

文章编号: 1003-1480 (2024) 04-0028-07

国外绿色火工药剂研究进展

柏席峰¹, 许彩霞¹, 廖海华², 杨柳³

(1. 北方科技信息研究所, 北京, 100089; 2. 中国兵器工业导航与控制技术研究所, 北京, 100089; 3. 中国长城工业集团有限公司, 北京, 100054)

摘要: 梳理了近年来国外绿色起爆药和延期药的研发进展。在起爆药领域, 国外重点研究了高氮化合物、高氮金属盐、含能配合物/聚合物, 以及基于二硝酰胺铵、氢化钛/高氯酸钾和铝热剂的起爆药。其中, 5-硝基四唑铜是最具吸引力的成果之一。美国陆军已在多种引信和雷管平台上验证其取代叠氮化铅、斯蒂芬酸铅的前景, 并寻求放大生产途径。在延期药方面, 国外的研究重点是寻求可取代 Sb/KMnO₄ 中 Sb 的燃料, 以及新型氧化剂, 如氧化铋、过氧化钡等。相关研究为现有弹药、引信装备中采用的雷管等火工品绿色化奠定了良好基础。

关键词: 火工品; 环保药剂; 绿色起爆药; 绿色延期药

中图分类号: TJ55; TQ563 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1003-1480.2024.04.004

Research Progress on Green Pyrotechnic Compositions Abroad

BAI Xi-feng¹, XU Cai-xia¹, LIAO Hai-hua², YANG Liu³

(1. North Institute of Science and Technical Information, Beijing, 100089; 2. Chinese Ordnance Navigation and Control Technology Research Institute, Beijing, 100089; 3. China Great Wall Industry Corporation, Beijing, 100054)

Abstract: The research and development progress of green primary explosives and delay compositions abroad in recent years has been sorted out. In the field of primary explosives, foreign researches have focused on the study of nitrogen-rich compounds, high-nitrogen salts, energetic complexes/polymer, as well as primary explosives based on ammonium dinitramide, titanium hydride/potassium perchlorate and aluminum thermite. Among them, 5-nitrotetrazole copper is one of the most attractive achievements. The US army has verified its potential to replace lead azide and lead stefanate on various fuse and detonator platforms, and is seeking to scale up production pathways. In terms of delay compositions, foreign researches have focused on seeking fuels that can replace Sb in Sb/KMnO₄, as well as new oxidizers, such as bismuth oxide, barium peroxide and so on. The relevant researches have laid a solid foundations for greenization of detonators and other pyrotechnic devices used in existing ammunition and fuse equipment.

Key words: Pyrotechnics; Environmentally friendly composition; Green primary explosive; Green delay composition

起爆药和延期药是武器装备中常用的火工药剂。其中, 起爆药主要用于弹药系统中, 产生冲击波进而引发炸药爆轰 (如雷管) 或点火药点火 (如点火器)。目前, 使用最为广泛的起爆药一般都含有叠氮化铅 (LA) 或斯蒂芬酸铅 (LS) 等毒害组分, 还可能采

用硫化锑、硝酸钡等有毒添加剂, 大量使用会对环境、居民和士兵身体健康造成严重威胁。而现有延期药剂配方往往含有重金属及其化合物和高氯酸钾、铬盐等损害人体健康和环境的物质。美国环保局认为铅暴露没有安全阈值, 任何水平的暴露都是不安全的^[1], 已

收稿日期: 2024-03-13

作者简介: 柏席峰 (1979-), 男, 研究员, 主要从事引信火工品技术研究。

通讯作者: 许彩霞 (1982-), 女, 副研究员, 主要从事引信火工品技术研究。

引用本文: 柏席峰, 许彩霞, 廖海华, 等. 国外绿色火工药剂研究进展[J]. 火工品, 2024(4): 28-34.

将 LA 和 LS 列入 17 种有毒化学品清单。美国国防部于 2009 年发布了“降低六价铬的使用”的指令,要求减少铬的使用量。由于传统药剂对人体的毒性和对环境的污染,各国正在大力研发绿色(或环保型)火工药剂。本文重点梳理了近年来国外绿色起爆药和延期药的研发测试情况。

1 国外绿色火工药剂研究概况

美国军方调研后发现,底火/雷管中的含铅物品有数千种,爆炸物处理人员、工兵、特种部队及其他人员都可能接触到铅。因此,美国军方尤其重视不含铅、铬和其他重金属及毒害物质的绿色药剂的研发。

在起爆药方面,美国海军联合太平洋科学含能材料公司开发了 5-硝基四唑铜(DBX-1)^[2]。自 DBX-1 诞生以来,美国一直致力于用其取代 LA 和 LS 的相关研究。2015 年,美国启动战略环境研究和发展计划(项目编号 WP-201509),目标是完成 DBX-1 绿色含能化合物直接替代针刺雷管、击发雷管等内部 LA 的可行性论证,同时联合纳拉斯工程服务公司开发出 5-硝基四唑铜(DBX-1)起爆药的安全生产工艺^[3];2016 年,启动 DBX-1 取代 M6 和 M7 雷管中的 LA 和 LS(项目编号 WP-201619)。2019 年,美陆军研发和工程中心联合南达科他矿业与技术学院,在“引信用可持续环保型无气体延期药配方”战略研发项目资助下,开展现有延期药绿色药剂替代研究,在前期大量研究成果基础上用钼酸铈替代传统延期药中的铬酸钡,并证实其为无气体延期药^[4]。2020 年,美陆军启动绿色 M213/M228 引信战略环境研发项目(项目编号 WP20-5045),目标是开发完全绿色的引信,包括实现 M213、M228 引信用的起爆药、延期装置和雷管的绿色化。

在延期药方面,2009 年以来,美国陆军武器研发与工程中心在美国陆军环境技术采办计划、战略环境研究和发展计划(SERDP)等的资助下,开展手持式信号弹用新型绿色延期药研究,研发 M201A1 和 M213/M228 引信用的环保型延期药配方,先后开发和测试了 W/KIO₄/Sb₂O₃ 和 B₄C/NaIO₄/PTFE、

Mn/MnO₂ 和 W/MnO₂、氧化钼铈等延期药等配方。

除美国陆军外,其他机构和研究人员也在大力研发绿色药剂。例如,法-德圣·路易斯研究院开发了二硝酰胺铵基起爆药和氯化钛/高氯酸钾起爆药;德国慕尼黑大学合成出 1-氨基-5-甲基四唑含能配合物以及 1-(N-硝氨基)-四唑钾盐(1-KNAT)和 2-(N-硝氨基)-四唑钾盐(2-KNAT)起爆药;彻姆林含能材料英国公司设计和验证了 5-硝氨基四唑钙(CaNT)二水合物、4-氨基-1,2,4-三唑高氯酸铜类配合物以及 7-羟基-4,6-二硝基-5-氢-苯等配方^[5];波兰西里西亚技术大学对 Fe/BaO₂ 和 Al/BaO₂ 延期药剂进行了参数研究,并对这 2 种药剂和另外 2 种潜在药剂(Mg/BaO₂ 和 Cu/BaO₂)的燃烧产物进行了初步分析。另外,BAE 系统公司研究人员在发明专利中提出了一种基于纳米铝热剂悬浮液的新型起爆药配方。

2 起爆药

近年来,各种有关不含铅等重金属的起爆药及其生产合成方法相继出现,包括高氮化合物、高氮金属盐及含能配合物/聚合物的单质起爆药和含有氧化剂或铝热剂的混合起爆药等。

2.1 高氮化合物

研究人员合成了中性高氮杂环化合物,如 2,4,6-三叠氮-S-三嗪(CTA)和二叠氮联三唑(DAzBT)等,其分子结构图如图 1 所示,但该类化合物往往存在起爆性能不足和敏感度极高等问题。

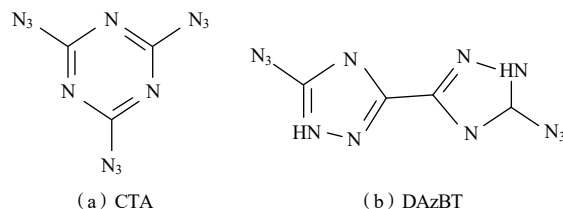


图 1 CTA 和 DAZBT 分子结构图

Fig.1 Molecular structure diagram of CTA and DAZBT

因此,科研人员尝试加入—NO₂、—NHNO₂、—NH₂、—N₃等基团,对杂环骨架进行叠氮化处理,经证实可有效制造起爆药;并对叠氮基和硝基的结合进行了研究,以便能够平衡起爆特性。咪唑作为一类独特的化合物,能够提供更多的功能位点。含有 2 个或

2个以上硝基和叠氮基团的骨架有望成为起爆药配方的有效成分。此类含有硝基的咪唑骨架具有许多优点,包括大量的氮和氧含量、良好的热稳定性、化学稳定性和结构功能性。在 高能化合物中引入多个硝基基团可提高密度,实现良好的氧平衡。

印度理工学院 2024 年披露了其合成的 5-叠氮-4,4',5-三硝基-联咪唑(化合物 2)及其羟胺盐(化合物 3)和 5,5'-二叠氮-4,4'-二硝基-联咪唑(化合物 6),其分子结构图如图 2 所示。其中,化合物 2 和 3 的热分解温度分别为 252 °C 和 245 °C,热稳定性好,且化合物 3 具有良好的爆速(8 494 m·s⁻¹)和爆压(30 GPa);所有化合物对撞击敏感,对摩擦不敏感,综合考虑可用作潜在的绿色无铅起爆药^[6]。

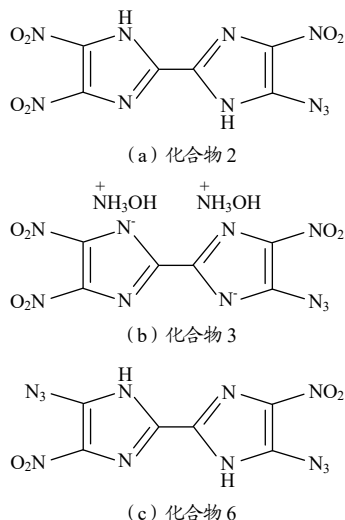


图 2 单/双叠氮基取代联咪唑及其含能盐的分子结构图
Fig.2 Molecular structure diagram of mono and di-azido substituted bis-imidazoles and its energetic salts

2.2 高氮金属盐

国外近年研究的典型高氮金属盐起爆药主要为铜盐和钾盐,如 DBX-1、2-KNAT、双(二硝基甲酰)咪唑钾(K₂BDNMF)、二硝基双四唑钾(K₂DNABT)等。

2.2.1 DBX-1

DBX-1 是目前国外研究最多的无铅起爆药之一,其化学结构和照片如图 3 所示。DBX-1 与大多数普通炸药及壳体材料兼容。DBX-1 与 LA 和 LS 的感度和爆轰性能对比如表 1 所示。由表 1 可见, DBX-1 的感度与 LA 和 LS 相当。并且,已有研究表明,装填 DBX-1 的雷管可直接替代 LA/LS 中继药/点火药,性能可靠

且稳定。后续测试和研究可能会推动 DBX-1 完全取代传统的铅基和汞基起爆药。

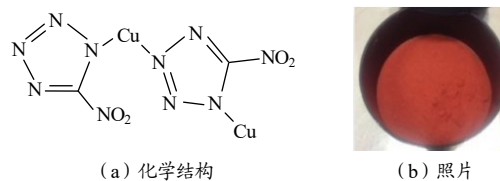


图 3 DBX-1 的化学结构和照片

Fig.3 Chemical structure and photo of DBX-1

表 1 DBX-1 与叠氮化铅和斯蒂芬酸铅感度和爆炸性能
Tab.1 Sensitivity and explosive properties of DBX-1, lead azide, and lead styphnate

药剂类型	撞击感度 /J	摩擦感度 /N	静电放电感度/mJ	密度 /(g·cm ⁻³)	爆速 /(km·s ⁻¹)
DBX-1	0.03	<0.1	3.1	2.58	~ 6.9
叠氮化铅 (RD-1333)	0.05 ~ 0.08	<0.1	4.7	4.80	5.3
斯蒂芬酸铅	0.04	<0.1	2.0	3.00	4.9

在过去 10 年中,美国陆军作战能力发展司令部武器中心一直致力于用 DBX-1 替代铅和汞基起爆药,针对引信、雷管、底火等应用进行了相关测试。美国陆军武器研发与工程中心在含硝基氨基四唑与斯蒂芬酸铅复盐的击发药改进研究中,用 DBX-1 对针刺雷管常用的 NOL-130 起爆药进行绿色化改进(改进后称为 NOL-130 “G”),相关测试结果如表 2 所示。

表 2 乳胶基质配方

Tab.2 The formulation of emulsion matrix

起爆药/mg	传爆药/mg	输出装药/mg	爆痕深度/mm
NOL-130	叠氮化铅	RDX	0.375 92
NOL-130“G”	叠氮化铅	RDX	0.355 60
NOL-130	DBX-1	RDX	0.388 62
NOL-130“G”	DBX-1	RDX	0.312 42

除替代应用外,美国还重点研究了 DBX-1 的生产工艺,目前其 100 g 量级合成工艺已通过美国海军和陆军含能材料鉴定委员会的鉴定。陆军作战能力发展司令部武器中心还对 DBX-1 的 500 g 量产工艺进行了鉴定。2017 年,陆军含能材料鉴定委员会批准为 DBX-1 寻求放大生产工艺,并针对不同应用进行鉴定。为此,陆军作战能力发展司令部武器中心于 2021 年对该药剂的声共振混合制备技术进行研究和验证,并初步证明该技术能够确保生产安全性,DBX-1 在任何研究条件下都没有发生反应。最重要的是,即便是完全干燥的 DBX-1,在 LabRAM 声共振混合设备能够达到的最高加速度过载(100 g)下,也没有反应迹象。

2.2.2 1-KNAT 和 2-KNAT

德国慕尼黑大学研制并表征了 2 种高能钾盐 1-KNAT 和 2-KNAT^[7], 其分子结构图如图 4 所示。摩擦和撞击感度测试显示, 2 种异构体虽具有较高的感度, 但可以安全处理。1, 1-KNAT 和 2, 2-KNAT 的性能计算结果表明, 其重要性能参数均优于 LA。热板和热刺激测试表明 2 种起爆药易于热起爆, 且观测到了非常好的针对猛炸药的起爆力。对于这 2 种新型化合物来说, 仅需 5 mg 即可充分起爆装填 PETN 及 RDX 的雷管。毒性测试结果显示, 环保型钾盐无毒性。此外, 2-KNAT 比 1-KNAT 更易于合成, 其起始材料易得, 因此是未来起爆系统中非常有潜力的无铅绿色起爆药。

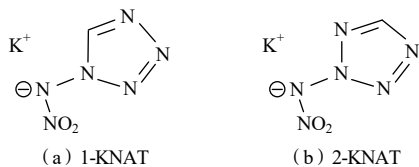


图 4 1-KNAT 和 2-KNAT 分子结构图

Fig.4 Molecular structure diagram of 1-KNAT and 2-KNAT

2.3 含能配合物/聚合物药剂

由于含能配合物可通过改变中性或阴离子配体来进行性能调控, 因而受到越来越多的关注。单四唑可以通过取代碳原子和 1 个氮原子进行修饰, 作为中性或阴离子配体, 特别适用于合成含能配合物。然而, 德国慕尼黑大学认为现有 1, 5-二氨基四唑、2-甲基-5-氨基四唑等四唑含能配合物以及 1-氨基四唑和 1-甲基-5-氨基四唑高氯酸配合物存在感度太高或威力不足的问题, 因此, 以 1-氨基-5-甲基四唑为配体研究了一系列过渡金属高氯酸配合物的感度和性能。1-氨基-5-甲基四唑在 1-氨基四唑基础上引入额外的甲基以降低感度, 相较于 1-甲基-5-氨基四唑, N1 位置的氨基取代基又保证了更高的能量输入。将锰、铁、铜、锌二价金属相应的高氯酸盐与 1-氨基-5-甲基四唑在乙腈中反应后自然结晶, 可在 1~9 d 内得到含能配合物, 其撞击、摩擦、落球冲击以及静电火花感度均在起爆药范围内, 与 LA 相当。从摩擦和静电火花感度来看, 相比于氨基四唑配合物, 甲基增加了 1-氨基-5-甲基四唑配合物的稳定性, 且稳定性按照铁、铜、锰和锌的顺序逐渐增大。

研究人员最近使用非重金属阳离子 (如 Mn(II)、Ni(II)、Co(II)、Zn(II) 和 Cu(II)) 与 1, 1'-二羟基-5, 5'-联四唑制备了 5 种含能聚合物。这些聚合物不含有毒金属离子和有机污染物。热安定性实验表明其热分解温度超过 200 °C。热阻实验表明其在 100 °C 以下表现出长期安定性, 因此有着优异的起爆和安全性能^[8]。此外, 含能聚合物还具有快速爆燃转爆轰能力。

2.4 二硝酸铵铵基药剂

二硝酸铵铵的爆轰性能低于大多数有机猛炸药, 但其氧平衡高达+25.8%, 是制备爆轰含能材料的理想氧化剂, 虽然存在吸湿性强、熔点和分解温度低等缺点, 但结合高能燃料, 其起爆性能可大幅提升。法-德圣·路易斯研究院将二硝酸铵铵分别与红磷和氢化钛混合, 制备出以二硝酸铵铵为氧化剂, 以红磷或氢化钛为高能燃料的新型起爆药。研究表明, 二硝酸铵铵/红磷和二硝酸铵铵/氢化钛对冲击和摩擦都非常敏感, 且前者比后者更敏感, 但对静电放电非常不敏感。对二硝酸铵铵/燃料比例进行优化后, 上述药剂的典型爆热高于 $7 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$, 在压制到理论最大密度 40% 时爆速为 $1.2 \sim 2.0 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$, 爆轰传播距离为 20~40 mm, 反应冲击波足以起爆太安粉末或黑索今亚微米粉末, 有作为起爆药的潜力。虽然二硝酸铵铵/红磷和二硝酸铵铵/氢化钛的撞击与摩擦感度与普通起爆药相当, 但通过采用亚氢化钛代替氢化钛、微胶囊改进红磷稳定性、氮化磷取代红磷等方式可以进一步降低二硝酸铵铵基药剂的感度, 使该药剂成为极具前景的绿色环保起爆药^[9]。

2.5 氢化钛/高氯酸钾基起爆药

氢化钛/高氯酸钾烟火药剂具有爆燃速度快 (约 $500 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$)、感度低和稳定性好的优点。法-德圣·路易斯研究院利用喷雾闪蒸法制备亚微米级 (粒径 50~400 nm) 高氯酸钾, 在此基础上制得的氢化钛/高氯酸钾药剂可在直径 3 mm 的细管内实现爆燃转爆轰, 传播距离 17~22 mm, 且高氯酸钾含量越高, 距离也越高, 爆速约 $1250 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 随高氯酸钾含量 (55%~74%) 变化不大。研究表明, 亚微米级高氯酸钾的引入不仅能加速火焰前沿的传播速度, 还能改变反应模式, 实际应用中可作为关键原材料, 以开发不含重金属的更

安全、更环保的起爆药^[10]。

2.6 基于铝热剂的起爆药配方

铝热剂是一种通过强烈放热反应产生高热的火工药剂，典型的如 Al-Fe₂O₃。燃烧时，金属氧化物被惰性更低的金属燃料还原成金属态，而惰性较低金属燃料又转化为更稳定的金属氧化物。铝热剂采用体积燃烧焓和重力燃烧焓较高的燃料粉末（如 Al、Mg、Mn 等）和金属氧化物粉末（如 Fe₂O₃、CuO、NiO、MoO₃ 等）。但传统铝热剂材料的燃烧温度远超雷管结构材料的熔点，因此无法直接用于传统延期雷管。不过，通过在铝热剂配方中加入产物金属或金属氧化物有可能将反应温度降低至可接受水平。以燃烧热高达 -31 MJ·kg⁻¹ 的铝为例，南非比勒陀利亚大学对铝-镍（II）氧化物铝热剂进行优化设计，热力学仿真表明铝燃料含量为 19.8 wt% 时，最大绝热反应温度为 3 100 K，但通过添加更多可以发生金属间反应的组分，例如 Al+Ni→AlNi，可以将反应温度降低 800 K。由于铝安全无毒、对环境无害、价格低廉，上述结果证实铝热剂-金属间反应的组合具有作为雷管延期药剂的潜力^[11]。

BAE 系统公司研究人员在发明专利“起爆药沉积”中提出一种基于纳米铝热剂悬浮液绿色起爆药配方^[12]。该铝热剂最初为纳米级金属及其氧化物悬浮液、带电剂、粘结剂和非离子表面活性剂构成，用声共振混合技术均匀混合后通过压装、沉积或喷雾等方法完成装填。纳米级金属及其氧化物的悬浮液中金属和金属氧化物的平均粒径小于 1 000 nm（越细越好，最好能小于 50 nm）。悬浮液中的固态纳米铝热剂重量百分比可以为 10%~70%，最好是 30%~60%。不同纳米铝热剂中燃料和氧化剂纳米粉末的化学计量比或燃料富集比不同。金属氧化物可以是任何金属的氧化物，但最好从过渡金属、Al、In、Sn、Mg、Be、B、Si 或其混合物中选取。过渡金属最好从 Sc、Bi、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu 或 Mo 中选取。金属可以从过渡金属、Al、In、Sn、Mg、Be、B、Si 或其混合物中选择，但要确保该金属及金属氧化物中的金属离子不是来自同一种金属。过渡金属可以从 Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu 或 Zn 中选取。优

选的组合可以是氧化铍（II）/铝、氧化铁（III）/铝和氧化铜（II）/铝、氧化钼（VI）/铝和氧化锰（III）/铝。

3 延期药

延期药包括有气体和无气体延期药。其中，无气体延期药通常产生的气体量少于 10 mL·g⁻¹，这对于大多数引信等密闭装置而言非常重要。如果延期药产生过多气体，会导致密闭管壳内产生过高的压力，进而提高燃速或造成壳体破裂。因此，有必要为密闭引信设计无气体的延期药配方。美国陆军常用延期药配方如表 3 所示。

表 3 美国陆军常用延期药配方

Tab.3 Formula for commonly used delay compositions in the US army

配方	组分	燃速/(cm·s ⁻¹)	配用弹种
钨延期药	W, BaCrO ₄ , KClO ₄ , 硅藻土	0.06~15.00	HHS, M208
锰延期药	Mn, BaCrO ₄ , PbCrO ₄	0.80~5.50	
锆-镍延期药	锆-镍合金, BaCrO ₄ , KClO ₄	0.80~4.70	M201A1, M213, M228
T-10 延期药	无晶形硼, BaCrO ₄	0.14~1.40	

3.1 绿色延期药剂燃料

为了找到 Sb/KMnO₄ 中取代铈的燃料，从而研制出非常理想的绿色延期药，研究人员建议在新型绿色药剂中使用钪或锆等燃料，在获得较好性能的同时，对人体健康和环境的影响可以忽略不计。但此类燃料成本极高，广泛应用难度大。如美国陆军专利“火药延期装置”提出用含有钪和金属氧化物（最好是二氧化锰）的延期药取代高氯酸钾，并加入了有机或聚合物材料（如聚四氟乙烯）^[13]。研究发现，采用该配方的新型延期装置能够产生足够的气体，并经预定延期后向后级主装药输出。但该药剂存在钪金属成本过高的问题。

而锌可大量获取、成本低廉，无论是制造过程中还是作为延期药燃烧后的产物，都几乎对人体和环境没有危害，是一种更有前景的替代燃料。有研究人员正在探索锌与各种氧化剂的混合物作为延期药的可行性，包括 Zn 与 KMnO₄ 的混合物，重点研究了药剂中 Zn 的质量百分比对线性燃烧速率的影响。Zn/KMnO₄ 作为延期药剂的优势在于原料容易获取、

价格低廉,以及对人体健康和环境的危害都很小。因此, Zn/KMnO_4 有望作为性能优异的延期药, 取代含有重金属盐或产生有毒产物的传统药剂^[14]。

美国陆军手持式信号弹用新型绿色延期药项目的研究重点是二元或三元延期药配方, 这类配方的材料易得、成本低廉且无毒性。其中, Mn/MnO_2 延期药是非常独特的二元配方, 在金属和金属氧化物中均含锰, 经化学反应会产生更稳定的氧化锰。研究还发现 $\text{W/KIO}_4/\text{Sb}_2\text{O}_3$ 气态延期药可以在 $2 \sim 15 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ 的燃速范围内使用, 而 $\text{B}_4\text{C/NaIO}_4/\text{PTFE}$ 可在 $1.3 \sim 20.8 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ 的燃速范围内使用。在真实点火测试中, $\text{W/KIO}_4/\text{Sb}_2\text{O}_3$ 由于存在微量水分时的老化性能较差, 而 $\text{B}_4\text{C/NaIO}_4/\text{PTFE}$ 体系不存在与水分相关的老化问题, 因而更适合用于手持发射信号弹中。2017年, 美陆军研究人员以 M213 引信为应用平台, 深入研究了比 Mn/MnO_2 延期时间更长的药剂 W/MnO_2 。在低温 ($-51 \text{ }^\circ\text{C}$)、常温 ($21 \text{ }^\circ\text{C}$) 和高温环境 ($60 \text{ }^\circ\text{C}$) 3 种条件下进行测试, 结果表明 W/MnO_2 (配比为 50 : 50) 作为 M213 引信延期药的效果较好。

另外, 铝和铁因为成本低、燃烧产物对人体健康和环境的影响小, 也是值得关注的绿色延期药可选燃料。其中, 铝的燃烧热较高, 而铁的熔点要高得多, 使得即使导致燃烧热明显降低也能实现与相变相关的能量损失最小化。其他探索中, 燃料相对昂贵 (如钛、锆)、毒性高 (如硼、铍) 或燃烧热有限。

3.2 绿色延期药剂氧化剂

氧化剂的选择更为复杂, 因为这些化合物的分解热比燃料的燃烧热低 1 个数量级, 而且它们之间的差异不大。其中, 由于过氧化钡可以在有空气存在、大约 $500 \sim 550 \text{ }^\circ\text{C}$ 的温度下加热氧化钡直接得到, 成为令人关注的氧化剂选择。波兰西里西亚技术大学对 Fe/BaO_2 和 Al/BaO_2 延期药剂的性能参数进行了研究, 并对这 2 种药剂和另外 2 种潜在药剂 (Mg/BaO_2 和 Cu/BaO_2) 的燃烧产物进行了对比研究。结果表明, 上述 4 种配方均可用作延期药, 且金属燃料的类型和用量 (以氧平衡值表示) 对其燃烧参数有显著影响。但在各种测试条件下都发现了残留或新生成的可溶性钡化合物 (BaO_2 和 BaO) 的证据。由于溶解后的

残留物最终会通过沥滤等过程污染环境, 说明 BaO_2 作为绿色延期药剂的氧化剂实际上并不可行^[15]。

铋是重金属中少有的对人体无害的元素。无机铋盐还具有镇静作用, 即通过形成保护膜来保护粘膜, 减轻刺激。因此, 铋被认为是一种环保型金属, 具有“绿色元素”的称号。在二元体系中, 氧化铋被还原成金属, 并形成氧化锰或二氧化锡, 其行为符合标准放热反应的预期。2021年, 南非比勒陀利亚大学确定了 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Mn}$ 延期药的特性及其基本反应机理, 并发现其点火温度显著低于 2 种反应物的熔点, 燃烧速率和能量输出随着燃料的增加而降低, 当锰的百分比为 35 wt% 时可达最大燃烧速率 $11.3 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ^[16]。此外, 研究人员还探索了氧化铋 (作为氧化剂) 与锡和锰 (作为燃料) 的三元组合在慢延期应用中的可行性。三元体系中的反应产物在很大程度上取决于各组分的相对比例。与锡相比, 锰更容易被氧化。如果存在足够的氧化剂, 2 种燃料均会被氧化, 形成锡酸锰, 而不是单独的金属燃料氧化物。在锰含量较低和 Bi_2O_3 含量很高的情况下, 会观察到锡酸铋的形成。在锰铋比较高和氧化剂含量较低的情况下, 会形成金属间化合物 Mn_3Sn , 而这种金属间化合物会对燃烧速度造成影响^[17]。

美国陆军在引信用可持续环保型无气体延期药配方项目下对用钼酸铋替代铬酸钡的延期药配方进行了燃烧温度试验、产气试验、燃烧热和反应热试验。经测试, 其最大燃烧温度为 $1507 \sim 1628 \text{ K}$, 燃速为 $1.36 \sim 29.87 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 。与铬酸钡相比, 钼酸铋更不易分解, 其所有配方的产气量为 $4.1 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$, 说明其为无气体延期药。因此, 该研究表明钼酸铋是传统钨系延期药的良好替代药剂。

4 结论

各国政府和军队均极为重视传统起爆药和延期药等对士兵身体健康和环境的危害, 纷纷出台相关政策推动火工药剂向绿色化发展。美国陆军、法-德圣·路易斯研究院、德国慕尼黑大学、彻姆林英国公司, 以及南非比勒陀利亚大学等研究机构在该领域较

为活跃,力求用新型绿色药剂取代现有起爆药和延期药中有害组分。这些研究主要从能量特性、生产使用中对人体健康和环境的影响,以及经济性等角度进行综合考虑。某些对环境无害的药剂配方,如 W/Fe₃O₄ 延期药等性能虽好,但在成本方面可能没有竞争力。综合近年各项研究成果,5-硝基四唑铜及基于二硝酰胺铵、氯化钛/高氯酸钾、含能配合物、含能聚合物、硝基四唑铜和 7-羟基-4,6-二硝基-5-氢-苯并咪唑钾、铝热剂的起爆药,以及以锌等金属为燃料、氧化铋为氧化剂的新型延期药表现出较好的前景。

参考文献:

- [1] U.S. Army armament research development & engineering center. DBX-1 “green” primary explosive use in M55 & M100 detonators[C]//60th Fuze Annual Conference, 2017.
- [2] Eric B, Karl O, Neha M, et al. Primary explosive processing in the resonant acoustic mixer[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2021, 46(5): 697-704.
- [3] David D Ford, Shannon Lenahan, Matthew Jörgensen. Development of a lean process to the lead-free primary explosive DBX-1[J]. *Organic Process Research & Development*, 2015, 19(6): 673-680.
- [4] Koenig J T, Shaw A P, Poret J C, et al. Strontium molybdate as a replacement for barium chromate in the traditional tungsten time delay: an exploration of reaction mechanisms for design of pyrotechnic delays[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2019(38): 1-15.
- [5] McLean E., MacCuish A., Claridge R P, et al. Development and performance evaluation of ‘green’ primary explosives for use in electro-explosive devices and detonators[C]//The 12th International Symposium on Special Topics in Chemical Propulsion & Energetic Materials, 2021.
- [6] Parasar K, Vikas D. G, Srinivas D. One step synthesis of nitrogen-rich green primary explosives from secondary explosives: synthesis, characterization, and performance study[J]. *Materials Advances*, 2024.
- [7] Szimhardt, Norbert Wurzenberger, Maximilian H. H. Spiess, et al. Potassium N-nitramino-5H-tetrazolates - powerful green primary explosives with high initiation capabilities[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2018, 43(12): 1-8.
- [8] Rmakanta B, Trinath B, Panda R B. Recent progress in explosives: a brief review[J]. *Current Advances in Mechanical Engineering*, 2021: 305-315.
- [9] Marc C, Cédric S, Fabien S, et al. New detonating compositions from ammonium dinitramide[J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2021, 46(5): 742-750.
- [10] Marc C, Cédric M, Fabien S, et al. Submicron potassium perchlorate: a key component to reach detonation in binary mixtures with titanium hydride[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2021, 46(9): 1 345-1 351.
- [11] Shasha G, Walter W F, hepherd M T. Al-Ni-NiO pyrotechnic time-delays[J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2020(45): 1-7.
- [12] Andy O B, et al. Depositing initiatory compositions: US, 2022002213A1[P]. 2022-01-06.
- [13] Shaw P A, Poret C J, Groven J L, et al. Pyrotechnic delay element device: US, 201815891557[P]. 2019-01-17.
- [14] Mateusz P, Konrad S, Tomasz J, et al. Investigation of combustion of KMnO₄/Zn pyrotechnic delay composition[J]. *Materials*, 2022(15): 1-18.
- [15] Kinga L, Klaudia S, Konrad S, et al. Pyrotechnic delay compositions based on BaO₂: not as “green” as expected[J]. *Molecules*, 2023, 28(16): 1-19.
- [16] Shepherd M T, Shasha G, Willem E R. Performance of Mn/Bi₂O₃ pyrotechnic time delay compositions[J]. *Central European Journal of Energetic Materials*, 2021, 18(1): 46-62.
- [17] Shasha G, Walter W F, Shepherd M T. Sn/Mn/Bi₂O₃ ternary pyrotechnic time delay compositions[J]. *Acs Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(38): 14 524-14 530.