

钛粉含量和零氧平衡协同下CO₂相变激发药剂的性能表征

杜明燃 李韦伟 王尹军 杨海斌 李继红

Performance Characterization of CO₂ Phase Change Excitation Agent under the Synergistic Effect of Titanium Powder Content and Zero Oxygen Balance

DU Mingran, LI Weiwei, WANG Yinjun, YANG Haibin, LI Jihong

引用本文:

杜明燃,李韦伟,王尹军,等. 钛粉含量和零氧平衡协同下CO₂相变激发药剂的性能表征[J]. 高压物理学报, 2025, 39(3):031301. DOI: 10.11858/gywlxb.20240866

DU Mingran, LI Weiwei, WANG Yinjun, et al. Performance Characterization of CO₂ Phase Change Excitation Agent under the Synergistic Effect of Titanium Powder Content and Zero Oxygen Balance[J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2025, 39(3):031301. DOI: 10.11858/gywlxb.20240866

在线阅读 View online: https://doi.org/10.11858/gywlxb.20240866

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

爆轰法制备的纳米La₂O₃的表征与性能

Characterization and Performance of Nano–La $_2O_3$ Prepared by Detonation Method

高压物理学报. 2023, 37(4): 043201 https://doi.org/10.11858/gywlxb.20230643

CO₂-多孔材料协同抑制甲烷爆炸特性

Co-Inhibition of Methane Explosion by CO2-Porous Materials

高压物理学报. 2024, 38(1): 015201 https://doi.org/10.11858/gywlxb.20230730

CaF₂纳米晶粒结构相变行为的尺寸依赖性

Size-Dependent Structural Phase Transition Behaviors of CaF₂ Nanocrystals

高压物理学报. 2022, 36(2): 021102 https://doi.org/10.11858/gywlxb.20210842

六亚甲基四胺含量对铵胺炸药性能的影响

Effect of Hexamethylenetetramine Content on the Performance of Ammonium-Amine Explosives 高压物理学报. 2023, 37(5): 055201 https://doi.org/10.11858/gywlxb.20230691

HMX含量对PBT基推进剂撞击感度和非冲击点火反应特性的影响

Influences of HMX Content on the Impact Sensitivity and Non-Shock Initiation Reaction Characteristics of PBT Based Propellants 高压物理学报. 2024, 38(3): 035201 https://doi.org/10.11858/gywlxb.20230824

高致密ZrB₂-ZrC复合材料的高压制备及热烧蚀性能

High Pressure Preparation and Characterization of High Density ZrB₂-ZrC Ultra-High Temperature Ceramic 高压物理学报. 2022, 36(4): 043101 https://doi.org/10.11858/gywlxb.20220587 DOI: 10.11858/gywlxb.20240866

钛粉含量和零氧平衡协同下 CO₂ 相变 激发药剂的性能表征

杜明燃1,李韦伟1,王尹军2,杨海斌3,4,李继红4

(1. 安徽理工大学化工与爆破学院,安徽淮南 232001;
2. 矿冶科技集团有限公司,北京 100160;
3. 中国矿业大学(北京)力学与建筑工程学院,北京 100083;
4. 河北云山化工集团有限公司,河北 邢台 054011)

摘要:为了提高 CO₂相变激发药剂的性能,向激发药剂中分别加入质量分数为 2%、4%、 6%、8% 和 10% 的钛粉,并调整草酸铵和水杨酸含量,使药剂接近零氧平衡,通过现场引燃试验、 热重法、耐温性能测试和理论计算,研究其引燃可靠性、压力性能、热分解特性、安全性能和耐温 性能。结果表明:加入质量分数为 2%、4%、6%、8% 的钛粉后,管内激发药剂均能被成功引燃; 峰值压力与药剂放热量直接相关,在本试验的添加范围内,质量分数为 8% 钛粉激发药剂的管内 压力性能最好;添加 8% 钛粉不调整零氧平衡、通过草酸铵调整零氧平衡、通过水杨酸调整零氧 平衡的峰值压力分别提高了 11.81%、14.27%、17.85%; 3 个样品的表观活化能变化分别为 -5.96、33.47 和 6.80 kJ/mol;调整零氧平衡可以优化激发药剂的热稳定性,加入 8% 钛粉后激发 药剂的安全性良好,温度指数 T_s 均在 90 ℃以上。

由于煤矿工程、矿山资源开发以及城市建设等方面的需求不断增加,爆破技术的应用越来越广 泛^[1-2]。然而,爆破技术在应用时不可避免地会产生飞石、空气冲击波、有毒有害气体及大幅振动等有 害因素^[3-4]。为克服爆破技术的上述缺点,引入了 CO₂ 相变爆炸技术,该技术能够利用激发药剂燃烧释 放的热量加热液态 CO₂,使其达到临界压力^[5-6],进而形成气态高压,作用于周围介质,达到破碎效果^[7-10]。 近年来, CO,相变爆炸技术因其安全性相对较高而备受关注。

为探究 CO₂爆破技术的作用原理并予以改进,领域相关学者开展了大量研究工作。Zhang 等^[11]、 夏军等^[12]通过理论计算和现场试验,获得了液态 CO₂高压气体作用下岩石、煤层破碎裂隙的延伸规 律;Yu 等^[13]建立了 CO₂相变压裂冲击压力试验系统,发现冲击距离和冲击角度对冲击压力的影响最为 显著;Cao 等^[14]采用多级 CARDOX 致裂技术爆破低渗透煤层,有效达到增强煤层渗透性的目的;王长禄 等^[15]、张震等^[16]、李豪君等^[17]研究煤层液态 CO₂相变致裂参数,预测了 CO₂相变爆炸技术的致裂半径; 宋伟^[18]、李世安^[19]研究液态 CO₂相变爆炸在地下复杂环境中施工的应用,针对复杂环境提出了有效的 爆破施工方案;Chang 等^[20]研究了 CO₂相变破碎岩石的特性和机理,得出动态拉应力损伤转变为动态 压应力损伤的爆破压力阈值为 130 MPa。除此之外,CO₂相变爆炸技术还广泛应用于核电工程^[21]、发射技 术^[22-23]等方面,应用前景良好。以上相关原理和技术的研究和发展为 CO₂ 相变爆炸技术提供了重要的 理论依据。

^{*} 收稿日期: 2024-08-06; 修回日期: 2024-08-19

基金项目:安徽高校自然科学研究项目(KJ2021A0431);安徽省自然科学基金(1908085QA33);安徽理工大学引进人才基金(11881)

作者简介: 杜明燃(1987-), 男, 博士, 副教授, 主要从事炸药性能和爆破技术研究. E-mail: 466199112@qq.com

激发药剂的安全性和放热量是确保 CO₂ 相变顺利进行的重要前提。徐敏潇等^[24] 对激发药剂典型 配方的安全性进行研究,发现药剂足够钝感,可不将其划分为爆炸品;杨海斌等^[25-26]的研究结果表明, 草酸铵对激发药剂的燃烧反应具有一定的抑制作用;黄鲁湘等^[27] 通过抗爆试验研究发现,激发管的安 全性能与激发管药剂各组分配比关系密切。以上研究表明,典型激发药剂在配方合理的情况下具有良 好的安全性能。然而,大量工程实践表明,CO₂爆破时常出现由于激发药剂放热量较小引起的"拒爆" 现象。为克服"拒爆"现象,杜明燃等^[28]研究了添加质量分数分别为 2%、4% 的镁粉和铝粉对激发药剂 性能的影响,结果表明,加入一定量镁粉和铝粉可以提高激发药剂的反应热。

为了进一步改进激发药剂的性能,同时保证药剂的安全性和环保性,本研究将在前期工作的基础 上,基于钛粉的高能特性,进一步开展钛粉含量与零氧平衡协同作用下激发药剂性能的研究工作,旨在获 得环保高能、安全可靠的新型激发药剂配方,解决 CO2相变爆炸中的"拒爆"现象,并为相关研究提供参考。

1 试 验

1.1 试验原理

由于部分种类金属粉末可以提高炸药的性能^[29],因此向激发药剂中加入了不同质量分数的钛粉进 行试验。钛粉具有高热导率和活性,适量钛粉会提高激发药剂的反应速率、能量输出和燃烧效率,在燃 烧过程中能迅速传递热量,促进反应进行。

氧平衡(oxygen balance, OB)是指当炸药爆炸生成碳、氢氧化物时氧的剩余量。炸药达到零氧平衡 可有效减少反应后有害物质的生成,并释放最大热量^[30],达到保护环境、节约成本的目的。本研究在添 加不同质量分数钛粉的基础上,通过调整激发药剂各组分的含量,控制反应体系,使其接近零氧平衡, 从而使更多能量高效地转化为有用功,使做功达到最佳效果,增大 CO₂ 相变爆炸能量的释放效率,并增 强 CO,相变的爆炸强度。

基于以上思路,考虑向激发药剂中添加不同含量的钛粉,同时通过调整草酸铵含量和水杨酸含量 2种途径,使反应体系接近零氧平衡,研究钛粉含量和零氧平衡对激发药性能的影响。为确保药剂的使 用安全性和可用性,分别开展了露天引燃、管内引燃、压力测试、热分析、恒温干燥和常温储存等试验。

1.2 试验药剂样品成分

试验激发药剂样品成分包括 KClO₄、C₇H₆O₃ 和 C₂H₈N₂O₄,购于河北云山化工集团;钛粉购于河北罗 鸿科技有限公司。向基础研究样品中添加相同粒径(500 目)、不同质量分数(0、2%、4%、6%、8%、 10%)的钛粉,获得样品 1~样品 6。以 130 g 激发药剂为基准,样品成分配比见表 1,其中:ω_{Γi}为 Ti 的质 量分数。

			0	•			
	-	Mass/	/0 /	$OP(z,z^{-1})$			
Sample	KClO ₄	$C_2H_8N_2O_4$	$C_7H_6O_3$	Ti	$\omega_{\rm Ti}$ /%	$OD/(g \cdot g)$	
1	82.439	35.366	12.195	0	0	0.00035	
2	82.439	35.366	12.195	2.6	1.96	-0.01272	
3	82.439	35.366	12.195	5.2	3.85	-0.02530	
4	82.439	35.366	12.195	7.8	5.66	-0.03740	
5	82.439	35.366	12.195	10.4	7.40	-0.04905	
6	82.439	35.366	12.195	13.0	9.09	-0.06028	

表	1	基础激发药剂样品的配比
Table 1	Bas	ic excitation agent sample formula

由表1可以看出,随着钛粉含量的提高,激发药剂体系的负氧加剧,偏离了零氧平衡,导致反应能 量释放不充分,削弱了钛粉对激发药剂性能的提升作用。为了使激发药剂达到最佳性能,需要通过试 验优化钛粉和其他药剂成分之间的配比,确保燃烧反应更为高效、稳定且可控,同时确保激发药剂在反应过程中不产生有毒气体^[31]。通过调整草酸铵和水杨酸含量控制试验样品的氧含量,使反应体系接近 零氧平衡,样品配比见表 2、表 3。

G 1		Mass/	/0 /	OD // -1)		
Sample	KClO ₄	$C_2H_8N_2O_4$	$C_7H_6O_3$	Ti	$\omega_{\rm Ti}/\gamma_0$	OB/(g·g)
7	82.439	32.076	12.195	2.6	2.01	0.00001
8	82.439	28.712	12.195	5.2	4.05	0.00001
9	82.439	25.352	12.195	7.8	6.10	0.00001
10	82.439	22.005	12.195	10.4	8.19	0.00001
11	82.439	18.661	12.195	13.0	10.29	0.00001

表 2 草酸铵调整零氧平衡样品的配比 Table 2 Sample formula of adjusting zero oxygen balance by the content of ammonium oxalate

表 3 水杨酸调整零氧平衡样品的配比 Table 3 Sample formula of adjusting zero oxygen balance by the content of salicylic acid

Sample –		Mass/		OP((-1))		
	KClO ₄	$C_2H_8N_2O_4$	C ₇ H ₆ O ₃	Ti	$\omega_{\rm Ti}/\gamma_0$	OB/(g·g)
12	82.439	35.366	11.146	2.6	1.97	0.00001
13	82.439	35.366	10.036	5.2	3.90	0.00001
14	82.439	35.366	9.013	7.8	5.78	0.00001
15	82.439	35.366	7.952	10.4	7.62	0.00001
16	82.439	35.366	6.894	13.0	9.44	0.00001

1.3 引燃可靠性及压力性能试验

1.3.1 露天引燃试验

为防止样品燃烧后迸溅发生危险,试验在爆炸碉堡中进行。称取 20g激发药剂样品装入药包,将电引火药头插入药包中,如图1所示。检查引燃系统正常后,另一端连接发爆器进行点火操作,每个样品进行3次平行试验。通过外部供给能量,使药剂部分受热,探究激发药剂在储存期间的安全性问题。

1.3.2 管内引燃和压力试验

试验仪器包括 51 型致裂管、YE5853 信号放 大器、HDO4034A 示波器、CY-YD-214 压力传感 器、液态 CO₂ 储存罐和液态 CO₂ 充装机。试验选 用外径 51 mm、长 1100 mm 的 51 型致裂管, 泄能



图 1 引燃药包样品 Fig. 1 Ignition drug pack samples

片厚度为 3.5 mm。鉴于试验药剂样品质量有差异,为消除激发药剂质量对管内峰值压力造成的影响, 在配置药卷时,将各组分混合均匀后取 120 g 样品进行装药,而后将压力传感器拧入孔中,压力传感器 的受压面进入致裂管内,确保稳定感应后收集信号,试验系统如图 2 所示。



图 2 液态 CO₂ 充装示意图 Fig. 2 Schematic diagram of liquid CO, filling

1.4 热分解特性试验

采用热重法测试样品的热分解过程,试验步骤:仪器预热并打开水冷循环系统,每组试验样品的装 药量为 4.9 mg 左右,等待天平数值稳定后,将试验样品置于氧化铝敞口坩埚内,非密闭状态,氮气氛围, 气氛流速 50 L/min,升温区间为 30~400 °C,升温速率 α 分别为 5、10 和 15 °C/min,得到热重分析 (thermogravimetric analysis, TG)曲线和微分热重(differential thermogravimetric, DTG)分析曲线。

1.5 耐温性能试验

1.5.1 常温储存下样品的 XRD 微观结构分析

常温密封储存48h后,采用日本理学 Rigaku Smartlab型X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)仪分析激发药剂的结构成分。通过原位XRD测试方法可以直观检测出常温储存下激发药剂的结构组分,取(10.0±0.3)mg试验样品放入仪器中,XRD测试角度为5°~80°,速度为5°/min。

1.5.2 恒温干燥试验

试验仪器为 DHGXIX 系列鼓风干燥箱。试验步骤:干燥箱预热后,称取 10.0 g 试验样品装入石英 皿中,干燥箱温度设置为 180 ℃,等待温度达到设定值后,将装有样品的石英皿置于沙盘中央,干燥箱 中保温 48 h 后,观察试验样品干燥前后的颜色变化以及是否自燃,判断优化配方的耐温性能。

2 试验结果与分析

2.1 引燃可靠性

2.1.1 露天引燃结果分析

使用电引火药头引燃试验药包,测试正常环境下激发药剂是否可以直接被电引火药头引燃,部分 药包引燃后状态见图 3,试验结果见图 4。

由图 3 和图 4 得出,试验过程中所有电引火药头均被成功激发。样品 10 第 2 次试验时被引燃,样品 11 在 3 次试验中全部被引燃,其余样品均未被引燃。结果表明,除样品 11 外,其余样品在室温下正常使用时无燃爆危险性。分析认为,样品 11 的配方中草酸铵的含量较低,在复合固体推进剂中,草酸铵降低了反应速率,同时在烟火药中有增加热稳定性的作用,且其含量越低,越容易发生燃烧^[32]。由于

露天环境下样品 11 具有不稳定性,后续试验中剔除了样品 11 的配方。露天环境下样品 11 可被引燃也 说明,草酸铵含量减少时,钛粉含量过高会削弱药剂自身的安全性。

Sample 11 Sample 11





图 3 部分药包引燃后的状态 Fig. 3 Post-ignition status of partial drug packets



Fig. 4 Results of the outdoor ignition tests

2.1.2 管内引燃结果分析

对优化配方后的激发药剂进行管内引燃试验。为避免试验的偶然性,每组样品进行2次平行试验,试验结果见图5。

图 5 结果显示,样品 6、样品 16 在管内未完 全燃烧,出现拒爆现象,其余样品均顺利引燃。结 果表明,除样品 6、样品 16 以外,其他优化配方均 具有较高的引燃可靠性。分析认为,在激发药剂 中,随着钛粉含量的提高,水杨酸作为还原剂和助 燃剂,其含量降低使得可燃性也随之降低,导致样 品仅发生部分燃烧,产生的热量不足以支持液态 CO₂发生完全相变,导致出现拒爆,因此在后续试 验将剔除样品 6、样品 16。



2.2 管内压力性能

管内压力传感器测得2组平行试验样品数据见表4,管内压力随时间变化的波形如图6所示。 图6表明,电引火药头通电后,激发药剂被引燃放出热量,在约100ms时间内,多组样品测点处的压力 先短暂快速上升,而后立即变为缓慢上升,在极短时间内达到峰值压力。分析认为,这是由于激发药剂 自身被引燃后,各组分之间发生化学反应,生成了 CO₂、N₂等气体,短暂时间内管内压力快速上升,液态 CO₂部分发生相变。随着激发药剂引燃后热量传递,管内的液态 CO₂全部发生相变,此时压力达到 峰值。泄能片未被破坏时,管内的压力波形反复叠加,当管内压力达到一定值时,泄能片被剪切破坏, 管内的高压气体迅速释放,达到零压甚至负压。

Group	Sample	Empty tube quality/kg	Tube quality after filling liquid/kg	Liquid CO ₂ charge amount/g	Surge pressure/MPa
	1	13.856	14.709	853	157.1
	2	13.855	14.683	828	162.1
	3	13.854	14.727	873	167.5
	4	13.856	14.679	823	168.9
	5	13.856	14.698	842	179.5
	7	13.855	14.719	864	162.4
1	8	13.854	14.691	837	168.6
	9	13.858	14.700	842	169.9
	10	13.856	14.731	875	179.8
	12	13.854	14.721	867	166.3
	13	13.855	14.727	872	170.5
	14	13.855	14.718	833	177.3
	15	13.855	14.737	882	183.2
	1	13.858	14.699	841	158.2
	2	13.856	14.723	867	163.4
	3	13.855	14.711	856	166.9
	4	13.857	14.699	842	169.5
	5	13.854	14.740	886	172.4
	7	13.856	14.710	854	163.3
2	8	13.855	14.718	863	169.2
	9	13.856	14.712	856	172.5
	10	13.855	14.686	831	180.5
	12	13.857	14.711	854	164.8
	13	13.856	14.702	846	174.6
	14	13.856	14.695	869	178.1
	15	13.854	14.705	851	186.5

表 4 试验样品的峰值压力数据 Table 4 Peak pressure data of the test samples







(b) Group 2

图 6 致裂管中各组样品测点处的压力波形

Fig. 6 Pressure waveform at the measuring point of each group of samples in the cracking tube

2.2.1 峰值压力分析

CO₂相变爆炸做功能力取决于致裂管内峰值 压力的大小,通过试验对比可以真实、准确判断 不同样品引燃后做功能力的优劣,样品之间的差 异如图 7 所示。

试验结果显示,与样品1相比,样品2~样品5 的峰值压力分别提高了3.24%、6.06%、7.33%和 11.61%,样品7~样品10的峰值压力分别提高了 3.30%、7.14%、8.59%和14.27%,样品12~样品15 的峰值压力分别提高了5.01%、9.45%、12.72%和 17.25%。

综上所述,随着钛粉含量的增加,峰值压力增 大;调整了零氧平衡配比样品的峰值压力高于不 调整零氧平衡配比的样品,且通过水杨酸含量调 整零氧平衡的优化配方,其峰值压力更高。分析 认为,钛粉具有较高的燃烧热,钛粉的加入改善了 配方的燃烧热,从而提高了峰值压力。另外,在本 研究范围内,调整水杨酸含量的零氧平衡配方可 能具有更大的反应热。为了验证以上观点,利用 盖斯定律^[33]计算反应热的理论值,其中反应产物 根据 Brinkley-Wilson 规则确定^[34]。本研究中反应 热的理论值(Δ*H*_T)见表 5,反应热的理论值与峰值 压力的关系如图 8 所示。

由图 8 可以得出,峰值压力与激发药剂放热量正相关,即激发药剂放热量越大,峰值压力越高,该结果也证明了图 7 结论的正确性。另外,与样品 1 相比,样品 2~样品 5 的 $\Delta H_{\rm T}$ 分别提高了 1.12%、2.07%、2.96%和 3.80%,样品 7~样品 10 的 $\Delta H_{\rm T}$ 分别提高了 2.27%、4.59%、6.74%和 8.82%,样品 12~样品 15 的 $\Delta H_{\rm T}$ 分别提高了 2.82%、5.85%、8.43%和 10.82%。在本研究范围



表 5 激发药剂反应热理论值

 Table 5
 Theoretical reaction heat values of excitation agent

Sample	$\Delta H_{\mathrm{T}}/(\mathrm{kJ}\cdot\mathrm{kg}^{-1})$
1	5203.0
2	5261.5
3	5311.8
4	5360.1
5	5406.7
7	5325.7
8	5447.3
9	5 570.4
10	5694.3
12	5363.3
13	5516.7
14	5668.2
15	5816.2

内,加入钛粉可以提高激发药剂释放的能量,优化配比样品的反应热随着钛粉含量的增加而增大;在添加钛粉量相同的情况下,调整零氧平衡优化配比样品的反应热均高于不调整零氧平衡配比样品,且通过水杨酸含量调整零氧平衡组样品的反应热更优。上述结果表明,提高激发药剂的放热量可以有效提升 CO,相变的爆破威力,从而反向证明了本研究思路的正确性。



2.2.2 瞬间压剪速度分析

激发药剂引燃后 100 ms 左右, 管内压力逐渐上升, 泄能片开始受到压剪作用的影响; 当药剂引燃 释放的热量全部被液态 CO₂ 吸收时, 管内压力骤升, 泄能片瞬间受压剪所历经的短暂时间可合理地视 为压力上升所需的时间^[8], 试验测得的压力上升时间及计算得到的泄能片瞬间压剪速度见表 6。

Sample	Pressure ri	se time/ms	Instantaneous co speed/	Average instantaneous compression-shear	
	Group 1	Group 2	Group 1	Group 2	speed/ $(\mathbf{m} \cdot \mathbf{s}^{-1})$
1	2.82	5.86	156.03	75.09	115.56
2	3.03	1.72	145.21	255.81	200.51
3	2.61	2.58	168.58	170.54	169.56
4	1.26	3.21	349.21	137.07	243.14
5	4.04	2.92	108.91	150.68	129.80
7	3.06	4.22	143.79	104.27	124.03
8	2.53	2.54	173.91	173.23	173.57
9	4.69	2.11	93.82	208.53	151.17
10	1.54	3.68	285.71	119.57	202.64
12	2.54	5.02	173.23	87.65	130.44
13	3.69	4.29	119.24	102.56	110.90
14	3.66	1.82	120.22	241.76	180.99
15	2.74	1.61	160.58	273.29	216.94

表 6 各样品的瞬间压剪速度 Table 6 Instantaneous compression-shear speed of each sample

将2组试验结果取平均值,结果显示,除样品13的瞬间压剪速度略小于样品1外,其余各样品的瞬间压剪速度均高于原配方,且调整零氧平衡后,瞬间压剪速度呈现随着钛粉含量的增加而增大趋势, 表明在激发药剂中加入少量钛粉有利于提高液态CO2管内相变对泄能片的做功能力。这是由于当钛 粉参与激发药剂的反应过程时,为液态 CO₂ 相变爆炸提供了能量,且钛粉与激发药剂反应产物的二次反应能够有效减缓管内压力的衰减速度。

2.2.3 液态 CO₂ 充装量与峰值压力的关系

如图 2 所示,充装液态 CO₂ 由充装机完成,通 过致裂管内的压力判断是否完成充装,因此,充装 量存在接近相同但不一致的情况。为了避免充装 量对研究结果产生影响,本研究还分析了液态 CO,充装量与峰值压力的关系,如图 9 所示。

根据图 9 可以得出, 在液态 CO₂ 充装量相似的情况下, 峰值压力与液态 CO₂ 充装量并无明显的规律性, 即少量的液态 CO₂ 充装量差别对峰值 压力变化规律不产生影响, 峰值压力总随着钛粉 含量的增加而增大。本研究选用的激发药剂质量 和 CO₂ 充装量均依据工程实践经验。根据液态 CO₂ 相变焓值, 最小 825 g CO₂ 充装量完全汽化所 需热量约为 712.5 kJ, 根据表 5 中的数据, 激发药 剂理论产热最大值为 697.9 kJ, 因此 CO₂ 充装量是



略有富余的,激发药剂自身引燃后释放的热量可以全部被液态 CO₂ 吸收。如果液态 CO₂ 的充装量较少,则在管内液态 CO₂ 全部发生相变后,激发药剂释放的热量还会有剩余,此时对管内压力的增效无明显作用,不会出现图 9 中峰值压力持续上升情况。因此,发生相变的液态 CO₂ 越多,管内压力就越大,反之则越小。在激发药剂质量相同、泄能片厚度相同、液态 CO₂ 充装量相似的情况下,管内峰值压力 仅与激发药剂配方的放热量有关。

2.3 热分解特性试验分析

2.3.1 TG 和 DTG 分析

优化配比样品具有较高的引燃可靠性,由表 5 中的数据可知,对比 3 类优化配比样品经过理论计 算释放的能量后发现,样品 5、样品 10 和样品 15 的数据最优。为了进一步确保优化配比样品的安全 性,将深入研究钛粉及零氧平衡对激发药剂热分解性能的影响。对样品 1、样品 5、样品 10 和样品 15 进行 TG 试验,研究其热分解特性,升温速率分别为 5、10 和 15 °C/min,得到的 TG 曲线和 DTG 曲线分 别如图 10 和图 11 所示。





Fig. 11 DTG curves of excitation agent

由图 10 可知, 3 种升温速率下 4 个样品的热分解趋势基本一致, 可分为 4 个阶段, 各阶段之间的热失重效率有一定的区分度, 以样品 15 在 5 °C/min 升温速率下为例进行分析。

第1阶段为75~100 ℃ 区间,质量损失约为1.71%。TG 曲线的下降趋势较为明显,从图 11 可以看出,对应的温度区间在 DTG 曲线中有一个较为平缓的失重峰,该阶段的热失重原因是激发药剂本身所

含水分受热脱水以及水杨酸部分升华。

第2阶段为100~160 ℃ 区间,质量损失约为10.35%。TG 曲线由平缓下降变为快速下降,对应的 温度区间在 DTG 曲线中表现为一个较陡的失重峭峰,根据草酸铵在95 ℃ 开始脱水、150 ℃ 开始分解 的物化性质分析,随着温度的升高,草酸铵晶体受热失去结晶水,当温度达到150 ℃ 后,草酸铵受热分 解产生 NH,和草酸,同时伴随着草酸的部分分解。

第3阶段为160~230 ℃ 区间, 质量损失约为21.13%。TG 曲线由缓慢下降变为迅速下降, 对应的 温度区间在 DTG 曲线中呈现一个尖锐的失重峰, 这是由于草酸分解生成 H₂O 和 CO₂^[35], 到此阶段理论 上草酸铵已完全升华和分解。

第4阶段为230~400 ℃ 区间, 质量损失约为1.41%。TG 曲线平滑且缓慢下降, DTG 曲线几乎呈一条直线。分析认为, 300 ℃ 时水杨酸少量分解, 800 ℃ 时完全分解, 同时根据高氯酸钾的差示扫描量 热法(differential scanning calorimetry, DSC)推断晶型变化吸热峰温度为300 ℃, 推断此阶段是高氯酸钾 由斜方晶型转变为立方晶型的过程。晶体转化本身无质量损失, 该阶段形成的热失重是由于未完全升 华的水杨酸少量分解所致。

2.3.2 热动力学参数分析

为进一步探究钛粉及零氧平衡对激发药剂热分解特性的影响,采用 Ozawa 法对上述 4 组样品的表观活化能进行求解,热动力学方程^[36] 为

$$\lg \beta = \lg \frac{AE}{RG(\alpha)} - 2.315 - 0.456 \ 7 \frac{E}{RT_{\rm pi}}$$
(1)

式中: β 为升温速率, ℃/min; A 为指前因子, min⁻¹; E 为表观活化能, kJ/mol; $G(\alpha)$ 为反应机理函数; α 为转 化率, %; R 为摩尔气体常数, 8.314 J/(mol·K); T_{ni} 为分解峰值温度, K。

当 α 确定时,反应机理函数 $G(\alpha)$ 即为确定值,此时 lg β 与 1/T 呈线性相关。如图 12 所示,根据 Ozawa 法绘制 lg β -10³/T 曲线,进行线性拟合,斜率为-0.456 7*E*/*RT*_{pi},通过斜率计算样品的表观活化能, 见表 7。

从表 7 数据可以看出,加入 8% 钛粉、不调整零氧平衡时,样品的体系活化能降低了 5.96 kJ/mol;加入 8% 钛粉、通过草酸铵调整零氧平衡时,样品的体系活化能提高了 33.47 kJ/mol;加入 8% 钛粉、通过水杨酸调整零氧平衡时,样品的体系活化能提高了 6.80 kJ/mol。综合上述试验数据结果可以得出,加入 钛粉后激发药剂的热稳定特性稍许降低,但加入钛粉并调整体系的零氧平衡后,激发药剂的热稳定性 更优。

分析认为,随着温度的升高,钛粉被氧化的速度加快,生成的氧化物薄膜覆盖其表面,作为惰性物质掺杂在样品中,同时这一薄膜具有较强的黏附力,导致激发药剂粉末吸附在钛粉上,使钛粉不参与反应。而调整零氧平衡后的样品可以提供更多的氧与钛粉反应生成二氧化钛,使样品体系稳定^[37]。





Fig. 12 Fitting results of $\lg \beta - 10^3/T$ by Ozawa's method

	表 7	Ozawa 法计算各样品的动力学参数
Table 7	Kinetic pa	rameters of each sample obtained by Ozawa' method

$\alpha/0/2$	$E/(\mathbf{kJ}\cdot\mathbf{mol}^{-1})$				r^2			
u//0	Sample 1	Sample 5	Sample 10	Sample 15	Sample 1	Sample 5	Sample 10	Sample 15
5	69.89	70.26	81.52	71.08	0.9933	0.9721	0.9993	0.9871
10	71.84	81.79	113.43	89.70	0.9993	0.9933	0.9993	0.9746
15	183.65	171.82	216.36	190.80	0.9715	0.9972	0.9861	0.9919
20	171.30	167.41	210.54	181.99	0.9890	0.9852	0.9942	0.9860
25	194.08	188.72	206.92	184.03	0.9815	0.9859	0.9926	0.9852
30	120.16	95.16	182.96	134.09	0.9998	0.9746	0.9509	0.9763
Average value	135.15	129.19	168.62	141.95				

2.4 耐温性

钛粉作为高热值、高活性的金属粉末,与激发药剂中的强氧化剂高氯酸钾均匀混合后储存,除应 该考虑上述热稳定性问题,还必须考虑药剂的储存安全性。

2.4.1 常温储存结果分析

将样品 1、样品 5、样品 10 和样品 15 常温密 封储存 48 h, 对储存的样品进行 XRD 谱分析, 如 图 13 所示。

常温密封储存下,激发药剂形貌未发生明显 变化。本试验样品为多物质混合物,由图 13 可 知,样品 1 的 XRD 谱有多个衍射峰,对应 KClO₄、 C₂H₈N₂O₄、C₇H₆O₃,样品 5、样品 10 和样品 15 的衍 射峰形状与样品 1 衍射峰形状基本一致,只有少 数峰值的大小存在差异,这是由于选取测试样品 时部分药品混合不均匀导致的。

以上结果表明,常温下钛粉比较稳定,不会与 激发药剂组分发生反应,具有较高的安全性。





Fig. 13 XRD profiles of different excitation agent samples after storage at room temperature

第39卷

2.4.2 恒温干燥结果分析

选用高氯酸钾复合推进剂耐温性能测试方法^[38],将13组样品各取10.00g放入干燥箱中,180℃恒 温干燥48h,通过保温前、后质量和状态的变化推断激发药剂的耐温性能。各组样品干燥前、后的质 量见表8,部分样品恒温干燥前、后的状态如图14所示。

			·
Sample	Mas	s/g	Hot weightlessness 10/2
Sample	Before drying	After drying	The weighteessness/70
1	10.00	7.83	21.7
2	10.00	7.98	20.2
3	10.00	7.93	20.7
4	10.00	7.95	20.5
5	10.00	8.01	19.9
7	10.00	8.22	17.8
8	10.00	8.32	16.8
9	10.00	8.47	15.3
10	10.00	8.42	15.8
12	10.00	7.86	21.4
13	10.00	7.85	21.5
14	10.00	7.91	20.9
15	10.00	7.90	21.0

表 8 各样品干燥前、后的质量 Table 8 Mass of each sample before and after drying



(b) Alter drying图 14 部分样品干燥前、后的状态Fig. 14 State of partial samples before and after drying

由表 8 可知, 180 ℃ 恒温干燥 48 h 后, 试验样品的质量均有所降低, 分析认为, 这是体系内的结晶 水挥发以及草酸铵受热分解所致。样品 1、样品 10 和样品 15 在干燥箱中干燥过程中均未发生自燃。由图 14 可以看出, 样品 10 和样品 15 的颗粒干燥前以白色居多, 干燥后为黑白色混合。根据钛粉的理化性质分 析, 钛粉在 200 ℃ 左右开始轻微氧化, 与空气中的氧气反应形成一层 TiO₂ 薄膜, 表面呈黑色。干燥试 验表明, 在正常使用情况下, 试验样品的安全性高, 不会发生自燃。

由于干燥前后样品的颜色、质量发生了变化,为了更加严谨、真实地说明加入钛粉后激发药剂的 耐温性,根据 TG 试验数据,结合耐温性能经验公式,计算优化配比后样品的温度指数^[39]

$$T_s = 0.49[T_1 + 0.6(T_2 - T_1)] \tag{2}$$

式中: T_s 为温度指数, 即样品的长期使用温度, \mathbb{C} ; T_1 为 5% 质量损失时的温度, \mathbb{C} ; T_2 为 30% 质量损失时的温度, \mathbb{C} 。

取 TG 曲线中的原始数据, *T*₁ 分别为 134.9、138.1 和 136.6 ℃, *T*₂ 分别为 218.3、223.4 和 223.1 ℃, 代 入式 (2) 中计算得到 *T*_s 分别为 90.6、92.7 和 92.4 ℃。通过计算结果可知, 采用的优化激发药剂长期使用 温度在 90 ℃ 以上, 说明优化配比后的样品具有良好的耐温性能。

3 讨论

为提高激发药剂的能量输出并克服"拒爆"现象,首次尝试将钛粉作为高能添加剂掺入,提高激发 药剂的性能,并通过调整药剂配比达到零氧平衡,进一步优化激发药剂样品。研究发现:(1)钛粉可有 效提高激发药剂的能量输出;(2)钛粉添加量存在一定的可用、安全和合理范围;(3)基于水杨酸调整零 氧平衡的含钛粉配方优于其他配方;(4)激发药剂能量输出越大,峰值压力越高。以上结果表明,本研 究结果达到了预期目标,可为后续激发药剂性能研究提供参考。

与以往的研究对比,本研究中,在一定范围内峰值压力虽然会随着激发药剂质量的增加而增大^[8],但是, 工程实践表明,即使增大传统激发药剂的质量配比,有时也会存在"拒爆"现象,这是由于目前对传统药 剂的研究不够深入,还没有解决安全性与可用性之间矛盾的可靠方案。本研究在典型配方的基础上, 通过添加钛粉和调整零氧平衡,深入研究了配方安全性、引燃可靠性和压力等性能,得到了合理可靠的 配比范围。另外,激发药剂用量设计一致,有利于工业标准化生产。其次,典型激发药剂足够钝感,可 不划分为爆炸品^[24]。研究发现,当激发药剂中的水杨酸含量过高时,药剂在常温常压热作用下会燃烧, 并非足够钝感,进一步验证了草酸铵会抑制激发药剂的燃烧反应^[26]。另外,验证了金属粉可有效提高 药剂的放热量^[28],且处于零氧平衡下的药剂性能更优^[40]。最后,本研究发现,达到零氧平衡的药剂提高 了热释放效率,但也会对热稳定性和安全性产生影响,在实践中应综合考虑多种因素,选用合适的配方。

本研究虽然详尽阐述了钛粉含量和零氧平衡对激发药剂性能的影响,但受实验条件和技术的限制,仍存在以下局限性:(1)未对激发药剂反应产物进行检测,仅依据零氧平衡理论得出此情况下放热 量最多的结论,可能存在一定的误差;(2)在进行露天引燃及管内引燃试验时,未对激发药剂的混合度 进行检测,仅靠仪器研磨均匀,可能存在药剂混合不均匀的情况;(3)虽然通过试验得出了合理的配比 范围,获得了理论上较优的配比,解决了"拒爆"问题,但还需进一步应用于工程实践中。

4 结 论

(1) 钛粉在激发药剂中的比例超过一定量时,对试验样品的引燃可靠性有抑制作用。原配方中,加入质量分数为8%的钛粉可以正常起爆,但加入10%钛粉会出现"拒爆"现象。激发药剂体系中的水杨酸含量不宜过高,否则会影响药剂自身的安全性。

(2) 在装药质量相同、泄能片厚度相同、液态 CO₂ 充装量相似且可以引爆的前提下, CO₂ 相变管内的峰值压力随着激发药剂中钛粉含量的增加而增大, 且调整零氧平衡后的激发药剂管内的峰值压力高于不调整零氧平衡激发药剂的峰值压力。

(3) 调整激发药剂体系接近零氧平衡可以提高其热稳定性。加入少量钛粉后, 对激发药剂的热分

解特性无明显影响;加入少量钛粉后,分别调整草酸铵和水杨酸含量使其接近零氧平衡,体系的表观活 化能分别提高了 33.47、6.80 kJ/mol。

(4) 常温下, 优化配比后药剂的安全性能良好, 钛粉与激发药剂组分之间不会发生反应, 且加入钛 粉对激发药剂的耐温性无负面影响, 通过计算得出, 其温度指数 T。均高于 90 ℃, 可以正常使用。

参考文献:

- [1] 周盛涛, 罗学东, 蒋楠, 等. 二氧化碳相变致裂技术研究进展与展望 [J]. 工程科学学报, 2021, 43(7): 883-893.
 ZHOU S T, LUO X D, JIANG N, et al. A review on fracturing technique with carbon dioxide phase transition [J]. Chinese Journal of Engineering, 2021, 43(7): 883-893.
- [2] 郜浩田,付小龙,李吉祯,等. 硝化甘油合成及分析技术研究进展 [J]. 兵器装备工程学报, 2021, 42(11): 1-6.
 GAO H T, FU X L, LI J Z, et al. Research progress in synthesis and analysis of nitroglycerin [J]. Journal of Ordnance Equipment Engineering, 2021, 42(11): 1-6.
- [3] ARMAGHANI D J, HAJIHASSANI M, SOHAEI H, et al. Neuro-fuzzy technique to predict air-overpressure induced by blasting [J]. Arabian Journal of Geosciences, 2015, 8(12): 10937–10950.
- [4] ZHANG Z X. Kinetic energy and its applications in mining engineering [J]. International Journal of Mining Science and Technology, 2017, 27(2): 237–244.
- [5] 孙可明, 辛利伟, 王婷婷, 等. 超临界 CO₂ 气爆煤体致裂规律模拟研究 [J]. 中国矿业大学学报, 2017, 46(3): 501–506. SUN K M, XIN L W, WANG T T, et al. Simulation research on law of coal fracture caused by supercritical CO₂ explosion [J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2017, 46(3): 501–506.
- [6] 孙小明. 液态二氧化碳相变致裂掏槽破岩试验研究 [J]. 煤炭科学技术, 2021, 49(8): 81-87.
 SUN X M. Experimental study on cutting and rock breaking by liquid CO₂ phase transition fracturing technology [J]. Coal Science and Technology, 2021, 49(8): 81-87.
- [7] 黄园月, 尹岚岚, 倪昊, 等. 二氧化碳致裂器研制与应用 [J]. 煤炭技术, 2015, 34(8): 123-124.
 HUANG Y Y, YIN L L, NI H, et al. Development and application of carbon dioxide fracturing device [J]. Coal Technology, 2015, 34(8): 123-124.
- [8] 尤横, 岳中文, 杨海斌, 等. CO₂ 相变爆破致裂管内压力变化试验研究 [J]. 工程爆破, 2023, 29(5): 105–112. YOU H, YUE Z W, YANG H B, et al. Experimental study on pressure change in cracking tube during process of CO₂ phase change blasting [J]. Engineering Blasting, 2023, 29(5): 105–112.
- [9] 张坤玉, 陈德, 吴昊. 高压气体驱动激波管的数值模拟与参数影响分析 [J]. 高压物理学报, 2023, 37(3): 033301.
 ZHANG K Y, CHEN D, WU H. Numerical simulation and parametric analysis of high-pressure gas-driven shock tube [J].
 Chinese Journal of High Pressure Physics, 2023, 37(3): 033301.
- [10] 喻健良,郑阳光, 闫兴清, 等. 工业规模 CO₂ 管道大孔泄漏过程中的射流膨胀及扩散规律 [J]. 化工学报, 2017, 68(6): 2298-2305.
 YU J L, ZHENG Y G, YAN X Q, et al. Under-expanded jets and dispersion during big hole leakage of high pressure CO₂

YU J L, ZHENG Y G, YAN X Q, et al. Under-expanded jets and dispersion during big hole leakage of high pressure CO_2 pipeline in industrial scale [J]. CIESC Journal, 2017, 68(6): 2298–2305.

- [11] ZHANG Y N, DENG J R, DENG H W, et al. Peridynamics simulation of rock fracturing under liquid carbon dioxide blasting [J]. International Journal of Damage Mechanics, 2019, 28(7): 1038–1052.
- [12] 夏军, 陶良云, 李必红, 等. 二氧化碳液-气相变膨胀破岩技术及应用 [J]. 工程爆破, 2018, 24(3): 50-54.
 XIA J, TAO L Y, LI B H, et al. Technology and application of the rock breaking by CO₂ liquid-gas phase transition and expansion [J]. Engineering Blasting, 2018, 24(3): 50-54.
- [13] YU B Z, NIU S S, ZHOU S T, et al. Impact pressure characteristics of carbon dioxide phase transition fracturing technique [J]. ACS Omega, 2024, 9(22): 23927–23939.
- [14] CAO Y X, ZHANG J S, ZHAI H, et al. CO₂ gas fracturing: a novel reservoir stimulation technology in low permeability gassy coal seams [J]. Fuel, 2017, 203: 197–207.
- [15] 王长禄, 彭然, 郑义, 等. 煤层液态 CO₂ 相变致裂半径预测研究 [J]. 工矿自动化, 2023, 49(10): 110–117. WANG CL, PENG R, ZHANG Y, et al. Research on the prediction of liquid CO₂ phase transition cracking radius in coal seams [J].

Journal of Mine Automation, 2023, 49(10): 110–117.

- [16] 张震, 刘高峰, 李宝林, 等. CO₂ 相变致裂煤的纳米孔隙尺度改造效应 [J]. 岩石力学与工程学报, 2023, 42(3): 672–684.
 ZHANG Z, LIU G F, LI B L, et al. Transformed effect of nano-pores in coal by CO₂ phase transition fracturing [J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2023, 42(3): 672–684.
- [17] 李豪君,张家行, 谯永刚, 等. 液态 CO₂ 相变致裂参数及应用效果研究 [J]. 煤炭技术, 2021, 40(10): 149–152.
 LI H J, ZHANG J H, QIAO Y G, et al. Study on cracking parameters and application effect of liquid carbon dioxide fracturing [J].
 Coal Technology, 2021, 40(10): 149–152.
- [18] 宋伟. 复杂环境下地铁施工二氧化碳破岩技术研究 [J]. 铁道勘察, 2020, 46(4): 80-83, 87.
 SONG W. Research on carbon dioxide rock breaking technology in subway construction under complicated environment [J].
 Railway Investigation and Surveying, 2020, 46(4): 80-83, 87.
- [19] 李世安. 二氧化碳致裂技术在地铁车站基坑开挖中的应用 [J]. 市政技术, 2020, 38(4): 258-262, 273.
 LI S A. Application of carbon dioxide cracking technology in foundation pit excavation of metro station [J]. Municipal Engineering Technology, 2020, 38(4): 258-262, 273.
- [20] CHANG J, SUN L J, DAI B B, et al. Research on the fracture properties and mechanism of carbon dioxide blasting based on rock-like materials [J]. Minerals, 2023, 13(1): 3.
- [21] 夏祥,李海波, 王晓炜, 等. 核电工程中的 CO₂ 致裂与炸药爆破地表振动传播规律试验研究 [J]. 岩石力学与工程学报, 2021, 40(7): 1350–1356.
 XIA X, LI H B, WANG X W, et al. Comparison analysis of ground vibrations induced by CO₂ gas fracturing and explosive blasting [J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2021, 40(7): 1350–1356.
- [22] 孙悦, 陈先猛, 陈攀森, 等. 轻气炮低温靶的结构及液态 CO₂ 冲击压缩特性的研究 [J]. 高压物理学报, 1997, 11(2): 124–129. SUN Y, CHEN X M, CHEN P S, et al. A kind of low temperature target system and its application in shock compression studying of liquid [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 1997, 11(2): 124–129.
- [23] 陈延伟, 曹明磊, 李奇. 超临界二氧化碳相变做功发射技术研究 [J]. 兵器装备工程学报, 2024, 45(4): 224–228.
 CHEN Y W, CAO M L, LI Q. Research progress and prospect of supercritical carbon dioxide phase transition work technology [J].
 Journal of Ordnance Equipment Engineering, 2024, 45(4): 224–228.
- [24] 徐敏潇, 尹光春. 二氧化碳致裂器激发药剂爆炸性分类的研究 [J]. 爆破器材, 2021, 50(3): 19–22, 28.
 XU M X, YIN G C. Classification of explosive properties of simulants used in carbon dioxide splitter [J]. Explosive Materials, 2021, 50(3): 19–22, 28.
- [25] 杨海斌, 汪旭光, 王尹军, 等. 液态 CO₂ 相变爆炸激发药剂的爆炸性与安全性 [J]. 工程爆破, 2022, 28(3): 97–102.
 YANG H B, WANG X G, WANG Y J, et al. Explosiveness and safety of liquid CO₂ phase change explosive excitant [J].
 Engineering Blasting, 2022, 28(3): 97–102.
- [26] 杨海斌, 汪旭光, 王尹军, 等. 液态 CO₂ 相变爆炸激发药剂安全性的试验研究 [J]. 火炸药学报, 2022, 45(4): 590–596.
 YANG H B, WANG X G, WANG Y J, et al. Experimental study on the safety of liquid CO₂ phase change explosive excitant [J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2022, 45(4): 590–596.
- [27] 黄鲁湘, 夏军, 徐添福. 激发管药剂抗爆性能试验研究 [J]. 采矿技术, 2020, 20(6): 90–92.
 HUANG L X, XIA J, XU T F. Experimental study on the anti-explosive properties of the excitation tube agent [J]. Mining Technology, 2020, 20(6): 90–92.
- [28] 杜明燃, 胡赏赏, 王尹军, 等. 镁粉和铝粉对 CO₂ 相变激发药剂性能的影响 [J]. 工程爆破, 2024, 30(2): 88–97.
 DU M R, HU S S, WANG Y J, et al. Effect of magnesium and aluminum powders on the performance of CO₂ phase change excitation agent [J]. Engineering Blasting, 2024, 30(2): 88–97.
- [29] LI X H, PEI H B, ZHANG X, et al. Cover picture: effect of aluminum particle size on the performance of aluminized explosives (Prop., Explos., Pyrotech. 5/2020) [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2020, 45(5): 687.
- [30] 冀威, 徐宇轩. 零氧平衡 RDX/NC/AP/Al 复合炸药的制备及其性能表征 [J]. 含能材料, 2022, 30(6): 528-534.
 JI W, XU Y X. Preparation and characterization of RDX/NC/AP/Al composite energetic microspheres based on zero-oxygen balance [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2022, 30(6): 528-534.
- [31] 吴翠香. 炸药爆炸产生的有毒气体对人体危害及对策 [J]. 煤矿安全, 2003, 34(6): 37–39.
 WU C X. Hazard of harmful gases caused by explosives basting on human body and countermeasures [J]. Safety in Coal Mines, 2003, 34(6): 37–39.

- [32] 冯国富, 王晗, 汪长栓, 等. 桥塞投放工具用低残渣低燃速复合推进剂 [J]. 火炸药学报, 2008, 31(2): 71-74.
 FENG G F, WANG H, WANG C S, et al. Composite propellant with low residue percentage and low burning rate used in the bridge-plug equipment [J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2008, 31(2): 71-74.
- [33] 王彩玲, 赵省向, 贾铭, 等. 含 AP 非理想炸药爆轰产物分析与计算 [J]. 含能材料, 2014, 22(2): 235–239.
 WANG C L, ZHAO S X, JIA M, et al. Calculation of detonation products for non-ideal explosive with AP [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2014, 22(2): 235–239.
- [34] 李世伟, 王正宏, 吴成成, 等. 铝粉含量对 RDX 基含铝炸药爆热性能的影响 [J]. 爆破器材, 2022, 51(4): 29–32.
 LI S W, WANG Z H, WU C C, et al. Effect of aluminum content on detonation heat of RDX-based aluminized explosives [J].
 Explosive Materials, 2022, 51(4): 29–32.
- [35] 王冬梅, 耿志远. 草酸热分解机理的 DFT 研究 [J]. 化学与生物工程, 2011, 28(3): 39-43.
 WANG D M, GENG Z Y. DFT study on thermal decomposition mechanism of oxalic acid [J]. Chemistry & Bioengineering, 2011, 28(3): 39-43.
- [36] CUI H W, JIU J T, NAGAO S, et al. Using Ozawa method to study the curing kinetics of electrically conductive adhesives [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2014, 117(3): 1365–1373.
- [37] 孙亚伦, 刘璐, 任慧, 等. 锆粉对高氯酸钾热分解反应的影响 [J]. 含能材料, 2017, 25(5): 396–402.
 SUN Y L, LIU L, REN H, et al. Effect of zirconium powder on thermal decomposition of KClO₄ [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2017, 25(5): 396–402.
- [38] 王国强, 李勇宏, 胥会祥, 等. 高氯酸钾复合推进剂的耐温性 [J]. 火炸药学报, 2015, 38(5): 83-86.
 WANG G Q, LI Y H, XU H X, et al. Temperature resistance of potassium perchlorate composite propellant [J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2015, 38(5): 83-86.
- [39] 朱铭铮. 基于 DMA 技术的环氧树脂耐热性能研究 [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2005.
 ZHU M Z. Study on thermal properties of epoxy resins by DMA [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2005.
- [40] 郑剑, 陈人杰, 李国平, 等. RDX/AP 分子间炸药热性能的研究 [J]. 北京理工大学学报, 2011, 31(4): 482–485.
 ZHENG J, CHEN R J, LI G P, et al. Study on thermal decomposition of RDX/AP intermolecular explosive [J]. Transactions of Beijing Institute of Technology, 2011, 31(4): 482–485.

Performance Characterization of CO₂ Phase Change Excitation Agent under the Synergistic Effect of Titanium Powder Content and Zero Oxygen Balance

DU Mingran¹, LI Weiwei¹, WANG Yinjun², YANG Haibin^{3,4}, LI Jihong⁴

(1. School of Chemical and Blasting Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, Anhui, China;

2. BGRIMM Technology Group, Beijing 100160, China;

3. School of Mechanics & Civil Engineering, China University of Mining & Technology, Beijing 100083, China;
4. Hebei Yunshan Chemical Group Co., Ltd., Xingtai 054011, Hebei, China)

Abstract: To improve the performance of the CO_2 phase change excitation agent, titanium powder with mass fractions of 2%, 4%, 6%, 8%, and 10% was added to the excitation agent. The contents of ammonium oxalate and salicylic acid were controlled to adjust the zero oxygen balance, respectively. The ignition reliability, pressure performance, thermal decomposition characteristics, safety performance and temperature resistance property were investigated by on-site ignition tests, thermogravimetric analysis, temperature resistance performance tests and theoretical calculations. The results show that: all the excitation agents are successfully ignited inside the tube after adding titanium powder with mass fractions of 2%, 4%, 6%, and

8%. The peak pressure is directly associated with the heat release amount of the excitation agent. Within the addition range of this test, the excitation agent with 8% titanium powder has the best pressure performance inside the tube. After adding titanium powder with a mass fraction of 8%, the peak pressures of excitation agent without adjusting the oxygen balance, with adjusting the zero oxygen balance through ammonium oxalate, and with adjusting the zero oxygen balance through salicylic acid increase by 11.81%, 14.27%, and 17.85%, respectively. The apparent activation energies of the three samples decrease by 5.96 kJ/mol, increase by 33.47 and 6.80 kJ/mol, respectively, indicating that adjusting the zero oxygen balance can optimize the thermal stability of the excitation agent. After adding titanium powder with a mass fraction of 8%, the safety of the excitation agent is good, and the temperature index T_s is above 90 °C.

Keywords: CO₂ phase change explosion; excitation agent; zero oxygen balance; titanium powder content