

氧化剂对四组元 HTPB 推进剂力学性能的影响

祝世杰¹ 王 菲² 范晓峰²

(1. 第二炮兵驻国营江河化工厂军事代表室, 宜昌 444200; 2. 国营江河化工厂, 宜昌 444200)



摘要: 为了探寻氧化剂对四组元 HTPB 复合固体推进剂力学性能的影响方式和机理, 采取对 50℃、20℃ 和 -40℃ 条件下的 HTPB 推进剂试件单轴拉伸试验结果和拉伸试件断面电镜照片对比分析方法。分析结果表明, 氧化剂不同级配、相同级配不同批次及不同固化时间, 对四组元 HTPB 复合固体推进剂相关力学性能有较大影响, 同时推进剂的裂断主要表现在氧化剂界面的剥离, 细氧化剂颗粒附近存在应力集中。

关键词: 氧化剂; HTPB 推进剂; 力学性能

Effect of Oxidant on Mechanical Properties of Four Component HTPB Propellant

Zhu Shijie¹ Wang Fei² Fan Xiaofeng²

(1. The Second Artillery Military Representative of Jianghe Chemical Plant, Yichang 444200;

2. Jianghe State Chemical Plant, Yichang 444200)

Abstract: In order to explore the influence of oxidant on the mechanical properties of the four component HTPB composite solid propellant, the uniaxial tensile test results of HTPB propellant under the condition of 50℃, 20℃ and -40℃ were taken. The analysis results show that different oxidant, the same gradation of different batches and different curing time, have great influence on the mechanical properties of the four components of HTPB composite solid propellant, at the same time the crack of the propellant is mainly manifested in the oxide interface and the stress concentration is near the particle.

Key words: oxidant; HTPB propellant; mechanical properties

1 引言

由于端羟基聚丁二烯(简称 HTPB)复合固体推进剂拥有良好的力学性能、较高的装填密度和比冲, 所以在国内外固体火箭发动机上均有大量运用。根据复合固体推进剂^[1]的特点, 除了环境温湿度外, 推进剂力学性能主要取决于粘合体系, 相关文献^[2~5]也给出了提高力学性能所采取的措施。随着对 HTPB 推进剂能量要求的进一步提高, 该类型推进剂组成成分由三组元转变为四组元, 其固体成分中硝铵炸药代替部分氧化剂外, 固体成分的含量也增加至 85%以上, 影响其力学性能的显著因素也发生了一定变化。本文研究了四组元 HTPB 推进剂的氧化剂组成对比对推进剂

力学性能的影响, 为四组元 HTPB 复合固体推进剂装药稳定性提供一定参考和借鉴。

2 试验

2.1 试验样品及试样制备

HTPB 复合固体推进剂配方组成(质量分数): HTPB 粘合剂 11.5%, 球形 AL 粉 18.5%, RDX9%, 氧化剂 AP61%(其中 AP 由两类球形和一类针形组成)。推进剂方坯 50℃固化, 按 GJB770—97 将方坯切成哑铃型标准试件。

2.2 试验设备与条件

力学性能测试采用推进剂试件单轴拉伸的方法,

选用 In stron 6022 型材料试验机。测试条件：常温拉伸 20℃，拉伸速率 100mm/min；高温拉伸 50℃，拉伸速率 2mm/min；低温拉伸 -40℃，拉伸速率 100mm/min。

3 试验结果

3.1 不同级配试验结果

所谓级配（简写 JP）是指推进剂组分中不同规格

氧化剂所占质量份数之比。将本试验用的推进剂级配规定为 I 类氧化剂与 III 类氧化剂、针形氧化剂质量份数之比，即 $JP=AP_{60}^{40}/AP_{140}^{100}/AP_{25}^{75}$ ，由于氧化剂总质量份数和针形氧化剂 AP_{25}^{75} 质量份数为定数，故将 I 类氧化剂质量份数作为级配值。

将相同推进剂原材料，按氧化剂级配不同进行推进剂样品调试，推进剂方坯固化后进行力学性能和燃速测试，不同级配相同批次氧化剂的推进剂性能结果见表 1。

表 1 不同级配推进剂性能

组号	JP	燃速 $r_{\phi 112}/\text{mm s}^{-1}$	20℃，100mm/min			+50℃，2mm/min			-40℃，100mm/min		
			σ_m/MPa	$\varepsilon_m/\%$	$\delta_b/\%$	σ_m/MPa	$\varepsilon_m/\%$	$\delta_b/\%$	σ_m/MPa	$\varepsilon_m/\%$	$\delta_b/\%$
1	46	6.56	0.832	46.8	55.1	—	—	—	—	—	—
	40	6.80	0.877	44.7	53.9	0.523	61.2	68.8	1.916	55.7	62.6
	34	7.12	0.913	43.6	51.1	—	—	—	—	—	—
2	44	6.75	0.838	49.7	56.6	—	—	—	—	—	—
	38	6.97	0.848	48.7	56.3	0.515	67.9	71.8	1.874	58.9	69.8
	32	7.30	0.851	48.7	55.6	—	—	—	—	—	—
3	47	6.43	0.830	51.9	57.3	—	—	—	—	—	—
	40	6.67	0.879	48.4	53.9	0.571	63.9	64.9	1.867	58.8	69.3
	33	6.90	0.909	49.6	57.3	—	—	—	—	—	—
4	41	6.62	0.860	51.4	60.9	—	—	—	—	—	—
	34	7.03	0.885	47.3	57.7	0.546	58	59.9	1.684	46.6	61.8
	27	7.17	0.861	41.7	49.9	—	—	—	—	—	—
5	39	—	0.684	49.4	57.1	—	—	—	—	—	—
	32	—	0.729	29.0	41.0	0.502	40.8	63.9	1.226	23.9	41.5
	25	—	0.771	21.9	31.1	—	—	—	—	—	—

注：—为无测试数据。

从表 1 数据可以看出，随着氧化剂 JP 的降低，推进剂燃烧速率（ $r_{\phi 112}$ ）不断增加，常温抗拉强度呈上升趋势，常温延伸率呈下降趋势。

3.2 相同级配试验结果

将 A、B 两批氧化剂和其它相同原材料进行推进剂样品调试，推进剂方坯固化后进行力学性能和燃速测试，相同级配不同批号氧化剂的推进剂性能结果见表 2。

表 2 相同级配推进剂性能

组号	氧化剂批号	JP	燃速 $r_{\phi 112}$ /mm s ⁻¹	20℃，100 mm/min			+50℃，2mm/min			-40℃，100mm/min		
				σ_m/MPa	$\varepsilon_m/\%$	$\delta_b/\%$	σ_m/MPa	$\varepsilon_m/\%$	$\delta_b/\%$	σ_m/MPa	$\varepsilon_m/\%$	$\delta_b/\%$
1	B	32	7.28	1.130	42.7	47.4	0.533	43.3	58.0	1.978	39.3	52.8
	A	32	7.30	1.193	42.8	45.8	0.607	42.9	66.9	2.179	53.5	59.9
2	B	34	7.13	0.872	39.5	47.4	0.579	45.1	48.7	1.430	35.3	51.0
	A	34	7.12	1.172	41.6	44.8	0.578	53.8	56.3	2.150	48.0	55.1

从表 2 数据可以看出，使用氧化剂批号 B 的推进剂相比使用氧化剂批号 A 的推进剂，燃烧速率（ $r_{\phi 112}$ ）相当；常温力学性能略差，高温力学性能抗拉强度略低，低温力学性能抗拉强度、延伸率较差，尤其最大

延伸率相差 12% 以上，“脱湿”现象明显。

3.3 不同固化时间试验结果

将两种调试参数试制的推进剂方坯，经过 50℃7~9d 固化后，进行力学性能测试，不同固化时

间的推进剂性能结果见表 3。

表 3 不同固化时间推进剂性能

固化时间/d	JP	20℃, 100mm/min			+50℃, 2mm/min			-40℃, 100mm/min		
		σ_m /MPa	ε_m /%	a_d /%	σ_m /MPa	ε_m /%	a_d /%	σ_m /MPa	ε_m /%	a_d /%
7	42	0.840	52.7	61.7	0.359	35.8	76.6	1.884	61.8	75.6
8		0.996	52.3	60.2	0.452	47.3	69.4	2.182	57.2	69.1
9		1.014	47.3	52.1	0.500	50.9	58.0	2.091	54.9	66.0
7	32	0.950	49.8	56.6	0.433	28.0	68.2	1.916	54.1	66.4
8		1.019	49.7	55.7	0.460	39.0	57.5	2.028	48.9	59.8
9		1.033	45.7	52.4	0.526	46.3	58.0	2.042	40.0	48.3

从表 3 数据可以看出，级配 JP=32 的推进剂，力学性能差于 JP=42 的推进剂性能。随着固化天数 7 到 9 天的增加，高、常和低温拉伸强度呈增加趋势，常温和低温最大延伸率不断降低，但高温最大延伸率不断提升，断裂延伸率与最大延伸率比值逐渐变小，高温“脱湿”现象逐渐变弱，级配 JP=32 的推进剂该现象更加明显。

4 分析

4.1 不同级配试验结果分析

随着氧化剂 JP 的降低，推进剂燃烧速率增加，常温抗拉强度上升，常温延伸率下降。将第 1 组 JP=40 与 JP=34 推进剂试件拉伸断面进行扫描电镜分析，电镜照片如图 1 所示。JP=40 推进剂电镜照片中：I 型氧化剂固体颗粒轮廓模糊，I 型氧化剂与粘合剂固体界面不清楚，但有部分 III 型氧化剂裸露，说明 I 型氧化剂与 DQ 胶界面粘结很好。而 JP=34 照片中，氧化剂主要是 III 型氧化剂大量裸露，且氧化剂颗粒与粘合剂母体有分明的界面，推进剂的裂断主要表现在界面的剥离。

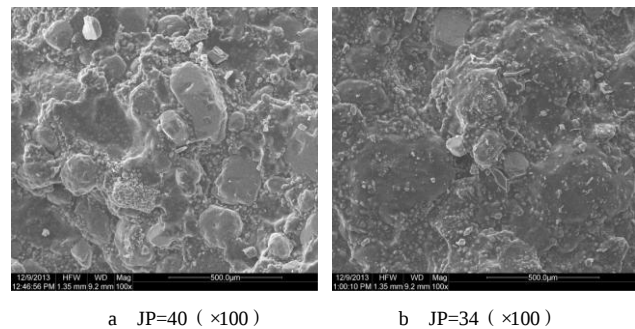


图 1 20℃拉伸试件扫描电镜图

随着氧化剂级配降低，使得粗粒度的 I 类氧化剂

AP 含量降低，较细粒度的 III 类氧化剂 AP 含量提高，氧化剂总表面积增加，燃烧更剧烈，故燃速增加，同时，氧化剂表面积增加，使氧化剂与粘合体系接触面积增大，固体填料和粘合剂大分子之间结合力增大，故表现为抗拉强度增加，随着细氧化剂增多，在细氧化剂表面产生的应力集中造成延伸率下降。

4.2 相同级配试验结果分析

表 4 I 类、III 类氧化剂理化和粒度分布测试表

理化测试结果				累计粒度分布/%				
类别批号		平均粒度/ μm	含量/%					
I 类	A	345	99.69	I类	40 目	50 目	60 目	
	B	352	99.81	A	1.98	46.19	83.90	
III 类	A	128	99.73	B	2.68	51.23	86.42	
				III类	80 目	110 目	130 目	160 目
	B	127	99.74	A	1.99	32.71	86.87	96.42
				B	3.17	22.52	75.64	93.87

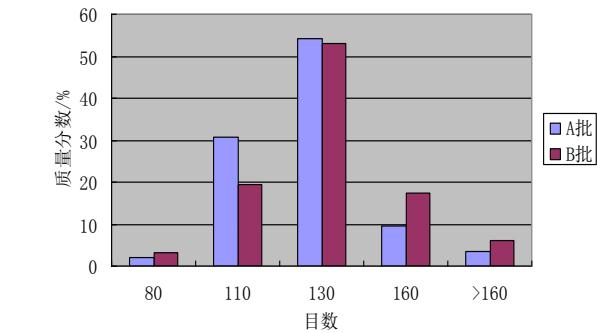


图 2 III 类氧化剂累计粒度分布图

虽然氧化剂级配相同，但原材料批次不同，性能数据有很大差异，主要表现在低温力学性能上的不同。将 A、B 两批氧化剂进行理化和粒度分布测试，结果如表 4 所示。从表中数据可以看出，A、B 两批球形氧化剂的含量无差异，但 B 批平均粒度大于 A

批平均粒度; B 批 I 类氧化剂粗粒度的分布比 A 批略高, B 批 III 类氧化剂累积粒度分布更宽, 即粗粒度、细粒度分布均较高, 见图 2。那么, 氧化剂在推进剂调试所用相同级配情况下, B 批细粒度氧化剂质量份数占总氧化剂质量份数高于 A 批。

将第一组氧化剂批号分别为 A、B 的推进剂拉伸后的试件进行低温 100 倍和 500 倍电镜扫描, 照片如图 3 所示。

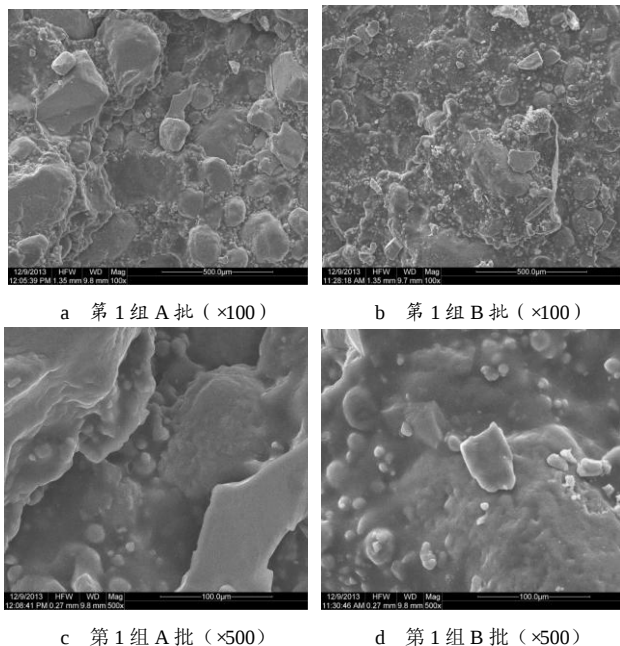


图 3 -40°C 拉伸试件扫描电镜图

从电镜照片可以看出: 氧化剂批号 B 的推进剂 III 类氧化剂大量裸露, 且氧化剂颗粒与粘合剂母体有分明的界面, 同时推进剂内部有一定数量空穴, 表明推进剂的裂断主要表现在界面的剥离, 氧化剂与粘合剂粘结不好, 在外力作用下而“脱湿”; 氧化剂批号 A 的推进剂, 有一定数量氧化剂裸露, 但颗粒与粘合剂的界面并不分明。细粒度 III 类氧化剂 AP 大量加入, 会加剧单向拉伸过程中填料 (主要是细 AP) 颗粒附近的应力集中, 降低填料/粘合剂间的粘结强度, 造成低温力学性能偏低。所以, 氧化剂级配相同, III 类氧化剂中细粒度氧化剂质量份数越高的推进剂低温力

学性能越差。

4.3 不同固化时间试验结果分析

固化天数的增加, 使推进剂高、常和低温拉伸强度呈增加趋势, 常温和低温最大延伸率不断降低, 高温最大延伸率不断提升, “脱湿”现象变弱, 主要是受固化交联的影响。固化交联在进行推进剂配方性能调试时, 受固化参数选择的影响。固化参数为推进剂粘合剂体系中异氰酸酯基 ($-\text{NCO}$) 与羟基 ($-\text{OH}$) 的摩尔比, 通过调整固化参数改变粘合剂体系中异氰酸酯基数量, 从而调整交联密度, 交联密度直接反应固化交联的效果。所以, 提升固化参数使固化交联密度增加是解决高温力学性能“脱湿”的有效方法。

5 结束语

a. 氧化剂对推进剂力学性能有较大影响, 随着细氧化剂含量的增加, 推进剂常温抗拉强度增加, 常温延伸率下降。

b. 在保证推进剂燃速稳定同时, 注意推进剂氧化剂批次不同, 细氧化剂粒度分布变化会较大影响推进剂低温力学性能, 最大延伸率相差 12% 以上。

c. 四组元推进剂调试时, 细氧化剂含量越大, 容易造成推进剂高温“脱湿”, 可以通过采用提高固化参数和固化时间的方法解决该问题。

参考文献

- 1 庞爱民, 马新刚, 唐承志. 固体火箭推进剂理论与工程[M]. 北京: 中国宇航出版社, 2014
- 2 郭惠丽, 宁建会, 王国强. 提高复合推进剂力学性能的技术途径[J]. 火炸药学报, 2008, 31(4): 67~71
- 3 陈胜, 刘云飞, 姚维尚. 组分对高能 HTPB 推进剂燃烧性能和力学性能的影响[J]. 火炸药学报, 2007, 30(5): 62~65
- 4 唐汉祥, 刘秀兰, 吴倩. 推进剂功能组分作用研究 (IV) ——工艺/力学性能[J]. 固体火箭技术, 2004, 27(3): 192~197
- 5 刘长宝, 刘云飞, 姚维尚. 高固体含量丁羟推进剂性能研究[J]. 含能材料, 2007, 15(1): 42~46