

文章编号: 1006-9941(2012)06-0770-05

含铝炸药爆炸能量预估

常艳, 张奇

(北京理工大学爆炸科学与技术国家重点实验室, 北京 100081)

摘要: 为了预估含铝炸药爆炸能量, 分析了非理想爆轰能量预测模型, 利用 matlab 软件、迭代计算方法、平衡常数方法和数值逼近原理编制了数值计算软件。利用本软件计算了常用含铝炸药 H-6、HBX-1、Alex 20、Alex 32、Tritonal 及 Torpex 的 C-J 爆压、C-J 爆速等相关参数, 与已有实验值吻合较好。计算结果表明, 利用本软件所计算的爆温和爆热结果与以往经验公式计算结果吻合较好, 爆热的相对误差小于 8%, 故适合于含铝炸药的爆炸能量预测。

关键词: 爆炸力学; 安全科学与技术; 非理想爆轰; 含铝炸药; 爆炸能量

中图分类号: TJ55; TQ564; O389

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.06.024

1 引言

含铝炸药具有优良性能, 目前已在国内外得到广泛应用。由于铝粉发生反应需要能量诱导, 故含铝炸药中的铝颗粒在爆轰过程中的化学反应非常复杂, 并在时间上滞后于 C-J 爆轰反应, 因此一般认为铝粉在爆轰过程中是惰性的, 在 C-J 爆轰反应之后, 才发生二次氧化反应, 从而放出大量热。

利用含铝炸药的以上特性, 以铝粉作为能量的主要载体, 改善了爆炸能量的输出结构, 增加了爆热和爆炸作用时间。爆炸参数的估计是混合物能量设计的基础, 对于 CHON 元素构成的理想炸药, 爆炸参数的估计已具有较为成熟的方法, 含铝炸药的爆速、C-J 压力^[1-2] 预估已有报道, 但含铝炸药的爆温和爆热的预估具有较大难度^[3-4]。而加入铝粉的目的恰恰是提高爆热和爆温, 因此解决含铝炸药爆温和爆热的计算方法是新型药剂研制迫切需要解决的课题。本研究根据含铝炸药在 C-J 爆轰反应后发生二次反应的原理, 利用平衡常数等相关理论推导, 获得含铝炸药爆轰后平衡组分, 编制了该含铝炸药爆温和爆热的计算程序。

收稿日期: 2011-09-09; 修回日期: 2012-03-30

基金项目: 国家自然科学基金资助(11072035)和博士点科学基金资助(20101101110005)

作者简介: 常艳(1987-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 安全理论与技术。e-mail: 20902128@bit.edu.cn.

2 计算原理

计算采用如下控制方程^[5]

质量守恒方程:

$$\rho_{C-J}(D - u_{C-J}) = \rho_0(D - u_0) \quad (1)$$

式中, ρ_{C-J} 表示 C-J 面气体密度; D 表示 C-J 爆速; u_{C-J} 表示 C-J 面物质速度; ρ_0 表示初始密度; u_0 表示初始物质速度。

动量守恒方程:

$$p_{C-J} - p_0 = \rho_0(D - u_0)(u_{C-J} - u_0) \quad (2)$$

式中, p_{C-J} 表示系统 C-J 压力; p_0 表示系统初始压力。

能量守恒方程:

$$e_{C-J} - e_0 = \frac{1}{2}(\rho_{C-J} + \rho_0)(v_0 - v_{C-J} + Q_0) \quad (3)$$

式中, e_{C-J} 表示系统 C-J 面总内能; e_0 表示系统初始内能; v_0 表示初始状态系统的比容, $v_0 = 1/\rho_0$; v_{C-J} 表示系统 C-J 状态的比容, $v_{C-J} = 1/\rho_{C-J}$ 。

C-J 条件:

$$D = u_{C-J} + v_{C-J} \sqrt{\frac{p_{C-J} - p_0}{v_0 - v_{C-J}}} \quad (4)$$

BKW 状态方程^[5]

$$p = \frac{NRT\rho_g}{G}(1 + xe^{\beta x}), x = KH \frac{\rho_g}{(T + \theta)^\alpha} \quad (5)$$

式中, p 为爆压, MPa; N 为单位质量炸药爆炸所产生的气体产物的摩尔数, mol; G 为转变为气体产物的炸药的质量分数; ρ_g 为气体产物密度, $g \cdot cm^{-3}$ 。

α, β, K 和 θ 为经验确定的常数, 具体见如表 1。

表 1 BKW 状态方程中相关参数值^[5]

Table 1 The parameters of BKW

parameters	α	β	K	θ
suitable for RDX	0.5	0.16	10.91	400
suitable for TNT	0.5	0.09585	12.685	400

热力学相关方程^[6]:

$$\Delta H = \int C_p(T) dt \quad (6)$$

式中, ΔH 为某种物质在化学反应中热焓的变化, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$; $C_p(T)$ 为该物质比热随温度变化的函数, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 可设:

$$C_p(T) = a + bT + cT^2 \quad (7)$$

标准平衡常数^[6]:

$$K^\ominus = \prod (p_{i(g)} / p^\ominus)^{\nu_{i(g)}} \quad (8)$$

式中, K^\ominus 为标准平衡常数; $p_{i(g)}$ 为第 i 种气体组分的分压, MPa; p^\ominus 为标准大气压力, 为 0.1 MPa; $\nu_{i(g)}$ 为第 i 种气体组分的化学计量数, 例如

$\text{Al} + 1.125\text{CO}_2 \longrightarrow 0.5\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.75\text{CO} + 0.375\text{C}$ 反应中, CO_2 的化学计量数为 -1.125, CO 的化学计量数为 0.75。

范特霍夫方程^[6]:

$$\frac{d \ln K^\ominus}{dt} = \frac{\Delta H^\ominus(T)}{RT^2} \quad (9)$$

式中, $\Delta H^\ominus(T)$ 为在 T 温度下的标准摩尔反应焓, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

本文利用最小自由能原理计算 C-J 爆轰后的组分, 假设含铝炸药的 C-J 爆轰产物为 H_2O 、 H_2 、 O_2 、 CO_2 、 CO 、 N_2 、 NO 和 C , 当物系达到平衡状态时, 物系的自由能最小。在此条件下, 物系的自由能等于该物系各种类组分自由能之和, 而各组分的自由能是温度、浓度与压力的函数。因此, 求出在此温度和压力条件下, 既使物系自由能最小又同时满足质量守恒的各种组分值, 即是该压力与温度下的平衡组分。值得一提的是, 在计算过程中, 由于铝在 C-J 爆轰中惰性, 故涉及到密度选取的问题, 计算中的质量与动量方程是利用铝的状态方程选取存在铝时的密度, 而能量守恒方程中, 由于铝对 C-J 爆热没有贡献, 只对混合炸药爆热值有影响, 故在计算 C-J 爆热过程中选取除铝外的炸药密度。

按照假定的组分对物系自由能进行泰勒展开, 取有限项作为组分 Y 附近的自由能近似值。之后, 将拉格朗日变换式与原子守恒方程合并, 得到一个方程组,

可求解自由能最小的极值点, 从而得出一组改善的, 新的近似平衡组成 X 。将该近似平衡组成替代 Y , 迭代求解下一次的平衡组成, 直到精度符合要求为止。计算过程如图 1。

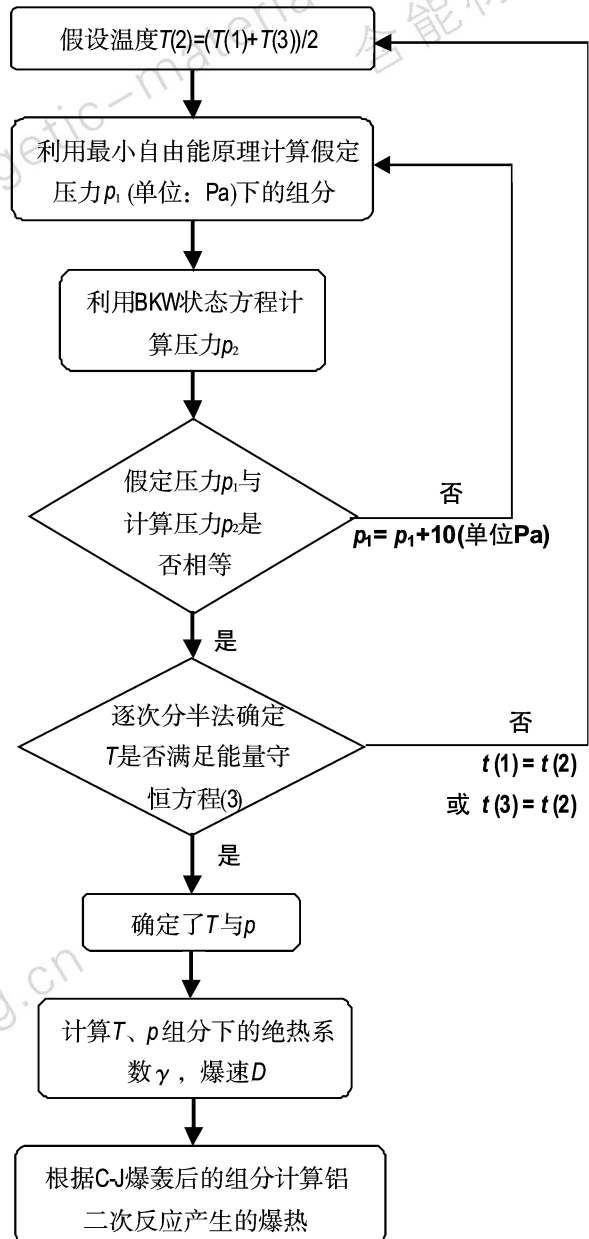


图 1 计算框图

Fig. 1 Calculation diagram

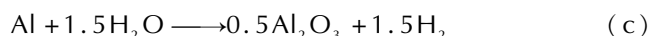
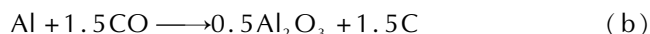
爆轰参数计算通常有三种方法: 经验公式估算^[7-8], 牛顿-雷夫森迭代法^[9-10]和逐次逼近法。其中经验公式法计算结果较为粗糙, 迭代法计算效率高, 但算法复杂, 有时难于收敛。本文利用逐次逼近法确定 C-J 爆轰温度, 即在已有的假设温度下, 根据能量守

恒, 计算内能、热以及压力的平衡, 并对计算数值进行逐次半分, 是迭代法和逼近法的综合。

3 铝二次反应爆热估算方法

通过以上原理, 可计算出 C-J 爆轰相关参数及 C-J 爆轰后产物组分。在铝所参与的二次反应处理方面, 本文主要通过迭代计算出铝在三个反应途径中的分配, 直至满足各平衡常数的值为止, 从而计算出混合炸药的爆热值。

由于铝粉所发生的反应主要是铝粉与 C-J 爆轰产物之间的反应, 根据爆轰产物的组分, 可知铝在二次反应中主要存在下述三个途径:



查询各类物质定压比热值并采用相关方程, 可计算出化学反应比热与温度之间关系, 如(10)式:

$$\Delta C_p = \sum v_B C_p(T) = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 \quad (10)$$

式中, $\Delta a, \Delta b, \Delta c$ 是反应物与产物的比热-温度函数系数之差, Δa 是常数项之差, Δb 是线性项系数差, Δc 是平方项之差。

由范特霍夫方程推导可知, 平衡常数 K_p 与温度有如下关系:

$$\ln K_p(T) = -\frac{\Delta H_0}{RT} + \frac{\Delta a}{R} \ln T + \frac{1}{2R} \Delta bT + \frac{1}{6R} \Delta cT^2 + I \quad (11)$$

式中, I 为积分常数, 本文中由 298 K 下的所已知 K 值代入得出, ΔH_0 为 298 K 下该物质的热焓。通过拟合计算, 得到以上三个反应的平衡常数与温度关系, 见表 2。

表 2 三个反应式的平衡常数与温度关系

Table 2 Relationship between equilibrium constant and temperature

reaction	T/K	relationship between K and T
(a)	298 ~ 2400	$\ln K = 25.0764/T - 3.6790e - 0.04 \ln T + 0.1889$
	2400 ~ 2800	$\ln K = 20.3359/T + 8.1444e - 0.04 \ln T + 0.1900$
	> 2800	$\ln K = 60.1298/T + 0.0027 \ln T + 0.1727$
(b)	298 ~ 2400	$\ln K = -48.0051/T + 8.3774e - 0.04 \ln T + 0.2840$
	2400 ~ 2800	$\ln K = -52.7457/T + 0.0020 \ln T + 0.2851$
	> 2800	$\ln K = -12.9517/T + 0.0039 \ln T + 0.2677$
(c)	298 ~ 2400	$\ln K = 52.4704/T + 9.2795e - 0.04 \ln T + 0.1649$
	2400 ~ 2800	$\ln K = 52.7298/T + 0.002 \ln T + 0.1660$
	> 2800	$\ln K = 92.5238/T + 0.0040 \ln T + 0.1486$

由 K 与温度 T 关系可知, 铝与 H_2O 反应的平衡常数最大, 其次是与 CO_2 的反应平衡常数, 与 CO 反

应的平衡常数最小。

对于反应(a)、反应(b)、反应(c), 设反应中所涉及到的组分的初始组成状态已知, 现假设在三个反应中, 反应(a)中 CO_2 反应 x mol, 反应(b)中 C 生成量为 y mol, 反应(c)中 H_2 的生成量为 z mol。通过计算, 可知 C-J 反应后相关组分组成与平衡时各组分的物质的量, 见表 3。

表 3 反应相关组分组成

Table 3 Components of three reactions

component	mole mass at initial	mole mass at balance
Al	a	$a - 1/1.125x - 2/3y - 2/3z$
CO_2	b	$b - x$
CO	c	$c + 0.75/1.125x - y$
C	d	$d + 0.375/1.125x + y$
H_2O	e	$e - z$
H_2	f	$f + z$

由平衡常数定义式推导可知:

$$K^\ominus = \prod \left(\frac{p_i}{p^\ominus} \right)^{v_B} = \prod \left(\frac{n_i}{\sum n_i} \times \frac{p}{p^\ominus} \right)^{v_B} = \left(\frac{p/p^\ominus}{\sum n_i} \right)^{\sum v_i} \prod n_i^{v_i} \quad (12)$$

现已知此温度下三个反应的平衡常数 $K_1^\ominus, K_2^\ominus, K_3^\ominus$ 与 $p/p^\ominus, \sum n_i$ 为混合产物气体总物质的量, 可由 x, y, z 来表示, $\sum v_i$ 为三反应的反应系数之和, $\prod n_i^{v_i}$ 也可通过 x, y, z 来表示, 故建立出三个含有 x, y, z 的非线性方程, 通过方程求解, 得到 x, y, z 的值, 代入表 3 中, 即可计算出最终组分。

通过上述计算, 得到铝反应后的炸药产物组分值, 由公式(13):

$$- [H(T_{\text{产物}}) - H(T)] = \int_T^{T_{\text{产物}}} \sum n_i C_{p_i}(T) dT \quad (13)$$

反复迭代计算 $T_{\text{产物}}$ 直到其满足精度为止。最终产物爆热可通过(14)式计算^[5]:

$$Q_{\text{产物}} = - \sum n_i H_i(T_{\text{产物}}) - Q_{\text{炸药生成热}} \quad (14)$$

式中, $Q_{\text{产物}}$ 为含铝炸药爆热值, J; $H_i(T_{\text{产物}})$ 为最终 $T_{\text{产物}}$ 温度下第 i 种组分的焓值, J; $Q_{\text{炸药生成热}}$ 为炸药的生成热, J。

4 几种含铝炸药的爆轰参数分析

H-6、HBX-1、Alex 20、Alex 32、Tritonal 与 Torpex 六种常用含铝炸药^[11]的组分及密度见表 4。

利用上文原理与本文编制的含铝炸药爆轰参数计算程序, 计算了上述六种含铝炸药的爆轰参数爆速、爆

压、爆温,结果见表5。由表5结果可知,C-J爆轰参数计算程序计算的结果与实验值基本相符。说明此计算程序能够描述各类组分条件下的含铝混合炸药的C-J爆轰情况。

爆热的计算结果见表6。由表6可知,利用本文方法所计算出的爆热结果与经验值^[14]的相对误差小于8%,相对经验公式法,本文方法更适用于含铝炸药的爆热能量预测。

表5 爆轰参数的计算值与实验值对比

Table 5 Calculated and experimental detonation parameters

explosives	formula	$D_{C-J}/\text{km} \cdot \text{s}^{-1}$			p_{C-J}/GPa			T_{C-J}/K		
		exp. ^[12]	Ref.	this work	exp. ^[12]	Ref.	this work	exp. ^[12]	Ref.	this work
H-6	$\text{C}_{1.425}\text{H}_{1.745}\text{N}_{1.499}\text{O}_{1.868}\text{Al}_{0.689}$	7.194	7.235 ^[13]	7.21	-	22.5 ^[13]	22.8	-	5138 ^[13]	5003
HBX-1	$\text{C}_{2.070}\text{H}_{2.632}\text{N}_{1.583}\text{O}_{2.085}\text{Al}_{0.667}$	7.224	7.27 ^[13]	7.33	-	22.9 ^[13]	24.0	-	4839 ^[13]	4763
Alex 20	$\text{C}_{1.873}\text{H}_{2.470}\text{N}_{1.615}\text{O}_{2.040}\text{Al}_{0.733}$	7.530	7.496 ^[12]	7.44	23	25.2 ^[12]	24.9	-	5166 ^[12]	5167
Alex 32	$\text{C}_{1.647}\text{H}_{2.0935}\text{N}_{1.365}\text{O}_{1.744}\text{Al}_{1.142}$	7.300	7.066 ^[13]	6.88	-	21.3 ^[13]	19.7	-	5928 ^[13]	6584
Tritonal	$\text{C}_{2.465}\text{H}_{1.76}\text{N}_{1.06}\text{O}_{2.11}\text{Al}_{0.741}$	6.475	6.583 ^[13]	6.72	-	19.1 ^[13]	19.1	-	5330 ^[13]	5476
Torpex	$\text{C}_{1.8}\text{H}_{2.015}\text{N}_{1.663}\text{O}_{2.191}\text{Al}_{0.6674}$	7.495	7.492 ^[13]	7.78	-	25.9 ^[13]	27.5	-	5261 ^[13]	5056

表6 计算的爆热值

Table 6 The calculated values of explosion energy

explosive	$Q_{v,C-J}/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$Q_v/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$		relative error /%
		composite	explosive Ref. [14]	
H-6	278.8562	541.3948	552.68	2.04
HBX-1	308.6807	580.6844	561.69	3.38
Alex 20	271.1105	559.0614	563.87	0.85
Alex 32	133.1625	668.3951	699.83	4.49
Tritonal	195.1451	465.6112	431.72	7.85
Torpex	309.8966	591.9706	613.16	3.46

Note: relative error = $\frac{|(\text{calculated value} - \text{empirical value})|}{\text{empirical value}}$

4 结论

(1) 利用逐次逼近法与经验方程编制的含铝混合炸药爆轰参数预测软件,满足C-J爆轰理论,同时适用于非理想含铝混合炸药爆温和爆热估计,对H-6、HBX-1、Alex 20、Alex 32、Tritonal、Torpex六种含铝炸药的爆速 D 、爆压 p 和爆温 T 的计算结果表明,本文给出的非理想爆轰参数预测值与实验结果吻合较好。

(2) 本文方法得到的混合炸药爆压值与经验公式计算值吻合较好,误差小于8%。本文方法可适用于含铝炸药能量的预测。

表4 含铝混合炸药组分

Table 4 Components of aluminized explosives

explosive	RDX/TNT/Al/WAX	$\rho/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	mole mass/ $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
H-6	45/38/20/5/0.5	1.71	88.322
HBX-1	40/38/17/5/0.5	1.72	97.204
Alex 20	44/32.2/19.8/4	1.80	99.987
Alex 32	37.4/27.8/30.8/4	1.88	99.706
Tritonal	0/80/20/0	1.72	99.947
Torpex	42/42/18	1.81	99.973

参考文献:

- [1] 夏先贵, 柏劲松, 林其文, 等. 含铝炸药起爆机理的研究[J]. 含能材料, 1999, 7(3): 133-136.
XIA Xian-gui; BAI Jing-song, LIN Qi-wen. A study on initiation mechanism of Al containing explosive[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 1999, 7(3): 133-136.
- [2] 薛再清, 徐更光, 王廷增, 等. 用KHT状态方程计算炸药爆轰参数[J]. 爆炸与冲击, 1998, 18(2): 172-176.
XUE Zai-qing, XU Geng-guang, WANG Ting-zeng, et al. By use of KHT equation of state to calculate detonation parameters of explosives[J]. *Explosion and Shockwaves*, 1998, 18(2): 172-176.
- [3] 韩勇, 韩敦信, 陈红霞, 等. 含铝炸药爆热的实验研究[J]. 含能材料, 2002, 10(2): 78-80.
HAN Yong, HAN Dun-xin, CHEN Hong-xia, et al. Experimental research of detonation heat of Al-containing explosives[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2002, 10(2): 78-80.
- [4] 韩勇, 韩敦信, 卢校军, 等. 含铝炸药爆压及能量释放过程的研究[J]. 含能材料, 2003, 11(4): 191-200.
HAN Yong, HAN Dun-xin, LU Xiao-jun, et al. The research of effective pressure and energy-released process of Al-containing explosives[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2003, 11(4): 191-200.
- [5] 《爆炸及其作用》编写组. 爆炸及其作用(上册)[M]. 北京: 国防工业出版社, 1979.
Explosive and Its Effects Writing Group. Explosive and its effects (volume 1) [M]. Beijing: National Defence Industry Press, 1979.
- [6] 王正烈, 周亚平. 物理化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2001.
WANG Zheng-lie, ZHOU Ya-ping. Physical Chemistry [M]. Beijing: Higher Education Press, 2001.

- [7] 高大元, 吕春绪, 董海山等. 工业炸药的爆轰性能研究[J]. 火炸药学报, 2003, 26(1): 26-29.
GAO Da-yuan, LU Chun-xu, DONG Hai-shan, et al. Study on detonation performance of industrial explosives [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2003, 26(1): 26-29.
- [8] 张廷理. CHNOF 炸药的爆热与爆容的估算[J]. 火炸药, 1985(1): 15-17.
ZHANG Ting-li. CHNOF explosives and explosion blasting heat capacity estimates [J]. *Chinese Journal of Explosive & Propellants*, 1985(1): 15-17.
- [9] Zeleznik F J, Gordon S. Calculation of detonation properties and effect of independent parameters on gaseous detonations [J]. *ARS J.*, 1962, 32(4): 606-615.
- [10] 闫朝. 爆震波工作过程的数值模拟[D]. 西安: 西北工业大学, 2001.
- YAN Zhao. Detonation wave numerical simulation of working process [D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2001.
- [11] 殷海权. 含铝炸药设计中若干问题探讨[J]. 爆破器材, 1984(2): 4-7.
YIN Hai-quan. Aluminized explosive design of a number of issues [J]. *Explosive Materials*, 1984(2): 4-7.
- [12] Mader C L. Numerical modeling of explosive and propellants [M]. California: University of California Press, 1979.
- [13] W R Tomlinson, Oliver E Sheffield, Picatinny Arsenal. Properties of explosives of military interest [M]. Dover, N. J.: Picatinny Arsenal, 1958.
- [14] 周霖. 爆炸化学基础[M]. 北京: 北京理工大学, 2005.
ZHOU Lin. The basis of explosive chemistry. Beijing: Beijing Institute of technology Press, 2005.

Explosion Energy Prediction of Aluminized Explosive

CHANG Yan, ZHANG Qi

(State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: In order to predict the explosion energy of aluminized explosives, a non-ideal detonation energy predicting mode after theoretical analysis was built and the software by matlab software, numerical iteration and numerical preparation was developed. The software is suitable for aluminized explosive C-J pressure, C-J velocity predicting of some common aluminized explosives such as H-6, HBX-1, Alex 20, Alex 32, Tritonal and Torpex. The detonation parameters and explosion energy calculated by the software agree well with empirical results and all of the deviations of aluminized explosives are less than 8%, which is useful for the explosion energy prediction of aluminized explosives.

Key words: explosion mechanics; safety science and technology; non-ideal detonation; aluminized explosive; explosion energy

CLC number: TJ55; TQ564; O389

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.06.024