

文章编号: 1006-9941(2011)06-0739-04

纳米复合 Fe₂O₃/Al/RDX 的制备与性能测试

王瑞浩, 张景林, 王金英, 潘军杰, 张俊

(中北大学化工与环境学院, 山西太原 030051)

摘要: 采用溶胶-凝胶法, 结合超临界 CO₂ 流体干燥技术, 制备了 85% RDX 的 Fe₂O₃/Al/RDX 含能材料。利用扫描电子显微镜 (SEM) 对样品进行了表征, 其粒度为 50~150 nm。对比测试了样品和原料 RDX 撞击感度、摩擦感度, 样品的特性落高比原料 RDX (2.5 kg, 22.5 cm, 12 型工具) 提高 27.7 cm, 其爆炸百分数比原料 RDX (90°, 3.92 MPa, 96%) 降低 88%。含 RDX 85% 的 Fe₂O₃/Al/RDX 含能材料压制成密度为 1.55 g·cm⁻³ 的药柱, 爆速为 7185 m·s⁻¹, 是一种钝感高能的纳米复合含能材料。

关键词: 应用化学; 溶胶-凝胶法; 复合材料; 机械感度; 爆速

中图分类号: TJ55; O69

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.06.030

1 引言

纳米复合含能材料可以实现含能材料的纳米化, 使得解决超细粒子在制备、贮存以及使用过程中, 由于其比表面积大、表面能高、表面活性大而发生团聚或与其它物质发生吸附现象。另外, 纳米复合处理使得纳米复合含能粒子综合了各个单一成分的特点, 实际上可以获得集多种特性于一身的新型含能材料, 使得复合含能材料中反应物的尺寸降低到纳米尺度, 进而有效的增加各物质间的接触界面, 从而解决传统复合含能材料由于颗粒大而(化学反应速率, 传质和传热)传输速度慢的问题, 获得高能量密度和高释能速率的含能材料^[1-3]。

美国 LLNL 研究人员使用 sol-gel 方法在粒径 20~200 nm 的 CL-20 炸药球形粒子表面均匀包覆上一层硝化纤维, 得到了 CL-20/硝化纤维纳米复合物^[4]。Bryce 等人^[5]用 sol-gel 方法制备了二高氯酸胍盐纳米或亚微米晶粒为核, 外层包覆间苯二酚/甲醛聚合物的核壳型纳米复合粒子。国内池钰^[6]等人成功制备了 RDX 纳米复合含能材料的干凝胶及气凝胶, 撞击感度也比纯 RDX 的有所降低。宋小兰^[7]等人利用溶胶-凝胶法制备了纳米 AP/Fe₂O₃ 的湿凝胶。利用溶胶凝胶技术和超临界流体技术相结合制备纳米复

合含能材料的已有一些报道^[8-10]。

本研究采用溶胶凝胶技术和超临界流体技术, 以 Fe₂O₃ 为凝胶骨架, 对 RDX 和 Al 进行复合处理, 制备纳米复合含能材料, 为今后新型含能材料的制备提供参考。利用扫描电子显微镜 (SEM) 对 Fe₂O₃ 气凝胶和 Fe₂O₃/Al/RDX 的微观形貌和粒度进行分析, 对其撞击感度、摩擦感度进行测试, 并与原料 RDX 进行对比, 最后测定其爆速。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

FeCl₃·6H₂O, 分析纯, 天津申泰化学试剂有限公司; C₃H₆O (环氧丙烷), 分析纯, 成都科龙化工试剂厂; DMF (N,N-二甲基甲酰胺), 分析纯, 天津天大化工试剂厂; RDX, 银光化工集团, 粒径为 100 μm; Al 粉, 50 nm, 焦作伴侣纳米材料工程有限公司; S4700 型场发射扫描电镜, 日本日立公司; 超声波震荡仪; 超临界干燥装置, 江苏南通市华安超临界萃取有限公司; WL-1 型落锤仪; 摩擦感度仪。

2.2 Fe₂O₃ 气凝胶的制备

采用溶胶-凝胶法, 在烧杯中称取 3 g 的 FeCl₃·6H₂O 原料, 配制摩尔浓度为 0.3 mol·L⁻¹ 的 FeCl₃·6H₂O 的 DMF 溶液, 加入适量的环氧丙烷, 并放入超声波震荡池中进行震荡分散, 直至体系形成均匀的凝胶。采用超临界 CO₂ 流体干燥技术对凝胶进行干燥, 获得 Fe₂O₃ 气凝胶。

收稿日期: 2011-04-01; 修回日期: 2011-11-14

基金项目: 中北大学现代教育技术应用项目

作者简介: 王瑞浩 (1987-), 男, 在读硕士, 从事新型钝感高能药剂制备与研究。e-mail: ruihao0847@163.com

2.3 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}/\text{RDX}$ 纳米复合含能材料的制备

在烧杯中称取 3 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 原料, 配制摩尔浓度为 $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的 DMF 溶液, 再称取不同质量的 RDX, 将其加入 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的 DMF 溶液的烧杯中, 等待 RDX 完全溶解于溶液, 再按 Al : Fe 摩尔比为 1 : 1 的量称取纳米铝粉加入到烧杯中, 并加入定量的环氧丙烷, 将烧杯口密封, 采用超声波震荡仪将体系震荡分散, 直至形成均匀的溶胶, 停止超声振荡, 陈化至凝胶。将陈化了的胶体放入超临界流体干燥釜中, 利用超临界流体进行干燥, 去除胶体内的溶剂, 得到干燥的含 RDX 质量分数为 50%、85% 的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}/\text{RDX}$ 纳米复合含能材料。

2.4 性能测试

按照 GJB2178-2005 和 GJB772A-1997 对样品进行撞击感度实验和摩擦感度试验, 并对样品进行爆速测试。

撞击感度: (GJB772-1997.601.3 撞击感度 12 型工具法), 2.5 kg 落锤, (35 ± 1) mg 药量, 30 发实验。

摩擦感度: (GJB772-1997.602.1 摩擦感度 爆炸概率法) 90° 摆角, (20 ± 1) mg 药量, 3.92 MPa, 25 发实验, WM-1 型摩擦感度仪, 中国兵器工业传爆药性能检测中心实验室。

爆速: (GJB772-1997.702.1 爆速 电测法), 尺寸为 $\Phi 10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$, 5 发实验。

3 结果与讨论

3.1 形貌表征

所制的 Fe_2O_3 气凝胶外观呈红棕色块状, 结构完整, 密度比较小, 强度也很低, 但韧性很大。

图 1 为超临界流体干燥制得的 Fe_2O_3 气凝胶的扫描电镜照片。可以看出, 所得 Fe_2O_3 气凝胶为完整的蜂窝状, 有比较均匀的微孔, 其微孔大小在 50 nm 到 100 nm 之间。溶液在前期形成大量聚合的初始粒子, 在聚合形成凝胶时, 粒子之间相互结合形成团聚, 进而聚集形成三维多孔气凝胶骨架, 超临界流体干燥过程中, 孔隙中的液体被带走, 形成 Fe_2O_3 的蜂窝状结构。

$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}/\text{RDX}$ 复合含能材料外观呈灰色散粒状。图 2 是超临界流体干燥所得含 85% RDX 的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}/\text{RDX}$ 扫描电镜照片。由图 2a 低倍镜下的 SEM 照片可以看出, 表面有少量的 RDX 晶粒镶嵌在凝胶体系表面。表层的 RDX 晶粒是由于在干燥过程中, 随着 DMF 的蒸发扩散聚集结晶而成, Fe_2O_3 胶体

结构被撑破, 少量 RDX 晶粒裸露在胶体表面。由图 2b 高倍镜下的 SEM 照片可以看到, 含 85% RDX 的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}/\text{RDX}$ 复合含能材料呈球状和椭球状, 且分布均匀, 粒度大小在 100 ~ 200 nm 之间。 Fe_2O_3 溶胶在形成凝胶过程中, 炸药的 DMF 溶液充满在凝胶网孔内部, 且采用超声波震荡仪将纳米铝粉均匀震荡分散在凝胶体系中, 采用超临界流体干燥技术, 利用超临界 CO_2 流体的超强溶解能力和扩散性能, 使胶体干燥, RDX 在凝胶孔中围绕纳米铝粉迅速重结晶, 且由于气凝胶孔的限制, 有效地抑止了 RDX 的进一步结晶长大, 纳米 RDX 和纳米 Al 粉被 Fe_2O_3 胶体包裹着, 形成纳米复合物。

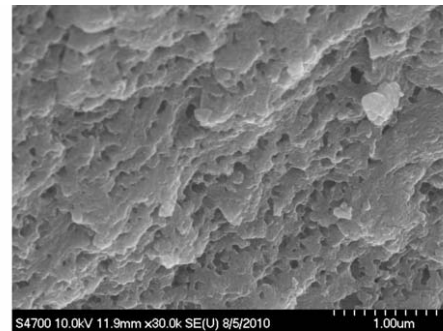
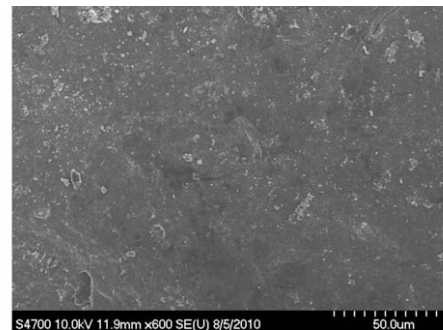
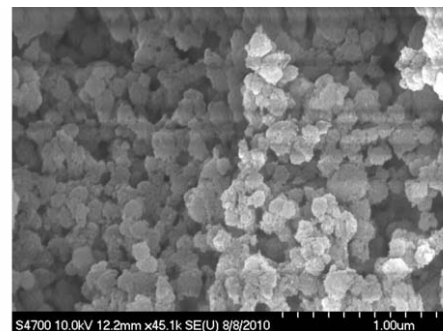


图 1 Fe_2O_3 气凝胶的 SEM 照片

Fig. 1 SEM photograph of Fe_2O_3 gas gel



a. low power microscopic SEM photograph



b. high power microscopic SEM photograph

图 2 含 85% RDX 的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}/\text{RDX}$ 的 SEM 照片

Fig. 2 SEM photograph of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}/\text{RDX}$ with 85% RDX

3.2 撞击感度

对 RDX 原料和 Fe₂O₃/Al/RDX 纳米复合含能材料进行撞击感度测试。按照 GJB2178-2005, 采用 12 型落锤仪, 落锤重 2.5 kg, 试样量 (35 ± 1) mg, 常温, 相对湿度 ≤ 80%。测试结果如表 1 所示。

表 1 Fe₂O₃/Al/RDX 复合含能材料与相应单质炸药的撞击感度对比试验结果

Table 1 Impact sensitivity comparison of Fe₂O₃/Al/RDX composite energetic materials and single explosive

explosive	impact sensitivity H_{50} /cm	standard deviation δ /cm
RDX	22.5	0.04
Fe ₂ O ₃ /Al/RDX(85%)	50.2	0.05

由表 1 可见, 在相同的实验条件下, 与所用原料 RDX 50% 的爆炸特性落高 H_{50} 相比, 含 85% RDX 的纳米 Fe₂O₃/Al/RDX 复合含能材料的撞击感度明显降低。在炸药的撞击感度实验中, “热点”形成的难易是决定撞击感度高低的關鍵。晶粒间空洞的绝热压缩可能导致热点的形成, 另外内部缺陷如晶体混乱也会形成热点^[11]。复合含能材料为纳米级, 晶粒非常小, 其晶粒表面结构完整性良好、缺陷较少、成分均匀以及优异的导热性能使得在其内部不易形成局部热点。另一方面, 纳米颗粒本身也具有特有的润滑作用, 有效地降低了炸药晶体间的摩擦, 且热点尺寸变小, 使点火所需的能量也就越大, 因此纳米复合含能材料的点火难度提高, 其撞击感度也就变低。

3.3 摩擦感度

对 RDX 原料和 Fe₂O₃/Al/RDX 纳米复合含能材料进行摩擦感度测试。按照 GJB772A-1997, 摩擦感度测试条件为摆角 (90 ± 1)°, 表压为 3.92 MPa, 药量为 (20 ± 1) mg。以炸药受到摩擦作用时, 发声、发光、分解、冒烟来判断是否发生爆炸, 测试结果如表 2 所示。

表 2 Fe₂O₃/Al/RDX 复合含能材料与相应单质炸药的摩擦感度对比试验结果

Table 2 Friction sensitivity of Fe₂O₃/Al/RDX composite energetic materials

explosive	friction sensitivity/%
Fe ₂ O ₃ /Al/RDX(85%)	7
Fe ₂ O ₃ /Al/RDX(50%)	0
RDX	96

由表 2 可见, 原料 RDX 的摩擦感度高于纳米复合含能材料, 含 RDX 量高的纳米复合含能材料的摩擦感度高于含 RDX 量低的。

炸药在机械作用下, 炸药层之间相对移动时发生摩擦, 炸药颗粒的棱角处相互摩擦, 炸药颗粒棱角与杂质的相互摩擦, 使机械能转化为热能, 形成热点^[12-13]。复合含能材料的结构是炸药镶嵌在 Fe₂O₃ 之中, 减少了炸药与炸药表面之间的摩擦, 有助于降低“热点”的形成概率。另一方面, 由于纳米复合炸药粒度大小均匀, 且为纳米级, 受外界作用时小颗粒间的相对运动速率理论上要小于大颗粒炸药的相对运动速率, 颗粒间相互摩擦产生的热量减少, 因此复合纳米炸药的摩擦感度有所下降。而 RDX 含量高的样品, 增加了炸药颗粒间的摩擦几率, 使得比含量低的样品摩擦感度高。

3.4 爆速的测定

本试验采用测时法, 按照 GJB772-1997.702.1, 选择压药尺寸为 $\Phi 10$ mm × 10 mm, 将 Fe₂O₃/Al/RDX 压制成 $\Phi 10$ mm × 10 mm, 密度为 1.55 g · cm⁻³ 的药柱, 已知药柱的高度 Δh , 用数字式测试仪测出爆轰波传过药柱所经历的时间 Δt , 利用 $v = \Delta h / \Delta t$, 即可求得爆轰波传播的平均速度。含 85% RDX 的 Fe₂O₃/Al/RDX 的爆速测定结果如表 3 所示。

表 3 Fe₂O₃/Al/RDX 的爆速

Table 3 Detonation velocity of Fe₂O₃/Al/RDX composite energetic materials

explosive	v/m · s ⁻¹
Fe ₂ O ₃ /Al/RDX(85%, 1.55 g · cm ⁻³)	7185
RDX(grade E, 1.55 g · cm ⁻³)	6570

结果显示 Fe₂O₃/Al/RDX 密度为 1.55 g · cm⁻³ 时爆速 7185 m · s⁻¹, 比原料 RDX 的爆速高 615 m · s⁻¹, 这是由于纳米复合炸药与一般的混合炸药不同, 一般的混合炸药虽有较高的能量密度, 可是炸药与炸药之间或炸药与金属之间的传质速率慢, 直接影响混合炸药的爆速, 使其达不到较高的爆速; 而纳米复合含能材料炸药粒子之间或与纳米金属粒子之间的能量传递为纳米级的, 不会受到传质速率的影响, 进而达到理论上的高爆速。

4 结论

(1) 采用溶胶凝胶法与超临界流体干燥技术, 成功制备了 Fe₂O₃/Al/RDX 纳米复合含能材料, 呈均匀

粒状分布,大小在 100 ~ 200 nm 之间,复合良好。

(2) 与原料 RDX 相比,样品的撞击感度和摩擦感度都明显降低;由爆速测试结果看,纳米复合含能材料压药密度在 $1.55 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 时爆速可达 $7185 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$;由以上可以说明 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}/\text{RDX}$ 纳米复合含能材料是一种撞击和摩擦感度都很低,且爆速比原料 RDX 有一定提高的含能材料。

参考文献:

- [1] 郁卫飞,黄辉,聂福德,等. 纳米复合含能材料的研究进展[J]. 含能材料,2005,13(5): 340-344.
YU Wei-fei, HUANG Hui, NIE Fu-de, et al. Research on nano-composite energetic materials[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2005, 13(5): 340-344.
- [2] 李凤生. 纳米/微米粒子复合技术及应用[J]. 纳米技术, 2007(4): 3-7.
LI Feng-sheng. Composite technology and application of nano/microparticles[J]. *Nano-science & Nano-technology*, 2007(4): 3-7.
- [3] 安亭,赵凤起,张平飞. 纳米含能材料制备研究的最新进展[J]. 纳米科技, 2009, 6(6): 60-67.
AN Ting, ZHAO Feng-qi, ZHANG Ping-fei. Progresses in the preparation study of energetic nanomaterials[J]. *Nano-science & Nano-technology*, 2009, 6(6): 60-67.
- [4] Bryce C Tappan, Thomas B Brill. Cryogel synthesis of nanocrystalline CL-20 coated with cured nitrocellulose[C]//34th International Annual Conference of ICT, karlsruhe, Germany, 2003, 29/1-29/10.
- [5] Bryce C Tappan, Thomas B Brill. Very sensitive energetic materials highly loaded into RF matrices by the sol-gel method[C]//33rd International Annual Conference of ICT, karlsruhe, Germany, 2002, 38/1-38/10.
- [6] 池钰,黄辉,李金山,等. 溶胶-凝胶法制备 RDX/SiO_2 纳米复合含能材料[J]. 含能材料, 2007, 15(1): 16-18.
CHI Yu, HUANG Hui, LI Jin-shan, et al. Preparation of RDX/SiO_2 nanocomposite energetic materials by sol-gel method[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(1): 16-18.
- [7] 宋小兰. 微纳米含能材料分形特征对其感度的影响研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2008.
SONG Xiao-lan. Effects of the fractal characteristics of micro-nano energetic materials on their sensitivity[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2008.
- [8] QIAO Zhi-qiang, NIE Fu-de, LIU Lan, et al. Preparation and performance of nano-thermite and its composites with superfine RDX[J]. *European Materials Research Society*, 2009: 23-24.
- [9] 周超,李国平,罗运军. 多孔 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 复合含能材料的制备与表征[J]. 火炸药学报, 2010, 33(5): 1-4.
ZHOU Chao, LI Guo-ping, LUO Yun-jun. Preparation and characterization of porous $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ composite energetic materials[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2010, 33(5): 1-4.
- [10] 郭秋霞,聂福德,杨光成,等. 溶胶凝胶法制备 RDX/RF 纳米复合含能材料[J]. 含能材料, 2006, 14(4): 268-271.
GUO Qiu-xia, NIE Fu-de, YANG Guang-cheng, et al. Preparation of $\text{RDX}/\text{resorcinol-formaldehyde}$ (RF) nano-composite energetic materials by sol-gel method[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(4): 268-271.
- [11] Stepanov V, Krasnoperov L N, Elkina I B. Production of nanocrystalline RDX by rapid expansion of supercritical solutions[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2005(30): 178-183.
- [12] 安崇伟,郭效德,谢五喜,等. HTPB/HMX 复合粒子的制备及其机械感度研究[J]. 南京理工大学学报, 2009, 33(2): 267-271.
AN Chong-wei, GUO Xiao-de, XIE Wu-xi, et al. Preparation and mechanical sensitivity of HMX/HTPB composite particles[J]. *Journal of Nanjing University of Science and Technology*, 2009, 33(2): 267-271.
- [13] 王作山,张景林. 纳米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 对 HMX 撞击感度的影响[J]. 含能材料, 2005, 13(1): 10-12.
WANG Zuo-shan, ZHANG Jing-lin. Influence of nanometer $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ on the impact sensitivity of HMX[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2005, 13(1): 10-12.

Preparation and Characterization of Nano-composite Energetic Materials $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}/\text{RDX}$

WANG Rui-hao, ZHANG Jing-lin, WANG Jin-ying, PAN Jun-jie, ZHANG Jun

(Chemical Industry and Ecology School of North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: Composite energetic materials that contained 85% hexogen(RDX), 3.75% aluminum and 11.25% iron oxide(Fe_2O_3) were obtained by sol-gel template and supercritical CO_2 fluid drying technology, and characterized by scanning electron microscope (SEM). Its particle size distribution is from 50 nm to 150 nm. Its impact and friction sensitivity test results show: comparison with raw RDX, the characteristic height (H_{50}) of the sample is 27.7 cm higher than that of RDX (2.5 kg, 22.5 cm), and percentage of explosion is 88% lower than that of RDX (90° , 3.92 MPa, 96%). The detonation velocity of the composition is $7185 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ with $1.55 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ pressed density. It is identified as nano-composite energetic materials with insensitivity and high energy density.

Key words: applied chemistry; sol-gel method; composite materials; mechanical sensitivity; detonation velocity

CLC number: TJ55; O69

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.06.030