

文章编号:1006-9941(2020)12-1132-08

# Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HNIW 复合物的制备及其性能

王志强,黄寅生,李瑞,毛立

(南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

**摘要:** 为了探索纳米铝热剂-猛炸药复合物代替传统起爆药的可能性,以纳米 Al 粉、纳米 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、工业级六硝基六氮杂异伍兹烷(HNIW)以及纳米 HNIW 为原料,采用溶剂-非溶剂(Solvent-nonsolvent Method, SN)和物理混合(Physical Mixing Method, PM)两种方法分别制备了 Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HNIW 复合物,采用扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射仪(XRD)、X射线光电子能谱(XPS)、密闭爆发器试验、铅板试验等对制备的复合物性能进行表征和测试。结果表明,采用溶剂-非溶剂法制备的复合物中 Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 均匀地包覆在 HNIW 表面,Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与 HNIW 的质量比为 3:7 时,结合压力-时间特性曲线,Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HNIW(SN)复合物的增压速率为 2.914 GPa·s<sup>-1</sup>,约为 Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HNIW(PM)的三倍,且升压时间短;其静电感度明显低于斯蒂芬酸铅(Lead Styphnate, LS)和叠氮化铅(Lead Azide, LA),甚至低于猛炸药太安(PETN);采用太安(PETN)作为过渡药,Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HNIW(SN)能够可靠起爆黑索今(RDX)装药。采用溶剂-非溶剂法制备的 Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HNIW 因其优异的安全性和起爆性能,有望作为雷管起爆药替代物使用。

**关键词:** 复合物;溶剂-非溶剂法;Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HNIW 含能材料;静电感度;起爆药

中图分类号: TJ55; O381

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2020105

## 1 引言

起爆药作为武器弹药系统的重要组成部分,近年来,国内外军工企业不仅关注其功效,更关注其环保问题。广泛使用的斯蒂芬酸铅(Lead Styphnate, LS)和叠氮化铅(Lead Azide, LA)起爆药中含有重金属成分,会对环境造成污染。已经报道的四唑类及其衍生物<sup>[1-4]</sup>和呋咱类起爆药<sup>[5]</sup>合成复杂,且在生产过程中产生大量废弃物<sup>[1,5]</sup>。制备、生产和运输这些起爆药的过程存在很大的安全风险和环境污染风险,很大程度地制约了它们在起爆药领域的应用。

亚稳态分子间复合物(Metastable Intermolecular Composite, MIC, 主要指纳米铝热剂)具有不含重金属成分,制备过程简单,环保等优点<sup>[6]</sup>,受到国内外专家的广泛关注。纳米铝热剂<sup>[7-8]</sup>,如 Al/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al/MnO<sub>2</sub>、

Al/MoO<sub>3</sub>、Al/WO<sub>3</sub>、Al/CuO、Al/NiO、Al/PTFE 等,因其具有高反应性(优异的点火、能量释放特性)、高能量密度,高燃烧速率等优点<sup>[9-14]</sup>,被认为是最有希望解决绿色起爆药问题的药剂之一。然而,由于铝热反应本身不释放气体,无法实现燃烧转爆轰(Deflagration to Detonation Transition, DDT),因而需要引入能够产生大量气体并可以实现 DDT 的物质。猛炸药反应释放大量的气体,可以实现 DDT,但其燃烧速度慢,在微小的外部刺激下无法起爆,因此不能直接用作起爆药。纳米铝热剂-猛炸药复合物的反应与纳米铝热剂和猛炸药各自单独反应不同,组合后猛炸药反应生成的大量气体产物对纳米铝热剂的传热方式和燃烧速率产生很大的影响,纳米铝热剂反应释放的大量热量也会对猛炸药的燃烧分解产生影响。纳米铝热剂-猛炸药复合物组分之间的相互作用会极大地改变反应区前沿的压力、温度和点火形式,可能带来燃烧、爆轰等方面规律和现象的新的变化。Comet 等<sup>[15]</sup>发现 Al/WO<sub>3</sub>/RDX 装药密度达到一定条件可起爆 PETN,而类似装药密度下的 RDX 无法实现 DDT。谯志强等<sup>[16]</sup>报道了由纳米铝热剂 Al/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 RDX 组成的复合物,并证明这些复合物可以实现 DDT。代骥等<sup>[17]</sup>发现 Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@NC

收稿日期:2020-04-29;修回日期:2020-06-23

网络出版日期:2020-11-12

作者简介:王志强(1987-),男,硕士研究生,主要从事军事化学与烟火技术研究。e-mail:491952766@qq.com

通信联系人:黄寅生(1962-),男,博导,教授,主要从事军事化学与烟火技术研究。e-mail:623705315@qq.com

引用本文:王志强,黄寅生,李瑞,等. Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HNIW 复合物的制备及其性能[J]. 含能材料,2020,28(12):1132-1139.WANG Zhi-qiang, HUANG Yin-sheng, LI Rui, et al. Preparation and Properties of Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HNIW Hybrid Composites[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2020, 28(12):1132-1139.

(3%)产气能力和能量释放速率相比 Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 显著提高。易镇鑫等<sup>[18-19]</sup>将碳纤维分别与 LA、LS 等混合制备了碳基含能复合起爆药(CEC),均具有可靠的点火能力;此外,他们还使用氧化碳纤维(The carbon fiber oxidant,CFO)作为载体在 15.34 V 的电压下自组装制备 CFO/Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,并可直接起爆黑索今(RDX)。

复合物之间的接触面积决定着氧化剂和还原剂之间的传质过程和传热过程,不同的制备方法可以得到不同形貌和粒径的复合物,对其性能产生重要的影响。物理混合法(Physical Mixing Method,PM)制备简单性,不同组分间密度相差较大时,不同的沉降速率会导致较差的时间稳定性<sup>[8]</sup>。自组装可以有效地提高产物的均匀性,但纳米颗粒的表面需要接枝彼此能够识别的分子或通过电场来辅助组装,制备中给复合物带入额外的物质,或在制备过程中带来风险<sup>[8]</sup>。静电喷雾法,氧化剂和还原剂之间分布均匀,接触良好,所得微球的直径可控且尺寸分布窄,但是制备产物的速率较低,且喷嘴和靶之间施加的高电压对于含有易燃溶剂和对静电敏感度特别敏感的复合物不利。在众多制备工艺技术中,溶剂-非溶剂法(Solvent-nonsolvent Method,SN)因操作简便、技术难度小、成本低,在湿态环境下操作,安全性高,所得产物的纯度高、粒度分布窄,应用广泛<sup>[20]</sup>。

HNIW 因其笼状多环结构中具有六个 N—NO<sub>2</sub> 基团<sup>[21]</sup>,与黑索今(RDX)、奥克托今(HMX)相比,能量及密度更高,是目前公认能够投入使用的能量最高的单质炸药<sup>[22]</sup>。纳米铝热剂 Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 反应产生的峰值压力比传统铝热剂高三倍以上,其燃烧速度非常快,甚至可以达到 2500 m·s<sup>-1</sup>,远高于其他纳米铝热剂<sup>[23]</sup>,而且反应生成的铋金属相比于其他重金属微毒、污染小、安全环保。为此,本研究结合两者的优点,采用溶剂-非溶剂法制备了 Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HNIW 复合物,对其形貌和组成进行表征,研究了 Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HNIW 复合物的燃烧特性,并通

过铅板试验来验证其作为起爆药替代物的可行性。

## 2 实验部分

### 2.1 试剂与仪器

纳米铝颗粒(nano Al,球形,平均粒径 100 nm,纯度 99.9%,活性铝含量<sup>[17]</sup>约为 68.2%),皓田纳米科技有限公司;纳米氧化铋(nano Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,80~200 nm,纯度 99.9%),皓田纳米科技有限公司;工业级 HNIW,辽宁庆阳特种化工有限公司;nano HNIW,平均粒径 100 nm,南京理工大学国家特种超细粉体工程中心;乙酸乙酯(分析纯),成都市科隆化学品有限公司;正己烷(分析纯),国药集团化学试剂有限公司。

KQ-500DB 型超声波清洗机,昆山市超声仪器有限公司;85-1 型磁力搅拌器,上海志威电器有限公司;AHX-871 安全型烘箱,南京理工大学机电总厂;D8-ADVANCE 型 X 射线衍射仪,德国 BRUKER 公司,采用 Cu 靶,射线波长为 0.15406 nm,角度范围为 5°~80°;JSM-IT500HR 型扫描电子显微镜,日本电子株式会社(JEOL);PHI Quantera II 型 X 射线光电子能谱仪,日本 Ulvac-Phi 公司;JGY-50 III 型静电感应仪,南京理工大学;Fastcam Mini UX100 型高速摄影仪,日本 Photron 公司。

### 2.2 样品制备

Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 由纳米 Al 粉以及纳米 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合而成,HNIW 用于组装纳米颗粒。纳米铝热剂的性能受氧化剂与还原剂比例的影响较大,Al 粉在反应体系中含量增加,有利于提高反应转换率,但是过多添加 Al 粉会导致铝热剂体系反应性能下降,选用配比如表 1 所示<sup>[17]</sup>。

Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HNIW 体系计算得到配方如表 1 所示。以配方 4# 为例,将 399 mg HNIW 溶于 2 mL 乙酸乙酯(溶剂)中,再分别称取 30.5 mg 纳米 Al 粉和 149.5 mg 纳米 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,将它们一同分散在上述溶有 HNIW 的乙

表 1 Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HNIW 体系配方

Table 1 Formulations of Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HNIW with varied HNIW content

sample	$m(\text{Al}/\text{Bi}_2\text{O}_3)$			$m(\text{HNIW}) / \text{mg}$	seed / mg	volume ratio of the ethyl acetate and hexane
	$\omega(\text{Al}/\text{Bi}_2\text{O}_3) / \%$	$m(\text{Al}) / \text{mg}$	$m(\text{Bi}_2\text{O}_3) / \text{mg}$			
1	0	0.0	0.0	570	30	1:6
2	10	10.2	49.8	513	27	1:6
3	20	20.3	99.7	456	24	1:6
4	30	30.5	149.5	399	21	1:6
5	40	40.7	199.3	342	18	1:6
6	50	50.8	249.2	285	15	1:6

Note: 1)  $\omega$  is mass percentage.

酸乙酯(溶剂)中,在500 W、40 kHz条件下,超声震荡混合1 h,使团聚的纳米颗粒充分分散,形成悬浮液。将此悬浮液移至磁力搅拌器继续搅拌2 h,加入21 mg平均粒径为100 nm的HNIW作为晶种,在快速搅拌下,向上述悬浮液中倒入12 mL正己烷(非溶剂),过滤并将所得复合物置于烘箱中,50 °C恒温干燥48 h,制得Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HNIW(SN),流程图如图1所示。

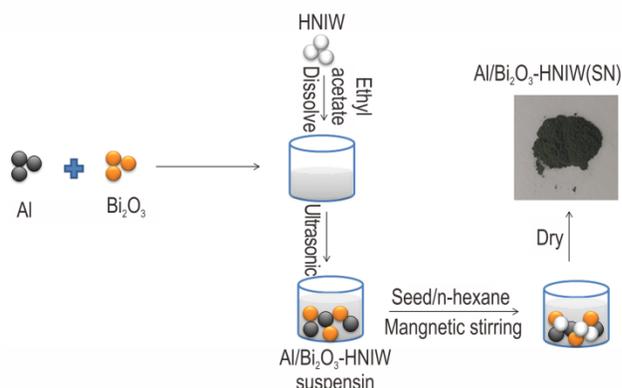


图1 溶剂-非溶剂法制备流程图

Fig.1 Schematic of solvent-nonsolvent formation for preparation of the Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HNIW

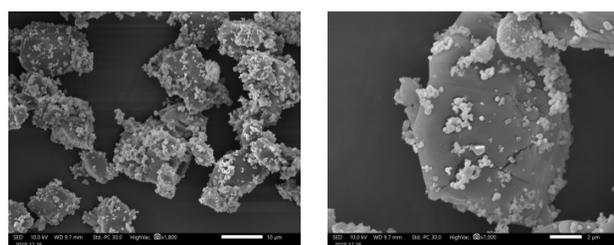
作为对比,本研究采用物理混合法制备Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HNIW复合物:选用100 nm的HNIW 420 mg,另称取30.5 mg纳米Al粉和149.5 mg纳米Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,一起加入到正己烷溶剂中,在500 W、40 kHz条件下,超声震荡混合1 h,移至磁力搅拌器上磁力搅拌2 h后过滤,并将所得复合物置于烘箱中,50 °C恒温干燥48 h,制得Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HNIW(PM)。

### 3 结果与讨论

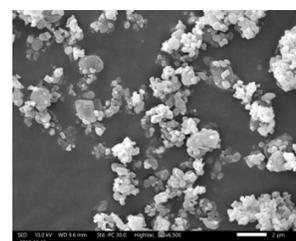
#### 3.1 形貌表征

采用扫描电子显微镜(SEM)表征Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HNIW复合物的微观形貌,结果如图2所示。由图2a可以看出,溶剂-非溶剂法制备的Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HNIW(SN)复合物为微米结构。由图2b可以看出,重结晶后的HNIW形貌较好,与文献[24]的结果一致,颗粒表面光滑,虽存在微小裂纹,但热点起爆理论可知,此处的裂纹缺陷在一定程度上有助于热点的形成。Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>均匀分布在HNIW的表面,增大了Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和HNIW的接触面积。此外,溶剂-非溶剂法在微观上已经实现了Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的纳米级复合,形成了Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>弥散分布在Al粉中的包覆产物,使Al与Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>之间的接触更加紧密、接触面积大,显著减小传质、传热的距离。Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>高速燃烧释

放的热量可作为核层炸药颗粒的点火源,有助于实现DDT。而作为对比的Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HNIW(PM)存在明显的团聚和分散不均的现象,大量HNIW粒子裸露在外,没有Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>包覆的HNIW点火所需时间更长,无法达到快速DDT的要求。从图2c可看出,用纳米级HNIW制备的Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HNIW(PM)粒度偏小,包覆效果不理想,猜测在复合物中想要获得较好的接触面积需要存在不同尺寸的粒子,使小尺寸粒子吸附在大颗粒表面。



a. Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HNIW(SN)(×1800) b. Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HNIW(SN)(×7000)



c. Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HNIW(PM)(×6500)

图2 两种方法制备的Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HNIW样品SEM图

Fig.2 SEM images of Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HNIW prepared by two method

#### 3.2 X射线粉末衍射(XRD)表征

HNIW是一种笼型结构的新型高密度含能材料,常温下有四种晶型( $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\varepsilon$ 和 $\gamma$ ),HNIW的最优使用晶型是 $\varepsilon$ -型。由于在一些制备方法中,存在原料HNIW被溶解的过程,因此,制备的产品与原料相比,晶型有可能发生转变<sup>[25]</sup>,通过溶剂-非溶剂法制备的HNIW是否为 $\varepsilon$ -型是本文首要考虑的问题。

将HNIW原料和配方1<sup>#</sup>进行XRD测试,结果如图3所示。由图3可以看出,经过溶剂-非溶剂法制备的HNIW(SN,也即配方1<sup>#</sup>)的主要衍射峰与原料HNIW(raw)一致,在 $2\theta=12.59^\circ$ 、 $13.82^\circ$ 和 $30.29^\circ$ 处具有较强的衍射峰,与标准PDF#50-2045对比,分别对应于 $\varepsilon$ -HNIW晶体上(1 1 -1)、(2 0 0)、(2 0 -3)三个晶面。从PDF#52-2432中可知 $\beta$ -HNIW在 $7.5^\circ$ 左右有一个峰,而 $\alpha$ -HNIW通常在含有水时才会生成, $\gamma$ -HNIW在温度达到 $(64 \pm 1)^\circ$ 以上才会生成,说明重结晶后的HNIW仍为 $\varepsilon$ 晶型,溶剂-非溶剂法制备复合

物的过程不会改变 HNIW 的晶型。重结晶样品中 12.59° 和 30.29° 两处峰强度与原料相比有所减弱,可能是由于衍射强度随着颗粒尺寸的减小而变弱的原因。

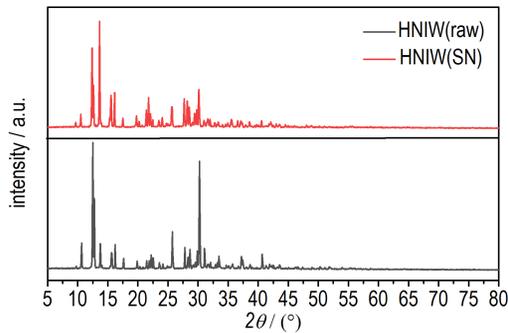


图3 溶剂-非溶剂法制备 HNIW 的 XRD 图

Fig.3 XRD analyses for Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HNIW prepared by SN

通过 XRD 确认复合物的物相结构,结果如图 4 所示。对照 PDF 卡片,图 4a~图 4c 分别对应 Al (PDF#85-1327)、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (PDF#27-0050) 和 HNIW (PDF#50-2045)。由图 4 可以看出,Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HNIW (SN) 与 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的主要衍射峰较为吻合,而图 4d 上 Al 和 HNIW 的衍射峰强度减弱。结合图 2a 的 Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HNIW (SN) 复合物 SEM 微观形貌可以分析得出溶剂-非溶剂法制备的 Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HNIW 实现了 Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的纳米级复合,并且包覆在 HNIW 的表面,因此,图 4 上显示的 Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HNIW (SN) 衍射峰与 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 较为一致,这点也很好的印证了本文所研究复合物的结构特点。

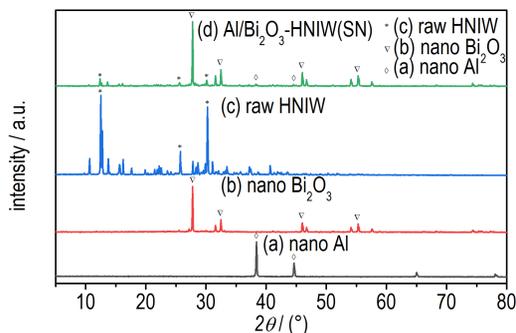


图4 Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HNIW (SN) 各组分及其复合物的 XRD 谱图

Fig.4 XRD analysis for nano Al, nano Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, raw HNIW and Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HNIW (SN)

### 3.3 X 射线光电子能谱 (XPS) 表征

为确认 Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对 HNIW 的表面包覆,对复合物进行 XPS 测试。结果如图 5 所示。由图 5 可以看出,复合物中存在 C 1s、N 1s、O 1s、Al 2p、Al 2s、Bi 4f<sup>7</sup>、Bi 4f<sup>5</sup> 等特征峰,其中 Bi 4f 的结合能分别位于 157.0 eV 和

162.3 eV 的峰,表明复合物中的铋元素以 Bi<sup>3+</sup> 的形式存在。与图 5 中 HNIW 原料的特征峰比较可以发现,复合物中存在 Al、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 以及 HNIW,但 HNIW 的特征峰有一定程度的减弱,结合图 2 的复合物 SEM 微观形貌可以看出,Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 吸覆在 HNIW 颗粒表面,但并不是完全覆盖,故而表现在 XPS 图上强度减弱,但并不是很明显。图 5 中 Al 2p 和 Al 2s 的特征峰强度较弱,说明 Al 和 Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 均匀的混合并吸附在 HNIW 表面,表现出较小的 Al 特征峰强度。

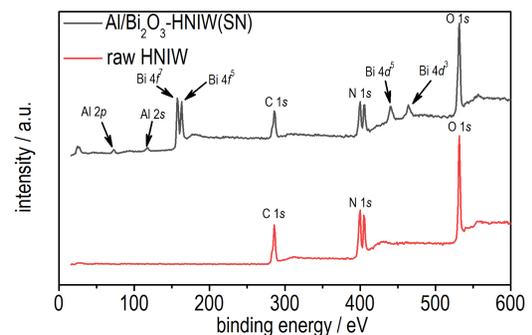


图5 Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HNIW (SN) 复合物 XPS 图

Fig.5 XPS analysis for Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HNIW (SN)

### 3.4 敞开环境燃烧实验

复合物的燃烧性能与组成成分、颗粒粒度和装药密度等都有关联。在敞开环境下,燃烧产物可以不受限制的充分膨胀和扩散,不同制备方法制备的复合物表现出的燃烧性能并不相同。为了研究复合物的燃烧性能以及火焰变化情况,开展了复合物在敞开环境下的燃烧实验。每次称取 20 mg 复合物进行试验,高速摄影 (10000 fps) 记录复合物燃烧全过程,从而分析其燃烧特性。

以复合物被点燃作为起始时刻 (0 ms),对比分析不同方法制备的复合物的燃烧性能,燃烧过程如图 6 所示。两种复合物均能够被成功点燃并进行燃烧,燃烧持续时间在毫秒量级,燃烧火焰迅速向四周膨胀扩散,表现为整体反应及局部反应产物的飞散膨胀过程,膨胀的动力是燃烧区的高温与周围环境形成较大温度差,此外,复合物在高温反应区产生大量气态产物,形成局部高压,火焰迅速膨胀。Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HNIW (SN) (图 6a) 的燃烧反应比 Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HNIW (PM) (图 6b) 的燃烧剧烈,火焰面积以及火焰高度明显高于 Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HNIW (PM),且燃烧反应时间大约为 Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HNIW (PM) 的三倍,可以看到 Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HNIW (SN) 燃烧产生的气态产物形成了类似于蘑菇云的形状,而作为对比的 Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HNIW (PM) 刚开始阶段火

焰扩散速度比 Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HNIW(SN)快, 猜测为物理混合不匀所致, 局部 Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量过高, 快速反应产生的气态产物使火焰快速膨胀, 过程中产生大量飞溅的火星, 且火焰分散, 造成部分未完全燃烧的药剂飞溅, 猜

测为 Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HNIW(PM)燃烧时间较短的原因之一。因此, HNIW 作为 Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HNIW(SN)复合物中气体产物的主要提供者, 能够有效组装纳米反应颗粒, 提高组分的接触紧密性以及减小传热传质距离。

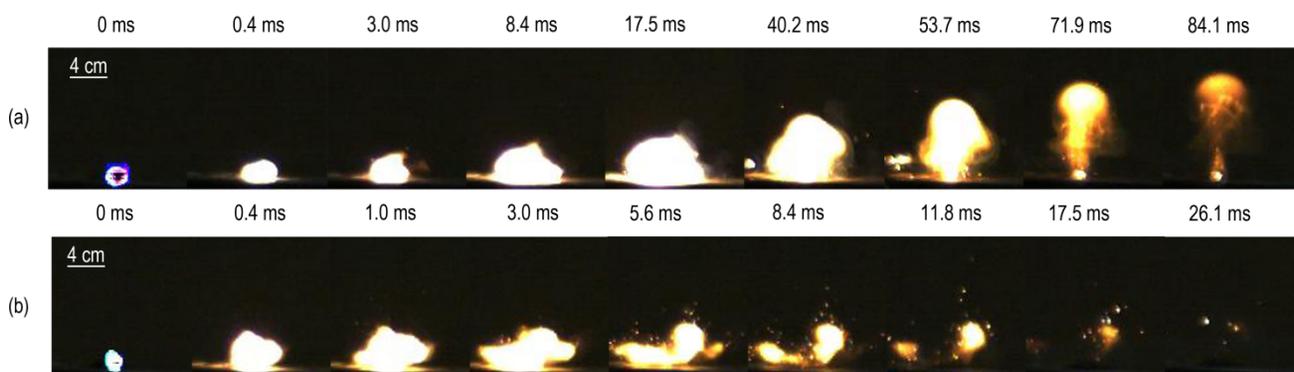


图6 两种方法制备的 Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HNIW 复合物敞开环境燃烧性能比较 (a) Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HNIW(SN) and (b) Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HNIW(PM)

Fig.6 Comparison of combustion performance of hybrid composites prepared by two methods in open environment:

(a) Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HNIW(SN) and (b) Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HNIW(PM)

### 3.5 定容燃烧实验

将所制备的 Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HNIW(SN)复合物 100 mg 装填于 25 mL 密闭爆发器中, 采用镍铬加热丝 (直径 200 μm) 来对其进行点火, 通过压电传感器 (ZQ-Y 型) 对复合物在密闭爆发器中的定容燃烧信号进行测试, 值得注意的是在固定各个部件时要用生胶带进行密封, 以防止气体泄漏产生误差。传感器的压力输出信号经示波器 (MDO 3054, Tektronix) 转换得到其燃烧压力-时间曲线。

随着反应的传播, 密闭爆发器中的压力迅速增加, 当达到最大压力后, 随着时间慢慢降低。在本研究中, 升压时间定义为点火开始到最大压力所经过的时间, 升压时间越短, 越有利于 DDT 的形成。压力上升过程中, 对曲线上升段进行线性拟合, 所获得的直线的斜率定义为增压速率 ( $\Delta p/\Delta t$ ), 增压速率越快, 表明复合物的反应速率越快。峰值压力 ( $p_{max}$ ) 定义为燃烧过程中产生的最大压力, 峰值压力越大, 表明复合物的做功能力越强。不同配比的 Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HNIW(SN)复合物体系的增压特性如图 7 所示, 具体数据见表 2。图 7 表明, Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HNIW(SN)复合物具有很好的产气能力和能量释放速率, 随着 HNIW 含量的减小, 复合物的峰值压力和升压时间呈递减趋势, 同时复合物的增压速率快速增加, 当 HNIW 含量为 70% 的时候, 峰值压力略低于纯 HNIW, 而增压速率达到最大值, 相应的升压时间仅为 1.4 ms。这主要是 Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的燃烧速度非常快, 且反应释放大量热量, 高温使金属铋汽化,

Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量的增加带来复合物增压速率和峰值压力的增加; 而相应的复合物中作为产气主体的 HNIW 的含量减小, 引起峰值压力的减小, 在 HNIW 含量达到 70% 时获得最大增压速率, 同时保持峰值压力变化不大。从空间分布的角度分析, Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量的进一步增加, 会导致 HNIW 颗粒间的缝隙减小, 不利于能量的传递, 导致燃烧性能减低。最终, 本研究选取实验的 Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HNIW 复合物为表 1 所对应的配方 4<sup>#</sup>, 即 30% Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 70% HNIW。

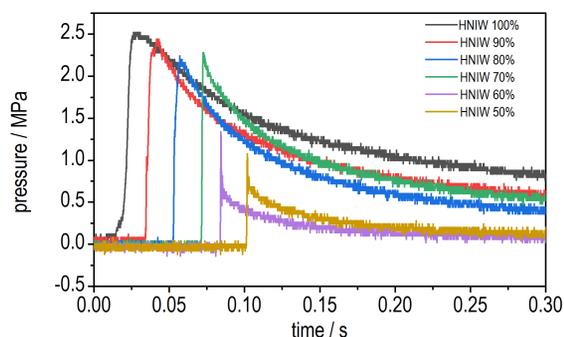


图7 不同配比复合物密闭爆发器增压特性曲线

Fig.7  $p-t$  curves of different ratio in a confined bomb

为了研究两种方法制备的复合物在定容环境下的燃烧性能, 分别采用物理混合法和溶剂-非溶剂法按照配方 4<sup>#</sup>制备 Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HNIW 复合物, 各取 100 mg 药剂装入到密闭爆发器中, 结果如图 8 所示。

对于物理混合法制备的 Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HNIW(PM)复合物, 通电后, 压力开始上升, 升压 3.2 ms 后, 密闭爆发器中达到峰值压力 2.18 MPa, 增压速率为 1.039 GPa·s<sup>-1</sup>; 用

表2 不同配比复合物定容燃烧性能

Table 2 Measurement of pressure-time and reaction time for hybrid nanocomposites

sample	composition		pressure-time measurements		pressurization time
	$\omega(\text{Al}_2\text{Bi}_3)$ / %	$\omega(\text{HNIW})$ / %	$p_{\max}$ / MPa	$\Delta p/\Delta t$ / GPa·s <sup>-1</sup>	$t$ / ms
1	0	100	2.52	0.548	12.2
2	10	90	2.44	0.701	7.7
3	20	80	2.24	1.843	5.3
4	30	70	2.28	2.914	1.4
5	40	60	1.36	2.743	0.9
6	50	50	1.12	2.480	0.8

溶剂-非溶剂法制备的 Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HNIW(SN) 复合物, 通电后, 升压时间为 1.4 ms, 峰值压力达到 2.28 MPa, 增压速率为 2.914 GPa·s<sup>-1</sup>。表 3 中列出了上述两种复合物的定容燃烧性能, 从表 3 中可以看出, 相较于 Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HNIW(PM), Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HNIW(SN) 的升压时

表3 不同制备方法复合物定容燃烧性能

Table 3 Combustion performance of nanocomposites with different preparation methods

sample	composition		pressure-time measurements		pressurization time
	$\omega(\text{Al}_2\text{Bi}_3)$ / %	$\omega(\text{HNIW})$ / %	$p_{\max}$ / MPa	$\Delta p/\Delta t$ / GPa·s <sup>-1</sup>	$t$ / ms
Al/Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -HNIW(SN)	30	70	2.28	2.914	1.4
Al/Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -HNIW(PM)	30	70	2.18	1.039	3.2

### 3.6 静电感度

参照 GJB 5891.27-2006 火工品药剂试验方法: 静电火花感度试验标准测试 Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HNIW(SN) 的 50% 发火电压(能量,  $E_{50}$ ), 实验时每发试验被测药剂 20 mg, 电容大小为 500 pF, 电极间隙为 0.12 mm, 并与文献[8, 25]中 LA、LS、PETN、Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的静电感度进行比较, 结果同时绘于图 9 中。

图 9 可以看出, HNIW 的加入使得 Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HNIW

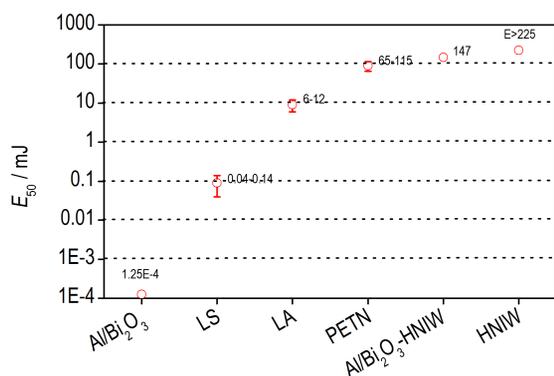


图9 不同含能材料的静电感度

Fig.9 The electrostatic sensitivity of some energetic materials

间从 3.2 ms 缩短到 1.4 ms, 同时增压速率提高了 164%, 通过溶剂-非溶剂法制备的 Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HNIW(SN) 复合物表现出更优越的性能, 一方面是因为溶剂-非溶剂法有助于增加了药剂之间的接触面积, 使反应更加彻底, 另一方面, Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HNIW(SN) 反应速率更快, 更容易实现 DDT。

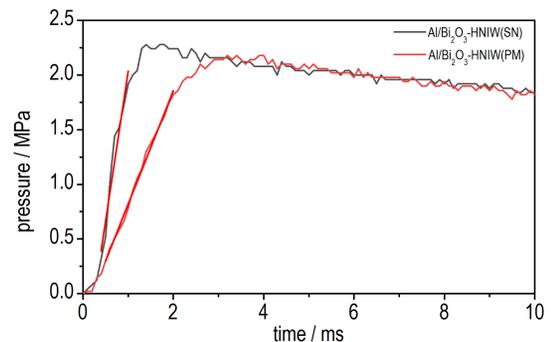


图8 两种方法制备的复合物密闭爆发器增压特性曲线

Fig.8  $p$ - $t$  curves of two preparation methods in a confined bomb

(SN) 的静电感度大幅降低, Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的静电感度为  $1.25 \times 10^{-4}$  mJ, 而加入 HNIW 后, 发火能量大幅增加至 147 mJ, 这是因为 HNIW 本身发火能量较高, 经测量超过 225 mJ, 即在 30 kV 的电压下不发火(JGY-50 III 的最大发火电压)。可见, 采用溶剂-非溶剂法制备的复合物有利于降低静电感度, 总体静电感度比 LS 及 LA 低, 甚至低于 PETN, 静电安全度高, 使其更方便运输、存储及进一步加工。

### 3.7 铅板试验

铅板试验是一个用来评估起爆药起爆能力的简单有效的方法, 测试装置示意图如图 10a 所示。参照 GJB 5309.18-2004 火工品试验方法: 铅板试验标准对两种方法制备的 Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HNIW 复合物的起爆能力进行测定。实验采用内径为 6 mm 的雷管壳, 装药结构<sup>[26-28]</sup>: 底部压入 450 mg RDX, 装药压力为 40 MPa; 中间压入 260 mg PETN 作为过渡药, 装药压力为 10 MPa; 顶部压入 77 mg Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HNIW 复合物, 最上部压上火帽, 压力为 10 MPa, 试验结果如图 10 所示。

由图 10b 可以看出, 77 mg Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HNIW (SN) 能够可靠起爆 RDX, 复合物中的 Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 受外界能量刺激, 快速反应放出热量, 并迅速引燃 HNIW, 产生大量高温高压的气体, 起爆 RDX, 实现 DDT, 并且在铅板上炸出的孔径均大于 11 mm。图 10c 收集的残骸中可以

看到, 底部仍残留有未被起爆的 RDX, 这说明采用物理混合制备的 Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HNIW (PM) 不能引爆 RDX。同时, 从图 8 中  $p-t$  曲线结果来看, Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HNIW (SN) 的增压速率大幅提高, 更有利于形成高温高压环境, 便于炸药中热点的形成, 达到快速起爆 RDX 的目的。

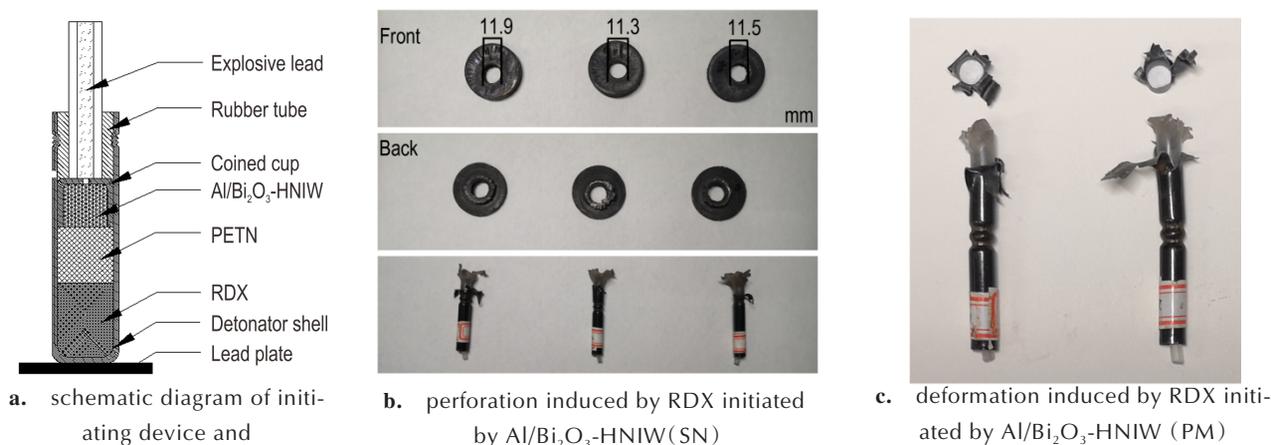


图 10 铅板穿孔试验

Fig.10 Pictures of 5 mm thick lead plates test

## 4 结论

(1) 采用溶剂-非溶剂法制备了 Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HNIW (SN) 复合物, Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HNIW (SN) 各组分之间混合均匀, Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 分布在 HNIW 表面, 增加了氧化剂和还原剂的接触面积, 使得燃烧过程更加充分。在定容燃烧实验中, Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HNIW (SN) 的增压速率随着 Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量的增加先增加后减少, 最大值出现在 Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与 HNIW 的质量比为 3:7 时, 此时增压速率为 2.914 GPa·s<sup>-1</sup>。

(2) Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HNIW (SN) 复合物具有高能量密度、高产气量以及优异的起爆能力, 仅 77 mg 复合物可成功起爆 RDX, 穿透 5 mm 厚铅板。此外, 相较于其他起爆药, Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HNIW (SN) 具有更好的静电感度, 甚至优于猛炸药 PETN; 且制备过程安全(溶剂有助于避免起爆药制备过程意外爆炸)、简单, 可通过改变各组分含量调节反应性能, 作为潜在的绿色起爆药替代物能够满足起爆药实际工程应用要求。

### 参考文献:

- [1] Huynh M H, Coburn MD, Meyer T J, et al. Green primary explosives: 5-nitrotetrazolato-N2-ferrate hierarchies[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2006, 103(27):10322-10327.
- [2] Klapötke T M, Stierstorfer J, Weber B. New energetic materi-

- als: synthesis and characterization of copper 5-nitriminotetrazolates[J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2009, 362(7):2311-2320.
- [3] Huynh M H V. Lead-free primary explosives. United States Patent: US 0091029 A1[P]. 2008.
- [4] Fischer N, Klapötke T M, Stierstorfer J. Calcium 5-nitriminotetrazolate-a green replacement for lead azide in priming charges[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2011, 29(1):61-74.
- [5] Fronabarger J W, Williams M D, Sanborn W B, et al. Characterization and output testing of the novel primary explosive, bis(furoxano) nitrophenol, potassium salt[J]. *Rozhledy*, 2006, 51(6):258-64.
- [6] Rossi C, Zhang K, Esteve D, et al. Nanoenergetic Materials for MEMS: A Review[J]. *IEEE/ASME Journal of Microelectromechanical Systems*, 2007, 16(4):919-931.
- [7] Fischer S H, Grubelich M C. Theoretical energy release of thermites, intermetallics, and combustible metals[R]. *Office of Scientific & Technical Information Technical Reports*, 1998.
- [8] Lafontaine E, Comet M. Nanothermites[M]. John Wiley & Sons, 2016.
- [9] Menon L, Patibandla S, Ram K B, et al. Ignition studies of Al/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> energetic nanocomposites[R]. *Applied Physics Letters*, 2004, 84(23):4735-4737.
- [10] Zhang K, Rossi C, Petrantonio M, et al. A nano initiator realized by integrating Al/CuO-based nanoenergetic materials with a Au/Pt/Cr microheater[J]. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 2008, 17(4):832-836.
- [11] Shen J, Qiao Z, Zhang K, et al. Effects of nano-Ag on the combustion process of Al-CuO metastable intermolecular composite[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2014, 62(2):732-737.
- [12] Plantier K B, Pantoya M L, Gash A E. Combustion wave

- speeds of nanocomposite Al/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: the effects of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particle synthesis technique[J]. *Combustion & Flame*, 2005, 140(4):299-309.
- [13] Levitas V I, Asay B W, Son S F, et al. Mechanochemical mechanism for fast reaction of metastable intermolecular composites based on dispersion of liquid metal[J]. *Journal of Applied Physics*, 2007, 101(8): 83524-0.
- [14] Malchi J Y, Yetter R A, Foley T J, et al. Dependence of flame propagation on pressure and pressurizing gas for an Al/CuO nanoscale thermite[J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2009, 32(2):1895-1903.
- [15] Comet M, Martin, Cédric, Klaumünzer, Martin, et al. Energetic nanocomposites for detonation initiation in high explosives without primary explosives[J]. *Applied Physics Letters*, 2015, 107(24):243108.
- [16] Qiao Z, Shen J, 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.
- [17] Dai J, Xu J, Wang F, et al. Facile formation of nitrocellulose-coated Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanothermites with excellent energy output and improved electrostatic discharge safety[J]. *Materials & Design*, 2018, 143: 93-103.
- [18] 易镇鑫, 曹亚清, 张琳, 等. 新型碳基导电药无桥火工品研究[J]. *兵工学报*, 2019(8):1596-1602.  
YI Zhen-xin, CAO Ya-qing, ZHANG Li, et al. Novel bridgeless igniter based on carbon fiber composites[J]. *Acta Armamentarii*, 2019(8):1596-1602.
- [19] Zhenxin Yi, Yaqing Cao, Jianwen Yuan, et al. Functionalized carbon fibers assembly with Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: A new strategy for high-reliability ignition[J]. *Chemical Engineering Journal*, 389.
- [20] 曾贵玉, 谯志强, 曾曦. 溶剂/非溶剂结晶技术制备纳米含能材料综述[J]. *兵器装备工程学报*, 2018, 39(12):148-152.  
ZENG Gui-yu, QIAO Zhi-qiang, ZENG Xi, Review on preparation of nanoenergetic materials through solvent-nonsolvent crystallization technique[J]. *Journal of Ordnance Equipment Engineering*, 2018, 39(12): 148-152.
- [21] Mueller D. New gun propellant with CL-20[J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2015, 24(3): 176-181.
- [22] Yang Z, Ding L, Wu P, et al. Fabrication of RDX, HMX and CL-20 based microcapsules via in situ polymerization of melamine-formaldehyde resins with reduced sensitivity[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 268: 60-66.
- [23] Wang L, Luss D, Martirosyan K S. The behavior of nanothermite reaction based on Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al[J]. *Journal of Applied Physics*, 2011, 110(7): 074311-074311-7.
- [24] 黄阳飞, 焦清介, 郭学永, 等. 溶剂-反溶剂交替法制备大颗粒圆滑ε-CL-20[J]. *含能材料*, 2017, 25(3): 221-225.  
HUANG Yang-fei, JIAO Qing-jie, GUO Xue-yong, et al. Production of the large smooth ε-CL-20 particle by an alternative method of solvent and anti-solvent[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2017, 25(3):221-225.
- [25] 欧阳刚, 郭效德, 席海军, 等. 亚微米六硝基六氮杂异伍兹烷的制备及其性能研究[J]. *兵工学报*, 2015, 36(1):64-69.  
OUYANG Gang, GUO Xiao-de, XI Hai-jun, et al. Preparation and characterization of submicron hexanitrohexaazaisowurtzitane[J]. *Acta Armamentarii*, 2015, 36(1):64-69.
- [26] 昂秦. 一种钝感铝热剂的组装/性能和应用研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2018.  
ANG Qin, Assembly synthesis/performance and applications of an insensitive thermite[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2018.
- [27] Zhenxin Y, Qin A, Ningrui L, et al. Sulfate-based nanothermite: a "green" substitute of primary explosive containing lead[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(7): 8584-8590.
- [28] Wan Z, Cruz A T M, Li Y, et al. Facile production of NaIO<sub>4</sub>-encapsulated nano Al microsphere as green primary explosive and its thermodynamic research[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019: 778-787.

## Preparation and Properties of Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HNIW Hybrid Composites

WANG Zhi-qiang, HUANG Yin-sheng, LI Rui, MAO Li

(Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

**Abstract:** In order to explore the possibility of substituting nanothermite-explosive hybrid composites for primary explosive, nano-Al, nano-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, raw HNIW and nano-HNIW were used to prepare Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HNIW by two methods: solvent-nonsolvent method (SN) and physical mixing method (PM). The properties of Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HNIW were characterized and tested by scanning electron microscope (SEM), X-ray diffractometer (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), closed bomb test and lead plate test. Results show that Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is uniformly coated on the surface of HNIW by SN. The optimal mass ratio of Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to HNIW for Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HNIW (SN) is 3:7, with a high pressurization rate of 2.914 GPa·s<sup>-1</sup>, which is triple of Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HNIW (PM), and the pressurization time is shorter. The electrostatic sensitivity of Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HNIW (SN) is significantly lower than lead styphnate and lead azide, and even PETN. Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HNIW (SN) can detonate RDX using PETN as intermediate charge. Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HNIW (SN) is expected to be used as a substitute for primary explosive for its excellent safety and initiation performance.

**Key words:** hybrid composites; solvent-nonsolvent method; Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HNIW energetic materials; electrostatic discharge safety; primary explosive

**CLC number:** TJ55; O381

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2020105

(责编:姜梅)