

酒石酸铅锆的制备、表征及其燃烧催化作用

赵凤起* 张 衡 安 亭 仪建华 徐司雨 高红旭
(西安近代化学研究所燃烧与爆炸技术重点实验室, 西安 710065)

摘要: 以酒石酸、硝酸氧锆和硝酸铅为原料, 合成出了双金属盐酒石酸铅锆, 采用有机元素分析、X 射线荧光光谱和 FTIR 对其进行了表征。在程序升温条件下, 利用 TG/DTG、DSC、固相原位反应池/FTIR 联用技术, 研究了酒石酸铅锆的热行为和热分解机理, 描述了酒石酸铅锆的热分解过程, 分析得出其最终分解产物为 ZrO_2 、 PbO 和 C。利用螺压工艺制备了含酒石酸铅锆的推进剂样品, 研究了酒石酸铅锆对双基系推进剂燃烧性能的影响, 分析了其燃烧催化作用。结果表明, 酒石酸铅锆对双基系推进剂的燃烧具有良好的催化作用, 是一种高效的燃烧催化剂; 酒石酸铅锆热分解的最终产物 PbO 是催化燃烧的主要活性物质, 推进剂燃烧过程中形成了氧化铅-铅循环催化体系, 而锆和碳则起辅助催化的作用。

关键词: 材料科学; 酒石酸铅锆; 推进剂; 热行为; 分解机理; 燃烧性能; 催化作用

中图分类号: O614.43*3; O614.41*2; O643.2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2013)01-0024-07

DOI: 10.3969/j.issn.1001-4861.2013.00.020

Preparation, Characterization and Combustion Catalytic Activity of Lead/Zirconium Tartrate

ZHAO Feng-Qi* ZHANG Heng AN Ting YI Jian-Hua XU Si-Yu GAO Hong-Xu

(Science and Technology on Combustion and Explosion Laboratory, Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: Lead/zirconium tartrate (Tar-PbZr) was synthesized firstly by using tartrate acid, zirconyl nitrate and lead nitrate as raw materials, and was characterized by elementary analysis, X-ray fluorescence diffraction and FTIR spectra. The thermal behavior and decomposition mechanism of Tar-PbZr in a temperature-programmed mode have been investigated by means of TG/DTG, DSC and condensed phase thermolysis/FTIR techniques. The thermal decomposition process of Tar-PbZr have been obtained, and the results show that the decomposition products of Tar-PbZr were ZrO_2 , PbO and C. The sample of propellants containing Tar-PbZr were prepared by extrusion technology, and the effects of Tar-PbZr on combustion properties of DB/CMDB propellants were investigated. The results show that Tar-PbZr is an excellent catalyst, and it possesses good catalytic effect on combustion of DB propellant and RDX-CMDB propellant.

Key words: materials science; lead/zirconium tartrate; propellant; thermal behavior; decomposition mechanism; combustion property; catalytic activity

固体推进剂是固体火箭发动机的能源, 已被广泛应用在战略、战术武器和航天技术中。火箭的射程及飞行速度首先取决于推进剂装药的总能量水平, 然而又和推进剂装药的能量释放速度及其效率

密切相关。而作为推进剂能量释放手段的燃烧过程, 有稳态燃烧和不稳定燃烧之分, 因此对稳态燃烧的性能调节及对不稳定燃烧的抑制长期以来一直是推进剂研制人员的重要研究课题之一^[1-3]。

收稿日期: 2012-06-13。收修改稿日期: 2012-07-19。

国家自然科学基金(N0.21173163), 燃烧与爆炸技术重点实验室基金(N0.9140C350307110C3506)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: npecc@163.com, Tel: 29-88291263

使用少量的燃烧催化剂是控制和调节推进剂稳态燃烧性能的有效方法之一,它们可用来增加燃速并降低燃速压力指数。固体推进剂中常用的燃烧催化剂有铅、铜、铁、铬、钛、铋、锡等的金属粉、氧化物和有机酸配合物等^[4-16]。目前,国内大多使用的燃烧稳定剂是 Al_2O_3 ,但它熔点较低,燃烧时易与 CuO 、 PbO 等聚集成大粒子,影响了抑制的效率^[17-19]。而其它燃烧稳定剂,譬如 TiO_2 、 SiC 等的加入,则会影响推进剂燃速的变化,并使推进剂燃烧的平台消失^[20-21]。

根据国外报道,锆化物作为燃烧稳定剂的抑制效果比较好,而国内对高熔点的锆化物研究和应用均较少,为了使推进剂燃烧性能得到提高并且避免单一催化粒子团聚问题,我们提出了既能有效抑制不稳定燃烧,又能促进燃速提高、降低燃速压力指数的双功能弹道改良剂的设想^[22-24]。在选择制备有机锆化合物时,首先应保证其具有良好的催化作用,而在有机金属化合物中,催化效果最好的是有机铅化合物,因此,本文制备了酒石酸铅锆,并研究了其于推进剂中的燃烧催化作用。

1 实验部分

1.1 原料及设备

原材料:酒石酸,分析纯,天津市天新精细化工开发中心提供;硝酸氧锆和硝酸铅,分析纯,天津市福晨化学试剂厂提供;碳酸氢钠,分析纯,西安化学

试剂厂提供;氢氧化钠,分析纯,上海化学试剂有限公司提供。

实验设备:强力电动搅拌机;恒温水浴箱;三口烧瓶;旋转蒸发仪;温度计;循环水真空泵;真空干燥烘箱;超声波清洗器等。

1.2 试样制备

(1) 称取一定量的酒石酸和碳酸氢钠,将酒石酸溶于蒸馏水中,在强烈搅拌下将碳酸氢钠缓慢加入到酒石酸溶液中,反应后过滤得无色溶液。

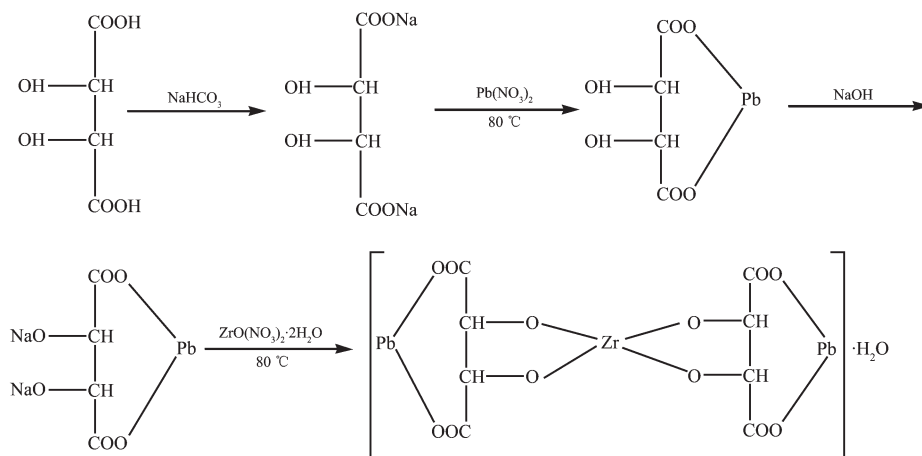
(2) 取与酒石酸成一定物质的量比的硝酸铅溶于蒸馏水中,水温升至 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 时缓慢加入步骤(1)得到的无色溶液中,搅拌反应后得白色沉淀。

(3) 将步骤(2)得到的白色沉淀用热的蒸馏水和无水乙醇洗涤数次,经抽滤、干燥、研磨等工序,得白色粉末(酒石酸铅)。

(4) 称取与酒石酸铅成一定物质的量比的 NaOH ,并配制溶液;在上述白色粉末中加入一定量的蒸馏水,超声使之分散均匀,在恒温、强烈搅拌和一定 pH 值条件下,缓慢滴入 NaOH 溶液,反应后经过滤等工序得无色溶液。

(5) 称取与酒石酸铅成一定物质的量比的硝酸氧锆,溶于蒸馏水中,在恒温、强烈搅拌条件下,缓慢加入步骤(4)得到的无色溶液中,反应后得白色沉淀,用热的蒸馏水和无水乙醇洗涤数次,经抽滤、干燥、研磨等工序,得白色粉末(酒石酸铅锆)。

合成路线为:



1.3 结构表征

C、H 和 O 元素利用德国 Vario EL III 有机元素分析仪,采用经典的动态燃烧法通过氧化燃烧分解进行元素分析,燃烧炉温度为 $950\text{ }^\circ\text{C}$,还原炉温度为 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 。金属含量则采用德国 Bruker S4 Pioneer

X 荧光光谱仪(XPF)分析,实验采用无标法。红外分析采用 KBr 压片法,在德国 Bruker Tensor 27 型 FTIR 仪上进行测试,光谱测试范围: $4\ 000\sim 400\text{ cm}^{-1}$,扫描次数 32 次,图谱分辨率: 4 cm^{-1} 。最终分解产物分析采用日本 Rigaku D/max-2400 型 X 射线衍射仪

(XRD), X 射线源采用 Cu $K\alpha$, 波长 $\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$, 扫描速度 $4^\circ\cdot\text{min}^{-1}$, 步长 0.02° 。

1.4 热分解实验

TG-DTG 分析采用 TA2950 型 TGA 仪, 实验条件: 升温速率 β 为 $10\ ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, N_2 气氛, 流速 $60\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 试样量约 $2\ \text{mg}$ 。常压 DSC 分析采用 TA 910S 型差示扫描量热仪, N_2 气氛, 流速 $40\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 升温速率与 TG-DTG 分析相同。

固相原位红外联用法 (Thermolysis/RSTF-IR) 采用凝聚相红外原位热裂解池 (厦门大学出品) 和 NEXUS 870 型傅里叶变换红外光谱仪 (美国 Thermo-Fisher 公司) 的联用技术, 试样量约为 $0.8\ \text{mg}$, 加入 KBr 细粉 $150\ \text{mg}$, 充分混合研磨后压片; 变温反应池升温速率为 $10\ ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 温度检测范围为 $25\sim 465\ ^\circ\text{C}$, 空气气氛; 红外光谱分辨率 $4\ \text{cm}^{-1}$; 光谱扫描速率 $7.5\ \text{files}\cdot\text{min}^{-1}$, $8\ \text{scans}\cdot\text{file}^{-1}$; 检测器类型为 DTGS 型。

1.5 燃速测定

推进剂试样的燃速测定采用靶线法, 在西安电子科技大学和燃烧与爆炸技术重点实验室联合研制的 AE/BX-2006 多功能固体推进剂燃速测试系统上进行。

测定试样燃速时, 先将推进剂样品制成 $\Phi\ 5\ \text{mm}\times 150\ \text{mm}$ 药条, 并经表面粗化处理, 然后在其侧面用聚乙烯醇溶液浸渍包覆并晾干, 如此反复 6 次, 按国家军用标准 GJB 770A 方法 706.1“燃速-靶线法”, 在充氮调压式燃速仪中测定燃速。测试时环境温度为 $20\ ^\circ\text{C}$, 测试的压强范围为 $2\sim 22\ \text{MPa}$ 。

2 结果与讨论

2.1 结构分析

通过有机元素分析可知, 样品中 C、H、O 元素的实测值 (质量分数, %) 为: C 12.68, H 1.41, O 24.51, 元素含量的理论计算值 (质量分数, %) 为: C 11.78, H 0.74, O 25.50; X 射线荧光光谱分析表明, 样品中 Zr、Pb 元素的实测值 (质量分数, %) 为: Zr 12.78, Pb 52.62, 理论计算值 (质量分数, %) 则为: Zr 11.19, Pb 50.81。综上比较可知, 测定值与理论值吻合均较好, 说明目标化合物的分子式与 $\text{ZrPb}_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的组成模型相一致。

图 1 是酒石酸、酒石酸铅 (Tar-Pb) 及酒石酸铅锆 (Tar-PbZr) 的 FTIR 谱图。由图 1 比较分析可看出, 与酒石酸相比, 在酒石酸铅的红外图谱中, 属于羧酸

根 ($-\text{COOH}$) 的波数为 $1\ 742\ \text{cm}^{-1}$ 处伸缩振动峰 ($\nu_{\text{C=O}}$) 消失, 而在 $1\ 372\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 591\ \text{cm}^{-1}$ 波数附近出现了 2 个新峰, 分别为 $-\text{COO}^-$ 的对称伸缩振动和反对称伸缩振动特征峰, 表明羧酸根发生变化生成了羧酸盐; 归属于叔醇的波数 $1\ 295\ \text{cm}^{-1}$ (δ_{OH}) 和 $1\ 141\ \text{cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{C-O}}$) 分别移至 $1\ 300\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 129\ \text{cm}^{-1}$, 而酒石酸铅锆的图谱中, 与酒石酸铅图谱相比, 属于叔醇 $1\ 300\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 129\ \text{cm}^{-1}$ 消失, 说明醇羟基发生化学变化; 波数 $3\ 457\ \text{cm}^{-1}$ 附近则属于结晶水中的羟基特征宽峰 (ν_{OH})。以上特征说明, Pb^{2+} 与酒石酸中的羧基已全部成盐, Zr^{4+} 也与叔醇的羟基发生完全的醇羟基化学反应, 其主要吸收峰的结构归属与图 2 所示一致。

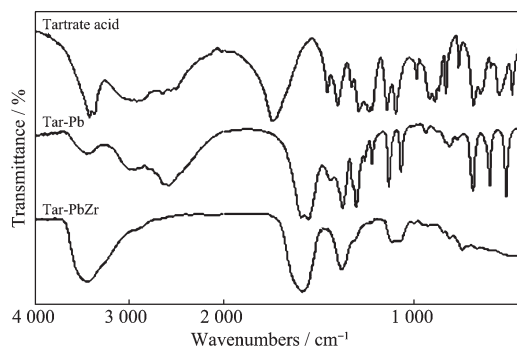


图 1 酒石酸、酒石酸铅及酒石酸铅锆的 FTIR 谱图
Fig.1 FTIR spectra of tartrate acid, lead tartrate and lead/zirconium tartrate

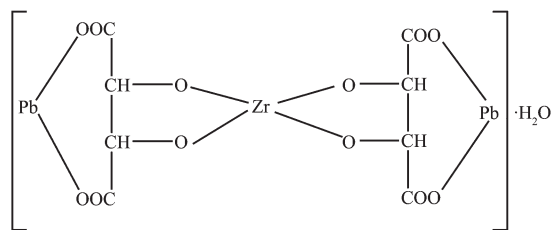


图 2 目标产物的结构模型

Fig.2 Structure model of the goal product

2.2 热行为和分解机理

在推进剂燃烧过程中, 真正起催化作用的是所添加燃烧催化剂受热分解出的活性组分, 搞清该组分对分析催化剂的催化作用尤为关键。因此, 我们采用 TG-DTG、DSC 和固相原位反应池/FTIR 联用仪对酒石酸铅锆进行热行为和热分解机理研究 ($\beta=10\ ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$), 获得的实验结果如图 3、4、5 和 6 所示。

从图 3 和图 4 所示的 TG-DTG 曲线和 DSC 曲线可以看出, TG-DTG 曲线共有 2 个失重台阶, 在 $100\sim 180\ ^\circ\text{C}$ 之间, TG 曲线上有 1 个较小的失重台

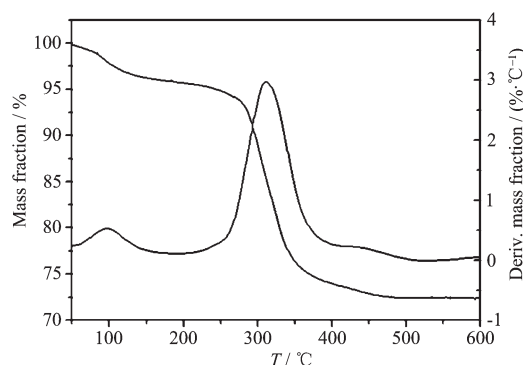
图 3 酒石酸铅锆的 TG-DTG 曲线($\beta=10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)

Fig.3 TG-DTG curves of lead/zirconium tartrate

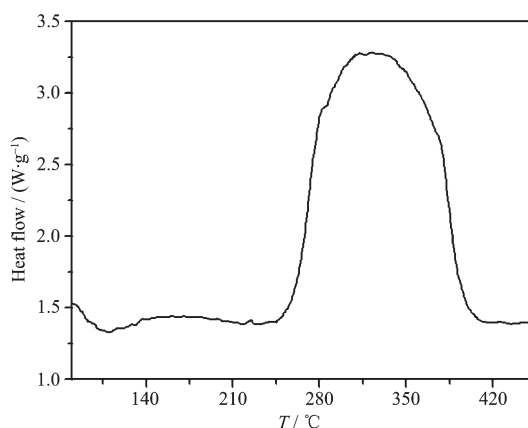
图 4 酒石酸铅锆的 DSC 曲线($\beta=10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)

Fig.4 DSC curve of lead/zirconium tartrate

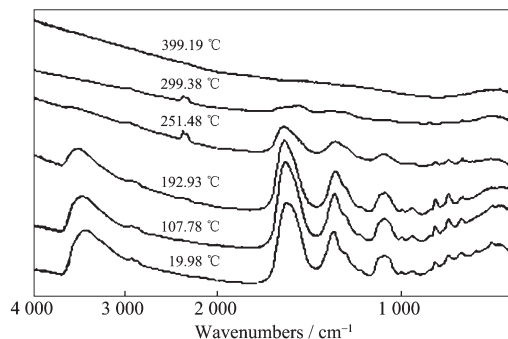


图 5 不同温度下酒石酸铅锆凝聚相产物的 IR 谱图

Fig.5 Typical IR spectra of the condensed phase decomposition products of lead/zirconium tartrate at various temperature

阶,失重约 2.19%,与化合物失去 1 个结晶水的理论失重 2.24%基本吻合,这是由于酒石酸铅锆含 1 个结晶水,对应的 DSC 曲线(图 4)有 1 个小的吸热峰;在 200~500 °C 之间,TG 曲线上有 1 个大的失重台阶,对应的 DSC 曲线有 1 个大的缓慢的放热峰,这是化合物经历脱羧-Zr-O 键断裂、Pb-O 键断裂,分解为 $\text{ZrOCO}_3 + \text{PbO} + \text{C}$,500~780 °C 较缓的失重

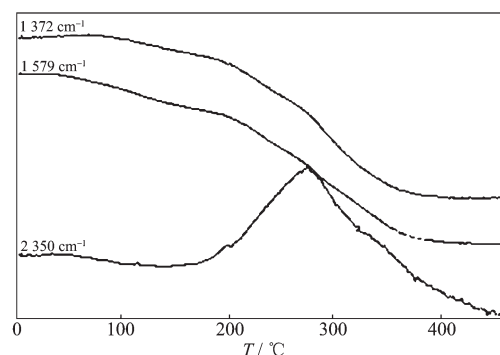


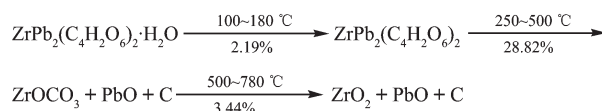
图 6 不同温度下酒石酸铅锆凝聚相产物特征官能团的红外吸收强度

Fig.6 IR characteristic absorption peak intensity for the condensed phase decomposition products of lead/zirconium tartrate at different temperatures

过程是 ZrOCO_3 分解为 ZrO_2 ,因此,最终分解产物为 $\text{ZrO}_2 + \text{PbO} + \text{C}$,最终残余量为 70.95%,这与理论值 67.85%($\text{ZrO}_2 + \text{PbO}$)+少量的 C 基本一致,残余量组分由 XRD 分析证实。

从快速热裂解时不同温度下酒石酸铅锆凝聚相产物的红外吸收光谱图(图 5)及其特征峰强度-温度变化曲线(图 6)可以看出,归属于 -COO- 的对称伸缩振动峰强度(1372 cm^{-1})和不对称伸缩振动峰强度(1579 cm^{-1})在 150~400 °C 之间逐渐减弱,而在 150~300 °C 之间,属于 CO_2 特征吸收峰(2350 cm^{-1})的强度快速增强,这是因为 CO_2 的产生,还可以看出,在温度达到 400 °C 时,已经没有特征吸收峰存在,所以化合物的主分解反应发生在 150~400 °C 之间。

综上所述,酒石酸铅锆的热分解过程可描述为:



2.3 燃烧催化作用研究

2.3.1 对双基推进剂燃烧性能的影响

实验用双基推进剂样品的基础配方(质量分数)为:双基黏合剂 89.0%,二号中定剂(C_2)2.0%,其它助剂 9.0%,所用材料都为工业品,均由西安近代化学研究所提供。药量按 500 g 配料,催化剂为外加量,加入量为 3.0%;对照空白推进剂样品不加催化剂,其它组分和含量相同。固体推进剂采用吸收-驱水-放熟-压延-切成药条的常规无溶剂成型工艺制备。

按照实验部分中描述的实验方法及内容,含酒

石酸铅锆双基推进剂的燃速测试结果如图 7 所示。为了研究催化剂的催化效果,计算了不同压力下催化剂的催化效率 η_r ($\eta_r = u_c / u_0$, u_c 为催化剂催化的推进剂的燃速, u_0 为不含催化剂的推进剂的燃速),图 8 给出了含酒石酸铅锆双基推进剂的催化剂催化效率与压力的关系曲线。

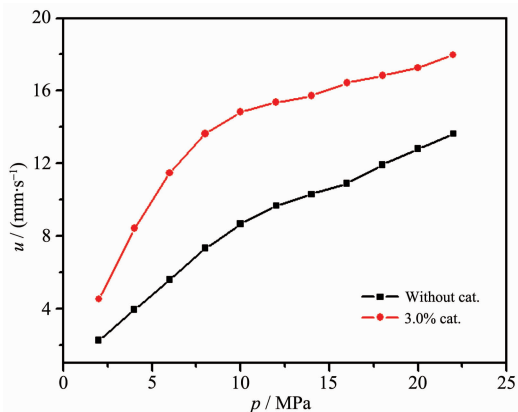


图 7 含酒石酸铅锆双基推进剂的燃速-压力曲线
Fig.7 Burning rates of DB propellant containing lead/zirconium tartrate

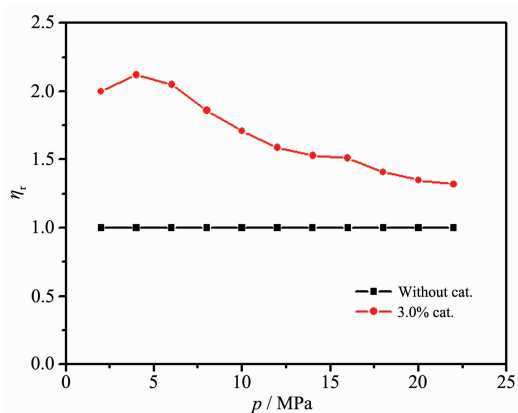


图 8 酒石酸铅锆对双基推进剂的催化效率-压力曲线
Fig.8 η_r - p curves of DB propellant containing lead/zirconium tartrate

从图 7 和图 8 可以看出,酒石酸铅锆可以很好地提高双基推进剂的燃速,在 2~6 MPa 压力范围内,燃速提高 100%以上,在 2~16 MPa 压力范围内, η_r 始终在 1.50 以上,在 8~22 MPa 压力范围内,燃速压强指数 $n=0.25$,线性相关系数 $r=0.9874$,在 10~14 MPa 压力范围内, $n=0.17$,线性相关系数 $r=0.9959$ 。

可见,酒石酸铅锆可大幅提高双基推进剂的燃速,并可在很宽压力范围内明显降低双基推进剂的燃速压力指数,因此,酒石酸铅锆是双基推进剂中催化效果优良的一种催化剂。

2.3.2 对 RDX-CMDB 推进剂燃烧性能的影响

实验用 RDX-CMDB 推进剂样品的基础配方(质量分数)为:双基黏合剂 66.0%,黑索今(RDX)26.0%,其它助剂 8.0%,药量按 500 g 配料,催化剂外加量为 3.0%。对照空白推进剂样品不加催化剂,其它组分和含量相同。固体推进剂采用吸收-驱水-放熟-压延-切成药条的常规无溶剂成型工艺制备。

图 9 和图 10 分别给出了含酒石酸铅锆 RDX-CMDB 推进剂的燃速以及催化剂催化效率与压力的关系曲线。

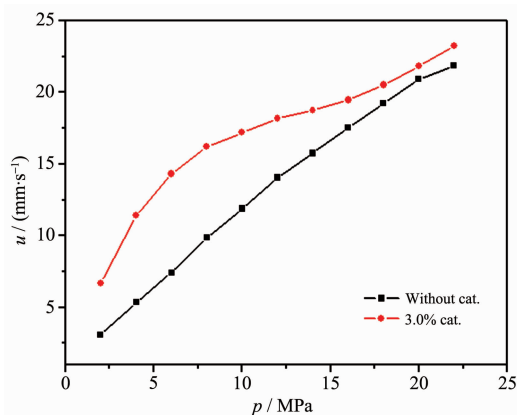


图 9 含酒石酸铅锆的 RDX-CMDB 推进剂的燃速-压力曲线

Fig.9 Burning rates of RDX-CMDB propellant containing lead/zirconium tartrate

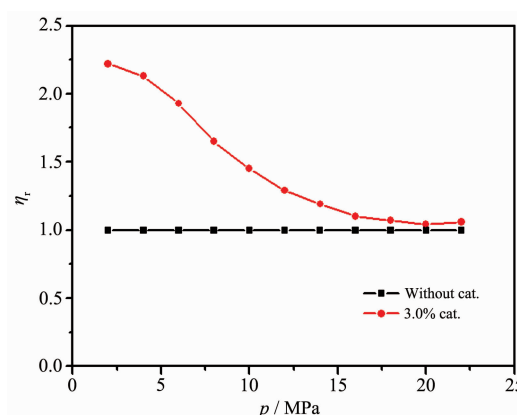


图 10 酒石酸铅锆对 RDX-CMDB 推进剂的催化效率-压力曲线

Fig.10 η_r - p curves of RDX-CMDB propellant containing lead/zirconium tartrate

从图 9 和图 10 可以看出,酒石酸铅锆在低压下对 RDX-CMDB 推进剂有很好的催化作用,在 2 MPa 下,该催化剂使 RDX-CMDB 推进剂燃速提高 120%,催化效率随着压力的升高而降低,在中高压段催化效率在 1.10~1.50 之间,降低燃速压力指数

的效果较明显,在 10~16 MPa 压力范围内, $n=0.26$,相关系数 $r=0.993\ 0$ 。

综上所述表明,酒石酸铅锆在低压下可大幅提高 RDX-CMDB 推进剂的燃速,并且可明显降低其中高压段的压力指数,因此,酒石酸铅锆是 RDX-CMDB 推进剂中催化效果优良的催化剂。

2.4 催化作用分析^[25-28]

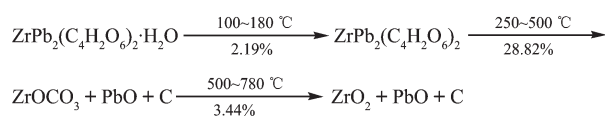
推进剂燃烧过程中,真正起催化作用的是酒石酸铅锆的热分解产物 PbO 、 ZrO_2 和 C , PbO 是催化的活性组分。铅化合物是最早发现并得到应用的平台催化剂,然而单独使用铅化合物时,推进剂平台燃烧范围较窄,与之前我们研究的含 PbO 双基系推进剂相比^[7,11],酒石酸铅锆对双基系推进剂燃烧性能的催化效果显然更优,说明新生态的 PbO 具有更高的催化活性,能起到更好的催化作用。同时, ZrO_2 和 C 也起到了一定的辅助催化作用。因此,本研究中氧化铅催化了燃烧过程中的氧化还原反应,氧化铅被还原成铅,铅被氧化成氧化铅,即形成氧化铅-铅循环催化体系,而锆和碳则起辅助催化的作用。

需要强调的是,含酒石酸铅锆对双基系推进剂燃烧过程中,在燃面上催化剂分解产生的碳是产生超速燃烧和平台效应的关键物质,这是由于碳的生成可以导致燃烧表面形成碳骨架,这个骨架可以起到催化活性组分富集床和防止活性组分凝聚的作用,由此使催化剂活性物质以某种形式结合的化合物的形成,起着 NO 还原剂的作用,进而催化了推进剂燃烧过程中的氧化还原反应,并加大了燃面上的温度梯度(dT/dx),另外含碳骨架的气相区的导热率比一般气相导热率大 20 倍左右,因而加大了向凝聚相的传热,使燃速增加。

3 结 论

(1) 首次合成出了酒石酸铅锆,采用有机元素、X 荧光光谱以及 FTIR 分析确定了双金属有机盐的化学结构,其组成模型为 $\text{ZrPb}_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

(2) 酒石酸铅锆热分解的最终产物为 $\text{ZrO}_2 + \text{PbO} + \text{C}$,其热分解过程可描述为:



(3) 酒石酸铅锆的加入可显著改善双基系推进剂的燃烧性能,是一种高效的燃烧催化剂。酒石酸铅锆可大幅提高双基推进剂的燃速,并可在很宽压

力范围内明显降低双基推进剂的燃速压力指数;酒石酸铅锆在低压下可大幅提高 RDX-CMDB 推进剂的燃速,并且可明显降低其中高压段的压力指数。

(4) 酒石酸铅锆热分解的最终分解产物 PbO 、 ZrO_2 和 C 是催化燃烧的主要物质, PbO 是催化的活性组分,推进剂燃烧过程中形成了氧化铅-铅循环催化体系,而锆和碳则起辅助催化的作用;催化剂分解产生的碳在燃烧表面形成的碳层,起着阻滞和富集铅的催化床、催化反应活性中心和 NO 还原剂的作用,是产生超速燃烧和平台效应的关键物质。

参考文献:

- [1] PENG Pei-Gen(彭培根), LIU Pei-Liang(刘培谅), ZHANG Ren(张仁), et al. *Performances and Principles of Solid Propellant*(固体推进剂的性能及原理). Changsha: National University of Defense Technology, 1987.
- [2] LIU Ji-Hua(刘继华). *Physical and Chemical Properties of Gunpowder*(火药物理化学性能). Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 1997.
- [3] ZHANG Heng(张衡), ZHANG Xiao-Hong(张晓宏), ZHAO Feng-Qi(赵凤起). *Winged Missiles J. (Feihang Daodan)*, 2008(7):50-53
- [4] ZHAO Feng-Qi(赵凤起), CHEN Pei(陈沛), YANG Dong(杨栋), et al. *J. Nanjing Univ. Sci. Technol. (Nanjing Ligong Daxue Xuebao)*, 2001,25(4):420-423
- [5] JIANG Zhi(江治), LI Shu-Fen(李疏芬), ZHAO Feng-Qi(赵凤起), et al. *J. Propul. Technol. (Tuijin Jishu)*, 2002,23(3):258-261
- [6] CHEN Pei(陈沛), ZHAO Feng-Qi(赵凤起), YANG Dong(杨栋), et al. *J. Propul. Technol. (Tuijin Jishu)*, 2000,21(5):73-76
- [7] HONG Wei-Liang(洪伟良), ZHAO Feng-Qi(赵凤起), LIU Jian-Hong(刘剑洪), et al. *Chin. J. Expls. Propell. (Huozhayao Xuebao)*, 2001,24(3):37-39
- [8] XU Hong(徐宏), LIU Jian-Hong(刘剑洪), ZHAO Feng-Qi(赵凤起), et al. *J. Propul. Technol. (Tuijin Jishu)*, 2002,23(4):329-331
- [9] XU Hong(徐宏), LIU Jian-Hong(刘剑洪), CHEN Pei(陈沛), et al. *Chin. J. Expls. Propell. (Huozhayao Xuebao)*, 2002,25(3):51-52
- [10] LI Feng-Sheng(李凤生). *Application and Manufacture Technology of Special Superfine Powder*(特种超细粉体制备技术及应用). Beijing: National Defense Industry Press, 2002.
- [11] GAO Hong-Xu(高红旭). *Thesis for the Master Degree of Xi'an Modern Chemistry Research Institute*(西安近代化学

- 研究所硕士学位论文). **2004**.
- [12]SONG Xiu-Duo(宋秀铎), ZHAO Feng-Qi(赵凤起), CHEN Pei(陈沛). *Energet. Mater. (Hanneng Cailiao)*, **2004**,**12**(3): 184-188
- [13]XU Hong (徐宏), CAI Hong-Hua(蔡弘华), LUO Zhong-Kuan(罗仲宽), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2003**,**19**(6):627-630
- [14]ZHANG Heng(张衡), ZHAO Feng-Qi(赵凤起), YI Jian-Hua (仪建华), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin. (Wuli Huaxue Xuebao)*, **2008**,**24**(12):2263-2267
- [15]ZHANG Heng(张衡), ZHAO Feng-Qi(赵凤起), ZHANG Xiao-Hong(张晓宏). *Chin. J. Expls. Propell. (Huozhayao Xuebao)*, **2009**,**32**(1):1-4
- [16]ZHANG Heng(张衡), ZHAO Feng-Qi(赵凤起), YI Jian-Hua (仪建华), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**,**25**(5):869-874
- [17]CHENG Li-Ping(程丽萍), WANG Ning-Fei(王宁飞), FENG Wei(冯伟), et al. *Chin. J. Expls. Propell. (Huozhayao Xuebao)*, **2000**,**23**(4):21-23
- [18]Price E W, Sigman P K. *The 31st JANNAF Combustion Subcommittee Meeting*, (1):19-28
- [19]LI Shang-Wen(李上文), MENG Xie-Shuan(孟燮栓), ZHANG Rui-E(张蕊娥). *Symposium of Solid Rocket Propulsion(固体推进学术讨论会)*. **1992**.
- [20]SHAN Wen-Gang(单文刚), QIN Guang-Ming(覃光明), LEI Liang-Fang(雷良芳), et al. *J. Solid Rocket Technol. (Guti Huojian Jishu)*, **1997**,**20**(2): 53-56
- [21]ZHANG Xiao-Hong(张晓宏), ZHANG Rui-E(张蕊娥), WANG Bai-Cheng(王百成), et al. *Chin. J. Expls. Propell. (Huozhayao Xuebao)*, **2000**,**23**(3):28-30
- [22]ZHANG Heng(张衡). *Thesis for the Master Degree of Xi'an Modern Chemistry Research Institute(西安近代化学研究所硕士学位论文)*. **2009**.
- [23]ZHAO Feng-Qi(赵凤起), ZHANG Heng(张衡), YI Jian-Hua (仪建华), et al. *CN Patent*, 200910021377.4. 2009-03-04.
- [24]ZHAO Feng-Qi(赵凤起), ZHANG Heng(张衡), PEI Qing(裴庆), et al. *CN Patent*, 200910021380.6. 2009-03-04.
- [25]LU Zhen-Ming(卢振明), ZHAO Dong-Lin(赵东林), SHEN Zeng-Min(沈曾民). *Carbon Techniq. (Tansu Jishu)*, **2004**,**23**(1):40-44
- [26]Hewkin D J, Hicks J A, Powling J, et al. *Combust. Sci. Technol.*, **1971**(2):307-327
- [27]Lengell E G, Bizot A, Duterque J, et al. *Kuo K K, Summerfield Med. Fundamental of Solid Propellant Combustion*. Washington D C: AIAA, **1984**.
- [28]ZHAO Feng-Qi(赵凤起), LI Shang-Wen(李上文), SHAN Wen-Gang(单文刚), et al. *J. Propul. Technol. (Tuijin Jishu)*, **2000**,**21**(2):72-76