

文章编号: 1006-9941(2007)03-0231-04

硼氢化钠 (NaBH_4) 在燃烧剂中的应用研究

贵大勇^{1,2}, 刘吉平¹, 代 兰¹

(1. 北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081;

2. 深圳大学化学与化工学院, 广东 深圳 518060)

摘要: 本文采用 REAL 程序和正交设计法对含有硼氢化钠 (NaBH_4) 的化学储氢燃烧剂进行了配方设计计算, 计算结果表明硼氢化钠的加入能显著提高燃烧剂的热值, 硼氢化钠含量为 20% 时, 可使燃烧剂能量提高 14.3%, 计算确定了这类化学储氢燃烧剂的最佳配比为 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 : \text{RP} : \text{Mg} : \text{NaBH}_4 = 60 : 10 : 10 : 20$ 。对加入和未加入硼氢化钠的燃烧剂进行了 DSC 分析、感度测试和效应试验, 测试结果表明加入硼氢化钠, 燃烧剂的感度低, 特性落高为 30.2 cm, 热效应增大, 为 $3321.61 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$, 燃烧效果更好, 具有良好的应用前景。

关键词: 烟火技术; 硼氢化钠; 燃烧剂; 正交设计

中图分类号: TJ53⁺1; TQ567.8

文献标识码: A

1 引 言

燃烧剂在烟火剂中占有极重要的地位, 在中外多次战争中被广泛地使用。燃烧剂用来装填各种弹药和器材, 而这些弹药和器材都是借助燃烧剂燃烧时产生的高温和高热来烧毁各种可燃目标以及杀伤敌方有生力量^[1,2]。显然, 燃烧剂(燃烧型烟火剂)的热值及能量在很大程度上决定了药剂的威力和作用效果。普通燃烧型烟火剂主要由氧化剂、可燃剂和粘结剂组成, 国内外已研制了多种燃烧剂^[3,4], 但传统的烟火型燃烧剂在燃烧时虽然瞬间燃烧温度较高, 但由于药剂体系能量有限, 其燃烧时间偏短, 影响总的燃烧效应。如何突破传统燃烧剂配方, 发展高能量的燃烧剂是提高其威力效果的一种有效途径。

硼氢化钠由 Schlesinger 等^[5]于 1942 年首次合成, 它是一种常用的络合型氢化物, 具有优异的还原性和广泛的用途。 NaBH_4 的含氢量高达 10.66%, 是一种高能量材料。因此, 硼氢化钠作为一种化学储氢材料, 在军事上的应用前景也是极为广阔的。但目前除了在高能量密度燃料电池方面的应用以外^[6,7], 未见其用于烟火剂及火炸药领域的研究报道。

本实验通过正交设计对硼氢化钠应用于燃烧型烟火剂(燃烧剂)进行了研究, 采用 REAL 程序计算了燃烧剂的热值, 并进行了试验验证。

2 燃烧剂配方组成与计算

2.1 配方组成

传统的燃烧剂体系由氧化剂、可燃剂、粘结剂及其它添加剂构成^[8]。

对于一定量的可燃组分, 所用的氧化剂有效含氧量越高, 氧化剂的用量就越少, 单位质量的燃烧剂放出的热量就越多。本实验选择一种氧含量较高的常用氧化剂: $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 。

燃烧剂的可燃剂可分为金属可燃剂、非金属可燃剂和有机化合物可燃剂。在本实验中选择了赤磷(RP)和镁(Mg)两种燃烧放热量大的物质作为可燃剂。

燃烧剂组分中的粘结剂主要是使燃烧剂制品具有足够的机械强度、减缓药剂燃速、降低药剂敏感度和改善药剂物理化学安定性。一般以 5% ~ 10% 为宜。为简化起见, 本计算中暂不考虑粘结剂。

本实验中选择硼氢化钠作为含能添加剂。

2.2 配方计算

2.2.1 体系的选择

燃烧剂等含能材料的爆炸燃烧过程属于多组分、多相态突变型化学反应过程, 对于这样一个复杂体系的反应, 其产物组成及反应过程十分复杂, 不确定因素给理论分析和实际计算增加了困难, 为此配方计算时作以下基本假设:

(1) 系统为孤立系统, 反应达到平衡的瞬间, 体系与外界无任何物质与能量的交换;

(2) 体系中的气相物质为理想气体;

(3) 反应过程忽略动力学过程的影响, 即反应所

收稿日期: 2006-09-13; 修回日期: 2006-12-31

基金项目: 国防基础科研项目(J1500E002)资助

作者简介: 贵大勇(1963-), 男, 教授, 博士, 主要从事烟火技术及含能材料的科研和教学工作。e-mail: gui_dayong@yahoo.com.cn

释放的能量仅用于热力学膨胀及使体系升温。

2.2.2 用 REAL 程序计算选取比例

REAL 是利用通用的算法来计算任意的不均匀多相系统的平衡特性, 这种方法是基于最基本的热力学上的最大熵原理, 或最小自由能原理, 它不考虑平衡时的条件和路线^[9]。

(a) 不加硼氢化钠的配方正交设计计算

根据经验, 以表 1 所示的组分(因素)和含量(水平)进行三因素三水平的正交设计计算, 结果见表 2。

表 1 不加硼氢化钠燃烧剂配方正交设计表

Table 1 Orthogonal designed formula of incendiary agent without NaBH₄

level	factor		
	Ba(NO ₃) ₂	RP	Mg
1	40	10	10
2	52	24	20
3	60	30	30

表 2 不加硼氢化钠燃烧剂正交计算的热值及极差分析

Table 2 Orthogonal calculation results and range analysis of heat value for incendiary agent without NaBH₄

No.	Ba(NO ₃) ₂	RP	Mg	H/kJ·kg ⁻¹
1	40	10	10	2614.20
2	40	24	20	1961.23
3	40	30	30	1681.26
4	52	10	20	2466.05
5	52	24	30	1982.15
6	52	30	10	2320.55
7	60	10	30	2324.59
8	60	24	10	2556.93
9	60	30	20	2215.76
R ₁	2085.56	2468.28	2497.22	
R ₂	2256.25	2166.77	2214.35	
R ₃	2365.76	2072.52	1996.00	
R	280.20	395.76	501.22	

由表 2 极差(R)分析可以看出, 对于不加硼氢化钠的燃烧剂, 镁(Mg)为影响体系热值的最显著因素, 赤磷(RP)影响次之, 氧化剂(Ba(NO₃)₂)影响最小。计算得到的燃烧剂体系(a)的最佳配比为: Ba(NO₃)₂: RP: Mg = 60: 10: 10, 此时的热值为 2905.74 kJ·kg⁻¹。

(b) 添加硼氢化钠的配方正交设计计算

在上述组分中加入 NaBH₄, 按表 3 中四因素三水平进行正交计算, 结果见表 4。

由表 4 计算结果可知, 镁和硼氢化钠对体系热值的影响最大, 且二者作用程度相近。计算得到的燃烧剂体

系(b)的最佳配比为: Ba(NO₃)₂: RP: Mg: NaBH₄ = 60: 10: 10: 20, 此时的热值为 3321.61 kJ·kg⁻¹。

表 3 加硼氢化钠燃烧剂配方正交设计表

Table 3 Orthogonal designed formula of incendiary agent with NaBH₄

level	factor			
	Ba(NO ₃) ₂	RP	Mg	NaBH ₄
1	40	10	10	0
2	52	24	20	10
3	60	30	30	20

表 4 加硼氢化钠燃烧剂正交计算的热值及极差分析

Table 4 Orthogonal calculation results and range analysis of heat value for incendiary agent with NaBH₄

No.	Ba(NO ₃) ₂	RP	Mg	NaBH ₄	H/kJ·kg ⁻¹
1	40	10	10	0	2614.20
2	40	24	20	10	2282.92
3	40	30	30	20	2231.89
4	52	10	20	20	2959.98
5	52	24	30	0	1982.15
6	52	30	10	10	2581.77
7	60	10	30	10	2566.45
8	60	24	10	20	2982.92
9	60	30	20	0	2215.76
R ₁	2376.34	2713.54	2726.30	2270.70	
R ₂	2507.97	2415.99	2486.22	2477.05	
R ₃	2588.38	2343.14	2260.17	2724.93	
R	212.04	370.40	466.13	454.23	

燃烧剂体系热值与 NaBH₄ 含量的关系如图 1 所示。

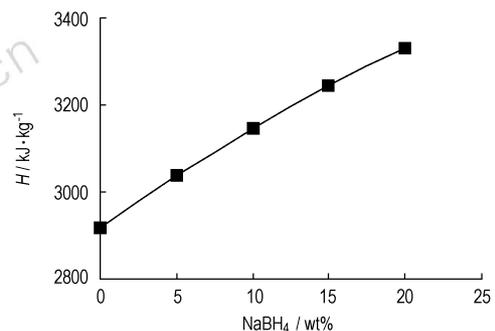


图 1 燃烧剂体系热值与 NaBH₄ 含量关系

Fig. 1 Relationship between the heat of incendiary agent and content of NaBH₄

图 1 显示体系热值随着 NaBH₄ 的增加而增加。当 NaBH₄ 达到 20wt% 的含量时, 体系(b)热值与不含 NaBH₄ 的体系(a)相比增加了 14.3%。计算结果表明 NaBH₄ 能明显提高燃烧剂的热值。

3 实验结果与讨论

3.1 DSC 分析

利用 CDR-4P 型差动热分析仪在空气气氛, $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率下对上述计算得到的燃烧剂体系(a)和(b)进行 DSC 分析,其曲线如图 2 所示。

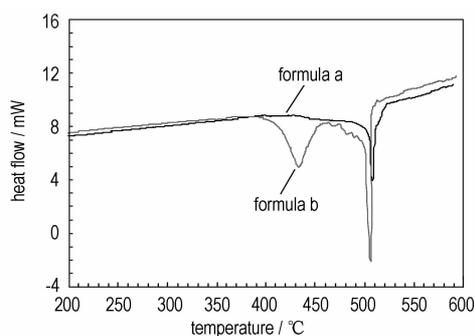


图 2 燃烧剂的 DSC 曲线

Fig.2 DSC curves of incendiary agent

由图 2 可以看出,加入 NaBH_4 后,燃烧剂在较低温度($435\text{ }^\circ\text{C}$)多出一个放热峰,总的放热值明显增大,与 REAL 程序计算结果一致。可以推断将 NaBH_4 加入到传统燃烧剂中可以使燃烧剂的热效应增大。

3.2 撞击感度测试

本实验按照 GJB772A-97 测定燃烧剂体系的撞击感度,用特性落高(H_{50})来表示撞击感度,落锤的质量为 5 kg。

实验测得燃烧剂配方(a)的特性落高为 14.13 cm,配方(b)的特性落高为 30.2 cm。结果表明,添加 NaBH_4 后的燃烧剂体系的撞击感度降低了很多。说明添加 NaBH_4 不仅能使燃烧剂的能量增大,而且能降低其撞击感度,增加其安全性。感度降低主要是因为硼氢化钠相对于燃烧剂其它组分来说是惰性组分,硼氢化钠的加入使得其它敏感组分的含量降低,从而有利于燃烧剂体系的感度下降。

3.3 燃烧实验

按上述两种最佳配方(a)和(b)配制燃烧剂,并将其压制到楔形装药器(由镁基合金加工而成)中,然后进行燃烧试验,每一种配方重复试验一次。两种燃烧剂点燃实验现象及燃烧剂的作用持续时间分别如图 3 和表 5 所示。

由图 3 可见,两种配方的燃烧型燃烧剂都能顺利地点燃,且燃烧剧烈,进而点燃楔形燃块(装药器),说明两种燃烧剂都能实现点火的目的。

作为燃烧型烟火剂,要达到较好的点燃楔形镁基合金的目的,必须具有较高的能量,以保证能形成高燃烧温度的火焰及较长作用持续时间。经 NCIR-09 型红外测温仪测试,两种燃烧剂的最高燃烧温度接近,均在 $2100\sim 2200\text{ }^\circ\text{C}$ 之间;而由表 5 可见,(b)配方的燃烧时间明显比(a)配方燃烧剂燃烧时间长,平均燃烧作用时间提高了 32.9%,表明含储氢材料的燃烧剂能量高,燃烧效果更好,与前面配方设计计算结果一致。



(a) Formula a



(b) Formula b

图 3 燃烧剂的点燃实验效果图

Fig.3 Ignition and combustion photograph of incendiary agent

表 5 燃烧剂的燃烧时间

Table 5 Combustion time of incendiary agent

formula	t_1/s	t_2/s	average/s
(a)	11.94	11.54	11.74
(b)	15.38	15.81	15.60

燃烧剂配方(b)对标准木质弹药箱的烧毁情况如图 4 所示。表明中心装填含有硼氢化钠的燃烧型烟火剂能有效点燃楔形燃块,进一步烧毁木质弹药箱。

4 结论

(1) 化学储氢材料硼氢化钠能有效提高燃烧剂的热值,采用 REAL 程序计算结果说明加入 NaBH_4 对燃



图4 弹药箱烧毁情况

Fig. 4 Photograph of caisson overburning

烧剂的能量提高非常明显。

(2) 正交设计计算得到燃烧剂最佳配比为 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 : \text{RP} : \text{Mg} : \text{NaBH}_4 = 60 : 10 : 10 : 20$, 硼氢化钠含量为 20% 时, 燃烧剂的热值为 $3321.61 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$, 与不含硼氢化钠的配方相比, 整体能量提高 14.3%。此配方的特性落高为 30.2 cm, 而不含硼氢化钠的燃烧剂特性落高为 14.13 cm, 说明加入硼氢化钠, 燃烧剂耐冲击安全性提高。差示量热分析及燃烧试验结果均表明, 加入硼氢化钠, 燃烧剂的热效应增大, 燃烧效果更好。

本研究结果为硼氢化钠(NaBH_4)在燃烧剂中的应用提供了依据, 为新型燃烧剂研究提供了新的增能途径。

参考文献:

[1] 徐云庚. 现有燃烧剂评述[J]. 火工品, 1994, (3): 28-31.

XU Yun-geng. The discussion of incendiary agents[J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 1994, (3): 28-31.

[2] 王金生, 张大鹏. 烟火技术装备器材在军事领域的应用与发展研究[A]. 火工与烟火技术未来发展研讨暨《火工品》期刊百期庆祝会学术论文集[C], 桂林, 中国兵工学会火工烟火专业委员会, 2004.

[3] 吴红梅, 宋敬埔, 焦武达. 复合燃烧元件结构和性能优化研究[J]. 弹道学报, 2003, 15(4): 92-96.

WU Hong-mei, SONG Jing-pu, JIAO Wu-da. Optimizing study of the structure and performance of combined combustion elements[J]. *Journal of Ballistics*, 2003, 15(4): 92-96.

[4] 李素灵. 高效复合燃烧弹战斗部技术研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2006.

[5] Steven C Amendola, Stefanie L Sharp-Goldman, M Saleem Janjua, et al. A safe, portable, hydrogen gas generator using aqueous borohydride solution and Ru catalyst[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2000, 25(10): 969-975.

[6] Jung-Ho Wee, Kwan-Young Lee, Sung Hyun Kim. Sodium borohydride as the hydrogen supplier for proton exchange membrane fuel cell systems[J]. *Fuel Processing Technology*, 2006, 87(9): 811-819.

[7] US military continues to support millennium cell[J]. *Fuel Cells Bulletin*, 2006, (12): 11.

[8] 潘功配. 现代烟火技术的新进展[J]. 含能材料, 1995, 3(1): 14-18.

PAN Gong-pei. New progress on modern pyrotechnics[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 1995, 3(1): 14-18.

[9] 潘功配, 杨硕. 烟火学[M]. 第一版. 北京: 北京理工大学出版社, 1997.

Application of Sodium Borohydride (NaBH_4) in Incendiary Agent

GUI Da-yong^{1,2}, LIU Ji-ping¹, DAI Lan¹

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

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China)

Abstract: The use of a sodium borohydride (NaBH_4) in incendiary agent was investigated to improve the energy properties of the pyrotechnics. Orthogonal law and REAL software were used to design and calculate the heat of incendiary agent with sodium borohydride. Addition of 20% sodium borohydride can make the whole energy of incendiary agent increased by 14.3%, which provide a way to develop a new kind of pyrotechnics. An optimized formulation of incendiary agent is determined as $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 : \text{RP} : \text{Mg} : \text{NaBH}_4 = 60 : 10 : 10 : 20$. The experimental results of DSC analysis, mechanical sensitivity and burning show that the optimized formula with NaBH_4 have lower sensitivity (the 50% drop height is 30.2 cm) and better burning effects (the heat value is $3321.61 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$) compared with that without NaBH_4 , and are in good agreement with the formulation calculation results by REAL software. The research results provide an important basis for development of new pyrotechnics with high energy.

Key words: pyrotechnics; sodium borohydride; incendiary agent; orthogonal design