

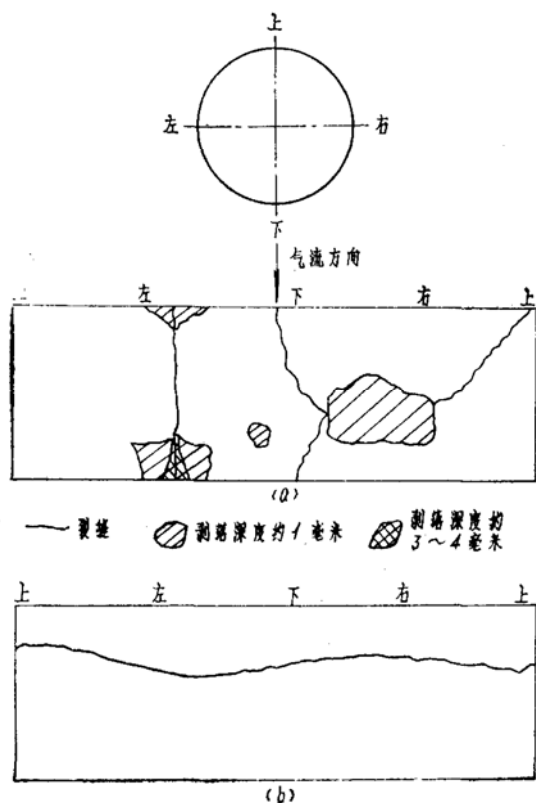


图7 热压SiC喉衬剥落、裂纹部位展示
(a)H—149(常温) (b)H—141(常温)

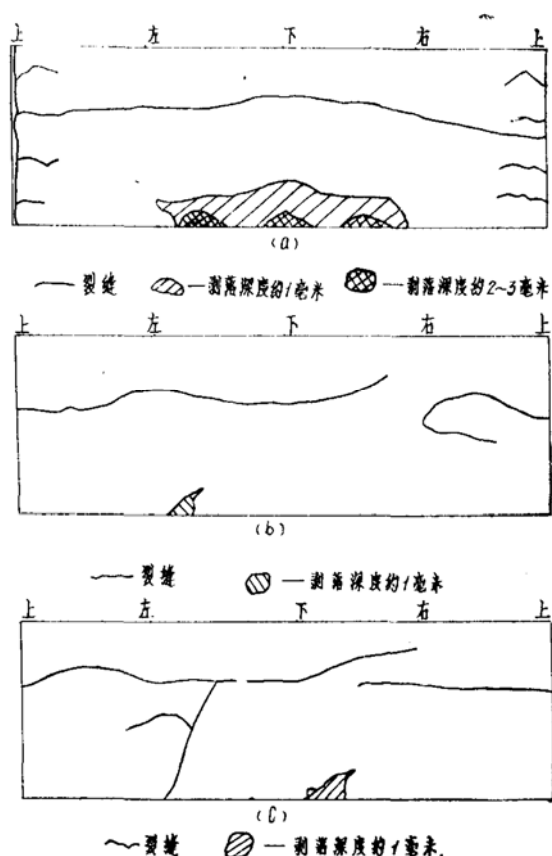


图8 常压烧结SiC喉衬裂纹、剥落展示
(a)S—40下(+50℃); (b)S—38上(常温);
(c)S—40上(-40℃)

陶瓷喉衬在冷却过程中,都发生了不同程度的开裂或裂纹扩展。虽然材料配方设计采取了提高热震性能的措施,并通过了试验考核,但冷却过程中如何才能不产生开裂或裂纹扩展,即进一步提高碳化硅陶瓷喉衬的热震性能,是今后要解决的问题。

陶瓷喉衬开裂、剥落情况参看图7(a)、(b),图8(a)、(b)、(c)。

3. 从压力——时间曲线看(图6(a)(b)),曲线平稳,无突变现象。即不同配方和成型工艺的碳化硅喉衬都能满足这两种试验型固体火箭发动机的使用要求,无论是喉径扩大,还是剥落、开裂等,对发动机的性能无大的影响。

四、结 语

试验研究表明,采用两种烧结工艺制成的碳化硅陶瓷喉衬,在两种试验型固体火箭发动机上通过了试验考核,都能满足发动机要求。为了提高陶瓷制品的烧蚀性能和热震性能,除材料本身的改进外,发动机的结构设计及加工精度也是不容忽视的重要方面。

由于条件所限,试验次数不多,试验结果具有一定的局限性和片面性,但仍可看出,碳化硅陶瓷作为喉衬材料,是很有希望的。可以预料,随着陶瓷工艺水平的提高,其在固体火箭发动机上的应用将会得到人们更多的注意。

火箭冲压发动机贫氧推进剂研制

李文新 刘长太 顾旦元 姜栋华

摘 要

通过热力学筛选,考虑到原材料的易得性等,本文提供了一种富燃料推进剂的配方。为适应固冲发动机设计的要求,保证较高的热值下,尽可能提高其燃速,采取了一些措施,使燃速从基础配方的4毫米/秒左右提高到21毫米/秒。最后还提供了改善药浆工艺性的措施。

本配方已通过100升、500升捏合机的工艺扩大试验,实践证明其工艺是可行的,推进剂药柱已进行了多次 $\phi 150$ 及 $\phi 330$ 的发动机热试,还进行了补燃试验。与国外研制的同类推进剂水平接近。

一、前 言

贫氧推进剂又称富燃料推进剂,是固体推进剂的一个品种。因其氧化剂含量比常规固体火箭推进剂低而得名。

贫氧推进剂随着冲压发动机、火箭冲压发动机(管道火箭)对固体推进剂的要求不断发展着。该种发动机的一般工作原理是通过装填在一次燃烧室(又称燃气发生器)中的富燃料推进剂的燃烧,产生高温富燃料气体,富燃料气体经一次喷管喷入二次燃烧室(又称补燃室或冲压燃烧室)与导入的冲压空气混合、自动点火和燃烧,基本上完全燃烧的高温产物同剩余的空气一起经尾喷管排入大气。显而易见,贫氧推进剂能量的释放是分两个阶段完成的。第一阶段是在燃气发生器中进行的,推进剂被点燃后,燃烧产生不完全燃烧产物,第二阶段是不完全燃烧产物喷入补燃室,与冲压空气混合,进行二次补充燃烧。因此,该类推进剂只需携带一部分氧化剂,不足部分靠空气来补足,因而有比固体火箭推进剂高得多的能量水平。

贫氧推进剂除比常规固体火箭推进剂的氧化剂含量低外,还有它自己特殊的配方设计要求和性能表征。它要求配方组成有高的密度(或容积)热值,一次燃烧有高的喷射效率,其燃烧产物能与空气在低压下自动进行高效率的快速补燃。

国外已有的品种按加工工艺分有浇注型的和压制型的,浇注型的主要是以端羟基聚丁二烯(HTPB)为粘合剂的复合推进剂,压制型的有高金属含量的烟火推进剂和以热塑性碳氢化合物为粘合剂的复合推进剂。按能量水平分,有热值为4500~5000大卡/公斤的中能推进剂,热值为7000~10000大卡/公斤的高能推进剂。配方组成的余氧系数 α 约为0.05~0.3。

为配合我国火箭冲压发动机的研制^[1],目前研制的第一代浇注型贫氧复合固体推进剂已达到如下指标:

1. 实测热值 ≥ 5000 大卡/公斤;

2. 在25公斤/厘米²燃烧压力下,静态燃速 21 ± 1 毫米/秒,缩比试验发动机动态燃速为 20 ± 1 毫米/秒。

3. 比重 ≥ 1.62 克/厘米³。

4. 有较好的工艺性能,药浆初始粘度2000~2500泊,四小时后药浆粘度:4000~4500泊。

5. 有较满意的力学性能,常温 $\sigma_m \geq 13$ 公斤/厘米²常温 $\epsilon_b \geq 30\%$ 。

6. 缩比试验发动机及足尺寸发动机热试证明易于点火、燃烧正常、稳定,有较好的内弹道性能,一次喷射效率及补燃效率均较高。

本配方的综合性能超过了苏制SAM-6导弹的烟火推进剂,与国外七〇年代后期研制的同类推进剂的水平相当。

二、配方设计及筛选

针对贫氧推进剂燃烧过程的特点,作为一次燃烧室(燃气发生器)的装药,除要求具有尽量高的容积热值外,还要求采取适当的方法使其汽化,产生气态燃料。此外,为了减少发动机进气道的阻力,还要考虑使推进剂完全燃烧所需的耗氧量要小。

1. 基础配方设计

根据我国复合固体推进剂的研制现状及发展可能,我们第一步开展了含金属的浇注型贫氧推进剂的研制。

(1) 原材料的选择

欲使推进剂具有较高的容积热值,其组分应具有高燃烧热和高的密度。此外,很重要的选择原则是立足国内能大量供应和价廉。

(i) 粘合剂

端羟基聚丁二烯(HTPB)是目前国内外广泛采用的粘合剂。因其纯胶流变性接近牛顿流体,且粘度较低,因此能加入较多的固体组分,可获得较好的工艺性能,由它制成的推进剂高低温力学性能优良,重现性好,价格较低……。同端羧基聚丁二烯相比,胶本体的抗老化性能好,且对镁等活性较大的化学物质有较好的化学相容性^[2]。考虑到上述优点,且国内已有批量生产,因此我们选用了HTPB-TDI粘合剂体系。

(ii) 氧化剂

固体氧化剂的一般选用原则是有效氧含量高、比重大、具有较高的生成热。这些对贫氧推进剂同样适用。

表1所列数据表明,有效氧含量以 LiClO_4 最高, $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 次之,但它们吸湿性强,尤其是 LiClO_4 更甚。我们能得到的 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 纯度仅为85%,这就使有效氧含量高的优点逊色。至于 NaNO_3 虽有效氧含量较 NH_4ClO_4 高,但吸湿性也较强,且试验发现其点火性能较差。而 NH_4ClO_4 性能稳定,吸湿性较低,生成热较高,处理较安全,并且有固体火箭推进剂大量使用的实践经验,为此,我们选用了 NH_4ClO_4 (Ap)为配方中的氧化剂组分。

(iii) 金属燃料

欲提高贫氧推进剂的密度热值,必须添加高热值的金属粉。

可供选择的金属有锂(Li)、铍(Be)、硼(B)、铝(Al)、镁(Mg)、锆(Zr)粉等,其性能列入表2中。

表 1 一些氧化剂的物理化学数据

氧化剂名称	分子式	分子量	密度 克/厘米 ³	生成热 千卡/克分子	有效氧含量 %	
过氯酸锂	LiClO ₄	106.4	2.43	-89.98	60.15	
过氯酸铵	NH ₄ ClO ₄	117.5	1.95	-69.34	34.04	
硝酸钠	NaNO ₃	89.0	2.26	-117.2	47.06	
过氯酸镁	(MgClO ₄) ₂	213.3	2.6	-140.6	60.01	

表 2 某些金属和碳的物理化学性质

元 素		原子量	密度 克/厘米 ³	氧化物	熔点℃	沸点℃	燃 烧 热 大卡/公斤	发火点℃	化学恰当比下的 空气燃料比 大卡/克
名称	符号								
碳	C	12.01	2.25	CO ₂			7830		
锂	Li	6.94	0.534	Li ₂ O					
铍	Be	9.03	1.80	BeO	1284	2970	16210	>800	1777.8
硼	B	10.82	2.34	B ₂ O ₃	2300	2500	14100	>900	2222.2
铝	Al	26.98	2.70	Al ₂ O ₃	659	2460	7450	>800	888.9
镁	Mg	24.32	1.74	MgO	651	1105	5950	550	
锆	Zr	91.22	6.50	ZrO	1860	>2900	2400	200~300	

众所周知, 尽管Be的热值可观, 但由于毒性极大而不能采用, Li的比重太低, 且活性太大与许多组分不相容不能单独使用。硼能给出高的理论密度热值, 是目前各国竞相研究的对象。但是由于结晶硼的硬度较大, 制成超细的硼粉有困难, 同时硼粉的沸点高难汽化, 点燃温度又高(2300℃), 点火延滞期长, 因此, 即使平均直径为2μ的硼粒子, 着火和燃烧也需要相当长的时间(约11毫秒), 如果颗粒粗大, 则在有限的燃烧室长度(如1米)下就难以燃烧完全。因此硼粉的使用还有待于开展专门的研究。

锆粉虽比重大, 但密度热值并不高且机械感度高, 不宜采用。

铝粉的热值虽次于硼、碳, 但比重比它们高, 价格低廉且有复合固体推进剂大量使用的实践经验。缺点是铝粉熔点低、沸点高、点燃温度高, 在温度较低的一次燃烧中, 易熔化并结块, 影响一次喷射效率和二次补燃效率, 甚至堵塞喉道。为了解决上述问题可采用Al-Mg合金粉^[3](见下)或细粒铝粉(因铝粉的着火延迟与粒度平方成正比, 而燃烧完全时间同粒度的1.8次方成正比。)和仔细控制铝粉用量。

镁粉由于热值较低、比重小, 往往被人们忽视, 但镁的沸点只有1105℃, 易于汽化, 镁蒸气同氧分子能迅速地反应, 并形成反应能力很强的原子氧, 它能与接触的所有燃料发生强有力燃烧, 从而可以有高的一次喷射效率和补燃效率。由于它的点燃温度低(稍低于沸点)可与B、Al等难燃金属配合使用, 改善其引燃性能。同时, 镁放出单位热量的耗氧量较低,

在空气/燃料比极低的情况下（高空低 M_H ）镁显示出比B、Al优越的性能。因此，Mg在贫氧推进剂中的作用不容忽视。已有导弹主发动机使用了高达65%的Mg粉。

综合考虑后，决定选用Al和Mg两种金属粉。实验表明，双金属粉的应用保证了推进剂有较高的热值和比重，解决了铝粉的烧结和补燃效率问题。

2. 基础配方的确定:

由热力学计算筛选出如下一些配方（见表3）表中配方I为萨姆-6的烟火推进剂配方及测试数据。在理论性能筛选的同时，进行了相容性试验，工艺调试及简单的燃烧试验，把工艺可以过关或采取措施后可以过关，且燃烧性能较好的配方作为待选配方。筛选是通过观察工艺、 $\phi 25$ 毫米小发动机试验、氮气靶线法测静态燃速、实测热值、比重、力学性能以及最后的缩比试验发动机的试验来完成的。

表3 筛选配方实例

配方编号 成份含量	I	II	III	IV	D-1	D-29	D-39	D-40	D-47	V	P-18
粘合剂系统		22	20	22	21	25	25	15	19	18	18
Ap		50		35	38	40	35	40	40	40	40
NaNO ₃	24.4		40								
Al		20	20	15	33	15	20	22.5	20.5	32	21
Mg	65.5	3	20	15	8	20	20	22.5	20.5		20
(C ₂ F ₄) _n		5		5						5	
萘	7.5			8						5	
其他	2.6										
Hu大卡/公斤	4811(实测)	4200	4766	5271	5092	4994	5344	4701	4768	4968	4680
d克/厘米 ³	1.73(实测)	1.69	1.8	1.57	1.69	1.59	1.61	1.70	1.68	1.83	1.632(实测)
Hu × d大卡/厘米 ³	8563	7098	8578	8275	8605	7490	8603	7991	8010	9091	
α	0.1556	0.1494	0.1376	0.1454						0.1071	
需氧量克/克	73.70	113.92	98.83	81.94							
实测静态燃速毫米/秒	20.0 25公斤/厘米 ²	13.6			*5.44	*9.73	*7.29	*16.546	*12.946	*12.946	25公斤/厘米 ² 11.28

* 燃速测试压力40公斤/厘米²

经过一系列筛选后，选定如下配方为基础配方：编号：P-18 HTPB/Mg、Al/AP = 20/40/40。

三、配方试验及最后选定的配方

基础配方调试要解决发动机对推进剂提出的综合性能要求。在成分相容性、工艺、热值、力学性能等基本达到要求后,燃速成为突出的问题。一个端面燃烧的火箭冲压发动机,要求提供较高的燃速(21毫米/秒左右)和较低的一次燃烧压力($P_r \leq 25$ 公斤/厘米²),这和贫氧推进剂设计中尽量降低氧化剂含量来增高热值的要求是矛盾的。由于氧化剂Ap含量少,工作压力低,基础配方的燃速只有11毫米/秒,因此如何提高燃速是该配方研制的技术关键。为此,我们按以下技术途径进行配方调试。

- (1) 确定Ap的最低含量;
- (2) 改变Ap粒度;
- (3) 确定双金属粉的比例及粒度;
- (4) 选用燃速催化剂
- (5) 采用碳纤维短丝提高燃速。

1. Ap最低含量的确定

欲提高配方的热值,Ap含量越低越好。但为了保证推进剂的正常点火和稳定燃烧,保持燃烧室一定的温度,Ap量减少是有限度的。试验表明,在本配方系统中,Ap含量降至25%虽勉强可以点火,但燃烧温度太低,造成燃烧产物严重结焦。据文献^[3]报导,能够点燃的Ap含量极限为20%,能够保持稳定燃烧的Ap含量为30%^[4]和我们的结果是一致的。据实验,为达到要求的燃速和热值,Ap量选为40%是较为适宜的。

2. Ap粒度的影响

Ap粒度对燃速的影响见表4。由于本配方系统中固体组分的含量比常规固体推进剂的少,故采用全细Ap(8~12 μ)后工艺尚能过关。

表4 Ap粒度、含量对配方燃速的影响

配方编号	Ap含量 (%)	Ap 粒度	(40公斤/厘米 ²) u_r 毫米/秒
D-5	38	100~140目	4.61
D-13	40	100~140目:10 μ = 1:1	5.96
D-14	40	10 μ	8.07

3. 金属粉比例及粒度的影响

我们配方中选用双金属粉,即Al、Mg粉,这两种金属粉相对比例不同,燃速变化见图1。

正如预计的那样,配方的燃速随Mg粉含量的增加而增加,但理论热值的变化却是相反的。综合考虑推进剂的热值和燃速,我们选取Mg/Al近似1:1。同时还发现200目镁粉比4*(粗)粉使配方有较高的燃速。但由于成本和来源问题,最后配方中选用的是价廉而来源广的4*镁粉,考虑到固体组分的粒度级配及补燃效率较高选用了粒度为 $13 \pm 3\mu$ 的FLT-2。

4. 加入燃速催化剂

在以 NH_4ClO_4 为氧化剂的固体推进剂中，燃速催化剂以 Fe_2O_3 二茂铁衍生物和C.C应用最为普遍。本配方也是以 NH_4ClO_4 为氧化剂，因此，上述催化剂原则上也适用。瑞典^[4]在进行HTPB-Ap系统的贫氧推进剂的研究中证实了丁基二茂铁和 Fe_2O_3 的有效催化作用，二者相比，前者更为有效。与我们试验结果相吻合。但C.C的催化效果在我们的试验中未得到证实。

经过配方试验选用了有来源的液体叔丁基二茂铁作催化剂。表5和图2绘出了二茂铁含量不同的配方燃速的变化规律。由图可见EMT的增速作用是明显的。但含量在1.5%前后变化幅度是不同的

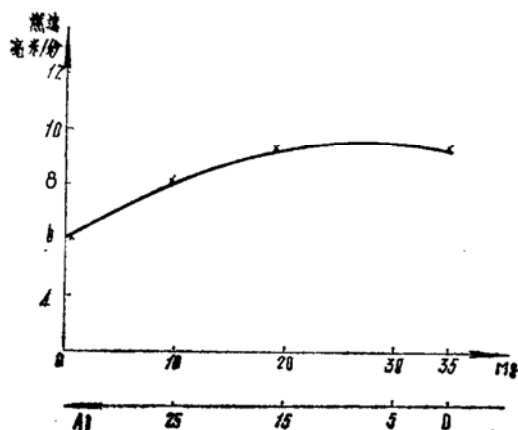


图1 随Mg粉含量增加燃速的变化

表5 EMT含量对燃速的影响

EMT含量%	0	1.5	3	4
(无C纤维) u_r 毫米/秒	8.50	10.42	14.04	14.34
(有C纤维) u_r 毫米/秒	14.18	19.86	22.34	24.16

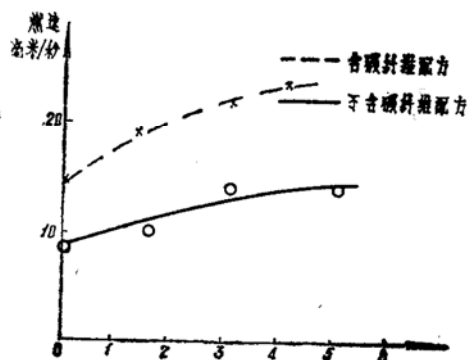


图2 EMT含量对燃速影响

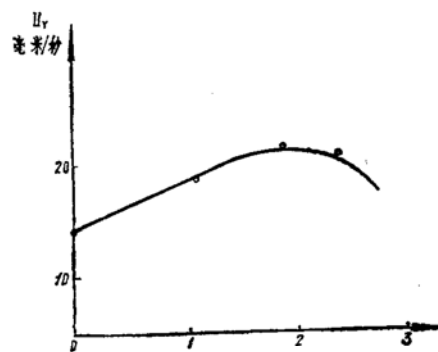


图3 碳纤维含量对燃速影响

5. 碳纤维短丝作为物理增速的应用

在采取了上述诸措施以后，配方燃速达到了16~17毫米/秒，尚需进一步提高燃速，从而采用了用均匀混入不定向碳纤维短丝方式进行调速试验。图3绘出了碳纤维含量对配方燃速的影响规律（配方中加有定量EMT下），多次试验发现碳纤维含量在1.5~2%时燃速最高，含量超过2.4%燃速反而下降。这可能是因含量大时药浆工艺性能恶化，为了能浇注加入了较多的苯乙烯，致使燃速降低。沿碳纤维方向燃速高，但纤维长度越长，混合越不易均匀，

工艺性能变劣，最终选用 5 ~ 7 毫米长度的短纤维。这同文献^[5]的报导基本一致。实验还发现，EMT和碳纤维同时使用时的增速效果比分别使用时好。

使用定向金属长丝提高燃速的方案，由于工艺的复杂化没有选用，碳纤维提高燃速的机理与金属丝类同，即碳纤维的导热系数高（实测导热系数 1.06×10^2 卡/厘米·秒·度），推进剂燃烧时，在纤维周围形成小的锥坑，从而增加了推进剂的燃面，使药柱的燃速增高。

碳纤维的加入还给推进剂带来了一些其他的优点，因其本身的热值为8700大卡/公斤（实测），它的加入对配方热值有贡献。同时，由于它的加入使推进剂的抗拉强度由 7 ~ 10 公斤/厘米²提高到了13公斤/厘米²左右。另据^[5]报导碳纤维还有减小声不稳定作用。

但由于所用碳纤维短丝还较长，在推进剂内存在分布不均及一定程度的取向，做不到无规的不定向均匀分布，也导致了推进剂燃速及力学性能一定程度的方向性^[6]，这在静态燃速及力学性能测试中已作了研究。根据流变学原理，任何长径比大的粒子，在剪切场中流动，都会在流动方向上取向，我们用的碳纤维长径比为1000:1自然在浇注过程中通过花板时将会在垂直花板的方向上取向，因此碳纤维通过花板后，其长度方向与药浆细条的轴向有平行的趋势，而药浆细条下到底部后将倒下，碳纤维又随之在垂直浇注方向上取向。可以随浇注容器的几何形状、边长大小的不同、纤维取向的情况亦不同。小方坯、细长的小药柱的平均燃速较高，而短粗的发动机药柱平均燃速要低些，就表明了沿燃面推进方向取向程度的不同。由发动机热试结果来看，基本上得到了较稳定的p-t曲线（见图4）。

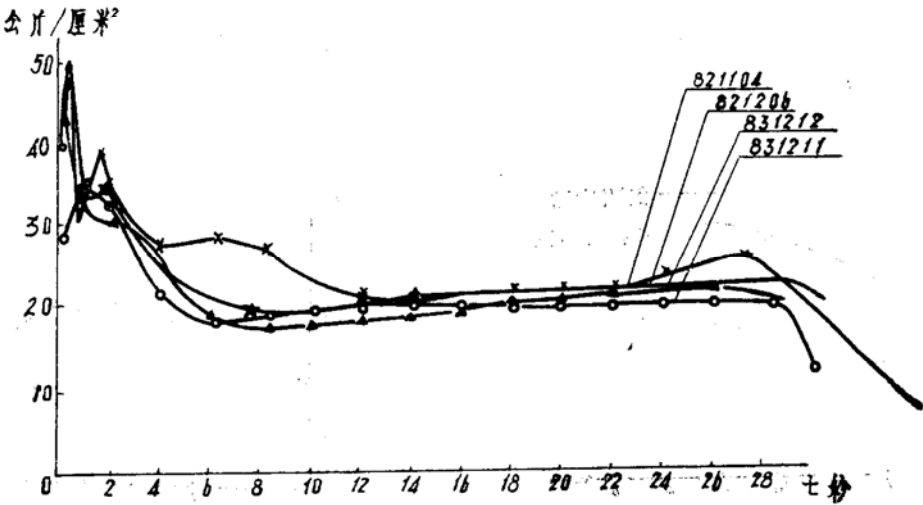


图4 单项试验p-t曲线

6. 选定的配方

经过反复的调试、试验最后选定了如下配方：（见表6）

表 6

组分名称	粘合剂及其固化体系	Al-Mg	Ap	燃速催化剂
含量（%）	17.1	39.6	38	5.3

四、贫氧复合固体推进剂性能

表7列出了推进剂的性能测试结果。除表中所列数据外，我们对药浆的工艺性能也做了多批试验，所测药浆使用期数据表明是符合装药要求的。

表7 性能测试结果

测 试 项 目		测 试 结 果	
热直Hu	大卡/公斤	5168.6	
比重d	克/厘米 ³	1.62	
最大抗拉强度 σ_m	公斤/厘米 ²	50℃	10.11
		20℃	14.30
		-40℃	29.05
最大强度下延伸率 ϵ_m	%	50℃	25.60
		20℃	32.82
		-40℃	48.60
断裂延伸率 ϵ_b	%	50℃	26.40
		20℃	34.30
		-40℃	50.00
玻璃化温度Tg	℃	-60	
线胀系数 $\alpha(25\sim 170^\circ\text{C})$	1/度	1.74×10^{-4}	
导热系数 $\lambda(-60\sim 60^\circ\text{C})$	卡/厘米·秒·度	1.81×10^{-3}	
静态燃速及燃速公式 u_r	毫米/秒	20.84(25公斤/厘米 ² , 25℃) $u_r = 7.135 P^{0.291}$	
危险性	爆发点 (5秒钟)	℃	265
	药浆摩擦感度	90°摆角 35表压 %	干药浆 28 湿药浆 16 (加BX后)
	冲击感度	10公斤落锤, 25厘米落高 %	8

五、结 束 语

自1980年开展本项研究工作以来，经过理论性能、工艺性能和药条燃烧试验，筛选出的配方已通过了工厂的工艺扩大（500升）考验。经过缩比试验发动机和全尺寸燃气发生器的单项热试考核和主发动机补燃试验，取得了较好的结果。

推进剂能够满足设计要求的热值、（稍高于SAM-6）燃速、力学性能等指标。试车中易于点火、工作平稳、有高的一次喷射效率和补燃效率，动态燃速满足内道弹要求。发动机比冲可以达到550~600秒的水平。

因此，贫氧复合固体推进剂是航天部获得阶段成果的固体推进剂的一个新品种。为固体