

文章编号: 1003-1480 (2006) 03-0027-03

# 硼/铬酸钡延期药预点火反应机理研究

郝建春, 俞金良, 鲍国钢, 车吉成

(南京理工大学化工学院, 江苏 南京, 210094)

**摘 要:** 通过对3种不同配比的硼/铬酸钡延期药进行DTA、TG和DSC-TG热分析,研究了硼/铬酸钡延期药固相预点火反应,结果表明其反应主要集中在750℃附近,并根据燃烧残渣的X射线粉末衍射(XRD)结果,推测出零氧平衡时的化学反应方程式。

**关键词:** 分析化学; 硼/铬酸钡延期药; 固-固反应; 热分析

中图分类号: TQ562 文献标识码: A

## Pre-ignition Reactions Mechanism of B/BaCrO<sub>4</sub> Delay Composition

HAO Jian-chun, YU Jin-liang, BAO Guo-gang, CHE Ji-cheng

(School of Chemical Engineering, NUST, Nanjing, 210094)

**Abstract:** DTA, TG and DSC-TG thermal analyses have been used in studying the solids-phase thermal reaction of B/BaCrO<sub>4</sub> delay compositions. The reaction starts mainly at temperatures about 750°C. The chemical reaction formula has been deduced at the zero oxygen balance. And the reaction residues are determined by X-ray diffraction (XRD) analysis.

**Key words:** Analytical chemistry; B/BaCrO<sub>4</sub> delay composition; Solid-to-solid reaction; Thermal analysis

硼/铬酸钡延期药属于常用的毫秒中段延期药。对于经典延期药的反应机理,国内外学者已进行了大量的研究。一般认为,一个完整的燃烧过程应包括预点火和稳定燃烧过程,在达到燃烧主反应温度之前,一般都存在一个预点火反应。由于预点火反应实际是指燃烧主反应前必然先行的固相热化学反应阶段,其反应的难易程度,直接反应出延期药的热敏感特性、存储安定性和燃烧稳定性。

由于这种固相热化学反应存在于延期药的整个连续燃烧反应过程中的起始阶段,其单向不可逆且时间很短,一般不易被捕捉研究。但其反应温度处于整个燃烧反应温度上升曲线的较低段,反应速度也较慢,因此可以利用程序升温模拟点火条件。

本研究试图通过热分析、X射线衍射分析等方法对硼/铬酸钡延期药的固相反应机理进行研究,通过图谱分析找出主要反应区的温度范围,并结合固体化学反应有关理论推断出硼/铬酸钡延期药固-固反应的化学反应方程式。

## 1 实验

### 1.1 药剂及仪器

硼粉(纯度0.90~0.91,平均粒径1.0~1.3 μm); 铬酸钡(AR级,纯度大于0.98,200目);含硼质量分数分别为5.0%、7.5%、和14.0%的硼/铬酸钡延期药,其中w<sub>B</sub>为7.5%的延期药以虫胶和松香为粘合剂,

收稿日期: 2006-05-17

作者简介: 郝建春(1950-),男,研究员,从事军事化学与烟火技术专业研究。

其余以硝化棉为粘合剂。差热分析 (DTA)、热重分析 (TG) 仪: 日本 Shimadzu DTA - 50 型、TG - 50 型; 差示扫描量热 - 热重 (DSC - TG) 联动分析仪: 德国 NETZSCH STA 449 型。

## 1.2 分析与结果

为深入研究硼/铬酸钡延期药的预点火反应机理, DTA 和 TG 分析的试样包括  $\text{BaCrO}_4$  及  $w_B$  为 5.0%、 $w_B$  为 7.5% 和  $w_B$  为 14.0% 的延期药, 程序升温速率为  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ , 以氮气为气氛。TG 分析称取样品量约为 2.5mg, 升温至  $800^\circ\text{C}$ 。DTA 测试中称取原料单组分质量为 2~3mg,  $w_B$  为 14% 的延期药药量约为 1.5mg。  $w_B$  为 5% 和  $w_B$  为 7.5% 延期药的实验量约为 4.5mg。DTA 升温至  $1000^\circ\text{C}$ 。此外, 从图 1 中的 TG 曲线可以看出,  $750^\circ\text{C}$  以后试样增重较为明显, 推测为氮气参与了反应。将氮气气氛改为氩气后重复实验, 并在对  $w_B$  为 5.0% 和  $w_B$  为 7.5% 的延期药进行 TG 分析时改以氩气为气氛。图 1~4 分别为  $w_B$  5.0%、 $w_B$  7.5% 和  $w_B$  14.0% 延期药在不同气氛中的 DTA 和 TG 曲线。同时为了研究  $1000^\circ\text{C}$  以上的曲线变化情况, 对  $w_B$  为 14.0% 的延期药进行了 DSC - TG 联动分析。程序升温速率为  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ , 升温至  $1400^\circ\text{C}$ , 通入氩气前先将仪器系统环境抽成真空以避免管道中残留其他气体参与反应。称取样品量约为 2mg, 谱图如图 5 所示。

## 2 讨论

图 1 显示,  $w_B$  14.0% 的延期药在氮气气氛中的 DTA 曲线自  $760^\circ\text{C}$  始有一显著放热峰出现, 峰值温度为  $786^\circ\text{C}$ , 在  $840^\circ\text{C}$  左右出现一平缓放热峰, TG 曲线上在约  $200^\circ\text{C}$  时开始有微弱失重, 而自  $600^\circ\text{C}$  开始曲线即呈现逐渐上升趋势, 上升幅度较为明显。将气体气氛改为氩气重新测试, 分别得到  $w_B$  为 14.0%、 $w_B$  为 5.0% 和  $w_B$  为 7.5% 延期药热谱图, 如图 2~4 所示。观察可以发现, 在氩气气氛中  $w_B$  14.0% 的延期药的 DTA 和 TG 曲线与其在氮气气氛中的曲线基本一致,  $w_B$  为 5.0% 和  $w_B$  为 7.5% 延期药的 DTA 和 TG 曲线与  $w_B$  为 14.0% 延期药的 DTA 和 TG 曲线也基本相似。

观察图 1~4 可以发现, 不论是以氮气还是以氩气

作为反应气氛气体, 3 种延期药的 TG 曲线均在  $700^\circ\text{C}$

以后开始显著上升, 说明气氛中的气体参与了反应。为排除残留空气的干扰, 使用德国 NETZSCH STA 449 型 DSC - TG 联动分析仪进行 DSC - TG 分析, 此仪器在通入气氛气体前预先抽除排空系统及通风管道中的空气, 因此基本可以排除残留空气对试样的干扰影响。从图 5 中可以看出,  $w_B$  为 14.0% 延期药的 TG 曲线在  $700^\circ\text{C}$  以后上升程度明显减小。

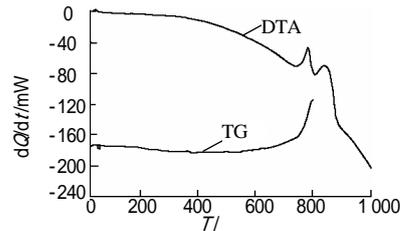


图 1  $w_B$  为 14.0% 的延期药的热谱图 ( $\text{N}_2$  气氛)

Fig.1 DTA and TG thermograms of delay composition with 14.0% mass fraction of B ( $\text{N}_2$  atmosphere)

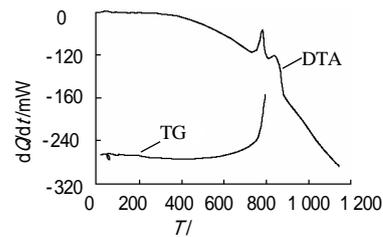


图 2  $w_B$  为 14.0% 的延期药的热谱图 ( $\text{Ar}$  气氛)

Fig.2 DTA and TG thermograms of delay composition with 14.0% mass fraction of B ( $\text{Ar}$  atmosphere)

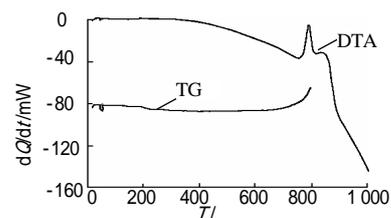


图 3  $w_B$  为 5.0% 的延期药的热谱图 ( $\text{Ar}$  气氛)

Fig.3 DTA and TG thermograms of delay composition with 5.0% mass fraction of B ( $\text{Ar}$  atmosphere)

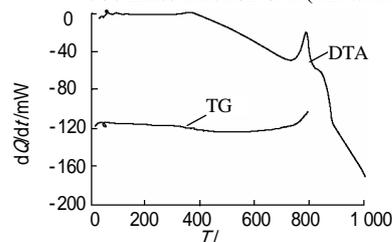


图 4  $w_B$  为 7.5% 的热谱图 ( $\text{Ar}$  气氛)

Fig.4 DTA and TG thermograms of delay composition with 7.5% mass fraction of B ( $\text{Ar}$  atmosphere)

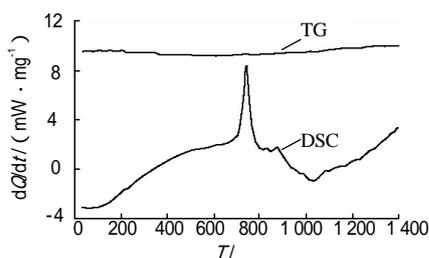
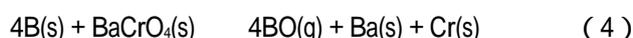
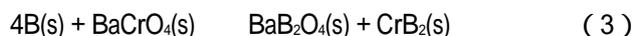
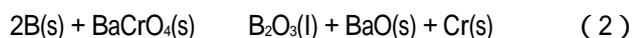
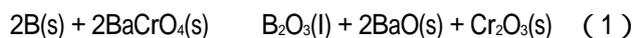
图5  $w_B$ 为14.0%的延期药的热谱图

Fig.5 DSC and TG thermograms of delay composition with 14.0% mass fraction of B

比较  $w_B$ 5.0%、 $w_B$ 7.5%和  $w_B$ 14.0%延期药的 TG 曲线可以发现,  $w_B$ 5.0%和  $w_B$ 14.0%延期药均在约 200 时开始有微弱失重,而  $w_B$ 7.5%延期药直至约 300 时方开始有微弱失重。分析可知,这是由于使用了不同粘合剂的缘故。虫胶和松香均在 250 以后明显分解放出气体,至 500 时已基本分解完全。而硝化棉的分解温度在 200 附近。只是由于粘合剂的含量非常小,其放热和吸热情况不能从 DTA 曲线上体现出来。从图 5 的 DSC 曲线可以看出,在 200 附近存在一个微弱的放热峰,此放热峰即对应于粘合剂硝化棉的分解放热。由此也可以说明,粘合剂对于延期药的预点火反应机理研究的影响甚微。

综合上述分析可知,硼粉与铬酸钡的预点火反应主要为发生在 750 左右的放热反应,由于仪器以及气体气氛等各方面的差异,使得峰值温度并不完全一致,在日本导津公司的仪器上反应峰值温度为 790 左右。在随后约 1 000 附近存在一较小吸热峰,对应于反应产物的熔点峰。在 800 之前预点火反应已经结束,当预点火反应放出的热量足以使得铬酸钡分解放出气态氧时,硼粉即与分解出的氧发生反应,这个反应属于气-固相反应,反应速度比固-固相反应快得多,是硼/铬酸钡延期药稳定燃烧的主反应。

对于硼粉与铬酸钡组成的延期药的化学反应,一般认为其可能的反应方程式有以下几种:



其中含硼的质量分数分别为 4.1%、7.9%、14.6% 和 14.6%。 $w_B$ 5.0%、 $w_B$ 7.5%和  $w_B$ 14.0% 3 种配比的

延期药的 DTA 曲线比较见图 6。从图 6 中可以看出,  $w_B$ 14.0%延期药的放热峰的强度及面积都远远大于另外两种延期药,说明其单位质量的放热量高于另外两种配比的延期药。根据氧化还原反应零氧平衡的有关理论可知,  $w_B$ 为 14%的延期药配比更加接近于零氧平衡的化学计量点。由于反应发生在 750 ,反应不可能产生 BO、单质 Ba 和 Cr。此外,在研究延期药燃烧性能时对延期药燃烧残渣的 X 射线粉末衍射 (XRD) 结果表明,延期药残渣中存在  $BaB_2O_4$ 。因此,可推测硼/铬酸钡延期药预点火反应零氧平衡时的化学方程式为 (2)~(3) 式。

由于硼/铬酸钡延期药中氧化剂铬酸钡比较稳定,在 DTA 过程中基本无明显分解现象,因此即使是在  $w_B$ 不到 15%时也不能从 DTA 曲线上看出铬酸钡过量,在热分析曲线都表现出了近似的特征。

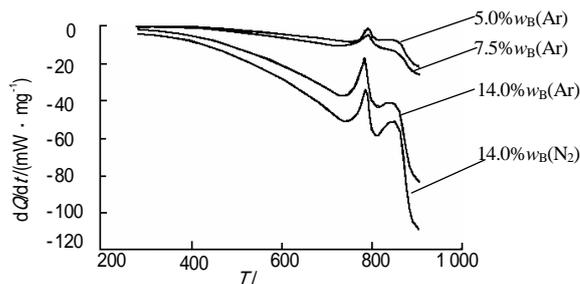


图6 不同硼含量的硼/铬酸钡延期药的 DTA 曲线比较

Fig.6 Comparison of DTA curves of B/BaCrO<sub>4</sub> delay composition with different mass fraction of B

从 (2)~(3) 式的反应方程式中得出理论上零氧平衡化学计量点时组分中  $w_B$ 为 14.6%左右,需要说明的是,此配比并非一定为燃烧反应时零氧平衡的化学计量点,所以此时的燃速及反应热不一定最大。最大放热峰位于图 1~4 中 DTA 曲线上 790 以及图 5 中 DSC 曲线上的 750 附近,此时没有达到铬酸钡的分解温度,因此硼/铬酸钡延期药的预点火反应为固-固相反应。生成的产物还可以从熔点得到验证,文献查得  $BaB_2O_4$ 的熔点为 1 095 ,转化温度为 925<sup>[2]</sup>,对应图 5 中 DSC 曲线在 999 和 1 036 时的弱吸热峰和 935、975 时的弱吸热峰。 $CrB_2$ 的熔点为 842<sup>[2]</sup>,对应图 5 中 DSC 曲线在 814 和 850 时的弱吸热峰。

(下转第 45 页)

(上接第 29 页)

大量事实证明,硼/铬酸钡延期药发生在 750 附近的预点火反应为固 - 固相反应,此时发生强烈体积扩散,晶格扩散(内部流动性)显著。对于固 - 固相反应,固体间的扩散是决定反应速度的一个关键因素。从不同配比的硼/铬酸钡延期药的热分析曲线可以发现,粒子间的粘着放热量以及表面扩散放热均非常小,不能从热谱图中体现出来。

### 3 结论

(1) 硼/铬酸钡延期药的预点火反应为固 - 固相反应,主要反应区的温度范围在 750 附近,反应对应

于固体间的体积扩散。

(2) 硼/铬酸钡延期药的预点火反应理论上零氧平衡时的组分硼/铬酸钡配比为 14.6/85.4(wt%),但此配比并非一定为燃烧反应零氧平衡时的化学计量点,因此此时的燃烧速率及燃烧反应热不一定最大。反应产物为  $BaB_2O_4$  和  $CrB_2$ 。

参考文献:

- [1] Laser-Optics-Technology-Systems.Beta-Barium borate BBO crystals[M]. Products Laser Optics Crystals, 1999.
- [2] Dean, J.A., 兰氏化学手册[M]. 科学出版社, 1991.
- [3] 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.