

文章编号: 1006-9941(2010)06-0674-03

纳米 Al-MoO₃ 发火性能研究

薛艳,任小明,解瑞珍,史春红,刘兰,张晔

(中国兵器工业第 213 研究所,火工品安全性可靠性国防科技重点实验室,陕西 西安 710061)

摘要: 为研制高能量密度无铅的火工药剂,以纳米铝粉和纳米氧化钼为原料,采用超声分散混合的方法,制备了绿色环保的纳米含能材料 Al-MoO₃。通过冷场扫描电镜和差热分析(DSC)对纳米含能材料 Al-MoO₃ 进行了表征分析,制作了电点火头和激光点火头,进行了点火性能测试。结果表明:纳米含能材料 Al-MoO₃ 在 520 °C 以上的高温条件下反应,放出大量的热,其中电点火头的 50% 的电压发火感度为 22.8 V,激光点火头的 50% 的发火感度为 5.1 mJ。

关键词: 物理化学; 纳米 Al-MoO₃; 感度; 点火性能

中图分类号: TJ55; O64

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.06.014

1 引言

现用的火工药剂多包含铅、钡化和物,而含铅、钡等重金属的药剂在混合药混合期间以及在现场作用以后,这些材料会造成严重的环境污染和人体慢性毒性危害。随着纳米技术的发展,国外大国都开展了“绿色”环保型火工药剂的研究。亚稳态分子间复合物(MIC)主要是指用于制备含能材料的两种或几种物质粒子小到具有纳米结构及特征时,其分子间以一种紧密的、特殊的方式结合形成的一种环保型纳米含能材料^[1]。美国洛斯-阿拉莫斯(Los Alamos National Laboratory)等国家实验室^[2]已经展开了大量研究,制备了多种纳米铝热剂型亚稳态分子间复合物,同时进行了性能表征及点火性能测试,具有高的能量密度,和高于 1km/s 的能量释放速度。目前,国际上认可的纳米铝热剂含能材料有 Al-MoO₃, Al-CuO, Al-Fe₂O₃^[3-4]等。国内 213 所对纳米铝热剂 Al-MoO₃ 进行了初步的性能研究^[5]。本研究以纳米铝粉为还原剂,与氧化钼进行混合,制备了纳米含能材料 Al-MoO₃,对其感度性能以及点火性能进行了分析,为研制新型的高能量密度无铅污染的新型火工药剂提供了技术支撑。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

KQ-500 型超声波清洗器,昆山超声仪器有限公司;

收稿日期: 2010-04-05; 修回日期: 2010-10-09

作者简介: 薛艳(1981-),女,博士生,主要从事纳米含能材料技术及 MEMS 火工品技术研究。e-mail: xueyan213@163.com

JSM-6700F 冷场发射扫描电子显微镜,日本电子公司; DSC204F1 测试仪,德国耐驰公司; D/MAX-2400 型 X 光粉末衍射仪,日本理学公司; 高稳 YAG 脉冲激光器,武汉楚天工业激光设备有限公司; LPE-1B 激光功率能量计,北京物科光电技术公司; PXI-1000B 数据采集仪,NI 公司; 异丙醇,AR,江苏江阴市化学试剂厂。

2.2 制备

纳米铝粉利用等离子体法制备,山东正元纳米技术公司提供;经过稳定化处理的纳米铝形貌如图 1 所示,纳米铝粉外表形貌呈球状,平均粒径 60 nm,纯度 99.9%。

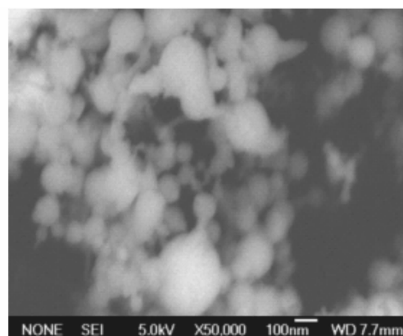


图 1 纳米铝粉冷场扫描电镜图片(5×10^4)

Fig.1 SEM image of nano-Al (5×10^4 times)

纳米 MoO₃ 是利用微乳液和均匀沉淀耦合法的“湿”过程与焙烧“干”过程制备而成,由西安交通大学提供;形貌如图 2 所示,纳米 MoO₃ 粒径在 200 ~ 300 nm 之间,且直观地看到纳米 MoO₃ 是片状的聚集,团聚后尺度在 10 ~ 50 μm 范围内。

按质量百分比称 55% 的纳米 Al 和 45% MoO₃ 粉

末,置于反应容器中,加入一定量的异丙醇,其中异丙醇在 250 mL 反应容器中量为 2/3,之后进行超声分散混合 30 min 纳米铝粉嵌入 MoO₃ 中,之后沉淀,室温干燥,经过过筛处理,得绿色环保型纳米含能材料 Al-MoO₃,是亚稳态分子间复合物的一种^[5]。



图 2 纳米 MoO₃ 冷场扫描电镜图片 (3 × 10⁴)
Fig. 2 SEM image of nano-MoO₃ (3 × 10⁴ times)

3 热性能分析

利用 DSC 对纳米 Al-MoO₃ 进行了测试,测试条件:气氛为氮气,氮气流量为 40 mL/min,测试温度范围为 50 ~ 600 °C;图 3 是 Al-MoO₃ 分别在不同升温速率条件下的 DSC 曲线。

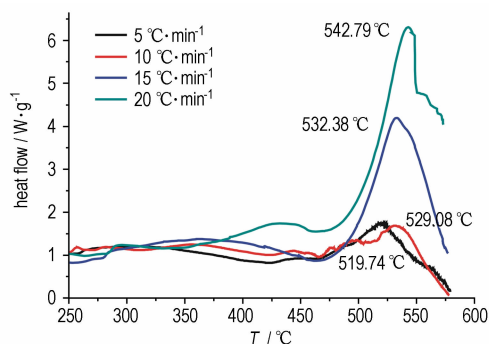


图 3 纳米含能材料 Al-MoO₃ DSC 曲线图
Fig. 3 DSC curves of nano Al-MoO₃ at different heat rates

通过 DSC 测试发现纳米含能材料 Al-MoO₃ 的放热峰温度低于铝的熔化温度 (660 °C) 和 MoO₃ 的升华温度 (770 °C),属于高温反应,反应发生是在固-固相之间。活化能表示了反应或热分解的难易程度,表观活化能的数值越大,表明反应需要的外界给予能量越大,反应的比较困难。根据峰值温度采用非等温热分析动力学微分法 Kissinger 和积分法 Ozawa-Doyle 法对含能材料 Al-MoO₃ 进行活化能的计算,为 315 kJ · mol⁻¹。DSC 测试结果以及活化能计算结果表示纳米含能材

料 Al-MoO₃ 具有较好的耐热性和稳定性。

选取制作好的纳米含能材料 Al-MoO₃ 样品,放在瓷坩锅中,在马氟炉中加热,有自动加热程序控制,大约 10 °C/min,升温到 530 °C,保温 10 min,取出,冷却,进行 X-Ray 衍射,测试结果如下:在残杂物中存在 Al₂O₃, Mo, Al-Mo 合金,仍然还有少量的 Al 等等。称取亚稳态分子间火工药剂 1 ~ 2 g,按照国军标 GJB5891.29.5 - 2006 进行含能材料 Al-MoO₃ 燃烧热的测定,测试结果为 8.3 kJ/g。测试结果说明:纳米含能材料 Al-MoO₃ 在达到 520 ~ 550 °C 的温度范围内发生氧化还原反应,反应过程中放出大量的热。

4 发火性能测试

4.1 电发火性能测试

粘合剂选择硝基纤维素即硝化棉丙酮溶液,质量百分比为 4%。采用粘合剂与纳米含能材料 Al-MoO₃ 配制成浆状物,涂覆在 Ni-Cr 桥丝上,同时在纳米含能材料 Al-MoO₃ 外层包覆一层防潮漆。电点火头的参数条件: Ni-Cr 桥丝 28 μm; 点火头电阻 2.0 ~ 2.5 Ω 之间;点火头药量 (20 ± 3) mg。作者曾根据国军标 GJB/Z 377A - 94 中的升降法对含能材料 Al-MoO₃ 的电流发火感度进行了测试,其中 50% 发火感度为 462 mA,作用时间小于 10 ms^[6]。

由于兰利法不需要摸底实验,且样品量需要量小,本研究根据国军标 GJB/Z 377A - 94 兰利法对电点火的电压发火性能进行了测试,选择了 15 μF 电容,测试计算结果见表 1。

表 1 Al-MoO₃ 电点火头电压发火感度计算结果

Table 1 The result of Voltage ignition sensitivity of nano-energetic materials Al-MoO₃

sample	count	U ₅₀ /V	standard deviation/V
electrical match	12	22.8	0.72

Note: U₅₀ is voltage ignition insensitivity.

4.2 激光发火性能测试

激光点火头其点火能量是通过光缆传输的激光能量,因而不会受电磁场、无线电频率、电磁脉冲、静电放电的影响,具有抗干扰能力,且制作工艺简单,避免了电点火头的人工桥丝工艺,降低了人为因素对点火性能的影响。含能材料 Al-MoO₃ 激光点火头结构示意图如图 4 所示。

采用光纤一端穿入 U 形壳中,另一端与所述光纤连接器相连,纳米含能材料 Al-MoO₃ 与粘合剂混合而

成的浆状粘合物且涂敷到 U 形壳中, 暴露在 U 形壳外部的含能材料 Al-MoO₃ 外表包覆一层防潮漆。

采用 YAG 激光器发射激光, 通过光缆和标准连接器连接激光点火头, 直接发火, 激光光缆效率的均值为 95%, 根据国军标 GJB/Z 377A-94 兰利法对激光点火头进行了激光发火感度测试, 测试结果如表 2 所示。

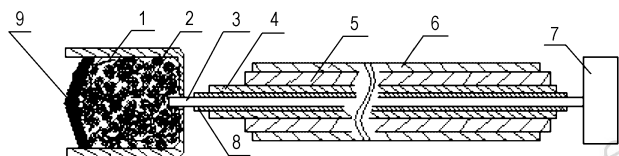


图 4 含能材料 Al-MoO₃ 激光点火头的结构示意图

1—纳米含能材料 Al-MoO₃, 2—U 形壳, 3—芳纶加强保护层, 4—光纤连接器, 5—涂覆层, 6—防潮漆, 7—光纤, 8—外护套管, 9—内护套管

Fig. 4 Schematic of laser match head with Al-MoO₃

1—nano Al-MoO₃, 2—U shape shell, 3—fortified layer, 4—optical fiber splitter, 5—cladding, 6—moistureproof glue, 7—optical fiber core, 8—outer jacket, 9—inner jacket

表 2 纳米 Al-MoO₃ 激光点火头发火感度

Table 2 Laser ignition sensitivity of nano Al-MoO₃

sample	experimental	U_{50} /mJ	standard deviation/V
laser match	20	5.1	0.24

5 结论

(1) 采用超声分散制备了纳米含能材料 Al-MoO₃, 通过差热 (DSC) 和燃烧热进行了热性能分析, 反应温

度大约在 520 °C 以上, 反应生成物为 Al₂O₃, Mo, Al-Mo 合金, 反应过程放出大量的热。

(2) 制作了纳米含能材料 Al-MoO₃ 的电点火头和激光点火头, 进行了电点火性能和激光点火性能测试, 其电压发火感度和激光发火感度分别为 22.8 V 和 5.1 mJ, 结果表明, 纳米含能材料 Al-MoO₃ 具有较好的激光感度和电发火感度, 是代替含铅、含钡化合物一个可能的选择, 有可能用于枪弹底火、电火头、激光点火装置及其他火工品。

参考文献:

- [1] Son S F, Busse J R, Asay B W, et al. Propagation Studies of Metastable Intermolecular Composites (MIC) [C] // Twenty-Nine International Pyrotechnics Seminar, Westminster, Colorado, USA, 2001.7, P203-212.
- [2] Sanders V E, Asay B W, Foley T J, et al. Combustion and Reaction Propagation of Metastable Intermolecular Composites (MIC) [C] // Thirty-Three International Pyrotechnics Seminar, Fort Collins, Colorado, USA, 2006.7, P113-115.
- [3] Steven F Son, Blaine W Burn Rate Measurements of Nanocomposite Thermites [R]. 41rd AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit, AIAA-2003-241, 2003.1.
- [4] Wilson Dennis E, Kim Kyoungjin. Combustion of Consolidated and Confined Metastable Intermolecular Composites [R]. 43rd AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit, AIAA-2005-0275, 2005.1.
- [5] 薛艳, 张蕊, 杨伯伦, 等. 亚稳态分子间复合物 Al-MoO₃ 的制备与性能研究 [J]. 火工品, 2005(4): 33-36.
XUE Yan, ZHANG Rui, YANG Bo-lun, et al. Preparation and Characterization of Metastable Intermolecular Composite Al-MoO₃. *Initiators & Pyrotechnics (Huo Gongpin)*, 2005(4): 33-36.
- [6] 薛艳, 任小明, 解瑞珍, 等. 纳米含能材料 Al-MoO₃ 的性能研究 [J]. 火工品, 2009(6): 17-19.
XUE Yan, REN Xiao-ming, XIE Rui-zhen, et al. Study on performance of Nano-energetic Materials Al-MoO₃. *Initiators & Pyrotechnics (Huo Gongpin)*, 2009(6): 17-19.

Ignition Performance of Nano Al-MoO₃

XUE Yan, REN Xiao-ming, XIE Rui-zhen, SHI Chun-hong, LIU Lan, ZHANG Ye

(State Key Laboratory of Applied Physics-Chemistry, Shannxi Applied Physics-Chemistry Research Institute, Xi'an 710061, China)

Abstract: The nano-energetic materials Al-MoO₃ was prepared by immersing the powders in a solvent and then mixing the two powders including nano-Al and MoO₃ with an ultrasonic mixer. The performance of nano-energetic materials Al-MoO₃ was analyzed by means of Scanning Electron Microscopy (SEM) and Differential Scanning Calorimetry (DSC). The electrical match and laser match were prepared, and their ignition sensitivities were tested. Results shows that nano-energetic materials Al-MoO₃ react at high temperature (above 520 °C) and gives out lots of heat. Voltage ignition sensitivity of electrical match and laser ignition sensitivity of laser match, with 50% sensitivity is 22.8 V and 5.1 mJ respectively.

Key words: physical chemistry; nano Al-MoO₃; sensitivity; ignition

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.06.014