

文章编号: 1006-9941(2010)05-0587-05

单基发射药氧平衡调节探讨

吕智星, 贺增弟, 萧忠良, 郑东升, 钟建华

(中北大学化工与环境学院, 山西 太原 030051)

摘要: 研究了提高单基发射药氧平衡的途径。理论计算了氧平衡, 采用最小自由能法计算了单基发射药的爆温、爆热、火药力和燃气组成。计算表明: 随着硝酸铵含量的增加, 发射药燃烧产物中可燃性气体总量、 H_2 、 CO 和 CH_4 的浓度均下降。当硝酸铵含量达 80% 以上时, 可燃性气体含量完全被氧化成二氧化碳和水。以硝酸铵发射药与某炮射导弹制式药混装进行实验, 结果表明: 当硝酸铵发射药含量为 50% 时, 氧平衡提高了 39.2%, 分析表明燃烧产物中 CO 含量降低了 32.8%, 分析炮口高速摄像照片, 积分光密度 (IOD) 降低了 36.4%。

关键词: 应用化学; 发射药; 氧平衡; 钝感剂; 氧化剂; 炮口焰

中图分类号: TJ55; O69

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.05.024

1 引言

枪(炮)口烟焰是非常有害的射击现象。烟焰的形成有诸多原因, 但很大程度上是由于发射药的负氧平衡状态。因为发射药处于负氧平衡, 燃烧不完全, 生成大量固体碳粒、凝聚相中间产物等, 这是形成枪(炮)口烟的根本原因。发射药燃烧不完全, 燃烧产物中可燃性气体成分愈多, 产生炮口焰的可能性愈大^[1]。研究表明, 成分简单均一、非能量及热稳定性高的组分含量少、完全燃烧的发射药, 其烟焰明显变小。

因此, 从发射药配方的角度考虑, 提高发射药配方的氧平衡水平将有利于抑制发射药燃烧时烟焰的形成, 减少不良射击现象^[2-9]。本文通过理论计算, 分析了单基发射药氧平衡调节途径的优缺点, 并用实验证明了添加氧化剂是提高发射药氧平衡一种较为有效的方法。

2 理论计算方法

氧平衡(OB)计算有关数据参考文献[10], 采用最小自由能法计算发射药爆温(T_v)、爆热(Q_v)和火药力(f)。单基发射药配方为: 硝化棉(NC, 13.1%N)96.2%, 二苯胺 1.5%, 石墨(C)0.2%, 内挥 0.9%, 外挥 1.2%。

收稿日期: 2010-03-08; 修回日期: 2010-04-09

基金项目: 国家基础产品创新项目(No. A3320061374)

作者简介: 吕智星(1983-), 男, 硕士, 主要从事洁净燃烧发射药的研究工作。e-mail: zds3611@gmail.com

3 调节单基发射药氧平衡的探讨

3.1 钝感剂对氧平衡的影响

3.1.1 保持单基药配方比例不变外加樟脑对氧平衡的影响

钝感剂樟脑是使发射药表面缓燃, 以达到压力平台效应的一种添加剂, 其氧平衡为 -284.2%, 所以减少低氧平衡钝感剂樟脑的用量可以有效提高发射药的氧平衡。樟脑对发射药氧平衡的影响见表 1。

表 1 樟脑含量对氧平衡和能量性能的影响

Table 1 Effect of camphor content on oxygen balance and energy properties

| camphor content /% | OB /% | T_v /K | Q_v /kJ · kg ⁻¹ | f /kJ · kg ⁻¹ |
|--------------------|-------|----------|------------------------------|----------------------------|
| 0 | -36.6 | 2956.3 | 3782.7 | 1017.4 |
| 1.0 | -39.1 | 2884.2 | 3686.1 | 1008.7 |
| 2.0 | -41.5 | 2797.5 | 3563.0 | 995.0 |
| 3.0 | -44.0 | 2701.3 | 3422.9 | 977.6 |

Note: OB is oxygen balance; T_v is flame temperature; Q_v is explosion heat; f is specific energy.

表 1 结果表明, 引入樟脑, 发射药氧平衡迅速下降。樟脑含量为 3.0% 时, 发射药氧平衡降低了 7.4%, 爆温降低了 255 K, 爆热和火药力分别下降了 359.8 kJ · kg⁻¹ 和 398 kJ · kg⁻¹, 影响较大。产生这种现象的主要原因是樟脑自身的氧平衡低, 而且又是

不含能的惰性材料。从表 1 可以看出,降低发射药中樟脑含量可有效地提高体系的氧平衡,但同时会提高爆温,对身管武器的使用会造成影响。

3.1.2 高分子钝感剂对氧平衡的影响

聚甲基丙烯酸乙二醇酯(EDMA)是一种新型高分子钝感剂,氧平衡为 -172.3% ,其氧平衡要比樟脑高。聚甲基丙烯酸乙二醇酯对发射药氧平衡的影响见表 2。

表 2 EDMA 含量对氧平衡和能量性能的影响

Table 2 Effect of EDMA content on oxygen balance and energy properties

| EDMA content /% | OB /% | T_v /K | Q_v /kJ·kg ⁻¹ | f /kJ·kg ⁻¹ |
|-----------------|-------|----------|----------------------------|--------------------------|
| 0 | -36.6 | 2956.3 | 3782.7 | 1017.4 |
| 1.0 | -38.2 | 2903.4 | 3715.9 | 1009.6 |
| 2.0 | -39.8 | 2842.1 | 3635.4 | 999.0 |
| 3.0 | -41.4 | 2774.0 | 3543.8 | 986.1 |

对比表 1 和表 2 发现,将钝感剂樟脑换为高分子钝感剂聚甲基丙烯酸乙二醇酯后,发射药氧平衡有所提高。当 EDMA 含量达到 3.0% 时,氧平衡比相同含量的樟脑提高了约 2.6%,爆温、爆热和火药力分别增加了 72.7 K、238.9 kJ·kg⁻¹ 和 8.5 kJ·kg⁻¹。表明高分子钝感剂比樟脑能更加有效地提高发射药的氧平衡。

3.2 硝化棉(NC)含氮量对氧平衡的影响

硝化棉是单基发射药中的主要原材料,硝化棉含氮量的提高将有利于提高发射药的氧平衡。保持发射药的配方不变,计算不同含氮量的 NC 对发射药氧平衡和能量性能的影响,结果见表 3。

表 3 硝化棉含氮量对氧平衡和能量性能的影响

Table 3 Effect of nitrogen content of NC on oxygen balance and energy properties

| nitrogen content of NC /% | OB /% | T_v /K | Q_v /kJ·kg ⁻¹ | f /kJ·kg ⁻¹ |
|---------------------------|-------|----------|----------------------------|--------------------------|
| 12.6 | -39.8 | 2800.6 | 3578.8 | 984.9 |
| 12.8 | -38.6 | 2868.7 | 3671.0 | 999.8 |
| 13.0 | -37.3 | 2929.6 | 3750.0 | 1012.3 |
| 13.1 | -36.6 | 2956.3 | 3782.7 | 1017.4 |
| 13.2 | -35.9 | 2980.4 | 3812.0 | 1021.6 |
| 13.4 | -34.7 | 3025.3 | 3863.1 | 1029.3 |

表 3 表明,硝化棉含氮量从 12.6% 增加至 13.4% 时,其氧平衡提高了 5.1%,爆温、爆热和火药力分别增加了 224.7 K、284.3 kJ·kg⁻¹ 和 44.4 kJ·kg⁻¹,氧平衡提高幅度较大。由于高含氮量硝化棉在发射药制造

和加工工艺上比较困难,所以增加硝化棉含氮量来调节氧平衡的幅度有限。

3.3 石墨对氧平衡的影响

石墨作为单基发射药的光泽剂,可以提高发射药的流散性、假比重和增加导电性能。其主要成分是 C,氧平衡为 -266.7% 。石墨对氧平衡的影响见表 4。

表 4 石墨对氧平衡和能量性能的影响

Table 4 Effect of graphite content on oxygen balance and energy properties

| graphite content /% | OB /% | T_v /K | Q_v /kJ·kg ⁻¹ | f /kJ·kg ⁻¹ |
|---------------------|-------|----------|----------------------------|--------------------------|
| 0.1 | -36.3 | 2961.9 | 3794.3 | 1018.5 |
| 0.2 | -36.6 | 2956.3 | 3782.7 | 1017.4 |
| 0.3 | -36.8 | 2950.5 | 3770.7 | 1016.2 |
| 0.4 | -37.1 | 2944.3 | 3758.8 | 1014.9 |

从表 4 可以看出,石墨含量从 0.1% 增加到 0.4% 时,单基发射药氧平衡降低了 0.8%,爆温、爆热和火药力分别降低了 17.6 K、35.5 kJ·kg⁻¹ 和 3.6 kJ·kg⁻¹,石墨的含量的改变对氧平衡和发射药能量性能影响不大。但其本身氧平衡很低,应尽量控制使用较少的量。

3.4 二苯胺含量对氧平衡的影响

二苯胺的氧平衡为 -279.3% ,其作为发射药中的安定剂,能有效吸收硝化纤维素分解放出的氮氧化物,抑制硝化纤维素的分解,使发射药长久贮存。二苯胺对氧平衡的影响见表 5。

表 5 二苯胺含量对氧平衡和能量性能的影响

Table 5 Effect of diphenylamine content on oxygen balance and energy properties

| diphenylamine content /% | OB /% | T_v /K | Q_v /kJ·kg ⁻¹ | f /kJ·kg ⁻¹ |
|--------------------------|-------|----------|----------------------------|--------------------------|
| 1.0 | -35.3 | 2982.2 | 3823.7 | 1019.6 |
| 1.5 | -36.6 | 2956.3 | 3782.7 | 1017.4 |
| 2.0 | -37.8 | 2925.9 | 3735.2 | 1013.8 |

从表 5 可以看出,随着二苯胺含量的增加,体系的氧平衡降低。二苯胺含量从 1.0% 增加至 2.0%,氧平衡降低了约 2.5%,爆温、爆热和火药力分别降低了 56.3 K、88.5 kJ·kg⁻¹ 和 5.8 kJ·kg⁻¹,可见二苯胺对氧平衡影响也较大,但对能量性能影响不大,应尽量控制其含量。由于其用量同石墨一样受到限制,一般为 1.0% ~ 2.0%,故此方法也同样存在调节幅度小的问题。

3.5 氧化剂硝酸铵对氧平衡的影响

硝酸铵的氧平衡为 20.0%，是火药用原材料，其来源广泛，价格低廉。当作为发射药的氧化剂时具有化学安定性好、燃烧产物不含固体和氯化氢、火焰温度低等特点。

保持硝化棉(13.1% N)、二苯胺、石墨、内挥和外挥的比例不变，添加氧化剂组成以硝化棉为粘结剂的氧化剂-粘结剂体系。以硝酸铵组成的 AN-NC 体系进行计算，计算结果见图 1 ~ 图 5。

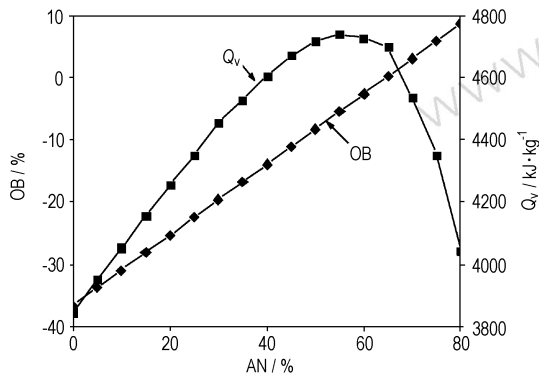


图 1 AN 对发射药氧平衡和爆热的影响
Fig. 1 Effects of AN on oxygen balance and explosion heat of gun propellant

由图 1 可知，硝酸铵含量与硝酸发射药的氧平衡成线性关系，且随着硝酸铵含量的增加，发射药氧平衡明显增大，当硝酸铵含量在 60% ~ 65% 时硝酸铵发射药达正氧平衡状态。

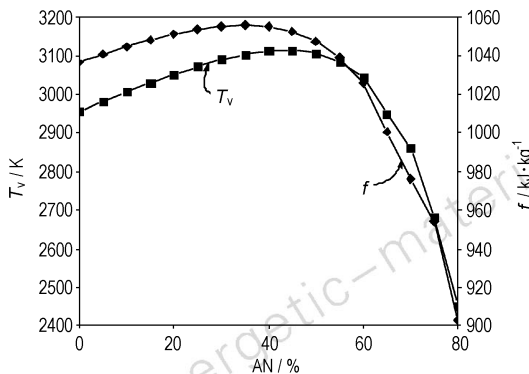


图 2 AN 对发射药爆温和火药力的影响
Fig. 2 Effects of AN on explosion temperature and specific energy of gun propellant

图 1 ~ 图 4 表明，硝酸铵发射药的爆温、爆热以及火药力是先升后降，存在最大值点。说明符合发射药的燃烧规律，最大值越高说明燃烧的越充分。

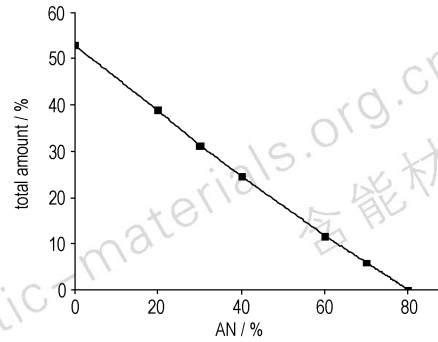


图 3 硝酸铵含量对可燃气体总量的影响
Fig. 3 Effect of AN on the total amount of combustible gases

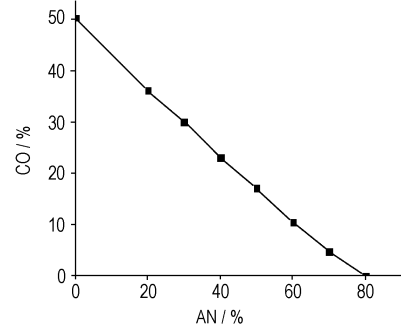


图 4 硝酸铵含量对 CO 含量的影响
Fig. 4 Effect of AN on CO content

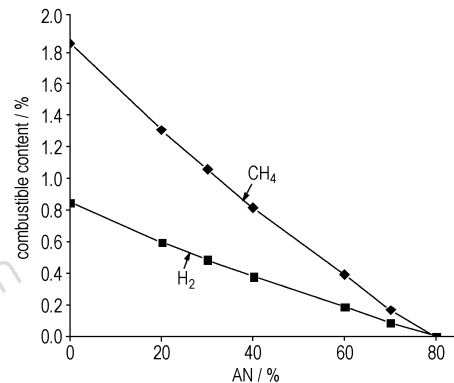


图 5 硝酸铵含量对 CH₄ 和 H₂ 含量的影响
Fig. 5 Effects of AN on CH₄ and H₂ content

随着硝酸铵含量的增加，发射药爆热先增加后下降，存在最大值。这种现象可由以下两式解释。

$$Q_{p(g)} = (\Delta_f H_m^\theta)_p - \sum n_i (\Delta_f H_m^\theta)_i \quad (1)$$

$$Q_v = Q_{p(g)} + 41.536 n_{H_2O} + 2478 n^s \quad (2)$$

式中， $(\Delta_f H_m^\theta)_p$ 为 1 kg 火药的生成焓， $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ ； $\sum n_i (\Delta_f H_m^\theta)_i$ 为 1 kg 火药燃烧产物标准生成焓之和； $41.536 n_{H_2O}$ 为 1 kg 火药燃烧产生水的汽化热； $2478 n^s$ 为 1 kg 火药在标准条件下燃烧所做的功。

火药燃烧做功的改变量对结果影响较小，式(2)的

第三项可以忽略不计。一方面,随着硝酸铵含量的增加,发射药氧平衡提高,标准生成焓较大的 CO 、 H_2 充分燃烧生成生成焓小的 CO_2 和 H_2O ,由式(1)可知,发射药的爆热增加。同时生成的水由气态转变为液态释放热量,爆热增加。此外,硝酸铵的标准生成焓比硝化棉的低,随着硝酸铵含量增加,发射药的生成焓降低,爆热降低。以上三方面的共同作用使爆热存在极大值。

可燃性气体 CO 、 H_2 燃烧生成 CO_2 、 H_2O ,由于 CO_2 、 H_2O 的热容大于 CO 、 H_2 的热容,由爆温与爆热和比容的关系式 $T_v = (Q_{v(g)} / \bar{C}_v) + 298$ 易知,比容增加,爆温下降;而硝酸铵含量增加,发射药爆温增加。二者共同作用的结果使爆温达到最大值。

由火药力关系式 $f = p_0 V_1 T_v / 273$ 知,爆温增加火药力增加;可燃性气体反应生成 CO_2 、 H_2O ,使气体比容减小,火药力减小。二者共同作用使火药力存在一最大值。

图3~图5表明,随着硝酸铵含量的增加,发射药燃烧产物中可燃性气体总量、 H_2 、 CO 和 CH_4 的浓度均下降。当硝酸铵含量达80%以上时,可燃性气体含量完全被氧化成二氧化碳和水,大大降低了气体二次燃烧的可能。也即,发射药氧平衡的提高使燃气与空气混合形成二次焰的能力下降,抑制了炮口火焰的产生。

4 实验部分

以某炮射导弹制式药单丙6/7与硝酸铵发射药混装,混装发射药中硝酸铵发射药含量为15%、30%和50%。硝酸铵发射药中硝酸铵含量为50%。首先在密闭爆发器中进行燃烧,对燃烧产物进行气相色谱分析。硝酸铵发射药占总装药量的15%、30%和50%时,与制式发射药相比燃烧产物中 CO 的含量分别降低了27.7%、30.2%和32.8%,有效地减小了有害气体的排放。

混装发射药在某炮射导弹上进行实验,用高速摄像机对炮口焰进行拍照,用Image-Pro Plus软件分析炮口焰照片得到炮口焰的积分光密度(IOD)。炮口焰参数与制式药的对比关系见表6。

表6 某炮射导弹炮口焰的参数

Table 6 Parameters of gun muzzle flame on one missile

| content /% | OB /% | OB change /% | IOD / cm^2 | IOD change /% |
|------------|-------|--------------|---------------------|---------------|
| 0 | -38.8 | / | 9633363.7 | / |
| 15 | -34.2 | 11.9 | 6471514.4 | 32.8 |
| 30 | -29.7 | 23.5 | 6348386.7 | 34.1 |
| 50 | -23.6 | 39.2 | 6125569.9 | 36.4 |

Note: IOD is integral optical density.

表6中数据表明,随着硝酸铵发射药含量的增加,发射药氧平衡也逐渐增加。当硝酸铵发射药含量占总装药量的50%时,氧平衡相对于制式药提高了39.2%,积分光密度降低了36.4%。其直接原因就是发射药氧平衡的提高,可燃性气体充分燃烧,有效抑制了二次焰的形成,使炮口焰亮度减小。

5 结论

(1) 理论计算表明,添加高分子钝感剂或氧化剂是提高单基发射药氧平衡来降低枪(炮)口焰和有害气体的两种比较有效方法。随着硝酸铵含量的增加,发射药燃烧产物中可燃性气体总量、 H_2 、 CO 和 CH_4 的浓度均下降。当硝酸铵含量达80%以上时,可燃性气体含量完全被氧化成二氧化碳和水。

(2) 实验结果表明,以硝酸铵为氧化剂是提高发射药氧平衡的一种比较有效方法,当硝酸铵发射药含量占总装药量的50%时,氧平衡相对于制式药提高了39.2%,与制式发射药相比燃烧产物中 CO 的含量降低了32.8%。氧化剂硝酸铵的加入有效地抑制了焰的形成和有害气体的排放。

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.
- [2] 王琼林. 调节钝感发射药氧平衡的技术途径[J]. 火炸药学报,2000(2): 29-31.
WANG Qiong-lin. Study on the method of adjusting the oxygen balance of propellant[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*,2000(2): 29-31.
- [3] 贺增弟,刘幼平,何利明,等. 发射药氧平衡对枪口焰的影响[J]. 火炸药学报,2008,12(6): 57-59.
HE Zeng-di, LIU You-ping, HE Li-ming, et al. Effect of oxygen balance of propellant on muzzle flash[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*,2008,31(6): 57-59.
- [4] 贺增弟,刘幼平,何利明,等. 硝酸铵对发射药能量性能的影响[J]. 含能材料,2009,17(2): 202-205.
HE Zeng-di, LIU You-ping, HE Li-ming, et al. Effects of ammonium nitrate on energy performance of gun propellant[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*,2009,17(2): 202-205.
- [5] 贺增弟,刘幼平,何利明,等. 硝酸铵对炮口焰的影响研究[J]. 中北大学学报(自然科学版),2008,29(6): 538-541.
HE Zeng-di, LIU You-ping, HE Li-ming, et al. Impacts of ammonium nitrate on muzzle flash[J]. *Journal of North University of China(Natural Science Edition)*,2008,29(6): 538-541.
- [6] 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,1998,21(3): 17-19.
WANG Qiong-lin, LIU Shao-wu, WU Jian-jun. Study on effect of deterrents on gun muzzle smoke[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*,1998,21(3): 17-19.
- [7] 王宏,孙美,冯伟,等. 发射药枪口烟焰检测技术研究[J]. 火炸药

- 学报,2002,25(2): 57-58.
 WANG Hong, SUN Mei, FENG Wei, et al. Study on the measurement technique for muzzle smoke and flash of deterred propellant[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2002, 25(2): 57-58.
- [8] 王琼林, 蒋树君, 余斌. 炮射导弹发射药燃气中 CO 浓度的影响因素[J]. *火炸药学报*, 2006, 29(6): 61-64.
 WANG Qiong-lin, JIANG Shu-jun, YU Bin. The factors affecting monoxide(CO) concentration in propellant combustion gas of a gun-propelled laser-guided missile propelling charge[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2006, 29(6): 61-64.
- [9] Lew in M. *Flame and Retardant Polymeric Materials*[M]. New York; London: Plenum Press, 1975.
- [10] 刘继华. 发射药物理化学性能[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 1997.

Adjustment of Oxygen Balance for Single-base Propellant

Lü Zhi-xing, HE Zeng-di, XIAO Zhong-liang, ZHENG Dong-sheng, ZHONG Jian-hua

(Department of Chemical Engineering and Environment, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: Methods of increasing the oxygen balance of single-base propellant were studied. The oxygen balance, flame temperature, explosion heat, specific energy and gas component were calculated by the minimum free energy method. The calculated results show that the total amount of combustible gases in the propellant combustion products, contents of H_2 , CO and CH_4 decrease with the increasing of ammonium nitrate content. When the content of ammonium nitrate is more than 80%, the combustible gases are completely oxidized to carbon dioxide and water. Experiments were performed on a mixture of one served propellant of some gun-launched missile with propellant containing ammonium nitrate. Results show that when the content of ammonium nitrate propellant is 50%, the oxygen balance is increased by 39.2%. It reveals that the content of CO in combustion products is decreased by 32.8%, while integral optical density (IOD) is reduced by 36.4% by analyzing the photographs of gun muzzle flame.

Key words: applied chemistry; propellant; oxygen balance; desensitizing agent; oxidizer; gun muzzle flame

CLC number: TJ55; O69

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.05.024

读者·作者·编者

更正

本刊 2010 年 18 卷第 4 期 (387-392 页) 发表的《动态真空安定性试验 (DVST) 方法研究 (II): RDX 的热分解》一文中图 1 右纵坐标轴和图 2 左纵坐标轴的压力单位应为 kPa。

特此更正!

《含能材料》编辑部