

文章编号: 1006-9941(2007)05-0468-03

乳化炸药在爆轰合成纳米氧化物颗粒中的应用

李晓杰, 王小红, 谢兴华, 张越举, 曲艳东, 孙贵磊

(大连理工大学 工程力学系, 辽宁 大连 116024)

摘要: 根据乳化炸药的配方原理, 结合爆轰法制备纳米氧化物颗粒的实践, 提出一种用于爆轰合成纳米氧化物颗粒的乳化炸药的设计思路, 制备了含有大量 Fe 和 Mn 两种元素的新型乳化炸药。并采用 X 射线衍射(XRD)和透射电镜(TEM)对该炸药的爆轰产物进行了表征和检测。结果表明, 该乳化炸药成功地爆轰合成了具有立方面心尖晶石结构的球形纳米 MnFe_2O_4 颗粒。爆轰产物经过 280 °C 热处理 1 h 后, 得到了纯净的纳米 MnFe_2O_4 颗粒。

关键词: 应用化学; 乳化炸药; 爆轰合成; 锰铁氧体

中图分类号: O69; TJ55; TD235.21; TB44

文献标识码: A

1 引言

爆轰合成是通过炸药自身爆轰产生的高温高压效应提供能量合成纳米颗粒, 早期主要用于制备常压下难以合成的物质如金刚石^[1]等超硬材料, 多采用黑索今(RDX), 梯恩梯(TNT)以及太安(PETN)等负氧平衡单质猛炸药。近年来, 也有研究者采用这些猛炸药爆轰制备纳米氧化物如 Fe_2O_3 ^[2]、 TiO_2 ^[3]、 Al_2O_3 ^[4]等物质, 以其具有产物粒径小, 控制合成简便, 设备以及工艺简单, 原材料来源广泛, 成本和能耗低廉, 炸药技术成熟等优点得到了很大的发展。

乳化炸药自其发明以来, 以其具有良好的爆轰性能、抗水性能和流动性能、低廉的成本在工程爆破中得到了极为广泛的应用, 将乳化炸药应用于爆轰合成纳米氧化物颗粒是开辟乳化炸药新的应用领域的一种尝试, 目前这方面的研究不多。相对其它凝聚态单质猛炸药如黑索今等, 乳化炸药的爆轰性能相对“温和”, 其组成以及爆炸参数比凝聚态单质炸药有极大的可调性, 这样可以通过调节组分的性质和含量来调节炸药的爆温、爆压以及氧平衡等, 从而控制爆轰生成的纳米颗粒材料的形貌、晶型、分布和性能等, 是一种相对理想的合成用新能源。在本试验中, 通过向乳化炸药中添加 Fe 和 Mn 两种元素, 采用爆轰法成功合成了纳米 MnFe_2O_4 颗粒。

2 乳化炸药设计、制备与应用

2.1 新型乳化炸药的设计思路

乳化炸药系指一类用乳化技术制备的油包水(W/O)型抗水炸药, 它通过表面活性剂(乳化剂)的作用使氧化剂溶液(分散相)均匀稳定地分散在可燃剂(连续相)中, 其组成大体可分为氧化剂、水、可燃剂、表面活性剂以及其它调节剂等。因此, 原理上, 任何氧化剂和可燃剂经过一定的乳化技术都可以制备乳化炸药以满足不同的用途。

硝酸铵(AN)爆轰时能产生大量气体, 具有很强的做功能力而作为传统乳化炸药的氧化剂, 就工业炸药的使用要求而言, 它是一种理想的氧化剂。但就爆轰合成纳米颗粒的目的而言, 并不需要考虑爆轰气体的做功能力。因此可将需要制备的金属氧化物的前驱体硝酸盐充分混于乳化炸药中代替 AN 作为氧化剂, 从而收集其在炸药爆轰过程中产生的金属氧化物粉末。这就是乳化炸药应用于爆轰合成超细金属氧化物粉末的新尝试。

2.2 新型乳化炸药的研制

MnFe_2O_4 是一种重要的软磁铁氧体磁性材料。在电感元件、微波器件和磁记录、磁光材料、工业生产合成氨催化等多种工业方面均有广泛的应用。按照上述设计思路, 将硝酸铁($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 分析纯)、硝酸锰溶液($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 浓度为 50%)作为主氧化剂(水相), AN(NH_4NO_3 , 分析纯)作为辅氧化剂, 油相(石蜡、凡士林、机油按照一定比例调和)作为可燃

收稿日期: 2006-11-06; 修回日期: 2007-04-23

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(10572034, 10602013)和辽宁省自然科学基金(20042161)

作者简介: 李晓杰(1963-), 男, 博士生导师, 教授, 从事爆炸理论以及爆炸效应研究。e-mail: wangxh_yy@sina.com

剂,添加一定量的乳化剂和其它成分如敏化剂等,按照事先设计的化学计量混合,考虑各成分的物理化学性质等多种因素控制乳化温度和时间,制备出乳化炸药。具体制备流程如图 1 所示。

乳化炸药基质呈亮黄色,设其当量化学式为: $C_aH_bO_cN_dFe_eMn_f$,部分相关参数见表 1。

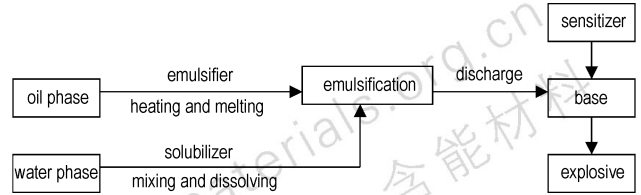


图 1 新型乳化炸药的制备流程图

Fig. 1 Process chart of the new-type emulsion explosive

表 1 新型乳化炸药的部分相关参数

Table 1 Partial related parameters of the new-type emulsion explosive

parameters					proportion value					
$M/\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$	$OB/\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$	$Q_V/(\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1})$	$T/^\circ\text{C}$	$\rho/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	a	b	c	d	e	f
0.9899	-0.1227	2762.1	2065.4	1.55	7.5903	58.2367	38.8938	9.0871	1.0918	0.5459

Note: The a, b, c, d, e, f are the values of the emulsion explosive per 1 kg. The explosion heat and temperature are calculated approximately.

2.3 爆轰合成试验

将制备的乳化基质添加敏化剂后在如图 2 所示的爆炸容器内起爆,收集到的爆轰产物经 X 射线衍射 (XRD) 确定,得到的衍射图谱如图 3 所示,爆轰产物中除含有主要物相 MnFe_2O_4 (JCPDS 卡片: 10-0319, 立方面心尖晶石结构) 外,还含有 $\text{FeO} \cdot \text{MnO}$ (JCPDS 卡片: 77-2357) 等其它物相。

将原始爆轰产物在 280°C 下焙烧 1 h 后,其 XRD 图谱如图 4 所示。从图 4 可见,爆轰灰已转变成了纯净的 MnFe_2O_4 颗粒。

从 MnFe_2O_4 的衍射谱主峰 (311) 晶面所对应的峰),通过 Scherrer 公式^[5] $D = k\lambda/\beta\cos\theta$ 可以计算得到 MnFe_2O_4 在 (311) 晶面方向的晶粒粒径约为 27.76 nm。其中, D 为平均晶粒粒径; k 为形状因子 ($k = 1.05$); λ 为铜靶波长 ($\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$); β 为峰半高宽; θ 为衍射峰对应的半衍射角度。

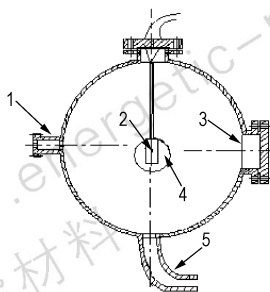


图 2 爆炸容器装置示意图

1—收集孔, 2—雷管, 3—观察孔, 4—乳化炸药包, 5—排气管

Fig. 2 Schematic diagram of explosion vessel

1—collection hole, 2—detonator, 3—observation hole,

4—charge, 5—blow-off pipe

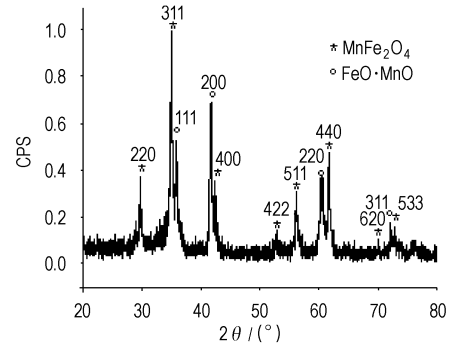


图 3 炸药原始爆轰产物的 XRD 图

Fig. 3 XRD pattern of the original detonation product of the explosive

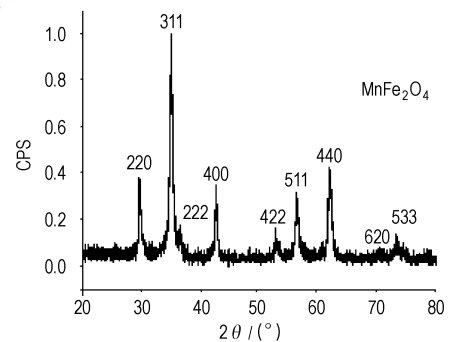


图 4 原始产物经 280°C 热处理 1 h 后的 XRD 图

Fig. 4 XRD pattern of the sample thermal treated at 280°C for 1 hour

图 5 是原始爆轰产物的透射电镜 (TEM) 图。从图 5 可见,晶粒存在着团聚现象,外观基本呈现为球形,颗粒尺寸介于 1 ~ 100 nm 之间。

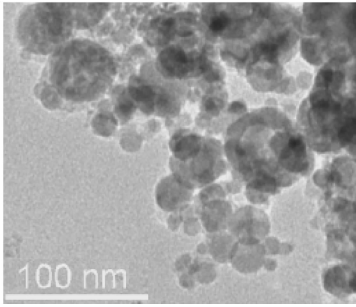


图5 炸药爆轰产物的TEM图片

Fig.5 TEM photograph of the original detonation product of the explosive

3 结果与讨论

乳化炸药是一个多组分的分散体系,基质的制备与敏化、热稳定性与贮存稳定性、爆轰性能等都是应该考虑的问题。在乳化炸药的制备过程中,发现的主要问题有:

① 乳化温度和搅拌速度,水相与油相的温差等要求非常严格,过高或过低都不利于乳化。

② 过高的金属离子浓度和含水量(达40%左右)会影响乳状液的稳定性。由于分散相液滴的比重较大,应尽量使分散相液滴的晶核直径减小,否则液滴的沉降会导致晶核团聚生长使乳液破坏。另外, Fe^{3+} 是一种具有强氧化性的离子,对乳化剂的亲水基可能存在氧化作用。乳化基质的存储及热稳定性还有待深入研究。

③ 油相和乳化剂的含量过少会导致不容易乳化或乳状液稳定性降低,过多会导致产物中碳含量过多,需要严格控制。

④ 由于乳化炸药的爆轰是一个非理想的爆轰过程,爆轰产物中碳以及 $\text{FeO} \cdot \text{MnO}$ 等其它物质的含量需要控制或后续再处理、颗粒的形貌和分散性需要改善等。

爆轰产物的形貌、纳米颗粒的分布特性、分散性与尺寸均匀性、物化性能等与乳化炸药的爆轰过程是否稳定和完全、爆轰反应区的结构状态等之间有直接的关系。这需要通过多次试验来调节炸药的成分比例和工艺参数,添加或调整必要的成分,以改善炸药的爆轰性能;通过测定炸药的爆速,爆压等爆轰参数以了解炸药的爆轰结构等。这将是一个有意义而又有挑战性

的课题。乳化炸药爆轰合成纳米 MnFe_2O_4 颗粒的实现,为乳化炸药的应用开辟了一个全新的领域。通过制备含有不同金属氧化物前驱体硝酸盐的乳化炸药,可以制备出不同的纳米氧化物颗粒如 Li_2ZnO_2 ^[6]、 LiMn_2O_4 ^[7]等功能材料。在理论上和技术上进行深入研究,以期实现批量生产就显得非常有意义。

4 结论

实践表明,上述乳化炸药设计思路是成立的,通过该思路制备了一种含大量Fe和Mn两种元素的新型乳化炸药。并通过爆轰这种乳化炸药,成功合成了球形纳米 MnFe_2O_4 颗粒,这说明乳化炸药爆轰合成纳米氧化物颗粒的方法是可行的。

参考文献:

- [1] 陈鹏万,黄风雷,陈权,等. 爆轰合成纳米超微金刚石的特性表征[J]. 材料研究学报,2000,14(增刊):94-98.
CHEN Peng-wan, HUANG Feng-lei, CHEN Quan, et al. Characterization of ultrafine diamond obtained from explosive detonation [J]. *Chinese Journal of Materials Research*, 2000, 14 (Suppl): 94-98.
- [2] 郑敏,王作山. 爆炸法合成纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [J]. 硅酸盐学报,2005,33(8):930-933.
ZHEN Min, WANG Zuo-shan. Synthesis of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanopowder by detonation method [J]. *Journal of Chinese Ceramic Society*, 2005, 33 (8): 930-933.
- [3] 李晓杰,陈涛,张越举,等. 偏钛酸爆轰合成纳米 TiO_2 研究[J]. 功能材料,2005,36(9):1391-1393.
LI Xiao-jie, CHEN Tao, ZHANG Yue-ju, et al. Titanic hydroxide explosive synthesis of nanometer titanium dioxide [J]. *Journal of Functional Materials*, 2005, 36 (9): 1391-1393.
- [4] 李晓杰,李瑞勇,赵峥,等. 爆轰法合成纳米氧化铝的实验研究[J]. 爆炸与冲击,2005,25(2):145-150.
LI Xiao-jie, LI Rui-yong, ZHAO Zheng, et al. Ultra fine aluminum oxide production by detonation [J]. *Explosion and Shock Waves*, 2005, 25 (2): 145-150.
- [5] Ogawa H, Abe A. Preparation of tin oxide films from ultrafine particle [J]. *Journal of the electrochemical Society*, 1981, 128 (3): 685-689.
- [6] XIE Xing-hua, LI Xiao-jie, YAN Shi-long, et al. Synthesis of lithium and zinc oxide nan agglomerations [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2006, 35 (Suppl. 2): 355-358.
- [7] XIE Xing-hua, LI Xiao-jie, ZHAO Zheng, et al. Growth and morphology of nanometer LiMn_2O_4 powder [J]. *Powder Technology*, 2006, 169: 143-146.

弯曲。图7为爆轰波透出端面波形的计算值与实验值的比较图,计算结果与实验值基本相符合,只是在靠近边侧位置的计算结果与实验结果相差较大,这是由于在建模过程中为了计算稳定,对靠近平面波透镜侧面的有机玻璃进行光滑处理后而造成的波形计算失真。

4 结 论

应用三维非线性有限元流体动力学程序(ANSYS/LS-DYNA)对平面波透镜实验进行了数值模拟,数值模拟中对JO-9159炸药采用点火增长模型,炸药爆轰产物采用JWL状态方程,有机玻璃采用Gruneisen方程,计算结果与实验基本相符。所得炸药及有机玻璃参数可用于平面波透镜的设计。

参考文献:

- [1] Marsh S P. Explosive plane-wave lens[P]. USP 4729318, March 1988.
- [2] Fritz J N. A simple plane-wave explosive lens[R]. Los Alamos National Laboratory Report,1990,DE91-004297.
- [3] Vigil M G. Plane shock generator explosive lens[R]. Sandia Report 1996,SAND94-3206,UC-742.
- [4] 金柯,周显明,刘晓海,等. 硝基甲烷-铝合金组合式平面波透镜研制[J]. 含能材料,2005,13(2): 121-123.
JIN Ke,ZHOU Xian-ming,LIU Xiao-hai, et al. Design of plane-wave lens utilizing nitromethane and lead[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*,2005,13(2): 121-123.
- [5] 李赛男,周显明,袁帅,等. 低当量无铅液体炸药透镜的研制[J]. 含能材料,2006,14(3): 191-194.
LI Sai-nan,ZHOU Xian-ming,YUAN Shuai, et al. Manufacture of low equivalent liquid explosive lens without lead[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*,2006,14(3): 191-194.
- [6] ANSYS/LS-DYNA 用户使用手册. 1998.
- [7] 孙承纬,卫玉章,周之奎. 应用爆轰物理[M]. 北京: 国防工业出版社,2000.
- [8] 龙新平. VLW 爆轰产物状态方程及纳米基铝粉含铝炸药爆轰特性研究[D]. 北京: 北京理工大学,1999.
- [9] Daniel J S. An equation of state for polymethylmethacrylate [R]. UCID-16982,1975.
- [10] Lee E, Breithaupt D, Memillan C, et al. The motion of thin metal walls and the equation of state of detonation products[R]. UCID-91490,1985.

Experiment and Numerical Simulation of Plane Wave Lens

HAN Yong, WEI Zhi-yong, HUANG Yi-min, LU Bin, JIANG Xiao-hua

(Institute of Chemical Materials, CAEP, Miangyang 621900, China)

Abstract: The output wave of a plane wave lens was tested by a scanning photography technique with a high speed rotating camera, and was modeled by ANSYS/LS-DYNA code. Physical picture of detonation and shock wave propagation in the device was obtained by the calculation, and the simulated output waveform was in accordance with the experimental result.

Key words: explosion mechanics; explosive; plane wave lens; numerical simulation

(上接 470 页)

Application of Emulsion Explosive in Detonation Synthesis of Nano-oxide Particles

LI Xiao-jie, WANG Xiao-hong, XIE Xing-hua, ZHANG Yue-ju, QU Yan-dong, SUN Gui-lei

(Department of Engineering Mechanics, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: A new type emulsion explosive containing plenty of Fe and Mn elements was prepared for synthesis of nano-MnFe₂O₄ powders by detonation method. The collected detonation products were characterized by X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscope (TEM). The results indicate that spherical nano-MnFe₂O₄ powders with spinel structure were successfully synthesized by detonation of this kind of emulsion explosive, and that the impurities could be removed after the products are treated at 280 °C for 1 h.

Key words: applied chemistry; emulsion explosive; detonation synthesis; MnFe₂O₄