

火药制造流变学

邓汉成 编著



科学出版社

火药制造流变学

邓汉成 编著

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书通过火药的流变模型结合流变学基本方程(质量守恒、动量守恒或能量守恒方程)分析了火药在简单截面管内、密炼、压延和螺旋挤压成型过程中的受力状态和流变规律,建立了制造设备、工艺条件和产品质量之间的流变关系,为火药的产品和加工设备设计以及工艺和产品质量控制提供必要的理论依据。全书分为“基础篇”和“应用篇”两部分。基础篇主要介绍火药的力学形态、流变特征及其本构方程,流变学基本方程,以及相关的数学和力学基础知识。应用篇主要介绍火药的一些基本加工工艺、产品质量与火药流变特性间的定量或半定量关系。

本书可作为含能材料专业研究生的专业教学用书和专业工程技术人员参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

火药制造流变学/邓汉成编著. —北京: 科学出版社, 2018.3

ISBN 978-7-03-057028-4

I. ①火… II. ①邓… III. ①火药—制造—流变学 IV. ①TJ410.5

中国版本图书馆CIP数据核字(2018)第055194号

责任编辑: 胡 凯 许 蕾/责任校对: 彭 涛

责任印制: 张 伟/封面设计: 许 瑞

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

北京建宏印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2018年3月第一版 开本: 787×1092

2018年3月第一次印刷 印张: 15 3/4

字数: 373 000

定价: 99.00元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)



前 言

高分子流变学是研究高分子材料流动与形变规律的科学，是高分子材料加工工艺的基础学科。

火药是一种能够进行迅速而有规律燃烧并能释放大量热量和气体的含能材料，是一种含有黏合剂(一般为高分子材料)、氧化剂、高能添加剂、燃烧调节剂、工艺性能调节剂等多种组分的固态或半固态而又易燃易爆的高聚物混合体系。为保证使用和加工的安全稳定，必须选择合适的工艺方法、条件和设备，而这些与火药的流变特性密切相关。因此，有必要建立火药的流变特性与火药制造设备、工艺条件以及火药质量的内在联系。可以通过流变学的方法来研究和确定火药的流变特性，建立火药的流变模型和相应的本构方程，并通过火药的本构方程结合流变学基本方程(质量守恒、动量守恒或能量守恒方程)和具体的边界条件，来建立火药在具体设备中的流动形变与火药的流变参量、工艺条件的定量或半定量关系，由此确定适宜的加工方法、加工设备和加工工艺条件。这也是出版本书的目的。

本书分为“基础篇”和“应用篇”两部分。基础篇主要介绍火药的力学形态、流变特征及其本构方程，流变学基本方程，以及相关的数学和力学基础知识。应用篇主要介绍火药在一些基本加工工艺中的流变特性与加工工艺设备、方法、条件和产品质量的关系，为火药的产品设计与工艺加工提供一定的理论依据。本书是目前国内首部火药流变学专著，可作为研究生的专业教学用书和专业工程技术人员参考用书。

本书的编写与出版得到南京理工大学化工学院领导和有关老师的热情关心和支持，在此致以衷心的感谢。由于作者水平有限，书中难免会存在瑕疵和疏漏，恳请专家、同仁和读者批评指正。

邓汉成

2017年6月于南京理工大学

目 录

前言	
第1章 绪论	1
1.1 火药的类型与流变特征	1
1.2 火药的制造工艺	2
第一篇 基础篇	
第2章 火药的力学形态与流变特征	7
2.1 火药的力学形态	7
2.1.1 非晶态高聚物的形变-温度曲线	7
2.1.2 交联聚合物和晶态聚合物的形变-温度曲线	9
2.1.3 火药的形变-温度曲线	9
2.2 火药的流动特性	11
2.2.1 物料流动的一般类型	11
2.2.2 硝化纤维素溶塑火药的流动特性	15
2.2.3 复合火药的流动特性	18
2.2.4 膏体火药的流动特性	23
第3章 火药流变学的数学基础	26
3.1 矩阵(matrix)	26
3.1.1 定义	26
3.1.2 矩阵的代数运算	26
3.1.3 方阵	27
3.1.4 矩阵的特征值与特征向量	28
3.2 矢量(vector)	29
3.2.1 矢量的定义	30
3.2.2 矢量的表示	30
3.2.3 矢量在直角坐标系中的分解式	30
3.2.4 矢量的加减运算	31
3.2.5 矢量的点积	32
3.2.6 矢量的矢积	32
3.2.7 矢量的混合积	33
3.3 张量	34
3.4 微分(differential)与导数(derivative)	39
3.4.1 增量与微分	39

3.4.2	导数	40
3.5	算子	43
3.5.1	哈密顿(Hamilton)算子 ∇ ——矢量算子	43
3.5.2	拉普拉斯(Laplace)算子 Δ ——数性算子	45
3.6	高斯公式	45
3.6.1	高斯(Gauss)公式	45
3.6.2	高斯公式的物理意义	46
3.6.3	高斯公式的重要推论	46
3.7	场(field)和流量场的基本知识	47
3.7.1	场的定义与分类	47
3.7.2	标量场的梯度(grade)	48
3.7.3	矢量场的散度(divergence)	49
3.7.4	矢量场的旋度	50
3.8	随体导数(material derivative)	51
3.8.1	定义	51
3.8.2	一些物理量在欧拉场内的随体导数	52
3.9	坐标系	55
3.9.1	坐标系	55
3.9.2	坐标变换	56
3.9.3	三个坐标系的算子及其运算	56
第4章	应力、应变与应变速率	59
4.1	应力与应力张量	59
4.1.1	定义	59
4.1.2	应力张量的性质	60
4.1.3	应力张量的分解	61
4.1.4	应力张量的特殊类型	63
4.2	形变、应变与应变速率	64
4.2.1	定义	64
4.2.2	速度分解定理	64
第5章	流变学基本方程	72
5.1	连续方程	72
5.2	动量方程	76
5.3	能量方程	79
5.3.1	能量方程的积分形式	79
5.3.2	能量方程的微分形式	81
第6章	本构方程(constitutive equation)	86
6.1	基本概念	86
6.1.1	本构方程的定义	86

6.1.2	建立本构方程需遵循的要求	86
6.2	牛顿流体的本构方程	87
6.3	非牛顿流体的本构方程	89
6.4	黏弹性流体的本构方程	92
第二篇 应 用 篇		
第 7 章	火药在简单截面导管内的流动	97
7.1	拖曳流动	97
7.1.1	平行板间的拖曳流动	97
7.1.2	圆环隙的旋转拖曳流动	102
7.2	压力流动	105
7.2.1	平行板间的压力流动	105
7.2.2	圆管中的压力流动	109
7.2.3	环形圆管中的轴向压力流动	119
7.2.4	收敛平板流道中的压力流动	124
7.2.5	圆锥管中的压力流动	126
7.3	平行平板间的拖曳、压力组合流动	128
7.4	压力流动的壁面滑移	130
7.4.1	受力分析	131
7.4.2	管壁滑移起始点的流变参量	131
第 8 章	药料在压延机中的流动	136
8.1	双辊压延机的工作原理与动量方程	136
8.1.1	工作原理	136
8.1.2	辊筒间距的几何关系	137
8.1.3	辊筒间隙内的动量方程	138
8.2	牛顿型流体在双辊压延机中的流动	139
8.2.1	辊隙中的压延流动速度方程	139
8.2.2	单位辊筒长的体积流率和压力梯度	140
8.2.3	辊隙中的压力分布	141
8.2.4	辊筒的横压力	144
8.2.5	辊隙中的速度分布	144
8.2.6	辊隙中的剪切应力与剪切速率	146
8.2.7	辊筒的驱动功率	147
8.3	非牛顿型流体在双辊压延机中的流动	149
8.3.1	速度方程	149
8.3.2	单位辊筒长的体积流率和压力梯度	150
8.3.3	辊隙中的剪切应力与剪切速率	151
8.3.4	辊隙中速度分布	152

8.3.5	辊隙中的压力分布	152
8.3.6	辊筒的横压力	154
8.3.7	驱动功率	155
第9章	火药在单螺杆挤出机中的流动	157
9.1	螺压机基本结构	157
9.2	药料在螺压机中的流动特点	159
9.3	药料在螺压机中的受力分析	160
9.3.1	药料在螺压机中的受力状态	160
9.3.2	机筒内表面作用于药料的拖曳应力	161
9.4	牛顿型流体在螺槽内的流动	162
9.4.1	流动速度	163
9.4.2	体积流率	165
9.4.3	节流比	166
9.4.4	节流比与螺压挤压参量的关系	167
9.4.5	螺压机的功率消耗	169
9.4.6	螺压机内的压力变化	170
9.5	幂律型流体在螺槽内的流动	173
9.5.1	所有点剪切速率 $\frac{du_x}{dy} > 0$ 的流体流动的速度和体积流率	175
9.5.2	在螺槽下部 $\frac{du_x}{dy} < 0$ 和螺槽上部 $\frac{du_x}{dy} > 0$ 的流体流动的速度和体积流率	176
9.6	有屈服应力幂律型流体在螺槽内的流动	179
9.6.1	流体在螺槽内的纯拖曳流动	180
9.6.2	反向压力的逆流流动	180
9.6.3	正流与逆流的叠加	184
9.7	螺压成型模具	187
9.7.1	螺压成型模具及其特性方程	187
9.7.2	螺压机体积流率的影响因素	188
第10章	火药的密炼	195
10.1	概述	195
10.2	凸棱顶端的流变分析	195
10.2.1	简化方法与简化假定	195
10.2.2	药料在间隙区内的流动	196
10.3	凸棱顶端等间隙的流变分析	202
10.4	凸棱顶端线性递减间隙的流变分析	205
第11章	火药的混合	212
11.1	概述	212

11.2 层状混合的分类	212
11.3 层状混合的量度	213
11.4 火药制造中的混合方法	218
11.4.1 双基药料的吸收混合	218
11.4.2 火药的压延混合	220
11.4.3 火药的螺旋挤压混合	222
11.4.4 火药的密炼混合	223
第 12 章 火药挤出成型的外观流变特征	225
12.1 外观疵病	225
12.2 火药的挤出膨胀	226
12.2.1 挤出膨胀的定量标准	226
12.2.2 挤出膨胀机理	228
12.2.3 影响因素	230
12.3 挤出药柱的表面破裂	233
12.3.1 剪切速率(或剪切应力)与火药表面破裂的关系	233
12.3.2 火药表面破裂的机理分析	235
12.3.3 挤出药柱表面破裂的影响因素	236
主要参考书目	239
索引	240

第1章 绪 论

火药是一种能够进行迅速而有规律燃烧并能放出大量热量和气体的含能材料。它在燃烧时有规律释放出的高温气体作为一种工质，能在枪、炮等身管武器中做膨胀功将弹丸快速推出枪(或炮)膛，在火箭(或导弹)武器中做推送功使火箭(或导弹)获得所需动能。火药在国民经济，如石油、体育、气象、航空、航天、机械和农业等行业中也得到广泛应用，如可作为油井穿孔火箭、油井井下封井胶塞发射装置、飞机喷气助推器、气象火箭、防雹火箭、猎枪、铆钉枪等的能源。

按物理形态可将火药分为液体火药、固体火药和半固体的膏体火药。其中，为满足火药能量、燃烧、力学、安定、安全和工艺等性能要求，固体火药和半固体火药中含有黏合剂、氧化剂、高能添加剂、燃烧调节剂、工艺性能调节剂等多种组分，构成一种固态或半固态的多组分混合体系。这是一种易燃易爆的含能体系。这类体系可以通过不同的组分、配比和装药结构来满足不同武器的使用要求。

为使这类火药具有稳定的使用性能，必须保证：

- ①各组分含量的精确性；
- ②各组分分配的均匀性；
- ③结构的密实性；
- ④对固体火药，还必须符合规定的外形和尺寸。

在工艺上，主要通过精确称量来控制组分含量的精确性；通过外力(如剪切、拉伸和挤压等)作用使组分间发生层流、湍流或分子间扩散等相对运动而使组分均匀混合。这种混合既能保证组分含量的精确和结构密实，又能使火药获得所需的流动性和黏合性，为火药的成型创造了物质条件。

此外，由于火药及其一些成分的易燃易爆性质决定了火药制造中还必须考虑防止燃烧和爆炸的各种措施。

1.1 火药的类型与流变特征

液体火药完全呈现一般流体的流动特征，而固体火药和半固体火药可以呈现黏弹性形变或纯黏性流动的流变特征。

目前有两类不同的固体火药：一类是以硝化纤维素为基本组分的溶塑体系火药(这是一类热塑性火药)；另一类是以一般天然或合成高聚物黏合剂为基本组分的复合火药(这是一类热固性或热塑性火药)。

半固体的膏体火药也有两种类型：一类是由液体高能燃料、氧化剂和固体高能添加剂以及性能调节剂等均匀混合，加入少量胶凝剂或增稠剂(thickening agent)使其凝胶化而成的凝胶类膏体火药；另一类是在没有固化剂的液体复合火药中加入少量胶凝剂或增稠剂凝胶化的膏状类膏体火药。

不同组分使形成的混合体系具有不同的流变特性。

1. 以硝化纤维素为基本组分的溶塑火药

这类火药主要分为双基火药和单基火药：

①双基火药 含有 30%~60%的硝化纤维素、25%~30%的硝化甘油溶剂和 10%~15%的其他增塑剂。通过溶剂硝化甘油、其他增塑剂与硝化纤维素均匀混合，并通过硝化甘油等溶剂和增塑剂对硝化纤维素的溶塑作用，削弱硝化纤维素大分子链或链段间的作用力，增大链段和大分子链的活动性，使火药获得必要的可塑性。

②单基火药 是由~95%硝化纤维素构成的溶塑火药。它是在机械力作用下与二苯胺、醇醚溶剂等组分均匀混合，并通过醇醚溶剂对硝化纤维素的溶塑作用，形成具有一定可塑性的溶塑体系。

硝化纤维素是一种刚性大分子，硝化甘油或醇醚溶剂和增塑剂对它的溶塑作用只部分改变它的溶解状态而使整个混合体系呈现黏弹状态。

2. 以一般天然或合成高聚物为黏合剂的复合火药

①具有黏弹性形变的复合火药 此类火药是将分子量较高的固态高聚物通过压延机的塑炼来降低分子量，使其获得必要的塑性，并在压延机上与其他组分进行均匀混合，形成具有一定塑性的混合体系，并在成型后固化成具有要求力学强度的固体火药。

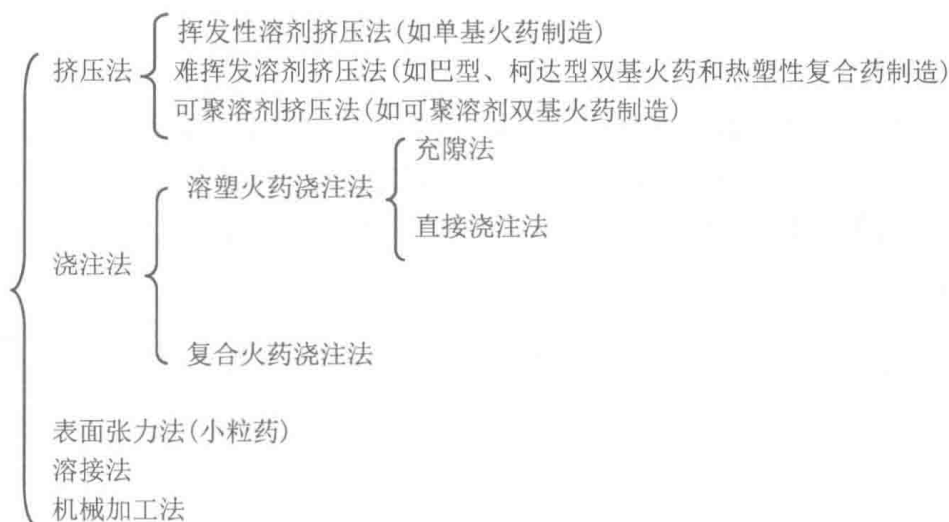
②具有纯黏性流动的复合火药 此类火药是以较低分子量的液态高聚物为黏合剂，通过机械作用与其他组分均匀混合成具有良好流动性的体系，并在成型后固化成为具有要求力学强度的固体火药。

3. 具有良好黏性流动的半固体的膏体火药

半固体的膏体火药是一类具有屈服应力的半固体火药。这种屈服应力大于储存和运输环境下火药承受的外界应力，却小于发射时武器的动力装置赋予火药的应力。

1.2 火药的制造工艺

火药的不同流变特性决定了火药的不同制造方法。目前，火药的制造工艺大致如下：



1. 挤压法

挤压法是以硝化棉为黏合剂的溶塑火药和以较高分子量的固态高聚物作黏合剂的复合火药使用的制造方法。它是在一定温度等条件下，通过拉伸、剪切和压力的作用，强迫混合好的药料通过一定的成型模具，使其发生黏性流动(实际是黏弹性形变)而获得一定形状和尺寸的药柱。

挤压法只能制造直径 $\leq 0.6\text{m}$ 的药柱，是常规武器用火药的主要制造工艺。

2. 浇注法

有溶塑火药和复合火药两类不同的浇注法：

(1) 溶塑火药浇注法

刚性大分子的硝化纤维素不能直接使药料具有良好的流动性，因而不能直接浇注。可与具有良好流动性的液态溶剂和增塑剂构成的混合体系配合来实现溶塑火药的浇注工艺。这种工艺有充隙和直接浇注两种方法：

①充隙法 此法是将火药组分中的硝化纤维素和一部分其他组分制成球形或其他形状的单基、双基或改性双基型小药粒；将余下的组分配制成液体混合溶剂。先将药粒按要求填装密度装入成型模具，再借助于真空负压将混合溶剂吸注于模具中。然后，通过混合溶剂对硝化纤维素的充分溶解增塑而形成具有一定强度的固体火药。

②直接浇注法 将直径为 1mm 或 $5\sim 50\mu\text{m}$ 的单基、双基或改性双基型药粒按一定比例与溶剂混合成具有一定流动性的浆液。借助一定的真空负压使药浆流入并充满成型模具。然后，借助于混合溶剂对硝化纤维素的溶解增塑而形成具有一定强度的固体火药。

(2) 复合火药浇注法

利用药料的流动性，通过真空负压作用使药料流入并充满预先准备的模具中。然后进行固化，形成固体火药。

3. 表面张力法

表面张力法是将火药的成分溶于一种溶剂中制成流动性能极好的溶液，并把这种溶液分散在一种与前面的溶剂不相容的分散介质中，利用溶液在分散介质中的界面张力使其收缩成小球或其他形状的小粒，然后设法把溶剂驱除而得到一定形状的药粒。

4. 溶接法

溶接法是采用适当的黏合剂，将用其他方法制得的药柱黏合成所需形状和尺寸的装药。

5. 机械加工法

机械加工法是将其他成型(主要是挤压和浇注)制得的药柱或药片，用机械加工的方法制成新的形状或尺寸的药柱或片状火药。

不难看出，火药在加工过程中的流变特性直接影响到火药制造工艺的方法、工艺条件和设备的选择。因此，有必要建立火药的流变特性与火药制造设备、工艺条件以及火药质量的内在联系，以便能够确定适宜的加工方法、条件和合适的加工设备。

可以通过流变学的方法来研究和确定火药的流变特性，以此来建立火药的流变模型和相应的本构方程。并通过火药的本构方程结合质量守恒、动量守恒和能量守恒方程和具体的边界条件，来建立火药在具体设备中的流动形变与火药的流变参量、工艺条件的定量或半定量关系。由此确定适宜的加工方法、加工设备和加工工艺条件。也可用这些流变数据设计成型模具，改进加工机械中某些涉及工艺部件(如螺杆)的设计。

第一篇 基础篇

第2章 火药的力学形态与流变特征

2.1 火药的力学形态

不同力学状态的材料具有不同的加工特性，需使用不同的加工方法。因此，有必要先介绍材料力学形态的变化特点。一般常用材料的形变-温度曲线或模量-温度曲线来描述材料的力学状态变化。

2.1.1 非晶态高聚物的形变-温度曲线

在一定条件下，大分子链上的数个、数十个甚至上百个相邻链节通过 σ -键克服主链内旋转位垒而自由旋转，由此形成许多称之为链段(segment)的独立运动单元。正是这种运动单元，使高聚物在宏观上能够出现三种力学状态：玻璃态(glass state)、高弹态(high elastic state)和黏流态(viscous flow state)，以及两个转变区：玻璃化转变区(glass transition zone)和黏流转变区(viscous transition zone)。可用高聚物的形变-温度曲线或模量-温度曲线来反映这种力学状态及其转变。图 2-1 为一非晶态聚合物的形变-温度曲线。

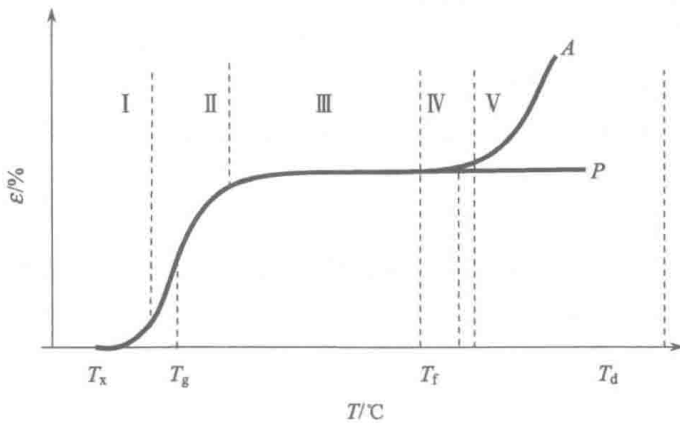


图 2-1 非晶态高聚物的典型热机曲线

I-玻璃态；II-玻璃化转变区；III-高弹态；IV-黏流转变区；V-黏流态；A-线形高聚物；P-轻度交联聚合物； T_x -脆化温度(脆折点)； T_g -玻璃化温度； T_f -黏流温度(软化点)； T_d -分解温度

从图中可以看出：

1. 玻璃态

当温度低于某一确定温度(玻璃化温度 T_g)或温度范围时，分子热能量较低，大分子链中的 σ -键不足以克服主链内旋转位垒而被冻结，链段(包括侧基、链节和短支链)只能在束缚位置发生振动。此时，在外力作用下只能使原子间化学键的键角和键长发生瞬时

变化；当外力取消时，这种形变又瞬时恢复到原来状态，表现出可逆形变的特征。

处于玻璃态的高聚物在宏观上表现出很高的弹性模量和很小的形变（一般仅为0.1%~1%），应力-应变关系服从胡克定律(Hooke's law)，与时间无关，表现出一般弹性固体材料类似的胡克弹性。

2. 玻璃化转变区

随着温度升高，分子热运动能量的逐渐增加，一些链段开始能够克服主链内旋转位垒而开始运动，直至链段成为高聚物发生形变的主要运动单元，使高聚物进入高弹态。高聚物渐渐偏离弹性行为，而呈现黏弹性行为。这种由玻璃态进入高弹态的过渡区称之为玻璃化转变区。将高聚物从玻璃态向高弹态转变过程的开始温度称为玻璃化温度 T_g （在图2-1形变-温度曲线左端第一个向上拐点处）。

3. 高弹态

高弹态是以链段成为高聚物发生形变的主要运动单元，而大分子链的质心间未发生相对位移的力学状态。在外力拉伸作用下，链段中的 σ -单键通过内旋转逐步从卷曲构象变为伸展构象（在此过程中，大分子链的质心间仍保持原有的相对位置）。这种链段的伸展，在宏观上呈现出高达100%~1000%的大形变；如果取消外力作用，由于热运动通过这些 σ -单键的内旋转使链段自发地回复到蜷曲状态（在此过程中，大分子链的质心间仍保持原有的相对位置），在宏观上，高聚物回复到原来的状态，而使高聚物的高弹形变具有可逆性。因链段从一个平衡位置到新的平衡位置需要一定的时间（内旋转愈差、链段愈长，所需时间愈长），因此整个高聚物的高弹形变又与时间有关。

对交联高聚物，在相当长的时间内可保持在高弹态而不出现流动。

4. 黏流转变区

黏流转变区是一个由高弹态向黏流态转变的过渡区，表现出黏弹性的力学特征。黏流温度 T_f 就是开始发生黏性流动的温度。

5. 黏流态

当温度高于黏流温度 T_f 时，大分子链间作用力进一步减弱，使整个大分子链在外力作用下通过链段的协同跃迁而发生质心的相对位移（一种类似于蚯蚓蠕动的位移），在宏观上表现为高聚物沿外力方向发生不可逆的流动和形变。必须指出，此时的形变除有不可逆的黏性流动外，还保留部分可逆的弹性形变，这是高分子材料黏流态的一个重要特征。

由此可以看出，高聚物的三种力学状态是高聚物大分子的链段和整个大分子链的运动所起作用不同的反映：

玻璃态——链段和大分子链都被冻结，在外力作用下只发生键长和键角变化的状态，其应力-应变服从胡克定律，与时间无关；

高弹态——在外力作用下链段运动起主导作用而大分子链的质心间不发生位移的状