

文章编号: 1006-9941(2005)06-0389-04

## 无木炭型黑火药研究

崔庆忠, 焦清介, 任 慧

(北京理工大学爆炸灾害预防控制国家重点实验室, 北京 100081)

**摘要:** 以酚酞和氢氧化钾的反应物替代木炭, 通过调整硝酸钾、硫磺、酚酞及氢氧化钾的混合比例对无木炭黑火药配方进行优化设计, 对比研究了普通黑火药与无木炭黑火药在机械感度、静电火花感度、热分解过程及输出特性等方面的差异。研究认为: 无木炭黑火药的机械感度、静电火花感度、爆发点比普通黑火药低, 而且安全性好, 做功能力强, 输出稳定性高。

**关键词:** 军事化学与烟火技术; 黑火药; 点火药; 酚酞

**中图分类号:** TJ55; O69

**文献标识码:** A

### 1 引 言

普通黑火药是由硝酸钾、木炭、硫磺组成的混合物, 其中木炭由优质天然木材在高温下干馏制成。木炭的性能随着木材产地、品种、炭化条件的变化而变化, 在工业生产中经常发生不同批次、不同原料制成的黑火药输出特性波动较大的现象。高新武器装备如航天发动机点火升空、精密弹药的延期点火、火箭子母弹的定点抛射等等都要求点、传火元器件具有高可靠性、在规定的的作用时间范围内保证动作的完成, 要求点火药的输出参数具有高度的重现性。黑火药目前被广泛应用作火工产品的点火药, 国外非常注重黑火药的改性研究, 并已取得一些研究成果<sup>[1-3]</sup>。本研究用酚酞和氢氧化钾的混合物取代木炭, 论述了无木炭黑火药的配方设计及制备技术, 将这种新型点火药与普通黑火药的感度、热分解性能及输出特性进行了对比。

### 2 试验部分

#### 2.1 原材料

硫磺: 一级品, GB2449-81; 硝酸钾: 二级品, GB1918-86; 酚酞: 化学纯, 上海化学试剂公司; 氢氧化钾: 化学纯, 北京化学试剂公司。

#### 2.2 制备工艺

无木炭黑火药的制造工艺流程如图 1 所示。在无木炭黑火药的制造工艺流程中, 酚酞与氢氧化钾的反应产物与硝酸钾/硫磺体系的混合是关键工序, 压药之

后的工序沿用普通黑火药加工工艺。

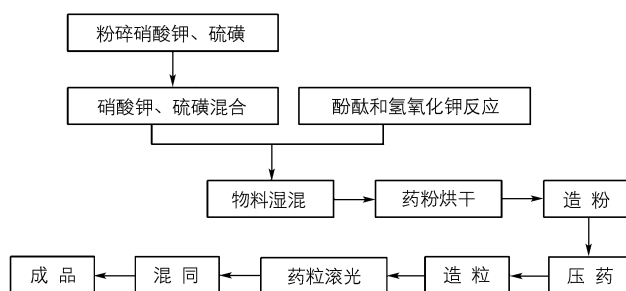


图 1 无木炭黑火药制造工艺流程图

Fig. 1 Process chart of manufacturing charcoal-free black powder

#### 2.3 测试方法

为增强对比效果, 制造无木炭黑火药所用的硫磺、硝酸钾与普通黑火药相同, 本对比实验中两种点火药的粒径范围均控制在 0.30 ~ 0.85 mm 之间。药剂感度、爆发点的测试均遵照国军标<sup>[4]</sup>中有关规定执行。

**热分析:** 采用日本 SHIMADZU 公司产的 DTG-60H 型热分析仪, 铂坩锅, 氮气气氛, 流量为 30 mL · min<sup>-1</sup>, 升温范围为室温 ~ 600 °C, 升温速率为 10 °C · min<sup>-1</sup>, 粉末样品, 样品质量为 (5 ± 0.1) mg。

**燃烧速度:** 将 (0.45 ± 0.05) g 样品压入内径为 7.0 mm 的钢管内, 压药密度为 1.8 g · cm<sup>-3</sup>, 测量药柱燃尽所需的时间。

**p-t 曲线测试:** 将 (1.0 ± 0.1) g 样品放入 100 cm<sup>3</sup> 的密闭爆发器中, 用电阻丝点燃样品, 通过传感器及 p-t 曲线测试仪记录样品燃烧过程的输出特性曲线。

**抛射高度:** 将 (5.0 ± 0.1) g 样品装入抛射弹, 弹丸重 30 g, 垂直地面发射 100 发, 测量弹丸飞行高度。

收稿日期: 2005-06-20; 修回日期: 2005-08-08

基金项目: 国家部委预研项目 (48575070106)

作者简介: 崔庆忠 (1969 -), 男, 高级工程师, 博士研究生, 主要从事火工品及火工药剂的研究。e-mail: cqz1969@bit.edu.cn

### 3 结果与讨论

#### 3.1 组分与配方确定

理论上分析,木炭的替代物应具有与木炭相似的结构或性能<sup>[5]</sup>。木炭的主要成分是多苯环类化合物(化学简式为:  $C_{12}H_4O_2$ , 活性碳含量: 74% ~ 76%), 酚酞属稠环类化合物(结构式:  $C_{20}H_{14}O_4$ , 碳含量: 75.5%), 二者具有相似的活性碳含量。由于酚酞中含有羟基, 用其制得的点火药火焰感度与普通黑火药相差甚远, 且长贮性能不稳定, 因此在酚酞与硫磺、硝酸钾预混之前在酚酞中先加入少量氢氧化钾得到酚酞钾盐, 实验结果证实酚酞钾盐与木炭有着相似的燃烧性能, 可以替代木炭作为点火药中的可燃剂。

本文基于最小自由能原理<sup>[6]</sup>对酚酞、氢氧化钾的理论加入量进行了计算。比照普通黑火药的成份比例, 在无木炭黑火药配方设计时, 将硝酸钾: 硫磺: 酚酞钾盐 = 75: 10: 15(质量比)作为初始值代入程序进行计算, 以输出特性参数为目标函数, 通过多次迭代, 最终得到无木炭黑火药的理论配比为: 硝酸钾: 74% ~ 75%; 硫磺: 9% ~ 10%; 酚酞: 16% ~ 17%; 氢氧化钾(外加): 2.0% ~ 2.8%。据此选取若干配方, 测试不同组分点火药的火焰感度及输出特性, 结果列于表1。从表1中可以看出, 成份配比变化时, 点火药火焰感度、输出压力及压力成长时间变化不大, 其中7<sup>#</sup>、8<sup>#</sup>药剂的性能测试数据与普通黑火药测试结果最为接近。因此在以下对比实验中选用8<sup>#</sup>配方, 即: 硝酸钾 74.8%、硫磺 9.0%、酚酞 16.2%、氢氧化钾(外加)1.9%。

表1 无木炭黑火药的火焰感度及输出性能

Table 1 Flame sensibility and output property of charcoal-free black powder

No.	proportion/%				flame sensibility/cm	<i>p-t</i> parameters	
	KNO <sub>3</sub>	S	C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	KOH (extra)		<i>p<sub>m</sub></i> /MPa	<i>t<sub>m</sub></i> /ms
1	70.0	9.2	20.8	3.0	9.4	2.29	30.6
2	71.9	9.5	18.6	2.8	9.5	2.34	35.6
3	72.7	9.6	17.7	2.5	9.5	2.39	28.5
4	73.6	10.4	17.0	2.4	9.7	2.40	30.7
5	73.8	8.3	17.9	2.5	9.6	2.42	32.0
6	74.0	9.8	16.2	2.2	10.5	2.47	35.6
7	74.6	8.7	16.7	2.7	12.0	2.51	27.2
8	74.8	9.0	16.2	1.9	10.5	2.66	30.6
9	76.0	8.2	15.8	2.2	9.6	2.22	32.0
10	ordinary black powder				11.6	2.58	55

#### 3.2 感度对比

参照国军标<sup>[4]</sup>的有关试验方法, 对普通黑火药和

8<sup>#</sup>配方火药的机械感度、静电火花感度及爆发点进行了测试, 结果见表2。

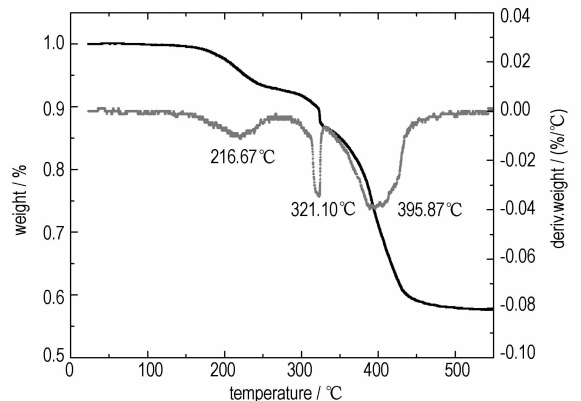
表2 无木炭黑火药与普通黑火药感度对比  
Table 2 Comparison of sensitivity of charcoal-free black powder and black powder

items	ordinary black powder	charcoal-free black powder
	friction sensitivity/%	28
impact sensitivity/%	28	14
flame sensitivity/cm	11.6	11.2
static sensitivity/V	3071.4	4583
blast temperature /°C	330	370

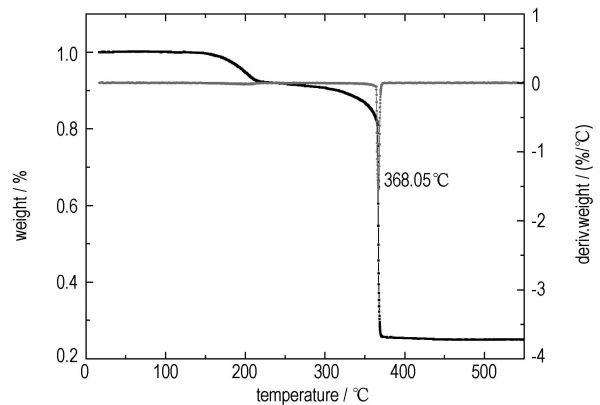
从表2可见, 无木炭黑火药的火焰感度、爆发点接近普通黑火药, 而摩擦感度、撞击感度和静电火花感度都明显低于普通黑火药, 总体评价无木炭黑火药较为钝感, 在保证其正常触发的前提下, 将酚酞钾盐代替木炭之后, 能有效提高点火药在装配、运输、制造中的安全性。

#### 3.3 热分解机理研究

图2是黑火药与无木炭黑火药的TG-DTG曲线。



(a) black powder



(b) charcoal-free black powder

图2 黑火药和无木炭黑火药的TG、DTG曲线

Fig. 2 TG-DTG curves of charcoal-free black powder and black powder

由图 2(a) 可见, 在匀速温升过程中, 黑火药主要有三个放热过程, 分解反应的峰温度分别为 216.67, 321.10, 395.87 °C, 且峰温面积依次增大, 说明放热量逐渐增大。参照文献[7], 笔者认为: 216.67 °C 附近较小的热分解是木炭中低熔点成分气化造成的; 321.10 °C 附近的反应是木炭气化后的活性基团与硝酸钾、硫磺进行的预反应, 从 DTG 曲线可以看出这个反应发生较快, 峰形较陡; 在 395.87 °C 附近木炭完全气化, 三组分发生强烈气相反应, 宏观上表现为黑火药的爆燃。分析图 2(b) 可见, 无木炭黑火药的热失重分两个阶段, 第一个失重峰很小, 发生在 160~200 °C, 失重量不到 8%; 第二个失重过程非常明显, 自 270 °C 开始一直持续到 370 °C 左右, 失重量超过 50%, 说明热分解反应非常激烈, 相应地 DTG 曲线出现尖锐的突变。与天然木炭相比, 酚酞结构一致性好, 几乎没有中间反应过程, 无木炭黑火药的燃爆易于控制, 有利于实现输出一致性。将热分析数据与感度实验结果进行对照, 从中可以发现二者存在一定联系: 图 2(a) 中最大放热峰始于 330 °C, 图 2(b) 中最大失重在 370 °C 附近, 两种点火药的爆发点位于热分解最剧烈的温度范围; 另外根据热分解历程可以解释两种点火药感度变化, 普通黑火药存在三个放热反应, 而无木炭黑火药体系没有预反应, 初始激发能量增强, 因而后者感度较低。

### 3.4 输出性能研究

依据黑火药实际使用状况, 结合测试条件, 对普通黑火药和无木炭黑火药的输出性能进行了对比。分别考核了两种点火药的燃烧速度( $u$ )、做功能力及输出压力峰值( $p$ )和压力成长时间( $t$ )。笔者分别测试两种质量相同、密度相同的点火药柱的燃烧时间来对比二者的燃烧速度及测试相同质量点火药对抛射弹的抛射高度( $H$ )来衡量其做功能力; 测试密闭容器内点火药的  $p-t$  曲线对比输出特性参数。实验结果列于表 3。

从表 3 可以看出, 无木炭黑火药的燃烧速度较慢, 从微观角度分析, 木炭是多孔结构的物质<sup>[8]</sup>, 比表面积大, 三成分接触充分, 起始反应阶段体系的热量损失少, 从预反应到加速反应的转化速度快, 因而燃烧速度较快; 而无木炭黑火药中没有多孔结构的成分, 初始反应只能在界面间进行, 热量从反应区向预热区的传递速度慢, 因而燃烧速度慢。从密闭条件的燃烧压力及其成长时间可以看出, 无木炭黑火药燃烧压力高, 最大压力的成长时间短, 这是因为无木炭黑火药燃烧后生成的低分子量气体产物多, 比容大, 做功能力强; 而木炭的杂质中含有重金属成分(约 7% 左右)<sup>[9]</sup>, 燃烧

后固体产物含量高, 比容小, 做功能力弱, 这一点从抛射高度试验中可以得到验证。另外, 从抛射高度试验还可看出, 无木炭黑火药的输出一致性好, 100 发抛射试验的标准偏差为 0.58, 而黑火药的输出稳定性明显低于无木炭黑火药。

表 3 无木炭黑火药与普通黑火药输出特性对比

Table 3 Comparison of output property of charcoal-free black powder and black powder

items	ordinary black powder	charcoal-free black powder
$u / s \cdot 0.45 g^{-1}$	0.87	1.38
$p / MPa$	2.58	2.66
$t / ms$	55	30.6
$H_{ave} / m$	100	130
$H_{max}(H_{min}) / m$	126(72)	148(123)
$S$	2.62	0.58

Note:  $H_{ave}$ , average shoot height;  $H_{max}$  and  $H_{min}$  is maximum and minimum shoot height respectively;  $S$ , standard deviation.

## 4 结论

无木炭黑火药的机械感度、静电火花感度、爆发点比普通黑火药低, 提高了制造和使用过程的安全性; 无木炭黑火药的反应过程简单, 燃烧速度慢, 但达到最大压力时间短, 做功能力强, 输出稳定性高, 可代替黑火药作点火药、抛射药使用。

### 参考文献:

- [1] Wise S, Sasse R. Organic substitutes for charcoal in BP-type formulations [A]. Proceedings of the 19th JANNAF Combustion Meeting [C], 1982; 305-310.
- [2] Weber A B, Montclair N J. Red powder articles and compositions [P]. USP 5425310, 1995.
- [3] Blau R J, Schaefer R A, Miller J D, et al. Moisture-resistant black powder substitute compositions and method for making same [P]. USP 0072501 A1, 2005.
- [4] GJB1047-2004. 黑火药试验方法 [S]. GJB1047-2004. Method for testing of black powder [S].
- [5] Rose J E. The role of charcoal in the combustion of black powder [J]. *Journal of Ballistics*, 1988, 171: 543-562.
- [6] 曹锡章, 肖良质. 无机热力学 [M]. 北京: 科学出版社, 1997. CAO Xi-zhang, XIAO Liang-zhi. Thermodynamics of Inorganic Compounds [M]. Beijing: Science Press, 1997.
- [7] Turcotte R, Fouchard R C, Turcotte A M, et al. Thermal analysis of black powder [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2003, 73: 105-118.
- [8] Beall F C. Effects of carbonization temperature on charcoal from some tropical trees [J]. *Bioresource Technology*, 1996, 57: 91-94.
- [9] Brown M E, Rugunanan R A. A thermo-analytical study of the pyro-technic reactions of black powder and its constituents [J]. *Thermo-chimica Acta*, 1998, 134: 413-418.

## Study on Charcoal-free Black Powder

CUI Qing-zhong, JIAO Qing-jie, REN Hui

(State Key Laboratory of Prevention and Control of Explosion Disasters, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

**Abstract:** Through modifying proportions of potassium nitrate, sulfur, phenolphthalein and potassium hydrate, formula of charcoal-free black powder is optimized by replacing charcoal with reactant of phenolphthalein and potassium hydrate. Properties between ordinary black powder and charcoal-free powder are compared, including mechanical sensitivity, static electricity sensitivity, thermal decomposition process and output capacity. The results indicate that the mechanical sensitivity, static electricity sensibility and ignition temperature of charcoal-free black powder is lower than that of ordinary black powder, and the safety ability, working capacity and output stability of charcoal-free black powder is higher than that of ordinary black powder.

**Key words:** military chemistry and pyrotechnics; black powder; ignition powder; phenolphthalein

(上接 386 页)

## Desensitizing Technique of Ammonium Nitrate

LI Yong-xiang, YAN Yong-yong, CAO Duan-lin, WANG Jian-long

(Department of Chemical Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

**Abstract:** Ammonium nitrate is modified by adding anti-explosion agent to reduce its impact sensitivity. According to thermal decomposition of AN and hot-spot theory, six chemical materials such as  $ZnO$ ,  $(NH_2)_2CO$ ,  $Na_2HPO_4$ , camphor,  $Mg_2(OH)_2CO_3$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $NH_4NO_3$  were selected as components of anti-explosion agents. Modified AN were prepared by adding these chemical materials to formulate industrial explosives. The impact sensitivity of these explosives at drop height of 65 cm with 10 kg drop hammer was tested. Results show that comparing with the pure explosion in which has no additive, when 5% anti-explosion agent  $ZnO/Na_2HPO_4/Mg_2(OH)_2CO_3 = 33/34/33$  are added in system, the impact sensitivity can be decreased from 88% to 24% and the impact sensitivity also declines with the decrease of hardness and stacked density of modified AN. The same result can be obtained by slow crystallization method.

**Key words:** applied chemistry; ammonium nitrate (AN); additive; impact sensitivity; anti-explosion agent

(上接 388 页)

## 分光光度法测定 KP-KClO<sub>4</sub> 点火药中苦味酸钾含量

陈春淳, 张同来, 张建国, 陈红艳

(北京理工大学爆炸灾害预防与控制国家重点实验室, 北京 100081)

**摘要:** 根据苦味酸钾(KP)水溶液呈亮黄色和  $KClO_4$  水溶液呈无色这一特点, 用分光光度法测定了 KP- $KClO_4$  点火药中 KP 的含量, 讨论了测试条件, 研究了苦味酸钾的吸光度与百分含量的关系。结果表明: 测定 KP- $KClO_4$  点火药中 KP 含量的方法简便, 可行, 使用该方法得到的实验结果的不确定度和误差分别为 0.2% 和 1.3%。

**关键词:** 分析化学; 分光光度法; KP- $KClO_4$  点火药; 苦味酸钾(KP)

中图分类号: TJ55; O65

文献标识码: A