

文章编号: 1001-1455(2010)06-0669-04

# 爆轰合成纳米氧化铝颗粒的生成时间估算\*

李瑞勇<sup>1</sup>, 李晓杰<sup>2</sup>, 闫鸿浩<sup>2</sup>

(1. 中国石油大学(华东)储运与建筑工程学院工程力学系, 山东 青岛 266555;

2. 大连理工大学工业装备结构分析国家重点实验室, 辽宁 大连 116023)

**摘要:** 利用胶体理论中的快速聚沉动力学模拟尺寸为 20 nm 的  $\gamma$  氧化铝球形颗粒在爆轰化学反应区的生成过程, 估算出其生长时间为 0.11  $\mu\text{s}$ , 该时间值在爆轰化学反应区的时间长度(约 1.0  $\mu\text{s}$ )内。理论计算证明该尺度的纳米氧化铝颗粒是在爆轰反应区内形成的, 这与实验证明的结果一致。根据爆轰反应机理可知爆轰化学反应区的长度可以通过改变炸药的爆轰参数来改变, 因此通过人为改变混合炸药的爆轰参数可以控制纳米氧化铝在反应区的生长时间, 进而可以控制其最终的生长尺寸。

**关键词:** 爆炸力学; 生长时间; 爆轰; 纳米氧化铝; 胶体理论; 爆轰参数

**中图分类号:** O381; TB383

**国标学科代码:** 130·35

**文献标志码:** A

## 1 引言

纵观纳米技术的发展可以发现, 纳米材料的控制研究与纳米材料的制取和应用研究相比较进展很缓慢, 纳米氧化铝的研究也是如此<sup>[1]</sup>。

利用廉价的硝酸铝和炸药混合爆轰的方法来制取纳米氧化铝是一种新方法, 此方法的特点是工艺过程简单、设备成本相对低廉。经过多次爆轰合成实验均得到了形状为标准球形的、平均颗粒尺寸为二十几纳米的纳米氧化铝, 并且纳米氧化铝粉体中含有很多的水<sup>[2]</sup>。通过透射电镜仪器、X 光衍射仪器和热失重仪器的分析, 得出的结论是纳米氧化铝是在混合炸药爆轰过程中的爆轰化学反应区内凝聚形成, 这意味着氧化铝晶粒的大小与爆轰反应区的长度有关。根据爆轰反应机理可知爆轰化学反应区的长度可以通过改变炸药的爆轰参数来改变, 因此可以通过控制爆轰反应区的长度来控制氧化铝颗粒的尺度。在合成纳米氧化铝的过程中对其进行控制研究是很重要的, 以上实验结论可对纳米氧化铝的控制研究起预示作用。

为了进一步证明以上结论, 本文中主要利用模拟分子碰撞的胶体理论来计算纳米氧化铝颗粒的生长时间。

## 2 理论背景

爆轰得到球形的  $\gamma$  晶型氧化铝是在爆轰反应区内凝聚生长而成的。混合炸药爆轰过程产生的高温、高压使炸药与硝酸铝的混合物发生化学反应释放出大量的活性氧和金属铝离子, 在爆轰波的反应区形成高浓度的离子态混合气。在高温、高压的作用下金属铝离子与氧离子又在高速的气态爆轰产物中发生聚合反应形成分子态氧化铝, 紧接着分子态氧化铝会在高热的爆轰气体产物中聚集、结晶、长大产生纳米氧化铝。由于反应区内的压力远高于同一温度下氧化铝的饱和蒸气压, 因此初始氧化铝微粒近似作 Brown 运动。这些小微粒的生成和长大可以用快速聚沉动力学来描述。

参考文献[3], 可以利用胶体理论的快速聚沉动力学<sup>[4]</sup>来估算氧化铝颗粒生长的时间。在聚沉动力学中  $k$  级滴的净生成速度为

\* 收稿日期: 2009-08-10; 修回日期: 2010-03-26

基金项目: 国家自然科学基金项目(10902126, 10572034); 山东省自然科学基金项目(ZR2010EL016)

作者简介: 李瑞勇(1977—), 男, 博士, 副教授。

$$\frac{dn_k}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=k-i}^1 4\pi D_{ij} R_{ij} n_i n_j - n_k \sum_{i=1}^{\infty} 4\pi D_{ik} R_{ij} n_i \quad (1)$$

式(1)右边第 1 项是  $k$  级滴的生成速度,第 2 项是  $k$  级滴的消失速度,  $n_i$  为单位体积内的  $i$  级粒子数,  $n_j$  为  $j$  级粒子数,  $D_{ij}$  是  $i$  级滴和  $j$  级滴的扩散系数之和,  $R_{ij}$  是  $i$  级滴和  $j$  级滴的半径之和。因为  $D_{ij} R_{ij} = 2RD_1$ , 所以方程(1)变为

$$\frac{dn_k}{dt} = 4\pi D_1 R \left( \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=k-i}^1 n_i n_j - 2n_k \sum_{i=1}^{\infty} n_i \right) \quad (2)$$

如果考虑全部粒子的变化,则有

$$\begin{aligned} \frac{d \sum_{k=1}^{\infty} n_k}{dt} &= 4\pi D_1 R \left( \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} n_i n_j - 2 \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{k=1}^{\infty} n_i n_k \right) = \\ &- 4\pi D_1 R \left( \sum_{k=1}^{\infty} n_k \right)^2 \end{aligned} \quad (3)$$

积分式(3),得

$$\sum_{k=1}^{\infty} n_k = \frac{n_0}{1 + 4\pi D_1 R n_0 t} = \frac{n_0}{1 + t/\tau} \quad (4)$$

式中:  $\sum_{k=1}^{\infty} n_k$  代表总的粒子数;  $n_0$  为初时溶胶中的粒子数密度;  $\tau$  为扩散系数。

根据式(2)~(4)可以计算出  $k$  级粒子数目随时间的变化关系式

$$n_k = \frac{n_0 (t/\tau)^{k-1}}{(1 + t/\tau)^{k+1}} \quad (5)$$

文献[2]证明纳米氧化铝是在爆轰化学反应区内凝聚形成。

在此,把爆轰化学反应区的热力学平衡流近似当成扩散介质,纳米氧化铝球形颗粒当成胶体介质里面的溶胶粒子,则纳米氧化铝颗粒的生长过程可以利用上述公式进行模拟。则  $n_0$  为爆轰反应区 C-J 面上氧化铝颗粒的数密度,  $n_0$  的计算式如下<sup>[3]</sup>

$$n_0 = \frac{\rho_{CJ}}{M} n_{mn} n_A \quad (6)$$

式中:  $n_{mn}$  为 1 mol 炸药的爆轰产物中游离纳米氧化铝的物质的量,根据化学反应方程可以求得;  $n_A$  为阿伏加德罗常数;  $M$  为分子量;  $\rho_{CJ}$  为 C-J 面上的密度,计算公式如下

$$\rho_{CJ} = \frac{\gamma + 1}{\gamma} \rho_0 \quad (7)$$

式中:  $\gamma$  取 3,  $\rho_0$  为炸药的初始密度。

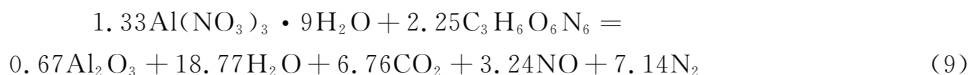
式(4)中  $\tau$  的计算式如下<sup>[3]</sup>

$$\tau = \frac{3\eta}{4k_B T n_0} \quad (8)$$

式中:  $\eta$  为扩散介质的粘度(粘性系数),  $\eta = 0.01 \text{ g}/(\text{cm} \cdot \text{s})$ <sup>[3]</sup>;  $k_B$  为 Boltzmann 常数;  $T$  为爆温。

### 3 纳米氧化铝颗粒生成时间估算

实验混合炸药中硝酸铝和黑索金各 0.5 kg,根据 2 种物质的质量可以简单计算出该混合炸药的通式为  $C_{6.75} H_{25.44} O_{37.44} N_{17.49} Al_{1.33}$ 。根据文献[5]可知本次实验硝酸铝和黑索金混合时为正氧平衡。根据简化原则,此次实验中混合炸药的近似爆轰反应化学方程式为



下面取一个直径为 20 nm 的  $\gamma$  氧化铝球形颗粒(文献[2]中实验所得到的大部分纳米氧化铝颗粒

尺寸为 20 nm), 利用公式(5)~(8)计算该球形颗粒的生长时间, 看看该生长时间是否在爆轰化学反应区的常规时间内。

该球形纳米氧化铝颗粒的体积经简单计算可得为  $4.2 \times 10^{-24} \text{ m}^3$ 。本次实验中, 爆轰化学反应方程如式(9)所示, 根据化学反应方程式,  $n_{\text{min}}$  应该取 0.5 mol; 混合炸药初始密度  $\rho_0 = 0.8 \text{ g/cm}^3$ , 混合炸药的分子式为  $\text{C}_{6.75} \text{H}_{25.44} \text{O}_{37.44} \text{N}_{17.49} \text{Al}_{1.33}$ , 则相对分子质量为 986。根据这些数据, 利用公式(6)可以计算出  $n_0 = 3.3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 。混合炸药的爆温计算值为  $1682 \text{ K}^{[6]}$ 。则利用公式(8)可以计算出扩散系数  $\tau = 0.096 \mu\text{s}$ 。

$\gamma$  氧化铝的晶格常数为  $7.91 \times 10^{-10} \text{ m}$ , 晶型为立方型, 则一个晶胞的体积为  $(7.91 \times 10^{-10})^3 \text{ m}^3$ 。直径为 20 nm 的  $\gamma$  氧化铝颗粒含有的晶胞数为  $(4.2 \times 10^{-24}) / (7.91 \times 10^{-10})^3$ , 也等于  $8.5 \times 10^3$  个, 这个数和  $2^{13}$  (8 200) 接近。所以, 假定 20 nm 的  $\gamma$  氧化铝颗粒是均衡爆轰产物流中初始氧化铝球的第 13 级滴, 则由方程式(5)可以得到

$$\frac{n_{13}}{n_0} = \frac{(t/\tau)^{12}}{(1+t/\tau)^{14}} = \frac{1}{8200} \quad (10)$$

方程式(10)的数值解为

$$t/\tau = 1.15 \quad (11)$$

将扩散系数  $\tau = 0.096 \mu\text{s}$  代入方程式(11)中, 可以计算出  $t = 0.11 \mu\text{s}$ 。

计算得到的 20 nm 的  $\gamma$  氧化铝球形颗粒的生成时间  $t$  值在爆轰反应区时间长度(约  $1.0 \mu\text{s}^{[5]}$ )内, 这说明该尺度的颗粒是在爆轰反应区内形成的, 这与实验结果分析的结论一致<sup>[2]</sup>。

## 4 结 论

利用胶体理论中的快速聚沉动力学近似模拟了尺寸为 20 nm 的  $\gamma$  氧化铝球形颗粒在爆轰化学反应区的生成过程, 估算出其生长时间为  $0.11 \mu\text{s}$ , 该时间值在爆轰化学反应区的时间长度(约  $1.0 \mu\text{s}$ )内。理论计算说明了该尺度的纳米氧化铝颗粒是在爆轰反应区内形成的, 这与实验证明的结果一致。

根据爆轰反应机理可知爆轰化学反应区的长度可以通过改变炸药的爆轰参数来改变。而炸药参数又取决于混合炸药中硝酸铝和黑索金的比例情况。所以, 可以通过人为改变混合炸药中硝酸铝和黑索金的比例情况来改变爆轰参数, 进而改变混合炸药爆轰化学反应区的长度, 从而影响纳米氧化铝在反应区的运行时间(即生长时间)。氧化铝的生长时间越短, 最终的氧化铝颗粒越小, 反之越大。

因此, 通过宏观上的炸药参数的调节可以改变微观上纳米氧化铝的尺寸, 即在纳米氧化铝的爆轰合成中可以人为地控制氧化铝颗粒的尺度。

## 参考文献:

- [1] 董海峰, 夏海平, 丁马太, 等. 加热与脱盐对纳米氧化铝粒度及分布的影响[J]. 功能材料, 2005, 36(4): 583.  
DONG Hai-feng, XIA Hai-ping, DING Ma-tai, et al. The effect of heating time and desalting process on the diameters of nano-alumina and their polydispersity[J]. Function Material, 2005, 36(4): 583.
- [2] 李晓杰, 李瑞勇, 赵峥, 等. 爆轰法合成纳米氧化铝的实验研究[J]. 爆炸与冲击, 2005, 25(2): 145-150.  
LI Xiao-jie, LI Rui-yong, ZHAO Zheng, et al. Ultrafine aluminum oxide production by detonation[J]. Explosion and Shock Waves, 2005, 25(2): 145-150.
- [3] 周刚. 采用利用炸药中的碳爆轰合成超细金刚石的研究[D]. 北京: 北京理工大学, 1995.
- [4] 陈宗淇. 胶体化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1984.
- [5] 北京工业学院八系《爆炸及其作用》编写组. 爆炸及其作用[M]. 北京: 国防工业出版社, 1979: 57-76.
- [6] 徐士明. 理想气体状态方程在计算炸药爆炸参数上的应用[J]. 沈阳工业学院学报, 1994, 13(3): 55-61.  
XU Shi-ming. The applications of state equation of perfect gas to the calculations of explosion parameters of explosives[J]. Journal of Shenyang Institute of Technology, 1994, 13(3): 55-61.

## Estimation of growth time of nanometer aluminum oxide prepared by detonation \*

LI Rui-yong<sup>1</sup>, LI Xiao-jie<sup>2</sup>, YAN Hong-hao<sup>2</sup>

(1. *Department of Engineering Mechanics, College of Pipeline and Civil Engineering, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266555, Shandong, China;*

2. *State Key Laboratory of Structural Analysis for Industrial Equipment, Dalian University of Technology, Dalian 116023, Liaoning, China*)

**Abstract:** The aggregation formation of a 20-nm-size nanometer aluminum oxide particle is simulated by the fast coagulation dynamics in the colloid theory. Its growth time is  $0.11 \mu\text{s}$ , the time is less than  $1.0 \mu\text{s}$  which is maximum time of chemical reaction of conventional detonation. So the calculation result proves that the nanometer aluminum oxide particles actually generate in the chemical reaction zone of detonation. It is consistent with the experimental conclusion. The parameters of detonation can change the length of the chemical reaction zone according to the mechanics of detonation reaction. So the growth time of nanometer aluminum oxide in the chemical reaction zone can be controlled by artificially changing the parameters of detonation. In this way the size of the nanometer aluminum oxide particle can be controlled.

**Key words:** mechanics of explosion; growth time; detonation; nanometer aluminum oxide; colloid theory; detonation parameter

---

\* Received 10 August 2009; Revised 26 March 2010

Supported by the National Natural Science Foundation of China (10902126, 10572034)

Corresponding author: LI Rui-yong, li-rui-yong@163.com

(责任编辑 曾月蓉)