

文章编号: 1006-9941(2008)05-0502-05

硼系延期药燃烧特性分析

武双章, 沈瑞琪, 叶迎华, 李石磊
(南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

摘要: 采用高速摄影技术对 B/BaCrO₄ 延期药的燃烧特性进行实验研究, 结果表明: B/BaCrO₄ 延期药的燃烧过程由一系列脉动燃烧组成, 燃烧过程中存在明显的气体流动, 并且生成熔融状液滴或层状燃烧产物; 产物对气流的阻力作用导致燃烧表面处压力大于环境压力, 达到固体产物强度时, 产物剥离燃烧表面, 并且随着气流流动; B 含量为 14% 的 B/BaCrO₄ 延期药燃烧形成的层状物层厚为 1.2 mm, 剥离周期为 17.8 ms; B 含量为 8% ~ 16% 时, B/BaCrO₄ 延期药的燃速随着 B 含量的增加而增大。

关键词: 应用化学; 燃烧特性; 火焰结构; B/BaCrO₄ 延期药

中图分类号: TJ45⁺5

文献标识码: A

1 引言

以往大量研究表明, 微气体延期药(如 B/BaCrO₄) 的燃烧反应是一种以固相化学反应为主的燃烧反应, 燃烧火焰垂直燃烧表面向未反应区传播。燃烧波的结构可以分为加热区、预点火区、固相化学反应区和固相产物区。但是微气体延期药的燃烧速率与燃烧压力有密切关系, 燃烧环境是否密闭对延期药的延期精度会有很大作用, 这一点说明了将微气体延期药的燃烧模型认为是固相化学反应模型的假设与实际有差距。而且有人观察到了铅丹-硅系微气体延期药燃烧过程中产生“层状龟裂”现象和“脉动燃烧”的痕迹^[1-2]。说明了微气体延期药燃烧的不完全是固体化学反应导致的燃烧, 气相反应也对燃烧起作用。由于对微气体延期药燃烧机理的认识还比较肤浅, 本实验拟采用高速摄影技术对微气体 B/BaCrO₄ 延期药的燃烧特性进行研究, 获得 B/BaCrO₄ 延期药燃烧的特性、规律和火焰结构, 以期对微气体延期药的燃烧特性有更进一步的认识。

2 B/BaCrO₄ 延期药的燃烧特性实验

药剂采用质量配比分别为 8 : 92、12 : 88、14 : 86、16 : 84 的 B/BaCrO₄ 延期药(外加 1% 的酚醛树脂), 在 85 MPa 的压力下压入外径 5.9 mm, 内径 3.5 mm 和长度 42 mm 的有机玻璃管内, 燃烧压力为 0.1 MPa。

收稿日期: 2008-01-23; 修回日期: 2008-05-06

作者简介: 武双章(1977-), 男, 工学硕士, 从事军事化学与烟火技术研究。e-mail: shsnake@163.com

通讯联系人: 沈瑞琪(1963-), 男, 教授, 博士生导师, 从事军事化学与烟火技术研究。e-mail: rqshen@mail.njust.edu.cn

实验仪器主要有高速摄影机、体视显微镜和 X 射线衍射仪。高速摄影机为美国 Redlake 公司生产的 HG100K 型, 拍摄频率为 10000 fps; 体视显微镜为 HiRox 公司生产的 KH-7700 型, 测试放大倍数为 50 和 125 倍; X 射线衍射仪为日本理学-Rigaku 公司生产的 D/MAX-RA 转靶 X 射线衍射仪, 测试管流管压为 40 kV 40 mA。

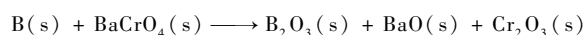
采用高速摄影技术、显微照相技术和 X 射线衍射技术分别对上述四种配比的 B/BaCrO₄ 延期药的燃烧火焰结构、燃烧产物形貌及燃烧产物组成进行分析。

3 实验结果分析与讨论

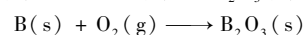
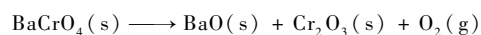
3.1 B/BaCrO₄ 延期药的燃烧过程

高速摄像机对配比为 14 : 86 的 B/BaCrO₄ 延期药的燃烧火焰结构进行测试, 得到的不同时刻的典型火焰结构见图 1。其它配比的 B/BaCrO₄ 延期药的燃烧火焰结构与此相似。

B/BaCrO₄ 的燃烧可以划分为两个阶段, 即固-固化学反应的预点火阶段和气-固化学反应的燃烧阶段, 其中预点火反应由固相扩散过程控制, 为 B 和 BaCrO₄ 的固相化学反应:



此后发生 BaCrO₄ 的分解反应和 O₂ 与 B 之间的气-固相反应^[3]:



而实际反应要比以上列出的反应复杂。

对图 1 中所示的燃烧过程进行详细分析可知, BaCrO₄ 分解放出大量的氧气以及少量粘合剂(酚醛树脂)与氧的反应和自身分解反应产生的气体产物在高温下形成高压气体, 高压气体产生较强的压力波, 此压

力波作用于药剂层(包括处于反应阶段的药剂层和未反应药剂层)。处于燃烧波波阵面前一薄层延期药剂温度升高至 766 ℃, BaCrO₄ 开始分解并放出大量的氧气, 在高温作用和有机玻璃管壳的约束下形成高压气体, 此压力大于处于发生燃烧反应阶段(此时, 发生反应的延期药剂直径发生变化, 略小于有机玻璃管壳内径)的那一薄层延期药剂在敞口处的压力和发生断裂处高温下的抗拉强度, 从而将此薄层延期药剂体拉断(0 ~ 1.6 ms), 并向与燃烧波传播方向相反的方向推动(1.6 ms 以后), 已成形的层状燃烧产物与正在开始

形成的层状燃烧物开始分离, 最终从有机玻璃管壳中喷出(9.6 ms), 此时, 喷出的未反应完全延期药继续发生燃烧反应, 形成一定长度的燃烧火焰(9.6 ~ 17.8 ms), 最终形成了层状燃烧产物。如此不断循环往复形成连续的燃烧过程。因此, 从局部即层状燃烧产物形成的单个过程看, 燃烧波阵面的传播速度、压力及化学反应速率都是在不断变化的, 因而局部燃烧是非稳定的; 但从整体即全部延期药体的燃烧过程看, 可以认为其燃速是恒定的, 延期药体的燃烧是稳定的。

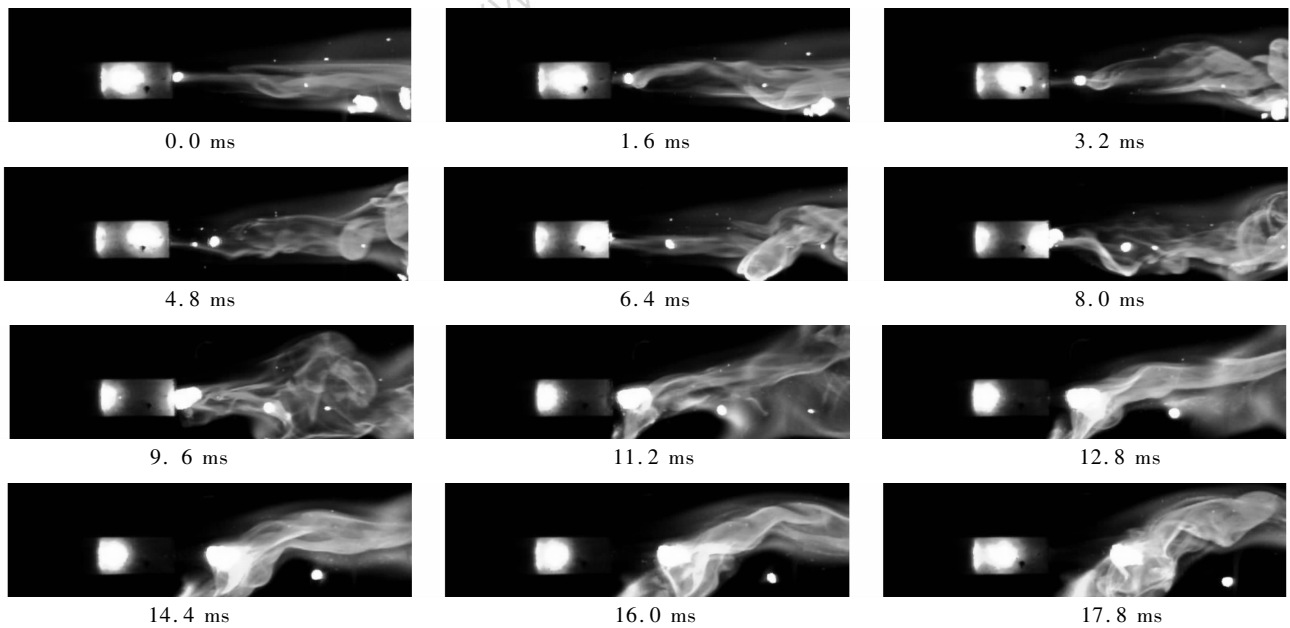


图 1 B/BaCrO₄ 配比为 14 : 86 延期药典型的燃烧过程

Fig. 1 Typical combustion processes of B/BaCrO₄(14 : 86) delay composite

由以上分析得到 B/BaCrO₄ 延期药燃烧形成气-固相产物, 燃烧的固态产物随着气流逐层离开燃烧表面。燃烧产物的逐层剥离导致了 B/BaCrO₄ 延期药的脉动燃烧。通过对燃烧产物和高速摄影的分析可得, B/BaCrO₄ 延期药燃烧形成的层状产物层厚为 1.2 mm, 剥离周期为 17.8 ms。

3.2 脉动燃烧机理

由 3.1 中的分析知, B/BaCrO₄ 延期药在有机玻璃管内燃烧形成燃烧产物一层一层剥离燃烧表面的现象具有脉动特点。层层分离可以定性用地用图 2 所示的模型分析。

B/BaCrO₄ 延期药燃烧产物是多孔固体产物, 对燃烧生成的气流具有一定阻力, 阻力的存在导致燃烧表面处的压力大于固体产物层与气相分界面处的压力。假设固体产物层对气流产生的阻力与产物层的厚度成

正比, 则阻力大小与多孔固体层厚的关系为

$$p_s - p_0 = kl \tag{1}$$

式中, p_s 为燃烧表面处的压力; p_0 为固体产物与气相界面处的压力; k 为阻力系数(与燃烧产物的孔隙率、颗粒特征尺寸和密度有关); l 为固体产物层厚。

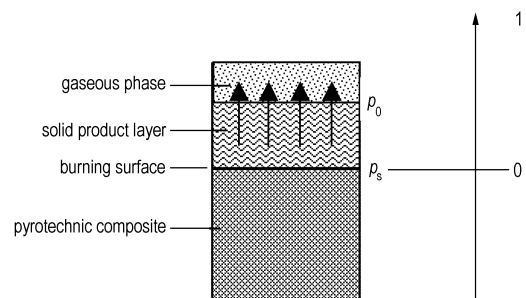


图 2 烟火剂燃烧结构示意图

Fig. 2 Flame structure of pyrotechnic composite

产物固体层的厚度增加的速率与燃烧速率相同,为

$$\frac{dl}{dt} = a p_s^n \quad (2)$$

式中, a 为燃速系数; n 为压力指数。

当燃烧表面的压力达到固体产物剥离的强度时,固体产物层剥离并且离开燃烧表面。剥离的产物层厚为

$$l_p = \frac{\sigma_{cr} - p_0}{k} \quad (3)$$

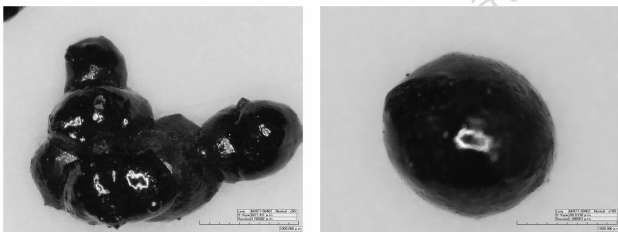
式中, l_p 为产物剥离时的层厚; σ_{cr} 为产物的剥离拉伸断裂强度。

剥离的产物层厚度与阻力系数和断裂强度有关。对于给定的配比,燃烧形成的产物层厚基本相同。通过方程(1)和(2)联立求解可以得到剥离周期(时间)。对于某一配比的延期药,燃烧产物的剥离拉伸断裂强度 σ_{cr} 、固体产物与气相界面处的压力 p_0 、阻力系数 k 、燃速系数 a 和压力指数 n 等各个参量有待于进一步研究以确定具体数值,从而可以理论上得到层状燃烧产物层厚和剥离周期。

3.3 燃烧产物的形貌

收集得到的燃烧产物形貌与延期药的配比有关。B 含量为 8% (8 : 92) 和 12% (12 : 88) 的 B/BaCrO₄ 延期药的燃烧产物形貌分别如图 3 和图 4 所示(左侧为俯视图,右侧为立面图),B 含量为 14% (14 : 86) 和 16% (16 : 84) 的 B/BaCrO₄ 延期药的燃烧产物形貌与 B 含量为 12% 时相同。

由图 3 知,当 B 含量较低(8%)时,硼系延期药的燃烧产物呈现熔滴状态,此燃烧产物的外形不均匀,体积差别较大,结构较致密,硬度较高;由图 4 知,当 B 含量较高(12%,14%,16%)时,燃烧产物形貌呈现层状结构,外形比较均一,大小较一致,但产物中有较多的孔隙,致密程度较差。



a. 多个液滴熔融状产物凝结在一起
a. Multi-melted drops of condense product
b. 单个液滴熔融状产物
b. Single melted drop

图 3 B 含量为 8% 时延期药燃烧产物的典型形貌

Fig.3 Typical shapes of solid products of delay composite with 8% B

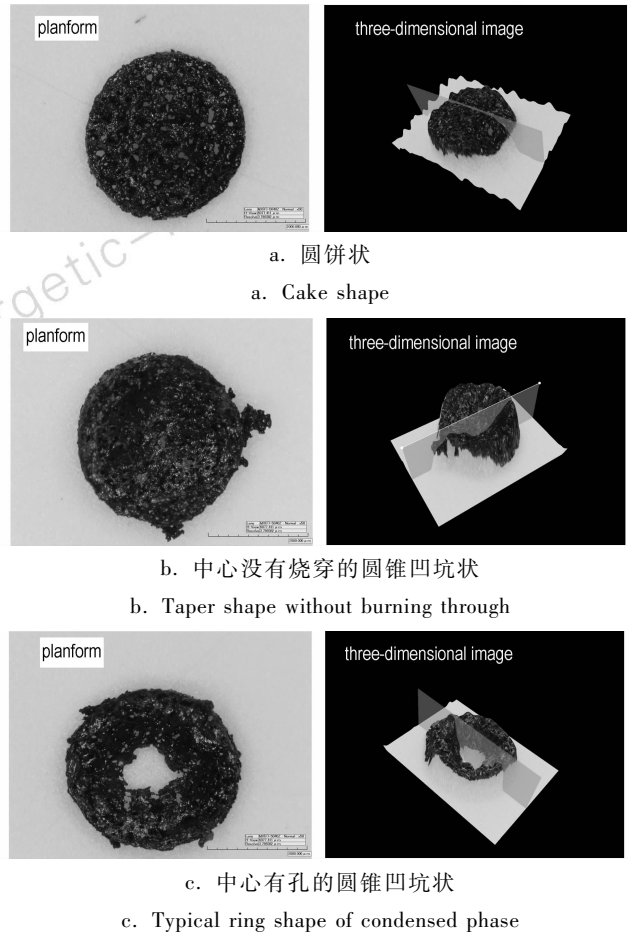


图 4 B 含量为 12% 时延期药固体产物的典型形貌

Fig.4 Typical shapes of solid products of delay composites with 12% B

3.4 燃烧产物的组成

分别对 B 含量为 8% 和 14% 的燃烧产物进行了 X 射线粉末衍射(XRD)分析,得到的谱图如图 5 所示,与可能的燃烧产物的标准谱图对比结果见表 1。结果表明产物中存在 BaB₂O₄ 和 B₂O₃,还可能存在 BaO₂、Cr₂O₃ 和 CrB₂,文献[3]对 B/BaCrO₄ 的燃烧产物的 XRD 分析亦发现了 BaB₂O₄ 的存在。

不含碳氢粘合剂的 B/BaCrO₄ 延期药燃烧可能形成的产物与熔点和气化点的数据见表 2。除了 CrB₂ 和 α -BaB₂O₄ 缺数据外,表 2 表明产物气化形成蒸汽的温度均在 1000 °C 以上。燃烧将形成多种高熔点和高沸点的产物,由这些产物构成了凝聚态产物。

由图 3、图 4 的产物形貌及表 2 提供的数据可知,B 含量为 8% 的延期药的燃烧产物为熔融状态,其它 B 含量较高的延期药的燃烧产物为结构清晰的固体状态。说明 8% 的配方生成固体产物的熔点比其它配方生成固体产物的熔点低得多。由于燃烧产物是成分较复杂的无机混合物,其熔点不能用某一成分的熔点作

为解释的依据,有关燃烧产物组成与熔点的关系有待进一步研究。

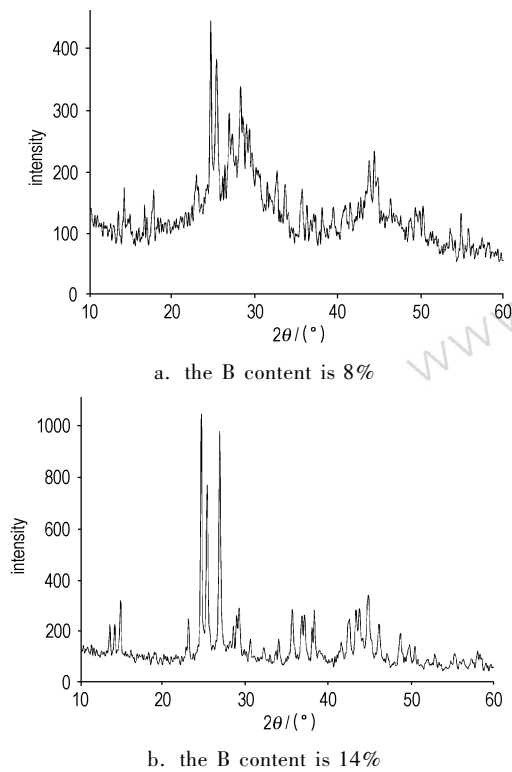


图 5 B 含量分别为 8% 和 14% 时燃烧产物的 XRD 谱图
Fig. 5 XRD spectra of combustion products of 8% B(a) and 14% B(b)

表 1 产物 XRD 谱图对比结果

Table 1 The comparison results of XRD curves of products

products	2θ/(°)	
	8% B	14% B
BaB ₂ O ₄	14.16, 24.62, 25.34, 43.82, 54.88	14.12, 24.60, 25.32, 43.30
B ₂ O ₃	14.16, 22.92, 28.24, 43.82	14.12, 23.04, 28.52, 30.56, 43.30, 48.70
BaO	-	13.54, 33.94, 42.56, 46.14
Cr ₂ O ₃	24.62	23.04, 33.94, 36.82
CrB ₂	-	29.18, 46.14

表 2 B/BaCrO₄ 的可能的燃烧产物和热物理参数
Table 2 Thermo-physical parameters and possible products of combustion of B/BaCrO₄

substance	melting point/°C	boiling point/°C	Reference
glass B ₂ O ₃	294	2100	[4]
crystal B ₂ O ₃	450	1500	[4]
BaO	1918	2000	[4]
Cr ₂ O ₃	2266	4000	[4]
CrB ₂	842	-	[5]
α-BaB ₂ O ₄	1095	-	[6]

3.5 燃速分析

经高速摄影图像分析计算得到不同配比的 B/BaCrO₄ 延期药的燃速,如图 6 所示。由图 6 所示的燃速结果可知,B 含量在 8% ~ 16% 之间,B 系延期药的燃速随着 B 含量的增加而增大,这与文献[7]的结论一致。

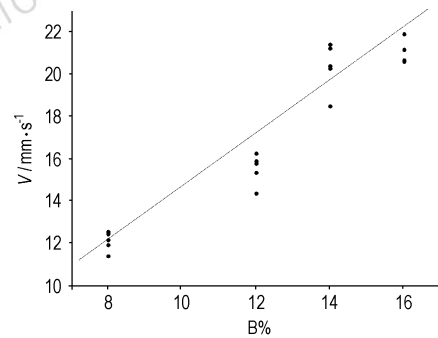


图 6 0.1 MPa 下不同配比的 B/BaCrO₄ 燃速
Fig. 6 Burning rate of B/BaCrO₄ at 0.1 MPa

4 结 论

微气体 B/BaCrO₄ 延期药的燃烧会生成明显的气体产物,气体主要来自 BaCrO₄ 分解放出大量的氧气以及粘合剂与氧反应和自身分解生成的气体成分。燃烧生成液滴或层状产物将从燃烧表面处剥离,并且随气流流动。导致固体产物剥离的作用因素是由于多孔产物对气流的阻碍作用,导致产物层存在压力梯度。当表面处压力大于固体产物的抗拉强度时,固体产物就会从燃烧表面处剥离,此过程不断重复,从而产生脉动燃烧现象,此现象可以由烟火剂燃烧结构的模型进行解释。

当 B 含量为 12%、14%、16% 时,延期药的燃烧过程中有层状燃烧产物产生,此产物有大量的孔隙存在,致密程度较差;而当 B 含量为 8% 时,延期药燃烧过程中有液滴熔融状燃烧产物产生,此产物较层状燃烧产物致密,硬度较高。

实验表明当 B 含量不超过 16% 时,B/BaCrO₄ 延期药的燃速随着 B 含量的增加而增大。

参考文献:

[1] 马志钢. 铅管燃烧特性研究[J]. 煤矿爆破,1995(3): 10-13.
MA Zhi-gang. Study on the combustion characteristics of lead tube [J]. *Coal Mine Blasting*,1995(3): 10-13.

[2] 马志钢,王谨,葛雷,等. 高速摄影法研究铅芯延期体的燃烧特性[J]. 火工品,2006(3): 39-41.
MA Zhi-gang, WANG Jin, GE Lei, et al. Study on the burning characteristic of delay element with lead tube by high speed photography[J]. *Initiators & Pyrotechnics*,2006(3): 39-41.

[3] 俞金良. 硼系延期药反应机理的研究[D]. 南京: 南京理工大学,

- 2004.
- YU Jin-liang. Study on the reaction mechanism of boron type delay composition[D]. Nanjing: Nanjing University of Science & Technology, 2004.
- [4] 马世昌. 化学物质辞典[M]. 西安: 陕西科学技术出版社, 2002.
- [5] Dean J A. 兰氏化学手册[M]. 北京: 科学出版社, 1991.
- [6] Charsley E L, Laye P G, Lindsley G I, et al. Thermal study on boron-barium chromate pyrotechnic delay system [C] // Proceedings of the 14th International Pyrotechnic Conference, 1989; 743-755.
- [7] 黄吉仙. 硼系延期药燃烧速度的影响因素研究[J]. 火工品, 2006 (4): 31-33.
- HUANG Ji-xian. Research on the factors influencing on burning rate of boron type delay compositions [J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2006 (4): 31-33.

Analysis on Combustion Characteristics of B/BaCrO₄ Delay Composition

WU Shuang-zhang, SHEN Rui-qi, YE Ying-hua, LI Shi-lei

(School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: Combustion characteristics of B/BaCrO₄ delay composition were obtained by the technique of high speed camera. Results show that there exist the pulsed combustions and gas flow in the combustion process of B/BaCrO₄ delay composites. The condensed phases of products depend on the content of B, in which the phase is melted drops at lower content of B, but layered substances at higher content of B. When the different pressure of the composition surface is stronger than the stress strength of the solid products, the solid products will be pulled from the composite surface and flow with the gas. The thickness of layered substance of 14% B was 1.2 mm, and the blowed periods of layered substance of 14% B was 17.8 ms. The burning rate of B/BaCrO₄ delay composites increase with the content of B in the range of 8% - 16%.

Key words: applied chemistry; combustion characteristics; flame structure; B/BaCrO₄ delay composite

(上接 501 页)

Applied Study on Estimate-calculating Tensile Intensity of Dissolution-adding-plasticity Propellant by Polymer Theory

DU Ping, HE Wei-dong, WANG Ze-shan

(School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: Applying polymer theory, exploring study on theoretical estimate-calculating tensile intensity of dissolution-adding-plasticity propellant is put up from the side of chemical bond and intermolecular force. Selecting single-base (SB), double-base (DB) and TEGDN propellant, theorital-calculation method of tensile intensity of dissolution-adding-plasticity propellant was studied deeply. Tensile intensities of propellant were tested in the meantime, and compared with theoretical estimate-calculation. It shows that theorital tensile intensity of SB, DB and TEGDN were calculated to be $3.8 \times 10^7 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$, $11.2 \times 10^6 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$ and $10.1 \times 10^6 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$, respectively. Their testing values were $3.1 \times 10^7 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$, $10.6 \times 10^6 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$ and $8.9 \times 10^6 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$, respectively. It can be concluded that tensile intensity of propellant is mainly provided by intermolecular Van der Waals force. Tensile intensity of dissolution-adding-plasticity propellant can be calculated theoretically by polymer theory.

Key words: materials; polymer; propellant; theoretical calculation; tensile intensity; estimate