

文章编号:1006-9941(2005)03-0158-04

硅系延期药贮存与硅粉表面稳定性研究

王志新¹, 李国新¹, 劳允亮¹, 李 浩²,
王琳琳², 王丽娜², 王 鹤²

(1. 北京理工大学爆炸灾害控制、预防国家重点实验室, 北京 100081;
2. 总装备部驻 474 厂代表室, 辽宁 抚顺 113003)

摘要:通过对硅系延期药贮存规律的分析,并利用 ESCA 对不同条件下的硅粉表面氧化膜进行研究,得出了硅系延期药贮存秒量漂移的根本原因是延期药中的可燃剂与氧化剂在贮存过程中生成氧化膜,使延期时间增长。通过调整硅粉研磨时间,提高了延期药延期精度,采取高温加速老化延期药方法,促使可燃剂与氧化剂接触界面扩散动态平衡,提高了硅系延期药延期精度与贮存稳定性。

关键词:分析化学;硅系延期药;粒度;氧化膜;加速老化试验;贮存;稳定性

中图分类号:TJ45⁺5

文献标识码:A

1 引 言

硅系延期药是指以硅粉为主要可燃剂的系列延期药。由于硅系延期药价格便宜,材料来源广泛,在我国军用工品和民用爆破器材中得到了广泛的应用。但硅系延期药延期时间和延期精度随贮存时间发生漂移,导致在保质期内所装配产品延期指标发生偏离,大大降低了其贮存稳定性。国内外曾用聚合物及表面活性剂包覆硅粉、提高延期药贮存稳定性,但效果不甚明显^[1,2]。因此,研究贮存过程中硅系延期药的延期精度变化及失效机理,提出改进硅系延期药贮存稳定性措施,有着重要的实际意义。

2 硅系延期药贮存特点分析及验证

硅系延期药的燃烧属于快速氧化还原反应,其燃烧机理较为复杂。以硅粉为主要可燃剂的硅系延期药其燃烧过程随氧化剂种类和含量的不同而不同。本文研究了硅系延期药贮存稳定性与硅粉表面稳定性。

硅系延期药主要由硅粉、铅丹、铬酸钡和硒粉组成。其中硅粉是可燃剂,铅丹是氧化剂,铬酸铅起稀释剂和缓燃剂的作用,硒粉是添加物,可提高延期精度。

通过差示扫描量热仪(DSC)试验得出,硅系延期药的反应机理是铅丹分解与硅粉氧化同时发生(见图1)。

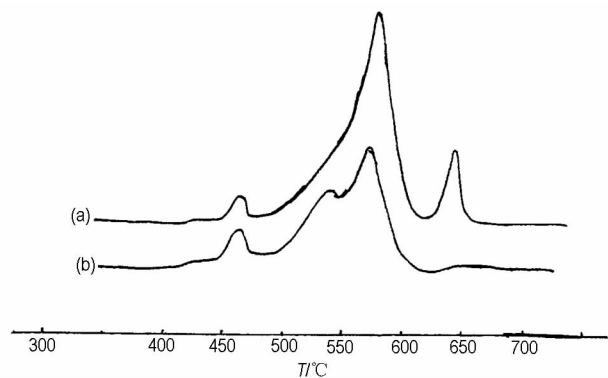


图 1 Pb₃O₄/Si 的 DSC 曲线

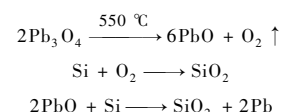
(a) 在空气中, (b) 在氮气中

Fig. 1 DSC curves of Pb₃O₄/Si

(a) in air, (b) in N₂

从图 1 可以看出,延期药组分在 N₂ 中,420 °C 偏离基线,476 °C 有一放热峰,然后出现一段缓慢的放热过程,在 550 °C 有一肩峰,最后曲线很快上升到最高峰,其峰值温度为 590 °C;在空气中,有三个放热峰,第一个放热峰的温度与 N₂ 中相同,第二个放热峰的峰温为 590 °C,但放热比 N₂ 中大,没有肩峰出现,说明空气中的 O₂ 参与了反应。在 625 °C 时仍有一放热峰。

反应如下:



由于参与初始反应的物质主要是相互接触固体颗粒的界面,反应的发生就始于固体的表面。特别是

收稿日期:2004-10-12;修回日期:2005-01-14

作者简介:王志新(1975-),男,硕士研究生,工程师,主要从事炸药应用技术研究。e-mail: wzx98@126.com

在硅系延期药自然贮存过程中,硅粉会因与氧化剂接触扩散作用而发生表面氧化反应,生成一层 SiO₂ 氧化膜,氧化膜的生成与发展对延期药燃烧影响很大,氧化剂分解出的氧必须通过氧化膜扩散到硅表面,燃烧才能继续。因此,可燃剂硅粉表面氧化膜越厚,氧扩散需要的时间就越长,延期药燃烧速度就越慢。但氧化膜厚度增长是随贮存时间增长而减慢的,只有当氧化膜达到一定程度(即 Si 与 Pb₃O₄ 接触界面扩散达到动态平衡)时,可燃剂和氧化剂之间的氧化还原反应就会趋于平衡,药剂的燃速趋于稳定。

为了验证上述分析,我们把该延期药(硅粉:铅丹:铬酸钡:硒粉为 6.1:45.3:47.6:1)和一定量的无水乙醇以及粘合剂倒入球磨机内混药一定时间后,将湿混后的药稍稍晾干,放入造粒机中进行造粒、筛选、烘干,并在同一条件下装配成延期体。然后依据 GJB736.8-90《71 °C 试验法》进行了从 0~15 年的模拟贮存试验,试验结果见表 1,表 2 是采用相同配方的硅系延期药装配的延期体自然贮存试验数据。

从表 1 和表 2 中的数据可以看出,自然贮存和用 71 °C 法加速寿命试验数据基本一致,延期药在前五年内秒量增长幅度较大,五年后的秒量增长速率则较前五年有明显下降,变化幅度较小,已基本趋于稳定。延期药经贮存 15 年后,延期时间变化不大于 20%。延期药延期时间上、下限值和均值呈一致性变化,即延期时间的上、下限随平均值平行移动,说明延期时间变化的主导因素是延期药的固有规律。

表 1 71 °C 法加速寿命试验结果
Table 1 Results of the accelerated lifetime test by 71 °C method

time /h	corresponding year	delay time /s	\bar{X} /s	S /s	the ratio compared with initial average value/%
0	0	3.01~3.52	3.27	0.087	0
60	1	3.49~3.84	3.63	0.09	18
180	3	3.64~3.96	3.78	0.07	15.6
300	5	3.74~4.05	3.85	0.097	17.7
420	7	3.52~4.00	3.80	0.097	16.2
600	10	3.75~4.10	3.88	0.082	18.6
660	11	3.81~4.00	3.91	0.058	19.5
700	13	3.51~4.18	3.91	0.125	19.5
900	15	3.76~4.07	3.92	0.07	19.8

表 2 延期体自然贮存试验结果

Table 2 Results of the delayer static life test

product time	experimental time	delay time /s	\bar{X} /s	S /s
1987	1989	3.30~3.60	3.46	0.08
	1991	3.26~4.10	3.74	0.16
	1993	3.46~4.15	3.71	0.16
	1995	3.59~4.07	3.71	0.16
	1997	3.66~4.43	4.10	0.20
1989	1991	3.40~4.15	3.71	0.15
	1993	3.47~4.33	3.79	0.16
	1995	3.48~4.19	3.77	0.20
	1997	3.58~4.17	4.15	0.26
	1999	3.58~4.54	4.06	0.21
1990	1993	3.35~4.43	3.72	0.19
	1994	3.29~3.94	3.57	0.17
	1996	3.62~4.40	3.93	0.20
	1998	3.68~4.56	4.18	0.25
	2000	3.66~4.60	4.13	0.27
1991	1993	3.18~3.90	3.51	0.20
	1995	3.38~4.23	3.64	0.21
	1997	3.45~4.09	3.67	0.15
	1999	3.60~4.45	3.96	0.24

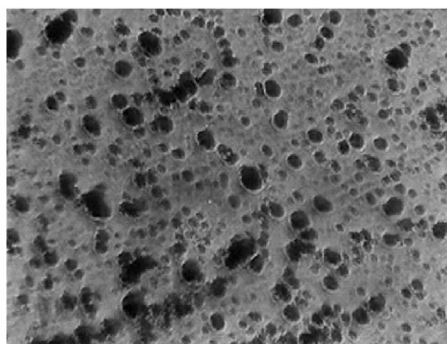
3 提高硅系延期药延期稳定性措施及方法

由于硅系延期药贮存过程中秒量漂移是由于可燃剂与氧化剂接触而发生表面氧化的固相反应生成了氧化膜,使可燃剂表面活性降低,导致延期药在燃烧状态下氧化还原反应速度减缓,延期时间增长。且这种固相反应的变化规律是收敛的,达到一定的平衡状态后,延期药的燃速就趋于稳定了。因此,如果要解决硅系延期药的贮存秒量漂移问题,可以从提高延期药的延期精度和加速药剂氧化膜生成扩散平衡两方面下手。

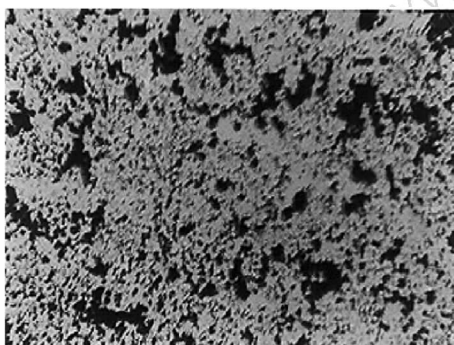
3.1 加强硅粉粒度控制,提高延期精度

根据延期药燃烧机理和气固相反应理论,硅粉的氧化反应首先从硅粉表面开始氧化,逐渐进入中心,如果硅粉颗粒小,比表面大,反应均衡,易于达到全部按平行层燃烧进行,燃烧稳定,时间精度就高。相反,颗粒大,比表面小,反应不均衡,时间精度就低。同时,适当的硅粉粒度有利于混药均一性和被粘合剂吸附粘结。所以可燃剂硅粉粒度对延期药的延期时间精度影响是很重要的。

为观察研磨时间对硅粉粒度大小的影响,我们做了两组硅粉在不同研磨时间条件下的试验。对其进行了显微照相(放大 10×40 倍)。



(a) SEM of the silicon powder
after grinding time 15 h



(b) SEM of the silicon powder
after grinding time 30 h

图 2 硅粉经不同研磨时间后的扫描电镜照片

Fig. 2 SEM of the silicon powder after different grinding time

从两种硅粉的实物照片中可以看出研磨时间短的硅粉颗粒大而不均,而精磨时间长的硅粉颗粒小而均。颗粒细小而粒度分布均匀的硅粉不仅燃烧比表面积大、混药均匀性也好。用以上两种不同研磨时间的硅粉各制成 2 批延期药装配成延期体测时,结果见表 3。

表 3 硅粉不同研磨时间对硅系延期药延期精度影响

Table 3 Influence of different grinding time on the delay precision of silicon type delay composition

batch	grinding time /h	range of delay /s	\bar{X} /s	S /s
1-1	15	2.95 ~ 3.28	3.13	0.07
1-2	15	3.08 ~ 3.34	3.20	0.07
2-1	30	2.89 ~ 3.12	2.98	0.04
2-2	30	2.81 ~ 3.00	2.91	0.05

从表 3 中的数据可以看出,增长硅粉研磨时间后所生产的延期药延期精度有较大的提高。

3.2 高温加速老化硅系延期药,提高贮存稳定性

3.2.1 硅粉氧化膜变化规律分析

延期药剂在未装配之前,硅粉与氧化剂之间的缓

慢固相反应和受到外界空气的作用同时存在,硅粉会被逐渐氧化,生成 SiO_2 氧化膜,其表面化学状态发生了改变;当延期药装配密封后,硅粉与氧化剂之间的界面扩散固相反应仍然在进行,氧化膜的厚度继续增加。实际上,氧化膜的存在阻碍了固相反应的进行,当氧化膜厚度达到一定程度时,固相反应速度变得十分缓慢,氧化膜厚度几乎不再增加,此时硅粉粒子表面化学状态也趋于平衡。

Pu Sen Wang、W. E. Moddeman^[3,4]等在利用光电电子能谱(ESCA)和俄歇电子能谱(AES)对烟火剂的固相反应进行研究过程中发现,可燃剂表面均有一层氧化膜。当在室温下将可燃剂与氧化剂混合制成药剂时,可燃剂表面氧化层厚度随时间增加。当在高温下混合或热压时,其厚度增加程度更大。但在一定时间内,可燃剂表面氧化膜厚度的变化随时间变缓慢,并趋于平衡。药剂的贮存性能、稳定性也大大提高。

为得到硅粉可燃剂氧化膜层厚度的定量信息,我们利用 ESCA 对在空气中自然存放和在 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 加速条件下硅粉表面氧化膜进行了研究。根据氧化膜的电子光电流强度的变化,计算出氧化膜厚度,结果见表 4、表 5。环境温度对硅粉表面氧化的影响较大,高温会加速其老化速度;当氧化膜厚度增加到一定程度,将阻碍氧化剂和可燃剂间的固相反应,最终趋于平衡。这进一步验证了硅系延期药贮存秒量漂移的机理分析。

表 4 在空气中自然存放的硅粉表面氧化膜厚度变化情况

Table 4 Change in the thickness of oxide film on the silicon power surface in air

time/h	0	10	20	60	90
thickness of oxide film/nm	1.04	1.50	1.66	1.80	1.80

表 5 在 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 加速试验条件下硅粉表面氧化膜变化情况

Table 5 Change in the thickness of oxide film on the silicon power surface by $180\text{ }^\circ\text{C}$ accelerated aging

time/h	0	1	3	6
thickness of oxide film/nm	1.04	1.70	1.79	1.84

3.2.2 高温加速老化药剂提高稳定性

硅系延期药贮存秒量漂移是由于延期药剂中的氧化剂与可燃剂之间的缓慢氧化还原反应引起的,为削弱这种反应或使这种反应在延期药剂未使用前就已趋于平衡状态,可采取高温老化加速氧化膜变化稳定性的措施。试验结果见表 6、表 7。

表 6 未采取加速老化措施前硅系延期药延期时间

Table 6 Delay time of the silicon type delay composition without taking accelerated aging

aging time /h	corresponding year	test in normal temperature				test in low temperature					
		delay time /s	\bar{X} /s	S /s	the ratio compared with initial average value /%	delay time /s	\bar{X} /s	S /s	the ratio compared with the same year average value in normal temperature /%	the ratio compared with initial average value /%	
0	0	2.95 ~ 3.28	3.13	0.07	0	3.54 ~ 3.82	3.69	0.06	17.9	17.9	
60	1	2.87 ~ 3.63	3.34	0.13	6.7	3.63 ~ 4.39	4.06	0.18	21.5	29.7	
180	3	3.36 ~ 3.75	3.56	0.09	13.7	4.07 ~ 4.57	4.29	0.14	20.5	37.0	
300	5	3.46 ~ 3.84	3.64	0.09	16.3	3.83 ~ 4.46	4.28	0.15	17.6	36.7	
420	7	3.47 ~ 3.89	3.71	0.11	18.5	3.93 ~ 4.69	4.42	0.18	19.1	41.2	
540	9	3.42 ~ 3.86	3.69	0.11	17.9	3.88 ~ 4.83	4.37	0.25	18.4	39.6	
660	11	3.49 ~ 3.94	3.71	0.12	18.5	4.05 ~ 4.75	4.43	0.16	19.4	41.5	
780	13	3.57 ~ 3.86	3.70	0.07	18.2	4.11 ~ 4.71	4.49	0.15	21.4	43.5	
900	15	3.47 ~ 3.91	3.75	0.11	19.8	3.87 ~ 4.70	4.34	0.21	15.7	38.7	

表 7 采取加速老化措施后硅系延期药延期时间

Table 7 Delay time of the silicon type delay composition with taking accelerated aging

aging time /h	corresponding year	test in normal temperature				test in low temperature					
		delay time /s	\bar{X} /s	S /s	the ratio compared with initial average value /%	delay time /s	\bar{X} /s	S /s	the ratio compared with the same year average value in normal temperature /%	the ratio compared with initial average value /%	
0	0	2.89 ~ 3.12	2.98	0.04	0	3.17 ~ 3.61	3.42	0.08	14.8	14.8	
60	1	2.86 ~ 3.04	2.98	0.04	0	3.34 ~ 3.66	3.50	0.06	17.4	17.4	
180	3	2.86 ~ 3.12	3.02	0.05	1.3	3.28 ~ 3.78	3.51	0.10	16.2	17.8	
300	5	2.92 ~ 3.14	3.04	0.05	2.0	3.35 ~ 3.64	3.50	0.07	15.1	17.4	
420	7	2.97 ~ 3.16	3.06	0.05	2.7	3.31 ~ 3.65	3.51	0.08	14.7	17.8	
540	9	2.98 ~ 3.16	3.08	0.05	3.4	3.41 ~ 3.75	3.59	0.07	16.6	20.5	
660	11	2.96 ~ 3.19	3.09	0.06	3.7	3.37 ~ 3.72	3.54	0.08	14.6	18.8	
780	13	2.98 ~ 3.19	3.09	0.06	3.7	3.20 ~ 3.71	3.50	0.12	13.3	17.4	
0	0	2.89 ~ 3.12	2.98	0.04	0	3.17 ~ 3.61	3.42	0.08	14.8	14.8	

由表 6、表 7 试验数据可知,未采取措施生产的延期药延期秒量稳定性差,经 15 年贮存试验后与常温状态初始值相比,常温状态下秒量增长率最大已达 19.8%,平均年增长 1.32%,低温状态下秒量增长率最大已达 43.5%,平均年增长 2.9%。而采取措施生产的延期药贮存延期秒量稳定性方面已有了显著改进,经 15 年贮存试验后,与常温状态初始值相比,常温状态下秒量最大增长率仅为 3.7%,平均年增长 0.24%,低温状态下秒量最大增长率为 20.5%,平均年增长 1.367%。

4 结 论

硅系延期药中可燃剂与氧化剂接触发生表面氧化的固相反应,生成氧化膜,导致延期药随着贮存时间的变化秒量发生规律性的漂移。且这种固相反应的变化规律是收敛的,达到一定的平衡状态后,延期药的燃速

就趋于稳定了。为此,采取调整硅粉研磨时间,控制硅粉的粒度,提高了延期药的延期精度,同时对延期药采取高温加速老化,促使 Si 与 Pb₃O₄ 接触界面扩散动态平衡,可以加速氧化膜变化的稳定性,提高延期药的贮存稳定性。

参考文献:

- [1] 金昌龙,译. 用表面活性剂使燃速长期不变的延期药[R]. 日本特许厅公开特许公报,昭和 59-78993.
- [2] 卢淑桂. 硅系延期药表面性质及硅粉包覆的研究[D]. 北京:北京理工大学,1988.
- [3] Moddeman W E. Role of Surface Chemistry in the Ignition of Pyrotechnic Materials[A]. 7th International Pyrotechnics Seminar[C]. 1981.
- [4] Pu Sen Wang. Oxygen Diffusion from Anodic Surface Oxide Films on Titanium Subhydride Studies by Auger Electron Spectroscopy and Electron Energy Loss Spectroscopy[A]. 9th International Pyrotechnics Seminar[C]. 1983.

(下转 172 页)

- _propul_2nd_test. pdf.
- [3] Space and Electronic News Releases. TRW-built gel propulsion system is successfully cold -fire tested [DB/OL]. <http://www.prnewswire.com/micro/TRW4>.
- [4] Space Daily. Gel fuel boosts interceptor [DB/OL]. <http://www.spacer.com/news/fuel-00d.html>.
- [5] 刘凯强,陈钊,王宁飞,等. 航空煤油的羟丙基纤维素凝胶化研究[J]. 含能材料,2005,13(1): 58-60.
LIU Kai-qiang, CHEN Tian, WANG Ning-fei, et al. The gelation of aviation kerosene by hydroxypropyl cellulose [J]. *Hanneng Cailiao*, 2005,13(1): 58-60.
- [6] Schramm G, 著. 实用流变测量学[M]. 北京: 石油工业出版社, 1998.
Schramm G. A Practical Approach to Rheology and Rheometry (in Chinese) [M]. Beijing: Petroleum Industrial Press, 1998.
- [7] Venkatesan R, Ostlund J A, Chawla H, et al. The effect of asphaltenes on the gelation of waxy oils [J]. *Energy & Fuels*, 2003, 17(4): 1630-1640.

Mechanical Properties of the Aviation Kerosene Gels with Hydroxypropyl Cellulose as a Gelator

LIU Kai-qiang¹, CHEN Tian¹, WANG Ning-fei², FANG Yu¹

(1. School of Chemistry and Materials Science, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, China;

2. School of Electro-Mechanical Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: The mechanical properties of the aviation kerosene gels with hydroxypropyl cellulose as a gelator are studied by using a soft-solid tester. It is found that the contents of the components excepting the solvent and the gelator, including surfactants, stabilizers and other additives influence the yield stress of the gels significantly. The yield stress increases along with increasing the concentration of the gelator or that of the surfactant, OP-10. Introduction of the stabilizer C accelerates the formation of the gels and improves the performance of the gels subject to shear force.

Key words: materials physics; gel; aviation kerosene; hydroxypropyl cellulose; surfactant

(上接 161 页)

Study on the Stability of Keeping Silicon Type Delay Composition in Storage and of Silicon Powder Surface

WANG Zhi-xin¹, LI Guo-xin¹, LAO Yun-liang¹, LI Hao²,
WANG Lin-lin², WANG Li-na², WANG He²

(1. LAB of Prevent and Control of Explosion Disaster, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

2. Military Representative Office of No. 474 PLA Stationed in Fushun, Fushun 113003, China)

Abstract: By analyzing the storage rules of silicon type delay composition and characterizing the surface oxidation film of silicon powder under different conditions by Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (ESCA), it was concluded that the ultimate reason for the drift of delay time of this composition was the generation of oxidation film between the combustible agent and the oxidation agent during the course of storage, and the delay time was prolonged. By increasing the grind time of silicon powder, the delay precision of this composition was improved. With the method of high-temperature accelerated aging, the diffusing dynamic balance of interface between the combustible agent and the oxidation agent achieved, then the delay precision and the storage stability of this composition enhanced.

Key words: analytical chemistry; silicon type delay composition; granularity; oxidation film; accelerated aging test; storage; stability