

纳米铝粉和镍粉对复合推进剂燃烧性能的影响*

江 治¹, 李疏芬¹, 赵凤起², 刘子如², 阴翠梅², 罗 阳², 李上文²

(1. 中国科学技术大学 化学物理系, 安徽 合肥 230016; 2. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘 要: 对铝含量较低的 AP 复合推进剂燃速进行测试, 外加 2% 的 rNi 或 4/1 的 rAl/gAl 级配均可提高低压下燃速和降低燃速压强指数, 改善推进剂的燃烧性能, 而采用 1/1 的 rAl/gAl 级配则降低推进剂的燃烧性能。通过对推进剂样品的能量特性、火焰结构、燃烧残渣的观测以及热分析 (TG 和 DTA 实验), rAl 与 rNi 在燃烧中有不同于 gAl 的行为。具有较低的点火阈值和较短的燃烧时间, 同时 rAl 倾向于单颗粒燃烧, 有别于 gAl 的凝聚燃烧行为; rNi 则催化了复合推进剂中主要组分 AP 的热分解, 多种因素共同作用促进了推进剂的燃烧。

关键词: 纳米金属粉⁺; 复合推进剂; 燃烧性能; 燃速

中图分类号: V512.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4055 (2004) 04-0368-05

Effect of nano aluminum and nickel powders on the combustion properties of composite propellant

JIANG Zhi¹, LI Shu-fen¹, ZHAO Feng-qi², LIU Zi-ru², YIN Cui-mei², LUO Yang², LI Shang-wen²

(1. Dept. of Chemistry Physics, China Univ. of Science and Technology, Hefei 230026, China;

2. Xi'an Modern Chemistry Research Inst., Xi'an 710065, China)

Abstract: The effect of nano metal powders on the burning rates of composite propellant was studied. The results indicate that the addition of 2% nano nickel powders (rNi) or the usage of grading aluminum powders with the ratio of nano aluminum (rAl) to general aluminum (gAl) 4:1 can effectively improve the combustion of propellant. The usage of grading aluminum powders with the ratio of rAl to gAl 1:1 will worsen the combustion of propellant. An interpretative mechanism for the effects of nano metal is developed on the basis of energy response, combustion residue, and flame structures of the propellant containing nano metal powders. The thermal analysis properties of the propellant and metal powders (rAl and gAl) are also considered. That implies the ignition threshold and combustion time from initial particle size to burnout of rAl and rNi are lower compared with gAl . Besides rAl is inclined to burn in single and rNi have the greatest influence on the decomposition properties of AP among metal powders. All these factors work together and will have obvious effects on the ignition and combustion characteristics of composite propellants.

Key words: Nano metal powder⁺; Composite propellant; Combustion performance; Burning rate

1 引 言

纳米材料是指颗粒尺寸在 1~100nm 的超细材料, 纳米微粒的尺寸小, 表面能高, 位于表面的原子占较大的体积百分数, 表面原子配位不全等特点, 使其反应活性和催化选择性均远高于传统材料^[1]。将纳米级粉体作为含能组分或催化剂合理应用于固体推进剂中, 有可能使推进剂的燃烧性能获得改善。

关于纳米铝粉在固体推进剂中应用的研究已经取得了一定的进展^[2,3], Ivanov 首先通过电爆炸法获得商品名为 Alex 的纳米级铝粉, 并将其用于改善固体推进剂的燃烧性能。然而, 以往的研究发现, 纳米粉体若使用不当, 反而导致不良后果。例如, 对某些推进剂配方, 高含量的纳米铝粉可能导致推进剂药柱较高的孔洞率, 以致于难以成药。本文在普通铝粉含量为 5% 的推进剂基础配方中, 采用纳米铝粉/普通

* 收稿日期: 2003-06-20; 修订日期: 2004-03-11。

基金项目: 国家自然科学基金 (59986003); 国家重点实验室基金。

作者简介: 江 治 (1977—), 男, 博士生, 研究领域为物理化学和燃烧化学。E-mail: jsf@ustc.edu.cn

铝粉分别近似为 4/1 和 1/1 级配(其中纳米铝粉的含量分别为 3.96% 和 2.55%),以及外加 2% 的纳米镍粉,组成四种配方。采用多种实验技术对其进行系统的探索研究,包括对样品的燃速压强指数分析、火焰结构、燃烧残余物质、爆热以及热分解特性的测试分析。综合权衡利弊影响,为新型推进剂配方研制提供某些实验依据。

2 实 验

2.1 样 品

采用常规吸收——压延无溶剂法工艺制造压延药片,再切成药条,刮去棱角包覆侧表面待用。实验中所用的普通铝粉($g\text{-Al}$, $10\mu\text{m}$),纳米铝粉($r\text{-Al}$, 90nm),纳米镍粉($r\text{-Ni}$, 60nm)。高氯酸铵(AP , $80\mu\text{m}$)为工业纯。

2.2 推进剂配方

实验样品的基础配方 $\text{AP}/\text{Al}/\text{HTPB}/\text{RDX}$, 为 60/5/15/20。外加 2% 亚铬酸铜催化剂,由 $r\text{-Al}$ 和 $r\text{-Ni}$ 含量变化构成四组配方,分别记为 N-0~ N-3,如表 1 所示。

2.3 推进剂燃烧性能测试

将已处理过的 $\Phi 4 \times 150(\text{mm})$ 小药柱侧面用聚乙烯醇缩丁醛溶液浸泡包覆多次后晾干,然后在充氮缓冲式燃速仪中采用靶线法进行燃速测试,测定 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时不同氮气压强下(2~ 10MPa)的燃速,由 Vieile 定律($r = bp^n$,其中 r 为燃速, p 为压强)得到压强指数 n 。并用近距摄影装置对透明视窗燃烧室内的推进剂火焰进行摄影记录。同时对燃烧后的残余物进行观测比较。此外,还测量了样品的定容爆热。

2.4 热分析实验与爆热测试

热分析实验是在美国 TA 公司 TA2950 型热重——微商热重仪(TG-DTG)和 TA2100 型差热-热重联用仪(DTA-TG)上进行。若不加说明,试样量均为 2.0mg 左右。TG-DTG 试验,测定 $r\text{-Al}$ 和 $g\text{-Al}$ 在常压下空气气氛中的氧化反应特性,铂金试样池,升温速率为 $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$,空气流速为 $100\text{ml}/\text{min}$ 。DTA-TG 试验,测定推进剂样品在常压下的热分解特性,铝试样

池,升温速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$,氮气流动气氛。
爆热测试是在德国产的 C400 绝热量热弹中进行,真空条件,样品为 6.000g 左右,并将其切成极细的小块。

3 结果与分析

3.1 燃速与爆热测试结果

不同压强下的燃速,压强指数以及三次爆热测试结果的平均值均列于表 1 中。实验结果表明:

(1)与基础配方 N-0 比较,实验所测的各个压强下,N-1 的燃速均有所下降,N-2 的燃烧表现有所改善, 2MPa 下,燃速增加了 $0.51\text{mm}/\text{s}$, 4MPa 下增加了 $0.25\text{mm}/\text{s}$,随压强的增加,燃速增加值减少,压强超过 8MPa 时,N-2 的燃速低于 N-0,而压强指数(2~ 10MPa)下降了 0.087。N-3 可获得与 N-2 类似的效果,压强指数比 N-0 下降了 0.125。

(2)与基础配方 N-0 比较,N-3 的爆热降低了 $77\text{kJ}/\text{kg}$,这是由于镍粉的热值较低所致(在氧气气氛中 Al 的燃烧热为 $31\text{MJ}/\text{kg}$,Ni 为 $4.1\text{MJ}/\text{kg}^{[4]}$)。

(3)与基础配方 N-0 比较,N-1 的爆热降低了 $54\text{kJ}/\text{kg}$,N-2 的爆热基本上与 N-0 相同。它们爆热的差异仅仅是由铝粉粒度造成的,这可以从以下两个因素的相互影响予以分析:一方面,由于 $r\text{-Al}$ 表面惰性氧化物含量以及吸附的惰性气体量较 $g\text{-Al}$ 高,使 $r\text{-Al}$ 中的活性铝含量或热值低于 $g\text{-Al}$,Shevchenko V G 的研究指出^[5],平均粒径小于 30nm 的铝粉,纯铝含量仅为 80%~ 86%,而平均粒径为 $60\mu\text{m}$ 的铝粉,其纯铝含量为 97.5%。另一方面,在样品的燃烧过程中,存在着铝粒子与氧化剂间的相互作用,氧化剂分解放热,热量传递给铝粉,使用 $r\text{-Al}$ 与 $g\text{-Al}$ 级配时,在推进剂分解过程中容易形成以 $r\text{-Al}$ 为中心的局部热点, $r\text{-Al}$ 与氧化剂之间反应充分,产生的热量使推进剂总固相分解反应热提高。在 N-1 中,前者为主要因素,导致爆热降低,而在 N-2 中,两者的正负作用互相抵消,使 N-2 的爆热基本上与 N-0 相同。

因此,低含量纳米金属粉的加入使爆热稍有下降,同时也降低了燃速压强指数。

Table 1 Content of nano metal powders and burning behavior of the samples

Sample	Content of $r\text{-Al}$, $r\text{-Ni}$	Burning rate under different pressure (MPa) / (mm/s)					Pressure exponential/ n	Explosion heat/ (kJ/kg)
		2	4	6	8	10		
N-0	—	5.73	7.96	9.96	11.30	12.48	0.485	5315
N-1	2.55% $r\text{-Al}$	5.63	7.57	8.96	9.97	10.81	0.401	5261
N-2	3.96% $r\text{-Al}$	6.24	8.21	9.51	10.90	11.78	0.398	5314
N-3	2% $r\text{-Ni}$	6.04	8.21	9.51	10.38	10.98	0.360	5238

3.2 燃烧的火焰结构以及燃烧残渣分析

利用近距摄影技术, 分别在 2MPa, 4MPa 压强下, 观察四个样品的燃烧过程并进行彩色摄影记录。从中看出: 2MPa 下, N-0 的燃烧火焰中可见许多大的铝凝滴, 添加纳米金属粉使得推进剂的燃烧状况获得很大改善, 尤其是 N-2 和 N-3, 火焰主体呈喷射状, 均匀细密, 火焰中无明显的铝凝滴, 燃面平整, 燃烧剧烈。在 N-3 的火焰底部可见明显的链状亮点, 其原因是由于燃面附近的 r-Ni 促进了凝聚相的分解反应, 增强了气相区的热反馈与光辐射, 加强了各组分产物之间的相互作用, 从而促进了放热反应, 提高了燃速。当压强升高至 4MPa 时, 各样品燃烧均加剧, 火焰亮度明显增强, 这是因为压强升高, 凝聚相区的分解反应和气相区的分解气体之间的氧化还原反应加快, 气相反应加剧。Parr T P 认为由 AlO 的浓度可以判断铝颗粒的燃烧情况^[6], 他通过对火焰中 AlO 浓度的平面激光诱导荧光及可见吸收光谱的观测发现: 含普通铝粉的推进剂中, 绝大部分铝颗粒以大的凝聚团的形态燃烧离开表面, 而含纳米级铝粉 Alex 的推进剂中, 具有高浓度 AlO 基团的强火焰在靠近推进剂燃面附近出现, 表明纳米级铝粉主要在推进剂燃面附近燃烧。这与本文的燃烧火焰结构观测结果一致。

分别在 2MPa, 4MPa 压强下, 观察样品台底部的残留物, 可以发现它们主要有两种形态: 一种是白色粉末, 较细, 这些是铝粉燃烧后形成的 Al_2O_3 ; 另一种是深灰色粉末, 较粗, 这些大部分是未完全燃烧的铝。而且, N-2 和 N-3 的残渣量总是较少且呈白色, 或混杂少量灰色; N-0 和 N-1 的残渣量比它们多且颜色较深。这说明添加适量的 r-Al 或 r-Ni 可以促进燃烧, 减少未燃烧铝的量, 提高铝的燃烧效率。

3.3 热分析实验

N-0 和 N-3 的 TG-DTG-DTA 曲线如图 1, 2 所示。从图 1 中可以看出 N-0 的热分解过程分三个阶段, 分别是 224.2 °C 处 RDX 的分解峰 ($T_d = 229.3^\circ\text{C}$, T_d 表示该过程对应的 DTA 峰温), 297.5 °C 处 AP 的低温分解峰 ($T_d = 299.2^\circ\text{C}$), 356.0 °C 处 AP 的高温分解峰 ($T_d = 359.4^\circ\text{C}$)。早前的研究指出^[7], r-Al 以及 g-Al 对于 AP 热分解几乎没有影响, 而 r-Ni 对 AP 则有很强的促进作用, 上述的热分析结果与这些结论一致。从图 2 中看出, N-3 的热分解也分三个阶段, 第一阶段是在 225.0 °C 处 RDX 分解峰 ($T_d = 229.6^\circ\text{C}$), 显示 r-Ni 对于 RDX 的热分解几乎没有影响; r-Ni 促进了 AP 的热分解, 使 AP 的低温分解 DTG (295.1 °C) 和

DTA 峰温 (293.2 °C) 分别提前了 2.4 °C 和 6.0 °C, 高温分解 DTG 峰温 (349.0 °C) 和高温分解 DTA 峰温 (351.0 °C) 分别提前了 7.0 °C 和提前了 8.4 °C, 低温分解与高温分解之间的 DTG 峰温之差缩小了约 4.5 °C。AP 热分解峰温的提前以及前后两个阶段分解峰的相互靠近, 说明热分解过程加快, 导致分解放热集中, 单位时间分解放热量相对增多。由于分解热增加与燃速增加相一致, 因此添加 r-Ni 明显加快推进剂热分解过程, 进而提高燃烧性能。

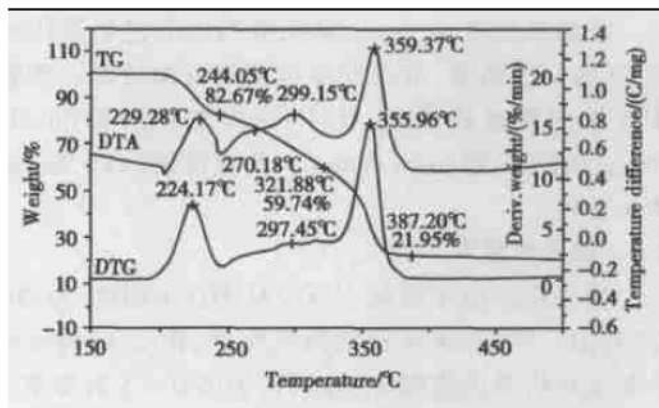


Fig. 1 TG-DTG-DTA curves of N-0 (0.1MPa; 10 °C/min)

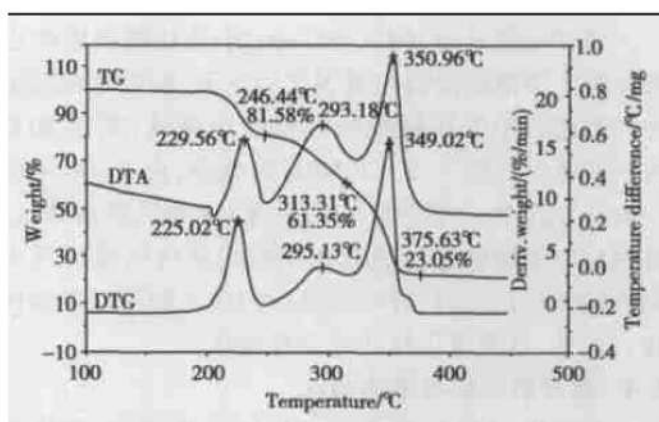


Fig. 2 TG-DTG-DTA curves of N-3 (0.1MPa; 10 °C/min)

3.4 铝粉的氧化特性

金属颗粒的表面形态与燃烧特性密切相关, 对 r-Al , g-Al 进行了空气气氛中的热重实验。结果如图 3, 4 所示。结果显示, 铝粉的氧化是一个多阶段过程, 在氧化的初始阶段是动态和非饱和的, 金属粉表面没有形成连续的氧化膜; 在 600 °C~700 °C 铝粉的熔点范围内, 出现了金属强氧化峰。 r-Al 的氧化反应活性远高于 g-Al , 主要体现在 TG-DTG 曲线上, r-Al 的 T_p (627.5 °C, DTG 峰值温度) 较 g-Al (653.1 °C) 降低了 25.6 °C, a (110.1%, 反应分数或反应深度) 较 g-Al (101.9%) 高了 8.2%, 893 °C 时最终的氧化反应分数

α (134.79%) 较 g -Al (105.9%) 高了 29.7%。由于推进剂燃烧时, 燃面温度通常低于 1000K, 而 n -Al 较低的 T_p 和较高的 α 意味着在 600℃~700℃ 的温度范围内存在着强烈的氧化反应和反应热量的释放, 在这种情况下, 表面氧化反应可能成为 n -Al 点火能的重要来源。尽管 Ivanov G V 等人把含纳米级铝粉 Alex 的固体推进剂燃烧性能的提高归因于 Alex 的储能能在较低温度下的释放^[2], 但是从图 3, 4 的比较来看, 两者的 TG-DTG 曲线形状基本一致, 即它们在空气中的热行为无很大差别。对 Alex 储能模型的计算也证实^[8], 在推进剂燃烧的实际过程中, 这种储能是可忽略的, 我们的实验结果也认为, 含 n -Al 固体推进剂燃烧性能的提高与 n -Al 的储能无关。

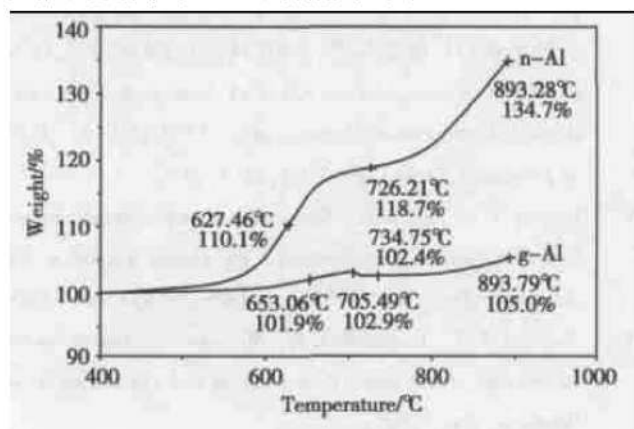


Fig. 3 TG curves of n -Al and g -Al (0.1MPa; 20℃/min)

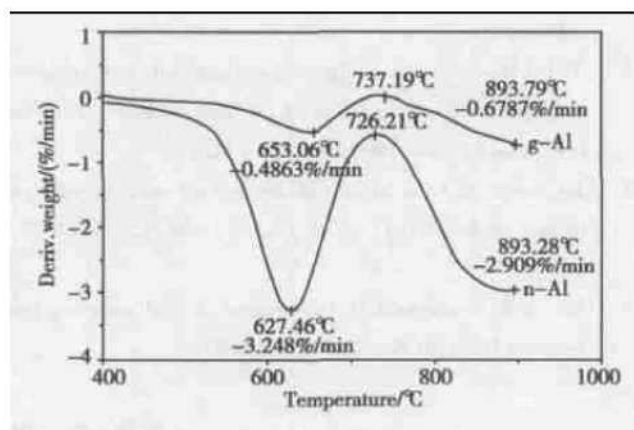


Fig. 4 DTG curves of n -Al and g -Al (0.1MPa; 20℃/min)

4 讨论

4.1 n -Al 的小尺寸效应

在纳米金属粉的小尺寸效应中, n -Al 的热值较 g -Al 的下降是 $N-1$ 的燃烧受到抑制的主要因素。而小尺寸效应中对于燃烧的促进作用在 $N-2$ 低压范围的燃烧中起了主要作用。这种促进作用主要表现在:

(1) n -Al 的燃速高于 g -Al。金属粉颗粒在氧化性气氛中的燃烧时间^[9], 动力学控制下与 d_0 (初始颗粒直径) 成正比, 扩散控制下与 d_0^2 成正比, 则纳米级金属粉 (nm) 的燃烧时间将是普通金属粉 (μm) 的 $1/10^3$ (动力学控制) 或 $1/10^6$ (扩散控制)。在含铝推进剂中^[9,10], 由于铝粒子燃烧温度约在 2500K 以上, 辐射能力强, 发射率 $\epsilon = 0.1 \sim 0.9$, 辐射能对燃面温度贡献大, 同时又由于 n -Al 燃烧时间短, 热释放速率较高, n -Al 在没有进入火焰之前就已经燃烧完毕, 导致了对燃面有较高的热反馈, 并进一步提高了推进剂体系的燃烧性能。

(2) n -Al 具有很低的点火阈值。铝粉的点火阈值随粒度增大呈数量级增大^[11], 在点火能流密度相同条件下, 可以近似认为与 d_0^3 成正比, 则纳米级金属粉 (nm) 的点火阈值将是普通金属粉 (μm) 的 $1/10^9$ 。铝粉在燃面上的点火能来自 AP 与粘合剂的扩散火焰, 这种火焰在单个 AP 粒子表面的建立与压强有关, 压强越高则越容易^[12], 故在低压下, 推进剂中 g -Al 点火较困难, 而大的铝凝团倾向于在远离燃面处点火、燃烧, 故铝粉燃烧辐射反馈回燃面的能量也相应下降。由于 n -Al 具有很低的点火阈值和很高的氧化反应活性, 来自扩散火焰和表面氧化反应传给铝粉的热量将大于 n -Al 本身所需要的点火阈值, 大部分 n -Al 在燃面就可以迅速达到点火温度, 使它倾向于单颗粒燃烧, 从而降低了燃面上的铝集聚量, 也就减少了铝颗粒间熔联、凝聚的机会, 这与燃烧火焰结构以及残渣分析结果是一致的。

(3) 从传热学角度考虑, 由于纳米金属粉具有宽频带的强吸收^[1], 它们对于可见光的反射率极其低, 在固体推进剂中加入少量的纳米金属粉可以有效的提高推进剂在燃烧过程中对于热量的吸收率, 降低反射率。从动力学角度考虑, 纳米金属粉与反应体系中反应物分子间扩散距离减小, 纳米金属粉巨大的比表面增强了它与粘结剂以及气态反应物之间反应的机会, 这些也都是纳米金属粉在低压下促进燃速增大的可能原因。

而在高压下, 一方面, 扩散火焰得以在 AP 表面上建立, 铝粉点火得到改善, 铝凝滴直径下降, 铝粉中以单个颗粒进行燃烧的比例增多, 在完全燃烧的情况下, g -Al 释放的热量大于 n -Al。另一方面高压下燃面后退速度较快, 使得近燃面气相区的温度梯度很大, 所以铝粉把气相热量传递给固相成为主要因素, 热传导在热反馈中起了重要作用, 而 g -Al 在燃面和近燃

面气相区中热传导均大于 $\alpha\text{-Al}$ 。因此含 $\gamma\text{-Al}$ 的 N-0 在高压下燃速较含 $\alpha\text{-Al}$ 的 N-2 高。

4.2 $\alpha\text{-Ni}$ 的催化作用

对复合推进剂燃烧表面的研究指出^[13], 在低压下, 粘结剂的分解速率低于 AP 分解速率, AP 颗粒从燃烧表面突伸出来, $\alpha\text{-Ni}$ 主要参与了凝聚态 AP 高温分解产物的氧化还原循环过程, 即经历了“气-固-气”的非均相催化过程, 增大了 HClO_4 的反应速率和初始的分解产物, 进而促进了燃烧。在高压下, 一方面, 由于粘结剂的分解速率高于 AP 分解速率, 粘结剂熔化并且流动覆盖住了 AP, 使其熄火, 而 AP 分解产生的气体压强也不足以使得包覆在 AP 周围的粘合剂破裂, 使 $\alpha\text{-Ni}$ 对于 AP 热分解气体的催化作用减弱, 另一方面由于高压下推进剂的后退速率高, 这就缩短了进行放热反应以及催化反应的时间, 使 $\alpha\text{-Ni}$ 对于凝聚态 AP 以及紧贴燃面下方 AP 的催化作用减弱。因此, $\alpha\text{-Ni}$ 的催化作用随着压强的增大反而减弱, 而其低热值对于燃烧的抑制作用成为影响燃速的主要因素, 从而出现了压强高于 6MPa 时 N-3 燃速反而低于基础配方 N-0 的现象。

5 结 论

在本实验条件下, 对于低金属粉含量的复合推进剂, 若采用 $\alpha\text{-Al}/\gamma\text{-Al}$ 为 1/1 级配, 不利于推进剂的燃烧; 而采用 $\alpha\text{-Al}/\gamma\text{-Al}$ 为 4/1 级配, 或者外加 2% 的 $\alpha\text{-Ni}$, 均可增加低压下的燃速, 其压强指数比仅含单一粒度的 $\gamma\text{-Al}$ 有所降低, 对燃烧效率的提高十分有利。预期通过改善工艺条件, 以及进一步优化级配比例, 有可能使纳米金属粉的优良特性在新型固体推进剂的研制中得到更充分的发挥。

参考文献:

- [1] 张立德, 牟季美. 纳米材料和纳米结构[M]. 北京: 科学出版社, 2001.
- [2] Ivanov G V, Tepper F. Activated aluminum as a stored energy source for propellants[M]. *Challenges In Propellants And*

Combustion 100 Years After Nobel, Begell House, New York, 1997: 636~ 645.

- [3] Roland S. Characterization of electro exploded aluminum(Alex) [C]. *Conf. ICT 1998, 29th(Energetic Materials)*.
- [4] Yagodnikov D A, Voronetskii A V. Experimental and theoretical study of the ignition and combustion of aerosol of encapsulated aluminum particles [J]. *Combustion, Explosion and Shock Waves*, 1997, 33(1): 49~ 55.
- [5] Shevchenko V G, Kononenko V I, Latosh I N, et al. Effect of the size factor and alloying on oxidation of aluminum powders [J]. *Combustion, Explosion and Shock Waves*, 1994, 30(5): 635~ 637.
- [6] Parr T P, Hansorr Parr D M. Flame structure studies of ultrafine aluminum containing propellants [A]. *JANNAF 35th Combustion Subcommittee Meeting*[C], 1998, 1: 593~ 603.
- [7] 江 治, 李疏芬, 赵凤起, 等. 纳米镍粉对高氯酸铵热分解的影响[J]. 推进技术, 2003, 24(5) (JIANG Zhi, LI Shufen, ZHAO Fengqi, et al. Effect of nano nickel powders on thermal decomposition characteristics of NH_4ClO_4 [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2003, 24(5).)
- [8] DeSena J T, Kuo K K. Evaluation of stored energy in ultrafine aluminum powder produced by plasma explosion [J]. *Journal of Propulsion and Power*, 1999, 15(6): 794~ 800.
- [9] Richard A Y, Frederick L D. Microgravity combustion: Fire in free fall, metal particle combustion and classification[M]. Academic Press, 2001.
- [10] Brewster M Q, Dale MT. Radiative Properties of Burning Aluminum Droplets [J]. *Combustion and Flame*, 1988, 72: 287~ 299.
- [11] Ted A R, Rodney L B. Ignition and combustion of aluminum/magnesium alloy particles in O_2 at high pressures[J]. *Combustion and Flame*, 1993, 92: 125~ 143.
- [12] Jayaraman K S, et al. Aluminum agglomeration in solid propellant combustion[J]. *AIAA Journal*, 1984, 22(8): 1132~ 1138.
- [13] Kuo K K, Summerfield M. Fundamental of solid propellant combustion [M]. *AIAA Inc, New York*. (1984).

(编辑: 梅 瑛)