

纳米 LaCoO_3 对RDX基混合炸药的热分解特性和感度的影响

薛爱莲¹, 黄寅生², 康聪成, 王盈华, 李继

(南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

摘要: 用DSC和DTA研究了 LaCoO_3 对含AP的RDX基混合炸药热分解特性的影响。结果表明, 纳米 LaCoO_3 对含有AP的RDX基爆炸混合物的热分解具有一定的催化作用; 纳米 LaCoO_3 使RDX基混合炸药的撞击感度和热感度降低, 摩擦感度增大。

关键词: 分析化学; 混合炸药; RDX; 热分解; 撞击感度; 摩擦感度; 热感度

中图分类号: TJ 450; O 614, 121

文献标识码: A

文章编号: 1007-7812(2005)02-0075-03

The Effect of Nano- LaCoO_3 on the Thermal Decomposition and Sensitivity of RDX Explosive Mixture

XUE Ailian, HUANG Yin-sheng, KANG Cong-cheng, WANG Ying-hua, LI Ji

(School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract The effect of nano- LaCoO_3 on the thermal decomposition characteristics of RDX explosive mixture containing ammonium perchlorate was investigated by DSC and DTA. The results show that nano- LaCoO_3 has catalytic activities to the thermal decomposition characteristics of RDX explosive mixture. The results of sensitivity tests show that the nano- LaCoO_3 makes the impact sensitivity and thermal sensitivity of these explosive mixture decrease and the friction sensitivity of the mixture increase.

Key words analytical chemistry; composite explosive; RDX; thermal decomposition; impact sensitivity; friction sensitivity; thermal sensitivity

引言

RDX具有能量高、烧蚀性小、吸湿性低以及热稳定性好等优点, 在现代武器中有着非常广泛的应用。高氯酸铵(AP)可以作为固体推进剂、爆破炸药、烟火药等含能材料的一种组分, 也可单独作为氧化剂, 其应用范围广泛^[1,2]。纳米材料粒径小, 比表面积大, 晶粒中存在缺陷, 活性中心多, 可以显著增加催化效率, 近几年许多人研究了纳米材料对RDX或AP热分解特性的影响^[3~6]。

钙钛矿型复合氧化物 LaCoO_3 作为催化剂近年来颇受关注。在 LaCoO_3 钙钛矿型复合氧化物中, A位是稀土或碱土金属离子, 通常起稳定结构作用, B位则由较小的过渡金属离子所占据。由于它的晶体结构稳定, 特别是当用其它金属离子部分取代A位或B位离子后, 可以形成阴离子缺陷或不同价态的

B位离子, 使其性能得到改善, 而晶体结构却不会发生根本改变, 表现出优越的催化性能。Libby等人的研究表明, La_2CuO_4 等钙钛矿型复合氧化物能催化分解汽车尾气中氮氧化物^[7]。由于火炸药体系也涉及到氮氧化物的催化分解, 所以选择纳米 LaCoO_3 作为火炸药分解的催化剂。实验中用DTA研究了纳米 LaCoO_3 对RDX基炸药热分解特性的影响, 同时通过测定撞击感度、摩擦感度、热感度研究了纳米 LaCoO_3 对RDX基炸药安定性的影响。

1 实验部分

1.1 实验样品和仪器

AP, 分析纯, 粒径为 $0.097\ \mu\text{m}$; 超细RDX, 粒径为 $0.097\ \mu\text{m}$; 纳米 LaCoO_3 , 粒径大约为 $70\ \text{nm}$ 。

Shimadzu DSC-50型差示扫描量热仪(日本岛津公司); Shimadzu DTA-50型差热仪(日本岛津公司)。

收稿日期: 2003-12-02

作者简介: 薛爱莲(1977-), 女, 硕士, 主要从事纳米材料的制备与应用研究。

司);HGZ型撞击感度仪;MGY-1型摩擦感度仪(陕西应用物理化学研究所);BDY-2型爆发点测定仪。

1.2 样品准备

AP和纳米 LaCoO_3 的质量比为98:2,RDX和纳米 LaCoO_3 的质量比为98:2,RDX和AP的质量比为1:1,RDX和AP的混合物与纳米 LaCoO_3 质量比为98:2,混匀后备用。

1.3 热分析实验

热分析用试样量小于2.00 mg,样品置于常压开口铝坩埚,实验气氛为氮气,流速为20.00 mL/min,DSC升温速率为10.0 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,DTA升温速率为20.0 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

1.4 撞击感度实验

按GJB 772A-97(601.2)标准进行撞击感度的测定,在落锤仪上用“升降法”测定试样发生50%爆炸时的特性落高,表征试样的撞击感度;条件为锤重5 kg,药量50 mg。当观察到有爆炸声、发光、冒烟、试样变色、与试样接触的击柱表面有痕迹、有分解或爆炸气体产物的气味等现象之一时,均判为爆炸,否则判为不爆。

1.5 摩擦感度实验

按GJB 772-97(602.1)标准测定摩擦感度值,药量为20 mg,以炸药受到摩擦作用时,发声、发光、冒烟、分解来判断是否发生爆炸。

1.6 热感度实验

按GJB 772A-97(606.1)标准测定热感度值,即根据爆发延滞期与爆发温度的关系式求出5 s延滞期试样的爆发点,药量为30 mg。

2 结果和讨论

2.1 纳米 LaCoO_3 对RDX基炸药热分解特性的影响

2.1.1 对RDX热分解特性的影响

表1 由DSC测得的RDX和RDX/ LaCoO_3 混合物的热分解数据

Table 1 Data of the thermal decomposition of RDX and the RDX/ LaCoO_3 mixture determined by DSC

体系	吸热峰		放热峰		
	Onset temp/ $^{\circ}\text{C}$	Peak temp/ $^{\circ}\text{C}$	Onset temp/ $^{\circ}\text{C}$	Peak temp/ $^{\circ}\text{C}$	Heat/($\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$)
RDX	205.44	206.38	219.23	240.07	913.42
RDX+ LaCoO_3	203.92	204.91	219.73	241.00	909.02

表2 由DTA测得的RDX/AP和RDX/AP/ LaCoO_3 体系的热分解数据

Table 2 Data of the thermal decomposition of RDX/AP and RDX/AP/ LaCoO_3 systems determined by DTA

体系	第一放热峰			第二放热峰		
	Onset temp/ $^{\circ}\text{C}$	Peak temp/ $^{\circ}\text{C}$	Heat/($\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$)	Onset temp/ $^{\circ}\text{C}$	Peak temp/ $^{\circ}\text{C}$	Heat/($\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$)
RDX+AP	206.40	213.30	618.52	282.59	346.46	756.01
RDX+AP+ LaCoO_3	212.54	220.12	706.64	319.45	351.38	958.71

RDX/ LaCoO_3 混合物的DSC曲线如图1所示。从图1和表1可以看出,纳米 LaCoO_3 使RDX熔化吸热峰的峰温向低温方向移动了1.47 $^{\circ}\text{C}$,初始分解温度和分解放热峰温基本保持不变,分解放热量影响很小。

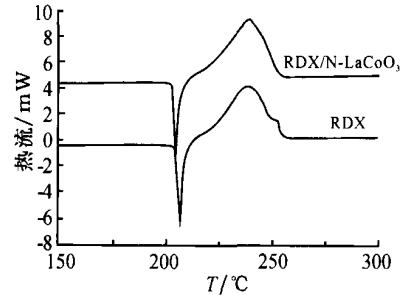


图1 RDX和RDX/ LaCoO_3 混合物的DSC曲线

Fig. 1 DSC curves of RDX and the RDX/ LaCoO_3 mixture

2.1.2 对RDX+AP热分解特性的影响

因含有AP的RDX炸药在热分解时有较强的腐蚀性,DTA实验曲线如图2所示。

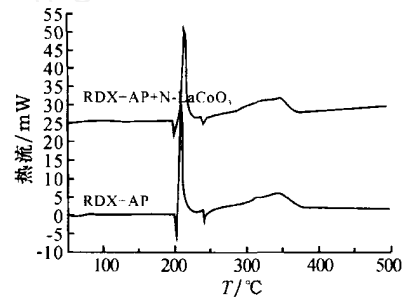


图2 RDX和RDX/ LaCoO_3 体系的DSC曲线

Fig. 2 DTA curves of RDX/AP and RDX/AP/ LaCoO_3 system s

从图2和表2看出,纳米 LaCoO_3 使RDX和AP混合物中RDX的分解放热峰移至220 $^{\circ}\text{C}$,分解放热量由618.52 J/g 增加到706.64 J/g ,增加14.2%;AP分解放热峰的放热量由756.01 J/g 增加到958.71 J/g ,

增加了 26.8%。由此可见, 纳米 LaCoO₃ 对含 AP 的 RDX 混合物热分解具有明显的催化特性。

2.2 纳米 LaCoO₃ 对 RDX 基炸药感度的影响

2.2.1 对 RDX 基炸药撞击感度的影响

对样品进行撞击感度测试, 结果见表 3。从表 3 可以看出, 纳米 LaCoO₃ 使 RDX 和 AP 及其混合物的落高值均有所提高, 加入 2% 纳米 LaCoO₃ 时, AP 的落高由 29.9 cm 上升到 35.5 cm, 提高了 18.7%; RDX 落高由 20.5 cm 上升到 21.4 cm, 提高了 4.39%, RDX+AP 的落高由 7.0 cm 上升到 8.3 cm, 提高了 18.6%; 即加入纳米 LaCoO₃ 能有效地降低 RDX 基爆炸混合物的撞击感度。

表 3 撞击感度测试结果

Table 3 Results of the impact sensitivity test

炸药品种	H ₅₀ /cm	S
纯 AP	29.9	0.20
AP+N-LaCoO ₃	35.5	0.09
纯 RDX	20.5	0.12
RDX+N-LaCoO ₃	21.4	0.12
RDX+AP	7.0	0.08
RDX+AP+N-LaCoO ₃	8.3	0.08

2.2.2 纳米 LaCoO₃ 对 RDX 基炸药摩擦感度的影响

样品的摩擦感度测试结果见表 4。从表 4 结果可以看出, 加入 2% 纳米 LaCoO₃ 使 AP 的爆炸百分数由 88% 降到 80%, 摩擦感度下降; 加入 2% 纳米 LaCoO₃, RDX 的爆炸百分数由 68% 升到 100%, 摩擦感度上升; 加入 2% 纳米 LaCoO₃, 对 RDX+AP 的摩擦感度性能基本没有影响。

表 4 摩擦感度测试结果

Table 4 Results of the friction sensitivity test

炸药品种	摆角/(°)	表压/MPa	P/%
纯 AP	90	3.92	88
AP+N-LaCoO ₃	90	3.92	80
纯 RDX	90	3.92	68
RDX+N-LaCoO ₃	90	3.92	100
RDX+AP	66	2.45	96
RDX+AP+N-LaCoO ₃	66	2.45	96

2.2.3 对 RDX 基炸药热感度的影响

爆发延滞期与爆发温度的关系见图 3。由此可见, 1/T × 10³ 与 lnτ 呈直线关系, 经线性拟合可得出 5s 延滞期试样的爆发点, 结果见表 5。

从表 5 看出, RDX 的爆发点与加入 2% 纳米 LaCoO₃ 时的接近, 热感度性能基本保持不变; 加入 2% 纳米 LaCoO₃ 使 RDX+AP 的爆发点由 256 提

高到 268, 增加了 4.69%, 降低了炸药体系的热感度。

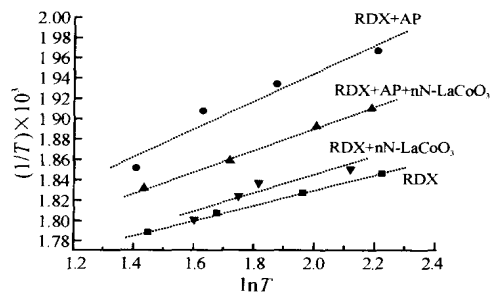


图 3 爆发延滞期与爆发温度的关系

Fig 3 The relationship between the explosion induction time and explosion temperature

表 5 5 s 延滞期试样的爆发点

Table 5 The explosion temperature of sample corresponding to τ=5 s

炸药品种	常数 A	常数 B	γ/%	爆发点(5s)/°C
纯 RDX	1.68046	0.07544	99.954	282
RDX+N-LaCoO ₃	1.66137	0.09218	93.819	280
RDX+AP	1.67016	0.13787	97.216	256
RDX+AP+N-LaCoO ₃	1.67631	0.10768	99.865	268

3 结论

(1) 加入纳米 LaCoO₃ 后, RDX 熔化吸热峰的峰温向低温方向移动了 1.47, 使 RDX 和 AP 混合物分解放热量明显增加, 表明纳米 LaCoO₃ 对 RDX 基炸药的化学反应具有一定的催化作用。

(2) 纳米 LaCoO₃ 能明显降低 RDX 基混合物的撞击感度, 对摩擦感度则略有提高。

(3) 纳米 LaCoO₃ 对 RDX 热感度性能基本没有影响, 但能够降低 RDX 和 AP 混合物的热感度。

参考文献

- [1] 刘桂涛, 曲虹霞. 超细 RDX 爆轰感度与撞击感度、摩擦感度的研究[J]. 南京理工大学学报, 2002, (4): 410-413
- [2] 张建国, 张同来, 杨利, 等. 高氯酸铵的分子结构和爆炸性能研究[J]. 火炸药学报, 2002, (3): 33
- [3] 赵凤起, 陈沛, 杨栋, 等. 纳米金属粉对 RDX 热分解特性的影响[J]. 南京理工大学学报, 2001, (4): 420-423
- [4] 刘建辉, 冯朝阳, 刘吉儒, 等. 金属氧化物对 RDX 热分解影响的研究[J]. 火工品, 2003, (2): 34-36
- [5] 娄向东, 赵晓华, 成庆堂, 等. ABO₃ 钙钛矿复合氧化物研究进展[J]. 传感器技术, 2002, 21(7): 5-8