

文章编号: 1006-9941(2012)06-0744-04

纳米氧化铁对 HTPB 推进剂性能影响

刘长宝, 刘学, 胡期伟, 李彦荣

(中国航天科技集团公司四院 42 所, 湖北 襄阳 441003)

摘要: 制备了四种不同形貌的纳米氧化铁 I-IV 和 5 种 9~14/65~70/17/3/1-粘合剂/AP/Al/二茂铁/普通氧化铁或纳米氧化铁 I-IV 推进剂(HTPB 推进剂)。研究了纳米氧化铁对 HTPB 推进剂力学性能、燃烧特性、安全性能的影响。结果表明, 纳米氧化铁 II 是四种纳米氧化铁中效果最好的催化剂, 含纳米氧化铁 II 配方推进剂, 在 25 °C 条件下, 最大抗拉强度为 0.83 MPa, 最大伸长率 60.0%, -40 °C 条件下, 最大抗拉强度为 2.00 MPa, 最大伸长率 45.0%; 6.86 MPa 压强下, 燃速为 43.24 mm·s⁻¹, 压强指数为 0.27; 药浆 50% 爆炸的临界撞击能大于 14 J, 摩擦感度小于 80%, 安全性能与含普通氧化铁配方相当。

关键词: 应用化学; HTPB 推进剂; 纳米氧化铁; 力学性能; 燃烧性能; 安全性能

中图分类号: TJ55; O69

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.06.018

1 引言

随着武器装备的发展和现代化军事的需要, 现代高科技战争对固体推进剂提出了更高的要求, 高能、低特征、高燃速、钝感等已成为固体推进剂必须具备的性能。

提高推进剂的综合性能始终是固体推进剂研究的重点, 改善固体推进剂的力学性能、燃烧性能和安全性, 对提高推进剂的综合性能有着决定性的影响。纳米粒子因粒径小, 比表面积大, 表面原子多, 晶粒的微观结构复杂且存在各种点阵缺陷, 具有很高的催化活性, 因此, 用纳米催化剂取代固体推进剂中的普通催化剂, 成为改善推进剂综合性能研究的热点^[1-2]。使用具有较高催化活性的新型纳米催化剂, 是提高推进剂燃烧性能的重要途径之一。目前, 已研究过多种纳米级过渡金属氧化物对高氯酸铵的催化作用^[3-10], 包括纳米氧化铁、氧化铜、氧化铅、二氧化钛以及它们的复合粉体等。但纳米催化剂对固体推进剂综合性能的影响未见文献报道。本实验考察了不同纳米氧化铁对 HTPB/AP/Al 基推进剂的力学性能、燃烧性能、安全性能的影响, 探讨了制约纳米氧化铁在固体推进剂中应用的关键因素。

2 实验

2.1 推进剂样品的制备

采用 5 L 的混合机制备 5 种不同配方的 HTPB 推进剂, 混合温度为 (60 ± 2) °C, 浇注温度为 (50 ± 2) °C, 固化温度为 (70 ± 2) °C, 固化时间为 7 d, 推进剂配方基本组成见表 1。表 1 配方组成中普通氧化铁与纳米氧化铁复合物燃速催化剂均为 1.0%, 图 1 给出了各纳米复合物在配方中氧化铁实际所占的质量分数。

表 1 推进剂配方

adhesive system	AP	Al	ferrocene catalyst	ordinarily ferric-oxide or nano-ferric-oxide
9~14	65~70	17.0	3.0	1.0

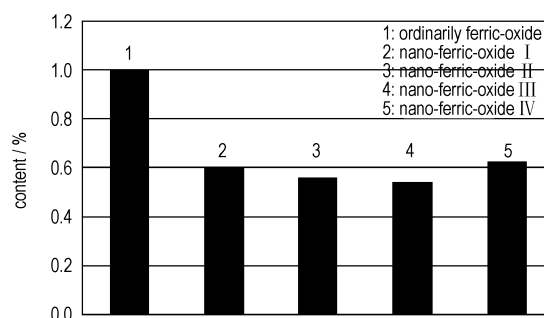


图 1 纳米催化剂在配方中氧化铁的实际含量

Fig. 1 The ferric oxide real contents of the nano-catalyst in HTPB propellant

收稿日期: 2011-11-10; 修回日期: 2012-02-09

作者简介: 刘长宝(1977-), 硕士, 从事固体推进剂配方设计研究。
e-mail: bao200403@sina.com

2.2 纳米氧化铁催化剂复合物的制备

本实验采用惰性组分对纳米氧化铁催化剂进行表面修饰的方法阻止纳米颗粒的团聚,利用惰性组分特有的表面和微观结构与纳米氧化铁催化剂进行复合,采用反应沉积法制备了四种不同的纳米氧化铁催化剂。

2.3 性能测试

力学性能测试:方坯制备完毕后按相关标准制样,采用 INSTRON 材料拉伸试验机测试,测试条件为温度 25 °C,拉伸速度 100 mm · min⁻¹; 温度 -40 °C,拉伸速度 100 mm · min⁻¹。

燃烧性能测试:将样品切成 5 mm × 5 mm × 100 mm 的药条,按 QJ912 - 1985 标准用水下声发射法,25 °C 条件下测试药条在 6, 6.86, 8, 10, 12 MPa 下的燃速。

撞击感度、摩擦感度试验:采用标准 QJ1271《复合固体推进剂撞击感度测定方法》和《复合固体推进剂摩擦感度测定方法》测定撞击、摩擦感度。撞击感度以 50% 爆发临界撞击能 I_{50} 表示,落锤重量为 98.01 N; 摩擦感度以推进剂试样爆发百分数来表示,摆角为 90°,压力为 4.0 MPa。

3 结果与讨论

3.1 纳米氧化铁形貌分析

本实验所采用的普通氧化铁粒径约 1 μm,制备的

四种纳米氧化铁复合催化剂粒径均在 60 ~ 80 nm 之间。图 2 给出了普通氧化铁与四种纳米氧化铁复合催化剂的 SEM 图片。从图 2 可以看出,普通氧化铁呈纺锤形(图 2a),其均匀分散性好,不团聚; 针状的纳米氧化铁 I (图 2b)、纳米氧化铁 IV (图 2e) 和球形的纳米氧化铁 II (图 2c)、纳米氧化铁 III (图 2d),它们都易团聚成一团,其均匀分散性不好。

3.2 纳米氧化铁对 HTPB 推进剂力学性能的影响

在相同的固化参数条件下,选用不同的纳米氧化铁复合物取代基础配方中的普通氧化铁,在 25 °C、-40 °C 条件下的力学性能测试结果见表 2。由表 2 可知,在相同固化参数条件下,含纳米氧化铁 I 的配方 (No.2) 25 °C 最大抗拉强度仅为 0.27 MPa, -40 °C 最大抗拉强度也仅为 1.12 MPa; 含纳米氧化铁 II 配方 (No.3) 的常、低温力学性能与含普通氧化铁的配方 (No.1) 相当,25 °C 最大抗拉强度为 0.83 MPa,最大伸长率 60.0%, -40 °C 最大抗拉强度为 2.00 MPa,最大伸长率 45.0%; 而含纳米氧化铁 III (No.4) 和纳米氧化铁 IV (No.5) 的配方不能完全固化。分析可能的原因是纳米氧化铁样品中含有能与固化剂反应的活性基团,消耗部分固化剂,从而导致粘合剂系统固化不完全。因此,制备纳米氧化铁的过程不同,残留在纳米氧化铁产品中的溶剂或是所选负载纳米氧化铁的基体

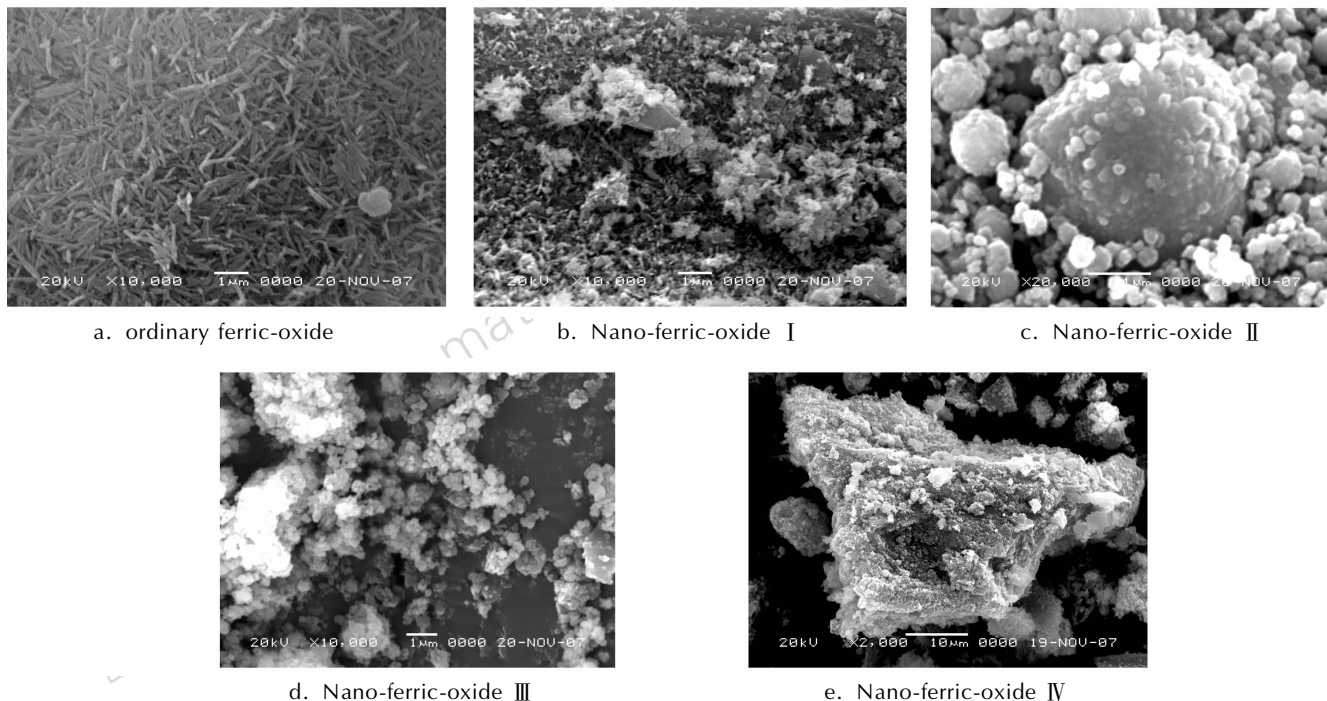


图 2 普通氧化铁和纳米氧化铁 I - IV 的 SEM

Fig.2 SEM images of ordinary ferric-oxide and nano-ferric-oxide I -IV

对推进剂的固化过程有着不同程度的影响,进而影响推进剂的力学性能。由此,制备应用于固体推进剂中的纳米氧化铁须选择不消耗固化剂,即不影响固化过程的溶剂和负载基体。

表 2 推进剂的力学性能测试结果

Table 2 Mechanical properties of propellants

No.	25 °C, 100 mm · min ⁻¹			-40 °C, 100 mm · min ⁻¹			remark
	σ_m /MPa	ε_m /%	ε_b /%	σ_m /MPa	ε_m /%	ε_b /%	
1	0.88	54.3	62.1	2.06	41.3	67.8	ordinarily ferric-oxide
2	0.27	48.9	66.8	1.12	31.6	58.6	nano-ferric-oxide I
3	0.83	60.0	70.8	2.00	45.0	69.8	nano-ferric-oxide II
4	not curing, no results						nano-ferric-oxide III
5	not curing, no results						nano-ferric-oxide IV

3.3 纳米氧化铁对 HTPB 推进剂燃烧性能的影响

纳米氧化铁催化剂含量相同条件下,推进剂25 °C条件下燃烧性能测试结果见表3。由表3可知,在相同测试条件下,含纳米氧化铁 I 的配方(No. 2)燃速比含普通氧化铁配方(No. 1)略高,静态燃速压强指数由含普通氧化铁配方(No. 1)的0.32降到0.28;含纳米氧化铁 II 的配方(No. 3)燃速比含普通氧化铁配方低约2 mm · s⁻¹,静态燃速压强指数也由含普通氧化铁配方0.32降低到0.27。分析原因认为,本试验中采用的纳米氧化铁是负载在以某物质为基体的核壳复合物,相同质量条件下,其有效催化的氧化铁含量仅相当于普通氧化铁的50%~60%(图1,其中纳米氧化铁 I 的氧化铁含量约60%,纳米氧化铁 II 的氧化铁含量为54%),氧化铁含量的相对降低,配方中二茂铁类燃速催化剂的含量相对增加,有利于降低推进剂的压强指数,表3中压强指数随纳米氧化铁含量降低而降低,这一规律与文献[11]的研究结果一致;纳米氧化铁的使用并没有大幅度提高推进剂的燃速,含纳米氧化铁 II 的配方(No. 3)燃速比含普通氧化铁配方(No. 1)还低约2 mm · s⁻¹,这与纳米氧化铁中起有效催化作用的氧化铁含量有直接关系。

另外,纳米氧化铁分散不均匀也可能是其中原因之一,从表3燃速的线性相关性系数也可看出,含纳米氧化铁配方的燃速线性相关性较差,这是因为纳米氧化铁和其它纳米粒子一样,表面能大、易团聚,在推进剂中分散不均匀,与其它成分混合时很难以单个纳米粒子的形式均匀地分散于其中。因此,纳米氧化铁与HTPB推进剂之间不能充分接触,纳米催化剂的大比表面、高表面能以及高表面活性等优点不能充分发挥也是导致纳米氧化铁催化效率低、实际使用效果不佳的原因之一。

表 3 推进剂的燃烧性能测试结果

Table 3 Combustion performances of propellants

No.	u /mm · s ⁻¹					n	r	remark
	6 MPa	6.86 MPa	8 MPa	10 MPa	12 MPa			
1	42.24	45.10	48.45	50.51	52.99	0.32	0.9978	ordinarily ferric-oxide
2	44.88	46.04	47.91	50.96	54.54	0.28	0.9803	nano-ferric-oxide I
3	40.93	43.24	45.37	47.36	49.67	0.27	0.9869	nano-ferric-oxide II

3.4 纳米氧化铁对 HTPB 推进剂安全性能的影响

测试了推进剂药浆在加固剂前、出料时的撞击感和摩擦感度,试验结果见表4。从表4可知,与含普通氧化铁配方(No. 1)相比,添加纳米氧化铁的推进剂配方在推进剂混合过程中的危险性呈增大趋势,纳米氧化铁对推进剂混合过程中的安全性能没有改善作用。其中含纳米氧化铁 IV 配方(No. 5)对推进剂的安全性能影响显著,加固剂前的撞击感度与基础配方的相当,而摩擦感度由普通氧化铁配方的72%增加到92%;出料时撞击感度由普通氧化铁配方的17.8 J降低到了11.3 J,摩擦感度由48%升高到84%。含纳米氧化铁 II 配方(No. 3)在加固剂前的撞击感度和摩擦感度分别为15.9 J、76%,出料时分别为14.1 J、56%,对推进剂混合过程中危险性影响最小,与含普通氧化铁配方的安全性能相当。

添加纳米氧化铁使推进剂制造过程的安全性能恶化,可能是因为纳米氧化铁粒子的比表面积大,易团聚,且针状纳米氧化铁比球形纳米氧化铁对推进剂的工艺性能影响显著;纳米氧化铁加入推进剂药浆中混合时,使推进剂药浆的粘度大幅度升高,从而导致推进剂混合过程中的危险性增加,安全性能恶化。

表 4 推进剂的安全性能测试结果

Table 4 Safety properties of propellants

No.	impact sensitivity, I_{50} /J		friction sensitivity/%		remark
	before curing agent addition	mix end	before curing agent addition	mix end	
1	14.1	17.8	72	48	ordinarily ferric-oxide
2	12.3	12.6	76	96	nano-ferric-oxide I
3	15.9	14.1	76	56	nano-ferric-oxide II
4	12.0	14.8	96	68	nano-ferric-oxide III
5	12.6	11.3	92	84	nano-ferric-oxide IV

4 结 论

(1) 不同方法制备的纳米氧化铁因所选用溶剂的不同或所选用负载纳米氧化铁基体的不同对推进剂的

固化过程影响程度不同,进而对推进剂的力学性能影响程度不同,含纳米氧化铁Ⅲ、纳米氧化铁Ⅳ的配方严重影响固化,因此,寻求不影响推进剂固化过程的纳米氧化铁制备技术是纳米催化剂在推进剂中应用的关键。

(2) 相比普通的氧化铁,纳米氧化铁的催化效率较高,但在实际应用过程中,纳米氧化铁却没有显著改善 HTPB 推进剂的燃烧性能,分析认为研究提高纳米氧化铁中有效铁含量(即提高纳米氧化铁的催化效率)是改善推进剂燃烧性能的途径之一。

(3) 大比表面积、易团聚的纳米氧化铁使得推进剂药浆粘度大幅度升高,严重影响了推进剂混合过程中的工艺性能,导致推进剂混合过程中的危险性增加,纳米氧化铁催化剂的实际使用效果不佳,因此,今后需进行纳米催化剂的分散理论及相关技术研究,探索出纳米催化剂的均匀分散技术,才能为改善固体推进剂的综合性能发挥重要作用。

参考文献:

- [1] 邓鹏图. 纳米过渡金属氧化物的制备及其在固体推进剂催化燃烧中的应用[D]. 长沙: 国防科技大学, 1997.
- [2] 李凤生. 固体推进剂技术及纳米材料的应用[M]. 北京: 国防工业出版社, 2008.
- [3] Narasimhan B R V, Prabhakar S, Manohar P, et al. Synthesis of gamma ferric oxide by direct thermal decomposition of ferrous carbonate[J]. *Materials Letters*, 2002, 52 (425): 295.
- [4] 罗元香, 陆路德, 汪信, 等. 纳米级过渡金属氧化物对高氯酸铵催化性能的研究[J]. 含能材料, 2002, 10(4): 148-152. LUO Yuan-xiang, LU Lu-de, WANG Xin, et al. Study of catalytic activity of nanocrystalline transition metal oxides on NH_4ClO_4 [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2002, 10(4): 148-152.
- [5] 马振叶, 李凤生, 陈爱四, 等. 纳米 Fe_2O_3 /高氯酸铵复合粒子的制备及其热分解性能研究[J]. 化学学报, 2004, 62: 1252-1255. MA Zhen-ye, LI Feng-sheng, CHEN Ai-si, et al. Preparation and thermal decomposition behavior of Fe_2O_3 /ammonium perchlorate composite nanoparticles[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2004, 62: 1252-1255.
- [6] 马振叶, 李凤生, 崔平, 等. 纳米 Fe_2O_3 的制备及其对高氯酸铵热分解的催化性能[J]. 催化学报, 2003, 24(10): 795-798. MA Zhen-ye, LI Feng-sheng, CUI Ping, et al. Preparation of nanometer sized Fe_2O_3 and its catalytic performance for ammonium perchlorate decomposition [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2003, 24(10): 795-798.
- [7] Politer P, Lane P. Energetics of ammonium Perchlorate decomposition steps[J]. *Molecular Structure(Theochem)*, 1998, 454: 229-235.
- [8] 刘子如, 阴翠梅, 孔扬辉, 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]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2000, 8(2): 75-79.
- [9] 杨毅, 李凤生, 谈玲华. 纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的制备及其催化高氯酸铵热分解[J]. 兵工学报, 2004, 25(1): 82-85. YANG yi, LI Feng-sheng, TAN Ling-hua. Preparation of nanometer size of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and its catalysis the thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Acta Armamentarii*, 2004, 25(1): 82-85.
- [10] 张汝冰, 李凤生. 复合纳米材料的制备研究(1)[J]. 火炸药学报, 1999, 22(1): 45-48. ZHANG Ru-bing, LI Feng-sheng. Preparation of composite nanometer sized particle (I) [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 1999, 22(1), 45-48.
- [11] 徐浩星, 鲁国林, 赵秀媛. 含燃速催化剂的丁羟推进剂高压燃烧性能研究[J]. 推进剂技术, 1999, 3(9): 81-85. XU Hao-xing, LU Guo-lin, ZHAO Xiu-yuan. Combustion properties of HTPB propellants with burning rate catalysts at high pressure[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 1999, 3(9): 81-85.

Effect of Nano-ferric-oxide on HTPB Propellant Performance

LIU Chang-bao, LIU Xue, HU Qi-wei, Li Yan-rong

(The 42th Institute of the Fourth Academy of CASC, Xiangyang 441003, China)

Abstract: Four kinds of nano-ferric-oxide I-IV with different appearance and five kinds of 9~14/65-70/17/3/1-adhesive /AP/Al/ferrocence/ordinary ferric-oxide or nano-ferric-oxide I-IV propellants (HTPB propellant) were prepared. The effect of nano-ferric-oxide on the mechanical performances, combustion characteristics and safety properties of HTPB propellant were studied. Results show that nano-ferric-oxide II is the best catalyst of the four kinds of nano-ferric-oxide. At 25 °C, the maximum tensile strength of HTPB propellant with nano-ferric-oxide II is about 0.83 MPa and its maximum elongation reaches 60%. At -40 °C, its maximum tensile strength is about 2.00 MPa and the maximum elongation reaches 45%. The burning rate at 6.86 MPa is 43.24 mm/s and the pressure exponent is 0.27. The critical impact energy of 50% explosive (I_{50}) of the propellant slurry is greater than 14 J and the friction sensitivity is less than 80%, indicating that the safety properties of the propellant are same as those of the propellant with ordinary ferric-oxide.

Key words: applied chemistry; HTPB propellant; nano-ferric-oxide; mechanical property; combustion performance; safety property

CLC number: TJ55; O69

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.06.018