

文章编号: 1001-1455(2012)05-0523-05

一类爆轰合成用乳化炸药的爆轰反应特征*

王小红, 李晓杰, 闫鸿浩, 易彩虹, 罗 宁

(大连理工大学工程力学系工业装备结构分析国家重点实验室, 辽宁 大连 116024)

摘要: 结合热分解特性、爆轰产物状态及数值计算探讨所制备的含 Fe、Mn(Zn)元素乳化炸药的爆轰反应特征。对该系列乳化炸药及其爆轰产物分别进行 DSC 和 DTG 实验、XRD 检测和 TEM 表征, 通过比较不同类型炸药及其爆轰产物的热分解特征、爆轰产物的成分和形貌、晶型畸变度等研究该类炸药爆轰反应特征; 并通过数值计算研究和佐证了不同温度和压强状态下, 爆轰固体产物可能存在状态。结果表明: 硝酸铵有利于炸药爆轰时形成相对比较均匀和平稳的爆轰反应结构, 而这种结构有利于可重复性合成比较单一和均匀的爆轰产物。高密度炸药的爆轰产物比低密度炸药的相对纯净。低密度炸药不完全爆轰, 导致了爆轰产物杂质较多; 数值计算结果表明, 爆轰固体产物分布相图可以辅助分析爆轰固体产物可能存在状态及 Mn(Zn)的爆轰合成机制。

关键词: 爆炸力学; 爆轰反应特征; 热分析; 乳化炸药; 爆轰合成; 爆轰产物相图

中图分类号: O381 **国标学科代码:** 1303510 **文献标志码:** A

目前, 爆轰法合成纳米粉体材料已经成为爆炸加工的一个重要分支领域, 如爆炸合成纳米金刚石方法已经得到了工业应用, 其他材料如纳米氧化铝^[1]、纳米石墨^[2]、纳米二氧化铈^[3]和纳米碳包覆材料^[4]等也陆续被合成。爆轰法作为一种新型的纳米粉体材料合成手段, 它的爆轰反应结构状态、爆轰反应区压力和温度分布及其卸载历程直接决定了爆轰合成纳米材料的颗粒成分、尺寸分布、分散性等, 影响着爆轰纳米颗粒的物理化学性质及应用。因而有必要对爆轰合成粉体材料的机理作进一步研究, 这对于丰富和发展传统炸药爆轰理论、研究和判断传统炸药爆轰反应结构状态和过程, 无疑会起到促进作用。而且, 对炸药及爆轰产物形态的检测也可能为判断炸药爆轰反应状态提供一种新的技术手段。

王小红^[5]研究了乳化炸药爆轰合成纳米 $Mn(Zn)Fe_2O_4$ 粉体材料的方法, 该类炸药中含有大量的金属离子如 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 和 Zn^{2+} 等。本文中, 试图从热分解特性、爆轰产物成分状态及数值计算方法等三方面相结合以探讨该类乳化炸药的爆轰反应特征, 进而探讨爆轰合成纳米颗粒的反应机理。

1 实验方法与计算手段

共制备了 4 个炸药样品, 样品的制备方法见文献[5-6], 通过 METTLER TOLEDO 差示扫描量热仪 DSC 822° 和差热分析仪 TGA/SDTA 851° 分析不同炸药的快速热分解反应结构(5 °C/min, 空气)。通过 X 射线衍射仪 XRD-6000($CuK\alpha$, $\lambda=154.060$ pm, 40 kV, 30.0 mA)确定不同爆速炸药的爆轰产物成分; 通过透射电子显微镜 JEM 2100CX 观察不同密度炸药的爆轰产物的形貌和粒度分布。

以 BKW 程序为基础, 耦合固体高温高压状态方程, 描述不同温度和压强状态下爆轰固体产物可能存在状态。

2 结果与讨论

2.1 DSC 实验

图 1~2 为含硝酸铵炸药和不含硝酸铵炸药的热失重曲线。含硝酸铵炸药的分解速率相对比较平

* 收稿日期: 2011-07-15; 修回日期: 2011-10-21
基金项目: 国家自然科学基金项目(10902023)
作者简介: 王小红(1980—), 男, 博士, 讲师。

缓和稳定,直到反应瞬间达到最大值;而不含硝酸铵乳化炸药的热分解速率则随着温度的提高而波动,虽然最大分解速率小于含有硝酸铵炸药的最大分解速率,但是在相对较低温度下达到了最大反应速率。因为炸药的爆轰反应过程可以理解为一种极快速的热分解反应,DSC 和 DTG 曲线在一定程度上反映了爆轰反应状态。热分解实验表明,在热分解过程中,含硝酸铵炸药仍然能够保持良好均匀的结构,这种良好均匀的热分解结构有利于形成稳定的爆轰状态,而不含硝酸铵炸药的热分解过程却难以保持良好均匀的结构,这在快速分解时尤其明显,这种结构有利于形成比较单一和均匀的爆轰产物。

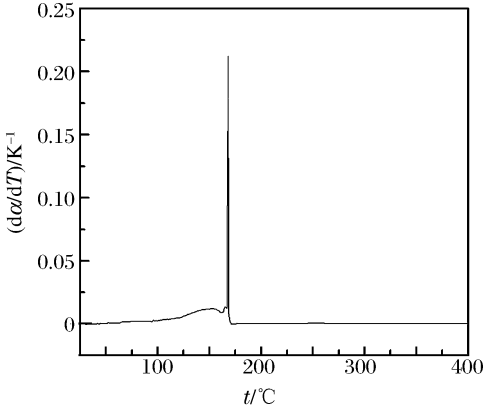


图 1 含硝酸铵炸药的 DTG 曲线

Fig. 1 DTG curve of the explosive containing ammonium nitrate

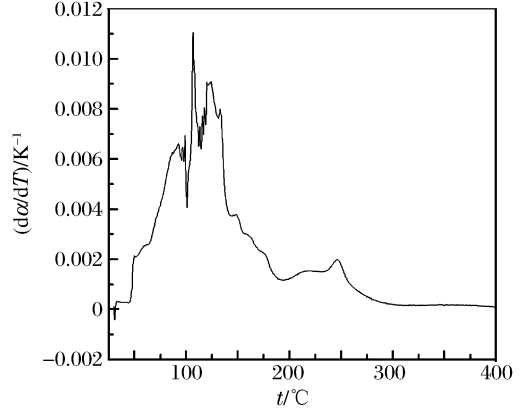


图 2 不含硝酸铵炸药的 DTG 曲线

Fig. 2 DTG curve of the explosive without ammonium nitrate

图 3~4 为高密度炸药($\rho=1.55 \text{ g/cm}^3$)和低密度炸药($\rho=0.78 \text{ g/cm}^3$)的爆轰产物热流曲线。由图可以看出,高密度炸药的爆轰产物在约 192.7 °C 处形成了一个尖锐的吸热峰,这是因为爆轰产物中的 $(\text{FeO}) \cdot (\text{MnO})$ 系列氧化物发生化学反应形成了 Mn 铁氧体^[7],从而得到了纯净的纳米 Mn 铁氧体粉体。接着纳米粉体受热氧化分解;而低密度炸药的爆轰产物只是在约 195.9 °C 形成了一个微弱的吸热峰,后面的吸热峰说明爆轰产物中还含有其他物质。XRD 实验表明,该物质大部分为未完全爆轰的硝酸铵及其他中间体化合物^[8]。由此可见,高密度炸药的爆轰产物成分相对于低密度炸药相对较纯净。低密度炸药由于使用平均尺寸约 2 mm 的聚苯乙烯球敏化,发生的是不完全爆轰,导致了爆轰产物杂质较多,所形成的热分解曲线也较复杂,这也反映了该类炸药具有不同于高密度炸药的爆轰反应状态。

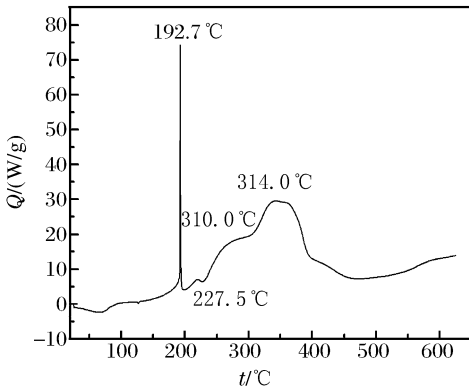


图 3 高密度炸药的爆炸产物的 DSC 曲线
Fig. 3 DSC curve of the detonation dust of the high-density explosive

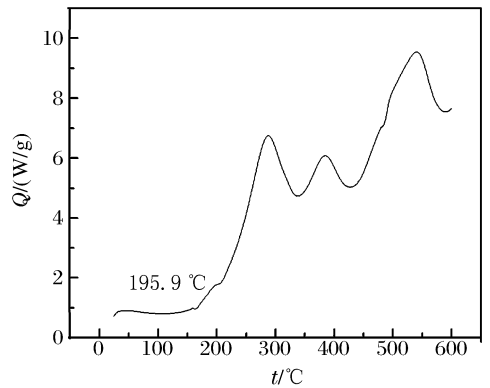


图 4 低密度炸药的爆炸产物的 DSC 曲线
Fig. 4 DSC curve of the detonation dust of the low-density explosive

2.2 XRD 和 TEM 实验

表 1 为 XRD 衍射得到的 4 个炸药样品的爆轰产物成分及晶格畸变度,其中炸药的爆速主要靠敏化剂(RDX 粉末)调整,数值来自于文献[6,9]。

表1进一步佐证了DSC实验的结论,含硝酸铵乳化炸药的爆轰产物成分相对不含硝酸铵乳化炸药的爆轰产物成分纯净。因为不含硝酸铵炸药中还含 FeMnO_3 ,这种物质相对于 $(\text{FeO}) \cdot (\text{MnO})$ 系列氧化物而言富氧,而相对于 MnFe_2O_4 而言缺氧。这说明,不含硝酸铵的乳化炸药具有不同于其他炸药的爆轰反应结构,更进一步说明,硝酸铵有利于形成稳定的爆轰反应结构。而具有均匀结构的稳定爆轰状态是纳米 MnFe_2O_4 颗粒能够可重复性合成而不存在富氧物质和缺氧物质同时出现的一个重要原因。

晶格畸变度也说明了这种现象。随着炸药爆速的提高,含硝酸铵炸药所产生纳米粉体的晶格畸变度逐渐减小,而不含硝酸铵炸药所产生的纳米粉体的晶格畸变度却反而增大,这说明,纳米晶体在该炸药的爆轰反应区生长时处于一种不均匀的爆轰反应状态。

表1 不同炸药的爆轰产物成分

Table 1 Ingredients of detonation dust of different explosives

炸药	含硝酸铵	$D/(\text{m/s})$	爆轰产物成分	$\eta(311)$
1	是	4 132.23	$\text{MnFe}_2\text{O}_4, (\text{FeO})_{0.798}(\text{MnO})_{0.202}$	0.002 13
2	是	3 616.37	$\text{MnFe}_2\text{O}_4, (\text{FeO})_{0.899}(\text{MnO})_{0.101}$	0.002 56
3	否	4 366.81	$\text{MnFe}_2\text{O}_4, (\text{FeO})_{0.899}(\text{MnO})_{0.101}, \text{FeMnO}_3$	0.002 88
4	是	5 076.14	$\text{MnFe}_2\text{O}_4, (\text{FeO})_{0.899}(\text{MnO})_{0.101}$	0.001 86

图5~6为不同类型炸药爆轰产物的形貌及分布的TEM图片。显示爆轰产物呈球状颗粒,说明颗粒在爆轰反应过程中成长时无择优生长趋向。高密度炸药的爆轰产物颗粒相对较均匀,尺寸较小,而低密度炸药的爆轰产物中却还能观察到未完全爆轰的结晶硝酸铵颗粒,进一步证实了热分解和XRD实验的结果。

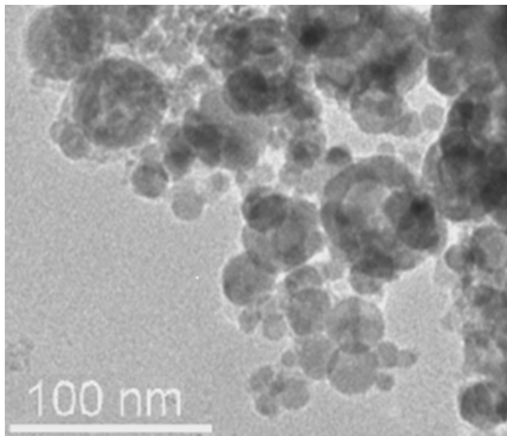


图5 高密度炸药爆轰产物 TEM 图

Fig. 5 TEM photo of the detonation dust of the high-density explosive

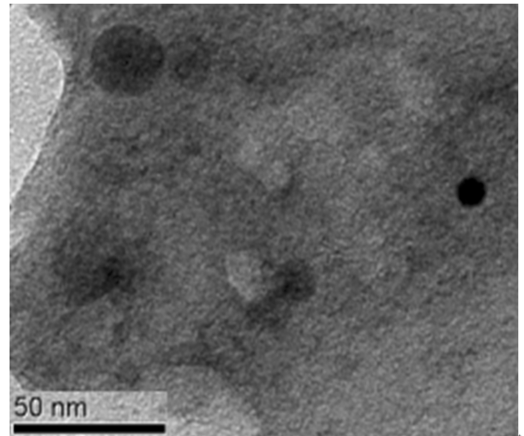


图6 低密度炸药爆轰产物 TEM 图

Fig. 6 TEM photo of the detonation dust of the low-density explosive

2.3 数值计算

以BKW方程描述爆轰产物中的高密度气体,再耦合固体高温高压状态方程,以一定的混合法则,得到爆轰产物的固体分布相图^[5,10],如图7所示。该相图描述了不同温度和压强状态下,爆轰固体产物可能存在的状态。通过该相图得到的爆轰合成纳米 MnZn 铁氧体的反应机理,如图8所示。

如图7所示,当炸药的爆轰压强和温度处于I区或者在较低的压力和温度(Ⅵ区)下时,才有利于 $\text{Mn}(\text{Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 存在。实验和数值计算表明,该炸药产生的温度和压强大致处于Ⅱ区,该区比较容易形成 FeO 和 MnO 系列物质。因此, $\text{Mn}(\text{Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 并不在爆轰反应区内形成。当爆轰热已经提供合成反应所需活化能后,反应体系存在很大的活性, $\text{Mn}(\text{Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 在处于局部平衡的气体和固体在爆轰压强和温度迅速卸载后达到较低状态过程中形成。低密度炸药爆轰产物中含有大量的硝酸铵外,也产生了部分 MnFe_2O_4 ,也证明了这一点。

爆轰反应合成 $\text{Mn}(\text{Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 的反应历程可表示为如图 8 所示。如文献[5]所述,爆轰固体产物在 CJ 态最有可能以 FeO 和 MnO 的形式存在,体系中形成了大量的 FeO 和 MnO 。随着压强和温度的进一步降低, FeO 和 $\text{MnO}(\text{ZnO})$ 与气体产物中的氧元素迅速化合反应开始生成 $\text{Mn}(\text{Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$,直到低压状态下反应体系中 $\text{Mn}(\text{Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 的含量才达到最大。这也是为什么爆轰产物中含有 $\text{Mn}(\text{Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 外,还含有大量 $(\text{FeO}) \cdot (\text{MnO})$ 等氧化物的原因。

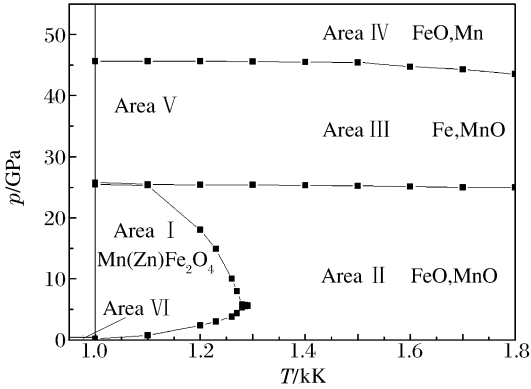


图 7 含 Fe、Mn(Zn)元素炸药爆轰产物分布相图

Fig. 7 Phase distribution diagram of detonation dust of the explosives containing Fe, Mn and Zn

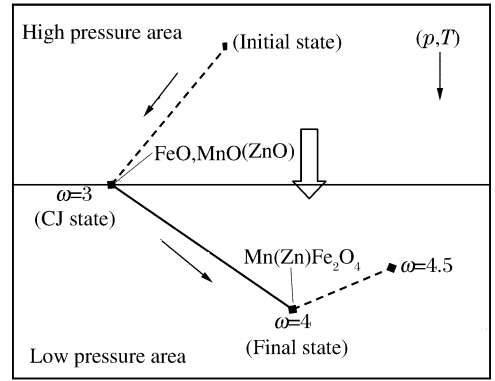


图 8 爆轰反应过程中 $\text{Mn}(\text{Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 的形成机理

Fig. 8 Formation mechanism of $\text{Mn}(\text{Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ powders in the process of detonation reaction

3 结 论

硝酸铵有利于炸药爆轰时形成比较均匀和平稳的爆轰反应结构,而这种结构有利于可重复性合成比较单一和均匀的爆轰产物。

炸药密度也是影响炸药爆轰反应状态的一个重要因素,高密度炸药的爆轰产物相对低密度炸药爆轰产物较纯净。低密度炸药不完全爆轰,导致了爆轰产物杂质较多,所形成的热分解曲线也较复杂。

通过数值计算方法得到了含 Fe、Mn、Zn 元素炸药爆轰产物的固体分布相图,该相图反映了不同温度和压强状态下,爆轰过程中各种固体产物可能存在的状态,并获得爆轰合成纳米 MnZn 铁氧体的反应机理,为研究爆轰合成该纳米材料提供了一种理论参考指导。

参 考 文 献:

- [1] 李瑞勇,李晓杰,赵铮,等. 爆轰合成纳米 γ -氧化铝粉体的实验研究[J]. 材料与冶金学报, 2005, 4(1): 27-29; 69. LI Rui-yong, LI Xiao-jie, ZHAO Zheng, et al. Experimental study on detonation synthesis of nanometer γ -aluminum oxide[J]. Journal of Materials and Metallurgy, 2005, 4(1): 27-29; 69.
- [2] Sun G L, Li X J, Qu Y D, et al. Preparation and characterization of graphite nanosheets from detonation technique [J]. Materials Letters, 2008, 62(4/5): 703-706.
- [3] 杜云艳,李晓杰,王小红,等. 硝酸铈爆轰制备球形纳米 CeO_2 颗粒[J]. 爆炸与冲击, 2009, 29(1): 41-44. DU Yun-yan, LI Xiao-jie, WANG Xiao-hong, et al. Preparation of nano-sized CeO_2 particles utilizing $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ by detonation[J]. Explosion and Shock Waves, 2009, 29(1): 41-44.
- [4] Luo N, Li X J, Wang X H, et al. Synthesis and characterization of carbon-encapsulated iron/iron carbide nanoparticles by a detonation method[J]. Carbon, 2010, 48(13): 3858-3863.
- [5] 王小红. 乳化炸药爆轰合成纳米 $\text{Mn}(\text{Zn})$ 铁氧体的研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2008.
- [6] 王小红,李晓杰,闫鸿浩,等. 爆轰合成用的乳化炸药制备工艺与爆轰特性[J]. 工程爆破, 2011, 17(1): 70-73. WANG Xiao-hong, LI Xiao-jie, YAN Hong-hao, et al. Preparation process and detonation characteristic of the emulsion explosives used for detonation synthesis[J]. Engineering Blasting, 2011, 17(1): 70-73.
- [7] 王小红,李晓杰,张越举,等. 爆轰法制备纳米 MnFe_2O_4 的实验研究[J]. 高压物理学报, 2007, 21(2): 173-177.

- WANG Xiao-hong, LI Xiao-jie, ZHANG Yue-ju, et al. Experiment research of nano manganese ferrite powders prepared by detonation method[J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2007,21(2):173-177.
- [8] 王小红, 李晓杰, 闫鸿浩, 等. 乳化炸药密度与纳米 MnFe_2O_4 颗粒爆炸合成[J]. 工程爆破, 2009,15(3):78-80.
- WANG Xiao-hong, LI Xiao-jie, YAN Hong-hao, et al. Density of emulsion explosive and synthesis of nano- MnFe_2O_4 powders by explosion[J]. Engineering Blasting, 2009,15(3):78-80.
- [9] Wang X H, Li X J, Yan H H, et al. Nano- MnFe_2O_4 powders synthesis by detonation of emulsion explosive[J]. Applied Physics A: Materials Science & Processing, 2008,90(3):417-422.
- [10] Li X J, Wang X H. Discussions of the phase diagram of detonation products depicted by numerical calculation method[C]//Proceedings of the 4th International Conference on Explosives and Blasting Techniques. Guilin, China, 2009:23-27.

Detonation reaction characteristic of emulsion explosives used for nano-materials synthesis*

WANG Xiao-hong, LI Xiao-jie, YAN Hong-hao, YI Cai-hong, LUO Ning
(State Key Laboratory of Structural Analysis for Industrial Equipment,
Department of Engineering Mechanics, Dalian University of Technology,
Dalian 116024, Liaoning, China)

Abstract: The characteristic of detonation reaction of the emulsion explosives containing Fe, Mn and Zn elements was discussed. The thermal decomposition characteristic of the explosives and detonation products, the ingredients and morphology of detonation products were all researched and characterized by DSC and TG experiments and XRD and TEM test. The most likely status of the solid products in detonation reaction process was also discussed and verified by numerical methods. Experimental results indicated that ammonium nitrate was helpful to form uniform and stable detonation reaction structure which was helpful to prepare nano-Mn(Zn) ferrite powders with same ingredients repeatedly. The low-density explosives were incompletely detonated resulting in nano-Mn(Zn) ferrite powders containing lots of impurities. The numerical results indicated that the phase distribution diagram of the detonation products could help us understand the most likely status of the solid detonation products and Mn(Zn) ferrite powders formation mechanism in detonation reaction process.

Key words: mechanics of explosion; detonation reaction characteristic; thermal analysis; emulsion explosives; detonation synthesis; phase diagram of detonation products

* Received 15 July 2011; Revised 21 October 2011

Supported by the National Natural Science Foundation of China (10902023)

Corresponding author: WANG Xiao-hong, wangxh_yy@sina.com