

用 ESEM 技术研究 AP 的热分解反应

田 轩, 王晓峰, 郭 昕, 倪 冰, 南 海, 王克勇

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘 要:采用环境扫描电镜(ESEM)技术对 AP 颗粒在低温(150~240℃)段进行快速和慢速升温试验,研究了整个形貌的变化历程。结果表明,ESEM 能够直观地发现 AP 颗粒在低温下存在气相反应;在 150~170℃,AP 颗粒表面开始出现微孔;在 170~190℃,微孔数量急剧增加;在 190~210℃,表面形成多孔结构;在 210℃~240℃,表面出现坍塌及体积皱缩。上述过程不受升温速率的快慢而显著改变,不同升温速率对 AP 颗粒的影响可能是快速升温容易导致整个颗粒受热不均并在较高的环境温度开始反应,最终在颗粒表面形成裂纹,但它不改变 AP 的整个反应历程。通过对 AP 的低温反应历程分析认为:170℃是 AP 颗粒气相反应的起始点;低温反应的极限失重率达到 30%;环境压力可能是影响 AP 低温分解反应的主要因素。

关键词:物理化学;环境扫描电镜 ESEM;高氯酸铵;热分解

中图分类号:TJ55; O642

文献标志码:A

文章编号:1007-7812(2011)05-0054-04

Thermal Decomposition Reaction of AP by ESEM

TIAN Xuan, WANG Xiao-feng, GUO Xin, NI Bing, NAN Hai, WANG Ke-yong
(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: Environmental scanning electron microscope(ESEM) was used to observe the surface topography changes of AP at temperatures ranging from 150℃ to 240℃ at fast and low heating-up. The results showed that gaseous phase reaction on AP can be detected by ESEM. The pores appeared on the surface of AP from 150℃ to 170℃, and the amount of pore increased dramatically from 170℃ to 190℃, then the vesicular structure emerged from 190℃ to 210℃, finally the grain surface collapsed and the volume collapsed at 210—240°. This course didn't vary dramatically by the control of the temperature-rise rate, but fast heating-up possibly caused temperature unevenly and the crack appeared, but it didn't change the whole course. The gaseous reaction of AP started when the temperature rose up to 170℃. The limit weight loss ratio can reach 30%. Ambient pressure may be the major factor affecting the decomposition reaction of AP at low temperature.

Key words: physical chemistry; ESEM; ammonium perchlorate; thermal decomposition

引 言

高氯酸铵(AP)已被广泛用作固体火箭推进剂、炸药和烟火药的重要成分,其热分解性能直接影响着其运输、加工、贮存和使用。研究认为^[1-2],AP 的热分解可分为 3 个过程:低温分解、升华和高温分解。近年来,美国特拉华大学 Brill^[3]教授采用快速加热、高压、原位红外技术,跟踪检测 AP 分解的实时产物,提出 AP 分解的关键步骤。刘子如^[4]等人用 TG-FTIR 检测了 AP 的高低温分解产物,提出

AP 低温段的分解是固-气多相反应,并提出 AP 高温分解段的可能分解步骤,并得到不同压力下 AP 的分解动力学参数。钱新明^[5]使用加速量热仪 ARC 研究了 AP 的热分解,得到绝热条件下的分解温度和最大温升速率。郭昕^[6]等人研究了 170℃恒温条件下克级 AP 的热分解特性,并得到了样品分解百分数与时间的关系式。

前人对 AP 的热分解主要从热量和质量两方面进行定量研究,更多的关注样品的高温分解产物。本实验采用环境扫描电镜^[7](简称 ESEM)对 AP 颗粒进行快速和慢速升温试验,通过直接观察颗粒表面的形貌变化来研究 AP 的低温反应,为 AP 的更

收稿日期:2011-03-09; 修回日期:2011-04-19

作者简介:田轩(1987—),男,硕士研究生,从事混合炸药配方研究。

广泛应用提供参考。

1 试 验

1.1 样 品

AP, GJB-3 类, 通过标准筛筛选后, 用激光粒度仪 Mastersizer 2000 (分散介质为乙酸乙酯) 对 AP 进行表征, 筛选 AP 颗粒的实际粒度分布为 115~218 μm , 且 $d(0.5) = 155.831 \mu\text{m}$ 。

1.2 仪器与测试原理

FEI QUANTA 600 型环境扫描电镜 (ESEM), 美国 FEI 公司。利用热台装置为样品加热, 同时利用聚焦电子束对试样表面进行扫描, 通过捕获二次电子成像来观察试样的表面形貌, 由于采用两级压差光栅和气体二次电子探测器等新技术, 使它可以直接观察含水样品和不导电样品。实验采用低真空模式, 环扫电压为 20 kV, 样品室的压力为 2 600 Pa。

2 结果与讨论

据文献^[7]报道, AP 在 150 $^{\circ}\text{C}$ 时开始分解, 240 $^{\circ}\text{C}$ 时发生晶型变化。因此, 针对低温 (150~240 $^{\circ}\text{C}$) 段设计了快慢两组升温试验方案, 见表 1。

表 1 AP 的升温试验条件

Table 1 Heating-up experimental conditions of AP

升温模式	$t/^{\circ}\text{C}$	$\beta/(^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1})$
快速	20~150	15
快速	150~240	10
慢速	20~150	10
慢速	150~240	2

2.1 快速升温试验结果与分析

图 1 记录了快速升温下的 AP 在不同温度下放大 800 倍的表面形貌特征。

图 1(a) 为试样在常温 24 $^{\circ}\text{C}$ 下的颗粒表面形貌, 颗粒的上表面平整, 周围凹凸不平。对比发现, 在快速升温条件下, 147 $^{\circ}\text{C}$ 前 AP 颗粒没有出现明显的变化 (见图 1(b)); 图 1(c) 和图 1(d) 则显示在 153~169 $^{\circ}\text{C}$ AP 颗粒出现流动并在表面出现少量微孔, 在 175~184 $^{\circ}\text{C}$, AP 颗粒发生体积膨胀 (见图 1(e) 和图 1(f)), 表面微孔数量急剧增加; 图 1(g) 显示 203 $^{\circ}\text{C}$ 时颗粒四周变得平滑, 表面形成多孔结构并形成明显的裂纹; 当温度升至 236 $^{\circ}\text{C}$ 时

AP 颗粒周围变得光滑 (图 1(h)), 同时发生明显的体积皱缩现象。

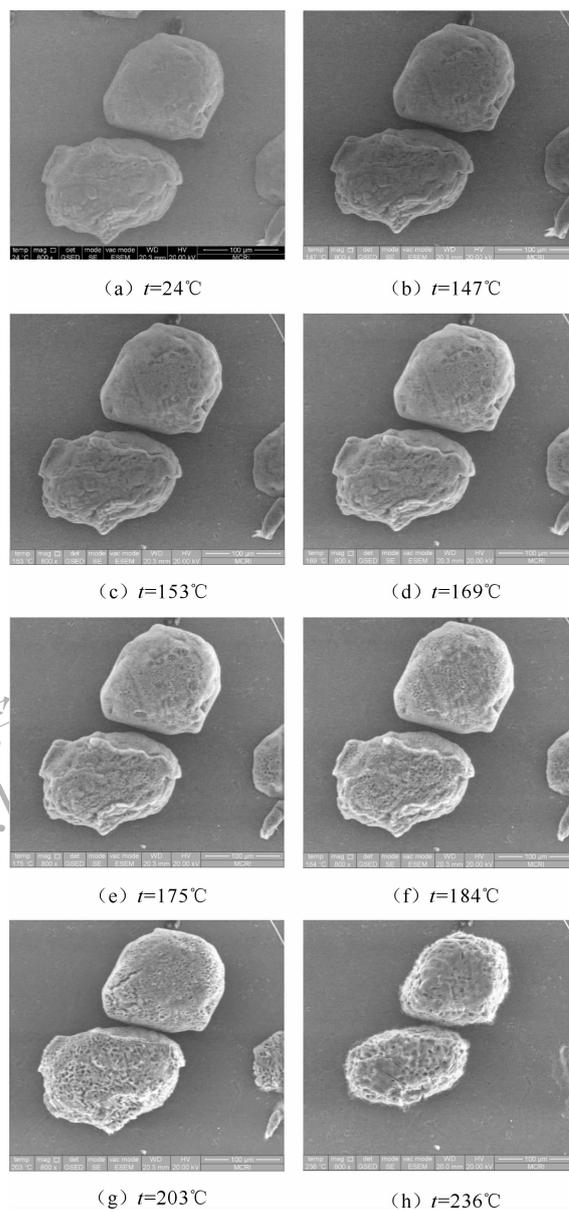


图 1 AP 的快速升温电镜照片 ($\times 800$)

Fig. 1 SEM photos of AP at high-speed heating-up

2.2 慢速升温试验结果与分析

图 2 记录了慢速升温下的 AP 在不同温度下放大 800 倍的表面形貌特征。

由图 2 可见, 在 76 $^{\circ}\text{C}$ 下颗粒的上表面平整, 周围比较光滑; 对比发现, 在慢速升温条件下, 127 $^{\circ}\text{C}$ 前没有出现明显的变化; 在 153~174 $^{\circ}\text{C}$, AP 颗粒出现流动并在表面出现少量微孔; 在 186~195 $^{\circ}\text{C}$, AP 颗粒表面及周围微孔数量急剧增加; 209 $^{\circ}\text{C}$ 时颗粒表面形成多孔结构并形成明显的裂纹; 当温度升至 219 $^{\circ}\text{C}$ 时, AP 颗粒出现明显的表面坍塌现象。

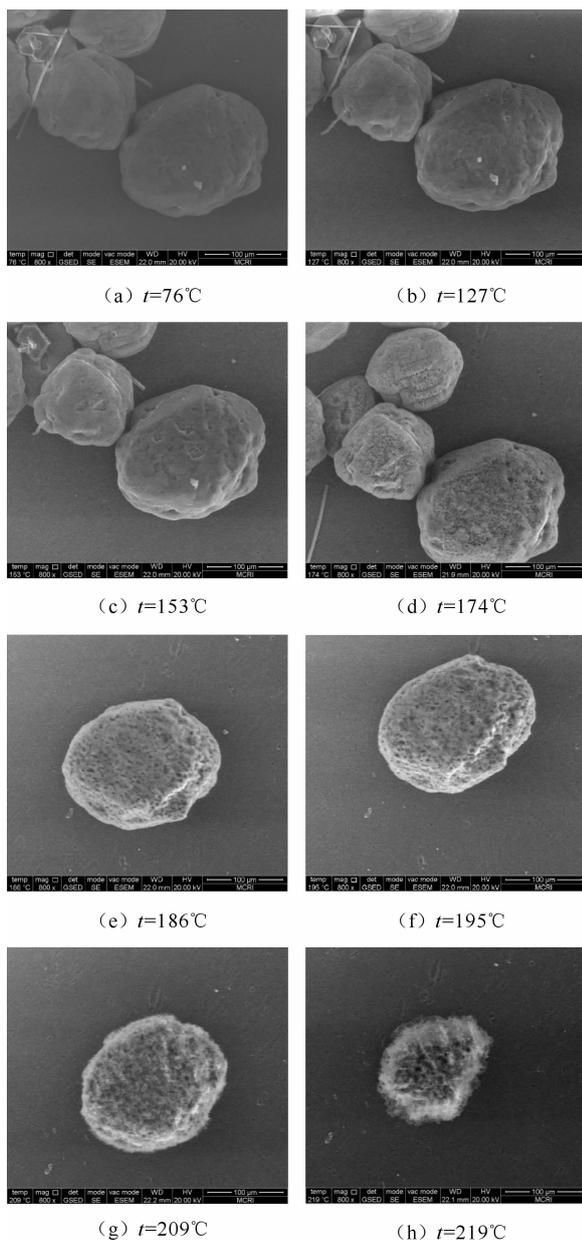


图 2 AP 的慢速升温电镜照片

Fig. 2 SEM photos of AP at low-speed heating-up

综上所述,采用 ESEM 技术能够直接有效地观察到 AP 颗粒表面的气相反应。将 AP 在低温 150~240℃ 的反应依次分为:160~170℃ 为微气孔形成段,170~190℃ 为气孔增长段,190~210℃ 为多孔结构形成段以及 210~240℃ 为体积缩小 4 个过程。不同升温速率对 AP 颗粒的影响不同,快速升温可能导致整个颗粒受热不均并在较高的环境温度下开始反应,表面生成大量气孔,并最终在颗粒表面形成裂纹,但它不改变 AP 颗粒的整个反应历程。

值得注意的是,在两次试验过程中,170℃ 后均发现样品室内压力上升,这是由于颗粒内部气体向外流动的结果。研究表明^[3-5],AP 颗粒在热作用下

没有确定的熔点,而是以分解为主要特征。因此,在低温加热过程中,颗粒密度不会明显改变。假设颗粒为球形,且其三维气相反应均匀,由公式 $M = \rho v$ 得, $\frac{M_1}{M_0} = \frac{\rho_1 v_1}{\rho_0 v_0} = \frac{v_1}{v_0} = \left(\frac{A_1}{A_0}\right)^{\frac{3}{2}}$ 。因此,采用比表面积法可计算颗粒在不同温度下的剩余质量分数,进一步可求得颗粒的失重率。本实验不同升温条件下的颗粒在体积皱缩段的失重率为:在快速升温时,AP 在 236℃ 时的失重率约为 13%~30%;在慢速升温时,AP 在 219℃ 时的失重率约为 30%。综上,AP 颗粒低温反应极限失重率为 30%。

2.3 AP 的低温反应历程

对于 100~150 μm 的 AP 颗粒,从传热(热量变化)角度看,AP 初始热分解反应温度为 219.98℃^[5];从传质(质量变化)角度看,AP 初始热分解反应温度在 300℃ 左右^[3],低温反应的极限失重率约为 30%。

本实验结果表明,170℃ 是 AP 颗粒气相反应的起始温度点,而低温反应的极限失重率约 30%,与文献^[4-8]结果一致。而导致反应起始点出现不同的原因可能是环境温度和压力不同。在环境温度方面,本研究认为 ESEM 特有的气体二次电子成像原理对温度的依赖性较小,而环境压力的不同可能是导致试验偏差的主要原因。据此提出 AP 的低温反应机理。

在 AP 颗粒表面和周围遍布活化点,受传热影响,颗粒内部存在温度梯度并首先发生固-气反应,即 AP 颗粒内部热量积累到一定程度后经质子转移生成少量 $\text{NH}_3(\text{g})$ 和 $\text{HClO}_4(\text{g})$ 。受温度和压差影响,气体由内向外流动导致颗粒表面开始形成微孔。

常压下,气体从颗粒内部放出后大量吸附在晶体表面。吸附气体覆盖 AP 表面的活化点,抑制了 AP 表面的分解反应,本研究称其为表面钝化。由于进一步反应需要更多的能量来激发,这可能是导致在低温段 AP 的质量和热量未发生传递的主要原因。由于本试验采用低真空模式,压差的存在影响了这一动态平衡机制,因而使吸附在颗粒表面的部分气体发生耗散,为保持原有的平衡,AP 颗粒内部将生成更多的气体,此时生成气体的吸附与受环境影响的气体耗散形成竞争机制。这可能是 AP 颗粒表面气孔数量在 170~190℃ 出现快速增加并形成多孔结构的主要原因。

在热与压力的双重作用下,伴随着颗粒表面吸附气体的大量释放,表面被激活并参与气相反应,这可能是导致颗粒表面形成裂纹的主要原因;同时

颗粒内部由于气体大量流动而逐渐形成空洞结构, 随着温度的上升带来气相反应的加剧, 颗粒最终出现表面坍塌或体积皱缩现象。

3 结 论

(1) 采用 ESEM 技术能够直观地观察 AP 颗粒表面在热作用下的形貌变化特点。

(2) 在低温, ($150\sim 240^{\circ}\text{C}$) 下, AP 的反应大致分为 4 个过程: $150\sim 170^{\circ}\text{C}$ 为气孔生成段; $170\sim 190^{\circ}\text{C}$ 为气孔增长段; $190\sim 210^{\circ}\text{C}$ 为多孔结构形成段以及 $210\sim 240^{\circ}\text{C}$ 的体积缩小过程。

(3) 不同升温速率对 AP 颗粒的影响可能是快速升温更容易导致整个颗粒受热不均并在较高的环境温度开始反应, 并最终在颗粒表面形成裂纹, 但它不改变 AP 的整个反应历程。

(4) 根据 AP 的低温反应历程, 170°C 是 AP 颗粒气相反应的起始温度点; 而低温反应的极限失重率达到 30%; 环境压力是影响 AP 低温反应的主要因素。据此提出了 AP 颗粒的低温反应机理, 即包含着 AP 颗粒的表面钝化与活化机制, 这是影响 AP 颗粒低温反应温度的主要因素。

参考文献:

- [1] Jacobs P W M, Tompkins F C. Chemistry of the Solid State[M]. London: Butterworths Scientific Publications, 1955: 184-212.
- [2] 陆殿林, 阴翠梅, 刘子如, 等. 高氯酸铵的催化热分解[J]. 火炸药学报, 2001, 24(4): 71-73.
LU Dian-lin, YIN Cui-mei, LIU Zi-ru, et al. The catalyzed decomposition of ammonium perchlorate[J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2001, 24(4): 71-73.
- [3] Brill T B, Brush P J, Patil D G. Thermal decomposition of energetic materials 60. major reaction stages of a simulated burning surface of NH_4ClO_4 [J]. Combust Flame, 1993, 94: 70-76.
- [4] 刘子如, 阴翠梅, 孔阳辉, 等. 高氯酸铵的热分解[J]. 含能材料, 2000, 8(2): 75-79.
LIU Zi-ru, YIN Cui-mei, KONG Yang-hui, et al. The thermal decomposition of ammonium perchlorate[J]. Energetic Materials, 2000, 8(2): 75-79.
- [5] 钱新明, 傅智敏, 张文明, 等. NH_4NO_3 和 NH_4ClO_4 的绝热分解研究[J]. 含能材料 2001, 9(4): 157-160.
QIAN Xin-ming, FU Zhi-min, ZHANG Wen-ming, et al. Study on the thermal decomposition of ammonium nitrate and ammonium perchlorate by accelerating rate calorimeter [J]. Energetic Materials, 2001, 9(4): 157-160.
- [6] 郭昕, 南海, 席鹏, 等. 170°C 恒温条件下克级高氯酸铵的热分解特性[J]. 火炸药学报, 2009, 32(1): 87-90.
GUO Xin, NAN Hai, XI Peng, et al. Thermal decomposition characteristics of gram-level AP under the condition of 170°C [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2009, 32(1): 87-90.
- [7] 罗天元, 魏小琴, 黄文明. 环境扫描电镜在火炸药微观形态分析中的应用[J]. 装备环境工程, 2010, 7(1): 61-63.
LUO Tian-yuan, WEI Xiao-qin, HUANG Wen-ming. Application of ESEM in microstructure analysis of explosive [J]. Equipment Environment Engineering, 2010, 7(1): 61-63.
- [8] 刘子如. 含能材料热分析[M]. 北京: 国防工业出版社, 2008.
LIU Zi-ru. Thermal Analyses for Energetic Materials [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2008.