



工业和信息化部“十二五”规划专著

固体推进剂 黏弹性力学

VISCOELASTIC MECHANICS OF
SOLID PROPELLANTS

陈 雄 许进升 郑 健 著



北京理工大学出版社

BEIJING INSTITUTE OF TECHNOLOGY PRESS



工业和信息化部“十二五”规划专著

固体推进剂 黏弹性力学

VISCOELASTIC MECHANICS OF
SOLID PROPELLANTS

陈 雄 许进升 郑 健 著

 **北京理工大学出版社**
BEIJING INSTITUTE OF TECHNOLOGY PRESS

内 容 简 介

针对固体火箭发动机装药结构的完整性问题,本书对典型固体推进剂的微观结构、力学建模、仿真计算进行了全面、系统的介绍,包括:固体推进剂的力学实验研究,推进剂的微观结构建模及分析,固体推进剂损伤理论、本构模型、断裂特性研究,推进剂/绝热层界面黏结性能,以及典型固体火箭发动机装药的结构完整性分析。本书内容层次分明,配有大量图表,可读性较强。

本书力求系统地阐述固体火箭发动机装药结构完整性问题,在所涉及的多个问题上都有独特的见解,特别是在固体推进剂损伤理论、本构模型、断裂特性以及推进剂/绝热层界面黏结性能方面都有创新性贡献。

本书可作为固体火箭发动机相关专业本科生及研究生的学习教材,也可供从事固体火箭推进技术、固体火箭发动机设计以及含能复合材料研究的科技人员参考。

版权专有 侵权必究

图书在版编目(CIP)数据

固体推进剂黏弹性力学 / 陈雄, 许进升, 郑健著. —北京: 北京理工大学出版社, 2016. 8

ISBN 978 - 7 - 5682 - 2226 - 6

I. ①固… II. ①陈…②许…③郑… III. ①固体推进剂火箭发动机 - 推进剂装药 - 粘弹性介质力学 - 研究 IV. ①V435

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 198271 号

出版发行 / 北京理工大学出版社有限责任公司

社 址 / 北京市海淀区中关村南大街 5 号

邮 编 / 100081

电 话 / (010) 68914775 (总编室)

(010) 82562903 (教材售后服务热线)

(010) 68948351 (其他图书服务热线)

网 址 / <http://www.bitpress.com.cn>

经 销 / 全国各地新华书店

印 刷 / 保定市中华美凯印刷有限公司

开 本 / 787 毫米 × 1092 毫米 1/16

印 张 / 18.75

字 数 / 341 千字

版 次 / 2016 年 8 月第 1 版 2016 年 8 月第 1 次印刷

定 价 / 68.00 元

责任编辑 / 王玲玲

文案编辑 / 王玲玲

责任校对 / 孟祥敬

责任印制 / 王美丽

图书出现印装质量问题, 请拨打售后服务热线, 本社负责调换

前言

固体火箭发动机是战术火箭武器的主要动力源,具有结构简单、性能可靠、易于存储并能迅速投入使用等特点,在军工和航天领域中应用广泛。固体推进剂装药作为发动机的重要组成部分,决定了发动机的内弹道性能,对发动机的安全工作影响重大。因此,系统研究固体推进剂的力学性能是编写本书的主要目的。本书希望通过对已有工作进行系统化、理论化、科学化和实用化的总结,从而为后继研究提供参考。本书期望起到指导工程设计的作用,以推动固体火箭导弹武器的研究进展,对国防事业做出更大贡献。

本书以野战火箭武器型号研制和大量预先研究成果为基础,内容主要分为8章:第1章对固体推进剂的基本知识及黏弹性力学基本原理进行了介绍;第2章为常用推进剂的细观力学性能研究情况;第3~5章详细阐述了常用推进剂在准静态、高应变率下的力学性能研究情况,主要包含实验分析及本构理论两个方面;第6章主要是推进剂在准静态及动态压缩下的断裂特性研究情况;第7章针对推进剂/绝热层界面的脱黏实验方法、理论及仿真研究内容进行了介绍;第8章主要是对典型固体火箭发动机进行装药结构完整性分析。通过本书的学习,读者可以对固体推进剂力学性能研究理论及实验方法有较为全面的了解。同时,本书希望能对从事相关行业的专业人员有所帮助。

本书由陈雄、许进升、郑健著,其中陈雄撰写第1、2、6、7章,许进升撰写第3、4章,郑健撰写第5、8章。本书在编写过程中得到了周长省教授的关心与支持,孟红磊、韩波、张建彬、孙朝翔、胡少青、周清春、王蓬勃、常武军、韦震、张君发、韩龙、汪文强、赵超、钮然铭等对本书的研究内容做出了很大贡献,余家泉、贾登、蒋晶、张中水等在编辑、校对等方面提供了很大帮助,在此一并表示感谢。本书涉及内容广泛,书中疏漏之处敬请读者批评指正。

著 者

目 录

CONTENTS

第1章 绪论	1
1.1 固体推进剂的分类	3
1.2 固体推进剂的组分	5
1.2.1 双基推进剂组分	5
1.2.2 复合固体推进剂组分	6
1.3 黏弹性力学基本原理	8
1.3.1 黏弹性力学	8
1.3.2 黏弹泊松比的数学表征	11
1.3.3 线性黏弹性理论	12
1.3.4 非线性黏弹性理论	16
参考文献	18
第2章 固体推进剂细观力学性能研究	21
2.1 固体推进剂细观力学性能研究进展	21
2.1.1 细观力学原理	22
2.1.2 固体推进剂细观力学研究概况	24
2.2 固体推进剂细观损伤与宏观力学性能相关性	26
2.2.1 脱湿形貌与应力-应变的相关性	26
2.2.2 脱湿形貌与应变率的相关性	29
2.2.3 脱湿对泊松比的影响	32
2.3 固体推进剂细观结构模型	35

2.3.1	颗粒几何模型	35
2.3.2	固体推进剂颗粒随机堆积模型	37
2.3.3	固体推进剂分子动力学模型	40
2.3.4	固体推进剂胞元计算模型	43
2.4	颗粒/基体的界面力学特性分析	46
2.4.1	物理模型与边界条件	47
2.4.2	材料模型及界面参数	47
2.4.3	有限元模型及网格划分方法	48
2.4.4	计算结果与分析	49
2.5	固体推进剂细观损伤演化过程模拟	55
2.5.1	计算模型	55
2.5.2	模拟结果及讨论	56
2.6	固体推进剂细观结构对其力学性能的影响	57
2.6.1	颗粒随机分布对推进剂松弛性能的影响	57
2.6.2	颗粒尺寸分布对推进剂松弛性能的影响	58
2.6.3	颗粒体积分数对推进剂力学性能的影响	59
2.6.4	不同应变下细观松弛计算结果	61
2.6.5	复合固体推进剂松弛主曲线预测	62
	参考文献	64
第3章	固体推进剂损伤理论和实验研究	66
3.1	固体推进剂损伤理论及研究进展	66
3.2	改性双基推进剂损伤模型及实验研究	69
3.2.1	损伤模型	69
3.2.2	改性双基推进剂蠕变破坏研究	71
3.2.3	改性双基推进剂等速单轴拉伸下的屈曲与破坏	74
3.3	NEPE 疲劳损伤实验及损伤模型研究	83
3.3.1	实验技术	83
3.3.2	实验结果与讨论	87
3.3.3	NEPE 推进剂疲劳损伤本构模型	88
3.4	丁羟复合推进剂实验研究	94
3.4.1	等速拉伸实验	94
3.4.2	多步蠕变-回复实验	95
	参考文献	97

第4章 固体推进剂本构模型	102
4.1 改性双基推进剂含损伤的非线性黏弹性本构模型	102
4.1.1 Schapery 含损伤非线性黏弹性本构方程	102
4.1.2 改性双基推进剂含累积损伤的非线性黏弹性本构	105
4.2 有限变形下的 NEPE 推进剂本构模型	112
4.2.1 NEPE 推进剂有限变形下的损伤	112
4.2.2 有限变形下 NEPE 推进剂的本构模型	118
4.3 丁羟复合推进剂损伤本构模型	125
4.3.1 弹性介质损伤本构模型	125
4.3.2 黏弹性介质损伤本构模型	130
4.3.3 损伤模型的参数获取	134
参考文献	139
第5章 冲击载荷下固体推进剂的力学性能	142
5.1 冲击载荷下固体推进剂力学性能研究进展	142
5.2 霍普金森压杆装置 (SHPB) 及实验原理	143
5.3 双基推进剂的高应变率实验研究	145
5.3.1 动态压缩力学实验	145
5.3.2 力学实验结果分析	148
5.3.3 高应变率力学本构模型	153
5.4 改性双基推进剂的高应变率实验研究	159
5.4.1 动态压缩力学实验	160
5.4.2 力学性能分析	160
5.5 NEPE 推进剂的高应变率实验研究	162
5.5.1 动态压缩力学实验	163
5.5.2 力学性能分析	164
5.5.3 本构模型的建立	165
参考文献	179
第6章 固体推进剂断裂性能	182
6.1 固体推进剂断裂性能研究进展	182
6.2 固体推进剂准静态断裂行为	185
6.2.1 改性双基推进剂断裂力学行为	185
6.2.2 丁羟复合推进剂断裂特性	195

6.3 固体推进剂动态断裂特性	202
6.3.1 改性双基推进剂动态拉伸力学性能	202
6.3.2 改性双基推进剂动态剪切力学性能	219
参考文献	225
第7章 固体推进剂装药界面性能分析	229
7.1 固体推进剂装药界面性能研究进展	229
7.2 装药界面脱黏性能实验研究	230
7.2.1 张开型界面脱黏	230
7.2.2 剪切型界面脱黏	234
7.3 界面脱黏有限元仿真分析	238
7.3.1 内聚力模型在界面脱黏分析中的应用	238
7.3.2 界面脱黏有限元仿真及参数优化	242
参考文献	246
第8章 典型固体火箭发动机的结构完整性分析	249
8.1 典型固体火箭发动机结构完整性分析研究进展	249
8.2 自由装填装药发动机点火冲击仿真分析	251
8.2.1 自由装填装药结构特点	252
8.2.2 自由装填装药点火过程的载荷特性分析	253
8.2.3 自由装填药柱点火压力下结构完整性数值建模	254
8.2.4 压力载荷作用下装药结构完整性数值仿真及分析	258
8.2.5 星孔几何参数对装药结构完整性影响研究	266
8.2.6 包覆层材料及结构对装药结构完整性影响研究	269
8.3 贴壁浇注装药发动机温度载荷分析	273
8.3.1 贴壁浇注火箭发动机的结构特征	274
8.3.2 贴壁浇注火箭发动机温度载荷特性分析	275
8.3.3 贴壁浇注装药火箭发动机有限元计算模型	276
8.3.4 温度冲击载荷作用下药柱结构完整性仿真分析	278
参考文献	286

第1章 绪 论

推进剂是指通过有规律的燃烧释放出能量并产生气体来推送火箭和导弹的火药,它在军事武器及航空、航天领域得到广泛应用^[1,2]。推进剂应具有比冲量高;密度大;燃烧产物的气体(或蒸气)相对分子质量小,离解度小,无毒、无烟、无腐蚀性,不含有凝聚态物质;温度适应范围宽;点火容易、燃烧稳定、燃速可调范围大;物理、化学安定性良好,能长期贮存;机械感度小,生产、加工、运输使用中安全可靠;经济成本低、原料来源丰富等特性^[3,4]。

推进剂分为固体推进剂、液体推进剂和气体推进剂三大类。常用的推进剂主要有固体、液体两种,少量固液混合体也在使用。与液体推进剂相比,固体推进剂具有能量密度高、结构简单、机动性好以及成本低、安全可靠等优点^[5,6],可以显著提高武器的生存能力和作战使用能力。本书主要研究固体推进剂的情况,通过介绍固体推进剂的分类以及各种固体推进剂的配方组分,探讨固体推进剂在微观与宏观下的力学性能,采用损伤理论、本构模型与断裂能理论描述,来完成固体推进剂装药界面性能分析,最终完成典型固体火箭发动机的结构完整性分析。

固体推进剂是固体火箭发动机的动力源,在固体火箭发展中占有极重要的地位^[7]。固体火箭发动机主要是由固体推进剂、燃烧室、喷管和点火装置四部分组成的。固体发动机的整个工作过程则由固体推进剂装药的点火过程、燃烧过程及燃气在喷管内的流动过程构成。固体推进剂在燃烧室内燃烧时,其化学能转换为热能,生成高温高压燃气;燃气通过喷管膨胀加速,将热能转换成动能,高速向后喷出的燃气给发动机一个反作用力,即为火箭导弹推进的动力^[8]。

固体推进剂是指本身含有氧化剂和燃烧剂、能够通过有规律的燃烧释放出大量炽热气体以完成发射的固态致密材料^[9]。通常,固体推进剂所进行的是快速的燃烧反应。但是,当激发反应的方式或反应进行的环境条件不同时,固体推进剂还可以发生缓慢的分解反应和激烈的爆轰反应。缓慢的分解反应在固体推进剂的加工、贮存和使用过程中都存在着,其速度取决于环境温度、湿度及杂质等。常温下分解反应速度慢,短期内难以觉察;升高温度可使反应速度加快。用硬金属撞击固体推进剂,在足够的撞击能作用下,或者用猛炸药引爆等条件下,固体推进剂也会发生爆轰。

实际上,最早的固体推进剂是我国古代四大发明之一的黑火药。黑火药以 15% 的木炭作为燃烧剂,75% 硝酸钾作氧化剂,而其余 10% 的硫黄既是燃烧剂,又具有将木炭和硝酸钾黏结的作用。由于黑火药能量低、强度差,因此不能制成较大的药柱。1888 年,瑞典科学家诺贝尔以硝化甘油增塑硝化纤维素首次制得双基火药,双基火药主要用于枪炮武器。1935 年,苏联的科学家用添加燃烧稳定剂和催化剂的方法降低了双基火药完全燃烧的临界压强,首先将双基推进剂用作火箭发动机的装药。采用这种火箭发动机的火箭弹在第二次世界大战中发挥了较大作用,但是双基推进剂要用棉纤维(或木纤维)和动物脂肪作为原料。1942 年,美国开始了复合固体推进剂的研究。最初的复合固体推进剂是以高氯酸铵为氧化剂,以沥青为燃烧剂并起黏结氧化剂的黏结剂作用。虽然这种推进剂能量低、力学性能差,没有多少实用价值,但它为发展固体推进剂开辟了新的途径,因为这类推进剂装药采用浇注方法制造,装药尺寸和装药药型不受限制。1947 年,美国制成了聚硫橡胶复合固体推进剂,该推进剂为第一代现代复合固体推进剂。之后美国又发展了聚氨酯,接着又相继出现了改性双基推进剂、聚丁二烯-丙烯酸推进剂、聚丁二烯-丙烯酸-丙烯腈推进剂以及端羧基聚丁二烯推进剂。

20 世纪 60 年代后期研制成了端羟基聚丁二烯 (HTPB) 推进剂,此时固体推进剂技术逐渐走向全面成熟。20 世纪 80 年代研制出了 NEPE 推进剂(硝酸酯增塑的聚醚推进剂),其比冲可达 $2\,675\text{ N}\cdot\text{s}/\text{kg}$ 。NEPE 推进剂是高能推进剂研究的重大突破,其主要技术创新是在比较成熟的原材料基础上打破常规思路,将炸药组分引进固体推进剂中,充分利用大剂量含能增塑的聚醚黏合剂体系优异的力学性能特点,创造出一条打破炸药与火药界限、综合双基推进剂与复合推进剂优点的新思路。随后,通过增加新型含能增塑剂含量及改善黏结剂性能,NEPE 推进剂的能量性能及力学性能不断增大。与能量和燃速相近的丁羟复合推进剂相比,NEPE 钝感推进剂在慢速烤燃反应方面性能要好,而且具有较低的撞击和冲击波感度。NEPE 推进剂在较宽温度范围内具有极好的力学性能及与衬层间良好的适应低温储存的黏结能力。

随着聚合物化学的兴起和世界各国战略武器系统发展需求,不仅要求固体推进剂具有高的能量,即高比冲、高密度,而且要具有低特征信号、钝感和少污染等特性^[10]。缩水甘油叠氮聚醚 (GAP) 推进剂的研制是把 GAP 加入推进剂中,来提高燃速、比冲,降低压力指数,减少火箭推进剂燃烧时产生的烟焰。GAP 制备工艺简单、原材料来源丰富,因此,以 GAP 为黏结剂的推进剂受到各国的普遍重视。GAP 的钝感性能使其成为发展钝感推进剂的重要黏结剂之一。法国国营火药与炸药公司开发的改性双基推进剂 (XLDB) 以硝化甘油 (NG) 增塑的端羟基聚醚或聚酯为黏结剂,以硝酸铵为填料,不含 AP,具有能量高(理论比冲 $2\,597\sim 2\,646\text{ N}\cdot\text{s}/\text{kg}$) 和力学性能较好的特点,是

目前国外战略战术导弹中装备的一种主要推进剂。二硝酰胺铵（AND）推进剂将 AND 作为有机氧化剂，替代目前常规推进剂配方中大量使用的 AP，不仅综合性能更优异，还不会产生有毒气体。因此，俄罗斯、美国和瑞典等国家都致力于含 ADN 的高能、低特征信号战术和战略导弹用固体推进剂的研究^[11-13]。

1.1 固体推进剂的分类

根据构成固体推进剂的各组分之间有无相的界面，固体推进剂可分成均质推进剂和异质推进剂两大类^[14]，如图 1.1 所示。

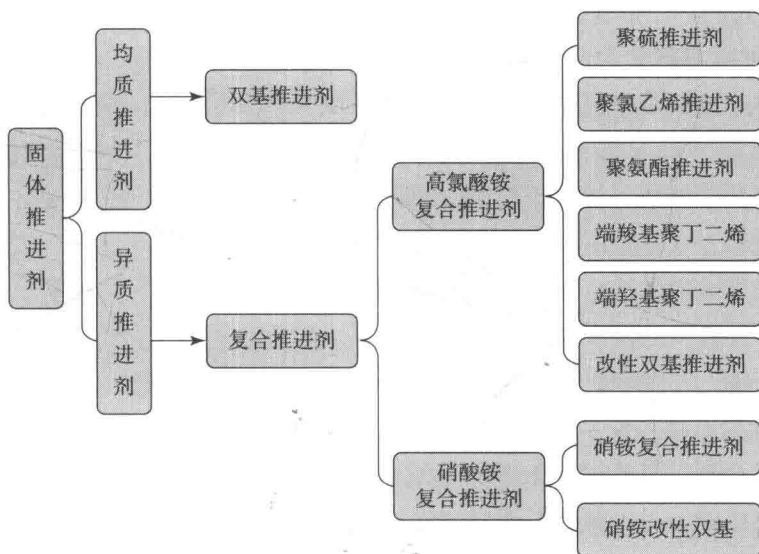


图 1.1 固体推进剂分类

一般来说，我们通常也把固体推进剂分为双基推进剂、复合推进剂和改性双基推进剂三类。

双基推进剂具有固体推进剂的一般性能，即能量较高，密度一般在 $1\,540 \sim 1\,650\text{ kg/m}^3$ ，实际比冲一般为 $1\,666 \sim 2\,156\text{ N} \cdot \text{s/kg}$ 。其具有良好的燃烧性能，燃烧速度压力指数可接近于零；具有良好的力学性能、内弹道性能、工艺性能，较好的安定性；原料来源广泛，价格低廉，经济性好等特点。其突出的优点是质地均匀、结构均匀、再现性好，能满足战术火箭和导弹的需要；它采用自由装填式装药，适用于常规武器。

双基推进剂通常按燃烧催化剂、制造工艺、燃烧性能和溶剂或助剂性质的不同分为不同类型。

(1) 按加入燃烧催化剂区分：加入石墨的称为双石推进剂（SS）；加入氧化铅的

称为双铅推进剂（SQ）；加入氧化钴的称为双钴推进剂（SG）；加入氧化镁的称为双芳镁推进剂（SFM）。这些推进剂统称为普通双基推进剂。

（2）按成型工艺区分：利用挤压成型或压伸成型（用螺旋式压伸机或柱塞式压伸机）工艺制成的推进剂称为压伸双基推进剂；利用浇注成型工艺制成的推进剂称为浇注双基推进剂。

（3）按燃烧性能区分：在不定期下的压力范围内实现小于 0.2 且接近于 0 的燃速压力指数，并产生平台燃烧的推进剂称双基平台推进剂；当压力在一定范围内，燃速随压强升高而降低，并产生麦撒燃烧的推进剂称为麦撒双基推进剂。

（4）按燃烧速度区分：在常温和 6.68 MPa 压力条件下，燃烧度速度为 25 mm/s 以上的推进剂称为高燃烧速度推进剂；在常温和 6.68 MPa 压力条件下，燃烧速度在 5 mm/s 以下的推进剂称为低燃烧速度推进剂。

复合固体推进剂是以高聚物为基体，混有氧化剂和金属燃料等组分，其实际比冲可达 2 450 ~ 2 500 N · s/kg，密度为 1 800 kg/m³，有良好的力学性能。依据黏结剂聚合物种类可将其分成聚氯乙烯、聚氨酯、聚丁二烯等推进剂。它是一种固体颗粒填充的聚合物复合材料，通常是由液体预聚物经交联固化而得，可采用浇注工艺制成壳体粘接式的大型固体火箭发动机，在战略导弹、战术导弹、火箭和航天运载上广泛应用。

未来固体推进剂的发展趋势是在高性能、高可靠性的基础上进一步降低成本，减少对环境的污染，开发和研制低特征信号推进剂、钝感推进剂和用于可变能量的推进剂^[15,16]。改性双基推进剂实现低特征信号并提高性能的主要技术途径有采用新型含能材料（含能黏合剂、氧化剂、增塑剂）组成新配方，选择适当的燃烧催化剂和燃速调节剂改善燃烧性能，合成新型、实用的键合剂提高力学性能，用新的工艺技术（双螺杆压伸技术）解决高固含量带来的工艺问题。表 1.1 列出了目前国外改性双基推进剂的主要性能指标^[17]，其中 EMCDB 表示弹性体复合改性浇注双基推进剂。

表 1.1 国外改性双基推进剂的主要性能指标

推进剂	比冲/ (N · s · kg ⁻¹)	密度/ (g · cm ⁻³)	燃速 (7 MPa)/ (mm · s ⁻¹)	压强指数	温度系数	烟	制备 费用
挤压双基	2 250	1.65	5 ~ 40 (平台)	0	很低	无	低
浇注双基	2 107	1.60	4 ~ 22 (平台)	0	很低	无	低
浇注 CMDB	2 254	1.70	3 ~ 28 (平台)	0 ~ 0.2	低	无	中
EMCDB	2 303	1.69	3 ~ 40	—	中	无	中
无铝 XLDB 含 AP	2 401	1.79	10 ~ 25	0.4 ~ 0.6	中	无	中
无铝 XLDB 不含 AP	2 303	1.75	5 ~ 15	0.4 ~ 0.6	中	无	中
铝化 XLDB	2 489	1.86	9 ~ 25	0.5 ~ 0.7	中	一次烟	中

1.2 固体推进剂的组分

为了满足工艺性能、力学性能等技术指标,固体推进剂配方中要加入增塑剂、防老剂、偶联剂、工艺助剂等各种功能组分。推进剂中常用的功能组分有氮丙啶类、醇胺类、酚类、酯类、胺类及硫化物类等各种化合物^[18]。下面介绍三类主要的固体推进剂的组分配方。

1.2.1 双基推进剂组分

双基推进剂是一种均质推进剂,它的主要组分硝化甘油(NG)和硝化纤维素(硝化棉,NC)的分子中既有可燃元素C和H,又含氧化元素等。硝化纤维素能在硝化甘油中形成胶体溶液,各组分无相界面,故结构均匀,并在双基推进剂中起着主要能源和保证机械强度的作用。硝化纤维素易燃,能提供推进剂燃烧时所需的可燃元素和部分氧化元素,燃烧时产生大量气体并放出大量热量。硝化纤维素被溶剂硝化甘油塑化后,其分子成为推进剂的基体或骨架,从而赋予药柱一定的物理力学性能。国产的双基推进剂中,硝化纤维素的含量在11.8%~12.1%。适当增加硝化纤维素的含量可以提高双基推进剂的抗拉强度和弹性模量。

硝化甘油(NG)是甘油与硝酸作用的产物,为无色或淡黄色油状液体,密度为 1.591 kg/m^3 ,微溶于水,能与一些有机溶剂互溶,并能很好地溶解弱棉。当温度大于某临界温度时,硝化纤维素和硝化甘油可以任意比例互溶;当温度低于临界温度时,只有在两者比例合适时才可以得到所希望的固态溶液(即硝化甘油溶于硝化纤维素的一相),否则会出现两相,一相是硝化甘油溶于硝化纤维素中,另一相是硝化纤维素溶于硝化甘油中;在更低的温度下,两者成为互不溶体。硝化甘油析出的现象称为“汗析”。实践证明,采用质量含量为25%~30%的硝化甘油所制得的双基推进剂在较宽的使用温度范围不会出现“汗析”。硝化甘油有毒,在双基推进剂中硝化甘油是硝化纤维素的主要溶剂和主要能源。可作为主要溶剂是因为硝化甘油与硝化纤维素可形成固态溶液,硝化甘油填充于硝化纤维素大分子间,削弱了大分子间的作用力,增加了硝化纤维素的柔顺性和可塑性,便于加工成型并使推进剂有一定的力学性能;可作为主要能源是由于硝化甘油燃烧时生成大量气体,并放出大量的热量。生成的气体中含有一部分自由氧,这部分自由氧可供给缺氧的硝化纤维素,使之燃烧完全程度提高,因此也把硝化甘油叫作有机氧化剂。

硝化二乙二醇(DEGDN)对硝化纤维素的胶化能力高于硝化甘油,因此也可以作双基推进剂的主溶剂,用来部分或全部取代硝化甘油。因为它是贫氧的化合物,能量低于硝化甘油,故用它制成的双基推进剂的爆热和燃烧温度都较硝化甘油制成的双基

推进剂低,但气体生成量较大,适合在燃气发生器中使用。

除了主要组分硝化甘油和硝化纤维素外,在配方中还需加入其他多种组分,如助溶剂、增塑剂、化学安定剂、燃烧催化剂和燃烧稳定剂以及工艺附加物等。助溶剂的主要作用是增加硝化纤维素在主溶剂中的溶解度,常用的助溶剂有二硝基甲苯、硝化二乙醇胺(吉纳)等。助溶剂能与硝化甘油互溶,从而增加了硝化甘油与硝化纤维素的溶解性能,防止硝化甘油“汗析”,提高生产过程的安全性。双基推进剂在低温时力学性能较差,在冲击力作用下易脆性破裂而产生裂缝。增塑剂的作用是削弱硝化纤维素大分子之间的作用力,增加其塑性,因此可用它降低双基推进剂在低温下的脆性。就以对硝化纤维素的作用来说,实际上借于助溶剂类,但对能量无贡献,故不能多用,一般限制在3%下。常用的增塑剂为邻苯二甲酸丁酯。

化学安定剂可减缓和抑制硝化纤维素及硝化甘油的分解,使双基推进剂能长期贮存而保持其化学性质不变。燃烧催化剂有增速和降速两类,常用的增速催化剂有铅、铁、铜、钴、镍、锰等金属氧化物,铅和铜的有机酸盐和无机酸盐、炭黑;常用的准催化剂有樟脑、多聚甲醛、草酸盐、磷酸盐和氧化镍。燃烧稳定剂主要用来消除双基推进剂的不正常燃烧,增加其低压燃烧稳定性。常用的燃烧稳定剂有氧化镁、氧化钴、碳酸钙、苯二甲酸铅、石墨等。

1.2.2 复合固体推进剂组分

复合固体推进剂以高聚物黏合剂为弹性基体,并提供燃烧所需的可燃元素。在黏合剂中添加有固体的氧化剂和金属粉,此外还有少量的其他成分。

1.2.2.1 氧化剂

氧化剂的主要作用有:

- ①提供推进剂燃烧所需要的氧,并生成气体,以保证能量。
- ②作为黏合剂基体的充填物以提高推进剂的弹性模量和机械强度。
- ③控制氧化剂粒度大小、调节推进剂的燃速。
- ④增大推进剂的密度。

氧化剂的密度越大,制成的固体推进剂密度也越大,这不仅可以减小燃烧室的容积(对装填同样装药质量),而且当推进剂中氧化剂含量不变时,选择大密度的氧化剂可降低它和黏合剂的体积比,这有利于浇注工艺及安全生产。另外,氧化剂气体生成量要大,气体生成量一般用1 kg氧化剂分解产生的气体在标准状态下所占有的体积来表示,为满足这一要求,氧化剂应由相对原子质量小的元素组成。常用氧化剂有:

(1) 高氯酸铵(AP)。AP是目前广泛采用的氧化剂,有着与其他组分相容性好、气体生成量较大、生成焓大、吸湿性较小、成本低、各项性能都较好的优点。但燃烧产物中HCl相对分子质量大,易与水形成酸,且腐蚀性大。

(2) 硝酸铵 (AN)。硝酸铵吸湿性大、生成焓低、产气量小、燃速低。

(3) 高氯酸钾 (KP) 和高氯酸钾。高氯酸钾有较高的有效氧含量, 且密度大, 但燃烧生成的 KCl 为固体微粒, 因此气体生成量少, 它的标准生成焓也较小。高氯酸锂可获得很高的比冲, 最高可达 $2\,646\text{ m/s}$, 但其吸湿性大、燃烧稳定性差、压力指数高。

(4) 黑索金 (RDX) 和奥克托今 (HMX)。作为氧化剂, 其气体生成量大、无烟、不吸湿, 虽然氧平衡是负值, 但生成焓高; 热安定性和贮存性良好、相容性好、产热量大, 是理想的氧化剂。黑索金和奥克托今与双基黏合剂可制成改性双基推进剂。

1.2.2.2 黏合剂

复合固体推进剂是以黏合剂为连续相, 以固体填料 (固体组分, 如氧化剂、铝粉等) 为分散系的多相体系, 所以推进剂的力学性能取决于黏合剂。固体推进剂的发展是建立在黏合剂发展的基础上的, 现在的复合推进剂都以黏合剂的种类命名。

黏合剂一般要求具有能量高、黏度低、固化后玻璃化温度低、储存性能好等优点。黏合剂分热塑性和热固性两大类: 热塑性黏合剂系统在常温下变硬, 温度升高到一定程度又会软化呈塑性, 故称热塑性, 属于这类的黏合剂有硝化纤维素塑溶胶黏合剂、聚氯乙烯塑溶胶黏合剂; 热固性黏合剂是由黏合剂 (液态预聚物) 同交联剂、固化剂进行聚合反应而制成。黏合剂、固化剂、交联剂统称为黏合剂系统。热固性黏合剂系统固化后再升温不能使其变软。这类黏合剂的力学性能好。绝大多数的复合固体推进剂的黏合剂都是热固性的。常用的此类黏合剂有:

(1) 聚硫橡胶黏合剂 (PS)。我国使用此类黏合剂的是乙基缩甲醛聚硫化合物和丁基醚聚硫化合物。这类黏合剂有良好的力学性能和黏结性。20 世纪 50 年代, 聚硫推进剂曾广泛地用于固体火箭发动机。但是聚硫橡胶黏合剂存在明显的缺点: 有金属粉存在时, 固化反应放出氧气, 使推进剂内部形成气泡, 因而不适于加入金属粉, 并且含有相对原子质量较大的硫元素使气体生成量不够大。所以聚硫推进剂的能量难以提高, 不能满足火箭技术发展的需要。现在聚硫橡胶已逐渐被其他性能更好的黏合剂所代。

(2) 聚醚黏合剂。我国常用聚醚黏合剂的是聚醚丙三醇, 它的主要优点是来源比较丰富, 黏度低, 可以加入较多的固体填料, 制成的推进剂能量高; 固化速率合适, 固化温度较低, 因此工艺性好, 固化后热应力小, 力学性能也很好。

(3) 丁二烯/丙烯酸/丙烯脂三聚物 (PBAN) 黏合剂。这种黏合剂的玻璃化温度低, 因此能在更低的温度下使用。它的价格是现在复合推进中最低的。它的缺点是黏度较大, 影响了固体组分的含量, 并且力学性能的重现性还不够满意。

(4) 端羧基聚丁二烯黏合剂 (简称丁羧胶, 英文名称缩写 CTPB)。它是在 PBAN 基础上发展的, 克服了 PBAN 力学重现性不够理想的缺点, 具有极优良的力学性能。由于黏度较低, 因此由它制成的推进剂能量有所提高, 但老化性能尚需提高。

(5) 端羟基聚丁二烯黏合剂 (简称丁羟胶, 英文名称缩写 HTPB)。丁羟复合推进

剂有较高的生成焓,黏度低、力学性能好、贮存期长。用这种黏合剂制成的复合固体推进剂性能优良,在各类火箭发动机中得到了广泛的应用,已逐渐取代了丁羧胶的地位。

(6) 缩水甘油叠氮基聚醚 (GAP)。这是近年来美国研制成的一种新型高能黏合剂。为提高固体推进剂的能量,增加固体组分的含量是有限的,必须研制出新型的高能组分,才可能使固体推进剂的能量指标有新的突破。GAP 有正的生成热和大的密度,而它的气体生成量又大,因此其能量明显优于以上所介绍的黏合剂。GAP 现已在推进剂中进入应用研究阶段,已在一些先进的发动机型号中得到应用。

(7) 交联双基黏合剂 (XLDB)。热塑性的硝化纤维素塑溶胶含很高的能量,但是高、低温的力学性能较差,高温发软,低温发脆。为了改良性能,扩大硝化纤维素塑溶胶作为黏合剂的适用温度范围,XLDB 用橡胶类作交联剂,使残余羟基与某些多官能度化合物反应,使大分子适度交联,形成网状结构,从而改善力学性能。

(8) 复合改性双基 (CMDDB) 和复合双基 (CDB, 不含铝粉,用奥克托今部分或全部取代高氯酸铵)。

(9) 聚醚。NEPE (硝酸酯增塑的聚醚) 推进剂在传统复合固体推进剂和双基推进剂的基础上综合了二者的优点,即充分发挥复合固体推进剂中聚氨酯黏合剂低温力学性能好及双基推进剂中硝酸酯增塑剂能量高的特点,同时加入大量的高能炸药,如奥克托今 (HMX) 和黑索金 (RDX),从而制造出的一种新型高能推进剂,是较为先进的推进剂,也是发展的新方向。

1.2.2.3 其他组分

(1) 燃烧剂 (金属粉,如铝粉、铍粉、硼粉、镁粉等):用以提高推进剂能量,提高爆热和密度,同时抑制振荡燃烧。

(2) 固化剂和交联剂:固化剂和交联剂是热固性黏合剂系统的组成部分,其作用是使液态的线型预聚物大分子转变成适度交联的网状结构的高分子聚合物,以提高固体推进剂的力学性能,防止高温下塑性流动、低温下发脆。

(3) 增塑剂:降低药浆的黏度以改善其流变性能,有利于浇注工艺;降低固体推进剂的玻璃化温度,以改善低温力学性能。

(4) 燃速催化剂、防止黏合剂受氧气氧化的防老剂、调节固化速度的固化促进剂和抑止剂以及降低药浆黏皮的稀释剂 (如苯乙烯) 等附加成分。

1.3 黏弹性力学基本原理

1.3.1 黏弹性力学

在连续体力学中,人们最早熟悉的两类简单物质或者材料是弹性固体和黏性流体。

弹性固体受载荷作用时,其应力和变形与载荷作用时间无关,载荷卸除后完全恢复原状;从能量转化的观点来看,作用于弹性固体的外力在其变形过程中所做的功全部转化为弹性固体的弹性势能,并存储在物体中,并且当外力卸除后,储存其中的弹性势能够全部释放出来。与弹性固体相对应,黏性流体则没有确定的形状和结构,其构型完全取决于容器,当外力作用时,其能够连续地变形,并且变形不可逆;黏性流体在变形运动时,其相邻流体层之间会产生内摩擦作用,外力做的功会因为摩擦而消耗掉部分能量^[19]。

随着材料科学的发展,出现了大量的高分子聚合物材料,如橡胶、塑料、尼龙、有机玻璃、纺织纤维等工业材料,另外,还有其他类型材料,如沥青、混凝土、土壤、岩石等地质材料,骨骼、肌肉等生物材料^[20],这些材料在工作和使用过程中同时表现出弹性固体的变形特性和黏性流体的时间流动性,综合呈现出弹性和黏性两种不同机理的变形,物质的此种特性称为黏弹性,具有黏弹特性的材料称为黏弹性材料。黏弹性材料同时具有弹性特性及黏性特性,在受到某一恒定载荷时,会首先产生瞬时形变,然后在载荷的持续作用下会继续产生流变形变。固体推进剂就是一种典型的黏弹性材料,其力学性能与温度、载荷历史具有强烈的相关性。

黏弹性理论是连续介质力学的重要分支^[21],可用于研究黏弹性物质的力学行为、本构关系和破坏规律,以及黏弹性体在外力和其他因素作用下的变形和应力分布。兼具弹性和黏性性质的材料称为黏弹性材料,黏弹性还可分为线性黏弹性体和非线性黏弹性体。线性黏弹性体为两种理想情况,即胡克体(遵循胡克定律)和理想牛顿流体(遵循牛顿黏性定律)的有机组合。

黏弹性材料的力学性能具有以下几个特征:

(1) 应力-应变关系不仅取决于当前的载荷状态,且与载荷和变形的作用历程密切相关,材料具有记忆性。

(2) 材料力学性能受温度影响较大,在低于一定温度时力学特性接近弹性,流动特性不明显,可以粗略利用弹性体代替;随着温度的升高,流动特性逐渐明显,温度很高时呈现出高黏度的流体态,分别将上述几个状态定义为玻璃态、黏弹态、高弹态和黏流态。

(3) 材料的破坏强度的应变率效应明显,随温度变化明显。

(4) 材料力学性能和频率具有相关性。

黏弹性材料因同时具备了弹性力学和黏性流体力学的特性,其力学性能表现出一定的独特性以及复杂性。通过大量的实验与理论研究发现,材料的黏弹性力学性能与载荷特性(如加载速率、频率等)、外在环境(如温度、湿度等)有较大的关系,因此,为准确了解材料的力学性能,需要对黏弹性力学的基本特征有所了解。