

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2014.02.007

多孔硅对 RDX 感度及性能的影响*

胡 菲 刘玉存 袁俊明

中北大学化工与环境学院(山西太原,030051)

[摘 要] 为了研究纳米多孔硅对黑索今(RDX)感度和性能的影响,对其进行热性能、感度、爆速和钢凹深度的测试。结果表明:随着多孔硅的加入,RDX 的撞击感度和爆速均有所降低,且随着多孔硅质量分数的增加,撞击感度依次升高而爆速依次降低;当多孔硅的质量分数为 1% 时,降低了 RDX 的摩擦感度,但多孔硅质量分数进一步增加时,却提高了 RDX 的摩擦感度;3% 多孔硅的加入可以增加 RDX 的作功能力。

[关键词] 多孔硅(PSi);RDX;感度;爆速;DSC

[分类号] TJ55 ;TQ56

引 言

黑索今(RDX)是当今应用最为广泛的一种单质炸药,但随着对炸药高能量、低感度要求的不断提高,它已不能满足各方面的要求。针对这种现象,人们从合成更高能量的新材料和设计新配方入手来进行研究。合成方向主要是研究高能量密度炸药、低易损性和不敏感炸药。配方的研究是复合炸药,通常选择单质炸药为主体炸药,采用钝感剂、黏结剂、增塑剂、安定剂等,通过不同的组分配比与工艺制成混合炸药体系,针对不同性能要求选取不同的添加剂^[1-2]。

多孔硅(PSi)是一种由纳米硅原子簇为骨架形成的海绵状结构,具有孔隙率高、比表面积大、吸附性高和热导性能好的特点^[3-6]。2001 年,Kovalev 和 Mikulec 等^[7-8]相继发现多孔硅具有低温和常温的爆炸性能,这预示多孔硅能够用于含能材料的研究与开发中^[9]。多孔硅作为添加剂对炸药性能方面的影响国内外报道不少,但针对 RDX 感度方面及爆轰性能方面的影响尚未研究。

据 Jager 等的研究报道^[10],有机溶剂在多孔硅孔隙中的填充能力大于水^[11]。本试验试图采用溶剂非溶剂法将 RDX 在多孔硅孔隙中析出,形成复合炸药,探索并验证其对 RDX 性能的影响。

1 试验部分

1.1 原料和仪器

RDX,250~360 目;硅粉,1~10 μm ;丙酮,分析纯;氟橡胶-乙酸乙酯(F_{2604}),体积分数 10%;氢氟酸,体积分数 40%;双氧水,体积分数 30%;浓盐酸,

体积分数 36%~38%;硝酸,体积分数 98%;亚硝酸钠,分析纯。

HH-601 型超级恒温水浴箱,金坛市国旺实验仪器厂生产;超声振荡仪;AHX-871 烘箱,南京理工大学螺杆泵厂。

1.2 试样制备

1.2.1 多孔硅粉的制备

首先称取一定量的硅粉,分别用质量比(1:6)的氢氟酸溶液,体积比(1:1:5)的氨水、双氧水、蒸馏水的混合溶液和体积比(1:1:5)的浓盐酸、双氧水、蒸馏水的混合溶液对其进行预处理,并干燥待用。然后进行化学腐蚀,将处理过的硅粉浸入氢氟酸、蒸馏水和硝酸的混合体系中,滴加亚硝酸钠溶液在室温下对硅粉进行腐蚀^[5]。得到表面具有一定多孔结构的硅粉。

1.2.2 PSi/RDX 样品的制备

称取一定质量的 RDX,控制水浴温度在 60 $^{\circ}\text{C}$ 左右,将其溶解在丙酮中,形成饱和溶液。按一定质量比称取 PSi,在搅拌的情况下倒入上述饱和溶液中,超声分散 30 min,然后缓慢滴加一定量的去离子水,由于丙酮在 PSi 孔隙中具有很好的填充能力,当 PSi 把 RDX 溶液吸附到孔内,通过加热,孔内的气体以及有机溶剂挥发出去,使得溶剂向表面扩散而 RDX 向孔内扩散,孔隙内的 RDX 由于过饱和在 PSi 内结晶,过滤,干燥。待完全干燥后,在玛瑙研钵中缓慢进行研磨,使其均匀。采用 40 倍显微镜表征其混合情况及粒度,得到平均粒径在 5 μm 左右的混合物,如图 1 所示。

* 收稿日期:2013-09-11

作者简介:胡菲(1989~),女,硕士研究生,主要从事纳米添加剂对炸药性能的影响研究。E-mail:hufei19890309@163.com

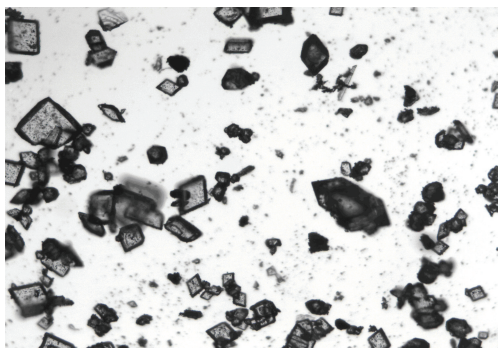


图 1 PSi/RDX 的 40x 显微镜
Fig.1 40 x microscope of PSi/RDX

1.2.3 PSi/RDX/ F_{2604} 样品的制备

外加称取 5% 的 F_{2604} , 用牙签将黏结剂 F_{2604} 与 PSi/RDX 混合物在小烧杯中进行搅拌, 混合均匀。将搅拌好的混合物放入水浴烘箱中烘干(约 1 d)。将制备好的样品装袋, 标注名称。

以 RDX 为主炸药, 添加不同比例的多孔硅粉组成不同的配方, 如表 1 所示。

表 1 多孔硅粉配方组成

Tab.1 Formula of porous silicon powder

配方	PSi	RDX	F_{2604}
1	0	100	5
2	1	99	5
3	3	97	5
4	5	95	5
5	7	93	5

所有样品均采用压装工艺制备, 测试爆速和钢凹深度的药柱尺寸均为 $\varnothing 10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ 。

1.3 性能测试

仪器: 撞击感度仪; 摩擦感度仪; 北京恒久差式扫描仪。

DSC-TG 的测试条件: 气氛为空气; 升温速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$; 3% PSi/RDX 混合物的质量为 4 mg; 温度范围为室温 ~ $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

按 GJB772A—1997 方法 602.1 测定摩擦感度。测试条件: 表压为 2.45 MPa, 摆角 80° , 摩擦感度用爆炸概率表示。

按 GJB772A—1997 方法 601.2 测定撞击感度。测试条件: 落锤质量 $(5.000 \pm 0.005)\text{ kg}$, 炸药质量 35 mg, 撞击感度用 50% 爆炸率的特性落高值 H_{50} 表示。

按 GJB772A—1997 方法 702.1 进行爆速测试。采用 3 药柱、4 通道的电测法进行测试, 用铝壳雷管起爆, 每组配方得到爆速值取平均值。

采用钢凹法^[12]对药柱进行作功能力测试, 使用铝壳雷管起爆, 同一种配方测试 3 次, 得到钢凹深度取平均值。

2 结果及讨论

2.1 热分析

根据文献可知, RDX 在 $206\text{ }^{\circ}\text{C}$ 附近有一个吸热峰, 是 RDX 的熔融峰; 在 $236\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右有一个明显的放热峰, 是 RDX 的分解峰。图 2 给出了 3% PSi/RDX 的 DSC 曲线, 结果显示了跟 RDX 走势相似的吸放热峰, 但峰形相比于 RDX 较尖锐, 含 PSi 的 RDX 放热更迅速。但是在出现 $203\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的尖锐吸热峰之前, 可以观察到图 3 热重曲线(TG)有小范围的波动, 且在对应的 DSC 上出现了一定程度的吸热现象, 这也验证了 PSi 具有一定的吸氢能力, 且氢类活性物质的存在, 在一定温度下产生分解而出现吸热现象。不过关于 PSi 对 RDX 的热分解的影响机理(包括不同质量分数的 PSi 对 RDX 的热分解的影响)还有待进一步研究。

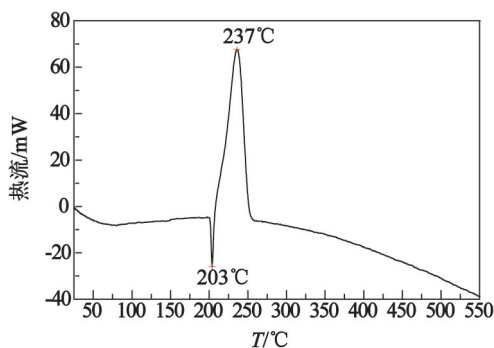


图 2 3% PSi/RDX 的 DSC 曲线
Fig.2 DSC curve of 3% PSi/RDX

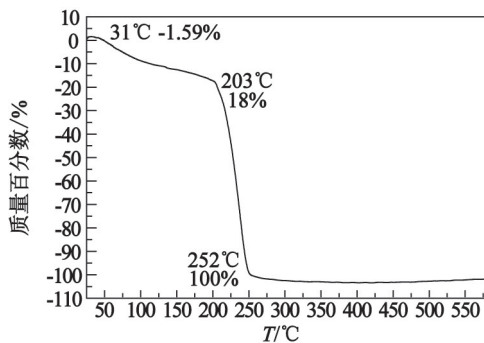


图 3 3% PSi/RDX 的 TG 曲线
Fig.3 TG curve of 3% PSi/RDX

2.2 PSi 对 RDX 撞击感度和摩擦感度的影响

混合炸药的摩擦感度和撞击感度见表 2。

从测试结果可见: 1) 添加了 PSi 的 RDX 相比于纯 RDX, 撞击感度明显降低。但随着 PSi 在组分中质量分数的增加, 撞击感度有所升高。

表 2 不同配比 PSi/RDX 与 RDX 感度的试验结果

Tab. 2 Experiment results of sensitivity for different ratio of PSi/RDX and RDX

配方	摩擦感度/%	撞击感度(H_{50})/cm
1	12	29.32
2	8	40.23
3	16	38.22
4	20	37.44
5	28	30.69

2)摩擦感度方面,当加入 1% 的 PSi 时,与纯 RDX 相比,感度有所降低,但随着比例的不断加,摩擦感度依次提高。

添加剂的传热性、摩擦系数、硬度等理化性质对炸药的感度有影响^[13],而产生以上现象的原因,可以归结为:

撞击感度方面:纳米 PSi 颗粒度小,比表面积大,且具有大的热传导系数,形成的纳米 PSi 基 RDX 炸药,在受到外界冲击载荷时,作用力沿炸药的颗粒表面迅速传递,并分散到更多表面,单位表面承受的作用力减小,降低了撞击感度。但随着纳米 PSi 质量分数的增加,纳米 PSi 的团聚现象加剧,且分散性不好,导致纳米 PSi 炸药的内部空穴增加,会发生绝热压缩,当受到外界刺激时,易于形成更多热点,炸药的撞击感度有所增加。

摩擦感度方面:纳米 PSi 与石墨处于同一主族,其本身应具有一定的润滑作用,能有效地降低炸药晶体间的摩擦力,减少了提供给热点点的能量。当少量添加时,润滑作用比较突出。随着质量分数的不断增加,比表面积迅速增加,粒子间接触面积显著增大,因此在摩擦过程中会产生更多的热量,容易产生热点,且纳米 PSi 的表面原子活性大,从而对外界能量更敏感,当有部分发生作用时,形成的致密氧化层,由于具有一定的硬度,最终导致随着纳米 PSi 质量分数的不断增加,炸药的摩擦感度升高。

2.3 PSi 对 RDX 爆速和作功能力的影响

不同配比的 PSi/RDX 与纯 RDX 的爆速及钢凹深度测试结果见表 3 和图 4。

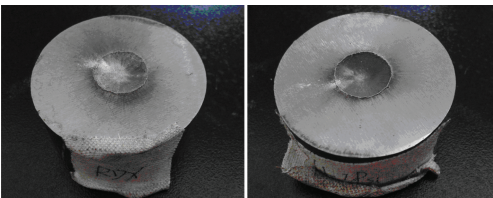
表 3 中可以看出,在相同的试验条件下,与纯 RDX 炸药相比,当 PSi 的质量分数由 1% 增加到 7%,爆速值从 8171 m/s 减小到 7733 m/s,减小了 5%。选取了 3% PSi/RDX 与纯 RDX 进行钢凹实验,测得添加剂的加入能提高 RDX 的作功能力。

PSi 具有大的比表面积,与 RDX 的接触面积越大,在发生爆炸的过程中越迅猛,有利于提高爆

表 3 不同配比 PSi/RDX 与 RDX 的爆速及钢凹深度比较

Tab. 3 Comparison of detonation velocity and power for different ratio of PSi/RDX and RDX

炸药	密度/ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	爆速/ ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)	钢凹深度/ cm
RDX	1.678	8163	1.551
1% PSi/RDX	1.686	8171	—
3% PSi/RDX	1.680	7922	1.631
5% PSi/RDX	1.687	7817	—
7% PSi/RDX	1.674	7733	—



(a) RDX ; (b) 3% PSi/RDX

图 4 不同配比的 PSi/RDX 与纯 RDX 的钢凹测试图
Fig. 4 Test pattern of the steel concave for different ratio of PSi/RDX and RDX

速。PSi 表面具有一些活性物质,如甲硅烷,由于易被气化,在空气中易燃烧爆炸,可以用于起爆,起爆后反应在沿纳米结构的传递中发生作用,且它的氧化伴随着大量能量的放出^[4],有利于增加材料的爆轰性能。它们对氢原子具有大的吸附性能,所含的能量也十分巨大。但是由于 PSi 具有大的热传导系数,在与 RDX 作用过程中,反应所释放出来的能量会快速地被转移、传导下去,一方面增加了爆轰传播速度,另一方面使能量扩散速率变快。且随着添加剂质量分数的增大,含能组分的质量分数相对减少,导致爆轰能量减少,降低爆速。所以,PSi 的加入在爆速方面的影响是复杂的。通过试验得出的结论,可以很好地说明这种现象。通过钢凹法试验得出作功能力能够增大的原因,可能正如上述所说,PSi 吸附大量的氢原子提高了 RDX 的作功能力。

3 结论

1)在空气气氛下,对含 PSi 的 RDX 进行 DSC 表征,结果表明,与纯 RDX 的分解峰相比,峰值一致,但峰形较尖锐,说明放热更迅速。在 RDX 熔融温度之间,失重曲线有小范围波动,且对应出现吸热峰,可能是由于氢类活性物质的分解导致的,具体影响机理有待进一步研究。

2)掺杂 PSi 后,RDX 的撞击感度降低,且 1% PSi/RDX 的撞击感度最低,随着 PSi 质量分数的增

加,感度逐步升高。加入 1% PSi 时,可以降低 RDX 的摩擦感度,但随着 PSi 质量分数的不断增加,摩擦感度反而增大。

3) 在相同的试验条件下,与纯 RDX 炸药相比,RDX 基 PSi 炸药随着 PSi 质量分数的增加,爆速降低;3% PSi 的加入,增加了 RDX 的作功能力。

参 考 文 献

- [1] 黄辉,王泽山,黄亨建,等. 新型含能材料的研究进展[J]. 火炸药学报,2005,28(4):9-13.
Huang Hui, Wang Zeshan, Huang Hengjian, et al. Researches and progresses of novel energetic materials[J]. Chinese Journal of Explosives and Propellant, 2005, 28(4):9-13.
- [2] 丁景逸. 炸药发展动向与添加剂对炸药性能的影响[J]. 现代兵器,1982(8):50-55.
- [3] 郁卫飞,黄辉,聂福德,等. 纳米多孔硅复合材料爆炸反应的实验与理论研究[J]. 含能材料,2004,12(增):476-482.
Yu Weifei, Huang Hui, Nie Fude, et al. Experimental and theoretical investigation on explosive phenomena of nano-structure porous silicon composite[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2004,12(zl):476-482.
- [4] 胡小华,施琼玲,魏锡文,等. 多孔硅的表面吸附性能的研究[J]. 功能材料,2012,21(43):3006-3009.
Hu Xiaohua, Shi Qionglin, Wei Xiwen, et al. Theoretical study on the performance of porous silicon explosion[J]. Journal of Functional Materials, 2012,21(43):3006-3009.
- [5] Plummer A, Cao H, Dawson R, et al. The influence of pore size and oxidising agent on the energetic properties of porous silicon[J]. Proceedings of SPIE,2008,7267:72670P1-72670P10.
- [6] 薛艳,卢斌,任小明,等. 纳米多孔硅含能材料性能研究[J]. 含能材料,2010,18(5):523-526.
Xue Yan, Lu Bin, Ren Xiaoming, et al. Properties of energetic materials based on nano-porous silicon[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2010,18(5):

523-526.

- [7] Kovalev D, Timoshenko V Yu, Künzner N, et al. Strong explosive interaction of hydrogenated porous silicon with oxygen at cryogenic temperatures[J]. Physical Review letters, 2001, 87(6):068301/1-068301/4.
- [8] Mikulec F V, Kirtland J D, Sailor M J. Explosive nanocrystalline porous silicon and its use in atomic emission spectroscopy[J]. Advanced Materials, 2002, 14(1):38-41.
- [9] 黎学明,潘进,杜军,等. 化学侵蚀温度对多孔硅粉理化性质的影响[J]. 重庆大学学报,2003,26(3):39-41.
Li Xueming, Pan Jin, Du Jun, et al. Effect of temperature on properties of porous silicon powder in chemical etching process[J]. Journal of Chongqing University, 2003,26(3):39-41.
- [10] Gronet C M, Lewis N S, Cogan G, et al. n-Type silicon photoelectrochemistry in methanol: design of a 10.1% efficient semiconductor/liquid junction solar cell[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences,1983,80(4):1152-1156.
- [11] Zhang G X. Porous silicon: morphology and formation mechanisms[M]//Vayenas C G, White R E, Gamboa-Adelco M E. Modern Aspects of Electrochemistry. Springer US, 2006:65-133.
- [12] 刘玉存,王作山,吕春玲,等. 炸药的输出钢凹值与爆压的关系研究[J]. 华北工学院学报,2001,22(4):304-307.
Liu Yucun, Wang Zuoshan, Lü Chunling, et al. The relation between steel dent date and detonation pressure of explosive sample[J]. Journal of North China Institute of Technology, 2001,22(4):304-307.
- [13] 黄亨建,董海山,花成,等. 添加剂的理化性质对 RDX 撞击感度的影响[C]//2002 年材料科学与工程新进展(上). 2002 年中国材料研讨会论文集, 2002:99-1001.

Effects of Porous Silicon on Sensitivity and Performances of RDX

HU Fei, LIU Yucun, YUAN Junming

College of Chemical Engineering and Environment, North University of China(Shanxi Taiyuan, 030051)

[ABSTRACT] In order to study the effect of nano porous silicon on the sensitivity and performances of RDX, thermal performance, sensitivity, detonation velocity and concave depth of steel of RDX containing porous silicon were tested. The results show that the impact sensitivity and the detonation velocity of RDX tend to reduce with the addition of porous silicon. With the increasing content of porous silicon, the impact sensitivity turns to increase, while the detonation velocity decreases successively. When the porous silicon content is 1%, the friction sensitivity of RDX is reduced. But further increase of the porous silicon content leads to the friction sensitivity of RDX improved. The addition of 3% porous silicon contributes to the work capacity of RDX.

[KEY WORDS] porous silicon; RDX; sensitivity; detonation velocity; DSC