

定应变下丁羟推进剂贮存寿命预估^{*}

鲁国林, 罗怀德

(湖北红星化学研究所, 湖北 襄樊 441003)

摘 要: 采用高温加速老化法, 研究了中燃速丁羟推进剂在受力 (15% 定应变) 状态下力学性能变化, 预估了推进剂在受力与非受力 (0% 应变) 状态下的贮存寿命。结果表明: 定应变的作用对推进剂的贮存寿命影响较大, 推进剂在受力状态下的贮存寿命比非受力条件下的贮存寿命缩短了 4 年左右。

主题词: 端羟基聚丁二烯推进剂; 加速老化试验; 贮存寿命; 寿命预测

中图分类号: V512

文献标识码: A

文章编号: 10014055 (2000) 01-0079-03

Storage life prediction for HTPB propellant under constant strain

Lu Guolin, Luo Huaide

(Hubei Red Star Chemical Inst., Xiangfan 441003, China)

Abstract: The change of mechanical properties of HTPB propellant with mediate burning rate was investigated under 15% constant strain by thermally accelerated aging. Storage life of propellant was predicted in both 15% and non-strain condition. The results show that effect of constant strain on storage life of propellant is great. Storage life of propellant under 15% constant strain is shortened than zero-strain for four years.

Subject terms: Hydroxy-terminated polybutadiene propellant; Accelerated aging test; Storage life; Life prediction

1 引 言

许多学者从不同角度研究了丁羟推进剂贮存寿命的预估方法^[1~8], 应用较广的预估方法是利用高温加速老化法所得到的数据去推算推进剂在常温下的贮存寿命。贴壁浇注发动机的推进剂, 基本上处在定应变或定应力状态下, 与不受力的推进剂方坯药比较, 在受力 (定应变) 下预估推进剂的贮存寿命更具有工程应用价值。本文初步探讨了中燃速丁羟推进剂在定应变下 (受力) 贮存寿命预估问题, 并与推进剂在非受力状态下预估的贮存寿命进行了比较。预估中, 以丁羟推进剂在贮存过程中性能变化最大的, 也是发动机设计师最关心的指标最大抗拉强度下的延伸率为基础。

2 实 验

中燃速丁羟推进剂的固体含量为 88%, 其中铝

粉为 18.5%, 高氯酸铵为 69.5%, HTPB/TDI 粘合剂体系含量为 8.1%, 采用 N, N'-二苯基对苯二胺作防老剂。推进剂药浆在 50℃ 下混合、浇注, 50℃ 下固化 7 天得到实验用推进剂方坯药, 在 6.86 MPa 下的药条燃速为 11.5 mm/s。将一半标准推进剂哑铃形试件自由地挂在特制的试件夹持装置上^[9], 等速拉伸至预先设定的定应变值 15% (根据发动机设计要求), 将固定螺丝拧紧, 即成为受力状态样品。将受力和非受力的样品分别置于 50℃, 60℃, 70℃, 80℃ 的油浴烘箱中进行加速老化实验, 烘箱温度波动控制在 ±1℃。按预定的时间取出样品, 在密闭干燥器中冷却至室温, 按 QJ924-85 标准在 INSTRON 材料试验机上测试力学性能。

3 实验结果和分析

3.1 实验结果

在受力 (15% 的定应变) 和非受力状态下, 丁羟

* 收稿日期: 1999-03-14; 修订日期: 1999-07-03。

作者简介: 鲁国林 (1963-), 男, 高级工程师, 硕士, 研究领域: 复合推进剂配方及老化性能。

推进剂常温最大抗拉强度 (σ_m) 和最大延伸率 (ϵ_m) 随 贮存时间和时间的变化如表 1 和表 2 所示。

Table 1 Change of mechanical properties of propellant for 15% strain condition

80℃			70℃			60℃			50℃		
<i>t</i> /wk.	σ_m /MPa	ϵ_m /%	<i>t</i> /wk.	σ_m /MPa	ϵ_m /%	<i>t</i> /wk.	σ_m /MPa	ϵ_m /%	<i>t</i> /wk.	σ_m /MPa	ϵ_m /%
0.1	0.78	47.5	0.1	0.78	47.5	0.1	0.78	47.5	0.1	0.78	47.5
1.0	0.83	43.2	2.0	0.77	41.2	3.0	0.74	35.8	4.0	0.84	37.0
2.0	0.94	39.8	5.0	0.92	40.6	5.9	0.86	40.8	7.9	0.79	42.4
4.0	1.00	39.1	6.9	1.04	40.0	7.9	0.85	42.9	12.9	0.86	50.8
6.0	0.94	34.8	8.9	1.18	37.8	9.9	0.99	38.4	18.9	0.73	36.4
8.0	1.04	18.8	10.9	1.19	37.2	11.9	0.97	35.8	33.9	0.84	36.2
10.0	1.02	18.5	12.9	0.91	34.2	13.9	0.92	35.9	42.9	0.86	32.1

Table 2 Change of mechanical properties of propellant under zero-strain condition

80℃			70℃			60℃			50℃		
<i>t</i> /wk.	σ_m /MPa	ϵ_m /%	<i>t</i> /wk.	σ_m /MPa	ϵ_m /%	<i>t</i> /wk.	σ_m /MPa	ϵ_m /%	<i>t</i> /wk.	σ_m /MPa	ϵ_m /%
0.1	0.94	51.7	0.1	0.94	51.7	0.1	0.94	51.7	0.1	0.94	51.7
1.0	1.02	54.4	2.0	0.99	50.7	3.0	1.00	52.3	4.0	0.97	51.1
2.0	1.13	52.2	5.0	1.18	46.3	5.9	1.06	45.8	7.9	0.99	51.9
4.0	1.35	46.2	6.9	1.32	44.1	7.9	1.20	47.8	12.9	1.00	50.8
6.0	1.46	39.8	8.9	1.45	41.5	9.9	1.26	47.7	18.9	0.91	50.8
8.0	1.37	32.3	10.9	1.43	39.8	11.9	1.37	46.7	33.9	0.97	50.5
10.0	1.49	32.0	12.9	1.55	35.9	13.9	1.23	44.0	42.9	1.06	49.2

由表 1 和表 2 的结果可知: 推进剂在非受力状态下, 随着贮存时间的延长, 推进剂的最大抗拉强度升高, 最大抗拉强度下的延伸率降低, 贮存温度越高, 这种变化越明显。当推进剂承受 15% 的定应变作用时, 最大抗拉强度的变化较小, 而延伸率降低相当显著。这说明在贮存老化过程中, 定应变对丁羟推进剂的延伸率影响显著。

3.2 贮存老化动力学方程的建立

3.2.1 贮存时间对力学性能的影响

假设推进剂贮存老化实验数据服从正态分布, 异常数据处理按 GB-4883 中第 5 章规定处理。在贮存期间, 认定推进剂的力学性能为贮存时间和时间的函数, 即在某一温度下, 力学性能随时间的变化符合下列方程式:

$$P = C + K(T) \times t \tag{1}$$

式中: P 为某一时刻的力学性能, $K(T)$ 为力学性能变化速率常数, C 为常数, t 为贮存时间, T 为贮存温度。

将表 1、表 2 的数据按公式 (1) 进行回归分析, 求取各个温度下力学性能变化速率常数及推进剂的延伸率随时间变化的回归方程, 结果列于表 3 中。

由表 3 的结果知: 定应变作用不仅使推进剂的延伸率降低严重, 且使推进剂的延伸率变化规律性降

低。

3.2.2 贮存温度对力学性能的影响

若力学性能变化速率常数 $K(T)$ 与热力学温度 T 的关系服从 Arrhenius 方程:

$$K(T) = Z_0 e^{-E/RT}$$

或转化成 $\ln K = a + b \times (1/T)$ (2)

式中: R 为通用气体常数, Z_0 为常数, E 为反应活化能, a 和 b 为系数。将表 3 中的力学性能变化速率常数 $K(T)$ 与热力学温度 T 按公式 (2) 进行回归分析, 结果如下:

非受力 (0% 应变):

$$\ln K = 40.223 - 14\,448.896 \times (1/T)$$

相关系数- 0.9 614, 置信概率> 95。

受力 (15% 定应变):

$$\ln K = 24.985 - 9184.979 \times (1/T)$$

相关系数- 0.9 769 置信概率> 95。

3.3 贮存寿命预测

3.3.1 贮存温度 25℃下性能变化速率常数上限值 K_{25}

预测值的标准偏差 S_y 可由计算机程序直接求得, 在本实验中受力与非受力状态下延伸率 ϵ_m 的 S_y 值分别为 0.6406 和 1.318, 查 t 分布表知对应的 t_{α} 值分别为 3.182。

将 S_y 和 t_α 的数据和 3.2.2 节中求得的回归系数代入下式:

$$K_{25} = \exp(a + b \times (1/T) + S_y \times t_\alpha) \quad (3)$$

即可求得贮存温度 25 °C 下性能变化速率常数上限

值 K_{25} , 结果分别为: 推进剂在受力 (15% 定应变) 状态, 延伸率 ϵ_m 的 K_{25} 为 -2.239×10^{-2} ; 对于在非受力 (0% 定应变) 状态, 延伸率 ϵ_m 的 K_{25} 为 -1.707×10^{-2} 。

Table 3 Change of strain of propellant under zero and 15% constant strain

Storage temperature/ °C		Regressive equation	Relation coefficient	Credible probability
Zero-strain	80	$\epsilon_m = 55.211 - 3.564 \times 10^{-1}t$	- 0.9732	> 95
	70	$\epsilon_m = 52.516 - 1.769 \times 10^{-1}t$	- 0.9961	> 99
	60	$\epsilon_m = 51.948 - 7.541 \times 10^{-2}t$	- 0.8507	> 95
	50	$\epsilon_m = 51.714 - 7.153 \times 10^{-3}t$	- 0.9190	> 95
15% constant strain	80	$\epsilon_m = 47.832 - 4.262 \times 10^{-1}t$	- 0.9564	> 95
	70	$\epsilon_m = 45.361 - 1.199 \times 10^{-1}t$	- 0.9319	> 95
	60	$\epsilon_m = 42.778 - 4.931 \times 10^{-1}t$	- 0.6430	> 90
	50	$\epsilon_m = 41.849 - 3.251 \times 10^{-1}t$	- 0.7389	> 90

3.3.2 推进剂 25 °C 下贮存寿命预测

推进剂在贮存温度 T_s 下贮存寿命预测的方程为:

$$t = (P - P_0) / K(T) \quad (4)$$

式中: P 为性能参数的极限值, P_0 为性能的初始值, t 为寿命。

在本实验中推进剂抗拉强度 σ_m 的初始值 P_0 为 0.94 MPa, 延伸率 ϵ_m 的初始值 P_0 为 51.7%。取推进剂性能变化 30% 后的数据为性能参数的极限值, 将性能参数的初始值和极限值及速率常数上限值 K_{25} , 代入公式 (4) 即可预测出推进剂的贮存寿命。对于受力 (15% 定应变) 状态:

$$\epsilon_m: t = (51.7 \times (1 - 0.30) - 51.7) / (-2.239 \times 10^{-2}) = 692 \text{ (周)} = 12.8 \text{ (年)}$$

对于非受力 (0% 定应变) 状态:

$$\epsilon_m: t = (51.7 \times (1 - 0.30) - 51.7) / (-1.707 \times 10^{-2}) = 908 \text{ (周)} = 16.8 \text{ (年)}$$

由此可见: 当推进剂其它贮存环境条件相同时, 推进剂试件承受 15% 定应变载荷作用, 贮存寿命比非受力状态要缩短 4 年左右。

4 初步结论

(1) 在定应变作用下贮存, 丁羟推进剂力学性能特别是延伸率大幅度降低, 贮存温度越高, 力学性能变化越显著;

(2) 定应变对丁羟推进剂的贮存寿命影响较大, 当推进剂承受 15% 的定应变作用时, 预估的推进剂贮存寿命比无应变时缩短 4 年左右, 本研究对预测发动机使用寿命具有重要参考意义。

参 考 文 献

- 侯林法. 复合固体推进剂[M]. 北京: 宇航出版社, 1994: 361-372.
- Layton L H. Chemical structural aging effects [R]. AD/A000538.
- Layton L H. Chemical structural aging studies on an HTPB propellant [R]. AD/A010731.
- Layton L H. Effect of aging-strain on propellant mechanical properties [R]. AIAA 79-1245.
- Christiansen A G, et al. HTPB propellant aging and service life [R]. AIAA 80-1273.
- 刘德辉, 贺南昌. 复合推进剂贮存寿命及其可靠性研究[J]. 推进技术, 1993 (6): 63-67.
- QJ2328-92, 复合固体推进剂贮存老化试验方法 [S].
- 任国周. 固体发动机装药寿命预示方法研究[J]. 推进技术, 1996 (2): 63-67.
- 王洪范. 定应变对丁羟推进剂老化作用初探[J]. 固体火箭技术, 1997 (2): 37-42.
- Francis E C, et al. Strain damage effects on chemical aging [R]. AIAA 79-1246.

(责任编辑: 龚士杰)