

文章编号: 1006-9941(2012)04-0450-04

火炸药多组分气体现场测量装置动态校准技术研究

胡岚, 张婷, 严蕊, 高朗华, 王婧娜

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 利用自研的火炸药专用自动配气系统和实验室校准装置, 通过混合气体校准以及“预估-校准-逼近”的方法, 对火炸药气体现场测量装置进行了动态校准。结果表明, 多组分气体动态校准技术实现了火炸药配方燃烧爆轰过程产生气体的准确测量。混合气体校准相对标准偏差 $RSD \leq 0.3\%$, 保证了动态测量数值的有效统一和量值传递。

关键词: 分析化学 火炸药; 多组分气体; 动态校准; 准确测量

中图分类号: TJ55; O65

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.04.015

1 引言

对弹药高能、低特征信号和发射洁净燃烧性能的不懈追求^[1-3], 使欧美各军事强国对推进剂、发射药烟、焰的产生和消除途径及检测技术进行了深入和系统的研究, 建立了各自的烟雾和羽焰的测定、预估标准^[4]。国内在炮射导弹装备中烟焰毒气危害的问题也一直是困扰军方和工业部门的瓶颈^[5-7], 为此也开展了相关的测试研究工作^[8-10], 但没有现场测试的装置和统一的方法。可用于复杂试验环境的便携式装置和校准技术的缺乏, 制约了火炸药技术的发展, 影响了我军装备的更新步伐。为了满足现代战争中装甲兵部队、海军舰艇以及导弹、火箭发射场对火药燃烧气体成份现场测量的需求, 实现发射、试验现场对发射药、推进剂燃气的控制, 保证现场燃气成份测试数值的有效、统一和量值传递; 同时实现燃烧气体对坦克驾驶舱乘员、发射场地等相关要素危害的安全性评估; 并且促进新型材料在武器装备中的应用; 开展便携式火药燃气成份现场测量装置的研制及动态校准研究是必需且迫切的。

火炸药燃烧爆轰是具有高温、高压及多组分产物耦合作用特征的瞬时过程^[11]。对其多组分气体产物的动态准确测量和校准一直是困扰火炸药研究的难题。目前, 对于火炸药燃烧爆轰过程产生气体的分析方

法尚没有建立。前人利用色谱分析、红外分析开展了研究工作。但色谱分析不能同时进行 CO 、 NO_x 等气体的测定; 红外光谱定量结果偏差较大; 采用传感器的方法实现了火炸药燃烧爆炸过程气体产物的实时测量, 但发现测量系统在未经校准的情况下, 数据杂乱无章, 无法得到真实结果。本研究利用自研的火炸药专用计算机自动配气系统和实验室校准装置, 创建了“逐步逼近”的校准模式, 通过对不同配方燃烧爆轰气体组成的理论预估和标准混合气校准, 开展了火药燃气成份现场测量装置的动态校准技术研究。

2 研究内容

2.1 仪器设备

火炸药专用计算机自动配气系统(国防科工局火炸药一级计量站、北京金讯公司联合研制): 配气线性范围 $\geq 10^6$; 配气重复性精度 $\leq 1\%$; 工作压差 $0.1 \sim 0.5$ MPa; 预热时间 < 15 min; 使用环境温度 $5 \sim 45$ °C。

高压密闭爆发器(自研): 试验压力范围 $100 \sim 700$ MPa。

2.2 标准气体(国家质量监督检验检疫总局)及试验样品(自研)

CO , $1000 \mu L \cdot L^{-1}$, $k=3$, $U=1\%$;

NO_2 , $500 \mu L \cdot L^{-1}$, $k=3$, $U=2\%$;

NO , $1000 \mu L \cdot L^{-1}$, $k=3$, $U=2\%$;

O_2 , 99.95% , $k=3$, $U=1\%$ 。

发射药 1-3、推进剂、双芳火药, 自制。

2.3 气体校准系统研究

实验室校准时, 为了得到有效的校准结果, 搭建了

收稿日期: 2011-09-02; 修回日期: 2012-01-11

基金项目: 国防科工局“十一五”军工计量技术基础项目(项目编号: J092006B307)

作者简介: 胡岚(1968-), 女, 硕士, 高级工程师, 主要从事含能材料理化性能研究。

包括配气、压力平衡、流速控制、测试功能在内的实验室传感器校准系统,达到在一个相对稳定的条件下实现不同气体校准的预期目标。实验室传感器校准系统由(a)配气装置及气源;(b)气压、气体流速稳定装置;(c)待校传感器三个部分组成,见图1。实验室传感器校准系统各部件之间采用优质的特氟龙软管相连,气密性良好。

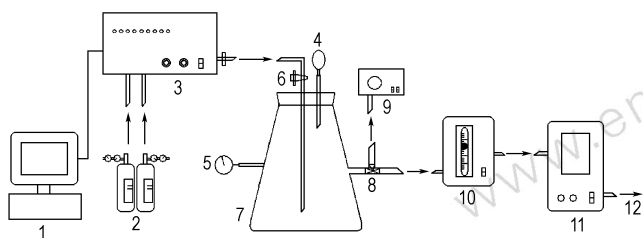


图1 校准系统示意图

1—配气系统工作站, 2—各种标准气体, 3—计算机自动配气系统, 4—压力平衡管及指示气囊, 5—真空表头, 6—进气阀, 7—测试瓶, 8—三通阀, 9—真空泵, 10—气体流量控制台, 11—传感器, 12—尾气管

Fig.1 Sketch of calibration system

1—valve system, 2—calibration gases, 3—computer of gas supply system, 4—pressure balance tube and ballroom, 5—vacuum gauge, 6—inlet valve, 7—test bottle, 9—vacuum pump, 10—gas flow controller, 11—sensor, 12—off-gas pipe

2.4 混合校准气体的制备

采用发射药配方进行密闭爆发器试验,实测燃气的成分种类及大致含量,确定混合气体校准方案。通过计算机自动配气装置配制相应混合校准气体。

2.5 动态校准试验

对发射药配方经理论预估,采用计算机自动配气装置配制校准气体对传感器进行初次校准。步骤为: 通入校准气体待传感器响应时间过后、待测试数据平稳显示1 min,使用仪器自带校准软件依次将配气方案中的气体浓度值赋值给传感器。传感器初次校准后,通过第一次密闭爆发器试验完成燃气组分的现场测试。根据实测结果确定燃气的成分种类及含量,制定二次校准方案,完成对初次校准配气方案的修正。通过自动配气装置按照修正后的方案配制校准气体,以实现再次校准。这一步骤可以往复循环,多次校准。

2.6 模拟燃烧试验

利用高压密闭爆发器 100 ~ 700 MPa,通过对最大压力的控制,实现每次实验条件的一致,对发射药配方、推进剂配方、双芳火药的燃气成份进行现场测试验证。

3 结果与讨论

3.1 气体动态校准原理

由于含能材料在分子组成上的共性,火炸药燃烧爆炸以后的气体组成都包含 CO_2 、 CO 、 NO 、 NO_2 等组分,部分配方含有 HCl 、 HCN 、 H_2S 、 NH_3 等;对于应用液体肼类的发射药来说,只是燃气成份中 HCN 含量较高,组成上的差异并不明显。但是,为了满足各种武器对弹药性能的要求,装药配方不断改进,种类繁多,致使各配方燃气组分的含量差别较大。所以对各待测气体组分现场校准线性范围的把握必须通过对大量配方燃气成份的合理估算来完成。

由于各燃气组分间的相互作用,简单地以各组分标准气进行独立校准可能会影响测试结果的准确性。采用各组分标准气模拟混合燃气组成对装置进行校准,以保证装置在较宽线性范围内数据响应的准确性。不同配方燃气组成的实验模拟利用系列高压密闭爆发器 100 ~ 700 MPa 完成。通过理论预估确定校准用标准混合气组成,配出校准用气对装置校准;再通过对高压密闭爆发器实验模拟气体的测试得到修正值完成对配气方案的修订。如此逐步逼近,可制得与实际组成基本一致的校准气。由于校准的是一个线性范围,标准气与实际组成的微细差别不会影响校准效果。动态校准采用“预估-校准-逼近”的方法,多次校准,逐步逼近,以达到了满意的结果。

设计 $100\mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1} \text{CO} + 25\mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1} \text{NO}$ 混合气体配方,利用混气装置配制标准混合气体,对传感器进行初次校准。浓度-时间曲线如下图2所示。

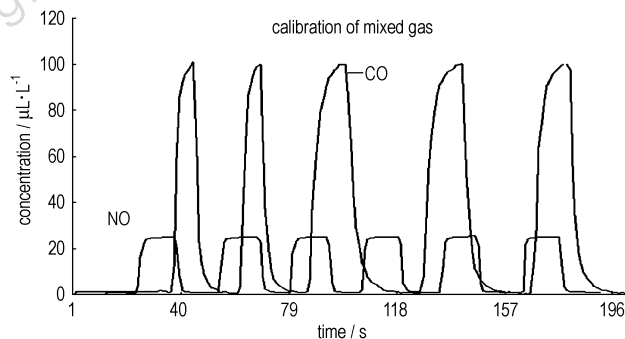


图2 混合气体校准

Fig.2 Calibration of mixed gas

由图2可以看出,在通入标准混合气体后,传感器相应出现峰值。截断气源后,响应值降至零。再重新通入标准混合气体,出现第二次峰值。如此重复,对传感

器进行了校准; NO 响应时间比 CO 短, 同样的校准时间内, 出现了 6 次峰值; NO 峰值出现自 $25 \mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$, 平均值为 $25.1 \mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$, RSD 为 0.3%; CO 峰值出现自 $100 \mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$, 平均值为 $100.1 \mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$, RSD 为 0.16%。

3.2 动态校准试验结果

选取某型号发射药配方。配方中主要包含硝化棉(NC)、硝化甘油(NG)以及黑索今(RDX)和少量功能助剂。经理论预估, 燃烧产物主要由碳氧化物和氮氧化物组成。动态校准实验及结果如下表 1 所示。

表 1 混合气体校准试验数据

Table 1 Testing results of mixed gas calibration

sample	mass /g	p_m /MPa	CO_{\max} /%	NO_{\max} / $\mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$	O_2 min /%	NO_2 max / $\mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$	CO_2 max /%
the first calibration gas	20.00	-	20	500	-	200	15
tested first results	21.49	281.3	27.6	702	5.60	-	-
the 2nd calibration gas	-	-	28	700	-	-	-
secondly tested results	21.49	281.9	28.6	855	5.47	-	-
mass change	8.60	96.3	18.3	338	11.41	-	-
	8.60	98.4	17.4	344	11.51	-	-

根据不同配方组分的配比预估试验配方燃烧产物气体比例 $\text{CO} : \text{CO}_2 : \text{NO} : \text{NO}_2$ 为 10000 : 7500 : 2.5 : 1 (试验中 O_2 不对气体的检测产生干扰, 因此未对爆发器中的 O_2 含量进行推算)。以此比例作为一次校准试验的校准混合气配气比例, 配制“一次校准混合气”。传感器经校准后第一次密闭爆发器试验得“一次实测值”数据, 并修正校准配气方案得二次校准混合气配比 2。如表 1 所示, 在实测中均未检测到 CO_2, NO_2 , (其原因可能是燃烧中产生的 H_2O 气体在冷却的过程吸收了可溶性的气体, 为此再次校准用标气中去除了上述两种气体), 故采用 28% CO 和 $700 \mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$ NO 的二次校准混气进行校准。再次经密闭爆发器试验测试其燃气成分得数据实测 2。在完成根据预估配比的预校准和根据实测数据修正配气方案的二次校准之后, 在 ZXR02 称药量 5.0 g 基础上, 改变 ZXR03 称样量为 10.0 g, 同样条件下平行测定两次, 测试结果重现性较好, 且能明确反应减小药量后, ZXR03 在密闭爆发器中燃烧气体成分的变化趋势, 即在体积不变的情况下, 燃烧生成的 CO 和 NO 量明显减少, 耗氧量也明显减少, 符合不同药量火药在定容状

态下燃烧的实际情况。

3.3 模拟燃烧试验验证

试验利用密闭爆发器模拟火炸药产品实际做功的燃烧过程, 通过调节样品的装填密度和控制最大压力, 使密闭爆发器产生的最大压力接近产品实际做功时的最大压力。同时通过对最大压力的控制, 实现每次实验条件的控制一致。

选择 12 种典型配方进行密闭爆发器试验, 其中每种配方燃气平行测试 2 次。数据见表 2。由表 2 结果可以看出, 所有配方燃气组分 ($\text{O}_2, \text{CO}, \text{NO}$) 在平行试验中所测得的结果较好的反映了火药燃气的气体组成, 且结果相对平行。根据试验结果, “预估-校准-逼近”的校准方法是科学有效的, 这种方法避免了使用单一气体逐一校准后在测量中混合气体相互干扰引起结果不准确的问题, 为火药燃气组分的现场检测提供了理论保障和技术支持。

表 2 不同配方试验验证数据

Table 2 Testing results of different formulations

sample	O_2 min /%	CO_{\max} /%	NO_{\max} / $\mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$
SF-1	4.70	34.7	613
SF-2	5.02	32.9	522
ZXR01-1	9.74	22.5	586
ZXR01-2	9.61	22.5	557
ZXR02-1	5.01	28.4	686
ZXR02-2	5.83	27.2	700
ZXR03-1	11.41	18.3	338
ZXR03-2	11.51	17.4	344
ZXR04-1	9.57	22.0	568
ZXR04-2	9.79	21.8	582
ZXR05-1	5.84	27.5	876
ZXR05-2	5.90	26.8	920
ZXR06-1	11.67	14.9	281
ZXR06-2	12.03	14.6	323
ZXR07-1	12.59	11.6	247
ZXR07-2	12.94	12.9	280
ZXR08-1	13.04	11.6	323
ZXR08-2	13.18	10.5	249
ETPE-1	7.01	27.8	711
ETPE-2	6.25	25.9	697
ETPE-a	5.61	28.4	664
ETPE-b	5.99	30.6	746
RB611-1	8.38	20.3	409
RB611-2	7.96	26.4	431
RZ01-1	15.43	9.9	130
RZ01-2	14.10	11.5	137
RZ06-1	9.02	23.6	594
RZ06-2	9.78	19.1	633

4 结 论

(1) “预估-校准-逼近”的动态校准方式,实现了多组分混合火炸药气体的动态准确测量和校准,解决了长期以来火炸药气体无法准确测量的难题。

(2) 火药燃气的现场测试和动态校准技术,在兵器、航天、中船重工等国防单位的科研项目以及国防科工局“火炸药基础科研重大专项”中得到了应用。在火炸药燃气准确测试方面具有实际意义,也为便携式仪器的现场校准技术做了有益的探索。

参考文献:

- [1] 江会平, 洪晓斌. 低特征信号推进剂配方组分与特征信号的相关性研究[J]. 含能材料, 2001, 9(4): 150-152.
JIANG Hui-ping, HONG Xiao-bin. Relationship between formulation constituents and signature characteristics of low signature characteristic propellant[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2001, 9(4): 150-152.
- [2] 王申, 谭惠民, 金韶华, 等. 含 Cl-20 的 NEPE 固体推进剂能量特性及低特征信号的研究[J]. 含能材料, 2001, 9(4): 145-149.
WANG Shen, TAN Hui-min, JIN Shao-hua, et al. Energetic characteristics of NEPE low signature propellant containing hexanitrohexaazaisowurtzitane(Cl-20) as oxidizer[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2001, 9(4): 145-149.
- [3] 徐司雨, 赵凤起, 李上文, 等. 几种钝感低特征信号推进剂的能量特性[J]. 含能材料, 2006, 14(6): 416-420.
XU Si-yu, ZHAO Feng-qi, LI Shang-wen, et al. Energy characteristics of several propellants with insensitive and minimum signature properties[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(6): 416-420.
- [4] 庞爱民, 吴京汉, 徐海元, 等. 先进的低特征信号推进剂研制[J]. 固体火箭技术, 2003, 26(1): 43-45.
PANG Ai-min, WU Jing-han, XU Hai-yuan, et al. Development of advanced low signature propellants[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2003, 26(1): 43-45.
- [5] 王琼林, 刘少武, 吴建军. 钝感剂对发射药枪口烟雾特性影响的研究[J]. 火炸药学报, 1998, 21(3): 7-19.
WANG Qiong-lin, LIU Shao-wu, WU Jian-jun. Study on effect of deterrents on gun muzzle smoke[J]. *Chinese Journal of Explosive and Propellant*, 1998, 21(3): 7-19.
- [6] 王琼林, 刘少武, 谭惠民, 等. 具有洁净燃烧特征的高分子表面钝感枪药[J]. 火炸药学报, 2003, 26(4): 5-7.
WANG Qiong-lin, LIU Shao-wu, TAN Hui-min, et al. Study on the clear-bruning gun propellant[J]. *Chinese Journal of Explosive and Propellant*, 2003, 26(4): 5-7.
- [7] 王琼林, 蒋树君, 余斌, 等. 炮射导弹发射药燃气中 CO 浓度的影响因素[J]. 火炸药学报, 2006, 29(6): 61-64.
WANG Qiong-lin, JIANG Shu-jun, YU Bin, et al. The factors affecting monoxide(CO) concentration in propellant combustion gas of a gun-propelled laser-guided missile propelling charge[J]. *Chinese Journal of Explosive and Propellant*, 2006, 29(6): 61-64.
- [8] 胡岚, 张皋, 王静娜, 等. 火药燃烧气体产物检测方法研究[J]. 含能材料, 2008, 16(5): 527-530.
HU Lan, ZHANG Gao, WANG Jing-na, et al. Determination methods for the gas-fired of propellant[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(5): 527-530.
- [9] 胡岚, 刘红妮, 任春燕, 等. 某温压弹爆轰气体靶场测试技术[J]. 含能材料, 2010, 18(2): 196-199.
HU Lan, LIU Hong-ni, REN Chun-yan, et al. Target determination technology on detonation gaseous products of thermo-baric warhead[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(2): 196-199.
- [10] 贺增弟, 刘幼平, 何利明, 等. 发射药氧平衡对枪口焰的影响[J]. 火炸药学报, 2008, 31(6): 57-59.
HE Zeng-di, LIU You-ping, HE Li-ming, et al. Effect of oxygen balance of propellant on muzzle flash[J]. *Chinese Journal of Explosive and Propellant*, 2008, 31(6): 57-59.
- [11] 惠君明, 陈天云. 炸药爆炸理论[M]. 江苏科学技术出版社, 1995: 3-5.
HUI Jun-ming, CHEN Yun-tian. *炸药爆炸理论*[M]. Jiangsu Scientific and Technical Press, 1995: 3-5.

Dynamic Calibration Technology of Multicomponent Gas of Propellants and Explosives

HU Lan, ZHANG Ting, YAN Rui, GAO Lang-hua, WANG Jing-na

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

Abstract: A new dynamic calibration method as prediction-calibration-approximation used for calibration of propellants and explosives gas test by automatic gas combination system and calibration device was reported in this paper. The results indicate that the accurate measurement of multicomponent gas was achieved by dynamic calibration technology of multicomponent propellants and explosives gas. The relative standard deviation of Dynamic Calibration is less than 0.3%. As a result, the dynamic calibration technology ensures validity and unity of measuring value transfer in gas detecting.

Key words: analysis chemistry; propellants and explosives; multicomponent gas; dynamic calibration; accurate measurement;

CLC number: TJ55; O65

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.04.015