

文章编号:1006-9941(2023)01-0048-13

纳米铝颗粒在不同炸药环境中氧化燃烧的分子动力学模拟

钟凯,张朝阳

(中国工程物理研究院化工材料研究所,四川绵阳621999)

摘要: 为探索炸药环境对纳米铝颗粒(ANP)氧化燃烧的影响,采用分子动力学模拟方法,研究了程序升温加热、恒温加热及绝热加热下ANP在硝化甘油(NG)、黑索今(RDX)和三氨基三硝基苯(TATB)环境中的氧化燃烧机理。结果表明,NG、RDX和TATB对ANP的氧化性依次减弱,对燃烧的微观机制产生了不同的影响。在氧化形貌上,随着炸药环境氧化性的减弱,ANP在急速升温下发生崩裂的程度减弱,氧化速度变慢,最终形成的Al团簇中Al原子的主要配位数从NG环境中的7配位下降为TATB环境中的6配位。并且在TATB环境中,ANP上解离的Al原子在环境中形成了原子数约为100的大团簇结构,这也抑制了ANP的氧化进程。在团簇数量上,程序升温加热下不同炸药环境间的差异较小。而在恒温加热和绝热加热下,随着炸药环境氧化性的减弱,ANP崩裂后形成的Al团簇数量减少,并且由于小Al团簇在氧化性弱的环境中不易团聚,此后Al团簇数量会在短时间内持续增加。在化学反应特性上,NG环境中的ANP主要与炸药分解的含氧产物反应,导致形成的Al团簇氧化更加完全。而在RDX和TATB环境中,ANP还能与N₂、CN等不含氧产物发生大量反应,导致形成的Al团簇中包含较多的C、H、N原子,Al团簇的氧化并不完全。

关键词: 纳米铝颗粒;含铝炸药;氧化性;铝团簇;化学反应机理

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2022231

0 引言

金属铝(Aluminum, Al)由于其反应性好,燃烧焓高,价格低廉和来源广泛等优点,早在1900年就被添加到炸药中合成能量密度更高的含铝炸药^[1]。相比于微米铝颗粒,纳米铝颗粒(Aluminum Nanoparticle, ANP)具有更高的活性,更大的比表面积和更多的热释放^[2-3],因此添加ANP的含铝炸药受到了广泛关注。

含铝炸药爆炸时Al能够通过氧化燃烧反应释放能量,来增加炸药的热能释放,从而延长爆炸时间,扩大爆炸范围。Al氧化燃烧的能量释放过程与其环境中的氧化剂类型密切相关。在气相环境中,Al的氧化燃烧受环境气体类型的影响。Mohan等^[4]测试了微米Al颗粒在不同气体氧化环境中的燃烧,结果发现不

同氧化环境中Al颗粒点火所需的阈值能量不同,CO₂与O₂混合气体环境中最低,而H₂O与N₂混合气体环境中最高,此外,在H₂O或CO₂环境中加入O₂都有利于降低Al颗粒的点火阈值能量。Glorian等^[5]通过数值模拟研究了ANP在不同气氛环境,包括O₂、CO₂、CO、H₂O中的燃烧,他们的结果表明ANP在CO₂环境中燃烧后形成的残留物尺寸最大,而在H₂O环境中的最小。Song等^[6]的模拟研究结果发现ANP在不同的气体氧化环境(CO₂、CO、NO₂、NO)中的表面氧化现象、链状产物和形成的内部空穴都存在不同。而在固相的炸药环境中,ANP的氧化燃烧反应同样受炸药类型的影响。Cook等^[7]通过实验测定了三硝基甲苯(2, 4, 6-trinitrotoluene, TNT)+Al炸药、黑索今(1, 3, 5-trinitro-1, 3, 5-triazine, RDX)+TNT+Al炸药、B炸药+Al炸药和硝酸铵(Ammonium Nitrate, AN)+Al炸药的爆炸速度-直径和爆炸速度-密度关系曲线,结果表明,Al在TNT+Al炸药和RDX+TNT+Al炸药中的反应速度很快,而在AN+Al炸药中的反应速度则更慢。显然,相比于气相环境,炸药作为一种固相氧化剂具有更高的爆炸压力和密度,其分解中间产物也具有较高

收稿日期:2022-09-13;修回日期:2022-11-25

网络出版日期:2022-12-07

基金项目:国家自然科学基金资助(11802278)

作者简介:钟凯(1993-),男,博士研究生,主要从事计算含能材料研究。e-mail:1044886167@qq.com

通信联系人:张朝阳(1971-),男,研究员,主要从事计算含能材料研究。e-mail:chaoyangzhang@caep.cn

引用本文:钟凯,张朝阳. 纳米铝颗粒在不同炸药环境中氧化燃烧的分子动力学模拟[J]. 含能材料,2023,31(1):48-60.

ZHONG Kai, ZHANG Chao-yang. Oxidation and Combustion of Aluminum Nanoparticles in Different Explosive Environments by Molecular Dynamics Simulation [J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2023, 31(1):48-60.

的反应活性,这样的氧化环境对ANP氧化燃烧的影响尚不明晰。并且,由于ANP氧化燃烧过程中的形貌演化、团簇演化以及化学反应等过程发生的时间和空间尺度极小,导致这些微观演化过程难以通过实验捕捉。因此,我们对炸药类型影响ANP氧化燃烧的机制仍然缺乏全面深入的认知。

分子动力学(Molecular Dynamics, MD)模拟能够弥补实验技术的缺陷,突破实验观测时空分辨率的限制,在实验难以达到的近理想条件下模拟材料的微观结构及其演化,获得原子与电子尺度的信息。目前,MD模拟方法已经成功应用于一系列ANP的氧化燃烧机制研究中^[8-9]。

为了探索炸药类型对ANP燃烧的影响,我们采用MD模拟ANP在不同炸药晶体环境中的高温燃烧。研究选择的3种炸药分别是硝化甘油(Nitroglycerin, NG)、RDX和三氨基三硝基苯(1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene, TATB),这些炸药和ANP组成的含铝炸药已经被广泛应用于固体推进剂、水下炸药和温压炸药中^[10]。同时,这些炸药具有不同的氧平衡,可代表具有不同氧化性能的炸药环境。研究探究了程序升温加热、恒温加热及绝热加热下ANP在以上3种炸药环境中的氧化形貌、Al团簇数量和化学反应特性的差异,对含铝炸药中的ANP演化机制提供了更加深入的理解。

1 模拟与模拟参数

1.1 模型

研究建立了3种含铝炸药模型,分别命名为

Al@Al₂O₃-NG、Al@Al₂O₃-RDX和Al@Al₂O₃-TATB,如图1所示。这3种含铝炸药模型内部都含有相同的ANP。ANP模型为核壳结构的Al@Al₂O₃纳米颗粒,半径为2.5 nm,其中Al核半径2.1 nm,Al₂O₃壳厚度为0.4 nm。3种炸药含铝炸药模型的区别在于ANP周围的炸药晶体环境不同。Al@Al₂O₃-NG模型中炸药组成为NG,该炸药的氧平衡为3.5%,模型大小为8.0 nm×8.2 nm×8.8 nm的NG晶体超胞,共包含2262个NG分子。Al@Al₂O₃-RDX模型中炸药组成为RDX,该炸药的氧平衡为-21.6%,模型大小为7.9 nm×8.1 nm×7.5 nm的RDX晶体超胞,共包含1823个RDX分子。Al@Al₂O₃-TATB模型中炸药组成为TATB,该炸药的氧平衡为-55.8%,模型大小为9.0 nm×7.8 nm×6.9 nm的TATB晶体超胞,共包含1708个TATB分子。此外,这3种含铝炸药模型中铝的质量含量都在20%~24%范围内,与实际应用的含铝炸药组成相符^[11]。

值得注意的是,实际使用的Al@Al₂O₃纳米颗粒的氧化壳厚度约为2~4 nm,整体尺寸大于40 nm^[12],但这种尺寸的模型超出了目前的计算能力,因此,研究建立了尺寸更小的Al@Al₂O₃纳米颗粒模型。这种处理方法是可接受的,因为这些模型可以在很大程度上代表实际ANP的基本结构。目前这种ANP模型已经成功揭示了含铝炸药中ANP的崩裂、燃烧等机制^[13]。

1.2 模拟参数

通过MD方法对建立的模型进行了3种加热模拟,分别是300~3000 K的程序升温加热、3000 K的恒

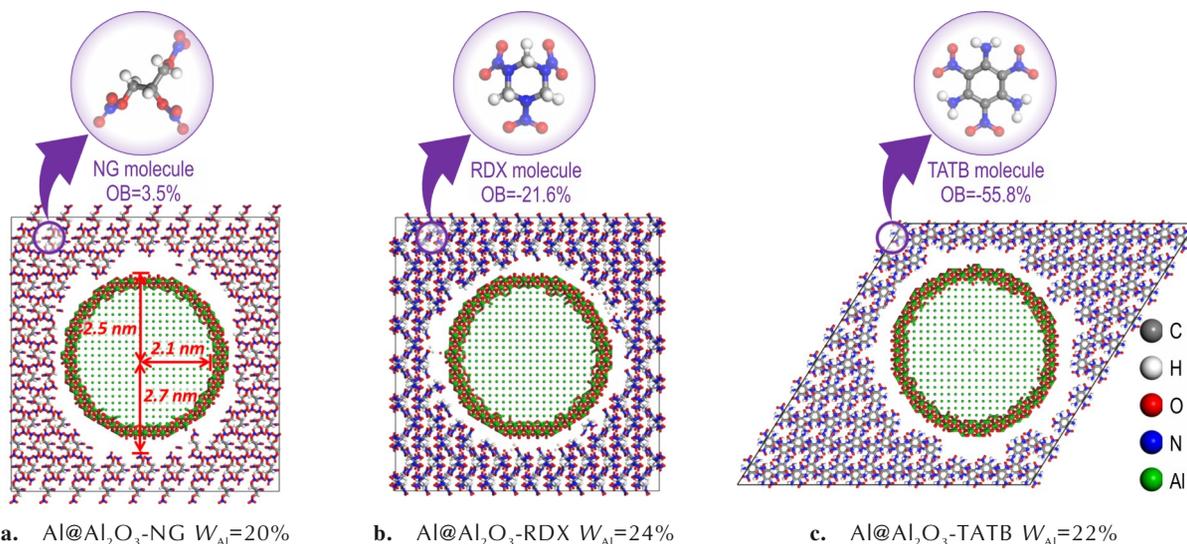


图1 3种含铝炸药模型的截面图(OB为炸药的氧平衡值,WAi为模型中的铝含量)

Fig.1 Sections of three kinds of aluminized explosive models(OB is the oxygen balance of explosive, WAi is the aluminum content)

温加热和 3000 K 预热的绝热加热。在进行加热模拟之前,研究采用 NPT 系综在常温常压下对模型进行了 5 ps 的弛豫。在 300~3000 K 的程序升温加热模拟中,采用 NVT 系综将模型在 100 ps 内从 300 K 加热到 3000 K,升温速率为 $27 \text{ K}\cdot\text{ps}^{-1}$ 。在 3000 K 的恒温加热模拟中,采用 NVT 系综对模型进行了 100 ps 的 3000 K 恒温加热。而在 3000 K 预热的绝热加热模拟中,首先对模型进行 3 ps 的 3000 K 预热,之后采用 NVE 系综对模型进行了 17 ps 的绝热加热。以上模拟均采用 Nosé-Hoover 热浴。

研究的 MD 模拟采用的力场为 ReaxFF 力场,其力场参数是 Wang 等^[14]基于 C/H/O/N 原子与 Al 原子之间优化的相互作用提出的,已被成功应用于一系列 Al

与炸药分子(如 RDX、TATB)的反应过程模拟研究中^[9,13]。为了进一步验证该力场对本研究工作的有效性,通过该力场分析了 NG、RDX、TATB 晶体在程序升温加热下的初始分解反应路径,如图 2 所示,并将其与实验研究结果进行了比较。从图 2 中可以看出,NG 晶体的初始分解反应路径为 O—NO₂ 键均裂反应,产生 NO₂ 和 C₃H₅N₂O₇,这与 Waring 和 Krastins 的热分解实验^[15]结果一致。RDX 晶体的初始分解反应路径为 N—NO₂ 键均裂反应,产生 NO₂ 和 C₃H₆N₅O₄,与许多热分解实验^[16]结果一致。而 TATB 晶体的初始分解反应路径为环闭合反应,产生 H₂O 和 C₆H₄N₆O₅,该结果也与 Glascoe 等^[17]在加压条件下发现 TATB 在分解初期产生 H₂O 的实验结果吻合。

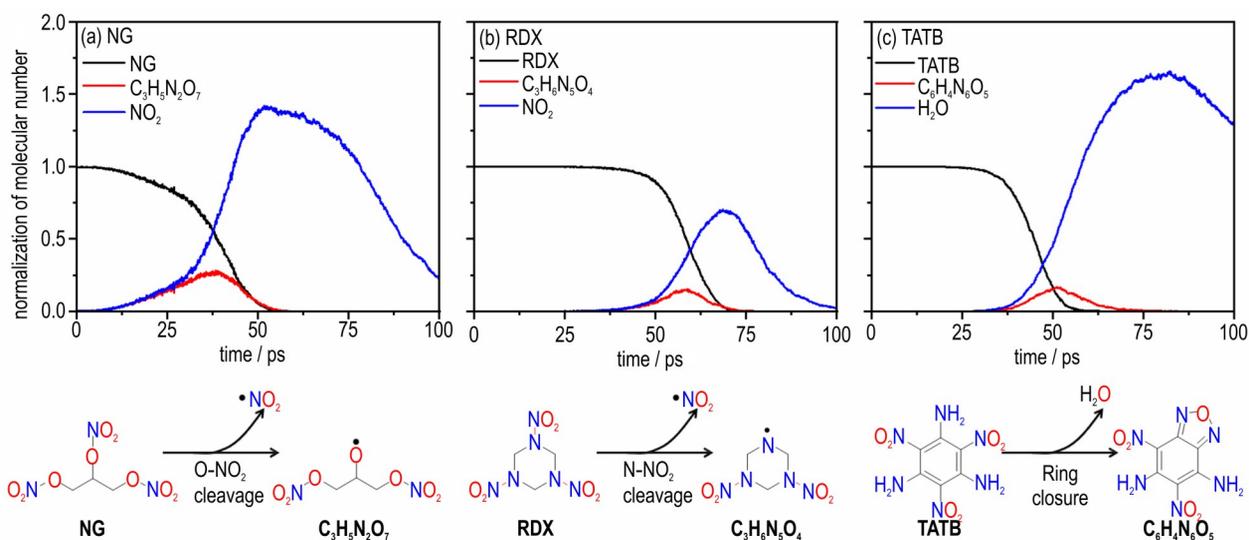


图 2 NG(a)、RDX(b)、TATB(c)晶体在程序升温加热下的初始分解反应路径

Fig.2 Initial decomposition reaction paths of NG (a), RDX (b), and TATB (c) crystals at programmed heating

所有的模拟过程都通过 LAMMPS 程序^[18]实现,动力学过程的可视化通过 OVITO 软件^[19]实现。在整个模拟过程中,对所有模型均采用周期性边界条件,时间步长设置为 0.1 fs,所有热力学信息和动力学轨迹信息每 0.1 ps 输出一次。

2 结果与讨论

2.1 ANP 的氧化形貌

2.1.1 ANP 的初始形貌

本研究建立的 3 种模型都首先进行了 5 ps 的常温常压弛豫,因此我们首先对 ANP 弛豫后的初始形貌结构进行讨论。由于我们建立的 ANP 模型中氧化铝壳是不完整并充满缺陷的,因此在常温常压下 ANP 表面

暴露的 Al 原子能够与环境中的炸药分子发生无能的氧化反应^[20],吸附炸药分子片段,如图 3 所示。从图 3 中可以看出,在 NG 环境中 ANP 表面吸附的分子片段主要是 NG 分子脱去硝酸酯基团后的骨架结构以及一些解离的 N 原子。而在 RDX 与 TATB 环境中,ANP 表面吸附了较多的完整 RDX 与 TATB 分子,形成了更加复杂的表面形貌。

研究还统计了不同炸药环境中初始 ANP 上 Al 原子的成键情况,如图 4 所示。在 3 种炸药环境中,初始 ANP 上 Al 的成键均以 Al—O 键和 Al—Al 键为主,其中 NG 环境中形成的 Al—O 键比其余两种炸药环境中的更多,剩下的 Al—Al 键则最少,而 TATB 环境中形成的 Al—O 键比其余 2 种炸药环境中的更少,但剩下的 Al—Al 键更多,表明 NG 环境下初始 ANP 的氧化程度

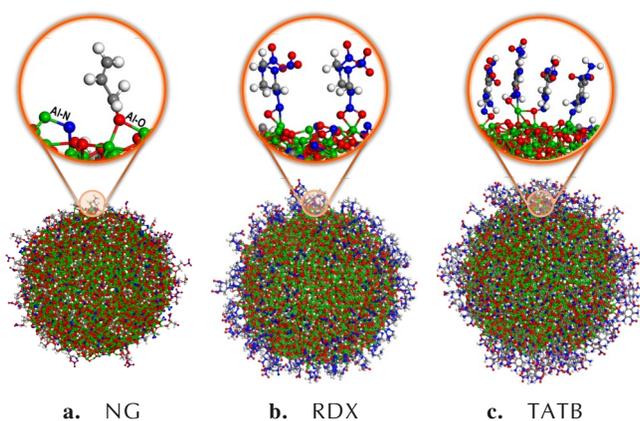


图3 5 ps常温常压弛豫后不同炸药环境中初始ANP的形貌
Fig.3 Morphology of initial ANP in different explosive environments after 5 ps relaxation at normal temperature and pressure

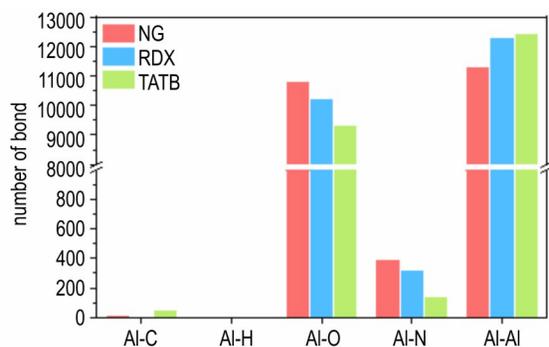


图4 不同炸药环境中初始ANP上Al的成键类型及数量
Fig.4 Bonding types and numbers of Al on initial ANP in different explosive environments

最深, TATB环境下初始ANP的氧化程度最浅。此外, 初始ANP中还存在少量由于吸附炸药分子碎片而形成的Al—N键, 这从图3的表面形貌中也可以看出。而在所有的炸药环境中, 几乎都没有Al—C键和Al—H键的形成。这与Zhao等^[21]提出的Al表面对RDX、TATB分子的吸附机制是一致的, 他们认为吸附主要通过表面的Al原子和炸药分子硝基或硝胺基团上的O原子和N原子之间形成Al—O键和Al—N键发生。

2.1.2 程序升温加热

在程序升温加热过程中, 不同炸药环境中ANP的表面呈现出不同的形貌演化, 如图5a~5c所示。从图5a~5c中可以看出, 随着温度的升高, ANP表面O原子的数量越来越多, 表明ANP表面的氧化程度逐渐加深。同时, 一小部分Al原子从ANP解离, 与周围环境中的炸药分子及其分解产物结合形成环境中的Al团簇。这些环境中的Al团簇在不同炸药环境中具有显著差异, 这可以从50 ps时不同炸药环境中Al团簇

的图像(图5d)看出。在NG环境中, Al原子与NG分解出的小分子片段结合, 形成的Al团簇较小; 在RDX环境中, 与Al原子结合的RDX分子片段更大, 因此形成的Al团簇也更大; 而在TATB环境中, TATB分子分解速度更慢, Al原子能够与环境中完整的TATB分子结合, 形成的Al团簇原子数高达100, 其尺寸在3种炸药环境中最大, 这也抑制了环境中的氧化物向中心的扩散, 从而阻碍了中心ANP的氧化进程。

为了阐明ANP的氧化过程, 我们对ANP氧化壳进行了切片研究, 切片厚度为1.2 nm, 展示的截面形貌如图6所示。在程序升温加热下, ANP主要通过扩散氧化机制^[22-23]发生氧化, ANP中O原子逐渐向内扩散, 使得氧化层逐渐增厚, 最终Al核中心也被氧化, 形成氧化铝团簇。从20 ps时氧化壳的截面形貌可以看出, 不同炸药环境中氧化壳的生长速率并不相同, NG环境中的ANP氧化壳增长最快, 而TATB环境中的ANP氧化壳增长最慢, 这与图5中显示的TATB环境中的Al团簇阻碍ANP的氧化过程有关。此外, 之前的研究表明, 随着温度的升高, Al氧化壳会逐渐从无定形态转变为晶态^[23]。其原因在于, 无定形态的氧化铝在外界加热的能量刺激下发生原子的扩散迁移, 克服形核能垒, 向更加致密的晶态转变。这从图6c中也可以看出, 50 ps和100 ps时, TATB环境中氧化壳截面上的Al原子和O原子排布显示出规律特征, 体现出氧化铝壳此时已经部分晶体化。

研究还统计了3种炸药环境中Al原子的配位演化和氧化壳上Al原子与O原子之间的径向分布函数变化, 如图7所示。研究中的配位数是指在Al原子周围与该Al原子成键的O原子数量, 它可以表示ANP的氧化程度。我们基于MD模拟输出的所有成键信息, 通过自编脚本统计得到了该数据。图7顶部展示了在炸药环境中与O原子形成的具有不同配位数的Al原子构象。在程序升温加热下, ANP中⁽⁰⁾Al原子数量在20 ps内快速下降, 表明Al核原子数量快速减少, 对应着图6中ANP氧化壳在20 ps内快速增厚的过程。而在NG环境中⁽⁰⁾Al原子数量衰减最快, TATB环境中⁽⁰⁾Al原子数量衰减最慢, 表明NG环境中ANP氧化速度最快, TATB环境中ANP氧化速度最慢, 这与图6中得到的结论是一致的。随着ANP氧化程度的加深, 高配位数的Al原子数量也逐渐增多。从图7a~7c中可以看出, ⁽¹⁾Al、⁽²⁾Al、⁽³⁾Al、⁽⁴⁾Al原子数量在0~20 ps之间逐渐增长到最多, 这展现了O原子对Al原子的初期氧化过程。随后这些Al原子数量逐渐减少, 取而代之之

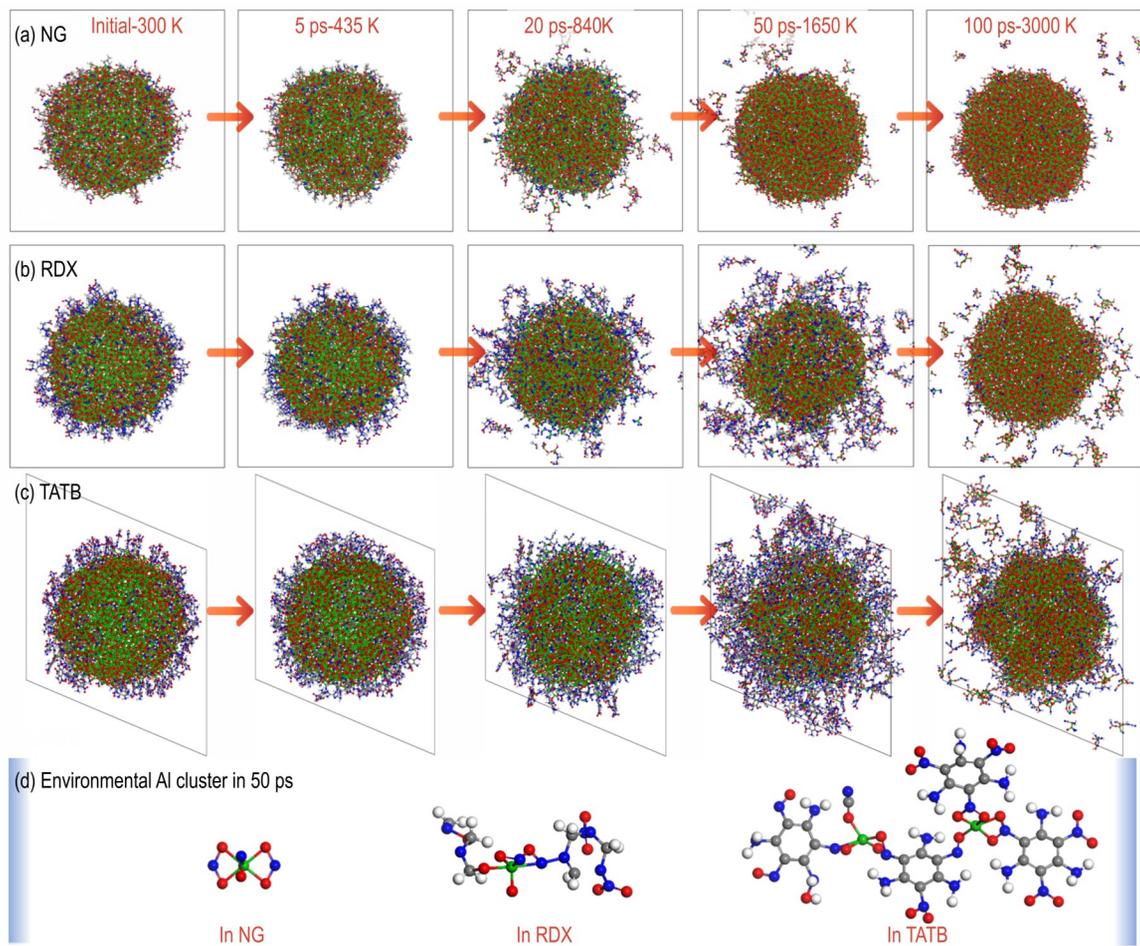


图5 程序升温加热下不同炸药环境中ANP的表面形貌演化(a~c)以及50 ps时不同炸药环境中形成的小Al团簇(d)
Fig.5 Surface morphology evolution of ANP (a~c) and some small Al clusters formed at 50 ps (d) in different explosive environments at programmed heating

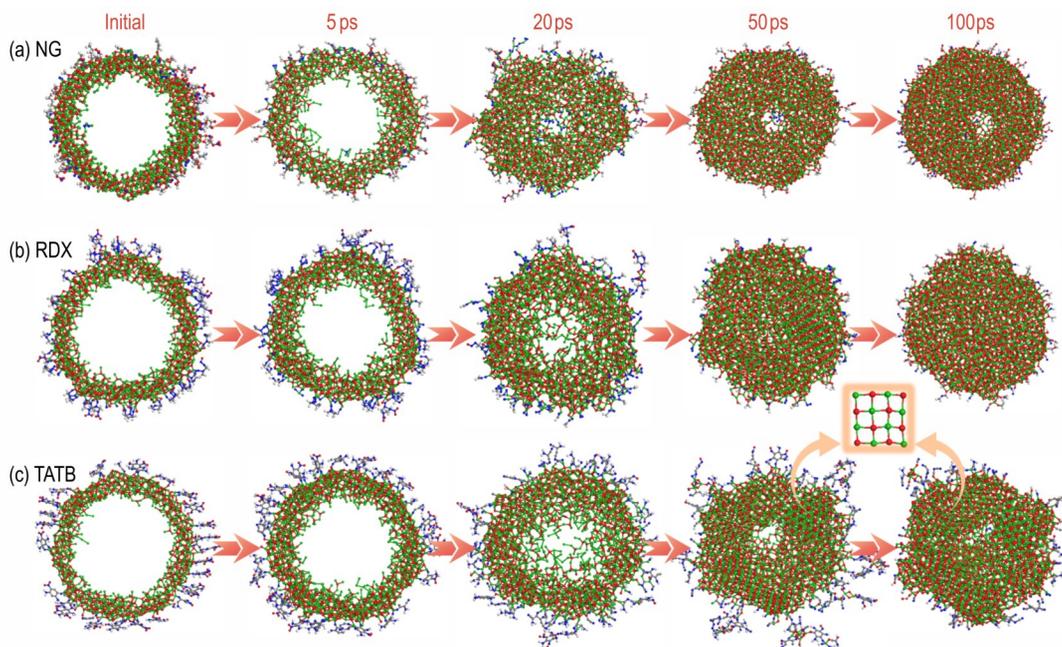


图6 程序升温加热下不同炸药环境中ANP氧化壳的截面形貌
Fig.6 Section morphology of ANP oxide shell in different explosive environments at programmed heating

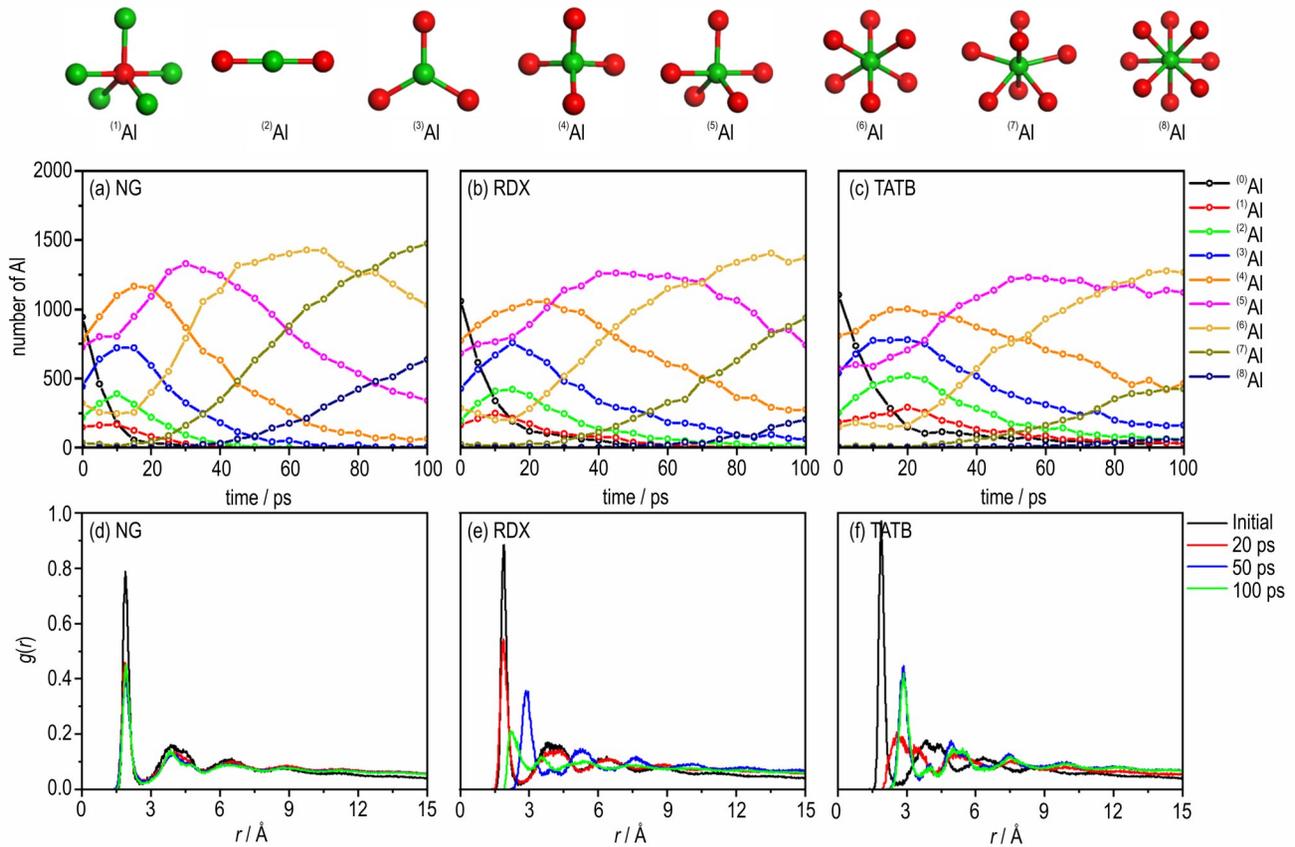


图7 程序升温加热下不同炸药环境中不同配位的Al原子数量演化(a~c),以及氧化壳上Al—O的径向分布函数演化(d~f)

Fig.7 Evolution of the number of different coordinated Al atoms (a~c) and the radial distribution functions of Al—O on the oxide shell (d~f) in different explosive environments at programmed heating

的是更高配位的Al,比如⁽⁵⁾Al、⁽⁶⁾Al、⁽⁷⁾Al、⁽⁸⁾Al,这体现了O原子对Al原子的进一步氧化。对比不同炸药环境中不同配位的Al原子数量演化过程,可以发现NG环境中高配位的Al原子如⁽⁷⁾Al和⁽⁸⁾Al出现得最早,而TATB环境中出现得最晚,并且在我们的模拟时间结束时,NG环境中的Al原子以⁽⁷⁾Al为主,RDX环境中的Al原子以⁽⁶⁾Al为主,而TATB环境中的Al原子以⁽⁵⁾Al和⁽⁶⁾Al为主。这些现象均表明NG环境中Al原子向高配位氧化的进程最快,而RDX稍慢,TATB最慢。除此之外,图7d~7f所示氧化壳上Al—O的径向分布函数表明,NG环境中氧化壳在模拟时间内都处于无定形态,而在RDX和TATB环境中,氧化壳上Al—O的径向分布函数在50 ps和100 ps时峰变多,趋向于远程有序状态,表明此时氧化壳部分晶体化,这与图6中观察到的现象是一致的。

上述对程序升温加热下模拟结果的讨论表明,不同炸药环境对ANP的氧化具有显著区别。相比于RDX和TATB环境,NG环境中解离出的Al原子形成的团簇更小,氧化壳增长更快,ANP上Al原子向高配

位的演化进程更快,体现出NG具有更强的氧化性。而TATB环境由于TATB分子更难以分解,其残余的大分子与解离的Al原子在环境中形成较大的Al团簇,抑制了周围环境氧化物对中心ANP的氧化,从而使得TATB环境中的氧化壳增长缓慢,体现出TATB更弱的氧化性。

2.1.3 恒温加热

图8是在3000 K的恒温加热过程中不同模型的温度和势能演化。从图8可以看出,3种铝化炸药模型在恒温加热过程中的温度和势能都在0.3 ps后达到稳定。之后,ANP会由于Al核熔化产生的高压而发生剧烈膨胀,产生崩裂。恒温加热下不同炸药环境中ANP的表面形貌演化以及ANP氧化壳的截面形貌演化如图9所示,从图9中5 ps时的形貌图像可以看到ANP产生了明显的崩裂。其中,NG环境中的ANP发生的崩裂最强,而TATB环境中ANP发生的崩裂最弱,这可能与环境中炸药分子氧化性不同造成的氧化反应强弱相关。根据Zhong等^[13]的研究,ANP崩裂的发生需要氧化壳层足够坚固,只有这样才能导致ANP的内压增

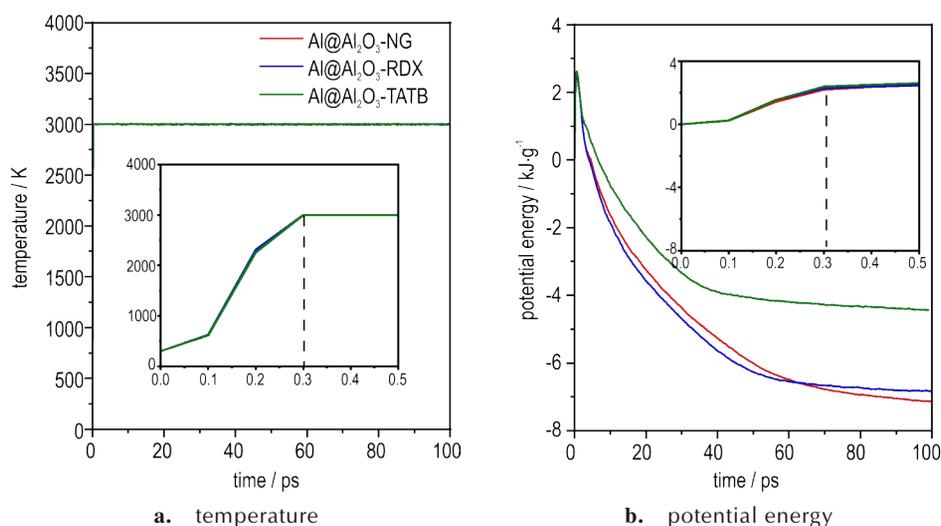


图8 恒温 3000 K 加热下不同模型的温度(a)和势能(b)演化

Fig.8 Evolution of the temperature (a) and potential energy (b) of different models at constant heating of 3000 K

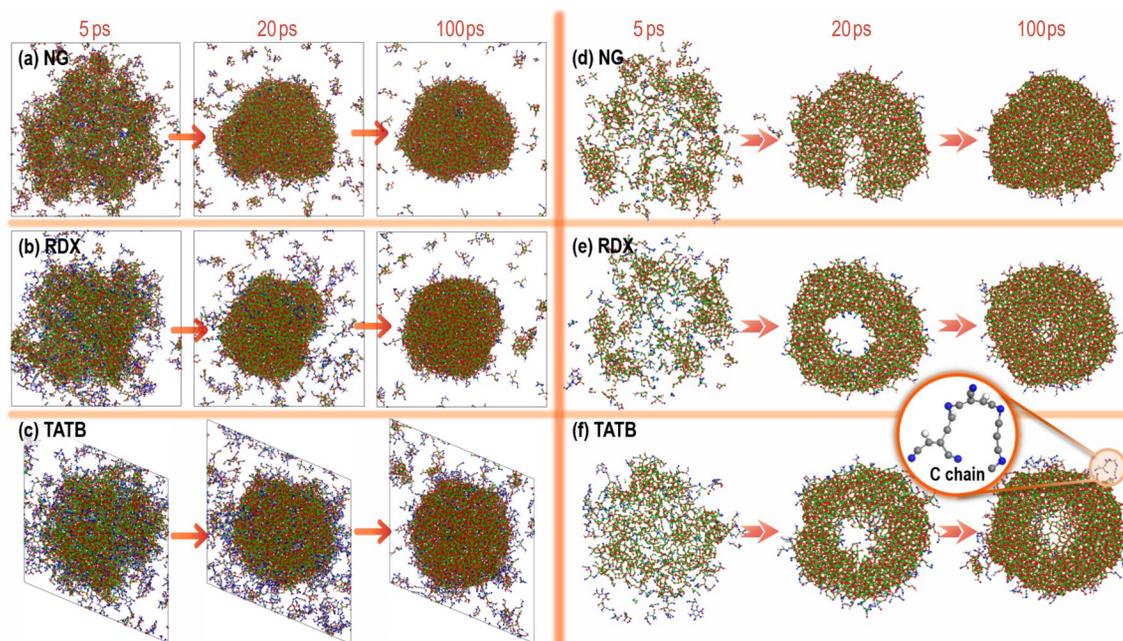


图9 恒温 3000 K 加热下不同炸药环境中 ANP 的表面形貌演化(a~c), 以及 ANP 氧化壳的截面形貌演化(d~f)

Fig.9 Surface morphology evolution of ANP (a~c) and section morphology evolution of ANP oxide shell (d~f) in different explosive environments at constant heating of 3000 K

高从而发生崩裂。在研究的模拟中,NG 分子的强氧化性使得 NG 环境中初始的 ANP 形成了更多的 Al—O 键(图 4), 导致氧化壳更加坚固, 从而发生了更强的崩裂。从表面形貌上来看(图 9a~9c), 此后 NG 环境中从 ANP 上解离出的 Al 原子在环境中形成的 Al 团簇较小, 而 TATB 环境中形成的 Al 团簇较大, 抑制了中心 ANP 的氧化过程, 这与程序升温加热下的现象是一致的。而从氧化壳的截面形貌上来看(图 9d~9f), 在崩裂发生后, 分散的氧化壳碎片会重新团聚形成完整的氧

化壳, 随后氧化壳逐渐增厚。在 100 ps 时, NG 环境中氧化壳完全闭合, 而 TATB 环境中的氧化壳仍然存在明显空腔。此外, 由于 TATB 分子的含碳量较高, 在高温燃烧下 TATB 环境中的 ANP 氧化壳表面形成了长碳链结构, 如图 9f 所示。这种类似于燃烧中的“结焦”现象会抑制 ANP 上 Al 原子扩散, 对氧化过程起到阻碍作用。

在恒温 3000 K 加热下, Al 原子的配位数演化与程序升温加热下类似(图 10a~10c), 但由于恒温 3000 K 加热下 ANP 的氧化燃烧比程序升温加热下更加剧烈,

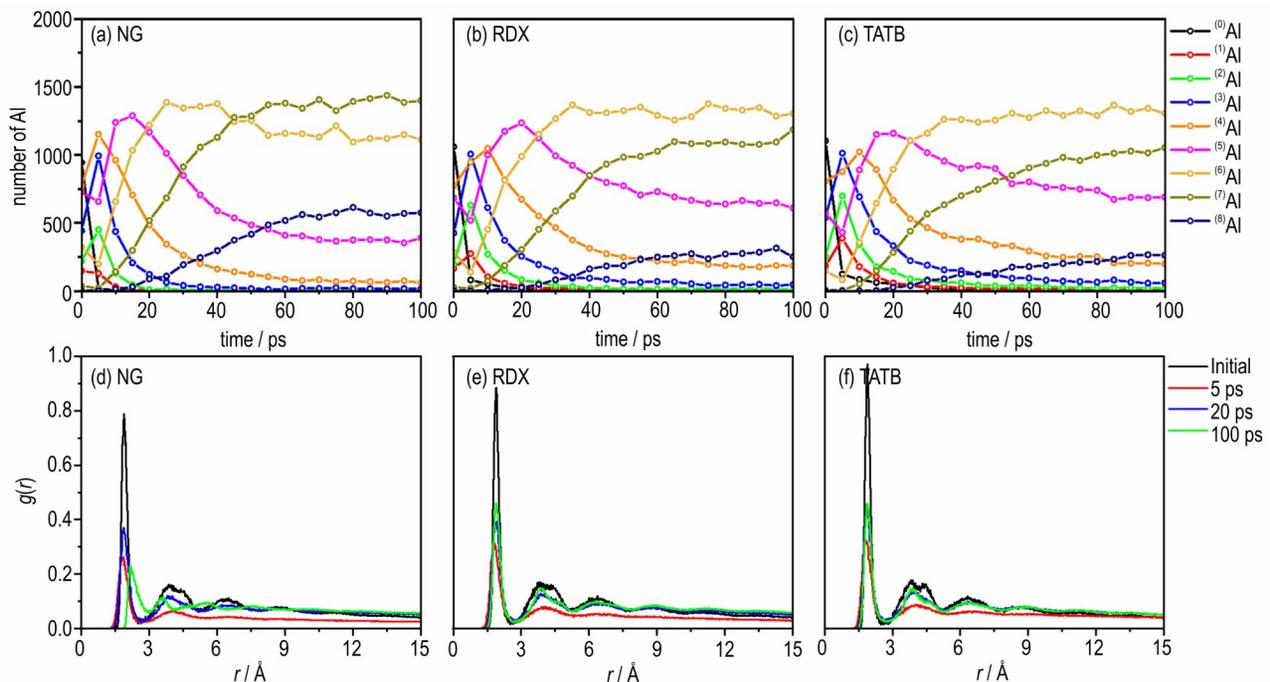


图10 恒温3000 K加热下不同炸药环境中不同配位的Al原子数量演化(a~c),以及氧化壳上Al—O的径向分布函数演化(d~f)
Fig.10 The evolution of the number of different coordinated Al atoms (a~c) and the radial distribution functions of Al—O on the oxide shell (d~f) in different explosive environments at constant heating of 3000 K

因此高配位数的Al原子数量明显更多,在100 ps时Al原子以⁽⁶⁾Al和⁽⁷⁾Al为主。在3种炸药环境中,NG环境中⁽⁷⁾Al的数量要稍多。与程序升温加热下不同的是,3种炸药环境中氧化壳上Al—O的径向分布函数演化(图10d~10f)都比较类似,5 ps时由于氧化壳发生了崩裂,径向分布函数的峰变得极其平缓,随着氧化壳的重新成型并增厚,径向分布函数的峰变得更加明显。整体而言,径向分布函数的峰在模拟时间内都呈现出短程有序,长程无序的状态,表明氧化壳一直处于无定型态。

2.1.4 绝热加热

绝热加热下3种炸药环境中ANP的表面形貌和氧化壳的截面形貌演化都与恒温3000 K加热下类似,但ANP发生的崩裂现象更加显著,这可能是由于相比于3000 K的恒温模拟,3000 K预热的绝热模拟能够在高温下将释放的势能转化为原子动能,使得Al原子扩散更加显著,造成了更强烈的崩裂现象,如图11所示。同样的,NG环境中的ANP崩裂程度最剧烈,而TATB环境中的ANP崩裂则更加微弱。

2.2 Al团簇数量

Al团簇的数量一定程度上反映了Al原子的扩散状态。我们统计了3种加热方式下不同炸药环境中Al团簇的数量演化,如图12所示。

从图12a中可以看出,程序升温加热下Al团簇的

数量随着时间逐渐增多然后减少,整体上偏少,符合该情况下ANP主要发生扩散氧化的特征。在这种加热方式下,不同炸药环境中Al团簇的数量演化趋势类似,但仍然存在一些区别。由于NG环境中O原子数量较多,ANP的扩散氧化过程主要以O原子向内扩散为主,而抑制了Al原子的向外扩散。并且环境中的Al团簇在O原子较多的情况下更加容易团聚,因此导致NG环境中的Al团簇数量最少,并且在升高后快速下降。而在TATB环境中,Al团簇数量在升高之后的下降趋势较弱,这可能是由于ANP周围形成的Al团簇较大而抑制了Al团簇的团聚。

从图12b和图12c中可以看出,在恒温3000 K加热和绝热加热下,Al团簇数量随时间节点体现出升高和降低趋势是一致的,而不同的炸药环境则对Al团簇数量演化产生了不同的影响,形成了不同的演化阶段。我们根据图12b中的时间节点将不同炸药环境中Al团簇的演化阶段进行了分类,如图13所示。具体而言,NG环境中的Al团簇演化分为四个阶段,依次是崩裂、收缩、稳定和团聚,分别对应其数量的快速增加、快速减少、维持稳定、和缓慢减少,如图13a所示。第一个阶段是崩裂阶段,此时ANP在高温下发生崩裂,向外分散出大量Al团簇导致团簇数量快速增加。在该阶段中,NG环境中形成的Al团簇数量在3种炸药环

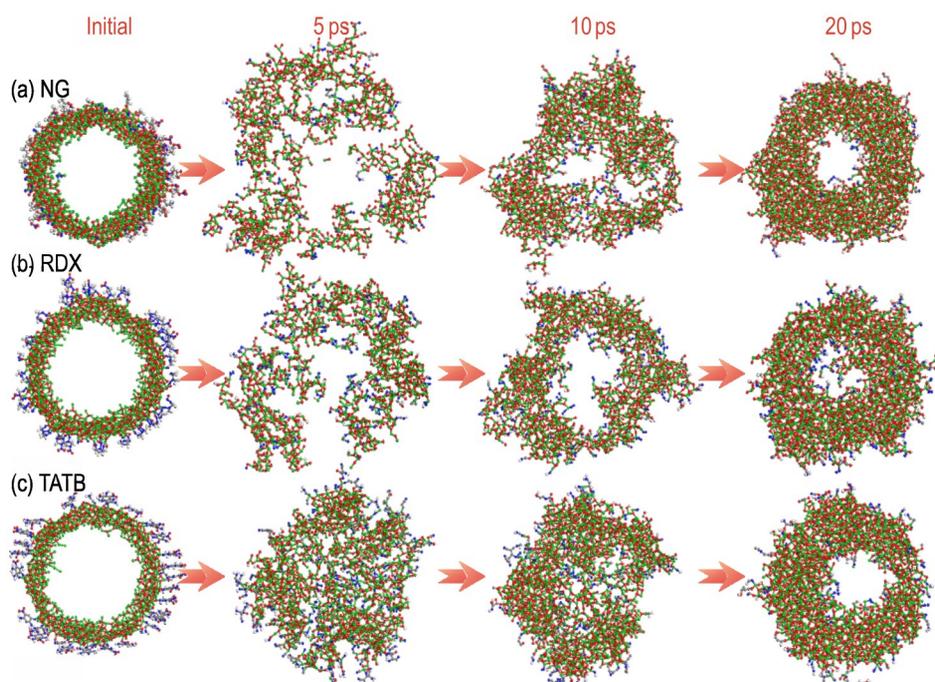


图11 绝热加热下不同炸药环境中ANP氧化壳的截面形貌

Fig.11 Section morphology of ANP oxide shell in different explosive environments at adiabatic heating

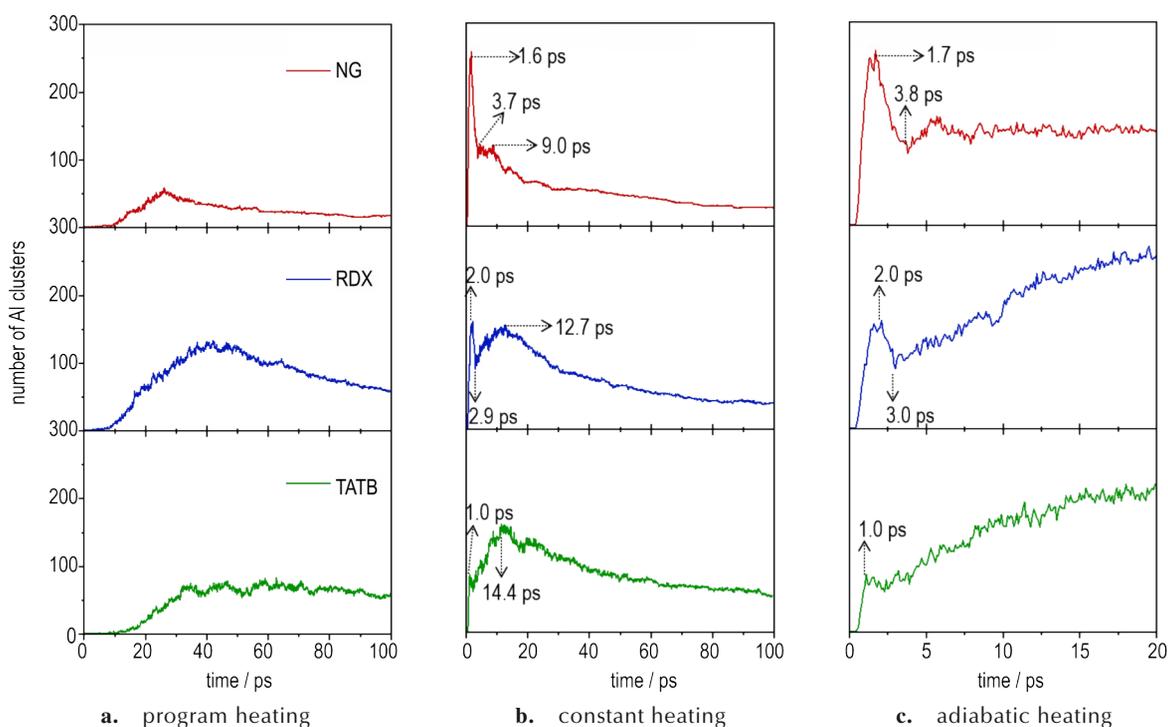


图12 程序升温加热(a)、恒温加热(b)和绝热加热(c)下不同炸药环境中Al团簇的数量演化

Fig.12 Number evolution of Al clusters in different explosive environments at program heating (a), constant heating (b) and adiabatic heating (c)

境中最多,这与在该环境中ANP发生的崩裂最强有关。第二个阶段是收缩阶段,此时崩裂产生的距离较近的小Al团簇快速收缩凝结成一个较大的Al团簇,如图13顶部所示,这造成了Al团簇数量的快速减少。

第三个阶段是平稳阶段,此时Al团簇数量维持稳定,Al团簇数量演化曲线平缓。第四个阶段是团聚阶段,此时Al团簇之间由于氧化反应成键而发生团聚,导致Al团簇数量缓慢减少。在RDX环境中,Al团簇演化同

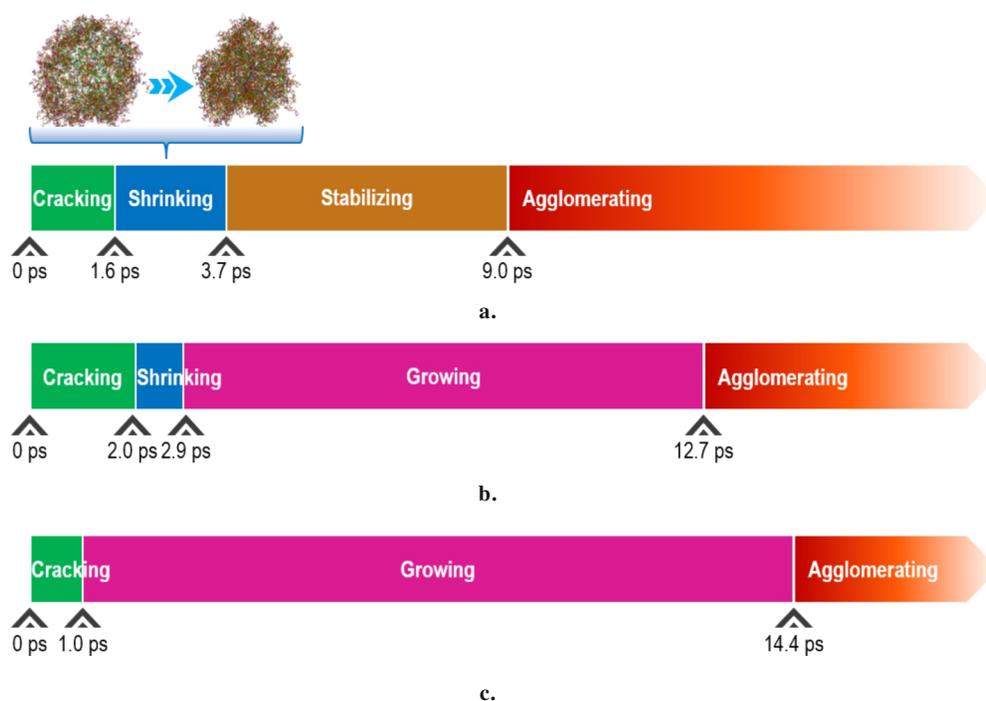


图 13 恒温加热下 NG(a)、RDX(b)和 TATB(c)环境中 Al 团簇演化阶段

Fig.13 Evolution stages of Al clusters in NG (a), RDX (b) and TATB (c) at constant heating

样分为四个阶段,依次是崩裂、收缩、增长和团聚,如图 13b 所示。其中,崩裂与收缩阶段与 NG 环境中的情况类似。但是,由于 RDX 环境中 ANP 发生的崩裂相比于 NG 环境中的更弱,因此 RDX 环境中 Al 团簇收缩阶段的持续时间比 NG 环境中的更短。第三个阶段是增长阶段,此时 Al 团簇数量又开始缓慢增多。第四个阶段仍然是团聚阶段。而在 TATB 环境中,Al 团簇演化只分为三个阶段,依次是崩裂、增长和团聚,如图 13c 所示。值得注意的是,TATB 环境中 Al 团簇的增长阶段持续时间最久,而 Al 团簇的收缩几乎可以忽略不计。

在恒温加热和绝热加热下,Al 团簇数量的演化是两方面共同作用的结果。一方面是加热下的 ANP 由于发生崩裂向外分散出 Al 原子导致团簇数量的增加,另一方面是 Al 团簇之间由于氧化反应成键团聚导致团簇数量的减少。在崩裂阶段,以崩裂作用为主,而在团聚阶段,则以氧化作用为主。随着环境中炸药氧化性的增强(TATB→RDX→NG),Al 团簇的崩裂作用和氧化作用也更强,因此导致 Al 团簇在崩裂阶段产生的数量更多,在团聚阶段更早地发生团聚导致数量减少。反之,随着环境中炸药氧化性的减弱(NG→RDX→TATB),Al 团簇演化的收缩阶段减弱,增长阶段加强。收缩阶段减弱的原因来源于崩裂程度的减弱,而增长阶段的加强是由于小 Al 团簇在氧化性弱的环境中不易团聚,再加上中心 ANP 持续的解离出 Al 原子导致的。

2.3 化学反应

ANP 在不同炸药环境中氧化燃烧的本质区别来源于 Al 与炸药分子及其分解产物之间的化学反应差异。因此,下面我们对不同含铝炸药中的化学反应以及形成的产物进行了详细分析。

研究统计了不同模型中与 ANP 反应的物种及频次,如图 12 所示。在程序升温加热下(图 14a),NG 环境中与 ANP 反应的物种基本上都是含氧物质,包括 NO_2 、 NO 、 CHO_2 、 CH_2O 等。在 RDX 环境中,与 ANP 反应的主要物种除了含氧物质 CH_2O 、 HO ,还包括 N_2 。而在 TATB 环境中,与 ANP 反应最多的物种是不含氧物质 CN。恒温加热下(图 14b)的情况与程序升温加热下类似,NG 环境中参与 ANP 反应的主要物种仍然是含氧物质,而 RDX 与 TATB 环境中参与 ANP 反应的主要物种是 N_2 与 CN。

在燃烧过程中与 ANP 反应的物种不同会导致形成的 Al 团簇组成不同。我们提取了不同炸药环境中最大 Al 团簇的元素比例演化,如图 15 所示。从图 15a 中可以看出,程序升温加热下最大 Al 团簇中 O 原子和 Al 原子的数量比值(记为 O:Al,同样的 C:Al、H:Al 和 N:Al 代表对应的原子与 Al 原子的数量比值)显著高于其他元素比例,表明 Al 团簇主要通过 O 原子结合发生氧化。而在 3 种炸药环境中,O:Al 值按 NG、RDX、TATB 的顺序依次减小,这符合前述讨论中得到

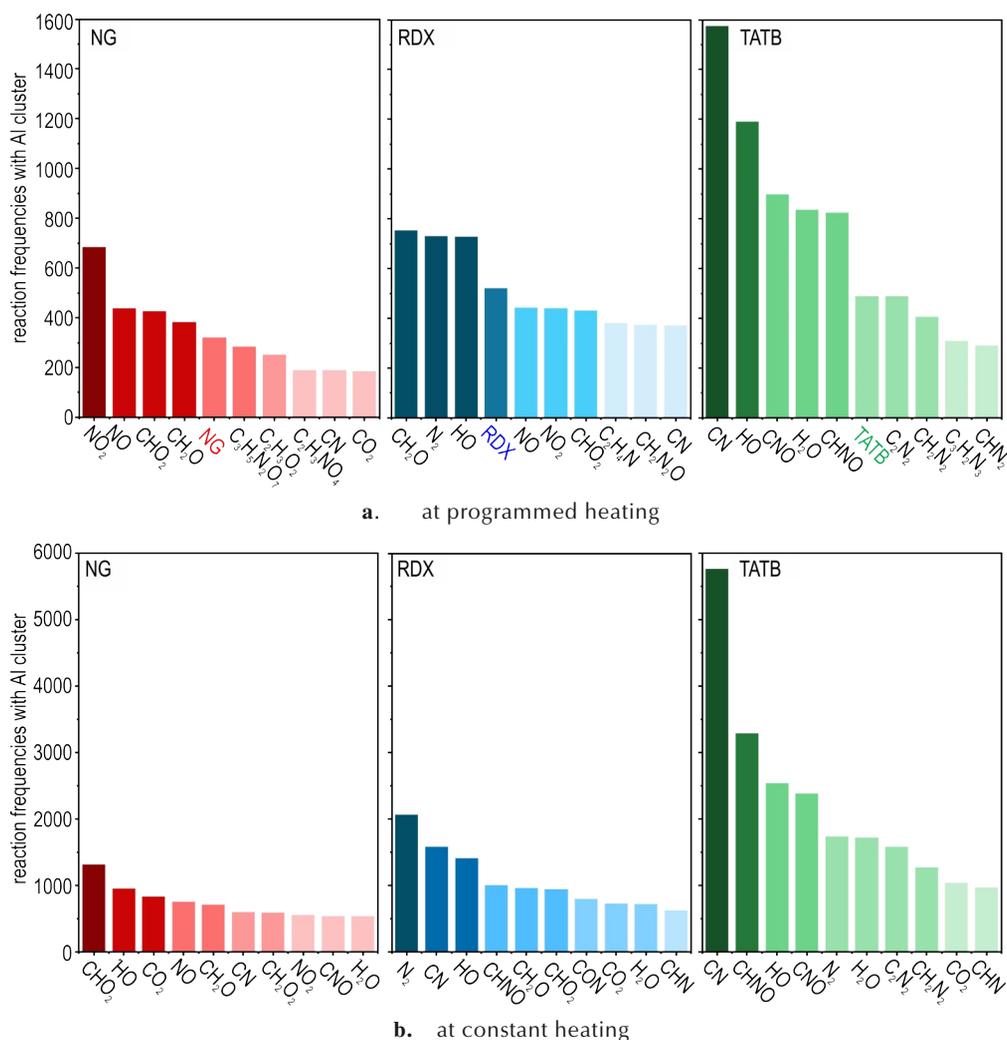


图 14 程序升温加热(a)和恒温加热(b)下不同炸药环境中与 ANP 反应的主要物种及频次

Fig.14 Main species and frequencies of reaction with ANP in different explosive environments at programmed heating and constant heating

的 NG 环境氧化性更强而 TATB 氧化性更弱的结论。相反的, C:Al 值、H:Al 值和 N:Al 值按 NG、RDX、TATB 的顺序依次增大,表明 TATB 环境中形成的最大 Al 团簇有较多的 C、H、N 原子。这种现象在恒温加热下同样存在,如图 15b 所示。由于恒温加热下反应更加剧烈,因此在该条件下最大 Al 团簇中的 O:Al 值要高于程序升温加热。并且由于 ANP 崩裂的发生,元素比例会在反应初期急速上升。总的来说,由于 NG 环境中 O 原子的充足,因此在该环境下 ANP 主要与含氧物种进行反应,从而形成的最大 Al 团簇中 O 原子含量高,而 C、H、N 原子含量低,Al 团簇的氧化更加充分。而在 TATB 环境中由于 O 原子的缺乏,燃烧过程中 ANP 与不含氧物种发生了大量反应,导致形成的最大 Al 团簇中含有较多的 C、H、N 原子,表明该环境中的 Al 团簇氧化并不完全。

3 结论

通过 MD 模拟研究了程序升温加热、恒温加热及绝热加热下不同炸药环境对 ANP 氧化燃烧的影响,结果表明,研究的 3 种炸药对 ANP 的氧化性按 NG、RDX、TATB 的顺序依次减弱,而炸药氧化性的差异则影响了 ANP 的氧化形貌、团簇数量及化学反应。具体结论如下:

(1) 在氧化形貌上,NG 环境中 ANP 在急速升温下发生的崩裂程度更强,氧化速度快,最终的 Al 团簇中 Al 原子的 O 配位数以 7 配位为主。而在 TATB 环境中,ANP 上解离的 Al 原子在环境中形成了原子数高达 100 的团簇结构,抑制了中心 ANP 的氧化进程,氧化速度更慢,最终的 Al 团簇中 Al 原子的 O 配位数以 6 配

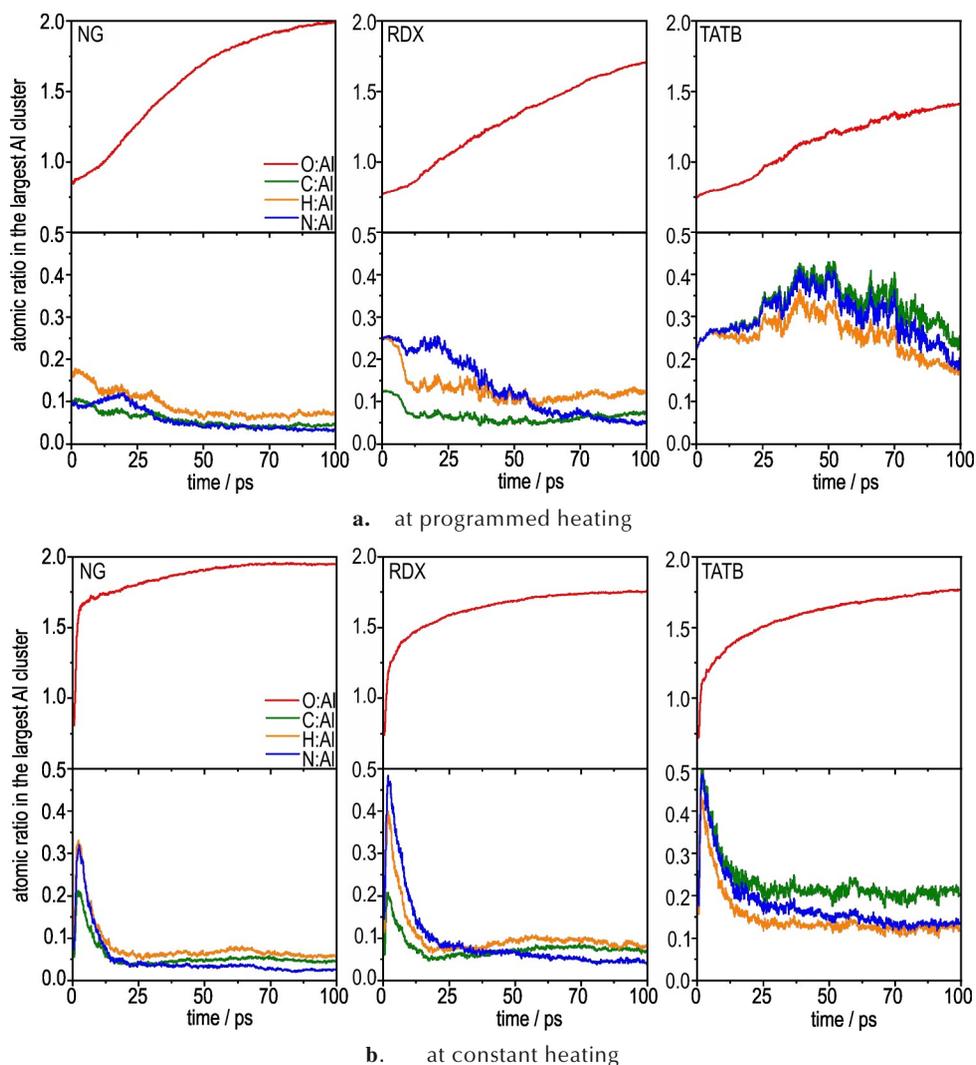


图 15 程序升温加热(a)和恒温加热(b)下不同炸药环境中最大Al团簇的元素比例演化

Fig.15 Element ratio evolution of the largest Al clusters in different explosive environments at programmed heating and constant heating

位为主。

(2) 在团簇数量上,程序升温加热下不同炸药环境的差异微弱;而在恒温加热和绝热加热下,不同的炸药环境中Al团簇的数量具有不同的演化阶段。随着炸药环境氧化性的减弱,ANP崩裂后形成的Al团簇数量更少,由于小Al团簇在氧化性弱的环境中不易团聚,此后Al团簇数量会在短时间内持续增加。

(3) 在化学反应上,NG环境中由于O原子充足,ANP主要与含氧物质反应,形成的Al团簇的氧化更加完全。而在RDX和TATB环境中,ANP与 N_2 、CN等不含氧物质发生了大量反应,这导致在这些环境中形成的Al团簇包含了较多的C、H、N原子,Al团簇的氧化并不完全。

参考文献:

- [1] SUNDARAM D, YANG V, YETTER R A. Metal-based nanoenergetic materials: Synthesis, properties, and applications[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2017, 61: 293-365.
- [2] SUNDARAM D S, YANG V, ZARKO V E. Combustion of nano aluminum particles (review) [J]. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 2015, 51: 173-196.
- [3] PARK K, LEE D, RAI A, et al. Size-resolved kinetic measurements of aluminum nanoparticle oxidation with single particle mass spectrometry[J]. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 7290-7299.
- [4] MOHAN S, FURET L, DREIZIN E L. Aluminum particle ignition in different oxidizing environments [J]. *Combustion and Flame*, 2010, 157: 1356-1363.
- [5] GLORIAN J, GALLIER S, CATOIRE L. On the role of heterogeneous reactions in aluminum combustion[J]. *Combustion and Flame*, 2016, 168: 378-392.
- [6] SONG Liang, XU Si-yu, ZHAO Feng-qi, et al. Atomistic insight into shell-core evolution of aluminum nanoparticles in reaction with gaseous oxides at high temperature [J]. *Journal of*

- Materials Science*, 2020, 55: 14858–14872.
- [7] COOK M A, FILLER A S, KEYES R T, et al. Aluminized explosives[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1957, 61: 189–196.
- [8] ZHANG Xing-fan, FU Cheng-rui, XIA Yu-jie, et al. Atomistic origin of the complex morphological evolution of aluminum nanoparticles during oxidation: a chain-like oxide nucleation and growth mechanism[J]. *ACS Nano*, 2019, 13: 3005–3014.
- [9] HAO Wei-zhe, LI Gang, NIU Liang-liang, et al. Molecular dynamics insight into the evolution of Al nanoparticles in the thermal decomposition of energetic materials [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2020, 124: 10783–10792.
- [10] ALEXEY K, VASILYI P, KSENIA M, et al. Metalized solid propellant combustion under high-speed blowing flow [J]. *Journal of Mechanical Science and Technology*, 2020, 34: 2245–2253.
- [11] ZHOU Z Q, NIE J X, OU Z C, et al. Effects of the aluminum content on the shock wave pressure and the acceleration ability of RDX-based aluminized explosives [J]. *Journal of Applied Physics*, 2014, 116: 144906.
- [12] VADHE P P, PAWAR R B, SINHA R K, et al. Cast aluminized explosives (review) [J]. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 2008, 44: 461–477.
- [13] ZHONG Kai, NIU Liang-liang, LI Gang, et al. Crack mechanism of Al@Al₂O₃ nanoparticles in hot energetic materials [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2021, 125: 2770–2778.
- [14] WANG Ning, PENG Jin-hua, PANG Ai-min, et al. Thermodynamic simulation of the RDX-aluminum interface using ReaxFF molecular dynamics [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121: 14597–14610.
- [15] WARING C E, KRSTINS G. Kinetics and mechanism of the thermal decomposition of nitroglycerin [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1970, 74: 999–1006.
- [16] WIGHT C A, BOTCHER T R. Thermal decomposition of solid RDX begins with nitrogen-nitrogen bond scission [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1992, 114: 8303–8304.
- [17] GLASCOE E A, ZAUG J M, ARMSTRONG M R, et al. Nano-second time-resolved and steady-state infrared studies of photoinduced decomposition of TATB at ambient and elevated pressure [J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2009, 113: 5881–5887.
- [18] PLIMPTON S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics [J]. *Journal of Computational Physics*, 1995, 117: 1–19.
- [19] STUKOWSKI A. Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO—the open visualization tool [J]. *Modeling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 2010, 18: 015012.
- [20] UMEZAWA N, KALIA R K, NAKANO A, et al. 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine decomposition and chemisorption on Al (111) surface: First-principles molecular dynamics study [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2007, 126: 234702.
- [21] ZHAO Guo-zheng, LI Hui-li, JIA Jian-feng, et al. Dissociative adsorption modes of TATB on the Al(111) surface: A DFT investigation [J]. *RSC Advances*, 2019, 9: 11745–11754.
- [22] ERMOLINE A, DREIZIN E L. Equations for the Cabrera-Mott kinetics of oxidation for spherical nanoparticles [J]. *Chemical Physics Letters*, 2011, 505: 47–50.
- [23] TRUNOV M A, SCHOENITZ M, DREIZIN E L. Effect of polymorphic phase transformations in alumina layer on ignition of aluminium particles [J]. *Combustion Theory and Modelling*, 2006, 10: 603–623.

Oxidation and Combustion of Aluminum Nanoparticles in Different Explosive Environments by Molecular Dynamics Simulation

ZHONG Kai, ZHANG Chao-yang

(Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621999, China)

Abstract: In order to explore the effects of explosive environments on the oxidation and combustion of aluminum nanoparticles (ANP), the mechanisms of high temperature combustion of ANP in nitroglycerin (NG), 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX) and 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene (TATB) environments under different heating methods were studied by molecular dynamics simulation. The results show that the oxidation capacity of NG, RDX and TATB to ANP reduces in order, and the different explosive environments have different effects on the microscopic mechanism of combustion. As the oxidizability of explosive environment becomes weaker, the degree of ANP crack weakens at rapid heating, and with the oxidation becomes slower, the main coordination number of Al atom in final formed Al cluster decreases from 7 in NG environment to 6 in TATB environment. Besides, the dissociated Al atoms from ANP form some large Al clusters with about 100 atoms in the TATB environment, which also inhibits the oxidation of ANP. There is little difference on the number of Al clusters between different explosive environments at programmed heating. However, the number of Al clusters formed after ANP cracks is less as the oxidizability of the explosive environments decreases at constant heating and adiabatic heating. The number of Al clusters continues to increase in a short time thereafter due to the reason that the small Al clusters are less likely to agglomerate in a weakly oxidizing environment. ANP in NG environment mainly reacts with the oxygen-containing products decomposed from explosives, and the formed Al clusters are oxidized more completely. Nevertheless, ANP could react with N₂, CN and other oxygen-free products in RDX and TATB environments, which leads to the formation of Al clusters containing C, H and N atoms, and thus the oxidation of Al clusters is not complete.

Key words: Aluminum nanoparticle; Aluminized explosive; oxidizability; Aluminum cluster; chemical reaction mechanism

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2022231

Grand support: National Natural Science Foundation of China (No.11802278)

(责编: 姜梅)