

文章编号: 1006-9941(2008)05-0507-04

## 纳米 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 对钨系延期药燃烧性能的影响

黄寅生, 李锦涛, 崔晨晨, 刘 杰, 臧小为, 段进军

(南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

**摘要:** 为了研究纳米  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  对钨系延期药燃烧性能的影响, 配制了 0<sup>#</sup>(基药)、1<sup>#</sup>(外加 2% 普通  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) 和 2<sup>#</sup>(外加 2% 纳米  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) 三组药剂进行燃速测试。结果表明, 与 0<sup>#</sup> 相比, 1<sup>#</sup> 和 2<sup>#</sup> 的燃烧速度改变不大, 但 1<sup>#</sup> 和 2<sup>#</sup> 的燃速标准差分别下降了 29% 和 47%, 相对误差分别下降了 35% 和 51%。为了探索其中的原因, 用 TG-DTA 对三组药剂进行测试, 结果表明普通  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和纳米  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  对钨系延期药热性能的影响相似, 可以改变反应历程, 降低发火温度约 10 °C, 并能减少气体产物。

**关键词:** 军事化学与烟火技术; 纳米  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 钨系延期药; 燃速; 燃烧精度; 热分析

**中图分类号:** TJ55

**文献标识码:** A

### 1 引 言

钨系延期药是由钨粉、高氯酸钾和铬酸钡组成的一种慢速微气体延期药, 在国内外军、民领域应用广泛<sup>[1]</sup>, 随着应用要求的提高, 对延期药延期时间和延期精度都有了更高的要求, 所以提高延期药燃烧性能的研究是具有一定意义的。目前, 这一方面研究已有不少报道, 如, 文献[2-4]探讨了影响钨系延期药性能的各种因素(如配比、粘合剂等), 并提出了改进方法。由于纳米材料表现出很多优异的性能, 国内外对含能材料的纳米改性研究也逐渐增多, 比如: 国外用球磨法制备出了纳米含能材料, 并对过程进行了建模分析<sup>[5]</sup>; 国内把纳米材料用于含能材料改性的报导也很多<sup>[6-7]</sup>, 研究表明, 纳米材料对于高氯酸铵等含能材料的热分解确实有明显的催化作用, 这些成果对用纳米材料改性延期药有极大的参考价值。在延期药领域, 已经有人对纳米延期药进行了研究, 发现用纳米级的钨粉可以大大提高延期药的燃速和延期精度<sup>[8]</sup>。本实验用少量纳米  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  作为催化剂加到钨系延期药体系中进行改性, 并通过 TG-DTA 联用初步探索改性延期药燃烧性能改变的原因。

### 2 实验部分

#### 2.1 原料和仪器

原料和化学试剂: 纳米  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  由南京理工大学化

工学院 313 教研室提供, 通过 XRD 图(见图 1)估算平均粒径为 18 nm。 $\text{BaCrO}_4$ , 分析纯, 上海恒信化学试剂有限公司;  $\text{KClO}_4$ , 分析纯, 上海恒信化学试剂有限公司; W 粉, 化学纯, 200 目, 国药集团化学试剂有限公司;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 以上 4 种药品均过 200 目筛(孔径 0.015 mm), 并在 65 °C 下干燥。丙酮, 分析纯, 上海实验试剂有限公司。

实验仪器: 延期管(管壳材料 45<sup>#</sup> 钢, 外径: 7.0 mm, 内径: 3.5 mm, 长度 20.5 mm); JA2003 型电子天平, 上海良平仪器仪表有限公司; AHX-S71 安全型烘箱, 南京理工大学机电总厂; Nd:YAG 脉冲激光器: 波长 1.06  $\mu\text{m}$ , 脉冲宽度 680  $\mu\text{s}$ 。最大输出激光能量约为 0.6 J, Das View 数据采集系统; TGA/SDTA 851e 热分析仪, 瑞士 Mettler-Toledo 公司。X 射线衍射仪: Brucker D8 ADVANCE 型, 德国布鲁克公司。

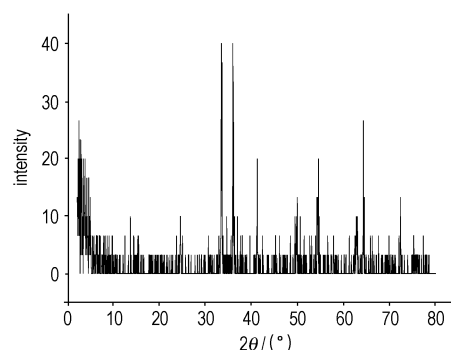


图 1 纳米  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD spectra of nano- $\text{Fe}_2\text{O}_3$

#### 2.2 药剂制备

药剂配方见表 1。

收稿日期: 2008-03-17; 修回日期: 2008-08-25

基金项目: 国防基础预研(No. 51405050205BQ0209)

作者简介: 黄寅生(1962-), 男, 教授, 研究方向为点火与起爆技术, 爆炸技术。e-mail: huangyinsheng@sina.com

对于烟火药剂,零氧平衡时,放热最大,但为了使试验结果具有典型性和便于在试验中进行计算分析,结合前人的研究成果,本次试验选用的配比(质量)为  $\text{KClO}_4 : \text{BaCrO}_4 : \text{W} = 10 : 60 : 30$ 。 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  作为催化剂添加,添加量不宜过大,参考相关实验中的用量,选用 2% 作为添加量。

按表 1 称取各组分,过 100 目筛 10 遍,将干混好的药剂装入转鼓,加适量丙酮湿混,丙酮量以使药剂刚能流动为准,其中球料比为 6 : 1。转鼓转动 3 h 后将药品取出过 100 目筛两遍,将药品放入烘箱 65 °C 条件下干燥 10 h,自然冷却。

表 1 钨系延期药配方

Table 1 Composition of tungsten type delay composition %

No.	$\text{KClO}_4$	$\text{BaCrO}_4$	W	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	
				normal	nano
0 <sup>#</sup> (base)	10	60	30	0	0
1 <sup>#</sup>	10	60	30	2	0
2 <sup>#</sup>	10	60	30	0	2

### 2.3 燃速测试

采用 Nd:YAG 脉冲激光器产生的激光光源,点燃延期体的端部点火药。在延期体的点火端和延期体反应结束的终端,各置一个光电二极管,利用光电转换的原理,记录延期体燃烧时间,通过测量延期药的装药长度和所记录的燃烧时间,计算燃速。由于压药压力的均匀性以及药柱的密度会影响延期药的燃速,为使结果尽量准确,实验中采用分次装压,定压定量的装药方法,压药压力 22 MPa,药量 300 mg。

### 2.4 热分析试验

通过 TG-DTA 联用对样品的热性能进行测试。

试样量: 1.5 mg,置于氧化铝坩埚内,升温速率:  $20\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ,氮气气氛,氮气流量:  $30\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ; 温度范围: 100 ~ 1000 °C。

## 3 结果与讨论

### 3.1 燃速测试结果

测试结果见表 2(每组 10 发,均未断火)。

从测试结果看,普通  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (1<sup>#</sup>) 对燃速基本没有影响,纳米  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (2<sup>#</sup>) 对燃速的影响也不大,仅有 4% 的提高,但相对于 0<sup>#</sup> 药剂,1<sup>#</sup> 的燃速标准差和相对误差分别下降了 29% 和 35%,而 2<sup>#</sup> 的燃速标准差和相对误差则下降了 47% 和 51%,表明外加少量  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  即可显著改善钨系延期药的延期精度,而使用纳米  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  对

延期精度的提高幅度更大。

表 2 燃速测试结果

Table 2 The test results of burning rate

No.	0 <sup>#</sup>	1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>
average burning rate/ $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$	0.700	0.706	0.728
standard deviation of burning rate/ $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$	0.034	0.024	0.018
maximum difference/ $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$	0.073	0.048	0.037
relative error	0.104	0.068	0.051

### 3.2 TG-DTA 测试结果

#### 3.2.1 原料 TG-DTA 结果

##### (1) 高氯酸钾

由图 2 可以看出,在 300 °C 左右 DTA 曲线有一个吸热峰,这是高氯酸钾的晶型转变峰,在 580 ~ 650 °C 范围内 DTA 曲线有较大波动,同时在这个范围内样品急剧失重近 50%。这是高氯酸钾熔化、分解,从失重量上看,此阶段的失重与高氯酸钾中氧含量相当,所以反应方程式为:  $\text{KClO}_4 \longrightarrow \text{KCl} + 2\text{O}_2 \uparrow$

DTA 曲线出现较大波动可能是因为刚开始时(约 580 ~ 600 °C)高氯酸钾熔化,吸热并形成吸热峰,此阶段 TG 线并没有明显下降也说明此时高氯酸钾并没有分解,尔后有放热现象可能是因为部分高氯酸钾熔化后,形成了两相体系,使得体系的热性能发生了变化<sup>[9]</sup>。到了 750 °C 之后又有一个持续吸热的过程,同时样品质量几乎下降至 0,因而这一阶段是氯化钾熔化并完全挥发的过程。

##### (2) 铬酸钡

从图 2 铬酸钡曲线看,在 100 ~ 900 °C 范围内失重不足 3%,说明没有铬酸钡发生明显分解;而 DTA 曲线则从 350 °C 起就一直呈下降状态,表明在这个温度范围内铬酸钡大量吸热,这也是铬酸钡用作缓燃剂的原因。

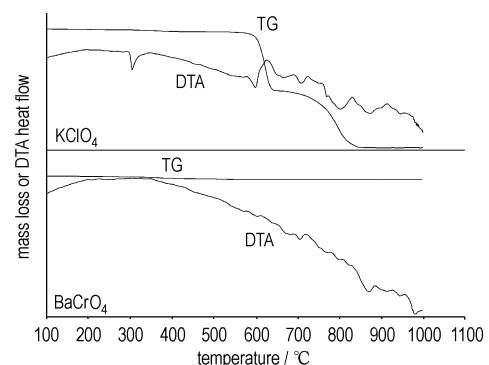


图 2  $\text{KClO}_4$  和  $\text{BaCrO}_4$  的 TG-DTA 图

Fig. 2 TG-DTA curves of  $\text{KClO}_4$  and  $\text{BaCrO}_4$

### 3.2.2 三组药剂 TG-DTA 结果

0<sup>#</sup>、1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>药剂的 TG-DTA 谱图见图 3(各曲线已经过纵向平移)。

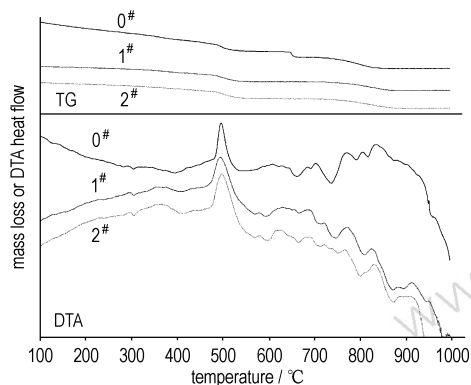


图 3 三组药剂的 TG-DTA 图

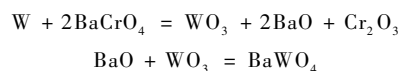
Fig. 3 TG-DTA curves of the three compositions

由图 3 可见,三组药剂的 DTA 曲线在 300 °C 左右都有高氯酸钾的晶型转变峰。0<sup>#</sup>的 DTA 曲线在 400 °C 之前持续小幅下降,TG 曲线也在缓慢下降,表明延期药发生少量分解。虽然此时的温度远没有达到氧化剂的分解温度,但由于存在固相反应,可使得氧化剂的分解温度大大提前<sup>[10]</sup>,考虑到铬酸钡晶格扩散的塔姆曼温度为 462 °C,高氯酸钾晶格扩散的塔姆曼温度为 168 °C<sup>[10]</sup>,所以这一阶段是高氯酸钾少量分解。1<sup>#</sup>和 2<sup>#</sup>的 DTA 曲线在 300 °C 左右也出现了高氯酸钾的晶型转变峰,但这两条曲线在 400 °C 之前一直呈缓慢上升状态,结合 TG 曲线看,这一阶段 2<sup>#</sup>药剂的失重明显少于 0<sup>#</sup>药剂,表明加入 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,可以减少这一阶段高氯酸钾的分解,并推测 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 可以催化 W 与 KClO<sub>4</sub> 之间的固-固放热反应,但此时温度较低,反应缓慢,放热也不多。通过对比 1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup> DTA 曲线发现,2<sup>#</sup>药剂在这一阶段的放热量略高于 1<sup>#</sup>药剂,这是因为纳米 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的比表面积大,与延期药接触更充分,可以更好地催化 W 与 KClO<sub>4</sub> 的反应。

在 480 ~ 540 °C 之间,0<sup>#</sup>的 DTA 曲线有一个大放热峰,峰值温度为 495 °C,表明 480 °C 时 0<sup>#</sup>药剂发火,然后 W 与 KClO<sub>4</sub> 发生强烈的体积扩散,放出了大量的热,反应方程式为:  $\text{KClO}_4 + \text{W} \rightarrow \text{KCl} + \text{WO}_3$ <sup>[11]</sup>。1<sup>#</sup>和 2<sup>#</sup>药剂的 DTA 曲线在 470 ~ 570 °C 之间都有一个大的放热峰,起始温度分别是 470 °C、473 °C,峰值温度分别为 495 °C 和 497 °C,表明加入 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 后,钨系延期药的发火温度提前了约 10 °C,更易发火。从峰的面积上看,2<sup>#</sup>药剂最大,1<sup>#</sup>次之,0<sup>#</sup>最小,说明 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 可以促进 W 粉与 KClO<sub>4</sub>

之间的体积扩散,使反应更完全,放热量增大,且纳米 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的效果比普通的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 更明显,这同样是因为纳米 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的比表面积大,增大了与反应物的接触面积,对反应的催化作用更明显。在三个峰形成的同时,三组药剂都快速失重了约 2%,这是因为体系的放热较大,促使高氯酸钾分解,造成了药剂失重。

0<sup>#</sup>药剂在 540 °C 之后,DTA 曲线波动比较大,在 650 ~ 680 °C 和 700 ~ 770 °C 之间有两个主要的吸热峰,且都伴随药剂质量的下降,前一个是铬酸钡分解的峰,虽然这个温度远低于铬酸钡的分解温度,但因存在固相反应,可以使其分解提前,同时造成质量下降;后一个是氯化钾的熔化所造成的吸热峰,之后的失重是氯化钾挥发造成的,这一点对比高氯酸钾的 TG-DTA 谱图即可看出。除去这两个吸热峰,这一阶段总体呈放热状态(770 ~ 900 °C 之间还形成了一个较宽的放热区间),这应归于铬酸钡的强扩散与钨粉的反应,其可能的反应方程式为<sup>[11]</sup>:



这两个反应均为放热反应。结合铬酸钡的 DTA 谱图可以看出,这一阶段反应的放热量很大,否则不足以抵消铬酸钡大量吸热造成的 DTA 曲线的下降,900 °C 之后,DTA 曲线急剧下降,可以认为反应基本完成。从 1<sup>#</sup>和 2<sup>#</sup>药剂的 DTA 图上看,两个体系在 570 °C 之后有氯化钾融化的吸热峰但没有铬酸钡分解吸热峰,TG 曲线也表明两者在这一阶段只有氯化钾挥发所造成的失重,这说明加入 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 后可以阻止铬酸钡的分解;而且两个体系在这一阶段的放热主要集中在 600 ~ 750 °C 之间,在 770 °C 之后两者的 DTA 曲线都持续呈持续下降趋势,反应基本结束,不存在较宽放热区间,表明加入 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 后铬酸钡的强扩散与 W 粉的反应主要集中在 600 ~ 750 °C 范围内,在这个范围内,2<sup>#</sup>药剂的 DTA 曲线的波动比 1<sup>#</sup>的 DTA 曲线小,说明纳米 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 可以使 W 粉与铬酸钡之间的反应更平稳。

总的看来,加入普通 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和纳米 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 都可以改变钨系延期药的反应历程,大大减少气体产物;在改变延期药热性能及反应历程方面,普通 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与纳米 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的作用相似,但由于纳米 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的粒径小,比表面积大,能使延期药各组分之间更好地进行反应。

### 3.3 延期药燃烧性能变化原因的分析

从热分析的结果可以看出,Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 可以减少钨系延期药体系的气体产物,这就可以减少钨系延期药燃烧时体系内部的气体波动,使燃烧过程更平稳,从而提

高延期精度;相对于普通  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 纳米  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  能使组分之间更好地进行反应, 也能使燃烧平稳, 所以纳米  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  能更显著地提高钨系延期药的延期精度。

此外, 研究表明延期药的燃烧是有规律地逐层进行的<sup>[10]</sup>, 纳米  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  颗粒较小, 可以填充在其他组分的空隙中, 减小了药剂的空隙, 使得延期药在燃烧时传热、传质更均匀, 逐层燃烧更稳定, 从而也提高了延期精度。

#### 4 结 论

在钨系延期药中加入普通  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和纳米  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  对延期药燃速的影响不大, 但可以大幅提高延期精度, 纳米  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的效果更显著。普通  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和纳米  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  对钨系延期药热性能的影响效果相似, 都可以降低钨系延期药的发火温度、改变钨系延期药的反应历程并大幅减少气体产物, 并能降低发火温度约  $10\text{ }^\circ\text{C}$ , 纳米  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  因其较大的比表面积可以使组分间更好地进行反应, 使得改性效果更明显。

#### 参考文献:

- [1] 吴幼成, 宋敬埔. 延期药技术综述[J]. 爆破器材, 2000, 29(2): 23-27, 39.  
WU You-cheng, Song Jing-pu. Technology of delay compositions: A review[J]. *Explosive Materials*, 2000, 29(2): 23-27, 39.
- [2] 黄德华. 钨系延期药燃速的影响因素分析[J]. 爆破器材, 1995, 24(6): 15-17.  
HUANG De-hua. An investigation into factors affecting the deflagration speed of the tungsten type delay composition[J]. *Explosive Materials*, 1995, 24(6): 15-17.
- [3] 许俊峰, 彭加斌, 王秀芝, 等. 粘合剂对钨系延期药燃速的影响[J]. 含能材料, 2007, 15(2): 144-147.  
XU Jun-feng, PENG Jia-bin, WANG Xiu-zhi, et al. Effects of the binding agents on the burning rate of the tungsten delay composition [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(2): 144-147.
- [4] 许俊峰, 彭加斌, 王秀芝. 管壳对长延期钨系延期药燃速的影响[J]. 火工品, 2007, (2): 43-46.  
XU Jun-feng, PENG Jia-bin, WANG Xiu-zhi. Research on the effects of package on burning rate of long delay compositions[J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2007, (2): 43-46.
- [5] Trent S W, Chen W L, Mirko Schoenitz, et al. Nano-composite energetic powders prepared by arrested reactive milling[R]. AIAA, 2005-136, 2005.
- [6] 胥会祥, 樊学忠, 刘关利. 纳米材料在推进剂应用中的研究进展[J]. 含能材料, 2003, 11(2): 94-98.  
XU Hui-xiang, FAN Xue-zhong, LIU Guan-li. Progress in applications of nanocomposites to propellants [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2003, 11(2): 94-98.
- [7] 朱俊武, 陈海群, 谢波, 等. 纳米  $\text{Cu}_2\text{O}$  的制备及其对高氯酸铵热分解的催化性能[J]. 催化学报, 2004, 25(8): 637-640.  
ZHU Jun-wu, CHEN Hai-qun, XIE Bo, et al. Preparation of nanocrystalline  $\text{Cu}_2\text{O}$  and its catalytic performance for thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2004, 25(8): 637-640.
- [8] 陈利魁, 盛涤纶, 王克恭, 等. 纳米钨系延期药的研究[J]. 火工品, 2005(4): 6-9.  
CHEN Li-kui, SHENG Di-lun, WANG Ke-gong, et al. Study on nanometer tungsten type delay charge[J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2005(4): 6-9.
- [9] 刘振海, 阜山立子. 分析化学手册第八分册. 热分析[M]. 第二版. 北京: 化学工业出版社, 2000: 366.
- [10] 潘功配. 高等烟火学[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学出版社, 2005: 72-85.
- [11] 张韵. 钨系延期药的制备及燃烧机理研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2005.

### Effect of Nano- $\text{Fe}_2\text{O}_3$ on the Burning Characteristics of Tungsten Type Delay Composition

HUANG Yin-sheng, LI Jin-tao, CUI Chen-chen, LIU Jie, ZANG Xiao-wei, DUAN Jin-jun

(School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

**Abstract:** Three series of tungsten type delay compositions numbered 0<sup>#</sup> (adding no  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), 1<sup>#</sup> (adding 2% normal  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) and 2<sup>#</sup> (adding 2% nano- $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) were prepared to investigate the effects of nano- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  on the burning characteristics of tungsten type delay composition. The experimental results show that the changes of burning rate of 1<sup>#</sup> and 2<sup>#</sup>, compared with 0<sup>#</sup>, are not distinct, however, the standard deviation of burning rate of 1<sup>#</sup> and 2<sup>#</sup> is decreased by 29% and 47%, and the relative error of 1<sup>#</sup> and 2<sup>#</sup> is decreased by 35% and 51%. Furthermore, the three compositions were tested by using TG-DTA method, and the results show that the effects of normal  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and nano- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  on the thermal characteristics of tungsten type delay composition are similar, and the processes of reaction are changed, moreover the ignition temperature is decreased by about  $10\text{ }^\circ\text{C}$ , and the gas productions are reduced.

**Key words:** military chemistry and pyrotechnics; nano- $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; tungsten type delay composition; burning rate; burning precision; thermal analysis