

文章编号: 1006-9941(2007)02-0114-03

黑火药的防潮包覆技术研究

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: 采用表面包覆法, 从材料选择、含量匹配、工艺参数优化等方面研究黑火药的包覆技术, 利用扫描电镜对包覆后药粒的微观形貌进行了表征, 并就包覆前后黑火药的感度和燃烧性能进行了对比研究, 结果表明 GZ-1 型硅脂在黑火药表面形成均匀、完整的包覆层; 包覆后黑火药的吸湿性降低了 58%, 撞击感度、摩擦感度和静电感度分别降低了 60%、57% 和 56%, 而火焰感度、输出性能与包覆前的药剂相当。

关键词: 军事化学; 黑火药; 表面包覆; 吸湿性; 感度; 燃烧性能

中图分类号: TJ55; TQ562+.1

文献标识码: A

1 引 言

在黑火药的长期使用过程中, 其吸湿性缺陷逐渐暴露出来: 在一般的贮存条件下, 很容易造成弹药失效和安全事故^[1]。黑火药防潮处理的传统方法主要有两种^[2]: 将药粒表面抛光以减少与空气的接触面积; 应用石墨涂覆黑火药颗粒以减少水份侵入。这些方法简单易行, 而且不会改变黑火药的配方和性能, 但防潮效果欠佳。K. Lang 等人^[3]的一项研究指出: 混药时加入 1%~2% 的石蜡、微晶蜡和 EVA 的混合物(50: 49: 1), 制备的黑火药具有较理想的防潮效果, 但实验者并未深入研究包覆材料对黑火药性能的影响; Hussain 等人^[4]成功解决了硝酸钠的吸湿性问题, 并用其代替硝酸钾作为黑火药的氧化剂, 研制出硝酸钠黑火药, 应用于烟花产品的点火和发射, 但燃烧体系中引入硝酸钠后, 药剂的感度升高, 不利于安全生产; H. W. Voigt 等人^[5]用异相凝聚法, 在微米量级的硝酸钾晶体上形成低熔点憎水层, 通过调整乳液浓度、搅拌速度、加料速度、反应温度等控制粒子的大小和包覆层厚度, 达到对黑火药完全包覆的目的, 由于研究者未考虑木炭的强吸附性问题, 药剂的吸湿性仍然达不到武器装备的要求。目前解决黑火药吸湿问题较先进的解决措施^[6]有两种: 一是结构压缩法, 改善黑火药内部疏松结构, 减少容纳水分的空隙。该方法忽略了硝酸钾与木炭微观结构的影响作用, 导致燃烧性能发生很大变化; 二是有机

材料包覆法, 延缓黑火药颗粒表面吸湿速度。这一方法可以通过包覆剂选择、控制包覆层厚度等方法, 在烟火药药粒表面包覆一层憎水的物质, 阻挡水分的侵入, 降低吸湿性, 同时保持药剂原有感度和燃烧性能。

本实验采用在低速旋转黑火药颗粒中滚涂有机防水材料的方法, 对包覆材料进行活性选择、对包覆层厚度及包覆工艺进行了优化设计, 制备了具有防潮性能的黑火药, 并对包覆前后药剂的性能进行了对比研究。

2 实验部分

2.1 原材料及设备

硝酸钾: 一级品, GB/T1918-1998; 硫磺: 一级品, GB/T2449-1992; 木炭: WJ572-67; GZ-1 型硅脂: 上海硅橡胶研究所。

BF-10 型智能包覆机: 温州制药设备有限公司。

2.2 样品制备

包覆黑火药的工艺流程如图 1 所示。

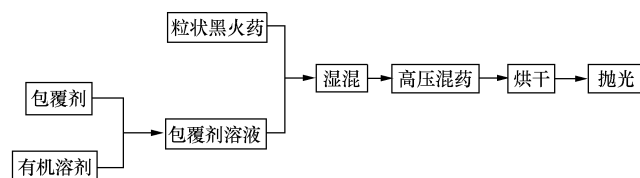


图 1 黑火药包覆工艺流程图

Fig. 1 Process chart of coating black powder

各工序的工艺参数简述如下:

将干燥后粒径为 0.40~0.85 mm 的黑火药放入转速为 80~100 r·min⁻¹ 的旋转滚筒中, 将包覆剂的丙酮溶液(质量浓度: 5%~8%) 通过雾化喷嘴加入包

收稿日期: 2006-09-11; 修回日期: 2006-10-13

基金项目: "十五" 国防预研项目资助(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

覆机内,继续旋转 5 ~ 10 min 后,鼓入温度为 40 ~ 50 °C 的热空气,使溶剂挥发,包覆层固化。

简单的涂覆形成的包覆层还不完整,包覆层和药粒表面的结合力弱,需通过以下工序增加包覆层和药粒间的附着力。

① 加压:给初步涂覆的黑火药加压,压力 0.1 ~ 0.15 MPa,加压时间 20 ~ 30 min,使包覆材料充分深入药粒表面的微观毛细孔和空隙内;

② 驱溶:在 50 ~ 60 °C 的温度下烘干 3 ~ 5 h;

③ 抛光:用往复式转动 180° 的棉布袋清除药粒表面的浮物,使药粒外表光洁。

2.3 性能测试

采用 KY2000 型扫描电镜(SEM)观测包覆后黑火药的表面微观形貌特征;

采用 CGY-1 型落锤撞击感度仪测定药剂的撞击感度。落锤质量为 2.0 kg,用爆炸概率法表示测试结果;

采用 MGY-1 型摆式摩擦感度仪测定药剂的摩擦感度,摆锤质量为 1.5 kg,表压 1.96 MPa,摆角为 90°,用爆炸概率法表示测试结果;

采用 JGY-50 型静电感度仪测定药剂的静电感度,药量为 1.8 ~ 2.2 g,用 50% 发火电压表示测试结果;

采用 HGY-1 型火焰感度仪测定药剂的火焰感度,药量为 (20 ± 2) mg,标准黑药柱或导火索点火,用 50% 发火高度表示测试结果;

按照 WJ1865 中有关规定测定药剂的吸湿性;

按照 GJB737.1 中有关规定测定药剂的真空安定性;

采用 BDY-2 型爆发点测试仪测定爆发点。用 5 s 延滞期内烟火剂发火的最低介质温度表示测试结果;

燃烧时间的测试:将 (0.45 ± 0.0005) g 样品压入直径为 7 mm 的铜管中,药柱密度为 1.8 g · cm⁻³,药柱的燃烧时间为在此装药条件下的燃烧时间。

按照 GJB736.16 中有关规定进行 *p-t* 曲线的测试,0.1 L 密闭爆发器, BPR-2 型传感器,样品重量 (1.0 ± 0.1) g;测试环境:室温,相对湿度 30% ~ 50%。

3 结果与讨论

3.1 包覆材料的选择

黑火药被包覆后,火焰感度呈下降趋势。火焰点燃火药的作用过程是^[7]:火焰作用在火药局部表面,一方面使其温度升高,另一方面向邻近表面及火药深处传递热量,形成热点而使火药燃烧。该过程的难易程度在宏观上表现为火焰感度。为尽量减少对火焰感度的影响,包覆剂应具有较强的燃烧活性或传热性。对用不同材

料包覆的黑火药(包覆剂的质量百分数为 5%)与未包覆的药剂进行吸湿性、火焰感度对比试验,结果见表 1。

表 1 不同材料包覆的黑火药的吸湿性及火焰感度(导火索法)

Table 1 Moisture absorption and flame sensitivity of coated black powder

No.	coating materials	moisture absorption	flame sensitivity
		/%	/cm
1	/	1.2	11.6
2	cellulose acetate	1.0	8.9
3	nitrocellulose flake	0.8	8.6
4	polyvinyl acetate	0.8	7.4
5	volatile lacquer	0.6	7.4
6	celluloid-grade nitrocellulose	0.7	7.2
7	nitrocellulose	0.9	6.9
8	nitrocellulose lacquer	0.6	6.8
9	high pressure resin	0.8	6.0
10	DX type silicon resin	0.7	4.6
11	GZ-1 type silicon resin	0.5	11.0

从试验结果可以看出,用醋酸纤维素、聚醋酸乙烯酯、硝化纤维素等包覆的黑火药吸湿性有一定程度的降低,但由于分子中含有亲水基团(如—OH),吸湿性仍然很高,特别是它们的导热性差,火焰感度的降低幅度较大,不能满足使用要求。GZ-1 型硅脂是由含硅氧键(—Si—O—Si—)的聚硅氧烷加入某些填料组成的膏状物,由于化学结构特殊,兼有无机材料与有机材料的性质,耐高低温、耐候、憎水及化学性质稳定,导热性好^[8]。特别是它良好的导热性可以减少火焰传播过程中热量的损失,用它包覆的黑火药吸湿性降低了 58%,火焰感度下降约 5.1%,药剂的火焰感度与包覆前基本一致,因此选用 GZ-1 型硅脂作为黑火药的包覆材料。

3.2 包覆剂含量的确定

包覆层完整、致密,可以有效阻挡外界水分的侵入,同时包覆层的厚度、均匀性会对黑火药的燃烧性能产生影响:包覆层越薄、越均匀一致对火药的性能影响越小。在工艺条件相对固定的条件下,包覆剂的加入量决定药剂的吸湿性和燃烧性能,为了确定包覆剂的最佳含量,进行了包覆剂含量对黑火药吸湿性、火焰感度影响的对比试验,结果如图 2 所示。

由图 2 可见:随着包覆剂含量的增加,火焰感度缓慢降低,吸湿性迅速减小,包覆剂含量每增加 1%,火焰感度降低 1 mm,吸湿性减小 0.1%;当包覆剂含量达到 6% 以上时,火焰感度降低的速度加快,而吸湿性减小速度趋缓,包覆剂含量每增加 1%,火焰感度降低 11.3 mm,吸湿性减小 0.04%。当包覆剂含量在 4% ~ 6% 之间时,体系的吸湿性和火焰感度变化速率较小,

有利于工艺一致性控制,吸湿性降低了50%以上,火焰感度降低约4.7%,药剂的火焰感度与包覆前基本一致,因此选择包覆剂含量为被包覆药剂的4%~6%。

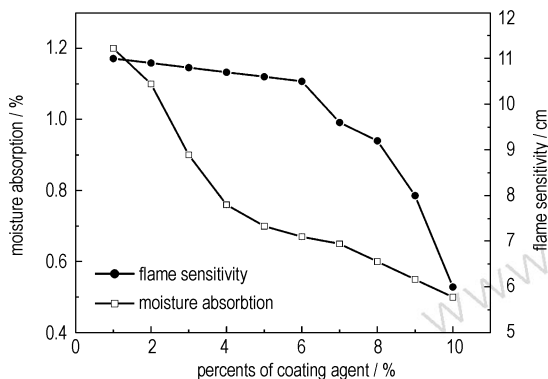


图2 包覆剂含量对吸湿性、火焰感度的影响

Fig. 2 Curves of coating agent contents vs moisture absorption and flame sensitivity

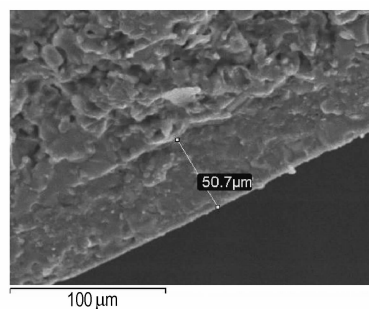
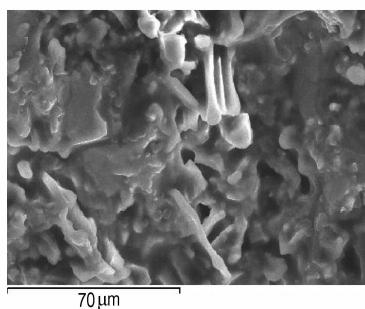
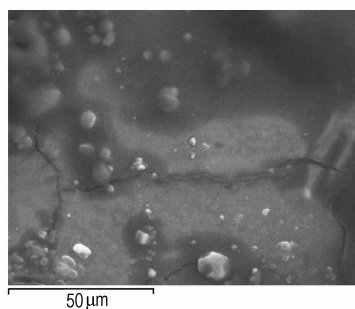


图3 包覆黑火药的扫描电镜图片

Fig. 3 SEM photographs of coated black powder

表2 包覆前后黑火药性能参数测试结果

Table 2 Output property comparison of coated and normal black powder

items	black powder	coated black powder
impact sensitivity/%	20	8
friction sensitivity/%	28	12
electrostatic sensitivity/V	3071.4	4788.9
flame sensitivity/cm	32.0	31.6
moisture absorption /%	1.2	0.5
vacuum stability /ml · g ⁻¹	0.31	0.36
ignition point/°C	330	339
burning time/s · 0.45 g ⁻¹	0.870	0.879
p_{max} /MPa	3.20	3.16
t_m /ms	23	25

从上表可见,包覆后黑火药的真空安定性、爆发点与未包覆黑火药基本相同,吸湿性降低了58%;由于包覆剂的主要元素组成是硅和氧,不具有烟火药的燃烧特性,熔点比黑火药的发火点高,受到外界激发能量作用时,不能在表面形成有效的“热点”,使撞击、摩擦

3.3 SEM 分析

用扫描电镜观察包覆后药剂的表面局部形貌,将药粒放入液氮保温瓶脆断后,观察药粒的断面及剖面形貌如图3所示。

从对电镜图片的对比可以看出,包覆层表面已没有黑火药的多孔疏松结构,说明已被完全覆盖,在包覆层表面的颗粒是残留的少量硅脂团,粒度均在几微米量级,对药剂的性能影响甚微;从断面图可以看出,药粒内部仍保持黑火药的多孔疏松的结合方式,分布着30 μm左右的木炭纤维,保证了燃烧过程中优良的传火性能;从剖面图可以看出,包覆层在药粒表面形成厚度约为50 μm的致密隔离层,可有效阻挡疏松层与水分的接触。

3.4 性能对比

包覆前后黑火药性能对比如表2所示。

感度呈下降趋势,分别下降了60%和57%;包覆材料的静电感度比黑火药低,当对黑火药形成致密包覆时,降低了药剂的静电感度(约56%);但因为包覆剂具有良好的导热性,当包覆层厚度控制在一定范围内时,火焰感度降低幅度较小(约1.2%),与包覆前基本一致;在相同的装药条件下,燃烧速度降低约1.0%;输出压力-时间曲线中 p_{max} 降低约1.2%,到达最大压力的时间(t_m)加长约8.7%,但变化幅度较小,作功特征参数与包覆前保持同一量级。

4 结论

在保持输出特性参数基本不变的前提下,通过包覆材料选择和工艺参数的优化,确定了包覆剂的种类及含量。从试验结果可以看出:

(1) 用质量含量为4%~6%的GZ-1型硅脂对黑火药进行包覆后,其吸湿性降低了58%,降低了对使用环境的要求,扩大了其使用范围。

(2) 包覆后的黑火药撞击感度降低 60%、摩擦感度降低 57%, 静电感度降低 56%, 真空安定性、爆发点、火焰感度、输出特性参数与包覆前相当。

参考文献:

- [1] Blau R J. Moisture resistant black powder substitute, methods for its production in granular form and the resulting ballistic properties[A]. Proceedings of the 18th International Pyrotechnics Seminar[C], New Jersey, 1992: 553 - 562.
- [2] Low humidity uptake solid pyrotechnic compositions and methods for making the same[P]. US 0148541 A1. 2002.
- [3] Lang K, Sourirajan S, Matsuura T, et al. A study on the preparation of polyvinyl alcohol thin-film composite membranes and reverse osmosis testing[J]. *Desalination*, 1996(104): 185 - 196.
- [4] Hussain G, Rees G J. Combustion of black powder, Part IV: Effect of carbon and other parameters[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1992(17): 1 - 4.
- [5] Voigt H W, Downs D S. Holographic observation of black powder combustion[A]. 16th JANNAF Combustion Meeting[C], Monterey, California, 1979.
- [6] Griffiths, Trevor. Dynamic vapour sorption studies of pyrotechnics[A]. Int Annu Conf ICT[C], 2001.
- [7] Kosanke K B, Kubota N, Sturman B, et al. Pyrotechnic Chemistry[M]. Journal of Pyrotechnics, Inc. USA, 2004.
- [8] 杜作栋. 有机硅化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1990. DU Zuo-dong. Chemistry of Organic Silicon[M]. Beijing: High Education Press, 1990.

Study on Moisture-Resistant Black Powder

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

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

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

Abstract: The black powder were coated with GZ-1 type silicon resin. Structure and morphology of the coated black powder were characterized by SEM. Combustion behaviors were studied by measuring sensitivities and output properties. The results show that coating agent is firmly coated on the surface of black powder, and moisture absorption of the coated black powder is reduced by about 58%, and impact sensitivity, friction sensitivity and electrostatic sensitivity are reduced by about 60%, 57% and 56%, respectively. However, flame sensitivity and output properties of the powder with and without coating are almost same.

Key words: military chemistry; black powder; surface coating; moisture absorption; sensitivity; combustion property

(上接 108 页)

Thermal Decomposition of HTPB/AP and HTPB/AP/Al Studied by DSC-FTIR

SHI Zhen-hao, LIU Zi-ru, CHEN Zhi-qun, ZHAO Feng-qi

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: The thermal decomposition of HTPB/AP composite propellants and the influence of pressure and Al powder on the thermal decomposition were investigated by PDSC, TG-DTG and simultaneous DSC-FTIR. The results show that the thermal decomposition of AP component in HTPB/AP is delayed due to the coating deactivation of HTPB on AP. The thermal decomposition of HTPB component is accelerated with AP. The thermal decomposition of HTPB/AP system can be accelerated by both the pressure and Al, and the burning rate is increased as well. The pressure causes a phenomenon of multiple peaks which appear on DSC curves of the thermal decomposition for HTPB component, but Al can restrain the phenomenon. Furthermore, the "after-solidify" process of HTPB result from AP component and the pressure strengthens this process.

Key words: physical chemistry; HTPB; thermal decomposition; DSC-FTIR