文章编号：1006-9941(2017)10-0799-05

铝形貌对丁羟推进剂燃速特性的影响

朱立勋[1,2]，梁　蓓[2,3]，刘晋湘[2]，张维海[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. 北京理工大学材料学院，北京 100081)

摘　要：基于丁羟四组元推进剂配方，考察了不同表面形貌的铝(Al)粉对端羟基聚丁二烯(HTPB)推进剂燃速特性的影响，通过扫描电镜(SEM)、激光粒度分布仪分别观察了两种粒度范围在5～10 μm的Al粉表面形貌，采用水下声发射法测试了含不同Al粉的HTPB推进剂的燃速，并计算了燃速压强指数。结果表明，Al粉表面形貌可区分为表面附着铝斑粒和表面光滑两种，两种形貌都对HTPB推进剂的燃速特性具有一定的影响。低压段(3～5 MPa)，Al粉表面附着铝斑粒时，HTPB推进剂的燃速增幅为1.33 mm·s^{-1}，压强指数为0.36；Al粉表面光滑时，HTPB推进剂的燃速增幅为1.29 mm·s^{-1}，压强指数为0.34。高压段(12～20 MPa)，Al粉表面附着铝斑粒时，HTPB推进剂的燃速增幅为4.47 mm·s^{-1}，压强指数为0.67；Al粉表面光滑时，HTPB推进剂的燃速增幅为2.48 mm·s^{-1}，压强指数为0.40。

关键词：端羟基聚丁二烯(HTPB)推进剂；铝粉；燃速特性；形貌

中图分类号：TJ55；V512　　**文献标志码：**A　　**DOI：**10.11943/j.issn.1006-9941.2017.10.002

1　引　言

为提高固体推进剂的能量水平，可以在推进剂配方中加入燃烧时能释放高热量的物质(轻金属和其氢化物)[1-4]，它们既可以提高推进剂的燃烧热和密度，又可以抑制推进剂的不稳定燃烧，能够显著提高推进剂的能量性能并影响推进剂燃烧性能[5-7]。虽然Al粉含量及粒度对复合固体推进剂燃速的影响程度远不如高氯酸铵(AP)显著，但影响规律却十分复杂。

Al粉的含量、粒径和球形化程度对端羟基聚丁二烯(HTPB)复合固体推进剂性能的影响研究国内外已有许多报道[8-12]。Olivani等[13]研究了Al粉粒径对AP/HTPB/Al复合固体推进剂燃烧性能的影响，结果发现相同质量的常规Al粉被超细Al粉代替后，其释放的能量明显增大，燃烧效率显著提高，且随着超细Al粉含量的增加，点火延迟时间则随之降低。Jiang等[14]研究了含有纳米金属粉的HTPB推进剂燃烧性能发现纳米Al粉(n-Al)相比普通Al粉(g-Al)具有较低的点火阀值和较短的燃烧时间，并证实了n-Al具有较高的反应活性，此外，发现纳米金属Ni可以有效地催化推进剂中AP的热分解，使推进剂的燃速大幅提高，同时，也使Al粉在推进剂燃烧过程中的燃烧效率得以提高。夏强等[15]研究了超细Al粉在AP/HTPB推进剂中的燃烧特性，结果表明超细Al粉具有很低的点火能和极高的氧化反应活性，其更趋向于单颗粒燃烧，近燃面燃烧导致了对燃面较高的热反馈，并进一步提高了推进剂体系的燃烧性能。Al粉在含有细AP的前提下，燃烧效率将大幅提升。朱艳丽等[16]研究了Al粉粒度对AP热分解动力学的影响，发现Al粉对AP低温热分解反应有抑制作用，对高温热分解反应有促进作用，并且这种作用随Al粉含量的增加以及Al粉粒径的减小更加剧烈。

以上研究多集中于Al粉的含量、粒径和球形化程度对HTPB推进剂性能的影响，但Al粉形貌特性对其性能的影响研究鲜有报道，且由于配方体系的不同，对推进剂燃速的作用效果也不同。因此，为了提高推进剂的性能，本研究通过观察不同Al粉的表面形貌，研究了其形貌特性对HTPB推进剂燃速特性的影响。

2　实验部分

2.1　原材料

表面分布有颗粒的Al粉(以下简称为Al-1)，鞍钢

收稿日期：2017-03-26；**修回日期：**2017-06-14

基金项目：国家自然科学基金资助(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：zhangning09106@163.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

实业微细铝粉有限公司；表面无颗粒的 Al 粉（以下简称为 Al-2），西安航天化学动力厂；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；黑索今（RDX），粒度 58 μm，甘肃银光化学工业集团有限公司。

2.2 仪器和表征

形貌及表面成分表征：美国 FEI 公司 Quanta 660F 型扫描电镜，英国牛津 INCA Energy。表征条件：加速电压 20kV，束流 2.0 nA，样品表面进行喷金处理。

燃速特性：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 批次测试。

2.3 样品制备

将 HTPB 粘合剂（7%）、Al 粉（14%）、AP（65%）、RDX（9%）和其它组分（IPDI、DOS，共 5%）依次加入 5 L 立式混合机中并搅拌均匀，然后进行真空浇注，最后在烘箱内于 50 ℃下固化 7 天，放置一段时间后进行测试。添加 Al-1 的推进剂为 DC-Al，添加 Al-2 的推进剂为 NC-Al。为保证试验的准确性，每种推进剂进行 6 次重复性试验，各种性能结果为 6 次试验测试结果的平均值。

3 结果与讨论

3.1 Al-1 和 Al-2 形貌及粒度分析

对 Al-1 和 Al-2 的理化性能分别进行了表征，结果见表 1。

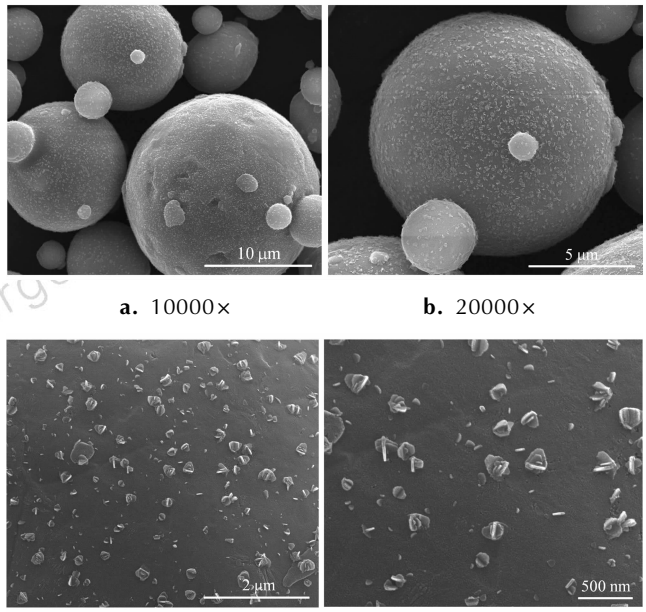
表 1 Al-1 和 Al-2 的理化性能

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

sample	Fe/%	Cu/%	Al/%	D_{50}/μm	BET/$m^2 \cdot g^{-1}$
Al-1	0.001	0.004	99.19	12	0.327
Al-2	0.003	0.002	99.57	11	0.290

Note: D_{50} is particle size; BET is specific surface area.

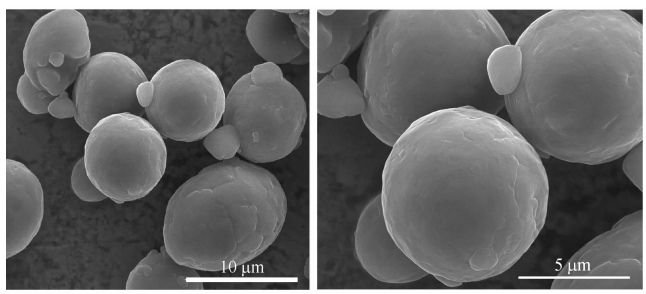
由表 1 可以看出，Al-1 和 Al-2 的理化性能基本相同，符合 Al 粉验收规范 GJB 1738－1993《特细铝粉》的指标要求，但 Al-1 的比表面积明显高于 Al-2。因此，在排除粒度、化学组成的影响后，用 SEM 观察了 Al-1 和 Al-2 的表面形貌，结果如图 1 和图 2 所示。



a. 10000× **b.** 20000× **c.** 50000× **d.** 100000×

图 1 Al-1 形貌 SEM 图

Fig. 1 SEM images of Al-1 morphology



a. 10000× **b.** 20000×

图 2 Al-2 形貌 SEM 图

Fig. 2 SEM images of Al-2 morphology

对比图 1 和图 2 可以看出，Al-1 和 Al-2 的球形化程度均较好，但 Al-1 的表面附着有大小不一的纳米斑粒，Al-2 的表面却较为光滑。为进一步考察 Al 粉表面斑粒，采用激光粒度分布仪对比分析了 Al-1 和 Al-2 的粒度分布，如图 3 所示。

由图 3 可以看出，Al-1 的粒度分布较宽，径距 $D_{90}-D_{10}/D_{50}=1.265$，Al-2 的粒度分布较窄，径距 $D_{90}-D_{10}/D_{50}=1.048$，且 Al-2 细颗粒（小于 10 μm）粒度的占比高于 Al-1，这说明 Al-1 表面的斑粒与基体可视为一体，激光粒度仪测试结果显示这些斑粒并未离开基体本身。这些斑粒的产生与 Al 粉加工过程中 Al 的熔融工艺有关，是制造过程中会出现的现象，且这些斑

www.energetic-materials.org.cn 含能材料

粒是“生长”在 Al 粉表面上的,不能与 Al 粉分离。

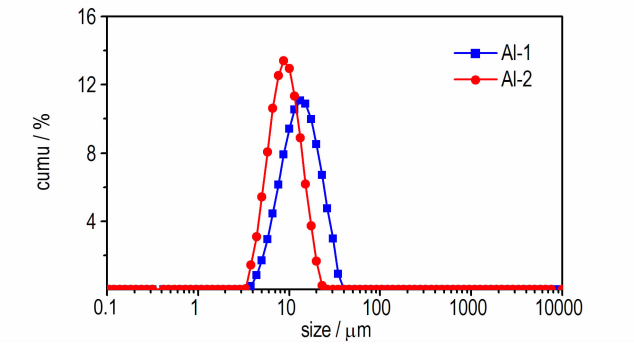


图 3 Al-1 和 Al-2 粒度分布图

Fig. 3 Particle size distribution of Al-1 and Al-2

3.2 Al 粉形貌对推进剂燃烧性能的影响

采用水下声发射法研究了 Al-1 和 Al-2 对推进剂静态燃速的影响,并根据 Vieille 经验公式[17]计算了 DC-A1 和 NC-Al 不同压强段的压强指数,结果如表 2 所示。

$$g = ap^n \tag{1}$$

式中,g 代表燃速,mm · s^{-1}; a 为前置系数; p 代表压强,MPa; n 代表压强指数。

由表 2 可以看出:DC-Al 和 NC-Al 推进剂在 3 ~ 5 MPa 时的燃速增幅分别为 1.33 mm · s^{-1} 和 1.29 mm · s^{-1}, 5 ~ 12MPa 时燃速增幅分别为 3.13 mm · s^{-1} 和 2.62 mm · s^{-1},12 ~ 20 MPa 时燃速增幅分别为 4.47 mm · s^{-1} 和 2.48 mm · s^{-1}。即随着压强的提高,DC-Al 和 NC-Al 推进剂燃速增幅均呈现逐渐增大的趋势,但 DC-Al 推进剂的增幅更大。且随着压强的提高,DC-Al 推进剂压强指数的增加趋势相比 NC-Al 推进剂更加明显,并在高压段(12 ~ 20 MPa)下压强指数分别可达到 0.67 和 0.40。

表 2 Al-1 和 Al-2 对推进剂药品静态燃速的影响

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

propellant	r/ mm · s^{-1}								n		
	3 MPa	4 MPa	5 MPa	8 MPa	12 MPa	15 MPa	18 MPa	20 MPa	3–5 MPa	5–12 MPa	12–20 MPa
DC-A1	6.58	7.15	7.91	9.43	11.04	12.12	14.15	15.51	0.36	0.38	0.67
NC-Al	6.79	7.55	8.08	9.32	10.70	11.53	12.37	13.18	0.34	0.32	0.40

Note: r is burning rate; n is pressure exponent.

这可能是因为 Al-1 表面存在的纳米尺寸铝斑粒具有较低的点火温度,因此这些斑粒更容易产生熔联,进而率先发生气相燃烧。且低压时,虽然铝斑粒相对容易反应放热使得 Al 颗粒较早成为液态,但低压下粘合剂分解速度较慢,两者综合会造成燃面处 Al 粉颗粒团聚效应加强,从而易形成大尺寸团聚物,使之不易被吹入气相中,因此导致低压下该推进剂的燃速较低。又由于 Al-2 表面光滑,不发生铝斑粒反应放热现象,因此 Al 粉颗粒不会过早成为液态,从而对推进剂燃速特性影响不显著。但高压时,由于粘合剂分解速度加快,Al 粉颗粒不易在燃面发生团聚,因此铝斑粒形成的液体很容易被吹入气相进行燃烧,使得高压下的燃速大大增加。

为具体分析 Al 粉形貌对高压段(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 DC-Al 推进剂在高压段(12 ~20 MPa)的燃速增幅为 4.47 mm · s^{-1},压强指数达到 0.67,而 NC-Al 推进剂的压强指数仅为 0.40。这是由于高压时强大的气流作用会使带有斑粒的Al-1 更容易集聚-熔联-凝聚-点火。又由于 Al-1 燃烧面积较大,促使推进剂在燃烧时的燃速有所增加。因此,使得 DC-Al 推进剂燃速升高,燃速压强指数增大。

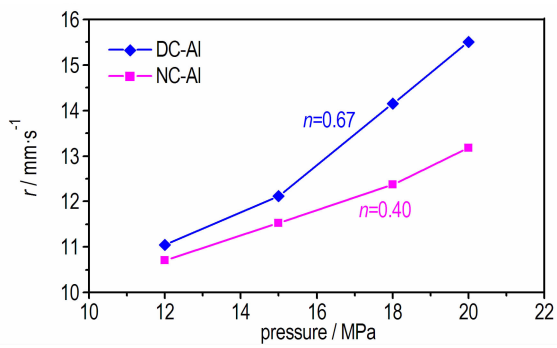


图 4 DC-Al 和 NC-Al 推进剂燃烧和压强指数对比图(12 ~ 20 MPa)

Fig. 4 Burning rate and pressure exponent of DC-Al and NC-Al propellant(12–20 MPa)

4 结 论

(1)Al 粉表面形貌可区分为表面附着纳米铝斑粒

和表面光滑两种，Al 粉表面的斑粒是在铝粉加工的熔融过程中产生的，不能与 Al 粉表面分离；

（2）高、低压时，Al 粉形貌对推进剂燃速的影响不同，DC-Al 和 NC-Al 推进剂在 3～5 MPa 时燃速增幅分别为 1.33 mm・s^{-1} 和 1.29 mm・s^{-1}，5～12 MPa 时燃速增幅分别为 3.13 mm・s^{-1} 和 2.62 mm・s^{-1}，12～20 MPa 时燃速增幅分别为 4.47 mm・s^{-1} 和 2.48 mm・s^{-1}；

（3）高、低压时，Al 粉形貌对推进剂压强指数的影响不同，DC-Al 推进剂比 NC-Al 推进剂压强指数的增加趋势更明显，且在 12～20 MPa 时压强指数分别可达 0.67 和 0.40。

参考文献：

[1] 阮崇智. 现代固体推进技术[M]. 西安：西北工业大学出版社，2007.
RUAN Chong-zhi. Modern solid propulsion technology[M]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University Press, 2007.

[2] Hasani S, Panjepour M, Shamanian M. The oxidation mechanism of pure aluminum powder particles[J]. *Oxidation of Metals*, 2012, 78(3): 179-195.

[3] 杨燕京，赵凤起，仪建华，等. 储氢材料在高能固体火箭推进剂中的应用[J]. 火炸药学报，2015，38(2)：8-14.
YANG Yan-jing, ZHAO Feng-qi, YI Jian-hua, et al. Applications of hydrogen-storage materials in high-energy solid rocket propellant[J]. *Chinese Journal of Explosive & Propellant*, 2015, 38(2): 8-14.

[4] Bhattacharyya R, Mohan S. Solid state storage of hydrogen and its isotopes: An engineering overview[J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2015, 41(1): 872-883.

[5] Servaties James, Krier Herman, Melcher J C, et al. Ignition and combustion of aluminum particles in shocked $H_2O/O_2/Ar$ and $CO_2/O_2/Ar$ mixtures[J]. *Combustion and Flame*, 2001, 125(1/2): 1040-1054.

[6] 李鑫，赵凤起，郝海霞，等. 不同类型微/纳米铝粉点火燃烧特性研究[J]. 兵工学报，2014，35(5)：640-647.
LI Xin, ZHAO Feng-qi, HAO Hai-xia, et al. Research on Ignition and combustion properties of different micro/nano-aluminum powders[J]. *Acta Armamentarii*, 2014, 35(5): 640-647.

[7] 焦继革，周克，张炜. 铝粉形态对低燃速丁羟推进剂燃烧性能的影响[J]. 含能材料，2000，8(2)：72-74.
JIAO Ji-ge, ZHOU Ke, ZHANG Wei. Effect of spherical aluminum on combustion behavior of low burning rate HTPB propellant[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*(*Hanneng Cailiao*), 2000, 8(2): 72-74.

[8] Prentice J L. Combustion of laser-ignited aluminum droplets in wet and dry oxidizers[C] // AIAA 12th Aerospace Sciences Meeting, 1974.

[9] Dreizin E L. On the mechanism of asymmetric aluminum particle combustion[J]. *Combustion and Flame*, 1999, 117(4): 841-850.

[10] 金秉宁，刘佩进，杜小坤，等. 复合推进剂中铝粉粒度对分布燃烧响应和粒子阻尼特性影响[J]. 推进技术，2014，12(35)：1701-1706.
JIN Bing-ning, LIU Pei-jin, DU Xiao-kun, et al. Effect of different aluminum particle size in composite propellant on distributed combustion response and particle damping[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2014, 12(35): 1701-1706.

[11] 王宁飞，陈龙，赵崇信，等. 固体火箭燃烧室微粒分布的实验研究[J]. 推进技术，1995，16(4)：24-27.
WANG Ning-fei, CHEN Long, ZHAO Chong-xin, et al. An experimental study on distribution of particulates in solid rocket motors[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 1995, 16(4): 24-27.

[12] 江治，李疏芬，李凯，等. 含纳米金属的推进剂点火实验及燃烧性能研究[J]. 固体火箭技术，2004，27(2)：117-120.
JIANG Zhi, LI Yu-fen, LI Kai, et al. Research on the ignition and combustion properties of composite propellant containing nano metal powders[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2004, 27(2): 117-120.

[13] Olivani A, Galfetti L, Severini F, et al. Aluminum particle size influence on ignition and combustion of AP/HTPB/Al solid rocket propellants[J]. *Advances in Rocket Propellant Performance, Life and Disposal for Improved System Performance and Reduced Costs*, 2002, 31(6): 1-12.

[14] Jiang Z, Li S F, Zhao F Q, et al. Research on the combustion properties of propellants with low content of nano metal powders[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2006, 31(2): 139-147.

[15] 夏强，李疏芬，王桂兰，等. 超细铝粉在 AP/HTPB 推进剂中的燃烧研究[J]. 固体火箭技术，1994，12(4)：35-42.
XIA Qiang, LI Shu-fen, WANG Gui-lan, et al. Combustion research on superfine aluminum powder in AP/HTPB propellant[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 1994, 12(4): 35-42.

[16] 朱艳丽，焦清介，黄浩，等. 铝粉粒度对高氯酸铵热分解动力学的影响[J]. 高等学校化学学报，2013，34(3)：662-667.
ZHU Yan-li, JIAO Qing-jie, HUANG Hao, et al. Effect of aluminum particle size on thermal decomposition of AP[J]. *Chenical Journal of Chinese Universities*, 2013, 34(3): 662-667.

[17] 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，2006：104-106.
CHEN Peng-wan, HUANG Feng-lei. Damage theory and application of energetic materials[M]. Beijing: Beijing Insititute of Technology Press, 2006: 104-106.

www.energetic-materials.org.cn 含能材料

Effect of Aluminum Morphology on Burning Rate Characteristics of HTPB Propellant

ZHU Li-xun[1,2], **LIANG Bei**[2,3], **LIU Jin-xiang**[2], **ZHANG Wei-hai**[2], **YAN Wu-qi**[2], **LIAO Xin**[1]

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

Abstract: To investigate the effect of aluminum (Al) powder with different surface morphology on the burning rate of hydroxyl-terminated polybutadiene (HTPB) propellant, based on the formulation of HTPB four component propellant, the morphologys of two kinds of Al (5–10 μm) powder were observed by scanning electron microscopy (SEM) and laser particle size distribution instrument, and the burning rate of HTPB propellant with different Al powders was measured by underwater acoustic emission method, and the pressure exponent was also calculated. Results show that the surface morphology of Al powder can be distinguished from adhered with Al spot particles and smooth, which have influence on the burning rate of HTPB propellant. At the low pressure stage (3–5 MPa), the burning rate of HTPB propellant increased by 1.33 mm · s^{-1} and the pressure exponent is 0.36, when the surface morphology of Al powder adhered with Al spot particles. Correspondingly, it is 1.29 mm · s^{-1} and 0.34, when the surface morphology of Al powder is smooth. At the high pressure stage (12–20 MPa), the burning rate of HTPB propellant increased by 4.47 mm · s^{-1} and the pressure exponent is 0.67, when the surface morphology of Al powder adhered with Al spot particles, and it is 2.48 mm · s^{-1} and 0.40, when the surface morphology of Al powder is smooth.

Key words: hydroxyl-terminated polybutadiene (HTPB) propellant; aluminum; properties of combustion; morphology

CLC number: TJ55; V512 **Document code**: A **DOI**: 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.10.002

www.energetic-materials.org.cn 含能材料