

文章编号: 1006-9941(2012)01-0094-05

含铝炸药中铝粉活性的光谱法测试研究

胡 岚, 王婧娜, 熊贤锋, 严 蕊, 张 婷, 高朗华, 李晓宇

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘 要: 为评价含铝炸药中铝粉的活性, 用 X 荧光(XRF)光谱法、X 衍射(XRD)光谱法测定了 FLX、FLU 系列中铝粉的活性。结果表明, 仅 XRF 可以用于铝粉活性的分析。铝粉活性测试校正系数由拟合 XRF 法与标准方法 GJB1738-1993 的结果得到。XRF 法和标准方法 GJB1738-1993 所得 A-IX-II 炸药中铝粉活性结果的相对测量误差 $\leq 4\%$ 。

关键词: 分析化学; 光谱分析; 铝粉活性; 含铝炸药

中图分类号: TJ55; O65

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.01.023

1 引 言

铝粉的活性是评价其在配方中性能的重要指标^[1]。因为铝粉表面极易氧化形成氧化膜, 只有未被氧化以单质状态存在的铝才能在爆炸反应中燃烧放热, 对毁伤作出贡献。铝粉中尚未被氧化的那部分铝称为单质铝, 也称活性铝。配方中常以活性铝的质量分数作为铝粉活性的评价指标。活性铝含量越高单位质量的铝粉燃烧释放的能量越多, 含该铝粉的火炸药配方就具有更好的能量性能。

各种以黑索今(RDX)、奥克托今(HMX)等为主体的含铝炸药具备高威力炸药的特征, 被广泛用于对空武器弹药、水下武器弹药、对舰武器弹药及空对地武器弹药装药^[2]。随着含铝炸药在高效毁伤弹药中应用的日趋广泛, 铝粉形态和炸药性能的研究也引起了科研人员的广泛关注^[3-4]。铝粉活性对含铝炸药的爆速、爆热、爆压等爆轰参数以及寿命都有密切的关系和影响^[6-9]。目前, 对铝粉活性的分析主要是采用国标方法在配方混制前进行测试。对于经过复杂混制、装药过程, 或是经过长期贮存后配方中铝粉活性的研究不足。由于火炸药配方种类繁多且药柱形状林林总总, 原有的国标方法用于配方中铝粉活性分析时会存在取样、制样的难题。因此, 本研究通过军用铝粉活性的光谱法测试, 得到活性相关系数, 进而利用光谱仪器

的无损扫描, 实现含铝炸药中铝粉活性的准确测定。

2 研究内容

2.1 仪器设备

X 荧光光谱仪(XRF): 德国 BRUKER 公司出产 S4Pioneer, 4 kW; X 衍射光谱仪(XRD): 日本理学公司出产 D/MAX-2400 型¹。四柱式万能液压机: 天津锻造机床厂生产 YB32-63A 型。

2.2 试验样品

铝粉: FLX、FLU 两种牌号军用铝粉, 航天 7416 厂。A-IX-I 炸药及 A-IX-II 系列样品, 兵器 204 所。

2.3 标准样品的制备

(1) 通过准确加入光谱纯三氧化二铝的湿法混制步骤完成 FLX₃、FLU₂ 系列样品制备与定值选用对铝粉钝感的丙酮作为溶剂, 采用湿法混制系列样品。在 100 mL 烧杯中, 准确称量光谱纯三氧化二铝与铝粉样品 6~7 g, 加入 40 mL 丙酮作溶剂, 用电磁搅拌器中速搅拌 20 min, 室温下挥发丙酮, 得样品。依照 GJB1738-1993 方法对制备好的样品进行活性铝含量定值。

(2) 通过 A-IX-I 炸药与定量铝粉的干法混制步骤完成 A-IX-II 系列样品制备

取定量的钝化黑索今(A-IX-I)以及 FLX₃ 级片状细铝粉, 按配比 A-IX-I 为 $(80 \pm 2)\%$, FLX₃ 级片状细铝粉 $(20 \pm 2)\%$ 进行称量, 混制药量控制在 40 g。每次手握两个纸杯均匀晃动, 3 min 后换取另外两组, 共晃 8 次完成操作。每个样品共振摇 24 min 左右。(根据机械混合时间 15~20 min 确定)共制得样品 9

收稿日期: 2010-12-31; 修回日期: 2011-03-30

基金项目: 火炸药行业青年基金(项目号: 42001060401)

作者简介: 胡岚(1968-), 女, 硕士, 高级工程师, 主要从事含能材料理化性能研究。e-mail: wangyoubing_wang@163.com

个。用 GJB1738-1993 方法测定铝粉活性 (Active-Al Content/Chem.)。将定过值的药粉用万能液压机在比压为 220 MPa, 表压为 8.8 MPa 条件下压制直径为 35 mm, 厚度为 9~10 mm 的药柱。

2.4 光谱扫描条件的选择

对 FLX、FLU 铝粉以及自制标准样品, 用 XRD、XRF 进行光谱扫描, 选择 3 倍噪音为背景基线, 以 Al 峰和 Al_2O_3 峰清晰分离为标准, 确定光谱测试条件。

XRD 测试条件: $\text{CuK}\alpha_1 = 1.54056 \text{ \AA}$; 46 kV, 100 mA; 2θ : $3^\circ \sim 90^\circ$; 步长 0.01° 。

XRF 测试条件: Al 选用 AIKA1-Maj/ Al_2O_3 谱线, 测试电压 27 kV, 电流 20 mA; 测试模式, 真空; 准直器角度, 0.23° ; 测试晶体, PET; 计数器选择流气计数器; O 选用 OKA1-AIT 谱线, 测试电压 27 kV, 电流 111 mA; 测试模式, 真空; 准直器角度, 1.0° ; 测试晶体, OVO-55; 计数器选择流气计数器。

2.5 铝粉活性相关系数的测定

(1) 通过国军标 GJB1738-1993 方法测定铝粉活性相关系数。

(2) 利用 XRD 直接进行 Al/ Al_2O_3 系数测定: 选取铝在衍射图中的强特征线作为分析线, 采用“标准添加法”测定。即往称量过的样品中定量加入标准物混匀得到新样品, 测出原始试样和混合试样中铝和氧化铝衍射峰的强度, 从而计算铝粉活性相关系数。

(3) 用 XRF 中特配的 OVO-55 晶体, 准确测定样品中氧含量和总铝含量。根据氧的含量可以推算 Al_2O_3 含量, 最终计算得出铝粉活性系数。

2.6 A-IX-II 药柱铝粉活性测定

对系列自制标样用 XRF 方法进行测定。利用 XRF 活性系数进行数据修正, 测试结果与 GJB1738-1993 实验结果进行对比。相对标准偏差 (RSD) $\leq 4\%$ 。

3 结果讨论

3.1 铝粉活性系数

铝粉活性就是指未被氧化以单质状态存在, 能在火炸药配方中发挥效能的铝单质含量。单位质量铝粉中铝单质含量就是铝粉活性系数。目前对铝粉活性研究常用的有气体容量法、氧化还原滴定法、热分析法^[1,5]等。几种方法各有优劣, 在对单质铝粉活性的研究中都得到了应用。而对于配方中的铝粉活性, 由于其它组分的影响, 无论是滴定法、热分析还是测量产气量的容量法都无能为力。

通过 X 衍射光谱仪对样品进行无损扫描, X 光扫

描的范围内包含了铝也包含了被氧化后生成的氧化铝。由于铝和氧化铝晶格对 X 射线的散射本领不同, 在衍射图上可以区分铝和氧化铝的衍射峰, 并测知准确比值。衍射峰的强度与样品中组分含量成正比相关, 对于不同牌号的铝粉或是特定配方中的铝粉活性测试, 这一数值是独有的, 定义铝粉活性系数 α_{XRD} :

$$\alpha_{\text{XRD}} = I_{\text{Al}} / I_{\text{Al}} + I_{\text{Al}_2\text{O}_3}$$

式中, I_{Al} 是样品中铝粉在衍射光谱扫描图中衍射峰的强度; $I_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 是样品中氧化铝在衍射光谱扫描图中衍射峰的强度。

同时, 利用 X 荧光光谱仪对样品进行无损扫描, 在 X 光扫描穿深范围内 ($10 \sim 78 \mu\text{m}$) 样品中的总铝含量和氧含量与光谱峰面积成正比相关, 含量可以通过光谱分析软件计算得出。利用简单的化学反应式: $4\text{Al} + 3\text{O}_2 = 2\text{Al}_2\text{O}_3$, 由氧含量得出失活的三氧化二铝含量, 从而将铝粉活性系数 α_{XRF} 表示为:

$$\alpha_{\text{XRF}} = C_{\text{Al}} - 1.125 C_{\text{O}}$$

式中, C_{Al} 是样品中总铝含量; C_{O} 是样品中总氧含量。

根据光谱法测试获得的铝粉活性系数值可以得出铝粉中活性铝的含量。理论上通过两种光谱方法获得的 α_{XRD} 和 α_{XRF} 应该是一致的。通过和国军标方法 GJB1738-93 获得的铝粉活性值 α_{chem} 的比对修正, 可以得到合理的 α , 完成配方中铝粉活性的光谱法直接测定。

3.2 铝粉活性系数的获得

对 FLX、FLU 系列样品, 利用 GJB1738-1993 方法测定获得 α_{chem} , 在合适的光谱条件下进行扫描, X 荧光光谱试验获得 α_{XRF} , X 衍射试验获得 α_{XRD} , 数据见表 1。

将两系列三种不同方法的数据以试验次数为横坐标, 铝粉活性系数为纵坐标作图如图 1a 所示。对数据曲线相近的 X 荧光法和国军标法数据进行比对拟合。以 α_{XRF} 数值为横坐标, α_{chem} 数值为纵坐标作图如图 1b 所示。

对表 1 数据的分析看出, 外加 Al_2O_3 方式制备的系列样品, 通过三种不同原理方法试验获得的数据随 Al 加入量的增加 α 值都呈现出上升趋势, 由于加入量采用准确减量法控制, 不是完全的等差系列, 所以 α 值与 Al 加入量呈正比非线性关系。

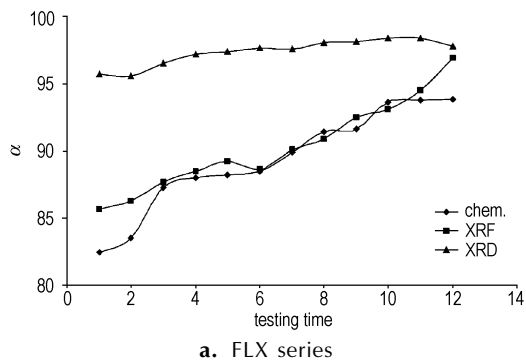
由图 1a 和图 1b 也可以发现, 对于同一系列虽然三种方法的测试结果曲线都随 Al 含量的增加呈上升趋势, 但是 X 衍射光谱法测试数据与 X 荧光法和国军标方法的数据差别较大。后两种方法的数据曲线相近且能部分重合或是经平移重合。X 衍射数据随着 Al 含量的增加变化不如另外两种方法明显。

表 1 XRF/XRD/Chem 法测试的 FLX、FLU 系列结果

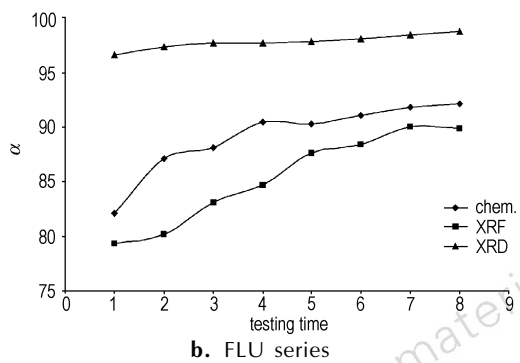
Table 1 Testing results of FLX and FLU series by XRF, XRD, and chemical analysis methods

%

sample	FLX series					FLU series				
	$m(\text{Al}_2\text{O}_3)/\text{g}$	$m(\text{Al})/\text{g}$	α_{XRF}	α_{XRD}	$\alpha_{\text{chem.}}$	$m(\text{Al}_2\text{O}_3)/\text{g}$	$m(\text{Al})/\text{g}$	α_{XRF}	α_{XRD}	$\alpha_{\text{chem.}}$
1	0.9003	5.1010	95.55	95.56	82.50	0.3480	4.2760	79.37	96.56	82.13
2	0.7791	5.2198	97.52	95.71	83.56	0.4984	6.5154	80.17	97.35	87.12
3	0.5993	5.3998	98.24	96.51	87.29	0.3522	6.6539	83.13	97.62	88.15
4	0.5437	5.4602	98.33	97.20	88.06	0.1234	5.8800	84.71	97.68	90.43
5	0.4806	5.5197	98.53	97.38	88.25	0.2105	6.8060	87.61	97.85	90.29
6	0.4277	5.5803	98.50	97.65	88.51	0.2419	5.7623	88.36	98.07	91.08
7	0.3607	5.6396	98.63	97.57	89.88	0.0714	6.9331	90.07	98.38	91.77
8	0.3000	5.6994	98.72	98.04	91.42	0	7.1253	89.91	98.75	92.12
9	0.2396	5.7599	98.78	98.14	91.66					
10	0.1795	5.8207	98.83	98.38	93.66					
11	0.1200	5.8803	98.90	98.37	93.80					
12	0	5.9994	98.98	97.82	93.84					



a. FLX series



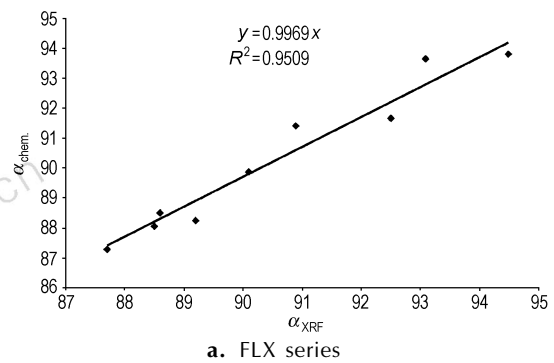
b. FLU series

图 1 FLX 和 FLU 系列的 α 与实验次数Fig. 1 The α by XRF, XRD and chemical analysis methods vs test times relationship for FLX and FLU series

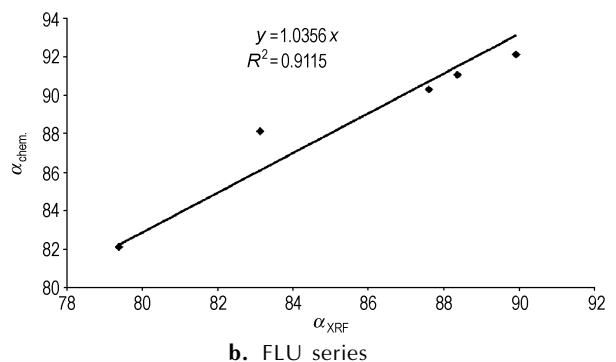
作为光谱分析仪器, XRD 侧重于对单晶结构测定和多晶物相分析, 是研究物质结构的重要手段。虽然衍射谱峰强度随铝粉含量的增加而增加, 但是根据试验结果可以证明, 两者之间没有很好的定量关系。XRD 用于铝粉活性分析是不可行的。XRF 则是通过含铝样品受到 X 射线照射扫描时发射的特征 X 射线进行定性定量分析。在 2.4 节铝粉测试条件下, 荧光 X

射线强度与铝元素含量之间存在正比关系, 单位时间到达检测计数器铝元素特征光电子数目越多, 样品中铝的含量也越高。XRF 用于铝粉活性定量分析经过与化学法的比对和数据修正是可行的。

由图 2a 和图 2b 可以看出, 对于同样牌号铝粉活性的测试, X 荧光光谱法和国军标方法结果之间有固定的系数。FLX 系列军用铝粉, $\alpha_{\text{chem.}} = 0.9969\alpha_{\text{XRF}}$, 相关系数为 0.9509; FLU 系列军用铝粉, $\alpha_{\text{chem.}} = 1.0356\alpha_{\text{XRF}}$, 相关系数为 0.9115。



a. FLX series



b. FLU series

图 2 FLX 和 FLU 系列的 $\alpha_{\text{chem.}} \sim \alpha_{\text{XRF}}$ 关系Fig. 2 The $\alpha_{\text{chem.}}$ vs α_{XRF} relationship for FLX and FLU series

3.3 A-IX-II 炸药中铝粉活性的 X 荧光光谱法测试

选用典型国产含铝炸药 A-IX-II, 进行方法的应用研究。用 XRF 在选定的条件下扫描 A-IX-II 药柱测得铝粉活性 (Active-Al Content/XRF%), 用 FLX 系列铝粉的换算公式 $\alpha_{\text{chem.}} = 0.9969\alpha_{\text{XRF}}$ 进行修正得到修正值 (Active-Al Content/revise), 并与 GJB1738-1993 方法测定结果对比计算误差, 见表 2。

表 2 A-IX-II 炸药试验结果的比较

Table 2 Comparison of the test results for A-IX-II explosives

sample	active-Al content/%			relative deviation	absolute deviation
	XRF	revise	chem.		
A-IX-II-1	15.64	15.59	15.01	0.038	0.58
A-IX-II-2	17.08	17.03	16.89	0.008	0.14
A-IX-II-3	17.91	17.85	17.82	0.002	0.03
A-IX-II-4	18.70	18.64	18.58	0.003	0.06
A-IX-II-5	20.08	20.02	19.69	0.017	0.33
A-IX-II-6	21.22	21.15	20.64	0.025	0.51
A-IX-II-7	22.65	22.58	22.53	0.002	0.05
A-IX-II-8	25.03	24.95	24.40	0.023	0.55
A-IX-II-9	27.16	27.08	26.28	0.030	0.80

由表 2 可以看出, X 荧光光谱法对 A-IX-II 药柱扫描测试的铝粉活性经过活性系数的修正后, 与标准方法测试的结果相比, 相对标准偏差 (RSD) 小于 4%, 绝对偏差最大是 0.80。相对于化学分析, 实验误差并不令人满意。但是, 在无法进行化学分析的成型药柱、混制好的药浆中铝粉活性是一个重要的指标, 和火炸药产品的能量性能、长期贮存性能密切相关。通过光谱无损扫描, 快速得出含铝炸药中的铝粉活性是有益的探索。

4 结论与建议

通过 X 荧光、X 衍射等先进光谱仪器以及国军标测试方法, 对 FLX、FLU 系列军用铝粉的活性系数及应用广泛的 A-IX-II 含铝炸药的活性铝含量进行了研究, 通过对实验数据的合理分析和计算得到:

(1) XRD 方法用于铝粉活性的定量是不可行的。

(2) XRF 方法可以用于铝粉活性定量, 以国军标方法为标准得到修正公式。

FLX 系列铝粉光谱法测试活性相关系数为:

$$\alpha_{\text{chem.}} = 0.9969\alpha_{\text{XRF}}$$

FLU 系列铝粉光谱法测试活性相关系数为:

$$\alpha_{\text{chem.}} = 1.0356\alpha_{\text{XRF}}$$

(3) 将 X 荧光光谱法用于 A-IX-II 药柱中铝粉活性的测定, 是可行且有益的。X 荧光光谱法通过无损

扫描的方式, 可以满足药柱、药浆以及含有多组分体系配方中铝粉活性的分析。

(4) 含铝炸药在长期贮存过程中存在弹药威力下降和贮存安全性能降低两个方面的问题, 通过光谱法测试铝粉活性, 进一步利用扫描电子显微镜观测铝粉及 Al_2O_3 包覆层微观形态, 探索铝粉、三氧化二铝性状与含量和装药失效之间的关系是含铝炸药应用的重点。

(5) 在对含铝炸药光谱测试方法研究的基础上, 进一步探索对铝粉失活的拟制问题, 为生产工艺的改进提供依据。

参考文献:

- [1] 陈亮. 纳米铝粉活性评判方法的建立及其额外储能的研究[D]. 华中科技大学博士学位论文, 2009: 13-15.
CHEN Liang. Study on the methods to evaluate the reactivity and excess stored energy of aluminum nano powders[D]. Huazhong University of Science and Technology, 2009: 13-15.
- [2] 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: 364-483.
- [3] 殷海权, 潘清, 张建亮. 铝粉对炸药性能的影响[J]. 含能材料, 2004, 12(5): 318-320.
YIN Hai-quan, PAN Qing, ZHANG Jian-liang. The influence of aluminum powder on explosive performance[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004, 12(5): 318-320.
- [4] 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(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(2): 4-8.
- [5] 张凯, 范敬辉, 黄渝鸿, 等. 纳米 Al/PS 微胶囊中铝粉含量及活性分析[J]. 含能材料, 2007, 15(5): 482-484.
ZHANG Kai, FAN Jing-hui, HUANG Yu-hong, et al. Content and activity analysis of aluminum powder in nano-aluminum/PS microcapsules[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(5): 482-484.
- [6] 范敬辉, 张凯, 吴菊英, 等. 纳米铝粉的活性分析及寿命预测[J]. 含能材料, 2004, 12(4): 239-242.
FAN Jing-hui, ZHANG Kai, WU Ju-ying, et al. Study on the activity and shelf-life prediction of nano-aluminum powder[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004, 12(4): 239-242.
- [7] 王伟, 王建灵, 郭炜, 等. 铝含量对 RDX 基含铝炸药爆压和爆速的影响[J]. 火炸药学报, 2010, 33(1): 15-18.
WANG Wei, WANG Jian-ling, GUO Wei, et al. Influence of Al content on the detonation pressure and detonation velocity of RDX-based aluminized explosives[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2010, 33(1): 15-18.
- [8] 冯晓军, 王晓峰, 黄亚峰, 等. 铝粉含量对梯铝炸药爆压和冲击波参数的影响[J]. 火炸药学报, 2009, 32(5): 1-5.
FENG Xiao-jun, WANG Xiao-feng, HUANG Ya-feng, et al. Effect of aluminium content on the detonation pressure and shock wave parameters of TNT/Al explosives[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2009, 32(5): 1-5.

[9] 刘吉平, 常非, 贵大勇. 液体燃料中铝粉活性的实验研究[J]. 含能材料, 1999, 7(3): 124-126.
LIU Ji-ping, CHANG Fei, GUI Da-yong. An experimental study

on the activity of aluminum powder in some liquid fuels[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 1999, 7(3): 124-126.

Determination of Aluminium Powder Activation in Aluminized Explosives by Spectrometry

HU Lan, WANG Jing-na, XIONG Xian-feng, YAN Rui, ZHANG Ting, GAO Lang-hua, LI Xiao-yu

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

Abstract: In order to evaluate the activation of aluminium powder in aluminized explosives, the activity of aluminium powder in military FLX and FLU series was measured by X-ray fluorescence (XRF) spectrometry and X-ray diffraction (XRD) spectrometry. The results show that only XRF method can be used to analyze activity of aluminium powder. A correction factor of aluminium activity is obtained by fitting results of XRF method and standardization method (chemical analysis method) GJB1738-1993. The relative deviation obtained by XRF method and chemical analysis method for detecting activity of aluminium powder in A-IX-II explosives is less than 4%.

Key words: analytical chemistry; spectrometry; active aluminium powder; aluminized explosive

CLC number: TJ55; O65

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.01.023