

文章编号: 1006-9941(2002)01-0018-03

GAP 贫氧推进剂及其组分的热失重特性研究

武 湃¹, 朱 慧¹, 张 炜¹, 赵凤起², 袁 潮², 阴翠梅², 邱 刚²

(1. 国防科技大学航天与材料工程学院, 湖南 长沙 410073;

2. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 采用热失重法(TG)和微分热重法(TGA)研究了聚缩水甘油叠氮化合物(GAP)贫氧推进剂及其主要组分(AP、KP、AP/KP、GAP)的常压热分解特性, 考察了过渡金属氧化物(TMO)催化剂对上述体系热分解特性的影响。实验结果表明, TMO 催化剂对 GAP、AP、KP 及其复合物热分解反应的催化作用不同。

关键词: 贫氧推进剂; AP; KP; GAP; TMO; 催化

中图分类号: V512

文献标识码: A

1 引言

随着导弹动力装置的飞速发展, 冲压发动机日益受到广泛重视^[1~3]。非壅塞固体火箭冲压发动机可使发动机在设计状态工作, 具有良好的性能^[4]。贫氧推进剂燃烧特性调节是非壅塞固体火箭冲压发动机的关键技术之一。

尽管国内外许多学者对聚缩水甘油叠氮化合物(GAP)及 GAP 火箭推进剂的热分解性能进行了研究^[5~8], 但关于 GAP 贫氧推进剂热分解的研究尚未见文献报道。本系列研究曾采用差示扫描量热法(DSC)探索了 GAP 贫氧推进剂主要组分的热分解特性^[9]。本文采用热重分析方法——热失重法(TG)和微分热重法(TGA), 系统研究了 GAP 贫氧推进剂及其主要组分的热分解特性, 同时考察某些过渡金属氧化物(TMO)催化剂对上述体系热分解性能的影响。

2 试验方法

本研究选用了三种氧化剂: AP(高氯酸铵)、KP(高氯酸钾)及其 AP 和 KP 混合物(质量比为 3:1)。采用了 MoO_3 、 CuO 、 Ni_2O_3 、 Co_2O_3 、 Cr_2O_3 、 Fe_2O_3 和 V_2O_5 等七种 TMO 催化剂, 其质量分数分别为 1.5%。

TG 和 TGA 实验在 TA2950PETGS-2 型热分析仪

上进行。实验条件是: 升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 气氛为氮气, 样品池为镍合金。热分解反应的峰温由 TGA 曲线得出, 失重百分数由 TG 曲线得到。

3 GAP 贫氧推进剂主要组分的热分解特性

3.1 氧化剂的热分解特性及催化热分解

3.1.1 AP 的催化热分解特性

AP 的 TG 曲线如图 1 所示, AP/TMO 体系的热分解特性参数见表 1。根据表中数据可得: (1) TMO 催化剂对 AP 的低温分解过程均无明显影响; (2) TMO 催化剂对 AP 的高温热分解过程有不同程度的影响。通过比较 AP/TMO 体系的高温热分解峰温, 可得出这些 TMO 催化剂的催化活性顺序为: $\text{CuO} > \text{Co}_2\text{O}_3 \approx \text{Cr}_2\text{O}_3 > \text{Ni}_2\text{O}_3 > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{MoO}_3 > \text{V}_2\text{O}_5$ 。因此, 可以认为, CuO 、 Co_2O_3 和 Cr_2O_3 对 AP 高温分解的催化效果最好。

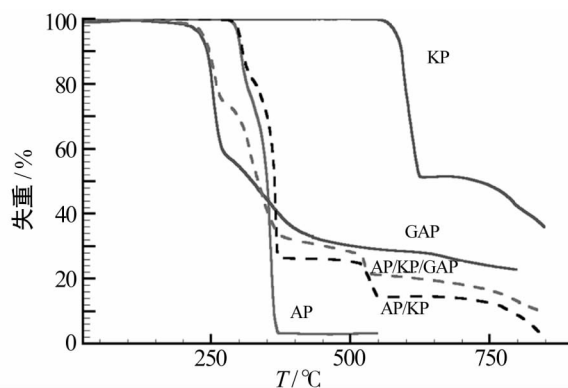


图 1 AP/KP/GAP 模拟贫氧推进剂及其组分的 TG 曲线
Fig. 1 TG curves of AP/KP/GAP fuel-rich propellant and its ingredients

收稿日期: 2001-07-16; 修回日期: 2001-09-26

基金项目: 火炸药燃烧国防科技重点实验室资助项目
(2000JS35.3.1.KG0113)

作者简介: 武湃(1977-), 男, 硕士, 从事固体火箭推进剂研究。

表 1 TMO 对 AP 热分解特性的影响

Table 1 Effect of TMO on thermal decomposition characteristic of AP

样品	低温分解		高温分解	
	峰温/℃	失重/%	峰温/℃	失重/%
AP	304	26	371	73
AP/Co ₂ O ₃	305	27	349	65
AP/Cr ₂ O ₃	305	26	349	70
AP/CuO	304	22	339	75
AP/Fe ₂ O ₃	304	25	366	72
AP/V ₂ O ₅	305	24	370	74
AP/Ni ₂ O ₃	306	33	361	65
AP/MoO ₃	305	23	367	74

3.1.2 TMO 催化剂对 KP 热分解的影响

KP 的热分解过程经历晶型转变、熔化和放热分解过程,最终的固态分解产物为 KCl。

KP/TMO 体系的热分解性能参数见表 2。由表中数据可得:(1)TMO 催化剂对 KP 热分解过程的影响显著;(2)根据 KP 分解的放热峰温高低,可知 TMO 催化剂的催化活性顺序为:

$\text{Ni}_2\text{O}_3 > \text{Co}_2\text{O}_3 > \text{CuO} > \text{MoO}_3 > \text{V}_2\text{O}_5 > \text{Cr}_2\text{O}_3 > \text{Fe}_2\text{O}_3$
其中, Ni_2O_3 、 Co_2O_3 和 CuO 可使 KP 的热分解温度提前 70 ℃ 以上,其催化效果较好。

表 2 TMO 对 KP 热分解特性的影响

Table 2 Effect of TMO on thermal decomposition characteristic of KP

样品	峰温/℃	失重/%	样品	峰温/℃	失重/%
KP	608	48	KP/CuO	531	45
KP/MoO ₃	534	45	KP/Cr ₂ O ₃	548	46
KP/Co ₂ O ₃	530	45	KP/Ni ₂ O ₃	526	43
KP/V ₂ O ₅	546	46	KP/Fe ₂ O ₃	584	46

3.1.3 AP/KP 混合氧化剂的催化热分解特性

从 AP/KP 的 DSC 和 TG 曲线^[9]看,AP 低温分解、高温分解和 KP 分解峰温变化不大,说明 AP/KP 的热分解过程可以看成 AP 和 KP 热分解过程的叠加,两者对各自热分解反应的影响不大,只是 AP 存在使 KP 的热分解反应温度提前。因此,可以分成 AP 和 KP 两个热分解过程来研究。

AP/KP/TMO 体系的热分解性能参数见表 3。由表中数据可以得出:

(1) TMO 催化剂对 AP 的低温分解无明显影响。

(2)TMO 催化剂对 AP 的高温分解反应的催化活性顺序为:

$\text{CuO} > \text{Co}_2\text{O}_3 > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{Cr}_2\text{O}_3 \approx \text{Ni}_2\text{O}_3 > \text{V}_2\text{O}_5 > \text{MoO}_3$

(3)TMO 催化剂对 KP 热分解的催化活性顺序是:

$\text{Co}_2\text{O}_3 > \text{Ni}_2\text{O}_3 > \text{CuO} > \text{V}_2\text{O}_5 > \text{Cr}_2\text{O}_3 > \text{MoO}_3 \approx \text{Fe}_2\text{O}_3$

(4)与 TMO 对 AP 和 KP 热分解反应的催化作用效果相比,TMO 对 AP/KP 混合氧化剂的催化效果与其分别对 AP 和 KP 的催化作用相似。

(5)综合考察, Co_2O_3 和 CuO 对 AP 和 KP 的热分解反应催化效果都很好,是综合性能最好的催化剂。

表 3 TMO 对 AP/KP 体系热分解特性的影响

Table 3 Effect of TMO on thermal decomposition characteristic of AP/KP

样品	AP				KP	
	峰温/℃	失重/%	峰温/℃	失重/%	峰温/℃	失重/%
AP/KP	304	17	378	54	553	13
AP/KP/CuO	304	19	341	55	528	12
AP/KP/V ₂ O ₅	304	15	374	46	529	17
AP/KP/Cr ₂ O ₃	304	19	354	56	535	11
AP/KP/Ni ₂ O ₃	305	18	354	56	526	11
AP/KP/Fe ₂ O ₃	305	19	352	55	539	11
AP/KP/Co ₂ O ₃	305	19	344	57	524	8
AP/KP/MoO ₃	304	19	387	55	539	11

3.2 GAP 的热分解特性及催化热分解

3.2.1 GAP 的热分解特性

GAP 热失重结果(图 1 和表 4)显示,GAP 的分解分三步。第一步发生在 250 ~ 260 ℃ 之间,热失重较大,为一 N₃ 分解阶段,生成 N₂ 和 H₂。第二步和第三步发生在 300 ℃ 以上,缓慢失重无热生成。

表 4 TMO 对 GAP 热分解特性的影响

Table 4 Effect of TMO on thermal decomposition characteristic of GAP

样品	第一分解峰		第二分解峰		第三分解峰	
	峰温/℃	失重/%	峰温/℃	失重/%	峰温/℃	失重/%
GAP	258	43	349	24	798	8
GAP/Ni ₂ O ₃	258	42	354	25	495	3
GAP/Co ₂ O ₃	255	41	338	23	495	3
GAP/MoO ₃	257	39	345	23	494	2
GAP/CuO	250	40	350	26	495	2
GAP/Cr ₂ O ₃	253	43	342	24	493	2
GAP/V ₂ O ₅	255	40	356	25	494	2
GAP/Fe ₂ O ₃	255	42	347	25	495	2

3.2.2 TMO 催化剂对 GAP 热分解特性的影响

GAP/TMO 体系的热分解性能参数见表 4。由表中数据可得:

(1)TMO 对 GAP 第一分解峰的催化活性顺序为:

$\text{CuO} > \text{Cr}_2\text{O}_3 > \text{Fe}_2\text{O}_3 \approx \text{Co}_2\text{O}_3 \approx \text{V}_2\text{O}_5 > \text{MoO}_3 > \text{Ni}_2\text{O}_3$

(2)TMO 对 GAP 第二分解峰的催化活性顺序为:

$\text{Co}_2\text{O}_3 > \text{Cr}_2\text{O}_3 > \text{MoO}_3 > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{CuO} > \text{Ni}_2\text{O}_3 > \text{V}_2\text{O}_5$

(3)TMO 对 GAP 第三分解峰均有显著的催化作用,但不同催化剂的催化效果大致相同。

3.3 GAP 模拟贫氧推进剂的热分解特性及催化热分解

GAP 模拟贫氧推进剂的 TG 曲线如图 1 所示。由 GAP、AP 和 KP 各自的热分解特征可看出,在 250 ℃ 以前有失重现象的热分解反应属 GAP 的热分解,在 250 ~ 370 ℃ 之间主要为 AP 的放热分解反应(仅有一峰,即 AP 的低温分解和高温分解合并),而后主要为 KP 的热分解过程。GAP 模拟贫氧推进剂的热分解特性及 TMO 催化剂的作用效果如表 5 所示。

表 5 TMO 对 GAP 模拟贫氧推进剂热分解特性的影响

Table 5 Effect of TMO on thermal decomposition characteristic of GAP fuel-rich propellant

样品	GAP		AP		KP	
	峰温	失重	峰温	失重	峰温	失重
	/℃	/%	/℃	/%	/℃	/%
AP/KP/GAP	256	28	318	42	525	10
AP/KP/GAP/Ni ₂ O ₃	254	27	318	38	522	16
AP/KP/GAP/CuO	244	25	315	40	520	11
AP/KP/GAP/Cr ₂ O ₃	256	26	317	40	523	11
AP/KP/GAP/V ₂ O ₅	255	27	313	38	520	13
AP/KP/GAP/Co ₂ O ₃	255	26	317	36	522	11
AP/KP/GAP/MoO ₃	251	24	316	42	520	10
AP/KP/GAP/Fe ₂ O ₃	254	25	多峰	42	520	10

图 1 中各组分 TG 曲线的对比表明,GAP 在低温段的放热分解导致了 AP 和 KP 热分解温度的显著提前,从而使整个体系的热分解反应在较低的温度段进行,因此该体系的燃速可能较高。

上述实验结果表明,TMO 催化剂对 GAP 模拟贫氧推进剂中 GAP、AP 和 KP 均有不同程度的催化作用,其中 CuO、V₂O₅、MoO₃ 和 Fe₂O₃ 的催化作用较为显著。

4 结 论

(1)在 AP、KP 和 AP/KP 体系中的热分解反应中,催化作用显著的有 Co₂O₃ 和 CuO。

(2)Cr₂O₃ 对 GAP 热分解反应的催化作用较佳。

(3)TMO 催化剂对 GAP 贫氧推进剂中不同组分的催化作用不尽相同,其中 CuO、V₂O₅、MoO₃ 和 Fe₂O₃ 的催化作用较为显著。

参考文献:

- [1] 张克勤. 冲压推进技术评论[J]. 推进技术,1990(3): 1.
- [2] 梁守磐,王树声. 冲压发动机的展望[J]. 推进技术,1986(1):1.
- [3] 刘兴洲. 飞航导弹动力装置[M]. 北京:宇航出版社,1992.
- [4] 方丁酉,张为华,杨涛. 固体火箭发动机内弹道学[J]. 长沙:国防科技大学出版社,1997. 10.
- [5] Jones D E G, Malechaux L, Augsten R A, et al. Thermal analysis of GAPTRIDL, An energetic azide polymer[J]. Thermochimica Acta, 1994, 242:187.
- [6] Feny H T, Mintz K Z, Augsten R A. Thermal analysis of branched GAP [J]. Thermochimica Acta, 1998, 311: 105.
- [7] Arisawa H, Brill T B. Thermal decomposition of energetic materials 71 [J]. Combustion and Flame, 1998, 112: 533.
- [8] Oyumi Y. Thermal decomposition of azide polymers[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 1992, 11:226.
- [9] 朱慧,张炜,王春华,等. GAP 贫氧推进剂组分的常压热分解特性研究[J]. 火炸药学报, 2001, 24(1):57.

TG Characteristics of GAP Fuel-Rich Propellant and its Ingredients

WU Pai¹, ZHU Hui¹, ZHANG Wei¹; ZHAO Feng-qi², YUAN Chao², YIN Cui-mei², QIU Gang²

(1. National University of Defense Technology, Changsha 410073, China;

2. Xi'an Modern Chemistry Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: The TG characteristics of GAP fuel-rich propellant and its ingredients, such as AP, KP, AP/KP and GAP, were studied by TG and TGA method. The effect of some TMOs on the thermal decomposition characteristic of the ingredients was investigated in this paper. The results show that effects of the TMOs on the thermal decomposition reactions of GAP, AP and KP are different.

Key words: fuel-rich propellant; AP; KP; GAP; TMO; catalysis