

# 基于热减量法 2/1 樟发射药安全贮存寿命预估

牛磊<sup>1</sup>, 董海平<sup>1\*</sup>, 叶耀坤<sup>2</sup>, 王旭<sup>3</sup>, 付东生<sup>3</sup>, 严楠<sup>1</sup>

(1.北京理工大学 爆炸科学与技术国家重点实验室, 北京 100081; 2.北京空间飞行器总体设计部, 北京 100049; 3.辽宁北方华丰特种化工有限公司, 辽宁 抚顺 113000)

**摘要:** 目的 预估 2/1 樟发射药的安全贮存寿命, 建立一种基于加速热减量试验, 利用热减量曲线和贝瑟洛特 (Berthelot) 方程预估其安全贮存寿命的方法。方法 首先对 2/1 樟发射药分别进行 85、95、105、115 °C 下的加速热减量试验, 获得样品在各个温度下不同加速时间的热减量数据。然后基于热减量曲线, 得到 2/1 樟发射药在各个温度下的延滞期。最后利用各个温度下的半延滞期, 根据 Berthelot 方程拟合得到 2/1 樟发射药安全贮存寿命预估模型。结果 根据其安全贮存寿命预估模型计算得到 2/1 樟发射药在 30 °C 下的安全贮存寿命约为 50.9 a。结论 预测结果与文献值接近, 且试验时间比文献减少了近 1/2, 验证了该方法的有效性, 可为 2/1 樟发射药或其他发射药的安全贮存寿命预估提供一种可行的技术途径。

**关键词:** 2/1 樟发射药; 热减量; 半延滞期; Berthelot 方程; 安全贮存寿命; 加速试验

中图分类号: TJ450 文献标志码: A 文章编号: 1672-9242(2024)02-0045-06

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2024.02.006

## Prediction of Safe Storage Life of 2/1 Camphor Propellant Based on Heat Reduction Method

NIU Lei<sup>1</sup>, DONG Haiping<sup>1\*</sup>, YE Yaokun<sup>2</sup>, WANG Xu<sup>3</sup>, FU Dongsheng<sup>3</sup>, YAN Nan<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China; 2. Beijing Institute of Spacecraft System Engineering, Beijing 100049, China; 3. Liaoning North Huafeng Special Chemical Co., Ltd., Liaoning Fushun 113000, China)

**ABSTRACT:** The work aims to establish a method based on accelerated heat reduction test to predict the safe storage life of 2/1 camphor propellant by heat reduction curve and Berthelot equation. Firstly, the accelerated heat reduction tests of 2/1 camphor propellant were carried out at 85 °C, 95 °C, 105 °C and 115 °C respectively, and the heat reduction data of the samples at different temperature for different acceleration time were obtained. Then, based on the heat reduction curve, the delay period of 2/1 camphor propellant at each temperature was obtained. Finally, the safe storage life prediction model of 2/1 camphor propellant was obtained by fitting the half-lag period at each temperature according to the Bethelot equation. According to its safe storage life prediction model, the safe storage life of 2/1 camphor propellant at 30 °C was about 50.9 years. The prediction results are close to the literature values, which verifies the effectiveness of the method proposed and the test time is reduced by nearly half compared with that in the literature. The method can provide a feasible technical way for the safe storage life prediction of 2/1 camphor propellant or other propellants.

收稿日期: 2024-01-04; 修订日期: 2024-02-17

Received: 2024-01-04; Revised: 2024-02-17

引文格式: 牛磊, 董海平, 叶耀坤, 等. 基于热减量法 2/1 樟发射药安全贮存寿命预估[J]. 装备环境工程, 2024, 21(2): 45-50.

NIU Lei, DONG Haiping, YE Yaokun, et al. Prediction of Safe Storage Life of 2/1 Camphor Propellant Based on Heat Reduction Method[J]. Equipment Environmental Engineering, 2024, 21(2): 45-50.

\*通信作者 (Corresponding author)

**KEY WORDS:** 2/1 camphor propellant; heat reduction test; semi-delay period; Berthelot equation; safe storage life; accelerated test

2/1 樟发射药具有产气量大、燃速适中、燃烧产物固体残渣少等优点,被广泛应用于各种枪弹或航天火工装置中<sup>[1-5]</sup>。随着贮存时间的延长,受各种环境的影响,2/1 樟发射药的性能会逐渐下降。当下降到一定程度时,会导致枪弹或航天火工装置不能满足性能要求,从而不能完成规定的任务,甚至带来安全隐患和风险。关于火药贮存寿命,文献[6]给出了火药使用寿命和安全贮存寿命的概念。使用寿命指火药成品从验收到组分含量和成品性能指标降至对应武器系统技术规格要求的水平下限所经历的一段贮存时间;安全贮存寿命指火药成品从验收到火药自催化分解前的某一分解深度(或火药中有效安定剂耗至一定含量)降至确保安全存放所必需的水平的一段贮存时间。火药贮存寿命试验方法主要包括自然环境长期贮存试验监测法和加速寿命试验方法,但由于火药的自然环境长期贮存试验监测法试验周期长,一般采用加速试验方法预估其贮存寿命。

目前预估火药安全贮存寿命应用最为广泛的是热减量法<sup>[7]</sup>和热加速老化法<sup>[8]</sup>。文献[7]中热减量法建议进行4个或以上温度的加速试验,温度范围为65~110℃,然后根据热分解的“热减量分数-加热时间”曲线确定不同温度的分解延滞期,以该分解延滞期的1/2(即半延滞期)作为预估火药安全贮存寿命的临界点,最后根据表征加热温度和分解半延滞期之间关系的 Berthelot 方程,预估火药在常温条件下的安全贮存寿命。其中,对文献[7]的应用主要有许光等<sup>[9]</sup>选取75、85、95、105℃等4个温度进行了加速试验,以热减量曲线的半延滞期为失效判据,预估了2/1 樟在30℃下的安全贮存寿命为46.5 a,在75℃下试验时间至少超过170 d,花费了较大的成本。文献[4]中的热加速老化法建议进行4个温度的加速试验,温度为65、75、85、95℃,如果需要,应增加55℃下的试验,然后以有效安定剂消耗50%作为火药安全贮存寿命临界点,根据“安定剂含量-加热时间”曲线确定不同温度下的安全贮存寿命,最后根据 Berthelot 方程预估火药在常温条件下的安全贮存寿命。其中,对文献[8]的应用主要有衡淑云等<sup>[10]</sup>对16种单基发射药进行不同温度的热加速老化,以有效安定剂消耗50%所需时间作为安全贮存寿命的失效判据,预测了16种单基发射药在30℃下的安全贮存寿命,选择的温度为65、75、85、90、95℃。其中,在65℃下的加速时间最少的也要超过167 d,最多的超过300 d,这样长的试验周期一般企业是难

以承受的。上述2种方法在实际应用过程中,一个突出的问题是关于加速温度的确定,从理论上讲,应尽量选择接近常温的温度进行试验,如热减量法应尽量选用65℃进行试验,热加速老化法应尽量选用65℃或55℃进行试验,这样可以提高安全贮存寿命预估的准确性。但由于火药在常温下的贮存寿命较长,一般长达几十年甚至更长,如果选用65℃或55℃进行试验,要获得此温度下的分解延滞期或安定剂消耗50%的有效数据的话,可能需要试验数百天,花费巨大的成本。因此,本文将基于热减量法,以2/1 樟发射药为试验对象,探索效率更高的火药加速试验安全贮存寿命预估方法。

## 1 2/1 樟发射药安全贮存寿命失效判据的确定

2/1 樟发射药的主要组分及其配比见表1。其中,硝化棉在2/1 樟发射药中作为能量组分存在,含氮量越高,火药的火药力、爆热和爆温也越高。但作为能量组分,在贮存过程中硝化棉会发生缓慢热分解,分解会释放出NO、NO<sub>2</sub>等氮氧化物,释放出的NO<sub>2</sub>若不及时吸收或除去,NO<sub>2</sub>将会继续与硝化棉发生反应,释放出NO,NO在常温下即能与空气中的O<sub>2</sub>发生反应生成NO<sub>2</sub>,这样分解过程将自催化加速进行,从而降低发射药的安定性<sup>[11-14]</sup>。2/1 樟发射药中的二苯胺的作用就是及时去除硝化棉分解产生的氮氧化物气体,使分解反应维持等速进行,提高发射药的贮存安定性,延长发射药的贮存寿命。因此一般以有效安定剂消耗50%作为火药安全贮存寿命的失效判据,然后根据发射药中安定剂含量的变化预估发射药的安全贮存寿命<sup>[15-19]</sup>。文献[9]以火药分解半延滞期为安全贮存寿命的失效判据能更好地反映安定剂所起的抑制催化作用,并证明了其合理性。故本文以火药分解半延滞期为安全贮存寿命的失效判据,基于加速热减量法建立2/1 樟发射药安全贮存寿命预估模型。其中,火药分解延滞期的定义为二苯胺不能吸收硝化棉分解产生的氮氧化物而引起2/1 樟加速分解的起始点的时间( $t_1$ ),故延滞期的1/2为半延滞期( $t_1/2$ ),如图1所示<sup>[20-21]</sup>。

表1 2/1 樟发射药的组分和配比

Tab.1 Composition and proportion of 2/1 camphor propellant				
2/1 樟发射药主要组分	二苯胺	樟脑	石墨	硝化棉
配比/%	1~2.0	≤1.8	≤0.4	94~96

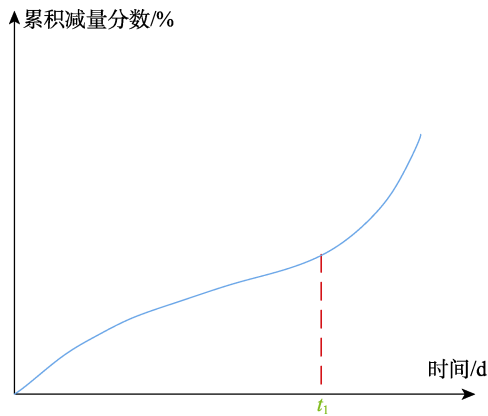


图 1 延滞期示意图  
Fig.1 Schematic diagram of delay period



图 2 耐高温称量瓶  
Fig.2 High temperature resistant weighing bottle

## 2 2/1 樟发射药恒定温度加速热减量试验

### 2.1 试验样品

被试样品为散装的 2/1 樟发射药, 药长尺寸范围为 0.3~2.6 mm, 药厚尺寸范围为 0.19~0.24 mm<sup>[22]</sup>。将其置于防爆高温试验箱 (55 °C) 4 h, 烘干, 恢复至室温后, 再进行恒定温度加速热减量试验。陪试品为耐高温称量瓶, 该称量瓶为高硼硅材质, 耐高温 (300 °C), 有磨口瓶盖密封, 规格尺寸  $\phi 25 \text{ mm} \times 40 \text{ mm}$ , 如图 2 所示。为模拟实际贮存环境, 该高温称量瓶具有防止被试样品与空气中的气体、水分发生过多的反应, 影响热减量评估精度的功能。

### 2.2 试验仪器

高温试验箱: BHX-013AF 型高温试验箱, 控温范围为 10~200 °C, 尺寸为 450 mm×550 mm×550 mm, 最高温度波动实为  $\pm 0.12 \text{ }^\circ\text{C}$ , 温度均匀性为  $\pm 2.5\%$ ; BT124S 型电子分析天平, 可读性 0.1 mg, 称重范围为 0.000 1~120 g, 称盘尺寸为  $\phi 80 \text{ mm}$ , 重复性为

0.1 mg, 线性为 0.2 mg。

### 2.3 加速热减量试验

按照 GJB 736.13—1991《恒定温度应力试验法》<sup>[23]</sup>, 进行加速热减量试验, 温度应力选为 85、95、105、115 °C。其中, 本文选择的 115 °C 温度应力超出了文献[7]规定的 65~110 °C, 文献[7]不选更高的温度作为温度应力主要是考虑到更高的温度导致二苯胺的急速消耗恐无法监测到 2/1 樟发射药的延滞期。为了缩短试验周期, 本文将在文献[7]规定的 65~110 °C 的基础上提高 5 °C, 探究以 115 °C 作为温度应力是否可行。其中, 各温度应力样品取样时间见表 2。按照表 2 的取样时间取出的不同温度、不同时间的样品如图 3 所示。

表 2 2/1 樟发射药加速热减量试验不同温度下的取样时间

Tab.2 Sampling time of 2/1 camphor propellant for accelerated heat reduction test at different temperature

温度/°C	取样时间/d
85	9、20、35、50、65、80、87
95	9、19、28、39
105	2、4、6、8、11、13、15、16
115	1、2、3、4、5、6、8

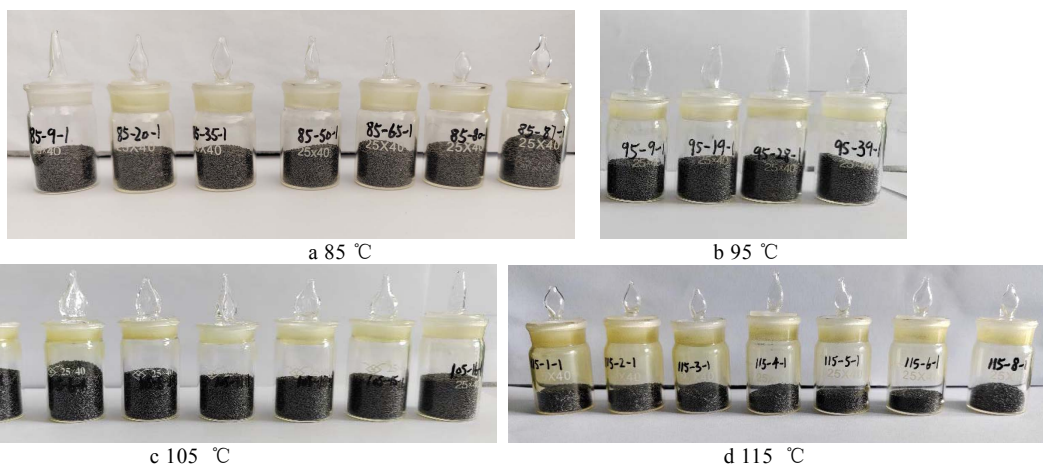


图 3 不同温度下各取样时间的样品  
Fig.3 Sample plots of each sampling time at different temperature

## 2.4 加速热减量数据

热减量数据主要指样品经历不同加速时间后的累积减量分数。按文献[7]的规定,累积减量分数的计算公式为:

$$W=(m_1-m_2)/m \times 100\% \quad (1)$$

式中:  $W$  为火药在规定时间的累积减量分数;  
 $m_1$ 、 $m_2$  分别为加热前后样品和装药瓶的总质量, g;  
 $m$  为加热前样品的质量, 单位为 g。

采用电子分析天平分别对图 3 中的各温度下不同时间的样品进行称量, 然后通过式(1)计算该发射药在各个温度下不同时间的累积减量分数, 结果见表 3。由表 3 的数据得到的 2/1 樟热减量曲线如图 4 所示。由图 4 可知, 在不同高温下, 随着试验时间的

表 3 2/1 樟发射药各温度不同取样时间的累积减量分数表

Tab.3 Cumulative decrement fraction table of 2/1 camphor propellant at different temperature for different sampling time

温度/ ℃	取样时 间/d	累积减量分 数/%	温度/ ℃	取样时 间/d	累积减量分 数/%	
85	9	0.805	95	9	1.178	
	20	1.184		19	1.539	
	35	1.361		28	2.282	
	50	1.610		39	13.850	
	65	1.807		105	1	1.068
	80	2.049			2	1.639
	87	2.425			3	4.243
105	2	0.959	4		8.477	
	4	1.196	5	15.354		
	6	1.495	6	19.957		
	8	2.227	8	34.619		
	13	17.443				
	15	24.699				

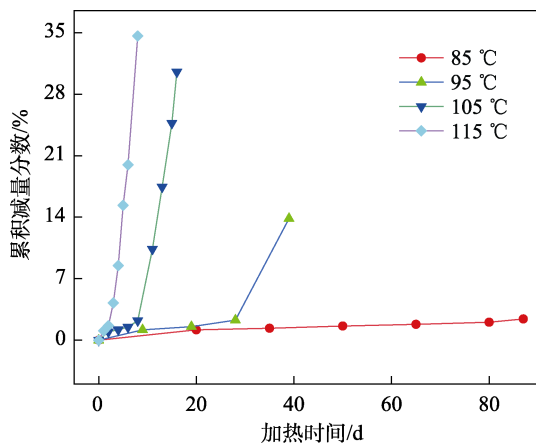


图 4 各温度下样品热减量-加热时间曲线比较  
Fig.4 Comparison of sample heat loss-heating time curves at different temperature

延长, 该发射药的热减重变化量显著增加, 尤以 95、105、115 °C 更为显著。

## 3 建立 2/1 樟发射药安全贮存寿命预估模型

### 3.1 确定不同温度下的半延滞期

根据文献[7], 将热减量曲线分为起始分解、均匀分解和加速分解 3 个阶段。将均匀分解阶段上的各点做一条直线, 直线与左端曲线的交点为匀速分解阶段的起始点, 直线与右端曲线的交点为加速分解起始点。通过对热减量曲线求导可以看出, 在该加速分解起始点的导数会呈现明显增加趋势, 也反映出从该点开始火药进入分解反应加速阶段。2/1 樟发射药不同温度下的加速分解起始点, 即分解延滞期的确定如图 5 所示。由图 5 得到不同温度下的延滞期及半延滞期见表 4。

表 4 2/1 樟发射药各温度下的延滞期和半延滞期  
Tab.4 The delay time and half delay time of 2/1 camphor propellant at different temperatures

温度/℃	延滞期/d	半延滞期/d
85	65	32.5
95	19	9.5
105	6	3
115	2	1

### 3.2 2/1 樟发射药安全贮存寿命预估模型及 30 °C 下安全贮存寿命预估

根据 Berthelot 方程<sup>[24]</sup>, 2/1 樟发射药的安全贮存寿命  $\tau$  与温度  $t$  的关系为:

$$\lg \tau = a + bt \quad (2)$$

式中:  $\tau$  为安全贮存寿命, d;  $t$  为温度, °C;  $a$ 、 $b$  为常数。

将表 4 中各温度下的半延滞期数据代入式(2), 采用最小二乘法<sup>[25]</sup>拟合得到 2/1 樟发射药安全贮存寿命预估模型:

$$\lg \tau = -19.84 + 115.17t, R = 0.9994 \quad (3)$$

由式(3)可计算出 2/1 樟发射药在 30 °C 的安全贮存寿命为 50.9 a。与文献[9]的结果对比见表 5。

由表 5 的对比结果可知, 根据本文方法所得的 2/1 樟在 30 °C 下的安全贮存寿命结果与文献[9]的结果较为接近, 而本文基于 Berthelot 方程的预估模型的相关系数更高, 表明本文所得到的 2/1 樟安全贮存寿命预估模型更为精确, 同时也验证了文献[9]的结果的正确性。本文方法在保证 2/1 樟发射药安全贮存寿命预估的准确性的前提下, 所需试验时间为 87 d, 比

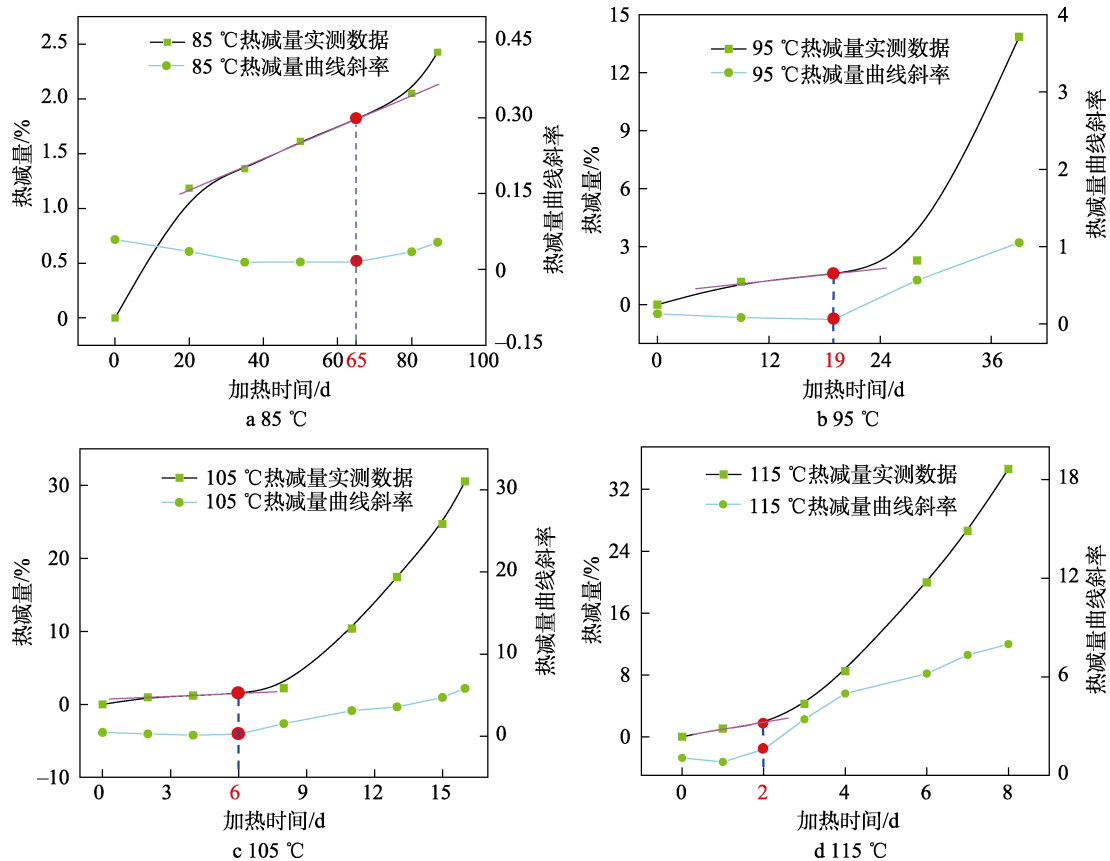


图 5 不同温度下的匀速热分解段曲线拟合及热分解延滞期的确定

Fig.5 Graph results of curve fitting and determination of thermal decomposition delay period at different temperature

表 5 本文方法与文献对比

Tab.5 Comparison between proposed method and literature results

方法	安全贮存寿命预估模型	相关系数 R	30℃的安全贮存寿命/a	相对偏差/%
本文方法	$\lg\tau = -19.84 + 115.17t$	0.999 4	50.9	8.6
文献[9]方法	$\lg\tau = -20.09 + 114.98t$	0.987 7	46.5	

文献[9]所需的试验时间至少 170 d, 减少了近 1/2。

## 4 结论

本文对 2/1 樟发射药进行了恒定 85、95、105、115 °C 下的加速热减量试验, 得到了不同温度下的热减量曲线。以半延滞期为失效判据, 基于 Berthelot 方程拟合得到了该发射药的安全贮存寿命预估模型。通过该模型预估 30 °C 下的安全贮存寿命为 50.9 a, 与文献的结果较为接近, 验证了本文方法的有效性。本文方法在保证预估结果的准确性的前提下, 可节省试验时间, 方便用于 2/1 樟或其他火药的安全贮存寿命预估。

### 参考文献:

[1] 王泽山. 含能材料概论[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2006.  
WANG Z S. Introduction to Energetic Materials[M].

Harbin: Harbin Institute of Technology Press, 2006.  
[2] 杨建中, 王文龙. 航天器连接分离装置技术[M]. 北京: 中国宇航出版社, 2019.  
YANG J Z, WANG W L. Spacecraft Connection and Separation Device Technology[M]. Beijing: China Aerospace Press, 2019.  
[3] 柴洪友, 高峰. 航天器结构与机构[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2018.  
CHAI H Y, GAO F. Spacecraft Structures and Mechanisms[M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 2018.  
[4] 吴志林, 李忠新, 刘坤, 等. 自动武器弹药学[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2019.  
WU Z L, LI Z X, LIU K, et al. Automatic Weapons and Ammunition[M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 2019.  
[5] 王国辉, 李向荣, 邢宏光. 装甲车辆火力系统[M]. 北京: 国防工业出版社, 2016.  
WANG G H, LI X R, XING H G. Armored Vehicle Fire System[M]. Beijing: National Defense Industry Press,

- 2016.
- [6] 游首先, 李福平. 兵器工业科学技术辞典-火药与炸药[M]. 北京: 国防工业出版社, 1991.  
YOU S X, LI F P. Dictionary of Science and Technology of Weapon Industry-Gunpowder and Explosives[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 1991.
- [7] GJB 770B—2005, 火药试验法 方法 505.1: 预估安全贮存寿命—热减量法[S].  
GJB 770B—2005, Test Method of Propellant, Method 505.1: Predicting Safe Storage Life-Heat Reduction Method[S].
- [8] GJB 770B—2005, 火药试验法 方法 506.1: 预估安全贮存寿命—热加速老化法[S].  
GJB 770B—2005, Test Method of Propellant, Method 506.1: Predicting Safe Storage Life-Thermal Accelerated Aging Method[S].
- [9] 许光, 吴承云, 于荫林, 等. 几种火药的贮存安定性[J]. 火炸药, 1994, 17(1): 36-41.  
XU G, WU C Y, YU Y L, et al. Storage Stability of Several Propellants[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 1994, 17(1): 36-41.
- [10] 衡淑云, 韩芳, 张林军, 等. 硝酸酯火药安全贮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 Storage Life for Nitrate Ester Propellants[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2006, 29(4): 71-76.
- [11] 裴启维, 孙锡国, 裴晋泽. 危险压力波与弹药膛炸[M]. 北京: 国防工业出版社, 2005.  
PEI Q W, SUN X G, PEI J Z. Dangerous Pressure Wave and Ammunition Explosion In-Bore[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2005.
- [12] 肖忠良, 胡双启, 吴晓青, 等. 火炸药的安全与环保技术[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2006.  
XIAO Z L, HU S Q, WU X Q, et al. Safety and Environmental Protection Technology of Explosives[M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 2006.
- [13] 俞朝晖. 发射药安定性的评估方法探讨[J]. 火炸药, 1992(1): 7-9.  
YU Z H. Discussion on Evaluation Method of Propellant Stability[J]. China Industrial Economics, 1992(1): 7-9.
- [14] 芮筱亭, 冯宾宾, 王燕, 等. 发射装药发射安全性评定方法研究[J]. 兵工学报, 2015, 36(1): 1-11.  
RUI X T, FENG B B, WANG Y, et al. Research on Evaluation Method for Launch Safety of Propellant Charge[J]. Acta Armamentarii, 2015, 36(1): 1-11.
- [15] 刘杰, 罗天元, 黄文明, 等. 发射药贮存寿命预测技术研究进展[J]. 装备环境工程, 2011, 8(6): 38-42.  
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.
- [16] 王泽山, 潘仁明, 朱立明. 贮备发射药性能评述[J]. 火炸药, 1994, 17(1): 26-28.  
WANG Z S, PAN R M, ZHU L M. Review on the Performance of Reserve Propellant[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 1994, 17(1): 26-28.
- [17] 苟勇强, 罗兴柏, 张建礼. 发射药安全贮存寿命预测技术[J]. 四川兵工学报, 2009, 30(4): 105-107.  
GOU Y Q, LUO X B, ZHANG J L. Prediction Technology of Safe Storage Life of Propellant[J]. Journal of Ordnance Equipment Engineering, 2009, 30(4): 105-107.
- [18] DE SOUZA DEFANTI B F, DE MENDONÇA-FILHO L G, NICHELE J. Effect of Ageing on the Combustion of Single Base Propellants[J]. Combustion and Flame, 2020, 221: 212-218.
- [19] 吕延龙, 曹营军, 田春雷. 用神经网络技术预测库存发射药安全寿命的可行性[J]. 火炸药学报, 2003, 26(1): 68-69.  
LU Y L, CAO Y J, TIAN C L. Prediction of Safe Life of Propellant by Artificial Neural Networks[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2003, 26(1): 68-69.
- [20] 蔺向阳, 郑文芳. 火药学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2020.  
LIN X Y, ZHENG W F. Gunpowder Science[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2020.
- [21] 元天佑. 化学计量[M]. 北京: 原子能出版社, 2002.  
YUAN T Y. Stoichiometry[M]. Beijing: Atomic Press, 2002.
- [22] GJB 1246A—2000, 单基发射药通用规范[S].  
GJB 1246A—2000, General Specification for Single-Base Propellants[S].
- [23] GJB 736.13—1991, 火工品试验方法 加速寿命试验恒定温度应力试验法[S].  
GJB 736.13—1991, Method of Initiating Explosive Device Test-Accelerated Life Test Constant Temperature[S].
- [24] 胡荣祖, 高胜利, 赵凤起, 等. 热分析动力学[M]. 2版. 北京: 科学出版社, 2008.  
HU R Z, GAO S L, ZHAO F Q, et al. Thermal Analysis Kinetics[M]. 2nd ed. Beijing: Science Press, 2008.
- [25] 周元哲. Python 数据分析与机器学习[M]. 北京: 机械工业出版社, 2022.  
ZHOU Y Z. Python Data Analysis and Machine Learning[M]. Beijing: China Machine Press, 2022.