

文章编号: 1003-1480(2024)04-0001-11

点火药的研究进展与展望

李登科¹, 乔秀泉², 成闻川¹, 张涵¹, 董文帅¹, 李志敏¹, 于琪瑶¹, 张建国¹

(1. 北京理工大学 爆炸科学与技术国家重点实验室, 北京, 100081; 2. 山东泰山民爆器材有限公司, 山东 日照, 262300)

摘要: 作为武器系统的重要组成部分, 点火系统的性能直接影响到武器的发射效率和作战效果, 因而点火药的性能尤为重要。以硼/硝酸钾为代表的非金属类点火药的研究已经较为深入, 但该点火药面临着点火温度过高、硼粉老化及吸湿等问题。以金属粉作为可燃剂的金属类点火药具有高能量密度、良好的机械性能和独特的能量释放特性, 但燃烧速率较慢。因此, 研究人员进行了大量实验研究, 制备出具有层状或核壳结构的反应材料, 可以大大增加氧化剂和金属燃料之间的接触面积, 并缩短传质距离, 从而提高反应效率。近年来, 含能配合物类点火药的研究成为本领域的研究热点, 研究表明以含能配合物作为燃料, 设计点火药配方, 能够显著实现点火药的性能调控性能。

关键词: 点火药; 硼/硝酸钾; 镁/聚四氟乙烯; 含能配合物; 展望

中图分类号: TJ55; TQ560.7 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1003-1480.2024.04.001

Research Progress and Prospect of Ignition Powders

LI Deng-ke¹, QIAO Xiu-quan², CHENG Wen-chuan¹, ZHANG Han¹, DONG Wen-shuai¹, LI Zhi-min¹, YU Qi-yao¹, ZHANG Jian-guo¹

(1. State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing, 100081; 2.

Shandong Taishan Civil Explosive Co. Ltd., Rizhao, 262300)

Abstract: As an important part of the weapon system, the performance of the ignition system directly affects the firing efficiency and combat effect of the weapon, making the performance of the ignition powders particularly important. The research on nonmetallic ignition powders represented by boron/potassium nitrate has been relatively in-depth, but it still faces problems such as high ignition temperature, aging of boron powder and moisture absorption. Metal based ignition powders with metal powder as combustible agent have high energy density, good mechanical properties and unique energy release characteristics, but their combustion rate is relative slow. Therefore, researchers have carried out extensive experimental studies to prepare reaction materials with layered or core-shell structures, which can greatly increase the contact area between the oxidizers and metal fuels, shorten the mass transfer distance, and thus improve reaction efficiency. In recent years, the research on energetic complexes based ignition powders has become a hot topic in this field. Studies show that using energetic complexes as fuel and designing ignition powder formulations can significantly achieve the performance control of ignition powders.

Key words: Ignition powders; Boron/Potassium nitrate; Magnesium/polytetrafluoroethylene; Energetic complexes; Prospect

点火药装填于各种点火器件中, 广泛应用于烟火点火器、武器点火系统和航天发射系统^[1-3], 主要用于引燃火工药剂、烟火药剂、推进剂及发射药等。作为

武器系统的重要组成部分, 点火系统的性能直接关系到武器的发射效率和作战效果^[4]。这就要求点火药需要具备物理化学性能稳定、对特定刺激敏感、点火能

收稿日期: 2024-05-20

作者简介: 李登科 (2002-), 男, 硕士研究生, 主要从事火工药剂技术研究。

通讯作者: 张建国 (1974-), 男, 教授, 主要从事火工药剂、含能材料、储能器件研究。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (No. 22175025)。

引用本文: 李登科, 乔秀泉, 成闻川, 等. 点火药的研究进展与展望[J]. 火工品, 2024(4): 1-11.

力强以及作用可靠的特点。

按照组成成分,点火药可以分为单质点火药和复合点火药。单质点火药通常是一些敏感有机化合物或者弱起爆药,如斯蒂芬酸铅等,具有瞬发性好、热导率和热容量都较低的优点,并且具有一定的威力。复合点火药由氧化剂、燃料和黏结剂等组分,经过研磨、混合、造粒等工艺制成,具有制备工艺简单、配方性能可调、环境适应性强等优点^[5]。

按照燃烧产物,点火药可以分为有气体点火药、微气体点火药以及无气体点火药3类^[6]。有气体点火药是指燃烧时产生大量气体的点火药,其典型代表是黑火药,它在燃烧时能够产生大量的高温热气体,点火能力比较强,被广泛用于各类点火具。微气体点火药燃烧时生成气体量很少,这类点火药的燃料组分燃烧后一般生成高熔点金属氧化物,通常以镁、锆、铝、锰、钛、硅、硼、碲、硅-铁合金、铈-镁合金、镁-铝合金等为燃料,以高氯酸钾、氧化钡、二氧化铅、铬酸钡、三氧化二铁、四氧化三铅等为氧化剂。这类点火药的燃烧温度较高,燃烧后会产生灼热的固态产物颗粒和熔融态颗粒冲击待引燃装药并将其引燃。微气体点火药适用于点燃端面燃烧的装药和不允许产生高压气体的点火器具。同时,由于燃烧产生的气体量很少,因此点火药性能受外界压力影响较小,可用于高空点火器具。常用的微气体点火药根据燃料种类还可以分为硅系、硼系、镁系、锰系、锆系和硫氰酸铅点火药等。其中,硅系、硼系、镁系和硫氰酸铅点火药的点火能力较强,可点燃难以引燃的固体火箭推进剂。无气体点火药是指燃烧后不产生任何气体的点火药,燃烧反应完全在固-固相中进行。目前常见的无气体点火药包括铅/硒、铅/碲、锆/氧化铁/硅藻土、金属互化物,例如钡/铝等。这类无气体点火药具有耐高温、低温发火性能好、燃烧温度高、静电感度低、点火能力强等优点。

按照性能特点,点火药可以分为缓燃点火药、速燃点火药、耐高温点火药、冷燃点火药、暗燃点火药、高能点火药以及防静电点火药等^[7-8]。缓燃点火药是指燃烧速度较慢的点火药。这类点火药的燃烧温度通常较低,易于点燃,多用于民用点火器材。例如,由47%

硝酸钾、47%白糖和6%木炭组成的点火药配方可用于文件销毁。耐高温点火药是指能够在高温环境条件下正常使用的点火药。这类点火药配方通常使用发火点较高的燃料和分解温度较高的氧化剂,例如,硼/二氧化碲点火药可以耐350℃的高温,能够用于石油深井和航天运载器等高温环境下的点火机构。暗燃点火药是指燃烧过程中产生光效应较少的点火药,因此也称为无光点火药。常用的暗燃点火药配方由48%过氧化钡、22%硝酸铜、21%镁粉和9%酚醛树脂组成。这类点火药一般用于曳光弹中的点火机构,避免曳光弹在发射过程中产生光亮暴露使用者位置。

本文按照点火药中可燃剂的不同,结合点火药的发展现状和趋势,着重从非金属类点火药、金属类点火药以及含能配合物类点火药3方面对国内外点火药的研究进展进行综述。

1 非金属类点火药研究进展

常见的以非金属材料作为燃料的点火药包括碳系点火药(黑火药)、硼系点火药以及硅系点火药。

1.1 碳系点火药(黑火药)

黑火药是一种在军事上广泛应用的点火药。同时,作为我国的四大发明之一,早在公元前7世纪就已经记载了黑火药的制作方法和要领,是人类历史上最早开始使用的含能材料。随着时代的发展,人们更加熟练地使用黑火药,在军事和民用方面均有所应用,制备了多种火药武器^[9],民间也流传着至今耳熟能详的黑火药配制口诀“一硫二硝三木炭”^[10]。但受制于当时的科技水平,制作黑火药使用的原材料纯度都较低,混合比例也不固定,导致当时的黑火药性能不稳定,安全性不高^[11-12]。

近年来,随着科学技术的进步和武器系统需求的提高,黑火药的性能得到进一步提升,在点传火、引爆、延期等方面有了广泛应用。与此同时,在大量使用的过程中,尤其是与现代先进武器配套时,黑火药存在的缺陷也暴露出来^[13-15]:(1)黑火药的燃烧产物存在一定的腐蚀性和环境污染,其在燃烧过程中会产生硫氧化物和一些酸性物质,导致武器中部分构件被

腐蚀,同时也会造成环境污染;(2)由于受到原料性能影响,以及燃烧产物中固体含量较高,导致黑火药的输出性能不稳定,输出一致性差;(3)黑火药防潮能力差,长时间存储容易导致失效。这些缺点已经严重限制了黑火药在新型武器系统中的应用,因此为了更好地适应武器系统需求,许多学者针对上述的3类缺陷,开展了黑火药改性技术研究。

针对黑火药的腐蚀性和环境污染问题,学者们进行了无硫配方设计研究,西方国家率先开始研究这类无硫黑火药^[16-17],美国在20世纪50年代就已经有一些成型无硫黑火药配方^[18]。国内对于这方面的研究相对较晚,唐桂林等^[19]使用有机粘结剂代替了硫磺。这些新配方的出现,在一定程度上解决了腐蚀性和环保问题,但同时也带来了新的问题,有的配方发火点太高^[20]、有的配方火焰感度太低^[21],同时由于硫磺的缺失,导致配方成型较为松散,更容易吸收水分。

针对黑火药输出一致性问题,研究的重点是寻找天然木炭的替代燃料。通过大量探索实验,学者们认为一些多环结构有机物、高碳氢比燃料以及含有羟基或羧基的材料更有希望取代木炭,其中酚酞类有机物研究较多,技术相对成熟。美国军方^[22]使用酚酞代替木炭作为燃料,得到了输出性能理想的配方,在一些武器装备上成功取代了黑火药^[23]。

针对黑火药吸湿性问题,也有学者进行了研究。早在20世纪70年代,有学者通过加入少量石蜡和乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)使得黑火药具有较好的防潮性能。近年来,国外学者提出了2种较为先进的改性方法:一种是包覆法,利用有机材料包覆在黑火药表面,从而减缓吸湿速率。柳振江等^[24]使用虫胶对黑火药进行包覆,得到了最佳的改性工艺,如图1所示。另一种是压缩法,通过压缩黑火药内部疏松的结构,从而减少内部吸收水分的孔隙。

综上所述,尽管针对黑火药的几种缺陷已经取得了一些改性成果,但目前的成果许多还停留在实验室探索阶段,不能够满足实际武器装备应用需求,还有许多亟待解决的问题。

1.2 硼系点火药

硼(B)作为一种燃烧热值较高的非金属材料

($58.28 \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $136.38 \text{ kJ}\cdot\text{cm}^{-3}$,分别是铝的1.90倍和1.66倍),具有很大的应用前景,被广泛应用于点火药、推进剂和烟火剂等。因此在非金属点火药体系中,除了黑火药,性能优异、安全性高的硼/硝酸钾(BPN)点火药也被广泛应用于武器装备系统^[25-27],尤其是在一些激光点火器件中。BPN点火药配方主要包括硼粉燃料、硝酸钾氧化剂和酚醛树脂粘结剂3部分。由于BPN点火药的综性能略优于黑火药,近年来学者们多聚焦于BPN点火药的研究,研究方向主要包括3方面:首先,探究配方配比、原材料粒径等对于点火药性能的影响;其次,为了应对不同的应用环境,进一步提高BPN点火药性能,对其进行掺杂改性研究;最后,更深层次地研究了BPN点火药燃烧反应机理。

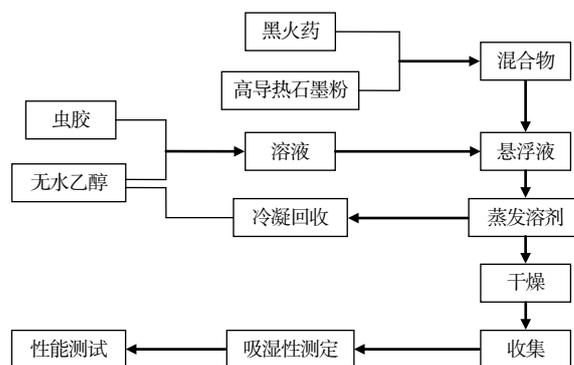


图1 黑火药防潮改性工艺流程

Fig.1 The moisture-proof modification process for the black powder

为提高BPN点火药性能,学者们对于配方进行了详细且全面的研究。其中,燃料和氧化剂的配比对点火药性能有显著影响,研究者们通过实验发现,当硼粉的质量百分含量处于20%~30%时,其具有最高的反应热、燃速和燃温^[28-29]。使用激光作为引发源时,沈瑞琪等^[30]研究发现当硼粉质量分数在40%~50%时,激光点火延迟时间更短、点火能量阈值更小。关于原材料物理化学性质对硼/硝酸钾点火药性能的影响,许多学者研究发现硼和硝酸钾的纯度、粒径都对点火药性能产生影响。Koc S等^[31]研究了不同硼颗粒对于点火药燃烧性能的影响,发现纳米尺度的硼粉比微米尺度的硼粉具有更高的燃烧热,点火延迟时间也更短,但同时导致机械感度有所提高、峰值压力有所下降。施金秋^[32]研究了硝酸钾粒径对点火药性能的

影响,发现超细硝酸钾可以提高点火药的燃烧热,同时还能降低点火温度。大多数研究均表明使用粒径更小的硼颗粒可以使硼/硝酸钾点火药具有更加优异的点火性能^[33-34]。

硼/硝酸钾点火药掺杂改性方面的研究主要通过使用添加剂或者改性剂从多方面改善点火药的性能。早期的研究中,有学者尝试以氟化石墨和聚叠氮缩水甘油醚等作为添加剂^[35-36],可以降低硼/硝酸钾点火药的点火温度,提高点火能力。还有研究者通过添加高能炸药黑索今、奥克托今来提高点火药的输出能量^[37-38]。上述研究都是将添加材料与点火药简单地进行机械混合,不足以充分发挥材料的性能。借助现代的一些先进技术,研究者们开始在硼粉表面进行包覆和改性^[39-41]。硼粉表面存在的氧化层外壳会极大影响点

火药的性能,这是由于 B_2O_3 外壳的沸点高(1 860 °C)、熔点低(450 °C),在点火和燃烧过程中会阻碍氧化剂和硼颗粒之间的质量扩散和界面反应,导致燃烧效率低和点火延迟时间长。因此消除外壳对点火和燃烧性能的影响对于实际应用非常重要。Zheng等^[42]使用2,4-甲苯二异氰酸酯和3-氨基-1,2,4-三唑对硼粉进行包覆处理,其制备工艺流程如图2所示。首先,在溶剂丙酮中用浓硝酸处理原始硼颗粒,使其表面可以附着羟基,然后利用—OH、—NH—和—NCO基团之间的连续缩合反应在硼颗粒表面进行包覆。最终通过包覆成功降低了硼/硝酸钾点火药的点火温度。Wang等^[43]使用纳米Al粉和氟化石墨烯对硼粉进行包覆,金属Al粉的添加提高了点火药的燃烧热,降低了点火药的点火延迟时间。

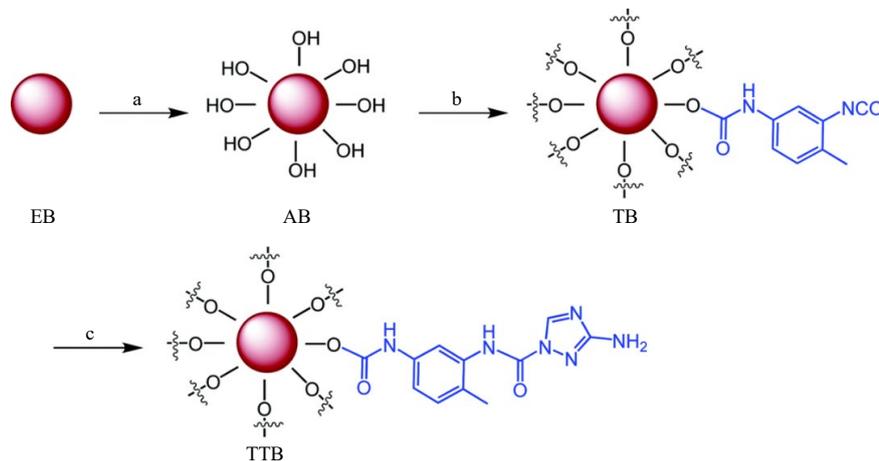


图2 2,4-甲苯二异氰酸酯和3-氨基-1,2,4-三唑包覆硼粉工艺流程图

Fig.2 The process of boron powder coated by 2,4-toluene diisocyanate and 3-amino-1,2,4-triazole

表面涂层技术可以改善非金属燃料的点火和燃烧性能。金属、金属酸酐或氧化物、稀土金属催化剂和含氟材料已被用于硼颗粒表面涂层。对于添加了镁(Mg)的硼,点火延迟时间可缩短至48 ms,最大燃烧效率可提高至64.2%。引入枝接2,4-甲苯二异氰酸酯和3-氨基-1,2,4-三唑来修饰硼颗粒的表面,可以降低BPN点火药的初始反应温度。

与金属和有机化合物相比,含氟氧化剂与 B_2O_3 反应生成 BF_3 会释放出较高的热量(790.73 kJ·mol⁻¹)。此外, BF_3 作为气体可提高硼的反应燃烧效率。使用不同氟含量的含氟聚合物(PVDF/Viton/THV)可以改善硼的燃烧反应性能,研究表明含氟聚合物的高氟含量可提高硼的燃烧效率。氟化石墨烯(GF)作为一

种含氟化合物,具有高热稳定性(分解温度大于400 °C)和疏水性(接触角为158°),已被应用于先进材料中。此外,氟化石墨烯优异的表面能(约100 mJ·m⁻²)和热导率(约80 W·m⁻¹·K⁻¹)可增强热传导和界面接触,从而改善质量扩散和燃烧反应。

为了适应更多应用环境,有学者研究了硼/硝酸钾点火药在不同环境下的燃烧性能。刘攀等^[44]研究了在低压环境下硼/硝酸钾点火药的燃速规律,得到燃速与环境压力和初始温度的关系图,如图3所示。由图3可见,硼/硝酸钾点火药的燃烧速度随着环境压力的下降而减小,同时,在同一环境压力下,燃烧速度随着初始点火温度的升高而升高。

综上所述,关于硼/硝酸钾的研究已较为深入,但

目前对于性能的提升还不够全面和充分,硼/硝酸钾点火药还面临着点火温度过高、硼粉老化以及吸湿等问题,为了进一步适应当下应用环境,还有许多研究工作需要开展。

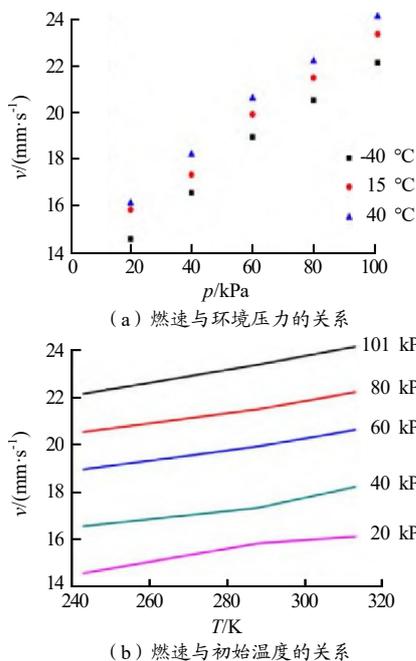


图3 燃速与环境压力和初始温度的关系图

Fig.3 Relationship diagrams between burning rate vs environmental pressure and burning rate vs initial temperature

1.3 硅系点火药

硅系点火药的主要成分包括铅丹-硅铁,其性能受铅丹-硅铁的配比及其混药均匀性影响。硅系点火药的典型配比为:硝酸胥镍的假比重为 $0.75 \sim 1.10 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,含水量小于 0.1% ,铅丹-硅铁的质量配比为 $75:25$ 。将硝酸胥镍和铅丹-硅铁均匀混合,再加入主要成分为聚乙烯醇的水溶液进行搅拌,形成粘稠状的点火药^[45-46]。这种点火药在电流作用下能够迅速发火,满足标准质量要求和生产安全要求。

硅系点火药的特点在于其高效的点火能力和低机械感度,这使其在工业电雷管电引火头中的应用具有优势。此外,硅系点火药还具有较好的延期时间和发火电流测试结果,通过串联起爆试验和机械感度试验,证明了其性能能够满足标准质量要求和生产安全要求。但硅系点火药中含有一定量的铅,不符合“绿色化学”的发展要求,且应用场景较为局限。

综上所述,非金属类点火药还有许多亟待解决的问题。针对黑火药的几种缺陷取得的成果许多还停留

在实验室探索阶段,不能够满足实际武器装备应用需求;而关于硼/硝酸钾的研究已经较为深入,但硼/硝酸钾点火药还是面临着点火温度过高、硼粉老化以及吸湿等问题;硅系点火药则存在应用场景较为局限且不符合“绿色化学”的发展要求等问题。

2 金属类点火药研究进展

常见的以金属粉作为燃料的点火药包括镁系点火药(镁/聚四氟乙烯)及其改性产品、钛系点火药及锆系点火药(锆/高氯酸钾)等。

2.1 镁系点火药及其改性产品

镁/聚四氟乙烯是一种典型的金属类点火药,也是用途广泛的点火药配方之一,受到了各国关注。这种点火药主要由可燃剂镁(Mg)、氧化剂聚四氟乙烯(PTFE)组成,称为MT点火药。将氟橡胶作为粘结剂添加在MT混合物中,增强了混合物的均匀性和安定性,称为MTV烟火药,常用作红外诱饵弹^[47-49]。其发展可以追溯到20世纪50年代,在美国1957年和1958年的2份涉密文件中,第1次揭示了MTV点火药在China Lake的生产制造。而我国的Mg/PTFE点火药研究起步较晚,实质研究工作开始于20世纪80年代初。Wu等^[48]研究了微观结构对Mg/PTFE点火药性能的影响,研究表明利用超声混合制备的样品具有更加均匀的微观结构分布,点火性能更优异。

除了Mg粉以外,其他一些高热值金属,如铝粉也常作为燃料加入点火药配方。其中,PTFE/金属反应材料由于其高能量密度、良好的机械性能和独特的能量释放特性,近年来得到了广泛研究^[50]。然而,由于金属颗粒的扩散受限的特质和不完全的燃烧反应,这种材料的能量输出低、燃烧速率慢。为了进一步提高这种材料的能量输出效率,近年来研究人员进行了大量实验研究,制备出具有层状或核壳结构的反应材料,可以大大增加氧化剂和燃料之间的接触面积,并缩短传质距离,从而提高反应效率。Wang等^[51]通过磁控溅射制备了具有层状结构的PTFE/Al,大大提高了材料的反应热和燃烧速率。此外,Wang等^[52]还采用化学气相沉积(CVD)方法制备了以PTFE为壳、

Al 为核的核壳型 PTFE/Al, 阻止了铝粉表面氧化, 提高燃烧稳定性和反应性。通过改变壳的厚度和反应化学计量, 可以进一步调节核壳 PTFE/Al 的反应性。Kim 等^[53]使用 HF 去除了 Al 颗粒表面的氧化层 (Al_2O_3), 并在 HF 溶液中成功地将 PTFE 纳米粒子涂覆在 Al 表面, 其核壳结构的电镜图如图 4 所示。由图 4 可见, 铝颗粒表面被 PTFE 均匀包裹, 从而避免了 Al 的氧化, 提高了材料的稳定性和反应效率。

除了结构调整, 研究人员还进行了许多关于成分优化的实验。Zhou 等^[54]在传统 PTFE/Al 材料中加入 CuO, 制备了 PTFE/Al/CuO 材料, 并对其性能进行了研究。烧结后, 随着 Al/CuO 铝热剂含量的增加, PTFE/Al/CuO 的强度先增大后减小, 落锤实验表明, Al/CuO 的加入可以显著提高材料的活性。Zhang 等^[55]通过添加 Mg, 制备了 PTFE/Al/Mg/W 材料, Mg 的引入提高了反应速率和反应热。

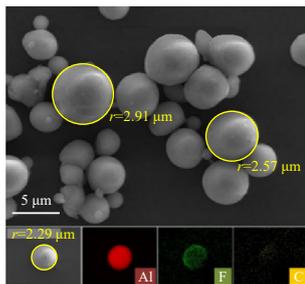


图 4 核壳 Al/PTFE 扫描电镜结构图

Fig.4 The SEM structure of core-shell Al/PTFE

2.2 钛系点火药

钛等纳米金属颗粒作为高能复合含能材料的潜力一直是近年研究的焦点。由于相对较高的燃烧焓和较小的反应长度尺度, 纳米级金属化高能材料因其瞬态、高产率能量释放的潜力而成为重点研究对象。

Rehwoldt M C 等^[56]研究了钛纳米颗粒 (nao-Ti) 与常用的强烟火氧化剂高氯酸钾 (KClO_4) 在快速加热条件下的反应机理。常见含能材料和金属混合高能材料能量水平对比如图 5 (a) 所示, nTi/ KClO_4 混合含能材料燃烧反应过程如图 5 (b) 所示, 其点火燃烧过程如图 5 (c) 所示。由图 5 可见, 这类高能混合材料的能量密度高于传统的猛炸药 TNT 和 RDX, 同时其在点火燃烧过程中能够产生大量的灼热固体颗粒。这类高能混合材料通常用于高能火工品, 如热点火器

和机械制动器, 与使用金属氧化物作为氧化剂的传统铝热剂点火药相比, 具有更加优越的点火性能。

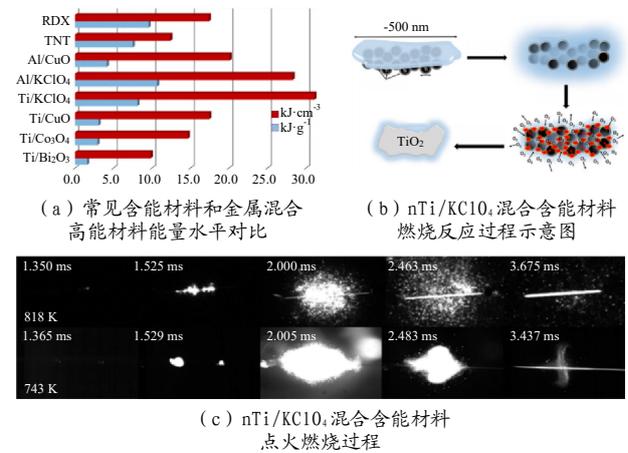


图 5 常见含能材料和金属混合高能材料能量水平对比以及 nTi/ KClO_4 混合含能材料燃烧反应过程和点火燃烧过程

Fig.5 Comparison of energy levels between common energetic materials and high-energy materials mixed with metals and combustion reaction process, ignition and combustion process of nTi/ KClO_4

2.3 锆系点火药

锆因其优异的还原活性也被用作燃料引入点火药配方。Zr/ KClO_4 点火药是一种典型的激光点火药, 有大量研究者对 Zr/ KClO_4 点火药的燃烧行为进行了研究^[57-60]。Lee J S 等^[61]研究了 2 种不同锆粉对 Zr/ KClO_4 热力学性能的影响, 研究表明纯度、密度不同的锆粉对 Zr/ KClO_4 点火药的分解活化能、5 s 爆发点、爆热等参数有一定的影响。随后 Lee^[62]又将质量分数为 49%的 KClO_4 、质量分数为 2%的液态氟橡胶 Viton A 和质量分数为 49%的锆粉按照不同的顺序分别均匀混合得到 A、B、C 3 组点火药。对比其热性能和点火性能后发现: Viton A 作为高分子粘合剂可大大加快 Zr/ KClO_4 体系的热分解; 并且先将质量分数为 49%的 KClO_4 粉末与质量分数为 2%的 Viton A 溶液混合、然后引入质量分数为 49%锆粉的点火药 A 和先将质量分数为 49%的 KClO_4 粉末与质量分数为 49% 锆粉混合、然后引入质量分数为 2%Viton A 溶液的点火药 C 仍可保持 1A/1W/5min 不发火。

严楠等^[63]研究了 Zr/ KClO_4 混合点火药激光点火延迟时间与装药密度的关系, 发现二者呈负指数相关并得到了拟合关系式。张强等^[64]研究了 Zr/ KClO_4 中 Zr 粉粒径对该配方燃烧特性的影响。结果表明: Zr

粉从 61.375 μm 减小到 18.675 μm , Zr/KClO₄ 混合物的点火温度从 506.40 $^{\circ}\text{C}$ 降低到 492.42 $^{\circ}\text{C}$, 燃烧辐射脉宽由 60 ms 缩短到 25 ms, 峰值辐射强度增加 1 倍。孙亚伦等^[65]使用热重等分析方法研究了铝粉粒径对点火药性能的影响, 研究结果表明铝粉粒径越小, 点火药具有更好的燃烧性能。

金属类点火药研究主要集中于设计微观结构来调控性能, 运用了许多现代前沿技术, 例如静电纺丝、化学气相沉积等。但目前金属类的含能材料还是存在一些问题, 例如超细金属粉面临的氧化和团聚等问题, 虽然现在已经有大量学者针对这类问题进行了改进, 但也面临着成本较高、技术较复杂等问题, 大大限制了金属类点火药的应用。

3 含能配合物类点火药研究进展

含能配位化合物是金属阳离子、高能配体以及阴离子通过配位键连接形成的化合物总称, 通常简称为 ECCs (Energetic Coordination Compounds)。含能配位聚合物 (Energetic Coordination Polymers, ECPs) 是在 ECCs 基础上, 通过配位键连接形成了一、二或三维结构的配位化合物。自 2012 年首次引入以来^[66], 在现代前沿含能材料研究中发挥着重要作用。Shreeve J M 等^[67]把具有三维结构的 ECPs 定义为含能金属有机骨架材料 (Energetic Metal-Organic Frameworks, EMOFs)。EMOFs 的构建过程如图 6 所示, 其由于配位方式多样, 复杂的骨架结构可以赋予较高的机械稳定性, 同时配体的可选择性提供了 EMOFs 丰富的性能调节性。一些新型 ECPs 和 EMOFs 已经表现出成为新一代含能材料的潜力。从配合物结构的本质上讲, 阳离子、配体和阴离子的结构和功能变化有无限选择和组合可能^[68], 这使得研究者可以根据需求定制所需要的性能, 极大扩展了含能金属配合物在武器系统中的应用范围。

近年来, 含能金属配合物作为燃料已经在铝热剂上有了广泛的应用, 传统铝基铝热剂体系面临的最大问题之一就是铝粒子过度氧化引起的活性铝含量下降, 进而降低铝热剂的反应活性和能量释放。2017

年, Su 等^[69]将 $[\text{Cu}(\text{atrz})_3(\text{NO}_3)_2]_n$ 作为燃料 (atrz: 高能氮杂环有机物 4, 4'-偶氮-1, 2, 4-三唑), 将 NH_4ClO_4 和 KClO_4 作为氧化剂制备了一种基于 EMOFs 的新型铝热剂材料, 实测反应热为 $3.84 \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$ 、点火温度达到 242 $^{\circ}\text{C}$ 、峰值压力高达 6.9 MPa。相较传统的铝基铝热剂, 这种新型铝热剂具有点火温度低、反应热值和峰值压力高、反应活性高、固体残渣少、静电火花敏感度低等优越性能。

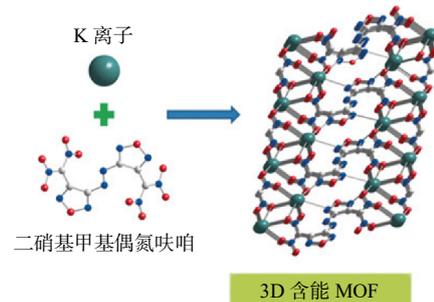


图 6 具有三维结构的含能金属有机骨架材料

Fig.6 Energy containing metal organic framework materials with three-dimensional structure

含能配合物除了作为铝热剂中的燃料组分之外, 其分解过程产生的金属氧化物同时还可以作为氧化剂, 有利于铝热剂能量充分释放。传统铝/金属氧化物铝热剂因为缺少碳、氢、氮等气体元素, 导致燃烧过程中产气量低, 实际应用过程中受到了极大限制。在含能配合物中, 不仅有配体引入的气体元素, 还具有快速分解并生成相应金属氧化物的潜力。基于此, Ma X 等^[70]提出了铝和含能配位聚合物的二元复合含能材料“父子效应”的新概念。“父”指含能配合物 $[\text{Mn}(\text{BTO})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$, “子”是配合物热分解反应生成的 Mn_2O_3 , 它们先后与纳米 Al 进行反应, 通过两种效应的连续作用, 提高了热量释放、燃烧压力以及燃烧性能。纯 ECP 粉末和 Al/ECPs 复合材料的点火过程如图 7 所示, 通过观察火焰, 可以发现在复合处理后, 含能材料的能量释放效率有了明显提高。

但这种复合材料也存在一些问题, 例如含能配合物和铝粉接触不佳同样会导致反应进行不彻底, 因此有研究者提出改善反应效率的结构设计方法, 通过提高铝/含能配合物之间结合的紧密程度来提高燃料和氧化剂的反应活性。2020 年, He W A 等^[71]采用含有高维度的含能配位聚合物作为金属氧化物的前驱体,

通过活化铝制备 $n\text{-Al@EMOFs}$ 的复合含能材料，其热分析和高速红外摄像的结果表明该复合含能材料能够达到自维持燃烧以及能量多级释放的效果。为了进一步增加两者之间结合的紧密程度，有研究者加入多巴胺 (PDA) 作为界面层，达到了更佳的能量释放效果^[72]。为了降低纳米铝粉的氧化，He W A 等^[73]用聚偏二氟乙烯 (PVDF) 作为包覆材料，采用静电纺

丝的方法对铝粉表面进行包覆，结果表明该方法可以使燃烧速度明显提升。以上的研究结果展现了含能配合物与传统 $n\text{-Al}$ 结合的巨大优势，但仅仅通过界面层进行物理连接的紧密程度还是有限的，如何使铝和含能配合物之间以分子间作用力或化学键的方式结合是今后的研究重点。

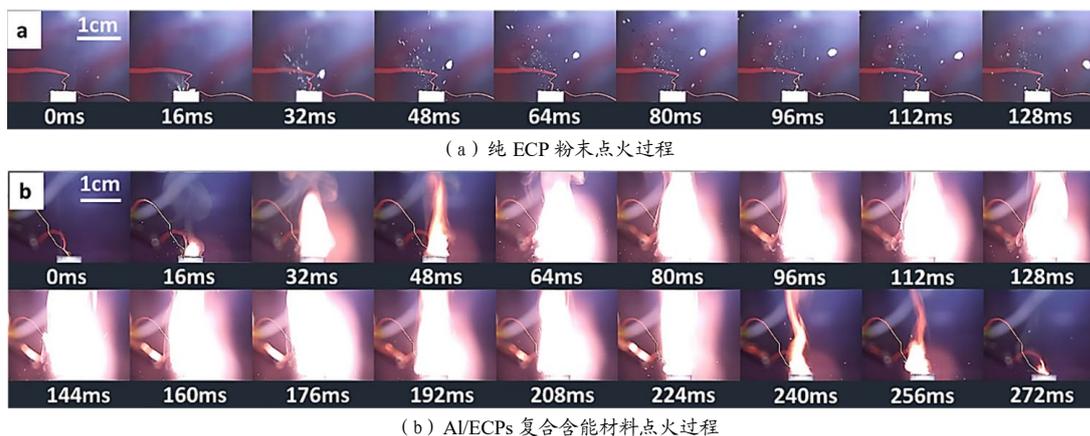


图 7 纯 ECP 粉末和 Al/ECPs 复合含能材料的点火过程

Fig.7 Ignition processes of pure ECP powder and Al/ECPs composite energetic materials

以含能配合物作为点火药可燃剂的研究还鲜有报道。本课题组^[74]以具有强还原活性的氰基硼氢阴离子为基，1-乙烯基咪唑为配体，过渡金属 Co、Mn、Ni 为金属中心，合成得到了 3 种高活性金属配合物燃料，并将 3 种配合物与溴酸钠混合，获得 3 种新型复合点火药。用电热桥丝对其进行了点火测试，其燃烧过程的高速摄像图像 (图 8) 表明 3 种复合点火药被桥丝点燃后均能持续燃烧，产生较大的火焰。

合药剂具有作为新型点火药的潜力。

4 总结与展望

对国内外点火药的发展现状进行了梳理和分析，无论是非金属类点火药还是金属类点火药都存在某些性能短板和不足。非金属类点火药中，黑火药的改性成果应努力从实验室探索阶段向实际武器装备阶段转化；对于硼/硝酸钾点火药，研究人员应尝试降低其点火温度并着手解决硼粉老化以及吸湿等问题。金属类点火药主要面临超细金属粉的氧化和团聚等问题，虽然现在已经有大量学者针对这类问题进行了改进，但也面临着成本较高、技术较复杂等问题，大大限制了金属类点火药的应用。因此，降低超细金属粉的生产成本并简化生产工艺是金属类点火药面临的首要问题。

现代武器装备在不同应用环境下对点火药有着不同的性能要求，面对复杂多样的性能要求，急需寻求性能更加优异全面的点火药配方。而含能配合物的阳离子、配体和阴离子的结构和功能变化有较多选

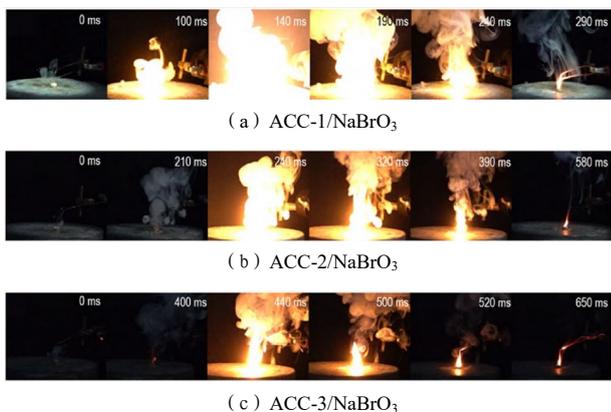


图 8 高速摄像记录的金属配合物类复合点火药燃烧过程

Fig.8 The combustion process of metal complex composite ignition powders recorded by high speed camera

研究表明，含能配合物与氧化剂混合所制得的复

择,可以实现其性能可调控,研究人员可以根据需求定制满足其性能的配方,以满足点火药多样的需求。因此,含能配合物类火药具有良好的潜在应用前景。

参考文献:

- [1] 丁鸿铭,卓长飞,陈浩田,等. 基于点火药颗粒的固体火箭发动机点火瞬态过程数值研究[J]. 北京理工大学学报, 2020, 40(8): 818-825.
- [2] Novella R, Soriano J G, Barbery I, et al. Exploring the passive the pre-chamber ignition concept for spark-ignition engines fueled with natural gas under EGR-diluted conditions[J]. Energy, 2024(294): 130 909.
- [3] Mei X, Yang H, Li X, et al. The effect of 5-amino-1H-tetrazole on the combustion performance and ignition capability of boron/potassium nitrate igniter[J]. J Therm Anal Calorim, 2015, 120(3): 1 749-1 754.
- [4] Zhong Q, Li Y, Chen J, et al. Boron/potassium nitrate microspheres fabricated by electrostatic spraying and their combustion characteristic as pyrotechnic ignitor[J]. J Therm Anal Calorim, 2019, 138(5): 3 349-3 355.
- [5] 劳允亮,盛涤伦. 火工药剂学[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2011.
- [6] 常双君. 烟火技术及应用[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2019.
- [7] 潘功配. 高等烟火学[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学出版社, 2005.
- [8] 韦爱勇. 单质与混合火工药剂[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学出版社, 2014.
- [9] 王德胜,徐长山. 科技简史[M]. 北京: 解放军出版社, 1987.
- [10] 杨文衡,杜石然. 中国科技史话[M]. 北京: 中国科学技术出版社, 1990.
- [11] 柏廷顿 JR. 化学简史[M]. 胡作玄,译. 北京: 商务印书馆, 1979.
- [12] 仓孝和. 自然科学史简编-科学在历史上的作用及历史对科学的影响[M]. 北京: 北京出版社, 1988.
- [13] 陆安舫. 国外火药性能手册[M]. 北京: 兵器工业出版社, 1991.
- [14] Brenner W. Environmental protection of pyrotechnic products and devices[R]. 1974.
- [15] Sasse R A. A Comprehensive review of black powder[R]. 1985.
- [16] Shimizu T. Sulfurless black powder[J]. Proceedings of the International Pyrotechnics Seminar, 1997(23): 792-799.
- [17] Voigt H W, Pell L W, Picard J P. Process for preparing modified black powder pellets: US, 3937771[P]. 1976-02-10.
- [18] Savel'ev A M, Starik A M, Titova N S. Formation kinetics of sulfur-bearing compounds in combustion of hydrocarbon fuels in air[J]. Combustion, Explosion, and Shock Waves, 2002, 38(6): 609-621.
- [19] 唐桂林,赵家玉,吴煌,等. 黑火药的改进研究[J]. 火工品, 2002(4): 25-26.
- [20] Anthony C. Propellant and explosive composition and method of making same: CA, 2146972(A1)[P]. 1994-04-28.
- [21] 叶迎华,沈瑞琪,戴实之. LVD中心传火管与常规中心传火管的传火性能比较[J]. 火工品, 2001(2): 1-4, 10.
- [22] Weber AB. Red powder articles and compositions: US, 5425310A[P]. 1995-06-20.
- [23] Conkling. J A. Chemistry of pyrotechnics[M]. New York: Marcel Dekker, 1985.
- [24] 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.
- [25] Mei X, Yang H, LI X, et al. The effect of 5-amino-1H-tetrazole on the combustion performance and ignition capability of boron/potassium nitrate igniter[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2015, 120(3): 1 749-1 754.
- [26] Zhong Q, LI Y, Chen J, et al. Boron/potassium nitrate microspheres fabricated by electrostatic spraying and their combustion characteristic as pyrotechnic ignitor[J]. Journal of Thermal Analysis & Calorimetry, 2019, 138(5): 3 349-3 355.
- [27] Ulas A, Risha G A, Kuo K K. An investigation of the performance of a boron/potassium-nitrate based pyrotechnic igniter[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2007, 31(4): 311-317.
- [28] 永石梭幸,黑田英司. B/KNO₃ 的静电感度及热反应性[Z].

- 火工情报, 1998(1): 60-64, 71.
- [29] 矢野裕, 杜力. B/KNO₃ 点火药的燃速特性[Z]. 火工情报, 1998(2): 46-51.
- [30] 沈瑞琪, 叶迎华, 胡艳, 等. 不同氧/燃比的硼-硝酸钾的激光点火特性[J]. 中国激光, 2009(2): 338-341.
- [31] Koc S, Ulas A, Yilmaz N E. Characterization of BPN pyrotechnic composition containing micro- and nanometer-sized boron particles[J]. Propellants Explosives Pyrotechnics, 2015, 40(5): 735-742.
- [32] 施金秋. 超细硝酸钾粉体的制备及其性能的研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2016.
- [33] Volker Weiser S K. Influence of the metal particle size on the ignition of energetic materials[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2001, 26(6): 284-289.
- [34] Sivan J, Haas Y, Grinstein D, et al. Boron particle size effect on B/KNO₃ ignition by a diode laser[J]. Combustion & Flame, 2015, 162(2): 516-527.
- [35] Shyu I S I, Liu T L T. Combustion characteristics of GAP-coated boron particles and the fuel-rich solid propellant[J]. Combustion and Flame, 1995, 100(4): 634-644.
- [36] Liu T, Shyu I, Hsia Y. Effect of fluorinated graphite on combustion of boron and boron-based fuel-rich propellants[J]. Journal of Propulsion and Power, 1996, 12(1): 26-33.
- [37] Krishnan R, Ammal R, Hariharanath B, et al. Addition of RDX/HMX on the ignition behaviour of boron-potassium nitrate pyrotechnic charge[J]. Defence Science Journal, 2006, 56(3): 329-338.
- [38] 刘林林, 何国强, 王英红. RDX/HMX 对含硼富燃料推进剂燃烧性能的影响[J]. 含能材料, 2013, 21(2): 278.
- [39] Liu J, Xi J, Yang W, et al. Effect of magnesium on the burning characteristics of boron particles[J]. Acta Astronautica, 2014, 96(1): 89-96.
- [40] Hedman T D, Demko A R, Kalman J. Enhanced ignition of milled boron-polytetrafluoroethylene mixtures[J]. Combustion and Flame, 2018(198): 112-119.
- [41] Jiang Y, Demko A R, Baek J, et al. Facilitating laser ignition and combustion of boron with a mixture of graphene oxide and graphite fluoride[J]. Applications in Energy and Combustion Science, 2020, 1-4(Suppl C): 100 013.
- [42] Zheng B, Liu T, Gao D, et al. Preparation and properties of a novel covalently bonded energetic boron powder and its composite[J]. RSC Advances, 2018, 8(21): 11 478-11 488.
- [43] Wang J, Wang J, Mao Y, et al. The surface activation of boron to improve ignition and combustion characteristic[J]. Defence Technology, 2022(9): 1 679-1 687.
- [44] 刘攀. 点火药的低压燃速规律及点火性能研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2018.
- [45] 欧仙荣, 陈如冰, 余仁贵, 等. 一种硝酸胍镍-铅丹硅系点火药的制造方法: CN, 102173970A[P]. 2011-09-07.
- [46] 欧仙荣. 硝酸胍镍-铅丹-硅系电引火药头性能研究[C]// 2013 年民爆技术论坛, 2013.
- [47] Wang L, Ju J, Guan H. Study on infrared radiation characteristics of granular Mg/PTFE/NC agent[J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2020, 782(2): 22 007.
- [48] Chen W, Chen Z, Shi J, et al. Far infrared radiation performance of Pb₃O₄/Mg/PTFE infrared decoy[J]. Hongwai yu Jiguang Gongcheng/Infrared and Laser Engineering, 2019, 48(10): 100 400 2.
- [49] Trung T N, Cam N N T. Effects of Mg-Al alloy powder on the combustion and infrared emission characteristics of the Mg-Al/PTFE/Viton composition[J]. Defence Science Journal, 2020(6): 590-595.
- [50] Wu Z, Liu J. Influence of composition and microstructure on the properties of PTFE/Mg reactive materials[J]. Journal of Physics: Conference Series, 2021, 1965(1): 012 104.
- [51] Wang J, Jiang X, Zhang L, et al. Design and fabrication of energetic superlattice like-PTFE/Al with superior performance and application in functional micro-initiator[J]. Nano Energy, 2015(12): 597-605.
- [52] Wang J, Qiao Z, Yang Y, et al. Core-shell Al-polytetrafluoroethylene (PTFE) configurations to enhance reaction kinetics and energy performance for nanoenergetic materials[J]. Chemistry-A European Journal, 2016, 22(1): 279-284.
- [53] Kim D W, Kim K T, Lee D U, et al. Synergetic enhancement in the reactivity and stability of surface-oxide-free fine Al particles covered with a polytetrafluoroethylene nanolayer[J].

- Scientific Reports, 2020, 10(1): 14 560.
- [54] Zhou J, Ding L, Tang W, et al. Experimental study of mechanical properties and impact-induced reaction characteristics of PTFE/Al/CuO reactive materials[J]. *Materials*, 2020, 13(1): 66.
- [55] Zhang S, Liu J, Yang M, et al. Effects of multi-component co-addition on reaction characteristics and impact damage properties of reactive material[J]. *Materials & Design*, 2018 (153): 1-8.
- [56] Rehwoldt M C, Yang Y, Wang H, et al. Ignition of nano-scale titanium/potassium perchlorate pyrotechnic powder: reaction mechanism study[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122(20): 10 792-10 800.
- [57] Lee J, Lin L, Lin, et al. A study of zirconium potassium perchlorate primer mixtures[J]. *Thermochemica Acta*, 1990 (173): 211-218.
- [58] Berger B, Charsley E L, Rooney J J, et al. Quantitative studies on the zirconium-potassium perchlorate-nitrocellulose pyrotechnic system using differential scanning calorimetry and chemical analysis[J]. *Thermochemica Acta*, 1995(255): 227-239.
- [59] Berger B, Charsley E L, Warrington S B. Characterization of the zirconium/potassium perchlorate/nitrocellulose pyrotechnic system by simultaneous thermogravimetry-differential thermal analysis-mass spectrometry[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1995, 20(5): 266-272.
- [60] Lee J, Hsu C, Huang L L C. The thermal properties and firing characteristics of Zr/KClO₄ priming compositions containing graphite, Fe₂O₃ and Al₂O₃ additives[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 1999, 56(1): 223-226.
- [61] Lee J S, Hsu C K. The effect of different zirconium on thermal behaviors for Zr/KClO₄ priming composition[J]. *Thermochemica Acta*, 2001(367): 375-379.
- [62] Lee J S. Thermal properties and firing characteristics of the Zr/KClO₄/Viton a priming compositions[J]. *Thermochemica Acta*, 2002(392): 147-152.
- [63] 严楠, 曾雅琴, 傅宏. Zr/KClO₄激光点火延迟时间与装药密度的关系[J]. *含能材料*, 2008(05): 487-489.
- [64] 张强, 康晓丽, 罗江山, 等. Zr粉粒径对Zr/KClO₄烟火剂燃烧特性的影响[J]. *强激光与粒子束*, 2011, 23(07): 1 867-1 872.
- [65] 孙亚伦, 刘璐, 任慧, 等. 铝粉粒径对铝/高氯酸钾混合点火药热分解性能的影响[J]. *火工品*, 2015(4): 34-37.
- [66] Bushuyev O S, Brown P, Maiti A, et al. Ionic polymers as a new structural motif for high-energy-density materials[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(3): 1 422-1 425.
- [67] Shreeve J M, He C, Parrish D A, et al. Potassium 4, 4'-bis(dinitromethyl)-3, 3'-azofurazanate: a highly energetic 3D metal-organic framework as a promising primary explosive[J]. *Angewandte Chemie*, 2016, 128(18): 5 565-5 567.
- [68] Maiti A D. Ionic liquids and energetic materials[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2013, 38(3): 319.
- [69] Su H, Yan S, Zhao C. One-step fabrication of high-performance energetic metal-organic framework [Cu(atrz)₃[NO₃]₂]_n films and its tunable crystal structure[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2021, 46(11): 1 746-1 753.
- [70] Ma X, Zhu Y, Cheng S, et al. Energetic composites based on nano-Al and energetic coordination polymers (ECPs): the “father-son” effect of ECPs[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020(392): 123 719.
- [71] He W A, Ao W A, Yang G A, et al. Metastable energetic nanocomposites of MOF-activated aluminum featured with multi-level energy releases[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020(381): 122 623.
- [72] He W, Liu P, Gong F, et al. Tuning the reactivity of metastable intermixed composite n-Al/PTFE by polydopamine interfacial control[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(38): 32 849-32 858.
- [73] He W A, Li Z A, Chen S A, et al. Energetic metastable n-Al@PVDF/EMOF composite nanofibers with improved combustion performances[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020(383): 123 146.
- [74] 梁琳娜, 雷国荣, 李志敏, 等. 高活性配合物及其复合点火药剂的制备与性能[J]. *含能材料*, 2022, 30(4): 294-300.