文章编号: 1006-9941(2013)02-0268-05

储氢材料在乳化炸药中的应用

程扬帆1,刘蓉2,马宏昊1,沈兆武1

(1. 中国科学技术大学近代力学系,安徽 合肥 230027; 2. 安徽大学数学科学学院,安徽 合肥 230601)

摘 要:乳化炸药具有安全、环保、稳定的特点,在工程爆破中得到了广泛应用。向乳化基质中添加储氢材料能够提高乳化炸药的作功能力,改善乳化炸药的爆炸性能。通过水下爆炸实验和猛度测定实验,研究了两种储氢材料敏化的乳化炸药爆炸能量输出特性,并与玻璃微球敏化的传统乳化炸药进行比较。研究结果表明:储氢材料能够显著改善乳化炸药的爆炸特性,其中储氢材料 MgH2 敏化的乳化炸药能量增加了 32%,储氢材料 TiH2 冲击波衰减时间增加了 42%。储氢材料水解产生的 H2 起到敏化作用并参与爆炸反应,因此其总输出能量会大于现有乳化炸药的输出能量。储氢材料在乳化炸药中起到了敏化剂和含能材料的双重作用。

关键词:爆炸力学; 乳化炸药; 冲击波; 储氢材料

中图分类号:TJ55; TD235.21;O38

文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.1006-9941.2013.02.023

1 引 言

乳化炸药具有优良的抗水、安全、爆炸、贮存性能 和雷管起爆感度,以及符合环保要求的良好特征,在工 程爆破中得到了广泛应用,但是传统乳化炸药爆炸威 力较低[1]。法国诺贝尔炸药公司于1997年研制出能 够代替代那买特的高能乳化炸药 Emulstar8000, TNT 当 量威力 1.19,在 300 mm 钢管中爆速 5000 m·s^{-1[2]}。 Jolanta Biegan'ska[3]通过向乳化炸药里加入硝化纤维 粉末来取代铝粉,以提高炸药做功能力。国内张现 亭[2]、叶志文[4]等通过设计乳化基质配方提高乳化炸 药的爆炸威力。国内外高威力乳化炸药大多含有猛炸 药、过氯酸盐或高能燃料,提高了炸药的感度。提高爆 热能有效增强炸药的做功能力,在炸药中添加铝粉是 常用的方式,但铝粉会降低炸药爆压、提高炸药感 度[5],且铝粉颗粒易被氧化,影响存储稳定性;通过改 变乳化基质配方的方法虽然能够一定程度的提高乳化 炸药的爆炸威力,但是工艺复杂,影响了其大面积的推 广应用。乳化炸药主要成分是乳化基质,但是乳化基 质自身没有雷管感度,它必须通过物理或化学方法敏 化制成乳化炸药后才能起爆,乳化炸药传统敏化方式

收稿日期:2012-04-19;修回日期:2012-05-07

基金项目:国家自然科学基金重点项目(项目批准号:51134012);国家自然科学基金面上项目(项目批准号:51174183)

作者简介:程扬帆(1987 -),男,在读硕士研究生,主要从事含能材料及爆炸力学相关领域的研究。e-mail: cyf518@ mail.ustc.edu.cn

有化学敏化、物理敏化(常用玻璃微球和珍珠岩敏化),但这些敏化材料不是含能材料,对提高炸药能量没有帮助。储氢材料 MgH₂ 和 TiH₂ 是新型含能材料,在一定条件下乳化基质中的储氢材料 MgH₂ 和 TiH₂ 会水解释放出 H₂,起到敏化作用;氢气的能量密度较高,是液态碳氢燃料的 3 倍,因而可以增加炸药的爆炸威力; H₂ 同氧气作用时,唯一产物是水,不产生任何污染;通过向乳化基质中添加储氢材料来提高乳化炸药的爆炸威力的方法,对乳化基质没有特殊要求,因而具有巨大的应用前景。储氢材料 MgH₂ 和 TiH₂ 在乳化炸药中起到了敏化剂和含能材料的双重作用。将储氢材料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。本研究通过将储氢材料引入到乳化炸药中,制备出了两种适应于不同爆破环境的特种乳化炸药。

2 炸药制备

乳化炸药传统的敏化方式是玻璃微球敏化,通过前期实验^[6]可知:当物理敏化剂玻璃微球含量为 4%时,乳化炸药得到充分敏化,爆炸时输出能量最大。为了更好的体现储氢材料 MgH₂ 和 TiH₂ 敏化乳化炸药的爆炸性能,实验将 3 种材料敏化的乳化炸药水下爆炸能量输出特性作了比较。为了排除乳化基质含量对乳化炸药能量输出的影响,实验样品的乳化基质含量都为50 g,炸药配方见表 1。

储氢材料在乳化炸药中的应用 269

表 1 乳化炸药的不同配方设计

 Table 1
 Different formulations of emulsion explosives

component	mass ratio
emulsion matrix: glass microspheres	100: 4
emulsion matrix: hydrogen storage material MgH_2	100: 1
emulsion matrix: hydrogen storage material ${\sf TiH}_2$	100: 2

3 水下爆炸试验

3.1 实验设备

在水下爆炸能量输出结构的实验中,应设法避免或减弱边界条件对水下爆炸过程的影响,当装药量小于 350 g 时,采用直径为 5 m,深度为 5 m 的水池,将装药置于水下 2 m 处就可以满足冲击波和气泡脉动的测试要求 $^{[6]}$ 。本次试验药量为 50 g,水池深度 H 为 5 m,实验装药位于水面下 h 为 2.5 m 处,药包离传感器的距离 R 为 1.5 m。采用 Agilent5000A 数字存储示波器记录数据,482A22 型恒流源将电荷信号转换为电压信号;水下压力传感器为 ICP138A25 型。

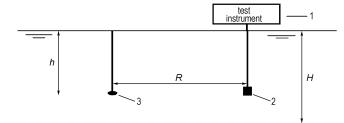


图 1 水下爆炸实验装置

1一实验设备,2一传感器,3一炸药试样

Fig. 1 Experimental system of underwater explosions 1—test instrument, 2—sensor, 3—emulsion explosives

3.2 实验结果

实验得到三种乳化炸药的压力时程曲线如图 2 所示。由图 2 可以看到,相对于玻璃微球敏化的乳化炸药: MgH₂ 敏化的乳化炸药冲击波峰值压力增加明显,而 TiH₂ 敏化的乳化炸药冲击波衰减时间增加,但峰值压力有所降低。

3.3 水中爆炸参数的计算

3.3.1 比冲量计算

炸药水中爆炸比冲量 I(t) 是冲击波压力对时间的积分[7],即:

$$I(t) = \int_0^{5\theta} p(t) dt \tag{1}$$

式中,p(t)为距爆压中心 R 处爆炸冲击波超压随时间

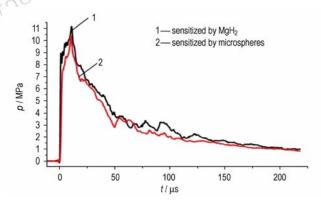
变化函数关系,Pa; 一般水中初始压力比冲击波压力小的多,可忽略不计; θ 为衰减时间常数,s,即取压力从峰值 p_m 衰减到 p_m/e 的时间,积分时间一般取 5θ 。

3.3.2 冲击波能计算

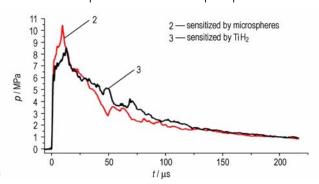
根据水中爆炸相似率有[7]:

$$E_{s} = \frac{4\pi R^{2}}{W \rho_{w} C_{w}} \int_{0}^{6.7\theta} p^{2}(t) dt$$
 (2)

式中, E_s 为冲击波能, $kJ \cdot kg^{-1}$; R 为药包离传感器的距离,m; W 为装药量,kg; ρ_w 为水的密度, $kg \cdot m^{-3}$; C_w 为水的音速, $m \cdot s^{-1}$ 。



a. comparison of shockwave peak pressure



b. comparison of shockwave decay time

图 2 三种乳化炸药冲击波压力-时程曲线

Fig. 2 Pressure-time history curves of three different emulsion explosives

3.3.3 能流密度的计算

对于水中爆炸,通常用冲击波超压、冲击波能、能流密度、比冲量、衰减时间等参数来全面表征炸药水中爆炸的性能,能流密度是衡量冲击波能量输出的重要参数,一般将能流密度定义在 5 倍时间常数内对 $p^2(t)$ 的积分,并考虑水的蠕变流动[8],可得:

$$E = \frac{1}{\rho_0 c_0} (1 - 2.422 \times 10^{-4} p_m - 1.031 \times 10^{-8} p_m^2) \int_0^{5\theta} p^2(t) dt$$
 (3)

式中,E 为能流密度, $J \cdot m^{-2}$; $\rho_0 c_0$ 为水的声阻抗, MPa/(m/s); ρ_m 为水中冲击波峰值压力,MPa; $\rho(t)$ 为距爆压中心 R 处爆炸冲击波超压随时间变化函数关系。

3.4 实验结果分析

乳化基质中的 NH4NO3 水解会使乳化基质呈弱 酸性,当储氢材料 MgH。和 TiH。加入到乳化基质后, 外围的储氢材料会与 H⁺反应生成 H₂,破坏了储氢材 料 MgH, 和 TiH, 的储氢结构, 使其中储存的 H, 释放 出来。生成的 H。在乳化基质中形成了一个个均匀分 布的小气泡,起到了敏化作用(反应过程如图 3 所 示)。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储氢材料微团和它周围的乳化 基质简化为球壳元胞模型^[9]。根据 Kim 的微孔洞弹 粘塑性塌缩热点理论[10],当冲击波掠过储氢型复合乳 化炸药时,压缩氢气泡形成热点,且热点处的温度随时 间而升高。空穴周围的整个化学反应与经典表层燃烧 形式相似,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,完成燃烧到爆轰的过程,并为后爆炸药的 爆炸提供能量,从而使爆轰反应持续进行下去。

储氢材料 MgH₂ 敏化与玻璃微球敏化的乳化炸药水下爆炸实验数据见表2对比可知,储氢材料 MgH₂ 敏化的乳化炸药的冲击波超压、比冲量、冲击波能和能流密度都有了很大的增加,其中冲击波超压提高了8.6%、比冲量增加了12.4%、能流密度和冲击波能都增加了32%以上。储氢材料 MgH₂ 在乳化基质快速水解产生 H₂ 从而引入均匀分布的小气泡,在冲击波作用

下形成了一个"灼热点",起到了敏化的效果。气泡中的 H,是含能分子,H,爆炸提高了炸药的爆炸威力。

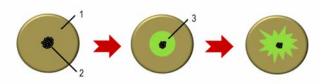


图 3 储氢材料敏化的乳化炸药爆轰反应过程 1一乳化基质,2一储氢材料,3一氢气

Fig. 3 Detonation process of emulsion explosives sensitized by hydrogen storage materials

1—emulsion matrix, 2—hydrogen storage material, 3—H₂

由表 2 中储氢材料 TiH。敏化与玻璃微球敏化的 乳化炸药水下爆炸实验数据对比可知,储氢材料 TiH。 敏化的乳化炸药爆压相对较低,但衰减时间、比冲量、 冲击波能和能流密度均大于玻璃微球敏化的乳化炸 药,其中冲击波衰减时间增加了42%,比冲量、能流密 度和冲击波能都增加了10%左右。储氢材料 TiH, 在 乳化基质中水解较 MgH, 困难,只有部分水解,产生的 气体在乳化基质形成均匀分布的小气泡,起到了敏化 作用,但大部分储氢材料 TiH, 在炸药爆轰时没有参加 C-J 面以前的反应或在 C-J 面远未反应完全,它们在高 温作用下发生热分解,在反应动力学上对反应物的浓 度起稀释作用,而且还要吸热和消耗一部分能量,从 而降低爆轰反应区的能量[11],使爆压降低。但是随后 热分解的产物燃烧可以提高爆炸场的温度及持续时 间,延缓了冲击波的衰减,对提高乳化炸药毁伤效应具 有积极作用。

表 2 不同乳化炸药水下爆炸冲击波的相关参数

 Table 2
 Shockwave related parameters of different emulsion explosives energy output in underwater explosion

emulsion explosive component	$p_{\rm m}$ /MPa	θ/μ s	I/Pa ⋅ s	E/J • m ⁻²	$E_{\rm s}/{\rm kJ}\cdot{\rm kg}^{-1}$
emulsion matrix + glass microspheres	10.33	33.6	547.88	1784.41	2553.98
emulsion matrix + glass microspheres	10.35	37.08	588.34	1879.68	2643.87
emulsion matrix + glass microspheres	10.18	34.58	563.65	1821.84	2365.73
average value	10.29	35.14	566.62	1828.64	2521.19
emulsion matrix + hydrogen storage material MgH ₂	11.19	36.15	650.13	2323.14	3309.81
emulsion matrix + hydrogen storage material MgH_2	11.13	35.23	623.39	2195.56	3287.65
emulsion matrix + hydrogen storage material MgH ₂	11.24	34.12	637.15	2414.32	3461.23
average value	11.18	35.16	636.89	2311.01	3352.90
emulsion matrix + hydrogen storage material TiH ₂	8.56	51.87	623.1	2046.72	2722.78
emulsion matrix + hydrogen storage material ${\sf TiH}_2$	8.49	50.74	614.64	1959.84	2747.82
emulsion matrix + hydrogen storage material ${\sf TiH}_2$	8.67	47.13	640.12	2121.90	2879.40
average value	8.57	49.91	625.95	2042.82	2750.00

271 储氢材料在乳化炸药中的应用

4 炸药猛度的实验测定

作功能力和猛度是判断炸药爆炸威力的重要因 素,因此本研究还对两种储氡材料敏化的乳化炸药进 行了测量,并与玻璃微球敏化的乳化炸药进行了比较。 猛度测定实验装置如图 4 所示,铅柱直径为40 mm, 高 60 mm; 钢片直径 41 mm, 厚度 10 mm。每次实验 样品所含的乳化基质都为50g,配方见表1,用实验前 后的铅柱的高度差 Δh 表示炸药的猛度 [6]。

表 3 列出的是三种乳化炸药铅铸铅铸压缩值压缩 值,表5是乳化炸药铅铸压缩前后的对比照。由图5和 表 3 可知,储氢材料 MgH。敏化的乳化炸药的猛度和爆 速最大,储氢材料 TiH2 敏化的乳化炸药与玻璃微球敏 化的乳化炸药猛度和爆速相当。由水下爆炸实验可知, 储氢材料 MgH。敏化的乳化炸药能量最大,储氢材料 TiH。和玻璃微球敏化的乳化炸药能量输出接近,而输 出能量的大小又直接影响到炸药的作功能力,因此在猛 度测定实验中表现出如图 5 所示的现象。在乳化基质







- a: 实验用铅柱, 高度 60 mm;
- c:储氢材料 MgH。型乳化炸药铅柱压缩,压缩量 18.58 mm;
- a: Hight of uncompressed lead column is 60 mm;
- c. Amount of lead column compression is 18.58 mm;

中,储氢材料 MgH。比 TiH。容易水解,储氢材料 TiH。 敏化的乳化炸药中含有未水解的储氢材料较多,敏化效 果不及储氢材料 MgH2。在炸药爆炸过程中,未水解的 储氢材料 TiH, 在乳化炸药会发生二次反应(高温高压 下分解),玻璃微球在乳化炸药中首先会发生玻璃微球 球壳塌陷然后形成热点再爆炸,因此影响力炸药爆轰波 的传播,从而使爆速减小。

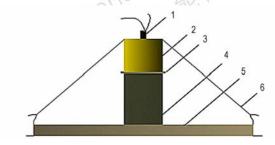


图 4 铅柱压缩法装置

1一雷管, 2一乳化炸药, 3一钢片, 4一铅柱, 5一厚钢板, 6一细线

Fig. 4 The device of lead column compression method 1—detonator, 2—emulsion explosive, 3—steel sheet, 4-lead column, 5-thick steel plate, 6-thin wire





d.

- b:玻璃微球型乳化炸药铅柱压缩,压缩量 16.10 mm;
- d:储氢材料 TiH,型乳化炸药铅柱压缩,压缩量 16.09 mm

Fig. 5 The pre and post photos of lead column compression experiment

- b: Amount of lead column compression is 16.10 mm;
- d: Amount of lead column compression is 16.09 mm;

表3 三种乳化炸药爆炸性能参数

Table 3 Parameters of explosion performance of different emulsion explosives

emulsion explosive component	density/g \cdot m $^{-3}$	$\Delta h/{ m mm}$	detonation velocity/m \cdot s $^{-1}$	
emulsion matrix + glass microspheres	1.17	16.24	4199	
emulsion matrix + glass microspheres	1.17	15.97	4469	
average value	1.17	16.10	4334	
emulsion matrix + hydrogen storage material MgH ₂	1.23	18.52	5624	
emulsion matrix + hydrogen storage material MgH ₂	1.23	18.64	5480	
average value	1.23	18.58	5552	
emulsion matrix + hydrogen storage material TiH ₂	1.27	16.14	4251	
emulsion matrix + hydrogen storage material TiH ₂	1.27	16.03	4527	
average value	1.27	16.09	4389	

Note: Δh is brisance.

272 程扬帆,刘蓉,马宏昊,沈兆武

5 结 论

- (1)储氢材料 MgH₂和储氢材料 TiH₂ 在乳化炸药中起到了敏化剂和含能材料的双重作用。
- (2)储氢材料 MgH₂ 能够显著改善乳化炸药的爆炸性能,相对于玻璃微球敏化的乳化炸药,储氢材料 MgH₂ 敏化乳化炸药在猛度、爆速、冲击波超压、能流密度、冲击波能的增加上非常明显,其中猛度增加了15.4%,冲击波峰值压力增加了8.6%,比冲量增加了12.4%,冲击波能增加了32%,具有很好的工程应用价值。
- (3)储氢材料 TiH₂ 敏化的乳化炸药爆压相对较低,相对于玻璃微球敏化的乳化炸药能量提高了10%,冲击波衰减时间长,对提高乳化炸药毁伤效应具有积极作用,可应用于一些特种爆破作业中。

参考文献:

- [1] 汪旭光. 乳化炸药[M]. 北京: 冶金工业出版社,1993: 12. WANG Xu-guang. Emulsion explosives[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1993: 12.
- [2] 张现亭,杜华善,王作鹏. 高威力乳化炸药研究[J]. 煤矿爆破, 2005,4(71):6-9. ZHANG Xian-ting, DU Hua-shan, WANG Zuo-peng. A study on high power emulsion explosive [J]. *Coal Mine Blasting*, 2005,4(71):6-9.
- [3] Jolanta Bieganska. Using nitrocellulose powder in emulsion explosives[J]. *Combustion*, *Explosion*, *and Shock Waves*, 2011, 47(3): 366 368.
- [4] 叶志文, 吕春绪. 高能乳化炸药的制备及性质[J]. 火炸药学报,

2006,29(6):6-15.

- YE Zhi-wen, Lü Chun-xu. Preparation and properties of high energy emulsion explosive[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2006,29(6): 6 –15.
- [5] 夏先贵,柏劲松,林其文,等. 含铝炸药起爆机理的研究[J]. 含能材料,1999,7(3):1-3.

 XIA Xian-gui, BAI Jing-song, LIN Qi-wen, et al. A Study on initiation mechanism of Al containing explosive[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials* (*Hanneng Cailiao*), 1999,7(3):1-3.
- [6] 程扬帆,马宏昊,沈兆武. 新材料敏化的乳化炸药爆炸特性研究 [J]. 实验力学, 2012,27(3): 385 390. CHENG Yang-fan, MA Hong-hao, SHEN Zhao-wu. Study of explosion characteristics of emulsion explosive sensitized by new sensitizer[J]. *Journal of Experimental Mechanics*, 2012,27(3): 385 390.
- [7] Bjarholt G. Explosive expansion works in underwater detonation [C] // Proceedings of 6th Symposium on Detonation, San Diego,1976: 540 – 550.
- [8] 李金河, 赵继波, 谭多望, 等. 炸药水中爆炸的冲击波性能[J]. 爆炸与冲击, 2009, 29(2): 172 176.
 LI Jin-he, ZHAO Ji-bo, TAN Duo-wang, et al. Underwater shock wave performances of explosives[J]. *Explosion and Shock Waves*, 2009, 29(2):172 176.
- [9] 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.
- [10] Kim K. Development of a model of reaction rates in shocked multicomponent explosives [C] $/\!\!/$ Proc. of 9th (Int.) Symp. On Detonation,1989: 593 –603.
- [11] 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. WANG Wei, WANG Jian-ling, GUO Wei, 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.

Hydrogen Storage Materials Applied in Emulsion Explosives

CHENG Yang-fan¹, LIU Rong², MA Hong-hao¹, SHEN Zhao-wu¹

(1. Department of Modern Mechanics, University of Science and Technology of China, Hefei, 230027, China; 2. School of Mathematical Science, University of Anhui, Hefei 230601, China)

Abstract: Emulsion explosive is widely applied for its safety and environmentally friendly and stable characteristics, but the rock breaking efficiency of the emulsion explosive is not ideal for its low explosion power. In order to improve the detonation characteristics of the traditional emulsion explosives, hydrogen storage material was put into it. Through underwater explosion experiment and emulsion explosives Brisance experiment, the energy output characteristics of different emulsion explosives were studied. Results of selected detonation parameters for prepared compositions of explosive materials with hydrogen storage materials are presented. For comparative purposes, the paper also presents analogous results for conventional emulsion explosives which sensitized by glass microspheres, hydrogen storage material MgH₂ and TiH₂ are both have good improvement on the explosive power, and respectively increase remarkable on decay time and overpressure of the shock wave. Before the detonation reaction, hydrogen storage material MgH₂ and TiH₂ were hydrolyzed to create H₂, then small bubbles were distributed uniformly in the emulsion matrix, at last the emulsion matrix was sensitized. H₂ was energetic material and participated in the detonation reaction, so the total energy output increased. Compared with emulsion explosives sensitized by microspheres, shockwave energy of emulsion explosives sensitized by MgH₂ increased32%, and shockwave decay time of emulsion explosives sensitized by TiH₂ increased 42%. **Key words**; explosion mechanics; emulsion explosive; shock wave; hydrogen storage materials

CLC number: TJ55; TD235.21; O38

Document code: A

DOI:10.3969/j. issn. 1006-9941. 2013. 02. 023