

纳米催化剂对HTPB复合推进剂燃烧和安全性能影响

胥会祥¹, 李勇宏¹, 李军强¹, 郝嘎子², 李洋¹, 石小兵¹, 庞维强¹, 王可¹, 赵凤起¹

(1. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065;

2.. 南京理工大学, 江苏 南京 210094)

基金项目: 国家自然科学基金项目 (No. 21473130)

第一作者: 胥会祥 (1974 –), 男, 博士, 研究员, 主要从事富燃料推进剂、高能推进剂配方和工艺研究; E-mail: xhx204@163.com



纳米催化剂粒径小, 具有很高的化学活性, 作为催化剂材料可显著提高催化效率, 国内外已经在推进剂中广泛开展了应用研究^[1], 如纳米超细氧化铁的应用报道^[2]、纳米亚铬酸铜 (c.c) 提高复合改性双基推进剂燃烧催化效率^[3], 以及为提高效能, 纳米C.C与高氯酸铵 (AP) 搅拌研磨法复合^[4]。本文设计了2个系列的复合推进剂配方, 重点探讨了纳米催化剂对推进剂燃烧和安全性能的影响, 希望能为纳米催化剂的应用奠定基础。

本研究采用球磨粉碎法制备的纳米亚铬酸铜 (50nm) 和纳米氧化铁 (20nm), 设计的第一个系列配方用纳米催化剂替代等量的二茂铁催化剂, 第二个系列用纳米级替代微米级亚铬酸铜 (20 μ m), 配方见表1和表2。

表1 含不同种类纳米催化剂复合推进剂配方

Table 1 Composite propellant formulations based on different kinds of nanoscale burning rate catalysts

代号	HTPB体系/%	AP/%	Al/%	卡托辛/%	微米c.c	纳米c.c	纳米Fe ₂ O ₃
NM-1	11.5	71	15	2.5	0	0	0
NM-2	11.5	71	15	0	0	2.5	0
NM-3	11.5	71	15	0	0	0	2.5
NM-4	11.5	71	15	0	0	1.25	1.25

表2 含不同粒度c.c的复合推进剂配方

Table 2 Composite propellant formulations based on different particle sizes c.c

代号	HTPB体系/%	AP/%	Al/%	卡托辛/%	微米c.c	纳米c.c
NM-5	11.5	71.5	15.5	1.0	0.5	0
NM-6	11.5	71.5	15.5	1.0	0	0.5

测试了这几个推进剂的燃速, 结果见图1和图2。

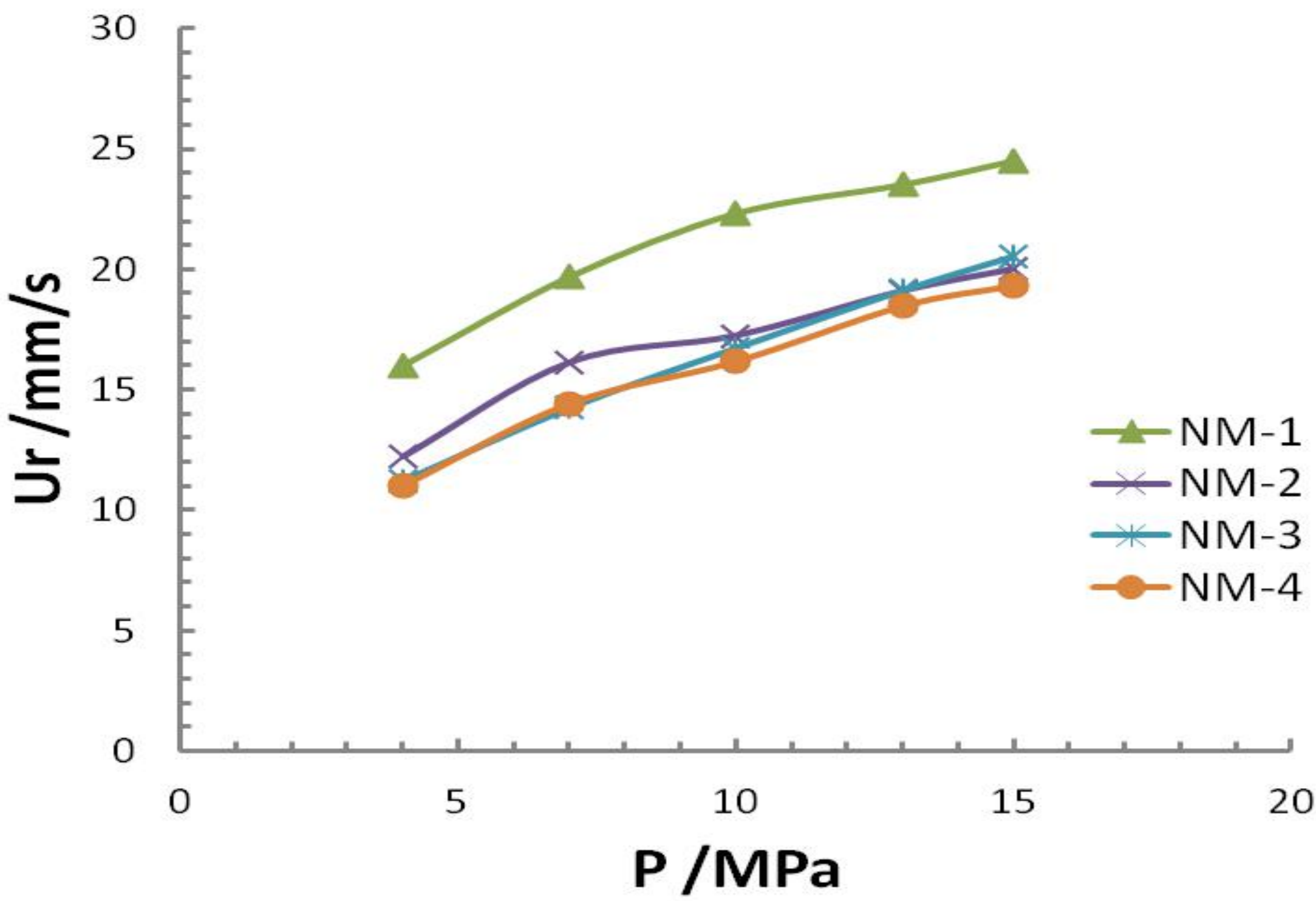


图1 不同种类纳米催化剂对复合推进剂燃速的影响

Fig.1 Effect of different kinds of nano-catalysts on burning rate of composite propellants

由图1可见, 在相同催化剂含量情况下, 纳米催化剂配方的燃速均小于卡托辛, 其中, 在7MPa, 纳米C.C的燃速降低约12%, 而纳米Fe₂O₃及其与纳米C.C的混合燃速催化剂, 使推进剂的降低幅度达到25%。借鉴李彦荣等人^[5]的研究成果, 分析认为, 纳米C.C、纳米Fe₂O₃具有促进AP分解活性, 能提高推进剂燃速, 但是, 卡托辛产生的环戊二烯离子与HCl的反应是气相反应, 其反应速率显著高于纳米C.C、纳米Fe₂O₃与AP的气固两相反应, 因此, 即使C.C和Fe₂O₃成为纳米颗粒, 其催化作用仍弱于卡托辛。

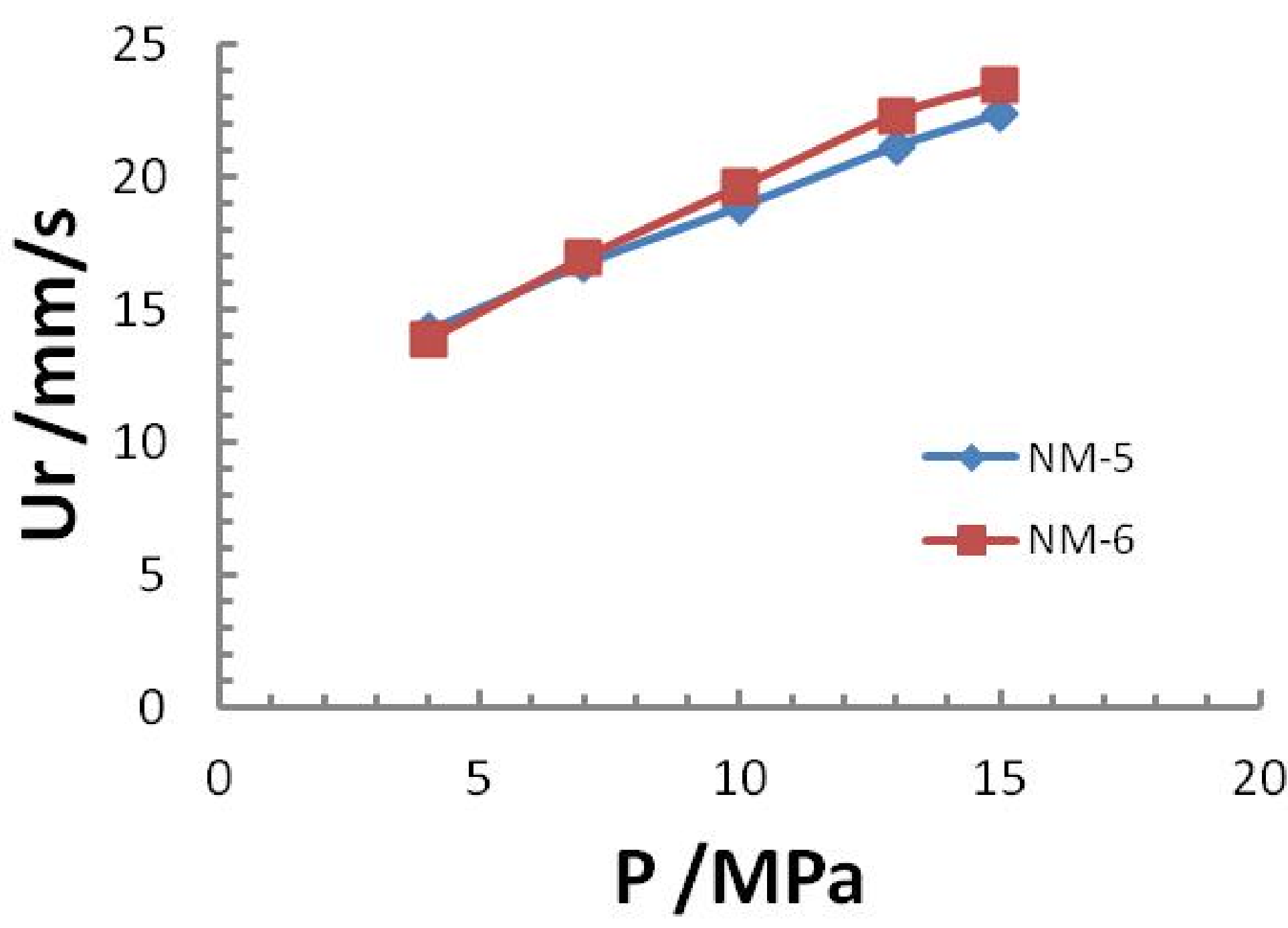


图2 不同粒度的C.C对复合推进剂燃速的影响

Fig.2 Effect of different particle sizes c.c on burning rate of composite propellants

由在图2可见, 卡托辛和C.C搭配使用的情况下, 在10MPa-15MPa的高压下, 使推进剂的燃速略有增加。参考C.C对AP分解的机理^[6], 分析认为, 纳米级C.C的粒度小, 在配方中的活性催化点远大于微米级的, 而随压力增大, 燃烧温度也增大, 活化能的降低幅度显著, 导致燃速的增幅逐渐增大。

利用GJB772A-97方法测试了推进剂的感度见表3。

表3 纳米催化剂对复合推进剂机械感度的影响

Table 3 Effect of Nanocatalysts on mechanical sensitivity of composite propellants

代号	H ₅₀ /cm	P/%
NM-1	26.9	92
NM-2	33.9	88
NM-3	44.7	80
NM-4	102.3	60
NM-5	104.7	68
NM-6	100	52

对于 NM-1 ~ NM-4系列配方, 含含纳米催化剂配方的摩擦和撞击感度均低于含卡托辛的, 是因为卡托辛具有加速 AP 固相中的气化作用, 从而使感度提高^[7], 而这几种纳米催化剂, 由于对AP分解作用影响稍弱, 使配方中Al在外界撞击、摩擦刺激作用下, 与AP形成热点的几率低于卡托辛, 因此感度降低。

对于NM-5和-6, 随着C.C粒度变化, 对这两个配方的撞击感度影响较小, 而纳米C.C使推进剂的摩擦感度显著降低, 分析认为, 该纳米C.C采用机械球磨法制备, 颗粒表面更规整, 应用于推进剂配方, 能削弱界面间的剪切作用力, 起到了固体颗粒界面间的润滑作用, 使Al与AP形成热点的几率降低, 因此, 推进剂的摩擦感度降低。

对比NM-1和NM-6可见, 在配方组分含量类似, 7MPa燃速接近的情况下, 发现采用少量的纳米C.C和较少的卡托辛 (NM-6), 就能显著地降低推进剂的机械感度。试了这几个推进剂的燃速, 结果见图1和图2,

总之, 纳米C.C和Fe₂O₃虽然不能大幅提高复合推进剂的燃速, 但是, 将纳米催化剂与卡托辛搭配使用, 能显著降低推进剂的机械感度。

参考文献:

- [1] 胥会祥, 樊学忠, 刘关利. 纳米材料在推进剂应用中的研究进展. 含能材料, 2003, 11 (2): 94-98
- [2] 郭万东. 固体火箭推进剂超级燃速催化剂. 飞航导弹, 1996 (6): 21-25.
- [3] 张汝冰. 新型无机金属纳米氧纳米催化剂的研究. 南京: 南京理工大学, 2000.
- [4] 张付清, 李春俊, 刘宏英, 等. 亚铬酸铜 / 高氯酸铵超细复合粒子的制备与性能研究 含能材料, 1999, 7 (4): 156-158
- [5] 李彦荣, 李晓宇, 赵孝彬, 等. 卡托辛对AP热分解影响的XPS研究. 固体火箭技术, 2012, 35 (1), 79-82
- [6] 刘环环. 纳米亚铬酸铜及其复合催化剂的制备与催化性能分析研究. 南京理工大学, 2015
- [7] 袁桂芳, 丁敦辉, 崔瑞禧等. 高氯酸铵/硝胺丁羟复合推进剂热感度及机械感度研究[J]. 固体火箭技术, 2002, 25 (4): 41-44