

文章编号:1006-9941(2022)06-0579-05

KClO₄/Ag 复合粒子的制备与性能

卢国强,陈淑秉,陈树芳,吴文启,王旭波,黄洪勇

(上海航天化工应用研究所,浙江 湖州 313000)

摘要: 为提高高氯酸钾(KClO₄)使用安全性能,通过葡萄糖和银氨溶液化学反应对 KClO₄ 颗粒表面进行改性处理,制备了高氯酸钾/银(KClO₄/Ag)复合粒子。用扫描电镜(SEM)、X射线衍射仪(XRD)、差示扫描量热分析(DSC)等表征手段分析了改性前后的颗粒形貌、物相组成、热分解温度、机械感度等性能。结果表明,KClO₄/Ag 复合粒子球形化效果明显,表面光滑,无明显棱角,在保留 KClO₄ 原有的安定性好、分解温度高等优点基础上,还具备了银金属特性;与原料 KClO₄ 相比,KClO₄/Ag 复合粒子机械感度明显降低,摩擦感度爆炸概率从 90% 降低至 50%,撞击感度爆炸概率从 70% 降低至 40%;同时,KClO₄/Ag 复合粒子的热分解性能与原料 KClO₄ 相比明显不同,放热峰提前了 12 °C,且分解效率更高。

关键词: 高氯酸钾/银(KClO₄/Ag);复合粒子;分解温度;机械感度;高燃速

中图分类号: TJ55; V512

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2021229

1 引言

高燃速、高能量、低危险性一直是固体推进剂技术领域追求的重要目标^[1-4]。氧化剂是推进剂主要组分,一般所占份额最高,对推进剂性能,尤其是安全性能起着至关重要的作用。高氯酸钾(KClO₄)性能稳定,具有密度高、有效氧含量高、分解温度高等特点,用其替代部分常用氧化剂高氯酸铵时,不但可以提高推进剂燃速、密度比冲,而且还能改变推进剂点火特性,降低推进剂危险性,是高燃速固体推进剂比较有发展前途的氧化剂之一^[5-10]。但是,由于市售 KClO₄ 大多采用高氯酸钠和氯化钾复分解反应结晶制得,晶体缺陷多,在外界机械作用下,容易产生应力集中,形成热点,导致材料安全性能下降,使用效果无法达到预期,从而限制了 KClO₄ 在高燃速固体推进剂中的应用^[11-14]。因此,有必要寻求提升 KClO₄ 使用安全性能的有效方法,以满足现代固体推进剂高燃速、低危险性要求。实践证明,采用钝感惰性材料对颗粒表面进行改性处理,是

提升含能材料安全性能的有效途径。金韶华等^[15]采用反溶剂包覆方法,用丁腈橡胶及氟橡胶等高分子材料包覆六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20),使 CL-20 撞击感度明显下降;魏华等^[16]以钝感剂石蜡及高分子聚合物 Estane5703 为包覆材料,采用水悬浮法制备了 4 种 CL-20 包覆颗粒,研究结果表明,当石蜡/Estane5703 含能为总体系质量的 2%/2% 时,CL-20 的撞击感度由 100% 降低至 40%,摩擦感度由 100% 降低至 48%;黄亨建等^[17]研究了石蜡、硬脂酸等钝感惰性材料与 RDX 的界面作用及其对撞击感度的影响,发现钝感惰性材料对 RDX 的铺展系数越大,其包覆效果及钝感效果越好;陈鲁英等^[18]用溶液水悬浮法对 CL-20 进行包覆处理,结果表明用高聚物粘结剂 Estane 和石墨组成的复合钝感剂包覆 CL-20 后,可明显降低 CL-20 的机械感度。以上研究说明,通过钝感惰性材料对含能材料进行表面改性,可以有效降低机械感度,但这些物质一般较难兼顾推进剂燃速特性,可能引起推进剂燃速下降。

银(Ag)是一种性能稳定、活泼性低的惰性金属材料,具有质软、富延展性和高导热导电特性,常作为燃速促进剂,以金属丝形式应用于固体推进剂。因此,用 Ag 对 KClO₄ 颗粒表面进行改性处理,赋予颗粒金属属性,有望改善 KClO₄ 安全性能的同时进一步提升推进剂燃速水平。为此,本研究以原料 KClO₄ 为基体,借助物

收稿日期:2021-08-28;修回日期:2021-10-07

网络出版日期:2022-04-18

作者简介:卢国强(1977-),男,高级工程师,主要从事固体推进剂配方设计与性能研究。e-mail:12440395@qq.com

引用本文:卢国强,陈淑秉,陈树芳,等. KClO₄/Ag 复合粒子的制备与性能[J]. 含能材料,2022,30(6):579-583.

LU Guo-qiang, CHEN Shu-bing, CHEN Shu-fang, et al. Preparation and Properties of KClO₄/Ag Composite Particles[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2022, 30(6):579-583.

理作用,通过葡萄糖和银氨溶液化学反应,实现 KClO_4 颗粒表面Ag质化处理,制备出高氯 KClO_4/Ag 复合粒子,并研究了其改性前后颗粒微观形貌、物相组成、热性能和机械感度等特性,探讨了复合粒子降感机理。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

实验仪器:分离式反应瓶(10 L,上海玻璃仪器厂),电动搅拌器(2NCL-GS190*90型,上海越众仪器设备有限公司),真空干燥箱(DZF-6050型,上海一恒科学仪器有限公司),TG/DTA热分析仪(TG/DTA 6200型,日本精工株式会社),扫描电子显微镜(JSM 6390型,日本电子株式会社),X射线衍射仪(X'Pert PRO型,荷兰帕纳科公司),摩擦感度仪(MGY-1型,中国兵器工业第213研究所),撞击感度仪(WL-1型,中国兵器工业第213研究所)。

实验原材料: KClO_4 ,分析纯,国药集团化学试剂有限公司; AgNO_3 ,化学纯,嘉兴市鑫泰新材料有限公司;葡萄糖,食用级,南京甘汁园糖业有限公司;十二烷基硫酸钠,分析纯,国药集团化学试剂有限公司; $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;无水乙醇,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;去离子水,自制。

2.2 KClO_4/Ag 复合粒子的制备

称取1000 g原料 KClO_4 ,加入到2000 mL去离子水中,室温条件下,快速搅拌3 h后,依次加入事先称好的1 g十二烷基硫酸钠和150 g葡萄糖,充分搅拌30 min后,得到 KClO_4 悬浊液(A);称取265 g AgNO_3 ,加入到300 mL去离子水中,室温条件下,充分搅拌至硝酸银完全溶解;接着,在搅拌条件下,逐滴缓慢加入 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$,直至最初产生的沉淀刚好溶解,得到透明溶液(B);将配制好的溶液(B)滴加到高速搅拌的 KClO_4 悬浊液(A)中,滴加完毕后,继续搅拌30 min;过滤,固体部分用无水乙醇清洗2遍,收集固体,放入80 °C真空烘箱烘4 h,即得到 KClO_4/Ag 复合粒子。

2.3 表征与性能测试

采用扫描电子显微镜表征颗粒形貌,测试电压10 kV;采用X射线衍射仪,在Cu靶,管电压40 kV,管电流40 mA,射线源波长0.154 nm,扫描步长0.0260°,收集 2θ 在10°~100°之间的衍射数据;采用TG/DTA热分析仪,进行热分解特性分析,温度区间100~900 °C,升温速率10 °C·min⁻¹,氮气流50 mL·min⁻¹;采用摩擦感度仪,按GJB770B-2005中方法602.1^[19],进行摩擦

感度测试,测试压力3.92 MPa,摆角90°;采用撞击感度仪,按GJB770B-2005中方法601.1^[19],进行撞击感度测试,落锤10 kg,落高100 cm。

3 结果与讨论

3.1 颗粒形貌分析

图1为原料 KClO_4 改性前后样品实物照片。

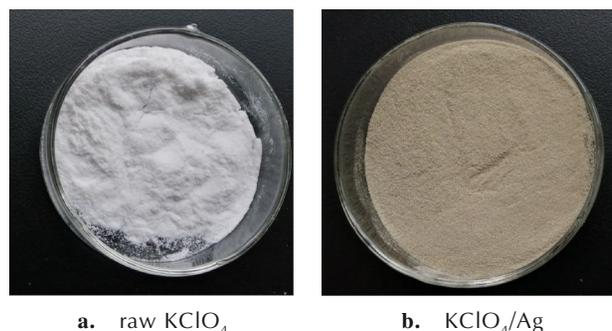


图1 原料 KClO_4 和 KClO_4/Ag 复合粒子的实物照片

Fig. 1 Physical photographs of raw KClO_4 and KClO_4/Ag composite particles

从图1中可以看出,改性前,原料 KClO_4 (图1a)为白色晶体状粉末,流散性较差;改性后, KClO_4/Ag 复合粒子(图1b)颜色明显加深,呈米黄色,无明显目视色差,且颗粒流散性有了一定提升。这种现象说明,经改性处理,颗粒表面状态发生了改变,能吸收更多的可见光,进而显示出互补光的颜色;同时,颗粒规整度及团聚问题也得到了明显改善,更有利于颗粒流散。

图2为原料 KClO_4 改性前后样品微观形貌。

从图2中可以看出,改性前, KClO_4 颗粒(图2a)微观形貌极其不规则,棱角多,呈多面体形状,表面凹凸不平,但内部晶体结构致密;改性后,颗粒圆整度得到了明显改善, KClO_4/Ag 复合粒子(图2b)已无明显尖锐棱角,颗粒表面也变得相对光滑,颗粒与颗粒之间无粘结现象,分散性较好,大部分颗粒呈土豆状和类球体状,同时颗粒表层(图2c)变为疏松晶粒状结构。这一现象产生的原因在于,水介质中, KClO_4 溶解度较小^[20],在快速搅拌作用下,会很快达到沉淀溶解平衡状态。其中,颗粒表面棱角、毛刺等突出部分,在颗粒碰撞以及流体剪切力共同作用下,会发生脆性断裂或磨损,优先溶解进入溶液,而在颗粒凹陷、坑洼等受力较小的部位,优先沉淀结晶。两者物理作用下,颗粒外形逐渐钝化,向球体形状趋近;最后,在葡萄糖与银氨溶液化学反应作用下,将生成的银沉淀在颗粒表面,形

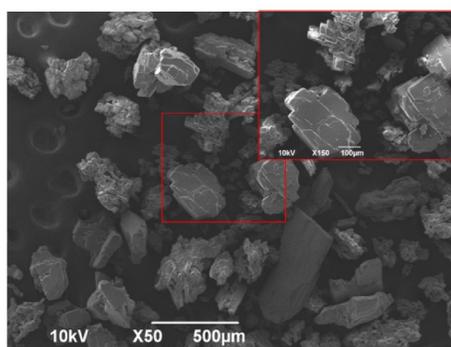
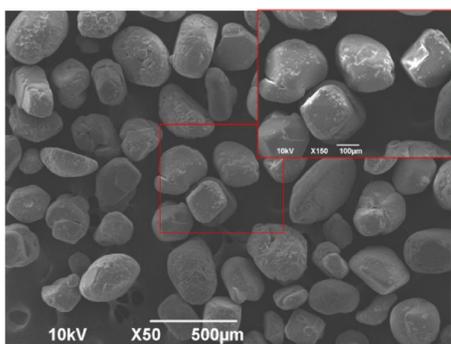
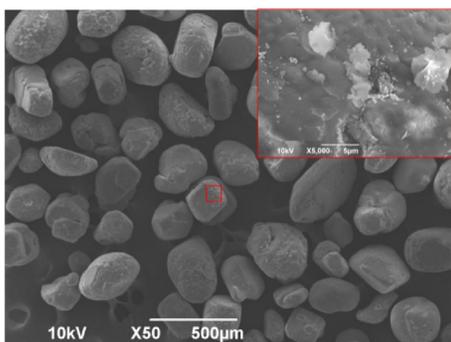
a. raw KClO₄b. KClO₄/Agc. KClO₄/Ag图2 原料KClO₄和KClO₄/Ag复合粒子的扫描电镜图

Fig.2 SEM images of raw KClO₄ and KClO₄/Ag composite particles

成了具有银属性的类球形KClO₄/Ag复合粒子。

3.2 物相分析

图3为原料KClO₄改性前后样品XRD衍射图谱。

由图3可知,改性前,在 2θ 为 19° 、 25° 、 28° 、 31° 、 35° 、 39° 、 43° 、 49° 、 51° 、 54° 、 67° 等附近出现了KClO₄的尖锐衍射特征峰;改性后,KClO₄/Ag复合粒子对应KClO₄特征峰位置也有相应的衍射峰,但各特征峰峰值均存在大幅降低,除 2θ 为 38° 、 44° 、 79° 等处出现了单质Ag特征峰,再没有出现其它物质的峰,说明KClO₄/Ag复合粒子仍保有KClO₄晶体结构形态,但颗

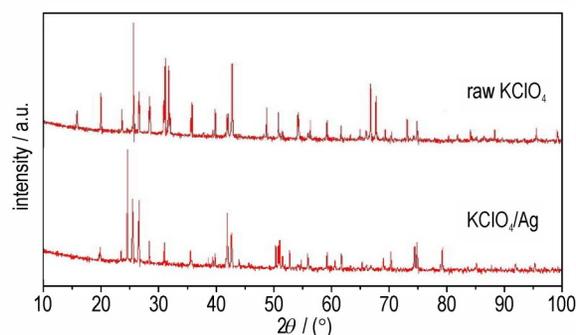
图3 原料KClO₄和KClO₄/Ag复合粒子的XRD衍射图谱

Fig.3 The X-ray diffraction spectra of raw KClO₄ and KClO₄/Ag composite particles

粒表面性质发生了变化,由原来单一KClO₄属性变为KClO₄和Ag双重属性;同时,图谱上没有其它物质的峰,证明在改性过程,并没有生成其它杂质化合物,KClO₄/Ag复合粒子的主要成分为KClO₄和Ag两种物质,这与上述颗粒形貌分析结果完全吻合。

3.3 热性能分析

图4为原料KClO₄改性前后的DSC曲线。

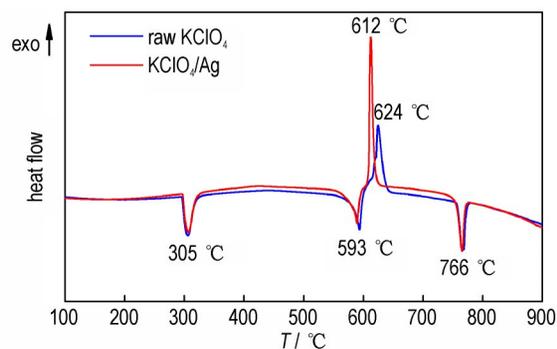
图4 原料KClO₄和KClO₄/Ag复合粒子的DSC曲线

Fig.4 DSC curves of raw KClO₄ and KClO₄/Ag composite particles

由图4可知,KClO₄/Ag复合粒子的晶型转变峰温和熔化峰温位置与改性前基本重合,说明改性后,并没有降低KClO₄的热稳定性,600℃之前,仍保留着KClO₄原有的安定性;另一方面,改性后KClO₄/Ag复合粒子放热分解峰变得更加尖锐,分解峰温降低了约 12°C ,表明改性处理对提升KClO₄热分解效率产生了积极影响,其原因在于,KClO₄/Ag复合粒子具有金属银高导热特性,在高温氛围条件下,可以快速吸收环境中的热能,并将热量沿颗粒向四周快速传递,这样使得颗粒受热更加均匀;同时,单位时间内颗粒从环境中吸收的热量也会显著增大,最终表现出较高热分解效率。

3.4 机械感度分析

对原料KClO₄和KClO₄/Ag复合粒子的机械感度

分别进行测定,测试结果显示,KClO₄/Ag复合粒子样品的摩擦感度(50%)较原料KClO₄样品(90%)下降了44.4%;KClO₄/Ag复合粒子样品的撞击感度(40%)较原料KClO₄样品(70%)下降了42.8%。

可以看出,相比KClO₄原始粒子,KClO₄/Ag复合粒子摩擦感度和撞击感度均有大幅度下降,安全性更好。这是因为,根据热点起爆理论^[21],爆炸的前提条件是形成局部点的灼热核心源,即起爆“热点”,若能限制起爆“热点”产生,爆炸就不会发生。KClO₄颗粒经改性银质化处理,一方面颗粒球形度显著提高,在外界机械作用过程中,颗粒彼此之间容易产生相对运动,局部应力集中问题得到了改善;另一方面,KClO₄/Ag复合粒子表面具备了单质银金属质软、高延展性和高导热等特性,对外界机械作用产生的能量具有缓冲和吸收作用,且能将产生的热能迅速向周边扩散,极大地缓解了能量局部过度聚积问题。以上两方面因素均能有效地限制起爆“热点”的产生,故而KClO₄/Ag复合粒子表现出更低的机械感度。

4 结论

(1)借助物理作用,通过葡萄糖和银氨溶液化学反应,可以制备出颗粒球形度高、分散性好、粒子表面为晶粒状疏松银层的KClO₄/Ag复合粒子。

(2)XRD衍射图谱中,KClO₄/Ag复合粒子在2θ为38°、44°、79°等处都出现了单质银特征峰,同时,KClO₄特征峰峰值均大幅降低,证实了所制备的KClO₄/Ag复合粒子表面存有单质银成分。

(3)KClO₄/Ag复合粒子晶型转变峰温和融化峰温位置与原料KClO₄基本重合,分解峰温降低了12℃,且分解峰变得更加尖锐,表明采用该改性方法,不但没有降低KClO₄热安定性,还可以提高其热分解效率。

(4)改性后,KClO₄/Ag复合粒子使用安全性能有了明显提高,相比原料KClO₄,KClO₄/Ag复合粒子摩擦感度降低了44.4%,撞击感度降低了42.8%。

参考文献:

- [1] DAVENAS A. Development of modern solid propellants [J]. *Journal of Propulsion and Power*, 2003, 19(6): 1108-1128.
- [2] TIMOTHY D M, STEPHEN D H, PATRICK T O'Neil. Experimental investigation of high-burning-rate composite solid propellants [J]. *Journal of Propulsion and Power*, 2012, 28(6): 1389-1398.
- [3] 张志峰, 马岑睿, 高峰, 等. 战术导弹固体火箭发动机推进剂发展综述 [J]. *飞航导弹*, 2007 (5): 53-56.
ZHANG Zhi-feng, MA Cen-rui, GAO Feng, et al. Summary of tactical missile solid rocket engine propellant development [J]. *Aerodynamic Missile Journal*, 2007 (5): 53-56.
- [4] 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 Ai-min, LIU Xue. Study on decreasing the mechanical sensitivity of HTPB propellant with high burning rate [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2019, 27(11): 961-966.
- [5] KISHORE K, VERNEKER V R P, SUNITHA M R. Thermal decomposition and combustion studies on potassium perchlorate/polystyrene propellant systems, LOGJ11458 [R]. Bangalore Indian Inst, 1979.
- [6] K K 郭, M 萨默菲尔德. 固体推进剂燃烧基础(上) [M]. 北京: 宇航出版社, 1988: 56-59.
K K Kuo, M Summerfield. Solid propellant combustion foundation [M]. Beijing: China Astronautic Publishing House, 1988: 56-59.
- [7] 陈晓明, 陈智辉, 郑林, 等. 高氯酸钾复合火药的燃烧物理模型 [J]. *火炸药学报*, 2008, 31(5): 84-86.
CHEN Xiao-ming, CHEN Zhi-hui, ZHENG Lin, et al. Combustion physical model of potassium perchlorate composite powder [J]. *Chinese Journal of Explosive & Propellants*, 2008, 31(3): 84-86.
- [8] 王国强, 李勇宏, 胥会祥, 等. 高氯酸钾复合推进剂的耐温性 [J]. *火炸药学报*, 2015, 38(5): 83-86.
WANG Guo-qiang, LI Yong-hong, XU Hui-xiang, et al. Temperature resistance of potassium perchlorate composite propellant [J]. *Chinese Journal of Explosive & Propellants*, 2015, 38(5): 83-86.
- [9] 谭惠平, 薛金根. DSC法研究高氯酸钾的催化热分解反应 [J]. *中南林业科技大学学报*, 2007, 27(3): 114-116.
TAN Hui-ping, XUE Jin-pen. Catalyzed thermal decomposition of potassium perchlorate [J]. *Journal of Central South University of Forestry & Technology*, 2007, 27(3): 114-116.
- [10] 孙亚伦, 刘璐, 任慧, 等. 锆粉对高氯酸钾热分解反应的影响 [J]. *含能材料*, 2017, 25(5): 396-402.
SUN Yan-lun, LIU Lu, REN Hui, et al. Effect of Zirconium powder on thermal decomposition of potassium perchlorate [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2017, 25(5): 396-402.
- [11] 欧俊峰. 高氯酸钾生产工艺及综合利用的探讨 [J]. *化学工程与装备*, 2016 (6): 28-31.
OU Jun-feng. Discussion on production process and comprehensive utilization of potassium perchlorate [J]. *Chemical Engineering & Equipment*, 2016 (6): 28-31.
- [12] 郭子庭, 刘厚平, 肖国. 高氯酸钾与氯酸钾的性能分析 [J]. *爆破器材*, 2004, 33(增刊): 102-104.
GUO Zi-ting, LIU Hou-ping, XIAO Guo. Performance analysis of potassium perchlorate and potassium chlorate [J]. *Explosive Materials*, 2004, 33(z1): 102-104.
- [13] 王罗玆, 丁进宝. 高氯酸钾项目生产过程中的环境风险及防范措施 [J]. *中国环境管理干部学院学报*, 2010, 20(1): 66-70.
WANG Lu-hong, DING Jin-bao. Environmental risk and preventive measures in potassium perchlorate producing process [J]. *Journal of EMCC*, 2010, 20(1): 66-70.
- [14] 姜春红, 霸书红, 梁多来, 等. 粘合剂造粒对高氯酸钾撞击感度的影响 [J]. *沈阳理工大学学报*, 2013, 32(4): 91-94.
JIANG Chun-hong, BA Shu-hong, LIANG Duo-lai, et al. Ef-

- fects of using binder to granulate on impact sensitivity of potassium perchlorate [J]. *Journal of Shenyang Ligong University*, 2013, 32(4): 91-94.
- [15] 金韶华, 吴秀梅, 王伟, 等. 高分子包覆 ϵ -HNIW 方法对样品机械撞击感度的影响[J]. *安全与环境学报*, 2005, 5(5): 6-8.
JIN Shao-hua, WU Xiu-mei, WANG wei, et al. Effect of coating method of polymer ϵ -HNIW on impact sensitivity of different samples [J]. *Journal of Safety and Environment*, 2005, 5(5): 6-8.
- [16] 魏华, 焦清介, 郭学永. 石蜡/Estane5703 复合钝感包覆 CL-20 的研究[J]. *含能材料*, 2017, 25(4): 321-325.
WEI Hua, JIAO Qing-jie, GUO Xue-yong. Desensitizing technology of CL-20 by coating wax and estane5703 [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2017, 25(4): 321-325.
- [17] 黄亨建, 董海山, 张明, 等. 添加剂与 RDX 的界面作用及对撞击感度的影响研究[J]. *爆炸与冲击*, 2003, 23(2): 169-172.
HUANG Heng-jian, DONG Hai-shan, ZHANG Ming, et al. A study on the interface action between RDX and desensitizers and related effects on impact sensitivity [J]. *Explosion and Shock Waves*, 2003, 23(2): 169-172.
- [18] 陈鲁英, 赵省向, 杨培进, 等. CL-20 炸药的包覆钝感研究[J]. *含能材料*, 2006, 14(3): 171-173.
CHEN Lu-ying, ZHAO Sheng-xiang, YANG Pei-jin, et al. The coating and desensitization of CL-20 [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(3): 171-173.
- [19] 国防科学技术工业委员会. GJB770B-2005: 火药试验方法[S]. 北京: 国防科工委军标出版发行部, 2005.
Commission of Science Technology and Industry for National Defense. GJB770B-2005: Test method of propellant [S]. Beijing: Military Standard Press of Commission of Science Technology and Industry for National Defense, 2005.
- [20] 李梦龙. 化学数据速查手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 40-41.
LI Meng-long. Concise handbook of chemical data [M]. Beijing: Chemical Industry Publishing House, 2003: 40-41.
- [21] 吕春绪. 工业炸药理论[M]. 北京: 兵器工业出版社, 2003: 108-112.
LÜ Chun-xu. The theory of industrial explosive [M]. Beijing: The Publishing House of Ordnance industry, 2003: 108-112.

Preparation and Properties of KClO₄/Ag Composite Particles

LU Guo-qiang, CHEN Shu-bing, CHEN Shu-fang, WU Wen-qi, WANG Xu-bo, HUANG Hong-yong

(Shanghai Institute of Aerospace Chemical Application, Huzhou 313000, China)

Abstract: In order to improve the safety performance of potassium perchlorate (KClO₄), KClO₄/Silver (KClO₄/Ag) composite particles were prepared by chemical reaction of glucose and silver ammonia on the surface of KClO₄ particles. The particle morphology, phase composition, thermal decomposition temperature and mechanical sensitivity of the modified particles were analyzed by means of scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD), differential scanning calorimeter (DSC), et al. The results show that KClO₄/Ag composite particles have obvious spherification effect, smooth surface and no obvious edges and corners. On the basis of retaining the original good stability and high decomposition temperature of KClO₄, it also has the characteristics of silver metal. Compared with the initial raw KClO₄, the mechanical sensitivity of KClO₄/Ag composite particles decreased significantly, the friction sensitivity explosion probability decreased from 90% to 50%, and the impact sensitivity explosion probability decreased from 70% to 40%. At the same time, the thermal decomposition performance of KClO₄/Ag composite particles is obviously different from that of raw KClO₄. The exothermic peak of KClO₄/Ag composite particles is 12 °C earlier and the decomposition efficiency is higher than that of raw KClO₄.

Key words: potassium perchlorate/silver (KClO₄/Ag); composite particles; decomposition temperature; mechanical sensitivity; high burning rate

CLC number: TJ55; V512

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2021229

(责编: 高毅)