

文章编号: 1003-1480(2024)04-0012-09

# 烟火药剂的发展与展望

张兴高, 周亮, 何金燕, 张鹏程, 徐菡卿, 陈浩, 彭文联

(军事科学院 防化研究院, 北京, 102205)

**摘要:** 为系统梳理烟火药剂的发展, 推动新型烟火弹药研发, 对烟火药剂的研究进展进行了综述。归纳了高消光系数材料、发烟剂配方及性能调控、多频谱发烟剂以及高活性金属粉体、燃烧剂配方及性能调控、多效应燃烧剂等方面的研究现状, 展望了该研究领域未来的发展趋势。为适应未来战争需求, 一剂化和环境友好型的多频谱复合发烟剂、单向可视烟幕、高能和多功能燃烧剂将是烟火药剂的主要发展趋势。

**关键词:** 军事化学与烟火技术; 发烟剂; 燃烧剂; 综述

中图分类号: TJ55; TQ567 文献标识码: A DOI: 10.3969/j.issn.1003-1480.2024.04.002

## Development and Prospects of Pyrotechnic Composition

ZHANG Xing-gao, ZHOU Liang, HE Jin-yan, ZHANG Peng-cheng, XU Han-qing, CHEN Hao, PENG Wen-lian

(Chemical Defense Institute, Academy of Military Science, Beijing, 102205)

**Abstract:** In order to systematically comb the development of pyrotechnic composition and promote the research and development of new pyrotechnic ammunition, the research progress of pyrotechnic composition was reviewed. The research status of high extinction coefficient materials, smoke agent formulations and performance control, multi-spectrum smoke agents and high-activity metal powders, incendiary agent formulations and performance control, multi-effect incendiary agent were summarized. The future development trends in this research field were prospected. In order to meet the needs of future wars, one-dose and environment-friendly multi-spectrum composite smoke agent, one-way visible smoke screen, high-energy and multi-function incendiary agent will be the main development trend of pyrotechnic compositions.

**Key words:** Military chemistry and pyrotechnics; Smoke agent; Incendiary agent; Comprehensive review

烟火装备作为战场作战支援保障的重要手段, 通过烟火药剂作用产生光、烟、热和电磁等效应, 达到迷盲敌光电侦察器材、干扰精确制导武器、灼伤有生力量、焚毁作战物资等目的, 具有很高的效费比。烟火药剂是烟火装备的核心, 是一种以可燃剂和氧化剂为基本成分, 产生特种效应的机械混合物。黑火药作为最早的烟火药剂, 也是最初的炸药和火药, 其问世正式揭开了烟火学发展的序幕<sup>[1]</sup>。第一次和第二次世界大战期间烟火技术得到快速发展, 出现了发烟剂、燃烧剂、诱饵剂、照明剂、信号剂、曳光剂等。近年

来, 俄乌冲突、巴以冲突等说明, 现代烟火药剂在信息化战争条件下仍发挥重要作用。

烟火药剂的性能、环保和安全等始终是关注的焦点, “一代材料, 一代装备”, 新材料的发展有望带来烟火药剂性能革命性的跃升, 因此, 有必要梳理烟火药剂新材料的发展与配方研究进展, 以推动新型烟火弹药研发。由于烟火药剂范围较广, 限于篇幅, 本文综述了烟火药剂中发烟剂和燃烧剂的研究现状, 重点归纳了高消光系数材料、发烟剂配方及性能调控、多频谱发烟剂以及高活性金属粉体、燃烧剂配方及性能

收稿日期: 2024-05-20

作者简介: 张兴高 (1981-), 男, 研究员, 主要从事含能材料与特种弹药研究。

通讯作者: 彭文联 (1987-), 男, 副研究员, 主要从事烟火技术与含能材料研究。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (No.51404279)。

引用本文: 张兴高, 周亮, 何金燕, 等. 烟火药剂的发展与展望[J]. 火工品, 2024(4): 12-20.

调控、多效应燃烧剂等方面的研究进展,并展望了其发展趋势。

## 1 发烟剂的发展

光电子技术的快速发展,促使新的导引头不断出现,红外/毫米波等双模、多模导引头装备日趋增多<sup>[2-3]</sup>。发烟装备是电子战光电对抗“不可或缺”的技术

装备,而发烟剂作为发烟装备的功能药剂受到广泛关注,在高消光系数材料、发烟剂配方及性能调控、多频谱发烟剂等方面呈现出新进展。

### 1.1 高消光系数材料

传统的烟幕材料多采用石墨、碳黑、铜粉等具有较高消光系数的材料。为进一步提高其消光性能,国内外开展了石墨烯、碳纳米管、纳米石墨等高消光系数材料研究,相关材料的性能参数如表1所示。

表1 高消光系数材料性能

Tab.1 High extinction coefficient material performance

序号	材料	质量消光系数/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )				备注	参考文献
		1.06 μm	10.6 μm	3~5 μm	8~14 μm		
1	石墨烯	-	-	3.91	3.25	氧化还原法制备	[4]
2	石墨烯	2.2	-	-	-	氧化还原法制备	[5]
3	三维石墨烯	-	-	1.32	1.09	热化学沉积法	[6]
4	镀镍石墨烯	-	-	2.38	2.19	氧化还原和化学镀制备	[7]
5	碳纳米管	1.618 5	-	-	-	直径10~30 nm,长度1~2 μm,多壁	[8]
6	纳米碳纤维	2.130 4	1.068 7	-	-	直径200~500 nm,平均长度10~40 μm	[9]
7	纳米氮化钛	1.897	1.841	1.890	2.009(8~12 μm)	平均粒径20 nm,球形	[10]
8	纳米石墨	1.279 1	1.025 2	-	-	粒径20~100 nm	[11]
9	碳气凝胶	-	-	2.61	1.34	溶胶-凝胶法	[12]
10	纳米空壳材料	1.4	-	-	0.8(8~12 μm)	空心率70%~80%	[13]

石墨烯是由碳原子紧密堆积成的单层、具有二维蜂窝状结构的一种新型碳材料,具有极小密度、高比表面积和高电子迁移率等特性。刘清海等<sup>[4]</sup>研究表明石墨烯是一种高效的红外干扰材料,石墨烯烟幕对3~5 μm和8~14 μm红外的质量消光系数均在3.0 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>以上。此外,李素芳等<sup>[5]</sup>测试得到通过快速引爆法制得的石墨烯烟幕对1.06 μm激光的平均质量消光系数为2.2 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>。

石墨烯气凝胶结构由二维石墨烯片层三维搭接、组装形成,具有三维连续多孔网络结构,继承了石墨烯和气凝胶高比表面积、高孔隙率、高电导率、良好的热导率和机械强度等优点,是一种极具潜力的新型红外干扰材料。于照亮<sup>[12]</sup>研究了不同工艺参数对碳气凝胶超细粉体红外干扰特性的影响,结果表明碳气凝胶超细粉体不仅具有较好的悬浮性能,而且具有优异的红外消光性能。张恩爽等<sup>[14]</sup>制备了一种石墨烯掺杂碳气凝胶粉体材料,电磁干扰性能测试结果表明,石墨烯/碳气凝胶(7%G-CA)对可见光、3~5 μm和8~12 μm波段均具有长时间有效的电磁干扰作用。三维石墨烯是近年来提出的新概念,不但具备二维石墨烯的优异特性,而且还具备了互联的3D网络、更多的

活性位点和更大的比表面积<sup>[15]</sup>。

2013年,美国陆军小企业技术转让研究计划提出了一种基于新原理的高消光系数材料。该材料具有表面等离子共振吸收效应,这是一种能产生高效消光的重要效应,其含义为:对于特定尺寸和形状的金属纳米颗粒来说,当特定波长的电磁波作用于金属纳米颗粒时会使颗粒中的自由载流子发生共振,从而产生强的消光作用。基于这种原理的干扰材料的质量消光系数可望达到十几甚至几十平方米每克,远高于同尺寸的其他材料;另外,与传统干扰材料不同的是,这类材料还具有较宽的吸收和散射范围。

纳米空壳材料可对可见光、中远红外、激光等产生显著的干扰效果,有别于传统的半波理论,其干扰机理为p型半导体本征吸收特性、空腔震荡吸收、局域表面等离子共振吸收效应。张彤等<sup>[13]</sup>研究了6种不同空心率的纳米空壳样品,发现当空心率低于80%时,空心率的提高使样品的红外干扰性能显著增强。

毕鹏禹等<sup>[16]</sup>采用水热合成法制备不同粒径的碳酸根插层水滑石,经过硬脂酸表面疏水改性,最终制备得到具有疏水性的层状超分子烟幕材料。烟箱试验结果表明:7~10 μm的层状超分子烟幕材料对3~5

$\mu\text{m}$  和  $8 \sim 14 \mu\text{m}$  的红外辐射具有显著的衰减效应, 经过助剂复配后衰减率可达 95% 以上。

光散射的大小在相反的方向上不同, 这使气溶胶有可能充当“单向烟雾”<sup>[17]</sup>, 也就是说, 它可以使烟雾在某一方向上看起来透明, 但在相反方向上看起来不透明。美国杜克大学<sup>[18]</sup>引入了一种新的一锅合成方法来创建具有火柴棒形状和不对称吸收和散射特性的双组分铜基微球, 对各向异性微棒结构的模拟表明, 当光线从相反方向平行于微棒轴方向传播时, 微棒结构的散射强度会有 30% 的差异。

## 1.2 发烟剂配方及性能调控

国内外普遍使用的发烟剂可分为燃烧成烟的热烟发烟剂和爆炸分散的冷烟发烟剂, 其中, 热烟发烟剂主要有六氯乙烷 (HC) 发烟剂、赤磷发烟剂、碳黑烟幕、膨胀石墨烟幕, 冷烟发烟剂主要有石墨发烟剂、铜粉发烟剂、碳纤维发烟剂等。

俄罗斯 Mikhajlovich 等<sup>[19]</sup>制备了一种含有红磷、氟橡胶和炭黑的粒状红外发烟剂, 其制备过程主要包括制备红磷的氟橡胶凝胶溶液、在凝胶中分散炭黑、造粒、喷射聚乙烯醇溶液等步骤。印度 Gautam 等<sup>[20]</sup>研究表明基于红磷和硝酸钾的混合物构建的发烟剂成烟性好, 对可见光和红外表现出高遮蔽特性, 且遮蔽性能随着湿度的增大而提高。西班牙 Oliveros 等<sup>[21]</sup>研发了一种红磷基发烟剂, 其红外波段的透射率约为 0.3, 可见光波段的透射率优于 0.1。

彭文联等<sup>[22]</sup>基于富碳型发烟剂体系, 设计制备了纳米石墨基烟幕材料, 依靠燃烧过程的产气将纳米石墨分散至烟幕, 与炭黑等燃烧产物协同实现对可见光、红外的高效遮蔽干扰。通过与不含纳米石墨的发烟剂进行对比, 纳米石墨可以使发烟剂对  $3 \sim 5 \mu\text{m}$  红外的衰减性能提升 19%, 对  $8 \sim 14 \mu\text{m}$  红外的衰减性能提升 52%, 表明纳米石墨是该类发烟剂优异消光性能的重要来源。

然而, 当前发烟剂普遍存在具有强腐蚀性、刺激性和毒副作用大的问题。其中, 赤磷发烟剂对人体、动植物等有一定的毒害作用; 而石墨烟幕附着于物体表面难以清理, 影响装备性能, 还会污染土壤水体等自然环境。因此, 需要发展性能优良、对环境无影响

或影响小的新型发烟剂。

2013 年, 美国报道了一种由碳化硼、氯化钾和各种添加剂等组成的发烟剂, 将配方组分装填到全尺寸弹药筒中进行试验。场地和烟室测试结果表明, 其在定性和定量上均超过了在美军服役的 M83TA 弹, 试验弹 KCI-25、KCI-30 和生役的 M83TA 弹装药质量消光系数分别为 2.51, 2.19 和  $1.44 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ <sup>[23]</sup>。由此可见, 该新型发烟剂性能良好。2014 年, 美国埃奇伍德化学生物中心在其网站上报道了一种新型发烟剂, 用于替代对人体有害的 HC 发烟剂。同年, 美国报道了一种名为“潘多拉之雾”的新型烟雾, 其中含有吸收雷达波的新型碳纤维材料, 具有良好的电磁兼容性, 可以替代普通的碳纤维材料。

## 1.3 多频谱发烟剂

为应对多模复合制导和组合侦察器材, 烟幕干扰弹所用的发烟剂正在向一剂多频谱的方向发展, 即采用复合配药技术和新的制备工艺使发烟剂在多个频谱上具有遮蔽干扰能力。多波段干扰烟幕一般采用组合施放、组合装药和混合装药技术, 把多种发烟剂或干扰材料组合施放、组合装药或直接混合装药, 施放形成对可见光、红外、激光等多个波段均有干扰作用的多波段复合干扰烟幕。如美国采用鳞片状黄铜粉作冷烟剂, 将其与毫米波干扰箔条一起通过爆炸或机械方式分散, 形成的烟幕能干扰毫米波、红外和可见光。挪威的全波段遮蔽烟幕弹由内外两腔组成, 内腔装填点火药和遮蔽可见光的发烟剂, 外腔上部装填红外遮蔽剂 (鳞片状黄铜片), 下部装填毫米波遮蔽剂 (镀铝玻璃纤维), 能同时遮蔽可见光、红外及毫米波。

国外相关专利介绍的多频谱烟幕干扰材料多为以膨胀石墨、碳纤维为基础的发烟剂, 典型多频谱发烟剂的制备方法与优点如表 2 所示。

目前, 多波段干扰烟幕组合装药中的红外干扰材料常用铜粉发烟剂, 其干扰波段比较单一, 遮蔽面积及持续时间均不能满足新的作战需求。毫米波干扰材料常用毫米波箔条及短切碳纤维, 但由于其尺寸很小, 因此制造与布放都很困难, 包装和装填技术难度较大, 而且要达到相同的干扰效果, 所需毫米波箔条数量比微波箔条高出几倍甚至几十倍, 这在战场上是

难以承受的。更重要的是,箔条由于直径大、沉降快,干扰效果不理想;而短切碳纤维压装困难,装填密度小。将可膨胀石墨应用于爆炸分散型发烟剂,但多年研究表明,其实际应用效果不佳。将干扰红外、毫米

波的烟幕材料进行组合施放、组合装药或直接混合装药,不仅装药技术复杂,且烟幕易分层,存在着装填、分散、干扰效果等多方面问题。因此,未来亟需发展一剂化的多波段干扰烟幕材料研究。

表 2 典型多频谱发烟剂制备方法与优点<sup>[24-25]</sup>

Tab.2 Typical preparation method and advantages of multi-spectrum smoke agent

分类	制备方法	优点
德国多波段发烟剂 NG19	以可膨胀石墨为基础,并用硫酸进行酸化填充处理,配方包括高氯酸钾、镁粉、石墨粉、燃速调节剂和粘合剂。	可用于干扰可见光、红外、毫米波多个波段。
德国专利 DE19914095 发烟剂	传统发烟剂中加入处理后的碳纤维偶极子。碳纤维表面包覆磷或磷的硫化物(第1层)+金属合成漆(第2层)。再将该碳纤维与磷烟型发烟剂混合压制成圆柱形药片(高7 mm、直径74 mm),燃烧时间约27 s。	对可见光和红外辐射衰减大于95%,对毫米波段也有一定衰减效果。
美国专利 US6578492 干扰材料	将处理过的导电纤维偶极子添加到传统发烟剂中,导电纤维包括碳纤维、金属纤维、陶瓷纤维、玻璃纤维等。纤维长度为1~30 mm,直径为0.001~0.100 mm。	可干扰可见光、红外、毫米波,对35, 94, 140, 220 GHz波段的衰减可达20 dB。

## 2 燃烧剂的发展

燃烧毁伤主要是依靠燃烧剂形成纵火粒子或者火种对目标进行热毁伤。燃烧剂是实现燃烧毁伤效应的能量来源,是燃烧武器实现纵火毁伤的关键核心技术。国内外围绕高活性金属粉体、燃烧剂配方及性能调控、多效应燃烧剂等方面对燃烧剂开展了大量研究工作。

### 2.1 高活性金属粉体

国内外常用的高活性金属粉体主要有镁粉、铝粉、硼粉,其中,镁粉易于点火燃烧,但密度较小、热值较低;铝粉有较高的燃烧热,密度较大,耗氧量低,原材料丰富,成本较低,是目前配方中最常用的金属粉体,然而铝粉易凝聚,在实际燃烧过程中其表面形成的致密氧化铝膜将阻止铝的完全燃烧,因而其实际燃烧热一般不超过其理论燃烧热的85%<sup>[26-27]</sup>;硼的理论热值很高,其质量热值为镁的2.3倍、铝的1.9倍,体积热值为镁的3.09倍、铝的1.66倍,但硼燃烧热的释放存在很多困难:硼颗粒本身的点火温度较高,并且被燃烧过程中产生的粘性很强的液态硼氧化物所包围,阻碍了硼与氧化剂之间的反应,硼粒子也容易产生团聚,使得硼颗粒的点火、燃烧难以持续,从而导致燃烧效率低,不能充分发挥硼的高能量特点<sup>[28-29]</sup>。因此通过合金化,利用复合材料的协同效应以提高其点火燃烧性能成为国内外的研究热点。

在镁合金粉研究方面,Shoshin等<sup>[30]</sup>通过高能球

磨法制备了含能的铝镁机械合金粉,当镁含量超过30%时,金属间相 $Al_{12}Mg_{17}$ 开始形成;含8%或12%镁的铝镁机械合金加热至250~280℃时会观察到放热相变;与纯铝粉相比,铝镁机械合金具有更低的点火温度、更短的燃烧时间、更弱的凝聚和更完全的燃烧。Umbrajkar等<sup>[31]</sup>利用高能球磨法合成了 $Al_{0.7}Mg_{0.3}$ 的机械合金粉末,研究发现球磨温度将强烈影响Mg在Al-Mg合金中的固溶度,当球磨温度从70~80℃降至20~30℃时,Mg在Al中的固溶度从2~3 at.%增至25 at.%。Aly等<sup>[32]</sup>利用两步球磨法制备了Al-Mg机械合金,该方法能同步调节粉末的尺寸分布及内部结构。Aly等<sup>[33]</sup>还比较了相同成分和粒径下的机械合金(MA)和铸造Al-Mg合金(CA)的氧化、点火和燃烧性能,发现MA粉末的点火温度略低于CA粉末,MA粉末未能实现燃烧时最大压力和增压率的增加,不同形貌和结构导致MA和CA粉末不同的点火和燃烧性能。Schoenitz等<sup>[34]</sup>利用高能球磨法制备了镁含量在5~50 at.%的6种合金粉末,并对其结构和性能进行表征,结果发现机械球磨的合金粉末包含Al-Mg过饱和固溶体、 $Al_{12}Mg_{17}$ 相和别的非晶态物相,球磨粉末的平均粒径在25~35 μm之间。

在铝合金粉研究方面,刘妹等<sup>[35]</sup>采用机械球磨法制备了高活性Al-Li合金,并研究了Li含量对其性能的影响,发现随着Li含量的增加,合金粒径减小,粉末比表面积增大;在球磨过程中,Al和Li发生反应形成新的合金化合物 $AlLi$ 、 $Al_2Li_3$ 和 $Al_4Li_9$ 。Badiola等<sup>[36]</sup>在低温下用机械球磨法制备了超细Al-Ti合金,

研究发现低温机械球磨法是一种有效的制备超细 Al-Ti 合金颗粒的方法,在球磨开始的 1 h 内,颗粒粒径减小显著。Lange 等<sup>[37]</sup>研究了燃烧金属粉末液滴的气泡生长模型,发现高温液态金属铝锆合金在“微爆炸”的过程中破裂,液滴分裂产生了尺寸减小的颗粒,为进一步的反应提供了更多的表面积,有利于粉末的完全燃烧。

在硼合金粉研究方面, Shtessel 等<sup>[38]</sup>采用高能球磨法制备了一系列的 B-Mg、Al-B 和 Ti-B 合金粉,并采用 X 射线衍射、电子显微镜和低角激光衍射技术对其进行了表征,发现所制备的材料为纳米晶态的亚稳态相,颗粒尺寸为 1~50  $\mu\text{m}$ , 纯硼与钛、镁合金化后燃烧性能可以显著改善。Biol<sup>[39]</sup>采用球磨法基于 Al 和  $\text{B}_2\text{O}_3$  制备了 Al-B 合金。Whittaker 等<sup>[40-41]</sup>采用热重分析法分别研究了  $\text{AlB}_2$  合金和铝硼物理混合物 (Al+2B) 在空气和氧气气氛下的氧化特性,发现  $\text{AlB}_2$  合金有更完全的氧化转化。盖希强等<sup>[42]</sup>采用机械合金化和热处理相结合的方法制备了  $\text{MgB}_2$  化合物,采用振动式高能球磨机进行球磨,研究了磨球尺寸、球磨时间、热处理温度、保温时间等因素对合金化效果的影响,获得了最佳制备工艺参数。Korchagin 等<sup>[43]</sup>基于镍和硼粉末混合物和高能球磨法,开发了一种合成  $\text{Ni}_3\text{B}$  的途径,球磨后的混合物以恒定速率加热,温度迅速上升并形成硼化物相,单相  $\text{Ni}_3\text{B}$  粉合成路线具有加工时间短、能耗低的优点。徐伟<sup>[44]</sup>通过化学还原,采用高能球磨法制备了非晶态硼镍合金,系统研究了反应时间、摩尔比、镍盐浓度、硼氢化钠的浓度、表面活性剂等条件对合金化的影响。

## 2.2 燃烧剂配方及性能调控

国内外常用的燃烧剂包括油基燃烧剂、金属燃烧剂、烟火燃烧剂和自燃燃烧剂,常用燃烧剂性能见表 3。燃烧温度、燃烧时间、发火点等是现有燃烧剂性能的主要特征参数,通过提高燃烧温度和燃烧时间以及改进分布状态,均可增强燃烧剂的毁伤效果<sup>[45]</sup>。

以现有燃烧剂配方为基础,通过对配方组分比例调控可实现燃烧剂的性能优化。于松涛<sup>[51]</sup>对传统镁基合金的组分和比例进行了改进,开发出更适用于对木质弹药箱进行纵火毁伤的新型镁基合金,并对纵火

过程进行了理论分析。张兴高等<sup>[52]</sup>基于对燃烧剂性能参数变化规律的研究得到了燃烧温度大于 2 200  $^\circ\text{C}$  的高温铝热燃烧剂配方。张晗亮等<sup>[53]</sup>将高分子树脂与燃烧热值高的活性金属粉末锆、镁、钛、铝等按照一定的比例混合,通过聚合反应形成活性金属燃烧剂,具有燃烧温度高、力学性能良好、易于加工、钝感、纵火能力强的特点,活性锆的含量、粒度及高分子材料类型对准合金燃烧剂的性能有显著影响。Steven 等<sup>[54]</sup>研究了在切割火炬中提高材料穿孔性能的铝热剂配方,该配方由 3%~35% 的镁铝合金、30%~70% 的  $\text{CuO}$ 、15%~35% 的  $\text{MoO}_3$  和少量粘合剂组成,相比传统铝热剂配方,该配方具有更好的穿孔性能,并且配方的原材料和反应产物均为低毒性。

表 3 常用燃烧剂性能<sup>[46-50]</sup>

Tab.3 Performance of commonly used incendiary

燃烧剂	密度/( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	自发性(发火点)/ $^\circ\text{C}$	燃烧温度/ $^\circ\text{C}$
赤磷	1.60~1.80	爆发点(460)	1 300~1 700 (火焰)
凝固汽油	0.70~0.80	-	900~1 100 (火焰)
三乙基铝	0.88	能自燃	2 300(火焰)
镁基合金	1.78	不能自燃	2 000(火焰)
稀土合金	6.30	能自燃(250)	2 250(火花)/ 1 800(火焰)
锆	6.50	能自燃	3 000(火花)
铝热剂	2.50	-	2 570

为提高现有燃烧剂的性能,采用硼粉、铝硅粉及颗粒形态调控等策略,实现点火和燃烧性能的调控。Eslami 等<sup>[55]</sup>通过热分析研究了含硼二元燃烧剂的热化学特性和点火特性,通过动力学数据和点火温度得出反应程度由易到难依次为:  $\text{B/PbO}_2$ 、 $\text{B/KNO}_3$ 、 $\text{B/Ba(NO}_3)_2$ 。Gandhi 等<sup>[56]</sup>制备了具有不同颗粒形态的  $\text{B/KNO}_3$  复合材料,并研究了颗粒形态对反应特性的影响。采用己烷或乙腈对  $\text{BKNO}_3$  进行湿法球磨,以提高球形度并改善流散性,与不规则粉末相比,球形  $\text{B/KNO}_3$  复合材料粉末的点火能量更低、压升速率更大。Vaz 等<sup>[57]</sup>分别研究了球形铝粉和铝硅粉与氧化剂  $\text{MoO}_3$  粉末结合时的燃烧行为,发现相比铝粉,含铝硅粉的混合物燃烧早期阶段加速明显,火焰速度显示出更快的向稳定传播的转变,具有增强的扩散控制动力学的合金粉末促进了稳定的火焰传播。

为改善燃烧剂的点火燃烧动力学,通过添加纳米材料、新型氧化剂、新型粘合剂等可实现对燃烧速率

和释能效率的调控。Yetter<sup>[58]</sup>综述了纳米材料在含能材料中的应用,为提高能量密度和降低感度,通过3D打印技术开发微尺度烟火装药,以便能够根据需要控制能量释放率和材料感度,裁剪反应速率、点火温度和感度性能,从而实现纳米尺度含能材料的真正潜力。北京理工大学任慧课题组<sup>[59]</sup>采用3D打印技术制备组分含量连续变化的功能梯度Al/AP复合材料,在宏观上实现了对火焰形状、燃烧速率、压力输出和能量释放的有效调控,为控制燃烧反应和能量输出提供了一种新策略。南京理工大学朱晨光课题组<sup>[60]</sup>制备了新型含氟氧化剂BiOF,并且与纳米铝粉复合制备了纳米铝热剂,氧、氟和铝发生协同反应;与含氧化剂CuO和MoO<sub>3</sub>的纳米铝热剂相比,含BiOF的纳米铝热剂有更高的火焰传播速度、更低的点火阈值,揭示了BiOF中强电负性的氟通过腐蚀三氧化二铝膜来促进铝粉的能量释放。Wang等<sup>[61]</sup>介绍了一种利用开链聚合物提高烟火能量输送速率的新方法,其基本策略是利用热反馈来局部驱动吸热解聚,产生大量的单体气体并释放到火焰前端,将颗粒推离燃烧表面,从而最大限度地减少金属燃料的团聚和烧结,以促进更完全的燃烧。以聚碳酸丙烯酯为载体,采用直接喷墨打印法制备了固含量为90%的铝和氧化铜纳米粒子,结果表明,与传统的聚合物粘合剂相比,铝热反应的能量释放速率提高了1500%以上,该研究为大幅度提高纳米金属燃料的能量释放速率提供了新途径。

### 2.3 多效应燃烧剂

燃烧剂通过装填在燃烧手榴弹、燃烧炮弹、燃烧火箭弹、燃烧航弹等弹药战斗部内,采用集中燃烧或分散燃烧剂的方式作用并引燃目标。以往设计的燃烧弹效能相对单一,主要用火种点燃木质弹药箱或干草、棉纱、帐篷等易燃目标。随着战场目标的变化,也牵引着燃烧弹的燃烧剂组分不断更新发展,出现了一些复合作用的燃烧弹,如装填穿燃型燃烧毁伤元的燃烧弹、具备燃爆耦合毁伤的多效应燃烧弹、与穿甲弹作用相结合的穿甲燃烧弹等。

穿燃型燃烧毁伤元能够有效穿透飞机、油桶等薄壁油料容器并引燃油料等易燃目标,具有杀伤、纵火等多种用途。穿燃型燃烧毁伤元材料可以分为3大类:

金属-聚合物型、金属-金属氧化物型(铝热剂)和金属-金属型。其中,金属-聚合物型主要组分为高活性金属(如铝、锆、钛、镁等)和卤族聚合物(通常为含氟聚合物,如聚四氟乙烯、四氟乙烯/六氟丙烯/偏二氟乙烯三元共聚物、偏二氟乙烯和六氟丙烯共聚物等)<sup>[62-66]</sup>。金属-金属氧化物型主要组分为高活性金属和金属氧化物<sup>[67]</sup>。金属-金属型则包含较广,包括一些常见的二元金属体系(如Al/Ni、Al/Ta、W/Zr等)、非晶合金和高熵合金体系<sup>[68-71]</sup>。

燃爆耦合毁伤对于密闭或者半密闭空间的目标非常有效,其毁伤因素主要包括火球热辐射和冲击波毁伤效应。国内外对于冲击波毁伤效应的研究较为成熟,而对火球热辐射毁伤的研究较少,主要涉及的特征毁伤参数包括燃烧剂的质量、火球直径、火球的温度及持续时间、热毁伤半径、毁伤能量阈值、热剂量和热通量等。Howard等<sup>[72]</sup>建立了火球初始膨胀的解析模型。Michael等<sup>[73]</sup>针对质量介于0.2~36.0 kg之间的MTV火炬组分辐射热输出进行了测量,估算了火球表面的最高温度,约为1800 K。Dorofeev等<sup>[74]</sup>进行了0.1~100 t质量不等的燃料爆燃和爆炸热效应实验,初步确定了燃料的最大火球半径、热效应持续时间和总发射能量与燃料质量的关系。

美国利用钨或碳化钨穿甲研制了穿甲燃烧弹,采用锆和环氧树脂做成燃烧剂小球<sup>[75]</sup>。通过穿甲燃烧弹点燃燃料贮存库中的油料是其研究热点之一。Panas等<sup>[76]</sup>研究了穿甲燃烧弹产生火球的体积和热状态,穿甲燃烧剂的主装药为Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Mg-Al和粘合剂糊精,点火药为KClO<sub>3</sub>、Pb(SCN)<sub>2</sub>和粘合剂糊精,试验表明燃料煤油的初始温度对于火焰的持续很重要,燃料煤油的高度对于能否点火和燃烧持续很重要。

## 3 结论

在发烟剂研究方面,在石墨、碳黑、铜粉等传统的烟幕材料基础上,为提高消光性能,开展了石墨烯、碳纳米管、纳米石墨、纳米空壳材料等高消光系数材料研究;发烟剂配方主要有HC发烟剂、赤磷发烟剂、碳黑烟幕、膨胀石墨烟幕、石墨发烟剂、铜粉发烟剂、

碳纤维发烟剂等; 组合施放、组合装药或直接混合装药是当前发烟剂实现多频谱遮蔽干扰的主要策略。在燃烧剂研究方面, 高活性金属粉体研究集中在镁合金粉、铝合金粉、硼合金粉的研究上, 常用燃烧剂包括油基燃烧剂、金属燃烧剂、烟火燃烧剂和自燃燃烧剂; 国内外广泛采用配方组分比例调控、新型合金粉及颗粒形态调控、纳米材料等策略实现燃烧剂性能调控; 在多效应燃烧剂研究方面, 呈现出穿燃型燃烧毁伤、燃爆耦合毁伤、穿甲燃烧应用等新特点。

烟火药剂技术在未来的发展趋势: (1) 发烟剂研究方面, 一剂化和环境友好型的多频谱复合发烟剂、单向可视烟幕是未来的主要发展方向, 基于磁损耗和介电损耗, 有望发展出宽频、轻质的复合烟幕材料, 满足多频谱遮蔽干扰的一剂化要求, “单向可透视”烟幕有望变革未来作战形态。(2) 燃烧剂研究方面, 高能和多功能燃烧剂是未来的主要发展方向, 基于新型合金材料和配方研究, 调控燃烧剂的能量输出结构, 实现对飞机、直升机、步兵战车、装甲车、油库、人员等多元战场目标的高效燃烧和多效应毁伤。

#### 参考文献:

- [1] 潘功配, 杨硕. 烟火学[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 1997.
- [2] 付小宁, 王炳健, 王荻. 光电定位与光电对抗[M]. 北京: 电子工业出版社, 2012.
- [3] A. Rogalski. Recent progress in infrared detector technologies [J]. *Infrared Physics & Technology*, 2011, 54(3): 136-154.
- [4] 刘清海, 刘海锋, 代晓东, 等. 石墨烯烟幕红外干扰性能研究[J]. *红外技术*, 2019, 41(11): 1 071-1 076.
- [5] 李素芳, 查文珂, 方建军, 等. 石墨烯烟幕红外激光消光性能研究[J]. *红外技术*, 2010, 32(06): 366-370.
- [6] 李慧莹, 王玄玉, 刘志龙, 等. 三维石墨烯粉体制备及其红外消光性能[J]. *含能材料*, 2022, 30(11): 1 132-1 137.
- [7] 李慧莹, 王玄玉, 孙淑宝, 等. 镀镍石墨烯制备及红外干扰性能[J]. *含能材料*, 2022, 30(12): 1 213-1 218.
- [8] 王红霞, 刘代志, 宋仔标. 碳纳米材料红外消光特性研究 [C]//中国仪器仪表学会仪表功能材料学会. 2011 中国功能材料科技与产业高层论坛论文集(第二卷), 2011.
- [9] 王红霞, 刘代志, 宋子彪, 等. 纳米碳纤维烟幕红外消光性能研究[J]. *红外技术*, 2007(06): 324-327.
- [10] 刘香翠, 程翔, 张良, 等. 纳米 TiN 烟幕干扰激光和红外性能研究[J]. *激光与红外*, 2011, 41(08): 920-924.
- [11] 王红霞, 刘代志, 宋子彪. 纳米石墨烟幕对红外激光的消光特性研究[J]. *激光与红外*, 2007(03): 262-265.
- [12] 于照亮. 碳气凝胶烟幕材料红外消光特性研究[D]. 北京: 军事科学院, 2021.
- [13] 张彤, 代晓东, 任丽娜, 等. 纳米空心材料的空心率及其红外干扰性能[J]. *红外与激光工程*, 2013, 42(S1): 93-97.
- [14] 张恩爽, 吕通, 刘韬, 等. 石墨烯掺杂碳气凝胶粉体的制备及电磁干扰性能[J]. *高等学校化学学报*, 2019, 40(03): 567-575.
- [15] 李人杰. 三维石墨烯粉体的制备及其锂硫电池应用[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2021.
- [16] 毕鹏禹, 吴昱, 聂凤泉, 等. 层状超分子烟幕材料红外干扰性能研究[J]. *火工品*, 2015(2): 1-5.
- [17] Schneider J, Koch E C, Dochanhl A. Method of producing a screening smoke with one-way transparency in the infrared spectrum: US, 6484640[P]. 2002-11-26.
- [18] Shichen Guo, Michael Boyarsky, S. Avery Vigil, et al. Toward one-way smoke: synthesis of copper-based microclubs with asymmetric scattering and absorption[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024(3): 231 528 9-231 529 7.
- [19] Mikhajlovich V N, Nilovich E V, Nikolaevich V S, et al. Powder-coated granular pyrotechnic compound for infrared smoke screening and its manufacturing method: RU, 2357945(C1)[P]. 2007-12-12.
- [20] Gautam G K, Joshi A D, Joshi S A, et al. Radiometric screening of red phosphorus smoke for its obscuration characteristics[J]. *Defence Science Journal*, 2006, 56(3): 377-381.
- [21] Sanchez Oliveros C., Santa-Maria Sanchez G., Rosique Perez C. Field trials for determining the visible and infrared transmittance of screening smoke[J]. *Proceedings of the SPIE*, 2009(7483): 74 830-74 837.
- [22] 彭文联, 张兴高, 刘庚冉, 等. 纳米石墨基烟幕材料的遮蔽

- 干扰特性研究[J]. 光电技术应用, 2019, 34(6): 17-20.
- [23] Anthony P S, Jay C P, Robert A J, et al. Development and performance of boron carbide-based smoke compositions[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2013(35): 1-7.
- [24] Koch E C. Pyrotechnic nebula kit for generation an in-infrared and millimeter-wave range: DE, 19914095[P]. 1999-03-27.
- [25] Koch E C, Schneider J. Pyrotechnic smoke screen units for producing an aerosol impenetrable in the visible, infrared and millimetric wave range: US, 6578492[P]. 2003-06-17.
- [26] 肖立群, 樊学忠, 王晗, 等. 含铝固体推进剂燃烧过程中铝粉团聚现象研究进展[J]. 火炸药学报, 2018, 41(1): 7-15.
- [27] 张家瑞, 夏智勋, 马立坤, 等. 单个铝颗粒及铝颗粒群点火燃烧研究进展[J]. 固体火箭技术, 2022, 45(6): 929-941.
- [28] Cohen N S. Combustion consideration in fuel-rich propellant systems[J]. AIAA Journal, 1969, 7(7): 1 345-1 352.
- [29] Abdullah U, Kuo K K. Ignition and combustion of boron particles in fluorine-containing environments[J]. Combustion and Flame, 2001(127): 1 935-1 957.
- [30] Shoshin Y L, Mudryy R S, Dreizin E. L. Preparation and characterization of energetic Al-Mg mechanical alloy powders[J]. Combustion and Flame, 2002(128): 259-269.
- [31] Umbrajkar S M, Schoenitz M, Jones S R, et al. Effect of temperature on synthesis and properties of aluminum-magnesium mechanical alloys[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2005, 402(1-2): 70-77.
- [32] Aly Y, Schoenitz M, Dreizin E L. Ignition and combustion of mechanically alloyed Al-Mg powders with customized particle size[J]. Combustion and Flame, 2013, 160(4): 835-842.
- [33] Aly Y, Dreizin E L. Ignition and combustion of Al-Mg alloy powders prepared by different techniques[J]. Combustion & Flame, 2015, 162(4): 1 440-1 447.
- [34] Schoenitz M, Dreizin E L. Oxidation processes and phase changes in metastable Al-Mg alloys[J]. MRS Online Proceeding Library Archive, 2004, 20(6): 1 064-1 068.
- [35] 刘姝, 孙文强, 唐锐, 等. 高活性铝锂合金的制备及微观结构与水解性能研究[J]. 固体火箭技术, 2012, 35(03): 367-371.
- [36] Badiola C, Schoenitz M, Dreizin E. Mechanically alloyed Al-Ti powders prepared by mechanical milling at cryogenic temperatures[C]//Aiaa/Asme/Sae/Asee Joint Propulsion Conference & Exhibit, 2013.
- [37] Lange A J, Sellier M, Hewett J N, et al. Modelling bubble growth in a burning metal droplet[J]. Combustion and Flame, 2022(246): 112 434-112 444.
- [38] Shtessel E, Dreizin E. High energy metallic mechanical alloys for new explosives and incendiary devices with controllable explosion parameters[R]. ADA397097, 2001.
- [39] Birol Y. Aluminothermic reduction of boron oxide for the manufacture of Al-B alloys[J]. Materials Chemistry and Physics, 2012(136): 963-966.
- [40] Whittaker M L, Sohn H Y, Cutler R A. Oxidation kinetics of aluminum diboride[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2013(207): 163-169.
- [41] Whittaker M L, Cutler R A. Effect of synthesis atmosphere, wetting, and compaction on the purity of AlB<sub>2</sub>[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2013(201): 93-100.
- [42] 盖希强, 张兴高, 吕玺, 等. MgB<sub>2</sub>的制备及工艺优化[J]. 火炸药学报, 2018, 41(5): 451-454.
- [43] Michail A Korchagin, Dina V Dudina, Boris B Bokhonov, et al. Synthesis of nickel boride by thermal explosion in ballmilled powder mixtures[J]. J Mater Sci, 2018(53): 13 592-13 599.
- [44] 徐伟. 硼镍合金粉的制备与应用[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2014.
- [45] 徐云庚. 现有燃烧剂述评[J]. 火工品, 1994(3): 28-31.
- [46] 曹连忠, 王健, 侯立群. 高效燃烧合金材料制备及产品成形技术研究[J]. 兵器材料科学与工程, 2009, 32(3): 69-72.
- [47] CAO Lian-zhong, WANG Jian, HOU Li-qun, et al. Research on material preparation and product molding of high-efficiency incendiary alloy[J]. Ordnance Material Science and Engineering, 2009, 32(3): 69-72.
- [48] 贾会平. 稀土金属燃烧剂的研究综述[J]. 兵工学报, 1994(2): 70-74.
- [49] 尹喜凤, 陈宏达, 杜海涛, 等. 稀土合金燃烧剂研究及应用[J]. 火工品, 2001(4): 1-5.
- [50] 朱自成, 李凡, 朱宝忠, 等. 微/纳米 Al-CuO 铝热剂的燃烧性能[J]. 过程工程学报, 2017, 17(4): 804-809.
- [51] 于松涛. 新型金属燃烧剂技术研究[D]. 南京: 南京理工大

- 学, 2002.
- [52] 张兴高, 师宏心, 刘庚冉, 等. 高能燃烧剂配方研究[J]. 火工品, 2012(6): 34-36.
- [53] 张晗亮, 汤慧萍, 黄瑜, 等. 高分子树脂对活性金属准合金燃烧剂性能的影响[J]. 火工品, 2007(2): 14-16.
- [54] Steven P D A, Travis S, Brian M. Pyrotechnic thermite composition: US, 7632365[P]. 2009-12-15.
- [55] Eslami A, Hosseini S G, Pourmortazavi S M. Thermo-analytical investigation on some boron-fuelled binary pyrotechnic systems[J]. Fuel, 2008(87): 3 339-3 343.
- [56] Purvam Mehulkumar Gandhi, Jonathan McNanna, Mirko Schoenitz, et al. Effect of morphology of boron-potassium nitrate composite powders on their ignition and combustion[J]. Combustion and Flame, 2023(255): 112 882-112 892.
- [57] N G Vaz, M L. Pantoya. Silicon alloying enhances fast heating rate combustion of aluminum particles[J]. Combustion and Flame, 2022(241): 112 156-112 165.
- [58] Yetter R A. Progress towards nanoengineered energetic materials[J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2021(38): 57-81.
- [59] Yongjin Chen, Yucheng Deng, Hui Ren, et al. Additive manufacturing and performance tuning of functionally graded Al/AP with continuous change of content[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2023(24): 6 992-7 003.
- [60] Jingwei Li, Xuwen Liu, Qian Huangn, et al. A novel nano-thermite system with BiOF as fluorine-containing oxidant for enhanced energy release performance[J]. Chemical Engineering Journal, 2023(468): 143 591-143 603.
- [61] Haiyang Wang, Yujie Wang, Mayank Garg, et al. Unzipping polymers significantly enhance energy flux of aluminized composites[J]. Combustion and Flame, 2022(244): 112 242-112 249.
- [62] 彭琳茜, 乔相信, 朱晓丽, 等. Al/PTFE 制备工艺与含能破片燃烧效应[J]. 沈阳理工大学学报, 2017, 36(04): 57-61.
- [63] Feng B, Li Y C, Wu S Z, et al. A crack-induced initiation mechanism of Al-PTFE under quasi-static compression and the investigation of influencing factors[J]. Materials & Design, 2016(108): 411-417
- [64] 李尉, 任会兰, 宁建国, 等. Al/PTFE 活性材料的动态力学行为和撞击点火特性[J]. 含能材料, 2020, 28(1): 38-45.
- [65] 胡万翔, 毛亮, 姜春兰, 等. Al粒径对PTFE/Al活性材料动态力学性能的影响[J]. 兵器装备工程学报, 2020, 41(5): 183-187.
- [66] 毛亮, 叶胜, 胡万翔, 等. 聚四氟乙烯基铝活性材料的热化学反应特性[J]. 兵工学报, 2020, 41(10): 1 962-1 969.
- [67] Ferranti L, Thadhani N N. Dynamic mechanical behavior characterization of epoxy-cast Al+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thermite mixture composites[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2007(38A): 2 697-2 715.
- [68] 耿铁强, 金光, 朱正旺, 等. Ni-Al 含能结构材料的制备及性能[J]. 金属热处理, 2019, 44(7): 93-96.
- [69] 丁青云, 马丹, 赵洪宝, 等. 原料粒径对 Ni/Al 含能结构材料压缩性能及能量释放特性的影响[J]. 机械工程材料, 2022, 46(1): 7-13.
- [70] Ye Y F, Wang Q, Lu J, et al. High-entropy alloy: challenges and prospects[J]. Materials Today, 2016, 19(6): 349-362.
- [71] Zhou Q, Hu Q, Wang B, et al. Fabrication and characterization of the Ni-Al energetic structural material with high energy density and mechanical properties[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020(832): 154 894-154 900.
- [72] Howard R Baum, William E Mell. Radiation and velocity fields induced by localized temperature fluctuations[J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2000(28): 473-479.
- [73] Michael R Williams, Jennifer L Dunne. Heat flux measurement from bulk magnesium/teflon/viton (MTV) flare composition combustion[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2013(38): 563-568.
- [74] Dorofeev S B, Sidorov V P, Efimenko A A, et al. Fireballs from deflagration and detonation of heterogeneous fuel-rich clouds[J]. Fire Safety Journal, 1995: 323-336.
- [75] Kuwahara T, Kohno T, Wang C H. Coating effect to burning rate and sensitivity characteristics of Zr/BaCrO<sub>4</sub> pyrolants[R]. AIAA 2002-3747, 2002.
- [76] Panas A J, Cudzilo S. Complementary DSC and dilatometric investigation of M-PTFE pyrotechnic compositions[J]. Defence Science Journal, 2006, 56(3): 329-338.