

文章编号: 1003-1480 (2022) 02-0039-04

# 硼粉界面改性及其在点火药中的性能研究

王飞<sup>1</sup>, 姜夏冰<sup>1</sup>, 马丽<sup>1</sup>, 霸书红<sup>1</sup>, 王雪凤<sup>1</sup>, 梅清和<sup>2</sup>

(1.沈阳理工大学装备工程学院, 辽宁 沈阳, 110159; 2.中国船舶集团有限公司第710研究所, 湖北 宜昌, 443000)

**摘要:** 为提高硼粉和硝酸钾的混合均匀性, 增进氧化基团与还原基团的距离, 利用界面化学的基本原理, 使用季戊四醇等对硼粉进行包覆, 添加苯基三氟硼酸钾作为硼与硝酸钾之间的键合剂, 通过机械造粒获得改进型点火药。结果表明: 使用2%的季戊四醇包覆硼粉(纯度98%), 并添加1%苯基三氟硼酸钾键合剂制备的硼/硝酸钾点火药颗粒分布较为均匀, 燃烧速度为13.07mm/s, 与未改性硼/硝酸钾点火药相比, 燃烧速度提升了58.13%; 含硼23.7%(季戊四醇0.8%, 键合剂0.4%)、硝酸钾70.7%、粘结剂5.6%的配方是一种优良的高能点火药。

**关键词:** 点火药; 硼粉; 界面改性; 燃烧速度

中图分类号: TQ562 文献标识码: A DOI: 10.3969/j.issn.1003-1480.2022.02.009

## Study on Interface Modification of Boron Powder and Its Properties in Ignition Powder

WANG Fei<sup>1</sup>, JIANG Xia-bing<sup>1</sup>, MA Li<sup>1</sup>, BA Shu-hong<sup>1</sup>, WANG Xue-feng<sup>1</sup>, MEI Qing-he<sup>2</sup>

(1.School of Equipment Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang, 110159; 2.No.710 R&amp;D Institute, CSIC, Yichang, 443000)

**Abstract:** In order to improve the mixing uniformity of boron powder and potassium nitrate, and shorten the distance between oxidizing group and reducing group, the basic principle of surface interface chemistry was used to coat boron powder with pentaerythritol, potassium phenyltrifluoroborate was added as the bonding agent between boron and potassium nitrate, and the improved ignition powder was obtained by mechanical granulation. The results show that the boron/potassium nitrate(BNP) ignition powder which is prepared by 2% pentaerythritol coating boron powder (purity 98%) and 1% potassium phenyltrifluoroborate as the bonding agent, shows relatively uniform particle distribution, and the combustion rate is 13.07mm/s. Compared with the unmodified BNP ignition powder, the combustion rate is increased by 58.13%. The formula of boron 23.7% (pentaerythritol 0.8%, bonding agent 0.4%), potassium nitrate 70.7%, binder 5.6% is an excellent high energy igniton powder.

**Key words:** Ignition powder; Boron powder; Interface modification; Combustion rate

点火药在外界冲能的作用下, 能够加热药剂局部达到发火点并促进其稳定燃烧。硼/硝酸钾点火药(BNP点火药)作为高能点火药具有热值高、燃烧稳定、点火能力强、受环境影响较小的优点<sup>[1]</sup>, 已被广泛应用于航天推进剂<sup>[2]</sup>与气体发生器中<sup>[3]</sup>。1992年, B/KNO<sub>3</sub>点火药被美军 MIL-STD-1901A 中列为火箭发动机直列式点火系统许用点火药<sup>[4]</sup>, 并且, 它作为

激光点火药更具优势和广泛的应用前景<sup>[5-6]</sup>。

硼/硝酸钾点火药主要由: 可燃剂(硼)、氧化剂(硝酸钾)以及粘结剂组成。目前, 该点火药的使用存在以下问题: (1) 硼粉与硝酸钾之间混合不均匀; (2) 硼粉表面存在氧化层, 活性硼的含量较低; (3) 激光点火时, 药剂吸收激光能量后导热率差(点火时发生烧蚀现象)。陈守文等<sup>[7]</sup>制备出由70%硼/硝酸钾和

收稿日期: 2021-09-24

作者简介: 王飞(1998-), 男, 硕士研究生, 从事含能材料与特种能源研究。

基金项目: 国家自然科学基金(No.21403284)

30%黑火药组成的新型硼系点火药,与相同量的点火药相比,其燃速和燃烧压力得到提高。齐海涛等<sup>[8]</sup>采用超细硝酸钾对点火药进行改性,制备出硼/超细硝酸钾(50/50)新型点火药,具有更高的火焰感度与更低的撞击感度,但摩擦感度相较更高,药剂的混合均匀性有待提高。王蕾等<sup>[9]</sup>的研究表明当硼与硝酸钾比例在50:50时点火药火焰感度最高,静电感度最低。叶迎华<sup>[10]</sup>通过制备硼/硝酸钾悬浊液,采用静电喷雾法挥发溶剂将硝酸钾包覆至硼粉表面形成核壳结构。李艳春<sup>[11]</sup>通过高压静电喷雾法制备出硼/硝酸钾/复合纤维素复合微球,相比物理混合,样品的反应起始温度降低至345°C。上述研究通过改良点火药配方、粒度、配比和制备方式对点火药性能进行改善,但并未考虑硼与硝酸钾之间的界面问题。

为改善硼粉与硝酸钾之间混合均匀性,提高活性硼的含量,借鉴苦味酸钾的分子结构,将其看作硝酸钾与3,5-二硝基苯的混合物,即二者的距离无限小,接近分子之间,3,5-二硝基苯可作为硼/硝酸钾之间的键合剂。在此基础上,引入氟原子改善硼的点火和燃烧性能<sup>[12]</sup>,最终选定苯基三氟硼酸钾作为本实验用键合剂。本研究基于化学界面作用,使用季戊四醇和赤藓糖醇包覆硼粉,并添加苯基三氟硼酸钾作为硼/硝酸钾点火药的键合剂,造粒得到改进型点火药,并对外貌、元素分布、燃烧速度进行表征研究。

## 1 实验

### 1.1 实验原材料及仪器

硼粉,98%(粒径:5 $\mu$ m),上海易恩化学技术有限公司;硝酸钾,浙江联大化工股份有限公司,AR;季戊四醇,98%,上海外电国际贸易有限公司,AR;赤藓糖醇,99%,上海易恩化学技术有限公司,AR;苯硼酸,上海易恩化学技术有限公司,AR;氟氢化钾,98%,上海易恩化学技术有限公司,AR。

超声振荡器,BG-01,广州邦浩电子有限公司;电热恒温水浴锅,DP-DZKW-S-8,北京亚欧德鹏科技有限公司;磁力搅拌加热锅,ZNCL-G190 $\times$ 90,郑州宇祥仪器设备有限公司;恒温烘干箱,DHG-

9030A,无锡博奥试验设备有限公司。

### 1.2 试样制备

#### 1.2.1 制备苯基三氟硼酸钾

量取1.5mL甲醇溶解0.5g苯硼酸、1.8mL蒸馏水溶解0.7g氟氢化钾,将氟氢化钾-水溶液缓慢滴加至苯硼酸-甲醇溶液中,搅拌15min,放入烘箱烘干,得到粗品。量取50mL乙腈至三颈烧瓶中,将粗品加入三颈烧瓶中配置过饱和溶液,将三颈烧瓶放入磁力搅拌加热锅中,转速为2000r/min,升温至85°C,冷凝回流5h后,提取溶液中白色沉淀固体,甲醇冲洗、过滤、烘干得到提纯样品。

#### 1.2.2 改性硼粉的制备

称取0.3g氟氢化钾溶解于10mL蒸馏水中配制酸性溶液,称取0.2g硼粉加入酸性溶液中,超声分散15min,搅拌30min,抽滤、乙醇洗涤、烘干,放入烧杯备用。依次称取0.004g季戊四醇、赤藓糖醇,用5mL无水乙醇溶解后,倒入含硼粉的烧杯中,搅拌5min,超声震荡15min,烘干,得到改性硼粉。

称取0.2g 2组改性硼粉备用。量取3mL无水乙醇溶解0.002g苯基三氟硼酸钾,与改性硼粉混合,搅拌10min,超声震荡20min,完成体系中键合剂的加入。至此完成4组改性硼粉,如表1所示。

表1 改性硼粉

Tab.1 Modified boron powder

序号	改性硼粉
1	硼粉+赤藓糖醇
2	硼粉+季戊四醇
3	硼粉+赤藓糖醇+苯基三氟硼酸钾
4	硼粉+季戊四醇+苯基三氟硼酸钾

#### 1.2.3 制备改性点火药

参照GJB 6217-2008硼/硝酸钾点火药规范<sup>[13]</sup>制备点火药,选用配方为硝酸钾70.7%,无定形硼粉23.7%(键合剂添加量为0.4%,包覆物占比0.8%),虫胶5.6%。将所需药品依照配比混合,使用无水乙醇溶解虫胶后进行湿混,搅拌5min,超声15min,待混合均匀后,烘干,机械造粒得到样品。4组改性点火药如表2所示。

表2 改性点火药

Tab.2 Modified ignition powder

序号	改性点火药
1	硼粉+赤藓糖醇+硝酸钾
2	硼粉+赤藓糖醇+苯基三氟硼酸钾+硝酸钾
3	硼粉+季戊四醇+硝酸钾
4	硼粉+季戊四醇+苯基三氟硼酸钾+硝酸钾

## 2 结果与讨论

### 2.1 键合剂 SEM 分析

合成后的键合剂苯基三氟硼酸钾 SEM 图见图 1。由图 1 可以看出,制备出的苯基三氟硼酸钾晶体呈大小不一的棱柱状。

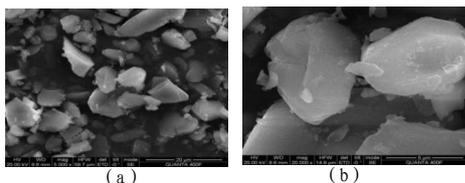
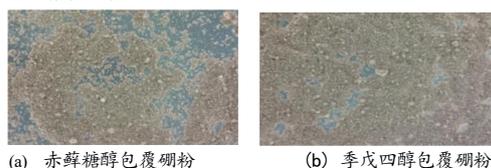


图 1 苯基三氟硼酸钾 SEM 图

Fig.1 SEM images of potassium phenyltrifluoroborate

### 2.2 混合均匀性分析

赤藓糖醇和季戊四醇包覆完成的改性硼粉的形象如图 2 所示。



(a) 赤藓糖醇包覆硼粉 (b) 季戊四醇包覆硼粉

图 2 改性硼粉 (放大 800 倍)

Fig.2 Modified boron power (magnified 800 times)

由图 2 可见,两种改性硼粉并无显著差别,但都分布少许大颗粒,推测为团聚的硼粉颗粒。细致观察下,由季戊四醇包覆出的硼粉相比赤藓糖醇色泽与均匀性更为突出。经过分析,虽然赤藓糖醇与季戊四醇同属为醇类,同样含有 4 个羟基,但在分子结构上赤藓糖醇为长条形结构,季戊四醇为十字架形结构,而十字架形结构的接触面积相比长条形更广更均匀。

对季戊四醇改性后的硼粉、引入键合剂的季戊四醇改性硼粉与硝酸钾混合造粒,其形貌如图 3 所示。



(a) 季戊四醇改性点火药 (b) 添加键合剂的季戊四醇改性点火药

图 3 改性点火药 (放大 800 倍)

Fig.3 Modified ignition powder (magnified 800 times)

由图 3 可见,季戊四醇改性后的硼粉在与硝酸钾混合后,分布较为均匀,但白色硝酸钾颗粒在边缘部位更为集中一些。而引入键合剂后的改性点火药体系

中硝酸钾颗粒分散相对更为均匀,并未集中于边缘,硼粉表面同样分布着硝酸钾颗粒。由此可见,苯基三氟硼酸钾的加入可在一定程度上改善点火药体系的混合均匀性。

### 2.3 微观结构分析

键合剂苯基三氟硼酸钾改性的硼/季戊四醇/硝酸钾点火药的 SEM 图与 EDS 能谱如图 4 所示。

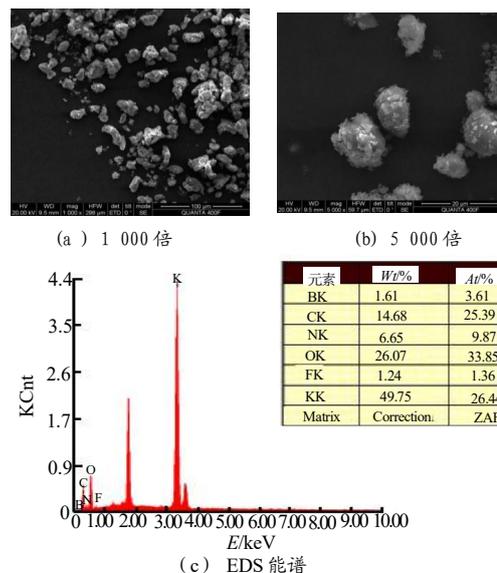


图 4 硼/季戊四醇/键合剂/硝酸钾 SEM 图和 EDS 能谱  
Fig.4 SEM and EDS spectra of boron / pentaerythritol / bonding agent / potassium nitrate

由图 4 可见,在大颗粒表面上贴附着均匀细小的不规则小颗粒,只有部分大颗粒的周围残留些许小颗粒。可以看出,添加键合剂后的点火药明显改善了混合不均匀的问题,这是由于苯基三氟硼酸钾在整个体系中起到桥梁的作用,将硼与硝酸钾两种物质连接起来,降低表面势能,从而改善混合均匀性。由 EDS 能谱数据可以看出,样品的成分元素齐全,但 B 元素含量相对较少,这是因为选用分析的样品可能为残留小颗粒的部分。

### 2.4 燃烧速度测试

对制备完成的改性点火药进行燃烧速度测试,试验装置如图 5 所示,燃速测试系统包括测时仪、通断靶放大器、电探针、燃烧室。

试验时,称取 0.2g 药剂均匀分散平铺至燃烧室内凹槽中,电探针间固定测量距离为 7mm,点燃装药由电探针测量电信号,测时仪记录数据。经处理后,5 组点火药的燃烧速度如图 6 所示。

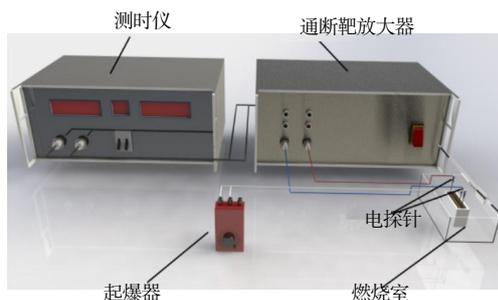


图5 燃速测试装置

Fig.5 Burning rate test device

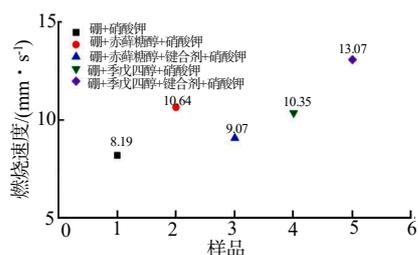


图6 样品燃烧速度

Fig.6 The burning rate of samples

由图6可知,4种改性点火药的燃烧速度均有不同程度的改良,其中燃速提升最大的为添加键合剂的季戊四醇改性点火药,燃速为13.07mm/s,与未改性BNP点火药相比,燃烧速度提升了58.13%。一方面,从微观结构上看,键合剂苯基三氟硼酸钾的加入对点火药体系组分间的混合均匀性有一定程度的改善;另一方面,苯基三氟硼酸钾与季戊四醇之间相容性更强,两者相辅相成,共同促进点火药燃烧速度的提升。

### 3 结论

本课题基于化学界面作用,使用季戊四醇和赤藓糖醇包覆硼粉,并添加苯基三氟硼酸钾作为硼/硝酸钾点火药的键合剂,造粒得到改进型点火药,通过测试分析得出以下结论:

(1) 从微观结构上看,键合剂苯基三氟硼酸钾加入后,点火药体系的混合均匀性得到一定程度的改善,对于季戊四醇改性点火药体系,均匀性改善效果较为明显。

(2) 添加键合剂苯基三氟硼酸钾改性的硼/季戊四醇/硝酸钾点火药组分间元素分布齐全,混合相对均匀。

(3) 使用季戊四醇包覆硼粉,并添加键合剂苯基三氟硼酸钾改性的BNP点火药燃烧速度为13.07mm/s,相比未改性点火药提升了58.13%。本研究为后续增强点火药性能提供一定研究基础。

### 参考文献:

- [1] 叶淑琴,陈红俊,彭素青,等. 储存时间对硼-硝酸钾点火药性能的影响[J]. 火工品, 2018(4): 24-27.
- [2] 吴飞春,俞鑫. 多孔药型 B-KNO<sub>3</sub> 点火药在点火发动机中的应用[J]. 火工品, 2015(3): 19-21.
- [3] Sivan J, Haas Y. Spectroscopic characterization of B/KNO<sub>3</sub> diode-laser induced combustion[J]. Journal of Physical Chemistry A, 2013, 117(46):11 808-11 814.
- [4] MIL-STD-1901A Munition rocket and missile motor ignition system design, safety criteria for [S]. U.S.Army, TACOM - ARDEC, 2002.
- [5] Sivan J, Hass Y, Grinstein D, et al. Boron particle size effect on B/KNO<sub>3</sub> ignition by a diode laser[J]. Combustion & Flame, 2015, 162(2): 516-527.
- [6] Philippe Gillard, Frédéric Opdebeck. Laser diode ignition of the B/KNO<sub>3</sub> pyrotechnic mixture: an experimental study[J]. Combustion Science and Technology, 2007(179): 1 667-1 699.
- [7] 陈守文,成一,章文义. 硼系点火药的改性研究[J]. 爆破器材, 2002(6): 15-17.
- [8] 齐海涛,张景林,潘军杰,等. 硼/超细硝酸钾点火药配方设计及工艺[J]. 含能材料, 2011, 19(2): 180-183.
- [9] 王蕾,徐文峥,王晶禹,等. 硼-硝酸钾点火药的制备及其性能研究[J]. 化工中间体, 2010, 6(11): 38-41.
- [10] 叶迎华. 一种核壳结构的硼/硝酸钾制备方法: CN, 110526 790A[P]. 2019-12-03.
- [11] 李艳春,陈军,成一. 一种高压静电喷雾制备硼/硝酸钾/硝化纤维素复合微球的方法: CN, 107304150A[P]. 2017-10-31.
- [12] 温旭,王建华,刘玉存,等. 氟化物材料改善硼粒子燃烧效率在含能材料领域中的研究进展[J]. 化工新型材料, 2021(7): 1-5.
- [13] GJB 6217-2008 硼硝酸钾点火药规范[S]. 国防科学技术工业委员会, 2008.