

文章编号: 1006-9941(2007)02-0144-04

粘合剂对钨系延期药燃速的影响

许俊峰, 彭加斌, 王秀芝, 张周梅, 张 晔

(陕西应用物理化学研究所, 陕西 西安 710061)

摘要: 为了研究粘合剂对钨系延期药燃速的影响,用硝化棉和聚四氟乙烯对相同配方的延期药分别进行造粒,测定了这两种延期药在常温(20 ℃)和高温(120, 160, 180 ℃)下的延期时间和燃速,结果表明,以硝化棉为粘合剂造粒的延期药(A)在上述温度下的平均燃速分别是以聚四氟乙烯为粘合剂造粒延期药(B)平均燃速的 2.2 倍、2.3 倍、3.3 倍和 4.8 倍,并且延期药 B 的燃速随温度升高而加快的幅度较小;延期药 A 在 180 ℃ 的延期时间仅为常温的 36%,延期药 B 在 180 ℃ 的延期时间是常温的 77%。

关键词: 应用化学; 延期药; 钨系延期药; 粘合剂; 燃速

中图分类号: TJ45

文献标识码: A

1 引 言

钨系延期药是目前应用非常广泛的慢燃速延期药,它不仅使用在军品上,还越来越多地使用在民用爆破器材上。国内外已对它进行了比较深入的研究^[1~4],诸如:药剂各成分含量变化对燃速的影响;钨粉的粒度、装药密度、延期体的结构设计、添加剂及点火能量对其燃速和精度的影响;钨系延期药预点火反应等等。但延期药造粒用的粘合剂对其燃速影响的专题研究报道甚少。

本文选用硝化棉和聚四氟乙烯两种不同的粘合剂,对相同配方的钨系延期药进行造粒,研究了这种延期药在高、低温下的燃速随粘合剂的不同而变化的规律。

2 实 验

2.1 原材料

钨粉(W): 株洲硬质合金厂,规格 FW-1,平均粒度为 6.8 μm(费氏法);高氯酸钾(KClO₄): 化学纯,上海试剂厂二分厂,球磨后过 360 目筛;铬酸钡(BaCrO₄): 分析纯,西安化学试剂厂,球磨后过 140 目筛;添加剂: 氟化钙和二氧化硅等;粘合剂: 硝化棉与聚四氟乙烯。

2.2 延期药的制备

本实验钨系延期药的配方: W/KClO₄/BaCrO₄ = 42/8/50(质量比),外加一定量的添加剂。按比例准确称取总重为 1000 g 的上述原料,充分混合后,过 100 目筛 5 遍,形成均匀墨绿色粒状延期药粉末。再分别用外加占延期药总量 1.5% 的硝化棉与聚四氟乙烯造

粒。过筛,取 50 目筛下物,70 目筛上物。在真空干燥箱烘干 3 h,最后存放在干燥器中待用。将用硝化棉为粘合剂造粒的延期药记为延期药 A,用聚四氟乙烯为粘合剂造粒的延期药记为延期药 B。

2.3 延期体制作

将制备好的两种延期药 A 和 B,分别压制成若干个规格为 Ø6.0 mm × 3.5 mm 的小药柱。然后将若干个预制好的小药柱按一定顺序装入钢质延期管壳中,管长 65 mm,延期管壳的内径与药柱的外径相配合。最后在其两端分别装有火帽、点火药、过渡药、输出药等。过渡药是由延期药和点火药按一定的比例混合而制得。输出药成分是 Ti 和 KClO₄,装在延期体的末端,产生爆炸声作为延期终止信号。本实验所用的延期体由 13 个药柱组合。延期体的具体结构如图 1 所示。

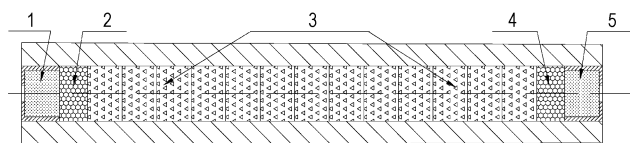


图 1 延期体结构示意图

1—点火药, 2,4—过渡药, 3—延期体, 5—输出药

Fig. 1 Diagram of the delay element structure

1—ignitor, 2,4—transition charge,

3—delay composition, 5—output charge

2.4 延期时间测定

采用秒表手工计时,将待实验的延期体放入撞击发火装置,当击针击发火帽时,秒表开始计时,以听到输出药的爆炸声为止。此时间间隔就是延期体的延期时间。

2.5 延期药燃速计算

延期药的燃速 u 可采取公式 $u = l/t$ 计算,式中, l

收稿日期: 2006-07-03; 修回日期: 2006-10-19

作者简介: 许俊峰(1980-),男,读硕士研究生,主要从事石油射孔应用技术的研究。e-mail: xj2040@126.com

为延期药柱的长度, mm; t 为延期时间, s。

3 实验结果与分析

3.1 实验结果

在常温(20 ℃左右)下,对装有延期药 A 和装有延期药 B 的两种延期体各 10 发进行点火延期实验。然后将装有延期药 A 和装有延期药 B 的两种延期体各 30 发,在不同高温(120,160,180 ℃)下,各取 10 发连续放置 48 h,然后在相应高温下对它们分别进行点火延期实验,其结果见表 1。

从表 1 可以看到,不同性质的粘合剂对延期药燃速的影响程度有着较大的差别:在常温和高温(120,160,180 ℃)下,延期药 A 的平均燃速分别是延期药 B 燃速的 2.2 倍、2.3 倍、3.3 倍和 4.8 倍;延期药 A 在 180 ℃下的平均燃速是其常温下燃速的 2.8 倍,其延期时间仅为常温的 36%,而延期药 B 在 180 ℃下的平均燃速是其常温下燃速的 1.3 倍,其延期时间为常温的 77%。因此,不论使用何种粘合剂,钨系延期药在高温下的平均燃速要明显高于其常温下的燃速,但使用聚四氟乙烯作粘合剂,能有效降低钨系延期药燃速随温度升高而加快的幅度,可见,使用不同的粘合剂,对延期药的性能产生较大的影响,这对延期药在高、低

温度下的使用研究大有意义。

3.2 不同粘合剂影响钨系延期药燃速的机理初探

把表 1 的实验结果绘制成曲线(见图 2),从中可得出:①不论在常温或高温下,延期药 A 的平均燃速要比延期药 B 的平均燃速快;②延期药 A 的燃速随温度升高而增加的幅度显著高于延期药 B。这些现象可以从以下几个方面加以解释。

众所周知,在延期药中加入粘合剂,其主要目的是为了造粒,增加其流散性;但同时,它对延期药有一定的钝化作用,即降低延期药的燃速和机械感度以及改善延期药的理化安定性^[2]等。由于加入粘合剂的种类不同,因而对延期药的影响程度也有一定差别。

从热稳定性方面看,硝化棉的热稳定性远不如聚四氟乙烯,有关资料显示^[5,6]:硝化棉的热分解温度在 200 ℃左右,而聚四氟乙烯的热分解温度在 410 ℃以上。从它们热分解反应放出的热量来看,硝化棉的分解热焓为 $-2402.6 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$,减去熔化焓 $119.0 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$,其分解时放出的热量为 $2283.6 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$,是典型的含能材料。而聚四氟乙烯,由于其分子结构的超稳定性^[6,7],分解时放出的热量略为负值,为典型的耐温、耐热有机材料。

根据燃烧理论,一个完整的燃烧过程应包括预点火反应和燃烧过程。国内外许多学者都对钨系延期药

表 1 延期药 A 和延期药 B 在不同温度下的实验结果

Table 1 Experimental results of the delay composition A and delay composition B at different temperatures

composition		20 ℃										average	standard deviation
A	delay time /s	39.08	36.98	38.43	37.68	39.23	37.30	38.08	36.28	39.93	37.31	38.03	1.1379
	burning rate/ mm · s ⁻¹	1.38	1.46	1.40	1.43	1.38	1.45	1.42	1.49	1.35	1.45	1.42	0.0430
B	delay time /s	87.32	86.30	82.42	88.38	85.29	80.61	82.42	84.31	81.50	85.29	84.38	2.5859
	burning rate/ mm · s ⁻¹	0.62	0.63	0.65	0.61	0.63	0.67	0.65	0.64	0.66	0.63	0.64	0.0185
composition		120 ℃										average	standard deviation
A	delay time /s	34.21	32.45	33.18	31.69	34.08	32.63	34.01	34.82	33.50	35.17	33.57	1.0989
	burning rate/ mm · s ⁻¹	1.58	1.66	1.63	1.70	1.58	1.66	1.59	1.55	1.61	1.54	1.61	0.0531
B	delay time /s	78.01	77.46	78.66	77.55	75.78	79.90	77.19	77.74	81.87	78.75	78.29	1.6633
	burning rate/ mm · s ⁻¹	0.69	0.70	0.69	0.70	0.71	0.68	0.70	0.69	0.66	0.69	0.69	0.0144
composition		160 ℃										average	standard deviation
A	delay time /s	21.50	21.73	21.90	22.07	22.42	23.16	20.77	21.57	22.07	21.60	21.88	0.6295
	burning rate/ mm · s ⁻¹	2.51	2.48	2.47	2.45	2.41	2.33	2.60	2.50	2.45	2.50	2.47	0.0705
B	delay time /s	72.75	71.80	74.09	73.19	74.64	72.06	72.23	73.55	74.36	71.21	72.99	1.1651
	burning rate/ mm · s ⁻¹	0.74	0.75	0.73	0.74	0.72	0.75	0.75	0.73	0.73	0.76	0.74	0.0118
composition		180 ℃										average	standard deviation
A	delay time /s	13.42	13.55	13.16	13.90	14.05	13.41	13.87	13.47	13.19	13.61	13.56	0.2984
	burning rate/ mm · s ⁻¹	4.02	3.98	4.10	3.88	3.84	4.02	3.89	4.01	4.09	3.97	3.98	0.0872
B	delay time /s	64.33	66.76	64.03	64.92	67.22	66.10	63.06	65.02	65.51	63.43	65.04	1.3787
	burning rate/ mm · s ⁻¹	0.84	0.81	0.84	0.83	0.80	0.82	0.86	0.83	0.82	0.85	0.83	0.0183

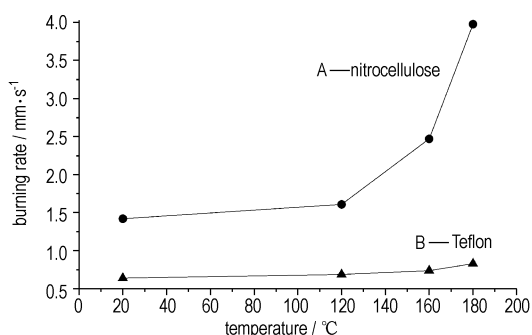


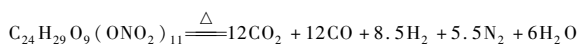
图2 延期药 A、B 燃速随环境温度的变化趋势

Fig. 2 The trends of the burning rate of the delay composition A and B with the temperature rising

的燃烧机理进行了系统的研究,其中,王志朋等人^[4]对钨系延期药预点火反应机理进行了较为详细的研究,认为在延期药发生燃烧前,延期药受到外界能量的刺激后,会发生预点火反应,不过,其反应速度很慢,反应温度较低,属于纯固相反应。根据固相反应有关理论,可计算出 KClO_4 的体积扩散温度为 162 °C 左右,也就是说, KClO_4 在此温度下,与钨粉发生了体积扩散,并且通过体积扩散与钨粉发生化学反应,从而放出热量。当体系温度达到 410 °C 时, KClO_4 分解反应速度达到最大,同时放出的热量很多,体系发生了较为剧烈的反应,继而便出现了稳定的燃烧反应。

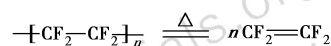
加入不同性质的粘合剂时,它们将对延期药燃速产生不同程度的影响。当粘合剂为硝化棉时,其热分解温度较低(200 °C 左右),且反应放出的热量多,燃烧区的温度在 1400 °C 以上,加之钢管导热系数远大于钨系延期药,因而在钢管附近的硝化棉较快达到其热分解温度,发生分解反应,放出大量的热,进而促进 KClO_4 的热分解,提高延期药的燃速。当粘合剂为聚四氟乙烯时,其分解温度(410 °C 以上)较高,与 KClO_4 的分解温度相当,与 KClO_4 几乎是同时发生热分解,放出的热量略为负值,降低了延期药的燃速。

影响延期药燃速的另一重要因素是燃烧压力。我们知道,环境气压对燃速的影响,因延期药的种类而异,绝对不产生气体的延期药其燃速是不受气压影响的,但一般微气体延期药都有少量的气体生成^[8]。例如,氧化剂分解放出的氧,粘合剂燃烧后产生的气体等,均会产生一定的燃烧压力,影响延期体的燃速。本实验使用的两种粘合剂,燃烧分解出的气体量差别较大。实验中使用的硝化棉(13.54% N),其燃烧反应方程式^[9]:



由此计算,每克硝化棉产生的气体量约 0.04 mol。

而实验中使用的聚四氟乙烯,根据化学热力学理论分析,其分解反应方程式可能为:



由此计算,每克聚四氟乙烯产生的气体量约 0.01 mol。

因此,在其它条件相同的情况下,单位质量的硝化棉燃烧产生的气体压力约为聚四氟乙烯的 4 倍。根据燃速随环境气体压力变化关系式^[8]可知,延期药的燃速随燃烧压力增大而增大。

综合上述分析,认为延期药 A 的平均燃速比 B 快。

根据化学动力学理论,当环境温度接近于硝化棉的热分解温度时,其活化能变得较小,绝大多数分子处于活化状态,易于发生反应,于是分解速度大幅度提高,从而大大地加快了延期药的燃速。因此,在高温环境下延期药 A 的燃速增加幅度较大。同理,延期药 B 的燃速在高温下增幅较小。

4 结论

钨系延期药,选用硝化棉和聚四氟乙烯分别造粒时,其燃速随粘合剂性质不同而发生变化。常温、高温下,以硝化棉为粘合剂造粒的延期药其平均燃速要高于以聚四氟乙烯为粘合剂造粒的延期药;以硝化棉为粘合剂造粒的延期药,其燃速随温度升高而增加的幅度显著高于以聚四氟乙烯为粘合剂造粒的延期药。这对慢燃速延期药的使用研究(尤其在较高的环境温度下),具有一定的启示和指导意义。

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.
WU You-cheng, SONG jing-pu. Technology of delay compositions: A review[J]. *Explosive Materials*, 2000 29(2): 23-27.
- [2] 刘自翎, 蒋荣光. 工业火工品[M]. 北京: 兵器工业出版社, 2003.
- [3] 李俊安, 劳允亮. 点火—延期药界面能量匹配与延期精度[J]. 火工品, 1995(1): 15-18.
LI Jun-an, LAO Yun-liang. The energy match and delay precision of ignition—delay composition interface[J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 1995(1): 27-30.
- [4] 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(2): 19-22.
WANG Zhi-peng, LAO Yun-liang. Study on the preignition reaction mechanism of tungsten type delay composition[J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 1996, 4(2): 19-22.
- [5] 董海山, 胡荣祖, 姚朴, 等. 含能材料热谱集[M]. 北京: 国防工业出版社, 2002.
- [6] 龚云表, 石安富. 合成树脂与塑料手册[M]. 上海: 上海科技出版社, 1993.

[7] 马世昌. 基础化学反应[M]. 西安: 陕西科技出版社, 2003.

[9] 董师颜, 张兆良. 固体火箭发动机原理[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 1996.

[8] 蔡瑞娇. 火工品设计原理[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 1999.

Effects of the Binding Agents on the Burning Rate of the Tungsten Delay Composition

XU Jun-feng, PENG Jia-bin, WANG Xiu-zhi, ZHANG Zhou-mei, ZHANG Ye

(Shann-xi Applied Physics-Chemistry Institute, Xi'an 710061, China)

Abstract: To study the effects of the binding agents on the burning rate of the tungsten delay composition, two delay compositions in bound form were made with nitrocellulose and Teflon separately. An experiment on the two delay compositions was carried out and their delay time at room temperature and high temperatures (120, 160, 180 °C) were obtained. The results show that the burning rate of the composition with nitrocellulose as binding agent is much faster than that of the composition with Teflon as binding agent. When the temperature rises, the burning rate of the composition with nitrocellulose as binding agent increase rapidly while the burning rate of the composition with Teflon as binding agent does slowly.

Key words: applied chemistry; delay composition; tungsten type delay composition; binding agent; burning rate

(上接 136 页)

原子发射光谱双谱线法测量半导体桥 (SCB) 等离子体温度

冯红艳, 李艳, 张琳, 吴蓉, 王俊德, 朱顺官

(南京理工大学化工学院, 江苏南京 210094)

摘要: 在原子发射光谱双谱线法的基础上, 设计了含有两个干涉滤光片和光电倍增管双谱线测温系统。仪器的最高的时间分辨率为 0.1 μs 。讨论了不同能量输入条件下 SCB 等离子体的温度和等离子体的存在时间。实验结果表明在电压 24 ~ 32 V, 电容 68 μF 不变的情况下, 等离子体的温度从 2710 K 升高到 3880 K, 等离子体存在时间从 170.7 μs 上升到 283.4 μs 。

关键词: 应用化学; SCB 等离子体; 原子发射光谱法; 温度测定

中图分类号: TJ55; O657.31

文献标识码: A

(上接 143 页)

[3] Bobbio A, Portinale L, Minichino M, et al. Improving the analysis of dependable systems by mapping fault trees into Bayesian networks[J]. *Reliability Engineering and System Safety*, 2001, 71: 249 - 260.

construction of bayesian networks based on fault trees[J]. *Computer Engineering & Application*, 2003, 24: 225 - 228.

[4] 李剑川, 胡莺庆, 秦国军, 等. 基于故障树的贝叶斯网络建造方法与故障诊断应用[J]. *计算机工程与应用*, 2003, 24: 225 - 228.

[5] 蔡瑞娇. 火工品设计原理[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 1999: 177 - 178.

LI Jian-chuan, HU Niao-qing, QIN Guo-jun, et al. Application and

[6] GJB2865 - 97. 火箭和导弹固体发动机点火系统安全性设计准则[S].

Safety Fault Analysis of Igniter Based on FTA and BN

HU Yan-chen^{1,2}, WANG Pei-lan¹, ZHENG Heng³, LI Hao²

(1. State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

2. PLA Military Representative Office in No. 474 Factory, Fushun 113003;

3. School of Management and Economics, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: Bayesian networks(BN) and fault tree analysis(FTA) were compared for safety fault analysis. According to the initiator system, a new method that used FTA & BN to perform fault analysis was proposed. The reasons causing safety fault to the igniter with the method were analyzed as the non-uniform density of delay powder, the sticking of protechnic charge to the internal wall of delay tube and the failure of alarm device, etc. The corresponding solution was established at end.

Key words: safety engineering; initiators; igniter; fault analysis; bayesian networks (BN); fault tree analysis(FTA)