

NM/RDX/Nano-Al膏体推进剂特性研究*

李鑫, 赵凤起, 罗阳, 裴庆, 李猛, 胥会祥

(西安近代化学研究所 燃烧与爆炸技术重点实验室, 陕西 西安 710065)

摘要: 为进一步研发新型特种推进剂品种, 向推进技术应用领域发展和延伸, 开展了NM(硝基甲烷)/RDX/Nano-Al膏体推进剂配方研究, 并对其能量、流变以及燃烧性能进行了分析。结果表明: 采用最小自由能法估算膏体推进剂配方比冲为 $2674.2 \text{ N}\cdot\text{s}/\text{kg}$; 膏体推进剂流变行为遵循Herschel-Bulkley本构方程, 在 $0\sim 30^\circ\text{C}$ 范围内, 假塑性指数 n 小于1, 属于非牛顿假塑性流体, 同时膏体推进剂具有明显的触变性以及蠕变-回复特性, 在角频率为1Hz且低应力下($\leq 50\text{Pa}$), 膏体推进剂储能模量(G')大于损耗模量(G''), 此时具有较稳定的三维网络结构; 与含纳米铝热剂Nano-Al/PbO双基系推进剂相比, 膏体推进剂在 $10\sim 15\text{MPa}$ 压强范围内燃速较快, 但在低压下未燃。

关键词: 凝胶; 膏体推进剂; 配方; 推进剂性能

中图分类号: V435 文献标识码: A 文章编号: 1001-4055 (2015) 01-0136-06

DOI: 10.13675/j.cnki.tjjs.2015.01.020

Study on NM/RDX/Nano-Al Pasty Propellant Property

LI Xin, ZHAO Feng-qi, LUO Yang, PEI Qing, LI Meng, XU Hui-xiang

(Science and Technology on Combustion and Explosion Laboratory, Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: In order to further develop new special propellant and promote the development and extension of theulsion technology, the NM/RDX/Nano-Al pasty propellant was studied and the energy performance, rheological behavior and combustion property were analyzed. Results show that the specific impulse is $2674.2 \text{ N}\cdot\text{s}/\text{kg}$ by the estimation of the minimum free energy method. The rheological behavior follows the Herschel-Bulkley law, and the non-Newtonian pseudoplastic index n is less than 1 at $0\sim 30^\circ\text{C}$ and the pasty propellant is a typical pseudoplastic fluid. Also, the pasty propellant has obvious thixotropy and creep-recovery characteristics. The storage modulus (G') is greater than the loss modulus (G'') at the angular frequency of 1Hz under low stress (not more than 50Pa), and now pasty propellant has a three-dimensional network structure. Compared with the double-base propellant containing nano thermite Nano-Al/PbO, the burning rate of pasty propellant is greater at $10\sim 15\text{MPa}$, but it does not burn at low pressure.

Key words: Gel; Pasty propellant; Formulation; Propellant property

1 引言

膏体推进剂^[1]是由固体推进剂发展演变而来,它

是用少量胶凝剂将一定量的液体组分凝胶化,同时使大量的固体燃料均匀的悬浮于体系中,形成具有一定结构和特定性能、并具有一定贮存期、能长期保

* 收稿日期: 2013-12-04; 修订日期: 2014-01-08。

基金项目: 国家自然科学基金(21173163); 燃烧与爆炸技术重点实验室(62202060103)。

作者简介: 李鑫(1987—), 男, 硕士生, 研究领域为纳米铝粉表面包覆改性及其在推进剂中的应用。

E-mail: shhshanxi2008@126.com

持稳定的凝胶体系。其兼备固体推进剂和液体推进剂的双重优点,既能实现推力大小调节和向量控制,实现多次关机、启动,又克服了液体推进剂危险大、发动机结构复杂等缺点,是实现灵活能量控制的有效途径。鉴于此,国外对膏体推进剂进行了大量研究^[2-6],尤其以俄罗斯和乌克兰技术相对成熟处于领先地位。据报道^[4],俄罗斯曾采用端面燃烧膏体推进剂用以改进喀秋莎、闪电、暴风雪等型号,使其射程增加约30%;利用膏状推进剂发动机推力可调性及可多次启动性,曾为地空导弹研制过续航发动机,为地地导弹研制过末制导和机动弹采用的发动机。乌克兰^[5]也已经研制成功黏度为200Pa·s的膏体推进剂,且研制过挤压供料的多次启动、推力可控的膏体推进剂发动机。1973年美国专利公开报道^[6]的膏体推进剂配方: N_2H_4 为39.2%,Al为20.4%, $N_2H_5ClO_4$ 为37.4%,聚丙烯酰胺为3.0%,平均压力为7MPa,燃速26mm/s,比冲237s,较非凝胶类似配方高16s。

国内膏体推进剂研究起步相对较晚,20世纪90年代初以来,航天多家单位相继开展了膏体推进剂配方及性能研究,其中八〇六所率先在国内开始膏状推进剂的研究工作。西安航天动力试验技术研究所符全军等^[7]分别以胶凝剂XH和SD制备了UDMH/NTO(偏二甲肼/四氧化二氮)双组元凝胶推进剂;肖金武等^[8]开展了PEPA/AP型膏体推进剂配方研究;张文刚^[9]以PEPA/EG为粘合剂、无定型硼粉为燃料添加剂制备了膏体推进剂。尽管如此,国内在膏体推进剂配方研究方面比较少,还远远落后于其它一些国家,且距离应用尚有很长距离。所以,本文着重开展了NM/RDX/nano-Al膏体推进剂配方研究,对比冲进行了预估,同时测量了流变性能和燃烧性能。

2 实验部分

2.1 实验原料

NM粘合剂:天津泰豪化工;RDX(黑索今):西安近代化学研究所;Al:平均粒径80nm,焦作伴侣纳米材料工程有限公司;胶凝剂:西安近代化学研究所;NTO-Pb(3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮铅盐):分析纯,西安近代化学研究所。

2.2 样品制备

实验用NM/RDX/Nano-Al型膏体推进剂配方组成见表1所示,其中: H 为燃烧热, ρ 为密度, ω 为质量分数。

Table 1 Composition of NM/RDX/Nano-Al pasty propellant

Composition	NM	RDX	Nano-Al	Gelling agent	NTO-Pb
$H/(J/g)$	1.2×10^4	9.5×10^3	6.18×10^4	—	—
$\rho/(g/cm^3)$	1.137	1.816	2.7	—	—
$\omega/\%$	34.0	41.85	18.75	3.4	2.0

据上述配方将氧化剂、铝粉和催化剂置于丙酮中超声分散30min致均匀,真空干燥至丙酮挥发完全,备用。称取一定量液体粘合基质NM,在搅拌的条件下加入胶凝剂,并在常压下搅拌20min,后在真空环境下搅拌30min至物料成为完全均一稠状物,即完全没有相黏的微粒及凝块存在。然后将事先混匀的固体原料加入混合器中,真空搅拌40min形成膏体推进剂。

2.3 性能测试

利用NASA软件预估膏体推进剂能量性能;采用HAAKE公司的RS-300旋转流变仪测试其流变学参数,采用平板测试系统,平行板半径 $R=17.5mm$,测试间距 $H=1mm$,转子为PP35Ti,测试精度:旋转下最小扭矩:0.001N·m,扭矩分辨率:0.0001N·m,旋转最小转速:0.0001r/min;采用西安电子科技大学研制的AE/BX-2006型多功能固体推进剂燃速测试系统测定膏体推进剂燃速及压强指数,图1是水下声发射法测试系统研制的系统框图。

3 实验结果与讨论

3.1 能量预估

采用通用的最小自由能法计算上述膏体推进剂的能量性能,设定计算条件如下:推进剂初温 $T_0=298.15K$,燃烧室压强 $p_c=7MPa$,出口压强 $p_e=0.1MPa$,环境压强 $p_a=0.1MPa$ 。在此条件下计算的推进剂比冲是海平面环境和最佳喷管扩张比情况

下的标准理论比冲。表2列出了膏体推进剂比冲 I_{sp} ,燃温 T_c 、燃气平均分子量 M 以及特征速度 C^* 等能量性能表征参数。

Table 2 Energy performance parameter of pasty propellant

$I_{sp}/(N \cdot s/kg)$	T_c/K	M	$C^*/(m/s)$
2674.2	3559.68	27.304	1637.8

3.2 流变性能研究

3.2.1 稳态剪切流变特性

作为膏体推进剂性能的一个重要流变学参数,屈服应力 τ_{yield} 关系到凝胶体系的静态储存或动态飞

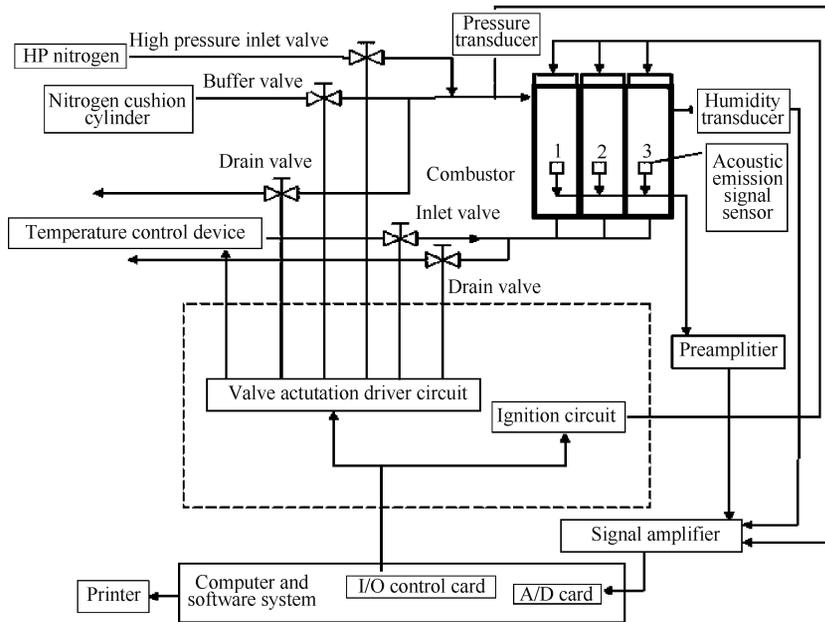


Fig. 1 Principle diagram of sound emission method in water

行过程中的稳定性、泄漏时的流动减缓性、输送管道的压力控制、喷射雾化的射流速度等。当 $\tau_{yield}=0$ 时, Herschel-Bulkley^[10]本构方程 $\tau = \tau_{yield} + K\dot{\gamma}^n$ 就是典型的 Ostwald de Waele^[11,12]方程。

式中 n 为非牛顿系数; K 为稠度系数; τ_{yield} 为屈服应力; τ 为剪切应力; $\dot{\gamma}$ 为剪切速率。

图2是膏体推进剂在30℃下的原始流动曲线,图3是膏体推进剂在不同温度下的流动曲线,利用 Ostwald de Waele 以及 Herschel-Bulkley 模型对图3曲线进行拟合,所得流变参数如表3所示,其中, η 为表观粘度, r 为线性相关系数。

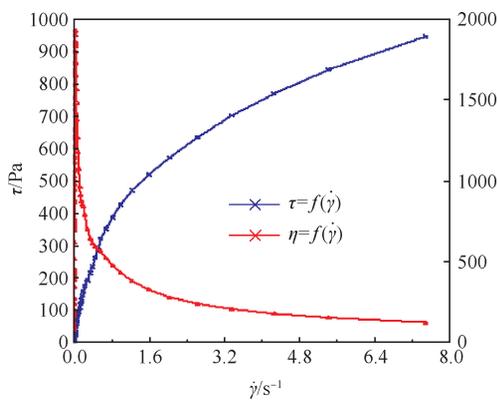


Fig. 2 Original rheological curve of pasty propellant at 30°

由图2可看出,膏体推进剂的剪切应力对剪切速率的关系为一向下弯的曲线,且表观粘度随剪切速率增加而下降,这表明该膏体推进剂属假塑性非牛顿流体,具有剪切变稀的特性。由图3和表3可以看出,在0~30℃范围内,膏体推进剂稠度系数 K 和屈服应力 τ_{yield} 均随温度升高而降低,但在40℃时两者迅速

增加,分析原因是由于膏体推进剂粘合剂组分NM在温度较高时饱和蒸汽压 p 较高(Antoine公式求得 $p_{(40℃)} \approx 4.25\text{kPa}$),挥发性较强,从而使得膏体推进剂稠度系数和屈服应力迅速增大。而且,在40℃时膏体推进剂的假塑性指数大于1,其流变类型也发生了改变。因此,该类膏体推进剂应在较低的温度下($\leq 30℃$)使用,在存储过程中为防止NM挥发应低温密闭处理。同时,从线性相关系数分析可知,Herschel-Bulkley本构方程比Ostwald de Waele方程拟合度更好,更能准确模拟膏体推进剂的流变性能。

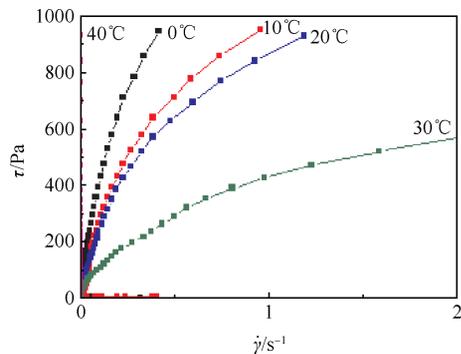


Fig. 3 Rheological curves for pasty propellant at different temperature

Table 3 Rheological parameters of pasty propellant at different temperature

T/°C	Ostwald de waele			Herschel-bulkley			
	K	n	r	K	n	r	τ_{yield}
0	1515	0.5579	0.9797	1506	0.5457	0.9800	87.97
10	950.5	0.3409	0.9883	950.2	0.3302	0.9885	84.93
20	634.1	0.3329	0.9874	635.2	0.3319	0.9981	54.25
30	436.2	0.3937	0.9929	445.7	0.3850	0.9932	36.66
40	5.673×10^6	1.265	0.9925	5.689×10^6	1.260	0.9925	592.4

3.2.2 触变性

触变性是一个依赖于时间的流变现象,该现象与凝胶有关。对于膏体推进剂的触变要求是,需要在给定剪切速率或剪切应力下表现出良好的剪切稀化性,同时在移除剪切速率或剪切应力后,粘度又能逐渐恢复,即要求触变性是可逆的。

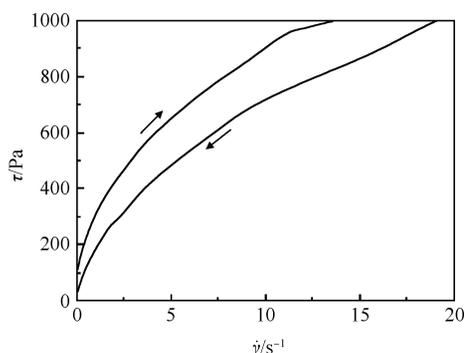


Fig. 4 Thixotropy curve of pasty propellant

图4是测得的膏体推进剂触变曲线,测量方法选用CS模式,即逐渐改变 τ ,测出相应地 $\dot{\gamma}$ 值,画出一条 τ - $\dot{\gamma}$ 曲线,经过三次CS模式最终形成一闭合环。具体测试条件如下:CS模式1为0.00~1000.00Pa, $t=60.00s$, $T=25^\circ C$; CS模式2为1000.00Pa, $t=30.00s$, $T=25^\circ C$; CS模式3为1000.00~0.00Pa, $t=60.00s$, $T=25^\circ C$ 。图中曲线滞后回路面积的大小可以定性地表示触变性:回路面积越大,触变性越高。

从图4中可看出,膏体推进剂具有明显的正触变性。随着剪切速率的增加,膏体推进剂体系网络结构破坏,黏度迅速下降(由曲线斜率可看出),在撤消剪切速率后,膏体推进剂网络结构逐渐恢复粘度进而逐步增加,由于膏体推进剂网络结构被破坏其恢复需要一定的时间,所以在剪切应力/剪切速率曲线上形成封闭的触变环,即该膏体推进剂发生了不可逆触变。据报道^[13],当凝胶体系中固体含量较大且氧化剂粒形不规整不光滑,触变破坏程度明显。因此,为减小触变性,应降低固体含量且尽量选用球形氧化剂。

3.2.3 蠕变-回复性

通常,蠕变曲线代表三部分贡献的叠加:理想的弹性形变、推迟弹性形变及粘性流动。上述三种形变的相对比例依具体条件不同而不同。在非常短的时间内,仅有理想的弹性形变,且形变量很小;随时间的延长,蠕变速度开始增加很快,然后逐渐变慢,最后基本达到平衡;加载时间很长,推迟弹性形变已充分发展,达到平衡值,最后是纯粹的黏性形变。蠕

变回复曲线中,理想弹性形变瞬间恢复,推迟弹性形变逐渐恢复,最后保留黏流形变。

将膏体推进剂试样在 $25^\circ C$,持续施加60s的100Pa的恒定剪切应力,除去剪切应力再观察60s,蠕变曲线用应变(γ)来描述,测试结果见图5。从中可看出,膏体推进剂表现出一定蠕变-回复特性,在100Pa蠕变剪切应力作用下产生微小形变,其最大形变为6.5%,去除剪切应力后,形变部分地回复到起始状态,说明膏体推进剂呈现出静态粘弹性行为。由于蠕变-回复特性与温度、剪应力以及作用时间等因素有关,因此条件的选择对蠕变-回复大小有非常重要的影响。

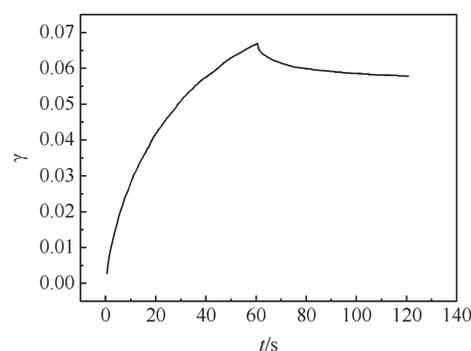


Fig. 5 Creep-recovery curve of pasty propellant

3.2.4 动态粘弹性

通过考察膏体推进剂体系结构对外界刺激(如应力、角频率 f 的变化)的响应程度,分析体系的动态粘弹特性。图6是膏体推进剂体系在温度为 $25^\circ C$,角频率为 $1Hz=6.28rad \cdot s^{-1}$ 时的应力曲线。其中, G' 是(剪切)储能模量,反映材料形变过程由于弹性形变而储存的能量; G'' 是(剪切)损耗模量,反映材料形变过程以热损耗的能量。

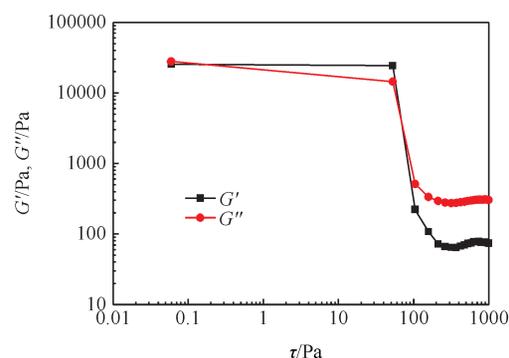


Fig. 6 Stress sweep curve of pasty propellant at the angular frequency of 1Hz

可见,低应力下($\leq 50\text{Pa}$),膏体推进剂体系的储能模量(G')和损耗模量(G'')基本无变化,且储能模量(G')大于损耗模量(G''),说明此时膏体推进剂具有较稳定的三维网络结构。随着应力的增加,在50~100Pa的应力范围内膏体推进剂储能模量(G')和损耗模量(G'')同时迅速下降,当应力超过100Pa时,模量又趋于稳定,但此时储能模量(G')远远小于损耗模量(G''),基本相差一个数量级,说明膏体推进剂网络结构已经破坏。

同时,实验对膏体推进剂在应力为10Pa的线性粘弹区内进行频率扫描,结果如图7所示。图中 f 为角频率, η^* 为复数黏度, $\tan\delta$ 为损耗因数。扫描实验损耗因数 $\tan\delta = G''/G'$ 结果可进一步描述体系的粘弹性能,损耗因数小说明膏体推进剂以弹性形变为主。由图6可见,随着角频率 f 增加,凝胶体系的 G' 和 G'' 均有所增加($G'' < G'$),但二者的比值 $\tan\delta = G''/G'$ 整体上表现下降的趋势, $\tan\delta$ 值越小,说明体系散逸能量的能力越弱,即消耗于克服内耗或内摩擦阻力上的能量越小^[14-16]。而且,凝胶体系的复数黏度 η^* 随着 f 的增加也呈现下降趋势,这与体系的黏度/剪切速率关系相一致。

3.3 燃烧特性研究

采用声波法测定膏体推进剂分别在5,7,10,13,

15MPa下的燃速,为便于同添加微米铝粉膏体推进剂燃速进行比较,实验同时对此进行了测试,所得结果如表4所示。其中,syh-1表示含纳米铝粉膏体推进剂,syh-2表示含微米铝粉膏体推进剂,syh-3表示含铝热剂 nano-Al/PbO 双基系推进剂^[17]。

从表4可看出,syh-1推进剂在5MPa下未能点火燃烧,在7MPa以上能点火燃烧,且燃速明显大于添加微米铝粉的syh-2推进剂,分析认为:(1)纳米铝粉比表面积大,在膏体推进剂燃烧表面能迅速破壳点火燃烧^[18],且燃烧完全放出大量的热,增加了燃面的热反馈,进而使燃速增加,而微米铝粉在燃面附近破壳后相互粘结形成较大的铝液滴,燃烧时间增加,导致铝粉不能完全燃烧,燃烧效率降低,热损失增加,使得燃速相对降低;(2)纳米铝粉在膏体推进剂中一定程度上可以作为胶凝剂,其相对于微米铝粉而言形成的膏体推进剂所容纳固体填料多,密度相对较高,在点火燃烧过程中,密度较大的膏体推进剂其燃烧释放的热量更大,因而燃速相对较高。syh-1推进剂在10~15MPa的燃速大于含铝热剂 Nano-Al/PbO 双基系推进剂 syh-3。syh-1推进剂在7~10MPa的燃速压力指数大于1,在10~13MPa和13~15MPa的燃速压力指数小于1,但在所测压力范围内未出现燃烧“平台效应”,因此,该膏体推进剂体系中所采用的燃烧

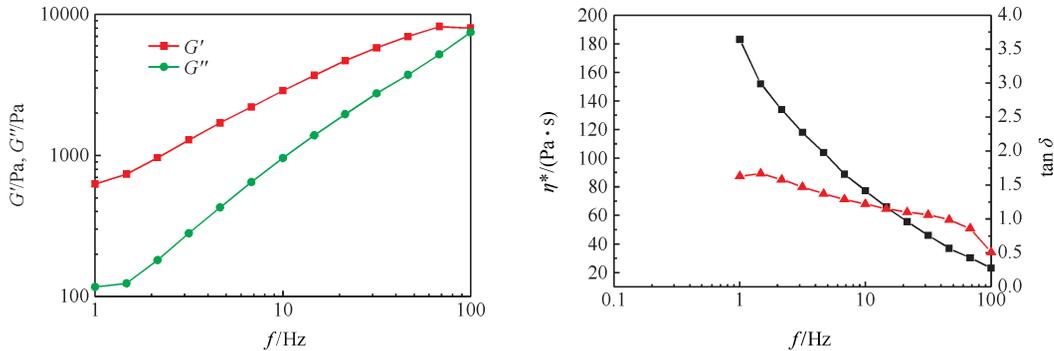


Fig. 7 Angular frequency sweep curve of pasty propellant

Table 4 Burning rate and pressure exponent of pasty propellant containing micro/nano aluminum

Sample	$u/(\text{mm/s})$					n			
	5MPa	7MPa	10MPa	13MPa	15MPa	5~7MPa	7~10MPa	10~13MPa	13~15MPa
syh-1	Non-ignitable	8.283	12.443	14.236	19.431	—	1.14	0.51	0.72
syh-2	Non-ignitable	3.440	4.682	6.410	7.812	—	0.86	1.20	1.38
syh-3	8.44	9.79	11.13	12.32	13.84	0.468	0.402	0.384	0.27

催化剂尚待进一步研究。

4 结 论

(1) 设计了 NM/RDX/Nano-Al 型膏体推进剂配方,采用最小自由能法预估膏体推进剂配方比冲为 2674.2 N·s/kg。

(2) 该膏体推进剂流变行为遵循 Herschel-Bulkley 本构方程,在 0~30℃ 范围内,假塑性指数 n 小于 1,属于非牛顿假塑性流体,同时膏体推进剂具有明显的触变性以及蠕变-回复特性,在角频率为 1Hz 且低应力下 ($\leq 50\text{Pa}$),膏体推进剂储能模量 (G') 大于损耗模量 (G''),此时具有较稳定的三维网络结构。

(3) syh-1 推进剂在 5MPa 下未能点火燃烧,在 7MPa 以上能点火燃烧,且燃速明显大于添加微米铝粉的 syh-2 推进剂,同时在 10~15MPa 范围内的燃速大于含铝热剂 Nano-Al/PbO 双基系推进剂 syh-3。

参考文献:

- [1] 庞维强,樊学忠. 膏体推进剂及其在火箭发动机中的应用进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2008, 6(1):31-34.
- [2] Mishra D P, Advitya Patyal, Manisha Padhwai. Effects of Gellant Concentration on the Burning and Flame Structure of Organic Gel Propellant Droplets[J]. *Fuel*, 2011, 90(5):1805-1810.
- [3] Mishra D P, Advitya Patyal. Effects of Initial Droplet Diameter and Pressure on Burning of ATF Gel Propellant Droplets[J]. *Fuel*, 2012(2), 95: 226-233.
- [4] 莫红军. 特种推进剂研究进展(I):凝胶推进剂技术[M]. 西安:兵器工业第二零四研究所信息中心, 2004.
- [5] 闫大庆,周宏民,单建胜. 凝胶/膏状推进剂研究发展状况[J]. 火箭推进, 2003, 29(1): 38-46.
- [6] Nieder E, Harrod C, Rodgers F, et al. Metallized Gelled Monopropellants [R]. NASA TM- 105418, 1992.
- [7] 符全军,杜宗罡,兰海平,等. UDMH/NTO 双组元凝胶推进剂的制备及性能研究[J]. 火箭推进, 2006, 32(3): 48-53.
- [8] 肖金武,张文刚. PEPA/AP 膏体推进剂配方研究[J]. 固体火箭技术, 2001, 24(4): 46-49.
- [9] 张文刚,王春华,庞爱民. 膏体富燃料推进剂配方研究[J]. 固体火箭技术, 2008, 31(2): 154-156.
- [10] 侯克鹏,杨晓雷. 浆液流变性及其测试研究[J]. 试验技术与试验机, 2002, 42(1, 2): 18-22.
- [11] 蔚红建,樊学忠,付小龙,等. 浇铸无烟 CMDB 推进剂流变性能[J]. 含能材料, 2012, 20(1): 71-75.
- [12] 胥会祥,赵凤起,庞维强,等. 纳米 Al/HTPB 悬浮液的流变性能[J]. 火炸药学报, 2012, 35(6): 89-93.
- [13] 张景春. 固体推进剂化学及工艺学[M]. 长沙:国防科学技术大学出版社, 1987.
- [14] 吕少一,邵自强,张振玲,等. 新型刺激响应性纤维素基含能凝胶的流变性能[J]. 高等学校化学学报, 2012, 33(2):409-415.
- [15] 吕少一,邵自强,张振玲,等. 新型含能纤维素基凝胶推进剂的流变性能研究[J]. 化学学报, 2012, 70(2):200-206.
- [16] 胡洪波,翁春生,白桥栋. 气相二氧化硅/汽油凝胶燃料流变特性实验研究[J]. 推进技术, 2013, 34(10): 1414-1419. (HU Hai-bo, WENG Chun-sheng, BAI Qiao-dong. Experimental Investigation on Rheological Characteristics of Gelled Fuels with Gasoline and Fumed Silica[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2013, 34(10):1414-1419.)
- [17] 安亭. 多功能纳米铝热剂的制备、表征及其在双基系推进剂中的应用研究[D]. 西安:西安近代化学研究所, 2011.
- [18] Escot Bocanegra P, Davidenko D, Sarou-Kanian V, et al. Experimental and Numerical Studies on the Burning of Aluminum Micro and Nanoparticle Clouds in Air [J]. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 2010, 34(3): 299-307.

(编辑:梅 瑛)