

团聚硼粉与 HTPB 混合物流变特性^{*}

胥会祥, 赵凤起, 廖林泉, 韩 涛, 甘孝贤

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘 要: 利用 HAAKE 流变仪研究了硼粉团聚方法、粒度、填充比例对 B/HTPB 混合物流变性能影响。结果表明, 对于 LF 包覆的硼粉 (B/F), 小颗粒的 LF 增强了与 HTPB 预聚物的物理吸附作用, 使体系的表观黏度反而大于未包覆的硼粉; 采用 HTPB 包覆的硼粉 (B/H, B/F/H) 与 HTPB 混合物的表观黏度和屈服值远小于未处理硼粉, 且随混合时间增加而保持不变。在相同填充质量下, 小粒度团聚硼粉的黏度系数 K 值较大, n 值较小, 严重偏离牛顿流体。当团聚硼粉/HTPB 质量比为 55/45 时, 混合物的流动方程转变为 Herschel-Bulkley 方程, 大粒度团聚硼粉的屈服值较小。因此, 与小粒度硼粉相比, 大粒度团聚硼粉与 HTPB 的混合物具有较好的流变性能。含大粒度团聚硼粉富燃料推进剂药浆具有良好的工艺性能, 6 h 内表观黏度小于 $1\,500\text{ Pa}\cdot\text{s}$, 屈服值小于 150 Pa 。

关键词: 复合推进剂; 团聚硼粉⁺; 流变性能⁺; 工艺性能

中图分类号: V512 文献标识码: A 文章编号: 1001-4055 (2008) 05-0631-06

Rheological characteristic of agglomerated boron powder with HTPB mixture

XU Huixiang ZHAO Fengqi LIAO Linquan HAN Tao GAN Xiaoxian

(Xi'an Modern Chemistry Research Inst., Xi'an 710065, China)

Abstract The effects of agglomerating boron powder methods, granularity of agglomerated boron powder, loading ratio of B and HTPB prepolymer on rheological property of B/HTPB mixture were investigated by HAAKE rheometer. Results show that the small LF particles in LF coated boron powder (B/F) enhance the physical absorption between LF and HTPB prepolymer, which result in higher apparent viscosity of B/HTPB mixture than that of the untreated boron powder. The apparent viscosity and yield value of HTPB agglomerated boron powder (B/H and B/F/H) with HTPB mixtures are less than that of the untreated boron powder and are fixedness with mixing time increasing. At the same loading mass, the viscosity coefficient K of small B/H with HTPB mixture is greater than that of larger particles, and the shear rate index n is less than that of large particles. When the mass ratio of B/HTPB is 55/45, the flow equation of two kinds of mixtures becomes a Herschel-Bulkley equation, and the yield value of large agglomerated boron powder is less than that of small particles. Therefore, the mixture of large agglomerated boron powder with HTPB has better rheological property than small particles. The slurry of fuel-rich propellant with large agglomerated boron powder in high solid loading has good process with the apparent viscosity less than $1\,500\text{ Pa}\cdot\text{s}$ and yield value less than 150 Pa .

Key words Composite propellant; Agglomerated boron powder⁺; Rheological property⁺; Technological property

1 引 言

硼粉的质量热值和体积热值高, 是高能富燃料推进剂最合适的燃料之一。由于无定形硼粉表面有

B_2O_3 , H_3BO_3 杂质, 其与复合推进剂常用的黏合剂 HTPB 预聚物发生交联反应, 恶化推进剂的工艺, 使推进剂难以成型。为改善 B/HTPB 混合物的工艺性能, 首先采用不同物质对硼粉进行包覆处理^[1~3], 如

* 收稿日期: 2007-07-16 修订日期: 2007-12-18

基金项目: 重点实验室基金课题 (9140C35030106ZS3504)。

作者简介: 胥会祥 (1974—), 男, 博士, 研究领域为富燃料推进剂、高能推进剂燃烧和工艺。

E-mail: XHX204@ yahoo. com. cn

B₄C 包覆、AP 包覆、PBT 包覆等,但应用研究表明,上述方法并不能完全解决 B/HTPB 推进剂的工艺问题和燃烧性能差的问题。

随着硼粉处理研究的深入,对硼粉进行团聚是含硼富燃料推进剂原材料处理的必要步骤之一,国内外对团聚硼粉的制备、性能均进行过报道^[4~6]。结果表明,硼粉的团聚不仅有效改善了推进剂工艺性能,而且主要优点是可大幅度提高推进剂中硼粉、超细 AP 及其它固体组分的含量,有利于提高富燃料推进剂的能量,改善其燃烧性能,可见硼粒子的团聚是改善含硼推进剂燃烧性能和工艺性能的主要研究方向。国内对 AP 包覆硼粉、改性处理硼粉在含硼富燃料推进剂中流变性能开展过研究,对硼粉含量为 30% ~ 35% 推进剂的工艺性能调节产生有益指导^[7~10]。本文采用 HTPB 团聚硼粉,研究了不同类型、不同粒度和不同填充质量团聚硼粉与 HTPB 混合物两相体系的流变特性,得到了不同填充质量下两相体系的流动方程,为 35% 以上硼含量富燃料推进剂工艺性能调节提供技术基础。

2 实验装置与测量方法

2.1 团聚硼粉样品及富燃料推进剂配方

无定形未处理硼粉 (B-0): 单质硼含量为 92%; B/F: LF 包覆硼粉, LF 含量为 10%; B/H: HTPB 团聚硼粉, HTPB 含量为 10%; B/F/H: 在 LF 预包覆基础上进行 HTPB 团聚, LF 含量为 9%, HTPB 含量为 10%。

B_A: 大粒度的 B/H, 20 目筛下物, 40 目筛上物 (粒径范围为 0.45 ~ 0.90 mm);

B_B: 小粒度的 B/H, 100 目筛下物 (粒径小于 0.15 mm)。

含团聚硼粉富燃料推进剂配方: HTPB 黏合剂体系 28%, 团聚硼粉 42%, AP 30%, 超细 AP 和 200 μm

的 AP 按照 1:1 混合使用。样品按照复合推进剂常规制备方法,在 2L 捏合机上捏合,取推进剂药浆进行流变性能测试。

2.2 性能测试实验

扫描电镜分析: 硼粉的表面形貌研究采用日本 JSM-5800 扫描电镜分析,固体粉末涂覆制样。

硼粉与 HTPB 混物流变性能实验: 将 HTPB 预聚物与硼粉按照一定的质量比手工混合均匀, 50 °C 保温 0.5 h 后在 HAAKE 公司的 RS-300 流变仪上进行 B/HTPB 混物流变性能测试,采用同轴圆筒 Z31 测试系统,以屈服值及剪切速率为 1 s⁻¹ 时的表观黏度表征 B/HTPB 混合物的流变性能。对于未处理硼粉、B/F, B/H, B/F/H, 其与 HTPB 预聚物的质量比为 60:40, B_A, B_B 与 HTPB 预聚物的质量比见表 1 和表 2。含硼富燃料推进剂药浆的流变性能测试条件与 B/HTPB 混合物的相同。

3 实验结果与讨论

3.1 硼粉团聚处理方法的影响

为研究硼粉团聚方法对 B/HTPB 混物流变特性的影响,在 50 °C 测定了 HTPB 预聚物分别与 B/F, B/H, B/F/H 混合物的表观黏度和屈服值,并与未处理硼粉进行了对比,结果见图 1。

在 B/HTPB 流变性能测试中发现, B/F 与 HTPB 混合物的黏度较大,属于假塑性流体。由表观黏度随时间变化曲线可见, LF 包覆处理硼粉与 HTPB 混合物的表观黏度大于未处理硼粉,而在屈服值随时间的变化曲线上, B/F 与 HTPB 混合物的屈服值比未处理硼粉与 HTPB 混合物的小,但显著大于其它几种混合物。对于 LF 包覆处理硼粉的流变性能,这可能与其表面特性有关。分析了 B/F 和未处理硼粉的表面形貌,结果见图 2 和图 3。

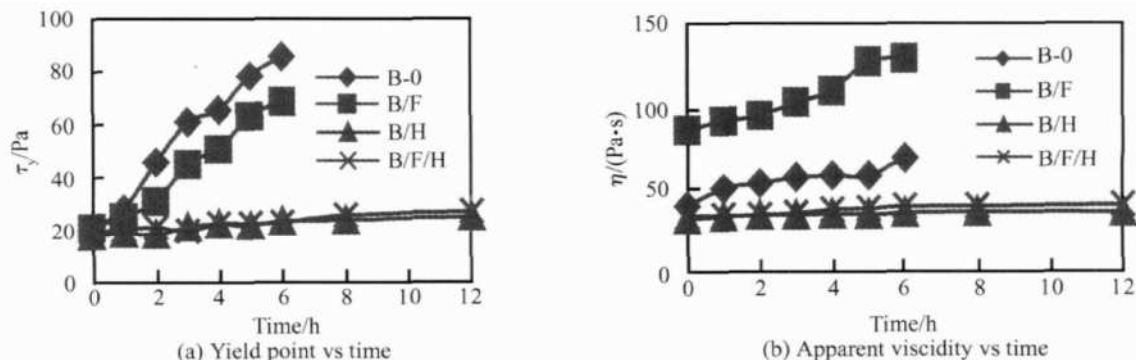


Fig. 1 Curves of yield point and apparent viscosity to different agglomerated boron powder in HTPB prepolymer

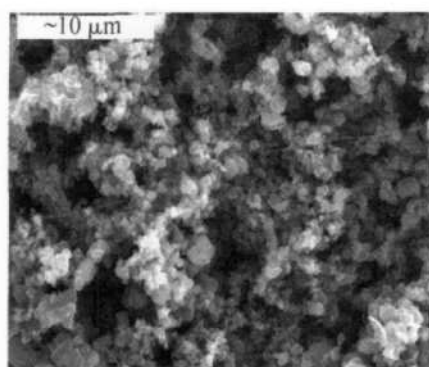


Fig. 2 SEM photo of B-0 (4000 ×)

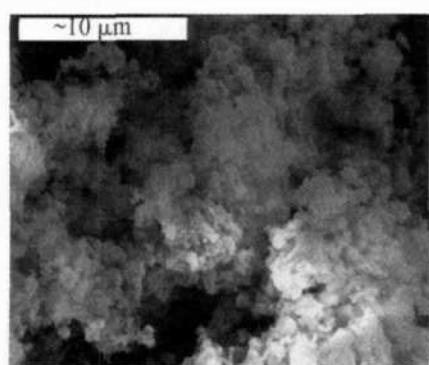


Fig. 3 SEM photo of B/F (5000 ×)

由图 3 可见,低纯度硼粉颗粒尺寸为 $1 \sim 3 \mu\text{m}$, 无规则的形状,颗粒表面的棱角多;对于 B/F 颗粒,在 $1 \mu\text{m}$ 颗粒的表面和边界处,存在较多小颗粒,属于 LF,而且有些颗粒之间边界不清晰,该部位也是 LF 粒子,在有些位置,存在 $3 \mu\text{m}$ 以上的颗粒,应属于大颗粒的 LF 结晶粒子。由于大多数 LF 颗粒尺寸小于 $1 \mu\text{m}$, LF 颗粒聚结在 B 粒子表面,使 B 粒子与 LF 颗粒几乎融为一体,因此,LF 包覆改变了硼粉颗粒的表面状态。该结果表明,包覆的 LF 颗粒小,增加了与 HTPB 预聚物的物理吸附作用,使体系的表观黏度反而大于未包覆硼粉。因此,LF 包覆处理不能改善硼粉与 HTPB 混合物流变性能。

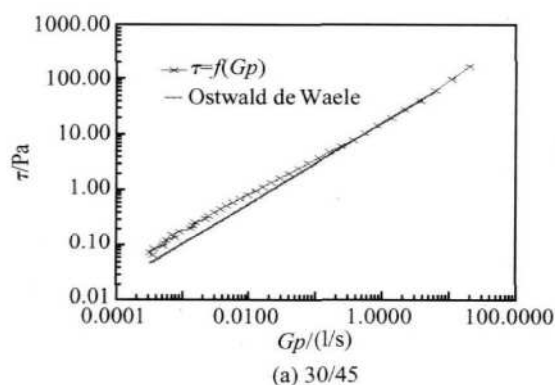
对于 B/H, B/F/H 与 HTPB 的混合物,由曲线可见,通过 HTPB 团聚处理,硼粉在 HTPB 预聚物中屈服值和表观黏度变化较小,几乎不随时间增加;B/H 混合物与 B/F/H 的相比, B/F/H 悬浊液的屈服值和表观黏度较大,可能在 B/F/H 表面仍存在 LF 小颗粒,其未被 HTPB 网链完全包覆。总之,HTPB 团聚处理方法能有效阻止硼粉表面杂质与推进剂中 HTPB 预聚物的反应,使硼粉与 HTPB 混合物的流变性能改善。

3.2 HTPB 团聚硼粉粒度的影响

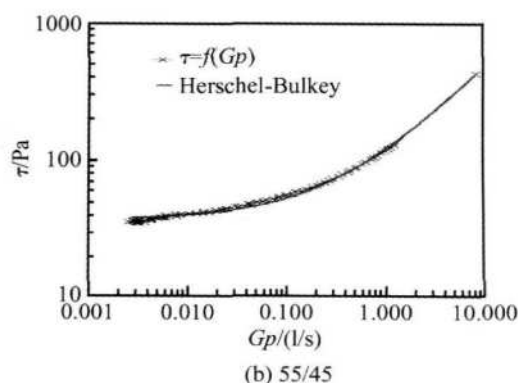
由于 HTPB 团聚处理硼粉在 HTPB 预聚物中的屈服值和表观黏度较小,系统开展了 B/H 的粒度和填充质量对团聚硼粉与 HTPB 预聚物流变性能影响研究。为便于比较两种粒度团聚硼粉 B_A , B_B 填充质量对 B/HTPB 混合物流变性能影响,固定 HTPB 预聚物的质量为 45 g 变化团聚硼粉的质量。在 B/HTPB 质量比为 55/45 之前,两种粒度的团聚硼粉混合物流动曲线类似,仅列出部分流动曲线,如图 4 图 5 所示,其中, τ 为剪切应力,单位为 Pa G_p 为剪切速率,单位为 s^{-1} 。

用剪切速率为 1 s^{-1} 时的表观黏度和剪切速率为 $0.0001 \text{ s}^{-1} \sim 10 \text{ s}^{-1}$ 时流动曲线所拟合的方程表征其流变性能,结果见表 1 和表 2。Ostwald de Waele 方程为 $\tau = K \cdot G_p^n$; Herschel-Bulkey 方程为 $\tau = \tau_y + K G_p^n$ 。在两方程中, K 为黏度系数, n 为剪切速率指数或假塑性指数, τ_y 为屈服值。

对于 HTPB 预聚物,当剪切速率为 2.5 s^{-1} 后,随剪切速率增加,表观黏度不变化,趋于一定值,表明 HTPB 在高剪切时流动近似于牛顿流体的特性^[11]。当 HTPB 中填充团聚硼粉时,虽然硼粉颗粒大较,但仍具有相当大的表面积,固液间存在一定的表面张



(a) 30/45



(b) 55/45

Fig. 4 Flow curves of B_B /HTPB mixture at different mass ratio

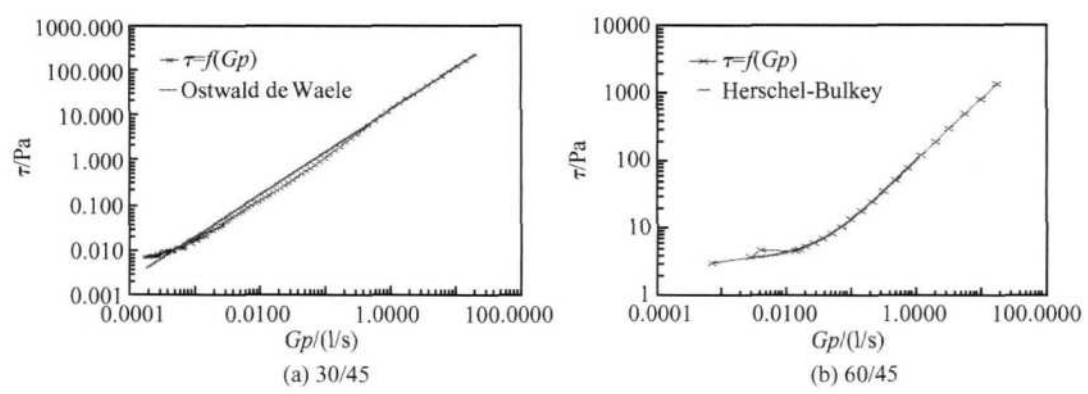


Fig. 5 Flow curves of B_A/HTPB mixture at different mass ratio

Table 1 Rheological properties of B_B with HTPB at different mass ratio

m_{B_B}/m_{HTPB}	$\eta/(\text{Pa}\cdot\text{s})$	τ_y/Pa	Flow equation	Relative coefficient
15/45	7.716	0	$\tau = 7.84Gp^{0.9301}$	1.0000
20/45	12.65	0	$\tau = 12.3Gp^{0.9119}$	1.0000
30/45	15.59	0	$\tau = 15.42Gp^{0.7247}$	0.9994
40/45	36.83	0	$\tau = 36.71Gp^{0.5625}$	0.9971
50/45	90.13	0	$\tau = 89.1Gp^{0.4287}$	0.9989
55/45	116.4	38.14	$\tau = 38.14 + 89.91Gp^{0.6964}$	0.9953

Table 2 Rheological properties of B_A with HTPB at different mass ratio

m_{B_A}/m_{HTPB}	$\eta/(\text{Pa}\cdot\text{s})$	τ_y/Pa	Flow equation	Relative coefficient
30/45	12.88	0	$\tau = 12.83Gp^{0.9373}$	0.9999
40/45	24.90	0	$\tau = 24.07Gp^{0.9763}$	0.9991
50/45	32.31	0	$\tau = 32.57Gp^{0.9714}$	0.9999
55/45	92.01	0.5806	$\tau = 0.5806 + 90.3Gp^{0.9386}$	0.9999
60/45	99.22	3.176	$\tau = 3.176 + 95.2Gp^{0.9851}$	0.9999

力; 另一方面, 团聚硼粉近似成球形, 表面仍有大量的突起, 极易和 HTPB 预聚物链段发生缠结, 因此, 团聚硼粉颗粒通过和预聚物体系相互作用, 将在混合物中形成一种准网络结构。由表 1、表 2 数据可见, 对于两种团聚硼粉与 HTPB 的混合物, 随剪切速率增大, 硼粉颗粒和预聚物体系相互作用的准网络结构逐渐被破坏, 表观黏度降低, B/HTPB 混合物表现出假塑性流动特征, 在剪切速率为 0.0001 s^{-1} 后流动曲线稳定测量段符合 Ostwald de Waele 幂率方程。

随团聚硼粉填充质量增加, 两种混合物在 1 s^{-1} 时表观黏度均增大, 剪切速率指数 n 值减小, 均小于 1, 且当质量比大于 55/45 时均存在屈服值。因为对于团聚硼粉和 HTPB 混合物这种高固体含量混合物, 尤其当质量比为 55/45 时, 从亚微观角度考察混合物内部, 按照文献论述, 将存在五种作用力^[12-13]。对于团聚硼粉和 HTPB 混合物, 填料颗粒间相互作用的次

价力、静电力以及填料颗粒间的摩擦力主要影响混合物的流变性能, 当颗粒的球型度小、表面粗糙和填充量高时作用越显著, 因此, 当填充质量增加时, 颗粒间堆积更紧密, 团聚硼粉颗粒间相互作用几率大, 形成准网络结构的作用增强所致。

对比大小两种粒度团聚硼粉可见, 团聚硼粉粒度减小, 混合物的假塑性增大, 这是由于颗粒小, 由重力作用引起阻碍流动的静力学阻力变小; 颗粒减小时, 颗粒的球形度减小, 表面突起和凹坑增多, 团聚硼粉颗粒间的内摩擦几率和作用力增大, 这使颗粒间易发生聚集作用形成准网络结构的影响变大。因此, 在相同情况下, 随填充质量增大, 小粒度团聚硼粉黏度系数 K 值变大; 增大到质量比为 55/45 时, 混合物出现屈服值, 阻碍混合物流动的结构增多, 流动方程由 Ostwald de Waele 幂率方程转变为 Herschel-Bulkey 方程, B_A 由于较大的屈服值, 混合物无流动性和流平

性,而 B_B 屈服值较小,即使填充比例达到 60/45 时仍能缓慢流动、流平。

综上所述, B_B 与 HTPB 具有较好的流变性能,其应用于含硼富燃料推进剂能大大改善推进剂的工艺性能。

3.3 含团聚硼粉富燃料推进剂流变性能

利用 B_B 进行了推进剂药浆工艺性能测试,结果见图 6。

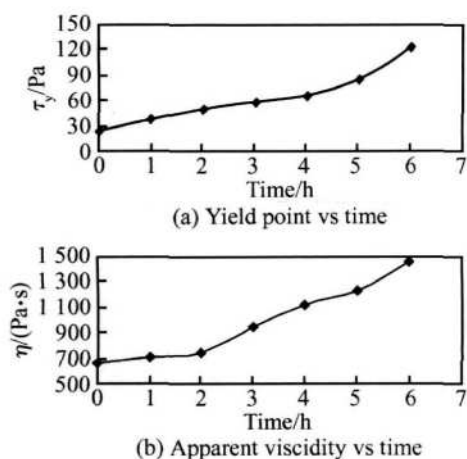


Fig. 6 Curves of yield point and apparent viscosity to boron-based fuel-rich solid propellant with agglomerated boron powder

结果表明,捏合结束后随推进剂药浆 50 °C 保温时间的延长,药浆的屈服值和表观黏度均呈缓慢增加趋势,在 4 h 后增幅较大。由团聚硼粉与 HTPB 简单体系的流变特性分析可知,大颗粒团聚硼粉与 HTPB 混合物具有较好的流变性能,混合物的屈服值和表观黏度不随混合时间增加,含团聚硼粉推进剂药浆的变化趋势与其临时结构强度和内摩擦力有关。对于药浆的屈服值,其反映了药浆由静止转为流动时的临时结构强度特征,该结构强度主要由团聚硼粉和 AP 颗粒间的静摩擦阻力、各组分间的次价作用力及大分子的静力学阻力决定。对于含硼富燃料推进剂,为提高推进剂的燃烧性能,在满足推进剂工艺性能前提下,要求配方中尽可能多采用细粒度 AP,而 AP 颗粒越小,其表面越不规则,具有较多的棱角,比表面积较大,这造成细 AP 和团聚硼粉、HTPB 等组分及颗粒之间的静摩擦阻力较大,表现为初始的屈服值较大。随着推进剂固化反应生成的氨基甲酸酯基的增多,造成预聚物分子的增大,增加了静力学阻力,因此表现为屈服值随时间呈增加趋势。对于推进剂药浆的表观黏度,其反映了药浆在剪切流动状态下的内摩擦力大小,药浆捏合结束后剪切内摩擦力的变化主要由 HT-

PB 预聚物大分子的变化控制,随固化反应的进行,预聚物分子不断变大,并和交联剂反应产生大分子间交联作用,使流动阻力不断增大,表现为表观黏度随时间呈增加趋势。

与文献研究相比^[18-9],在固体填充量为 72% 的情况下,团聚 B 富燃料推进剂药浆的屈服值和表观黏度均较小,而且屈服值和表观黏度随时间增加增长缓慢,在 6 h 内表观黏度小于 1 500 Pa·s 药浆的适用期大于 6 h 具有良好的流动性,而且屈服值小于 150 Pa 影响药浆流动的结构阻力小,表现了良好的流平性,因此,大粒度的团聚硼粉富燃料推进剂具有良好的工艺性能。

4 结 论

在 LF 预处理基础上,进行 HTPB 团聚能改善硼粉与 HTPB 混物流变性能, B/F/H 的制备为解决含硼富燃料推进剂的燃烧和工艺问题提供了良好的途径。对于两种粒度的 B/H 与 HTPB 混合物,在相同填充质量下,小粒度团聚硼粉的黏度系数 K 值较大, n 值较小,严重偏离牛顿流体;当质量比为 55/45 时混合物均存在屈服值,但大粒度团聚硼粉的屈服值较小,显示了良好的流变性能。含大粒度团聚硼粉富燃料推进剂药浆在 6 h 内表观黏度小于 1 500 Pa·s 屈服值小于 150 Pa 表明其具有较长适用期和良好的工艺性能,因此应重点开展该大粒度团聚硼粉的应用研究。

参考文献:

- [1] Durvell D Boyd Lewis B Childs Methods of coating boron particles with ammonium perchlorate [P]. 1976 USP 3 976 521.
- [2] Trowbridge J C. Boron particles coated with boron carbide for use as rocket propellant [P]. 1990 USP 5 320 692.
- [3] 张琼方,张教强,国际英,等.超细硼粉的 3,3-双(叠氮甲基)环氧丁烷-四氢呋喃共聚醚包覆研究[J].含能材料,2005,13(3).
- [4] Bruno J M acri Springfield Process for making spheroidal agglomerates [P]. 1972 USP 3 646 174.
- [5] 庞维强,张教强,胡松启,等.团聚硼对富燃料推进剂燃速的影响[J].火炸药学报,2006,29(3): 20~22.
- [6] 庞爱民,郑剑,肖金武.硼粉在冲压发动机补燃室中可燃性研究[J].含能材料,2004,12(增刊): 379~383.

- [7] 李葆萱,王英红,毛成立,等.含硼富燃料推进剂药浆黏度调节[J].固体火箭技术,2000,23(4):19~22
- [8] 魏 青,李葆萱,邵红勤.AP包覆硼对富燃推进剂药浆流变特性的影响[J].推进技术,2003,24(5). (WEI Qing, LI Bao-xuan, SHAO Hong-qin. Effect of boron coated with AP on the rheological properties of slurry of fuel-rich propellant[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2003, 24(5).)
- [9] 唐汉祥,陈 江,吴 倩,等.硼粉改性对推进剂工艺性能的影响[J].含能材料,2005,13(2):69~73
- [10] 魏 青,李葆萱.AP/HTPB悬浮液的流变特性研究[J].固体火箭技术,2003,26(1):39~42
- [11] 魏 青.高含硼富燃固体推进剂工艺和燃烧性能研究[D].西安:西北工业大学,2003
- [12] 唐汉祥,刘秀兰,吴 倩.推进剂药浆流平性研究[J].推进技术,2000,21(3). (TANG Han-xiang, LIU Xiu-lan, WU Qian. Leveling properties of the composite solid propellants slurry[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2000, 21(3).)
- [13] 唐汉祥.推进剂药浆流变特性研究[J].固体火箭技术,1991,14(1):80~84

(编辑:刘萝威)

(上接第 613 页)

预测模型。研究了智能预测模型在发动机进气总压畸变指数预测中的应用,得到以下结论:

(1)对于时间序列,研究混沌现象的有力工具是相空间重构。进行发动机试验时,测量得到的时间序列数据,对其进行相空间重构,可以把时间序列中蕴藏的信息充分的显露出来,在此基础上所建立的非线性预测模型,将比通常的预测方法更接近实际发动机系统的实际工作过程。

(2)混沌的基本特点决定了对混沌运动轨迹的预测具有最大可预测尺度,在可预测尺度内,可以对运动的轨迹进行预测。混沌理论对优化选取支持向量机预测器的结构参数有理论上的指导意义。

(3)通过构建预测模型对试验后实时计算所得的畸变指数时间序列数据进行预测与分析,并对压气机的未来工作状态提前做出判断,实施有效的、实时的控制。这是对进气道/发动机相容性研究的一条新思路,具有一定的理论价值和应用价值。

采用混沌参数构建智能预测模型是一种有效的途径,但目前关于混沌参数的确定尚无严格意义的理论保障,实际选取的参数都具有一定的局限性。下一步,则需要结合实际工作过程,研究不同的参数选取方法对于预测模型的影响,从而更好的确定预测器参

数,进一步提高模型预测精度。

致 谢:感谢尉询楷博士在作者完成上述研究期间对作者的鼓励和建议,感谢吕建伟在实验数据测量时所给予的帮助。

参考文献:

- [1] 刘大响.航空燃气涡轮发动机稳定性设计与评定技术[M].北京:航空工业出版社,2004
- [2] 程邦勤,陶增元,李 军.某型涡扇发动机进气总压畸变的实验研究[J].推进技术,2003,24(1). (CHENG Bang-qin, TAO Zeng-yuan, LI Jun. Aerodynamic stability analysis of inlet total pressure distortion for turbofan[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2003, 24(1).)
- [3] 吕金虎.混沌时间序列分析及其应用[M].武汉:武汉大学出版社,2001
- [4] Tankens F. Determining strange attractors in turbulence[J]. *Lecture notes in Math*, 1981, 898:361~381
- [5] Chen B J. Load forecasting using support vector machines: a study on EUN IFE competition 2001[D]. *National Taiwan University*, 2001
- [6] 尉询楷,李应红,王 硕,等.基于支持向量机的航空发动机滑油监控分析[J].航空动力学报,2004,19(3).

(编辑:朱立影)