

文章编号: 1006-9941(2017)05-0366-06

短切碳纤维对 AP/HTPB 底排推进剂力学性能的影响

刘志林, 姚文进, 王晓鸣, 李文彬, 高翔

(南京理工大学智能弹药技术国防重点学科实验室, 江苏南京 210094)

摘要: 为了提高高氯酸铵(AP)/端羟基聚丁二烯(HTPB)底排推进剂的力学性能,在原始 AP/HTPB 底排推进剂配方中添加质量分数分别为 0.3% 和 0.5% 的 2 mm 短切碳纤维。对含短切碳纤维的 AP/HTPB 底排推进剂进行静态单轴拉伸、压缩性能实验。用扫描电镜(SEM)进行试件断裂面微观分析。实验结果表明:添加质量分数为 0.3% 和 0.5% 的 2 mm 碳纤维的 AP/HTPB 底排推进剂的拉伸强度分别提高了 11.7% 和 33.0%,压缩强度分别提高 2.1% 和 7.8%。短切碳纤维分布在 HTPB 基体中。短切碳纤维与 HTPB 基体的黏结性能良好。新型含短切碳纤维的 AP/HTPB 底排推进剂的破坏主要由 AP 颗粒脱粘引发。短切碳纤维对 HTPB 基体中微裂纹的发展有抑制作用。显示短切碳纤维是良好的 AP/HTPB 底排推进剂的增强体。

关键词: 高氯酸铵(AP)/端羟基聚丁二烯(HTPB)底排推进剂;短切碳纤维;力学性能;扫描电镜分析;脱粘

中图分类号: TJ55; O34

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.05.003

1 引言

底部排气弹(简称底排弹)减阻增程的原理是在常规炮弹底部附加一个排气装置,向底部低压区排入低动量高温气体,改变底部低压区的流动状态,达到提高底部压力、减小底阻、增大射程的目的。目前研制的底排弹,可使底部阻力减小约 75%,射程增大 25%~30%^[1]。底排弹在火炮膛内运动过程中,底排推进剂要经受诸如环境温度、火炮膛内点火冲击、膛内高温高压的火药气体冲刷、轴向过载、径向过载、切向过载、炮口瞬态卸载等复杂载荷的联合作用。底排弹出炮口时,底排装置内高压气体急剧变化为环境压力,并继续泄压至负压状态。在该超常环境下,高氯酸铵(AP)/羟基聚丁二烯(HTPB)底排推进剂结构完整性容易被破坏,进而影响底排装置的正常工作性能,如掉药、掉弹、近弹、单发跳动和散布大等现象,对底排弹的正常使用产生了严重的不利影响,底排推进剂的力学性能的提高,对提高底排弹工作性能至关重要^[2]。

目前常用的底排推进剂是以高分子粘合剂 HTPB

为基体,不同粒径 AP 为氧化剂,甲苯二异氰酸(TDI)为固化剂以及添加剂组成的高分子复合材料,即 AP/HTPB 底排推进剂^[3]。国内外对 AP/HTPB 固体火箭推进剂力学特性做了大量研究^[4-7],但对 AP/HTPB 底排推进剂力学性能的研究鲜有报道,与固体火箭推进剂相比,底排推进剂不含黑索今和金属铝粉等,且粘合剂 HTPB 的含量也不相同,其力学性能与固体推进剂存在一定的区别。Gauchoux Jacques^[8]研究了 AP/HTPB 底排推进剂中组分含量对其拉伸性能以及其燃烧性能的影响。于洪江等^[9]研究了环境湿度对 AP/HTPB 底排推进剂拉伸性能的影响,提出了储存 AP/HTPB 底排推进剂最优湿度条件。刘志林等^[10]研究了 AP/HTPB 底排推进剂在应变率为 10^{-3} 和 10^3 两个量级的单轴压缩力学性能,实验结果表明 AP/HTPB 底排推进剂具有典型的粘弹性,其力学性能随应变率和温度、时间的变化会发生明显的变化。

碳纤维是碳含量 90% 以上的纤维状碳材料,具有耐热性、化学稳定性、电热传导性、热膨胀性低、耐摩擦、吸附性以及良好的力学性能,其中良好的热传导、耐摩擦、吸附性以及力学性能使其拥有应用于推进剂的潜质^[11]。碳纤维由于其制造工艺较为简单,价格也比较便宜,其高抗拉强度和高模量等优越性,使其成为较为常用的复合材料的增强体^[12-13],但其在 AP/HTPB 底排推进剂中的应用还无先例。

本研究针对 AP/HTPB 底排推进剂在发射过程中

收稿日期: 2016-06-12; 修回日期: 2017-03-20

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金资助(30915118811), 国家自然科学基金(11602111)

作者简介: 刘志林(1988-),男,博士研究生,主要从事固体力学,爆炸力学研究。e-mail: liuzhilin1017@163.com

通信联系人: 姚文进(1981-),男,副教授,主要从事弹药总体技术研究。e-mail: njyaowj@163.com

常出现的碎药、掉药等结构完整性不足的问题,提出用短切碳纤维作为 AP/HTPB 底排推进剂的改性剂,研究了短切碳纤维增强的 AP/HTPB 底排推进剂的力学性能,并分析短切碳纤维对其增强机理,为新型 AP/HTPB 底排推进剂的研究提供理论基础。

2 实验

2.1 材料及仪器

原料为: 2 mm 短切碳纤维,南京纬达复合材料有限公司生产,其基本性能参数见表 1; AP/HTPB 底排推进剂,辽宁庆阳特种化工厂生产。

仪器: Instron 1185 材料试验机, JSM-5610LV 型扫描电子显微镜。

表 1 短切碳纤维物理性能

Table 1 Physical property of short carbon fibers

carbon content /%	tensile strength /MPa	tensile modulus /GPa	density / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	diameter / μm	sectional shape	bulk density / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
>95	3800	220	1.76	7	circular	0.4

2.2 实验方法

本研究在 AP/HTPB 推进剂中添加一定质量分数 (0.3%, 0.5%) 的长度为 2 mm 的短切碳纤维 (见图 1), 充分搅拌后, 抽真空并在真空环境下注入模具, 于恒温箱养护一个星期后取出试件。静态压缩试验试件尺寸为 $\Phi 10 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ 的圆柱型试件; 静态拉伸试件为标准哑铃型试件, 尺寸见图 2。



图 1 2 mm 短切碳纤维的堆积状态

Fig. 1 Stacking state of 2 mm short carbon fibers

分别根据 GJB770B-2005 方法 413.1、415.1, 对三种 AP/HTPB 底排推进剂 (2 mm 短切纤维质量分数分别为 0, 0.3%, 0.5% 编号依次为 1#, 2#, 3#) 进行静态拉伸和静态压缩力学性能测试, 每种配方推进剂试

件均进行 5 次平行试验, 取重复性好的三个试验结果的平均值作为此配方测试结果, 其中拉伸速度为 $100 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$, 压缩速度为 $5 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

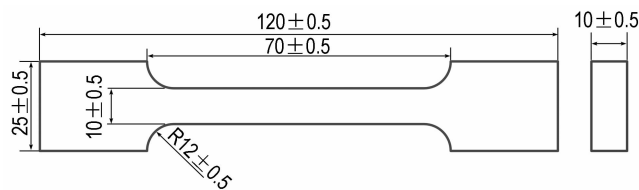


图 2 静态拉伸试件尺寸

Fig. 2 The size of uniaxial tensile specimens

3 结果与讨论

AP/HTPB 底排推进剂中添加的碳纤维含量不宜过高: 因为提高碳纤维含量会降低 AP/HTPB 底排推进剂的流动性, 增加 AP/HTPB 底排推进剂试件的浇注难度, 并且搅拌过程中会出现碳纤维团聚导致搅拌不均匀。因此, 本研究选取 0.3% 和 0.5% 两种碳纤维质量分数, 在搅拌前进行碳纤维表面处理, 提高碳纤维与 HTPB 基体的黏结性能^[14-15]。

3.1 拉伸力学性能

20 °C 室温下, 未添加碳纤维与碳纤维含量为 0.3% 和 0.5% 质量分数的 AP/HTPB 底排推进剂的拉伸应力应变曲线实验结果见图 3。由图 3 可见, 三种 AP/HTPB 底排推进剂样品的应力应变曲线都呈现了三个变化阶段: 线弹性阶段; 类金属硬化阶段; 试件失效阶段。应力应变曲线的三个阶段的示意图见图 4^[16], 基于非金属材料力学性能参数的确定方法^[17-18], 得到材料的屈服应力 σ_0 , 对应的应变 ε_0 ; 最大拉伸应力 σ_m , 对应的应变 ε_m 。屈服应力与最大拉伸应力分别为第一阶段与第二阶段的分界点和第二阶段与第三阶段的分界点。

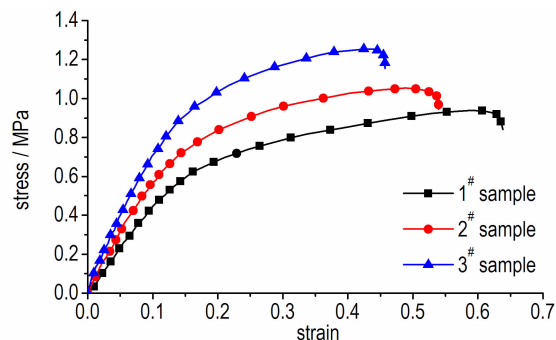


图 3 三种样品的拉伸应力应变曲线

Fig. 3 Tensile stress-strain curves of three different sample

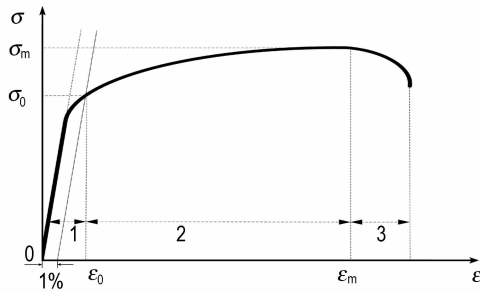


图4 三种样品的拉伸应力应变三阶段示意图

Fig. 4 Three stages schematic diagram of tensile stress-strain curve of three different sample

三种配方的底排推进剂最大拉伸强度、对应的应变见表2。表2显示,2[#]样品和3[#]样品的拉伸强度比1[#]样品分别提高了11.7%和33.0%;2[#]样品和3[#]样品比1[#]样品的延伸率要低,碳纤维含量的增加延伸率略有下降。静态拉伸实验结果表明,碳纤维的掺入会增加底排推进剂的拉伸强度,同时会增加底排推进剂的弹性模量。

表2 不同含量短切碳纤维的AP/HTPB底排推进剂力学性能测试结果

Table 2 Test results of mechanical properties for AP/HTPB base bleed propellant under different short carbon fiber content

sample	fiber content/%	E /MPa	σ_0 /MPa	ϵ_0	σ_m /MPa	ϵ_m
1 [#]	0	4.50	0.53	0.13	0.94	0.59
2 [#]	0.3	5.95	0.63	0.12	1.05	0.49
3 [#]	0.5	6.78	0.89	0.14	1.25	0.44

Note: E is the elastic modulus, σ_0 is the yield stress, ϵ_0 is the strain corresponding to σ_0 , σ_m is the maximum stress, ϵ_m is the strain corresponding to σ_m .

3.2 压缩力学性能

图5显示了1[#]、2[#]和3[#]样品的压缩应力应变曲线,碳纤维的掺入会增加底排推进剂的压缩强度和刚度。三种配方的底排推进剂最大压缩强度分别为2.86、2.92、3.08 MPa;2[#]和3[#]样品的压缩强度比不含纤维的底排推进剂分别提高了2.1%和7.8%;纤维对底排推进剂压缩性能的提升幅度要小于对底排药拉伸性能的提高幅度,拉伸强度依旧是AP/HTPB底排推进剂的薄弱项,提高拉伸强度是提高AP/HTPB底排推进剂力学性能的关键。

单轴拉伸与压缩实验结果表明:AP/HTPB底排推进剂呈现非线性力学行为,其具有典型颗粒填充橡

胶类材料的特殊性质马林斯效应,AP/HTPB底排推进剂与一般固体推进剂类似,其力学性能的非线性主要是马林斯效应与脱湿效应共同作用结果^[19-20];当微观损伤到达一定程度时,AP颗粒与基体脱粘,推进剂的刚度开始降低,应力应变曲线开始呈现为非线性。压缩应力应变曲线有类似于拉伸应力应变曲线的三个阶段(如图6所示),但压缩应力应变曲线第二阶段的应力增幅远大于拉伸时第二阶段的应力增幅。图7与图8为颗粒填充橡胶材料在单轴拉伸和压缩载荷下的脱湿效应的示意图^[7],在单轴拉伸载荷下AP脱粘时,AP颗粒与基体在拉伸方向分离且释放应力,AP颗粒在拉伸方向不再承受载荷;与拉伸载荷下的脱粘过程不同,当AP在单轴压缩载荷下脱粘时,脱粘后的AP颗粒在压缩方向与基体还存在接触,其还会承载一部分压缩载荷,拉伸和压缩脱粘过程的微观描述解释了AP/HTPB底排推进剂在拉伸和压缩下的最大应力不同的原因。不同碳纤维含量的AP/HTPB底排推进剂的压缩最大应力与拉伸最大应力比值关系见图9,结果显示其压缩强度约是拉伸强度的3倍,随着碳纤维含量的增加,压缩强度与拉伸强度的比值在逐渐降低,AP/HTPB底排推进剂呈现出脆性材料典型承压而弱承压拉特殊性质,2 mm短切碳纤维的掺入会增加其韧性。

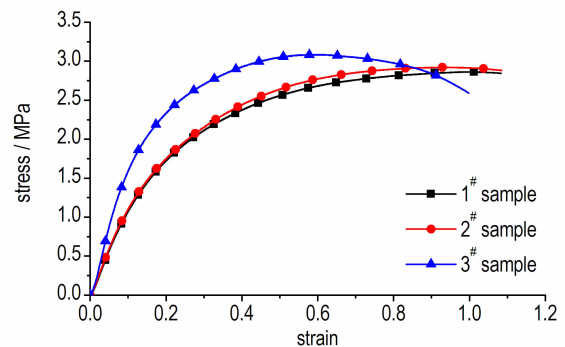


图5 三种样品的压缩应力应变曲线

Fig. 5 Compression stress-strain curves of three different sample

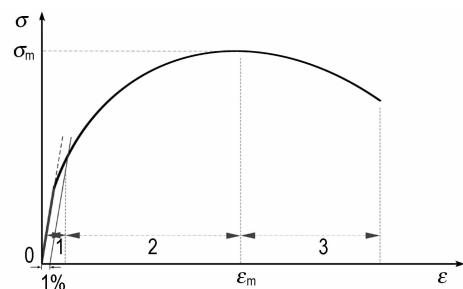


图6 三种样品的压缩应力应变曲线三阶段示意图

Fig. 6 Three stages schematic diagram of compression stress-strain curve of three different sample

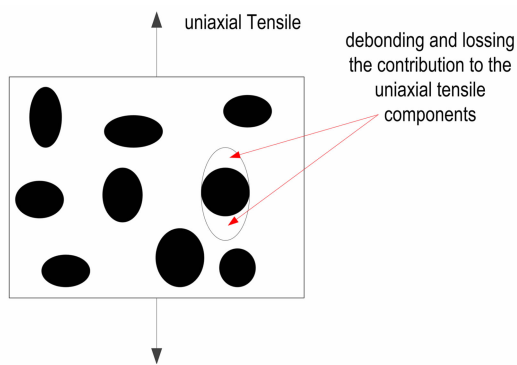


图7 拉伸脱粘示意图

Fig.7 Schematic diagram of tensile debonding

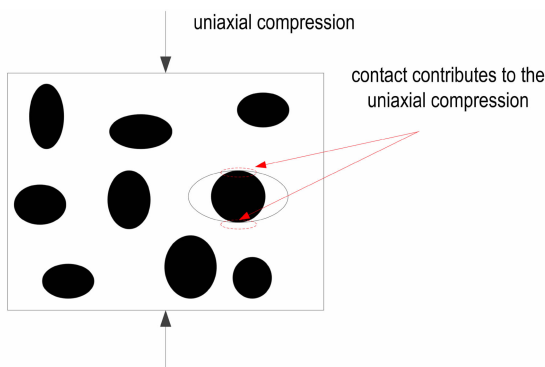


图8 压缩脱粘示意图

Fig.8 Schematic diagram of compression debonding

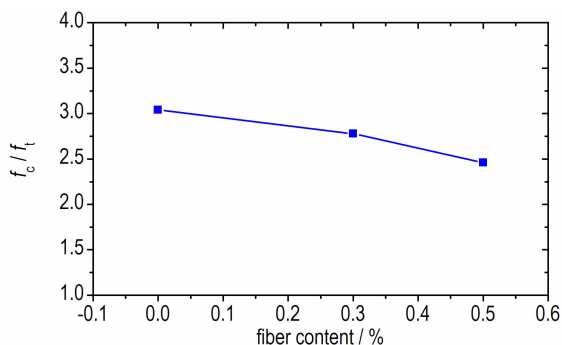


图9 三种样品的压缩与拉伸强度比值与纤维含量的关系

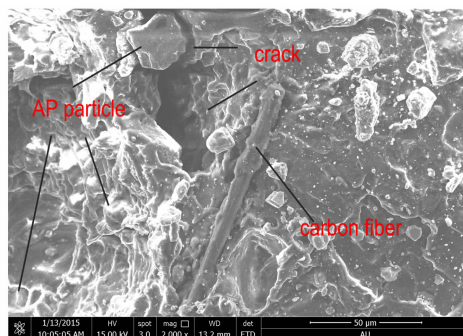
Fig.9 Relationship between the fiber content and the ratio of compression strength and tensile strength for three different sample

3.3 试件断裂面微观分析

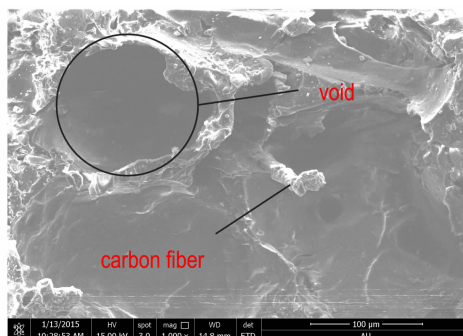
图10为3#样品压缩试验后试件断裂面电镜图,图10a中可以看到脱粘后的AP颗粒,以及基体开裂后形成的裂缝,裂纹沿着AP颗粒与基体脱粘面发展,并终止于出现纤维的区域,断口的碳纤维表面被黏性基体包覆。图10b显示了AP颗粒脱粘后形成的空洞,以及嵌留在断裂面HTPB基体中的碳纤维,碳纤维

只存在于HTPB基体中,且没有出现明显弯曲的现象。图11是3#样品拉伸试验后试件断裂面电镜图,图中的碳纤维表面同样是被黏性基体包覆,碳纤维与基体的黏结性能非常理想,不会产生滑移脱落的现象。

对试件断裂面的电镜观察分析结果表明:(1)短切碳纤维分布在AP颗粒之间的HTPB基体中,对基体微裂纹的发展有抑制作用;(2)短切碳纤维的表面附有一层黏性基体,表明碳纤维与HTPB基体的黏结性能良好,也是碳纤维能提高AP/HTPB底排推进剂强度的重要因素。



a. macroscopic crack location



b. void location

图10 3#样品压缩断裂面电镜图

Fig.10 SEM images of the fracture surface of 3# sample after compression test

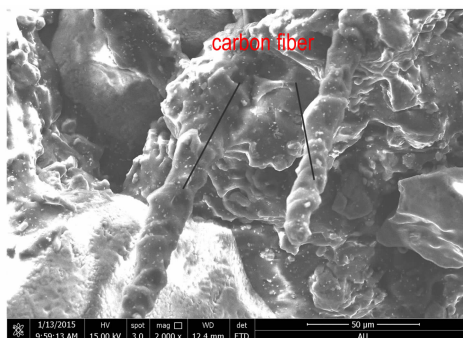


图11 3#样品拉伸断裂面电镜图

Fig.11 SEM image of the fracture surface of 3# sample after test

4 结 论

(1) 在原始 AP/HTPB 底排推进剂中添加质量分数分别为 0.3% 和 0.5% 的 2 mm 短切碳纤维, 新型含短切碳纤维的 AP/HTPB 底排推进剂的静态单轴拉伸强度分别提高 11.7% 和 33.0%, 其静态单轴压缩强度分别提高 2.1% 和 7.8%。力学性能实验结果表明, 2 mm 短切碳纤维是 AP/HTPB 底排推进剂的增强体。

(2) 断口微观分析结果表明, 碳纤维与 AP/HTPB 推进剂的黏结性能良好, 其均匀分布在 AP 颗粒之间的 HTPB 基体中, AP/HTPB 的破坏主要由 AP 颗粒脱粘引发, 0.3% 和 0.5% 的 2 mm 短切碳纤维的掺入对 HTPB 基体微裂纹的发展有抑制作用。

参考文献:

- [1] 郭锡福. 底部排气弹外弹道学[M]. 北京: 国防工业出版社, 1995.
GUO Xi-fu. Exterior ballistics of base bleed projectile[M]. Beijing: National Defence Industry Press, 1995.
- [2] 张洪林. 底排药在弹丸发射过程中的强度研究[J]. 火炸药学报, 2008, 31(5): 79-83.
ZHANG Hong-lin. Study of strength of base bleed charge in projectile shot[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2008, 31(5): 79-83.
- [3] Shalini Chaturvedi, Pragnesh N. Dave. Solid propellants: AP/HTPB composite propellants[J]. *Arabian Journal of Chemistry*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.1012.1033>.
- [4] Schapery R A. Nonlinear viscoelastic and viscoplastic constitutive equations with growing damage[J]. *International Journal of Fracture*, 1999, 97(1): 33-66.
- [5] 罗天元, 黄文明, 王艳艳, 等. 湿度对 HTPB 复合推进剂力学性能的影响[J]. 火炸药学报, 2009, 32(6): 84-86.
LUO Tian-yuan, HUANG Wen-ming, WANG Yan-yan, et al. Effect of humidity on mechanical property of HTPB composite propellant[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2009, 32(6): 84-86.
- [6] Wingborg N. Improving the mechanical properties of composite rocket propellants[D]. Stockholm: Fiber-och polymerteknologi, 2004.
- [7] Jung G D, Youn S K. A nonlinear viscoelastic constitutive model of solid propellant[J]. *International Journal of Solids & Structures*, 1999, 36(25): 3755-3777.
- [8] 于洪江, 付朝新, 常志远. 湿度对丁羟复合底排药力学性能和燃速的影响[C]//材料科学与工程新进展, 2002: 1056-1060.
YU Hong-jiang, FU Chao-xin, CHANG Zhi-yuan. Effect of humidity on mechanical properties and burning rate of HTPB composite base bleed[C]//Advances in Materials Science and Engineering, 2002: 1056-1060.
- [9] Gauchoux J, Coupeuz D, Lecoustre M. Base bleed solid propellant properties and processibility for industrial solid propellant[J]. *International Journal of Energetic Materials & Chemical Propulsion*, 1988, 1(1-6): 19-31.
- [10] 刘志林, 王晓鸣, 姚文进, 等. 底排药的高应变率动态响应实验和仿真[J]. 含能材料, 2014, 22(4): 529-534.
LIU Zhi-lin, WANG Xiao-ming, YAO Wen-jin, et al. Numerical simulation and mechanical behavior of base bleed grain at high strain rate[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(4): 529-534.
- [11] 卢振明, 赵东林, 沈曾民. 固体推进剂中炭材料[J]. 炭素技术, 2004, 23(1): 40-44.
LU Zhen-ming, ZHAO Dong-lin, SHEN Zeng-min. Carbon materials used in solid propellants[J]. *Carbon Techniques*, 2004, 23(1): 40-44.
- [12] Li V, Leung C. Steady-state and multiple cracking of short random fiber composites[J]. *ASCE Journal of Engineering Mechanics*, 1992, 118(11): 2246-2264.
- [13] Ramadan S., Bonin A. M., Kennedy B., et al. Stress analysis of fiber-reinforced composite materials[M]. McGraw-Hill Higher Education, New York, 1998.
- [14] 易增博, 冯利邦, 郝相忠, 等. 表面处理对碳纤维及其复合材料性能的影响[J]. 材料研究学报, 2015, 29(1): 67-75.
YI Zeng-bo, FENG Li-bang, HAO Xiao-zhong, et al. Effect of surface treatment on properties of carbon fiber and reinforced composites[J]. *Chinese Journal of Materials Research*, 2015, 29(1): 67-75.
- [15] 宋艳江, 高鑫, 朱鹏, 等. 表面处理碳纤维增强聚酰亚胺复合材料力学性能[J]. 复合材料学报, 2008, 25(5): 64-69.
SONG Yan-jiang, GAO Xin, ZHU Peng, et al. Mechanical properties of carbon fiber modified thermoplastic polyimide with surface treatment[J]. *Acta Materiae Composite Sinica*, 2008, 25(5): 64-69.
- [16] 张少实, 庄茁. 复合材料与粘弹性力学[M]. 北京: 机械工业出版社, 2005.
ZHANG Shao-shi, ZHUANG Zhuo. Composite materials and viscoelastic mechanics[M]. Beijing: China Machine Press, 2005.
- [17] Duffy K P, Mellor A M. Compressive mechanical property tests for energetic material hazard sensitivity[J]. *Journal of Propulsion & Power*, 1993, 9(3): 337-344.
- [18] Wang Z, Qiang H, Wang G, et al. Tensile mechanical properties and constitutive model for HTPB propellant at low temperature and high strain rate[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 132(24).
- [19] Gyoo-Dong Jung, Sung-Kie Youn. A nonlinear viscoelastic constitutive model of solid propellant[J]. *International Journal of Solids and Structures*, 1999, 36: 3755-3777.
- [20] Anderson L L, Farris R J. A predictive model for the mechanical behavior of particulate composites[J]. *Polymer Engineering & Science*, 1988, 28(8): 522-528.
- [21] 王亚平, 王北海. 丁羟推进剂拉伸脱湿的电子显微镜观测[J]. 固体火箭技术, 1998, 21(2): 71-74.
WANG Ya-ping, WANG Bei-hai. Study on dewetting and fracture behavior of HTPB propellants by SEM[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 1998, 21(2): 71-74.
- [22] 曾甲牙. 丁羟推进剂拉伸断裂行为的扫描电镜研究[J]. 固体火箭技术, 1999, 22(4): 69-73.
ZENG Jia-ya. Study on the fracture behavior of HTPB propellant by means of SEM[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 1999, 22(4): 69-73.
- [23] 郑保辉, 王平胜, 罗观, 等. 短切纤维对 RDX/TNT 熔铸炸药的力学改性[J]. 含能材料, 2013, 21(6): 786-790.
ZHENG Bao-hui, WANG Ping-sheng, LUO Guan, et al. Mechanical reinforcement on the melt-cast explosive of RDX/TNT by chopped fibers[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2013, 21(6): 786-790.

Effect of Short Carbon Fibers on Mechanical Properties of AP/HTPB Base Bleed Propellant

LIU Zhi-lin, YAO Wen-jin, WANG Xiao-ming, LI Wen-bin, GAO Xiang

(Ministerial Key Laboratory of ZNDY, NUST, Nanjing 210094, China)

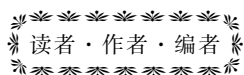
Abstract: To improve the mechanical properties of ammonium perchlorate (AP) / hydroxyl-terminated polybutadiene (HTPB) base bleed propellants, the 2 mm short carbon fibers of mass fraction as 0.3% and 0.5% respectively were added in the original AP/HTPB base bleed propellant formulation. The static uniaxial compression and tensile tests for AP/HTPB base bleed propellants containing short carbon fibers were conducted. The microscopic analysis of fracture surface for specimens was performed by SEM. Experimental results show that the tensile strength of AP/HTPB base bleed propellants of adding 2 mm short carbon fibers of mass fraction as 0.3% and 0.5% increases by 11.7% and 33.0% respectively and their compression strength increases by 2.1% and 7.8% respectively. The short carbon fibers are distributed in the HTPB matrix. The bonding property between short carbon fibers and HTPB matrix is good. The damage of new AP/HTPB base bleed propellants containing short carbon fibers is mainly caused by debonding of the AP particles. The short carbon fibers in AP/HTPB base bleed propellants have an inhibitory effect on microcrack development, which demonstrates the short carbon fiber is a good reinforcement material for AP/HTPB base bleed propellants.

Key words: AP/HTPB base bleed propellant; short carbon fibers; mechanical property; SEM analysis; dewetting

CLC number: TJ55; O34

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.05.003



《含能材料》“观点”征稿

为了丰富学术交流形式,及时传递含能材料领域同行们的学术观点和思想,《含能材料》开设了“观点”栏目。“观点”栏目的来稿应观点鲜明、内容新颖、形式上短小精悍。欢迎含能材料各领域的专家积极来稿。来稿时请附个人简历及主要研究工作介绍。

《含能材料》编辑部