

文章编号: 1006-9941(2016)12-1156-05

粗 AP 形貌缺陷对丁羟推进剂燃烧和力学性能的影响

朱立勋^{1,2}, 刘晋湘², 梁蓓^{2,3}, 陈建军², 严伍启², 廖昕¹

(1. 南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094; 2. 西安北方惠安化学工业有限公司, 陕西 西安 710302; 3. 北京理工大学, 北京 100081)

摘要: 为了探索粗高氯酸铵(AP)晶体表面缺陷对丁羟推进剂(HTPB)燃烧和力学性能的影响,用扫描电镜(SEM)观察了40~60目(I型)、100~140目(III型)两种粗AP的晶体形貌,分析了粗AP形貌缺陷对HTPB推进剂燃速、压强指数以及力学性能的影响。结果表明,粗AP晶体形貌对HTPB推进剂低压强段(3~12 MPa)的燃速和压强指数影响较小,对HTPB推进剂高压强段(12~20 MPa)燃速和压强指数影响显著。当粗AP晶体表面形貌存在缺陷时,高压强段燃速从11.27~13.93 mm·s⁻¹变化范围扩大到11.28~16.35 mm·s⁻¹,其压强指数也从0.40提高至0.70。结果显示,粗AP形貌缺陷对HTPB推进剂力学性能影响较小。

关键词: 丁羟推进剂; 氯酸铵(AP); 燃烧性能; 形貌; 缺陷**中图分类号:** TJ55; V512**文献标志码:** A**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.12.004

1 引言

丁羟(HTPB)推进剂是综合性能优异的复合固体推进剂^[1-2],在HTPB推进剂中,氧化剂含量占有较大的比例,它所起的作用有:①提供推进剂燃烧所需要的氧;②控制其粒度的大小及其配比来调节推进剂的燃烧速度;③在粘合剂基体中起固体填料作用,从而提高推进剂的模量^[3]。

高氯酸铵(AP)根据粒度的大小可分为粗AP、细AP和超细AP。粗AP通常分为I型、II型、III型三种类型,粒度分别为40~60目、60~80目和100~140目。细AP为5~20 μm,超细AP为1 μm以下,与细AP和超细AP相比,粗AP粒度较大,同质量下比表面积较小,但通常在配方中所占质量分数较高。随着发动机燃烧室环境因素的变化,粗AP颗粒的变化更为复杂,从而影响HTPB推进剂的燃烧稳定性。刘子如^[4]采用热分析与红外联用技术对高氯酸铵的热分解机理进行了研究,提出了“局部化学”理论:粗颗粒AP晶体表面的缺陷、裂纹等力场不饱和点是AP晶体分解潜在

的活化中心,对AP的分解起加速作用。国内外科研工作者^[5-9]对不同粒度AP的热分解机理、热分解特性进行了大量研究,并建立了AP/HTPB推进剂稳态燃烧模型^[10-11],研究表明不同粒度的AP对HTPB推进剂的燃烧性能影响不同,AP晶体粒度和缺陷都会对其热分解行为产生影响,同时粗AP对外界环境的变化更加敏感,但关于粗AP颗粒形貌缺陷对推进剂性能的影响鲜有报道。为此,本研究通过观察粗AP的表面形貌,研究其形貌缺陷对HTPB推进剂燃烧性能和力学性能的影响。

2 实验部分

2.1 原材料

HTPB推进剂配方中所用AP均为球形,常选择如下三种规格:粗AP为40~60目(I型)和100~140目(III型),细AP为16~18 μm,三种AP占比为60:25:15。形貌有缺陷粗AP(以下简称为AP-1),襄樊东方宇星高铵盐有限责任公司;形貌无缺陷粗AP(以下简称为AP-2),大连氯酸钾厂;端羟基聚丁二烯(HTPB),数均分子量为4148,羟值为0.48 mmol·g⁻¹,黎明化工研究设计院有限责任公司;异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),[NCO]含量为9 mmol·g⁻¹,德国拜耳公司;癸二酸二辛脂(DOS),分析纯,营口天元化工研究所股份有限公司;铝粉(Al),粒度为13 μm,西安航天动力厂;黑索今(RDX),粒度58 μm,甘肃银光化学工业

收稿日期: 2016-05-13; 修回日期: 2016-08-28

基金项目: 国家自然科学基金青年基金资助(51506093)

作者简介: 朱立勋(1973-),男,博士生,主要从事固体火箭推进剂方面的研究。e-mail: zhaoyuan113@126.com

通信联系人: 廖昕(1961-),男,副研究员,主要从事含能材料方面的研究。e-mail: liaoxin@163.com

集团有限公司。

2.2 仪器和表征

形貌表征: 美国 FEI 公司 Quanta 750 型扫描电镜。表征条件: 电压 20 kV, 距离 7.5 mm, 样品表面进行喷金处理。

力学性能: 采用国军标 GJB770B-2005 方法 413.1, 并通过日本岛津 AG-IS 50kN 电子材料试验机分别在 20, 50, -40 °C 下对推进剂样品试件进行测试, 拉伸速度为 100 mm · s⁻¹。

燃烧性能: 采用国军标 GJB770B-2005 方法 706.2, 将样品加工成 4.5 mm × 4.5 mm × 100 mm 的药条, 然后通过西安电子科技大学 AE-2000C 型水下声发射法燃速测试系统测定燃速。每批次推进剂样品分别采集 3, 4, 5, 8, 12, 15, 18, 20 MPa 下的燃速, 每个压强下测定五根药条, 然后求出算术平均值。为保证数据的准确性, 共进行了 6 个批次的测试。

2.3 HTPB 推进剂组成及其制备

HTPB 推进剂组成(质量分数)为: HTPB 7%, Al 14%, AP 65%, RDX 9%, 其它组份包括 IPDI、DOS 等占 5%。

样品制备: 将 HTPB 粘合剂、Al 粉、粗 AP、细 AP、RDX 和其它组分依次加入 5L 立式搅拌机中并搅拌均匀, 然后进行真空浇注, 最后在烘箱内于 50 °C 下固化 7 天, 放置一段时间后进行测试。添加 AP-1 的推进剂为 DC-AP, 添加 AP-2 的推进剂为 NC-AP。为保证试验的准确性, 每种推进剂进行 6 次重复性试验, 各性能结果为 6 次试验测试结果的平均值。

3 结果和讨论

3.1 AP-1 与 AP-2 晶体形貌分析

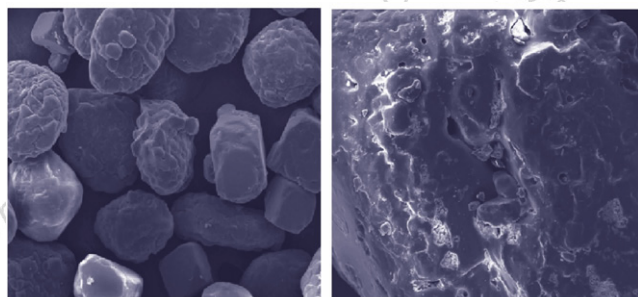
为排除两种粗 AP 粒度的差别, 消除其对 HTPB 推进剂燃烧性能和力学性能的影响, 分别对 AP-1 和 AP-2 的理化性能和粒度进行了表征, 结果见表 1。

表 1 AP-1 和 AP-2 晶体的理化性能及粒度

Table 1 Physical and chemical properties of AP-1 and AP-2

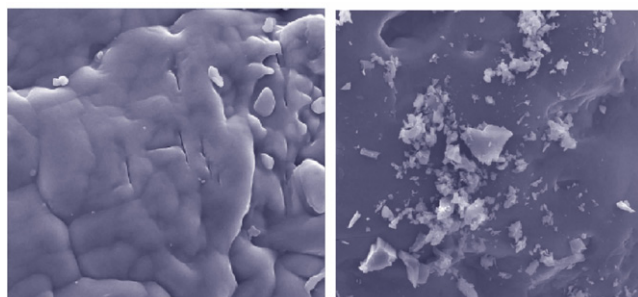
AP	mass fraction / %	value of pH	water mass fraction / %	iron mass fraction / %	D ₅₀ / μm
requirements	≥99.5	4.3 ~ 5.8	≤0.05	≤0.001	/
AP-1 I	99.67	4.8	0.0025	0.0008	412.9
AP-1 III	99.69	4.9	0.0027	0.0007	153.4
AP-2 I	99.71	4.9	0.0026	0.0007	405.3
AP-2 III	99.88	5.0	0.0024	0.0006	157.5

由表 1 可以看出, AP-1 和 AP-2 的理化性能基本相同, 符合 AP 验收规范 GJB617A-2003 的指标要求。因此, 在排除粒度的影响后, 通过 SEM 观察了 AP-1 以及 AP-2 的表面形貌, 结果如图 1 和图 2 所示。



a. irregularity, 500×

b. holes, 500×

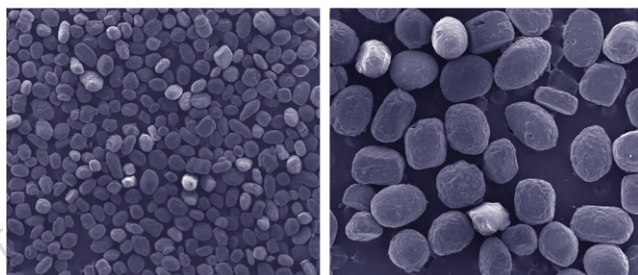


c. microcracks, 4000×

d. precipitation of crystallization, 2000×

图 1 AP-1 晶体形貌 SEM 图

Fig. 1 SEM images of AP-1 crystal morphology



a. neat morphology, 100×

b. regularity, 100×

图 2 AP-2 晶体形貌 SEM 图

Fig. 2 SEM images of AP-2 crystal morphology

图 1a 中 AP 晶体存在凹穴; 图 1b 中 AP 晶体存在孔洞; 图 1c 中 AP 晶体表面存在微裂纹; 图 1d 中 AP 晶体表面出现晶析现象。由图 1 可知 AP-1 晶体形度差, 表面凹凸不平, 并且存在褶皱和沟纹的缺陷。这些缺陷的产生是由于: ① AP 在溶剂中生长时产生的初始缺陷(溶剂夹杂而形成的凹穴); ② 晶体生长过程中的初始缺陷(晶体产生孔洞, 但没有明显的颗粒破碎); ③ 过饱和度、搅拌速度和养晶时间控制不当^[12]。由图 2 可见, AP-2 晶体表面规整, 无析晶覆

盖,形貌良好,无明显孔洞和凹穴,粒度分布均匀。

3.2 AP 晶体缺陷对推进剂燃速的影响

采用水下声发射法研究了 AP-1 和 AP-2 对推进剂静态燃速的影响,并根据 Vieille 经验公式(式(1))^[12],计算不同压强段的压强指数,结果如表 2 和图 3 所示。

$$\gamma = ap^n \quad (1)$$

式中, γ 代表燃速, $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$; a 为前置系数; p 代表压强,MPa; n 代表压强指数。

由表 2 和图 3 看出:添加 AP-1 和 AP-2 的推进剂在 3 ~ 12 MPa 压强段燃速变化基本相同,压强指数分别为 0.38 和 0.35。当压强大于 12 MPa 后,含 AP-1 的推进剂的燃速明显大于含 AP-2 的推进剂。这是由于低压时推进剂内 AP 所受的挤压、剪切作用还不足

以破坏 AP 晶体的整体结构,即使粗 AP 存在一定的缺陷,其对推进剂燃速的影响表现并不明显。高压时,由于强大的挤压、剪切作用会使原本存有缺陷的粗 AP 晶体更容易在燃烧前造成一定的破碎。针对图 1 的四类缺陷,由于外界的刺激可能会导致两种结果:一是对粗 AP 有不规则凸起斑块和表面附着有微小析晶的,外界作用会使凸起斑块被冲落,附着的晶析会被剥离而散落;二是对表面存在凹穴、孔洞及裂纹的粗 AP 更容易在外界作用下,产生应力集中,使得粗 AP 颗粒整体破裂。这两种结果都伴随着推进剂燃烧进程使得 AP-1 粒度下降,燃烧表面积及表面能增大,促使推进剂在燃烧时燃速有所增加。因此,粗 AP 缺陷的存在,在相对高的压强下是加剧粗 AP 热分解和推进剂燃速升高的重要原因。

表 2 AP-1 和 AP-2 对推进剂样品静态燃速的影响

Table 2 Effects of AP-1 and AP-2 on burning rate of HTPB propellant

propellant	$\gamma / \text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$								n	
	3 MPa	4 MPa	5 MPa	8 MPa	12 MPa	15 MPa	18 MPa	20 MPa	3 ~ 20 MPa	3 ~ 12 MPa
DC-AP(AP-1)	6.50	7.64	7.91	9.58	11.27	12.78	14.29	16.35	0.45	0.38
NC-AP(AP-1)	6.90	7.66	8.34	9.74	11.28	12.15	13.06	13.93	0.36	0.35

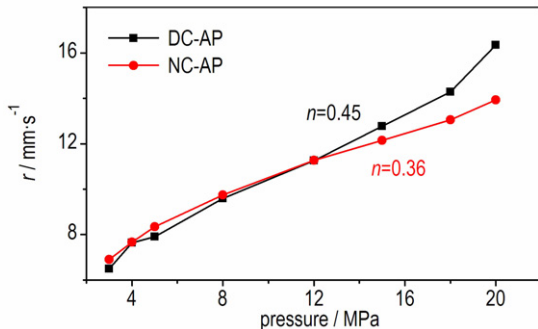


图 3 添加 AP-1 和 AP-2 的推进剂燃速和压强指数对比图(3 ~ 20 MPa)

Fig. 3 Effects of AP-1 and AP-2 on burning rate and pressure exponent of HTPB propellant(3 ~ 20 MPa)

为具体分析粗 AP 晶体缺陷对高压段(12 ~ 20 MPa)燃速和压强指数的影响,将高压段的数据单独绘制图形,并计算其压强指数,结果如图 4 所示。

由图 4 可以看出,添加 AP-1 的推进剂在高压段(12 ~ 20 MPa)的燃速增幅为 $5.08 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$,压强指数达到 0.70,与添加 AP-2 推进剂相比,增幅达 75%。这是由于 AP 晶体存在表面不规则、晶析、凹穴、孔洞及微裂纹等缺陷时,随着压力的增高,加大了

AP 破碎的程度。在狭细裂纹中的燃烧将导致裂纹中压力的急剧上升。在裂纹进口处点火,火焰峰扩展速率增大并达到最大值,然后在靠近裂纹顶点处减速,最大火焰锋传播速度随着推进剂燃速增大而增大,裂纹腔中最大压力随着燃速的增大而增大^[13]。在所研究的推进剂样品中,推进剂的燃速与压强指数变化主要由 AP 的燃烧控制^[14]。文献[15~17]研究结果表明,随着压强的增加,推进剂的分解反应速度主要由气相反应过程控制,AP 是气相反应的主要参与者,压强的

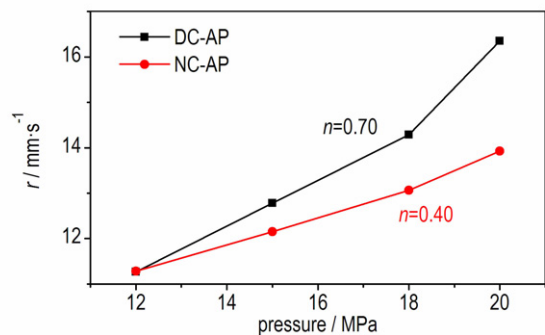


图 4 添加 AP-1 和 AP-2 的推进剂高压段燃速和压强指数对比图(12 ~ 20 MPa)

Fig. 4 Effects of AP-1 and AP-2 on burning rate and pressure exponent of propellant at high pressure(12 ~ 20 MPa)

增加, AP 分解放热时间缩短, 放热速度提高, 放热焓加大。因此, 粗 AP 缺陷的存在使得气相反应程度变得更为剧烈, 是导致推进剂燃速增高及高压强段压强指数增大的原因。

3.3 AP 的缺陷对推进剂力学性能的影响

测试了两种推进剂的力学性能, 结果见表 3。

表 3 添加 AP-1 和 AP-2 的 HTPB 推进剂的力学性能

Table 3 Mechanical properties of HTPB propellant with AP-1 and AP-2

propellant	$T/^\circ\text{C}$	σ_m /MPa	ε_b /%	ε_m /%	shore hardness/A
DC-AP (AP-1)	20	0.94	51.1	46.2	73
	50	0.63	55.8	53.6	68
	-40	2.36	62.2	50.2	90
NC-AP (AP-2)	20	0.93	52.7	47.1	68
	50	0.61	58.4	55.3	64
	-40	2.25	66.7	52.3	94

从表 3 可以看出, 在 20, 50, -40 °C 时, HTPB 推进剂的拉伸强度由 0.94, 0.63, 2.36 MPa 变化为 0.93, 0.61, 2.25 MPa, 最大伸长率由 47.1%、55.3%、52.3% 变为 46.2%、53.6%、50.2%。由此可以说明, 粗 AP 晶体形貌缺陷对 HTPB 推进剂的力学性能影响不大。

4 结 论

(1) 粗 AP 形貌存在缺陷时, HTPB 推进剂在低压强段 (3 ~ 12 MPa) 与无缺陷粗 AP 添加的推进剂相比燃速变化规律基本相同, 3 ~ 12 MPa 下的燃速范围分别为 6.50 ~ 11.27 mm · s⁻¹ 和 6.90 ~ 11.28 mm · s⁻¹, 压强指数分别为 0.38、0.35; 但在高压强段 (12 ~ 20 MPa), 其燃速变化范围由 11.27 ~ 13.93 mm · s⁻¹ 扩大到 11.28 ~ 16.35 mm · s⁻¹, 其压强指数也从 0.40 提高至 0.70, 提高了 0.30。

(2) 粗 AP 形貌缺陷对推进剂的力学性能影响较小, 20 °C、50 °C 拉伸强度变化小于 0.02 MPa, 最大伸长率变化小于 1.9%; -40 °C 拉伸强度变化 0.11 MPa, 最大伸长率变化 2.1%。

参考文献:

[1] 庞爱民, 郑剑. 高能固体推进剂技术未来发展展望[J]. 固体火箭技术, 2004, 27(4): 289-293.
PANG Ai-min, ZHENG Jian. Prospect of the research and development of high energy solid propellant technology[J]. *Journal of solid rocket technology*, 2004, 27(4): 289-293.

[2] 周学刚. 高能特性丁羟推进剂研究[J]. 推进技术, 1996, 16(2): 71-76.
ZHOU Xue-gang. A research on HTPB propellant with high performance[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 1996, 16(2): 71-76.

[3] 张端庆. 固体火箭推进剂[M]. 北京: 兵器工业出版社, 1991: 25-26.
ZHANG Duan-qing. Solid rocket propellant[M]. Beijing: The Publishing House of Ordnance Industry, 1991: 25-26.

[4] 刘子如. 高氯酸铵的热分解[J]. 含能材料, 2000, 8(2): 75-79.
LIU Zi-ru. The thermal decomposition of ammonium perchlorate[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2000, 8(2): 75-79.

[5] 李珊. 球形高氯酸铵的制备与表征及其热分解研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2015.
LI Shan. The research on preparation and characterization of spherical ammonium perchlorate and its thermal decomposition properties[D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2015.

[6] 樊学忠, 李吉祯, 付小龙, 等. 不同粒度高氯酸铵的热分解研究[J]. 化学学报, 2007, 1: 39-41.
FAN Xue-zhong, LI Ji-zhen, FU Xiao-long, et al. Thermal decompositions of ammonium perchlorate of various granularities[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2007, 1: 39-41.

[7] 陈景蕙, 利风祥. 过氯酸铵粒度对丁羟复合固体推进剂侵蚀燃烧的影响[J]. 推进技术, 1989, 4(2): 75-79.
CHEN Jing-hui, LI Feng-xiang. Effects on erosive burning of AP particle size in HTPB composite solid propellants[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 1989, 4(2): 75-79.

[8] 孙培培, 王晓峰, 南海, 等. 落锤冲击加载下炸药基体内不同粒度 AP 颗粒破碎特征[J]. 含能材料, 2015, 23(1): 53-56.
SUN Pei-pei, WANG Xiao-feng, NAN Hai, et al. Fracture feature of AP grains different sizes within explosive substrate under drop hammer impact loading[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2015, 23(1): 53-56.

[9] 田轩, 王晓峰, 郭昕, 等. 用 ESEM 技术研究 AP 的热分解反应[J]. 火炸药学报, 2011, 34(5): 54-57.
TIAN Xuan, WANG Xiao-feng, GUO Xin, et al. Thermal decomposition reaction of AP by ESEM[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2011, 34(5): 54-57.

[10] Condon J A, Osborn J R. The effect of oxidizer particle size distribution on the steady and nonsteady combustion of composite propellants. AD-A056842, 1978.

[11] 张炜, 朱慧. AP 复合固体推进剂稳态燃烧模型综述[J]. 固体火箭技术, 1994, 1: 38-45.
ZHANG Wei, ZHU Hui. A review of AP composite solid propellant steady combustion models[J]. *Journal of solid rocket technology*, 1994, 1: 38-45.

[12] 陈鹏万, 黄风雷. 含能材料损伤理论及应用[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2006.
CHEN Peng-wan, HUANG Feng-lei. Damage theory and application of energetic materials[M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 2006.

[13] 徐学文, 刑耀国, 彭军. 固体火箭发动机装药裂纹危险性研究综述[J]. 海军航空工程学院学报, 2007, 22(1): 101-118.
XU Xue-wen, XING Yao-guo, PENG Jun. Review of the research on the crack risk present in the solid rocket motor grain[J]. *Journal of Naval Aeronautical Engineering Institute*, 2007, 22(1): 101-118.

- [14] 刘德辉. 高氯酸铵/硝胺复合推进剂中主氧化剂地位的确定[J]. 固体火箭技术, 1991, 12(2): 86-89.
LIU De-hui. Determination of the main oxidant status of ammonium perchlorate/nitrate compound propellant[J]. *Journal of solid rocket technology*, 1991, 12(2): 86-89.
- [15] 鲁国林. 硝胺/高氯酸铵/丁羟推进剂高压燃烧特性[J]. 推进技术, 2003, 24(6): 571-576.
LU Guo-lin. Combustion property of Nitramine/AP/HTPB propellant under high pressures[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2003, 24(6): 571-576.
- [16] 杨荣杰, 刘云飞, 谭惠民. 包覆高氯酸铵及其燃烧特性研究[J]. 兵工学报, 1999, 20(4): 306-309.
YANG Rong-jie, LIU Yun-fei, TAN Hui-min. Studies of coated ammonium perchlorate particle and its combustion property[J]. *Acta Armamentarii*, 1999, 20(4): 306-309.
- [17] 刘子如, 阴翠梅, 孔阳辉, 等. 高氯酸铵与 HMX 和 RDX 的相互作用[J]. 推进技术, 2000, 21(6): 70-73.
LIU Zi-ru, YIN Cui-mei, KONG Yang-hui, et al. Interaction of ammonium perchlorate with HMX and RDX during decomposition[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2000, 21(6): 70-73.

Effect of Crystal Morphology of Ammonium Perchlorate on the Properties of HTPB Propellant

ZHU Li-xun^{1,2}, LIU Jin-xiang², LIANG Bei^{2,3}, CHEN Jian-jun², YAN Wu-qi², LIAO Xin¹

(1. Science and technology of Nanjing University, Nanjing 210094, China; 2. Xi'an North Hui An Chemical Industries Co. Ltd, Xi'an 710302, China; 3. Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: To explore the effect of crude ammonium perchlorate (AP) crystal's surface defects on the combustion and mechanical properties of HTPB propellant, the crystal morphologies of two kinds of crude AP (40-60 mesh (I), 100-140 mesh (III)) were observed by scanning electron microscope (SEM), and the effects of crude AP's morphology defects on burning rate, pressure exponent and mechanical properties of HTPB propellant were studied. The results show that there is little effect of crude AP's morphology defects on the burning rate and pressure exponent of HTPB propellant's low-pressure section (3-12 MPa), whereas a noticeable effect on those of its high-pressure section (12-20 MPa). The burning rate of high-pressure section expands the scope from 11.27-13.93 mm · s⁻¹ to 11.28-16.35 mm · s⁻¹ and the pressure exponent also increases from 0.40 to 0.70 when the morphology defects appear on the surface of crude AP crystals. The results also show that crude AP's morphology defects have little effect on the mechanical properties of HTPB propellant.

Key words: HTPB propellant; ammonium perchlorate (AP); combustion behavior; morphology; defects

CLC number: TJ55; V512

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.12.004