

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2019.06.008

复合铝热剂配方及其性能研究*

王志强 黄寅生 杨 研 段佳林
南京理工大学化工学院(江苏南京,210094)

[摘 要] 为了改善铝热剂的点火和燃烧性能,采用均匀设计法对 $\text{Al-Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Al-Ba}(\text{NO}_3)_2$ 和 Al-MnO_2 进行配方优化设计,然后选用 SPSS (statistical program for social sciences) 软件进行二次回归分析,确定了一种铝热剂配方,并外掺占其质量 25% 的黏结剂,获得复合铝热剂。研究其燃烧性能,试验结果表明,该复合铝热剂点燃性能好,燃烧过程分成两个阶段,整个燃烧时间持续约 140 s,最高燃烧温度达 1 893.32 K,能够形成较好的高温纵火效果,30 g 复合铝热剂能够可靠熔穿 2 mm 铝板。

[关键词] 复合铝热剂;均匀设计法;回归分析

[分类号] TQ567.8;TJ02

Study on Formulation and Performances of Composite Aluminothermic Agent

WANG Zhiqiang, HUANG Yinsheng, YANG Yan, DUAN Jialin
School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology (Jiangsu Nanjing, 210094)

[ABSTRACT] In order to improve the ignition and combustion performance of the thermite, formulation optimization design of $\text{Al-Fe}_3\text{O}_4$, $\text{Al-Ba}(\text{NO}_3)_2$ and Al-MnO_2 was carried out by uniform design method, and then Statistical Program for Social Sciences (SPSS) software was used for secondary regression analysis to determine an optimized formula of the thermite. A composite aluminothermic agent was obtained by blending with 25% binder. Combustion behavior was studied. The results show that the composite aluminothermic agent has good ignitability. The combustion process is divided into two stages. The whole combustion sustains for about 140 s, and the maximum combustion temperature reaches 1 893.32 K. It can form a good high temperature incendiary effect, and 30 g composite aluminothermic agent ensures to penetrate through 2 mm aluminum plates.

[KEYWORDS] composite aluminothermic agent; uniform design method; regression analysis

引言

复合铝热剂是在铝热剂中加入易燃金属(如镁、铝等)和易分解的氧化剂(如硝酸钡、过氧酸钾等)等烟火成分,从而改善了铝热剂的点火可靠性、延长了燃烧时间。尽管熔穿能力有所下降,但火焰面积增大,提高了纵火效应;因此,较广泛地用作中(小)口径炮弹、手榴弹和炸弹的纵火装药^[1]。Helms 等^[2-3]最早致力于复合铝热剂配方研究,其配方是由金属氧化物、镍粉、可燃金属粉末和产气剂等组成;之后,很多学者都是以 Helms 配方为基础进行改进。美国专利^[4]中描述了一种由铁铝铝热剂(也可是锰铝铝热剂、铬铝铝热剂)构成的燃烧破坏设

备,可以广泛地用于烧毁和破坏诸如变压器、装甲车辆发动机、传动装置、火炮以及地雷等目标。丁文等^[5]在一项专利中公布了一种适用于高温切割和钻孔的复合铝热剂,此种复合铝热剂的一个明显特点是,其燃烧产生的能量几乎全部集中在火焰部分。

为了提高铝热剂燃烧纵火效能,研究并优化了复合铝热剂配方。实验证明,该复合铝热剂具有整体安全性好、点火可靠性高、燃烧速度适中、燃烧温度高等优点。

1 配方设计及确定

1.1 试剂与仪器

试剂:硝酸钡 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、镁粉、铝粉,分析纯,

* 收稿日期:2019-05-19
第一作者:王志强(1987-),男,硕士研究生,主要从事军事化学与烟火技术研究。E-mail:491952766@qq.com

国药集团化学试剂有限公司;二氧化锰 MnO_2 , 分析纯, 成都市科隆化学品有限公司; 四氧化三铁 Fe_3O_4 , 分析纯, 南京生健泉化玻仪器有限公司; 丁腈橡胶, 宝苧塑胶化工公司; 乙酸丁酯, 分析纯, 南京生健泉化玻仪器有限公司; 硝化棉, 南京理工大学化工学院。

仪器: 电子天平, 0 ~ 500 g, 分度值 0.01 g, 上海浦春计量仪器有限公司; 85-1 型磁力搅拌器, 上海志威电器有限公司; AHX-871 安全型烘箱, 南京理工大学机电总厂; FOTRIC615-412 热像系统, 上海热像机电科技股份有限公司。

1.2 配方选择

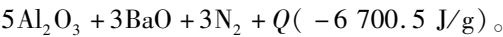
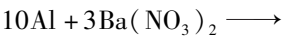
铁铝铝热剂是高能量密度的药剂, 较小体积的药量也能提供很强的化学热能, 反应速度平稳, 且热值高, 产生约 2 400 ℃ 的高温和大量的液态灼热熔渣; 但点燃困难, 几乎不产生气态物质, 火焰不大, 燃烧作用范围小^[6]。为了增加其点火性能, 改良其燃烧性能, 对不同铝热剂进行配方优化设计, 可以使用的铝热剂^[7]如表 1 所示。

表 1 铝热反应
Tab. 1 Thermite reations

反应物	绝热反应温度/K	金属产物状态	气态产物占比/($\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	反应热(-Q)/($\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$)
2Al + Fe_2O_3	3 135	液-固	0.078 4	3 951.8
8Al + 3 Fe_3O_4	3 135	液-固	0.030 7	3 673.4
4Al + 3 MnO_2	2 918	固	0.447 0	4 844.6
2Al + 3CuO	2 843	液-固	0.343 1	4 071.7

通过表 1 对比可知: $\text{Al-Fe}_3\text{O}_4$ 反应产生的熔渣量比 $\text{Al-Fe}_2\text{O}_3$ 多, 因此选用 $\text{Al-Fe}_3\text{O}_4$; Al-MnO_2 反应的绝热反应温度比 Al-CuO 高, 放热量比 Al-CuO 大, 因此选用 Al-MnO_2 。

此外, $\text{Al-Ba(NO}_3)_2$ 反应放热量为 -6 700.5 J/g。为提高铝热剂整体反应热效应, 以 $\text{Al-Ba(NO}_3)_2$ 为添加剂, 其化学反应方程式为



$\text{Ba(NO}_3)_2$ 分解温度为 555 ~ 600 ℃^[8], 有助于降低铝热剂的发火点; 且分解产物中固体残渣的含量较多^[9], 燃烧时产生较大的火焰, 但与此同时气体产生量也增加了, 因此不宜大量使用。

本文中, 采用铁铝铝热剂作为优化主体, 热熔渣含量在保证可靠点火等指标下宜越高越好。参考相关资料初步确定: $\text{Al-Fe}_3\text{O}_4$ 的质量分数为 50% ~

70%, 相应的 $\text{Al-Ba(NO}_3)_2$ 和 Al-MnO_2 的质量分数分别取 20% ~ 30% 和 10% ~ 20%。

1.3 配方设计

均匀设计法^[10]将数论方法与多元统计相结合, 是将试验点均匀散布在试验范围内的一种新的试验设计方法。这种方法适用于多因素、多水平的试验设计场合, 能最大限度地减少试验次数, 并且试验点的散布具有很好的均匀性。通过分析各铝热剂及添加剂的性能, 最终选择了 X_1 ($\text{Al-Fe}_3\text{O}_4$)、 X_2 [$\text{Al-Ba(NO}_3)_2$]、 X_3 (Al-MnO_2) 为考察因素, 各因素对应的约束范围为:

$$\begin{cases} 0.5 \leq X_1 \leq 0.7; \\ 0.2 \leq X_2 \leq 0.3; \\ 0.1 \leq X_3 \leq 0.2; \\ X_1 + X_2 + X_3 = 1。 \end{cases}$$

以最高燃烧温度作为评价指标, 给定拟做试验的次数 $n = 24$, 这里 $s = 3$ 。查表, 选用均匀设计表 $U_{24}^*(24^0)$ 。

经计算, 得到 10 组满足约束条件的配方, 并用红外测温仪分别测量其最高燃烧温度, 测量结果如表 2 所示。

表 2 试验配方均匀设计表
Tab. 2 Uniform design table of test formula

组号	因素/%			T_{max}/K
	1	2	3	
1 [#]	67.34	21.94	10.72	1 828.65
2 [#]	65.36	24.36	10.28	1 754.28
3 [#]	64.41	20.95	14.64	1 797.83
4 [#]	62.58	23.19	14.23	1 761.17
5 [#]	60.84	25.49	13.66	1 802.18
6 [#]	60.00	21.46	18.54	1 700.87
7 [#]	59.18	27.85	12.97	1 817.98
8 [#]	58.37	23.64	18.00	1 708.61
9 [#]	56.80	25.88	17.33	1 764.44
10 [#]	55.28	28.18	16.54	1 862.38

1.4 配方确定

回归分析是试验数据分析的有利工具, 它能揭示各因素与变量之间的相互关系, 成为配方均匀设计中数据分析的主要手段。同时, 铝热剂之间存在交互作用, 线性回归模型不能很好地反映实际情况, 因此, 需采用二次回归模型。

选用 SPSS^[11] 软件对表 2 中的数据进行二次回归分析, 得到的回归方程为:

$$Y = 4\,790.042 - 247.304X_2 + 4.295X_2^2 - 2.685X_3^2 + 2.907X_2X_3。 \tag{1}$$

由于 $X_1 + X_2 + X_3 = 1$, 因此, 回归方程中只出现了 2 个独立变量, 即 X_2 和 X_3 。所获得的相关系数 $R^2 = 0.934$, P 值均小于 0.05, 表明回归方程的拟合度高。

从回归方程直观上来看, $\text{Al-Ba}(\text{NO}_3)_2$ 对温度的影响很大(线性项)。从其正负号代表的意义来看, 适当减少 $\text{Al-Ba}(\text{NO}_3)_2$ 的含量对提高温度有帮助。这与试验事实是相符的, 当 $\text{Al-Ba}(\text{NO}_3)_2$ 的含量增加时, 燃烧速度过快, 气量大, 火焰较大, 可能使部分铝热剂来不及燃烧而损失。

对式(1)使用 Matlab 优化工具可得出: 当 $X_2 = 30\%$, $X_3 = 16\%$, $X_1 = 1 - X_2 - X_3 = 54\%$ 时, 温度取得最大值 1 944.58 K。

2 配方性能试验

2.1 黏结剂的选用

为了使上述配方具有更好的黏结性、可塑性和良好的燃烧性能, 选用黏结剂为液态丁腈橡胶、火棉胶, 两者质量比为 4 : 7, 并外掺质量分数为 2% 的镁粉^[12]。黏结剂与铝热剂按质量比为 25 : 100 混合均匀, 得到复合铝热剂^[13]。

2.2 复合铝热剂制备工艺

复合铝热剂制备工艺流程如图 1 所示^[14]。

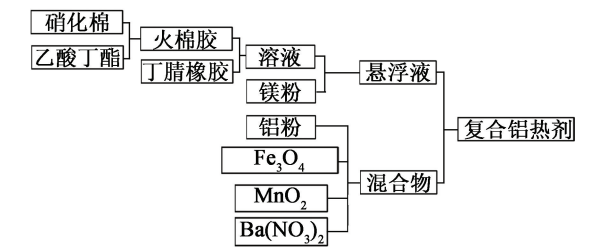


图 1 复合铝热剂制备工艺流程
Fig. 1 Preparation process of composite aluminothermic agent

- 1) 称取一定量的硝化棉和乙酸丁酯倒入带盖玻璃器皿中, 搅拌, 使其完全溶解, 配置成 2% (质量分数) 火棉胶溶液待用;
- 2) 向 2.14 g 液态丁腈橡胶中加入 3.74 g 火棉胶, 搅拌, 使丁腈橡胶完全溶于火棉胶;
- 3) 向上述溶液中加入 0.12 g 镁粉, 搅拌均匀, 所得悬浮液即为所需黏结剂;
- 4) 称量 6.10 g 铝粉、9.85 g Fe_3O_4 、2.73 g MnO_2 和 5.33 g $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, 并混合均匀;
- 5) 将第 3 步和第 4 步所得产物混合, 搅拌均匀, 获得复合铝热剂。

2.3 红外测温

对获得的复合铝热剂进行燃烧温度试验, 并用红外测温仪进行成像测量, 其温度变化曲线如图 2 所示。

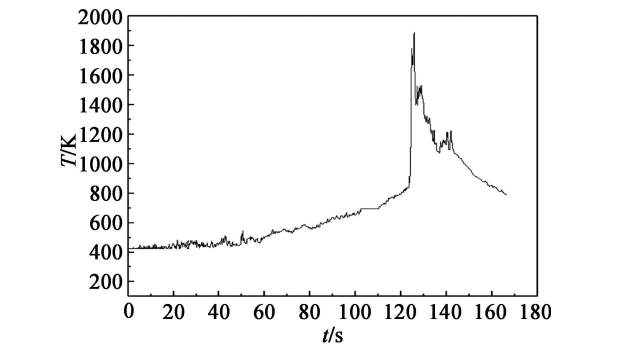


图 2 复合铝热剂温度随时间的变化
Fig. 2 Temperature of composite aluminothermic agent changing with time

由图 2 的温度变化曲线可知^[15], 燃烧过程试验测定的最高燃烧温度为 1 893.32 K, 与回归方程计算结果相近。整个燃烧过程大约持续 140 s, 分为两个阶段: 第一阶段, 点燃开始至 123 s, 温度由室温升高至 850 K 左右, 说明铝热剂未被引燃, 而是其中的黏结剂在燃烧, 黏结剂中所使用的丁腈橡胶属于高分子长链有机物, 在燃烧过程中主要受析出气体的扩散控制, 燃烧速率慢^[12]; 第二阶段, 在 123 s 以后, 由于热量积累, 温度逐渐升高, 达到一定温度后点燃黏结剂中的镁粉, 并最终引燃铝热剂, 第二阶段燃烧持续时间较短, 铝热剂自蔓延反应较快。

2.4 燃烧试验

引燃目标采用 2 mm 厚的铝板, 铝板外形尺寸 100 mm × 100 mm, 引燃试验是将 30 g 试验配方放置在铝板表面, 试验过程见图 3。通过打火机点燃, 复合铝热剂中的黏结剂首先被点燃, 待达到一定温度, 铝热剂被引燃。反应结束, 铝板被反应生成的热

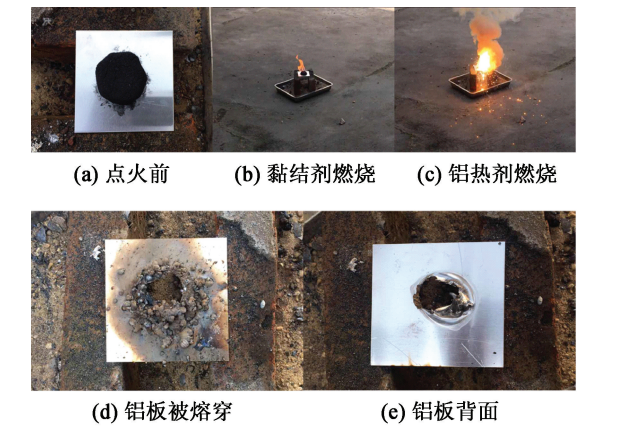


图 3 铝板熔穿过程
Fig. 3 Melting process of aluminium sheet

熔渣熔穿。过程中分散出许多炽热火星[图 3(c)],主要由复合铝热剂燃烧生成的 BaO 、 Al_2O_3 、 Mn 等产物飞溅造成。铁铝铝热剂几乎不产生气体,加入 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 和 MnO_2 后,火焰面积增大,炽热的飞溅物可引燃易燃目标,有助于提高纵火效应。

2.5 黏结性能试验

选用粗糙度为 3.2 的铝板进行黏结性测试,将试验配方掷于铝板上。倾斜角度从 60° 开始,每隔 180 s 顺时针旋转 30° ,所得不同角度黏结性状态如图 4 所示。

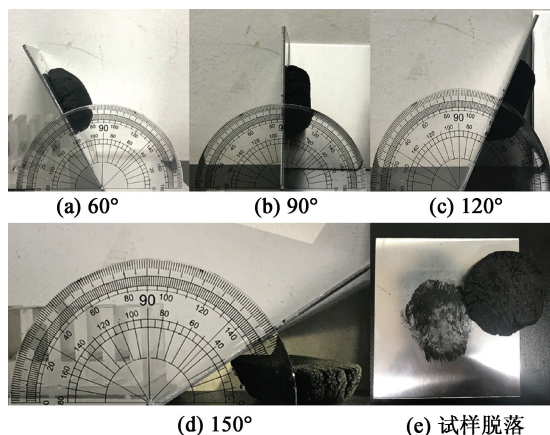


图 4 不同的铝板倾斜角度下样品的黏结性

Fig. 4 Adhesive state of samples at different inclination angles of aluminium sheets

从图 4 可以看出,随着倾斜角度逐渐增大,复合铝热剂由开始的黏附状态,慢慢出现滑移[滑动痕迹见图 4(e)],并最终在刚转到 150° 的时候脱落。说明笔者所研究的复合铝热剂至少可以在倾斜角度 120° 的表面黏附 180 s(大于 140 s),覆盖整个燃烧过程,有助于对一定空间内各个角落目标进行纵火燃烧。

3 结论

1) 通过比较 $\text{Al-Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Al-Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 Al-MnO_2 不同配方的燃烧温度,发现当 $\text{Al-Fe}_3\text{O}_4$ 质量分数为 54%、 $\text{Al-Ba}(\text{NO}_3)_2$ 质量分数为 30%、 Al-MnO_2 质量分数为 16% 时,可以获得最佳效果。

2) 铝热剂中掺入占其质量 25% 的黏结剂有助于提高其黏结性、可塑性和良好的燃烧性能。试验结果表明:最高燃烧温度为 1 893.32 K,燃烧持续时间约 140 s,30 g 复合铝热剂在没有外力做功的情况下能够熔穿 2 mm 厚的铝板。

3) 对不同角度黏附状态进行试验,表明该复合铝热剂具有良好的黏结性,为燃烧弹的装药使用提供了一种思路。

参 考 文 献

- [1] 吴琳玲,张敬慧. 古老而又年轻的常规硬杀伤高能材料:燃烧剂[C]//中国兵工学会第十一届火工烟火学会年会论文集. 西安,2001:335-340.
- [2] HELMS J, HORACE H R, ALEXANDER G. Pyrotechnic composition:US 3695951[P]. 1972-10-03.
- [3] HELMS J, HORACE H R, ALEXANDER G. Pyrotechnic composition:US 3890174[P]. 1975-06-17.
- [4] SONG E. Thermite destructive device:US 5698812 [P]. 1997-12-16.
- [5] 丁文,郭涛,方向,等. 一种铝热燃烧剂及其制作方法:102925120A[P]. 2013-02-13.
- [6] 潘功配. 高等烟火学[M]. 哈尔滨:哈尔滨工程大学出版社,2007.
- [7] FISCHER S H, GRUBELICH M C. A survey of combustible metals, thermites, and intermetallics for pyrotechnic applications[C]//32nd AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference Lake Buena Vista, FL, US, 1996.
- [8] 潘功配. 烟火药材料手册[G]. 南京:华东工程学院,1983.
- [9] 于松涛. 新型金属燃烧剂技术研究[D]. 南京:南京理工大学,2003.
- [10] 方开泰. 均匀设计与均匀设计表[M]. 北京:科学出版社,1994.
- [11] 赵慧琴. 数据处理技术与 SPSS 实验教程[M]. 广州:华南理工大学出版社,2016.
- [12] 甄建伟,贾栓柱,朱艳辉,等. 一种用于复合铝热剂的胶体粘接剂及其制备方法与应用:109096021A[P]. 2018-12-28.
- [13] 贾栓柱,甄建伟,杜仕国,等. 金属基可燃胶体配方试验研究[J]. 火工品,2017(6):30-32.
JIA S Z, ZHEN J W, DU S G, et al. Experimental study on formula of metal-based combustible colloid[J]. Initiators & Pyrotechnics, 2017(6):30-32.
- [14] 李昊杰,王保国,王智. 一种高能点火药制备与性能测试[J]. 测试技术学报,2016,30(6):528-533.
LI H J, WANG B G, WANG Z. Study on the preparation technique of a high-energy ignition composition[J]. Journal of Test and Measurement Technology, 2016,30(6):528-533.
- [15] 贾栓柱,甄建伟,杜仕国,等. 多种铝热剂复配设计及其热性能[J]. 装甲兵工程学院学报,2018,32(1):66-71.
JIA S Z, ZHEN J W, DU S G, et al. Compound design and its thermal property of multiple thermite[J]. Journal of Academy of Armored Force Engineering, 2018,32(1):66-71.