

铝粉粒径对温压炸药爆炸性能 及热安定性的影响^{*}

王明烨, 韩志伟, 李 席, 王伯良

(南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

摘要: 为了研究铝粉粒径对温压炸药在有限空间内爆炸能量输出的影响, 在温压炸药中分别添加了粒径为 40 nm、3 μm 和 35 μm 的 3 种铝粉。利用爆炸容器进行内爆炸实验, 获得了冲击波压力时程曲线, 经计算分析得到 1.0、1.2 和 1.5 m 处的超压和冲量数值, 并采用差示扫描量热仪 (DSC) 研究这 3 种粒径铝粉对温压炸药热安定性的影响。实验研究表明: 铝粉粒径对温压炸药在有限空间的爆炸能量有较大影响, 含粒径为 3 μm 的样品 2 在各距离处的超压较样品 1 提升了 6.0% 以上, 较样品 3 提升了 10% 以上; 3 组样品的热安定性均随着铝粉粒径的减小而降低, 活化能最大降幅达 31.1%, 升温速率接近零时的峰值温度 (T_{p0}) 最大降低了 11.7 $^{\circ}\text{C}$ 。

关键词: 铝粉粒径; 温压炸药; 爆炸; 能量; 热安定性

中图分类号: TJ55; TQ560.7

文献标识码: A

温压炸药是利用压力效应和热效应造成毁伤的一类炸药, 一般由高能炸药、金属或非金属超细燃料粉、活性剂和黏结剂按一定比例混合制成, 从爆轰特性看属于非理想炸药^[1]。温压炸药利用空气中的氧气作为氧化剂, 单位质量装药可释放的能量能够得到很大提高, 使其成为应对密闭或半密闭空间目标的优选炸药^[2]。因此, 研究温压炸药在有限空间的爆炸特性具有重要意义。

温压炸药的爆轰性能与约束条件、主体组分、铝粉粒径大小和形状等相关, 国内外学者对此做了大量研究。在铝粉粒径对炸药爆炸特性研究方面, 金朋刚等^[3]研究了不同粒径铝粉及含量在 HMX 基炸药中的能量释放特性, 结果表明, 当铝粉含量为 35%, 含 13 μm 铝粉的炸药能释放更多能量; Nikita 等^[4]分析了铝粉粒径对高能炸药性能的影响, 在相同条件下, 超细铝粉相较于微米级铝粉其燃烧速度和燃烧完全度分别增加了 2.5 倍和 4 倍; 李媛媛等^[5-6]在自行设计的半密闭和密闭容器中研究了不同铝粉粒径及含量炸药内爆温度场和压力场特性, 结果显示, 含细粒径铝粉的炸药爆热值和压力值较粗粒径铝粉的炸药要高; 苗勤书等^[7]应用含铝炸药的二次反应论和惰性热稀释理论解释了铝粉形状和粒度对炸药爆炸性能的影响机理, 其根本原因是由于铝粉比表面积不同造成的, 提出了含铝炸药性能的一种优化方向; 段晓瑜等^[8]认为添加 50 μm 铝粉使含铝炸药的准静态压力更大。在铝粉粒径对炸药分解特性研究方面, 赵凤起等^[9]应用 DSC 研究了超细铝粉 (150 nm) 和普通铝粉 (4 μm) 对 RDX 的影响, 发现超细铝粉消除了二次分解肩峰而普通铝粉对其影响很小; 梁磊等^[10]采用 DSC 研究了纳米铝粉对 RDX 热分解的影响, 结果显示, 纳米铝粉使 RDX 的放热峰峰温降低; Zhu 等^[11]利用多种实验方法, 发现 RDX 的活化能随着铝粉粒径的增大而提高; Mei 等^[12]通过在 CL-20 中添加两种不同粒径的铝粉, 测试其不同升温速率下的活化能和起始分解温度, 研究铝粉粒径对 CL-20 热稳定性的影响。以上有关铝粉粒径对炸药爆炸特性的影响倾向于普通含铝炸药, 而有关铝粉粒径对炸药热安定性影响的研究集

^{*} 收稿日期: 2017-08-07; 修回日期: 2017-10-30

基金项目: 国家自然科学基金 (11702142); 江苏省自然科学基金 (BK20170825); 江苏高校优势学科建设工程资助项目

作者简介: 王明烨 (1993—), 男, 硕士, 主要从事炸药爆炸输出特性研究. E-mail: wangmingye0417@163.com

通信作者: 王伯良 (1964—), 男, 博士, 教授, 主要从事爆炸理论及其应用研究. E-mail: boliangwang@163.com

中在单质炸药,而温压炸药的能量输出较普通含铝炸药和单质炸药更为优秀。目前针对不同粒径铝粉的温压炸药在有限空间的爆炸特性研究还不够充分,且只侧重其爆炸性能的提高,却忽略了炸药在生产使用中最重要的安全使用性问题。温压炸药中添加的铝粉都是以粉末状加入其中的,小粒径铝粉由于高表面能,使其更易集聚和氧化,提高了炸药的感度,给炸药带来了较大的安全隐患^[13]。因此有必要综合研究铝粉粒度径对温压炸药爆炸特性和热分解性的影响规律。

本研究利用爆炸容器在有限空间中测量温压炸药的超压和冲量,分析铝粉粒径对炸药爆炸场冲击波参数的影响规律,研究铝粉粒径对温压炸药爆炸特性的影响,揭示铝粉粒径与铝粉反应性能之间的关系;并使用差示扫描量热仪(DSC)对温压炸药进行分析,以期得到铝粉粒径对温压炸药热安定性的影响。通过上述研究为温压炸药铝粉的选择、配方设计提供技术支持。

1 实 验

1.1 实验样品

实验样品由奥克托金(HMX)、铝粉、少量的助燃剂和黏结钝感剂组成,实验采用的铝粉有 3 种,为了便于区分,将铝粉的名称定为与中位径相近的整数,铝粉购自鞍钢实业微细铝粉有限公司,具体配方见表 1。装药均为 340 g 圆柱形药柱,外径为 60 mm,传爆药为 JH-14,尺寸为 $\varnothing 20.0\text{ mm}\times 21.5\text{ mm}$,质量为 11.5 g,用 8 号电雷管从药柱上端起爆,炸高为 160 cm。

表 1 温压炸药组分
Table 1 Components of thermobaric explosive

Sample	HMX/%	Oxidizing agent/ %	Binder desensitized agent/%	Al/%			$\rho_0/(g\cdot cm^{-3})$
				40 nm	3 μm	35 μm	
1	52.5	8	4.5	35			1.915 8
2	52.5	8	4.5		35		1.909 9
3	52.5	8	4.5			35	1.924 6

1.2 铝粉特性

实验采用的 3 种铝粉的扫描电镜(Scanning Electronic Micrograph,SEM)图像如图 1 所示,可以看出,40 nm 和 3 μm 铝粉样品颗粒饱满,球形度好。35 μm 大部分呈规则球形,但同时也存在不规则的颗粒,而且还存在一定的团聚现象。该团聚现象主要是由于颗粒之间的范德华力和库仑力所导致的软团聚^[14],很难避免,可在使用前对铝粉进行超声分散,能减轻该现象。

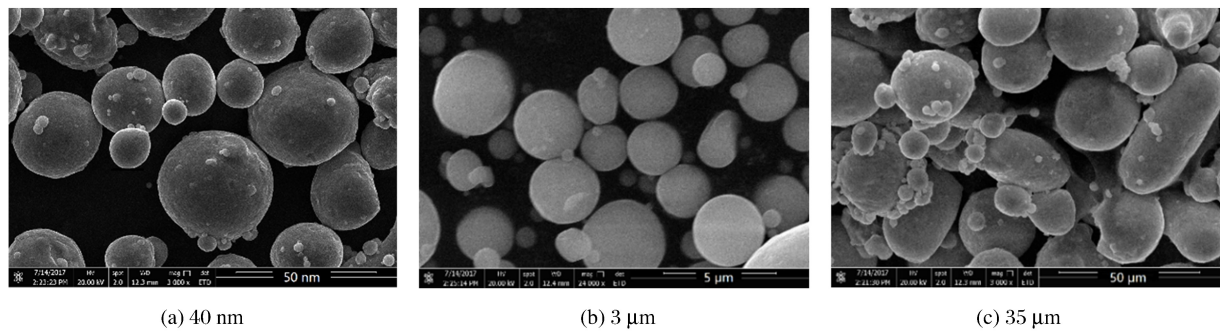


图 1 铝粉 SEM 图
Fig. 1 SEM images of Al particles

说明这 3 种铝粉在温压炸药爆炸压力的后期衰减作用相似。

样品 3 在 1 m 处冲击波波形如图 5 所示,有限空间内温压炸药的毁伤作用主要与冲击波正压部分有关,将正压部分放大,如图 6 所示。可获取冲击波超压峰值 $p_{\max}$ 和正压冲量 i_+ ,其中 i_+ 为计算值,计算公式为

$$i_+ = \int_{t_1}^{t_2} p(t) dt \tag{1}$$

式中: i_+ 为冲击波冲量,Pa·s; t_1 和 t_2 分别为冲击波压力上升和下降到压力 p_1 时的时间,ms; $p(t)$ 为任意时刻冲击波的压力值,kPa; t 为时间,ms。

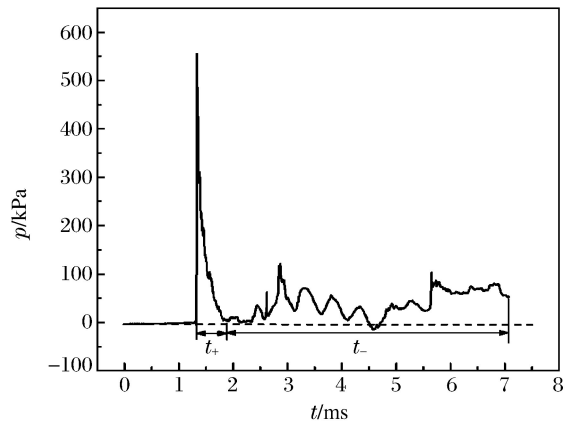


图 5 温压炸药冲击波波形图

Fig. 5 Shock wave of thermobaric explosive

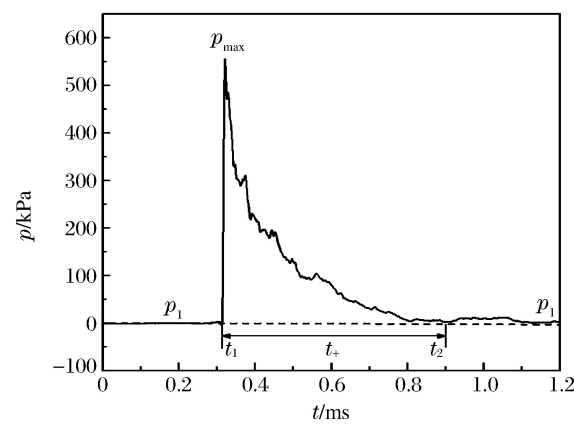


图 6 冲击波参数

Fig. 6 Shock wave parameters

表 2 不同测点处的冲击波参数

Table 2 Shock wave parameters at different test points

Sample	p/kPa			$i_+ / (\text{Pa} \cdot \text{s})$		
	1.0 m	1.2 m	1.5 m	1.0 m	1.2 m	1.5 m
1	601.7	443.2	754.8	80.3	71.5	228.3
2	642.4	471.7	808.1	91.6	76.3	238.6
3	553.1	412.9	713.8	72.6	69.8	231.6

2.2 铝粉粒径对温压炸药能量特性分析

由图 4 和表 2 可知,铝粉粒径对温压炸药爆炸超压和冲量的提升作用大小顺序为 $3\text{ }\mu\text{m} > 40\text{ nm} > 35\text{ }\mu\text{m}$ 。1.0、1.2 和 1.5 m 处的压力时间曲线呈现振荡波形,1.5 m 处主峰后面出现明显的反射峰,这是因为该处传感器位于爆炸容器的壁面,冲击波在有限空间遇到固壁会形成反射,在特定位置会出现聚焦现象,使冲击波峰值压力增加。样品 1 与样品 2 相比,在 1.0、1.2 和 1.5 m 处的超压和冲量分别降低了 6.3%、6.0%、6.6% 和 12.3%、6.3%、4.3%,样品 3 在 1.0、1.2 和 1.5 m 处的超压和冲量比样品 2 分别降低了 13.9%、12.5%、11.7% 和 20.7%、8.5%、3.0%。

分析认为:铝粉粒度的不同导致了其表面积的不同^[15],理论上,粒径小、比表面积大的铝粉更易参与与爆轰反应中去,可以为传播速度较快的冲击波提供能量^[16],而且铝粉与爆轰产物的二次反应能够减缓有限空间冲击波的衰减速度,因此含有小粒径铝粉的温压炸药其有限空间的超压和冲量较高,如 $p_2 > p_3, i_{+2} > i_{+3}$ 。样品 1 的冲击波参数低于样品 2,这主要是由于铝粉的活性造成的。铝是一种活泼金属,粒径越小其还原性越强,越容易被氧化,从而在表面形成一层氧化膜,导致样品中活性铝的含量降低,能够参与到反应中的铝粉含量被降低^[17-18]。为了验证上述推测,由鞍钢实业微细铝粉有限公司提供

这 3 种粒径铝粉的活性介绍,将其各自的氧化程度列于表 3。通过表 3 中的数据可以看出,随着铝粉粒径的减小,其氧化程度逐渐升高。小粒径的铝粉其表面积较大,有利于反应的进行,但同时更易被氧化,这两个因素的共同作用导致了样品 1 的冲击波参数低于样品 2。

表 3 3 种粒径铝粉的氧化程度
Table 3 Oxidation degree of aluminum
with different particle sizes

Element	Oxidation degree/%		
	Sample 1	Sample 2	Sample 3
Al	84.24	90.57	93.29
Other	15.76	9.43	6.71

3 测试结果与分析

3.1 实验仪器与条件

差示扫描量热实验所用仪器型号为热流型 DSC-204,由德国耐驰公司生产,样品池为带镀金垫片的不锈钢密闭坩埚,60 mL/min 氮气气氛,样品质量为 (0.70 ± 0.03) mg,升温速率为 2、4、8 和 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,温度范围为 50~400 $^{\circ}\text{C}$ 。

3.2 结果与讨论

按照上述实验方法,测量含不同粒径铝粉的温压炸药的 DSC 曲线,测试结果列于表 4, β 为升温速率, M 为样品质量, T_0 是指放热峰的起始分解温度, T_p 是指放热峰的峰值温度。测试曲线如图 7 所示。

表 4 3 组样品在不同升温速率下的 DSC 结果
Table 4 DSC results of 3 sets of samples at different heating rates

Sample	$\beta/(^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1})$	M/mg	Decomposition process	
			$T_0/^{\circ}\text{C}$	$T_p/^{\circ}\text{C}$
1	2	0.72	271.6	273.4
	4	0.70	276.6	278.7
	8	0.69	280.4	284.0
	10	0.71	281.0	285.5
2	2	0.70	274.1	276.4
	4	0.69	277.3	279.5
	8	0.71	279.9	284.6
	10	0.71	280.4	285.6
3	2	0.69	276.6	277.9
	4	0.71	278.1	280.1
	8	0.69	279.6	284.9
	10	0.73	280.6	285.8

分析表 4 和图 7 可知,样品 1、样品 2 和样品 3 的 DSC 曲线中均主要存在一个放热峰,随着升温速率的升高,放热分解峰向高温方向偏移。相同升温速率下,样品 3 的起始分解温度和峰值分解温度较样品 1 和样品 2 都有不同程度的提高。以 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 为例,其起始分解温度和峰值分解温度分别较样品 1 和样品 2 提高了 5.0 和 4.5、2.5 和 1.5 $^{\circ}\text{C}$ 。但随着升温速率的提高,这种影响会减小,使 4、8 和 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温速率下的 3 组样品的起始分解温度和峰值分解温度相差不大。

为了进一步了解铝粉粒度对温压炸药热分解性的影响,利用 Kissinger 方法((2)式)对 3 个样品的分解过程进行动力学分析,求取表观活化能 E 和指前因子 A 。在此基础上,利用(3)式和(4)式分别求得加热速率趋于零时的分解峰温(T_{p0})和热爆炸临界温度(T_b)。计算得到的动力学参数列于表 5 中。

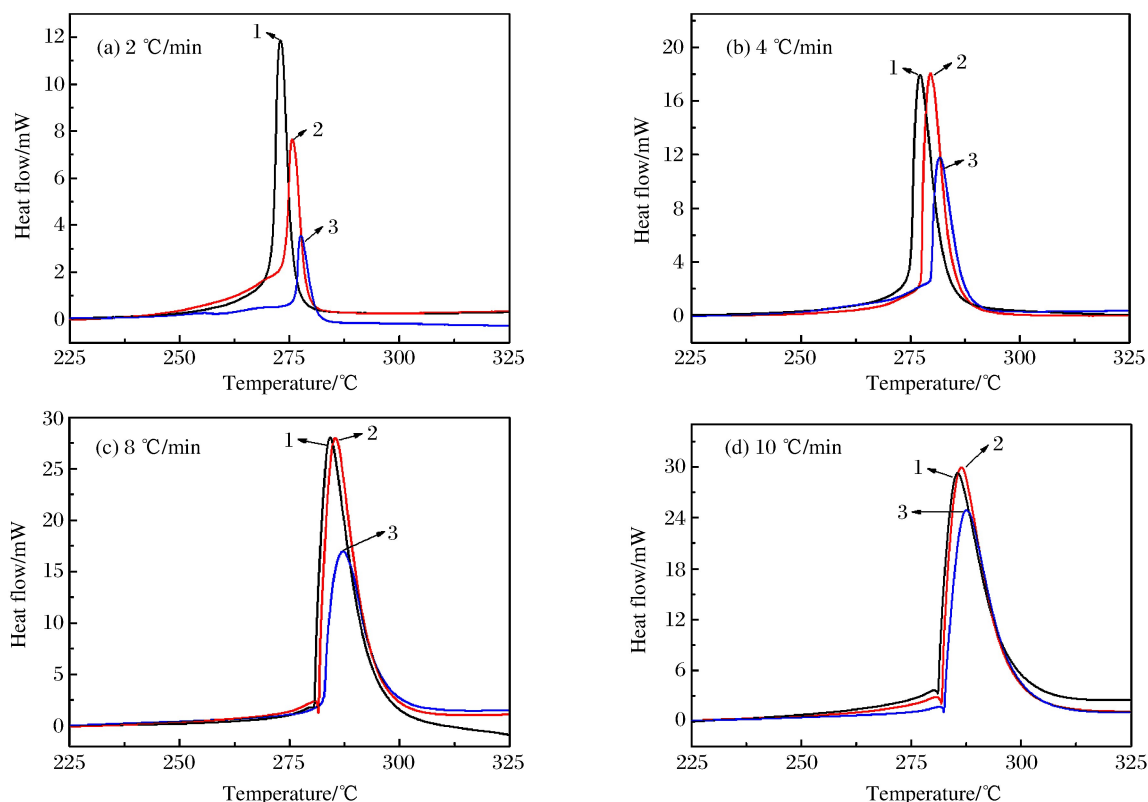


图7 3组样品在不同升温速率下的DSC曲线

Fig. 7 DSC results of 3 sets of samples at different heating rates

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \ln\left(\frac{RA}{E}\right) - \frac{E}{R} \frac{1}{T_p} \quad (2)$$

$$T_{pi} = T_{p0} + b\beta_i + c\beta_i^2 + d\beta_i^3 \quad i = 1, 2, 3 \quad (3)$$

$$T_b = \frac{E - \sqrt{E^2 - 4RET_{p0}}}{2R} \quad (4)$$

式中: β 表示升温速率, K/min; T_p 表示放热峰的峰值温度, K; E 表示表观活化能, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$; R 是理想气体常数, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; A 表示指前因子, s^{-1} ; T_{pi} 表示不同升温速率下峰值温度, K; T_{p0} 表示升温速率接近零时的峰值温度, K; b, c, d 表示常数; T_b 表示热爆炸临界温度, K。

表5 3组样品的动力学参数

Table 5 Kinetic parameters of 3 sets of samples

Sample	$E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\lg A$	r	$T_{p0}/^\circ\text{C}$	$T_b/^\circ\text{C}$
1	331.2	77.9	0.999 8	265.3	267.1
2	421.7	97.6	0.994 3	273.6	275.1
3	480.9	117.8	0.990 8	277.0	278.3

由 Kissinger 方法得到的数据可以看出,随着铝粉粒径的减小,温压炸药的活化能也随之减小,较之样品3,样品1和样品2的活化能降低了31.1%和12.3%。活化能表示了反应能垒的高度,活化能较小说明对温度更敏感,那么添加较小粒径铝粉的温压炸药其热安定性降低。根据文献[19-20]的结论可知,火药、炸药和火工药剂的 T_{p0} 值越高,其热安定性越好, T_{p0} 的计算结果见表5。可以发现,粒径最大的样品3比样品1和样品2的 T_{p0} 值分别提升了3.4和11.7 $^\circ\text{C}$,说明加入较大粒径铝粉的温压炸药其热安定性较好。由活化能和 T_{p0} 值这两种数值比较方法都得到相同的结论,说明结果是可信的。

4 结 论

(1) 铝粉粒径对温压炸药爆炸的能量特性有较大影响,通过对比实验发现,含铝粉粒径为 $3\ \mu\text{m}$ 的样品超压和冲量数值在各距离处均最大。

(2) 温压炸药的热安定性随着铝粉粒径的减小而降低,粒径最小的样品 1 的活化能和 T_{p0} 值较样品 2 和样品 3 分别降低了 21.5% 和 8.3 °C、31.1% 和 11.7 °C。

(3) 综合比较 3 组样品的能量输出特性与热安定性后发现,样品 2 的温压炸药在有限空间内既具有高超压的特点,也兼备了一定的热安定性,因此,该粒径范围内的铝粉可为优化温压炸药的配方提供参考依据。

参考文献:

- [1] AE W G. Aspects of thermobaric weaponry [J]. ADF Health, 2003, 4(4): 3-6.
- [2] 赵新颖,王伯良,李席,等. 温压炸药爆炸冲击波在爆炸堡内的传播规律 [J]. 含能材料, 2016, 24(3): 231-237.
ZHAO X Y, WANG B L, LI X, et al. Shockwave propagation characteristics of thermobaric explosive in an explosion chamber [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2016, 24(3): 231-237.
- [3] 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 P G, GUO W, WANG J L, et al. Energy releasing characteristics of aluminum powder in HMX-based explosives [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2015, 23(10): 989-993.
- [4] MURAVYEV N, FROLOV Y, PIVKINA A, et al. Influence of particle size and mixing technology on combustion of HMX/Al composition [J]. Propellants Explosives Pyrotechnics, 2010, 35(3): 226-232.
- [5] 李媛媛,南海. 半密闭条件下爆炸场的温度与压力测量 [J]. 火炸药学报, 2008, 31(1): 48-52.
LI Y Y, NAN H. Detonation field temperature and pressure test under semi-enclosed condition [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2008, 31(1): 48-52.
- [6] 李媛媛,王建灵,徐洪涛. Al-HMX 混合炸药爆炸场温度的实验研究 [J]. 含能材料, 2008, 16(3): 241-243.
LI Y Y, WANG J L, XU H T. Experimental study on blasting temperature of Al-HMX compound explosive [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2008, 16(3): 241-243.
- [7] 苗勤书,徐更光,王廷增. 铝粉粒度和形状对含铝炸药性能的影响 [J]. 火炸药学报, 2002, 25(3): 4-5.
MIAO Q S, XU G G, WANG T Z. Influence of aluminum particle size on energy output characteristics and thermal stability of emulsion explosive [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2002, 25(3): 4-5.
- [8] 段晓瑜,郭学永,焦清介,等. 铝粉粒度和铝氧比对含铝炸药在密闭空间内爆炸特性的影响 [J]. 含能材料, 2017, 6(5): 472-478.
DUAN X Y, GUO X Y, JIAO Q J, et al. Effect of aluminum size and content on explosive performance of aluminized explosives in confined space [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2017, 6(5): 472-478.
- [9] 赵凤起,陈沛,杨栋,等. 纳米金属粉对 RDX 热分解特性的影响 [J]. 南京理工大学学报, 2001, 25(4): 420-423.
ZHAO F Q, CHEN P, YANG D, et al. Effects of nanometer metal powders on thermal decomposition characteristics of RDX [J]. Journal of Nanjing University of Science and Technology, 2001, 25(4): 420-423.
- [10] 梁磊,王晶禹,董军. 纳米铝粉对硝铵炸药热分解催化性能的影响 [J]. 火炸药学报, 2009, 32(6): 75-78.
LIANG L, WANG J Y, DONG J. Effects of nano-Al powder on the thermal decomposition catalytic performance of nitroamine explosives [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2009, 32(6): 75-78.
- [11] ZHU Y L, HUANG H, REN H, et al. Influence of aluminum particle size on thermal decomposition of RDX [J]. Journal of Energetic Materials, 2013, 31(3): 178-191.
- [12] MEI X, JIAO Q, ZHU Y, et al. Thermal study of HNIW (CL-20) and mixtures containing aluminum powder [J]. Journal of Thermal Analysis & Calorimetry, 2014, 116(3): 1159-1163.

- [13] 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,1997,7(3):133-136.
XIA X G, BAI J S, LIN Q W, et al. A study on initiation mechanism of Al containing explosive [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 1997, 7(3): 133-136.
- [14] RAI A, PARK K, ZHOU L, et al. Understanding the mechanism of aluminum nanoparticle oxidation [J]. Combustion Theory and Modelling, 2006, 10(5): 843-859.
- [15] 李鸿宾,金朋刚,郭炜,等.炸药在密闭空间中爆炸超压测试与分析[J].科学技术与工程,2013,13(28):8448-8451.
LI H B, JIN P G, GUO W, et al. Overpressure test and analysis of TNT blast in confined chamber [J]. Science Technology and Engineering, 2013, 13(28): 8448-8451.
- [16] 裴明敬,胡华权,陈立强,等.铝粉在温压炸药爆炸过程中的响应分析[J].火炸药学报,2013,36(4):7-12.
PEI M J, HU H Q, CEHN L Q, et al. The behavior of aluminum powder in thermobaric explosive detonating [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2013, 36(4): 7-12.
- [17] 冯晓军,王晓峰,李媛媛,等.铝粉粒度和爆炸环境对含铝炸药爆炸能量的影响[J].火炸药学报,2013,36(6):24-27.
FENG X J, WANG X F, LI Y Y, et al. Effect of aluminum particle size and explosion atmosphere on the energy of explosion of aluminized explosive [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2013, 36(6): 24-27.
- [18] 黄亚峰,田轩,冯博,等.真空环境下铝粉粒度与形状对RDX基炸药爆炸场压力和温度的影响[J].含能材料,2016,24(2):144-148.
HUANG Y X, TIAN X, FENG B, et al. Effect of particle size and shape of aluminum powder on the explosion field pressure and temperature of RDX-based explosion in vacuum environment [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2016, 24(2): 144-148.
- [19] 龚悦,汪旭光,何杰,等.铝粉粒度对乳化炸药能量输出特性及热稳定性的影响[J].化工学报,2017,68(4):1721-1727.
GONG Y, WANG X G, HE J, et al. Influence of aluminum particle size on energy output characteristics and thermal stability of emulsion explosive [J]. Journal of Chemical Engineering, 2017, 68(4): 1721-1727.
- [20] LI H Q, AN C W, DU M Y, et al. Study on kinetic parameters of thermal decomposition reaction and thermal stability of 3,4-bis(3-nitrofurazan-4-yl) furoxan based on Kissinger method [J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2016, 39(3): 58-65.

Influence of Aluminum Particle Size on Explosion Performance and Thermal Stability of Thermobaric Explosive

WANG Mingye, HAN Zhiwei, LI Xi, WANG Boliang

(School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science
and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: In the present study we fabricated a thermobaric explosive with 3 kinds of aluminum powders (40 nm, 3 μm and 35 μm) to study the influence of the aluminum particle size on the explosive energy output of the thermobaric explosive in a confined space. We measured its shock wave pressure histories at 1.0 m, 1.2 m and 1.5 m of the explosion chamber, and obtained the overpressure and impulse values by analyzing the curves. We also studied the thermal decomposition of thermobaric explosives with different particle sizes of aluminum powder using the DSC. The results show that the aluminum particle size has a great influence on the explosion energy of the thermobaric explosive in a confined space, the overpressure of 2[#] sample with particle size of 3 μm is at least 6.0% and 10% higher than 1[#] and 3[#] sample at each distance, the thermal stability of the 3 samples reduces with the decrease of the aluminum particle size, the biggest falling range of the activation energy is 31.1%, and the maximum value of T_{p0} is reduced by 11.7 $^{\circ}\text{C}$.

Keywords: aluminum particle size; thermobaric explosive; explosion; energy; thermal stability