

文章编号: 1006-9941(2012)06-0739-05

硝酸铷类红外烟火药剂的燃烧性能

苗艳玲^{1,2}, 乔小晶¹, 张强³, 周遵宁¹

(1. 北京理工大学机电学院, 北京 100081; 2. 北京工业大学科技处, 北京 100124; 3. 中国航天建筑设计研究院, 北京 100071)

摘要: 研究了以硝酸铷为氧化剂, 分别以金属镁粉、镁铝合金粉、钛粉、氢化钛粉、硼为可燃剂, 以氟橡胶(FPM)为黏合剂组成的5组烟火药剂的燃烧性能, 用DSC分析了药剂的分解过程, 测定了燃烧热和燃烧火焰温度, 并与REAL程序计算的绝热火焰温度值进行了比较, 测试了烟火药剂的近红外(0.7~1.1 μm)辐射强度和可见光(0.4~0.7 μm)光强。结果表明: 含B与Ti的热分解过程较类似; Mg/RbNO₃/FPM烟火药剂的燃烧热值最高为4939 kJ·kg⁻¹, 5组药剂燃烧热顺序为Mg > Al₃Mg₄ > TiH₂ > Ti > B。Ti/RbNO₃/FPM烟火药剂的燃烧火焰温度最高, 高于2700 °C, 实测的燃烧火焰温度比REAL程序计算的理论绝热火焰温度低; TiH₂的近红外(0.7~1.1 μm)辐射强度与可见光光强之比为1.654, 隐身指数较高, 有望成为良好的红外照明剂组分。

关键词: 物理化学; 红外辐射; 硝酸铷; 燃烧热; 火焰温度; 燃烧速度

中图分类号: TJ55; O64

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.06.017

1 引言

在红外烟火药剂中, 硝酸盐是常用的氧化剂, 硝酸盐一般都为碱金属和碱土金属盐, 如硝酸锂(LiNO₃)、硝酸钠(NaNO₃)、硝酸钾(KNO₃)、硝酸铷(RbNO₃)、硝酸铯(CsNO₃)、硝酸锶(Sr(NO₃)₂)、硝酸钡(Ba(NO₃)₂)等。其中, 硝酸锂有很强的吸湿性, 在空气中放置一段时间就变成硝酸锂水溶液, 不易于药剂加工和储存, 点火性能很差; 硝酸钠由于钠离子的存在, 可见光输出较强; 硝酸钡熔点较高(592 °C), 且在可见光区域有强的辐射, 一般红外烟火药剂中不用其作为氧化剂; 相比之下, 硝酸钾的熔点(334 °C)较低, 且在燃烧过程中生成K, 光谱特性为线状光谱, 在可见光区域的辐射很弱, 是一种比较理想的红外氧化剂。目前, 国内外对于以硝酸钾^[1-4]和硝酸锶^[5-8]为氧化剂的红外烟火药剂研究较多, 红外烟火药剂中常用的氧化剂为硝酸钾和硝酸锶。

在自然界中, 碱金属元素电离能最低, 具有作为增电子材料的良好性能, 但由于其活泼的化学特性, 不易用于实际操作, 故可选用碱金属盐作为增电子材料, 硝

酸铯具有很低的电离能, 可以在更低的温度下产生更高密度的等离子体而被广泛应用于红外烟火药剂^[9-11]中, 但是硝酸铯的价格较贵, 增加了烟火药剂的成本, 应用较少。铷和铯的电离性能最为接近, 文献对硝酸铷的研究较少, 为此, 本文通过试验和计算, 研究了以硝酸铷为氧化剂, 分别以金属镁(Mg)、镁铝合金(Al₃Mg₄)、钛(Ti)、氢化钛(TiH₂)为可燃剂, 以氟橡胶(FPM)为黏合剂组成的混合红外烟火药剂的燃烧性能, 探索其作为红外烟火药剂的可行性。

2 实验

2.1 仪器与试剂

Parr-6200型氧弹量热仪(美国Parr公司); FLIR SC-600型红外热像仪(美国FLIR公司); ST-80C照度计和FZ-A辐照计(北京师范大学光电仪器厂); Pyris-1型差示扫描量热仪(美国Perkin-Elmer公司)。

硝酸铷(中昊晨光化工研究院生产); Mg粉(99.8%, 约325目, 南阳富森镁粉有限公司); Al₃Mg₄粉(99.6%, 约325目, 南阳富森镁粉有限公司); Ti粉(99.5%, 约500目, 北京有色金属研究总院); TiH₂(99.9%, 约300目, 锦州昊天钛粉加工有限公司); FPM(型号FT2603, 中昊晨光化工研究院)。

2.2 测试仪器和方法

用差示扫描量热法(DSC)对药剂进行热分析, 分析药剂的分解过程; 依据GJB5384.4-2005烟火药

收稿日期: 2011-09-21; 修回日期: 2012-02-16

基金项目: 部委资助项目(51305120302)

作者简介: 苗艳玲(1975-), 女, 博士, 主要从事烟火药剂、延期药剂的研究。e-mail: 10802106@bit.edu.cn

通讯联系人: 乔小晶(1961-), 女, 北京理工大学教授、博士生导师, 主要研究方向为无源光电对抗。e-mail: lan6603@sina.com

性能试验方法——燃烧热定容恒温法,采用氧弹量热仪对不同配方烟火药剂的燃烧热进行测试,每次取0.3~0.5 g样品;采用FLIR SC-600型红外热像仪测试烟火药柱燃烧时的火焰温度,红外热像仪通过非接触探测红外能量,然后将其转换为电信号,最后在显示器上生成图像和温度值。

采用北京师范大学光电仪器厂ST-80C照度计和FZ-A辐照计,对烟火药剂的近红外(0.7~1.1 μm)辐射强度和可见光(0.4~0.7 μm)光强以及燃烧速度进行测试。

2.3 配方设计

以Mg、 Al_3Mg_4 、Ti、 TiH_2 和B粉为可燃剂, RbNO_3 为氧化剂,FPM为黏合剂组成的红外烟火药剂,按照零氧平衡原则设计红外烟火药剂中氧化剂与可燃剂的配比,其中黏合剂FPM占总药量的质量分数为5%,药剂配方见表1。

2.4 热分析

在 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温速率下,测试以 RbNO_3 为氧化剂的5组烟火药剂的DSC热分解曲线,研究它们的热分解过程,测试结果见图1。根据DSC曲线得到5组烟火药剂热分解过程。

由图1a可知,吸热峰出现在 $304.4\sim 359.9\text{ }^\circ\text{C}$,为氧化剂 RbNO_3 熔化过程。在 $617.2\sim 669.9\text{ }^\circ\text{C}$ 的2个连续放热峰为 RbNO_3 与金属Mg的化学反应过程。

由图1b可知, $303.1\sim 333.2\text{ }^\circ\text{C}$ 的吸热峰为氧化剂 RbNO_3 的熔化过程。当温度升至 $434.8\text{ }^\circ\text{C}$ 时,DSC曲线上出现新的吸热峰,此过程为 Al_3Mg_4 的熔化过程。受热熔化后的 Al_3Mg_4 与 RbNO_3 反应放出大量的热,表现在DSC曲线上为一个吸热峰后紧接着1个较尖锐的放热峰。

表1 不同可燃剂与 RbNO_3 为氧化剂组成烟火药剂的零氧平衡配方

Table 1 Zero oxygen balance formulation design of pyrotechnic compositions with different combustion agents and RbNO_3 as oxidation

sample	w/%		
	combustion agent	RbNO_3	FPM
Mg/ RbNO_3 /FPM	29.2	70.8	5.0
Al_3Mg_4 / RbNO_3 /FPM	25.8	74.2	5.0
Ti/ RbNO_3 /FPM	28.9	71.1	5.0
TiH_2 / RbNO_3 /FPM	21.9	78.1	5.0
B/ RbNO_3 /FPM	10.9	89.1	5.0

Note: FPM is hexafluoropropenevinylidene fluoride-copolymer.

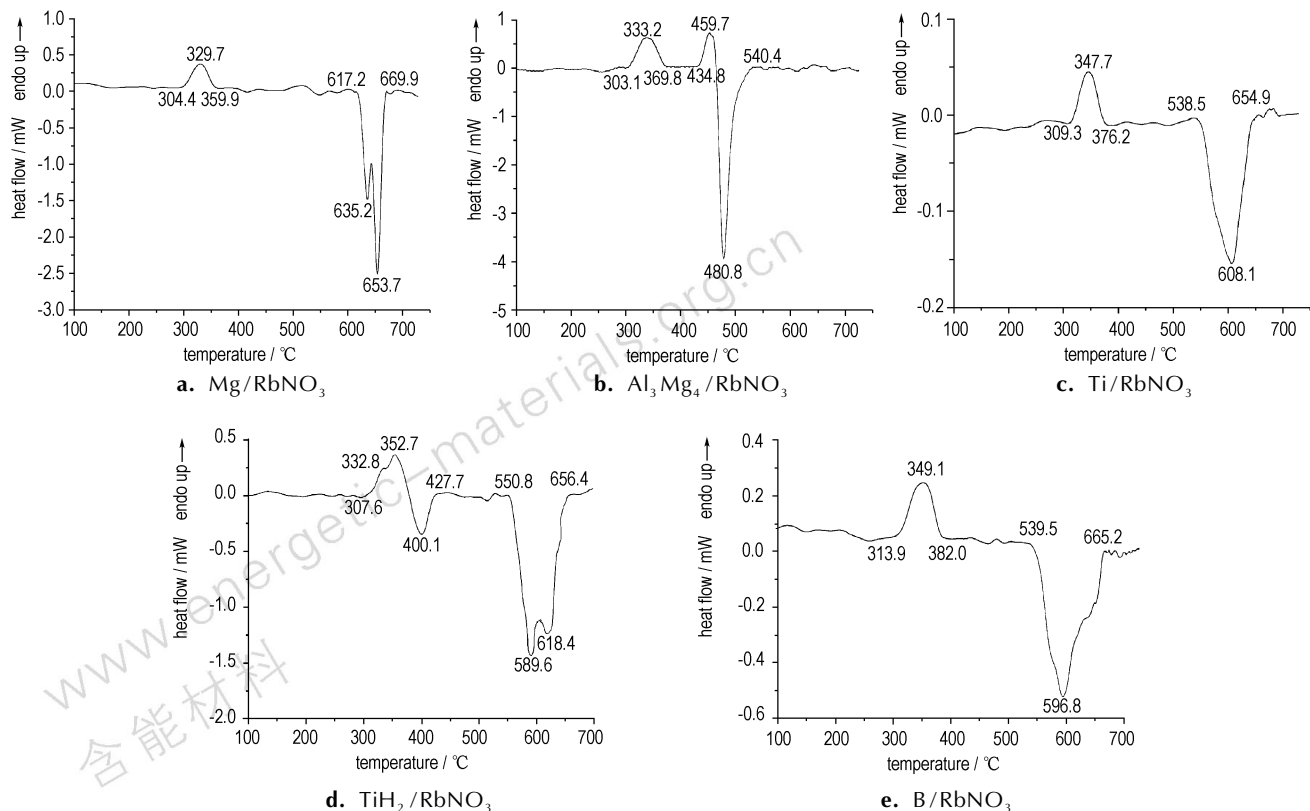


图1 以 RbNO_3 为氧化剂的5组烟火药剂的DSC曲线

Fig. 1 DSC curves of pyrotechnic compositions with RbNO_3 as oxidation

由图 1c 可知, 309.3 ~ 376.2 °C 的吸热峰为 RbNO₃ 的熔化过程。538.5 ~ 654.9 °C 的放热峰为 RbNO₃ 的受热分解过程, 由此可知, 在 100 ~ 750 °C 内, 氧化剂 RbNO₃ 没有和可燃剂金属 Ti 发生反应。

由图 1d 可知, 始于 307.6 °C 的 2 个连续的吸热峰为 RbNO₃ 的熔化过程和 TiH₂ 的受热分解过程, 反应生成的氢气可与氧气迅速反应, 故在 DSC 曲线上表现为吸热后连续的放热过程, 550.8 ~ 656.4 °C 的 2 个连续的放热峰为 TiH₂/RbNO₃ 分解产物的反应过程。

B/RbNO₃ 混合药剂的热分解曲线如由图 1e 所示。在一个大气压下, B 熔点为 2076 °C, 且存在着缓慢氧化, 当温度达到 800 °C 时可发生自燃。故观察 DSC 曲线可发现, 其整体趋势向下偏移。313.9 ~ 382.0 °C 的吸热峰为 RbNO₃ 的熔化过程。546.7 ~ 703.8 °C 的放热峰为 RbNO₃ 分解过程。同时还发现, 可燃剂 B 和氧化剂 RbNO₃ 在 100 ~ 750 °C 内并未发生反应, 混合药剂的热分解过程与 Ti/RbNO₃ 相似。

由 DSC 分析结果可知, 混合药剂发生燃烧反应的温度由低到高的顺序依次为: TiH₂/RbNO₃/FPM < Al₃Mg₄/RbNO₃/FPM < Mg/RbNO₃/FPM, B/RbNO₃/FPM 的热分解过程与 Ti/RbNO₃/FPM 相类似, 在 700 °C 内没有发生燃烧反应。TiH₂/RbNO₃/FPM 和 Al₃Mg₄/RbNO₃/FPM 混合药剂的实际燃烧反应温度高于 RbNO₃ 的熔化温度(303 ~ 382 °C)并低于 RbNO₃ 的分解温度, 说明在燃烧过程中存在固体之间的预反应, Mg/RbNO₃/FPM 燃烧反应发生在 RbNO₃ 分解之后, 为爆燃反应, 与 TiH₂/RbNO₃/FPM 和 Al₃Mg₄/RbNO₃/FPM 混合药剂相比, 其燃烧温度较高、燃烧速度较快。

3 结果与讨论

3.1 烟火药剂的燃烧热

依据定容恒温法测定 5 组烟火药剂的燃烧热值, 5 种可燃剂在烟火药剂中的质量分数分别为: Mg (29.2%)、Al₃Mg₄ (25.8%)、Ti (28.9%)、TiH₂ (21.9%)、B (10.9%)。

试验所用仪器为 Parr-6200 型氧弹量热仪, 样品按照国军标 GJB5384.2-2005 烟火药性能试验方法第 2 部分规定^[12]制备, 试验时每次取样品 0.4g 左右, 每组药剂平行测试 3 次后, 取平均值, 测试结果如表 2 所示。由表 2 可见, Mg/RbNO₃/FPM 烟火药剂的燃烧热最大, 为 4939 kJ·kg⁻¹; B/RbNO₃/FPM 烟火药剂的燃烧热值最小, 为 2932 kJ·kg⁻¹。以可燃剂为标

准, 5 组药剂的燃烧热顺序为: Mg/RbNO₃/FPM > Al₃Mg₄/RbNO₃/FPM > TiH₂/RbNO₃/FPM > Ti/RbNO₃/FPM > B/RbNO₃/FPM, 这与 DSC 分析中燃烧温度的排序一致, 结合这两种测试结果可知, 燃烧热越大的药剂, 发生燃烧反应时的温度越高、燃烧速度越快。

表 2 定容恒温法测得的烟火药剂燃烧热

Table 2 Heat of combustion of pyrotechnic composition by constant volume and temperature method kJ·kg⁻¹

sample	average value
Mg/RbNO ₃ /FPM	4939
Al ₃ Mg ₄ /RbNO ₃ /FPM	4747
Ti/RbNO ₃ /FPM	3836
TiH ₂ /RbNO ₃ /FPM	4667
B/RbNO ₃ /FPM	2932

3.2 烟火药剂的火焰燃烧温度

分别选取 5 组红外烟火药剂, 将其压制为药柱进行平行点火实验。用红外热像仪对药柱燃烧的火焰温度进行测试记录, 红外热像仪记录的药柱燃烧时的火焰温度平均值见表 3。烟火药剂绝热火焰温度计算程序主要有美国的 NASA-CEA 程序和俄罗斯的 REAL 程序, 其中, REAL 程序方法是一种基于最小自由能原理而设计的计算程序, 当系统达到平衡时, 其自由能达到最小。本研究运用 REAL 程序, 在设定压力为 0.1 MPa 条件下, 对 5 组烟火药剂的绝热火焰温度值进行理论计算, 结果见表 3。

表 3 热辐射法测得的 5 组烟火药剂火焰温度值和 REAL 程序计算值

Table 3 Flame temperatures of pyrotechnic compositions with RbNO₃ as oxidation °C

sample	test average value	calculation average value
Mg/RbNO ₃ /FPM	2656	2849
Al ₃ Mg ₄ /RbNO ₃ /FPM	2639	2833
Ti/RbNO ₃ /FPM	2758	2952
TiH ₂ /RbNO ₃ /FPM	2207	2382
B/RbNO ₃ /FPM	2684	2871

对比表 3 烟火药剂模拟得到的绝热火焰温度值与试验所测得的火焰温度值可以发现, Mg/RbNO₃/FPM、Al₃Mg₄/RbNO₃/FPM、Ti/RbNO₃/FPM、B/RbNO₃/FPM 这 4 组烟火药剂的绝热火焰温度值比较接近, TiH₂/RbNO₃/FPM 烟火药剂的绝热火焰温度值最小。

两种方法得到的火焰温度值与表 1 中可燃剂质量分数的变化趋势一致,但是火焰温度试验结果比模拟结果低,主要原因在于:

(1) 理论计算的火焰绝热温度值是在没有热量损失情况下计算得到的,而实际燃烧的热量有一部分以热辐射和对流方式损失掉,故实际燃烧温度低于理论值计算的火焰温度。

(2) 对于高温火焰(高于 1500 °C),燃烧产物将会发生分解反应,火焰体积增大,且吸收大量的热量。在低温时,烟火药剂燃烧后的气体产物有 CO₂、CO 和 H₂O,这些产物很不稳定,只要温度较高,就会部分转变而以简单的分子、原子和离子形式存在(如 CO、H₂、O、H 和 OH⁻)。在转变过程中,能量被吸收,则最高燃烧温度也相应降低。

(3) 用红外热像仪测量烟火药剂火焰温度时,因为是非接触方式,火焰的辐射在到达热像仪探测器之前有一部分被测量路线上的水蒸气、CO₂ 及微粒粉尘削弱,使测得的最高燃烧温度降低。

3.3 燃烧速度测试

5 组烟火药剂的线性燃烧速度测试结果见表 4。由表 4 可知,5 组药剂中,B/RbNO₃/FPM 烟火药剂燃烧速度最快,为 7.5 mm · s⁻¹,Mg/RbNO₃/FPM、Al₃Mg₄/RbNO₃/FPM 两组烟火药剂燃烧速度相近,速度居中,Ti/RbNO₃/FPM、TiH₂/RbNO₃/FPM 两组烟火药剂的燃烧速度相近,速度最慢。

表 4 5 组烟火药剂(RbNO₃)燃烧速度测试结果

Table 4 Burning rates of pyrotechnic compositions with RbNO₃ as oxidation mm · s⁻¹

sample	average value
Mg/RbNO ₃ /FPM	5.8
Al ₃ Mg ₄ /RbNO ₃ /FPM	5.4
Ti/RbNO ₃ /FPM	4.0
TiH ₂ /RbNO ₃ /FPM	4.2
B/RbNO ₃ /FPM	7.5

3.4 光学性能测试

5 组药剂的近红外(0.7 ~ 1.1 μm)辐射强度和可见光(0.4 ~ 0.7 μm)光强试验测试结果见表 5。由表 5 可见,以 TiH₂ 和 Ti 为可燃剂的药剂可见光光强明显比以 Mg、B 和 Al₃Mg₄ 为可燃剂的药剂的低得多,近红外辐射的强度与可见光光强之比为隐身指数,以 TiH₂ 为可燃剂的药剂的隐身指数最高,为 1.654,有望成为良好的红外照明剂组分。

表 5 5 组红外烟火药剂(RbNO₃)近红外辐射强度和可见光光强测试结果

Table 5 Infrared radiation intensity and visible light intensity of pyrotechnic composition with RbNO₃ as oxidation

characteristic	$I_{0.4 \sim 0.7 \mu\text{m}} / \text{cd}$	$I_{0.7 \sim 1.1 \mu\text{m}} / \text{W} \cdot \text{sr}^{-1}$	stealth index
Mg/RbNO ₃ /FPM	1300	336.2	0.258
Al ₃ Mg ₄ /RbNO ₃ /FPM	1700	385.2	0.227
Ti/RbNO ₃ /FPM	90	351.2	0.390
TiH ₂ /RbNO ₃ /FPM	120	198.5	1.654
B/RbNO ₃ /FPM	2600	333.6	0.128

4 结论

DSC 曲线显示,混合药剂的燃烧反应温度由低到高的顺序依次为: TiH₂/RbNO₃/FPM < Al₃Mg₄/RbNO₃/FPM < Mg/RbNO₃/FPM, TiH₂/RbNO₃/FPM 和 Al₃Mg₄/RbNO₃/FPM 混合药剂的实际燃烧反应温度高于 RbNO₃ 的熔化温度并低于 RbNO₃ 的分解温度,说明在燃烧过程中存在固体之间的预反应,Mg/RbNO₃/FPM 燃烧反应发生在 RbNO₃ 分解之后,为爆燃反应,与 TiH₂/RbNO₃/FPM 和 Al₃Mg₄/RbNO₃/FPM 混合药剂相比,燃烧温度较高、燃烧速度较快。

燃烧热测试结果表明,Mg/RbNO₃/FPM 烟火药剂的燃烧热最大,为 4939 kJ · kg⁻¹; B/RbNO₃/FPM 烟火药剂的燃烧热值最小,为 2932 kJ · kg⁻¹,5 组药剂的燃烧热顺序为 Mg/RbNO₃/FPM > Al₃Mg₄/RbNO₃/FPM > TiH₂/RbNO₃/FPM > Ti/RbNO₃/FPM > B/RbNO₃/FPM,这与 DSC 分析中燃烧温度的排序是一致的,结合这两种测试结果可知,燃烧热越大的药剂,发生燃烧反应时的温度越高、燃烧速度越快。综合燃烧速度的测试结果可知,这 3 种药剂的燃烧热、燃烧温度和燃烧速度的变化趋势一致,从高到低的顺序依次为 Mg/RbNO₃/FPM > Al₃Mg₄/RbNO₃/FPM > TiH₂/RbNO₃/FPM,由于决定辐射强度的主要因素是燃烧温度,说明 TiH₂/RbNO₃/FPM 燃烧温度最低则 TiH₂/RbNO₃/FPM 辐射强度最低,这与 TiH₂ 辐射强度的测试结果相一致,TiH₂/RbNO₃/FPM 的近红外(0.7 ~ 1.1 μm)辐射强度与可见光光强之比为 1.654,隐身指数较高,有望成为良好的红外照明剂组分。

参考文献:

- [1] Herbage D W, Salvesen S L. Spectrally balanced infrared flare pyrotechnic composition[P], U. S. Patent 5472533, 1995.
- [2] Büchler A, Marram E P. Gaseous Metaborates II: Infrared spectra

- of alkali metaborate vapors[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1963, 39: 292–296.
- [3] Boyer D W. Shock-tube measurements of the band strengths of HBO₂ and OBF in the short wavelength infrared[J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 1980, 24(4): 269–282.
- [4] Smit K J, Hancox R J, Hatt D J. Infrared-emitting species identified in the combustion of boron-based pyrotechnic compositions[J]. *Applied Spectroscopy*, 1997, 51(9): 1400–1404.
- [5] 陈明华, 路桂娥, 江劲勇. Mg/KNO₃ 药剂的燃烧与辐射性能研究[J]. 军械工程学院学报, 2005, 17(2): 12–15.
CHEN Ming-hua, LU Gui-e, JIANG Jin-yong, et al. Research on burning and radiation performance of Mg/KNO₃ composition[J]. *Journal of Ordnance Engineering College*, 2005, 17(2): 12–15.
- [6] Callaway J. Infrared emitting decoy flare. U. S. Patent 7, 516 [P], 2009.
- [7] Mujumdar V A, Jayaraman S. Studies on Mg-Sr(NO₃)₂ based pyrotechnic compositions for infrared flare application//24th international pyrotechnics seminar[C]// Monterey, 1998: 811–826.
- [8] Mujumdar V A, Jayaraman S, Banker K. Study of Mg-Sr(NO₃)₂ Composition with different additives for ir flares and tracer applications[C]// 24th International Pyrotechnics Seminar. Monterey, 1998: 382–391.
- [9] 郭宇翔, 李晓霞. 基于等离子体反射特性的雷达诱饵技术研究[J]. 光电技术应用, 2006, 21(6): 18–21.
GUO Yu-xiang, LI Xiao-xia. Study of radar decoy based on reflection characteristic of plasma on electromagnetic wave[J]. *Electro-Optic Technology Application*, 2006, 21(6): 18–21.
- [10] 李晓霞, 郭宇翔. 复合诱饵用 CsNO₃ 添加剂的热分解动力学研究[J]. 火工品, 2008(1): 29–31.
LI Xiao-xia, GUO Yu-xiang. Thermo-decomposition characteristics of K₂CO₃ used as composite decoy additive[J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2008(1): 29–31.
- [11] 郭宇翔, 李晓霞. 硝酸铷热分解特性研究[J]. 火工品, 2007(1): 24–27.
GUO Yu-xiang, LI Xiao-xia. Study of thermal decomposition of cesium nitrate[J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2007(1): 24–27.
- [12] GJB5384. 2–2005. 烟火药性能试验方法第 2 部分: 试样制备[S]. 北京: 国防科学技术工业委员会, 2005: 11–12.

Safety and Combustion Properties of RbNO₃ Infrared Pyrotechnic Composition

MIAO Yan-ling^{1,2}, QIAO Xiao-jing¹, ZHANG Qiang³, ZHOU Zun-ning¹

(1. School of Mechatronic Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China; 2. Department of Science and Technology, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China; 3. China Space Civil & Building Engineering Design & Research Institute (Group), Beijing 100071, China)

Abstract: The combustion properties of RbNO₃ infrared pyrotechnic composition comprising RbNO₃ as oxidation agent, hexafluoro propenevinylidenefluoride-copolymer (FPM) as binding agent and Mg, Al₃Mg₄, Ti, TiH₂ and B as combustion agent, respectively were studied. DSC was used to analyse the decomposition process of the pyrotechnic composition. The combustion heat and flame temperature were measured and then compared with the results calculated by REAL method. The infrared radiation intensity of 0.7~1.1 μm and visible light intensity of 0.4~0.7 μm were measured. Results show that the decomposition process of B/RbNO₃/FPM and TiH₂/RbNO₃/FPM pyrotechnic composition is the same. The value of combustion heat of Mg/RbNO₃/FPM pyrotechnic composition is the highest which is 4939 kJ·kg⁻¹, and then the order is Mg > Al₃Mg₄ > TiH₂ > Ti > B. The flame temperature of Ti/RbNO₃/FPM is the highest which is over 2700 °C and the measured flame temperatures are lower than those of calculation by REAL method. The Ti/RbNO₃/FPM ratio of infrared radiation intensity of 0.7~1.1 μm and visible light intensity is 1.654 which is much higher so that TiH₂/PTFE/FPM can be used as good infrared illuminating composition.

Key words: physical chemistry; infrared radiation; RbNO₃; heat of combustion; flame temperature; burning rate

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.06.017