

文章编号: 1006-9941(2017)04-0304-05

钛粉对乳化炸药爆轰性能和热分解特性的影响

龚悦¹, 何杰², 汪旭光³, 颜事龙², 程扬帆²

(1. 安徽理工大学土木建筑学院, 安徽 淮南 232001; 2. 安徽理工大学化学工程学院, 安徽 淮南 232001;

3. 北京矿冶研究总院, 北京 100160)

摘要: 利用水下爆炸和猛度实验测试了添加不同钛粉含量的乳化炸药的爆轰性能, 并与含铝乳化炸药进行了对比; 运用微量量热仪对不同乳化炸药样品进行热分析实验, 通过计算得到它们的热分解动力学参数。结果表明: 含钛量为 5% 的乳化炸药, 比冲量、冲击波能、气泡能较空白乳化炸药分别增加了 14.95%、21.74% 和 19.90%, 且冲击波参数随着钛粉含量的增加先升高后降低, 在 10% 时达到最大值; 与空白乳化炸药相比, 含钛乳化炸药(含钛量为 10% 时)的猛度提高了 17.6%, 说明钛粉对乳化炸药的爆轰性能作用效果显著。计算得到含钛乳化炸药的表现活化能为 $193.48 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 较之铝粉和硼粉, 钛粉对乳化炸药的热安定性影响作用最小。

关键词: 乳化炸药; 钛粉; 爆轰性能; 热分解**中图分类号:** TJ55; TQ560.7**文献标志码:** A**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.04.006

1 引言

乳化炸药作为一种绿色环保型工业炸药, 因优良的爆炸性能、抗水性等优点而被广泛使用^[1]。但由于它含有 10% 左右的水导致其可燃组分比例偏低, 制约了乳化炸药的能量输出和作功能力。在研制高威力炸药的过程中人们发现, 高能燃料能够对炸药的爆炸性能产生显著影响^[2-5]。殷海权^[6]等人发现, 在 RDX 中添加铝粉能够增加其爆热, 当铝粉含量为 40% 时, 爆热达到最大值; Stromsoe 等人^[7]对炸药的冲击波能和气泡能进行了研究, 结果表明含铝炸药的冲击波能和气泡能均高于非含铝炸药; 金朋刚^[8]研究了铝粉粒度对 HMX 炸药能量释放特性的影响, 当铝粉含量为 35% 时较之含大颗粒铝粉, 小颗粒铝粉有助于炸药释放更多的能量; 然而铝粉虽能提高炸药的作功能力但也存在着一定的弊端, 程扬帆^[9-10]等人研究发现铝粉会提高炸药感度, 降低炸药爆压, 且小颗粒铝粉极不稳

定易氧化, 影响储存稳定性。钛粉作为一种过渡金属综合了钛基体和粉末体的特性^[11], 具有材料来源广泛、密度低、耐热性好等优良性能, 已被大量地应用于航空工业、造船工业、化工工业、机械制造业等领域。但是目前在乳化炸药设计领域, 还没有钛粉作为高能添加剂的相关研究。

基于此, 本研究对添加不同含量钛粉的乳化炸药进行水下爆炸实验和猛度测试, 研究了钛粉对乳化炸药爆轰性能的影响; 同时利用微量量热仪对含钛乳化炸药样品进行热分析, 并与含铝乳化炸药、含硼乳化炸药进行了热安定性对比, 以探寻在乳化炸药中引入钛粉的可行性, 为其在高能乳化炸药的配方设计和应用提供依据。

2 实验部分

2.1 乳化炸药的制备

采用玻璃微球对乳化基质进行物理敏化制得乳化炸药, 添加不同质量分数(0%、5%、10%、15%)的钛粉便可得到含钛乳化炸药, 按照钛粉含量从小到大的顺序分别标记为 1#、2#、3#、4#, 同时, 制备添加铝粉和硼粉含量为 10% 的乳化炸药, 标记为 5#、6# 样品。其中, 所用乳化基质来自淮南舜泰化工公司, 密度为 $1.50 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; 玻璃微球购于美国 3M 公司, 平均粒径(D_{50})为 $55 \mu\text{m}$, 堆积密度为 $0.25 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; 钛粉

收稿日期: 2016-10-17; **修回日期:** 2017-01-09**基金项目:** 国家自然科学基金资助(11602001; 51374189); 安徽省高校自然科学基金重点项目资助(KJ2015A074); 安徽省自然科学基金青年项目资助(1608085QA15)**作者简介:** 龚悦(1987-), 女, 博士研究生, 主要从事含能材料爆轰及热分析研究工作。e-mail: yuegong_aust@163.com**通信联系人:** 何杰(1962-), 男, 教授, 长期从事纳米金属氧化物的相关研究工作。e-mail: jhe@aust.edu.cn

平均粒径为 106 μm, 纯度为 99.5%。

2.2 水下爆炸实验

水下爆炸法测定炸药能量输出特性是对炸药作功能力试验的进一步完善, 其具有精确度高、数据处理计算机化, 能够对低感度炸药进行测试, 可分别测出冲击波能、气泡能独立分量等特点^[12]。水下爆炸实验是在钢制爆炸水池中进行的, 其中水池深 3.62 m、壁厚 8 mm、直径 5.5 m; 传感器为美国 PCB 公司的 138A06 型 ICP(Integrated Circuit Piezoelectric) 水下爆炸压力传感器; 示波器采用的是 TELEDYNE LECROY 公司的 HDO4034 型示波器, 最高采样频率为 2.5 GS · s⁻¹; 实验装置图如图 1 所示。为了消除水池底部和水面边界效应对测试造成的干扰^[13-15], 将包含 10 g 乳化基质的含钛乳化炸药球形药包置于水面以下 2.4 m、距 ICP 压力传感器 0.5 m 处并保证药包中心与压力传感器中的敏感元件齐平, 以便传感器能够及时准确地捕捉样品爆炸产生的压力信号。实验中, 每组样品至少测得 3 组有效数据, 并用其平均值表示水下爆炸冲击波参数。

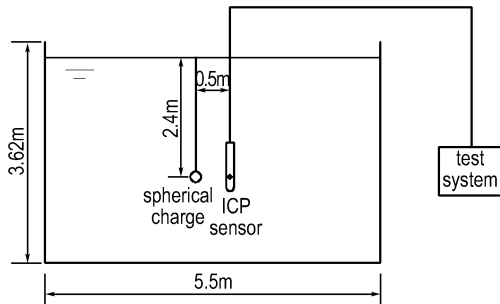


图 1 水下爆炸实验装置

Fig. 1 Equipment drawing of underwater explosion

2.3 猛度测试

利用铅柱压缩法得到的铅柱压缩值来表征所测样品的猛度。将 50 g 乳化炸药样品放入纸筒中制成待测药柱经由钢片置于铅柱之上。其中, 所用铅柱高 60 mm, 实验在爆炸碉堡内进行。

2.4 扫描电镜-X 射线能谱 (SEM-EDS) 分析

使用美国 FEI 公司的 Quanta 400 FEG 型扫描电镜测试样品的氧化程度, 其中附件 X 射线能谱仪的分辨率为 136 eV。

2.5 热分解特性实验

实验所用热分析仪器为法国 SETARAM 公司生产的 CALVET 式微量量热仪 C80。其测量精度: 0.10 μW, 测量感度: 2 ~ 5 μW, 温度精度: ≤ 0.01 °C。待测样品

质量: 0.1 g, 升温速率: 1 °C · min⁻¹, 升温区间: 室温 ~ 300 °C。

3 结果与讨论

3.1 水下爆炸测试结果与分析

利用 ICP 压力传感器测得的冲击波和气泡脉动波随时间变化历程曲线, 便可计算出冲击波冲量、比冲击波能、比气泡能等爆轰参数^[16], 从而探究钛粉对乳化炸药爆轰能量输出特性的影响规律。图 2 即为添加了不同含量钛粉的乳化炸药水下爆炸压力时程曲线。计算得到的水下爆炸能量参数列于表 1。

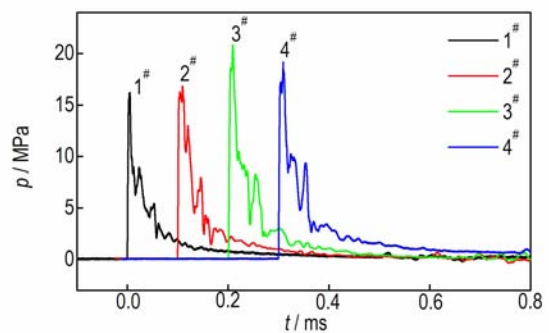


图 2 四种乳化炸药冲击波压力时程曲线

Fig. 2 Pressure-time curves of four different emulsion explosives

表 1 水下爆炸能量参数

Table 1 Energy parameters of the underwater explosion

serial number	p_m /MPa	t_b /ms	θ /μs	I /kPa · s	E_s /MJ · kg ⁻¹	E_b /MJ · kg ⁻¹
1#	16.46	43.82	19.70	0.5832	0.5736	1.0189
	16.20	42.94	18.74	0.5301	0.5286	0.9588
	15.94	45.30	19.58	0.6004	0.5347	1.1258
average values	16.20	44.02	19.34	0.5712	0.5456	1.0345
2#	16.92	48.08	21.06	0.6537	0.6486	1.3459
	17.39	46.01	20.83	0.6344	0.6774	1.1795
	17.13	46.22	21.12	0.6816	0.6665	1.1957
average values	17.15	46.77	21.00	0.6566	0.6642	1.2404
3#	20.82	49.76	29.22	0.8284	1.3616	1.4921
	19.99	50.03	28.87	0.8864	1.2400	1.5165
	19.88	49.10	25.46	0.9021	1.0822	1.4335
average values	20.23	49.63	27.85	0.8723	1.2279	1.4807
4#	19.26	48.25	27.78	0.8524	1.1080	1.3603
	19.10	49.84	25.32	0.8147	0.9936	1.4993
	19.05	49.63	27.60	0.8656	1.0772	1.4804
average values	19.14	49.24	26.90	0.8442	1.0596	1.4467

Note: p_m is the shock wave peak pressure, t_b is the period of bubble pulsation, θ is the shock wave attenuation time, I is the shock wave impulse, E_s is the shock wave specific energy, and E_b is the bubble specific energy.

由图2和表1可以看出,含钛乳化炸药在水下爆炸时产生的峰值压力 p_m 随着钛粉含量的增加先增大后降低。钛粉含量为5%时(2[#]),较之空白样乳化炸药(1[#])其峰值压力 p_m 提高了5.86%;当钛粉含量达到10%(3[#])时,与2[#](钛粉含量5%)乳化炸药相比峰值压力有了较大的增幅(高达17.96%),但是随着钛粉含量的进一步增大,水下爆炸冲击波峰值压力有所降低,降幅为5.39%。表1中,冲量 I 、冲击波能 E_s 、气泡能 E_b 等其它冲击波参数同样符合这一变化规律。在能量方面,与空白乳化炸药(1[#])相比,含钛乳化炸药(以2[#]为例)的比冲量 I 、冲击波能 E_s 、气泡能 E_b 分别提高了14.95%、21.74%和19.90%,冲击波能的增加更为明显。由此说明,钛粉对乳化炸药的输出有显著影响,适当添加钛粉能够提高乳化炸药的冲击波参数和能量,其爆轰性能呈现规律性的变化。

分析认为,钛粉可看作是一种高热值可燃剂,当它与乳化炸药混合爆轰时经历了如下的反应过程:首先主体乳化炸药爆轰形成高温高压的环境,其放出的热促使钛粉与爆轰后产物反应生成相应的氧化物。但这种反应是发生在爆轰波阵面后的,它能够源源不断地对爆炸冲击波提供能量支持,因此钛粉的加入能够提高乳化炸药的水下爆炸能量。且随着后续反应时间的增长,冲击波的衰减变得缓慢,这在表1中各乳化炸药样品的冲击波衰减时间上得到了印证。但之后冲击波参数随着钛粉含量的进一步增加呈现出下降的趋势。因为主体乳化炸药一般都是接近零氧平衡的,向乳化炸药中添加金属粉末改变了其原有的氧平衡,添加量越多,其负氧化程度越大,负氧化使得乳化炸药反应不完全,从而生成的气体产物和能量也随之减少。

3.2 含铝乳化炸药水下爆炸对比实验结果

前期研究发现,铝粉作为传统高能燃料也能在一定程度上提高乳化炸药的输出。为了更好地探究钛粉对乳化炸药爆轰性能的影响,对5[#]含铝乳化炸药进行了水下爆炸实验,其与3[#]含钛乳化炸药的对比结果如表2和图3所示。

表2 两种乳化炸药水下爆炸能量参数对比

Table 2 Energy parameters of the underwater explosion of two different emulsion explosives

sample	p_m /MPa	I /kPa·s	E_s /MJ·kg ⁻¹	E_b /MJ·kg ⁻¹
3 [#]	20.23	0.8723	1.2279	1.4807
5 [#]	18.48	0.8060	0.9731	1.4005

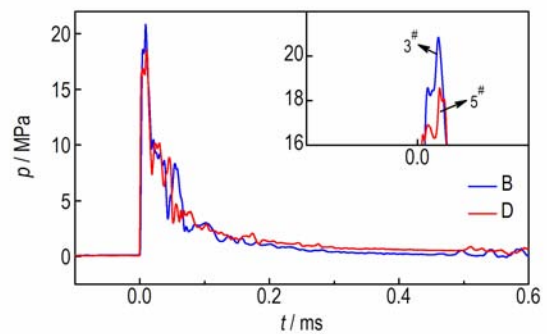


图3 两种乳化炸药冲击波压力时程曲线

Fig. 3 Pressure-time curves of two different emulsion explosives

结果表明,3[#]含钛乳化炸药与5[#]含铝乳化炸药相比,峰值压力 p_m 、比冲量 I 、冲击波能 E_s 、气泡能 E_b 分别增加了9.47%、8.23%、26.18%、5.73%。由此可见,含钛乳化炸药的各项冲击波参数均高于含铝乳化炸药,其作功能力更强。

3.3 猛度测试结果

对1[#]、3[#]、5[#]样品进行了猛度实验,其铅柱压缩结果见表3,对应的铅柱受压前后效果图如图4所示。

表3 三种乳化炸药样品的铅柱压缩值

Table 3 Lead cylinder compression value of three samples of emulsion explosive

sample	1 [#]	3 [#]	5 [#]
brisance/mm	15.3	18.0	16.4



图4 铅柱压缩前后对比图

Fig. 4 Experimental pictures of lead cylinder compression

由图4和表3可知,加入铝粉和钛粉的乳化炸药其猛度均高于普通乳化炸药,较之空白乳化炸药(1[#]),含钛乳化炸药(3[#])和含铝乳化炸药(5[#])铅柱压缩值分别提高了17.6%、7.2%。综合分析可知,钛粉的加入大大改善了乳化炸药的爆轰性能,且作用效果比铝粉更显著。钛粉与铝粉在乳化炸药爆轰性能上的差异与其各自的性质密不可分,由洪特规则^[17]可知,当亚层轨道的电子排布处于全充满或半充满时最为稳定。作为过渡金属的钛,其最外层的s亚层有2个电

子处于全满状态；而金属铝最外层的 p 亚层只有 1 个电子，稳定性不如钛。利用扫描电镜-X 射线能谱分析仪 (SEM-EDS) 测得钛粉和铝粉中的氧含量分别为 7.72% 和 11.34%。图 5 为实验过程中两种金属粉的电镜扫描图片。结果表明，虽然乳化炸药中两种金属粉的含量相同，但由于铝粉较多的被氧化，样品中有效铝粉含量降低，从而使得铝粉在乳化炸药爆轰性能提高上的表现不如钛粉。

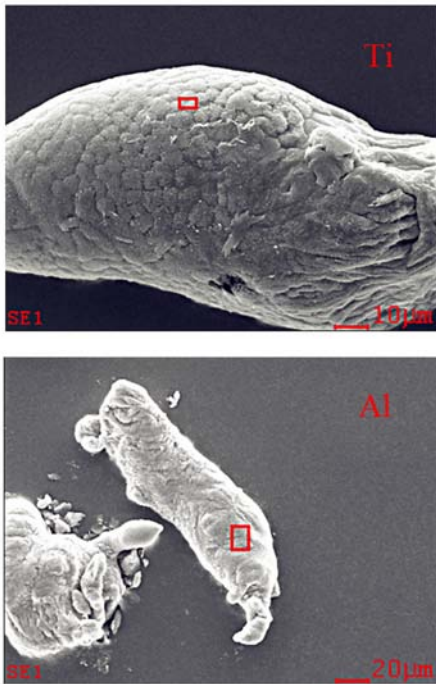


图 5 钛粉和铝粉的电镜图片
Fig. 5 SEM images of titanium powder and aluminum powder

3.4 热分解特性测试结果及分析

乳化炸药作为爆炸危险品蕴藏着巨大的能量而处于亚稳态状态，一旦受到外部刺激其内部就会发生热分解反应在短时间内释放大量的热，倘若热量大量聚积其中不能及时释放就会发生爆炸等严重后果。所以在提高乳化炸药爆轰性能的同时，对其热分解特性的研究不容忽视。为此利用微量量热仪对 1#、3#、5#、6# 样品进行热分析实验，其结果如图 6 所示。由图 6 得到的乳化炸药热力学参数以及计算得到的动力学参数^[18]列于表 4。

由各组回归直线计算得到的表观活化能 E_a 可知，较之空白乳化炸药 (1#)，含钛、含铝乳化炸药 (3#、5#) 的活化能分别降低了 8.62%、12.38%，而含硼乳化炸药 (6#) 的活化能降幅最大高达 24.76%。通常，最危险的反应系统是兼具高放热低活化能的系统^[19]。综合比

较钛、铝、硼三种金属粉对乳化炸药放热量和活化能的影响发现，它们都不同程度地降低了乳化炸药的热安定性，其中硼粉对乳化炸药的影响程度最大，铝粉的作用效果次之，钛粉对乳化炸药热感度的影响程度最小。

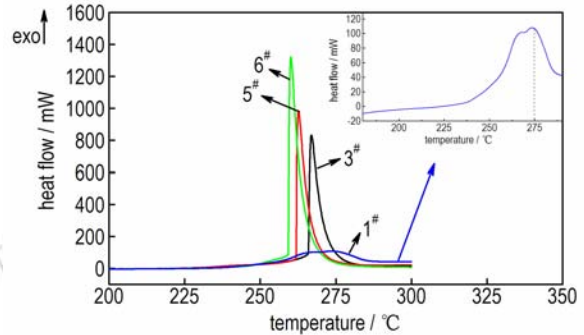


图 6 四种乳化炸药的热分解反应曲线
Fig. 6 Thermal decomposition curves of four samples of emulsion explosive

表 4 四种乳化炸药样品热力学和动力学参数

Table 4 Thermodynamic parameters and kinetic parameters of four samples of emulsion explosive

sample	T_0 /°C	T_p /ms	H_w /mW	ΔH /kJ · kg ⁻¹	E_a /kJ · mol ⁻¹	$\ln(A/s^{-1})$
1#	223.86	273.19	107.92	2555.01	211.74	39.50
3#	226.12	266.92	831.41	3210.72	193.48	35.13
5#	220.31	262.65	984.45	3654.45	185.53	33.08
6#	222.08	260.08	1322.66	4196.99	159.31	26.98

Note: T_0 is the temperature of initial decomposition, T_p is the peak temperature, H_w is the maximum heat flow, ΔH is the heat output, E_a is the apparent activation energy, A is the pre-exponential factor.

4 结论

(1) 钛粉对乳化炸药水下爆炸能量的输出特性影响显著，与空白乳化炸药相比，含钛乳化炸药 (钛粉含量为 5% 时) 的比冲量 I 、冲击波能 E_s 、气泡能 E_b 分别提高了 14.95%、21.74% 和 19.90%，水下爆炸冲击波能量参数随着钛粉含量的增加呈现出先增大后减小的趋势。且含钛乳化炸药在增强水下爆炸性能方面的表现优于含铝乳化炸药。

(2) 添加钛粉的乳化炸药其猛度较之空白乳化炸药和含铝乳化炸药分别提高了 17.6%、9.8%。

(3) 由热分解特性实验可知，钛粉、铝粉、硼粉都不同程度地降低了乳化炸药的热安定性，但三者的影响作用依次增加，其中钛粉的加入使得乳化炸药的活化能降低了 8.62%。

参考文献:

- [1] 汪旭光. 乳化炸药[M]. 第二版. 北京: 冶金工业出版社, 2008: 3-11.
WANG Xu-guang. Emulsion explosives[M]. 2nd ed. Beijing: Metallurgy Industry Press, 2008: 3-11.
- [2] 胥会祥, 李兴文, 赵风起, 等. 纳米金属粉在火炸药中应用进展[J]. 含能材料, 2011, 19(2): 232-239.
XU Hui-xiang, LI Xing-wen, ZHAO Feng-qi, et al. Review on application of nano-metal powders in explosive and propellants[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2011, 19(2): 232-239.
- [3] Babaitsev I V, Kozak N V, Antipova F V. Calculating the detonation parameters of mixtures of hexogen and inert additives[J]. *Metallurgist*, 2007, 51(7-8): 401-404.
- [4] Victor V. Odintsov, Vitaly I. Pepekin. Comparative brisant characteristics of some classes of industrial emulsion explosives[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1996, 21: 295-302.
- [5] Voskoboinikov I M, Kotomin A A. Calculation of detonation parameters for explosive mixture with inert additions[J]. *Combustion, Explosion and Shock Waves*, 1985, 21(5): 93-97.
- [6] 殷海权, 潘清, 张建亮, 等. 铝粉对炸药性能的影响[J]. 含能材料, 2004, 12(5): 318-320.
YIN Hai-quan, PAN Qing, ZHANG Jian-liang, et al. The influence of aluminum powder on explosive performance[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2004, 12(5): 318-320.
- [7] Stromsoe E, Eriksen S W. Performance of high explosives in underwater applications(II): Aluminized explosives[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1990, 15: 52-53.
- [8] 金朋刚, 郭炜, 王建灵, 等. 不同粒度铝粉在 HMX 基炸药中的能量释放特性[J]. 含能材料, 2015, 23(10): 989-993.
JIN Peng-gang, GUO Wei, WANG Jian-ling, et al. Energy releasing characteristics of aluminum powder in HMX-based explosives[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2015, 23(10): 989-993.
- [9] 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. Hydrogen storage materials applied in emulsion explosives[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2013, 21(2): 268-272.
- [10] Yang fan Cheng, Hong hao Ma, Zhao wu Shen. A new type of functional chemical sensitizer MgH₂ for improving anti-pressure ability of emulsion explosives[J]. *Shock waves*, 2016, 26(2): 213-219.
- [11] 莫畏. 钛冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1998: 8.
MO Wei. Metallurgy of titanium[M]. Beijing: Metallurgy Industry Press, 1998: 8.
- [12] 张立. 爆破器材性能与爆炸效应测试[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2006: 259-266.
ZHANG Li. The testing of performance and explosion effect of explosive[M]. Hefei: University of Science and Technology of China Press, 2006: 259-266.
- [13] 张立, 汪大立. 水下爆炸炸药能测量消除边界效应的研究[J]. 爆破器材, 1995, 24(2): 1-5.
ZHANG Li, WANG Da-li. A study on elimination of the boundary effects in underwater explosion testing[J]. *Explosive Materials*, 1995, 24(2): 1-5.
- [14] 王建灵, 赵东奎, 郭炜. 水下爆炸能量测试中炸药入水深度的确定[J]. 火炸药学报, 2002(2): 30-32.
WANG Jian-ling, ZHAO Dong-kui, Guo Wei. Determination of the reasonable depth of explosives in water to measure underwater explosive energy[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2002(2): 30-32.
- [15] 陈正衡. 工业炸药测试新技术[M]. 北京: 煤炭工业出版社, 1982, 88-105.
CHEN Zheng-heng. New testing technique of industrial explosive[M]. Beijing: Coal Industrial Press, 1982, 88-105.
- [16] 程扬帆, 马宏昊, 沈兆武. 新型敏化载体对乳化炸药爆炸威力及减敏性影响[J]. 煤炭学报, 2014, 39(7): 1309-1314.
CHENG Yang-fan, MA Hong-hao, SHEN Zhao-wu. Effects of new type of chemical bubbles carriers on emulsion explosives property[J]. *Journal of China Coal Society*, 2014, 39(7): 1309-1314.
- [17] 贾之慎, 张仕勇. 无机及分析化学[M]. 第二版. 北京: 高等教育出版社, 2008: 193-194.
JIA Zhi-shen, ZHANG Shi-yong. Inorganic and analytical chemistry[M]. 2nd ed. Beijing: Higher Education Press, 2008: 193-194.
- [18] 孙金华, 陆守香, 孙占辉. 自反应性化学物质的热危险性评价方法[J]. 中国安全科学学报, 2003, 13(4): 44-47.
SUN Jin-hua, LU Shou-xiang, SUN Zhan-hui. Study on thermal risk evaluation of reactive substance[J]. *China Safety Science Journal*, 2003, 13(4): 44-47.
- [19] 蔡正千. 热分析[M]. 北京: 高等教育出版社, 1993: 235-236.
CAI Zheng-qian. Thermoanalysis[M]. Beijing: Higher Education Press, 1993: 235-236.

Influence of Titanium Powder on Detonation Performances and Thermal Decomposition Characteristics of Emulsion Explosive

GONG Yue¹, HE Jie², WANG Xu-guang³, YAN Shi-long², CHENG Yang-fan²

(1. School of Civil Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China; 2. School of Chemical Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China; 3. Beijing General Research Institute of Mining and Metallurgy, Beijing 100044, China)

Abstract: By underwater explosion and brisance experiments, the effects of titanium powder with different content on the detonation properties of emulsion explosive were tested and compared with aluminized emulsion explosive. The kinetic parameters of thermal decomposition were calculated using thermal analysis data measured by the C80 calorimeter. Results show that compared with emulsion explosive without additive, the explosion impulse, shock wave energy and bubble energy of emulsion explosives with 5% titanium powder are increased 14.95%, 21.74% and 19.90%. With increasing titanium powder, shock wave parameters increase first and then decrease, it reaches maximum when the mass fraction of titanium powder is 10%, and its brisance is increased 17.65%, which means that titanium powder have remarkable impact on the detonation capability of emulsion explosive. The influence of titanium powder on thermal stability of emulsion explosive is least than aluminum powder and boron powder, whose apparent activation energy is 193.48 kJ · mol⁻¹.

Key words: emulsion explosive; titanium powder; detonation performances; thermal decomposition

CLC number: TJ55; TQ560.7

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.04.006