

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2019.05.005

纳米 Cu 对 HTPB-AP 推进剂性能的影响*

李军强^① 杨洪涛^① 王海洋^① 孔祥泉^② 宋宽广^① 谢五喜^① 张 伟^①

①西安近代化学研究所(陕西西安,710065)

②邹城高级职业技术学院(山东邹城,273500)

[摘 要] 为研究纳米铜 Cu 对丁羟推进剂性能的影响,制备了含纳米 Cu 的推进剂,作为比较,同时制备了含有纳米 CuO 的推进剂和空白推进剂试样。采用 SEM 和 TG-DSC 表征推进剂的形貌和热性能,采用靶线法测试推进剂的燃速,并拍摄推进剂的燃烧火焰。TG-DSC 结果表明,纳米 Cu 和纳米 CuO 主要影响 AP 的高温热分解阶段,但是纳米 CuO 比纳米 Cu 对推进剂的热分解具有更好的催化作用。纳米 Cu 可使 AP 的终止热分解温度降低 67.0 °C,使推进剂的终止热分解温度降低 24.7 °C。燃速测试结果表明,纳米 Cu 和纳米 CuO 均可提高推进剂的燃速,但是纳米 Cu 对推进剂燃速的改善效果更显著。加入纳米 Cu 和纳米 CuO 后,推进剂在燃烧过程中均出现蓝色火焰。

[关键词] 纳米 Cu;推进剂;燃烧;热分解;催化

[分类号] V231.1

Effects of Nano Cu on Properties of HTPB-AP Propellants

LI Junqiang^①, YANG Hongtao^①, WANG Haiyang^①, KONG Xiangquan^②, SONG Kuanguang^①, XIE Wuxi^①, ZHANG Wei^①

①Xi'an Modern Chemistry Research Institute (Shaanxi Xi'an, 710065)

②Zoucheng Senior Vocational and Technical College (Shandong Zoucheng, 273500)

[ABSTRACT] In order to study effects of nano Cu on performances of HTPB propellant, the propellant containing nano Cu was prepared. Propellant containing nano CuO and blank samples were also prepared. SEM and TG-DSC were used to characterize the structure and thermal performance of the propellants respectively. Their burning rates were measured by strand burner method. Combustion flames were taken by camera. TG-DSC result shows that nano Cu and nano CuO show good catalyzing effect on thermal decomposition of AP in the high temperature phase. But nano CuO has a better catalytic effect on the decomposition of propellant than nano Cu. Addition of Nano Cu enables to decrease the end decomposition temperature of AP by 67.0 °C and reduce the end decomposition temperature of propellant by 24.7 °C. The results of burning rate show that nano Cu has more remarkable effect on improving burning rate of propellants than nano CuO. Moreover, blue flame appears in the combustion process of propellant containing nano Cu and nano CuO.

[KEYWORDS] nano Cu; propellant; combustion; decomposition; catalytic

引言

随着现代国防技术的发展,许多国家对提高战术导弹的性能表现出浓厚的兴趣,这就对推进剂提出了高燃速、高能量、低特征信号等要求^[1-8]。如何用纳米催化剂取代固体推进剂中的传统催化剂,制造性能远优于现役推进剂的产品成为国内外研究的热点。

纳米金属粒子的尺寸小、比表面积大、表面原子

配位数严重不足,且存在大量缺陷,因此,具有很高的表面活性。近年来,国内外已将纳米金属粒子作为第 4 代催化剂进行研究,在推进剂领域的研究也有较多报道^[9-10]。

Ahmed 等^[11]使用高能球磨法制备了纳米 Al 与 Cu、Ni、Zn、Mg 和 C 的复合物,研究了其对推进剂燃烧热、燃速和热分解性能的影响。结果显示,向纳米 Al 中加入金属颗粒可以改善推进剂的放热量、燃速和热分解性能,对推进剂的加工工艺和机械性能也有一定的改善作用。

* 收稿日期:2019-04-28

第一作者:李军强(1979-),男,硕士,高级工程师,主要研究方向为固体火箭推进剂。E-mail:lljq@sohu.com

通信作者:杨洪涛(1987-),男,博士,助理研究员,主要研究方向为含能材料、高能推进剂等。E-mail:yht540@163.com

Liu等^[12]使用DTA研究了纳米Ni、Cu、Al和NiCu对高氯酸铵(AP)热分解性能的影响。结果显示,纳米Cu和NiCu使AP的高、低温分解温度降低,纳米Ni和Al使AP的高温分解温度降低,低温分解温度升高。研究还发现,微米金属粉对AP热分解的催化作用低于纳米金属粉的催化作用。

Dubey等^[10]使用联氨还原CuSO₄、制备了纳米Cu,并研究了其对AP、HMX、NTO和HTPB-AP推进剂热分解性能的影响。结果发现,纳米Cu可以降低AP和HTPB-AP推进剂热分解的活化能,同时提高HTPB-AP推进剂的燃速。

Singh等^[13]使用联氨还原金属氯化物、制备了纳米Cu、Co、Ni和Fe,并使用TG-DSC研究了它们对AP热分解性能的影响。结果显示,所制备的纳米金属粉对AP的分解均有一定的催化作用,可以使AP的分解活化能降低。此外还发现,金属粉对AP热分解的催化作用明显强于其所对应的金属氧化物对AP热分解的催化作用。

综上所述可以看出,纳米Cu在推进剂领域表现出了较好的催化活性,但是,目前针对其催化性能的研究,主要侧重于对推进剂组分热分解性能的影响;将纳米Cu应用于推进剂配方中,并研究其对推进剂反应性能的报道较少。本文中,使用捏合机制备了含有纳米Cu的HTPB-AP推进剂,作为比较,同时制备了含有纳米CuO的HTPB-AP推进剂,并研究了对推进剂热分解性能以及燃烧性能的影响。

1 实验部分

1.1 实验原料

端羟基聚丁二烯(HTPB),工业级,羟值为0.68 mmol/g,洛阳黎明化工研究院;甲苯二异氰酸酯(TDI),纯度99%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;高氯酸铵(AP),纯度为99.8%,大连高佳化工有限公司;癸二酸二异辛酯(DOS),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;纳米Cu,50 nm,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;纳米CuO,40 nm,上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

1.2 样品制备

推进剂配方如表1所示。按表1配方和一定的加料顺序把推进剂各组分加到捏合机中,混合60 min,浇铸到模具中,真空保压除气20 min,放入50℃烘箱固化7 d。

1.3 性能测试

使用扫描电子显微镜(SEM,S-4800,Hitachi,日

表1 HTPB-AP推进剂配方

Tab.1 Formulations of HTPB-AP propellants

配方	HTPB	TDI	DOS	AP	Cu	CuO	%
Prop.	10.50	0.70	4.80	84.00	0	0	
Prop.-Cu	10.50	0.70	4.80	84.00	1.00	0	
Prop.-CuO	10.50	0.70	4.80	84.00	0	1.00	

本)观察推进剂样品的表面形貌。

试样的热性能使用同步热分析仪(TG-DSC, STA449C, Netzsch, 德国)测试。样品质量(1.0 ± 0.1) mg,升温速率10 K/min,温度范围40 ~ 500℃,氩气气氛,流速20 mL/h。

按国军标GJB/J5458—2005,将推进剂样品经切条、包覆、钻孔等步骤后,采用靶线法恒压式燃速测试仪进行燃速的测定和压强指数的计算。

燃烧火焰结构单幅照相实验:实验时把不包覆的样品(5 mm × 5 mm × 15 mm)垂直安装在点火架上,然后把点火架放入四视窗透明燃烧室,冲氮气达预定压力,并形成自下而上的流动氮气气氛,以保证样品燃烧时火焰的清晰度;同样,用镍铬丝从上端点燃试样,在适当时候启动照相机拍照,即可得到推进剂稳态燃烧时的火焰结构照片。

2 结果与讨论

2.1 推进剂的表现形貌

图1所示为推进剂试样的表现形貌。

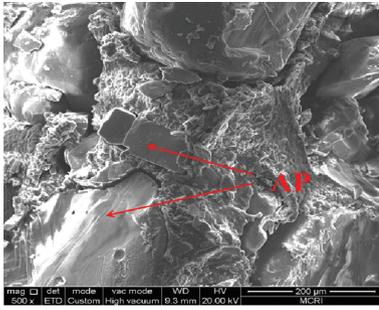
从图1可以看出,3个试样的表面比较粗糙,AP均镶嵌在推进剂内部,但有一定的脱湿,3个试样的表面没有明显区别,说明纳米Cu和纳米CuO对HTPB-AP推进剂的表现形貌没有影响。

2.2 AP的热性能

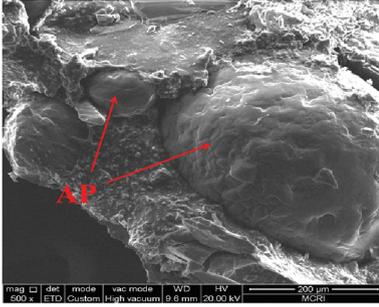
AP作为推进剂的主要成分,占整个配方的84%,其热分解特性与推进剂的燃烧特性密切相关,并且通过纳米金属粉对AP热分解的催化作用可以预估其对推进剂的催化效果。因此,在研究纳米金属粉对推进剂热分解的催化作用之前,首先使用TG-DSC法研究了其对AP热分解的催化作用。

采用物理混合的方式,将不同比例的AP与纳米金属Cu和纳米CuO复合,具体配比如表2所示,对AP和复合物进行热分析,TG-DSC曲线如图2所示。

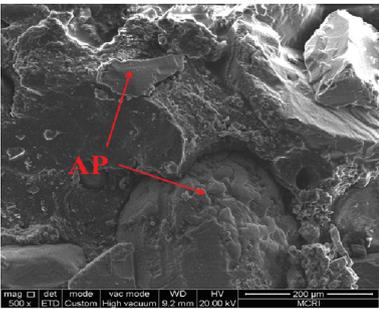
从TG曲线可看出,纯AP的热分解可分高、低温



(a) Prop.



(b) Prop. -Cu



(c) Prop. -CuO

图 1 推进剂的表面形貌图

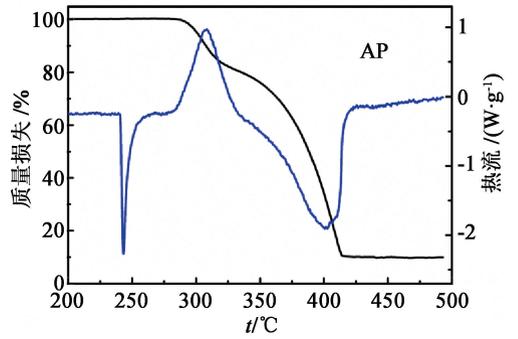
Fig.1 SEM images of propellants

表 2 AP 与纳米 Cu 和纳米 CuO 的配比

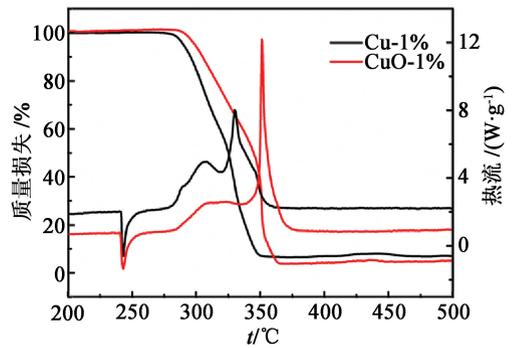
Tab.2 Formulations of AP-Cu and AP-CuO composites

试样编号	AP	Cu	CuO	%
AP	100	0	0	
Cu-1%	99	1	0	
Cu-10%	90	10	0	
Cu-20%	80	20	0	
CuO-1%	99	0	1	
CuO-10%	90	0	10	
CuO-20%	80	0	20	

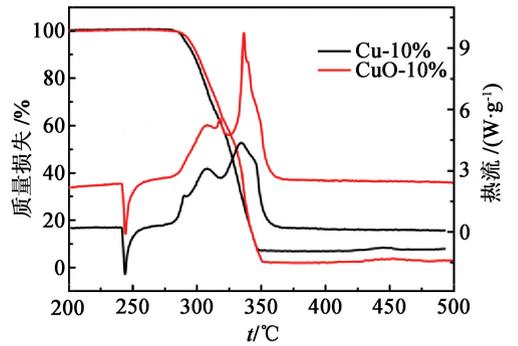
两个连续的分解阶段,第一个失重过程在285.1 ~ 333.5 °C 之间,反应相对较慢,质量损失为19.58 %, 对应DSC曲线在308.3 °C 有一个分解放热峰;第



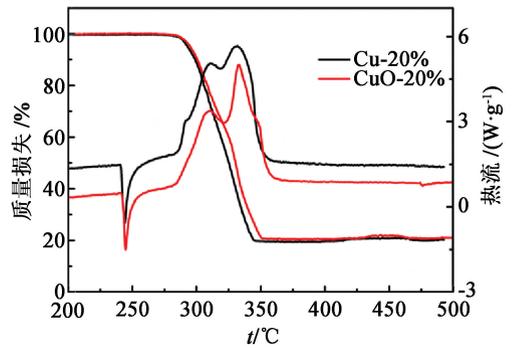
(a) 纯 AP



(b) 添加 1% 催化剂的 AP



(c) 添加 10% 催化剂的 AP



(d) 添加 20% 催化剂的 AP

图 2 AP 及 AP-Cu 和 AP-CuO 复合物的 TG-DSC 曲线

Fig.2 TG-DSC curves of AP, AP-Cu and AP-CuO composites

二个失重过程在333.5 ~ 414.7 °C 之间,质量损失为 69.96 % 左右。由此可以看出,AP的热分解主要发生在高温段,对应DSC曲线在400.6 °C 有一个分解吸

热峰。此外,DSC曲线上在243.2℃有一个吸热峰;但是对应在TG曲线上并没有质量变化,说明该阶段是AP的固-固相转变,是由AP的立方晶型转变为斜方晶型。在DSC曲线上未见熔融吸热过程,可以认为AP的分解是在固态下进行的。

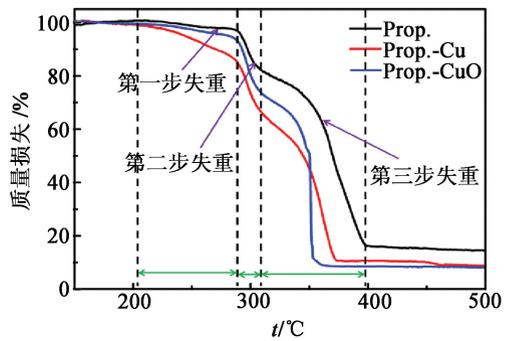
从TG曲线中可以看出,当在AP中加入不同比例的纳米Cu或纳米CuO后,AP的起始热分解温度没有发生明显的变化,复合物中AP的热分解仍然分为高、低温两个连续的分解阶段;但是终止热分解温度显著降低,降低了65℃左右;其中,加入纳米Cu时AP的终止热分解温度略低于加入纳米CuO时AP的终止热分解温度,说明纳米Cu和纳米CuO的含量对AP的热分解历程影响较小,只缩短了AP的热分解温度区间。

从DSC曲线可以看出,当在AP中加入不同比例的纳米Cu或纳米CuO后,AP的固-固相转变吸热峰的峰温均在243.2℃左右,没有发生明显的变化,说明纳米Cu和纳米CuO及其质量分数的变化对AP的相转变过程没有影响。对应TG曲线的第一个失重阶段,DSC曲线中出现放热峰;对应TG曲线的第二个失重阶段,纯AP在该阶段的吸热峰变为放热峰,分解剧烈,说明加入纳米Cu或纳米CuO后主要影响AP的高温热分解阶段。

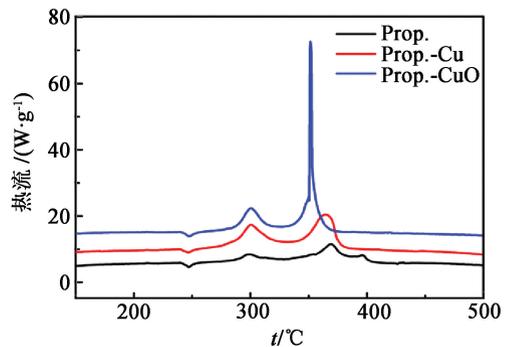
综上所述,纳米Cu和纳米CuO对AP的固-固相转变过程没有影响,主要影响AP的热分解过程;并且两者对AP的起始热分解温度几乎没有影响,但是却降低了AP的终止热分解温度。其中,纳米CuO使AP的终止热分解温度降低62℃左右;纳米Cu使AP的终止热分解温度降低67℃左右。由此可以得出,纳米Cu和纳米CuO主要影响AP的高温热分解阶段,使其热分解温度区间减小。

2.3 推进剂的热性能

推进剂试样的TG-DSC曲线如图3所示。从图3中可以看出,空白推进剂Prop.试样的TG曲线中共有3个明显的失重台阶。第一个失重阶段反应较慢,质量损失为6%,对应DSC曲线中并没有明显的分解峰,说明该阶段发生的反应主要是HTPB中小分子物质的逸出和弱键的断裂,反应放出或吸收的热量较小,导致在DSC曲线中并没有出现明显的分解峰。第二个失重阶段反应剧烈,但是质量损失较少,大概为15%,对应在DSC曲线中出现一个分解放热峰,峰温299.3℃。第三个失重阶段质量损失较多,说明该阶段为Prop.试样的主反应阶段,其分解过程主要集中在该阶段,对应DSC曲线中出现两个分解放热峰,峰温分别为369.1℃和394.6℃。



(a) TG



(b) DSC

图3 推进剂试样的TG-DSC曲线

Fig. 3 TG-DSC curves of propellant samples

在推进剂配方中加入纳米Cu和纳米CuO后,前两个失重台阶的温度区间变化较小,主要影响质量损失。其中,加入纳米Cu试样的质量损失最多,前两个失重阶段对应DSC曲线只在第二个失重阶段出现一个分解放热峰,但是分解放热峰的峰温变化较小。随着温度的继续升高,试样在第三个失重阶段出现明显的变化,加入纳米Cu和纳米CuO试样的终止热分解温度均提前。其中,加入纳米Cu的试样提前了24.7℃;加入纳米CuO的试样提前了44.1℃。此外,从TG曲线还可以看出,加入纳米CuO的试样出现一个急剧的失重过程,说明该阶段分解反应剧烈,对应DSC曲线在该阶段也有一个尖锐的分解放热峰,峰温为353.4℃。

综上所述,纳米Cu和纳米CuO对推进剂的热分解均有一定的催化作用,其中,纳米CuO对其催化作用更好。

2.4 推进剂的燃烧性能

图4所示为3种推进剂试样的燃速测试结果。从图4可以看出,随着压力的增加,3种推进剂试样的燃速均呈增大的变化趋势,当压力为9 MPa时,推进剂的燃速达到最大值,Prop.的燃速为8.41 mm/s,Prop.-Cu的燃速为11.38 mm/s,Prop.-CuO的燃速为9.72 mm/s。在推进剂试样中加入纳米

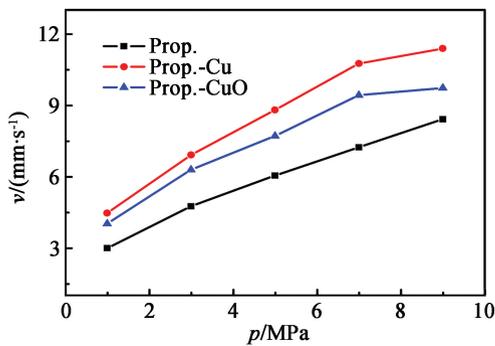


图 4 推进剂试样的燃速

Fig. 4 Burning rate of propellant samples

Cu 和纳米 CuO 后均可提高推进剂的燃速,并且加入纳米 Cu 后,推进剂的燃速增加幅度更大,变化更明显,说明与纳米 CuO 相比,纳米 Cu 对推进剂燃烧的催化作用更显著。

为了更直观地揭示纳米 Cu 和纳米 CuO 对推进剂燃烧性能的影响,选择在 1 MPa 压力环境下拍摄火焰照片,3 种推进剂试样的火焰照片如图 5 所示。从图 5 中可以看出,加入纳米 Cu 后,推进剂的火焰结构并没有明显的变化,但是空白试样的火焰为土黄色,而加入纳米 Cu 后试样出现蓝色火焰,这是二价铜离子的颜色,说明纳米 Cu 被氧化成二价铜化合物;加入纳米 CuO 后,推进剂的火焰结构变得更加集中,同样,其燃烧过程中出现蓝色火焰,说明纳米 CuO 对推进剂的燃烧火焰影响更大。

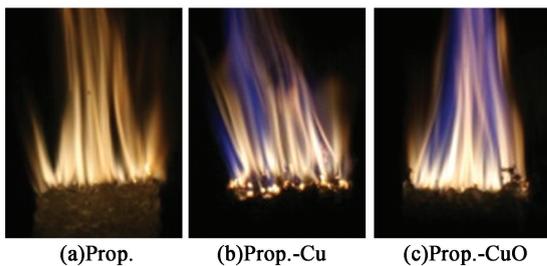


图 5 推进剂燃烧的火焰照片

Fig. 5 Flame photographs of propellants burning

3 结论

1) 纳米 Cu 和纳米 CuO 对 AP 的固-固相转变过程没有影响,主要影响 AP 的高温热分解阶段。

2) 纳米 Cu 和纳米 CuO 对推进剂的热分解均有一定的催化作用,纳米 CuO 对其催化作用更好。纳米 Cu 可使推进剂的终止热分解温度降低 24.7 °C,纳米 CuO 可使其终止热分解温度降低 44.1 °C。

3) 纳米 Cu 和纳米 CuO 均可提高推进剂的燃速,其中纳米 Cu 对其燃速的改善作用更加显著。

参考文献

- [1] CERRI S, MANFRED B, MENKE K, et al. Characterization of ADN/GAP-based and ADN/desmodphen-based propellant formulations and comparison with AP analogues [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2014, 39 (2):192-204.
- [2] THAKRE P, DUAN Y, YANG V. Modeling of ammonium dinitramide (ADN) monopropellant combustion with coupled condensed and gas phase kinetics [J]. *Combustion and Flame*, 2014, 161(1):347-362.
- [3] 刘长宝,刘学,胡期伟,等. 纳米氧化铁对 HTPB 推进剂性能影响[J]. *含能材料*, 2012, 20(6):744-747.
LIU C B, LIU X, HU Q W, et al. Effect of nano-ferric-oxide on HTPB propellant performance [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2012, 20(6):744-747.
- [4] 冯增国,侯竹林,王恩普. 低特征信号 NEPE 推进剂配方设计及燃烧性能[J]. *北京理工大学学报*, 1995, 15 (6):39-43.
FENG Z G, HOU Z L, WANG E P. Composition design and combustion property of NEPE low signature propellant [J]. *Journal of Beijing Institute of Technology*, 1995, 15 (6):39-43.
- [5] 孟祥荣. 国外低特征信号推进剂应用研究及发展趋势[J]. *飞航导弹*, 1999(8):41-43.
- [6] 司马凯,张立新,陈学文. 某高燃速丁羟推进剂配方研究[J]. *江西化工*, 2011(3):73-78.
- [7] 王为强,薛云娜,杨建明,等. 高燃速推进剂用硼氢化物的研究进展[J]. *含能材料*, 2012, 20(1):132-136.
WANG W Q, XUE Y N, YANG J M, et al. A review of boron hydrides used in high burning rate propellant [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2012, 20(1):132-136.
- [8] 常双君,刘洋,邓重清,等. 高燃速推进剂成型过程中的安全性分析[J]. *安全与环境学报*, 2018, 18(2):513-517.
CHANG S J, LIU X, DENG C Q, et al. Safety analysis of the high combustion rate propellant in the formulating process [J]. *Journal of Safety and Environment*, 2018, 18(2):513-517.
- [9] 谈玲华. 纳米金属粉的制备及其催化性能研究[D]. 南京:南京理工大学,2004.
TAN L H. Preparation of nanometer metal powders and study of their catalytic characteristics [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2004.
- [10] DUBEY R, SRIVASTAVA P, KAPOOR I P S, et al. Synthesis, characterization and catalytic behavior of Cu (下转第 34 页)

tics, 2000(4): 43-45.

[5] NEYER B T, ADAMS J, EDWARDS J C, et al. A low cost, reliable, hermetically sealed, chip slapper detonator suitable for various aerospace applications [C]//Proceedings of 35th Joint Propulsion Conference and Exhibit. Los Angeles, CA, USA, 1999.

[6] 王雪艳, 章松桥, 王峰, 等. EFI 雷管技术在石油民爆中的应用[C]//第十六届中国科协年会论文集. 昆明, 2014.

[7] 李婷婷, 裴东兴, 崔春生. 油气井下冲击片雷管起爆技术研究[J]. 中国测试, 2016, 42(2): 83-87.

LI T T, PEI D X, CUI C S. Research on exploding foil initiator detonating system in oil and gas well[J]. China Measurement & Test Technology, 2016, 42(2): 83-87.

[8] Schlumberger. Secure2 RF-Safe Electronic detonator[EB/OL]. (2014-01-21) [2019-05-25]. https://www.slb.com/~media/Files/perforating/product_sheets/wireline_perforating/secure2_electronic_detonator_ps.pdf.

[9] 谭迎新, 张景林, 王桂吉. 电爆炸导体驱动小飞片起爆技术研究[J]. 兵工学报, 2003, 24(2): 253-256.

TAN Y X, ZHANG J L, WANG G J. A study on the exploding initiation by electrically exploded conductor driving a small flyer[J]. Acta Armamentarii, 2003, 24(2): 253-256.

[10] 王桂吉, 赵剑衡, 唐小松, 等. 电炮驱动 Mylar 膜飞片完整性实验研究[J]. 实验力学, 2006, 21(4): 454-458.

WANG G J, ZHAO J H, TANG X S, et al. Experimental study on the integrality of mylar flyer driven by electric gun[J]. Journal of Experimental Mechanics, 2006. 21(4): 454-458.

[11] DAVIES H R, CHAPMAN D J, VINE T A, et al. Characterisation of an exploding foil initiator (EFI) system[J]. AIP Conference Proceedings, 2009, 1195: 283-286.

[12] 赵彦, 曾庆轩, 梁琦. 电爆炸桥箔电导率模型研究[J]. 兵工学报, 2008, 29(8): 902-906.

ZHAO Y, ZENG Q X, LIANG Q. Study of theoretical model for conductivity of electric exploding foil[J]. Acta Armamentarii, 2008, 29(8): 902-906.

[13] KELLER F J, GETTYS W E, SKOVE M J. 经典与近代物理学[M]. 高物, 译. 北京: 高等教育出版社, 1997: 554.

[14] 韩成智. 电爆炸箔起爆系统作用过程研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2006.

[15] LEE Y T, MORE R M. An electron conductivity model for dense plasma[J]. Physics of Fluids, 1984, 27(5): 1273-1286.

[16] ZHAO Y, ZENG Q X, FENG C G. Theoretical model for calculating electric-power curves depicting accelerated flyer by exploding foil[J]. Journal of Beijing Institute of Technology, 2010, 19(1): 8-13.

(上接第 28 页)

nanoparticles on the thermal decomposition of AP, HMX, NTO and composite solid propellants, Part 83[J]. Thermochimica Acta, 2012, 549: 102-109.

[11] AHMED A E S I, ALI A A, EI-MASRY A M, et al. Development of polyurethane-based solid propellants using nanocomposite materials[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2016, 41: 286-294.

[12] LIU L L, LI F S, TAN L H, et al. Effects of nanometer Ni, Cu, Al and NiCu powders on the thermal decomposition of ammonium perchlorate[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2004, 29(1): 34-38.

[13] SINGH G, SENGUPTA S K, KAPOOR I P S, et al. Nanoparticles of transition metals as accelerants in the thermal decomposition of ammonium perchlorate, Part 62[J]. Journal of Energetic Materials, 2013, 31(3): 165-177.