

文章编号:1006-9941(2025)01-0039-08

基于响应面法的梯度硝基单孔发射药制备工艺的优化

范红蕾¹,顾玉乐¹,彭智华¹,王欣雨¹,李世影^{2,3},李纯志⁴,吴晓青¹,肖忠良^{2,3}

(1. 中北大学 环境与安全工程学院, 山西 太原 030051; 2. 南京理工大学 化学与化工学院, 江苏 南京 210094; 3. 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; 4. 泸州北方化学工业有限公司, 四川 泸州 646003)

摘要: 为了优化发射药脱硝工艺,基于 Box-Behnken 设计的响应面法(RSM)对单孔发射药的脱硝工艺进行了优化。考察了水合肼浓度、反应温度和反应时间 3 个主要影响因素对单孔发射药脱硝过程中脱硝率的影响,并建立了以脱硝率为响应值的二次回归模型。结果表明:各因素对脱硝率的影响程度为水合肼浓度>反应时间>反应温度,且各因素之间交互作用不显著。所建立的二次回归模型相关系数为 0.9774,在影响因素水平范围内进行多组实验,脱硝率的实验值与模型预测值之间吻合度较高,平均相对偏差为 1.61%,表明所提出的二次回归模型可靠性较高,可用于对发射药脱硝过程中脱硝率的预测和工艺条件的优化。通过对脱硝前后单孔发射药的结构和燃烧性能表征,进一步证实了梯度硝基单孔发射药表层及孔边缘硝酸酯基浓度呈梯度增加,具有优异的燃烧渐增性。

关键词: 梯度硝基单孔发射药;脱硝率;响应面法;优化

中图分类号: TJ55;TQ562+.1

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2024196

0 引言

身管武器占武器总量近 80%,主要特征为高初速、远射程,具有高能量释放渐增性的发射药是高初速、远射程的必要条件和关键核心^[1-2]。能量释放渐增性需要发射药的燃气释放速率由慢到快,现阶段实现发射药能量释放渐增性的技术主要有钝感及包覆^[3-5]、多孔发射药技术^[6-9]、变燃速技术^[10-12]和梯度硝基发射药技术^[13-16]。其中,钝感及包覆技术、变燃速技术以及梯度硝基发射药均是通过控制燃速,达到对能量释放过程的控制。目前,国内外枪炮武器,特别是中小口径枪炮武器大量装备和使用了表面钝感发射药。然而钝感发射药表面结构和钝感剂的存在,使其在长期存贮过程中出现小分子钝感剂迁移,在武器使用发射过程中普遍存在烟雾、残渣等问题^[17-18]。

梯度硝基发射药技术是采用化学的方法对发射药组分中的硝酸酯基(—O—NO₂)进行裁剪,构筑发射药表层硝基梯度分布结构,实现表层燃速的渐进增加。这种以化学键裁剪控制的方法替代传统钝感发射药化学组分的添加方法,可以有效缓解钝感包覆发射药在发射过程中产生的烟雾、火焰、残渣、储存稳定性等现象^[14-15]。

依据梯度硝基发射药概念及物理化学原理,以硝化棉基发射药为对象,采用化学分子裁剪处理方法,使发射药表面沿反法向在一定尺度范围内将硝化棉中的硝酸酯基裁剪,使发射药表层中硝酸酯基含量呈由表及里梯度增加,从而实现发射药的燃烧渐增性。实现硝基梯度分布的本质是一个多参数物理扩散与化学反应系统,决定发射药表层硝酸酯基空间分布的状态因素有多个,在不考虑反应器的流场分布条件下,主要因素有皂化剂浓度、反应温度、反应时间。因此,如何精准控制发射药表层硝酸酯基的梯度分布是梯度硝基发射药实现能量释放渐增性的关键。

在传统的多因素研究中通常采用正交实验设计的方法,它是根据正交性从全面试验中挑选出部分有代

收稿日期:2024-07-26;修回日期:2024-10-22

网络出版日期:2024-12-19

作者简介:范红蕾(1985-),女,副教授,硕士生导师,主要从事含能材料制备及性能调控研究。e-mail: fanhonglei@nuc.edu.cn

通信联系人:肖忠良(1957-),男,教授,博士生导师,主要从事发射药与装药设计研究。e-mail: xzli@njust.edu.cn

引用本文:范红蕾,顾玉乐,彭智华,等.基于响应面法的梯度硝基单孔发射药制备工艺的优化[J].含能材料,2025,33(1):39-46.

FAN Hong-lei, GU Yu-le, PENG Zhi-hua, et al. Optimization of the Preparation Process of Nitro Gradiently Distributed Single-hole Propellant Based on Response Surface Methodology[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2025, 33(1):39-46.

表性的点进行试验。然而,这种方法只能对一个孤立试验点进行分析^[19]。响应面法(RSM)^[20]是一种设计实验、建立模型、评估几个自变量的相对显著性和确定理想响应的最佳条件的数学和统计技术。它不仅能评估了参数变量之间的交互作用,而且所获得的预测模型是连续的。与正交试验相比,RSM在实验条件寻优过程中可以连续的对实验的各个水平进行分析。近年来,RSM已成功被应用于废水处理、多糖提取、萃取等领域的工艺优化^[21-22]。但关于应用RSM优化发射药制备工艺参数以获得具有所需性能发射药的报道较少。为此,研究基于Box-Behnken Design(BBD)设计的RSM优化法,以水合肼浓度、反应温度和反应时间为考察因素,以脱硝率为响应值,探究各因素及各因素之间的交互作用对发射药脱硝率的影响,同时对各因素与脱硝率之间的关系进行回归分析,建立影响因素与脱硝率之间的数学模型,可实现梯度硝基发射药可控脱硝。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

单孔发射药(11/1)由泸州北方化学工业有限公司提供,黄药为未经处理过的11/1单孔发射药,梯度硝基单孔发射药为经过水合肼还原后的11/1单孔发射药;水合肼(分析纯)购于上海沃凯生物有限公司;实验用水均为去离子水,以上化学试剂均未经进一步处理。

超景深三维显微镜,VHX-2000C,KEYENCE公司;激光共聚焦显微拉曼光谱仪,LabRAM Odyssey,HORIBA公司;氧弹量热仪,RF-C7000,长沙瑞方能源科技有限公司。

1.2 梯度硝基单孔发射药的制备

以水合肼为皂化剂,采用一步法制备梯度硝基单孔发射药^[15],具体步骤为:将18.75 g质量分数为80%的水合肼溶液溶解于81.25 g去离子水中配置成浓度为150 g·L⁻¹的水合肼溶液(因混合时体积效应较小,质量比约等于浓度),将该溶液置于500 mL的三口烧瓶中,水浴加热。当温度达到预定值75 °C时,在300~330 r·min⁻¹的搅拌速度下将50 g干燥的单孔发射药颗粒加入到三口烧瓶中,并在后续实验中搅拌速度保持不变。继续搅拌反应一段时间后,将单孔发射药颗粒从溶液中分离出来后,用足量的水在80 °C下洗涤脱硝产物1 h。最后,分离脱硝产物,并在60 °C的水浴烘箱中烘干48 h即得到目标产物梯度硝基单孔发射药。按

照同样的步骤,在不同水合肼浓度(90,120,150 g·L⁻¹)、反应温度(70,75,80 °C)以及反应时间(30,60,90,120,150 min)下制备出一系列梯度硝基单孔发射药。

1.3 性能测试与表征

形貌表征:使用超景深三维显微镜对所制备的梯度硝基单孔发射药横截面进行观察,放大倍数200倍。

结构表征:采用激光共聚焦显微拉曼光谱仪表征所制备的梯度硝基单孔发射药外表面及孔表面硝酸酯基的变化,测试激光波长为785 nm。

定容燃烧性能测试:根据《GJB 770B-2005 方法703.1 密闭爆发器试验 微分压力法》对脱硝反应前后梯度硝基单孔发射药的定容燃烧性能进行测试。每种发射药样品测定一次。测试条件:密闭爆发器容积54 mL,点火药为2#硝化棉,点火压力为10 MPa,装填密度为0.20 g·cm⁻³,试验温度为常温。

爆热测试:根据GJB770B-2005火药试验方法,采用氧弹量热仪测定了脱硝反应前后单孔发射药的能量变化。称取单基发射药样品(6.000±0.0001) g,在容积为5.8 L的爆热氧弹内引爆,测试样品的爆热值,每个样品测试一次。

1.4 脱硝率的计算

脱硝反应过程是将发射药颗粒表面层中的硝酸基团(—O—NO₂)还原为羟基(—OH)。作为单孔发射药颗粒的唯一能量来源,硝酸基的数量与发射药颗粒的爆热值成正比。因此,基于脱硝反应前后发射药颗粒爆热值的变化来评价硝酸酯基的转化率,即脱硝率,其计算式见式(1):

$$x_B = \frac{Q_0 - Q_t}{Q_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中, x_B 为脱硝率, Q_0 和 Q_t 分别为发射药脱硝反应前后爆热值,kJ·kg⁻¹。

1.5 响应面实验设计

在前期研究的基础上^[23-24],水合肼浓度(A)、反应温度(B)和反应时间(C)是影响单基发射药脱硝的主要因素,并初步得到较适宜的相关参数:水合肼浓度150 g·L⁻¹、反应温度75 °C和反应时间120 min。依据Box-Behnken Design(BBD)的中心组合实验设计原则^[25],以脱硝反应的脱硝率 x_B 为响应值,设计三因素三水平的响应面实验,研究影响发射药脱硝工艺的3个主要因素之间的交互作用,并建立影响因素与响应值脱硝率之间的二次回归模型。响应面的实验因素和水平表如表1所示。

表1 响应面实验因素和水平设计表

Table 1 The experimental factor and level design table for RSM

factor		level		
		-1	0	1
A	hydrazine hydrate concentration / g·L ⁻¹	120	150	180
B	reaction temperature / °C	70	75	80
C	reaction time / min	90	120	150

2 结果与讨论

2.1 响应面实验结果与模型研究

根据表1的因素水平表,采用BBD法设计了17组实验,根据各组实验参数进行单孔发射药的脱硝实验,并测定各组实验所制备的梯度硝基单孔发射药的爆热值,以此计算脱硝率。具体实验结果如表2所示。

2.1.1 实验结果的二次回归模型建立

使用Design-Expert软件^[26]对表2中实验数据进行分析,建立水合肼浓度、反应温度、反应时间与脱硝率之间的多项式,拟合得到二次回归模型。如式(2)所示:

$$x_B = 14.70 - 0.2583A - 0.3680B + 0.0178C + 0.0027AB + 0.000064AC + 0.0006BC + 0.0005A^2 + 0.0023B^2 + 0.00003C^2 \quad (2)$$

2.1.2 方差分析与显著性检验

对上述二次回归模型进行方差以及显著性分析,具体分析结果如表3所示。从表3中可以看出所建模

表2 响应面实验设计及实验结果

Table 2 Experiment design and experimental results of response surface test group

run	coded variable			the heat of explosion / kJ·kg ⁻¹	x _B / %
	A	B	C		
1	-1	-1	0	3744.28	7.59
2	1	-1	0	3545.23	12.50
3	-1	1	0	3597.08	11.22
4	1	1	0	3332.42	17.75
5	-1	0	-1	3793.44	6.37
6	1	0	-1	3551.49	12.35
7	-1	0	1	3565.05	12.01
8	1	0	1	3313.63	18.22
9	0	-1	-1	3642.86	7.70
10	0	1	-1	3560.19	12.13
11	0	-1	1	3590.00	11.40
12	0	1	1	3395.58	16.19
13	0	0	0	3541.15	12.60
14	0	0	0	3640.48	11.04
15	0	0	0	3579.81	11.65
16	0	0	0	3596.55	11.23
17	0	0	0	3552.58	12.32

Note: x_B is denitration rate.

型F值为33.61,模型拟合程度显著(p 值 <0.0001),说明该模型具有显著性。且模型的相关参数 R^2 为0.9774,表明实验值与预测值之间有良好的相关性。模型的失拟项不显著($p=0.3791>0.05$),变异系数较小($C.V.=6.03%<10%$),说明模型中数据的变异性较小,该回归模型的实验值是可靠的,模型的拟合度较

表3 方差分析与显著性检验

Table 3 Analysis of variance (ANOVA) and significance tests

source	sum of Squares	degree of freedom	mean Square	F-value	p-value	significance
Model	158.72	9	17.64	33.61	<0.0001	**
A	69.80	1	69.80	133.02	<0.0001	**
B	40.95	1	40.95	78.05	<0.0001	**
C	46.42	1	46.42	88.46	<0.0001	**
AB	0.6561	1	0.6561	1.25	0.3004	
AC	0.0132	1	0.0132	0.0252	0.8783	
BC	0.0324	1	0.0324	0.0618	0.8109	
A ²	0.8142	1	0.8142	1.55	0.2529	
B ²	0.0138	1	0.0138	0.0263	0.8757	
C ²	0.0037	1	0.0037	0.0071	0.9352	
residual	3.7	7	0.5247			
lack of Fit	1.84	3	0.6142	1.34	0.3791	
pure Error	1.83	4	0.4576			
cor Total	162.40	16				

Note: $p \leq 0.05$, significant, is denoted by *; $p \leq 0.01$, highly significant, is represented by **; $p > 0.05$, not significant.

好。 p 值表示系数的显著性,当 p 值 ≤ 0.01 时,此项为高度显著项;当 p 值 ≤ 0.05 时,此项为显著项;当 p 值 > 0.05 时,此项为不显著项^[20]。从表3可知,水合肼浓度、反应温度和反应时间对单孔发射药脱硝率有显著影响。根据 F 值可知,影响因素贡献率为水合肼浓度 $>$ 反应时间 $>$ 反应温度,水合肼浓度对脱硝率的影响最大。

2.1.3 模型各因素对脱硝率的影响

三维响应面和二维等高线图是二次回归模型的图形表示,提供了一种方法来可视化每个变量的响应和实验水平之间的关系,以及两个测试变量之间的相互作用类型。等高线图的形状为圆形或椭圆形,表明变量之间的相互作用是否显著。圆形等高线图表示相应变量之间的相互作用可以忽略不计,而椭圆等高线图表示相应变量之间的相互作用较显著^[21]。为考察水合肼浓度、反应温度、反应时间以及相互之间的交互作用对梯度硝基发射药制备过程中脱硝率的影响,根据所建立的二次回归模型绘制响应面三维图及等高线图,如图1所示。

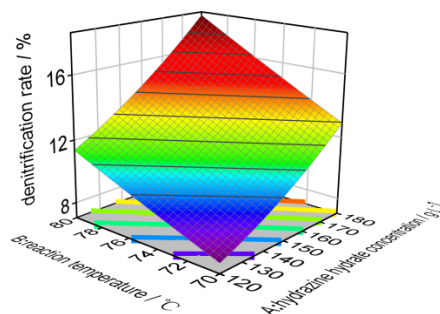
从图1a可以看出,当反应时间一定时,随着水合肼浓度和反应温度的增加,脱硝率也随之增加。三维曲面相对平缓,等高线较为接近直线,说明水合肼浓度和温度之间的交互作用不显著。同样,水合肼浓度与反应时间、反应温度与反应时间的交互作用也不显著,这与表3的分析结果一致。也就是说,梯度硝基发射药制备过程中,三个主要影响因素之间没有明显的交互作用,可以通过调节任一影响因素来调控脱硝率。

2.1.4 模型验证

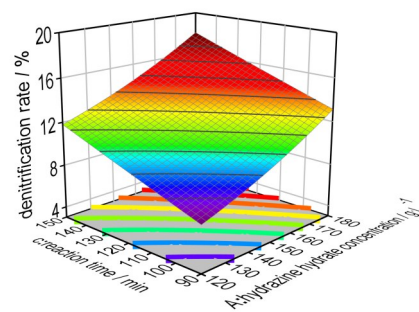
为了验证所建立二次回归模型的有效性,在实验范围内的不同工艺条件进行了15次实验。表4为不同工艺条件单孔发射药的实际脱硝率与二次回归模型预测值。从表4可以看出,各个工艺条件下脱硝率预测值与实际值的相对偏差较小,平均相对偏差为1.61%,说明脱硝率的实验值与预测值吻合度较高,表明所建立二次回归模型适合于优化梯度硝基发射药的制备工艺,能够用于对脱硝反应过程中脱硝率的预测。

2.2 梯度硝基单孔发射药的表征

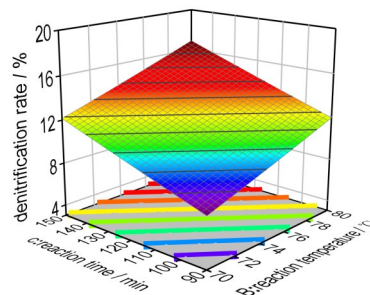
采用超景深三维显微镜观察当水合肼浓度为 $150 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、反应温度为 $75 \text{ }^\circ\text{C}$ 、反应时间为 120 min 时制备的梯度硝基单孔发射药的形貌,结果如图2所示。由图2可以看出梯度硝基单孔发射药外表面和孔边缘均出现了明显的“裙边”,即脱硝产物层。且所制备梯度硝基单孔发射药外表面和孔边缘产物层平均厚度分



a. hydrazine hydrate concentration and reaction temperature



b. hydrazine hydrate concentration and reaction time



c. reaction temperature and reaction time

图1 不同因素对脱硝率影响的响应面三维图

Fig. 1 Three-dimensional graph of the response surface of the effect of different factors on denitration rate

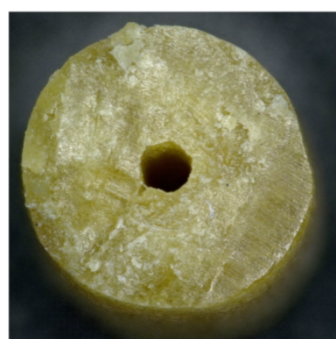
别为 $84.5 \mu\text{m}$ 和 $117.3 \mu\text{m}$,孔道内的产物层厚度略高于发射药外表面,这可能是由于水合肼在孔内滞留引起的。

图3为在水合肼浓度 $150 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、反应温度为 $75 \text{ }^\circ\text{C}$ 、反应时间为 120 min 的条件下制备的梯度硝基单孔发射药表面线扫描拉曼图。图3a为梯度硝基单孔发射药剖面上距离孔边缘 $10, 40, 70, 100, 130 \mu\text{m}$ 处的拉曼图,其中 845 cm^{-1} 和 1284 cm^{-1} 处出现对应于硝酸酯基($-\text{ONO}_2$)的特征峰,从孔边缘向外随着深度的增加, $-\text{ONO}_2$ 特征峰强度逐渐增强。同样类似

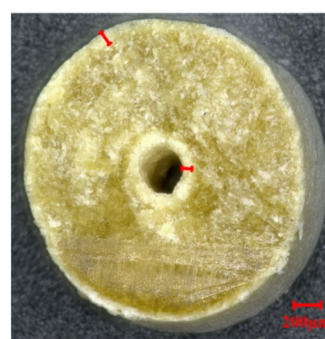
表 4 脱硝率预测值与实验值对比

Table 4 The actual denitration rate and predicted value

run	Process conditions			predicted value / %	actual value / %	relative deviation / %
	hydrazine hydrate concentration / g·L ⁻¹	reaction temperature / °C	reaction time / min			
1	120	70	120	7.46	7.59	-1.68
2	120	75	120	9.26	9.27	-0.12
3	120	75	150	11.64	12.01	-3.08
4	120	80	90	8.76	8.88	-1.33
5	120	80	120	11.18	11.22	-0.41
6	120	80	150	13.65	13.69	-0.33
7	150	80	150	16.63	16.19	2.67
8	180	70	90	10.22	10.47	-2.44
9	180	70	120	12.57	12.50	0.52
10	180	70	150	14.97	15.20	-1.49
11	180	75	90	12.74	12.35	3.18
12	180	75	120	15.18	15.44	-1.72
13	180	75	150	17.67	18.22	-2.99
14	180	80	90	15.37	15.59	-1.40
15	180	80	120	17.90	17.75	0.83



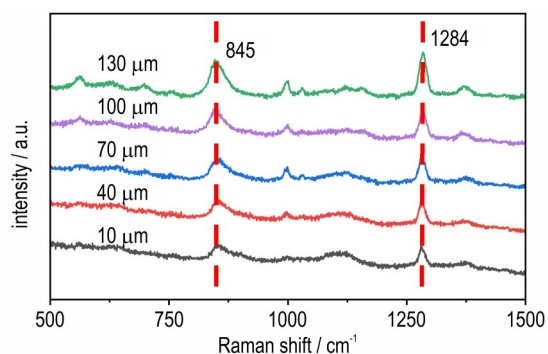
a. original propellant



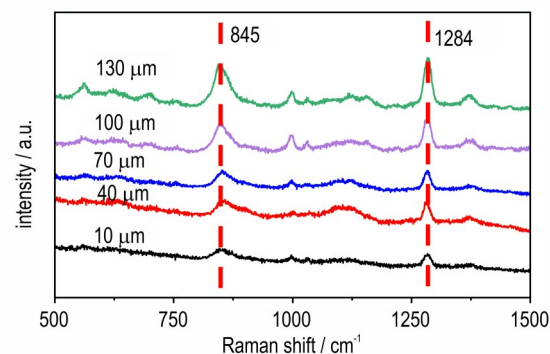
b. nitro gradiently distributed single-hole propellant

图 2 单孔发射药横截面图

Fig.2 Cross-section of a single-hole gun propellant



a. edge of the hole



b. outer surface

图 3 梯度硝基单孔发射药剖面距离表面不同位置的拉曼光谱曲线

Fig.3 Raman spectra of nitro gradiently distributed single-hole propellant at different positions from the surface

的结果出现在梯度硝基单孔发射药剖面距离外表面不同深度的拉曼图中(图3b)。这说明 —ONO_2 特征峰强度从外表面向内部、从孔边缘向外部均呈现逐渐增强的趋势。也就是说单孔发射药脱硝反应不仅发生在单孔发射药的表层中,而且在单孔发射药内孔边缘发生同样的脱硝反应,进一步证明了梯度硝基单孔发射药外表面和孔边缘的 —ONO_2 呈现由表及里梯度分布。

2.3 梯度硝基单孔发射药燃烧性能

燃烧性能是发射药的最重要的特性之一,梯度硝基单孔发射药的采集压力-时间($p-t$)和动态活度-相对压力($L-B$)曲线如图4所示, $p-t$ 曲线可以测量燃烧过程中压力随时间变化的规律, $L-B$ 曲线用来描述燃烧过程中动态活度与相对压力变化的关系。与黄药(Original propellant)相比,在水合肼浓度 $150\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、反应温度为 $75\text{ }^\circ\text{C}$ 、反应时间为 120 min 的条件下制备的梯度硝基单孔发射药最大燃烧压力(p_m)降低, p_m 所对应的燃烧时间(t_m)显著增加。由图4b可知,梯度硝基单孔发射药在燃烧前期,动态活度显著低于黄药。且在相对压力 B 值在 $0.15\sim 0.60$ 之间时, L 值随 B 值的

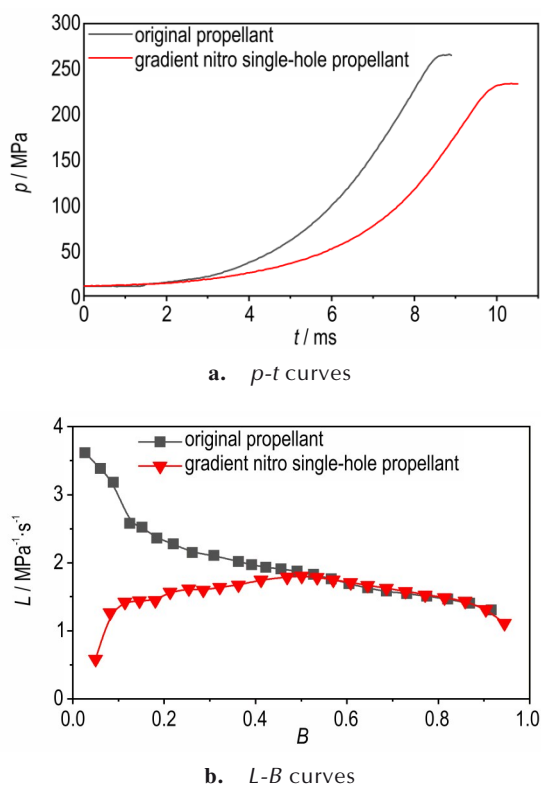


图4 黄药、梯度硝基单孔发射药 $p-t$ 曲线和 $L-B$ 曲线
Fig.4 $p-t$ and $L-B$ curves of original propellant and nitro gradiently distributed single-hole propellant

增加而增加。说明所制备的梯度硝基单孔发射药表现出优异的燃烧渐增性。这是由于梯度硝基单孔发射药孔边缘及外表面形成的脱硝产物层中硝酸酯基浓度呈现由表及里梯度增加的趋势,使得燃烧初期燃烧速逐渐增大。

3 结论

基于BBD实验设计的响应面优化法,以脱硝过程的脱硝率为响应值,设计三因素三水平的响应面实验,考察了影响发射药脱硝工艺的三个主要因素水合肼浓度、反应温度和反应时间及其交互作用对单孔发射药脱硝率的影响,并建立了影响因素与响应值脱硝率之间的数学模型,得出如下结论:

(1)水合肼浓度、反应温度和反应时间与脱硝率之间二次回归模型:

$$x_B = 14.70 - 0.2583A - 0.3680B + 0.0178C + 0.0027AB + 0.000064AC + 0.0006BC + 0.0005A^2 + 0.0023B^2 + 0.00003C^2$$

模型的相关参数 R^2 为 0.9774 ,模型的拟合程度较高。

(2)各因素对脱硝率的贡献率为水合肼浓度>反应时间>反应温度,水合肼浓度对脱硝率的影响最大,各因素之间的交互作用不显著。

(3)在实验范围内的不同工艺条件进行了多次实验,脱硝率的实验值与预测值吻合度较高,表明所建立二次回归模型适合于优化梯度硝基发射药的制备工艺,能够用于对脱硝反应过程中脱硝率的预测。

(4)在本研究的所涉及的工艺条件范围内制备的梯度硝基单孔发射药表面及孔边缘硝酸酯基浓度分布呈由表及里梯度增加的趋势,具有优异的燃烧渐增性。

参考文献:

- [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 Ze-shan, HE Wei-dong, XU Fu-ming. Design principle and technique of propellant powder charge[M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 2006.
- [2] 肖忠良, 王泽山. 发射药科学技术总体认识与理解[J]. 火炸药学报, 2004, 27(3): 1-6.
XIAO Zhong-liang, WANG Ze-shan. The understanding and comprehension of science and technology for propellant [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2004, 27(3): 1-6.
- [3] 梁勇, 王琼林, 于慧芳等. 增能钝感单基药的燃烧特性[J]. 含能材料, 2007, 15(6): 597-599.
LIANG Yong, WANG Qiong-lin, YU Hui-fang, et al. Combustion properties of the energy-increased desensitized

- single-base propellant[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(6): 597-599.
- [4] 黄振亚, 范建芳, 陈余谦. 叠氮硝胺发射药表面钝感新技术[J]. 兵工学报, 2014, 35(2): 182-187.
HUANG Zhen-ya, FAN Jian-fang, CHEN Yu-qian. A new deterring technique of azidonitramine propellant[J]. *Acta Armamentarii*, 2014, 35(2): 182-187.
- [5] 堵平, 何卫东, 王泽山. 发射药用聚二甲丙烯酸乙二酯钝感包覆层性能研究[J]. 火炸药学报, 2007, 30(5): 70-75.
DU Ping, HE Wei-dong, WANG Ze-shan. Research on Performance of PEDMA Deterring-coating-layer of Propellant[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2007, 30(5): 70-75.
- [6] 张丽娜, 王英博, 南风强, 等. 双层包覆对超多孔发射药燃烧性能的影响[J]. 含能材料, 2020, 28(6): 498-503.
ZHANG Li-na, WANG Ying-bo, NAN Feng-qiang, et al. Effect of doublelayer coating on combustion performance of super-porous propellant[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2020, 28(6): 498-503.
- [7] 常飞, 南风强, 何卫东. 多孔硝基胍发射药压伸数值仿真及验证[J]. 含能材料, 2017, 25(2): 106-112.
CHANG Fei, NAN Feng-qiang, HE Wei-dong. Numerical simulation and verification of porous nitroguanidine gun propellant extrusion[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2017, 25(2): 106-112.
- [8] 张一鸣, 丁亚军, 罗元香, 等. 分层结构微孔球扁药制备条件对其燃烧性能的影响[J]. 含能材料, 2017, 25(3): 248-252.
ZHANG Yi-ming, DING Ya-jun, LUO Yuan-xiang, et al. Effects of preparation conditions on combustion performance of microcellular oblate spherical propellants with layered structure[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2017, 25(3): 248-252.
- [9] 应三九, 徐复铭. 发射药超临界发泡微孔制备技术研究[J]. 兵工学报, 2013, 34(8): 1028-1036.
YING San-jiu, XU Fu-ming. Research on supercritical fluid foaming technology for preparation of microcellular foamed propellants[J]. *Acta Armamentarii*, 2013, 34(8): 1028-1036.
- [10] LIANG Tai-xin, QI Le, MA Zhong-liang, et al. Experimental study on thermal expansion coefficient of composite multi layered flaky gun propellants[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 166: 428-435.
- [11] 肖忠良, 贺增弟, 刘幼平, 等. 变燃速发射药的原理与实现方法[J]. 火炸药学报, 2005, 28(1): 25-27.
XIAO Zhong-liang, HE Zeng-di, LIU You-ping, et al. Principle and realizable approach of variable burning rate propellant[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2005, 28(1): 25-27.
- [12] 马忠亮, 王率宇, 刘平. 七孔变燃速发射药参数对燃烧性能影响的研究[J]. 化工新型材料, 2016, 44(9): 72-80.
MA Zhong-liang, WANG Shuai-yu, LIU Ping. Study on the influence of parameter on the combustion performance of 7-perforation gun propellant with variable burning rate[J]. *New Chemical Materials*, 2016, 44(9): 72-80.
- [13] 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 Zhong-liang, DING Ya-jun, LI Shi-ying, et al. Gradient tailoring method and effect of nitro gradiently distributed propellant[J]. *Materials China*, 2022, 41(2): 92-97.
- [14] 李世影, 丁亚军, 梁昊, 等. 梯度硝基发射药的设计原理与实现方法[J]. 兵工学报, 2020, 41(11): 2198-2205.
LI Shi-ying, DING Ya-jun, LIANG Hao, et al. Design principle and realizable approach of nitro gradiently distributed propellant[J]. *Acta Armamentarii*, 2020, 41(11): 2198-2205.
- [15] LI Shi-ying, LI Yu, DING Ya-jun, et al. One-step green method to prepare progressive burning gun propellant through gradient denitration strategy[J]. *Defence Technology*, 2023, 22(4): 135-143.
- [16] 李世影, 肖忠良, 李宇, 等. 某中小口径武器用梯度硝基发射药效应[J]. 含能材料, 2023, 31(11): 1134-1140.
LI Shi-ying, XIAO Zhong-liang, LI Yu, et al. Study on the effect of nitro gradiently distributed propellant charge for a small and medium caliber weapon[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2023, 31(11): 1134-1140.
- [17] 张勇, 丁亚军, 肖忠良. 双基球扁药中的钝感剂迁移现象及其对燃烧性能的影响[J]. 含能材料, 2021, 29(3): 220-227.
ZHANG Yong, DING Ya-jun, XIAO Zhong-liang. Migration phenomenon of deterrent in double-base oblate spherical propellant and its influence on combustion performance[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2021, 29(3): 220-227.
- [18] 王琼林, 刘少武, 吴建军. 钝感剂对发射药枪口烟雾特性影响的研究[J]. 火炸药学报, 1998, 3(6): 17-18.
WANG Qiong-lin, LIU Shao-wu, WU Jian-jun. Study on effect of deterrents on gun muzzle smoke[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 1998, 3(6): 17-18.
- [19] GANGADHARAN D, SIVARAMAKRISHNAN S, NAM-POOTHIRI M K. Response surface methodology for the optimization of alpha amylase production by *Bacillus amyloliquefaciens*[J]. *Bioresource Technology*, 99(2008): 4597-4602.
- [20] LIU Yi, WANG Jin-tao, ZHENG Yian, et al. Adsorption of methylene blue by kapok fiber treated by sodium chlorite optimized with response surface methodology[J]. *Chemical Engineering Journal*, 184(2012): 248-255.
- [21] GUO Xia, ZOU Xiang, SUN Min. Optimization of extraction process by response surface methodology and preliminary characterization of polysaccharides from *Phellinus igniarius*[J]. *Carbohydrate Polymers*, 80(2010): 344-349.
- [22] ZHANG Zhan-mei, ZHENG Huai-li. Optimization for decolorization of azo dye acid green 20 by ultrasound and H₂O₂ using response surface methodology[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 172(2009): 1388-1393.
- [23] 范红蕾, 崔璠, 李世影, 等. 梯度硝基单基发射药构筑过程的Avrami模型[J]. 兵工学报, 1-9[2025-01].
FAN Hong-lei, CUI Fan, LI Shi-ying et al. Avrami model for the construction process of nitro gradiently distributed single-base propellant[J]. *Acta Armamentarii*, 1-9[2025-01].
- [24] CUI Fan, FAN Hong-Lei, LI Shi-ying, et al. Kinetic model for denitration reaction process of cylindrical single-base gun propellant[J]. *ACS Omega*, 2023, 8(48): 46197-46204.
- [25] FERREIRA S L, BRUNS R E, FERREIRA H S, et al. Box-behnken design: an alternative for the optimization of analytical methods[J]. *Anal.Chim.Acta*, 2007, 597(2): 179-186.
- [26] ZHANG Ling, ZHOU Qi, LIU Jian-yong, et al. Phosphate adsorption on lanthanum hydroxide-doped activated carbon fiber[J]. *Chemical Engineering Journal*, 185-186(2012): 160-167.

Optimization of the Preparation Process of Nitro Gradiently Distributed Single-hole Propellant Based on Response Surface Methodology

FAN Hong-lei¹, GU Yu-le¹, PENG Zhi-hua¹, WANG Xin-yu¹, LI Shi-ying^{2,3}, LI Chun-zhi⁴, WU Xiao-qing¹, XIAO Zhong-liang^{2,3}

(1. School of Environment and Safety Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China; 2. School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China; 3. Key Laboratory of Special Energy Materials of Ministry of Education, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China; 4. Luzhou North Chemical Industries Co., Ltd., Luzhou 646003, China)

Abstract: The response surface methodology (RSM) along with Box-Behnken design was firstly applied to optimize the denitration process of the single-hole propellant. The effects of three main influencing factors, hydrazine hydrate concentration, reaction temperature and reaction time on the denitration rate in the denitration process of single-hole propellant were investigated. A quadratic mathematical model with the denitration rate as the response value was established. The results showed that the degree of influence of each factor on denitration rate was hydrazine hydrate concentration > reaction time > reaction temperature, and the interaction between the factors was not significant. The correlation coefficient of the established quadratic model is 0.9774. The experimental values of denitration rate and the predicted values of the model were in good agreement with the relative deviation of 1.61%, when multiple experiments were conducted within the range of the factor levels, indicating that the proposed quadratic model is highly reliable and can be used to predict the denitration rate in the denitration process of the propellant and optimize the process conditions. Through the characterization of the structure and combustion performance of the single-hole propellant before and after denitration, it is further confirmed that the gradient nitrate single-hole propellant have a gradient distribution of nitrate group concentration in the surface layer and at the edge of the hole, with excellent progressive burning performance.

Key words: nitro gradiently distributed single-hole propellant; denitration rate; response surface methodology; optimization

CLC number: TJ55;TQ562+.1

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2024196

(责编: 姜梅)