

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2014.03.003

降低超细高氯酸铵感度的方法研究*

施金秋^① 邓国栋^① 朱陈森^① 李 强^②

①南京理工大学国家特种超细粉体工程技术研究中心(江苏南京,210094)

②山西北方兴安化学工业有限公司(山西太原,030008)

[摘 要] 为了降低超细高氯酸铵(AP)的机械感度,以十八烷胺为包覆剂,经气流粉碎工艺,制备了超细 AP 包覆粒子。通过对超细 AP 包覆粒子进行粒度分析、SEM 分析、DSC 分析及感度检测,研究了超细 AP 包覆粒子的包覆效果、热分解特性及感度特性。试验结果表明:超细 AP 包覆粒子,粒度为 $D_{50} = 5.8 \mu\text{m}$,表面有包覆层存在;超细 AP 包覆粒子的感度,与超细 AP 样品相比,当包覆剂质量分数为 1% 时,撞击感度降低 31.2%,摩擦感度降低 12.0%;当包覆剂质量分数为 3% 时,撞击感度降低 34.5%,摩擦感度降低 22.0%,且包覆剂用量越大,撞击感和摩擦感度越低;但包覆剂对 AP 的热分解会产生一定的负面影响,质量分数应 $\leq 1\%$ 。

[关键词] 高氯酸铵;包覆剂;气流粉碎;超细 AP 包覆粒子;机械感度

[分类号] TJ55;V511

引言

高氯酸铵(AP)是一种强氧化剂,是高燃速固体推进剂的重要组分,具有成本低、性能稳定、与推进剂其他组分相容性好等优点^[1]。

AP 经超细化后制得的超细粉体,能很大程度地提高推进剂的燃速及能量密度^[2]。但是 AP 粒度的减少会使其摩擦感度和撞击感度都升高^[3]。这给超细 AP 的运输、储存和使用带来不安全因素。国内某军工厂 $\times \times$ 型号药(含有大量超细 AP)的生产曾多次发生燃爆事故,因此,降低超细 AP 的感度对相关推进剂的安全生产起着重要作用。

研究表明,通过对超细 AP 粒子进行表面包覆处理的方法,改变其表面结构,降低其表面能,可以提高超细 AP 粒子的稳定性以及分散性。因此,可以采用表面包覆的方法来降低超细 AP 的机械感度^[4]。

本研究采用的方法是先对 AP 原料进行表面包覆,再进行超细粉碎,制备出超细 AP 包覆粒子。用于 AP 包覆的材料(包覆剂)要满足下列条件:包覆剂与 AP 及推进剂组分相容性要好,不影响超细 AP 在固体推进剂中的应用。超细 AP 包覆粒子不仅要有足够的安定性,还要满足提高固体推进剂燃速的需要^[5]。

综合考虑,本研究将采用十八烷胺作为包覆剂,

以制备超细 AP 的包覆粒子,并对超细 AP 包覆粒子进行粒度、形貌的分析,而且还采用了 DSC 表征手段,通过感度仪对超细 AP 包覆粒子进行感度检测,以评价其安定性。

1 超细 AP 包覆粒子制备及性能分析

1.1 原材料及设备

原料:纯高氯酸铵(粒度 100 目),十八烷胺(包覆剂),无水乙醇。

设备:试验设备及测试仪器见表 1。

表 1 试验设备及测试仪器一览表

Tab. 1 List of testing equipment and instruments

试验设备仪器名称	仪器型号规格	生产厂家
捏合机	5L	航天 42 所
水浴干燥箱	WF-5	南京理工大学产业总公司
气流粉碎机	GQF-1	南京理工大学
扫描电子显微镜	S4800 II	日立公司
差示扫描量热分析仪	TA-Q600	美国 TA 公司
傅里叶红外光谱仪	MB154S 型	加拿大波曼公司
摩擦感度仪	MGY-1 型	兵总 213 所
撞击感度仪	ZJ-1 型	南京森维控机电有限公司
激光粒度仪	Mastersizer 2000	英国马尔文公司

* 收稿日期: 2013-07-20

基金项目: 国防火炸药科研专项项目

作者简介: 施金秋(1990~),女,硕士研究生,研究方向为含能材料。E-mail:269343369@qq.com

通信作者: 邓国栋(1965~),男,高级工程师,研究方向为含能材料微纳结构化制备。E-mail:dypdgd@126.com

1.2 试验方法

本研究采用包覆剂十八烷胺对 AP 粒子进行表面包覆处理,样品干燥后,再进行气流粉碎,以制备超细 AP 包覆粒子。

用包覆剂十八烷胺对 AP 进行表面包覆通常有 3 种方法:

- 1)对 AP 原料进行处理,在粉碎前加入包覆剂,干燥后再进行超细粉碎;
- 2)在粉体制备过程中加入包覆剂;
- 3)对制备好的粉体用包覆剂进行处理,一般是用湿法工艺来解决。

为了能满足工业化批量生产要求和保证超细 AP 粒子分散性,本文采用第一种方法,即首先对原料进行表面包覆处理,然后进行气流粉碎工艺来制备超细 AP 包覆粒子。

其工艺流程如图 1。



图 1 AP 包覆及超细粉碎工艺流程

Fig. 1 Technological process of coating and milling of AP

如图 1 所示,先将 AP 原料进行干燥,称量十八烷胺,用量分别为 AP 的 1%、3% (质量分数),选用无水乙醇为溶剂,将称量好的十八烷胺加入乙醇溶液中,待充分溶解后,搅拌均匀;将干燥过的 AP 原料及包覆剂溶液分别加入捏合机中进行充分的混合,然后用水浴烘箱干燥,使 AP 表面都包有包覆剂十八烷胺。干燥后再进行气流粉碎,制得超细 AP 包覆粒子。

分别采用粒度仪、扫描电子显微镜 (SEM)、红外光谱仪及差示扫描量热法 (DSC) 等分析手段对 AP 原料、超细 AP 粒子及超细 AP 包覆粒子的性能进行了表征分析,以检测超细 AP 包覆粒子的包覆效果及热分解特性。

1.3 试验结果讨论

1.3.1 AP 原料、超细 AP 粒子及超细 AP 包覆粒子粒度测试

采用气流粉碎机对 AP 原料及包覆 AP 进行了超细粉碎,制得超细 AP 粒子及超细 AP 包覆粒子,使用激光粒度仪对 AP 原料、超细 AP 粒子及超细 AP 包覆粒子进行了粒度测试,结果见表 2。

由表 2 可知,超细 AP 包覆粒子的粒度略大于超细 AP 粒子,这是由于包覆层的影响。

1.3.2 AP 原料、超细 AP 粒子及包覆的超细 AP 粒子扫描电子显微镜 (SEM) 分析

表 2 AP 原料、超细 AP 粒子及超细 AP 包覆粒子粒度测试结果

Tab. 2 Particle size testing results of raw AP, AP superfine particles and AP-coated superfine particles

序号	样品名称	粒度 (D_{50})	粒度 (D_{90})
		/ μm	/ μm
1	AP 原料	159.3	235.5
2	超细 AP 粒子	4.1	7.5
3	超细 AP 包覆粒子	5.8	22.8

图 2 是原料 AP 扫描电镜的照片。由图 2 测试结果可知,AP 原料粒子尺寸约为 150 ~ 200 μm ,主要呈不规则状方形或球形。表面光滑、分散性很好,无孔隙,结构致密。

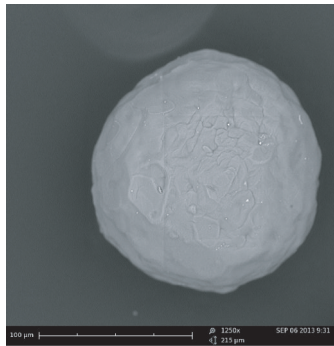


图 2 原料 AP 的 SEM 照片 (放大 500 倍)

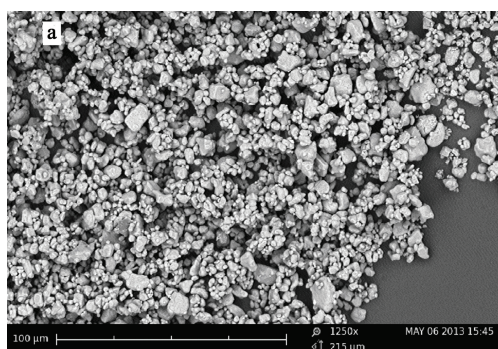
Fig. 2 SEM photograph of raw AP (magnified 500 times)

超细 AP 粒子及超细 AP 包覆粒子的 SEM 照片如图 3 所示,其中 (a) 为超细 AP 粒子样品的 SEM 照片 (刚粉碎后的样品), (b) 为超细 AP 包覆粒子样品的 SEM 照片。

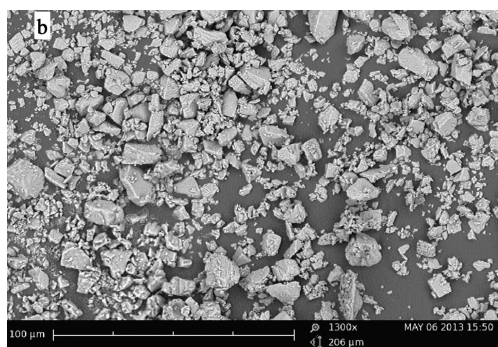
由图 3 可知,超细 AP 粒子表面较光滑,外形接近球形,易团聚;而超细 AP 包覆粒子,与超细 AP 粒子相比,粒子尺寸稍大些,外形为不规则方形,由于粒子表面有包覆层,阻止了颗粒间“盐桥”形成,防止了颗粒团聚,分散性较好。

十八烷胺对 AP 进行包覆的基本原理:AP 是无机亲水盐,为强酸弱碱盐,具有弱酸性;而十八烷胺上的 N 具有孤对电子,呈弱碱性,两者在一定条件下可以发生反应,生成十八烷胺高氯酸盐。而且十八烷胺中的 N 原子容易与 AP 中的 H 原子形成氢键,增加了键能,使化学键变得牢固,具有很好的相容性。由此可见,十八烷胺的 N 原子上的孤对电子与 AP 上的 H 原子相连,使得十八烷胺能很好包覆 AP。

1.3.3 超细 AP 包覆粒子差示扫描量热法 (DSC) 分析



(a) 超细 AP 粒子

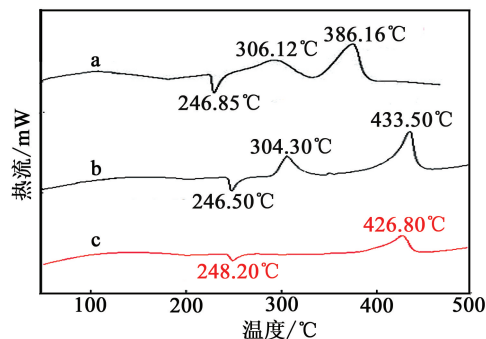


(b) 超细 AP 包覆粒子

图 3 超细 AP 粒子粉体粒子及超细 AP 包覆粒子的 SEM 照片(放大 500 倍)

Fig. 3 SEM photographs of powder AP superfine particles and AP-coated superfine particles (magnified 500 times)

采用差示扫描量热分析仪(DSC)测定纯超细 AP 粒子以及超细 AP 包覆粒子样品,测定条件:样品测试量为 1.5 mg 左右,在 N_2 惰性气氛下, N_2 的流速为 20 ml/min,升温速率 20 $^{\circ}C$ /min,温度范围是从室温一直加热到 500 $^{\circ}C$ [6]。超细 AP 粒子及超细 AP 包覆粒子的 DSC 曲线见图 4。



a - 超细 AP 粒子;b - 超细 AP 包覆粒子 1 (包覆剂质量分数为 1%);c - 超细 AP 包覆粒子 2 (包覆剂质量分数为 3%)

图 4 超细 AP 粒子及超细 AP 包覆粒子的 DSC 曲线

Fig. 4 DSC curves of AP superfine particles and AP-coated superfine particles

由图 4 可知,超细 AP 粒子的热分析曲线上有 3 个特征峰,第一个峰为吸热峰,这是一个由斜方晶系

向立方晶系的晶型转变过程。第二个峰为放热峰,它是由于高氯酸铵的局部低温分解。第三个峰也是放热峰,它是在高温下完全分解为挥发性产物。超细 AP 晶型转换峰温度为 246.85 $^{\circ}C$,低温放热峰温度为 306.12 $^{\circ}C$,高温分解温度为 386.16 $^{\circ}C$ 。超细 AP 包覆粒子 1 的 DSC 曲线上也有 3 个峰,晶型转换峰温度 246.50 $^{\circ}C$ 、低温分解峰温度 304.30 $^{\circ}C$,高温分解峰温度延后至 433.50 $^{\circ}C$ 。而超细 AP 包覆粒子 2 的 DSC 曲线上只有 2 个峰,晶型转换峰温度 248.20 $^{\circ}C$ 、低温分解峰不明显,高温分解峰温度延后至 426.80 $^{\circ}C$ 。

采用差示扫描量热分析仪(DSC)测定纯十八烷胺样品,测定条件同上,得到十八烷胺样品的 DSC 曲线图(图 5)。

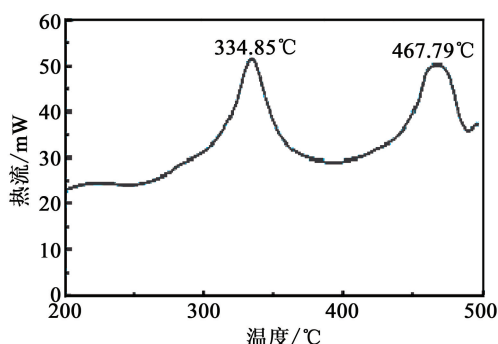


图 5 十八烷胺样品的 DSC 曲线图

Fig. 5 DSC curve of octadecylamine

由图 5 可以看出:十八烷胺的 DSC 曲线上面有 2 个峰,第一个峰和第二个峰均为放热峰,并且分别对应于低温分解和高温分解过程。十八烷胺初始分解温度和高温分解温度均高于纯 AP 的相应分解温度,从而使得超细 AP 包覆粒子分解温度延后。

由图 4 和图 5 可以看出,与超细 AP 粒子样品相比,超细 AP 包覆粒子样品的高温分解峰温度均延后,由于十八烷胺为非含能组分,吸收一定能量后,当温度达到 334.85 $^{\circ}C$ 时才开始分解,说明十八烷胺对 AP 的热分解会产生一定的负面影响。因此,应控制包覆剂质量分数 $\leq 1\%$ 。

2 超细 AP 包覆粒子的感度测试结果与讨论

2.1 感度测试方法

超细 AP 粒子及超细 AP 包覆粒子的机械感度检测方法,按照 GJB772A—1997《炸药试验方法》中的规定进行撞击和摩擦感度的试验 [7]。撞击感度按照 GJB772A—1997 中 601.2 特征落高法,计算出特征落高(单位:cm)。测试时撞击感度与落锤高度(对应撞击作用能量)成反比,样品特征落高数值越大,撞击感度越低。摩擦感度按照 GJB772A—1997

中 602.1 爆炸概率法,计算出爆炸的概率(百分数)。测试时有烟、有光、有响声即认为爆炸。

2.2 感度测试结果与讨论

使用感度仪对超细 AP 粒子以及不同包覆剂用量的超细 AP 包覆粒子进行撞击感度和摩擦感度测试。

2.2.1 撞击感度测试

超细 AP 粒子及不同包覆剂用量的超细 AP 包覆粒子撞击感度试验结果见表 3。

表 3 超细 AP 粒子及超细 AP 包覆粒子
撞击感度试验结果

Tab.3 Impact sensitivity testing results of AP
superfine particles and AP-coated superfine particles

样品	包覆剂质量 分数/%	撞击感度 \bar{H}_{50} (10 kg 落锤) /cm	降感 程度*/ %
超细 AP 粒子	0	15.2	0
超细 AP 包覆 粒子 1	1	22.1	31.2
超细 AP 包覆 粒子 2	3	23.2	34.5

注: * 撞击感度降感程度是指 \bar{H}_{50} 值增加的百分数。

由表 3 可以看出,超细 AP 包覆粒子的包覆剂质量分数分别为 1% 和 3%,相比于超细 AP 粒子,撞击感度分别降低了 31.2% 和 34.5%,且包覆剂用量越大,撞击感度越低。

对于撞击感度而言,当 AP 颗粒受到外界撞击时,产生的机械能先在 AP 颗粒表面上聚集转化为热能。因为十八烷胺是一种蜡状和惰性的有机物,所以用十八烷胺表面包覆后的 AP 颗粒,在受到外界撞击时,十八烷胺就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,降低了温度,并阻止已经形成的热点进一步传播,使得热点形成的机率减小,表现为撞击感度的减小。而且,包覆剂使用量越大,形成化学键越牢固,作用越明显,撞击感度也越低。

2.2.2 摩擦感度测试

超细 AP 粒子及不同包覆剂用量超细 AP 包覆粒子摩擦感度试验结果见表 4。

由表 4 可以看出,超细 AP 包覆粒子,包覆剂质量分数分别为 1% 和 3%,相比于超细 AP 粒子(\bar{P} 为 82.0%),摩擦感度各自降低了 12.0% 和 22.0%;质量分数 1% 十八烷胺包覆的 AP 与质量分数 3% 十八烷胺包覆的 AP 相比表明,包覆剂的用量越大,摩擦感度越低,即爆炸次数减小。

表 4 超细 AP 粒子及超细 AP 包覆粒子
摩擦感度试验结果

Tab.4 Friction sensitivity testing results of AP
superfine particles and AP-coated superfine particles

样品	包覆剂 质量分数/%	摩擦感度 \bar{P} (90°,3.92 MPa) /%	降感 程度*/ %
超细 AP 粒子	0	82.0	0
超细 AP 包覆 粒子 1	1	72.0	12.0
超细 AP 包覆 粒子 2	3	64.0	22.0

注: * 摩擦感度降感程度是指 \bar{P} 值减少的百分数。

对于摩擦感度,十八烷胺包覆在 AP 颗粒表面,在外力作用下起到缓冲、润滑的作用,降低了 AP 颗粒表面间的相互摩擦及应力集中。当 AP 受到机械力作用后,十八烷胺可以从热点吸收足够多的热量,降低了热点的温度。此外,惰性有机物十八烷胺能在一定程度上起到空间定位作用,减小 AP 颗粒间的滑动位移,减少摩擦过程中生成的热量,阻止热点的形成,表现为摩擦感度的降低。而且,包覆剂用量越大,形成化学键越牢固,作用越明显,摩擦感度也越低。

总之,物质发生燃爆一般经过 3 个过程:

- 1) 外力作用在样品上产生机械能;
- 2) 机械能转变为热能,进而产生热点;
- 3) 热点传播发生燃烧爆炸^[8]。

由此可见,要使超细 AP 在机械力作用下(撞击和摩擦等)不发生燃爆,就必须阻止热点产生或热点传播,采取的措施是加入一些能起到缓冲作用和吸收能量的物质,如钝感高分子物质,可以阻止热点产生或热点传播^[9-10]。因此,当超细 AP 包覆粒子受到撞击、摩擦等机械作用时,由于有十八烷胺包覆层存在,能起到缓冲和吸收能量的作用,减少了热点产生及热点传播的机会,从而使撞击感度和摩擦感度降低。

3 结论

本文以十八烷胺为包覆剂,先对 AP 原料进行表面包覆,干燥后再进行气流粉碎,制得了超细 AP 的包覆粒子。通过对超细 AP 包覆粒子进行性能检测分析,得到结论如下:

1) 超细 AP 包覆粒子粒度为 $D_{50} = 5.8 \mu\text{m}$,十八烷胺包覆剂能有效地包覆在 AP 颗粒的表面。

2) 与超细 AP 粒子样品相比,超细 AP 包覆粒子样品的热分解峰的温度延后,说明十八烷胺对 AP

的热分解会产生一定的负面影响。因此,应控制包覆剂质量分数 $\leq 1\%$ 。

3)对超细 AP 包覆粒子进行了感度测试,与超细 AP 粒子样品相比,当包覆剂质量分数为 1% 时,撞击感度降低了 31.2%,摩擦感度降低了 12.0%;当包覆剂质量分数为 3% 时,撞击感度降低了 34.5%,摩擦感度降低了 22.0%;且包覆剂用量越大,撞击感度和摩擦感度越低。

参 考 文 献

- [1] 裴浩. 超细高氯酸铵表面包覆及性能研究[D]. 南京:南京理工大学, 2013.
Pei Hao. Ultrafine ammonium perchlorate and properties of surface coating [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2013.
- [2] 邓国栋, 刘宏英. 超细高氯酸铵粉体制备研究[J]. 爆破器材, 2009, 38(1): 5-7.
Deng Guodong, Liu Hongying. Study on preparation of the superfine powder of ammonium perchlorate [J]. Explosive Materials, 2009, 38(1): 5-7.
- [3] 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 Guiyu, Yu Weifei, Nie Fude, et al. The effect of microstructure of ultrafine ammonium perchlorate (AP) on its mechanical sensitivity [J]. Initiators & Pyrotechnics, 2007(5): 16-19.
- [4] 沙恒. 超细高氯酸铵表面改性对高燃速推进剂性能的影响[J]. 含能材料, 1995, 3(2): 26-30.

Sha Heng. The influence of ultra-fine AP Surface modification on the high burning rate propellant [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 1995, 3(2): 26-30.

- [5] 邓国栋, 刘宏英. 超细高氯酸铵的防聚结技术[J]. 火炸药学报, 2009, 32(1): 9-12.
Deng Guodong, Liu Hongying. Anti-aggregation technology of the superfine powder of AP [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2009, 32(1): 9-12.
- [6] Armstrong R W, Ammon H L, Elban W L, et al. Investigation of hot spot characteristics in energetic crystals [J]. Thermochimica Acta, 2002, 384: 303-313.
- [7] 王彩玲, 赵省向. 不同粒度 AP 的机械感度[J]. 火炸药学报, 2006, 29(6): 27-29.
Wang Cailing, Zhao Shengxiang. Mechanical sensitivity of AP with different particle size [J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2006, 29(6): 27-29.
- [8] 孙业斌, 惠君明, 曹欣茂. 军用混合炸药[M]. 北京: 兵器工业出版社, 1995.
- [9] 张宝平, 张庆明, 黄风雷. 爆轰物理学[M]. 北京: 兵器工业出版社, 1997.
- [10] 邓国栋, 刘宏英, 牛建林, 等. 超细 RDX 的真空冷冻干燥技术研究[J]. 爆破器材, 2013, 42(3): 16-20.
Deng Guodong, Liu Hongying, Niu Jianlin, et al. Study on vacuum freeze-drying technology for the superfine RDX powder [J]. Explosive Materials, 2013, 42(3): 16-20.

Study on the Method of Reducing the Sensitivity of Ammonium Perchlorate Superfine Powder

SHI Jinqiu^①, DENG Guodong^①, ZHU Chensen^①, Li Qiang^②

①National Special Superfine Powder Engineering Research Centre,

Nanjing University of Science and Technology (Jiangsu Nanjing, 210094)

②Shanxi North Xing'an Chemical Industry Co., Ltd. (Shanxi Taiyuan, 030008)

[ABSTRACT] In order to reduce the mechanical sensitivity of AP superfine powder, octadecylamine was used as the coating agent, and AP-coated superfine particles were prepared by jet mill. The coating effect, thermal decomposition characteristics and sensitivity characteristics of AP-coated superfine particles were studied by particle size analysis, SEM analysis, DSC analysis and sensitivity testing. Experimental results show that particle size of AP-coated superfine particles is $D_{50} = 5.8\mu\text{m}$, with a coating layer present on the surface. Compared with the pure AP superfine particles, when the mass fraction of coating agent is 1%, the impact sensitivity of AP-coated superfine particles is reduced by 31.2% and friction sensitivity is decreased by 12.0%. While when the mass fraction of coating agent is 3%, the impact sensitivity of AP-coated superfine particles is reduced by 34.5% and friction sensitivity is decreased by 22.0%. In addition, the greater the coated dosage, the lower the impact sensitivity and the friction sensitivity. However, coating agent has some negative impacts on the thermal decomposition of AP, and thus its dosage should be controlled less than 1% (mass fraction).

[KEY WORDS] ammonium perchlorate (AP); coating agent; jet mill; AP-coated superfine particles; mechanical sensitivity