

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2013.05.003

含储氢合金炸药的能量研究^{*}

封雪松 徐洪涛 田 轩 冯晓军
西安近代化学研究所(陕西西安,710065)

[摘 要] 通过水下试验和空中爆炸试验研究了 RDX 基含储氢合金炸药的能量释放,并与含铝炸药进行比较。水下能量的研究发现,在金属粉质量分数为 30% 时,组分适当的含储氢合金炸药水下爆炸比气泡能和总能量高于相应含铝炸药,含 A-30、A-60 合金炸药的比气泡能分别比含铝炸药提高 9.3% 和 5.1%,总能量分别提高 7.0% 和 3.0%;空中爆炸研究发现,在相同爆心距处,含储氢合金炸药的爆炸冲击波压力和冲量与含铝炸药相当。试验结果表明:由于储氢合金中的氢元素能够通过燃烧放热和产生水蒸气并促进铝、硼金属的氧化,因此可以提高爆炸的总体能量输出。

[关键词] 炸药 储氢合金 水下爆炸 空中爆炸 爆炸能量

[分类号] TJ55 TQ560.7

引言

储氢合金燃烧剂是一类由金属氢化物和高含能金属(硼、铝等)组成的、通过特定方法复合而成的具有特定空间结构的新型燃烧剂^[1-2],其基本原理是:储氢合金在氧化环境中加热到氢的释放温度后,合金中的氢释放并燃烧,产生热量和水蒸气,并进而引燃硼铝合金粉,发生剧烈的金属放热反应,释放出更多的热量,起到类似金属氢化物的作用。目前,国内外储氢合金在炸药中的应用研究成果方面的报道很少。

在炸药爆轰过程中,铝、硼等金属粉由于表面氧化膜的阻碍作用,难以完全氧化,降低了能量释放;硼粉自身的高能量尤其受氧化层的影响而难以释放。在爆轰产生的高温环境下,能否利用氢被氧化释放出的热量和水蒸气来蒸发和消除金属表面的氧化层,进而改善硼、铝金属粉的氧化和能量释放,成为本文的研究重点。

本文选择铝镁硼体系储氢合金燃烧剂和镁硼体系储氢合金燃烧剂,在典型炸药体系中应用,通过不同环境下的爆轰试验,研究含储氢合金炸药的能量输出规律。

1 试验部分

1.1 材料及试验样品制备

1.1.1 试剂和材料

- 1) 黑索今:GJB296A—1995,100 μm (D_{50});
- 2) 铝粉:活性 98.9%,GJB1738—1995 FLQT,

- 4.5~5.5 μm (D_{50});
- 3) 储氢合金粉:4.28 μm (D_{50});
- 4) 硼粉:0.12 μm (D_{50});石蜡:GB446—1993;
- 5) EVA 粘结剂(乙烯—醋酸乙烯共聚物);
- 6) 石油醚:化学纯。

1.1.2 试验样品

在 RDX 质量分数为 65%、储氢合金质量分数为 30%、石蜡和 EVA 粘结剂质量分数为 5% 的组分配比下,用直接混合工艺将粘结剂溶液与炸药和金属粉机械捏合,使用 20 目筛网造粒后干燥筛分,分别制备了含储氢合金的炸药样品,并且与含铝炸药、含铝硼炸药进行了对比。铝镁硼体系储氢合金燃烧剂和镁硼体系储氢合金燃烧剂的化学组成如表 1 所示。

表 1 几种铝硼、镁硼储氢合金燃烧剂的化学组成
Tab.1 Chemical compositions of several hydrogen storage alloys

| 元素 | 质量分数/% | | | | | |
|------|--------|-------------------|-------|-------|------|------|
| | Mg | Ni | B | Al | H | O |
| A-30 | 12.40 | 1.33 | 12.40 | 70.83 | 1.10 | 1.10 |
| A-50 | 23.40 | 1.66 [*] | 21.60 | 49.64 | 1.90 | 1.80 |
| A-60 | 57.97 | 2.50 [*] | 33.60 | — | 4.30 | 0.98 |

注: * 为 Fe 的质量分数。

1.2 试验仪器和设备

含储氢合金炸药作为典型的非理想炸药,爆炸能量的释放与装药尺寸和药量有直接的关系,装药

^{*} 收稿日期: 2013-04-01
作者简介: 封雪松(1973~),女,副研究员,主要从事爆轰化学研究。E-mail:105222272@qq.com

尺寸和药量太小,则不能爆轰或不能完全爆轰,影响测定结果,因此主要采用大水池水下爆炸和自由场空中爆炸的测试方法来研究较大尺寸含储氢合金炸药的能

1.2.1 水下爆炸试验仪器

传感器:PCB138A 型电气石水下激波传感器,量程 0 ~ 69MPa。

传感器数量:4 只。在试样两边各布放 2 只,测定水下距爆心不同距离处的冲击波峰值压力和气泡周期。

试验时大气压:92kPa。试验布局示意图见图 1。大水池深度 9.5m,直径 12.0m,试样和传感器入水深度为 6.3m,水下激波传感器距爆心的水平距离为 1.2m、1.8m。在大水池的深度和直径下,可以消除 Ø50mm 药柱的边界效应。

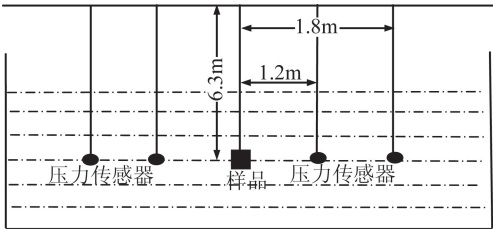


图 1 大水池水下试验布局

Fig. 1 Layout of under-water explosion in big-pool

1.2.2 空中爆炸试验仪器

采用 PCB137A 自由场传感器和 Kistler 壁面压力传感器分别进行空中爆炸入射波压力和反射波压力测量。试验布局示意图见图 2,测定距爆心不同距离处的冲击波超压和冲量。

炸高 1.5m,自由场压力传感器的安装高度为 1.5m。壁面压力传感器和自由场压力传感器距装药的

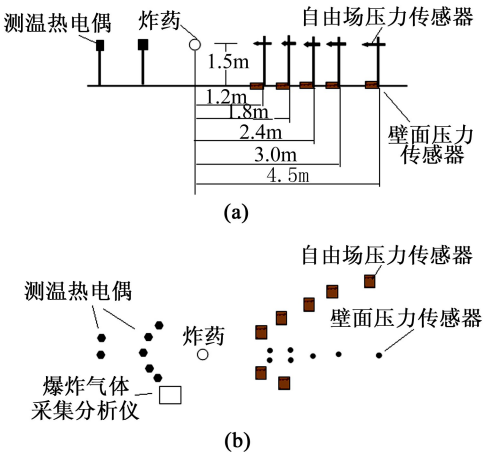
2 试验原理及方法

2.1 水下爆炸

表 2 RDX 基含储氢合金炸药大水池水下爆炸能量

Tab. 2 Underwater explosion energy of RDX based hydrogen storage alloy-containing explosive in big-pool

| 样品编号 | 金属粉质量分数/ % | | 比冲能 E_s / (MJ · kg ⁻¹) | 比气泡能 E_b / (MJ · kg ⁻¹) | $E_s + E_b$ / (MJ · kg ⁻¹) | 总能量增加 / % |
|------|---------------|----|---|--|---|--------------|
| 1 | Al | 30 | 1.33 | 4.72 | 6.05 | 0 |
| 2 | A-30 | 30 | 1.32 | 5.16 | 6.48 | 7.0 |
| 3 | A-50 | 30 | 1.27 | 4.67 | 5.94 | -2.0 |
| 4 | A-60 | 30 | 1.29 | 4.96 | 6.25 | 3.0 |
| 5 | Al | 15 | 1.22 | 4.40 | 5.62 | -7.0 |
| | B | 15 | | | | |



(a) 正视图; (b) 俯视图

图 2 空中爆炸试验布局图

Fig. 2 Layout of air-explosion test

水下爆炸试验就是通过测定炸药在水中爆炸产生的冲击波能和气泡能,从而求出炸药的做功能力^[3-5]。水下爆炸试验方法理论上比较严格,测量结果重复性好。

2.2 空中爆炸

金属化炸药爆炸后爆轰产物迅速膨胀,并与所含金属粉反应,在周围空气中产生较高的冲击波压力。在冲击波传播的作用条件下,爆炸邻近区域的压力迅速上升,形成压力梯度。经过压力传感器时可产生不同的压力数值,利用压力随时间的变化曲线,获得测试样品的超压和冲量值。

3 结果与讨论

3.1 水下爆炸性能测试

由于含储氢合金炸药的爆轰临界直径较大,在配方主炸药和粘结剂不变的情况下,改变储氢合金粉种类,在大水池进行了大尺寸(Ø50mm)含 A-30、A-50、A-60 储氢合金炸药的水下能量测试,每发药量 180 ~ 200g,并与含铝硼混合金属粉的配方进行能量比较。

水下爆炸能量测试数据见表2。表2中总能量增

加是指与含铝炸药能量的比较。表 2 结果表明,随着储氢合金 A-30、A-50、A-60 中硼粉质量分数不断增加,铝粉质量分数不断减少,含 A-30、A-60 配方的水下总能量高于含单纯铝粉的配方;不含氢元素的铝硼机械混合粉配方的水下总能量最低。说明氢、硼、铝 3 种元素以一定比例制备合金,能够相互促进氧化,提高炸药的总体能量释放。

由表 2 可见,金属粉质量分数为 30% 时,含 A-30、A-60 合金炸药的比气泡能分别比含铝炸药提高 9.3% 和 5.1%,总能量分别提高 7.0% 和 3.0% (能量差值与含铝炸药能量之比)。由于铝粉的反应速率高于硼粉,与含单纯铝粉的配方相比,随着含储氢合金配方中铝粉质量分数降低,水下爆炸的比冲能呈下降趋势。

由于硼粉的质量热值显著高于铝粉,随着含储氢合金配方中硼粉质量分数提高,水下爆炸的比气泡能呈现一定的上升趋势;但是由于单位质量硼粉的耗氧量远高于铝粉,在氢质量分数较高的环境下,仍有可能因严重负氧而使气泡能出现下降,如 A-50 合金。因此,在设计储氢合金时,应根据配方主炸药的含氧量、合金的耗氧量、合金氧化释放的能量、合金的氢含量,调节合金中铝、硼、氢元素的比例,使配方最终实现较高的能量释放。表 3 为含 30% 储氢合金炸药配方的氧值计算。

表 3 含 30% 储氢合金炸药配方的氧值计算

| Tab. 3 Oxygen value calculation of RDX-based explosive containing 30% hydrogen storage alloy | | | | |
|--|---|---|---|--|
| 金属粉质量分数/% | 配方理论供氧量 $\times 10^2$ /(mol · g ⁻¹) | 配方金属耗氧量 $\times 10^2$ /(mol · g ⁻¹) | 供氧量与耗氧量差值 $\times 10^2$ /(mol · g ⁻¹) | |
| Al 30 | 1.76 | 1.67 | 0.09 | |
| A-30 30 | 1.76 | 1.84 | -0.08 | |
| A-50 30 | 1.76 | 2.00 | -0.24 | |
| A-60 30 | 1.76 | 2.10 | -0.34 | |

3.2 空中爆炸性能测试

试验样品采用大尺寸 (Ø50mm) 含 A-50、A-60 的储氢合金炸药,金属粉质量分数为 30%,每发样品药量为 (1.00 ± 0.05) kg。

装药爆炸后,周围介质形成冲击波的超压及冲量是评定炸药爆破杀伤效应大小的重要指标,空中爆炸试验作用在目标上的全部载荷可由超压峰值和总冲量两个参数表示^[6]。由图 3、图 4 空中爆炸超压和冲量测试可见,与含铝炸药相比,含储氢合金炸药的空爆冲击波超压和冲量与含铝炸药相当或稍

高,未产生明显优势。

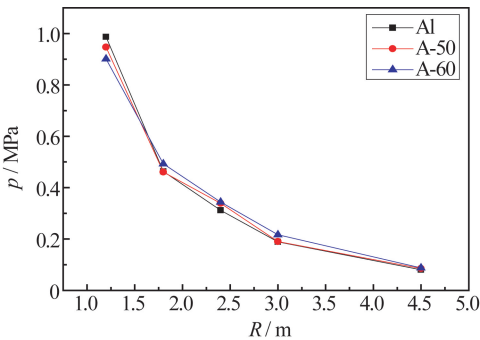


图 3 金属粉质量分数 30% 时峰值超压 p 与距离 R 的关系

Fig. 3 Relation between p and R of explosive containing 30% metal powder

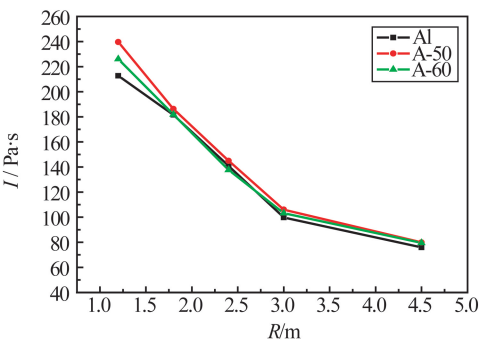


图 4 金属粉质量分数 30% 时炸药冲量 I 与距离 R 的关系

Fig. 4 Relation between I and R of explosive containing 30% metal powder

对金属化炸药来说,当金属粉二次反应的速度较高时,释放出的能量才可以参与完成爆炸,并能够较长时间地维持反应进行,增强在空气介质形成冲击波的超压和冲量值^[6]。含储氢合金炸药与含铝炸药的反应活性和反应速率不同。已经有研究发现,由于硼粉释放的能量不足以对前沿冲击波有贡献,使含单纯硼粉的炸药不能提高其超压和冲量^[7];由于储氢合金中含有多种金属,包括铝、镁、硼等,使含储氢合金炸药的二次反应速率和有机燃烧反应速率低于含铝炸药,所具有的潜能很难在较短时间内释放出来,为空气冲击波的超压做出贡献,造成含储氢合金炸药的冲击波超压值没有明显优势。而氢元素参与反应加快了铝、硼颗粒表面氧化层的去除,提高总体的能量释放,这一部分能量有可能补充至空气冲击波中,使冲击波的衰减得到延缓,正压作用时间得到延长,这一点可以从空中爆炸冲量测试结果中得以证实。

由于储氢合金的总体氧化燃烧速度慢,能量释放速率低于铝粉,使得爆轰反应发展时间长,而爆轰

释放的能量只能在与冲击波共同运动时,部分对冲击波能量作出贡献,因此,含储氢合金炸药爆轰的空气冲击波超压和冲量作用无明显优势。

图 3、图 4 和表 4 中数据显示,金属粉质量分数为 30% 时,含 A-50、A-60 炸药的超压和冲量值比含铝炸药的略高或相当,正压作用时间前者比后者同样稍有提高或相当。

表 4 含 30% 储氢合金炸药的空中爆炸
正压作用时间

Tab. 4 Positive-pressure duration of explosive containing 30% hydrogen storage alloy

| 传感器距爆 心距离/m | 金属粉质量分数为 30% | | | |
|----------------|--------------|---------|---------|---------|
| | Al/ms | A-50/ms | A-60/ms | B-Al/ms |
| 1.2 | 1.0 | 0.8 | 0.8 | 0.8 |
| 1.8 | 1.2 | 1.4 | 1.3 | 1.4 |
| 2.4 | 1.3 | 1.2 | 1.2 | 1.4 |
| 3.0 | 1.5 | 1.8 | 1.7 | 1.7 |
| 4.5 | 3.1 | 3.2 | 3.2 | 3.3 |

3.3 分析与讨论

水下爆炸的总膨胀功是由近距离作用的冲击波能、远距离作用的气泡能和加热水消耗的能量组成;水下爆炸的总能量(总膨胀功)接近炸药的爆热^[8-12]。

与含铝炸药相比,含储氢合金炸药的能量具有一定优势,是由于炸药爆轰时氢气、镁等易燃物质首先发生氧化反应,释放能量,造成高温环境。随后铝、硼在此高温环境下,与剩余氧和氢气氧化产生的水蒸气进行氧化反应释放出较高能量。依据此反应机理,在 RDX 质量分数为 65%、储氢合金质量分数为 30%、粘结剂质量分数为 5% 时,100g 试样在理想状况下,炸药中所含的氧除用于氧化金属铝、镁外,全部用于硼的氧化。对含不同储氢合金的炸药能量进行了理论计算,结果列于表 5。

表 5 含储氢合金炸药能量的理论计算

Tab. 5 Theoretical calculation of energy value of explosive containing hydrogen storage alloy

| 合金种类 | 爆炸反应方程式 | 计算爆热 $Q_v \times 10^2 / (\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1})$ |
|------|---|--|
| A-30 | $0.293\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_6 + 0.16\text{Mg} + 0.34\text{B} + 0.79\text{Al} + 0.33\text{H} = 0.16\text{MgO} + 0.395\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.165\text{H}_2 + 0.138\text{B}_2\text{O}_3 + 0.065\text{B} + 0.879\text{C} + 0.879\text{N}_2$ | 953.8 |
| A-50 | $0.293\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_6 + 0.29\text{Mg} + 0.59\text{B} + 0.55\text{Al} + 0.57\text{H} = 0.29\text{MgO} + 0.28\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.29\text{H}_2 + 0.21\text{B}_2\text{O}_3 + 0.17\text{B} + 0.879\text{C} + 0.879\text{N}_2$ | 931.5 |
| A-60 | $0.293\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_6 + 0.725\text{Mg} + 0.96\text{B} + 1.29\text{H} = 0.725\text{MgO} + 0.65\text{H}_2 + 0.34\text{B}_2\text{O}_3 + 0.28\text{B} + 0.879\text{C} + 0.879\text{N}_2$ | 902.2 |

随着 A-30、A-50 和 A-60 合金中硼质量分数不断提高,计算爆热值不断降低,爆热的理论计算结果与水下试验的测试结果的高低顺序大部分相符。A-60 合金由于不含金属铝,提高了耗氧量较低的镁粉质量分数,同时提高了硼和氢的质量分数,水下能量测试值偏高,高于预估的爆热范围。

分析能量的测试和计算结果,可以认为在炸药爆轰过程中,基本遵循活泼金属镁和氢气首先氧化放热,随后铝、硼在高温环境中开始氧化的反应顺序;但在随后的反应中,并不是活泼金属反应完全后,铝粉和硼粉才开始反应,而是在活泼金属燃烧产生的高温环境下,铝粉和硼粉与活泼金属同时发生氧化和燃烧并相互竞争;在 A-60 合金中镁粉易燃且放热速度快于铝粉,同时耗氧量增加,在竞争反应中,可能造成更多的铝粉和硼粉氧化放热;同时 A-60 合金中氢质量分数远高于其它合金,这应是 A-60 合金水下能量偏高的原因。

在含储氢合金配方中,由于氢被氧化释放出较高能量,同时生成水蒸气,二者均有利于铝、硼的氧化;前者提供了高温环境,有利于铝粉和硼粉表面氧化层的蒸发;后者能够与铝粉、硼粉表面的氧化层反应,并有利于氧化层的移除和金属粉继续发生氧化。

根据上述分析,含储氢合金炸药之所以产生高能量,是铝硼合金与氢共同作用的结果。根据氧平衡的计算,储氢合金中铝粉、硼粉与氢应有合适的配比,既有助于硼粉的氧化,同时能够改善爆容。

4 结论

1) 水下爆炸试验结果表明,与典型含铝炸药相比,含 A-30、A-60 合金的炸药比气泡能分别比含铝炸药提高 9.3% 和 5.1%,总能量分别提高 7.0% 和 3.0% ;

2) 在硼粉、铝粉制成的合金中加入氢气,合金中铝、硼、氢比例适当,能够获得高于含铝炸药的水

下做功能力,含储氢合金炸药适于在水下密实介质中应用,产生较高的水下比气泡能。

3) 空中爆炸试验结果表明,由于含储氢合金炸药爆炸的总体反应速率低于含铝炸药,空中爆炸超压和冲量无明显增高,仅能产生较长的反应持续时间。

4) 在热值较高的合金中引入氢元素,氢被氧化产生的高温环境和水蒸气能够促进铝、硼金属的氧化和燃烧,提高反应速率和反应完全性,促进含储氢合金炸药的总体能量释放。

参 考 文 献

- [1] 张同来,张建国,杨利,等. 储氢材料及其在含能材料中的应用[J]. 含能材料,2004,12(增刊):663-668.
Zhang Tonglai, Zhang Jianguo, Yang Li, et al. Hydrogen storage materials and their applications in energetic materials[J]. Chinese Journal of Energetic materials, 2004, 12 (Sup.): 663-668.
- [2] 郑元庆,余守志,彭亦如,等. 储氢合金的开发与研究进展[J]. 河南科学,1998,16(4):422-428.
Zheng Yuanqing, Yu Shouzh, Peng Yiru, et al. Advances in research and development of hydrogen storage alloys [J]. He'nan Science, 1998, 16(4): 422-428.
- [3] Bocksteiner G. Evaluation of underwater explosive performance of PBXW-115 (AUST) [R]. DTIC Document, 1996.
- [4] Bjarnholt G, Holmberg R. Explosive expansion works in underwater detonation[C]//Proceedings of 6th Symposium on detonation. San Diego, 1976:540-550.
- [5] Bjarnholt G. Suggestions on standards for measurement and data evaluation in the underwater explosion test[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 1980: 67-74.
- [6] 裴明敬,毛根旺,郑开伟,等. 含硼温压型燃料的爆炸性能[J]. 火炸药学报,2006,29(4):1-5.
Pei Mingjing, Mao Genwang, Zheng Kaiwei, et al. Explosive

sion performance of thermobaric fuel containing boron [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2006, 29(4):1-5.

- [7] 孙业斌,惠君明,曹欣茂. 军用混合炸药[M],北京:兵器工业出版社,1995.
- [8] 周俊祥,于国辉,李澎,等. RDX/Al 含铝炸药水下爆炸试验研究[J]. 爆破,2005,22(2):4-6.
Zhou Junxiang, Yu guohui, Li Peng, et al. Experimental study of the aluminized explosive RDX/Al explosion under water[J]. Blasting, 2005, 22(2): 4-6.
- [9] 周霖,徐少辉,徐更光. 炸药水下爆炸能量输出特性研究[J]. 兵工学报,2006,27(2):235-238.
Zhou Lin, Xu Shaohui, Xu Gengguang. Research on energy output characteristics for under water explosion of explosives[J]. Acta Armamentarii, 2006, 27(2): 235-238.
- [10] 周霖,徐更光. 含铝炸药水中爆炸能量输出结构[J]. 火炸药学报,2003,26(1):30-32.
Zhou Lin, Xu Gengguang. Composition of energy output for under water explosion of explosives containing aluminum [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2003, 26(1): 30-32.
- [11] 史锐,徐更光,刘德润,等. 炸药爆炸能量的水中测试与分析[J]. 火炸药学报,2008,31(4):1-5.
Shi Rui, Xu Gengguang, Liu Derun, et al. Underwater test and analysis for explosion energy of explosives [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2008, 31(4): 1-5.
- [12] 王振雄,顾文彬,秦入平,等. 水下深孔爆破间隔装药起爆时差影响的数值模拟[J]. 爆破器材,2012,41(3):8-11,15.
Wang Zhenxiong, Gu Wenbin, Qin Ruping, et al. Numerical simulation of the effect of initiation time difference on underwater deep-hole compartment blasting[J]. Explosive Materials, 2012, 41(3): 8-11, 15.

Energy Research of Explosive Containing Hydrogen Storage Alloy

FENG Xuesong, XU Hongtao, TIAN Xuan, FENG Xiaojun

Xi'an Modern Chemistry Research Institute (Shaanxi Xi'an, 710065)

[ABSTRACT] The explosion energy of RDX-based explosive containing hydrogen storage alloy was studied by underwater explosion and air blast in comparison with that of aluminum-containing explosive. It was found that the hydrogen storage alloy-containing explosive with appropriate ingredient had higher underwater explosion energy than aluminum-containing explosive when the content of metal was 30%. The explosives containing A-30 and A-60 increased by 9.3% and 5.8% in the bubble-energy, and by 7.0% and 3.0% in the total-energy, respectively. The air blast test demonstrates that the overpressure of shockwave of hydrogen storage alloy-containing explosive has no apparent advantage over aluminum-containing explosive at the same measuring point. Experiment results indicate that hydrogen element can improve the oxidation of aluminum and boron by releasing heat and steam, and hence increase the overall energy output.

[KEY WORDS] explosive, hydrogen storage alloy, underwater explosion, air blast, explosion energy