

文章编号: 1006-9941(2016)12-1205-04

含硼储氢合金($Mg(BH_x)_y$)对硝酸酯炸药能量的影响

张冠永, 魏晓安, 堵平

(南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

摘要: 为提高硝酸酯炸药的爆炸能量, 将含硼储氢合金($Mg(BH_x)_y$)添加到硝酸酯炸药中, 用水下爆炸试验和空中爆炸试验研究了含 $Mg(BH_x)_y$ 的硝酸酯炸药的爆炸能量和后燃效应。结果表明, $Mg(BH_x)_y$ 能显著提高硝酸酯炸药的爆炸能量。空中爆炸试验中, $Mg(BH_x)_y$ 发生分解, 分解产物参与爆轰反应。水下爆炸试验中, 添加 $Mg(BH_x)_y$ 后硝酸酯炸药的爆炸能量提高 17.56%, 且含 $Mg(BH_x)_y$ 硝酸酯炸药具有明显的后燃效应。

关键词: 含硼储氢合金($Mg(BH_x)_y$); 硝酸酯炸药; 水下爆炸; 空中爆炸; 后燃效应

中图分类号: TJ55; O389

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.12.013

1 引言

为实现硝酸酯火药的高效毁伤能力, 向炸药体系中添加高能添加剂是目前常用方法。含能材料作为高能添加剂的一种, 不但可以实现精确打击、提高毁伤能力, 而且可以有效降低武器重量, 提高武器质量效率。与其他含能材料不同, 含硼储氢合金($Mg(BH_x)_y$)是由硼元素和 MgH_4 通过特殊方式形成的具有复杂空间结构的一种含能材料。 $Mg(BH_x)_y$ 不但可以在高温下释放氢参加爆轰反应, 释放大量的热与水蒸气, 引燃体系中的中硼(B)、镁(Mg)高热值燃烧剂释放能量, 因此其提高炸药能量的能力高于纳米金属材料。 $Mg(BH_x)_y$ 具有储氢密度高、含能高、污染小、安全可靠等特点。但是, $Mg(BH_x)_y$ 自身不稳定, 易与水反应, 影响混合炸药的储存寿命和环境适应性。且爆轰过程中, 炸药体系中的硼元素在爆轰过程中表面易生成沸点较高的液态氧化层, 阻碍爆轰反应的进一步进行^[1-2]。因此, 首先通过对 $Mg(BH_x)_y$ 进行包覆处理以改善其稳定性; 其次选择硝酸酯炸药为基质, 为 $Mg(BH_x)_y$ 提供良好的爆轰环境。

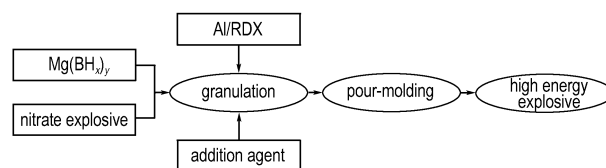
目前, 关于储氢材料在炸药体系中应用研究的报

道比较少^[3-6]。本研究改进了目前通用的含 $Mg(BH_x)_y$ 硝酸酯炸药制备工艺, 以硝酸酯炸药为基质, 添加 $Mg(BH_x)_y$ 混合造粒浇铸成型, 通过对含 $Mg(BH_x)_y$ 硝酸酯炸药进行空中爆炸试验、水下爆炸试验, 分析能量输出特点, 研究炸药的反应机理, 并探索了 $Mg(BH_x)_y$ 硝酸酯炸药体系的后燃效应。

2 实验

2.1 样品制备

$Mg(BH_x)_y$ 采用液相离子交换法制备, 并通过包覆处理进行稳定性改善。炸药以硝化棉(NC)和硝化甘油(NG)为基质, 添加 $Mg(BH_x)_y$ 、铝粉(Al)、黑索今(RDX)等混合造粒。配置高能灌注液, 采用浇铸法制备混合高能炸药。样品制备流程如下所示。



Scheme 1 Preparation process of mixing high explosive

选择爆热作为示性数, 以化学平衡等要求作为约束条件, 建立数学模型进行配方设计。样品配方如表 1 所示。水下爆炸试验中每次实验药量约 200 g, 每种试样平行测试两次, 实验所得数据为实验平均值。空中爆炸试验中每次实验药量约 800 g。

收稿日期: 2016-04-25; 修回日期: 2016-06-29

作者简介: 张冠永(1991-), 男, 硕士研究生, 主要从事含能材料方向的研究。e-mail: hgzhangaunyong@163.com

通信联系人: 堵平(1969-), 男, 副研究员, 主要从事火药装药设计研究。e-mail: dp1314@163.com

表 1 硝酸酯炸药配方设计

Table 1 Formula design of nitric ester explosive

sample component	mass ratio/%
0# NG : NC	40 ~ 45 : 55 ~ 60
1# matrix ¹⁾ : Al : RDX	30 ~ 35 : 30 ~ 35 : 30 ~ 35
2# matrix : Mg(BH _x) _y : Al : RDX	30 ~ 35 : 15 ~ 20 : 15 ~ 20 : 30 ~ 35
3# matrix : Mg(BH _x) _y : RDX	30 ~ 35 : 30 ~ 35 : 30 ~ 35

Note: 1) matrix is the 0# sample.

2.2 实验设备

水下爆炸试验: 实验水池直径 D 为 8 m、深度 H 为 8 m。实验药包距水面距离 h 为 4 m, 药包距传感器距离 L 为 2.5 m, 设备满足实验范围内一维对称条件^[7]。采用压力传感器记录炸药爆轰后产生的能量, 实验装置如图 1 所示。

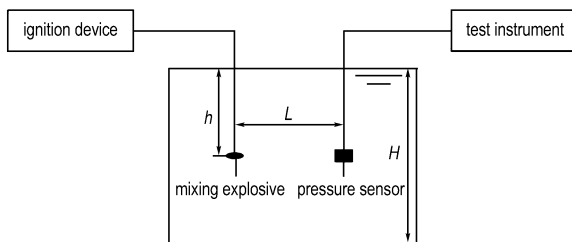


图 1 水下爆炸试验装置

Fig. 1 Device used in underwater explosion test

空中爆炸试验: 压力传感器为 PCB113B 系列, 数据采集仪为成都微测公司 VXI-1115 型。爆源离地高度为 40 cm, 测试点至爆心的距离为 1.5 m。

3 结果与讨论

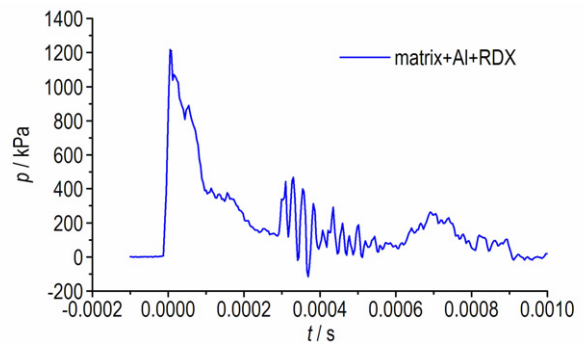
3.1 空中爆炸试验

为探究混合体系炸药真实爆炸情况, 以 1# 混合炸药为参比样, 对含 Mg(BH_x)_y 含量较高的 3# 高能炸药进行了空中爆炸试验, 并通过高速摄影、超压测量技术分析炸药的燃烧过程、反应持续时间等爆轰特点, 分析混合体系炸药的爆轰机理。图 2 为两种混合体系炸药的冲击波超压。图 3 为两种混合体系炸药空中爆炸试验高速摄影图像, 分别选取火球形成、火球减小和火球消失三组图片进行比较。

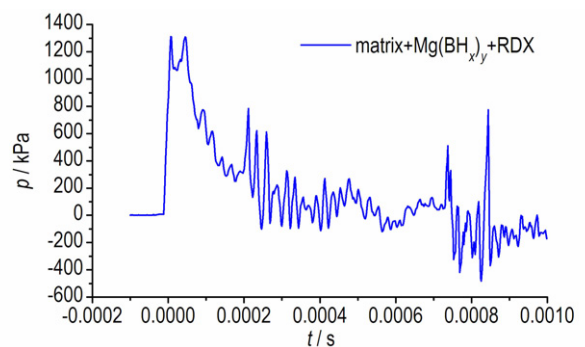
由图 2 可以看出, 在爆轰开始时, 1# 与 3# 形成空气冲击波超压大致相等, 表明 1# 与 3# 基质与 RDX 被点燃, 均发生明显的爆轰反应。基质爆轰释放的能量使 Mg(BH_x)_y 分解, 产生的氧元素参加爆轰反应, 生成水并放出热量。为爆轰后期 B、Al、Mg 等元素的继续

反应提供条件。在 0.3 ms 左右时, 混合炸药中的 Al、Mg(BH_x)_y 等被点燃, 发生爆轰反应, 并释放出热量。可以看出两种炸药均有明显后燃效应。由图 3 可以看出, 在 6.6 ms 时, 1# 与 3# 火球火焰亮度高, 无明显边界。在 26.4 ms 时, 1# 与 3# 火焰出现边界, 边界火焰亮度降低, 3 号样在火焰基底颜色开始黄绿色, 与硼元素的燃烧火焰颜色相一致。在 36.3 ms 时, 1# 与 3# 火球火焰亮度、颜色发生明显不同, 1# 火焰亮度明显降低, 3# 仍保持大面积高亮度火焰, 且火焰基底颜色保持黄绿色。这表明, Mg(BH_x)_y 在爆炸过程中产生分解, 分解产物参与了后期的爆炸反应, 体系能量得到释放。

由空中爆炸试验可知, 在外界激发条件下, 含硝酸酯和黑索今最先发生剧烈的爆轰反应, 在极短的时间内完成, 并释放出大量的热量。在爆轰中期, Mg(BH_x)_y 在高温和强波阵面的作用下发生分解放氢反应, 氢、铝、镁等可燃元素被点燃, 放出大量的热量和水蒸气。在爆轰后期能量的主要来源主要来自硼的燃烧, 硼在爆轰过程中表面生成高沸点液态氧化膜, 阻碍硼与氧化剂的继续反应。氢燃烧生成的水蒸气与爆轰中期反应产生的热量可以消除硼表面的氧化物, 推动反应继续进行, 其反应如公式(1)、(2)所示^[6]。完成含能炸药体系能量较为完全的释放。



a. explosion air shock wave of 1#



b. explosion air shock wave of 3#

图 2 1.5 m 处爆炸空气冲击波

Fig. 2 Explosion air shock wave measured at 1.5 m

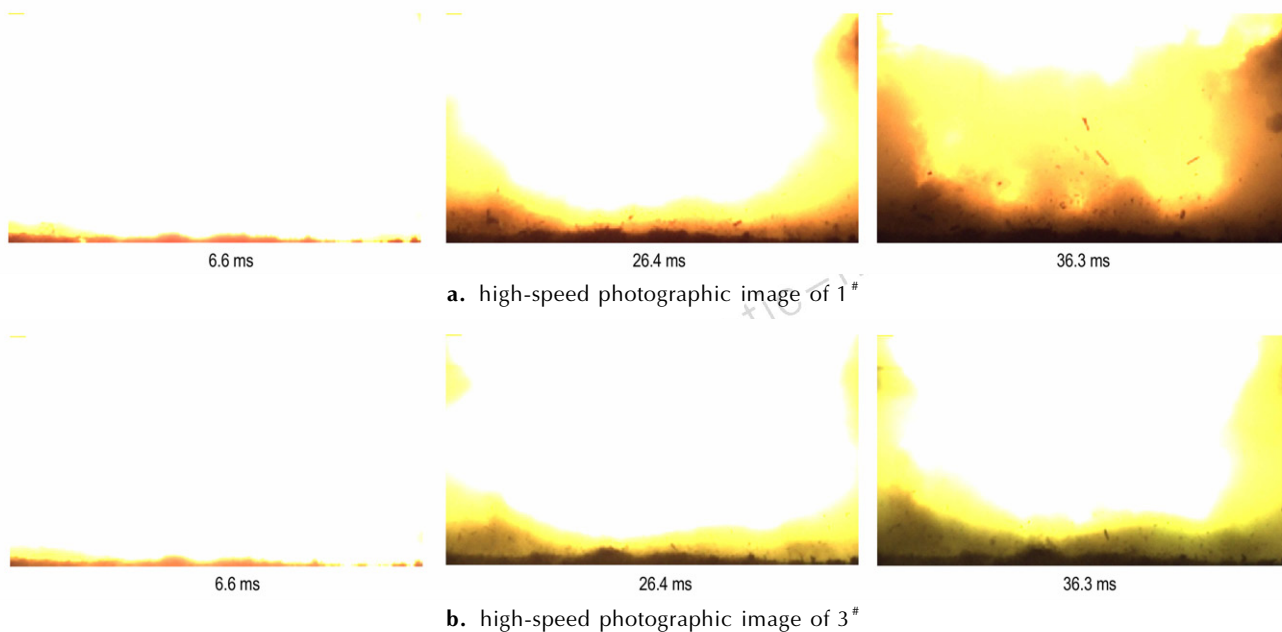
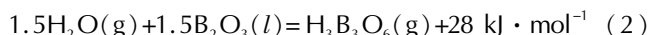


图3 空中爆炸试验高速摄影图像

Fig. 3 High-speed photographic images of the explosion in air



3.2 水下爆炸试验

对负氧平衡的2[#]、3[#]混合炸药样品进行水下爆炸试验。试验测量方法和数据计算标准,依据 Bjarnholt G^[8]、陈网桦等^[9]关于水下爆炸试验测试和数据计算的研究。结果见表2。

表2 水下爆炸试验结果

Table 2 Experimental results of the underwater explosion

sample	p_m/MPa	$e_s/\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1}$	$e_b/\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1}$	$e/\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1}$
2 [#]	9.4	0.9309	5.443	7.5218
3 [#]	10.01	0.986	6.5616	8.841

Note: p_m is the blast wave overpressure; e_s is the shock wave energy; e_b is bubble energy; e is the total energy.

由表2可以看出,与含铝体系(2[#])相比,3[#]冲击波超压提高6.5%,冲击波能提高5.9%,气泡能提高20.6%,总能量提高17.56%。这种现象的产生可能是因为:爆轰起始阶段,硝酸酯基质最先反应,随后Mg(BH_x)_y分解,氢元素参加反应,导致冲击波超压提高。爆轰产生的热量、水蒸气、活性氧,为Al、B、Mg金属元素的爆轰反应提供条件,使冲击波衰减减缓,冲击波能提高。爆轰总反应释放能量增多,使气泡的最大半径提高,检测到的气泡能提高。这与硝酸酯炸药爆

轰机理相一致。仅从能量方面来说,Mg(BH_x)_y提高炸药能量的能力高于高能金属材料,Mg(BH_x)_y在硝酸酯炸药中具有较好的应用前景。

在水下爆炸试验中,由于含Mg(BH_x)_y硝酸酯炸药氧平衡为负值,在水下爆炸试验中能量并不能完全释放,因此,通过水下爆炸试验研究了硝酸酯炸药的后燃效应。对1[#]与3[#]分别在氩气和氧气气氛下进行实验,试验结果如表3所示。

表3 后燃效应试验结果

Table 3 Experimental results of the afterburning effects

sample	Atmosphere	$e_s/\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1}$	$e_b/\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1}$	$e/\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1}$
2 [#]	Ar	0.37	5.2	5.4
3 [#]	Ar	0.25	5.4	5.5
2 [#]	O ₂	0.51	10.5	11.3
3 [#]	O ₂	0.35	12.9	13.2

Note: e_s is the shock wave energy; e_b is the bubble energy; e is the total energy.

由表3可以看出,后燃实验冲击波能小于水下爆炸实验,这是由于实验设备的影响,即破坏钢瓶过程中损耗一部分冲击波能。添加的Al、B、Mg等金属元素,是在爆轰后期反应,减缓冲击波的衰减,提高了炸药后期的冲击波能量。因此,2[#]冲击波能高于3[#]的冲击波能^[10]。在氩气环境中,硝酸酯炸药的总能量小于表2中实验测得的炸药释放的能量,这是因为水下爆炸能

量释放实验中,炸药可以从水中获得一部分氧气,使爆轰继续进行。在氧气环境下,3[#]比1[#]总能量提高16.8%。与在氩气环境中相比,1[#]与3[#]在氧气气氛中爆炸释放的总能量均提高100%以上。即两种硝酸酯炸药均有明显的后燃效应,在含氧环境中,能量能够得到更完全的释放。

4 结 论

(1) $Mg(BH_x)_y$ 在高温下释放氢参加爆轰反应,释放大量的热与水蒸气,引燃体系中的中B、Mg高热值燃烧剂释放能量。能显著提高炸药的能量。

(2) 水下爆炸试验中,与同体系含铝体系相比,含 $Mg(BH_x)_y$ 硝酸酯炸药冲击波超压提高6.5%,冲击波能提高5.9%,气泡能提高20.6%,总能量提高17.56%。仅从能量方面来说, $Mg(BH_x)_y$ 提高炸药能量的能力高于高能金属材料。

(3) 含硝酸酯高能炸药为负氧平衡,存在后燃效应。水下爆炸试验中,与在无氧环境中相比,两种含硝酸酯高能炸药体系在有氧环境中释放能量提高100%以上。

参考文献:

- [1] Yetter R A, Rabitz H, Dryer F L, et al. Kinetics of high-temperature B/O/H/C chemistry[J]. *Combustion and Flame*, 1991, 83(1-2): 43-62.
- [2] Glassman I, Williams F A, Antaki P. A physical and chemical interpretation of boron particle combustion. Twentieth symposium (international) on combustion [J]. *The Combustion Institute*, 1984, 20(1): 2057-2064.
- [3] 程扬帆, 刘蓉, 马宏昊, 等. 储氢材料在乳化炸药中的应用[J]. *含能材料*, 2013, 21(2): 268-272.

CHENG Yang-fan, LIU Rong, MA Hong-hao, et al. Hydrogen storage materials applied in emulsion explosives [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2013, 21(2): 268-272.

- [4] 靳丽美. 氢化镁储氢材料在发射药中应用的探索研究[D]. 南京理工大学, 2014.
JIN Li-mei. The exploration and study of the magnesium hydride hydrogen storage material's application in propellants [D]. Nanjing University of Science and Technology, 2014.
- [5] 封雪松, 徐洪涛, 田轩, 等. 含储氢合金炸药的能研究[J]. *爆破器材*, 2013, 42(5): 13-17.
FENG Xue-song, XU Hong-tao, TIAN Xuan, et al. Energy Research of explosive containing hydrogen storage alloy [J]. *Explosive Materials*, 2013, 42(5): 13-17.
- [6] 方伟, 封雪松, 赵省向. 含硼储氢合金炸药能量研究[J]. *火工品*, 2015(2): 36-38.
FANG Wei, FENG Xue-song, ZHAO Sheng-xiang. Research on the explosion energy of explosive with boron-containing hydrogen-storage-alloy [J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2015(2): 36-38.
- [7] 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): 4-6.
ZHOU Jun-xiang, YU Guo-hui, LI Peng, et al. Experimental study of the aluminized explosive RDX/Al explosion underwater [J]. *Blasting*, 2005, 22(2): 4-6.
- [8] Bjarnhoit G. 关于水下爆炸试验测量方法标准和数据计算标准的建议 [C] // 陈正衡译. 工业炸药测试新技术: 国际炸药测试方法标准化研究组织第八届会议论文集. 北京: 煤炭工业出版社, 1982, 88-105.
- [9] 曹威, 何中其, 陈网桦, 等. 水下爆炸法测量含铝炸药后燃效应[J]. *含能材料*, 2012, 20(2): 229-233.
CAO Wei, HE Qi-zhong, CHEN Wang-hua, et al. Measurement of afterburning effect of aluminized explosives by underwater explosion method [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2012, 20(2): 229-233.
- [10] 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.

Effect of Boron-containing Hydrogen-storage-alloy ($Mg(BH_x)_y$) on the Explosion Energy of Nitric Ester Explosive

ZHANG Guan-yong, WEI Xiao-an, DU Ping

(School of Chemical Engineering, Nanjing Explosion Science & Technology, Nanjing 210000, China)

Abstract: To improve the explosion energy of nitric ester explosive, boron-containing hydrogen-storage-alloy ($Mg(BH_x)_y$) was added into nitric ester explosive. The explosion energy and after burning effects of nitric ester explosive with $Mg(BH_x)_y$ were studied by underwater explosion test and explosion test in air. Results show that $Mg(BH_x)_y$ can significantly improve the explosion energy of nitric ester explosive. In explosion test in air, $Mg(BH_x)_y$ is decomposed, and the decomposition products are involved in the detonation reaction. In underwater explosion test, after adding $Mg(BH_x)_y$, the explosion energy of the nitric ester explosive is increased by 17.56%, and the nitric ester explosive with $Mg(BH_x)_y$ has an obvious after burning effect.

Key words: hydrogen-storage-alloy ($Mg(BH_x)_y$); nitric ester explosive; underwater explosion; explosion in air; afterburning effect

CLC number: TJ55; O389

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.12.013