

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2024.01.004

纳米铝热剂与猛炸药制备起爆药的表征及性能研究*

杨耀勇^{①②} 汪泉^{①②} 李瑞^{①②③} 徐小猛^{①②}

①安徽理工大学化工与爆破学院(安徽淮南,232001)

②安徽理工大学安徽省爆破器材与技术工程实验室(安徽淮南,232001)

③安徽理工大学煤炭安全精准开采国家地方联合工程研究中心(安徽淮南,232001)

[摘要] 为了探究纳米铝热剂-猛炸药混合物代替起爆药的可能性,以纳米铝、纳米 Bi_2O_3 、工业级太安(PETN)和黑索今(RDX)为原料,通过物理混合法制备了 $\text{Al}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ -PETN和 $\text{Al}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ -RDX。采用X射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、能谱仪(EDS)、热分析仪、敞开环境燃烧实验等方法对制备的 $\text{Al}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ -PETN、 $\text{Al}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ -RDX 2种样品进行表征和性能测试。结果表明:物理混合法制备的2种样品的形貌规整, $\text{Al}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 对PETN和RDX 2种猛炸药的包覆效果较好,且反应过程中生成大量的气态产物。 $\text{Al}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ -PETN的热稳定性比 $\text{Al}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ -RDX低,且静电感度均低于叠氮化铅和斯蒂芬酸铅。分别取2种样品81 mg装填于8#雷管中,通过铅板穿孔实验发现,2组样品均可使5 mm厚的铅板穿孔。根据5 mm的铅板穿孔直径判断, $\text{Al}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ -RDX起爆能力优于 $\text{Al}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ -PETN。

[关键词] $\text{Al}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ -PETN; $\text{Al}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ -RDX;物理混合法;起爆药

[分类号] TQ563+.9

Characterization and Performance Study on Primary Explosives Prepared from Nano Aluminothermal Agents and High Explosives

YANG Yaoyong^{①②}, WANG Quan^{①②}, LI Rui^{①②③}, XU Xiaomeng^{①②}

①School of Chemical and Blasting Engineering, Anhui University of Science and Technology (Anhui Huainan, 232001)

②Laboratory of Explosive Materials and Technical Engineering of Anhui Province, Anhui University of Science and Technology (Anhui Huainan, 232001)

③Joint National-Local Engineering Research Centre for Safe and Precise Coal Mining, Anhui University of Science and Technology (Anhui Huainan, 232001)

[ABSTRACT] In order to explore the possibility of replacing primary explosives with mixed materials of nano aluminothermal agents and high explosives, $\text{Al}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ -PETN and $\text{Al}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ -RDX were prepared by physical mixing using nano aluminum powder, nano Bi_2O_3 , industrial grade PETN, and RDX as raw materials. The properties of the two prepared samples were characterized and tested by methods such as X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), thermal analysis, and open environment combustion experiments. The results indicate that the morphology of the two samples prepared by physical mixing method is regular. $\text{Al}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ has a good coating effect on two types of explosive materials, PETN and RDX, and a large amount of gaseous products are generated during the reaction process. The thermal stability of $\text{Al}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ -PETN is lower than that of $\text{Al}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ -RDX, and the electrostatic sensitivity is lower than that of lead azide and lead stephenate. Two types of mixed materials, 81 mg, were respectively loaded into 8# detonators for lead plate perforation experiments. It was found that both types of samples can cause perforation of 5 mm-thick lead plates. Based on the perforation diameter of the 5 mm-thick lead plate, the detonation ability of $\text{Al}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ -RDX is superior to that of $\text{Al}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ -PETN.

[KEYWORDS] $\text{Al}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ -PETN; $\text{Al}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ -RDX; physical mixing method; primary explosive

* 收稿日期:2023-04-25

基金项目:安徽理工大学校级重点项目(xjzd2020-08);安徽理工大学人才引进基金;安徽省自然科学基金(2208085QA26);煤炭安全精准开采国家地方联合工程研究中心开放基金(EC2021015);安徽省爆破器材与技术工程实验室开放基金(AHBP2022B-04)

第一作者:杨耀勇(1998—),男,硕士研究生,主要从事纳米铝热剂的研究。E-mail: 2458260953@qq.com

通信作者:李瑞(1987—),男,博士,讲师,主要从事纳米铝热剂的研究。E-mail: lirui_89@126.com

0 引言

起爆药是一类较为敏感的含能材料,能够在较弱的外界能量作用下发生燃烧,并快速地实现燃烧转爆轰(DDT),以此起爆猛炸药。相比于猛炸药,起爆药较敏感,受到外界作用易发火,在生产、运输、使用及储存过程中容易发生意外事故。现在常用的起爆药(如叠氮化铅、斯蒂芬酸铅等)含有重金属元素,对人体和环境有害。同时,起爆药(如二硝基重氮酚)在生产过程当中会产生大量废水,造成环境污染严重,目前还尚无很好的处理方法^[1]。因此,急需开发新型绿色、安全的起爆药。

纳米铝热剂^[2-3]由氧化剂和作为燃料的游离金属组成。它至少包含一种颗粒大小为纳米量级的组分,氧化剂通常为金属氧化物(如 Fe_2O_3 、 Bi_2O_3 、 CuO 、 MoO_3 、 NiO 等)或含氧金属盐(如高氯酸盐、碘酸盐、高碘酸盐、硫酸盐和过硫酸盐等)。铝热反应具有高反应性^[4]、高能量密度、高燃速等诸多优点。因此,纳米铝热剂有望应用于绿色起爆药的研制^[5-10]。纯粹的铝热反应不会产生大量气体,难以获得理想的能量输出(如高压、冲击波等),无法实现 DDT 过程。因此,需要加入一种可以产生大量气体且能够实现 DDT 的物质。猛炸药反应可产生大量的气体并实现 DDT^[11-14],但它在简单的刺激作用下不能起爆。为此,科研人员提出在纳米铝热剂中加入猛炸药^[15-19],使铝热反应产生气体,依靠加热粉末间隙的空气来加速对流传质^[20-23],形成高压和冲击波,以期来起爆猛炸药。谯志强等^[24-25]制备了以黑索今(RDX)颗粒为核、高燃速的 $\text{Al}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 为壳的 RDX- $\text{Al}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 核-壳结构复合物,并证明了这些复合物可以实现 DDT;但是, $\text{Al}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的沸点较高,产气量较慢,会导致 DDT 的时间过长,效果不佳。Thiruvengadathan 等^[26]将 Al/CuO 纳米铝热剂与 RDX、六硝基六氮杂异伍兹烷(HNIW)或硝酸铵等不同的猛炸药混合,制备了多种化合物,并指出当猛炸药质量分数为 70% 的时候,效果最佳。Comet 等^[27]使用纳米复合物 Al/WO_3 -RDX 成功地引爆了太安(PETN),但是 Al/WO_3 产气量不足,不易实现 DDT;且没有将制备的复合物装填于雷管中进行做功能力测试。

纳米铝热剂的制备方法有溶胶凝胶法^[28]、自组合法^[14]、静电喷雾法等。溶胶凝胶法可以有效地降低纳米铝热剂产物的感度,并且提高爆速。但是,溶胶凝胶法的制备过程通常需要高温、高热处理,而含

能材料在高温下会发生反应或破坏;并且,溶胶凝胶法制备过程不连续,这样导致材料需要分批制备,制备时间过长,极大地降低了生产效率^[28]。自组合法和静电喷雾法成本较高,不适合工业化生产^[29]。物理混合法是一种操作简单、产量大且常用的制备方法,需要将那些由于表面张力聚集在一起的纳米颗粒暂时解离,才有助于各项混合。

$\text{Al}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 沸点低且产气量多,RDX 和 PETN 具有能量密度高、廉价等特点。结合这 2 类物质的优点,通过物理混合法制备了 $\text{Al}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ -PETN 和 $\text{Al}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ -RDX 2 种绿色起爆药。对 2 种起爆药的组成和形貌进行表征,研究燃烧特性和起爆能力。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:纳米铝和纳米 Bi_2O_3 ,粒径均为 50 nm,纯度均为 99.9%,上海查田新材料科技有限公司;工业级 PETN、工业级 RDX,甘肃银光化学工业集团有限公司;乙酸乙酯,分析纯,江苏强盛功能化学股份有限公司;丙酮,分析纯,西陇科学股份有限公司。

仪器:KQ5200E 型超声波清洗器,昆山市超声仪器有限公司;SmartLab SE 型 X 射线衍射仪,日本理学公司;FlexSEM 1000 型扫描电子显微镜,日本日立公司;TGA 2 型热分析仪,瑞士梅特勒托利多公司;JGY-50 型静电火花感度仪,湖北天力敏科技有限公司。

1.2 样品制备

纳米铝热剂 $\text{Al}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 的性能受燃料与氧化剂比例的影响较大。Granier 等^[30]提出了用当量比 ϕ 作为描述纳米铝热剂组成的唯一值:

$$\phi = \frac{d_E}{d_s} \quad (1)$$

式中: $d = m(\text{金属燃料})/m(\text{氧化剂})$; d_E 为 d 的实测值; d_s 为燃烧反应时对应的 d 值。

纳米铝热剂 $1 < \phi < 2$ 时,具有最佳性能。研究表明,为了达到最优性能,纳米铝热剂中往往加入过量的燃料^[30]。因此,采取纳米铝稍微过量的方法,取 $m(\text{Al}) : m(\text{Bi}_2\text{O}_3) = 1.0 : 5.5$,配方如表 1 所示。表 1 中,炸药为 PETN 或 RDX。

采用物理混合法制备 $\text{Al}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ -PETN 或 $\text{Al}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ -RDX。以 $\text{Al}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ -PETN 样品 3# 为例,具体步骤如下:

1) 称取 630.0 mg PETN 全部溶于 15 mL 乙酸

表1 Al/Bi₂O₃-PETN 和 Al/Bi₂O₃-RDX 的组成Tab. 1 Composition of Al/Bi₂O₃-PETN and Al/Bi₂O₃-RDX

样品	w(炸药)/ %	m(炸药)/ mg	m(Al)/ mg	m(Bi ₂ O ₃)/ mg
1 [#]	50	450.0	69.2	380.8
2 [#]	60	540.0	55.4	304.6
3 [#]	70	630.0	41.5	228.5
4 [#]	80	720.0	27.7	152.3
5 [#]	90	810.0	13.8	76.2
6 [#]	100	900.0	0	0

乙酯溶剂中;再称取 41.5 mg 纳米铝和 228.5 mg 纳米 Bi₂O₃,加入上述溶有溶质的溶剂中。

2)在超声波清洗机中充分振荡 50 min,使溶液中团聚的纳米颗粒充分分散开,形成悬浊液。

3)将悬浊液放置于磁力搅拌器中,在 60 °C 下充分搅拌,待溶剂挥发,将物质收集于滤纸上。

4)放于烘箱内,48 °C 恒温干燥 42 h,取出,获得 Al/Bi₂O₃-PETN。

Al/Bi₂O₃-RDX 的制备方法相同,只是将乙酸乙酯溶剂改为丙酮溶剂。

2 结果与讨论

2.1 形貌表征

通过扫描电子显微镜(SEM)对 RDX 和 PETN 及物理混合法制备的 Al/Bi₂O₃-PETN 和 Al/Bi₂O₃-RDX(样品 3[#])进行微观形貌表征,如图 1 所示。

从图 1 中可以清楚地观察到:PETN 呈立方晶体系;RDX 呈类球状;物理混合法制备的 2 种样品的形貌均比较圆润,呈球状或类球状。Al/Bi₂O₃-PETN 和 Al/Bi₂O₃-RDX 的粒径主要分布在 0.5~3.0 μm 之间,纳米铝和纳米 Bi₂O₃ 均匀地包覆在单质炸药的表面。对比 2 种样品的 SEM 图可知,Al/Bi₂O₃ 对 RDX 的包覆更均匀,且 RDX 的粒度比 PETN 更小。这与溶解不同单质炸药所用的溶剂有关:在相

同温度下,丙酮的挥发效果比乙酸乙酯更优异,在搅拌挥发过程中,PETN 和纳米铝的微粒发生自我团聚,导致 PETN 的粒径相比于 RDX 的粒径较大,从而纳米铝和纳米 Bi₂O₃ 对 RDX 的包覆效果不佳。

分别在 2 种样品中任意选取 1 个包覆微球进行能谱扫描,确定纳米铝和纳米 Bi₂O₃ 对单质炸药的包覆情况,如图 2 所示。

从图 2 中可以看出,碳、铝、铋、氧 4 种元素随机均匀分布。Al/Bi₂O₃-RDX 中,元素碳、铝、铋含量呈现递减趋势,而碳元素是单质炸药重要组分,由此可知,铝、铋元素已将单质炸药包覆,且微球中不含其他杂质元素。但是,Al/Bi₂O₃-PETN 中,铝元素含量比碳元素含量多,表明在实验过程中铝元素已经发生了团聚。有可能是溶剂的挥发效果较差,导致了在实验的过程中纳米铝的团聚。另外,图 2(c)、图 2(d)中未出现除碳、氮、氧、铝、铋外的其他元素,表明在制备过程中没有引入其他杂质。通过物理混合法制备的样品可以形成以铝和铋为基质、单质炸药为核的类核-壳结构。这种类核-壳结构可以有效增加纳米铝热剂和单质炸药之间的接触面积,提高样品的放热性能、燃烧性能和产气性能。

采用 X 射线衍射仪对 2 种样品进行分析,获得样品的物相信息,结果如图 3 所示。

从图 3(a)可以看出:纳米铝的特征衍射峰 2θ 为 38.53°,与标准 PDF 卡片#04-0787 吻合良好;纳米 Bi₂O₃ 的特征衍射峰 2θ 分别为 27.97°、32.73°等,与标准 PDF 卡片#27-0050 吻合良好。由图 3(b)可知:纳米铝的特征衍射峰 2θ 分别为 38.53°、44.72°,与标准 PDF 卡片#04-0787 吻合良好;纳米 Bi₂O₃ 的特征衍射峰 2θ 分别为 25.66°、27.97°和 32.73°等,与标准 PDF 卡片#27-0050 吻合良好。对比 2 组 XRD 谱图可以看出,2 种样品中,RDX 和 PETN 的谱线整体平稳,特征衍射峰突出,没有多余杂峰存在,表明只存在结晶度较高的铝、Bi₂O₃、PETN 或 RDX,在实验中没有产生其他杂质。观察 PETN、RDX 和 2 种样品的衍射峰发现,混合物的衍

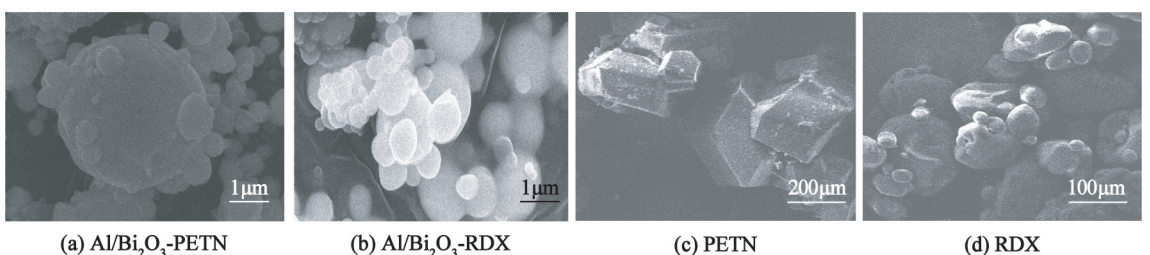


图1 样品的 SEM 图

Fig. 1 SEM images of samples

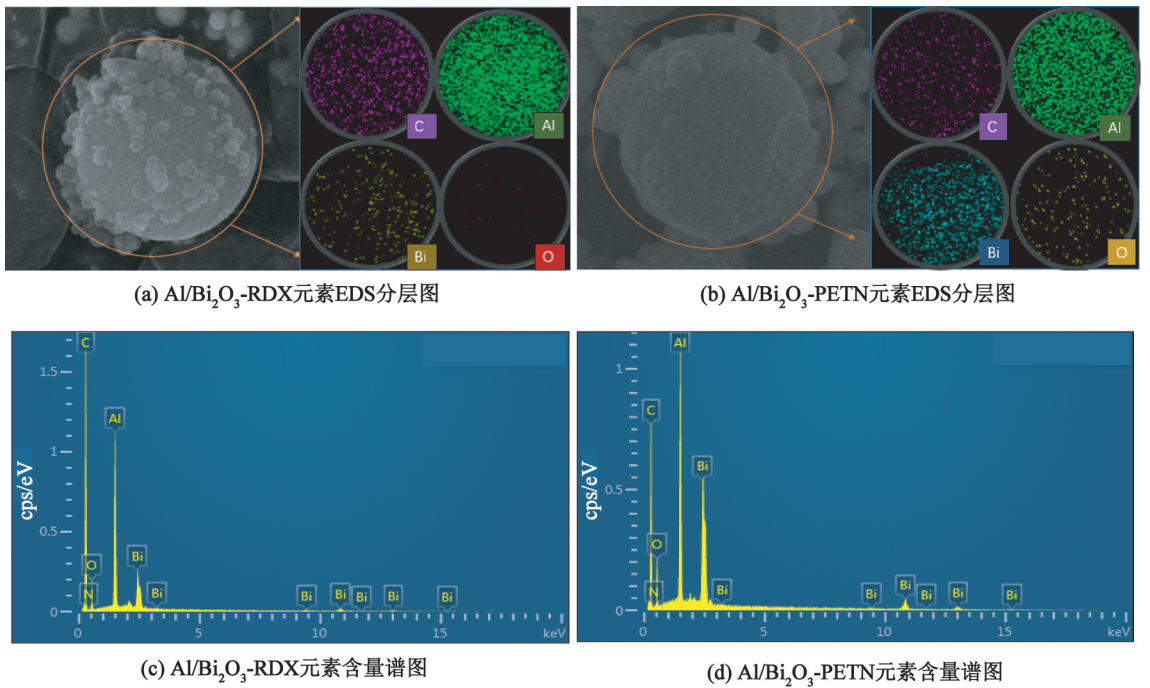


图 2 2 种样品的 EDS 图
Fig. 2 EDS images of the two samples

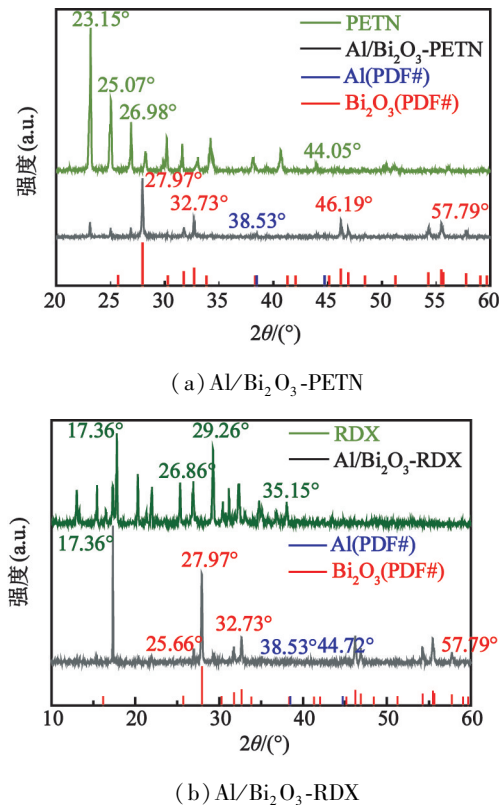


图 3 2 种样品的 XRD 谱图
Fig. 3 XRD curves of the two samples

2.2 敞开环境燃烧实验

在敞开环境中,反应物可以不受限制地自由膨胀。因此,通过分析样品在敞开环境中的燃烧来评估燃烧特性。分别称取 20 mg Al/Bi₂O₃-PETN 和 Al/Bi₂O₃-RDX,通过高速摄影记录它们的燃烧过程,如图 4 所示。

从图 4 中可以看出,2 组样品被点燃后迅速燃烧,并向四周迅速扩散,表现为整体反应和部分反应物的飞散膨胀。由于反应产生大量的热,燃烧区空气受热后迅速发生体积膨胀而上升,燃烧区的高温与周围环境的温度形成温差,周围的冷空气阻止气体产物继续上升,上升的热空气受到阻力停止上升并向四周迅速扩散、下降,形成了类蘑菇云的形状。对比图 4(a)和图 4(b)可以发现,Al/Bi₂O₃-RDX 燃烧反应更剧烈,火焰高度以及火焰的持续时间比 Al/Bi₂O₃-PETN 更优异。这可能和 Al/Bi₂O₃-PETN 的包覆效果不佳有很大关系,纳米铝、纳米 Bi₂O₃、PETN 的自我团聚导致它们在反应物中局部含量过高,燃烧反应过程产生的部分飞溅的火星使得部分没有完全反应的药剂产生飞溅。单质炸药在整个混合物样品中作用极为明显。首先,这 2 种单质炸药均为猛炸药,在一定约束情况下可实现 DDT;其次,单质炸药又充当黏结剂作用,使纳米铝和纳米 Bi₂O₃ 对炸药均匀包覆;最后,单质炸药在反应后会产生大量气体,对未反应区域进行预热,使得燃烧更

射峰被保留在和 PETN 或 RDX 的衍射峰相同的位置,但是衍射峰强度大幅度减弱,说明 PETN 或 RDX 被纳米铝和纳米 Bi₂O₃ 的基体包覆。

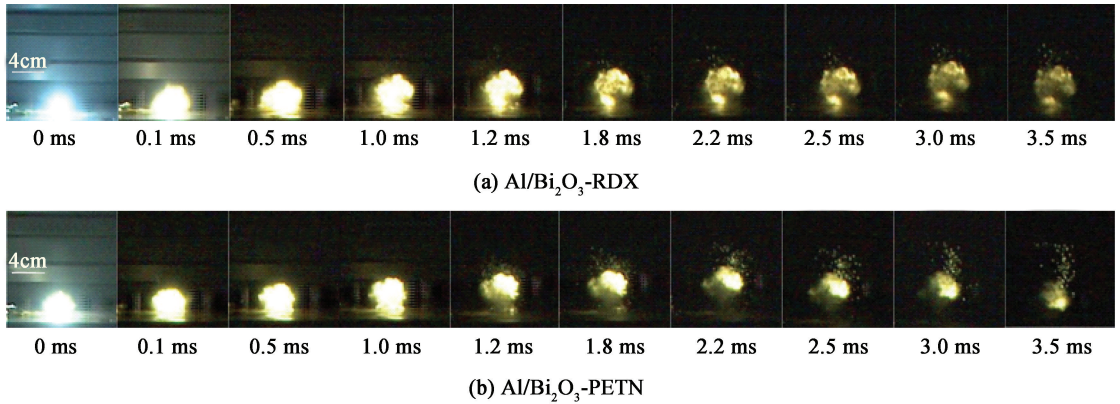


图4 敞开环境中2种样品的燃烧过程

Fig. 4 Combustion process of the two samples in an open environment

加充分。

2.3 热性能分析

各取 $\text{Al}/\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-RDX}$ 和 $\text{Al}/\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PETN}$ 2 种样品 0.5 mg, 在氮气气氛的条件下, 以 $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率从 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 开始进行热性能分析, TG 曲线如图 5 所示。

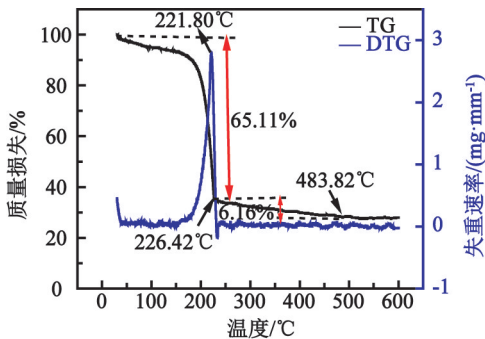
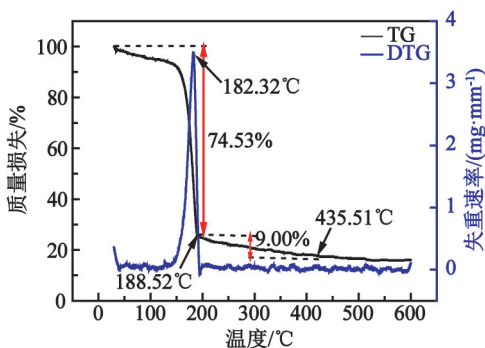
(a) $\text{Al}/\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-RDX}$ (b) $\text{Al}/\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PETN}$

图5 2种样品的TG和DTG曲线

Fig. 5 TG curves and DTG curves of the two samples

从图 5 (a) 中可以看出, $\text{Al}/\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-RDX}$ 经过 3 个阶段, 质量损失 71.27%。与 TG 曲线对比分析发现, 纳米铝对 RDX 的分解有促进作用^[31], 使第 1 次和第 2 次的分解峰略微提前。黄浩等^[31] 探究了铝

对 RDX 热分解过程的影响, 发现纳米铝对 RDX 热分解具有催化作用, 这可能是因为纳米铝可以吸附在 RDX 表面和纳米铝具有高反应活性。纳米铝具有较大的比表面积, 可以吸附气态反应分子并催化反应。纳米铝具有较高的反应活性, RDX 分解的部分产物反应间接促进 RDX 的分解。 $\text{Al}/\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-RDX}$ 热反应温度约为 $200\text{ }^\circ\text{C}$, 分解最快温度为 $221.80\text{ }^\circ\text{C}$, 表明物理混合法制备的药剂具有较优异的安定性。图 5 (b) 中, $\text{Al}/\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PETN}$ 3 个阶段的质量损失 83.53%, 热反应温度约为 $150\text{ }^\circ\text{C}$, 分解最快温度为 $182.32\text{ }^\circ\text{C}$ 。刘颖等^[32] 探究了不同含能材料的热分解温度, PETN 的热分解温度在 $160\text{ }^\circ\text{C}$ 左右。对比发现, 纳米铝的加入促进了 PETN 的分解。对比图 5 发现, $\text{Al}/\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PETN}$ 的热稳定性比 $\text{Al}/\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-RDX}$ 低, 这与单质炸药的熔点比 PETN 的熔点高有关。由于物理混合法构建了类核-壳结构, 混合物中纳米铝和纳米 Bi_2O_3 使单质炸药的均匀性和接触面积增加。在这些物质的共同作用下, 混合物的能量释放更快、更彻底, 这样会降低铝热剂的点火温度, 增大放热量。

2.4 静电火花感度

根据 GJB 5891.27—2006^[33] 试验方法: 制备好的 2 种样品各取 20 mg, 放置于电极之间, 使用 50% 的发火电压 (发火能量 E_{50}), 电极间隙为 0.12 mm, 电容为 500 pF, 与文献^[34] 中 $\text{Al}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、叠氮化铅 $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ 、斯蒂芬酸铅、PETN、RDX 的静电火花感度进行对比, 如图 6 所示。

从图 6 中可以看出, RDX 和 PETN 2 种猛炸药的加入使纳米铝热剂的静电感度降低。 $\text{Al}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 的发火能量为 $1.00 \times 10^{-4}\text{ mJ}$ 。加入 PETN 后, 发火能量增加为 43.25 mJ; 这是因为 PETN 本身的发火能量为 65 ~ 155 mJ。加入 RDX 后, 发火能量增加为 156 mJ,

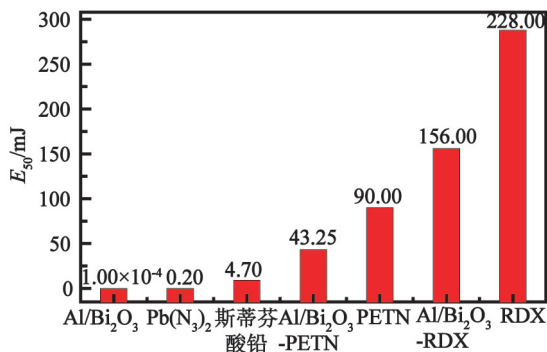


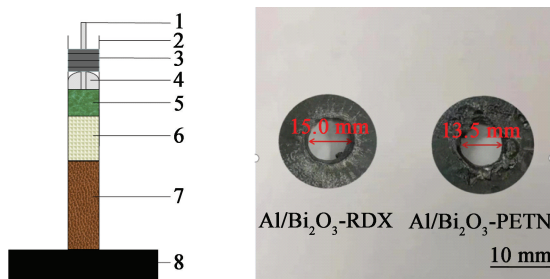
图 6 静电感度比较

Fig. 6 Comparison of electrostatic sensitivity

超过了 PETN 的发火能量;这是因为 RDX 自身发火能量 228 mJ,超过了 30 kV 的电压下不发火的最大发火电压 (225 mJ)。由此可见,Al/Bi₂O₃-PETN 和 Al/Bi₂O₃-RDX 的静电火花感度均低于 Pb(N₃)₂ 和斯蒂芬酸铅,且 Al/Bi₂O₃-RDX 的静电火花感度低于 PETN,保障了加工和运输的安全性。

2.5 起爆能力测试

铅板实验是用来间接评估起爆药起爆能力的较为简单的方法。通过分析可知,在纳米铝热剂燃烧过程中,猛炸药既充当黏结剂,使 Al/Bi₂O₃ 吸附在表面;又充当产气剂,使纳米铝热剂在一定条件下表现出优异的燃烧特性。根据 GJB 5891.27—2006^[33] 实验方法:将 Al/Bi₂O₃-PETN 和 Al/Bi₂O₃-RDX 作为起爆药分别装填于 8# 工业雷管中,并测试起爆性能。装药结构示意图见图 7(a)。



(a) 示意图

(b) 实验结果

1 - 导爆管;2 - 雷管壳;3 橡胶塞;4 - 加强帽;
5 - 复合物;6 - PETN;7 - 钝化 RDX;8 - 铅板。

图 7 铅板穿孔实验

Fig. 7 Lead plate perforation tests

采用外径为 7.0 mm 的 8# 工业雷管壳,管壳材质为钢,长度为 60.0 mm。在底部加入 450 mg 钝化 RDX,压药压力为 40 MPa;中间放入 260 mg PETN,压药压力为 10 MPa;顶部加入 Al/Bi₂O₃-RDX 或 Al/Bi₂O₃-PETN,装药密度 1.22 g/cm³;上部扣入普通塑料加强帽,长度为 6.0 mm,壁厚 0.5 mm,压合压力

10 MPa。

仅 81 mg 样品就可成功起爆钝化 RDX,铅板穿孔结果如图 7(b) 所示。从图 7(b) 中可以看出,81 mg Al/Bi₂O₃-RDX 和 81 mg Al/Bi₂O₃-PETN 均可成功起爆钝化 RDX,使 5.0 mm 厚的铅板穿孔。穿孔直径依次是 15.0 mm 和 13.5 mm,远大于雷管管壳直径 7.0 mm,说明 Al/Bi₂O₃-RDX、Al/Bi₂O₃-PETN 的反应速率非常快,使雷管中的 PETN 和 RDX 装药发生 DDT,实现雷管的爆轰输出。

3 结论

1) 采用简单的物理混合法制备了 Al/Bi₂O₃-RDX、Al/Bi₂O₃-PETN 2 种绿色起爆药。各组分混合均匀,Al/Bi₂O₃ 对 RDX 包覆效果比对 PETN 的包覆效果好,这可能与溶剂的挥发性和单质炸药的黏性有关。且在实验过程中,没有引入其他杂质元素。优异的包覆结构会增大氧化剂与还原剂接触面积,使燃烧更加充分。

2) 2 种混合物在敞开环境中燃烧均可产生类蘑菇云的形状,Al/Bi₂O₃-RDX 燃烧时间、燃烧效果和产气量比 Al/Bi₂O₃-PETN 更优异。Al/Bi₂O₃-RDX 热反应温度约为 200 °C,分解最快温度为 221.80 °C。Al/Bi₂O₃-PETN 热反应温度约为 150 °C,分解最快温度为 182.32 °C。Al/Bi₂O₃-RDX 的热分解温度和分解最快温度均比 Al/Bi₂O₃-PETN 更高。2 种药剂均具有高能量密度和高产气量,仅 81 mg 就可成功起爆钝化 RDX,使铅板穿孔。Al/Bi₂O₃-RDX 和 Al/Bi₂O₃-PETN 的静电感度均比 Pb(N₃)₂ 和斯蒂芬酸铅优异,且 Al/Bi₂O₃-RDX 的静电感度甚至比 PETN 更优异。

参考文献

- [1] HUYNH M H V, HISKEY M A, MEYER T J, et al. Green primaries: environmentally friendly energetic complexes [J]. PNAS, 2006, 103(14): 5409-5412.
- [2] POLIS M, STOLARCZYK A, GLOSZ K, et al. Quo vadis, nanothermite? A review of recent progress [J]. Materials, 2022, 15(9): 3215.
- [3] KABRA S, GHARDE S, GORE P M, et al. Recent trends in nanothermites: fabrication, characteristics and applications [J]. Nano Express, 2020, 1(3): 032001.
- [4] KHASAINOV B, COMET M, VEYSSIERE B, et al. Comparison of performance of fast-reacting nanothermites and primary explosives [J]. Propellants, Explosives,

- Pyrotechnics, 2017, 42(7): 754-772.
- [5] WU C W, SULLIVAN K, CHOWDHURY S, et al. Encapsulation of perchlorate salts within metal oxides for application as nanoenergetic oxidizers [J]. *Advanced Functional Materials*, 2012, 22(1): 78-85.
- [6] ROSSI C, ZHANG K L, ESTEVE D, et al. Nanoenergetic materials for MEMS: a review [J]. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 2007, 16(4): 919-931.
- [7] DREIZIN E L. Metal-based reactive nanomaterials [J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2009, 35(2): 141-167.
- [8] JIAN G Q, CHOWDHURY S, SULLIVAN K, et al. Nanothermite reactions: Is gas phase oxygen generation from the oxygen carrier an essential prerequisite to ignition? [J]. *Combustion and Flame*, 2013, 160(2): 432-437.
- [9] CHEN M J, ZHANG F S, ZHU J X. Detoxification of cathode ray tube glass by self-propagating process [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 165(1/2/3): 980-986.
- [10] WANG Y, ZHU J X. Preparation of lead oxide nanoparticles from cathode-ray tube funnel glass by self-propagating method [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 215/216: 90-97.
- [11] JIAN G Q, LIU L, ZACHARIAH M R. Facile aerosol route to hollow CuO spheres and its superior performance as an oxidizer in nanoenergetic gas generators [J]. *Advanced Functional Materials*, 2013, 23(10): 1341-1346.
- [12] YANG Y, WANG P P, ZHANG Z C, et al. Nanowire membrane-based nanothermite: towards processable and tunable interfacial diffusion for solid state reactions [J]. *Scientific Reports*, 2013, 3: 1694.
- [13] ZHOU X, XU D G, ZHANG Q B, et al. Facile green in situ synthesis of Mg/CuO core/shell nanoenergetic arrays with a superior heat-release property and long-term storage stability [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(15): 7641-7646.
- [14] SÉVERAC F, ALPHONSE P, ESTÈVE A, et al. High-energy Al/CuO nanocomposites obtained by DNA-directed assembly [J]. *Advanced Functional Materials*, 2012, 22(2): 323-329.
- [15] PATEL V K, BHATTACHARYA S. High-performance nanothermite composites based on aloe-vera-directed CuO nanorods [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(24): 13364-13374.
- [16] JIAN G Q, FENG J Y, JACOB R J, et al. Super-reactive nanoenergetic gas generators based on periodate salts [J]. *Angewandte Chemie (International Edition)*, 2013, 52(37): 9743-9746.
- [17] YAN S, JIAN G Q, ZACHARIAH M R. Electrospun nanofiber-based thermite textiles and their reactive properties [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, 4(12): 6432-6435.
- [18] ZHANG W C, YIN B Q, SHEN R Q, et al. Significantly enhanced energy output from 3D ordered macroporous structured Fe₂O₃/Al nanothermite film [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(2): 239-242.
- [19] FENG J Y, JIAN G Q, LIU Q, et al. Passivated iodine pentoxide oxidizer for potential biocidal nanoenergetic applications [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(18): 8875-8880.
- [20] 杨光成, 谯志强. 亚稳态分子间复合物面临的挑战 [J]. *含能材料*, 2014, 22(3): 279-280.
- [21] ROSSI C, ESTÈVE A, VASHISHTA P. Nanoscale energetic materials [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2010, 71(2): 57-58.
- [22] ROSSI C. Two decades of research on nano-energetic materials [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2014, 39(3): 323-327.
- [23] SULLIVAN K T, PIEKIEL N W, CHOWDHURY S, et al. Ignition and combustion characteristics of nanoscale Al/AgIO₃: a potential energetic biocidal system [J]. *Combustion Science and Technology*, 2010, 183(3): 285-302.
- [24] QIAO Z Q, SHEN J P, WANG J, et al. Fast deflagration to detonation transition of energetic material based on a quasi-core/shell structured nanothermite composite [J]. *Composites Science and Technology*, 2015, 107: 113-119.
- [25] 谯志强, 陈瑾, 黄兵, 等. 一种安全环保型起爆药替代物及制备方法: CN102603442B [P]. 2014-08-13.
- [26] THIRUVENGADATHAN R, BEZMELNITSYN A, APPERSON S, et al. Combustion characteristics of novel hybrid nanoenergetic formulations [J]. *Combustion and Flame*, 2011, 158(5): 964-978.
- [27] COMET M, MARTIN C, KLAUMÜNZER M, et al. Energetic nanocomposites for detonation initiation in high explosives without primary explosives [J]. *Applied Physics Letters*, 2015, 107(24): 243108.
- [28] 高坤, 李国平, 罗运军, 等. 热处理对 Al/Fe₂O₃ 纳米铝热剂性能的影响 [J]. *火炸药学报*, 2012, 35(6): 19-22.
- GAO K, LI G P, LUO Y J, et al. Effect of thermal process on the properties of Al/Fe₂O₃ nano-thermites [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2012, 35(6): 19-22.

