

文章编号: 1006-9941(2007)01-0042-05

高固体含量丁羟推进剂性能研究

刘长宝, 刘云飞, 姚维尚

(北京理工大学 材料科学与工程学院, 北京 100081)

摘要: 为进一步提高 HTPB 推进剂的能量水平, 从理论和实验两个方面研究了固体组分含量对 HTPB 推进剂的能量性能、燃烧性能和力学性能的影响。结果表明, 随固体含量的增加, 推进剂理论比冲增加, 当固体含量为 90% (高氯酸铵 37%、黑索今 36.6%、铝粉 17.4%) 时, 其理论比冲可达 270.62 s; 高氯酸铵 43%、黑索今 30%、铝粉 17% 时, 燃速压力指数约为 0.34, $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的最大延伸率为 48%。当固体含量为 88% (高氯酸铵 48%、黑索今 23%、铝粉 17%) 时, 调节 HTPB 推进剂配方填料粒度及级配, 燃速可从 7.0 MPa 下的 $7.0\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 提高至 $10.9\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, 燃速压力指数相当 (约为 0.4), $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的最大延伸率可达 74%。

关键词: 应用化学; HTPB 推进剂; 能量特性; 力学性能; 燃烧性能

中图分类号: V512; TJ55

文献标识码: A

1 引言

丁羟复合固体推进剂 (HTPB 推进剂) 是一种成熟的推进剂, 具有粘度低、工艺与力学性能好、可容纳比较高的固体含量以及燃速调节范围宽等优点, 是目前研究和应用较广泛的推进剂体系。

比冲是推进剂最重要的能量特性, 比冲高或密度比冲高可增加导弹的速度和射程。因此, 推进剂中各组分对能量特性的贡献以及对力学性能和燃烧性能的影响是高固体含量 HTPB 推进剂性能研究的重要内容。但目前对高固体含量 HTPB 推进剂性能研究的资料较少^[1-3]。本文通过热力学理论计算研究了推进剂中各组分对能量特性的影响, 从燃烧性能和力学性能的角度分析了 HTPB 推进剂中各主要组分对其性能的影响规律。

2 能量特性理论计算

理论计算采用最小自由能法^[4], 燃烧室压强为 7.0 MPa, 喷管出口压力为 0.10325 MPa, 最佳膨胀到 0.101325 MPa, 推进剂初温 298 K。考虑到工艺实施的困难性, 本研究理论计算固体含量 (S) 最高取 90%, 其计算结果见表 1。

由表 1 中的 (1) 部分可见, 随固体填料含量增加,

推进剂的比冲 (I_{sp}) 呈线性增加, 当固体含量为 90% 时, 比冲高达 270.62 s; 从中可以预示, 随固体含量增加, 比冲随之增加。

图 1 是三种不同固含量配方中黑索今 (RDX) 含量对推进剂比冲影响的曲线图。

由表 1 中的 (2) 部分和图 1 可看出: 在一定固体含量下, 比冲先是随 RDX 增加而增加 (同时高氯酸铵 (AP) 随 RDX 的增加而降低), 当固体含量为 90%, 其中 RDX 含量达到 30% ~ 36% 时, 推进剂比冲达到最大, 随后, 随 RDX 增加比冲反而下降, 并不与能量呈正比关系^[5], 这是因为达到某一定量 RDX 后, 随 RDX 含量的增加, 体系的氧系数降低, 燃温下降太多所致。

图 2 是三种不同固含量配方中铝粉 (Al) 含量对推进剂比冲影响的曲线图。

由表 1 中的 (3) 部分和图 2 可以看出: 在一定固体含量下, 比冲先随 Al 含量增加而增加, 其后随之降低, 存在一个最佳值, 当固体含量为 90% 时, Al 含量约为 17% 时比冲值最高。这是因为随 Al 含量的增加, 燃温先增加后降低 (Al 含量达到某一值后, 氧平衡较低, 容易引起供氧不足以至难以点火), 同时燃气相对分子质量先降低后升高导致比冲先升后降。

总之, 固体填料含量、RDX 含量和 Al 含量不同时, 推进剂中的各组分对比冲的贡献不同。为了选择最佳配方, 必须进行优化设计。依据理论计算的结果, 考虑到推进剂的燃烧效率等问题, 本研究选取 S 为 88% 和 90%、RDX 含量为 23% 和 30%、Al 含量为 17% 的配方进行实验。

收稿日期: 2006-03-14; 修回日期: 2006-06-01

作者简介: 刘长宝 (1977 -), 男, 硕士, 研究方向功能材料。

e-mail: bao200404@yahoo.com.cn

联系人: 刘云飞

表 1 推进剂能量计算结果

Table 1 Calculated results of thermodynamic parameters of propellant

	component/%					I_{sp}/s	O_b	T_c/K	M_n
	AP	RDX	Al	other	S				
(1)	56	13	17	14	86	266.66	0.46	3331.03	18.53
	53	17	17	13	87	267.66	0.47	3382.26	18.68
	47	23	18	12	88	268.89	0.47	3411.14	18.64
	44	28	17	11	89	269.58	0.47	3452.57	18.87
	37	36.60	17.40	10	90	270.62	0.46	3459.20	18.83
(2)	64	5	17	14	86	266.41	0.49	3410.99	18.87
	58	11	17	14	86	266.63	0.47	3353.01	18.60
	52	17	17	14	86	266.56	0.44	3281.26	18.42
	46	23	17	14	86	264.70	0.42	3185.16	18.38
	39	30	17	14	86	259.80	0.40	3025.64	18.57
	66	5	17	12	88	266.90	0.55	3563.80	19.67
	60	11	17	12	88	267.69	0.52	3521.36	19.32
	54	17	17	12	88	268.31	0.48	3452.70	18.92
	48	23	17	12	88	268.66	0.47	3411.75	18.83
	41	30	17	12	88	268.09	0.44	3322.01	18.59
	62	11	17	10	90	267.60	0.58	3657.78	20.14
	56	17	17	10	90	268.65	0.55	3623.21	19.77
	50	23	17	10	90	269.51	0.52	3582.10	19.44
	43	30	17	10	90	270.24	0.49	3523.72	19.10
	37	36	17	10	90	270.58	0.46	3460.34	18.87
31	42	17	10	90	269.69	0.44	3377.95	18.77	
(3)	64	13	9	14	86	259.11	0.55	3145.16	20.96
	58	13	13	14	86	263.50	0.50	3262.55	20.26
	52	13	17	14	86	266.66	0.46	3331.03	18.53
	46	13	21	14	86	262.13	0.42	3263.80	18.52
	39	13	23	14	86	256.75	0.39	3173.06	18.87
	56	23	9	12	88	261.74	0.56	3228.99	21.19
	52	23	13	12	88	265.80	0.51	3344.04	19.81
	48	23	17	12	88	268.66	0.47	3411.75	18.76
	44	23	21	12	88	264.19	0.42	3349.83	18.71
	42	23	23	12	88	258.30	0.40	3260.29	19.03
	45	36	9	10	90	264.19	0.56	3289.47	21.21
	41	36	13	10	90	268.05	0.51	3402.79	19.83
	37	36	17	10	90	270.58	0.46	3460.34	18.87
	33	36	21	10	90	264.13	0.42	3369.85	18.95
	31	36	23	10	90	258.19	0.40	3237.87	19.28

Note: I_{sp} is standard specific impulse, O_b is oxygen balance, T_c is temperature of combustion chamber, M_n is relative molecular weight of combustion gas.

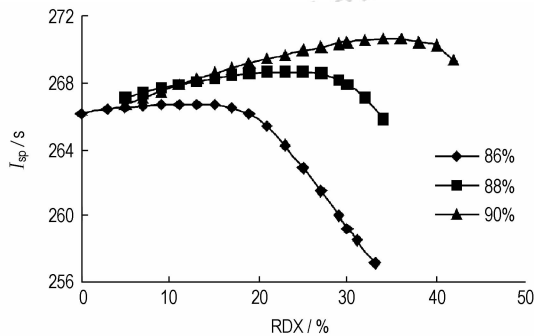


图 1 RDX 含量对比冲的影响($p=7.0$ MPa)

Fig.1 Effect of RDX content on specific impulse($p=7.0$ MPa)

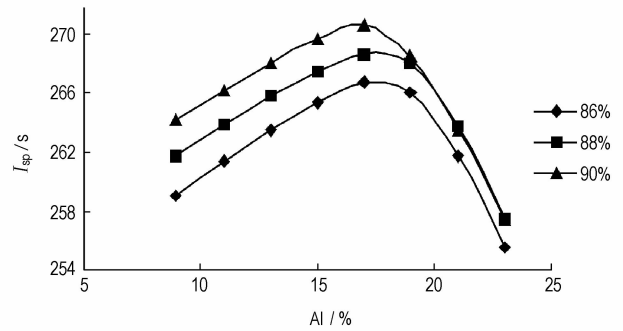


图 2 Al 含量对比冲的影响($p=7.0$ MPa)

Fig.2 Effect of Al content on specific impulse($p=7.0$ MPa)

3 配方性能

3.1 燃烧性能

3.1.1 HTPB 推进剂的制备及燃烧性能测试条件

本研究筛选的配方见表 2,采用 RDX、AP 和 Al 粒度搭配使用,以改善制备工艺。将称量好的原材料按一定的顺序依次投入到捏合机中,50 °C 混合 90 min 后进行真空浇注,60 °C 下固化 4 d 得到方坯药块。将药块加工成 5 mm × 5 mm × 100 mm 药条,药条侧面用限燃速剂包覆 2 次,每次晾干时间不少于 12 h,按 GJB770A - 97 标准规定,用靶线法测试推进剂药条的燃速,采用维也里经验公式^[4] ($u = u_1 p^n$) 计算燃速压强指数 n 。

仪器: 固体推进剂燃速靶线法测试仪; 温度: 20 °C; 测试压力: 3 MPa、5 MPa、7 MPa、9 MPa、11 MPa。

表 2 实验配方

Table 2 Formulation of HTPB propellants

No.	AP /%	RDX /%	Al /%	bonding agent/%	other /%	S/%	AP particle/ μm
1	48	23	17	0.2	11.8	88	180 ~ 280 μm
2	50	23	17	0.2	9.8	90	180 ~ 280 μm
3	48	23	17	0	12.0	88	180 ~ 280 μm
4	48	23	17	0	12.0	88	125 ~ 154 μm
5	48	23	17	0	12.0	88	180 ~ 280 μm / 125 ~ 154 $\mu\text{m} = 1 : 1$
6	48	23	17	0.2	11.8	88	125 ~ 154 μm
7	41	30	17	0.2	11.8	88	125 ~ 154 μm
8	50	23	17	0.2	9.8	90	125 ~ 154 μm
9	43	30	17	0.2	9.8	90	125 ~ 154 μm

3.1.2 固体填料含量对燃烧性能的影响

燃烧性能试验结果见表 3。

分析表 3 中配方 1 和配方 2 的结果可知: 固体填料含量从 88% 增加到 90%, 燃速增加, 燃速压力指数变化不明显; 88% 固含量时, 在 7 MPa 压力下, 燃烧速度为 7.15 mm · s⁻¹; 而在 90% 固含量时, 燃烧速度为

7.634 mm · s⁻¹,增幅约7%,燃速的增加是由于AP含量增加引起氧系数的升高所致。

表3 配方燃烧性能试验结果
Table 3 Tested results of combustion properties of HTPB propellants

No.	$u/\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$					n
	3 MPa	5 MPa	7 MPa	9 MPa	11 MPa	
1	5.235	6.287	7.151	7.584	8.140	0.339
2	5.805	7.144	7.634	8.408	9.269	0.344
3	5.307	6.534	7.354	8.267	9.088	0.409
4	8.404	10.585	11.616	12.980	13.941	0.384
5	7.521	9.479	10.924	12.339	13.022	0.431
6	5.395	6.414	7.015	8.115	8.338	0.346
7	5.123	6.023	6.652	7.506	8.089	0.351
8	5.613	6.606	7.502	8.312	8.871	0.357
9	5.483	6.688	7.341	8.055	8.564	0.340

3.1.3 氧化剂粒度和含量对燃烧性能的影响

由表3中配方3、4、5可以看出:AP的粒度对推进剂的燃烧性能影响较为显著。AP的粒度变小后,推进剂在各个压力条件下的燃烧性能均有明显提高。在7 MPa压力下,燃速增幅达58%。这是因为细颗粒AP增大了AP的表面积,使得AP更容易分解传热,从而增加了燃速。但是,一方面增加细颗粒AP的用量使药浆的表观粘度增大,流动性变差;而使用AP级配的试样在7 MPa压力下燃速(10.924 mm · s⁻¹)与全部使用细粒度试样的燃速相差不是太多,因此,合理的粒度级配是必需的^[6,7]。

由表3中配方6~9的结果可以看出:随AP含量的减少,RDX含量增加,燃速降低,88%固含量中,燃速降低幅度约为5%,该结论与文献[8~12]一致。

3.2 力学性能

3.2.1 力学性能测试条件及试验测试结果

将固体药块切成样片,并按GJB770A-97切成哑铃状试样。试样的单轴拉伸测试在Instron 6022型材料试验机上进行。软件:General Tension-Compression Test;拉伸速率:100 mm · min⁻¹;温度:20 ℃。

配方力学性能测试结果见表4。

3.2.2 固体含量对力学性能的影响

分析表4中配方1和配方2的结果可得出:当固体填料的含量由88%提高到90%后,除了-40 ℃和20 ℃下初始模量 E_0 稍有升高外,50 ℃的高温初始模量 E_0 和各个温度条件下最大拉伸强度 σ_m 、延伸率 ε_m 和 ε_b 均有较大幅度的降低。这是因为,当固体填料含量提高后,由于填料表面积增大,粘合剂对固体填料的

润湿作用也随之变差,因此力学性能变差^[12]。

表4 配方力学性能试验结果
Table 4 Tested results of mechanical properties of HTPB propellants

No.	$T/^\circ\text{C}$	E_0/MPa	σ_m/MPa	$\varepsilon_m/\%$	$\varepsilon_b/\%$
1	+50	4.853	0.9560	62	65
	-40	19.95	3.170	85	94
	+20	6.907	1.239	65	70
2	+50	4.803	0.5082	15	18
	-40	26.73	2.392	32	36
	+20	6.921	0.7138	17	22
3	+50	2.839	0.4669	37	51
	-40	16.10	1.596	22	53
	+20	3.802	0.6300	35	58
4	+50	4.082	0.9311	44	47
	-40	19.21	2.714	32	52
	+20	8.480	1.364	58	62
5	+50	4.985	1.215	59	63
	-40	23.57	3.412	55	59
	+20	9.483	1.706	74	78
6	+50	4.976	1.055	56	59
	-40	20.74	3.337	74	81
	+20	6.624	1.307	64	68
7	+50	3.551	1.103	68	70
	-40	21.12	3.383	70	79
	+20	5.715	1.387	69	75
8	+50	1.353	0.4251	59	66
	-40	8.734	1.757	53	62
	+20	3.732	0.6300	39	51
9	+50	1.817	0.5063	59	64
	-40	7.608	1.555	48	63
	+20	4.173	0.7207	42	50

Note: E_0 is modulus, σ_m is maximum tensile strength, ε_m is maximum extensibility, ε_b is extensibility at end of test.

3.2.3 AP粒度及其级配对力学性能的影响

由表4中配方3~5的数据来看,与180~280 μm AP的配方3相比,125~154 μm AP的配方4推进剂的常温(20 ℃)最大拉伸强度由0.630 MPa提高到了1.364 MPa,最大延伸率由35%提高到了58%;推进剂的高温(50 ℃)最大拉伸强度由0.467 MPa提高到了0.931 MPa,最大延伸率由37%提高到了44%;推进剂的低温最大延伸率由22%提高到了32%。AP两级级配的配方5与单纯使用125~154 μm AP的配方4相比,高温(50 ℃)最大拉伸强度由0.931 MPa提高到了1.215 MPa,增幅30%,而-40 ℃的低温最大延伸率由32%增大到55%,增幅达72%。总之,对AP进行两级粒度级配后,推进剂在各个温度条件下的力学性能均有一定的提高。

然而,细颗粒填料用量的增加,意味着固体颗粒比

表面积的增加,同时也增大了固体颗粒与粘合剂之间的接触面积,当受到外力作用的时候,应力分布趋于平均,使得推进剂抗张强度增加。因此,采用细粒度的填料对于提高推进剂的力学性能是有利的。但增加细颗粒填料的用量,将有可能导致整个固体颗粒粒度级配的不合理,使药浆的表观粘度增大,流动性变坏。所以,粒度级配^[6,7]必须合理,这样不仅有利于力学性能的提高,还可改善推进剂料浆的工艺性能。

3.2.4 RDX 含量对力学性能的影响

由表4中配方6~9的结果可知:总固体含量为88%时,提高RDX的含量,推进剂的高温(50℃)力学性能变差,低温(-40℃)最大延伸率 ε_m 降低,常温(20℃)最大拉伸强度 σ_m 基本持平,常温(20℃)最大延伸率略有提高;而总固体含量为90%时,提高RDX的含量,高温(50℃)下推进剂的最大拉伸强度 σ_m 却随之升高且最大延伸率 ε_m 基本持平,低温(-40℃)最大延伸率 ε_m 略微降低,常温(20℃)下最大拉伸强度升高且最大延伸率基本持平。从表中数据可以看出,RDX含量变化对推进剂力学性能的影响结果随总固体含量的不同而不同,这是因为随固体填料含量的增加,工艺性能有所变化导致。

4 结 论

(1) 理论计算表明,随固体含量的增加,推进剂理论比冲增加,当HTPB推进剂 $S=90\%$ 时,标准理论比冲可达270.62 s;

(2) 相比之下,配方9较佳,燃速压力指数约为0.34,-40℃时的最大延伸率 ε_m 为48%;

(3) 当固体含量为88%时,调节HTPB推进剂配方填料粒度,燃速可从7.0 MPa下的7.0 mm·s⁻¹提高至10.9 mm·s⁻¹,燃速压力指数相当(约为0.4),20℃时的最大延伸率 ε_m 可达74%。

参考文献:

- [1] 周学刚. AP/HMX/HTPB推进剂的能量特性[J]. 固体火箭技术, 1996,19(2): 26-29.
ZHOU Xue-gang. Energy performance of AP/HMX/HTPB propellant [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 1996,19(2): 26-29.
- [2] 周学刚. 高能量特性丁羟推进剂研究[J]. 推进技术, 1996, 17(2): 71-76.
ZHOU Xue-gang. A research on HTPB propellant with high performance [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 1996,17(2): 71-76.
- [3] 鲁国林. 硝胺对低燃速丁羟推进剂能量与燃速的影响[J]. 固体火箭技术, 2001,24(2): 45-47.
LU Guo-lin. Effect of nitramine on energy and burning rate of low burning rate HTPB propellant [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2001,24(2): 45-47.
- [4] 刘继华. 火药物理化学性能[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 1997.
LIU Ji-hua. The Physical and Chemical Properties of Gun Powder and Solid Propellant [M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 1997.
- [5] 袁桂芳,胡建军,赵文静,等. 含RDX的硝胺丁羟推进剂能量特性研究[J]. 含能材料, 2002,10(4): 157-160.
YUAN Gui-fang, HU Jian-jun, ZHAO Wen-jing, et al. Energy characteristic of nitramine HTPB propellant containing RDX as oxidizer [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2002, 10(4): 157-160.
- [6] 唐汉祥. AP级配和铝粉对HTPB推进剂药浆流变性的影响[J]. 固体火箭技术, 1998,21(1): 26-30.
TANG Han-xiang. Effect of multimodal AP and Al on rheological behavior of HTPB propellant slurry [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 1998,21(1): 26-30.
- [7] 黄辉. 颗粒级配技术及其在含能材料中的应用[J]. 含能材料, 2001,9(4): 161-164.
HUANG Hui. Particle grade technique and application on energetic materials [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2001,9(4): 161-164.
- [8] 阳建红,徐景龙,刘朝丰,等. 硝胺推进剂燃烧性能研究[J]. 上海航天, 2004, (1): 48-51.
YANG Jian-hong, XU Jing-long, LIU Chao-feng, et al. A study of combustion characteristics of nitramine propellants [J]. *Aerospace Shanghai*, 2004, (1): 48-51.
- [9] 涂永珍,王朝珍. 含硝胺(RDX)丁羟推进剂燃烧性能研究[J]. 固体火箭技术, 1995,18(2): 24-30.
TU Yong-zhen, WANG Chao-zhen. A study of combustion characteristics of RDX/HTPB propellant [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 1995,18(2): 24-30.
- [10] Luigi De Luca, Fabio Cozzi, Gianfranco Germiniasi. Combustion mechanism of an RDX-based composite propellant [A]. The International Seminar on High Energy Materials [C], Pune, India, 19~21 Nov. 1996.
- [11] 王伯羲,冯增国,杨荣杰. 火药燃烧理论[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 1997.
WANG Bo-xi, FENG Zeng-guo, YANG Rong-jie. The Combustion Theory of Gun Powder and Solid Propellant [M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 1997.
- [12] 王泽山,欧育湘,任务正. 火炸药科学技术[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2002.
WANG Ze-shan, OU Yu-xiang, REN Wu-zheng. Science and Technology of Gun Powder, Solid Propellant and Explosives [M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 2002.

Characteristics of HTPB Propellant with High Solid Contents

LIU Chang-bao, LIU Yun-fei, YAO Wei-shang

(School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: To improve the performance of the propellant, energy properties, mechanical properties and combustion properties of HTPB propellants were studied. The results show that the theoretical specific impulse is enhanced with the increasing of solid contents, and reaches 270.62 s when the solid contents are 90% (including AP 37%, RDX 36.6%, Al 17.4%). The pressure exponent of 90% solid contents HTPB propellant (including AP 43%, RDX 30%, Al 17%) is about 0.34 and ε_m reaches 50% at $-40\text{ }^\circ\text{C}$. By modifying the different contents and particle size distributions of AP or RDX, the burning rate of 88% solid contents HTPB propellant (including AP 48%, RDX 23%, Al 17%) is enhanced from $7.0\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ to $10.9\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, and the pressure exponent is about 0.4, and ε_m reaches 74% at $20\text{ }^\circ\text{C}$.

Key words: applied chemistry; HTPB propellant; energy property; mechanical property; combustion property

(上接 41 页)

参考文献:

- [1] 周宁琳. 有机硅聚合物导论[M]. 第一版. 北京: 科学出版社, 2000.
- [2] 廖宏, 赵祺, 李光宪. 炸药用胶粘剂的研究进展[J]. 火工品, 2003, (1): 29-32.
- LIAO Hong, ZHAO Qi, LI Guang-xian. Progress of study on adhesives used for explosives[J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2003, (1): 29-32.
- [3] 于欣伟, 陈姚. 白炭黑的表面改性技术[J]. 广州大学学报(自然科学版), 2002, 1(6): 12-16.
- YU Xin-wei, CHEN Yao. Surface modification technology of silica[J]. *Journal of Guangzhou University (Natural Science Edition)*, 2002, 1(6): 12-16.
- [4] Friedlander S K. Polymer-like behavior of inorganic nanoparticle chain aggregates[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 1999, 1(1): 9-15.
- [5] 何颖, 李春忠, 胡彦杰. 纳米二氧化硅结构对硅橡胶性能的影响[A]. 全国高分子材料科学与工程研讨会论文集[C], 上海. 2004, 279-282.

Increasing the Adhesion Strength of Room Temperature Vulcanized Silicone Rubber Adhesive by Polymerization in situ Method

ZHEN Rui-yan, ZHOU Yuan-lin, HE Fang-fang, XIE Chang-qiong, XIAO Hao

(Department of Materials Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

Abstract: In order to improve the adhesion strength of room temperature vulcanized silicone rubber (RTV) adhesive bonding JOB-9003 explosive, silica white 2[#] or 4[#] were used to reinforce modified silicone rubber by methyl acrylic acid or ester in situ. The structure of reinforced RTV adhesive and dispersibility of silica white in adhesive were characterized by IR and SEM. Effects of different viscosities of silicone rubber, contents of silica white on shear strength of RTV adhesive were investigated. The results show that the adhesion strength of RTV adhesive is improved greatly, when the viscosity of silicone rubber is $4\text{ Pa}\cdot\text{s}$, the shear strength of 2[#] and 4[#] silica white reinforced RTV adhesive bonding JOB-9003 explosive increases from 3.2 MPa to 3.52 MPa as contents of silica white change from 1.0% to 2.5%, and the reinforcement effect of 4[#] silica white is better than that of 2[#] silica white in evidence.

Key words: organic polymer materials; room temperature vulcanized silicone rubber (RTV); silica white; polymerization in situ; shear strength