

超级铝热剂的制备及其与双基系推进剂组分的相容性

Preparation of Super Thermites and Their Compatibilities
with DB Propellants Components

安 亭¹, 赵凤起¹, 高红旭¹, 马海霞², 郝海霞¹, 仪建华¹, 杨 勇²

(1 西安近代化学研究所 燃烧与爆炸技术重点实验室, 西安 710065;

2 西北大学 化工学院, 西安 710069)

AN Ting¹, ZHAO Feng-qi¹, GAO Hong-xu¹, MA Hai-xia²,

HAO Hai-xia¹, YI Jian-hua¹, YANG Yong²

(1 Science and Technology on Combustion and Explosion Laboratory, Xi'an

Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China; 2 School

of Chemical Engineering, Northwest University, Xi'an 710069, China)

摘要:以纳米铝粉、纳米氧化铅和纳米三氧化二铋为原料,利用超声分散复合法制备了超级铝热剂 Al/PbO 和 Al/Bi₂O₃。采用 X 射线粉末衍射(XRD)、扫描电镜及能谱分析(SEM-EDS)和红外光谱(FT-IR)对原料和产物的物相、组成、形貌和结构进行分析表征;利用真空安定性实验仪(VST)和差示扫描量热仪(DSC)研究了两种超级铝热剂与硝化棉(NC)、吸收药(NC+NG)、黑索今(RDX)、吉纳(DINA)和二号中定剂(C₂)五种双基系推进剂主要组分的混合体系的相容性。结果表明,VST 法和 DSC 法实验一致判断纳米超级铝热剂与双基系推进剂主要组分 NC、NC+NG 和 DINA 有较好的相容性;而 Al/PbO 和 Al/Bi₂O₃ 分别与 RDX 和 C₂ 组成的混合物体系则有不同的分析结果,VST 法判断为相容,而 DSC 法却认为体系敏感,分析了不同方法得出不同结论的原因。

关键词: 纳米材料;含能材料;超级铝热剂;推进剂;超声分散法;相容性

中图分类号: TB333; TJ55; O64 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2011)11-0023-06

Abstract: Super thermites Al/PbO and Al/Bi₂O₃ were prepared by an ultrasonic dispersion method using nano-Al, nano-PbO and nano-Bi₂O₃ as raw materials. The physical phase, composition, morphology and structure of raw materials and products were characterized by XRD, SEM-EDS and FT-IR. The vacuum stability test (VST) and DSC were employed to evaluate the compatibilities of two kinds of super thermites with double-base propellants components. The results indicated that Al/PbO and Al/Bi₂O₃ had good compatibilities with nitrocellulose (NC), nitrocellulose/ nitroglycerine (NC+NG) and N-nitro dihydroxy ethylamine dinitrate (DINA). The systems of super thermites with cyclo-trimethylene trinitramine (RDX) and 1, 3-dimethyl-1, 3-diphenylurea (C₂) were judged to be compatible by VST, while to be incompatible by DSC. The reasons causing different results from different methods were discussed.

Key words: nano materials; energetic materials; super thermites; propellant; ultrasonic dispersion method; compatibility

含能材料组分之间的相互作用很复杂,它是含能材料混合体系燃烧和爆轰或爆炸研究的基础,是安定性、相容性和安全性评价的依据。含能材料组分之间或与接触材料之间的相容性评估方法很多,如量气法的真空安定性实验法(VST)和布氏压力计法(BGM)、加热法(测定恒温质量损失)、微量量热法和热分析法等。用于评价热安定性的方法都可以用来

评价相容性,但最常用的仍是 VST 法和 DSC 或 DTA 法^[1]。

氧化剂和燃料组分纳米级颗粒复合而成的含能材料是一类非常有潜力作为反应性材料应用于武器战斗部中的物质,通常是由纳米级铝粉和氧化性较强的金属/非金属氧化物组成的复合物,这一纳米金属基含能材料的反应性体系在美国称为超级铝热剂(Super

Thermites)或亚稳态分子间复合物(Metastable Inter-molecular Composites, MIC),而在俄罗斯则取名为机械活性复合含能材料(Mechanically Activated Energy Composites, MAEC)。MIC 是第一种被大量研究和评价过的纳米含能材料,是一类具有较高能量密度的含能材料,表现出铝热剂的高放热性质,且其采用复合处理的方法可有效地保护纳米铝粉的活性及提高纳米粒子的均匀分散性^[2-6]。

目前,超级铝热剂已经成为国防科技领域的研究热点,主要集中于制备表征和基础特性研究方面^[7-15]。MIC 的相容性研究对于其在生产、使用、运输和贮存等方面的危险性、安定性等有很大的理论和实际指导意义,而关于 MIC 与推进剂组分的相容性研究国内外还未见文献报道。因此本研究制备了两种超级铝热剂,在对其形貌和结构分析表征的基础之上,利用 VST 法和 DSC 法评估了超级铝热剂与双基系推进剂主要组分的相容性,为超级铝热剂在双基系推进剂中的应用可行性提供理论和实验依据。

1 实验

1.1 原料及制备

原材料:纳米铝粉和纳米三氧化二铋平均粒径分别为 50nm 和 60nm,纯度均在 99.9%以上,经稳定化处理,由北京纳辰科技发展有限公司提供;纳米氧化铅自制;正己烷,分析纯,天津市天新精细化工开发中心提供。设备:KQ-3200 型超声波清洗器,昆山超声仪器有限公司。

称取一定量的纳米铝粉和纳米金属氧化物,在超声条件下,分别分散于装有分散剂正己烷的反应容器中,随后将分散好的纳米金属氧化物和纳米铝粉置于同一反应容器中,继续超声振动分散,并保持一定的温度,直至分散剂蒸发消失,之后于室温下沉淀老化、干

燥,最后经玛瑙研钵研磨得产品。

1.2 分析测试

X 射线粉末衍射(XRD)测试在 Rigaku D/max-2400 型 X 射线衍射仪上进行;采用 Quanta 600 型场发射扫描电镜对原料和产物的形貌特征进行观测,EDS 分析则在 INCA Penta FET×3 型能谱分析仪上进行;红外分析采用 KBr 压片法,在 Tensor 27 型 FT-IR 仪上进行测试。

真空安定性(VST)实验采用 YC-1C 型真空安定性实验仪,单独组分试样量为 0.5g,混合试样质量比为 1:1,实验条件为 90℃加热 40h,测量被测试样产生的气体量,计算混合试样净增放气量。

差示扫描量热(DSC)实验使用 CDR-4P 型差动热分析仪,压力为 0.1MPa 下采用动态纯氮气氛,动态流速为 100mL·min⁻¹;温度范围 25~500℃,升温速率:10℃·min⁻¹;参比物为 α -Al₂O₃,试样量约 0.72~0.98mg。

2 结果与讨论

2.1 形貌和结构表征

2.1.1 XRD 分析

超级铝热剂产物及其原料的 XRD 分析结果如图 1 所示(n-Al/PbO 和 n-Al/Bi₂O₃ 分别表示超级铝热剂 Al/PbO 和 Al/Bi₂O₃, n-PbO 和 n-Bi₂O₃ 分别表示纳米 PbO 和 Bi₂O₃)。与原料金属氧化物纳米粉体相比,超级铝热剂的 XRD 图基本无变化,但两种复合物均在 2 θ 角为 38.47°,44.90°,65.09°,78.22°附近出现了 Al 的特征衍射峰,分别对应铝面心立方结构的(111),(200),(220),(311)面^[16],这表明复合体系中存在两种物质的特征衍射峰,即铝粉和金属氧化物共存,且二者未发生化学反应,呈现出分子间复合物的特征。

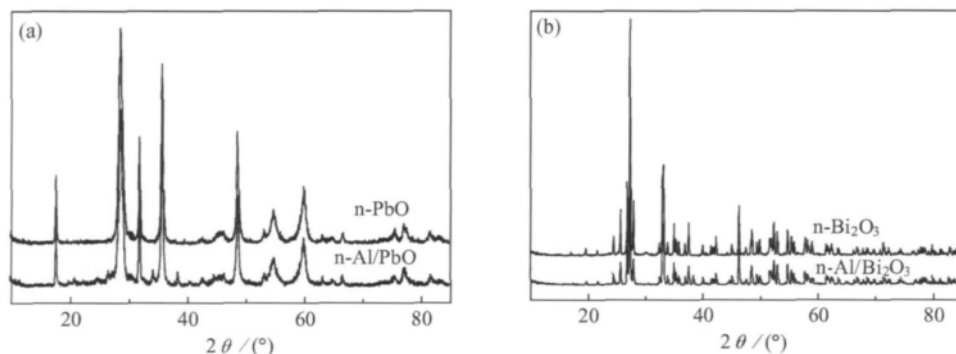


图 1 超级铝热剂产物及原料的 XRD 图 (a)n-PbO,n-Al/PbO;(b)n-Bi₂O₃,n-Al/Bi₂O₃

Fig. 1 XRD patterns of super thermites and its raw materials (a)n-PbO,n-Al/PbO;(b)n-Bi₂O₃,n-Al/Bi₂O₃

图 1(a) 的 XRD 图中 d 值为 3.13, 2.52, 1.87 的特征衍射峰属于 α -PbO, 分别对应于 2θ 角为 28.52° , 35.64° , 48.52° 的位置, 这与 PDF 卡上的卡号 05-0561 相一致; 图 1(b) 中, 产物特征衍射峰在 2θ 角为 27.32° , 33.12° , 35.00° 的晶面间距 d 值分别为 3.26, 2.70, 2.56, 这与 PDF 卡片中卡号 41-1449 相一致, 说明复合粉体中还同时存在 Bi_2O_3 。

图 1 表明两种超级铝热剂主要存在两种物质的特征衍射峰, 且峰形良好无杂峰, 故证明产物分别为纯相的 Al/PbO 和 $\text{Al/Bi}_2\text{O}_3$ 。由 Sherrer 公式计算得到两种产物中 Al 的粒径分别为 29.87nm 和 33.35nm, 可看出虽然采用同样的纳米铝粉作为原料, 但对两种超级铝热剂中纳米铝粉($n\text{-Al}$)的粒径计算却不尽相同, 这是由于纳米铝粉与不同物质复合后, 对其的 XRD 衍射

特征数据产生了一定的影响, 因此根据 XRD 图特征衍射峰半峰宽算出的纳米铝粉粒径就会有所不同。

2.1.2 SEM 和 EDS 表征

纳米铝粉由于极大的比表面积和很高的比表面能所带来的高反应活性, 很容易引起颗粒之间的团聚, 故在使用前应通过超声作用对其进行预处理, 以提高纳米铝颗粒的均匀分散性^[3,16]。

图 2 是通过扫描电镜获得的各原料形貌图片。由图可以看出, 经预处理过的纳米铝粉分散性较好, 呈球形颗粒且分布均匀, 其粒子表面基本光滑, 粒径大约为 20~80nm; 纳米 PbO 则是由尺寸为 80nm 左右呈不规则块状分布的粒子相互黏附, 并一起组成了许多小的团聚体; 纳米 Bi_2O_3 粒径分布不均匀且有团聚, 呈各种不规则形状, 粒径约为 60~100nm。

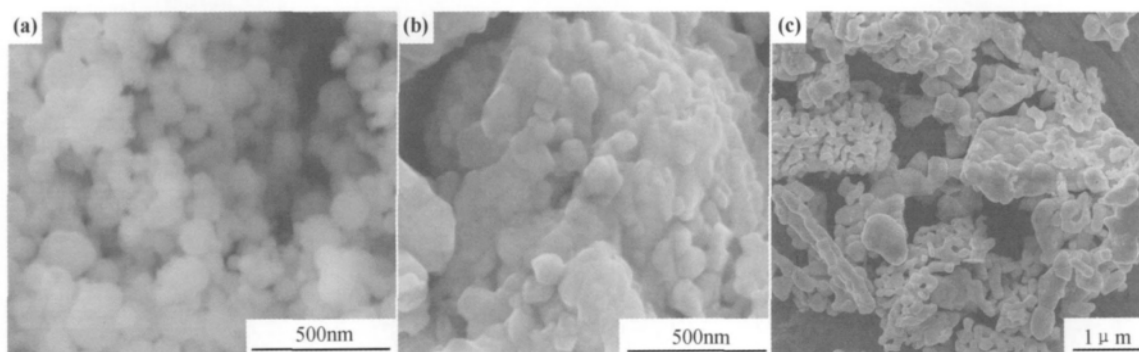


图 2 各纳米原料的 SEM 照片 (a) $n\text{-Al}$; (b) $n\text{-PbO}$; (c) $n\text{-Bi}_2\text{O}_3$

Fig. 2 SEM images of raw materials (a) $n\text{-Al}$; (b) $n\text{-PbO}$; (c) $n\text{-Bi}_2\text{O}_3$

两种超级铝热剂的 SEM 图像及其 EDS 微区分析见图 3。图 3(a) 中, $n\text{-Al/PbO}$ 的微观形貌以小的团聚体形式呈现, 纳米 Al 颗粒“嵌入”了团聚的 PbO “基底”中, 形成了超级铝热剂 Al/PbO , EDS 谱图中仅出现 O , Al 和 Pb 三种元素, 没有其他杂质, 说明产物纯度较高; 从图 3(b) 的 SEM 照片可看出纳米 Al 以“黏附”的形式与纳米 Bi_2O_3 形成了颗粒复合型纳米复合材料, 这种复合物内部为纳米 Al 粒子, 外部为尺寸更小的纳米 Bi_2O_3 , EDS 分析表明其中仅含元素 O , Bi 和 Al 。

2.1.3 FT-IR 分析

从图 4 的红外谱图可看出, 超级铝热剂产物与其原料的红外谱线基本一致, 特别是在 PbO 和 Bi_2O_3 出现特征峰的波数区间内, 在其对应的超级铝热剂复合物的红外谱图中也可寻找到相应的特征吸收峰; 波数为 3400cm^{-1} 附近出现了 OH 的伸缩振动吸收峰, 1600cm^{-1} 附近则有 OH 的弯曲振动吸收峰, 这是由于纳米铝具有亲水性其表面富含羟基的缘故; 而 1400cm^{-1} 波数附近则是 M-O-M (M : Pb 和 Bi) 的弯

曲振动峰, 但由于复合的缘故而使某些谱线特征峰不是很明显。

红外实验结果表明, 两种原料纳米金属氧化物的成分在超级铝热剂中并没有发生变化, 因此可以推断超级铝热剂 Al/PbO 和 $\text{Al/Bi}_2\text{O}_3$ 没有发生明显的化学反应, 体系中存在的两种材料不是简单的加和, 而是呈现出分子间复合物的特征。低波数范围产物与其原料的红外谱线有所不同, 这是由于纳米铝粉的复合对纳米金属氧化物的吸收产生了一定影响。此外, 纳米材料的尺寸效应会使一些振动精细结构消失, 其红外吸收光谱大都出现蓝移或红移的现象, 因此图 4 中红外谱线的出峰位置与普通常规材料的谱图有所区别。

2.2 量气法(VST)研究相容性

VST 实验是在真空状态下, 参照国军标 GJB 737.13-1994 进行, 具体是将含能材料与接触材料质量比定为 1:1, 于规定的反应温度和加热时间内, 测量混合物体系的净增放气量来评价二者的反应能力, 以此评估体系的相容性。其计算公式为:

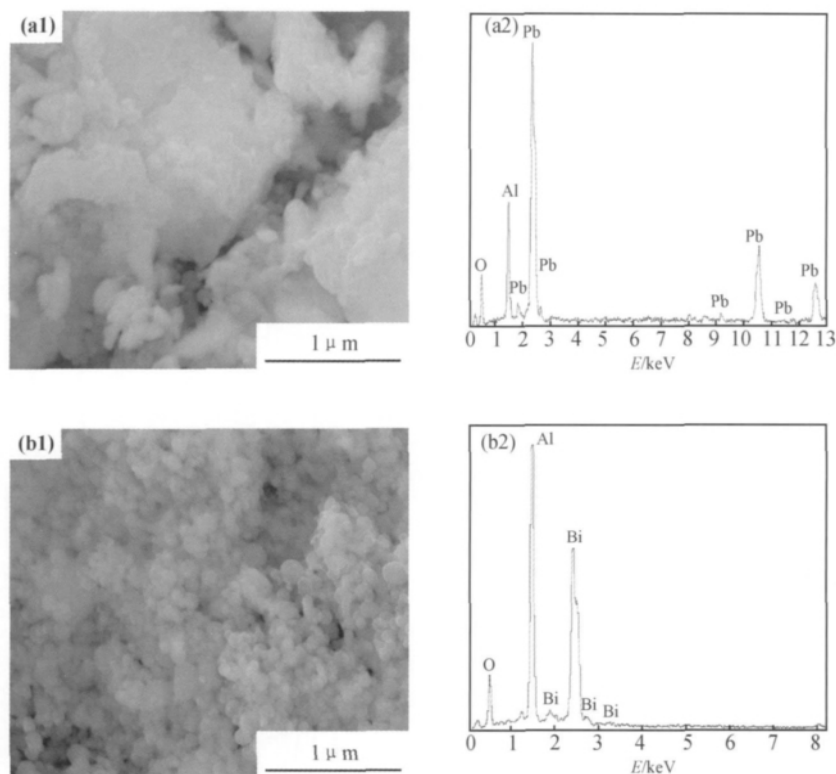


图 3 两种超级铝热剂的 SEM 照片和 EDS 图谱 (a) n-Al/PbO; (b) n-Al/Bi₂O₃; (1) SEM; (2) EDS

Fig. 3 SEM images and EDS spectra of each super thermites (a) n-Al/PbO; (b) n-Al/Bi₂O₃; (1) SEM; (2) EDS

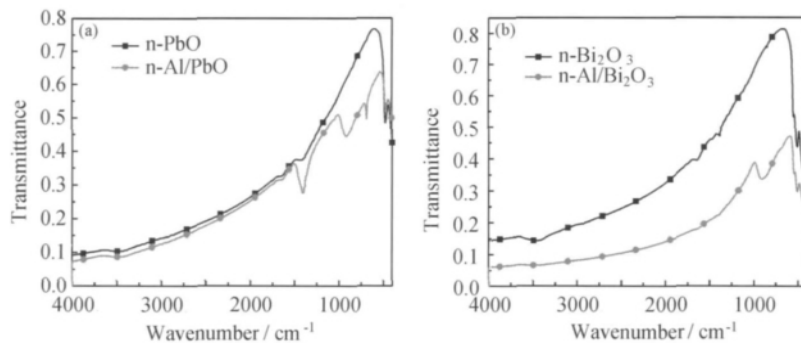


图 4 超级铝热剂及原料纳米的红外谱图 (a) n-PbO, n-Al/BiO; (b) n-Bi₂O₃, n-Al/Bi₂O₃

Fig. 4 FT-IR spectra of each super thermites and its raw materials (a) n-PbO, n-Al/BiO; (b) n-Bi₂O₃, n-Al/Bi₂O₃

$$R = C - (A + B) \quad (1)$$

式中: R 为混合物的净增放气量, C 为混合物放气量, A, B 为单独组分放气量, 单位均为 mL。混合物的净增放气量 R 值越大则反应性越强, 当 R 值超过一定值时, 即可确认两种材料是不相容的。对超级铝热剂与五种推进剂组分组成的混合体系进行真空安定性实验, 结果及相容性评估见表 1。VST 法实验中, 利用 R 值评价体系相容性的判据是: $R < 0.60\text{mL}$, 相容; $0.60\text{mL} \leq R \leq 1.00\text{mL}$, 中等程度相容 (中等反应); $R > 1.00\text{mL}$, 不相容^[17,18]。

从表 1 中的数据可看出, 超级铝热剂 Al/PbO 与 NC, NC+NG, RDX, DINA 和 C₂ 组成的混合体系的

放气量较少, 净增放气量在 0.4mL 以下, 说明 n-Al/PbO 与这五种双基系推进剂主要组分具有良好的相容性; 超级铝热剂 Al/Bi₂O₃ 与双基系推进剂主要组分组成的混合体系放气量很少, 混合体系放气量均符合 VST 判据中的相容性标准, 净增放气量除 Al/Bi₂O₃-RDX 体系为 0.15mL 外, 其他混合物的 R 值均为负, 说明 n-Al/Bi₂O₃ 与五种推进剂组分间的相容性较好。

2.3 量热法 (DSC) 研究相容性

有时把含能材料与接触材料的相容性称之为外相容性, 而含能材料混合体系组分之间的相容性则称之为内相容性。还有所谓的“化学相容性”与“物理相容

表 1 超级铝热剂与双基系推进剂组分混合体系的 VST 实验结果及相容性评估

Table 1 VST results and compatible evaluation between super thermites and main components of DB propellant

Mixed system (0.5g/0.5g)	The volumes of product gases of the components or mixed systems for 40h at 90℃				
	C/mL	A/mL	B/mL	R/mL	Rating
Al/PbO-NC	0.30	0.18	0.16	-0.04	Compatible
Al/PbO-NC+NG	1.09	0.18	0.52	0.39	Compatible
Al/PbO-RDX	0.51	0.18	0.06	0.27	Compatible
Al/PbO-DINA	0.78	0.18	0.55	0.05	Compatible
Al/PbO-C ₂	0.18	0.18	0.03	-0.03	Compatible
Al/Bi ₂ O ₃ -NC	0.37	0.28	0.16	-0.07	Compatible
Al/Bi ₂ O ₃ -NC+NG	0.77	0.28	0.52	-0.03	Compatible
Al/Bi ₂ O ₃ -RDX	0.49	0.28	0.06	0.15	Compatible
Al/Bi ₂ O ₃ -DINA	0.72	0.28	0.55	-0.11	Compatible
Al/Bi ₂ O ₃ -C ₂	0.14	0.28	0.03	-0.17	Compatible

性”之分。显然,DSC 法评估相容性属于化学相容性的范畴。DSC 法是通过混合物与单一物质的放热分解曲线的比较,评价混合体系的相容性,其原理是,含能材料与材料混合后,如有化学反应发生,就会有热效应产生,从 DSC 曲线上获得的热分解特征温度和动力学参数,如分解峰温 T_p 和分解表观活化能 E_a 的变化为判据来评估相容性。

通过测定含能材料及其与接触材料混合体系或含能材料混合体系及其组分的热分解 DSC 曲线,以含能材料与混合体系两者 DSC 的分解峰温 T_p 之差为判据标准进行相容性分析:

$$\Delta T_p = T_{p1} - T_{p2} \quad (2)$$

式中: T_{p1} 为含能材料组分的分解峰温; T_{p2} 为含能材料混合体系或与接触材料混合体系的分解峰温。DSC 测定含能材料的分解峰温受实验条件的影响,因此有必要确定和规定主要的测试条件。表 2 给出了用 ΔT_p 评价相容性的标准或判据(以峰温降低值计)^[1,19,20]。

表 2 用 ΔT_p 评价相容性的标准或判据(以峰温降低值计)

Table 2 Evaluated standard of compatibility for explosive and contracted materials

Criteria $\Delta T_p/^\circ\text{C}$	Rating*	Characterization
≤ 2	A	Compatible or good compatibility
3-5	B	Slightly sensitized or fair compatibility
6-15	C	Sensitized or poor compatibility
≥ 15	D	Hazardous or bad compatibility

* A-safe for use in any explosive design; B-safe for use in testing, when the device will be used in a very short period of time, not to be used as binder material, or when long-term storage is desired; C-not recommended for use with explosive items; D-hazardous, do not use under any conditions

选取硝化棉(NC)、1.25/1-NC/NG(硝化甘油)混合物、黑索今(RDX,纯度大于 99.6%)、吉纳(DINA,纯度大于 99%)和 1,3-二甲基-1,3-二苯基脲(C_2)分别与两种超级铝热剂按照 1:1 比例均匀混合,制成均匀的样品进行 DSC 实验,以评估 Al/PbO 和 Al/Bi₂O₃ 与双基系推进剂中主要组分的相容性。以上原料均由西安近代化学研究所提供。表 3 是由 DSC 实验得出的各体系的最大峰温值,以及计算所得的 ΔT_p 值和相容性评估结果。

表 3 超级铝热剂与双基系推进剂组分体系的 DSC 特征量及相容性评估

Table 3 DSC data and compatible evaluation between super thermites and main components of DB propellant

System Mixture system	Single system	Peak temperature			Rating
		$T_{p2}/^\circ\text{C}$	$T_{p1}/^\circ\text{C}$	$\Delta T_p/^\circ\text{C}$	
Al/PbO-NC	NC	208.64	208.61	-0.03	A
Al/PbO-NC+NG	NC+NG	210.72	208.93	-1.79	A
Al/PbO-RDX	RDX	230.21	239.68	9.47	C
Al/PbO-DINA	DINA	213.54	185.99	-27.55	A
Al/PbO-C ₂	C ₂	229.82	234.25	4.43	B
Al/Bi ₂ O ₃ -NC	NC	208.69	208.61	-0.08	A
Al/Bi ₂ O ₃ -NC+NG	NC+NG	210.84	208.93	-1.91	A
Al/Bi ₂ O ₃ -RDX	RDX	230.69	239.68	8.99	C
Al/Bi ₂ O ₃ -DINA	DINA	213.89	185.99	-27.90	A
Al/Bi ₂ O ₃ -C ₂	C ₂	230.16	234.25	4.09	B

分析表 3 中测试结果可得,超级铝热剂 Al/PbO 和 Al/Bi₂O₃ 的加入延缓了双基系推进剂主要组分 NC,NC+NG 和 DINA 的分解过程,与单一体系的分解峰相比,混合体系的峰温都有不同程度上升,表明相容性较好可安全应用。而两种超级铝热剂与 RDX 和 C₂ 组成的混合物体系相容性都相对较差,评价等级均分别为 C 和 B,主要原因是超级铝热剂在体系中充当了催化剂的角色,不同程度地加快了 RDX 和 C₂ 的分解历程,使其热分解反应更容易进行,从而这两种物质的分解峰温都有所提前,这与上面依据 VST 法判断的结果相悖。

2.4 两种方法评价相容性结果的比较

VST 法是量气法,该法实验温度低、样品量大,操作温度低比较接近实际应用的环境温度,能够为含能材料的实际应用提供更有意义的的数据,但 VST 法实验周期较长,且缺少全过程的实验数据。由于某些材料与含能材料作用时并不放出或放出很少量的气体,因此采用量气法就无法判断相容性。而物质间相互作用一般都会有热效应产生,因此,热分析评价技术(DSC 和 DTA)就成为相容性评估的另一重要手段。DSC

法是量热法,具有快速、操作简单、试样量少且安全性高等优点,但该法实验温度高,离较低温度的实际环境状况较远。因此,DSC 法判断体系不相容时,并不能绝对肯定它们不相容,需进一步采用其他方法(如 VST 量气法)来评估其相容性,而若判断它们相容则一定相容^[1,18]。

量气的 VST 法和量热的 DSC 法分别从放气和放热的角度评估相容性,可互为补充。由于相容性本身的复杂性及其各评估方法自身的缺陷,因此用多种方法研究混合体系的相容性具有更全面准确的参考意义。本研究中,DSC 法和 VST 法对超级铝热剂 Al/PbO 和 Al/Bi₂O₃ 与 NC、NC+NG 和 DINA 间的相容性判断一致,相容性都较好,即 n-Al/PbO 和 n-Al/Bi₂O₃ 与这三种双基系推进剂主要组分组成的混合体系相容性良好。

对于 n-Al/PbO 和 n-Al/Bi₂O₃ 与 RDX 和 C₂ 组成的混合物体系,VST 的判断结果与 DSC 不同,分析认为是由于采用 DSC 法评估相容性时,实验温度比在推进剂中应用的环境温度高很多,其热分析特征量一般都是在较高温度下的分解、甚至深度分解或全分解获得的。而含能材料的热安定性和相容性通常是指环境温度或较低温度下的耐热性能和相互作用,是以极少量或部分分解为标志。因此,当材料在高低温下具有不同的热分解机理时,DSC 法就不能判断体系于较低温度下的相容性。此外,混合物体系中组分间的配比与实际推进剂配方中相差较大,且 VST 实验环境温度比较接近推进剂制备的工艺参考温度及其贮存温度(一般低于 90℃)。综上分析,可以认为这几组混合体系是相容的。

3 结论

(1)采用超声分散复合法制备了两种超级铝热剂,分析表明产物分别为 Al/PbO 和 Al/Bi₂O₃ 纳米复合粉体,体系中的两种材料呈现分子间复合物的特征。

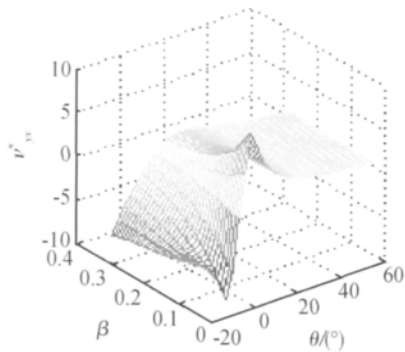
(2)超级铝热剂 Al/PbO 和 Al/Bi₂O₃ 与双基系推进剂主要组分 NC、NC+NG 和 DINA 的相容性均较好。

(3)超级铝热剂 Al/PbO、Al/Bi₂O₃ 与 RDX、C₂ 组成的混合物体系评估结果相悖,VST 法认为相容,而 DSC 法认为体系敏感,这与两种方法的评估机理、实验条件和过程及组分间相互作用方式等有关。分析认为 VST 法评价结果更可靠,即认为它们是相容的,可以开展其于推进剂中的实际应用研究。

参考文献

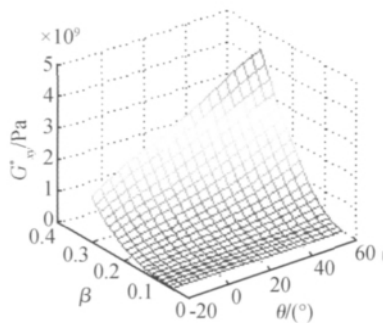
- [1] 刘子如. 含能材料热分析[M]. 北京: 国防工业出版社, 2008.
- [2] 安亭, 赵凤起, 张平飞. 纳米含能材料制备研究的最新进展[J]. 纳米科技, 2009, 6(36): 60—67.
- [3] 安亭, 赵凤起, 肖立柏. 高反应活性纳米含能材料的研究进展[J]. 火炸药学报, 2010, 33(3): 55—62.
- [4] PAMELA J, KASTE B. Novel energetic materials for the future force; the army pursues the next generation of Propellants and explosives[J]. The Amptiac Newsletter, 2004, 8(4): 85—89.
- [5] PUSZYNSKI J A. Challenges in processing of nanoenergetic materials[A]. The 36th Proceedings of the NATAS Annual Conference on Thermal Analysis and Applications[C]. Georgia: NATAS, 2008. 45/1—45/14.
- [6] DREIZIN E L. Metal-based reactive nanomaterials[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2009, 35(2): 141—167.
- [7] WALKER J D. Exploring the synthesis and characterization of nanoenergetic materials from sol-gel chemistry[D]. USA: Georgia Institute of Technology, 2007.
- [8] 王毅. 纳米及纳米复合材料在铝热剂中的应用研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2008.
- [9] VALLIAPPAN S, SWIATKIEWICZ J, PUSZYNSKI J A. Reactivity of aluminum nanopowders with metal oxides[J]. Powder Technology, 2005, 156(2—3): 164—169.
- [10] TILLOTSON T M, GASH A E, SIMPSON R L, et al. Nanostructured energetic materials using Sol-Gel methodologies[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2001, 285(1—3): 338—345.
- [11] PUSZYNSKI J A, BULIAN C J, SWIATKIEWICZ J. Processing and ignition characteristics of aluminum-bismuth trioxide nanothermite system[J]. Journal of Propulsion and Power, 2007, 23(4): 698—706.
- [12] GRANIER J J, PANTOYA M L. Laser ignition of nanocomposite thermites[J]. Combustion and Flame, 2004, 138(4): 373—383.
- [13] GANGOPADHYAY S, SHENDE R, SUBRAMANIAN S, et al. Ordered nanoenergetic thermites as self-assembled nanostructures with tunable combustion properties[P]. USA Patent: 2007095445 A1 2007-05-03.
- [14] PRAKASH A, MCCORMICK A V, ZACHARIAH M R. Synthesis and reactivity of a superreactive metastable intermolecular composite formulation of Al/KMnO₄ [J]. Advanced Materials, 2005, 17(7): 900—903.
- [15] PANTOYA M L, GRANIER J J. Combustion behavior of highly energetic thermites: nano versus micron composites[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2005, 30(1): 53—62.
- [16] 周超, 李国平, 罗运军. 溶胶-凝胶法制备 Fe₂O₃/Al 纳米复合材料[J]. 火炸药学报, 2010, 33(3): 1—4.
- [17] GJB737. 13—1994. Compatibility test pressure transducer method[S].
- [18] 岳璞, 衡淑云, 韩芳, 等. 三种方法研究 AND 与几种粘合剂的相容性[J]. 含能材料, 2008, 16(1): 66—69.
- [19] GJB772A—97 502. 1. Stability and compatibility DTA and DSC [S].

(下转第 34 页)

图 17 ν_{yx}^* 随 β, θ 的变化关系Fig. 17 Relationship between ν_{yx}^* and β, θ

较大(大于 0.15)时, ν_{yx}^* 变化平缓, 且只有极大值而无极小值。

由图 18 可知: α 一定时, β 和 θ 越大, G_{xy}^* 越大且变化越明显; β 较小(小于 0.2)时, G_{xy}^* 随 θ 变化平缓。

图 18 E_y^* 随 β, θ 的变化关系Fig. 18 Relationship between E_y^* and β, θ

4 结论

通过对上述结果的分析和总结, 可得到胞元几何参数对蜂窝铝芯等效弹性参数的影响规律如下:

- (1) $|\theta|$ 越小、 β 越大且 α 越小, E_x^* 越大;
- (2) θ 越大、 β 越大且 α 越大, E_y^* 越大;
- (3) θ 越大、 β 越大且 α 越小, G_{xy}^* 越大;
- (4) θ 越大、 β 越小且 α 越大, ν_{xy}^* 越大;

(5) θ 为负值时, ν_{yx}^* 为负, θ 为正值时, ν_{yx}^* 为正; 且 α 一定、 β 小于 0.15 时, ν_{yx}^* 在 θ 为 -5° 附近有极小值, 在 θ 为 5° 附近有一极大值; α 一定、 β 大于 0.15 时, ν_{yx}^* 只有极大值而无极小值; β 一定、 θ 为负值时, ν_{yx}^* 随着 α 的减小而减小, β 一定、 θ 为正值时, ν_{yx}^* 随着 α 的减小而增大。

上述结果将有益于蜂窝铝的优化设计, 有助于找到合适的蜂窝芯格尺寸以达到最好的综合力学性能, 为风力机叶片选用铝蜂窝材料提供参考依据。

参考文献

- [1] 孙德强, 张卫红, 孙玉瑾. 蜂窝铝芯的弹性模量和材料效率分析

[J]. 力学与实践, 2008, 30(1): 35—40.

- [2] 李成良, 王继辉, 薛忠民. 大型风机叶片材料的应用和发展[J]. 玻璃钢/复合材料, 2008, (4): 49—52.
- [3] 李瑞淳. 蜂窝夹层结构复合材料设计及应用研究[J]. 铁道机车车辆, 2009, 29(6): 3—6.
- [4] PAN Shi-dong, WU Lin-zhi, SUN Yu-guo. Transverse shear modulus and strength of honeycomb cores[J]. Composite Structures, 2008, 84(4): 369—374.
- [5] PAPKA S D, KYRIAKIDES S. Experiment and full-scale numerical simulations of in-plane crushing of a honeycomb[J]. Acta mater, 1998, 46(8): 2765—2776.
- [6] 车建业, 何立东, 俞龙. 蜂窝铝的材料性能模拟计算与实验研究[J]. 北京化工大学学报, 2009, 36(6): 100—104.
- [7] BALAWI S, ABOT J L. The effect of honeycomb relative density on its effective in-plane elastic moduli: An experimental study[J]. Composite Structures, 2008, 84(4): 293—299.
- [8] HOLLISTER S J, KIKUCHI N. A Comparison of homogenization and standard mechanics analyses for periodic porous composites[J]. Computational Mechanics, 1992, (10): 73—95.
- [9] HASSANI B, HINTON E. A review of homogenization and topology optimization I-homogenization theory for media with periodic structure; II-analytical and numerical solution of homogenization equations[J]. Computers & Structures, 1998, 69(6): 707—738.
- [10] 吴林志, 泮世东. 夹芯结构的设计及制备现状[J]. 中国材料进展, 2009, 28(4): 40—45.
- [11] 马连华. 蜂窝夹芯材料力学与介电性能研究[D]. 北京: 北京工业大学, 2007.
- [12] 梁森, 陈花玲, 陈天宁, 等. 蜂窝夹芯结构面内等效弹性参数的分析研究[J]. 航空材料学报, 2004, 24(3): 26—31.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50875223); 湖南省自然科学基金资助项目(11JJ9017); 湘潭大学自科研究项目(09XZX17)

收稿日期: 2011-03-18; 修订日期: 2011-06-25

作者简介: 刘叶花(1986—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向: 复合材料力学性能预测及其优化, 联系地址: 湖南省雨湖区湘潭大学机械工程学院 9013# (411105), E-mail: liuyehua06@163.com

(上接第 28 页)

- [20] 严启龙, 李笑江, 廖林泉, 等. 四硝基并哌嗪(TNAD)与推进剂组分相容性的 DSC 法评估[J]. 含能材料, 2008, 16(3): 309—314.

基金项目: 国家自然科学基金(20573098); 国防科技重点实验室基金(9140C3501041001)

收稿日期: 2011-01-15; 修订日期: 2011-06-09

作者简介: 安亭(1986—), 男, 助研, 硕士, 主要从事纳米含能材料性能表征及制备应用的研究, 联系地址: 中国兵器工业第二〇四研究所火炸药燃烧国防科技重点实验室(710065), E-mail: anting715@163.com