

文章编号:1006-9941(2022)08-0793-11

丁羟四组元推进剂的宽温围压单向拉伸力学行为

李春涛^{1,2},李伟^{1,2},庞爱民^{1,2},曹成硕^{1,2},孙鑫科^{1,2},周伟杰²

(1. 航天化学动力技术重点实验室, 湖北 襄阳 441003; 2. 湖北航天化学技术研究所, 湖北 襄阳 441003)

摘要: 为了研究丁羟四组元推进剂在宽温围压条件下的单向拉伸力学性能,采用宽温-围压气体试验系统研究了不同温度(-50 ℃、20 ℃和70 ℃)、不同围压(0.1 MPa、2 MPa与8 MPa)与不同拉伸速率(100 mm·min⁻¹、1000 mm·min⁻¹和4200 mm·min⁻¹)下推进剂力学性能的变化规律。采用SEM扫描电镜与微米CT相结合的手段从细观层面分析宏观力学性能发展的内在细观原因,以揭示外载荷对高固含量推进剂力学性能的影响机制。研究表明,常温与高温条件下,推进剂的损伤以“脱湿”为主;低温常压下则主要为“脱湿”和颗粒的韧断,当围压增大时会向颗粒的脆断转变,延伸率随围压的增大而增大,分析认为主要是围压抑制了孔洞的产生和损伤的演化;在高围压不同拉伸速率下,常温和高温下推进剂表现出来的力学性能较为接近,这是因为高温会使粘合剂基体与固体填料之间的相互作用减弱,推进剂出现更严重的脱湿,而高围压则会抑制“脱湿”而减弱温度的影响;采用时压等效叠加原理(TPSP)进行最大抗拉强度主曲线拟合分析时,在低温-50 ℃条件下,时间-压强位移因子与对应围压之间的关系并不符合标准形式,对于高固含量的推进剂而言TPSP叠加原理具有一定的使用局限性。

关键词: 丁羟四组元;宽温-围压;应力-应变曲线;损伤机制;主曲线

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2022032

0 引言

固体火箭发动机(SRM)药柱的结构完整性在点火期间非常重要,是导弹和火箭能够成功发射的前提因素,而药柱结构完整性则取决于推进剂在点火发射工况下所表现出的力学性能。在点火发射期间SRM药柱处于三轴压缩的应力状态,轴向处于拉伸状态^[1],围压环境下推进剂的力学性能相较于大气压力条件下有较大的差异,采用大气压条件下的标准衡量围压环境下推进剂药柱的结构完整性与安全性不尽合理,这也是近年来点火试车频发失败的根本原因之一^[2],因此对围压下固体推进剂的力学性能进行研究非常重要。

收稿日期:2022-02-18;修回日期:2022-02-27

网络出版日期:2022-07-12

基金项目:国家自然科学基金资助(22105067)

作者简介:李春涛(1997-),男,硕士生,主要从事固体推进剂力学研究。e-mail:1471993498@qq.com

通信联系人:李伟(1977-),女,研究员,主要从事固体推进剂技术研究。e-mail:gracelee@mail.ustc.edu.cn

庞爱民(1967-),男,研究员,主要从事固体推进剂技术研究。e-mail:ppam@tom.com

引用本文:李春涛,李伟,庞爱民,等.丁羟四组元推进剂的宽温围压单向拉伸力学行为[J].含能材料,2022,30(8):793-803.

LI Chun-tao, LI Wei, PANG Ai-min, et al. Uniaxial Tensile Properties of Butadiol Quaternary Propellant under Confining Pressure and Wide Temperature[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2022, 30(8):793-803.

复合固体推进剂是一种典型的颗粒填充复合材料,其力学性能不仅与配方体系有很大关系,还和所受到的外载荷有很大关系,近年来国内外针对不同配方体系的复合固体推进剂在温度、应变率与围压三种典型工况下的力学性能进行了大量研究^[3-5]。Traissas等^[1]研究了丁羟三组元推进剂在-60~60 ℃温度范围、小于1000 mm·min⁻¹拉伸速率条件下的力学性能,研究表明推进剂的断裂伸长率与断裂应力会随着围压的增大而增大,Liu等^[6]的研究结果则表明围压的增大会抑制损伤的扩展使推进剂的抗拉强度提高。Zhang等^[7]研究了宽温围压下丁羟三组元推进剂的力学性能变化,结果表明低温高压与高拉速下推进剂的损伤破坏最严重,并且低温条件下推进剂的延伸率随压强的增大而减小,与Traissas等^[1]的研究结果有较大差异,分析认为这是由于围压的增大引起颗粒的破碎造成的,这也表明配方因素引起的推进剂细观结构的差异会造成其在不同外载荷下呈现不同的力学性能。Özüpek等^[8]研究了在-30 ℃至50 ℃的温度范围和0.5 mm·min⁻¹至500 mm·min⁻¹的应变速率下外加环境压强对聚丁二烯丙烯晴(PBAN)推进剂的影响,结果表明,在“脱湿”

之前叠加压力对推进剂影响很小。Bihari等^[9]的研究则表明常温下围压对推进剂力学性能的影响存在阈值,当围压超过该阈值时,围压对推进剂力学性能的影响程度降低。何铁山等^[10]研究了室温条件下围压对硝酸酯增塑聚醚(NEPE)力学性能的影响,并基于单轴拉伸的实验结果提出力学性能压强指数的概念来评价推进剂的力学性能对围压的敏感程度,阳建红^[11]则在何铁山等^[11]的基础上将双剪强度准则推广到推进剂领域并加以验证,建立起NEPE推进剂在多轴应力状态下的应力准则。王小英^[12]则进一步对高低温下双剪强度准则的适用性应用进行验证,并通过拉伸断面的观测指出围压对NEPE推进剂的影响主要体现在抑制脱湿和空穴的演化。张继业等^[13]则研究了围压对NEPE推进剂的影响机理,并建立了考虑围压效应的N15推进剂本构模型。Li等^[14-16]则采用改进的气体围压材料试验机较为全面地研究了常温围压条件下NEPE推进剂的单向拉压力学性能,并在此基础上构建抗拉强度主曲线与本构模型,可以较好地描述不同围压与应变率下推进剂的力学响应。Wang等^[17]则采用自制的围压热老化试验系统研究了端羟基聚丁二烯(HTPB)推进剂在围压下的热老化性能,并基于双剪切强度理论,提出了一种改进的热老化HTPB推进剂围压非线性强度准则。

近年来国内就不同温度与应变率下围压对推进剂力学性能的影响开展了大量的工作,研究主要集中在丁羟三组元以及NEPE两种配方体系,从目前的研究结果来看,同一配方在不同工况下以及不同配方在同一工况下所表现出来的力学性能迥异。NEPE推进剂相较于丁羟四组元推进剂而言具有较高的液相组分与增塑剂含量,这也是高能推进剂体系与丁羟推进剂体系力学性能差异的主要原因。丁羟四组元与三组元推进剂其固含量都在88%以上,硝酸氧化剂的球形化程度、与粘合剂基体之间的界面粘结性不如高氯酸胺(AP)与铝粉Al,这是导致四组元力学性能不如三组元的本质原因。因此本研究将基于SRM的实际使用环境,进行更高的拉伸速率、宽泛的温度范围以及不同围压条件下的单轴拉伸试验,以研究某成熟丁羟四组元推进剂的宽温围压单向拉伸力学性能。基于宏观应力-应变曲线和力学性能参数以及SEM扫描电镜图片和微米CT扫描重构结果,分析温度、拉伸速率以及围压对推进剂损伤形式、损伤程度和损伤过程的影响,并基于时间-温度等效叠加原理(TTSP)与时间-压强等效叠加原理(TPSP)进行主曲线的构建,为推进剂配力学

性能的环境适应性调控与药柱的结构完整性分析提供基础理论与数据支撑。

1 实验部分

1.1 实验材料与试样制备

研究选用的丁羟四组元推进剂固含量为88%,其组成如下:质量分数为68%的高氯酸铵(AP, oxidizer), 15%质量分数的黑索今(RDX, oxidizer), 5%质量分数的铝粉(Al, metal fuel), 以及质量分数为12%的端羟基聚丁二烯粘合剂(HTPB)和其他添加剂(如增塑剂、键合剂和固化剂)。不同级配的AP颗粒:AP_{1#}(含量为33%,平均粒径为325 μm), AP_{3#}(含量为25%,平均粒径为135 μm), AP_{4#}(含量为10%,平均粒径为7 μm),其中AP_{1#}和AP_{3#}为黎明化工院所产,具有较高的球形度,超细AP_{4#}的为所内自制,球形度较差,表面存在较多的缺陷。采用的RDX为近球形晶体(产自甘肃805厂),粒径分布在70~180 μm之间,平均粒径为100 μm。本研究采用的HTPB四组元推进剂为同一批次浇筑成型的,按照标准GJB770B-2005将试样制成哑铃型试件,为消除试样内部的残余应力,加工完成后的试件需放入50℃的恒温温箱内保温24 h后,自然冷却至室温。

1.2 单轴拉伸测试

采用宽温-围压气体试验系统对试样进行不同测试工况下的单轴定速拉伸实验,设备主要由温度环境模块、压力环境模块以及单轴加载模块三部分组成,采用高强度钢壳体作为压力容器以保证高围压环境的实现,可以满足宽温度范围(-80~300℃)、高围压环境(0.1~20 MPa)和高拉伸速率(0~8000 mm·min⁻¹)的测试需求。选定-50、20、70℃三个温度点、0.1、2、8 MPa三个围压和100、1000、4200 mm·min⁻¹(即0.02381、0.2381、1 s⁻¹)三个较高的拉伸速率进行准静态拉伸测试,其中,每个工况点下测试样品为4个,以保证结果的可靠性。此外,在进行高低温围压试验前,样品需在温箱中保温40 min,保压2 min左右。为了便于数据的保存与后期处理分析,不同测试工况下试样的编号方式为T+温度值+P+围压值+V+拉伸速率值,低温工况下温度带负号,如T-50P2V100代指温度为-50℃、围压为2 MPa和拉伸速率为100 mm·min⁻¹工况下试样的测试结果。

1.3 微观损伤表征

将拉断后的推进剂试样断口用Quanta 650型扫

描电镜(美国FEI公司)、蔡司Verse 510型微米CT进行表面与内部的细观形貌观测,将微米CT采集到的数据利用重构软件生成样品的三维重构图与不同高度的二维截面图,并结合SEM电镜图进行细观损伤机制分析。

2 结果与讨论

2.1 不同测试工况下固体推进剂的应力-应变曲线

通过准静态拉伸实验研究了温度、拉伸速率以及围压对推进剂力学性能的影响,根据每次实验的载荷-位移曲线,计算出相应的工程应力和应变得到不同温度、拉伸速率以及围压下HTPB推进剂的应力-应变,并绘制出不同温度下推进剂的应力-应变曲线。为了能够对不同工况下推进剂的应力-应变予以区分的同时又可以进行比较,因此采用颜色相同的线条表示同一围压下推进剂的应力-应变曲线,而相同拉伸速率下的则用同一符号进行表示。

如图1所示,在不同温度、不同拉伸速率和不同围压下推进剂的应力-应变曲线出现了不同阶段。由图1a和1b可以看出,常压0.1 MPa下,常温与高温(20、70 °C)下推进剂的应力-应变曲线受围压以及拉伸速率的影响呈现相似的规律。第一阶段为弹性变形阶段,推进剂内部由于填料颗粒的影响而出现应力集中但未出现明显损伤,因此应力随应变呈线性增长;第二阶段为“脱湿”发生区,材料的弹性体刚度有所下降,应力随应变的增长趋势减缓但仍呈线粘弹性,多数固体填料颗粒仍具有较好的增强效果,在该阶段界面开始出现损伤,在沿加载方向的大颗粒微裂纹、微孔洞最先出现^[18];第三阶段为应力平台区,颗粒的界面“脱湿”导致材料的宏观力学性能降低,这也是推进剂这类材料出现应变软化的细观内在原因;随着拉伸的进行,应力-应变曲线进入第四阶段趋于断裂区,此时界面基本失去承载能力,粘合剂基体完全承担外载荷并被拉长至撕裂,短时间内推进剂出现宏观破坏。如图1c所示,常压0.1 MPa低温-50 °C下,推进剂的应力-应变曲线出现明显的屈服现象,屈服应力随着拉伸速率的增大而明显增大,屈服现象的产生主要是与粘合剂本身的塑性变形、两相界面的破坏以及内部裂纹的扩展有关。此外由于拉伸过程中产生应力集中而导致基体出现屈服,因此应力-应变曲线出现较长的平台区。

在外加围压(2 MPa和8 MPa)的条件下,在初始阶段推进剂内部没有明显损伤仍可被认为是不可压缩

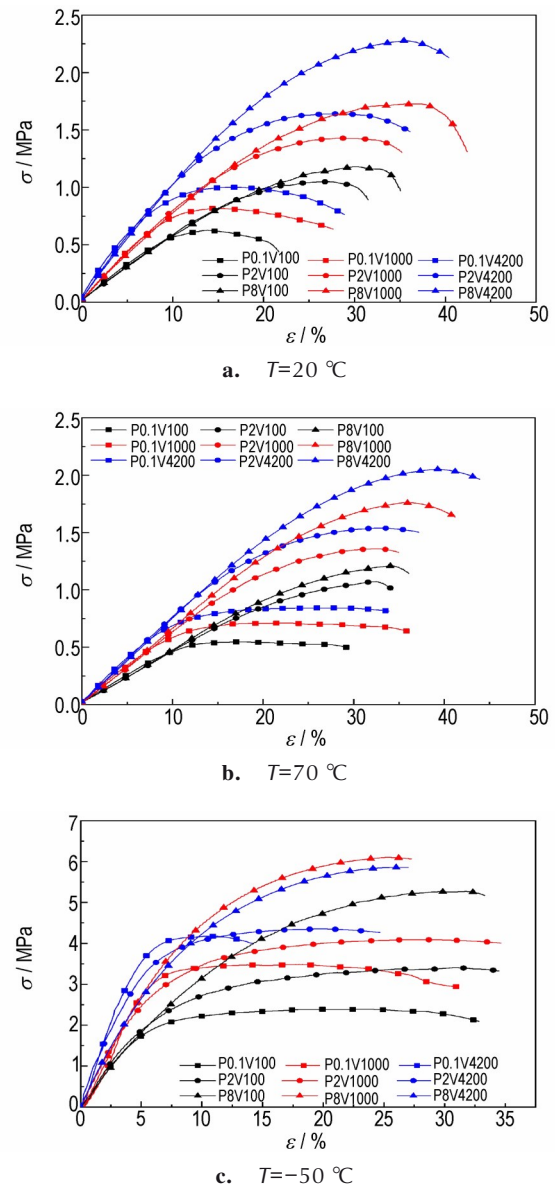


图1 HTPB推进剂在不同温度、围压和拉伸速率下的应力-应变曲线

Fig. 1 Stress-strain curves of HTPB propellant at different temperatures, confining pressures and tensile rates

的,围压对推进剂的力学性能没有明显影响,不同围压下应力-应变曲线初始阶段应与常压下获得的曲线重合,轻微的波动是由测试数据的分散和材料的差异引起的。随着围压的增大应力-应变曲线的屈服现象变得不明显,平台区变短甚至消失而“脱湿”损伤阶段明显增加,常温和高温下推进剂在抗拉强度达到最大后会出现应变软化的现象而后很快断裂,而低温下推进剂则在抗拉强度达到最大后急速断裂,具体原因亟待结合拉伸断面进行分析。

在低温-50 °C的条件下,相同围压下随着拉伸速

率的增大推进剂的断裂伸长率逐渐降低,在0.1 MPa的围压下这种现象最明显,而相同拉速下随着围压的增大断裂伸长率与最大抗拉强度都逐渐增大,当拉伸速率达到 $4200 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ 时8 MPa下的断裂伸长率为0.1 MPa下的2.3倍,结合王哲君^[19],强洪夫等^[20]的研究结果可知拉伸速率的增大和围压的增加都会加剧颗粒的脆断但会使基体的强度增大,因此拉速的增大会使推进剂提前断裂但强度增加,Zhang^[7]等的结果表明围压的增大会加剧颗粒的破碎,但对宏观断裂伸长率的影响与本实验结果迥异,这表明本配方体系中围压对“脱湿”的演化依然有很强的抑制作用。

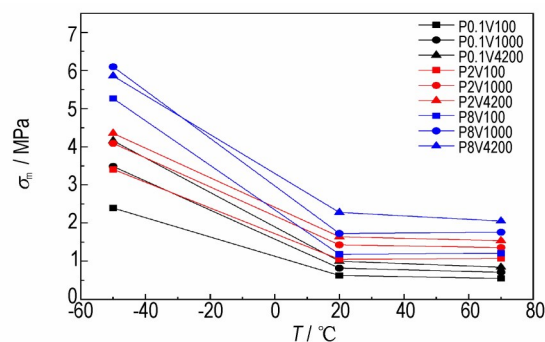
2.2 温度、拉伸速率和围压对推进剂力学性能参数的影响规律

材料的力学性能通过特征参数来体现,为了更直观地反映温度、拉伸速率与围压相互耦合作用对推进剂力学性能的影响,将得到的最大抗拉强度 σ_m 、初始模量 E_c 和断裂伸长率 ε_b 分别对温度和拉伸速率作图。其中最大抗拉强度取应力-应变曲线最高点对应的抗拉强度值,初始模量选择变形初期应力-应变曲线斜率,断裂伸长率则选择应力-应变曲线应力急剧下降的点所对应的伸长率。

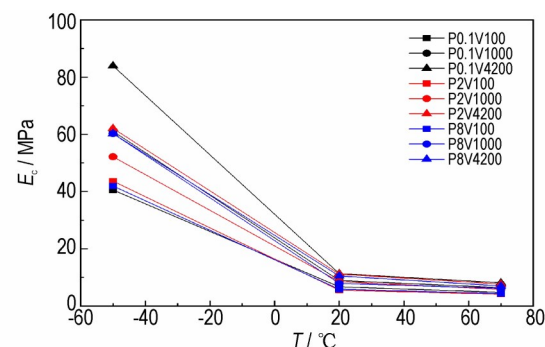
2.2.1 耦合温度和拉伸速率的影响

图2给出了HTPB四组元推进剂的最大抗拉强度 σ_m 、初始模量 E_c 和断裂伸长率 ε_b 随着温度和拉伸速率的变化情况,采用颜色相同的线条表示同一围压下推进剂的力学性能参数与温度的关系曲线,而相同拉伸速率下的则用同一符号进行表示。

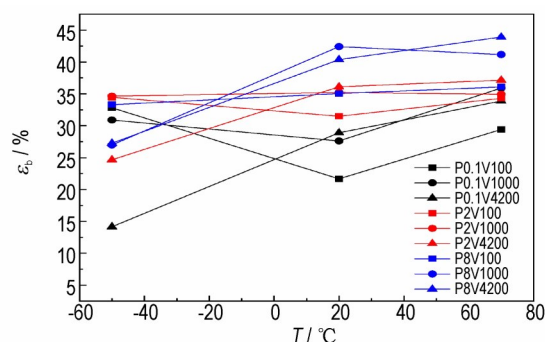
如图2a和b所示, σ_m 和 E_c 随着温度的升高而降低,这是因为温度的升高会使粘合剂的基体强度降低、粘合剂基体与固体填料之间的界面作用变弱,二者的协同作用导致最大抗拉强度和初始模量降低。在不同围压下, $-50 \text{ }^\circ\text{C}$ 温度和 $4200 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ 的拉伸速率下推进剂的最大抗拉强度和初始模量较 $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $100 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ 都有显著增加。此外,在相同围压与拉伸速率下, σ_m 和 E_c 在 $-50 \text{ }^\circ\text{C}$ 到 $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 区间的降低幅度明显高于 $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 至 $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 区间,这表明推进剂的力学性能在低温下对温度的变化具有更高的敏感性。由图2c可知,在常压0.1 MPa下,当拉伸速率为 $100 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ 和 $1000 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ 时, ε_b 会随着温度的升高先增高后降低,而当拉伸速率达到 $4200 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ 时, ε_b 会随着温度的升高一直增长。在外加高围压8 MPa, $100 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ 和 $4200 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ 的拉伸速率时, ε_b 会随着温度的升高一直增长,但当拉伸速率为 $1000 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$



a. 温度对 σ_m 的影响



b. 温度对 E_c 的影响



c. 温度对 ε_b 的影响

图2 耦合温度和拉伸速率对最大抗拉强度 σ_m 、初始模量 E_c 和断裂伸长率 ε_b 的影响

Fig. 2 Effects of coupling temperature and tensile rate on maximum tensile strength, initial modulus and elongation at break

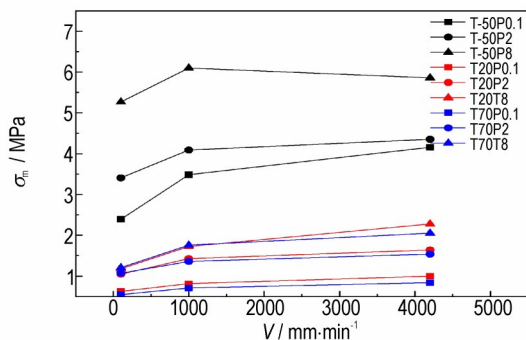
时, $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 下推进剂的断裂伸长率低于 $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

总体而言,在相同围压下,对比最大抗拉强度 σ_m 和初始模量 E_c 随温度与拉伸速率的变化规律可知,降低温度与提高拉伸速率具有对 σ_m 和 E_c 具有相同的效应,也即具有时温等效效应,而断裂伸长率 ε_b 随温度与拉伸速率的变化规律呈现出明显的分散性。因此,在下一步的工作中可以考虑基于时温等效原理构建丁羟四组元推进剂的最大抗拉强度主曲线与初始模量主曲线。

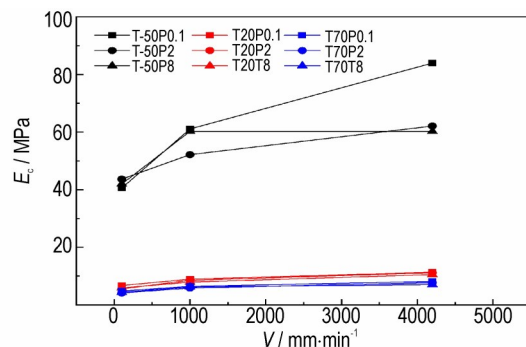
2.2.1 耦合拉伸速率和围压的影响

图3为不同温度下最大抗拉强度 σ_m 、初始模量 E_c 和断裂伸长率 ε_b 随拉伸速率以及围压的变化规律,采用颜色相同的线条表示同一温度下推进剂的力学性参数与温度的关系曲线,而相同围压下的则用同一符号进行表示。

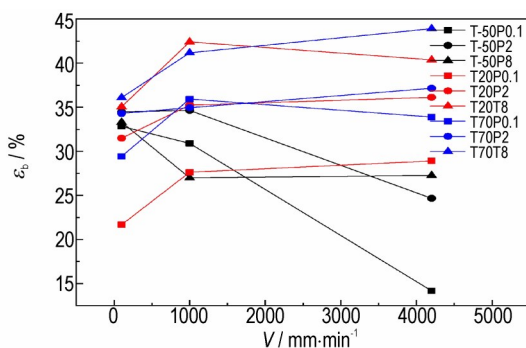
如图3a所示,在不同温度和围压下 σ_m 随着拉伸速率的增大而增大,这是因为微裂纹的扩展不仅需要达到相应的应力,还需要一定的时间,快速拉伸相较于



a. 拉伸速率对 σ_m 的影响



b. 拉伸速率对 E_c 的影响



c. 拉伸速率对 ε_b 的影响

图3 耦合拉伸速率和围压对最大抗拉强度 σ_m 、初始模量 E_c 和断裂伸长率 ε_b 的影响

Fig.3 Effects of coupling tensile rate and confining pressure on maximum tensile strength initial modulus and elongation at break

慢速拉伸而言其损伤发生较为滞后,因此推进剂的强度有所提高。此外,在围压与拉伸速率的耦合作用下推进剂的 σ_m 明显提升,相同温度下8 MPa与4200 mm·min⁻¹的 σ_m 较0.1 MPa与100 mm·min⁻¹有明显提升增大围压与提高拉伸速率具有对 σ_m 具有相同的效应。从图3b可知总体而言推进剂的初始模量随着拉伸速率的增大而增大,但是在-50℃,8 MPa的围压条件下,推进剂的模量随着拉伸速率的增大而先增大后减小。如图3c所示,在相同温度下断裂伸长率 ε_b 随温度与拉伸速率的变化规律呈现出明显的分散性,这可能是由于本研究所使用的丁羟四组元推进剂配方固含量高达88%,在外载荷的作用下其表现出的力学性能与粘弹性材料具有一定的差异。因此,在下一步的工作中可以考虑基于时压等效原理构建丁羟四组元推进剂的最大抗拉强度主曲线。

2.3 细观损伤机制研究

2.3.1 SEM断面形貌观测

固体推进剂的损伤形式主要有填料与基体之间的“脱湿”(界面损伤)、基体损伤以及填料颗粒的脆断三种,在实际的应用工况下推进剂的损伤形式往往并不是单一的,而是多种损伤形态相互影响、渗透、交叉与耦合形成更加复杂的损伤现象,这也造成了推进剂宏观力学性能的复杂多变^[21]。采用SEM扫描电镜对推进剂拉伸断面进行观测,能够直观有效地对推进剂的损伤形式进行分析,图4为典型温度、拉伸速率和围压条件下的拉伸断面图,为了获取更多的细观损伤信息采用的放大倍数均为100倍。

如图4a~f所示,在常温和高温围压条件下推进剂拉伸断面可观察到裸露的填料颗粒和由于填料颗粒拔出留下的凹槽,填料颗粒表面较为光滑几乎未发现颗粒的破碎,这表明在常温和高温下推进剂的损伤形式主要为颗粒与基体之间的脱粘。在相同拉伸速率下,2 MPa和8 MPa围压下推进剂拉伸断面的“脱湿”程度明显低于0.1 MPa,这表明围压对推进剂的“脱湿”有明显的抑制作用。图4g~l为低温拉伸下推进剂的断面形貌,表现为基体填料界面脱粘、颗粒穿晶断裂等多种损伤破坏形式,推进剂的断裂主要是由固体填料的断裂引起的。低温-50℃条件下随着围压的增大、拉伸速率的提高,颗粒的断裂现象越来越明显,当围压增大至8 MPa,拉伸速率到达4200 mm·min⁻¹时,整个拉伸断面处所有大颗粒的固体填料都发生了严重的破碎,在颗粒表面处存在台阶,这是不同平面断口的撕裂作用引起的。

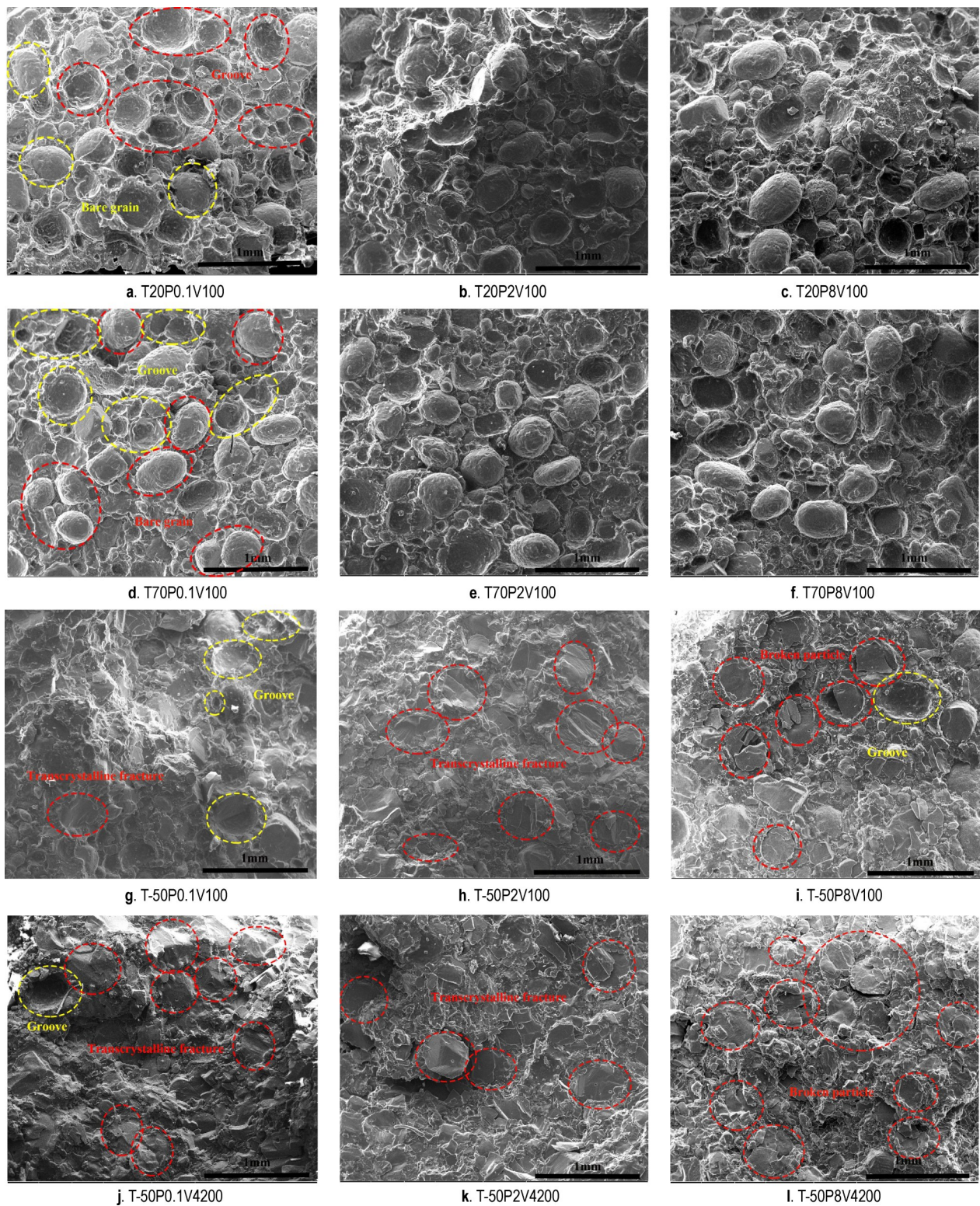


图4 典型工况下推进剂的拉伸断面SEM图

Fig.4 SEM of tensile section of propellant under typical working conditions

综上所述,在不同测试工况下推进剂的损伤破坏形式不尽相同,常温和高温下主要以“脱湿”为主,而低温下则呈现出颗粒断裂与“脱湿”等多种损伤形式,并且在围压与拉伸速率的协同作用下颗粒产生了明显破碎。由临

界“脱湿”应力公式^[22]可知基体模量的增加会使临界“脱湿”应力增大,在高温条件下推进剂基体模量减小,界面作用减弱推进剂出现更严重的“脱湿”;低温条件下基体模量增加,其界面“脱湿”应力增加而不易发生“脱湿”,

颗粒所受到的内应力增大导致颗粒发生破碎,这也造成了低温条件下推进剂的损伤破坏形式更加复杂。

2.3.2 微米CT断口损伤观测

图4i~l为低温高围压(-50℃、8 MPa)下推进剂的拉伸断面SEM图,可以看到在低温高压条件下推进剂的损伤断面呈现出复杂的损伤破坏形式,因此对推进剂断口内部的损伤观测表征具有较大的意义,选取T-50P8V100、T-50P8V1000与T-50P8V4200三个工况下的拉伸断口中心处 $\Phi 3\text{ mm}\times 4\text{ mm}$ 大小的区域进行高分辨率扫描观测,采用的分辨率为 $3\text{ }\mu\text{m}$,其三维

重构图如图5和图6所示。由图5可知拉伸断口处的损伤主要集中在断口表面处,不同拉伸速率下损伤程度明显不同,而内部的填料颗粒内部基本无裂纹,依然保持完整。如图6所示,当拉伸速率为 $100\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ 时,断面处几乎所有大颗粒固体填料都发生了穿晶断裂,断面较为平整,部分颗粒断面由于不同平面的撕裂作用而出现台阶;当拉伸速率达到 $1000\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ 时,部分发生穿晶断裂的大颗粒上可以观察到放射性裂纹,当拉伸速率达到 $4200\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ 时填料颗粒破碎更为严重。

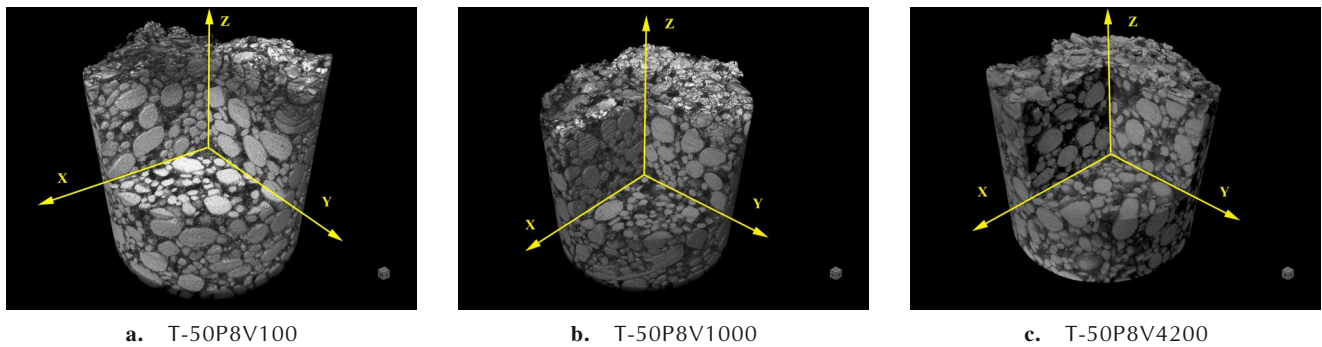


图5 三维重构剖面图

Fig.5 Three-dimensional reconstruction section

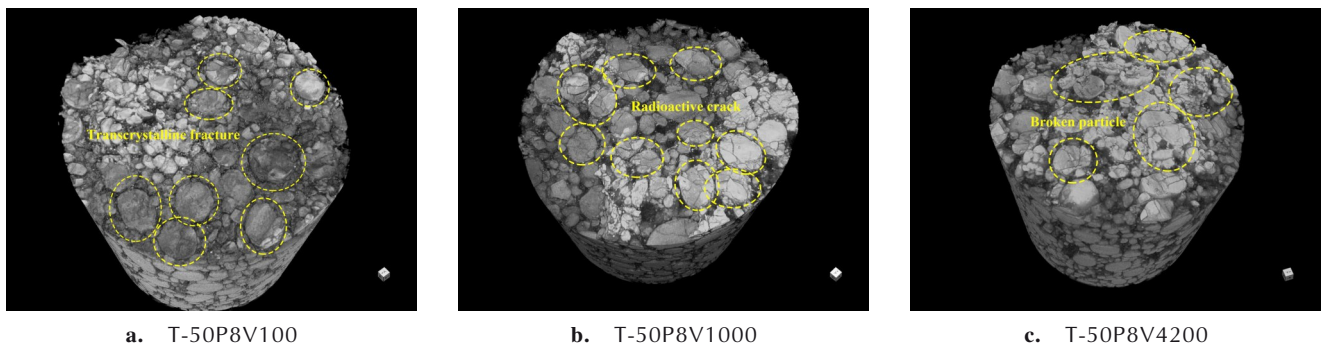


图6 三维重构图

Fig.6 Three-dimensional reconstruction

为了对推进剂断口处的损伤进行更直观的观测,将三维重构图沿XY平面与XZ平面进行切片,得到不同层面的二维重构图,XY平面的编号方向为沿Z轴负方向,XZ平面则沿Y轴正方向进行编号,如XY-163为沿Z轴负方向第163层XY剖面二维重构图,T-50P8V100、T-50P8V1000与T-50P8V4200三个工况的XZ面与XY面二维重构图如图7、8和图9所示,根据灰度值的不同对丁羟四组元推进剂中各组分与孔隙进行区分。由于RDX颗粒密度与基体材料较为接近,在二维重构图中二者边界较为模糊,仅能通过轮廓

的变化对部分RDX颗粒进行辨别。由图7~9中XY剖面图中可以看到,在拉伸断口处出现较多破碎的填料颗粒,颗粒之间的裂纹演化成更大的裂缝进而造成推进剂的宏观断裂,这也表明低温高围压下推进剂的断裂是由填料颗粒的断裂引起的。如图7~9中XZ剖面图所示,对比不同高度的XZ剖面图来看,在拉伸断口处可以明显看到不同级配的AP颗粒发生严重破碎,部分RDX颗粒内部出现裂纹,这可能是由于RDX颗粒与基体之间的界面粘结力较差,所受到的应力小于AP颗粒。此外在二维切面图中部分颗粒与基体之间也出现

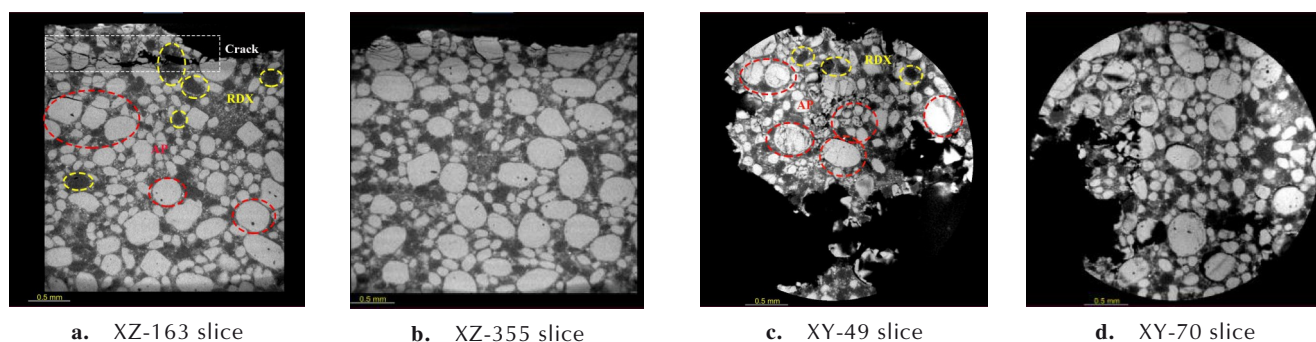


图7 T-50P8V100工况下的XY面和XZ面二维重构图

Fig.7 Two-dimensional reconstruction of XY planes and XZ planes under T-50P8V100 working condition

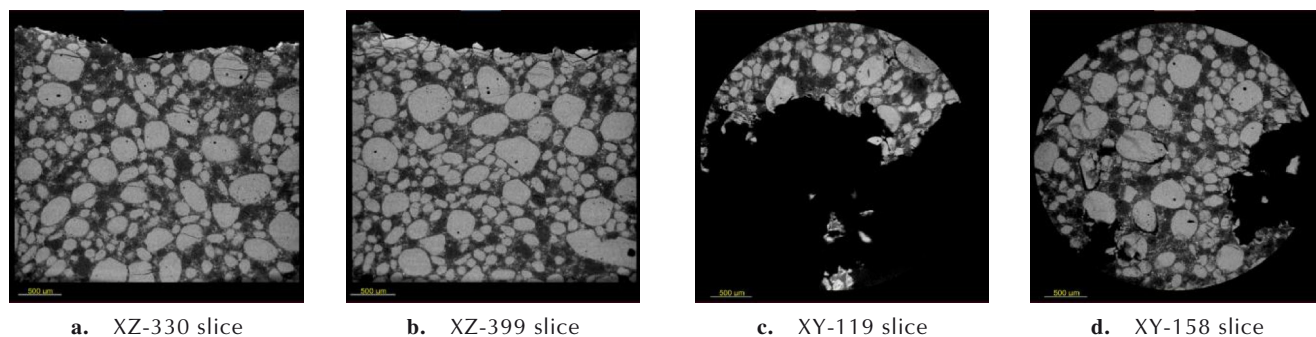


图8 T-50P8V1000工况下XY面和XZ面二维重构图

Fig.8 Two-dimensional reconstruction of XY planes and XZ planes under T-50P8V1000 working condition

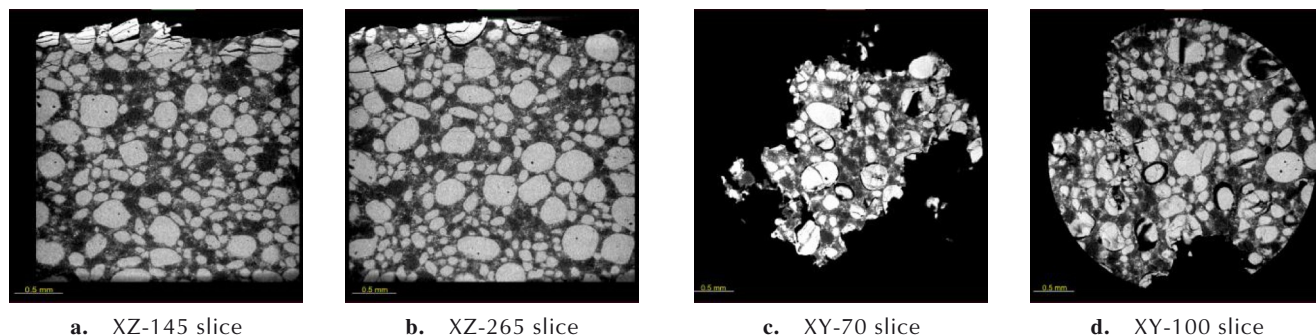


图9 T-50P8V4200工况下XY面和XZ面二维重构图

Fig.9 Two-dimensional reconstruction of XY planes and XZ planes under T-50P8V4200 working condition

了“脱湿”的现象,围压对“脱湿”的演化依然有着抑制作用,这也是推进剂低温下的宏观力学行为较常温和高温更加复杂的根本原因。

2.4 最大抗拉强度主曲线

粘弹性材料的力学性能表征量是温度与时间的函数,在模量-时间-温度的三维空间中,以温度和时间作为粘弹性材料的应变响应时,可以恒定的时间下把模量作为温度的函数测量,也可以在恒定温度下把模量作为时间的函数来测量。Williams等^[23]基于此理念提出了模量-时间-温度的三维空间关系式

$$E(T_1, t_1) = E(T_2, t_1/\alpha_T) \quad (1)$$

式中, T_1, T_2 为温度, K; t_1 和 t_2 为温度 T_1 与参考温度 T_2 获得相同粘弹性所需要的时间, min; α_T 是关于温度的函数, 为时间-温度转化因子。根据这一原理在时间标度上乘以因子 $1/\alpha_T$ 可以把温度对模量的影响合并到时间标度上去, 对于热流变曲线为简单型的粘弹性材料而言, 时间-温度转化因子服从 WIF 方程^[23]:

$$\lg \alpha_T = -\frac{C_1(T - T_0)}{C_2 + (T - T_0)} \quad (2)$$

C_1 和 C_2 为与材料相关的常数, 可通过实验数据拟

合获得, T_0 为参考温度, K。Moonan^[24] 和 Freeman 等^[25] 的研究表明时间与围压之间也存在相似的等效效应, 其时间-压强位移因子可表示为

$$\lg \alpha_T = -\frac{C_1(P - P_0)}{C_2 + (P - P_0)} \quad (3)$$

式(3)与 WIF 方程十分相似, 式中 C_3 和 C_4 为与材料相关的常数, α_p 为时间-压强移位因子, P_0 为参考压强, 单位为 MPa, 揭示了粘弹性材料在不同围压水平下随时间变化的特性, 通过沿应变率轴水平平移测试曲线直到与参考围压水平下推进剂的力学行为曲线重叠来获取位移因子的值, 然后根据等式(3)对位移因子进行非线性曲线拟合以此获取不同温度下的材料参数。

将同一温度与围压下推进剂的最大抗拉强度 σ_m 与对应的应变率 $\dot{\epsilon}_b$ 求对数后, 发现二者同样具有良好的线性关系, 采用直线进行拟合得到不同围压下 $\lg \sigma_m$ 和 $\lg \dot{\epsilon}_b$ 的关系曲线, 如图 10 所示。对比同一压强不同温度下的 $\lg \dot{\epsilon}_b - \lg \sigma_m$ 关系曲线可知, 低温下的曲线斜率更大, 这也表明在低温相同围压的条件下推进剂的最大抗拉强度变化对温度具有更高的敏感性。以 P_0 (0.1 MPa) 为参考压强, 将同一温度不同围压下的 $\lg \dot{\epsilon}_b - \lg \sigma_m$ 关系曲线沿对数应变轴平移得到对应的时间-压强位移等效因子 $\lg \alpha_p$ 。

将各温度下的时间-压强位移因子 $\lg \alpha_p$ 采用等式(3)进行拟合, 得到不同温度下 $\lg \alpha_p$ 和围压的关系曲线, 拟合结果如图 11 所示, 可以看到 $-50\text{ }^\circ\text{C}$ 下位移因子的拟合曲线不符合等式(3)的形式, 其原因在于低温 $-50\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下, 当外加 2 MPa 围压时, 随着拉伸速率提高, 推进剂的损伤形式由“脱湿”与穿晶断裂转化为更严重的颗粒破碎, 导致 $1000\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ 与 $4200\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ 拉伸速率下 0 MPa 与 2 MPa 所对应的 $\lg \sigma_m$ 较为接近, 0.1 MPa 所对应的最大抗拉强度与应变率的对数关系曲线斜率高于 2 MPa, 使得图 11 中 2 MPa 对应的时压位移因子较小, 这是造成低温 $-50\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下 $\lg \alpha_p$ 与围压的关系不符合标准型的内在微观机理。以 P_0 (0.1 MPa) 为参考压强, 构建丁羟四组元推进剂的最大抗拉强度主曲线, 如图 12 所示, 利用指数函数式(4)进行拟合得到 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 下的最大抗拉强度主曲线与相关参数, 如图 12 所示, 可以清楚地看到实验数据与模型之间良好的一致性, 能够预测丁羟四组元推进剂在较宽的围压和应变率范围内的最大抗拉强度。

$$\lg \sigma_m = A \exp\left(\frac{\lg \dot{\epsilon} \times \alpha_p}{B}\right) + C \quad (4)$$

式中, α_p 为时压转化位移因子, A, B, C 为拟合的常数。

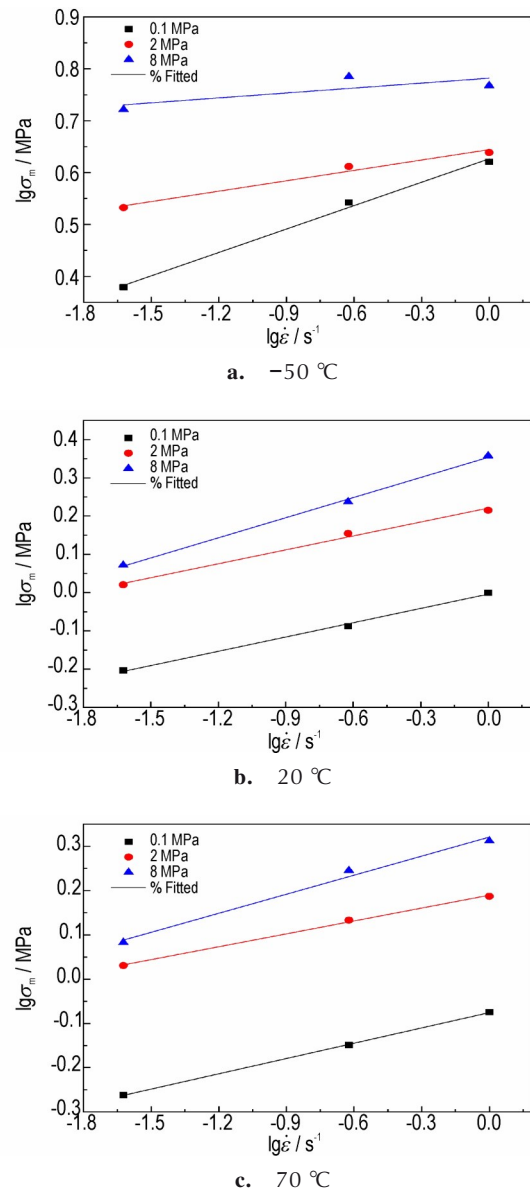


图 10 不同围压下最大抗拉强度与应变率对数关系曲线
Fig.10 Logarithmic curves of maximum tensile strength and strain rate under different confining pressures

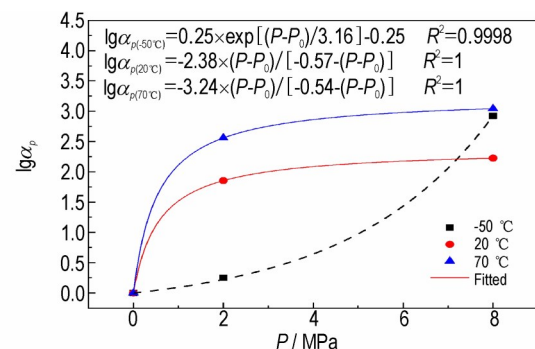


图 11 不同温度下时间-压强位移因子 $\lg \alpha_p$ 和围压的关系曲线
Fig.11 The curves of time-pressure transfer factor and confining pressure at different temperatures

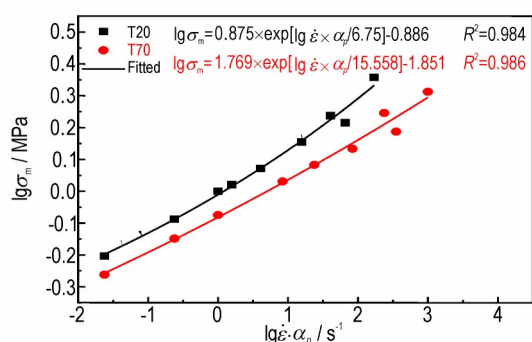


图12 20 °C与70 °C下丁羟四组元推进剂的最大抗拉强度主曲线

Fig.12 Principal curves of maximum tensile strength of hydroxyl tetrad propellant at 20 °C and 70 °C

3 结论

在本研究中,基于宽温-围压气体试验系统和拉伸断口的断面SEM图与三维重构CT图,研究了不同温度、拉伸速率以及围压下的拉伸力学性能以及各工况下推进剂的破坏损伤机制,并在现有数据的基础上基于TTSP与TSTP叠加原理进行最大抗拉强度主曲线研究,根据研究结果可以得到以下结论:

(1)结合不同工况下推进剂的应力-应变曲线与力学性能参数随实验工况的变化规律与增减程度,探讨温度、围压与拉伸速率以及相互耦合作用对丁羟四组元推进剂宏观力学性能的影响。结果表明,围压的增大使得应力-应变曲线的屈服现象减弱,抗拉强度明显提高,但对初始模量的影响较小;拉伸速率的增大会使抗拉强度与初始模量增大,常温和高温条件下断裂伸长率随拉伸速率的增大未见明显的规律性变化,但低温下延伸率随拉伸速率的增长而降低。此外,在低温-50 °C下,拉伸速率达到4200 mm·min⁻¹时8 MPa下的断裂伸长率为0.1 MPa下的2.3倍。

(2)采用SEM扫描电镜与微米CT相结合的方法,探索了丁羟四组元(HTPB/AP/Al/RDX)推进剂宽温围压加载条件下宏观力学性能变化的内在微观原因。常温和高温下推进剂的损伤破坏是由脱湿的演化引起的,而低温下推进剂的损伤则是颗粒断裂与界面损伤相互耦合交叉的,推进剂的断裂主要是由于颗粒的断裂引起的,但总体而言围压对推进剂的脱湿演化都有明显的抑制作用。

(3)基于TPSP叠加原理构建不同温度与不同围压下抗拉强度主曲线,为推进剂结构完整性分析提供支撑,结果表明:在低温-50 °C条件下,时压位移因子

$\lg\alpha_p$ 与围压的关系并不符合标准,在常温20 °C与高温70 °C下采用TPSP原理获得的最大抗拉强度主曲线具有较高的拟合程度,这表明对于高固含量的推进剂而言TPSP叠加原理具有一定的使用适用性。

参考文献:

- [1] TRAISAS Y, NINOUS J, NEVIERE R, et al. Mechanical behavior of a solid composite propellant during motor ignition [J]. *Rubber Chem. Technol.*, 1994, 68(1): 146-157.
- [2] DENG B, TANG G J, SHEN Z B. Structural Analysis of Solid Rocket Motor Grain with Aging and Damage Effects [J]. *J. Spacecr Rockets*, 2014, 52(2): 331-339.
- [3] SHEKHAR H. Effect of temperature on mechanical properties of solid rocket propellants [J]. *Def. Sci. J.*, 2011, 61(6): 529-533.
- [4] WANG Z J, QIANG H F, WANG G. Experimental investigation on high strain rate tensile behaviors of HTPB propellant at low temperatures [J]. *Propellants Explos. Pyrotech.*, 2015, 40(6): 814-820.
- [5] SUN C X, XU J S. Xu, CHEN X. Strain rate and temperature dependence of the compressive behavior of a composite modified double-base [J]. *Propellant, Mech. Mater.*, 2015, 89, 35.
- [6] LIU C. T, WICKHAM D, SMITH G. Effects of confining pressure on the crack growth behavior in a filled elastomer subjected to a constant strain rate [R]. Air force research lab edwards afb ca space and missile propulsion div, 2004, ADA423471.
- [7] ZHANG L, SHEN Z. B, LI H Y. Effects of superimposed pressure on the mechanical properties of HTPB propellant in a wide temperature range [J]. *Propellants Explos. Pyrotech.*, 2020, 45(8): 1216-1226.
- [8] ÖZÜPEK S, BECKER E. B. Constitutive equations for solid propellants [J]. *J. Eng. Mater. Technol.* 1997, 119(2): 125-132.
- [9] BIHARI B. K, KUMARASWAMY A, JAIN M, et al. Effect of pressure on mechanical properties of composite propellant [J]. *Propellants Explos. Pyrotech.*, 2021, 46(5): 799-805.
- [10] 何铁山,张劲民.环境压强对固体推进剂力学行为的影响[J].推进技术, 2005, 26(4): 367-370.
HE Tie-shan, ZHANG Jin-min. Influence of ambient pressure on mechanical behavior of solid propellant [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2005, 26(4): 367-370.
- [11] 阳建红,周敬恩,刘朝丰.基于环境压强下NEPE固体推进剂双剪强度准则[J].固体火箭技术, 2007, 30(3): 253-255.
YANG Jian-hong, ZHOU Jing-en, LIU Chao-feng. Based on the double shear strength criterion of NEPE solid propellant under ambient pressure [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*. 2007, 30(3): 253-255.
- [12] 王小英,何铁山,张林,等.环境压强对NEPE推进剂单向拉伸力学行为的影响[J].固体火箭技术, 2017, 40(4): 466-470.
WANG Xiao-ying, HE Tie-shan, ZHANG Lin, et al. Effect of ambient pressure on uniaxial tensile mechanical behavior of NEPE propellant [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2017, 40(4): 466-470.
- [13] 张继业,许进升,韩峰,等.考虑围压效应的N15固体推进剂本构模型[J].航空动力学报, 2021, 36(6): 1335-1344.
ZHANG Ji-ye, XU Jin-sheng, HAN Feng, et al. Constitutive model of N15 solid propellant considering confining pressure effect [J]. *Journal of Aerospace Power*, 2021, 36(6): 1335-1344.

- [14] LI H, WANG S X, LI M, et al. Experimental research on tensile mechanical properties of NEPE propellant under confining pressure [J]. *Propellants Explos. Pyrotech.*, 2020, 45 (11): 1-12.
- [15] LI H, XU J S, LIU J M. Experimental investigation and modeling the compressive behavior of NEPE propellant under confining pressure [J]. *Propellants Explos. Pyrotech.*, 2021, 46 (7): 1023-1035.
- [16] LI H, XU J S, LIU J M. Research on the influences of confining pressure and strain rate on NEPE propellant: Experimental assessment and constitutive model [J]. *Def Technol*, 2021, 17 (5): 1764-1774.
- [17] WANG Z J, QIANG H F. Mechanical properties of thermal aged HTPB composite solid propellant under confining pressure [J]. *Def Technol*, 2021.
- [18] 常武军, 鞠玉涛, 王蓬勃. 推进剂脱湿与力学性能的相关性研究 [J]. 兵工学报, 2012, 33(3): 261-266.
CAHNG Wu-jun, JU Yu-tao, WANG Peng-bo, Research on correlation between dewetting and mechanical property of HTPB propellant [J]. *Acta Armamentarii*, 2012, 33(3): 261-266.
- [19] 王哲君, 强洪夫, 王广, 等. 低温高应变率条件下 HTPB 推进剂拉伸力学性能研究 [J]. 推进技术, 2015, 36(9): 1426-1432.
WNAG Zhe-jun, QIANG Hong-fu, WANG Guang, et al. Tensile mechanical properties of HTPB propellant at low temperature and high strain rate [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2015, 36(9): 1426-1432.
- [20] 强洪夫, 王哲君, 王广, 等. 低温动态加载下三组元 HTPB 复合固体推进剂的失效判据 [J]. 含能材料, 2019, 27(4): 274-281.
QIANG Hong-fu, WANG Zhe-jun, WANG Guang, et al. Failure criteria of three-component HTPB composite solid propellant at low temperature under dynamic loading [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2019, 27 (4): 274-281.
- [21] 庞爱民. 固体火箭推进剂理论与工程 [M]. 北京: 中国宇航出版社, 2014.
PANG Ai-min. *Solid Rocket Propellant Theory and Engineering* [M]. Beijing: China Astronautic Publishing House, 2014.
- [22] PALMER S, FIELD J, HUNTLEY J. Deformation, strengths and strains to failure of polymer bonded explosives [J]. *Proc. R. Soc. A-Math. Phys. Eng. Sci.*, 1993, 440(1909): 399-419.
- [23] WILLIAMS M L, LANDE R F, FERRY J D. The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, 77(14): 3701-3707.
- [24] MOONAN W K, TSCHOEL N W. The effect of pressure on the mechanical properties of polymers. IV. measurements in torsion [J]. *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, 1985, 23(4): 623-651.
- [25] FREEMAN B D, BOKOBZA L, MONNERIE L. The effect of hydrostatic pressure on local polymer dynamics in polypropylene [J]. *Polymer*, 1990, 31(6): 1045-1050.

Uniaxial Tensile Properties of Butadiol Quaternary Propellant under Confining Pressure and Wide Temperature

LI Chun-tao^{1,2}, LI Wei^{1,2*}, PANG Ai-min^{1,2*}, CAO Cheng-shuo^{1,2}, SUN Xin-ke^{1,2}, ZHOU Wei-jie²

(1. Science and Technology on Aerospace Chemical Power Laboratory, Xiangyang 441003, China; 2. Hubei Institute of Aerospace Chemotechnology, Xiangyang 441003, China)

Abstract: In order to study the uniaxial tensile mechanical properties of hydroxyl tetrad propellant under wide temperature and confining pressure, the mechanical properties of propellants under different temperatures ($-50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $70\text{ }^{\circ}\text{C}$), confining pressures (0.1, 2 MPa and 8 MPa) and tensile rates (100 , $1000\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ and $4200\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$) experiments were conducted by using a wide-temperature-confining pressure gas test system. The internal microscopic reasons for the development of macroscopic mechanical properties were analyzed by means of scanning electron microscopy (SEM) and micron CT, with the main of revealing the influence mechanism of external load on mechanical properties of high solid content propellants. The results show that the damage of propellant is mainly attribute to "de-wetting" at room temperature and high temperature. At low temperature and atmospheric pressure, the particles suffer the "de-wetting" and ductile fracture. When the confining pressure increasing, it would change to brittle fracture of particles. Nevertheless, the elongation still increases with the increase of confining pressure. Under high confining pressure and different tensile rates, the mechanical properties of the propellant at room temperature and high temperature are similar. Because at this conditions, high temperature weakens the interaction between binder matrix and solid filler, and the "de-wetting" of the propellant are more seriously, but high confining pressure inhibits the "de-wetting" and weakens the influence of temperature. When the time-pressure equivalent superposition principle (TPSP) is used to carry out the fitting analysis of the principal curve of the maximum tensile strength, at low of $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$, the relationship between the time-pressure displacement factor and the corresponding confining pressure does not conform to the standard form, and the superposition principle of TPSP has certain limitations for the use of high solid content propellants.

Key words: butadiol tetrad; wide temperature-confining pressure; stress-strain curve; injury mechanism; master curve

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2022032

Grant support: National Natural Science Foundation of China (No. 22105067)

(责编: 姜梅)