

Test Principles of Solid Propellant and Case Analysis

固体推进剂分析测试原理 及典型案例

张炜 周星 鲍桐 编著



国防工业出版社
National Defense Industry Press

固体推进剂分析测试 原理及典型案例

Test Principles of Solid Propellant
and Case Analysis

张炜 周星 鲍桐 编著

国防工业出版社

·北京·

内 容 简 介

本书为案例式教材。本书共8章,在介绍固体推进剂性能测试及分析技术基本原理的同时,结合应用案例,着重讨论了复合固体推进剂能量性能、燃烧性能、力学性能、贮存老化性能、特征信号性能等表征参数的测试技术及分析方法,还涉及了含能材料的结构及组成分析、含能材料分子及性能的计算分析等内容。

本书可作为高等院校固体推进剂专业与含能材料专业研究生的教材或参考书,也可供从事固体推进剂及含能材料方向科研、生产的专业技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

固体推进剂分析测试原理及典型案例/张炜,周星,鲍桐
编著. —北京:国防工业出版社,2016.4

ISBN 978-7-118-10865-1

I. ①固… II. ①张… ②周… ③鲍… III. ①固体
推进剂—研究 IV. ①V512

中国版本图书馆CIP数据核字(2016)第060766号

※

国防工业出版社出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路23号 邮政编码100048)

三河市众誉天成印务有限公司印刷

新华书店经售

*

开本 710×1000 1/16 印张 17 $\frac{3}{4}$ 字数 333千字

2016年4月第1版第1次印刷 印数1—2000册 定价52.00元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

国防书店:(010) 88540777

发行邮购:(010) 88540776

发行传真:(010) 88540755

发行业务:(010) 88540717

前 言

目前，以化学推进为动力的火箭和导弹以化学推进剂为能源。以自供氧、自热维持燃烧为特征的固体火箭推进剂是固体火箭发动机的能源，也是本领域的主要研究对象。而特种推进剂，包括用于固体火箭冲压发动机的富燃料推进剂、用于水冲压发动机的水反应金属燃料、用于固液混合火箭发动机的燃料等，既是固体火箭推进剂的拓展和延伸，又是特种发动机用的新型推进剂，已成为固体推进剂拓展研究领域的热点。上述推进剂体系是本书的主要研究对象。

固体推进剂的性能测试和分析涉及化学、材料、力学、工程热物理、仪器等学科，其专业覆盖面广、专业性强；且测试对象为含能材料，测试中可能存在一定的危险性，需要特别的设计。另外，为了适应固体推进剂领域内基础研究和应用基础研究的需要，往往在测试推进剂的常规性能之外，需要分析或表征固体推进剂及其反应产物的形貌、组成，需要探索其反应机理，甚至需要采用计算化学或计算材料学的方法，开展相应的理论计算研究。因此需要借鉴材料、分析化学和计算化学的基本原理，针对固体推进剂性能研究中所关心的问题深入研究。但遗憾的是，目前国内关于含能材料性能测试和分析技术的书籍相对较少。

学以致用是课程教学和教材内容设计的终极目标。为了使研究生在掌握固体推进剂性能测试及分析技术原理的同时，能够科学、灵活地运用这些技术，深入研究固体推进剂的反应过程和反应机理，认识推进剂能量释放过程及贮存过程中的变化本质，本书设计成案例式教材。其特点是在介绍固体推进剂相关性能的测试及分析技术原理后，以本课程建设团队多年的科研经验为基础，合理运用国内相关研究者的部分科研成果，以应用案例的方式说明特定性能测试或分析技术的实际运用，便于研究生对固体推进剂性能测试技术和分析方法的理解和运用。这也是本书进行的一种新尝试。

本书的另一个特点是尽可能体现含能材料领域，尤其是固体推进剂领域研究的最新进展及热点。

本书着重介绍复合固体推进剂能量性能、燃烧性能、力学性能、贮存老化性能、特征信号性能方面的表征参数和测试方法，还涉及含能材料的结构及组成成分

析、含能材料分子及性能的计算分析等内容。

全书共分8章。第1章简要介绍复合固体火箭推进剂、特种推进剂的分类及其配方特点。第2章主要介绍固体推进剂能量性能表征参数的测试和计算方法。第3章主要介绍固体推进剂热分解性能、燃烧性能、燃烧诊断的相关测试及分析技术。第4章主要介绍固体推进剂力学性能测试及分析技术,包括力学性能测试、热固性基体特性、填料和基体的表面特性、填料-基体的界面特性表征方法等内容。第5章主要介绍固体推进剂贮存老化性能的测试及分析技术,包括老化特性表征、老化机理研究、贮存老化试验和贮存期预估技术等内容。第6章主要介绍固体推进剂羽流特征信号的测试技术和计算方法。第7章主要介绍含能材料的结构及组成分析技术,包括含能材料的形貌分析、组成分析、晶态及晶态组成分析、基于红外的特征基团分析等内容。第8章主要介绍含能材料分子及性能的计算分析,包括含能材料分子结构的计算分析、含能材料的性能计算、分子间相互作用的计算研究等内容。

本书第1章、第2章、第3章和第7章由张炜、周星撰写,第4章和第6章由张炜、鲍桐撰写,第5章由鲍桐、张炜撰写,第8章由张炜、邓蕾撰写。全书由张炜统稿。

由于作者水平有限,难免有疏漏和不妥之处,敬请读者批评指正。

本书承蒙国防科学技术大学“十二五重点建设—材料工程领域专业学位研究生一流课程体系建设”项目的支持,在此特表感谢。

编著者

2016年1月

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 固体火箭发动机的工作过程	1
1.2 固体推进剂的分类	2
1.2.1 按微观相态划分固体推进剂	2
1.2.2 按组份特征划分复合固体推进剂	3
1.2.3 按用途划分复合固体推进剂	8
1.3 对固体推进剂的基本要求	14
参考文献	15
第 2 章 固体推进剂的能量性能	16
2.1 氧化剂与燃料含量的比值	16
2.1.1 假想化学式	16
2.1.2 氧平衡	17
2.1.3 O/F 比	19
2.2 化学潜能及燃烧反应的热效应	20
2.2.1 推进剂的总焓	20
2.2.2 爆热	21
2.2.3 燃烧热	24
2.2.4 富燃料推进剂的理论热值	26
2.3 气态燃烧产物的平均分子量	27
2.3.1 定义	27
2.3.2 计算方法	27
2.3.3 应用	28
2.4 特征速度	28
2.4.1 定义	28
2.4.2 计算及测试原理	28
2.4.3 应用案例	29
2.5 比冲	30

2.5.1	定义	30
2.5.2	固体火箭发动机的地面热试车	30
2.5.3	固体推进剂比冲的理论分析	35
2.5.4	固体火箭冲压发动机的直连式试验	37
2.5.5	水冲压发动机的直连式地面试验	40
2.5.6	固液混合火箭发动机的地面试验	42
2.6	推进剂能量性能的热力学计算	46
2.6.1	目的	46
2.6.2	计算原理	46
2.6.3	应用案例	53
	参考文献	55
第3章	固体推进剂的燃烧性能	56
3.1	固体推进剂的燃烧特征	56
3.1.1	固体推进剂的燃烧特点	56
3.1.2	固体推进剂的燃烧历程	56
3.2	固体推进剂的热分解特性	57
3.2.1	热分析技术	57
3.2.2	应用案例	62
3.3	固体推进剂的燃烧性能参数	72
3.3.1	燃速	72
3.3.2	燃速压强指数	81
3.3.3	燃速温度敏感系数	82
3.4	含能材料燃烧性能分析技术	82
3.4.1	燃烧波温度分布	82
3.4.2	燃烧火焰结构	86
3.4.3	颗粒燃烧特性	89
	参考文献	94
第4章	固体推进剂的力学性能	96
4.1	复合固体推进剂的力学性能特征	96
4.1.1	复合固体推进剂的力学性能特征	96
4.1.2	复合固体推进剂的粘弹性	96
4.1.3	复合固体推进剂力学性能的时-温等效原理	97

4.2	宏观力学性能测试方法	97
4.2.1	单轴试验	97
4.2.2	动态试验	101
4.2.3	双轴拉伸试验	102
4.2.4	主曲线	105
4.3	热固性基体特性的表征方法	110
4.3.1	交联密度及凝胶百分数	110
4.3.2	交联点间平均分子量	114
4.3.3	粘合剂基体的表面特性	114
4.4	填料或基体表面特性、填料-基体界面特性的表征方法	115
4.4.1	基本概念	115
4.4.2	填料的粒度及比表面积	116
4.4.3	接触角法	118
4.4.4	反相气相色谱法	121
4.4.5	DMA 法	123
4.4.6	复合固体推进剂中主要组份的表面特性	124
4.4.7	复合固体推进剂的主要界面特性	128
	参考文献	133
第5章	固体推进剂的贮存老化性能	135
5.1	概述	135
5.2	复合固体推进剂老化机理的研究方法	136
5.2.1	微观形貌法 (SEM)	136
5.2.2	红外光谱法	137
5.2.3	计算化学法	140
5.2.4	组份迁移或关键组份消耗法	140
5.3	贮存老化试验	141
5.3.1	自然贮存试验	141
5.3.2	加速老化试验	141
5.4	贮存期预估	149
5.4.1	固态推进剂贮存期预估的基本方法	150
5.4.2	双基推进剂贮存期预估的数学模型	151
5.4.3	复合固体推进剂贮存期预估的数学模型	153

5.5	绝热层-衬层-推进剂界面的老化规律	157
5.5.1	试件及取样位置	157
5.5.2	表征方法	158
5.5.3	应用案例	159
	参考文献	165
第6章	固体推进剂羽流的特征信号	166
6.1	基本概念	166
6.1.1	火箭排气羽流的特征信号	166
6.1.2	烟雾	166
6.1.3	高温燃烧产物及二次燃烧引起的辐射	168
6.1.4	能见度	169
6.1.5	雷达波的吸收	169
6.2	固体推进剂羽流特征信号的测试	170
6.2.1	羽流的光学透过率测试	171
6.2.2	羽流的红外辐射测试	177
6.2.3	羽流的微波衰减测试	179
6.3	固体推进剂羽流特征信号的计算	182
6.3.1	计算原理	182
6.3.2	案例分析	185
6.3.3	降低固体火箭发动机特征信号的技术浅析	190
	参考文献	190
第7章	含能材料的结构及组成分析	192
7.1	形貌分析	192
7.1.1	光学法分析	192
7.1.2	扫描电镜分析	195
7.1.3	透射电镜分析	197
7.2	组成分析	199
7.2.1	扫描电镜/能谱分析	199
7.2.2	X射线光电子能谱分析	201
7.2.3	元素分析	204
7.2.4	光纤光谱分析	205
7.2.5	气相色谱分析	206

7.2.6	高效液相色谱分析	208
7.3	晶态及晶态组成分析	210
7.3.1	基本原理	210
7.3.2	应用案例	211
7.4	基于红外的特征基团分析	212
7.4.1	基本原理	212
7.4.2	应用案例	212
7.5	推进剂燃烧产物的采集与分析	215
7.5.1	推进剂燃烧产物的采集	216
7.5.2	推进剂燃烧产物的分析	218
	参考文献	224
第8章	含能材料分子及性能的计算分析	225
8.1	含能材料的平衡分子构型及性能分析	225
8.1.1	唑啉类高氮化合物的平衡分子构型及性能分析	225
8.1.2	PBT 共聚物的平衡分子构型	229
8.1.3	PBT 共聚物用增塑剂的平衡分子构型	232
8.1.4	HTPB 固化胶片弱键断裂的理论分析	234
8.2	含能材料的性能计算	236
8.2.1	生成焓	236
8.2.2	含能材料的爆轰性能	244
8.2.3	PBT 无规共聚物的性质	245
8.2.4	增塑剂的性质	247
8.3	分子间相互作用的计算研究	248
8.3.1	AP/RDX/Al/HTPB 推进剂中硼酸酯键合剂的作用	248
8.3.2	PBT 无规共聚物与增塑剂的相互作用	256
8.3.3	PBT 无规共聚物与填料晶面的相互作用	260
	参考文献	267
附录	英语缩略语说明	270

第 1 章 绪 论

1.1 固体火箭发动机的工作过程

固体火箭发动机主要由燃烧室、推进剂药柱、点火器和喷管四部分组成,如图 1.1 所示^[1]。

燃烧室又称发动机壳体,通常用金属材料或纤维增强聚合物基复合材料制造,是固体推进剂药柱贮存和燃烧的场所。为防止壳体过热失强,通常在壳体和推进剂药柱之间设置隔热、耐烧蚀的绝热层和衬层。

推进剂药柱一般具有特定的几何构型,以保证固体火箭发动机中药柱预定的初始燃面和燃面退移规律。固体推进剂药柱一般采用真空浇注工艺制备。对于端面燃烧药柱,其侧面和头部端面用绝热层限燃后,直接以自由装填的形式放置在燃烧室内。对于内孔燃烧药柱,首先在壳体内表面粘贴绝热层和衬层;待衬层处于半固化状态时,将推进剂药浆浇注于壳体与芯模之间;然后通过化学交联固化而成贴壁浇注式药柱。

点火器工作时提供推进剂点火所需要的热量、高温燃气和炽热的金属颗粒,实现推进剂药柱预制燃面的可靠点火。

喷管是产生推力的关键部件,其功能是以推进剂燃烧产物为工质,实现工质热能向喷气动能的转换。喷管的型面如图 1.2 所示^[1],通常它的剖面形状呈收敛-扩张形,中间最狭窄部分称为喉部。在喷管的收敛段,燃气工质处于亚声速加速阶段;当燃烧室压强与喉部压强之比高于一定值时,喉部工质的速度被加速到当地的声速;在喷管的扩张段,燃气工质处于超声速加速阶段。

固体火箭发动机的工作过程:在燃烧室内,固体推

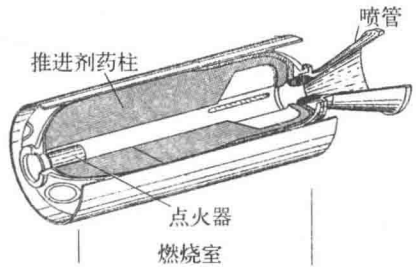


图 1.1 固体火箭发动机结构示意图

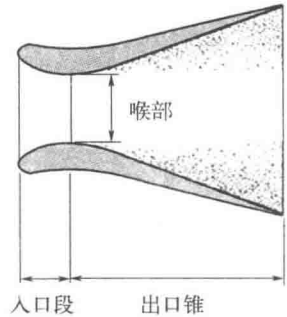
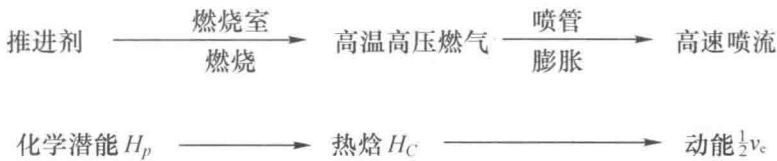


图 1.2 喷管结构示意图

进剂药柱燃烧,产生大量高温高压燃气;在喷管中,燃气膨胀加速,从喷管出口高速喷出。

固体火箭发动机的能量转换过程:在燃烧室内,通过燃烧,将固体推进剂蕴藏的化学潜能转为燃烧产物的热能,产生高温高压气体;该高温高压气体作为发动机的工质,在喷管中绝热膨胀,将工质的热能转变为喷气动能。工质从喷管出口高速排出,使火箭或导弹获得反向推力,推动导弹(火箭)向前飞行。

显然,火箭发动机的工作过程^[2]由燃烧室和喷管两个能量转换系统组成,其工作过程及能量转换过程可表示为



1.2 固体推进剂的分类^[3]

1.2.1 按微观相态划分固体推进剂

按其组成份之间是否存在相界面,将固体推进剂分为均质推进剂(Homogeneous Propellant)和非均质推进剂(Heterogeneous Propellant)两类。

均质推进剂为均相体系,其典型代表是双基推进剂(Double-base Propellant, DBP)。

非均质推进剂是多相体系,即组份间存在相界面。从材料角度看,非均质推进剂是一种复合材料。其分散相主要以球形颗粒作为填料,主要由氧化剂、金属燃料和含能添加剂组成;其连续相通常由粘合剂预聚物交联而成的热固性树脂和增塑剂构成。非均质推进剂的典型代表是复合固体推进剂(Composite Solid Propellant, CSP)。

1.2.1.1 双基推进剂

双基推进剂主要由硝化纤维素(Nitrocellulose, NC)和硝化甘油(Nitroglycerin, NG)两大组份组成,属于均质固体推进剂。

由于两者均为硝酸酯化合物,相容性好,故硝化纤维素可溶胀在硝化甘油中,形成均相的高分子溶液,降温后固化。

双基推进剂属于热塑性高分子材料,在玻璃态下使用,故其力学性能呈现出高模量、高强度和低伸长率等特征。双基推进剂的比冲较低。

1.2.1.2 复合固体推进剂

复合固体推进剂是含能复合材料,是以橡胶类高分子粘合剂为弹性基体(连续相)、固体氧化剂和金属燃料等为填料(分散相)、并具有一定的化学和力学性能的多相混合物。

从材料的角度看,复合固体推进剂是一种颗粒填充的聚合物基复合材料。从材料的功能和用途看,复合固体推进剂是含能材料。微观上,复合固体推进剂存在固体填料与基体之间的相界面,因此它属于非均质固体推进剂。

复合固体推进剂主要由氧化剂、金属粉和粘合剂等组份混合而成。氧化剂提供燃烧所需要的氧,金属粉和粘合剂作为燃料。氧化剂、金属粉等固体填料分散在粘合剂预聚物和增塑剂等液体组份中,混合成药浆。药浆一般采用真空浇注工艺成型。通过化学交联反应,固化成具有粘弹性力学特征的推进剂药柱,即交联型复合固体推进剂的基体为热固性高分子。

1.2.2 按组份特征划分复合固体推进剂

1.2.2.1 CMDB 推进剂(Composite Metalized/Modified Double-base Propellant)

借鉴复合固体推进剂中添加氧化剂和金属燃料来提高比冲的成功经验,CMDB 推进剂以硝化纤维素和硝化甘油为含能粘合剂基体,通过添加氧化剂、含能添加剂(硝胺炸药)和金属燃料等固体填料,较大幅度地提高了双基推进剂的比冲。

CMDB 推进剂配方与其它复合固体推进剂的配方、性能差异如表 1.1 所示。

表 1.1 复合固体推进剂配方特点及比冲

推进剂	CMDB	AP/Al /HTPB	AP/硝胺 /Al/HTPB	NEPE	叠氮	含高能量密度 化合物
氧化剂	AP	AP	AP	AP	AP	ADN/HNF
含能添加剂	RDX/HMX		RDX/HMX	RDX/HMX	CL-20	CL-20 /高氮化合物
金属燃料	Al	Al	Al	Al	Al	AlH ₃
惰性粘合剂	—	HTPB	HTPB	PEG/PET	—	—
含能粘合剂	NC	—	—	—	GAP/PBT	GAP/PBT
惰性增塑剂	—	DOS	DOS	—	—	—
含能增塑剂	NG	—	—	NG/BTTN	硝基/硝酸酯/叠氮	硝基/硝酸酯/叠氮
理论比冲 /((N·s)/kg)	2550~2650	2550~2600	2570~2620	2640~2670	2650~2700	>2750

1.2.2.2 AP/Al/HTPB 三组元推进剂

AP/Al/HTPB 三组元推进剂是目前复合固体推进剂中应用最广泛、成本最低、技术最成熟的经典复合固体推进剂品种。

AP/Al/HTPB 三组元推进剂中 AP (Ammonium Perchlorate) 为氧化剂,提供推进剂燃烧所需要的氧;铝粉 (Aluminium Powder, Al) 为金属燃料,其燃烧时放出大量的热,可显著提高推进剂的爆热和燃烧温度,进而提高推进剂的比冲;端羟基聚丁二烯 (Hydroxyl-terminated Polybutadiene, HTPB) 为粘合剂预聚物,HTPB 分子中的羟基与固化剂 (如异氰酸酯)、交联剂发生交联化学反应,形成具有固定形状和力学性能的高分子粘弹性基体,氧化剂颗粒和金属粉分散在其中。

AP/Al/HTPB 三组元推进剂配方与其它复合固体推进剂配方的差异如表 1.1 所示。AP/Al/HTPB 三组元推进剂的配方特点:AP 含量在 70% 左右,Al 含量在 16% ~ 18%,HTPB 含量在 10% 左右,增塑剂通常采用 DOS (癸二酸二辛酯)。

与经典双基推进剂相比,AP/Al/HTPB 三组元推进剂的比冲更高;而且由于 HTPB 分子链卓越的柔顺性,使三组元推进剂的力学性能呈现出橡胶类物质的特性,即较低的抗拉强度和初始弹性模量、较大的伸长率,更适用于壳体结合的大型火箭发动机装药。为了充分发挥该类推进剂橡胶状力学性能的特点,要求推进剂在高弹态下使用,即要求推进剂的玻璃化转变温度足够低。

在燃烧室压强为 7MPa、喷管出口压强为 0.1MPa、喷管出口最佳膨胀的条件下,典型的 AP/Al/HTPB 三组元推进剂能量性能理论计算结果如表 1.2 所示。

表 1.2 几种典型复合固体推进剂配方及能量性能的理论计算结果

推进剂种类	HTPB 三组元推进剂	HTPB 四组元推进剂	NEPE 推进剂
AP/%	70.5	45.5	11.0
HMX/%	0	25.0	48.0
Al/%	18	18	18
粘合剂	HTPB	HTPB	PEG
粘合剂含量/%	11.5	11.5	6
NG/BTTN 含量/%	0	0	9/8
比冲/ $(N \cdot s)/kg$	2603.99	2628.81	2647.83
特征速度/ (m/s)	1592.87	1609.43	1626.44
燃烧温度/K	3592	3381	3704

1.2.2.3 AP/硝酸/Al/HTPB 四组元推进剂

作为固体火箭发动机的能源,固体推进剂发展的主要驱动力是在保证推进剂相容性和安定性前提下不断提高推进剂的能量,具体的技术途径就是尽可能采用含能组份取代现有推进剂配方中的惰性组份。

为提高 AP/Al/HTPB 三组元推进剂的比冲,采用了添加硝酸炸药的技术途径。

在复合固体推进剂中添加硝酸炸药带来的优势:①由于硝酸炸药(如 RDX、HMX 或 CL-20 等)具有正的标准生成焓,添加后可提高推进剂的总焓,从而提高推进剂的比冲;②硝酸部分取代 AP 后,推进剂燃烧产物中 HCl 含量降低,可有效降低发动机羽烟的可见光特征信号。

在推进剂中添加硝酸炸药带来的问题:①由于硝酸炸药的有效氧含量为负值,不能作为氧化剂使用,仅起含能添加剂的作用,只能部分取代 AP。因此,在四组元推进剂中,硝酸炸药的含量不能过高,一般添加量在 20% 左右;②硝酸炸药引入推进剂配方带来的高感度问题;③硝酸炸药引入推进剂后,出现新的弱界面——硝酸-HTPB 界面,限制了该类推进剂力学性能的提高,需要设计新的键合剂。

AP/硝酸/Al/HTPB 四组元推进剂配方与其它复合固体推进剂配方的差异如表 1.1 所示。AP/硝酸/Al/HTPB 四组元推进剂的配方特点是:AP 含量在 50% 左右,硝酸含量在 20% 左右,Al 含量在 16% ~ 18%,HTPB 含量在 10% 左右,增塑剂通常采用 DOS(癸二酸二辛酯)。

在燃烧室压强为 7MPa、喷管出口压强为 0.1MPa、喷管出口最佳膨胀的条件下,典型的 AP/HMX/Al/HTPB 四组元推进剂能量性能理论计算结果如表 1.2 所示。

1.2.2.4 NEPE 推进剂

NEPE 推进剂,即硝酸酯增塑的聚醚聚氨酯推进剂(Nitroester Plasticized Polyether Propellant)。

NEPE 推进剂配方与其它复合固体推进剂配方的差异如表 1.1 所示。

该类推进剂配方的特点:①增塑剂的含能化。在四组元推进剂的基础上,借鉴双基推进剂的组成特点,采用大量液态硝酸酯(如 NG)或混合硝酸酯(如 NG/BTTN, 1,2,4-丁三醇三硝酸酯)作含能增塑剂,显著提高了推进剂的比冲。②粘合剂预聚物极性化。考虑到与硝酸酯的相容性,NEPE 推进剂采用聚醚聚氨酯粘合剂,如聚乙二醇(PEG)或环氧丙烷-四氢呋喃共聚物(PET)作粘合剂;同时,聚醚聚氨酯粘合剂的引入提高了粘合剂分子中的氧含量,故该类推进剂对氧化剂的需求量降低。③采

用含能添加剂——硝胺炸药。该推进剂的固体填料主要为高氯酸铵(AP)、硝胺炸药(HMX 或 RDX)和铝粉(Al)。

④高增塑比。为把含能硝酸酯增塑剂对提高推进剂能量的贡献最大化,该推进剂采用了大增塑比(增塑剂与粘合剂的质量比)的方案,一般增塑比在3左右,而HTPB推进剂的增塑比仅为0.3~0.4。

⑤低固含量。由于该推进剂的粘合剂和增塑剂中氧含量显著高于HTPB/DOS粘合剂体系,故其固含量显著降低,一般在80%左右,有利于推进剂的工艺性能。

NEPE推进剂配方的缺点:①燃速压强指数高。这是该类推进剂引入较高含量的硝酸酯和硝胺炸药所致。②高温抗拉强度低。由于该类推进剂中液态增塑剂的含量数倍于粘合剂预聚物,导致基体的交联密度降低;另外,该推进剂的固含量显著低于HTPB推进剂,填料的补强作用也有限。上述两种因素直接导致了推进剂高温抗拉强度的降低。③感度高,属1.1级危险品,即具有整体爆轰危险性。这也是该类推进剂中硝酸酯和硝胺炸药含量较高所致。

NEPE推进剂突破了双基和复合推进剂在组成上的界限,集两类推进剂提高能量的技术途径精华于一体,在能量性能方面超过了目前固体火箭发动机中使用的各种固体推进剂,是现役导弹推进剂中能量最高的一种推进剂。

在燃烧室压强为7MPa、喷管出口压强为0.1MPa、喷管出口最佳膨胀的条件下,典型的NEPE推进剂能量性能理论计算结果如表1.2所示。表中数据表明,由于组份的含能化,NEPE推进剂的燃烧温度显著高于HTPB三组元和HTPB四组元推进剂,其比冲和特征速度也明显高于HTPB推进剂。

1.2.2.5 叠氮粘合剂推进剂

分析NEPE推进剂配方可以发现,其粘合剂仍为惰性粘合剂。因此,在NEPE推进剂配方基础上,采用含能的叠氮粘合剂取代惰性的PEG或PET,可以进一步提高推进剂的比冲。通过配方的适应性调整,就构成了叠氮粘合剂推进剂。

目前,常用的叠氮粘合剂包括GAP(叠氮缩水甘油醚)及PBT——3,3-双(叠氮甲基)氧杂环丁烷(BAMO)和四氢呋喃(THF)的共聚物。含能增塑剂可以选用NEPE推进剂的混合硝酸酯,也可以在考虑相容性的前提下,采用含叠氮基的含能增塑剂或同时含叠氮基、硝酸酯基的混合含能增塑剂。

叠氮粘合剂推进剂配方与其它复合固体推进剂配方的差异如表1.1所示。

典型含叠氮粘合剂的推进剂配方及能量性能的理论计算值如表1.3所示。

表 1.3 典型叠氮粘合剂推进剂配方及能量性能的理论计算值

推进剂种类	配方/%			比冲 / $(\text{N} \cdot \text{s})$ / kg	特征速度 / (m/s)	燃烧室温度 / K
	GAP	CL-20	Al			
叠氮粘合剂推进剂	13.33	73.33	13.34	2699.10	1666	3760

与表 1.2 中数据对比可知, GAP 推进剂的比冲比 HTPB 四组元推进剂高 $70\text{N} \cdot \text{s}/\text{kg}$ 左右, 比 NEPE 推进剂高 $50\text{N} \cdot \text{s}/\text{kg}$ 左右。

1.2.2.6 含高能量密度物质推进剂

前已述及, 提高推进剂能量的技术途径就是尽可能采用含能组份取代现有推进剂配方中的惰性组份。含能组份也称为高能量密度物质 (High Energy Density Material, HEDM), 即高能和高密度, 高能的热力学标志就是具有正的标准生成焓。

高能氧化剂方面, 当前研究的热点是 ADN (二硝酰胺铵) 和 HNF (硝仿胍)。与 AP 相比, ADN 和 HNF 的优势: ①尽管两者的标准生成焓仍为负值, 但显著高于 AP, 属高能氧化剂; ②两者分子中均不含卤素, 故其推进剂燃烧产物中没有由 HCl 和水形成的白色烟雾, 可见光波段的特征信号显著降低, 特别适用于低特征信号推进剂配方。但解决 ADN 的吸湿性和球形化技术、高纯度 HNF 的工业化安全制备仍是两者应用的主要障碍。

含能添加剂方面, 当前研究的热点是 CL-20 (六硝基六氮杂异伍兹烷) 的工程化应用, 以咪唑、四唑和四嗪为母环的高氮化合物研制; 潜在的含能添加剂有八硝基立方烷等。在有效降低生产成本的前提下, 当前研究工作主要集中于 CL-20 在推进剂和混合炸药中的工程化应用。以咪唑、四唑和四嗪为代表或母环的高氮化合物, 具有标准生成焓高 (通常为正值)、钝感及热稳定性好 (环中为共轭离域 π 键)、分子自身氧化还原反应的需氧量低 (分子中氮原子含量高、碳氢含量低)、密度高 (张力环结构) 等优点, 已成为高能量密度化合物的有力竞争者。

高能燃料方面, 研究的热点是硼的高效燃烧、 AlH_3 (三氢化铝) 的合成与应用、储氢合金等。

含能粘合剂方面, 研究的热点是 GAP (聚叠氮缩水甘油醚) 和 PBT (BAMO 与 THF 共聚物) 等叠氮粘合剂、氟胺粘合剂等。

含能增塑剂方面, 除硝酸酯增塑剂外, 与各种含能粘合剂匹配, 也研制了形形色色的含叠氮基、硝基及多种含能基团共存的混合增塑剂。

含高能量密度物质推进剂与其它复合固体推进剂配方的差异如表 1.1 所示。