

ВЗРЫВНОЙ СИНТЕЗ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ И ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ВЗРЫВА

Ж.-Ю. Ли, С.-Ц. Ли, С.-Х. Се

Отделение инженерной механики, Даляньский технологический университет,
Государственная ведущая лаборатория структурного анализа промышленного оборудования,
Далянь 116023, Ляонин, Китайская Народная Республика, li-rui-yong@163.com

Изучался синтез ультрадисперсного оксида алюминия. Рентгенофазовый анализ показал, что при взрыве суспензионных взрывчатых веществ с нулевым кислородным балансом, приготовленных смешением нитрата алюминия, гексогена и карбамида, образуются ультрадисперсные фазы оксида алюминия γ - Al_2O_3 , $(\theta + \alpha)$ - Al_2O_3 и α - Al_2O_3 . Установлено, что наночастицы Al_2O_3 имеют сферическую форму и однородны, а размеры гранул составляют $10 \div 30$ нм. При помощи уравнения Шеррера вычислен средний размер нанокристаллов ультрадисперсного Al_2O_3 . На основе упрощенного подхода рассчитаны температуры взрыва смесевых взрывчатых веществ. Показано, что чем выше температура взрыва, тем больше размер нанокристаллов.

Ключевые слова: суспензионное взрывчатое вещество, температура взрыва, ультрадисперсный оксид алюминия, размер нанокристалла.

ВВЕДЕНИЕ

Существует множество методов синтеза ультрадисперсного оксида алюминия Al_2O_3 , таких как механическое измельчение, высокоэнергетическое перемалывание в шаровой мельнице, химическое осаждение, пирогазификация, золь-гелиевая технология и др. [1]. Каждый метод имеет свои особенности. Но до сих пор работа [2] остается единственной, в которой для синтеза ультрадисперсного Al_2O_3 был использован взрыв. Основа метода такова: алюминиевые порошки нагреваются при помощи взрыва и попадают в кислородсодержащую среду, где горячие высокоскоростные частицы алюминия реагируют с внешним кислородом, в результате чего и получается ультрадисперсный Al_2O_3 .

Мы же успешно применили взрыв суспензионного (водный гель) взрывчатого вещества (ВВ) с нулевым кислородным балансом для получения ультрадисперсного Al_2O_3 . Основа метода такова: входящий в состав ВВ нитрат алюминия $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ при взрыве разлагается на большое число свободных атомов, что обусловлено высокими температурой и давлением взрыва, а затем свободные атомы алюминия и

кислорода объединяются в ультрадисперсный Al_2O_3 . Этот метод синтеза высокодисперсного и высокочистого ультрадисперсного Al_2O_3 имеет ряд преимуществ: простота технологического процесса, дешевое оборудование, быстрый синтез, приемлемый выход продукта, возможность дополнительного изменения характеристик и состава газовой среды.

В настоящее время при изготовлении наночастиц обычно трудно контролировать их размеры. Проведенные нами эксперименты показывают, что путем изменения температуры взрыва можно влиять на размеры и фазовый состав синтезируемого ультрадисперсного оксида алюминия.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Нитрат алюминия $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ и гексоген являются обязательными материалами при постановке эксперимента: ультрадисперсный оксид алюминия формируется при термическом разложении $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, а гексоген играет роль сенсibilизатора в суспензионном ВВ и необходим для создания условий теплового разложения.

В экспериментах варьирование температуры взрыва достигалось изменением количества гексогена в составе суспензионного ВВ. Были выбраны четыре бинарные композиции с положительным кислородным балансом, содержащие $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ и гексоген в следующих

Li Ruiyong, Li Xiaojie, Xie Xinghua.

Department of Engineering Mechanics of Dalian University of Technology, State Key Laboratory of Structural Analysis for Industrial Equipment, Dalian 116023, Liaoning, P. R. China.

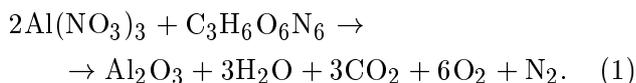
Таблица 1

Номер ВВ	Al(NO ₃) ₃ , г	Гексоген, г	Карбамид, г
1	800	200	266
2	700	300	199
3	600	400	132
4	500	500	64

массовых пропорциях (в граммах): 800/200, 700/300, 600/400, 500/500. Далее к смесям добавлялось вещество с отрицательным кислородным балансом (карбамид) в количестве, необходимом для получения нулевого кислородного баланса в результирующей тройной смеси. Необходимая масса карбамида рассчитывалась из условия получения нулевого кислородного баланса. Обычно ВВ содержит атомы азота. При взрыве ВВ с положительным кислородным балансом могут образовываться оксиды NO и NO₂, которые не только понижают теплоту взрыва (реакция их образования — эндотермическая), но и загрязняют атмосферу.

Расчет кислородного баланса

Сначала рассмотрим кислородный баланс бинарной композиции. Согласно упрощенному представлению о составе продуктов взрыва, примем, что взрывное разложение композиции проходило по реакции [3]



Видно, что при этом образуется свободный кислород. Если в бинарную смесь не добавляется вещество с отрицательным кислородным балансом, то свободные кислород и азот реагируют с образованием оксидов NO и NO₂. Для достижения нулевого кислородного баланса в бинарную композицию добавлялось вещество с отрицательным кислородным балансом, карбамид, что исключало образование оксидов NO и NO₂. Необходимая масса карбамида рассчитывалась согласно реакции



Результаты расчета в соответствии с реакциями (1), (2) приведены в табл. 1. Так были получены тройные смеси с нулевым кислородным балансом, содержащие Al(NO₃)₃, гексоген и карбамид.

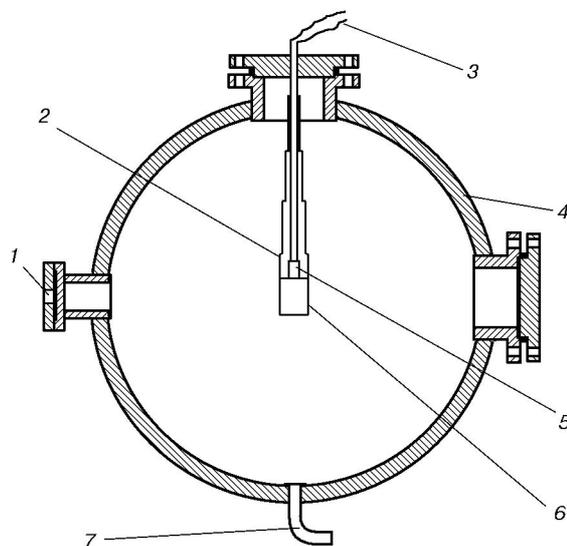


Рис. 1. Схема постановки эксперимента во взрывной камере:

1 — выхлопное отверстие, 2 — шнур подвески заряда, 3 — линия подрыва, 4 — взрывная камера, 5 — детонатор, 6 — заряд ВВ, 7 — трубка для удаления шлака

Приготовление суспензионного ВВ и постановка эксперимента

Порошки нитрата алюминия и карбамида смешивались, затем смесь медленно нагревалась. Когда температура достигала 100 °С, смесь порошков полностью расплавлялась и превращалась в жидкость. Нагревание прекращалось, и жидкость медленно охлаждалась. По достижении жидкостью комнатной температуры в нее добавлялось необходимое количество гексогена, и смесь перемешивалась миксером до получения однородной композиции. Полученное суспензионное ВВ выливалось в трубу из пластика диаметром 65 мм, чтобы сформировать цилиндрический заряд ВВ.

Цилиндрические заряды ВВ последовательно помещались внутрь взрывной камеры диаметром 3 м (рис. 1) и подрывались при помощи боевика из пластифицированного ВВ.

Таблица 2

Номер ВВ	Q _V , кДж	T, °С
1	2 639	993
2	3 119	1 171
3	3 601	1 357
4	4 077	1 549

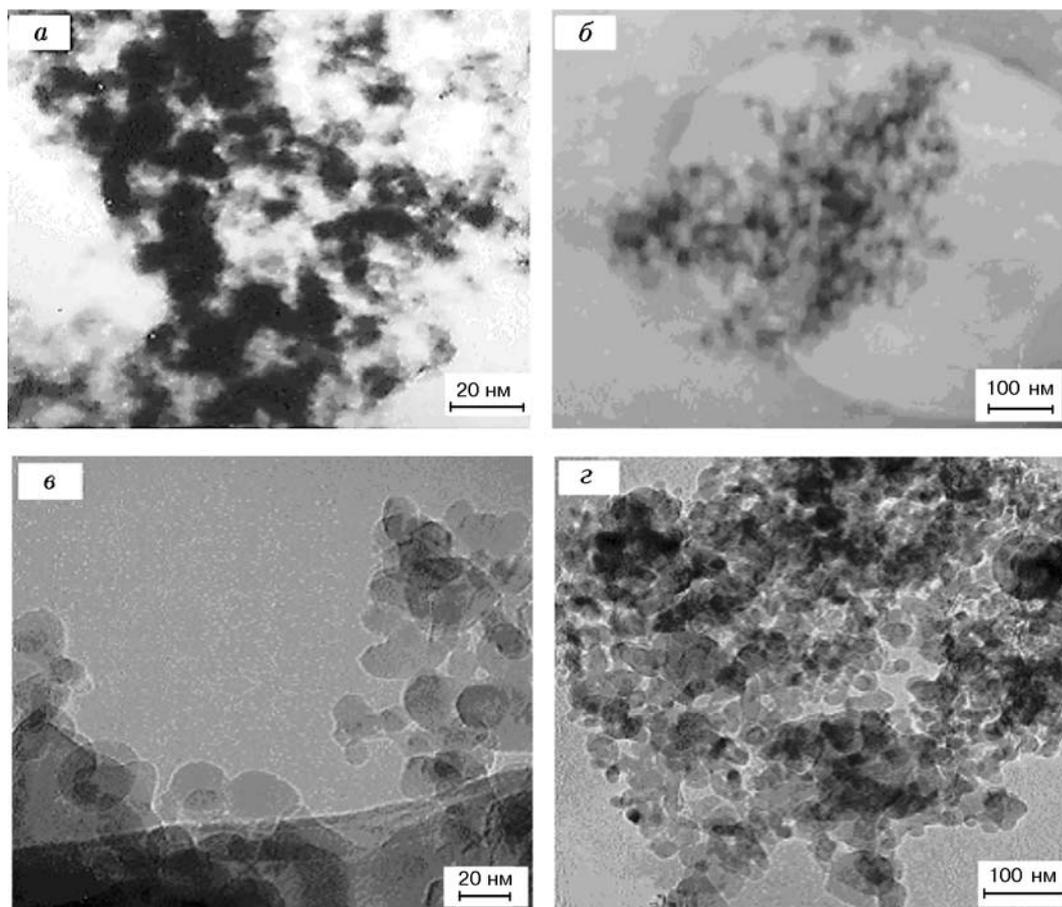


Рис. 2. Фотографии наночастиц ультрадисперсного оксида алюминия, полученного при взрыве тройных смесей:

a — смесь 1, *b* — смесь 2, *c* — смесь 3, *d* — смесь 4 (см. табл. 1)

После каждого взрыва через выхлопную трубу собирался беловато-серый порошок, который и подвергался анализу.

Результаты расчета теплоты и оценок температур взрыва тройных смесей из табл. 1, полученные с использованием реакций (1), (2) по методу расчета из работы [4], приведены в табл. 2. Строго говоря, рассчитанные значения T не являются температурой взрыва, но в [4] показано, что результаты упрощенного расчета соответствуют экспериментальным данным.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 показаны типичные фотографии ультрадисперсного оксида алюминия, полученного при взрыве четырех тройных взрывчатых смесей. Видно, что форма всех гранул ультрадисперсного материала близка к сферической и

они гомогенны. Размеры гранул изменяются в диапазоне $10 \div 30$ нм.

На рис. 3 приведены дифрактограммы ультрадисперсного оксида алюминия. Дифракционная кривая 1 соответствует фазе γ - Al_2O_3 (ASTM № 10-425), полученной при взрыве тройной смеси 1 (номера смесей согласно табл. 1). Дифракционная кривая 2 соответствует фазе смешанного типа $(\theta + \alpha)$ - Al_2O_3 (ASTM № 23-1009 и 42-1468), полученной при взрыве тройной смеси 2. Дифракционные кривые 3, 4 соответствуют фазе α - Al_2O_3 (ASTM № 42-1468), полученной при взрыве тройных смесей 3 и 4. Сравнивая температуры формирования различных фаз оксида Al_2O_3 из [5] и температуры взрыва из табл. 2, приходим к заключению, что образование каждой фазы оксида Al_2O_3 коррелирует с температурой взрыва соответствующей тройной смеси. То есть можно

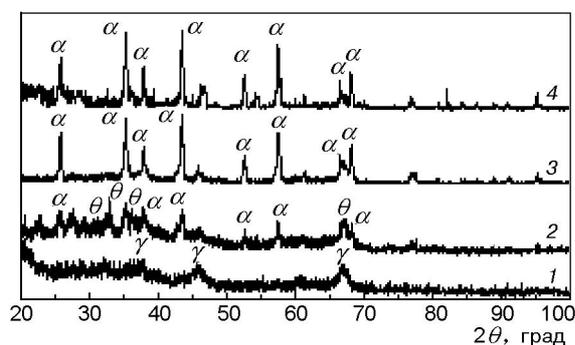


Рис. 3. Дифрактограммы ультрадисперсного оксида алюминия, полученного при взрыве тройных смесей:

номер дифрактограммы соответствует номеру смеси в табл. 1

Таблица 3

Фаза Al_2O_3	k	$\lambda, \text{Å}$	$\theta, \text{град}$	$B, \text{град}$	$D, \text{нм}$
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0.89	1.54	33.39	0.88	10.68
$(\theta + \alpha)\text{-Al}_2\text{O}_3$	0.89	1.54	21.68	0.38	22.24
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	0.89	1.54	21.68	0.31	27.26
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	0.89	1.54	21.68	0.24	35.21

получать различные фазы оксида Al_2O_3 , изменяя температуру взрыва суспензионного ВВ.

Из рис. 3 также видно, что амплитуда и полуширина основных пиков дифракционных кривых изменяются при переходе от кривой 1 до кривой 4. Это означает, что размер отдельных кристаллов Al_2O_3 увеличивается при повышении температуры взрыва. Для большей доказательности средний размер кристаллов D ультрадисперсного Al_2O_3 был рассчитан по формуле Шеррера

$$D = k\lambda/B \cos \theta, \quad (3)$$

где k — константа, λ — длина волны $\text{CuK}\alpha$ -излучения, 2θ — угол рассеяния, B — угловая полуширина пика. Значения параметров в формуле Шеррера, дифракционных данных и результаты расчета приведены в табл. 3.

В табл. 3 средний размер кристаллов последовательно увеличивается при движении сверху вниз по данным таблицы. В табл. 2 температура взрыва также растет при движении сверху вниз по данным таблицы. Существует закономерное изменение профилей дифракционных пиков и на рис. 3 при переходе от кривой 1 к кривой 4. Эти наблюдения означают,

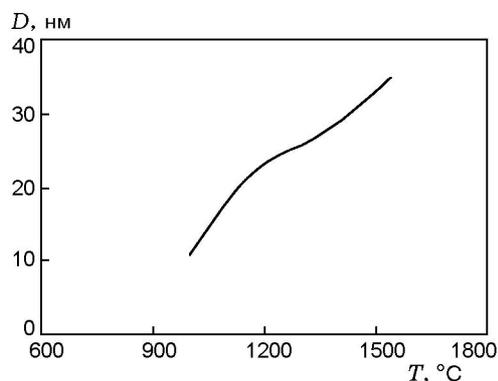


Рис. 4. Зависимость среднего размера кристаллов от температуры взрыва

что должно быть некоторое соотношение между температурой взрыва и средним размером кристаллов. Эту связь иллюстрирует рис. 4, из которого следует, что чем выше температура взрыва, тем больше средний размер нанокристаллов.

Соотношение приблизительно линейное. Но в диапазоне температур $1200 \div 1400$ °C скорость роста кристаллов ниже, чем при меньшей температуре. Это обусловлено образованием α -фазы Al_2O_3 , основная масса которой формируется в этом диапазоне температуры. Реакция образования α -фазы уменьшает темп роста размера зерна кристалла при увеличении температуры взрыва. Выше 1400 °C образование α -фазы заканчивается и размер кристаллов этой фазы снова начинают увеличиваться. Таким образом, на основе данных рис. 4 приходим к выводу, что температуру взрыва можно специально изменять, контролируя размер наночастицы в определенной области размеров.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

- При взрыве четырех суспензионных ВВ с нулевым кислородным балансом синтезирован ультрадисперсный оксид алюминия в виде фаз $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $(\theta + \alpha)\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Наночастицы ультрадисперсного оксида алюминия имели почти сферическую форму и были однородны, размеры гранул изменялись в диапазоне $10 \div 30$ нм.

- При увеличении температуры взрыва размер наночастиц ультрадисперсного оксида алюминия растет. Соотношение этих величин близко к линейному.

- Изменяя температуру взрыва, можно

контролировать размер и фазовый состав наночастиц в определенном диапазоне.

Работа выполнена при поддержке Национального фонда наук о природе и Фонда провинции Ляонин поддержки наук о природе Китайской Народной Республики (гранты № 10572034 и 20042161).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Li Y. F., Zhou J. Ch.** Preparation and application of nano- Al_2O_3 // *Cem. Car.* 2003. V. 20, N 4. P. 242–245.
2. **Букаемский А. А., Белошапко А. Г.** Взрывной синтез ультрадисперсного оксида алюминия в кислородсодержащей среде // *Физика горения и взрыва*. 2001. Т. 37, № 5. С. 114–120.
3. **Explosive and Effect** / Beijing Academy of Industry Compilation Group. Beijing: Nat. Def. Ind. Press, 1979. P. 73–75.
4. **Xu Shiming.** The application of state equation of perfect gas to the calculation explosion parameters of explosives // *J. Shenyang. Inst. Techn.* 1994. V. 13, N 3. P. 55–61.
5. **Букаемский А. А., Авраменко С. С., Тарасова Л. С.** Ультрадисперсный $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Взрывной метод синтеза и свойства // *Физика горения и взрыва*. 2002. Т. 38, № 4. С. 112–118.

*Поступила в редакцию 7/IX 2005 г.,
в окончательном варианте — 27/I 2006 г.*