

文章编号: 1003-1480 (2003) 03-0027-04

# 毫秒级 Si-CuO-Cu<sub>2</sub>O 延期药研究

赵文虎, 王端, 张丽萍, 陈保伟, 周耘云

(西安庆华电器制造厂, 陕西 西安, 710025)

**摘 要:** 本文介绍了毫秒级 Si-CuO-Cu<sub>2</sub>O 延期药的研制概况, 阐述了该延期药的配方设计, 并详细分析了该延期药的延期时间及其延期精度与成分配比、原材料粒度、粘合剂含量、混合均匀性、压药压力、装药次数、水分含量、点火能量和环境条件等的关系, 同时对该延期药的燃烧反应机理进行了探讨。

**关键词:** 毫秒延期药; 延期精度; 燃烧反应机理; 点火能量

**中图分类号:** TJ455

**文献标识码:** A

## Study on Millisecond Si-CuO-Cu<sub>2</sub>O Type Delay Composition

ZHAO Wen-hu, WANG Duan, ZHANG Li-ping, CHEN Bao-wei, ZHOU Yun-yun

(Xi'an Qinghua Electric Appliances Plant, Xi'an 710025)

**Abstract:** This paper introduces the development status of millisecond Si-CuO-Cu<sub>2</sub>O type delay composition, and describes the formulation design of the delay composition. Relations of delay time and delay precision varied with component match, particle size, content of binder, mixing uniformity, charging pressure, charging numbers, content of water, ignition energy and ambient condition etc. have been analyzed. The reaction mechanism of the delay compositions has been discussed as well.

**Key words:** Millisecond delay composition; Delay precision; Reaction mechanism; Ignition energy

目前, 在国内广泛使用的毫秒级延期药是硼系延期药和硅系延期药。硅系延期药研究相对较多的是由硅(或硅铁)、铅丹和硫化锑组成的延期药。这种延期药有较好的延期范围, 但长贮性能不好, 易瞎火。而硼系延期药则由于无定形硼价格昂贵, 且当硼含量超过 3% 时, 其机械、电火花感度高等缺点限制了其应用。目前对于硅氧化铜系延期药则研究的较少, 而国外尤其是俄罗斯, 对硅氧化铜系延期药研究得较早, 现已作为制式药剂使用, 因此对硅氧化铜系延期药的研究具有重要意义。

因真空安定性和药剂性能、感度等方面的工作尚在进行中, 本文仅就该延期药的配方设计、影响延期时间和延期精度的因素以及该延期药组分间的

燃烧反应机理进行探讨。

## 1 延期药配方设计

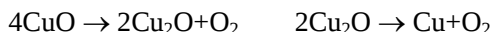
### 1.1 组分及作用

Si 是延期药中唯一的可燃剂(粘合剂含量不多, 可忽略不计), 硅粉的规格、粒度、纯度、产地及在延期药中的含量, 将对延期药的感度和燃速产生很大的影响。与 FeSi、CrSi、CaSi 等合金类可燃剂相比, 硅粉在空气中的发火点约为 700℃, 燃烧热值较好, 易粉碎, 工业上能够大量生产, 来源广泛且制成的延期药燃速快, 延期精度较高。

收稿日期: 2003-02-13

作者简介: 赵文虎(1973-), 男, 高级工程师, 从事火工品的科研与开发工作。

CuO 是氧化剂，棕黑色粉末，吸湿性小，比重为 6.32~6.43g/cm<sup>3</sup>，加热至 1 100℃ 时分解为暗红色的氧化亚铜和氧。氧化亚铜在 1 800℃ 时分解放出氧。反应如下：



Cu<sub>2</sub>O 也是氧化剂，橙黄色结晶粉末，比重为 6.0g/cm<sup>3</sup>，在干燥空气中较稳定，吸湿性小，有利于长贮，工业上能够大量生产，来源广泛。在空气中加热至 145℃ 时开始缓慢氧化，285℃ 左右迅速氧化。在高温（1 800℃）时 Cu<sub>2</sub>O 分解放出氧。

## 1.2 原材料

原材料规格、纯度及产地见表 1。

表 1 Si-CuO-Cu<sub>2</sub>O 延期药原材料规格及产地

| 材料名称  | 规格     | 纯度    | 产地       |
|-------|--------|-------|----------|
| 硅粉    | 工业 I 级 | ≥99.9 | 上海 901 厂 |
| 氧化亚铜  | 分析纯    | ≥99.2 | 西安       |
| 氧化铜   | 分析纯    | ≥99.4 | 西安       |
| 煤焦油沥青 |        |       | 山西       |

氧化铜为西安化工厂产品，分析纯，符合 GB674-1978，纯度 99.0%。在实际生产中，考虑到氧化铜在制造时各批次可能有一定的差别，会影响氧化铜的粒度和纯度，因此，在选用氧化铜时，直接到制造厂单独挑选组批。

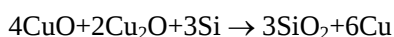
纯硅为上海 901 厂生产，工业 I 级，纯度有 99.0% 和 99.99% 两种，经球磨机粉碎后，粒度在 5μm。

氧化亚铜为北京化工厂产品，分析纯，含量不少于 99.0%。

## 2 影响延期时间和延期精度的因素

### 2.1 延期药原料配比的影响

影响延期药延期时间和延期精度的首要因素是延期药中各成分的配比。可燃物多，氧化剂不足时，氧化放热少，使燃烧速度降低，延期时间增加；反之如氧化剂过多，可燃物燃烧放热太少，氧化剂分解所需热量不足，也会使燃烧速度下降。所以必须通过计算结合实际测试数据，才能确定较佳的配比，一般均为负氧平衡。该延期混合物化学反应式为：



经计算，零氧平衡时 Si 粉质量分数为 12.2%，Cu<sub>2</sub>O 质量分数为 41.6%，CuO 质量分数为 46.2%。当然，这只是一种近似的计算，在实际反应中，很可能生成别的物质，如 PbSiO<sub>3</sub>、SiO、Cu<sub>5</sub>Si 等。不同配比延期药延期时间测试结果见表 2。

表 2 不同配比延期药延期时间测试结果

| 序号 | w <sub>Si</sub><br>/ % | w <sub>CuO</sub><br>/ % | w <sub>Cu<sub>2</sub>O</sub><br>/ % | 平均值<br>/ms | 偏差  | 极差<br>/ms |
|----|------------------------|-------------------------|-------------------------------------|------------|-----|-----------|
| 1  | 20                     | 72                      | 8                                   | 88         | 3   | 8         |
| 2  | 20                     | 64                      | 16                                  | 102        | 6.8 | 18        |
| 3  | 20                     | 56                      | 24                                  | 116        | 10  | 28        |
| 4  | 20                     | 48                      | 32                                  | 145        | 7.8 | 21        |
| 5  | 20                     | 40                      | 40                                  | 198        | 6   | 24        |
| 6  | 15                     | 76                      | 9                                   | 130        | 5.6 | 14        |
| 7  | 15                     | 43                      | 42                                  | 220        | 4.8 | 16        |
| 8  | 10                     | 81                      | 9                                   | 302        | 11  | 35        |
| 9  | 10                     | 72                      | 18                                  | 368        | 19  | 62        |
| 10 | 10                     | 63                      | 27                                  | 442        | 17  | 54        |
| 11 | 10                     | 54                      | 36                                  | 622        | 34  | 86        |
| 12 | 12                     | 62                      | 25                                  | 300        | 12  | 24        |
| 13 | 13                     | 52                      | 35                                  | 260        | 11  | 29        |
| 14 | 14                     | 43                      | 43                                  | 340        | 20  | 68        |

从表 2 可见，当硅含量一定时，随着氧化亚铜含量的增加，延期时间增长。如 w<sub>Si</sub> 为 20% 时，则序号 1 配方延期时间为 88ms，而序号 5 配方延期时间为 198ms，其余类推。

另外，当氧化铜与氧化亚铜配比一定条件下，当硅含量逐渐减少时，延期时间增长。如当 w<sub>CuO</sub>：

w<sub>Cu<sub>2</sub>O</sub> = 9:1 时，当 w<sub>Si</sub> 为 20% 时延期时间为 88ms，

而当 w<sub>Si</sub> 为 10% 时延期时间为 302ms。将表 2 数据绘成曲线，可明显看出，当硅含量不同时，延期时间增加速度有显著区别，如 w<sub>Si</sub> 为 10% 时，曲线较陡，随着氧化铜与氧化亚铜配比的不同延期时间显著增加，几乎成比例关系；而当 w<sub>Si</sub> 为 20% 时，曲线上升较缓，延期时间增加不明显。

### 2.2 可燃剂粒度的影响

因延期药的燃烧基本上是氧化还原反应。呈固态混合的延期药，各组分的接触状态主要由其粒度决定：颗粒越小，比表面越大，燃烧反应越

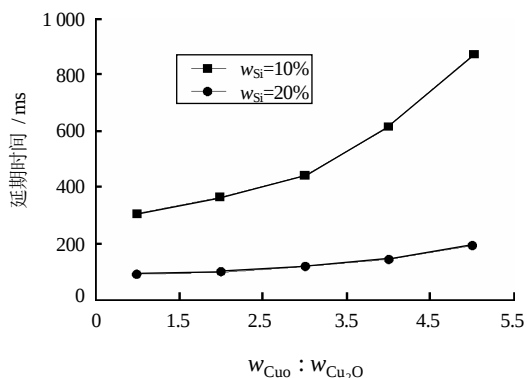


图 1 延期药中硅粉含量对延期时间的影响曲线

快, 延期时间就会缩短, 时间精度也愈高; 另外, 颗粒越小, 接触面就越大, 接触的状态越一致, 反应也就越完全, 燃烧快而均匀, 精度亦高。实践证明, 可燃剂的粒度在  $4\mu\text{m}$  以下较好。但也不能太细, 一则加工困难; 二则研磨时间过长, 铁杂质增加, 纯度降低; 三则由于个别可燃剂粒子太细, 易发生自然氧化现象, 使秒量增长。硅粉粒度对燃速和延期精度的影响见表 3。

表 3 硅粉粒度对燃速和延期精度的影响

| 批号   | Si 粉<br>粒度<br>/目 | 试验<br>数量<br>/发 | 平均延<br>期时间<br>/s | 极差<br>/s | 延期<br>精度<br>/% |
|------|------------------|----------------|------------------|----------|----------------|
| 01-2 | 200              | 20             | 0.382            | 0.080    | 12.6           |
| 02-1 | 260              | 20             | 0.325            | 0.066    | 9.8            |
| 02-2 | 300              | 20             | 0.236            | 0.036    | 7.2            |
| 02-3 | 360              | 20             | 0.196            | 0.025    | 4.5            |

备注: 延期精度  $= \frac{\sigma}{\bar{t}}$ , 式中  $\sigma$  为延期时间相对偏差, s;  $\bar{t}$  为平均延期时间, s。

试验结果表明, 硅粉粒度越细, 燃烧速度愈快, 延期时间缩短; 另外, 硅粉粒度分布愈均匀, 延期时间精度愈好。

### 2.3 压药压力对延期时间和延期精度的影响

压药压力大小决定延期药压药密度, 在一定范围内, 密度越大, 燃速越低。这是因为密度增加, 药剂内空隙减少, 热的燃烧气体进入空隙的机率也就减少, 因而, 燃速降低。当密度增到一定程度时, 孔隙率变化很小, 这时, 平行层燃烧趋于稳定。

由试验测得该延期药压药压力对延期时间和精度的影响见表 4。

从表 4 可以看出, 当压药压力大于 200MPa 时,

延期时间变化不大, 延期精度较高。

表 4 压药压力对延期时间和精度的影响

| 序号 | 压药<br>压力<br>/MPa | 试验<br>数量<br>/发 | 平均延<br>期时间<br>/s | 极<br>差<br>/s | 延期<br>精度<br>/% |
|----|------------------|----------------|------------------|--------------|----------------|
| 1  | 130              | 20             | 0.278            | 0.075        | 13.2           |
| 2  | 180              | 20             | 0.295            | 0.062        | 10.6           |
| 3  | 200              | 20             | 0.325            | 0.030        | 6.2            |
| 4  | 260              | 20             | 0.328            | 0.028        | 6.0            |

### 2.4 延期药压药次数对延期精度的影响

为保证药柱密度的均匀性, 应尽量减少装药量误差, 合理选择装压药次数。一般认为, 对于无气体延期药来说, 确定每次压入药柱的长度不得大于直径的 0.5 倍。这是因为压药时存在摩擦力, 影响压药密度的均匀性, 因而使延期精度降低。将 0.45g 延期药分别以 2、3、4 次装入延期管壳, 压药压力为 250MPa, 试验结果见表 5。

表 5 装压药次数对延期精度的影响

| 序号 | 装压药次数<br>/次 | 极差<br>/ms | 延期精度<br>/% | 试验数量<br>/发 |
|----|-------------|-----------|------------|------------|
| 1  | 2           | 68.2      | 9.6        | 30         |
| 2  | 3           | 25.5      | 4.7        | 30         |
| 3  | 4           | 36.8      | 8.7        | 30         |

根据试验结果, 将药量确定为 0.45g, 压药压力确定为 250MPa, 装药次数为 3 次, 这时有较好的延期精度。

### 2.5 粘合剂质量分数对延期时间和精度的影响

粘合剂的加入便于药剂造粒和压装, 有助于药剂的点燃, 同时可降低药剂的机械感度, 改善药剂的物理化学安定性。但也在一定程度上降低了药剂的燃速。配方相同, 粘合剂质量分数不同的延期药, 其燃速和延期精度有较大差异, 试验结果见表 6。

表 6 粘合剂质量分数对延期时间的影响

| 批号   | w 粘合剂<br>/% | 试验<br>数量<br>/发 | 平均延<br>期时间<br>/s | 极<br>差<br>/s | 延期<br>精度<br>/% |
|------|-------------|----------------|------------------|--------------|----------------|
| 99-6 | 0.25        | 20             | 0.287            | 0.028        | 5.9            |
| 99-7 | 0.50        | 20             | 0.308            | 0.047        | 9.3            |
| 99-8 | 1.00        | 20             | 0.328            | 0.066        | 13.0           |
| 99-9 | 2.50        | 20             | 0.345            | 0.085        | 15.6           |

因粘合剂消耗药剂中的氧量, 且产物多为气体, 故加入量不宜太多。

## 2.6 混药均匀性对延期精度的影响

延期药的混合均匀度指延期药中各组分互相分散的程度。很显然, 只有各组分充分混合均匀后, 才能有稳定的燃烧状态。而延期药各组分相互混合的均匀程度与混药方式有很大关系。为了保证延期药的混合均匀性和混药时的安全性, 采用球磨机湿混方式, 随着混药次数与时间的增加, 混合均匀性增加, 燃烧速度加快, 延期时间精度提高。

## 2.7 水分质量分数对延期精度的影响

延期药中如有水分存在, 在挥发时会吸收一定的热量, 并产生气体, 影响延期精度。水分质量分数过高时, 甚至会产生瞎火, 并使药剂的贮存安定性变差, 因此在生产时一定要严格控制工房湿度, 且混好的延期药要经过一定时间的烘干后方可使用。

## 2.8 环境适应性

为了考核该延期药在不同环境条件下的延期性能, 作了高低温、湿热、低温低气压及 28 天长贮试验, 试验结果见表 7。

表 7 不同环境条件下的延期时间和延期精度

| 试验项目  | 试验条件                  | 平均延期时间<br>/s | 极差<br>/s | 延期精度<br>/% | 试验数量<br>/发 |
|-------|-----------------------|--------------|----------|------------|------------|
| 高温    | 71°C±3°C, 12h         | 0.305        | 0.027    | 5.6        | 60         |
| 低温    | -55°C±3°C, 12h        | 0.335        | 0.034    | 7.3        | 60         |
|       | 35°C±3°C,             |              |          |            |            |
| 湿热    | RH≥95%,<br>48h        | 0.297        | 0.026    | 5.2        | 40         |
| 长贮    | 71°C±3°C, 28d         | 0.293        | 0.038    | 6.5        | 20         |
| 低温低气压 | 2.55kPa,<br>-55°C, 1h | 0.335        | 0.040    | 7.2        | 20         |

## 3 反应机理初探

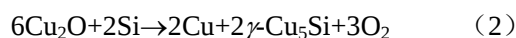
某种程度上讲 Si-CuO-Cu<sub>2</sub>O 延期药应属于微气体延期药, 反应基本上是气态氧与 Si 粉的作用过程。许多研究者指出, 延期药的燃烧反应是还原剂、氧化剂以及由这种反应而生成的中间反应生成物——固相、气相或混相的三相间各种反应。因此燃烧反应方程式及燃烧产物很难确定。本试验开始按  $4\text{CuO}+2\text{Cu}_2\text{O}+3\text{Si}\rightarrow 3\text{SiO}_2+6\text{Cu}$  进行氧平衡计算, 但在后来对延期药残渣进行 X-射线衍射分析时, 发现

残渣中没有生成 SiO<sub>2</sub>, 而是单质 Cu 和 γ-Cu<sub>5</sub>Si 生成物。

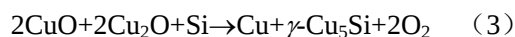
根据资料介绍, 氧化铜有如下离解反应:



很明显, 上述反应是可逆的。因此, 在延期药中外加 8% 左右氧化亚铜时, 则抑制 (1) 式向右进行, 使氧化铜分解缓慢。许多研究者指出, 纯氧化铜离解压高于氧化铜与氧化亚铜混合物的离解压。因此, 当氧化铜与氧化亚铜的配比愈接近, 则它们的离解压力愈低, 因此, 延期时间增长, 同时延期精度也好。当燃烧反应结束生成大量氧化亚铜后, 则氧化亚铜被硅还原。



将 (1) + (2) 得:



由 (3) 式可见, 当  $w_{\text{Si}}:w_{\text{CuO}}:w_{\text{Cu}_2\text{O}}=20:72:8$  时, 则

$$w_{\text{CuO}}=\frac{2\times 80\times 20}{28}=114.28 \quad (\%)$$

显然上述配比是负氧平衡, 即过量硅能使氧化亚铜充分还原, 因此, 在燃烧反应中重要生成物是单质铜。

当硅的质量分数降至 10% 时, 上述配比即为正氧平衡, 由于硅含量不足, 使氧化铜变成大量的氧化亚铜不能得到充分还原。资料介绍, 氧化亚铜在熔化温度 (1 200~1 500°C) 时是完全稳定的化合物, 因此, 在没有还原剂时, 它可以保持不变。所以, 当硅含量减少时, 其燃烧反应主要生成物是氧化亚铜。

## 4 结论

(1) 原材料的规格、纯度及产地影响该延期药的燃烧速度和延期精度;

(2) 可燃剂硅粉的粒度及其状态影响延期药的燃烧速度和延期精度;

(3) 粘合剂 (煤焦油沥青) 的质量分数应适当, 不应超过 0.5%;

(下转第 41 页)

(上接第 30 页)

(4) 在一定的装药压力范围内, 增大压力有利于提高延期精度;

(5) 水分对延期药的延期时间和延期精度均有很大影响, 因此应严格控制延期药中水分的含量, 一般控制在 0.1%~0.5%之间;

(6) 应根据延期精度的要求适当选择装药次数;

(7) 目前, 延期药混合方法多采用球磨机法。混药诸因素对延期时间及延期精度均有明显影响, 因此, 在延期药生产前, 应采用正交试验法进行系统试验, 找出最佳生产条件, 确定生产工艺;

(8) 试验证明, 各种环境条件下该延期药的延期时间和精度变化不大, 证明该延期药是一种性能良好的延期药, 值得推广。

#### 参考文献:

- [1] 陈福梅. 火工品设计 [M]. 北京工业学院出版社, 1983.11.
- [2] 李俊安, 劳允亮. 点火—延期药界面能量匹配与延期精度 [J]. 火工品, 1995, (1).
- [3] 徐云庚. 延期药的配方设计 [J]. 火工品, 1983, (4).
- [4] 蔡瑞娇. 火工品设计原理 [M]. 北京理工大学出版社, 1999.10.
- [5] 潘功配. 烟火技术基础与应用 [M]. 江苏科技出版社, 1989.5.
- [6] 徐振相等. 火工品原理 [M]. 南京理工大学, 1998.6.
- [7] 赵文虎. 毫秒级 Si-CuO-PbO<sub>2</sub> 延期药研究 [J]. 火工品, 2001, (1).