

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2012.06.005

碳纳米管和碳黑掺杂对 RDX 激光点火特性的影响^{*}

王惠娥^{①②} 沈瑞琪^① 叶迎华^① 吴立志^①^①南京理工大学化工学院(江苏南京,210094)^②安徽理工大学化工学院(安徽淮南,232001)

[摘 要] 采用光声光谱技术和差示扫描量热法研究了碳纳米管(CNTs)和炭黑(CB)掺杂对黑索今(RDX)激光点火特性的影响。结果表明:纯 RDX 在 368mJ 激光作用下,没有发生明显变化。经 CNTs 和 CB 掺杂处理后,RDX 样品在很小的激光能量作用下就会发生分解,CNTs 掺杂比 CB 掺杂对 RDX 的激光点火特性影响显著,在 223mJ 二者掺杂都存在一个最佳的点火延滞期。DSC 分析表明掺杂后影响了 RDX 的热分析性能。

[关键词] 光声光谱技术 RDX 掺杂碳纳米管和碳黑 热分析

[分类号] TJ43+9.2 O657.319

引言

黑索今(RDX)具有威力大、猛度高、爆速快、安定性好、原料来源丰富、制造工艺简单等特点,是应用广泛的功能炸药之一,以黑索今为基的炸药几乎发展成军用炸药的主装药,所以对 RDX 各种特性的研究较多^[1-7]。近些年,随着激光点火技术的发展、激光火工品的出现,对含能材料的光热转换性能、激光与含能材料作用机理的研究日趋活跃。为了满足特殊应用目的,掺杂技术在含能材料应用中也屡见不鲜^[8]。研究激光与含能材料作用机理,可以为激光火工品的设计和应用提供理论支持。

光声光谱技术(photoacoustic spectroscopy,简称 PAS)是以光声效应为基础的高灵敏光谱技术,PAS 具有使用方便、试样量极少、可实现非接触分析、非破坏或“原位”分析等优点,对于毒性、放射性、爆炸性、易燃性、腐蚀性、无菌等试样的检测有特殊意义。由于含能材料的特殊性,PAS 技术正好满足了对其要求,PAS 技术可以用于研究含能材料快速的化学反应过程^[9-12]。但是,运用光声光谱技术研究 RDX 的报道还很少见。在激光火工品的研究过程中发现白色或浅色的炸药对激光非常钝感,即使是猛炸药也是如此,所以在实际应用中常常加入极少量的深色物质来保证激光点火的可靠性^[10]。

本文运用动态光声检测技术和 DSC 技术来研究碳纳米管(carbon nanotubes,简称 CNTs)和碳黑(carbon black,简称 CB)掺杂 RDX 的激光点火特性。

1 实验

试验用主要仪器:YAG 激光器(波长 1064nm,脉宽 54 μ s),石英晶体压电传感器,电荷放大器,脉冲充电电源,示波器与存储系统,STA449C 热重 DSC 同步分析仪等。实验系统如图 1 激光光声检测系统和图 2 光声池结构图。

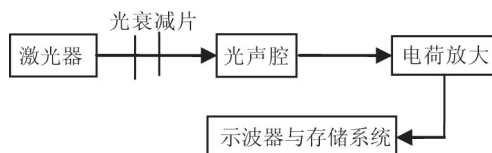
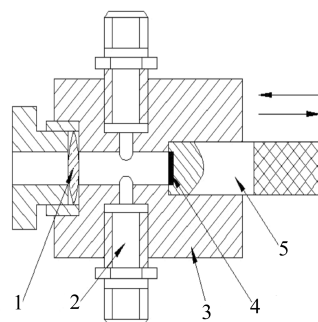


图 1 激光光声检测系统



1 - 聚焦透镜;2 - 传感器;3 - 腔体;4 - 样品;5 - 进样杆

图 2 光声池结构

实验用黑索今经过超细处理,分别掺杂 1% (质量百分比)CNTs 和 CB。实验时 YAG 激光器产生的激光通过衰减片调节能量后,经聚焦透镜聚焦后作用于光声池内的样品上,产生的光声效应信号通过传感器转换,再经过电荷放大器,由示波器输出。

* 收稿日期:2012-07-03

作者简介:王惠娥(1970~),女,博士,主要从事光声光谱技术、激光与含能材料的相互作用方面的研究。E-mail:huie1998@163.com

通信作者:沈瑞琪(1963~),男,教授,博导,主要从事激光物理和化学、化学芯片技术、含能材料燃烧和爆炸控制技术等教学、研究。E-mail:rqshen@njtu.edu.cn

2 实验结果与讨论

实验采用图 1 所示的激光检测系统,采取同一样品在不同激光能量下实验进行对比;同一激光能量作用下不同样品实验进行对比。

图 3 是纯品的 RDX 在不同激光能量下的光声信号。从图中看出电压信号很弱,激光能量变化时光声信号几乎没有任何变化,由此判断纯品的 RDX 在激光作用下没有发生化学变化。观察激光作用后的药面,可以看出药面形状没有发生变化,激光作用光斑处没有烧蚀坑,只观察到药面有轻微发黄的迹象,是激光热损伤留下的痕迹。由于纯品的 RDX 是无色晶体,对激光的吸收性能也很差。但是,在掺杂 CNTs 和 CB 之后可以大大改变 RDX 对激光的吸收性能。

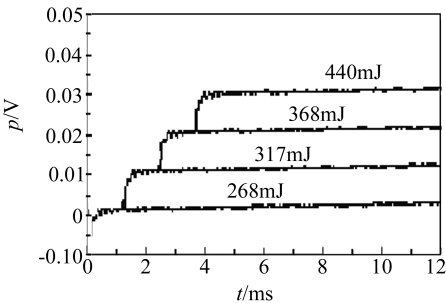


图 3 纯 RDX 在不同激光能量下的光声信号

图 4 是 RDX(1% CNTs)样品在不同激光能量下的光声信号谱图。从图 4 可以看出,RDX 中加入 CNTs 后,样品的光声幅值明显增加,可以判断掺杂处理后光吸收系数增加。从多组实验结论发现,入射激光能量小于或等于 88mJ 时,药剂没有发生变化,只有烧蚀的痕迹,掺杂的影响不明显;激光入射能量大于 88mJ 时,光声幅值不断增大,药剂烧蚀加重,最后全部反应^[13]。理论上讲输出的光声幅值与输入的激光能量应该成正比,从图 4 看出,同一样品在不同的激光能量下,随着激光能量的增加,信号强度也增加。不同激光能量作用下,RDX(1% CNTs)产生的光声效应的效果不同。由此可以判断化学反应进行的程度。

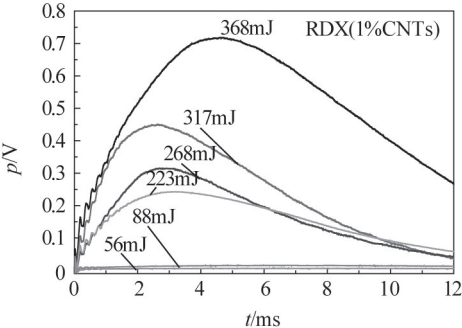


图 4 RDX(1% CNTs)样品光声信号

图 5 是在入射激光能量为 368mJ 时纯 RDX、RDX(1% CNTs)以及 RDX(1% CB)3 个样品的反应性光声谱图,可以看出掺杂处理后信号突增。查看药面,激光作用光斑处的药剂已经完全反应。RDX 掺杂 CNTs 的信号要比掺杂 CB 的强,而纯品的 RDX 在这种水平下信号几乎为零。

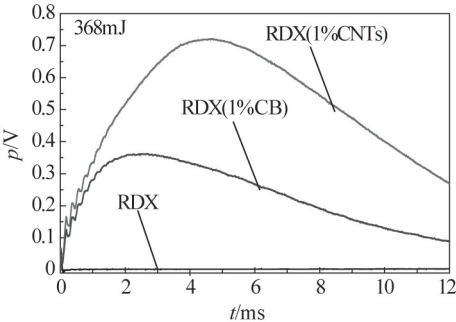


图 5 几种 RDX 样品光声信号

图 6 描述的是激光能量与达到信号峰值所用时间的关系图。在这里把光声信号达到第一次峰值的时间定义为延滞期,从图中看出激光能量较小时延滞期较长,随着激光能量的增加,延滞期缩短,到一定值后又呈现增大的趋势,可以看出体系药剂激光点火均存在一最佳点火时间,也就是说存在一最佳点火能量值。当低于这一值时,点火延迟期随激光能量的增大而减小;当高于这一值时,延迟期随激光能量的增大而增大。在同一激光能量作用下掺杂 CNTs 的 RDX 样品比掺杂 CB 的 RDX 样品延滞期长。这是因为掺杂不同 RDX 样品对光的吸收率不同,致使药剂的点火延迟期不同。

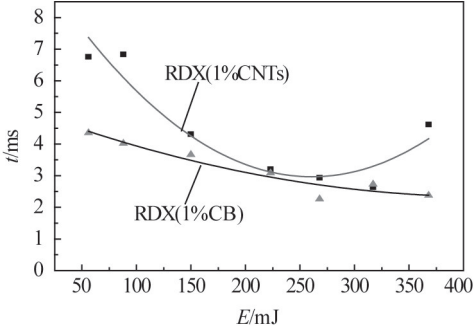


图 6 达到峰值时间与入射激光能量的关系

把以上实验的几个样品做 DSC 实验,得到如图 7 的 DSC 曲线,分别是纯品的 RDX 和掺杂 1% 的 CNTs 和 1% 的 CB 时的 DSC 曲线,图中曲线向上为吸热,向下为放热。在 30℃ ~ 300℃ 之间 RDX 样品要经过吸热升温、熔化、分解的过程,由图看出在约 206℃ 左右有一个熔融吸热峰,250℃ 附近有一个分解放热峰。从 3 条线可以看出,掺杂 CNTs 时吸热峰面积减小,放热峰面积增大,但掺杂 CB 后两峰合

一峰。掺杂处理后 RDX 的热行为发生了一定的变化,这种变化在图 5 光声幅值的变化中有所反映。

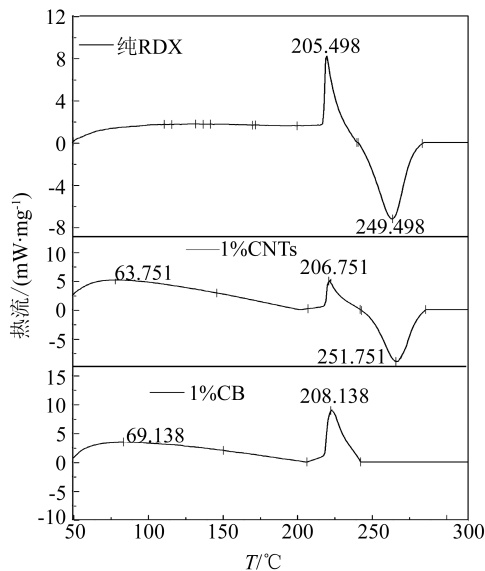


图 7 三种 RDX 样品的 DSC 曲线

3 结论

1) 纯品的 RDX 对激光很钝感,光声信号很弱,激光能量变化时光声信号几乎没有任何变化,只有轻微的热损伤和烧蚀痕迹;

2) 经碳纳米管(CNTs)和碳黑(CB)掺杂处理后的 RDX 对激光的吸收性能明显改变,在一定范围入射激光能量与光声幅值成正比,且当样品的分解反应一旦发生,分解反应的速率与激光激发能量没有明显关系;

3) RDX 掺杂 CNTs 对点火延迟期的影响比掺杂 CB 时复杂。掺杂处理后的 RDX 激光点火存在一最佳点火时间,即有一最佳点火能量值。

参 考 文 献

- [1] 张红,王开明,朱正和. 含铝 RDX 炸药爆温理论计算[J]. 兵工学报,2002,23(1):136-138.
- [2] 王玮,王建灵,郭炜,等. 铝含量对 RDX 基含铝炸药爆

压和爆速的影响[J]. 火炸药学报,2010,33(1):15-19.

- [3] Kuklja M. M., Stefanovich E. V., Kunz A. B. An Excitonic Mechanism of Detonation Initiation in Explosives [J]. The Journal of Chemical Physics, 2000, 112(7): 3417-3423.
- [4] Chakraborty D., Muller R. P., Dasgupta S., et al. The Mechanism for Unimolecular Decomposition of RDX (1, 3,5-Trinitro- 1,3,5-triazine), an ab Initio Study [J]. The Journal of Physical Chemistry, 2000, 104(11): 2261-2272.
- [5] 刘子如,刘艳,范夕萍,等. RDX 和 HMX 的热分析Ⅲ. 分解机理[J]. 火炸药学报,2006, 29(4):14-18.
- [6] Brill T. B., Gongwer P. E., Williams G. K. Thermal Decomposition of Energetic Materials. 66. Kinetic Compensation Effects in HMX, RDX, and NTO [J]. The Journal of Physical Chemistry, 1994, 98(47): 12242-12247.
- [7] 张伟,沈瑞琪,吴立志,等. 532nm 激光作用下 RDX 的解离[J]. 火炸药学报,2012,35(1):39-42.
- [8] 徐娇,吴立志,沈瑞琪,等. 掺杂和密闭透窗对炸药激光起爆感度的影响[J]. 火炸药学报,2011,34(1):77-79,85.
- [9] 沈瑞琪,叶迎华,张淑仪. 脉冲激光重复烧蚀石墨的反应性光声谱[J]. 中国激光,1998, A25(11): 1028-1030.
- [10] 叶迎华,沈瑞琪,戴实之. 酚醛树脂对 B/KNO₃ 点火药的激光点火特性的影响[J]. 中国激光,1999, 26(11):1007-1010.
- [11] 沈瑞琪,孙同举,戴实之. 1.06μm 激光作用下硅解离的光声谱[J]. 应用激光,1995,15(6): 253-254,268.
- [12] 沈瑞琪,叶迎华,戴实之. 激光对固体推进剂点火形成的二次燃烧现象[J]. 应用激光,1995,15(5):207-208.
- [13] 叶迎华,沈瑞琪,戴实之. 石墨掺杂对 B/KNO₃ 点火药的激光点火特性的影响[J]. 应用激光,1998,18(3): 99-100,130.

Effect of Carbon Nanotube and Carbon Black Doping on the Laser Ignition Performance of RDX

WANG Hui'e^{①②}, SHEN Ruiqi^①, YE Yinghua^①, WU Lizhi^①

①School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology (Jiangsu Nanjing, 210094)

②School of Chemical Engineering, Anhui University of Science and Technology (Anhui Huainan, 232001)

[ABSTRACT] Laser ignition characteristic of RDX doped with carbon nanotubes (CNTs) and carbon black (CB) were studied by photoacoustic spectroscopy (PAS) and differential scanning calorimetry (DSC). No obvious change can be detected in pure RDX sample when 368mJ laser energy was applied. Decomposition can happen in CNTs and CB doped RDX sample by the introduction of a very small amount of laser energy. The doping by CNTs has more significant effect than CB does on the laser ignition performance of RDX. An optimum ignition delay time can be observed in both CNTs and CB doped samples under 223mJ laser energy. DSC analysis indicates the change of thermal properties in RDX due to the doping effect.

[KEY WORDS] photoacoustic spectroscopy, RDX, carbon nanotube and carbon black doping, thermal analysis