

文章编号:1006-9941(2021)11-1068-08

铝/改性氟橡胶复合燃料的制备及应用

汪慧思^{1,2},陶博文^{1,2},张小平¹,顾健^{1,2},李磊^{1,2},杜芳^{1,2},黄丹椿^{1,2},陈红^{1,2},李伟^{1,2}

(1. 航天化学动力技术重点实验室, 湖北 襄阳 441003; 2. 湖北航天化学技术研究所, 湖北 襄阳 441003)

摘要: 为提高铝粉的燃烧效率,以自制的硅烷改性氟橡胶(FKM-GW)为包覆剂,采用溶胶凝胶法,制备了铝/改性氟橡胶复合燃料(FKM-GW@Al),研究了FKM-GW@Al在溶剂中的稳定性,以及不同氟含量的FKM-GW@Al对NEPE高能低燃速固体推进剂的影响。通过DSC-TG研究了FKM-GW@Al以及含FKM-GW@Al的推进剂的热分解性能,分析了FKM-GW@Al对推进剂燃烧性能的影响机制。结果表明具有功能性基团的FKM-GW@Al不易脱覆,在乙酸乙酯中的稳定性较强。与纯Al粉相比,含氟(质量分数)2.58%的FKM-GW@Al,使推进剂的爆热由 $6348.8 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ 提高至 $6831.6 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$,残渣活性铝含量由1.02%降至0.06%,推进剂的静态燃速和动态燃速均降低。

关键词: Al/氟橡胶复合燃料;高能推进剂;燃烧效率;燃速

中图分类号: TJ55; O63

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2020247

1 引言

金属燃料是复合固体推进剂的能量来源之一,目前复合固体推进剂配方中常用的金属燃料是微米铝粉(例如端羟基聚丁二烯复合固体推进剂中铝粉的含量一般为15%~18%)。铝的燃烧焓高,燃烧温度高,有利于提高固体推进剂的能量性能^[1-3]。然而,由于铝的熔点为 $660 \text{ }^\circ\text{C}$,低于其点火温度,铝粉在被点燃之前会在固体推进剂表面熔化形成液态的铝滴,凝聚产生粒径大于铝粉初始粒径的铝凝团^[4]。未充分燃烧的铝凝团不仅会造成二相流损失,还会对火箭发动机的性能产生严重的负面影响^[5-7]。在高能低燃速的硝酸酯增塑聚醚(NEPE)推进剂中,铝粉的凝聚团聚问题表现的尤为突出。因此,开展改善高能低燃速NEPE推进剂铝粉燃烧效率的研究具有重要意义。目前提出改善铝粉燃烧效率的主要技术途径如下:

(1)增大铝粉的比表面积,即以纳米铝粉代替或部分代替微米铝粉^[8-9]。与微米铝粉相比,纳米铝粉点火延迟时间短,点火温度低,燃烧过程中无显著的凝聚现象。但纳米铝粉包含大量的惰性氧化铝层,活性铝含量较低(通常不超过90%)^[10-11]。且纳米铝粉易团聚,分散性较差,目前仍处于实验室研究阶段,未应用于实际固体推进剂配方之中。

(2)对铝粉进行包覆处理^[12-15]。对铝粉进行包覆处理可改善铝粉的点火特性,当以含氟聚合物为包覆层时:一方面,Al、 Al_2O_3 可与含氟聚合物分解生成的小分子氟化物反应生成 AlF_3 ,并放出大量热量;另一方面, AlF_3 可在 $1277 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右升华,破坏所形成的铝凝团^[13-15],有效缩小铝凝团的粒径,提高铝粉的燃烧效率。

国内外文献报道的对铝粉进行包覆处理所采用的氟化物多为不含功能性基团的氟化物,如氟橡胶、聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯等^[13-16]。这些不含功能性基团的氟化物通常仅以物理吸附的方式粘接在铝粉表面,结合力较弱,在固体推进剂的混合过程中易脱覆。

为此,本研究对现有氟化物进行功能化改性,增大氟化物与铝粉间的界面结合强度,制得铝/氟化物复合燃料,改善铝粉的燃烧效率,满足低燃速推进剂中铝粉的使用需求。研究以自制的硅烷改性氟橡胶

收稿日期:2020-09-03;修回日期:2020-11-07

网络出版日期:2021-03-31

基金项目:国家自然科学基金面上项目(21875061、21975066)

作者简介:汪慧思(1994-),女,助理工程师,主要从事Al/氟化物复合材料研究。e-mail:wanghuisi5@163.com

通信联系人:陶博文(1981-),男,研究员,主要从事高能量密度多元纳米复合微单元燃料研究。e-mail:taobowen@163.com

引用本文:汪慧思,陶博文,张小平,等.铝/改性氟橡胶复合燃料的制备及应用[J].含能材料,2021,29(11):1068-1075.

WANG Hui-si, TAO Bo-wen, ZHANG Xiao-ping, et al. Preparation and Application of Al/Modified-fluororubber Composite Fuel[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2021, 29(11):1068-1075.

(FKM-GW)为包覆剂,通过溶胶凝胶法制备了铝/改性氟橡胶复合燃料(FKM-GW@Al),采用爆热测试、燃速测试、DSC-TG等方法研究了FKM-GW@Al在高能低燃速NEPE推进剂中的应用性能。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

试剂:硅烷改性氟橡胶:自制;Al粉:FLQT-3, $d_{50}=15\ \mu\text{m}$,活性铝含量98.85%,航天科技集团有限公司第四研究院7416厂;氨水:25%~28%,襄阳广淇化工有限责任公司;乙醇、环己烷、乙酸乙酯、异丙醇,均为AR,汕头市西陇化工股份有限公司;去离子水:自制;硝酸酯增塑聚醚(NEPE)粘合剂(GAP/NG/BTTN, GAP:叠氮缩水甘油醚,NG:硝化甘油,BTTN:丁三醇三硝酸酯,其中NG和BTTN质量比为1:1,增塑比为3.0):自制;六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20):兵器375厂;奥克托今(HMX):Ⅵ类;兵器375厂;高氯酸铵(AP):Ⅲ类,大连高佳化工有限公司;甲苯二异氰酸酯:CR,德国拜耳公司。

仪器:QUANTA 650型扫描电子显微镜(SEM):美国FEI公司;TopSizer型激光粒度测试仪:珠海欧美克仪器有限公司;STA 449 F3型热重-差示扫描量热联合分析仪(DSC-TG):德国耐驰公司;WAE-2000C型燃速测试仪:自制;GR3500型氧弹量热仪:长沙仪器厂。

2.2 实验过程

(1) FKM-GW@Al的制备

FKM-GW@Al的制备采用溶胶凝胶法。在500 mL平底烧瓶中加入适量FKM-GW和异丙醇,搅拌升温至30℃后加入铝粉;再加入适量氨水和去离子水,搅拌7 h后降温至室温,静置一夜;用环己烷洗涤三次,烘干出样。

(2) 界面粘接强度试验

试验过程如下:称取1 g的FKM-GW@Al,选择了四种不同极性的典型溶剂:水、乙醇、乙酸乙酯及环己烷,将FKM-GW@Al分别分散于10 mL的上述溶剂中,在室温超声分散浸泡清洗30 min后去除溶剂。通过对比FKM-GW@Al经浸泡清洗前后的EDS能谱图中F元素的变化情况,对其在溶剂中的稳定性作出判断^[17]。

(3) 推进剂的制备

采用的配方为高能低燃速NEPE固体推进剂配方,配

方组成为:NEPE/CL-20/HMX/AP/Al(28/27/20/9/16),将各组分依次加入5 L立式混合机之中进行混合,混合、浇注及固化温度为(55±2)℃,固化7 d得到标准BSFΦ75发动机。

(4) 物化性能测试

①表面形貌:使用SEM观察FKM-GW@Al的表面形貌,通过与SEM联用的X射线能谱仪(EDS)对FKM-GW@Al元素种类和丰度进行分析。测试条件:加速电压20 kV;工作距离12 mm;高真空模式,真空度 $1.0\times 10^{-5}\ \text{Pa}$ 。

②粒度:根据GB/T 19007-2016测试得到。

③DSC-TG:试样盘为铂金坩埚,FLQT-3Al粉、FKM-GW@Al的温度测试范围为40.0~1400.0℃,气氛为空气;NEPE推进剂的温度测试范围为40.0~500.0℃,气氛为N₂。升温速率均为10.0℃·min⁻¹。

④真空定容爆热:根据QJ 1359-1988测试得到,测试条件:推进剂用量为4 g,气氛为N₂,压力为3 MPa。

⑤爆热残渣活性铝含量:将进行爆热测试后的残渣收集,用无水乙醇洗涤,根据GJB1738A-2015测试得到。

⑥静态燃速:根据GJB 770B-2005测试得到,测试条件:药条大小为4.5 mm×4.5 mm×80 mm,压强范围为3~9 MPa,每个压力范围下测试四次,取平均值。

⑦动态燃速及特征速度:由标准BSFΦ75发动机试车得到,测试压强6.86 MPa。

3 结果与讨论

3.1 FKM-GW@Al结构表征

以FLQT-3 Al粉制备得到了不同氟质量分数的FKM-GW@Al的样品FB-01、FB-02和FB-03,其氟质量分数及粒度见表1。

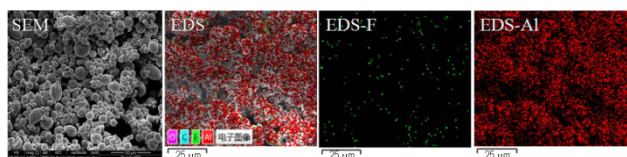
图1为FB-01、FB-02和FB-03的SEM及对应的EDS能谱图。FKM-GW@Al的SEM图中铝粉边缘清晰,表面可见明显包覆层;EDS能谱图中以不同颜色标

表1 FKM-GW@Al的氟质量分数及粒度

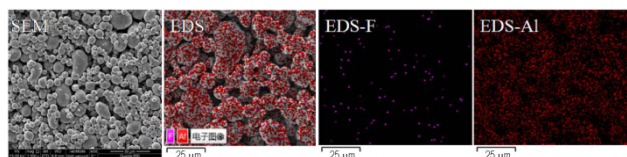
Table 1 Fluorine mass fraction and particle size of FKM-GW@Al

No.	Fluorine mass fraction / %	$d_{50} / \mu\text{m}$
FB-01	1.65	23.46
FB-02	2.33	31.85
FB-03	2.58	39.09

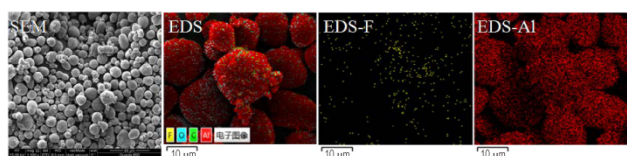
示了铝粉表面的各类元素的信号,铝粉表面存在F元素信号,且分布较均匀,表明FKM-GW可较均匀地包覆在铝粉表面。



a. FB-01, fluorine mass fraction: 1.65%



b. FB-02, fluorine mass fraction: 2.33%



c. FB-03, fluorine mass fraction: 2.58%

图1 不同氟质量分数的FKM-GW@Al的SEM-EDS图
Fig.1 SEM and EDS images of FKM-GW@Al with different fluorine mass fractions

3.2 界面粘接强度试验

以无功能性基团的氟橡胶制得的氟橡胶@Al在推进剂混合过程中易脱覆,故进行了FKM-GW@Al界面粘接强度试验。

FB-03表面所包覆的FKM-GW量最多,若FKM-GW与铝粉的界面粘接强度低,则对FB-03进行界面粘接强度试验时FKM-GW被溶剂洗脱的现象越显著,故选取了FB-03进行界面粘接强度试验。分别将FB-03置于水、乙醇、乙酸乙酯、环己烷中,经超声分散浸泡清洗30 min,去除溶剂后所得实物图如图2所示。由图2可看出,所得产物无明显变化,未见明显包覆层脱落现象。

乙酸乙酯极性较强,对大部分聚合物具有一定溶解性,因此选取了FB-03在乙酸乙酯中超声分散浸泡清洗30 min后的产物,对其进行了EDS能谱图的表征,如图3所示。

由图3可知,FB-03在乙酸乙酯中浸泡清洗30 min后的产物EDS能谱图中仍存在较强的氟信号,且氟信号仍较均匀地分布在铝粉表面,表明以具有功能性基团的FKM-GW制得的FKM-GW@Al在乙酸乙酯中的稳定性较高,不会被乙酸乙酯洗脱。



图2 FB-03经不同溶剂超声分散浸泡清洗30 min后实物图
Fig.2 Photos of FB-03 after ultrasonic dispersion immersion cleaning for 30 min in different solvents

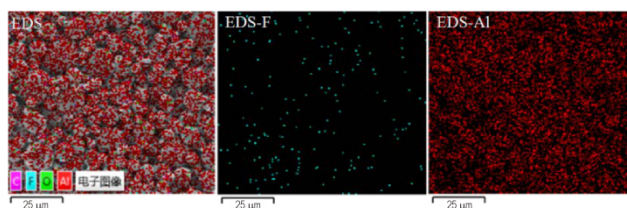


图3 FB-03在乙酸乙酯中超声分散浸泡清洗30 min后的EDS图
Fig.3 EDS images of FB-03 after ultrasonic dispersion immersion cleaning for 30 min in ethyl acetate

3.3 FKM-GW@Al应用研究

分别以FB-01、FB-02、FB-03完全代替FLQT-3 Al粉加入推进剂中,制得了TJ-01、TJ-02、TJ-03、TJ-04推进剂样品,其中TJ-01为空白样。对推进剂的爆热及残渣活性铝含量进行了测试,测试结果见表2。

表2 NEPE推进剂爆热及残渣活性铝含量

Table 2 Heat of explosion and content of activated aluminum in residues of NEPE propellant

No.	characteristic	$Q_v / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	$\eta_{\text{Al}} / \%$
TJ-01	Al:FLQT-3	6348.8	1.02
TJ-02	FKM-GW@Al:FB-01	6710.6	0.24
TJ-03	FKM-GW@Al:FB-02	6817.7	0.15
TJ-04	FKM-GW@Al:FB-03	6831.6	0.06

Note: Q_v is the heat of explosion; η_{Al} is the content of activated aluminum in residues.

由表2可知,加入FKM-GW@Al后,NEPE推进剂的爆热随FKM-GW@Al氟含量的增加而增加,同时爆热残渣中活性铝含量逐渐降低。其中,TJ-04的爆热较TJ-01高 $482.8 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$,提升幅度为7%,且TJ-04的爆热残渣中活性铝含量较TJ-01降低了0.96%,降低幅度为94%。

由表2数据分析可知,与普通Al粉相比,FKM-GW@Al在NEPE推进剂中燃烧更充分、燃烧效率高,具有提高推进剂能量性能的趋势。FKM-GW@Al的氟含量越高,FKM-GW@Al燃烧效率越高,对NEPE推进剂能量性能的提升幅度越大。

TJ-04 的残渣活性铝含量已趋近于零,此时,FKM-GW@Al的氟含量的继续提高对 NEPE 推进剂爆热的影响程度将减小。

根据以上分析可知,FB-03 对推进剂燃烧效率的提升效果最佳,因此选取加入了 FB-03 的推进剂 TJ-04,对 TJ-04 进行了静态以及动态燃速测试。静态燃速测试结果见表 3,根据维耶里方程 $r = bp^n$ 拟合得到压强指数,动态燃速测试结果见表 4。

由表 3 可知,在 3~9 MPa 内,随着 FKM-GW@Al 的加入,NEPE 推进剂的静态燃速降低,压强指数略有

升高,但升高的幅度较小。表明 FKM-GW@Al 具有降低 NEPE 推进剂静态燃速的效果。

特征速度 C^* 意味着在一定喷管喉部面积与燃烧室压力时,特征速度越高的推进剂只需要较小的质量流率就可以产生相同的推力^[18]。表 4 中,随着 FKM-GW@Al 的加入,NEPE 推进剂动态燃速 r_b 降低,特征速度 C^* 提高,表明 FKM-GW@Al 在降低 NEPE 推进剂动态燃速的同时可使得推进剂的燃烧效率提升。

以上实验结果表明:FKM-GW@Al 在 NEPE 推进剂中表现出了降燃速、提高燃烧效率的双重作用。

表 3 TJ-04 和 TJ-01 推进剂静态燃速

Table 3 The static burning rate of TJ-04 and TJ-01

No.	characteristic	$r_s / \text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$				equation
		3 MPa	5 MPa	7 MPa	9 MPa	
TJ-01	Al:FLQT-3	8.525	10.970	13.940	16.550	$r_s = 4.295p^{0.61}$
TJ-04	FKM-GW@Al:FB-03	7.834	10.760	13.450	16.460	$r_s = 3.716p^{0.67}$

Note: r_s is the static burning rate; p is intensity of pressure.

表 4 TJ-04 和 TJ-01 推进剂动态燃速及特征速度

Table 4 The dynamic burning rate and characteristic velocity of TJ-04 and TJ-01

No.	characteristic	$r_b / \text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$	$C^* / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
TJ-01	Al:FLQT-3	16.959	1579.642
TJ-04	FKM-GW@Al:FB-03	16.430	1595.118

Note: r_b is the dynamic burning rate; C^* is the characteristic velocity.

3.4 FKM-GW@Al 对推进剂的影响机制分析

3.4.1 FKM-GW@Al 的 DSC-TG 结果

图 4 为 FLQT-3Al 粉和 FB-03 的 DSC-TG 图。

由图 4a 可知,662.4 °C 的吸热峰为铝粉由固态转为液态的相转变吸热峰,此时基本无重量变化;在 662.4 °C 之后,Al 转化生成 Al_2O_3 ,1016.9 °C 的峰为铝与 O_2 发生氧化反应的放热峰,样品增重;在 1016.9 °C 之后,TG 曲线趋于平缓,总增重率为 16.28%。

由图 4b 可知,FB-03 的 TG 曲线在 318.8 °C 开始失重,失重率为 3.42%,此时发生了 FKM-GW 的分解反应。648.0 °C 的放热峰为 Al 与 FKM-GW 的分解产物发生反应的放热峰,增重率为 2.30%。1029.5 °C 时的放热峰为 Al 与小分子氟化物和 O_2 发生反应的放热峰,660.6 °C 至 1100 °C 之间的增重率为 22.19%。在 1100 °C 之后,TG 曲线仍在上升,未趋于平缓。

图 4a 中,未包覆氟化物的 FLQT-3Al 粉的增重率仅为 16.28%,这表明还有大量的 Al 未被氧化。图 4b 中,FB-03 的增重率为 22.19%,高于 FLQT-3 Al 粉的增

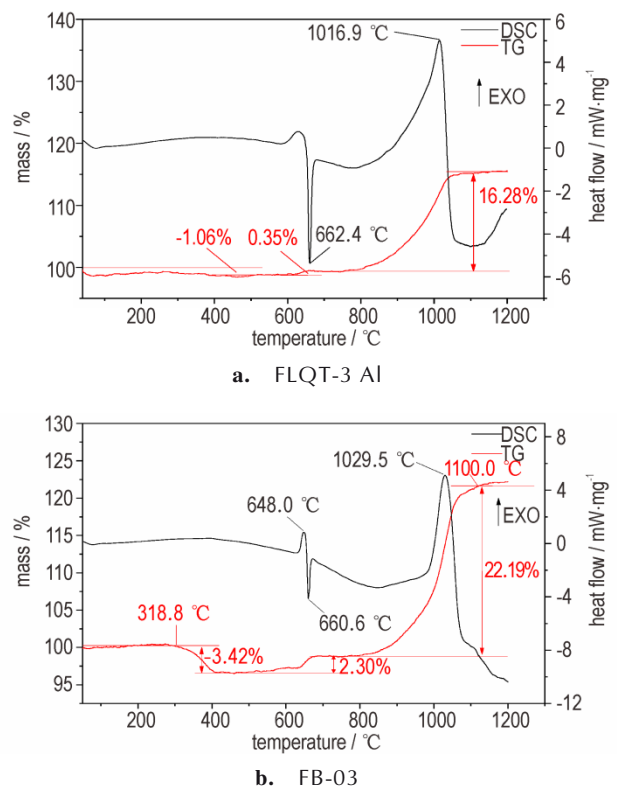


图 4 FLQT-3 Al 和 FB-03 的 DSC-TG 图

Fig.4 DSC-TG curves of FLQT-3 and FB-03

重率,且在 1100 °C 之后,曲线仍保持上升状态,表明具有氟化物包覆层的铝粉在 1100 °C 之后仍可被继续氧化。

3.4.2 高能固体推进剂的 DSC-TG 结果

图5为含FLQT-3 Al粉和FB-03的NEPE固体推进剂的DSC-TG测试结果。

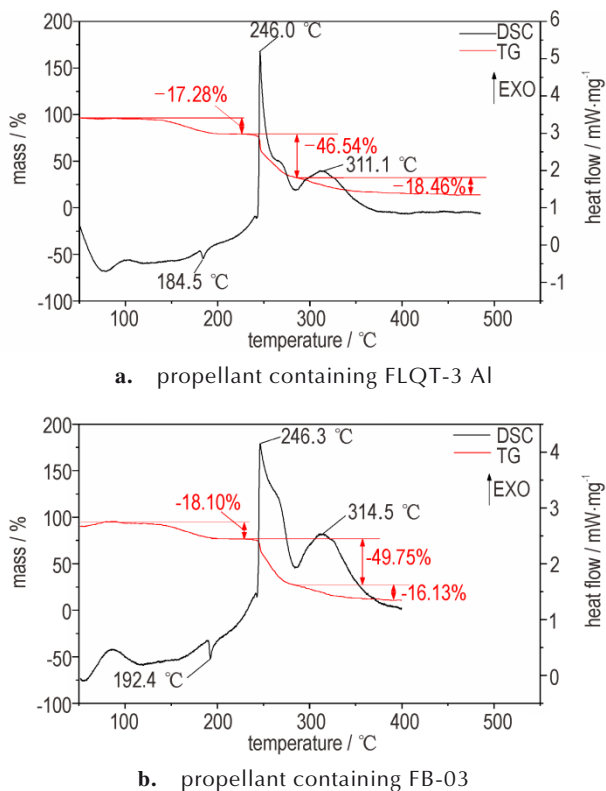


图5 NEPE推进剂DSC-TG图

Fig.5 DSC-TG curves of the NEPE propellant

由图5a可知,含FLQT-3 Al粉的NEPE推进剂在184.5 °C有吸热峰,为硝酸酯挥发所形成。246.0 °C的放热峰为AP、CL-20等组分的低温分解放热峰,此时AP分解生成 NH_3 以及 HClO_4 ,CL-20分解生成 CO_2 、 N_2O 、 NO_2 、 HCN 、 NO 、 CO 等产物。311.1 °C的放热峰为AP、HMX等组分的高温分解放热峰,剩余的AP继续分解,HMX熔融和分解同时进行,生成 N_2O 、 HCHO 、 CO 、 CO_2 、 H_2O 、 HCN 等产物^[19-21]。

图5b与图5a相比,硝酸酯挥发所形成的吸热峰

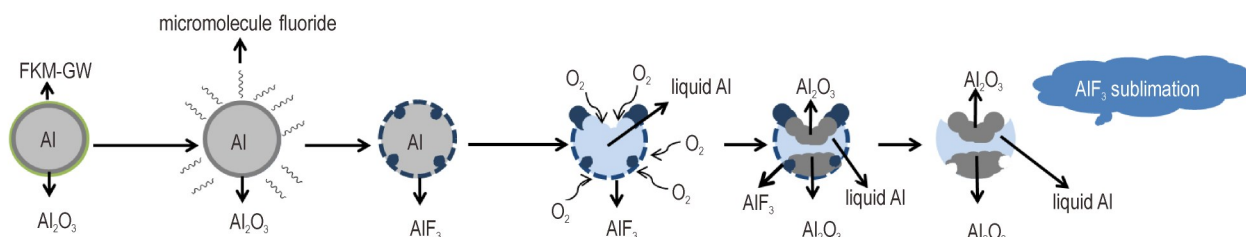


图6 FKM-GW@Al反应过程示意图

Fig.6 Schematic diagram of reaction process of FKM-GW@Al

由184.5 °C向后推移为192.4 °C,升高了7.9 °C,低温分解放热峰与高温分解放热峰的温度基本无变化。表明FKM-GW@Al的加入对硝酸酯的挥发有影响,存在一定的抑制作用,从而导致挥发峰温后移。

3.4.3 FKM-GW@Al对推进剂燃烧性能的影响机制

FKM-GW@Al在NEPE推进剂中表现出了降燃速、提高燃烧效率的双重效果。以下分别对其作用机理进行分析。

(1) FKM-GW@Al提高推进剂燃烧效率的作用机理

结合3.4.1的FKM-GW@Al的热分析测试结果以及文献报道^[13-16],分析推测FKM-GW@Al的反应过程为:FKM-GW吸热软化,分解生成小分子氟化物→小分子氟化物与 Al_2O_3 反应,在铝粉表面生成疏松多孔的 AlF_3 壳层^[16]→铝融化,将 AlF_3 壳层胀破,与 O_2 反应,生成 Al_2O_3 ,少量未反应的铝被包裹在 Al_2O_3 与 AlF_3 的混合物壳层中→ AlF_3 升华,内部未反应的铝与 O_2 继续反应。反应过程示意图见图6。

综合分析认为:含铝推进剂中由于铝粉表面有致密的 Al_2O_3 膜,点火延迟时间长,在NEPE推进剂燃烧过程中会凝聚,因此推进剂燃烧不充分、燃烧效率较低,如图7所示。含FKM-GW@Al的NEPE推进剂燃烧时,在Al粉融化前,FKM-GW包覆层的分解产物就可与 Al_2O_3 反应生成疏松多孔,形状不规则的 AlF_3 ,破坏了 Al_2O_3 壳层的结构完整性,推进剂燃面处的Al颗粒可迅速暴露在氧化环境中而被点燃,点火延迟时间较短,Al粉团聚受到抑制,推进剂的燃烧更充分、燃烧效率高,如图8所示。

(2) FKM-GW@Al降低推进剂燃速的作用机理

影响NEPE推进剂燃速的主要因素为硝酸酯的含量、种类以及配比,氧化剂的含量及粒度等^[22]。铝粉对推进剂燃烧性能的影响较为复杂,对燃速的影响尚无明确线性规律,仅知非球形铝粉的燃速和压强指数均比同粒度的球形铝粉偏高^[23]。

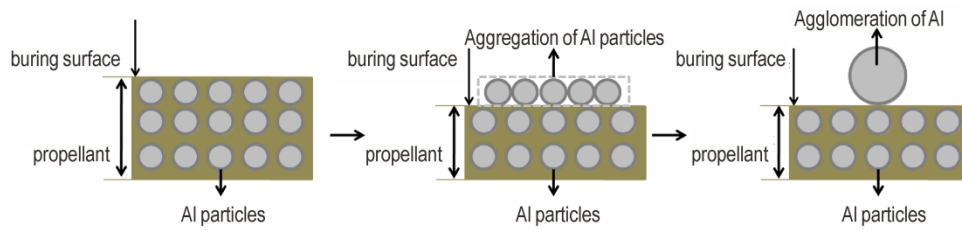


图7 含有FLQT-3Al的NEPE高能低燃速固体推进剂中铝燃烧示意图

Fig.7 Schematic diagram of Al combustion in the NEPE high-energy and low burning rate solid propellant with FLQT-3 Al

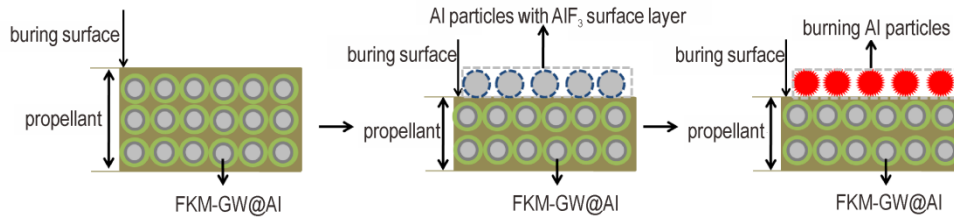


图8 含有FKM-GW@Al的NEPE高能低燃速固体推进剂中Al燃烧示意图

Fig.8 Schematic diagram of Al combustion in the NEPE high-energy and low burning rate solid propellant with FKM-GW@Al

根据文献[22]可知,NEPE推进剂的燃烧过程为:硝酸酯挥发,进入气相反应区, O-NO₂键断裂,分解生成NO₂→剩余组分在凝聚相中分解生成小分子的氧化性气体(NO₂、ClO₂)及还原性气体(NH_x、RCHO、HCN)→产物进入气相反应区,发生氧化还原反应,放出大量热量。当硝酸酯含量降低后,气相反应区中的NO₂含量也会相应降低,从而降低燃速,因此降低挥发至气相反应区中的硝酸酯浓度,可达到降低推进剂燃速的目的^[24]。

含有纯铝粉的NEPE推进剂燃烧时,挥发的硝酸酯可从铝粒子的间隙中逸出,不受阻挡。

根据3.4.2节NEPE推进剂的热分析测试结果可知,FKM-GW@Al对硝酸酯的挥发有抑制作用。含有FKM-GW@Al的NEPE推进剂燃烧时,由于FKM-GW

热稳定性较高^[25],硝酸酯开始挥发时,FKM-GW并未分解,且FKM-GW与NEPE粘合剂不互溶(如图9所示),因而FKM-GW@Al颗粒间会紧密结合形成抑制推进剂内硝酸酯挥发的屏蔽层(如图10所示),降低了单位时间内进入气相反应区的硝酸酯浓度,单位时间内参与氧化还原反应的NO₂含量相应减少,从而达到降速效果^[24]。

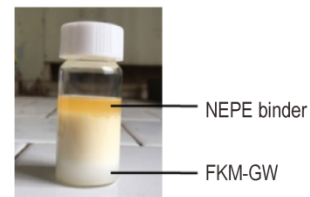


图9 NEPE粘合剂与FKM-GW的混合物

Fig.9 Mixture of NEPE binder and FKM-GW

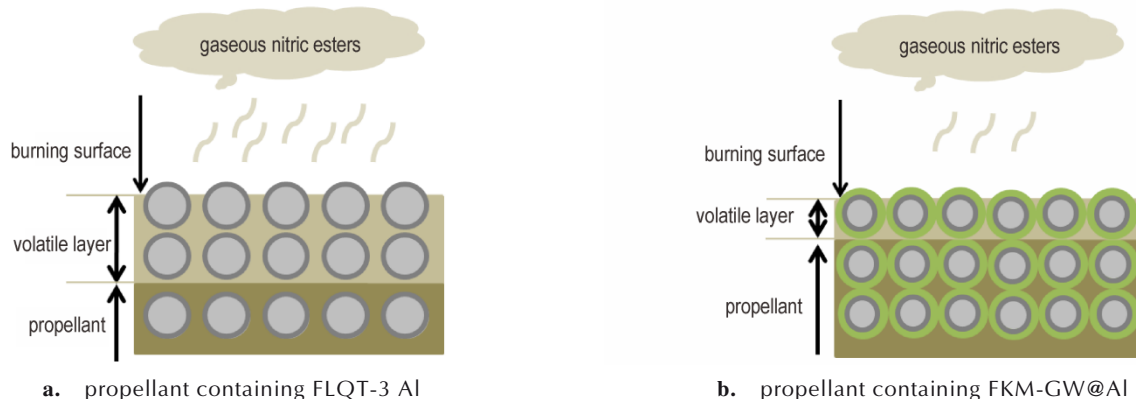


图10 NEPE推进剂燃速降低的微观原理图

Fig.10 Microscopic schematic diagram of reducing the burning rate of NEPE propellant

4 结论

(1)以FKM-GW为包覆层的FKM-GW@Al在乙酸乙酯中稳定性较强,不易脱覆。

(2)以FKM-GW@Al代替铝粉加入NEPE高能低燃速推进剂后,推进剂的静态燃速和动态燃速均降低;爆热提升 $482.8\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$,爆热残渣的活性铝含量降低0.96%。

(3)FKM-GW@Al通过抑制硝酸酯挥发以降低推进剂的燃速;通过促进铝粉点火,抑制铝粉燃烧凝聚以提高推进剂的燃烧效率。

致谢:感谢航天化学技术研究所陶博文给予的指导和帮助。

参考文献:

- [1] WANG Hai-yang, Jacob R J, Delisio J B, et al. Assembly and encapsulation of aluminum NP's within AP/NC matrix and their reactive properties [J]. *Combustion and Flame*, 2017, 180: 175-183.
- [2] LU Kai-Tai, YANG Tsung-Mao, LI Jin-shuh, et al. Study on the burning characteristics of AP/Al/HTPB composite solid propellant containing nano-sized ferric oxide powder [J]. *Combustion Science & Technology*, 2012, 184(12): 2100-2116.
- [3] 庞维强,樊学忠.金属燃料在固体推进剂中的应用进展[J].化学推进剂与高分子材料, 2009, 7(2): 1-5.
PANG Wei-qiang, FAN Xue-zhong. Application Progress of metal fuels in solid propellants [J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2009, 7(2): 1-5.
- [4] Maggi F, Bandera A, Luca T L. Approaching solid propellant heterogeneity for agglomerate size prediction [C]. 46th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit, Nashville, TN, July 25-28, 2010.
- [5] Deluca L T, Shimada T, Sinditskii V P, et al. Chemical Rocket Propulsion [M]. Springer International Publishing, 2017: 191.
- [6] 敖文,刘佩进,吕翔,等.固体推进剂燃烧过程铝团聚研究进展[J].宇航学报, 2016, 37(4): 371-380.
AO Wen, Liu Pei-jin, Lv Xiang, et al. Review of aluminum agglomeration during the combustion of solid propellants [J]. *Journal of Astronautics*, 2016, 37(4): 371-380.
- [7] 唐泉,庞爱民,汪越.固体推进剂铝粉燃烧特性及机理研究进展分析[J].固体火箭技术, 2015, 38(2): 232-238.
TANG Quan, PANG Ai-min, WANG Yue. Research progress analysis of aluminum combustion property and mechanism of solid propellant [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2015, 38(2): 232-238.
- [8] Deluca L T, Galfetti L, Colombo G, et al. Microstructure effects in aluminized solid rocket propellants [J]. *Journal of Propulsion and Power*, 2010, 26(4): 724-732.
- [9] Meda L, Marra G, Galfetti L, et al. Nano-aluminum as energetic material for rocket propellants [J]. *Materials Science and Engineering*, 2007, 27: 1393-1396.
- [10] Jayaraman K, Bhatt D S, Chakravarthy S R, et al. Production, characterization, and combustion of nanoaluminum in composite solid propellants [J]. *Journal of Propulsion and Power*, 2009, 25(2): 471-481.
- [11] Chung S W, Gulians E A, Bunker C E, et al. Size-dependent nanoparticle reaction enthalpy: Oxidation of aluminum nanoparticles [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2011, 72: 719-724.
- [12] Yavor Y, Gany A, Effect of nickel coating on aluminum combustion and agglomeration in solid propellants [C]. 44th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit, Hartford, CT, July 21-23, 2008.
- [13] DeLisio B J, Xiuli Hu, Tao Wu, et al. Probing the Reaction Mechanism of Aluminum/Fluoropolymer Composites [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 2016, 120(24): 5534-5542.
- [14] Sippel T R, Son S F, Groven L J. Aluminum agglomeration reduction in a composite propellant using tailored Al/PTFE particles [J]. *Combustion & Flame*, 2014, 161(1): 311-321.
- [15] Ye Ming-quan, Zhang Shu-ting, Liu Song-song, et al. Preparation and Characterization of Pyrotechnics Binder-Coated Nano-Aluminum Composite Particles [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2017, 35(3): 300-313.
- [16] Kim D W, Kim K T, Min T S, et al. Improved energetic-behaviors of spontaneously surface-mediated Al particles [J]. *Scientific Reports*, 2017, 7(1): 4659.
- [17] 陈洛亮.键合剂在固体推进剂中键合效果的表征[J].黎明化工, 1993, 3: 28-30.
CHENG Luo-liang. Characterization of bonding effect of bonding agent in solid propellant [J]. *Liming Chemical*, 1993, 3: 28-30.
- [18] 田德余,刘剑洪.化学推进剂计算能量学[M].郑州:河南科学技术出版社, 1999: 35-36.
TIAN De-yu, LIU Jian-hong. Computational Energetics of Chemical Propellants [M]. Zhengzhou: Henan Science and Technology Press, 1999: 35-36.
- [19] Brill T B, Patil D G. Thermal decomposition of energetic materials 59. characterization of residue of hexanitrohexaazaisowurtzitane [J]. *Combustion and Flame*. 1993, 92 (4) : 456-458.
- [20] 张正中,唐秋凡,邓重清,等.不同粒度及包覆改性高氯酸铵的热分解性能和安全性能研究[J].化工新型材料, 2019, 47(5): 160-163.
ZHANG Zhen-zhong, TANG Qiu-fan, DENG Chong-qing, et al. Study on thermal decomposition and safety property of AP with different granularity and coating modification [J]. *New Chemical Materials*, 2019, 47(5): 160-163.
- [21] 刘子如,刘艳范,夕萍,等.RDX和HMX的分解Ⅲ.分解机理[J].火炸药学报, 2006, 29(4): 14-18.
LIU Zi-ru, LIU Yan-fan, XI Ping, et al. Thermal decomposition of RDX and HMX explosives part III: Mechanism of thermal decomposition [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2006, 29(4): 14-18.
- [22] 吴芳,王世英,庞爱民.降低NEPE推进剂燃速的途径探讨[J].固体火箭技术, 2002, 25(2): 48-51.
WU Fang, WANG Shi-ying, PANG Ai-min. An approach to decreasing the burning rate of NEPE propellant [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2002, 25(2): 48-51.
- [23] 李静峰,司馥铭. NEPE推进剂燃烧性能调节技术研究[J].含能材料, 2002, 10(1): 4-9.

- LI Jing-feng, SI Fu-ming. Study on modification technology of the combustion property of the NEPE propellant[J]. *Chinese journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2002, 10(1): 4-9.
- [24] 张小平, 李葆萱, 汪越, 等. NEPE推进剂的高压燃烧特性研究[J]. *推进技术*, 2008, 29(4): 508-512.
- ZHANG Xiao-ping, LI Bao-xuan, WANG Yue, et al. Study on combustion characteristics of NEPE propellant at high pressure [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2008, 29(4): 508-512.
- [25] 陆刚. 氟橡胶结构特点及其应用和发展探源[J]. *化学工业*, 2014, 32(7): 32-38, 44.
- LU GANG. The Analysis of Fluorine Rubber Structure Characteristics and the Application Development[J]. *Chemistry Industry*, 2014, 32(7): 32-38, 44.

Preparation and Application of Al/Modified-fluororubber Composite Fuel

WANG Hui-si^{1,2}, TAO Bo-wen^{1,2}, ZHANG Xiao-ping¹, GU Jian^{1,2}, LI Lei^{1,2}, DU Fang^{1,2}, HUANG Dan-Chun^{1,2}, CHEN Hong^{1,2}, LI Wei^{1,2}

(1. Science and Technology on Aerospace Chemical Power Laboratory, Xiangyang 441003, China; 2. Hubei Institute of Aerospace Chemical technology, Xiangyang 441003, China)

Abstract: In order to improve the combustion efficiency of Al powder, Al/modified-fluororubber composite fuel (FKM-GW@Al) was prepared with the silane modified-fluororubber (FKM-GW) by sol-gel method. The stability of FKM-GW@Al in solvent was studied, and the results show that with functional groups, the FKM-GW@Al is stable in ethyl acetate. The application of FKM-GW@Al in NEPE high-energy and low burning-rate solid propellant was studied. Results show that compared with Al powder, FKM-GW@Al with fluorine mass fraction 2.58%, make the explosion heat of the propellant increase from $6348.8 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ to $6831.6 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$, the content of activated aluminum in residues decreased from 1.02% to 0.06%, and both the static and dynamic burning rates of the propellant containing FKM-GW@Al decrease. The thermal decomposition properties of FKM-GW@Al and the propellant containing FKM-GW@Al were studied by DSC-TG, and the influence mechanism of FKM-GW@Al on combustion characteristics of the propellant was analyzed.

Key words: Al/modified-fluororubber composite fuel; high-energy propellant; combustion efficiency; burning rate

CLC number: TJ55; O63

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2020247

(责编:姜梅)