

文章编号: 1006-9941(2014)03-0397-04

爆破阀用炭黑/硝酸钾推进剂性能

杨斌¹, 盛涤伦¹, 陈利魁¹, 徐华山¹, 门媛媛², 朱雅红¹

(1. 陕西应用物理化学研究所, 陕西 西安 710060; 2. 西安物华巨能爆破器材有限责任公司, 陕西 西安 710060)

摘要: 为满足非能动型压水堆核电站爆破阀对耐高温产气做功药剂的需求, 研制了炭黑/硝酸钾(CPN)推进剂, 对其性能进行了测试与评估并与6号黑火药(HY6)和6号无硫黑火药(WHY6)进行了对比。结果表明, CPN推进剂的自动点火温度 $>321\text{ }^{\circ}\text{C}$, 显示CPN推进剂有好的热安定性和耐高温能力。CPN推进剂具有一定的产气做功能力。燃速的排序为CPN推进剂 $<$ WHY6 $<$ HY6。CPN推进剂摩擦感度和静电感度均为0, 安全性优于HY6和WHY6。

关键词: 分析化学; 核电技术; 烟火技术; 爆破阀; 推进剂; 黑火药; 气体发生剂; 耐高温

中图分类号: TJ55; O65

文献标志码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.03.023

1 引言

爆破阀是先进的非能动型压水堆核电技术的关键设备之一^[1]。其中的驱动装置是由爆破单元中的炭黑/硝酸钾推进剂(CPN)提供动力打开原来密闭的管道封板, 以满足应急打开设计要求^[2-3]。爆破单元是爆破阀的主要部件之一, 其可靠性决定了爆破阀的可靠性, 爆破单元的功能主要由CPN燃烧后, 产生高压气体推动活塞做功来实现。我国目前没有非能动型压水堆核电技术用爆破阀的技术储备和相应的专用含能材料及爆破阀技术, 要实现国产化, 首先必须实现其装填含能材料的就地生产。

AP1000爆破阀爆破单元产品设计要求药剂的自动点火温度 $>321\text{ }^{\circ}\text{C}$, 长期耐温 $>130\text{ }^{\circ}\text{C}$ (AP1000爆破阀设计规范中要求的), 而常用的推进剂、燃气发生剂和黑火药均不能满足耐温性能要求。因此, 本课题组研制出了以炭黑/硝酸钾为配方的推进剂, 并对该推进剂的理化性能、安全性能、热安定性及做功能力进行了测试, 评估了该推进剂的性能。

2 实验部分

2.1 原材料与药剂制备

硝酸钾: 分析纯, GB647-1993, 西安化学试剂

厂; 炭黑: 工业级, GB3778-2003, 天津亿博瑞化工有限公司。6号黑火药(HY6), 粒度 $0.85\sim 0.40\text{ mm}$, 104厂; 6号无硫黑火药(WHY6)($m(\text{木炭}): m(\text{硝酸钾})=25:75$), 粒度 $0.85\sim 0.40\text{ mm}$, 104厂。

将炭黑和硝酸钾混合, 采用制式黑火药工艺(即: 原材料粉碎 \rightarrow 药粉混合 \rightarrow 药粉压片 \rightarrow 破碎造粒 \rightarrow 药粒筛分 \rightarrow 成品烘干等)制备CPN推进剂, 粒度 $<0.86\text{ mm}$ 。

2.2 测试方法

密度: 根据GJB5891.1-2006测定。

热安定性: 根据GJB5891.13-2006 $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ 加热法, 连续进行了48 h测试。

吸湿性: 根据GJB5891.9-2006, 试验条件: $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $\text{RH}=90\%$, 120 h。

5s爆发点: 根据GJB5891.20-2006, 使用BDY-1型爆发点测试仪进行测试。

火焰感度: 根据GJB5891.25-2006, 每发药量20 mg, 进行了30发的50%发火试验。

摩擦感度: 根据GJB5891.24-2006, 每发药量20 mg, 在落锤摆角 90° 、压强 4.9 MPa 条件下进行测试。

撞击感度: 根据GJB5891.22-2006, 每发药量20 mg, 2 kg落锤, 设定落高50 cm进行测试。

静电火花感度: 根据GJB5891.27-2006, 每发药量20 mg, 电容 $0.22\text{ }\mu\text{F}$ 、电极间隙设定为1 mm。

寿命评估: 参照GJB5891.13-2006热安定性试验方法, 进行了 $75\text{ }^{\circ}\text{C}$, 84 d的测试。

差示扫描量热分析(DSC): 采用德国耐驰公司DSC204F1测试仪, 升温速率 $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 常压, 载

收稿日期: 2013-02-18; 修回日期: 2013-07-10

基金项目: 国家重大科技专项(2010ZX06001-016-03)

作者简介: 杨斌(1979-), 男, 高级工程师, 主要从事新型火工药剂及测试方法的研究与应用。e-mail: ybcheer@163.com

气为氮气。

热重分析(TG): 采用瑞士梅特勒 TGA/SD-TA851 热分析仪, 升温速率 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 氮气保护。

$p-t$ 曲线测试(密闭体系): 将 $(0.5\pm 0.001)\text{ g}$ 药剂样品, 用钢制模具于 200 MPa 压成直径为 10 mm 的药柱, 样品放入 10 cm^3 的密闭爆发器中, 用电阻丝点燃样品, 通过石英压力传感器(型号 SYC1000, 量程 100 MPa , 上升时间 $\leq 2\text{ }\mu\text{s}$, 非线性 $\pm 1\%$ FS), 电荷放大器(型号 QSY7709, 灵敏度 $0.1\sim 100\text{ mV}/\text{Unit}$, 频带 $0.1\sim 200\text{ kHz}$)及数字示波器(型号 TDS2024, 带宽 200 MHz , 采样率 $2\text{ Gs}\cdot\text{s}^{-1}$)记录样品密闭体系下燃烧过程的 $p-t$ 输出特性曲线。

线性燃速测试(敞开体系): 散装药剂的燃速与药剂的颗粒形状、大小、密度和药剂的燃烧性能相关, 常用来表征药剂的燃烧性能和药剂批次的稳定性, 因此进行了药剂在敞开体系下的燃速对比。CPN 为实验室制备的样品, 粒度分布较宽, 没有进行表面处理, 颗粒的棱角和毛刺较多, 但药剂经过油压机压片后破碎

成粒, 药粒的密度较高。WHY6 和 HY6 均为批量生产的产品, 粒度分布窄, 经过滚光处理后, 颗粒表面光滑, 密度均匀。为了减小以上因素导致的误差, 使用燃烧层较厚的装置进行测试。3 种药剂的平均粒度约 0.6 mm 理论上颗粒可排列 10 层以上, 基本上可以定量表征药剂在此状态下的燃速。使用有效长度为 200 mm , 锥角 45° , 上沿宽度 17.5 mm , 深度为 9 mm 的 V 型槽, 将药剂填满 V 型槽, 震荡使药剂装填均匀, 用木铲将表面刮平, 用通断靶探针获取取燃烧起始点和终点信号, 用数字示波器(型号 TDS2024, 带宽 200 MHz , 采样率 $2\text{ Gs}\cdot\text{s}^{-1}$)记录燃烧时间, 计算线性燃速。

3 结果与讨论

3.1 理化及安全性能

按 2.2 节所列方法, 测试 CPN 推进剂的系列性能, 结果见表 1。为比较, 同时将 HY, WHY6 的文献结果列在表中。

表 1 CPN 推进剂和 HY6 与 WHY6 的性能对比

Table 1 Comparison of the properties of CPN propellant, HY6 and WHY6

sample	density / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	stability / $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$	hygroscopic /%	5s explosion point / $^\circ\text{C}$	flame sensitivity / cm	friction sensitivity /%	impact sensitivity /%	electrostatic sensitivity /V
HY6 ^[4]	1.75	0.31	1.2	330	11.6	28	28	3071
WHY6 ^[4]	1.70	0.31	1.7	351	10	4	0	>10000
CPN	2.04	0.15	1.6	465	3.3	0	0	>10000

从表 1 可以看出, CPN 的装填真密度比 HY6 和 WHY6 高, 这是因为 CPN 推进剂中用炭黑替代了常规黑火药体系中的木炭, 炭黑的密度大于木炭, 且炭黑颗粒结构密实, 不同于木炭的多孔状结构, 在压片的工艺中, 可压得更密实, 所以 CPN 推进剂具有更高的装填真密度。

从表 1 可以看出, CPN 的安定性明显好于 HY6 和 WHY6, 这是因为 CPN 推进剂中炭黑的碳含量 > 97%, 基本以单质形式存在, 而木炭的含碳量约为 78%, 含有大量的挥发成份, 因此含木炭的 HY6 和 WHY6 的安定性比 CPN 差。

对比表 1 中吸湿性的结果可以看出, CPN 的吸湿性略好于 WHY6, 这是因为炭黑的吸湿性优于木炭; HY6 的吸湿性优于 WHY6 和 CPN, 这是因为常规黑火药配方中含有硫磺, 对硝酸钾和木炭有一定的包覆作用, 因此 HY6 防潮性能较好。

分析表 1 中 5s 爆发点的结果可知, 相比 HY6 和 WHY6, CPN 的 5s 爆发点有较大的提高, 主要是因为 CPN 中炭黑发火点较高, 故 CPN 爆发点较高, 这说明 CPN 瞬态耐温性能较好; 由于 HY6 中含硫磺, 硫磺易燃, 所以 HY6 比 WHY6 的爆发点略低。

表 1 中感度结果表明, CPN 的摩擦感度、撞击感度均为 0, 静电火花感度为 10 kV , 比 HY6 钝感, 与 WHY 相当。

3.2 DSC 和 TG 分析

CPN、WHY6 及 HY6 的 DSC 曲线和 TG 曲线分别如图 1 和图 2 所示。由图 1 可见, 3 种药剂均存在 $130\text{ }^\circ\text{C}$ 左右硝酸钾晶体的相变吸热峰和 $335\text{ }^\circ\text{C}$ 左右硝酸钾熔融吸热峰。在 HY6 和 WHY6 中都含有木炭, 所以在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 左右生成主要放热峰, 受硫磺的影响, HY6 的放热峰较 WHY6 提前了约 $10\text{ }^\circ\text{C}$ 。炭黑的燃点较木炭高, 所以 CPN 的放热峰约为 $496\text{ }^\circ\text{C}$ 。硫磺闪点的影

响使 HY6 曲线中在约 200 °C 有一个缓慢的放热峰。

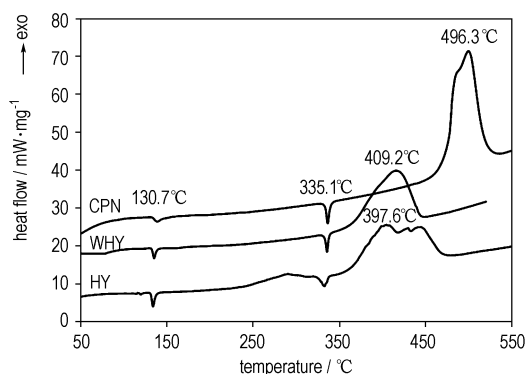


图 1 CPN 推进剂及 WHY6 和 HY6 的 DSC 曲线
Fig. 1 DSC curves of CPN propellant, HY6 and WHY6

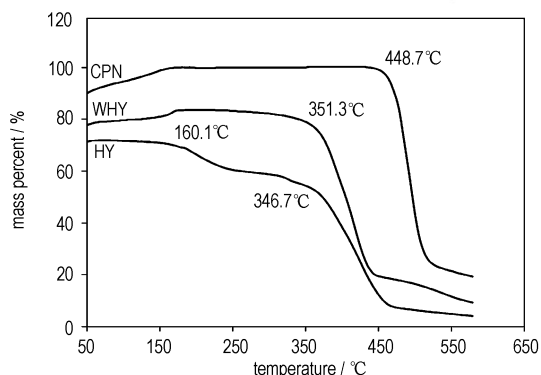


图 2 CPN 推进剂及 WHY6 和 HY6 的 TG 曲线
Fig. 2 TG curves of CPN propellant, HY6 and WHY6

由图 2 可见,CPN 一直到约 400 °C 时没有明显的失重,表明其具有良好的热稳定性,450 °C 左右的明显失重,标志着药剂的自动点火;WHY6 在 350 °C 及 HY6 在 160 °C 都已明显失重,可见其热稳定性均不及 CPN。

3.3 功能试验

CPN、WHY6 和 HY6 的 $p-t$ 曲线如图 3 所示。由图 3 可见,CPN 推进剂在密闭燃烧环境下(密闭体系)有一定的产气做功能力,峰值压力顺序为 $p_{HY6} > p_{WHY6} > p_{CPN}$,压力峰值时间顺序为 $t_{HY6} < t_{WHY6} < t_{CPN}$ < 基本一致。从药剂开始点火到压力稳定上升的时间可以看出(曲线起始部分),WHY6 和 HY6 所用时间比 CPN 推进剂短,从侧面反映了 3 种药剂的可燃性,与 5s 爆发点和火焰感度的测试数据较吻合,均为 $CPN < WHY6 < HY6$ 。虽然 CPN 推进剂的可燃性不佳,但爆破阀是将 CPN 推进剂作为产品的主装药,是二次装药,对药剂的可燃性要求较低,可满足产品使用。从稳定燃烧段(曲线中间部分)能够反映药剂的燃烧速度,曲线越陡,燃速越快,从图 3 中 3 条曲线的斜率可推出,密闭

燃烧测试环境下的燃速的排序为 $u_{CPN} < u_{WHY6} < u_{HY6}$ 。

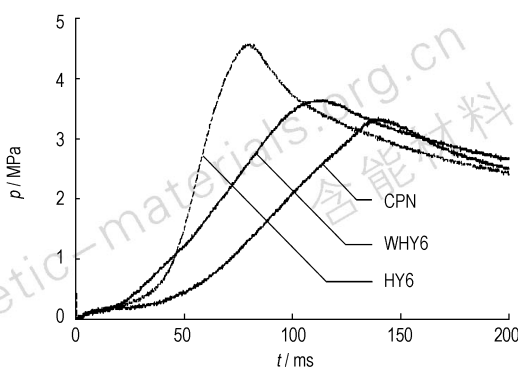


图 3 CPN、WHY6 及 HY6 的 $p-t$ 曲线
Fig. 3 $p-t$ curves of CPN propellant, HY6 and WHY6

线性燃速测试(敞开体系)结果见表 2。由表 2 可见,3 种药剂的燃速差距比较大,CPN 推进剂的燃速最慢,约为 WHY6 的一半,HY6 的十分之一。CPN 推进剂的组份与 WHY6 及 HY6 相近,氧化剂均为硝酸钾,可燃剂的主要成份为不同存在形态的碳,只是碳元素在可燃剂(木炭和石墨)中占的比例不同,HY6 比其他药剂多了硫磺。由于硫磺具有较好的可燃性,因此 HY6 燃速较 CPN 和 WHY6 有大幅提高,而木炭的可燃性略好于炭黑,相应的 WHY6 的燃速高于 CPN。

表 2 敞开体系线性燃速测试结果

Table 2 Results of linear burning rate in open system

black powder	linear burning/cm · s ⁻¹	deviation/%
CPN	14.96	0.4
WHY6	26.26	3.8
HY6	135.8	8.5

4 结论

CPN 推进剂具有较高的密度和较好的安定性,吸湿性可满足爆破阀一般的设计要求,其机械感度、静电感度较低,安全性优于黑火药和无硫黑火药,可满足安全生产。CPN 的自动点火温度 > 321 °C,长期耐温 > 130 °C,可满足爆破阀产品的耐温性能要求;CPN 推进剂具有一定的产气做功能力,燃速排序为 $CPN < WHY6 < HY6$ 。

综上所述,CPN 推进剂是一种耐高温性能优良的产气做功药剂,能够用于耐高温性能要求比较高的产品上,例如核电站爆破阀、航天探测的爆炸螺栓及拔销器、气囊充气等。

参考文献:

- [1] 西屋电气公司. 西屋公司的 AP1000 先进非能动型核电厂[J]. 现代电力, 2006, 23(5): 55-65.
- [2] 许连义. AP1000 核岛主要设备的国产化[J]. 中国核工业, 2007(6): 14-15.
- [3] 孙昌基, 许连义. AP1000 主要核岛设备国产化[J]. 发电设备, 2007(4): 249-251.
- SUN Chang-ji, XU Lian-yi. Localized manufacture of AP1000 nuclear island's main equipment[J]. *Generating Equipment*, 2007(4): 249-251.
- [4] 崔庆忠, 焦清介. 二元无硫黑火药研究[J]. 北京理工大学学报, 2004, 24(11): 12-15.
- CUI Qing-zhong, JIAO Qing-jie. Study on sulfur free black powder of two ingredients compositions[J]. *Transactions of Beijing Institute of Technology*, 2004, 24(11): 12-15.

Performance of Carbon Black/Potassium Nitrate Propellant for Blasting Valve

YANG Bin¹, SHENG Di-lun¹, CHEN Li-kui¹, XU Hua-shan¹, MEN Yuan-yuan², ZHU Ya-hong¹

(1. Shaanxi Applied Physics Chemistry Research Institute, Xi'an 710061, China; 2. Xi'an Wuhua Juneng Blasting Equipment Co. Ltd., Xi'an 710061, China)

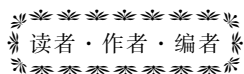
Abstract: To satisfy the requirements of passive pressurized water reactor nuclear power station explosion valve for high-temperature-resistant gas-producing powder, the carbon black/potassium nitrate (CPN) propellant was developed, and its performances were tested and evaluated by DSC, TGA, closed bomb test, linear burning rate test, friction sensitivity and electrostatic sensitivity tests. The comparison of performances of CPN and black powder (HY6) and sulfur-free black powder (WHY6) was carried out. Results show that the auto ignition temperature of the CPN propellant is over 321 °C, revealing that the CPN propellant has good thermal stability and high temperature-resistance ability. The CPN propellant has the ability of producing gas to do work. The burning rates increases in the order; CPN<WHY6<HY6. The values of friction sensitivity and electrostatic sensitivity of the CPN propellant are 0. The safety of the CPN propellant is better than that of HY6 and WHY6.

Key words: analytical chemistry; nuclear power technology; pyrotechnics; blasting valve; propellant; black powder; gas generator; high temperature resistance

CLC number: TJ55; O65

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.03.023



更正

因本人疏忽,发表在《含能材料》2014年第2期《新型乙炔氨推进剂热力性能计算分析》一文中,误将后面的参考文献[4]与参考文献[5]顺序写反,文献[4]为:[4] Лихванцев А. А АЦЕТАМ : новое ракетное горючее[Ж]. Труды НПОЭ нергомаш, 2012, Т29, 132-134. 文献[5]应为:[5] Winternitz. P. F. Theoretical, laboratory and experimental investigations of high energy propellants, Summary Report No. RMI-293-51, Reaction Motors, Inc., Rocknway, N. J., Oct., 1950, VOL. 1, pp. 78-81. 特此更正,对读者带来的不便深表歉意!

西安航天动力试验技术研究所 韩伟