

纳米/微米粉体填料对推进剂浆料特性的影响^{*}

李凤生, 丁中建, 刘宏英, 杨毅

(南京理工大学 国家特种超细粉体工程技术研究中心, 南京 210094)

摘 要: 高性能固体推进剂配方中往往需要引入纳米或微米级粉体材料。为了获得各种超细粉体对推进剂浆料特性的影响, 分别研究了粉体填料的粒度大小、品种、组合使用以及表面包覆处理等对推进剂浆料的粘度、分散性及机械感度的影响。结果表明, 粉体填料的粒度减小, 浆料的粘度增大; 粉体填料的种类不同, 对浆料粘度的影响也不同, 其中超细高氯酸铵对浆料粘度影响最大; 粉体填料的表面经适当包覆处理后对浆料的粘度、机械感度及分散性都有明显改善。

关键词: 复合推进剂; 填料; 超细粉末; 推进剂药浆

中图分类号: V512.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4055 (2003) 04-0376-04

Influence of nano-/micro powder filler on properties of propellant slurry

LI Feng-sheng, DING Zhong-jian, LIU Hong-ying, YANG Yi

(National Special Superfine Powder Engineering and Technology Center,
Nanjing Univ. of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: To get high performance solid propellants, nano or micro particles are often introduced in the components of the propellants. Many superfine particles with various particle diameter, varieties, mixture and surface coated have been employed to study the influence on viscosity, dispersion, impact and friction sensitivity of the propellant slurry. The results indicate that, the viscosity of slurry increases while the superfine particle diameter decreases; the viscosity of slurry is obviously influenced by the variety of particles; superfine AP has the most remarkable influence on the viscosity of the slurry; viscosity, impact and friction sensitivity and dispersion of slurry are remarkably improved after particle surface coating properly.

Key words: Composite propellant; Filler; Superfine powder; Propellant slurry

1 引 言

为了制备出高性能固体推进剂, 目前较切实可行的方法之一是在推进剂配方中引入纳米或微米级粉体填料和漆加剂, 如超细金属粉、超细氧化剂、超细炸药、超细催化剂等。然而这些粉体引入后, 对推进剂浆料的特性影响很大。如粘度升高, 机械感度增大, 粉体在浆料中分散性差等; 从而影响了推进剂的性能。纳米/微米粉体在推进剂中的应用研究国内外虽有较多报道^[1,2], 普通粉体对推进剂浆料特性的影响也有较多研究^[3,4]。然而, 纳米/微米粉体填料对推进剂浆料特性的影响与规律的系统研究报道仍甚少。

本文研究了不同粒度、不同性质、不同含量的纳米/微米粉体填料, 两种不同性质的超细粉体组合使用及其表面经包覆处理等, 对推进剂浆料的粘度及其在浆料中的分散性与浆料的机械感度的影响及规律性。

2 实验方法与条件

以丁羟胶(HTPB)为粘结剂, 超细粉体分别采用 $d_{50} = 1.5\mu\text{m}$ 的 Al 粉、高氯酸铵(AP)粉、黑索金(RDX)粉及 $d_{50} = 50\text{nm}$ Al 粉。以上粉体全部由南京理工大学国家特种超细粉体工程技术研究中心制备。

混合设备采用 1L 卧式混合机; 粘度采用上海分析仪器厂生产的 NDJ-1 型旋转粘度计, 测量温度为

* 收稿日期: 2002-07-22; 修订日期: 2002-09-23。基金项目: 国家预先研究基金资助项目 (41328030507)。

作者简介: 李凤生 (1946—), 男, 教授, 博士生导师, 国家有突出贡献专家, 研究领域为特种固体推进剂设计及特种超细粉体技术。

35℃, 最大测量值为 $1000\text{Pa}\cdot\text{s}$; 粉体在浆料中的分散状况采用日本 NiKon 公司生产的 ME600 高倍金相显微镜观察照相; 浆料的机械感度采用火炸药标准设备撞击感度仪与摩擦感度仪测试^[5,6]。

3 实验结果与讨论

3.1 粉体粒径的影响

分别选用 d_{50} 为 $1.5\mu\text{m}$ 和 50nm 的 Al 粉, 在 Al 15% 和 HTPB 85% 的体系中观察对比 Al 粉粒度对浆料特性的影响。

事先测定 HTPB 的粘度并将规定量的 HTPB 置于混合机内, 然后将加入规定量的 Al 粉, 开始混合, 每隔 5min 取 5 个点处的浆料检测其粘度并取平均值, 浆料粘度随搅拌时间延长变化规律见图 1。

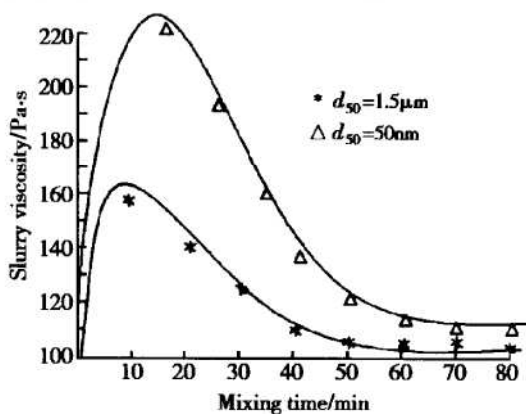


Fig. 1 Viscosity of the slurry containing Al particles with different diameter in different mixing time

从图 1 可以看出, Al 粉粒径, 从微米级变成纳米级后, 浆料的粘度增大, 这主要是由于粉体粒径变小, 其比表面积显著增大的缘故。

从图 1 还可看出, 无论是哪种粒径的 Al 粉, 在混合初期, 随着搅拌混合过程的进行, 浆料的粘度都急剧升高。混合约 10min 后, 浆料的粘度都出现最高值, 然后随着搅拌混合时间的延长, 其粘度逐渐下降, 最终趋于某一恒值。这种现象的出现主要是由于纳米/微米粉体的比表面很大, 其表面被粘结剂 HTPB 完全润湿需要一段时间所致。从图 1 还可看出, 当采用纳米级铝粉时, 浆料粘度达到峰值点所需时间较采用微米级 Al 粉时长, 这是由于相同质量的纳米 Al 粉的表面积较微米级 Al 粉大得多, 因而被 HTPB 完全润湿所需的时间较长所致。

取混合 80min 的浆料, 采用 ME600 金相显微镜进行观察照相, 检测粉体在浆料中的分散性结果如图 2

所示。从中可以看出, 混合 80min 以后, 纳米/微米 Al 粉在浆料中的分散性仍很差, 仍呈团聚状态, 纳米 Al 粉较微米 Al 粉在浆料中团聚更严重。

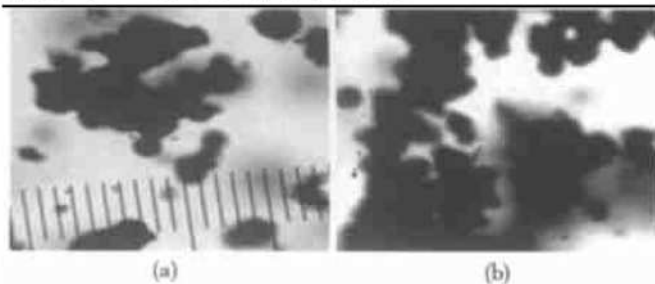


Fig. 2 Dispersion of Al particles in the slurry at mixing 80min

(a) $d_{50} = 1.5\mu\text{m}$, (1000times); (b) $d_{50} = 50\text{nm}$, (2000times)

3.2 不同粉体的影响

分别采用 $d_{50} = 1.5\mu\text{m}$ 的 Al 粉, AP 粉及 RDX 粉, 在粉体 40%, HTPB 60% 的体系中研究不同粉体填料对浆料特性的影响, 结果如图 3 所示。

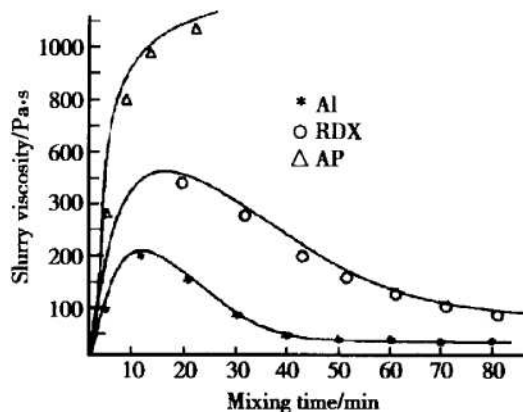


Fig. 3 Effect of various kinds of micrometer particles on the viscosity of the slurry

从图 3 中可以看出, 在相同含量相同粒径条件下, 含超细 AP 的浆料粘度最高, 含 RDX 的次之, 含 Al 粉的最低。这可能是由于超细 AP 的结构蓬松, 表面粗糙; 超细 Al 粉的结构致密, 表面较光滑; 而超细 RDX 粉的结构与表面特性介于以上两者之间所致。从图 3 还可看出, 含超细 AP 的浆料的粘度随混合时间的延长在较长时间内一直呈上升趋势, 并很快达到 $1000\text{Pa}\cdot\text{s}$, 超过了粘度计的测量范围。这说明超细 AP 由于其结构十分蓬松及表面性质特殊, 对浆料特性的影响十分显著, 因此在实际推进剂配方设计与工艺设计过程中应重点考虑它的影响。

3.3 粉体含量的影响

从图 1 和图 3 可看出, 配方中随着超细 Al 粉含

量的增加、浆料的粘度整体升高,浆料粘度峰值点向后推移。关于配方中超细 AP 含量变化对浆料粘度的影响试验结果示于图 4。

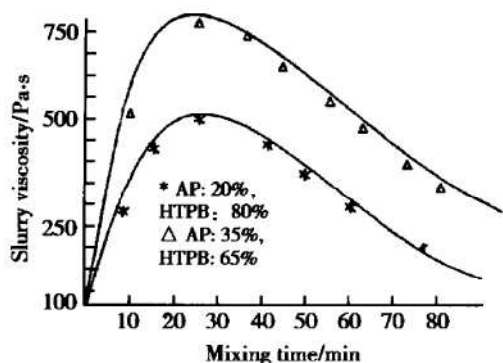


Fig. 4 Effect of the content of superfine AP on the viscosity of the slurry

从图 4 可以看出,配方中超细 AP ($d_{50} = 1.5\mu\text{m}$) 含量增加,浆料的粘度随之升高,而且升高得非常快;与超细 Al 粉相比,超细 AP 含量增加对浆料粘度的影响更加明显。因此,实际推进剂配方与工艺设计时对超细 AP 含量的确定应考虑到这种影响。

3.4 两种粉体同时使用的影响

对 AP ($d_{50} = 1.5\mu\text{m}$) 35%, Al ($d_{50} = 1.5\mu\text{m}$) 15%, HTPB 50% 的体系,浆料粘度随混合时间延长而变化的情况如图 5 所示。

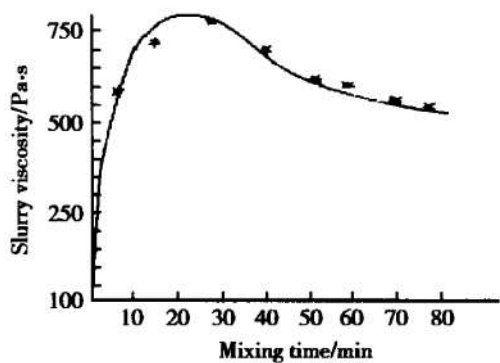


Fig. 5 Effect of the mixture of superfine AP and Al on the viscosity of the propellant slurry

对比图 5 与图 4 中可以看出,超细 AP 与超细 Al 粉同时使用时,浆料的粘度与单独使用超细 AP 时有所增加,但并不大,说明此时超细 Al 粉对推进剂浆料的粘度影响较小。

取浆料粘度最大值处及混合 80min 后的浆料进行显微照相和感度测定,粉体在浆料中的分散情况见图 6,浆料的冲击感度和摩擦感度列于表 1 中。

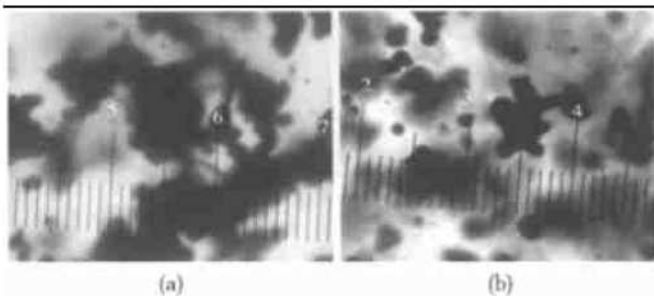


Fig. 6 Dispersion of the mixture of superfine AP and Al particles in the slurry in different mixing time

(a) At maximum viscosity (1200times);
(b) At minimal viscosity (1200times)

Table 1 Sensitivity of the propellant slurry

Sample	Impact sensitivity/% ¹⁾	Friction sensitivity/% ²⁾
Slurry with maximum viscosity	95	93
Slurry with minimal viscosity	26	24

1) Hammer wt.: 25kg; fall high: 250mm; slurry wt.: 30mg; 2) Sway angle: 90°; pressure: 2.45MPa.

从图 6 可以看出,浆料粘度处于峰值点处的浆料内粉体成团块聚集存在,分散性很差;混合 80min 后,浆料粘度基本处于恒值时,粉体在浆料中仍有成团聚块存在,但较粘度峰值点处的分散性有所变好。从表 1 中的结果可以看出,粘度处于峰值点处的推进剂浆料的冲击感度与摩擦感度都很高。这种现象提醒人们,在含超细 AP 粉及超细 Al 粉的推进剂生产过程中,超细粉与粘结剂混合初期的危险性很大,操作过程中必须十分注意安全问题。混合时间延长,浆料粘度趋于恒值时,浆料的冲击与摩擦感度都明显降低。浆料的安全性也随之提高,但生产过程中仍应注意安全问题。浆料感度的这种变化,主要是由于混合初期超细氧化剂 AP 及超细可燃物 Al 与 HTPB 混合不均匀,其表面没有完全被 HTPB 湿润;随着混合时间的延长,这些超细粉体的表面基本完全被 HTPB 所湿润,浆料中各成份相对分散较均匀,因而机械感度随之降低。

3.5 粉体表面经包覆处理后的影响

将超细 AP ($d_{50} = 1.5\mu\text{m}$) 或 Al ($d_{50} = 1.5\mu\text{m}$) 的表面以一种新型包覆剂 EAP 进行包覆处理, EAP 占 AP 或 Al 质量的 0.6%。然后将经 EAP 包覆过的超细 AP 或 Al 与 HTPB 进行混合,测得其浆料粘度随时间的变化情况示于图 7。对比图 7 与图 3 可以发现,超细 AP 的表面经 EAP 包覆后,浆料的粘度与表面未经包覆时相比大幅度降低,最高粘度从 1000Pa·s 以上降

到了 380Pa·s 左右,平衡段粘度降到了 260Pa·s 以下,这对以后浇铸成型十分有利。

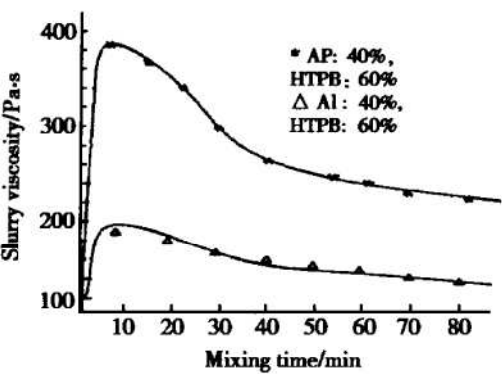


Fig. 7 Effect of the superfine AP or Al particles coated by EAP on the viscosity of the slurry

超细 Al 粉的表面经 EAP 包覆后使浆料的粘度也有所降低,与图 3 对比,峰值粘度从 220Pa·s 降到了 190Pa·s 左右。但相对下降幅度较采用超细 AP 时小。表面经 EAP 包覆处理的超细 AP($d_{50}=1.5\mu\text{m}$)与超细 Al($d_{50}=1.5\mu\text{m}$)粉同时混合使用时(40:15),推进剂浆料的粘度(见图 8)与未包覆处理时的粘度(图 5)相比,也有所下降。

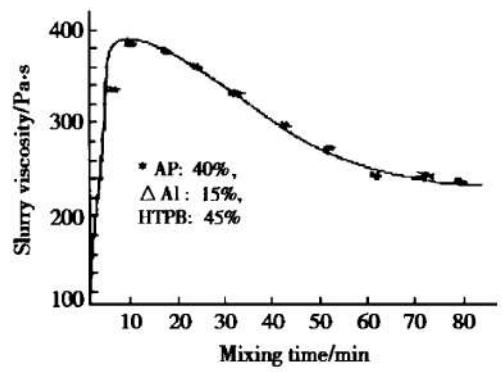


Fig. 8 Effect of the mixture of superfine AP and Al particles coated by EAP on the viscosity of the propellant slurry

粘度峰值点处的冲击与摩擦感度(见表 2)也有较大幅度的降低。但浆料达到恒值段时,两种感度下降幅度都很小。

Table 2 Sensitivity of the slurry containing superfine AP and Al coated by EAP

Sample	Impact sensitivity/%	Friction sensitivity/%
Slurry with maximum viscosity	49	43
Slurry with minimal viscosity	24	22

示于图 9。与图 6 相比,超细 AP 及 Al 表面经 EAP 包覆后,在浆料中的分散性有了明显改善,尤其是浆料达到恒值段时,粉体在浆料中分散十分均匀。这一研究结果为设计含超细粉体的高性能推进剂提供了很好的技术途径。

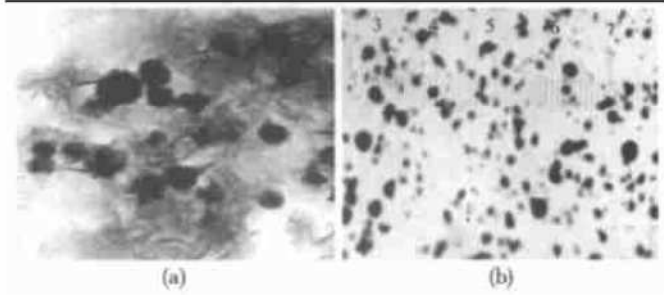


Fig. 9 Dispersion of superfine AP and Al coated by EAP in the slurry
(a) At maximum viscosity (1500 times);
(b) At minimal viscosity (1500 times)

4 结 论

- (1) 纳米/微米粉体加入推进剂中后对浆料的特性都有不良影响,随着粉体粒度变小,这种影响更明显。超细 AP 对浆料特性影响更大,含量增加使浆料粘度升高特别明显;
- (2) 含超细 AP 与 Al 粉的推进剂浆料在粘度峰值点处机械感度很大,操作时应十分注意安全问题。
- (3) 超细 AP 及超细 Al 粉的表面经 EAP 包覆后,对降低推进剂浆料的粘度,提高其分散性,降低浆料的机械感度都十分有利。

参考文献:

[1] 李凤生,杨 毅.特种超细粉体制备技术及应用[M].北京:国防工业出版社,2001.
[2] 陈福泰.纳米级碳酸铅在 NEPE 推进剂中的应用[J].推进技术,2000,21(1).
[3] 唐汉祥,吴 倩,陈 红.推进剂药浆混合均匀性研究[J].推进技术,1999,20(1).
[4] 鲁国林,王兆海.醇胺类助剂对丁羟推进剂药浆流变性能的影响[J].推进技术,2000,21(4).
[5] 张端庆.固体火箭推进剂[M].北京:兵器工业出版社,1991.
[6] 李凤生.超细粉体技术[M].北京:国防工业出版社,2000.

(编辑:王居信)

粘度处于峰值点处及恒值段浆料的金相显微照片