

纳米铝粉对黑索今基炸药爆热的影响

王淑萍, 封雪松, 姚李娜, 牛国涛, 曹少庭, 牛磊

(西安近代化学研究所, 陕西 西安, 710065)

摘 要: 为了研究纳米铝粉的加入对混合炸药爆轰能量的影响, 设计了不同含量的 RDX 基含纳米铝混合炸药配方, 并采用直接混合造粒工艺制备炸药样品。通过爆热测试和分析, 发现混合炸药的爆热随着铝含量的增加而增加; 对于 RDX 基炸药, 用纳米铝粉替代微米铝粉, 不能提高炸药的爆热; 采用与微米铝适当级配, 可提高炸药的爆热; 当炸药中铝粉总含量为 35%, 其中纳米铝含量为 5% 时, 爆热值较大, 比同含量微米铝炸药提高 5.83%。研究结果认为, 适当调整混合炸药中纳米铝的含量, 可有效提高炸药的爆轰能量。

关键词: 含铝炸药; 纳米铝粉; 爆热; 反应机理

中图分类号: TQ560.5 **文献标识码:** A

The Influence of Nanometer Aluminum on the Explosion Heat of RDX-based Explosive

WANG Shu-ping, FENG Xue-song, YAO Li-na, NIU Guo-tao, CAO Shao-ting, NIU Lei

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

Abstract: In order to investigate the influence of nanometer aluminum on the detonation energy of RDX-based explosive, the formula with diverse nanometer aluminum content was designed, and the sample was prepared by immediate mixing technology. Through measuring the explosion heat, it can be found that explosion heat of RDX-based explosive increased with the content of aluminum increasing, while didn't increase with replacement of micrometer aluminum by nanometer aluminum. If blending 30% micrometer aluminum with 5% nanometer aluminum, explosion heat of RDX-based explosive can be increased by 5.83% comparing with formula containing 35% micrometer aluminum. The results show that detonation energy can be effectively enhanced with proper nanometer aluminum content.

Key words: Aluminum-containing explosive; Nanometer aluminum; Explosion heat; Reaction mechanism

炸药中由于铝粉的加入具有高爆热、高爆温、释放化学能时间较长、后燃烧效应突出等特性。自1897年含铝炸药首先被德国Deissler发现以来, 作为军用混合炸药的重要系列, 含铝炸药被广泛应用于水中兵器 and 航空武器弹丸装药。

关于含铝炸药的爆轰机理有3种理论: 二次反应论、惰性热稀释理论和化学热稀释理论。研究者认为, C-J面之前, 微米铝粉只有少量参与反应, 大部分是

在C-J面之后爆轰产物膨胀过程中完成的。苗勤书^[1]认为, 应用含铝炸药的二次反应理论和惰性热稀释理论可以解释铝粉形状和粒度对炸药爆炸性能的影响机理, 其根本原因是由于铝粉比表面积不同造成的, 比表面积大的细铝粉可较快地吸热达到活化温度, 因而铝参与反应的时间提前, 反应更加充分, 能量输出大。该研究主要基于微米级铝粉, 而对于纳米铝粉的特殊性, 并不完全遵循上述理论。黄辉^[2]等人发现:

收稿日期: 2013-10-16

作者简介: 王淑萍 (1964-), 女, 研究员, 从事混合炸药应用研究。

含铝复合炸药中铝粉的粒径对炸药的做功能力和反应时间都有显著的影响,在以RDX为主体的粘结炸药中,加入20%铝粉,粒径50nm的含铝炸药驱动铜板的最大速度明显高于含5 μm 和50 μm 铝粉的复合炸药,其反应时间分别缩短14%和58.3%,说明含铝混合炸药的爆轰特性与铝粉的粒度、形状等有关。纳米铝粉粒径较小,活性铝含量低于90%;粒径越小,活性铝含量越低。由于铝粉的粒度和活性对配方的性能有较大影响,因此纳米铝粉在含能材料中的应用研究成为当前的热点之一。

本文设计了以RDX为基的含微米铝、纳米铝及两者级配的系列炸药配方,利用恒温式量热剂测定了不同配方含铝炸药的爆热,分析了铝粉含量及规格对炸药爆轰能量释放的影响,为纳米铝粉在炸药中的应用研究提供依据。

1 实验

1.1 材料和仪器

根据 GJB 772A-1997 方法 701.1 进行爆热测试,在爆热弹内无氧环境中引爆试样,以蒸馏水为测温介质,测定水温升高量。根据量热计的热容量及温升值,即可求出单位质量的试样在给定条件下的爆热。

实验所用微米铝粉平均粒径 5 μm ,来源于鞍钢实业微细铝粉有限公司;纳米铝粉为西安近代化学研究所通过爆炸法研制,平均粒径为 150nm。

1.2 试样制备

准确称量 RDX 炸药,加入一定比例的微米铝粉或纳米铝粉,加入一定量粘结剂溶液搅拌均匀,烘干后用 25mm 的模具在一定压力下压制成 25mm \times 25g 的药柱样品备用。

2 结果与讨论

2.1 铝粉粒径及含量对炸药爆热的影响

设计了铝含量分别为 20%、25%、30%、35% 的 RDX 基炸药,其中铝的规格为微米铝和纳米铝,爆热测试结果见表 1,含微米铝和纳米铝炸药的爆热随

铝含量的变化规律见图 1。可以看出,随着炸药中铝粉含量的增加,无论是微米铝、纳米铝,炸药爆热呈现上升的趋势^[3],当铝含量达 35% 和 40% 时,增加趋缓。此外,含纳米铝炸药的爆热均低于同含量微米铝炸药,铝含量为 30% 时,降低达 7%。原因可能纳米铝粒度小,比表面积大(见图 2 微米铝和纳米铝的扫描电镜图),容易参加反应,活性较低,降低了铝粉在反应过程中的能量释放效率。本实验所用纳米铝粉活性为 82% ~ 85%,而微米铝的活性可达 99%;同时,单质铝含量低于微米铝,造成氧化释放的总能量偏低,因而爆热较低。另一方面,药柱密度对爆热也有一定影响,含纳米铝药柱的密度较低,使爆热值下降。

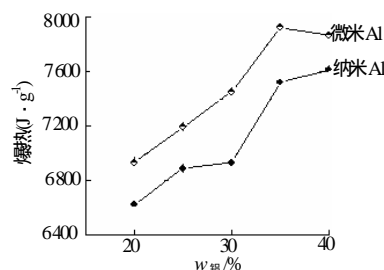
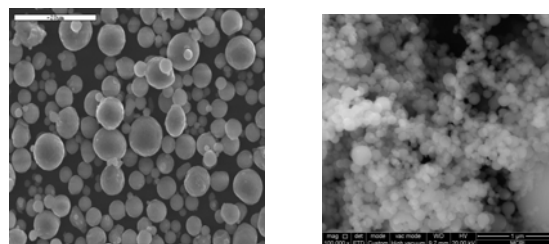


图1 两种含铝炸药的爆热与铝含量的关系
Fig.1 Explosion heat of explosive vs aluminum content of micro-aluminum and nano-aluminum

表1 含微米铝和纳米铝炸药的爆热测量结果
Tab.1 Explosion heat of explosive containing micro-aluminum and nano-aluminum

$w_{\text{铝}}/\%$	药柱密度/($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)		爆热/($\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$)	
	微米铝	纳米铝	微米铝	纳米铝
20	1.78	1.73	6 933	6 624
25	1.81	1.75	7 192	6 889
30	1.84	1.75	7 451	6 932
35	1.88	1.74	7 924	7 522
40	-	1.75	7 865(计算)	7 615



(a) 微米 Al 粉 (b) 纳米 Al 粉

图2 微米铝粉和纳米铝粉的电镜扫描图

Fig.2 SEM of micro-aluminum and nano-aluminum

2.2 纳米铝和微米铝级配对炸药爆热的影响

采用与上述相同的配方,将微米铝和纳米以不同比例级配制备样品,测量炸药的爆热,结果见表 2,不同铝含量炸药爆热随纳米铝粉含量变化情况见图

3. 可以看出,在铝粉含量为 20%、25%、30%时,爆热较同含量纳米铝有所提高,但仍低于含微米铝炸药,当铝粉含量为 35%和 40%时,经过 1:1 级配的炸药爆热值没有发生明显变化。当铝含量为 35%,其中纳米铝含量为 5%时爆热出现最大值,比同含量微米铝提高 5.83%。原因可能是,纳米铝粉虽然粒径较小、反应活性较高,但自身氧化层较厚、单质铝含量较低,优势与劣势综合可能影响炸药能量的释放效率。因此,考虑降低纳米铝含量,提高铝粉中单质铝的总含量,发挥纳米铝作为敏化剂提高总体反应速率的优势,提高铝粉总体的反应完全率,进而提高了炸药的爆轰能量。

表2 微米铝和纳米铝级配的炸药爆热测量结果

Tab.2 Explosion heat of explosive containing micro-aluminum matched by nano-aluminum

W' 铝粉/%	W' 微米铝 : W' 纳米铝	药柱密度 / (g · cm ⁻³)	爆热 / (J · g ⁻¹)
20	10:10	1.77	6 697
	15:5	1.78	6 835
25	12.5:12.5	1.80	7 149
	20:5	1.82	7 028
30	15:15	1.82	7 449
	20:10	1.85	8 016
	25:5	1.83	7 466
35	17.5:17.5	1.84	7 405
	25:10	1.87	7 830
	30:5	1.83	8 386
40	20:20	1.87	7 500
	30:10	1.90	8 196

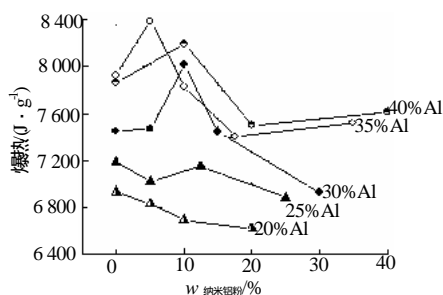


图3 不同铝含量及配比炸药爆热比较

Fig.3 Comparison of explosion heat with different content and ratio of Al

2.3 纳米铝粉对炸药爆轰能量的影响机理

实验采用的纳米铝粉尺寸为 50~300nm,颗粒呈球形,微米铝粉尺寸为 4.5~5.5 μm。在自然流动的空气中,分别测试了纳米铝粉和普通微米铝粉的 DSC/TG 曲线,如图 4~5 所示。从图 4 中看出,660

的强吸热峰是因为铝的熔化导致,微米铝粉在 1000 之前重量没有明显的变化。一般情况下,铝在空气环境下极易氧化而在表面覆盖一层非晶态的 Al₂O₃ 薄膜,该层膜是很稳定的,阻止铝粉的进一步氧化。图 5 显示纳米铝在 600 左右有一强放热峰,同时 TG 曲线显示纳米铝粉的重量急剧增加,这是由于纳米铝粉在此温度开始氧化造成的。由于纳米铝的小尺寸和大的比表面,具有很高的活性,使其氧化温度大大降低,说明纳米铝粉的热感度远高于微米铝粉。总之,纳米铝粉在自然流动的空气中,当氧化温度低于 600 时,由于其表面存在一层很薄的致密氧化膜,阻止了铝粉与氧气的进一步反应,因而在 600

以下纳米铝粉未见明显氧化现象,微米铝粉在 1000 以下不会出现明显氧化。

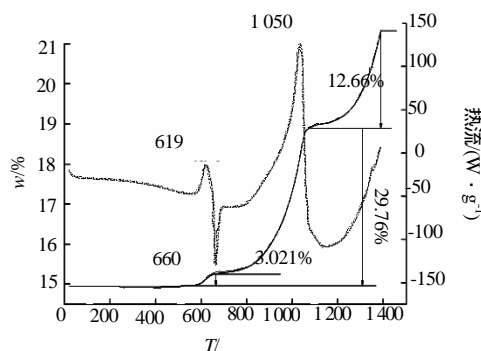


图4 微米铝粉的TG-DSC曲线

Fig.4 TG-DSC of micro-aluminum

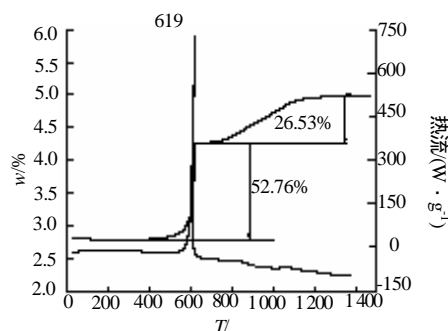


图5 纳米铝粉的TG-DSC曲线

Fig.5 TG-DSC of nano-aluminum

不同铝粉的 DSC/TG 热分析表明纳米铝粉与微米铝粉熔点温度一致(660 左右),但前者在空气中于 600 左右开始出现氧化,而微米铝粉在 1000 以后才出现明显氧化,这归结于纳米铝粉具有很高的比表面和表面缺陷,使得纳米铝粉体颗粒间保持一定的氧

分压,满足了其氧化条件。

纳米铝粉由于反应速率较高,会先于微米铝粉氧化而耗氧,使微米铝粉不能完全氧化;因此加入少量高活性铝提高微米铝粉的氧化速率和反应完全率,能够提高爆热;继续加入纳米铝会因含量较多而先行消耗氧,使微米铝无法氧化而降低其氧化率,进而降低爆热。

爆热测试结果表明,当铝粉含量为 20% ~ 30% 时,以纳米铝粉取代部分微米铝粉爆热值没有显著变化;当铝粉含量为 35% ~ 40% 时,以少量纳米铝粉取代微米铝粉,配方爆热值出现明显提高。说明当铝粉含量较高、炸药体系负氧显著时(见表 3),加入少量纳米铝能够提高铝粉整体的氧化速率和氧化程度,从而提高了爆轰过程铝粉整体的反应速率和反应完全性。同时由于纳米铝粉含量降低、单质铝含量升高,进一步提高含铝炸药体系的爆热。

表 3 不同铝粉含量的氧平衡

Tab.3 Oxygen balance of explosive containing diverse aluminum content

W/铝粉 /%	配方理论供氧 量/(g · 100g ⁻¹)	配方金属耗氧 量/(g · 100g ⁻¹)	供氧量与耗氧 量差/(g · 100g ⁻¹)
20	32.9	17.8	15.1
25	31.8	22.2	9.6
30	29.6	26.7	2.9
35	27.5	31.1	-3.6
40	25.3	35.6	-10.3

此外,在表 2 数据中,当铝粉总含量为 30%,其中纳米铝含量为 10% 时,爆热值偏高(8 016J/g)。该配

方只获得一发数据,样品量少,而其它配方均为两发平均值。同时由于对含纳米铝炸药爆轰机理的认识水平有限,有待于今后进行全面深入地研究。

3 结论

(1) 铝粉含量对炸药爆热值有一定影响,当铝粉含量为 35% ~ 40% 时,炸药的爆热值较高。含纳米铝炸药的爆热均低于同含量微米铝炸药的爆热。

(2) 以适当的比例级配纳米铝和微米铝,可提高铝粉在炸药中反应完全率,从而提高炸药体系的爆轰能量。

(3) 由于纳米铝材料的热感度高于微米铝粉,反应速度较高,其含量和对比对炸药的能量释放率有不同程度的影响。

参考文献:

- [1] 苗勤书,徐更光,王廷增.铝粉粒度和形状对含铝炸药性能的影响[J].火炸药学报,2002,25(2):4-8.
- [2] 黄辉,黄勇,李尚斌.含纳米级铝粉的复合炸药研究[J].火炸药学报,2002 (2):1-3.
- [3] 孙业斌,惠君明,曹欣茂.军用混合炸药[M].北京:兵器工业出版社,1995.