

文章编号:1006-9941(2009)01-0069-04

纳米碳酸盐催化剂对 AP/Al/HTPB 推进剂性能的影响

曹新富¹, 何耀东¹, 杨毅², 李凤生², 张占权¹, 宋继阁¹

(1. 中国航天科工集团六院四十六所, 内蒙古 呼和浩特 010010;

2. 南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

摘要:研究了纳米碳酸盐催化剂对 AP/Al/HTPB 推进剂的燃速压强指数、爆热和力学性能等的影响。结果表明:纳米催化剂对推进剂在高压强(10~18 MPa)和低压强(4~10 MPa)段的燃烧性能的影响差别较大,但压强指数都能降低到 0.2 以下,均达到平台推进剂水平;而且随着纳米催化剂含量增多,推进剂的燃烧效率更充分,爆热也有一定程度的增加;但是,纳米催化剂对推进剂的力学性能、工艺性能却有一定程度的影响。确定了纳米碳酸盐催化剂在推进剂中配比为 0.5%~1% 之间。

关键词:应用化学; 纳米催化剂; AP/Al/HTPB 推进剂; 燃烧性能; 压强指数

中图分类号:TJ55; V512; O69

文献标识码:A

1 引言

燃速和压强指数是推进剂弹道性能的重要指标,为了保证弹道性能稳定和发动机工作的可靠性,一般战略和战术用固体火箭发动机,都需要固体推进剂具有低的压强指数^[1]。国内外对提高燃速且可以降低压强指数的催化剂,尤其是近年来发展起来的各种纳米催化剂的研究比较活跃^[2-5],但对既能降低推进剂燃速又能降低压强指数的研究则较少^[6]。添加燃速催化剂降低压强指数的方法,因用量少、效果显著,常为人们所采用。而纳米燃速催化剂由于粒径小、比表面积大、晶粒的微观结构复杂,而且存在各种点阵缺陷,因而其催化活性和选择性大大高于传统催化剂^[7-10]。本实验研究了一种新型纳米碳酸盐对 AP/Al/HTPB 推进剂性能的影响,而且主要研究了其对 AP/Al/HTPB 推进剂在低压 4~10 MPa 和高压 10~18 MPa 下的燃烧性能的影响,使之加入推进剂中能够具有较低的压强指数和较低的燃速,以适应火箭发动机的低燃速复合固体推进剂更高的要求。

2 实验

2.1 纳米催化剂的制备

将拟制备催化剂的六水氯化物溶解于去离子水

中,在强烈搅拌下按比例快速加入溶解有 1% 表面活性剂的碳酸钠饱和溶液中;将溶液中的絮凝沉淀过滤,并首先用饱和碳酸铵洗涤,然后用去离子水洗涤三遍;在 70 °C 下干燥 24 h,研磨粉碎,得到纳米碳酸盐催化剂。

2.2 推进剂样品制备

AP/Al/HTPB 推进剂的固体含量为 85%,将称量好的 HTPB、Al、AP、小组分(包括催化剂)按一定的顺序投入 3 L 立式混合机中,混合一定时间后真空浇注,70 °C 固化 4 天得到推进剂方坯,再进一步加工成性能测试用样品。

2.3 试验与数据处理

将推进剂样品加工成 4 mm × 4 mm × 80 mm 的药条,用水下声发射法测定不同压强下推进剂的燃速,并根据维也里经验公式 $r = bp^n$ 计算推进剂在 4~10 MPa 和 10~18 MPa 下的压强指数;用英国 INSTRON 公司生产的万能材料试验机测试推进剂样品的常温力学性能;用恒温氧弹量热计在 $p = 1.96$ MPa 的 N₂ 气中测量了推进剂的爆热,并取两次结果的平均值;用落球粘度仪测试推进剂药浆的粘度。

3 结果与分析

3.1 纳米碳酸盐的 TEM 表征

图 1 为纳米碳酸盐催化剂的 TEM 照片。从照片中可看到样品分散性较好,粒径在 20~30 nm,且呈球形。

3.2 纳米碳酸盐含量对推进剂燃烧性能影响

研究了纳米碳酸盐含量对 AP/Al/HTPB 推进剂高低压强段燃烧性能的影响,实验结果见表 1。

收稿日期:2008-07-21;修回日期:2008-10-08

基金项目:国家自然科学基金(50306008);总装预先研究基金(51328050709)

作者简介:曹新富(1972-),男,工程师,研究领域为纳米材料在推进剂中的应用。e-mail: caoxinfu@126.com

表1 纳米催化剂对推进剂高/低压段的燃烧性能的影响

Table 1 Effects of nano-catalyst on combustion properties of the AP/Al/HTPB propellants

catalyst content/%	$r/\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$									
	4 MPa	6 MPa	8 MPa	10 MPa	12 MPa	14 MPa	16 MPa	18 MPa	n (4-10 MPa)	n (10-18 MPa)
blank	6.00	7.12	8.72	9.83	10.86	12.04	13.14	13.95	0.54	0.61
0.25	5.75	6.81	8.00	8.63	9.32	9.82	9.98	10.15	0.45	0.27
0.5	5.93	6.92	7.66	8.31	8.66	8.94	9.06	9.40	0.37	0.20
1	5.77	6.46	6.78	7.12	7.41	7.64	8.08	8.54	0.23	0.30
2	5.41	5.73	6.16	6.43	6.75	7.23	7.76	8.21	0.19	0.43

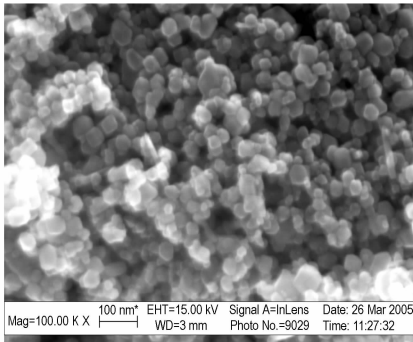


图1 纳米碳酸盐催化剂的电镜照片

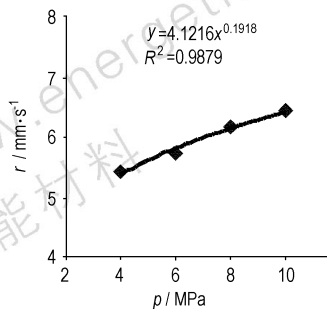
Fig. 1 TEM images of nano-carbonate burning rate catalysts

分析表1结果可知:

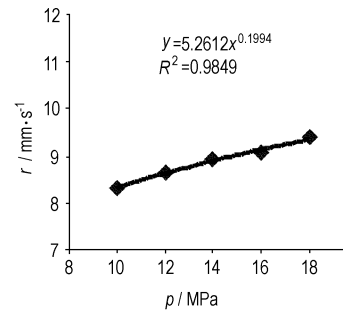
(1) 不含纳米碳酸盐催化剂的推进剂在低压(4~10 MPa)下的燃速压强指数与在高压(10~18 MPa)下的燃速压强指数值(n)分别为0.54, 0.61, 数值都偏高。

(2) 加入一定量的纳米催化剂可显著降低推进剂的燃速,是推进剂有效的负燃烧催化剂,同时不同程度地降低了推进剂的压强指数。

(3) 在低压段(4~10 MPa),随着纳米催化剂的含量增加,推进剂的燃速降低,同时压强指数呈下降趋势。当纳米催化剂的含量增加到2%,在压强为8 MPa时,燃速降低了29.3%;推进剂的压强指数降低到0.19,燃烧出现平台效应,如图2所示。

图2 推进剂 $r-p$ 示性曲线Fig. 2 $r-p$ curve of the propellant

(4) 在高压段(10~18 MPa),随着纳米催化剂的含量增加,推进剂的燃速降低,当纳米催化剂的含量增加到2%,在压强为16 MPa时,燃速降低了5.38 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$,幅度达41%;催化剂含量在0.5%~2%内,压强指数呈上升趋势。当含量为0.5%时,推进剂的压强指数最低($n=0.20$),燃烧出现平台效应,如图3所示。

图3 推进剂 $r-p$ 示性曲线Fig. 3 $r-p$ curve of the propellant

纳米催化剂含量为0.25%、0.5%时,推进剂高压段压强指数比低压段压强指数低。表明该纳米催化剂具备对不同压强段压强指数调节功能,是降低推进剂不同压强段压强指数的有效调节剂,特别适合单室单药双推力的发动机。

3.3 纳米碳酸盐含量对推进剂力学性能的影响

为了使纳米碳酸盐催化剂剂能在AP/Al/HTPB推进剂综合配方中得以应用,研究了其对推进剂力学性能的影响,数据见表2(相同的固化参数)。

表2 纳米催化剂对推进剂常温(20℃)力学性能的影响

Table 2 Effects of nano-catalyst on the mechanical properties of propellants at 20℃

catalyst content/%	σ_m/MPa	$\varepsilon_m/\%$	$\varepsilon_b/\%$
blank	0.88	63.48	69.25
0.25	1.20	54.33	59.05
0.5	1.19	58.48	64.98
1	1.34	53.57	57.53
2	1.17	54.57	57.59

从表 2 数据可知: 在常温下, 纳米碳酸盐的含量为 0.25% ~ 2% 时, 推进剂的拉伸强度 (σ_m) 提高约 0.3 ~ 0.46 MPa, 提高幅度达到 37.5% ~ 52.3%; 而同含量的纳米催化剂对推进剂的伸长率 (ε_m) 和断裂率 (ε_b) 的下降幅度却较小。按照弹性体的强度正比于单位体积中有效网络链数目的概念, 因填料颗粒的大小影响总的活性表面和“附加交联点”的数量, 所以填料颗粒的大小对填充体的强度有明显的影[1]。因此, 可以说明实验制备的纳米碳酸盐催化剂对 AP/Al/HTPB 推进剂的力学性能有一定的补强作用。在实际工作中调整固化参数 R (R 指推进剂中异氰酸酯基和羟基的摩尔比) 时, 含纳米碳酸盐的推进剂力学性能还可进一步调节。

3.4 纳米碳酸盐对推进剂爆热的影响

爆热对推进剂的作功能力影响显著, 由于碳酸盐属于非含能催化剂, 因此有必要研究实验制备的纳米碳酸盐催化剂对推进剂爆热的影响情况。实验研究的纳米碳酸盐催化剂对 AP/Al/HTPB 推进剂爆热的影响结果见表 3。

表 3 纳米催化剂对推进剂爆热的影响

Table 3 Effects of nano-catalyst on the heat of explosion of propellants

catalyst content/%	$\bar{Q}, /J \cdot g^{-1}$
blank	6320
0.25	6330
0.5	6390
1	6550
2	6580

Note: Q is the heat of explosion.

由表 3 可见, 纳米碳酸盐的加入可使推进剂燃烧爆热有一定程度增加, 且随着纳米碳酸盐含量的增加而小幅增加。一般而言, 非含能催化剂的加入通常会使得推进剂的爆热降低, 且含量越大, 推进剂爆热降低的幅度越大。而实验出现了完全相反的结果, 初步分析认为是由于纳米催化剂比表面积大、表面活性高的原因。纳米碳酸盐有很大的比表面积和化学催化活性的特点, 使纳米催化剂与推进剂中氧化剂高氯酸铵的接触面显著增大, 从而提高了催化剂的实际催化效率, 使高氯酸铵的燃烧更加充分, 所以爆热提高。

3.5 纳米碳酸盐对推进剂粘度的影响

固体推进剂的粘度直接影响着其工艺性能和各组分分散均匀性, 并最终影响到推进剂的其它各种性能。纳米催化剂由于比表面积大, 会吸附比普通颗粒多许多倍的丁羟胶, 是直接影[1]响推进剂粘度的最重要因素

之一。表 4 为不同含量纳米催化剂对 AP/Al/HTPB 推进剂粘度的影响实验结果。

表 4 纳米催化剂含量对推进剂粘度的影响

Table 4 Effects of nano-catalyst on the viscosity of propellants

catalyst content/%	accumulation time/h	testing distance/cm	running time/s	η /Pa · s
blank	1	1	8.17	328.9
	3	1	10.88	438.0
	5	1	12.37	498.3
0.25	1	1	9.79	394.2
	3	1	12.47	502.2
	5	1	14.37	574.7
1	1	1	15.25	609.4
	3	1	22.10	883.1
	5	1	28.22	1127.7
2	1	1	22.13	891.2
	3	1	30.34	1221.8
	5	1	35.18	1416.2

表 4 表明, 随着纳米催化剂含量升高, 推进剂粘度增加。当纳米催化剂含量为 2% 时, 捏合 5 h 的粘度达到最大。但其最大粘度值却小于 1500 Pa · s, 属于实际操作中可浇注的范围内。这是由于纳米材料有很大的比表面积, 需要更多的液体对其进行浸润, 同时在推进剂中添加纳米粒子后使其交联点密度增加, 从而导致药浆粘度愈大, 流动性变差, 对推进剂的工艺性有一定的恶化作用, 因此应注意控制其使用量。

综合考虑推进剂的燃速和压强指数的关系以及对推进剂力学性能和工艺性能的影响, 初步认为该纳米催化剂的质量分数应控制在 0.5% ~ 1% 之间。

4 结 论

(1) 制备的纳米碳酸盐可显著降低推进剂的燃速, 同时使推进剂的高低压强指数降低至 0.20 以下, 达到平台推进剂水平。

(2) 适量纳米碳酸盐可使 AP/Al/HTPB 推进剂的拉伸强度增加 37.5% ~ 52.3%, 推进剂的伸长率和断裂率却有大幅度下降。

(3) 纳米碳酸盐对推进剂的燃烧效率有促进作用, 可使推进剂爆热随其含量增加而明显提高。

(4) 纳米碳酸盐含量增加可使推进剂粘度显著升高, 恶化其工艺性能, 其合适含量在 0.5% ~ 1% 之间。

参考文献:

- [1] 侯林法. 复合固体推进剂[M]. 北京: 宇航出版社, 1994.
- [2] 张仁. 复合固体推进剂的燃速压强指数[J]. 推进技术, 1980(1): 40 - 52.

- ZHANG Ren. Pressure exponent of composite solid propellant [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 1980(1): 40 - 52.
- [3] 涂永珍. 复合丁羟推进剂压强指数现状评述[J]. *推进技术*, 1991(4): 78 - 81.
- TU Yong-zhen. A review of research work on HTPB propellant pressure exponent [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 1991(4): 78 - 81.
- [4] Kosowski Bernard M, Tom Rudy. A superior burning rate catalyst for solid rocket propellants [C] // Int. Annu. Conf. ICT, 1998, 29th (Energetic Materials), 1998.
- [5] 陈富泰, 罗运军, 多英全, 等. 纳米级碳酸铅在 NEPE 推进剂中的应用[J]. *推进技术*, 2000, 21(1): 82 - 85.
- CHEN Fu-tai, LUO Yun-jun, DUO Ying-jun, et al. Effects of nanometer-PbCO₃ on combustion behavior of NEPE propellant [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2000, 21(1): 82 - 85.
- [6] 孙运兰, 李疏芬, 丁敦辉. 复合推进剂中的降速剂[J]. *推进技术*, 2005, 26(4): 376 - 380.
- SUN Yun-lan, LI Shu-fen, DING Dun-hui. Additives of lowering the burning rate in composite propellants [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2005, 26(4): 376 - 380.
- [7] 曹新富, 李凤生, 杨毅, 等. 纳米 Co-B 非晶态合金对高氯酸铵分解的催化性能[J]. *催化学报*, 2006(2): 157 - 160.
- CAO Xin-fu, LI Feng-sheng, YANG Yi, et al. Catalytic performance of nanometer Co-B amorphous alloy for ammonium perchlorate decomposition [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2006(2): 157 - 160.
- [8] 杨毅, 曹新富, 刘磊力, 等. 纳米过渡金属粉对 AP 热分解的催化作用[J]. *含能材料*, 2005, 13(5): 273 - 277.
- YANG Yi, CAO Xin-fu, LIU Lei-li, et al. Catalysis of nanometer transition metals on the thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2005, 13(5): 273 - 277.
- [9] 赵凤起, 陈沛, 杨栋, 等. 纳米金属粉对 RDX 热分解特性的影响[J]. *南京理工大学学报*, 2001, 25(4): 420 - 424.
- ZHAO Feng-qi, CHEN Pei, YANG Dong, et al. Effects of nanometer metal powders on thermal decomposition characteristics of RDX [J]. *Journal of Nanjing University of Science and Technology*, 2001, 25(4): 420 - 424.
- [10] 张汝冰, 刘宏英, 李凤生. 含能催化复合纳米材料的制备研究[J]. *火炸药学报*, 2000(3): 9 - 12.
- ZHANG Ru-bing, LIU Hong-ying, LI Fen-sheng. Preparation of composite nanometer-sized particle [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2000(3): 9 - 12.

Effects of Nano-carbonate Catalyst on the Properties of AP/Al/HTPB Propellants

CAO Xin-fu¹, HE Yao-dong¹, YANG Yi², LI Feng-sheng², ZHANG Zhan-quan¹, SONG Ji-ge¹

(1. The 46th Institute of the 6th Academy of CASIC, Huhehot 010010, China;

2. School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: The study of the effects of nano-carbonate burning rate catalysts on the pressure exponent, heat of explosion and mechanical properties of the AP/Al/HTPB propellants were conducted. The results show that the catalyst can reduce the burning rate pressure exponent of the propellants to 0.20 in the pressure ranges of 4 - 10 MPa and 10 - 18 MPa. The combustion efficiency and the heat of explosion of the propellants increase as the increasing of the content of the nano-catalyst. It also shows the nano-catalyst has some effects on the mechanical properties and processing properties of the propellants. It has found that the suitable weight fraction of nano-carbonate catalyst in the propellants is 0.5% - 1%.

Key words: applied chemistry; nano-catalyst; AP/Al/HTPB propellant; combustion property; pressure exponent