

文章编号:1006-9941(2024)10-1058-10

AP/KP复合型氧化剂的设计、制备及燃烧性能

李胜伟¹,徐东²,孙森¹,周近强¹,吴成成¹,郭学永¹

(1.北京理工大学爆炸科学与技术国家重点实验室,北京100081;2.北京航天长征飞行器研究所,北京100076)

摘要:为了解决现有混合炸药用氧化剂高氯酸铵(AP)密度和有效氧含量低的问题,将密度和有效氧含量更高的氧化剂高氯酸钾(KP)与AP复合,使用分子动力学方法确定了AP/KP复合型氧化剂的最佳配比,使用物理混合法和溶剂蒸发法分别制备了新型AP/KP高密度高释氧复合型氧化剂,并采用电感耦合等离子光谱发生仪(ICP)、扫描电子显微镜(SEM)、X射线粉末衍射仪(XRD)、热分析仪(DSC-TG)对其元素组成、形貌、结构、成分和热性能等进行表征。结果表明:使用溶剂蒸发法制备的AP/KP复合型氧化剂的元素分布合理,粒度分布均匀;XRD晶型未发生变化,晶型较为完整;AP和KP的热分解峰温分解分别下降了11.25℃和13.87℃,更有利于热分解过程的进行。此外,将物理混合法和溶剂蒸发法制备的复合型氧化剂引入典型金属可燃剂Al粉中,对比研究了不同制备方法的样品和Al粉的点火和燃烧性能。结果表明,使用溶剂蒸发法制备的AP/KP复合型氧化剂和Al粉混合时燃烧热值达到12.228 MJ·kg⁻¹,增压速率达到5.21 MPa·s⁻¹,激光点火试验表明AP燃烧反应速率慢和KP点火困难的缺点均被大幅度改善。

关键词: AP;KP;复合型氧化剂;热分解;燃烧

中图分类号: TJ55

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2024049

0 引言

氧化剂是混合炸药的重要组成部分,在混合炸药中合理地使用氧化剂,不仅能够改善混合炸药的氧平衡和能量输出结构,还可以提高混合炸药能量释放效率^[1-3]。目前,常用的混合炸药氧化剂有高氯酸铵(AP)、高氯酸锂(LiP)、硝酸铵(AN)、二硝酰胺铵(ADN)等^[4-5]。其中,高氯酸铵(AP)因燃烧产物完全是气体、物化安定性和组分相容性良好,渐渐地成为了混合炸药领域中应用最为广泛的氧化剂^[6-7]。然而,AP的理论密度仅为1.95 g·cm⁻³,供氧量有限,有效氧含量仅为34.0%,且摩擦感度较高^[8-9]。因此,要想进一步提高混合炸药的能量水平,亟需寻找一种密度更高、供氧量更大且能量水平更高的新型氧化剂。

复合型氧化剂是指将不同的氧化剂通过合适的试验方法组合在一起,使之充分发挥不同氧化剂的优点,可以改善氧化剂的性能^[10-11]。徐洋等^[12]将AP和LiP复合使用成功将PBX水中炸药的冲击波能、气泡能和水下爆炸总能量分别提高了0.098~0.154、0.254 MJ·kg⁻¹和0.352~0.408 MJ·kg⁻¹;段卜仁等^[13-14]利用AP的高燃速和AN的燃烧可控性,选取AP和AN共同作为光控固体推进剂的氧化剂组分,在保证燃烧可控的前提下,使推进剂获得了较高的比冲。因此,复合型氧化剂为氧化剂能量密度的提高提供了新策略。

高氯酸钾(KP)的密度高(2.52 g·cm⁻³),有效氧含量高(46.2%),燃烧稳定,由于其优秀的供氧能力、优秀的燃烧性能以及能和金属盐或其他化合物结合生成不同颜色的性质,常被应用于推进剂和烟火药当中^[15-16]。同时注意到,混合炸药爆炸后,高能炸药组分受到激发发生爆轰反应,会形成高温高压环境,此时氧化剂受热分解,Al粉外的氧化膜脱落,氧化剂分解产生的氧气会与活化的Al粉快速燃烧,从而产生大量的热量,大大增强混合炸药的热毁伤效应^[17-19]。因此,要想将氧化剂应用在混合炸药中,还需对其和Al粉燃烧时的各项性能进行研究。

收稿日期:2024-02-05;修回日期:2024-03-11

网络出版日期:2024-04-23

基金项目:国家自然科学基金(22175026)

作者简介:李胜伟(1999-),男,硕士研究生,主要从事含能材料设计与应用研究。e-mail:3120210240@bit.edu.cn

通信联系人:郭学永(1975-),男,研究员,主要从事高能混合炸药设计与应用研究。e-mail:nust@bit.edu.cn

引用本文:李胜伟,徐东,孙森,等. AP/KP复合型氧化剂的设计、制备及燃烧性能[J]. 含能材料,2024,32(10):1058-1067.

Li Sheng-wei, XU Dong, SUN Sen, et al. Design, Preparation and Combustion Performance of AP/KP Compound Oxidant[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2024, 32(10):1058-1067.

综上所述,为了解决现有混合炸药用氧化剂 AP 密度和有效氧含量低的问题,进一步提高混合炸药的能量水平,研究将密度和有效氧含量更高的氧化剂 KP 与 AP 复合,采用分子动力学方法确定了 AP/KP 复合型氧化剂的最佳配比,采用物理混合法和溶剂蒸发法制备了 AP/KP 复合型氧化剂样品,通过电感耦合等离子光谱发生仪(ICP)、扫描电镜(SEM)、X 射线粉末衍射仪(XRD)和热分析仪(TG-DSC)表征了 AP/KP 复合型氧化剂的元素组成、形貌、结构、成分和热性能,并研究了不同样品制备方法对复合型氧化剂性能的影响,研究还将物理混合法和溶剂蒸发法制备的复合型氧化剂引入典型金属可燃剂 Al 粉中,对比研究了不同制备方法的样品和 Al 粉的点火和燃烧性能,为其在混合炸药中的应用提供了实验和理论参考。

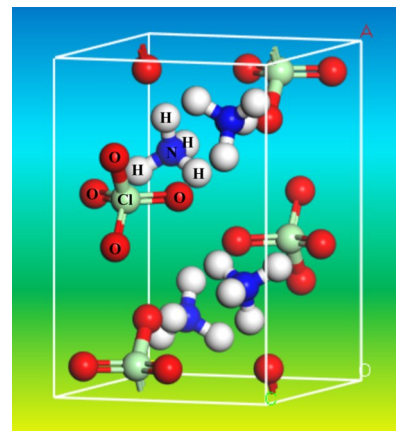
1 复合型氧化剂的设计

1.1 分子动力学模拟计算

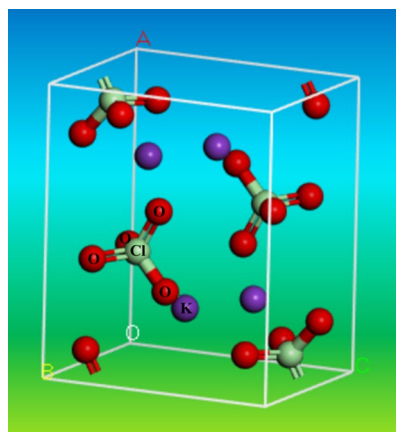
为了从分子层面确定 2 种氧化剂 AP 和 KP 复合的可能性以及其复合时的最佳配比,使用分子动力学(Molecular Dynamics, MD)方法^[20-21],对氧化剂 AP 和 KP 之间的界面分子动力学参数进行计算对比。从英国剑桥大学晶体数据库 CSDS(Cambridge Structural Database System)^[22]中下载 AP 和 KP 的相关晶体数据并导入 Materials Studio (MS) 软件^[23-24],用 Clean 进行整理,并使用 Universal 力场对分子结构进行优化,精度为 ultra-fine(5×10^{-7}),优化后的晶体结构如图 1 所示。

对优化后的 AP 和 KP 晶胞进行分子动力学计算,采用 Growth Morphology 方法模拟了 AP 和 KP 晶体生长的晶体形态,晶体形貌预测研究表明,AP 和 KP 的晶体结构之间(1 0 1)晶面比例最大,约占总晶面比例的 50%,相互作用较强,分子紧密堆积,因此分别将 AP 与 KP 晶胞分别切出(1 0 1)晶面。为了保证晶胞尺寸的适配性,分别构建 10×10 的超晶胞,置于周期箱里,AP 厚度设定为 5 层,KP 的厚度依据二者比例确定,二者体系间设置 5 \AA 真空层,为避免边缘效应对计算结果产生影响,z 方向上留有 100 \AA 真空层,分别构筑不同 AP 和 KP 比例的界面体系。为了保证模拟结果符合统计的数据体量,所有体系的原子数均在 $50000 \sim 100000$ 。AP/KP 界面体系构筑示意图如图 2 所示。

利用 Forcite 模块中 Geometry Optimization 功能对构筑的体系进行结构优化,利用 Anneal 功能模拟分



a. crystal structure of AP



b. crystal structure of KP

图 1 AP 和 KP 的晶体结构

Fig.1 Crystal structure of AP and KP

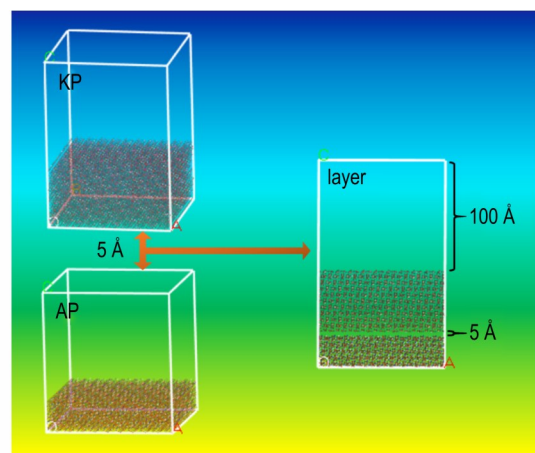


图 2 AP 和 KP 界面体系构筑示意图

Fig.2 Diagram of AP and KP interface system construction

子在常温下的结构状态,得到的结构再利用 Geometry Optimization 功能进行结构优化,最后利用 Dynamics 功能进行动力学模拟。过程中的力场均为 Universal 力场,计算精度为 ultra-fine,能量收敛精度为

$4.184 \times 10^{-4} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,力收敛精度为 $0.02092 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,位移收敛精度为 $5 \times 10^{-5} \text{ \AA}$ 。

1.2 分子动力学参数计算

分子动力学参数中,分子间结合能为克服分子间吸引力所需做功的大小,因此为相互作用能的负值,即, $E_{\text{bind}} = -\Delta E$,结合能数值越大,则说明该 AP/KP 复合体系的结合越稳定,AP/KP 之间的相互作用力越强^[23]。相互作用能(ΔE)可表示为:

$$E_{\text{bind}} = -\Delta E = -(E_{\text{total}} - E_{\text{AP}} - E_{\text{KP}}) \quad (1)$$

式中, E_{total} 为总能量, $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$; E_{AP} 为 AP 部分能量, $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$; E_{KP} 为 KP 部分的能量, $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

内聚能密度(cohesive energy density, CED)是单位体积内 1 mol 凝聚体为克服分子间作用力汽化时所

需要的能量,主要反映基团间的相互作用,一般来说,分子中所含基团的极性越大,分子间的作用力就越大,则相应的内聚能密度就越大^[24]。内聚能密度(CED)可表示为:

$$CED = \frac{CED_{\text{total}} \times V_{\text{total}}}{V_{\text{AP}} + V_{\text{KP}}} \quad (2)$$

式中, CED_{total} 为 AP 和 KP 之间的总内聚能密度, $\text{kJ} \cdot \text{cm}^{-3}$; V_{total} 为 AP 和 KP 的总体积, cm^{-3} ; V_{AP} 和 V_{KP} 分别代表 AP 和 KP 的体积, cm^{-3} 。

当 AP/KP 复合结构通过 Dynamics 模块模拟达到平衡之后,利用 MS 软件的 Energy 功能和 Cohesive energy density 功能计算文件中最后 5 帧的体系能量和内聚能密度,并取平均值,结果如表 1 和图 3 所示。

表 1 AP/KP 复合体系模拟计算结果统计表

Table 1 Simulation calculation results of AP/KP composite system

ratio of AP to KP	$E_{\text{total}} / \text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$	$E_{\text{AP}} / \text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$	$E_{\text{KP}} / \text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$	$E_{\text{bind}} / \text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$	$CED / \text{kJ} \cdot \text{cm}^{-3}$
30:70	13678.39	15496.71	12627.86	14.446	0.251
35:65	13986.43	15453.64	13050.02	14.517	0.315
40:60	14155.48	15454.18	13317.67	14.616	0.336
45:55	14232.56	15525.19	13201.21	14.494	0.284
50:50	14364.61	15541.06	13210.07	14.387	0.225
55:45	14605.19	15535.75	13482.02	14.413	0.281
60:40	14619.12	15545.13	13216.98	14.143	0.245
70:30	14855.82	15542.99	13220.50	13.908	0.216
80:20	15091.79	15542.33	13232.26	13.683	0.204

Note: E_{total} : total energy of system; E_{AP} : energy of AP; E_{KP} : energy of KP; E_{bind} : binding energy; CED: cohesive energy density.

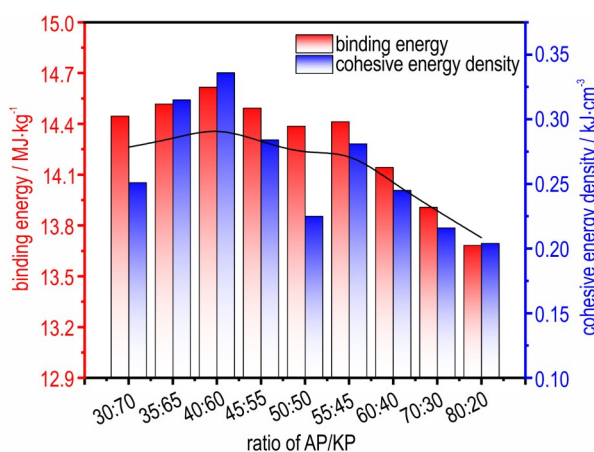


图 3 AP/KP 复合体系模拟计算结果

Fig.3 Simulation results of AP/KP composite system

一般来说分子间结合能和内聚能密度越大,其克服分子间吸引力所需做的功就越大,分子间的结合越稳定。对照图 3 的模拟计算结果可知,AP 和 KP 二者之间的结合能力随着 AP 含量的增加出现先增大后减

小再增大的趋势,并且在比例为 40:60 和 55:45 时出现 2 个峰值,推测这一趋势出现的原因可能是:当体系中 KP 含量较高时,KP 的相对分子质量较大,所以 AP 和 KP 之间的范德华力较大导致此时体系的结合能较大;当体系中 AP 含量较高时,AP 中的 NH_4^+ 增多,从而使更多的 H 原子与 KP 中的 O 原子形成氢键,所以 AP 和 KP 二者之间的结合能力会随着 AP 含量的增加出现先增大后减小再增大的趋势。其中当 AP/KP 比例为 40:60 时,结合能和内聚能密度均达到极大值,此时分子间结合能为 $14.616 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$,内聚能密度为 $0.336 \text{ kJ} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。因此,通过分子动力学参数计算对比,AP/KP 复合型氧化剂之间 AP 和 KP 的最佳比例为 40:60。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

试剂:原料 AP,工业 B 级 III 类,黎明化工研究设计

院有限责任公司;原料 KP,分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;FLQT 4 特细球形铝粉, $(6\pm 1.5) \mu\text{m}$, 鞍钢实业微细铝粉有限公司;丙酮,分析纯,北京市通广精细化工公司;无水乙醚,分析纯,北京市通广精细化工公司;去离子水,实验室自制。

试验仪器:ICPOES730 电感耦合等离子光谱发生仪,美国 Agilent 公司;SU8020 型场发射扫描电子显微镜,配置 HORIBA EMAX mics2 型能谱仪,日本日立公司;D8 ADVANCE 型 X 射线粉末衍射仪,德国 BRUCKER 仪器公司;STA 449 F3 同步热分析仪,德国耐驰仪器公司;TRHW-7000C 型微机全自动量热仪,鹤壁天润电子公司;密闭爆发器和 CO_2 激光点火试验装置,实验室自制。

2.2 样品制备

在常温条件下,使用无水乙醚溶液作为非溶剂,在 2 个烧杯中分别加入 30 mL 无水乙醚,再分别加入 0.4 g AP 和 0.6 g KP,配制成悬浊液并搅拌均匀;将两种悬浊液混合在一起并超声分散 20 min,使用滤纸抽滤,再使用无水乙醚溶液洗涤 2~3 次;在 60 °C 烘箱中烘干 2 h,得到 AP/KP 物理混合样品 AP/KP-1#,主要用于对比研究复合形式对复合氧化剂的性能影响。

在 40 °C 条件下,使用丙酮水溶液(丙酮和水溶液的体积比为 4:1)作为溶剂,分别将 0.4 g AP 和 0.6 g 加入到 30 mL 丙酮水溶液中,充分搅拌使两种溶质充分溶解;将两种混合溶液混合在一起,并超声分散 20 min,使溶质分散均匀;将超声后的混合溶液放入 50 °C 的水浴锅中,边搅拌边挥发结晶,直至晶体全部析出;将样品用无水乙醚洗涤 2~3 次,并在 60 °C 烘箱中烘干,过 800 目筛网去筛上物得到溶剂蒸发样品 AP/KP-2#, AP/KP 溶剂蒸发样品试验装置如图 4 所示。

在常温条件下,控制氧化剂与 Al 的质量比为 2:1,参照 AP/KP 物理混合样品制备方法,在常温条件下,使用无水乙醚溶液作为非溶剂,借助超声手段制备了不同氧化剂和 Al 粉的燃烧反应样品 AP/Al、KP/Al、AP/KP-1#/Al 和 AP/KP-2#/Al。

2.3 性能表征

用电感耦合等离子光谱发生仪(ICP)对 AP/KP 复合型氧化剂的元素含量进行测定,发射功率为 1 kW,气氛为氩气;用扫描电子显微镜(SEM)和能谱仪(EDS)对 AP/KP 复合型氧化剂的微观形貌和元素分布进行观察,加速电压为 5 kV;用 X 射线粉末衍射仪(XRD)对 AP/KP 复合型氧化剂物相组成进行广角衍射



图 4 AP/KP 溶剂蒸发样品试验装置图

Fig. 4 Experimental device of AP/KP solvent evaporation sample

测试,衍射靶板为 Cu 靶,衍射角度为 $5^\circ \sim 90^\circ$,扫描速率为 $6^\circ \cdot \text{min}^{-1}$;用热分析仪(TG-DSC)对 AP/KP 复合型氧化剂的热分解性能进行测试,样品质量为 3 mg,升温速率为 $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$,气氛为氩气,流量为 $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

用量热仪对 AP/KP 复合型氧化剂和 Al 的燃烧热值进行测试,样品质量为 200 mg,氛围为氧气,压力为 3 MPa;用密闭爆发器对 AP/KP 复合型氧化剂和 Al 的压力-时间曲线进行测试,样品质量为 50 mg,氛围为氧气,压力为 2 MPa,电源电压 24 V,数据采集间隔 0.001 s;用激光点火试验装置对 AP/KP 复合型氧化剂和 Al 在开放条件下的激光点火过程进行测试,样品质量为 30 mg,激光电源功率为 20 W,燃烧时间为 500 ms,高速摄影仪帧率设置为 10000 fps,曝光时间为 50 μs 。

3 结果与讨论

3.1 AP/KP 复合型氧化剂的分析表征

3.1.1 元素分析

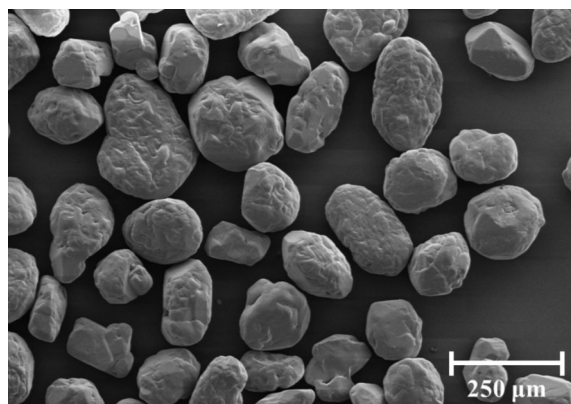
为了确定所制备的样品中各氧化剂的质量分数,对 AP、KP、AP/KP-1#和 AP/KP-2#中的 K 元素进行了元素分析 ICP 测试,并根据 KP 中 K 元素的比例反推 AP 和 KP 的质量分数,结果如表 2 所示。由表 2 可知,原料 AP 和 KP 纯度较高,无杂质出现;AP/KP 复合氧化剂中 AP 和 KP 的质量比约为 4:6,与投料比例相一致,说明使用物理混合法和溶剂蒸发法制备 AP/KP 复合氧化剂过程中无杂质引入,制备的样品比例控制较好,所选复合方法可靠性较高。

表2 AP/KP-1[#]和AP/KP-2[#]的ICP元素分析测试结果Table 2 ICP elemental analysis test results of AP/KP-1[#] and AP/KP-2[#]

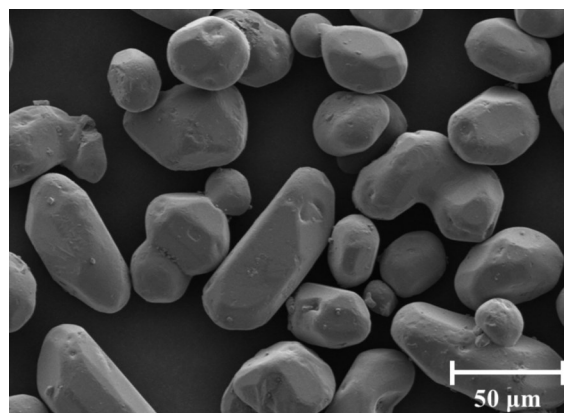
sample	content of K / %	content of KP / %	content of AP / %
AP	—	—	100.000
KP	28.159	100.000	—
AP/KP-1 [#]	16.864	59.890	40.110
AP/KP-2 [#]	17.024	60.458	39.542

3.1.2 形貌分析

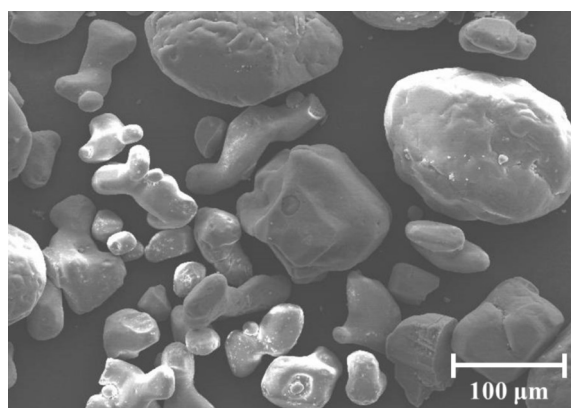
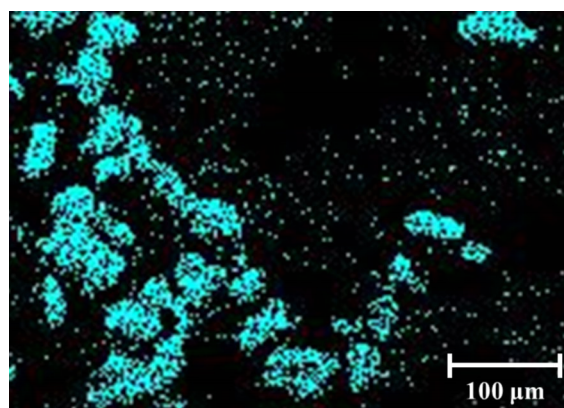
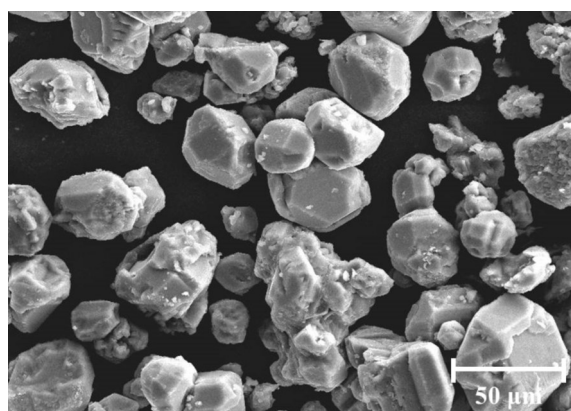
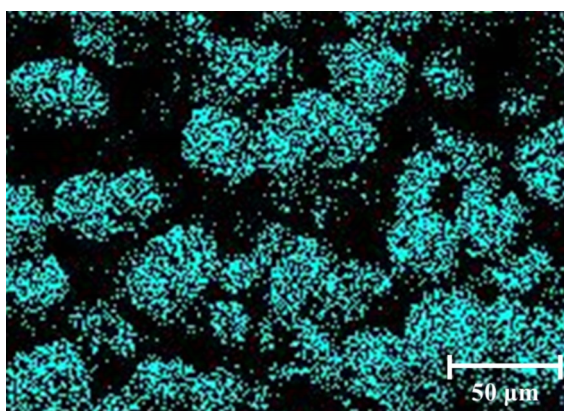
为了观察样品的微观形貌,对AP、KP、AP/KP-1[#]以及AP/KP-2[#]进行了SEM和EDS测试,结果如图5所示。原料AP颗粒(图5a)分散性良好,粒度分布较均匀,表面粗糙。原料KP颗粒(图5b)分散性较好,粒径分布不均匀,颗粒呈近球形和近似棒状,表面光滑。AP/KP物理混合样品AP/KP-1[#](图5c和图5d)K元素分布合理,物理混合过程并没有改变两种原料的晶体形貌,为



a. AP



b. KP

c. AP/KP-1[#]d. K element of AP/KP-1[#]e. AP/KP-2[#]f. K element of AP/KP-2[#]图5 AP、KP、AP/KP-1[#]和AP/KP-2[#]的SEM和EDS图片Fig.5 SEM and EDS images of AP, KP, AP/KP-1[#] and AP/KP-2[#]

纯粹的物理混合。AP/KP 溶剂蒸发样品 AP/KP-2[#] (图 5e 和图 5f) 中 K 元素分布在整个样品表面, 说明 AP 和 KP 在溶剂蒸发过程中是均匀混合的, 且样品无团聚出现, 粒子外观近似球形, 但表面仍有些许粗糙。

3.1.3 XRD 分析

为了研究不同样品制备方法对原料晶型变化的影响, 对 AP、KP、AP/KP-1[#] 和 AP/KP-2[#] 的物相组成进行了 XRD 测试, 结果如图 6 所示。由图 6 可知, AP 在 19.34°、24.61°、30.81° 等处的特征衍射峰, KP 在

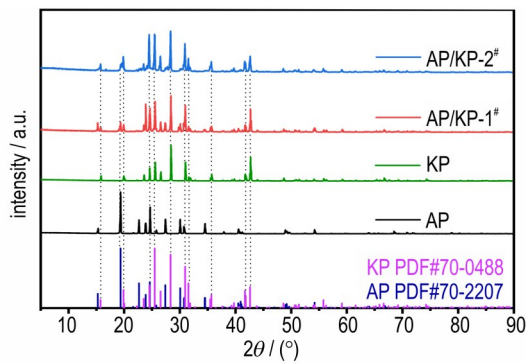


图 6 AP、KP、AP/KP-1[#] 和 AP/KP-2[#] 的 XRD 衍射图谱
Fig. 6 XRD diffraction patterns of AP, KP, AP/KP-1[#] and AP/KP-2[#]

24.5°、28.35°、30.94° 等处的特征衍射峰均未发生改变, AP/KP 物理混合样品 AP/KP-1[#] 和 AP/KP 溶剂蒸发样品 AP/KP-2[#] 的衍射峰为标准 AP 卡片 (PDF#70-2207) 和标准 KP 卡片 (PDF#70-0488) 的叠加, 说明溶剂蒸发法并没有对原材料的晶体内部原子在空间分布状况的结构产生影响; 其衍射峰的峰形尖、峰强度高, 说明溶剂蒸发样品的晶型未发生变化, 晶型较为完整。

3.1.4 热分解特性分析

为了研究不同样品制备方法在缓慢加热氧化下的热分解特性, 对 AP、KP、AP/KP-1[#] 以及 AP/KP-2[#] 进行了 TG-DSC 测试, 结果如图 7 所示。

由图 7a 和图 7b 可知, AP 的低温分解峰在 294.94 °C 左右, KP 的高温分解峰在 633.38 °C 左右^[15,19]。由图 7c 和图 7d 可知, 相比于原料 AP 和 KP, AP/KP 复合型氧化剂的 TG-DSC 曲线大致为 AP 和 KP 二者曲线的叠加, 但热分解峰温发生了偏移。其中, 物理混合样品 AP/KP-1[#] 中 AP 的低温分解峰温基本保持不变, KP 的高温分解峰温由 633.38 °C 降低到了 624.87 °C; 溶剂蒸发样品 AP/KP-2[#] 中 AP 的低温分解

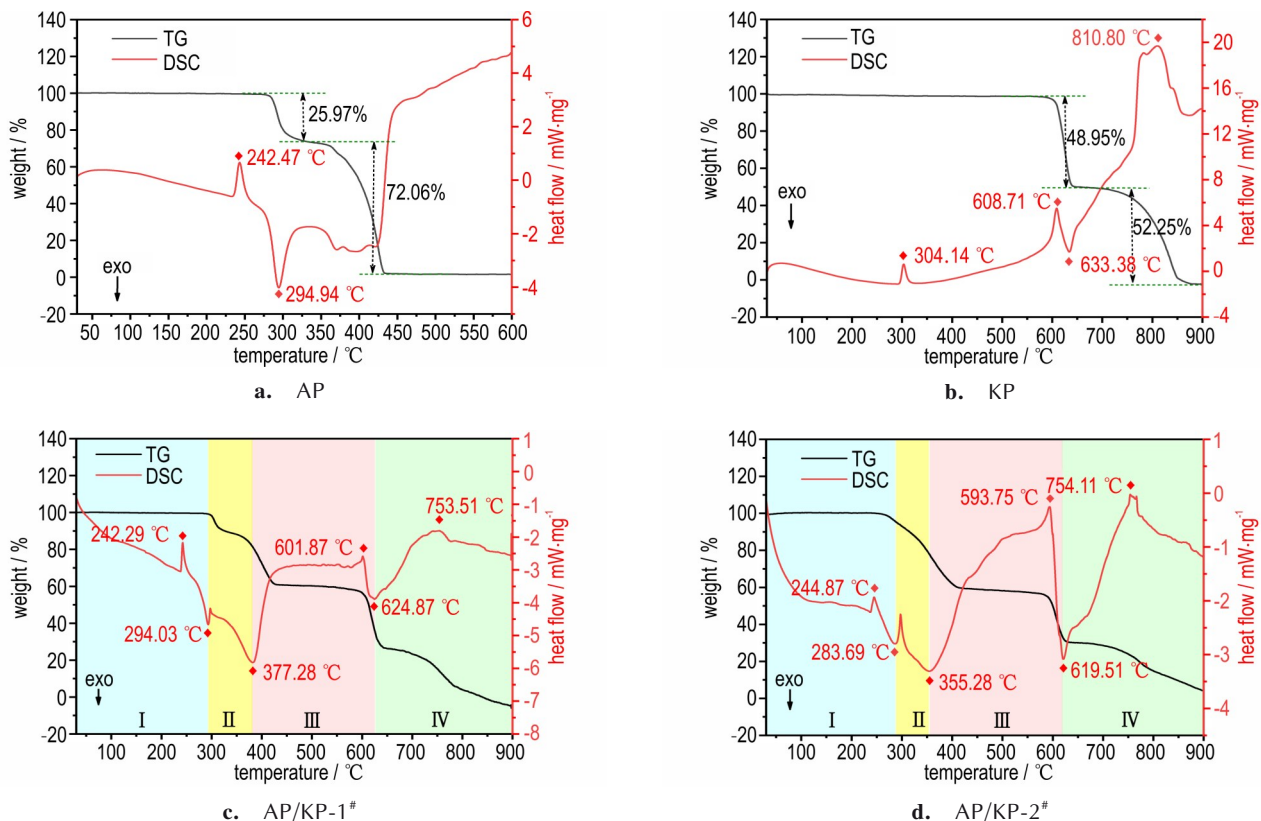


图 7 AP、KP、AP/KP-1[#] 和 AP/KP-2[#] 的 TG-DSC 曲线
Fig. 7 TG-DSC curves of AP, KP, AP/KP-1[#] and AP/KP-2[#]

峰温由 294.94 °C 降到了 283.69 °C, KP 的高温分解峰温由 633.38 °C 降到了更低的 619.51 °C。AP/KP-1# 中 AP 的低温分解峰温基本保持不变, 而 AP/KP-2# 中 AP 的低温分解峰温降低了 10 °C 左右, 说明将 AP 和 KP 两种氧化剂复合在一起能够在一定程度上促进 AP 的低温热分解; AP/KP-1# 中 KP 的高温分解峰温的降低, 说明将 AP 和 KP 进行物理混合即可在一定程度上促进 KP 的分解, AP/KP-2# 中 KP 的高温分解峰温的进一步降低, 说明使用溶剂蒸发法制备的复合型氧化剂的热分解性能要优于物理混合物, 且更有利于热分解过程的进行, 推测原因可能是溶剂蒸发法制备的复合型氧化剂, 2 种高效氧化剂在物理层面上被均匀混合, AP 在热分解过程中放出的热量使 KP 的热分解过程提前, 所以 AP/KP-2# 中 KP 的高温热分解峰温才能进一步降低。

3.2 AP/KP 复合型氧化剂和 Al 的燃烧性能

3.2.1 燃烧热值

为了对比不同燃烧反应样品完全燃烧时的燃烧热值, 使用量热仪对 AP/Al、KP/Al、AP/KP-1#/Al 和 AP/KP-2#/Al 进行了燃烧热值测试, 结果如图 8 所示。由图 8 可知, AP 和 Al 的燃烧热值为 11.582 MJ·kg⁻¹, KP 和 Al 的燃烧热值为 9.489 MJ·kg⁻¹, 小于 AP 的燃烧热值, 但二者的物理混合样品 AP/KP-1# 和 Al 的燃烧热值却比 KP 的燃烧热值高 1.982 MJ·kg⁻¹, 但仍比 AP 的燃烧热值低。而溶剂蒸发样品 AP/KP-2# 和 Al 的燃烧热值却比 AP 高 0.646 MJ·kg⁻¹, 推测原因可能是复合型氧化剂的热分解温度较低且 KP 的有效氧含量较高, 与 Al 粉均匀混合的 KP 可以提供更多的氧气发生氧化还原反应, 且燃烧更加充分, 进而释放更多的热量促进整个体系的反应, 从而在一定程度上增大 Al 粉的燃烧效率。

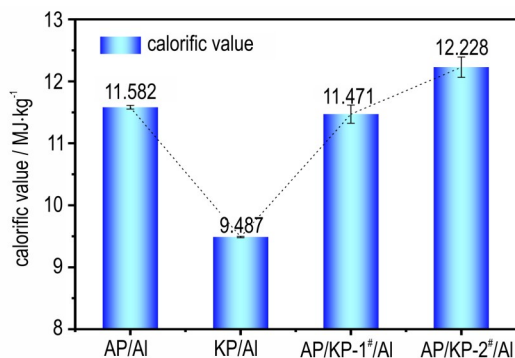


图 8 AP/Al、KP/Al、AP/KP-1#/Al 和 AP/KP-2#/Al 的燃烧热值

Fig.8 Combustion calorific value of AP/Al, KP/Al, AP/KP-1#/Al and AP/KP-2#/Al

3.2.2 压力-时间曲线

为了对比不同燃烧反应样品在燃烧时的峰值压力和燃烧反应速率, 使用密闭爆发器对 AP/Al、KP/Al、AP/KP-1#/Al 和 AP/KP-2#/Al 的压力-时间曲线进行研究, 结果如图 9 所示。使用压力增长速率来表征含能材料的燃烧反应速率, 定义为最大压力减去初始压力与相应增长时间的比值, 可通过计算 $p-t$ 曲线的斜率得到, 压力增长速率可表示为:

$$R = \frac{(p_{\max} - p_0)}{(t_{\max} - t_0)} \quad (3)$$

式中, p_{\max} 为燃烧峰值压力, kPa; p_0 为曲线开始上升时的初始压力, kPa; t_{\max} 为峰值压力相对应的时间, s; t_0 为压力开始上升的时间, s; R 为压力增长速率。

由图 9 可知, AP 和 Al 在密闭环境下点燃的峰值压力和压力增长速率最大, KP 和 Al 在密闭环境下点燃的峰值压力和压力增长速率最小, 这是因为 AP 燃烧时气体产物较多, 进而使密闭环境下燃烧时的峰值压力和压力增长速率增大。AP/Al 的增压速率为 6.16 MPa·s⁻¹, KP/Al 的增压速率为 2.16 MPa·s⁻¹, 按 AP:KP 为 40:60

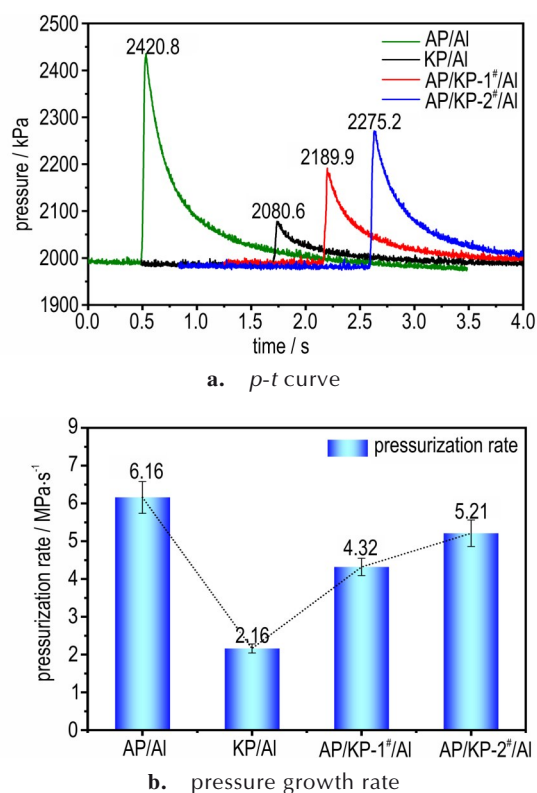


图 9 AP/Al、KP/Al、AP/KP-1#/Al 和 AP/KP-2#/Al 的压力-时间曲线及其压力增长速率

Fig.9 $p-t$ curves and pressure growth rates of AP/Al, KP/Al, AP/KP-1#/Al and AP/KP-2#/Al

的复合比例来算, AP/KP 复合型氧化剂的增长速率的理论值应为 $3.76 \text{ MPa}\cdot\text{s}^{-1}$, 而 AP/KP-1[#]和 Al 的增压速率为 $4.32 \text{ MPa}\cdot\text{s}^{-1}$, 约为 KP 的 2 倍, AP/KP-2[#]和 Al 的增压速率为 $5.21 \text{ MPa}\cdot\text{s}^{-1}$, 约为 KP 的 2.4 倍, 仅比 AP 小约 $1 \text{ MPa}\cdot\text{s}^{-1}$, 推测原因可能是 AP/KP 复合氧化剂中的 AP 起到了一部分助燃剂的作用, 在和 Al 点燃时 AP 率先发生反应, 并且放出大量的热, 使周围的氧化剂和可燃剂加热, 从而诱导有效氧含量更多的 KP 和 Al 燃烧放出更多的热量, 进一步加快燃烧反应速率, 使体系的增压速率增加。

3.2.2 点火特性

为了对比不同燃烧反应样品在燃烧时的点火延迟和燃烧反应持续时间, 使用激光点火试验装置对 AP/Al、KP/Al、AP/KP-1[#]/Al 和 AP/KP-2[#]/Al 的点火特性进行研究, 结果如图 10 所示。通过对比图 10 火焰强度可以发现, 原料 KP 和 Al 燃烧时的火焰面积最大, 燃烧最剧烈, 整个高速摄影屏幕均能观察到明显的亮光, 物理混合样品 AP/KP-1[#]和溶剂蒸发样品 AP/KP-2[#]/Al 燃烧时次之, 且 AP/KP-2[#]/Al 的火焰强度要大于 AP/KP-1[#]/Al, AP/Al 燃烧时的火焰强度最小。

图 10 中, t_1 为激光照射到样品表面至样品吸收光子能量发生热积累并且发生点火的时间, 记为点火延迟时间; t_2 为样品发生点火并且火焰快速增长至火焰强度最大的时间, 记为点火增长时间; t_3 为样品火焰最大时间至样品持续燃烧直到样品燃烧殆尽即将熄灭的时间, 记为样品燃烧时间, 统计各阶段持续时间如表 3 所示。

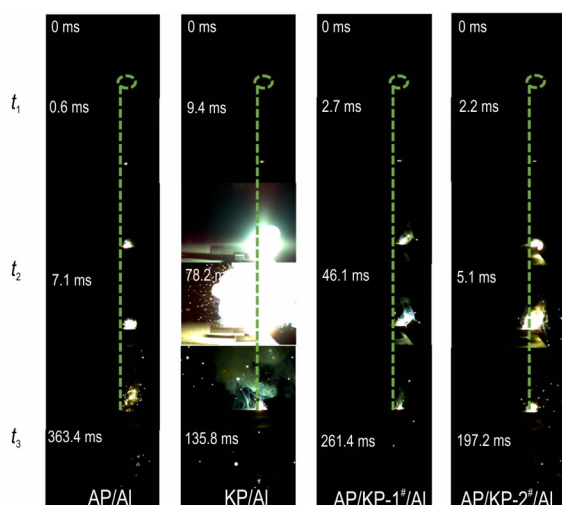


图 10 AP/Al、KP/Al、AP/KP-1[#]/Al 和 AP/KP-2[#]/Al 的激光点火燃烧过程

Fig. 10 Laser ignition combustion process of AP/Al, KP/Al, AP/KP-1[#]/Al and AP/KP-2[#]/Al

表 3 AP/Al、KP/Al、AP/KP-1[#]/Al 和 AP/KP-2[#]/Al 的激光点火各阶段燃烧持续时间

Table 3 Laser ignition combustion duration of AP/Al, KP/Al, AP/KP-1[#]/Al and AP/KP-2[#]/Al at each stage

sample	t_1 / ms	t_2 / ms	t_3 / ms
AP/Al	0.6	7.1	363.4
KP/Al	9.4	78.2	135.8
AP/KP-1 [#] /Al	2.7	46.1	261.4
AP/KP-2 [#] /Al	2.2	5.1	197.2

Note: t_1 : ignition delay time; t_2 : ignition increase time; t_3 : ignition burning time.

由图 10 和表 3 可知, AP 和 KP 两种氧化剂各有各的优点, AP/Al 燃烧时点火延迟短, 点火增长快, 点火持续时间长; KP/Al 燃烧时点火困难, 点火延迟时间达到 9.4 ms, 这是因为 KP 的热分解温度 ($633.38 \text{ }^\circ\text{C}$) 较高, 点火燃烧需要的能量较多, 但燃烧时的火焰强度远远大于 AP。对比 AP/KP 复合型氧化剂, 发现相较于 KP/Al, AP/KP-1[#]/Al 点火燃烧时点火延迟时间和点火增长时间均大幅度缩短, 点火延迟时间由 9.4 ms 缩短为 2.7 ms, 点火增长时间由 78.2 ms 缩短为 46.1 ms, 但与 AP/Al 相比, 仍有一段差距, 但其燃烧持续时间却比长 AP/Al 快约 100 ms, 说明加了 KP 之后整个体系的燃烧反应的速率变大了; 而 AP/KP-2[#]/Al 燃烧时的点火延迟时间由 9.4 ms 缩短至 2.2 ms, 仅比 AP/Al 大 1.6 ms, 其点火延迟时间更是比 AP/Al 还要小 2 ms, 且燃烧持续时间比 AP/KP-1[#]/Al 还要快约 64 ms, 说明通过溶剂蒸发法制备的 AP/KP-2[#]和 Al 燃烧时兼具有 AP 点火延迟短、点火增长快和 KP 火焰强度大、燃烧反应快的优点, 且 AP 燃烧反应速率慢和 KP 点火困难的缺点均被大幅度改善。

4 结论

将密度和有效氧含量更高的氧化剂 KP 与 AP 复合, 设计和制备了最佳配比的 AP/KP 复合型氧化剂, 对比研究了不同样品的形貌、结构、热性能和燃烧性能等, 主要研究结论如下:

(1) 使用分子动力学方法, 将密度和有效氧含量更高的氧化剂 KP 引入复合型氧化剂体系, 搭建了 AP/KP 复合界面体系, 并对其动力学参数进行计算, 计算结果表明 AP/KP 复合型氧化剂的最佳比例为 40:60, 此时其 E_{bind} 为 $14.616 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$, CEd 为 $0.336 \text{ kJ}\cdot\text{cm}^{-3}$, 达到最大值。

(2) 使用物理混合法和溶剂蒸发法分别制备了

AP/KP 高密度高释氧复合型氧化剂,发现 AP/KP 复合氧化剂中 AP 和 KP 的质量比与理论值相符合;溶剂蒸发样品 AP/KP-2[#] 粒度分布较为均匀,无团聚现象;XRD 图谱为 AP 和 KP 衍射峰的叠加,晶型未发生变化;热分解过程中 AP 和 KP 的热分解峰温分别下降 11.25 °C 和 13.87 °C,相比于物理混合样品 AP/KP-1[#],更有利于热分解过程的进行。

(3) 对 AP/KP 复合型氧化剂和典型金属可燃剂 Al 粉的燃烧性能进行研究,发现通过溶剂蒸发法制备的 AP/KP-2[#] 和 Al 的燃烧热值比 AP/Al 的燃烧热值还要高 0.646 MJ·kg⁻¹,且增压速率达到 5.21 MPa·s⁻¹,仅比 AP/Al 小约 1 MPa·s⁻¹;激光点火条件下,发现 AP/KP-2[#] 燃烧时兼具有 AP 点火延迟短、点火增长快和 KP 火焰强度高、燃烧反应快的优点,且 AP 燃烧反应速率慢和 KP 点火困难的缺点均被大幅度改善。

参考文献:

- [1] 孙业斌,惠召明,曹欣茂. 军用混合炸药[M]. 北京:兵器工业出版社,1995.
SUN Ye-bin, HUI Zhao-ming, CAO Xin-mao. Military mixed explosive[M]. Beijing: Ordnance Industry Press, 1995.
- [2] 王晓峰. 军用混合炸药的发展趋势[J]. 火炸药学报, 2011, 34(4):1-4+9.
WANG Xiao-feng. Developmental trends in military composite explosive[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2011, 34(4):1-4+9.
- [3] 胡宏伟,宋浦,邓国强,等. 温压炸药的特性及发展现状[J]. 力学进展, 2022, 52(1): 53-78.
HU Hong-wei, SONG Pu, DENG Guo-qiang, et al. Characteristics of thermobaric explosives and their advances[J]. *Advances in Mechanics*, 2022, 52(1): 53-78.
- [4] SHTEINBERG A S. Fast reactions in energetic materials: high-temperature decomposition of rocket propellants and explosives[J]. *Spring Berlin*, 2008, 106(1): 39-46.
- [5] 谢宏. 氧化剂 ADN 性能及混合体系组分间相互作用研究[D]. 太原:中北大学, 2021.
XIE Hong. Study on the properties of oxidant ADN and the interaction between components of hybrid system[D]. Taiyuan: North University of China, 2021.
- [6] BRILL T B, BRUSH P J, PATIL D G. Thermal decomposition of energetic materials. 60. major reaction stages of a simulated burning surface of NH₄ClO₄ [J]. *Combustion and Flame*, 1993, 94(1-2): 70-76.
- [7] 张磊,吴成成,王正宏,等. CL-20 基压装型温压炸药的设计及性能研究[J]. 爆破器材, 2022, 51(5): 7-11.
ZHANG Lei, WU Cheng-cheng, WANG Zheng-hong, et al. Design and performance research on CL-20 based pressed thermobaric explosive [J]. *Explosive Materials*, 2022, 51(5): 7-11.
- [8] 张炜,朱慧,薛金根. AP/KP 混合氧化剂的热分解特性研究[J]. 含能材料, 2000, (1): 9-12.
ZHANG Wei, ZHU Hui, XUE Jin-gen. Study on thermal decomposition characteristics of AP/KP mixture[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2000, (1): 9-12.
- [9] 张正中,谢五喜,刘运飞,等. 高氯酸铵降感技术研究进展[J]. 爆破器材, 2023, 52(1): 1-8+16.
ZHANG Zheng-zhong, XIE Wu-xi, LIU Yun-fei, et al. Research progress of the desensitization technology of ammonium perchlorate[J]. *Explosive Materials*, 2023, 52(1): 1-8+16.
- [10] 扈颖慧,杨玉林,林凯峰,等. 微纳结构复合含能材料精细组装研究进展[J]. 固体火箭技术, 2020, 43(6): 725-738.
HU Yin-hui, YANG Yu-lin, LIN Kai-feng, et al. Research progress on fine assembly of micro-nano structured energetic composites[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2020, 43(6): 725-738.
- [11] 李纲,王健,任晓婷,等. 固体推进剂氧化剂的共晶改性研究进展[J]. 固体火箭技术, 2021, 44(5): 622-629.
LI Gang, WANG Jian, REN Xiao-ting, et al. Research progress of co-crystal modification of solid propellant oxidants[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2021, 44(5): 622-629.
- [12] 徐洋,王中. 新型氧化剂 AP-LiP 复合物对水下爆炸能量输出结构的影响[J]. 含能材料, 2022, 30(6): 591-596.
XU Yang, WANG Zhong. Effects of novel oxidant composite AP-LiP on the energy output structure of underwater explosion [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2022, 30(6): 591-596.
- [13] 段卜仁,章皓男,华佐豪,等. 一种燃速可调的光控固体推进剂燃烧特性[J]. 含能材料, 2021, 29(7): 584-591.
DUAN Bu-ren, ZHANG Hao-nan, HUA Zuo-hao, et al. Combustion characteristics of the laser-controlled solid propellant with adjustable burning rate [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2021, 29(7): 584-591.
- [14] 段卜仁. AP/AN 基光控固体推进剂可控燃烧特性及其比冲增强技术研究[D]. 南京:南京理工大学, 2022.
DUAN Bu-ren. Controllable combustion behaviors and specific impulse augmented techniques of AP/AN-based laser-controlled solid propellant[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2022.
- [15] 陈振奎. 苦味酸钾与高氯酸钾共沉淀超细制备和性能研究[D]. 北京:北京理工大学, 2015.
CHEN Zhen-kui. The studies of superfining preparations and properties of potassium picrate and potassium perchlorate coprecipitation composite ignition [D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2015.
- [16] 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 Explosives & Propellants*, 2015, 38(5): 83-86.
- [17] 王伯良,李亚宁,韩志伟. 温压炸药发展趋势的几点思考[J]. 火炸药学报, 2023, 46(11): 935-936.
WANG Bo-liang, LI Ya-ning, HAN Zhi-wei. Reflections on the development trend of thermobaric explosives [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2023, 46(11): 935-936.
- [18] 蒋欣利,张国凯,何勇,等. 密闭建筑温压炸药内爆炸后燃效应[J/OL]. 兵工学报, doi: 10.12382/bgxb.2023.0555..
JIANG Xin-li, ZHANG Guo-kai, HE Yong, et al. Afterburning effect of thermobaric explosions in confined space[J/OL]. *Acta Armamentarii*, doi: 10.12382/bgxb.2023.0555..

- [19] 陈皓, 李文彬, 宋平, 等. 典型复合温压炸药爆炸特性试验研究[J]. 哈尔滨工程大学学报, 2023, 44(10): 1841-1848.
CHEN Hao, LI Wen-bin, SONG Ping, et al. Test research on the detonation characteristics of typical composite thermobaric explosives. *Journal of Harbin Engineering University*, 2023, 44(10): 1841-1848.
- [20] 唐敖庆, 李前树. 应用量子化学[M]. 知识出版社, 1987.
TANG Ao-qing, LI Qian-shu, Applied quantum chemistry [M]. Knowledge Press, 1987.
- [21] 徐光宪, 黎乐民, 王德民, 等. 量子化学: 基本原理和从头计算方法[M]. 北京: 科学出版社, 1989.
XU Guang-xian, LI Le-min, WANG De-min, et al. Quantum chemistry: basic principles and ab initio method[M]. Beijing: Science Press, 1989.
- [22] MASSA W. Crystallographic databases[J]. *Acta Crystallographica Section A Foundations of Crystallography*, 2014, 44(2): 230-231.
- [23] XU X J, XIAO H M, XIAO J J, et al. Molecular dynamics simulations for pure epsilon-CL-20 and epsilon-CL-20-based PBXs [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(14): 7203-7207.
- [24] WU C C, NIE J X, LI S W, et al. Interface interactions of epsilon-CL-20 and polymers: from simulation to experiment [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2023, 617: 127287.

Design, Preparation and Combustion Performance of AP/KP Compound Oxidant

LI Sheng-wei¹, XU Dong², SUN Sen¹, ZHOU Jin-qiang¹, WU Cheng-cheng¹, GUO Xue-yong¹

(1. State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China; 2. Beijing Institute of Space Long March Vehicle, Beijing 100076, China)

Abstract: In order to solve the problems of low density and effective oxygen content of the existing oxidant NH_4ClO_4 (AP) for mixed explosives, the oxidant KClO_4 (KP) with higher density and oxygen content was compounded with AP, and the optimal ratio of AP/KP composite oxidant was determined by Molecular Dynamics. The novel AP/KP composite oxidant with high density and high oxygen release was prepared by physical mixing and solvent evaporation method, respectively, and its elemental composition, morphology, structure, composition and thermal properties were characterized by inductively coupled plasma spectrum generator (ICP), scanning electron microscope (SEM), X-ray powder diffractometer (XRD) and thermal analyzer (DSC-TG). The results show that element and particle size distribution of the AP/KP composite oxidant prepared by solvent evaporation method is reasonable and uniform. The crystal form has not changed, and the crystal form is relatively complete, as proved by XRD. The thermal decomposition peak temperature of AP and KP was decreased by 11.25 °C and 13.87 °C, respectively, which was more conducive to the thermal decomposition process. In addition, the composite oxidants prepared by physical mixing and solvent evaporation method were introduced into typical metal combustible agent Al powder, the ignition and combustion properties of samples prepared by different methods with Al powder were compared and studied. The results show that when the AP/KP composite oxidant prepared by solvent evaporation was mixed with Al powder, the combustion calorific value reached 12.228 $\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$, and the pressurization rate reached 5.21 $\text{MPa}\cdot\text{s}^{-1}$. The laser ignition test shows that the shortcomings of slow AP combustion reaction rate and difficult KP ignition were greatly improved.

Key words: AP; KP; composite oxidizer; thermal decomposition; combustion

CLC number: TJ55

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2024049

Grant support: National Natural Science Foundation of China (No. 22175026)

(责编: 姜梅)