

HMX/石墨/Fe₂O₃复合含能材料的制备及激光点火性能测试

武文杰

西南科技大学国防科技学院, 四川 绵阳

收稿日期: 2022年6月17日; 录用日期: 2022年7月21日; 发布日期: 2022年7月28日

摘要

采用类共沉淀法将催化剂三氧化二铁(Fe₂O₃)和吸光材料石墨与高能猛炸药奥克托今(HMX)复合, 制备一系列不同配比的HMX/石墨/Fe₂O₃复合含能材料。通过扫描电子显微镜(SEM)、X-射线衍射仪(XRD)、傅里叶红外光谱仪(FT-IR)对其形貌和结构进行了表征, 通过紫外-可见-近红外漫反射光谱(UV-Vis-DRS)测试光吸收性能; 并将HMX/石墨/Fe₂O₃复合含能材料在一定激光强度下进行1064 nm激光点火性能测试。结果表明, 复合物中的HMX为规则的多边几何形状, 粒度在20 μm以内, 石墨与Fe₂O₃均匀分布在HMX表面, 复合效果较好。添加石墨/Fe₂O₃的HMX基复合含能材料在激光能量密度31.34 J/cm²下能着火并持续稳定燃烧, 不同质量比的石墨/Fe₂O₃和催化剂Fe₂O₃粒径的大小会影响复合材料的点火延迟时间和质量燃烧速率。在添加石墨/Fe₂O₃质量分数为5%时, 随着石墨相对含量的增加和Fe₂O₃颗粒的增大, 药剂点火延迟时间增加, 当石墨/Fe₂O₃质量比为4:1时药剂质量燃烧速率最快, 为0.0440 g·cm⁻²·s⁻¹。

关键词

复合含能材料, 激光点火, HMX, 石墨, 三氧化二铁

Preparation of HMX/Graphite/Fe₂O₃ Composite Energetic Material and Its Laser Ignition Performance Test

Wenjie Wu

School of National Defense Science and Technology, Southwest University of Science & Technology, Mianyang Sichuan

Received: Jun. 17th, 2022; accepted: Jul. 21st, 2022; published: Jul. 28th, 2022

Abstract

The catalyst ferric oxide (Fe_2O_3) and the absorbent material graphite were combined with the high-energy explosive octogen (HMX) by using co-precipitation method. A series of HMX/graphite/ Fe_2O_3 composite energetic materials with different ratios were prepared. Their morphologies were obtained by SEM and structure by XRD and FT-IR, the light absorption performance was tested by UV-Vis-DRS. And the laser ignition performance of the HMX/graphite/ Fe_2O_3 composite energetic materials was tested under a certain laser energy intensity of 1064 nm wavelength. The results showed that the HMX particles in the composite were in a regular polygonal geometry with the particle size of within 20 μm , the graphite/ Fe_2O_3 was uniformly distributed on the surface of the HMX particles. The HMX-based composite energetic materials with graphite/ Fe_2O_3 could be ignited and burn continuously under the laser energy density of 31.34 J/cm^2 . Different mass ratios of graphite/ Fe_2O_3 and the particle size of catalyst Fe_2O_3 can affect the ignition delay time and mass burning rate. With the total mass fraction of graphite/ Fe_2O_3 was 5%, the ignition delay time of HMX/graphite/ Fe_2O_3 composite increased with the increase of the relative content of graphite and the increase of Fe_2O_3 particle size. When the mass ratio of graphite/ Fe_2O_3 is 4:1, the combustion velocity of the composite was the fastest, which is 0.0440 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$.

Keywords

Composite Energetic Materials, Laser Ignition, HMX, Graphite, Ferric Oxide

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

近年来, 硝胺类炸药由于能量高, 综合性能好等优点被广泛用于弹药和推进剂中。在国防和工业中引爆硝胺炸药时通常采用电点火技术如电桥丝点火。但是这种技术存在较大的缺陷。一方面电路易受电磁干扰的影响。环境因素可以在电路中诱发产生电压和电流脉冲, 导致操作失败或含能材料过早点火。另一方面由于在传统点火器中使用含有污染物质(如铅)的敏感初级炸药而造成环境污染[1] [2] [3]。而激光点火技术是使用激光通过自由空间传播和光纤传输两种方式对不敏感的硝胺炸药进行光学点火, 此技术消除了硝胺炸药对高度敏感的初级炸药和点火装置内的电传导路径的依赖, 从而避免了静电放电的危险以及雷电和电磁干扰带来的危险, 因此受到极大重视。

奥克托今(HMX, 化学结构式如图1所示), 分子式为 $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_8\text{N}_8$, 相对分子质量 296.16, 氧平衡 -21.61%。它具有高爆热, 高爆速, 安定性好, 以及爆轰稳定等诸多优点, 可与多种有机物质发生燃烧和爆炸, 被认为是军事技术领域综合利用性能最好的单质高能硝胺炸药, 是目前弹药和推进剂中应用最广泛的氧化剂之一。但是, HMX 的吸光性能较差, 纯的 HMX 对波长大于 400 nm 的激光几乎不吸收, 因此需要通过添加少量光敏物质来实现以其为基的火工药剂的激光点火[4]-[9]。深色的碳材料如石墨、碳黑、石墨烯、碳纳米管、氧化石墨烯等是作为光敏物质的良好材料[10], 具有光热活性, 宽带光吸收, 可以吸收各种波长的光, 并且大多数具有很高的光热转换效率和优异的导热特性, 可以将所获得的热能传递到热敏材料上实现有效的光热转换。此外, 碳材料还具有优异的物理和化学稳定性, 高机械强度, 导电性以及

可调光吸收性能。其中石墨具有上述碳材料的优点，且相比于其他碳材料成本较低廉，因此石墨可作为吸光物质掺杂在含能材料中改善含能材料的激光敏感度[10][11]。

三氧化二铁(Fe_2O_3)为红棕色粉末，不溶于水，微溶于硝酸，具有环境友好，廉价，低毒性等优点，是固体推进剂中常用的催化剂之一，对普通氧化剂有很好的催化作用。已有研究表明，纳米 Fe_2O_3 对 CL-20/HMX 的热分解具有良好的催化作用，CL-20/HMX 的热分解峰值温度和最小发火能量都因加入纳米 Fe_2O_3 而降低[12]，并且 Fe_2O_3 的催化性能受限于界面表面积和颗粒大小。催化效果随着 Fe_2O_3 粒径的减少而增强[13][14]。因此，将不同粒径的 Fe_2O_3 与 HMX 复合，将会不同程度地催化 HMX，改善其激光点火性能。

本文采用类共沉淀法制备复合材料。以二甲基亚砜(DMSO)作为溶剂，去离子水作为非溶剂，氟橡胶作为黏结剂。加入不同质量比的高温煅烧预处理的石墨/ Fe_2O_3 混合物以及石墨和不同量稀硝酸处理的 Fe_2O_3 ，最终制备得到 HMX/石墨/ Fe_2O_3 复合含能材料。对所得复合物进行扫描电镜(SEM)、X 射线衍射(XRD)、傅里叶红外光谱(FT-IR)、紫外-可见-近红外漫反射(UV-Vis-DRS)及激光点火性能等表征与测试，以探究石墨与 Fe_2O_3 的比例以及 Fe_2O_3 的粒径对 HMX 激光点火特性的影响。

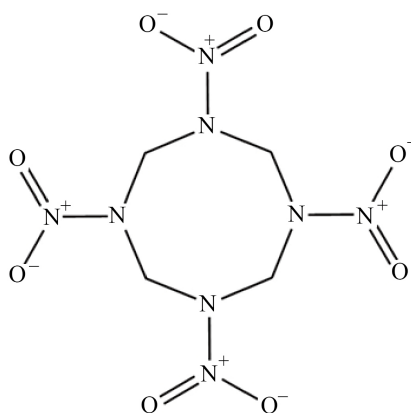


Figure 1. Chemical structural formula of HMX
图 1. 奥克托今的化学结构式

2. 实验部分

2.1. 试剂和仪器

HMX，银光化工集团；石墨，纯度 $\geq 99.85\%$ ，上海华谊集团华原化工公司；二甲基亚砜、稀硝酸、氧化铁、乙酸乙酯均为分析纯，成都科龙化工试剂厂。

Tenser27 型傅里叶红外光谱仪，美国尼高利公司；ZOOM-620E 型光学显微镜，上海长方光学仪器公司；EVO18 型扫描电子显微镜，德国蔡司仪器公司；X Pert PRO 型 X 射线衍射仪，荷兰帕纳科公司；Penny-A-5 型 Penny 激光器，鞍山紫玉激光科技公司。

2.2. 实验方法

2.2.1. HMX/石墨/ Fe_2O_3 复合含能材料的制备

Fe_2O_3 的细化：用不同量的稀硝酸氧化反应处理 Fe_2O_3 ，通过减小 Fe_2O_3 的粒径以提高其催化性能。制备过程：准备 1 g Fe_2O_3 ，根据反应方程 $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{HNO}_3 = 2\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ ，分别将 Fe_2O_3 反应 10%、20%、30%、40%、50% 得到五组稀硝酸处理的 Fe_2O_3 具体步骤如下：

称取 1.00 g Fe_2O_3 置于 50 mL 的小烧杯中，分别用量筒量取 20% 稀硝酸 1.10 mL，2.10 mL，3.20 mL，

4.30 mL, 5.30 mL, 将稀硝酸缓慢倒入装有 Fe_2O_3 的小烧杯中, 边倒边不断搅拌, 然后静置 1 小时使其完全反应, 过滤, 多次用去离子水和无水乙醇洗涤, 直至滤液 $\text{pH} = 7$, 真空干燥 6 小时。

Fe_2O_3 /石墨的预处理: 将石墨/ Fe_2O_3 进行煅烧预处理, 即分别按质量比为 1:4、2:3、1:1、3:2、4:1 比例混合后充分研磨, 然后将混合物在 500°C 下高温煅烧 4 h 以提高结晶度。

HMX/石墨/ Fe_2O_3 复合含能材料制备: 采用溶剂-非溶剂法制备 HMX/石墨/ Fe_2O_3 复合含能材料。将一定量的 HMX 溶于 10 mL 二甲基亚砜(DMSO)中, 45°C 水浴, 完全溶解后, 加入不同质量比的石墨/ Fe_2O_3 混合物, 并加入 3 mL 质量分数为 1% 的氟橡胶的乙酸乙酯溶液作为黏结剂, 搅拌 40 min 后超声处理 15 min, 超声结束后将烧瓶转移至磁力搅拌恒温水浴锅中继续搅拌, 缓慢加入 30 mL 去离子水, 搅拌 10 min。将悬浊液冷却至室温, 抽滤、洗涤、真空干燥, 最后充分研磨得到 HMX/石墨/ Fe_2O_3 复合含能材料。

2.2.2. HMX/石墨/ Fe_2O_3 复合含能材料的表征

采用 EVO18 型钨灯丝扫描电子显微镜(SEM)对复合材料的微观形貌进行观察; X Pert PRO 型 X 射线衍射仪对复合材料的晶体结构进行分析, 最大管电压: 50 kV, 最大管电流为 20 mA, 2θ 角的扫描范围: $0.5^\circ\sim 170^\circ$; 采用 Tensor27 型傅立叶变换红外光谱仪(FTIR)对样品的红外吸收光谱进行分析, 采用 UV-3700 型固体紫外-可见-近红外分光光度计(UV-Vis-DRS)对样品在近红外波段的吸收率进行分析, 测量波长范围为 200 nm~1200 nm。

2.2.3. HMX/石墨/ Fe_2O_3 复合含能材料的激光点火测试

采用 Penny-A-500 型 Penny 激光器和高速摄影仪对不同质量配比的 HMX/石墨/ Fe_2O_3 复合材料进行点火试验。称取 30 mg 样品置于压力为 5 MPa 的液压机下压制成直径为 5 mm, 厚度为 1 mm 的药柱, 作用时间为 1 min。点火条件: 室温, 常压, 开放环境, 激光波长 1064 nm, 脉宽 110 μs , 脉冲重复频率 10 Hz, 光斑直径约为 2 mm, (激光总行程 250 mm, 透镜焦距 200 mm)。

3. 结果与讨论

3.1. HMX/石墨/ Fe_2O_3 复合含能材料的表征

根据样品激光点火性能表现, 选择了 Fe_2O_3 /石墨质量比为(a) Fe_2O_3 :石墨 = 1:4; (b) Fe_2O_3 :石墨 = 3:2 的两个 HMX/石墨/ Fe_2O_3 复合含能材料样品进行表征, 其中, (a)的样品点火燃烧火焰最小、燃烧较不稳定、但质量燃烧速率最大, (b)的样品激光点火燃烧火焰最大、最稳定。

3.1.1. SEM

添加不同质量比的 Fe_2O_3 /石墨的 HMX/石墨/ Fe_2O_3 复合含能材料的 SEM 测试结果如图 2 所示, 可以看出, 重结晶 HMX 呈宝石状多棱边的较大粒径颗粒, 粒径为 10~20 μm , 分散均匀, 晶体表面较光滑。在 HMX 表面均匀散落着一些白色絮状物, 应为石墨、 Fe_2O_3 与黏结剂的混合物。

3.1.2. FTIR

HMX、 Fe_2O_3 、石墨以及 HMX/石墨/ Fe_2O_3 复合含能材料的 FTIR 测试如图 3 所示, 在 HMX 的 IR 光谱图中, 3032 cm^{-1} 处的峰为 C-H 伸缩振动, 1560 cm^{-1} 处的峰为 N-O 不对称振动, 1460 cm^{-1} 、 1431 cm^{-1} 、 1396 cm^{-1} 、 1346 cm^{-1} 为 C-H 弯曲振动, 1278 cm^{-1} 处的峰为 N-O 对称伸缩振动, 1190 cm^{-1} 处的峰为 N-N 伸缩振动, 962 cm^{-1} 处的峰为环伸缩振动, 947 cm^{-1} 处的峰为环弯曲振动, 757 cm^{-1} 处的峰为 N-O 弯曲振动。由石墨与 Fe_2O_3 的 IR 图谱可知石墨的特征峰在 414 cm^{-1} 左右, Fe_2O_3 的特征峰在 536 cm^{-1} 和 466 cm^{-1} 左右。对比 HMX/石墨/ Fe_2O_3 复合物和原料 HMX 的 IR 图谱发现 HMX/石墨/ Fe_2O_3 复合物在官能团区和指纹区波形状都基本与 HMX 一致, 只是对应的吸收峰强度和峰形状发生了变化, 说明复合物中 HMX 的主

要基本官能团没有被破坏。在 $400\text{ cm}^{-1}\sim 570\text{ cm}^{-1}$ 范围内 HMX/石墨/ Fe_2O_3 复合物中均出现了石墨和 Fe_2O_3 对应的特征吸收峰，峰位置存在一定程度上的移动，这证明了三种物质成功复合在一起而且不是简单的物理混合，其在微观区可能存在某种分子间的相互作用力。

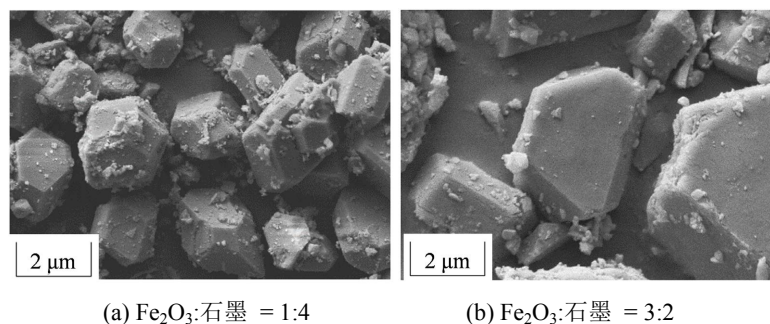


Figure 2. SEM images of HMX/graphite/ Fe_2O_3 . (a) Fe_2O_3 :graphite = 1:4; (b) Fe_2O_3 :graphite = 3:2

图 2. HMX/石墨/ Fe_2O_3 的扫描电镜图。(a) Fe_2O_3 :石墨 = 1:4; (b) Fe_2O_3 :石墨 = 3:2

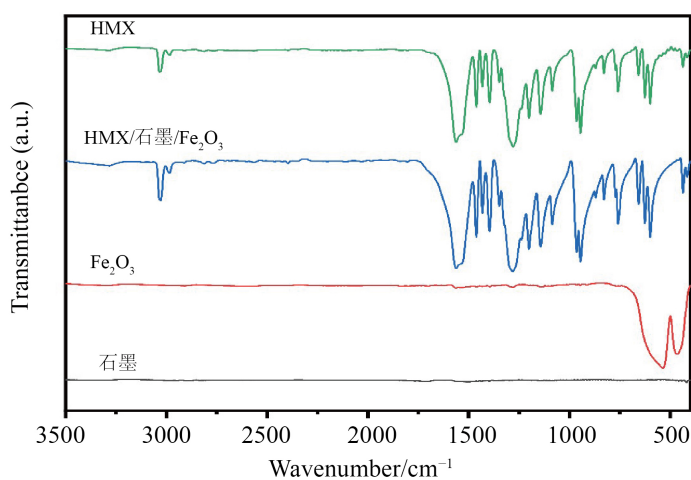


Figure 3. Infrared spectra of HMX, Fe_2O_3 , graphite and HMX/graphite/ Fe_2O_3 composite

图 3. HMX、 Fe_2O_3 、石墨与 HMX/石墨/ Fe_2O_3 复合物的红外谱图

3.1.3. PXRD

添加不同质量比的 Fe_2O_3 /石墨的 HMX/石墨/ Fe_2O_3 复合含能材料和原料 HMX 的 PXRD 测试结果如图 4 所示，可以发现：原料 HMX 的三强峰出现在 14.59° 、 29.57° 、 31.93° ，是安定性较好的 β 型 HMX； Fe_2O_3 的三强峰出现在 24.16° 、 33.32° 、 35.73° ；石墨的特征衍射峰为 26.47° 和 54.61° ，在 HMX/ Fe_2O_3 /石墨复合材料 XRD 图谱中均出现了三者的特征衍射峰，说明复合物中 HMX、石墨与 Fe_2O_3 共同存在并保持各单一成分晶型。

3.1.4. UV-Vis-DRS

添加不同质量比的 Fe_2O_3 /石墨的 HMX/石墨/ Fe_2O_3 复合含能材料的固体紫外-可见-近红外漫反射测试结果如图 5 所示。从图 5 中可以看出：向 HMX 中添加不同质量比的 Fe_2O_3 /石墨会导致复合物在紫

外光区域吸收率有明显的不同。在波长为 200 nm~600 nm 范围内, 添加 Fe_2O_3 /石墨质量比为 3:2 的 HMX 复合含能材料的光吸收率均高于添加 Fe_2O_3 /石墨质量比 1:4 的 HMX 复合含能材料的光吸收率, 这一区域主要是紫外光和可见光。在波长为 700 nm~900 nm 范围内添加两种质量比 Fe_2O_3 /石墨的 HMX 复合含能材料光吸收率基本相同。在波长为 900 nm~1200 nm 范围内 HMX 复合含能材料光吸收率基本保持不变。纯的 HMX 对波长大于 400 nm 的光基本不吸收, 但是从紫外-可见-近红外漫反射光谱图中可以看出添加了 Fe_2O_3 /石墨的 HMX 基复合含能材料在 1064 nm 处有一定的光吸收, 当添加 Fe_2O_3 /石墨质量比从 3:2 变为 1:4 时, 随着石墨相对含量的增加 HMX 基复合含能材料的光吸收率从 0.11 增加到 0.15。说明掺杂 Fe_2O_3 /石墨能够改善药剂的激光敏感度, 使其对 1064 nm 激光的吸收增强。

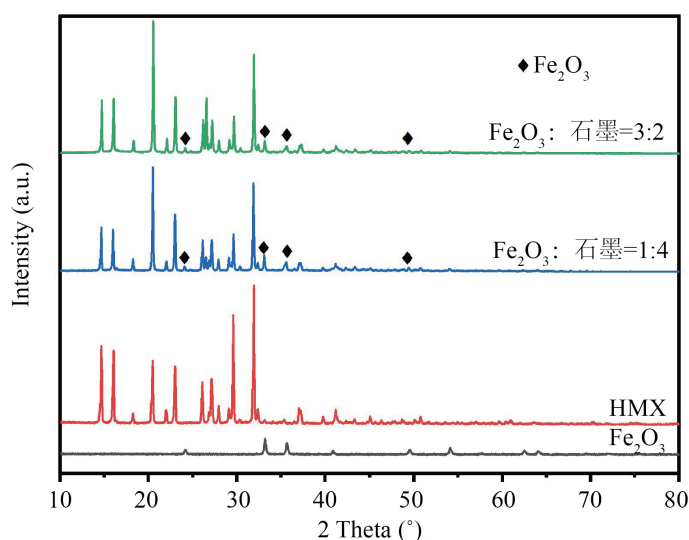


Figure 4. XRD patterns of HMX and HMX/graphite/ Fe_2O_3 composites
图 4. HMX 与 HMX/石墨/ Fe_2O_3 复合物的 XRD 谱图

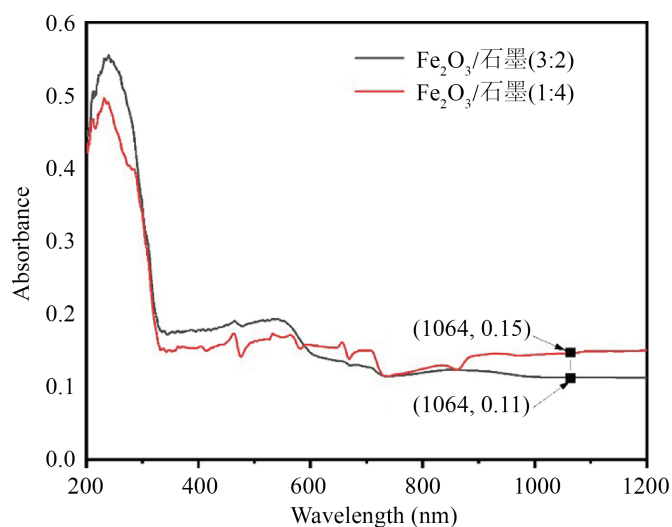


Figure 5. The UV-Vis-DRS profiles of the HMX/graphite/ Fe_2O_3 complexes with different ratios of Fe_2O_3 /graphite
图 5. 含有不同配比的 Fe_2O_3 /石墨的 HMX/石墨/ Fe_2O_3 复合物的 UV-Vis-DRS 谱图

3.2. HMX/石墨/Fe₂O₃ 复合含能材料激光点火测试

3.2.1. 燃烧过程

HMX/Fe₂O₃/石墨复合含能材料样品在激光脉冲点火器作用下发火并持续燃烧，燃烧火焰变化过程如图 6 所示。药剂在激光的作用下经历了火焰产生、火焰扩大、稳定燃烧及火焰衰退四个阶段。当激光辐照到复合物的表面时，药剂先产生一个微弱的亮斑，此时药剂发生缓慢分解。激光继续照射，药剂吸收激光的热量和热分解放出的热量大于散失的热量，药剂温度持续升高，火焰扩大并达到稳定燃烧，撤去激光能量后，火焰逐渐衰退直至熄火。燃烧结束后样品剩余的残渣如图 7 所示。从图 7 中可以看出，药剂基本燃烧完全，只在边缘存在少量未燃的药剂，说明药剂的传火性较好。

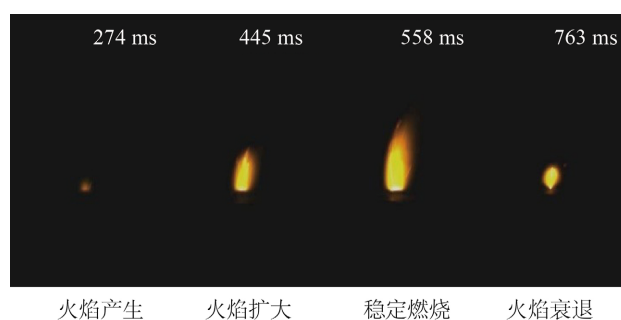


Figure 6. Combustion process diagram of HMX/graphite/Fe₂O₃ composite energy-containing materials

图 6. HMX/石墨/Fe₂O₃ 复合含能材料燃烧过程图



Figure 7. Images of the remaining residues of combustion of HMX/graphite/Fe₂O₃ composite energetic materials

图 7. HMX/石墨/Fe₂O₃ 复合含能材料燃烧剩余残渣

添加不同质量比的石墨、Fe₂O₃ 的 HMX/石墨/Fe₂O₃ 复合含能材料的激光点火结果如图 8 所示，从图 8 可以看出，随着 Fe₂O₃ 含量的增加，复合物的稳定燃烧火焰呈先增大后减小的趋势，当 Fe₂O₃:石墨 = 3:2 时稳定燃烧火焰达到最大。当 Fe₂O₃:石墨 = 4:1 时，在激光的辐照下从火焰产生到稳定燃烧仅经过了 300 ms，说明添加剂中 Fe₂O₃ 对 HMX 的催化效果优于石墨。

3.2.2. 点火延迟时间

激光点火延迟时间是指从激光辐射开始到炸药发生自持燃烧所需要的时间[10]。药剂吸收激光的能量与自身热分解释放的能量在药剂内不断积累，温度达到着火温度后发生点火燃烧。将 HMX/石墨/Fe₂O₃ 复合含能材料和原料 HMX 在激光能量密度为 31.34 J/cm² 下进行激光点火性能测试，测试发现原料 HMX 以及 Fe₂O₃/石墨/HMX 机械混合物都无法被激光辐照引燃，而 HMX/石墨/Fe₂O₃ 复合含能材料样品均能够

在激光辐照下持续燃烧产生明亮的火焰,说明通过溶剂-非溶剂法制备得到的 Fe_2O_3 /石墨/HMX 复合材料能够明显降低 HMX 激光点火能量阈值,有效改善 HMX 激光敏感特性。复合物点火延迟时间测试结果如图 9 所示,可以看出添加不同质量比的 Fe_2O_3 /石墨和不同量稀硝酸处理过的 Fe_2O_3 对复合物的点火延迟时间有显著的影响。从图 9(a)可以看出,当添加剂 Fe_2O_3 /石墨的总量为 5%时,随着 Fe_2O_3 相对含量的增加,药剂的点火延迟时间总体呈现下降的趋势。 Fe_2O_3 与石墨质量比为 2:3 时点火延迟时间最长,为 6934 ms,添加 2.5% Fe_2O_3 和添加 3% Fe_2O_3 点火延迟时间基本相同。从图 9(b)可以看出,添加 Fe_2O_3 /石墨质量比为 3:2 时,改变 Fe_2O_3 的颗粒大小,采用不同量的稀硝酸细化 Fe_2O_3 ,制备得到的复合物的激光点火延迟时间随着 Fe_2O_3 粒径的减小而缩短。

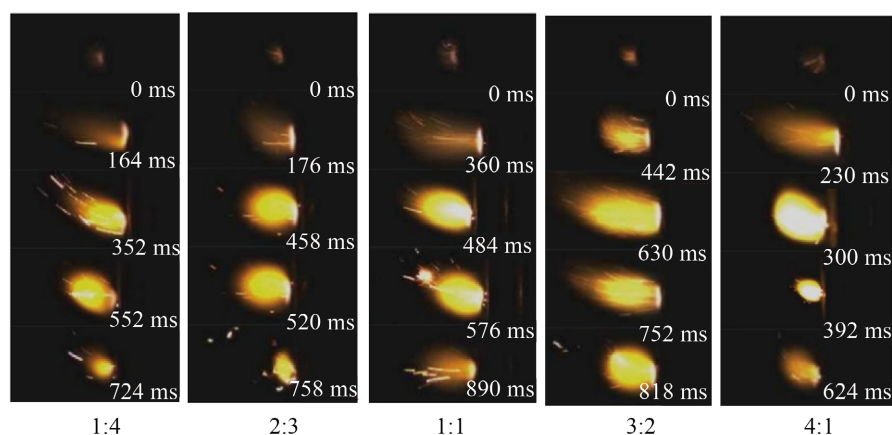


Figure 8. Combustion process diagram of HMX/graphite/ Fe_2O_3 composite energy-containing materials containing different mass ratios of graphite/ Fe_2O_3

图 8. 含不同质量比的石墨/ Fe_2O_3 的 HMX/石墨/ Fe_2O_3 复合含能材料燃烧过程图

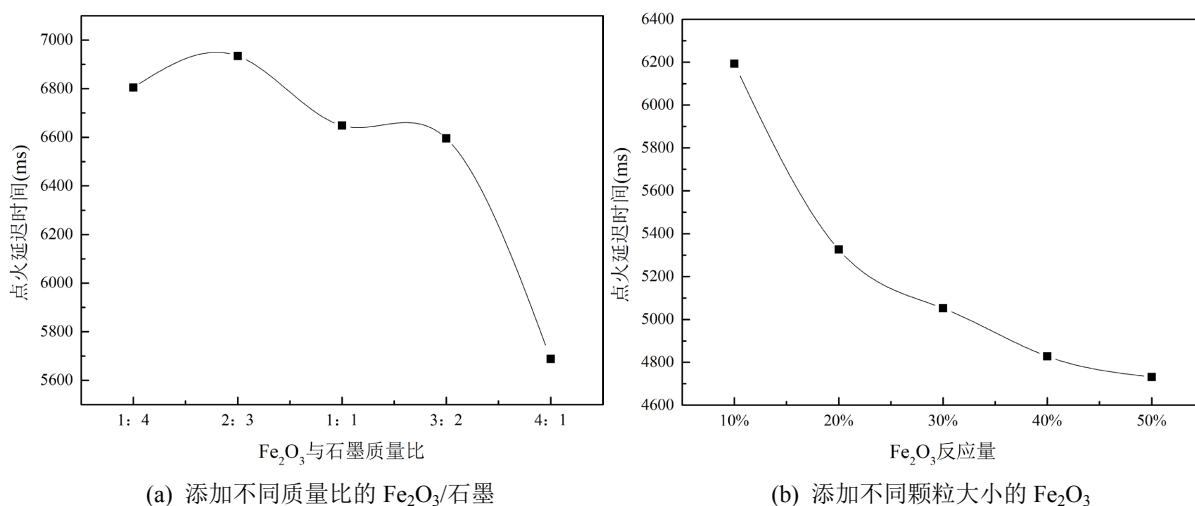


Figure 9. Curve of HMX/graphite/ Fe_2O_3 composite sample ignition delay time with different Fe_2O_3 /graphite mass ratio and Fe_2O_3 particle size

图 9. HMX/石墨/ Fe_2O_3 复合物样品点火延迟时间随不同质量比 Fe_2O_3 /石墨和不同颗粒大小的 Fe_2O_3 的变化曲线

3.2.3. 火焰持续时间及质量燃烧速率

添加不同比例的 Fe_2O_3 /石墨和不同粒径的 Fe_2O_3 的火焰燃烧持续时间如图 10 所示。通过图 10 曲线图可以看出,药剂的燃烧时间受到 Fe_2O_3 /石墨的比例和催化剂的颗粒大小影响。从图 10(a)可以看出,当

Fe_2O_3 /石墨总量为 5% 时, 随着 Fe_2O_3 相对含量的增加燃烧时间先增加后缩短, 添加 Fe_2O_3 /石墨质量比为 2:3 时药剂燃烧的时间最长为 3946 ms。从图 10(b) 可以看出, 当 Fe_2O_3 /石墨质量比固定为 3:2 时, 添加经过硝酸细化后的 Fe_2O_3 颗粒的燃烧时间均高于未处理过的药剂, 且当稀硝酸反应 Fe_2O_3 的量从 10% 增加到 50% 时, 样品的燃烧时间先迅速增加后基本保持不变。

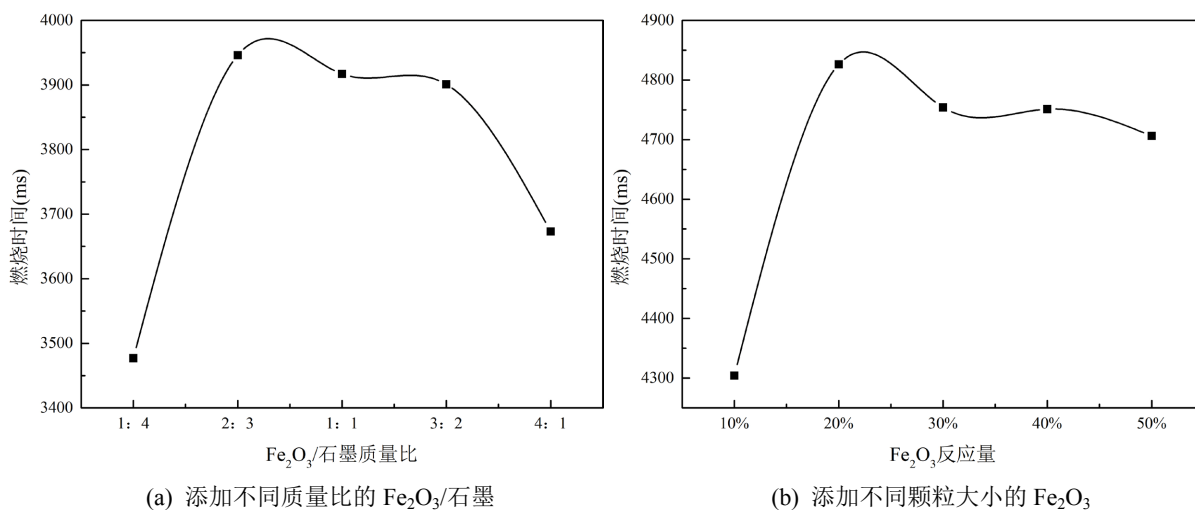


Figure 10. Curve of HMX/graphite/ Fe_2O_3 composite samples burning time with Fe_2O_3 /graphite of mass ratios and Fe_2O_3 particle sizes

图 10. HMX/石墨/ Fe_2O_3 复合物样品燃烧时间随不同质量比的 Fe_2O_3 /石墨和不同粒径 Fe_2O_3 的变化曲线

含不同比例的 Fe_2O_3 /石墨混合物与含不同粒径的 Fe_2O_3 的 Fe_2O_3 /石墨混合物的 HMX 基复合含能材料的质量燃烧速率图 11 所示, 从图 11(a) 中可以看出, Fe_2O_3 /石墨总量为 5% 时, 随着 Fe_2O_3 相对含量的增加质量燃烧速率先降低再提高, 当 Fe_2O_3 /石墨质量比为 1:4 时质量燃烧速率最大, 为 $0.0440 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ 。从图 11(b) 中可以看出, 随着 Fe_2O_3 颗粒减小, 质量燃烧速率先发生了大幅度降低后逐渐增大, 出现反常的原因可能是由于 Fe_2O_3 颗粒减小, 表面活性提高造成 Fe_2O_3 颗粒团聚, 暴露的活性点数减少使其催化能力降低。随着粒度进一步减小, 比表面积增大, 反应活性增强, 导致质量燃速增大。

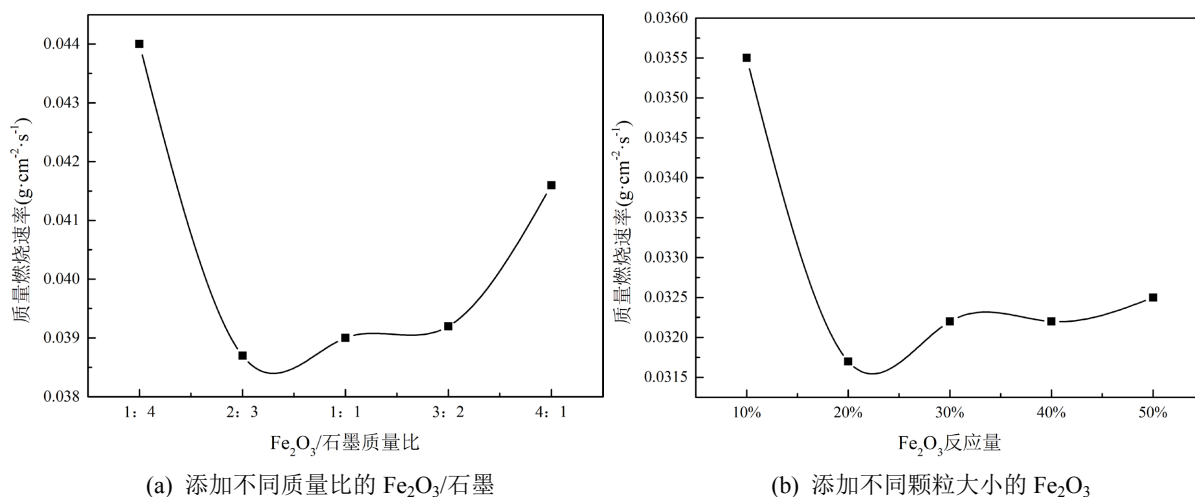


Figure 11. The mass combustion rate of the sample varies with Fe_2O_3 /graphite of mass ratios and Fe_2O_3 particle sizes

图 11. 样品质量燃烧速率随添加不同质量比 Fe_2O_3 /石墨和 Fe_2O_3 颗粒大小变化曲线

4. 结论

1) 以 HMX 为主体炸药, Fe_2O_3 作为催化剂, 石墨作为吸光物质, 氟橡胶为黏结剂, 采用类共沉淀法成功制备了含有不同质量比的石墨/ Fe_2O_3 和不同粒径 Fe_2O_3 的 HMX/石墨/ Fe_2O_3 复合含能材料。通过 XRD、SEM、及 FTIR 表征表明 HMX 与石墨、 Fe_2O_3 成功复合在一起。UV-Vis-DRS 分析结果表明添加石墨和 Fe_2O_3 可以改善 HMX 在近红外波段的吸光率, 且在波长为 1064 nm 添加 Fe_2O_3 /石墨质量比为 3:2 和 1:4 HMX 基复合含能材料吸光率分别为 0.11 和 0.15。

2) 将制备得到的 Fe_2O_3 /石墨/HMX 复合含能材料进行激光点火测试, 结果表明通过类沉淀法得到的 Fe_2O_3 /石墨/HMX 复合材料可以降低 HMX 的激光点火能量阈值, 所制备样品都可以在激光能量密度为 31.34 J/cm^2 下实现点火并稳定燃烧。不同质量比的石墨/ Fe_2O_3 和催化剂 Fe_2O_3 粒径的大小会显著影响复合材料的点火延迟时间和质量燃烧速率。在添加石墨/ Fe_2O_3 质量分数为 5% 时, 随着石墨相对含量的增加和 Fe_2O_3 颗粒的增大, 药剂点火延迟时间增加, 当石墨/ Fe_2O_3 质量比为 4:1 时药剂质量燃烧速率最快, 为 $0.0440 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

致 谢

特别感谢在本论文完成过程中齐秀芳老师的指导、支持和金洪祥学长的帮助。

参考文献

- [1] 胡艳, 沈瑞琪, 叶迎华. 激光点火技术的发展[J]. 含能材料, 2000, 8(3): 141-144.
- [2] 项仕标. 现代激光应用技术——激光点火[J]. 现代物理知识, 1999(1): 20-21.
- [3] 沈美. 激光与含能材料相互作用机理研究[D]: [硕士学位论文]. 南京: 南京理工大学, 2004.
- [4] Fang, X., Sharma, M., Stennett, C., *et al.* (2017) Optical Sensitisation of Energetic Crystals with Gold Nanoparticles for Laser Ignition. *Combustion and Flame*, **183**, 15-21. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2017.05.002>
- [5] Churchyard, S., Fang, X. and Vrcelj, R. (2019) Laser Ignitibility of Energetic Crystals Doped with Gold Nanoparticles. *Optics & Laser Technology*, **113**, 281-288. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2018.12.021>
- [6] Ahmad, S.R., Russell, D.A. and Golding, P. (2009) Laser-Induced Deflagration of Unconfined HMX—The Effect of Energetic Biners. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics: An International Journal Dealing with Scientific and Technological Aspects of Energetic Materials*, **34**, 513-519. <https://doi.org/10.1002/prep.200800090>
- [7] 王惠娥, 沈瑞琪, 叶迎华, 等. 碳纳米管和碳黑掺杂 RDX 和 HMX 的反应性光声谱[J]. 火炸药学报, 2013(1): 34-37.
- [8] Ewick, D.W., Beckman, T.M., Holy, J.A., *et al.* (1990) Ignition of HMX (Cyclotetramethylenetetranitramine) Using Low Energy Laser Diodes. EG and G Mound Applied Technologies, Miamisburg.
- [9] 王志超, 仝毅, 黄风雷. 纳米碳在含能材料中的应用进展[J]. 含能材料, 2022, 30(7): 752-762. <https://doi.org/10.11943/CJEM2021058>
- [10] 沈忱. KP 基光敏含能材料制备及性能研究[D]: [硕士学位论文]. 太原: 中北大学, 2018.
- [11] 付世斌. 激光点火火工品系统的设计与研究[D]: [硕士学位论文]. 太原: 中北大学, 2021.
- [12] Wu, Z., Pei, J., Song, X., *et al.* (2020) The Catalytic Effects of Nano- Fe_2O_3 and rGO- Fe_2O_3 on the Thermal Decomposition Properties of CL-20/HMX Cocrystals. *New Journal of Chemistry*, **44**. <https://doi.org/10.1039/C9NJ05619J>
- [13] Elbasuney, S. (2017) Sustainable Steric Stabilization of Colloidal Titaniumnanoparticles. *Applied Surface Science*, **409**, 438-447. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.03.013>
- [14] Elsayed, M.A., Gobara, M. and Elbasuney, S. (2017) Instant Synthesis of Bespoke Nanoscopic Photocatalysts with Enhanced Surface Area and Photocatalytic Activity for Wastewater Treatment. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **344**, 121-133. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.05.008>