

文章编号: 1006-9941(2011)02-0180-04

# 硼/超细硝酸钾点火药配方设计及工艺

齐海涛, 张景林, 潘军杰, 王瑞浩

(中北大学化工与环境学院, 山西 太原 030051)

**摘要:** 为研究新型安全点火药配方及制备工艺, 基于典型的硼/硝酸钾(B/KNO<sub>3</sub>)点火药配方, 选用超细硝酸钾对其进行改性, 采用手工混药法进行造粒, 同时添加酚醛树脂或氟橡胶作为粘结剂, 制备出B/KNO<sub>3</sub>造型粉, 并测试了其火焰感度和静电感度。结果表明: 随硝酸钾质量含量的减少, 火焰感度升高, 尤其外加2.5%酚醛树脂粘结剂的B/KNO<sub>3</sub>(50/50)火焰感度最高; 而静电感度则降低, 当B/KNO<sub>3</sub>配比一定时, 添加相同的粘结剂氟橡胶比添加酚醛树脂更钝感。

**关键词:** 军事化学与烟火技术; 硼系点火药; 超细硝酸钾; 火焰感度; 静电感度

**中图分类号:** TJ55; O69

**文献标识码:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.02.013

## 1 引言

点火药在外界初始冲能的作用下能够发生迅速的燃烧反应, 放出大量的热、气体和热的固体残渣, 从而点燃各种火药、烟火药和火工品<sup>[1]</sup>。硼系点火药作为高能点火药, 具有较大的燃烧热和较强的点火能力, 一直是火工药剂研究的热点。陈守文<sup>[2]</sup>用70%的B/KNO<sub>3</sub>(硼/硝酸钾)和30%黑火药组成的新型硼系点火药B1, 提高了某些推进剂和气体发生器的燃速和最大燃烧压力, 但是没有对B/KNO<sub>3</sub>的配比及性质进行研究。成一<sup>[3]</sup>对B/KNO<sub>3</sub>(15/85)的燃烧特性进行了测试, 发现30~60目的B/KNO<sub>3</sub>(15/85)燃烧热最大。随着激光武器和火箭技术的发展, B/KNO<sub>3</sub>点火药的安全可靠性日益突出, 美军标MIL-STD-1901A把B/KNO<sub>3</sub>点火药作为火箭发动机直列式点火系统用典型点火药, WJ2497规范又将B/KNO<sub>3</sub>粒状药按照粒度分为8个等级, 由于其火焰感度较高, 必须加入适量的粘结剂造粒成高能微气体点火药<sup>[4]</sup>。钱小华<sup>[5]</sup>分别对硼粉和硝酸钾的纯度和粒径进行了研究, 发现纯度越高, 点火性能越好, 硼粉和硝酸钾粒径(300目)相当时, 且混合越均匀, 点火性能越好。余明祥<sup>[6]</sup>将B/KNO<sub>3</sub>用于串联战斗部用延时起爆装置, 其装填密度是影响燃烧转爆轰的重要因素, 但未对其组分配比

及粒径进行研究。矢野裕<sup>[7]</sup>研究片状B/KNO<sub>3</sub>的燃速发现, 随着B粒径由5 μm小至50 nm, 其燃速增大, 随B含量增加, 其火焰温度上升, 在25%时达到最大值。永石俊幸<sup>[8]</sup>对B/KNO<sub>3</sub>的热反应性及静电感度进行了研究, 当B含量在30%时, 燃烧热最大, 静电感度最大, 50%发火能在0.1 J左右。叶迎华<sup>[9]</sup>发现B/KNO<sub>3</sub>/酚醛树脂(40:60:0.5)与B/KNO<sub>3</sub>(40:60)相比, 酚醛树脂能明显降低药剂的烧蚀程度, 提高药剂激光点火感度并降低点火延迟时间。基于国内外B/KNO<sub>3</sub>点火药的配方, 本研究通过调整B/KNO<sub>3</sub>配比, 并对不同配比的点火药感度进行测试比较, 以制备新型B/KNO<sub>3</sub>造型粉。

## 2 实验

### 2.1 实验原材料及仪器

主要原材料: B粉(不定形), ( $d_{50} \approx 1.0 \mu\text{m}$ ), 纯度 $\geq 99.0\%$ , 工业一级品, 上海九凌冶炼有限公司; 超细KNO<sub>3</sub> ( $d_{50} = 0.85 \mu\text{m}$ ), 分析纯, 中国兵器工业传爆药性能检测中心实验室; 酚醛树脂、氟橡胶及其所用溶剂均为分析纯。

主要测试仪器: 火焰感度仪, 中北大学自制; JGY-50型静电感度仪, 兵器工业第二一三研究所; GZX-9070MBE鼓风干燥机, 上海博迅实业有限公司。

### 2.2 制备工艺

采用手工混药法将质量比分别为45/55、50/50和55/45的B粉和超细KNO<sub>3</sub>混合, 待混合均匀后, 外加2.5%的粘结剂溶液, 混合1 h或3 h, 烘干即得

收稿日期: 2010-03-19; 修回日期: 2010-06-02

作者简介: 齐海涛(1979-), 女, 在读博士, 从事含能材料细化及表征的研究。e-mail: qihaitao21@163.com

到样品。混合一定时间后,随机抽取若干份等质量样品,用水溶解后,过滤干燥称量 B 粉质量,以检测 B/KNO<sub>3</sub>混合均匀性。

### 2.3 性能测试

采用导火索法进行火焰感度测试,测试步骤按照 GJB5891.25-2006 火工药剂测试方法。

## 3 结果与讨论

### 3.1 配方设计

由零氧平衡可知硼与硝酸钾的理论配方比例,且可燃剂 B 的氧平衡值是 -3.704,氧化剂 KNO<sub>3</sub> 的氧平衡值是 +0.396。所以,计算得到的理论配方比 B 为 9.7%,KNO<sub>3</sub> 为 90.3%。

永石俊幸<sup>[8]</sup>试验发现,B 含量低于 10% 时,不能燃烧,矢野裕<sup>[7]</sup>报告指出 B 含量在 25% 时最高火焰温度达 3000 K,此时生成物 KBO<sub>2</sub>、BN、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> 及单质 B;大量研究结果表明,B 混合比在 20%~30% 时反应热最大。

实验分别按 B/KNO<sub>3</sub> 质量比为 45/50、50/50、55/45 三种配方设计安全点火药。其组分配比及混合均匀性如表 1 所示。由表 1 数据可以看出,随混药时间增加,混合均匀性增加,而 B/KNO<sub>3</sub> 质量比在 50/50 时,其相混均匀性最好,原因可能是 B 粉和超细 KNO<sub>3</sub> 粒径相当,堆积密度也相近,混合性越好。

### 3.2 火焰感度

将一定量的 B/KNO<sub>3</sub> (50/50) 试样置于火焰感度仪中,受导火索一定距离的火焰作用,观察其是否发火,用升降法统计计算其 50% 发火高度,即为火焰感度值。

实验中硼含量不变,分别采用溶剂-非溶剂法细化后的超细 KNO<sub>3</sub> ( $d_{50} \approx 1.0 \mu\text{m}$ ) 和手工研磨后的 KNO<sub>3</sub> ( $d_{50} \approx 50 \mu\text{m}$ )。其火焰感度测试结果如表 2 所示。表 2 数据表明,KNO<sub>3</sub> 粒径的影响归根到底是氧化剂与可燃剂接触表面大小的变化引起药剂反应难易程度的改变。使用细化后的 KNO<sub>3</sub> 更容易混匀,火焰感度较高,点火能力也强。

实验还对不同配比的 B/超细 KNO<sub>3</sub> 的火焰感度进行了测试,添加相同质量分数的粘结剂酚醛树脂和氟橡胶的实验结果见表 3。由表 3 可知,当 B/超细 KNO<sub>3</sub> 的质量配比一定,外加 2.5% 的酚醛树脂配方的火焰感度明显高于氟橡胶。在相同工艺条件下,B/超细 KNO<sub>3</sub> (50/50) 对外界火焰刺激能量作用的敏感度比较大,并且酚醛树脂可以提高点火药的火焰感

度,使其更容易发火。

表 1 不同配比的 B/KNO<sub>3</sub> 手工混合均匀性

Table 1 Uniformity of B/KNO<sub>3</sub> with different mass content by manual mixing

B/KNO <sub>3</sub>	45/55	50/50	55/45
mixing method	manual mixing		
mixing time/h	1.5	1.5	1.5
evenness index/(B%)	38.60	48.50	42.82
mixing time/h	3	3	3
evenness index/(B%)	40.22	50.11	48.67

表 2 不同粒径 KNO<sub>3</sub> 制备 B/KNO<sub>3</sub> (50/50) 的火焰感度

Table 2 Flame sensitivity of B/KNO<sub>3</sub> (50/50) obtained with different particle of KNO<sub>3</sub>

particle size of KNO <sub>3</sub> /μm	≈1.0	≈50
KNO <sub>3</sub> origin	solvent-nonsolvent	manual grinding
PF resin composite/%	2.5	2.5
flame sensitivity H <sub>50</sub> /cm	8.9	6.5
standard error	0.093	0.899

表 3 不同配比 B/超细 KNO<sub>3</sub> 的火焰感度(添加酚醛树脂)和氟橡胶

Table 3 Flame sensitivity of B/ultra-fine KNO<sub>3</sub> with different mass match (PF resin and fluorine rubber as binder)

binder	parameter	B/KNO <sub>3</sub>		
		45/55	50/50	55/45
PF resin	additive content/%	2.5	2.5	2.5
	H <sub>50</sub> /cm	7.8	8.9	7.2
	standard error	0.538	0.093	0.778
fluorine rubber	additive content /%	2.5	2.5	2.5
	H <sub>50</sub> /cm	6.2	8.3	7.2
	standard error	1.040	0.199	0.598

加入粘结剂,一定程度上降低了超细 KNO<sub>3</sub> 的潮解,使 B 与超细 KNO<sub>3</sub> 粘结形成造型粉。当受到外界能量刺激时,反应起始温度比不添加粘结剂时降低而放热量却增大,使药剂更敏感。酚醛树脂的粘结作用,保证了光热化学阶段结束后,凝聚相中保持较高的温度,有助于热化学阶段化学反应的进行,也缩短了药剂热积累过程的时间,药剂的点火延迟时间随之降低。所以,适量的粘结剂会提高 B/超细 KNO<sub>3</sub> 点火药的火焰感度。

### 3.3 静电感度

对不同配比的 B/超细 KNO<sub>3</sub> 点火药进行静电感度测试,结果见表 4。由表 4 可知,B/超细 KNO<sub>3</sub> (50/50) 的静电感度较低,加入酚醛树脂或氟橡胶静电感度相当。

表 4 不同配比 B/超细  $\text{KNO}_3$  的静电感度(添加酚醛树脂)和氟橡胶

Table 4 Electrostatic sensitivity of B/ultra-fine  $\text{KNO}_3$  with different mass match ((PF resin and fluorine rubber as binder)

binder	parameter	B/ $\text{KNO}_3$	
		50/50	55/45
PF resin	additive content /%	2.5	2.5
	I $E_{50}$ /kV	13.2	15.36
	II $E_{50}$ /kV	13.0	15.80
fluorine rubber	additive content /%	2.5	
	I $E_{50}$ /kV	13.91	
	II $E_{50}$ /kV	13.18	

### 3.4 撞击和摩擦感度

为验证 B/超细  $\text{KNO}_3$  (50/50) 的安全性, 对其摩擦感度进行测试, 利用 12 型工具, 5 kg 落锤, 20 cm 落高, 20 法实验均不发火, 表明此配比的 B/超细  $\text{KNO}_3$  比较钝感, 安全性较好。

采用 WM-1 型摩擦感度仪, 摆角为  $(50 \pm 1)^\circ$ , 表压为 2.5 MPa, 进行了 25 发实验测试, 发火率为 60%, 表明其对外界的摩擦作用敏感性较大(此条件为试验摸索条件, 为测试其 50% 发火概率的条件)。

对于点火药来说, 点火药的机理是将需要引燃的药剂局部加热到发火点, 并促使其稳定可靠地燃烧下去, 所以, 其必须具有很强的点火能力, 超细  $\text{KNO}_3$  的加入可与 B 均匀混合并减少 B/超细  $\text{KNO}_3$  (50/50) 的之间的空隙, 在受到外界撞击时, 作用力沿颗粒表面迅速传播, 由于超细粒子比表面积大于普通颗粒, 外力将被分散到更多的表面上, 单位表面承受的作用力减小, 随比表面积的增加, 颗粒具有的表面能也升高, 小颗粒多以团聚体形式存在, 受到外力作用时, 颗粒团聚体的破碎将消耗一部分能量, 使超细颗粒所承受的撞击力强度减弱, 不易形成“热点”, 撞击感度降低。

对于摩擦形成热点主要是因为混合颗粒彼此间发生滑动, 产生摩擦, 形成热点, 但是对于超细粒子来说, 随粒径减小, 摩擦感度并不随之降低, 反而升高, 因为点火药颗粒粒径减小后, 若排除团聚等因素, 比表面积显著增加, 颗粒间接触面积也增大, 在摩擦过程中会产生更多的热量, 很容易发火。

## 4 结论

引入超细  $\text{KNO}_3$  作为 B/ $\text{KNO}_3$  点火药的配方,

并制备出 B/超细  $\text{KNO}_3$  (50/50) 新型点火药。

(1) B/超细  $\text{KNO}_3$  (50/50) 的火焰感度、静电感度比其他配比的点火药要高, 外加 2.5% 的酚醛树脂在一定程度上可提高其火焰感度。

(2) B/超细  $\text{KNO}_3$  (50/50) 的撞击感度较低, 但是摩擦感度相对较高, 为制备新型安全 B/ $\text{KNO}_3$  点火药, 仍需在混药均匀性上进一步改进。

(3) B/超细  $\text{KNO}_3$  质量比 50/50 时, 制备的点火药安全可靠, 但是添加合适的粘结剂及其用量仍待进一步研究。

### 参考文献:

- [1] 蔡瑞娇. 火工品设计原理[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 1999: 258-259.
- [2] 陈守文, 成一, 章文义. 硼系点火药的改性研究[J]. 爆破器材, 2002, 31(6): 15-17.  
CHEN Shou-wen, CHENG Yi, ZHANG Wen-yi. Study on modified b-based igniting compositions [J]. *Explosive Materials*, 2002, 31(6): 15-17.
- [3] 成一, 陈守文. 点火药点火性能的研究[J]. 火工品, 2001(4): 21-22.  
CHENG Yi, CHEN Shou-wen. Study on ignition characteristics of ignition compositions [J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2001(4): 21-22.
- [4] 黄少波, 陈红俊. 某固体火箭发动机用电点火具装药结构设计[J]. 航空兵器, 2008(4): 48-51.  
HUANG Shao-bo, CHEN Hong-jun. Structure design of igniter charge for a solid rocket motor [J]. *Aero Weaponry*, 2008(4): 48-51.
- [5] 钱小华, 左光明, 吴剑, 等. 某电点火具点火药的选择研究[J]. 火工品, 2008(1): 35-38.  
QIAN Xiao-hua, ZUO Guang-ming, WU Jian, et al. Study on the selection of ignition powder for some electric igniter [J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2008(1): 35-38.
- [6] 余明祥, 徐乃成, 王本河, 等. 硼/硝酸钾点火药燃烧转爆轰的应用[J]. 火工品, 2008(6): 15-17.  
YU Ming-xiang, XU Nai-cheng, WANG Ben-he, et al. The application of DDT of B/ $\text{KNO}_3$  ignition powder [J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2008(6): 15-17.
- [7] 矢野裕. B/ $\text{KNO}_3$  点火药的燃速特性[J]. 工业火药, 1988, 49(2): 46-51.
- [8] 永石俊幸, 黑田英司. B/ $\text{KNO}_3$  的静电感度及热反应性[J]. 火药学会志, 1994, 55(5): 60-64.
- [9] 叶迎华, 舒浪平, 沈瑞琪. 酚醛树脂对 B/ $\text{KNO}_3$  点火药激光烧蚀特性的影响[J]. 含能材料, 2007, 15(1): 33-35.  
YE Ying-hua, SHU Lang-ping, SHEN Rui-qi. Effect of phenolic resin on laser ablation of B/ $\text{KNO}_3$  [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(1): 33-35.

