

文章编号: 1006-9941(1999)04-0156-03

亚铬酸铜/高氯酸铵超细复合粒子的 制备与性能研究

张付清, 李春俊, 刘宏英, 白华萍, 李凤生

(南京理工大学超细粉体与表面科学技术研究所, 江苏 南京 210094)

摘要: 采用搅拌研磨法制备了粒径小于 $0.1\mu\text{m}$ 的亚铬酸铜超细粒子,然后在研磨腔内使高氯酸铵(AP)与亚铬酸铜超细粒子复合。复合粒子的形成,增加了亚铬酸铜与高氯酸铵的接触面积、提高了粒子的分散性及均匀性,使亚铬酸铜催化作用增强,AP的分解温度降低,进而使含AP复合推进剂的燃速提高。

关键词: 高氯酸铵(AP); 亚铬酸铜; 复合粒子; 搅拌研磨机; 催化剂

中图分类号: TQ630.56

文献标识码: A

1 引言

几种超细组分制成的超细复合粒子,其性能明显优于单一组分超细粒子和多种单一组分超细粒子的混合粉体,因此复合粒子广泛应用于国防、冶金材料、陶瓷、保健食品等领域。在国防领域,超细高氯酸铵用于复合推进剂,能极大提高推进剂的燃速。亚铬酸铜是催化高氯酸铵热分解的一种很好的燃烧催化剂,其比表面积特性对推进剂的燃烧性能有明显的影响,比表面积越大,即粒子越小,催化性能越好。但是超细高氯酸铵和超细亚铬酸铜易发生团聚,形成二次粒子。将这两种超细粒子混合使用时,二者接触面积及混合均匀性大大减小,不能充分发挥超细粒子应具备的优异性能。因此,如何增加这两种超细粒子的接触面积,提高其均匀性,是获得高燃速推进剂的关键之一。

采用搅拌研磨使氧化剂(高氯酸铵)与催化剂(亚铬酸铜)形成复合粒子,解决了上述存在的团聚、混合不均匀和接触面积小的问题,提高了亚铬酸铜对高氯酸铵的催化效果。

2 亚铬酸铜超细粒子的制备

搅拌研磨是利用研磨介质之间的挤压力和剪切力

来完成的。有研究表明,挤压、研磨的作用方式是微粉碎的较好方式,在同一粉碎能条件下,挤压、研磨的能量利用率是冲击粉碎的两倍,而且新生表面积大。搅拌磨作为超细粉碎设备,具有能耗低、生产效率高、产品质量稳定、噪音低等特点。本研究采用南京理工大学超细粉体中心研制的LG型搅拌研磨机,用机械研磨法制备出了亚铬酸铜超细粒子。

LG型搅拌研磨机制备亚铬酸铜超细粒子的操作过程为:首先取亚铬酸铜与适量水混合,从研磨腔体上口注入,然后在腔体夹层中通入循环水以冷却腔体,研磨一定时间后,关闭机器,停止研磨,取出研磨液,即得亚铬酸铜超细粒子悬浮液,用此法制得的亚铬酸铜粒子的粒径小于 $0.1\mu\text{m}$ (大部分在 100nm 以下)。

3 复合粒子的制备

3.1 复合粒子制备步骤

在制备复合粒子时,首先用搅拌研磨机研磨制得AP微粒子,然后再将事先制得的亚铬酸铜超细粒子(小于 $0.1\mu\text{m}$)加入,使二者在研磨腔内复合。常温下制备复合粒子时,超细亚铬酸铜与AP之比例与它们在复合推进剂中的用量相同,用乙二醇作研磨介质,研磨时间约2h。结果表明,研磨时转速在 $1500\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 左右为宜。因为转速太高,复合的粒子会被研磨介质过强的冲击粉碎破坏。图1为搅拌研磨法制得的复合粒子的电镜照片。由照片可以看出,亚铬酸铜粒子嵌入、粘附于AP粒子表面构成复合粒子。

收稿日期: 1999-01-25 修回日期: 1999-05-04

基金项目: 国防科技预研项目(12.6.5.4)

作者简介: 张付清(1976-),女,硕士,研究方向为超细粉体技术,发表论文2篇。

3.2 热分解性能测试结果分析

本研究对纯 AP、AP 与亚铬酸铜仅通过简单的研钵混合得到的混合物以及复合粒子进行了差热分析, 其热分解曲线分别为图 2、图 3 和图 4 所示。

纯 AP 的热分解曲线有两个放热峰(图 2), 分别在 326℃ 和 456℃。245℃ 为其晶型转化峰。AP 与亚铬酸铜简单混合物的热分解曲线(图 3)中两个放热峰分别在 330℃ 和 396℃, 亚铬酸铜的作用是加速了 AP 热分解过程中质子转移后的 HClO_4 的非均相分解反应速度, 因此其高温放热峰大幅提前(456℃ → 396℃), 低温放热峰变化不大。

在复合粒子的热分解曲线(图 4)中, 不但上述两

个放热峰都明显提前(330℃ → 321℃, 396℃ → 372℃)并连在了一起, 而且在 273℃ 又出现了一个低温放热峰, 这个峰表明复合粒子中 AP 不仅高温分解加速, 而且低温分解速度也提高了, 说明其中亚铬酸铜超细化并与 AP 复合后, 不仅可增强对 AP 的高温分解的催化作用, 而且对其低温分解也起到了一定的催化作用, 这在国内外尚属首次发现, 这种现象是非常理想且难得的。有关机理还有待于进一步探索研究。复合粒子中亚铬酸铜催化作用增强, 是因为复合粒子中亚铬酸铜以嵌入、粘附方式与 AP 结合, 增大了二者接触面积, 而且由于搅拌研磨机具有极强的分散与混合作用, 使其混合均匀度也大大提高了。

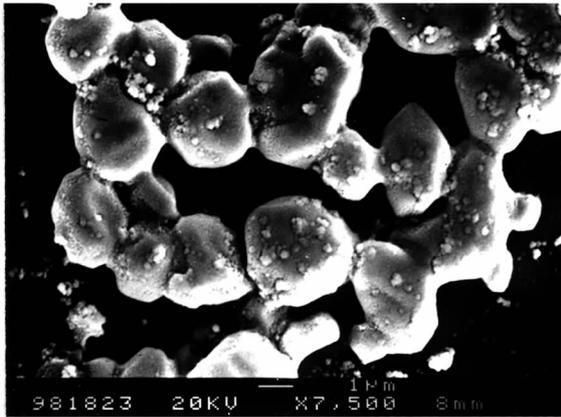


图 1 复合粒子的电镜照片

Fig.1 SEM photograph of ultrafine particles of copper chromite-AP composite

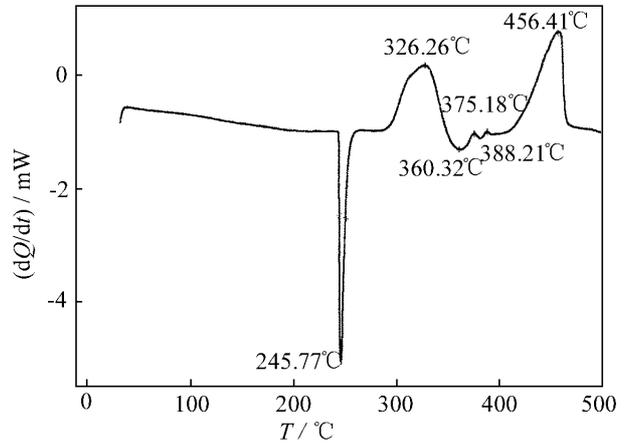


图 2 纯 AP 的热分解曲线

Fig.2 DSC curve of pure AP

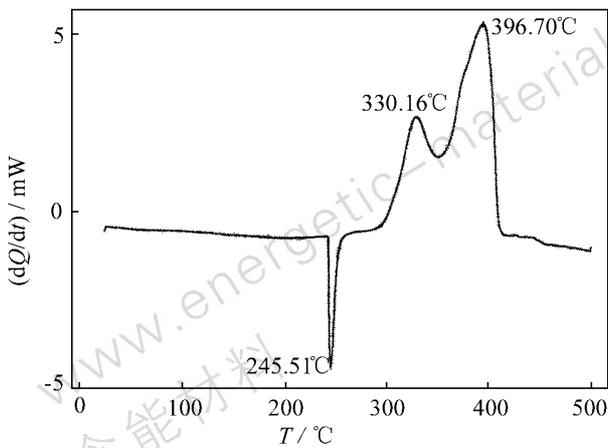


图 3 亚铬酸铜与 AP 简单混合物的热分解曲线

Fig.3 DSC curve of copper chromite-AP mixture

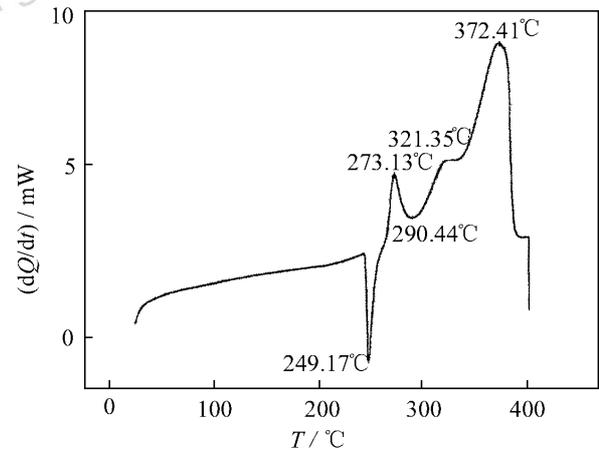


图 4 复合粒子的热分解曲线

Fig.4 DSC curve of ultrafine particles of copper chromite-AP composite

3.3 燃速测试结果分析

将制得的复合粒子应用于复合推进剂中,测得的燃速较 AP 与亚铬酸铜混合制得的推进剂的燃速提高了 $5\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$ 。燃速的提高,是由于嵌入、粘附于 AP 表面的亚铬酸铜加速了放热化学反应速度,提高了燃烧表面及其附近的温度和热反馈作用所致。

4 结 论

采用搅拌研磨法制得了亚铬酸铜超细粒子(小于 $0.1\mu\text{m}$),并使其与 AP 通过搅拌研磨机复合,较好地解决了复合推进剂中 AP 与亚铬酸铜的团聚与混合不均匀的问题,增强了亚铬酸铜的催化作用。AP 的初始热分解温度大幅提前,燃速也有所提高,为改善高燃速

推进剂的性能提供了一条可行途径。搅拌研磨法作为一种制备复合粒子的方法,操作简单,反应条件易于控制,处理量大,适合工业化生产,是一种具有广泛应用价值的方法。

参考文献:

- [1] (德) Reinhold Stadler 著,史久华译. 搅拌磨湿法粉碎[J]. 化工装备技术,1991,12(6): 32~41.
- [2] 楠真澄. 化学工业(日),1990(1): 26~34.
- [3] 张敬阳. 搅拌球磨机在硅酸铝超细粉碎中的应用[J]. 化工装备技术,1998,18(1): 3.
- [4] 崔政伟. 搅拌磨粉碎机理及其主要工作参数的研究[J]. 化工装备技术,1995,15(4): 6.

Study of Ultrafine Particles of Copper Chromite-Ammonium Perchlorate Composite

ZHANG Fu-qing, LI Chun-jun, LIU Hong-ying, BAI Hua-ping, LI Feng-sheng
(Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: The ultrafine particles of copper chromite were prepared by LG mixing grinder through choosing technical parameters. Under the special striking and pressing, ultrafine ammonium perchlorate (AP)-copper chromite composite was made in the grinder cavity. With particles composited the interface of the two kinds of particles is increased, the dispersivity and homogenization of the particles are raised therefrom. The experimental results indicate that the catalyst effect of copper chromite is improved, and the decomposition temperature of AP is decreased. Employing the composite particles in composite propellant can increase its combustion rate.

Key words: ammonium perchlorate; copper chromite; composite particle; mixing grinder; catalyst