

文章编号: 1006-9941(2016)03-0261-08

超细高氯酸铵复合粒子的制备及性能研究

吴 飞¹, 郭效德¹, 焦宗平², 李 龙¹, 林海勇¹, 王志祥¹

(1. 南京理工大学化工学院超细粉体中心, 江苏 南京 210094; 2. 中国人民解放军驻 375 厂军代室, 辽宁 辽阳 111002)

摘 要: 为降低超细高氯酸铵(AP)的机械感度,以纳米石墨粉、普通石墨粉和炭黑为钝感改性剂,采用气流冲击粉碎法对超细 AP 进行表面改性,制备了超细 AP/纳米石墨(AP-1)、超细 AP/石墨(AP-2)、超细 AP/炭黑(AP-3)复合粒子以及空白超细 AP 对比样(AP-C)。采用场发射扫描电子显微镜(SEM)、微米粒度仪、X 射线粉末衍射仪(XRD)及傅里叶红外光谱仪(FTIR),表征了复合粒子的形貌和结构;用撞击感度仪和摩擦感度仪,测试对比了复合前后超细 AP 粒子的机械感度;采用差示扫描量热仪(DSC),测试了复合粒子的热分解性能。结果表明,相比于 AP-C,AP-1、AP-2 和 AP-3 的撞击感度分别降低了 18.2%、21.2% 和 8.9%,AP-1、AP-2 和 AP-3 的摩擦感度分别降低了 12.5%、12.5% 和 8.3%,10 °C·min⁻¹ 的升温速率下,AP-1、AP-2 和 AP-3 的高温分解峰分别提前了 75.4、64.2 °C 和 44.4 °C。

关键词: 超细高氯酸铵(AP); 复合粒子; 感度; 热分解性能; 动力学

中图分类号: TJ55; O65

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.03.009

1 引 言

高氯酸铵(AP)具有相容性好、产气量大、有效含氧量高^[1]等优点,是复合推进剂中最常用的氧化剂^[2],质量分数可高达 80%^[3],其燃烧性能、安全性能对推进剂性能亦有重要影响^[4-6]。相关研究表明,降低推进剂中 AP 的粒度,使用部分超细 AP,可大幅提高推进剂的燃烧速度^[3,7]。然而,常规气流粉碎法生产的超细 AP 粒子棱角较多、形状不规则程度高^[8],在外界机械力作用下易形成热点,机械感度较高^[9],降低了 AP 在运输、贮存及使用中的安全性能,限制了超细 AP 的应用。因此,为了提高生产运输过程的安全性,有必要对超细 AP 进行钝感处理。

针对 AP 的性质及应用范围,孙培培等^[10]研究了炸药基体内不同粒度 AP 颗粒在落锤冲击加载下的破碎特征,发现随着粒度增大,炸药基体内 AP 颗粒破碎程度越严重。并推断出,在落锤冲击下,AP 颗粒由于药柱内部剪切作用发生脆性断裂,且颗粒破碎尺寸特征与材料剪切现象中的剪切带尺寸特征类似。万雪

杰^[11]等采用低温等离子体技术,对超细 AP 粉体进行了表面改性处理,处理后的超细 AP 粉体团聚现象明显得到改善,颗粒分布集中,吸湿性下降。陈杰等^[12]通过分子模拟,预测了奥克托今(HMX)与 AP 分子间相互作用,从热力学角度说明了共晶形成的可能性,并采用溶剂/非溶剂法制备了 HMX/AP 共晶,大大改善了 AP 的吸湿性。廖宁等^[13]以含能聚合物(EP)为基底,通过共沉淀法制备了 HMX/AP/EP 纳米复合物,与 HMX 相比,其机械感度较低。这些研究,为 AP 在火炸药领域的进一步推广应用,提供了技术基础。

目前,国内外关于超细 AP 的降感研究鲜有报道,大多是对大颗粒 AP 进行降感处理,所采用的方法主要是包覆降感。李玉斌等^[14]研究了钝感剂石蜡(wax)及高分子热塑性聚氨酯(TPU)等对 AP 的包覆,发现 wax 可完整包覆 AP,有效降低了其机械感度,使用该降感 AP 的典型浇注 PBX 配方的摩擦感度,也由 82%降至 0%。S. Nandagopal 等^[15]以六氟丙烯和偏二氟乙烯的共聚物(HFP-VF)为包覆剂,采用溶剂-反溶剂法对 AP 进行了包覆降感处理,包覆 AP 的撞击感度随着 HFP-VF 含量的增高而降低,而摩擦感度则无变化,放热量也相应减小。刘绪望等^[16]采用溶剂法制备了钝化 AP,发现钝化后 AP 的撞击感度和摩擦感度均大幅降低,将其应用于 PBX 炸药后,发现钝化 AP 能大幅度提高配方的安全性能。然而,这些研

收稿日期: 2015-07-04; 修回日期: 2015-08-05

基金项目: 基础产品创新计划火炸药科研专项(J-KY-2014-1050-2/6)

作者简介: 吴飞(1989-),男,硕士,主要从事复合粒子制备基础研究。
e-mail: wufei198910@163.com

通信联系人: 郭效德(1968-),男,副研究员,主要从事含能材料工艺技术及工程化研究。e-mail: guoxiaodenj@sina.com

究均采用湿法工艺,固液分离困难,去除溶剂过程中易出现团聚、结块现象;使用的改性剂用量也较大,有可能导致推进剂的能量降低,从而影响使用。

为了降低高燃速推进剂用超细 AP 的机械感度,本研究以少量纳米石墨粉、普通石墨粉和炭黑为钝感改性剂,对超细 AP 进行降感处理,制备了超细 AP 复合粒子,测试了其机械感度,以此评价钝感水平,并研究了这三种材料对超细 AP 的热分解性能、表观分解热和热分解动力学与热力学的影响。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

试剂:原料 AP(d_{50} 为 $60.74\ \mu\text{m}$),大连北方氯酸钾厂;纳米石墨粉,南京先锋纳米科技有限公司;石墨粉,国药集团化学试剂有限公司;炭黑,上海欧曼化工有限公司。

仪器:SYH-5 型三维运动混合机,常州普耐尔干燥设备有限公司;GQF-3 型气流粉碎机,南京理工大学;Mastersizer 2000 微米粒度仪,英国马尔文公司;S-4800 II 型冷场发射扫描电子显微镜,日本日立;D8 Advance 型 X 射线粉末衍射仪,德国布鲁克公司;Thermo Nicolet Is-10 型傅里叶变换红外光谱仪,KBr 压片,赛默飞世尔公司;ZJ-1 型撞击感度仪,南京森维控机电有限公司;MGY-1 型摩擦感度仪,兵总 213 所;TA-Q600 型 TG/DSC 热分析仪,美国 TA 公司。

2.2 复合粒子的制备

本研究采用气流冲击粉碎工艺制备复合粒子,为使改性剂更加均匀地分散在原料中,粉碎之前采用三维运动混合机对改性剂与原料进行预混,以提高分散度。将 10 kg 不锈钢磨球、500 g 原料 AP 与 2.5 g 改性剂(AP 与改性剂的质量比为 200:1)先后加入混合腔内,设定筒体转速为 $20\ \text{r} \cdot \text{min}^{-1}$,混合 0.5 h 后经筛分、干燥,获得原料与改性剂的预混物。将所得预混物进行气流粉碎,控制主气压强为 0.7 MPa,辅气压强为 0.9 MPa,制得三种超细 AP 复合粒子。以纳米石墨粉、普通石墨粉和炭黑为钝感改性剂,所获得的样品分别记为 AP-1、AP-2 和 AP-3。

为了对比研究复合粒子的各项性能,制备了空白超细 AP 对比样,即不添加任何改性剂,按上述工艺对原料 AP 进行处理,样品记为 AP-C。下文中,原料 AP 记为 AP-R。

2.3 制备原理

经过预混的物料,在高速气流的携带下进入冲击

研磨腔,进入研磨腔的物料在另一股高速气流作用下,原料颗粒之间、原料与改性剂颗粒之间、物料与研磨腔内壁之间,相互碰撞、摩擦、剪切,有效地实现物料的粉碎、整形与均匀复合。

2.4 性能测试

根据 GJB 772A-1997 方法 601.2 特性落高法分别测试了五种样品的撞击感度,测试条件:每发药量 50 mg,落锤 10 kg,每组 25 发,计算特性落高 H_{50} ;根据 GJB 772A-1997 方法 602.1 爆炸概率法分别测试了上述五种样品的摩擦感度,测试条件:每发药量 20 mg,摆角 66° ,表压 2.45 MPa,每组测定 25 发,每种样品测试两次,取算术平均值作为最终摩擦感度的爆炸概率 P 。

使用 TA-Q600 型 TG/DSC 热分析仪,以 5, 10, 15, 20 $^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 为不同的升温速率,测试了 AP-R、AP-C、AP-1、AP-2 和 AP-3 的热分解曲线,其它测试条件为: N_2 气氛,流速 $20\ \text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$,试样质量约 1.5 mg,温度设定为 50 ~ 550 $^\circ\text{C}$,使用铝制样品池。

3 结果与讨论

3.1 SEM 和粒度

图 1 为原料 AP 及复合前后超细 AP 的 SEM 图。由图 1a、图 1b 可知,原料 AP(AP-R)呈糖块状或类球形,形状不规则,表面凹凸不平,结构致密,无裂痕。而经上述工艺处理后的 AP 样品,无论添加改性剂与否,形貌都发生了很大改变,均破碎为大小不一的小颗粒。与空白超细 AP 对比样(AP-C)比较可知,改性剂的加入并未改变气流冲击后超细 AP(AP-1、AP-2 及 AP-3)的形貌。对比图 1d、图 1e 及图 1f 可知,使用炭黑为改性剂的样品中大颗粒所占比例较大,其次是使用石墨粉为改性剂的样品,而使用纳米石墨粉为改性剂的样品均一度较好。

图 2 为不同样品的粒度分布曲线,由图 2 可知,原料 AP 的 d_{50} 为 $60.74\ \mu\text{m}$,颗粒粒径较大,粒度跨度大,分布不均匀。AP-C、AP-1、AP-2 及 AP-3 的 d_{50} 分别为 2.40, 2.1, 2.22 μm 和 2.63 μm ,与原料相比,研磨后粒径大幅度降低,达到高燃速推进剂所需要的微米级别。与空白对比样 AP-C 的粒度分布曲线对比,改性剂的加入,对超细 AP(AP-1、AP-2 及 AP-3)粒度有轻微影响,加入纳米石墨粉的样品粒径最小,分布也最窄,这与图 1 的分析结果一致。

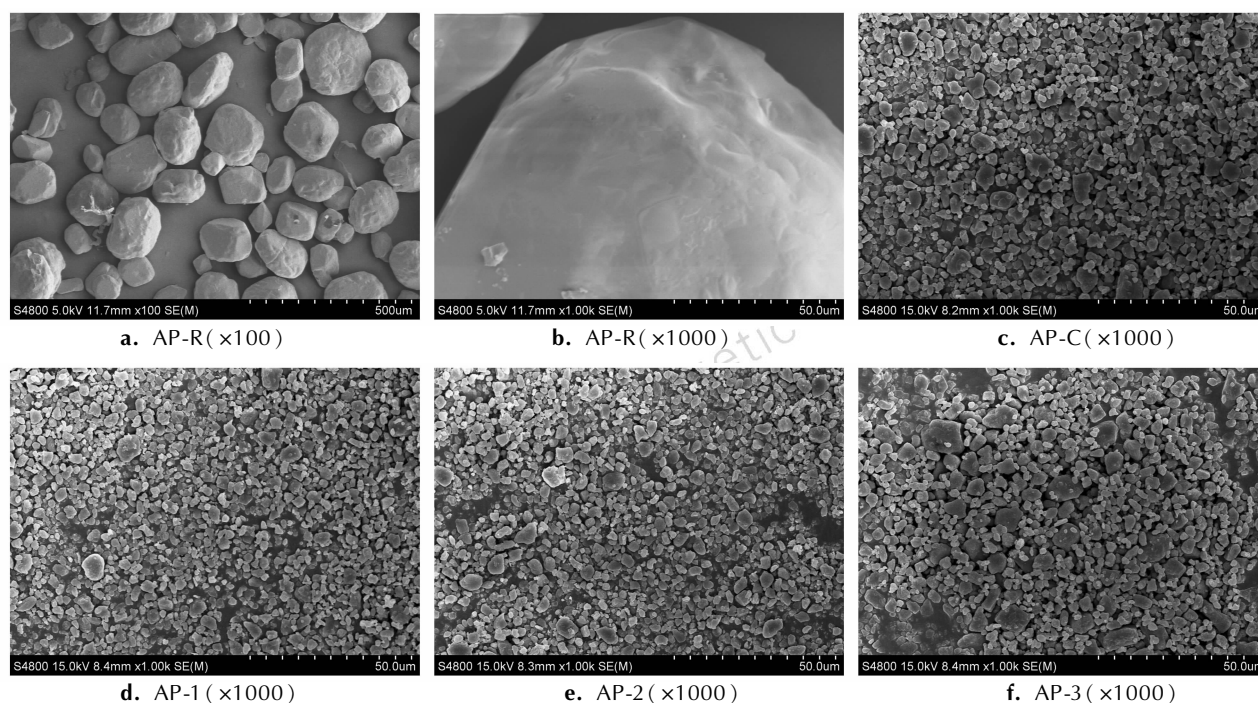


图1 不同 AP 样品的扫描电镜照片

Fig.1 SEM photos of different AP samples

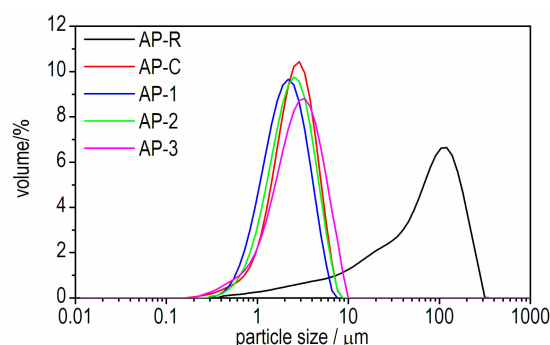


图2 不同 AP 样品的粒度分布曲线

Fig.2 Size distribution curves of different AP samples

3.2 XRD 和红外分析

图3为原料AP(AP-R)、空白对比样(AP-C)及三种复合粒子的XRD图谱。对比分析可知,AP-C与AP-R的衍射峰位置一致,说明2.2所述工艺没有改变AP晶型;经复合后AP粒子(AP-1、AP-2及AP-3)的衍射峰位置与空白超细AP对比样(AP-C)一致,表明复合后超细AP晶型没有改变。尽管复合粒子中引入其它物质作为改性剂,但没有产生新的特征峰,这可能是因为复合粒子中改性剂的含量相对较少,分散度高,信号反馈弱,仪器无法检测出。对比原料与另外4种样品的图谱,发现经预混、气流粉碎后样品的最强衍射峰发生了明显的矮化,可能是AP粒子细化后,晶面生长被抑制,晶化程度减弱导致的。

AP样品的红外光谱图如图4所示。从图4可以看出,5种样品均出现位于 3270 cm^{-1} 的N—H伸缩振

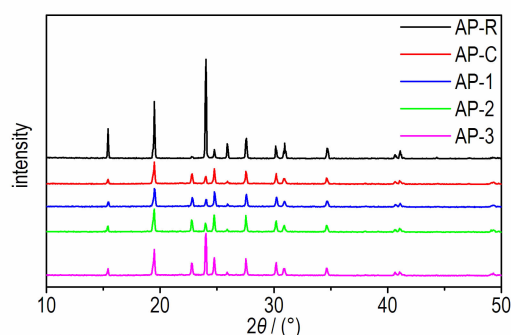


图3 不同 AP 样品的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of different AP samples

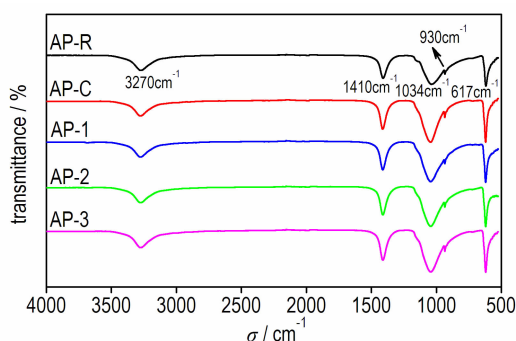


图4 不同 AP 样品的红外图谱

Fig.4 FTIR spectra of different AP samples

动吸收峰及 1410 cm^{-1} 的 N—H 弯曲振动吸收峰, $1034, 930\text{ cm}^{-1}$ 及 617 cm^{-1} 处 ClO_4^- 的伸缩振动吸收峰。红外图谱表明, 复合前后没有出现新的吸收峰, 原有的吸收峰峰位置及强度也没有发生变化, 这说明复合过程属于物理变化, 没有生成新的化学键, 不改变 AP 的化学性质。

3.3 机械感度测试

不同样品的机械感度数据如表 1 所示。从表 1 可以看出, 因为原料 AP 的粒度较大, 所以其机械感度明显低于其它样品的机械感度。与 AP-C 的特性落高 H_{50} 相比, AP-1, AP-2 和 AP-3 的 H_{50} 分别升高了 4.9, 5.7 cm 和 2.4 cm, 即撞击感度相对降低了 18.2%、21.2% 和 8.9%; AP-1, AP-2 和 AP-3 比 AP-C 摩擦感度的爆炸概率 P 分别降低了 12%、12% 和 8%, 即摩擦感度相对降低了 12.5%、12.5% 和 8.3%。结果表明, 改性后超细 AP 的机械感度得到降低, 安全性能提高。

表 1 不同 AP 样品的撞击感和摩擦感度

Table 1 Impact sensitivity and friction sensitivities of different AP samples

sample	H_{50}/cm	friction sensitivity/%
AP-R	42.2	44
AP-C	26.9	96
AP-1	31.8	84
AP-2	32.6	84
AP-3	29.3	88

当 AP 样品受到外界刺激时, 产生的热量不能及时扩散, 使颗粒局部温度急剧升高, 形成“热点”; “热点”附近晶体迅速分解, 从而发生爆炸。纳米石墨粉和石墨粉的降感效果较好, 这是由于它们良好的润滑作用与导热性能。改性后的超细 AP 样品, 在受到外界的机械力刺激时, 两种石墨起到了润滑作用, 降低了颗粒间的摩擦, 从而减小“热点”产生。另一方面, 由于它们的导热性能, 可以迅速地将“热点”处热量向四周传递, 使整个体系的热量快速平衡, 温度降低, 避免局部高温。这两者的共同作用下, 超细 AP 样品的感度得到有效降低。

超细 AP 样品的机械感度受多方面因素的影响^[9], 包括: (1) AP 粒子中的微气泡; (2) 摩擦生热; (3) AP 样品结构的不完整性(组成不均匀性、缺陷、颗粒形状不规则性等); (4) 颗粒的存在形式(是否以团聚体存在); (5) AP 粒子的粒度。对比 AP-1 和 AP-2 的 SEM 图、粒度分布曲线可以发现, 这些因素状态接

近, 两种样品产生“热点”的难易程度接近。另一方面, 普通石墨粉与原料经预混、气流粉碎后, 粒度也会下降, 其润滑作用、导热效果与纳米石墨粉差别变小, 两种石墨对机械感度影响也趋于相近, 因而 AP-1 和 AP-2 的感度水平相近。

3.4 改性剂对 AP 热分解性能的影响

为了研究三种改性剂对超细 AP 热分解性能的影响, 按 2.4 所述, 采用不同升温速率对 5 种样品进行了 DSC 分析, 结果如图 5 所示。由 5 种样品的 DSC 曲线可知, 不同 AP 样品的热分解基本可分为三个阶段, 与文献^[17]的结果一样:

(1) $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右出现一个吸热峰, 这是 AP 的固-固相转变, AP 由立方晶型转变为斜方晶型, 且改性剂对 AP 的晶型转变没有影响; 所有曲线上未见 AP 的吸热熔过程, 可认为 AP 在 DSC 上的热分解均是在固态下进行的^[18];

(2) $280\sim 351\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间的放热峰是 AP 的低温分解阶段, 粒度较小的 AP-C、AP-1、AP-2 及 AP-3 在此阶段的分解峰不明显, 这与文献^[17, 19]报道相一致;

(3) $335\sim 443\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间的放热峰是 AP 的高温分解阶段, 这是 AP 的主要分解阶段, 此时 AP 的分解过程结束, 放热过程也主要集中在这阶段。

对比图 5a、图 5b 中超细 AP 与原料 AP 的 DSC 曲线, 可知两者高温分解峰峰温非常接近, 主要区别在于 AP 粒径减小后, 低温分解峰几乎消失, 这主要归因于细粒度 AP 的凝聚相表面已被大量的 NH_3 和 HClO_4 气体包围, 受热过程中无明显低温分解阶段^[19]。与同粒度超细 AP 相比, AP-1、AP-2 和 AP-3 的 DSC 曲线出现了微弱的低温分解峰, 这可能是由于微量的改性剂作为“活化中心”, 对 AP 粒子的低温热分解起到了催化作用; 当分解出的气体覆盖改性剂后, “活化中心”被抑制, 催化失活。又因超细 AP 复合粒子本身粒度较小, AP 粒子表面也会被气体覆盖, 在粒度因素与催化失活两者共同影响下, 分解过程停止或减缓, 低温分解峰不明显。当温度升高, 气体解吸后, “活化中心”重新被活化, 反应重新变得剧烈, 即进入高温分解阶段。

对比图 5c、图 5d、图 5e 与图 5b 可知, 超细 AP 复合粒子的高温分解峰大幅度降低, 这说明纳米石墨粉、普通石墨粉和炭黑对 AP 的高温热分解有明显的催化作用。在升温速率 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 下, 相比于 AP-C, AP-1、AP-2 和 AP-3 的高温分解峰都有大幅度提前, 高温分解峰分别提前了 $75.4, 64.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $44.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。对比图 5c 与图 5b, 发现在不同的升温速率下, 与样品

AP-C相比, AP-1 的低温分解峰分别提前了 9.2, 14.9, 16.0℃ 和 15.2℃, 高温分解峰分别提前了 79.4, 75.4, 74.9℃ 和 78.3℃, 高温阶段峰温提前程度高于样品 AP-2 及 AP-3, 这说明纳米石墨粉对超细 AP 热分解的催化效果强于其它两种碳材料, 催化作用的强弱顺序为: 纳米石墨粉>石墨粉>炭黑。它们的催化作用源于在氧化还原反应的过程中, 这三种材料可以提供具有催化功能的活性位点。此外, 它们都具有一定的导电性, 在反应过程中可以加速电子的转移, 从而使

得 AP 在较低的温度下分解。而催化作用的强弱顺序, 可能是依赖于它们的导电性强弱顺序: 纳米石墨粉>石墨粉>炭黑以及碳含量的高低顺序: 纳米石墨粉>石墨粉>炭黑。另外, AP-3 的低温分解峰温度高于其它四种样品, 分析原因, 我们认为, 可能是炭黑表面存在酰基、羧基等有机基团, 受热后反应产生 CO_2 , 因 CO_2 有在晶体表面的去活作用^[20], 直至温度升高到一定程度, CO_2 解吸逸出, 炭黑才具有催化活性, 所以低温分解峰滞后。而低温分解峰不明显, 则与 AP-1、AP-2 原因相同。

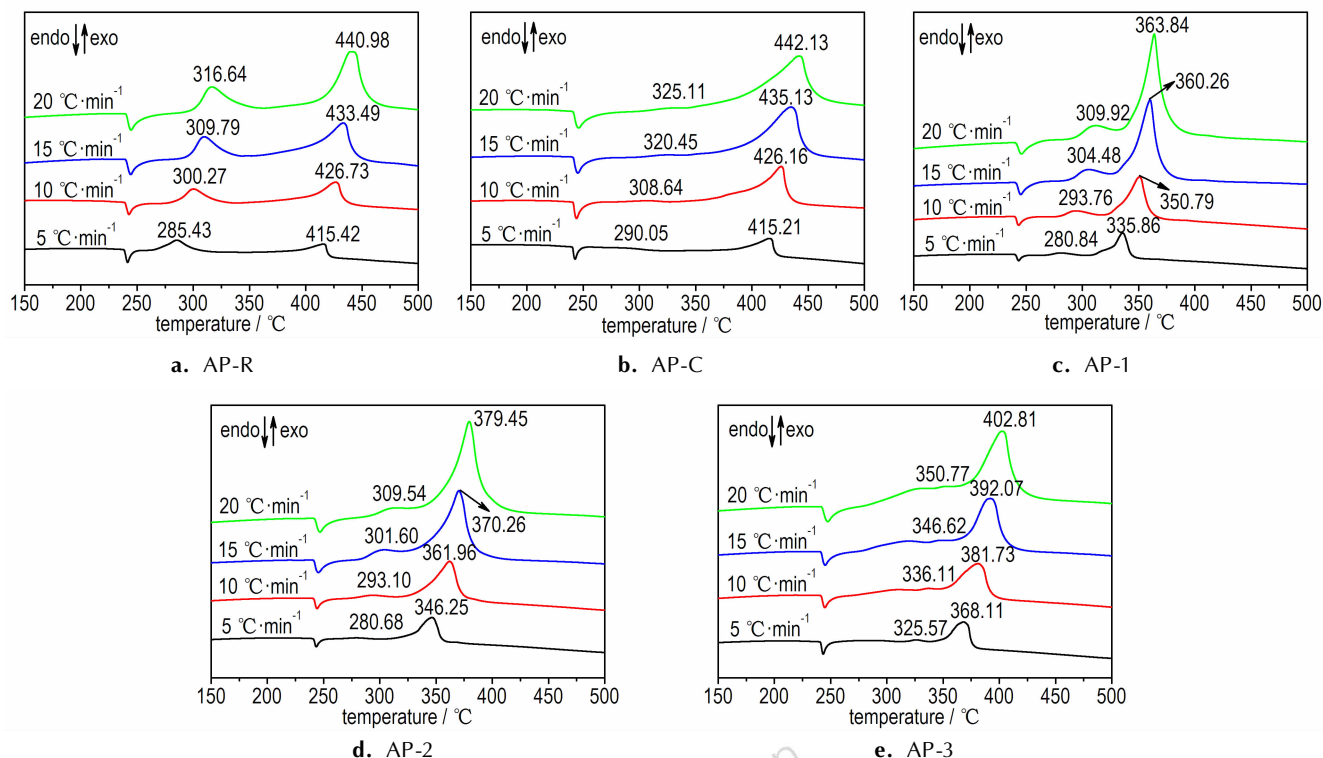


图5 不同样品的 DSC 曲线

Fig.5 DSC curves of different AP samples

值得注意的是, 样品 AP-1 的高温分解峰与其它样品相比, 时间范围小, 峰型陡峭, 这说明分解反应速度较快, 放热也很集中, 这符合高燃速推进剂对燃烧性能的要求。

3.5 改性剂对 AP 表观分解热的影响

借助数据处理软件 Origin 8.0^[21], 对图 5 中的 DSC 曲线进行处理, 求得 5 种样品在不同升温速率下的表观分解热 Q , 结果见表 2。

由表 2 可知, 随着升温速率的增大, 每种样品的表观分解热呈现出不同的变化规律。这是因为 AP 粒子的分解是在固态下进行的, 分解热 Q 对升温速率 β 的依赖性很小^[18]。样品 AP-C、AP-1 和 AP-2 的放热量

分别在 10, 15 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 和 20 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率下达到最大, 即每种样品均有一个能使之放热量达到最大的升温速率, 且各不相同。此时, 若一一比较相同升温速率下, 三种样品放热量的大小, 不具有典型意义。但从整体趋势来看, 添加相对质量分数为 0.5% 的纳米石墨粉及普通石墨粉作为改性剂, 基本不会降低 AP 的分解热。此外, 无论在何种升温速率下, AP-3 的分解热总是低于同粒度级别 AP-1、AP-2 及 AP-C 的分解热 (5 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 时 AP-C 例外), 这可能是因为 3.4 中所述 CO_2 的逸出会持续一段时间, 此过程中会带走部分 NH_3 等其它未彻底反应的气体, 这部分气体未参与反应放热, 从而总的表观分解热降低。

表2 不同样品的表观分解热

Table 2 The apparent decomposition heat of different samples

sample	$Q/J \cdot g^{-1}$			
	$5\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	$10\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	$15\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	$20\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$
AP-R	882.0	974.5	893.9	854.6
AP-C	562.0	1071.2	954.9	913.0
AP-1	826.6	881.3	1060.5	988.6
AP-2	846.6	916.7	992.6	1126.8
AP-3	575.3	596.2	744.1	695.3

Note: Q is the apparent decomposition heat.

3.6 AP 热分解的动力学与热力学参数

为了解释改性剂对 AP 粒子的催化机理, 根据不同升温速率下得到的 DSC 曲线上低温分解 (Low-temperature decomposition, LTD) 峰温、高温分解 (High-temperature decomposition, HTD) 峰温与升温速率之间的关系式求解了动力学参数——表观活化能 E 。这里采用不涉及动力学模型函数的多重速率扫描法即 Kissinger 法^[22]、Ozawa^[23]法和 Starink^[24]法计算, 三种方法可统一于式(1)。以 $(1000 \cdot B/T_p)$ 为横坐标, $\ln(T_p^s/\beta)$ 为纵坐标, 进行数据拟合, 各曲线拟合优度 R^2 值见表 3, 并对三种方法计算得出的 E 值取平均值, 计算结果见表 4。

$$\frac{d[\ln(T_p^s/\beta)]}{d[1000 \cdot B/T_p]} = \frac{E}{R} \quad (1)$$

式中, β 为升温速率, $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$; T_p^s 为分解热峰所对应的温度, K , 其中, s 为常数, 根据计算方法的不同, 取 2, 1.8 或 0; E 为表观活化能, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; R 为气体常数, $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; s 和 B 为常数。采用 Kissinger 法时, $s=2$, $B=1$; 采用 Ozawa 法时, $s=0$, $B=1.0518$; 采用 Starink 法时, $s=1.8$, $B=1.0037$ 。

由表 3 可知, AP-R、AP-C、AP-1 和 AP-2 拟合曲线的拟合优度 R^2 值都在 0.9902 ~ 0.9999 之间, 而 AP-3 的 R^2 值也在 0.9821 ~ 0.9886 之间, 这说明三种方法的数据间有很好的线性相关性, 拟合优度高, 可以认为计算结果有效。从表 4 计算结果可知, 与同粒度 AP-C

比较, 复合后 AP 粒子 (AP-1、AP-2 及 AP-3) 的低温分解表观活化能升高了, 而高温分解的表观活化能则降低了。低温分解阶段活化能的升高, 说明 AP 反应所需的能量升高了, 若要反应进行, 需要更多的外界能量刺激。而高温分解阶段表观活化能的降低, AP 反应活性增强, 则说明了改性剂对 AP 高温分解阶段具有很好的催化效果。

表3 不同方法拟合图的拟合优度

Table 3 The goodness of fit of curve by different methods

sample	LTD			HTD		
	R_K^2	R_O^2	R_S^2	R_K^2	R_O^2	R_S^2
AP-R	0.9998	0.9999	0.9998	0.9915	0.9924	0.9916
AP-C	0.9914	0.9928	0.9916	0.9902	0.9913	0.9903
AP-1	0.9951	0.9958	0.9952	0.9913	0.9924	0.9915
AP-2	0.9932	0.9943	0.9933	0.9955	0.9961	0.9955
AP-3	0.9870	0.9886	0.9871	0.9821	0.9848	0.9824

Note: R^2 is The goodness of fit; subscript K: data obtained by Kissinger's method; Subscript O: data obtained by Ozawa's method; subscript S: data obtained by Starink's method.

为了更好地了解 AP 的热分解过程, 根据文献^[25-26]报道的方法, 计算了 $10\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温速率下指前因子 A 、反应速率常数 K 等动力学参数, 以及活化吉布斯自由能 $\Delta G^\ddagger$ 、活化焓 $\Delta H^\ddagger$ 、活化熵 $\Delta S^\ddagger$ 等热力学参数, 结果见表 5。

根据实际计算过程, 单纯从数学式的角度看, 各参数值最终只是 E 与 T_p 的函数值 (β 规定为定值时)。从化学反应的角度看, 各参数是由反应本身所决定的, 它们反映了每种化学反应的动力学与热力学特性。由表 5 结果可知, 动力学参数 A 、 K 的变化规律是一致的, 指前因子是反映热分解反应中反应点碰撞频率的参数, 碰撞频率越大, 反应速率越大。对于复合后的三种样品, 与 AP-C 相比, 低温分解阶段, A 值变大, K 值增大, 反应速率加快; 高温分解阶段, A 值变小, K 值减小, 反应速率降低。但所有样品的反应速率常数 K 值

表4 不同 AP 样品的表观活化能

Table 4 Apparent activation energy of different AP samples obtained by different method

sample	LTD				HTD			
	E_K	E_O	E_S	$\bar{E}$	E_K	E_O	E_S	$\bar{E}$
AP-R	112.07	115.61	112.60	113.43	213.82	214.37	214.19	214.13
AP-C	97.56	101.93	98.164	99.22	198.71	200.02	199.15	199.29
AP-1	115.98	119.25	116.49	117.24	144.06	146.80	144.56	145.14
AP-2	120.64	123.68	121.14	121.82	132.24	135.78	132.81	133.61
AP-3	154.12	156.19	154.56	154.95	134.18	137.98	134.78	135.65

Note: E is apparent activation energy; subscript K: data obtained by Kissinger's method; subscript O: data obtained by Ozawa's method; subscript S: data obtained by Starink's method; $\bar{E}$ is arithmetic mean value of data obtained by three methods.

表5 不同AP样品分解动力学与热力学参数

Table 5 The kinetic and thermodynamic parameters for decomposition reaction of different AP samples

sample	LTD					HTD				
	$\lg(A/s^{-1})$	$-\lg(K/s^{-1})$	$\Delta G^\ddagger$ /kJ·mol ⁻¹	$\Delta H^\ddagger$ /kJ·mol ⁻¹	$\Delta S^\ddagger$ /J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹	$\lg(A/s^{-1})$	$-\lg(K/s^{-1})$	$\Delta G^\ddagger$ /kJ·mol ⁻¹	$\Delta H^\ddagger$ /kJ·mol ⁻¹	$\Delta S^\ddagger$ /J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹
AP-R	8.17	2.17	167.27	110.93	-98.24	13.92	2.08	203.94	210.58	9.49
AP-C	6.68	2.24	170.57	96.65	-127.04	12.80	2.10	204.17	195.75	-12.05
AP-1	8.67	2.15	165.05	114.80	-88.64	10.02	2.14	182.04	142.22	-63.81
AP-2	9.12	2.13	164.66	119.38	-79.96	8.81	2.19	186.02	130.60	-87.25
AP-3	11.21	2.09	177.06	152.16	-40.88	8.62	2.21	192.23	132.48	-91.24

Note: A is the pre-exponential factor; K is the reaction rate constant; $\Delta G^\ddagger$ is Gibbs free energy of activation; $\Delta H^\ddagger$ is enthalpy of activation; $\Delta S^\ddagger$ is entropy of activation.

均处于同一数量水平,且差别很小,说明改性剂对超细AP的反应速率有轻微影响。参数 $\Delta G^\ddagger$ 、 $\Delta H^\ddagger$ 、 $\Delta S^\ddagger$ 从热力学角度反映了活化过程的难易程度及样品对热抵抗能力的强弱^[26], $\Delta G^\ddagger$ 、 $\Delta H^\ddagger$ 越大, $\Delta S^\ddagger$ 越小,活化越难,对热抵抗力越强。其中,按吉布斯自由能定义, $\Delta G^\ddagger$ 由 $\Delta H^\ddagger$ 、 $\Delta S^\ddagger$ 、 T_p 共同决定,最终以 $\Delta G^\ddagger$ 大小表示活化过程的难易。综合对比AP-1、AP-2、AP-3与AP-C的热力学参数值,可知各样品在热力学上,活化过程的难易程度。与AP-C相比,AP-1、AP-2在低温分解阶段与高温分解阶段,活化过程均变得相对容易;而AP-3的活化过程在低温分解阶段相对变难,高温分解阶段相对变易。

4 结 论

(1) 采用气流冲击法制备了三种超细高氯酸铵复合粒子,获得机械感度相对降低的超细AP样品。其中,以纳米石墨粉和普通石墨粉为改性剂的样品,降感程度较高。

(2) 在10℃·min⁻¹的升温速率下,AP-1、AP-2和AP-3的高温分解峰与AP-C的高温分解峰相比,分别提前了75.4、64.2℃和44.4℃,纳米石墨粉对AP粒子具有很好的催化作用。

(3) 相比于AP-C,超细复合粒子AP-1、AP-2和AP-3的低温分解阶段,E值分别升高了18.02、22.6 kJ·mol⁻¹和55.73 kJ·mol⁻¹,lgA值分别增大了1.99、2.44 s⁻¹和4.53 s⁻¹, $-\lg K$ 值分别减小了0.09、0.11 s⁻¹和0.15 s⁻¹;高温分解阶段,E值分别降低了54.15、65.68 kJ·mol⁻¹和63.64 kJ·mol⁻¹,lgA值分别减小了2.78、3.99 s⁻¹和4.18 s⁻¹, $-\lg K$ 值分别增大了0.04、0.09 s⁻¹和0.11 s⁻¹。结果表明,三种改性剂对超细AP热分解具有很好的催化效果,对超细AP的反应速率有轻微影响。

(4) 与AP-C相比,样品AP-1、AP-2低温分解阶

段的活化过程在动力学上变难,热力学上变易;样品AP-3低温分解阶段的活化过程在动力学、热力学上都变难;所有样品高温分解阶段的活化过程在动力学与热力学上均变得相对容易。

参考文献:

- [1] 李凤生, Singh H, 郭效德, 等. 固体推进剂技术及纳米材料的应用[M]. 北京: 国防工业出版社, 2008: 28-29.
LI Feng-sheng, Singh H, GUO Xiao-de, et al. Technology of solid propellants and nano-material applications [M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2008: 28-29.
- [2] Chaturvedi S, Dave P N. Solid propellants: AP/HTPB composite propellants [J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2015: <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabj.2014.12.033>.
- [3] 王玉姣, 刘杰, 顾志明, 等. AP粒度对其感度、推进剂燃烧速度及临界电子激发能的影响[J]. 固体火箭技术, 2015, 38(1): 95-97.
WANG Yu-jiao, LIU Jie, GU Zhi-ming, et al. Effects of the particle size of ammonium perchlorate on its sensitivity, burning rate of propellants and critical initiation electron energy [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2015, 38(1): 95-97.
- [4] 封雪松, 徐洪涛, 田轩, 等. AP粒度对复合推进剂低速撞击响应的影响研究[J]. 山西化工, 2014, 34(4): 7-9.
FENG Xue-song, XU Hong-tao, TIAN Xuan, et al. The effect of AP grain-size on the low-velocity impact response of composite propellant [J]. *Shanxi Chemical Industry*, 2014, 34(4): 7-9.
- [5] 王学宝, 李晋庆, 罗运军, 等. 高氯酸铵/石墨烯纳米复合材料的制备及热分解行为[J]. 火炸药学报, 2012, 35(6): 76-80.
WANG Xue-bao, LI Jin-qing, LUO Yun-jun, et al. Preparation and thermal decomposition behaviour of ammonium perchlorate/graphene aerogel nanocomposites [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2012, 35(6): 76-80.
- [6] 邓重清, 党永战, 张亚俊, 等. 高氯酸铵复合物研究概况[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2013, 2(3): 5-8, 14.
DENG Chong-qing, DANG Yong-zhan, ZHANG Ya-jun, et al. Research situation of ammonium perchlorate composites. [J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*. 2013, 2(3): 5-8, 14.
- [7] Strunin V A, Shkadinskii K G, Nikolaeva L I. Effect of the ammonium perchlorate particle size on its burning rate and combustion limit in terms of pressure [J]. *Combustion Explosion & Shock Waves*, 2010, 46(2): 183-187.
- [8] 李凤生. 特种超细粉体制备技术及应用[M]. 北京: 国防工业出版社, 2002: 63-64.
LI Feng-sheng. Application and manufacture technology of special superfine power [M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2002: 63-64.
- [9] 曾贵玉, 郁卫飞, 聂福德, 等. 超细高氯酸铵(AP)微观结构对机械感度的影响[J]. 火工品, 2007(5): 16-19.
ZENG Gui-yu, YU Wei-fei, NIE Fu-de, et al. The effect of micro-

- structure of ultrafine ammonium perchlorate (AP) on its mechanical sensitivity[J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2007 (5): 16–19.
- [10] 孙培培, 王晓峰, 南海, 等. 落锤冲击加载下炸药基体内不同粒度 AP 颗粒破碎特征[J]. 含能材料, 2015, 23(1): 53–56.
SUN Pei-pe, WANG Xiao-feng, NAN Hai, et al. Fracture feature of ap grains with different sizes within explosive substrate under drop hammer impact loading[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2015, 23(1): 53–56.
- [11] 万雪杰, 郭效德, 欧阳刚. 应用低温等离子体技术对超细 AP 粉体表面改性研究[J]. 含能材料, 2016, 24(1): 79–84.
WAN Xue-jie, GUO Xiao-de, OU Yang-gang. Application of Low-temperature Plasma Technique in Surface Modification of Superfine AP Powder[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2016, 24(1): 79–84.
- [12] 陈杰, 段晓惠, 裴重华. HMX/AP 共晶的制备与表征[J]. 含能材料, 2013, 21(4): 409–413.
CHEN Jie, DUAN Xiao-hui, PEI Chong-hua. Preparation and characterization of HMX/AP co-crystal[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2013, 21(4): 409–413.
- [13] 廖宁, 李兆乾, 李文鹏, 等. 新型 HMX/AP/EP 纳米复合物的制备及表征[J]. 含能材料, 2015, 23(7): 709–711.
LIAO Ning, LI Zhao-qian, LI Wen-peng, et al. Preparation and characterization of a novel HMX/AP/EP nanocomposite[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2015, 23(7): 709–711.
- [14] 李玉斌, 黄辉, 潘雨萍, 等. 高氯酸铵的包覆降感与应用研究[J]. 含能材料, 2014, 22(6): 792–797.
LI Yu-bing, HUANG Hui, PAN Li-ping, et al. Desensitizing technology of AP by coating and its application[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(6): 792–797.
- [15] Nandagopal S, Mehilal M, Tapaswi M, et al. Effect of coating of ammonium perchlorate with fluorocarbon on ballistic and sensitivity properties of ap/al/htpb propellant[J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2009, 34(6): 526–531.
- [16] 刘绪望, 黄辉, 吴奎先, 等. 钝化 AP 的制备及其安全性能研究[C]//全国危险物质与安全应急技术研讨会论文集(上). 2011, 重庆.
LIU Xu-wang, HUANG Hui, WU Kui-xian, et al. The preparation and performance of desensitized AP[C]//National seminar of hazardous substances and technology of safety emergency 2011, Chongqing.
- [17] Dey A, Athar J, Varma P, et al. Graphene-iron oxide nanocomposite (GINC): an efficient catalyst for ammonium perchlorate (AP) decomposition and burn rate enhancer for AP based composite propellant[J]. *Rsc Advances*, 2014, 5: 1950–1960.
- [18] 刘子如. 含能材料热分析[M]. 北京: 国防工业出版社, 2008: 182–184.
LIU Zi-ru. Thermal analyses for energetic materials[M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2008: 182–184.
- [19] 樊学忠, 李吉祯, 付小龙, 等. 不同粒度高氯酸铵的热分解研究[J]. 化学学报, 2009, 67(1): 39–44.
FAN Xue-zhong, LI Ji-zhen, FU Xiao-long, et al. Thermal decompositions of ammonium perchlorate of various granularities[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2009, 67(1): 39–44.
- [20] 陆殿林, 阴翠梅, 刘子如, 等. 高氯酸铵的催化热分解[J]. 火炸药学报, 2002, 25(1): 71–73.
LU Dian-lin, YIN Cui-mei, LIU Zi-ru, et al. The catalyzed decomposition of ammonium perchlorate[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2002, 25(1): 71–73.
- [21] 李润明, 吴晓明. 图解 Origin 8.0 科技绘图及数据分析[M]. 北京: 人民邮电出版社, 2009: 250–254.
LI Run-ming, WU Xiao-ming. Illustration of Origin 8.0 on technology plotting and data analysis[M]. Beijing: Posts & Telecom Press, 2009: 250–254.
- [22] ZHANG Zhi-ying, CHEN Jia, LIU Hai-jing, et al. Applicability of Kissinger model in nonisothermal crystallization assessed using a computer simulation method[J]. *Journal of Thermal Analysis & Calorimetry*, 2014, 117(2): 783–787.
- [23] Cui H W, Jiu J T, Nagao S, et al. Using Ozawa method to study the curing kinetics of electrically conductive adhesives[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2014, 117(3): 1365–1373.
- [24] XIAO Zhuo-bing, GUO Man-man, GUO Rui-ke, et al. Thermal stability, decomposition kinetics and storage time of gutta-percha[J]. *Chemistry and Industry of Forest Products*. 2013, 33(6): 7–13.
- [25] Pourmortazavi S M, Hajimirsadeghi S S, Kohsari I, et al. Thermal decomposition of pyrotechnic mixtures containing either aluminum or magnesium powder as fuel[J]. *Fuel*, 2008, 87(2): 244–251.
- [26] 胡荣祖, 马海霞, 严彪, 等. 从不同升温速率下的 DSC 曲线数据计算/确定含能材料放热分解反应 Arrhenius/非 Arrhenius 动力学参数的方法[J]. 含能材料, 2013, 21(2): 180–193.
HU Rong-zu, MA Hai-xia, YAN Biao, et al. A method of computing/determining the arrhenius/non-arrhenius kinetic parameters of the exothermic decomposition reaction of energetic materials from data of DSC curves at different heating rate[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2013, 21(2): 180–193.

Preparation and Properties of Ultra-fine Ammonium Perchlorate Composite Particles

WU Fei¹, GUO Xiao-de¹, JIAO Zong-ping², LI Long¹, LIN Hai-yong¹, WANG Zhi-xiang¹

(1. Superfine Powder Center, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China; 2. Military Delegate office at 375 Factory, PLA, Liaoyang 111002, China)

Abstract: To reduce the mechanical sensitivity of ultra-fine ammonium perchlorate (AP), a surface modification of ultra-fine AP was performed by jet mill and the ultra-fine AP composite particles, including ultra-fine AP/nano-graphite (AP-1), ultra-fine AP/graphite (AP-2), ultra-fine AP/carbon black (AP-3) and blank ultra-fine AP comparison sample (AP-C), which were prepared using nano-graphite, graphite and carbon black as insensitive modifier. The morphology and structure of the composite particles were characterized by field emission scanning electron microscopy (SEM), micro particle size instrument, X-ray powder diffraction (XRD) and Fourier transform infrared spectrometer (FTIR). The mechanical sensitivity of ultra-fine AP before and after composition was tested by impact sensitivity instrument and friction sensitivity instrument. Thermal decomposition performance of the composite particles was investigated by differential scanning calorimeter (DSC). Results show that compared with the AP-C, the impact sensitivities of AP-1, AP-2 and AP-3 decrease by 18.2%, 21.2% and 8.9%, respectively, and the friction sensitivities of AP-1, AP-2 and AP-3 decrease by 12.5%, 12.5% and 8.3%, respectively, and the high temperature decomposition peak at a heating rate of 10 °C · min⁻¹ of AP-1, AP-2 and AP-3 shifts 75.4, 64.2 °C and 44.5 °C downwards, respectively.

Key words: ultra-fine ammonium perchlorate (AP); composite particles; sensitivity; thermal decomposition properties; kinetics

CLC number: TJ55; O65

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.03.009