

氧化镁基材料稳定推进剂燃速的规律研究

康 莹 张 军 宁艳利 胡 银 陈智群*

(西安近代化学研究所,西安 710065)

摘 要 采用 X 射线粉末衍射仪(XRD)、红外漫反射光谱(IR)对 A、B、C 3 种 MgO 基材料内部及表面结构进行了表征。结果显示,样品 A 内部组分为 MgO,表面有微量的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$;样品 B、C 表面及内部均含有 MgO 与 $\text{Mg}(\text{OH})_2$,且样品 B 中的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 相对含量高于样品 C。采用差示扫描量热仪(DSC)对 A、B、C、硝化棉(NC)及混合体系 A/NC、B/NC、C/NC 进行了热分解特性研究。结果表明,样品 A/NC 没有熔融吸热峰,B/NC 吸热量高于 C/NC。并测试了 a、b、c 3 种推进剂的燃烧性能,结果表明,样品表面 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 含量最高的 B 添加至配方中制备的推进剂 b 的燃烧性能最佳,这说明 MgO 基材料表面的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 对稳定燃速具有一定的促进作用。

关键词 燃速调节,氧化镁,热分解特性,结构表征

Stabilization effect of MgO based material on burning rate of propellant

Kang Ying Zhang Jun Ning Yanli Hu Yin Chen Zhiquan

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

Abstract The interior and surface structures of sample A, B, and C were characterized by X-ray power diffractometer and infrared diffuse reflection spectrum. The results showed that the interior of sample A was MgO with slight $\text{Mg}(\text{OH})_2$ at the surface. By contrast, both the interior and surface of sample B and C were composed of MgO and $\text{Mg}(\text{OH})_2$, and the relative quantity of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ in sample B was larger than that in sample C. The thermal decomposition properties of sample A, B, and C as well as their mixtures with nitrocellulose (NC) were examined by differential scanning calorimetry. The results revealed that there was no melting peak in sample A/NC, and the heat adsorption capacity of sample B/NC was bigger than that of sample C/NC. The combustion performances of MgO based propellant a, b, and c prepared by A, B, and C, respectively, were tested. The propellant b had the optimal combustion performance, which can be attributed to the high quantity of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ in B, suggestive of stabilization effect of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ on burning rate.

Key words burning rate regulation, MgO, thermal decomposition property, structure characterization

燃速是固体火箭发动机弹道控制的重要参数。随着导弹技术的发展,为了满足不同发动机特定的使用要求,对推进剂燃速的调节范围也变得越来越宽^[1-3]。MgO 作为一种金属氧化物燃速调节剂,在推进剂的燃速迅速升高时,能够有效降低燃速,起到稳定发动机的作用^[4-5]。张晓宏等^[6]通过在配方中添加 5 种新型高熔点燃烧稳定剂研究了其与螺压双基推进剂燃烧性能之间的关系,研究表明不同燃烧稳定剂对推进剂的燃速压强指数有影响。然而,推进剂的宏观燃烧性能与燃速调节剂的微观结构还有着密切的关系^[7]。MgO 基材料不同的表面处理技术会使其对推进剂的燃烧性能有所影响^[8]。因此,从 MgO 的表面结构与热性能方面考察其稳定燃速

的机理至关重要,但目前相关研究还未见报道。

本研究对不同 MgO 材料的内部及其表面组成进行了表征,并对其与螺压双基推进剂中主要组分硝化棉(NC)间的热分解特性进行了研究,结合添加了 MgO 基材料的推进剂燃速的变化规律,综合分析 MgO 基材料稳定推进剂燃速的规律。

1 实验部分

1.1 试剂

将 3 种 MgO 基材料分别记为样品 A、B、C,其中 A 为未经处理的 MgO, B 和 C 为经不同工艺水化处理后的 MgO, 3 种材料均为石灰色粉末状,具有一定的流散性,来自四川川安化工厂;NC 为 D 级

作者简介:康莹(1988-),女,助理研究员,主要从事火炸药结构与性能表征研究。

联系人:陈智群。

硝化棉,含氮量为 12%,来自北方硝化棉公司。

1.2 结构表征

采用荷兰帕纳科公司 EMPYREAN 型 X 射线衍射仪(XRD),Cu K α 射线,扫描速率为 8°/min,扫描范围为 5~90°;美国 Thermo-Fisher 公司 Nexus 870 型傅里叶红外光谱仪,配备红外漫反射(IR)附件,光谱范围为 4000~400cm⁻¹,分辨率为 4cm⁻¹,扫描次数为 32 次。

1.3 热性能表征

采用德国耐驰公司 DSC 204HP 型差示扫描量热仪(DSC),样品质量约 1mg,升温速率为 10 °C/min,N₂ 气氛,流速为 50mL/min。

1.4 燃速测试

将 A、B、C 3 种 MgO 基材料添加至配方中制备 a、b、c 3 种螺旋双基推进剂。按照 GJB 770B—2005 方法 706.1“燃速-靶线法”测试推进剂燃速,使用仪器为手动调压式充氮靶线法燃速仪。

2 结果与讨论

2.1 内部结构表征

X 射线具有较强的穿透力,采用 X 射线衍射仪对 3 种 MgO 粉末的内部组成及结构进行表征,结果如图 1 所示。

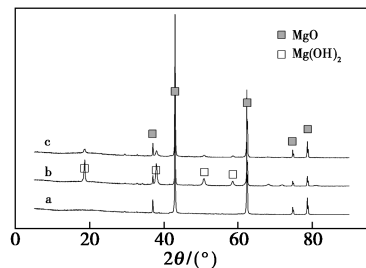


图 1 3 种 MgO 基材料的 XRD 谱图
(a:样品 A;b:样品 B;c:样品 C)

对比图 1 中 MgO 和 Mg(OH)₂ 的标准谱图可知,2 θ 为 43.02°、62.36°、37.04° 是 MgO 晶体的特征峰,2 θ 为 18.64°、37.99°、50.86° 是 Mg(OH)₂ 晶体的特征峰,图中再无其他明显的特征峰。故可确定样品 A(图 1a)为纯 MgO 晶体,样品 B、C(图 1b、c)中均含有 MgO 及 Mg(OH)₂ 晶体^[9]。对峰面积进行归一化处理,可大致确定样品 A、B、C 的组分含

表 1 3 种 MgO 基材料的组分含量表

样品	A	B	C
MgO/%	100	79	97
Mg(OH) ₂ /%	0	21	3

量(wt,质量分数,下同),详见表 1。

2.2 表面结构表征

IR 光谱能够反映样品的表面信息,因此采用 IR 光谱对样品 A、B、C 的表面结构进行表征,结果如图 2 所示。

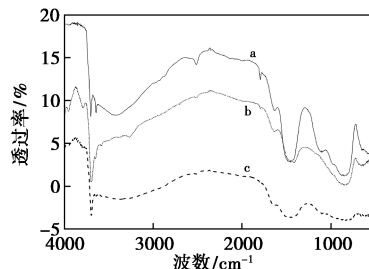


图 2 3 种 MgO 基材料的 IR 谱图
(a:样品 A;b:样品 B;c:样品 C)

图 2 反映了样品 A、B、C 的表面结构。特征峰归属如下:830cm⁻¹ 为金属氧化物的特征吸收峰,3696cm⁻¹ 为羟基的伸缩振动,1630cm⁻¹ 为羟基的弯曲振动。通过对比图 2 中 A、B、C 3 个样品羟基伸缩振动的相对强度,可知样品 B(图 2b)表面—OH 离子浓度略高于样品 C(图 2c),且 B、C 表面—OH 离子浓度远高于 A(图 2a),样品 A 表面只有微量的—OH 离子。即,样品 B 表面的 Mg(OH)₂ 含量最高,样品 A 表面有微量的 Mg(OH)₂。

2.3 热分解特性研究

采用 DSC 对样品 A、B、C,及其分别与 NC 以 1:1 混合后的样品进行热分解规律研究,结果如图 3、4 所示。

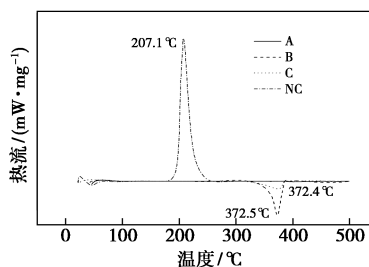


图 3 3 种 MgO 基材料及 NC 的 DSC 曲线

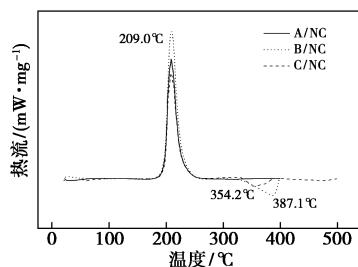


图 4 3 种 MgO 基材料与 NC 混合后的 DSC 曲线

图3为A、B、C和NC 4种材料的热分解曲线,从图中可以看出,NC在207.1℃左右出现受热分解峰,样品A没有明显的热分解特性,样品B、C在约372℃时出现熔融吸热峰。通过对峰面积积分计算单位质量样品的放热量,可知样品B的吸热量(59J/g)大于样品C的放热量(22J/g)。

图4所示为样品A、B、C分别与NC混合后的DSC曲线,从图中可以看出,样品A、B、C的加入对NC的热分解特性未产生影响;样品A/NC没有熔融吸热峰,样品B/NC、C/NC有吸热峰,B/NC峰温高于单组分样品B,C/NC峰温低于单组分样品C。且通过对比吸热峰面积可知,B/NC吸热量高于C/NC,这表明在双基推进剂燃烧过程中,B/NC发生熔融吸热的温度更高,即能吸收更多的热量。

2.4 推进剂的燃烧性能研究

将A、B、C 3种MgO材料添加至配方中制备螺旋双基推进剂,分别记为a、b、c,其燃烧性能^[8]见表2所示。

表2 MgO材料对螺旋双基推进剂燃烧性能的影响

压强/ MPa	燃速/(mm·s ⁻¹)					燃速压强指数			
	6	8	10	12	14	6~8	8~10	10~12	12~14
a	8.90	9.91	10.03	9.15	8.05	0.37	0.06	-0.50	-0.83
b	9.02	9.78	9.65	8.27	7.61	0.28	-0.06	-0.85	-0.54
c	9.21	9.98	10.50	9.88	8.42	0.28	0.22	-0.33	-1.03

从表2可看出,在压强为6~14MPa时,a、b、c 3种推进剂燃速均呈先增大后减小的趋势。其中在6~8MPa时a的燃速增加幅度高于b、c,12~14MPa时b的燃速降低幅度小于a、c。在6~14MPa时燃速压强指数大体上呈逐渐降低的趋势,6~8MPa时a的燃速压强指数高于b、c,12~14MPa时b的燃速压强指数小于a、c。从燃烧性能可看出,b的燃速变化较a、c平缓。

结合MgO基材料结构和热分解特性可知,经水化处理之后的样品B的表面Mg(OH)₂含量高于样品A、C,且推进剂b的燃速变化较a、c平缓;样品C表面有部分Mg(OH)₂,将其添加至配方中制备的推进剂c的燃烧性能优于表面只有微量Mg(OH)₂的样品A制备的推进剂a;且Mg(OH)₂含量最高的样品B制备的推进剂b燃烧性能最佳。这说明MgO基材料表面组分Mg(OH)₂对推进剂

燃烧性能有一定的影响,因Mg(OH)₂燃烧时释放出水分,同时吸收体系大量潜热,起到稳定推进剂燃速的作用^[10-11]。

3 结论

(1)样品A内部为MgO晶体,表面有微量的Mg(OH)₂。经水化处理后的样品B、C内部及表面均具有一定量的Mg(OH)₂,且样品B表面的Mg(OH)₂含量略高于C。

(2)样品A、B、C对NC的热分解特性未产生影响,A/NC没有熔融吸热峰,B/NC的熔融吸热峰温及吸热量均高于C/NC。

(3)对比燃速及燃速压强指数可知,样品B添加至配方中制备的推进剂b的燃烧性能优于a、c。这说明组分Mg(OH)₂对稳定推进剂的燃速具有一定的作用。

参考文献

- [1] 孙运兰,李疏芬,丁敦辉.复合推进剂中的降速剂[J].推进技术,2005,26(4):376-380.
- [2] 杨琼芬,薛卫东,王明玺.丁羟推进剂中燃速催化剂的研究进展[J].化学推进剂与高分子材料,2006,4(2):11-13.
- [3] 秦能,汪亮,王宁飞.低燃速低燃温双基推进剂燃烧性能的调节[J].火炸药学报,2003,26(3):16-19.
- [4] 付小龙,樊学忠,李吉祯,等.有机铅盐对高能改性双基推进剂燃烧性能和热分解的影响[J].火炸药学报,2008,31(2):49-52.
- [5] 汪营磊,赵凤起,仪建华.固体火箭推进剂用燃烧催化剂研究新进展[J].火炸药学报,2012,35(5):1-8.
- [6] 张晓宏,张佩,王百成,等.新型燃烧稳定剂对双基固体推进剂燃烧性能的影响[J].含能材料,2011,19(5):557-560.
- [7] 胡松启,邓哲,刘迎吉.复合推进剂应变条件下燃速变化实验研究[J].固体火箭技术,2013,36(2):230-233.
- [8] 柴玉萍,张同来.国内外复合固体推进剂燃速催化剂研究进展[J].固体火箭技术,2007,30(1):44-56.
- [9] 陈浩,王玺堂,胡庆华.熔盐法制备岩层形貌氧化镁粉体的研究[J].硅酸盐通报,2010,29(1):158-161.
- [10] Latha Kumari, Li W Z, Vannoy C H. Synthesis, characterization and optical properties of Mg(OH)₂ micro/nanostructure and its conversion to MgO[J]. Science Direct, 2009, 35(8): 3355-3364.
- [11] 崔小明.阻燃剂氢氧化镁改性技术研究进展[J].塑料制造, 2011, 10(10): 70-72.

收稿日期:2018-03-13