

硼/铅丹烟火药剂燃烧性能的研究

郝建春, 俞金良, 吴幼成

(南京理工大学化工学院, 江苏 南京, 210094)

摘要: 本文测定了不同配比的硼/铅丹烟火药剂的燃速、燃烧反应热等参数, 通过差热分析、X射线衍射分析等方法, 对其燃烧性能进行了研究并对产生差异的原因进行了讨论。结果表明: 硼粉质量分数达3.0%以上时, 易发火, 点火能力较强, 趋近于1.0%时点火能力明显减弱。

关键词: 硼/铅丹; 化学计量; 燃烧性能

中图分类号: TQ562.1 **文献标识码:** A

Study on the Combustion Performance of B/Pb₃O₄ Pyrotechnic Compound

HAO Jian-chun, YU Jin-liang, WU You-cheng

(Nanjing University of Science and Technology, Nanjing, 210094)

Abstract: Different ratio of B/Pb₃O₄ pyrotechnic compound were studied, and the parameters such as burning rate, heat of combustion reaction were measured. The methods such as DTA/X-ray diffraction are used to analysis the combustion performance, and the reason which made the difference was analyzed. The result shows that, the fire for the B/Pb₃O₄ system with the mass fraction of Boron of 73% easily took place and the igniting capability is much higher. If the number near 1.0%, the igniting capability decreased obviously.

Key words: B/Pb₃O₄; Stoichiometry; Pyrotechnic compound; Combustion performance

硼/铅丹烟火药剂是一类以无定型硼粉为可燃剂, 铅丹为氧化剂的短延期药。随着硼含量的增加, 该延期药具有点火能力逐渐增强的趋势, 因此这类药剂还可作为一种高能点火药而广泛使用。本文通过对不同配比的该类烟火药剂的燃速、燃烧反应热等参数的测定以及差热分析、X射线粉末衍射分析等实验方法, 对其燃烧性能进行研究。

1 实验与结果

1.1 仪器

使用的仪器有: 氧弹式量热器, 长沙仪器厂 GR-3500型; X射线衍射(XRD)仪, 德国 BrukerD8

ADVANCE型, Cu靶 K α 射线($\lambda=0.154\ 05\text{nm}$); 差热(DTA)仪, 日本岛津公司 Shimadzu DTA-50型。

1.2 燃速测定

称取硼质量分数分别为1.00%、1.30%、1.50%、1.75%、2.00%、3.00%、4.00%的药剂约100mg, 分别以200MPa压力压入 $\Phi 3.5\text{mm}$ 的金属管中作为被测元件。然后将被测元件装入导爆管雷管中, 按照塑料导爆管雷管延期时间测定方法测定并记录。每种药剂测试20发, 计算得到药剂的线性燃速及质量燃速如图1所示, 图1中数据均为平均燃速。

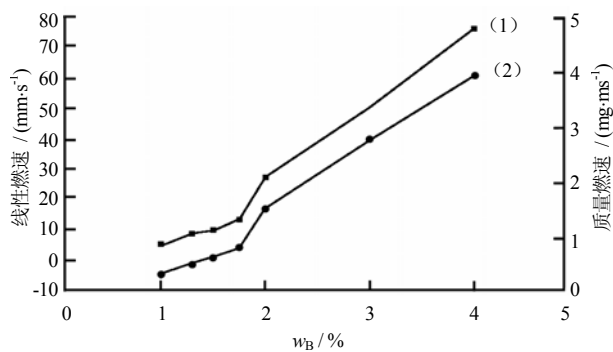
1.3 燃烧热测定

取硼质量分数分别为1.0%、2.0%、4.0%、4.5%

收稿日期: 2003-09-16

作者简介: 郝建春(1950-), 男, 副研究员, 从事火工品与烟火技术专业教学与科研。

的1[#]、2[#]、3[#]、4[#] 4种药剂,分别置于氧弹式量热器中测定燃烧生成热,采取镍铬丝点火,称取药剂量为3~5g。为防止弹体空气中的氧气参与反应,测定前抽去弹体内的空气。测定过程中,2[#]、3[#]和4[#]药剂均被顺利点燃测得数据,而1[#]药剂未被点燃。另取1[#]药剂约3.5g用两根点火丝重新点火,顺利测得数据。计算得到4种药剂燃烧反应热数据如表1所示。4种药剂燃烧后残渣颜色各异,1[#]药剂残渣颜色呈浅砖红色,2[#]药剂残渣颜色呈土黄色,3[#]药剂残渣呈黑色,4[#]药剂残渣呈深灰色。未点燃的1[#]药剂呈砖红色,同点火前颜色基本无异。同时观察到,3[#]、4[#]药剂残渣中伴有大量颗粒较大的灰色球状物,而1[#]、2[#]药剂残渣中并无它物。收集残渣,留作进一步分析。



注: (1) 为线性燃速; (2) 为质量燃速。

图1 燃速与硼含量的关系曲线

表1 硼/铅丹点火药配比及燃烧反应热

	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
$w_B / \%$	1.0	2.0	4.0	4.5
$w_{Pb_3O_4} / \%$	99.0	98.0	96.0	95.5
$\Delta H / (J \cdot g^{-1})$	313.4	428.4	506.7	1 109.6

1.4 X射线衍射(XRD)分析

将燃烧后残渣在研钵中研成粉末,进行XRD分析。发现3[#]、4[#]药剂残渣中混有的球状物被压平附着在研钵底部,表面呈银白色,有金属光泽。根据本点火药的元素成分及上述现象可知此球状物为金属单质铅。为防止影响分析效果,将这些金属单质铅取出后将剩余残渣研成粉末,进行X射线粉末衍射(XRD)分析。图2为测得的2[#]、3[#]药剂残渣的XRD曲线。

1.5 差热分析(DTA)

对2[#]、3[#]药剂进行差热分析,程序升温速率20°C/min,升温至1 000°C,氮气气氛,试样称取量为5mg,热分析曲线如图3所示。

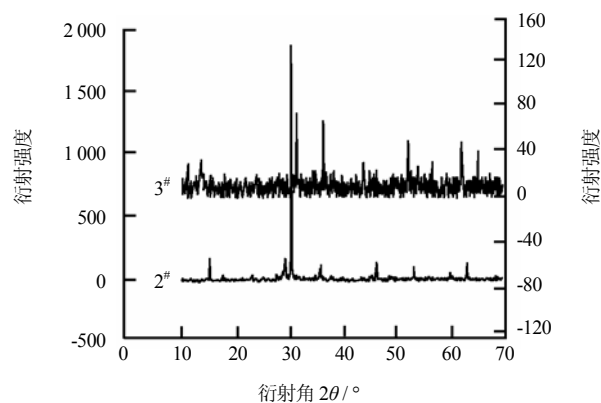
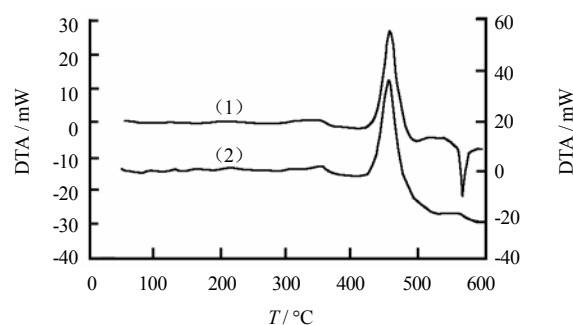


图2 2[#]、3[#]药剂残渣XRD曲线



注: (1) 2[#]药剂; (2) 3[#]药剂。

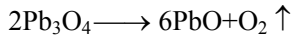
图3 2[#]、3[#]药剂的DTA曲线

2 分析与讨论

(1)从表1及图1可以看出,随着硼含量的增加,燃烧生成热及燃烧速率均递增。由于本反应属于氧化还原反应,反应物成分比由氧平衡来确定。在零氧平衡即药剂配比为化学计量比时,氧化剂正好完全氧化可燃剂,不论多余的是哪一样均不能对反应热做出贡献。因此作为惰性物质考虑,它们在反应中起“热沉”作用,吸收反应放出的热量,使温度和燃速下降,所以理论上零氧平衡时的化学计量点是反应速率及燃烧生成热最大时的配比^[2]。从这个角度来看,4[#]药剂配比应该更加接近零氧平衡。

(2)在测定燃烧生成热的实验中,3[#]、4[#]药剂燃烧生成大量金属单质铅,而1[#]、2[#]药剂燃烧残渣

中无金属单质铅生成，且残渣较之原先药剂颜色无太大变化，所以可判断 1[#]、2[#]药剂中氧化剂 Pb_3O_4 过量。这还可以通过热分析结果得到论证。比较图 3 中两条曲线可以发现，2[#]、3[#]药剂主反应均发生在 456°C，但 2[#]药剂在 566°C 时有一较强的吸热峰出现，对应于 Pb_3O_4 分解反应：



生成 PbO 为黄色，与残渣颜色相符。

将 X 射线粉末衍射 (XRD) 的结果与标准物质的粉末衍射图谱进行对比分析，鉴定 1[#]药剂残渣主要成分为 Pb_3O_4 及 PbO，2[#]药剂残渣主要成分为 PbO，3[#]、4[#]药剂残渣主要成分为 PbB_2O_4 ，此外还包括分析前剔除的大量金属单质铅。1[#]药剂由于 B 含量过少，反应放热不足以使得所有铅丹分解。2[#]药剂发生反应时虽然使得铅丹分解，但由于可燃剂硼含量不足，反应放热有限。3[#]、4[#]药剂点火后充分反应，放出的热量足以维持反应持续进行。这也解释了硼/铅丹烟火药之所以在硼含量达 3.0% 以上时易发火、点火能力强的现象。

从图 2 XRD 曲线可以看出，不论是衍射峰位置还是衍射峰强度，2[#]药剂残渣与 3[#]药剂残渣成分都存在显著差异。这是由于 2[#]药剂残渣中 PbB_2O_4 的含量较少，其衍射峰被 PbO 的衍射峰所掩盖。

(3) 上述事实表明，3[#]、4[#]药剂配比更加接近化学计量比。一般认为，火工烟火药剂的反应属于固相化学反应。在达到燃烧主反应温度之前，一般都存在一个固-固相反应。此反应过程中，反应物

不断穿过反应界面和生成物质层发生物质的输送。这种物质流的推动力是原子和空位的浓度差及化学势梯度，因此物质输送过程受扩散定律制约^[1]。由于反应物组分的配比接近化学计量点，在混合均匀的条件下，B 原子和 Pb_3O_4 分子充分接触，原子间的扩散输送容易进行，从而增大了固-固相反应速度。由于 B 粉是属于燃烧热较大的可燃剂，点火后形成的高温足以使 Pb_3O_4 继续分解出氧以氧化可燃剂 B 粉，促使反应继续进行。

3 结论

硼/铅丹烟火药在硼粉质量分数达 3.0% 以上时，易发火，点火能力明显增强，而在硼粉质量分数趋近于 1.0% 以下时点火能力明显减弱。这是因为硼粉和铅丹配比为 4/96 时接近化学计量点，反应充分完全，反应速率大，放热多。因此当硼/铅丹烟火药中硼含量超过 3.0% 的情况下，操作使用时应特别注意加强安全防护。

参考文献：

- [1] 黄浩川. 兵器工业科学技术辞典 火工品与烟火技术 [M]. 国防工业出版社, 1992.
- [2] 蔡瑞娇. 火工品设计原理 [M]. 北京理工大学出版社, 1999.

(上接第 23 页)

参考文献：

- [1] Kasprzyk D. J., Bell S. A., et al.. Characterization of a slurry process used to make a plastic-bonded explosive [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 1999, (24): 333~338.
- [2] 孙国祥. 高分子混合炸药. 北京: 国防工业出版社, 1985.
- [3] 朱自强. 超临界流体技术——原理和应用 [M]. 北京:

化学工业出版社, 2000.

- [4] Wang T J, Tsutsumi A, Hasegawa H et al. Mechanism of particle coating granulation with RESS process in a fluidized bed [J]. Powder Tech., 2001, (118): 229~235.
- [5] Kim S, Kim Y S, Lee S B. Phase behaviors and fractionation of polymer solution in supercritical carbon dioxide [J]. Supercritical Fluids, 1998, (13): 99~106.
- [6] Guan B, Han B X, Yan H H. Solubility of stearic acid in supercritical CO_2 -acetic acid and CO_2 -n-octane mixtures at 308.15K [J]. Supercritical Fluids, 1998, (12): 123~128.