

文章编号: 1006-9941(2007)01-0073-03

四氯化钛基液体发烟剂的性能研究

陈昕¹, 潘功配¹, 曹传新², 赵军¹

(1. 南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094; 2. 解放军理工大学工程兵学院, 江苏 南京 210006)

摘要: 分别使用纯水、甲醇溶液、氨水等试剂与四氯化钛成烟,对烟雾的酸碱性及红外衰减性能进行了实验研究。小烟箱内进行的初步性能试验结果显示:在相同用量配比条件下,纯水、甲醇溶液与四氯化钛所形成的烟雾呈酸性,浓度10%~20%氨水与四氯化钛所形成的烟雾接近中性;这三种试剂与四氯化钛所形成烟雾在靶温56℃条件下的红外衰减性能基本接近。大型烟箱试验结果表明:14%氨水与四氯化钛在用量配比13:1~16:1条件下所形成的烟雾呈中性;在红外辐射源温度50~198℃条件下,中性钛烟雾在3~5 μm中红外波段的衰减性能随靶温升高大幅度下降,衰减率在74%~20%之间;中性钛烟雾在8~12 μm远红外波段的衰减性能随靶温升高基本稳定,衰减率保持在95%以上。

关键词: 军事化学与烟火技术;发烟剂;四氯化钛;酸碱性;红外衰减性能;氨水;甲醇

中图分类号: TJ53

文献标识码: A

1 引言

随着现代光电观瞄器材和制导武器的飞速发展,作为低成本软杀伤武器的烟幕技术也必须随之发展。烟幕技术发展的关键在于研制出高性能的发烟剂,这些发烟剂应具有如下特征:①干扰波段宽,遮蔽能力强;②烟幕形成时间短,并具有足够的稳定性与持续时间;③无毒,无刺激,无腐蚀,对人员、装备无害。吸湿性发烟剂具有成烟速度快、烟幕留空时间较长、烟幕面积与浓度可以控制调节、布烟设备不复杂、烟幕无火灾隐患等特征。以吸湿性发烟剂为主体,适当复合红外干扰材料有望得到具有安全、高效、可见光/红外宽波段干扰的性能,在理论与实验研究的基础上,可望将其作用波段拓宽至微波范围^[1,2]。

四氯化钛发烟剂又称FM发烟剂,是一种用于遮蔽可见光的吸湿性常规发烟剂,在二次世界大战中曾广泛装填在烟幕施放器、布洒器及弹药中使用。由于四氯化钛发烟剂在成烟过程中生成氯化氢,故其烟雾呈酸性,对器材具有腐蚀性、对人具有很强刺激性,以致其使用受到较多限制^[3]。国外资料曾报导使用甲醇溶液或六次甲基四胺溶液与四氯化钛成烟,烟雾的酸性有部分改进,并具有一定程度的红外衰减性能^[4]。基于此,我们研究了四氯化钛与不同试剂所形成烟雾的酸碱性及红外衰减性能,为进一步研制具有

宽波段遮蔽性能的复合型液体发烟剂提供技术储备。

2 实验

仪器主要有红外辐射源、烟箱、3~5 μm与8~12 μm红外辐射探测器、记录仪等。

小烟箱实验条件:内部容积0.86 m³,内部湿度70%~75%,内部温度22~29℃,红外辐射源温度56℃。

大烟箱实验条件:内部容积33 m³,内部湿度76%,内部温度26℃,红外辐射源温度50~200℃可调节。

首先将少量四氯化钛倒入烟箱,再喷入纯水、甲醇溶液、氨水等含水试剂与四氯化钛成烟,鼓气使烟雾扩散;待烟雾分布均匀后,用广泛pH试纸测试烟雾酸度;记录仪实时记录并绘出3~5 μm和8~12 μm两个波段的红外辐射衰减率随时间的变化曲线。测试完毕后,用排烟装置清除箱内的烟雾。

3 小烟箱实验结果

3.1 水/甲醇溶液/氨水所形成烟雾的酸碱性

四氯化钛烟雾的酸性对装备、人员具有很强的腐蚀性和刺激性,很大程度上限制了其作为发烟剂的应用。改进四氯化钛发烟剂的性能,首先应消除其烟雾酸性,这是四氯化钛能否作为新型宽波段烟幕剂的主体成烟剂的基础。为此,我们分别采用15 ml纯水、摩尔比1:1的甲醇溶液、浓度30%浓氨水与四氯化钛成烟,测试其与四氯化钛所形成烟雾的酸碱性,试验结果见图1。

收稿日期: 2006-02-23; 修回日期: 2006-06-12

作者简介: 陈昕(1972-),女,工程师,博士,研究方向为军事化学与烟火技术。e-mail: chenxinNUST308@163.com

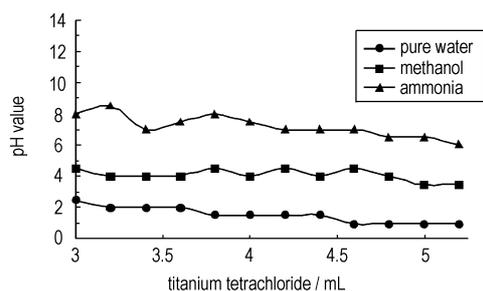


图1 15 mL水、甲醇溶液、浓氨水与四氯化钛所形成烟雾的酸碱性

Fig. 1 pH values of the smoke formed by titanium tetrachloride with 15 mL water, ammonia and methanol

由实验结果可知：① 纯水与四氯化钛生成的烟雾呈较强的酸性；② 甲醇溶液与四氯化钛生成的烟雾性能较纯水有所改善，但仍呈酸性；③ 浓氨水与四氯化钛生成的烟雾呈碱性，碱性烟雾同样具有腐蚀性和刺激性。

浓氨水生成的烟雾呈碱性表明氨已过量，为使烟雾接近中性，需要适当降低氨水的浓度，使氨水中的氨恰好与四氯化钛水解产生的氯化氢完全反应。使用不同浓度的氨水与四氯化钛成烟，测试烟雾的酸碱性，由试验结果可知，对四氯化钛来说，适宜的氨水浓度为10%~20%^[5]。

3.2 水/甲醇溶液/氨水所形成烟雾在中红外波段3~5 μm的衰减性能

为检测钛烟雾在3~5 μm中红外波段的衰减性能，我们采用15 mL纯水、摩尔比1:1的甲醇溶液、体积浓度14%的氨水与四氯化钛成烟，测试其中红外衰减率，试验结果见图2。

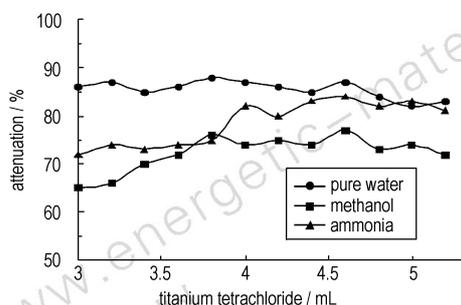


图2 15 mL水、甲醇溶液、氨水所形成烟雾在3~5 μm中红外波段的衰减性能

Fig. 2 The infrared attenuation rate of the smoke formed by titanium tetrachloride with 15 mL water, ammonia and methanol in 3~5 μm wavelength

由实验结果可知：① 纯水与四氯化钛生成的烟

雾对3~5 μm红外辐射的衰减率在81%~87%之间；② 甲醇溶液与四氯化钛生成的烟雾对3~5 μm红外辐射的衰减率均低于80%，衰减性能较差；③ 14%氨水与四氯化钛所形成的烟雾中红外衰减率在72%~84%之间，与纯水所形成的烟雾性能相近，用氨水代替水形成钛烟雾不会显著降低其中红外衰减性能。

3.3 水/甲醇溶液/氨水所形成烟雾在远红外波段的衰减性能

为检测钛烟雾在8~12 μm远红外波段的衰减性能，我们采用15 mL纯水、摩尔比1:1的甲醇溶液、体积浓度14%的氨水与四氯化钛成烟，测试其远红外衰减率，试验结果见图3。

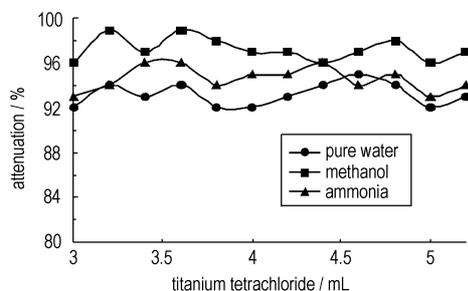


图3 15 mL水、甲醇溶液、氨水所形成烟雾在8~12 μm远红外波段的衰减性能

Fig. 3 The infrared attenuation rate of the smoke formed by titanium tetrachloride with 15 mL water, ammonia and methanol in 8~12 μm wavelength

由实验结果可知：① 纯水与四氯化钛生成的烟雾对8~12 μm红外辐射的衰减率高于90%，衰减性能较强；② 甲醇溶液生成的烟雾对8~12 μm红外辐射的衰减率高于95%，衰减性能很强；③ 14%氨水所形成的烟雾对8~12 μm红外辐射的衰减率均在90%以上，与纯水所形成的烟雾性能相近，衰减性能较强。

3.4 小烟箱初步性能试验结论

由上述性能试验结果可知：① 用纯水与四氯化钛成烟，烟雾的酸性很强，显然不符合使用要求。② 用甲醇溶液与四氯化钛成烟，烟雾也呈酸性；衰减性能在远红外波段稍高而在中红外波段则略有降低；总的看来，烟雾性能与纯水相差不大。由于甲醇的毒性和对人眼的危害，此体系没有进一步深入研究的价值。③ 用适宜浓度的氨水与四氯化钛成烟，既能够使烟雾呈中性，消除腐蚀性与刺激性，又可以基本保持其中红外波段和远红外波段的衰减性能。

为进一步考察氨水/四氯化钛成烟体系的性能，我们调节红外辐射源温度，测试其红外衰减性能。结果

显示: ① 在靶温 34 ~ 73 °C 之间, 随着靶温的升高, 氨水/四氯化钛形成的烟雾对 3 ~ 5 μm 红外辐射的衰减性能不断降低, 下降幅度较大; ② 随着靶温的升高, 氨水/四氯化钛形成的烟雾对 8 ~ 12 μm 红外辐射的衰减率基本稳定, 均在 90% 以上, 衰减性能较好^[5]。

4 大烟箱实验结果与讨论

小烟箱初步性能试验结果表明, 氨水/四氯化钛体系成烟具有理想的烟雾性能。大型烟箱可以消除器壁干扰和局部温、湿度差异的影响, 利于成烟均匀, 其测试结果更接近于实际情况。为验证小烟箱试验结论, 我们以相同的测试仪器、方法在体积较大的烟箱中进行氨水/四氯化钛体系的成烟实验, 确定四氯化钛与 14% 氨水形成中性烟雾的用量配比条件, 并测试这种中性烟雾对不同温度红外辐射源的遮蔽性能; 试验结果见图 4、图 5。

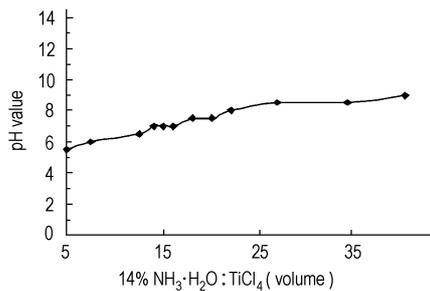


图 4 不同用量比的氨水/四氯化钛所形成烟雾的酸碱性

Fig. 4 pH value of the smoke formed by titanium tetrachloride with various dosage of thick ammonia

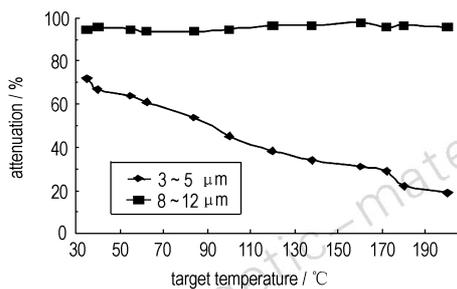


图 5 中性钛烟雾对不同靶温目标红外辐射的衰减性能

Fig. 5 The infrared attenuation ability of neutral TiCl₄/NH₃·H₂O smoke agents under various target temperature

由实验结果可知: ① 四氯化钛与 14% 氨水形成中性烟雾的用量配比条件为 13 : 1 ~ 16 : 1; ② 在用量配比 15-1、红外辐射源温度 50 ~ 198 °C 条件下, 随着靶温的升高, 烟雾对 3 ~ 5 μm 红外辐射的衰减性能以较大幅度不断降低, 其衰减率在 74% ~ 20% 之间; 烟雾对 8 ~ 12 μm 红外辐射的衰减性能基本稳定, 均在 95% 以上。

大型烟箱试验的试验结果与实验室小烟箱的研究结论基本一致。

5 结 论

(1) 纯水与四氯化钛所形成的烟雾呈强酸性, 烟雾对 3 ~ 5 μm 中红外波段的衰减率在 78% ~ 87% 之间, 衰减性能不强; 烟雾对 8 ~ 12 μm 红外辐射的衰减率均高于 90%, 衰减性能较强。

(2) 甲醇溶液与四氯化钛所形成的烟雾呈酸性, 烟雾对 3 ~ 5 μm 中红外波段的衰减率均低于 80%, 衰减性能差; 烟雾对 8 ~ 12 μm 红外辐射的衰减率均高于 95%, 衰减性能很强。

(3) 14% 氨水与四氯化钛在用量配比 13 : 1 ~ 16 : 1 条件下所形成的烟雾呈中性; 红外辐射源温度 50 ~ 198 °C 条件下, 烟雾在 3 ~ 5 μm 中红外波段的衰减性能随靶温升高大幅度下降, 其衰减率在 74% ~ 20% 之间; 烟雾在 8 ~ 12 μm 远红外波段的衰减性能随靶温升高基本稳定, 衰减率保持在 95% 以上。

用适宜浓度的氨水与四氯化钛成烟, 烟雾呈中性, 消除了常规四氯化钛发烟剂所生成烟雾的腐蚀性与刺激性, 同时也能保持其在红外波段的衰减性能; 此外, 由于钛烟雾在中红外波段的衰减性能不理想, 尚需开发适宜分散的红外干扰材料, 研究其与氨水/四氯化钛成烟体系的相容性与复合衰减性能, 进一步研制出以四氯化钛发烟剂为主体的宽波段烟幕剂。

参考文献:

- [1] 任慧, 乔小晶, 焦清介. 宽频谱烟幕干扰材料研究[J]. 兵器材料科学与工程, 2001, 24(6): 61-63.
REN Hui, QIAO Xiao-jing, JIAO Qing-jie. Study on smoke screen material for interfere in broadband electromagnetic radiation [J]. *Ordinance Materials Science and Engineering*, 2001, 24(6): 61-63.
- [2] 冷锋, 王甲寅. 烟幕技术在光电对抗中的应用及发展趋势[J]. 光电技术应用, 2004, 19(2): 28-31.
LENG Feng, WANG Jia-yin. Application and the developing trends of the technology in electro-optical countermeasure [J]. *Electro-optic Technology Application*, 2004, 19(2): 28-31.
- [3] 潘功配. 高等烟火学[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学出版社, 2005.
- [4] 陈昕. 非烟火型宽波段无源干扰烟幕-气溶胶的研制[D]. 长沙: 国防科学技术大学, 1997.
- [5] 曹传新, 陈昕. TiCl₄-NH₃·H₂O 液体发烟剂红外衰减性能实验[J]. 解放军理工大学学报(自然科学版), 2003, 4(5): 52-55.
CAO Chuan-xin, CHEN Xin. Experiments of infrared radiation attenuation of titanium tetrachloride-ammonia system smoke agent[J]. *Journal of PLA University of Science and Technology*, 2003, 4(5): 52-55.

(下转 82 页)

大幅度地降低了试验样本量。通过本方法与大样本方法的对比评估,本方法评估结果与大样本方法相符,且略微保守,符合可靠性评估原则,验证了本方法的正确性和可行性。

参考文献:

- [1] GJB376 - 87. 火工品可靠性评估方法[S]. 北京:国防科工委军标出版发行部,1987.
GJB376 - 87. Assessment method of reliability of initiating devices [S]. Beijing: Military Standard Press of Commission of Science Technology and Industry for National Defense,1987.
- [2] GJB/Z377A - 94. 感度试验用数理统计方法[S]. 北京:国防科工委军标出版发行部,1994.
GJB/Z377A - 94. Sensitivity tests, statistical methods for [S]. Beijing: Military Standard Press of Commission of Science Technology and Industry for National Defense,1994.
- [3] Wu C F J. Efficient sequential designs with binary data[J]. *Journal of the American Statistical Association*,1985,8:974 - 984.
- [4] 李贤平. 概率论基础[M]. 北京:高等教育出版社,2004.
- [5] 刘炳章. 航天火工装置可靠性的优化试验法:最大熵试验法[J]. 导弹与火工技术,2001,(1):23 - 38.
LIU Bing-zhang. The maximum entropy test method; The optimized test method for reliability of initiating devices of spaceflight [J]. *Technology of Missile and Pyrotechnics*,2001,(1):23 - 38.
- [6] 刘炳章. 小子样验证高可靠性的可靠性评估方法及其应用[J]. 质量与可靠性,2004,(1):19 - 22.
LIU Bing-zhang. Assessment method of high reliability with small samples and its application[J]. *Quality and Reliability*,2004,(1):19 - 22.
- [7] 刘宝光. 敏感性数据分析与可靠性评定[M]. 北京:国防工业出版社,1995.
- [8] MIL-STD-331B. Environmental and Performance Test for Fuze and Fuze Components. 1989.
- [9] 张天飞,蔡瑞娇,董海平,等. 升降法试验下标准差 σ 估计的Monte Carlo分析[J]. 火工品,2004,(2):43 - 47.
ZHANG Tian-fei, CAI Rui-jiao, DONG Hai-ping, et al. Study on σ estimation in Up-Down sensitivity test with Monte Carlo method[J]. *Initiators & Pyrotechnics*,2004,(2):43 - 47.

Assessment Method for Reliability of Initiating Devices Based on Test Information Entropy Equivalence

CAI Rui-jiao, ZHAI Zhi-qiang, DONG Hai-ping, WEN Yu-quan

(State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: A new method, based on test information entropy equivalence, for assessing reliability of initiating devices is presented. The method can be used to solve the problems which exist in GJB376 and GJB377. Less than 300 products are sufficient for estimating reliability of 0.999 by this new method and the result is consistent with that of the large sample assessment method. The verification test shows the method is suitable for reliability assessment of initiating devices.

Key words: military chemistry and pyrotechnics technique; initiating device; reliability; test information entropy

(上接 75 页)

Performance of Liquid Smoke Agents Based on Titanium Tetrachloride

CHEN Xin¹, PAN Gong-pei¹, CAO Chuan-xin², ZHAO Jun¹

(1. School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China;

2. Engineering Institute of Engineering Corps., PLA Univ. of Sci. & Tech., Nanjing 210006, China)

Abstract: Acidity and infrared attenuation ability of water, methanol and ammonia using titanium tetrachloride as liquid smoke agent were studied in detail. In small trunk, the smog of water and methanol is acid and the smog of 10% - 20% ammonia is almost neutral; infrared attenuation ability of all these smog is satisfactory. In large trunk, the smog formed by 14% ammonia with titanium tetrachloride with proportion of 13 : 1 to 16 : 1 is neutral; the target-temperature increases from 50 °C to 198 °C, the 3 - 5 μm infrared radiation rate of the neutral smog falls from 74% to 20%, the 8 - 12 μm infrared radiation rate of the neutral smog maintains upon 95%.

Key words: military chemistry and pyrotechnics; smoke agent; titanium tetrachloride; acidity; infrared attenuation ability; ammonia; methanol