

纳米铝粉对硝胺炸药热分解催化性能的影响

梁磊, 王晶禹, 董军, 安崇伟

(中北大学化工与环境学院, 山西 太原 030051)

摘要:采用直流电弧等离子体蒸发法制备了高纯度的纳米铝粉,并用比表面积分析仪和扫描电子显微镜(SEM)对样品进行了表征。将纳米铝粉与硝胺炸药HMX和RDX用研磨混合法制成混合粒子,用DSC对单质HMX和RDX炸药以及纳米铝粉/硝胺炸药混合物进行催化特性测试,并对样品的热分解动力学和热力学参数进行了计算和对比。结果表明,加入纳米铝粉后,HMX和RDX在不同升温速率(2、5、10、20 K/min)下的放热峰峰温降低,活化能分别降低15和16 kJ/mol,热力学参数都有明显变化。纳米铝粉对HMX和RDX有明显的热分解催化作用。

关键词:物理化学;纳米铝粉;硝胺炸药;HMX;RDX;热分解;催化性能

中图分类号: TJ55;TQ560

文献标志码: A

文章编号: 1007-7812(2009)06-0075-04

Effects of Nano-Al powder on the Thermal Decomposition Catalytic Performance of Nitroamine Explosives

LIANG Lei, WANG Jing-yu, DONG Jun, AN Chong-wei

(Chemical and Environment Institute of North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: The high purity nano-Al powder were prepared by DC arc plasma evaporation method. Specific surface area analyzer (BET) and scanning electron microscope (SEM) were employed to characterize the samples. The mixtures of nano-Al powder and nitroamine explosive were prepared by mixed grinding method and DSC experiments were used to characterize their catalytic performance. Meanwhile, the thermal decomposition kinetics and thermodynamics parameters of samples were calculated and compared. Results show that the peak temperatures of HMX and RDX decrease at different heating rates of 2, 5, 10 and 20 K/min after the addition of nano-Al powder; the activation energy decrease by 15 kJ/mol and 16 kJ/mol. The obvious changes also have been found in the thermodynamics parameters. Nano-Al powder has distinct catalytic performance for the thermal decomposition of HMX and RDX.

Key words: physical chemistry; nano-Al powder; nitroamine explosive; HMX; RDX; thermal decomposition; catalytic performance

引言

铝粉是推进剂中的一种主要成分,可以提高装药能量、改善点火性能和燃烧性能^[1-2]。研究表明^[3-4],铝粉的加入量、粒度、比表面积和形状等物理性能与含铝炸药的性能密切相关。

近年来,纳米铝粉在火炸药中的应用研究得到国内外学者的广泛关注^[5-6]。研究结果表明^[7],用纳米铝粉代替普通铝粉后,许多含铝炸药的爆速可增加200~300 m/s,爆炸威力增幅可达27%。炸药的热分解特性与其燃烧和爆轰性能有密切的联系。有关

文献^[8]报道了纳米铝粉对高氯酸铵热分解性能的影响。本实验研究了纳米铝粉对HMX和RDX热分解催化性能的影响,为纳米铝粉在硝胺炸药中的应用提供借鉴。

1 实验

1.1 试剂与仪器

原料铝是纯度为99.91%的铝块,工作气体是纯度大于99.99%的氩气和纯度为99.5%的氢气。原料HMX和RDX(提纯, d_{50} 大于100 μm),甘肃银光化学工业有限公司。

收稿日期:2009-10-20; 修回日期:2009-11-18

基金项目:总装预研基金资助项目(9140A05090107BQ0403)

作者简介:梁磊(1984-),男,硕士研究生,从事含能材料制备及性能研究。

分析天平,最小刻度 0.01 mg,北京光学设备有限责任公司; SNH-IV-B 型纳米金属制备仪,四平市高斯达纳米材料设备有限公司; ASAP2020 比表面积及孔隙分析仪,美国麦克仪器公司; HitachiS-4700 型冷场发射扫描电子显微镜,日本日立公司; DSC-131 型差示扫描量热仪,法国 Setaram 公司。

1.2 样品制备

1.2.1 纳米铝粉的制备

将金属铝原料装在坩埚中,由电弧加热蒸发,金属蒸气被高压真空风机驱动的惰性气体带出蒸发室,进入收集及钝化系统,进行旋风收集,气、雾分离后即可得到纳米铝粉。

1.2.2 纳米铝粉/硝胺炸药混合粒子的制备

为了将纳米铝粉与硝胺炸药均匀混合,采用研磨混合法制备了纳米铝粉/硝胺炸药混合粒子,制备过程如下:将新制备并保存于无水乙醚中的纳米铝粉超声波分散 10 min;将炸药置于玛瑙研钵中研磨 15 min;将纳米铝粉加入炸药中,继续超声分散 5 min,然后在乙醚存在的条件下继续研磨 15 min;将上述纳米铝粉与炸药的混合物,放入真空干燥箱中干燥。待完全干燥后,继续研磨 10 min 得纳米铝粉/硝胺炸药的混合粒子。

1.3 热分析测试

热分析按照 GJB772-97 中,501.1“差热分析和差示扫描量热法”。 N_2 气氛(流速为 30 mL/min),铝制坩埚,取样量为 0.7 mg,升温速率为 2、5、10 和 20 K/min。

2 结果与讨论

2.1 纳米铝粉的表征

采用 BET 多层气体吸附法测量纳米铝粉的比表面积。结果表明,纳米铝粉单位质量的比表面积(S_w)为 33.56 m²/g。假设纳米颗粒为球形,可以用公式 $d=6/(\rho \cdot S_w)$ ($\rho=2.69$ g/cm³) 计算出纳米微粒的平均直径为 66 nm。

用 SEM 对纳米铝粉样品进行表征,结果如图 1 所示。



图 1 纳米铝粉的 SEM 照片

Fig. 1 The SEM photo of nano-Al powder

从图 1 可以看出,纳米铝粉的颗粒形状为球形,粒度大部分处于 50~100 nm,这与 BET 的测试结果基本一致。

2.2 纳米铝粉对硝胺炸药热分解性能的影响

采用差示扫描量热法对单质硝胺炸药和纳米铝粉/硝胺炸药混合物进行测试,升温速率分别为 2、5、10 和 20 K/min, DSC 曲线如图 2 和图 3 所示。

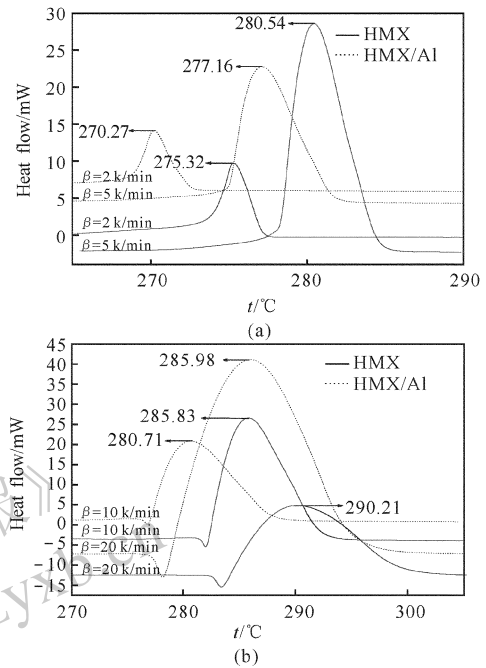


图 2 加入纳米铝粉前后 HMX 的 DSC 曲线

Fig. 2 DSC curves of HMX before and after adding nano-Al powder at different heating rates

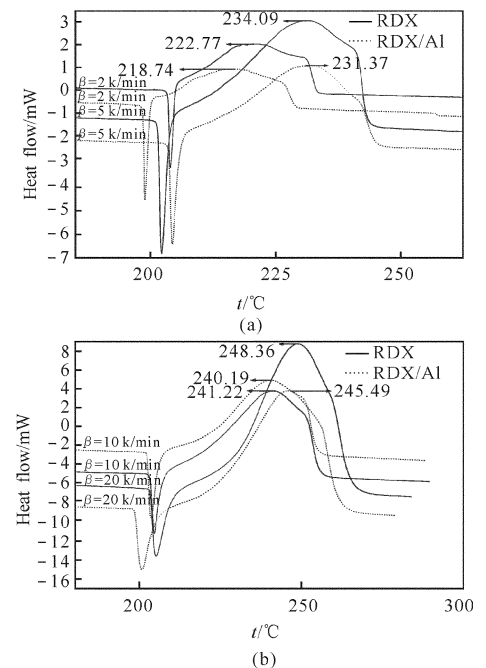


图 3 加入纳米铝粉前后 RDX 的 DSC 曲线

Fig. 3 DSC curves of RDX before and after adding nano-Al powder at different heating rates

从图2和图3可以看出,原料HMX和RDX的DSC曲线中有两个峰,其中前面一个为硝铵炸药的熔化吸热峰,而后面一个对应的是热分解放热峰。加入纳米铝粉后,炸药DSC曲线的形状大致保持不变,但是在各个升温速率下炸药的放热峰峰温比单质炸药都有所降低。当升温速率为2K/min时,纳米铝粉的加入分别使HMX和RDX的放热峰峰温提前了5.05和4.03℃。这表明,纳米铝粉对硝铵炸药HMX和RDX的热分解都有一定的催化作用。

2.3 纳米铝粉对硝铵炸药热分解动力学的影响

为了进一步了解纳米铝粉对硝铵炸药的催化作用,根据不同升温速率下的放热峰峰温,采用Kissinger公式(式1)^[9]对单质炸药以及纳米铝粉/硝铵炸药混合物的热分解表观活化能和指前因子进行计算和对比。

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E}\right) - \frac{E}{R} \frac{1}{T_m} \quad (1)$$

式中: β 为升温速率(K/min); T_m 为炸药的分解峰温(K); A 为指前因子(s^{-1}); R 为气体常数($8.314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$); E 为表观活化能(J/mol)。

从式(1)可以看出, $\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right)$ 是 $\frac{1}{T_m}$ 的线性函数。将上述4个升温速率下的数值进行线性拟合得到一条直线,根据斜率($-\frac{E}{R}$),截距($\ln\frac{AR}{E}$),可求得 E 、 A 值,结果见表1。

利用求得的热分解表观活化能(E)和式(2)^[9]求得的 T_{p0} 代入Zhang-Hu-Xie-Li热爆炸临界温度计算式(式3)^[9],得到加入纳米铝粉前后炸药的热爆炸临界温度(T_b),结果见表1。

$$T_{pi} = T_{p0} + b\beta_i + c\beta_i^2 + d\beta_i^3 \quad (2)$$

$$T_b = \frac{E - \sqrt{E^2 - 4RET_{p0}}}{2R} \quad (3)$$

式中: T_{pi} 为峰温(℃); T_{p0} 为升温速率趋近于0时的峰温(℃); b 、 c 、 d 为常数; T_b 为热爆炸临界温度(℃)。

表1 加入纳米铝粉前后硝铵炸药的热分解动力学参数

Table 1 Kinetic parameters of thermal decomposition of nitroamine explosives before and after adding nano-Al powder

样品	$E/(kJ \cdot mol^{-1})$	A/s^{-1}	$T_{p0}/^{\circ}C$	$T_b/^{\circ}C$
HMX	381.64	7.06×10^{35}	270.74	277.34
HMX/Al	366.65	5.09×10^{34}	262.66	269.33
RDX	184.77	5.01×10^{18}	210.92	221.95
RDX/Al	168.28	1.16×10^{17}	206.02	217.93

从表1可以看出,在加入纳米铝粉后,HMX和

RDX的热分解表观活化能分别降低约15kJ/mol和16kJ/mol,热爆炸临界温度分别降低8℃和4℃。说明纳米铝粉降低炸药的表观活化能,提高高温下的反应速率,对炸药的热分解有明显的催化作用。分析认为,纳米铝粉具有较大的比表面积,表面原子数及表面原子配位不饱和现象较多,这导致表面出现大量的不饱和键。因而,纳米铝粉可以与HMX和RDX分子中的 $-CH_2$ 和 $-NO_2$ 作用,导致炸药分子中C-N键及N-N键的键能变弱,从而促进了炸药的热分解进程^[10]。

2.4 纳米铝粉对硝铵炸药热力学参数的影响

用公式(4)、(5)、(6)^[9]可计算出单质硝铵炸药以及纳米铝粉/硝铵炸药混合物的热力学参数活化熵 ΔS^\ddagger ,活化焓 ΔH^\ddagger ,活化自由能 ΔG^\ddagger ,结果见表2。

$$A = \frac{k_B T}{h} e^{\Delta S^\ddagger/R} \quad (4)$$

$$A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}\right) \quad (5)$$

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad (6)$$

式中: $T = T_{p0}$; E 、 A 为表1所得; k_B 是波尔茨曼常数,为 $1.3807 \times 10^{-23} J/K$; h 是普朗克常数,为 $6.626 \times 10^{-34} J \cdot s$ 。

表2 加入纳米铝粉前后硝铵炸药的热力学参数
Table 2 Thermodynamic parameters of nitroamine explosives before and after adding nano-Al powder

样品	$\Delta S^\ddagger / (J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1})$	$\Delta H^\ddagger / (kJ \cdot mol^{-1})$	$\Delta G^\ddagger / (kJ \cdot mol^{-1})$
HMX	436.37	381.64	144.31
HMX/Al	414.63	366.65	144.49
RDX	109.04	184.77	131.99
RDX/Al	77.82	168.28	131.00

由表2可知,纳米铝粉加入后,HMX和RDX的热力学参数活化熵 ΔS^\ddagger 分别降低21.74和31.22J·K⁻¹·mol⁻¹,活化焓 ΔH^\ddagger 分别降低14.99和16.49kJ/mol,活化自由能 ΔG^\ddagger 没有明显变化。这主要是因为纳米铝粉参与炸药的热分解反应,生成纳米Al的氧化物。这种氧化物又可以与炸药分子中的C-N的中心原子形成四中心活化络合物。在活化中心力场的作用下,该络合分子容易发生形变,C-N键断裂,发生“四中心协同反应”,同时该反应产生的自由基也促进了硝铵炸药的自催化反应,从而加速了炸药的热分解^[11]。

3 结论

(1) 采用等离子技术制备的纳米铝粉为球形颗

粒,粒径为 50~100 nm,比表面积为 33.56 m²/g。

(2) 纳米铝粉对硝胺炸药 HMX 和 RDX 的热分解都有明显的催化作用。加入纳米铝粉后, HMX 和 RDX 的热分解放热峰峰温和热爆炸临界温度均有降低。

(3) 纳米铝粉在炸药的热分解过程中生成了纳米 Al 的氧化物,参与了热分解的反应,使硝胺炸药的热力学参数都发生了变化。

参考文献:

- [1] 韩勇,黄辉,黄毅民,等.不同直径含铝炸药的作功能力[J].火炸药学报,2008,31(6):5-7.
HAN Yong, HUANG Hui, HUANG Yi-min, et al. Power of aluminized explosives with different diameters [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2008, 31(6): 5-7.
- [2] 胡宏伟,王建灵,徐洪涛,等. RDX 基含铝炸药水中爆炸近场冲击波特性[J].火炸药学报,2009,32(2):1-5.
HU Hong-wei, WANG Jian-ling, XU Hong-tao, et al. Underwater shock wave characteristics of RDX-based aluminized explosives in near-field range [J]. Chinese Journal of Explosives and propellants, 2009, 32(2): 1-5.
- [3] 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.
MIAO Qin-shu, XU Geng-guang, WANG Ting-zeng. Mechanism analysis of the influence of Al shape and size on the detonation properties of aluminized explosives [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2002, 25(2): 4-8.
- [4] 彭金华,陈网桦,苏华,等.铝粉对含铝炸药水中爆炸能量输出特性的影响研究[J].安全与环境学报,2004(增刊):177-179.
PENG Jin-hua, CHEN Wang-hua, SU Hua, et al. Effects of aluminum powder on the output characteristics of explosion energy of aluminized explosives [J]. Journal of Safety and Environment, 2004(Sup):177-179.
- [5] 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,2002,25(2):1-3.
HUANG Hui, HUANG Yong, LI Shang-bin. Research on composite explosive with nano-Aluminium [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2002, 25(2): 1-3.
- [6] FANG Chong, LI Shu-fen. Experimental research of the effects of superfine aluminum powders on the combustion characteristics of nepe propellants [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2002, 27: 34-38.
- [7] Ulrich T. Energetic Materials [M]. Weinheim: Wiley-VCH, 2005.
- [8] 刘磊力.纳米金属和复合金属粉的制备及其催化性能的研究[D].南京:南京理工大学,2004.
LIU Lei-li. Study on the synthesis and catalytic characteristics of metal and composite metal nanopowders [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2004.
- [9] 胡荣祖,高胜利,赵凤起,等.热分析动力学[M].北京:科学出版社,2008.
- [10] 江治,李疏芬,赵凤起,等.纳米金属粉对 HMX 热分解特性的影响[J].推进技术,2002,23(3):258-261.
JIANG Zhi, LI Shu-fen, ZHAO Feng-qi, et al. Effect of nano metal powder on the thermal decomposition characteristics of HMX [J]. Journal of Propulsion Technology, 2002, 23(3): 258-261.
- [11] 王作山,张景林.纳米 α -Al₂O₃ 的制备及其对 HMX 热感度的影响[J].应用基础与工程科学学报,2005,13(4):396-400.
WANG Zuo-shan, ZHANG Jing-lin. Preparation of nano sized α -Al₂O₃ and its effect on heat sensation of HMX [J]. Journal of Basic Science and Engineering, 2005, 13(4): 396-400.