

文章编号: 1006-9941(2011)01-0050-05

HTPB 推进剂交变温度加速老化与自然贮存相关性

丁彪, 张旭东, 刘著卿, 李高春

(海军航空工程学院飞行器工程系, 山东烟台 264001)

摘要: 为研究与自然贮存环境相关性较好的推进剂加速老化方法, 设计了 HTPB 复合推进剂交变温度加速老化试验, 在 $-10 \sim 60$ °C 温度范围内, 以 3 种温度变化速率 (10 °C/12 h, 20 °C/12 h, 30 °C/12 h), 分别老化 35 d, 56 d, 91 d 后对推进剂进行力学性能测试, 基于最大伸长率进行了 HTPB 推进剂加速老化与自然贮存的相关性分析。结果表明, 加速老化过程中推进剂抗拉强度变大、伸长率下降, 与自然老化趋势一致; 温度变化速率在推进剂老化过程中对力学性能变化有较大影响; 交变温度加速老化 1 d 分别相当于自然贮存 9.2 d, 13.3 d, 19.7 d, 交变温度加速老化与自然贮存具有较好的相关性。

关键词: 固体力学; HTPB 推进剂; 交变温度; 自然贮存; 相关性; 伸长率

中图分类号: TJ55; V512; O34

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.01.012

1 引言

固体火箭发动机药柱在贮存期间, 由于环境温度载荷的变化以及发动机不同结构所用材料的热膨胀系数存在差异, 使药柱在贮存中长期处于交变应力作用之下。由于这种交变载荷的作用, 发动机药柱材料在微观结构上会发生累积损伤, 可能导致出现宏观裂纹, 最终导致药柱和发动机的失效^[1-4]。因此研究与自然贮存环境相关性较好的发动机加速老化方法对于准确预估和延长交变温度环境条件下导弹的使用寿命, 有着重要的军事意义和可观的经济效益。

为了获得复合推进剂和发动机的贮存期限, 一种可靠的办法就是进行实际环境中发动机和方坯药的贮存及相关的试验研究, 如美国的“全面老化和监测计划”^[5]、“长期寿命分析计划”^[6]和“寿命预估技术计划”^[7-8]等, 这样做需要很长的周期和足够的经费。另一种方法是加速老化法, 在发动机设计阶段比较常用的寿命预估方法是高温加速老化方法。然而, 高温加速老化方法也存在缺点, 即有些高聚物和复合材料在高温下的降解反应与低温下长期存放导致的损伤反应机理不一定相同, 很多加速老化试验预示的结果并

没有经过自然老化的验证, 而加速老化的环境条件也有别于真实发动机的贮存条件^[9]。Brouwer 等^[10]采用微机电传感器监测了在温度交变加速老化过程中的应力应变状态, 发现温度循环引起的机械老化是导致应力状态改变的主要因素。

针对上述问题, 本课题组研究了 HTPB 推进剂交变温度加速老化试验与自然贮存的相关性, 为发动机的寿命预估提供参考。

2 实验

2.1 试样

试验所用推进剂为经过 5 年自然贮存后的 HTPB 推进剂。为模拟发动机壳体, 试验设计了如图 1 所示的试验夹具。试验时, 推进剂试件两端与夹具上、下平板粘接, 然后用四根螺栓和两根定位销将推进剂试件无应力固定。当试验箱温度升高时, 推进剂膨胀, 但由于钢制螺栓热膨胀系数比推进剂小一个数量级, 推进剂的膨胀受到夹具的约束, 相当于产生了一个压应变, 进而诱发了压应力。当试验箱温度下降时, 推进剂缩短, 但在夹具粘接力的作用下, 无法自由收缩, 相当产生了拉应变, 并诱发出拉应力。

2.2 实验方案

(1) 取 14 cm × 3 cm × 15 cm 的 HTPB 推进剂药块粘接于试验夹具中, 将夹具固定在充满干燥氮气的密封罐内, 然后将密封罐放进高低温湿热试验箱进行交变温度加速老化。

收稿日期: 2010-06-09; 修回日期: 2010-07-19

基金项目: 总装预研管理中心基金资助项目 (41328010507)

作者简介: 丁彪 (1981 -), 男, 博士生, 主要从事发动机寿命研究。

e-mail: ding_biao@yahoo.com.cn

(2) 试验温度变化范围: $-10 \sim 60 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

(3) 试验分三组进行, 温度变化速率分别为 $10 \text{ }^\circ\text{C}/12 \text{ h}$, $20 \text{ }^\circ\text{C}/12 \text{ h}$, $30 \text{ }^\circ\text{C}/12 \text{ h}$ 。三组试验在各自周期内温度随时间变化曲线如图 2 所示。

(4) 在每组试验内, 即在每个温度变化速率下, 老化 35 d, 56 d, 91 d 后对推进剂进行力学性能测试。



图 1 试验夹具

Fig. 1 Test fixture

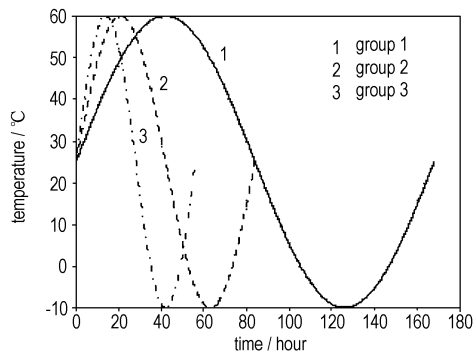


图 2 三组试验温度随时间变化曲线

Fig. 2 Curves of temperature variations with time

2.3 实验结果

按照复合固体推进剂单向拉伸试验数据处理方法对复合推进剂交变温度加速老化试验数据进行处理, 得到抗拉强度和最大伸长率见表 1。试验温度为 $20 \text{ }^\circ\text{C}$, 拉伸速率为 $100 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

表 1 HTPB 推进剂样品单向拉伸试验数据

Table 1 Uniaxial tensile testing data for HTPB propellants

time /d	group 1 ($10 \text{ }^\circ\text{C}/12 \text{ h}$)		group 2 ($20 \text{ }^\circ\text{C}/12 \text{ h}$)		group 3 ($30 \text{ }^\circ\text{C}/12 \text{ h}$)	
	σ_m /MPa	ε_m /%	σ_m /MPa	ε_m /%	σ_m /MPa	ε_m /%
0	0.416	75.98	0.524	68.50	0.873	67.21
35	0.587	72.89	0.711	65.29	0.879	63.73
56	0.729	72.16	0.752	62.89	0.910	58.54
91	0.762	69.98	0.667	60.14	1.044	55.14

2.4 实验数据处理

(1) 老化数学模型

复合固体推进剂贮存老化试验的数据处理常选用下列三种数学模型:

$$\text{模型一: } P = P_0 + K \lg t \quad (1)$$

$$\text{模型二: } P = P_0 + Kt \quad (2)$$

$$\text{模型三: } P = P_0 e^{-Kt} \quad (3)$$

式中, P 为某一时刻的性能, P_0 为常数, K 为与温度有关的性能变化速度常数, t 为贮存老化时间。

(2) 计算方法步骤

在加速老化试验中, 每个老化温度下可以获得一组老化时间 t 与性能 P 的数据: $t_i, P_i, i=1, 2, \dots, n$ 。

对于模型一, 令 $X = \lg t, Y = P, a = P_0, b = K$, 则式 (1) 可用直线方程 $Y = a + bX$ 表示。

对于模型二, 令 $X = t, Y = P, a = P_0, b = K$, 则式 (2) 可用直线方程 $Y = a + bX$ 表示。

对于模型三, 方程两边取自然对数可得: $\ln P = \ln P_0 - Kt$, 令 $X = t, Y = \ln P, a = \ln P_0, b = -K$, 则式 (3) 可用直线方程 $Y = a + bX$ 表示。

用最小二乘法可求出系数 a, b 和相关系数 r 。

2.5 试验结果分析

(1) 由表 1 可以看出, 推进剂抗拉强度 (σ_m) 有所提高, 最大伸长率 (ε) 下降趋势明显。这和自然贮存条件下的变化趋势基本相同, 说明交变温度加速老化过程与自然老化过程之间应存在较好的相关性。

(2) 结合贮存条件以及复合推进剂老化机理来看, 出现伸长率变化明显而抗拉强度缓慢增大的原因可能在于化学反应使分子内生成了新的羟基, 提高了官能团总数, 新的交联作用使推进剂抗拉强度增大, 最大伸长率下降^[11]; 同时由于推进剂已经自然贮存五年, 受到环境湿气的影 响, 老化过程中处于密闭的环境, 水分不能及时挥发, 引起粘合剂母体水解断链, 导致推进剂软化, 尤其在高温时, 这种作用更为明显^[12]; 交变的应力应变也会改变化学老化进程, 引起推进剂内部结构发生复杂的物理化学变化, 导致推进剂性能下降。

(3) 温度变化速率在加速老化过程中对推进剂性能变化有较大影响。由表 1 可以看出, 温度变化速率 (变化周期为 3~8 d) 较低时, 推进剂力学性能变化影响不是很明显; 当提高温度变化速率 (变化周期为 1~3 d) 时, 推进剂力学性能变化较为明显, 抗拉强度明显提高, 最大伸长率明显下降。

(4) 由于推进剂抗拉强度变化规律不明显, 取最大伸长率进行相关性分析。将最大伸长率三组数据每

两组都分别拟合,运用最小二乘法求得的直线方程 $Y = a + bX$ 的系数 a 、 b 和相关系数 r 见表 2, 其中 b 为伸长率变化速率之间的相互关系。由表 2 可以看出三组数据之间相关性较好。

表 2 伸长率拟合结果

Table 2 Fitting results of elongation

coefficient	a	b	r
group 1 and group 2	-38.43	1.411	0.9852
group 2 and group 3	-34.94	1.498	0.9915
group 1 and group 3	-88.98	2.064	0.9547

3 相关性研究

3.1 贮存条件相关性研究

(1) 推进剂放进充满干燥氮气的密封罐内进行加速老化。一般发动机贮存时都是在发动机及贮运发射箱内充满干燥的惰性气体来隔绝水分和氧气。本试验在密封罐内充满干燥氮气有效地防止了空气中水分和氧气的影响。

(2) 推进剂粘接于特制的试验夹具中,模拟真实发动机壳体。在本试验中将推进剂无应力粘接于试验夹具中,随着温度的变化会在推进剂内部产生交变的应力应变,来模拟实际贮存过程中发动机壳体内部的应力应变。

3.2 温度载荷相关性分析

在加速老化过程中,由于加速老化的试验条件与自然老化的环境条件毕竟有所不同,温度变化范围、速率的选择对试验结果的准确性起着重要的作用。温度变化范围过大容易导致推进剂化学老化机理发生变化,引起更为复杂的化学反应,范围过小,老化时间又太长。温度变化速率过快容易导致传热过程达不到平衡,温度引起的应力响应远远滞后于温度的变化,由温度交变引起的应力应变也会改变老化进程,容易造成粘合剂母体主链的破坏^[12]。变化速率过低同样会导致老化时间延长。高温加速老化一般维持在较高温度下进行,与自然贮存过程中温度周期性变化的实际情况缺少很好的相关性。交变温度加速老化方法在温度变化过程中加快温度变化速率,加大温度幅值范围,温度加载尽量模拟自然贮存过程中温度的变化规律。

在进行与自然贮存条件下环境温度载荷的相关性分析时,选取具有代表性的南海某地区气温资料与随机一组试验温度数据进行研究,1981~2000年南海地区某阵地仓库月平均气温见表 3。

表 3 南海仓库月平均气温

Table 3 Monthly mean temperature of Nanhai depot

month	mean temperature/°C
1	15.8
2	16.4
3	18.5
4	22.7
5	24.2
6	25.9
7	28.3
8	29.1
9	27.9
10	25.3
11	19.8
12	17.8

为使温度数据具有可比性,准确地分析加速老化试验与自然贮存温度变化规律之间的相关性,对时间单位进行无量纲化处理。由于试验温度变化周期对应于自然温度变化周期,试验温度值的选取也对应于自然温度变化值,在对温度值变化趋势进行比较时,对时间单位无量纲化可以使时间轴一致,不影响温度值变化趋势。将温度数据进行曲线拟合得到温度随时间变化曲线,如图 3、图 4 所示。可见,加速老化试验中温度变化趋势与自然贮存温度变化趋势非常吻合。按照前面所述相关系数的计算方法,将每组试验温度值与自然贮存温度值进行相关性分析,得到相关系数分别为 0.9611, 0.9577, 0.9588。

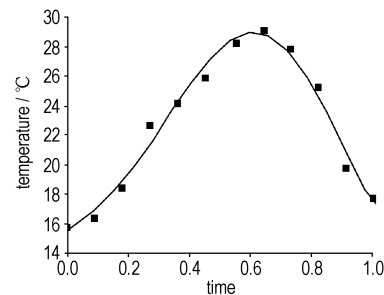


图 3 南海仓库月气温变化曲线

Fig. 3 Curve of monthly mean temperature of Nanhai depot

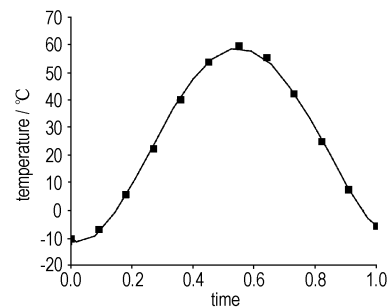


图 4 试验温度变化曲线

Fig. 4 Test temperature vs time curve

3.3 力学性能变化相关性分析

固体火箭发动机在长期的自然贮存过程中,其推进剂药柱的力学性能会不断下降,最终导致发动机失效。本单位多年来对某型固体火箭发动机进行了长期的监测,先后解剖多台不同贮存年限的发动机进行检测,表 4 给出了环境温度为 20 °C,拉伸速度为 100 mm · min⁻¹ 时不同贮存期推进剂的抗拉强度和最大伸长率平均值。由表 4 可以看出:推进剂抗拉强度随时间变化趋势不明显,最大伸长率明显下降。

表 4 推进剂力学性能

Table 4 Mechanical properties of propellant

time/a	6.5	9	10	12
$\varepsilon_m/\%$	32.22	27.54	23.3	18.37
σ_m/MPa	0.83	0.76	0.75	0.79

Note: environment temperature is 20 °C and tensile rate is 100 mm · min⁻¹.

为分析加速老化与自然贮存过程中伸长率变化速率之间的关系,用数据拟合的方式求出在不同老化条件下的伸长率变化速率。考虑到表 4 中自然贮存条件下最大伸长率的变化以年为时间单位,为保证时间单位的统一,把老化时间换算成以年为时间单位后,将伸长率随时间变化的数据进行拟合。运用最小二乘法求得的直线方程 $Y = a + bX$ 的系数 a 、 b 和相关系数 r 见表 5,其中 b 为在相应老化条件下推进剂伸长率变化速率。

表 5 伸长率变化速率拟合结果

Table 5 Fitting results of elongation charge rate

coefficient	a	b	r
natural aging	49.37	-2.56	-0.9903
aging group 1	75.68	-23.49	-0.9888
aging group 2	68.44	-33.94	-0.9979
aging group 3	67.45	-50.53	-0.9840

由表 5 可以看出,不同温度变化速率下推进剂最大伸长率变化速率是不同的,温度变化速率越高,伸长率下降速率越大。根据伸长率变化速率之间的关系,在三组不同的加速老化条件下伸长率变化速率分别是自然贮存过程中的 9.2 倍,13.3 倍,19.7 倍,即交变温度加速老化 1 d 分别相当于自然贮存 9.2 d,13.3 d,19.7 d。

4 结论

(1) HTPB 固体推进剂在交变温度加速老化过程

中的力学性能变化趋势与自然贮存过程中性能变化趋势基本一致。

(2) 温度变化速率在加速老化过程中对推进剂性能变化速率有较大影响。

(3) 交变温度加速老化与自然贮存存在较好的相关性,可作为推进剂寿命预估的一种新方法进行深入研究。

参考文献:

- [1] 徐新琦,袁书生,隋玉堂. 贮存条件下推进剂药柱的应力、应变分析[J]. 海军航空工程学院学报,2002,17(3): 313-317.
XU Xin-qi, YUAN Shu-sheng, SUI Yu-tang. Stress-strain analysis of propellant grains in storage[J]. *Journal of Naval Aeronautical and Astronautical University*, 2002, 17(3): 313-317.
- [2] Leveque D, Schieffer A, Mavel A, et al. Analysis of how thermal aging affects the long-term mechanical behavior and strength of polymer-matrix composites[J]. *Composites Science and Technology*, 2005, 65: 395-401.
- [3] 董可海. 基于耗散能的固体火箭发动机装药剩余寿命的研究[D]. 烟台: 海军航空工程学院, 2007.
DONG Ke-hai. The evaluation method of remaining-life for charge of solid rocket motor based on cumulative damage[D]. Yantai: Naval Aeronautical and Astronautical University, 2007.
- [4] 张兴高. HTPB 推进剂贮存老化特性及寿命预估研究[D]. 长沙: 国防科学技术大学, 2009.
ZHANG Xing-gao. Study on the aging properties and storage life prediction of HTPB propellant[D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2009.
- [5] Larson E L. A review of the minuteman propulsion surveillance program for assign rocket motor service life. AD467048 [R], 1965.
- [6] Lloyd D K. Long range service life analysis (LRSLA) estimating procedure. AIAA76746 [R], 1976.
- [7] Fillerup J, Pritchard R. Service life prediction technology program. AD397950 [R], 1998.
- [8] Liu C T. Fracture mechanics and service life prediction research. AD410141 [R], 2003.
- [9] 邢耀国,董可海. 固体火箭发动机寿命预估研究的发展和展望[J]. 固体火箭技术, 2001, 24(3): 30-33.
XING Yao-guo, DONG Ke-hai. Progress and prospect of life prediction technique for solid rocket motor[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2001, 24(3): 30-33.
- [10] Brouwer G R, Keizers H, Buswell J. Aging in composite propellant grains. AIAA2004-4058 [R], 2004.
- [11] 王春华,彭网大,翁武军,等. 丁羟推进剂的化学老化机理与改善老化性能的技术途径[J]. 含能材料, 1996, 4(3): 109-116.
WANG Chun-hua, PENG Wang-da, WENG Wu-jun, et al. Chemical aging mechanisms of HTPB solid propellants and the ways to improve aging-resistance[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 1996, 4(3): 109-116.
- [12] 侯林法. 复合固体推进剂[M]. 北京: 宇航出版社, 1994: 345-347.
HOU Lin-fa. Composite Solid Propellant [M]. Beijing: China Astronautics Publishing House, 1994: 345-347.

Correlation between Alternating Temperature Accelerated Aging and Real World Storage of HTPB Propellant

DING Biao, ZHANG Xu-dong, LIU Zhu-qing, LI Gao-chun

(Department of Airborne Vehicle Engineering, Naval Aeronautical and Astronautical University, Yantai 264001, China)

Abstract: Alternating temperature accelerated aging test was designed to ensure that accelerated aging could preferably simulate real world storage of HTPB propellant. Aging test was designed in the temperature range from $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ at three different rate of change ($10\text{ }^{\circ}\text{C}/12\text{ h}$, $20\text{ }^{\circ}\text{C}/12\text{ h}$, $30\text{ }^{\circ}\text{C}/12\text{ h}$). Mechanical properties of HTPB propellant aged for three different periods were measured and analyzed. The correlation between accelerated aging and real world storage was analyzed in terms of elongation. Results show that the tensile strength increased and the elongation decreased after accelerated aging, showing the same trend of real world storage. The mechanical properties of HTPB propellant is strongly influenced by the rate of temperature change, and alternating temperature accelerated aging test is consistent well with real world storage.

Key words: solid mechanics; HTPB propellant; alternating temperature; real world storage; correlation; elongation

CLC number: TJ55; V512; O34

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.01.012



第三届固体推进剂安全技术研讨会征文通知(第一轮)

第三届固体推进剂安全技术研讨会拟于2011年5月在福建(厦门或武夷山)召开,此次会议由航天工业固体推进剂安全技术研究中心主办,航天科技集团公司四院四十二所承办。

会议主题: 固体推进剂安全技术研究进展与发展方向

一、征文范围

- (1) 固体推进剂安全技术研究进展与发展方向
- (2) 固体推进剂配方与新型含能材料安全性
- (3) 固体推进剂安全性试验方法与测试技术
- (4) 固体推进剂安全性数值模拟及仿真分析技术
- (5) 固体推进剂安全性评估、评价方法
- (6) 固体推进剂降感方法及安全控制技术
- (7) 固体推进剂低易损性技术
- (8) 固体推进剂安全性相关技术

二、征文截稿时间

2011年2月28日

三、联系方式

联系人: 蒲远远 0710-3219099(O) 13669001170

赵孝彬 0710-3219202(O) 0710-3219111(F) 13085288582 zxb73525@sina.com

李军 0710-3219010(O) 13487151431 aqjsthy@163.com

通信地址: 湖北省襄樊市156信箱,441003

航天工业固体推进剂安全技术研究中心

2010年10月12日