

文章编号:1006-9941(2009)02-0236-05

## NEPE 推进剂湿老化特性研究

池旭辉<sup>1,2</sup>, 彭 松<sup>1</sup>, 庞爱民<sup>1,2</sup>, 张诗平<sup>1</sup>, 吴风军<sup>1</sup>

(1. 航天科技集团公司四院四十二所固体推进剂安全与贮存评估中心, 湖北 襄樊 441003;

2. 海军航空工程学院, 山东 烟台 264001)

**摘要:**开展了 NEPE 推进剂在不同环境条件下湿老化试验, 监测了试验过程中推进剂的吸湿率、力学性能和稳定剂含量的变化。结果表明, 吸湿严重影响 NEPE 推进剂力学性能。85% RH 环境条件下, 抗拉强度下降幅度可达 70%。NEPE 推进剂吸湿平衡湿度低, 11% RH 时仍有轻微吸湿。短期吸湿引起的力学性能下降可通过干燥手段恢复。湿老化速度与试件尺寸及暴露表面积有关。高温加速老化条件下, 湿气加剧 NEPE 推进剂的化学老化, 表明长期贮存有必要考虑湿气引起的不可逆化学反应。

**关键词:**物理化学; 固体推进剂; 贮存性能; 湿老化; 力学性能

**中图分类号:** TJ55; V512; O64

**文献标识码:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2009.02.027

### 1 引 言

NEPE 推进剂兼有复合固体推进剂和双基推进剂的优点, 具有能量高、高低温力学性能好等优点, 国外 20 世纪 70 年代成功应用于大型固体火箭发动机。国内自 20 世纪 90 年代以来, 关于 NEPE 推进剂性能与应用的研究很活跃。其中 NEPE 推进剂贮存性能的研究主要集中在热老化和化学安定性方面<sup>[1-6]</sup>, 对 NEPE 推进剂吸湿和湿老化问题缺少专门、深入的研究。考虑到 NEPE 推进剂配方中极性组分较多, 亲水性较强, 因此, 研究其吸湿和湿老化问题很有必要。

关于固体推进剂吸湿和湿老化, 国内外自 1960 年以来, 主要以丁羧、丁羟推进剂为研究对象, 陆续开展了研究, 对以丁羧、丁羟推进剂为代表的复合固体推进剂湿老化的基本规律有了较全面的认识。综合公开的文献报道, 固体推进剂湿老化的基本规律可归纳如下<sup>[7-15]</sup>:

(1) 吸湿严重影响固体推进剂力学性能尤其是高温力学性能, 环境湿度下吸湿引起的力学性能下降可以达到 50% 以上; 吸湿对燃速没有显著影响。

(2) 环境湿度是影响固体推进剂吸湿的决定性因素, 在平衡湿度附近贮存, 固体推进剂保持湿含量平衡, 性能不发生显著变化。

(3) 吸湿对应变状态固体推进剂的影响甚于非应变状态推进剂。

(4) 吸湿对固体推进剂力学性能的影响在一定范围

内是可逆的, 固体推进剂短期吸湿引起的性能损失可以通过干燥的办法来恢复。高温力学性能较难完全恢复。

(5) 试件的尺寸和表面状态影响固体推进剂湿老化的速度。在同样条件下, 小试件力学性能下降快, 大试件力学性能下降慢。通过表面处理, 可以缓解固体推进剂力学性能劣化。

本研究在上述成果基础上以 NEPE 推进剂为对象, 开展了一系列实验, 讨论吸湿对 NEPE 推进剂性能的影响、平衡湿度、湿老化的可恢复性和试件尺寸影响等问题, 探讨了 NEPE 推进剂的高温湿老化特性。

### 2 实 验

以 PEG/HMX/AP/Al 配方 NEPE 推进剂为实验材料, 按照下述方法制作成试件分别进行试验。

(1) 片状药的湿老化试验。将推进剂切成长 120 mm、宽 30 mm、厚 10 mm 的片状试样, 在恒定温湿度环境下贮存。定期取样制作成哑铃形试件, 测试常温单向拉伸力学性能 (25 °C, 拉速 100 mm · min<sup>-1</sup>) 和药条燃速 (压力 5.85 MPa)。部分试样取样后置于含 HFS 分子筛干燥器内去湿一段时间后按前述条件测试力学性能。

(2) 方坯药的湿老化试验。推进剂制作成尺寸为 120 mm × 120 mm × 30 mm 方坯, 一部分方坯表面裸露, 一部分方坯进行了表面包覆处理, 只留一个 130 mm × 30 mm 的面暴露在空气中。试样在 (20 ± 5) °C、70% RH 条件下贮存。定期取样制作成哑铃形试件, 测试常温单向拉伸力学性能 (25 °C, 拉速 100 mm · min<sup>-1</sup>)。其中包覆试样按照距离暴露面的

收稿日期: 2008-01-16; 修回日期: 2009-01-08

作者简介: 池旭辉 (1973 -), 男, 高工, 博士生, 从事复合固体推进剂贮存性能研究。e-mail: chixh@126.com

距离远近分成 3 部分制作成哑铃形试件分别测试。

(3) 药粒的吸湿试验。推进剂切制成边长 5 mm 的立方体颗粒,在(20 ± 5) °C、不同湿度条件下贮存。定期取样连同盛放容器一起于千分位电子天平分别测试试样和容器的总质量,按照下式求出吸湿率。

$$R_w = \frac{W_t - W_0}{W_s} \times 100\%$$

式中,  $W_t$ ,  $t$  时刻取样总质量, g;  $W_0$ , 初始总质量, g;  $W_s$ , 推进剂试样初始质量, g。

### 3 实验结果与讨论

#### 3.1 NEPE 推进剂吸湿后力学性能变化的一般规律

NEPE 推进剂试片分别于相对湿度为 99%、85%、70%、50% 和 30%、恒定温度(20 ± 5) °C 下贮存,单向拉伸力学性能和药条燃速测试结果分别见图 1(数据经归一化处理)和表 1。

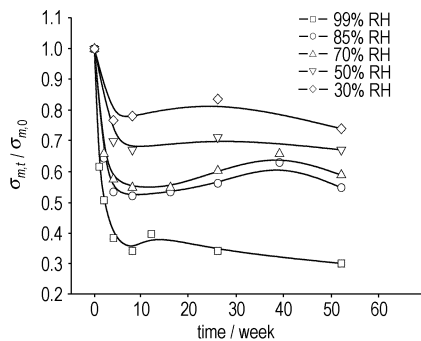


图 1 NEPE 推进剂常温湿老化力学性能-贮存时间的关系

Fig. 1 Curves of mechanical property vs storage time

(NEPE propellant aged in different humidities at room temperature)

表 1 NEPE 推进剂不同湿度下贮存药条燃速的变化

Table 1 Variation of burning rate of NEPE propellant bar aged in different humidity at room temperature  $r_t/r_0$

storage time/week	relative humidity/%				
	99%	85%	70%	50%	30%
0	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
2	1.032	-	-	-	-
4	1.012	1.012	-	-	-
6	-	-	0.996	-	-
8	1.006	1.019	-	-	-
12	0.999	-	1.008	0.998	1.003
16	-	1.020	-	-	-
20	1.034	-	-	-	-
24	-	1.037	1.021	-	-
26	0.984	-	-	-	-
30	-	-	-	1.029	1.034
35	-	-	0.997	-	-
40	-	1.010	-	-	-
89	-	-	0.984	1.000	0.999

表 1 中,  $r_0$  表示未老化推进剂的燃速,  $r_t$  表示老化至  $t$  时刻推进剂的燃速,以  $r_t/r_0$  表示老化后推进剂燃速的变化。由表 1 可知,吸湿对 NEPE 推进剂燃速没有显著影响。在所监测的贮存时间内,药条燃速测试值的波动在其测试误差范围之内。

力学性能受环境湿度影响很大。抗拉强度( $\sigma_m$ )随贮存时间增加而迅速下降,表现出下降幅度大(降幅可达 70%),下降速度快(4 周左右即趋于稳定)的特点;延伸率( $\epsilon_m$ )随贮存时间增加显著增大,在高湿环境下表现更为明显。

环境湿度越高,对推进剂的力学性能影响越大。相同贮存时间的常温最大抗拉强度随着环境湿度增加而下降。各个湿度下 8 周(力学性能基本稳定后)贮存抗拉强度的变化与环境湿度,关系如图 2 所示。由图 2 可见,抗拉强度变化与环境湿度大致呈线性关系。若按照线性趋势线外推,  $\sigma_{m,t}/\sigma_{m,0}$  为 1 时,相对湿度在 0% RH 附近。这说明在很低湿度下,NEPE 推进剂仍然可以吸湿,从而导致力学性能发生变化。工程上称推进剂既不吸湿也不向外散失水分(吸湿率  $R_w = 0$ )的环境相对湿度为平衡湿度,可见 NEPE 推进剂的平衡湿度很低。由以往报道看,丁腈、丁羟等复合固体推进剂平衡湿度因为配方的差异而有较大差别,基本在 30% ~ 55% 之间<sup>[8-12]</sup>,未见低于 20% RH 的报道。NEPE 推进剂的平衡湿度之低确实非同寻常。因为力学性能的影响因素较多,下面通过吸湿率测试数据对此进一步讨论。

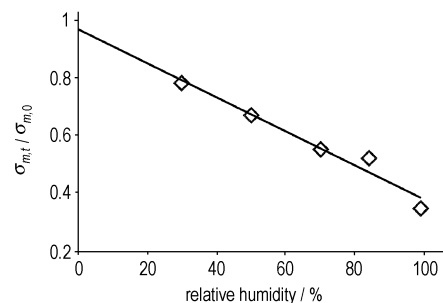


图 2 不同湿度下贮存 8 周抗拉强度的变化与环境相对湿度的关系

Fig. 2 Curves of tensile strength change rate vs relative humidity (NEPE propellant aged 8 weeks in different humidities at room temperature)

#### 3.2 NEPE 推进剂吸湿率与环境湿度的关系

图 3 给出了两种 NEPE 推进剂在不同湿度下吸湿率与时间的关系。两种 NEPE 推进剂配方相同,制作时间、贮存时间不同。一种是新制推进剂(图 3a),与

3.1 节试验用推进剂同批次,实验前室温密封贮存不足 30 d; 另一种推进剂(图 3b)是从外地运来的,室温密封贮存超过半年。由图 3a 可知,新制 NEPE 推进剂在 11% RH 环境下,仍然有轻微吸湿,其平衡湿度应低于 11% RH; 而图 3b 则显示,长期贮存过的 NEPE 推进剂平衡湿度在 23% RH 附近。

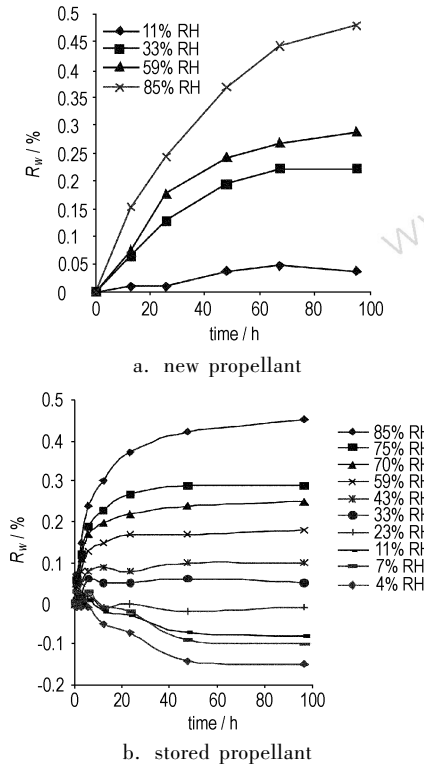


图 3 NEPE 推进剂不同环境湿度下的吸湿率随贮存时间的变化

Fig. 3 Variation of  $R_w$  of NEPE propellant vs storage time (NEPE propellant aged in different humidities at room temperature)

上述实验现象说明,平衡湿度与推进剂的贮存条件有很大关系。如果在贮存过程中发生吸湿或去湿,平衡湿度也会发生改变。实际上,根据气固吸附理论,推进剂吸湿是一个推进剂内部水分与外界空气中水分达到平衡的过程。从这个意义上来说,平衡湿度与其说是推进剂吸湿能力的反映,不如说它是推进剂自身含湿量的反映。因此平衡湿度不宜作为描述 NEPE 推进剂的吸湿特性的参数。

### 3.3 试样尺寸对湿老化速度的影响

包覆过的 NEPE 推进剂方坯老化后按照距离暴露面由近到远的顺序取 3 处(分别记为 A、B 和 C)试样进行力学性能测试,结果见图 4,不同的取样位置湿老化后的力学性能未见明显差别,这说明湿气在 NEPE 推进剂内部扩散速率很大。

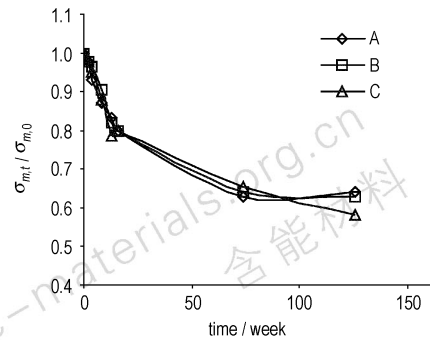


图 4 老化后的包覆 NEPE 推进剂方坯不同取样位置的力学性能随时间的变化

Fig. 4 Curves of mechanical property at different positions of NEPE propellant blocks aged in 70% RH at room temperature vs storage time

未包覆的 NEPE 推进剂方坯常温湿老化结果见表 2。与图 1 相比,同湿度下方坯老化速率远低于试片。图 5 比较了试片、方坯以及包覆过的方坯在 70% RH 下老化的性能变化。由图 5 可见,NEPE 推进剂方坯的湿老化力学性能变化的趋势与试片的湿老化是一致的,但是方坯的湿老化速度明显低于试片的湿老化速率。而且包覆过的方坯湿老化速率又明显低于未包覆过的方坯。说明推进剂试件体积越大,湿老化速率越小;同体积下,暴露表面积越大,湿老化速度越大。可见试件暴露表面积-体积比是影响湿老化速率的重要因素。

### 3.4 NEPE 推进剂力学性能的去湿恢复特性

把 NEPE 推进剂试片放入 85% RH 的容器中,恒温  $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$  贮存 8 周,把吸湿后的样品放入含分子筛的干燥器中干燥。样品吸湿后及去湿过程中力学性能测试结果见表 3。

吸湿后的试样经过干燥贮存气氛存放 4 周,推进剂的常温力学性能大幅度提高,接近未吸湿时的性能。可见,推进剂的短期吸湿可通过干燥手段去湿,恢复性能。这与其它已报道的固体推进剂一致<sup>[10-11]</sup>,说明常温短期的湿老化很大程度上是可逆的,主要是物理作用。

表 2 NEPE 推进剂方坯在不同湿度下贮存的  $\sigma_{m,t}/\sigma_{m,0}$  值  
Table 2 The  $\sigma_{m,t}/\sigma_{m,0}$  value of NEPE propellant blocks aged in different humidity at room temperature

storage time/week	70%	50%	30%
0	1.000	1.000	1.000
2	0.992	0.938	0.928
4	0.800	0.826	0.879
8	0.706	0.780	0.871
13	0.702	0.749	0.837
16	0.704	0.745	0.871

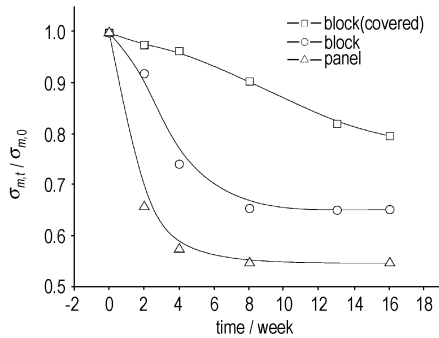


图 5 NEPE 推进剂试片、方坯以及包覆过的方坯在 70% RH 下老化的性能变化对比

Fig. 5 Variation of mechanical property of NEPE propellant panel, bulk and covered bulk aged in 70% RH at room temperature

表 3 NEPE 推进剂试片吸湿 8 周后去湿力常温学性能恢复情况 (85% RH)

Table 3 The mechanical property recovery of NEPE propellant specimens in dry atmosphere after aged 8 weeks in 85% RH atmosphere

parameter	recovery time/week			
	0	2	4	8
$\sigma_{m,t}/\sigma_{m,0}$	0.562	0.808	0.959	0.932
$\varepsilon_{m,t}/\varepsilon_{m,0}$	1.203	1.255	1.198	1.165
$\varepsilon_{m,t}/\varepsilon_{m,0}$	1.075	1.045	1.045	1.044

### 3.5 NEPE 推进剂的高温湿老化特性

图 6 给出了 NEPE 推进剂在三种环境湿度状态 70℃ 高温老化的力学性能变化。可见高温湿老化曲线是两段式的,开始阶段强度急剧下降是吸湿引起的,经过一段平台后再次出现急剧下降是高温化学老化引起的(80% RH 曲线未测试到第二次下降)。显然与常温试验相比,高温同相对湿度下,达到吸湿平衡时间更短,吸湿引起的强度变化幅度更大吸湿湿度越大(曲线起始下降幅度)。就是说平衡状态的吸湿程度和吸湿速率不仅与相对湿度有关,也与温度有关。

同时监测了 NEPE 推进剂高温湿老化过程中稳定剂含量的变化,试验结果如图 7 所示。可见,高温老化环境湿度对稳定剂消耗速率的影响非常显著,湿度越大,稳定剂消耗越快。稳定剂含量是表征 NEPE 推进剂热(化学)老化的重要参数。上述结果表明,环境水分参与或促进了 NEPE 推进剂的化学老化反应,大幅加快了化学老化进程。说明 NEPE 推进剂长期贮存过程中,环境湿度所起的不可逆的化学作用不可忽略。

## 4 结 论

(1) 吸湿严重影响 NEPE 推进剂的力学性能。吸

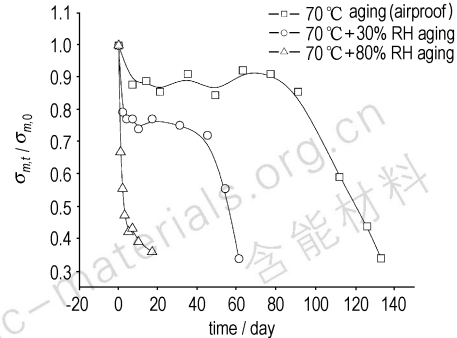


图 6 NEPE 推进剂在不同湿度环境下高温热老化力学性能变化对比

Fig. 6 Variation of mechanical property of NEPE propellant aged in different humidity at elevated temperature

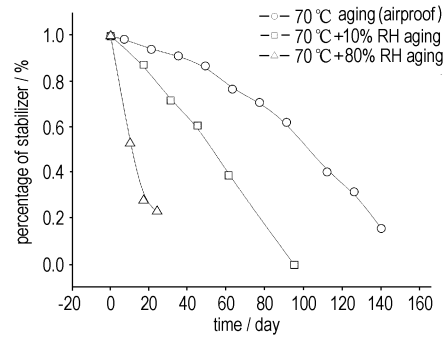


图 7 NEPE 推进剂在不同湿度环境下高温热老化稳定剂含量变化对比

Fig. 7 Variation of stabilizers content of NEPE propellant aged in different humidity at elevated temperature

湿引起的抗拉强度下降幅度可达 70% 以上。短期吸湿引起的 NEPE 推进剂力学性能下降可通过干燥手段恢复。

(2) NEPE 推进剂在很低的环境湿度下仍能吸湿,平衡湿度不适合应用于描述其吸湿特性。

(3) 湿老化速率与试件暴露表面积-体积比有关。

(4) 高温下,湿气加剧 NEPE 推进剂的化学老化。说明 NEPE 推进剂长期贮存过程中,环境湿度所起的不可逆的化学作用不可忽略。

### 参考文献:

[1] 范夕萍, 刘子如, 孙莉霞, 等. NEPE-5 固体推进剂物理老化的动态力学性能[J]. 火炸药学报, 2002, 10(3): 132 - 135.  
FAN Xi-ping, LIU Zi-ru, SUN Li-xia, et al. A Prediction on the physical aging life of NEPE-5 propellant[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2002, 10(3): 132 - 135.

[2] 张昊, 庞爱民, 彭松. 固体推进剂贮存寿命非破坏性评估方法(I)老化特征参数监测法[J]. 固体火箭技术, 2005, 28(4): 271 - 275.  
ZHANG Hao, PANG Ai-min, PENG Song. Nondestructive approaches

- to assessing the service life of solid propellants( I ): Aging characteristic parameters surveillant method [ J ]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2005, 28(4) : 271 – 275.
- [3] 张腊莹, 衡淑云, 刘子如, 等. NEPE 类推进剂老化的动态力学性能 [ J ]. *推进技术*, 2006, 27(5) : 477 – 480.  
ZHANG La-ying, HENG Shu-yun, LIU Zi-ru, et al. Dynamic mechanical properties for aged NEPE propellant [ J ]. *Journal of Propulsion Technology*, 2006, 27(5) : 477 – 480.
- [4] 张腊莹, 刘子如, 衡淑云, 等. NEPE 类推进剂的寿命预估 [ J ]. *推进技术*, 2006, 27(6) : 572 – 576.  
ZHANG La-ying, LIU Zi-ru, HENG Shu-yun, et al. Estimation of life span for NEPE propellant [ J ]. *Journal of Propulsion Technology*, 2006, 27(6) : 572 – 576.
- [5] 张昊, 彭松, 庞爱民, 等. NEPE 推进剂老化过程中结构与力学性能的关系 [ J ]. *火炸药学报*, 2007, 30(1) : 13 – 16.  
ZHANG Hao, PENG Song, PANG Ai-min, et al. Relationship of structure and mechanical properties in the aging process of NEPE propellant [ J ]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2007, 30(1) : 13 – 16.
- [6] 张昊, 彭松, 庞爱民, 等. NEPE 推进剂力学性能与化学安定性关联老化行为及机理 [ J ]. *推进技术*, 2007, 278(3) : 327 – 332.  
ZHANG Hao, PENG Song, PANG Ai-min, et al. Coupling aging behaviors and mechanism between mechanical properties and chemical stability of NEPE propellant [ J ]. *Journal of Propulsion Technology*, 2007, 278(3) : 327 – 332.
- [7] Chang S T, Han S, Malone bobby. Numerical analysis of moisture propagation and chemical reaction in a solid propellant [ R ]. AIAA2000-3180.
- [8] Brownell R M, Biddle R A. Temperature and humidity aging studies on low flame temperature propellants [ R ]. AIAA paper, 71 – 664.
- [9] Fitzgerald J E, Hufferd W L. Handbook for the engineering structure analysis of solid propellants. Part II : Loading and environmental considerations [ R ]. ADA-887478, 1973.
- [10] 鲁念惠. 固体推进剂的湿老化 [ J ]. *固体推进技术*, 1978(2).  
LU Nian-hui. The humidity aging of solid propellants [ J ]. *Solid Propulsion Technology*, 1978(2).
- [11] 丁世俊, 鲁国林, 刘月华. 恢复吸湿丁羟推进剂试件性能的研究 [ J ]. *固体火箭技术*, 1995, 18(4) : 18 – 22.  
DING Shi-jun, LU Guo-lin, LIU Yue-hua. Studies on properties of HTPB propellant specimens recovered from moisture absorption [ J ]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 1995, 18(4) : 18 – 22.
- [12] 赵海泉, 李彦丽. 湿度和应力状态对丁羟推进剂贮存性能的影响 [ C ] // 固体推进剂老化行为、化学安定性及贮存性能研讨会论文集, 洛阳, 1999.  
ZHAO Hai-quan, LI Yan-li. Effect of environmental humidity and stress state on the storage properties of HTPB propellants [ C ] // Aging Behaviors, Workshop on Chemical Stabilities and Storage Properties of Solid Propellants, Luoyang, 1999.
- [13] 何耀东, 刘建全. 环境湿度对 HTPB 推进剂力学性能的影响 [ J ]. *固体火箭技术*, 1996, 19(3) : 47 – 52.  
HE Yao-dong, LIU Jian-quan. The effects of environmental humidity on the mechanical properties of HTPB propellant [ J ]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 1996, 19(3) : 47 – 52.
- [14] 王亚平, 王北海. 环境湿度及拉伸速度对丁羟推进剂伸长率的影响 [ J ]. *含能材料*, 1998, 6(2) : 59 – 64.  
WANG Ya-ping, WANG Bei-ha. Effect of environmental humidity on elongation of HTPB propellants at different stretching rate [ J ]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 1998, 6(2) : 59 – 64.
- [15] 李亚, 张纲要, 王敬腾. 复合固体丁羟推进剂药柱表面防湿涂层研制 [ J ]. *固体火箭技术*, 2003, 26(3) : 55 – 57.  
LI Ya, ZHANG Gang-yao, WANG Jing-teng. Development of damp-proof coating applied to composite propellant grain [ J ]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2003, 26(3) : 55 – 57.

## Humidity Aging Behaviors of NEPE Propellant

CHI Xu-hui<sup>1,2</sup>, PENG Song<sup>1</sup>, PANG Ai-min<sup>1,2</sup>, ZHANG Shi-ping<sup>1</sup>, WU Feng-jun<sup>1</sup>

(1. Assessment Center of Solid Propellant's Safety and Aging, The 42nd Institute of the Fourth Academy of CAS, Xiangfan 441003, China;

2. Navy Aeronautical Engineering Institute, Yantai 264001, China)

**Abstract:** Humidity aging experiments of investigating effects of environmental humidity on NEPE propellant were carried out. Mechanical properties, humidity absorption ratio, and variation of stabilizers content of NEPE propellant were measured. Results show that absorption humidity seriously affects mechanical properties of the NEPE propellant. Tensile strength may decrease by 70% of initial value in 85% RH condition. The NEPE propellant's equilibrium humidity is very low, and the propellant can absorb humidity slightly in 11% RH condition. Humidity aging rate is relative to exposed surface area and scale of specimens. The mechanical property loss resulting from short-term humidity aging can be recovered mostly by dehydration in dry air. Humidity accelerates chemical aging obviously in NEPE propellant at elevated temperature. It suggests that it is necessary to take humidity effects on chemical reactions into account in long-term storage evaluation.

**Key words:** physical chemistry; solid propellant; storage property; humidity aging; mechanical property