

文章编号: 1001-1455(2000)01-0058-06

三乙基铝及添加物的空气混合物 爆炸微观机理研究^①

胡 栋^{1,2}, 李常青³, 张寿齐⁴, 赵玉华⁴, 孙珠妹^{1,2}, 王永国², 李玉同²

(1. 中物院流体物理研究所冲击波物理与爆轰物理实验室, 四川 绵阳 621900)

(2. 四川大学高温高压物理所, 四川 成都 610065)

(3. 中物院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

(4. 中国工程物理研究院, 四川 绵阳 621900)

摘要: 采用直接抛撒法和多种谱仪技术研究了三乙基铝的爆炸特性及微观机理。光谱研究表明, 当三乙基铝与正己烷的体积比增加至 1:2 以后 C_2 辐射明显增强。过多增加正己烷含量导致混合物贫氧, 因而造成燃料的浪费。实验观察到, 每次实验后在激波管端盖及离端盖 0.8m 范围内的激波管内壁上均匀覆盖着一层白色粉末。还利用 OMA 谱仪及单色谱仪确定了 Al 原子的存在。研究发现, 随着正己烷含量的增加, CH 出现时间相比 Al 原子出现越来越早。这表明正己烷的反应总是早于三乙基铝的反应, 并且随着正己烷含量的增加, 正己烷的作用越来越明显。这个结果也是和三乙基铝与正己烷的混合方式相符的。由于三乙基铝总是被正己烷包裹着, 抛撒后只有等正己烷反应完才能使三乙基铝裸露出来与氧接触点火。

关键词: 三乙基铝; 爆炸; 微观机理; 燃料空气炸药

中图分类号: O463.2 文献标识码: A

1 引 言

三乙基铝作为主燃料已用于燃烧弹中。由于它的生成热较高, 因此它产生的可控火球温度比较高, 杀伤力也较强。在这方面国外学者开展了较多研究^[1~5]。三乙基铝与正己烷的体积比为 70:30 时, 可控火球的效果较好, 但是可控火球的超压比较低^[1]。三乙基铝裸露在空气中会很快地自燃。因此在实验室研究它的爆炸特性有很多困难, 最突出的问题是安全, 稍有不慎, 就可能发生事故。

为深入了解三乙基铝的爆炸特性及机理, 有些实验必须在实验室中进行。我们的目的就是探索一种可行的方法及相关测试技术以便在爆炸激波管中研究它的特性。

2 实验装置及测试技术

试验表明, 对于三乙基铝不适于采用直接抛撒的办法。其原因是三乙基铝裸露在空气中

^① 收稿日期: 1999-02-26; 修订日期: 1999-05-25
作者简介: 胡 栋(1943—), 男, 研究员。

迅速氧化,以致正式实验时,三乙基铝已反应完。由于三乙基铝和一般常用的塑料膜不相容,不宜采用激波管破膜抛撒三乙基铝的方法。改用高压雾化燃料的方法后,对于不产生固体粉末的燃料可达到非常好的雾化效果。但是三乙基铝在喷雾过程中产生 Al_2O_3 粉末并堵塞细通道。

最后采用了破碎雾化的方法,将三乙基铝及添加物装在小瓶内,利用氢和空气混合物产生的爆炸波将瓶破碎并迅速抛撒。实验结果表明,这种方法的优点是安全,三乙基铝一直封装在小瓶内,不和空气直接接触;抛撒效果与炸药抛撒法十分接近,因此这种方法能较好模拟炸药抛撒实验。

利用我们研制的光谱技术及三台带光电探测系统的单色仪测量了三乙基铝及添加物爆炸微观特性。为了提高测试精度,研制了一种分光技术。只需往激波管中插入一根光纤,利用分光系统将光分到三台单色仪,这样可减少端部处理不同而引起的误差。

3 实验结果及分析

3.1 氧含量对三乙基铝与正己烷混合物爆炸特性的影响

两组实验:第一组实验是 5ml 的三乙基铝与正己烷混合物(体积比 60:40)、2.5ml 二叠氮丙烷;第二组实验是 5ml 的三乙基铝与正己烷混合物(体积比 70:30)。激励混合物:先充入 0.045MPa 的 $2\text{H}_2+\text{O}_2$,再添加不同压力含量的氧 p_{O_2} ,最后在激波管中放入空气至 0.1MPa,使其跟大气达到平衡。因此, $2\text{H}_2+\text{O}_2$ 混合物反应完后还有 p_{O_2} 的氧气及空气中的部分氧气(总和为 p_{O_2})即能与其它燃料反应。由于每次实验中都是充入 0.045MPa 的 $2\text{H}_2+\text{O}_2$ 混合物,多余的氧和空气均为不参加反应的气体,因此改变氧含量对激励条件影响不大。这样就能较好分析氧含量的影响。由于只有三台单色谱仪,因此第一组实验选取 Al 原子、AlO、CH 基;第二组实验选取 CH、 C_2 、OH 基,第二组实验中仍选取 CH 谱线是为了在研究自由基辐射出现时间时有同一参照点。这些基团的波长是 489.03nm (CH)、396.2nm (Al)、484.2nm (AlO)、306.4nm (OH)、516.42nm (C_2)。在单色谱仪实验前,需用 OMA 谱仪观察这些基团的存在。

研究表明:在混合物中氧含量 p_{O_2} 为 0.009~0.021MPa 时,装有燃料的小瓶撞击激波管端盖抛撒后的爆炸压力 p_2 、离端盖 0.8m 处的爆炸压力 p_1 、以及这两个传感器之间的平均速度 D_{21} 均未发生改变;当 p_{O_2} 增加到 0.033MPa 时上述量均增大,其中 p_2 的增加幅度比较大,从 26.8MPa 增加到 32.7MPa。但当 p_{O_2} 增加到 0.045MPa 时, p_1 、 p_2 、 D_{21} 却都减少。 $p_{\text{O}_2}=0.045\text{MPa}$ 的结果也表明:化学当量 $2\text{H}_2+\text{O}_2$ 混合物反应后,燃料周围都是氧。AlO、CH 基团有类似的特性。这些结果类似于燃料的倒“U”,由于倒“U”形曲线的极值点相应于这种燃料的化学当量,因此近似地将 $p_{\text{O}_2}=0.033\text{MPa}$ 作为上述实验所用燃料混合物的化学当量配比。

第二组实验中三乙基铝与正己烷混合物也是在 $p_{\text{O}_2}=0.033\text{MPa}$ 处出现极值点。虽然本组实验所用的燃料比第一组实验少 2.5ml 二叠氮丙烷,但是极值点的偏移不明显。

按照最佳氧含量 $p_{\text{O}_2}=0.033\text{MPa}$ 得抛撒三乙基铝及添加物的体积质量为 $145\text{g}/\text{m}^3$ 。

3.2 反应微观机理

三乙基铝快速反应是复杂的物理、化学过程,具有许多反应道。尚未见到国内外这方面的报道。而三乙基铝中添加正己烷后反应更加复杂。利用现有的诊断技术无法在一次实验中了解它的全过程。我们利用实验室现有的设备(OMA 谱仪及单色谱仪)观察了几个重要的反应

道的特性。

由于样品中含有正己烷,故小瓶破碎后正己烷与三乙基铝都要参与反应。重点分析三乙基铝与空气的反应产物 AIO 的光谱。氢氧混合物是反应的激励条件,其发射光谱在分析时应从整个光谱中作为背景扣除掉。实验时只更换三乙基铝的样品类型,激励条件不变,每次都向激波管中充入 0.03MPa 氢气、0.015MPa 氧气和 0.045MPa 空气。

OMA III系统 150g/mm 光栅可拍摄三乙基铝快速反应的低分辨谱,其中心波长 500nm。在 400~750nm 波段范围内,存在着较强的连续辐射,带状分子谱和线状原子谱叠加于连续辐射之上。与正己烷低分辨谱相似,三乙基铝快速反应光谱中也出现了许多杂质发射谱,最强的那根线状谱就是 Na 双线,由于光栅分辨率较低(0.6nm),所以未能将其分开。

为了进一步搞清楚三乙基铝的快速反应谱,又用 1200g/mm 的高分辨光栅进行了摄谱,其中心波长选在 500nm,这样既可避开 Na 强线的干扰,又可照顾到大多数反应产物的发射谱带。由于摄谱中心波长是 500nm,因此只能得到 475~525nm 波段范围内的谱图。铝粉和含铝化合物燃烧时会形成 AIO 绿带系发射谱。我们也观测到了部分 AIO 谱带。图 1 分别列出了 AIO ($\Delta v=0$)和 AIO ($\Delta v=-1$)两组谱线的部分波长值。除 AIO 绿带系外,实验还观测到了 C₂、CH、CH₂O、CO 等中间产物的发射谱带和 Mg 杂质的发射谱线。

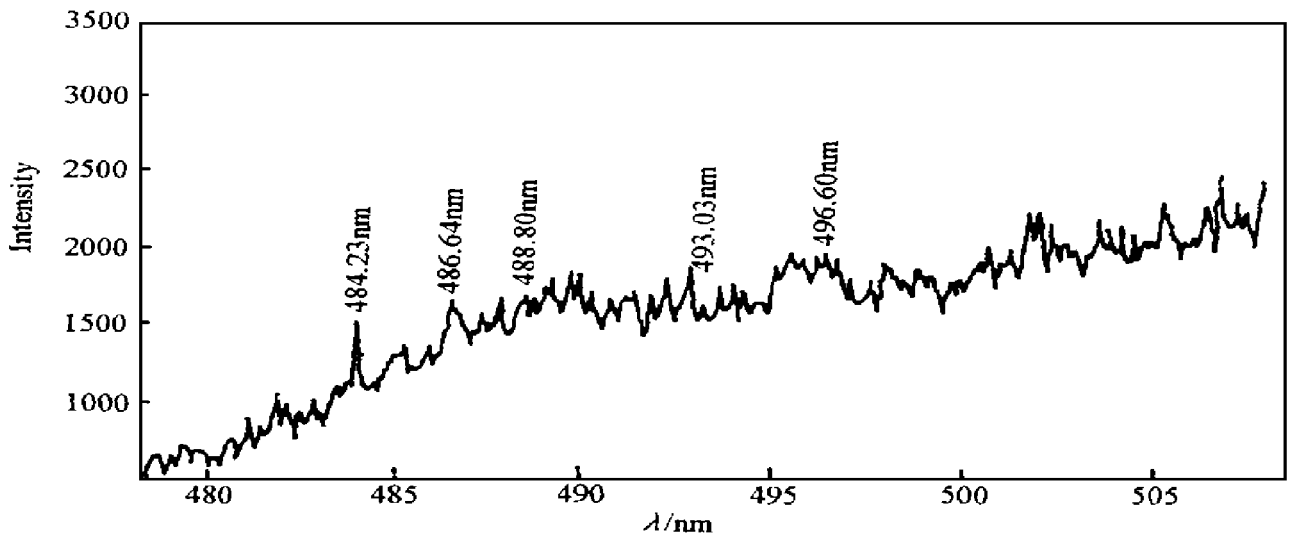


图 1 三乙基铝快速反应产物 AIO 谱图

Fig.1 AIO spectrum of fast reaction for triethylaluminium

以上分析辨认了 475~525nm 波段范围内的分子发射谱和杂质发射谱。很显然,在其他波段,三乙基铝快速反应还会产生 CHO、CO₂、OH 等物质的发射谱,这里将不再分析。

我们还利用单色谱仪技术确定了 Al 原子的存在。由于单色谱仪带有时间分辨测量系统,因此在同一发实验中可以鉴别几个主要中间产物出现的顺序及相对时间差。

共测量了两组中间产物的特性:第一组为 CH、AIO、Al;第二组为 CH、C₂、OH。每组实验中都有 CH 的目的是:由于只是三台单色谱仪,要比较两组实验测得的中间产物出现的顺序,必须在每组实验中有同一参照物。

由图 2 可以看出,铝原子和 CH 出现的时间差 $t_{CH-Al} = t_{Al} - t_{CH}$ 随着三乙基铝含量的增加而急剧减少。它表明铝原子比 CH 晚出现的时间逐渐减少,也就是说随着正己烷含量的增加,CH 比 Al 原子出现得越来越早。这个结果说明了正己烷的反应总是早于三乙基铝的反应,并且随

着正己烷含量的增加,正己烷的作用越来越明显。这个结果也是和三乙基铝与正己烷混合方式相符的。由于三乙基铝总是被正己烷包裹着,它们被抛撒开后只有等正己烷挥发才能使三乙基铝裸露出来与氧接触点火。因此,时间差 $t_{\text{CH-Al}}$ 可以近似认为三乙基铝与正己烷抛撒后,三乙基铝点火延迟时间。它也表明:改变三乙基铝与正己烷的体积比,可以调节三乙基铝的点火延迟时间。由于这组实验中每发实验都添加了 5ml 二叠氮丙烷,因此 CH 基的出现也可能是二叠氮丙烷加热断键所致。为此我们固定正己烷的含量(三乙基铝与正己烷体积比为 70 : 30),改变二叠氮丙烷体积含量 W ,观察 Al 原子和 CH 基辐射出现的时间差 $t_{\text{CH-Al}}$ 。由图 3 可以看出:二叠氮丙烷添加量 $W \leq 5\text{ml}$ 时,CH 基比 Al 原子早出现的时间变化不明显;随着 W 的增加, $t_{\text{CH-Al}}$ 呈现缓慢增长趋势;当 $W=7.5, 10\text{ml}$ 时, $t_{\text{CH-Al}}$ 急剧增加,断键反应占主导作用。添加 10ml 二叠氮丙烷后能产生强爆炸,主要也是二叠氮丙烷起作用。

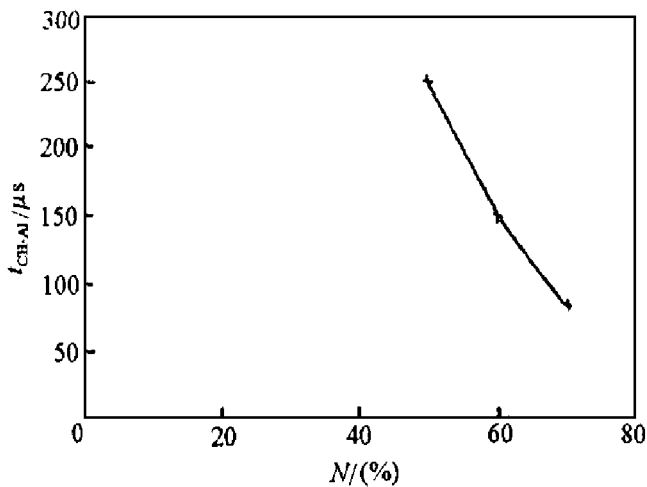


图 2 TEA 含量与 CH 和 Al 自由基出现时间差关系

Fig.2 Triethylaluminium content vs difference between CH and Al radical appearing time

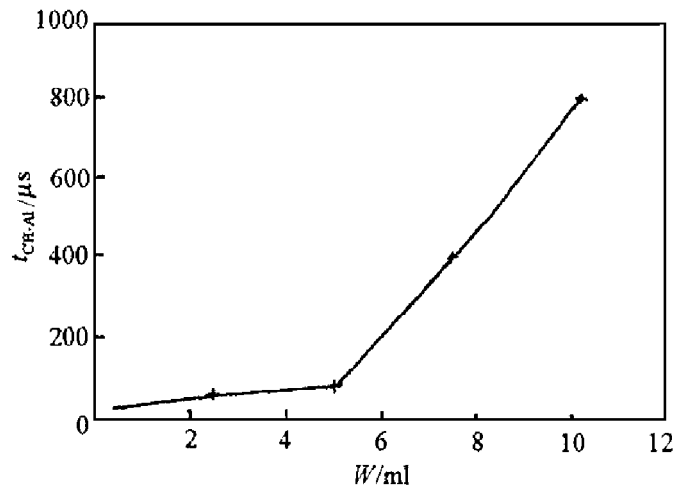


图 3 DAP 含量与 CH 和 Al 自由基出现时间差关系

Fig.3 DAP content vs difference between CH and Al radical appearing time

图 4 为不同含量三乙基铝在 $2\text{H}_2 + \text{O}_2 (0.045\text{MPa})$ 、 $\text{O}_2 (0.045\text{MPa})$ 混合物爆炸激励下,OH 和 CH 基出现的时间差 $t_{\text{CH-OH}} = t_{\text{OH}} - t_{\text{CH}}$ 及 C_2 和 CH 基出现的时间差 $t_{\text{CH-C}_2} = t_{\text{C}_2} - t_{\text{CH}}$ 。由图 4 可以看出:随着三乙基铝含量 W 的增加,CH 比 OH 基早出现的时间增加,CH 比 C_2 早出现的时间减少。它说明生成 CH 的反应一直占主导作用,但是三乙基铝含量的增加可使生成 OH 基的反应减弱, C_2 的反应增强。生成 C_2 的反应加强也表明了混合物中贫氧加剧。

由图 5 可以看出:氧含量 p_{O_2} 为 0.033MPa , $t_{\text{CH-OH}}$ 和 $t_{\text{CH-C}_2}$ 均达到最大,CH 比 C_2 早出现 $410\mu\text{s}$,比 OH 晚出现。

我们对富氧及贫氧的三乙基铝、正己烷、二叠氮丙烷的固体产物进行了回收。回收结果表明:缺氧严重后,固体产物明显增多,颜色变黑。经 X 光电子能谱分析表明:越黑的粉末含碳黑量越多。实验还表明:通过对爆炸产物成份的分析也可以确定混合物氧平衡的状况。

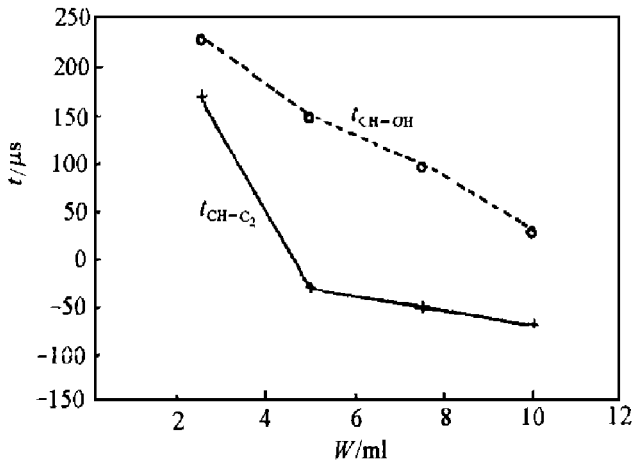


图 4 TEA 含量与自由基出现时间差关系
Fig.4 Triethylaluminium content vs difference between CH and Al radical appearing time

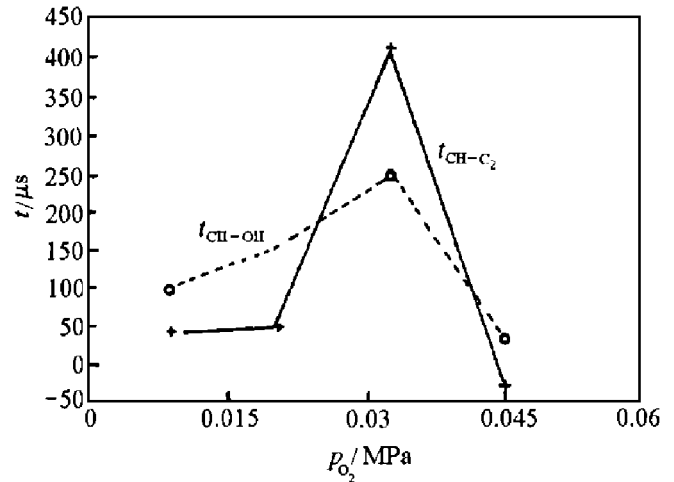


图 5 氧含量与自由基出现时间差关系
Fig.5 Oxygen content vs difference between CH and Al radical appearing time

4 讨 论

(1) 本文的测试技术可以确定三乙基铝、正己烷、二叠氮丙烷混合物的最佳氧含量,在本文条件下为 0.033MPa。若要提高爆炸效果,燃料抛撒密度不能太小,抛撒密度以 $145\text{g}/\text{m}^3$ 较佳。

(2) 提高正己烷的含量对增强爆炸效果不明显。

(3) 利用 OMA 谱仪及单色谱仪研究部分重要中间产物的特性可以分析反应的可能机理,正己烷反应完后三乙基铝才反应;三乙基铝中的铝原子和乙基键很容易断裂发生氧化反应生成 Al_2O_3 白色粉末,用谱仪技术确定了铝原子的存在。

参考文献:

- [1] Tulis M A, Roberts G E. Controlled Fireball—Effective Kill Mechanism for Flammable Targets [R]. AD-A785961, 1974.
- [2] Lee A, Law C K, Randolph A L. Aerothemochemical Studies of Energetic Liquid Materials; 2. Combustion and Microexplosion of Droplets of Organic Azides [J]. Combustion and Flame, 1988, 77(1): 123.
- [3] Burggraaf L W. Test of the TEA Based Components Fuel Munition [R]. ADTC-TR-73-26, 1973.
- [4] Lee A, Law C K, Makino A. Aerothemochemical Studies of Energetic Liquid Materials; 3. Approximate Determination of Some Thermophysical and Thermochemical Properties of Organic Azides [J]. Combustion and Flame, 1989, 79(2): 263.
- [5] 周金琴. 燃烧武器一瞥[J]. 现代兵器, 1993, 9: 30.

Studies on Explosion Micro-mechanism for the Mixture of Triethylaluminum and Additive with Air

HU Dong^{1,2}, LI Chang-qing³, ZHANG Shou-qi⁴, ZHAO Yu-hua⁴,
SUN Zhu-mei^{1,2}, WANG Yong-guo², LI Yu-tong²

(1. *Laboratory for Shock Wave and Detonation Physics Research,
Institute of Fluid Physics, CAEP, Mianyang 621900, China*)

(2. *Institute of High Temperature and High Pressure,
Sichuan University, Chengdu 610065, China*)

(3. *Institute of Chemical Material, CAEP, Mianyang 621900, China*)

(4. *China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China*)

Abstract: The explosion behaviour and micro-mechanism of triethylaluminium are successfully studied by direct spray method and spectrograph techniques. The spectrum records show that C₂ radiation enhances when its volume percentage of the mixture increases to 1/2. The mixture would become poor of oxygen, if the content of n-hexane is too much, the fuel is wasted. A layer of white powder is covered on the inside surface of the shock tube from the end cap to a distance of 0.8m after each test. The aluminium atoms are observed by OMA spectrograph and monochromater. It is found that the time of appearance of CH is more earlier than that of Al atom and the earlier time increases with the increase of the n-hexane content. It is demonstrated that the reaction of n-hexane is earlier than that of triethylaluminium and the effect of n-hexane is more obvious with the increase of n-hexane content. These results are in accord with the mode for the mixture of triethylaluminium and n-hexane. The triethylaluminium is covered by n-hexane. Naked triethylaluminium may react with n-hexane after it has reacted.

Key words: triethylaluminium; explosion; micro-mechanism; fuel air explosive