

文章编号: 1006-9941(2007)03-0209-05

$\text{KNO}_3/\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_3/\text{NC}$ 点火药研究

崔庆忠¹, 焦清介², 任 慧², 杨荣杰¹

(1. 北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081;

2. 北京理工大学爆炸科学与技术国家重点实验室, 北京 100081)

摘要: 运用最小自由能原理, 设计了 $\text{KNO}_3/\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_3/\text{NC}$ 体系烟火药配方。从热分解过程、感度、燃烧性能对比等方面探讨了新型药剂代替黑火药使用的可行性。与黑火药相比, 对硝基苯酚点火药的机械、静电感度降低, 增加了制造和使用过程的安全性, 燃烧热增加 57%, 作功能力提高 40%, 改善了其燃烧热力学性能, 在中心传火管中作为主装药使用时, 膛内负压差降至 -20 MPa , 提高了内弹道性能的一致性和发射安全性。

关键词: 军事化学; 黑火药; 点火药; 对硝基苯酚; 表征

中图分类号: TQ562+.1

文献标识码: A

1 引 言

传统的黑火药采用天然木材烧制的木炭, 研究发现黑火药的燃烧性能受到碳含量、挥发份含量、孔隙率和比表面积等因素的影响, 这些因素又受木材的树种、产地、生长年限以及炭化时的窑位等客观条件的制约, 只有经过精挑细选后的木炭原料才能获得高品质的黑火药^[1]。虽然人们始终在尽力优化木炭原料, 但由于对木炭了解不够彻底, 难以形成统一标准, 因此现行的材料标准中仅规定了木材的种类和碳含量, 未对挥发份含量和其它因素予以限制^[2], 导致黑火药输出压力不稳定, 能量不高。因此提高其输出性能一致性的唯一途径就是用化学合成的有机物替代天然木炭。

20 世纪 80 年代开始, 国外学者致力于寻求适宜的有机物取代黑火药中的木炭。经过理论研究和实验摸索, 研究人员普遍认为木炭替代物应具有以下特征: 属多环结构的有机物; 具有较高的碳氢比率; 含有活泼的羟基(或羧基); 易于转化成金属盐。据此可以推断替代物应是染料、酚类的碱金属盐或其混合物。在众多工业有机还原剂中, 研究较多、技术相对成熟的当属多酚及酚酞类有机物^[3,4]。用酚酞和酚酞钾盐取代木炭制成的火药与黑火药相比, 输出特性曲线的变化趋势类似, 燃速也颇为相近^[5]。从国外武器弹药的装备情况^[6]和笔者已有的研究工作可知: 目前酚酞火药仅在低压发射平台上成功取代了黑火药。由于点火能

力较弱, 其综合性能仍达不到黑火药的水平。

本实验以具有含能官能团的酚类化合物——对硝基苯酚($\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_3$)作为木炭的替代物, 以硝化棉(NC)作为燃烧性能调节剂, 通过配方设计、性能表征及点火能力的对比, 研究了 $\text{KNO}_3/\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_3/\text{NC}$ 烟火药体系的感度和燃烧特性, 探讨了以其取代黑火药使用的可行性。

2 配方设计

根据最小自由能原理, 运用 REAL 程序对不同组成 $\text{KNO}_3/\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_3/\text{NC}$ 体系的平衡气相百分数、火药力、爆温及气相产物组成进行了计算, 结果如图 1 所示。

从图 1(a)、(b)、(c)可见, KNO_3 的质量百分数为 44.8% ~ 64.8%, NC 的质量百分数为 4.0% ~ 2.4% 时, 气体生成物最多, 其中 CO 的含量较高; KNO_3 的质量百分数为 47.2% ~ 68.8%, NC 的质量百分数为 3.8% ~ 2.4% 时, 体系的火药力最高; KNO_3 的质量百分数为 64.8% ~ 78.2%, NC 的质量百分数为 2.7% ~ 1.8% 时, 体系的爆温最高。

为了降低气相中 CO 的含量, 减少有毒产物的生成, 在保持体系高爆温的前提下, 应提高 KNO_3 的含量, 使体系氧平衡指数增大。考虑到作为点火药使用时, 应首先保证燃烧体系的爆温和火药力, 当配比为 $\omega\%(\text{KNO}_3) : \omega\%(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_3) : \omega\%(\text{NC}) = (64.8\% \sim 68.8\%) : (32.5\% \sim 28.8\%) : (2.7\% \sim 2.4\%)$ 时, 燃烧体系的火药力、爆温最佳。因此, 本试验以该配比为对硝基苯酚火药的最佳配方。在此配比下, 气相产物约占产物总量的 56.8% ~ 64.2%, 火药力为 330 ~ 360 $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$, 定压爆温为 1600 ~ 1700 K。从图 1(d)可见燃烧气相产物主要由 CO、 CO_2 、 N_2 、 H_2O 组

收稿日期: 2006-09-18; 修回日期: 2006-11-13

基金项目: “十五”国防预研项目(No. 41305070106)

作者简介: 崔庆忠(1969-), 男, 在站博士后, 高级工程师, 主要从事含能材料化学研究。e-mail: cqz1969@bit.edu.cn

成,其中 CO 的含量为 0.4%, CO₂ 的含量为 41.2%, N₂ 的含量为 13.2%, H₂O 的含量为 3.6%。

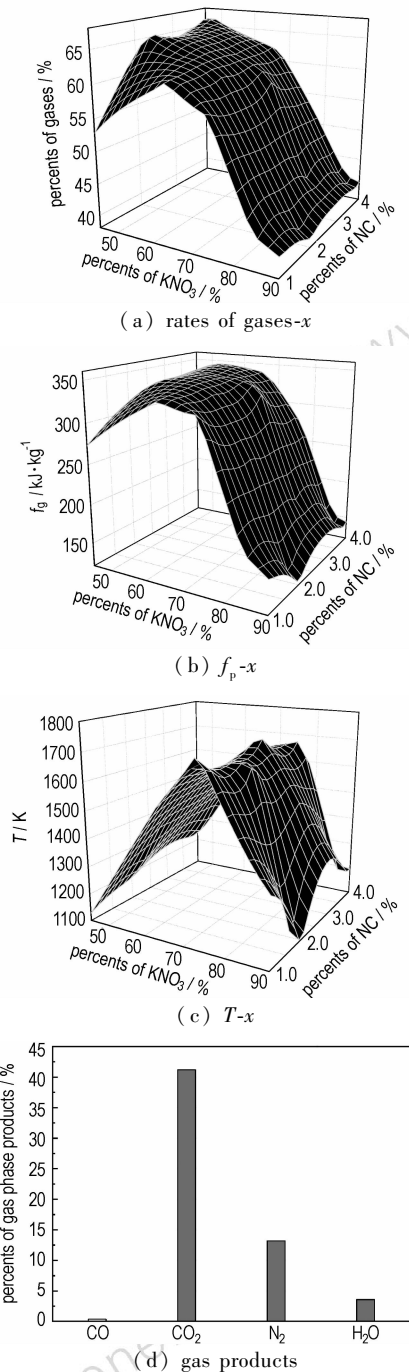


图1 KNO₃/C₆H₅NO₃/NC 烟火药体系的目标函数

Fig. 1 Target functions of KNO₃/C₆H₅NO₃/NC compositions

3 实验部分

3.1 原材料

硝酸钾: 一级品, GB/T1918 - 1998; 硝化棉: 含氮量 12.0%, GJB3204 - 1998; 对硝基苯酚: 化学纯, 上海化学试剂公司。

3.2 测试方法

药剂粒径为 0.40 ~ 0.85 mm, 制备及性能测试按文献[7]中介绍的方法进行。

4 结果与讨论

4.1 热分解过程分析

在等速升温条件下, 测得 KNO₃/C₆H₅NO₃/NC 体系典型的 DSC 和 TG-DTG 曲线如图 2 所示。

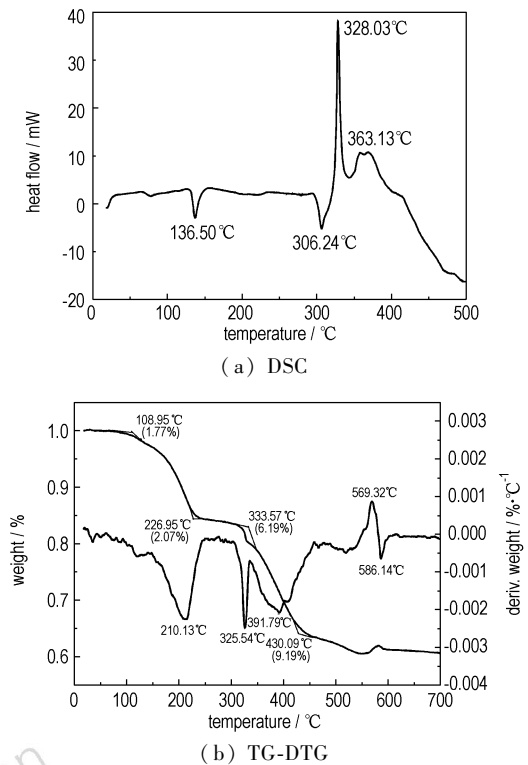


图2 KNO₃/C₆H₅NO₃/NC 的典型 DSC 及 TG-DTG 曲线

Fig. 2 DSC and TG-DTG curves of KNO₃/C₆H₅NO₃/NC compositions

由图 2(a) 可见, KNO₃/C₆H₅NO₃/NC 体系的热分解由两个吸热过程和两个放热过程组成: 第一个吸热峰较小, 峰顶温度为 136.50 °C, 为 KNO₃ 的晶形转化峰; 第二个吸热峰峰形尖锐, 峰顶温度为 306.24 °C, 对应 KNO₃ 的完全熔化过程; 随即进入流动相放热反应过程, 峰顶温度为 328.03 °C; 在 363.13 °C 附近, 出现一个微弱的放热峰, 为气相产物二次燃烧反应^[8]放热峰。

从图 2(b) TG-DTG 的记录图可以看出, 在 108.95 ~ 226.95 °C 之间有一个较强的失重过程, 是 NC 分解引起的, 分解释放的热量同时诱导了 C₆H₅NO₃ 的熔化和非稳态 KNO₃ 发生的固相分解反应, 因此在 DSC 曲线上没有出现明显的热量变化过程。与相同测试条件下黑火药的燃烧放热特征温度(386.40 °C)^[8]相比, 对硝

基苯酚火药放热反应特征温度明显降低,使体系的热感度升高。

4.2 感度及燃烧性能对比

对硝基苯酚火药和黑火药的感度及性能对比试验结果见表 1。

表 1 对硝基苯酚火药性能参数测试结果
Table 1 Sensitivities and burning properties of $\text{KNO}_3/\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_3/\text{NC}$ composition

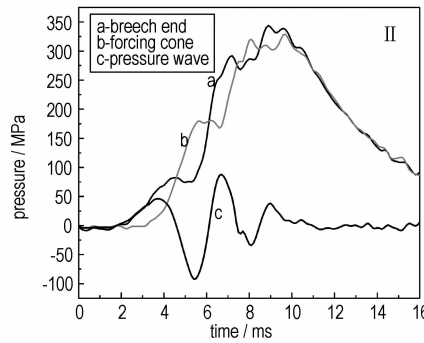
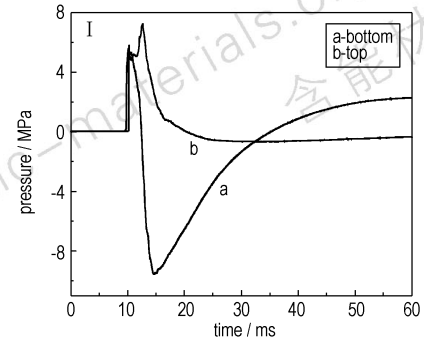
items	black powder	$\text{KNO}_3/\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_3/\text{NC}$ composition
density/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.65 - 1.78	1.64 - 1.84
impact sensitivity/%	20	15
friction sensitivity/%	28	12
electrostatic sensitivity/V	3071.4	8429.0
vacuum stability/ $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$	0.31	0.26
flame sensitivity/cm	32.0	42.3
ignition point/ $^{\circ}\text{C}$	330	270
flame temperature/ $^{\circ}\text{C}$	1060	1313
specific volume/ mL	257	263
combustion heat/ $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$	2160	3397
p_{\max}/MPa	3.20	3.74
t_m/ms	23	17
relative working capability	1.0	1.4

从表 1 可见,对硝基苯酚火药的密度和黑火药基本相当;撞击感度降低约 25%,摩擦感度降低 57%,真空安定性提高约 16%,静电感度降低 2.7 倍,增加了药剂制造、使用和储运过程的安全性;由于反应体系中引入含能基团($-\text{NO}_2$)和燃烧性能调节剂(NC),使药剂的爆发点降低,火焰感度升高,燃烧介质的热力学参数得到改善:火焰温度提高约 30%、气体比容提高约 2%、燃烧热增加 57%、作功能力提高 40%,可代替黑火药作为点火药、抛射药使用。

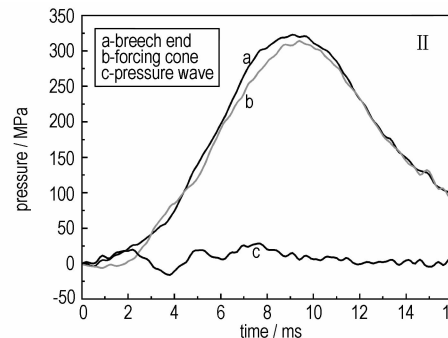
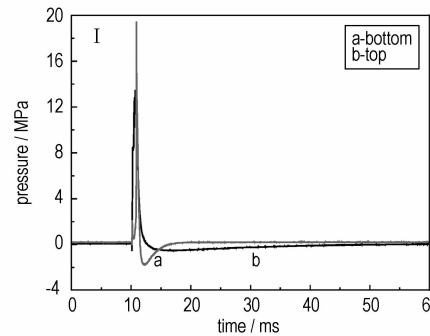
4.3 点火性能对比

中大口径火炮中心点火管的主装药为黑火药,其轴向点火压力的一致性直接影响弹丸内弹道性能的一致性和装药的作功效率^[9]。由于黑火药的轴向点火瞬时性、一致性差,燃烧速度和作功能力不能适应高装填密度装药均匀点火的要求,燃烧过程中极易造成局部点火,形成压力波,严重时发生膛炸并危及武器系统的安全和弹丸的射击精度^[10]。对硝基苯酚点火药的燃烧速度快,输出一致性好,作功能力强,可在一定程度上避免使用黑火药带来的不足。在相同的点火方式和装药结构条件下,对以黑火药和 $\text{KNO}_3/\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_3/\text{NC}$ 为主装药的点火管进行点火过程对比试验,结果如图 3 所示。图 3 中(I)为静态测试数据,a、b 分别

为传火管底部、顶部压力曲线。(II)为原理样炮动态射击试验时的膛底(a)、坡膛(b)、压力波(c)曲线。



(1) black powder



(2) $\text{KNO}_3/\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_3/\text{NC}$ composition

图 3 中心传火管输出特性曲线对比

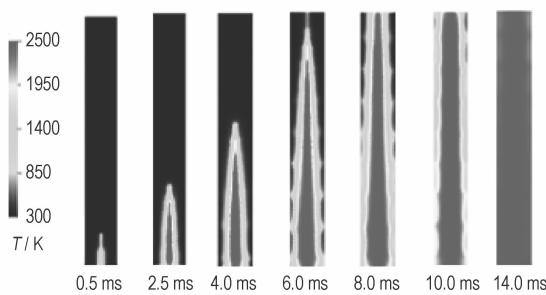
Fig. 3 $p-t$ curves of central tube ignition system

从图 3 可见:用黑火药装填的点火管燃烧一致性差,底部和顶部压力有较大的差异,底部负压差明显。

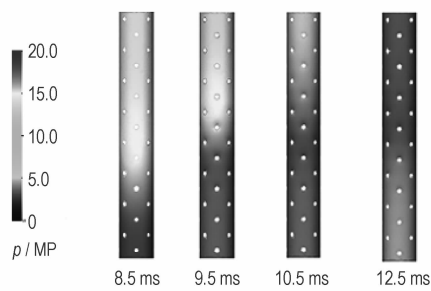
这是由于点火药被引燃后,不能同时点燃点火管内全部装药,造成局部压力过高,使药床在燃烧的同时向低压区移动,已燃烧区域的压力急剧下降,并出现局部负压,导致燃烧波阵面的震荡和不稳定燃烧,随着被挤压药剂燃烧反应的进行,压力迅速升高,并出现二次压力峰,同时负压区压力逐渐升高,直致体系平衡。以 $\text{KNO}_3/\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_3/\text{NC}$ 为主装药的点火管,由于药剂的燃烧一致性好,保持了药床的相对稳定,因而两点的压力基本一致,实现了对装药的均匀点火。

从图3还可以看出:相同装药条件下,装填黑火药的点火管最大负压差达 -100 MPa ,装填 $\text{KNO}_3/\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_3/\text{NC}$ 的点火管膛底与坡膛压力曲线趋势平缓,压力几乎同步增长,没有尖峰与陡变,最大负压差降至 -20 MPa ,是较为理想的内弹道压力曲线。

对以 $\text{KNO}_3/\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_3/\text{NC}$ 为主装药的点火管建立数学模型^[11,12],利用ANSYS-CFX软件对燃烧过程的温度场、压力场进行模拟,结果如图4所示。



(a) 中心点火管燃烧温度场分布模拟结果



(b) 中心点火管燃烧压力场分布模拟结果

图4 中心点火管燃烧过程模拟计算结果

Fig.4 Numerical simulation of central tube ignition system

从图4可以看出:温度场以轴线为中心从底部向轴向、径向扩张,点火后 2.5 ms 点火中心温度达到 2500 K ,沿轴向迅速传播,同时以温度梯度形式向径向传播, 14 ms 后温度场基本达到均匀分布。管体表面压力场的传播从底部向顶部传播,点火后 8.5 ms 底部压力达到 $16\sim 18\text{ MPa}$,并向前加速推进, 12.5 ms 时压

力波到达顶部,此时,点火管轴向压力差约为 2 MPa ,基本实现了均匀输出。

从点火时间、压力峰值、作用过程等方面对比,模拟计算和试验结果都表明以 $\text{KNO}_3/\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_3/\text{NC}$ 为主装药的点火管燃烧一致性好,输出稳定,是较理想的点火药。

5 结论

(1) 和黑火药相比,对硝基苯酚火药具有较低的机械、静电感度和较好的真空安定性,增加了药剂制造、使用和储运过程的安全性;燃烧热增加 57% ,作功能力提高 40% ,可代替黑火药作为点火药、抛射药使用。

(2) 通过模拟弹道炮的试验表明,用对硝基苯酚作主装药的点火管使膛内负压差降至 -20 MPa ,提高了射击安全性和内弹道性能的稳定性。

(3) 对燃烧过程的模拟结果表明,对硝基苯酚点火药燃烧一致性好,传火速度快,火焰温度在点火后 14 ms 达到 2500 K ,并实现了温度场的均匀分布,轴向压力输出在点火后 12.5 ms 达到 $16\sim 18\text{ MPa}$,压力差小于 2 MPa ,基本实现了均匀点火。

参考文献:

- [1] David R, Turner W. Black powder substitute investigation [A]. Proceedings of the 18th International Pyrotechnics Seminar [C], Breckenridge, Colorado, 1992. 925 - 928.
- [2] Method for manufacture of black powder and black powder substitute [P]. PCT/US 98/03810. 1998.
- [3] Wise S, Sasse' R A, David R. Organic substitutes for charcoal in black powder type pyrotechnic formulation [R]. AD-A149312, 1984.
- [4] Charcoal-free black powder type granules and method of production [P]. USP 5,320,691. 1994.
- [5] Freedman F, Sasse' R A. The thermodynamics of real and unreal black powder [A]. 9th International Pyrotechnics Seminar [C], Colorado, 1984.
- [6] Rose J E. Properties of black powder and charcoal [A]. 9th International Pyrotechnics Seminar [C], Colorado, 1984.
- [7] 崔庆忠, 焦清介, 任慧. 无木炭型黑火药研究 [J]. 含能材料, 2005, 13(6): 389 - 392.
CUI Qing-zhong, JIAO Qing-jie, REN Hui. Study on charcoal-free black powder [J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2005, 13(6): 389 - 392.
- [8] Hussain G, Rees G J. Combustion of black powder. Part I: thermo-analytical studies [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 1990, 15(1): 43 - 47.
- [9] 金志明. 现代内弹道学 [M]. 北京: 北京理工大学出版社, 1992.
- [10] 陆欣, 周彦煌. 炮用发射装药中心点火管现状及未来发展 [J]. 弹道学报, 1996, 8(4): 92 - 95.
LU Xin, ZHOU Yan-huang. The current research situation and future development trends about gun propellant igniter [J]. Journal of Ballis-

tics, 1996, 8(4): 92-95.

- [11] 翁春生, 金志明. 一种新型点火系统的膛内射击过程预测[J]. 南京理工大学学报, 1994, (1): 22-27.
WENG Chun-sheng, JIN Zhi-ming. A forecast of the inbored fire cycle with a new type of ignition system[J]. *Journal of Nanjing University of Science and Technology*, 1994, (1): 22-27.

- [12] 张小兵, 袁亚雄, 陈键, 等. 含能材料等离子体点火过程的数值模拟[J]. 南京理工大学学报, 2004, 28(3): 295-298.
ZHANG Xiao-bing, YUAN Ya-xiong, CHEN Jian, et al. Numerical simulation of plasma ignition of energetic materials[J]. *Journal of Nanjing University of Science and Technology*, 2004, 28(3): 295-298.

Study on $\text{KNO}_3/\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_3/\text{NC}$ Type Composition

CUI Qing-zhong¹, JIAO Qing-jie², REN Hui², YANG Rong-jie¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Beijing 100081, China;

2. State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: The equilibrium states of $\text{KNO}_3/\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_3/\text{NC}$ composition were calculated in least free-energy principle. The feasibility of new igniting charge substituting for black powder were discussed from decomposition process, sensitivity and combustion property. Compared with black powder, impact, friction and electrostatic sensitivities of $\text{KNO}_3/\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_3/\text{NC}$ composition decreased obviously. Combustion heat and working capabilities were increased by about 57% and 40%, respectively. Its use in central tube ignition system show that the peak value of in-bore pressure wave is about -20 MPa, and the interior ballistic properties are improved evidently.

Key words: military chemistry; black powder; igniting charge; 4-nitro-phenol; characterization

(上接 200 页)

- [8] 柴涛, 张景林. HMX 粒度、粒度级配对混合传爆药的性能影响的研究[J]. 中国安全科学学报, 2000, 10(3): 71-74.
CHAI Tao, ZHANG Jing-lin. Effect of particle size and gradation of HMX on the shock sensitivity and the output of explosive composition based on HMX[J]. *Journal of Chinese Safety Science*, 2000, 10(3): 71-74.
- [9] 吕春玲, 刘玉存. HMX 粒度对 HMX/F2641 输出能量的影响[J]. 火炸药学报, 2003, 26(4): 64-66.
Lü Chun-ling, LIU Yu-cun. The influence of HMX granularity on the energy output of a PBX HMX/F2641[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2003, 26(4): 64-66.
- [10] 刘玉存, 王建华, 安崇伟, 等. RDX 粒度对机械感度的影响[J].

火炸药学报, 2004, 27(2): 7-9.

- LIU Yu-cun, WANG Jian-hua, AN Chong-wei, et al. Effect of particle size of RDX on mechanical sensitivity [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2004, 27(2): 7-9.
- [11] 胡庆贤. 落锤试验讨论[J]. 火炸药学报, 1998, 21(2): 33-35.
HU Qing-xian. The discussion of drop test [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 1998, 21(2): 33-35.
- [12] 吕春玲, 张景林. 粒度对 HMX 撞击感度的影响[J]. 爆炸与冲击, 2003, 23(5): 472-474.
Lü Chun-ling, ZHANG Jing-lin. Influence of particle size on the impact sensitivity of HMX[J]. *Explosion and Shock Waves*, 2003, 23(5): 472-474.

Preparation and Performance Testing of Ultra-fine PYX

WANG Bao-guo^{1,2}, ZHANG Jing-lin¹, CHEN YA-fang¹

(1. College of Chemical Engineering and Environment, North University of China, Taiyuan 030051, China;

2. State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: In order to improve energy output and impact security of 2,6-bis(picrylamino)-3,5-dinitropyridine (PYX), the micron PYX particle with mean particle diameter of 1.06 μm was prepared with solvent-nonsolvent recrystallization technology. The experiment was carried out with DMF (*N,N*-di-methylformamide) as solvent and distilled water as nonsolvent. Its particle size and distribution were characterized by Scanning Electron Microscope (SEM) and Laser particle size analysis. The results show that fine PYX ignition point of 5 s delay is decreased by 0.98%, its impact sensitivity is reduced by 152.62% and its steel engraving is increased by 9.94%.

Key words: materials science; ultra-fine PYX; recrystallization; energy output; impact sensitivity; ignition point