

文章编号: 1006-9941(2014)06-0792-06

高氯酸铵的包覆降感与应用研究

李玉斌, 黄辉, 潘丽萍, 张建虎, 李金山, 郑保辉

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621999)

摘要: 为降低高氯酸铵(AP)的感度,以石蜡(wax)、热塑性聚氨酯(TPU)等为钝感包覆剂对AP进行了表面包覆。通过接触角、表面能的测试验证了wax及TPU等材料包覆AP的可行性,用扫描电子显微镜(SEM)、X射线光电子能谱(XPS)对包覆效果进行了表征,并测试和对比了AP包覆前后的机械感度;研究了氧化剂AP与黑索今(RDX)间的耦合作用,探索研究了包覆AP在典型浇注高聚物粘结炸药(PBX)中的应用前景。结果表明,wax可完整包覆AP,使其撞击感度由100%降至4%,摩擦感度由100%降低到24%;用wax包覆AP时,在非水介质Novec 7200中的包覆度比在AP饱和水溶液的好,撞击感度和摩擦感度降至0,降感作用更好。氧化剂AP与RDX间存在相互作用,可通过包覆钝感剂的方法减小或消除彼此之间的耦合作用;将包覆降感AP应用于典型浇注PBX配方(仿AFX-757)后,其摩擦感度由82%降至0%、慢速烤燃试验的爆响温度高出17℃、爆响时间增加14min,显著提高了配方的安全性能。

关键词: 材料科学; 界面作用; 包覆; 高氯酸铵(AP); 感度

中图分类号: TJ55

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2014.06.015

1 引言

混合炸药配方中添加氧化剂可较大幅度提高爆热,增大其威力。高氯酸铵(AP)是一种密度大、有效氧含量高的氧化剂,爆轰产物均为气体,综合性能较好,在混合炸药中应用广泛。但AP的机械感度高,导致其与黑索今(RDX)、奥克托今(HMX)、Al粉形成的混合炸药机械感度高,限制了含AP混合炸药在高速侵彻战斗部的应用。因此,有必要用高效降感材料对其表面进行包覆,实现其与AP颗粒间的良好界面作用,以改善装药在侵彻过程中安定性^[1]。黄亨建等^[2-3]研究了石蜡、硬脂酸等添加剂与RDX的界面作用及其对撞击感度的影响,发现添加剂对RDX的铺展系数越大,其包覆效果及钝感效果就越好。李媛媛^[4]对HMX采用颗粒钝感处理方法,将其用于新型抗过载炸药后感度显著降低,通过了侵彻安全性试验的考核。笔者^[5]也曾就高品质HMX炸药开展过包覆降感研究,发现高效降感材料在低界面张力的介质中与颗粒表面的亲合性更佳,包覆更完整,降感效果更好。然而这些研究大多是针对不溶于

水的炸药颗粒,表面包覆相对容易,但对于氧化剂类颗粒的包覆研究却少有报道,由于氧化剂多为易溶于水的盐类,包覆较难,致使钝感效果不理想。印度的Mehilal等^[6]用溶剂-反溶剂法包覆AP,结果表明,撞击感度明显降低,但该方法需要大量(5%~15%)的包覆剂才能取得较好的降感效果,影响后续配方的能量。

为降低添加氧化剂的混合炸药配方的感度,本研究以AP为对象,从界面角度出发,理论分析了钝感剂石蜡(wax)及高分子热塑性聚氨酯(TPU)等对AP包覆的可行性,用一定量包覆剂包覆了AP表面,对其包覆效果进行了表征,探讨了包覆剂与AP的界面作用以及降感作用机理,测试了包覆AP应用于浇注PBX炸药配方的安全性。

2 实验

2.1 主要原料

高氯酸铵(AP),大连氯酸钾厂;石蜡(wax),70号精炼石蜡,抚顺石化公司;硬脂酸(SA),分析纯,天津市东丽区天大化学试剂厂;热塑性聚氨酯(TPU),Noveon化工(上海)公司;氟橡胶(F2311),晨光化工研究院;乙酸乙酯、乙醇、石油醚,分析纯,成都联合化工。

2.2 仪器与测试

用ZL-2型自动张力仪对AP及包覆剂wax、SA、

收稿日期: 2013-06-05; 修回日期: 2014-03-15

基金项目: 国防基础科研计划(C1520110001)

作者简介: 李玉斌(1974-),男,副研究员,主要从事混合炸药配方设计与性能研究。e-mail: liyubin_icm@126.com

F2311、TPU 进行表面张力测试;用日本 HITACHI 公司的 TM-1000 型扫描电子显微镜(SEM)对包覆样品的形貌进行观察;采用 Thermo VG250 X 射线光电子能谱仪(XPS)对包覆前后样品的表面元素含量进行分析;AP 及其包覆样品的机械感度按照 GJB 772A-1997^[7]的方法分别在摩擦感度仪(实验条件为 90°摆角,25 mg 药量,3.92 MPa)和撞击感度仪(实验条件为 10 kg 落锤,落锤高 25 cm,50 mg 药量)上测试;浇注配方的药片摩擦感度也按 GJB 772A-1997 的方法 602.1 进行(实验条件为 66°摆角,20 mg 药量,2.45 MPa,药片直径 6 mm、厚(0.55±0.05) mm,每组 25 发)。

2.3 包覆方法

参照文献[5]中的方法对 AP 进行包覆实验,制作样品 AP-0~AP-4;样品及其包覆方式见表 1,其中样品 AP-1 是在一种非水介质(Novec 7200)中悬浮包覆的,因 AP 易溶于水,其余的包覆在 AP 的饱和溶液中进行。

表 1 AP 的几种包覆方式

Table 1 Coating modes of AP

sample	coating agent	coating methods
AP-0	-	un-coated
AP-1	2% wax	coating in non-aqueous media ¹⁾
AP-2	2% wax	coating in saturated solution
AP-3	2% TPU	coating in saturated solution
AP-4	1% wax+1% TPU	coating in saturated solution

Note: 1) non-aqueous media is Novec 7200.

3 结果与讨论

3.1 AP 和包覆剂的表面作用测算

AP 表面形成包覆层,首先要求包覆剂能够润湿 AP 晶体。一般以铺展系数 S 为体系润湿性指标^[8], $S>0$ 为铺展自发进行的判据, S 越大表示铺展效果越好;其次,包覆剂的表面能要低于 AP 的表面能,包覆剂和 AP 之间要有较大的粘附功(W_{12})而相对较小的界面张力(r_{12}),二者之间才会产生较强的界面作用,包覆才可以进行。

根据文献[5]的方法测得三种液体在 AP、wax 及 TPU 等待测固体表面上的接触角,计算各固体样品的表面能,结果见表 2。按文献[5]的方法计算得到的 AP 与包覆材料的界面作用参数见表 3。

由表 3 可知,包覆剂 wax、SA 及 F2311、TPU 等与 AP 作用时的铺展系数 S 均大于 0;表 2 的计算数据表明几种包覆材料的表面能均显著低于氧化剂 AP 的表面能,加上它们与 AP 之间的粘附功较大,而界面张力

较小,因而用这些包覆剂来包覆 AP 均可行。比较而言,wax 与 AP 的界面作用最强,wax 对 AP 包覆可能最好,F2311、SA 次之,TPU 与 AP 的作用最弱。

表 2 AP 及包覆材料的表面能

Table 2 Surface energies of coating agents and AP $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$

materials	r_s^p	r_s^d	r
AP	179.67	0.84	180.65
TPU	34.6	2.25	36.85
F2311	31.36	2.72	34.08
Wax	29.31	1.38	30.69
SA	33.70	3.10	36.80

Note: r_s^d , disperse contribution of surface energy. r_s^p , polar contribution of surface energy. r , surface energy.

表 3 AP 与包覆材料的界面作用

Table 3 Interfacial interaction parameters for AP and coating agents

interface	r_{12}	W_{12}	S
AP/TPU	56.92	160.58	86.88
AP/SA	58.46	158.99	85.39
AP/F2311	61.44	153.29	85.13
AP/Wax	63.91	147.43	79.94

Note: r_{12} , interface energy between AP and additive. W_{12} , adhesive work between AP and additive. S , spread coefficient.

3.2 AP 与包覆材料相互作用的表征及降感效果

3.2.1 XPS 表征

利用 XPS,测试了几种包覆 AP 样品的包覆效果,结果如图 1 所示。

从图 1 可看出,AP 样品在被 wax 或 TPU 包覆后,其表面的 N1s 峰均呈不同程度下降,当包覆完全时,N1s 的谱线峰基本消失,如 AP-1。各样品表面部分元素的原子质量分数测试结果见表 4,由样品表面的 N 原子质量分数的变化可以评估包覆的完整度。

表 4 结果表明,在非水介质中用 wax 包覆的样品(AP-1)的包覆效果最好,表面的 N 元素含量由包覆前的 10.82% 下降至 1.17%;在 AP 的饱和水溶液中采用 wax 包覆样品(AP-2)及 wax+TPU 组合包覆的样品(AP-4)的包覆效果相对较好;但单独用 TPU 包覆 AP 的样品(AP-3),其包覆的效果不理想。同样以 wax 为包覆材料,在饱和水溶液中的包覆效果就要弱于在非水介质溶剂(Novec 7200)中的包覆效果,其原因可能是该介质的表面张力低于水,对 AP 颗粒具有更高的润湿性,因而更利于 AP 的表面包覆。

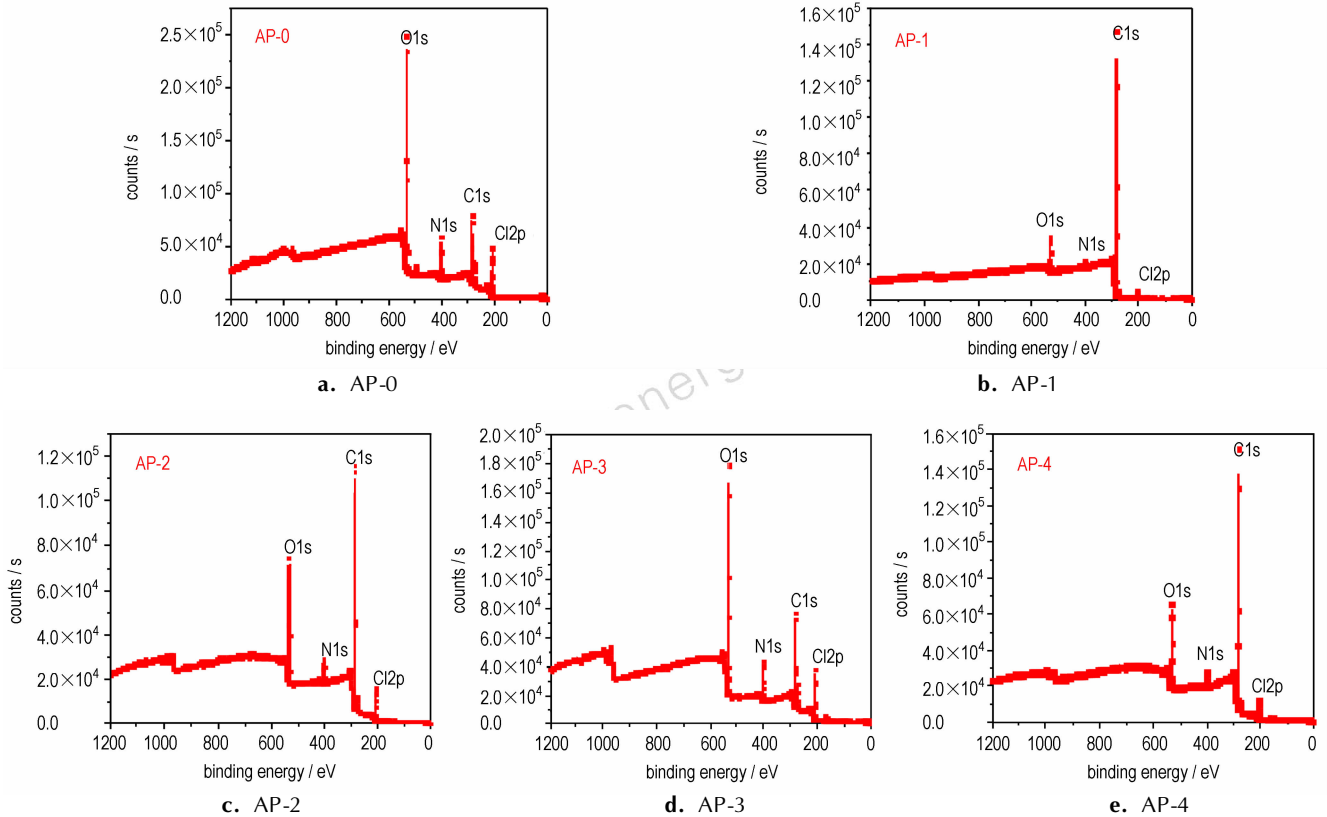


图1 包覆前后 AP 样品的 XPS 图谱

Fig.1 XPS spectra of pure AP and coated AP

表4 包覆前后 AP 样品表面元素质量分数对比

Table 4 Elements content on the surface of pure AP and coated samples %

sample	Cl2p	C1s	O1s	N1s
AP-0	11.56	31.76	42.96	10.82
AP-1	1.71	92.32	4.18	1.17
AP-2	4.07	80.63	11.45	3.27
AP-3	11.53	38.79	37.73	10.07
AP-4	4.18	80.19	11.55	3.74

3.2.2 SEM 表征

图2为AP包覆前后的样品SEM图。由图2可知,未包覆AP-0表面不光滑,颗粒呈方糖状,形状不太规则。包覆后的AP表面附着了一层包覆物,颗粒形态与包覆剂性质有关。用wax作包覆剂的包覆效果较好(AP-1、AP-2),颗粒较为圆滑,表明包覆剂在溶剂析出时能沉积吸附在AP表面,对AP形成有效的表面包覆。而用TPU作包覆剂时,样品易呈现出颗粒粘连的现象,如单用TPU包覆的AP-3样品的效果较差,而采用TPU与wax复合包覆的AP-4样品,其包覆效

果则有较大改善。

3.2.3 降感效果表征

用GJB772A-1997方法601.1和602.1测试5种样品的机械感度,结果见表5。

表5 包覆前后 AP 样品的机械感度

Table 5 Mechanical sensitivity of pure AP and coated AP samples

sample	impact sensitivity/%	friction sensitivity/%
AP-0	100	100
AP-1	0	0
AP-2	4	8
AP-3	56	44
AP-4	4	24

从表5可知,用wax包覆AP的样品均有较好的降感效果,包覆时的介质差异对包覆完整度及感度均有影响。样品AP-1(非水介质,2%wax包覆)的撞击感度和摩擦感度均由100%降至0%;样品AP-2(饱和水溶液包覆),撞击感度由100%下降到4%,摩擦感度由100%降到8%。由此可见,在非水介质中用

wax 包覆 AP 能更有效地降低 AP 的机械感度。样品 AP-3 和样品 AP-4 相比,包覆材料由单独的 2% TPU 变成 1% wax 与 1% TPU 的组合,其撞击感度由 56% 进一步下降到 4%,而摩擦爆炸概率由 44% 进一步降低到 24%,表明采用 TPU 和 wax 复合包覆比单用

TPU 包覆的降感效果好。其原因可能是 TPU 与 AP 的表面作用弱于 wax 与 AP 间的作用,包覆的完整度欠佳所致,另一方面 TPU 是一种弹塑性聚合物,仅有一定的缓冲吸能作用,缺少 wax 的润滑减摩作用。

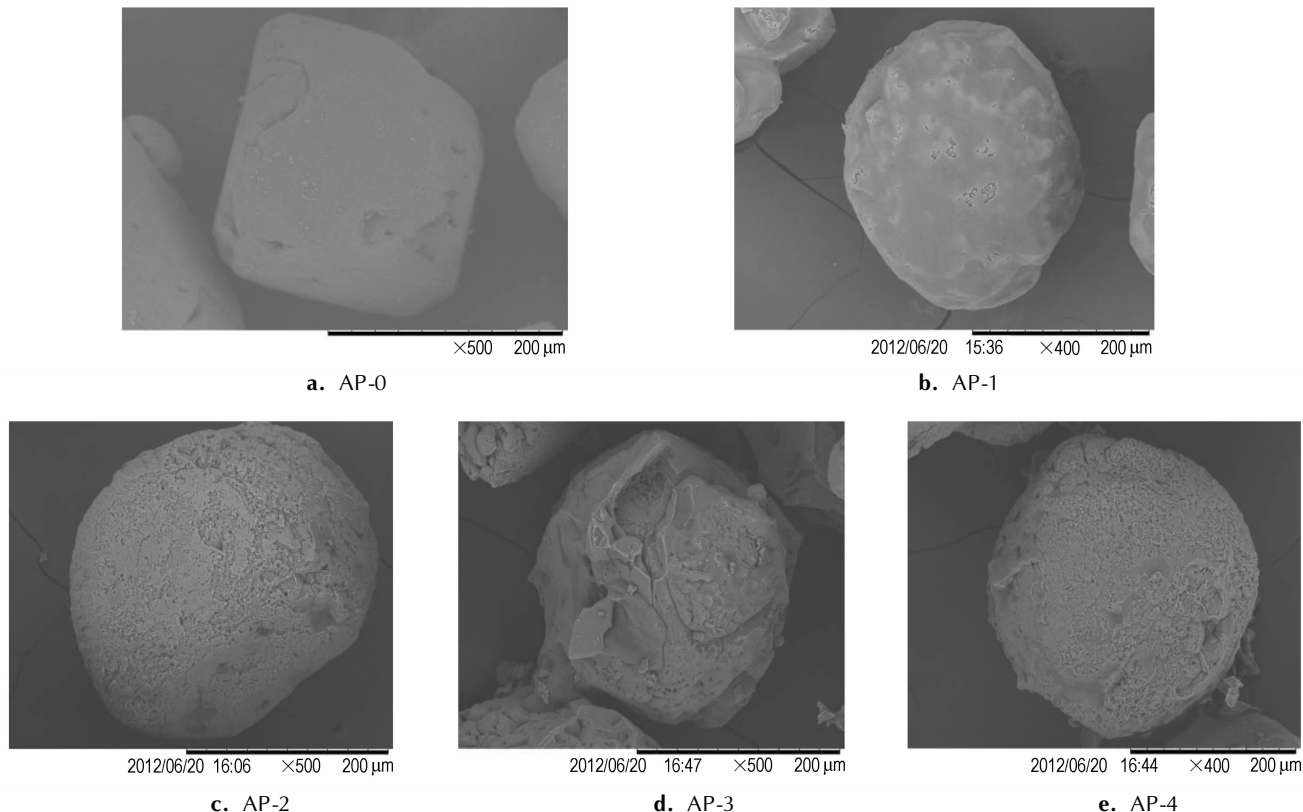


图 2 不同包覆样品扫描照片

Fig. 2 SEM photoes of different coated AP samples

被石蜡(wax)良好包覆的 AP 样品具有较低的感受度,从动力学上看,一方面是因为石蜡增加了包覆后颗粒的润滑性,降低了撞击对晶体颗粒之间的磨擦作用;另一方面,在受到外力作用时,包覆层发生塑性形变,使应力分布均匀;同时,从热力学角度来看,较低熔点的石蜡易于吸热熔化,这种作用也有助于降低氧化剂晶体内热的积累,从而降低了热点产生的概率;石蜡的包覆层也会阻碍热量的传播,降低了热点传播的概率,所以,采用石蜡作为包覆剂,可以获得钝感效果很好的包覆粒子。

鉴于 AP-1 样品包覆最完整且钝感,故选其为下述研究评估对象。

3.3 氧化剂与炸药及 Al 粉间的耦合作用研究

金属粉或氧化剂与高能炸药之间可能存在耦合作用,在高过载环境中,极易发生燃烧而使装药不安定。

如通过包覆来消除氧化剂与炸药或金属粉等其它组份的耦合效应,就有望提高装药安全性。将 AP 及包覆后的 AP-1 分别与 RDX、Al 混合,测试特性落高以研究相互影响,结果见表 6。其中落高 (H_{50}) 按照 GJB772A-1997 的方法 601.3 进行测试(试样质量 35 mg,落锤重 5 kg,每组 25 发)。

从表 6 中的数据可以看出,第 3 组样品即 RDX-2 在加入 AP 后,其 H_{50} 值由 81.8 cm 显著下降至 16.8 cm,即使是加入包蜡后的 AP-1 (H_{50} 值 72.2 cm),其混合物(第 5 组样品)的 H_{50} 也明显偏低(44.7 cm),表明 AP 与 RDX 间存在一定的耦合效应,AP 或 AP-wax 的加入会显著提高 RDX 的感度。对比第 4 组样品和第 5 组样品可知,用钝感剂包覆的方法将组份 AP 和 RDX 隔离开,有利于减小 AP 与 RDX 相互间的耦合效应,可一定程度地改善混合炸药的安全性。

表 6 AP 与炸药 RDX、Al 间的相互耦合效应

Table 6 Coupling effect between RDX, Al and uncoated or coated AP

No.	composition	H_{50} /cm
1	pure AP	21.2
2	AP/wax(98/2) ¹⁾	72.2
3	RDX/wax(98/2)	81.8
4	RDX-2 ²⁾ /AP(50/50)	16.8
5	RDX-2/AP-1(50/50)	44.7
6	AP-1 /Al(50/50)	112.2

Note: 1) The data in these brackets are mass fraction. 2) RDX-2 is RDX coated with wax (RDX/wax98/2).

此外,从表 6 数据来看,第 6 组样品的 H_{50} 值达 112.2 cm,表明氧化剂 AP 在包覆后与 Al 粉间不存在影响感度的耦合作用。

3.4 包覆降感 AP 在浇注 PBX 中的应用

以典型的浇注配方 AFX-757^[9] (RDX/Al/AP/HTPB=25/30/33/12) 为对象,分别采用未包覆的原料 AP-0 与包覆降感 AP-1 制备试样,进行安全性能试验。先采用 GJB772A-1997 方法 601.2 爆炸概率法对浇注配方的药片进行了摩擦感度对比测试,结果见表 7。然后对两种 AFX-757 配方进行了慢烤对比试验,试验采用程序升温,速率为 $3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,超压测量距离试验弹 2m,试样尺寸 $\Phi 60\text{ mm}\times 120\text{ mm}$,试验数量为 2 发,结果见表 7 及图 3。

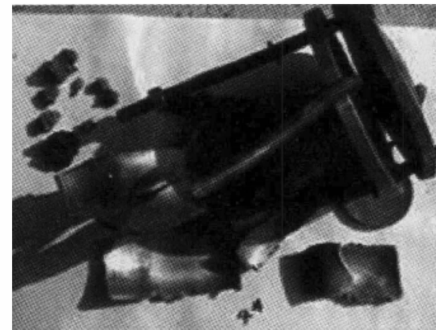
表 7 AP/包覆 AP 制备的仿 AFX-757 药片摩擦感度和慢速烤燃结果

Table 7 Friction sensitivity and slow cook-off of AFX-757 explosives with uncoated or coated AP

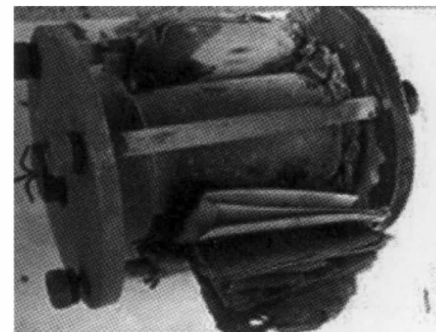
raw materials	friction sensitivity /%	slow cook-off		
		ignition temperature / $^{\circ}\text{C}$	time-to-explosive /min	explosive leftover
AP-0	82	189	54	little explosive left
		201	60	
AP-1	0	215	73	lots of explosive left
		209	69	

从表 7 可以看出,相比未包覆的原料 AP-0,用包覆降感后的 AP-1 制备的仿 AFX-757 配方药片感度降低幅度较大。从慢速烤燃结果来看,尽管两种 AP 制备的 AFX-757 样品的慢烤反应等级按美 MIL-STD-2105 均为爆炸(燃烧),但从试验的细节来看,使用包

覆降感 AP 的配方的爆响温度比含未包覆 AP 的配方平均高 $17\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、爆响时间增加 14 min,而且残留的药块也更多,因此安全性有较大提高。



a. composite explosive using AP-0



b. composite explosive using coated AP-1

图 3 含两种 AP 的 AFX-757 慢烤试验结果

Fig. 3 Leftover of AFX-757 with uncoated or coated AP in slow cook-off test

以上分析表明,作为关键组分的氧化剂,AP 在经 wax 包覆后,在服役过程中产生的热点会更少,感度降低,可为高能(侵彻)装药在过载条件下保持安定性提供支撑。

4 结论

(1) 采用不同方法对高氯酸铵(AP)进行包覆降感研究,得到了安全性能较好的降感 AP。其中,采用 wax 或 wax 与 TPU 复合包覆 AP,包覆比较完整,效果良好,可取得良好的钝感效果,感度降为 0%。

(2) 氧化剂 AP 与炸药 RDX 间存在相互影响作用,可通过用钝感剂包覆的方法将二者隔离开,以减小或消除炸药与氧化剂彼此之间的耦合作用。

(3) 包覆降感 AP 可改善配方的安全性能。将包覆降感的 AP 应用于炸药配方仿 AFX-757 后,其摩擦感度由 82% 降至 0%、慢速烤燃试验的爆响温度高 $17\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、爆响时间增加 14 min。

致谢: 钟发春、于绍钧及张艳丽等参与了实验样品表征研究, 在此表示感谢!

参考文献:

- [1] 徐文峥, 王晶禹, 李小东, 等. PBXN-5 装药侵彻混凝土过载力学响应的试验研究[J]. 火炸药学报, 2011, 34(1): 59-72.
XU Wen-zheng, WANG Jing-yu, LI Xiao-dong, et al. Experiment study on the deceleration mechanical response of PBXN-5 Charges into concrete[J]. *Explosion and Shock Waves*, 2011, 34(1): 59-72.
- [2] 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 Min, et al. A study on the interface action between RDX and desensitizer and related effects on impact sensitivity[J]. *Explosion and Shock Waves*, 2003, 23(2): 169-172
- [3] 李丹, 王晶禹, 姜夏冰, 等. 硬脂酸包覆超细 RDX 及其撞击感度[J]. 火炸药学报, 2009, 32(1): 40-43.
LI Dan, WANG Jing-yu, JIANG Xia-bing, et al. Ultra-fine RDX coated with stearic acid and its impact sensitivity[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellant*, 2009, 32(1): 40-43.
- [4] 李媛媛, 高立龙, 李巍, 等. 抗过载炸药装药侵彻安全性试验研究[J]. 含能材料, 2010, 18(6): 702-705.
LI Yuan-yuan, GAO Li-long, LI Wei, et al. Experiment research on security of insensitive explosive charge during penetration[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(6): 702-705.
- [5] 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 Yu-bin, HUANG Heng-jian, HUANG Hui, et al. Desensitizing technology of high quality HMX by coating[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2012, 20(6): 680-684.
- [6] Mehilal M, Nandagopal S. Effect of coating of ammonium perchlorate with fluorocarbon on ballistic and sensitivity properties of AP/Al/HTPB propellant[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2009, 34: 526-531.
- [7] 炸药试验方法, 中国国家军用标准, GJB 772A-1997, 兵器工业总公司, 1997.
Explosive test method, chinese military standard, GJB 772A-1997, Ordnance Industry Corporation, 1997
- [8] 朱步瑶, 赵振国. 界面化学基础[M]. 北京: 化学工业出版社, 1999: 205-208.
ZHU Bu-yao, ZHAO Zheng-guo. Base of Interface Chemistry [M]. Beijing: Chemistry Industry Press, 1999: 205-208.
- [9] George W Books. Extremely insensitive detonating substance (EIDs) testing and qualification of AFX-757 explosive. In: *Insensitive munitions and energetic materials technology symposium*. 2001: 203-222.

Desensitizing Technology of AP by Coating and its Application

LI Yu-bin, HUANG Hui, PAN Li-ping, ZHANG Jian-hu, LI Jing-shan, ZHENG Bao-hui

(Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621999, China)

Abstract: The desensitizing technology of ammonium perchlorate (AP) was studied by coated with wax or thermoplastic polyurethane (TPU) as insensitive coating desensitizer. The feasibility study of AP coated by wax and TPU were proved through surface interaction. The coated samples were characterized by using SEM and XPS, and the mechanical sensitivity of AP samples before and after coating was measured and compared. The coupling relations between AP and explosive RDX were studied and the application of coated AP in typical cast PBX was investigated. Results show that AP may be entirely coated by wax and TPU, and the impact and friction sensitivity of AP coated by wax decrease significantly from 100% to 4%, from 100% to 24%, respectively. It indicates that AP is coated more entirely in non-aqueous media (Novec 7200) than in saturated water solution and the coated AP is insensitive which the impact and friction sensitivity fall to 0%. There are strong coupling relations between oxidizer AP and explosive RDX, but it can be reduced or diminished by the desensitizer. The safety of representative cast plastic bonded explosive can be significantly improved by using coated AP instead of uncoated AP, which friction sensitivity decreases significantly from 82% to 0, and the ignition temperature and time-to-explosive in slow cook-off increase 17 °C and 14 min, respectively.

Key words: materials science; interfacial interaction; coating; ammonium perchlorate; sensitivity

CLC number: TJ55

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2014.06.015