

特约专栏

发射药表层梯度硝基裁剪方法与效应

肖忠良^{1,2}, 丁亚军^{1,2}, 李世影^{1,2}, 赵先正^{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)

摘要: 针对传统钝感、包覆发射药设计方法存在的固有局限, 基于硝化纤维素分子特点和能量释放过程控制方法, 提出了发射药表层分子(基团)裁剪方法的概念与实现方法, 采用该方法制备的发射药称之为梯度硝基发射药(nitro gradiently distributed propellant, NGDP)。该类发射药是将表层中的硝酸酯基梯度水解脱除, 实现发射药表层硝(酸酯)基梯度增加, 从而使得发射药燃速渐进增加, 与钝感发射药和包覆发射药通过增加“惰性”组分实现燃速的渐进增加的方法相比具有本质区别。最后, 进一步介绍了梯度硝基发射药在武器应用中所具有的优越贮存稳定性、内弹道性能和低发射有害现象的特征, 证明了所提出新方法的先进性。

关键词: 发射药; 硝基裁剪; 能量释放渐增性; 武器应用

中图分类号: TQ562 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2022)02-0092-06

引用格式: 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 Z L, DING Y J, LI S Y, *et al.* Gradient Tailoring Method and Effect of Nitro Gradiently Distributed Propellant[J]. Materials China, 2022, 41(2): 92-97.

Gradient Tailoring Method and Effect of Nitro Gradiently Distributed Propellant

XIAO Zhongliang^{1,2}, DING Yajun^{1,2}, LI Shiyang^{1,2}, ZHAO Xianzheng^{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 of Ministry of Education, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: In view of the inherent limitations of traditional gun propellant with deterring and coating method, based on the molecular characteristics of nitrocellulose and the basic principle of energy release process control method, the concept and method of surface molecule (functional group) tailoring of propellant were proposed in this paper. The propellant prepared by this method is called nitro gradiently distributed propellant (NGDP). The forming process of the propellants is that, the nitrate esters in the surface layer are hydrolyzed and removed by certain ways, the nitrate esters finally gradiently distribute in the surface layer of propellant. This ideal structure realizes the burning progressivity during propellant burning. It is essentially different with the deterred propellant and coated propellant, which achieves a progressive increase in burning rate by adding deterring agents. Finally, this paper further introduces the characteristics of the NGDP, including its superior storage stability, internal ballistic performance and low emission of harmful phenomena in weapon applications, which proves the advanced nature of the proposed new tailoring method.

Key words: gun propellant; nitro tailoring; progressive burning; weapon application

1 前言

黑火药是火炸药的始祖, 火药催生了世界上以身管(枪炮)武器为代表的热兵器, 目前仍然是数量最多的主战武器种类。发射药是该类武器的发射能源, 是其性能的决定性要素^[1, 2]。自 1884 年法国人采用醇醚溶剂塑化硝化纤维素(nitrocellulose, NC)发明无烟火药以来, 以

收稿日期: 2021-10-21 修回日期: 2022-01-06

第一作者: 肖忠良, 男, 1957 年生, 教授, 博士生导师,

Email: xzl@njust.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202110029

NC 为骨架的发射药一直沿用至今^[3]。发射药技术经过一百多年的发展,取得了显著的进步,采用添加硝化甘油(nitroglycerin, NG)、晶体炸药等方法,能量示性数火药力由 950 提高到 1300 J/g;采用混合增塑剂和功能助剂,使发射药的力学强度、燃烧稳定性、使用安全性、长贮稳定性等均得到大幅度提高和有效控制^[4-7]。采用几何形状尺寸设计和表面钝感包覆方法,使发射药能量释放过程得到有效控制,结合发射装药技术,将大口径榴弹的初速由最初的 500 提高到 1000 m/s 以上^[8-12]。与所有技术发展的轨迹基本类同,发射药技术的发展基本沿着组分由少到多、形状结构由简单到复杂的“加法”路线进行。

现在发射药技术仍然存在诸多方面的缺陷与不足,因为材料的局限性,所有发射药均为负氧平衡状态,燃烧气体中含有超过 40% 的 CO 和 H₂,具有毒害性,发射时产生炮口火焰、烟雾和膛内残渣等有害现象^[13-15]。特别是钝感、包覆发射药,因为“惰性”、难以燃烧组分的加入,上述问题尤为凸显;同时,在长贮过程中钝感包覆剂不可避免地反法向迁移,致使武器内弹道性能变化,甚至带来功能失效和使用安全性问题^[16, 17]。

现代武器正在向信息化方向发展,身管武器与战斗人员处于最短距离,人机环境越来越被重视,发射药自身的缺陷与不足将被不断凸显与放大。在保证能量释放过程可控的同时,弥补现有发射药技术的不足,成为该领域的技术瓶颈和发展前沿。

针对传统钝感、包覆发射药方法存在的固有局限,基于 NC 分子特点和能量释放过程控制的基本原理,本文提出了发射药表层分子(基团)裁剪方法的概念与实现途径,采用该方法所制备的发射药称之为梯度硝基发射药(nitro gradiently distributed propellant, NGDP)。该类发射药是将表层中的硝酸酯基(—O—NO₂)梯度水解脱除,实现表层燃速的渐进增加,与钝感、包覆发射药通过增加“惰性”组分实现燃速的渐进增加具有本质区别。并进一步介绍了该类发射药在武器应用中所产生的新效应,以证明本论文所提出的新方法先进性。

2 概念与原理

2.1 概念

采用化学处理方法,对现有发射药沿表面法向由表及里一定尺度范围内的硝酸酯基进行定量裁剪,使表层中硝酸酯基含量呈梯度增加,其燃速随着硝酸酯基含量的增加而增加。在保证 NC 力学骨架结构和发射药能量降低很少的前提下,使发射药具备能量释放渐增性。将该方法称之为“发射药表层分子裁剪方法”,将所形成的发射药称为“梯度硝基发射药”。

2.2 原理

上述概念是基于 NC 的基本特性和发射药的特殊性而提出。NC 作为火药的主干组分材料,对其已经有长达一百多年的研究历史,有以下相关基本原理。

原理 1: NC 的分子结构如图 1 所示。NC 的能量、燃烧性能与硝基含量成正比。其中硝基的含量一般采用含氮量 w_N (%) 表征。爆热(Q_V)、爆温(T_V)、火药力(f_V)和燃速系数(u_1)与 w_N 的相关关系为^[18]:

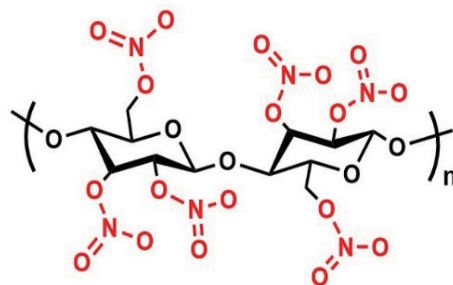


图 1 硝化纤维素(NC)分子结构

Fig. 1 Structure of nitrocellulose

$$Q_V = 544w_N - 2803 \quad (1)$$

$$T_V = 377w_N - 1670 \quad (2)$$

$$f_V = -6.25w_N^2 + 215.8w_N - 682.6 \quad (3)$$

$$\lg u_1 = -3 + 0.99318 + 0.1786 \cdot (w_N - 12.8) \quad (4)$$

原理 2: NC 中硝基的多少、位置与其化学稳定性无关,这是经过理论与实验研究证明的结果。现已经形成不同含氮量,也就是不同硝基数量的 NC 系列产品,并已经得到广泛的应用。

原理 3: 物质的扩散服从菲克定律,在介质中呈梯度分布。这也是一个经过理论与实验研究证明的结果。在钝感包覆发射药的设计中正是利用该原理,使钝感剂在发射药表层形成由多到少的梯度分布,从而实现能量释放的渐增性。

2.3 能量释放渐增性分析

根据原理 3,经过表层分子裁剪所形成的梯度硝基发射药具有燃烧与能量释放渐增特性。以球形发射药为例,表层硝基的分布为渐进增加式,达到一定深度后为均匀分布,梯度硝基球形药模型如图 2 所示。对于球形发射药,能量释放规律可用式(5)^[2]计算:

$$\psi = 3z - 3z^2 + z^3 \quad (5)$$

其中, ψ 为已经燃烧的能量分数, z 为已经燃烧的相对厚度,对于球形发射药,半径为 $D_0/2$, z 的取值在 0 到 1 之间。式(5)为渐减函数,这也是球形发射药需要表层钝感的原因。

表层经过分子裁剪后硝基基团为渐进增加分布,能

量与燃烧速率同时也将成为渐进增加分布。为简化数学模型,假设按照几何平面处理。由此推导出起始阶段的能量释放规律,用式(6)表达:

$$\psi = z + kz^2 \quad (6)$$

其中, $k > 0$, 与表层硝基基团的梯度分布有关, 即: 能量

释放规律是渐增性的, 渐增性的大小与硝基基团的梯度大小直接关联。表层燃烧以后, 能量释放规律与原有几何形状的释放规律相同。对于其他几何形状的发射药, 该结论同样成立。

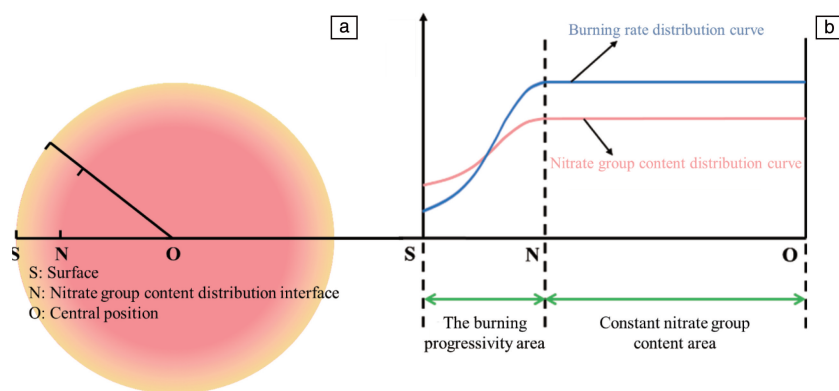


图 2 梯度硝基球形药模型: (a) 发射药结构, (b) 燃速系数与硝基分布

Fig. 2 Model of nitro gradiently distributed spherical propellant: (a) structure schematic of propellant, (b) distribution of burning rate coefficient and nitro group content

3 表层分子裁剪方法

对 NC 分子裁剪其实就是将硝酸酯基 ($-\text{O}-\text{NO}_2$) 还原为羟基 ($-\text{OH}$), 所采用的是皂化反应原理。

典型地, 取球扁发射药 200 g, 置于三口玻璃烧瓶中, 加入 400 mL 质量分数为 15% 的水合肼水溶液, 水浴加热至 70 °C, 保温 30 min; 将发射药与反应液分离, 将发射药用温水冲洗、烘干。

对不同武器用发射药, 调整反应皂化剂的浓度、反应温度和反应时间可以获得不同能量释放渐增性的发射药, 以达到对发射药能量释放规律的控制与优化。

4 结果与分析

对梯度硝基球形药样品进行微观结构、表层分子结构、燃烧性能、能量水平、安定性等方面的表征与分析。

图 3 为发射药样品的显微图像, 从图中可以看出, 梯度硝基球形发射药的外表层结构较内部更加致密, 这可能是因为表层 NC 中的部分硝酸酯基转化为羟基, 使得表层分子链间的氢键作用增强。图 4a 为梯度硝基球形发射药剖面距外表面不同距离处的 Raman 全谱图, 其中, $1600 \sim 1720 \text{ cm}^{-1}$ 范围内各峰对应的是硝酸酯基的特征峰; $3200 \sim 3550 \text{ cm}^{-1}$ 范围内各峰对应的是羟基的特征峰, 可以看出, 由外表面向内部移动过程中, 硝酸酯基特征峰强度逐渐增强, 羟基特征峰强度逐渐减弱。图 4b 是梯度硝基球形发射药距外表面不同距离处硝酸酯基和羟基特征峰强度分布图, 与

图 4a 呈现的变化趋势一致, 证明了梯度硝基球形发射药的结构。

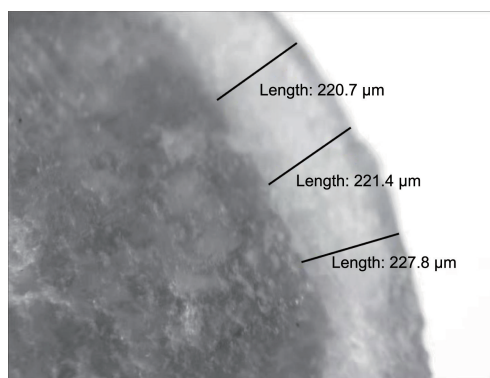


图 3 梯度硝基球形药的显微图像

Fig. 3 Microscopic image of nitro gradiently distributed spherical propellant

图 5 为不同脱硝反应温度下所制备的梯度硝基球形药和未脱硝处理的球形药的燃烧性能测试结果。图 5a 和图 5b 分别是样品的压力-时间 ($p-t$) 和相对压力-动态活度 ($L-B$) 曲线。从 $p-t$ 曲线可以看出, 在最大燃烧压力 (p_m) 未发生较大变化的情况下, 发射药的表层燃速降低。从 $L-B$ 曲线可以看出, 与原始球形药相比较, 梯度硝基球形发射药的 $\Delta L(L_m - L_{0.2})$ 较大, 说明其具有显著的燃烧渐增性, 并且可以通过不同反应条件对其进行调整。

梯度硝基球形药的能量测试结果表明, 一般能量降低不到 5%, 比钝感发射药的能量损失少。安定性、长贮性测试结果满足标准要求。

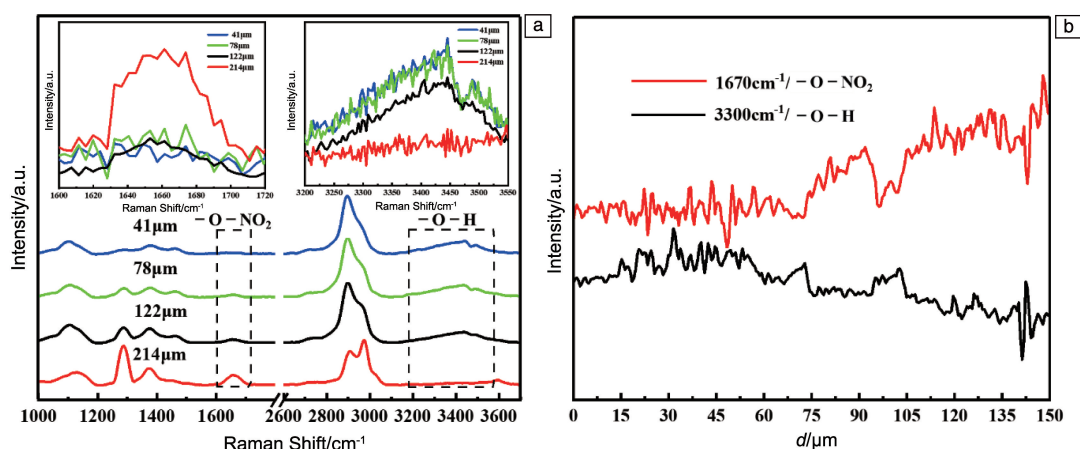


图4 表层官能团分布: (a) 不同位置的 Raman 全谱图, (b) 不同位置官能团特征峰强度变化曲线

Fig. 4 Distribution of functional groups: (a) full Raman spectra at different locations, (b) functional group characteristic peak intensity variation curve at different locations

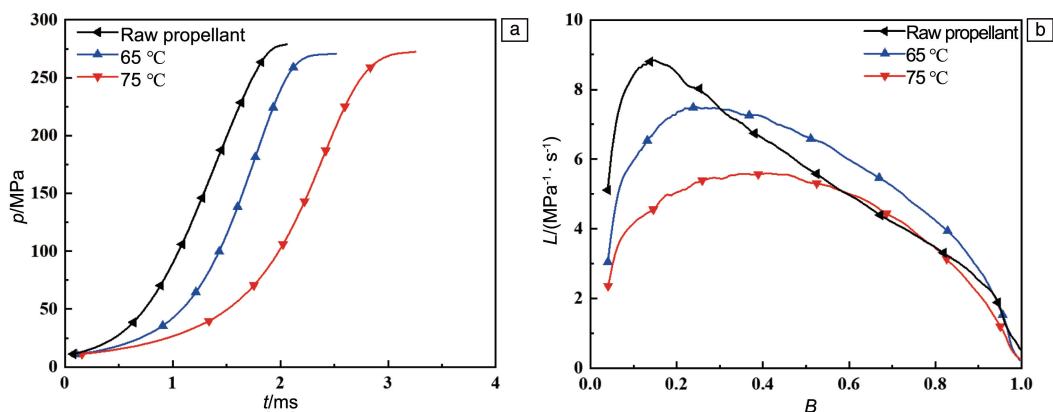


图5 球形发射药分子裁剪前后燃烧性能比较: (a) $p-t$ 曲线, (b) $L-B$ 曲线

Fig. 5 Comparison of the combustion performance of spherical propellant before and after molecules tailoring: (a) $p-t$ curves, (b) $L-B$ curves

5 效应与应用

5.1 内弹道效应

采用常用的小口径枪械武器验证发射药内弹道性能。内弹道试验在高、低、常温下各采集 10 个样本量, 其内弹道性能测试结果如表 1 所示。从表中可以看出, 梯度硝基发射药具有高初速、低膛压的特征, 同时温度对其内弹道性能影响较小, 这归因于梯度硝基发射药具有良好的能量释放渐增性。

5.2 烟雾效应

采用烟箱法对邻苯二甲酸二丁酯 (DBP) 钝感发射药、高分子包覆发射药和梯度硝基发射药的烟雾浓度进行测试, 3 次试验平均结果如表 2 所示。可以看出, 梯度硝基发射药具有最高的可见光通过率, 即其发射烟雾浓度最低。

表 1 梯度硝基发射药内弹道性能

Table 1 Interior ballistic properties of nitro gradiently distributed propellant

Property items		Nitro gradiently distributed propellant
Normal temperature (+15 °C)	Average chamber pressure/MPa	295.3
	Average muzzle velocity/(m/s)	886
	Maximum burning pressure/MPa	322.2
	Muzzle velocity range/(m/s)	25
High temperature (+50 °C)	Average chamber pressure/MPa	292.1
Low temperature (-40 °C)	Average chamber pressure/MPa	294.9
	Muzzle velocity reduction/(m/s)	12

表 2 烟雾效应比较

Table 2 Comparison of smoke effect

Type of gun propellant	Visible light transmittance/%	Increase rate/%	Remarks
DBP deterred propellant	54.5	—	$p_m \leq 310 \text{ MPa}$ $v_0 \geq 865 \text{ m/s}$
Polymer coated propellant	67.9	35.2	$p_m \leq 310 \text{ MPa}$ $v_0 \geq 865 \text{ m/s}$
Nitro gradiently distributed propellant	77.8	58.6	$p_m = 295.3 \text{ MPa}$ $v_0 = 886 \text{ m/s}$

对 3 种发射药在同一枪械上进行实弹射击，在黑色背景下进行高速摄像，随后进行图像处理，结果如图 6 所示，可以看出梯度硝基发射药的烟雾是最小的，其结果与表 2 中的结果一致。

5.3 火焰效应

同样，对 3 种发射药在同一枪械上进行实弹射击，在黑色背景下采用高速摄像并进行光强图像处理，结果如图 7 所示，梯度硝基发射药的火焰强度是最小的，较 DBP 发射药降低 80% 以上。

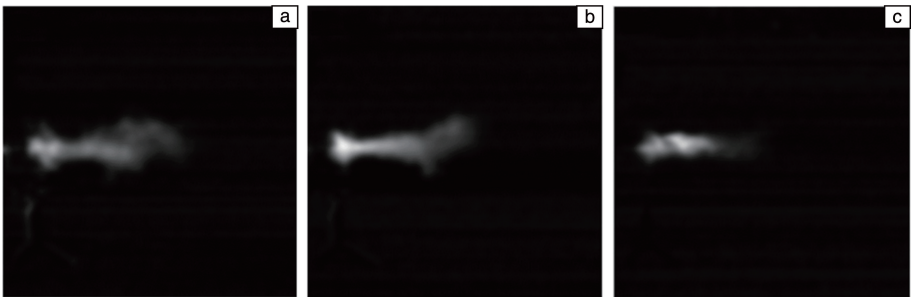


图 6 3 种发射药膛口烟雾高速摄像照片：(a) DBP 钝感发射药，(b) 高分子包覆发射药，(c) 梯度硝基发射药

Fig. 6 High speed photographs of muzzle smoke of three types of propellants: (a) DBP deterred propellant, (b) polymer coated propellant, (c) nitro gradiently distributed propellant

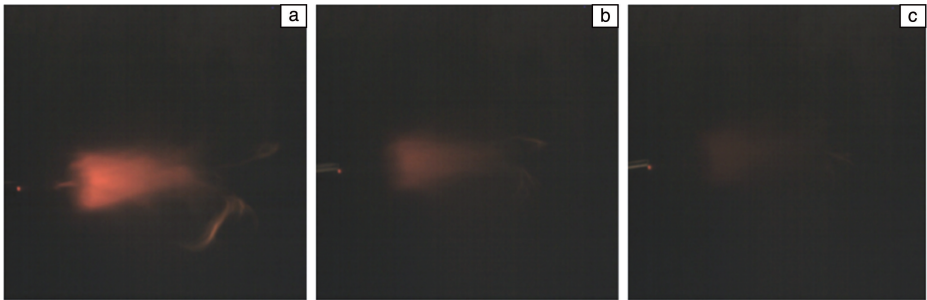


图 7 3 种发射药膛口火焰强度比较：(a) DBP 钝感发射药，(b) 高分子包覆发射药，(c) 梯度硝基发射药

Fig. 7 Comparison of flame intensity at muzzle of three types of propellants: (a) DBP deterred propellant, (b) polymer coated propellant, (c) nitro gradiently distributed propellant

6 结 论

- (1) 本论文提出的发射药表层分子裁剪原理与方法颠覆了传统的发射药设计原理与方法，为全新概念与设计方法。
- (2) 与传统制式发射药相比较，采用分子裁剪方法制备的发射药在内弹道性能、枪口烟雾、火焰方面，具有显著的优越性和先进性。
- (3) 采用分子裁剪方法制备的发射药中不含任何钝感包覆剂，预期将解决发射药长贮功能失效、苯环类物质环境毒性等关键问题。
- (4) 本文提出的发射药表层分子裁剪方法在理论与

技术上仅仅是一个初步的结果，需要在反应热力学、动力学、放大工艺设计、武器应用等多个方面进行深入研究。

参考文献 References

[1] 王泽山, 何卫东, 徐复铭. 火药装药设计原理与技术[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2006.
WANG Z S, HE W D, XU F M. The Principle and Technique for Propellant Charging Design[M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 2006.

[2] 肖忠良, 王泽山. 火炸药学报[J], 2004, 27(3): 1-6.
XIAO Z L, WANG Z S. Chinese Journal of Explosives and Propellants [J], 2004, 27(3): 1-6.

- [3] 肖忠良. 火炸药导论[M]. 北京: 国防工业出版社, 2019.
XIAO Z L. The Introduction of Propellants and Explosives[M]. Beijing: National Defense Industry, 2019.
- [4] 金志明. 枪炮内弹道学[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2004.
JIN Z M. Interior Ballistic of Gun Propellant[M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 2004.
- [5] 肖忠良, 贺增弟, 刘幼平, 等. 火炸药学报[J], 2005, 28(1): 25-27.
XIAO Z L, HE Z D, LIU Y P, *et al.* Chinese Journal of Explosives and Propellants[J], 2005, 28(1): 25-27.
- [6] VOLK F, BATHELT H. Propellants, Explosives, Pyrotechnics[J], 1997, 22(3): 120-124.
- [7] 许征光, 梁昊, 丁亚军, 等. 含能材料[J], 2020, 28(6): 491-497.
XU Z G, LIANG H, DING Y J, *et al.* Chinese Journal of Energetic Material[J], 2020, 28(6): 491-497.
- [8] 应三九, 徐复铭. 兵工学报[J], 2013, 34(8): 1028-1036.
YING S J, XU F M. Acta Armamentarii [J], 2013, 34(8): 1028-1036.
- [9] 黄振亚, 范建芳, 陈余谦. 兵工学报[J], 2014, 35(2): 182-187.
HUANG Z Y, FAN J F, CHEN Y Q. Acta Armamentarii[J], 2014, 35(2): 182-187.
- [10] LIANG T X, QI L, MA Z L, *et al.* Composites Part B: Engineering [J], 2019, 166: 428-435.
- [11] 张丽娜, 王英博, 南风强, 等. 含能材料[J], 2020, 28(6): 498-503.
ZHANG L N, WANG Y B, NAN F Q, *et al.* Chinese Journal of Energetic Materials[J], 2020, 28(6): 498-503.
- [12] XIAO Z G, YING S J, XU F M. Propellants, Explosives, Pyrotechnics[J], 2016, 41(1): 154-159.
- [13] 王琼林, 刘少武, 吴建军. 火炸药学报[J], 1998, 21(3): 17-19.
WANG Q L, LIU S W, WU J J. Chinese Journal of Explosives and Propellants[J], 1998, 21(3): 17-19.
- [14] WINKLER D A, STARKS A. Journal of Applied Polymer Science[J], 1988, 35(1): 51-62.
- [15] 郑文芳, 潘仁明, 蔺向阳, 等. 含能材料[J], 2011, 19(3): 330-334.
ZHENG W F, PAN R M, LIN X Y, *et al.* Chinese Journal of Energetic Material[J], 2011, 19(3): 330-334.
- [16] VOGELSANGER B, OSSOLA B, BRÖNNIMANN E. Propellants, Explosives, Pyrotechnics[J], 1996, 21(6): 330-336.
- [17] LI S Y, TAO Z A, DING Y J, *et al.* Propellants, Explosives, Pyrotechnics[J], 2020, 45(7): 1156-1167.
- [18] 周起槐, 任务正. 火药物理化学性能[M]. 北京: 国防工业出版社, 1983.
ZHOU Q H, REN W Z. Physical and Chemical Properties of Gun Propellant[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 1983.

(编辑 惠 琼)