

点火药配方设计及性能测试

舒君玲 陈 樊 范 智 余维维 毛 龙

1. 湖北航天化学技术研究所 湖北襄阳 441003

2. 应急救援与安全防护湖北省重点实验室 湖北襄阳 441003

3. 航天化学动力技术重点实验室 湖北襄阳 441003

摘要: 根据吸湿性、能量、药片强度和本质安全性配方设计原则, 设计了四种新型汽车安全气囊用点火药配方, 对点火药的爆热、侧压强度、安全性以及吸湿性进行测试, 四种点火药均具有较好的爆热、安全性、抗吸湿性和侧压强度性能, 其中DHY-4性能最优, 药粉4h药剂吸湿率0.60%, 药粒4h药剂吸湿率0.81%, 爆热4463kJ/kg, 侧压强度 $\geq 20\text{N}$, 撞击感度0%, 摩擦感度0%, 静电感度 $E_{50}=206.5\text{mJ}$, 其配方中采用抗吸湿型、燃烧热高、感度低的金属粉, 进一步提升了汽车安全气囊用点火药的性能。

关键词: 汽车安全气囊; 点火药; 吸湿性; 能量

引言

点火药是接收到点火器点火能量后, 将能量放大并引燃产气药的一类火工药剂, 对点火性能有着重要影响。点火药根据用途分为制式点火药和非制式点火药, 行业常用制式点火药主要包括硼/硝酸钾、黑火药、锆镍点火药、单苯-11、亚铁氰化铅/高氯酸、镁/聚四氟乙烯点火药等^[1-6]。制式点火药一般用于燃气发生器点火药、火箭发动机点火药、延期药、榴弹炮、加农炮、加榴炮的发射装药点火, 行业属性强, 配方固定, 用途单一, 性能无法满足汽车安全气囊行业点火药的相关使用要求。汽车安全气囊用点火药主要为非制式点火药, 配方主要由燃料、氧化剂、粘合剂和工艺助剂组成, 主要有硼/硝酸钾体系、燃料B/金属/氧化剂体系、硝酸胍/高氯酸钾体系等。目前点火药存在能量低、吸湿性强、强度低、感度较高的问题。

能量低会导致点火药与点火器、点火药与产气药能量不匹配, 存在点火延迟问题, 影响点火可靠性与稳定性。吸湿性影响最终产物的贮存和安全使用, 如果点火药吸湿率较高, 配方中的化学物质会发生反应, 容易造

成爆炸等危险, 即使不爆炸, 化学物质的分解也会造成点火药能量的损失和点火失败。点火药强度低容易掉粉, 出现二次点火问题, 影响点火一致性和可靠性。点火药感度高, 生产过程易造成事故, 不利于生产。因此, 开展本质安全性高、点火性能良好、高强度、不易吸湿, 或吸湿后仍具有较高点火可靠性的点火药的配方及性能研究成为必要。

国内高校和研究所对点火药配方的能量、吸湿性以及安全性进行了研究。专利CN109896913A^[7]中, 点火药配方组成为: 单质硅粉、有机-无机杂化分子钙钛矿型高能物质, 主氧化剂高氯酸钾50%~70%, 辅助氧化剂硝酸钾、硝酸胍0%~15%, 液体橡胶和油脂3%~9%, 燃烧催化剂氧化铁、氧化铜、氧化钴、酞菁铜、二茂铁1%~4%, 该点火药摩擦感度 $< 20\%$; 撞击感度 $< 20\%$; 静电感度 $> 150\text{mJ}$; 爆热 $> 4500\text{kJ/kg}$, 具有安全性能好、能量较高、燃速调节范围宽的特点。梁杰^[8]研究了吸湿性对典型含金属燃料粉点火药性能的影响, 研究认为点火药吸湿后点火性能: 镁系点火药 $>$ 铝系点火药 $>$ 锆系点火药。陈西武^[9]等研究的一种新型耐水点火药中以氟橡胶取代耐水Zr/Pb₃O₄体系点火药中原硝化棉粘合剂, 使药剂的吸湿性等各项性能有明显的改善。王文涛^[10]等以锆粉/四氧化三铅/氟橡胶作为点火药, 研究认为四氧化三铅、锆粉和氟橡胶等原材料均具有抗吸湿性, 点火药含水率达10%时仍能点火。

本文根据吸湿性、能量、药片强度和本质安全性配方设计原则, 设计了四种新型汽车安全气囊用点火药配

基金项目: 本论文为2022年度湖北省科学技术厅湖北省自然科学基金项目“汽车安全气囊用高氮杂环类气体发生剂制备及性能研究”研究成果, 项目编号: 2022CFD086

作者简介: 舒君玲(1993-), 女, 汉族, 湖北省孝感市人, 硕士, 湖北航天化学技术研究所, 工程师, 气体发生剂配方设计。

方,并对点火药的爆热、侧压强度、安全性以及吸湿性进行测试。

一、配方设计原则

1. 吸湿性的实现

吸湿性指标包括吸湿点、水分含量以及吸湿率。吸湿性的根本原因有原材料颗粒表面为极性表面或其晶体表面结构为多孔空隙结构。

实现点火药吸湿性方案主要为:

一是选用吸湿性弱的组分,以达到降吸湿性的目的。

二是对药粉或药片进行吸湿性材料包覆等表面改性防潮处理,使其表面形成聚合物涂层,提高药剂的抗吸湿能力。

2. 能量的实现

比容、真空爆热等对点火药的点火能力影响很大,当点火药的比容和爆热均较大时,点火药的点火压力较高,不仅能够迅速点燃气体发生剂,而且会提高气体发生剂的燃烧速率。点火药化学反应产生的热量即为爆热,由反应物的生成焓和产物的生成焓的差值确定。根据化学反应原理,燃料的燃烧热高,能够释放的能量高。实现点火药能量主要途径为:

一是选用高燃烧热的燃料,通过REAL软件计算不同燃料的生成焓,对比分析选出高生成焓的原材料。

二是对燃料进行表面改性处理,如提高比表面积、抗氧化涂层表面处理等提高燃料的燃烧效率,从而提高配方的爆热。

3. 药片强度的实现

实现相同药片强度下,高压成型容易对模具造成损坏,特别是模具冲头,同时,点火药强度低容易掉粉,出现二次点火问题,影响点火一致性和可靠性。通过在配方中引用粘合剂,如赛璐珞、环氧树脂等,使药片在低压力下成型,药片压制后高温固化,固化后可达到相同高强度的效果。

4. 本质安全性的实现

点火药配方中的燃料和强氧化剂受到力、温度、火焰等外界刺激,达到反应活化能,从而发生剧烈反应,因此,为实现本质安全性应提高反应的活化能,途径主要为:

一是选用非活泼性单质或合金燃料,既提高了配方能量,又降低了配方感度,提高了点火药本质安全性。

二是对单质或合金燃料、氧化剂组分、点火药成品进行包覆降低感度,如采用石蜡、石墨、氟橡胶等包覆

剂进行包覆处理。

三是通过粒度匹配,细粒度的金属粉对静电、摩擦等外界刺激较敏感,通过提高氧化剂和金属燃料的粒度,降低静电感度和摩擦感度。

二、测试方法与工装

1. 药剂制备

试验制备了DHY-1、DHY-2、DHY-3、DHY-4四种点火药,配方组成如表1所示。点火药制作流程为原材料处理、称量、干粉混合、加蒸馏水混合、造粒烘干、压片、固化以及药片烘干。

表1 点火药配方组成

序号	点火药种类	配方主组分	点火药药型
1	DHY-1	燃料B/金属粉A/氧化剂C/ 硝基胍	8目~12目
2	DHY-2	燃料B/氧化剂C/硝酸钾	Φ3
3	DHY-3	燃料B/金属粉A/氧化剂C	Φ4
4	DHY-4	金属粉B/高氯酸钾	Φ2

2. 测试方法

(1) 爆热:根据GJB 770B-2005火药试验方法 方法701.1爆热和燃烧热 绝热法测定^[11]。

(2) 抗压强度:使用硬度仪测定,每组药片侧压强度测10个平行样取平均值。

(3) 安全性:根据QJ20019.7-2018复合固体推进剂安全性能试验方法 第7部分 落锤撞击感度^[12];根据QJ20019.6-2018复合固体推进剂安全性能试验方法 第6部分 摆式摩擦感度^[12];根据QJ20019.5-2018复合固体推进剂安全性能试验方法 第5部分 静电火花感度^[12]。

(4) 吸湿性:根据GJB 1047.6A-2020黑火药试验方法 第6部分:吸湿性的测定^[13]中,将单位质量点火药放入盛有硝酸钾饱和溶液的平衡干燥器中4h后测定水分增量,即为吸湿率指标,结合本项目点火药实际使用需求,点火药进行抗吸湿处理后,测试4h内含水量的增量低于1%。

平衡干燥器制作方法及吸湿率测试方法为:将硝酸钾与水按质量比为80:100配制成硝酸钾饱和溶液,将溶液装入干燥器中,装入量约为干燥器瓷板以下容积的三分之二。将盛有硝酸钾饱和溶液的干燥器,置于烘箱I中,在30℃±2℃的温度下放置24h。将坩埚干燥称重后,装入10g待测点火药,放置于烘箱II,在120℃的温度下烘3h,冷却后称重,记作m₀,同时计算被测药剂的质量,记作m。打开烘箱II,将坩埚置于干燥器内,记录时间和温度。每隔1h打开烘箱门。取出坩埚测量坩埚

重量，记作 m_i

计算此时吸湿量

$$W_i = \frac{m_i - m_0}{m} \times 100\% \quad (1)$$

式中：

W_i ——试样在规定湿度下吸收水分的质量分数的数值，以百分数表示（%）；

m_i ——第 i 次称量时试样和坩埚的质量的数值，单位为 g ；

m_0 ——试验前试样和坩埚的质量的数值，单位为 g ；

m ——试样的质量的数值，单位为 g 。

根据实际测试结果，两次重量变化不大后测试间隔时间后续可以调节至 24h，连续两次测试重量没有增加则认为试样吸湿量达到最大，中止试验并记下此时时间。

3. 测试设备

本文中使用的生产及测试设备如表 2 所示。

表 2 生产和测试设备

序号	项目	设备仪器
1	药剂制备	旋转压片机
2	真空爆热	真空弹自动量热仪
3	侧压强度	硬度仪
4	吸湿性	平衡干燥器
5	安全性	静电检测仪、摩擦感度仪、落锤撞击感度计

三、结果与分析

1. 吸湿性

在点火药生产制作和贮存运输过程，药粉和药片均存在吸湿问题，选取四种点火药的药粉和药片放入平衡干燥器中，测试药粉和药片 4h 药剂吸湿率如表 3 所示，药粉前 4h 吸湿率，见图 1，药粒前 4h 吸湿率见图 2。

表 3 点火药前 4h 药剂吸湿率测试结果

序号	点火药种类	药粉 4h 药剂吸湿率，%	药粒 4h 药剂吸湿率，%
1	DHY-1	2.11	2.41
2	DHY-2	2.41	2.61
3	DHY-3	2.45	2.74
4	DHY-4	0.60	0.81

根据测试结果看出，点火药药片吸湿性大于药粉，分析原因为单位物质质量的药粒比表面积大于药粉，与空气中的水分子接触面积更大，更易吸湿。DHY-1、DHY-2、DHY-3 三种点火药配方中使用了燃料 B、硝酸胍等有机物燃料和硝酸盐，这些原材料均具有较强吸

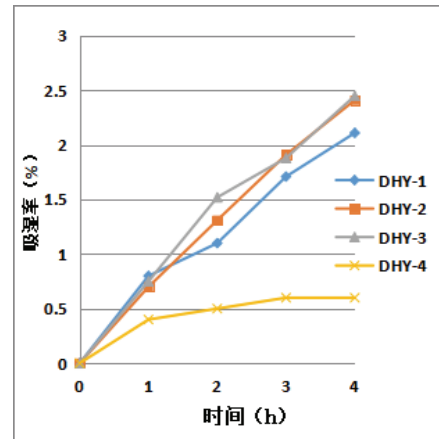


图 1 前 4h 药粉吸湿率

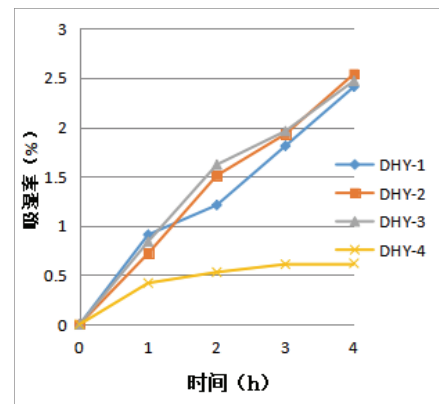


图 2 前 4h 药粒吸湿率

湿性，导致点火药的药粉和药粒 4h 吸湿率均大于 2%。DHY-4 点火药中选择了吸湿性较低金属粉 B 作为主燃料，药粉和药粒 4h 吸湿率 $< 1\%$ ，抗吸湿性均有大幅提高，可见金属粉 B 是抗吸湿性点火药燃料较优的选择。

2. 真空爆热

测试了四种点火药的真空爆热，测试结果见表 4。

表 4 点火药爆热测试结果

序号	点火药种类	爆热，kJ/kg	点火药药型
1	DHY-1	4308	8 目~12 目
2	DHY-2	3200	$\Phi 3$
3	DHY-3	4447	$\Phi 4$
4	DHY-4	4463	$\Phi 2$

含氮有机物作为燃料，能量有限，且原材料价格高，易吸湿。DHY-2 点火药燃料选用燃料 B，其配方真空爆热值较低，仅有 3200kJ/kg，吸湿率高，摩擦感度高，此外燃料 B 是一种有机含能剂，具有一定吸湿性，价格高，能量有限，原材料成本高。

点火药为提能量，会使用部分含氮有机物或单质燃料替代燃料 B，DHY-1 点火药使用部分硝基胍、铝粉替

代部分燃料B, DHY-3使用部分铝粉替代部分燃料B, 两个配方真空爆热值提高至4000kJ/kg以上, 但硝基胍属于爆炸品, 感度高。

DHY-4中将燃料完全替换为金属粉B, 真空爆热值得到了提高, 点火药抗吸湿性也得到大幅改善。

3. 侧压强度

实现相同药片强度下, 高压成型容易对模具造成损坏, 通过在配方中引用粘合剂, 使药片在低压力下成型, 固化后可达到相同高强度的效果, 四种点火药药片侧压强度均大于20N, 测试结果见表5。

表5 点火药侧压强度测试结果

序号	点火药种类	侧压强度, N	点火药药型
1	DHY-1	90 ~ 130	Φ6.4 × 2.44~2.56
2	DHY-2	≥ 20	Φ3
3	DHY-3	≥ 20	Φ4
4	DHY-4	≥ 20	Φ2

4. 感度测试

在药粒状态时, 点火药使用感度测试仪器测试结果更精确。对四种点火药药粉进行湿混造粒, 分别测试撞击感度、摩擦感度和静电感度, 测试结果见表6。

表6 点火药感度测试结果

序号	点火药种类	撞击感度	摩擦感度	静电感度	点火药药型
1	DHY-1	>50%, H ₅₀ =12.6cm, I ₅₀ =12.6J, 10kg落锤	32%, 90° 4MPa	V ₅₀ =2016V E ₅₀ =265.2mJ	药粒
2	DHY-2	0%, 50cm, 10kg落锤	0%, 66° 2.5MPa	E ₅₀ =122.5mJ	药粒
3	DHY-3	>50%, H ₅₀ =12.6cm, I ₅₀ =12.3J, 10kg落锤	44%, 90° 4MPa	E ₅₀ =296.3mJ	药粒
4	DHY-4	0%, 50cm, 10kg落锤	0%, 90° 4MPa	V ₅₀ =6427J, E ₅₀ =206.5mJ	药粒

一般配方中添加金属粉会导致点火药感度增加, DHY-1和DHY-3中添加了金属粉A, 导致撞击感度大于50%, 摩擦感度大于0%, DHY-2中燃料为有机物燃料, 撞击感度和摩擦感度均为0%, 但静电感度较其他三个点火药的感度大, E₅₀值为122.5mJ, 分析原因是硝酸盐提高了点火药静电感度。DHY-4中使用了钝感的金属粉B, 具有很好的安全性。

结论

设计了四种汽车安全气囊用点火药配方, 对点火药的爆热、侧压强度、安全性以及吸湿性进行测试, 结论如下:

1) 四种点火药均具有较好的爆热、安全性和侧压强度性能。

2) 在四种点火药中DHY-4性能最优, 其配方中采用抗吸湿型、燃烧热高、感度低的金属粉。

参考文献

[1] 国营第二〇四厂. 硼/硝酸钾点火药: GJB 6217-2008[S]. 北京: 国防科工委军标出版发行部, 2008: 1-3.
[2] 国营第一〇四厂. 黑火药规范: GJB 1056A-2020[S]. 北京: 国防科工委军标出版发行部, 2020: 1-11.
[3] 国营第二〇四厂. 锆镍点火药: WJ 20745-2018[S].

北京: 国防科工委军标出版发行部, 2018: 1-11.

[4] 国营第二〇四厂. 镁/聚四氟乙烯点火药: WJ 20302-2016[S]. 北京: 国家国防科技工业局, 2016: 1-13.

[5] 中国兵器工业总公司. 单苯-11: WJ 2087-92[S]. 北京: 中国兵器工业总公司, 1092: 1-11.

[6] 国营第八〇四厂. 亚铁氰化铅/高氯酸钾: WJ 614-2005[S]. 北京: 国防科学技术工业委员会, 2005: 1-13.

[7] 熊伟强. 一种新型点火药及其制备方法: CN109896913A[P]. 2019-06-18.

[8] 梁杰. 吸湿性对典型含金属燃料粉点火药性能影响研究[D]. 沈阳: 沈阳理工大学, 2021.

[9] 陈西武. 新型耐水点火药燃烧性能及其应用研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2002.

[10] 王文涛, 黄寅生, 李锦涛. 以一种防水点火药的制备及其性能研究[J]. 爆破器材, 2011, 40(2): 23-27

[11] 国营第八〇四厂. 火药试验方法: GJB 770B-2005[S]. 北京: 国防科学技术工业委员会, 2005: 301-304.

[12] 中国航天科技集团公司四院四十二所. 复合固体推进剂安全性能试验方: QJ20019-2018[S]. 北京: 中国航天标准化研究所, 2018: 1-13.

[13] 国营第一〇四厂. 黑火药试验方法: GJB 1047.6A-2020[S]. 北京: 国家军用标准出版发行部, 2020: 1-6.