

文章编号:1006-9941(2020)12-1190-10

## 电控固体推进剂制备方法及其性能研究进展

何志成<sup>1</sup>,夏智勋<sup>1</sup>,胡建新<sup>2</sup>,马立坤<sup>1</sup>

(1. 国防科技大学空天科学学院, 湖南 长沙 410073; 2. 重庆大学航空航天学院, 重庆 400044)

**摘要:** 电控固体推进剂(Electrically Controlled Solid Propellants, ECSPs)具有通电燃烧、断电熄灭,燃速实时可调的特性,在小型及大型固体火箭发动机领域中都具有良好的应用前景。总结了近年来国内外 ECSPs 的制备方法,主要为溶胀法、熔融混合法、室温法、冷冻-解冻法和 3D 打印法,综述了 ECSPs 热稳定性、电阻特性、点火及燃烧特性、老化特性及电弧烧蚀与羽流特性等研究进展,指出具有低毒、高比冲、高可控性的硝酸羟胺基电控固体推进剂及具有高熄火压强阈值的高氯酸盐基电控固体推进剂是目前研究重点,提出未来 ECSPs 的研究方向在于加强和完善 ECSPs 性能研究、开发 ECSPs 点火及燃烧性能测试装置和规范测试方法、提高 ECSPs 燃速特性以及深入研究 ECSPs 点火及燃烧机理,建立点火和燃烧模型等。

**关键词:** 电控固体推进剂;制备方法;推进剂;含能材料

中图分类号: TJ55

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2020103

### 1 引言

电控固体推进剂(Electrically Controlled Solid Propellants, ECSPs)是由无毒、低感度材料制备的复合固体推进剂,具有通电燃烧、断电熄灭,燃速可以通过改变外加电压或电流进行实时调节的特性<sup>[1-3]</sup>。电控固体推进剂的发展提供了以电能控制固体推进剂燃速的新途径,克服了传统固体推进剂燃速难以实时调节的缺点,基于电控固体推进剂的固体火箭发动机具有结构简单、响应快、易于控制的优点,相比传统固体火箭发动机具有更高的机动性和灵活性,可应用于空间微推进和大型固体火箭发动机中<sup>[4-7]</sup>,因此,ECSPs 成为近年来固体推进剂领域中的研究热点。此外,电控固体推进剂具有较低的撞击感度和摩擦感度,对火焰及静电刺激不敏感,在制备、运输、使用及储存中都具有较高的安全性,满足危险等级 1.3 级<sup>[4,8]</sup>。

按氧化剂类型电控固体推进剂可以分为硝酸铵基 ECSP(AN-ECSP)、硝酸羟胺基 ECSP(HAN-ECSP)、高氯酸盐基 ECSP(P-ECSP)和高氯酸羟胺基 ECSP(HAP-ECSP)四种类型,其中 HAN-ECSP 和 P-ECSP 发展最为成熟。国外电控固体推进剂研究起始于 20 世纪 90 年代,并已具备较为成熟的硼基、铝基及非金属基 HAN-ECSP。美国 Digital Solid State Propulsion 公司于 2012 年验证了 HAN-ECSP 应用于 120 mm 坦克炮点火器的可行性<sup>[9]</sup>,于 2014 年开展了 SpinSat 球型卫星飞行试验并成功验证了 HAN-ECSP 微推力器的在轨性能<sup>[10]</sup>。美国 Raytheon 公司于 2010 年开发了 P-ECSP 并在推进剂及相关发动机技术领域处于世界领先地位<sup>[11-13]</sup>。国内湖北航天技术研究所<sup>[14]</sup>、重庆大学<sup>[15]</sup>、国防科技大学<sup>[16]</sup>以及南京理工大学<sup>[17]</sup>先后开展了电控固体推进剂相关技术研究,但主要限于推进剂配方、性能以及电控燃烧机理等基础研究。电控固体推进剂的燃烧性能受组分和温度影响较大,如 ECSPs 的电控熄灭性能随铝粉含量的增加而降低,成型温度的变化则会改变推进剂的力学强度,从而对推进剂的重复点火性能产生影响。因此,电控固体推进剂配方及制备工艺的改变会导致其性能发生变化。本文总结了现阶段 ECSPs 的制备方法,将其分为溶胀法、熔融混合法、室温法、冷冻-解冻法及 3D 打印法,综述了国内

收稿日期:2020-04-23;修回日期:2020-06-11

网络出版日期:2020-08-11

基金项目:国家自然科学基金(11572349)

作者简介:何志成(1988-),男,博士生,主要从事含能材料研究。

e-mail:398579983@qq.com

通信联系人:夏智勋(1961-),男,教授,主要从事冲压发动机研究。

e-mail:zzxia@nudt.edu.cn

引用本文:何志成,夏智勋,胡建新,等.电控固体推进剂制备方法及其性能研究进展[J].含能材料,2020,28(12):1190-1199.

HE Zhi-cheng, XIA Zhi-xun, HU Jian-xin, et al. Review on Preparation Methods and Properties of Electrically Controlled Solid Propellants[J]. Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao), 2020, 28(12):1190-1199.

外电控固体推进剂的性能研究进展, 以期为未来电控固体推进剂的设计及性能改善提供参考。

## 2 ECSPs 制备与表征

### 2.1 溶胀法

Katzakian 等<sup>[18]</sup>将金属粉末颗粒、含能材料黑索今(RDX)或奥克托今(HMX)等分散在聚醋酸乙烯酯(PVAc)溶液中, 在碱性条件下 PVAc 水解形成聚乙烯醇(PVA)包覆在颗粒表面, 形成 PVA 包覆的多孔固体颗粒。将包覆后的固体颗粒与液体氧化剂进行混合, 在渗透作用下通过氧化剂进入颗粒表面包覆层 PVA 中, 使包覆层膨胀并相互交联, 从而形成凝胶或固体含能材料。例如将 PVAc ( $M_w$  约 500000) 溶于 40 °C 无水甲醇中, 然后在搅拌状态下加入平均粒径为 8  $\mu\text{m}$  的 Al 粉, 得到 PVAc/Al/甲醇悬浮液, 悬浮液冷却至室温后加入 NaOH 溶液, 搅拌 20~30 min 后静置 16 h 得到含 PVA-Al 颗粒的凝胶母液, 将母液倒出, 剩余的固体颗粒用无水甲醇洗涤并过滤, 过滤得到的固体颗粒置于 43 °C 热风循环烘箱中干燥至恒重, 最后将干燥的 PVA-Al 颗粒粉碎, 过筛。按质量比将 PVA-Al 颗粒 (41%) 与液体氧化剂 sHAN (59%) 混合搅拌 3 min, 浇注, 固化成型, 所得 sHAN/PVA/Al 推进剂密度为 1.746  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , 抗拉强度 0.84 MPa, 断裂伸长率 510%, 初始模量 0.25 MPa。液体氧化剂 sHAN 由 88% 硝酸羟胺(HAN)、10% 乙醇胺硝酸盐(ETAN)和 2% 稳定剂组成。

溶胀法制备电控固体推进剂可以预先确定包覆颗粒中黏合剂与固体含能材料的质量比, 进而确定推进剂中氧化剂含量, 达到准确控制推进剂中氧化剂、黏合剂与金属燃料的相对含量, 实现推进剂性能稳定的目的。

### 2.2 熔融混合法

熔融混合法<sup>[19-20]</sup>是在氧化剂黏流温度以上将原料组分进行共混得到均匀熔融体, 然后冷却固化成型的方法。熔融混合工艺温度依据氧化剂熔点参数确定, 如硝酸铵/硝酸胍(AN/HN, 65/35)熔点约 47 °C, 工艺温度为 60 °C; 硝酸铵/硝基胍(AN/GN, 84.5/15.5)熔点约 128 °C, 工艺温度为 135 °C; 硝酸铵/氨基胍硝酸盐(AN/AGN, 75/25)熔点约 112 °C, 工艺温度为 123 °C。该方法主要应用于第一代电控可熄灭固体推进剂, 又称为“ASPEN”。ASPEN 是以 AN、HN 或 GN 等为氧化剂, 聚乙烯胺硝酸盐(PVAN)或聚乙烯硝酸铵盐(PEIN)为黏合剂, 硝酸铬、硝酸铜、硝酸铁、三氨基四氮唑铬盐、三氨基四氮唑铜盐或三氨基四氮唑铁盐为燃速催化剂的固体推进剂。推进剂的制备先将氧化剂加热至熔点以上熔融, 然后加入燃速催化剂、黏合剂、金属燃料等其它组分, 在高温下搅拌混合均匀, 浇注后冷却固化成型。ASPEN 在高电压下可以快速分解燃烧产生  $\text{N}_2$ 、 $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  等无毒气体及少量的固体颗粒, 适用于汽车安全气囊等需要快速充气的装置。ASPEN 推进剂比冲达 230 s, 点火起始温度约 200 °C, 燃气温度低于 1727 °C。ASPEN 的熔点较高, 导致其点火延迟时间较长 ( $>10$  s), 且需同时满足高电压与高压强两个条件才能实现高速燃烧。ASPEN 对火焰钝感, 持续暴露于高温火焰中会因过热而产生自分解现象。此外, ASPEN 电阻很大, 几乎不导电, 只能在极小间距电极下通过交流电点火燃烧, 对于大型 ASPEN 药柱则需要在表面涂覆导电层来降低推进剂的点火功率。图 1 为 ASPEN 推进剂的电点火燃烧过程。

ASPEN 通电燃烧是通过电流加热作用在推进剂表面形成液化层来实现的, 因此 ASPEN 在电热作用下具有一定的熔融特性, 但是过低的熔融温度容易导致推进剂燃烧过程中熔融流动, 造成推进剂二次点火延

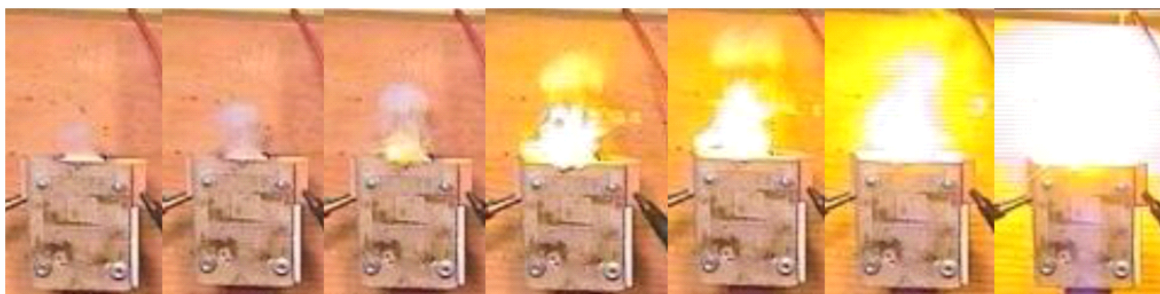


图 1 推进剂 ASPEN 点火燃烧过程: 1) 通电, 2) 加热, 3) 形成液化层, 4) 产生气体, 5) 点火, 6) 燃烧<sup>[4]</sup>

Fig.1 The ignition and combustion process of ASPEN propellant: 1) electrical power supplied, 2) heating, 3) liquid layer formation, 4) gas production, 5) ignition, 6) combustion<sup>[4]</sup>

迟甚至失败。为了提高推进剂的熔融软化温度及控制推进剂的浇注工艺性能,Grix等<sup>[21]</sup>在主氧化剂AN中加入辅助氧化剂ETAN并加热至110℃至全部溶解后,在搅拌状态下加入PVAN( $M_w=500000\sim 1000000$ )至全部溶解,降温至105℃后加入有机溶剂N,N-丁基吡啶硝酸盐与环氧树脂交联剂(双环氧化丁二烯或1,4-丁二醇二缩水甘油醚)的预混液,搅拌3 min后固化。经环氧树脂改性交联的AN/PVAN电控推进剂在燃烧熔融软化方面得到了一定的改善。

熔融混合法制备电控固体推进剂温度要求控制在110℃以上,且需要加入有机溶剂以增强推进剂药浆的适用性。但是高温下有机溶剂的挥发容易对环境及人体健康造成危害,且高温下化学添加剂的反应活性提高,增大了化学交联反应的不可控性,容易造成推进剂性能的不稳定。

### 2.3 室温法

室温法是将原料在室温下溶解或分散于有机或无机溶剂中,然后固化成型的方法。Rolf等<sup>[22]</sup>在研究硝酸盐氧化剂HAN、AN、HN、硝酸锂(LN)等在固体含能材料的应用中将液体无机复合硝酸盐氧化剂(HAN/AN、HAN/LN、HAN/HN/AN或LN/HN/AN)、金属燃料、高分子聚合物及少量的缓冲剂、稳定剂、金属离子螯合剂、燃速催化剂及增塑剂等按一定比例混合制备得到了固体推进剂,并对固体推进剂的力学强度、密度、比冲、燃烧室温度进行了理论计算及实验测试。其中含65% HAN/HN(摩尔比2/1)、20% Al、15% 聚丙烯酸(PAA)推进剂的理论比冲为263 s,密度为 $1.757\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,最大拉伸强度为0.35 MPa,最大伸长率25.9%,初始模量 $E_0$ 为1.37 MPa;含60% HAN/HN(摩尔比2/1)、20% Al、20% PVA推进剂的理论比冲为263 s,密度为 $1.714\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,最大拉伸强度为1.74 MPa,最大伸长率为269%,初始模量 $E_0$ 为1.58 MPa,起始分解温度为122℃,加入稳定剂磷酸二氢铵(ADHP)和2,2'-联吡啶后推进剂的起始分解温度提高至163℃。

Katzakian等<sup>[23]</sup>以HAN为主氧化剂采用室温法制备了导电性比“ASPEN”更高,比冲性能提高10%的高性能电控固体推进剂“HIPEP”。室温下将AN和其它液体添加剂溶于HAN溶液(浓度 $\geq 98\%$ )中,搅拌均匀,然后加入其它可溶性固体添加剂如硼酸等溶于HAN混合溶液中,再加入金属燃料(Al、B等)抽真空搅拌1 h,温度控制在23~25℃,最后加入黏合剂PVA或PVA/PVAN进行搅拌均匀,于35℃下5~7 d固化成

型<sup>[4,24]</sup>,室温搅拌制备HAN-ECSP如图2所示。HIPEP推进剂的电阻低,电导率高,通电后电流能同时从推进剂表面和内部通过,造成推进剂表面点火效率低,燃烧主要发生在电极附近电流密度大的地方,因此HIPEP并不适用于大型固体火箭发动机,而在微小型固体推进中具有较好的应用前景。为了降低推进剂的导电性以促使电流从推进剂表面通过,采用双环氧化丁二烯(BDDE)交联低分子量聚乙烯醇/聚乙烯胺(PVA/PVAm)共聚物( $M_w$ 约80000)制备高分子量的PVA/PVAN( $M_w$ 约117000),并代替推进剂中的PVA可将HAN中AN的含量从5%提高至20%,从而提高推进剂的氧含量并降低推进剂的导电性。此外,5-氨基四氮唑(5-ATZ)的加入可以将HAN-ECSP的热分解温度提高至少20℃,还可以改善HAN/AN/PVA/硼酸推进剂的燃烧性能。聚丙烯酰胺(PAAm)及聚丙烯酸(PAA)也可以作为电控固体推进剂的黏合剂,比如HAN/HN/PAAm推进剂在60℃以上可固化成型并放出少量的氨气,HAN/HN/PAA推进剂固化后产生的氨气较HAN/HN/PAAm少,但这两种推进剂的室温力学强度都比HIPEP推进剂低。HIPEP最高熄火压强约1.2 MPa,在1.2 MPa以上推进剂失去电控燃烧特性,且自维持燃烧速率低于传统固体推进剂。

张伟等<sup>[25]</sup>利用高能炸药(RDX、HMX)代替部分金属粉末,室温下制备了理论比冲大于260 s,25℃抗压强度大于3.55 MPa的HAN-ECSP。何志成等<sup>[26-27]</sup>采用室温法制备了密度为 $1.60\sim 1.65\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 的P-ECSP推进剂,其撞击感度爆炸特性落高 $H_{50}\geq 56.2\text{ cm}$ ,摩擦感度爆炸概率 $P\leq 4\%$ ,静电火花感度 $> 10\text{ kV}$ ,对火焰不敏感,力学拉伸强度约0.2 MPa,室温最大断裂伸长率达999%。

HAN-ECSP主要含有三种配方体系:硼基(B-ECSP)、



图2 室温搅拌制备HAN-ECSP<sup>[4]</sup>

Fig.2 Preparation of HAN-ECSP by stirring at room temperature<sup>[4]</sup>

铝基(Al-ECSP)和非金属基(Nm-ECSP)。B-ECSP中硼粉含量在4%~25%,对火焰和电敏感,推进剂在常温常压下点燃后自维持燃烧;Al-ECSP中铝粉含量在15%~25%,对火焰钝感,相比B-ECSP具有更高的安全性,常温常压下通电( $\geq 100$  W)点火并自维持燃烧;Nm-ECSP中含有少量的金属盐催化剂和聚乙醇氨基丁炔硝酸盐(PEABN),对火焰及静电火花刺激不敏感,通电燃烧,断电熄灭,燃速可通过改变外加电压进行调节,推进剂燃烧后少烟且没有酸性腐蚀性气体产生,燃烧产物主要为 $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{N}_2$ 。经美国CEA软件理论计算表明<sup>[24]</sup>,B-ECSP燃烧温度约1700℃,真空比冲约270 s;Al-ECSP燃烧温度约1900℃,真空比冲约280 s;Nm-ECSP燃烧温度约1000℃,真空比冲约263 s。Grix等<sup>[28]</sup>在HIPEP推进剂基础上利用PEABN与三氨基四氮唑盐(ATZ)对B-ECSP、Al-ECSP及Nm-ECSP进行了改进,得到了性能提高的硼基(HPB)、铝基(HPPA)及非金属基(HPP)电控固体推进剂。HPB的燃速比HPPA高,HPPA的燃速比Al-ECSP的高。PEABN不仅可以提高推进剂的燃速,还可以代替PVA作为黏合剂,如PVA/PEABN质量比为1/1时,HAN/PVA/PEABN推进剂具有很高的燃速,缺点是固化后力学强度低。HPB、HPPA及HPP在常温常压下初始点火阶段所需电功率最高,随着燃烧室压强的增加,点火功率逐渐降低。

室温法制备电控固体推进剂以液体HAN为氧化剂兼溶剂,无需使用其它有机溶剂来溶解固体原料或萃取产物,原料的混合、药浆的浇注、固化成型等工序都是在室温下完成,整个过程无需加热,从而避免了有机溶剂挥发带来的环境危害,简化了推进剂的制备工艺流程,降低了推进剂的制备成本,并具有绿色环保的优点。但是室温条件下推进剂成型过程缓慢,通常需要5~7 d,且混合体系中水分含量过多会延长推进剂的固化成型时间和降低推进剂的力学强度,因此在原料处理及制备工艺中需严格控制水分含量,如要求氧化剂HAN浓度 $\geq 98\%$ 。

#### 2.4 冷冻-解冻法

冷冻-解冻法是将原料混合溶解后在低温下冷冻固化,然后室温解冻,经冷冻-解冻循环数次得到胶状固体的方法。黄印等<sup>[29]</sup>采用冷冻-解冻法将副氧化剂(AN、硝酸钠等)、黏合剂(PVA、羟乙基纤维素等)、交联剂(纳米二氧化硅、有机钛螯合物TYZOR371等)及其它功能助剂加入到主氧化剂HAN稀溶液(5%~10%)中,加热至70~80℃至完全溶解,进而冷却至

50~60℃后真空去除水分,然后在-20~-45℃下低温冷冻10~24 h,最后室温解冻,进行冷冻-解冻循环至少2次,得到了理论比冲250~260 s,密度1.50~1.54  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,常温抗拉强度0.96~1.58 MPa,伸长率350%~450%,危险等级满足1.3级的HAN-ECSP。若在推进剂中加入适量的环糊精、海藻酸钠、聚乙烯吡咯烷酮、明胶或甲基羟乙基纤维素等燃料添加剂,可将推进剂的抗拉强度提高至8.1 MPa<sup>[30]</sup>。冷冻-解冻法也适用于含金属燃料电控固体推进剂的制备<sup>[31]</sup>,含金属燃料推进剂的常压下燃速是非金属基推进剂的2~4倍,当金属含量小于5%时则可实现多次启动<sup>[14]</sup>。此外,黄印等<sup>[32]</sup>采用冷冻-解冻法制备了以高氯酸羟胺(HAP)为主氧化剂,高氯酸钠为辅助氧化剂,聚乙烯醇为黏合剂, $\beta$ -环糊精为辅助黏合剂,硼酸为交联剂,甘油为增塑剂,乙二胺四乙酸为稳定剂,理论比冲大于231 s,密度大于1.61  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,常温抗拉强度大于0.55 MPa,最大伸长率大于126.7%,危险等级满足1.3级的高能电控固体推进剂。

室温法制备电控固体推进剂要求HAN浓度 $\geq 98\%$ ,而冷冻-解冻法则可以以浓度 $\geq 80\%$ 的HAN溶液制备力学强度达8.0 MPa的电控固体推进剂,避免了推进剂中水分含量过高而导致其固化成型性能降低的缺点。但是冷冻-解冻法制备电控固体推进剂一方面因HAN稀溶液水分难以完全除去,另一方面因低温冷冻推进剂容易吸收水分,从而导致推进剂的水分含量增加。水分含量的增加虽然有利于改善推进剂的电控熄灭特性,提高其熄火压强阈值,但会降低推进剂的燃烧效率。相比室温法制备电控固体推进剂,冷冻-解冻法工艺更为复杂,能源消耗率更高。

#### 2.5 3D打印法

近年来,基于数字模型的3D打印技术在固体推进领域得到了一定的应用,主要包括原料预混、铸材成型、熔融打印等工序,已成为解决传统固体推进剂制备工艺对复杂药柱构型适应差的有效手段<sup>[33]</sup>。Raytheon公司<sup>[34-35]</sup>以高熔点的高氯酸盐为氧化剂,采用3D打印制备了含50%~90%液体高氯酸盐氧化剂、5%~30%金属粉末燃料、10%~30%高分子聚合物黏合剂的P-ECSP。原料氧化剂、黏合剂和金属燃料首先经过一级混合,然后加入固化剂进行二级混合得到推进剂混合浆液,混合浆液在电脑程序控制的步进电机作用下被挤压进入温度为100~210℃,口径为0.3~0.7 mm的给料喷嘴中,混合物中的溶剂(水或甘油)在高温作用下蒸发,去除溶剂后的混合物在加热平板上逐层固

化构建药柱,每层厚度约为0.1 mm。3D打印P-ECSP原理及示意图分别如图3和图4所示。P-ECSP具有较宽的熄火压强阈值,在1.4~14 MPa范围内可以实现电控燃烧,室温下静态储能模量在0.4~2.0 MPa。含金属燃料的P-ECSP常压下点火所需能量在600~1100 J·g<sup>-1</sup>,高压下推进剂持续燃烧时所需能量可降至150~250 J·g<sup>-1</sup>,其中含金属W的P-ECSP点火能量为800 J·g<sup>-1</sup>,而通电维持燃烧仅需200 J·g<sup>-1</sup>的能量。

3D打印法制备电控固体推进剂不受预定模具形状的影响,实现了无模具化成型,不仅能满足发动机对不同药柱构型的特殊需求,还可以实现推进剂、壳体及电极的一次成型,提高了推进剂的制备及发动机的装配效率。

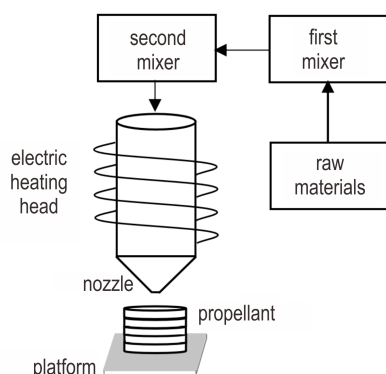


图3 3D打印工艺原理<sup>[36]</sup>

Fig.3 Principle of 3D printing process<sup>[36]</sup>

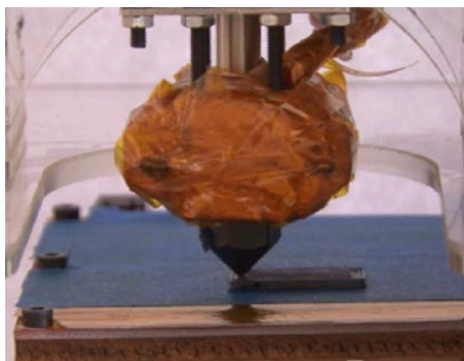


图4 3D打印P-ECSP<sup>[11]</sup>

Fig.4 3D printing of P-ECSP<sup>[11]</sup>

### 3 ECSPs性能研究进展

#### 3.1 热稳定性

电控固体推进剂的热稳定性不仅关系着推进剂的感觉和安定性,还与其电控燃烧性能密切相关。研究电控固体推进剂的热分解机理,对了解其感度特性、点火温度及能量、熄火延迟时间以及可熄火压强阈值等

性能具有重要意义。胡建新等<sup>[15]</sup>利用热重-差示扫描量热(TG-DSC)研究了LiClO<sub>4</sub>/PVA(70/30)与LiClO<sub>4</sub>-ECSP的热分解特性。研究表明,LiClO<sub>4</sub>/PVA(70/30)在195~289.9℃主要发生黏合剂PVA的分解,在约289.9℃时快速分解,质量损失占60.08%。分析认为289.9℃左右PVA分解产物(丁烯醛,乙醛以及醋酸等)与LiClO<sub>4</sub>剧烈反应,导致失重率急剧下降。相比LiClO<sub>4</sub>/PVA(70/30),LiClO<sub>4</sub>-ECSP的热分解起始温度提前至219.9℃。鲍立荣等<sup>[17]</sup>采用热重-差示扫描量热-质谱(TG-DSC-MS)联用技术分析了浓度为92.6%的HAN水溶液和HAN-ECSP的热分解特性。结果表明,92.6%的HAN水溶液热分解温度为160℃,HAN-ECSP的热分解温度为171℃。分析认为HAN-ECSP的热分解过程首先是HAN热分解生成H<sub>2</sub>O、N<sub>2</sub>、NO和N<sub>2</sub>O等产物;然后HAN的热分解产物和未分解的HAN与PVA发生化学反应作用;最后推进剂中剩余的其他组分发生热分解。上述研究表明,电控固体推进剂中氧化剂LiClO<sub>4</sub>或HAN与黏合剂PVA的热分解过程具有相对独立性,热分解温度低的率先分解,其分解产物与另一热分解温度高的物质发生剧烈作用,从而导致推进剂的快速失重。由于热稳定性[LiClO<sub>4</sub>] > [PVA] > [HAN],因此,LiClO<sub>4</sub>-ECSP比HAN-ECSP具有更高的热稳定性,这也是LiClO<sub>4</sub>-ECSP比HAN-ECSP具有更好的熄灭性能和更高的熄火压强阈值的原因之一。

利用热分析技术还可以获得固体推进剂的热分解动力学参数活化能 $E_a$ 、指前因子 $A$ 和反应级数 $n$ ,从而判断推进剂热分解过程遵循的反应类型,为推进剂点火和燃烧模型的建立奠定基础。何志成等<sup>[37]</sup>采用非等温法研究了HAN-ECSP的热分解动力学,结果表明,HAN-ECSP的起始分解温度和最大速率分解温度随加热速率的增加而增大,热分解活化能 $E_a$ 为42.82~48.49 kJ·mol<sup>-1</sup>,热分解动力学遵循Avrami-Erofeev函数模型。

#### 3.2 电阻特性

电控固体推进剂在外加电压或电流作用下点火燃烧,其电阻特性决定了最低点火电压,推进剂电阻越大,其最低点火电压值越高。针对推进剂的电阻特性及其影响因素,Grix等<sup>[21]</sup>研究了不同电流形式和电极材料下AN/PVAN推进剂的电阻特性,发现电流形式的变化对AN/PVAN推进剂的电阻影响较小,交流电流(AC)与直流电流(DC)作用下推进剂的电阻值十分相近;温度对推进剂的电阻影响较大,推进剂的电阻随

温度的升高而减小,当温度由 9 °C 增至 72 °C 时,推进剂的电阻值减小了 40~180 倍;采用铝点火电极时推进剂的电阻值分布范围宽于不锈钢电极;采用不锈钢-不锈钢电极时,AC 和 DC 下推进剂的电阻值相接近,而采用 Al-不锈钢电极时,AC 条件下推进剂的电阻值比 DC 下的高;采用铜-铜电极时,AC 和 DC 下推进剂电阻值基本一致,但比采用不锈钢-不锈钢电极时的高。鲍立荣等<sup>[17]</sup>采用阻抗-频率扫描方法测试了压力和温度对 HAN-ECSP 电导率的影响,发现在低频率范围(0~1000 Hz)内推进剂电导率急剧增加,但在高频率范围(>1000 Hz)内趋于恒定;HAN-ECSP 的电导率随压强和温度的增加而增大,且压强越高, HAN-ECSP 在低频率范围(0~1000 Hz)内的增加速率越快。当温度增加到 150 °C 时, HAN-ECSP 在高频率范围的电导率与 125 °C 时相比降低了 2.92%。

上述研究表明,电控固体推进剂为非定值电阻,其阻值发生变化的原因是电极材料、温度、频率和压强等外界因素的作用改变了推进剂的界面电阻、离子浓度、离子的跃迁速率及电化学反应的剧烈程度。ECSPs 初始电阻最大,点火及燃烧所需功率最高,随着燃烧过程中温度和压强的剧烈增加,其电阻值大幅降低,燃烧维持所需功率也随之降低。因此,在电极材料和工作频率一定的条件下,可以通过降低推进剂与电极间界面电阻和提高推进剂初温的方法来缩短点火延迟时间和降低点火功率,通过降低燃烧维持所需电压来降低电控发动机工作过程中的功率消耗。当在脉冲或交流电作用下,可以通过调节电源频率来优化推进剂的电导率,从而提高推进剂的电响应特性。

### 3.3 点火及燃烧特性

Baird 等<sup>[38]</sup>研究了 HAN/PVA 电控固体推进剂的电解燃烧过程,认为推进剂燃烧起始于电解反应,通过电化学反应达到点火温度,正极(阳极)发生  $\text{NO}_3^-$  氧化反应生成高活性 O 原子,负极(阴极)  $\text{NH}_3\text{OH}^+$  发生还原反应生成含不饱和化合价氧原子的 OH, O 和 OH 都可以和 PVA 中的 C 和 H 结合,从而促进 PVA 的燃烧。当电极面积比为 1:1 时,燃烧首先在阳极进行;当电极面积比为 3:1 和 4:1 时,燃烧首先在面积较小的电极上进行,与电极极性无关。王新强等<sup>[39-40]</sup>发现在 AC 条件下,当 HAN-ECSP 两端面电流密度相同时,不同电极材料的优先点火顺序依次为钛、铝、石墨、铜;当正负电极材料相同时,推进剂始终在电流密度较大的一端点火,且电流密度越大,临界点火电压越低;在 DC 条件下,当负极与正极面积比为 1:1 和 0.64:1 时,

推进剂优先在正极端点火(负极:正极为 0.64:1 时,虽然负极电流密度比正极大,但正极的化学反应仍然占主导作用),但当两电极与药柱端面的接触面积比为 0.16:1 时,推进剂在电流密度较大的一端点火。当推进剂端面的电流密度相差不大时,电极材料对推进剂的点火过程起主导作用;反之,当两端电极材料点火顺序相近时,电流密度对点火过程起主导作用。胡建新等<sup>[15]</sup>采用绝缘包覆的板状电极研究  $\text{LiClO}_4$ -ECSP 点火过程中发现通电后燃烧主要发生在近绝缘包覆电极端,远电极端则基本不燃烧。由上可知,电控固体推进剂的点火特性主要受到电极材料和电极附近电流密度的影响,电极极性的影响则较弱。对于 HAN-ECSP,通常情况下点火在正极(阳极)进行,只有当负极电流密度达到一定程度后点火才优先在负极进行,这是因为电解反应过程中阳极产生的含两个不饱和化合价 O 原子的反应活性比阴极产生的含一个不饱和化合价 OH 的反应活性高。当电极存在绝缘包覆时,推进剂端面电流密度的分布会影响推进剂的燃烧效率。段炼等<sup>[41]</sup>通过三维模拟发现缩小电极间距可提高电极附近电流密度,增加推进剂嵌入电极数量可使端面电流密度均匀分布,从而提高推进剂的燃烧效率。

电控固体推进剂在点火燃烧过程中需与电极持续接触,且外加电压的改变会影响其燃烧速率。因此,传统的固体推进剂燃速测试方法难以适用于 ECSPs 燃速的测试。王新强等<sup>[40]</sup>设计了基于位移传感器法的燃速测试装置,并得到常压条件下 HAN-ECSP 的燃速与控制电压大小成线性关系,100 V 时推进剂燃速为  $0.15 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ,200 V 时推进剂燃速为  $0.55 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ,电压增加 2 倍,推进剂燃速增大了 3.54 倍。何志成等<sup>[16]</sup>采用高速摄影法研究了铝基  $\text{LiClO}_4$ -ECSP 在不同电压及压强下燃烧特性。发现 80 V 时推进剂的线性燃速和质量燃速分别为  $0.57 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  和  $0.09 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ,随着电压和压强的增加,推进剂的质量燃速和线性燃速都随之增加。当电压由 80 V 增至 400 V 时,推进剂质量和线性燃速均可增大 7~8 倍;当推进剂外加 160 V 电压,压强由 0.2 MPa 增至 5 MPa 时,推进剂质量燃速可增大 2~6 倍,线性燃速可增大 4~9 倍。Katzakian 等<sup>[20]</sup>报道了 ASPEN 推进剂常压下最大燃烧速率为  $1.0\sim 1.2 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ,20 MPa 下燃速可达到  $30.48 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 。由此可知,常温常压下电控固体推进剂燃速较小( $0.15\sim 1.2 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ),远低于传统的固体推进剂。但通过调节外加电压和控制环境压强,可实现 ECSPs 燃速 2~30 倍的变化。电压的增加增强了电场强度,加快了

带电粒子的运动速度和火焰的传播速度,压强的增加则缩短了火焰面与推进剂未燃烧表面的距离,增强了推进剂燃烧过程中的传热传质过程,从而导致推进剂的燃速增大。由于 ECSPs 点火及燃烧过程受到药柱、电极材料、电流密度、电压及压强等多种因素的影响,目前尚无准确测试 ECSPs 点火及燃烧性能的装置,因此 ECSPs 的燃烧性能还需进一步展开研究。

### 3.4 老化特性

推进剂在长期贮存过程中会发生系列的物理化学变化,导致其性能发生改变。因此,推进剂老化性能的研究对推进行性能的评价及贮存寿命的预估具有重要的意义,目前仅 HAN-ECSP 老化性能有公开报道。Katzakian 等<sup>[23]</sup>测试了 HAN/AN/PVA/硼酸、HAN/AN/SN/PVA/硼酸、HAN/AN/PVA/PVAN/硼酸三种推进剂在 35 °C 和 50 °C 下加速老化 5 个月后的热稳定性、电阻特性、扭转模量及电控燃烧性能。结果表明, HAN/AN/PVA/硼酸推进剂的老化性能良好,各性能参数没有明显的变化;含硝酸钠(SN)的推进剂在老化初期便开始分解,在 50 °C 分解加速,推进剂的电控熄灭性能较差,断电后不能完全熄灭; HAN/AN/PVA/PVAN/硼酸推进剂老化后依然具有良好的点火和熄灭性能,在三种推进剂中其电控燃烧性能最优而机械性能最差。25 °C 下 HAN/AN/PVA/硼酸、HAN/AN/SN/PVA/硼酸与 HAN/AN/PVA/PVAN/硼酸的初始扭转模量分别为 13.8, 7.6 kPa 和 9.5 kPa,但老化后因后期固化扭转模量均有所增加;TG、DSC 的测试结果表明三种推进剂老化 20 周后热分解峰温略有降低,但差别不大。

上述研究表明,含硼酸的 HAN-ECSP 具有良好的老化性能,这是因为硼酸与 PVA 之间通过氢键作用增强了黏合剂 PVA 的三维网络结构。SN 作为辅助氧化剂可以提高 HAN-ECSP 的氧平衡,但是它的存在不仅会加速推进剂的热分解,还会降低推进剂的机械性能和电控燃烧性能。HAN-ECSP 初期燃烧性能较差,但随扭转模量的增加而有所改善。以黏合剂 PVAN 部分代替 PVA 虽然可以提高推进剂的点火和熄灭性能,但推进剂的机械性能难以满足要求。此外, HAN-ECSP 在老化存储过程中会因 HAN 分解而产生  $\text{HNO}_2$  自催化剂,加速 HAN 的分解过程,从而导致推进剂性能的降低。

### 3.5 电弧烧蚀与羽流特性

传统固体推进剂的燃烧是通过热反馈作用实现的,火焰与推进剂燃烧表面存在一定的距离,真空环境下火焰热反馈作用大幅降低,因而传统固体推进剂难

以在真空环境下实现稳定燃烧。电控固体推进剂则是通过电解或电热作用在推进剂表面实现燃烧,热反馈作用增强了其燃烧过程。研究真空条件下电控固体推进剂的电弧烧蚀及羽流特性,对促进电控固体微推进技术的发展具有重要的意义。Matthew 等<sup>[42]</sup>在  $2.66 \times 10^{-3} \text{ Pa}$  的真空条件下利用法拉第探针测得推进器中心线下游 5 cm 处的峰值离子流密度约为  $200 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ;通过朗缪尔三探针测得推进器中心线下游 5 cm 的电子峰值温度约为 1 eV,电子峰值密度约为  $1.5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ 。推进剂平均电离分数小于烧蚀质量的 1%,排气有效速率为  $1500 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 。在 10 J 的单脉冲电弧放电中,聚四氟乙烯(PTFE)的平均比烧蚀量为  $1.99 \mu\text{g} \cdot \text{J}^{-1}$ ,HIPEP 的平均比烧蚀量为  $2.87 \mu\text{g} \cdot \text{J}^{-1}$ ,其中烧蚀质量的  $(45 \pm 11)\%$  以低速排出;此外,利用模型估算了电弧放电中 PTFE 和 HIPEP 的等效电阻和电感,发现两者电阻值相近,约为 150 m $\Omega$ ,而 PTFE 的电感值(760 nH)比 HIPEP 高 310 nH<sup>[43]</sup>。推力测试中得到 HIPEP 微推力器的单脉冲冲量为 0.21 mN·s;高速摄影结果表明在放电消散很久之后,HIPEP 微推力器存在后期烧蚀现象,这是造成 HIPEP 微推力器性能低下的主要原因之一。朗缪尔探针阵列测试结果表明 HIPEP 微推力器的离子流密度、电子温度、电子密度和电离分数比 PTFE 低,但烧蚀质量位稍大,认为 HIPEP 微型推力器是基于以电热能为主导的加速机制<sup>[44]</sup>。根据 HIPEP 的烧蚀过程与 PTFE 相似的研究结论<sup>[45]</sup>,Matthew 建立了模拟 HIPEP 燃气组成及热力学传递性质的模型,并采用吉布斯自由能最小化方法计算得到了 0.1 MPa 下 HIPEP 在 500~40000 K 温度范围内的蒸气化学平衡组成,然后利用 Chapman-Enskog 近似法确定了该条件下 HIPEP 蒸气混合物的热传递参数包括粘度和热导率。结果表明在较低温度( $< 2000 \text{ K}$ )下,HIPEP 分解的蒸气组成主要为  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CO}$  和  $\text{H}_2$ 。电离作用主要发生在 3500~10000 K,此时的质子和电子主要来自于氢的电离;高于 18000 K 时 HIPEP 蒸气发生弱电离,高于 25000 K 发生强电离,产生第二离子化态的  $\text{C}^{2+}$ 、 $\text{N}^{2+}$ 、 $\text{O}^{2+}$  与  $\text{H}^+$ 。热传递性质的计算结果表明,HIPEP 蒸气在低温( $< 15000 \text{ K}$ )下的黏度与 PTFE 蒸气黏度接近,约为  $10^{-4} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ,但在较高的温度( $> 20000 \text{ K}$ )下黏度较低。低温下 HIPEP 蒸气导热率大于  $10 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,比 PTFE 的导热率高 10%~100%,但是,在更高的温度( $> 20000 \text{ K}$ )下发生电离时,PTFE 蒸汽的热导率将比 HIPEP 高近 10 倍<sup>[46]</sup>。

## 4 总结与展望

电控固体推进剂因其独特的电控燃烧特性,在空间推进、固体火箭及固体冲压领域等都具有良好的发展前景。国外已完成电控固体推进剂配方研究,具备满足各种性能要求的电控固体推进剂,同时已进行了大量的应用探索研究,并取得了标志性成果。国内在电控固体推进剂配方、性能及机理研究方面发展迅速,已具备自主研发的电控固体推进剂配方及制备工艺,在推进剂力学强度及高能量方面作出了改善并取得了良好的成果。为进一步促进电控固体推进剂的发展,研究者需继续深入开展 ECSPs 相关技术研究,建议包含以下几个方面:

(1) 加强电控固体推进剂的性能研究。电控固体推进剂性能受到配方、温度、湿度及电压等多种因素的影响,现有 ECSPs 的性能参数不全面,需加强 ECSPs 的性能研究,获得不同体系 ECSPs 在不同条件下的性能参数,为 ECSPs 配方设计及性能改善提供参考。

(2) 开发电控固体推进剂点火及燃烧性能表征方法。点火延迟时间、熄灭延迟时间及燃速是 ECSPs 电控性能的主要参数,但目前缺乏关于 ECSPs 点火及燃烧性能测试与表征的高精度方法和标准规范,这在一定程度上限制了 ECSPs 的快速发展。开发先进高效的测试方法有助于深入掌握和理解 ECSPs 的点火及燃烧控制规律。

(3) 提高电控固体推进剂燃速特性。ECSPs 常温常压下燃速远低于传统固体推进剂,仅在高电压和高压强协同作用下才能实现高速燃烧,研究适用于 ECSPs 的燃速催化剂或含能添加剂,提高 ECSPs 的常压燃速,对提高发动机的性能具有重要意义。

(4) 深入研究电控固体推进剂点火及燃烧机理,建立点火与燃烧模型。现阶段有关 ECSPs 点火及燃烧机理的研究较少,已有的电解反应点火机制仅限于氧化剂的电解反应,对于其它导电组分在推进剂中点火及燃烧的作用机理尚不明确,因此需加强 ECSPs 点火及燃烧机理研究,探究基元反应、总包反应、化学反应动力学及电能作用机制等,深入认识 ECSPs 电控燃烧特性,从而建立 ECSPs 点火及燃烧模型,并对推进剂及发动机性能进行准确预示。

### 参考文献:

[1] Sawka W N, Katzakian A, Grix C. Solid state digital cluster thrusters for small satellites, using high performance electrical-

- ly controlled extinguishable solid propellants[C]//19th AIAA/USU Conference on Small Satellites. AIAA, 2005.
- [2] Sawka W N. Pulse performance and power requirements for electrically controlled solid propellant[C]//54th JANNAF Propulsion Meeting. JANNAF, 2007.
- [3] Dulligan M, Lake J, Adkison P, et al. Method of controlling solid propellant ignition, combustion, and extinguishment: US7770380[P], 2010.
- [4] Sawka W, McPherso M. Electrical solid propellants: a safe, micro to macro propulsion technology[C]//49th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference. AIAA, 2013: 4168-4189.
- [5] Dulligan M, Lake J, Adkison P, et al. Electrically controlled extinguishable solid propellant motors: US2008/0092521[P], 2008.
- [6] Sawka W N. Physical destruction of electrical device and methods for triggering same: US2011/0226148[P], 2011.
- [7] Duchemin O, Yvart P M. Space vehicle with electric propulsion and solid propellant chemical propulsion: US2015/0021439[P], 2015.
- [8] Frederick B K, Mark T L, Matt H S, et al. Electric propellant solid rocket motor thruster results enabling small satellites [C]//30th AIAA/USU Conference on Small Satellites. AIAA, 2016: 6-11.
- [9] Nicholas A, Finne T, Galysh I, et al. SpinSat mission overview [C]//27th AIAA/USU Conference on Small Satellites. AIAA, 2013.
- [10] Chung K, Rozumov E, Kaminsky D, et al. Development of electrically controlled energetic materials for 120 mm tank igniters[C]//Insensitive Munitions and Energetic Materials Technology Symposium, 2012.
- [11] Frederick B K, Mark T L, Matt H S, et al. Electric propellant solid rocket motor thruster results enabling small satellites[C]//30th Annual AIAA/USU Conference on small satellites, 2017.
- [12] Jeremy C D, Matt H S, David G G. Solid propellant with integral electrodes, and method: US2017/0253536A1[P], 2017.
- [13] James K V, Thomas W V, Frederick B K, et al. Actuator structure and method of ignition of electrically operated propellant: US2018/0058377A1[P], 2018.
- [14] 黄印, 张小平, 庞爱民, 等. 新型智能化电控固体推进剂技术研究进展[C]//中国航天第三专业信息网第四十届技术交流会暨第四届空天动力联合会议——S05 特种推进及新型推进相关技术, 2019: 1351-1363.
- HUANG Yin, ZHANG Xiao-ping, PANG Ai-min, et al. Research progress of new intelligent electronic control solid propellant technology [C]//Aerospace Propulsion Technology Information Society the 40th Technical Exchange Conference and the 4th Aerospace Power Joint Conference——S05 Special Propulsion and New Propulsion Related Technologies, 2019: 1351-1363.
- [15] 胡建新, 李洋, 何志成, 等. 电控固体推进剂热分解和燃烧性能研究[J]. 推进技术, 2018, 39(11): 2588-2594.
- HU Jian-xin, LI Yang, HE Zhi-cheng, et al. Study on thermal decomposition and combustion performance of electrically controlled solid propellant[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2018, 39(11): 2588-2594.
- [16] He Z, Xia Z, Hu J, et al. Lithium-perchlorate/polyvinyl-alcohol-based aluminized solid propellants with adjustable burning rate[J]. *Journal of Propulsion and Power*, 2019, 35(3): 512-519.
- [17] 鲍立荣, 张伟, 陈永义, 等. HAN 基电控固体推进剂的热分解



- 和电导率特性[J]. 含能材料, 2019, 27(9): 743-748.
- BAO Li-rong, ZHANG Wei, CHEN Yong-yi, et al. Thermal decomposition and conductivity characteristics of HAN-based electrically controlled solid propellants[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2019, 27(9): 743-748.
- [18] Katzakian A, Grix C, George M C. Preparing solid energetic compositions from coated particles and liquid oxidizers: US5451277[P], 1995.
- [19] Grix C, Katzakian A, Sawka W N. Throttled propulsion using an electrically controlled extinguishable solid propellant dual-stage motor[C]//24th JANNAF Rocket Nozzle Technology Subcommittee Meeting. JANNAF, 2005.
- [20] Katzakian A, Cheung H, Grix C, et al. Solid solution vehicle airbag clean gas generator propellant: US5847315[P], 1998.
- [21] Grix C, Katzakian A, McGehe D. Electrically controlled solid propellant: US2006/0011276A1[P], 2006.
- [22] Rolf S B, Adolf E O, George M C, et al. Liquid nitrate oxidizer compositions: US5734124[P], 1998.
- [23] Katzakian A, Grix C. High performance electrically controlled solution solid propellant: US8317952B2[P], 2012.
- [24] Swaka W N. Family of metastable intermolecular composites utilizing energetic liquid oxidizers with nanoparticle fuels in sol-gel polymer network[P]: US2011/0030859A1, 2011.
- [25] 张伟, 鲍立荣, 沈瑞琪, 等. 一种高能高力学性能电控固体推进剂: CN 110759800 A[P], 2020.
- ZHANG Wei, BAO Li-rong, SHEN Rui-qi, et al. An electrically controlled solid propellant with high energy and high mechanical properties: CN 110759800 A[P], 2020.
- [26] 何志成, 夏智勋, 胡建新, 等. 铝粉对高氯酸盐基电控固体推进剂感度的影响[J]. 含能材料, 2020, 28(1): 52-55.
- HE Zhi-cheng, XIA Zhi-xun, HU Jian-xin, et al. Effect of aluminum powder on sensitivity of perchlorate-based electrical controlling solid propellant [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2020, 28(1): 52-55.
- [27] He Z, Xia Z, Hu J, et al. Effects of aluminum and temperature on the tensile mechanical properties of lithium-perchlorate/polyvinyl alcohol-based electrically controlled solid propellants[J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2019, 44: 1-11.
- [28] Grix C, Sawka W N. Family of modifiable high performance electrically controlled propellants and explosives: US2011/0067789A1[P], 2011.
- [29] 黄印, 张小平, 庞爱民, 等. 一种电控固体推进剂及其制备方法: CN109942356A[P], 2019.
- HUANG Yin, ZHANG Xiao-ping, PANG Ai-min, et al. An electrically controlled solid propellant and its preparation method: CN109942356A[P], 2019.
- [30] 黄印, 陈宗山, 王拯, 等. 一种高强度电控固体推进剂: CN106365935A[P], 2016.
- HUANG Yin, CHEN Zong-shan, WANG Zhen, et al. A high strength electric control solid propellant: CN106365935A[P], 2016.
- [31] 黄印, 张小平, 庞爱民, 等. 一种含金属燃料的电控固体推进剂及其制备方法: CN109851457A[P], 2019.
- HUANG Yin, ZHANG Xiao-ping, PANG Ai-min, et al. An electrically controlled solid propellant containing metal fuel and its preparation method: CN 109851457A[P], 2019.
- [32] 黄印, 张小平, 庞爱民, 等. 一种电控固体推进剂及其制备方法: CN110054537A[P], 2019.
- HUANG Yin, ZHANG Xiao-ping, PANG Ai-min, et al. An electrically controlled solid propellant and its preparation method: CN110054537A[P], 2019.
- [33] 张习龙, 刘苗娥, 喻尧, 等. 3D 打印技术制备固体推进剂研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2020, 18(1): 24-29.
- ZHANG Xi-long, LIU Miao-e, YU Yao, et al. Research progress of solid propellants prepared by 3D printing technique[J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2020, 18(1): 24-29.
- [34] James K V, Richard D L. Electrically operated propellants: US2014/0174313A1[P], 2014.
- [35] Jeremy C D, Matt H S, David G G. Method of producing solid propellant element: US2017/0253537A1[P], 2017.
- [36] Matthew H S, Jeremy C D, David G G, et al. Solid propellant additive manufacturing method and system: US10287218[P], 2019.
- [37] He Z, Xia Z, Hu J, et al. Thermal decomposition and kinetics of electrically controlled solid propellant through thermogravimetric analysis[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2020, 139: 2187-2195.
- [38] Baird J K, Lang J R, Hiatt A T, et al. Electrolytic combustion in the polyvinyl alcohol + hydroxylammonium nitrate solid propellant [C]//52nd AIAA/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference. AIAA, 2016: 25-27.
- [39] 王新强, 邓康清, 李洪旭, 等. 电控固体推进剂点火技术研究[J]. 固体火箭技术, 2017, 40(3): 313-318.
- WANG Xin-qiang, DENG Kang-qing, LI Hong-xu, et al. Experimental investigation of electrically stimulated ignition characteristics of electric solid propellant[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2017, 40(3): 313-318.
- [40] 王新强. 电控固体推进剂动力装置技术研究[D]. 西安: 航天动力技术研究院, 2017.
- WANG Xin-qiang. Research on Electronically Controlled Solid Propellant Power Plant Technology [D]. Xi'an: Academy of Aerospace Solid Propulsion Technology, 2017.
- [41] 段炼, 胡建新, 李洋, 等. 通电启动时固体推进剂电流密度仿真分析[J]. 固体火箭技术, 2018, 41(1): 28-34.
- DUAN Lian, HU Jian-xin, LI Yang, et al. Current density simulation of electrically controlled solid propellant when energized[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2018, 41(1): 28-34.
- [42] Matthew S G, Joshua L R, Shae W, et al. Observation of late-time ablation in electric solid propellant pulsed microthrusters [C]//52nd AIAA/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference. AIAA, 2016: 25-27.
- [43] Matthew S G, Joshua L R. Ablation mass loss of an electric solid propellant in a pulsed plasma thruster[C]//35th International Electric Propulsion Conference, 2017: 8-12.
- [44] Matthew S G, Joshua L R. Plasma plume characterization of electric solid propellant pulsed microthrusters[C]//51st AIAA/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference. AIAA, 2015: 27-29.
- [45] Matthew S G, Joshua L R, Kurt A P. Electric solid propellant ablation in an arc discharge[J]. *Journal of Propulsion and Power*, 2019, 35(5): 984-993.
- [46] Matthew S G, Patrick D D, Joshua L R. Thermodynamic and transport properties of hydroxylammonium nitrate-based electric solid propellant vapor[C]//AIAA Science Technology Forum. AIAA, 2019: 7-11.

## Review on Preparation Methods and Properties of Electrically Controlled Solid Propellants

HE Zhi-cheng<sup>1</sup>, XIA Zhi-xun<sup>1</sup>, HU Jian-xin<sup>2</sup>, MA Li-kun<sup>1</sup>

(1. College of Aerospace Science and Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China; 2. College of Aerospace Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

**Abstract:** Electrically controlled solid propellants (ECSPs) have the characteristics of on-line combustion, power-off extinction and real-time adjustable burning rate, which have good application prospects in the field of propulsion from the micro-scale to macro-scale solid rocket motors. In this paper, the preparation methods of ECSPs worldwide in recent years are summarized, which are mainly swelling method, melt mixing method, room temperature method, freeze-thaw method and 3D printing method. The thermal stability, electric resistance characteristics, ignition and combustion performance, aging features, arc ablation and plume characteristics of ECSPs are reviewed. The hydroxylamine nitrate-based ECSPs with low toxicity, high specific impulse and high controllability and perchlorate-based ECSPs with high flameout pressure threshold are the current research focuses. The future research directions of ECSPs is to strengthen and improve the properties research of ECSPs, develop and normalize the ignition and combustion performance test devices and method, improve the burning rates of ECSPs, study the ignition and combustion mechanism of ECSPs deeply, and establish the ignition and combustion models.

**Key words:** electrically controlled solid propellant; preparation method; propellant; energetic materials

**CLC number:** TJ55

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2020103

(责编:王艳秀)