技术概述[J]. 装备环境工程, 2005, 2(4): 17-22.
LUO T Y, ZHOU K, YU S H, et al. Summarization on foreign ammunition storage life test and evaluation technology [J]. Equipment Environmental Engineering, 2005, 2(4): 17-22.
[7] 衡淑云, 韩芳, 张林军, 等. 硝酸酯火药安全储存寿命的预估方法和结果[J]. 火炸药学报, 2006, 29(4): 71-76.
HENG S Y, HAN F, ZHANG L J, et al. Estimation method and results of safe shelf life for nitrate ester propellants[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellents, 2006, 29(4): 71-76.
[8] BOULKADID M K, LEFEBVRE M H, JEUNIEAU L, et al. Burning rate of artificially aged solid double-base gun propellants [J]. Journal of Energetic Materials, 2019, 38(1): 1-19.
[9] 顾妍, 张冬梅, 张林军, 等. 某三基发射药储存寿命的预估方法[J]. 火炸药学报, 2017, 40(1): 91-96.
GU Y, ZHANG D M, ZHANG L J, et al. Method of predicting the storage life of a tri-base gun propellant[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellents, 2017, 40 (1): 91-96.
[10] 胡哲, 江劲勇, 路桂娥, 等. 温度对发射药比热容影响规律研究[J]. 装备环境工程, 2015, 12(6): 76-79, 113.
HU Z, JIANG J Y, LU G E, et al. Temperature dependence of the specific heat capacity of propellant[J]. Equipment Environmental Engineering, 2015, 12(6): 76-79, 113.
[11] TIRAK E, MONIRUZZAMAN M, DEGIRMENCI E, et al. Closed vessel burning behavior and ballistic properties of artificially-degraded spherical double-base propel-

- WANG X G. Emulsion explosives[M]. 2nd ed. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2008.
- [2] 黄丽芹. 测试乳化炸药水相溶液析晶点的几点建议[J]. 鸡西大学学报, 2007, 7(1): 42-43.
- HUANG L Q. Several advices on how to test emulsion explosive's crystalline temperature of the solution of the aqueous phase[J]. Journal of Jixi University, 2007, 7(1): 42-43.
- [3] 马耀川. 全连续化乳化生产线影响炸药爆炸性能的几个因素[J]. 爆破器材, 2010, 39(5): 20-21.
- MA Y C. Several factors affecting the performance of emulsion explosive in continuous production line[J]. Explosive Materials, 2010, 39(5): 20-21.
- [4] 石葱岭. 硝酸铵水溶液析晶点测试误差分析及对策[J]. 煤矿爆破, 2014(3): 32-33.
- SHI C L. Measurement error analysis of ammonium nitrate solution crystallization and solutions[J]. Coal Mine Blasting, 2014(3): 32-33.
- [5] 张茂煜. 水相析晶点对乳化炸药稳定性的影响[J]. 爆破器材, 2003, 32(6): 14-17.
- ZHANG M Y. The influence of crystallization point of water phase on the stability of emulsion explosives[J]. Explosive Materials, 2003, 32(6): 14-17.
- [6] 汪宏祥, 曲桂梅, 黄文尧, 等. 模拟 W/O 法测乳化炸药水相析晶点的研究[J]. 爆破器材, 2016, 45(5): 42-45.
- WANG H X, QU G M, HUANG W Y, et al. Study on the crystallization point of water phase of emulsion explosive by simulating W/O method[J]. Explosive Materials, 2016, 45(5): 42-45.
- [7] PATNAIK P. Handbook of inorganic chemicals[M]. New York: McGraw-Hill, 2002.
- lands stabilized with diphenylamine[J]. Thermochimica Acta, 2019, 680: 178347.
- [12] 刘子如, 邵颖惠, 任晓宁, 等. 预估火炸药寿命的数学模型及其计算[J]. 火炸药学报, 2016, 39(2): 1-7.
- LIU Z R, SHAO Y H, REN X N, et al. Mathematical models and its calculations for predicting the life of explosives and propellants[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2016, 39(2): 1-7.
- [13] 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): 627-631.
- SONG L Q, LIU D B, QIAN H, et al. Aging life evaluation of a tri-base gun propellant[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2018, 41(6): 627-631.
- [14] 贾昊楠, 安振涛, 路桂娥, 等. 某新型改性双基推进剂的热安全性[J]. 固体火箭技术, 2014, 37(5): 662-665, 683.
- JIA H N, AN Z T, LU G E, et al. Thermal safety of one new-type CMDB propellant[J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2014, 37(5): 662-665, 683.
- [15] 刘子如. 火炸药老化失效模式及机理[J]. 火炸药学报, 2018, 41(5): 425-433.
- LIU Z R. Failure modes and failure mechanisms for aged propellants and explosives[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2018, 41(5): 425-433.
- [16] CHIN A, ELLISON D S, POEHLEIN S K, et al. Investigation of the decomposition mechanism and thermal stability of nitrocellulose/nitroglycerine based propellants by electron spin resonance[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2007, 32(2): 117-126.
- [17] 张军, 路桂娥, 庄钰. 环境湿度对双基发射药热分解的影响[J]. 四川兵工学报, 2008, 29(6): 53-55.