

轻武器发射药的配方和工艺

缪国平 陈网根

一、概 况

目前国外正式装备的轻武器发射药,从组分上说,有单基药和双基药;从药形上说,有压伸成型的粒状药和搅拌成型的球形药。

近年来,轻武器发展的趋势是重量轻、口径小、初速高。美、苏等国都竞相发展了自己的小口径高速弹丸的轻武器。为了达到初速高,对发射药一般考虑下列途径:

1. 提高质量火药力 因为 $F = RT/\overline{M}$, 这包括提高燃温和降低燃气平均分子量。目前轻武器发射药的火药力为 $104 \sim 106 \text{ kg} \cdot \text{dm}/\text{kg}$, 计算火焰温度达 3000 K , 燃气平均分子量在 25 左右。

2. 增加装填密度提高容积火药力 对于单孔挤压药装填密度一般为 $0.90 \text{ g}/\text{cm}^3$ 以下, 而球形药的装填密度则接近于 $1.0 \text{ g}/\text{cm}^3$ 。因而提高了装药量与弹丸质量之比 ω/q , 明显地提高了初速。

3. 改进压力行程曲线 通过阻燃剂包覆层和几何形状来达到增燃性, 充分利用发射药的能量。

由于球形药具有高装填密度和由深度钝感带来的增燃性和低烧蚀性能, 提高了初速, 延长了身管寿命。加之工艺过程简单、安全、经济效益高, 比单基挤压粒状药有明显的优越性。因此, 引起世界各国的普遍重视, 已广泛应用于各种轻武器。目前美国球形药已经基本取代了枪用压伸小粒药。如 M16 5.56mm 自动步枪弹药; 7.62mm 步枪弹用的 WC846; 20mm 杀伤燃烧弹用的 WC870; 0.5 英寸轻武器弹用的 WC860 等。球形药并已列入美军标准。北约已决定采用比利时国家兵工厂 1977 年在 SS101 型枪弹基础上改进而成的 SS109 型 5.56mm 枪弹装球形药。苏联部队 1974 年已装备 5.45mm 班用轻机枪和步枪, 枪弹装药是扁球形药。法、日等国球形药也正在取代压伸小粒药。英、德等国对球形药的研究也十分活跃。另外, 比利时已建成专门的克莱门球形药厂。

球形药配方, 其组分有单、双基, 实用的主要是双基, 三基球形药也有不少研究。近期, 由于有机合成的进展, 不少人工合成的新组份用于轻武器发射药。最近, 美国还透露了完全不用硝化纤维素和硝化甘油的全合成材料的球形药配方。

近年来, 轻武器发射药的表面处理和添加剂的使用研究和理论研究都有较大进展。不但改进了球形药的弹道性能和其他综合性能, 而且提出了机理分析和建立了区别于以往概念的数学模型。

球形药生产工艺也不断改进, 在提出工序新工艺的同时, 已试成了连续化生产工艺。

二、配 方

1. 基本配方

美国球形药的基本配方: (12)

组分	%	品号	WC846	WC870	WC860	M16	5.56中心发 火步枪弹
硝化纤维素			81.40	79.70	78.40	80.00	88.25
氮量(%)			13.16	13.11	13.15	13.15	—
硝化甘油			10.39	9.94	10.00	10.00	10.00
苯二甲酸二丁酯			5.61	5.68	7.60	9.00	0.75
二硝基甲苯			0.06	0.69	1.0	—	—
二 苯 胺			0.97	0.95	0.90	1.00	—
石 墨			0.12	0.10	0.40	—	—
硝 酸 钾			—	0.78	0.60	—	—
硫 酸 钾			—	—	—	—	1.0
碳 酸 钙			0.09	0.79	—	—	—
硫 酸 钠			0.12	0.19	—	—	—
二氧化锡			—	1.18	—	—	—
总 挥			1.23	1.26	1.00	—	—
水 分			—	0.63	—	—	—

1975.3.30 美国军用标准 MIL-P-48335 (PA) 规定了 WC140 球形药的配方和检验标准⁽³⁾。

配方:

组 分	硝化 纤维 素	二硝 基甲 苯	硝 酸 钾	硫 酸 钾	硫 酸 钠	碳 酸 钙	硝化 甘 油	二 苯 胺	苯二 甲 酸 丁 酯	二 氧 化 锡	石 墨	全 挥	水 分	锡
%	94.5	2.0	0.4	0.5	0.5	1.0	1.0	0.75~1.50	2.0	0.1	0.4	2.0	0.85~1.45	0.1

西德球形药的基本配方:

组分	硝化纤维素	氮 量	硝化甘油	苯二甲酸 二丁酯	二苯胺	硝酸钾	硫酸钾
%	83.00	13.15	10.0	6.0	1.0	0.35	0.35

比利时克莱门球形药厂生产的PRB球形药一般含硝化纤维素85%，硝化甘油10~15%，其余组分是二硝基甲苯、二苯胺、乙酸乙酯、硫酸钠、硫酸钾、二氧化锡等。

不少资料都介绍和分析论证了球形药的基本配方。如美国的 M16 步枪弹发射药⁽⁶⁾和 20mm 航弹用球形药^(6,7), 法国的 5.56 步枪弹球形药⁽⁸⁾等。法国火炸药公司生产的球形药除 5.56 步枪弹 GB. SP85 0.40mm 球形药外, 还有 7.62mm 步机枪弹 GB. SP85 0.50mm 球形药, 9mm 冲锋枪弹 GB. SP100 0.3mm 球形药, 20mm 机关炮弹 GB. SP82 0.7mm 球形药, .62mm 步机枪弹 GB. SP82 0.3×0.7 椭球形药, 9mm 冲锋枪弹 GB. Se105 0.2×0.7mm 椭球形药。

2. 表面处理和添加剂

为了改善球形药和其他轻武器发射药的弹道性能和物理化学安定性等综合性能, 在基本配方的基础上, 研究采用了表面处理的钝感剂和各种添加剂。表面处理主要是钝感处理。近年来对钝感机理和钝感剂在药粒中的渗透进行了多方面的研究和测定⁽⁹⁾。

美国陆军军械研究和发 展司令部用显微照相法对 WC846、WC870 球形药进行了切片照相。切片厚度为 20~30μ。测定表明: 钝化层是清晰的。得出钝感剂 (DBP) 在药粒外表面的渗入深度分别是 $0.043 \pm 0.008\text{mm}$ 和 $0.056 \pm 0.010\text{mm}$ 。钝感剂浓度对渗入深度有一定影响⁽¹⁰⁾。用不同部位的切片, 分别进行提取, 然后用气相色谱和质谱仪分析钝感剂含量可得出钝感剂渗入药粒的浓度分布曲线。曲线表明: 钝感剂在表层中浓度几乎不变, 而在边界线上急剧下降。此曲线符合多种球形药^(11,12)。

渗入深度数据以平均和标准偏差的形式给出, 用作电子计算机的输入数据, 以便进行内弹道计算。

测定浓度曲线的方法除自动射线照相法外, 还可用电子显微镜法⁽¹³⁾和同位素法⁽¹⁴⁾。同位素法是将 ^{14}C 加入钝感剂如 DBP (I) 和苯二甲酸二辛酯 (II), 钝感剂带着 ^{14}C 向药粒里渗透, 然后用 β-闪烁计进行测定。结果表明: 钝感剂系的迁移趋势, $\text{I} / \text{乙醇} > \text{I} / \text{丙醇} \geq \text{II} / \text{乙醇} > \text{II} / \text{丙醇}$ 。

用红外光谱测定⁽⁵⁾表明: 钝感剂向药粒里渗透时, 不是单纯的物理作用, 而是在 DBP 的羰基与硝化纤维素中未酯化的羟基之间形成了氢键。Brodman 还证明: 在硝化纤维素里未酯化的羟基间也形成了氢键。硝化纤维素里羟基间的相互作用强度比钝感剂与硝化纤维素间相互作用强度要弱得多。而硝化纤维素与硝化甘油间未形成氢键。

由于氢键的形成, 所以钝感剂向药粒里渗透时, 其浓度不是直线分布。研究证明, 钝感剂迁移具有化学作用^(16,17)。

在测定钝感剂渗入深度和浓度分布的基础上, 1980 年美国陆军军械研究和发 展司令部提出了 Hirschfelder—Sherman 法和 BLAKE 规则⁽¹⁸⁾, 用来计算钝感层和非钝感层的热化学和燃速特性。对球形药 WC870 得出了四种燃速-绝热火焰温度的关系式。这些关系式对内弹道计算是很有用的。

钝感剂机理的深入研究, 推进了各种钝感剂选择、应用及钝感工艺的发展。

除 DBP 外, 用作双基球形药钝感剂的苯二甲酸酯还有: 苯二甲酸二异丁酯、苯二甲酸二苯酯。后者渗入药粒较浅, 适用于硝化甘油含量较高的商业球形药。

高温贮存中, DBP 易扩散, 使弹道性能下降。为了提高高温贮存性能, 采用了有机酯交联钝感剂, 使钝感剂和药体交联在一起。如美国 Hercules 公司的线性聚酯钝感剂⁽¹⁹⁾ (分子钝量 1500~30000、熔点 $< 87.3^\circ\text{C}$) 用量 0.5~1.0%。示例: 10 磅药 (含 10% NG、88.25% NC、0.75% DBP、1% K_2SO_4) 加 2 磅水, 加 0.43 磅聚酯 (含新戊基乙二醇 49.9%、己二酸 34.9%、

十二烷酸15%、硬脂酸-油酸混合物0.3%的二氯甲烷溶液,浓度50%)放入转鼓转动,加热到93.3℃,90分钟。用于5.56mm中心发火步枪弹用球形药。60℃贮存6星期,膛压增高仅1%,而用DBP处理增高23.6%。美国Du Pont公司采用二丙酸乙酯和不饱和有机酯如二甲基丙烯酸乙酯⁽²⁰⁾。这些有机酯应是水溶性的,一般是熔点<35℃,沸点>200℃,有≥2个酯基和2个烯基的不饱和有机酯(如二甲基丙烯酸乙酯)。不饱和有机酯还可与KNO₃并用^(21,22)。加入量在KNO₃4.5%时为3.0%。西德球形药则采用全无机钝感剂,经处理的球形药初速不变,膛压却显著下降。还有采用金属有机酸盐类如65%树脂酸铜和35%苯酸铅的混合物,加入量约3.5%⁽²³⁾。80年美国又透露采用有机胺类钝感剂⁽²⁴⁾,通式:RNH(CH₂-CH₂NH)_x·(CH₂CH₂NR)_yCH₂CH₂NHR,式中R=CH₂CH₂CH₂·Si(OCH₃)₃,x=5~50,y=1~5。聚合物分子量2000~3000,由乙撑亚胺和3-氯丙基三甲氧基硅烷反应合成。

80年美国发表了对各种轻武器发射药钝感处理后的热化学和燃速特性进行了全面测定的结果²⁵。

除表面钝感处理外,为了改善轻武器发射药的综合作用,常采用各种添加剂。如减少枪膛烧蚀的缓蚀剂^(26,27);瑞典用锌和锌的化合物⁽²⁸⁾(ZnO、ZnS、Zn₃(PO₄)₂、乙二酸锌和钾酸锌);比利时用MgO和SiO₂⁽²⁹⁾;美国用CaSO₄、CaCO₃、TiO₂⁽³⁰⁾。稳定或改进单性能的减敏剂³¹和弹道改进剂³²。减少燃气成烟的消焰剂³³。加拿大还采用8%,75/25聚乙烯醇缩丁醛/三聚氰酰胺甲醛树脂包覆球形药粒,以提高初速、降低膛压峰值。

上述研究表明:对于球形药和其他轻武器发射药的配方研究,不但应重视改善弹道性能,而且应重视改善综合作用,有利于使研究的新药迅速投入使用,装备部队。

3. 新配方动向

由于轻武器单兵或近程发射的特点,要求发射药燃气无毒、无烟,因此当前新型轻武器发射药配方组分仍以C、H、O、N系统为主。即以C、H、O、N的新合成物来取代或部分取代硝化纤维素、硝化甘油等传统组分。近期由于固体火箭推进剂迅速发展,在高能化的同时逐步向无烟化发展。因而,一些推进剂新组分正在转用于轻武器发射药。

在NC、NG双基配方的基础上,加进硝基胍目前仍在继续研究⁽³⁵⁾。还加进甲基纤维素作湿润剂,苯二甲酸烷基酯作增塑剂。1981年美国Hercules公司发表了一种钝感的三基药配方³⁶。含NC 28.40%、NG 18.77%、硝基胍51.27%。

法国火炸药公司研制的硝酸铵发射药已用作手枪等轻武器发射药⁽³⁷⁾。基本配方: NH₄NO₃ 50%、NC (13.10%N) 50%时,火药力1.07×10⁶焦耳/公斤,等容火焰温度3250K。NH₄NO₃ 39%、NC 59%、铝粉2%时为1.85×10⁶焦耳/公斤,3350K。为了防止NH₄NO₃结块,可采用NC预包覆。

为了减小吸湿性,还可采用PVN(聚乙烯醇硝酸酯)部分或全部代替NH₄NO₃。PVN的吸湿性比NC还要低(90%相对湿度时,PVN吸湿性为0.62%,13.15%N的NC为2%)。

HMX是无烟固体推进剂的主要组分,现已推广用于轻武器发射药。HMX直接加入M18球形药,提高了火药力。比较如下表。

NG还可以全部去掉,而以NC与一种合成聚合物粘合剂加HMX形成新的不含NG的轻武器发射药³⁸。如用叠氮化缩水甘油与NC组分比2:1~1:4。基本配方:NC 38%、叠氮化缩水甘油20%、HMX 22%、三氨基胍硝酸酯20%、火焰温度2483K、火药力1.07×10⁶kg·dm/kg。

法国研制了以NC为基本组分,以硝基胍或硝基胍-HMX组合取代NG的20mm炮发射

组分% 及性能 发射药	NC	NG	HMX	DNT	DBP	等容火焰 温度(K)	火药力 (kg·dm/kg)	爆热* (kcal/kg)
M18	80.0	10.0	—	9.0	1.0	2577	0.97×10^6	772
改性M18	65.0	10.0	15.0	9.0	1.0	2819	1.07×10^8	820

*本文作者注：爆热数据似偏低。

药⁽³⁹⁾。基本配方：硝基胍75.5%、HMX7.5%、NC(12.6%N)13%。性能：火药力1.20kg·dm/kg,定容火焰温度2552K,冲击感度0.38kg-m,热安定性65℃,0.002ml gas/g/hr,爆发点190℃/5秒。

进而又发展了完全用合成材料作组分的球形药。如1981.8.11美国聚硫橡胶公司发表的以聚丙烯酸酯为粘合剂的球形药⁽⁴⁰⁾。基本配方是：甲基丙烯酸十二烷基酯17.04%、异丁基丙烯酸酯7.65%、三甲基丙烷三甲基丙烯酸酯0.30%、过氧化二苯0.25%和HMX75%。工艺：先组分混合，然后在热水里成球。所得球形药性能：邵氏硬度95,360℃时自燃时间24.5秒，差热分析温度335℃。与之相比，IMR4064单基药是335℃,2.6秒和232℃。

在HMX系发射药的基本配方的基础上，又对药的燃速控制、热稳定性进行了研究^(41,42)。

当前，加HMX的配方和全合成材料的配方是轻武器发射药发展的新动向。当然，有的配方已用于球形药，有的配方目前还未直接应用，但趋势是明显的。发射药的传统组分NC和NG，其原材料棉绒、甘油是可供吃穿的，做成火药烧掉是不合理的。二次大战后，各国纷纷转向用石油副产品合成发射药和推进剂原料，所以完全取代NC和NG的全合成材料的球形药配方，虽刚露出苗头，值得引起重视。

三、工 艺

球形药的一般工艺过程是：混料→成球→脱水→钝感→压扁→干燥⁽⁴³⁻⁴⁷⁾。近年来，各国对各工序的工艺都进行了研究和改革，并走向连续化工艺。

比利时克莱门球形药厂的工艺是：成球 2400 kg NC和700 升醋酸乙酯，在真空度750mmHg柱下，在制球机搅拌成球。筛选 振动筛筛选，筛上有塑料球防止球药堵塞。吸收 吸收罐与制球机相同，加NC球4000kg、NG550kg、醋酸乙酯550kg、DBP300kg、中定剂2kg、胶1kg，在55~65℃下停2小时，80℃下停4~5小时。烘干 热风65℃，三层筛第一、二层振动，第三层不振动为沸腾床。光泽 加1%KNO₃、石墨、SnO₂和部分酒精。混同 双锥式混同机。

1. 工序新工艺

原料 美国法兰克福兵工厂和奥林公司试验由回收的单基炮药中回收NC制球形药^(48,49)。方法是用95%的酒精，将回收发射药表面的石墨洗掉，再用二氯甲烷从中提取NC。我国库存过时的单基炮药很多急待处理，用此法回收NC制球形药很有意义。

萃取剂 以二氯甲烷代替苯、醋酸乙酯作为球形药制造中NC的萃取或回收溶剂⁽⁵⁰⁻⁵²⁾。

并作了危险分析⁽⁵³⁾。

冲击硝化和震动硝化⁽⁵⁴⁾ 美国法兰克福兵工厂用冲击和震动法使纤维素仅用HNO₃在第一步和第二步硝化之间形成球形。硝化和成球同时发生。用此球形硝化棉来制球形药。

高剪切乳化⁽⁵⁵⁾ 将NC放入水-溶剂渗合液中, 在一高剪切乳化器中进行间歇乳化, 可免去用乳化剂或表面活性剂。

无辊压工艺^(56, 57) 用沸点低于水的溶剂和NC制成漆浆, 通过模孔进入水浴, 切成圆片。以避免用辊压及能在水中操作利于安全。

干燥工艺 美国贝特洛弹药厂, 去掉盘式干燥器, 而在钝感处理的转鼓内同时进行干燥⁽⁵⁸⁾。并加上气动振动器防止药粒堆积。对工艺过程中静电危险作了一些试验。

硬化锅清理⁽⁵²⁾ 美国奥林公司设计了一种清理装置, 以代替人工清理。

改进贮存稳定性 西德把发射药贮存在排除氧气和氧化氮的容器里⁽⁵⁹⁾。

2. 连续化 七十年代初球形药连续工艺开始发展。

美国奥林公司连续工艺^(44, 46) 在搅拌容器内将NC和溶剂制成漆浆, 由泵输送经孔板挤出由转刀切成圆柱形药粒, 再在脱水成形管中, 由管内流体湍动使药粒变圆。然后经闪蒸室降压蒸发掉溶剂, 再经硬化器硬化。整个工艺液流输送连续进行。

西德也发展了类似的连续工艺⁽⁶⁰⁾。

四、几点建议

1. 双基球形药是近期轻武器发射药的发展方向, 我国有关单位也已研制多年, 应在基本配方, 性能的基础上尽速定型。

2. 在基本配方研制定型的同时, 应重视开展工艺研究, 使建线投产尽量采用新工艺。如应尽快开展有机酯交联钝感的研究和由旧单基药回收NC生产球形药。球形药生产的连续工艺也应加以注意和研究。

3. 采用以石油副产品为原料的合成组分来代替NC、NG等传统组分是球形药配方的新动向。美国81年已发表了全合成材料的球形药配方, 国内应开展专题调研, 以作为新科研项目的先行。

参 考 文 献

- [1] U.S. Army small arm's propellant. (J. of ballistics 1980 NO2)
- [2] AD 451179
- [3] 美军标准MIL-P-48335(PA)30 Apr 1975
- [4] 比利时考察报告: 克莱门球形药厂
- [5] Small arms of the world P765
- [6] AD 409931
- [7] Propellant for 20 mm ammunition May 1975, MIL-P-811994
- [8] “法国火炸药公司球形药规格”, 国外科技〈化工〉〈46〉
- [9] USP 3714306
- [10] J. of ballistics Vol 3, NO 2, 1979
- [11] “Autoradiographic determination of dibutyl phthalate in NC based propellant” (Olin Corp. final progress report for period 31 aug. —30 nov 1970 Cont. DAAA-25-70-C-0140)

- [12] J. of Applied polymer science 18(12) P3739 dec 1974
- [13] "Microscopic studies of ball propellant" Frankford Arsenal report R-12se sep. 1955
- [14] Int. Jahrestag—Fraunhofer—Inst Treib—Explosivst 1979 27—29(Verbrennungs—Detonations—vorgaenge)639—58
- [15] J. Appl polym. sci(18) 943 (1974)
- [16] AD/A 0 03296/1GA
- [17] AD/A 0 90383
- [18] J. Ballist 1980 4(2) 745—76
- [19] USP 3, 743, 554
- [20] Brit 1282861
- [21] US 3, 776, 787
- [22] Ger offen 2, 257, 330
- [23] US 3, 636, 882
- [24] USP appl. 91, 286 06 Jun 1980
- [25] AD—A 0 86093
- [26] Gun tube wear and erosion symposium p. 528—545, 1977
- [27] PATENT—4098193, 1980
- [28] DBP 1287492
- [29] DBP 1578199
- [30] US 3, 282, 215
- [31] CPI 1973 U13 K4 574687
- [32] USP 4, 202, 714
- [33] AD 764237
- [34] Can 939967
- [35] Ger offen 2920382 04 dec, 1980
- [36] US 4300961 17. nov 1981
- [37] Fr. 2210589
- [38] US 4288262 08 sep 1981
- [39] Fr. Demande 2, 221, 423
- [40] US 4, 283, 237 11 aug 1981
- [41] AD—A 0 90389/8
- [42] J. Appl polym sci 1981 25(3)997—1000
- [43] G. P. 1966—8229
- [44] US 3, 679, 782
- [45] 日本特許新案集報 74. 3.193
- [46] B. P. 1287346
- [47] BP 1287347
- [48] CPI T6 K4 28231S
- [49] CPI T32 K4 366275S
- [50] USP 3, 679, 792
- [51] AD—A 0 25027
- [52] AD—A 0 29722
- [53] AD—A 0 51338
- [54] Symposium processing propellant, Explosive and Ingredient 1977
- [55] US 3671515
- [56] AD—A 0 84681
- [57] BP 1, 206, 814
- [58] AD 758990
- [59] Ger offen DE 3, 007, 712
- [60] DBP 2, 144, 608