

文章编号: 1006-9941(1999)03-0124-03

液体燃料中铝粉活性的实验研究

刘吉平, 常非, 贵大勇

(北京理工大学化工与材料学院, 北京 100081)

摘要: 用不同形态的铝粉与环氧丙烷、硝基甲烷、异戊二烯以及与叠氮烷或三乙基铝等混合并制成燃料空气炸药(FAE-III), 以实现一次性引爆。实验发现, FAE-III在50℃密封贮存40天(960h), 环氧化合物与硝基烷组成的配方中球形铝粉活性降低37.9%; 片状铝粉的活性降低59.4%。而在含叠氮烷和三乙基铝(TEA)的配方中球形铝粉和片状铝粉的活性只有微小的降低。这说明后两种化合物很有希望用作FAE-III的组分以提高其威力。

关键词: 铝粉活性; 化学引爆; 燃料空气炸药; 威力

中图分类号: TQ564.4*3

文献标识码: A

1 引言

对典型的燃料空气炸药(FAE)研究得比较多的燃料有液-液相(如环氧乙烷与环氧丙烷)和液-固相(如环氧丙烷与铝粉及异戊二烯等)混合物。对于一次性引爆的燃料空气炸药(FAE-III), 大多数国家研究的热点为液-固型和冻胶型。在这些燃料中, 固体燃料多采用片状铝粉或粒状铝粉, 有的国家(如俄罗斯)也采用镁粉; 液相组分多数采用环氧丙烷、环氧乙烷、硝基甲烷、无机氟化物、异戊二烯, 还有的用硼烷。把三乙基铝(TEA)和叠氮烃类相结合以实现FAE化学引爆的设想由我国科学工作者首先提出^[1,2], 并对相关敏化剂、实验配方进行了深入的研究^[3,4]。在这些云爆剂中, 环氧乙烷和环氧丙烷具有良好的雾化效果, 而叠氮烷和叠氮硝酸酯以及硝酸异丙酯等易于分散, 雾化效果好, 且容易实现化学敏化, 与空气形成爆炸型云团。三乙基铝用作敏化剂时, 其敏化效果更佳。这些燃料, 如环氧丙烷与片状铝粉, 环氧丙烷加硝基甲烷、片状铝粉、异戊二烯或无机氟化物等, 存在的主要问题是能量偏低, 引爆可靠性难以保证(其中有的原料毒性较大)。如何提高燃料的能量, 进而提高FAE-III的威力是当前研究的重点。

为了提高FAE-III的威力和引爆可靠性, 除选用先进的敏化剂外, 还采用不同形态的铝粉, 并在铝粉中添加容易氧化的低沸点硝酸酯或叠氮烷(或叠氮硝酸酯), 以充分保证在抛撒时有足够的能量使其准确可靠地点燃。拟选用的敏化剂有叠氮烷、叠氮硝酸酯、三乙基铝、二乙基叠氮铝。这些化合物点燃后, 除释放燃烧热以外, 分子中的N₃基还释放键能, 生成大量N₂, 有利于提高爆炸反应的气体体积和超压。铝的燃烧热值很高, 其形态与活性直接关系到FAE-III的威力^[5-7]。为此, 作者对混合燃料在长期贮存过程中铝粉活性的变化情况进行了实验研究。

2 实验

FAE武器战斗部预计贮存期为15年(贮存温度为30±5℃), 而现有条件无法确定FAE-III的长贮寿命, 又无加速老化实验的标准与方法。因此, 作者考虑到FAE-III中铝粉的活性随贮存时间而变化的特性, 设计了如下实验方案。

铝粉形态: 200目活性为91.36%的片状铝粉及活性为98.18%的30μm的球形铝粉; 试样制备: 按表1分别制备六种不同组分的试样; 贮存条件: 将试样装入用30CrMnSi制成的密封的实验管内; 实验温度: 50±2℃; 贮存时间: 100天(2400h), 每隔10天(240h)开启钢实验管取样检验铝粉的活性。所有操作均在无氧无水的条件下进行。

收稿日期: 1998-09-24 修回日期: 1999-06-16

基金项目: D04

作者简介: 刘吉平(1951-), 男, 博士, 教授, 发表论文50余篇。

3 贮存中铝粉活性检验结果与讨论

3.1 判定方法

铝粉活性的判定采用气体容量法。根据试样与 NaOH 的反应放出氢气的体积计算得到活性铝含量。

$$\text{活性铝含量} \% = \frac{(p_0 - p_1 - p_2) \times V \times 0.002165}{(273 + t) \times G} \times 100$$

式中, p_0 为气压计读数, kPa; p_1 为气压计读数修正值, kPa; p_2 为 $t^\circ\text{C}$ 时的水蒸气压力, kPa; V 为氢气体积, ml; G 为试样质量, g; 0.002165 为换算系数; t 为温度, $^\circ\text{C}$ 。

表 1 FAE-III 的组成

Table 1 Composition of FAE-III

序号	配方组成	形态
1	200 目片状铝粉, 环氧丙烷, 异戊二烯, 硝基甲烷	膏状
2	200 目片状铝粉, 叠氮烷	粘稠状
3	200 目片状铝粉, TEA	粘稠状
4	球形铝粉, 环氧丙烷, 异戊二烯, 硝基甲烷	近似膏状
5	球形铝粉, 叠氮烷	近似膏状
6	球形铝粉, TEA	近似膏状

3.2 实验结果

按表 1 的配方, 对两种不同形态的活性铝粉进行实验, 在 100 天内各时刻活性铝含量变化结果如表 2 所示。

表 2 活性铝含量随时间的变化

Table 2 Content of active aluminum powder

贮存时间 /h	vs storage time						%
	试样序号						
	1	2	3	4	5	6	
0	91.36	91.36	91.36	98.18	98.19	98.19	
240	59.47	88.92	91.00	86.36	97.41	97.95	
480	44.61	88.15	90.99	75.17	97.36	97.92	
720	36.86	87.90	90.98	66.39	97.29	97.29	
960	37.09	87.86	90.98	60.97	97.21	97.91	
1200	35.82	87.84	90.97	58.87	97.18	97.87	
1440	34.77	87.84	90.98	57.39	97.16	97.87	
1680	33.80	87.81	90.96	57.00	97.14	97.85	
1920	32.73	87.81	90.97	55.99	97.14	97.82	
2160	31.75	87.80	90.91	55.51	97.12	97.80	
2400	30.97	87.79	90.97	55.23	97.13	97.80	

表 2 中 1, 4 两种配方的测试结果可以看到, 贮存

10 天时, 片状铝粉的活性降低的速度明显高于球形铝粉; 贮存 40 天后铝粉活性下降的速度减缓; 由 2, 3, 5, 6 四种配方可看出, 在叠氮烷和 TEA 中贮存时活性几乎没有下降, 但片状铝粉活性下降速度略高于球形铝粉。出现这种现象的原因在于:

(1) 与铝粉和环氧丙烷、硝基甲烷组成的混合燃料的不稳定性有关。片状铝粉的密度为 $1.9678 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。而球形铝粉的密度为 $2.6978 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 环氧丙烷的密度为 $0.8930 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 硝基甲烷的密度为 $1.130 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 在混合中尽管采取了超声震荡等多种技术措施以减缓混合时的沉降和结团, 但实践证明铝粉(尤其是片状铝粉)的沉降仍会发生, 随着时间的增长沉降现象越来越严重, 这一问题目前仍没有很好解决。

(2) 贮存实验是密闭的, 活性铝粉的氧化与添加的液体电势及液体中微量水分有关。如环氧丙烷中含有一定水分(工业品不超过 0.05%), 在贮存的过程中氧及水与铝反应, 随着贮存时间增长, 铝粉表面形成 Al_2O_3 薄膜后, 铝粉活性下降趋于缓慢。

(3) 片状铝粉的比表面远大于其它形态铝粉, 在贮存过程中, 尤其是与含氧的化合物混合时, 易被氧化, 使其氧化程度增加。这是片状铝粉在混合燃料中活性难以保持的原因。从表 2 的数据来看, 在 50°C 条件下, 经过 100 天的贮存, TEA 中片状铝粉的活性下降 0.427%, 而球形铝粉的活性下降 0.378%; 在叠氮烷中, 片状铝粉的活性下降 3.9%, 而球形铝粉的活性下降 1.069%。与其它敏化剂相比, 片状铝粉在与叠氮烷烃化合物和 TEA 混合时, 活性下降得很少。

出现这种现象的原因可能有两种。其一, TEA 对铝粉本无氧化能力, 但 TEA 中可能会混有极少量氧化能力较弱的杂质; 其次, 由于片状铝粉存在亚氧化态, 而且它的比表面大于球形铝粉, 所以在 TEA 中片状铝粉的活性下降略高于球形铝粉。在叠氮烷中, 不同铝粉的活性变化也有相同的规律, 只是活性降低比在 TEA 中明显些, 这可能是因为叠氮烷是用相应氯代烃制备的, 其中残留的 $-\text{Cl}$ 很难除尽, 必然会与 Al 反应降低其活性。以上这些解释有待于进一步证实。

(4) 在混合燃料之中添加叠氮烷与三乙基铝等, Al 粉的稳定性明显优于环氧化合物和硝基甲烷。所以如何选择混合燃料中的液体组分是制备优良 FAE-III 的关键。

(5) 活性铝经氧化产生的 Al_2O_3 具有致密结构, 在铝粉的表面形成一层保护膜, 所以经 40 天后氧化反

应难以向深处扩展,到一定条件时,就可以保持铝粉的活性趋于稳定状态。

4 结 论

铝粉与几种液态燃料的混合物,在 50℃ 的条件下进行老化实验的结果证明,在环氧丙烷中片状铝粉贮存 40 天时,活性几乎下降 70%,而球形铝粉贮存 40 天时,活性下降只有 38% 左右。这说明铝粉活性的降低除与液态化合物的性质有关外,还与比表面大小有直接的关系,可以断定以这种混合物为基的 FAE-III 在长期贮存后,铝粉提供的能量将严重降低。所以,片状铝粉与环氧丙烷等的混合很难达到提高 FAE-III 的威力的目的。

叠氮烷和 TEA 与铝粉几乎不发生化学反应,是很有希望的优良的燃料组分。实验结果表明,用叠氮烷和叠氮硝酸酯或 TEA 等化合物与 Al 等高热值金属粉按一定比例混合是提高 FAE 威力的有效途径之一。

参考文献:

- [1] 夏秋. 新型含能材料的燃烧转爆轰[J]. 含能材料, 1994, 2(1): 21~24.
- [2] Li Changqing, et al. Chemically initiated detonation of pyrophoric fuels[C]. Proc. of the 28th Int. Annu. Conf. of ICT, Germany, 1997.
- [3] 邵磊. 一次性引爆 FAE 的制备与应用研究(三乙基铝的稠化与敏化剂的制备): [硕士学位论文][D]. 北京理工大学, 1997.
- [4] 张焕德. 一次性引爆云爆剂的制备与应用研究: [硕士学位论文][D]. 北京理工大学, 1998.
- [5] 刘光烈. 环氧丙烷混合燃料中铝粉活性的研究[J]. 含能材料, 1995, 3(1): 19~21.
- [6] 王平, 等. 二叠氮季戊二醇二硝酸酯的研究[J]. 含能材料, 1994, 2(3): 29~35.
- [7] 许会林, 汪家骅. 燃料空气炸药[M]. 北京: 国防工业出版社, 1980.

An Experimental Study on the Activity of Aluminum Powder in Some Liquid Fuels

LIU Ji-ping, CHANG Fei, GUI Da-yong

(School of Chemical Engineering and Material Science, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: In order to initiate detonation of fuel-air explosive (FAE) chemically, some formulations (abbr. as FAE-III) were made by using different forms of aluminum powder mixed with fuels, such as epoxy propane, nitromethane and isoprene, and with azidoalkane or triethylaluminum (TEA). It is found that after 40 days storage at 50℃ the activity of both spherical and flake aluminum powder, sealed in the mixture of epoxy propane, isoprene and nitromethane, decreased 37.0% and 59.4%, while the activity of the said aluminum powder in the mixture with azidoalkane or TEA only little reduced at the same conditions. These results indicate that the later two compounds are promising to be used as ingredients of FAE-III to increase their performance.

Key words: activity of aluminum powder; chemically initiated detonation; fuel-air explosive (FAE); performance