

文章编号: 1006-9941(2004)03-0143-04

硼铅丹延期药预点火反应机理研究

俞金良, 郝建春

(南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

摘要: 对三种不同配比的硼铅丹延期药 B1、B2 和 B4 进行了 DTA、TG 和 DSC-TG 热分析, 研究了硼铅丹延期药的预点火反应。指出其反应机理为固-固相反应, 反应主要集中在 350 °C 附近及 450 °C 附近, 推导出零氧平衡时的化学反应方程式并利用 X 射线衍射分析对燃烧产物进行了验证。

关键词: 分析化学; 硼铅丹延期药; 预点火反应; 热分析

中图分类号: O65; TJ45

文献标识码: A

1 引言

硼铅丹延期药是一类短延期药。对于延期药的反应机理, 国内外学者已进行了大量的研究^[1-3]。一般认为, 延期药的反应属于固相化学反应。一个完整的燃烧过程应包括预点火和稳定燃烧过程, 在达到燃烧主反应温度之前, 一般都存在一个预点火反应^[4-5]。由于预点火反应是燃烧主反应的必然先行阶段, 其在反应的引发过程中起重要作用, 所以研究延期药的预点火反应具有重要意义。

由于发生预点火反应时反应温度较低, 反应速度较慢, 因此可以利用程序升温模拟点火条件。本研究试图通过热分析、X 射线衍射分析等方法对硼铅丹延期药的预点火反应机理进行研究, 通过图谱分析找出主要反应区的温度范围, 并结合固体化学反应有关理论推断出硼铅丹延期药预点火的化学反应方程式。

2 实验

2.1 药剂及仪器

硼粉(纯度 0.90~0.91, 平均粒径 1.0~1.3 μm); 铅丹(Pb₃O₄) (AR 级, 纯度大于 0.95, HG3-923-76, 200 目下); 含硼质量分数分别为 1%、2% 和 4% 的硼铅丹延期药 B1、B2 和 B4。X 射线衍射(XRD)仪: 德国 Bruker D8 ADVANCE 型, Cu 靶 K α 射线(λ = 0.154 05 nm)。差热分析(DTA)、热重分析(TG)仪: 日本岛津公司 Shimadzu DTA-50 型、TG-50 型。差示扫描量热-热重

(DSC-TG)联动分析仪: 德国 NETZSCH STA 449 型。

2.2 结果

DTA 和 TG 分析的试样包括延期药的原料单组分 B 粉、Pb₃O₄ 及 B1、B2 和 B4 延期药, 程序升温速率为 20 °C · min⁻¹, 氮气气氛。TG 分析称取样品量约为 1 mg, 升温至 800 °C。DTA 分析称取原料单组分质量为 2~3 mg, 第一次称取 B1 延期药量约 2.5 mg, 所生成的谱图峰形较小(见图 3 曲线(1))。增大试样量至约 6 mg, 升温至 700 °C, 生成谱图如图 3 中曲线(2)所示, 故以后每次均称取样品量 4~6 mg, 升温至 1 000 °C。图 1~5 分别为 B 粉、Pb₃O₄ 及 B1、B2 和 B4 延期药的 DTA 和 TG 曲线。为研究 1 000 °C 以上的变化情况, 对 B4 延期药进行了 DSC-TG 联动分析。程序升温速率为 10 °C · min⁻¹, 升温至 1 400 °C。样品量约为 3.5 mg, 为排除气体气氛参与反应的可能性, 抽除仪器系统内的空气并通入氩气。生成谱图见图 6。

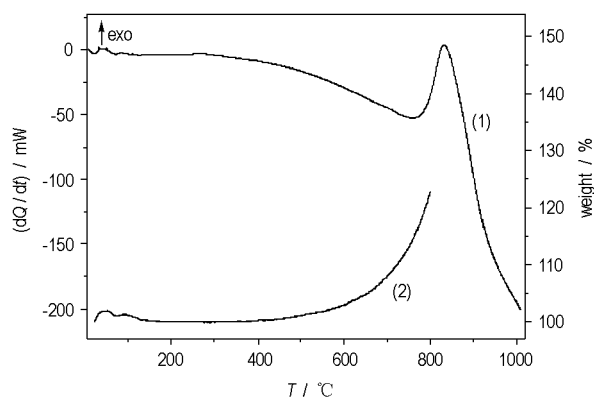


图 1 B 粉热谱图: (1) DTA (2) TG

Fig. 1 DTA(1) and TG(2) thermograms of Boron

收稿日期: 2003-09-10; 修回日期: 2003-12-03

作者简介: 俞金良(1980-), 男, 在读硕士研究生, 从事军事化学与烟火技术专业的学习与科研。

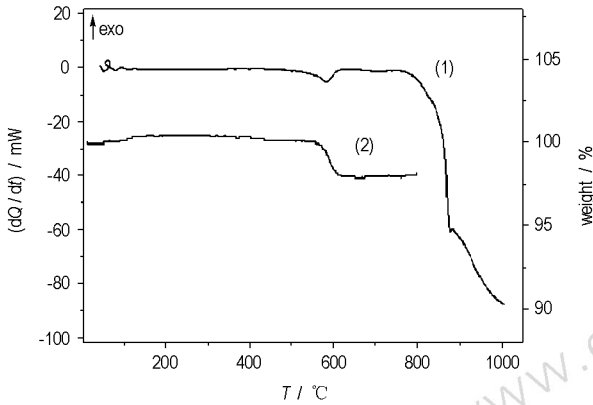


图2 Pb_3O_4 热谱图: (1) DTA (2) TG
Fig.2 DTA(1) and TG(2) thermograms of Pb_3O_4

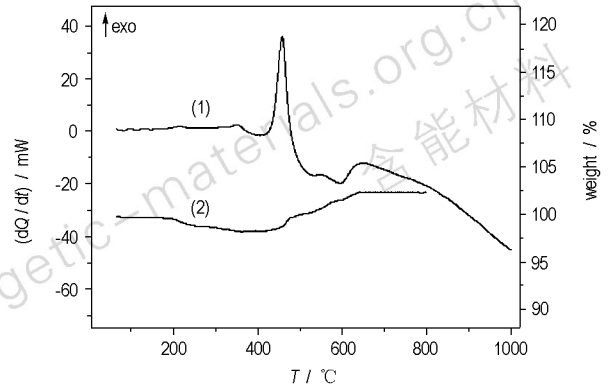


图5 B4 延期药热谱图: (1) DTA (2) TG(N_2 气氛)
Fig.5 DTA(1) and TG(2) thermograms of B4 delay composition in N_2

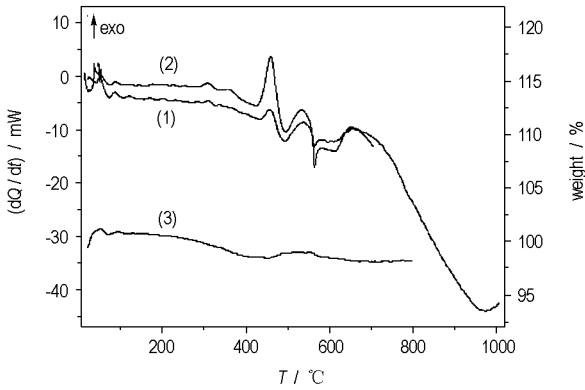


图3 B1 延期药热谱图: (1)(2) DTA (3) TG
Fig.3 DTA(1)(2) and TG(3) thermograms of B1 delay composition

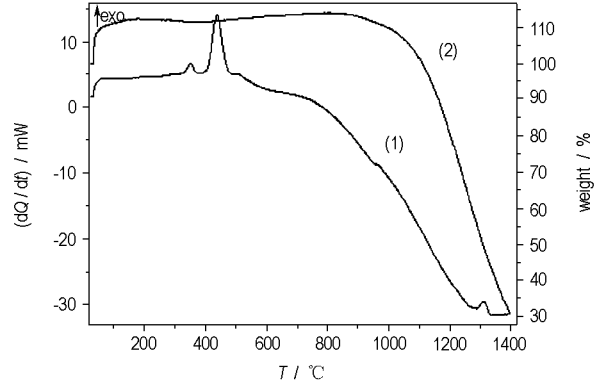


图6 B4 延期药热谱图: (1) DSC (2) TG(Ar 气氛)
Fig.6 DSC(1) and TG(2) thermograms of B4 delay composition in Ar

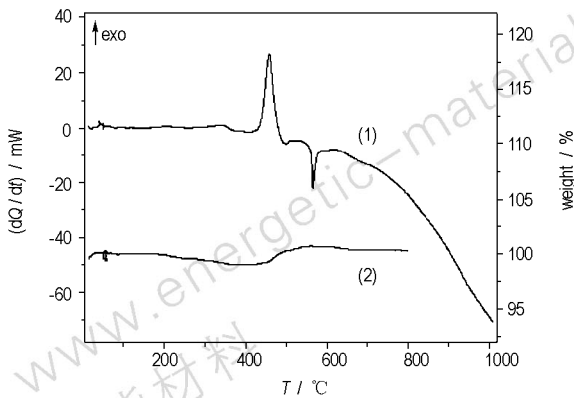


图4 B2 延期药热谱图: (1) DTA (2) TG
Fig.4 DTA(1) and TG(2) thermograms of B2 delay composition

在抽成真空的环境用点火丝点燃三种延期药,其中B4 延期药的燃烧反应残渣中生成大量有金属光泽球状物,简单测试知其为金属铅。将去除金属铅后的 B4 延期药残渣和另外两种残渣用 X 射线粉末衍射进行定性分析。图 7 为 B2 和 B4 延期药燃烧残渣 XRD 图谱。

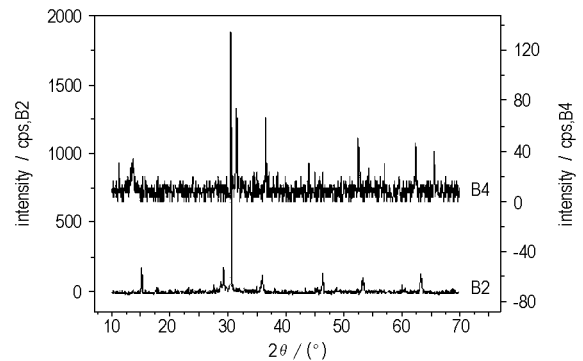


图7 B2 和 B4 延期药燃烧残渣 XRD 图
Fig.7 XRD patterns of residues of B2 and B4 delay compositions

3 分析与讨论

从图1中可以看出,单组分硼粉在氮气中升温至500℃,DTA曲线无明显变化,这在TG曲线中,450℃以下没有明显增重。450℃以后,硼粉开始逐渐增重,DTA曲线中,于832℃处有一放热峰。由于反应气氛中可能存在微量的氧,其与硼粉大约在450℃时可以迅速反应^[6],生成的氧化层使得反应逐渐停顿,硼粉与氮气在1050~1200℃下反应生成BN。因此分析此放热峰可能为硼粉被氧化以及硼粉中的不纯活泼组分(如金属Mg)与氮气反应所产生,导致硼粉增重。

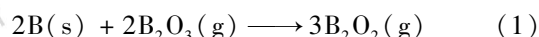
图2显示,铅丹在581℃有一吸热反应,对应TG曲线有失重现象,失重约2.2%。铅丹分解生成氧化铅(PbO)和氧气的反应中,固体理论失重为2.3%,因此此吸热反应为铅丹分解生成氧化铅和氧气。由于氧化铅的熔点为886℃^[7],故878℃时的较小的吸热峰可能是氧化铅熔化吸热。

图5、6均为B4延期药的热谱图,其中图5为氮气气氛,图6为氩气气氛。通过比较可以发现,550℃以前,药剂的DTA及DSC曲线基本相似。由于升温速率、气氛以及仪器自身差异,DSC曲线中的最强放热峰为439℃,对应于DTA曲线中最强放热峰的456℃,在两个最强放热峰后紧接着为一较弱吸热峰。550℃以后,DTA曲线在596℃处有一较宽吸热峰,而DSC曲线中仅在960℃处有一非常弱吸热峰,在1310℃处有一较强放热峰。比较两种条件下的TG曲线,图6中氩气气氛下的曲线在850℃之前变化不大,仅有微弱失重,可能是粘合剂分解放出的气体。850℃之后,反应产物逐渐气化为气态,失重较为明显。图5中氮气气氛下的试样在416℃之前有微弱失重,对应于粘合剂分解,416℃之后至673℃,试样增重约4%,推断为气氛中氮气参与了反应。因此,图5中DTA曲线在596℃处的较宽吸热峰应是试样与氮气作用的结果。

比较B1、B2和B4延期药的DTA曲线可以发现,在350℃和450℃附近三种药剂均有放热峰出现,其中350℃处的峰形较小,并且峰面积随着硼含量的增加而增大,说明这两处的反应热逐渐增大。另外,在450℃处的放热峰之后均有一较弱且宽的吸热峰出现,峰面积随着硼含量的增加而减小,这是由于450℃处放热峰的掩盖效应导致的结果。此外,B1、B2延期药的DTA曲线在566℃时均有一较强吸热峰,但看不到类似于B4延期药的DTA曲线中在596℃存在的与氮气反应的吸热峰,说明此时硼粉已基本全部完全反应。

比较图3、图4及图5中三种药剂的TG曲线可以发现,随着硼含量的增加,试样增重的趋势逐渐增强,其中B1延期药无增重现象,B2延期药增重较少,B4延期药增重较为明显。结合图1中单组分硼粉的TG曲线可知,试样增重是组分硼粉及其中所含杂质与气氛气体氮气发生反应的结果。由于此时主反应已经结束,因此不影响预点火反应机理的分析。另外,B1和B2延期药在560℃左右质量有所降低,对应于DTA曲线中566℃时的吸热峰,对比于图2中铅丹的DTA及TG曲线可知此吸热峰为铅丹分解吸热峰,说明铅丹在主反应结束后依然有剩余。

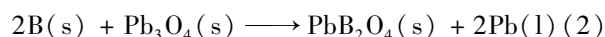
综合以上分析,硼铅丹延期药预点火化学反应的主要反应区在300~500℃之间,主要反应发生在350℃附近以及450℃附近。由于仪器等各方面的差异,使得峰温并不完全一致。450℃时的放热峰为预点火反应的主反应峰,其后紧接着为反应产物的熔点峰。在500℃之前预点火反应已经结束,预点火反应放出的热量使得铅丹分解放出氧气,硼粉与分解出的氧气发生反应,这个反应是硼铅丹延期药稳定燃烧的主反应,属于气—固相反应,反应速度比固—固相反应快得多。图3、图4中的566℃时的吸热峰则是铅丹分解放热的结果,说明预点火反应结束后仍然剩余铅丹。图6中566℃附近无峰值出现。文献[6]表明:在高温下,硼被部分氧化成 $(BO)_x$;在1000~1300℃时产生 B_2O_2 蒸气。因此图6中1310℃处的较强放热峰对应于下列反应:



这一方面说明反应产物在高温下分解为 B_2O_3 ,另一方面也说明组分中的硼粉过量。因此可以断定,硼铅丹延期药预点火反应零氧平衡的化学计量点应位于含硼质量分数为2%和4%之间的某一值。

延期药燃烧残渣的X射线粉末衍射(XRD)结果表明,B1延期药残渣主要成分为 Pb_3O_4 及PbO,B2延期药药剂残渣主要成分为PbO,B4延期药残渣主要成分为 PbB_2O_4 和Pb。

据此,推断出硼铅丹延期药预点火反应的化学方程式如下:



从上述反应方程式中得出理论上零氧平衡时的组分中含硼质量分数为3%左右,需要说明的是,此配比并非为燃烧反应时零氧平衡的化学计量点,因此此时的燃速及反应热不一定最大。最大放热峰位于图3~5中DTA曲线上457℃以及图6中DSC曲线上439℃附

近,此时没有达到铅丹的分解温度,因此硼铅丹延期药的预点火反应为一个固-固相反应。生成的产物还可以从熔点得到验证, PbB_2O_4 的熔点为 $490 \sim 510 \text{ }^\circ\text{C}$,对应图3、4、5中DTA曲线在 $492 \text{ }^\circ\text{C}$ 以及图6中DSC曲线在 $480 \text{ }^\circ\text{C}$ 时的弱吸热峰。另外,没有出现 PbO 的熔点峰也说明产物中没有 PbO 的存在。

4 结 论

(1) 硼铅丹延期药的预点火反应为固-固相反应,主要反应区的温度范围在 $300 \sim 500 \text{ }^\circ\text{C}$ 之间。反应主要集中在 $350 \text{ }^\circ\text{C}$ 附近以及 $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 附近。

(2) 硼铅丹延期药的预点火反应理论上零氧平衡时的组分硼/铅丹配比为 $3/97$ (质量比),但此配比并非为燃烧反应时零氧平衡的化学计量点,因此此时的燃速及反应热不一定最大,推测其反应产物为 PbB_2O_4 和 Pb 。

参考文献:

[1] Jun Z, Yun-liang L, Cong-zhang Z. The mechanism of solid state reaction of silicon and red lead delay composition

[A]. 17th Proc. Int. Pyrotech. Seminar [C], 1991, 176 - 182.

[2] 王志朋, 劳允亮. 钨系延期药预点火反应机理研究 [J]. 火工品, 1996(4): 19 - 22.

WANG Zhi-peng, LAO Yun-liang. Study on the preignition reaction mechanism of tungsten type delay composition [J]. *INITIATORS & PYROTECHNICS*, 1996(4): 19 - 22.

[3] Hidetsugu N, Miyako A, Yasutake H. The combustion mechanism of tungsten-potassium perchlorate-barium chromate delay powder [J]. *Kayaku Gakkaishi*, 2000, 61(1): 7 - 12.

[4] 黄浩川. 兵器工业科学技术辞典·火工品与烟火技术 [M]. 北京: 国防工业出版社, 1992.

[5] McLain J H. Pyrotechnics from the Viewpoint of Solid State Chemistry [M]. The Franklin Institute Press, 1980.

[6] 顾学民. 无机化学丛书 [M]. 第二卷. 北京: 科学出版社, 1990.

[7] 郝润蓉, 等. 无机化学丛书 [M]. 第三卷. 北京: 科学出版社, 1988.

Pre-ignition Reaction Mechanism of B/ Pb_3O_4 Delay Composition

YU Jin-liang, HAO Jian-chun

(School of Chemical Engineering, NUST, Nanjing 210094, China)

Abstract: DTA, TG and DSC-TG analysis are used to study the pre-ignition reaction of B/ Pb_3O_4 pyrotechnic delay compositions B1, B2 and B4. The reaction residues are determined by X-ray diffraction (XRD) analysis. The reaction mechanism is proved to be a solid-to-solid reaction which starts mainly at temperatures about $350 \text{ }^\circ\text{C}$ and $450 \text{ }^\circ\text{C}$. The chemical reaction formula in stoichiometry is proposed.

Key words: analytical chemistry; B/ Pb_3O_4 delay composition; pre-ignition reaction; thermal analysis