

AP/RDX共晶包覆微米铝粉的制备及表征^{*}

曹 宸, 解立峰, 李 斌

(南京理工大学 化工学院, 江苏 南京 210094)

摘 要: 为了改善传统含高氯酸铵(AP)固体推进剂的热效应,采用溶剂蒸发法,参照零氧平衡的比例对高氯酸铵、黑索金(RDX)和微米级铝粉进行包覆处理,制备出微球形的AP/RDX/Al核壳型复合粒子,并对包覆后的AP/RDX/Al复合粒子进行TEM, FTIR, XRD和XPS表征分析。分析表明,AP和RDX形成了AP/RDX共晶包覆层,包覆在微米铝粉的表面。进一步对包覆后的复合粒子进行DSC测试,分析表明微米铝粉会使AP的放热更集中;经AP/RDX共晶包覆的微米铝粉颗粒热效应显著提高。

关键词: 高氯酸铵;黑索金;核壳型复合颗粒;零氧平衡;共晶包覆

中图分类号: V512.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4055(2020)12-2868-06

DOI: 10.13675/j.cnki.tjjs.190444

Preparation and Characterization of AP/RDX Co-Crystal Coated Micron Aluminum Powder

CAO Chen, XIE Li-feng, LI Bin

(School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: To improve the thermal effect of traditional solid propellant containing ammonium perchlorate (AP), the core-shell composite particles of AP/RDX/Al were prepared by coating ammonium perchlorate, RDX and micron aluminum powder with reference to the proportion of zero oxygen balance by solvent evaporation method, and the coated AP/RDX/Al composite particles were characterized by TEM, FTIR, XRD and XPS. The results showed that the AP/RDX co-crystal coating was formed between AP and RDX on the surface of micron aluminum powder. The further characterization of DSC analysis for the coated composite particles showed that micron aluminum powder could concentrate the exothermic heat of AP, and the thermal effect of AP/RDX co-crystal coated micrometer aluminum powder particles was significantly improved.

Key words: AP; RDX; Core-shell composite particle; Zero oxygen balance; Co-crystal coated

1 引 言

高氯酸铵(AP)和其它推进剂成分之间具备良好的兼容性,且自身拥有优良的表现性以及实用性^[1],因而成为目前复合推进剂生产中主要使用到的一种氧化剂。但是,由于AP的生成焓较低,且生成气体的主要成分是分子质量较大的氯化氢,产气量也较低,

所以完全使用AP作为氧化剂的固体推进剂的能量性能相对较低。使用生成焓较高的高能炸药黑索金(RDX)部分替代氧化剂中的AP,能有效提高推进剂的能量水平,使推进剂保持高放热量的基础上降低燃烧产物中气体的平均分子值,进而达到提高推进剂能量性能的目的。表1^[2]为AP和RDX的热力学性能参数,表中 $\Delta_f H_m^\ominus$ 为生成焓; ΔH 为焓变; V_{gas} 为产

^{*} 收稿日期: 2019-06-29; 修订日期: 2019-09-18。

作者简介: 曹宸,硕士生,研究领域为含能材料制备及其应用。E-mail: caochen317@qq.com

通讯作者: 解立峰,博士,教授,研究领域为爆炸理论及作用。E-mail: xielifeng319@sina.com

引用格式: 曹 宸,解立峰,李 斌. AP/RDX共晶包覆微米铝粉的制备及表征[J]. 推进技术, 2020, 41(12):2868-2873.
(CAO Chen, XIE Li-feng, LI Bin. Preparation and Characterization of AP/RDX Co-Crystal Coated Micron Aluminum Powder[J]. Journal of Propulsion Technology, 2020, 41(12):2868-2873.)

气量。

Table 1 Energy level criterion of AP and RDX

Parameters	AP	RDX
$\Delta_f H_m^0 / (\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1})$	-2536	278
$\Delta H / (\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1})$	4587	5610
$V_{\text{gas}} / (\text{m}^3 \cdot \text{kg})$	0.929	0.832
$\Delta H \cdot V_{\text{gas}} / (\text{kJ} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1})$	4261	4668

袁桂芳等^[3]采用最小自由能平衡流法,对 RDX/AP/Al/HTPB 推进剂能量特性进行了理论计算,结果表明,理论比冲随 RDX 的加入得到了明显提高,燃温、燃气平均相对分子质量等参数均呈下降趋势。

共晶是指两种以上的分子之间通过氢键等相互作用力而形成的一种特殊结构的多分子晶体^[4],因为共晶具有良好的性能表现(安定性好,能量性能优异等),所以共晶制备一直是国内外含能材料领域的一个热点^[5-7]。但含能材料共晶工程应用方面的研究却鲜有人进行。

氧平衡是决定含能材料原料之间化学计量比的重要依据之一^[8],当推进剂配方的配比满足零氧平衡之时,燃烧产物几乎全是 N_2 , CO_2 和 H_2O ,此时的放热量达到最大值,做功的效果也达到最佳,释放的均为无毒无害的气体。因此,为了提高推进剂配方的能量利用率,减少做功过程中有毒有害气体的排放,应对配方原料进行零氧平衡调整,得出最佳化学计量比^[9]。郑剑等^[10]研究发现,当 AP 和 RDX 的比例达到零氧平衡时,分子间炸药(IMX)的总分解质量焓最大,表明此时的 RDX 和 AP 热释放效率更高,接近理想值。

本文按照零氧平衡的配比,采用化学包覆的方法,将 AP 和 RDX 包覆在微米铝粉的表面,制备出 AP/RDX/Al 复合颗粒,并对包覆后的 AP/RDX/Al 复合颗粒进行 TEM, FTIR, XPS, XRD 以及 DSC 测试,测试结果表明,AP 和 RDX 成功包覆在微米铝粉的表面,且 AP 和 RDX 之间形成了共晶产物。微米铝粉会使 AP 的放热更集中;经 AP/RDX 共晶包覆的微米铝粉颗粒热效应显著提高。相较于传统固体推进剂中使用的燃料颗粒,氧化剂粒子(AP 和 RDX)以共晶的形式包裹在金属粒子(微米铝粉)的表面,这种核壳型颗粒结构较之传统物理混合方式大大增加了原料颗粒之间的接触面积,且使得反应物之间混合得更加均匀,因此本研究制备的共晶包覆粒子有望成为一种新型廉价、高能以及高效的复合氧化剂模型。

2 实验

2.1 原材料

AP 为工业级微米级,甘肃银光化学工业有限公司;RDX 为工业级微米级,大连高氯酸铵厂;丙酮为分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司;微米铝粉为 $2\mu\text{m}$,鞍钢实业微细铝粉有限公司。

2.2 实验仪器

透射电镜分析(TEM):JEM-2100 型,日本电子株式会社。傅里叶红外光谱仪(FTIR):NICOLETIS10 型,赛默飞世尔科技。X 射线光电子能谱仪(XPS):PHI QUANTERA II 型,日本真空。差示扫描量热仪(DSC):DSC823E 型,梅特勒托利多。

2.3 AP/RDX/Al 复合粒子制备

含能材料的氧平衡计算公式可以表述为

$$OB = \sum_{i=0}^n OB_i \omega_i \tag{1}$$

式中 OB_i 为表示第 i 组分的含氧量,单位为 g/g ; ω_i 为表示第 i 组分的质量分数。

零氧平衡即体系 $OB=0$,此时组分中的氧元素刚好完全氧化组分中的可燃元素。在这种情况下体系释放的能量最多,效率最高以及产生的有害气体也最少。

根据式(1)可以计算得到 AP, RDX, Al 的零氧平衡摩尔计量比应为 9:5:5。制备流程如图 1 所示。

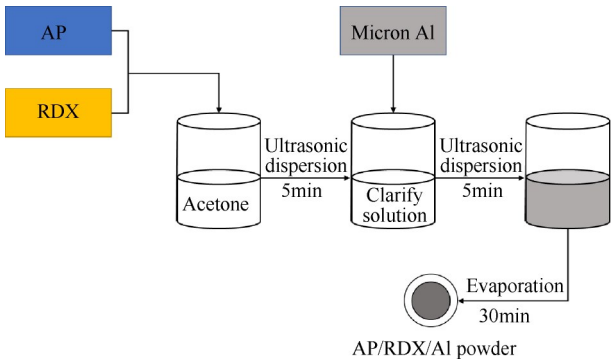


Fig. 1 Powder preparation flow chart

称取 1.65g RDX 和 1.57g AP 置于丙酮溶液中,再将装有混合溶质的烧杯放置于超声清洗机中振荡 5min,得到澄清溶液。再称取 0.20g 微米铝粉置于澄清溶液继续超声振荡 5min,使微米铝粉均匀分布于溶液之中。再将处理好的溶液置于水浴锅中,设置蒸发温度 55°C ,磁力搅拌速度 10r/s 。30min 蒸干溶剂后刮出样品固体,置于恒温真空烘箱中干燥至恒重,得到 AP/RDX/Al 复合颗粒材料。

3 结果与讨论

3.1 TEM 分析

为了观察 AP 和 RDX 包覆铝粉状况,对制备完成的 AP/RDX/Al 样品进行 TEM 测试,结果如图 2 所示。

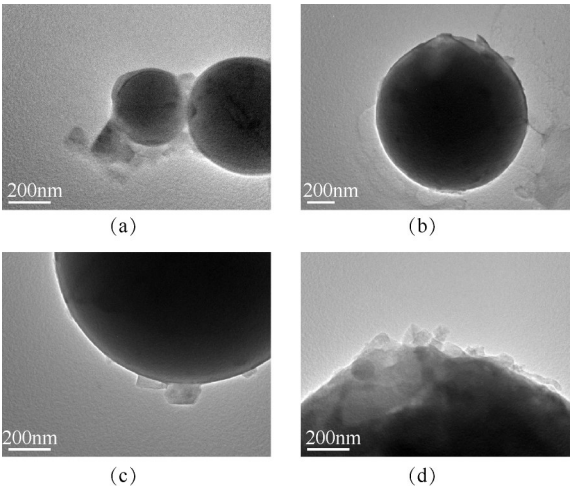


Fig. 2 TEM microphotographs of AP/RDX/Al

从图 2 的(a),(b)可以看出,制备出的样品呈圆球形结构,颗粒自身呈现出中间透光度较差,外层物质透光度好的表现,明显为包覆结构。因为所用的铝粉为球形铝粉颗粒,而 AP 和 RDX 是经过溶剂蒸发而形成的结晶体,故可以判定制备出的样品为以 AP 和 RDX 结晶体为包覆层、Al 为核心的核壳型复合颗粒。

但从 TEM 图中也明显看出,圆球颗粒之间局部有粘结现象,且包覆层厚度不均,这对最终产品的燃烧会有较大影响。因为此次复合颗粒制备选用的是传统溶剂法,在蒸发溶液的过程中受到设备条件的限制只能使用磁力搅拌的方式分散微米铝粉颗粒,分散的效果有限。这也就导致了 AP 和 RDX 在结晶过程中无法非常均匀地包覆在每一颗铝粉的表面。因此在此提出一条工艺优化方案,可以设计一套超声震荡加热装置,在蒸发结晶的过程中使用超声频率分散基体金属颗粒,用以制备此类蒸发结晶包覆颗粒,从而达到更为理想的包覆效果。

图 2 的(c)和(d)展示了样品颗粒包覆层结晶状况,包覆层晶体局部结晶存在纵横交错的孪晶晶体,由于实验中的 AP 和 RDX 是使用同一溶剂丙酮蒸发结晶出来的晶体,因此推测包覆层中的 AP 和 RDX 晶体之间可能存在共晶产物。

3.2 FTIR 分析

为了初步判断 AP/RDX 共晶体的存在,进行了傅

氏转换红外线光谱(FTIR)测试,图 3 为 AP, RDX 和 AP/RDX/Al 复合颗粒材料的傅里叶红外光谱图。查阅文献[11-13]可知,在 RDX 光谱图中,特征吸收峰见表 2。

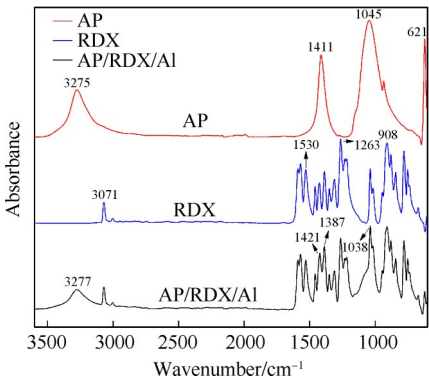


Fig. 3 FTIR spectrums of AP, RDX and AP/RDX/Al

Table 2 Major absorption peaks of RDX

Wavenumber/cm ⁻¹	Absorption peak
3071	—CH stretching vibration
1530	—NO ₂ stretching vibration
1263	Nitramine characteristic peak
908	RDX skeleton ring stretching vibration

对比 RDX 原料和复合颗粒 FTIR 图谱可以看出, RDX 的特征吸收峰均存在于 AP/RDX/Al 复合颗粒光谱图中,说明样品表面包覆层中包含 RDX 晶体。在 AP 光谱图中,特征吸收峰见表 3。

Table 3 Major absorption peaks of AP

Wavenumber/cm ⁻¹	Absorption peak
3275	N—H stretching vibration
1411	N—H bending vibration
1045	ClO ₄ ⁻ absorption peak
621	O—H bending vibration

对比复合粒子光谱图可以看出,在 3277cm⁻¹处出现了明显的 N—H 伸缩振动峰,而 1411cm⁻¹, 1045cm⁻¹, 621cm⁻¹处虽未见独立的峰出现,但复合颗粒图谱中 1387cm⁻¹~1421cm⁻¹和 1038cm⁻¹处峰相较于 RDX 特征吸收峰明显增强,说明此处较弱的 AP 的弯曲振动峰被较强的硝铵的特征吸收峰吸收。查阅文献[14]分析,1387cm⁻¹~1421cm⁻¹处是因为 RDX 中的(—NO₂)能够与 AP 中的(—NH₂)发生氢键作用,形成氢键(—N—O...H...O—N—),从而在 RDX 表面产生了键合作用;1038cm⁻¹处(ClO₄⁻)与 RDX 上的(—NO₂)基团发生了一定的诱导效应,使得此处的吸收峰略微向(—NO₂)吸收峰处转移。

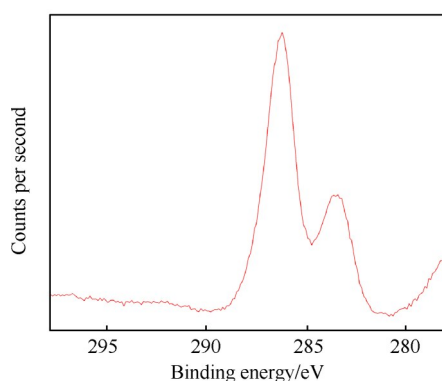
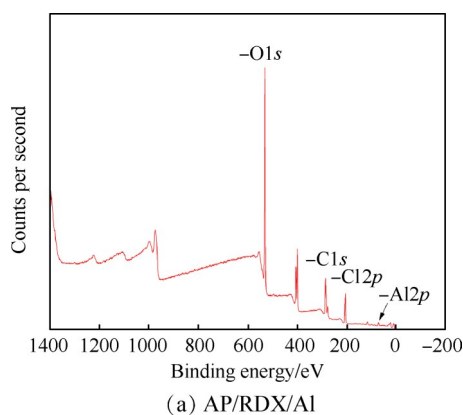
因此可以初步判断出样品包覆层是由AP和RDX晶体构成,并且AP和RDX表面发生了相互作用,形成了氢键。

3.3 XPS分析

为了确认AP和RDX已经成功包覆在铝粉的表面,对样品进行X射线光电子能谱(XPS)测试。

图4为XPS测试结果,因为XPS对于金属及其氧化物的测量深度为0.5~2.5nm^[15],所以XPS测试的为复合颗粒表面的元素含量。从图4(a)中可以看出,复合粒子中存在Cl,C以及Al元素,而原料中只有AP提供了Cl元素,C元素只在RDX中存在,因此结合TEM测试图像可以确认:AP和RDX成功地以晶体的形式包覆在铝粉的表面。

图4(b)为测试图中的C1s谱图,谱图中出现了双峰现象,这表明测试样品中的C元素至少处于两种化学环境之中,而如图5所示,RDX结构中的C元素都处于同一化学环境中。



(b) C1s XP spectra of AP/RDX/Al
Fig. 4 XPS spectrums of AP/RDX/Al

Sato等^[16]研究表明,XPS测试能够识别测试物质中的氢键作用。所以根据C1s谱图可以确定包覆层中RDX的部分化学键已经发生了改变。

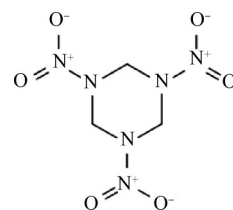


Fig. 5 Molecular structure of RDX

3.4 XRD分析

任何一种物质都有其特定的X射线衍射花样,两种不同物质的X衍射图像只是衍射花样的机械叠加^[15],因此X射线粉末衍射(XRD)可以用于物质的定性测试。为了确认包覆层中的AP/RDX共晶存在,对样品进行X射线粉末衍射测试,测试结果如图6所示。

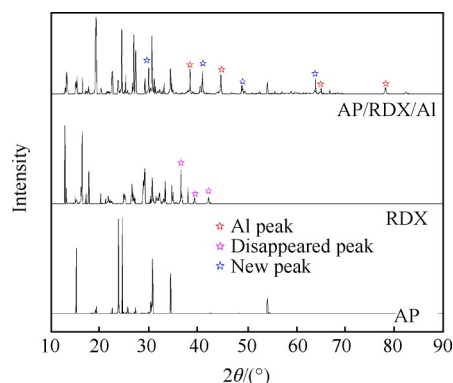


Fig. 6 XRD spectrums of AP, RDX and AP/RDX/Al

通过比对AP/RDX/Al复合粒子和AP,RDX原料XRD图谱和数据可以看出,复合粒子在30.0°,44.7°,51.1°和65.0°处出现了新的较大衍射峰,而RDX的几处较大衍射峰则在AP/RDX/Al粒子图谱中消失,这说明复合粒子的包覆层不是两种晶体的简单堆积,而是产生了新的晶型。结合FTIR,XPS测试分析结果,可以判定AP和RDX形成了共晶。

3.5 复合粒子热分解性能探究

为了研究AP/RDX/Al复合粒子的热分解性能,对原料及样品进行DSC测试分析。

3.5.1 微米铝粉对AP热分解性的影响

按照零氧平衡比例($n_{AP}:n_{Al}=3:5$)制备一组AP包覆微米铝粉的样品AP/Al进行DSC测试。测试结果如图7、表4所示:表4中LTD为低温分解阶段;HTD为高温分解阶段; T_g 为固相转变温度; T_p 为分解峰温。

比较原料AP和AP/Al复合粒子的DSC曲线可以看出,原料AP则在343.5℃和412.2℃处有一个低温和一个高温分解峰。铝粉的加入使AP低温分解峰的温

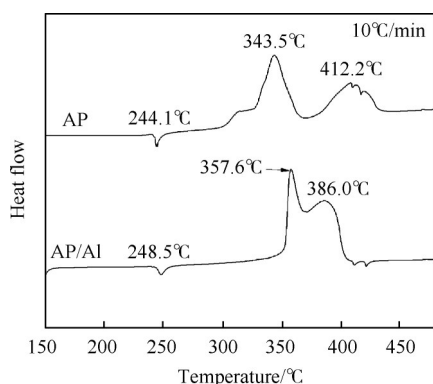


Fig.7 DSC of AP and AP/Al

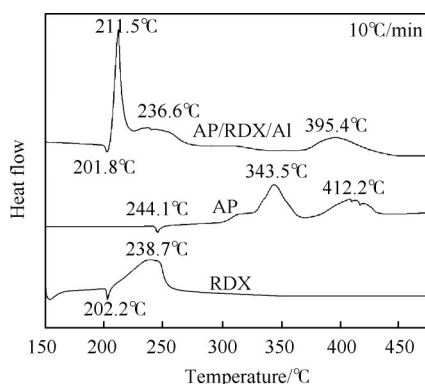


Fig. 8 DSC of RDX, AP and AP/RDX/Al

Table 4 DSC data of AP and AP/Al

	AP	AP/Al
$T_g/^\circ\text{C}$	244.1	248.5
LTD $T_p/^\circ\text{C}$	343.5	357.6
HTD $T_p/^\circ\text{C}$	412.2	386.0

度滞后了14.1℃,而高温分解峰温度提前了26.2℃。

对于这个现象,李凤生等^[17]的研究认为:这是因为AP包覆在铝粉的表面增大了它们之间的接触面积以及结合紧密型,具体原因还需进一步的研究。查阅有关AP热分解性能影响^[18-20]方面的研究分析可知,AP的低温分解主要是 $\text{NH}_4\text{ClO}_4 \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{ClO}_4^-$ 中的AP离解升华过程,而微米铝粉因为其较大的比表面积,因此对AP分解质子转移的过程有着约束的作用,使得AP的低温分解峰温度滞后;而AP的高温分解主要是 NH_4^+ 和 ClO_4^- 之间的氧化还原过程,高温下在AP表面发生电子转移生成 $\text{NH}_3(\text{g})$ 和 $\text{HClO}_4(\text{g})$,随后两者会在气相中反应,生成最终分解产物。由于微米铝粉的空间约束会促进AP高温分解作用,且微米铝粉会与AP高温分解过程中产生的强氧化性气体之间发生反应,从而参与到AP在高温下的分解反应过程,经历“气-固-气”非均相催化过程,增大 HClO_4 反应速率,进而促进了AP的高温分解速率,会使得AP的高温分解峰温度提前。所以微米铝粉的加入使得复合粒子的放热更加集中,放热效应也会相应增强。

3.5.2 AP/RDX/Al复合粒子热分解性能研究

为了研究AP/RDX/Al复合粒子的热分解性能,对原料AP,RDX以及AP/RDX/Al进行DSC测试,测试数据如图8所示。

从图8中可以看出,原料RDX在238.7℃有一个放热分解峰,由表4中可知原料AP的晶型转变温度为244.1℃,而在AP/RDX/Al的DSC曲线中,201.8℃和236.6℃分别为RDX的熔融温度和AP的晶型转变温度,对比可以看出AP的晶型转变温度降低,这是因为

RDX和AP的包覆层形成了共晶结构,而RDX的熔融使得表面和AP形成的氢键断裂,所以在211.5℃有一个放热速度极快的放热峰,从而释放出大量的热量促进了AP的分解,所以导致AP的转晶温度提前。

通过3.5.1节的分析知道,AP的低温分解主要是高氯酸铵自身离解升华的过程,而通过之前的FTIR表征分析,可知AP中($-\text{NH}_2$)和RDX中的($-\text{NO}$)发生氢键作用,形成了氢键,因此在RDX熔融分解的同时,氢键被破坏,AP的低温分解过程提前。从图中也可以看出,AP的低温分解峰提前至晶型转变峰附近,与氢键断裂的放热峰形成了一个复合放热峰。AP/RDX/Al中AP的高温分解峰由412.2℃提前至395.4℃,同样的道理:高温下活泼的微米铝粉对AP的高温气相氧化还原反应起到了非均相催化的作用,加速了AP的高温分解过程。从图中可以看出,AP/RDX/Al复合粒子的主要热分解峰综合了AP和RDX原料热分解峰,热效应更加的集中。

4 结 论

通过本文研究,得到结论如下:

(1)采用化学包覆法,参照零氧平衡比例($n_{\text{AP}}:n_{\text{RDX}}:n_{\text{Al}}=9:5:5$)将AP,RDX以及微米级铝粉制备成复合颗粒,经过TEM,FTIR和XPS分析得出,AP和RDX结晶成功包覆在微米铝粉的表面。

(2)FTIR,XPS测试分析表明,AP和RDX晶体之间产生了相互作用,形成了氢键;XRD测试分析表明,AP和RDX之间形成了新的晶体结构,复合粒子包覆层为AP/RDX共晶。

(3)DSC测试结果表明,微米铝粉的加入会约束AP的低温分解过程,催化高温分解过程;而在AP/RDX/Al粒子中,RDX的熔融导致了AP/RDX氢键的断裂,从而极快释放出大量的热量。氢键的断裂也导致AP的低温分解过程提前至转晶温度附近,与氢

键断裂的放热峰形成了复合放热峰,微米铝粉在高温下参与AP高温分解同样催化了AP高温分解过程。复合颗粒原料之间互相作用使得粒子的放热起始温度提前,放热效率集中,放热量也增大。

参考文献

- [1] Dennis C, Bojko B. On the Combustion of Heterogeneous AP/HTPB Composite Propellants: A Review [J]. *Fuel*, 2019, 254: 115646.1–115646.15.
- [2] 王克秀, 李葆萱, 吴心平. 固体火箭推进剂及燃烧 [M]. 北京: 国防工业出版社, 1983.
- [3] 袁桂芳, 胡建军, 赵文胜, 等. 含RDX的硝胺丁羟推进剂能量特性研究[J]. 含能材料, 2002, (4): 157–160.
- [4] Schultzeiss N, Newman A. Pharmaceutical Cocrystals and Their Physicochemical Properties [J]. *Crystal Growth & Design*, 2009, 9(6): 2950–2967.
- [5] 徐文英, 熊静安, 静宝元. 过氯酸铵(AP)与奥克托今(HMX)共晶物性能研究[J]. 推进技术, 1986, 7(5): 62–67. (XU Wen-ying, XIONG Jing-an, JING Bao-yuan. Study on the Properties of Ammonium Perchlorate (AP) and Octogen (HMX) Co-Crystal [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 1986, 7(5): 62–67.)
- [6] 张坤, 王晓峰, 陶俊, 等. 共晶炸药的设计及制备研究进展[J]. 飞航导弹, 2019, 1(7).
- [7] Zhang H, Guo C, Wang X, et al. Five Energetic Cocrystals of BTf by Intermolecular Hydrogen Bond and π -Stacking Interactions [J]. *Crystal Growth & Design*, 2013, 13(2): 679–687.
- [8] 陆明, 吕春绪. 氧平衡对粉状硝铵炸药爆炸性能影响的数学计算方法[J]. 兵工学报, 2004, (2): 225–228.
- [9] 翟恒, 朱燕芳, 鲁月文, 等. 零氧平衡CL-20/AP复合含能材料的制备及表征[J]. 火炸药学报, 2018, 41(1): 41–46.
- [10] 郑剑, 陈人杰, 李国平, 等. RDX/AP分子间炸药热性能的研究[J]. 北京理工大学学报, 2011, 31(4): 482–485.
- [11] 时志权, 王惠, 陆德伟. PEDOT/RDX复合粒子的制备与性能研究[J]. 推进技术, 2017, 38(11): 2628–2633. (SHI Zhi-quan, WANG Hui, LU De-wei. Study on Preparation and Properties of PEDOT/RDX Composite Particles [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2017, 38(11): 2628–2633.)
- [12] 刘琴. 纳米RDX粉体的制备[D]. 南京: 南京理工大学, 2006.
- [13] 裴浩. 超细高氯酸铵表面包覆及其性能研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2013.
- [14] 李江存, 焦清介, 任慧, 等. 不同键合剂与RDX表界面作用[J]. 含能材料, 2009, 17(3): 274–277.
- [15] 常铁军, 祁欣. 材料近代分析测试方法[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 1999.
- [16] Sato Y, Niwa O, Mizutani F. Hydrogen Bonding Interaction Between Aminopurinethiol-Monolayers and Oligonucleotides by QCM and XPS Measurements [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2007, 121(1): 214–218.
- [17] 马振叶, 李凤生, 陈爱四, 等. Al/高氯酸铵复合粒子的制备及其性能表征[J]. 推进技术, 2004, 25(4): 373–376. (MA Zhen-ye, LI Feng-sheng, CHEN Ai-si, et al. Preparation and Characterization of Composite Particles of Al/Ammonium Perchlorate [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2004, 25(4): 373–376.)
- [18] 江治, 李疏芬, 赵凤起, 等. 纳米金属粉对HMX热分解特性的影响[J]. 推进技术, 2002, 23(3): 258–261. (JIANG Zhi, LI Shu-fen, ZHAO Feng-qi, et al. Effect of Nano Metal Powder on the Thermal Decomposition Characteristics of HMX [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2002, 23(3): 258–261.)
- [19] 朱艳丽, 焦清介, 黄浩, 等. 铝粉粒度对高氯酸铵热分解动力学的影响[J]. 高等学校化学学报, 2013, 34(3): 662–667.
- [20] 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.

(编辑: 朱立影)