

文章编号:1006-9941(2009)05-0501-04

镁基储氢材料对 AP/Al/HTPB 复合固体推进剂性能的影响

刘磊力¹, 李凤生², 支春雷², 宋洪昌², 李鹏¹

(1. 山东轻工业学院化学工程学院, 山东 济南 250353;

2. 南京理工大学国家特种超细粉体工程技术研究中心, 江苏 南京 210094)

摘要:用差示扫描量热仪(DSC)研究了镁基储氢材料(Mg_2NiH_4 , Mg_2Cu-H 和 MgH_2)对高氯酸铵(AP)及 AP/Al/HTPB复合固体推进剂热分解性能的影响。结果表明,含量5%的镁基储氢材料对 AP 热分解过程具有明显的催化促进作用。含量1.3%的镁基储氢材料可以降低 AP/Al/HTPB 复合固体推进剂热分解过程的热分解温度,使分解热明显增加,表现出显著的增强促进作用。燃速测定结果表明,在8 MPa下,含量1.3%的 Mg_2NiH_4 , Mg_2Cu-H 和 MgH_2 可以分别使 AP/Al/HTPB 复合固体推进剂的燃速提高3.5%、14.4%和13.9%。镁基储氢材料对 AP 和 AP/Al/HTPB 复合固体推进剂热分解的作用效果与其含氢量有关, MgH_2 的含氢量大,作用效果好。镁基储氢材料主要通过催化 AP/Al/HTPB 复合固体推进剂中 AP 的热分解,表现出对 AP/Al/HTPB 复合固体推进剂热分解具有较好的催化效果。

关键词:物理化学; 镁基储氢材料; 高氯酸铵(AP); 复合固体推进剂; 热分解; 燃速

中图分类号: TJ55; O614; V512

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2009.05.001

1 引言

氢的分子量最小、单位质量的燃烧热值最高,是优异的火箭燃料。氢能在推进剂领域已有很长的应用历史,使用效果非常显著且具有成熟经验^[1]。目前在推进剂中应用的主要是液态氢,使用、储存和运输需要高压、低温等条件,不仅技术要求高、使用费用昂贵且极不安全。对于固体推进剂则无法直接利用液态氢。金属储氢材料是一种高效、方便的储氢和释氢材料,在含能材料中已有应用研究^[2]。目前在固体推进剂中获得应用的储氢材料是三氢化铝(AlH_3)^[3-4]。研究表明,含 AlH_3 的推进剂与传统推进剂相比具有更好的能量性能,但是也存在与推进剂组分相容性差、性能不稳定和制备工艺复杂等问题,限制了其实际使用。

镁基储氢材料的储氢量大,被认为是很有发展前景的一种储氢材料^[5]。然而,镁基储氢材料的吸放氢温度高,吸放氢速度慢,反应动力学和热力学性能差,严重影响其实际应用。镁基储氢材料在火箭推进剂中具有较高的研究应用价值。镁基储氢材料的性质稳定,在推进剂燃烧过程中释放出的氢气可以催化促进氧化剂的燃烧,对改善推进剂的点火和燃烧性能十分有利,然而目前相关的研究报道极少^[6-7]。本实验研

究了镁基储氢材料(Mg_2NiH_4 , Mg_2Cu-H 和 MgH_2)对 AP 以及 AP/HTPB 复合固体推进剂热分解的影响,研究了镁基储氢材料对 AP/Al/HTPB 复合固体推进剂燃速的影响。

2 试验部分

2.1 主要原料

镁基储氢材料(Mg_2NiH_4 , Mg_2Cu-H 和 MgH_2)为自制品,经过 X 射线衍射仪(XRD)、等离子发射光谱仪(ICP)和扫描电子显微镜(SEM)的检测和表征,含氢量分别为3.6%、2.6%和7.6%。

高氯酸铵(AP),分析纯,5 μm (d_{50}),大连氯酸钾厂;微米铝粉,98%,24 μm ,辽宁鞍钢实业微细铝粉有限公司;端羟基聚丁二烯(HTPB),工业品,806 研究所;癸二酸二辛酯(DOS),化学纯,中医药集团上海试剂公司;二异氰酸酯(TDI),化学纯,上海试剂一厂;三乙醇胺(TEA),化学纯,宝应化学试剂厂。

2.2 试样制备

将镁基储氢材料与 AP 混合研磨均匀后进行热分解实验,考察镁基储氢材料对 AP 热分解的影响,镁基储氢材料加入量为5%。

按照表1配方制备 AP/Al/HTPB 推进剂样品,表中配比为质量百分数。将称量好的各组分按一定顺序依次投入1 L 立式混合机中混合1 h 左右,真空浇注,70 $^{\circ}C$ 固化7 d。方坯加工成5 mm \times 5 mm \times 150 mm

收稿日期:2008-10-23;修回日期:2009-06-29

作者简介:刘磊力(1967-),男,博士,主要从事功能材料的制备和应用研究。e-mail:llli607@yahoo.com.cn

药条用于燃速测定实验。推进剂的热分解实验在推进剂样品切碎研磨后进行。

表1 推进剂的配方

Table 1 The formula of the propellant %							
formula	AP	Al	HTPB	DOS	TDI	TEA	hydrogen storage materials
content	65	15	13	5	0.6	0.1	1.3

2.3 仪器设备及试验条件

采用美国TA公司SDTQ600型(DSC-TG)热分析仪进行热分解实验,试样用量小于2.00 mg,升温速率为 $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,参比物 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$,流动氮气气氛,气流速度为 $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,样品装在常压封口铝质坩埚里。

推进剂试样在测试前用聚乙烯醇缩丁醛溶液包裹。采用靶线法燃速仪测定燃速,靶线间的有效长度为100 mm。试验温度为 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$,压力为8 MPa。

3 结果与讨论

3.1 镁基储氢材料对AP热分解过程的影响

AP及AP与三种储氢材料混合物的热分解曲线如图1所示。由图1可见,纯AP的DSC曲线有一个吸热峰和两个放热峰,247 $^{\circ}\text{C}$ 左右的吸热峰表示AP的晶型转化过程,AP由斜方晶型转变为立方晶型;两个放热峰表示AP的热分解过程大致可以分为两个步骤:322.7 $^{\circ}\text{C}$ 左右的放热峰是AP热分解的第一阶段(低温分解),AP部分分解并生成中间产物;477.2 $^{\circ}\text{C}$ 左右的放热峰是AP热分解的第二阶段(高温分解),AP完全分解为挥发性产物。

从图1和表2可以看出,镁基储氢材料对AP的晶型转化过程几乎没有影响,但对AP的高温和低温热分解过程产生较大影响,使AP低温和高温热分解峰明显增高变大,热分解过程得到显著增强。 MgH_2 使AP的低温和高温放热峰温分别降低了35.0 $^{\circ}\text{C}$ 和86.2 $^{\circ}\text{C}$,即产生了很好的催化促进作用; Mg_2NiH_4 使AP的高温放热峰温降低了84.4 $^{\circ}\text{C}$,但使AP的低温放热峰温升高了18.9 $^{\circ}\text{C}$; $\text{Mg}_2\text{Cu-H}$ 使AP的低温和高温放热峰合并为一个放热峰,峰温较纯AP的高温放热峰温降低了113.8 $^{\circ}\text{C}$ 。从降低AP高温放热峰温的程度上看, $\text{Mg}_2\text{Cu-H}$ 的效果最好。三种镁基储氢材料均明显增加了AP的表现分解热,其中以 MgH_2 的增加幅度最大,其次为 Mg_2NiH_4 和 $\text{Mg}_2\text{Cu-H}$ 。热分解峰的明显增高变大,表现分解热的显著增加,热分解峰温的降低,说明镁基储氢材料对AP的热分解过程具有显

著的增强促进作用。

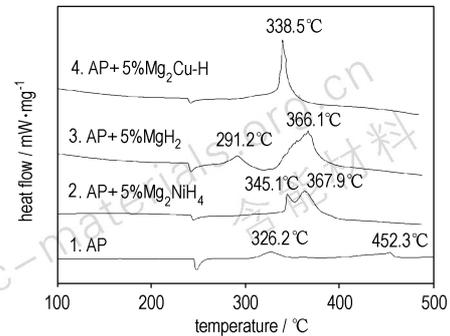


图1 镁基储氢材料与AP混合物的DSC曲线

Fig. 1 DSC curves of mixtures of AP and hydrogen storage materials

表2 镁基储氢材料与AP混合物的热分解数据

Table 2 The thermal decomposition data of mixtures of AP and hydrogen storage materials

sample	$T_L/^{\circ}\text{C}$	$T_H/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$
pure AP	326.2	452.3	0.436
AP + 5% Mg_2NiH_4	345.1	367.9	1.293
AP + 5% MgH_2	291.2	366.1	1.392
AP + 5% $\text{Mg}_2\text{Cu-H}$	-	338.5	1.250

专家认为^[8-9],AP的低温分解反应主要是AP晶体表面吸附的 NH_3 与 HClO_4 之间的氧化分解反应。当低温下未被完全氧化的 NH_3 覆盖AP表面上全部的活化中心,低温分解过程停止。高温分解主要是源于 NH_3 的解吸, NH_3 和 HClO_4 从晶体表面解吸进入气相,发生氧化分解反应生成产物。 MgH_2 的分解温度为300 $^{\circ}\text{C}$ 左右,在AP低温分解之前即分解为氢气和镁粉,使得AP的热分解在一定氢气环境中进行。氢气和镁粉在AP热分解过程中极易与 HClO_4 分解生成的氧化性产物如O等发生反应,放出大量热量,增加AP晶体表面温度,从而促进 NH_3 的解吸和氧化,促进AP的热分解过程。因此, MgH_2 表现出对AP热分解具有显著的增强促进作用。 $\text{Mg}_2\text{Cu-H}$ 和 Mg_2NiH_4 对AP热分解的作用特点,与纯Cu和纯Ni对AP热分解的作用特点^[10]十分相似,可见Cu和Ni是 $\text{Mg}_2\text{Cu-H}$ 和 Mg_2NiH_4 对AP热分解产生不同作用的重要原因。

由于氢气的燃烧热明显大于Ni、Cu,而在三种镁基储氢材料中, MgH_2 的储氢量最大,其次为 Mg_2NiH_4 和 $\text{Mg}_2\text{Cu-H}$,因此镁基储氢材料对AP分解热的影响效果与其含氢量有关。

3.2 镁基储氢材料对AP/Al/HTPB复合固体推进剂热分解的影响

由图2可知,AP/Al/HTPB复合推进剂的DSC曲

线中有一个吸热峰和两个放热峰,分别与 AP 热分解的晶型转化过程和低温以及高温热分解过程相对应。在 AP/Al/HTPB 推进剂中 AP 占有大部分含量,因此其热分解性质主要受 AP 热分解特性的影响。但是 AP/Al/HTPB 推进剂的热分解温度与 AP 的相比较有明显差别,峰型也有较大变化,这主要是因为 AP/Al/HTPB 推进剂中除 AP 外的其他组分产生的影响。AP/Al/HTPB 推进剂的热分解大致可以分为以下几个步骤^[11-12]:

(1) AP/Al/HTPB 推进剂与 AP 的吸热峰峰温基本相同,均为 247 °C 左右,热效应主要来自于 AP 的晶型转变;(2) AP/Al/HTPB 推进剂的低温放热峰温度为 335.9 °C,大于 AP 的低温放热峰温度 322.7 °C。这是因为在 AP 低温热分解阶段,丁羟胶开始受热熔融,从而产生吸热效应,使得推进剂的低温放热分解反应温度增高;(3) AP/Al/HTPB 推进剂的高温放热峰温度为 405.8 °C,小于 AP 的高温放热峰温度 477.2 °C。在这一温度段,伴随着丁羟黏合剂的受热分解和 AP 的高温分解,黏合剂裂解产物与氧化剂分解产物发生反应,产生放热效应,同时加速 AP 的分解反应,使得推进剂的高温分解温度大幅提前;(4) 在 500 °C 以上,是黏合剂裂解残渣的反应过程。

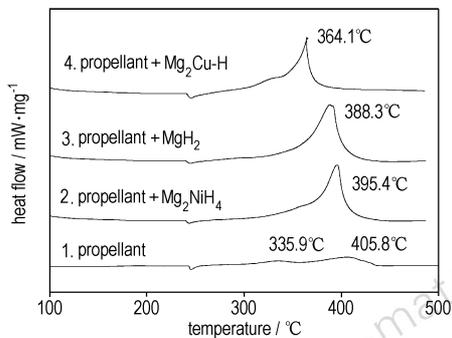


图2 推进剂样品的 DSC 曲线

Fig.2 DSC curves of the propellants

表3 推进剂的热分解数据

Table 3 The thermal decomposition data of the propellants

sample	$T_L/^\circ\text{C}$	$T_H/^\circ\text{C}$	$\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$
propellant	335.9	405.8	1.94
propellant + Mg_2NiH_4		395.4	3.86
propellant + MgH_2		388.3	4.28
propellant + $\text{Mg}_2\text{Cu-H}$	329.4	364.1	3.54

由图2和表3可知,加入镁基储氢材料后,推进剂样品热解放热峰峰宽变窄,高度显著增加,即对 AP/Al/HTPB 推进剂的热分解产生明显的影响。 MgH_2 、

$\text{Mg}_2\text{Cu-H}$ 和 Mg_2NiH_4 使推进剂的放热峰温分别降低了 17.5 °C、41.7 °C 和 10.4 °C,使推进剂的分解热由 1.94 $\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$ 分别增加为 4.28 $\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$ 、3.54 $\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 3.86 $\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$ 。以上结果说明,镁基储氢材料对 AP/Al/HTPB 推进剂的热分解过程具有显著的增强促进作用。

在三种镁基储氢材料中,含 MgH_2 推进剂的分解热最大,其次为 Mg_2NiH_4 和 $\text{Mg}_2\text{Cu-H}$;含 $\text{Mg}_2\text{Cu-H}$ 推进剂的高温放热峰温最低,说明其催化作用最强^[9]。以上结果与镁基储氢材料对 AP 热分解的作用结果基本相同,这主要是因为 AP/Al/HTPB 推进剂中 AP 含量较大,其热分解性能主要受 AP 影响。

3.3 镁基储氢材料对 AP/Al/HTPB 复合固体推进剂燃速的影响

测定了 8 MPa 下含镁基储氢材料推进剂的燃速,结果见表4。由表4可知,三种镁基储氢材料均可以提高 AP/Al/HTPB 推进剂的燃速,其中 $\text{Mg}_2\text{Cu-H}$ 和 MgH_2 的效果较为明显。以上结果显示了镁基储氢材料在固体推进剂中良好的应用前景。

表4 推进剂的燃速

Table 4 The burning rates of the propellants

sample	propellant + MgH_2	propellant + $\text{Mg}_2\text{Cu-H}$	propellant + Mg_2NiH_4	propellant
burning rate / $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$	9.48	9.52	8.61	8.32

4 结论

(1) 5% 镁基储氢材料 (Mg_2NiH_4 、 $\text{Mg}_2\text{Cu-H}$ 和 MgH_2) 对 AP 的热分解过程以及 1.3% 镁基储氢材料对 AP/Al/HTPB 复合推进剂的热分解过程均具有显著的增强促进作用,可以降低热分解温度,使分解热明显增加。

(2) 在 8 MPa 下,1.3% 的 Mg_2NiH_4 、 $\text{Mg}_2\text{Cu-H}$ 和 MgH_2 可以分别使 AP/Al/HTPB 复合固体推进剂的燃速由 8.32 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 提高到 8.61 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 、9.52 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 9.48 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$, $\text{Mg}_2\text{Cu-H}$ 和 MgH_2 的效果较好。

(3) 镁基储氢材料对 AP 和 AP/Al/HTPB 复合推进剂热分解过程以及燃速的不同作用效果与其含氢量和所含的不同元素 (Cu 和 Ni) 有关。

参考文献:

- [1] Nijkamp M G, Raaymakem J E, Dillen A J, et al. Hydrogen storage using physisorption: Materials demands[J]. *Appl Phys A*, 2001, 72: 619 - 623.

- [2] 张同来,张建国,杨利,等. 储氢材料及其在含能材料中的应用[J]. 含能材料,2004(增刊): 663-668.
ZHANG Tong-lai,ZHANG Jian-guo,YANG Li,et al. Hydrogen storage materials and their applications in energetic material[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004 (Supplement): 663-668.
- [3] James P Flynn. Nitrocellulose propellant composition containing aluminum hydride: USA 3844856[P],1975.
- [4] Ermilov A S. Solid rocket fuel; Russia 2241693[P],2004.
- [5] Jingtian Y, Osamu Y, Kazuhide, et al. Improvement of hydrogen storage properties of Mg-Ni alloys by rare-earth addition[J]. *Materials Trans*,2001,42(4): 712-716.
- [6] 刘磊力,李凤生,支春雷,等. 镁铜合金储氢材料的制备及对高氯酸铵(AP)热分解过程的影响[J]. 化学学报,2008,64(12): 1424-1428.
LIU Lei-li,LI Feng-sheng,ZHI Chun-lei,et al. Synthesis of magnesium-copper hydrogen storage alloy and its effect on the thermal decomposition of ammonium perchlorate (AP) [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2008,64(12): 1424-1428.
- [7] 刘磊力,李凤生,支春雷,等. Mg_2NiH_4 对高氯酸铵热分解过程的影响[J]. 高等学校化学学报,2007,28(8): 1420-1423.
LIU Lei-li,LI Feng-sheng,ZHI Chun-lei,et al. Effect of Mg_2NiH_4 on the thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*,2007,28(8): 1420-1423.
- [8] Galwey A K,Jacobs P W M. Thermal decomposition of ammonium perchlorate at low temperature[J]. *Proc Roy Soc*,1960,254: 455-464.
- [9] Bircumshaw L L,Newman B H. The thermal decomposition of ammonium perchlorate[J]. *Proc Roy Soc*,1954,227: 115-120.
- [10] LIU Lei-li,LI Feng-sheng,TAN Lin-hua,et al. Effect of nanometer metal and compositemetal powders on the thermal decomposition of AP and AP/HTPB composite solid propellant [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*,2004,12(4): 595-598.
- [11] K K 郭,M 萨默菲尔德. 固体推进剂燃烧基础(上册)[M]. 北京: 宇航出版社,1988.
K K Kuo,M Summerfield. *Fundamentals of Solid-Propellant Combustion*[M]. Beijing: China Astronautics Publishing House,1988.
- [12] 谢剑宏,赵文胜,邹霄泓,等. 未固化 AP/Al/HTPB 推进剂燃速预示法: DSC 法[J]. 固体火箭技术,2002(3): 7-9.
XIE Jian-hong,ZHAO Wen-sheng,ZHOU Xiao-hong,et al. Prediction method of burning rates of uncured AP/Al/HTPB propellants: DSC method[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*,2002(3): 7-9.

Effect of Magnesium Based Hydrogen Storage Materials on the Properties of Composite Solid Propellant

LIU Lei-li¹, LI Feng-sheng², ZHI Chun-lei², SONG Hong-chang², LI Peng¹

(1. School of Chemical Engineering, Shandong Institute of Light Industry, Ji'nan 250100, China;

2. National Special Superfine Powder Engineering Research Center, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: The thermal decomposition behaviors of ammonium perchlorate (AP) and AP/Al/HTPB composite solid propellant in the presence of magnesium based hydrogen storage materials (Mg_2NiH_4 , Mg_2Cu-H and MgH_2) were studied by DSC. The results show that 5% magnesium based hydrogen storage materials has obvious catalytic effect on the thermal decomposition of AP, and 1.3% magnesium based hydrogen storage materials obviously decreases the thermal decomposition temperature and increases heat release of AP/Al/HTPB composite propellant. The burning rates of AP/Al/HTPB composite solid propellant (8 MPa) are increased by 3.5%, 14.4% and 13.9% respectively with addition of 1.3% Mg_2NiH_4 , Mg_2Cu-H and MgH_2 . There is a clear relationship between hydrogen content of magnesium based hydrogen storage materials and its effect, and MgH_2 shows obvious effect among magnesium based hydrogen storage materials due to its large hydrogen content. By catalyzing the thermal decomposition of AP, magnesium based hydrogen storage materials shows good catalytic effect on thermal decomposition of AP/Al/HTPB composite solid propellant.

Key words: physical chemistry; magnesium based hydrogen storage materials; ammonium perchlorate (AP); composite solid propellant; thermal decomposition; burning rate