

文章编号:1006-9941(2021)10-0957-07

含 α -AlH₃的HMX基凝聚相炸药的安全性和爆轰性能

牛磊,曹少庭,金大勇,高杰,郭昕

(西安近代化学研究所,陕西西安710065)

摘要: 为了探索 α -AlH₃在凝聚相炸药中的爆轰反应规律,对 α -AlH₃的安全特性进行了表征。结果表明 α -AlH₃热稳定性较差,对温湿度敏感,处理 α -AlH₃样品时应控制室温不超过30℃,相对湿度不大于60%。以自主设计的梯次控温冷却直接法造型粉制备工艺,制备了以HMX为主炸药的系列含 α -AlH₃炸药配方样品,并对其安全性、爆轰性能、做功能力、爆轰反应过程进行了研究。结果表明,造型粉机械感度低,成型能良好; α -AlH₃含量超过10%后药柱成型相对密度随 α -AlH₃含量增加而降低; α -AlH₃的特征爆速为6078 m·s⁻¹,含 α -AlH₃的HMX基凝聚相炸药与同质量分数含铝炸药相比,二者总做功能力相当,含 α -AlH₃炸药爆轰产物在高压和中压阶段做功能力较低; α -AlH₃中的氢元素在爆轰产物中主要以氢气的形式存在。

关键词: α -AlH₃;安全性;爆轰性能;爆轰产物;做功能力;凝聚相炸药

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2021079

1 引言

高能作为混合炸药的永恒追求,一直是混合炸药研究的重点。向混合炸药中添加可燃金属粉能有效提高炸药的能量,调节其能量结构。目前,常用的金属粉有铝粉、硼粉等,这些金属粉普遍存在反应完全性不足、点火温度较高等问题。储氢材料具有较强的反应活性和较高的燃烧热值,可作为高能燃料应用于混合炸药领域^[1]。AlH₃作为一种高效金属氢化物,由Finholt^[2]于1947年利用LiH和AlCl₃在乙醚溶液中反应首次制得,共有7种晶型,其中 α 型最为稳定。 α -AlH₃晶体密度1.477 g·cm⁻³,与液态氢(0.071 gH₂·cm⁻³)相比具有更高的储氢密度(0.148 gH₂·cm⁻³)^[3],在含能材料领域有广泛的应用前景。

国内外对 α -AlH₃合成、稳定化及应用开展了广泛的研究^[4-9]。近年来,随着俄罗斯、美国在高品质、稳定化 α -AlH₃方面取得新进展, α -AlH₃在含能材料中的应

用成为欧美新型含能材料研究领域的重点^[10]。 α -AlH₃释氢规律的研究表明,在高加热速率下 α -AlH₃可以达到很高的释氢速率,氢的释放受其在晶体中扩散过程控制,Al-H断裂反应不是控制性因素。 α -AlH₃点火行为研究表明,其点火温度明显低于微米铝,介于微米铝和纳米铝之间^[11]。Luigi T等^[12]研究表明, α -AlH₃释氢后为多孔铝结构,具有比同等粒径微米铝更高的比表面积,具有更高的反应活性。Bazyn等^[13]研究了 α -AlH₃在高温和高压(反射区温度(2650±75) K,压力(0.85±0.05) MPa)激波管中的燃烧行为,指出 α -AlH₃脱氢在较低温度较短时间(100 μ s量级)完成,释氢后剩余的铝与微米铝燃烧行为相似。

α -AlH₃与凝聚相炸药中常用的传统金属粉相比,其显著特点是极高的氢含量,如何将极高的氢含量转化为高毁伤威力,是 α -AlH₃在高效毁伤领域应用研究的重点。将 α -AlH₃引入混合炸药,国内外开展了初步研究,主要集中在 α -AlH₃对混合炸药能量影响方面^[14-16],对 α -AlH₃在凝聚相炸药中安全性和爆轰反应规律研究较少。本工作研究了 α -AlH₃单质的安全性,选择与 α -AlH₃相容的奥克托今(HMX)为主体炸药^[5],据此设计了梯次控温冷却直接法的含 α -AlH₃凝聚相炸药制备工艺并制备了测试样品,讨论了 α -AlH₃含量对凝聚相炸药爆轰反应及能量的影响,为 α -AlH₃在炸

收稿日期:2021-04-10;修回日期:2021-05-12

网络出版日期:2021-07-15

作者简介:牛磊(1987-),男,副研究员,主要从事混合炸药研究。
e-mail: niulei2006@126.com

通信联系人:金大勇(1981-),男,研究员,主要从事混合炸药研究。
e-mail: 13572590838@126.com

引用本文:牛磊,曹少庭,金大勇,等.含 α -AlH₃的HMX基凝聚相炸药的安全性和爆轰性能[J].含能材料,2021,29(10):957-963.

NIU Lei, CAO Shao-ting, JIN Da-yong, et al. Safety and Detonation Performance of HMX-based Condensed Phase Explosives Containing α -AlH₃[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2021, 29(10):957-963.

药中的应用研究提供参考。

2 实验部分

2.1 材料

特细球形铝粉,粒度 d_{50} 为 $6\ \mu\text{m}$,活性大于 98%,鞍钢实业微细铝粉有限公司;HMX,粒度 d_{50} 为 $12.5\ \mu\text{m}$,甘肃银光化工公司; $\alpha\text{-AlH}_3$,西安近代化学研究所自制。

2.2 样品制备

$\alpha\text{-AlH}_3$ 单质:使用乙醚法制备^[17]。以 LiAlH_4 与 AlCl_3 为原料,在乙醚中反应制备出 AlH_3 醚合物,在甲苯中脱醚结晶获得 $\alpha\text{-AlH}_3$,晶体密度 $1.47\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, α 型含量大于 99%。

含 $\alpha\text{-AlH}_3$ 凝聚相炸药造型粉:设计了梯次控温冷却直接法制备造型粉。将炸药配方用黏结剂聚异丁烯(PIB)及石蜡(WAX)放入石油醚中,搅拌,加热到 $60\ ^\circ\text{C}$,待混合液澄清后加入 HMX,搅拌 1 h 后自然降温;混合液温度降低到 $30\ ^\circ\text{C}$ 以下时再加入 $\alpha\text{-AlH}_3$,搅拌,挥发石油醚至物料呈半干状态,过筛造粒,阴干,外混石墨(C),得到造型粉样品。

含 $\alpha\text{-AlH}_3$ 凝聚相炸药药柱:按照测试需求药量称量制备好的造型粉,加入压药模具的套筒中,装配好模具冲头后放置在压机的上下滑块之间,启动压机,加压至冲头压强为 $250\ \text{MPa}$ 后保压 1 min,泄压,退模得到成型药柱。

含铝炸药样品:含铝炸药对比试样使用的 HMX、黏结剂材料及造型粉和药柱制备工艺与含 $\alpha\text{-AlH}_3$ 凝聚相炸药相同。

2.3 实验方法

2.3.1 安全性

撞击感度:采用 GJB772A-1997 方法 601.1 进行测试^[18]。落锤 10 kg,落高 25 cm,药量 $(50\pm 1)\ \text{mg}$,每组 25 发,测 2 组,实验结果用爆炸百分数表示。

摩擦感度:采用 GJB772A-1997 方法 602.1 进行测试。表压 $3.92\ \text{MPa}$,摆角 90° ,药量 $(20\pm 1)\ \text{mg}$,每组 25 发,测 2 组,实验结果用爆炸百分数表示。

真空安定性:参照 GJB772A-1997 方法 501.2 进行测试。测试样品在一定温度下恒温一定时间后放出气体的量,药量 $(5.00\pm 0.01)\ \text{g}$,温度 $100\ ^\circ\text{C}$,时间 48 h。

吸湿性:动态吸湿性分析法^[19]。采用 VTI-SA 型动态吸附分析仪进行测定,等温吸湿参数为温度 $30\ ^\circ\text{C}$,相对湿度 20%~90%,测量步长为相对湿度变化 10%,

样品量 10~15 mg,连续记录样品质量变化。

5 s 爆发点:采用 GJB772A-1997 中方法 606.1 进行测试。药量 $(30\pm 1)\ \text{mg}$,盛药器为平底铝雷管壳,取 5 个温度点,每个温度点测量 5 次。

2.3.2 爆轰性能

爆速:采用 GJB772A-1997 方法 702.1 进行测试。药柱尺寸 $\Phi 25\ \text{mm}\times 25\ \text{mm}$,长度测量偏差不大于 $0.01\ \text{mm}$,探针为 $0.12\ \text{mm}$ 漆包铜线,用 8# 雷管直接起爆。

爆热:采用 GJB772A-1997 方法 701.1 进行测试。药柱规格 $\Phi 25\ \text{mm}\times 25\ \text{g}$,药柱质量精确至 $0.0002\ \text{g}$ 。样品在无氧量热弹内起爆后,以蒸馏水为测温介质,测定水温升高值,依据系统标定值计算样品爆热。

做功能力:采用 GJB772A 方法 705.1 进行测试。药柱直径 $25\ \text{mm}$,药量 $(10\pm 0.03)\ \text{g}$,用 8# 电雷管起爆。弹丸为 45° 钢,质量 $9.11\ \text{g}$ 。

水下能量:采用水下爆炸实验测试其水下能量。药柱规格 $\Phi 40\ \text{mm}\times 100\ \text{g}$,用 10 g JH-14 传爆药柱起爆,入水深度 $4.7\ \text{m}$ 。

爆容: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。

3 结果与讨论

3.1 $\alpha\text{-AlH}_3$ 安全性

3.1.1 安定性

$\alpha\text{-AlH}_3$ 自身稳定性较差,受热易分解放出气体。为确定合适的工艺参数,参照 GJB772A-1997 中方法 501.2 测试了 $\alpha\text{-AlH}_3$ 在 $60\ ^\circ\text{C}$ 、 $100\ ^\circ\text{C}$ 条件下的真空放气量。结果见表 1。从表 1 可知,即使在 $60\ ^\circ\text{C}$ 时, $\alpha\text{-AlH}_3$ 也会放出氢气,故在工艺过程中不能对 $\alpha\text{-AlH}_3$ 进行加热。

表 1 $\alpha\text{-AlH}_3$ 放气量

Table 1 Outgassing of $\alpha\text{-AlH}_3$

$T / ^\circ\text{C}$	pressure conditions	t / h	$\Delta V / \text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$
60	normal pressure	1.4	2.22
60	vacuum	48	4.66
100	vacuum	48	12.17

3.1.2 吸湿性

$\alpha\text{-AlH}_3$ 的动态吸湿曲线见图 1。其中,开始 $60\ ^\circ\text{C}$ 加热曲线为 $\alpha\text{-AlH}_3$ 干燥曲线。从图 1 可知,温度 $30\ ^\circ\text{C}$ 、相对湿度小于 60% 时, $\alpha\text{-AlH}_3$ 样品吸湿量很小,样品

质量基本保持恒定;相对湿度达到70%后, α -AlH₃样品开始吸湿,样品质量随时间增加呈加速增大趋势;湿度达到90%后, α -AlH₃样品吸湿速度达到最大,样品质量随时间增加呈线性增大趋势。所以,制备含 α -AlH₃炸药样品时,实验室相对湿度不能超过60%。

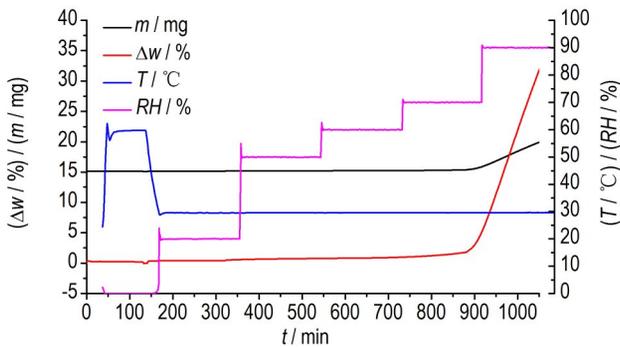


图1 α -AlH₃动态吸湿曲线

Fig.1 Dynamic moisture absorption curve of α -AlH₃

3.1.3 机械感度

采用 GJB772A-1997 方法 601.1 和 602.1 测试 α -AlH₃ 撞击感度和摩擦感度。测试结果表明, α -AlH₃ 撞击感度 I_b 为 0%, 摩擦感度 P_b 为 8%, 故制备含 α -AlH₃ 凝聚相炸药时,钝感包覆重点应放在机械感度高的主炸药上。

安全性结果表明, α -AlH₃ 机械感度较低,在相对湿度小于60%的室温条件下不易吸湿,受热极易放出氢气。故含 α -AlH₃凝聚相炸药制备工艺过程中不能对 α -AlH₃加热,制备相对湿度应小于60%。

3.2 含 α -AlH₃ 凝聚相炸药安全性

对混合炸药开展各项研究时,一般要求其机械感度不大于40%。HMX的撞击感度和摩擦感度均为100%, α -AlH₃的机械感度较低,因此降低含 α -AlH₃混合炸药机械感度的要点是实现钝感包覆。综合考虑,设计了梯次控温冷却直接法的造型粉制备工艺,该工艺在高温及降温过程用石蜡对HMX进行钝感包覆,待混合液温度降至室温时加入 α -AlH₃粉,实现对 α -AlH₃的混合与黏结,可以避免对 α -AlH₃进行加热,保证了工艺过程的安全性。为研究含 α -AlH₃的HMX基凝聚相炸药释能规律,设计了系列炸药配方,见表2。

3.2.1 造型粉机械感度与成型性

采用梯次控温冷却直接法按照表2配比制备炸药造型粉,各配比炸药造型粉的撞击感度和摩擦感度测试结果见表3。从表3可知,各配比造型粉机械感度较低,可以用来压制药柱。各配比造型粉在250 MPa 压力下的压力-密度曲线见图2。

表2 炸药配比及组成

Table 2 Proportion and composition of explosives

No.	$m_{\text{HMX}}:m_{\text{AlH}_3}:m_{\text{binder}}$
HQ-30	65:30:5
HQ-20	75:20:5
HQ-15	80:15:5
HQ-10	85:10:5
HQ-7	88:7:5
HQ-5	90:5:5
HQ-3	92:3:5
HQ-1	94:1:5

表3 造型粉机械感度

Table 3 Mechanical sensitivity of molding powder

No.	$I_b / \%$	$P_b / \%$
HQ-30	20	8
HQ-20	8	4
HQ-15	8	8
HQ-10	8	8
HQ-7	4	8
HQ-5	4	4
HQ-3	0	4
HQ-1	8	0

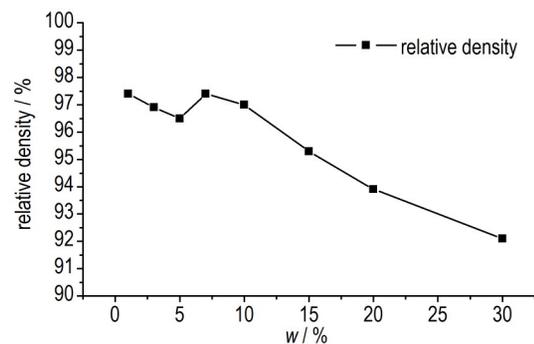


图2 250 MPa 压强下药柱相对密度与 α -AlH₃含量关系

Fig.2 Relationship between the relative density of compressed powder and the content of α -AlH₃ at 250 MPa

图2曲线表明,当 α -AlH₃含量不超过10%时,炸药的相对密度在97%附近正常波动,当含量超过10%后,炸药的相对密度呈明显下降趋势。各配比炸药使用的钝感黏接体系材料与制备工艺相同,相对密度下降的原因可能是由于 α -AlH₃晶体为立方体状^[17],当炸药中含量较多时,在压制过程中不能与HMX颗粒实现紧密排列,空隙较多导致的。

3.2.2 造型粉的热感度

热感度是含能材料安全性能的重要指标,5 s 延滞期爆发点是一种常用的表征热感度方法。按照

GJB772A-1997 中方法 606.1 测试了 HQ-20、HQ-30 两种炸药造型粉的 5 s 延滞期爆发点 T_{5s} , 结果见表 4。两种炸药的 5 s 延滞期爆发点均超过 300 °C, 热安全性较好。

表 4 造型粉的热感度

Table 4 Thermal sensitivity of modeling powder

No.	$T_{5s} / ^\circ\text{C}$
HQ-30	313
HQ-20	308

3.2.3 造型粉贮存稳定性

新型含能材料研究过程中, 为提高数据质量, 往往一次制样多次使用, 样品的贮存稳定性是确定样品的安全使用规则的重要依据。HQ-30 炸药配比中 $\alpha\text{-AlH}_3$ 含量多, 其贮存稳定性数据在此类炸药中有较强代表性。采用 GJB772A-1997 方法 601.1 和 602.1 测试不同贮存时间后 HQ-30 炸药造型粉的机械感度, 结果见表 5。

表 5 不同贮存时间后造型粉的机械感度

Table 5 Mechanical sensitivity of molding powder after different storage time

No.	t / d	$I_b / \%$	$P_b / \%$
	1	20	8
HQ-30	210	52	64
	370	84	80

从表 5 可知, 随贮存时间的增加, 造型粉的机械感度呈增大趋势, 贮存 210 天后的造型粉撞击感度和摩擦感度都超过 40%。这是因为在贮存过程中, 造型粉中的 $\alpha\text{-AlH}_3$ 会分解少量氢, 部分逸出, 另外部分留在造型粉中。在受到外界机械刺激时, $\alpha\text{-AlH}_3$ 中分解少量氢后形成的孔穴易变为热点, 导致机械感度增加。此外, 机械感度测试中的试验样品与环境并未完全封闭, 在受到外界机械刺激时, 留在造型粉中的氢与环境中的氧也会发生燃烧反应, 导致造型粉的进一步分解和爆炸, 引起机械感度增加。因此, 进行各种试验时, 造型粉应现用现制。

3.3 爆轰性能

3.3.1 $\alpha\text{-AlH}_3$ 对 HMX 基凝聚相炸药爆轰参数的影响

图 3 和图 4 分别是表 2 中各炸药配比的密度、爆速、爆热和爆容随 $\alpha\text{-AlH}_3$ 含量增加的变化趋势。图 3 数据表明, 随着 $\alpha\text{-AlH}_3$ 含量的增加, 炸药的爆热和爆容呈现增加的趋势, 且爆热数值与同质量分数的含铝

炸药相当, 与经验公式的计算值相吻合。含铝炸药爆轰二次反应理论认为, 铝与高能炸药爆轰产物发生了二次反应, 这些反应将炸药中的氧元素转移到铝的氧化物中, 氧元素转移的过程伴随着更多能量的释放, 是含铝炸药增加能量的主要来源。爆热和爆容数据表明, 凝聚相炸药中的 $\alpha\text{-AlH}_3$ 中的铝元素可以与高能炸药爆轰产物发生二次反应, 放出热量。由于爆热是在无氧环境中测试, $\alpha\text{-AlH}_3$ 中的氢元素主要以气体的形式存在于爆轰产物中, 有效增加了爆轰产物的体积。

图 4 数据表明, 随着 $\alpha\text{-AlH}_3$ 含量的增加, 炸药的密度和爆速均呈下降趋势。将装药密度、相对密度及 HMX、黏结剂特征爆速代入 Urizar 公式计算 $\alpha\text{-AlH}_3$ 特征爆速^[15], 得到 $\alpha\text{-AlH}_3$ 特征爆速为 6078 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, 低于铝粉特征爆速 6850 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 。炸药密度下降是因为 $\alpha\text{-AlH}_3$ 晶体密度较低及压药相对密度降低, 爆速下降的原因主要是 $\alpha\text{-AlH}_3$ 特征爆速较低和压药相对密度较低。

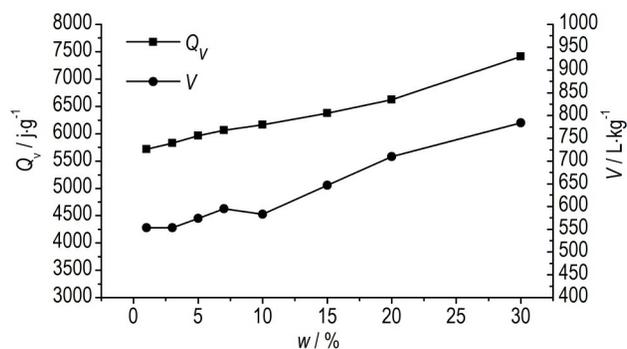


图 3 爆热及爆容与 $\alpha\text{-AlH}_3$ 含量关系

Fig.3 Relationship between explosion heat and specific volume with content of $\alpha\text{-AlH}_3$

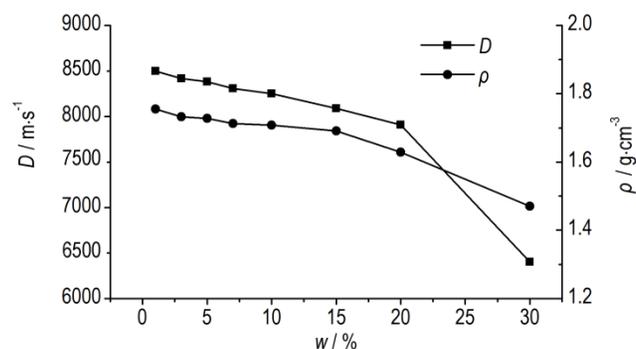


图 4 爆速和装药密度与 $\alpha\text{-AlH}_3$ 含量关系

Fig.4 Relationship between detonation velocity and charge density with content of $\alpha\text{-AlH}_3$

3.3.2 $\alpha\text{-AlH}_3$ 对 HMX 基凝聚相炸药做功能力的影响

$\alpha\text{-AlH}_3$ 相对于铝粉的突出特点是极高的氢含量, 因其特征爆速低于铝粉, 故含 $\alpha\text{-AlH}_3$ 炸药爆轰作用研

究应侧重于内爆、水下这一类体现炸药爆轰产物膨胀做功能力的领域^[20]。炸药对外做功过程分为高、中、低压三个阶段。高压阶段可用爆轰产物的 C-J 压力表征。弹道摆爆炸室体积为药柱体积的 30 倍,测试时药柱不与弹丸直接接触,所以弹道摆数值体现爆轰产物膨胀部分做功能力,约 22%~32%^[21],可以表征爆轰产物膨胀中压阶段做功能力。使用水下爆炸实验测试炸药能量时,爆轰产物对外做功时能量损失很少,近似绝热过程,常用来表征炸药总做功能力。

炸药对破片有效加速阶段主要位于高压及中压阶段,对应炸药冲击波驱动力和爆轰产物的膨胀力。炸药总能量大小对水下毁伤有现实意义。使用铝粉含量为 30% 的含铝炸药(HL-30)与 HQ-30 炸药进行做功能力对比实验,用爆压(p_{CJ})对比高压阶段做功能力,用弹道摆威力(W)对比中压阶段做功能力,用水下能量(e_t)的 TNT 当量值对比总做功能力,并与爆热的 TNT 当量值进行对比,结果见表 6。其中,水下能量 e_t 为样品的冲击波能 e_s 与气泡能 e_b 的和,水下能量 TNT 当量用样品的 e_t 除以对比 TNT 样品的 e_t 得到。爆热 TNT 当量用样品的爆热除以 TNT 爆热 $4200 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ 得到。

表 6 炸药的做功能力(TNT 当量)

Table 6 Work capacity of explosive (TNT equivalent)

No.	$W/\%$	$e_t/\%$	$Q_v/\%$
HQ-30	114.5	175	177
HL-30	135.0	179	176

爆轰产物的 C-J 压力可以用公式(1)进行工程计算^[22]。

$$p_{CJ} = 1/(1 + \gamma)(\rho D^2) \quad (1)$$

式中, p_{CJ} 为炸药 C-J 爆轰压, GPa; γ 为爆轰产物绝热指数,为对比计算方便,值取 3; ρ 为混合炸药密度, $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$; D 为混合炸药爆速, $\text{km}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

弹道摆威力值为 100% 时绝对功 W_0 为 1297 kJ ^[21],将两种炸药的弹道摆威力值与 W_0 相乘,可以得到两种炸药弹道摆的绝对功。爆轰压和弹道摆绝对功计算结果见表 7。

表 6 数据表明, HQ-30 与 HL-30 两种炸药对外总做功能力相当, 当量值与爆热当量值接近。表 7 中数据表明, HQ-30 炸药在高压阶段做功能力弱于 HL-30 炸药, 在中压阶段做功绝对值也低于 HL-30 炸药。含 $\alpha\text{-AlH}_3$ 的凝聚相炸药爆轰参数和做功能力研究表明,

该炸药发生爆轰反应时, $\alpha\text{-AlH}_3$ 与高能炸药爆轰产物发生了二次反应, 提高了炸药的总能量, 但二次反应能量释放时间较为滞后, 为炸药对外做功在高压阶段和中压阶段提供能量低于含铝炸药。

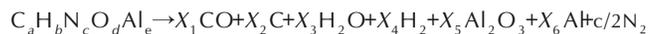
表 7 炸药的做功能力

Table 7 Work capacity of explosive of explosives

No.	p_{CJ}/GPa	W/kJ
HQ-30	22	1478
HL-30	30	1750

3.3.3 含 $\alpha\text{-AlH}_3$ 凝聚相炸药爆炸反应过程

研究表明, 对于 $\text{C}_a\text{H}_b\text{N}_c\text{O}_d\text{Al}_e$ 类炸药, 爆轰产物组成与炸药氧平衡有直接的关系。此类炸药一般为负氧平衡, 爆轰产物中 CO_2 含量较少^[22]。HQ 系列炸药均为负氧平衡炸药, 计算炸药爆轰产物组成时, 可以假定炸药中 C 元素在爆轰产物中以 CO 和 C 的形式存在, 氢元素以 H_2 及 H_2O 的形式存在, 铝元素以单质 Al 和 Al_2O_3 的形式存在, 氧元素存在于 CO、 H_2O 及 Al_2O_3 中, N 元素以 N_2 的形式存在, 故此类炸药爆轰反应方程式可写为:



依据化学反应质量守恒定律有:

$$X_1 + X_2 = a \quad (1)$$

$$2X_3 + 2X_4 = b \quad (2)$$

$$X_1 + X_3 + 3X_5 = d \quad (3)$$

$$2X_5 + X_6 = e \quad (4)$$

依据爆轰产物气体状态方程有:

$$\text{混合炸药爆容: } V_f = 22.4(X_1 + X_4 + c/2) \quad (5)$$

依据化学反应能量守恒规律有:

$$\text{混合炸药爆热: } Q_v = Q_p + 2.477n$$

$$Q_p = X_1\Delta H_f^0(\text{CO}) + X_3\Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}) + X_5\Delta H_f^0(\text{Al}_2\text{O}_3) - \Delta H_f^0(\text{Explosive}) \quad (6)$$

利用公式(1)~(6)计算含 $\alpha\text{-AlH}_3$ 的 HMX 基凝聚相炸药(以 1 kg 炸药计)爆轰产物组成, 结果见图 5。从图 5 可知, 随着 $\alpha\text{-AlH}_3$ 含量的增加, 爆轰产物中的 Al_2O_3 、 H_2 、C、Al 含量增加, N_2 、 H_2O 、CO 含量下降, 基本与 $\alpha\text{-AlH}_3$ 含量增加呈线性关系, 表明随着炸药中铝元素含量的增加, 氧元素在爆轰产物二次反应时逐渐从 H_2O 、CO 中转移到 Al_2O_3 。爆轰产物中氢气的含量迅速增加, 表明炸药中的氢元素未能与氧结合放出热量, 只增加了气体产物的体积。

3.3.4 氢气反应活性

为研究含 $\alpha\text{-AlH}_3$ 的 HMX 基凝聚相炸药爆轰反应

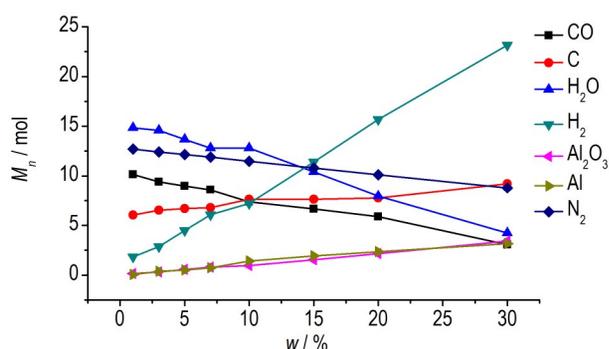


图5 含 α -AlH₃凝聚相炸药爆轰产物组成

Fig. 5 Composition of detonation products of condensed phase explosives containing α -AlH₃

释放的氢气在有氧条件下的反应活性,在氧气压力为0.1 MPa的条件下,对HQ-30炸药和HL-30炸药进行过氧爆热测试,结果见表8,表中 Q_v 表示无氧爆热, Q_{v0} 表示氧气氛围下爆热。从表8可知,在密闭条件下,HQ-30炸药和HL-30炸药爆轰产物中的氢气都可以与环境中的氧气发生反应放出热量。又 α -AlH₃燃烧热高于铝粉^[1],所以HQ-30炸药过氧爆热高于HL-30炸药。

表8 炸药过氧爆热

Table 8 Detonation heat of explosive with excess oxygen

No.	$Q_v / J \cdot g^{-1}$	$Q_{v0} / J \cdot g^{-1}$
HQ-30	7417	21464
HL-30	7412	19167

α -AlH₃在高温下释氢需100 μ s左右,且过程呈喷射状^[13],极为有利于氢气在气相介质中的扩散。燃料空气炸药发生云雾爆轰时体系呈正氧平衡,爆炸反应时间长且呈现振荡爆轰特征,可以为 α -AlH₃分解释氢提供良好的反应环境。又 α -AlH₃燃烧热高于铝粉^[1],氢气在空气中爆炸浓度范围宽,点火能小,所以可以探索 α -AlH₃在燃料空气炸药反应特性。

4 结论

(1)测试结果表明,自制 α -AlH₃机械感度低,环境相对湿度高于60%时吸湿明显,加热条件下易放出氢气,处理 α -AlH₃样品时应控制环境温湿度;采用梯次控温冷却直接法工艺制得的含 α -AlH₃的凝聚相炸药造型粉机械感度低于40%,成形性良好; α -AlH₃含量超过10%后药柱成形相对密度随其含量增加而降低;造型粉机械感度随贮存时间增加而增大,建议样品现用现制。

(2)测试结果表明, α -AlH₃的特征爆速为6078 m·s⁻¹,含 α -AlH₃的HMX基凝聚相炸药与同质量分数含铝炸药相比,二者总做功能力相当,爆轰产物在高压和中压阶段做功能力较低; α -AlH₃中的氢元素在爆轰产物中主要以氢气的形式存在,环境中存在氧时,氢气可以与氧反应放出热量。

参考文献:

- [1] 姜帆,王晓峰,冯晓军,等. 固体储氢材料在炸药中的应用研究进展[J]. 飞航导弹, 2020(2): 90-95.
JIANG Fan, WANG Xiao-feng, FENG Xiao-jun, et al. Application of solid hydrogen storage materials in explosives[J]. *Aerodynamic Missile Journal*, 2020(2): 90-95.
- [2] Finholt A E, Bond A C, Schlesinger H I. Lithium aluminum hydride, aluminum hydride and lithium gallium hydride, and some of their applications in organic and inorganic chemistry [J]. *Journal of American Chemistry Society*, 1947, 69 (5): 1199-1203.
- [3] Graetz J, Reilly J J, Yartys V A, et al. Aluminum hydride as a hydrogen and energy storage material: Past, present and future [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 5095: 5517-5528.
- [4] David LEMPERT, Gelii NECHIPORENKO, George MANELIS. Energetic performances of solid composite propellants [J]. *Central European Journal of Energetic Materials*, 2011, 8(1): 25-38.
- [5] 张伟,刘运飞,谢五喜,等. 热分析法研究 α -AlH₃与固体推进剂组分的相容性[J]. 火炸药学报. 2015, 38(1): 41-46.
ZHANG Wei, LIU Yun-fei, XIE Wu-xi, et al. Study on compatibility of AlH₃ with compositions of solid propellant by thermal analysis method [J]. *Chinese Journal of Explosive & Propellants*, 2015, 38(1): 41-46.
- [6] Feng Mu-Ye, Li He-Ping, Luo Kai H. A molecular dynamics study on oxidation of aluminum hydride (AlH₃)/hydroxyl-terminated polybutadiene (HTPB) solid fuel [J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2021, 38 (3): 4469-4476.
- [7] Gregory Young, Grant A Risha, Terrence L Connell Jr, et al. Combustion of HTPB based solid fuels containing metals and metal hydrides with nitrous oxide [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2019, 44(6): 744-750.
- [8] 袁雪玲,李和平,庞爱民,等. 三氢化铝释氢改性调控方法及机理研究进展[J]. 固体火箭技术, 2020, 43(6): 739-747.
YUAN Xue-lin, LI He-ping, PANG Ai-min, et al. Research progress on regulation method and mechanism of hydrogen evolution modification of aluminum hydride [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*. 2020, 43(6): 739-747.
- [9] Mijeong Park, Wooram Kim, Younja Kwon, et al. Wet synthesis of energetic aluminum hydride [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2019, 44(10): 1233-1241.
- [10] 庞爱民,朱朝阳,徐星星. 三氢化铝合成及应用评价技术进展 [J]. 含能材料, 2019, 27(4): 317-325.
PANG Ai-min, ZHU Zhao-yang, XU Xing-xing. Recent progresses on synthesis and evaluation of AlH₃ [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2019, 27 (4): 317-325.

- [11] Young G, Piekiet N, Chowdhury S, et al. Ignition behavior of α -AlH₃ [J]. *Combustion Science and Technology*, 2010, 182: 1341-1359.
- [12] Luigi T. DeLuca, Luca Rossetini, Charles Kappenstein, et al. Ballistic characterization of AlH₃-based propellants for solid and hybrid rocket propulsion [C]//45th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit 2-5 August 2009, Denver, Colorado, AIAA 2009-4874.
- [13] Bazyn T, Eyer R, Krier H, et al. Combustion characteristics of aluminum hydride at elevated pressure and temperature [J]. *Journal of Propulsion and Power*, 2004, 20(3): 427-431.
- [14] 牛磊, 苗璐, 曹少庭, 等. 含 α -AlH₃ HMX基炸药爆轰产物计算 [J]. 火工品, 2020(2): 53-56.
NIU Lei, MIAO Lu, CAO Shao-ting, et al. Calculation of detonation products of HMX based explosives containing α -AlH₃ [J]. *Initiators and Pyrotechnics*, 2020(2): 53-56.
- [15] 牛磊, 王亲会, 曹少庭, 等. α -AlH₃对HMX基炸药爆轰参数的影响 [J]. 火工品, 2018(3): 23-26.
NIU Lei, WANG Qin-hui, CAO Shao-ting, et al. The Influence of α -AlH₃ on the detonation parameters of HMX-based Explosive [J]. *Initiators and Pyrotechnics*, 2018(3): 23-26.
- [16] 牛磊, 曹少庭, 马海峰, 等. α -AlH₃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.
NIU Lei, CAO Shao-ting, MA Hai-feng, et al. The influence of α -AlH₃ on energy output of condensed phase explosives [J]. *Science Technology and Engineering*, 2019, 19(21): 162-166.
- [17] 张彦, 唐望, 秦明娜, 等. α' -AlH₃的制备及形成研究 [J]. 固体火箭技术, 2017, 40(5): 605-608.
ZHANG Yan, TANG Wang, QIN Ming-Na, et al. α' -AlH₃ Preparation of α' -AlH₃ and its crystallization process [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*. 2017, 40(5): 605-608.
- [18] 中国兵器工业总公司. GJB 772A-1997: 炸药试验方法 [S]. 北京: 中国标准出版社, 1997.
China North Industries Group Corporation. GJB 772A-1997: Explosive test method [S]. Beijing: China Standard Press, 1997.
- [19] 严蕊, 胡岚, 张彦, 等. 环境湿度对AlH₃稳定性的影响 [J]. 火炸药学报, 2015, 38(3): 94-98.
YAN Rui, HU Lan, ZHANG Yan, et al. Effect of environmental humidity on the stability of AlH₃ [J]. *Chinese Journal of Explosive & Propellants*, 2015, 38(3): 94-98.
- [20] 卢勇, 王伯良, 何中其, 等. 温压炸药爆炸能量输出的实验研究 [J]. 含能材料, 2014, 22(5): 684-687.
LU Yong, WANG Bo-liang, HE Zhong-qi, et al. Experimental research on energy output of thermobaric explosive [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2014, 22(5): 684-687.
- [21] 夏天赦. 改进威力弹道摆的研究 [J]. 火炸药, 1982(4): 63-67.
XIA Tian-She. Research on improving powerful ballistic pendulum [J]. *Explosives & Propellants*, 1982(4): 63-67.
- [22] 孙业斌. 军用混合炸药 [M]. 北京: 兵器工业出版社, 1995.
SUN Ye-bin. Military mixed explosives [M]. Beijing: Weapons Industry Press, 1995.
- [23] 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.
WANG Cai-ling, ZHAO Sheng-xiang, JIA Ming, et al. Calculation of detonation products for non-ideal explosive with AP [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(2): 235-239.

Safety and Detonation Performance of HMX-based Condensed Phase Explosives Containing α -AlH₃

NIU Lei, CAO Shao-ting, JIN Da-yong, GAO Jie, GUO Xin

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

Abstract: In order to explore the detonation law of α -AlH₃ in condensed phase explosive, the safety features of α -AlH₃ were characterized. The results indicated that α -AlH₃ had poor thermal stability due to its sensitivity to temperature and humidity. The operational condition for α -AlH₃ samples should not exceed 30 °C RT and 60% RH. HMX was selected as the main high explosive to develop a formulation containing α -AlH₃ with a self-designed technology namely direct method of step temperature control and cooling. The safety, detonation performance, work capacity and explosion reaction process of the explosive were studied. The molding powder had low mechanical sensitivity and good moldability. When the α -AlH₃ content exceeded 10%, the relative density of the grain decreased with increasing content of α -AlH₃. The characteristic detonation velocity of α -AlH₃ was 6078 m·s⁻¹. Compared with an HMX based explosive formulation containing aluminum, the counterpart with α -AlH₃ had an equivalent work capacity. But its work capacity was poor at the high and medium pressure stage of the detonation products. The hydrogen element in α -AlH₃ mainly existed in the form of hydrogen in the detonation products.

Key words: α -AlH₃; safety; detonation performance; detonation products; work capacity; condensed phase explosives

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2021079

(责编: 王艳秀)