

## 超级铝热剂的制备、表征及其燃烧催化作用

安 亭 赵凤起\* 裴 庆 肖立柏 徐司雨 高红旭 邢晓玲

(西安近代化学研究所, 西安 710065)

**摘要:** 用纳米铝粉和纳米氧化铅、纳米氧化铜和纳米三氧化二铋为原料, 采用超声分散复合的方法, 制备了纳米超级铝热剂 Al/PbO、Al/CuO 和 Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。采用 X 射线粉末衍射(XRD)、扫描电镜及能谱分析(SEM-EDS)和红外光谱(IR)对原料和产物的物相、组成、形貌和结构进行分析表征; 运用差示扫描量热仪(DSC)评估三种超级铝热剂与双基推进剂主要组分的相容性; 研究了 3 种超级铝热剂对双基推进剂燃烧性能的影响。结果表明, Al/PbO、Al/CuO 和 Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与推进剂主要组分硝化棉(NC)、硝化棉/硝化甘油(NC/NG)混合物和吉纳(DINA)的相容性均良好, 而与黑索今(RDX)和 1,3-二甲基-1,3-二苯基脲(C<sub>2</sub>)相对较为敏感; 含三种纳米超级铝热剂的双基推进剂表现出优异的燃烧性能。

**关键词:** 材料科学; 超级铝热剂; 超声分散法; 推进剂; 相容性; 催化活性; 燃速

中图分类号: O643

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2011)02-0231-08

## Preparation, Characterization and Combustion Catalytic Activity of Nanopartical Super Thermites

AN Ting ZHAO Feng-Qi\* PEI Qing XIAO Li-Bai XU Si-Yu GAO Hong-Xu XING Xiao-Ling

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

**Abstract:** Super thermites Al/PbO, Al/CuO and Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were prepared by ultrasonic dispersion process using nano-Al, nano-PbO, nano-CuO and nano-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as the raw materials, and the products were characterized by XRD, SEM-EDS and IR. DSC thermal analysis method was employed to evaluate compatibility of three kinds of super thermites with some double-base propellant main components. On the bases of characterizations, the effects of three super thermites on the combustion properties of double-base(DB) propellant were investigated. The results indicate that Al/PbO, Al/CuO and Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> have good compatibility with nitrocellulose (NC), nitrocellulose/nitroglycerine (NC/NG) and N-nitro dihydroxy ethylamine dinitrate (DINA), but they are slightly sensitive with cyclotrimethylene trinitramine (RDX) and 1,3-dimethyl-1,3-diphenylurea (C<sub>2</sub>). DB propellant containing three kinds of nano super thermites showed excellent performance of combustion, which indicates that super thermites have tremendous potential superiorities in application of DB propellant.

**Key words:** materials science; super thermites; ultrasonic dispersion process; propellant; compatibility; catalytic activity; burning rate

纳米铝粉作为高能燃料应用于固体推进剂中, 已被证明能够大大地改善推进剂燃烧性能。由于其极高的反应活性会提高凝聚相中的热释放速率, 故含纳米铝粉的推进剂具有较高的热通量, 从而可提高燃速。国外研究表明, 与普通铝粉相比, 纳米

铝粉有较低的开始化学反应的低限温度, 并且具有较大的比表面积和较小尺寸, 因此它可以显著提高固体推进剂燃速和降低燃速压力指数<sup>[1-4]</sup>。

然而, 纳米铝粉由于极大的比表面积、很高的比表面能和比表面活性, 容易团聚且表面极易被氧化

收稿日期: 2010-09-14。收修改稿日期: 2010-10-20。

国家自然科学基金(No.20573098); 火炸药燃烧国防科技重点实验室基金(No.9140C3501041001)资助项目。

\*通讯联系人。E-mail: npecc@163.com; npecc@21cn.com

而失去活性;此外,纳米铝粉与有机溶剂的不相容性以及空气、酸、碱性介质中容易发生腐蚀,使其在固体推进剂中的应用受到了很大限制<sup>[5]</sup>。为了提高纳米铝粉的均匀分散性及保护其特有的高反应活性,以实现其在固体推进剂中应用的目标,对其进行表面改性已成为当前研究的热点之一。

由纳米铝粉和纳米金属氧化物经复合处理得到的纳米级金属基含能材料的反应性体系,称为超级铝热剂(Super Thermites)或亚稳态分子间复合物(Metastable Intermolecular Composites, MIC)<sup>[4]</sup>,其作为燃烧催化剂预计会带来如下好处:第一,减弱甚至消除纳米铝粉因自身各种作用力而造成的团聚现象,有效地提高纳米铝粉的分散性,从而可以保证其优异纳米功能特性的充分发挥;第二,选取在双基系推进剂中具有较好催化效果的纳米金属氧化物,可以发挥其应用于推进剂所带来的优异性能,不仅能够提高推进剂燃速,还可以降低压力指数;第三,纳米金属氧化物与纳米铝粉复合处理,在保护纳米铝粉活性的同时,可充分利用 2 种材料功能性的协同效应,使纳米粒子优异功能特性得到更大程度的提高,充分发挥其作为固体推进剂燃烧催化剂的作用。

目前,超级铝热剂的研究已经成为国防科技领域的热点,主要集中于制备表征和基础特性研究方面<sup>[6-10]</sup>,而对其在推进剂中的应用研究还未见报道。本研究以纳米铝粉和纳米氧化铅、氧化铜和三氧化二铋为原料,采用超声分散复合的方法,制备了 3 种纳米复合含能材料超级铝热剂 Al/PbO、Al/CuO 和 Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。利用 X 射线粉末衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)和红外光谱(IR)对原料和产物的形貌和结构进行分析表征,并对产物进行 EDS 成分分析;运用 DSC 评估 3 种超级铝热剂与双基系推进剂主要组分的相容性,并在此基础上,研究 3 种超级铝热剂对双基推进剂燃烧性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 原料及设备

原材料:纳米铝粉和纳米三氧化二铋平均粒径分别为 50 和 60 nm,纯度均在 99.9%以上,经稳定化处理,由北京纳辰科技发展有限公司提供;纳米氧化铜和纳米氧化铅均为自制;正己烷,分析纯,天津市天新精细化工开发中心提供。

设备:KQ-3200 型超声波清洗器,昆山超声仪器有限公司。

### 1.2 超级铝热剂的制备及表征

称取一定量的纳米铝粉和纳米金属氧化物,在超声条件下,分别分散于装有分散剂正己烷的反应容器中,随后将分散好的纳米金属氧化物和纳米铝粉置于同一反应容器中,继续超声振动分散,并保持一定的温度,直至分散剂蒸发消失,之后于室温下沉淀老化、干燥,最后经玛瑙研钵研磨得产品。

X 射线粉末衍射(XRD)测试在日本理学 Rigaku D/max-2400 型 X 射线衍射仪上进行,X 射线源采用 Cu K $\alpha$ ,经 K $\alpha$ 2 剥离处理, $\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$ ,石墨单色器,靶电压 44 kV,电流 100 mA,正比计数器,狭缝宽度 DS=SS=1°,RS=0.3 mm,扫描速率 4°·min<sup>-1</sup>,步长 0.02°,扫描范围 2 $\theta$  为 3°~90°。采用荷兰 FEI 公司 Quanta 600 型场发射扫描电镜对原料和产物的形貌特征进行观测,3.0 $\times 10^5$  倍下分辨率 1.2 nm;EDS 分析则在英国 OXFORD 公司的 INCA Penta FETx3 型能谱分析仪上进行,分辨率 138 eV。红外分析采用 KBr 压片法,在德国 Bruker Tensor 27 型 FTIR 仪上进行测试,光谱测试范围:4 000 cm<sup>-1</sup>~400 cm<sup>-1</sup>,扫描次数 32 次,红外光谱分辨率:4 cm<sup>-1</sup>。

### 1.3 DSC 法评估相容性

选取硝化棉(NC)、1.25/1-硝化棉/硝化甘油(NC/NG)混合物、黑索今(RDX,纯度大于 99.6%)、吉纳(DINA,纯度大于 99%)和 1,3-二甲基-1,3-二苯基脲(C<sub>2</sub>)分别与 3 种超级铝热剂按照相应的物质的量之比均匀混合,制成均匀的样品进行 DSC 实验,以评估 Al/PbO、Al/CuO 和 Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与双基系推进剂中主要组分的相容性。以上原料均由本所制备。

使用上海精密科学仪器有限公司制造的 CDR-4P 型差动热分析仪,采用镍铬-镍硅平板热电偶和补偿加热丝组成的加热样杆进行 DSC 实验,压力为 0.1 MPa 下采用动态纯氮气氛,动态流速为 100 mL·min<sup>-1</sup>;温度范围 25~500 °C,升温速率:10 °C·min<sup>-1</sup>;参比物为  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,试样量为 0.72~0.98 mg。

### 1.4 推进剂配方设计和工艺

在燃烧性能影响实验中,所采用双基推进剂的基础配方为:硝化棉(NC)59.0%,硝化甘油(NG)30.0%,二号中定剂(C<sub>2</sub>)2.0%,其它助剂 9.0%。药料按 500 g 配料,催化剂为外加量,加入量为 2.5%;对照组空白推进剂样品不含催化剂,其他组分和含量相同。

固体推进剂样品采用吸收-驱水-放熟-压延-切成药条的常规无溶剂压伸成型工艺制备。

## 1.5 燃速测定

燃速的测定采用靶线法,在西安电子科技大学研制的 AE/BX-2006 多功能固体推进剂燃速测试系统上进行。将已处理过的  $\Phi$  5×150 mm 小药柱侧面用聚乙烯醇溶液浸渍包覆 6 次并晾干,然后在充氮缓动式燃速仪中进行燃速测试。试验温度为 20 ℃,压强范围 2~20 MPa。

## 2 结果与讨论

### 2.1 形貌和结构表征

#### 2.1.1 XRD 分析

将产物 Al/PbO、Al/CuO 和 Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及其原料

PbO、CuO 和 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 进行 XRD 分析,结果如图 1 所示(图中,*n*-Al/PbO、*n*-Al/CuO 和 *n*-Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 分别表示超级铝热剂 Al/PbO、Al/CuO 和 Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,*n*-PbO、*n*-CuO 和 *n*-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 分别表示纳米 PbO、CuO 和 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,下文相同)。与单一的金属氧化物纳米粉体相比,超级铝热剂的 XRD 图基本没有什么变化,但 3 种复合物均在  $2\theta$  角为 38.47°、44.90°、65.09°、78.22°附近出现了 Al 的特征衍射峰,分别对应铝面心立方结构的(111)、(200)、(220)和(311)面<sup>[17]</sup>,这表明复合体系中存在 2 种物质的特征衍射峰,即在 3 种超级铝热剂中纯铝粉和纯金属氧化物共存,且二者未发生化学反应,呈现出分子间复合物的特征。

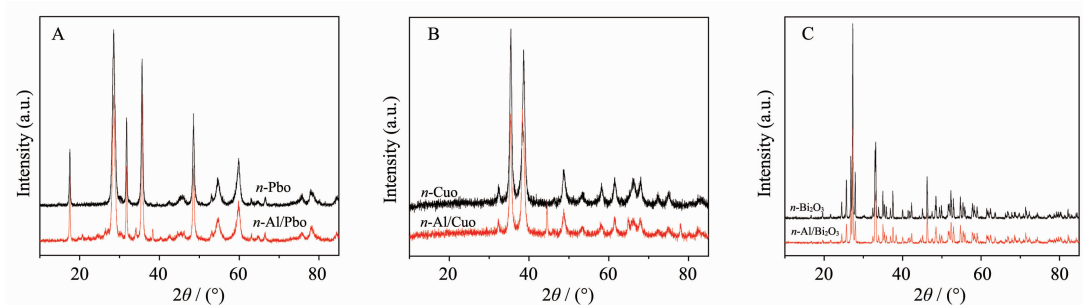


图 1 超级铝热剂产物及原料的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of super thermites and raw materials

图 1A 中,产物特征衍射峰在  $2\theta$  角为 28.52°、31.74°、35.64°、48.52°的晶面间距  $d$  值分别为 3.13、2.82、2.52、1.87,这与标准 PDF 卡片中卡号 05-0561 相一致,说明复合粉体中还同时存在四方晶系结构的  $\alpha$ -PbO;图 1B 的 XRD 衍射线中,晶面间距  $d$  值为 2.76、2.53、2.32 和 1.87(对应的  $2\theta$  角分别为 32.38°、35.40°、38.64°、48.70°)的特征衍射峰与标准 PDF 卡片上的单斜相 CuO(PDF No. 41-0254)数据吻合,显示产物中同时存在单斜晶系结构的 CuO;图 1C 的 XRD 图中  $d$  值为 3.63、3.26、2.70 和 2.56 的特征衍射峰则属于 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(铋华),分别在  $2\theta$  角为 24.50°、27.32°、33.12°和 35.00°的位置,这与标准 PDF 卡上

的卡号 41-1449 相一致<sup>[18-19]</sup>。

此外,从 3 组 XRD 图来看,均主要存在两种物质的特征衍射峰,且峰形良好无杂峰,故证明产物分别为纯相的 Al/PbO、Al/CuO 和 Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 超级铝热剂复合材料。XRD 测试结果的定量估算以及由 Sherrer 公式计算得到的 3 种超级铝热剂中 Al 的粒径见表 1,从表中可以看出,虽然 3 种超级铝热剂都采用同样的纳米铝粉作为原料,但对纳米铝粉(*n*-Al)粒径的计算却不尽相同,这是由于铝粉与不同物质复合后,对纳米铝粉的 XRD 衍射特征数据产生了一定的影响,因此根据 XRD 图特征衍射峰半峰宽算出的铝粉粒径就会有所不同。

表 1 XRD 测试结果的定量估算及纳米铝粉粒径计算

Table 1 Quantitative estimation of XRD testing results and size estimation of *n*-Al

| System                                      | Card No. | Chemical formula               | Mineral  | Quant. / % | Size of <i>n</i> -Al / nm |
|---------------------------------------------|----------|--------------------------------|----------|------------|---------------------------|
| <i>n</i> -Al/PbO                            | 04-0787  | Al                             | Aluminum | 12.23      | 29.87                     |
|                                             | 05-0561  | PbO                            | Litharge | 87.77      |                           |
| <i>n</i> -Al/CuO                            | 04-0787  | Al                             | Aluminum | 49.66      | 27.57                     |
|                                             | 41-0254  | CuO                            | Tenorite | 50.34      |                           |
| <i>n</i> -Al/Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 04-0787  | Al                             | Aluminum | 7.15       | 33.35                     |
|                                             | 41-1449  | Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Bismite  | 92.85      |                           |

### 2.1.2 SEM 和 EDS 表征

纳米铝粉由于极大的比表面积和很高的比表面能所带来的高反应活性,很容易引起颗粒之间的团聚,故在使用前应通过超声作用对其进行预处理,以提高纳米铝颗粒的均匀分散性<sup>[4-5]</sup>。图 2 是采用场发射扫描电镜获得的各原料形貌图片。由图可以看出,经预处理过的纳米铝粉分散性较好,呈球形状颗粒

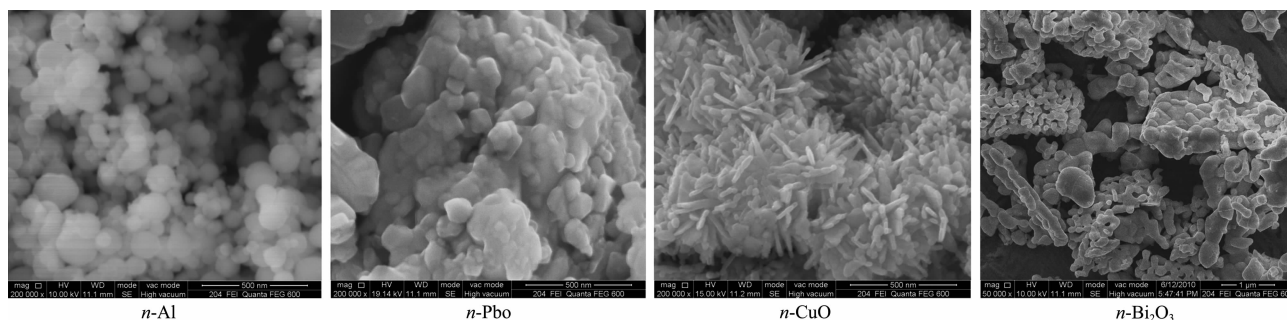


图 2 各纳米原料的 SEM 照片

Fig.2 SEM images of raw materials

3 种超级铝热剂纳米含能复合物的 SEM 图像和 EDS 微区分析见图 3。图 3A 中, $n\text{-Al/PbO}$  的微观形貌以小的团聚体形式呈现,纳米 Al 颗粒“嵌入”了团聚的 PbO“基底”中,形成了纳米复合物 Al/PbO,EDS 谱图中仅出现 O、Al 和 Pb 3 种元素,没有其他杂质;图 3B 中,超级铝热剂 Al/CuO 中没有观察到表

分布均匀,其粒子表面基本光滑,粒径为 20~80 nm;通过对纳米 PbO 微观形貌的观察,可看出其是由尺寸为 80 nm 左右呈不规则块状分布的粒子相互粘附,并一起组成了许多小的团聚体;纳米 CuO 呈棒状均匀分散,其直径约 20 nm、长度约为 80 nm;纳米  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  粒径分布不均匀且有团聚,呈各种不规则形状,粒径平均为 60~100 nm。

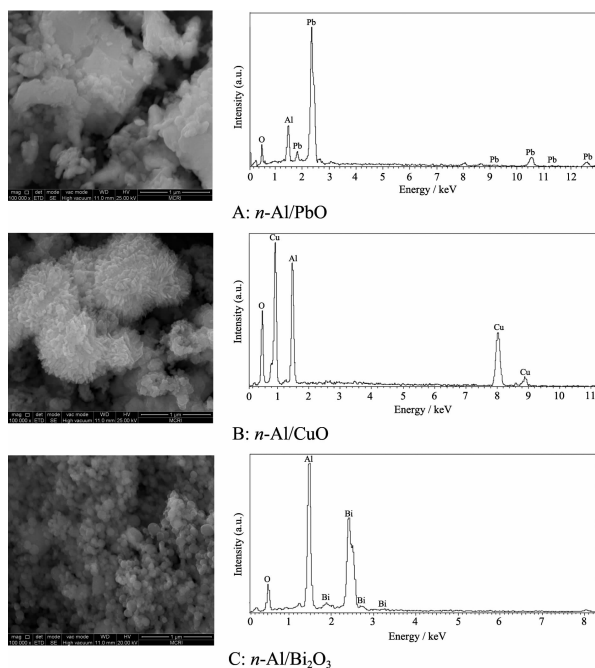


图 3 3 种超级铝热剂的 SEM 照片和 EDS 微区分析图谱

Fig.3 SEM images and EDS spectras of each superthermites

面光滑的纳米 Al 粒子,但 EDS 分析可知其中含有元素 O、Cu 和 Al,这说明 Al 粒子可能“陷入”了纳米 CuO 的“团簇”中,一起形成了复合型的纳米铝热剂;从图 3C 中的 SEM 照片和 EDS 谱图,可以清晰地看出纳米 Al 以“粘附”的形式复合在纳米  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  颗粒的表面,形成了颗粒复合型纳米复合材料,这种复合物内部为纳米 Al 粒子,外部为尺寸更小的纳米  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 。

### 2.1.3 FTIR 分析

为了进一步确定纳米复合物的结构和组成,进行了 FTIR 表征实验。由超级铝热剂 Al/PbO、Al/CuO 和 Al/ $\text{Bi}_2\text{O}_3$  及其原料纳米 PbO、CuO 和  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的红外谱图(图 4)可见,纳米复合物与其原料的红外谱线基本一致,特别是在 PbO、CuO 和  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  出现特征峰的波数区间内,在其对应的超级铝热剂复合物的红外谱图中也可寻找到相应的特征峰。譬如,图 4B 中的两条红外谱线均在 529 和 1 363  $\text{cm}^{-1}$  波数附近出现 CuO 的特征吸收峰;图 4C 中的 2 条红外谱线在 423 和 501  $\text{cm}^{-1}$  波数附近均出现了  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的吸收峰。

此外,纳米铝粒子具有亲水性其表面富含羟基<sup>[5]</sup>,从图 4 中的 3 组超级铝热剂红外谱图可看出,3 400  $\text{cm}^{-1}$  附近是纳米铝中 OH 的伸缩振动吸收峰,1 600  $\text{cm}^{-1}$  附近是 OH 的弯曲振动吸收峰,而 1 400  $\text{cm}^{-1}$  附近则是 MOM(M: Pb、Cu 和 Bi)的弯曲振动峰<sup>[20]</sup>,由于复合的缘故而使某些谱线特征峰不是很明显。由此可见,3 种超级铝热剂中存在纯铝粉和纯金属氧化物的特征吸收峰,表明该复合材料体系中二者

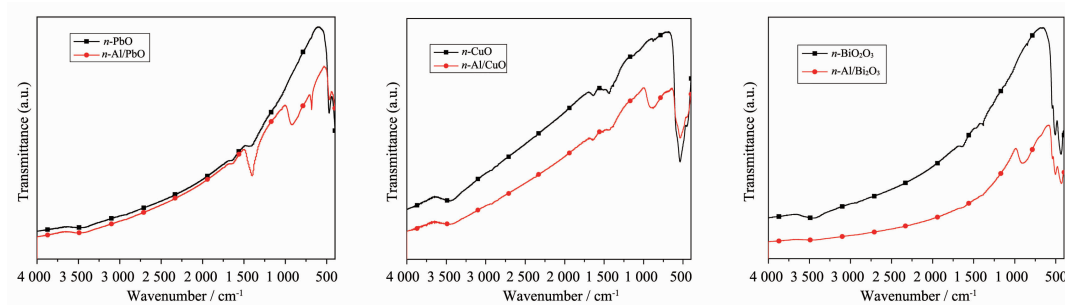
图 4 超级铝热剂 Al/PbO、Al/CuO 和 Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及其原料纳米 PbO、CuO 和 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的红外谱图

Fig.4 FTIR spectras of each super thermites and its raw materials

共存。

红外实验结果表明,3 种原料纳米金属氧化物的成分在超级铝热剂中并没有发生变化,因此可以推断纳米复合物 Al/PbO、Al/CuO 和 Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 没有发生明显的化学反应,体系中存在的两种材料不是简单的加和,而是呈现出分子间复合物的特征<sup>[21]</sup>。纳米材料的尺寸效应会使一些振动精细结构消失,其红外吸收光谱大都出现蓝移或红移的现象<sup>[22]</sup>,因此图 4 中红外谱线的出峰位置与普通常规材料的谱图有所区别。在低波数范围,纳米复合物与其原料的红外谱线有所不同,这可能是由于纳米铝粉的复合对纳米金属氧化物的吸收产生了一定的影响。

## 2.2 与推进剂组分的相容性分析

为了将 3 种超级铝热剂应用于固体推进剂中,采用 DSC 评估其与推进剂主要组分的相容性。通过测定含能材料及其与接触材料混合体系或含能材料混合体系及其组分的热分解 DSC 曲线,以含能材料与混合体系两者 DSC 的分解峰温  $T_p$  之差为判据标准进行相容性分析<sup>[23-24]</sup>:

$$\Delta T_p = T_{p1} - T_{p2}$$

其中, $T_{p1}$  为含能材料组分的分解峰温; $T_{p2}$  为含能材料混合体系或与接触材料混合体系的分解峰温。要求混合体系的质量比为 1:1。表 2 给出了用  $\Delta T_p$  评价相容性的标准或判据(以峰温降低值计)。

表 2 用  $\Delta T_p$  评价相容性的标准或判据(以峰温降低值计)

Table 2 Evaluation standard of compatibility for explosive and contracted materials

| Criteria $\Delta T_p / ^\circ\text{C}$ | Rating* | Characterization                         |
|----------------------------------------|---------|------------------------------------------|
| $\leq 2$                               | A       | Compatible or good compatibility         |
| 3~5                                    | B       | Slightly sensitive or fair compatibility |
| 6~15                                   | C       | Sensitive or poor compatibility          |
| $\geq 15$                              | D       | Hazardous or bad compatibility           |

\*A: safe for use in any explosive design; B: safe for use in testing, when the device is used in a very short period of time, not to be used as binder material, or when long-term storage is desired; C: not recommended for use with explosive items; D: hazardous, do not use under any conditions

实验方案设计和原料选取见实验部分。表 3 是由 DSC 实验得出的各体系的最大峰温值,以及计算所得的  $\Delta T_p$  值和相容性评估结果。由判据标准:若  $\Delta T_p \leq 2^\circ\text{C}$ ,则表明二者相容性很好;若  $\Delta T_p$  在 3~5 $^\circ\text{C}$  之间,则表明二者轻微敏感;若  $\Delta T_p$  在 6~15 $^\circ\text{C}$  之间,则表明二者敏感;若  $\Delta T_p \geq 15^\circ\text{C}$ ,则表明二者不相容,较危险。

分析表 3 中测试结果可得,超级铝热剂 Al/PbO、Al/CuO 和 Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的加入均延缓了推进剂主要组分 NC、NC+NG 和 DINA 的分解过程,与单一体系的分解峰相比,混合体系的峰温都有不同程度的

上升,表明相容性较好可安全应用。而 3 种超级铝热剂与 RDX 和 C<sub>2</sub> 组成的混合物体系相容性都相对较差,评价等级均分别为 C 和 B,主要原因可能是超级铝热剂在体系中充当了催化剂的角色,不同程度地加快了 RDX 和 C<sub>2</sub> 的分解历程,使其热分解反应更容易进行,从而这两种物质的分解峰温都有所提前。

需要强调的是,DSC 法评估相容性有一定的局限性<sup>[23]</sup>。由于含能材料的热安定性和相容性通常是指环境温度或较低温度下的耐热性能和相互作用,是以极少量或部分分解为标志,而热分析特征量一般都是在较高温度下的明显分解,甚至深度分解或

表 3 超级铝热剂 Al/PbO、Al/CuO 和 Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与推进剂主要组分体系的 DSC 特征量及相容性评估

Table 3 DSC data and compatible evaluation between super thermites and main components of DB propellant

| System                                            |                | Peak temperature          |                           |                               | Rating |
|---------------------------------------------------|----------------|---------------------------|---------------------------|-------------------------------|--------|
| Mixture system                                    | Single system  | $T_{p2} / ^\circ\text{C}$ | $T_{p1} / ^\circ\text{C}$ | $\Delta T_p / ^\circ\text{C}$ |        |
| Al/PbO-NC                                         | NC             | 208.64                    | 208.61                    | -0.03                         | A      |
| Al/PbO-NC/NG                                      | NC+NG          | 210.72                    | 208.93                    | -1.79                         | A      |
| Al/PbO-RDX                                        | RDX            | 230.21                    | 239.68                    | 9.47                          | C      |
| Al/PbO-DINA                                       | DINA           | 213.54                    | 185.99                    | -27.55                        | A      |
| Al/PbO-C <sub>2</sub>                             | C <sub>2</sub> | 229.82                    | 234.25                    | 4.43                          | B      |
| Al/CuO-NC                                         | NC             | 210.40                    | 208.61                    | -1.79                         | A      |
| Al/CuO-NC/NG                                      | NC+NG          | 212.33                    | 208.93                    | -3.40                         | A      |
| Al/CuO-RDX                                        | RDX            | 231.65                    | 239.68                    | 8.03                          | C      |
| Al/CuO-DINA                                       | DINA           | 215.18                    | 185.99                    | -29.19                        | A      |
| Al/CuO-C <sub>2</sub>                             | C <sub>2</sub> | 231.68                    | 234.25                    | 2.57                          | B      |
| Al/Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -NC             | NC             | 208.69                    | 208.61                    | 0.08                          | A      |
| Al/Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -NC/NG          | NC+NG          | 210.84                    | 208.93                    | -1.91                         | A      |
| Al/Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -RDX            | RDX            | 230.69                    | 239.68                    | 8.99                          | C      |
| Al/Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -DINA           | DINA           | 213.89                    | 185.99                    | -27.90                        | A      |
| Al/Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -C <sub>2</sub> | C <sub>2</sub> | 230.16                    | 234.25                    | 4.09                          | B      |

全分解获得的,因此,当材料在高低温下具有不同的热分解机理时,DSC 法就不能判断体系于较低温度下的相容性,即用 DSC 法获得的热分析特征量来表征含能材料热安定性和相容性是以限定条件下的相互比较为前提的。

此外,采用 DSC 法评估相容性时,实验温度比在推进剂中应用的环境温度高很多,且混合物体系中组分间的配比与实际推进剂配方中相差较大。因此,DSC 法判断体系不相容时,并不能绝对肯定它们不相容,需进一步采用其它方法(如 VST 量气法)来评估其相容性,而若判断它们相容则一定相容。

综上分析,超级铝热剂 Al/PbO、Al/CuO 和 Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与双基推进剂的主要组分相容性相对较好,可以开展其作为燃烧催化剂用于推进剂中的实际应用研究。

## 2.3 含超级铝热剂的双基推进剂燃烧性能

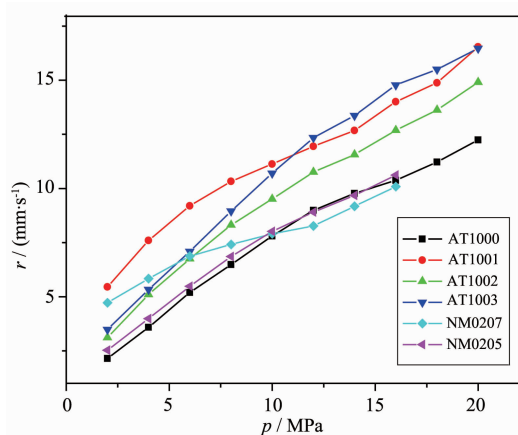
选用 3 种纳米超级铝热剂作为研究对象,进行双基推进剂燃烧性能的研究。为防止纳米催化剂在推进剂样品制备工艺的吸收过程中流失,将超级铝热剂与增塑剂经物理混合形成混合体系,然后一起加入到吸收锅中。制得推进剂样品的燃速测试结果见表 4 和图 5,其中  $r$  为燃速。为作对比研究,还加入了我们曾经做过的含纳米金属氧化物双基系推进剂的燃速测试结果,见参考文献<sup>[25]</sup>。

从图 5 和表 4 可以看出,纳米超级铝热剂的加入可明显地改善双基推进剂的燃烧性能。含 2.5% 纳米 Al/PbO 复合物的双基推进剂在 2~20 MPa 燃速出现显著的提高,并在 8~14 MPa 范围内出现低压力指数区。该催化剂在 2~8 MPa 的催化效率  $Z(Z = r_c/r_0, r_0$  为空白配方的燃速,  $r_c$  为含催化剂的推进剂

表 4 含 3 种纳米超级铝热剂的双基推进剂的燃速

Table 4 Burning rate of double-base propellant containing different nano- super thermites

| No.    | Catalyst                                    | $r / (\text{mm} \cdot \text{s}^{-1})$ |       |       |       |        |        |        |        |        |        |
|--------|---------------------------------------------|---------------------------------------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
|        |                                             | 2 MPa                                 | 4 MPa | 6 MPa | 8 MPa | 10 MPa | 12 MPa | 14 MPa | 16 MPa | 18 MPa | 20 MPa |
| AT1000 | none                                        | 2.15                                  | 3.59  | 5.19  | 6.49  | 7.81   | 8.99   | 9.77   | 10.38  | 11.22  | 12.24  |
| AT1001 | <i>n</i> -Al/PbO                            | 5.45                                  | 7.6   | 9.2   | 10.33 | 11.13  | 11.95  | 12.68  | 14.01  | 14.88  | 16.54  |
| AT1002 | <i>n</i> -Al/CuO                            | 3.12                                  | 5.1   | 6.76  | 8.31  | 9.51   | 10.76  | 11.56  | 12.69  | 13.62  | 14.91  |
| AT1003 | <i>n</i> -Al/Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 3.49                                  | 5.33  | 7.09  | 8.95  | 10.71  | 12.35  | 13.37  | 14.78  | 15.5   | 16.46  |
| NM0207 | <i>n</i> -PbO                               | 4.72                                  | 5.84  | 6.88  | 7.42  | 7.91   | 8.27   | 9.18   | 10.09  | —      | —      |
| NM0205 | <i>n</i> -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>    | 2.53                                  | 3.99  | 5.48  | 6.86  | 8.02   | 8.91   | 9.68   | 10.62  | —      | —      |

图5 所研究推进剂的  $r$ - $p$  关系曲线Fig.5 Burning rate ( $r$ ) as a function of pressure( $p$ ) for the propellant

燃速)分别为 2.54、2.12、1.77 和 1.59,尤其是 2 MPa 时的催化效率较高(即在 2 MPa 推进剂的燃速增加了 2.54 倍),具有超速燃烧的特点。与纳米氧化铅相比, $n$ -Al/PbO 使得推进剂具有更高的燃速,尤其是在中高压下燃速的增幅更明显,但同时压力指数也有恶化,这可能与复合的纳米铝粉有关。

相比纳米  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , $n$ -Al/ $\text{Bi}_2\text{O}_3$  在低压下对燃速的提高并不明显,但随着压力逐渐升高,推进剂燃速增加非常明显,在中高压下具有较高的燃速,在 12~18 MPa 甚至超过了含  $n$ -Al/PbO 的推进剂燃速,且该区间内的催化效率  $n$ -Al/ $\text{Bi}_2\text{O}_3$  超过了  $n$ -Al/PbO。 $n$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  可以降低双基推进剂在中高压 10~14 MPa 范围内的压力指数,在此区间压力指数较低为 0.559,相关系数为 0.9998<sup>[25]</sup>,而  $n$ -Al/ $\text{Bi}_2\text{O}_3$  则可改善双基推进剂高压区的燃烧性能,其在 16~20 MPa 范围内出现低压力指数区。不过总体来讲, $n$ -Al/ $\text{Bi}_2\text{O}_3$  在改善推进剂压力指数方面效果并不显著。加入纳米超级铝热剂 Al/CuO 也可提高推进剂的燃速,但是总体催化燃烧效果不如  $n$ -Al/PbO 和  $n$ -Al/ $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 。

从以上结果及其分析可以看出,纳米超级铝热剂对双基推进剂的燃烧性能有一定的改善作用,是一种高效的燃烧催化剂,尤其是可以较大幅度地增加双基推进剂的燃速,但是对推进剂压力指数的改善并不明显,因此今后的研究应寻求一些复配型超级铝热剂以产生协同效应,从而实现在增加推进剂燃速的同时也能很好地降低其压力指数。

### 3 结 论

(1) 采用超声分散复合法,制得了 3 种超级铝热

剂。形貌和结构分析结果表明,产物分别为纯相的 Al/PbO、Al/CuO 和 Al/ $\text{Bi}_2\text{O}_3$  纳米复合粉体,体系中的 2 种材料呈现分子间复合物的特征。

(2) 运用 DSC 评估了 3 种超级铝热剂与推进剂主要组分的相容性,结果表明,纳米复合物 Al/PbO、Al/CuO 和 Al/ $\text{Bi}_2\text{O}_3$  与双基推进剂主要组分 NC、NC+NG 和 DINA 相容性都较好,3 组超级铝热剂的加入均提前了 RDX 和  $\text{C}_2$  的分解峰温,使其分解历程加快。

(3) 纳米超级铝热剂的加入可明显地改善双基推进剂的燃烧性能,是一种高效的燃烧催化剂。 $n$ -Al/PbO 使得双基推进剂燃速显著提高,并在 8~14 MPa 压力范围内出现低压力指数区,尤其是 2 MPa 时的催化效率较高,具有超速燃烧的特点;含  $n$ -Al/ $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的推进剂燃速随压力升高增加非常明显,在中高压下具有较高的燃速,且可以降低双基推进剂在高压区的压力指数;加入  $n$ -Al/CuO 也可提高推进剂的燃速,但总体催化燃烧效果不很明显。

### 参考文献:

- [1] ZHAO Feng-Qi(赵凤起), QIN Guang-Ming(覃光明), CAI Bing-Yuan(蔡炳源). *Chin. J. Expls. Propell. (Huozhayao Xuebao)*, **2001**,24(4):61-65
- [2] Dreizin E L. *Progress Energy Combust. Sci.*, **2009** (35):141-167
- [3] LI Zhao-Na(李兆娜). *Thesis for the Master Degree of Northwest University*(西北大学硕士学位论文). **2009**.
- [4] AN Ting(安亭), ZHAO Feng-Qi(赵凤起), XIAO Li-Bai(肖立柏). *Chin. J. Expls. Propell. (Huozhayao Xuebao)*, **2010**,33(3):55-62
- [5] ZHOU Chao(周超), LI Guo-Ping(李国平), LUO Yun-Jun(罗运军). *Chin. J. Expls. Propell. (Huozhayao Xuebao)*, **2010**, **33**(3):1-4
- [6] Pamela J, Kaste B. *The Amptiac Newsletter*, **2004**,8(4):85-89
- [7] Walker J D. *Thesis for the Doctorate of Georgia Institute of Technology*. **2007**.
- [8] AN Ting(安亭), ZHAO Feng-Qi(赵凤起), ZHANG Ping-Fei(张平飞). *Nanoscience and Technology(Nami Keji)*, **2009**,6 (36):60-67
- [9] Bockmon B S, Pantoya M L, Son S F, et al. *J. Appl. Phys.*, **2005**,98(6):064903/1-064903/7
- [10] Tillotson T M, Gash A E, Simpson R L, et al. *J. Non-Cryst. Solids*, **2001**,285:338-345
- [11] Badiola C, Schoenitz M, Zhu X Y, et al. *J. Alloys*

- Compd.*, **2009**, **488**:386-391
- [12] Valliappan S, Swiatkiewicz J, Puszynski J A. *Powder Technol.*, **2005**, **156**:164-169
- [13] Weismiller M R, Malchi J Y, Yetter R A, et al. *Proceedings of the Combustion Institute*, **2009**, **32**(2):1895-1903
- [14] Schoenitz M, Umbrajkar S M, Dreizin E L. *J. Propul. Power*, **2007**, **23**(4):683-687
- [15] Granier J J, Pantoya M L. *Combust. Flame*, **2004**, **138**:373-383
- [16] Umbrajkar S M, Schoenitz M, Dreizin E L. *Thermochimica Acta*, **2006**, **451**:34-43
- [17] WANG Yi(王毅), LI Feng-Sheng(李凤生), JIANG Wei(姜伟), et al. *Initiators and Pyrotechnics (Huogongpin)*, **2008**(4):11-14
- [18] HONG Wei-Liang(洪伟良), LIU Jian-Hong(刘剑洪), ZHAO Feng-Qi(赵凤起), et al. *Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, **2003**, **11**(2):76-79
- [19] HONG Wei-Liang(洪伟良), ZHAO Feng-Qi(赵凤起), LIU Jian-Hong(刘剑洪), et al. *Chin. J. Expls. Propell. (Huozhayao Xuebao)*, **2003**, **26**(1):37-39
- [20] CHANG Jian-Hua(常建华), DONG Qi-Gong(董绮功). *Principle and Analysis of Spectroscopy(波谱原理及解析)*. Beijing: Science Press, **2005**.
- [21] XUE Yan(薛艳), ZHANG Rui(张蕊), YANG Bo-Lun(杨伯伦), et al. *Initiators and Pyrotechnics (Huogongpin)*, **2005**(4):33-36
- [22] WANG Wen-Liang(王文亮), LI Dong-Sheng(李东升), WANG Zhen-Jun(王振军), et al. *Chinese. J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2002**, **18**(8):823-826
- [23] LIU Zi-Ru(刘子如). *Thermal Analyses for Energetic Materials (含能材料热分析)*. Beijing: National Defense Industry Press, **2008**.
- [24] YAN Qi-Long(严启龙), LI Xiao-Jiang(李笑江), ZHANG La-Ying(张腊莹), et al. *J. Hazard. Mater.*, **2008**, **160**:529-534
- [25] ZHAO Feng-Qi(赵凤起), HONG Wei-Liang(洪伟良), CHEN Pei(陈沛), et al. *Chin. J. Expls. Propell. (Huozhayao Xuebao)*, **2004**, **27**(3):13-17