

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2025.01.005

响应面法优化球扁药脱硝工艺研究*

王欣雨^① 彭智华^① 顾玉乐^① 范红蕾^① 李世影^{②③} 李纯志^④ 王晓倩^⑤ 肖忠良^{②③} 吴晓青^①

①中北大学化学与化工学院(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)

⑤驻太原地区防化军代室(山西太原,030000)

[摘要] 为探索工艺参数对球扁药脱硝反应的影响规律,利用响应面法的 Box-Behnken 设计优化球扁药脱硝工艺。在单因素实验基础上,分析了脱硝剂质量分数、反应温度和反应时间对梯度硝基球扁药爆热的影响;利用显微拉曼技术研究了梯度硝基球扁药的微观结构组成;并采用密闭爆发器实验对脱硝前、后球扁药的定容燃烧性能进行研究。单因素实验和响应面法优化结果均表明,影响梯度硝基球扁药性能的工艺参数主次顺序为:反应温度、反应时间、脱硝剂质量分数。通过响应面法建立的脱硝工艺参数与梯度硝基球扁药爆热之间的模型相关系数为 0.978 5,且实验验证所得爆热与响应面模型预测的爆热基本吻合,表明优化得到的响应面模型具有可靠性和有效性。拉曼表征结果表明,梯度硝基球扁药表层硝酸酯基的分布由表及里呈梯度递增趋势。通过调节工艺参数,使得梯度硝基球扁药的爆热和燃烧渐增性大范围可控,为梯度硝基球扁药性能的精准调控提供了技术和理论支持。

[关键词] 梯度硝基球扁药;响应面法;脱硝反应;工艺优化;爆热;燃烧渐增性

[分类号] TQ560.6; TJ55

Optimization of Denitration Process of Spherical Gun Propellant by Response Surface Method

WANG Xinyu^①, PENG Zhihua^①, GU Yule^①, FAN Honglei^①, LI Shiyong^{②③}, LI Chunzhi^④, WANG Xiaoqian^⑤,
XIAO Zhongliang^{②③}, WU Xiaoqing^①

① School of Chemistry and Chemical Engineering, North University of China (Shanxi Taiyuan, 030051)

② School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology (Jiangsu Nanjing, 210094)

③ Key Laboratory of Special Energy Materials, Ministry of Education, Nanjing University of Science and Technology
(Jiangsu Nanjing, 210094)

④ Luzhou North Chemical Industries Co., Ltd. (Sichuan Luzhou, 646003)

⑤ Defense Military Office in Taiyuan Area (Shanxi Taiyuan, 030000)

[ABSTRACT] To explore the influence of process parameters on the denitration reaction of spherical gun propellant, Box-Behnken response surface methodology was used to optimize the denitration process of spherical gun propellant. On the basis of single factor experiments, the effects of denitration agent concentration, reaction temperature, and reaction time on explosion heat of nitro gradiently distributed spherical gun propellant were analyzed. The microstructure composition of nitro gradiently distributed spherical gun propellant was studied using micro Raman technology. The constant-volume combustion performance of nitro gradiently distributed spherical gun propellant before and after denitration was investigated using a closed bomb test. The results of single-factor experiments and response surface methodology optimization both indicate that the primary and secondary process parameters affecting the performance of nitro gradiently distributed spherical gun propellant are reaction temperature, reaction time, and denitration agent concentration. The correlation coefficient between denitration process parameters established by response surface methodology and the explosion heat of nitro gradiently distributed

* 收稿日期:2024-11-18

基金项目:国家自然科学基金青年基金(22205111)

第一作者:王欣雨(2001—),女,硕士,主要从事含能材料的制备及性能调控研究。E-mail:yinghuaw2022@163.com

通信作者:范红蕾(1985—),女,副教授,硕导,主要从事含能材料的制备及性能调控研究。E-mail:fanhonglei@nuc.edu.cn

spherical gun propellant is 0.978 5. The explosion heat obtained from experiment is basically consistent with the explosion heat predicted by the response surface model, indicating that the optimized response surface model is reliable and effective. Raman characterization results indicate that the distribution of nitrate ester groups on the surface of nitro gradiently distributed spherical gun propellant shows an increasing gradient from the surface to the interior. After adjusting the process parameters, the explosive heat and combustion progressivity of nitro gradiently distributed spherical gun propellant could be controlled over a large range. It provides technical and theoretical supports for the precise control of the performance of nitro gradiently distributed spherical gun propellant.

[KEYWORDS] nitro gradiently distributed spherical gun propellant; response surface methodology; denitration reaction; process optimization; explosion heat; combustion progressivity

0 引言

梯度硝基球扁药是一种具有良好燃烧渐增性的新型双基发射药。它的制备原理是通过绿色、温和的化学处理方法,将球扁药表层中的硝酸酯基进行梯度水解脱除,进而实现球扁药的燃速由表及里渐进增加,改变能量释放规律^[1-2]。Li等^[3]通过理论计算与实验表征相结合的方式,探究了梯度硝基球扁药表层的梯度硝基结构实现能量释放渐增性的原理,并利用缩芯模型研究了球扁药脱硝过程动力学,证实了球扁药的脱硝反应受固体产物层扩散控制。肖忠良等^[1]提出,采用该方法制备的梯度硝基球扁药具有优越的储存稳定性和内弹道性能。史莹等^[4]通过分子动力学模拟方法研究了梯度硝基球扁药中硝化甘油的迁移现象,通过计算不同温度下硝化甘油的扩散系数,得出温度对硝化甘油迁移的影响规律。

目前,化学过程中的变量优化可以通过完全或部分因子设计来完成^[5]。响应面法(RSM)等统计学实验设计方法通常用于评估变量对化学过程的影响,特别是在变量相互影响的过程中^[6-7]。RSM遵循顺序方法:第一步是筛选自变量(因素)及其水平;第二步是选择适当的实验设计方法,建立响应面模型;第三步是评估模型系数,用实验数据验证模型的准确性。在RSM实验设计中,中心复合设计(CCD)和Box-Benken设计(BBD)是常用的方法^[8-10]。然而,对于具有3个或更多因子的二次响应面模型,BBD比CCD更适用^[11]。BBD主要是利用多元二次回归方程对因素和响应值之间的函数关系进行拟合,通过分析回归方程优化工艺参数。

球扁药脱硝反应利用脱硝剂将球扁药表层中的硝酸酯基逐渐还原成羟基。由于球扁药在反应后的能量变化归因于硝酸酯基含量的减少,故可以通过测定球扁药脱硝前、后的爆热及燃烧性能对脱硝工艺进行评价。在球扁药脱硝过程中,影响脱硝工艺

的因素主要包括脱硝剂浓度、反应温度和反应时间^[12-13]。

本文中,基于单因素实验,定量分析脱硝剂浓度、反应温度和反应时间对梯度硝基球扁药爆热的影响规律。通过RSM对球扁药脱硝工艺进行优化,建立基于BBD的响应面模型,预测和优化梯度硝基球扁药的爆热;采用密闭爆发器实验对脱硝反应前、后球扁药的燃烧性能进行研究,为梯度硝基球扁药性能的精准调控提供技术支撑及理论依据。

1 实验部分

1.1 实验原料

某双基球扁药配方(质量分数)为:硝化棉(含氮质量分数13.15%),85.5%;硝化甘油,10.0%;太根,3.0%;II号中定剂,1.5%。双基球扁药由泸州北方化学工业有限公司生产。

水合肼($N_2H_4 \cdot H_2O$),分析纯,成都市科隆化学制品有限公司;去离子水,实验室自制。

1.2 梯度硝基球扁药的制备

以强碱性溶剂水合肼作为脱硝剂。称取15 g水合肼,配制质量分数为12%的反应溶液;将配制好的反应溶液加入500 mL的三口烧瓶中进行预热;当反应溶液温度达到预定温度时,按照固液质量比1:2加入50.0 g球扁药;反应结束后,用去离子水清洗固体产物,并在80℃下将固体产物用去离子水煮洗1 h;煮洗后,将产物在55℃的水浴烘箱中干燥48 h。按照上述步骤,分别在不同脱硝剂质量分数(8%、10%、12%、14%)、不同反应温度(65、70、75、80℃)和不同反应时间(20、40、60、80、100 min)下制备一系列梯度硝基球扁药。

部分制备条件下的样品命名见表1。

1.3 性能测试

使用RF-C7000型氧弹量热仪(长沙瑞方能源科技有限公司),根据GJB 770B—2005《火药试验方

表 1 样品的脱硝反应条件

Tab. 1 Denitration reaction conditions of samples

样品	脱硝剂 质量分数/%	反应 温度/℃	反应 时间/min
QB-0 [#]			
QB-65-1 [#]	12	65	60
QB-70-1 [#]	12	70	60
QB-75-1 [#]	12	75	60
QB-70-2 [#]	12	70	80
QB-70-3 [#]	12	70	100

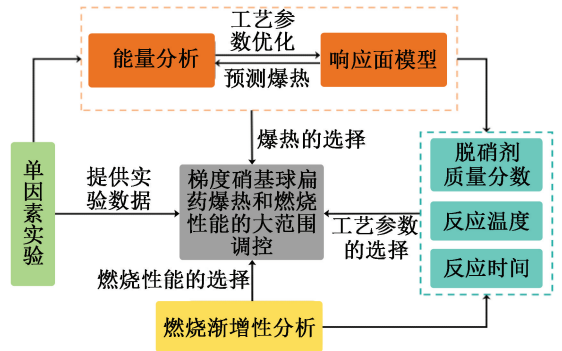


图 1 技术路线

Fig. 1 Technology roadmap

法》701.1“爆热和燃烧热 绝热法”对脱硝反应前、后球扁药的爆热进行测定^[14]。

使用 LabRAM Odyssey 型激光共聚焦显微拉曼光谱仪(Horiba 公司)对距离表面 10、40、70 μm 和 130 μm 处的梯度硝基球扁药的分子结构进行研究,测试激光波长为 785 nm。

使用密闭爆发器,根据 GJB 770B—2005《火药试验方法》703.1“密闭爆发器试验 微分压力法”对脱硝反应前、后球扁药的定容燃烧性能进行测试^[14]。

1.4 响应面实验设计

根据 BBD 原理,对响应面优化实验进行设计。根据单因素实验要求,选取脱硝剂质量分数 A、反应温度 B、反应时间 C 为影响因素;选取梯度硝基球扁药的爆热 Q 为响应值;以脱硝剂质量分数 12%、反应温度 70 ℃ 和反应时间 80 min 的工艺条件作为中间值进行工艺优化分析。实验因素与水平设计如表 2 所示。

表 2 响应面实验的因素和水平设计

Tab. 2 Factors and levels in the response surface test

因素	水平		
	-1	0	1
脱硝剂质量分数 A/%	10	12	14
反应温度 B/℃	65	70	75
反应时间 C/min	60	80	100

1.5 技术路线

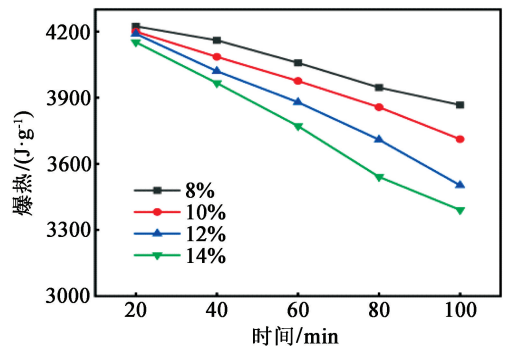
具体的技术路线如图 1 所示。通过调节工艺参数进行单因素实验,对脱硝反应前、后球扁药的爆热进行研究。以梯度硝基球扁药的爆热为评价指标进行响应面优化实验,采用密闭爆发器测定梯度硝基球扁药的燃烧性能,探索工艺参数对梯度硝基球扁药爆热和燃烧性能的影响规律。根据响应面模型和性能测试结果,选择合适的脱硝工艺参数,为梯度硝

基球扁药性能的精准调控提供技术支持。

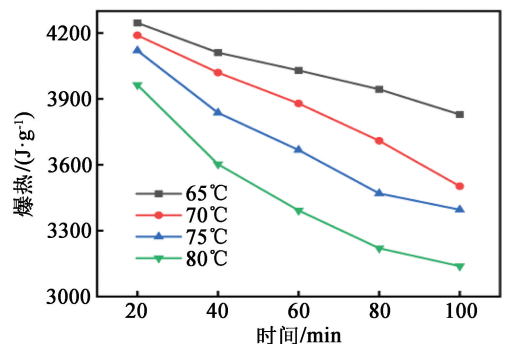
2 结果与讨论

2.1 单因素实验结果

在不同的脱硝反应条件下探究了脱硝剂质量分数、反应时间和反应温度 3 个实验因素对梯度硝基球扁药爆热的影响,结果如图 2 所示。从图 2 中可以看出,脱硝程度和梯度硝基球扁药爆热之间存在反比关系。随着脱硝剂质量分数的增加、反应温



(a) 反应温度为 70 ℃,不同脱硝剂质量分数



(b) 脱硝剂质量分数为 12%,不同反应温度

图 2 梯度硝基球扁药爆热随反应条件的变化
Fig. 2 Variation of explosion heat of nitro gradually distributed spherical gun propellant with reaction conditions

度的升高以及反应时间的延长,梯度硝基球扁药的爆热均逐渐减小。这是由于梯度硝基球扁药中硝酸酯基的减少,使得能量降低,导致爆热减小。当反应温度及反应时间不变时,脱硝剂质量分数每增加2%,梯度硝基球扁药的爆热平均减小2.48%。当脱硝剂质量分数及反应时间不变时,反应温度每增加5℃,梯度硝基球扁药的爆热平均减小5.01%。当脱硝剂质量分数及反应温度不变时,反应时间每增加20 min,梯度硝基球扁药的爆热平均减小3.63%。由此可见,反应温度对梯度硝基球扁药爆热的影响最大,其次是反应时间和脱硝剂质量分数。

2.2 响应面模型的建立

2.2.1 实验设计结果

基于RSM的BBD建立脱硝剂质量分数、反应温度和反应时间3个变量与爆热1个响应值之间的相关性。根据预定的设计矩阵,进行了17次实验。响应面实验结果如表3所示。

2.2.2 响应面模型拟合及方差分析

根据表3中的结果进行回归拟合,得到梯度硝基球扁药的爆热 Q 与各因素间的响应面模型公式:

$$Q = 8\,263.299\,50 + 257.153\,63A - 121.469\,20B + 3.726\,64C - 4.422\,50AB - 0.728\,563AC - 0.177\,200BC + 2.118\,94A^2 + 1.064\,73B^2 + 0.065\,252C^2. \quad (1)$$

为检验模型的有效性,对结果进行分析,方差分析结果如表4所示。该模型的 P 值小于0.000 1,极显著。失拟项的 P 值为0.575 3,大于0.05,不显著,表

表3 响应面实验结果

Tab.3 Results of the response surface test

序号	A/%	B/℃	C/min	$Q/(J \cdot g^{-1})$
1 [#]	12	70	80	3 709.62
2 [#]	12	65	100	3 829.12
3 [#]	14	70	100	3 390.70
4 [#]	12	75	100	3 395.54
5 [#]	12	70	80	3 647.83
6 [#]	10	75	80	3 667.63
7 [#]	14	70	60	3 771.18
8 [#]	12	70	80	3 619.54
9 [#]	12	70	80	3 677.42
10 [#]	10	70	60	3 975.58
11 [#]	12	70	80	3 734.12
12 [#]	14	65	80	3 846.42
13 [#]	12	75	60	3 667.17
14 [#]	10	70	100	3 711.67
15 [#]	10	65	80	3 974.10
16 [#]	12	65	60	4 029.87
17 [#]	14	75	80	3 363.05

明该模型可用于分析和预测梯度硝基球扁药的爆热,能较好地反映3个因素之间的关系。该模型的相关系数 $R^2 = 0.978\,5$,表明模型与实际有较好的拟合性。由 P 值可知,脱硝剂质量分数 A 、反应温度 B 、反应时间 C 对梯度硝基球扁药爆热的影响均为极显著,其余项均不显著。此外,各因素的 F 值可用于判断各因素对实验响应值的影响。 F 值越大,表明该

表4 响应面模型方差分析

Tab.4 Analysis of variance of the response surface model

方差来源	平方和	自由度	均方	F 值	P 值	显著性
模型	6.042×10^5	9	67 133.890	35.43	<0.000 1	**
A	1.146×10^5	1	1.146×10^5	60.50	0.000 1	**
B	3.145×10^5	1	3.145×10^5	165.96	<0.000 1	**
C	1.559×10^5	1	1.559×10^5	82.27	<0.000 1	**
AB	7 823.400	1	7 823.400	4.13	0.081 7	
AC	3 397.140	1	3 397.140	1.79	0.222 4	
BC	1 255.990	1	1 255.990	0.66	0.442 4	
A^2	302.480	1	302.480	0.16	0.701 4	
B^2	2 983.290	1	2 983.290	1.57	0.249 8	
C^2	2 868.420	1	2 868.420	1.51	0.258 3	
残差	13 264.280	7	1 894.900			
失拟项	4 787.300	3	1 595.770	0.753 0	0.575 3	
纯误差	8 476.980	4	2 119.250			
总和	6.175×10^5	16				

注:**为极显著($P < 0.01$)。

因素对响应值的影响越显著。根据 F 值推断各因素对梯度硝基球扁药爆热影响的主次顺序为:反应温度、反应时间、脱硝剂浓度,与单因素实验得出的结论相一致。

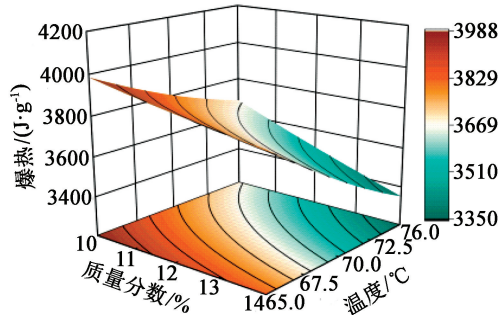
2.2.3 交互作用分析

为考察各因素之间交互作用对梯度硝基球扁药爆热的影响,根据所建立的响应面模型绘制响应曲面,如图3所示。响应曲面在水平方向落下的投影是等高线。等高线若呈椭圆形,表示这2个因素之间的交互作用极为显著;反之,则表示较不显著。各因素响应曲面坡度的陡峭程度反映该因素对梯度硝基球

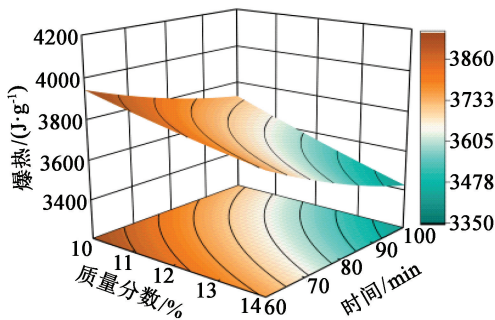
扁药爆热的影响程度,越陡峭,说明影响越大^[15]。因此,综合以上,对等高线和响应曲面进行分析可以得出:各因素之间交互作用对梯度硝基球扁药爆热的影响较小,可以通过调节任一影响因素来调控爆热。通过观察响应曲面坡度的陡峭程度可以发现,反应温度对梯度硝基球扁药爆热的影响最大。

2.2.4 模型验证

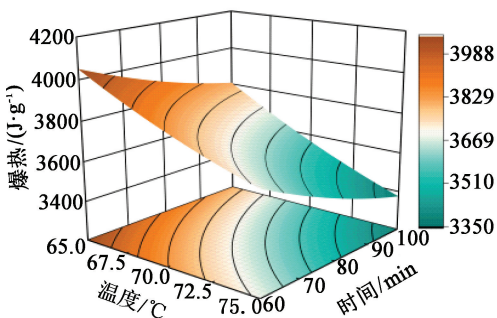
为验证所建立的响应面模型的有效性,分别对在不同工艺条件下制备的梯度硝基球扁药的爆热进行测定,实验获得的爆热与响应面模型预测的爆热如图4和表5所示。从图4和表5中可以看出,梯度硝基球扁药的实际爆热与预测爆热的吻合度较高,二者相对误差最大不超过0.90%,平均相对误差不超过0.50%,表明所建立的响应面模型适合于优化球扁药的脱硝工艺,能够用于对梯度硝基球扁药的爆热进行预测。



(a) 脱硝剂质量分数和反应温度



(b) 脱硝剂质量分数和反应时间



(c) 反应温度和反应时间

图3 各因素对梯度硝基球扁药爆热交互影响的响应面

Fig. 3 Response surfaces showing the interactive influences of various factors on explosion heat of the nitro gradiently distributed spherical gun propellant

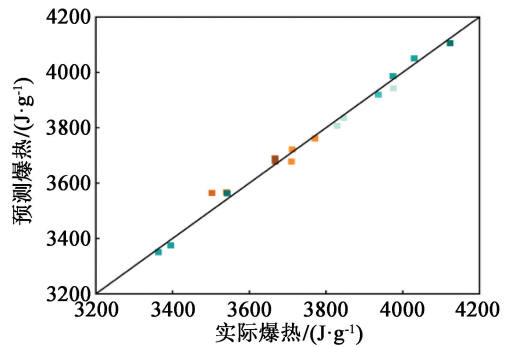


图4 梯度硝基球扁药的实际爆热与预测爆热的对比
Fig. 4 Comparison of actual and predicted explosion heat of the nitro gradiently distributed spherical gun propellant

2.3 结构表征

对梯度硝基球扁药 QB-70-3[#]的表面微观结构进行分析,结果如图5所示。从图5中可以看出,在 852 cm^{-1} 和 $1\ 285\text{ cm}^{-1}$ 处出现的特征峰分别为O—NO₂的伸缩振动峰和—NO₂的对称伸缩振动峰,属于硝酸酯基(—ONO₂)的特征峰。从梯度硝基球扁药表面到内部约130 μm处,—ONO₂的特征峰强度呈梯度增加。这说明梯度硝基球扁药的表层参与了脱硝反应,部分硝酸酯基被水解为羟基,故而在梯度硝基球扁药表层呈现出梯度硝基结构。

2.4 燃烧性能

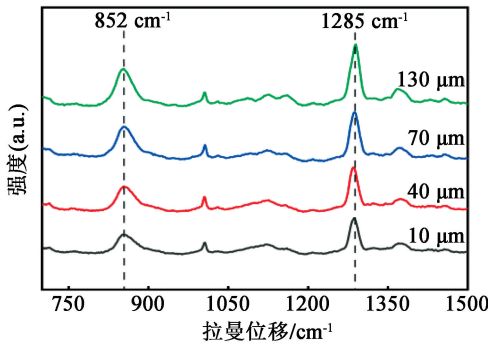
2.4.1 定容燃烧 p-t 曲线

在密闭爆发器中分别对脱硝剂质量分数为12%、不同反应温度(65、70、75 °C)、不同反应时间(60、80、100 min)的工艺条件下所制备的梯度硝基球扁药的定容燃烧性能进行测试。分别获得了样品

表5 梯度硝基球扁药的实际爆热与预测爆热的对比结果

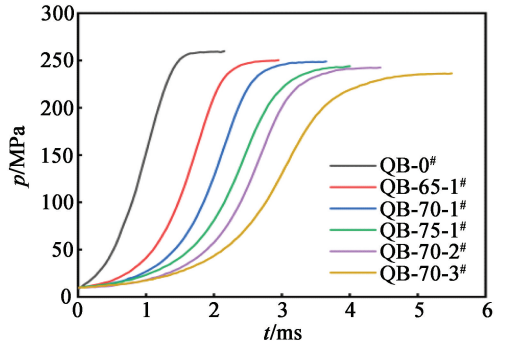
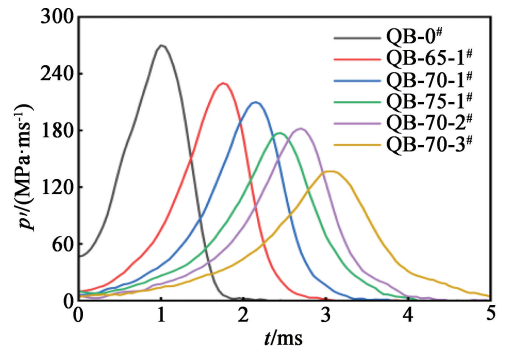
Tab. 5 Comparison of actual and predicted explosion heat of the nitro gradiently distributed spherical gun propellant

样品	脱硝剂质量分数/ %	反应温度/ °C	反应时间/ min	实际爆热/ (J · g ⁻¹)	预测爆热/ (J · g ⁻¹)	相对误差/ %
1 [#]	10	65	60	4 123.49	4 105.38	0.44
2 [#]	10	65	80	3 974.10	3 986.54	0.31
3 [#]	10	65	100	3 936.25	3 919.91	0.42
4 [#]	10	70	60	3 975.58	3 942.44	0.83
5 [#]	10	70	100	3 711.67	3 721.53	0.27
6 [#]	10	75	80	3 667.63	3 678.46	0.30
7 [#]	12	65	60	4 029.87	4 050.57	0.51
8 [#]	12	65	100	3 829.12	3 806.82	0.58
9 [#]	12	70	80	3 709.62	3 677.71	0.86
10 [#]	12	75	60	3 667.17	3 689.48	0.61
11 [#]	12	75	100	3 395.54	3 374.85	0.61
12 [#]	14	65	80	3 846.42	3 835.59	0.28
13 [#]	14	70	60	3 771.18	3 761.32	0.26
14 [#]	14	70	80	3 540.64	3 566.48	0.73
15 [#]	14	75	60	3 542.42	3 563.17	0.59
16 [#]	14	75	80	3 363.05	3 350.61	0.37

图5 梯度硝基球扁药 QB-70-3[#]在一维方向上不同位置的拉曼光谱图Fig. 5 Raman spectra of nitro gradiently distributed spherical gun propellant QB-70-3[#] at different locations in one-dimensional direction

的 $p-t$ 曲线;对 $p-t$ 曲线处理后,得到 $p'-t$ 曲线, p' 为压力增速,结果如图 6 所示。相关特征参数列于表 6。表 6 中, p_m 、 t_m 为最大压力及对应的时间; p'_m 、 t'_m 为最大 p' 及对应的时间; B_s 为最大相对压力; L_s 为对应于 B_s 的动态活度; $L_{0.1}$ 、 $L_{0.3}$ 分别为 $B=0.1$ 和 $B=0.3$ 时的动态活度; P_r 为燃烧渐增因子。

由图 6 及表 6 中可以看出,与 QB-0[#] 相比, QB-65-1[#]、QB-70-1[#]、QB-75-1[#]、QB-70-2[#] 和 QB-70-3[#] 的 $p-t$ 曲线上升均比较平缓。定容燃烧的最大压力 p_m 和最大压力增速 p'_m 均逐渐下降,到达 p_m 和 p'_m 所需

(a) $p-t$ 曲线(b) $p'-t$ 曲线图 6 各样品的 $p-t$ 曲线和 $p'-t$ 曲线Fig. 6 $p-t$ curves and $p'-t$ curves of each sample

的时间均有所延长,说明经脱硝处理后的球扁药表层能量降低,初始燃速降低,初始压力下降,膛压降

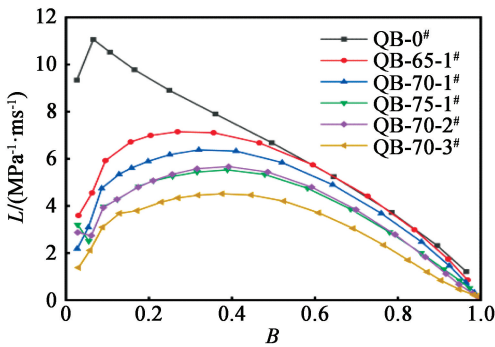
表6 密闭爆发器的实验特征参数和梯度硝基球扁药的 P_r 值Tab.6 Characteristic parameters in the closed bomb test and P_r of the nitro gradiently distributed spherical gun propellant

样品	$p_m/$ MPa	$t_m/$ ms	$p_m'/$ (MPa·ms ⁻¹)	$t_m'/$ ms	$L_s/$ (MPa ⁻¹ ·ms ⁻¹)	B_s	$L_{0.1}/$ (MPa ⁻¹ ·ms ⁻¹)	$L_{0.3}/$ (MPa ⁻¹ ·ms ⁻¹)	P_r
QB-0 [#]	259.87	2.15	269.99	1.00	11.06	0.07	10.59	8.44	0.041
QB-65-1 [#]	250.29	2.95	229.96	1.75	7.14	0.27	5.98	7.13	0.147
QB-70-1 [#]	248.87	3.65	209.87	2.15	6.38	0.32	4.96	6.32	0.181
QB-75-1 [#]	243.92	4.00	177.32	2.45	5.52	0.39	4.05	5.39	0.228
QB-70-2 [#]	242.47	4.45	182.01	2.70	5.67	0.39	4.03	5.52	0.232
QB-70-3 [#]	236.35	5.50	136.68	3.05	4.52	0.38	3.26	4.42	0.224

低。这主要归因于梯度硝基球扁药表面结构中的硝酸酯基已转化为羟基。

2.4.2 燃烧渐增性

脱硝反应前、后梯度硝基球扁药的动态活度-相对压力(L - B)曲线如图7所示。

图7 各样品的 L - B 曲线Fig.7 L - B curves of each sample

从图7中可以看出,样品QB-0[#]的 L 在 B 为0.07时达到最大,随后开始下降,呈现出明显的减面型燃烧现象,未能实现球扁药的渐增性燃烧。经过脱硝处理后,球扁药的 L - B 曲线变化趋势基本一致。在燃烧初期,QB-65-1[#]、QB-70-1[#]、QB-75-1[#]、QB-70-2[#]和QB-70-3[#]的动态活度均显著低于QB-0[#],具有明显的燃烧渐增性。

由文献[16-17]可知,发射药的燃烧渐增性可以用燃烧渐增因子 P_r 来定量表征。

$$P_r = \frac{B_s L_s}{L_{0.1} + L_{0.3}} \quad (2)$$

计算所得的 P_r 列于表6中。由表6可以看出,QB-0[#]的 B_s 为0.07,燃烧渐增因子 P_r 为0.041;与之相比,QB-65-1[#]、QB-70-1[#]、QB-75-1[#]、QB-70-2[#]和QB-70-3[#]的 B_s 均后移至0.27以后, P_r 增大了3~5倍,均表现出良好的燃烧渐增性。这是由于梯度硝基球扁药的结构特性使得样品燃烧前期的表层燃速

均有所下降,燃烧递增区间大幅度增加, B_s 增大,因而 P_r 显著变大。

3 结论

在单因素实验基础上,利用RSM的BBD优化了球扁药脱硝工艺,获得了脱硝剂质量分数、反应温度、反应时间等工艺参数与梯度硝基球扁药爆热的响应面模型,并进行实验验证,得出如下结论:

1)根据单因素实验和响应面实验结果可知,脱硝剂质量分数、反应温度和反应时间对球扁药的爆热均有一定的影响,影响由大到小的顺序为反应温度、反应时间、脱硝剂质量分数。

2)响应面模型的拟合度较好。结合实验验证结果可以发现,梯度硝基球扁药的实际爆热与预测爆热之间的一致性较高,说明该模型适用于优化梯度硝基球扁药脱硝工艺,对球扁药的爆热进行预测。

3)通过拉曼表征证实了梯度硝基球扁药中的硝酸酯基含量由表及里梯度增加,这说明制备出的球扁药样品具有梯度硝基结构。结合密闭爆发器实验结果可知,所制备的梯度硝基球扁药均具有良好的燃烧渐增性, P_r 显著变大。

参考文献

- [1] 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.
- [2] 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 S Y, DING Y J, LIANG H, et al. Design principle and realizable approach of nitro gradiently distributed propellant [J]. *Acta Armamentarii*, 2020, 41(11): 2198-2205.
- [3] LI S Y, LI Y, DING Y J, et al. One-step green method to prepare progressive burning gun propellant through gradient denitration strategy [J]. *Defence Technology*, 2023, 22(4): 135-143.
- [4] 史莹, 范红蕾, 任欣, 等. 梯度硝基球扁药中 NG 的扩散及对燃烧性能的影响[J]. *火工品*, 2022, 44(2): 43-47.
- SHI Y, FAN H L, REN X, et al. Diffusion of NG in nitro gradiently distributed spherical pellets and its influence on combustion performance [J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2022, 44(2): 43-47.
- [5] OSCAR G, JUAN P, MANUEL M, et al. Validation of DOE factorial/taguchi/surface response models of mechanical properties of synthetic and natural fiber reinforced epoxy matrix hybrid material [J]. *Polymers*, 2024, 16: 2051.
- [6] KARAMBEIGI M S, HASAN-ZADEH A, MOHAMMAD S K. Multi-objective optimization of petroleum engineering problems using a hybrid workflow: combination of particle swarm optimization, fuzzy logic, imperialist competitive algorithm and response surface methodology [J]. *Geoenergy Science and Engineering*, 2023, 224: 211579.
- [7] BOUBLIA A, LEBOUACHERA S E I, HADDAOUI N, et al. State-of-the-art review on recent advances in polymer engineering: modeling and optimization through response surface methodology approach [J]. *Polymer Bulletin*, 2023, 80: 5999-6031.
- [8] ASANJARANI N, BAGTASH M, ZOLGHARNEIN J. A comparison between Box-Behnken design and artificial neural network: modeling of removal of Phenol Red from water solutions by nanocobalt hydroxide [J]. *Journal of Chemometrics*, 2020, 34(9): e3283.
- [9] HASSANI A, EGHBALI P, METIN Ö. Sonocatalytic removal of methylene blue from water solution by cobalt ferrite/mesoporous graphitic carbon nitride ($\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{mpg-C}_3\text{N}_4$) nanocomposites: response surface methodology approach [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25(32): 32140-32155.
- [10] RANA A G, MINCEVA M. Analysis of photocatalytic degradation of phenol with exfoliated graphitic carbon nitride and light-emitting diodes using response surface methodology [J]. *Catalysts*, 2021, 11(8): 898.
- [11] QIAO D L, HU B, GAN D, et al. Extraction optimized by using response surface methodology, purification and preliminary characterization of polysaccharides from *Hyriopsis cumingii* [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2009, 76(3): 422-429.
- [12] CUI F, FAN H L, LI S Y, et al. Kinetic model for denitration reaction process of cylindrical single-base gun propellant [J]. *ACS Omega*, 2023, 8(48): 46197-46204.
- [13] 崔璠, 范红蕾, 李世影, 等. 梯度硝基单基发射药构筑过程的 Avrami 模型 [J/OL]. *兵工学报*, 2024. <http://www.co-journal.com/CN/article/advancedSearchResult.do>. DOI: 10.12382/bgxb.2023.1190.
- CUI F, FAN H L, LI S Y, et al. Avrami model for the construction process of nitro gradiently distributed single base propellant [J/OL]. *Acta Armamentarii*, 2024. <http://www.co-journal.com/CN/article/advancedSearch-Result.do>. DOI: 10.12382/bgxb.2023.1190.
- [14] 中国兵器工业集团公司. 火药试验方法: GJB 770B—2005 [S]. 北京: 国防科工委军标出版发行部, 2005.
- China North Industries Group Co., Ltd. Test method of propellant: GJB 770B—2005 [S]. Beijing: Armament Standard Publication Department of COSTIND, 2005.
- [15] 孙金梦. 鱼蛋白胶芒果糕的研发及工厂设计 [D]. 南昌: 南昌大学, 2022.
- SUN J M. Development and factory design of fish protein gelatin mango cake [D]. Nanchang: Nanchang University, 2022.
- [16] 王琼林, 赵小锋, 刘少武, 等. 一种基于密闭爆发器试验的发射药燃烧渐增性定量评价方法 [J]. *火炸药学报*, 2009, 32(3): 71-74.
- WANG Q L, ZHAO X F, LIU S W, et al. A quantitative assessment method of gun propellant combustion progressivity based on closed bomb test [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2009, 32(3): 71-74.
- [17] 郑启龙, 田书春, 周伟良, 等. GAP 基聚氨酯包覆单基发射药能量与燃烧性能 [J]. *含能材料*, 2016, 24(8): 787-792.
- ZHENG Q L, TIAN S C, ZHOU W L, et al. Energy and combustion properties of the GAP-base polyurethane coated single-base propellants [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2016, 24(8): 787-792.