

文章编号:1006-9941(2024)02-0175-08

## 单轴拉伸下 NEPE 固体推进剂细观结构演化行为研究

李世奇<sup>1</sup>,强洪夫<sup>1</sup>,陈铁铸<sup>1</sup>,王学仁<sup>1</sup>,王哲君<sup>2</sup>,王广<sup>1</sup>

(1. 火箭军工程大学智剑实验室, 陕西 西安 710025; 2. 火箭军工程大学导弹工程学院, 陕西 西安 710025)

**摘要:** 为了分析硝酸酯增塑聚醚(Nitrate Ester Plasticized Polyether, NEPE)推进剂在单轴准静态拉伸载荷下细观结构演化行为,基于Micro-CT对拉伸过程中NEPE推进剂开展了原位观测试验,对NEPE推进剂中高氯酸铵(AP)颗粒和初始缺陷的尺寸、形状等细观结构特征进行了表征,获取了单轴拉伸过程中推进剂细观结构的失效过程,并采用孔隙率对NEPE推进剂细观损伤的变化规律进行了定量分析,基于NEPE推进剂细观尺度上结构的演变规律解释了宏观力学性能变化的原因。结果表明,NEPE推进剂初始缺陷尺寸小、体积占比低,平均值为0.12%。单轴准静态拉伸过程中,NEPE推进剂的细观失效过程主要包括孔洞形核、生长与汇聚3个阶段;AP颗粒的体积分数虽然低,但是由于容易脱湿通常成为细观损伤的起点;当AP发生一定程度脱湿后,奥克托今(HMX)也会出现明显的脱湿,在分析NEPE推进剂细观失效问题时应当考虑HMX脱湿行为的影响。大量细观缺陷的形核与生长是NEPE推进剂宏观力学性能进入非线性阶段的原因,而细观缺陷的不断汇聚使得宏观应力增加落后于应变增加的现象越来越明显。加载过程中孔隙率呈现出先缓慢增加再急剧增加最后增加趋于平缓的变化趋势,孔隙率的变化规律不仅能够定量地反映NEPE推进剂细观缺陷的演化阶段,与NEPE推进剂宏观力学性能的变化也具有一定的对应关系。

**关键词:** NEPE固体推进剂;细观损伤;单轴拉伸;奥克托今;脱湿

中图分类号: TJ5;V512

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2023232

## 0 引言

固体火箭发动机由于其结构简单、贮存性好和机动性高,在航空航天等领域得到了广泛的应用。作为固体发动机的燃料,固体推进剂的能量特性和力学性能是影响固体发动机性能的2个关键因素<sup>[1]</sup>。硝酸酯增塑聚醚(NEPE)推进剂是以硝酸酯增塑的聚醚聚氨酯为黏合剂基体,高氯酸铵(AP)、奥克托今(HMX)和Al颗粒等为分散相的含能复合材料;高固体含量的AP和HMX(含量高于AP)、大增塑比的聚氨酯黏合剂基体使得NEPE推进剂具有高能量特性的同时还具备良好的常温和低温力学性能,因此NEPE推进剂目前在各国高能类装药发动机中备受青睐。但是,由于NEPE

推进剂细观结构复杂,对于受载条件下NEPE推进剂力学响应的内在机理、细观结构与宏观力学性能的关联机制等问题的认识仍然不够清晰。近年来,观测和表征方法的不断发展也使得对于固体推进剂失效机理和多尺度/跨尺度力学行为的研究成为一个热点问题。从细观尺度对固体推进剂力学行为进行表征和分析,对揭示固体推进剂的力学响应机理、建立考虑细观损伤的本构方程<sup>[2-3]</sup>有重要意义。

通过实验手段对受载条件下固体推进剂细观结构进行观测与表征能够直观地认识固体推进剂细观结构响应,也是研究固体推进剂失效机理等力学行为的前提。基于扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)分辨率高等特点,王亚平等<sup>[4]</sup>通过SEM对不同拉速下端羟基聚丁二烯(Hydroxyl-Terminated Polybutadiene, HTPB)推进剂的断面进行观测,发现在较低应变速率和较高应变速率下,HTPB推进剂的破坏机理分别表现为AP颗粒脱湿和基体内撕裂。IDE等<sup>[5]</sup>对正常和加速老化后的推进剂断面进行了扫描电镜观测,发现老化后推进剂的断面中出现了AP颗

收稿日期:2023-11-01;修回日期:2023-12-12

网络出版日期:2024-01-24

基金项目:国家自然科学基金(22205259)

作者简介:李世奇(1998-),男,博士研究生,主要从事固体推进剂细观力学性能相关研究。e-mail:18893001883@163.com

通信联系人:强洪夫(1965-),男,教授,博导,主要从事固体火箭发动机结构完整性研究。e-mail:Qiang@263.net

引用本文:李世奇,强洪夫,陈铁铸,等.单轴拉伸下NEPE固体推进剂细观结构演化行为研究[J].含能材料,2024,32(2):175-182.

LI Shi-qi, QIANG Hong-fu, CHEN Tie-zhu, et al. Mesoscale Evolution Behavior of NEPE Solid Propellant under Uniaxial Tension[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2024, 32(2):175-182.

粒的断裂现象。刘畅等<sup>[6]</sup>在研究 HTPB 推进剂的热老化性能时,借助 SEM 对受载后推进剂断面进行观测分析,得到了温度、老化时间以及应变率等载荷对 HTPB 推进剂细观损伤模式的影响。可见,通过 SEM 对断面的分析能够在一定程度上解释推进剂的细观失效机理。为了能够得到受载时固体推进剂的细观损伤演变过程,刘著卿等<sup>[7]</sup>基于 SEM 对 HTPB 推进剂的细观损伤过程进行了原位观测试验,发现大尺寸 AP 颗粒集中区域脱湿明显。VAN 等<sup>[8]</sup>研究了不同拉伸应变率下 HTPB 推进剂的细观失效机理与宏观力学性能的关系。杨秋秋等<sup>[9-10]</sup>采用 SEM 原位拉伸试验对不同类型固体推进剂的细观失效行为进行了分析,发现不同固体推进剂的失效模式有所差异,并且认为分形维数可以较好地表征推进剂微裂纹的演变过程。为了能够对固体推进剂内部结构进行定量表征与分析, COLLINS<sup>[11]</sup>和 LEE 等<sup>[12]</sup>较早地使用 CT(X-ray Computed Tomography, CT)对固体推进剂的细观形貌进行了三维重构。强洪夫团队<sup>[13-15]</sup>基于 Micro-CT 对 HTPB 固体发动机装药结构的细观结构及损伤演化过程进行了分析和表征,认为 AP 颗粒脱湿是单轴拉伸载荷下 HTPB 推进剂细观损伤的主要形式,AP 颗粒的形貌对推进剂细观损伤演化有一定的影响,HTPB 推进剂宏观力学性能下降是细观损伤累积到一定程度的宏观表现形式。基于同步辐射光源(Synchrotron Radiation Facility, SRF)精度高、成像快等特点,魏晋芳等<sup>[16]</sup>对 HTPB 推进剂的损伤失效机理进行了研究,发现推进剂内部微裂纹分为水平传播和竖直合并 2 种传播模式,且水平传播是形成破坏集中带的主要原因。王龙、LIU 等<sup>[17-18]</sup>利用 SRF 研究了  $0.1 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  单调拉伸载荷下 NEPE 推进剂的细观损伤演化行为,并分析了初始缺陷形状对细观损伤的影响。目前,固体推进剂细观结构演变的实验表征研究中,借助原位 SEM 对 HTPB 推进剂表征较多,基于 CT 对 NEPE 固体推进剂细观结构的分析相对较少,对 NEPE 推进剂细观结构与宏观力学性能相关性的研究也较少。

为了进一步分析单轴准静态拉伸条件下 NEPE 推进剂的细观损伤行为,本研究通过 SEM 和 CT 等设备对 NEPE 推进剂的细观结构及其演化过程进行了表征与分析,使用孔隙率对受载过程中 NEPE 推进剂的细观结构演化进行了定量描述;结合宏观力学实验,分析了单轴准静态拉伸过程中 NEPE 推进剂力学性能变化的原因,为理解 NEPE 推进剂的细观失效行为、后续失效机制和多尺度/跨尺度力学性能研究建立基础。

## 1 试验部分

### 1.1 试验样品与设备

本研究所用 NEPE 推进剂的固体颗粒(AP/HMX/Al)质量分数为 73%。由于 CT 设备结构的差异性,目前还没有能够用于固体推进剂细观原位表征试验的试件构型标准。考虑到 NEPE 推进剂延伸率高但是机械加载台空间有限的特点,设计了如图 1 所示构型的试件,以实现高延伸率下 NEPE 推进剂细观结构的观测。推进剂试件从标准哑铃试件(标准 GJB 770B-2005)上切取,厚度为 3 mm,使用环氧树脂将试件两端与有机玻璃粘接。

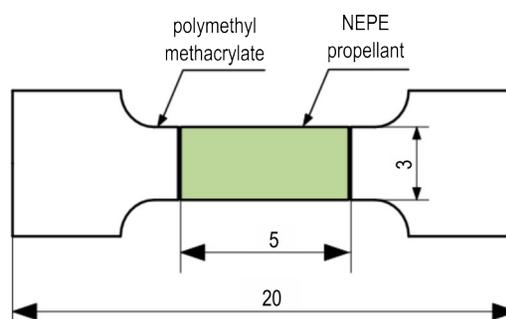


图 1 试件构型(单位:mm)

Fig.1 Geometry of specimen (unit: mm)

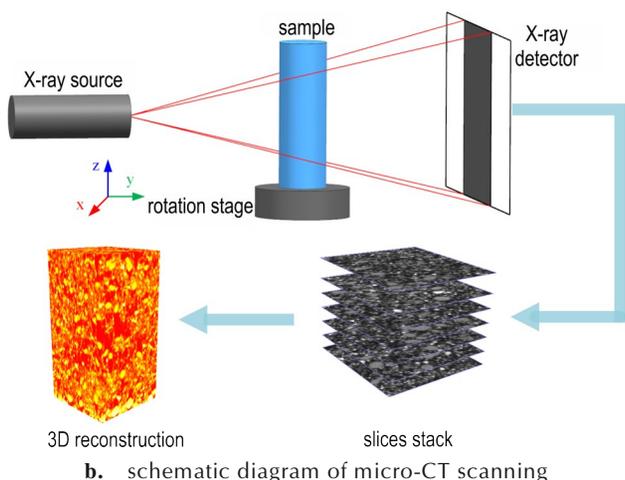
基于 Skyscan 1172 型 Micro-CT 和适配于该 CT 的机械加载台开展单轴拉伸载荷下 NEPE 推进剂细观损伤原位观测试验。X 射线穿过物体时会被物体进行一定程度的吸收导致射线强度发生衰减,通过计算 X 射线照射样品前后的强度变化即可获取试验对象内部结构信息,试验设备及工作原理如图 2 所示。扫描电镜的型号为国仪量子 SEM5000。

### 1.2 试验方法

在 NEPE 推进剂原位观测试验过程中,试件一端固定,另一端以  $0.2 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$  的速度加载,对应的应变率为  $6.7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 。单轴拉伸通过位移加载控制,将工程应变定义为加载位移与 NEPE 推进剂长度的比值。试验中设置的加载应变为 0, 20%, 40%, 60%, 80% 和 90%,每当加载至设定的应变后 Micro-CT 自动进行扫描。扫描过程中,加载台以  $0.25^\circ$  的角度增量旋转  $360^\circ$ ,每次扫描获取 1440 张投影图像。Micro-CT 的工作电压为 75 kV,工作电流为  $133 \mu\text{A}$ , CCD 相机的分辨率为  $4000 \times 2672$ ,曝光时间为 620 ms,图像分辨率为  $3.57 \mu\text{m}$ 。此外,为了分析细观结构演化与推进剂宏观力学性能变化之间的相关性,通过单



a. micro-CT with loading stage



b. schematic diagram of micro-CT scanning

图2 Micro-CT扫描重构原理

Fig.2 Schematic diagram of Micro-CT scanning and reconstruction

轴拉伸机对相同配方的 NEPE 标准哑铃试件进行了单轴拉伸实验。NEPE 推进剂宏观力学性能实验加载应变率与细观原位试验相同,即  $6.7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 。

为了能够准确确定 NEPE 推进剂中微观结构的类型,对 NEPE 推进剂开展了 SEM/EDS 实验,所用试样同样从标准哑铃试件上切取。SEM/EDS 实验电压为 15 kV;实验时在 SEM 图像中选取具有明显特征的微观结构进行 EDS(Energy Dispersive Spectrometer)分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 NEPE 推进剂微观结构表征

图 3 为未加载状态下 NEPE 推进剂 CT 三维重构图像和 3 个不同位置的二维切片图像,从 3 个切片图像中可以看出不同灰度值的固体颗粒随机分布在灰度值较低的黏合剂基体中。从图 3 的切片图像中可以分辨出 AP 与 Al 颗粒;但是从灰度图像中几乎无法看到 HMX 颗粒,因为 HMX 与基体都是由 C、H、O 和 N 元素构成,从而使得 HMX 与基体的灰度差别很小<sup>[19]</sup>;同时,周围其它固体颗粒(AP/Al)的存在对 HMX 在灰度图像中的识别也有一定的影响。此外,图 3 中还存在着

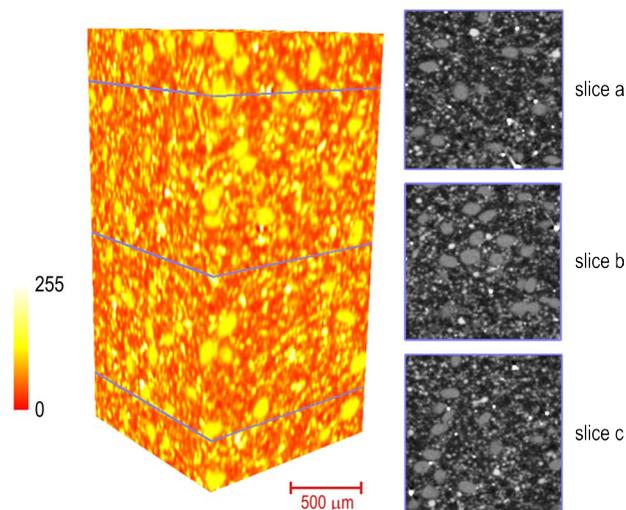


图3 NEPE推进剂三维重建图像和二维切片

Fig.3 3D reconstruction & 2D slices of NEPE propellant

极少量亮度明显高于其它结构的固体颗粒,但是仅根据 CT 获取的灰度图像无法确定其类型。因此需要结合 SEM/EDS 试验结果对 NEPE 推进剂中的颗粒类型进行进一步的确定。

在 SEM 图像中选取了 4 个不同位置(图 4a)进行 EDS 分析,EDS 结果如图 4b~4e 所示。从 EDS 的分析结果可以看出,位置 A 处的固体颗粒为 AP;位置 B 处主要元素为 O、N 和 C,又因为其具有较为明显的边界,因此该类型的颗粒为 HMX;位置 C 和位置 D 处的固体颗粒分别 Al 和铅(Pb)。通过 NEPE 推进剂的 SEM 图像可以看出,AP 颗粒尺寸比较大,但是数量很少;HMX 颗粒形状为不规则的多面体,尺寸多分布在 20~30  $\mu\text{m}$  之间,但是也有一部分 HMX 的尺寸较大,约 60  $\mu\text{m}$ 。AP 颗粒相比 HMX 颗粒有更高的“亮度”。因此,结合 SEM 的分析结果,可以得到 CT 切片图像中各固体颗粒的类型。此外,SEM 图像中可以看到较为明显的缺陷,缺陷包括 AP/基体界面、HMX/基体界面和 AP 颗粒断裂,这可能是推进剂制备过程所导致,也可能是制样过程中造成的推进剂表面颗粒破坏,因此仅根据 SEM 图像不能完全确定初始缺陷的类型。

根据不同微观结构在 CT 图像中灰度值不同这一特点,基于灰度直方图对获取的图像进行阈值分割即可实现对特定微观结构的提取。NEPE 推进剂 CT 图像的灰度分布图以及各微观结构的灰度阈值如图 5 所示,其中,因为孔洞等初始缺陷几乎不会吸收 X 射线,所以其灰度值最低。由于固体推进剂中 AP 颗粒甚至 Al 颗粒内部存在孔洞缺陷<sup>[17]</sup>,因此可以通过 AP 颗粒或者 Al 颗粒内部孔洞的灰度范围对推进剂中初始缺

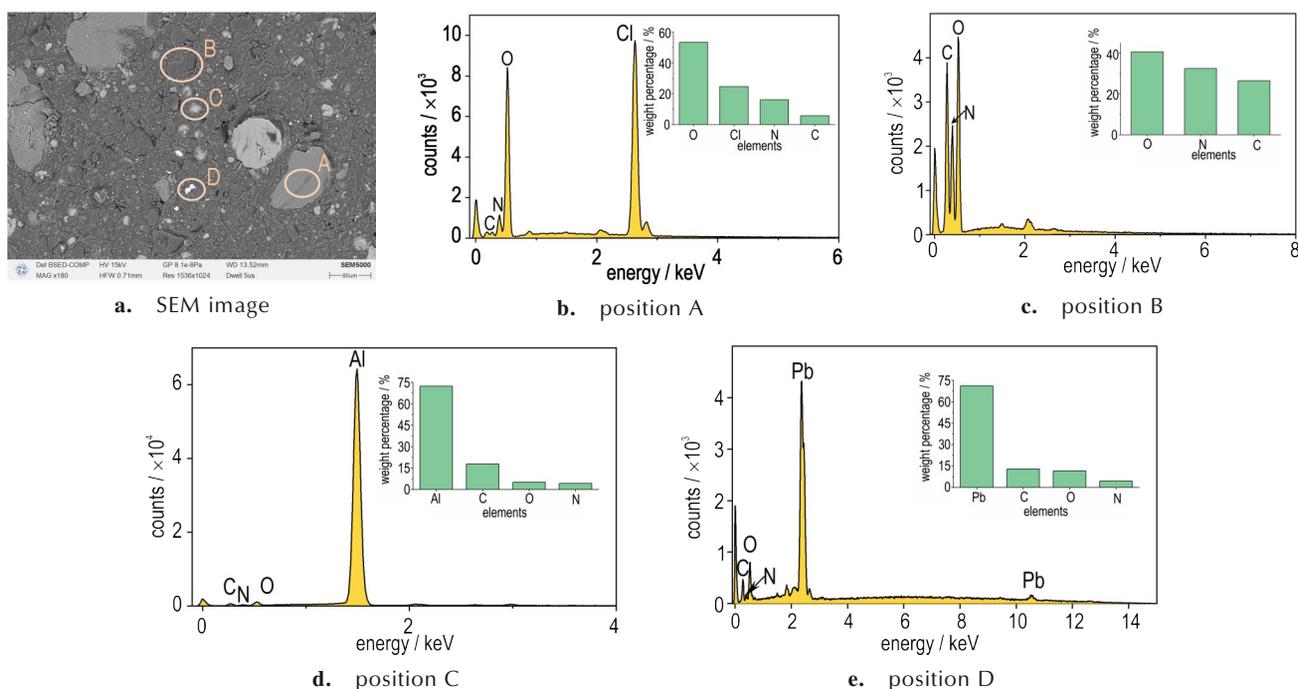


图4 SEM/EDS 实验结果

Fig.4 SEM/EDS experimental results

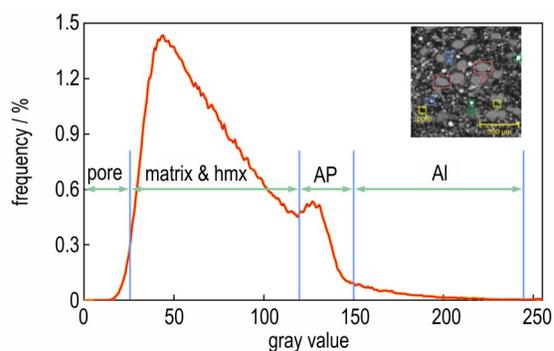


图5 NEPE推进剂切片灰度分布和各细观结构阈值

Fig.5 Grayscale distribution and mesostructure thresholds of NEPE propellant slices

陷的灰度阈值进行标定。对于NEPE推进剂中AP、Al等固体颗粒,明显的灰度差异和形貌特征使得其灰度阈值很容易确定。此外,由于同一细观结构上存在灰度分布不均匀的情况,因此在阈值分割过程中还需要对图像进行一定的形态学处理。

由于在初始状态下很难从CT图像中准确地对HMX进行阈值分割,且单轴拉伸载荷下Al颗粒和Pb对推进剂细观损伤的影响较小,因此本研究分别用等效直径( $d$ )和形状因子( $s$ )对AP颗粒和初始缺陷的三维尺寸分布以及形状进行定量表征,等效直径和形状因子的定义分别为:

$$d = \left( \frac{6V}{\pi} \right)^{1/3}, s = \frac{\pi^{1/3}(6V)^{2/3}}{A}, s \in (0, 1)$$

式中, $V$ 为细观结构的体积, $\mu\text{m}^3$ ;  $A$ 为细观结构的表面积, $\mu\text{m}^2$ 。 $s$ 的值越接近1,细观结构的形状则越接近球形。

对于NEPE推进剂中的AP颗粒的尺寸与形状表征如图6所示。从图6a可以看出,AP颗粒的尺寸主要分布在100~150  $\mu\text{m}$ 的范围内,其中130  $\mu\text{m}$ 左右AP颗粒的占比最高。图6b为AP颗粒尺寸和形状的关系,结合不同 $s$ 范围AP颗粒的形貌可以看出,AP颗粒形状大多类似椭球形,小尺寸AP颗粒形状更加“饱满”,大尺寸AP颗粒则比较“扁平”。

NEPE推进剂中的初始缺陷的尺寸和形状分布如图7,为了避免试件表面缺陷的影响,选取NEPE推进剂内部 $400 \times 400 \times 800$ 体素(即 $1428 \mu\text{m} \times 1428 \mu\text{m} \times 2856 \mu\text{m}$ )的区域进行对孔隙率进行统计,孔隙通过阈值分割即可提取,孔隙率则定义为孔洞总体积在该区域内的占比。通过图7a可以看出初始状态下NEPE推进剂内部存在一定量的缺陷,虽然数量较多,但是体积占比非常小,为0.1187%;初始缺陷的类型主要是单个的孔洞,孔洞尺寸在5~10  $\mu\text{m}$ 范围内占比最高。通过初始缺陷的形状与尺寸的分布关系可以发现(图7b),初始缺陷形状随着其尺寸的增加有明显降低的趋势,说明随着尺寸的增加,初始缺陷的形状逐渐变得不规则,这可能是因为固化过程中黏合剂基体未能完全浸润氧化剂颗粒导致氧化剂颗粒/基体界面脱

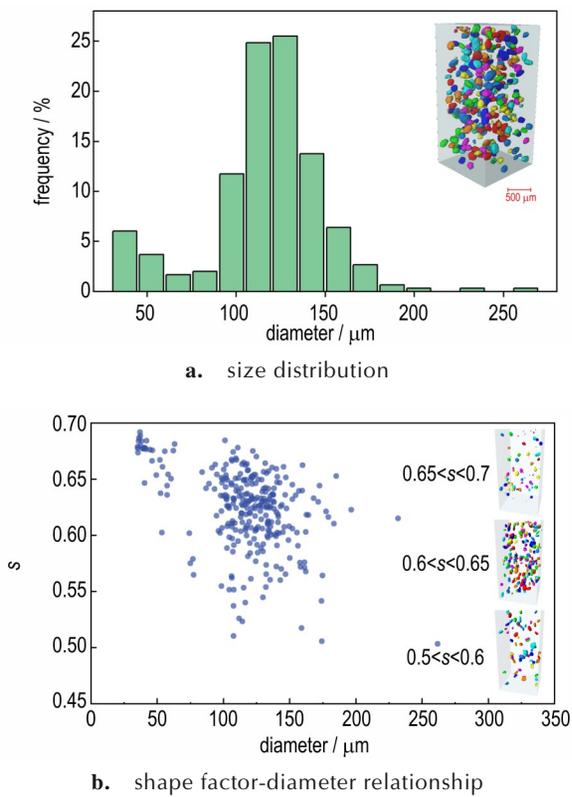


图6 AP颗粒形貌表征  
Fig.6 Morphology characterization of AP particle

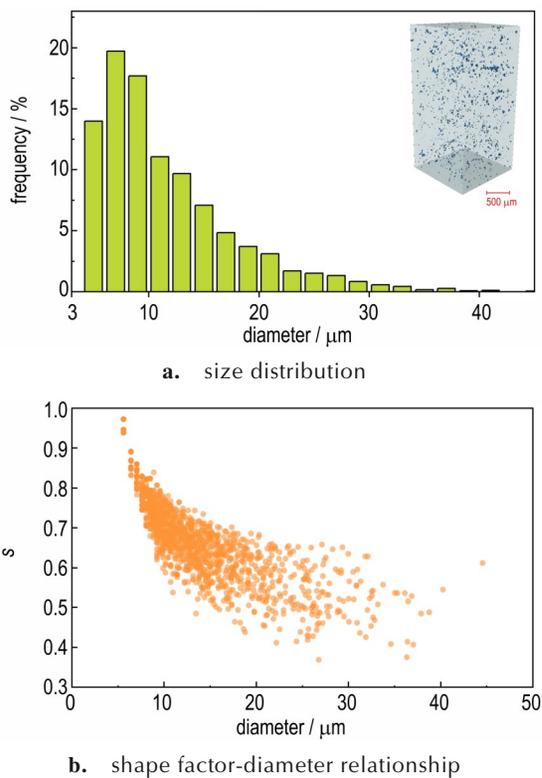


图7 NEPE推进剂初始缺陷形貌表征  
Fig.7 Morphology characterization of initial defects in NEPE propellant

粘是初始缺陷的主要形式,而氧化剂形状的差异使得尺寸较大的缺陷沿着氧化剂颗粒表面分布。

通过多组重复试验对 NEPE 推进剂中 AP 颗粒和初始缺陷的体积分数进行了统计,结果如表 1 所示。根据表 1 可以看出,NEPE 推进剂中 AP 颗粒的体积占比较低,平均体积分数为 7.66%,这是因为 NEPE 推进剂中氧化剂以 HMX 为主,以提升推进剂的能量。初始缺陷的平均值为 0.12%,说明 NEPE 推进剂细观结构具有较好的完整性;同时也可将初始孔隙率作为评价所生产固体推进剂质量优劣的一个辅助参量。此外,对于 NEPE 推进剂细观结构的表征结果,可为数值计算模型的建立提供一定的参考。

表 1 AP 颗粒与初始缺陷体积分数

Table 1 Volume fraction of AP particle and initial defects %		
No.	$\varphi_{AP}$	$\varphi_{pore}$
1	7.43	0.12
2	7.40	0.10
3	7.38	0.16
4	8.31	0.09
5	7.77	0.11
mean value	7.66±0.4	0.12±0.03

Note:  $\varphi_{AP}$  is AP particle volume fraction.  $\varphi_{pore}$  is initial defect volume fraction.

## 2.2 NEPE 推进剂细观结构演化分析

图 8 为不同拉伸应变下 NEPE 推进剂加载方向细观结构演化的二维切片图。从图 8 中可以看出,当拉伸应变达到 20% 时,NEPE 推进剂细观结构出现了损伤,且损伤的形式主要表现为个别 AP 颗粒脱湿形成的一定尺寸孔洞(图 8b)。当拉伸应变增加至 40% 时,已经脱湿的 AP 颗粒所形成孔洞的尺寸发生了进一步增加,同时更多的 AP 颗粒也出现了脱湿现象;此外,在没有 AP 颗粒的区域,NEPE 推进剂的细观结构也出现了许多尺寸较小的孔洞。当拉伸应变达到 60% 时,切片图像中大量 AP 颗粒发生了脱湿,距离较近的 AP 颗粒脱湿形成的孔洞出现了汇聚的现象。前期出现的小尺寸孔洞发生了进一步的生长,甚至也同样出现了孔洞汇合形成微裂纹的现象(图 8d 中红色标注)。通过对图 8d 的分析发现,小尺寸孔洞的形成位置处存在颗粒状结构(图 8d 中黄色标注),该结构灰度值低于 AP,进一步对比图 8c 可以发现灰度值较低的区域都存在颗粒状结构,结合图 4a 中 HMX 的形貌,可以确定该颗粒状的细观结构为 HMX,说明在加载过程中 HMX 也会发生脱湿,因此在对 NEPE 推进剂细观损伤的研究过

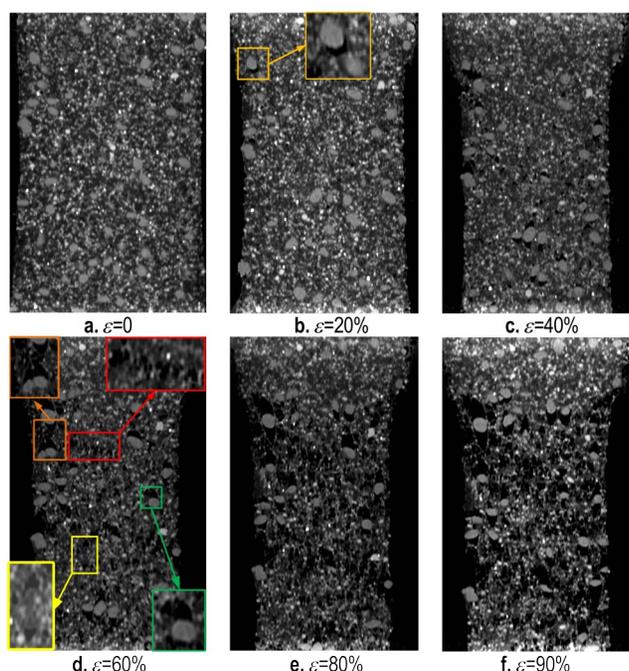


图8 不同拉伸应变下 NEPE 推进剂微观形貌

Fig. 8 Meso-morphology of NEPE propellant with different strains

程中, HMX 的脱湿行为也应当被考虑。当拉伸应变达到 80% 时, NEPE 推进剂黏合剂基体被拉伸使得 AP 颗粒和 HMX 颗粒脱湿程度进一步增加, 同时部分黏合剂基体的断裂造成脱湿形成的缺陷发生大量汇聚, 由于在 NEPE 推进剂中 HMX 的含量高于 AP, 因此 NEPE 推进剂缺陷的汇聚主要包括相邻 AP 颗粒脱湿形成孔洞的汇聚、相邻 HMX 颗粒脱湿形成孔洞的汇聚以及相邻 AP 颗粒和 HMX 颗粒脱湿形成孔洞的汇聚 3 种类型。当拉伸应变达到 90% 时, 推进剂内部大量氧化剂颗粒的脱湿以及缺陷汇聚使得氧化剂颗粒几乎丧失了传递载荷的能力, 外界载荷则主要由黏合剂基体承担, 由于 NEPE 黏合剂基体仍具备一定的变形能力, 因此此时缺陷的演化除了微裂纹的继续汇聚外, 黏合剂基体变形导致缺陷尺寸的增加也在发生。

通过分析, 可以将 NEPE 推进剂的微观失效过程分为孔洞的形核、生长和汇聚 3 个阶段。孔洞的形核是由氧化剂 (AP、HMX) 颗粒的脱湿引起, 且 AP 颗粒首先发生较为明显的脱湿; 孔洞的生长则是由脱湿程度的进一步增加所导致; 当外界载荷不断增加时, 黏合剂的逐渐断裂使得氧化剂颗粒脱湿形成缺陷发生大量的汇聚, 最终 NEPE 推进剂发生宏观断裂。

为了进一步表征加载过程中 NEPE 推进剂微观缺陷演化情况, 对不同拉伸应变下缺陷的空间形貌进行了重构, 同时使用孔隙率对不同拉伸应变下 NEPE 推

进剂内部缺陷进行定量表征。孔隙率的变化规律以及通过单轴拉伸试验获取的 NEPE 推进剂的力学性能曲线如图 9 所示。从图 9 可以看出加载过程中孔隙率整体呈现出先缓慢增加再急剧增加最后增加趋于平缓的变化趋势, 孔隙率随拉伸应变的变化规律可用四次多项式较好的拟合, 其表达式为:

$$p = 0.1468 + 0.04749\varepsilon - 0.00735\varepsilon^2 +$$

$$2.94 \times 10^{-4}\varepsilon^3 - 2 \times 10^{-6}\varepsilon^4 (R^2 = 0.99962)$$

结合图 8 中推进剂微观结构的演化形貌可知, 孔隙率的这一变化规律代表了加载过程中推进剂的微观损伤演化的阶段。当拉伸应变较小时, 推进剂微观损伤以 AP 颗粒脱湿引起的孔洞形核为主, 拉伸应变从 0 增加至 20% 的过程中, 孔隙率仅从 0.1187% 增加至 0.3327%。随着拉伸应变的增加, AP 颗粒脱湿形成孔洞的生长以及 HMX 的脱湿成为孔隙率开始明显增加的主要原因。外界载荷继续增加, 推进剂微观损伤由孔洞的形核和生长逐渐转化为以孔洞的汇聚为主的演化形式, 因此拉伸应变从 40% 增加至 80% 的过程中孔隙率几乎呈线性增加。当微观损伤达到一定程度时, 推进剂微观结构传递载荷的能力大幅下降, 孔洞的汇聚速率减缓, 孔隙率的增加趋于平缓。

通过图 9 中 NEPE 推进剂的应力-应变关系可以看出, 拉伸过程中其应力-应变曲线可以分为线性段、非线性损伤段和下降段 3 个阶段。基于对加载过程中 NEPE 推进剂微观结构演化的表征和分析, 结合推进剂的应力-应变曲线, 可以初步给出单轴准静态拉伸过程中 NEPE 推进剂宏观力学性能变化的微观机制。当 NEPE 推进剂处于线性段时, 其应力随着应变呈线性增加, 但是在这个阶段推进剂内部仍有损伤在不断产生, 损伤的类型主要是氧化剂颗粒脱湿所形成的孤立孔洞。随着拉伸应变的增加, 推进剂宏观力学性能进入

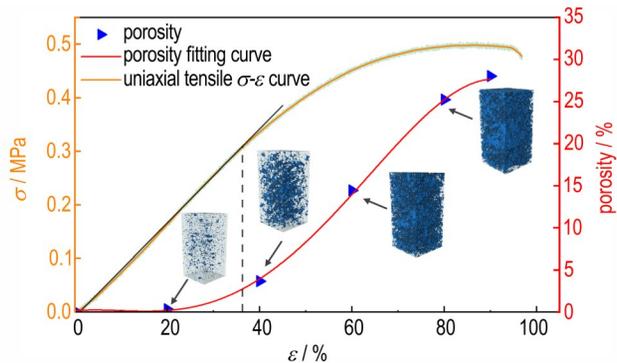


图9 NEPE 推进剂孔隙率变化以及应力-应变曲线

Fig. 9 Changes in porosity and stress-strain curves of NEPE propellant

非线性损伤段,应力随应变增加有所减缓,弹性模量开始逐渐下降;结合孔隙率的变化可以看出,此时孔隙率有了明显的增加,说明大量细观孔洞的形核与生长是 NEPE 推进剂宏观力学性能进入非线性段的原因。随着拉伸应变的增加,应力增加落后于应变增加的趋势越来越明显,这是由于在细观尺度上缺陷不断的发生汇聚,直到推进剂发生宏观断裂。

### 3 结论

通过 Micro-CT 对单轴准静态拉伸载荷下 NEPE 推进剂细观结构的演化进行了原位表征,得出以下结论:

(1) NEPE 推进剂中 AP 颗粒的尺寸主要分布在 100~150  $\mu\text{m}$  的范围内,形状大多类似椭球形,小尺寸 AP 颗粒形状更加“饱满”,大尺寸 AP 颗粒则比较“扁平”;AP 颗粒的平均体积分数为 7.66%。初始缺陷尺寸小、体积占比低,其形状受自身尺寸的影响较为明显,初始缺陷尺寸越小,形状越接近球形。本研究中所用 NEPE 推进剂平均孔隙率仅为 0.12%,初始缺陷形式为孤立的小尺寸(主要集中在(10 $\pm$ 5)  $\mu\text{m}$  范围)孔洞。

(2) 单轴准静态拉伸载荷下 NEPE 推进剂的细观结构演化过程包括孔洞形核、生长和汇聚 3 个阶段。孔洞的形核是由 AP 颗粒和 HMX 脱湿形成的孤立孔洞,当拉伸应变较小时,虽然 AP 颗粒体积分数低,但是由于 AP 颗粒的尺寸相对较大,AP 颗粒更容易发生脱湿;在较多 AP 颗粒脱湿后,HMX 也发生了脱湿,在分析 NEPE 推进剂细观失效问题时,也应当考虑 HMX 脱湿行为的影响。孔洞的生长则是由氧化剂颗粒脱湿尺寸的增加所引起。孔洞汇聚包括相邻 AP 颗粒脱湿形成孔洞的汇聚、相邻 HMX 颗粒脱湿形成孔洞的汇聚以及相邻 AP 颗粒和 HMX 颗粒脱湿形成孔洞的汇聚 3 种类型。

(3) 大量细观缺陷的形核与生长是 NEPE 推进剂宏观力学性能进入非线性段的原因,细观缺陷的不断汇聚使得宏观应力增加落后于应变增加的现象越来越明显。加载过程中孔隙率呈现出先缓慢增加再急剧增加最后增加趋于平缓的变化趋势,这一变化趋势反映了推进剂细观缺陷形核、生长和汇聚的过程,与推进剂宏观力学性能变化也有一定的对应关系。

#### 参考文献:

[1] 侯林法. 复合固体推进剂[M]. 北京: 宇航出版社, 1994: 91-255.

- HOU Lin-fa. Composite solid propellant[M]. Beijing: Aerospace Press, 1994: 91-255.
- [2] WUBULIAISAN M, WU Y Q, HOU X, et al. A viscoelastic constitutive model considering deformation and environmental-induced damages for solid propellants[J]. *Aerospace Science and Technology*, 2023, 132(Jan.): 108055.1-108055.13.
- [3] LEI M, WANAG J, CHENG J, et al. A constitutive model of the solid propellants considering the interface strength and dewetting[J]. *Composites Science and Technology*, 2020, 185 (Jan.5): 107893.1-107893.9.
- [4] 王亚平, 王北海. 丁羟推进剂拉伸脱湿的电子显微镜观测[J]. 固体火箭技术, 1998, 21(2): 71-74.  
WANG Ya-ping, Wang Bei-hai. Study on dewetting and fracture behavior of HTPB propellant by SEM[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 1998, 21(2): 71-74.
- [5] IDE K M, HO S, WILLIAMS D R G. Fracture behaviour of accelerated aged solid rocket propellants[J]. *Journal of Materials Science*, 1999(17): 4209-4218
- [6] 刘畅, 王哲君, 强洪夫, 等. 低温动态准双轴拉伸加载下 HTPB 推进剂的热老化性能[J]. 宇航学报, 2020, 41(3): 353-361.  
LIU Chang, WANG Zhe-jun, QIANG Hong-fu, et al. Thermal aged properties of HTPB propellant at low temperature under dynamic quasi-biaxial tensile loading[J]. *Journal of Astronautics*, 2020, 41(3): 353-361.
- [7] 刘著卿, 李高春, 邢耀国, 等. 复合固体推进剂细观损伤扫描电镜实验及数值模拟[J]. 推进技术, 2011, 32(3): 412-416.  
LIU Zhu-qing, LI Gao-chun, XING Yao-guo, et al. Numerical simulation and SEM study on the microstructural damage of composite solid propellants[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2011, 32(3): 412-416.
- [8] VAN RAMSHORST M C J, DI BENEDETTO G L, DUVALOIS W, et al. Investigation of the failure mechanism of HTPB/AP/Al propellant by in-situ uniaxial tensile experimentation in SEM [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2016, 41 (4) : 700-708.
- [9] 杨秋秋, 蔡如琳, 徐胜良, 等. 原位拉伸扫描电镜法研究 GAP 推进剂的损伤行为[J]. 火炸药学报, 2019, 42(5): 511-515.  
YANG Qiu-qiu, CAI Ru-lin, XU Sheng-liang, et al. Damage behavior of GAP solid propellant by in-situ tensile SEM method [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2019, 42 (5): 511-515.
- [10] 杨秋秋, 徐胜良, 蔡如琳, 等. 基于数字图像处理的复合固体推进剂细观损伤行为研究[J]. 固体火箭技术, 2022, 45(1): 83-91.  
YANG Qiu-qiu, XU Sheng-liang, CAI Ru-lin, et al. Mesoscopic damage behavior of composite solid propellants based on digital image processing technology[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2022, 45(1): 83-91.
- [11] COLLINS B, MAGGI F, MATOUS K, et al. Using tomography to characterize heterogeneous propellants [C]//46th AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit. 2008.
- [12] LEE H, BRANDYBERRY M, TEDOR A, et al. Three-dimensional reconstruction of statistically optimal unit cells of polydisperse particulate composites from microtomography[J]. *Physical Review E Statistical Nonlinear & Soft Matter Physics*, 2009, 80(6 Pt 1): 061301.
- [13] 刘新国, 刘佩进, 强洪夫. 基于微 CT 技术的丁羟推进剂脱湿定量表征方法研究[J]. 推进技术, 2019, 40(5): 1162-1168.

- LIU Xin-guo, LIU Pei-jin, QIANG Hong-fu. Quantificational method of dewetting damage of HTPB propellant based on micro-CT detection [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2019, 40(5): 1162-1168.
- [14] 李世奇. 单轴拉伸下HTPB推进剂微观损伤演化规律研究[D]. 西安: 火箭军工程大学, 2021.
- LI Shi-qi. Study on the meso-damage evolution law of HTPB propellant with uniaxial tension[D]. Xi'an: Rocket Force University of Engineering, 2021.
- [15] 裴书帝. 固体发动机装药粘接界面微观损伤演化规律研究[D]. 西安: 火箭军工程大学, 2022.
- PEI Shu-di. Research on meso damage evolution of solid rocket motor charge bonding interface [D]. Xi'an: Rocket Force University of Engineering, 2022.
- [16] 魏晋芳, 赖国栋, 柴海伟, 等. 准静态拉伸下固体推进剂三维结构变形损伤失效机理研究[J]. *固体火箭技术*, 2023, 46(2): 186-194.
- WEI Jin-fang, LAI Guo-dong, CHAI Hai-wei, et al. Research on three-dimensional structural deformation failure mechanism of solid propellant under quasi-static tension [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2023, 46(2): 186-194.
- [17] 王龙, 刘岳勋, 吴圣川, 等. 基于原位X射线成像的推进剂损伤演化表征[J]. *航空学报*, 2023, 44(7): 276-287.
- WANG Long, LIU Yue-xun, WU Sheng-chuan, et al. In-situ X-ray tomography based characterization of propellant damage evolution [J]. *Acta Aeronautica et Astronautica Sinica*, 2023, 44(7): 276-287.
- [18] LIU Yue-xun, QIAN Wei-jian, WANG Long, et al. In situ X-ray tomography study on internal damage evolution within solid propellants of carrier rockets [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2023, Vol.882: 145451.
- [19] 郭翔. NEPE推进剂/衬层界面粘结、破坏机理与力学性能调控技术研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2017.
- GUO Xiang. Investigation on bonding failure mechanism and mechanical performance tuning of interfaces between NEPE solid propellant and liner [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2017.

## Mesostructure Evolution Behavior of NEPE Solid Propellant under Uniaxial Tension

LI Shi-qi<sup>1</sup>, QIANG Hong-fu<sup>1</sup>, CHEN Tie-zhu<sup>1</sup>, WANG Xue-ren<sup>1</sup>, WANG Zhe-jun<sup>2</sup>, WANG Guang<sup>1</sup>

(1. Zhijian Laboratory, Rocket Force University of Engineering, Xi'an 710025, China; 2. School of Missile Engineering, Rocket Force University of Engineering, Xi'an 710025, China)

**Abstract:** To analyze the mesostructure evolution behavior of nitrate ester plasticized polyether (NEPE) propellants under uniaxial quasi-static tensile load, in-situ observation test was conducted on NEPE propellants during the tensile process using Micro CT. The size and an shape of ammonium perchlorate (AP) particles and initial defects in NEPE propellants were characterized. The failure process of the mesostructure in the propellant during uniaxial tensile process was obtained, and the quantitative analysis of the changes in meso-damage of NEPE propellants was carried out using porosity. The reason for the changes of macro-mechanical properties is explained based on the evolution laws of the structure of NEPE propellant on the mesoscale. The results indicate that the initial defects size of NEPE propellant is small and the volume ratio is low, with an average value of 0.12%. In the process of uniaxial quasi-static tension, the meso-failure process of NEPE propellant mainly includes three stages, pores nucleation, growth and convergence. Although the volume fraction of AP particles is low, it is often the start of meso-damage because of easy debonding. HMX particles will also debonding after a certain degree of debonding of AP. The influence of HMX debonding behavior should be considered when analyzing the macro-mechanical properties of NEPE propellant. The nucleation and growth of a large number of mesoscopic defects is the reason why the macro-mechanical properties properties of NEPE propellant enter the nonlinear section. The phenomenon that the increase of macroscopic stress lags behind the increase of strain is more and more obvious because of the continuous convergence of mesoscopic defects. During the loading process, the porosity shows a change trend of slowly increasing first, then sharply increasing and finally increasing tends to be gentle. The change law of porosity can not only quantitatively reflect the evolution stages of the mesoscopic defects of NEPE propellant, but also have a certain corresponding relationship with the changes of the macroscopic mechanical properties of NEPE propellant.

**Key words:** NEPE propellant; meso-damage; uniaxial tension; octogen (HMX); debonding

**CLC number:** TJ5; V512

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2023232

**Grant support:** National Natural Science Foundation of China (No. 22205259)

(责编: 王馨逸)