

文章编号: 1003-1480 (2023) 05-0039-05

防潮黑火药制备与性能研究

曾雅成¹, 王保国¹, 陈亚芳¹, 沈林燕¹, 赵文虎², 张彦亮², 康建成³

(1.中北大学 环境与安全工程学院, 山西 太原, 030051; 2.山西北方晋东化工有限公司, 山西 阳泉, 045000; 3.空军装备部驻太原地区军事代表室, 山西 太原, 030006)

摘要: 为解决黑火药长期贮存中因吸湿引起的性能变化问题, 分别以氟橡胶、虫胶为防潮剂, TNT、RDX 为感度和能量调节剂, 设计了3种防潮黑火药的配方。以丙酮为溶剂, 采用溶剂蒸发-重结晶法制备防潮黑火药, 并对其吸湿性、机械感度、5s 延滞爆点等进行测试。结果表明: 防潮黑火药的最佳配方为: $w_{\text{黑火药}} : w_{\text{虫胶}} : w_{\text{TNT}} = 97.5 : 2.0 : 0.5$; 相比原料黑火药, 该防潮黑火药的吸湿性降低了1.7%, 撞击感度相同, 摩擦感度降低了4%, 5s 延滞爆点降低了5°C, 而堆积密度、静电感度、爆热基本不变。研究表明设计的防潮黑火药提高了黑火药防潮性能及安全性能。

关键词: 黑火药; 防潮改性; 吸湿性; 机械感度; 5s 延滞爆点

中图分类号: TJ55; TQ562 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1003-1480.2023.05.008

Study on Preparation and Properties of Moisture-proof Black Powder

ZENG Ya-cheng¹, WANG Bao-guo¹, CHEN Ya-fang¹, SHEN Lin-yan¹, ZHAO Wen-hu², ZHANG Yan-liang², KANG Jian-cheng³
(1.School of Environment and Safety Engineering, North University of China, Taiyuan, 030051; 2.Shanxi North Jindong Chemical Industries Co.Ltd., Yangquan, 045000; 3.Military Representative Office of Air Force Equipment Department Stationed in Taiyuan Region, Taiyuan, 030006)

Abstract: In order to solve the problem of performance change of black powder caused by moisture absorption in the long-term storage process, three moisture-proof black powder formulations were designed, which adopted fluororubber and shellac as moisture-proof agents, TNT and RDX as sensitivity and energy regulators. Moisture-proof black powder was prepared by solvent evaporation recrystallization method with acetone as solvent, and its properties of moisture absorption, mechanical sensitivity, 5s delay explosion point, etc. were tested. The results show that the best formula of moisture-proof black powder is $w_{\text{black powder}} : w_{\text{shellac}} : w_{\text{TNT}} = 97.5 : 2.0 : 0.5$. Compared to the properties of raw black powder, the moisture absorption is lowered by 1.7%, the impact sensitivity is the same, the friction sensitivity is lowered by 4%, the 5s delay explosion point is reduced by 5°C, while the bulk density, electrostatic sensitivity and explosion heat are basically unchanged. The study indicates the moisture-proof property and safety is improved based on the designed moisture-proof black powder.

Key words: Black powder; Moisture-proof modification; Hygroscopicity; Mechanical sensitivity; 5s delay explosion point

黑火药是我国最早使用和发明的火药, 目前仍在军用及民用领域中广泛使用^[1], 其机械感度和摩擦感度较高。黑火药由硝酸钾、硫、木炭3种原料组成, 其中硝酸钾易吸收空气中的水分而潮解, 木炭由于其具有多孔结构, 也易吸收空气中水分。若没有足够的防潮能力, 长贮中水分质量变大时会直接影响黑火药

的火焰感度和时间精度, 导致其无法长期使用及安全性能降低^[2-3]。因此, 对黑火药的防潮改性进行研究具有十分重要的意义。Hussain等^[3]使用硝酸钠替带黑火药中的硝酸钾, 研制出硝酸钠黑火药, 降低了吸湿性, 但其静电感度升高, 导致安全性降低。Voigt等^[4]通过调节乳液浓度、搅拌速率、加料速度、反应温度等因

收稿日期: 2023-04-18

作者简介: 曾雅成(1996-), 女, 硕士研究生, 主要从事钝感高能点火药的研究。

基金项目: 地下目标毁伤技术国防重点实验室开放研究基金(DXMBJJ2020-07)。

素控制粒子尺寸和包覆层厚度,从而使黑火药得到充分包覆,但其吸湿性仍然不能满足武器装备的要求。柳振江等^[5]采用高导热石墨粉为导热剂、虫胶为粘结剂,制备了一种防潮黑火药,但是其摩擦感度增加,不能满足安全性的要求。崔庆忠等^[6]以丙酮为溶剂、GZ-1型硅脂为防潮剂,采用表面包覆对黑火药进行防潮处理,但包覆改性后的黑火药在经过加压处理后,密度增大、点火能力下降。

为解决黑火药防潮改性问题,本研究设计了3种防潮黑火药的配方,采用溶剂蒸发-重结晶(相变析出)法制备防潮黑火药,筛选出最佳防潮黑火药配方,并对其主要性能进行测试分析。

1 实验

1.1 实验试剂与仪器

试剂:5类黑火药($w_{\text{KNO}_3}=(75.0 \pm 1.0)\%$ 、 $w_{\text{C}}=(15.0 \pm 1.0)\%$ 、 $w_{\text{S}}=(10.0 \pm 1.0)\%$),为无涂敷的漆光灰黑色5号小颗粒,符合GJB 1056A-2020黑火药规范的技术要求,山西北方晋东化工有限责任公司;RDX,符合GJB 296A-95黑索今规范的技术要求,甘肃银光化学工业集团有限公司;TNT,符合GJB 338A-2019梯恩梯规范的技术要求,辽宁庆阳化学工业公司;虫胶,符合GB/T 8143-2008紫胶产品检验方法的技术要求,国药集团化学试剂有限公司;氟橡胶,化学纯,符合GB/T 30308-2013氟橡胶通用规范和标准评价方法的技术要求,中昊晨光化工研究院有限公司;丙酮,分析纯,符合GB/T 6016-2013工业用丙酮的技术要求,天津市泰兴试剂厂。

仪器:KQ-300DE型数控超声波清洗器,昆山市超声仪器有限公司;3档可调转速磁力搅拌器,杭州瑞嘉精密仪器有限公司;摩擦感度仪,四川致研科技有限公司;撞击感度仪,中国兵器工业传爆药性能检测中心实验室;5s延滞爆发点感度测试仪,中国兵器工业传爆药性能检测中心实验室;静电感度测试仪,中国兵器工业传爆药性能检测中心实验室。

1.2 防潮剂、感度和能量调节剂及溶剂的选择

防潮剂、感度和能量调节剂及溶剂的选择应满足

以下条件:(1)为了达到所需要的防潮效果,选用的防潮剂应具有憎水性;(2)选用的防潮剂、感度和能量调节剂需不会对防潮改性后黑火药的主要性能产生影响;(3)溶剂需在不溶解黑火药组分的情况下溶解防潮剂,并且具有无毒、易得、沸点低的特性^[3]。

虫胶是一种疏水性物质,其理化性能稳定,质地较脆,换热效率高,对爆炸点的影响小^[7],且原料来源广,无毒无害。氟橡胶是白色胶状固体,有良好的拉伸强度、压延性能和粘结性能,可以降低黑火药的机械感度,还具有与活性组分相容性好的优点,在燃烧过程中不会影响烟火剂的性能。因此,本研究选择虫胶、氟橡胶为黑火药防潮剂,其性能见表1。

表1 黑火药防潮剂性能

Tab.1 Performance of moisture proof agent of black powder

名称	密度 ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	肖氏 硬度	耐高温 性能	比热容 ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	导热系数 ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
虫胶	1.12	-	75~120°C融化	0.001 02	0.558
氟橡胶	1.80	70~85	250°C下 可长期使用	1.46	0.226

TNT是一种对撞击、摩擦等刺激很不敏感的炸药,用少量的TNT包覆黑火药,既可以维持黑火药原有的特性,又可以提高黑火药的安全性能和能量。RDX是一种烈性炸药,比TNT猛烈1.5倍,其5s延滞爆发点较低,可用于调节黑火药的能量及爆发点。因此,本研究选择TNT、RDX为黑火药感度和能量调节剂,其性能如表2所示。

表2 黑火药感度和能量调节剂性能

Tab.2 Performance of sensitivity and energy regulator of black powder

名称	密度 ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	比热容 ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	导热系数 ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	5s延滞 爆发点 /°C	爆炸百分数/%	
					撞击 感度	摩擦 感度
TNT	1.654	1.372	0.159	475	4~8	2
RDX	1.816	1.247	0.292	260	70~80	76

丙酮的沸点(56.12°C)较低,易蒸发,能溶解氟橡胶、虫胶等防潮剂以及TNT、RDX等感度和能量调节剂,但不溶或微溶解黑火药成分中的硝酸钾、硫和木炭,因此,本研究选择丙酮作为溶剂。

1.3 配方设计

本研究参考文献[5]防潮黑火药配方中的添加剂总量:当防潮剂含量在2%以下时,包覆不完全,导致其吸湿性较高;当防潮剂含量大于或等于2%时,防潮剂能均匀、完全地包覆在黑火药表面,其吸湿性保持恒定。因此,本研究中防潮剂比例设计为2.0%。同时,感度和能量调节剂比例设计为0.5%。防潮黑火药配方如表3所示。

表3 防潮黑火药配方
Tab.3 Formula of moisture-proof black powder

配 方	W _{黑火药} /%	防潮剂	W _{防潮剂} /%	感和能 量调节剂	W _{感和能 量调节剂} /%
1	97.5	氟橡胶	2.0	RDX	0.5
2	97.5	氟橡胶	2.0	TNT	0.5
3	97.5	虫胶	2.0	TNT	0.5

1.4 防潮黑火药的制备

采用溶剂蒸发-重结晶（相变析出）法制备防潮黑火药，制备工艺流程如图1所示。首先，将防潮剂及感和能量调节剂溶解于丙酮中，再将黑火药加入溶液中充分搅拌，采用超声波辅助设备，利用其机械效应使各组分更加均匀地混合，利用空化效应去除各组分混合时产生的气泡，有效缩短湿混时间；通过溶剂蒸发法使防潮剂及感和能量调节剂均匀包覆在黑火药的表面，蒸发温度应低于溶剂沸点10℃左右，因此，将水浴温度稳定在50℃^[8]。

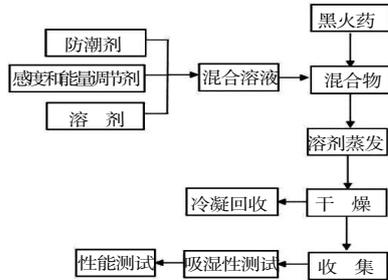


图1 防潮黑火药的制备工艺流程图^[5]

Fig.1 Process flow diagram of moisture-proof black powder

制备10.00 g 防潮黑火药的过程为：首先，分别称取防潮剂0.20 g、感和能量调节剂0.05 g，烧杯中倒入20 mL 丙酮，通过超声波辅助在50℃下溶解得到混合溶液；加入9.75 g 黑火药，使用磁力搅拌器中档转速搅拌成均匀的悬浮液，在50℃水浴中加热，使溶剂以一定的速度蒸发；待溶液快要蒸干时，取出烧杯，丙酮蒸汽通过冷凝装置进行回收；将制备的防潮黑火药放置于蒸发皿中，放进安全烘箱60℃烘干；开始0.5h内每隔10min 搅拌一次，防止粘连，直至间隔2h 称重不变后装入自封袋中备用^[9]。

1.5 性能测试

1.5.1 吸湿性

按照GJB 1047.6A-2004 黑火药实验方法 第6部分：吸湿性的测定，对防潮改性前后的黑火药进行吸湿性测试；试验条件：药量为 (10 ± 0.0002) g，温度为 (20 ± 2) °C，时间为12 h，饱和硝酸钾溶液。

1.5.2 机械感度

按照GJB 770B-2005 火药实验方法 601.1 撞击感度爆炸概率法，对防潮改性前后的黑火药进行试验，试验条件：落锤质量为 (10.000 ± 0.005) kg；落高为 (25 ± 0.05) cm；药量为 (50 ± 1) mg。

按照GJB 770B-2005 火药实验方法 602.1 摩擦感度 爆炸概率法，对防潮改性前后的黑火药进行试验，试验条件：摩擦感度测试药量为 (20 ± 2) g，摆角为90°，表压为 (3.92 ± 0.07) MPa。

1.5.3 5s 延滞爆发点

按照GJB 770B-2005 火药试验方法 606.1 爆发点5s 延滞期法，对防潮改性前后黑火药的5s 爆发点进行测试，试验条件：药量为 (30 ± 1) mg；温控仪精度为 ± 2 °C。

1.5.4 堆积密度

按照GJB 770B-2005 火药试验方法 402.1 堆积密度 标准量筒法，对防潮改性前后黑火药的堆积密度进行测试。试验条件：标准杯容积100 mL，天平的分度值为0.01 g。

1.5.5 静电感度

按照GJB 2178A-2020 传爆药安全性试验方法 107 静电安全性试验，对防潮改性前后的黑火药进行静电感度测试，试验条件：药量为 (15 ± 0.1) mg，相对湿度不大于40%，电容容量为 (2000 ± 50) pF，充电电压为 (4500 ± 100) V，分布电感不大于1.8 μH，分布电容不大于100 pF，上下极最小间隙 (0.18 ± 0.01) mm，连续25发。

1.5.6 爆热

按照GJB 770B-2005 火药实验方法 方法 701.1 爆热和燃烧热 绝热法，将防潮黑火药与黑火药原料进行爆热性能测试；试验条件：药量为 (1.0000 ± 0.0002) g，温度：室温，在15~28 °C内保持恒定。

2 结果与讨论

2.1 吸湿性

原料黑火药和防潮黑火药的吸湿性测试结果如

表4所示。

表4 黑火药吸湿性
Tab.4 Hygroscopicity of black powder

药剂	吸湿性/%
原料黑火药	2.7
配方1 防潮黑火药	0.8
配方2 防潮黑火药	0.9
配方3 防潮黑火药	1.0

由表4可以看出,3种配方的防潮黑火药吸湿性比原料黑火药明显下降。分析认为:(1)氟橡胶吸湿性较低,虫胶具有憎水性,用其作为防潮剂包覆在黑火药表面上,可使黑火药吸湿性降低。(2)RDX基本不吸湿,在25℃情况下,100%相对湿度时吸湿性为0.02%,65%相对湿度时不吸湿;TNT吸湿性很小,在30℃情况下,90%相对湿度时吸湿性为0.03%,65%相对湿度时吸湿性为0.05%,因此,将黑火药做防潮处理后吸湿性明显降低。

2.2 机械感度

原料黑火药和防潮黑火药的机械感度测试结果如表5所示。

表5 黑火药机械感度
Tab.5 Mechanical sensitivity of black powder

名称	爆炸百分数/%	
	撞击感度	摩擦感度
原料黑火药	48	48
配方1 防潮黑火药	42	52
配方2 防潮黑火药	38	40
配方3 防潮黑火药	48	44

由表5可知,3种配方防潮黑火药的撞击感度均不高于原料黑火药。分析认为:(1)氟橡胶具有良好的弹性,能有效地吸收落锤的撞击能量;虫胶质地较脆,弹性低于氟橡胶,缓冲吸收的撞击能量有限,因此,加入氟橡胶的防潮黑火药(配方1、配方2)撞击感度低于加入虫胶的防潮黑火药(配方3)。(2)RDX撞击感度为70%~80%,RDX与黑火药混合后降低了爆炸下限,同时由于加入氟橡胶,导致配方1撞击感度下降;TNT撞击感度为4%~8%,TNT与黑火药混合后充当了钝感剂的作用,因此,加入TNT的防潮黑火药(配方2)撞击感度低于加入RDX的防潮黑火药(配方1)。

由表5可知,相比原料黑火药,氟橡胶/RDX防潮黑火药(配方1)摩擦感度升高,氟橡胶/TNT防潮黑火药(配方2)、虫胶/TNT防潮黑火药(配方3)的摩擦感度则下降。分析认为:(1)氟橡胶具有更好的弹性和粘结性,增加了防潮黑火药的流散性,使摩

擦产生的热量均匀的扩散到防潮黑火药中,不利于形成热点;虫胶质地硬且脆,使摩擦产生的热量无法均匀的扩散,造成热点的形成;因此,加入虫胶的防潮黑火药(配方3)摩擦感度高于加入氟橡胶的防潮黑火药(配方2)。(2)RDX摩擦感度为76%,TNT摩擦感度为2%,RDX是敏感炸药,与黑火药混合后升高了其感度,降低了爆炸下限,导致其摩擦感度升高;TNT与黑火药混合后充当了钝感剂的作用,因此,加入TNT的防潮黑火药摩擦感度低于加入RDX的防潮黑火药。

2.3 5s 延滞爆点

原料黑火药和防潮黑火药的5s延滞爆点测试结果如表6所示。

表6 黑火药5s延滞爆点
Tab.6 5s delay explosion point of black powder

名称	5s延滞爆点/℃
原料黑火药	310
配方1 防潮黑火药	309
配方2 防潮黑火药	327
配方3 防潮黑火药	305

由表6可知,氟橡胶/TNT防潮黑火药(配方2)的5s延滞爆点大于原料黑火药,氟橡胶/RDX防潮黑火药(配方1)与虫胶/TNT防潮黑火药(配方3)的5s延滞爆点均小于原料黑火药。分析认为:(1)虫胶导热系数($0.558\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)大于氟橡胶的导热系数($0.226\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$),导热系数大有利于热传导,使外界热量高效地传递给点火药;虫胶的比热容($0.00102\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)小于氟橡胶($1.46\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$),比热容越小,则升高相同的温度需要的热量越少,外界热量在传递过程中损失的越少,使热传递效率更高,降低了爆点。因此,以虫胶为防潮剂的黑火药比以氟橡胶为防潮剂的黑火药爆点低。(2)RDX的导热系数($0.292\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)大于TNT的导热系数($0.159\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$),且RDX的比热容($1.247\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)小于TNT的比热容($1.372\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$),因此,加入RDX防潮黑火药(配方1)比加入TNT的防潮黑火药(配方2)爆点低。

综合对比3种配方的防潮黑火药和原料黑火药的吸湿性、机械感度及5s延滞爆点,3种配方的防潮黑火药吸湿性都低于原料黑火药,配方1和配方2虽然防潮效果略高于配方3,但配方1的摩擦感度较高,

不满足安全性要求, 配方2的5s延滞爆点温度高于原料黑火药, 不满足可靠发火的要求。综上所述, 配方3虫胶/TNT防潮黑火药的综合性能最好, 感度和能量调节剂TNT可有效中和质地较脆的虫胶使黑火药机械感度升高的问题, 且满足防潮的目的。因此, 最终确定配方3为防潮黑火药的最佳配方。

2.4 虫胶含量对黑火药吸湿性的影响

感度和能量调节剂TNT含量为0.5%时, 防潮剂虫胶含量对黑火药吸湿性的影响如表7所示。

表7 虫胶含量对黑火药吸湿性的影响
Tab.7 Influence of the content of shellac agent on the moisture absorption of black powder

$w_{\text{虫胶}}/\%$	0	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
吸湿性/%	2.7	2.1	1.6	1.0	1.0	1.0

由表7可知, 最佳配方中虫胶含量在2%以下时, 黑火药的吸湿性随虫胶含量的增加而减小; 虫胶含量为2%或超过2%时, 防潮黑火药的吸湿性均为1.0%, 降低了1.7%。分析认为: 虫胶含量小于2%时, 不能完全包覆黑火药, 从而使其吸湿性较高; 虫胶含量等于或超过2%时, 可以均匀、完整的包覆在黑火药表面, 阻止了黑火药与空气中水分的接触。因此当虫胶质量分数为2%时, 最佳配方的防潮黑火药的吸湿性最小, 为1.0%。

2.5 其它性能

原料黑火药和配方3防潮黑火药的堆积密度、静电感度和爆热测试结果如表8所示。

表8 黑火药堆积密度、静电感度和爆热测试结果
Tab.8 Test results of bulk density, electrostatic sensitivity and explosion heat of black powder

名称	堆积密度 ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	静电感 度/%	爆热 ($\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$)
原料黑火药	1.000	0	3 191
配方3防潮黑火药	0.938	0	3 115

由表8可知, 虫胶/TNT防潮黑火药与原料黑火药的堆积密度相差不大; 静电感度均为0, 符合安全标准要求; 爆热值基本相当, 满足要求。分析认为:

(1) TNT理论密度为 1.654 g/cm^3 , 与黑火药的理论密度 1.6 g/cm^3 相差不大, 因此虫胶/TNT防潮黑火药与黑火药原料堆积密度相差不大。(2) 虫胶包覆的导电性能较差, 容易产生静电积累, 而TNT导热性能良好, 可以降低虫胶的静电积累, 因而使得防潮黑火药静电感度为0。(3) 防潮黑火药中的虫胶受热分解会吸收热量, TNT爆热为 $4 518.7 \text{ kJ/kg}$, 放出的热量

可补偿因虫胶而损失的热量, 有效解决虫胶包覆黑火药后能量变小的问题, 因此, 防潮黑火药的爆热为 $3 115 \text{ J/g}$, 原料黑火药为 $3 191 \text{ J/g}$, 两者基本相当。

3 结 论

(1) 通过在黑火药中加入防潮剂感度和能量调节剂, 设计了3种防潮黑火药配方, 综合对比3种配方的吸湿性、机械感度、5s延滞爆点, 得出防潮黑火药的最佳配方为虫胶/TNT防潮黑火药, 其质量百分比为 $w_{\text{黑火药}} : w_{\text{虫胶}} : w_{\text{TNT}} = 97.5 : 2.0 : 0.5$ 。

(2) 相比原料黑火药, 最佳配方防潮黑火药的吸湿性从2.7%降低到1.0%, 撞击感度不变, 摩擦感度从48%降低到44%, 5s延滞爆点从 310°C 降低到 305°C , 堆积密度、静电感度和爆热基本不变。测试结果表明在不影响其他性能的条件下, 黑火药的防潮性及安全性有一定程度提高。

参考文献:

- [1] 晋东编.黑火药[M].北京:国防工业出版社, 1978.
- [2] 王军,冯亚明.硝酸钾改性及其在烟火药中的应用[J].爆破器材, 2011, 40(5): 38-40.
- [3] Hussain Gores G J, Combustion of black powder, part IV: effect of carbon and other parameters [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 1992(17): 1-4.
- [4] Voigt H W, Downs D S. Holographic observation of black powder combustion [C]//16th JANNAF Combustion Meeting. Monterey, California, 1979.
- [5] 柳振江,王保国,赵文虎,等.黑火药的防潮改性技术研究[J].火工品, 2015(6): 32-36.
- [6] 崔庆忠,焦清介,任慧,等.黑火药的防潮包覆技术研究[J].含能材料, 2007(2): 26-29.
- [7] 赵世民,祝艳,唐辉.虫胶的基本特性及应用[J].云南化工, 2005(3): 52-55, 58.
- [8] 刘川文,黄红军,李志广,等.我军弹药防潮技术的现状与发展[J].包装工程, 2006, 27(2): 73-75.
- [9] 叶迎华.火工品技术[M].北京:北京理工大学出版社, 2014.