

不同粒度及包覆改性高氯酸铵的热分解性能和安全性能研究

张正中 唐秋凡 邓重清 蔚红建 刘晓军

(西安近代化学研究所,西安 710065)

摘 要 采用扫描电子显微镜和 X 射线衍射仪对不同粒度及包覆改性高氯酸铵(AP)颗粒的分散性及晶相进行了表征,并通过差示扫描量热法和机械感度测试研究不同 AP 样品的热分解性能和安全性能。结果表明,随着 AP 粒度增加,颗粒分散性得到一定改善,相同粒度的包覆改性 AP 分散性优于普通 AP;不同粒度及包覆改性 AP 的晶相均一致;AP 粒度越小,其热分解性能越好,对于粒度相同的 AP,包覆改性对其热分解性能影响不大;随着 AP 粒度增加,其撞击感度和摩擦感度均降低,平均粒径(d_{50})分别为 $1\mu\text{m}$ 、 $3\mu\text{m}$ 和 $6\mu\text{m}$ 的 AP 其撞击感度和摩擦感度分别为 96%、80%、64% 和 28%、28%、16%;包覆改性可以明显降低 AP 的感度, d_{50} 为 $3\mu\text{m}$ 的包覆改性 AP 与粒度相同的普通 AP 相比,撞击感度和摩擦感度分别降低了 28% 和 16%。

关键词 高氯酸铵,粒度,包覆改性,热分解性能,撞击感度,摩擦感度

Study on thermal decomposition and safety property of AP with different granularity and coating modification

Zhang Zhengzhong Tang Qiufan Deng Chongqing Yu Hongjian Liu Xiaojun

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065)

Abstract The particle dispersivity and phase of AP samples with different granularity and coating modified AP were studied by scanning electric microscope (SEM) and X-ray diffraction (XRD). The thermal decomposition and safety property of different AP samples were investigated through differential scanning calorimetry (DSC) and mechanical sensitivities test. The results showed that the dispersivity of AP particles was improved with the increase of particle size. The dispersivity of coating modified AP was better than that of common AP particles with the same granularity. The phases of AP samples with different granularity and coating modified AP were all the same. The thermal decomposition properties of AP particles with smaller granularity were better. The coating modification could hardly have an effect on the thermal decomposition. Both impact sensitivity and friction sensitivity decreased with reducing the granularity. The impact sensitivity and friction sensitivity of AP particles with d_{50} of $1\mu\text{m}$, $3\mu\text{m}$ and $6\mu\text{m}$ were 96%, 80%, 64% and 28%, 28%, 16% respectively. The mechanical sensitivity could be reduced evidently by coating modification. The impact sensitivity and friction sensitivity of coating modified AP particles with d_{50} of $3\mu\text{m}$ decreased 28% and 16% respectively compared with common AP particles.

Key words AP, granularity, coating modification, thermal decomposition property, impact sensitivity, friction sensitivity

高氯酸铵(AP)是固体推进剂的常用氧化剂,具有密度大、有效氧含量高的特点,在复合推进剂及复合改性双基推进剂中占有较大比例,AP 的性能对推进剂的性能有着直接的影响^[1-4]。研究表明,AP 粒度对固体推进剂燃烧性能、工艺性能、力学性能和安全性能等均有较大影响^[5-7],缩小 AP 粒度可以有效提高推进剂的燃速,特别是在推进剂中引入超细

AP 可以大幅提高推进剂燃速,目前已广泛使用超细 AP 来提高固体推进剂的燃烧速度和燃烧效率^[8-9],但超细 AP 的引入同时会导致推进剂机械感度急剧升高。王玉娇等^[10]研究了 AP 的平均粒度对其机械感度及改性双基推进剂燃速的影响。结果表明,随着 AP 粒度缩小,其撞击感度、摩擦感度及改性双基推进剂的燃速均明显升高,原因是随着

AP 粒度缩小,导致其发生分解的临界电子激发能降低。因此,对于含 AP 的复合推进剂及复合改性双基推进剂,通过 AP 粒度调节燃速和感度是一个相互矛盾的问题。

但相关研究表明,对 AP 进行包覆处理可以有效降低其机械感度^[11-13]。施金秋等^[11]以十八烷胺为包覆剂,通过气流粉碎工艺制备了超细 AP 包覆粒子。研究表明,与包覆前的超细 AP 样品相比,包覆后的 AP 粒子机械感度大幅降低,且包覆剂用量越大,AP 机械感度越低,但为了不影响 AP 的热分解性能,包覆剂质量分数应控制在 1% 以内。

本研究以目前高燃速推进剂中常用的几种粒度较小的 AP 为研究对象,分别研究了粒度和包覆改性对 AP 颗粒分散性、热分解性能及机械感度的影响,为含 AP 的高燃速、低感度推进剂配方研究奠定了基础。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

AP-1 平均粒径(d_{50}) = $1\mu\text{m}$ 、AP-2(d_{50} = $3\mu\text{m}$)、AP-3(d_{50} = $6\mu\text{m}$)、黎明化工研究院有限公司;包覆改性 AP(AP-4, d_{50} = $3\mu\text{m}$),山西北方兴安化学工业有限公司。

扫描电子显微镜(SEM, Quanta FEG 600 型),美国 FEI 公司;X 射线衍射仪(XRD, D8 Advance 型),德国 Bruker 公司;差示扫描量热仪(DSC, HSC-1 型),北京恒久科技有限责任公司;撞击感度仪(WL-1 型)、摩擦感度仪(WM-1 型),西安近代化学研究所。

1.2 分析及测试

采用 Quanta FEG 600 型扫描电子显微镜对 AP 样品的微观结构进行研究;采用 D8 Advance 型 X 射线衍射仪对 AP 样品的晶相进行研究,扫描范围为 $10\sim 60^\circ$;采用 HSC-1 型差示扫描量热仪对 AP 样品的热分解性能进行测试,升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, N_2 气氛, N_2 流速 $50\text{mL}/\text{min}$, 温度范围 $100\sim 500^\circ\text{C}$;撞击感度采用 GJB 772A—1997《炸药试验方法》601.1 爆炸概率法进行测试,落锤 10kg ,落高 25cm ,药量 50mg ;摩擦感度采用 GJB 772A—1997《炸药试验方法》602.1 爆炸概率法进行测试,表压 3.92MPa ,摆角 90° ,药量 20mg 。当出现下列现象之一时,如爆炸声、发光、冒烟、试样变色、与试样接触的击柱端面有痕迹、砂纸被炸碎、有燃烧以及有分解或爆炸气体产物的气味等,均判为爆炸;否则,判

为不爆。通过计算 AP 爆炸百分率表征 AP 的撞击感度和摩擦感度。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

图 1 为不同粒度及包覆改性 AP 的 SEM 图。由图可以看出:AP-1 的粒径分布为 $0.2\sim 1.2\mu\text{m}$,颗粒表面形状不规则,团聚现象较明显;AP-2 的粒径分布为 $1\sim 4\mu\text{m}$,颗粒表面形状不规则,存在明显棱角;AP-3 的粒径分布为 $2\sim 10\mu\text{m}$,颗粒表面形状较为规则,均为类似长方体结构,颗粒表面存在一定棱角;AP-4 的粒径分布为 $1\sim 4\mu\text{m}$,颗粒表面较光滑,无明显棱角,颗粒分散性良好。对比 AP-1、AP-2、AP-3 和 AP-4 的微观形貌可以发现,随着 AP 粒度增加,颗粒分散性得到一定改善,对于相同粒度的 AP,包覆改性可以明显改善其分散性。

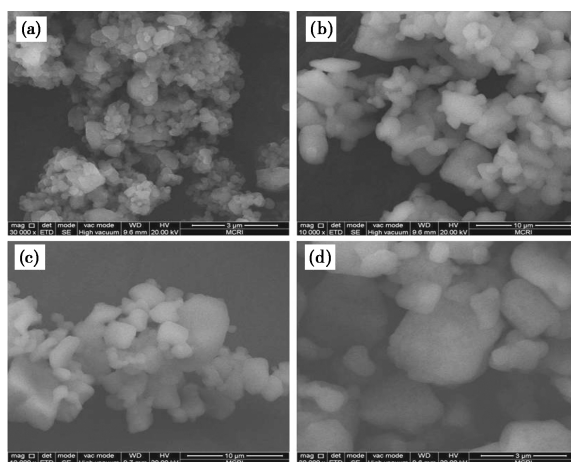


图 1 不同粒度及包覆改性 AP 的 SEM 图
[(a) AP-1; (b) AP-2; (c) AP-3; (d) AP-4]

2.2 XRD 分析

不同粒度及包覆改性 AP 的 XRD 谱图见图 2。由图可以看出,粒度不同的 AP 及包覆改性 AP 衍射峰的位置完全一致,均在 15.9° 、 19.5° 、 22.7° 、 23.8° 、 24.9° 、 26.2° 、 27.4° 、 30.8° 、 31.5° 、 34.6° 、 40.1° 、 40.9° 、 49.1° 及 54.3° 处出现明显的衍射峰,

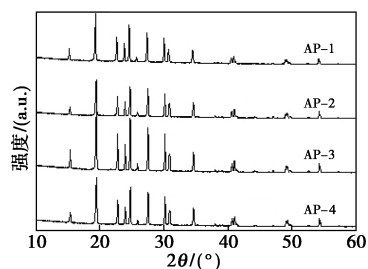


图 2 不同粒度及包覆改性 AP 的 XRD 谱图

且衍射峰的强度未发生明显变化,这说明不同粒度的 AP 晶相一致,同时包覆改性也不会改变 AP 晶相。

2.3 热分解性能研究

AP 的热分解过程包括 3 个阶段^[14-16]:(1)晶型转变过程,即 AP 由斜方晶型转变为立方晶型,表现为吸热过程;(2)低温分解过程,AP 通过质子转移得到氨气(NH_3)和高氯酸(HClO_4),吸附在 AP 表面,部分 NH_3 和 HClO_4 互相作用后解析到气相,表现为放热过程;(3)升华和高温分解阶段,此阶段部分 NH_3 和 HClO_4 通过扩散作用离开 AP 表面(升华)在气相进行高温反应,表现为吸热和放热同时进行。

不同粒度及包覆改性 AP 的 DSC 曲线见图 3。从图看出,4 种 AP 的热分解过程基本相似,均在 245℃ 左右经过晶型转变后,于接近 300℃ 时开始低温分解,430℃ 之后开始升华和高温分解过程。

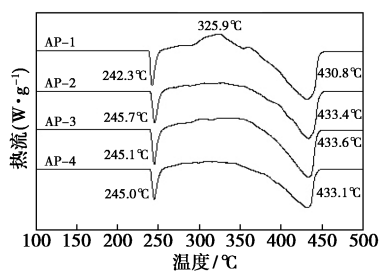


图 3 不同粒度及包覆改性 AP 的 DSC 曲线图

对比 AP-1、AP-2 和 AP-3 的 DSC 曲线可以看出:随着 AP 粒度减小,AP 的高温分解峰温降低;AP-2 和 AP-3 的高温分解峰温相近,分别为 433.4℃ 和 433.6℃;AP-1 的高温分解峰温为 430.8℃,分别比 AP-2 和 AP-3 提前了 2.6℃ 和 2.8℃;同时 AP-2 和 AP-3 的低温分解峰均不明显,而 AP-1 在 325.9℃ 出现明显的低温分解峰,说明 AP 的粒度越小,其热分解性能越好。对比 AP-2 和 AP-4 的 DSC 曲线可以看出,两者均没有明显的低温分解峰,高温分解峰温相近,分别为 433.4℃ 和 433.1℃,说明对于粒度相同的 AP,包覆改性对其热分解性能的影响不大。

2.4 机械感度

按照 GJB 772A—1997《炸药试验方法》要求,分别采用爆炸概率法对不同粒度及包覆改性 AP 样品的机械感度进行测试,结果如表 1 所示。由表可以看出,随着 AP 粒度增加,其撞击感度和摩擦感度均降低,AP-1、AP-2 和 AP-3 的撞击感度分别为 96%、80%、64%,摩擦感度分别为 28%、28%、16%;包覆改性 AP(AP-4)的撞击感度和摩擦感度

分别为 52% 和 12%,与粒度相同的普通 AP 相比,分别降低了 28% 和 16%。

表 1 不同粒度及包覆改性 AP 的机械感度

项目	AP-1	AP-2	AP-3	AP-4
撞击感度/%	96	80	64	52
摩擦感度/%	28	28	16	12

根据热点理论^[1],非均质炸药在受到撞击、摩擦等机械刺激作用时,由于炸药物理结构、力学性质的不均匀,并不是全部炸药受机械作用而平均加热,只是其中的很少部分,如炸药内部气泡、空穴、缺陷、不规则形貌、硬质杂质和密度间断等处作用明显,机械能主要集中在这些局部区域,使这些区域温度升高,成为热点。当热点温度高于热点爆发点时即开始发生爆炸,热点是影响点火的关键因素,体系中存在适宜尺寸的热点数量越多,炸药越易点火,机械感度越高。由此可以认为,粒度较小的 AP 由于其比表面积较大,同时由于分散性较差,在受到外界机械刺激作用时颗粒之间更容易产生相互摩擦作用,从而产生热点的几率也较大,导致机械感度相对较高。随着 AP 粒度增大,其比表面积减小,同时颗粒分散性得到一定改善,在受到撞击或摩擦时,产生热点的几率减小,从而表现为机械感度降低。包覆改性 AP 由于颗粒表面相对较圆滑、棱角少,且颗粒之间较为分散,根据热点理论,晶体在受到撞击、摩擦等外界作用力时不易形成热点,同时由于包覆层起到了缓冲和吸收能量的作用,从而阻碍了机械能向热能的转化,降低了热点形成的几率,从而表现为撞击感度和摩擦感度降低。

3 结论

(1)随着 AP 粒度增加,颗粒分散性得到一定改善,包覆改性 AP 的分散性优于粒度相同的普通 AP。

(2)不同粒度的 AP 晶相一致,包覆改性不会改变 AP 的晶相。

(3)AP 粒度越小,其热分解性能越好, d_{50} 为 $1\mu\text{m}$ 的 AP 分别在 325.9℃ 和 430.8℃ 出现分解峰,而 d_{50} 为 $3\mu\text{m}$ 和 $6\mu\text{m}$ 的 AP 只存在高温分解峰,分解峰温分别为 433.4℃ 和 433.6℃;对于粒度相同的 AP,包覆改性对其热分解性能影响不大。

(4)随着 AP 粒度增加,其撞击感度和摩擦感度均降低;对 AP 进行包覆改性可以明显降低其机械感度, d_{50} 为 $3\mu\text{m}$ 的包覆改性 AP 与相同 d_{50} 的普通 AP 相比,撞击感度由 80% 降到 52%,摩擦感度由 28% 降到 12%。

