

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2023.01.001

高氯酸铵降感技术研究进展*

张正中 谢五喜 刘运飞 刘晓军 孙兵兵 申宇鹏 李雅津
西安近代化学研究所(陕西西安,710065)

[摘要] 在高燃速推进剂研制过程中,添加超细高氯酸铵(AP)可大幅提高燃速,但也带来机械感度升高的问题。分别从球形化 AP 及表面改性、包覆 AP、AP 复合物等几个方面综述了 AP 降感技术的研究进展。同时,对降感 AP 在推进剂中的应用情况进行了总结和分析。并指出,未来 AP 降感的重点研究方向为改善球形化超细 AP 的表面结构、对超细 AP 进行混合包覆及探索新型功能材料。以期的高燃速推进剂的安全研制提供参考。

[关键词] AP;机械感度;降感;球形化;包覆;推进剂

[分类号] TQ560.7

Research Progress of the Desensitization Technology of Ammonium Perchlorate

ZHANG Zhengzhong, XIE Wuxi, LIU Yunfei, LIU Xiaojun, SUN Bingbing, SHEN Yupeng, LI Yajin
Xi'an Modern Chemistry Research Institute (Shaanxi Xi'an, 710065)

[ABSTRACT] During the development of high burning rate propellants, the burning rate can be greatly increased by adding superfine ammonium perchlorate (AP), but the mechanical sensitivity is also increased. The research progress of AP desensitization technology was reviewed from the aspects of spherical AP, surface modification of AP, coating AP and AP composite. At the same time, the application of desensitized AP in propellant was summarized and analyzed. It was pointed out that the key research directions of AP desensitization in the future are to improve the surface structure of spherical ultrafine AP, to mix and coat ultrafine AP and to explore new functional materials. It is expected to provide a reference for the safe development of high burning rate propellants.

[KEYWORDS] AP; mechanical sensitivity; desensitization; spherical; coating; propellant

引言

高氯酸铵(AP)是固体推进剂中最常用的氧化剂,具有相容性好、氧含量和生成焓高、热安定性良好及性能稳定、价格低等优点^[1-4]。

研究表明,AP 的性能对推进剂的性能具有重要影响。减小 AP 粒度可以有效提高推进剂的燃速,特别是在配方中引入超细 AP 可以大幅提高推进剂的燃速,使固体火箭发动机在短时间内产生较大的推力,从而提高战术导弹及火箭弹等武器的射程^[5-9]。

但采用常规方法制备的超细 AP 粒子表面棱角较多,形状不规则程度高,在外界刺激作用下易形成热点,机械感度较高。超细 AP 的引入会导致推进

剂机械感度急剧升高^[10-13],从而使高燃速推进剂在制备和使用过程中的危险性大幅增加。

近年来,随着战术武器高射程化的快速发展,超细 AP 在高燃速推进剂(如丁羟高燃速推进剂、高燃速复合改性双基推进剂等)中的应用越来越广。该类推进剂研制过程中存在的风险也随之增加。国内在含超细 AP 的高燃速推进剂研制过程中发生了多起安全事故。因此,开展超细 AP 及含超细 AP 的高燃速推进剂的降感技术研究意义十分重大。

国内外学者在 AP 降感方面做了大量研究工作。本文中,分别从球形化 AP 及表面改性、包覆 AP、AP 复合物等几个方面综述了 AP 降感技术的研究进展。同时,对降感 AP 在推进剂中的应用情况进行了总结和分析。并结合未来高燃速推进剂的安全研制对 AP 降感研究的重点方向进行了展望。

* 收稿日期:2022-07-19

第一作者:张正中(1987-),男,硕士,副研究员,主要从事固体推进剂配方的研究。E-mail:zhangzhengzhong920@163.com

1 AP 降感研究进展

1.1 球形化 AP 及表面改性

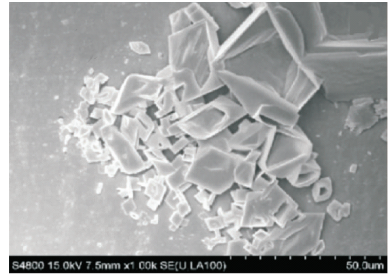
1.1.1 球形化 AP

球形化技术是降低含能材料固体颗粒机械感度的有效途径之一。它可以使含能材料粒子表面形态得到改善,减少晶体缺陷,从而有效降低含能材料的机械感度;同时,可改善含能材料的热分解性能、热稳定性、吸湿性及分散均匀性等^[14-20]。制备球形化超细粒子常用的方法有重结晶法和机械粉碎法。重结晶法具有产物纯度高、粒度分布窄等特点^[21],但制备过程工艺复杂、产量低,同时会对环境造成一定污染^[22-23]。目前,采用重结晶法制备球形化超细 AP 方面的报道相对较少,且未见相关的降感方面的研究。采用机械粉碎法制备球形化超细粒子具有工艺简单、污染小等特点,适合大规模批量生产。采用机械粉碎法制备的球形化超细 AP 表面光滑,球形度好,机械感度降低明显^[22-23]。

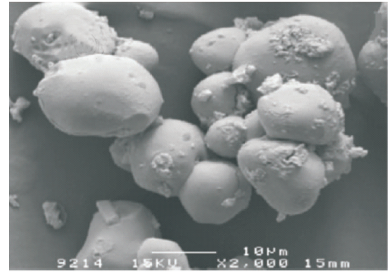
宋娟等^[20]将气流粉碎法和球磨法相结合制备了平均粒径 $5\ \mu\text{m}$ 的球形化超细 AP。与同粒度的普通超细 AP 相比,球形化超细 AP 粒子表面光滑、缺陷少,且粒度均匀,扫描电子显微镜 (SEM) 测得普通超细 AP 和球形化超细 AP 的表面形貌如图 1^[20]所示。球形化超细 AP 的撞击感度和摩擦感度分别从 70% 和 88% 降至 38% 和 43%,低温和高温热分解温度均降低了 $13.4\ \text{℃}$,堆积密度得到提高,吸湿性和结块性得到明显改善。球形化 AP 晶形规则,内部缺陷少,颗粒排列规则、紧密,且表面光滑,没有棱角,根据热点理论,当 AP 颗粒受到外界刺激作用时,形成热点的几率降低,从而机械感度降低。

1.1.2 AP 表面改性

研究表明,采用低温等离子体技术对粉体材料进行表面改性处理,可在颗粒表面引入活性基团,形成保护膜,从而达到改善粉体分散性的目的^[24-25]。含能材料颗粒的分散均匀性得到改善后,当受到机械刺激作用时,产生的热量更容易传递,不易形成热点,从而会降低机械感度。万雪杰等^[3]采用低温等离子体技术对平均粒径 $8.9\ \mu\text{m}$ 的超细 AP 进行表面改性后,AP 颗粒的分散均匀性和吸湿性得到明显改善。原因是处理过程中颗粒表面带有电荷,产生排斥作用,同时表面形成一层含氮基团。另外,改性后 AP 颗粒的撞击感度 H_{50} 由 $63.1\ \text{cm}$ 提高至 $67.6\ \text{cm}$,摩擦感度 P 由 60% 降低至 54%。



(a) 普通超细 AP



(b) 球形化超细 AP

图 1 普通 AP 和球形化超细 AP 的 SEM 图

Fig. 1 SEM images of ordinary AP and spherical ultrafine AP

1.2 包覆 AP

对含能材料颗粒进行表面包覆,可以有效改善颗粒的表面形貌。同时,在受到外界机械刺激时,包覆材料起到吸热、缓冲或者润滑等作用,从而有效降低颗粒的机械感度。通常采用钝感炸药、惰性有机物或氟化物、功能碳材料等作为包覆剂^[26-30]。

1.2.1 钝感炸药包覆

采用钝感炸药包覆含能材料,制备壳-核型复合粒子,可以有效降低含能材料颗粒的机械感度,同时对能量水平影响较小。1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯 (TATB) 被称为木头炸药,是一种机械感度极低的钝感炸药,被广泛应用于含能材料的包覆降感^[31-33]。张哲等^[34]采用机械复合法,在乙酸乙酯介质中加入少量的聚丙烯酸酯橡胶作为黏结剂,使 TATB 颗粒黏附在 AP 颗粒表面。通过研磨进行复合,干燥后,将纳米 TATB 包覆于 AP 颗粒表面,制备了 TATB/AP 复合粒子,并通过 SEM 对包覆效果进行表征。结果表明,TATB 含量越高,AP 颗粒表面包覆度越高,感度越低。当 TATB 质量分数为 15% 时,AP 颗粒几乎被 TATB 完全包覆;AP 包覆粒子的撞击感度 H_{50} 由 $31.1\ \text{cm}$ 提升至 $43.4\ \text{cm}$,摩擦感度 P 由 28% 降至 0;同时,吸湿性得到明显改善。

1.2.2 惰性材料包覆

将惰性有机物或氟化物等包覆于 AP 颗粒表面,可以有效改善 AP 的表面结构及分散均匀性。

石蜡等惰性材料具有良好的缓冲和润滑作用,在 AP 颗粒受到机械刺激时起到吸热、缓冲和降低摩擦的作用,从而降低热点形成的几率,实现超细 AP 的有效降感^[35-40]。

研究表明,采用石蜡对 AP 进行包覆降感,当包覆剂质量分数达到 2% 以上时,AP 的撞击感和摩擦感度均可降至 0^[35-36]。原因是石蜡具有良好的润滑性和吸热熔化的特点,当 AP 颗粒受到机械刺激时,石蜡能够有效吸收所产生的热能并发生熔化,从而抑制 AP 的低温分解反应^[37];且石蜡能够起到良好的缓冲和润滑作用,从而实现有效降感。施金秋等^[38]采用十八烷胺对平均粒径 5.8 μm 的超细 AP 粒子进行包覆改性,所制备的 AP 包覆粒子分散性良好,机械感度明显降低;当包覆剂质量分数为 3% 时,撞击感度 H_{50} 由 15.2 cm 提高至 23.2 cm,摩擦感度 P 由 82% 降至 64%。但包覆剂使超细 AP 包覆粒子高温分解峰延后 40 °C 以上。AP 被包覆前、后的 DSC 曲线如图 2^[38] 所示。

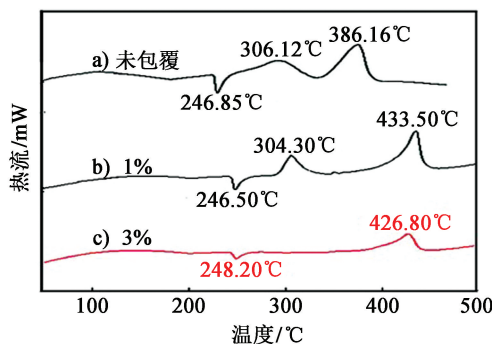


图 2 超细 AP 包覆前、后的 DSC 曲线

Fig. 2 DSC curves of ultrafine AP before and after coating

Nandagopal 等^[39]以氟碳化合物六氟丙烯和偏二氟乙烯 (HFP-VF) 为包覆剂,采用溶剂-反溶剂法制备包覆 AP,有效降低了 AP 粒子的机械感度。

周天泓等^[40]采用静电喷雾法将氟橡胶 F2604 包覆于超细 AP 表面,制备了 F2604 包覆的超细 AP 颗粒。所制备的 AP 颗粒表面光滑,分散性良好,机械感度明显降低。F2604 质量分数为 5% 时,AP 颗粒的摩擦感度和撞击感度分别从 84% 和 68% 降至 60% 和 44%;但 F2604 同时造成 AP 颗粒热分解温度大幅升高。

1.2.3 功能碳材料包覆

采用功能碳材料(如石墨烯及其衍生物等)对 AP 进行表面包覆,可以有效改善 AP 的分散均匀性,减少颗粒团聚,降低颗粒间的摩擦作用,从而降低 AP 机械感度^[41]。同时,石墨烯是一种通过 sp^2 杂化形成的具有单层碳原子厚度和二维蜂窝状结构

的碳材料^[42],具有优异的导热性和导电性,可以加速 AP 热分解过程的热传导及 ClO_4^- 和 NH_4^+ 之间的电子转移^[43-47],在 AP 热分解过程中起到有效的催化作用,从而改善 AP 热分解性能^[48-49]。

采用两种以上降感剂进行混合包覆后,AP 的降感效果更明显。Yang 等^[41]以功能碳材料、固体石蜡和纳米 TATB 为降感剂,采用溶剂悬浮法对平均粒径 1 μm 的超细 AP 进行包覆改性。包覆后的超细 AP 粒子机械感度明显降低,同时,吸湿性和热分解性能得到改善。采用氧化石墨烯(GO)和纳米 TATB(添加质量分数各 1%)对超细 AP 进行混合包覆后,撞击感度 E_{50} 从 7.9 J 增加至 51.4 J,摩擦感度 P 从 94% 降为 0;其原因为包覆剂具有良好的缓冲和润滑作用。采用 GO、纳米 TATB 和聚氨基甲酸乙酯弹性纤维(Estane)(添加质量分数分别为 0.8%、1.0% 和 0.2%)对超细 AP 进行混合包覆后,撞击感度 E_{50} 从 51.4 J 进一步增加至 57.7 J,摩擦感度 P 保持为 0;其原因为少量的 Estane 起到填充包覆层与 AP 颗粒间界面间隙的作用,从而在发生机械刺激时有效降低热点形成的几率。超细 AP 包覆粒子的 400 h 吸湿率从 12.0% 降至 7.7%,原因为包覆后的 AP 粒子表面形成一层保护膜;热分解峰温降低了 10.6 °C,原因为 GO 具有优异的催化 AP 热分解的作用,同时具有大比表面积^[50],大幅度提高了催化效率。

几种典型包覆剂对 AP 性能的影响见表 1。对比可以看出:采用钝感炸药 TATB 作为包覆剂时,降感幅度较小;采用石蜡等惰性有机物作为包覆剂时,可使 AP 机械感度降为 0,但可能对 AP 的热分解性能产生负面影响;采用氟橡胶作为包覆剂时,降感幅度较小,且当包覆剂质量分数达到 5.0% 时,AP 热分解峰温升高;而采用 GO 对 AP 进行包覆,可以在实现有效降感的同时改善 AP 的热分解性能;采用两种以上降感剂对 AP 进行混合包覆后,降感效果更好,同时,对 AP 热分解性能起到一定改善作用。

1.3 AP 复合物

制备 AP 复合物是实现 AP 降感的有效途径之一。一般选取颗粒尺寸较小、分散性良好的金属化合物、惰性材料或功能碳材料等与 AP 进行复合。金属化合物颗粒和惰性材料分散于 AP 颗粒之间,可以填充 AP 表面及颗粒间的空穴、孔隙等缺陷,增加 AP 颗粒间的热传导,从而降低热点形成的几率,并在 AP 受到机械刺激时起到能量缓冲及减小摩擦的作用,从而实现降感。功能碳材料(如石墨、炭黑等)由于具有良好的润滑性和导热性,可以在 AP 受

表 1 几种典型包覆剂对 AP 性能的影响

Tab. 1 Effects of some typical coating agents on the properties of AP

包覆剂	质量分数/ %	撞击感度变化	摩擦感度变化/ %	高温分解 峰温变化/°C	吸湿性变化/ %
TATB ^[34]	15.0	31.1→43.4(H_{50} /cm)	28→0		0.3→0.06
石蜡 ^[36]	2.0	100→0(P /%)	100.0→0		
氟橡胶 ^[40]	1.0	68→56(P /%)	84→72	396.4→370.9	
	5.0	68→44(P /%)	84→60	396.4→445.7	
GO ^[41]	2.0	7.9→51.2(E_{50} /J)	94→82	441.8→429.5	
GO/TATB ^[41]	1.0/1.0	7.9→51.4(E_{50} /J)	94→0	441.8→434.7	12.0→9.0
GO/TATB/Estane ^[41]	1.0/0.2/0.8	7.9→57.7(E_{50} /J)	94→0	441.8→431.2	12.0→7.7

到机械刺激时降低热点形成的几率并及时消除热点,从而达到降感的目的;同时,由于具有良好的催化性能,可以有效改善 AP 热分解性能。

1.3.1 AP/金属化合物复合物

孙森森等^[51]采用重结晶法制备了纳米 CuO/AP 球形复合粒子,平均粒径 20 μm ,分散性良好,撞击感度 H_{50} 由 30.1 cm 提高至 51.3 cm,高温热分解峰温由 420.8 $^{\circ}\text{C}$ 降低至 320.4 $^{\circ}\text{C}$ 。Zhai 等^[52]采用原位液相沉积法制备了 AP/ $\text{Co}_3(\text{CH}_3\text{COO})_5(\text{OH})$ 复合粒子。AP/ $\text{Co}_3(\text{CH}_3\text{COO})_5(\text{OH})$ 复合粒子的撞击感度 H_{50} 由 27.9 cm 提高至 38.1 cm,摩擦感度 P 由 96% 降低至 0。原因是 $\text{Co}_3(\text{CH}_3\text{COO})_5(\text{OH})$ 在 AP 颗粒表面形成了保护层,在 AP 颗粒受到机械刺激时可以起到有效的缓冲和吸热作用,降低了热点形成的几率。AP/ $\text{Co}_3(\text{CH}_3\text{COO})_5(\text{OH})$ 复合粒子的高温热分解峰温由 426.8 $^{\circ}\text{C}$ 降低至 332.8 $^{\circ}\text{C}$;原因是复合粒子受热分解成的 CoO 具有良好的催化 AP 分解的作用。

1.3.2 AP/惰性材料复合物

胡俊等^[53]采用溶剂-非溶剂法制备了间苯二酚(R-80)/AP 复合物,颗粒表面光滑,分散性良好,撞击感度 H_{50} 由 24.9 cm 增加至 49.6 cm,摩擦感度 P 由 100% 降低至 68%。原因为 R-80 颗粒较小、表面光滑,分散于 AP 颗粒间隙,可以减少空穴数量,降低摩擦;当受到机械作用刺激时,R-80 可以熔化吸热,不易形成热点;且 R-80/AP 复合物的机械感度明显低于其机械混合物,热分解性能与纯 AP 相当。Chen 等^[54]以 SiO_2 为凝胶骨架,采用溶胶-凝胶法制备了 AP/RDX/ SiO_2 复合含能材料,撞击感度明显降低。AP、RDX 及 AP/RDX 混合物的 H_{50} 分别为 38.2、23.3 cm 和 36.5 cm,而含 5% (质量分数) SiO_2 的 AP/RDX/ SiO_2 复合物的 H_{50} 提高至约 90 cm。原因为惰性的 SiO_2 凝胶骨架在受到机械冲击时起到

缓冲作用。

1.3.3 AP/功能碳材料复合物

吴飞等^[4]以纳米石墨粉(n-G)、普通石墨粉(c-G)和炭黑(CB)为钝感剂,采用气流冲击粉碎法对平均粒径 2~3 μm 的超细 AP 进行表面改性,制备 AP 复合粒子。分别以 n-G、c-G 和 CB 为钝感剂(质量分数 0.5%)制备的 AP 复合粒子的撞击感度 H_{50} 由 26.9 cm 分别提高至 31.8、32.6 cm 和 29.3 cm;摩擦感度 P 由 96% 分别降低至 84%、84% 和 88%。原因是碳材料具有良好的润滑性和导热性。含 n-G、c-G 和 CB 的 AP 复合粒子高温热分解峰温分别降低了 75.4、64.2 $^{\circ}\text{C}$ 和 44.4 $^{\circ}\text{C}$ 。原因是 3 种材料均可以提供具有催化功能的活性位点,且可以加速反应过程的电子转移。

几种典型 AP 复合物的机械感度和热分解性能变化见表 2。对比可以看出:R-80/AP 复合物虽然降感效果明显,但热分解性能改善较小,且添加量较大,对能量影响较大;AP/ $\text{Co}_3(\text{CH}_3\text{COO})_5(\text{OH})$ 复合物中,当添加剂质量分数为 1.0% 时,热分解性能改善较小,添加剂质量分数为 5.0% 时,机械感度和热分解性能均改善明显,但对能量影响较大;而在 AP/n-G 复合物中,n-G 的质量分数仅为 0.5%,就可以明显改善 AP 的机械感度和热分解性能,整体性能表现优异。

2 降感 AP 在固体推进剂中的应用

2.1 球形化 AP 应用

张正中等^[55]曾进行了类球形超细 AP 在复合改性双基推进剂(CMDB)中的应用研究,采用平均粒度 1~3 μm 的类球形 AP 代替 AP-CMDB 配方中粒度相近的普通 AP。添加类球形超细 AP 后,推进剂的机械感度大幅降低,撞击感度 H_{50} 从 20.9 cm 提高

表2 几种典型 AP 复合物的性能

Tab.2 Properties of some typical AP composites

复合物	添加剂质量分数/ %	撞击感度变化/ cm	摩擦感度变化/ %	高温分解峰温变化/ ℃
AP/Co ₃ (CH ₃ COO) ₅ (OH) ^[52]	1.0			426.8→418.2
	5.0	27.9→38.1	96→0	426.8→332.8
R-80/AP ^[53]	4.9	24.9→49.6	100→68	418.0→403.0
AP/n-G ^[4]	0.5	26.9→31.8	96→84	426.2→350.8

至 36.6 cm,摩擦感度 P 从 76% 降低至 44%;同时,10 MPa 燃速从 60.12 mm/s 提高至 63.03 mm/s,压强指数保持不变;但造成推进剂抗冲强度降低,-40℃抗冲强度从 5.22 kJ/m² 降低至 4.12 kJ/m²,其原因为类球形 AP 球形度高,表面光滑,与双基组分间界面张力增大,从而界面结合变差。

2.2 包覆 AP 的应用

Nandagopal 等^[39]将 HFP-VF 包覆 AP 应用于 HTPB/AP/Al 推进剂中,配方特征及推进剂性能见表 3。HFP-VF 包覆 AP 中,包覆剂质量分数为 5.0%,包覆 AP 与配方中的 AP(细)粒径基本相当。可以看出,随着配方中 HFP-VF 包覆 AP 含量增加,推进剂撞击感度明显降低。原因是包覆材料 HFP-VF 是弹性体材料,在受到机械作用刺激时能起到缓冲作用。推进剂的拉伸强度、延伸率和燃速提高,但压强指数也升高。与原始配方相比,含质量分数 15.0% 包覆 AP 的推进剂撞击感度、力学性能和燃速均得到改善,但压强指数略有升高。

Yang 等^[41]分别将超细 AP 和 GO/纳米 TATB (nTATB)/Estane(质量分数分别为 1.0%、0.8%、0.2%)包覆超细 AP 添加于 HTPB/AP/Al 推进剂中,代替 10.0%(质量分数)的普通 AP,推进剂的机械感和燃烧性能如表 4^[41]所示。可以看出:添加 GO/nTATB/Estane 包覆超细 AP 后,推进剂在机械感度明显降低的同时,燃速大幅提高;添加包覆超细 AP 的推进剂比添加超细 AP 的推进剂燃速更高,同时比含普通 AP 的推进剂机械感度更低,但压强指数也明显提高。

胡大双等^[56]研究了包覆改性 AP 对 HTPB/AP/Al 推进剂慢速烤燃特性的影响。结果表明:含包覆 AP 的推进剂和基础配方推进剂试样慢烤响应平均温度基本无变化;但基础配方推进剂 3 发试样壳体均破裂产生碎片,判断响应程度为爆炸;而含包覆 AP 的推进剂试样壳体仅为发生形变,无碎片产生,判断响应程度为燃烧,响应程度更加温和。原因是慢烤过程中,包覆剂熔化后可以填充 AP 低温分解过程产生的微孔,使推进剂慢烤点火时的燃面减少,

放热量下降,从而响应变得温和。

3 总结与展望

综上所述,采用球形化处理、表面改性、包覆改性及制备 AP 复合物等途径均可实现 AP 的有效降感。制备球形化 AP 可以降低 AP 机械感度的同时改善热分解性能和吸湿性,提高装填密度。对超细 AP 进行表面改性,可以降低机械感度,并改善分散均匀性和吸湿性,但降感幅度较小。采用包覆降感的途径可降低 AP 的感度,并改善其吸湿性;包覆剂为钝感炸药时,降感幅度较小;包覆剂为惰性有机物或氟化物时,降感效果最好,但造成 AP 热分解性能变差;包覆剂为功能碳材料如石墨烯等时,机械感和热分解性能同时得到改善;采用两种降感剂进行混合包覆时,降感效果明显,且热分解性能得到一定改善。采用制备 AP 复合物的途径降感时,对 AP 感度和热分解性能的影响与包覆降感类似,与降感剂的种类关系密切。总体来看,采用功能碳材料作为降感剂效果较好:一方面可以同时实现机械感度大幅降低和热分解性能明显改善;另一方面,由于降感剂添加量较小,对能量水平影响较小。

目前,球形化 AP 和包覆改性 AP 已经在推进剂配方研究中获得应用,表面改性 AP 和 AP 复合物在推进剂降感方面的研究未见相关报道。球形化 AP 可以同时改善推进剂的机械感和燃烧性能,但造成推进剂力学性能下降。包覆改性 AP 可以在实现推进剂降感的同时改善其力学性能,对推进剂燃烧性能的影响与包覆剂种类有关,一般采用钝感包覆剂时降感效果更好,但同时造成推进剂燃速降低;采用具有催化性质的功能材料作为包覆剂时,可同时提高推进剂的燃速,但造成压力指数升高。

因此,为了实现高燃速推进剂的安全研制,同时保证综合性能不断提升,在未来的 AP 降感研究中还应重点开展以下工作:

1) 对球形化 AP 进行表面改性,改善 AP 与基体间的界面结合,从而在不影响推进剂力学性能的同

表 3 含 HFP-VF 包覆 AP 的 HTPB/AP/Al 推进剂性能

Tab. 3 Properties of HTPB/AP/Al propellants containing HFP-VF coated AP

AP (粗)/AP (细)/AP (包)	撞击感度/ Nm	拉伸强度/ MPa	延伸率/ %	3.2 MPa 燃速/ (mm · s ⁻¹)	压强指数
54.4/13.6/0	5.9	0.55	30.18	4.65	0.37
63.0/0/5.0	6.3	0.54	23.56	4.50	0.41
58.0/0/10.0	6.9	0.56	26.31	4.61	0.42
53.0/0/15.0	7.8	0.60	34.00	4.75	0.45
48.0/0/20.0	9.8	0.73	39.80	4.89	0.48

表 4 含 GO/nTATB/Estane 包覆超细 AP 的 HTPB/AP/Al 推进剂性能

Tab. 4 Properties of HTPB/AP/Al propellants containing GO/nTATB/Estane coated ultrafine AP

AP	撞击感度/J	摩擦感度/%	6.18 MPa 燃速/(mm · s ⁻¹)	压强指数
普通(100 μm)	24.0	36	30.1	0.45
超细(1 μm)	11.5	76	41.6	0.49
包覆超细(1 μm)	29.6	28	45.7	0.53

时,改善机械感和燃烧性能。

2) 采用钝感包覆剂和功能材料对 AP 进行混合包覆,减少包覆剂用量,在对能量水平影响较小的前提下,同时实现推进剂的降感、力学性能的改善和燃速的提高。

3) 继续探索新型的功能材料对 AP 进行包覆,在实现 AP 和推进剂降感的同时,全面改善推进剂的综合性能。

参 考 文 献

- [1] MALLICK L, KUMAR S, CHOWDHURY A. Thermal decomposition of ammonium perchlorate—— a TGA-FT-IR-MS study: Part I [J]. *Thermochimica Acta*, 2015, 610: 57-68.
- [2] 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 G Y, YU W F, NIE F D, et al. The effect of microstructure of ultrafine ammonium perchlorate (AP) on its mechanical sensitivity [J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2007(5): 16-19.
- [3] 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 [J]. *含能材料*, 2016, 24(1): 79-84.
- WAN X J, GUO X D, OUYANG G. Application of low-temperature plasma technique in surface modification of superfine AP powder [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2016, 24(1): 79-84.
- [4] 吴飞, 郭效德, 焦宗平, 等. 超细高氯酸铵复合粒子的制备及性能研究 [J]. *含能材料*, 2016, 24(3): 261-268.
- WU F, GUO X D, JIAO Z P, et al. Preparation and properties of ultra-fine ammonium perchlorate composite particles [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2016, 24(3): 261-268.
- [5] 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.
- [6] KOHGA M. Burning characteristics of AP/HTPB composite propellants prepared with fine porous or fine hollow ammonium perchlorate [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2006, 31(1): 50-55.
- [7] KOHGA M. Burning characteristics and thermochemical behavior of AP/HTPB composite propellant using coarse and fine AP particles [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2011, 36(1): 57-64.
- [8] 张正中, 邓重清, 李吉祯, 等. 碳纳米管对 AP/CMDB 推进剂燃烧性能和力学性能的影响 [J]. *含能材料*, 2018, 26(9): 744-748.
- ZHANG Z Z, DENG C Q, LI J Z, et al. Effects of carbon nanotubes (CNTs) on the combustion and mechanical properties of AP/CMDB propellant [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2018, 26(9): 744-748.
- [9] 饶谱文, 卫延安, 武洪增, 等. 膨化高氯酸铵的制备及其性能研究 [J]. *爆破器材*, 2021, 50(1): 10-14.
- RAO P W, WEI Y A, WU W Z, et al. Preparation and performance of expanded ammonium perchlorate [J]. *Explosive Materials*, 2021, 50(1): 10-14.
- [10] 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 F S. Application and manufacture technology of spe-

- cial superfine power [M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2002: 63-64.
- [11] 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 C L, ZHAO S X. Mechanical sensitivity of AP with different particle size [J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2006, 29(6): 27-29.
- [12] 腾学锋, 邓重清, 胡铨, 等. 高氯酸铵(AP)基复合改性双基(AP/CMDB)推进剂燃速控制与降感研究[J]. 科学技术与工程, 2017, 17(6): 178-182.
TENG X F, DENG C Q, HU Q, et al. Research of burning rate controlling and sensitivity reducing of AP/CMDB propellant [J]. Science Technology and Engineering, 2017, 17(6): 178-182.
- [13] 庞爱民, 刘学. 降低丁羟高燃速推进剂机械感度研究[J]. 含能材料, 2019, 27(11): 961-966.
PANG A M, LIU X. Study on decreasing the mechanical sensitivity of HTPB propellant with high burning rate [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2019, 27(11): 961-966.
- [14] 赵雪, 芮久后, 冯顺山. 重结晶法制备球形化 RDX [J]. 北京理工大学学报, 2011, 31(1): 5-7.
ZHAO X, RUI J H, FENG S S. Recrystallization method for preparation of spherical RDX [J]. Transactions of Beijing Institute of Technology, 2011, 31(1): 5-7.
- [15] LIU J, JIANG W, LI F S, et al. Effect of drying conditions on the particle size, dispersion state, and mechanical sensitivities of nano HMX [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2014, 39(1): 30-39.
- [16] SHI X F, WANG J Y, LI X D, et al. Preparation and properties of HMX/nitrocellulose nanocomposites [J]. Journal of Propulsion and Power, 2015, 31(2): 757-760.
- [17] BAYAT Y, ZEYNALI V. Preparation and characterization of nano-CL-20 explosive [J]. Journal of Energetic Materials, 2011, 29(4): 281-291.
- [18] GUO X D, OUYANG G, LIU J, et al. Massive preparation of reduced-sensitivity nano CL-20 and its characterization [J]. Journal of Energetic Materials, 2015, 33(1): 24-33.
- [19] 刘清浩, 安文清, 何佳远, 等. 高氯酸铵的球形化结晶工艺和性能表征[J]. 火炸药学报, 2021, 44(2): 139-146.
LIU Q H, AN W Q, HE J Y, et al. Crystallization and characterization of spherical ammonium perchlorate [J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2021, 44(2): 139-146.
- [20] 宋娟, 郭效德, 李凤生. 超细球形高氯酸铵的制备与性能表征[J]. 固体火箭技术, 2014, 37(4): 521-524.
- SONG J, GUO X D, LI F S. Preparation and property characterization of superfine spherical ammonium perchlorate [J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2014, 37(4): 521-524.
- [21] 王元元, 刘玉存, 王建华, 等. 重结晶制备降感 HMX 技术研究[J]. 火工品, 2009(1): 16-18.
WANG Y Y, LIU Y C, WANG J H, et al. Study on preparation technology of HMX with reduced sensitivity by recrystallization [J]. Initiators & Pyrotechnics, 2009(1): 16-18.
- [22] 万雪杰, 郭效德, 欧阳刚, 等. AP 超细球形粒子的制备与表征[J]. 火炸药学报, 2015, 38(1): 51-55.
WAN X J, GUO X D, OUYANG G, et al. Preparation and characterization of ultra-fine spherical AP particles [J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2015, 38(1): 51-55.
- [23] 李广超, 梁振宗, 梁力, 等. 基于气流粉碎法的超细类球形高氯酸铵批量制备及其表征[J]. 兵工学报, 2017, 38(11): 2098-2104.
LI G C, LIANG Z Z, LIANG L, et al. Mass preparation of ultrafine sphere-like AP particles by jet milling and their characterization [J]. Acta Armamentarii, 2017, 38(11): 2098-2104.
- [24] 孟月东, 钟少锋, 熊新阳. 低温等离子体技术应用研究进展[J]. 物理, 2006, 35(2): 140-146.
MENG Y D, ZHONG S F, XIONG X Y. Advances in applied low-temperature plasma technology [J]. Physics, 2006, 35(2): 140-146.
- [25] 王跃华, 陈敏, 李长敏, 等. 低温等离子体技术在无机粉体表面改性中的研究进展[J]. 材料导报, 2008, 22(4): 34-37.
WANG Y H, CHEN M, LI C M, et al. Research progress in low temperature plasma technology in surface modification of inorganic powder [J]. Materials Reports, 2008, 22(4): 34-37.
- [26] YANG Z J, LI J S, HUANG B, et al. Preparation and properties study of core-shell CL-20/TATB composites [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2014, 39(1): 51-58.
- [27] STEPANOV V, ANGLADE V, HUMMERS W A B, et al. Production and sensitivity evaluation of nanocrystalline RDX-based explosive compositions [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2011, 36(3): 240-246.
- [28] ESSEL J T, CORTOPASSI A C, KUO K K, et al. Formation and characterization of nano-sized RDX particles produced using the RESS-AS process [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2012, 37(6): 699-706.

- [29] LI Y B, PAN L P, YANG Z J, et al. The effect of wax coating, aluminum and ammonium perchlorate on impact sensitivity of HMX [J]. *Defence Technology*, 2017, 13 (6): 422-427.
- [30] 侯聪花, 张鑫, 马静静, 等. 氧化石墨烯对 RDX/PMMA 安全性能及力学性能影响[J]. *火炸药学报*, 2022, 45(1): 120-125.
- HOU C H, ZHANG X, MA J J, et al. Effect of graphene oxide on safety performance and mechanical properties of RDX/PMMA [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2022, 45(1): 120-125.
- [31] HUANG B, HAO X F, ZHANG H B, et al. Ultrasonic approach to the synthesis of HMX@TATB core-shell microparticles with improved mechanical sensitivity [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2014, 21(4): 1349-1357.
- [32] 杨明甫, 郭婉肖, 李亚宁, 等. CL-20/TATB 混合物的制备及性能表征[J]. *火炸药学报*, 2021, 44(2): 189-194.
- YANG M F, GUO W X, LI Y N, et al. Preparation and properties characterization of CL-20/TATB mixtures [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2021, 44(2): 189-194.
- [33] MEHILAL, JAWALKAR S, KURVA R, et al. Studies on high burning rate composite propellant formulations using TATB as pressure index suppressant [J]. *Central European Journal of Energetic Materials*, 2012, 9(3): 237-249.
- [34] 张哲, 雷红兵, 郝嘎子, 等. TATB 对 AP 的包覆降感[J]. *火炸药学报*, 2019, 42(3): 284-288.
- ZHANG Z, LEI H B, HAO G Z, et al. Desensitization of AP coated with TATB [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2019, 42(3): 284-288.
- [35] 南海, 郭昕, 孙培培, 等. 包覆材料对高氯酸铵 (AP) 药粉撞击感度影响[J]. *火工品*, 2013(6): 39-41.
- NAN H, GUO X, SUN P P, et al. The influence of coating material on the impact sensitivity of AP powder [J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2013(6): 39-41.
- [36] 李玉斌, 黄辉, 潘丽萍, 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 Y B, HUANG H, PAN L P, et al. Desensitizing technology of AP by coating and its application [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2014, 22(6): 792-797.
- [37] 田轩, 王晓峰, 郭昕, 等. 用 ESEM 技术研究 AP 的热分解反应[J]. *火炸药学报*, 2011, 34(5): 54-57.
- TIAN X, WANG X F, GUO X, et al. Thermal decomposition reaction of AP by ESEM [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2011, 34(5): 54-57.
- [38] 施金秋, 邓国栋, 朱陈森, 等. 降低超细高氯酸铵感度的方法研究[J]. *爆破器材*, 2014, 43(3): 9-13.
- SHI J Q, DENG G D, ZHU C S, et al. Study on the method of reducing the sensitivity of ammonium perchlorate superfine powder [J]. *Explosive Materials*, 2014, 43 (3): 9-13.
- [39] NANDAGOPAL S, MEHILAL M, TAPASWI M A, 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.
- [40] 周天泓, 刘飞翔, 花肖航, 等. F2604/AP 复合物制备及性能研究[J]. *爆破器材*, 2017, 46(6): 21-25.
- ZHOU T H, LIU F X, HUA X H, et al. Preparation and properties of the F2604/AP composite [J]. *Explosive Materials*, 2017, 46 (6): 21-25.
- [41] YANG Z J, GONG F Y, DING L, et al. Efficient sensitivity reducing and hygroscopicity preventing of ultra-fine ammonium perchlorate for high burning-rate propellants [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2017, 42 (7): 809-815.
- [42] GEIM A K, NOVOSELOV K S. The rise of graphene [J]. *Nature Materials*, 2007, 6: 183-191.
- [43] SANG B, LI Z W, LI X H, et al. Graphene-based flame retardants: a review [J]. *Journal of Materials Science*, 2016, 51: 8271-8295.
- [44] BALANDIN A A, GHOSH S, BAO W Z, et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene [J]. *Nano Letters*, 2008, 8(3): 902-907.
- [45] ZHANG Z Z, FU X L, YU H J, et al. Enhanced the thermal conductivity of hydroxyl-terminated polybutadiene (HTPB) composites by graphene-silver hybrid [J]. *Composites Communications*, 2021, 24: 100661.
- [46] BOLOTIN K I, SIKES K J, JIANG Z, et al. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene [J]. *Solid State Communications*, 2008, 146 (9/10): 351-355.
- [47] BOLDYREV V V. Thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Thermochimica Acta*, 2006, 443(1): 1-36.
- [48] 徐小威, 王天昱, 聂坤亮, 等. 铁酸铋/石墨烯纳米复合材料的制备及其对高氯酸铵热分解的催化作用[J]. *火炸药学报*, 2021, 44(2): 181-188.
- XU X W, WANG T Y, NIE K L, et al. Preparation of BiFeO₃/rGO nanocomposites and its catalytic performance for the thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2021, 44(2): 181-188.
- [49] MEMON N K, MCBAIN A W, SON S F. Graphene

189-194.

YANG M F, GUO W X, LI Y N, et al. Preparation and properties characterization of CL-20/TATB mixtures [J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2021, 44(2): 189-194.

[19] ZHANG J Y, GUO X Y, JIAO Q J, et al. Effects of desensitizers on phase transitions, thermal behavior, and sensitivity of ϵ -CL-20 [J]. Journal of Energetic Materials, 2018, 36(1): 111-120.

[20] GLASCOE E A, HSU P C, SPRINGER H K, et al. The response of the HMX-based material PBXN-9 to thermal insults: thermal decomposition kinetics and morphological changes [J]. Thermochimica Acta, 2011, 515(1/2): 58-66.

[21] 曾诚成, 巩飞艳, 刘世俊. Al@ GAP 复合粒子对 LLM-105 热分解性能的影响 [J]. 火炸药学报, 2017, 40(4): 27-32.

ZENG C C, GONG F Y, LIU S J. Effect of Al@ GAP composite particles on thermal decomposition performance of LLM-105 [J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2017, 40(4): 27-32.

[22] 徐洋, 黎勤, 王团盟. Estane/Al 复合钝感包覆 CL-20

的研究[J]. 火工品, 2021(6): 46-49.

XU Y, LI Q, WANG T M. Research on insensitivity of CL-20 coated with Estane/Al [J]. Initiators & Pyrotechnics, 2021(6): 46-49.

[23] 李玉斌, 黄亨建, 黄辉, 等. 高品质 HMX 的包覆降感技术[J]. 含能材料, 2012, 20(6): 680-684.

LI Y B, HUANG H J, HUANG H, et al. Desensitizing technology of high quality HMX by coating [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2012, 20(6): 680-684.

[24] 杨寅, 罗运军, 酒永斌, 等. 热塑性聚氨酯弹性体包覆 CL-20 及对 NEPE 推进剂性能影响[J]. 固体火箭技术, 2008, 31(4): 358-362, 373.

YANG Y, LUO Y J, JIU Y B, et al. Influence of CL-20 coated with thermoplastic polyurethane elastomers (TPU) on mechanical properties of NEPE propellant [J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2008, 31(4): 358-362, 373.

[25] LI H, GUO X Y, JIAO Q J, et al. Effects of polymers on phase transition of ϵ -CL-20 and CL-20-based PBXs [J]. Journal of Beijing Institute of Technology, 2018, 27(3): 451-458.

(上接第 8 页)

oxide/ammonium perchlorate composite material for use in solid propellants [J]. Journal of Propulsion and Power, 2016, 32(3): 682-686.

[50] STOLLER M D, PARK S, ZHU Y, et al. Graphene-based ultracapacitors [J]. Nano Letters, 2008, 8(10): 3498-3502.

[51] 孙森森, 曹新富, 于浩淼, 等. 球形纳米 CuO@ AP 核壳粒子的制备与性能表征[J]. 火炸药学报, 2021, 44(6): 844-850.

SUN S S, CAO X F, YU H M, et al. Preparation and properties of spherical nano CuO@ AP core-shell particles [J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2021, 44(6): 844-850.

[52] ZHAI H, XU P F, LI Y Q, et al. Improving safety and thermal decomposition performance by the *in situ* synthesis of core-shell structured ammonium perchlorate/cobalt acetate hydroxide composites [J]. Inorganic Chemistry Frontiers, 2021, 8(10): 2416-2425.

[53] 胡俊, 郭效德, 刘宏英, 等. 间苯二酚/AP 复合氧化剂的制备及性能研究[J]. 火炸药学报, 2013, 36(6): 28-30, 35.

HU J, GUO X D, LIU H Y, et al. Preparation and study on properties of resorcinol/AP composite oxidizer [J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2013, 36(6): 28-30, 35.

[54] CHEN R J, LUO Y J, SUN J, et al. Preparation and properties of an AP/RDX/SiO₂ nanocomposite energetic material by the sol-gel method [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2012, 37(4): 422-426.

[55] 张正中, 蔚红建, 郭效德, 等. 类球形超细 AP 在 AP-CMDB 推进剂中的应用[J]. 火炸药学报, 2020, 43(4): 424-427.

ZHANG Z Z, YU H J, GUO X D, et al. Application of spheroidal ultrafine AP in AP-CMDB propellant [J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2020, 43(4): 424-427.

[56] 胡大双, 赵孝彬, 李军. 包覆高氯酸铵对丁羟推进剂慢速烤燃特性的影响[J]. 固体火箭技术, 2019, 42(5): 604-608, 621.

HU D S, ZHAO X B, LI J. Effect of coated ammonium perchlorate on slow cook-off responses of HTPB propellant [J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2019, 42(5): 604-608, 621.