

纳米金属和复合金属粉对 AP/HTPB推进剂热分解的影响*

刘磊力^{1, 2}, 李凤生¹, 杨毅¹, 谈玲华¹, 李敏¹

(1. 南京理工大学 国家特种超细粉体工程技术研究中心, 江苏 南京 210094

2. 山东轻工业学院 化工学院, 山东 济南 250100)

摘 要: 用热分析法 (DTA) 研究了纳米金属和复合金属粉 (Cu, Ni, Al, N Cu, N CuB, N B) 对 AP/HTPB 推进剂热分解的影响。结果表明, 纳米金属和复合金属粉对 HTPB 推进剂的热分解具有明显的催化作用。纳米铜粉使 AP/HTPB 推进剂的低温和高温热分解温度分别降低了 51.6°C 和 33.6°C, DTA 表观分解热增大为 $3.7 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$, 催化效果十分显著。纳米铜粉和含铜的纳米复合金属粉 (N Cu 和 N CuB) 的催化效果强于其他纳米金属粉。纳米金属粉主要通过催化 AP/HTPB 推进剂中 AP 的热分解, 表现出对 HTPB 推进剂具有较好的催化效果。

关键词: 纳米金属粉⁺; 固体推进剂; 热分解; 燃烧催化剂

中图分类号: V512 文献标识码: A 文章编号: 1001-4055 (2005) 05-0458-04

Effect of metal and composite metal nanopowders on the thermal decomposition of HTPB propellant

LIU Lei-li^{1, 2}, LI Feng-sheng¹, YANG Yi¹, TAN Ling-hua¹, LI Min¹

(1. National Special Superfine Powder Engineering and Technology Center, Nanjing Univ. of Science and Technology, Nanjing 210094, China; 2. Coll. of Chemical Engineering, Shandong Inst. of Light Industry, Jinan 250100, China)

Abstract The thermal decomposition characteristics of AP/HTPB propellant in the presence of metal and composite metal nanopowders (Cu, Ni, Al, N Cu, N CuB, N B) were studied by DTA. The result shows that metal and composite metal nanopowders have good catalytic effect on the thermal decomposition of AP/HTPB propellant. Cu nanopowder decreased the first and second thermal decomposition temperature of AP/HTPB propellant by up to 51.6°C and 33.6°C respectively, and the DTA heat release was increased to $3.7 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$, showing obviously catalytic effect. The catalytic effect of Cu and composite nanopowders mingled with Cu is larger than other metal nanopowders. By catalyzing thermal decomposition of AP, metal nanopowders show good catalyzing effect on thermal decomposition of AP/HTPB propellant.

Key words Metal nanopowder⁺; Solid propellant; Thermal decomposition; Combustion catalyst

1 引 言

纳米催化剂调节推进剂燃烧性能已成为研究的热点, 目前研究较多的主要是纳米金属氧化物, 如 Fe_2O_3 , CuO , PbO , Ce_2O_3 等过渡金属氧化物和稀土氧化物^[1]。研究表明, 纳米级金属粉具有良好的催化性质, 可以作为催化剂直接应用于化工行业。对于含能材料, 纳米级金属粉也显示出很好的催化效果。纳米铜粉对于 HMX^[2] 的液相分解过程以及 GAP^[3] 的热分解均表现出明显的催化效果。但是有关纳米金

属粉在推进剂中的应用研究报道极少。

目前国内外学者普遍通过研究推进剂的热分解性质来探讨其燃烧性能^[4, 5]。本文用热分析法研究了纳米金属和复合金属粉 (Cu, Ni, Al, N Cu, N CuB, N B) 对 AP/HTPB 推进剂热分解的影响, 以期改善 AP/HTPB 推进剂的燃烧性能提供一些实验依据。

2 实 验

2.1 实验药品与仪器

高氯酸铵 (AP), 分析纯, 大连氯酸钾厂; 微米铝

* 收稿日期: 2004-12-16 修订日期: 2005-05-10

作者简介: 刘磊力 (1967-), 男, 副教授, 博士生, 研究领域为超细粉体的制备与应用研究。E-mail: lll607@yahoo.com.cn

粉, 纯度 98%, 24 μ m, 辽宁鞍钢实业微细铝粉有限公司; 端羟基聚丁二烯 (HTPB), 工业纯, 上海新风化工研究所; 癸二酸二辛酯, 化学纯, 中医药集团上海试剂公司; 二异氰酸酯, 化学纯, 上海试剂一厂; 三乙醇胺, 化学纯, 中医药集团上海试剂公司。KQ2200B 型超声波清洗器, 昆山市超声仪器有限公司; Shimadzu DTA-50 型热分析仪 (日本岛津)。

纳米级金属和复合金属粉为自制, 经过 XRD 和 TEM 检测, 粒径见表 1。

Table 1 Average diameter of metal and composite metal powders						
Metal nanopowder	Ni	Cu	Al	NiCu	NiB	NiCuB
Average diameter/nm	50	90	30	45	30	40

2.2 AP/HTPB 推进剂试样的制备

本文制备的 AP/HTPB 复合固体推进剂试样的组分名称、含量及作用如表 2 所示。制备步骤如下:

- (1) 首先根据推进剂试样配方, 按比例混合纳米金属粉、金属燃料微米铝粉与高氯酸铵等固体成分;
- (2) 然后按比例称量癸二酸二辛酯、二异氰酸酯、三乙醇胺和端羟基聚丁二烯 (HTPB), 在表面皿中混合均匀;
- (3) 将固体混合物缓慢加入到液体混合物中, 边混合边研磨, 混合好后继续在研钵中研磨 30min;
- (4) 把研磨后的产物放入表面皿中, 在水浴烘箱中恒温 75℃ 放置 7d 进行固化。固化结束后, 取出切片研磨即得到推进剂试样。

按以上方法, 本文分别制备了加入纳米金属粉催化剂的推进剂试样和未加入纳米金属粉催化剂的空白推进剂试样。

Table 2 Content and function of the ingredients in the propellant		
Ingredient	Content/%	Function
AP	65	Oxidizer
Micro-size Al powder	15	Fuel
HTPB	13	Adhesive
DOS	5	Plasticizer
TDI	0.6	Curing agent
Triethanolamine	0.1	Solvent
Metal nanopowder	1.3 (additional)	Catalyzer

2.3 分析研究方法

用 Shimadzu DTA-50 型热分析仪对推进剂试样进行热分解实验, 试样用量小于 2.00mg, 升温速率为 20℃/min, 参比物 α -Al₂O₃, 流动氮气气氛, 气流速度

为 20ml/min, 试样装在常压开口铝质坩埚里。
在本文的实验中, 分别测定了高氯酸铵、空白推进剂试样和添加了纳米粉体的推进剂试样的 DTA 曲线, 以进行比较研究。

3 结果与讨论

3.1 AP 与 AP/HTPB 推进剂的热分解特性

图 1 中给出了 AP 和 AP/HTPB 推进剂的热分解曲线。纯 AP 的 DTA 曲线有 1 个吸热峰和 2 个放热峰, 分别对应 AP 热分解的晶型转化过程 (247℃ 左右)、低温热分解过程 (热分解的第一阶段) 和高温热分解过程 (热分解的第二阶段)。

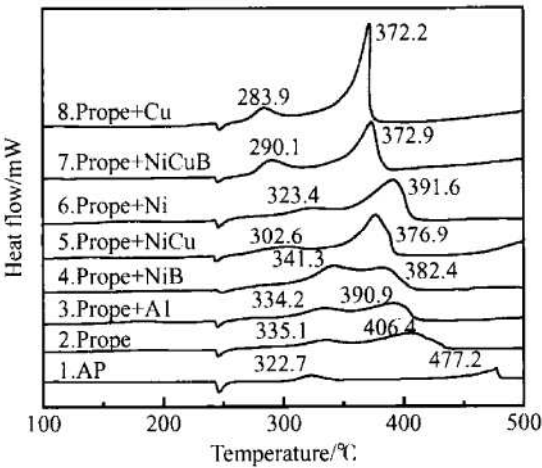


Fig 1 DTA curves for decomposition of the propellant catalyzed by nanopowders

由图 1 可知, AP/HTPB 推进剂的热分解 DTA 曲线中有一个吸热峰和两个放热峰, 分别与 AP 热分解的晶型转化过程和低温以及高温热分解过程相对应。但是 AP/HTPB 推进剂的热分解温度与 AP 的相比较有明显差别, 峰型也有较大变化, 这主要是因为 AP/HTPB 推进剂中除 AP 外的其他组分产生的影响。AP/HTPB 推进剂的热分解大致可以分为以下几个步骤^[6-7]:

- (1) AP/HTPB 推进剂与 AP 的吸热峰峰温基本相同, 均为 247℃ 左右, 说明此时丁羟胶和铝粉未发生明显反应, 热效应主要来自于 AP 的晶型转变;
- (2) AP/HTPB 推进剂的低温放热峰温度为 335.9℃, 大于 AP 的低温放热峰温度 322.7℃。这是因为在 AP 低温热分解阶段, 丁羟胶开始受热熔融, 从而产生吸热效应, 使得推进剂的低温放热分解反应温度增大;
- (3) AP/HTPB 推进剂的高温放热峰温度为

405.8℃, 小于 AP 的高温放热峰温度 477.2℃。在这一温度段, 伴随着丁羟粘结剂的受热分解和 AP 的高温分解, 粘结剂裂解产物与氧化剂分解产物发生反应, 产生放热效应, 同时加速 AP 的分解反应, 使得推进剂的高温分解温度大幅提前;

(4)在 500℃以上, 是粘结剂裂解残渣的反应过程。

3 2 纳米金属和复合金属粉对 AP/HTPB推进剂热分解的影响

由图 1和表 3可知, 加入纳米金属和复合金属粉后, 推进剂试样放热峰峰宽变窄, 高度明显增加, 即对 AP/HTPB推进剂的热分解产生明显的影响。纳米金属和复合金属粉降低了 AP/HTPB推进剂的低温(除 N B)和高温热分解温度, 使推进剂的 DTA 表观分解热明显增大, 说明纳米粉体对 AP/HTPB推进剂的低温(除 N B)和高温热分解具有显著的催化效果。

Table 3 DTA exothermic peak temperature (T_{max}), heat release (ΔH)

Sample	$T_{max}/^{\circ}\text{C}$		$\Delta H/(kJ\cdot g^{-1})$
	1st peak	2nd peak	
AP	322.7	477.2	0.44
Prope	335.1	406.4	1.7
Prope + Al	334.2	390.9	1.9
Prope + N B	341.3	382.4	2.4
Prope + N Cu	302.6	376.9	2.6
Prope + N CuB	290.1	372.9	3.2
Prope + Ni	323.4	391.6	2.8
Prope + Cu	283.9	372.2	3.7

含纳米铜粉的推进剂试样的低温放热峰温度为 284.3℃, 高温放热峰温度为 372.2℃, 与空白推进剂试样相比分别降低了 51.6℃和 33.6℃; 含纳米铜粉的推进剂的 DTA 表观分解热明显增大为 $3.7kJ\cdot g^{-1}$, 较空白推进剂试样 ($1.7kJ\cdot g^{-1}$)增加了 $2kJ\cdot g^{-1}$, 说明纳米铜粉对推进剂的热分解有十分明显的催化作用, 尤其是使推进剂的低温热分解温度降低达 51.6℃之多, 催化效果十分显著。

含铜的纳米复合金属粉 N Cu 和 N CuB 分别使 AP/HTPB推进剂的低温热分解温度降低了 32.5℃和 45℃, 使高温热分解温度降低了 29.5℃和 33.5℃, 同时使推进剂的 DTA 表观分解热明显增大, 显示出对 AP/HTPB推进剂的热分解具有显著的催化效果。含纳米铜粉和纳米 N Cu, N CuB 复合金属

粉的推进剂试样的放热峰变得更高大, 说明热分解反应增强, 速度增加。从降低 AP/HTPB推进剂热分解温度的程度来看, 上述纳米粉体的催化效果强弱次序为: N CuB $\approx$ Cu > N Cu > N B > Ni $\approx$ Al 可以看出, 纳米铜粉和含铜的纳米复合金属粉对 AP/HTPB推进剂热分解的催化效果要明显强于其他纳米金属粉。

在文献 [8]中, 作者研究了上述纳米金属粉对 AP热分解的催化作用, 结果显示上述纳米金属粉对 AP热分解的催化效果强弱次序为: N CuB > N Cu > Cu > Ni > N B > Al 可见, 纳米铜粉和含铜的纳米复合金属粉对 AP热分解的催化效果强于其他纳米金属粉, 这与对 AP/HTPB推进剂热分解的催化效果是一致的。但是上述纳米金属粉对 AP热分解的催化作用强弱次序与对 AP/HTPB推进剂热分解的不相同。

由于上述纳米金属粉尤其是纳米铜粉和含铜的纳米复合金属粉。对 AP热分解催化效果显著, 使其有望实际应用于 AP/HTPB固体推进剂中, 提高燃速, 改善燃烧性能。

3 3 纳米金属粉催化 AP/HTPB推进剂热分解的机理分析

在 AP/HTPB推进剂中 AP占有大部分含量, 因此 AP/HTPB推进剂的热分解性质主要受 AP热分解特性的影响, 放热分解峰与 AP的相对应。由于纳米金属粉对 AP热分解具有显著的催化效果, 因此其主要通过催化 AP/HTPB推进剂中 AP的热分解, 表现出对 AP/HTPB推进剂具有较好的催化作用。

纳米金属粉催化 AP低温热分解的作用机理在于: 纳米金属粉表面的氧化物(或生成的氧化物)在 AP分解起始阶段电子转移过程中起到催化作用(简称桥梁催化作用)。专家认为^[9-10], AP分解起始于 AP经电子转移离解生成 NH_3 与 HCD_4 , 然后 AP晶体表面吸附的 NH_3 与 HCD_4 之间发生反应。AP低温热分解的速度控制步骤是电子从 CD_4^- 向 NH_4^+ 的转移过程, 而过渡态金属氧化物在电子转移过程中可以其到桥梁作用, 从而有助于 AP的低温热分解。金属粉在空气中易被氧化; 又因为 AP是一种强氧化剂, 在推进剂制备过程中, 纳米金属粉又会部分地被 AP氧化成氧化物。这些氧化物催化了 AP的低温热分解。

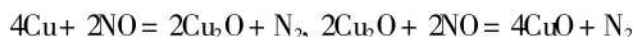
纳米金属粉催化 AP高温热分解的作用机理在于以下方面:

(1)纳米粉体因为颗粒细小, 表面积巨大, 表面

原子所占比例很高,表面处于不饱和状态,一般都具有很强的吸附能力和催化能力。在 AP 的高温分解阶段,大部分分解反应为气相反应,而气相反应也是高温分解阶段的速度控制步骤。具有巨大表面积的纳米金属粉极易吸附气相反应物分子。在 NH_3 , NO , NO_2 等 AP 分解物分子中, N 含有孤对电子,因此更易被吸附。纳米金属粉吸附反应物分子于其表面,有助于它们之间的化学反应和反应放热,从而催化 AP/HTPB 推进剂高温热分解的进行。

(2) 在 AP 的热分解过程中,会产生大量的 HCl , Cl_2 , O_2 等物质,这些物质具有很强的反应性。纳米金属粉可与上述热分解产物发生反应: (1) $2\text{Cu} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CuO}$; (2) $\text{Cu} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CuCl}_2$; (3) $\text{Cu} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{CuCl}_2 + \text{H}_2$; (4) $2\text{Ni} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NiO}$; (5) $\text{Ni} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{NiCl}_2$; (6) $\text{Ni} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{NiCl}_2 + \text{H}_2$ 等等。通过计算得出以上反应在 AP 热分解的两个峰温 322℃ 和 477℃ 下,反应的自由能变化 ΔG_m° 和反应的焓变 ΔH_m° 均小于 0 说明相应反应在 AP 的热分解过程中是完全可能发生的。

有文献报道^[3], 纳米 Cu 粉可与分解物 NO 等氮氧化物发生反应



纳米金属粉与 AP 的分解产物发生反应,对其热分解是有利的。因为上述反应的发生将降低 AP 分解产物 (Cl_2 , O_2 , HCl 等) 的浓度,产物浓度的降低,将促进相应的分解反应的进行,从而促进 AP 的高温热分解。

在 AP/HTPB 推进剂的热分解过程中,同样会发生上述纳米金属粉对 AP 热分解的催化作用,而 AP/HTPB 推进剂的热分解性质主要受 AP 热分解的影响,因此上述纳米金属粉表现出对 AP/HTPB 推进剂具有较好的催化效果。但是,由于 AP/HTPB 推进剂中除 AP 外其他组分产生的影响,使得纳米金属粉对 AP/HTPB 推进剂热分解的催化效果,与对 AP 热分解的催化效果有所不同。

4 结 论

(1) 纳米金属和复合金属粉 (Cu, Ni, Al, NiCu, NiCuB) 可以降低 AP/HTPB 推进剂的热分解温度,使总表观分解热明显增大,显示出对 AP/HTPB 推进剂热分解具有很好的催化作用。纳米级铜粉和含铜的

纳米复合金属粉 (NiCu 和 NiCuB) 对 AP/HTPB 推进剂热分解的催化效果特别显著。

(2) 纳米级铜粉和含铜的纳米复合金属粉 (NiCu 和 NiCuB) 对 AP/HTPB 推进剂热分解的催化效果强于其他纳米金属粉。

(3) AP/HTPB 推进剂的热分解性质主要受 AP 热分解的影响。纳米金属粉通过催化 AP/HTPB 推进剂中 AP 的热分解,表现出对 AP/HTPB 推进剂具有较好的催化效果。

参考文献:

- [1] 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).
- [2] 江 治, 李疏芬, 赵凤起, 等. 纳米金属粉对 HMX 热分解特性的影响 [J]. 推进技术, 2002, 23(3). (JIANG Zhi LI Shu-fen ZHAO Feng-qí et al Effect of nano metal powder on the thermal decomposition characteristics of HMX [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2002, 23(3).)
- [3] 陈 沛, 赵凤起, 杨 栋, 等. 纳米级金属粉对 GAP 热分解特性的影响 [J]. 推进技术, 2000, 21(5). (CHEN Pei ZHAO Feng-qí Yang Dong et al Effect of nano metal powder on thermal decomposition characteristics of glycidyl azide polymer [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2000, 21(5).)
- [4] Feng H T, Mintz K J, Augsten R A, et al Thermal analysis of branched GAP [J]. *Thermochimica Acta*, 1998, 3(11).
- [5] Arisawa H, Brill T B. Thermal decomposition of energetic materials 7: structure decomposition and kinetic relationships in flash pyrolysis of glycidyl azide polymer [J]. *Combustion and Flame*, 1998, 112.
- [6] 谢剑宏, 赵文胜, 邹霄泓, 等. 未固化 AP/Al/HTPB 推进剂燃速预示法-DSC 法 [J]. 固体火箭技术, 2002, 23(3).
- [7] Singh G, Felix S P. Studies of energetic compounds part 29: effect of NTO and its salts on the combustion and condensed phase thermolysis of composite solid propellants HTPB-AP [J]. *Combustion and Flame*, 2003, 132.
- [8] 刘磊力, 李凤生, 谈玲华, 等. 纳米金属粉对高氯酸铵热分解的影响 [J]. 应用化学, 2004, 21(5).
- [9] Jacobs P W M. The thermal decomposition of ammonium perchlorate at low temperature [J]. *Proc Roy. Soc.*, 1960, 254.
- [10] Bircumshaw L L. The thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Proc Roy. Soc.*, 1954, 227.

(编辑: 刘梦威)