

文章编号: 1006-9941(2012)04-0409-05

# 硅系延期药的共沉淀法制备及其性能

任庆国<sup>1</sup>, 乔小晶<sup>1</sup>, 李旺昌<sup>1</sup>, 彭晨光<sup>2</sup>

(1. 北京理工大学机电学院, 北京 100081; 2. 中国宇航出版社, 北京 100070)

**摘要:** 采用共沉淀法和手工混药法制备了硅系延期药, 通过扫描电子显微镜(SEM)、能谱分析(EDS)及 X-射线粉末衍射(XRD)分析显示: 在共沉淀过程中有  $\text{BaSO}_4$  和  $(\text{BaPb})\text{SO}_4$  的生成, 并实现了对硅粉 Si 和  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  的部分包覆。在 60 MPa 压力下将一定量延期药和适量点火药装入外径为 5 mm 的铁制延期管内, 采用光电法对延期时间进行测试, 结果表明: 共沉淀法制备的延期药的平均燃速为  $1.25 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ , 手工混合制备的延期药的平均燃速为  $1.41 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ ; 共沉淀法制备的延期药的延期精度明显高于手工混制的, 前者燃速的标准差 0.073, 后者的为 0.25。

**关键词:** 军事化学; 共沉淀; 延期时间; 延期精度; 硅系延期药**中图分类号:** TJ55; TJ455**文献标识码:** A**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.04.006

## 1 引言

延期药常见的有以  $\text{BaSO}_4$  和  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  作为氧化剂的硅系延期药<sup>[1-3]</sup>、以 Mn 和  $\text{MnO}_2$  为主要成分的锰系延期药<sup>[4-5]</sup> 和以  $\text{BaCrO}_4/\text{KClO}_4/\text{SiO}_2$  为主要成分的钨系延期药<sup>[6]</sup>。

延期药目前最为关注的是延期精度, 提高延期精度的方法一般为改良延期药的制备工艺、加入添加剂等。制备工艺多为共沉淀法、降温析出法和喷雾干燥法; 9634 厂的王志朋和北京理工大学的劳允亮<sup>[7]</sup> 共同探讨了钨系共沉淀延期药结晶机理; 南京理工大学的黄寅生、李继等人<sup>[8]</sup> 研究了降温析出法制备 Mo 系延期药; Clifford Gordon Morgan、Craig Rimmington<sup>[9-10]</sup> 研究了喷雾干燥法制备以  $\text{BaSO}_4$  和  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  作为氧化剂的硅系延期药。另有南京理工大学的王惠娥等人<sup>[11]</sup> 通过对配方比例的研究和缓燃剂 Cy 的加入来研究硅系延期药的延期时间以及北京理工大学的王志新等人<sup>[12]</sup> 从硅粉氧化膜的角度, 采用高温加速老化延期药的方法来提高延期药的精度。对于秒级延期药, 其品种较少, 延期精度不高, 相对误差控制在 10% 以内较为困难。

收稿日期: 2011-09-09; 修回日期: 2012-02-10

作者简介: 任庆国(1987-), 男, 在读研究生, 军事化学与烟火技术。

通讯联系人: 乔小晶(1963-), 女, 教授, 主要从事无源干扰技术、烟火技术方面研究。e-mail: qxj841@bit.edu.cn

本试验研究对象为以  $\text{BaSO}_4$  和  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  作为氧化剂的硅系延期药。分别采用机械混合法和共沉淀法制备了 Si/ $\text{Pb}_3\text{O}_4$ / $\text{BaSO}_4$  延期药, 对其延期时间进行了测试, 并对结果进行了对比分析, 以探索提高延期药燃烧稳定性和延期精度的制备工艺。

## 2 实验部分

### 2.1 实验原理

共沉淀制备延期药和手工混药制备的延期药的区别在于  $\text{BaSO}_4$  加入方式的不同,  $\text{BaSO}_4$  对于延期药的性能有着重要的影响。由燃速方程<sup>[13]</sup>

$$v = \frac{kq}{dc^2\rho(T_i - T_0)} \quad (1)$$

式中,  $v$  为燃速,  $\text{cm/s}$ ;  $k$  为导热系数,  $\text{J/cm} \cdot \text{s} \cdot \text{°C}$ ;  $q$  为反应热,  $\text{J/g}$ ;  $d$  为反应区宽度,  $\text{cm}$ ;  $c$  为比热,  $\text{J/g} \cdot \text{°C}$ ;  $\rho$  为密度,  $\text{g/cm}^3$ ;  $T_i$  为燃烧温度,  $\text{°C}$ ;  $T_0$  为环境温度,  $\text{°C}$ 。

由公式(1)可以看出, 要得到缓慢燃烧速度主要是降低药剂的反应热。采用分解温度高的氧化剂是一种较理想的降热方法。 $\text{BaSO}_4$  的熔点是  $1580 \text{ °C}$ , 是一种熔点高、分解吸热大、不吸湿、燃烧产物为凝聚态的缓燃氧化剂。其分解温度高, 热熔高, 参与反应过程中需要吸收较多的热量, 有利于降低燃速<sup>[14]</sup>。共沉淀法制备的硅系延期药是基于下列反应, 利用氯化钡和硫酸钠反应生成硫酸钡, 反应方程式为:



在生成  $\text{BaSO}_4$  沉淀过程中实现对硅粉和四氧化三铅的包覆, 期望可以阻隔部分热量的传递, 阻止硅粉和四氧化三铅过早发生化学反应, 进而降低体系热量, 降低燃烧速度。

## 2.2 燃速测试

实验采用光电法对延期时间进行测试。将一定量的延期药和适量点火药在一定压力下压入铁制的延期管壳内。用导火索点燃点火药, 随即点燃延期管壳内的延期药。延期药在管壳内燃烧, 经过一定的延期时间后燃烧完毕。点火药开始被点燃时和延期药燃烧完毕后在管壳的两端产生一定的热辐射和光强。使用照度计和辐照计测量分别记录开始点火时间和燃烧结束的时间, 通过捕捉药剂燃烧产生的两次信号的时间间隔即为所测试的延期时间。最后通过光电路路传给计算机, 计算机记录下所测得的数据结果。此方法简单易行, 且大大降低了人为因素给测试带来的误差。典型的时间测试结果如图 1 所示。

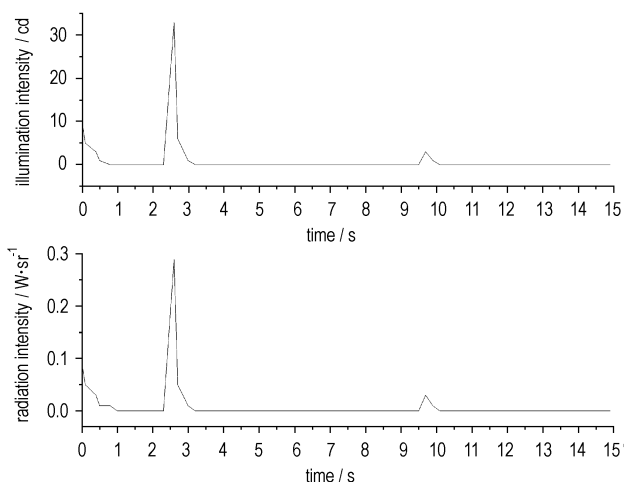


图 1 延期药燃烧时间测试图

Fig. 1 Buring time for delay composition

由图 1 可知, 该图记录了三个峰。从导火索的燃烧开始记录, 第一个峰值时导火索燃烧所探测到的峰值; 第二个峰为点火药燃烧的值, 第三个峰值为延期药燃烧完成后雷管后端喷出的火焰得到的峰值。然后在文件中记录每个峰值的时间, 后两个峰值之间的时间差值即为延期药的燃烧时间。

## 2.3 延期药的配方设计及制备

为了检测出共沉淀法制备的硅系延期药的混药效果, 设计对比了共沉淀法制得的药剂与手工混制的药剂的延期效果实验。用质量比为  $\zeta = m(\text{BaSO}_4) : m(\text{Si}) : m(\text{Pb}_3\text{O}_4) = 35 : 27 : 38$  的配比进行实验。

### 2.3.1 共沉淀法制备

实验用硅粉纯度为 99.0%;  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  和  $\text{BaCl}_2$  都为化学纯试剂。所用  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  和  $\text{BaCl}_2$  的投料比为物质的量比  $n(\text{Na}_2\text{SO}_4) : n(\text{BaCl}_2) = 1 : 1$ , 设  $\text{BaSO}_4$  的产率为 100%, 按质量比为  $\zeta = m(\text{BaSO}_4) : m(\text{Si}) : m(\text{Pb}_3\text{O}_4) = 35 : 27 : 38$  的配比来计算  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  和  $\text{BaCl}_2$  及  $\text{Si}$ 、 $\text{Pb}_3\text{O}_4$  的投料量。用适量蒸馏水将一定量的  $\text{BaCl}_2$  溶解, 配制成浓度为 10% 的  $\text{BaCl}_2$  溶液。再加入称量好的  $\text{Si}$ 、 $\text{Pb}_3\text{O}_4$  和一定量羧甲基纤维素钠。将上述溶液加入三口烧瓶中作为底液, 放入水浴中在  $100 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  的搅拌速度下加热至  $40^\circ\text{C}$ , 保持搅拌速度不变, 使其混合均匀, 用滴液漏斗将浓度为 5% 的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液缓慢滴入, 反应结束后抽滤, 并用蒸馏水洗涤三次, 烘干, 称得  $\text{Si}$  和  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  共增重 54%。由此计算得  $\text{BaSO}_4$  的得率略超过 100%, 原因可能是药剂中增加了少量粘合剂或者药剂未完全烘干。将所制得的药剂过 60 目筛。

### 2.3.2 手工混制

硅粉和  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  采用同样的原材料,  $\text{BaSO}_4$  为化学纯试剂, 经研磨后过 100 目筛。按设计配比称量各组分, 干混均匀后加入 3% 羧甲基纤维素钠溶液, 过 60 目筛造粒, 烘干。

## 3 结果与讨论

### 3.1 延期药的性能表征

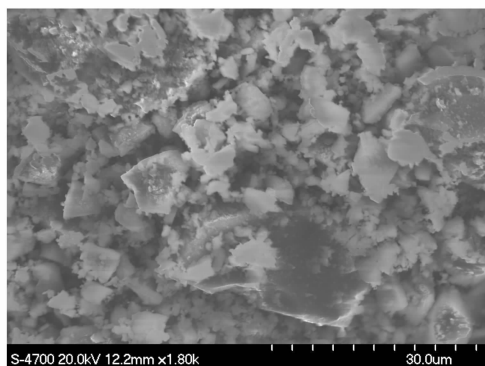
#### 3.1.1 药剂颗粒的电镜实验

采用电子显微镜观测了硅粉、共沉淀法和手工混合法制得的药剂的形貌, 结果见图 2。测试仪器: 日本 S4700 型扫描电子显微镜。

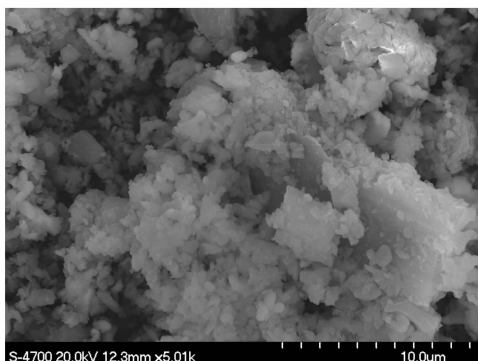
由图 2a 可见, 硅粉的平均粒度为  $5 \mu\text{m}$ , 便于包覆; 手工混制的延期药颗粒尺寸差异较大, 形貌明显不同, 存在混合不均匀的现象, 见图 2c; 共沉淀法制得的延期药颗粒的形貌和尺寸差异较小, 未见棱角分明的硅粉 (如图 2b 所示), 由此判断在  $\text{BaSO}_4$  的生成过程中, 对硅粉  $\text{Si}$  和  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  进行了包覆。

#### 3.1.2 XRD 和能谱测试

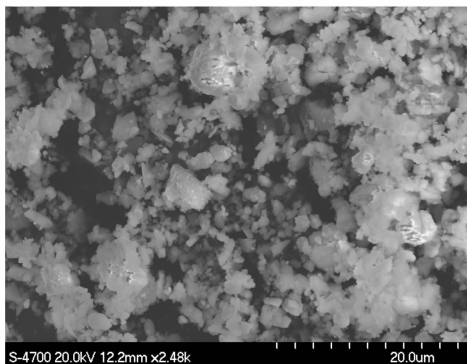
为了验证共沉淀过程中  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  和  $\text{BaCl}_2$  作用是否生成了  $\text{BaSO}_4$  或是否生成其他化合物, 对共沉淀法制得的药剂进行了 XRD 测试, 测试结果见图 3。由图 3 可以看出, 共沉淀反应生成了目标产物  $\text{BaSO}_4$ , 此外还生成了部分  $(\text{BaPb})\text{SO}_4$ , 分析是部分  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  参与了反应。



a. Silicon powder( ×1.80 K)



b. co-precipitation( ×5.01 K)



c. hand-mixed( ×2.48 K)

图2 硅粉及延期药的SEM图

Fig.2 SEM of Si and delay composition

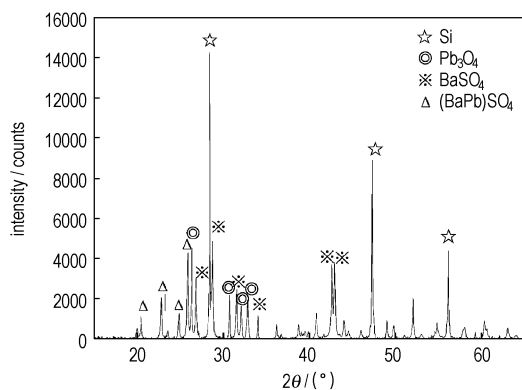


图3 XRD 测试结果图

Fig.3 XRD results of products

在进行电镜实验的同时,选取共沉淀药剂局域进行了能谱实验,通过能谱实验可以得出药剂所含原子的重量百分比和原子百分比。能谱选择区域和实验结果分别见图4和表1。

由表1可见,与配方理论计算值相比,共沉淀法药剂中金属Si和Pb的含量减少,Ba和S元素含量增加,分析是药剂颗粒表面有大量的BaSO<sub>4</sub>的存在,并且对硅粉和四氧化三铅进行了包覆,与图2推测结果相吻合。表1中实际分析出的元素Na为粘合剂的,而理论计算配方时未考虑粘合剂。

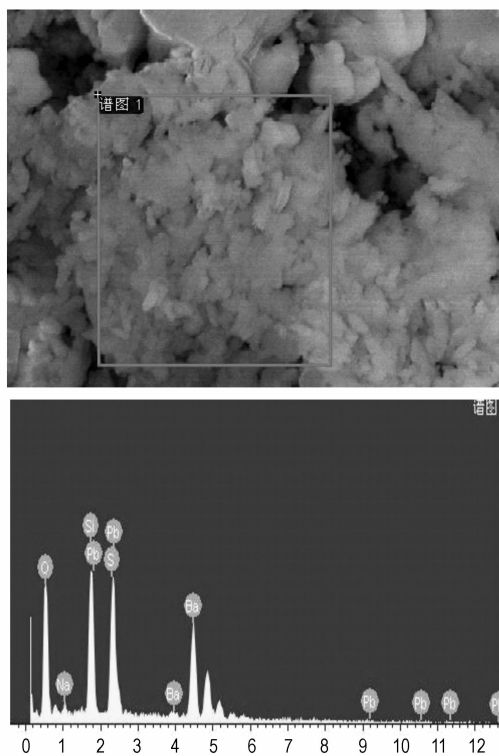


图4 能谱选择区域及结果表示

Fig.4 Spectroscopy selected area and its results

表1 能谱元素分布列表及配方理论计算值

Table 1 Spectrum element distribution list and the theoretical calculation values

element	weight percentage	values of theoretical calculation
O	23.20	13.16
Na	0.93	0
Si	11.59	27.00
S	10.01	4.81
Ba	47.34	20.58
Pb	6.94	34.45

### 3.1.3 DSC 分析

实验仪器:上海精密科学仪器有限公司的CDR-1

差动热分析仪。测试条件: 空气气氛, 初始温度 20 °C, 终止温度 800 °C, 升温速率 10 °C · min<sup>-1</sup>。共沉淀法和混药手工混药的 DSC 结果见图 5。

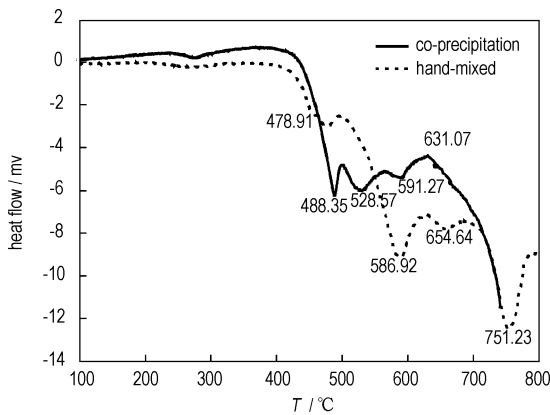


图 5 延期药的 DSC 曲线

Fig. 5 DSC of the delay composition

从图 5 可以看出, 两种制备方法所得的延期药的分解过程有明显的差别, 共沉淀法制备的延期药和手工混药制得的延期药分解起始点是平行相同的, 700 °C 之后的分解曲线呈现重合状态, 最大的不同是位于 400 °C 到 700 °C 之间的分解过程。由图 5 明显看出, 不同之处体现于放热量和峰温的温度的不同。从放热量来分析, 共沉淀法制备的延期药放热量较小, 手工混药的放热量较多, 放热量的多少将影响燃烧速度的快慢, 与燃速实验中共沉淀延期药燃烧速度较慢相对应。从放热峰峰温进行分析, 在此过程中, 均出现了三个放热峰, 放热峰的峰温见表 2。与手工混药相比, 共沉淀制备的延期药第一放热峰的温度延后, 第二放热峰和第三放热峰提前。第一放热峰的延后说明硅粉和 Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 颗粒上有附着的 BaSO<sub>4</sub>, 由于铅丹的分解温度低, 容易放出氧, 而被分解温度高的物质 BaSO<sub>4</sub> 分隔后, 既延缓了硅粉与 Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的反应, 同时吸收了一部分热量, 使第一放热峰延后, 安定性也有所提高; 第二和第三放热峰的提前, 说明共沉淀法制备的延期药颗粒之间接触的更紧密, 利于反应热的传播, 有助于燃烧的稳定性, 提高延期时间精度。

表 2 延期药放热峰的温度

Table 2 Exothermic peak temperatures of delay composition

method	the first exothermic peak/°C	the second exothermic peak/°C	the third exothermic peak/°C
co-precipitation	488.35	528.57	591.27
hand-mixed	478.91	586.92	654.64

### 3.2 延期时间测试

将 800 mg 延期药和适量点火药装入外径为 5 mm 的铁制延期管内, 用 60MPa 压力压药。用导火索点燃, 采用 1.2 节所述燃速测试方法测量燃烧时间, 根据压药长度计算燃烧速度, 结果见表 3。

### 3 延期药燃烧时间测试结

Table 3 Burning time of the delay composition

preparation method	delay time $t/s$	$\bar{t}/s$	$S_t/s$	burning rate $\bar{v}/\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$	$S_v/\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$
co-precipitation	7.5			1.20	
	6.9	7.23	0.43	1.30	1.25
	7.2			1.25	
	7.3			1.23	
	5.8			1.55	
6.1	1.48				
hand-mixed	6.5	6.43	1.13	1.38	1.41
	6.5			1.38	
	7.3			1.23	

Note: 1)  $S_t$  denotes the standard deviation of burning time; 2)  $S_v$  denotes the standard deviation of burning rate

### 3.3 结果讨论

分析表 3 数据可以看出, 采用共沉淀法制备的硅系延期药的燃烧速度减小, 延期时间明显增加, 平均延期时间为 7.23 s, 而手工混制的平均延期时间为 6.43 s, 秒量增加了 12.45%; 同时其延期时间更加均匀, 延期时间的标准差和燃烧速度的标准差分别为 0.43 和 0.073, 而手工混制的延期药延期时间的标准差和燃烧速度的标准差分别为 1.13 和 0.24, 表明共沉淀法制备的硅系延期药的延期精度明显优于手工混制的。

在共沉淀过程中, 硫酸钡、四氧化三铅和硅粉的混合更加均匀, 并且形成包覆, 这样有两个优点: 首先, 热量能持续稳定的传播, 使得反应平稳进行, 有助于燃烧的稳定, 延期精度提高; 其次, 是由于硫酸钡将硅粉和 Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 包覆, 阻碍热量的传递, 从而使得延期时间增加。

## 4 结论

(1) 利用共沉淀法制备硅系延期药, 由电镜、EDS 能谱及 X 衍射分析表明: 反应生成了目标产物 BaSO<sub>4</sub>, 此外还有少量 (BaPb)SO<sub>4</sub>, 并且生成的产物部分包覆了 Si 粉和 Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>。

(2) 共沉淀法制备的延期药之延期时间较手工混制的要长, 二者的平均延期时间分别为 7.23 s 和 6.43 s; 共沉淀延期药的延期精度更高, 其延期时间的标准差和燃烧速度的标准差小, 分别为 0.43 和

0.073, 而手工混制延期药的延期时间和燃烧速度标准差分别为 1.13 和 0.25。

#### 参考文献:

- [1] Aube Rejean E. Delay Compositions and Detonation Delay Devices Utilizing Same: AU2002240749B[P]. 2005.
- [2] Morgan Clifford Gordon, Rimmington Craig. Production of Pyrotechnic Delay Composition: WO2008035289[P]. 2008.
- [3] Morgan Clifford Gordon, Rimmington Craig. Production of Pyrotechnic Delay Composition: US 0314397[P]. 2009.
- [4] Focke Walter W, Fabbro Olinto Del, Darren Swanepoel. Slow burning pyrotechnic delay composition: WO2010068957 [P]. 2010.
- [5] Darren Swanepoel, Fabbro Olinto Del, Focke Walter W. Manganese as fuel in slow-burning pyrotechnic time delay compositions[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnic*, 2009, 35(2): 105-113.
- [6] Lu Kai-Tai, Yang Ching-Chyuan. Investigation of the burning properties of slow-propagation Tungsten type delay composition [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnic*, 2008, 33(3): 219-226.
- [7] 王志朋, 劳允亮. 钨系共沉淀延期药结晶机理探讨[J]. *火工品*, 1998(2): 4-7.  
WANG Zhi-peng, LAO Yun-liang. Discussion on the co-precipitation mechanism of Tungsten type delay composition[J]. *Initiator & Pyrotechnics*, 1998(2): 4-7.
- [8] 黄寅生, 李继, 王盈华, 等. 降温析出法制备钨系延期药的结晶机理及性能测试[J]. *爆破器材*, 2005, 34(4): 16-18.  
HUANG Yin-sheng, LI Ji, WANG Ying-hua, et al. The crystalline mechanism and characteristics of molybdenum delay composition by the method of decreasing the composition liquid temperature[J]. *Explosive Materials*, 2005, 34(4): 16-18.
- [9] Morgan Clifford Gordon, Rimmington Craig. Manufacture of Pyrotechnic Time Delay Composition: WO 2008035288 [P]. 2008.
- [10] Morgan Clifford Gordon, Rimmington Craig. Manufacture of Pyrotechnic Time Delay Composition: US 0037999[P]. 2010.
- [11] 王慧娥, 沈瑞琪, 杜江媛. 毫秒级硅系延期药的研究[J]. *煤矿爆破*, 2010, 1(88): 1-3.  
WANG Hui-e, SHEN Rui-qi, DU Jiang-yuan. Research on millisecond silicon type delay composition[J]. *Coal Mine Blasting*, 2010, 1(88): 1-3.
- [12] 王志新, 李国新, 劳允亮. 硅系延期药贮存与硅粉表面稳定性研究[J]. *含能材料*, 2005, 13(3): 158-161.  
WANG Zhi-xin, LI Guo-xin, LAO Yun-liang. Study on the stability of keeping silicon type delay composition in storage and of silicon powder surface [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2005, 13(3): 158-161.
- [13] McLain J H 著. 三系三〇八室译. 烟火学[M]. 华东工程学院, 1982, 12.
- [14] 张成君. 添加 BaSO<sub>4</sub> 的 Si-Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 系延期药的研究[J]. *火工品*, 2004(1): 27-29.  
ZHANG Cheng-jun. The study of adding BaSO<sub>4</sub> in delay powder containing Si and Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [J]. *Initiator & Pyrotechnics*, 2004(1): 2-29.

## Co-precipitation Preparation of Silicon Delay Composition and its Properties

REN Qing-guo<sup>1</sup>, QIAO Xiao-jing<sup>1</sup>, LI Wang-chang<sup>1</sup>, PENG Chen-guang<sup>2</sup>

(1. School of Mechatronical Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China; 2. China Astronautic Publishing House, Beijing 100070, China)

**Abstract:** The silicon type delay composition was prepared by co-precipitation and hand-mixed. Based on the analysis of electron microscopy, EDS spectra and X-ray diffraction, BaSO<sub>4</sub> and little (BaPb) SO<sub>4</sub> were found out and part of silicon and Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> were coated by BaSO<sub>4</sub> during the process of co-precipitation. The delay time and burning rate of the delay compositions were measured by light-sensitive detector. Results show that the average burning rate of the delay composition prepared by co-precipitation is 1.25 mm · s<sup>-1</sup>, slower than that of hand-mixed, which is 1.41 mm · s<sup>-1</sup>. The delay precision of the delay composition prepared by co-precipitation was better than that of hand-mixed one. The standard deviation of burning rate of the co-precipitation composition is 0.073, and that of the composition prepared by hand-mixed is 0.25.

**Key words:** military chemical; co-precipitation; delay time; delay precision; silicon type delay composition

**CLC number:** TJ55; TJ455

**Document code:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.04.006