

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2013.04.005

# HMX 基含铝炸药铝粉反应率的估算\*

冯 博 王晓峰 冯晓军 李媛媛 田 轩  
西安近代化学研究所(陕西西安,710065)

[摘 要] 利用爆热弹测试了以 HMX 为基不同配比含铝炸药的爆热值。根据炸药爆热的测定值,分别通过最小吉布斯自由能法和平衡常数法确定了不同配比炸药的爆炸产物组成,进而计算得到两种方法下不同组成的含铝炸药中铝粉的反应率。结果表明,随着铝粉质量分数增加,铝粉的反应率呈线性增大,铝粉质量分数在 30% 时达到最大,之后随铝粉质量分数的增加,铝粉的反应率呈下降趋势。

[关键词] HMX 基含铝炸药 爆热 爆炸产物 铝粉反应率

[分类号] TJ55

## 引言

含铝炸药就是在炸药中加入不同比例的铝金属粉制成的一类炸药,也称铝化炸药。由于铝粉在爆轰波阵面后的二次反应中放出高热量,所以这类炸药在爆轰时可产生高爆热和高比容,从而有较高的作功能力,所以又称高威力炸药<sup>[1-2]</sup>。含铝炸药作为一种高爆破型混合炸药被广泛使用,尤其是用于温压战斗部装药。而在实际的爆炸过程中,含铝炸药中的铝粉并没有反应完全,这就使得炸药中储备的能量不能最大限度地释放<sup>[3-5]</sup>。因此,对于含铝炸药中铝粉反应率的探讨具有比较重要的意义。铝粉的反应率,即铝粉的反应完全率,是指含铝炸药在爆炸过程中参加化学反应的铝粉占配方中铝粉加入量的百分数。Makhov<sup>[6]</sup>通过对含铝炸药的装药密度与爆热之间关系的研究,提出装药密度对铝粉的反应率有一定的影响。Zhang<sup>[7]</sup>等指出,具有正氧平衡的主体炸药会导致较多的铝粉参加爆炸反应。陈朗<sup>[8]</sup>等通过含铝炸药和含 LiF 炸药驱动平板实验,对含铝炸药爆炸过程中铝粉的反应情况作了一定的讨论,并提出铝粉反应度  $\lambda(t)$  的经验计算式。

本研究以 HMX 基含铝炸药的爆热为根据,由盖斯定律计算反推得到多组符合爆热值的爆炸产物组成,然后分别采用最小吉布斯自由能法和平衡常数法,从这若干组成中筛选出最合适的产物组成。通过两种方法的结果对比,对 HMX 基含铝炸药爆炸过程中铝粉的反应率问题进行了讨论。

## 1 爆热实验

对 HMX 基的不同配方含铝炸药的爆热进行了

测试。HMX, GJB2335—1995, 6 类; 铝粉, GJB1738—1995 FLQT-3, 13 $\mu\text{m}$  ( $D_{50}$ ), 活性 98.9%; 80 $\mu$  微晶蜡, SH0013—1999; 方法采用 GJB772A—1997 方法 701.1 绝热法。现将实验结果列于表 1。

表 1 HMX 基含铝炸药的配方与爆热

Tab. 1 Composition and explosion heat of HMX-based aluminized explosives

编号	质量分数/%			药量/ ( $\text{m} \cdot \text{g}^{-1}$ )	爆热 $Q_V$ / ( $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ )
	HMX	Al	蜡		
1	95	0	5	25.03	5580
2	85	10	5	25.00	6230
3	75	20	5	25.01	6767
4	65	30	5	25.04	7417
5	55	40	5	25.03	7127

## 2 产物计算

### 2.1 最小自由能法计算爆炸产物

本方法是以爆热测量值为出发点进行计算。爆热在爆轰参数中是比较容易通过测量获得的一项参数,并且测量值的可信度比较高。因此,可以将其作为出发点进行一系列的计算,具体的计算流程如图 1 所示。



图 1 最小自由能法计算爆炸产物流程

Fig. 1 Flow diagram of the detonation products computation by the method of minimization of the Gibbs free

\* 收稿日期: 2013-04-01  
作者简介: 冯博(1987~),男,硕士,主要从事混合炸药技术研究。E-mail: rfb061439@163.com  
通信作者: 冯晓军(1976~),男,博士,高级工程师,主要从事炸药生产评估技术研究。E-mail: fengxi\_78@163.com

由盖斯定律可知,在理论上炸药的爆热只与炸药的生成焓及爆炸产物的组成有关,爆热值的计算方法如式(1)。

$$Q_v = \sum \Delta_f H(\text{产物}) - \sum \Delta_f H(\text{反应物}) - n(g)RT$$

(1)

对于  $C_aH_bO_cN_dAl_e$  的炸药,假设其爆炸产物为  $CO$ 、 $CO_2$ 、 $H_2O$ 、 $H_2$ 、 $N_2$ 、 $C$ 、 $Al_2O_3$  及  $Al$ (因  $AlN$  等含量为微量,对工程计算结果影响不大,故可予以忽略)。

因为炸药的组分确定,其生成焓为一定值,那么通过实验测得爆热值后,即可通过盖斯定律计算反推可能的爆炸产物组成。在计算时,逐一对各爆炸产物,以某一固定步长进行循环,并计算该产物组成下的爆热值。当计算爆热与测量爆热值之差  $\varepsilon$  小于设定的误差值  $\varepsilon'$  时,即可认为该产物组成满足条件。

通过以上计算,即可得到若干组满足条件的爆炸产物组成,但还需从中筛选出最为合理的解。

在本计算方法中,采用最小吉布斯自由能法来确定最优的爆炸产物的组成。一个物质的自由能是温度、压力和浓度的函数。当体系达到化学平衡时,则体系的自由能为最小。因此,在一定的温度和压力条件下,求出既能使体系的自由能最小,又能满足体系质量守恒的一组组分值,即为该条件下的平衡组成。这就是最小自由能法计算复杂系统平衡组成的基本原理<sup>[9]</sup>。

设一个系统由  $n$  种化学元素组成,爆炸后该系统生成  $m$  种气态产物和  $(n - m)$  种凝聚态产物,则系统的自由能函数之和可以表示为:

$$G(n) = \sum_{i=1}^m [x_i^g G_{m,i}^\theta + x_i^g RT(\ln P + \ln x_i^g - \ln X^g)] + \sum_{j=m+1}^n x_j^c G_{m,j}^\theta$$

(2)

从已取得的解空间中,依次选取一组产物组成,计算在该组成下的爆温及爆压。爆温采用爆炸产物内能值法计算,爆压由 Kamlet 公式计算。然后在此温度与压力条件下,计算产物组成的总吉布斯自由

能。

计算每组可能组成的吉布斯自由能,进而比较并选出与最小自由能相对应的爆炸产物组成,该组成即为最小自由能法计算得到的爆炸反应产物组成。依照以上步骤,以 1kg 炸药为单位,计算了所选 5 种配方炸药爆炸产物的组成情况,如表 2 所示。

2.2 平衡常数法计算爆炸产物

本方法与最小自由能法相似,最大的不同在于最优产物组成的筛选。具体的计算流程如图 2 所示。

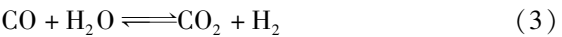


图 2 平衡常数法计算爆炸产物流程  
Fig. 2 Flow diagram of the detonation products computation by the method of equilibrium constant

计算的第一部分与最小自由能法相同,以爆热实测值为依据,通过盖斯定律反推得到若干组满足条件的爆炸产物组成。而对于第二部分,在本方法中,采用平衡常数法来确定最优的爆炸产物的组成。

炸药爆炸后,在  $CO_2$ 、 $CO$ 、 $H_2O$ 、 $H_2$  和  $Al_2O_3$  等爆炸产物之间存在相互转化和相互平衡,其中水煤气方程是主要的化学平衡方程<sup>[9-10]</sup>。

水煤气方程为:



水煤气反应是可逆反应。这一反应与压力无关,与温度有关。处于平衡状态时,该反应的平衡常数  $K$  与产物组成关系如下:

$$K = [x(CO_2) \cdot x(H_2)] / [x(CO) \cdot x(H_2O)]$$

(4)

不同温度下的平衡常数  $K$  可由文献[10]中附表查得。

从爆热反推得到的可能的爆炸产物组成集合中,依次选取一组产物组成,利用内能值法计算在该

表 2 最小自由能法爆炸产物计算结果

Tab. 2 Computation results of detonation products by the method of minimization of the Gibbs free energy

炸药 编号	mol							
	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	CO	CO <sub>2</sub>	C	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al
1	12.829	6.649	9.608	6.510	4.840	4.897	0	0
2	11.478	1.401	13.512	1.617	3.383	9.903	0.402	2.860
3	10.128	0.851	12.722	0.070	1.779	11.715	1.354	4.621
4	8.778	5.799	6.400	0.327	0.972	10.893	3.006	4.979
5	7.428	6.448	4.417	0.133	0.115	10.611	3.408	7.840

表 3 平衡常数法爆炸产物计算结果

Tab. 3 Computation results of detonation products by the method of equilibrium constant

炸药 编号								
	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	CO	CO <sub>2</sub>	C	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al
1	12.829	6.907	9.606	0.892	7.583	7.923	0	0
2	11.478	4.256	10.913	0.202	4.423	10.406	1.003	1.662
3	10.128	6.306	7.530	0.261	3.013	10.597	2.156	3.021
4	8.778	10.955	1.522	1.421	1.903	9.004	3.609	3.780
5	7.427	9.905	1.219	0.731	0.742	9.527	3.813	7.041

组成下的爆温,并查得在此温度下水煤气反应的平衡常数  $K$  值。然后计算所选产物组成的  $[x(\text{CO}_2) \cdot x(\text{H}_2)]/[x(\text{CO}) \cdot x(\text{H}_2\text{O})]$  值并与查表得到  $K$  值比较,选出两个数值最为接近时对应的产物组成,该组成即为平衡常数法计算得到的爆炸产物组成。

依照以上步骤,以 1kg 炸药单位,计算了所选 5 种配方炸药爆炸产物的组成情况,如表 3 所示。

3 分析与讨论

3.1 爆炸产物分析

由表 2 与表 3 中计算数据可看出,爆轰产物中各物质的量的变化趋势不是像理论计算时假设的那么规律性强,但是基本上可以看出大致趋势。随着 Al 质量分数的增加,H<sub>2</sub>O 的生成量减少。这是因为随着 Al 质量分数的增大,爆炸产生的温度较高,而在高温时,Al 与 H<sub>2</sub>O 反应的平衡常数较大,故而发生二次反应生成 H<sub>2</sub>。CO<sub>2</sub> 的量随 Al 质量分数的增加而减少,CO 生成量的变化趋势不是很明显,但在大趋势上也是减少的。这也说明二者均与 Al 发生二次反应,而且 CO<sub>2</sub> 更易与 Al 发生反应。而且当 Al 质量分数在 40% 时,生成 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的量达到最大值,理论计算 Al 质量分数在 33%,这也说明炸药中 Al 不可能完全参与反应,而是有无效 Al(即未反应的 Al)存在。而计算的爆轰产物中存在单质 Al,也说明了 Al 反应的不完全性。

对于相同配方 HMX 基含铝炸药,两种方法计算得到的爆炸产物组成有一定的区别,但是产物中各组分的质量分数随配方中铝粉质量分数的变化趋势基本上是一致的。随着 Al 质量分数的增加,H<sub>2</sub>O 与 CO<sub>2</sub> 的生成量减少,这是由于含铝炸药后燃烧过程中生成的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中的氧主要来自于 H<sub>2</sub>O 和 CO<sub>2</sub><sup>[11]</sup>。两种方法计算的爆炸产物的质量分数变化一定程度上体现了含铝炸药爆炸产物分布规律,具有一定的参考意义。

3.2 铝粉反应率讨论

根据以上两种方法计算所得的不同配方炸药的爆炸产物,分别计算其配方中铝粉的反应率。现将各配方铝粉反应率的计算结果列于表 4。

表 4 铝粉反应率计算结果

Tab. 4 Computation results of reaction percentage of Al

炸药编号		
	最小自由能法	平衡常数法
1	—	—
2	21.9	54.7
3	37.0	58.8
4	54.7	65.6
5	46.5	52.0

两种计算方法下,铝粉质量分数对铝粉反应率的影响趋势见图 3。

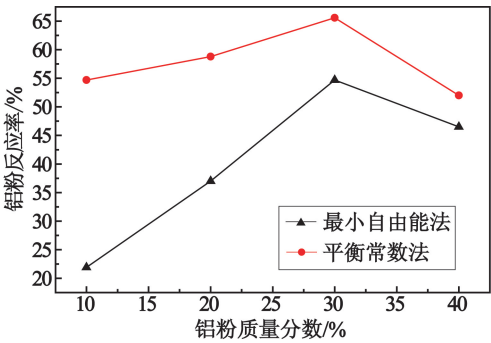


图 3 铝粉反应率与铝粉质量分数的关系

Fig. 3 Relationship between the reaction percentage of Al and Al content

从图 3 可以看出,虽然两种方法计算得到的铝粉反应率不同,但是具有相同的变化趋势。当铝粉质量分数较小的时候,随着加入铝粉量的变大,铝粉的反应率是成直线上升的。当铝粉的质量分数达到 30% 左右的时候,铝粉反应率达到最大值,随后铝粉增加,铝粉反应率反而呈下降趋势。这与实验所测

的 HMX 基含铝炸药的爆热随铝粉加入量的变化趋势是一致的,随着铝质量分数的增加,参与反应的铝粉比例升高,爆热相应升高。但配方中氧原子有限,若铝粉质量分数继续增加,参与反应的铝粉比例在达到一极大值后迅速降低,爆热下降。说明这两种方法计算的铝粉反应率的变化趋势基本可以反映出铝粉反应率的实际变化情况。

实际爆炸过程中,铝粉反应率的确切数值与计算值有一定的差距,但推测实际参加反应 Al 的比例可能要高于这两种方法的计算值。在实际的爆热测试中,产物体系是稳定在远远低于爆温与爆压的状态,而这两种方法利用爆温和爆压作为产物体系的稳定状态。对于最小自由能法,随着产物体系温度与压力的降低,体系自由能趋向于更小的状态,导致气相产物减少,更多的 Al 与氧反应。对于平衡常数法,Al 与爆炸产物中的氧化物 CO、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O 存在一段较长时间平衡反应,并且 Al 与这 3 种氧化物的反应均为放热反应,依照温度降低对放热反应有利这一化学平衡判据,产物体系中应该有更多的 Al 被氧化生成 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

#### 4 结论

1) 两种方法计算得到的主要爆炸产物的质量分数变化趋势基本一致,并在一定程度上体现了含铝炸药爆炸产物分布规律。

2) 两种方法计算的铝粉反应率的变化趋势相同,基本可以反映出实际情况。对于 HMX 基含铝炸药,随着加入铝粉质量分数的变大,铝粉的反应率是呈直线上升的;当铝粉的质量分数达到 30% 左右的时候,铝粉反应率达到最大值;随后铝粉增加,铝粉反应率反而呈下降趋势。

#### 参 考 文 献

- [1] 孙业斌. 军用混合炸药[M]. 北京: 兵器工业出版社, 1995.
- [2] Schaefer R A, Nicolich S M. Development and evaluation

of new high blast explosives [C] // Proceeding of the 36th International Annual Conference of ICT. Karlsruhe, 2005: 518-530.

- [3] 王晓峰. 军用混合炸药的发展趋势[J]. 火炸药学报, 2011, 34(4): 1-4.  
Wang Xiaofeng. Developmental trends in military composite explosive [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2011, 34(4): 1-4.
- [4] Arnold W, Rottenkolber E. Thermobaric charges: modeling and testing [C] // Proceeding of the 38th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, 2007: 683-695.
- [5] Arnold W, Rottenkolber E. Combustion of an aluminized explosive in a detonation chamber [C] // Proceeding of the 39th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, 2008: 625-635.
- [6] Makhov M N. The effect of charge density on the explosion heat of high explosives [C] // Proceeding of the 33rd International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, 2002: 804-817.
- [7] Zhang Fan. Shock wave science and technology reference library (vol. 4), heterogeneous detonation [M]. Berlin: Springer-Verlag, 2009.
- [8] 陈朗, 龙新平, 冯长根, 等. 含铝炸药爆轰[M]. 北京: 国防工业出版社, 2004.
- [9] 常艳, 张奇. 含铝炸药爆炸能量预估[J]. 含能材料, 2012, 20(6): 770-774.  
Chang Yan, Zhang Qi. Explosion energy prediction of aluminized explosive [J]. Chinese Journal of Energetic Materials. 2012, 20(6): 770-774.
- [10] 陆明. 炸药的分子与配方设计[M]. 北京: 兵器工业出版社, 2004.
- [11] Makhov M N. The heat and products of explosion of aluminized high explosives [C] // Proceeding of the 31st International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, 2000: 463-474.

### Reaction Rate Evaluation on the Aluminum Powder in HMX-based Aluminized Explosives

FENG Bo, WANG Xiaofeng, FENG Xiaojun, LI Yuanyuan, Tian Xuan

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

[ABSTRACT] The explosion heat of HMX-based aluminized explosive with different Al content was obtained by the detonation calorimeter. It was then used to confirm the composition of the detonation products and to calculate the reaction percentage of Al powder in the aluminized explosives by means of minimization of the Gibbs free energy and equilibrium constant, respectively. The result shows that the reaction percentage of Al rises linearly with the increase of Al content, and reaches to the maximum at Al content of 30% and descends thereafter.

[KEY WORDS] HMX-based aluminized explosive, heat of explosion, detonation products, reaction percentage of Al powder