

文章编号:1006-9941(2021)10-0928-09

铝粉含量对 GAP 钝感推进剂性能的影响

徐爽^{1,2},汪越^{1,2},武卓^{1,2},潘新洲^{1,2},李尚文^{1,2},李海涛^{1,2},庞爱民^{1,2}

(1. 航天化学动力技术重点实验室, 湖北 襄阳 441003; 2. 湖北航天化学技术研究所, 湖北 襄阳 441003)

摘要: 以铝粉含量为 5%、10%、15% 和 18% 的缩水甘油叠氮聚醚(GAP)推进剂配方为研究对象,采用力学拉伸试验机、动态热机械分析仪(DMA)和模拟计算软件等,分析了铝粉含量对推进剂力学性能、界面性能、燃烧性能、安全性能、能量性能和密度等的影响。结果表明,以 30 μm 铝粉代替 320 μm AP,随铝粉含量的提高,推进剂的最大抗拉强度和最大伸长率逐渐增大,界面性能得到进一步改善;推进剂在 3~9 MPa 下的静态燃速并未发生明显变化但压强指数由 0.43 降低至 0.40。配方中铝粉含量为 5% 和 18% 的推进剂危险等级均达 1.3 级,其中铝粉含量为 18% 的推进剂配方的撞击和摩擦感度分别为 0% 和 44%,低于铝粉含量为 5% 的配方(分别为 4% 和 48%);软件模拟计算表明,铝粉加入量的提高使推进剂的能量和密度均呈上升趋势,但推进剂的标准比冲提升趋势趋于平缓。

关键词: 铝粉;缩水甘油叠氮聚醚(GAP)钝感推进剂;力学性能;燃烧性能;机械感度;危险等级

中图分类号: Tj55; O64

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2021071

1 引言

固体推进剂是导弹发动机的动力源,提高固体推进剂的能量是实现导弹远程打击的必要条件。对于含能材料而言,能量与感度往往互为矛盾体^[1],单纯追求提高能量,会给固体推进剂的生产、运输、储存和使用等环节都带来不可忽视的安全问题^[2]。随着大型舰船、高性能战斗机、武装直升机及多功能战车等高性能武器平台的不断涌现,对武器系统的能量和感度有了更高的要求,固体推进剂危险等级是确定新型固体推进剂配方、工艺条件、防护措施、建筑物结构方式和安全距离的依据,对固体推进剂的危险性进行分级,是制定相应的安全对策的基础^[3]。

聚叠氮缩水甘油醚(GAP)是一种侧链带有叠氮

基团的新型含能黏结剂,兼具高能量和低敏感性的特点,是新一代高能钝感黏合剂的代表之一^[4-6]。铝粉作为推进剂中普遍使用的一种金属燃料,具有原材料成本低、加工工艺成熟、安全性能好等优点,可提高推进剂的能量和密度,并对含能材料的燃烧性能有良好的调控作用^[7-9],但也存在易氧化、易团聚等劣势^[10-11],导致能量密度降低、点火温度升高、燃速降低等缺点。压强、燃速、铝粉粒径、氧化剂粒径及级配是影响铝团聚程度的主要因素^[12]。铝粉的微纳米化是提高其燃烧效能、降低凝相燃烧产物的有效途径^[13-14]。针对不同的应用需求,采取不同的方式对铝粉表面进行改性、优化能量释放效果是当前国内外研究的热点。刘勇等^[13]综述了国内外利用含能材料、含氟聚合物、金属氧化物、惰性聚合物、小分子有机物、单质材料六类材料对铝粉表面进行改性的方法和产物性能特点。上述研究基本都集中于对推进剂燃烧性能的影响,缺乏对力学性能、界面性能、安全性能和能量性能等的系统研究。

本工作以 GAP 钝感推进剂为研究对象,系统研究了铝粉含量对推进剂力学性能、界面性能、燃烧性能、安全性能、能量性能和密度等的影响,对 GAP 钝感推进剂的应用具有一定的参考意义。

收稿日期: 2021-04-02; 修回日期: 2021-05-06

网络出版日期: 2021-07-20

基金项目: 空军装备部预研项目(30304)

作者简介: 徐爽(1991-),男,工程师,主要从事固体推进剂性能研究。e-mail: xushuang1115@163.com

通信联系人: 庞爱民(1967-),男,研究员,主要从事固体推进剂性能研究。e-mail: ppam@tom.com

引用本文: 徐爽,汪越,武卓,等. 铝粉含量对 GAP 钝感推进剂性能的影响[J]. 含能材料, 2021, 29(10):928-936.

XU Shuang, WANG Yue, WU Zhuo, et al. Influence of Aluminum Powder Contents on Insensitive GAP Propellants[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2021, 29(10):928-936.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

聚叠氮缩水甘油醚(GAP),自制, $M_n=3380$, C_{OH} : $0.646\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$;增塑剂丁基硝氧乙基硝酸胺(Bu-NENA),黎明化工研究院;甲苯二异氰酸酯(TDI),国药集团化学试剂有限公司;黑索今(RDX),甘肃银光化学工业集团有限公司;高氯酸铵(AP),三种粒径 320, 120, 7 μm ,黎明化工研究院;铝粉,30 μm ,鞍钢实业微细铝粉有限公司;INSTRON 4202 型万能材料拉伸机,美国英斯特朗公司;DMA 2980 动态力学测试仪,美国 TA 仪器公司。

2.2 实验过程

推进剂配方按铝粉含量分为 5%、10%、15% 和 18%Al 四个配方,其中 30 μm 的铝粉与 320 μm 的 AP 含量保持在 27%,其他组分含量相同,具体见表 1。在 5 L 立式捏合机上制备药浆,混合、浇注和固化温度为 $(50\pm 2)^\circ\text{C}$,固化时间为 7 d。

表 1 4 种推进剂配方

No.	Al	AP			GAP	RDX	other
		320 μm	120 μm	7 μm			
1 [#]	5	22					
2 [#]	10	17	20-30	5-20	20-30	0-10	≤5
3 [#]	15	12					
4 [#]	18	9					

制备哑铃型试样用于力学性能测试,试样的取样方向应与浇铸方向一致;方坯四周表面至少切除 10 mm 后方可用作试样;试样表面应平整、光滑,无气孔、杂质、裂纹和机械损伤等缺陷;每组试样不少于 5 个。

制备下列推进剂试样用于 DMA 测试,试样高 2~4 mm,横向尺寸 4~5 mm,横截面形状不作具体规定;测试频率均为 1 Hz,升温速率为 $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,温度范围为 $-90\sim 70^\circ\text{C}$,每组试样 1 个。

制备长方体试样用于静态燃速和压强指数测试,试样应从受试推进剂规定的部位和方向切取;浇注推进剂一般按浇注方向取样,先切除其方坯 5 mm 厚的表皮,再切取试样;目视观察加工好的试样,其表面应平整,无气孔、杂质、裂纹和机械损伤等缺陷;每组试样不少于 6 个。

1.3 级危险等级评定包括 6 项试验:①75 $^\circ\text{C}$ 热稳

定性试验包括两部分,第一部分试验试样用复合固体推进剂试样为 30.0 mm×30.0 mm×30.0 mm 的立方体,第二部分试验是将复合固体推进剂药浆浇注到模具中,将热电偶垂直插入复合固体推进剂药浆中,使热电偶的测温探头处于药浆中心并固定,热电偶插入深度为 (25.0 ± 1.0) mm,在工艺规定条件下固化,脱模后即得到埋置热电偶的复合固体推进剂试样。②撞击感度试验试样为直径 8.0 mm,厚度 1.0~1.1 mm 圆片,每组试样不少于 25 个;③摩擦感度试验试样为直径 5.0 mm,厚度 0.5~0.6 mm 圆片,每组试样不少于 25 个;④点火开放燃烧试验用复合固体推进剂试样为 (50.0 ± 0.5) mm× (50.0 ± 0.5) mm× (50.0 ± 0.5) mm 的立方体 6 个;⑤雷管试验用复合固体推进剂试样为 (50.0 ± 0.5) mm× (50.0 ± 0.5) mm× (50.0 ± 0.5) mm 的立方体 3 个;⑥卡片试验用试样管长度 (139.7 ± 0.1) mm,复合固体推进剂药浆真空浇注至试样管中,在规定的条件下固化成型,每组试样 3 个。

2.3 性能测试

依据 GJB 770B-2005《火药试验方法》方法 413.1 最大抗拉强度、断裂强度、最大伸长率和断裂伸长率单向拉伸法,对推进剂力学性能进行测试;依据 GJB 770B-2005《火药试验方法》方法 407.1 玻璃化温度热机械测量法,对推进剂的动态热机械性能进行测试;依据 GJB 770B-2005《火药试验方法》方法 706.2 燃速水下声发射法,对推进剂的燃速和压强指数进行测试;依据 GJB 6195-2008《复合固体推进剂危险等级分类方法》对推进剂危险等级进行评定;依据 GJB 97A-2001《标准试验发动机技术要求和数据处理》,采用 BSF Φ 315 发动机对推进剂配方能量性能进行测试;依据 QJ 917A-1997《复合固体推进剂及衬层、绝热层的密度测试方法》对推进剂密度进行测试。

3 结果与讨论

3.1 推进剂力学性能

将推进剂药条在干燥器中平放 24 h 后,用 INSTRON 4202 型万能材料拉伸机测量其力学性能。常温拉伸温度 20 $^\circ\text{C}$,拉伸速率 $100\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$;高温拉伸温度 70 $^\circ\text{C}$,拉伸速率 $2\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$;低温拉伸温度 -40°C ,拉伸速率 $100\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ 。测试结果如表 2 所示。

由表 2 可以看出,随铝粉含量升高,推进剂最大抗拉强度和伸长率均呈增大趋势。这是因为以 30 μm 铝粉替换 320 μm 的 AP,细颗粒填料发挥了增强增韧

表2 4种推进剂配方的力学性能

Table 2 Mechanical properties of four kinds of propellant formulations

No.	20 °C, 100 mm·min ⁻¹			70 °C, 2 mm·min ⁻¹			-40 °C, 100 mm·min ⁻¹		
	σ_m /MPa	ε_m /%	ε_b /%	σ_m /MPa	ε_m /%	ε_b /%	σ_m /MPa	ε_m /%	ε_b /%
1 [#]	0.83	56.4	57.8	0.39	38.5	39.3	2.64	72.7	82.0
2 [#]	0.85	61.3	63.7	0.39	40.2	41.5	2.56	75.8	85.4
3 [#]	0.90	66.5	68.9	0.41	43.4	44.7	2.50	81.3	87.2
4 [#]	0.93	68.3	71.0	0.42	45.1	45.5	2.46	84.0	88.9

Note: σ_m is the maximum tensile strength, ε_m is the maximum elongation, ε_b is the elongation at break.

作用。文献[10-11]结果表明,细粒径填料颗粒有利于延缓初期裂纹的扩展,从而提高推进剂的伸长率。对推进剂这种高填充体系,推进剂模量与基体模量及填料体积分数有如下关系^[12]:

$$\frac{E_f}{E_0} = \left[1 + KV_f / (1 - S'V_f) \right]^2 \quad (1)$$

式中, K 、 S' 为经验常数, V_f 为填料的体积分数,%; E_f 为推进剂模量,MPa; E_0 为黏合剂基体模量,MPa。由式(1)可知,提高填料的体积分数可以提高推进剂的模量,在相同质量分数下,采用细粒径颗粒有利于提高填料的体积分数,从而提高推进剂模量。此外,AP与基体间黏接性能较差,而铝粉与端羟基的黏合剂基体间会形成氢键^[13-15],有利于改善界面性能。

3.2 推进剂界面性能

为分析铝粉含量对推进剂界面性能的影响,采用DMA分析仪对铝粉含量差异最大的两个配方(1[#]5%Al和4[#]18%Al)的储能模量(G')、损耗模量(G'')和力学损耗因子($\tan\delta$)进行测试,结果如图1所示。

其中储能模量反映材料形变时的回弹能力,损耗模量反映材料形变时内耗程度,力学损耗因子用来表示内耗的大小。力学损耗因子与脱湿程度有以下关系式^[16]:

$$\ln \tan\delta_1 - \ln \tan\delta_2 = -K\Delta C \quad (2)$$

式中, $\tan\delta_1$ 为未经应变试样的损耗角正切值, $\tan\delta_2$ 为经循环应变“脱湿”试样的损耗角正切值, K 为常数, ΔC 为空穴浓度增量。由式(2)可知,力学损耗因子降低表明空穴浓度减少,说明推进剂的界面性能得到改善^[17]。由图1可以看出,在-40~70 °C的温度范围内,1[#]和4[#]推进剂配方的储能模量和损耗模量基本相当,而4[#]配方的力学损耗因子比1[#]配方小,说明铝含量的提高有利于改善推进剂的界面性能。

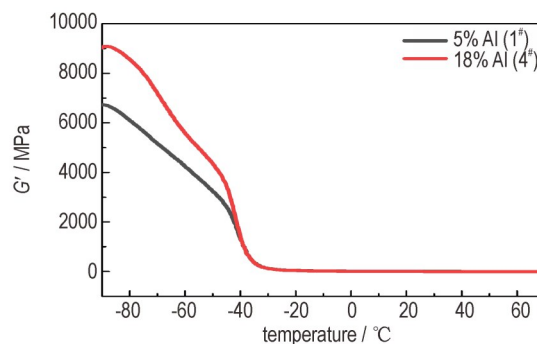
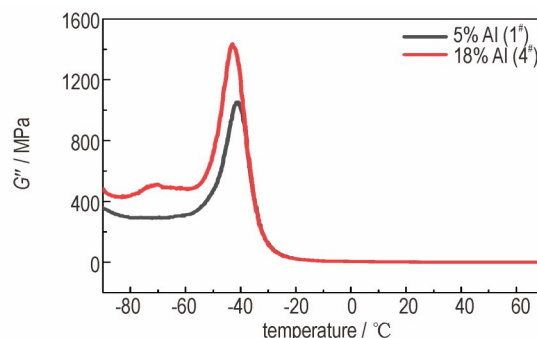
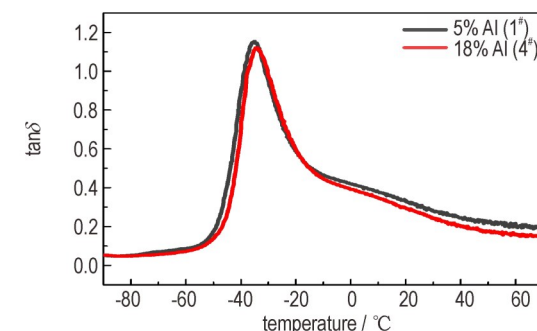
a. T- G' curvesb. T- G'' curvesc. T- $\tan\delta$ curves

图1 含5%(1[#])和18%(4[#])铝粉的两组推进剂配方的动态力学性能

Fig. 1 Dynamic mechanical properties of solid propellants with 5% (1[#]) and 18% (4[#]) aluminum powder

由于1[#]和4[#]配方的力学损耗因子曲线差距并不明显,因此更进一步的,对推进剂两配方的力学损耗因子进行高斯分峰拟合^[18-20],结果如图2所示。

由图2可以看出,1[#]配方经高斯分峰拟合后得到三个峰值温度。其中第一峰值温度对应黏合剂基体分子链转变温度,由于1[#]和4[#]推进剂配方黏合剂基体组成基本一致,因此两配方第一峰值温度无明显差异。第二峰值温度反映填料颗粒表面聚合物的链段运动,第三峰值温度对应聚合物从填料表面的剥离运动,4[#]配方的第二峰值温度 $T_{18,2}$ 和第三峰值温度 $T_{18,3}$ 均高于

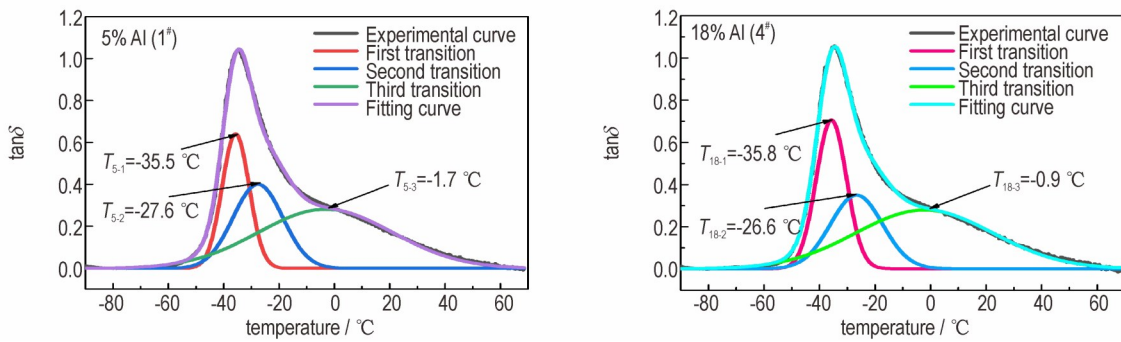


图2 含5%(1[#])和18%(4[#])铝粉的两种推进剂配方力学损耗因子的高斯分峰拟合

Fig. 2 The loss factor of propellants with 5% (1[#]) and 18% (4[#]) aluminum powder modelled with Gaussian peak fitting

1[#]配方的 T_{5-2} 和 T_{5-3} , 说明 4[#]配方体系中填料与基体间的界面黏接较为紧密, 即证明铝含量的提高确实有利于改善推进剂的界面性能。

3.3 推进剂燃烧性能

采用水下声发射法测试了4种推进剂配方在5, 6.86和9MPa下的静态燃速。在发动机工作压强范围内, 固体推进剂燃速与压强一般遵循维也里经验公式:

$$r = ap^n \quad (3)$$

式中, r 为推进剂燃速, $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$; a 为燃速系数; p 为压强, MPa; n 为压强指数。对该公式两边取对数可得:

$$\log r = n \log p + \log a \quad (4)$$

采用 $\log r$ 对 $\log p$ 作图, 即可求得推进剂的压强指数, 结果如图3所示。

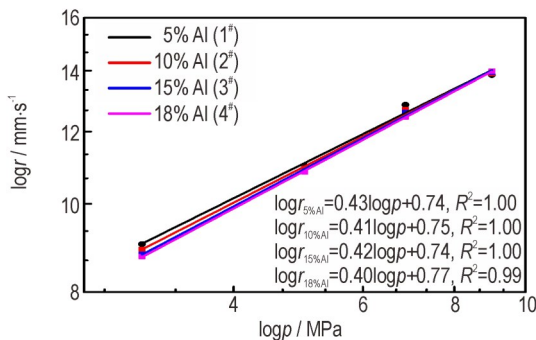


图3 不同铝粉含量推进剂的压强指数

Fig. 3 Pressure indexes for propellants with different contents of aluminum powder

由图3可以看出, 不同铝粉含量下, 推进剂在3~9 MPa范围内的静态燃速基本一致, 其原因可能是320 μm 的粗颗粒AP含量变化对推进剂燃速影响不大, 这与文献[21]结论一致。但推进剂压强指数由0.43降低至0.40, 说明粗AP含量的减少有利于降低压强指数。文献[22-23]研究表明, 当粗颗粒AP含量降低时, 燃烧表面熔化的黏合剂比较容易覆盖到AP表

面, 造成推进剂表面局部熄火; 而铝粉含量的提高使其需要更多的热量才能让被氧化铝膜包围的铝液突破薄膜的包围, 从而造成推进剂压力指数下降。因此, AP/Al比例降低引起的氧燃比减小, 将降低推进剂的压强指数。

3.4 推进剂安全性能

为分析铝粉含量对推进剂安全性能的影响, 以铝粉含量差异最大的1[#]和4[#]两个配方为研究对象, 按照GJB 6195-2008《复合固体推进剂危险等级分类方法》要求对推进剂危险性进行评定。在推进剂危险等级试验中需开展75 $^{\circ}\text{C}$ 热稳定性试验、撞击感度试验、摩擦感度试验、点火开放燃烧试验、雷管试验和卡片试验, 其试验程序如图4所示。

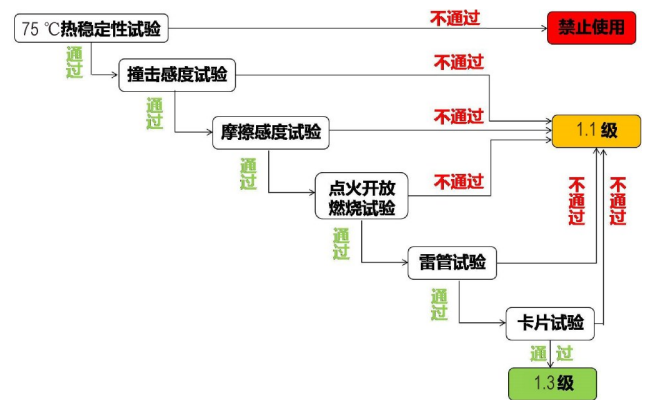


图4 推进剂1.3级判定程序

Fig. 4 Decision procedure for the propellant of 1.3 hazard grade

75 $^{\circ}\text{C}$ 热稳定性试验依据GJB 6195-2008《复合固体推进剂危险等级分类方法》, 包括两部分试验: 第一部分是将30.0 mm \times 30.0 mm \times 30.0 mm的复合固体推进剂试样置于75 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱内恒温48 h, 进行两次试验, 如果有一次试验中复合固体推进剂试样发生爆炸、燃烧或明显变色, 则停止试验; 否则, 进行第二部分试

验。第二部分是已将埋置热电偶的复合固体推进剂试样(50.0 mm×50.0 mm×50.0 mm)在75 °C条件下恒温48 h,采用温度记录仪记录热电偶的温度变化情况,进行两次试验,如果有一次试验中复合固体推进剂试样发生爆炸、燃烧或明显变色,则停止试验;否则,计算复合固体推进剂试样中心与外部的最大温度差。试样在第二部分试验中未发生爆炸、燃烧或明显变色,而且在两次试验中复合固体推进剂试样中心与外部的最大温度差均小于+3 °C,或最大温度差大于等于+3 °C但持续时间小于10 s,则结果判定为“通过”。

撞击感度试验依据GJB 772A-1997《炸药试验方法》中方法601.1爆炸概率法,将装好试样的一组撞击装置逐次放到钢砧上的定位套内,使落锤从规定落高自由下落,观察所发生的现象。使用声级计时,记录每次撞击试验的声压级。当观察到有爆炸声、发光、冒烟、试样变色、与试样接触的击柱表面有痕迹、有分解或爆炸气体产物的气味等现象之一时,均判为爆炸,否则判为不爆;使用声级计时,记录的声压级大于等于试样不爆时最大声压级2 dB时,也应判为爆炸。每组试验次数不少于25次,撞击感度不超过50%即判定通过1.3级指标要求。

摩擦感度试验依据GJB 772A-1997《炸药试验方法》中方法602.1爆炸概率法,将一套装好试样的摩擦装置放入摩擦仪待测位置;启动加压装置,使试样在滑柱套内被加压至试验条件规定的压力;将测定试样用的击杆沿导向孔推进至顶住上滑柱,将规定摆角释放摆锤撞击击杆,使上滑柱滑移一定距离。只要观察到有爆炸声、发光、冒烟、试样变色、与试样接触的滑柱面有烧蚀痕迹、有试样分解爆炸产物的气味等现象之一时,均判为爆炸,否则判为不爆。每组试验次数不少于25次,摩擦感度不超过48%即判定通过1.3级指标要求。

1#和4#两个配方的75 °C热稳定性试验、撞击感度试验、摩擦感度试验结果如表3所示。

由表3可以看出,1#和4#两个配方的75 °C热稳定性试验、撞击感度试验和摩擦感度试验结果均符合1.3级指标要求。其中4#配方的75 °C热稳定性要优于1#,应当是铝粉的良好导热性造成的。4#配方的摩擦感度和撞击感度均低于1#配方,其原因有二:一是4#配方中AP含量较低,而AP的摩擦感度和撞击感度均高于铝粉;二是1#配方中320 μm的粗颗粒AP含量较高,大颗粒的AP受摩擦作用易破裂,颗粒碎裂及碎块棱角之间可能产生热点,导致其感度均高于4#配方。

表3 含5%(1#)和18%(4#)铝粉的两组推进剂配方的安全性能
Table 3 Safety performance of propellants with 5% (1#) and 18% (4#) aluminum powder

No.	thermal stability at 75 °C	impact sensitivity / %	friction sensitivity / %
1#	temperature difference +4 °C, last for 5 s	4	48
4#	temperature difference +2°C	0	44

点火开放燃烧试验是在浸煤油木屑床中心放置一个复合固体推进剂试样,用电点火器点燃木屑,观察复合固体推进剂试样点燃后有无爆轰现象。进行两次试验,如果有一次试验中复合固体推进剂试样发生爆轰,则停止试验。如果复合固体推进剂试样在两次试验中均未发生爆轰,则在浸煤油木屑床中放置四个复合固体推进剂试样并排成一列。用电点火器点燃木屑,观察复合固体推进剂试样点燃后有无爆轰现象。1#和4#两配方的点火开放燃烧试验如图5所示。

由图5可以看出,两配方的点火开放燃烧试验结果均为燃烧,未发生爆轰现象,说明其通过点火开放燃烧试验。在此基础上开展雷管试验,将钢板置于木支架之上,调节钢板水平;自下而上将铅柱、复合固体推进剂试样和雷管座逐次放置在钢板中心,确认各个部件同心后插入雷管,雷管底部应与复合固体推进剂试样上表面接触。检查无误后,撤离至安全隐蔽处,接通电引爆器引爆雷管;收集现场铅柱,记录铅柱的变形情况,并用游标卡尺测量其压缩量,试验进行三次。铅柱的压缩量大于等于3.2 mm,即认为复合固体推进剂试样发生了爆轰。如果有一次试验发生了爆轰则停止试验,结果判定为“不通过”,否则判定为“通过”。装置如图6所示。

试验结果表明,1#配方铅柱的压缩量为2.5 mm,4#配方铅柱的压缩量为1.0 mm,均通过雷管试验。其中1#配方铅柱的压缩量大于4#配方,可能是AP含量较高引起推进剂气态分解产物较多,局部压强较大造成的。

卡片试验装置如图7所示。其测试方法是自下而上,将复合固体推进剂试样管、17.5 mm厚度的卡片、主发药柱、雷管座逐次放置在验证板上,通过垫片使验证板与样品管之间形成1.6 mm的空气间隙;确认各个部件同心后插入雷管,并使雷管底部与主发药柱上表面接触;检查无误后,撤离至安全隐蔽处,接通电引爆器引爆雷管,进行三次试验;如果验证板上出现与试样管尺寸相当的圆孔,则认为复合固体推进剂试样发生了爆轰,停止试验。试验后验证板情况如图8所示。

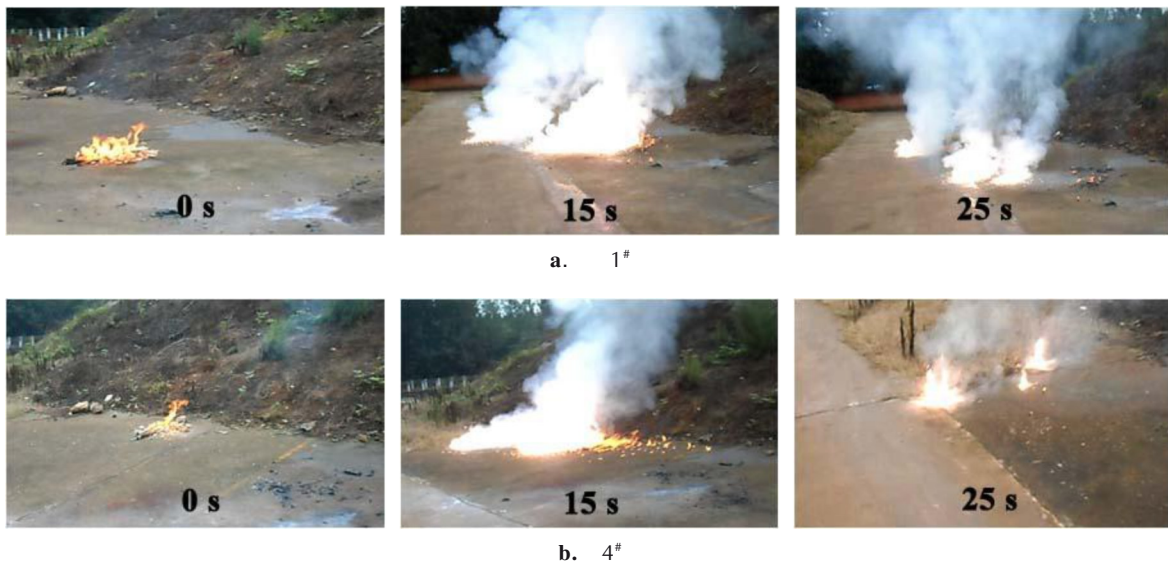


图5 含5%(1[#])和18%(4[#])铝粉的两​​种推进剂配方的点火开放燃烧试验结果

Fig. 5 Ignition and open combustion test results for propellants with 5% (1[#]) and 18% (4[#]) aluminum powder

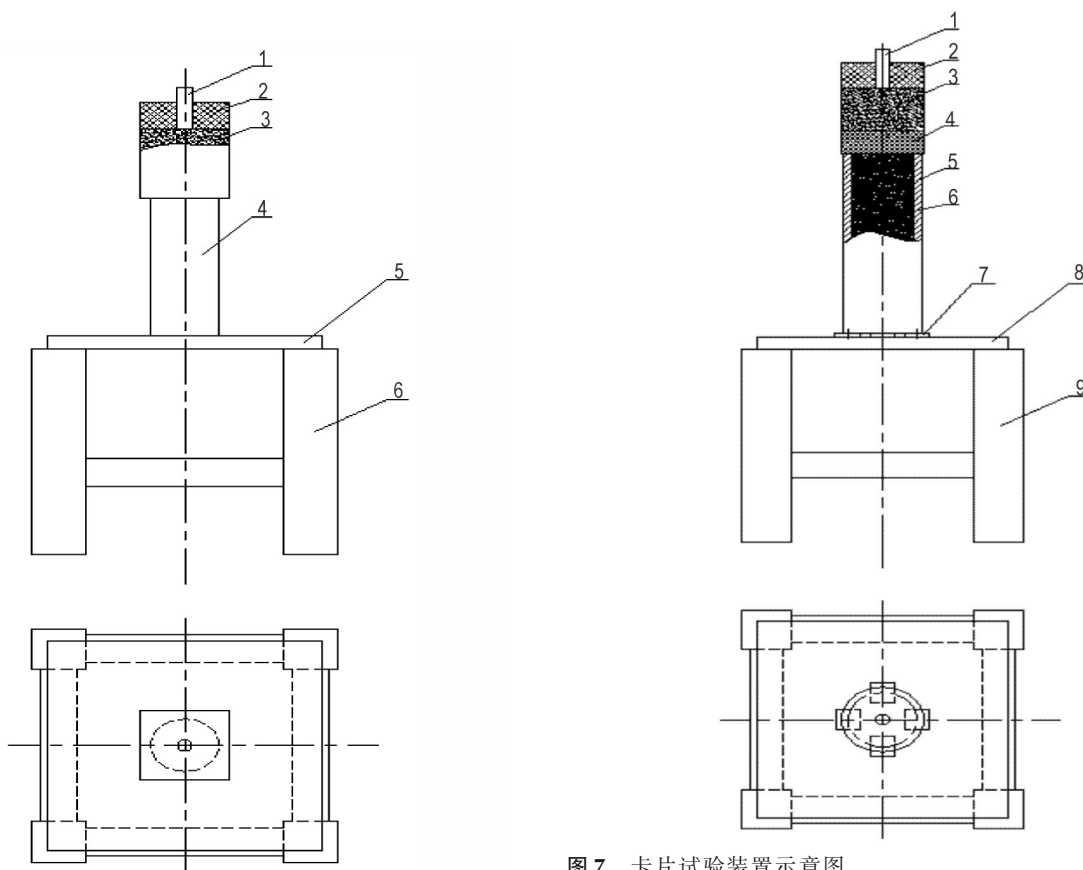


图6 雷管试验装置图

1—雷管, 2—雷管座, 3—试样, 4—铅柱, 5—钢板, 6—木支架

Fig. 6 Setup for the detonator experiment

1—detonator, 2—detonator holder, 3—sample, 4—lead pillar, 5—steel plate, 6—wooden holder

图7 卡片试验装置示意图

1—雷管, 2—雷管座, 3—主发药柱, 4—卡片, 5—试样管, 6—试样, 7—垫片, 8—验证板, 9—木支架

Fig. 7 Setup for the Card test

1—detonator, 2—detonator holder, 3—donor charge, 4—card, 5—sample tube, 6—sample, 7—gasket, 8—witness plate, 9—wooden holder

由图8可以看出,两配方卡片试验验证板上均未出现圆孔,说明推进剂并未发生爆轰。综合以上各项试验结果,可以判定1#和4#两个配方的危险等级均达到1.3级。

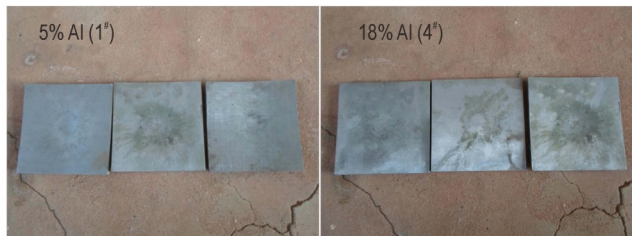


图8 卡片试验验证板结果

Fig. 8 Card test results of witness plates

3.5 推进剂能量性能与密度

采用文献[24]中的NASA的CEC-71计算程序对4种推进剂配方的理论比冲和密度进行计算,结果如图9所示。

由图9可以看出,随铝粉含量的提高,推进剂的能量和密度均呈上升趋势,但推进剂的标准比冲提升趋势趋于平缓;文献[25-26]研究表明,铝粉在燃烧过程中容易在燃烧面上互相熔联形成凝滴,增大铝粉的点火延迟与燃烧时间,从而降低推进剂的比冲效率。因此,铝粉含量提升至一定程度后,并不能使推进剂的能量大幅提升。

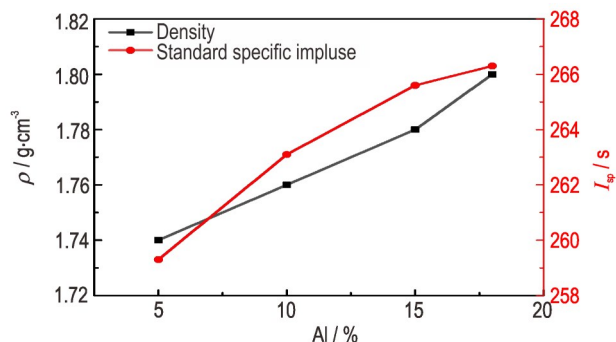


图9 铝粉含量对推进剂能量和密度的影响

Fig. 9 Influence of aluminum powder contents on the energy and density of propellants

4 结论

以铝粉含量为5%、10%、15%和18%的GAP推进剂配方为研究对象,采用力学拉伸试验机、动态热机械分析仪(DMA)和模拟计算软件等,分析了铝粉含量对推进剂力学性能、界面性能、燃烧性能、安全性能、能量性能和密度等的影响。结果表明:

(1) 铝粉含量的提高可使推进剂的抗拉强度和伸长率提高,原因在于以30 μm铝粉替代320 μm的AP,细颗粒填料发挥了增强增韧作用;同时铝粉与GAP黏合剂间的界面黏接较为紧密,改善了推进剂的界面性能。

(2) 以30 μm铝粉替代320 μm粗AP,推进剂低压段静态燃速并未发生明显变化但压强指数降低,说明粗AP含量的降低有利于降低推进剂的压强指数。

(3) 铝粉含量为5%和18%的推进剂配方的危险等级均达到1.3级,其中铝粉含量为18%的推进剂配方的摩擦感度和撞击感度均低于铝粉含量为5%的配方,其原因在于粗AP的摩擦感度和撞击感度均高于铝粉。

(4) 随铝粉含量升高,推进剂的能量和密度均呈上升趋势,但推进剂的标准比冲提升趋势趋于平缓。

参考文献:

- [1] Peter Politzer, Jane S. Murray. High performance, low sensitivity: conflicting or compatible[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2016, 41: 414-425.
- [2] 庞爱民, 黎小平. 固体推进剂技术的创新与发展规律[J]. *含能材料*, 2015, 23(1): 3-6.
PANG Ai-min, LI Xiao-ping. Innovation and development laws of solid propellant technology[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2015, 23(1): 3-6.
- [3] 吴芳, 熊中年, 燕为光, 等. Bu-NENA/PBT推进剂安全性能[J]. *固体火箭技术*, 2019, 42(4): 483-487.
WU Fang, XIONG Zhong-nian, YAN Wei-guang, et al. Safety properties of Bu-NENA/PBT propellants [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2019, 42(4): 483-487.
- [4] Yinglei Wang, Yajing Liu, Baodong Zhao, et al. Novel geminal dinitro esters as energetic plasticizers for GAP binder[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2021, 60: 3992-3998.
- [5] Danyang Liu, Deshen Geng, Kun Yang, et al. Decomposition and energy-enhancement mechanism of the energetic binder glycidyl azide polymer at explosive detonation temperatures [J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2020, 124: 5542-5554.
- [6] Jinghui Hu, Weiqiang Tang, Yonghui Li, et al. The effect of glycidyl azide polymer grafted tetrafunctional isocyanate on polytriazole polyethylene oxide-tetrahydrofuran elastomer and its propellant properties[J]. *Polymers*, 2020, 12: 278.
- [7] 高东磊, 张伟, 朱慧, 等. 纳米铝粉在复合推进剂中的应用[J]. *固体火箭技术*, 2007, 30(5): 420-423.
GAO Dong-lei, ZHANG Wei, ZHU Hui, et al. Application of nano-aluminum in composite propellants [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2007, 30(5): 420-423.
- [8] 江治, 李疏芬, 赵凤起, 等. 纳米铝粉和镍粉对复合推进剂燃烧性能的影响[J]. *推进技术*, 2004, 25(4): 368-372.
JIANG Zhi, LI Shu-fen, ZHAO Feng-qi, et al. Effect of nano aluminum and nickel powders on the combustion properties of composite propellants [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2004, 25(4): 368-372.

- [9] 陈沛, 赵凤起, 杨栋, 等. 纳米级金属粉对 GAP 热分解特性的影响[J]. 推进技术, 2000, 21(5): 73-76.
CHEN Pei, ZHAO Feng-qi, YANG Dong, et al. Effect of nano metal powder on thermal decomposition characteristics of glycidyl azide polymer [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2000, 21(5): 73-76.
- [10] Jifei Yuan, Jianzhong Liu, Yunan Zhou, et al. Aluminum agglomeration of AP/HTPB composite propellant [J]. *Acta Astronautica*, 2019, 156: 14-22.
- [11] Yingchun Wu, Zhiming Lin, Zhu Zhuo, et al. Particle burning behaviors of Al/AP propellant with high-speed digital off-axis holography [J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2021, 38: 4401-4408.
- [12] 肖立群, 樊学忠, 王晗, 等. 含铝固体推进剂燃烧过程中铝粉团聚现象研究进展[J]. 火炸药学报, 2018, 41(1): 7-15.
XIAO Li-qun, FAN Xue-zhong, WANG Han, et al. Research progress on the agglomeration phenomenon of aluminum powder in the combustion of aluminized solid propellants [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2018, 41(1): 7-15.
- [13] 庞维强, De Luca T Luigi, 樊学忠, 等. 高活性铝粉的改性及在化学推进剂中燃烧团聚研究进展[J]. 固体火箭技术, 2019, 42(1): 42-53.
PANG Wei-qiang, DeLuca T Luigi, FAN Xue-zhong, et al. Progress on modification of high active aluminum powder and combustion agglomeration in chemical propellants [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2019, 42(1): 42-53.
- [14] 王敬凯, 陈捷, 睢贺良, 等. 微纳米铝粉的氧化动力学研究进展[J]. 含能材料, 2021, 29(3): 251-266.
WANG Jing-kai, CHEN Jie, SUI He-liang, et al. Review on micro-nano aluminum oxidation kinetics [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2021, 29(3): 251-266.
- [15] 刘勇, 白海军, 甘巧玉, 等. 含能铝粉表面改性技术研究进展[J]. 含能材料, 2020, 28(10): 1017-1025.
LIU Yong, BAI Hai-jun, GAN Qiao-yu, et al. Surface modification technologies of energetic aluminum powders: A review [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2020, 28(10): 1017-1025.
- [16] Paul-AyméToulemonde, JulieDiani, PierreGilormini, et al. On the account of a cohesive interface for modeling the behavior until break of highly filled elastomers [J]. *Mechanics of Materials*, 2016, 93: 124-133.
- [17] Gaochun Li, Yufeng Wang, Aiming Jiang, et al. Micromechanical investigation of debonding processes in composite solid propellants [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2018, 43: 642-649.
- [18] 侯林法, 杨仲雄, 陈继周, 等. 复合固体推进剂[M]. 北京: 中国宇航出版社, 1994:249.
HOU Lin-fa, YANG Zhong-xiong, CHEN Ji-zhou, et al. Composite solid propellant[M]. Beijing: China Aerospace Publishing House, 1994:249.
- [19] 付一政, 刘亚青, 梅林玉, 等. HTPB 与 Al 不同晶面结合能和力学性能的分子动力学模拟[J]. 物理化学学报, 2009, 25(1): 187-190.
FU Yi-zheng, LIU Ya-qing, MEI Lin-yu, et al. Molecular dynamics simulation on binding energies and mechanical properties of HTPB and different crystal faces of Al [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2009, 25(1): 187-190.
- [20] 刘志芳, 刘新红, 黄亚磊, 等. 铝粉表面包覆改性的研究进展[J]. 材料导报 A: 综述篇, 2017, 31(6): 73-85.
LIU Zhi-fang, LIU Xin-hong, HUANG Ya-lei, et al. Technological progress in modification of aluminum powder by surface coating [J]. *Materials Reports*, 2017, 31(6): 73-85.
- [21] 肖春, 祝青, 谢斌, 等. PDA 包覆铝粉及其在 HTPB 中的分散稳定性[J]. 火炸药学报, 2017, 40(3): 60-76.
XIAO Chun, ZHU Qing, XIE Xiao, et al. Polydopamine coated on aluminum powders and its disperse stability in HTPB [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2017, 40(3): 60-76.
- [22] 侯林法, 杨仲雄, 陈继周, 等. 复合固体推进剂[M]. 北京: 中国宇航出版社, 1994:285-286.
HOU Lin-fa, YANG Zhong-xiong, CHEN Ji-zhou, et al. Composite solid propellant[M]. Beijing: China Aerospace Publishing House, 1994:285-286.
- [23] 徐爽, 武卓, 庞爱民, 等. 丁腈橡胶类键合剂在 CL-20/GAP 体系中的应用[J]. 火炸药学报, 2018, 41(6): 478-581.
XU Shuang, WU Zhuo, PANG Ai-min, et al. Application of nitrile butadiene rubber bonding agents in CL-20/GAP system [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2018, 41(6): 478-581.
- [24] Li Gong, Yonghui Li, Yanpei Guo, et al. Effect of morphology for ammonium dinitramide on the mechanical and combustion properties of Composite propargyl-terminated copolyether propellant [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2020, 45: 1-8.
- [25] Sara Cerri, Manfred A. Bohn, Klaus Menke, et al. Aging of ADN rocket propellant formulations with desmophen (R)-based elastomer binder [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2014, 39: 526-537.
- [26] Sara Cerri, Manfred A. Bohn, Klaus Menke, et al. Aging of HTPB/Al/AP rocket propellant formulations investigated by DMA measurements [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2013, 38:190-198.
- [27] Sungjun Park, Sunghan Choi, Kyungmin Kim, et al. Effects of ammonium perchlorate particle size, ratio, and total contents on the properties of a composite solid propellant [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2020, 45:1376-1381.
- [28] 张仁. 复合固体推进剂的燃速压力指数[J]. 推进技术, 1980(1): 40-52.
ZHANG Ren. Pressure index of composite solid propellant [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 1980(1): 40-52.
- [29] Amir Aziz, Wan Khairuddin Wan Ali. Effect of oxidizer-fuel mixture ratio to the pressure exponent of ammonium perchlorate based composite propellant [J]. *Applied Mechanics and Materials*, 2012, 110-116: 1380-1386.
- [30] Abhijit Dey, Vishwas Govindrao Ghorpade, Arvind Kumar, et al. Biuret: a potential burning rate suppressant in ammonium chlorate(VII) based composite propellants [J]. *Central European Journal of Energetic Materials*, 2012, 11(1): 3-13.
- [31] Jifei Yuan, Jianzhong Liu, Yunan Zhou, et al. Aluminum agglomeration of AP/HTPB composite propellant [J]. *Acta Astronautica*, 2019, 156: 14-22.
- [32] 刘继宁, 李苗苗, 陶镛, 等. 固体推进剂铝基燃料高效燃烧的研究进展[J]. 上海航天, 2019, 36: 1-6.
LIU Ji-ning, LI Miao-miao, TAO Kai, et al. Research progress on high combustion performance of aluminum based fuel in solid propellant [J]. *Aerospace Shanghai*, 2019, 36: 1-6.

Influence of Aluminum Powder Contents on Insensitive GAP Propellants

XU Shuang^{1,2}, WANG Yue^{1,2}, WU Zhuo^{1,2}, PAN Xin-zhou^{1,2}, LI Shang-wen^{1,2}, LI Hai-tao^{1,2}, PANG Ai-min^{1,2*}

(1. Science and Technology on Aerospace Chemical Power Laboratory, Xiangyang 441003, China; 2. Hubei Institute of Aerospace Chemical Technology, Xiangyang 441003, China)

Abstract: In order to study the influence of aluminum powder on the mechanical property, interface, combustion, safety, energy, density and other performance of propellants, the glycidyl azide polymer (GAP) propellants with 5%, 10%, 15% and 18% aluminum powder were evaluated by tensile testing machine, dynamic thermomechanical analysis (DMA), calculation program and etc. Results show that, with the replacement of 320 μm AP with 30 μm aluminum powder and the increase of aluminum powder contents, the propellant has increasing maximal tensile strength and maximal elongation, and improving interface performance. The burning rates change scarcely but the pressure indexes drop down from 0.43 to 0.40 under the pressure of 3–9 MPa. The hazard grades of propellants with 5% and 18% aluminum powder are 1.3 both. The impact and friction sensitivities of propellant with 18% aluminum powder are 0% and 44%, respectively, which are lower than the formulation with 5% aluminum powder (4% and 48%, respectively). At last, the calculation result shows that with the increase of aluminum powder, the energy and density of propellants grow up, but the standard specific impulse levels off to moderate pace of growth.

Key words: aluminum powder; insensitive GAP propellant; mechanical property; combustion performance; mechanical sensitivity; danger classes

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2021071

(责编:王艳秀)