

HTPB推进剂湿热老化规律及损伤模式实验^{*}

常新龙, 简 斌, 赖建伟, 刘承武, 胡 宽

(第二炮兵工程学院, 陕西 西安 710025)

摘 要: 通过 HTPB推进剂湿热老化实验, 采用测定单轴定速拉伸条件下标准哑铃形试件声发射 (AE) 信号的方法, 结合扫描电镜 (SEM) 断面观察结果, 对 HTPB推进剂的湿热老化规律和损伤模式进行了研究, 给出了一个描述湿热老化性能变化规律的三阶段模型。实验研究表明: 声发射信号累积计数对时间的导数的大小对应基体开裂、脱湿和宏观断裂三种损伤模式; 同时水份破坏粘合剂和氧化剂的界面是导致脱湿关键因素, 且水份在推进剂中的浓度与脱湿严重程度呈正相关。

关键词: 复合固体推进剂; 老化试验; 热老化; 扫描电镜分析;

中图分类号: V512.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4055 (2010) 03-0351-05

Experimental investigation for hygrothermal aging law and damage mode of HTPB composite solid propellant

CHANG Xin-long JIAN Bin LAI Jian-wei LIU Cheng-wu HU Kuan

(The Second Artillery Engineering Coll., Xi'an 710025 China)

Abstract By way of measuring the acoustic emission (AE) signal of HTPB composite solid propellant under condition of uniform speed, combined with the Scanning Electron Microscope (SEM) fracture surface observation, the hygrothermal aging law and damage modes of HTPB composite solid propellant were studied via hygrothermal aging experiment. The three-stage model describing hygrothermal aging law of HTPB composite solid propellant was developed. The results of experiments show that the derivative of AE cumulative counts corresponds to three damage modes, which are binder crack, dewetting and macro-fracture of HTPB composite solid propellant, respectively. The crucial factor causing dewetting is that water breaches the interface between the binder and the oxidizer. Water concentration in HTPB composite solid propellant is positive correlative with the severe degree of the dewetting.

Key words Composite solid propellant; Aging test; Heat aging; Scanning electron microscope analysis

1 引 言

固体推进剂在全寿命周期内会经历各种复杂的环境因素, 如温度、湿度、重力等诸多因素, 其中温度^[1]和湿度^[2,3]是影响推进剂力学性能十分重要的两大因素。固体推进剂在湿热环境下, 由其各组份彼此作用或与大气作用而产生的化学变化^[4]使固体推进剂及其各组份力学性能劣化, 且使粘合剂和氧化剂之间的物理吸附或化学吸附力快速下降, 致使界面力学性能弱化显著, 在外载作用下, 脱湿成为固体推进

剂主要的损伤模式^[5,6], 也是影响固体推进剂应力-应变关系发生变化的重要原因。因此研究 HTPB 湿热老化规律十分必要。

HTPB推进剂经过湿热老化后, 在外载作用下, 材料内部产生细观损伤 (如基体开裂、脱湿等), 并逐渐发展为宏观断裂, 整个过程中有强烈的能量释放出来, 并会产生声发射信号。因此, 可以利用声发射测试仪监测 HTPB 复合推进剂内部损伤演化过程^[7]。本文基于声发射技术, 结合扫描电镜对断面的分析, 研究了固体推进剂湿热老化性能变化规律及其损伤模式。

^{*} 收稿日期: 2009-03-09 修订日期: 2009-07-17。

作者简介: 常新龙 (1965—), 男, 博士, 教授, 研究领域为固体火箭发动机失效物理与可靠性。

Email: xinlongcl@sina.com.cn

2 实验

实验所用的 HTPB 推进剂固体填料质量百分含量 $\geq 88\%$, 固体填料为 AP, HMX 和 AL 粉, 其中 HMX $\leq 20\%$ 。

本实验参考标准 QJ2328A-2005《复合固体推进剂高温加速老化试验方法》、GJB150 9-86《军用设备环境试验方法湿热实验》进行。实验使用 SDJ705 型高低温湿热交变试验箱, 该试验箱由重庆银河实验仪器有限公司生产, 其温湿度调节范围分别为 $-70\sim+100^\circ\text{C}$ 和 $30\%\sim98\%\text{RH}$, 温湿度偏差分别为 $\pm 2^\circ\text{C}$ 和 $\pm 3\%\text{RH}$, 在湿热模式下其温度均匀度 $\leq 1^\circ\text{C}$, 波动度为 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 。方坯在温度为 70°C , 湿度为 $85\%\text{RH}$ 的湿热条件下进行老化实验, 取样时间点为 1 天、2 天、4 天和 8 天。实验步骤如下:

(1) 实验时将试验箱的温度设为 70°C , 相对湿度设为 $30\%\text{RH}$, 运行试验箱。

(2) 待箱内温湿度稳定后, 将贮存于 $20\sim 25^\circ\text{C}$ 干燥环境下的试件放置到箱内, 试样之间, 以及试样与试验箱壁、箱底及箱顶之间应当有适当间隔, 以使空气能自由循环, 保证环境因素准确、均匀地作用在试件上。

(3) 待试件表面温度上升至 70°C 后, 再将试验箱湿度调升至 $85\%\text{RH}$, 这样可防止凝露在试件表面产生。

(4) 根据取样时间点从试验箱内取出试样, 并将从试验箱取出的试件在室温下放置 1 天, 然后再进行声发射实验。

实验采用声发射技术 (AE) 研究单轴定速拉伸条件下标准哑铃形试件的声发射特性, 所用的 AE 系统为美国 PAC 公司产的 SAMOSTM 32 型 32 通道声发射仪, 总增益 100 dB , 门槛电压 30 dB , 通带为 $1\sim 200\text{ kHz}$ 。

根据航天部标准 QJ 924-85《复合固体推进剂单向拉伸试验方法》将经过湿热老化实验后的推进剂方坯制成标准哑铃形形状, 并将标准哑铃形试件连接在 Instron 5500 型万能材料实验机的加载装置上, 拉伸速度为 100 mm/min , 温度为 22.8°C , 湿度为 $55\%\text{RH}$ 。图 1 为声发射实验装置简图。用两个声发射探头对称地装在试件两侧以保证拉伸时受力均匀, 并用橡皮带将两个探头固定好, 探头和试件之间用凡士林作耦合剂。

为了结合宏观力学特性和声发射实验数据对固

体推进剂作进一步的研究, 对拉伸断面进行微细观分析。实验采用 OxfordLEO-1530VP 型扫描电镜完成。

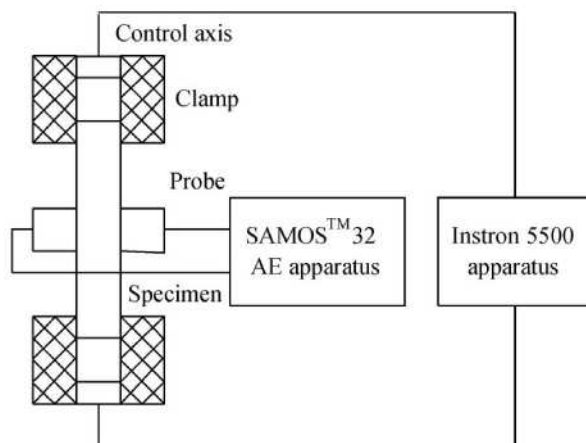


Fig. 1 Apparatus of acoustic emission experiment

3 实验结果与讨论

3.1 湿热老化力学性能变化规律分析

将由单轴拉伸实验得到的最大抗拉强度 σ_m , 最大延伸率 ε_m 和应变为 5% 时的弹性模量 E 进行初值化处理。图 2 是初值化的 σ_m , ε_m 和 E 随湿热老化时间 t 的关系图。

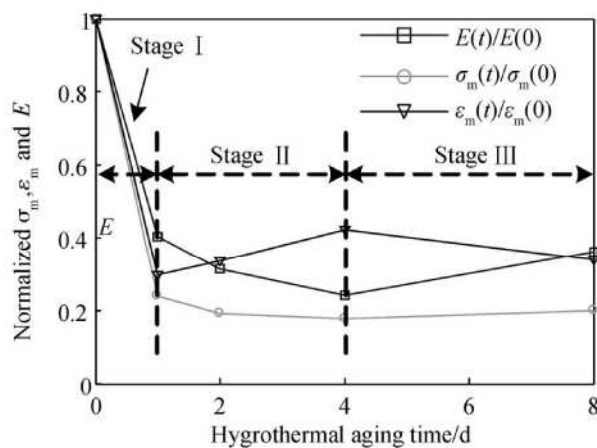


Fig. 2 Relationship of normalized σ_m , ε_m and E vs hygrothermal aging time

从图 2 中可以看出, 在高温高湿条件下, 固体推进剂力学性能随湿热老化时间的变化可近似分为三个阶段: 第一阶段为吸湿阶段, 它遵循 Fick 扩散定律^[8], 当吸湿基本达到饱和时, 第一阶段结束。在第二阶段中推进剂的 σ_m , ε_m 和 E 急剧下降, 这有两方面的原因, 一是水份破坏了粘合剂和氧化剂的界面粘附, 使氧化剂的补强作用快速下降, 这主要是物理性损害, 通过干燥处理, 其性能可恢复^[8]; 二是水份促

使粘合剂的水解断链。第二阶段,推进剂的 σ_m 和 E 缓慢下降, ε_m 缓慢上升,这是因为吸湿基本达到饱和,物理性损害基本趋于缓和,但水份促使了粘合剂的水解断链继续进行,使粘合剂的断链反应速率稍大于氧化交联反应速率。第三阶段,推进剂力学性能出现拐点,其性能变化趋势与第二阶段相反,推进剂性的 σ_m 和 E 缓慢上升, ε_m 缓慢下降,这是因为在断链与氧化交联两个竞争反应中,氧化交联稍占优势。

3.2 细观损伤模式

振铃计数是声发射信号的基本特征参数,它是对信号波形包络检波后超过阈值电压的脉冲进行计数,其累积计数反映了材料内部出现损伤的程度,图 3 中实线表示累积计数与应变的关系,虚线表示为累积计数对时间的导数与应变的关系,当 HTPB 推进剂产生损伤(如脱湿或断裂等)时,累积计数有阶跃式增加,累积计数对时间的导数在此也存在一个极大值,因此用累积计数对时间的导数来描述 HTPB 推进剂的损

伤是可行的且相当直观。下面用累积计数对时间的导数来表征声发射信号特征。

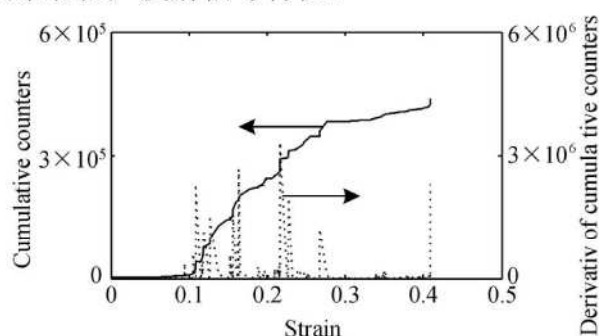


Fig. 3 Cumulative counts and its derivative vs strain

图 4~8 分别表示在温度为 70 °C、湿度为 85% RH 的湿热条件下未老化、老化 1 天、老化 2 天、老化 4 天和老化 8 天的应力、累积计数对时间的导数与应变的关系图。

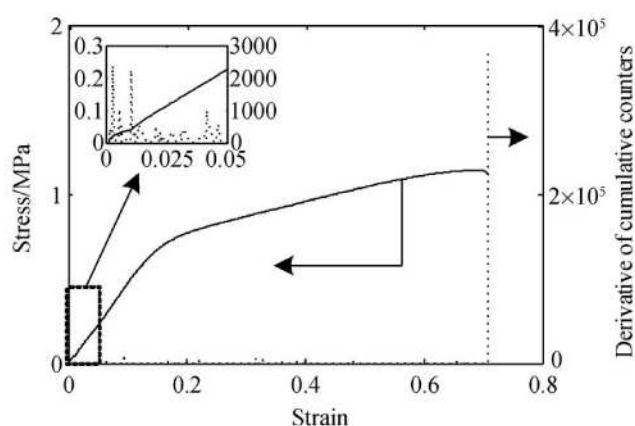


Fig. 4 Stress and cumulative acoustic activity vs strain for unaging specimen

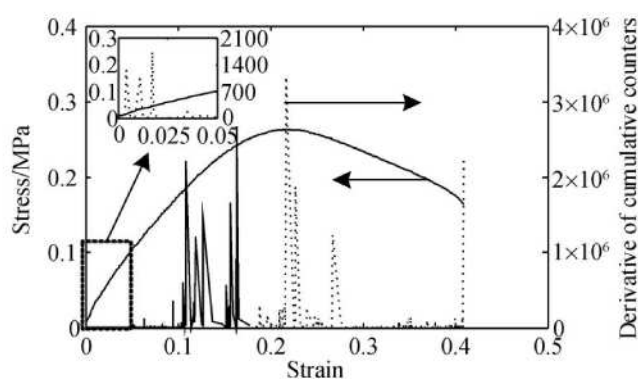


Fig. 5 Stress and cumulative acoustic activity vs strain for aging time at 1 day

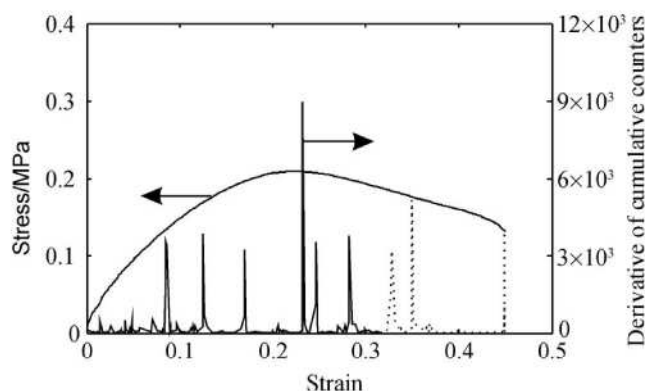


Fig. 6 Stress and cumulative acoustic activity vs strain for aging time at 2 days

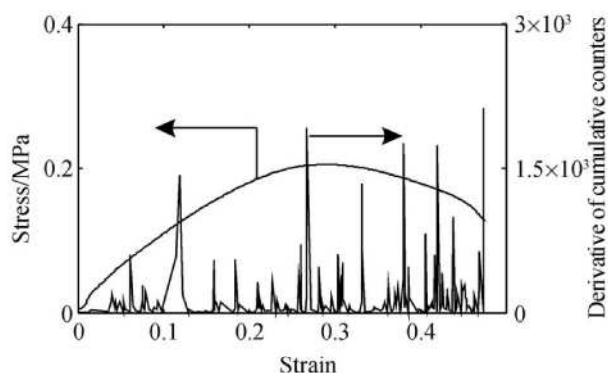


Fig. 7 Stress and cumulative acoustic activity vs strain for aging time at 4 days

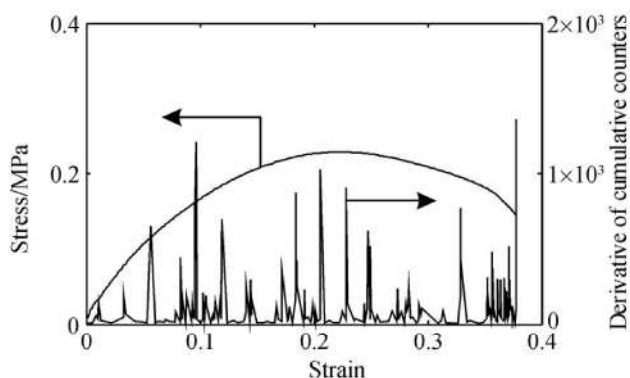


Fig. 8 Stress and cumulative acoustic activity vs strain for aging time at 8 days

图 9 为在温度为 70℃, 湿度为 85% RH 的湿热条件下未老化、老化 1 天、老化 4 天和老化 8 天的扫描电镜断面观察结果。

由图 9(a) 可知, 未经老化的 HTPB 推进剂试件, 经单轴拉伸后, 在断面上粘合剂内部存在微空穴, 但未见脱湿, 其最终的破坏主要由连续相 (即基体相) 的撕裂造成; 图 4 是与之对应的声发射信号, 在宏观断裂破坏时, 对应着数量级非常大的声发射信号, 在从开始拉伸到宏观断裂前, 对应的损伤模式为基体开裂 (或粘合剂内部产生微空穴), 其声发射信号相比宏观断裂时的声发射信号小的多。为了更清楚地对比, 将图 4 中应变为 0% ~ 5% 的范围进行局部放大, 从局部图和整体图可以看出, 基体开裂引起的声发射信号相比宏观断裂引起的声发射信号差一个数量级以上, 这为识别基体开裂和宏观断裂两种损伤模式提供了依据。

由图 9(b) 可以看出, HTPB 推进剂湿热老化 1 天后, 在断面上粘合剂内部存在微空穴, 且有脱湿现象

发生, 这表明有一部分基体裂纹向氧化剂颗粒边界扩展, 发展成脱湿; 图 5 是与之对应的声发射信号, 从上面的分析可知, 图 5 中声发射信号包括了基体开裂、脱湿和宏观断裂引起的声发射信号。为了更清楚地对比, 将图 5 中应变为 0% ~ 5% 的范围进行局部放大, 从局部图和整体图可以看出, 脱湿引起的声发射信号与宏观断裂引起的声发射信号属于同一个数量级, 而基体开裂引起的声发射信号相比宏观断裂和脱湿引起的声发射信号差一个数量级以上, 这为识别基体开裂、脱湿和宏观断裂三种损伤模式提供了依据。

根据前面的分析, 从图 4~9 可知, 在高温高湿环境下老化 1 天、2 天、4 天和 8 天, 脱湿损伤都非常明显, 结合应力-应变曲线可知, 其力学性能相比未老化时明显劣化, 这说明脱湿是推进剂最重要的损伤模式, 是导致推进剂力学性能下降最重要的原因。

3.3 脱湿严重程度分析

将图 9(b), (c), (d) 与图 5~8 结合分析可知, 从湿热老化 1 天后推进剂脱湿已非常严重了, 结合上面提出描述湿热老化规律的三阶段模型进行分析, 可知脱湿主要发生在第一阶段, 从而推断在高温高湿环境下水份破坏粘合剂和氧化剂的界面是导致推进剂脱湿的主要原因。

从上面的分析可知, 脱湿主要由水份破坏粘合剂和氧化剂界面引起的, 且脱湿主要发生在吸湿阶段。在吸湿阶段, 水份在推进剂的扩散速率遵循 Fick 扩散定律, 由 Fick 扩散定律可以推断, 水份在推进剂中的浓度与脱湿严重程度呈正相关。

图 10 是描述脱湿大小的断裂应变 ε_b 与最大应变 ε_m 的比值随湿热老化时间的关系图。

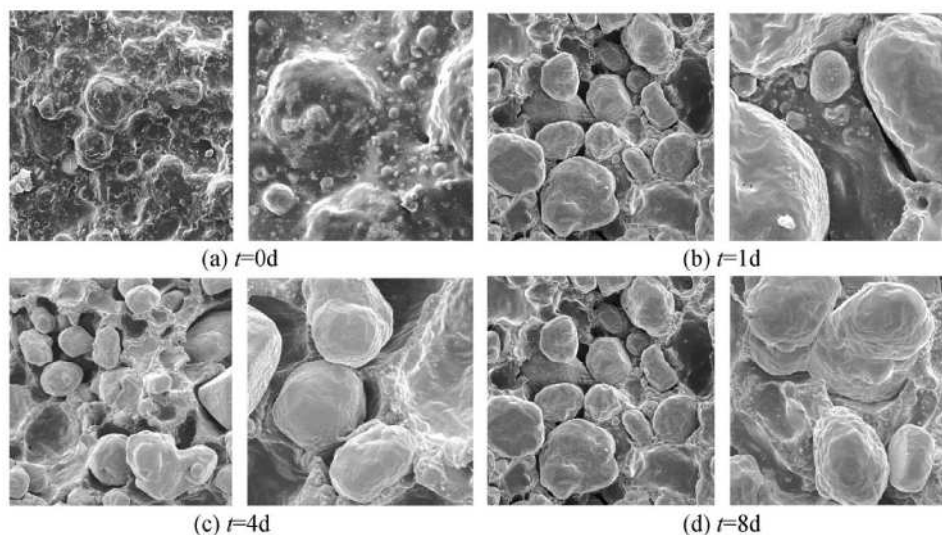


Fig. 9 SEM observation for different aging time

从图 10 可以看出, $\varepsilon_b / \varepsilon_m$ 在第一阶段迅速增大, 这是因为水份破坏粘合剂和氧化剂的界面。第二和第三阶段 $\varepsilon_b / \varepsilon_m$ 围绕图 10 中标出的水平线上下波动, 这表明第二和第三阶段的化学老化对粘合剂和氧化剂的界面力学性能的影响十分复杂, 这是因为粘合剂和氧化剂的界面力学性能变化由各种因素共同作用决定的, 其主要因素有: (1) 氧化剂的热分解, (2) 粘合剂的断链与氧化交联, (3) 键合剂的化学老化, (4) 湿热老化过程中的氧化剂、粘合剂和键合剂的相互作用。

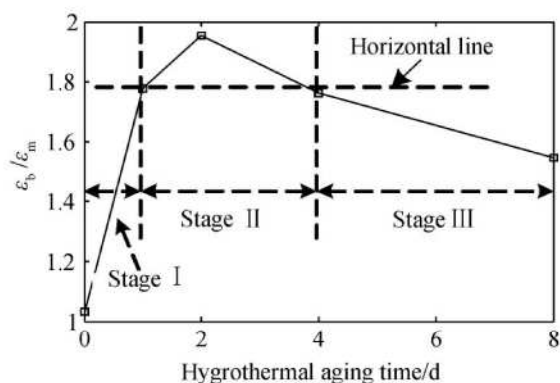


Fig. 10 Relationship of $\varepsilon_b / \varepsilon_m$ vs hygrothermal aging time

3.4 使用寿命预估探讨

利用湿热老化实验来预估使用寿命时, 首先要把影响推进剂力学性能变化的物理性损害和化学老化两因素分解, 分别得到由物理性损害引起的力学性能变化规律和由化学老化引起的力学性能变化规律; 然后由这两个力学性能变化规律推算推进剂的使用寿命。到目前为止, 通过湿热老化实验来实现寿命预估还需解决三个关键问题:

(1) 如何将由物理性损害引起的力学性能变化和由化学老化引起的力学性能变化解耦。

(2) 如何得到由物理性损害引起的力学性能变化的规律。

(3) 如何得到由化学老化引起的力学性能变化的规律。

因此, 若解决了上述问题, 通过湿热老化实验预估使用寿命具有一定的工程应用价值。

4 结 论

(1) 在高温高湿条件下, 固体推进剂力学性能变化随湿热老化时间的变化大体可分为三个阶段, 一是物理性损害占主导的阶段, 二是水解断链占主导的阶段, 三是氧化交联占主导的阶段。

(2) 在高温高湿条件下, 脱湿是推进剂最重要的损伤模式, 是导致推进剂力学性能下降最重要的原因。

(3) 在高温高湿条件下, 水份破坏粘合剂和氧化剂的界面是导致脱湿最主要的原因。

(4) 在高温高湿条件下, 水份在推进剂中的浓度与脱湿严重程度呈正相关。

参考文献:

- [1] Kivity M, Hartman G, Achlam A M. Aging of HTPB propellant [C]. Tucson: 41st AAA /ASME /SAE /ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit 2005.
- [2] Muhammad Mazhar Iqbal, Wang Liang. Modeling the moisture effects of solid ingredients on composite propellant properties [J]. *Aerospace Science and Technology*, 2006, 10(8): 695~ 699.
- [3] 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.
- [4] 贺南昌. 复合固体推进剂的化学老化 [J]. *固体火箭技术*, 1991, 14(3): 71~ 77.
- [5] Rothon R N. Particulate-filled polymer composites (second edition) [M]. Shropshire UK: Rapra Technology Limited, 2003.
- [6] 张兴高, 张 炜, 朱 慧, 等. 固体推进剂贮存老化研究进展 [J]. *含能材料*, 2008, 16(2): 232~ 237.
- [7] 阳建红, 李学东, 赵光辉, 等. HTPB 推进剂的声发射特性及损伤模型的实验和理论研究 [J]. *固体火箭技术*, 2000, 23(3): 37~ 40.
- [8] 彭培要, 刘培谅, 张 仁, 等. 固体推进剂性能及原理 [M]. 长沙: 国防科技大学出版社, 1987.

(编辑: 张荣莉)