

复合固体推进剂的破坏过程 (反复拉伸产生的破坏能量)

清水盛生、种村利春、伊藤克弥、藤原勉

在固体火箭发动机的研制中, 为了确定固体推进剂的破坏标准, 有必要研究其破坏过程。从这种观点出发, 本文把破坏过程作为一个研究课题。我们选用了含有细颗粒填料的大推力可控型固体火箭发动机用 CTPB (端羧基聚丁二烯) 系复合固体推进剂。通过多次反复拉伸试验, 弄清了它的应力-应变特性、破坏能等力学性质。实验结果表明: 不仅对固体推进剂的破坏过程有了新的认识, 而且在预测试验用推进剂的物性、强度方面也得到实际应用。

一、序 论

研制固体火箭发动机时, 在强度方面, 除研究发动机本身结构强度外, 还必须确定发动机构件的破坏标准。本文主要研究在分子粘合剂中含有高添加率氧化剂的复合固体推进剂的破坏过程。在确定象固体推进剂那样添加固体颗粒的橡胶复合材料的破坏标准时, 通过反复拉伸试验, 对推进剂破坏过程和所产生的力学性质变化及残余强度^[1]、断裂过程所消耗的破坏能和温度与时间的关系^[2]进行了研究。本文采用了大推力可控型固体火箭发动机用的CTPB系推进剂, 与一般的CTPB系推进剂有所不同。阐述了由多次反复拉伸试验所产生的强度和破坏能量。

二、破坏过程模型

按材料强度学的观点, 复合固体推进剂可称作添加有固体颗粒的橡胶复合材料。它在粘弹性、大形变、复合效应等方面存在许多难以解决的问题。其单向拉伸的破坏过程可粗略分为以下几个部分^[4,2]

1. 弹性过程 (图 1、图 2 中的O-I)

该过程中, 填料颗粒与粘合剂的脱湿、粘合剂的断裂等内部破坏现象可忽略不计。

2. 脱湿过程 (图 1、图 2 中的I-A)

在图 1 中, 伸长一超过 I, 由于“Mullin”效应^[5], 试片内部出现软化区, 并且软化区 λ 随伸长的增长而增大。软化是由于填料与粘合剂脱湿造成的。如图 1 所示, 试片从 I 再拉伸, 便进入脱湿过程。当拉伸到 A 时, 填料颗粒脱湿至 a。若此时除去负荷, 然后再拉伸, 则应力—应变曲线则为 O-I-A'。超过 A' 进一步粘湿至 B, 之后与原曲线重合。在 B 点填料颗粒脱湿至 b。在这以后到 A 的拉伸历程可以认为没有影响。

3. 粘合剂网络结构的断裂过程 (图 2 中的A-b)

破坏过程可分脱湿过程与断裂过程。如果规定象图 2 所示的粘合剂立体网络结构就比较

方便。已脱湿的填料颗粒只是挂在粘合剂网络上，故认为它不涉及力学上的效应。组成网络的每一个粘合剂结构单元，如图2所示，它们具有橡胶材料中常见的反S形（在 $\epsilon \approx 2$ 处有拐点）的应力—应变曲线。此外，各个粘合剂结构单元在长度上的差别很大。

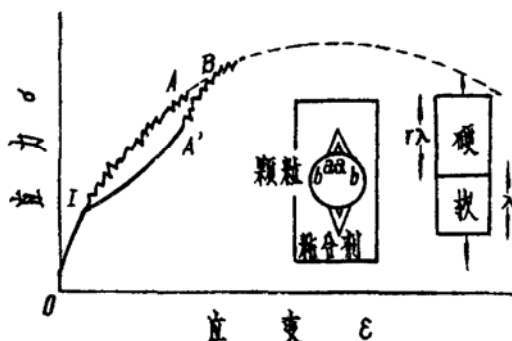


图1 描述“Mullins”效应的脱湿过程模型

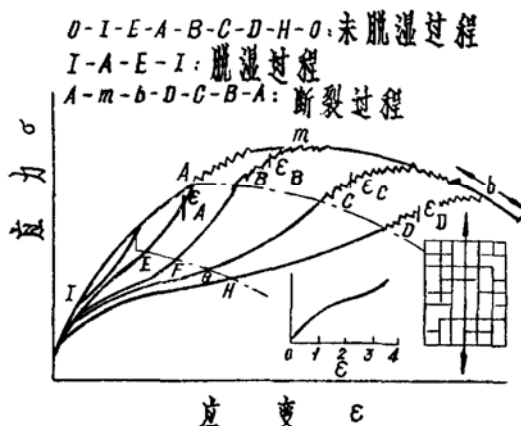


图2 破坏过程模型I-A-E-I: 脱湿能

O-I-E-A-m-b-D-H-O: 网络断裂能

从图2中的O拉伸到 ϵ_A ，脱湿过程终止。之后，若除去负荷再进行拉伸，则应力—应变曲线将为O-I-E-A。至此，比较短的粘合剂结构单元的反S型特性强烈地表现出来，故应变比较小的E点成为拐点。由于A点以后，粘合剂结构单元从短的到长的依次接连断裂，所以应力的增加变慢，经过最大值后，应力反而开始下降。

此外，如果前一次拉伸进行到 ϵ_D 为止，则除极长的粘合剂结构单元外，几乎所有的粘合剂结构单元都已断裂。因此，与I应变对应的应力也下降，反S型曲线的拐点H位于应变较大的地方。当到第二个拐点D时，极长的粘合剂结构单元也进一步断裂。直至b点完全断裂。总之，A-B-C-D是粘合剂结构单元断裂的起始线。同样，E-F-G-H是粘合剂结构单元的反S型应力—应变曲线的拐点连线。该连线成为测定粘合剂结构单元应变集中系数的基础。

4. 完全断裂（图2中的b点）

断裂过程从已经开始产生并长大了的许多裂纹中最大的一个开始，裂纹的急剧发展导致断裂。断裂点b的波动范围相当大，这大概是能够直接引起断裂的大裂纹的形成和裂纹的相互干扰所导致。

如果认为破坏过程如上所述，则图2中的I-A-E-I为脱湿过程，其面积相当于脱湿能。同样，O-I-E-A-m-b-D-H-O的面积相当于粘合剂的断裂能。

三、试验方法

供试验的材料，是由航空宇宙技术研究所研制的大推力可控型固体火箭发动机用的高压力指数复合推进剂(RS-1105)^[3]，该推进剂用氮杂环氧磷(MAPO)等交联的CTPB作为粘合剂，氧化剂-粘合剂混合比为80/20。氧化剂采用重量比为80/20的过氯酸铵和过氯酸钾混合物。另外还有2.4%(重量)的铝粉。作为这种推进剂内部构造特征的氧化剂颗粒的平均粒度约为10微米，粒度为单级配分布。这与过去一直使用的一般推进剂(BP-17)^[1,2]为双级配

分布, 平均粒度约为30微米及40微米相比有很大差别。试片形状, 采用了图3所示的推进剂物性讨论会上规定的形状。

为测定破坏能, 进行了如下所述的反复拉伸试验。以一定拉伸速率把试样位伸到预定的伸长 L_p , 此时把拉伸机(新兴通信工业产的TOM/200B型)的夹头运行方向改变成压缩方向。随着夹头接近拉伸始点, 拉伸应力逐渐减小, 最终可能变为以压缩应力作用。为了使压缩应力的作用尽可能小, 应一边降低夹头速度, 一边使其回到拉伸始点。返回到拉伸始点后, 压缩应力逐渐松弛。当其达到一定值时, 开始第二次拉伸。重复这样的操作以实现反复拉伸试验。测定由上述试验所得到的应力应变滞后封闭面积。其中不仅包括了破坏能量(填料颗粒与粘合剂的脱湿能和粘合剂结构单元的断裂能之和), 而且还包括热能、细微结构破坏时伴随的声能等, 在疲劳试验(试验频率通常为1000~1800周/分)中热能成为必须考虑的问题, 但由于本试验用的频率非常低, 为5~0.1周/分, 所以试验过程伴随的声能暂且可以忽略不计。

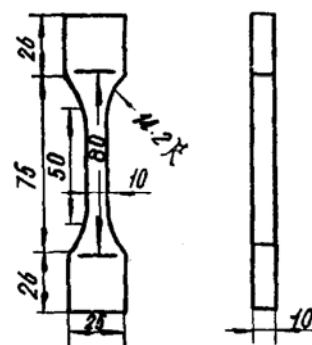


图3 推进剂试片形状和尺寸

试验条件: 试验温度 $T = 20 \pm 0.5^\circ\text{C}$, 拉伸速率50毫米/分(应变速率 $R \approx 0.87/\text{分}$), 预伸长 $L_p = 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 50, 55$ 毫米; 反复拉伸的次数 $N = 5, 11, 70$ 。

四、试验结果与分析

图4、5、6表示由多次反复拉伸所得到的应力—应变曲线的典型例子。由图可见, 由于“Mullins”效应使杨氏模量降低了。根据图6中的 $N=1$ 曲线得出该推进剂(RS-1105)的杨氏模量 $E = 54.0$ 公斤/厘米², 最大应力 $\sigma_m = 10.8$ 公斤/厘米², 这比以前使用过的BP-17推

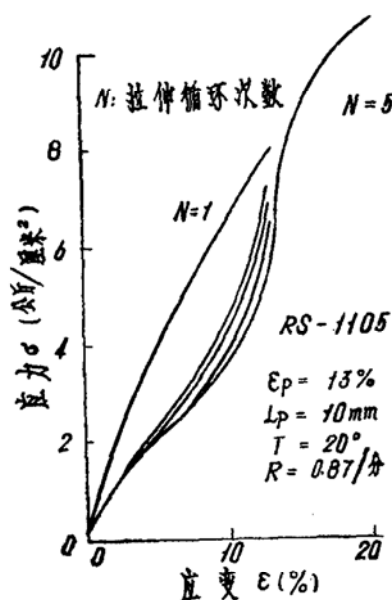


图4 经过多次拉伸的RS-1105推进剂的应力—应变曲线(前期形变=13%)

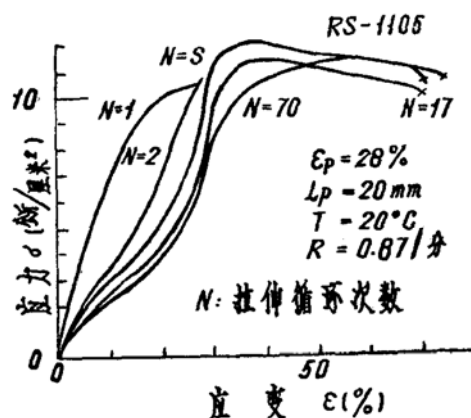


图5 经过多次拉伸的RS-1105推进剂的应力—应变曲线(前期形变=28%)

进剂（图7、8所示的曲线，这种推进剂的 $E = 36.3$ 公斤/厘米²， $\sigma_m = 6.7$ 公斤/厘米²）大50~60%之多。虽然两种推进剂最大应力时的应变 ϵ_m 约为60%（RS-1105）和40%（BP-17），但RS-1105推进剂达到最大应力时的应力降低是很小的，直到断裂前应力几乎恒定。可是断裂应力 σ_b ，断裂应变 ϵ_b 的波动却相当大。RS-1105推进剂的 $\sigma_b \approx 9$ 公斤/厘米²， $\epsilon_b \approx 100\%$ ，而 $\epsilon_b \approx 100\%$ 处的应力波动范围则是20%，可见这方面RS-1105依然要比BP-17大。

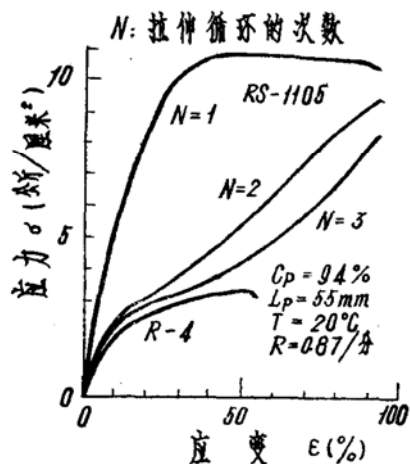


图6 经过多次拉伸的RS-1105推进剂的应力—应变曲线（前期形变=94%）

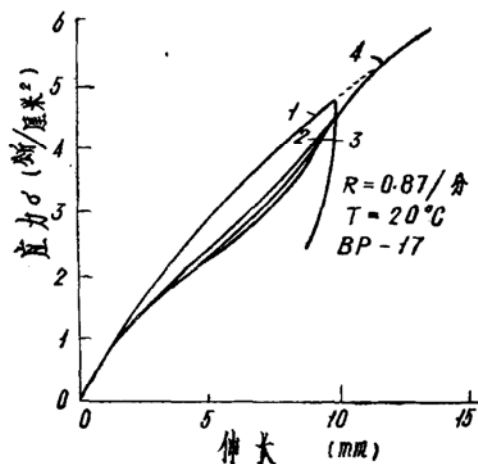


图7 BP-17推进剂在反复拉伸下的应力—伸长曲线（前期形变=13%）

此外，在图4中的 $N = 5$ ，图5中 $N = 2, 5, 11$ 曲线上发现，当加一个比初拉伸少许大一点的应变时应力比原曲线上的大；在图7、图8所示的BP-17中未发现有这种情况。而在 $N = 70$ 时，这种倾向消失。其原因考虑有以下几点：

1. 在 $L_p = 20$ 毫米下，当粘合剂与填料颗粒脱湿形成了网络结构时，由于受到断裂前应变影响的缘故，结构内的高分子在拉伸方向上产生配向，杨氏模量上升，表现出所谓的“拉伸断裂效应”。

2. 由于本试验用的RS-1105推进剂与一般推进剂BP-17相比，其填料颗粒非常细，且为单级配分布，所以脱湿过程中所形成的粘合剂网络结构中，粘合剂结构单元的长度极短，而单位体积内含有的个数极大，因此，“拉伸断裂效应”影响显著。

3. 由于随着反复拉伸次数的增加，在出现“拉伸断裂效应”的结构单元中，断裂的结构单元增加，其影响便不断消失，所以在图5 $N = 70$ 的曲线上这种影响几乎消失。

在图6的 $N = 1$ 曲线达到最大应力的前后，应力几乎没有降低，我们认为是推进剂单位体积中，含有“拉伸断裂效应”的粘合剂结构单元的平均数目几乎保持不变的缘故。当拉伸在进行中，一方面出现“拉伸断裂效应”的粘合剂结构单元数目不断地增加；而另一方面，出现“拉伸断裂效应”的粘合剂结构单元又相继断裂，其数目又不断地减少。当增加与减少大致平衡时，其数目就基本恒定。

在本推进剂的破坏过程中，处于脱湿过程的粘合剂结构单元的应变度不会大于出现“拉伸断裂效应”时的程度。因而，可以认为脱湿过程与粘合剂断裂过程交界处的应变度比预应变稍大，是否相当于“拉伸断裂效应”导致应力大于原曲线时的应变度。按照图4、5的数

据, 该应变约为20% (相当于 $L_p \approx 15$ 毫米)。另外, 粘合剂的断裂过程与全部断裂交界处的应变度被认为是开始由大裂纹急剧增长导致应力急剧减小时的应变程度。根据图6该应变 $\varepsilon \approx 80\%$ ($L_p \approx 50$ 毫米)。

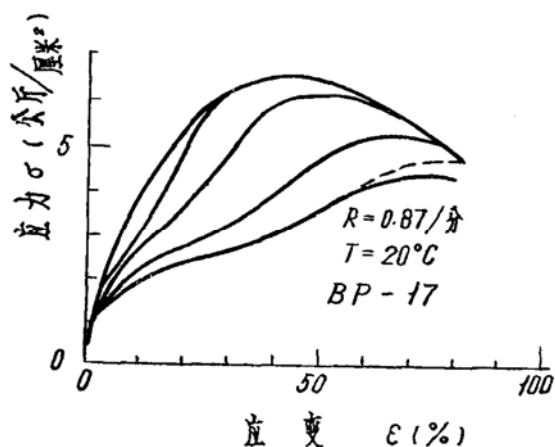


图8 BP-17推进剂反复拉伸下的应力—应变曲线

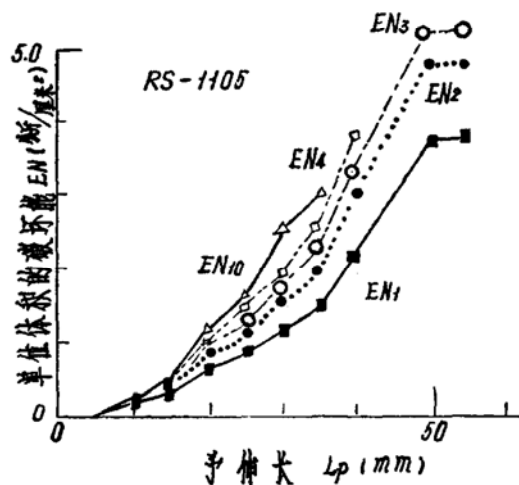


图9 预伸长 L_p 与破坏能的关系

图9示出, 与单位体积的平均破坏能相当的应力—应变滞后封闭的面积 EN_n 与预伸长 L_p 的关系。从图可见 EN_n 随 L_p 的增加以及反复拉伸次数 n (EN_n 相当于 $N=1$ 时的应力—应变曲线与 $N=n+1$ 时的应力—应变曲线所组成的封闭面积) 的增大而增大。若预伸长相同, 反复次数与破坏能 EN_n 的关系, 可通过所有预伸长, 大致能整理成如下的实验式和图10所示

$$\frac{EN_n - EN_1}{EN_1} = K \cdot \log n$$

的曲线。该式中的 K 值是预伸长 L_p 的函数, 如图11所示。在脱湿过程——粘合剂断裂过程——全部断裂这三部分 (它们交界处的 L_p 分别近似为15, 50毫米) 中, K 的平均值有明显的差别。并且就图9所示的破坏能量来看, 交界处的 L_p 也分别近似等于15和50毫米, 还可以看出其平均斜率有明显差别。

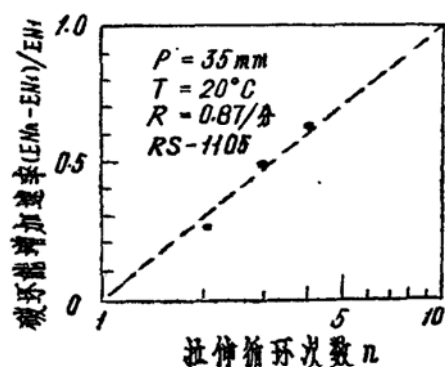


图10 拉伸循环次数与破坏能的关系

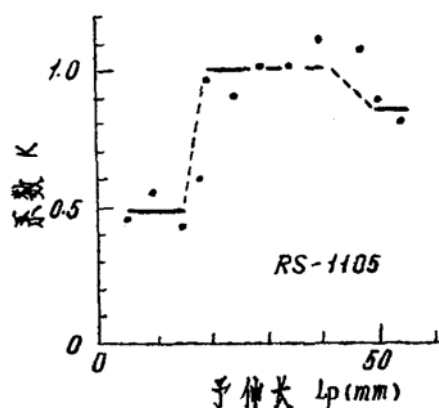


图11 系数 K 与预拉伸的关系

如果认为图2中的E-F-G-H拐点连线就是粘合剂结构单元相应的突变点连线, 则正如图2所示的那样, CTPB的突变点 $\varepsilon \approx 200\%$, 另一方面, 根据图5, 6 RS-1105推进剂相应的

拐点应变 $\epsilon \approx 15 \sim 30\%$, 由此可计算出应变集中系数为7~15。

因为破坏能与已产生裂纹的表面积(投影面积的2倍)成比例, 所以随着拉伸的进行, 也应表现出与图9所示的破坏能的延伸特性相同的特性。因此, 利用CTPB破坏能的实测数据^[6], 能够求出断裂过程平均单位体积的裂纹表面积的总和。例如, 若推进剂中粘合剂的有效体积率为20%, 应变集中系数为10, 应变速率为1/分, 则在 $EN_1 = 3.8$ 公斤/厘米²下, 可以算出破坏时单位体积平均的裂纹总表面积为7.7厘米²/厘米³。

从上所述, 对大推力可控型固体火箭发动机用的复合固体推进剂RS-1105的应力—应变曲线, 破坏能等力学方面的特性已经比较清楚了。因此, 与一般的复合固体推进剂BP-17相比可以看出, 这种推进剂在发动机设计上不会有特殊的问题。但从制造来说, 由于这种推进剂含有单级配的细粒填料, 所以在固体含量比较低的情况下, 该推进剂药浆的流动性能就比较差。因此, 固体含量不能太高, 这个问题也是今后要研究解决的课题。关于这一点, 我们目前正在对新型粘合剂HTPB(端羟基聚丁二烯)的适用性进行试验研究, 该种粘合剂已成功地应用于一般的复合固体推进剂中。

五、结 论

作为研究复合固体推进剂破坏过程的一个环节, 我们选用了含有细颗粒填料的大推力可控型固体火箭发动机用的CTPB系复合固体推进剂, 通过多次的拉伸试验, 以能在实验上搞清应力—应变特性、破坏能等方面的力学特性。其结果得到了对于破坏过程的新的认识。并提供了试验推进剂在其物理性能、强度方面的十分有用的建设性预见。

参 考 文 献

- (1) M.Shimizu, T.Tanemura, Proc.17th Japan Congress on Materials Research, 148, (1974), The Society of Materials Science, Japan.
- (2) M.Shimizu, T.Tanemura, Proc.1974 Symposium on Mechanical Behavior of Materials, 589 (1974) The Society of Material Science, Japan.
- (3) 五代富次, 藤原 勉, 清水盛生, 种村利春, 伊藤克弥 航空宇宙技术研究所报告, NAL-TR-461 (1976年7月),
- (4) 河田幸三, 井田峰人, 本堂 明, 东京大学宇宙航空研究所报告, 第5卷, 第4号, 521, 1969年10月
- (5) L.Mullins, N.R.Tobin, Rubber chemistry and technology, 30, 555 (1957)
- (6) 国尾 武, 隆 雅久, 深井信义, “材料”, 第20卷, 第214号, 74 (1971)

宋家琪 译

陈仁敏 校

(译自日本《工业火药》第41卷第8册, 昭和55年5—6月)