

文章编号: 1006-9941(2011)04-0459-05

烟火切割热力学分析及药剂配方设计与实验

王 鹏, 张 靖

(中国人民武装警察部队学院灭火救援技术公安部重点实验室, 河北 廊坊 065000)

摘 要: 从传热学和力学两方面分析了烟火切割的理论基础, 重点分析了影响烟火切割效果的主要因素的原因和解决方法。考虑价格和毒性因素, 应用化学热力学理论计算了烟火药的绝热反应温度, 筛选出了放热充足的铝热剂。实验观察了铝热剂的燃烧, 确定了适于烟火切割的两种铝热剂为由氧化铜组成的铜铝热剂和由三氧化二铁组成的铁铝热剂。通过均匀配方设计实验确定了烟火药的较佳配方, 研究出了一种用于高温熔化金属材料的烟火药剂。主要由铁铝热剂 30% ~ 50%、铜铝热剂 30% ~ 50% 和高热剂 10% ~ 20% 组成。该烟火药燃烧时产生高温、高速、熔融态的铜铁合金射流, 能有效地对金属材料进行切割。

关键词: 军事化学与烟火技术; 烟火药; 烟火切割; 熔化金属; 铝热剂

中图分类号: TJ53

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.04.024

1 引 言

烟火切割技术是利用烟火药燃烧产生的高温高速熔融金属射流来切割金属材料的一种技术, 可用于无外加电源的条件下对金属材料进行切割。文献[1]曾报道了美国专利涉及的各种各样用于烟火切割的烟火药和烟火切割炬, 如美国专家 Fischer 和 Grubelich^[2]对理论上可能发生的高热剂反应计算了绝热反应温度等参数。但是, Fischer 论文的理论意义大于实际意义, 研究中所列的大量氧化剂和可燃剂的价格昂贵, 而且部分高热剂含有汞化合物、铅化合物及烟火药中明文禁止使用的有毒物质, 这限制了其在烟火切割中的应用。

本研究从分析烟火切割的理论基础入手, 首先, 通过化学热力学计算烟火药燃烧的等压绝热反应温度, 同时考虑烟火药的价格和毒性等因素对高热剂进行初步筛选。然后, 对筛选出的高热剂进行进一步实验研究, 得到了可用于烟火切割的几种高热剂。最后, 对这几种高热剂的混合物以均匀配方设计进行烟火药熔穿金属材料能力实验, 得到几种高热剂的配比, 从而得到了用于烟火切割的烟火药的最佳配方。

收稿日期: 2010-09-28; 修回日期: 2010-11-16

基金项目: 灭火救援技术公安部重点实验室开放课题资助项目(2009)

作者简介: 王鹏(1980-), 男, 博士, 主要从事烟火切割技术研究。

e-mail: wang_peng@wjxy.edu.cn

2 烟火切割的理论基础

2.1 烟火切割的传热学

烟火切割过程实际上是高温、高速、有相变的对流换热过程, 对流换热过程遵守牛顿冷却公式^[3]:

$$q = h\Delta T$$

式中, q 为对流换热热量, $W \cdot m^{-2}$; h 为表面传热系数, $W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$; ΔT 为固体表面与流体表面温度差, K 。由牛顿冷却公式知, 要提高对流换热热量 q 有两种方法: ① 增加温度差 ΔT , 这可以通过增加高温熔融金属射流的温度得到。② 增加表面传热系数 h , 表面传热系数的影响因素非常复杂, 提高流体的速度和导热系数 λ 可以提高表面传热系数, 比热容与密度大的流体, 具有更高的表面传热系数。导热系数 λ 直接影响着流体内部的热量传递过程和温度分布状态, 对于紧贴固体壁面的那部分流体来讲, 热导率更是起着关键的作用, 如果不考虑温度的影响, 表面传热系数与流体的导热系数 λ 成正比。特别是对于凝结换热, 液膜是膜状凝结换热的主要热阻, 所以提高液膜的热导率对增加表面传热系数就显得尤为重要^[3]。所以在选择形成熔融金属射流的金属(以下简称射流金属)时, 要选择导热系数 λ 大且密度热容积大的金属。

2.2 烟火切割的力学

烟火切割是靠烟火药燃烧产生的高速熔融金属射流对要切割的金属材料进行冲击来实现的。金属射流的动量 I 越大, 射流对金属材料的冲击效果就越好。

根据动量 J 的定义式:

$$J = mv$$

式中, J 为动量, $\text{kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$; m 为质量, kg ; v 为速度, $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ 。所以高速熔融金属射流的射流速度 v 应该越快越好。这就要求在烟火药中添加产气剂, 使烟火药在燃烧时产生高压。气压是形成高速射流的基础, 气压越大射流速度越快, 但是气压太高有引起爆炸的危险。同时金属射流的质量应该越大越好, 这就要求在选择射流金属时, 金属的密度应该尽量大。

3 影响烟火切割效果的主要因素

3.1 “挂渣”现象的定义

由试验研究表明, 影响烟火切割效果的主要因素是“挂渣”现象。所谓“挂渣”是在加热的初期, 被切割金属材料尚未熔化之前, 在这个时期烟火药燃烧产生的高温熔融金属射流遇到冷的被切割金属表面之后凝固成固态残渣, 并堆积在被切割金属材料表面的现象。这些堆积在被切割金属表面的固态残渣对被切割金属材料起到了一种保护层的作用, 使得后续射流不能直接作用于被切割金属材料表面而是作用在固态残渣上, 增加了热阻, 阻碍了热传导的进行, 称这种固态残渣堆积在被切割金属表面, 阻碍切割的现象为“挂渣”。能否有效解决“挂渣”问题, 是决定烟火切割技术能否成功的关键。

3.2 解决“挂渣”现象的方法

解决“挂渣”现象有两种方法: 第一、“挂渣”现象的本质是由于固态残渣的形成, 如果熔融金属射流能保持熔融态而不凝固, 就不会出现固态残渣, 也就从根本上解决了“挂渣”问题。这就要求射流金属的熔点尽量低。第二、加快金属射流的速度, 可以减缓固态

残渣的堆积。金属射流速度越快, 动量就越大, 冲击效果就越好, 能够将固态残渣从被切割金属表面冲走, 起到“吹渣”的作用。这就要求在烟火药中添加产气剂。

综上所述, 用于烟火切割的熔融金属射流应该高温、高速。射流金属应该具有以下性质: 高密度、高沸点、高热容、高导热系数、低熔点。综合考虑各种理化参数, 射流金属的最佳选择应该为铜。

4 用于烟火切割的烟火药配方设计与实验

4.1 可燃剂的选择

在烟火学中产生高温高热的可燃剂的最佳选择首选铝粉^[4]。铝粉的燃烧热高达 $31 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$ 且绝热燃烧温度的理论计算上限高达 3253 K (三氧化二铝的沸点)。铝粉的燃烧产物三氧化二铝为白烟、无毒。本文所述烟火切割用铝粉为市售化学纯, 粒径 200 目 。在研究中曾经试验过用粗粒径铝粉 (60 目), 发现效果不好, 燃烧不充分, 且有火星喷溅现象。

4.2 氧化剂的选择

相对于可燃剂的选择, 氧化剂的选择要复杂得多。氧化剂在烟火切割过程中不但提供可燃剂燃烧所需的氧, 而且还提供射流金属。所以氧化剂应该为金属氧化物。选择何种金属的氧化物作为氧化剂即选择何种金属作为射流金属。氧化剂的选择成为烟火切割的关键技术, 直接决定切割效果。

4.2.1 理论计算

从 Fischer 论文中所列所有可以发生铝热反应的金属氧化物中选择价格相对较低廉且无毒的金属氧化物。这些金属氧化物与铝粉发生铝热反应, 反应产物为金属熔渣和三氧化二铝, 见表 1。

表 1 铝热反应

Table 1 Thermit reactions

thermite		molten metal		price /(yuan/500 g)	
molar ratio	mass ratio	element	mass percent/%		
$\text{B}_2\text{O}_3/\text{Al} = 1/2$	$\text{B}_2\text{O}_3/\text{Al} = 56/44$	B	17.4	4139	38.6
$\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Al} = 1/2$	$\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Al} = 90/10$	Bi	80.4	1934	82.2
$\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al} = 1/2$	$\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al} = 74/26$	Cr	50.5	2942	28.3
$\text{CuO}/\text{Al} = 3/2$	$\text{CuO}/\text{Al} = 82/18$	Cu	65.1	2843	56.3
$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al} = 1/2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al} = 75/25$	Fe	52.3	3132	29.1
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al} = 3/8$	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al} = 76/24$	Fe	55.2	3132	28.6
$\text{MnO}_2/\text{Al} = 3/4$	$\text{MnO}_2/\text{Al} = 71/29$	Mn	44.7	2332	59.2
$\text{SiO}_2/\text{Al} = 3/4$	$\text{SiO}_2/\text{Al} = 63/37$	Si	29.3	3505	18.4
$\text{TiO}_2/\text{Al} = 3/4$	$\text{TiO}_2/\text{Al} = 69/31$	Ti	41.3	3631	20.5

表1所列铝热剂的价格是以国药集团化学试剂北京有限公司公布的价格为依据计算的,均在100元/500g以下。所列金属的最高温度 T_{\max} 来源于文献[5],假设热量充足时金属所能达到的最高温度,一般为金属的沸点。也就是说,金属熔渣是否能达到表1中所列高温,还必须是铝热反应放出充足的热量。本文选取表1中金属所能达到的最高温度 T_{\max} 大于2843K的几种铝热剂,计算其等压绝热反应温度的理论最大值,见表2。

表2 铝热剂的绝热反应温度

Table 2 Adiabatic reaction temperature of thermite

thermite	adiabatic reaction temperature (T_{ab})/K	T_{ab} vs $T_{\text{max}}^{[5]}$
$\text{B}_2\text{O}_3/\text{Al}$	2322	2322 < 4139
$\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}$	2376	2376 < 2942
CuO/Al	4450	4450 > 2843
$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$	3357	3357 > 3132
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}$	3186	3186 > 3132
SiO_2/Al	1760	1760 < 3505
TiO_2/Al	1811	1811 < 3631

在计算表2中所列的绝热反应温度时假设铝热反应所放出的所有热量都用来加热反应产物,即所有热量都被金属熔渣和三氧化二铝吸收,无热量向空气中散失。在此假设下,应用文献[5]中所列热化学数据,经线性插值得到的。但是众所周知,空气中的热损失不但有,而且很大。所以表2中所列的绝热反应温度 T_{ab} 是理论计算上限值。如果绝热反应温度 T_{ab} 比金属所能达到的最高温度 T_{\max} 高,则认为铝热反应的放热量是充足的。例如表2中,铜铝热剂 CuO/Al 的绝热反应温度 $T_{\text{ab}}=4450\text{K}$ 大于金属所能达到的最高温度 $T_{\max}=2843\text{K}$,所以认为铜铝热剂 CuO/Al 的反应放热是充足的。铜铝热剂 CuO/Al 的反应温度应为 T_{ab} 和 T_{\max} 中的较低者,所以最终认为铜铝热剂 CuO/Al 的反应温度为2843K。由于除铜铝热剂 CuO/Al 和铁铝热剂 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}$ 外,其余4种铝热剂的绝热反应温度 T_{ab} 都比金属所能达到的最高温度 T_{\max} 低,所以认为其余4种铝热剂的放热量是不足的,只有放热量充足的铝热剂才能在本实验中应用,放热充足的铝热剂见表3。

4.2.2 实验研究

化学热力学的理论计算只能算出铝热剂的反应热和反应温度,不能算出铝热剂的反应速度和产气量等燃烧现象,因此对表3所列3种铝热剂进行了实验,观

察其燃烧现象。

表3 放热充足的铝热反应

Table 3 Thermite reactions with sufficient heat release

thermite	heat of reaction (Q_p)/ $\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$	reaction temperature/K	
		calculated	ref ^[2]
$\text{CuO}/\text{Al}=82/18$	4.13	2843	2843
$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}=75/25$	3.98	3132	3135
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}=76/24$	3.68		

(1) $\text{CuO}/\text{Al}=82/18$ 反应速度较其他铝热剂快很多,反应在瞬间结束,且反应中产生大量气体,气压很高,熔渣呈射流状向外喷溅;

(2) $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}=75/25$ 反应平稳、速度缓慢,无明显熔渣喷溅现象;

(3) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}=76/24$ 反应速度较 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 快,熔渣喷溅现象明显,火星四溅。

观察实验现象可见: CuO/Al 的气动效应明显,可以在瞬间产生高压气体,且气体为氧气,可以对被切割金属材料起到氧化腐蚀作用,所以可用作产气剂。

在烟火药中添加 CuO/Al 有三方面的作用:① CuO 受热发生反应, $4\text{CuO}=2\text{Cu}_2\text{O}+\text{O}_2$ 可产生大量高压氧气,用作产气剂;② CuO 与铝粉发生反应, $3\text{CuO}+2\text{Al}=3\text{Cu}+\text{Al}_2\text{O}_3$ 可以产生金属铜作射流金属;③可以产生大量的热量, CuO/Al 的反应热比铁铝热剂的高。

进一步实验也证明,在烟火药中 CuO/Al 是必不可少的。 CuO/Al 含量越多气压越大,射流速度越快,切割效果越好。但是, CuO/Al 的含量越多发生爆炸的可能性就越大。所以,从安全的角度出发, CuO/Al 的含量应该尽量少。本研究曾经尝试过其它物质代替 CuO/Al 作产气剂,比如聚四氟乙烯等,但切割效果均远远不如 CuO/Al 。此时功能性和安全性就发生了矛盾,兼顾功能性和安全性两方面因素,经过大量实验后,认为 CuO/Al 在烟火药中的含量以30%~50%为宜,经验证明,此时即可以形成稳定的射流又不会发生爆炸。

$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 的反应速度最慢、燃烧最平稳。在烟火药中添加 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 可以起到降低反应速度,减少产气量的作用。进一步实验也证明, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 对提高烟火药安全性是必不可少的。若以其他物质代替 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 以达到降低反应速度、同时不影响切割效果的目的,比如氧化亚铜、木炭粉等,但是都没有成功。大量实验结果表明,要保证烟火药不发生爆炸,同时具有良好的切割效果,烟火药中 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 的含量应该为30%~50%。

5 形成熔融金属射流的金属

综上所述形成烟火切割用熔融金属射流的金属只能为铜和铁。铜和铁与本研究密切相关的理化参数见表4。

由表4可知,铜和铁两种金属各有优点:金属铜的导热系数 λ 高,密度 ρ 大,密度热容积 $\rho \cdot C_p$ 大。金属铁的铝热反应温度 T_{\max} 高,从最高反应温度 T_{\max} 降温到298 K过程中所放出的热量 $Q\Delta T$ 大,铁铝热剂的价格便宜。铜铁二元合金的性质可以从二元合金相图得到,铜铁二元合金相图如图1所示。

由图1可见,铜铁合金的熔点大约在1700 K左右。所以,在将被切割金属加热到1700 K之前都会有“挂渣”现象。同时由图1可见,增加铜的比例并不能明显降低铜铁合金的熔点。寻找熔点更低的金属代替铜铁合金作射流金属值得进一步研究。

6 烟火切割烟火药配方的实验确定

实验目的:定量测量烟火药燃烧熔穿金属材料的能力,以确定烟火切割用烟火药配方。

实验原理:以烟火药燃烧熔穿铁片层数的多少来定量表征烟火药熔穿金属材料的能力。

实验设计:采用配方均匀设计,选用 $U_{10}^*(10^2)$ 计算得 $UM_{10}(10^3)$,根据 $UM_{10}(10^3)$ 中3因素10水平的不同百分比配制成10种不同配方的烟火药。

表4 金属铜和铁的理化参数^[6]

Table 4 Physical and chemical parameters of Cu and Fe

metal	thermal conductivity (λ)/ $w \cdot cm^{-1} \cdot K^{-1}$	desity (ρ)/ $g \cdot mL^{-1}$	melting point (T_m)/ $^{\circ}C$	isobaric heat capacity (C_p)/ $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	desity and heat capacity ($\rho \cdot C_p$)	heat release ^[5] ($Q\Delta T$)/ $kJ \cdot g^{-1}$
Cu	4.01	8.96	1084.6	24.4	218.6	1441.1
Fe	0.802	7.874	1535	25.1	197.6	2387.3

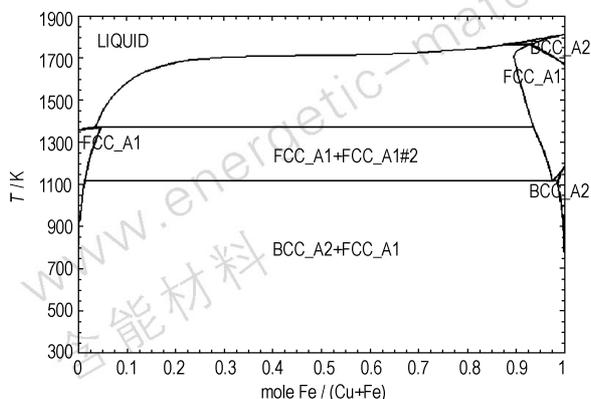


图1 铜铁合金相图

Fig. 1 Phase diagram of Cu-Fe alloy

实验装置如图2所示。

实验操作:

(1) 根据 $UM_{10}(10^3)$ 均匀混合制成10种配方的烟火药,每种配方的烟火药每次配药100 g;

(2) 将纸筒用胶泥封底,纸筒直径约2 cm,长7 cm;

(3) 将(1)所得烟火药分装在4发(2)所得纸筒中,制成药筒,每发药筒装药量25 g;

(4) 在(3)所得药筒顶插入烟火引线并在引线周围布洒少量点火药;

(5) 将0.5 mm厚铁片层叠几层叠放于药筒顶部;

(6) 点燃引线,引燃烟火药,每种配方重复试验4次。

实验记录:记录被烟火药熔穿的铁片层数作为实验数据。

数据分析:以熔穿最多层铁片为目的,应用均匀设计软件通过回归分析得到最佳烟火药配方。

燃烧产生铜铁合金射流的烟火药最佳配方时,25 g烟火药可熔穿0.5 mm铁片7层。

最佳配方中含有 $X/Al=66/34$,其中X为一种氧化剂。向烟火药中加入 X/Al 主要是为了增加燃烧产热量,因为 $X/Al=66/34$ 的燃烧热 $Q_p > 10 kJ \cdot g^{-1}$ 。这里向烟火药中添加高热剂 X/Al 可以补偿在烟火切割过程中烟火药燃烧向空气中损失的热量及被切割金属材料升温所需热量。但是, X/Al 的燃烧会产生大量白烟,主要成分为 Al_2O_3 等。根据均匀设计软件回归分析计算,烟火药中 X/Al 的含量约为10%~20%。

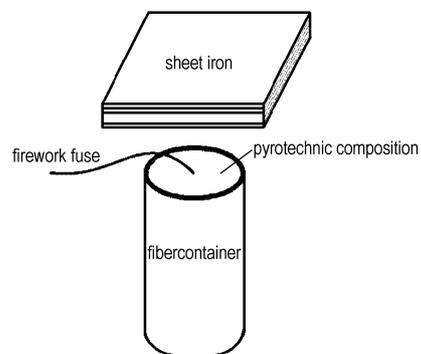


图2 实验装置示意图

Fig. 2 Experiment facility

7 结 论

(1) 以烟火药燃烧产生的高温熔融金属射流实现对金属材料进行切割在实践中是完全可行的。

(2) 烟火切割用烟火药主要成分是由金属氧化物和铝粉组成的铝热剂和适量产气剂。

(3) 用于烟火切割的熔融金属射流应该高温、高速。射流金属应该具有以下性质：高密度、高沸点、高热容、高导热系数、低熔点。

(4) “挂渣”是阻碍烟火切割效果的主要问题,要从本质上解决“挂渣”现象,就应选用低熔点金属作射流金属,提高射流速度也能在一定程度上辅助解决“挂渣”问题。

(5) 本文通过理论计算和实验研究得出了一种以铜铁合金为射流金属的烟火切割用烟火药配方:

$\text{CuO}/\text{Al} = 82/18$ 含量 30% ~ 50% ;

$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al} = 75/25$ 含量 30% ~ 50% ;

$\text{X}/\text{Al} = 66/34$ 含量 10% ~ 20% 。

(6) 在最佳配方的基础上,根据不同的应用环境可以对配方进行适当调整。增加 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 同时减少 CuO/Al 的含量可以降低反应速度,减小射流长度,提高安全性,但同时会增加“挂渣”使切割效果变差。减

少 X/Al 的含量可以有效减少白烟,但同时也会影响切割效果,适宜在通风条件受限的室内使用。

参考文献:

- [1] 王鹏,张靖. 烟火切割技术研究进展[J]. 含能材料,2010,18(4): 476-480.
WANG Peng,ZHANG Jing. Research development on pyrotechnic cutting technology[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*,2010,18(4): 476-480.
- [2] Fischer S H, Grubelich M C. A survey of combustible metals, thermites, and intermetallics for pyrotechnic applications [C] // The 32nd AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference, Lake Buena Vista, FL, July 1-3, 1996.
- [3] 王保国,刘淑艳,王新泉,等. 传热学[M]. 北京:机械工业出版社,2009.
WANG Bao-guo, LIU Shu-yan, WANG Xin-quan, et al. Heat Transfer Theory[M]. Beijing: Mechanic Industry Press,2009.
- [4] 潘功配. 高等烟火学[M]. 哈尔滨:哈尔滨工程大学出版社,2005.
PAN Gong-pei. Advanced Pyrotechnics [M]. Harbin: Harbin Engineering University Press,2005.
- [5] 伊赫桑·巴伦. 程乃良,牛四通,徐桂英等译. 纯物质热化学数据手册[M]. 北京:科学出版社,2003.
Barin I. Thermochemical Data of Pure Substances[M]. Beijing: Science Press,2003.
- [6] 李梦龙. 化学数据速查手册[M]. 北京:化学工业出版社,2003.
LI Meng-long. Concise Handbook of Chemical Data [M]. Beijing: Chemical Industry Press,2003.

Thermo Dynamic Analysis, Composition Design and Experimental Study on Metal-Cutting Pyrotechnic Composition

WANG Peng, ZHANG Jing

(The Chinese People's Armed Police Forces Academy, the Ministry of Public Security Key Laboratory of Fire Fighting and Rescuing Technology, Langfang 065000, China)

Abstract: The theory of pyrotechnic cutting was analyzed by heat transfer theory and mechanics, the reason and solution of the main influencing factor of pyrotechnic cutting effect were studied. Considering both price and toxicity, and the adiabatic reaction temperature of pyrotechnics was calculated by chemical thermodynamics, the thermites with adequate heat were screen out. By experimental observation of the combustion of thermites, two kinds of thermites that are appropriate for pyrotechnic cutting were determined, which are cupric thermite and ferric thermite. By uniform designed experiments, the good formula of pyrotechnics that is used for melting metal material was obtained. Which is composed of ferric thermite 30% ~ 50%, cupric thermite 30% ~ 50% and other thermite 10% ~ 20%. The pyrotechnics can generate high temperature and high speed melting jet of Cu-Fe alloy, which can cut metal material effectively.

Key words: military chemistry and pyrotechnic technology; pyrotechnic composition; pyrotechnic cutting; metal melting; thermite

CLC number: Tj53

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.04.024