

工艺参数对浇铸 CMDB 推进剂性能的影响

单文刚 刘小刚 蔚红建 陈雪莉 雷良芳

(西安近代化学研究所, 西安 710065)

摘要 介绍了混合物料休止角、配浆捏合与固化过程中工艺参数对塑溶胶型浇铸 CMDB 推进剂性能的影响。

关键词 固化 浇铸固化 配浆 推进剂

1 引言

浇铸推进剂是靠增塑剂分子向粘合剂内的扩散或粘合剂活性基团与交联剂间的化学反应而成型, 制备过程中粘合剂、增塑剂及交联剂的作用与温度、时间的变化紧密相关, 推进剂性能的稳定性除与组分自身的物理、化学性质有关外, 还受加工过程中各种工艺参数的影响。美国 70 年代就对影响浇铸双基推进剂性能的诸多工艺参数进行了研究, 有的工艺过程甚至运用数学分析方法建立了相应的数学-物理模型进行分析。

本文对混合物料休止角、配浆全过程及固化过程中工艺参数对 RDX-CMDB 推进剂性能的影响进行了探索。

2 实验

2.1 推进剂组成

推进剂由硝化棉 (NC) 球形药 ($d_{50} = 52.38\mu\text{m}$)、RDX ($d_{50} = 31.56\mu\text{m}$)、燃烧稳定剂 ($d_{50} = 3.14\mu\text{m}$)、硝化甘油 (NG)、增塑剂、安定剂等组成。其固液比为 63.3:37.8, 比冲 $I_{sp}^0 = 2464\text{N}\cdot\text{s}/\text{kg}$ 。

2.2 设备仪器

10L 立式捏合机, 转子粘度计, 休止角测定仪(自制)。

2.3 测试

(1) 休止角(θ)测试: 休止角是物料自由堆积成最高锥体时锥面与底面的夹角(见图 1)。休止角是混合物料表面性质、介电性质、粒度级配等多种参数的综合量度, 其值为:

$$\theta = \arctg \frac{2h}{d}, \text{ 式中 } h \text{ 和 } d \text{ 的含义如图 1 所示。}$$

(2) 燃速测试：靶线法。

3 结果分析

3.1 混合物料休止角对推进剂燃烧性能的影响

混合物料休止角与物料间的界面作用、物料自身的表面物化性质、几何形状、粒度和粒度级配密切相关。若配方组成及材料的批次相同，则 θ 受工艺处理过程的影响较大。不同处理方法，不同环境条件，即使同一种混合物料，其休止角 θ 也不同。

图2表征了同一种混合物料经不同方法处理后， θ 对推进剂燃烧性能的影响，图中 r 为推进剂燃速， n 为燃速压力指数。由图可见，混合物料有一个最佳表面状态，当 θ 值一定时，推进剂燃烧性能最佳。这是因为混合物料表面状态不同，尤其是球形药表面状态的变化使增塑剂向球形药内的扩散受影响，并最终影响推进剂的塑化，从而影响推进剂的性能。

3.2 配浆过程对推进剂性能的影响

本文研究的推进剂体系属固体含量较高的塑溶胶体系，而推进剂药浆是具有时间依赖性的非牛顿液体，配浆过程直接影响药浆的表观粘度(η_a)，并最终影响推进剂的燃烧性能和力学性能。由于配浆过程存在固料粒子之间、固料粒子与液料之间及物料与捏合机之间的互相作用， η_a 可简单表述为下列关系^[1]：

$$\eta_a = f(s, F, t, T)$$

式中， s 与配方组成及物料特性有关； F 与捏合机的结构、功率等有关； t 为捏合时间； T 为捏合温度。在本研究中可简化为： $\eta_a = f(t)$ ，即 η_a 只与配浆时间有关。

从表1列出的数据可见，

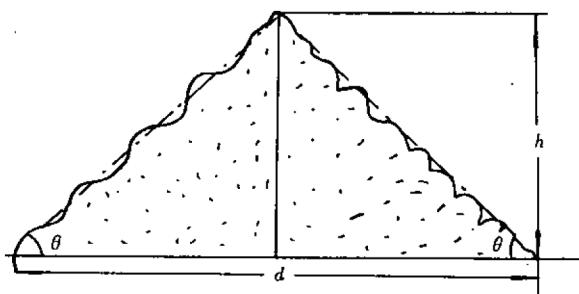


图1 休止角示意图

Fig. 1 The cessation angle of mixed solid components

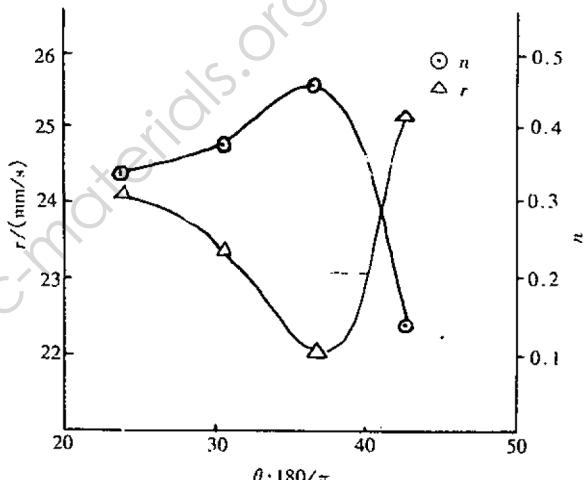


图2 混合物料休止角对推进剂燃烧性能的影响

Fig. 2 Influence of the cessation angle of mixed solid components on the combustion behavior of propellant

表1 配浆捏合时间对粘度、燃速(r)和压力指数(n)的影响

Table 1 Effects of kneading time on viscosity of slurry and combustion properties of propellants

t /(min)	η_a /(Pa·s)	r /(min/s)	n
20	7000	24.1	0.43
40	6500	25.0	0.34
60	6500	25.8	0.23
80	7000	25.7	0.24

η_a 在 40~60min 内出现极小值, 此时固、液两相界面随捏合作用而达到一相对稳定阶段。而物料的混合及球形药的塑化则随时间延长而加强, 至 $t = 60\text{min}$ 时, 达最佳状态, 压力指数达到最低 ($n = 0.23$)。

3.3 固化过程对推进剂性能的影响

塑溶胶体系推进剂的固化过程是在升温条件下增塑剂等低分子物质向预塑化的球形药内扩散, 而使球形药溶胀、溶解, 最终形成一相对均匀的塑溶胶浓溶液体系, 然后在降温条件下凝固成型的过程。

升温过程中, 未塑化完全的药浆悬浮体系存在下列变化:

(1) 增塑剂向球形药内的扩散: 其扩散速度决定了推进剂的塑化速度。按扩散理论, 推进剂塑化完全与否同球形药与液料界面增塑剂浓度及球形药内增塑剂浓度差成正比。

美国人测定了 NG 在 NC 中的扩散系数, 并求得扩散活化能约为 42~54 kJ/mol, 且当固化温度由 49℃ 升至 60℃ 时, 扩散速率增加一倍^[2]。可见温度主要影响增塑剂向球形药内的扩散。

(2) 悬浮体系中固体颗粒的沉降: 该体系中因固体含量高, 且球形药本身也在变化中, 固体颗粒之间有干扰, 属于干扰沉降。同时由于 NC 球形药、氧化剂粒子及其它组分间存在较大的密度和粒径差, 由 Stokes^[3] 沉降速度公式进行修正后得药浆内固体颗粒沉降速度公式为:

$$u = \frac{K d^2 (\rho_s - \rho) g}{18 \eta_a}$$

式中, K 为干扰沉降修正系数; d 为颗粒直径; ρ_s 为固体颗粒密度; ρ 为液体密度; η_a 为流体表观粘度。

由此可见, 不同组分因其 d 及 ρ_s 的不同, 同一组分中不同粒子的 d 有一分布范围, 故不同组分、不同粒子的沉降速度 u 亦不同, 影响组分的均一性。在升温过程中, 推进剂药浆 η_a 亦会减小, 使各组分沉降速度增加, 从而影响推进剂的性能。

上述两方面的综合作用导致推进剂性能的变化。由表 2 可见, ① 固化温度 (T_c) 及固化时间 (t_c) 不同, 推进剂性能不同; ② 温度不同, 同样的固化时间导致推进剂燃速跳动达 4 mm/s, 压力指数由 0.91 变为 0.17; ③ 当温度不变时, 随固化时间的延长, 推进剂燃速增加, 压力指数降低, 力学性能变好。

4 结 论

4.1 对浇铸 CMDB 推进剂混合固体物料, 可采用不同处理方法寻求一最佳表面状态, 以改善推进剂燃烧性能。

4.2 当配浆捏合时间为 60min 时, 推进剂药浆表观粘度出现极小值, 推进剂燃烧性能变好。

4.3 NG 向球形药内的扩散与固体颗粒的沉降是推进剂固化升温阶段影响推进剂性能的两个主要因素。

4.4 当温度不变时, 延长固化时间, 可改善推进剂的燃烧性能和力学性能。

表2 固化温度、固化时间对推进剂性能的影响

Table 2 Effects of curing temperature and curing time on the mechanical properties of propellants

No.	T_c (°C)	t_c (h)	r (mm/s)	n	$\sigma/(MPa)$ (+50°C)	$\epsilon/(\%)$ (-40°C)
1	60	96	23.8	0.91	0.08	4.38
2	70	24	23.5	0.88	0.11	2.76
	50	72				
		36	24.5	0.63	0.25	2.57
		48	26.5	0.24	0.39	2.21
3	70	60	27.7	0.21	0.40	1.86
		72	28.2	0.19	0.47	2.00
		96	28.0	0.17	0.50	2.00

致谢 参加该工作的还有孙铁刚、张国东、张双键等同志，在此一并感谢！

参 考 文 献

- 1 单文刚等. 捏合过程药浆流变行为的实验探索. 火炸药, 1995(4): 7~10
- 2 Kirk-Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology, 1969, 8(2): 705~711
- 3 谭天恩等. 化工原理(第一版). 北京: 化学工业出版社, 1984.

EFFECT OF PROCEDURE PARAMETERS ON THE PROPERTIES OF CAST RDX-CMDB PROPELLANT

Shan Wengang Liu Xiaogang Yu Hongyan Chen Xueli Lei Liangfang

(Xi'an Morden Chemistry Research Institute, Xi'an 710065)

ABSTRACT It was studied the influence of kneading time, curing time, curing temperature and cessation angles on the burning rate, pressure exponent and mechanical properties of solid propellants consisting of NC granules, oxidizer and combustion stabilizer etc. The results show that the interface properties of mixed solid materials affect the infusion of NG into NC granules, which controls the burning rate and pressure exponent of propellants. The kneading time of RDX-CMDB slurry affects the combustion and mechanical properties. The combustion and mechanical properties are improved by the increase of curing time at 70°C.

KEYWORDS cast solid, curing, kneading, propellant.