

凝胶推进剂及其模拟剂的制备和特性表征

编译: 代玉东

中国航天科技集团公司第六研究院一六五所

摘 要: 高能凝胶推进剂的选择、制备、实验及特性表征是凝胶推进剂研究的关键环节。燃料凝胶化包括有机和无机两种胶凝剂。氧化剂的凝胶化使用了无机胶凝剂。此外选择和配制了凝胶推进剂的模拟剂,它具有与实际燃料和氧化剂相匹配的流变特性。制备了在流变学上相匹配的凝胶燃料和凝胶氧化剂、惰性凝胶模拟剂与凝胶推进剂,并对其流变学特性进行了分类。

关键词: 凝胶制备; 流变特性; 匹配; 分类

中图分类号: V513

文献标识码: A

文章编号: (2004) 02-0059-06

1 引言

21 世纪的运载工具和空间探索需要先进的推进系统以降低发射费用、提高空间运送载荷、增强探索能力。高能凝胶推进剂为实现上述需求提供了无与伦比的优势。但由于受以往技术条件和制备材料的限制,早期的研究却难以达到应用于推进系统的要求。近几十年来,随着化学技术和材料研究的不断发展和应用,为成功实现高能凝胶推进剂的全部优点提供了新机遇。材料技术的突破为制备高能凝胶和凝胶剂配方提供了可能。目前制备具有低粘滞性、高能固态载荷的、蒸发损耗低的高能凝胶已成事实。

凝胶推进剂作为非牛顿流体所具有的性能要求特殊的制备设备、处理方法和应用技术,而且其流变学特性严重影响推进系统中的流动、喷射、雾化和燃烧等过程。凝胶推进剂系统的供应、流动和喷射过程要比纯液体系统所需压降更大,以期获得必需的质量流量。此外,凝胶推进剂的流变学特性影响发动机组件和管路的设计配置,所以在设计时尽可能避免滞留区,防止凝胶聚积。由于凝胶燃料和氧化剂具有不同的流变学特性,

为了在质量流量变化时能保持氧化剂对燃料的 O/F 不变,就必须使两种凝胶的流变学特性相匹配。表征这些特性对于了解凝胶推进剂及其有关制备、填装、贮存等过程是必要的,而且对推进系统的设计也具有重要意义。

2 凝胶推进剂的制备

2.1 工业用凝胶分类

近年来公开发表有关凝胶研究的文献为制备凝胶推进剂提供了有价值的参考。目前实验室内研究并使用过的工业用凝胶不下数十种,市售定型产品也有十多种。对于这些工业用凝胶,按其材料来源、制备方法和使用性能的不同,可以把它们分成有机和无机凝胶两大类。根据凝胶的制备方法又可把有机凝胶分成均匀、半均匀和非均匀三种凝胶。根据凝胶使用的强度性质,又把凝胶分成软胶、半硬胶和硬胶三大类。根据适用于水溶液体系的凝胶的性质,分为亲油性胶、亲水性胶和两性胶。

2.2 凝胶研究新工艺的应用

应用材料科学的先进技术,特别是溶胶工艺,使制备超细、高效凝胶剂材料的工艺更简单。这

收稿日期: 2003-12-15; 修回日期: 2004-01-08。

作者简介: 代玉东 (1962—), 男, 翻译, 研究领域为液体火箭发动机试验技术情报分析。

种新工艺的利用,加快了研制具有减少凝胶剂热焓损失、并可燃烧的有机聚合物的凝胶剂材料的制备。如纳米颗粒凝胶剂在低温液氢凝胶中的应用,使凝胶制备实现了新突破。纳米颗粒凝胶剂是纳米级颗粒,具有相当高的表面容积比,只需少量比例的凝胶剂就能使非极性低温流体胶凝。事实上,制备一种凝胶只需添加 40%wt 多的非燃烧凝胶剂物质即可。这些研究实验证明纳米颗粒配方的液氢凝胶和其它燃料凝胶一样,在用于推进系统时具有同样的令人瞩目的流变特性。这些特性包括极好的沉降稳定性、低屈服点和高剪应稀释指数,而且该特性也使液氢凝胶成为富有弹性的推进剂,极适合用于泵供或抽气供应的发动机。

2.3 制备的凝胶燃料

制备的高能凝胶燃料包括肼类和烃类燃料。肼类燃料为凝胶肼(N_2H_4),采用单组元和双组元模式进行实验。凝胶一甲基肼(MMH)的冰点低于 N_2H_4 ,使它能在较低温度环境下应用。烃类燃料包括各类煤油。所用的添加剂(铝或硼)悬浮在某些凝胶燃料中以提高其能量值和容积比冲。

凝胶氧化剂的制备包括凝胶加阻蚀剂的红发烟硝酸(IRFAN)和凝胶过氧化氢(H_2O_2)。 H_2O_2 用于单组元和双组元两种推进剂模式实验。

在无需使用实际推进剂的时候,如进行系统研发,可用水基惰性模拟剂替代实际推进剂。同样也可用于凝胶推进剂流变性、系统内雾化、喷射、贮存和流动等基础研究,以及燃料加注、处理等研究和实验。

按照胶凝剂的预期功效来考虑胶凝剂。选用的有机胶凝剂包括聚丙烯酸酯和多糖,其浓度变化在 0.3~0.5%,仅用于燃料和模拟剂。有些有机胶凝剂需在配方中添加少量的稳定剂。分别使用 2~4%wt 的多糖增稠剂羟基乙基纤维素(HEC)和羟基丙基纤维素(HPC)作为有机胶凝剂,配制凝胶肼和凝胶一甲基肼燃料。在 IRFAN 液体氧化剂中添加 2~5%wt 的二氧化硅粉末配制凝胶 IRFAN。研制中使用的无机胶凝剂包括二氧化硅和金属氧化物。这两种主要用于氧化剂,也可用于燃料和模拟剂。配制凝胶氧化剂所需的胶凝剂量为 2~7%。

3 凝胶推进剂的贮存和处理

3.1 凝胶推进剂的贮存和处理方法

凝胶推进剂的贮存和处理方法与液体推进剂相同,主要考虑毒性、易爆和易燃等,但也要考虑污染问题。凝胶肼类燃料贮存和处理按照纯液体推进剂的规范执行,主要采取:划定隔离贮存区、安装必要的报警装置和配备保护设备,也可采用 ALOHA 计算机程序对其进行量化分析。氧化剂要远离燃料贮放,对长期贮存的 IRFAN 则需要特殊处理,防止腐蚀和泄露。

凝胶的流变特性对其流动和喷射是十分重要的。因为凝胶流动所需压降高于纯液体推进剂,而且高压增加了额外的安全要求,所以要按规范要求选用设备。凝胶供应系统的设计要考虑防泄漏、易清洗和易操作等要求。

3.2 凝胶推进剂和贮存容器材料间的影响

贮存容器材料的相容性需要考虑以下两种影响:

(1) 凝胶推进剂对容器材料结构的影响:例如:凝胶 IRFAN 中少量氟化物能与二氧化硅胶凝剂反应而消耗掉,这就要注意 IRFAN 是否仍能够产生阻蚀,影响长期贮存的问题。选用静态和动态密封材料需特别慎重,可选用 Kalrez 全氟化橡胶作为静态密封材料,聚四氟乙烯作为动态密封材料。

(2) 容器材料对凝胶推进剂的影响:例如: H_2O_2 贮存和处理过程中要注意防止其分解。肼类和其它推进剂也有类似的问题。

4 凝胶推进剂的特性表征和流变学模拟

4.1 凝胶推进剂的特性表征

凝胶推进剂最重要的特性数据就是热化学和流变学性能,其它还有物理与化学特性(密度、均匀性、材料相容性和稳定性)。在发动机及供应系统的设计过程中,与液体推进剂相比,凝胶推进剂会有特殊的困难。对凝胶推进剂的特性进行表征,有利于证明其在静力条件下超长期贮存后或在高加速度条件下短期贮存的可能性,以用作

选用凝胶的质量控制标准。所以熟悉推进剂的流变特性后，才能够理解凝胶推进系统在工作时所发生的过程和现象。

凝胶贮存和使用时，应注意它的物理稳定性和超长期贮存后所保持的凝胶特性。此外还要用离心机对胶凝剂颗粒可能出现的沉淀进行加速研究。在进行加速沉淀研究时，必须注意不要超出阈值，如，凝胶的屈服应力（ τ_{yield} ），以免改变所试现象。离心机的另一用途就是研究凝胶在加速环境中的特性。

对各种高能或稠密添加剂的悬浮稳定性的研究，可利用凝胶的优点，着重研究推进剂中凝胶保持悬浮而不沉淀的特性。

对所选凝胶进行化学和物理特性表征实验时，一定要使用专用的旋转流变仪。对危险性大的推进剂进行研究时更要使用专用设备和方法，以保证操作过程安全。在实验时实行无漏检操作方法。实验时要特别注意消除由流变仪组件旋转和缝隙受热变化所产生的空气摩擦附加力矩和惯性对其特性的影响，这就需要使用专用的操作规程。

实验时用的是一维方程，仅考虑了剪切问题。应用 Harschel-Bulkley 模型对凝胶进行模拟。该模型将剪应力（ τ ）表示为剪切率（ $\dot{\gamma}$ ）与 τ_{yield} 、幂指数（ n ）及预指数系数（ K ）的函数，如式（1）：

$$\tau = \tau_{yield} + K \dot{\gamma}^n$$

(1)

当 $\tau_{yield}=0$ 时，上式即为通用的幂定律模型，当 $n=1$ 时，即为 Bingham 模型方程。

表 1 从所制备的许多凝胶推进剂和模拟剂中选择列出了其中几种，对它们曾进行了大量的剪切实验，包括绘制了上百个流量曲线（图 1）。图中反映了当施加的剪切速率在较宽范围变化时，凝胶的粘度与表 1 中给出的各种凝胶推进剂相关联。图 1 显示出剪切粘度随剪切速率的增大而降低，测量范围是：粘度为 8 个数量级，剪切速率为 9 个数量级。

4.2 凝胶推进剂的流变学模拟

实验中均使用多糖胶凝剂配制的胍类凝胶燃料，其流变特性是一种具有低 τ_{yield} 的剪切稀释的假塑性流体。图 2 示出胍类凝胶及其模拟剂的剪

切粘度随剪切速率变化的函数关系。根据式（1）计算，胍的幂指数 n 为 0.39，预指数系数 K 为 $11.8\text{Pa}\cdot\text{s}^{0.39}$ 。用多糖胶凝剂配制的凝胶 MMH 的幂指数 n 为 0.3~0.5，预指数系数 K 为 $5\sim 15\text{Pa}\cdot\text{s}^n$ 。这说明使用幂定律模型对胍类凝胶燃料进行模拟是合适的。

表 1 凝胶推进剂的成分

凝胶推进剂	胶凝剂	含量, wt%
MMH	HPC	2~4
胍类	HEC	2~4
JP-8	二氧化硅	4~8
IRFAN	二氧化硅	3~5
HP	二氧化硅	5~7
水基模拟剂	Carbopol	0.3~1

IRFAN 凝胶氧化剂的流变特性是一种具有高 τ_{yield} 值的屈服触变流体。触变性是一个重要的依赖于时间的流变现象。该现象与凝胶有关。它被定义为在恒剪切应力或剪切速率情况下，其表观粘度降低，而去掉剪应力或剪切速率时，粘度又逐渐恢复。即：触变性是可逆的并随时间等温降低，直到系统的流变特性（粘度、弹性模量、或 τ_{yield} 等）在恒剪切速率下达到限定值。

凝胶推进剂触变性的重要性在于可能对其进行液化，也就是说降低它的剪切粘度，以便改进和控制向燃烧室输送与喷注的工作过程。凝胶推进剂的触变程度依赖于许多变量，如，胶凝剂类型和数量、悬浮固体颗粒量、温度等。

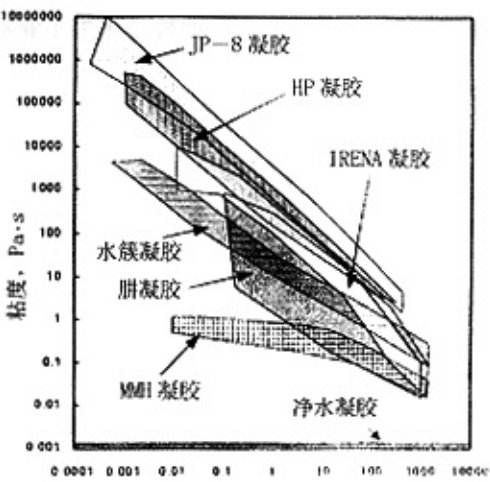


图 1 各种凝胶推进剂实验流量曲线

有关凝胶推进剂的触变性研究, 需要考虑两个主要因素: a. 与剪切稀释相比, 触变作用的重要性; b. 与其粘度降低相比, 材料可逆性(即重新构造)的时间常数。

τ_{yield} 是评价凝胶推进剂性能的重要流变学参数。理由如下: 首先, 凝胶推进剂在静力或箭载系统中贮存都需要保持稳定的凝胶状态, 以防止含有悬浮颗粒推进剂中可能产生物理不稳定过程并抑制其在贮箱内晃动。其次, τ_{yield} 能减慢或停止推进剂流动, 减轻推进剂贮箱或供应系统泄漏所造成的后果。 τ_{yield} 值决定了管路内起始流动所需的初始压力梯度, 这会引起所需的贮箱供应压力升高。

τ_{yield} 也会影响推进剂喷射特性, 原因如下:

a. τ_{yield} 连同其它因素一起影响喷注器喷出的推进剂射流速度分布; b. 推进剂的屈服状态是可逆的。 τ_{yield} 参数的判定、测量和控制对理解推进剂的流变特性、使用凝胶推进剂的推进及实验系统的逻辑设计及推进剂自身都是十分必要的。

对非牛顿流体进行 τ_{yield} 的量化测定有其固有的难度, 可采用间接和直接方法判定 τ_{yield} 。间接方法是将剪应力与剪切速率曲线外推至零剪切速率求出对应的剪应力, 即 τ_{yield} 。外推法可用包括 τ_{yield} 作为流变参数在内的流量曲线的多项近似或成分模拟计算。在实践中把 τ_{yield} 定义为在该应力下的实验观察无流动, 可以通过先进的流变设备施加应力。该设备能模拟小范围变形状态下的材料特性。有关判定 τ_{yield} 的各种直接方法已在诸多文献中提到, 但仍未有一种被公认为工业标准。

5 凝胶推进剂的流变学匹配

凝胶推进剂的流变学匹配是在给定的温度和剪切速率范围内有目的地改变一个或多个有关的流变学特性。通常需要在两种凝胶推进剂(燃料和氧化剂)或推进剂和模拟剂之间对某一特别的特性进行流变学匹配。

制备凝胶是为了符合研制项目的基本要求, 对其进行流变学匹配则是满足系统需求。使用适当的技术方法, 并根据凝胶成分和制备工艺对其进行流变学匹配。凝胶流变学匹配能用于以下三

种用途:

a. 在使用有毒和腐蚀推进剂的情况时, 使用模拟剂能保证进行系统研制实验时避免处理此类推进剂所固有的困难, 这样能节约推进剂和其它资源, 提高安全性;

b. 针对凝胶推进剂供应系统的设计目的对燃料和氧化剂进行流变学匹配, 能为设计人员在设计中提供更大的自由度;

c. 为了降低流变特性的敏感性, 并使其与较宽温度范围无关, 也要对凝胶推进剂进行流变学匹配。

匹配并不意味着两种不同材料的胶体在所有情况下都具有绝对相同的流变参数。但是, 在合适的流动和环境条件下(如温度、外部机械载荷等), 它们的流变参数能接近足以满足流变匹配的目的。

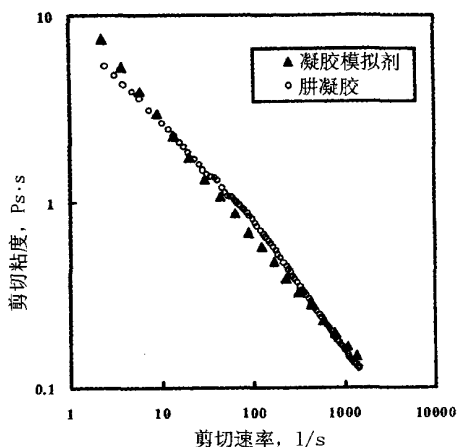


图 2 凝胶模拟剂和肼类凝胶的流变吻合

图 2 显示了一种惰性模拟剂与凝胶肼在流变学上的匹配。在使用肼类推进剂时, 使用模拟剂能避免系统研制实验时处理此类推进剂的难度。从图 2 中曲线可以看出, 在 3 个数量级的剪切速率范围内, 该模拟剂与凝胶燃料匹配。凝胶肼表观粘度的幂定律表达式如下: $\eta = 11.8\dot{\gamma}^{-0.61}$ (2) 粘度 η 的测量单位为 Pa·s; $\dot{\gamma}$ 的单位为 s^{-1} 。

与之匹配的水基凝胶模拟剂的粘度表达式:

$$\eta = 11.4\dot{\gamma}^{-0.61} \quad (3)$$

凝胶模拟剂的流变匹配需要正确选择胶凝剂及其浓度，以及配制工艺。当不得不使用不同的胶凝剂时，模拟剂与凝胶推进剂在流变学上匹配变得更难。然而，通过使要模拟的工作过程一致的方法，针对特殊需要的匹配是可能做到的。如，对于模拟供应系统管路中占主导的层流剪切流动，模拟剂的匹配是通过使凝胶推进剂和凝胶模拟剂的剪切粘度 η 与剪切变形速率 $\dot{\gamma}$ 的函数关系一致来实现。这需要在合适的剪切范围来做。这种凝胶模拟剂用于推进剂供应系统压力损失的初始确定，以保证在改变系统参数的情况下获得正确的 O/F。

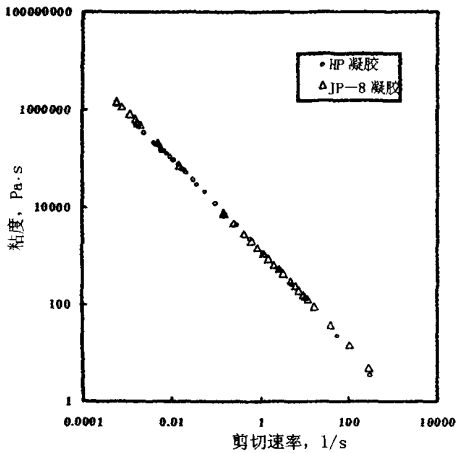


图 3 凝胶燃料和凝胶氧化剂的流变吻合

图 3 所示的 JP-8 与 H_2O_2 的流变匹配，说明了针对凝胶推进剂供应系统设计目的进行凝胶燃料和氧化剂的匹配的可能性。 H_2O_2 氧化剂的表现粘度 η （单位 Pa·s）的幂定律表达式为：

$$\eta = 1164 \dot{\gamma}^{-0.97} \tag{4}$$

而与 H_2O_2 流变匹配的 JP-8 燃料的粘度表达式为：

$$\eta = 1186 \dot{\gamma}^{-0.95} \tag{5}$$

也有使用添加剂改善比冲（Isp）和容积比冲（pIsp）的可能性的报道。目前仍在进行的研究有：用金属添加剂（铝粉）和非金属添加剂（硼）配制了各种凝胶燃料。

6 凝胶推进剂的流变学分类

根据使用旋转流变仪进行的剪切实验得到的测量结果，对凝胶推进剂和凝胶模拟剂进行流变学分类为 A、B 和 C 三类（表 2）。

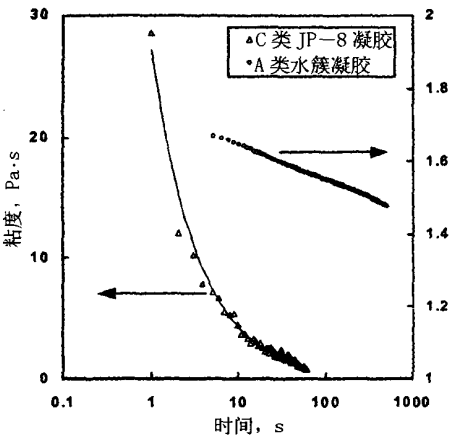


图 4 A 类和 C 类的剪切粘度和时间

表 2 凝胶推进剂的流变学分类

凝胶类型	A	B	C
一般流变学分类	低屈服应力、剪切稀释的假塑性流体	粘弹性的液体/固体	屈服触变流体
凝胶推进剂和模拟剂	无机燃料，水基凝胶(carbopols)	有机燃料	有机燃料，酸
构造模型	幂定律，Cross 法 Carreall-yasuda 法 Herschel-Bulkey 法	Bogers	Bingham,Casson, Cross,Carreall-yasuda
屈服应力	屈服应力低	—	屈服应力高
雾化特性	—	差	好
温度敏感性	低	—	—
触变性	低	—	高
惰性燃烧残留物	低	低	2%~8%

凝胶推进剂在恒剪切速率情况下,“A”类与“B”类凝胶推进剂相比,其剪切粘度随时间的降低可忽略不计。图 4 为“A”类凝胶模拟剂与凝胶 JP-8 燃料在剪切速率为 100s^{-1} 时粘度随时间的降低情况。在相同的时间段中,燃料粘度随时间的降低为百分之百,而模拟剂粘度随时间的降低仅为几个百分点。

7 结 论

在当前制备凝胶推进剂时,应仔细配制所选的凝胶燃料、凝胶氧化剂和模拟剂,并用旋转流变仪进行流变特性的观察,利用各种测量结果来确定在宽剪切速率、剪切应力和时间范围内凝胶推进剂的流变特性。

凝胶 IRFAN 和凝胶 HP 是一种 τ_{yield} 值很高的流变性流体,而带有多糖胶凝剂的胍类凝胶燃料和水基凝胶模拟剂在流变学上具有低 τ_{yield} 值的剪切稀释的假塑胶流体。目前的研究能配制在流变学上彼此匹配的凝胶燃料和凝胶氧化剂,也能使惰性凝胶模拟剂与凝胶推进剂在流变学上彼此匹配,但应注意流变匹配应该在适合的工作参数范围内对其主要特性进行。

剪切流动的流变特性必须由外延流动的流变特性补充,但要着重凝胶推进剂弹性(如拉伸粘

度)的流变学测量,研究凝胶在火箭发动机内部的工作过程(如喷射雾化)。

凝胶推进剂和模拟剂的流变学分为三类:“A”类主要呈现剪切稀释特性,在 τ_{yield} 以上的触变性可忽略不计。其 τ_{yield} 是低的,为 10Pa 数量级,低于该值,其特性则呈粘塑性固体。“B”类具有明显的弹性,是使用交联胶凝剂的粘弹性固体。由于具有明显弹性,所以很难使其流动或雾化。“C”类是由高于“A”类 2 个数量级的 τ_{yield} 的推进剂组成。实验发现该类凝胶推进剂触变作用是很显著的。由于该类推进剂具有触变性和应力稀释的两种特性,目前仍未完全弄清这两种作用在推进系统工作过程中那一种更显著。

参考文献:

- [1] 施良和编. 凝胶色谱法. 北京: 科学出版社, 1980.
- [2] Starkovich J, Palaszewski B. Technology for Gelled Liquid Cryogenic Propellants: Metallized Hydrogen/Aluminum. AIAA-93-1878.
- [3] Rahimi S, Hasan D, Peretz. Preparation and Characterization of Gel Propellants and Simulants. AIAA-2001-3264.

本期责任编辑: 王建喜、侯早