

氢化镁储氢型乳化炸药的爆炸特性研究^{*}

程扬帆, 马宏昊, 沈兆武

(中国科学技术大学近代力学系, 安徽合肥 230027)

摘要: 通过理论计算和水下爆炸实验, 初步研究了 MgH_2 敏化储氢型乳化炸药的爆炸特性和爆轰反应机理。结果表明: 与玻璃微球敏化的乳化炸药相比, MgH_2 敏化的乳化炸药水下爆炸的冲击波超压、比冲量、比冲击波能、比气泡能及水下爆炸比总能量显著增加, 其中冲击波超压和水下爆炸总能量分别增加了 20.5% 和 31.0%。 MgH_2 储氢型乳化炸药的爆轰机理与玻璃微球敏化乳化炸药不同, MgH_2 在乳化炸药中起到了敏化剂和含能材料的双重作用, 即 MgH_2 在乳化基质中水解产生均匀分布的氢气泡, 起到了敏化作用, 同时氢气参与爆炸反应, 提高了炸药的爆炸能量和做功能力。

关键词: 储氢材料; 乳化炸药; 敏化作用; 水下爆炸

中图分类号: TQ174.1; TG661

文献标识码: A

1 引言

乳化炸药中 W/O(Water-in-Oil)型乳状物称为乳化基质。乳化基质自身并没有雷管感度, 必须通过物理或化学方法敏化制成乳化炸药后才能正常起爆。敏化剂的作用是在乳化基质中引入均匀分布的小气泡, 当冲击波掠过乳化炸药时, 压缩空气泡形成“热点”, “热点”周围的乳化炸药加速反应并转为爆轰, 为后续爆炸的乳化炸药提供能量, 从而使炸药爆轰反应持续下去^[1]。需要指出的是, 无论是物理敏化中的玻璃微球敏化法, 还是加入发泡剂的化学敏化法, 敏化过程中所添加的物质主要起到增加乳化基质内“热点”的作用, 对乳化炸药的爆轰能量没有贡献; 另一方面, 乳化炸药虽然具有优异的做功能力, 其猛度甚至高于 TNT 炸药, 但是水下爆炸实验表明, 它的爆炸冲击波峰值、冲量、能量等指标较小^[2], 说明乳化炸药在能量输出方面略显不足。 MgH_2 是一种新型含能材料, 为晶粒尺寸约 10 nm、粒度为 1~3 μm 的灰黑色固体粉末, 其理论含氢量高达 7.6%, 常温下与水和无水乙醇剧烈反应。若将 MgH_2 加入到乳化炸药中, 则在一定条件下乳化基质中的 MgH_2 会释放出氢, 起到敏化作用; 氢气具有较高的能量密度, 是液态碳氢燃料的 3 倍, 因此 MgH_2 还起到了增加炸药爆炸威力的作用; 此外, 氢气与氧气反应时, 唯一的产物是水, 不产生任何污染。目前, 将 MgH_2 作为敏化剂和含能材料加入到乳化基质中制成乳化炸药, 国内外尚无相关报道。本研究针对 MgH_2 敏化储氢型乳化炸药及传统敏化方式敏化的乳化炸药, 通过理论计算和水下爆炸实验, 对比研究 MgH_2 储氢型乳化炸药在冲击波超压、比冲量、比冲击波能、比气泡能等爆炸特性参数, 初步分析其爆轰反应机理。

^{*} 收稿日期: 2012-06-17; 修回日期: 2012-10-09

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(51134012); 国家自然科学基金(51174183)

作者简介: 程扬帆(1987—), 男, 硕士研究生, 主要从事含能材料及爆炸力学研究。

E-mail: cyf518@mail.ustc.edu.cn

通讯作者: 沈兆武(1958—), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事炸药理论、爆炸力学、爆破器材及爆破技术研究。

E-mail: zwshen@ustc.edu.cn

2 炸药制备

乳化炸药常用的敏化方式是玻璃微球(Glass Microspheres, GM)敏化。已有研究表明:当玻璃微球含量为 4% 时,乳化炸药的输出能量最大;在乳化炸药中添加铝粉,能够增加炸药的爆热,从而提高炸药的做功能力^[3]。为了更好地体现储氢型乳化炸药的性能,对不同材料敏化的乳化炸药进行水下爆炸实验,比较其能量输出特性。为了排除乳化基质含量的影响,样品所含乳化基质的质量均为 50 g。对于 GM 型乳化炸药,乳化炸药和玻璃微球的质量配比为 100.0 : 4.0;对于玻璃微球-Al 粉(GM-Al)型乳化炸药,乳化炸药、玻璃微球及 Al 粉的质量比为 100.0 : 4.0 : 4.0;对于 MgH_2 储氢型乳化炸药,乳化炸药和 MgH_2 的质量配比为 100.0 : 2.0。

3 爆热的理论计算

乳化基质组分的相关数据列于表 1。假设乳化炸药的化学表达式为 $\text{C}_a\text{H}_b\text{O}_c\text{N}_d\text{Na}_e\text{Mg}_f\text{Al}_h$, 按照 Brinkley-Wilson 规则,采用文献[4]的计算方法,可以得到 GM 型、GM-Al 型及 MgH_2 储氢型乳化炸药的理論定容爆热 Q_V , 分别为 3 296.58、3 684.22 和 3 529.61 J/g。

表 1 乳化基质组分

Table 1 Component of the emulsion matrix

Component	Mass fraction/(%)	Oxygen balance	Component	Mass fraction/(%)	Oxygen balance
NH_4NO_3	75	0.20	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$	1	-3.48
NaNO_3	10	0.47	$\text{C}_{24}\text{H}_{44}\text{O}_6$	2	-2.39
$\text{C}_{18}\text{H}_{38}$	4	-3.46	H_2O	8	0

4 水下爆炸实验

4.1 实验方法

水下爆炸塔直径为 5 m, 水深 H 为 5 m。实验所用装药为 50 g 球形装药(半径 R_0 为 18~22 mm)。在水下爆炸实验中,应设法避免或降低边界条件对水下爆炸过程的影响。当装药量小于 350 g 时,将装药置于水面以下 2.5 m 处就可以满足冲击波和气泡脉动的测试要求^[5], 因此本实验将 50 g 球形装药置于水面以下 2.5 m 处,与传感器的距离 R 为 1.25 m,如图 1 所示。由 ICP138A25 型压力传感器、482A22 型恒流源、Agilent 5000A 型数字存储示波器测量并记录 3 种乳化炸药水下爆炸数据。每种炸药做 3 次实验,实验结果取平均值。

4.2 水下爆炸实验结果

炸药在水下爆炸时,产生冲击波和高温高压气态产物。首先冲击波在水中迅速传播,然后高压气态产物向四周扩散膨胀,直至达到气泡的最大半径,此时气泡内的压力低于周围水的静压,导致周围的水反向朝中心聚合,压缩气泡形成气泡脉动。因此,炸药能量包含冲击波能和气泡能两部分,前者表征了炸药爆炸的动作用,后者表征了炸药爆炸的静作用。水下爆炸实验通过测量冲击波能和气泡能,从而获得炸药的做功能力^[6]。实验得到的典型压力时程曲线如图 2 所示。可见, MgH_2 储氢型乳化炸药的水下爆炸冲击波超压远高于另外两种乳化炸药。

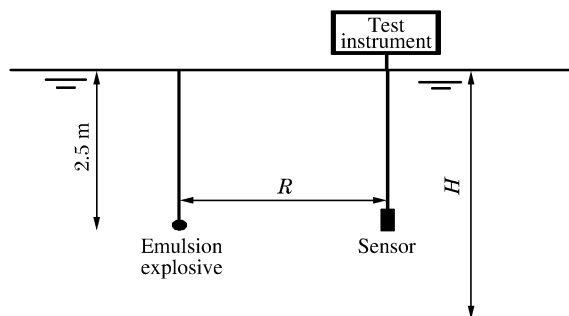


图 1 水下爆炸实验示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the underwater explosion experiment

4.2.1 比冲击波能

根据水中爆炸相似率,比冲击波能为^[7]

$$e_s = \frac{4\pi R^2}{w\rho_w c_w} \int_0^{6.7\theta} p^2(t) dt \quad (1)$$

式中: e_s 为比冲击波能(kJ/g); R 为药包距传感器的距离(m); w 为装药量(kg); ρ_w 为水的密度(kg/m³); c_w 为水的声速(m/s); θ 为衰减时间常数(s),是压力从峰值 $p_{\max}$ 衰减到 $p_{\max}/e$ 所需的时间; $p(t)$ 为距爆压中心 R 处爆炸冲击波超压(Pa)随时间变化的函数。

4.2.2 比气泡能

比气泡能的计算公式为^[7]

$$e_b = (\sqrt{1 + 4Ct_b} - 1)^3 / (8C^3 k_1^3 w) \quad (2)$$

$$k_1 = 1.135 \rho_w^{1/2} / p_h^{5/6} \quad (3)$$

式中: e_b 为比气泡能(kJ/g); t_b 为气泡第 1 次脉动周期(s); p_h 为测点处流体的静水压(Pa); C 为校正系数。Bjarnholt 等人^[7]得到了在其实验条件下的 C 值,为 -0.4464 s^{-1} ,该实验要求 $R/R_0 = 60$,其中 R_0 为药包半径。本实验中,球形药包半径 R_0 为 18~22 mm,药包与传感器的距离 R 为 1.25 m,基本满足 Bjarnholt 的实验要求,因此可以使用其校正系数 C 。

4.2.3 水下爆炸比总能量

水下爆炸比总能量为^[8]

$$e_t = K_f(\mu e_s + e_b) \quad (4)$$

式中: e_t 为水下爆炸比总能量(kJ/g); μ 为冲击波损失系数; K_f 为炸药形状参数,对于球形炸药, K_f 取 1.00。

结合(1)式~(4)式,计算得到水下爆炸实验中 3 种乳化炸药的冲击波超压 Δp 、衰减时间 θ 、比冲量 I 、比冲击波能 e_s 、比气泡能 e_b 和 underwater 爆炸比总能量 e_t ,如表 2 所示。

表 2 3 种乳化炸药水下爆炸能量输出参数

Table 2 Energy output parameters of three different emulsion explosives in underwater explosion

Emulsion explosive	$\Delta p / (\text{MPa})$	$\theta / (\mu\text{s})$	$I / (\text{Pa} \cdot \text{s})$	$e_s / (\text{J/g})$	$e_b / (\text{J/g})$	$e_t / (\text{J/g})$
GM type	10.35	37.08	588.34	1 031.32	893.79	2 727.88
GM-Al type	10.18	44.68	641.23	1 073.17	1 126.84	3 027.85
MgH ₂ type	12.47	37.89	684.45	1 237.57	1 303.78	3 573.52

5 乳化炸药爆轰参数分析

由表 2 可知:相对于 GM 型乳化炸药,MgH₂ 储氢型乳化炸药在冲击波超压、比冲量、比冲击波能、比气泡能及比总能量等能量输出参数上增加显著,其中冲击波超压提高 20.5%,比冲击波能增加 31.0%;铝粉的加入,使 GM 型乳化炸药的水下爆炸比总能量增加 11.0%,但却使爆压降低 1.6%。

图 3 为 3 种乳化炸药距爆源 1.25 m 处的比冲击波能时程曲线。从图 3 可以看出,水下爆炸实验中 MgH₂ 储氢型乳化炸药的比冲击波能明显高于 GM 型和 GM-Al 型乳化炸药,并且 MgH₂ 储氢型乳化炸药的比冲击波能上升速率最快。GM 型乳化炸药在加入铝粉后,比冲击波能的上升速率开始减缓,但是最终的比冲击波能却明显增加。这一现象可以从含铝炸药的爆轰机理解释^[9]:铝粉在炸药爆轰时没有参加 C-J 面上的反应或远未完全反应,在反应动力学上对反应物的浓度起稀释作用,同时吸热并消耗一部分能量,从而降低爆轰反应区的能量,使爆压降低,但是随后铝粉的燃烧提高了爆炸场的温度和持

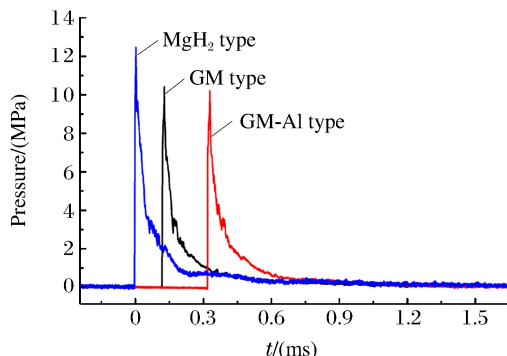


图 2 3 种乳化炸药水下爆炸压力时程曲线

Fig. 2 Pressure-time curves of three different emulsion explosives during underwater explosion

续时间,增加炸药爆热,并延缓冲击波的衰减。

综上所述, MgH_2 能够明显改善乳化炸药的爆炸性能,使乳化炸药的冲击波超压和水下爆炸总能量显著增加。铝粉的加入虽然能够提高炸药的爆热,增强炸药的做功能力,但是却使炸药的爆压降低,并且铝粉在空气中容易氧化成 Al_2O_3 ,大大降低铝粉的利用率,此外 Al_2O_3 是有毒物质,人体吸入含有大量 Al_2O_3 颗粒的气体后,会对身体造成伤害^[10]。与铝粉相比, MgH_2 不易与空气发生氧化反应,并且它在乳化炸药中的含量较少,与炸药反应后生成的爆炸产物 MgO 对人体无害。从保护环境角度看, MgH_2 也优于铝粉。

6 MgH_2 储氢型乳化炸药的爆轰机理

表 3 列出了 3 种乳化炸药爆轰能量的理论计算结果($e_{t,\text{cal}}$)和实验结果($e_{t,\text{exp}}$)。根据理论计算结果,若 3 种乳化炸药均完全爆轰,则释放出的能量差异应只取决于 MgH_2 和 Al 粉提供的能量。按照本实验的炸药配方,理论上 3 种乳化炸药的爆轰能量应相差不大。然而,由水下爆炸实验结果可知,只有 MgH_2 储氢型乳化炸药的理论爆热值与水下爆炸总能量最接近,GM 型和 GM-Al 型乳化炸药的水下爆炸总能量远小于理论爆热值,说明 GM 型和 GM-Al 型乳化炸药的爆轰程度远小于 MgH_2 储氢型乳化炸药。

乳化基质中的 NH_4NO_3 水解会使乳化基质呈弱酸性,当 MgH_2 加入到乳化基质后,外围的 MgH_2 会与 H^+ 反应,生成 H_2 ,破坏镁基储氢结构,使 MgH_2 中储存的 H_2 释放出来。生成的 H_2 在乳化基质中形成一个均匀分布的小气泡,起到敏化作用。为了便于数学描述,又不失热点的基本特征,将均匀分散在乳化基质中的 MgH_2 及其周围的乳化基质简化为球壳元胞模型^[11],如图 4 所示。

表 3 3 种乳化炸药的爆轰能量比较
Table 3 Comparison of detonation energy of three different emulsion explosives

Emulsion explosive	$e_{t,\text{cal}}/(\text{J/g})$	$e_{t,\text{exp}}/(\text{J/g})$
GM type	3 296.58	2 727.88
GM-Al type	3 684.22	3 027.85
MgH_2 type	3 529.61	3 573.52

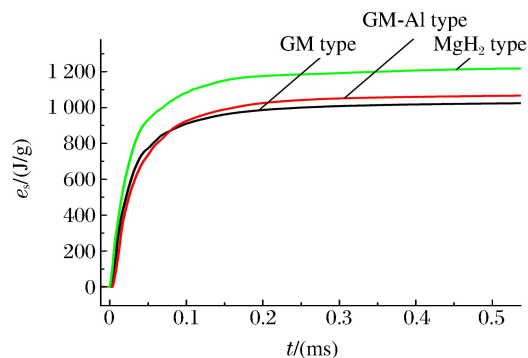


图 3 3 种乳化炸药距爆源 1.25 m 处的冲击波能时程曲线

Fig. 3 Shock wave specific energy-time curves of three different emulsion explosives at 1.25 m away from the explosion point

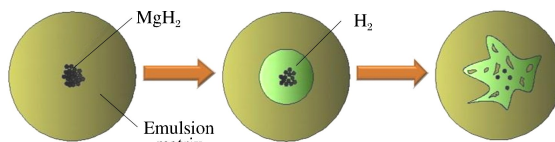


图 4 MgH_2 储氢型乳化炸药的爆轰反应过程
Fig. 4 Detonation process of the emulsion explosive sensitized by MgH_2

根据 Kim 的微孔洞弹粘塑性塌缩热点理论^[12],当冲击波掠过 MgH_2 储氢型乳化炸药时,压缩氢气泡形成热点,且热点处的温度随时间不断升高。由于氢气爆炸反应比乳化基质燃烧反应迅速,因此当热点处的温度高于氢气爆炸的临界值时,乳化基质内部包覆的氢气泡先发生爆炸,使乳化基质内向破裂进入空穴^[13]。随后,氢气爆炸产生的水蒸气充满空穴,氢气的爆炸和持续的冲击波压缩使这些区域的温度继续升高,导致空穴中的气体压力继续增大,由于热点(空穴)温度的升高在空间和时间上都是非均匀分布的,在某些空穴点处冲击波产生的压力与气体压力平衡,力学变形停止,还有些空穴点处由于压力不平衡,力学变形仍在继续,这种力学变形的不平衡性也会使乳化基质材料转移到空穴当中^[11]。当热点处的温度继续升高并超过炸药爆炸临界值时,这些高温区域就将按照与温度相关的反应速率(像热爆炸)进行反应。空穴周围的整个化学反应与经典表层燃烧类似,热量从高温高压气体传到乳化基质中,在乳化基质中形成很大的温度梯度,使其表面发生固相到气相的转化,完成燃烧转爆轰过程,并为后续

炸药的爆炸提供能量,使爆轰反应持续进行下去。因此,乳化基质内向破裂进入空穴,增大了乳化基质的燃烧面积,使乳化炸药的爆轰反应更加充分,这也是 MgH_2 储氢型乳化炸药的爆炸威力高于另外两种乳化炸药的主要原因。

7 3 种乳化炸药的爆炸性能和安全性测试

炸药的做功能力和安全性是炸药研制和使用过程中的关键问题。为了进一步研究 MgH_2 储氢型乳化炸药的爆炸性能,分别测量了 3 种乳化炸药的爆速和猛度,并进行了安全性测试。每种炸药分别进行 3 次实验,将实验数据取平均值,实验结果列于表 4。3 种乳化炸药爆炸得到的铅柱压缩图像如图 5 所示。由表 4 和图 5 可知, MgH_2 储氢型乳化炸药的爆速和猛度分别为 5 552 m/s 和 19.08 mm,明显高于其它两种乳化炸药。通过安全性测试实验可知,3 种乳化炸药的安全性符合要求,这与乳化基质中含有大量的水以及乳化基质油包水的乳胶状态有很大关系。

表 4 3 种乳化炸药的爆炸性能参数
Table 4 Performance parameters of three different emulsion explosives

Emulsion explosive	Density/(g/cm ³)	Brisance/(cm)	Detonating velocity/(m/s)	Heat sensitivity/(K)
GM type	1.21	16.12	4 434	>503
GM-Al type	1.24	16.24	4 389	>503
MgH ₂ type	1.29	19.08	5 552	>503



图 5 3 种乳化炸药的铅柱压缩照片

Fig. 5 Photos of the lead cylinders compressed by three different emulsion explosives

8 结 论

将储氢材料作为敏化剂和含能材料添加到乳化基质中,开辟了储氢材料应用新领域。 MgH_2 能够显著提高乳化炸药的爆炸威力。相对于 GM 型乳化炸药, MgH_2 储氢型乳化炸药在冲击波超压、比冲量、比冲击波能、比气泡能、水下爆炸比总能量等能量输出指标上增加显著,其中冲击波超压提高了 20.5%,比冲击波能增加了 31.0%。 MgH_2 储氢型乳化炸药具有优良的物理化学性质及爆炸性能,爆速可达 5 552 m/s,猛度为 19.08 mm,爆炸性能远高于 GM 型乳化炸药,同时具有良好的安全性能及优异的抗水性能,应用前景广阔。

References:

[1] Medvedev A E,Fomin V M,Reshetnyak A Y. Mechanism of detonation of emulsion explosives with microballoons [J]. Shock Waves,2008,18(2):107-115.

[2] Wang X G. Emulsion Explosives [M]. Beijing:Metallurgical Industry Press,1993:12. (in Chinese)
汪旭光. 乳化炸药 [M]. 北京:冶金工业出版社,1993:12.

[3] Zhang H,Xie X H,Guo Z R,et al. Effect of aluminum powder content on performance of emulsion explosive [J]. Chinese Journal of Energetic Materials,2008,16(6):738-740. (in Chinese)

- 张 虎,谢兴华,郭子如,等. 铝粉含量对乳化炸药性能影响 [J]. 含能材料,2008,16(6):738-740.
- [4] Lu M, Lü C X. The mathematical model for the formulation design of emulsion explosive [J]. Explosion and Shock Waves, 2002, 22(4):338-342. (in Chinese)
- 陆 明,吕春绪. 乳化炸药配方设计的数学模型研究 [J]. 爆炸与冲击, 2002, 22(4):338-342.
- [5] Zhou J X, Yu G H, Li P, et al. Experimental study of the aluminized explosive RDX/Al explosion under water [J]. Blasting, 2005, 22(2):4-7. (in Chinese)
- 周俊祥,于国辉,李 澎,等. RDX/Al 含铝炸药水下爆炸实验研究 [J]. 爆破, 2005, 22(2):4-7.
- [6] Feng X S, Zhao S X, Diao X Q, et al. Experimental research of underwater energy of explosive containing boron/metal [J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2009, 32(5):21-24. (in Chinese)
- 封雪松,赵省向,刁小强,等. 含硼金属炸药水下能量的实验研究 [J]. 火炸药学报, 2009, 32(5):21-24.
- [7] Bjarnholt G. Explosives expansion works in underwater detonations [C]//Proceedings of the 6th Symposium on Detonation, San Diego, USA, 1976:540-550.
- [8] Chi J C, Ma B. Underwater explosion wave by a spherical charge of composition B-3 [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 1999, 13(3):199-204. (in Chinese)
- 池家春,马 冰. TNT/RDX(40/60)炸药球水中爆炸波研究 [J]. 高压物理学报, 1999, 13(3):199-204.
- [9] Wang W, Wang J L, Guo W, et al. Influence of Al content on the detonation pressure and detonation velocity of RDX-based aluminized explosive [J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2010, 33(1):15-18. (in Chinese)
- 王 玮,王建灵,郭 炜,等. 铝含量对 RDX 基含铝炸药爆压和爆速的影响 [J]. 火炸药学报, 2010, 33(1):15-18.
- [10] Liu L Q. Use of aluminum in perforating and stimulating a subterranean formation and other engineering applications; USA, 20030037692 [P]. 2003-02-27.
- [11] Tan J M. Chemical reaction rate model and theoretical analysis of overdriven detonation about insensitive high explosives [D]. Changsha: University of Science and Technology of China, 2007. (in Chinese)
- 谭江明. 钝感炸药的化学反应速率和超压爆轰理论研究 [D]. 长沙:国防科学技术大学, 2007.
- [12] Kim K. Development of a model of reaction rates in shocked multicomponent explosives [C]//Proceedings of the 10th International Symposium on Detonation, Portland, USA, 1989:593-603.
- [13] Mader C L. Numerical Modeling of Explosives and Propellants [M]. New York, USA: Chemical Rubber Company Press, 1998.

Detonation Characteristics of Emulsion Explosives Sensitized by MgH_2

CHENG Yang-Fan, MA Hong-Hao, SHEN Zhao-Wu

(Department of Modern Mechanics, University of Science
and Technology of China, Hefei 230027, China)

Abstract: The theoretical calculations and underwater explosion experiments are performed to investigate the detonation characteristics of the emulsion explosive sensitized by MgH_2 . The results show that compared with the emulsion explosives sensitized by glass microspheres, the emulsion explosive sensitized by MgH_2 has a great increase in underwater explosion shock wave overpressure, specific impulse, shock wave specific energy and specific bubble energy, and it is noticeable that the shock wave overpressure and shock wave specific energy increase by over 20.5% and 31.0% respectively. In addition, the detonation reaction mechanism of the emulsion explosive sensitized by MgH_2 is also analyzed. MgH_2 plays double roles in the emulsion explosive which acts as both sensitizer and energetic material. First MgH_2 is hydrolyzed in the emulsion matrix, and then a lot of hydrogen bubbles appear and distribute evenly, and at last the emulsion matrix is sensitized and can be detonated by a detonator. The explosion energy is also improved, since H_2 participates in the explosion reaction and alters the detonation reaction process of the emulsion explosive.

Key words: hydrogen storage material; emulsion explosive; sensitization; underwater explosion