

文章编号: 1006-9941(2014)05-0669-05

AP/HTPB 老化复合底排推进剂热物性实验研究

张领科¹, 赵威², 余永刚¹

(1. 南京理工大学能源与动力工程学院, 江苏 南京 210094; 2. 中国航天科工第六研究院 41 所, 内蒙古 呼和浩特 010010)

摘要: 为研究底排装置内底排药剂点火燃烧特性并提高数值计算准确性, 用差示扫描量热仪(DSC)和热导仪对比研究了某155 mm 底排弹用未老化和经自然老化(在密封塑料袋内室温保存 20 余年)的高氯酸铵(AP)/端羟基聚丁二烯(HTPB)底排药剂的比热容和导热系数。结果表明, 老化底排药剂 20 °C·min⁻¹ 升温时 DSC 曲线的最大吸热峰温度和最大放热峰温度分别为 253.52 °C 和 437.54 °C。基于 DSC 曲线和多项式拟合法得到了 40~180 °C 温区间的比热容与温度的依变关系。老化底排药剂的比热容平均值和导热系数分别为 0.9868 kJ·kg⁻¹·°C⁻¹ 和 0.2292 W·m⁻¹·K⁻¹。未老化底排药剂的比热容平均值和导热系数分别为 0.8887 kJ·kg⁻¹·°C⁻¹ 和 0.4020 W·m⁻¹·K⁻¹。与未老化药剂相比, 老化药剂的比热容增大约 11%, 而导热系数减小约 43%。

关键词: 军事化学; AP/HTPB 复合底排药剂; 比热容; 导热系数; 自然老化

中图分类号: TJ55; E913; O69

文献标志码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.05.017

1 引言

底排药剂通常由氧化剂、可燃剂与粘合剂组成, 燃烧可产生大量的高温、小分子量的气体, 且具有燃速低的特点^[1]。底部排气弹的增程原理是利用底排药剂在低压环境燃烧, 不断向弹底排放高温燃气, 通过添质加能的方式提高弹底压力, 达到减小底阻而增加射程的目的^[2]。高氯酸铵(AP)基端羟基聚丁二烯(HTPB)复合推进剂具有燃烧稳定的优点, 广泛应用于火箭与导弹的发动机。目前, 关于 AP 基固体火箭推进剂的燃烧特性研究的比较多^[3-5], 不同工况下的热特性数据相对比较完善。然而, AP/HTPB 底排推进剂要求的燃速较低, 工作时间长, 通常采用调节 AP 颗粒粒度分布、级配以及 AP/HTPB 的质量分数来实现。近年来, 寻求新型的底排药柱结构、点火方式, 深入了解底排推进剂强非稳态燃烧特性, 提高底排推进剂点火与燃烧的一致性成为重要的研究方向^[6]。AP/HTPB 底排推进剂的比热容及导热系数是其重要的两个热特性参数, 对其点火与燃烧有一定影响。国内外关于 AP 颗粒、HTPB 颗粒以及特定配比的 AP/HTPB 推进剂的比热容和导热系数都有重要的研究成果^[7-10],

但经历长期老化的底排药剂热特性参数未见报道, 且对研究其燃烧可靠性与性能评价又是必需的。关于底排药剂的点火与燃烧的以往研究, 通常采用参数符合的方法来获得并进行数值计算^[11-13]。为此, 本研究对 155 mm 底排弹历经自然老化(密封室温存 20 余年)的 AP/HTPB 底排药剂的比热容与导热系数进行实验研究。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

实验样品取自某 155 mm 底排装置在高速旋转终止燃烧实验结束后剩余的 AP/HTPB 底排药柱, 该药柱密封保存与自然老化至今有 20 余年, 如图 1 所示。



图 1 底排推进剂样品

Fig. 1 Base bleed propellant sample

收稿日期: 2013-11-27; 修回日期: 2014-01-10

基金项目: 国家自然科学基金资助(51106075)

作者简介: 张领科(1978-), 男, 副研究员, 主要从事现代火炮高效发射技术, 含能材料稳燃控制技术的研究。e-mail: nustzlk@126.com

仪器: 德国 OXFORD Instrument JEM 2000CX 型扫描电镜 (SEM); 日本新型 DSC1 型差示扫描仪, 温度范围: $-35 \sim 500 \text{ }^\circ\text{C}$; 温度精度: $\pm 0.02 \text{ }^\circ\text{C}$; 炉温分辨率: $\pm 0.00008 \text{ }^\circ\text{C}$; 升温速率: $0.02 \sim 300 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$; 传感器类型: FRS5; 传感器材料: 陶瓷; 热电偶数量: 56 对; 量热灵敏度: $0.04 \text{ } \mu\text{W}$; 量热准确度: 1%; 量热精度: 0.1%; 最大数据采集速率: 50 个/s; Quick-Line-10TM 导热仪, 测量原理如图 2 所示, 标准样: 不锈钢 304 L 和高温玻璃。

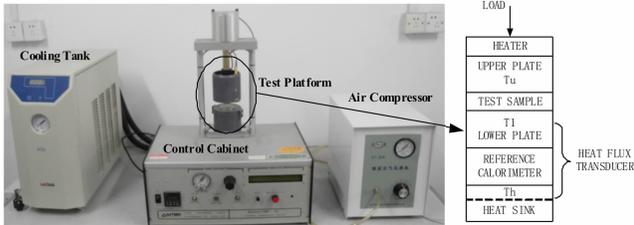


图 2 导热仪及测量原理图

Fig. 2 Conductometer and measurement principle

实验样品热阻采用(1)式^[14]计算:

$$R_s = F[(T_u - T_1)/(T_1 - T_h)] - R_{int} \quad (1)$$

式中, R_s 为样品的热阻, $R_s = d/\lambda, \text{m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$; d 为样品厚度, m ; λ 为样品导热系数, $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $F = 1/\lambda_0, \text{W}^{-1} \cdot \text{m} \cdot \text{K}$, λ_0 为参考量热计的导热系数, $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $\Delta T_s = T_u - T_1, \Delta T_r = T_1 - T_h$, T_u 为样品上表面温度, K ; T_1 为样品下表面的温度, K ; T_h 散热片的温度, K ; R_{int} 样品和两个金属接触面间总的接触热阻, $\text{m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$ 。通过测量三组标准样的导热系数, 即可确定斜率 F 以及接触热阻 R_{int} , 进而可以确定样品的导热系数 λ 。

2.2 实验过程

2.2.1 粒度分析

AP 颗粒分布及 AP/HTPB 含量比率对比热容及导热系数均有影响, 为方便对比分析, 取图 1 中的部分样品制作断面 $2 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$ 的条形试样进行电镜扫描, 如图 3 所示; 采用图象处理技术并基于颗粒等效直径理论^[15], 发现底排药剂中的 AP 颗粒为两级配比, 平均当量直径分别为 $103, 118 \text{ } \mu\text{m}$, 标准差为 $13 \text{ } \mu\text{m}$, 组分质量比约为: $m_{AP}/m_{HTPB} \approx 78/22$ 。

2.2.2 比热容实验

含能材料的比热容测量普遍采用微热量法, 其缺点是仅能测量 $-40 \sim 50 \text{ }^\circ\text{C}$ 的范围, 且操作麻烦^[15]。目前, 差示扫描量热法 (DSC) 测定材料的比热容具有快速、方便、精度高、温度范围广, 并能获得比热容与温度的关系

等优点, 广泛应用于各种材料比热容的测定^[16-18]。本实验在高纯 N_2 气环境, 流速 $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 温度范围: $25 \sim 500 \text{ }^\circ\text{C}$, 升温速率: $20 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。按文献[19]将底排药剂制成小块状, 质量: 1.28 mg , 并对试样进行干燥, 保常温处理。实验所获得的 DSC 曲线如图 4 所示。由 DSC 曲线计算所得的比热容随温度的变化情况如图 5 所示, 平均比热容为 $0.9868 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ 。

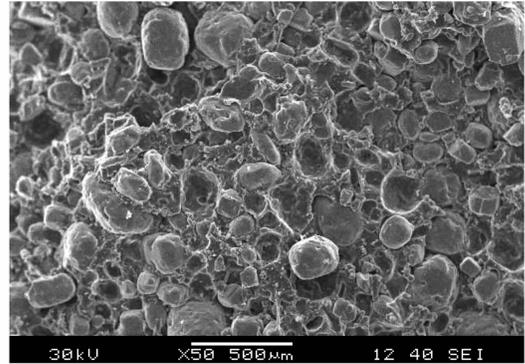


图 3 底排药剂扫描电镜图

Fig. 3 SEM inphoto of base bleed propellant

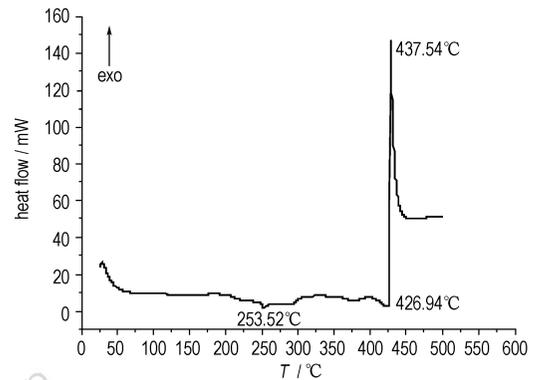


图 4 底排药剂的 DSC 曲线

Fig. 4 DSC curve of base bleed propellant

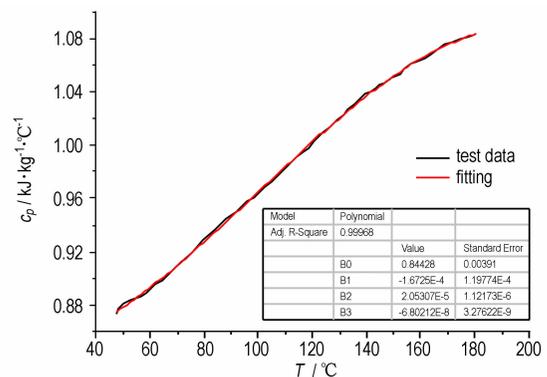


图 5 比热容与温度的关系 ($40 \sim 180 \text{ }^\circ\text{C}$)

Fig. 5 Specific heat capacity v. s. temperature ($40 \sim 180 \text{ }^\circ\text{C}$)

2.2.3 导热系数实验

首先将试样制作成 $\Phi 25 \text{ cm}$ 厚度分别为 0.4404 cm

与 0.5748 cm 圆饼状,将其放在恒温为 15 °C 的环境内 24 h,确保初温均匀一致;随后,对标准试样不锈钢 304 L、两种厚度的耐温玻璃(导热系数应该相同,因厚度不一样,故存在测量误差是容许的)的导热系数

进行测量,分别测试三组,并确定斜率与斜距,实验数据见表 1;最后,对两种不同厚度底排药剂试样(A、B)也进行三组测试,实验数据见表 2。计算导热系数平均值为 $0.2292 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,方差为 $0.1877 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

表 1 标准样实验数据

Table 1 Test data of standard samples

No.	standard samples	d/cm	$T/^\circ\text{C}$	$\lambda/\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$\Delta T_s/\Delta T_r$	$R_s/\text{m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$
1	stainless steel 304L	1.281	21.42	14.17	0.65	9.04E-004
	pyrex	0.661	23.46	1.139	3.18	5.83E-003
	pyrex	1.311	24.37	1.14	5.62	1.16E-002
2	stainless steel 304L	1.276	21.24	14.163	0.79	9.01E-004
	pyrex	0.662	22.85	1.1039	3.36	5.60E-003
	pyrex	1.308	23.94	1.134	5.91	1.15E-002
3	stainless steel 304L	1.282	22.02	14.178	0.82	9.04E-004
	pyrex	0.662	23.84	1.140	3.19	5.81E-003
	pyrex	1.316	24.61	1.1407	6.02	1.15E-002

Note: d is thickness of sample; T is average temperature; λ is thermal conductivity; ΔT_s is different temperature between upper plate and lower plate; ΔT_r is different temperature between lower plate and referential position; R_s is thermal resistance.

表 2 底排药剂实验数据

Table 2 Test data of base bleed propellant(BBP) samples

No.	BBP	d/cm	$T/^\circ\text{C}$	$\lambda/\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$\Delta T_s/\Delta T_r$	$R_s/\text{m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$
1	A	0.4404	24.44	0.2159	9.91	2.04E-002
	B	0.5748	24.58	0.2300	11.95	2.5E-002
2	A	0.4404	24.44	0.2224	9.91	1.98E-002
	B	0.5748	24.58	0.2395	11.95	2.4E-002
3	A	0.4404	24.44	0.2258	9.91	1.95E-002
	B	0.5748	24.58	0.2415	11.95	2.38E-002

3 结果与讨论

对于 AP/HTPB 复合底排推进剂,AP 组分的含量往往大于 HTPB 组分的含量,则使得 AP 更够在较少燃料的情况下维持放热反应,也因此可将 AP 认为是初期稠密相反应过程的控制因素^[21]。文献[21]采用 DSC 研究了 AP(纯度: >99%, 粒径: 30~40 μm)的热分解特性,在加热速率为 $20 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 情况下(不同的加热速率吸热与放热最大温度都是不一样的),测得 AP 最大吸热温度约为 247 °C,最大放热温度约为 441 °C。由图 4 可知,底排药剂试样的最大吸热温度约为 253.52 °C,最大放热温度约为 437.54 °C。两者的最大吸热温度与最大放热温度非常接近,故 AP/HTPB 复合底排推进剂中 AP 占主导因素,且放热反应

温度与老化之间是不相关的,但从文献[22]可以看出,老化的 AP/HTPB 复合推进剂的放热最高温度略低于未经老化的(老化方式为实验室温度循环加速老化实验)。

图 5 反映了 AP/HTPB 复合底排推进剂(老化)比热容与温度的关系(40~180 °C),多项式拟合关系式为:

$$c_p = B_0 + B_1 T + B_2 T^2 + B_3 T^3 \quad (2)$$

关于纯固相 AP 与纯固相 HTPB 的比热容,与温度之间有如下关系^[7-8]:

$$c_{p,AP} = 0.586 + 1.715 \times 10^{-3} T \quad (3)$$

$$c_{p,HTPB} = 1.046 + 0.356 \times 10^{-2} T \quad (4)$$

因此,对于 AP/HTPB 复合推进剂(未经老化),假定 AP 与 HTPB 的质量百分比分别为 a 与 b ,则:

$$c_{p,AP/HTPB} = a \cdot c_{p,AP} + b \cdot c_{p,HTPB} \quad (5)$$

拟合公式(2)与公式(5)在温度范围 $10 \text{ }^\circ\text{C} \leq T \leq 180 \text{ }^\circ\text{C}$ 的计算对比如图 6 所示。经过老化的 AP/HTPB 复合底排推进剂的比热容大于未经老化的,在低温段,误差相对更大。

由表 2 可计算出经老化的 AP/HTPB 底排药剂试样热导率平均值 $\lambda = 0.2292 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,未经老化的底排药剂热导率为 $\lambda = 0.402 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (常温: 15 °C,平均意义上的)^[6],经历自然老化的底排药剂热导率减小了约 43%。

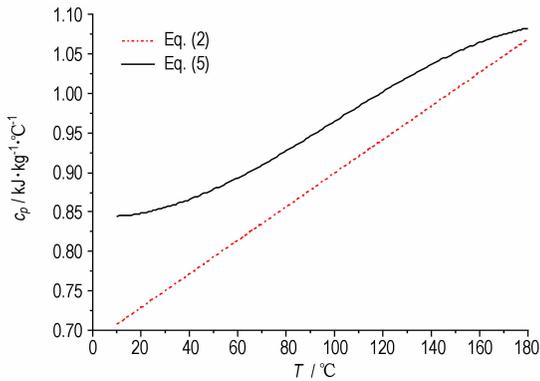


图6 老化的与未老化的AP/HTPB复合底排推进剂的比热容对比

Fig. 6 Comparison of specific heat capacity between aged and un-aged AP/HTPB composite base bleed propellant

4 结论

采用差示扫描量热法(DSC)测得某155 mm底排弹历经自然老化的AP/HTPB底排药剂分解过程中最大吸热温度为253.52 °C,最大放热温度为437.54 °C;与纯AP颗粒DSC实验分解峰温(吸热:247 °C;放热:441 °C)基本一致,表明AP颗粒在底排药剂热分解过程占主导作用;基于DSC实验,得到了底排药剂比热容与温度的变化关系,比热容平均值为0.9868 kJ·kg⁻¹·°C⁻¹;测得导热系数平均值为0.2292 W·m⁻¹·K⁻¹,方差为0.1877 W·m⁻¹·K⁻¹;与未老化药剂相比,比热容略有增大,而导热系数减小约43%,因此,由传热学理论可知热扩散系数减小,从而导致点火延迟时间增长。

参考文献:

- [1] GJB 5471.18-2005: 烟火药设计手册-第18部分: 底部排气剂[S]. 国防科学技术工业委员会, 2005.
- [2] 郭锡福. 底部排气弹外弹道学[M]. 北京: 国防工业出版社, 1995.
- [3] 赵瑜, 鲍福廷, 胡志伟, 等. AP/HTPB复合推进剂燃烧的详细化学动力学建模[J]. 固体火箭技术, 2012, 35(3): 311-318. ZHAO Yu, BAO Fu-ting, HU Zhi-wei, et al. A combustion model for AP/HTPB composite propellant using detailed chemical kinetics[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2012, 35(3): 311-318.
- [4] Groult S, Bizot A. Numerical simulation of heterogeneous AP/HTPB propellant combustion[R], AIAA 2004-4039, 2004.
- [5] Bizot A. Numerical simulations of heterogeneous AP/HTPB propellant combustion with aluminium [R], AIAA 2006-5096, 2006.
- [6] 陆春义. 底排装置强非稳态燃烧特性研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2009.
- LU Chun-yi. Study on characteristics of unstable combustion of base bleed unit[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2009.
- [7] Jeppson M B, Beckstead M W, Jing Q. A kinetic model for the premixed combustion of a fine AP/HTPB composite propellant [R], AIAA-A9816318, 1998.
- [8] Tanaka M, Yokosuka, Beckstead M W. A Three phase combustion model of ammonium perchlorate [R], AIAA 96-2888, 1996.
- [9] Goncalves R F B, Silva R P, Rocco J A, et al. Thermal Decomposition kinetics of aged solid propellant based on ammonium perchlorate AP/HTPB binder [R], AIAA 2008-4969, 2008.
- [10] Lee I. Thermal response of AP and aluminized AP/HTPB-based propellants with varying composition [R], AIAA 99-2496, 1999.
- [11] 周彦煌, 张领科, 陆春义, 等. 一种两相流点火模型及数值模拟[J]. 兵工学报, 2010, 31(4): 414-418. ZHOU Yan-huang, ZHANG Ling-ke, LU Chun-yi, et al. A two-phase flow model and numerical simulation of ignition [J]. *Acta Armamentarii*, 2010, 31(4): 414-418.
- [12] 张领科, 周彦煌, 赵威. 膛内高温燃气对底排药剂点火过程影响的数值分析[J]. 南京理工大学学报, 2010, 34(6): 770-774. ZHANG Ling-ke, ZHOU Yan-huang, ZHAO Wei. Numerical analysis on effect of high temperature gas in bore on ignition process of base bleed propellant [J]. *Chinese Journal of Nanjing University of Science and Technology (Natural Science)*, 2010, 34(6): 770-774.
- [13] 张领科, 周彦煌, 余永刚. 底排点火具射流特性对点火延迟时间的影响[J]. 弹道学报, 2010, 22(3): 8-11. ZHANG Ling-ke, ZHOU Yan-huang, YU Yong-gang. Effect of jet of base bleed igniter on ignition delay time [J]. *Chinese Journal of Ballistics*, 2010, 22(3): 8-11.
- [14] 杨世铭, 陶文铨. 传热学(第四版)[M]. 北京: 高等教育出版社, 2006. YANG Shi-ming, TAO Wen-quan. Heat transfer [M]. Beijing: Higher Education Press, 2006.
- [15] GJB 770B-2005: 火药试验方法[S]. 国防科学技术工业委员会, 2005.
- [16] 刘子如. 含能材料热分析[M]. 北京: 国防工业出版社, 2008. LIU Zi-ru. Thermal Analyses for Energetic Materials [M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2008.
- [17] 孙翠娜, 乔小晶, 张同来, 等. 用差示扫描量热法测定含能化合物的比热容[J]. 含能材料, 2006, 14(3): 181-183. SUN Cui-na, QIAO Xiao-jing, ZHANG Tong-lai, et al. Determination of specific heat capacity of energetic compounds by DSC [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(3): 181-183.
- [18] 陈珣, 傅培舫, 周怀春. 煤焦比热容的模型与DSC实验研究[J]. 工程热物理学报, 2008, 31(1): 169-172. CHEN Xun, FU Pei-fang, ZHOU Huai-chun. Experimental study of specific heat models of coal-chars by applying DSC [J]. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2008, 31(1): 169-172.
- [19] GJB/J 5128-2002, 火炸药用热导率、比热、线膨胀系数标准物质规范[S]. 国防科学技术工业委员会, 2002.
- [20] 刘建勋, 刘永, 张小娟, 等. 纳米NiO/CNTs复合粒子的制备及其对AP和AP/HTPB热分解的影响[J]. 推进技术, 2008, 29(1): 119-123. LIU Jian-xun, LIU Yong, ZHANG Xiao-juan, et al. Preparation of NiO/CNTs composites and their effects on the thermal decomposition of AP and AP/HTPB [J]. *Chinese Journal of Propulsion Technology*, 2008, 29(1): 119-123.

- [21] ZHU Yan-li, HUANG Hao, REN Hui, et al. Kinetics of thermal decomposition of ammonium perchlorate by TG/DSC-MS-FTIR [J]. *International Journal of Energetic Materials*, 2014, 32: 16–26.
- [22] CAI Wei-dong, THAKRE Piyush, YANG Vigor. A model of AP/HTPB composite propellant combustion in rocket-motor environments[J]. *Combustion Science and Technology*, 2008, 180: 2143–2169.

Experimental Study of Thermal Physical Property of Aged AP/HTPB Composite Base Bleed Propellant

ZHANG Ling-ke¹, ZHAP Wei², YU Yong-gang¹

(1. *Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094, China*; 2. *41st Branch of Sixth Research Institute of Aerospace Industry and Technology, Huhehaote 010010, China*)

Abstract: To research the ignition and combustion characteristics of base bleed propellant in the base bleed unit and improve the accuracy of numerical simulation, the specific heat capacity and conductivity coefficient for unaged and naturally aged (stored in a sealed plastic bag under room temperature) AP/HTPB base bleed propellant used in a 155mm base bleed projectile were determined by differential scanning calorimeter (DSC) and conductometer, respectively. Results show that the maximum endothermic peak temperature and the maximum exothermic peak temperature on DSC curve of the aged base bleed propellant at a heating rate of $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ are $253.52\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $437.54\text{ }^{\circ}\text{C}$, respectively. The function of specific heat capacity as temperature with in $40\text{--}180\text{ }^{\circ}\text{C}$ is obtained based on DSC curves by polynomial fitting method. The average specific heat capacity and conductivity coefficient are $0.9868\text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot^{\circ}\text{C}^{-1}$ and $0.2292\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ for the aged base bleed propellant and $0.8887\text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot^{\circ}\text{C}^{-1}$ and $0.4020\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ for unaged base bleed propellant, respectively. In comparison with unaged base bleed propellant, the average specific heat capacity of aged base bleed propellant increases about 11%, whereas conductivity coefficient of aged bleed propellant decreases about 43%.

Key words: military chemistry; AP/HTPB composite base bleed propellant; specific heat capacity; conductivity coefficient; naturally aged

CLC number: TJ55; E913; O69

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.05.017