

改善发射药力学性能方法研究进展

王永强 杨慧群 韩进朝

(中北大学环境与安全工程学院,中北大学地下目标毁伤技术国防重点学科实验室,太原 030051)

摘 要 对近年来国内外提升发射药力学性能的研究方法和手段进行综述和归纳。介绍了发射药静态力学性能表征方法以及提升发射药力学性能的方法。重点从基础配方设计、固体填料的优化、添加剂和工艺手段 4 个方面介绍了各种方法的研究机理和研究结果。通过对比各种方法对发射药力学性能的提升效果,提出未来改善发射药静态力学性能的方法和发展趋势。

关键词 静态力学性能,抗冲击性能,包覆,键合剂

Study progress in method for improving the mechanical property of gun propellant

Wang Yongqiang Yang Huiqun Han Jinchao

(School of Environment and Safety Engineering, Fundamental Science on Target Damage Technology Laboratory, The North University of China, Taiyuan 030051)

Abstract The research methods of improving the mechanical properties of gun propellant at home and abroad in recent years were summarized and reviewed. The methods of characterizing the static mechanical properties and improving the mechanical properties of gun propellant were introduced. It's the focus of introducing the mechanism and results of the various research methods from four aspects: the basic formula design, the optimization of solid fillers, additives and preparation technology. The methods and tendency to improve the static mechanical properties of gun propellant were put forward by comparing the effect in improving mechanical properties of gun propellant. 29 references were attached.

Key words static mechanical property, impact resistance, coating, bonding agent

随着武器系统的不断发展,发射药的研究随之向高能、低易损性和优异力学性能等方向发展。因此,国内外专家学者通常通过在粘结剂基体中加入大量的高能固体填料(如黑索金 RDX、1,4-萘醌 NQ、六硝基六氮杂异伍兹烷 CL-20 等)以制备高能发射药^[1-3]。随着发射药粘结剂基体中固体填料含量的增加,粘结剂与固体填料颗粒间出现了巨大的界面,当发射药在受到外力作用时,在界面处粘结剂容易从固体颗粒表面剥离,即“脱湿”现象^[4]。发射药在武器系统中使用时的受力情况非常复杂,其燃烧状态下环境压强最高可达 600MPa。其低温(火药的初始环境温度为 -40℃)力学性能较常温(20℃)大幅下降,容易致使发射药药料变脆,甚至发生膛炸。因此,要保证发射药的燃烧规律在燃烧过程中不被破坏,同时在加工、运输、贮存和使用过程

中其结构不发生形变,发射药必须具有足够的力学强度^[5-6]。

笔者介绍了发射药静态力学性能的表征手段,并对国内外改善发射药静态力学性能的方法进行了归纳总结,提出了改善发射药静态力学性能的研究方向。

1 发射药力学性能表征

发射药力学性能是指发射药在受到各种载荷作用时发生形变和破坏的性质。发射药是一种以高聚物为基本粘结剂组成的高分子复合材料。因此,其力学性能主要取决于粘结剂的力学性能^[7]。

发射药的力学性能主要分为动态力学性能和静态力学性能。动态力学性能的检测方法有 Hopkinson 压杆法^[8]、气体动力炮法^[9]、Charpy 式冲击实

基金项目:国防科技预先研究项目(40406020104)

作者简介:王永强(1993-),男,硕士研究生,主要研究方向为发射药的制备与性能研究。

验^[10]以及其他模拟发射药在膛内运动及受力过程的方法。静态力学性能检测方法则主要以冲击、抗拉伸和抗压缩为主。

1.1 摆锤冲击实验

摆锤冲击实验^[11](以简支梁为例)原理是抬高一定角度的摆锤因其自身重力下摆,在此过程中摆锤的重力势能转化为动能。摆臂长度、摆锤质量和摆角等因素直接影响摆锤到达最低点时的动能大小。通过安装在摆锤上的传感器获得冲击前的摆锤扬角与冲击后的摆锤升角,根据能量守恒原理,可计算出撞击过程消耗的能量。即发射药试样的抗冲击强度等于撞击过程消耗的能量除以试样断口处截面积,见式(1)^[12]。

$$\alpha_{nk} = \frac{A_{nk}}{\pi R^2 \pi r^2} \times 10^3 \quad (1)$$

式中, α_{nk} 为试样抗冲击强度, kJ/m^2 ; A_{nk} 为试样断裂所消耗的冲击能, J ; R 为试样外半径, mm ; r 为试样内孔半径, mm 。

1.2 抗拉伸实验

抗拉伸实验原理是在一定的温度、湿度和拉伸速率下,在试样轴向上施加拉伸载荷的作用,使试样以一定速度伸长,直到破坏,测出每一个时间点所加载荷的大小和相应试样标线间的伸长,得到负荷-形变曲线,通过该曲线得到应力-应变曲线^[12]。最大抗拉伸强度可表达为式(2)。

$$\delta_m = \frac{F_m}{A} \quad (2)$$

式中, δ_m 为最大抗拉强度, J ; F_m 为试样瞬间所遭受载荷, N ; A 为试样的原始横截面积, m^2 。

1.3 抗压缩实验

抗压强度能反映出材料的刚性,一般来说要求发射药高温不软。抗压缩实验的原理是在一定的温度、湿度和压缩速率下,对试样加载轴向载荷的作用,使试样发生形变,直到破坏甚至屈服,测出每一个时间点所加载荷的大小和试样的高度,得到负荷-形变曲线,进而得到压缩应力-应变曲线^[12],抗压强度用压缩应力表征,见式(3)。

$$\sigma = \frac{F}{S} \quad (3)$$

式中, σ 为试样抗压强度, J ; F 为试样瞬间所遭受载荷, N ; S 为试样的原始横截面积, m^2 。

2 改善发射药力学性能的方法

发射药的力学性能主要受温度、载荷冲击速率和载荷冲击强度的影响。其中,低温使药料变脆和

高速冲击是造成发射药性能变差的主要原因。因此,要提高发射药的力学性能,主要是改善其抗压缩强度和冲击韧性。国内外研究者主要通过发射药基础配方的优化、固体填料的优化、工艺手段的改进和加入粘结剂、键合剂等方法提升发射药力学性能^[13-15]。

2.1 基础配方优化

基础配方优化是指改变发射药基础配方中组分如硝化棉(NC)的含量配比或者调节 NC 含氮量等方法以提升发射药力学性能。赵毅等^[16]研究了混棉组成、含氮量和混棉含量对高能硝胺发射药力学性能的影响。结果表明用皮罗棉代替 3# NC 后,发射药的力学性能尤其是抗冲击强度明显增加;改变含氮量和增加硝化棉含量均能提高发射药力学性能。张远波等^[17]以 NC 基高能发射药为基础研究了以皮罗棉代替 3# NC 制备的发射药的抗冲击性能。研究表明当皮罗棉部分取代 3# NC,发射药抗冲击强度较空白试样最大提高了 55.4%;当皮罗棉全部取代 3# NC 时,抗冲击强度提高了 90.86%。

基础配方优化只能在原有配方的基础之上做微小改进,从而达到改善发射药力学性能的目的。因此,这种方法不仅对提高发射药力学性能是有限的,同时也限制了能量的提升。

2.2 固体填料的优化

为满足现代化战争的需要,目前国内外对发射药的研究主要是:添加含能增塑剂或键合剂以提高发射药的力学性能,向发射药中加入高能固体颗粒或使用新型含能组分以提高发射药能量因此研究固体填料的加入对发射药力学性能的影响规律将有利于改善发射药的力学性能。杨佩桦^[18]通过落锤冲击实验研究了常温条件下 RDX 含量对高能硝胺发射药抗冲击性能的影响。研究表明温度一定时硝胺发射药的抗冲击强度随着 RDX 含量的增加而增强;但当 RDX 含量增加到一定值,其抗冲击性能会随着 RDX 含量的增加呈下降趋势。这是因为 RDX 颗粒不断增加,会导致颗粒聚集现象的产生。此时,当其受到外界冲击力作用时,大量 RDX 晶体颗粒从粘结剂集体上脱离而形成大量“空穴”。此“空穴”在降低硝胺发射药的力学强度的同时还会在力的作用下形成局部应力集中现象,导致发射药韧性降低。王奥等^[19]研究了含粒度为 $0.5\mu\text{m}$ 、 $7.6\mu\text{m}$ 和 $100\mu\text{m}$ RDX 的改性单基发射药的抗压缩和抗冲击性能。研究表明发射药抗压缩和抗冲击强度均随着 RDX 粒度的增大而降低。这是由于 RDX 粒度较大

时改性单基发射药在其受到冲击后,RDX 颗粒易与粘结剂发生脱粘。王峰等^[20]研究了 FOX-7 含量对发射药抗冲击性能的影响,研究表明 FOX-7 的加入可以提升发射药的抗冲击强度;且发射药试样高温、常温和低温抗冲击强度均随着 FOX-7 含量的增加而增大。这是由于 FOX-7 含有的大量硝基和氨基能形成大量的分子间和分子内氢键,同时也能同粘结剂基体 NC 上的羟基形成大量氢键。在受到冲击力作用时,硝化棉分子链段的分子内转动及韧性变形能力增强,同时使发射药抗冲击性能增强。

当发射药受到载荷作用时,固体填料可将应力分散传递而削弱原来硝化棉体系中大分子间的作用力,从而可以在一定程度上改善发射药的力学性能。但是,随着固体填料颗粒的引入,发射药在受到载荷作用的同时,其与硝化棉的粘结剂间的界面结合容易被破坏,粘附失效而导致粘结剂从高能添加剂表面脱离,最终影响高能固体颗粒对发射药力学性能的补强作用^[21]。因此,发射药与粘结剂界面的微观结构对发射药力学性能的影响需要更进一步研究。

2.3 添加物

2.3.1 高分子添加剂

何卫东等^[22]研究了热塑性弹性体(TPUE)对发射药力学性能的影响规律。结果表明含 TPUE 的发射药低温和常温抗冲击强度都随着 TPUE 含量的增加而增大,当达到一定值后其对发射药抗冲击性能几乎无影响。低温抗压缩强度随着 TPUE 含量的增加而增大,达到一定值后,TPUE 的加入量对其影响不大;常温抗压缩强度受 TPUE 影响较小。郭茂林等^[23]制备了聚叠氮缩水甘油醚基热塑性弹性体(GAP-ETPE)含量不同的改性单基发射药并研究了 GAP-ETPE 对改性单基发射药力学性能的影响。研究发现改性单基发射药的高温、低温和常温抗冲击强度随着 GAP-ETPE 含量的增加而增大;高温、低温和常温抗压缩强度随着 GAP-ETPE 含量的增加而逐渐降低,压缩应变速率逐渐增大。GAP-ETPE 尽管能大幅度提高发射药的力学性能,但它们属于高分子,容易发生老化现象进而导致发射药不易储存。

夏勇等^[24]在高能太根发射药配方的基础上分别加入质量分数为 0.5%、1%、1.5%、2% 的纳米纤维素纤维(CNFs),并研究了含 CNFs 发射药的抗冲击力学性能,发现 CNFs 的少量加入会缠绕粘连硝化纤维素分子链,提高相界面的粘合力进而提升发射药的抗冲击力学性能;当 CNFs 加入量过多时,会

在相界面发生团聚现象,导致其无法完全分散在硝化棉基体中,从而使发射药力学性能下降。

2.3.2 键合剂

键合剂(又称偶联剂)是指一类一端与氧化剂相连,另一端与粘合剂相连,能够改善推进剂和发射药的“脱湿”现象并提高其力学性能或降低感度的物质。它的增强机理是通过改善固体与粘结体系的界面作用以达到提高力学性能的目的。键合剂通常作为改善复合材料力学性能、工艺性能和降感的助剂^[25-27]。

朱登攀^[5]分别用乙基纤维素、三乙醇胺和水性聚氨酯(WPU)3 种键合剂对 RDX 进行表面处理,研究 3 种键合剂对 RDX 基发射药力学性能的影响规律。研究发现 WPU 改性后的发射药低温抗冲击和抗压强度明显增加;三乙醇胺改性后的发射药抗冲击强度增大;由于乙基纤维素的杨氏模量过大且纤维素本身属于腔胞,未能有效阻碍硝化甘油(NG)向 RDX 渗透,因此其改性后的发射药抗冲击强度和抗压缩强度均有所下降。

2.3.3 增塑剂

增塑剂作为发射药配方的重要组成部分,能够影响其塑性、感度和力学性能。而丁基硝氧乙基硝酸(BuNENA)作为增塑剂应用到发射药中以增强能量性能和力学性能。Damse 等^[28]在 RDX 基发射药中加入 BuNENA 并通过抗压缩实验研究了增塑剂加入对 RDX 基发射药抗压缩强度的影响。研究表明,由于 BuNENA 低黏度、低玻璃化转变温度和烷基中长碳链的作用,含 BuNENA 发射药具有良好的抗压性能。

2.4 工艺条件

发射药从制备到使用经历一系列的载荷作用,因此影响发射药力学性能的因素有很多,如发射药配方设计、选择的粘结剂、增塑剂、压药工艺、晾药工序和包覆技术等。

2.4.1 制备工艺

通过改变溶剂醇酮比、塑化后处理时间和压药压力等制备工艺参数能在一定程度上促进发射药的塑化成型进而改善发射药的力学性能。薛欢^[29]以改性高能太根发射药的制备为基础探究了溶剂的醇酮比和加入方式对发射药抗冲击性能的影响。研究发现醇酮的加入能一定程度上改善发射药的抗冲击性能且醇酮比 1:1 更利于提高发射药的力学性能,但不同醇酮比发射药的抗冲击性能没有明显变化规律。溶剂加入的先后顺序也会影响改性高能太根发

射药的力学性能。朱登攀^[5]以硝基胍发射药为基础研究了溶剂醇酮比和塑化后处理时间对其力学性能的影响。研究发现溶溶剂醇酮比为 3:2 时,发射药的抗冲击性能更优;醇酮比为 2:3 时,发射药的抗压缩性能更佳;醇酮比为 1:1 时发射药综合性能最佳;发现塑化时间为 5 天时发射药综合力学性能最佳。

2.4.2 包覆

发射药包覆技术是指在固体填料的表面包覆上一层或多层功能助剂以提高发射药粘结剂基体与固体填料的界面张力最终达到改善发射药力学性能的目的。

朱登攀等^[25]用硅烷偶联剂 KH550 对硝基胍进行表面包覆处理,制备了 KH550 改性后的硝基胍发射药。研究了改性硝基胍发射药常温和低温力学性能。研究发现改性后的发射药的常温冲击强度较改性前提高了 46.28%,低温抗冲击强度提高了 34.22%;改性后的常温抗压缩强度较改性前提高了 13.22%,低温抗压缩强度提高了 11.55%。包覆技术可以使包覆剂通过化学作用与包覆颗粒有效结合并包覆在固体颗粒表面,有效解决固体颗粒与粘结剂基体的脱湿现象。

通过基础配方设计、固体填料优化、添加物和工艺手段提高发射药的力学性能,结果见表 1。

表 1 发射药力学性能提高对比结果

试样	实验条件	抗冲击强度		抗压缩强度	
		提高百分 比/%	强度/ (kJ·m ⁻²)	提高百分 比/%	强度/ MPa
皮罗棉代替 3#NC	低温	213.24	6.86	22.43	131.00
	高温	83.90	21.70	48.50	34.60
硝胺发射药(改变 RDX 粒度)	低温	75.00	6.58	39.24	157.10
	高温	177.57	24.26	45.44	62.06
含 FOX-7 发射药	低温	66.60	5.85	—	—
	高温	17.48	16.80	—	—
太根发射药(含 TPUE)	低温	150.00	12.50	2.47	139.70
	高温	未破碎	46.90 (常温)	22.92	25.90
单基发射药(含 GAP-ETPE)	低温	161.40	40.51	-23.60	250.23
	高温	164.00	54.78	-33.10	200.21
太根发射药(含 CNFs)	低温	30.43	7.80	—	—
	高温	12.72	29.16	—	—
NQ 发射药(KH550 包覆)	低温	46.28	13.78	13.22	43.04
	高温	34.31	8.73	3.70	65.37

注:压缩和冲击强度均为实验条件下每种方法所能够提高到的最大强度。

3 结语与展望

通过对国内外改善发射药静态力学性能研究的论述,认为目前发射药力学性能差的主要原因是含能高固颗粒与粘结剂的“脱湿”现象。未来改善发射药的力学性能应主要从以下几个方面入手:

(1)引入高分子添加剂。引入类如 TPUE 或 GAP 类新型高分子添加剂。由于高分子粘结剂本身的韧性,能更大程度上提升发射药的力学性能。

(2)解决高分子老化带来的发射药难以储存的问题。

(3)发展新型键合剂材料。采用合适的键合剂能够提高发射药粘结剂与固体填料的界面张力而改善发射药的力学性能。

(4)研究发射药微观界面与力学性能的关系。通过工艺手段如包覆等改善发射药粘结基体与其他组分的界面相互作用以提高其力学性能。

参考文献

- [1] Damse R S, Singh A. Studies on the high-energy gun propellant formulations based on 1, 5-diazido-3-nitrazapentane [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 7(149): 1699-1702.
- [2] You J S, Kang S C, Kweon S K, et al. Thermal decomposition kinetics of GAP ETPE/RDX-based solid propellant [J]. Thermochimica Acta, 2012, 2(32): 51-56.
- [3] Sanghavi R R, Kamale P J, Shaikh A R, et al. HMX based enhanced energy LOVA gun propellant [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 9(87): 532-534.
- [4] 刘佳,程山.界面粘附理论在多相发射药中的应用[J].化工中间体, 2013(2): 1-33.
- [5] 朱登攀.改善硝基胍发射药低温性能的工艺研究[D].南京:南京理工大学, 2016.
- [6] 杨建兴,杨伟涛,马方生,等. RDX 粒度对硝胺发射药力学性能及燃烧性能的影响[J].含能材料, 2017, 25(9): 706-711.
- [7] 刘继华.火药物理化学性能[M].北京:北京理工大学出版社, 1997, 262-304.
- [8] 索涛,邓琼,苗应刚,等.基于 Hopkinson 压杆实验技术的含能材料动态力学性能测试方法研究进展[J].火炸药学报, 2010, 33(2): 5-9.
- [9] 秦俊明,黄映云,翁雪涛,等.气体炮法测评抗冲原件的动态特性[J].海军工程技术大学学报, 2004, 16(1): 87-90.
- [10] 沃德.固体高聚物的力学性质[M].北京:纺织工业出版社, 1980, 168-302.
- [11] 付有.一种改进单基发射药性能的方法探索研究[D].南京:南京理工大学, 2016.
- [12] 王泽山.火药实验方法[M].北京:兵器工业出版社, 1994, 78-80.

(下转第 59 页)