

纳米材料在固体推进剂中的应用

张爱科

(西安航天化学动力厂,西安 710000)

摘 要 介绍了纳米材料的研究发展概况,分析综述了纳米材料在改善固体推进剂性能方面的应用,展望了纳米材料在固体推进剂中的应用前景。

关键词 纳米材料,固体推进剂,应用

Applications of Nanometer Material to Solid Propellant

Zhang Aike

(The Xi'an Aerospace Chemical Propulsion Plant, Xi'an 710000)

Abstract Research and development of nanometer materials is introduced. Applications of nanometer materials for improving performance of solid propellant are discussed in detail. Prospects are made for applications of nanometer materials to solid propellant.

Key words Nanometer material, Solid propellant, Application

引言

纳米材料是 20 世纪 80 年代中期发展起来的新型多功能材料,具有小尺寸效应、表面与界面效应和量子尺寸效应,可以克服传统材料的不足。首先是各种航天设备、分系统和部件微型化,从而节省燃料、增加射程。更重要的是它将使航天产品的性能显著提高,而成本却大大降低。1993 年,美国宇航局就纳米技术对未来航天系统的潜在影响进行了调查和评估。我国的纳米技术起步于 1989 年,目前已成功采用多种方法制备纳米材料,这为航天工程采用纳米材料来对其它材料改性,以提高材料的性能创造了很好的条件,将对固体推进技术的进一步发展起推动作用。

1 纳米金属粉是良好的弹道调节剂

将纳米铝粉添加到固体推进剂中,可以显著改善推进剂的燃烧性能。30 年前,俄罗斯首先探索了含超细铝粉(商品名称 Alex)推进剂的燃烧特性。含

Alex 的复合推进剂试验于 1974 年~1979 年在俄罗斯 Novosibirsk 的化学动力和燃烧研究所进行。至今,已有许多关于 Alex 特性和含 Alex 推进剂配方燃烧性能的研究报告。

Alex 已在烈性炸药和推进剂中得到了应用。Alex 的应用会提高炸药的反应速率,尤其是对于水下武器,因为普通铝粉反应较慢;Alex 还可用于高燃速固体火箭推进剂。含铝复合推进剂在固体发动机里燃烧时,铝熔联凝聚成铝凝滴,这些铝凝滴在发动机中通常不能完全燃烧,导致性能损失;因此在推进剂配方中添加 Alex 是很有意义的。俄罗斯的 O. G. glotov 和美国的 M. W. beckstead 对七种推进剂(含 AP、HMX、20% 的含能粘合剂和不同比例的普通铝粉与 Alex)的燃烧性能进行了实验研究^[1]。实验表明在固体推进剂中用 Alex 取代部分普通铝粉,可以非常有效地提高燃速,减少粒子凝聚,促使铝粉完全燃烧。铝粉燃烧的不完全与其凝聚的量有关。含有

收稿日期:2002-01-11;修回日期:2002-05-16

张爱科,1952 年出生,高级工程师,主要从事航天动力技术方面的研究工作

宇航材料工艺 2003 年 第 3 期

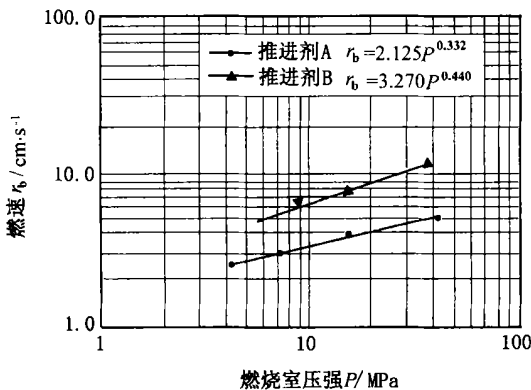
— 17 —

HMX 的固体推进剂中用 Alex 取代部分普通铝粉,效果非常明显。

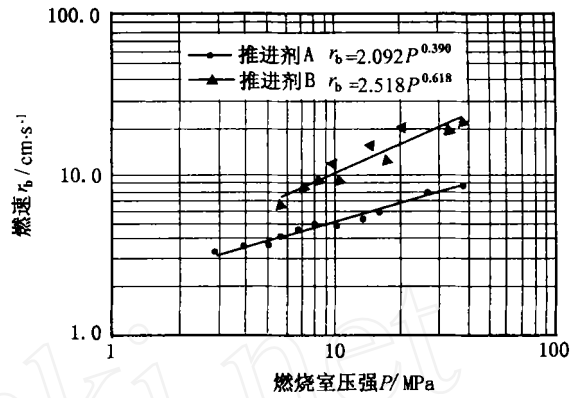
俄罗斯 V. N. Simonenko 等对六种推进剂(含 HMX 和不同比例的普通铝粉与 Alex)的燃烧性能进行了实验研究^[2]。含铝推进剂在常压下的燃烧反作用力记录表明,推进剂中含有 HMX 时,反作用力信号表现为低频振荡。用 Alex 代替部分普通铝粉会增加振荡频率并降低振幅,缓解燃速振荡,效果最明显的是简单的基于含能粘合剂和 AP 的配方中。用 Alex 完全取代普通铝粉的推进剂在压强升高时的燃烧性能不稳定,这可能是因为在推进剂中 Alex 局部分散不均匀,引起的非均匀燃烧所致;数据分析表明含 Alex 的推进剂的燃烧行为与特定的推进剂组分有关。

Ivanov 等^[3]研究表明含 Alex 的推进剂比含常规铝粉推进剂的燃速提高 5~20 倍。普通铝粉含量(质量分数,下同)高于 40% 时已不能完全燃烧;但含 42%~75% 的 Alex 则以极高燃速燃烧,含 Alex 的 AP 基推进剂的燃气非常洁净,基本上没有残余物,而含普通铝粉的 AP 基推进剂有大量的凝聚相粒子和表面残余物。

美国的 M. M. Mench^[4]认为, Alex 能明显提高含铝固体推进剂的燃速和降低燃速压强指数。对两种类型的含铝固体推进剂(推进剂 A 含 18% 普通铝粉,平均粒径 30 μm;推进剂 B 含 9% 普通铝粉和 9% Alex,平均粒径 180 nm)进行了测试,比较了推进剂 A 和 B 在初温 25 和 -32 下的燃速,参见图 1。结果表明,推进剂 B 的燃速明显高于推进剂 A,在推进剂配方中用 Alex 部分取代普通铝粉,能在较宽的初温和压力范围内,显著地提高推进剂的燃速。



(a) - 32



(b) 25

图 1 推进剂 A 和 B 的燃速比较

Fig. 1 Comparison of burning rates of propellants A and B

1994 年、1996 年和 2001 年,我国关于超细铝粉(SAI)的研究也有所报道^[5,6],运用差热/热重、加压差示扫描量热、单幅近距摄影、扫描电镜、推进剂爆热测定等技术,对 SAI 燃烧特性和燃烧模型进行了研究。结果表明,在中压区(2.94 MPa~8.83 MPa)推进剂燃面 SAI 直接点火燃烧放热,提高了推进剂的燃速;提出 SAI 在推进剂燃面上直接点火的观点和所需的条件;揭示了铝粉在中、高压区内的不同作用,在中压区,SAI 能提高燃速,而普通铝粉无此作用,但在高压区,两者均能使推进剂燃速增加。提出了铝焰的概念,绘制了 SAI 和铝粉对燃面能量的贡献曲线(图 2)。

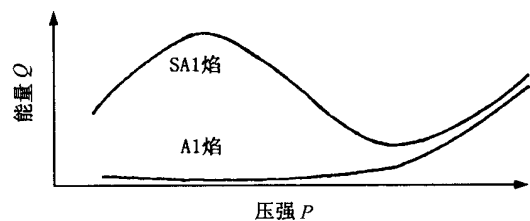


图 2 SAI 和铝粉对燃面能量的贡献曲线

Fig. 2 Effect of SAL and Al powder on energy of the burning surface

采用 SAI 可以有效地改善 NEPE 推进剂的燃烧性能,提高铝燃烧效率,其原因在于它有别于普通铝粉的燃烧与热化学行为,倾向于单颗粒燃烧,并且能大幅度提高推进剂热分解放热量。

2 纳米铝粉的生产及特性

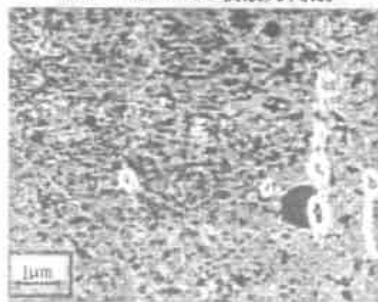


图 3 Alex 的典型电镜图像

Fig. 3 Typical electron microscope image of Alex powder

超细铝粉首次由俄罗斯石油化学研究所的伊凡诺夫 G. V. Ivanov 用等离子体法生产出来,通过金属的弧光等离子体在低压惰性氩气中蒸发和冷凝方法制取。1970 年后,位于俄罗斯 Tomsk 的高压研究所开始通过金属丝的电爆法 (EEW) 生产超细铝粉的研究。实验在惰性气氛中进行,通过脉冲大电流实现金属丝的爆炸,在其周围形成含有粒径约 100 nm 的金属微粒蒸发区,冷凝后形成纳米粉体。1996 年,美国的 Argonide 公司也用 EEW 批量生产了 Alex^[3]。我国长春纵横实业集团所属的海泰纳米材料实业公司可生产平均粒径 50 nm 的纳米铝粉。华中科技大学与深圳市纳米材料有限公司开发了激光复合加热技术,可生产平均粒径 30 nm 的纳米铝粉,比表面积达 25 m²/g ~ 30 m²/g。

Alex 是极细的灰色粉末,堆积密度约 1 g/cm³,比表面积约为 12.1 m²/g,平均粒径 50 nm ~ 100 nm, Alex 颗粒表面的氧化层厚度为 1.9 nm ~ 3 nm。化学分析测定 Alex 含 92% ~ 95% 铝^[7]。而用于推进剂的普通铝粉 (Crlfors. Bruk A-100) 的粒径范围为 6 μm ~ 100 μm,比表面积为 0.1 m²/g,含大于 97.5% 的铝。

落锤实验 (2.0 kg 锤,落距 1.40 m) 证明, Alex 的冲击感度非常小。在 45 和 65 的微量热法测试表明 Alex 在干燥的空气中具有良好的稳定性。Alex 易和水进行反应,在相对高的湿度下,反应快速但不剧烈,并释放大热量。

AP/Alex 的差热分析数据表明,在 270 ~ 330 下会释放大量的热量,导致干燥混合物的热爆炸。已固化含能粘合剂的放热分解开始于 180 。差示扫描量热法 DSC 测试表明, Alex 在约 400 时开始部分氧化并放出大量的热量,部分氧化的放热峰在 550 。Alex 比普通铝粉容易氧化,在远低于熔点的温度下, Alex 的绝大部分很容易被氧化,但它在处理时很安全。而普通铝粉 (A-100),放出的热量少得多,在空气中以非常缓慢的速度氧化。

使用高分辨率的扫描电镜观察到的 Alex (图 3^[1]), 单个粒子的直径约 100 nm, 大量粒径约 50 nm ~ 100 nm 粒子的不规则聚集; Alex 有大量的结晶缺陷。在放热的过程中,为推进剂混合中与氧化剂反应时的再结晶现象提供了大量的新的表面, Alex 在炸药中反应则更快。

推进剂配方中添加 Alex 有许多优点,但 Alex 显著提高燃速的机理仍在探索中。虽然,单位体积的 Alex 氧化释放的总能量少于普通铝粉,且钝化氧化膜体积分数高。但是,在推进剂中添加 Alex,由于其热释放率高于普通铝粉,会提高凝聚相中的热释放速率,这导致含 Alex 推进剂具有较高的热通量,从而提高燃速,降低压强指数。

首先, Alex 的表面积大,增强了它与气相物质的反应活性, Alex 的本体质量燃速比普通铝粉高得多。这些因素使得接近推进剂燃面的 Alex 以高质量消耗速率燃烧,尽管 Alex 的钝化氧化膜体积分数高于普通铝粉,从燃烧的 Alex 反馈回未燃推进剂的热通量仍高于普通铝粉,因此含 Alex 的推进剂增加了未燃推进剂的热通量是燃速提高的影响因素之一^[4]。

其次,普通铝粉在燃面熔融后容易突破表面氧化层而互相熔联,最终形成凝滴。由于普通铝粉点火延迟时间长,在燃面停留时间长,又由于推进剂燃面的粘滞力,导致铝粉在燃面的集聚、熔联、凝聚。Alex 在燃面上经历着与普通铝粉不同的物理、化学历程。Alex 在高温下抗凝聚性能明显优于普通铝粉,在燃面不易形成铝凝滴。Alex 的粒径比普通铝粉的粒径小得多,点火延迟时间比普通铝粉小几个数量级,燃烧所需的点火能远小于普通铝粉,有部分 Alex 在燃面上可直接以单个形式点火燃烧,从而降低了铝粉的凝聚程度,明显改善推进剂燃烧效率。当推进剂燃面后退时,铝颗粒暴露在推进剂燃面, Alex 可以通过自身表面的氧化反应迅速达到点火温度,缩短点火延迟期,大部分铝粒子能直接以单个颗粒形式进入气相燃烧,不易在燃面上聚集,从而降低

了燃面上的铝聚集量,也就减少了燃面上的铝颗粒间熔联、凝聚的机会,使得铝凝滴尺寸下降。根据铝粉燃烧的海绵模型,富氧化剂和粘合剂熔融层是燃面点火的两个条件。

此外,Alex提高了铝粉表面与粘合剂的接触面积也是提高燃速的原因之一。

3 纳米催化剂促进新型固体推进剂诞生

国际上已把纳米催化剂作为第四代催化剂进行研究和开发。由于纳米催化剂粒径小,比表面大,表面原子多,晶粒的微观结构复杂且存在各种点阵缺陷,因此纳米材料的催化活性和选择性大大高于传统催化剂,能显著提高固体推进剂的燃速。美国Mach公司采用气相氧化法研制出一种商品名为NANOCAT SEIO的纳米超细氧化铁,比表面积 $250\text{ m}^2/\text{g}$,单个球形氧化铁粒子的直径约 3 nm ,每个粒子约含600个铁原子和900个氧原子,以其取代目前高性能的BASF L2817氧化铁后,可使HTPB推进剂燃烧速度提高25%,压强指数下降;与二茂铁类催化剂相比,其自燃温度高,冲击感度较低,是传统产品的理想替代品。纳米级亚铬酸铜(平均粒径 $5\text{ nm}\sim 20\text{ nm}$),对复合改性双基推进剂燃烧的催化效率与传统的亚铬酸铜相比显著提高。

固体推进剂有时采用两种以上的同类型的催化剂,两种催化剂的性能可以互补,催化效果会比使用一种催化剂好。然而传统催化剂粒径都较大,只能简单混合,它们的催化性能不能很好地互补。如果将它们制成纳米级复合催化剂,将会集各组分的优点于一身,产生更好的协同催化效果。但是纳米催化剂表面能大,易团聚,以致催化剂与推进剂之间不能充分接触,从而降低应有的催化效率。随着对纳米催化剂研究的深入,制备方法的进一步发展,会探索出纳米催化剂在推进剂中均匀分散的技术。21世纪,纳米燃速催化剂将会取代传统的催化剂,促进新型固体推进剂的诞生。

4 结语

(1)将纳米材料添加到固体推进剂中,可以显著改善推进剂的燃烧性能。

(2)应继续研究含超细铝粉的复合推进剂,了解其燃烧行为与推进剂组分的关系,超细铝粉的性能对燃烧规律和机理的影响,继续研究超细铝粉对粒子凝聚的影响,并预估其影响燃烧效率的最小浓度。

(3)开展纳米催化剂在固体推进剂中应用的研究,了解纳米催化剂协同催化规律和机理,探索纳米催化剂在推进剂中均匀分散的技术。

(4)开展纳米材料在固体推进剂中应用的文献跟踪,应用纳米材料,开展纳米材料改善推进剂性能的研究。利用标准发动机进行考核,逐步扩大应用于型号研制,研制出轻质、强突防、高机动性的固体发动机。

参考文献

- 1 Gotov O Get al. Agglomerate and oxide particles generated in combustion of Alex containing solid propellants. In: 31th Int. Annu. Conf. ICT, 2000;130:1~15
- 2 Simonenko V N et al. Comparative studying the combustion behavior of composite propellants containing ultra fine Aluminium. In: 30th Int. Annu. Conf. ICT, 1999;(21):1~15
- 3 Ivanov G V et al. Activated aluminium as a store energy source for propellant. In: Challenges in propellant and combustion 100 years after Nobel, Bell House, 1997:636~645
- 4 Mench M M. Propellant burning rate enhancement and thermal behavior of ultra-fine aluminium powders (Alex). In: 29th Int. Annu. Conf. ICT, 1998;30:1~15
- 5 夏强等. 超细铝粉在AP/HTPB推进剂中的燃烧研究. 固体火箭技术, 1994;17(4):35
- 6 邓康清等. 超细铝粉的燃烧特性及燃烧模型. 固体火箭技术, 1996;19(1):28
- 7 Sanden Roland. Characterization of electro-exploded aluminium(Alex). In: 29th Int. Annu. Conf. ICT, 1998;77:1~10

(编辑 任涛)