

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2022.04.004

硼粉型含能微囊乳化炸药的制备及其爆轰性能研究*

张蓓蓓^{①②} 姚雨乐^② 王浩^② 程扬帆^① 汪泉^② 沈兆武^③

①安徽理工大学深部煤矿采动响应与灾害防控国家重点实验室(安徽淮南,232001)

②安徽理工大学化学工程学院(安徽淮南,232001)

③中国科学技术大学工程科学学院(安徽合肥,230027)

[摘 要] 针对传统乳化炸药高能敏感问题,采用悬浮聚合法设计了一种利用聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)包覆硼粉的含能微囊。利用该硼粉型含能微囊作为添加剂制备了乳化炸药。通过激光粒度分析仪和扫描电镜,对硼粉型含能微囊的微观结构进行了表征;利用同步热分析仪、爆热弹和空中爆炸测试系统,研究了硼粉型含能微囊对乳化炸药热稳定性、爆热以及冲击波参数的影响。实验结果表明:硼粉能够提高乳化炸药的冲击波特征参数和爆热,其中,冲击波峰值压力和爆热分别提高了 29% 和 42% 以上;而微囊包覆技术可以增加含硼乳化炸药的初始分解温度和活化能,改善其热稳定性。利用微囊包覆含能添加剂的方法,可以在不影响乳化炸药安全性的前提下提高其做功能力,改善工程爆破和爆炸加工效果,为研制安全高能乳化炸药提供了新的思路。

[关键词] 乳化炸药;敏化剂;含能微囊;硼粉;高威力

[分类号] TJ55; O389

Preparation and Detonation Performances of Emulsion Explosive Containing Boron Powder Energetic Microcapsules

ZHANG Beibei^{①②}, YAO Yule^②, WANG Hao^②, CHENG Yangfan^①, WANG Quan^②, SHEN Zhaowu^③

①State Key Laboratory of Mining Response and Disaster Prevention and Control in Deep Coal Mines, Anhui University of Science and Technology (Anhui Huainan, 232001)

②School of Chemical Engineering, Anhui University of Science and Technology (Anhui Huainan, 232001)

③School of Engineering Science, University of Science and Technology of China (Anhui Hefei, 230027)

[ABSTRACT] Aiming at the high energy sensitivity of conventional emulsion explosives, a kind of energetic microcapsule using polymethyl methacrylate to encapsulate boron powders was designed by suspension polymerization method. A kind of emulsion explosive containing boron powder energetic microcapsules was prepared. Microstructures of boron powder energetic microcapsules were characterized by a laser particle size analyzer and a scanning electron microscopy. Effects of boron powder energetic microcapsule on thermal stability, detonation heat, and shock wave parameters of emulsion explosives were investigated using a simultaneous thermal analyzer, a detonation heat bomb and an air blast testing system, respectively. Experimental results show that boron powder could improve the shock wave characteristic parameters and detonation heat of emulsion explosives, and the peak shock wave pressure and detonation heat increase by more than 29% and 42%, respectively. Furthermore, the microcapsule coating technology would significantly increase the initial decomposition temperature and the activation energy of emulsion explosive containing boron powders, and improve the thermal stability. The method of using microcapsules to encapsulate energetic additives can improve the working capacity of emulsion explosive without affecting its safety, and improve the outcomes of engineering blasting and explosive processing, which provides a new idea for the development of safe high-energy emulsion explosives.

[KEYWORDS] emulsion explosive; sensitizer; energetic microcapsule; boron powder; high power

* 收稿日期:2022-03-22

基金项目:国家自然科学基金面上项目(11972046);安徽省自然科学基金优秀项目(2108085Y02);安徽省高校自然科学基金重大项目(KJ2020ZD30);安徽省高校骨干领军人才项目(ZY7092102);安徽理工大学研究生创新基金(2021CX2092)。

第一作者:张蓓蓓(1998-),女,硕士研究生,主要从事含能材料的实验和数值模拟研究。E-mail:664509656@qq.com

通信作者:程扬帆(1987-),男,博士,副教授,博导,主要从事民用爆破器材的爆轰性能和安全性研究。E-mail:cyf518@mail.ustc.edu.cn

引言

作为一种高能粉末,硼粉具有较高的燃烧热(58 mJ/kg),被广泛应用于固体推进剂和炸药等领域,显著改善了含能材料的能量输出特性^[1]。Wang 等^[2]在燃料中用硼粉或氢化镁 MgH_2 代替 30% (质量分数) 的铝粉,有效提高了混合物的爆炸效应。杨洪涛等^[3]通过在 HTPB/AP 固体推进剂中添加硼复合添加剂,使推进剂的燃烧性能得到显著改善。刘厅等^[4]研究发现,加入硼粉后, Mg/PTFE 富燃料推进剂的燃烧性能得到明显改善,且当硼粉质量分数为 15% 时,该推进剂的线性燃速和质量燃速均达到最高。黄亚峰等^[5]发现,在 RDX 基炸药中添加硼粉能够提高炸药的爆热,且当硼粉质量分数为 20% 时,爆热达到最大值 7 162 kJ/kg。Chen 等^[6]对比研究了 TNT 和两种含铝炸药 (RDX/Al/AP 和 RDX/Al/B/AP) 的冲击波超压以及产生爆炸火球的表面温度与尺寸,结果发现:在含铝炸药中加入硼粉,可以有效提高炸药的比冲、提高爆炸场温度、延长高温持续时间。Xu 等^[7]研究了铝粉和硼粉的燃烧热以及铝粉和硼粉在金属化炸药水下爆炸中的应用,结果表明:当硼粉质量分数为 10% 时,金属化炸药的总有效能高达 6.821 mJ/kg,比 RDX/Al/AP 炸药的总能量高 3.4%,是 TNT 的 2.1 倍。为了提高乳化炸药的做功能力,改善其工程爆破效果,研究人员尝试向乳化炸药中添加硼粉。然而, Yao 等^[8]研究发现,当硼粉作为高能添加剂加入到乳化炸药后,会使乳化炸药发生破乳,显著降低了乳化炸药的安全性和爆炸威力。

而采用钝感材料对高能添加剂进行包覆处理,可提高含能添加剂的稳定性及其与炸药的相容性。传统的包覆方法主要有球磨包覆法、结晶包覆法、喷雾干燥包覆法、凝胶-溶胶法和原位聚合包覆法^[9]。Ding 等^[10]用石蜡和聚酯碳酸脂对 $LiBH_4$ 进行包覆,在提高 $LiBH_4$ 稳定性的前提下不会降低其反应活性。Cheng 等^[9]采用凝胶-溶胶法对 MgH_2 进行了石蜡包覆后, MgH_2 具有较好的包覆效果和稳定性。然而,在提高含能添加剂稳定性的同时,传统包覆方法也存在着包覆均匀性差和包覆膜强度低等问题。为此, Liu 等^[11]采用悬浮聚合-热膨胀法,利用聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 微囊包覆含能添加剂,包覆效果和爆轰性能显著优于传统的石蜡和硬脂酸包覆方法。

利用悬浮聚合法制备出硼粉型含能微囊,实现

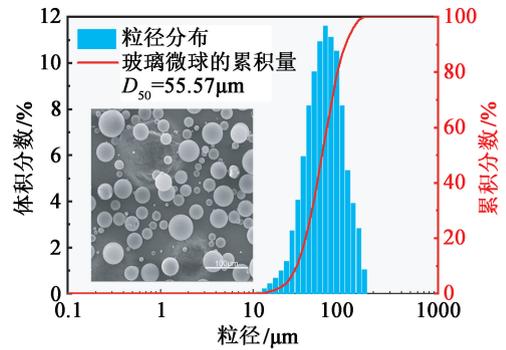
对硼粉的有效封装。通过爆热测量实验、热分析实验和空中爆炸实验,研究硼粉型含能微囊对乳化炸药爆轰性能和热安全性的影响。

1 实验部分

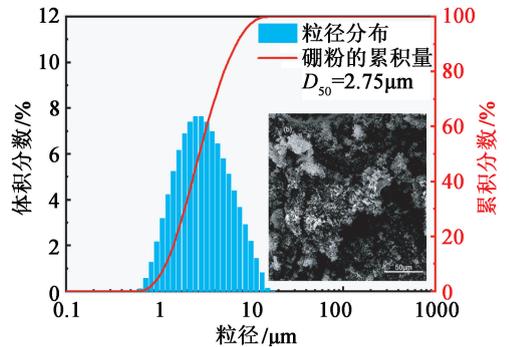
1.1 实验材料

玻璃微球 (GMs, 商业级, 美国 3M 公司), 去离子水 (实验室自制)。硼粉 (B, 纯度 99%, 粒径 10 ~ 20 μm), 石蜡 (分析纯), 甲基丙烯酸甲酯 (MMA, 分析纯, 纯度 99%), 偶氮二异丁氰 (AIBN, 纯度 98%), 戊烷 (纯度 99%), 乙二醇二甲基丙烯酸酯 (EGDMA, 纯度 98%), 氢氧化钠 (NaOH, 分析纯), 六水氯化镁 ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$, 分析纯), 十二烷基硫酸钠 (SDS, 化学纯, 纯度 98%), 均购于麦克林试剂有限公司。

玻璃微球和硼粉的粒径分布如图 1 所示。



(a) 玻璃微球



(b) 硼粉

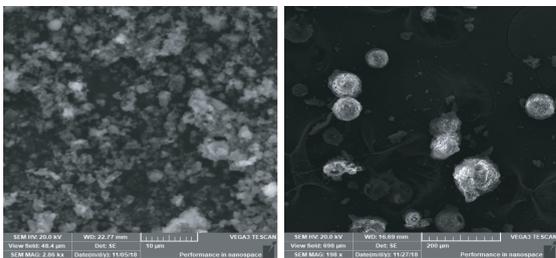
图 1 粒径分布图

Fig. 1 Distribution of particle sizes

1.2 硼粉型含能微囊的制备

采用改进的悬浮聚合法将硼粉封装于 PMMA 微囊中,具体包覆过程如下:首先,将 4.5 g $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 、1.5 g NaOH 分别溶解于 50 g 去离子水中;再将配好的 NaOH 溶液和 $MgCl_2$ 溶液混合,形成稳定

剂;然后,向混合稳定剂中加入 0.7 g 1% (质量分数)的 SDS 溶液,形成水相;同时,将 20 g 单体 MMA、0.36 g 引发剂 AIBN、0.04 g 交联剂 EGDMA 和 8 g 膨胀剂戊烷混合溶解,形成油相。另外,在油相中加入 $m(\text{MMA}) : m(\text{B}) = 1 : 2$ 的硼粉作为芯材。将油相倒入水相,以 1 000 r/m 均匀溶化 0.5 min,获得稳定的水包油 (O/W) 型乳液,其中,油滴中含有硼颗粒。将悬浮溶液注入高压反应釜,并向其充入 0.5 MPa 的氮气;在一定的搅拌速度下缓慢升温至 75 °C,聚合 5 h。聚合完成后,分别用稀盐酸和去离子水重复洗涤微胶囊,30 °C 真空干燥 24 h,最后得到聚合物 PMMA 微囊包覆的硼粉。硼粉微囊包覆前、后的微观结构如图 2 所示。



(a) 未包覆 (b) 微囊包覆
图 2 硼粉的微观结构

Fig. 2 Micro-structures of boron powder

1.3 乳化炸药样品制备

乳化基质的密度为 1.42 g/cm³,配方见表 1。

表 1 乳化基质的配方

Tab. 1 Formulation of the emulsion matrix

组分	NH ₄ NO ₃	NaNO ₃	石蜡	轻柴油	Span80	H ₂ O
质量分数	75	10	4	1	2	8

乳化炸药的主要成分是乳化基质和敏化剂,敏化剂在乳化炸药中的作用是提供热点结构,实验使用的敏化剂是玻璃微球 (GMs)。为了研究硼粉型微囊对乳化炸药爆轰性能和安全性的影响,分别制备了 3 种乳化炸药样品:A,空白 (未添加硼粉);B,添加未包覆的硼粉;C,添加微囊包覆的硼粉。乳化炸药配方如表 2 所示。

2 爆轰性能测试

2.1 空中爆炸实验

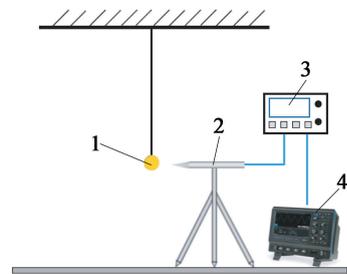
空中爆炸实验可以测量冲击波超压、冲击波衰减时间、比冲量和冲击波能等参数,用于表征乳化炸药的做功能力。由于硼粉型炸药具有爆热高和冲击

表 2 乳化炸药样品的配方 (质量分数)

Tab. 2 Formulations of emulsion explosive samples (mass fraction)

乳化炸药样品	乳化基质	玻璃微球	硼粉	微囊包覆硼粉
A	92	8	0	0
B	76	8	16	0
C	76	8	0	16

波作用时间长等特点,在爆炸加工领域具有良好的应用前景^[8],研究其空中爆炸特性对冲击波的次生灾害防治具有重要意义。本研究中的爆炸实验数据由 PCB 压电式压力传感器采集,经恒流源转换后,由 HDO403A 数字储存示波器记录,测试系统如图 3 所示。实验中,每组乳化炸药样品测试 3 次以上,并取有效数据的平均值。



1 - 乳化炸药;2 - 压力传感器;3 - 恒流源;4 示波器。

图 3 空中爆炸实验测试系统

Fig. 3 Test system of air blast experiment

乳化炸药空中爆炸冲击波超压为^[12]

$$p = p_m \left(1 - \frac{t}{t_+}\right) e^{-\frac{\alpha t}{t_+}} \quad (1)$$

式中: p 为冲击波超压; p_m 为峰值压力; t 为时间; t_+ 为正压持续时间; α 为冲击波波形系数。

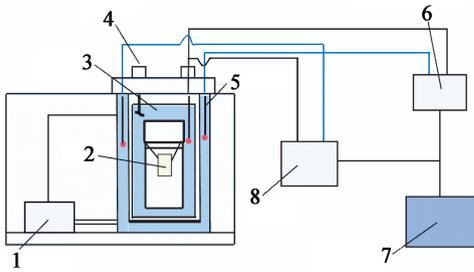
此外,对冲击波超压曲线进行线性拟合,并利用拟合直线的斜率计算出各组乳化炸药样品的正压持续时间。然后,利用式(2)计算得到相应的正相冲量^[12]:

$$I_+ = \int_0^{t_+} p dt = p_m t_+ \left[\frac{1}{\alpha} - \frac{1}{\alpha^2} (1 - e^{-\alpha}) \right] \quad (2)$$

2.2 爆热实验

采用大型爆热弹 (100 g TNT 当量,西安近代化学研究所研制)对 3 组乳化炸药样品的爆热进行了测量。爆热装置结构如图 4 所示。爆热测量实验步骤如下:首先,将制备好的 20 g 乳化炸药样品放入陶瓷坩埚中,并准备 16.5 L 蒸馏水作为测温介质;在加入测试系统前,控制蒸馏水的温度高于室温约

10 ℃ 左右,以减少测温系统温度稳定时间;随后,在爆热弹中对起爆系统和雷管的总电阻进行测试,确保两者的总电阻小于 2 Ω;待起爆系统的总电阻符合实验要求后,将乳化炸药样品固定在爆热弹中并密封爆热弹;然后,对爆热弹进行抽真空处理,直至真空度达到 -0.094 MPa;接着,将爆热弹和蒸馏水置于控温系统中,并打开搅拌器和控温系统,待内桶温度稳定后(约 4 h),引爆乳化炸药样品。此时,根据爆热弹系统的热容及升温可以最终得到实验样品的定容爆热。实验中,每组样品测试 3 次,并保持 3 次实验的测量偏差在 3% 以下。



1 - 外循环泵;2 - 试样;3 - 蒸馏水;4 - 搅拌器;5 - 温度计;
6 - 温度记录仪;7 - 数据采集处理系统;8 - 控温仪。

图 4 绝热式爆热测试系统原理图

Fig. 4 Schematic diagram of heat-insulating type detonation heat testing system

2.3 热稳定性测试

利用 TGA/DSC 同步热分析仪 (Mettler Toledo) 对乳化炸药样品进行了非等温实验。每组样品质量均控制在 10 mg 左右。测试时,将称量好的样品放置于氧化铝坩埚中,加热升温;同时,以一定流量的氮气作为吹扫气。每组乳化炸药样品分别以 5、10、20、30 K/min 的升温速率从 30 ℃ 加热到 400 ℃,测量其相应的 TG-DSC 曲线。

采用等转换法计算不同升温速率下乳化基质的活化能,利用 Ozawa 法^[13]测定 A、B、C 3 组乳化炸药样品的热分解活化能:

$$\lg \beta = \lg \frac{AE}{RG(\alpha)} - 2.315 - 0.4567 \frac{E}{RT} \quad (3)$$

式中: β 是升温速率; A 是指前因子; E 是热分解活化能; R 是通用气体常数; $G(\alpha)$ 是机理函数。 $\lg \beta$ 与 $1/T$ 的斜率是用来获取每个转换步骤的活化能。

3 结果与讨论

3.1 硼粉型含能微囊对乳化炸药冲击波特性的影响

由图 5 和表 3 可知,相比空白样(A),加入硼粉

的乳化炸药样品(B 和 C)的冲击波峰值压力和正相冲量分别提高了 29% 和 32% 以上。出现该现象的原因是硼粉作为高能粉末会参与炸药的爆轰反应,从而增加炸药的爆炸威力并延缓冲击波的衰减^[6]。与爆热的测定结果不同,样品 B 与样品 C 的冲击波参数接近。这是因为:空中爆炸实验中,样品从制作到起爆不超过 10 min,未包覆硼粉对乳化炸药的破乳作用不明显;而爆热测试中,样品从准备到起爆的时间间隔超过了 4 h,未包覆硼粉会使乳化炸药发生部分破乳^[14],进而影响爆热的大小。此外,储存实验结果表明,当未包覆硼粉和硼粉型微囊加入乳化炸药并储存 24 h 后,加入未包覆硼粉的乳化炸药样品 B 会发生拒爆,而加入硼粉型微囊的乳化炸药样品 C 爆轰性能几乎没有变化。

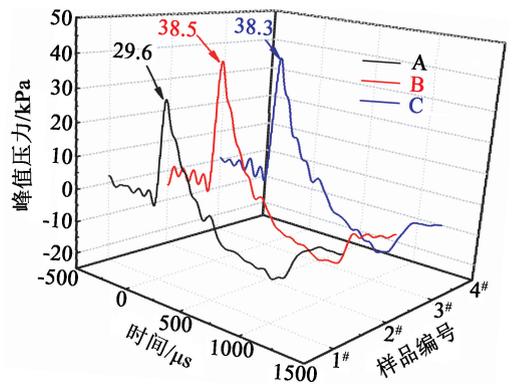


图 5 含硼乳化炸药空中爆炸实验压力时程曲线

Fig. 5 Pressure-time curves of emulsion explosives containing boron in air blast experiment

表 3 乳化炸药空中爆炸冲击波参数

Tab. 3 Shock wave parameters of emulsion explosives in air explosion

乳化炸药样品	峰值压力/kPa	正压作用时间/ μ s	正相冲量/ $(\text{Pa} \cdot \text{s}^{-1})$
A	29.6	403.8	5.35
B	38.5	425.2	7.11
C	38.3	463.6	7.65

3.2 硼粉型含能微囊对乳化炸药爆热的影响

由表 4 可知,加入 16% 未包覆硼粉的乳化炸药样品 B 的爆热高达 6 335 kJ/kg(样品 B 的理论能量释放效率约为 31.32%),相比空白乳化炸药样品 A 提高了 42.1%。这是由于硼粉作为高燃烧热的金属粉末,在炸药爆轰过程中能够改善炸药的氧平衡,并参与乳化炸药的爆轰反应,释放大量的能量,从而提高炸药的爆炸威力和爆热^[15]。此外,加入硼粉型微囊的乳化炸药样品 C 的爆热为 6 694 kJ/kg(样品

C的理论能量释放效率约为35.13%),比加入16%未包覆硼粉的乳化炸药样品B还高5.7%。这是因为,相比未包覆硼粉,硼粉型微囊与乳化基质的相容性更好,除了硼粉能够提高爆热以外,其对应的乳化炸药样品发生破乳的情况更少。

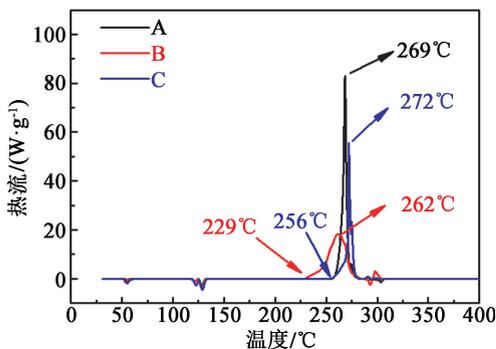
表4 乳化样品的实验爆热

Tab.4 Tested detonation heat of emulsified

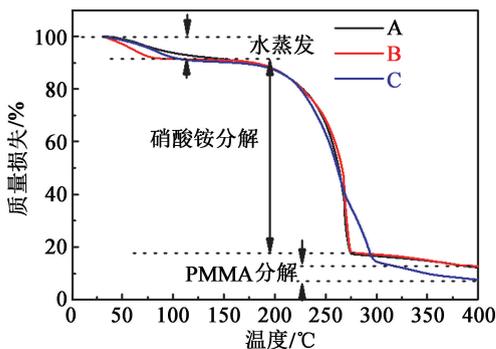
乳化炸药样品	A	B	C
爆热	4 458	6 335	6 694

3.3 硼粉型含能微囊对乳化炸药热稳定性的影响

图6是3组乳化炸药样品的热分解特性曲线。3组乳化炸药样品的热流都在50~150℃和260~280℃两个温度区间内出现3个较小的吸热峰和1个明显的放热峰,并在热重曲线上出现两个对应的台阶;产生该现象的原因可以归结为乳化基质中水的蒸发和硝酸铵的分解。此外,加入硼粉型微囊的乳化炸药样品的失重比另外两组高8%左右,这主要因为微囊在该温度范围内会完全分解。由图6(a)可知,



(a) DSC 曲线



(b) TG 曲线

图6 乳化炸药样品在升温速率为5 K/min时的DSC曲线和TG曲线

Fig.6 DSC curves and TG curves of emulsion explosive samples at a heating rate of 5 K/min

3组乳化炸药样品热分解反应的初始分解温度分别为256、229、256℃,放热峰值温度分别为269、262、272℃。加入硼粉的乳化炸药样品B比乳化炸药空白样A的初始分解温度降低了27℃,放热峰值温度降低了7℃。该现象表明,硼粉会降低乳化炸药的热稳定性。采用Ozawa法^[14]对实验数据进行处理,分别计算了3组乳化炸药样品在不同反应深度下的热分解活化能,对应的活化能曲线如图7所示。由图6和图7可知,加入微囊包覆硼粉的乳化炸药样品C具有最高的初始分解温度和放热峰值温度,其对应的活化能相比样品B也更高,表明其在3种乳化炸药样品中的热稳定性最佳。

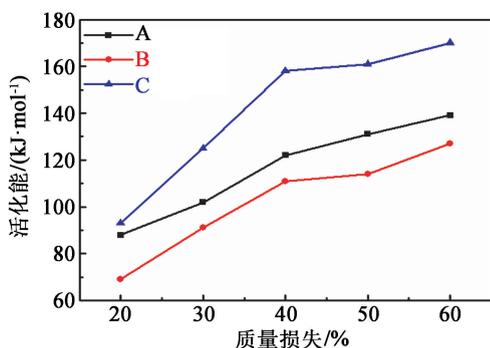


图7 乳化炸药样品的热分解活化能曲线

Fig.7 Activation energy curves of thermal decomposition of emulsion explosive samples

4 结论

1) 硼粉可以显著提升乳化炸药的爆炸冲击波特征参数。添加硼粉的乳化炸药的冲击波峰值压力和正相冲量相比未添加硼粉的乳化炸药分别提高了29%和32%以上。

2) 加入未包覆硼粉和硼粉型微囊的乳化炸药的爆热分别高达6 335 kJ/kg和6 694 kJ/kg,比未添加硼粉的乳化炸药提高了42%以上。

3) 与加入未包覆硼粉的乳化炸药相比,加入硼粉型微囊的乳化炸药样品具有更高的初始分解温度和活化能,因而热稳定性更佳。

参考文献

[1] 张皓,刘颖,李洪洋,等. 硼铝合金粉制备及其氧化燃烧特性[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(4): 890-898.

ZHANG H, LIU Y, LI H Y, et al. Preparation and oxidative combustion property of boron-aluminum alloy pow-

- der [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(4): 890-898.
- [2] WANG Y X, LIU Y, XU Q M, et al. Effect of metal powders on explosion of fuel-air explosives with delayed secondary igniters [J]. Defence Technology, 2021, 17(3): 785-791.
- [3] 杨洪涛, 李艳春, 成一. B/Fe₂O₃/NC 复合物的制备及其对 HTPB/AP 推进剂性能的影响 [J]. 火炸药学报, 2017, 40(2): 88-93.
YANG H T, LI Y C, CHENG Y. Preparation of B/Fe₂O₃/NC composite and its effect on properties of HTPB/AP propellant [J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2017, 40(2): 88-93.
- [4] 刘厅, 陈昕, 胥会祥, 等. 硼粉含量对 Mg/PTFE 富燃料推进剂性能的影响 [J]. 火炸药学报, 2015, 38(4): 71-75.
LI T, CHEN X, XU H X, et al. Effect of content of boron powder on properties of Mg/PTFE fuel-rich propellant [J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2015, 38(4): 71-75.
- [5] 黄亚峰, 王晓峰, 赵东奎. RDX 基含硼炸药的能量特性 [J]. 火炸药学报, 2015, 38(2): 39-41, 49.
HUANG Y F, WANG X F, ZHAO D K. Energy characteristics of RDX-based boron-contained explosive [J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2015, 38(2): 39-41, 49.
- [6] CHEN Y, XU S, WU D J, et al. Experimental study of the explosion of aluminized explosives in air [J]. Central European Journal of Energetic Materials, 2016, 13(1): 117-134.
- [7] XU S, CHEN Y, CHEN X, et al. Combustion heat of the Al/B powder and its application in metallized explosives in underwater explosions [J]. Combustion, Explosion, and Shock Waves, 2016, 52(3): 342-349.
- [8] YAO Y L, CHENG Y F, LIU R, et al. Effects of microencapsulation treatment on the thermal safety of high energy emulsion explosives with boron powders [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2021, 46(3): 389-397.
- [9] CHENG Y F, WANG Q, LIU F, et al. The effect of the energetic additive coated MgH₂ on the power of emulsion explosives sensitized by glass microballoons [J]. Central European Journal of Energetic Materials, 2016, 13(3): 705-713.
- [10] DING X Y, SHU Y J, CHEN Z Q, et al. Coating of LiBH₄ and its effect on the decomposition of RDX and AP [J]. Central European Journal of Energetic Materials, 2017, 14(1): 134-151.
- [11] LIU W J, CHENG Y F, FANG H, et al. Fabrication and characterization of PMMA/TiH₂ energetic microcapsules with a hollow structure [J]. Journal of Energetic Materials, 2020, 38(4): 406-417.
- [12] 薛冰, 马宏昊, 沈兆武, 等. 氢化钛对 RDX 空中爆炸性能影响的实验研究 [J]. 兵工学报, 2014, 35(增刊 2): 233-236.
XUE B, MA H H, SHEN Z W, et al. Experimental Research on the influence of titanium hydride on air explosion property of RDX [J]. Acta Armamentarii, 2014, 35(Suppl. 2): 233-236.
- [13] TODA A. A reinterpretation of the Ozawa model for nonisothermal crystallization at fixed scan rates [J]. Thermochimica Acta, 2022, 707: 179086.
- [14] 程扬帆, 宋诗祥, 刘蓉, 等. 一种乳化炸药用清洗剂、制备方法及应用: CN201611004765.8 [P]. 2017-04-19.
- [15] 邓哲, 杨建刚, 胡春波, 等. 不同粘合剂改性硼基粉末燃料点火燃烧特性 [J]. 固体火箭技术, 2021, 44(4): 454-460.
DENG Z, YANG J G, HU C B, et al. Ignition and combustion characteristics of boron-based powder fuel under different binder systems [J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2021, 44(4): 454-460.