

组分对高能 HTPB 推进剂燃烧性能和力学性能的影响

陈 胜, 刘云飞, 姚维尚

(北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081)

摘 要:通过调整氧化剂 AP 粒径与含量、键合剂及 R 值,研究了固体质量分数为 90% 的 HTPB 推进剂的燃烧性能和力学性能。结果表明,在 HTPB 推进剂能量性能得到提高的同时,推进剂的燃烧性能和力学性能也得到了较好的保证。高固体含量下 HTPB 推进剂的燃烧和力学性能随配方调节呈现出较为明显的规律。推进剂的燃烧性能稳定,燃速和压力指数可调,压力指数控制在 0.30~0.40;分别测定了高温(60℃)、常温(20℃)和低温(-40℃)力学性能,高温、低温和常温下的拉伸强度一般均大于 1.0MPa,低温延伸率最高可达 74.7%。

关键词:材料科学;HTPB 推进剂;燃烧性能;力学性能

中图分类号:TJ55;V512

文献标志码:A

文章编号:1007-7812(2007)05-0062-04

Effect of Components on Combustion and Mechanical Properties of HTPB Propellant with High Energy

CHEN Sheng, LIU Yun-fei, YAO Wei-shang

(School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: The combustion properties and mechanical properties of HTPB propellant with 90% solid mass fraction were studied by changing the content and particle size of oxidizer AP, bonding agent and the value of R . The results show that the energy of HTPB propellant increases with the increase of the solid content, and the combustion properties and mechanical properties also keep in a good state. Under the condition of high solid mass fraction, the combustion and mechanical properties of HTPB propellant display some distinct rules as the change of the directions for producing chemicals. The propellants combust steadily and the burning rate and pressure exponent can be controlled. Its burning rate-pressure exponent is between 0.30 and 0.40. The mechanical properties are tested at three different temperatures: 60℃, 25℃ and -40℃, revealing that the maximum tensile strength of the propellant at the three temperatures is larger than 1.0MPa and the maximum elongation of HTPB propellant at -40℃ can reach 74.7%.

Key words: material science; HTPB propellant; combustion properties; mechanical properties

引 言

端羟基聚丁二烯复合固体推进剂(HTPB 推进剂)具有黏度低、工艺与力学性能良好、可容纳较高固体含量以及燃速调节范围宽等优点,成为国内外普遍使用的推进剂。研究表明^[1],固体填料含量越高,丁羟推进剂的能量也越高。然而,随着固含量不断提高,推进剂的工艺性能会明显恶化,燃烧和力学性能难以达到使用要求。目前,提高 HTPB 推进剂能量的途径一般是在固含量达到一定值时采用高能氧

化剂和黏合剂等,而对进一步提高固含量方面研究较少^[2-4]。理论计算结果表明,当固体质量分数为 90% 时,丁羟推进剂的理论比冲高达 270.6s。本研究讨论了固体质量分数为 90% 时,不同组分及同一组分不同粒径级配对丁羟推进剂燃烧性能和力学性能的影响。

1 实 验

1.1 主要原材料

端羟基聚丁二烯(HTPB),西安北方惠安精细化

工有限公司;甲苯二异氰酸酯(TDI),北京化工厂;异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),北京化工厂;癸二酸二辛酯(DOS),北京化工厂;键合剂,西安北方惠安精细化工有限公司;RDX,甘肃银光化工厂;AP,大连氯酸钾厂;铝粉,中科院力学所。

1.2 推进剂配方设计和试样制备

根据计算结果,并考虑能量和工艺性能,选取90%固体质量分数的基础配方(质量分数)为:HTPB黏合剂10%,Al 17%,RDX 23%,AP 50%。

将称量好的原材料按一定顺序依次加入到捏合机中,40℃下混合90min后进行真空浇注,60℃下固化4d得方坯药块。

1.3 检测方法

将药块切成5mm×5mm×100mm的药条,药条侧面用限燃速剂包覆2次,每次晾干时间不少于12h。按GJB770A-97标准规定,用靶线法测试药条的燃速,采用维也里经验公式计算燃速压强指数。

将固体药块切成样片,按GJB770-97切成哑铃状试样。试样的单轴拉伸测试在Instron 6022型材料试验机上进行,测试条件为:软件采用General Tension-Compression Test;拉伸速率为100mm/min。

2 结果与讨论

2.1 燃烧性能分析

2.1.1 AP粒径对燃烧性能的影响

配方中总固体质量分数为90%、AP质量分数为50%。不同AP粒径的燃烧性能见表1。由表1可知,随着AP平均粒径的减小,HTPB推进剂的燃速增大,压力指数随粒径的降低而增加。而对于采用粒径级配的HTPB推进剂,其压力指数降低,因为AP粒径越小,比表面积越大,有利于热分解和凝聚相放热反应,AP在推进剂的燃烧表面附近放热增加,传给表面的热量也增加,故推进剂的燃速提高^[5-6];粒径级配使燃速随压强的变化其变化量减小,故压力指数降低。

2.1.2 RDX含量对燃烧性能的影响

RDX含量对高固含量HTPB推进剂燃烧性能的影响见表2。由表2可见,当AP粒径一定时,HTPB推进剂在3~11MPa下的燃烧速度随RDX含量的降低而升高,压力指数为0.3~0.4。因为RDX的有效含氧量为负值,不能为推进剂燃烧提供足够的氧,故燃速随RDX质量分数的降低而提高。然而,随着RDX质量分数的降低,推进剂的能量在一定范围内也随之降低。

表1 AP粒径对HTPB推进剂燃烧性能的影响

Table 1 Effect of particle size of AP on combustion properties of HTPB propellant

序号	$D/\mu\text{m}$	$u/(\text{mm}\cdot\text{s}^{-1})$					n
		3MPa	5MPa	7MPa	9MPa	11MPa (3~11MPa)	
1	250~420	5.01	5.82	6.46	7.36	8.05	0.35
2	178~250/250~420	5.17	5.86	6.74	7.49	8.14	0.35
3	178~250	5.30	6.18	6.92	7.79	8.44	0.36
4	104~150/178~250/250~420	5.61	6.56	7.06	7.67	8.57	0.31
5	104~150/250~420	5.82	6.67	7.09	7.93	8.71	0.30
6	104~150	5.98	7.01	8.04	8.73	9.68	0.37

注:AP总量相同,粒径级配时的比例均按质量等分。

表2 RDX质量分数对HTPB推进剂燃烧性能的影响

Table 2 Effect of RDX content on combustion properties of HTPB propellant

序号	$w(\text{RDX})/\%$	$u/(\text{mm}\cdot\text{s}^{-1})$					n
		3MPa	5MPa	7MPa	9MPa	11MPa (3~11MPa)	
7	30	5.01	5.88	6.64	7.43	8.10	0.37
3	23	5.30	6.18	6.92	7.79	8.44	0.36
8	18	5.42	6.40	7.08	7.88	8.58	0.35

2.2 力学性能分析

2.2.1 AP粒径对力学性能的影响

不同粒径的AP及其级配后HTPB推进剂的力学性能见表3。

表3 AP粒径对HTPB推进剂力学性能的影响

Table 3 Effect of particle size of AP on mechanical properties of HTPB propellant

序号	$D/\mu\text{m}$	$t/^\circ\text{C}$	E_0/MPa	σ_m/MPa	$\epsilon_m/\%$
1	250~420	60	9.94	1.15	39.9
		20	16.72	1.56	47.7
		-40	54.73	3.00	62.4
2	178~250/ 250~420	60	6.81	1.04	51.3
		20	11.16	1.28	54.3
		-40	66.54	2.95	74.7
3	178~250	60	11.43	1.30	39.7
		20	21.75	1.89	45.9
		-40	67.93	3.12	57.3
4	104~150/ 178~250/ 250~420	60	15.26	1.24	28.0
		20	19.46	1.53	34.1
		-40	74.83	2.67	25.6
5	104~150/ 250~420	60	10.18	1.21	37.3
		20	16.15	1.57	41.5
		-40	65.43	2.97	62.4
6	104~150	60	2.58	0.44	18.5
		20	5.77	0.63	18.4
		-40	43.80	1.56	35.0

注:AP总量相同,粒径级配时的比例均按质量等分。

由表 3 可知,随 AP 粒径的减小,推进剂的高温低温延伸率 ϵ_m 降低;178~250 μm /250~420 μm AP 级配的推进剂延伸率最好,并在高低温下均优于 AP 不级配的HTPB 推进剂。高温、低温和常温下的拉伸强度分析发现,采用 178~250 μm AP 粒径的推进剂,其拉伸强度 σ_m 最高;采用 AP 级配后的推进剂,其力学强度整体上得到提高。弹性模量的变化不明显。由此可得,178~250 μm /250~420 μm AP 级配的推进剂的力学性能最好,此时推进剂高温(+60 $^{\circ}\text{C}$)强度为1.04MPa,低温(-40 $^{\circ}\text{C}$)延伸率为74.7%。这是因为AP 粒径的合理级配能使固体填料之间更加紧密的填充、有利于力学性能的提高。

2.2.2 RDX 含量对 HTPB 推进剂力学性能的影响

HTPB 推进剂不同 RDX 含量对 HTPB 推进剂力学性能的影响见表 4。

表 4 RDX 质量分数对 HTPB 推进剂力学性能的影响

Table 4 Effect of RDX content on mechanical properties of HTPB propellant

序号	$w(\text{RDX})/\%$	$t/^\circ\text{C}$	E_0/MPa	σ_m/MPa	$\epsilon_m/\%$
7	30	60	13.60	1.31	34.7
		20	19.63	1.61	40.8
		-40	65.01	3.01	56.3
3	23	60	11.43	1.30	39.7
		20	21.75	1.89	45.9
		-40	67.93	3.12	57.3
8	18	60	11.76	1.19	41.2
		20	15.92	1.58	47.5
		-40	61.12	2.86	60.9

表 5 键合剂种类对 HTPB 推进剂力学性能的影响

Table 5 Effect of bonding agent on mechanical properties of HTPB propellant

序号	键合剂	$t/^\circ\text{C}$	E_0/MPa	σ_m/MPa	$\epsilon_m/\%$
9		60	11.74	0.62	7.2
		20	15.62	1.00	10.4
		-40	65.80	1.65	7.5
10	MAPO	60	6.89	1.16	27.6
		20	11.83	1.42	37.2
		-40	44.05	3.14	71.7
11	BL	60	13.6	1.31	34.7
		20	19.63	1.61	40.8
		-40	65.01	3.01	56.3
12	T313	60	1.44	0.31	34.7
		20	3.04	0.49	30.3
		-40	17.25	1.23	63.7

由表 4 可知,随 RDX 质量分数的降低,推进剂在高温、低温和常温下的延伸率均上升,拉伸强度和模量则先增后减,RDX 的质量分数为 23%的 HTPB

推进剂综合力学性能最好。这是因为 RDX 的粒径小于 AP 的粒径,随 RDX 质量分数的降低,AP 的质量分数增加,药浆黏度下降,推进剂延伸率上升;但随 RDX 质量分数进一步降低,固体粒子间作用力会减小,出现推进剂拉伸强度和模量的有增有减。

2.2.3 键合剂种类对力学性能的影响

不同键合剂种类对 HTPB 推进剂力学性能的影响见表 5。其中序号 9 推进剂中无键合剂。

由表 5 可见,键合剂对提高推进剂力学性能的影响十分明显,无键合剂的丁羟推进剂脱湿严重,力学性能差。可见键合剂对改善推进剂力学性能方面十分重要^[7-10]。键合剂能与组分中固体填料发生键合或产生偶联作用,从而降低推进剂的脱湿、达到提高推进剂力学性能的效果。3 种键合剂对 HTPB 推进剂力学性能提高的大小顺序为:BL>MAPO>T313。

2.2.4 R 值对 HTPB 推进剂力学性能的影响

R 值对 HTPB 推进剂力学性能的影响见表 6。

表 6 R 值对 HTPB 推进剂力学性能的影响

Table 6 Effect of the value of R on mechanical properties of HTPB propellant

序号	R	$t/^\circ\text{C}$	E_0/MPa	σ_m/MPa	$\epsilon_m/\%$
7	0.80	60	9.49	1.23	43.6
		20	13.05	1.59	48.4
		-40	39.67	3.07	64.5
3	0.85	60	11.43	1.30	39.7
		20	21.75	1.89	45.9
		-40	67.93	3.12	57.3
14	0.90	60	16.91	1.33	34.7
		20	20.21	1.65	37.2
		-40	62.21	3.02	45.1

由表 6 可见,随 R 值的降低,高温、低温和常温下推进剂的延伸率呈现有规律的升高,拉伸强度则有增有减,R 值为 0.85 的推进剂的拉伸强度最大。R 值的调节即为丁羟与固化剂物质的量的调节,R 值降低,固化剂量减小,黏合剂基体的交联密度减小,有利于延伸率的提高。

3 结 论

(1) 固体质量分数为 90%的 HTPB 推进剂,其燃速随 AP 粒径的减小而增加。

(2) AP 粒度级配后,HTPB 推进剂的力学性能得到改善。当两种 AP 粒径 178~250 μm 和 250~420 μm 以质量比 1:1 级配后,推进剂的高温(60 $^{\circ}\text{C}$)拉伸强度为 1.04 MPa,低温(-40 $^{\circ}\text{C}$)延伸率为 74.7%;

(3) 键合剂对HTPB推进剂的力学性能有明显影响,其中键合剂BL对推进剂力学性能的提高最为显著。

(4) HTPB推进剂的延伸率随R值的降低而增加,R值为0.80时,推进剂的低温(-40℃)延伸率为64.5%;拉伸强度变化不大,高温、低温和常温下均大于1.0MPa。

参考文献:

- [1] 侯林法. 复合固体推进剂[M]. 北京:宇航出版社, 1994.
HOU Lin-fa. Composite Solid Propellant [M]. Beijing:Space Flight Press, 1994.
- [2] 周学刚. AP/HMX/HTPB推进剂的能量特性[J]. 固体火箭技术, 1996, 19(2): 26-29.
ZHOU Xue-gang. Energy performance of AP/HMX/HTPB propellant [J]. Journal of Solid Rocket Technology, 1996, 19(2): 26-29.
- [3] 周学刚. 高能量特性丁羟推进剂研究[J]. 推进技术, 1996, 17(2): 71-76.
ZHOU Xue-gang. A research on HTPB propellant with high performance [J]. Journal of Propulsion Technology, 1996, 17(2): 71-76.
- [4] 鲁国林. 硝胺对低燃速丁羟推进剂能量与燃速的影响[J]. 固体火箭技术, 2001, 24(2): 45-47.
LU Guo-lin. Effect of nitramine on energy and burning rate of low burning rate HTPB propellant [J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2001, 24(2): 45-47.
- [5] 王伯羲, 冯增国, 杨荣杰. 火药燃烧理论[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 1997.
WANG Bo-xi, FENG Zeng-guo, YANG Rong-jie. The Combustion Theory of Gun Powder and Solid Propellant [M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 1997.
- [6] 刘云飞, 安红梅, 杨荣杰, 等. 硝胺单元推进剂的燃烧性能研究[J]. 火炸药学报, 2001, 24(4): 48-49.
LIU Yun-fei, AN Hong-mei, YANG Rong-jie, et al. Combustion properties of nitroamine monopropellants [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2001, 24(4): 48-49.
- [7] Oberth A E. Principle of strength reinforcement in filled rubbers [J]. Rubber Chemistry and Technology, 1967(40): 1337-1340.
- [8] Ott E W, Ill R H. Preparation of core-shell polymer colloid particles by encapsulation[J]. Colloid Polymer Science, 1997, 275: 274-283.
- [9] 庞维强, 张教强, 刘何, 等. 醇胺类键合剂在丁羟推进剂中的应用进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2005, 3(6): 10-13.
PANG Wei-qiang, ZHANG Jiao-qiang, LIU He, et al. Application development of alcohol amine bonding agents in HTPB propellants [J]. Chemical Propellants and Polymeric Materials, 2005, 3(6): 10-13.
- [10] 张晓宏, 赵凤起, 谭惠民. 用键合剂改善硝胺CMDDB推进剂的力学性能[J]. 火炸药学报, 2005, 28(5): 1-6.
ZHANG Xiao-hong, ZHAO Feng-qi, TAN Hui-min. Improving mechanical property of CMDDB propellant containing nitramine with bonding agent [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2005, 28(5): 1-6.

欢迎登录《火炸药学报》网站

《火炸药学报》具有独立顶级域名的网站<http://www.hzyxb.cn>于2007年5月顺利开通。网站内容包括网刊系统、编辑在线采编系统、作者在线投稿系统、专家在线审稿系统。

《火炸药学报》网站内含全文检索系统,目前能够检索到2003~2007年发表的论文全文。编辑部将逐步完善、充实网站,力争把近十年来发表的论文全文加载入数据库,供国内外读者浏览、检索。

《火炸药学报》网站的开通,使刊载的内容更快、更便捷地传播给广大科技工作者,也将为期刊进一步发展及扩大在国内外的影响奠定了基础;通过使用作者在线投稿系统,作者可实时了解稿件动态和查看清样。欢迎广大读者、作者、审稿专家使用作者在线投稿系统、专家在线审稿系统。

欢迎登陆<http://www.hzyxb.cn>网站。