

含 α -AlH₃ HMX 基炸药爆轰产物计算

牛 磊¹, 苗 璐², 曹少庭¹, 金大勇¹, 牛国涛¹

(1.西安近代化学研究所, 陕西 西安, 710065; 2.西安西安航天化学动力厂, 陕西 西安, 710025)

摘 要: 为了研究含 α -AlH₃ 的 HMX 基炸药爆轰产物组成, 设计了含 α -AlH₃ 不同配比的炸药配方。采用直接混合-梯度冷却法制备炸药造型粉, 模压成型, 测试样品的爆热和爆容, 根据质量守恒、盖斯定律、阿伏伽德罗定律计算爆轰产物组成。测试结果表明, 含 α -AlH₃ 炸药的爆热与同等质量分数的含铝炸药相当, 爆容随 α -AlH₃ 含量增加而增大, 具有高爆热和高爆容的特点。爆轰产物计算表明, α -AlH₃ 能有效增加爆轰产物中氢气的含量, 增加爆轰产物的做功介质。

关键词: 炸药; α -AlH₃; 爆容; 爆热; 爆轰产物

中图分类号: TQ564 文献标识码: A DOI: 10.3969/j.issn.1003-1480.2020.02.014

Calculation of Detonation Products of HMX Based Explosives Containing α -AlH₃

NIU Lei¹, MIAO Lu², CAO Shao-ting¹, JIN Da-yong¹, NIU Guo-tao¹

(1. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an, 710065; 2. Xi'an Aerospace Chemical Propulsion Co.Ltd., Xi'an, 710025)

Abstract: In order to study the composition of detonation products of HMX based explosives containing α -AlH₃, a series of explosives containing α -AlH₃ with different proportions were designed. The explosive molding powder was prepared by direct mixing gradient cooling method. The detonation heat and capacity of the samples were measured, and the composition of detonation products was calculated according to the mass conservation, Gaith's law and Avogadro's law. For the explosive containing α -AlH₃, its detonation heat is equivalent to that of the explosive containing the same mass fraction of aluminum, and its detonation capacity increases with the increase of α -AlH₃ content, which has the characteristics of high detonation heat and high detonation capacity. The calculation of detonation products shows that α -AlH₃ can effectively increase the hydrogen content in the detonation products and the working medium of the detonation products.

Key words: Explosives; α -AlH₃; Detonation capacity; Detonation heat; Detonation products

AlH₃ 晶体是一种高效的储氢材料, 其储氢密度 (0.148 gH₂/cm³) 高于液态氢 (0.071 gH₂/cm³), 目前共发现其有 8 种晶型, 其中 α 型稳定性最好^[1]。高品质的 α -AlH₃ 样品可以在常温常压的环境中长期储存, 加热时会释放出氢气, 释氢后为多孔铝结构, 比表面积比同等粒径微米铝更大, 反应活性很强^[2]。 α -AlH₃ 高氢含量可以有效增加爆轰产物中的双原子气体含

量, 高活性铝可以与高能炸药爆轰产物发生二次反应, 放出大量热量, 这些特性使得含 α -AlH₃ 炸药具有成为高威力炸药的前景。

基于以上分析, 牛磊等研究了含铝与含 α -AlH₃ 炸药的爆轰性能, 表明释氢后的多孔铝能参与爆炸反应^[3]; 添加 α -AlH₃ 对炸药爆速降低的影响弱于添加铝粉, A.A. Selezenev 等分析认为可能是由于爆轰时冲

收稿日期: 2019-11-19

作者简介: 牛磊 (1987-), 男, 助理研究员, 主要从事高能炸药配方及装药工艺研究。

基金项目: 总装高能毁伤科研专项 (00403020201)。

击波作用于 α -AlH₃，导致其发生非热分解^[4]。牛磊等对含 α -AlH₃ 凝聚相炸药的爆轰能量输出规律研究表明，虽然含 α -AlH₃ 凝聚相炸药输出的总能量与含铝炸药相当，但是其爆轰冲击加载能力弱于含铝炸药，对外做功输出主要集中于爆轰产物膨胀的后期^[5]。

气体的膨胀做功过程与其组成有密切的关系，为了研究含 α -AlH₃ 炸药爆轰产物的组成，本文以 HMX 基系列含 α -AlH₃ 炸药配方的爆热、爆容测试数据为基础，结合质量守恒、盖斯定律及阿伏伽德罗定律，计算炸药爆轰产物的组成。

1 试验

1.1 材料

特细球形铝粉，粒度 d_{50} 为 $(13 \pm 2) \mu\text{m}$ ，活性大于 98%，鞍钢实业微细铝粉有限公司；HMX，五类，甘肃银光化工公司； α -AlH₃，纯度大于 97%，乙醚法制备^[6]，西安近代化学研究所自制。

1.2 制备工艺

采用直接混合-梯度冷却法制备 HMX 基含 α -AlH₃ 系列炸药配方造型粉，采用相同工艺制备了用于对比研究的含铝炸药。配方见表 1（炸药分子质量 1 kg/mol，以下计算默认炸药质量为 1kg），常温下将造型粉模压成型，测试药柱规格为 $\Phi 25\text{mm} \times 25\text{g}$ 。

1.3 测试方法

爆热测试：按照 GJB 772A-1997 方法 701.1 进行测试，测试条件为真空。在爆热弹内引爆试样，测量测温介质的温度变化值。根据量热计的升温值及测试体系的热容量，计算单位质量的试样在给定条件下的爆热。爆容测试：爆热实验完成后测量爆热弹内的气体压力，通过气体状态方程将其换算为常温下气体体积，即可得到爆轰产物爆容。此时爆热弹温度接近室温，压力高于 1atm，爆轰产物中的水以液体形态存在。

2 结果及讨论

2.1 α -AlH₃ 对 HMX 基炸药元素构成的影响

含铝及含 α -AlH₃ 炸药的元素组成见表 1，数据表

明，炸药中 α -AlH₃ 或铝粉含量相同时，两种炸药中 C、N、O 元素的物质的量一致；含 α -AlH₃ 炸药中铝元素的含量略低于含铝炸药，如图 1 所示，氢元素的含量高于含铝炸药，如图 2 所示。

表 1 HMX 基含 α -AlH₃ 及含铝炸药元素构成

Tab.1 Composition of HMX based α -AlH₃-contained and Al-contained explosive elements

| 配比/% | n/mol | | | | | 生成焓 (kJ·mol ⁻¹) | 氧平衡 (以CO计) |
|-----------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------------------------------|---------------|
| | C | H | N | O | Al | | |
| HMX65/AlH ₃ 30粘5 | 12285 | 54.775 | 17.556 | 17.556 | 10.000 | -41.687 | -59.47 |
| HMX75/AlH ₃ 20粘5 | 13.636 | 47.272 | 20.257 | 20.309 | 6.667 | 22.007 | -43.14 |
| HMX80/AlH ₃ 15粘5 | 14.311 | 43.622 | 21.607 | 21.660 | 5.000 | 53.854 | -35.14 |
| HMX85/AlH ₃ 10粘5 | 14.986 | 39.972 | 22.957 | 23.010 | 3.333 | 85.701 | -27.14 |
| HMX88/AlH ₃ 7粘5 | 15.391 | 37.783 | 23.768 | 23.820 | 2.333 | 104.810 | -22.34 |
| HMX90/AlH ₃ 5粘5 | 15.661 | 36.323 | 24.308 | 24.361 | 1.667 | 117.548 | -19.14 |
| HMX92/AlH ₃ 3粘5 | 15.931 | 34.863 | 24.848 | 24.901 | 1.000 | 130.287 | -15.94 |
| HMX94/AlH ₃ 1粘5 | 16.202 | 33.403 | 25.388 | 25.441 | 0.333 | 143.026 | -12.74 |
| HMX65/Al30粘5 | 12.285 | 24.571 | 17.556 | 17.556 | 11.111 | 73.413 | -37.81 |
| HMX75/Al20粘5 | 13.636 | 27.272 | 20.257 | 20.309 | 7.407 | 98.741 | -28.92 |
| HMX80/Al15粘5 | 14.311 | 28.622 | 21.607 | 21.660 | 5.556 | 111.404 | -24.47 |
| HMX85/Al10粘5 | 14.986 | 29.972 | 22.957 | 23.010 | 3.704 | 124.068 | -20.03 |
| HMX88/Al7粘5 | 15.391 | 30.783 | 23.768 | 23.820 | 2.593 | 131.666 | -17.36 |
| HMX90/Al5粘5 | 15.661 | 31.323 | 24.308 | 24.361 | 1.852 | 136.732 | -15.58 |
| HMX92/Al3粘5 | 15.931 | 31.863 | 24.848 | 24.901 | 1.111 | 141.797 | -13.81 |
| HMX94/Al1粘5 | 16.202 | 32.403 | 25.388 | 25.441 | 0.370 | 146.863 | -12.03 |

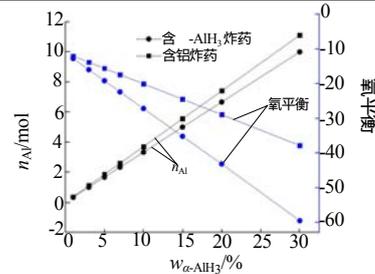


图 1 两种炸药中铝元素的量及炸药氧平衡

Fig.1 The amount of aluminum element in two kinds of explosives and the oxygen balance of explosives

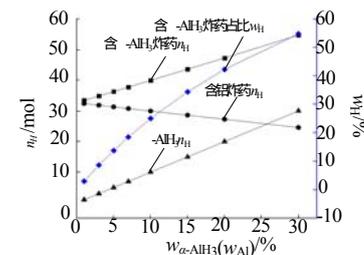


图 2 炸药中氢元素含量

Fig.2 Hydrogen content in explosives

由图 1 可见，因单位质量的 α -AlH₃ 完全反应需要氧的量是单位质量铝的 1.8 倍，所以同质量分数的含 α -AlH₃ 炸药的氧平衡低于含铝炸药。

由图 2 可见，随着炸药中 α -AlH₃ 或铝粉含量的增加，含铝炸药中氢元素的量不断减少，含 α -AlH₃ 炸药中氢元素的量快速增加， α -AlH₃ 中氢元素在其中占比也持续增加，当 α -AlH₃ 含量为 30% 时， α -AlH₃ 中氢元素的量占炸药中氢元素的比例达到 54%。

2.2 混合炸药的爆热

爆热测试采用爆热弹法进行,使用该方法测量爆热时实验条件容易控制,实验结果平行性好。两种混合炸药的爆热见图3,两种炸药实测爆热数值相近,与采用传统理论假设的反应路径计算值相差较大。

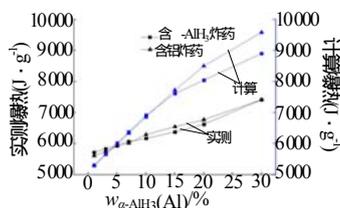


图3 混合炸药爆热

Fig.3 Detonation heat of mixed explosive

含 $\alpha\text{-AlH}_3$ 炸药及含铝炸药均属于 $\text{C}_a\text{H}_b\text{N}_c\text{O}_d\text{Al}_e$ 类炸药,传统含铝炸药爆轰理论认为此类炸药发生爆炸反应时,炸药中的氧首先满足铝全部被氧化成 Al_2O_3 ;剩下的氧将碳先氧化成 CO ;炸药中的氢及氮以 H_2 及 N_2 的形式存在;再剩余的氧将一部分 CO 氧化成 CO_2 ,将一部分氢氧化成 H_2O ,且 H_2O 与 CO_2 的物质的量相等,其余微量产物略去^[7]。基于该假设,炸药的爆热可用式(1)计算,计算时水按液态处理。

$$Q_v = 174.45a - 284.91d - 409.86e - \Delta H_m^0 (\text{炸药}) \quad (1)$$

式(1)中: Q_v 为炸药定容爆热; ΔH_m^0 (炸药)为炸药生成焓。

传统理论对爆轰反应产物的假设基于各反应元素的氧化还原能力强弱,让还原能力强的元素先与氧元素结合,待反应完全后其他还原性元素再与氧元素反应。该假设是建立在爆炸化学反应完全实现化学平衡的基础上的。化学反应碰撞理论认为化学反应发生应具备以下两个条件:反应物的能量必须达到某一临界值;活化分子必须以一定的角度相互碰撞才能发生反应。高能炸药爆炸的时间尺度在微秒级,同时伴随爆轰产物的快速膨胀。随着爆轰产物的迅速膨胀,爆轰产物的温度和压力下降很快,导致很多化学反应进行的动力学条件已经不具备,因此爆轰过程中的化学反应很难达到热力学平衡。所以混合炸药的爆炸反应是一个包含多个化学反应的复杂过程。

含铝炸药爆轰时氧元素与铝元素结合放出的热量(1674 kJ/mol)远高于与氢元素结合放出的热量(285.77 kJ/mol),差异很大,其爆轰过程放出的热

量与爆轰反应平衡有很大的关系。爆热测试结果表明混合炸药中铝元素并未全部与氧元素结合,炸药的爆轰反应过程并未达传统理论设想的反应平衡。

随着混合炸药中 $\alpha\text{-AlH}_3$ (铝粉)含量的变化,混合炸药中还还原元素/氧化元素的比例随之发生改变,见图4。两种炸药中的氧化元素只有氧元素,且含量相同,表明两种炸药中O元素具有相同的氧化放热效率。

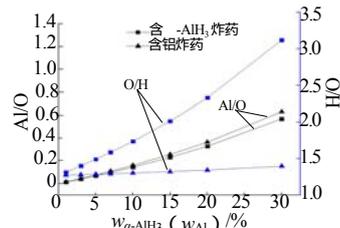


图4 混合炸药中元素比例

Fig.4 Proportion of elements in mixed explosives

2.3 爆轰产物体积

采用量热弹测试爆轰产物体积,测量爆轰产物体积时,气态爆轰产物主要由 H_2 、 CO 、 CO_2 、 N_2 组成,测得的气态产物体积为 H_2 、 CO 、 CO_2 、 N_2 的体积。采用该方法测得的含 $\alpha\text{-AlH}_3$ 炸药爆容见图5。

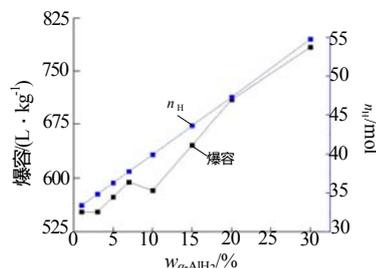


图5 含 $\alpha\text{-AlH}_3$ 炸药爆容与炸药氢含量

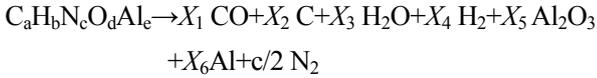
Fig.5 Explosive capacity and hydrogen content of $\alpha\text{-AlH}_3$

图5中曲线表明,随着炸药中 $\alpha\text{-AlH}_3$ 含量的增加,炸药的爆容增大,与炸药中氢元素含量呈正比。

2.4 含 $\alpha\text{-AlH}_3$ 炸药爆轰反应方程式

含 $\alpha\text{-AlH}_3$ 炸药及含铝炸药属于 $\text{C}_a\text{H}_b\text{N}_c\text{O}_d\text{Al}_e$ 类炸药,对于此类炸药,炸药中C元素在爆轰产物中主要以 C 、 CO 及 CO_2 的形式存在,H元素以 H_2 及 H_2O 的形式存在,Al元素以 Al_2O_3 和 Al 的形式存在,O元素存在于 CO 、 CO_2 、 Al_2O_3 及 H_2O 中,N元素以 N_2 的形式存在,爆轰产物的组成随着炸药氧平衡变化存在明显差异。研究表明,负氧炸药爆轰产物中 CO_2 含量很低^[8]。含 $\alpha\text{-AlH}_3$ 炸药负氧程度较大,为便于计算混合炸药爆轰产物组成,假定含 $\alpha\text{-AlH}_3$ 炸药爆轰

产物中无 CO_2 , C 元素以 CO 和 C 的形式存在。所以含 $\alpha\text{-AlH}_3$ 炸药的爆炸反应方程式为：



混合炸药爆容：

$$V_f = 22.4 \times (X_1 + X_4 + c/2) \quad (2)$$

混合炸药爆热： $Q_v = Q_p + 2.477n$

$$Q_p = X_1 \Delta_f H_m^\circ(\text{CO}) + X_3 \Delta_f H_m^\circ(\text{H}_2\text{O}) + X_5 \Delta_f H_m^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3) - \Delta_f H_m^\circ(\text{炸药}) \quad (3)$$

利用质量守恒可以得出：

$$X_1 + X_2 = a \quad (4) \quad 2X_3 + 2X_4 = b \quad (5)$$

$$X_1 + X_3 + 3X_5 = d \quad (6) \quad 2X_5 + X_6 = e \quad (7)$$

式(2)~(7)中： V_f 为混合炸药爆容，L/kg； Q_v 为混合炸药定容爆热，kJ/kg； Q_p 为混合炸药定压爆热，kJ/kg； n 为气态爆轰产物的物质的量，mol； $\Delta_f H_m^\circ(i)$ 为第*i*种物质的生成焓，kJ/mol。

利用公式(2)~(7)计算含 $\alpha\text{-AlH}_3$ 炸药爆轰产物组成，气态产物爆容及氢气占比见图6。

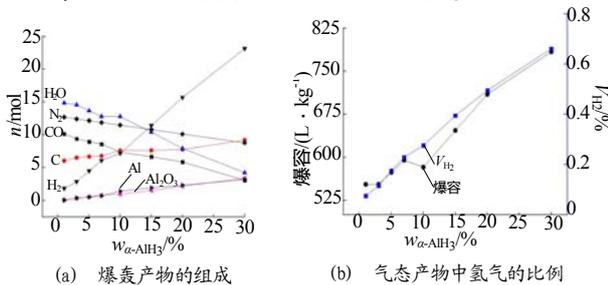


图6 爆轰产物组成及爆容

Fig.6 Composition and detonation capacity of detonation products

图6(a)中可以看出随着炸药中 $\alpha\text{-AlH}_3$ 含量的增加，爆轰产物中氢气的含量迅速增加，水的含量快速降低；气态产物中CO含量降低，固态产物中C含量增加；氮气随炸药中氮元素含量降低线性降低。固态产物中Al、 Al_2O_3 的含量均呈上升趋势，且数值相近，与 $\alpha\text{-AlH}_3$ 添加量呈线性关系，表明铝元素参与二次反应的比例基本恒定。

由图6(b)可见爆轰产物体积随 $\alpha\text{-AlH}_3$ 含量增加而迅速增大，产物中 H_2 的比例也迅速增大，表明

向炸药中添加 $\alpha\text{-AlH}_3$ 可有效增加混合炸药的气态爆轰产物的体积。

3 结论

(1)与含铝炸药相比，同质量分数的含 $\alpha\text{-AlH}_3$ 炸药中氢元素含量更高，可燃元素物质的量更多，负氧程度更大。爆热测试表明二者爆热相当。(2)添加 $\alpha\text{-AlH}_3$ 能增加混合炸药的爆容，添加的量越多，炸药爆容越高。(3)向炸药中添加 $\alpha\text{-AlH}_3$ ，能有效增加爆轰产物的体积，爆轰产物中氢气比例也随含量增加而快速增大。

参考文献：

- [1] J. Graetz, J.J. Reilly, V.A. Yartys, et al. Aluminum hydride as a hydrogen and energy storage material: past, present and future [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011(095): 517-5528.
- [2] Luigi T. DeLuca, Luca Rossetini, Charles Kappenstein, et al. Ballistic characterization of AlH_3 -based propellants for solid and hybrid rocket propulsion [R]. AIAA 2009-4 874, 2009.
- [3] 牛磊, 王亲会, 曹少庭, 等. $\alpha\text{-AlH}_3$ 对 HMX 基炸药爆轰参数的影响 [J]. 火工品, 2018(3): 23-26.
- [4] A.A. Seleznev, V.N. Lashkov, V.N. Lobanov, et al. Effect of Al/ AlH_3 and Mg/ MgH_2 components on detonation parameters of mixed explosives [C]//11th Symposium (International) on Detonation. Colorado: Office of Naval Research, 1998.
- [5] 牛磊, 曹少庭, 马海峰, 金大勇, 牛国涛, 蒙君斐. $\alpha\text{-AlH}_3$ 对凝聚相炸药能量输出的影响 [J]. 科学技术与工程, 2019, 19(21): 162-166.
- [6] 秦明娜, 张彦, 汪伟, 等. $\alpha\text{-AlH}_3$ 的合成及热分解动力学 [J]. 固体火箭技术, 2013, 31(1): 75-78.
- [7] 孙业斌. 军用混合炸药 [M]. 北京: 兵器工业出版社, 1995.
- [8] 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(2): 235-239.