

文章编号: 1006-9941(2015)02-0151-05

多孔硝酸胂镍原位制造技术

陈阳, 李燕, 朱顺官

(南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

摘要: 采用液-固水热反应,研究了半封闭的恒温条件下,利用多孔镍与硝酸铵、水合胂反应,在多孔镍表面生成一层致密的多孔硝酸胂镍。用光纤测时法测量了不同增重率的多孔硝酸胂镍的爆速,结果表明,最佳的增重率为 35%~40%,此时爆速最大约为 $2300 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 。通过正交实验得到了多孔硝酸胂镍最佳生产条件:水合胂浓度 $0.256 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,硝酸铵浓度 $0.192 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,反应温度 $65 \text{ }^\circ\text{C}$,pH 值 9,并实验验证了该条件下生产的多孔硝酸胂镍爆速范围为 $2357 \sim 2499 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

关键词: 多孔镍; 硝酸胂镍; 液-固反应; 原位制造技术

中图分类号: TJ55; O61

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.02.009

1 引言

多孔金属材料具有特殊的周期型结构、高比表面积、高吸附性、可组装性、高孔隙率等特性,在催化、生物、电化学、气体吸附、色谱分离、传感器等领域已经显示了广泛的应用前景^[1]。多孔复合含能材料是近年快速发展起来的一种新型功能材料,与同等条件下的非多孔材料相比,多孔材料的比表面积大得多,将其制成复合含能材料后换能效率大大提高。1992年,美国的 A. J. Bard^[2] 无意中浓硫酸滴落到多孔硅表面时发生了剧烈的爆炸反应。2001年,德国的 Kovalev^[3] 在实验中发现了多孔硅的低温爆炸现象。2002年,美国的 Sailor^[4] 发现在多孔硅材料中添加硝酸盐后,室温下可以发生爆炸。同年,Devarajan Balaraman^[5] 等利用气-固反应在多孔铜骨架上合成氮化铜,并将多孔氮化铜基材应用于安保装置。2005年,南非科学家^[6] 在多孔硅的制备和爆炸方面进行了较为系统的研究,提出了多孔硅的微结构模型。国内陕西应用物理研究所的薛艳等^[7] 采用电化学腐蚀法制备了纳米多孔硅膜,并采用原位装药制备了多孔硅复合含能材料,该材料在外界能量的作用下能发生猛烈的爆炸作用。可

见,多孔材料在含能材料领域有广阔的发展前景。

硝酸胂镍分子内同含还原性、氧化性基团,具有一定的燃烧和爆炸性能,可以作为工程雷管的装药,其优点是火焰感度较好而机械感度较低^[8],并且安定性、相容性好,耐热耐光、不吸潮等。

本研究以多孔金属镍为基底,利用液-固水热反应在多孔镍孔隙的表面发生原位化学反应,从而在孔表面覆盖一层硝酸胂镍,得到所需的多孔硝酸胂镍,并对其爆炸性能进行了测定。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

2.1.1 化学试剂与原料

硝酸铵,化学纯,北京红星化工厂;水合胂,上海凌峰化学试剂有限公司;无水乙醇,化学纯,国药集团化学试剂有限公司;多孔镍板,上海众维新型材料有限公司。

2.1.2 实验仪器

电子天平,AR1140,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司制造;数显恒温水浴锅,HH-2,上海江星仪器有限公司;AHX-S71 安全型烘箱;光纤爆速测量仪:包括 waveSurfer 44Xs 示波器(LeCroy, 400 MHz Oscilloscope),多模阶跃型光纤(武汉长飞有限公司),光电转换器(OPEAK lsm-det-10M-xx-x),电流探头(美国力科生产),电池等。

2.2 液-固反应实验

采用特制的液-固反应系统,该反应系统由反应发

收稿日期: 2013-11-26; 修回日期: 2014-04-22

基金项目: 国家自然科学基金资助(21207066)

作者简介: 陈阳(1990-),女,研究生,主要从事军事化学与烟火技术研究。e-mail: ahczy389@126.com

通信联系人: 李燕(1975-),女,副教授,主要从事新型火工药剂及光谱分析方面的理论和实验研究。e-mail: yanli@njust.edu.cn

生器、水热釜以及气体发生器组成。其设计图如图 1 所示。

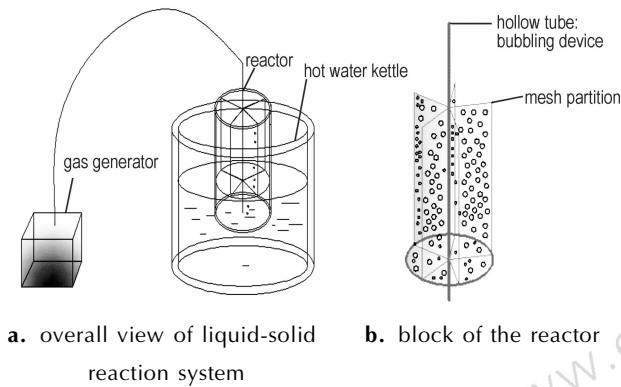


图 1 液-固反应系统设计图

Fig.1 Design drawing of liquid-solid reaction system

将反应发生器放入恒温水浴釜中,以鼓泡为主要搅拌方式,气体由发生器产生,经过软管和中空管到达反应器底部,隔板上无规则分布着直径约为 5 mm 的孔,气体通过隔板上的孔隙,搅拌溶液。反应发生器材质为不易被酸碱及化学溶剂腐蚀的聚碳酸酯(PC)板,实物图如图 2 所示。

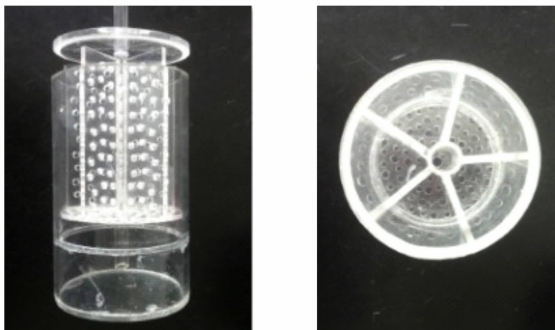
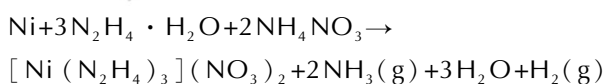


图 2 反应发生器的实物图

Fig.2 Photos of the reaction generator

相比于气-固反应,本实验采用液-固反应,能更方便控制气体的排放,以及可以重复利用反应产生的废液,并且含能基材在溶液中不易起爆,因此,本实验具有安全、环保的特点。在上述实验装置中,在一次反应完成后,可以同时得到五块含能基材,若是扩大实验装置,即可实现批量化要求,这大大节省了实验成本。实验中,单质镍与硝酸铵,以及水合肼反应生成硝酸胍镍以实现原位反应。其反应方程式如下:



实验具体步骤如下:将多孔镍板与已知浓度的水

合肼、硝酸铵在半封闭的液-固反应釜中混合后,开启鼓泡搅拌,在 60 °C 恒温水浴锅中反应 4 d,将所得多孔硝酸胍镍用去离子水和无水乙醇各清洗两次,放入 50 °C 的水浴烘箱中,3 h 后取出已经烘干的多孔硝酸胍镍并冷却。

再通过正交实验,研究各反应物的浓度、反应温度以及 pH 值对反应的影响,得到最佳的反应条件。

2.3 爆速测试

多孔硝酸胍镍是硝酸胍镍附着在多孔镍骨架上形成的复合含能材料,对其点火形成的爆轰存在管道效应,是一种弱爆轰,硝酸胍镍含量的多少影响多孔硝酸胍镍内部管道的大小,从而影响爆轰速度。为考察多孔硝酸胍镍增重量与爆速的关系,需要对不同增重量的硝酸胍镍进行爆速测定。

相对于传统的炸药爆速测定办法,如:道特里什法^[9]、离子探针测时仪法^[10]、高速摄影法^[11]等,光纤测时法^[12-13]测量爆速的优点是光纤靶安装方便、响应快、测试精度高。

本文所述光纤测时法测量爆速的基本原理如图 3 所示,此方法的极限靶距为 1 mm,在远超极限靶距的情况下,实验数据的准确度更高。在多孔硝酸胍镍旁边固定三根光纤,当点火头点火之后,起爆药经过一段距离的传爆之后,达到稳定爆轰。爆轰波到达 A、B、C 点时,产生的光通过光纤到达光纤感应器,由光纤感应器将波形图传递到示波器,在示波器中依次记录波形图,计算三条波形曲线的最初感应距离,即为所求的一定距离内爆轰波传播所需的时间 τ 。爆速为:

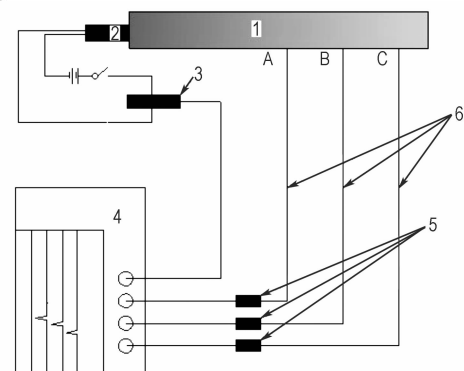


图 3 光纤测时法原理图

1—多孔硝酸胍镍, 2—点火头, 3—电流探头, 4—示波器, 5—光电转换器, 6—光纤

Fig.3 Schematic diagram of fiber optic time measurement system
1—porous nickel hydrazine nitrate, 2—igniter, 3—current probe, 4—oscilloscope, 5—photoelectric converter, 6—optical fiber

$$\nu_{D1} = \frac{l_1}{\tau_1}, \quad \nu_{D2} = \frac{l_2}{\tau_2}, \quad \nu_D = \frac{\nu_{D1} + \nu_{D2}}{2}$$

式中, ν_{D1} 为计算 A、B 两根光纤之间的数据得到的起爆药的爆速, $m \cdot s^{-1}$, ν_{D2} 为计算 B、C 两根光纤之间的数据得到的起爆药的爆速, $m \cdot s^{-1}$, ν_D 为起爆药的平均爆速, $m \cdot s^{-1}$, l_1 为 A、B 光纤之间的距离, cm, l_2 为 B、C 两根光纤之间的距离, cm, τ_1 为 A、B 两根光纤从示波器中读出的时间差, μs , τ_2 为 B、C 两根光纤从示波器中读出的时间差, μs 。

3 结果与讨论

3.1 爆速测试结果

在大量实验的基础上, 得到了有着不同增重率的多孔硝酸胍镍, 考察其爆速, 结果如表 1 所示。

表 1 不同增重率的多孔硝酸胍镍的爆速

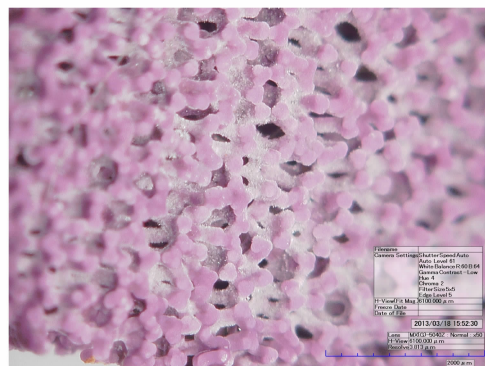
Table 1 Detonation velocity of porous nickel hydrazine nitrate (NHN) with different mass gain rate

mass gain rate/%	l_1 /cm	l_2 /cm	τ_1 / μs	τ_2 / μs	ν_{D1} / $m \cdot s^{-1}$	ν_{D2} / $m \cdot s^{-1}$	ν_D / $m \cdot s^{-1}$
25	1.69	1.70	8.71	11.80	1942.42	1437.30	1689.86
30	1.60	1.60	7.33	8.35	2184.20	1916.70	2050.50
35	1.59	1.59	6.25	7.69	2528.00	2072.20	2300.00
40	1.69	1.69	6.18	9.76	2735.56	1733.41	2234.49
50	1.61	1.61	27.35	19.93	587.12	805.81	696.47

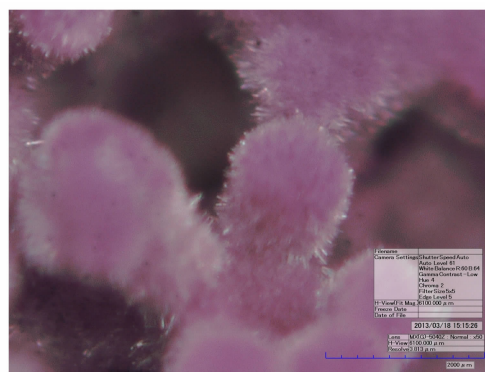
Note: l_1 is the distance between A and B; l_2 is the distance between B and C; τ_1 is the time for the detonation wave travelling from A to B; τ_2 is the time for the detonation wave travelled from B to C; ν_{D1} is the mean detonation velocity between A and B; ν_{D2} is the mean detonation velocity between B and C; ν_D is the mean detonation velocity of ν_{D1} and ν_{D2} . A, B, C are three fiber seen from Fig. 3.

根据表 1 可知, 多孔硝酸胍镍最大平均爆速为 $2300 m \cdot s^{-1}$, 对应的增重率为 35%, 当增重率低于 35% 或高于 40% 时, 平均爆速下降, 当增重率为 50% 时, 爆速降低到了 $696.47 m \cdot s^{-1}$ 。这可能是由于多孔硝酸胍镍内部孔隙的存在, 在爆轰时产生了管道效应, 形成了类似云雾爆轰的弱爆轰。当增重量增大时, 硝酸胍镍在骨架上的沉积量大, 且颗粒偏大, 多孔材料中的孔隙变小, 管道效应使爆速反而降低。可以预测, 当增重量继续增大时, 爆轰产生的气体压力可能使药剂被压死, 爆轰速度将逐渐降低而产生爆轰熄灭现象。因此, 最佳的增重率为 35% ~ 40%。显微镜 (HIROX KH-7700) 拍摄的产品 (35%) 见图 4。从图 4 可以看出, 多孔镍的骨架上附着了一层硝酸胍镍药

剂, 通过测量多孔镍骨架以及含能基材骨架的厚度, 可知两者的差值主要集中在 $27 \mu m$ 左右, 由此可见, 硝酸胍镍在多孔镍骨架表面附着均匀。



a. ($\times 50$)



b. ($\times 350$)

图 4 多孔硝酸胍镍的显微镜照片 (增重率 35%)

Fig. 4 Microphotograph of the porous nickel hydrazine nitrate with mass gain rate of 35%

3.2 正交实验结果

由上述预实验可知, 当多孔镍的增重率为 35% ~ 40% 时, 爆速最高。为了得到最佳的实验条件, 在固定反应时间为 4 d (大量实验证明, 当反应时间低于 4 d 时很难达到 35% 的增重率) 的条件下, 选取了硝酸铵浓度 (A)、水合肼浓度 (B)、温度 (C) 以及 pH 值 (D) 为考察因素, 各因素分设 4 个水平, 按 $L_{16}(4^5)$ 正交表进行实验, 因素水平见表 2。正交实验结果见表 3, 实验结果的方差分析见表 4。

由直观分析可知, 各因素对增重率的影响主次关系为 $C > B > A > D$, 最佳实验配方为 $A_3 B_3 C_3 D_3$ 。方差分析结果表明, A、B、C、D 四因素对增重率的影响均无显著性差异。综合考虑, 最佳配方为 $A_3 B_3 C_3 D_3$, 即在反应时间为 4 d、温度为 $65 \text{ }^\circ\text{C}$ 、pH 值为 9, 硝酸铵浓度 $0.192 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 水合肼浓度 $0.256 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

表2 多孔硝酸胍镍原位制备的正交实验因素水平

Table 2 Factors and levels of orthogonal test for in-situ preparation of porous NHN

level	A ammonium nitrate concentration /mol · L ⁻¹	B hydrazine hydrate concentration /mol · L ⁻¹	C T /°C	D pH
1	0.064	0.128	50	7
2	0.128	0.192	60	8
3	0.192	0.256	65	9
4	0.256	0.320	70	10

表3 多孔镍含能基材原位制备的正交实验结果

Table 3 Orthogonal test results of in-situ preparation for porous NHN

number	A	B	C	D	mass gain rate /%
1	1	1	1	1	11.21
2	1	2	2	2	23.00
3	1	3	3	3	30.19
4	1	4	4	4	19.83
5	2	1	2	3	26.98
6	2	2	1	4	7.51
7	2	3	4	1	32.22
8	2	4	3	2	23.24
9	3	1	3	4	35.11
10	3	2	4	3	30.08
11	3	3	1	2	17.99
12	3	4	2	1	25.43
13	4	1	4	2	26.69
14	4	2	3	1	22.27
15	4	3	2	4	34.51
16	4	4	1	3	22.96
K ₁	21.058	24.997	14.917	22.782	
K ₂	22.488	20.715	27.480	22.730	
K ₃	27.152	28.727	27.702	27.553	
K ₄	26.608	22.865	27.205	24.240	
R	6.094	8.012	12.785	4.823	

表4 实验结果的方差分析

Table 4 Variance analysis of the orthogonal test

sources of variation	ss	f	F	P
A	109.030	3	0.614	>0.05
B	139.992	3	0.788	>0.05
C	472.628	3	2.662	>0.05
D	61.389	3	0.346	>0.05

Note: ss is the sum of squares; f is the degree of freedom; P is the significance; F is the ratio of the sum of squares of the average deviation caused by the change of the factors of levels and the sum of squares of average deviation of errors.

3.3 验证实验

为保证实验配方的重复性和可行性,按最佳配方的

反应条件进行了3次重复验证实验。结果产品的增重率分别为36.47%,38.94%,37.56%,测得的爆速为2357~2499 m·s⁻¹。说明最优配方的工艺稳定可行。

4 结论

通过液-固水热反应方式,在半封闭的恒温条件下,利用多孔镍与硝酸铵、水合肼反应,在多孔镍表面生成一层致密的多孔硝酸胍镍。结果显示:

(1) 反应发生器制得的多孔硝酸胍镍,药剂沉积均匀,表明此种装置适于多孔基材的起爆药原位制备。

(2) 在保证爆速最大化(2300 m·s⁻¹)的前提下,由正交实验获得最佳实验条件为:水合肼浓度为0.256 mol·L⁻¹,硝酸铵浓度为0.192 mol·L⁻¹,温度为65 °C,pH值为9,反应时间为4 d,可得到增重率为35%~40%的多孔硝酸胍镍,其爆速范围为2357~2499 m·s⁻¹。

本研究的多孔硝酸胍镍原位制备技术是一种安全、环保、可控性好的多孔镍含能材料制备技术,符合未来火工品的微小化、集成化、高可靠性、低成本的发展需要。在实际应用中,可以根据需要,设计相应的多孔镍形状和尺寸,结合合适的药剂制备工艺参数,得到爆炸性能与结构相匹配的药剂。

参考文献:

- [1] 徐如人, 庞文琴, 于吉红, 等. 分子筛和多孔材料化学[M]. 北京: 科学出版社, 2004.
- [2] McCord P, Yan S L, Bard A J. Chemiluminescence of anodized and etched silicon: Evidence for a luminescent siloxene-like layer on porous silicon[J]. *Science*, 1992, (257): 68-69.
- [3] Kovalev D, Timoshenko V Yu, Künzner N, et al. Strong explosive interaction of hydrogenated porous silicon with oxygen at cryogenic[J]. *Physical Review Letters*, 2001, (87): 1-4.
- [4] Mikulec, Kirtland F V, Sailor J D, et al. Explosive nanocrystalline porous Silicon and its use in atomic emission spectroscopy [J]. *Advanced Materials*, 2002, (14): 38-41.
- [5] Balaraman D, Bhattacharya S K, Ayazi F. Low-cost low actuation voltage copper RF MEMS switches[C]//2002 IEEE MTT-S International, 2002: 1225-1228.
- [6] Clement D, Diener J, Gross E, et al. Highly explosive nanosilicon-based composite materials[J]. *Physica Status Solidi*, 2005, (202): 1357-1364.
- [7] 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 Xiao-ming, et al. Properties of energetic materials based on nano-porous silicon[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(5): 523-526.
- [8] 成一. 火工药剂学[M]. 第二版. 南京: 南京理工大学, 2004: 252-253.
- [9] 郑孟菊, 俞统昌, 张银亮. 炸药的性能及测试技术[M]. 北京:

- 兵器工业出版社, 1990.
- [10] 代晓涂, 王娟, 王玉史, 等. PBX-2 炸药加热条件下燃烧转爆轰特性[J]. 含能材料, 2013, 21(5): 649-652.
DAI Xiao-gan, WANG Juan, WEN Yu-shi, et al. Deflagration to detonation transition characteristics of heated PBX-2[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2013, 21(5): 649-652.
- [11] 程家增. 爆破过程高速摄像方法研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2010.
CHENG Jia-Zeng. High speed photography technology in blasting engineering[D]. Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2010.
- [12] 王星河. 光纤爆速仪在导爆索爆速测试中的应用[J]. 爆破器材, 2011, 40(6): 27-31.
WANG XING-he. Application of fiber optical detonation velocity meter in the detonation velocity measurement of detonating Cord [J]. *Explosive Materials*, 2011, 40(6): 27-31.
- [13] 姜爱华, 焦宁, 王高, 等. 新型高精度多段光纤爆速仪的设计[J]. 爆破器材, 2013, 42(6): 29-31.
JANG Ai-hua, JIAO Ning, WANG Gao, et al. Design of a new high-precision multiple fiber optical detonation velocity meter [J]. *Explosive Materials*, 2013, 42(6): 29-31.

In-situ Preparation of Porous Nickel Hydrazine Nitrate

CHEN Yang, LI Yan, ZHU Shun-guan

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

Abstract: The porous nickel hydrazine nitrate (NHN) was obtained by in-situ liquid-solid reaction of ammonium salt, hydrazine hydrate and porous nickel under constant temperature in half-closed environment. The detonation velocities of NHN with different mass increase rate were measured using optical fiber time measurement method. Results show detonation velocity is maximum (about $2300 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$) when the mass increase rate ranges from 35% to 40%. The optimum reaction condition to obtain NHN with high detonation velocity was investigated by orthogonal test. It is found when the concentration of hydrazine hydrate is $0.256 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, and the concentration of ammonium nitrate $0.192 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, and reaction temperature $65 \text{ }^\circ\text{C}$ and pH 9, the detonation velocity of NHN reaches up to $2357\text{--}2499 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

Key words: porous nickel; nickel hydrazine nitrate (NHN); liquid-solid reaction; in-situ preparation

CLC number: TJ55; O61

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.02.009



《含能材料》高品质炸药晶体研究专栏征稿

高品质炸药晶体的出现为钝感弹药的研究与应用开辟了一条重要途径,高品质炸药晶体因而也成为目前国内外含能材料研究领域的热点之一。为促进高品质炸药晶体的研究和应用,《含能材料》将于2015年开设高品质炸药晶体研究专栏,专题报道高品质炸药晶体的制备、表征、性能、应用等领域的最新研究成果,促进学者间的交流。欢迎相关研究学者投稿。来稿建议为英文。来稿时请选择对应的专栏。

《含能材料》编辑部