

战术攻击导弹发动机用丁羟 推进剂配方研究

王德美 郭水泉 张连河

(航天工业总公司四十二所, 襄樊 441003)

摘要 本文介绍了一种燃速在 25~30mm/s 之间可调, 最低比冲 2354N·s/kg 的丁羟高燃速推进剂配方。该配方具有较低的压强指数($n < 0.4$), 良好的工艺性能(药浆放置 5h 后, 其 $\eta_{30} < 700\text{Pa}\cdot\text{s}$)和力学性能(常温 $\sigma_m = 1.0\text{MPa}$, -40°C $\epsilon_m > 30\%$), 故具有实用价值。

关键词 端羟基聚丁二烯推进剂 燃速 比冲

1 前言

关于高燃速推进剂配方研究, 国内外报道颇多, 欲达高燃速并不难, 难的是必须解决和权衡由高燃速带来的一系列问题, 才能使配方具有实用价值。例如为了提高燃速需加入大量细粒径的高氯酸铵(AP)和燃速催化剂, 导致推进剂装药工艺上的困难。为了解决这个问题国内外研究者们大多采用分子量低、粘度低的高羟值丁羟粘合剂, 或者在配方中加入一定量的稀释剂, 然而这又会导致推进剂的力学性能(尤其是低温力学性能)变差, 贮存性能变坏。

高燃速推进剂配方往往是压强指数偏高, 已报道的高燃速推进剂配方压强指数多在 0.5 左右, 而本文介绍的配方, 采用铬铜氧化物和二茂铁类复合燃速催化剂, 获得了较高的燃速和较低的压强指数($n < 0.4$); 采用分子量高的中羟值丁羟粘合剂并加入工艺助剂 GY-2, 获得了良好的工艺性能和力学性能。本配方已成功地通过 500L 混合机装药, 是一种具有实用价值的战术攻击导弹发动机用丁羟推进剂配方。

2 实验方法

实验配方中固体总含量为 83.5%, 其中 Al 粉为 16%, AP 为 67%, 亚铬酸铜(C. C)为 0.5%。复合燃速催化剂 C. C/T₂₇(辛基二茂铁)(1/2)在配方中加入量为 1.5%, 即 C. C 为 0.5%, T₂₇(液体)为 1%, 癸二酸二异辛酯(KZ)含量为 3.35%, 采用中羟值丁羟粘合剂, 工艺助剂 GY-2, 键合剂 T₃₁₃。用 1L 混合机制药, 采用水下声发射法测定推进剂燃速和压强指数, 用落球粘度计和 PV 型转动粘度计测定药浆粘度, 用 4301 材料试验机测定推进剂应力应变值, 采用沉降法测定细 AP 粒径。

3 燃速与压强指数测试结果

3.1 不同燃速催化剂对推进剂燃速、压强指数的影响

测试结果见表1。

表1 燃速催化剂对推进剂燃速和压强指数的影响

Table 1 Effect of catalyst on burning rate and pressure exponent

序号	C. C (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	T ₂₇ (%)	AP(细/粗)	r _{6.86} (mm/s)	n
1	—	—	—	2.8/1	17.3	0.82
2	1.0	—	—	2.8/1	33	0.47
3	0.5	0.5	—	2.8/1	38	0.53
4	0.5	—	1.0	2.8/1	44	0.25
5	1.0	—	—	2/1	23.9	0.55
6	0.5	—	0.5	2/1	28.5	0.40
7	0.5	—	1.0	2/1	27.6	0.21
8	—	0.5	1.0	2/1	29.0	0.24
9	—	—	—	1.5/1	10.39	0.55
10	—	0.5	2.0	1.5/1	28.41	0.17
11	0.5	—	2.0	1.5/1	27.18	0.14
12	—	—	2.3	1.5/1	28.26	0.17

注: r_{6.86}为6.68MPa下的燃速; n为压强指数(压力为2.94~3.83MPa)。

3.2 AP级配对燃速的影响

测试结果如表2所示。

表2 AP级配对燃速的影响

Table 2 Effect of AP particle size fraction on burning rate

AP级配 (%)	d _{4.3}	41	43	45	47	49
	132μm	8	8	7	7	6
	243μm	18	16	15	13	12
Σd _{4.3} /(μm)		83.7	76.6	71.1	64.0	58.5
r _{6.86} /(mm/s)		29.4	31.9	33.9	36.2	38.8
η ₅₀ /(Pa·s)		243	268	291	310	394

注: d_{4.3}为重量平均直径; $\Sigma d_{4.3} = \frac{\Sigma d_i w_i}{\Sigma w_i}$, d_i为第i级分粒径, w_i为第i级分粒径重量; η₅₀为50℃下的药浆粘度。

从表2数据可得回归方程:

$$r = 59.9454 - 0.366 \Sigma d_{4.3}$$

相关系数为0.9983。

3.3 细 AP 粒径对燃速的影响

在高燃速配方中细 AP 含量占总 AP 含量 60% 以上, 因此细 AP 的粒径对燃速影响是明显的, 见表 3。

表 3 细 AP 粒径对燃速的影响

Table 3 Effect of fine AP particle size on burning rate

细 AP 含量 (%)	AP 粒径/ (μm)		燃烧性能	
	d_{50}	$d_{4.3}$	$r/(\text{mm/s})$	n
45	3.8	4.56	30.8	0.36
45	7.8	8.58	24.4	0.32
45	10.4	11.94	20.3	0.36

注: d_{50} 为中位重量平均直径。

3.4 Al 粉粒径对燃速和压强指数的影响

测试结果如表 4。

表 4 Al 粉粒径对燃速和压强指数的影响

Table 4 Effect of Al powder particle size on burning rate and pressure exponent

$d_{50}/(\mu\text{m})$	4.5	14.6	16.0	47.6
$r/(\text{mm/s})$	22.6	24.0	23.6	24.5
n	0.15	0.22	0.25	0.34
$\eta_{50}/(\text{Pa}\cdot\text{s})$	714	806	659	303

4 力学性能测试结果

4.1 固化参数对力学性能的影响

测试结果见表 5。

表 5 固化参数对力学性能的影响

Table 5 Effect of curing parameters on mechanical properties

固化参数 R_t	25°C			-40°C			70°C		
	$(R=100\text{mm/min})$			$(R=100\text{mm/min})$			$(R=2\text{mm/min})$		
	σ_m (MPa)	ϵ_m (%)	ϵ_b (%)	σ_m (MPa)	ϵ_m (%)	ϵ_b (%)	σ_m (MPa)	ϵ_m (%)	ϵ_b (%)
0.73	0.56	65.0	91.8	1.78	26.9	79.1	—	—	—
0.75	0.91	57.4	64.5	2.44	38.2	62.2	—	—	—
0.77	1.09	54.6	60.3	2.59	36.1	51.7	0.48	87.6	99.7
0.79	1.39	48.4	50.9	2.91	33.3	45.8	—	—	—
0.81	1.45	51.2	56.7	3.33	31.4	47.0	0.80	71.7	79.0
0.83	1.60	47.4	51.6	3.20	32.6	48.3	—	—	—
0.95	1.82	35.4	36.9	—	—	—	—	—	—

注: R 为拉伸速率; σ_m 为最大抗拉强度; ϵ_m 为最大抗拉强度下伸长率; ϵ_b 为断裂伸长率。

4.2 增塑剂含量对工艺和力学性能的影响

测试结果见表6。

表6 增塑剂含量对力学性能的影响

Table 6 Effect of plasticizer content on mechanical properties

增塑剂 KZ (%)	η_{50} (Pa·s)	25℃			-40℃			70℃		
		(R=100mm/min)			(R=100mm/min)			(R=2mm/min)		
		σ_m (MPa)	ϵ_m (%)	ϵ_b (%)	σ_m (MPa)	ϵ_m (%)	ϵ_b (%)	σ_m (MPa)	ϵ_m (%)	ϵ_b (%)
3.35	376	1.30	52.4	56.8	2.77	34.6	52.0	0.72	72.9	86.9
3.85	283	1.18	41.8	46.4	2.05	38.5	53.5	0.70	59.8	64.5
4.35	239	1.13	43.7	47.3	2.38	40.8	51.5	—	—	—
4.85	193	0.91	45.5	48.9	1.65	43.1	61.0	—	—	—

5 工艺性能测试结果

配方中加入GY-2工艺助剂可有效地改善推进剂药浆流变性能,否则药浆散而硬,不易混合,危险性大,药浆起始粘度大于1000Pa·s,加入0.05%GY-2后,药浆软而易混合,药浆粘度明显下降,起始粘度只有300Pa·s,在50℃下药浆存放5h粘度仍低于700Pa·s,见表7。

表7 GY-2助剂对药浆粘度的影响

Table 7 Effect of GY-2 modifier on slurry viscosity

GY-2 加入量 (%)	$\eta_{50}/(\text{Pa}\cdot\text{s})$				
	1h	2h	3h	4h	5h
0	1886	—	—	—	—
0.05	359	365	402	416	465

6 结果讨论

6.1 催化剂的作用效果分析

在粒度级配恒定下加入燃速催化剂,可明显提高燃速,如表1中序号1~4,不加催化剂燃速为17.3mm/s,加入催化剂燃速可达到33~44mm/s,又如序号9~12,无催化剂燃速为10.33mm/s,加入燃速催化剂其燃速可达27~28mm/s。由表1数据亦可见 T_{27} 催化剂对降低压强指数是有效的,随 T_{27} 加入量增加,压强指数降低。实验数据同样证实复合燃速催化剂比单一催化剂催化效率高,如(表1序号5,6)细AP/粗AP为2/1时使用1% C.C燃速为23.9mm/s,而使用0.5% C.C和0.5% T_{27} ,则燃速可达28.5mm/s,燃速压强指数由0.55降为0.4,这是复合燃速催化剂协同效应的效果。本配方采用C.C- T_{27} 搭配,

获得了较高的燃速、较低的压强指数。分析其原因认为, C. C 催化剂以催化 AP 分解为主要作用, 可以提高推进剂低压段燃速。二茂铁类的催化剂以催化气相反应为主, 在低压段充分蒸发扩散至气相底层, 因而催化效率高, 获得较高的燃速, 而在高压段二茂铁升华, 扩散受抑, 但反应带与表面之间反应加强, 因而采用这类催化剂是降低压强指数的理想途径^[1]。

6.2 固体粒子对燃烧性能的影响

由表 2、表 3 可见随细 AP 含量增加、粒径降低, 燃速升高。这是由于固体细粒子含量增加, 粒径变小, 使其比表面增大, 从而增加了燃烧面积。由表 4 可见, 随 Al 粉粒径增加, 燃速略有提高趋势, 但不明显, 而压强指数则明显升高, 药浆粘度明显降低, 见图 1。

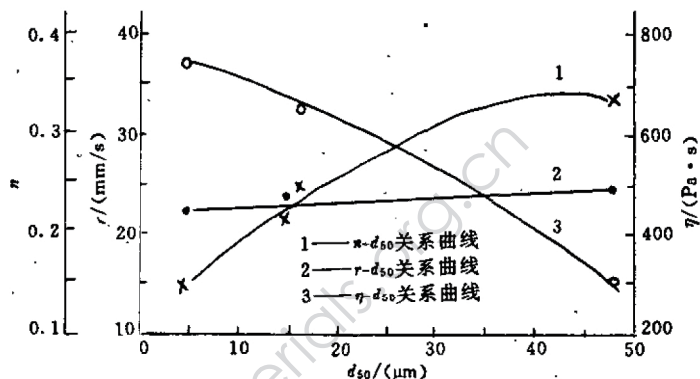


图 1 Al 粉粒度对燃速、压强指数及药浆粘度的影响

Fig. 1 Effect of Al powder particle size on burning rate, pressure exponent and slurry viscosity

6.3 改善力学性能的措施

高燃速配方中加入大量的细粒径氧化剂(占总 AP 含量的 67%, d_{50} 为 4~6 μm)大大增加了固体组分的比表面, 造成工艺性能差, 所以人们多采用低分子量、低粘度的高羟值 HTPB 胶。在推进剂中粘合剂分子量及其分布是决定推进剂力学性能的重要参数, 伸长率与交联点之间的平均分子量 \bar{M}_c 密切相关, 随 \bar{M}_c 增大而增大, 而 \bar{M}_c 又与粘合剂及交联剂的平均分子量有关, 所以粘合剂分子量对推进剂的伸长率有着重要影响。本配方采用的是分子量高, 官能度适中的中羟值 HTPB 胶, 使之具有良好的力学性能。大量细粒度 AP 的加入, 增大了填料表面积, 增强了对粘合剂的吸附作用, 导致粘合剂玻璃化温度(T_g)有所提高(推进剂 T_g 随着填料含量增加而呈线性上升趋势^[2]), 推进剂伸长率降低。

6.4 改善工艺性能的措施

大量细粒度 AP 的加入增加了固体比表面, 加之细 AP 的内聚力大, 不易分散, 所以导致了药浆粘度增大, 在配方中选用能与 AP 形成强有力的氢键并附着在 AP 粒子上的助剂, 助剂的非极性的碳氢部分可在固体粒子内表面形成一种定向层, 用此空间隔开的办法, 使固体粒子间的作用力降低到接近碳氢分子间那样小的力, 这种助剂可使固体在混合期间不结块, 易分散。本配方中加入 GY-2 工艺助剂, 显著降低了药浆粘度。见表 7。

6.5 增塑剂增加, 药浆粘度明显降低, 但 σ_m 也降低, ϵ_m 增大, 尤其是低温力学性能更为明显。详见表 6。

7 结论

· 本文介绍的燃速段为 25~30mm/s 丁羟推进剂配方具有高燃速、低压强指数、良好的

工艺和力学性能,是一种高燃速、高性能推进剂配方,对战术攻击型导弹发动机装药具有一定的实用价值。

参 考 文 献

- 1 徐思羽. 固体推进剂燃烧催化剂原理分析. 推进技术. 1985(4): 29~37
- 2 中国人民解放军国防科技大学五〇三教研室. 复合固体推进剂(上册). 长沙: 国防科技大学出版, 1979. 171~173

RESEARCH OF HTPB PROPELLANT FORMULATION USED FOR TACTICAL ATTACK MISSILE MOTOR

Wang Demei Guo Shuiquan Zhang Lianhe

(The 42nd Research Institute, CASC, Xiangfan 441003)

ABSTRACT A promising HTPB propellant formulation is presented in this paper. Its burning rate can be regulated from 25 to 30mm/s and the specific impulse is greater than 2354N·s/kg, pressure exponent $n < 0.4$. Furthermore, the processability (slurry 5h $\eta_{50} < 700\text{Pa}\cdot\text{s}$) and mechanical strength (25°C , $\sigma_m = 1.0\text{MPa}$, -40°C , $\epsilon_m > 30\%$) are satisfactory to practical requirements.

KEYWORDS HTPB propellant, burning-rate, specific impulse.