

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2015.01.002

# 亚微米高氯酸铵的制备及性能研究\*

宋 健 刘 杰 杨 青 姜 炜

南京理工大学国家超细粉体工程技术研究中心(江苏南京,210094)

[摘 要] 采用 LG-1 型立式搅拌研磨机,以仲丁醇作为分散介质,通过控制研磨时间、转速、物料浓度等因素,制备了亚微米高氯酸铵(AP),并采用真空冷冻干燥技术对研磨浆料进行干燥得到产品。通过马尔文激光粒度仪、场发射扫描电子显微镜(FESEM)、X 射线衍射仪(XRD)分别对制备的 AP 样品的粒度分布、颗粒大小和晶型进行表征,同时对制备的亚微米 AP 样品的摩擦感度、撞击感度以及热分解特性进行了表征。结果表明,所制备的 AP 样品平均粒径为 460 nm;与普通工业级微米 AP 相比,亚微米 AP 样品的摩擦感度和撞击感度分别升高了 20.0% 和 18.7%,高温分解峰温提前了 60.1 ℃(升温速率 10 ℃/min),表观活化能降低了 27.3 kJ/mol。同时,催化剂对亚微米 AP 的催化效果优于普通工业级微米 AP。

[关键词] 机械球磨;亚微米高氯酸铵;感度;热分解性能

[分类号] TD235.2<sup>+</sup>1;TQ560.4

## 引言

高氯酸铵(AP)具有有效氧含量高<sup>[1-2]</sup>、感度低、热及化学稳定性好、分解后无固体残渣残留等优点;作为强氧化剂广泛应用在复合推进剂和改性双基推进剂中。它是目前综合性能最优的推进剂用氧化剂,其在复合推进剂配方中,AP 的质量分数通常可高达 80%。

研究表明,AP 粒径对推进剂的燃烧性能、力学性能以及工艺性能有很大的影响。随着推进剂中 AP 粒径减小,其比表面积急剧增大,在燃烧时有更高的燃烧效率促使燃速增加<sup>[3-6]</sup>,并且 AP 粒径的减小也导致扩散火焰更加靠近燃烧表面,促进热量的传递,因而,固体推进剂的燃速会随高氯酸铵粒径减小而迅速增大<sup>[7]</sup>。

制备超细 AP 通常采用物理方法,如气流粉碎法、喷射撞击粉碎法、冷冻干燥法等<sup>[8-11]</sup>。然而,采用这些方法制备的 AP 产品的粒径基本在 1~3 μm,难以制备出亚微米甚至纳米级 AP 样品。

一直以来,国内外学者都在试图寻找合适的技术和方法以制备出亚微米甚至纳米级 AP。Kumari 等<sup>[12]</sup>将 AP 溶解在甲醇中制备成溶液,随后将 AP 溶液加入到端羟基聚丁二烯(HTPB)中搅拌均匀,最后采用减压蒸馏的方法将溶剂蒸馏出来,得到了粒径为 21~52 nm 之间的纳米 AP/HTPB 复合粒子。

重结晶法虽然能够制备出纳米级的 AP,但是其产量较小,难以满足工业化的要求。

本文旨在探索一种能够大规模制备亚微米级 AP 的方法。通过将普通工业级微米 AP 与有机非溶剂混合均匀后进行湿法研磨,控制研磨时间、转速、物料浓度等因素,成功制备了亚微米级 AP,对亚微米级 AP 的大规模制备具有一定的指导意义。

## 1 试验部分

### 1.1 试剂与仪器

试剂:工业级微米 AP,大连高氯酸钾厂生产, $d_{50}=69.7\text{ }\mu\text{m}$ ;仲丁醇,国药集团化学试剂有限公司,化学纯;卵磷脂,国药集团化学试剂有限公司,生化试剂,质量分数为 99%。

仪器:球磨装置采用 LG-1 型立式搅拌研磨机,青岛联瑞精密机械有限公司;MASTER2000 型激光粒度仪,英国马尔文仪器有限公司;S-4800 II 型冷场发射扫描电镜,日本日立公司;SDT-Q600 型同步热分析仪,美国 TA 仪器公司;Advance D8 型 X 射线衍射仪,德国布鲁克公司;摩擦感度仪、撞击感度仪,南京理工大学机电总厂。

### 1.2 亚微米 AP 的制备

将 20 g 粒径为  $d_{50}=69.7\text{ }\mu\text{m}$  的普通工业级微米 AP 与一定量的仲丁醇混合均匀制备成悬浮液,加入质量分数 1% 的卵磷脂作为表面活性剂。随后

\* 收稿日期:2014-07-15

作者简介:宋健(1987~),男,硕士研究生,研究方向为微纳米含能材料。E-mail:576194325@qq.com

通信作者:姜炜(1974~),男,博导,副研究员,主要从事纳米材料、亚微米材料、微米材料的制备基础研究。E-mail:climentjw@126.com

将此混合液加入到内壁为陶瓷的球磨罐中,球磨罐内径约为 100 mm,体积约为 1400 mL。然后再加入 2000 g 陶瓷小球,小球的直径为 0.6 ~ 0.8 mm。这些小球在罐中的填充率约为 50%。在已经报道的文献中,50% 的填充率被认为是比较适宜于粒子的破碎的参数<sup>[13]</sup>。工业级微米 AP、研磨球以及非溶剂占据了整个研磨罐高度的 60% 左右。研磨过程中,AP 的质量分数需要控制在 10% ~ 15% 之间,转速在 1000 ~ 1200 r/min 之间为宜。研磨 6 h 后将样品取出,在真空冷冻条件下干燥。

## 2 结果和讨论

### 2.1 粒度和形貌分析

工业级微米 AP 和亚微米 AP 的粒度由激光粒度仪测得,其分布如图 1 所示。工业级微米 AP 的粒径  $d_{50} = 69.7 \mu\text{m}$ ,粒度范围分布比较宽,分布不均匀,从亚微米到几百微米。由亚微米 AP 的粒径分布可以看出,经过研磨后,AP 的粒径分布明显变窄,  $d_{50}$  减小到了  $0.46 \mu\text{m}$ ,而且粒径分布较均匀,基本上都在  $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$  之间。

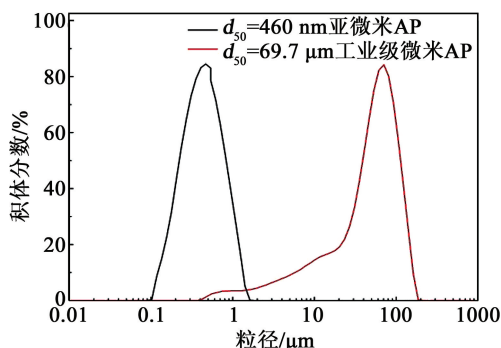


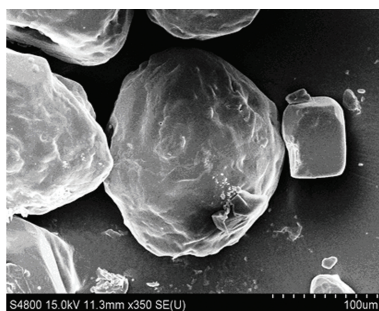
图 1 AP 的粒径分布图

Fig. 1 Size distributions of AP

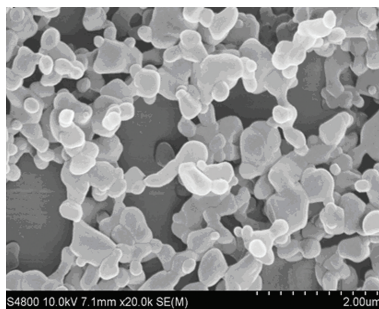
使用扫描电子显微镜分别表征了工业级微米 AP 和亚微米 AP 的相貌特征,如图 2 所示。从图 2 (a) 可以看出,工业级微米 AP 的颗粒较大,大部分颗粒粒径在  $100 \mu\text{m}$  以上,呈椭圆形,且表面不整齐。从图 2 (b) 可以观察到,亚微米 AP 的粒径分布较窄,也较均匀,表面比较光滑,几乎所有的粒子都在  $1 \mu\text{m}$  以下,且其中大部分颗粒粒径在  $100 \sim 200 \text{ nm}$  之间。

### 2.2 XRD 表征

使用 XRD 检测了所制备的亚微米 AP 的晶体纯度,图 3 是工业级微米 AP 和亚微米 AP 的 XRD 图谱。所标晶面指数来自标准 PDF 卡片文件 No. 43-0648。从图 3 可以看出,亚微米 AP 和工业级微米 AP 具有相同的衍射峰峰型和衍射峰位置,与标准图谱对比发现不存在杂质峰,说明在研磨后 AP



(a) 工业级微米 AP



(b) 亚微米 AP

图 2 工业级微米 AP 及亚微米 AP 的 SEM 图

Fig. 2 SEM images of raw AP and submicron AP

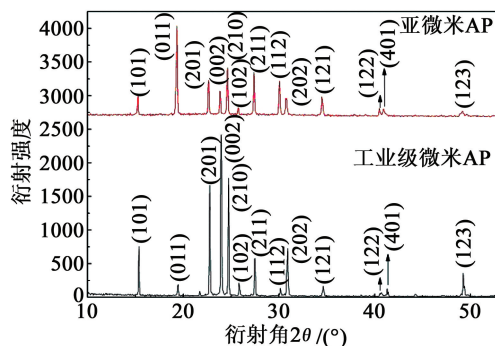


图 3 工业级微米 AP 和亚微米 AP 的 XRD 图

Fig. 3 XRD patterns of raw AP and submicron AP

的晶型没有发生变化,研磨过程也没有引出新杂质。但是可以看出,工业级微米 AP 和亚微米 AP 的最强衍射峰位置发生了变化,工业级微米 AP 的 (002) 晶面最强衍射峰转移到了亚微米 AP 的 (011) 晶面。这是由于在研磨过程中,物料的粒度越来越小,单个晶体缺陷越来越少所导致。此外还可以发现,亚微米 AP 的衍射峰有变宽的趋势,根据 Debye-Scherrer 公式,粒子粒径与其衍射峰半高宽成反比,粒子粒径越小,衍射峰的半高宽越大。

### 2.3 感度测试

根据 GJB772A—1997 方法 602.1 和方法 601.2 分别测试了不同 AP 样品的摩擦感度和撞击感度。

摩擦感度在  $90^\circ$ 、3.92 MPa 条件下进行,每个条件测试 2 组,每组测试 25 发,根据爆炸次数计算爆炸概率。

撞击感度选取 5 kg 落锤,利用“升降法”计算出炸药爆炸时的特性落高 $H_{50}$ 。每发称样( $50 \pm 1$ ) mg,每组试样 25 发。

结果如表 1 和表 2 所示。

表 1 AP 样品的摩擦感度

Tab. 1 Fraction sensitivities of AP samples

| 样品       | 摩擦感度(90°, 3.92 MPa)/% |
|----------|-----------------------|
| 工业级微米 AP | 80                    |
| 亚微米 AP   | 100                   |

表 2 AP 样品的撞击感度

Tab. 2 Impact sensitivities of AP samples

| 样品       | 撞击感度 $H_{50}$<br>(5.0 kg 落锤)/cm | 方差 $S$ |
|----------|---------------------------------|--------|
| 工业级微米 AP | 63.10                           | 0.09   |
| 亚微米 AP   | 51.28                           | 0.02   |

从表 1 可以看出,在 90°、3.92 MPa 条件下,亚微米 AP 的摩擦感度高达 100%,比工业级微米 AP 的摩擦感度升高了 20%。

从表 2 可以看出,在 5 kg 落锤条件下,亚微米 AP 的特性落高比工业级微米 AP 的特性落高降低了 11.82 cm,即撞击感度升高了 18.7%。以上结果表明亚微米 AP 的摩擦感和撞击感度明显升高。

## 2.4 热分解性能

### 2.4.1 AP 的热分解性能

为了探究亚微米 AP 的热分解性能,采用了 4 种升温速率对工业级微米 AP 和亚微米 AP 进行了 DSC 分析,结果如图 4 所示。条件: $N_2$  气氛,20 mL/min。

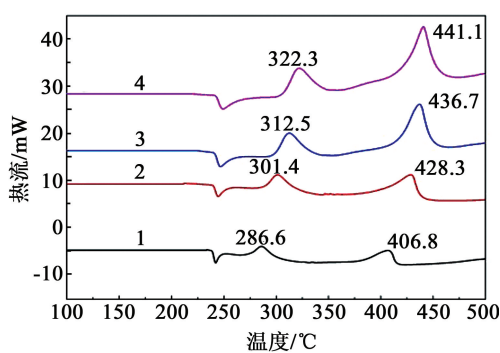
从图 4 可以看出,工业级微米 AP 的热分解过程明显呈现出 3 个阶段:

- 1) 在 250℃ 左右从斜方晶型向立方晶型转变;
- 2) 在 286.6 ~ 322.3 ℃ 之间为低温分解阶段;
- 3) 在 406.8 ~ 441.1 ℃ 之间为高温分解阶段。

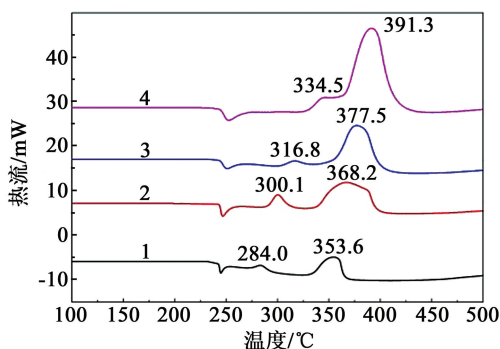
亚微米 AP 的热分解也呈现出 3 个阶段,但是可以发现与工业级微米 AP 的分解过程有着明显的区别:

- 1) 亚微米 AP 的低温分解峰不明显,该现象与文献报道相吻合<sup>[14]</sup>;
- 2) 亚微米 AP 的高温分解峰峰温明显提前。

从图 4 还可以看出,随着升温速率的增加,样品的分解放热峰温度以及放热峰面积逐渐增大。通过对比图 4 中(a)和(b)的 DSC 曲线,可以看出在升温速率为 10℃/min 下,亚微米 AP 的高温分解放热峰



(a) 工业级微米 AP



(b) 亚微米 AP

1 - 5 ℃/min; 2 - 10 ℃/min; 3 - 15 ℃/min; 4 - 20 ℃/min

图 4 不同升温速率下 AP 的 DSC 曲线

Fig. 4 DSC curves of AP at different heating rates

峰温由工业级微米 AP 的 428.3 ℃ 提前到 368.2 ℃,比工业级微米 AP 提前了 60.1 ℃。

为了计算工业级微米 AP 和亚微米 AP 的表观活化能,根据不同升温速率下 AP 样品的放热分解峰温和升温速率之间的关系式<sup>[15-16]</sup>来求解 $E_a$ :

$$\ln\left(\frac{T_p^s}{\beta}\right) = A \cdot \frac{E_a}{RT_p} + C \quad (1)$$

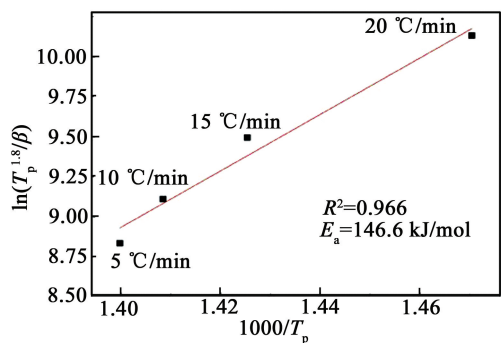
式中: $\beta$  为升温速率, K/min;  $T_p$  为分解放热峰所对应的温度, K;  $E_a$  为活化能, kJ/mol;  $R$  为气体常数;  $s$  和  $C$  为常数;  $A$  是指前因子。

本文采用 Starink 法计算 AP 的表观活化能,其中  $s = 1.8$ ,  $A = 1.0070 - 1.2 \times 10^{-8} E_a$ 。 $E_a$  的值通过线性拟合  $\ln\left(\frac{T_p^s}{\beta}\right)$  和  $1/T_p$  的关系式计算得到。

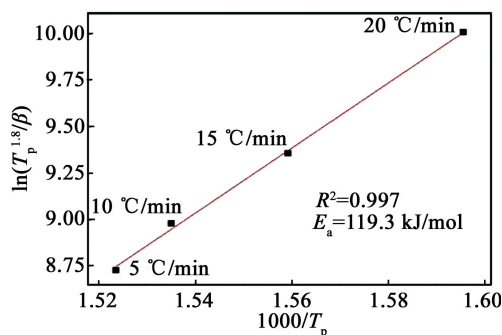
所得结果如图 5 所示,工业级微米 AP 和亚微米 AP 的高温分解阶段活化能分别为 146.6 kJ/mol 和 119.3 kJ/mol。亚微米 AP 较工业级微米 AP 的活化能有所降低,其高温分解活化能降低了 27.3 kJ/mol。这说明亚微米 AP 由于具有较大的比表面积,其反应活性升高。这也说明了其机械感度增加的原因,活化能升高,AP 更容易发生反应,在受到外界机械力作用下更容易发生反应。

表 3 是在不同升温速率下工业级微米 AP 和亚





(a)工业级微米 AP 的高温分解 (HTD) 阶段



(b)亚微米 AP 的高温分解 (HTD) 阶段

图 5  $\ln(T_p^{1.8}/\beta)$  和  $1/T_p$  的拟合图

Fig. 5 Fitting curves of  $\ln(T_p^{1.8}/\beta)$  and  $1/T_p$

表 3 不同升温速率条件下 AP 的  
最大分解峰温和放热量

Tab. 3 The maximum decomposition temperature and  
the heat release of AP at different heating rates

| 样品              | 升温速率/<br>( $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ) | 低温分解峰<br>峰温/ $^{\circ}\text{C}$ | 高温分解峰<br>峰温/ $^{\circ}\text{C}$ | 放热量<br>$\Delta H$ /<br>( $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$ ) |
|-----------------|---|---------------------------------|---------------------------------|---|
| 工业级<br>微米<br>AP | 5   | 286.6                           | 406.8                           | 326.1   |
|                 | 10  | 301.4                           | 428.3                           | 596.0   |
|                 | 15  | 312.5                           | 436.7                           | 695.3   |
|                 | 20  | 322.3                           | 441.1                           | 896.6   |
| 亚微米<br>AP       | 5   | 284.0                           | 353.6                           | 573.8   |
|                 | 10  | 300.1                           | 368.2                           | 885.0   |
|                 | 15  | 316.8                           | 377.5                           | 999.1   |
|                 | 20  | 334.5                           | 391.3                           | 1 039.0   |

微米 AP 低温分解放热峰峰温和高温分解放热峰峰温的温度变化情况,以及不同升温速率下的放热量值。从表 3 中可以看出,随着升温速率的增加,AP 低温分解放热峰峰温和高温分解放热峰峰温均增加,放热量也随之增加。升温速率为  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  下,亚微米 AP 的放热量比工业级微米 AP 的放热量增加了  $289\text{ J/g}$ 。

#### 2.4.2 催化剂 $\text{K}_3\text{Co}(\text{NO})_6$ 对 AP 样品的催化

研究了  $\text{K}_3\text{Co}(\text{NO})_6$  对亚微米 AP 催化效果,所使用的  $\text{K}_3\text{Co}(\text{NO})_6$  粒径约为  $1\text{ }\mu\text{m}$ ,与 AP 按质量

比  $3:97$  混合于乙酸乙酯中,使用研钵研磨均匀后置于真空干燥箱内干燥。最后在升温速率为  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  条件下得到其热分解的 DSC 曲线。

图 6 是  $\text{K}_3\text{Co}(\text{NO})_6$  催化不同 AP 的 DSC 曲线。从图 6 中可以看出,加入  $\text{K}_3\text{Co}(\text{NO})_6$  后,亚微米 AP 的低温分解放热峰完全消失,只有一个高温分解放热峰,且峰温大幅度提前。在催化剂作用下,亚微米 AP 峰温和工业级微米 AP 的峰温分别提前到了  $307.7\text{ }^{\circ}\text{C}$  和  $325.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,说明 AP 的粒度越细,越容易被催化。由此可见,催化剂  $\text{K}_3\text{Co}(\text{NO})_6$  与 AP 简单混合后,AP 的热分解速率得到加速,热分解反应更容易进行。

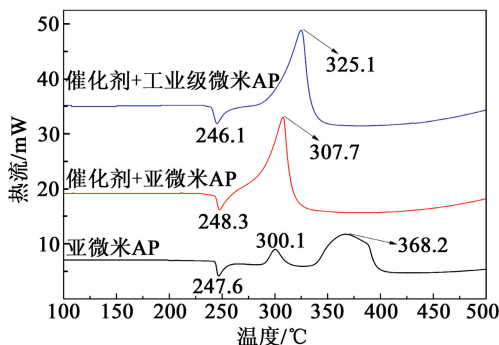


图 6  $\text{K}_3\text{Co}(\text{NO})_6$  对不同 AP 催化的 DSC 曲线

Fig. 6 DSC curves of different AP samples  
catalyzed by  $\text{K}_3\text{Co}(\text{NO})_6$

### 3 结论

通过机械球磨湿法制备了亚微米级的 AP,此法有望实现亚微米 AP 的大规模生产,从而更好地应用于 AP 基复合固体火箭推进剂中。

与工业级微米 AP 相比,亚微米 AP 的晶型没有发生改变,整个制备过程中也没有引入杂质;亚微米 AP 的高温分解活化能降低了  $27.3\text{ kJ/mol}$ ,机械敏感度升高;高温分解放热峰峰温提前了  $60.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,放热量增加了  $289\text{ J/g}$ 。催化剂对亚微米 AP 具有更好的催化效果。

### 参 考 文 献

- [1] 李凤生,辛格,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 Fengsheng, Singh H, Guo Xiaode, et al. Technology of solid propellants and nano-material applications [M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2008:28-29.
- [2] 梁彦,张弛,郑宏建. 火箭推进剂的发展特点分析[J]. 飞航导弹,2003(7):47-50,55.
- [3] Kohga M. Burning rate characteristics of ammonium perchlorate-based composite propellant using bimodal ammonium perchlorate [J]. Journal of Propulsion and Power, 2008,24(3):499-506.

- [4] Cai Weidong, Thakre P, Yang V. A model of AP/HTPB composite propellant combustion in rocket-motor environments[J]. *Combustion Science and Technology*, 2008, 180(12):2143-2169.
- [5] Jain S, Mulay M P, Mehilal D, et al. Prediction of particle size of ammonium perchlorate during pulverisation [J]. *Defence Science Journal*, 2006, 56(3): 423-431.
- [6] Joshi S S, Patil P R, Krishnamurthy V N. Thermal decomposition of ammonium perchlorate in the presence of nanosized ferric oxide [J]. *Defence Science Journal*, 2008, 58(6): 721-727.
- [7] 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 Xuezhong, Li Jizhen, Fu Xiaolong, et al. Thermal decompositions of ammonium perchlorate of various granularities[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2009, 67(1): 39-44.
- [8] 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.
- [9] Kohga M, Hagihara Y. The preparation of fine ammonium perchlorate by the spray-drying method-effect of organic solvents on the particle shape and size[J]. *Journal of the Society of Powder Technology*, 1997, 3(6): 437-442.
- [10] Kohga M. Safe preparations of fine ammonium perchlorate particles[J]. *含能材料*, 2006, 14(6): 471-474.
- [11] Hagihara Y. Preparation of ultra fine ammonium perchlorate by freeze-dry method using liquid nitrogen[J]. *Science and Technology of Energetic Materials*, 1989, 50(5): 431-435.
- [12] Kumari A, Mehilal, Jain S. Nano-ammonium perchlorate: preparation, characterization, and evaluation in composite propellant formulation [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2013, 31(3): 192-202.
- [13] Austin L G. Understanding ball mill sizing[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, 1973, 12(2): 121-129.
- [14] 刘子如, 阴翠梅, 孔扬辉, 等. 高氯酸铵的热分解[J]. *含能材料*, 2000, 8(2): 75-79.  
Liu Zirui, Yin Cuimei, Kong Yanghui, et al. The thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Energetic Materials*, 2000, 8(2): 75-79.
- [15] Vyazovkin S, Wight C A. Kinetics in solids [J]. *Annual Review of Physical Chemistry*, 1997, 48: 125-149.
- [16] Fan Runhua, Lü Hongliang, Sun Kangning, et al. Kinetics of thermite reaction in Al-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system [J]. *Thermochimica Acta*, 2006, 440: 129-131.

## Preparation and Characterization of Submicron Ammonium Perchlorate (AP)

SONG Jian, LIU Jie, YANG Qing, JIANG Wei

National Special Superfine Powder Engineering Research Center,

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

[ABSTRACT] Using LG-1 vertical stirring grinding machine, submicron ammonium perchlorate (AP) was prepared by controlling the grinding time, rotating speed and the concentration of the materials. Secondary butyl alcohol was used as disperse medium, and the final products are obtained by the vacuum freeze-drying method. Particle size distribution, grain sizes and crystal structures of these obtained AP particles were characterized by laser particle size analyzer, field emission-scanning electron microscopy (FESEM) and X-Ray diffraction (XRD). The friction sensitivity, impact sensitivity and thermogravimetric analysis of submicron AP were tested. The results show that the prepared AP particles have an average particle size of 460 nm. Compared with the coarse AP, the friction and impact sensitivities increased by 20.0% and 18.7% respectively, the high-temperature decomposition (HTD) peak temperature of submicron AP decreased by 60.1°C (heat rate 10°C/min), and the activation energy reduced by 27.3 kJ/mol. Furthermore, the catalytic effect of submicron AP is better than ordinary industrial micron AP.

[KEY WORDS] mechanical milling; submicron AP; sensitivity; thermal decomposition characteristics