

文章编号:1006-9941(2022)06-0528-07

零氧平衡RDX/NC/AP/Al复合炸药的制备及其性能表征

冀威,徐宇轩

(四川省新型含能材料军民融合协同创新中心,西南科技大学国防科技学院,四川 绵阳 621010)

摘要:以零氧平衡为配比依据,硝化棉(NC)为粘结剂、高氯酸铵(AP)为氧化剂、环三亚甲基三硝胺(RDX)和纳米铝粉(Al)为燃烧剂,分别采用机械混合法和静电喷雾法制备RDX/NC/AP/Al复合炸药。采用扫描电子显微镜(SEM)、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)和热重-差示扫描量热仪(TG-DSC)对样品的形貌、结构和热性能进行表征;并利用高速摄影仪、撞击感度仪和摩擦感度仪和对样品的燃烧过程和机械感度进行了分析。结果表明:机械混合法制得的RDX/NC/AP/Al复合炸药颗粒为球形;采用静电喷雾法制得的RDX/NC/AP/Al复合炸药颗粒为团聚微球;机械混合法和静电喷雾法制得的RDX/NC/AP/Al复合炸药中的组分NC、RDX、AP、Al之间为物理复合;采用机械混合法和静电喷雾法制得的RDX/NC/AP/Al复合炸药的失重过程分为两个阶段(200~210℃和250~350℃),第一阶段是部分RDX和AP的分解,第二阶段是剩余RDX和NC的分解;与机械混合法制得的RDX/NC/AP/Al复合炸药相比,静电喷雾法制得的RDX/NC/AP/Al复合炸药的表现活化能提高了 $41.25\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,热爆炸临界温度提高了4.09 K,燃烧速度提高,机械感度得到了降低。

关键词:零氧平衡;机械混合法;静电喷雾法;RDX/NC/AP/Al复合炸药;热爆炸临界温度;机械感度

中图分类号:TJ55

文献标志码:A

DOI:10.11943/CJEM2021315

1 引言

环三次甲基三硝胺(RDX, $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_6$)是当今应用最为广泛的硝胺炸药,其爆炸威力极强,是TNT的1.5倍,但由于其机械感度高、体积燃烧焓和能量密度均较低,使得RDX无法满足各方面的性能需求^[1-2]。近年来,纳米复合含能材料凭借各功能材料之间的协同及增强效应,有效地防止了单一组分使用过程中发生的团聚现象,成为国内外学者研究的热点^[3]。目前,制备纳米含能材料的方法主要有:溶剂-非溶剂重结晶法^[4]、物理研磨法^[5]、超临界流体法^[6]、自组合法^[7]和静电喷雾法^[8]等。

静电喷雾技术^[9-10]的基本原理是溶液在高压电场的作用下分散为微小的带电雾滴,带电雾滴又在电场力的作用下定向运动被接收,随着纳米材料研究的不断深入,静电喷雾技术凭借其制备成本低和生产过程安全等优点被广泛应用于纳米含能材料制备领域。胡绵伟等^[11]采用静电喷雾法制备了环四亚甲基四硝胺/氟橡胶2603(HMX/ F_{2603})复合炸药。结果表明,静电喷雾法制备的HMX/ F_{2603} 复合炸药的热爆炸临界温度(T_0)较共混样品提高了4.56℃。黄荣慧等^[12]采用静电喷雾法成功制备了粒径在1~3 μm的球形六硝基六氮杂异伍兹烷/硝化棉(CL-20/NC)复合含能微球,实验发现,当NC与CL-20的比例为1:10时,形成的微球由小颗粒堆砌而成;NC与CL-20的比例为1:1时,直接形成网状结构的微球。Luo等^[13]采用静电纺丝技术制备了纳米复合纤维2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪-1-氧化物/硝化棉/聚叠氮缩水甘油醚(LLM-105/NC/GAP),结果表明,LLM105/NC/GAP纳米复合纤维表现出增强的能量特性、热分解特性和钝感特性(较大的比表面积、较低的热分解温度、较大的比冲($I_{sp}=2027\text{ N}\cdot\text{s}\cdot\text{kg}^{-1}$)和较低的撞击感度($H_{50}=78\text{ cm}$))。梁

收稿日期:2021-11-29;修回日期:2022-01-12

网络出版日期:2022-02-28

基金项目:国家自然科学基金(22005253);四川省科技计划项目(19YYJC0788)

作者简介:冀威(1987-),男,讲师,硕士,从事新型含能材料的制备与表征研究。e-mail:jiwei7327@163.com

通信联系人:徐宇轩(2001-),男,本科,从事钝感炸药的制备与表征研究。e-mail:3219913010@qq.com

引用本文:冀威,徐宇轩.零氧平衡RDX/NC/AP/Al复合炸药的制备及其性能表征[J].含能材料,2022,30(6):528-534.

JI Wei, XU Yu-xuan. Preparation and Characterization of RDX/NC/AP/Al Composite Energetic Microspheres Based on Zero-oxygen Balance[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2022, 30(6):528-534.

宁等^[14]采用静电喷雾法制得的 RDX/NC/Al 复合炸药,发现其活化能和热爆炸临界温度分别提高了 $25.11 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $2.4 \text{ }^{\circ}\text{C}$,热爆炸临界温度提高并不多,热安定性并未得到很好的改善。

氧平衡是决定炸药各组分之间的重要依据之一^[15],当复合炸药的配方比例处于零氧平衡状态 ($\sum \text{OB}_i \omega_i = 0$,其中 OB_i 为复合炸药中第 i 种组分的氧平衡值, ω_i 为第 i 种组分的质量分数) 时,此时复合炸药发生爆炸时会产生最大放热量,做功达到最佳效果,且其释放出来的气体几乎均为 CO_2 、 H_2O 、 N_2 等无毒无害的气体。鉴于此,为兼顾产品机械性能、热分解性能以及安全性能,以零氧平衡为配比依据,采用 RDX 为主体炸药,NC 为粘结剂,高氯酸铵 (AP) 为氧化剂,纳米 Al 粉为燃烧剂,采用机械混合法和静电喷雾技术制备零氧平衡 RDX/NC/AP/Al 复合炸药,并对样品的形貌、热分解性能和机械感度等性能进行表征,以期为后续 RDX 基复合含能材料的制备提供思路。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

NC,含氮量 12.76%,255 厂;RDX,工业级,粒径 $10\sim 110 \mu\text{m}$,805 厂;纳米 Al,平均粒径为 96.5 nm ,上海超威纳米科技有限公司;丙酮,*N,N*-二甲基酰胺 (DMF),分析纯,天津天大化学仪器厂。

SS 系列静电喷雾装置,北京永康乐业科技发展有限公司。

2.2 样品制备

2.2.1 机械混合法制备 RDX/NC/AP/Al 复合炸药

按照氧平衡为零的原则,将一定质量的 NC(0.04 g)、RDX(1 g)、AP(0.588 g) 和纳米 Al 粉(0.412 g)溶解在丙酮和 DMF 混合溶液中(体积比为 1:1,5 mL),然后在磁力搅拌器上进行蒸发结晶(温度 $55 \text{ }^{\circ}\text{C}$),蒸发 40 min 后,过滤、冷冻干燥得到复合炸药。制备流程图见图 1。

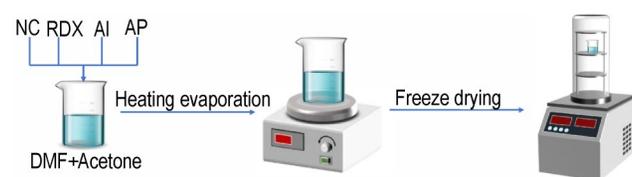


图 1 机械混合法制备 RDX/NC/AP/Al 复合物流程图

Fig.1 Flow chart of RDX/NC/AP/Al composite explosives prepared by mechanical mixing method

2.2.2 静电喷雾法制备 RDX/NC/AP/Al 复合炸药

按照氧平衡为零的原则,将一定质量的 NC(0.04 g)、RDX(1 g)、AP(0.588 g) 溶解在 DMF(5 mL) 中形成混合溶液,再将纳米 Al 粉(0.412 g) 加入混合溶液中,超声分散形成稳定的悬浮液,然后进行静电喷雾操作,具体见图 2。

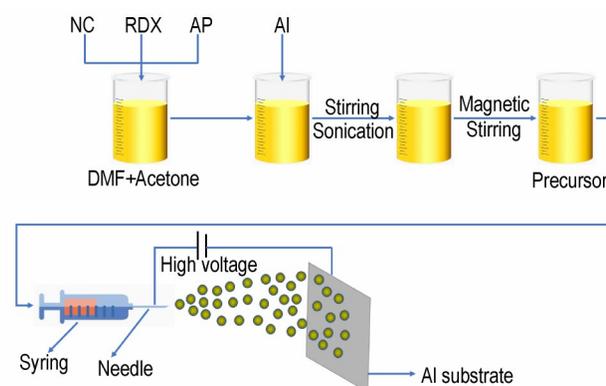


图 2 静电喷雾法制备 RDX/NC/AP/Al 复合物流程图

Fig.2 Flow chart of RDX/NC/AP/Al composite explosives prepared by electrostatic spray method

2.3 性能测试

扫描电镜 (SEM) 表征:采用 SU8020 型扫描电子显微镜(日本日立公司)观察样品的粒径、表面形貌,样品测试前进行喷金处理,扫描电子显微镜工作电压为 5 kV 。

组分分析:采用 Tensor-27 型傅里叶变换红外光谱仪(布鲁克光学仪器有限公司)(FT-IR)对样品的组分进行分析,测试波段范围为 $400\sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 。

热性能表征:采用 STA 449 F5 Jupiter 型 TG-DSC 热分析仪(德国耐驰)对样品的热性能进行分析,升温速率为 $5, 10, 20 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$,升温范围 $30\sim 500 \text{ }^{\circ}\text{C}$,氮气,铝坩埚。

燃烧测试:采用快速加热丝对样品进行点燃,采用 PHANTOM v 12.0 UX50 高速摄像机(美国视觉研究影像公司)记录燃烧过程。

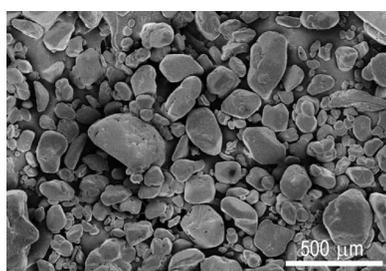
撞击感度测试:参照国标 GB/T2178-2005,采用 BFH-12A 型落锤撞击感度仪(捷克 OZM 探索公司)测试样品的特性落高,测试条件为:落锤质量 2.5 Kg ,药量 $(35\pm 1) \text{ mg}$ 。测试 25 发。

摩擦感度测试:参照国标 GB/T2178-2005,采用 FSKM-10 型摩擦感度仪(捷克 OZM 探索公司)测定样品的爆炸百分数。测试条件为:摆角 90° ,表压 3.92 MPa ,药量 $(20\pm 1) \text{ mg}$,测试 25 发。

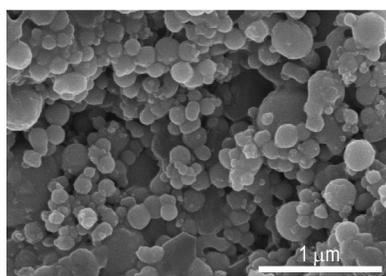
3 结果与讨论

3.1 SEM表征

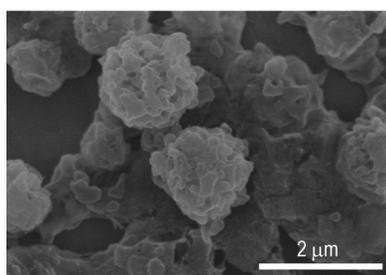
为研究机械混合与静电喷雾复合过程中炸药微观结构的变化,对原料RDX、机械混合法和静电喷雾法制得的RDX/NC/AP/Al复合炸药进行了SEM测试,结果如图3所示。图3a为原料RDX,其颗粒形状为不规则的块状结构、粒径大小不一。图3b为机械混合法制得的RDX/NC/AP/Al复合炸药,其颗粒多为球状,表面光滑无包覆物,颗粒分散性较好,粒径在200~700 nm之间。图3c为静电喷雾法制备的RDX/NC/AP/Al复合炸药,其颗粒以团聚微球的形式存在,粒径在100~500 nm,由于NC独特的网络交联结构使得RDX/AP/Al在NC分子链的作用下相互缠绕结合,最终造成复合炸药颗粒大量堆积,呈现出微球的形态。



a. raw RDX



b. RDX/NC/AP/Al composite explosive prepared by mechanical mixing method



c. RDX/NC/AP/Al composite explosive prepared by electrostatic spray method

图3 不同样品的的SEM图

Fig.3 SEM images of the different samples

3.2 结构分析

采用傅里叶红外光谱仪对原料RDX、NC、Al、AP、机械混合法和静电喷雾法制得的RDX/NC/AP/Al复合炸药进行测试,所得FT-IR谱图如图4所示。从图4可以看出,NC特征吸收峰主要有:1651、1278 cm^{-1} 的—ONO₂基团非对称、对称伸缩振动峰,829 cm^{-1} 的CONO₂变形振动峰;RDX在1271 cm^{-1} 处存在硝铵的特征峰,在1595 cm^{-1} 、1390 cm^{-1} 处存在—NO₂的特征峰,在3074 cm^{-1} 处存在C—H基团的吸收峰;纳米铝有3411 cm^{-1} 处的—OH特征吸收峰、1614 cm^{-1} 和912 cm^{-1} 共3处特征吸收峰;AP分别在3270、1410、935、619 cm^{-1} 处出现特征吸收峰。

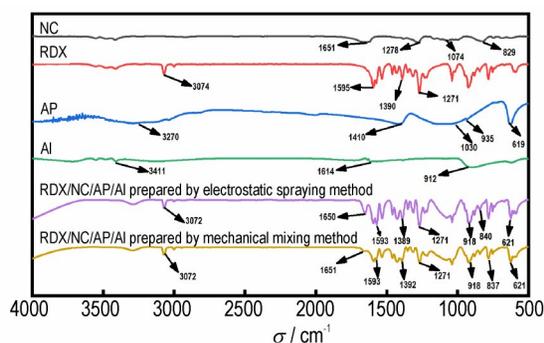


图4 各组分与RDX/NC/AP/Al复合炸药的红外光谱图

Fig.4 Fourier transform infrared spectroscopy of RDX/NC/AP/Al composite explosive and each component (RDX, NC, AP and Al)

将图4中机械混合法和静电喷雾法制得的RDX/NC/AP/Al复合炸药的红外吸收光谱与4种原料的红外吸收光谱相对比,可以看出,机械混合法和静电喷雾法制得的RDX/NC/AP/Al复合炸药在3072 cm^{-1} 处的峰与RDX在3074 cm^{-1} 处的C—H基团的吸收峰相吻合,在1593、1389/1392 cm^{-1} 和1271 cm^{-1} 处的峰分别对应RDX在1595、1390 cm^{-1} 的—NO₂的特征峰和1271 cm^{-1} 的硝铵特征峰;在1650/1651 cm^{-1} 和840/837 cm^{-1} 处的峰分别与NC在1651 cm^{-1} 处的—ONO₂基团特征峰和在829 cm^{-1} 处的C—O—NO₂变形振动峰相吻合;在621 cm^{-1} 处的峰与AP在619 cm^{-1} 处的峰相吻合;在918 cm^{-1} 处的峰与纳米铝在912 cm^{-1} 处的特征峰相对应。整体观察4种原料与机械混合法和静电喷雾法所制得的RDX/NC/AP/Al复合炸药的红外吸收光谱图可以发现红外特征峰并没有发生偏移,说明采用两种方法所制得的混合物中的组分NC、原料RDX、AP与纳米铝四者之间只是纯粹的物理复合。

3.3 热性能分析

原料RDX、机械混合法和静电喷雾所制得的

RDX/NC/AP/Al 复合炸药的 DSC 曲线如图 5 所示,从图 5a 中可以看出,原料 RDX 在 200~205 °C 处和 230~250 °C 处分别出现一个吸热峰和放热峰;从图 5b、5c 可以看出,RDX/NC/AP/Al 复合炸药在 200 °C 左右和 203~210 °C 处分别出现一个吸热峰和放热峰。另外在相同升温速率下两种方法所制得的 RDX/NC/AP/Al 复合炸药的吸热峰和放热峰均有一定程度的前推且峰形变得更加尖锐,一方面是由于 Al 粉的热传导率高,导致 RDX/NC/AP/Al 复合炸药之间传热更易进行;另一方面由于 AP 的加入会促进 RDX 的分解过程。

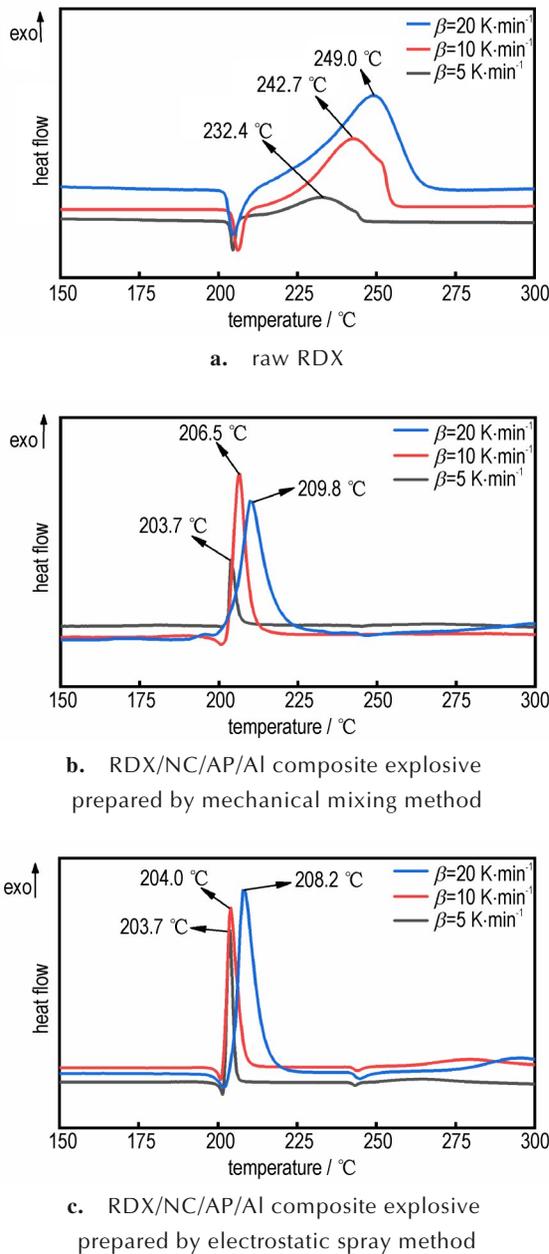


图 5 三种样品在不同升温速率下的 DSC 曲线图
Fig.5 DSC curves of three samples at different heating rates.

根据图 5 给出的放热峰峰温数据,利用非等温动力学 Kissinger 方程(1)分别计算出原料 RDX、机械混合法制得的 RDX/NC/AP/Al 复合炸药以及静电喷雾法制得的 RDX/NC/AP/Al 复合炸药的热分解表观活化能 E_a 和指前因子 A 。

$$\ln[\beta_i/(T_{pi})^2] = \ln(A/R/E_a) - E_a/RT_{pi} \quad (1)$$

以 $1/T_p$ 为横坐标,以 $\ln[\beta_i/(T_{pi})^2]$ 为纵坐标进行线性拟合计算。式中: β_i 为不同升温速率 ($K \cdot \text{min}^{-1}$); T_{pi} 为不同升温速率下炸药的分解峰温 (K); A 为指前因子 (s^{-1}); $R=8.314 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$ 为气体常数; E_a 为表观活化能 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)。计算结果见表 1。

表 1 样品的热分解动力学参数

Table. 1 Kinetic parameters of thermal decomposition of samples

sample	E_a / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	A / s^{-1}	T_{po} / K	T_b / K
raw RDX	193.15	1.1×10^{19}	485.58	496.18
RDX/NC/AP/Al (mechanical mixing method)	416.02	3.3×10^{45}	468.55	473.02
RDX/NC/AP/Al (electrostatic spraying method)	457.27	5.9×10^{50}	472.97	477.11

Note: E_a , Apparent activation energy, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; T_b , Critical temperature of thermal explosion, K.

由表 1 可知,两种方法制得的 RDX/NC/AP/Al 复合炸药的 E_a 和 A 较原料 RDX 都有较大幅度的提高。造成这一现象的原因是:(1)AP 与 NC 均为耐热性物质,在升温加热的条件下,AP 与 NC 自身分解会消耗大量热量,在一定程度上抑制了 RDX 的热分解,又因为 AP 在复合炸药中所占比例约为 30%,故使复合炸药的活化能与指前因子均得到大幅度提高。(2)所用原料 RDX 未经细化处理,原料 RDX 的颗粒棱角较多,易造成热点,导致其自身表观活化能较低,而经过机械混合法和静电喷雾法处理过的 RDX 棱角较少,呈现出球状,且其与各组分之间存在相互作用,也可使两个样品的活化能与指前因子均得到大幅度提高。

原料 RDX、机械混合法和静电喷雾所制得的 RDX/NC/AP/Al 复合炸药在升温速率为 $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 的 TG-DTG 曲线如图 6 所示。由图 6 可以看出,原料 RDX 质量损失分为两个阶段,第一阶段在 $200 \sim 220 \text{ }^\circ\text{C}$ 之间,该阶段内的质量损失较为平缓;第二阶段在 $220 \text{ }^\circ\text{C}$ 之后,质量损失主要集中在这一阶段。由 DTG 曲线看出原料 RDX 在 $243.54 \text{ }^\circ\text{C}$ 时达到最大热分解速率, $250 \text{ }^\circ\text{C}$ 时物质基本分解完全,基本无残留物质,质

量损失达到 99.60%。RDX/NC/AP/Al 复合炸药的失重过程也分为两个阶段。第一阶段主要集中在 200~210 °C 之间, 该阶段反应速度十分迅速, 主要是 AP 和部分 RDX 的分解量, 机械混合法和静电喷雾所制得的 RDX/NC/AP/Al 复合炸药分别在 206.57 °C 和 203.61 °C 达到最大热分解速率; 第二阶段在 250~350 °C 之间, 主要是剩余 RDX 和 NC 的分解量。机械混合法和静电喷雾所制得的 RDX/NC/AP/Al 复合炸药质量损失分别达到 91.92% 和 92.32%, 是由于纳米铝粉的熔点在 400~600 °C 之间, 铝粉未发生化学反应或部分铝粉刚开始氧化。

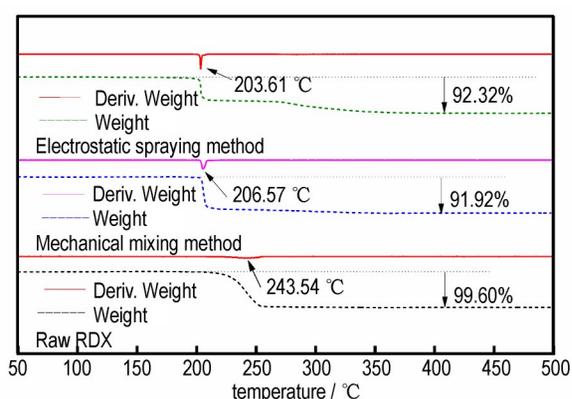


图6 不同样品的 TG-DTG 曲线图

Fig.6 TG-DTG curves of different samples

根据自加速分解温度 (TASDT)^[17] 求解公式 ($T_{pi} = T_{p0} + b\beta_i + c(\beta_i)^2$), 当 $b=0$, T_{p0} 被近似认为自加速分解温度。热爆炸临界温度 (T_b) 通过公式 (2) 得到, 结果见表 1。和原料 RDX 相比 ($T_{p0}=485.58$ K, $T_b=496.18$ K), 机械混合物的自加速分解温度和热爆炸临界温度分别降低了 17.03 K 和 23.16 K, 静电喷雾法所制得的 RDX/NC/AP/Al 复合炸药的自加速分解温度和热爆炸临界温度分别降低了 12.61 K 和 19.07 K, 这是由于 AP 的分解产物能自行反应并放出大量的热从而促进

了热分解过程且复合含能微球中少量的硝化纤维素 (NC) 的分解产物 NO_2 对 NC 具有强自催化作用, 在两者的共同影响下, 使得两种样品的自加速分解温度降低, 两种样品的热敏感性均得到提高。

$$T_b = \frac{E_a - \sqrt{E_a^2 - 4RE_a T_{p0}}}{2R} \quad (2)$$

式中, $R=8.314$ J·(mol·K)⁻¹ 为气体常数; E_a 为表观活化能, kJ·mol⁻¹; T_{p0} 为升温速率趋近于 0 时的分解峰温, K; T_b 为热爆炸临界温度, K。

3.4 燃烧性能

对原料 RDX 进行点火燃烧测试, 利用钨丝引燃 RDX, RDX 并未燃烧, 整个过程仅伴随着大量的白色烟雾生成, 无火花和火焰的出现, 这是由于纯的 RDX 着火点较高, 在开放的室内环境中较难点燃, 故无法用高速摄影捕捉到燃烧过程。

采用快速加热丝的点火方式, 并用 5000 帧/s 的高速摄像机记录机械混合法和静电喷雾法所制得的 RDX/NC/AP/Al 复合炸药的燃烧过程, 结果如图 7 所示。

由图 7a 可知, 机械混合法所制得的 RDX/NC/AP/Al 复合炸药的点火延迟时间约为 39.8 ms, 在大约 319.8 ms 时达到最大发火状态, 整个燃烧持续时间约为 960 ms, 燃烧过程产生了明亮的火焰, 且火焰宽度较窄, 总体呈下大上小的锥形; 由图 7b 可知, 静电喷雾法所制得的 RDX/NC/AP/Al 复合炸药的点火延迟时间约为 18.4 ms, 燃烧较为猛烈并燃烧均匀, 产生明亮的火团, 火团的周围还有大量的火星。整个燃烧过程发生在 18.4~238.2 ms 之间, 在大约 137.8 ms 时达到最大发火状态, 整个过程的燃烧时间约为 219.8 ms, 具有较高的燃烧速率。静电喷雾法所制得的 RDX/NC/AP/Al 复合炸药具有较短的点火延迟时间, 这是由于以下 3 个方面的原因, 其一是 NC 在制备过程中既充

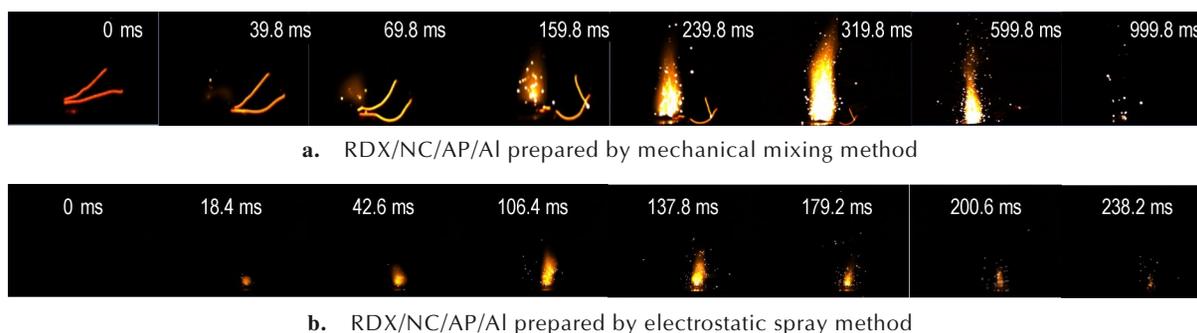


图7 RDX/NC/AP/Al 复合炸药的燃烧过程

Fig.7 Combustion process of RDX/NC/AP/Al composite explosive

当了粘结剂,也在燃烧过程中表现出易引燃且释放气体的含能材料的性能,其本身较低的分解温度起到了降低 RDX/NC/AP/Al 复合炸药点火延迟时间的作用;其二是由于所制得的复合炸药微球中有催化剂 AP 和纳米 Al 的存在,表面活性原子和基团增多,使 RDX 更易被活化,促进了 RDX 的燃烧,最终加快了 RDX/NC/AP/Al 复合炸药的点火延迟时间,提高了燃烧速率;其三是相较于原料 RDX 和机械混合物,通过静电喷雾过程所制得 RDX/NC/AP/Al 复合炸药的粒子粒径较小,比表面积较小,更有利于热量在体系内的传播,从而提高了燃烧速率。

3.5 机械感度性能

原料 RDX、机械混合法制得的 RDX/NC/AP/Al 和静电喷雾法制得的 RDX/NC/AP/Al 复合炸药的撞击感和摩擦感度测试数据见表 2。

表 2 不同样品的机械感度

Table 2 Mechanical sensitivity of different samples

sample	H_{50}/J	FS/N
Raw RDX	2	144
RDX/NC/AP/Al (mechanical mixing method)	35	200
RDX/NC/AP/Al (electrostatic spraying method)	>45	>350

从表 2 可以看出,与原料 RDX 相比,两种方法制得的 RDX/NC/AP/Al 复合炸药的撞击感和摩擦感度降低,安全性得到提高,其中静电喷雾法制得的 RDX/NC/AP/Al 复合炸药的降感效果最为显著。这是由于三方面的原因:(1)RDX/NC/AP/Al 复合炸药经过细化过程后,炸药中的各种杂质被剔除或者大部分被剔除,杂质含量降低;(2)经过重结晶过程,RDX/NC/AP/Al 复合炸药的粒径大小远低于原料 RDX,样品的颗粒缺陷减少,球形化程度较好,颗粒表面光滑,棱角减少,减少了颗粒之间的摩擦,不易造成局部热点,从而降低样品的撞击和摩擦感度。(3)静电喷雾法制得的 RDX/NC/AP/Al 复合炸药采用 NC 作为粘结剂将各种成分相互粘黏聚集成球,减震与缓冲效果明显,故静电喷雾法制得的 RDX/NC/AP/Al 复合炸药的机械感度要比机械混合法制得的 RDX/NC/AP/Al 复合炸药机械感度低。

4 结论

(1)机械混合法制得的 RDX/NC/AP/Al 复合炸药为球状,粒径在 200~700 nm 之间;静电喷雾技术制备

出的 RDX/NC/AP/Al 复合炸药为微球结构,粒径在 100~500 nm 之间。两种方法所制得的混合物中的组分之间复合方式为物理复合。

(2)和原料 RDX 相比,机械混合法和静电喷雾法制得的 RDX/NC/AP/Al 复合炸药的活化能分别提高了 222.87 kJ·mol⁻¹ 和 264.12 kJ·mol⁻¹,热爆炸临界温度分别降低了 23.16 K 和 19.07 K,热安定性降低。

(3)原料 RDX 在室内无法正常燃烧,机械混合法制得的 RDX/NC/AP/Al 复合炸药点火延时间约为 39.8 ms,整个燃烧持续时间约为 960 ms,静电喷雾法制得的 RDX/NC/AP/Al 复合炸药的点火延迟时间为 18.4 ms,样品燃速较快,燃烧时间约为 219.8 ms,纳米 Al 与催化剂 AP 的燃烧使得各组分之间相互加热,因此静电喷雾法制得的 RDX/NC/AP/Al 复合炸药具有较高的燃烧速率。

(4)原料 RDX 的撞击感度为 2 J,摩擦感度为 144 N;机械混合法制得的 RDX/NC/AP/Al 复合炸药的撞击感和摩擦感度分别为 35 J 和 200 N,静电喷雾法制得的 RDX/NC/AP/Al 复合炸药的撞击感和摩擦感度分别为 >45 J 和 >350 N,由此可见,机械混合法和静电喷雾法制得的 RDX/NC/AP/Al 复合炸药的撞击感和摩擦感度相较于原料 RDX 均大幅度降低,降感效果显著。

参考文献:

- [1] GNANAPRAKASH K, CHAKRAVARTHY S R, JAYARAMAN K, et al. Combustion behaviour of composite sandwich propellants containing RDX[J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2021, 38(3): 4451-4459.
- [2] YU Cun-juan, XU Ya-bei, YU Shuo, et al. Study on the thermal stability of octogen and other energetic materials (RDX, TNT, NQ, PBT, TDI and HTPB) [J]. *Chemistry Select*, 2020, 5(46): 14811-14815.
- [3] LIU Xin, AO Wen, LIU Huan, et al. Aluminum agglomeration on burning surface of NEPE propellants at 3-5 MPa[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2017, 42(3): 259-267.
- [4] 周小清, 单军辉, 陈东, 等. 花球状 LLM-105 晶体的构筑及性能[J]. 含能材料, 2021, 29(12): 1168-1175.
ZHOU Xiao-qing, SHAN Jun-hui, CHEN Dong, et al. Synthesis and characterization of LLM-105 crystal[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2021, 29(12): 1168-1175.
- [5] LI Yuan-yuan, NI Bing, LI Kun, et al. Preparation of ultrafine CL-20 by wet grinding method and the study on its properties[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2020, 45(11): 1720-1728.
- [6] YANG Jihua, CAI Xingwang. Process research of solution enhanced dispersion by supercritical fluids to prepare energetic material nano-capsules[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2021, 46(10): 1611-1623.
- [7] 吴喜娜, 咸漠, 陈夫山, 等. DNA 自组装制备 CuO/Al 纳米复合含

- 能材料[J]. 含能材料, 2018, 26(12): 1038-1043.
- WU Xi-na, XIAN Mo, CHEN Fu-shan, et al. Preparation of CuO/Al nanocomposites by DNA self-assembly [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2018, 26(12): 1038-1043.
- [8] ZUO Bei-lin, ZHANG Jia-ling, CHEN Shu-wen, et al. Fabrication of Si@AP/NC metastable intermixed nanocomposites (MICs) by electro-spray method and their thermal reactivity [J]. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2019, 2(2): 361-372.
- [9] YAN S, JIAN G Q, ZACHARIAH M R. Electrospun nanofiber-based thermite textiles and their reactive properties [J]. *Applied Materials & Interfaces*, 2012, 4: 6432-6435.
- [10] 甘璐瑶, 李宁, 李亚宁, 等. 溶液参数对 n-Al/F2604 复合粒子微观形貌的影响机制 [J]. 含能材料, 2018, 26(10): 881-887.
- GAN Lu-yao, LI Ning, LI Ya-ning, et al. Effect of Solution Parameters on the Microstructure of n-Al/F2604 composite Particles [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2018, 26(10): 881-887.
- [11] 胡绵伟, 张哲, 刘晓莲, 等. 静电喷雾法制备 HMX/F2603 复合物及其性能研究 [J]. 火炸药学报, 2020, 43(6): 608-613+619.
- HU Mian-wei, ZHANG Zhe, LIU Xiao-lian, et al. Preparation of HMX/F2603 composite by electrostatic spray method and its properties [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2020, 43(6): 608-613+619.
- [12] 黄荣慧, 闫石, 王现锋, 等. 静电喷雾法制备超细 CL-20 基复合含能微球及其性能研究 [J]. 火炸药学报, 2017, 40(6): 49-54.
- HUANG Rong-hui, YAN Shi, WANG Xian-feng, et al. Preparation and properties of ultra-fine CL-20 matrix energetic microspheres by electrostatic spraying [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2017, 40(6): 49-54.
- [13] LUO T T, WANG Y, HUANG H, et al. An electrospun preparation of the NC/GAP/Nano-LLM-105 nanofiber and its properties [J]. *Nanomaterials*, 2019, 9: 854-869.
- [14] 梁宁, 陈丽红, 冀威, 等. 静电喷雾法制备 RDX/NC/Al 复合炸药 [J]. 火炸药学报, 2020, 43(6): 620-625.
- LIANG Ning, CHEN Li-hong, JI Wei, et al. Preparation of RDX/NC/Al composite explosive by electrostatic spray method [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2020, 43(6): 620-625.
- [15] 陆明, 吕春绪. 氧平衡对粉状硝酸铵炸药爆炸性能影响的数学计算方法 [J]. 兵工学报, 2004(2): 225-228.
- LU Ming, Lü Chun-xu. Mathematical calculation method of influence of oxygen balance on explosive performance of powdery ammonium nitrate explosive [J]. *Acta Armamentarii*, 2004(2): 225-228.
- [16] ZHOU Xiang, ZHU Ying, CHENG Zhi-peng, et al. Preparation of cyclotrimethylenetrinitramine-copper oxide core-shell particles and their thermal decomposition kinetics [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2019, 44(11): 1368-1374.
- [17] 谭迎新, 赵玉鑫, 张硕, 等. 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪-1-氧化物的热安全特性分析 [J]. 爆破器材, 2021, 50(3): 13-18.
- TAN Ying-xin, ZHAO Yu-xin, ZHANG Shuo, et al. Thermal safety analysis of 2,6-diamino-3,5-dinitropyrazine-1-oxide [J]. *Explosives Materials*, 2021, 50(3): 13-18.

Preparation and Characterization of RDX/NC/AP/Al Composite Energetic Microspheres Based on Zero-oxygen Balance

JI Wei, XU Yu-xuan

(Sichuan Collaborative Innovation Center for New Energetic Materials, School of Defense Science and Technology, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621000, China)

Abstract: Mechanically mixed and electrostatic sprayed RDX/NC/AP/Al composite explosive using nitrocellulose (NC) as binder, ammonium perchlorate (AP) as oxidant, cyclotrimethylenetrinitramine (RDX) and nano aluminum powder (Al) as combustion agent were prepared based on zero oxygen balance. The morphology, structure, thermal properties, combustion process and mechanical sensitivity of the different samples were analyzed by the scanning electron microscopy (SEM), the Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), thermogravimetric differential scanning calorimeter (TG-DSC), mechanical sensitivity and high-speed photography. The component (NC, RDX, AP and Al) in RDX/NC/AP/Al composite explosives obtained by both method are physical composite. However, the microstructure of mechanically mixed RDX/NC/AP/Al demonstrated in spheres and the electrostatic sprayed samples are microspheres. The mass loss process of RDX/NC/AP/Al composite explosive obtained by two methods contained two stages (200-210 °C and 250-350 °C). The first stage is the decomposition of part of RDX and AP, while the second stage is the decomposition of the remaining RDX and NC. Compared with the mechanical mixed samples, the activation energy and the critical temperature of thermal explosion of electrostatic sprayed RDX/NC/AP/Al increased by 41.25 kJ·mol⁻¹ and 4.09 K, respectively. Besides, the mechanical sensitivity is reduced, and the combustion rate is also improved.

Key words: zero-oxygen balance; mechanical mixing method; electrostatic spray method; RDX/NC/AP/Al composite explosive; critical thermal explosion temperature; mechanical sensitivity

CLC number: TJ55

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2021315

(责编:姜梅)