

明,与普通 PbO 相比,纳米级 PbO 的催化作用区间向低压力范围移动,且在 4 ~ 10 MPa 内压力指数由普通 PbO 的 0.42 降至 0.33,若与铜盐复配则压力指数进一步降至 0.1 左右;此外,炭黑同样可以提高纳米级 PbO 推进剂的燃速。马凤国^[6]对纳米氧化铅作为 NEPE 推进剂的燃速催化剂进行了研究,也发现采用纳米氧化铅代替原催化剂体系的碳酸铅可使推进剂的压力指数显著下降。

此外,张汝冰等^[7]采用均匀沉淀法制备出纳米级的亚铬酸铜(平均粒径 5 ~ 20 nm),与传统的亚铬酸铜相比,其对复合改性双基推进剂燃烧的催化效率显著提高。

2.2 纳米金属粉的应用

金属粉作为燃料曾广泛应用于固体推进剂,如应用较多的铝粉,可提高推进剂的能量和燃烧稳定性;采用镁粉可提高火药的能量和改善其点火性能;用镍粉可提高推进剂的燃速并降低临界压力。因此,金属粉的应用对推进剂性能的改善起着非常重要的作用,目前国内外的研究表明,金属粉的粒度是决定其作用效果的关键因素之一,并影响着推进剂的燃烧性能,因此研究纳米金属粉的应用具有十分重要的意义。

纳米金属粉是由金属丝(或箔)在惰性气体(如 Ar)中用电爆炸方法制成,其在空气中,低于临界温度(200 ~ 450 °C)时是稳定的,高于临界温度时则变得极活泼。Argonide 公司^[8]用 EEW 工艺生产出超微结构的活性铝“Alex”,其粒径为 50 ~ 100 nm。Alex 比普通铝粉易于氧化,DSC 实验表明,在空气中将 Alex 加热到 450 °C 时就开始部分氧化,且放出大量的热,65 °C 和 45 °C 时 Alex 在干燥空气中稳定性高,相对湿度较高时反应速度很快。

Tepper 等^[9]报道了 Alex 在推进剂中的应用,当 Alex 与 AP 或 NaNO₃ 组成推进剂时,其燃速远高于工业级铝粉制成的同类推进剂。Mench 等人^[10]以 Alex 取代丁羟推进剂中常规铝粉后的燃烧特性,表明 Alex 不仅能提高推进剂的能量,而且使推进剂的燃速明显提高。Simonenk 等人^[11]研究了含 Alex 复合推进剂在不同压力下的燃烧特性,干燥的 AP/Alex 混合物的差示分析表明,在 270 ~ 330 °C 内有剧烈的放热转换;当用 Alex 完全取代商品级铝粉时,在 1 ~ 9 MPa 内,燃速增大 2 ~ 5 倍,而压强指数降低。

我国对纳米金属粉在推进剂领域的应用进行了探索研究。夏强等人^[12]研究了超细铝粉在 AP/HTPB 推进剂中的燃烧特性,发现小于 1 μm 的超细铝粉在低

压下可显著提高推进剂燃速,并且降低压强指数。江冶等人^[13]运用高压差示扫描量热法和热重法研究了普通级以及纳米级铝、镍、铜金属粉对于 HMX 热分解特性的影响,结果表明,纳米铜对于 HMX 的凝聚相分解作用最为明显,它使 HMX 分解的起始温度提高了 33.42 °C,分解峰向低温方向移动了 15.92 °C,两者的差值达 21.88 °C,而且这种催化作用会由于纳米铜含量的减少或体系压强的增大而变弱;而其它金属粉对 HMX 分解峰的影响并不明显。赵凤起等人^[14,15]对纳米金属粉对 GAP 热分解特性在推进剂中的应用进行了研究。结果表明,金属铜对 GAP 的分解峰影响最大,纳米铜粉使 GAP 分解放热峰的峰值温度提前了 33.2 °C,普通铜粉使其提前了 12.9 °C,而其它如纳米镍粉、超细铝粉和镍粉以及普通铝粉对 GAP 热分解特性的影响均不明显。并用 70 nm 的铝粉取代普通铝粉,可使改性双基推进剂的燃速提高 4 mm · s⁻¹以上,就纳米铝粉、镍粉、铜粉等对 RDX 的热分解行为也进行了深入研究,发现某些金属粉对含能材料的分解具有催化作用。此外,有关纳米镍粉在推进剂中应用研究也表明,添加 1% (质量)的纳米镍粉可使推进剂的燃烧效率提高 100 倍^[16]。

2.3 超细及纳米级氧化剂的应用

燃烧性能是评价推进剂综合性能的主要技术指标,而推进剂主要组分(如固体氧化剂)粒径的超细化有利于提高其燃烧性能。高氯酸铵是复合和改性双基推进剂常用的氧化剂,其具有较高的热安定性、低的吸湿性、优良的化学安定性以及较低机械感度,而且原料易得,生产工艺简单,在改性双基推进剂中倍受青睐。通过喷射研磨法、淤浆研磨法和冻干法可以制备超细高氯酸铵(UFAP),用于调节改性双基推进剂的燃速,一般来说,高氯酸铵颗粒愈细,推进剂燃速愈高,因而研制超细及纳米级的高氯酸铵是提高推进剂燃烧性能的一个可行途径。为了制备高燃速推进剂,满足反坦克武器的需求,南京理工大学超细粉末与表面科学技术研究所研究了超细 AP 的新型制备技术^[17]。由于 AP 晶体本身具有一定的吸湿性,粉碎成超细粉体后,其比表面增大,表现出强烈的体积效应和表面效应,粒子的表面能增强,在粒子间多种作用力(库仑力、范德华力等)的作用下,超细 AP 极易聚结,因而进行了超细 AP 的表面改性研究。结果表明,含超细 AP 推进剂的燃速远远高于普通工业级 AP 推进剂,而改性超细 AP 推进剂的燃烧性能及能量水平优于未改性的超细 AP 推进剂,如改性前后的燃速分别为 69.5 mm · s⁻¹和

59.0 mm · s⁻¹, 爆热分别为 5.192 kJ · g⁻¹ 和 5.182 kJ · g⁻¹。

高能量、低特征信号是固体推进剂的发展趋势, 因而高能单质炸药如 RDX、HMX 逐渐用作固体推进剂的氧化剂。与高氯酸铵相比, 含高能炸药的推进剂比冲高、无烟, 高能炸药的应用是提高推进剂能量水平的主要途径之一。纳米炸药在多方面表现出与常规炸药的巨大差别, 如机械感度较低, 燃烧更完全, 预期纳米高能氧化剂的应用研究将为未来推进剂的安全性和高能量水平找到突破口。西方军事强国一直非常重视单质炸药的超细技术研究, 一些单质炸药的粒径达到微米或亚微米级, TATB 已达到纳米级。我国的南京理工大学在此领域也取得了重大的技术突破, 已成功制备出了纳米 HMX, 其粒径为 4 nm, 粒度分布窄, 形状为球形, 与普通 HMX 相比, 其分解活化能大幅度降低, 因而分解温度低, 易于迅速释放能量, 预期含纳米 HMX 的固体推进剂具有优异的燃烧性能。

3 纳米材料应用中存在问题及其解决方法

3.1 纳米材料在固体推进剂中的分散方法

纳米材料粒径小, 表面能高, 颗粒易团聚, 在推进剂中的分散均匀性决定了其使用效能, 因此纳米材料在推进剂中的分散方法的研究是其应用的基础。为了提高纳米材料的分散度, 可以采用以下几种措施:

(1) 选择合适的加入方法。加入方法影响纳米材料在推进剂中的分散性, 并影响推进剂的燃烧性能。张晓宏等人^[5]研究了纳米级 PbO 加入方法对推进剂燃烧性能的影响, 测试结果见表 1。

表 1 纳米级 PbO 加入方法对推进剂燃烧性能的影响
Table 1 Effect of adding methods of nano-PbO on the combustion performance of propellant

加入方法	燃速/mm · s ⁻¹					压力指数 4~16 MPa
	4 MPa	7 MPa	10 MPa	13 MPa	16 MPa	
干混法 ¹⁾	5.47	6.66	8.42	10.35	12.49	0.59
混合液分散法 ²⁾	5.53	7.17	8.52	9.82	10.84	0.49
超声分散法 ³⁾	5.61	7.08	7.99	8.54	10.33	0.44
胶体磨分散法 ⁴⁾	5.84	7.15	7.91	8.43	10.09	0.39
无纳米 PbO	4.04	6.58	8.80	10.18	11.12	0.73

注: 1) 将 PbO 直接搓入吸收好的吸收药团中; 2) 将 PbO 加入到 DEP、C2 混合液中, 搅拌 7 min 后加入; 3) 将 PbO 倒入盛水的烧杯中, 用超声波分散 7 min 后加入; 4) 以水为介质, 将 PbO 在胶体磨中分散 7 min 后加入。

结果表明, 纳米级 PbO 以不同的方法加入到配方中, 均可降低配方的压力指数, 且加入方法对推进剂燃

烧性能的影响不同, 其中, 在所测压力范围内, 胶体磨分散法所制推进剂的压力指数最小; 干混法所制推进剂的压力指数最大。并指出, 纳米级 PbO 不同加入方法对推进剂燃烧性能的影响, 实质上是不同加入方法使得纳米级 PbO 在推进剂中分散效果不同而造成的, 纳米级 PbO 在推进剂中分散效果越好, 低压下的燃烧性能越好。

除了以上几种加入方法, 固体原料筛混也是一种易于操作的方法。

(2) NG、纳米级的氧化剂和催化剂制成球形药。

选择合适的制备工艺和工艺助剂, 可以制成粒度小, 如 50 ~ 80 μm, 分布窄的球形药, 可以显著降低推进剂的压力指数, 提高催化效果。

(3) 纳米材料和推进剂的主要成分结合成复合物。

纳米复合材料的制备具有十分广泛的应用前景, 是纳米化学的一个重要分支, 也是分散纳米粒子的一个有效方法。亚铬酸铜是一种优异的高氯酸铵分解催化剂, 但由于普通方法制备的亚铬酸铜和高氯酸铵超细微粒易于团聚, 因而对高氯酸铵的分解催化作用较小。张汝冰等人^[7]采用溶剂-非溶剂法, 使溶液变为过饱和而析出高氯酸铵晶体, 并包覆纳米级的亚铬酸铜形成复合粒子, 可以提高亚铬酸铜对高氯酸铵的分解催化作用。在复合粒子中, 纳米级的亚铬酸铜微粒均匀分散于高氯酸铵中, 由于亚铬酸铜纳米粒子具有很大的比表面积和很高的化学活性, 因而大大提高了对高氯酸铵的催化效果, 使高氯酸铵的热分解反应温度明显前移, 热分解反应的激烈程度提高。另外, 氧化铜也是一种促进高氯酸铵分解的催化剂, 采用喷雾热解法制备纳米氧化铜, 然后使用高能球磨法, 使纳米级氧化铜嵌入或粘附于高氯酸铵晶体的表面而形成复合粒子, 因而提高了对高氯酸铵的催化效果。

3.2 纳米材料的表面保护方法

纳米材料具有较大的比表面积和较高的表面能, 表面活化位多, 而且单位活性部位的反应速度快, 易于通过发生化学反应和物理的聚结反应降低位能, 因而对纳米材料必须要妥善保存和应用, 否则将会导致纳米材料的性质发生变化。

纳米级金属粉(如 Alex)自问世以来, 其表面保护一直是一个关键的技术。Alex 是一种高还原性的活性铝, 含有能量且可显著提高推进剂的燃速, 由于其极高的活性, 即使是常温, 暴露于空气中也易于氧化为 Al₂O₃ 而失去活性, 导致推进剂能量水平的降低和燃

速的下降。赵凤起等人^[14]在研究 Alex 对改性双基推进剂燃烧性能时发现,加入某种纳米级铝粉,不仅不能使推进剂的燃速增加,反而降低。俄罗斯科学家也发现,纳米铝粉加入推进剂并不能获得预期的性能,这也可能与其被氧化有关。为了防止纳米金属粉的氧化和团聚,一般采用以下措施:

(1)惰性气氛贮存。在贮存纳米金属粉的瓶子或袋子里充惰性气体如氮气、氩气等,隔绝空气密封贮存,在使用纳米金属粉时,也应用惰性气体保护。

(2)粘合剂或增塑剂贮存。将纳米金属粉加入改性双基推进剂的粘合剂或增塑剂中,不仅隔绝空气,而且使用较方便。

(3)有机物质包覆。可利用有机物质,如表面活性剂形成的有机薄膜也可以有效地隔绝空气,防止纳米金属粉的氧化,还可使有机物质和金属粉化学键合包覆。Matthew Cliff 等人^[18]制备了棕榈酸包覆的 Alex 变体,即 L-Alex,通过 FTIR 和质谱分析证实了棕榈酸在 L-Alex 上的钝化包覆,表明棕榈酸通过羧基键合化学性地结合在铝表面,形成一种钝化包覆层。并比较了 Alex、L-Alex 和 17 μm 铝粉的稳定性,结果表明,在加速升温 and 增加湿度的条件下老化时,L-Alex 的稳定性最强,加速老化 40 天后在金属表面仅有微小的降解。将 L-Alex 应用于在推进剂配方中,其和 HTPB 体系容易混合,表现出良好的相容性;L-Alex 与极性聚 NTMMO 和聚 GLYN 体系组成配方,在真空稳定的条件下产生了大量的 $\text{NO}(x)$ ($x=1,2,4$) 气体。

其它纳米材料如催化剂、氧化剂的保护主要涉及防止颗粒团聚,赵凤起等人提出了几种方法:加入反絮凝剂形成双电层、加表面活性剂包覆微粒、纳米材料和火炸药主成分结合(复配)成复合物。

4 研究展望

在基础理论方面,纳米材料的独特性能已为其在固体推进剂中的应用开辟了新途径,并成为富有活力的一个研究领域,深入研究纳米材料在推进剂中的作用机理,揭示其与推进剂各组分的作用及多种纳米材料相互作用的本质,开展纳米材料在推进剂中的应用理论研究,对提高推进剂的燃烧效率和能量水平,促进纳米材料技术的发展都有非常重要的意义,因此纳米材料在推进剂中的作用机理是一个具有应用价值和理论意义的研究方向,应大力加强此项研究。

在应用研究方面,随着纳米制备技术的更新和完善,将会产生更多纳米级的固体推进剂材料,从而能设

计和制造出性能远优于现役的推进剂。在目前技术条件下,特种纳米材料的制备十分困难,尤其是纳米炸药和高能氧化剂,文献报道极少,而且目前报道的制备方法仅为实验室水平,难以满足推进剂规模化生产的需求;另外,纳米材料应用中存在的诸多问题尚需解决。因此纳米推进剂离武器装备有较大的差距,当然,面对上述问题,科学家正在积极探索解决的方法和途径,并努力开拓纳米材料应用的新方向。

一个可能的研究方向是利用纳米级固体组分降低推进剂的特征信号。低特征信号是固体推进剂发展的一个主要趋势,纳米级金属粉、燃烧催化剂、弹道稳定剂、消焰剂的应用将会有效减少推进剂的一次烟,因为一次烟的粒径主要由上述烟源的粒径决定。Dokhan 等人^[19]研究了铝粉粒子大小对燃烧产物 Al_2O_3 粒度分布的影响,结果表明,以 100 nm 的 Al 代替 20% 的常规铝可大大改善燃速和产物 Al_2O_3 的大小。由此可见,通过配方优化和燃烧控制,控制产物中的固体颗粒的粒径,使其达到纳米级,这不仅可以减少一次烟,而且可降低一次烟对制导信号(可见光、红外、激光或雷达频谱电磁波)的衰减。因为纳米材料对上述制导信号兼具吸收和透过功能,选择在一定频段内完全透过的信号制导,纳米级烟雾颗粒将对此制导信号无干扰,而使对方无法检测和跟踪武器系统的轨迹,可以达到有效隐身、精确制导的目的,因此,这将是一个极具创造性和应用前景的研究方向。

另一个方向是利用特种纳米材料提高推进剂的力学性能。在现代高科技战争条件下,武器系统的综合性能提高时,对固体推进剂的力学性能提出了更高的要求。例如,对于机载导弹,当战机的综合性能(如速度、旋转半径)提高时,即使正常的起飞和加速过程中,对导弹推进剂造成的冲击载荷和震荡载荷大大增加,将有可能使推进剂产生裂纹或破裂,导致灾难性后果,而目前各种推进剂抗高过载的能力均有限。在未来,有可能将碳纳米管或经过改性的材料应用于推进剂,以其优异的性能提高推进剂的抗高过载能力。目前正在研制的碳纳米管材料,其密度是钢的 1/6,强度却是钢的 100 倍,还有其它纳米高强度材料也正在研制开发之中,因此,选择一种合适的纳米材料提高推进剂力学性能的途径完全有希望实现。

除此之外,纳米高能氧化剂的制备和应用都是具有挑战性的研究方向,如 CL-20、ADN、TNAZ 等。当纳米材料制备技术成熟时,用纳米材料制备的推进剂使用材料少,成本极其低廉,效用将极其巨大。因此,目

前应加大投入力度,尽力抢占这一 21 世纪的科技战略制高点。

参考文献:

- [1] 郭万东. 固体火箭推进剂超级燃速催化剂[J]. 飞航导弹,1996(6): 21-25.
- [2] Taylor R H Jr. Solid propellant formations with controlled burn rate and reduced smoke[P]. USP 5334270.
- [3] 陈福泰,罗运军,多英全,等. 纳米级碳酸铅在 NEPE 推进剂中的应用[J]. 推进技术,2000,21(1): 82-85.
- [4] ZHAO Bao-chang, LI Xin-rui, LU Lu-de, YANG Dong, LI Li. The application of nano-oxide in nitramine propellant [A]. Proc. Int. Pyrotech. Semin., [C]. 1999,26: 622-626.
- [5] 张晓宏,龙村,王铁成,等. 纳米级氧化铅对双基推进剂燃烧性能影响的研究[J]. 火炸药学报,2002,25(2): 39-41.
- [6] 马凤国,季树田,吴文辉,等. 纳米氧化铅作为燃烧催化剂的应用研究[J]. 火炸药学报,2000,23(2): 13-15.
- [7] 张汝冰. 新型无机金属纳米氧纳米催化剂的研究[D]. 南京:南京理工大学,2000.
- [8] Roland S. Characterization of electro exploded aluminum (Alex)[A]. 29th Int. Annu. Conf. of ICT[C]. 1998.
- [9] Tepper F. Intermetallic Alloy Formation from Nanosize metal powder produced by Electro-exploding Wires[A]. 1996 World Congress on Metallurgy and Particulate Materials[C]. Washington D C.
- [10] Mench M M, Yeh C L, Kuo K K. Propellant burning rate enhancement and thermal behavior of ultrafine aluminum powders(Alex)[A]. 29th Int. Annu. Conf. of ICT[C]. 1998.
- [11] Simonenk V N, Zarko V E. Comparative studying the combustion behavior of composite propellants containing ultrafine aluminum[A]. 30th Int. Annu. Conf. of ICT [C]. 1999.
- [12] 夏强,李疏芬. 超细铝粉在 AP/HTPB 推进剂中的燃烧研究[J]. 固体火箭技术,1994,4: 35-42.
- [13] 江冶,李疏芬,赵凤起,等. 纳米金属粉对 HMX 热分解特性的影响[J]. 推进技术,2002,23(3): 258-261.
- [14] 赵凤起,覃光明,蔡炳源. 纳米材料在火炸药中的应用研究现状及发展方向[J]. 火炸药学报,2001,24(4): 61-65.
- [15] 陈沛,赵凤起,杨栋,等. 纳米级金属粉对 GAP 热分解特性的影响[J]. 推进技术,2000,21(5): 73-76.
- [16] 李泉,曾广斌,席时权. 纳米粒子[J]. 化学通报,1995,6: 29-34.
- [17] 沙恒,李凤生,宋洪昌,等. 超细高氯酸铵表面改性及对高燃速推进剂性能的影响[J]. 含能材料,1995,3(2): 26-29.
- [18] Mattew Cliff. AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint propulsion conference and exhibit[C]. 37, Salt Lake City, UT, July 8-11, 2001, AIAA2001-3287.
- [19] Dokhan A. AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint propulsion conference and exhibit[C]. 37, Salt Lake City, UT, July 8-11, 2001, AIAA2001-3581.

Progress in Applications of Nanocomposites to Propellants

XU Hui-xiang¹, FAN Xue-zhong¹, LIU Guan-li²

(1. Xi'an Research Institute of Modern Chemistry, Xi'an 710065, China;

2. Military Delegate of PLA Stationed at Factory 804, Xi'an 710025, China)

Abstract: The applications of nanocomposites, including catalysts, metal powders and high energy oxidants, to propellants are reviewed. The dispersion and protection methods for nanocomposites are summarized. And the prospect of applying nanocomposites to propellants is also discussed.

Key words: nanocomposite; propellant; catalyst; oxidant