

高氯酸铵粒度对 AP-CMDB推进剂热分解特性的影响^{*}

李吉祯, 樊学忠, 刘小刚, 刘子如

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘 要: 利用热分析—质谱和红外联用法、高压差示扫描量热法研究了高氯酸铵 (AP) 粒度对 AP-CMDB 推进剂在 0.1 MPa (常压) 和 1.0 MPa 压强下的热分解过程。结果表明, 含不同粒度 AP 的 AP-CMDB 推进剂的热分解过程存在明显的差异, 含大粒度 AP ($d_{50} = 96.8 \mu\text{m}$) 的推进剂在常压和 1.0 MPa 下的热分解过程均出现了 AP 单体的高温分解阶段, 含小粒度 AP ($d_{50} = 12.4$ 、8.5 和 1.0 μm) 的推进剂在高压下均仅表现出一个快速分解阶段; AP-CMDB 推进剂分解过程中的气体产物主要包括 NO_2 、 NO 、 N_2O 、 CO_2 、 CO 、 O_2 、 N_2 、 H_2O 、 HCHO 和 HCl 。

关键词: 高氯酸铵; 复合改性双基推进剂; 热分解

中图分类号: V512

文献标识码: A

文章编号: 1001-4055 (2009) 03-0380-05

Effects of granularity of ammonium perchlorate on thermal decomposition of AP-CMDB propellant

LI Ji-zhen, FAN Xue-zhong, LIU Xiao-gang, LIU Zi-ru

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

Abstract The effects of the granularity of Ammonium Perchlorate (AP) on the thermal decomposition of AP-CMDB propellant were experimentally studied by the combination technique of thermal analysis-MS and rapid-scan Fourier transform infrared spectroscopy (Thermal analysis-MS-FTIR) and the pressure differential scanning calorimetry (PDSC). The results show that there are obvious differences in the thermal decomposition of AP-CMDB propellant with AP of different granularities. The decomposition gas products of AP-CMDB propellant consist of NO_2 , NO , N_2O , CO_2 , CO , O_2 , N_2 , H_2O , HCHO and HCl .

Key words Ammonium perchlorate; CMDB propellant; Thermal decomposition

1 引 言

高氯酸铵 (AP) 粒度不同, 其本身性质 (包括物理分散状态、化学组成状态和热分解特性) 存在明显的不同^[1-2]。目前, 研究者已就 AP 对 AP-CMDB 推进剂燃烧性能的影响开展了一些研究^[3-6], 研究发现 AP 的粒度是影响 CMDB (复合改性双基) 推进剂燃烧性能的主要因素之一, 可以通过调节 AP 粒度的技术手段大幅度拓宽推进剂的燃速范围。能否实现理论联系实际、理论指导实际 (即从微观的角度解释推进剂的燃烧过程, 并用于指导推进剂燃烧性能的调节) 一直是推进剂研究者努力的目标, 但由于推进剂燃烧机

理研究方面的欠缺, 目前 AP-CMDB 推进剂燃烧性能的研究仍只能采用工程试验的研究手段。因此, AP 粒度对 AP-CMDB 推进剂燃烧机理的影响可为研究推进剂的燃烧规律提供一定的理论基础, 具有较高的实际应用价值。

本文利用热分析—质谱和红外联用法 (Thermal analysis-MS-FTIR 法) 和高压差示扫描量热法 (PDSC 法) 对含不同粒度 AP ($d_{50} = 96.8$ 和 1.0 μm) 的 AP-CMDB 推进剂常压 (0.1 MPa) 和高压 (1.0 MPa) 下的热分解过程及其热分解产物进行了较为详细的研究, 就 AP 的粒度对 AP-CMDB 推进剂的燃烧机理的影响进行了探索。

* 收稿日期: 2008-03-21; 修订日期: 2008-06-21。

作者简介: 李吉祯 (1980—), 男, 博士, 工程师, 研究领域为固体推进剂配方及工艺。E-mail: jizhenl@126.com

2 实验部分

2.1 原材料

原材料: 高氯酸铵 (AP), 晶状颗粒, 分析纯, 粒度 (激光粒度法测试) 分别为 $d_{50} = 96.8 \mu\text{m}$ 和 $1.0 \mu\text{m}$; 其余推进剂组分均为工业品。

AP-CMDB 推进剂的主要组分包括: 硝化棉 (NC)、硝化甘油 (NG)、高氯酸铵 (AP)、铝粉 (Al)、吉纳、燃烧催化剂、安定剂。AP-CMDB 推进剂配方中 AP 含量为 35.0%, 推进剂样品采用淤浆浇铸工艺制备。

2.2 测试仪器及实验方法

Thermal analysis-MS-FTIR: NETZSCH STA 449C 型热分析仪、QMS403C 型四极杆质谱仪 (德国) 和 Nicolet 5700 型红外光谱仪 (美国); 样品量, 0.5~1.0 mg 气氛, 动态, 99.999% 氦气流量为 50 mL/min; 升温速率, 10 °C/min; IR 分束器, KBr-on-Ge 检测器, MCT/B 型; IR 联用传输管线长 1 m, 其温度和接口 (气体原位池) 温度 180 °C 或 200 °C; 光谱范围 7 800~350/cm, 光谱分辨率优于 0.09/cm, 快速扫描速率 65 file/s; 16/cm; 95 file/s; 32/cm; MS 连接管路

长 1 m, 其温度和接口温度 250 °C 或 300 °C; 接口为负压 (10^5 Pa), 质量范围 1~300 Da 质量分辨率 $\leq 0.5 \text{ Da}$ 检测极限 $> 0.001\%$ 。

PDSC: NETZSCH DSC204 型 (德国); 气氛, 静态氮气, 压强为 1.0 MPa; 试样量, 1.0~2.0 mg 升温速率, 10.0 °C/min。

3 结果与分析

3.1 Thermal analysis-MS-FTIR 法

由于实验条件所限制, 目前利用 Thermal analysis-MS-FTIR 法仅能对所研究样品的常压热分解历程进行研究。AP 晶体粒度 (d_{50}) 分别为 96.8、12.4 和 1.0 μm 的 AP-CMDB 推进剂的 Thermal analysis-MS-FTIR 结果见图 1~3。

从图 1 可看出, 常压条件下, AP 粒度为 96.8 μm 的 AP-CMDB 推进剂的 TG 曲线上有三个失重台阶, DSC 曲线显示粒度为 96.8 μm 的 AP 在 244.6 °C 左右出现晶型转变过程^[7]。其中, 第一台阶 (105~160 °C) 为 NG 的受热挥发^[8]和少量 NH_3 , HCl , D_4 气体的解吸过程, 此过程在 DSC 曲线中未表现出明显的吸热、放热特征, 推进剂的失重量约为 33%, 与其中

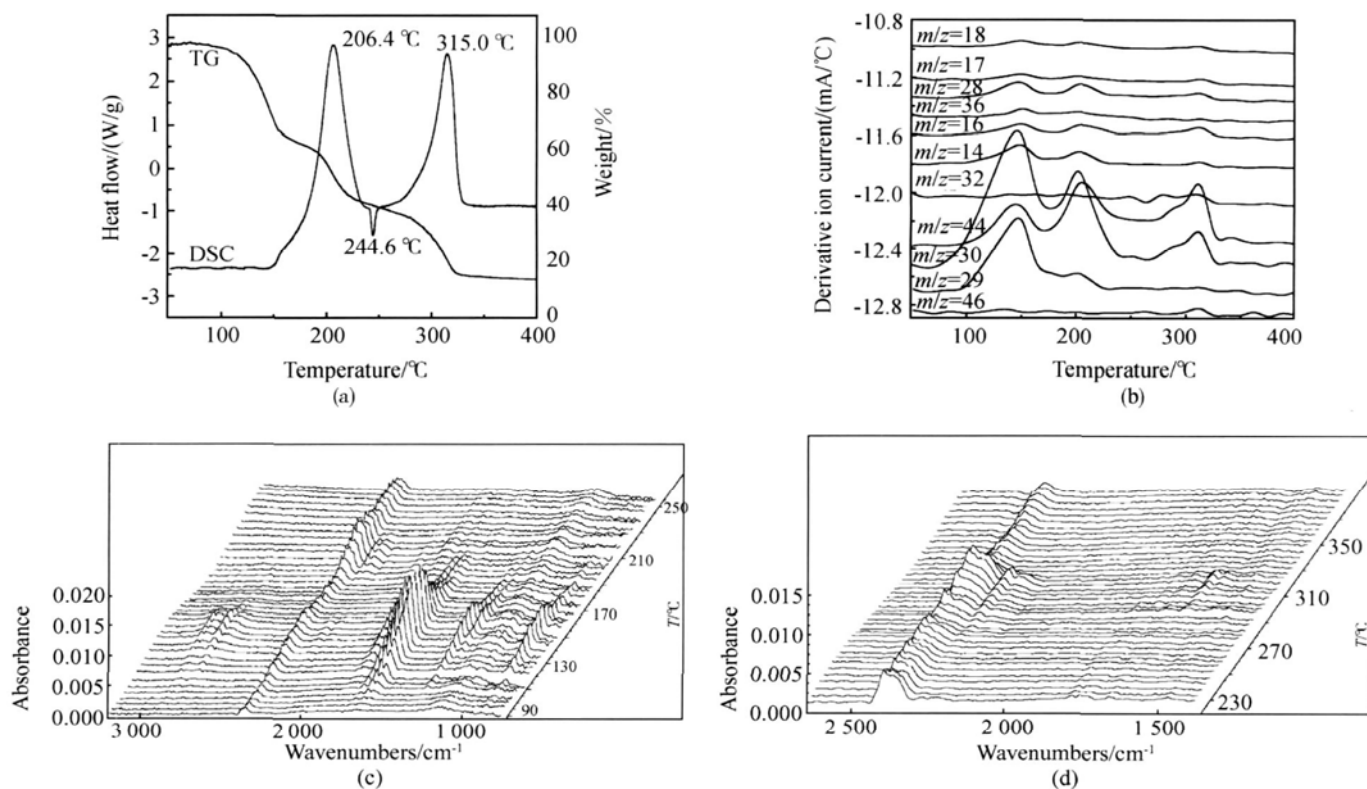


Fig. 1 DSC, TG, ion current curves and typical IR spectra in different temperature ranges of the AP-CMDB propellant with AP of the granularity of 96.8 μm

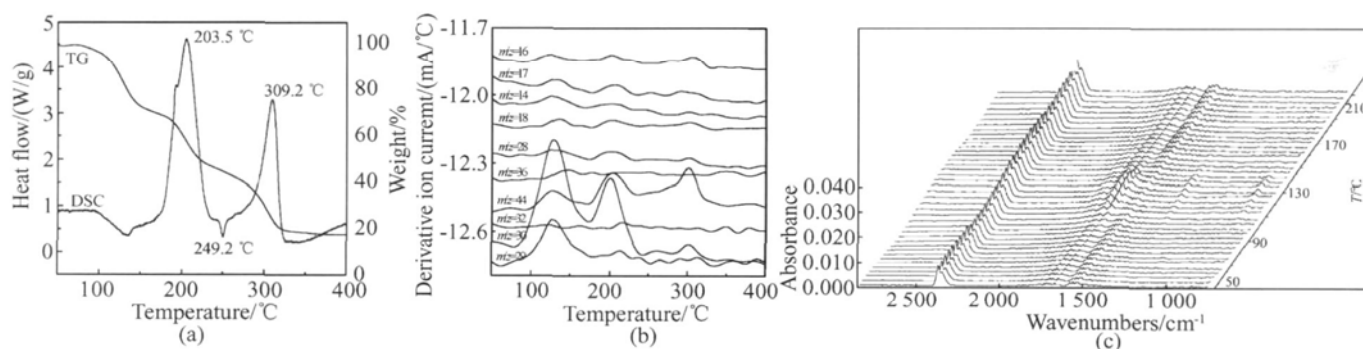


Fig. 2 DSC, TG, ion current curves and typical IR spectra in different temperature ranges of the AP-CMDB propellant with AP of the granularity of 12.4 μm

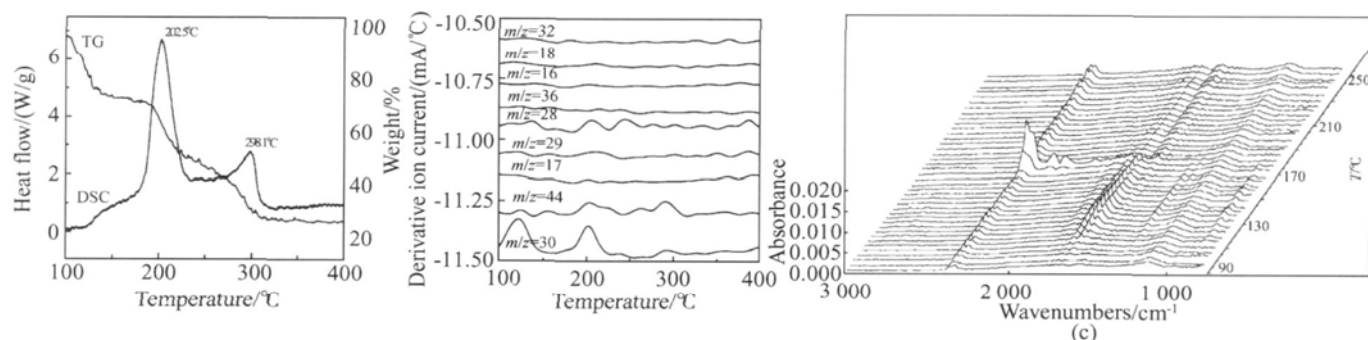


Fig. 3 DSC, TG, ion current curves and typical IR spectra in different temperature ranges of the AP-CMDB propellant with AP of the granularity of 1.0 μm

NG的含量基本相当,气相 NG 和 NH_3 , HCD_4 气体随流动的氩气逸出的同时发生分解,其气体产物可能有 NO_2 , NO , N_2O , CO_2 , CO , N_2 , H_2O , HCHO 和少量的 HCl 对应的 m/z 为 14, 16, 17, 18, 28, 29, 30, 36, 44 和 46 对应的红外吸收特征峰为 2 358, 2 336, 1 765, 1 676, 1 631, 1 595, 1 276, 1 223, 830 和 670/ cm^{-1} 。第二台阶 (160~235 $^{\circ}\text{C}$) 为 NC, AP 颗粒外表面部分发生分解,同时 AP 表面所吸附的 NH_3 和 HCD_4 气体扩散至气相区发生快速氧化还原反应,其气体产物可能有 NO_2 , NO , N_2O , CO_2 , CO , N_2 , H_2O , HCHO 和 HCl 对应的 m/z 为 14, 16, 17, 18, 28, 29, 30, 36 和 44 对应的红外吸收特征峰为 2 358, 2 333, 2 240, 2 191, 1 769, 1 680, 1 634, 1 599, 1 272, 1 222, 830 和 670/ cm^{-1} 。第三台阶为 AP 所分解的 NH_3 和 HCD_4 气体发生快速氧化还原反应,其气体产物可能有 NO_2 , NO , N_2O , O_2 , N_2 和 H_2O , 对应的 m/z 为 14, 16, 17, 18, 32, 30, 44 和 46 对应的红外吸收特征峰为 2 358, 2 311, 2 241, 2 210, 1 631, 1 599, 1 510, 1 123 和 1 042/ cm^{-1} 。

从图 2 可看出,常压条件下,AP 粒度为 12.4 μm 的 AP-CMDB 推进剂的 TG 曲线上也显示出三个质量损失台阶,MS 曲线也表现出三个分解阶段,其红外吸

收曲线在 100~150 $^{\circ}\text{C}$ 温度范围内出现红外吸收峰强度和波长的明显变化。TG 的第一台阶 (100~150 $^{\circ}\text{C}$) 为 NG 的受热挥发和 AP 颗粒表面部分 NH_3 , HCD_4 气体的解吸过程,此过程在 DSC 曲线中表现出明显的吸热特征,推进剂的质量损失约为 27%, NG 和 NH_3 / HCD_4 气体随流动的氩气逸出后的同时发生分解,其气体产物有 NO_2 , NO , N_2O , CO_2 , CO , N_2 , H_2O , HCHO 和 HCl 。第二台阶 (175~240 $^{\circ}\text{C}$) 为 NC 和 AP 发生分解,同时 AP 表面吸附的 NH_3 和 HCD_4 气体扩散至气相区发生快速氧化还原反应,其气体产物有 NO_2 , NO , N_2O , CO_2 , CO , N_2 , H_2O , HCl 和 HCHO 。第三台阶为 AP 分解的 NH_3 和 HCD_4 气体发生快速氧化还原反应,其气体产物有 NO_2 , NO , N_2O , O_2 , N_2 和 H_2O 。在红外吸收曲线的变化过程中,自从其 2 365, 2 339, 1 683, 1 651, 1 555, 1 542, 676/ cm^{-1} 等吸收峰出现,整个实验过程中强度变化较小,表明 AP 表面吸附的 NH_3 , HCD_4 气体和 AP 发生质子转移所产生的 NH_3 , HCD_4 气体自始至终影响推进剂的热分解过程。DSC 曲线显示粒度为 12.4 μm 的 AP 在 249.2 $^{\circ}\text{C}$ 左右出现晶型转变过程。

从图 3 可明显看出,在常压条件下,AP 粒度为

1.0 μm 的 AP-CMDB 推进剂的 TG 曲线上也出现了三个质量损失台阶, 其红外吸收曲线在 105~180 $^{\circ}\text{C}$ 温度范围内出现红外吸收峰强度和波长的明显变化。其中, TG 第一个台阶 (105~144 $^{\circ}\text{C}$) 的质量损失量约为 26%, 应为推进剂体系中 NG 的受热挥发和 AP 颗粒表面部分 NH_3 , HCl 气体的解吸过程, DSC 曲线中未表现出明显的吸热和放热变化, NG 和 NH_3 , HCl 气体在挥发流动过程中发生一定的分解, 其产物主要有 NO_2 , NO , N_2O , CO_2 , CO , N_2 和少量的 O_2 ; 第二台阶 (178~235 $^{\circ}\text{C}$) 为推进剂中 NC, AP 及其表面所吸附的 NH_3 和 HCl 的快速分解过程, 其气体产物主要为 NO_2 , NO , N_2O , CO_2 , CO , N_2 , O_2 , H_2O , HCHO 和 HCl 对应的 m/z 为 17, 18, 28, 29, 30, 32, 36 和 44, 对应的红外吸收特征峰为 2 358, 2 326, 2 177, 2 109, 1 631, 1 506, 1 102/ cm^{-1} 等; 第三台阶 (270~308 $^{\circ}\text{C}$) 为 AP 分解的 NH_3 和 HCl 气体发生快速氧化还原反应, 其气体产物有 NO_2 , NO , N_2O , O_2 , N_2 和 H_2O 。DSC 曲线中未显现出推进剂中 AP 的转晶过程。

从图 1~3 可看出, 随着 AP 粒度的减小, 推进剂体系 DSC 曲线中的放热峰温有明显的下降, 推进剂中 AP 粒度为 96.8 μm , 12.4 μm 和 1.0 μm 的推进剂中 AP 分解峰温分别依次下降了 5.8 $^{\circ}\text{C}$ 和 11.1 $^{\circ}\text{C}$ 。因此, 可以认为不同粒度 AP 热分解过程的明显差异可能是 AP-CMDB 推进剂的燃烧性能随 AP 粒度不同而不同的主要原因。

3.2 PDSC 法

AP 粒度分别为 96.8, 12.4, 8.5 和 1.0 μm 的 CMDB 推进剂在 1.0 MPa 下的 PDSC 曲线见图 4。

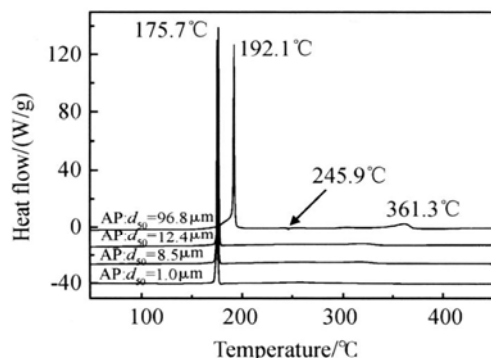


Fig. 4 PDSC (1.0 MPa) curves of the AP-CMDB propellants with AP of various granularities

从图 4 和表 1 可明显看出, 含大粒度 AP ($d_{50} = 96.8 \mu\text{m}$) 的 AP-CMDB 推进剂在 1.0 MPa 压强下的热分解过程中明显存在 AP 的晶体转变阶段 (峰温为 245.9 $^{\circ}\text{C}$ 的吸热过程) 和高温热分解阶段 (放热峰温

为 361.3 $^{\circ}\text{C}$), AP 的低温分解阶段^[129]提前至约 180~195 $^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内, 与 NC, NG 共同形成一个 PDSC 尖峰。与常压 (0.1 MPa) 下推进剂的热分解历程存在明显区别, 含小粒度 AP ($d_{50} = 12.4, 8.5$ 和 1.0 μm) 的推进剂在 1.0 MPa 压强下的热分解过程中均未出现 AP 的晶体转变阶段和 AP 单独的热分解阶段, 推进剂中的 AP, NC 和 NG 共同在约为 170~180 $^{\circ}\text{C}$ 温度范围内剧烈分解, 形成 PDSC 尖峰。

Table 1 PDSC (1.0 MPa) data of the AP-CMDB propellants with AP of various granularities

d_{50} of AP / μm	96.8	12.4	8.5	1.0
T_{p1} / $^{\circ}\text{C}$	192.1	176.6	175.7	175.2
ΔH_d / (kJ/kg)	1 577	2 278	2 368	2 200
T_{p2} / $^{\circ}\text{C}$	361.3	—	—	—

* T_{p1} , T_{p2} , peak temperatures of the PDSC curves

据此, 可以推断在 1.0 MPa 压强下, 含大粒度 AP 的推进剂热分解过程主要包括两个阶段, 首先是在 180~195 $^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内 AP 颗粒的外表面所吸附的 NH_3 和 HCl 气体发生解吸, 并与 NC 和 NG 同时发生剧烈分解, 而剩余 AP 晶体则由其高温分解阶段提前至 350~370 $^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内分解; 含小粒度 AP 的推进剂中的 AP, NC 和 NG 则在 170~180 $^{\circ}\text{C}$ 温度范围内发生剧烈分解, 一步即完成推进剂的热分解过程。含小粒度 AP ($d_{50} = 12.4, 8.5$ 和 1.0 μm) 的推进剂受热分解过程的放热量明显高于含大粒度 AP ($d_{50} = 96.8 \mu\text{m}$) 的推进剂的第一放热峰的热焓值, 从另一角度也证明了上述结论。

4 结 论

AP 粒度不同, AP-CMDB 推进剂体系在常压和高压条件下的热分解历程均明显不同。含大粒度 AP ($d_{50} = 96.8 \mu\text{m}$) 的推进剂在常压和 1.0 MPa 下的热分解过程均出现了 AP 单体的高温分解阶段; 含小粒度 AP ($d_{50} = 12.4, 8.5$ 和 1.0 μm) 的推进剂在高压下均仅表现出一个快速分解阶段。

AP-CMDB 推进剂体系的 TG 曲线中均呈现出三个质量损失台阶, 其第一个台阶为推进剂体系中 NG 的受热挥发和 AP 颗粒表面部分 NH_3 , HCl 气体的解吸过程, 第二台阶为推进剂中 NC, AP 及其表面所吸附的 NH_3 和 HCl 的快速分解过程, 第三台阶 (270~308 $^{\circ}\text{C}$) 为 AP 分解的 NH_3 和 HCl 气体的快速氧化还原反应过程。三个质量损失台阶的气体产

物主要有 NO_2 , NO , N_2O , CO_2 , CO , O_2 , N_2 , H_2O , HCHO 和 HCl 随着 AP 粒度的减小, 推进剂体系 DSC 曲线中的放热峰温表现出明显的下降, 尤其推进剂中 AP 分解温度 (DSC 曲线中的第二个放热分解峰温) 下降明显。

参考文献:

- [1] Brill T B, Brush P J, Patil D G. Thermal decomposition of energetic materials 6Q major reaction stages of a simulated burning surface of $\text{NH}_4\text{C}_2\text{D}_4$ [J]. *Combustion and Flame*, 1993, 94: 70~76
- [2] 刘子如, 阴翠梅, 孔扬辉, 等. 高氯酸铵的热分解 [J]. 含能材料, 2000, 8(2): 75~79
- [3] Sayles D C. Ultra-ultra high burning rate composite modified double-base propellants containing porous ammonium perchlorate [P]. US 4944816, 1990
- [4] 王大安, 杨明忠. 高氯酸铵对改性双基推进剂燃速的

影响 [J]. 火炸药学报, 1986, 9(3): 6~10

- [5] Raman K V, Singh H, Rao K R K. Ballistic modification of composite modified double-base propellants containing ammonium perchlorate [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 1987, 12: 13~16
- [6] 苏艳玲, 孙育坤, 李旭利. 固体粒度对高能固体推进剂燃烧性能的影响 [J]. 弹道学报, 1998, 10(1).
- [7] 刘磊力, 李凤生, 谈玲华, 等. 纳米铜粉对高氯酸铵热分解的影响 [J]. 无机化学学报, 2005, 21(10).
- [8] 刘 艳, 刘子如, 邱 刚, 等. 静态与动态高压对含能材料热分解的影响 [J]. 火炸药学报, 2001, 24(3).
- [9] Rosser W A, Inam S H, Wise H. Thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Combustion and Flame*, 1968, 12(5).

(编辑: 刘萝威)

(上接第 354 页)

Table 3 440 creep-fatigue cyclic life reliability of a disc

	Real load spectrum	Simplified load spectrum	
		SORM	SOMVM
Reliability /%	86.916	86.919	87.182

4 结 论

本文提出了考虑材料蠕变应变参数分散性以及应力松弛效应的涡轮盘蠕变-疲劳寿命可靠性分析方法, 其中包括给定寿命可靠度计算方法和给定可靠度的寿命计算方法; 同时提出在典型梯形转速谱作用下, 上述方法的两种简化分析方法, 即二阶逼近响应面修正法和二阶逼近均值修正法。通过算例结果表明, 两种简化分析方法在减少 (约 1/2 和 3/4 的) 计算量条件下, 结果精度仍满足工程分析要求。

参考文献:

- [1] Harlow D G, Delph T J. A Probabilistic model for creep-fatigue failure [J]. *Journal of Pressure Vessel Technology*, 1997, 119(1).
- [2] Mao Hongyin, Mahadevan Sankaran. Probabilistic analysis of creep-fatigue failure [R]. AIAA 2000-1646

- [3] Mahadevan Sankaran, Mao Hongyin, Ghiocel Dan. Probabilistic simulation of engine blade creep-fatigue life [R]. AIAA 2002-1384
- [4] Mahadevan Sankaran, Mao Hongyin. Probabilistic fatigue-creep life prediction of composites [J]. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2004, 23(4).
- [5] Lu Z Z, Liu C L, Yue Z F, et al. Probabilistic safe analysis of the working life of a powder metallurgical turbine disc [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2005, 395(1-2).
- [6] 周柏卓, 丛佩红, 王维岩, 等. 考虑蠕变和应力松弛的发动机高温构件寿命分析方法 [J]. 航空动力学报, 2003, 18(3).
- [7] 唐俊星, 陆 山. 轮盘应变疲劳寿命可靠性分析方法 [J]. 推进技术, 2005, 26(4). (TANG Jun-xing, LU Shan. Reliability analysis method for strain fatigue life of a disk [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2005, 26(4).)
- [8] 高 鹏. 涡轮盘蠕变及低周疲劳寿命可靠性分析方法 [D]. 西安: 西北工业大学, 2007.
- [9] 航空发动机设计用材料数据手册 (第二册) [M]. 北京: 国防工业出版社, 1993.

(编辑: 郭振伶)