

X射线光电电子能谱在HTPB推进剂老化机理研究中的应用

魏小琴^{1,2}, 杨万均^{1,2}, 罗天元^{1,2}, 黄文明^{1,2}, 李泽华^{1,2}

(1. 西南技术工程研究所, 重庆 400039; 2. 国防科技工业自然环境试验研究中心, 重庆 400039)

摘要: 采用X射线光电电子能谱(XPS)法研究了HTPB推进剂在80℃热空气烘箱内分别老化0周、13周和24周的元素组成、化学价态及含量变化。通过拟合C, O, N, Cl等元素的XPS谱图, 推测该推进剂在常温(25℃)贮存老化初期应是氧化交联, 后期则出现降解断链, 并认为 NH_4ClO_4 缓慢分解, 攻击C=C不饱和双键, 使得C=C双键含量降低是HTPB推进剂老化失效的主要原因。Al粉被包裹在推进剂粘合剂内部, XPS法未能检出Al粉。由于Al粉比较稳定, 不参与推进剂老化过程, 故XPS仍可用于HTPB推进剂老化机理研究。

关键词: X射线光电电子能谱; 固体推进剂; 老化机理

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2013.05.011

中图分类号: TQ317.6 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2013)05-0052-06

Application of X-ray Photoelectron Spectroscopy in Investigating Aging Mechanism of HTPB Propellant

WEI Xiao-qin^{1,2}, YANG Wan-jun^{1,2}, LUO Tian-yuan^{1,2}, HUANG Wen-ming^{1,2}, LI Ze-hua^{1,2}

(1. Southwest Technology and Engineering Research Institute, Chongqing 400039, China;

2. Natural Environmental Test and Research Center of Defense Science and Technology, Chongqing 400039, China)

Abstract: Elementary composition, chemical valence, and content change of HTPB propellant stored in 80℃ hot air for 0, 13, and 24 weeks were investigated using X-ray photoelectron spectroscopy. It was concluded that HTPB propellant at normal-temperature (25℃) storage is oxidation crosslinking in earlier aging stage and degradation in later aging stage via fitting XPS spectrogram of C, O, N and Cl elements; the main reason of HTPB propellant aging failure is that NH_4ClO_4 is slowly decomposed to attack unsaturated C=C double bond and then results in lower content of C=C double bond.

Key words: X-ray photoelectron spectroscopy; solid propellant; aging mechanism

固体推进剂是以高聚物为基体并具有特定性能的复合材料, 在贮存和使用过程中, 普遍存在老化现象。固体推进剂老化是一个复杂的物理、化学变化过

程, 所有这些变化都将引起推进剂内部结构变化, 同时导致推进剂力学性能和弹道性能下降, 甚至丧失使用性能, 成为制约导弹贮存寿命的最薄弱环节之一^[1-2]。

收稿日期: 2013-06-07

作者简介: 魏小琴(1981—), 女, 重庆人, 工程师, 主要研究方向为装备的环境适应性研究。

为此,必须深入了解固体推进剂的老化机理,并在此基础上采取相应的防老化措施,改善推进剂的贮存老化性能,为延长导弹贮存寿命奠定理论基础。

近年来,国内外针对固体推进剂内部结构变化开展了大量深入研究,主要通过测定化学反应热效应,监测老化过程中基团变化,分析推进剂微观结构等来推测老化反应机理,常用的研究手段包括红外光谱法,热分析法及传感器法等^[3-6]。

X射线光电子能谱(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)是一种先进的表面分析技术,可得到材料表面2~10 nm原子层厚的信息,测试元素原子内层电子的结合能,获得材料所含元素种类。根据结合能化学位移,获得元素或基团化学价态变化。由此,XPS可用于推进剂在贮存老化前后的基团变化和生成物研究,不过国内外目前还较少开展此方面研究,公开发表的文献大多是讨论固体推进剂稳态燃烧机理和包覆剂包覆效果^[7-10]。

QJ 2328-2005《复合固体推进剂贮存老化试验方法》标准中明确规定端羟基聚丁二烯(简称丁羟推进剂,HTPB)最高老化试验温度不高于90℃,最低老化温度不大于50℃,温度外推幅度不超过25℃。说明HTPB推进剂在25~90℃范围内加速老化时,推进剂特征性能参数(一般为力学性能)变化的速率常数与温度的关系符合阿累尼乌斯方程,即在该温度范围内,HTPB推进剂的失效活化能相同而不改变其失效机理。文中利用XPS法测定HTPB推进剂在80℃高温加速老化试验前后的元素组成、化学价态及含量变化。通过拟合各元素XPS谱图,推测HTPB推进剂在常温(25℃)贮存早期的老化机理为氧化交联,老化后期则出现了降解。利用XPS法未能检出Al粉,原因可能是Al粉被包裹在HTPB粘合剂内部,但由于Al粉比较稳定,不参与推进剂老化过程,故XPS仍可用于HTPB推进剂老化机理研究。

1 实验部分

1.1 样品准备

参照GJB 770B—2005,将HTPB推进剂方坯按浇铸方向制成拉伸试样,置于密封铝塑袋内,在80℃的安全水浴烘箱内开展高温加速老化试验,分别于0

周、13周和24周时截取少量试样开展XPS分析。

1.2 分析仪器及工作条件

分析仪器为美国Thermo公司的ESCALAB 250型X射线光电子能谱仪(XPS)。测量条件为:激发源为单色化的Al K α (1486.6 eV),激发功率为15 kW,150 W(X射线光源的光斑大小为500 μ m),分析室真空度为 6.0×10^{-8} Pa。采用固定通过能量(CAE)模式,全扫描范围为0~1200 eV,分析器透过能为50 eV,精细窄扫描的透过能为30 eV。采用随机选取测试点的方式进行扫描测定。利用Ar离子枪对样品进行溅射清洗,分析室真空度为 4.0×10^{-6} Pa,离子枪能量条件为3 kV,1 μ A,溅射面积为3 mm $\times$ 3 mm,溅射时间为10 s。

由于XPS测试中试样未释放电荷可能会使电子结合能产生偏差,故用真空系统中最常见的有机污染无定形碳C_{1s}的结合能(284.8 eV)作样品结合能的荷电校正。数据采集和处理使用Avantage软件,采用Shirley的方法扣除背底。

2 结果与讨论

2.1 全谱分析

HTPB推进剂是一种高填充比颗粒增强复合材料,主要由高分子聚合物(即端羟基聚丁二烯,HTPB)为基体的粘合剂,掺入其中的大量固体氧化剂(NH₄ClO₄,缩写为AP)颗粒,金属燃料Al粉等组成,因此,丁羟推进剂的主要元素组成应为C,H,O,N,Cl,Al等。

HTPB推进剂在80℃安全水浴烘箱高温老化0,13,24周试验结果如图1所示。

从图1可以看出,HTPB推进剂老化0,13,24周后表面含有的主要元素均为C,O,N,Cl。由于XPS主要测试元素原子内层电子的结合能,H元素无内层电子,故H元素的信息无法从XPS谱图中得到。

从XPS谱图中也无法检出Al粉,经分析,认为与丁羟推进剂的生产过程有关。由于氧化剂和金属燃料、催化剂等组份直接接触摩擦时,会导致燃烧或爆炸,故需通过预混,把金属燃料等用粘合剂和增塑剂包覆起来,使它在预混时不直接和氧化剂摩擦,以达

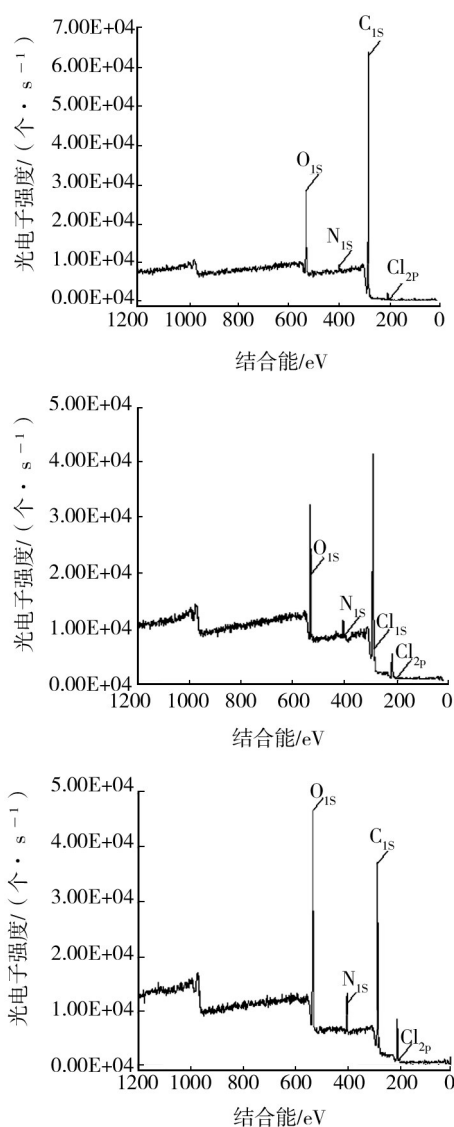


图1 HTPB推进剂老化0,13,24周的XPS全扫描谱图

Fig. 1 XPS spectrogram of HTPB propellant for aging 0, 13 and 24 weeks

到混合安全^[11]。Al粉被包裹在HTPB粘合剂内部,而XPS只能得到推进剂表面2~10 nm原子层厚的元素信息,可能无法深入到粘合剂内部,因此检测不出Al粉信息。

为证实该推测结果,用扫描电镜(SEM)配置的能谱仪对丁羟推进剂的原始样品开展微区成分分析。SEM是一种直接测定样品从表面到体相深度的元素信息的检测仪器,故可穿透HTPB包覆表面,直接检测出内部包覆的Al粉微粒含量,如图2所示。

从图2可以看出,丁羟推进剂含有的主要元素包括C、O、N、Cl、Al,说明以上的原因分析是正确的。

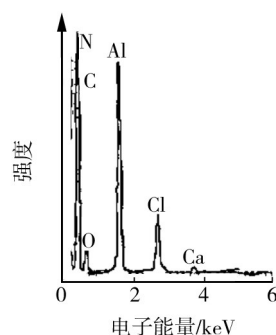


图2 HTPB推进剂老化0周的SEM微区成分谱图

Fig. 2 SEM component spectrogram of HTPB propellant before aging

HTPB推进剂燃烧时,金属Al粉可与氧化剂AP发生化学反应,放出更多热量,有利于提高推进剂能量,是推进剂的燃料添加剂。从多年研究经验看,Al粉并不参与HTPB推进剂老化过程,HTPB推进剂老化主要与AP和粘合剂有关。利用XPS虽无法获得金属Al粉的相关信息,但Al粉检出与否并不影响HTPB推进剂的老化机理研究,故XPS方法仍是研究HTPB推进剂老化机理的有力工具之一。

2.2 窄谱分析

对HTPB推进剂在80℃高温加速老化0,13,24周后的样品开展C_{1s}、O_{1s}、N_{1s}、Cl_{2p}峰的精细窄扫描,如图3—图6所示。

根据C_{1s}、O_{1s}、N_{1s}、Cl_{2p}各个元素峰面积,利用灵敏度因子计算C、O、N、Cl的原子相对含量(C_{1s}、O_{1s}、N_{1s}和Cl_{2p}的灵敏度因子分别为1,2.93,1.8和2.285),见表1。

表1 HTPB推进剂4种元素不同老化时间的原子相对含量

Table 1 Atom relative content of 4 elements of HTPB propellant in different aging time

老化时间/周	基团			
	C	O	N	Cl
0	83.76	12.63	2.25	1.36
13	74.98	17.28	3.57	4.17
24	60.33	25.89	6.12	7.66

从表1可以看出,随着老化时间增加,C、O、N、Cl的原子相对含量发生变化,即C元素含量降低,O元素、N元素、Cl元素含量增加。这可能说明,随着老

化时间延长, NH_4ClO_4 开始缓慢分解出 HClO_4 和 NH_3 , 并进入表面层, 使得推进剂表面 N 元素和 Cl 元素含量增大。同时 HClO_4 攻击 HTPB 粘合剂中的 $\text{C}=\text{C}$ 不饱和双键, 使之氧化交联生成羧酸或断链生成环氧乙烷, O 元素含量增大, 而表面的 C 进入内层, C 元素含量降低。

2.2.1 C 元素分析

丁羟推进剂 80 °C 下热老化 0, 13, 24 周 C_{1s} 峰的 XPS 谱图如图 3 所示, 用高斯分布对曲线进行拟合, 拟合原则是尽量让拟合谱图与实验谱图一致。

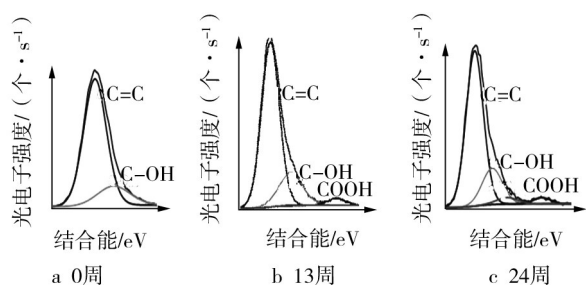


图3 不同老化时间的 C_{1s} 峰拟合谱图

Fig. 3 C_{1s} fitting spectrogram for different aging time

由图 3 可知, 丁羟推进剂 80 °C 热老化 0, 13, 24 周的 C_{1s} 峰分别由 2, 3, 4 个小峰叠加而成, 说明推进剂中 C 元素各有 2, 3, 4 种化学环境, 即各有 2, 3, 4 种化学基团。4 种拟合峰的 C_{1s} 结合能依次为 285.0, 286.2, 287.0, 289.2 eV, 对照元素标准谱图及其在化合物中的结合能数据, 它们分别对应于 $\text{C}=\text{C}$ (285.0 eV), $\text{C}-\text{OH}$ (286.2 eV), $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ (287.0 eV), COOH (289.2 eV) 中的 C_{1s} 峰。 C_{1s} 拟合峰不同老化时间的基团相对含量见表 2。

表2 C_{1s} 拟合峰不同老化时间的基团相对含量

Table 2 Radical relative content of C_{1s} fitting spectrogram in different aging time

老化时间/周	基团			
	$\text{C}=\text{C}$	$\text{C}-\text{OH}$	COOH	$\text{C}-\text{O}-\text{C}$
0	68.77	14.98	0	0
13	57.14	15.34	2.48	0
24	44.16	12.05	1.80	2.33

由表 2 可知, 当老化时间延长, $\text{C}=\text{C}$ 含量逐渐降低, $\text{C}-\text{OH}$ 含量基本不变, COOH 在老化 13 周出现,

而 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 在老化 24 周出现。 C_{1s} 峰发生显著变化, 说明 HTPB 推进剂的粘合剂骨架即端羟基聚丁二烯发生了化学反应。即在老化过程中, HTPB 推进剂中的氧化剂 AP 逐渐分解生成 HClO_4 , 攻击粘合剂骨架的不饱和部位即 $\text{C}=\text{C}$ 双键, 先发生氧化交联反应, 生成 COOH , 故 $\text{C}=\text{C}$ 减少, COOH 出现。当老化继续进行至 24 周时, 粘合剂骨架开始断链, HClO_4 继续与 $\text{C}=\text{C}$ 反应生成环氧乙烷, $\text{C}=\text{C}$ 进一步减少, 而 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 开始出现。

2.2.2 O 元素分析

HTPB 推进剂 80 °C 热老化 0, 13, 24 周的 O_{1s} 峰 XPS 谱图如图 4 所示, 用高斯分布对曲线进行拟合。

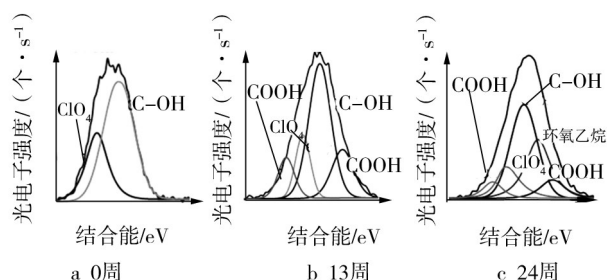


图4 不同老化时间的 O_{1s} 拟合谱图

Fig. 4 O_{1s} fitting spectrogram for different aging time

从图 4 可以看出, 丁羟推进剂 80 °C 热老化 0, 13, 24 周的 O_{1s} 峰分别由 2, 4, 5 个小峰叠加而成。这说明推进剂中 O 元素各有 2, 4, 5 种不同的化学环境。5 种拟合峰的 O_{1s} 结合能依次为 531.8, 532.4, 533.2, 533.7, 534.3 eV, 对照元素标准谱图及其在化合物中的结合能数据, 分别对应于 CO^*OH (531.8 eV), ClO_4^- (532.4 eV), $\text{C}-\text{OH}$ (533.2 eV), $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ (533.7 eV), COO^*H (534.2 eV) 中的 O_{1s} 峰。各拟合峰不同老化时间的基团相对含量见表 3。

表3 O_{1s} 拟合峰不同老化时间的基团相对含量

Table 3 Radical relative content of O_{1s} fitting spectrogram in different aging time

老化时间/周	基团				
	CO^*OH	ClO_4^-	$\text{C}-\text{OH}$	$\text{C}-\text{O}-\text{C}$	COO^*H
0	0	3.9	8.73	0	0
13	2.08	2.84	9.13	0	3.23
24	1.59	3.62	11.21	7.34	2.13

由表3知,随着老化时间延长, ClO_4^- 和 $\text{C}-\text{OH}$ 含量略有波动,而 COOH 在老化13周后出现, $\text{C}=\text{C}$ 在老化24周出现。与 C_{1s} 峰类似, O_{1s} 峰的变化也说明HTPB推进剂中的粘合剂骨架即端羟基聚丁二烯发生了化学反应。即在老化过程中,推进剂中的氧化剂AP逐渐分解生成 HClO_4 ,攻击粘结剂系统的不饱和部位 $\text{C}=\text{C}$ 双键,发生氧化交联反应,先生成 COOH ,故 COOH 在13周时出现。继续老化时,粘合剂骨架开始断链, HClO_4 又与 $\text{C}=\text{C}$ 反应生成环氧乙烷,故 $\text{C}=\text{C}$ 在老化24周出现。

2.2.3 N和Cl元素分析

HTPB推进剂80℃热老化0,13,24周的 N_{1s} 峰和 Cl_{2p} 峰XPS谱图分别如图5和图6所示,仍用高斯分布对谱图进行拟合。

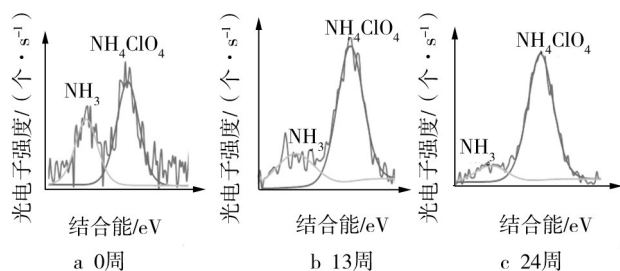


图5 不同老化时间的 N_{1s} 拟合谱图

Fig. 5 N_{1s} fitting spectrogram for different aging time

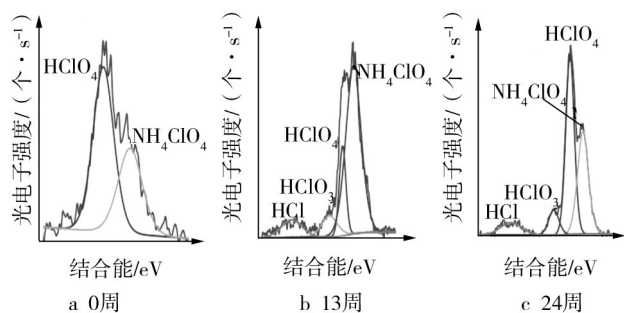


图6 不同老化时间的 Cl_{2p} 拟合谱图

Fig. 6 Cl_{2p} fitting spectrogram for different aging time

从图5和图6可以看出,丁羟推进剂80℃热老化0,13,24周的 N_{1s} 峰均由2个小峰叠加而成,而 Cl_{2p} 峰则分别由2,4,4个峰叠加而成,说明推进剂中N元素有2种不同的化学环境,Cl元素有4种不同的化学环境。

N_{1s} 的2种拟合峰结合能依次为399.9,402.7 eV,对照元素标准谱图及其在化合物中的结合能数据,分别对应于 NH_4ClO_4 (402.7 eV), NH_3 (399.9 eV)中的 N_{1s} 峰。 Cl_{2p} 的4种拟合峰结合能依次为201.4,206.6,208.5,210.0 eV,对照元素标准谱图及其在化合物中的结合能数据,分别对应于 HCl (201.4 eV), HClO_3 (206.6 eV), HClO_4 (208.5 eV), NH_4ClO_4 (210.0 eV)中的 Cl_{2p} 峰。不同老化时间的N和Cl元素的拟合峰基团相对含量见表4。

表4 N_{1s} 和 Cl_{2p} 拟合峰不同老化时间的基团相对含量

Table 4 Radical relative content of N_{1s} and Cl_{2p} fitting spectrogram in different aging time

老化时间/周	N_{1s}		Cl_{2p}			
	NH_3	NH_4ClO_4	HCl	HClO_3	HClO_4	NH_4ClO_4
0	0.87	1.38	0	0	0.85	0.51
13	0.95	2.62	0.39	0.36	0.64	2.78
24	0.82	5.30	0.65	0.62	3.68	2.71

从表4可知,随着老化时间延长,无论N元素和Cl元素以何种形式存在,其含量大部分是逐渐增加的,只有 NH_3 略有减少。说明HTPB推进剂在老化时,氧化剂AP颗粒首先分解成 HClO_4 和 NH_3 , NH_4ClO_4 , NH_3 , HClO_4 从HTPB粘合剂骨架缝隙内部慢慢移至表面,几种物质的含量增加。在此过程中, HClO_4 又少量分解为 HClO_3 , HCl ,故13周时出现了 HClO_3 , HCl 。继续老化,少量 NH_3 从表面逸出,故24周时 NH_3 略有下降,而 NH_4ClO_4 , HClO_4 , HCl 和 HClO_3 在表面聚集更多,含量增加。

3 结论

1) 尽管无法用XPS检出金属Al粉,但是Al粉比较稳定,不参与推进剂老化过程,因此XPS法仍可用于推进剂老化机理研究。

2) 利用XPS测试HTPB推进剂表面2~10 nm原子层厚的元素结合能及化学位移,获得HTPB推进剂在老化前后基团变化规律,即随着老化时间增加,C元素含量降低,O元素、N元素、Cl元素含量增加。

3) 根据C,O,N,Cl拟合谱图中各基团变化规律,推测HTPB推进剂在常温贮存老化初期主要为氧化交联,老化后期则出现断链降解,并认为 NH_4ClO_4

缓慢分解,攻击C=C不饱和双键,使得C=C双键含量降低是HTPB推进剂老化失效的主要原因。

参考文献:

- [1] 郭风华,常新龙,杨月诚. 贮存老化条件下固体火箭发动机内弹道性能变化[J]. 装备环境工程, 2005, 2(3): 13—17.
- [2] 解红雨,吴勋,成跃,等. 高能推进剂老化对发动机内弹道性能的影响研究[J]. 装备环境工程, 2010, 7(2): 13—17.
- [3] CHEVALIER S, PERUT C, BILLON L, et al. Antioxidant Selection Methodology for Hydroxy Terminated Polybutadiene Type Solid Propellants, 25th International Annual Conference of ICT[C]. Karlsruhe, Germany, 1994.
- [4] JUDGE M D. The Application of Near-infrared Spectroscopy For the Quality Control Analysis of Rocket Propellant Fuel Premixes[J]. Talanta, 2004, 62(4): 675—679.
- [5] DEACON P, GARMAN R. Nonisothermal Ageing of Nitro-

cellulose Based PBX Compositions, 37th International Annual Conference of ICT[C]. Karlsruhe, Germany, 2006.

- [6] JOHNSON J L. Data Collection Requirements for Quality Evaluation (Aging Analysis) of Energetic Materials and Methods, 37th International Annual Conference of ICT [C]. Karlsruhe, Germany, 2006.
- [7] 吴丰军,彭松,池旭辉,等. NEPE推进剂/衬层粘接界面XPS表征[J]. 固体火箭技术, 2009, 32(2): 192—196.
- [8] 李疏芬,吴建新. 光电子能谱和X射线能谱在推进剂催化燃烧研究中的应用[J]. 含能材料, 1997, 5(1): 26—30.
- [9] 宋华杰,董海山,郝莹. 对用XPS技术评价塑料粘结炸药造型粉包覆度的几点看法[J]. 兵工学报, 2002, 23(1): 132—135.
- [10] GALTETTI L, DELUCA L T, SEVERINI F, et al. Nanoparticles for Solid Rocket Propulsion[J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2006, 18(33): 1991—2005.
- [11] 侯林发. 复合固体推进剂[M]. 北京: 中国宇航出版社, 2005.

(上接第35页)

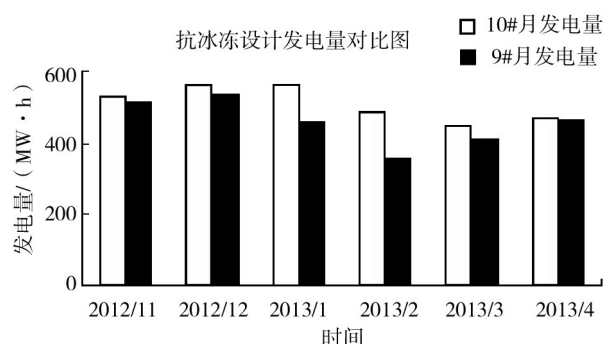


图10 抗冰冻设计发电量对比

Fig. 10 Power generation effects of wind turbine anti-freezing design

机组受冰冻、覆冰现象非常广泛且严重,导致风电机组运行存在严重的安全隐患,造成大面积风电机组停运,对当地电网造成很大冲击。针对此现象,文中提出对风电机组进行抗冰冻设计,对桨叶同时采用被动式涂层技术和主动式加热技术;风速风向仪选用抗冰冻超声波式;导流罩和机舱罩外壳采用流线型设计;控制程序采用冰载报警和主动除冰策略等措施。

样机试验结果表明,本研究提出的风电机组抗冰冻设计能有效解决风电机组冰冻、覆冰等问题,为风电机组抗冰冻设计具有一定的指导作用。

参考文献:

- [1] 李俊峰. 中国风电发展报告2012[R]. 北京: 中国环境科学出版社, 2012: 1—5.
- [2] LLOYD Germanischer. Guideline for the Certification of Wind Turbines Edition 2010[G]. Germany, 2010.
- [3] 贺德馨. 风力工程与工业空气动力学[M]. 北京: 国防工业出版社, 2006.
- [4] 朱程香. 风力机叶片翼型的结冰数值模拟研究[J]. 空气动力学学报, 2011, 29(4): 522—528.
- [5] 王国刚. 基于分级结构超疏水表面的防冰冻性能初探[C]// 中国科学技术协会. 2008防灾减灾论坛论文集. 郑州: 中国科学技术协会, 2008.
- [6] 施政余. 聚酰亚胺基超疏水涂层的制备及其润湿性能研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2009.
- [7] 周立. 流线型地铁列车车头设计及其气动性能分析[D]. 南京: 东南大学, 2006.
- [8] 李秀娟. 流线型曲线曲面构造关键技术研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2010.