

Nghiên cứu, thử nghiệm đánh giá vật liệu chống cháy dùng cho nhiên liệu rắn hỗn hợp hoạt động tin cậy trong khoảng nhiệt độ $-50\div 50^{\circ}\text{C}$

Trần Hữu Thành*, Nguyễn Văn Hùng, Nguyễn Đức Long, Đoàn Văn Điệp

Viện Thuốc phóng Thuốc nổ, Tổng cục Công nghiệp Quốc phòng

Ngày nhận bài 22/7/2022; ngày chuyển phản biện 26/7/2022; ngày nhận phản biện 29/8/2022; ngày chấp nhận đăng 1/9/2022

Tóm tắt:

Bài báo trình bày kết quả nghiên cứu chế tạo vỏ chống cháy cho thỏi nhiên liệu rắn hỗn hợp nền cao su nitrile butadien NBR-26. Vỏ chống cháy được đặc trưng bởi độ bền cơ lý cao (độ bền kéo đứt 19,2 MPa), khả năng kháng dung môi tốt (độ trương nở trong toluen 19,5%), khả năng chịu nhiệt, chịu lạnh tốt, bảo đảm cho khả năng làm việc ổn định của thỏi nhiên liệu rắn hỗn hợp trong dải nhiệt độ hoạt động ($-50\div 50^{\circ}\text{C}$), nhiệt độ sản phẩm cháy trong động cơ cao (trên 3000°C) trong thời gian đến 12 giây theo tài liệu thiết kế. Kết quả của nghiên cứu này có ý nghĩa quan trọng trong việc phát triển ngành công nghiệp tên lửa nói chung và ngành nhiên liệu tên lửa rắn hỗn hợp nói riêng ở Việt Nam trong thời gian tới.

Từ khóa: cao su butadien-nitril, khoảng nhiệt độ $-50\div 50^{\circ}\text{C}$, nhiên liệu tên lửa rắn hỗn hợp, vỏ chống cháy.

Chỉ số phân loại: 2.5

Mở đầu

Vỏ chống cháy là chi tiết quan trọng trong động cơ tên lửa rắn hỗn hợp, vỏ chống cháy kết hợp với hình dạng liều phóng đảm bảo quy luật sinh khí theo yêu cầu thiết kế trong suốt quá trình làm việc của động cơ. Do đó, song song với quá trình nghiên cứu, làm chủ các loại nhiên liệu tên lửa rắn hỗn hợp, việc nghiên cứu và phát triển ngành vật liệu nói chung, vật liệu vỏ chống cháy cho nhiên liệu tên lửa rắn hỗn hợp nói riêng đóng vai trò hết sức quan trọng và cấp thiết. Đặc biệt, đối với những tên lửa hiện đại với dải nhiệt độ hoạt động rộng ($-50\div 50^{\circ}\text{C}$), yêu cầu về vật liệu vỏ chống cháy cho nhiên liệu hỗn hợp hết sức phức tạp [1, 2]. Thông thường người ta sử dụng các loại vật liệu composite trên nền cao su đặc chủng, thành phần chính trong các vật liệu này bao gồm: cao su tổng hợp, hệ lưu hóa, chất độn, chất hóa dẻo và một số chất kim hàm quá trình cháy [3].

Cao su tổng hợp

Cao su (hoặc hỗn hợp các cao su) đóng vai trò chất nền, nhằm mục đích liên kết các thành phần trong vật liệu. Các cao su được chọn thường là các loại có độ bền nhiệt và cơ học cao, có khả năng trộn đều với các thành phần khác, bao gồm cả chất độn hữu cơ và các chất khoáng. Một số cao su thường được chọn dùng cho vỏ chống cháy là cao su nitrile butadiene (NBR) và ethylene propylene (EPM/EPDM). Một số cao su chịu nhiệt khác cũng được sử dụng nhưng ở quy mô ít hơn là cao su chịu nhiệt (Silanol terminated polydimethylsiloxane và organofluorine) do những loại này đặc trưng bởi tốc độ phân hủy kém hơn so với các cao su nêu trên và có mật độ cao hơn. Ngoài ra, một số cao su khối lượng phân tử thấp (oligome hoặc cao su lỏng) cũng được

sử dụng để chế tạo vỏ chống cháy dùng cho nhiên liệu rắn hỗn hợp như SKN-10KTR, SKN-30KTR và PDI-3AK. Đối với các vật liệu trên nền các cao su này người ta thường cho vào một lượng nhất định epoxy ED-20 nhằm tăng độ lưu hóa và cơ tính cho vật liệu composite (1, 4). Bảng 1 trình bày một số loại cao su thường dùng cho sản xuất vỏ chống cháy.

Bảng 1. Các loại polime thường sử dụng để chế tạo vỏ chống cháy động cơ tên lửa rắn hỗn hợp.

TT	Tên polime/cao su tổng hợp	Ký hiệu mãc polime/cao su	Khối lượng riêng (kg/m ³)	Khối lượng phân tử trung bình (đvC)
1	Butadiene nitrile rubber	NBR-18 NBR-26 NBR-40	943 962 986	$200\times 10^3\div 300\times 10^3$
2	Acrylonitrile butadiene	SKN-10KTR SKN-30KTR	970	$3,5\times 10^3\div 4\times 10^3$
3	Ethylene propylene rubber	EPM/EPDM	850-870	$80\times 10^3\div 250\times 10^3$
4	Chlorosulfonated polyethylene	CSPE	1120-1280	$20\times 10^3\div 60\times 10^3$
5	Silanol terminated polydimethylsiloxane	SKT SKTN	960-980 920-1230	$350\times 10^3\div 800\times 10^3$ $20\times 10^3\div 80\times 10^3$
6	- Poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) - Chlorotrifluoroethylene-vinylidene fluoride copolymer	Viton A KEL F-3700	1850 1820	$100\times 10^3\div 250\times 10^3$ 1000×10^3
7	Polychloroprene	Neoprene	1200-1250	$100\times 10^3\div 200\times 10^3$
8	Epoxy-terminated polyurethane	PDI-3AK	950	$3\times 10^3\div 3,5\times 10^3$

Chất độn

Phương pháp hiệu quả nhất để tăng khả năng chống cháy của vật liệu composite trên nền cao su, polime đặc chủng dùng cho nhiên liệu tên lửa rắn hỗn hợp là sử dụng và đưa vào thành phần vật liệu chống cháy các chất độn phân lớp

*Tác giả liên hệ: Email: huuthanh.IPE@gmail.com

Research, test and evaluate fireproof materials for mixed solid fuels operating reliably in the temperature range $-50\div 50^{\circ}\text{C}$

Huu Thanh Tran*, Van Hung Nguyen,
Duc Long Nguyen, Van Diep Doan

*Institute of Propellants and Explosives,
General Department of Defense Industry*

Received 22 July 2022; accepted 1 September 2022

Abstract:

This article presents experiment results on the manufacture of the flame retardant sheath for the based-rubber solid fuel bar-nitrile butadiene rubber NBR26. The flame retardant sheath is specified by high mechanical strength (tensile strength 19.2 MPa), good solvent resistance (swelling capacity in toluene 19.5%), good heat and cold resistance ensuring the working capability of the mixed solid fuel bar in the temperature range $(-50\div 50^{\circ}\text{C})$. The product's calorific effect is high (over 3000°C) during the period of up to 12 s according to the design document. The results of this experiment play an important role in the development of the rocket industry in general and the mixed rocket solid fuel industry in particular in Vietnam in the next period.

Keywords: flame retardant shell, mixed solid rocket fuel, nitrile butadiene rubber, temperature range $-50\div 50^{\circ}\text{C}$.

Classification number: 2.5

và chất độn có độ phân tán cao, aluminosilicates, chất độn mang hoạt tính xúc tác, chất biến tính hữu cơ. Trong điều kiện nhiệt độ gần và trên nhiệt độ hoạt động của vật liệu làm vỏ chống cháy, một số chất độn này có thể thực hiện chức năng ổn định quá trình phân hủy nhiệt của vật liệu, góp phần làm tăng thời gian hoạt động của vật liệu chống cháy, bao gồm cả thời gian làm nóng vật liệu đến nhiệt độ tới hạn và bắt đầu phá hủy cấu trúc mạng polime.

Khoáng chất và chất độn hữu cơ thường được sử dụng nhằm tăng chất lượng và độ bền dư lượng cốc hóa. Các khoáng chất thường được sử dụng chủ yếu là chất độn hoạt tính như silicon dioxide, than, sợi amiăng, bor nitrat; hoặc các chất độn không hoạt động như một số loại bột đá bột, bột đá trân châu, bột diatomaceous earth... Chất độn hữu cơ được sử dụng nhiều như kerogen, bột bakelite, sợi hữu cơ chịu nhiệt... Thông thường nhằm thu được vật liệu cao su composite mang đầy đủ các đặc trưng của vỏ chống cháy, người ta thường sử dụng một hoặc một số loại chất độn: vật liệu chịu lửa (silic dioxide, bo nitrua), vật liệu sợi (sợi amiăng hoặc sợi thủy tinh) và chất độn hữu cơ.

Chất hóa dẻo

Các chất hóa dẻo như dibutylphthalat, dibutyl sebacinate, oligoester acrylate được sử dụng nhằm tăng đặc tính công nghệ chế tạo vật liệu và tăng khả năng chịu lạnh của vật liệu chống cháy (chất hóa dẻo làm giảm nhiệt độ thủy tinh hóa vật liệu) [5].

Tác nhân lưu hóa

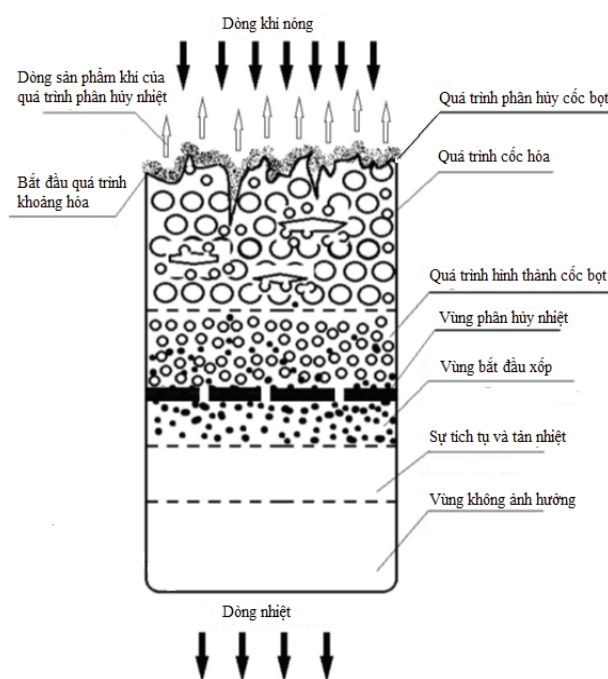
Một số tác nhân lưu hóa được sử dụng cho vật liệu chống cháy nhằm đảm bảo sự liên kết của các đại phân tử cao su tuyến tính thành một cấu trúc liên kết không gian, đây là cơ sở quan trọng để xác định tính khai thác, sử dụng của vật liệu. Các chất thường được dùng cho lưu hóa là lưu huỳnh và các hợp chất chứa lưu huỳnh, chủ yếu là polysulfide hữu cơ.

Quá trình phân hủy vật liệu chống cháy

Quá trình phân hủy nhiệt của lớp vỏ chống cháy là một quá trình lý hóa rất phức tạp, bao gồm các quá trình vật lý như trao đổi nhiệt và phản ứng hóa học phân hủy, nối mạch, cốc hóa polime trong pha ngưng tụ, phản ứng ô xy hóa các sản phẩm khí [2, 6]. Trong pha ngưng tụ các sản phẩm của phản ứng quá trình phân hủy được chia thành 2 nhóm chính:

- Nhóm các chất khí (chất cháy và chất không cháy).
- Nhóm chất rắn (hợp chất chứa cacbon và khoáng chất).

Đối với vật liệu chịu tác động của dòng khí mang nhiệt độ cao, các biến đổi hóa lý trong nó xảy ra trong suốt các vùng nhiệt độ. Mô hình biểu diễn quá trình phân hủy vỏ chống cháy được trình bày ở hình 1 [6-8].



Hình 1. Các quá trình xảy ra trong lớp vỏ chống cháy.

Vùng phân hủy nhiệt mạnh: Đây là vùng xảy ra quá trình phân hủy lớp cốt tại vị trí tiếp xúc trực tiếp với dòng khí nóng (nhiệt độ từ 2500 đến 4000°C, quá trình khoáng hóa. Tại đây diễn ra sự thăng hoa của các hợp chất hữu cơ, vô cơ và chính cacbon (nhiệt độ trên 3700°C), đồng thời dòng khí sinh ra trong quá trình nhiệt phân thổi vào vùng tiếp giáp gây phá hủy “xói mòn” bề mặt vỏ chống cháy.

Vùng cốc hóa: Ở vùng này diễn ra quá trình cốc hóa và hình thành cấu trúc xốp của cốc. Sự tăng lên của kích thước lỗ rỗng của vùng hóa dẻo, vùng này bắt đầu ở vùng phân hủy cao su nền (polime - chất kết dính) từ 300°C (đối với cao su EPDM là 400°C). Ở nhiệt độ mất tính dẻo của cốc (khoảng 500-600°C) xảy ra quá trình nứt việc tách lớp (sự phân tầng trong micro zone). Thông qua các lỗ rỗng được hình thành, dòng khí sinh ra từ quá trình phân hủy nhiệt đi vào vùng nhiệt độ cao. Quá trình oxy hóa xảy ra không hoàn toàn làm cốc hóa sản phẩm phân hủy tại vùng này, lớp cốc hóa này làm cho nhiệt độ vỏ chống cháy từ ngoài vào trong giảm đi nhanh chóng (theo chiều dòng khí nóng).

Vùng phân hủy nhiệt polime - chất kết dính (khoảng 300-400°C): Bề dày của vùng này khoảng 1 mm, tại đây dưới tác động của nhiệt độ xảy ra quá trình phân hủy và đứt các liên kết hóa học trong cao su và các polime khác trong vật liệu, hình thành các sản phẩm khối lượng phân tử thấp (khí), đồng thời xảy ra quá trình giảm nhanh khối lượng. Bội độ nhớt của vật liệu giảm mạnh nên sự hình thành lỗ khí của vật liệu và cấu trúc xốp của nó cũng bắt đầu hình thành trong vùng này. Kích thước lỗ rỗng còn bé (khoảng 0,3 mm) và tiếp tục tăng lên theo chiều tăng của nhiệt độ. Quá trình hình thành lỗ khí kéo theo sự tăng nhanh về độ dày lớp vỏ chống cháy. Quá trình biến dạng vật liệu làm tăng cường sự hình thành lỗ rỗng, thay đổi hình dạng của lỗ này trong vật liệu chống cháy và hình thành các kênh thoát khí. Sự hình thành cốc trong cao su trương phồng và cấu trúc xốp của nó phần lớn được xác định bởi quá trình hình thành lỗ rỗng trong cao su. Ngoài ra, chất độn, hóa dẻo và biến tính (những chất có khả năng xúc tác quá trình cacbon hóa, là trung tâm kết tinh, dẫn đến phản ứng khử nước, thay đổi tỷ lệ các phân tử bay hơi của nhiệt phân) cũng tác động tới quá trình hình thành cốc.

Lớp tiền nhiệt phân: Ở nhiệt độ trên 250°C, các quá trình phân hủy nhiệt của các liên kết hóa học yếu bắt đầu và ở nhiệt độ khoảng 300-400°C, quá trình hình thành lỗ xốp trong vật liệu bắt đầu. Đồng thời, ở vật liệu trên nền cao su NBR xảy ra quá trình lưu hóa và tạo vòng dẫn đến co vật liệu. Cũng trong khoảng nhiệt độ này, bắt đầu sự tăng số lượng lỗ xốp hình thành từ các chất độn và chất hóa dẻo.

Đặc trưng của quá trình phân hủy vật liệu composite vỏ chống cháy là sự đồng thời xảy ra dãy quá trình tương tác các sản phẩm phân hủy song song và liên tiếp ở nhiều pha (pha rắn và pha khí) [7]. Để chế tạo được lớp vỏ chống cháy cho động cơ tên lửa là một bài toán hết sức khó khăn, nhiều tham số, cần nghiên cứu sâu về bản chất khả năng chống

cháy, các quá trình diễn ra ở vật liệu chống cháy trong điều kiện nhiệt độ cao, nghiên cứu ảnh hưởng của các yếu tố đến quá trình phân hủy nhiệt, cũng như hiệu ứng chống cháy ở từng giai đoạn nêu trên của của vật liệu. Do vậy, cần đánh giá đồng bộ trên cơ sở lý thuyết, thí nghiệm ở các điều kiện nhiệt độ khác nhau và thực hành đốt trên giá đo để đánh giá.

Ở trong nước, nhiên liệu tên lửa rắn hỗn hợp là một khoa học mới, chủ yếu được thực hiện tại Viện Thuốc phóng Thuốc nổ. Song song với nghiên cứu nhiên liệu rắn hỗn hợp Viện Thuốc phóng Thuốc nổ đã tự chủ và kết hợp với một số đơn vị phù thành công một số loại nhiên liệu dùng cho động cơ tên lửa [1, 9]. Tuy nhiên, đặc trưng của các vật liệu chống cháy dùng cho nhiên liệu tên lửa hỗn hợp nghiên cứu trước đây có khoảng nhiệt độ khai thác hẹp và tính ổn định chưa cao khi thử nghiệm ở nhiệt độ -50°C [9].

Việc tiếp tục nghiên cứu, tự chủ bằng công nghệ trong nước công nghệ và vật liệu vỏ chống cháy mới, đề ra phương pháp đánh giá khả năng làm việc để đảm bảo thời nhiên liệu hoạt động ổn định ở dải nhiệt độ rộng (-50÷50°C) tương đương với các loại tên lửa hiện đại trên thế giới là vấn đề cấp thiết, đặt ra nhiệm vụ hết sức khó khăn cho nhóm nghiên cứu.

Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

Đối tượng

Thời nhiên liệu hỗn hợp dùng cho động cơ hành trình tên lửa: đây là thời nhiên liệu hoạt động ở 2 chế độ lực đẩy.

Vật liệu chống cháy, vỏ chống cháy: Vỏ chống cháy được chế tạo bằng vật liệu chống cháy mác VCC-NLTL-1 do Viện Thuốc phóng Thuốc nổ nghiên cứu, chế tạo trên nền cao su NBR-26, thỏa mãn điều kiện kỹ thuật về vật liệu cao su chống cháy theo tài liệu Nga công bố (Các chỉ tiêu 1, 2, 3 - Bảng 2 được đo ở điều kiện nhiệt độ 20±2°C). Đặc biệt, vỏ chống cháy phải chịu được xói mòn của dòng khí nóng có nhiệt độ cao (trên 3000°C) trong buồng đốt động cơ, vỏ chống cháy cần đảm bảo cho thời nhiên liệu hoạt động theo đúng quy luật ở dải nhiệt độ (-50÷50°C) (thành phần của vật liệu chống cháy liên quan đến yếu tố bí mật không công bố trong bài báo này).

Vỏ chống cháy gồm 2 bộ phận (phần đáy và phần thân) được gắn với nhau bằng keo đặc chủng.

Bảng 2. Chỉ tiêu kỹ thuật vật liệu chống cháy*.

TT	Tên chỉ tiêu	Đơn vị	Yêu cầu**	Kết quả phân tích vật liệu VCC-NLTL-1
1	Độ bền kéo đứt	MPa	≥8,0	13,5
2	Độ đàn hồi tương đối	%	≥15	36
3	Khối lượng riêng	g/cm ³	1,15÷1,25	1,21
4	Thành phần ẩm và các chất bay hơi (150°C, 6 giờ)	%	≤5	4,1

*: chế độ lưu hóa: nhiệt độ 150°C, thời gian 60 phút, áp suất ép 8 Mpa;
 **: các chỉ tiêu vật liệu vỏ chống cháy của Nga.

Phương pháp nghiên cứu

- Nghiên cứu, đánh giá vật liệu vô chống cháy của Viện Thuốc phóng Thuốc nổ chế tạo kết hợp đánh giá đối chứng sản phẩm của Nga.

- Nghiên cứu chế độ lưu hóa tối ưu trên thiết bị reometer MDR-2020: Bằng việc xác định các đường cong lưu hóa mẫu hỗn hợp cao su khối lượng $7 \pm 0,1$ g được thực hiện trên máy đo độ lưu biến cao su MDR-2020 (Hàn Quốc) ở nhiệt độ 150, 160 và 170°C trong thời gian 80 phút. Trên cơ sở các đường cong này, các đặc điểm chính của quá trình lưu hóa đã được xác định gồm: mômen xoắn cực tiểu M_L (dN.m); mômen xoắn cực đại M_H (dN.m); thời gian bắt đầu lưu hóa t_s (phút); $M_{90} = M_{min} + 0,9 \Delta M$, trong đó $\Delta M = M_{max} - M_{min}$; thời gian lưu hóa tối ưu t_{90} là thời gian đạt 90% mức độ lưu hóa; tốc độ lưu hóa $V_s = 100/(t_{90} - t_s)$.

- Đánh giá đối chứng độ cốc hóa vô chống cháy: Độ cốc hóa xác định theo phương pháp Konradson GOST 19932-99 (TCVN 3752-83) ở áp suất khí quyển. Thực hiện xác định song song độ cốc hóa mẫu vô chống cháy của Nga và vô chống cháy do Viện Thuốc phóng Thuốc nổ chế tạo: Mẫu vô chống cháy trước phân tích độ cốc hóa được sấy ở nhiệt độ $80 \pm 5^\circ\text{C}$ trong thời gian 12 giờ để loại bỏ ẩm và các chất bay hơi. Lấy mẫu vô chống cháy khối lượng $3 \pm 0,1$ g (độ chính xác 0,001 g) cho vào chén sứ chuẩn đã chuẩn bị sẵn, đặt vào chính giữa cốc thép trong, đặt nắp chén sứ và cốc kim loại (hình 2).

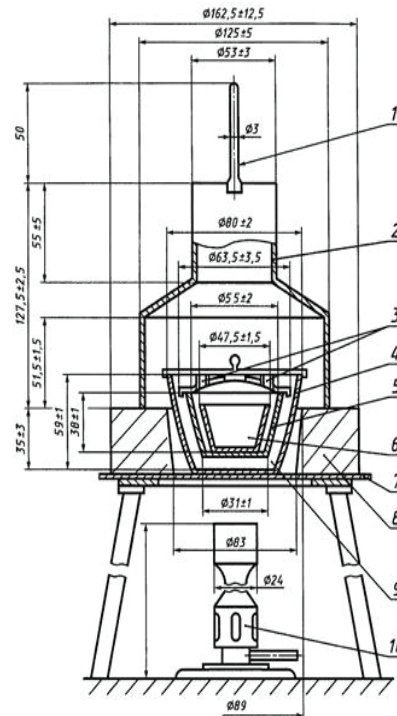
Nung đến đỏ cốc thép (4) bằng đèn khô (10) trong thời gian 30 ± 2 phút. Khi nung đủ thời gian quy định, tắt đèn khô, để ngoài không khí trong thời gian 3 phút, đưa vào bình hút ẩm đến nhiệt độ phòng thời gian 30 ± 40 phút, sau đó kiểm tra lại khối lượng sản phẩm còn lại. Độ cốc hóa C được xác định bằng tỷ lệ khối lượng còn lại sau khi nung so với khối lượng mẫu vô chống cháy ban đầu theo công thức:

$$C = \frac{m_1}{m_0}$$

trong đó: C là độ cốc hóa mẫu vô chống cháy; m_1 là khối lượng sản phẩm còn lại sau khi nung (g); m_0 là khối lượng mẫu vô chống cháy ban đầu (g).

Nghiên cứu đánh giá tính chất cơ lý vật liệu:

+ Đánh giá độ bền kéo đứt, độ giãn dài ở dải nhiệt độ $(-50 \div 50^\circ\text{C})$: Độ bền kéo đứt, độ giãn dài khi đứt được kiểm tra theo tiêu chuẩn TCVN 4509-2020 trên thiết bị kéo đứt vạn năng Cole Parmer-492 KRC1000 (Đức). Mẫu thử nghiệm được chuẩn bị hình quả tạ (kiểu 1, TCVN 4509-2020), tốc độ kéo 500 mm/phút. Các mẫu được bảo ôn tại nhiệt độ kiểm tra $(-50, 20$ và $50^\circ\text{C})$ trong thời gian không ít hơn 6 giờ trước khi thử nghiệm. Riêng thử nghiệm mẫu thử ở âm 50°C , mẫu thử nghiệm được lấy ra khỏi tủ bảo ôn, sau khi gá mẫu thử vào thiết bị, nhiệt độ được duy trì, ổn định nhiệt bằng các bơm nitrơ lỏng trong thời gian không ít hơn 10 phút trước khi thực hiện phép đo.



Hình 2. Cơ cấu thiết bị đo độ cốc hóa. 1: dây quai; 2: ống chống; 3: lỗ thông; 4: cốc thép ngoài; 5: cốc thép trong; 6: chén sứ; 7: tấm để tam giác; 8: chân đế; 9: cát khô; 10: đèn khô.

+ Khối lượng riêng xác định theo tiêu chuẩn TCVN 4866:2013.

+ Hàm ẩm và các chất bay hơi: Hàm ẩm và các chất bay hơi được xác định bằng phương pháp xác định độ hút khối lượng mẫu trước và sau khi sấy ở 150°C trong thời gian 6 giờ, tiêu chuẩn TY381051438-81.

+ Độ cứng của cao su theo TCVN 1595-1:2007 sử dụng máy đo độ cứng Shore A (Shimadzu, Nhật Bản).

+ Đánh giá độ trương nở cao su trong dung môi hữu cơ được thực hiện bằng cách kiểm tra sự thay đổi khối lượng theo tiêu chuẩn TCVN 2752:2008, dung môi lựa chọn toluen, thời gian khảo sát 72 giờ; nhiệt độ bảo ôn $25 \pm 2^\circ\text{C}$.

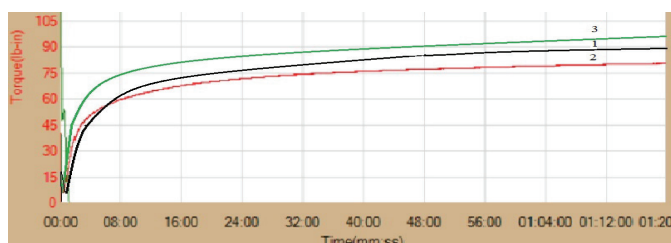
- Thử nghiệm sốc nhiệt: Thôi nhiên liệu được bảo ôn 6 chu kỳ $(-50 \pm 2^\circ\text{C}, 20 \pm 2^\circ\text{C}$ và $50 \pm 2^\circ\text{C})$, thời gian bảo ôn thoi nhiên liệu ở mỗi nhiệt độ không ít hơn 12 giờ/chu kỳ, sau đó được mang đi kiểm tra, thử nghiệm (các tủ bảo ôn được cài đặt sẵn nhiệt độ, thoi nhiên liệu được chuyển từ tủ bảo ôn này sang tủ bảo ôn khác sau khi đủ thời gian).

- Thử nghiệm trên động cơ mẫu: Thôi nhiên liệu được bảo ôn ở nhiệt độ $-50 \pm 2^\circ\text{C}$ và $50 \pm 2^\circ\text{C}$ (trong thời gian không ít hơn 18 giờ trước khi thử nghiệm đốt, có sử dụng đầu đo áp suất, lực đẩy).

Kết quả và bàn luận

Nghiên cứu chế độ lưu hóa hỗn hợp cao su, lựa chọn chế độ lưu hóa

Trên cơ sở đường cong lưu hóa thu được ở các nhiệt độ trình bày ở mục 2.2, xác định các thông số lưu hóa đối với hỗn hợp cao su và tiến hành kiểm tra mẫu cao su lưu hóa sau khi ép tạo mẫu (hình 3, bảng 3).



Hình 3. Biểu đồ đường cong lưu hóa mẫu vật liệu chống cháy. 1: mẫu M1; 2: Mẫu M2; 3: mẫu M3.

Bảng 3. Tính chất lưu hóa và cơ lý của vật liệu mác VCC-NLTL-1.

Thông số	Nhiệt độ lưu hóa hỗn hợp cao su (°C)			
	150	160	170	150÷170*
Ký hiệu mẫu	M ₁	M ₂	M ₃	M ₄
M _L (dN.m)	7,0	6,0	6,5	-
M _H (dN.m)	89,0	78,3	94,5	-
t _s (phút)	0,8	0,5	0,3	-
t ₉₀ (phút)	64	32	28	-
M _H - M _L (dN.m)	82,0	72,3	88,5	-
Tốc độ lưu hóa (dN.m/s)	1,67	2,29	3,17	-
Độ trương nở trong toluen (%)	33	38	30	19,5
Độ bền kéo đứt (Mpa)	13,5	12,3	16,8	19,2
Độ cứng (đơn Shore A)	92	88	93	96

Ghi chú: *: lưu hóa chu trình 150°C - 50 phút, 160°C - 30 phút, 170°C - 30 phút; các đường cong lưu hóa thu được ở các nhiệt độ khảo sát trong thời gian 80 phút không phát hiện hiện tượng đảo chiều.

Phân tích đường cong lưu hóa tại nhiệt độ 160°C (Mẫu M₂), chúng tôi nhận thấy mômen xoắn cực đại M_H (78,3 dN.m) thấp hơn so với giá trị M_H tại nhiệt độ 150°C (89,0 dN.m) và 170°C (94,5 dN.m). Điều này xảy ra có thể do các thành phần ở trong thành phần hỗn hợp cao su không khâu mạch tốt ở dải nhiệt độ này. Tốc độ lưu hóa ở 170°C (Mẫu M₃) cao hơn nhiều (3,17 dN.m/s) và thời gian bắt đầu lưu hóa t_s sớm (0,3 phút), điều này ảnh hưởng đến thời gian thao tác khi đưa phối vào ép sản phẩm và chất lượng đồng đều sản phẩm sau ép. Giá trị momen xoắn cực đại và giá trị độ trương nở trong toluen ở nhiệt độ 25±2°C cho thấy, tại nhiệt độ 170°C cao su lưu hóa hoàn toàn hơn. Căn cứ vào đường cong lưu hóa ở các nhiệt độ thu được, do không có hiện tượng đảo chiều trong suốt quá trình lưu hóa, chúng tôi chọn chế độ lưu hóa tối ưu cho loại vật liệu này: mẫu (M₄)

theo chu trình 150°C - 50 phút, 160°C - 30 phút và 170°C - 30 phút.

Kết quả thu được cho thấy, với chế độ lưu hóa này một mặt thu được vật liệu (M₄) cao su có độ bền kéo tốt nhất 19,2 MPa, mặt khác chế độ lưu hóa chu trình trên đảm bảo thời gian chuẩn bị mẫu cho quá trình thao tác ép, vật liệu sau khi ép nhiệt thu được đảm bảo tính đồng nhất.

Các mẫu M₁÷M₄ được kiểm tra độ trương nở trong dung môi hữu cơ cho thấy, mức độ trương nở của cao su đặc trưng cho sự gia tăng khối lượng của cao su do sự hấp thụ của chất lỏng có trọng lượng phân tử thấp hoặc hơi của nó. Chúng tôi đã sử dụng toluen làm dung môi hữu cơ, vì nó thích hợp cho nền cao su vật liệu VCC-NLTL-1. Độ trương nở vật liệu cao su trong dung môi hữu cơ là chỉ tiêu quan trọng, gián tiếp đánh giá tác động của dung môi tới vật liệu, xác định thời gian, giá trị hấp thụ tối đa, qua đó gián tiếp đánh giá mật độ của các chuỗi liên kết hóa học mạng lưới cao su lưu hóa. Giá trị độ trương nở càng nhỏ thì khả năng thẩm thấu các chất lỏng trong thành phần nhiên liệu vào vỏ chống cháy càng nhỏ, đảm bảo cho tính chất cơ lý và tính chất cháy của nhiên liệu là ổn định nhất. Qua phân tích, đánh giá, mẫu vỏ chống cháy lưu hóa chu trình (mẫu M₄) cho kết quả độ trương nở nhỏ nhất đạt giá trị 19,5%, tương đương với mẫu của Nga (20,0%) ở cùng điều kiện thử nghiệm (nhiệt độ 25°C).

Chế độ lưu hóa mẫu M₄ được áp dụng cho chế tạo vỏ chống cháy dùng cho nhiên liệu rắn hỗn hợp.

Đánh giá độ cốc hóa của vỏ chống cháy

Độ cốc hóa là một chỉ tiêu rất quan trọng của vỏ chống cháy dùng cho nhiên liệu hỗn hợp động cơ hành trình, đặc biệt đối với động cơ hành trình hoạt động ở nhiệt độ cao, có thời gian cháy dài. Lớp cốc hóa hình thành ngoài bề mặt vật liệu làm giảm nhanh chóng nhiệt độ sản phẩm cháy vào sâu trong vật liệu, ngăn cản sự cháy cục bộ, bong theo mảng vật liệu là yếu tố gây bật loa phụt, phá hủy kết cấu của động cơ. Một số nghiên cứu trước đây chưa lưu ý đến độ cốc hóa và độ bền của lớp cốc vỏ chống cháy này mà nghiên cứu hàm tro và các tính chỉ tiêu cơ lý, đây có thể là lý do hoạt động chưa thực sự ổn định khi thổi nhiên liệu làm việc trong thời gian dài [9].

Kết quả đánh giá độ cốc hóa theo phương pháp Konradson cho thấy, mẫu M₄ lưu hóa theo chu trình cho độ cốc hóa (38,7%) tương đương với sản phẩm của Nga (39,2%).

Đánh giá độ bền kéo đứt, độ giãn dài ở dải nhiệt độ (-50÷50°C)

Vỏ chống cháy cần đảm bảo cho thổi nhiên liệu hoạt động ở dải nhiệt độ từ -50÷50°C, do đó việc đánh giá song song tính chất cơ lý của vỏ chống cháy được chế tạo từ vật liệu mác VCC-NLTL-1 là rất cần thiết. Ở nhiệt độ 20 và 50°C, mẫu vỏ chống cháy được bảo ôn trong thời gian 2

giờ trước khi thử nghiệm. Phép đo ở -50°C được đánh giá bằng cách dùng nitor lỏng phun trực tiếp vào buồng kiểm tra trong thời gian 18÷20 phút. Kết quả kiểm tra độ bền cơ lý vỏ chống cháy được thể hiện ở bảng 4.

Bảng 4. Kết quả khảo sát đối chứng kiểm tra độ bền cơ lý vỏ chống cháy.

Thông số khảo sát	Mẫu vỏ chống cháy					
	Vỏ chống cháy Việt Nam			Vỏ chống cháy Nga		
Nhiệt độ ($^{\circ}\text{C}$)	-50	20	50	-50	20	50
Độ bền kéo đến đứt (Mpa)	59,1	19,2	17,2	62,2	19,8	17,6
Độ giãn dài khi đứt (%)	5,0	34	40	4,2	32	36

Theo chiều tăng nhiệt độ, độ bền cơ lý giảm dần trong khi độ giãn dài khi đứt tăng dần. Giá trị độ giãn dài khi đứt của mẫu vỏ chống cháy Nga và Việt Nam chế tạo là tương đương nhau. Tại nhiệt độ -50°C , vỏ chống cháy được chế tạo từ vật liệu mác VCC-NLTL-1 có độ giãn dài tương đối là 5,0%, lớn hơn mẫu của Nga là 4,2% đảm bảo cho thời nhiên liệu hoạt động tốt ở dải nhiệt độ này.

Qua phân tích, thử nghiệm nêu trên rút ra kết luận rằng, vỏ chống cháy do Viện Thuốc phóng Thuốc nổ chế tạo đạt các chỉ tiêu tương đương với sản phẩm của Nga. Tuy nhiên, để khẳng định được kết luận trên cần chế tạo thời nhiên liệu và khảo sát ở các điều kiện khác nhau. Theo đó, chúng tôi đã chế tạo các vỏ chống cháy để đúc thời nhiên liệu hỗn hợp. Kết quả kiểm tra cho thấy, vỏ chống cháy đảm bảo cho động cơ hoạt động ổn định ở dải nhiệt độ từ $-50\pm 2^{\circ}\text{C}$ đến $50\pm 2^{\circ}\text{C}$.

Đánh giá đường cong áp suất/thời gian, lực đẩy/thời gian cho thấy, quá trình làm việc đáp ứng theo yêu cầu kỹ thuật của của thời nhiên liệu. Việc thử nghiệm sốc nhiệt và thử nghiệm đốt ở nhiệt độ $-55\pm 2^{\circ}\text{C}$ và $55\pm 2^{\circ}\text{C}$ cho kết quả tương đương. Thời nhiên liệu đã được sử dụng để lắp vào tên lửa thật và bắn tiêu diệt mục tiêu đạt theo yêu cầu đề ra.

Kết luận

Trên cơ sở nghiên cứu tổng quan tài liệu trong và ngoài nước, nghiên cứu bản chất vật liệu, quá trình phân hủy vỏ chống cháy và đánh giá phân tích đối chứng, Viện Thuốc phóng Thuốc nổ đã nghiên cứu thành công mác vật liệu VCC-NLTL-1 để chế tạo vỏ chống cháy dùng cho thời

nhiên liệu tên lửa rắn hỗn hợp lắp rời. Đưa ra phương án đánh giá chất lượng vỏ chống cháy dùng cho nhiên liệu tên lửa rắn hỗn hợp sát với điều kiện khai thác, sử dụng. Vỏ chống cháy đặc trưng bởi độ bền cơ lý cao (19,2 MPa), độ trương nở thấp (19,5%), có khả năng chịu xói mòn, chịu nhiệt và chịu lạnh tốt, đảm bảo cho thời nhiên liệu hoạt động ổn định trong khoảng nhiệt độ ($-50\pm 50^{\circ}\text{C}$). Thời nhiên liệu đã qua thử nghiệm tĩnh, thử nghiệm sốc nhiệt và thử nghiệm bắn mục tiêu đạt yêu cầu. Đây là bước tiến lớn trong việc làm chủ công nghệ chế tạo nhiên liệu tên lửa rắn hỗn hợp tại Việt Nam, là cơ sở quan trọng để phát triển ngành công nghiệp tên lửa trong thời gian tới.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Nguyễn Đức Long và cs (2020), “Nghiên cứu phát triển lớp phủ chống cháy cho cụm bù khí đạn tăng tầm bắn cho hệ thống pháo 130 mm M46”, *Tạp chí Nghiên cứu Khoa học Quân sự*, **67**, tr.106-113.
- [2] V.G. Kochetkov (2017), *Phát triển và nghiên cứu các vật liệu đàn hồi chống cháy và chống nhiệt với các hạt vi cầu aluminosilicate rỗng được biến tính bởi các hợp chất photpho-boron*, Luận án tiến sỹ kỹ thuật, 149tr (tiếng Nga).
- [3] Nguyễn Đức Long, Ngô Văn Giao, Nguyễn Mạnh Tường (2021), *Giáo trình các quá trình cháy của nhiên liệu rắn trong động cơ tên lửa*, Nhà xuất bản Quân đội Nhân dân, 200tr.
- [4] V.K. Marin và cs (2005), *Sản xuất và khai thác thuốc phóng và thuốc nổ*, Đại học Pháo binh Penza, 350tr (tiếng Nga).
- [5] B.S.Grishin và cs (2010), *Tư liệu ngành công nghiệp cao su (thông tin và cơ sở dữ liệu phân tích)*, **1**, 504tr (tiếng Nga).
- [6] T.R. Hull, B.K. Kandola (2009), *Fire Retardancy of Polymers: New Strategies and Mechanisms*, Royal Society of Chemistry: Thomas Graham House, Cambridge, 456pp.
- [7] <https://cyberleninka.ru/article/n/vliyanie-mikrosfer-na-svoystva-agressivostoykih-rezin/viewer>.
- [8] V.F. Kablov (2017), “Phát triển và nghiên cứu vật liệu polyme với các thành phần hoạt tính chức năng”, *Tạp chí Đại học Kỹ thuật Quốc gia Volgograd*, tr.7-28 (tiếng Nga).
- [9] Chu Chiến Hữu (2017), “Nghiên cứu chế tạo vật liệu có độ bền nhiệt, bền cơ lý cao và hàm tro thấp từ cao su nitril”, *Tạp chí Hóa học*, **55(1)**, tr.31-37.