

火箭发动机固体推进剂老化研究

张志峰, 马岑睿, 高峰, 李旭昌

(空军工程大学 导弹学院, 陕西 三原 713800)

摘要:针对影响长期储存固体火箭发动机性能的固体推进剂老化问题,探讨了固体推进剂老化的主要因素;从固体推进剂组分的影响、环境湿度、储存温度等方面分析了其影响固体推进剂老化的机理;对推进剂老化预估研究方法进行了比较详尽的总结和评述,重点分析了固体推进剂老化失效预估的力学性能法、活化能法、凝胶含量法、傅里叶红外光谱分析法和动态粘弹分析法,并对这些研究方法和结果的可信度进行了分析。最后从深入研究固体推进剂的老化机理以及结合现代分析仪器的应用等方面对固体推进剂老化研究的发展趋势进行了展望。

关键词: 固体推进剂;老化机理;失效预估

DOI:10.3969/j.issn.1009-3516.2009.05.002

中图分类号: V435 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-3516(2009)05-0005-05

随着固体火箭发动机在导弹武器装备上的广泛应用,其储存性能的研究日益受到人们的关注^[1]。而固体火箭发动机的储存性能,在很大程度上取决于固体推进剂储存期间的老化性能。固体推进剂老化是一种不可逆的变化过程,是由不可逆的化学反应和物理变化而形成的。如果由于固体推进剂老化不能满足发动机的性能指标时,则认为发动机寿命已经终结,所以固体推进剂老化性能对固体火箭推进的导弹装备有着特殊的意义。长期以来科技人员对影响固体推进剂老化的主要因素、老化机理以及推进剂老化预估方法等方面做了积极地探索,尤其国外对固体推进剂老化研究起步较早,取得大量的研究成果^[2-6]。本文详细阐述了固体推进剂老化机理以及相应的老化失效预估方法研究的现状,展望了固体推进剂老化研究的发展趋势。

1 固体推进剂老化机理

1.1 固体推进剂的分类

固体推进剂的发展始于19世纪末,在整个发展历程中逐步形成了许多种类,固体推进剂的分类方法很多,目前人们习惯于按固体推进剂的结构将其分为均质推进剂和异质推进剂两大类。所谓均质推进剂,其结构较均匀。常用的均质推进剂,在同一分子中包括燃烧剂和氧化剂。所谓异质推进剂,其结构不均匀。它由固体颗粒的氧化剂、金属及胶体状态的粘结剂机械混合而成。粘结剂将氧化剂和金属颗粒粘结在一起形成一种复合体,故称复合推进剂。异质推进剂按粘结剂不同而分类,改性双基推进剂是在双基推进剂中加入固体颗粒过氯酸铵或其他成分作氧化剂,其性质已变成异质推进剂,固体推进剂的分类见图1。

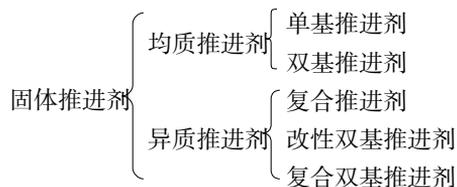


图1 固体推进剂的分类

Fig.1 Sort of solid propellants

1.2 固体推进剂老化影响因素及机理分析

* 收稿日期:2008-09-10

基金项目:国防预研基金资助项目(51470010203JB2301)

作者简介:张志峰(1961-),男,陕西礼泉人,教授,博士生导师,主要从事导弹发动机工程研究。

E-mail:ZZF187@163.com

固体推进剂需要制成具有一定形状和尺寸的药柱,一般称之为装药。装药在储存使用过程中由于各种因素长期的综合作用,其机械强度可能大幅度下降,表面变色,发粘、发脆、变软、产生裂纹,严重时甚至完全丧失原有的几何形状和机械强度,这种现象称为“老化”,老化会使推进剂的能量降低,化学安定性下降,最后变得达不到使用指标,失去使用价值,使用老化的药柱,在发动机工作过程中可能出现事故。影响固体推进剂老化的因素主要有固体推进剂的组分、湿度(水分)、储存温度以及其他一些相关因素^[7-9]。

1.2.1 固体推进剂组分的影响

固体推进剂的种类不同,组成成分差异较大,对推进剂老化影响较为复杂。有些由于某种成分的热分解,如有的氧化剂分解放出的活性产物会攻击粘合剂的薄弱环节;还有为改善推进剂某些性能而加入的各种添加剂的相互影响,如有些成分的分解产物可能与其他组分发生反应;此外,推进剂所用的固化剂不同,也会使推进剂的老化性能差异很大。

1.2.2 湿度(水分)的影响

推进剂中的氧化剂(如高氯酸铵 AP)很容易吸潮,湿气渗入推进剂内部和衬层界面处,粘合剂网络交联点处便发生水解,造成化学键断裂;高湿度还可以引起氧化剂溶解、迁移和沉淀,造成力学性能变坏;水分聚集在氧化剂晶面上,在周围形成低模量液层,可以破坏粘合剂与氧化剂间的结合。

1.2.3 储存温度的影响

从分子运动学的观点看,温度升高将加快分子的运动速度,从而加速推进剂的老化。其具体影响是:温度升高后,推进剂交联和降解速度比低温下要大得多,此时如果断链超过交联,则推进剂将软化;组分迁移速度增加,引起包覆层和推进剂粘接性能下降;粘合剂高分子在高温下易产生断链,在太低的温度下又会结晶,使推进剂硬而脆,延伸率降低,呈现明显的老化现象。

1.2.4 其他老化因素的影响

影响推进剂老化的因素还有很多,如推进剂在使用期间受到的各种振动、冲击及环境应力等。

综上所述,各种影响因素引起的老化表现和破坏方式归纳于表1。

表1 推进剂老化的影响因素及后果

Tab.1 Factor and effect of propellant aging

序号	影响因素	表现形式
1	推进剂组分或其组分的化学活性;	变脆、变硬、释放气体、产物积累、粘流增加、粘合性能改变;
2	湿度、气体或固体分解产物(自催化)、空气(O ₂ 和O ₃ 污染物)和发动机材料的化学作用;	变脆、变硬、释放气体、产物积累、粘流增加、粘合性能改变;
3	温度、应力状态的变化;	所有老化反应加快或减慢;
4	辐射;	高聚物交联或降解;
5	细菌作用。	表面有变化。

总之,固体推进剂受到推进剂的组分,各种环境因素(如温度、湿度等)以及各种应力状态变化等的影响,其组分发生了热分解,迁移等,使得推进剂的组分及结构发生改变,推进剂的性能也就跟着发生变化,从而推进剂逐渐变得不再可用,也就意味着推进剂老化了,这就是固体推进剂的老化机理。

2 固体推进剂老化的研究方法

2.1 长期观测法

自从推进剂老化研究受到人们关注以来,研究人员就一直在探索如何对推进剂老化进行研究的试验方法。最初的试验是在自然条件下,让固体推进剂正常使用直至其老化,在其老化过程中定期对其性能参数进行检测,以判断推进剂的老化性能。这种方法时间周期过长,耗费时间和人力。

2.2 加速老化法

由于长期观测法耗时过长,因此在人工条件下对推进剂加以高温,使其老化过程加速。通常选取几个温度点进行高温加速老化试验,根据推进剂的温度和失效时间的关系,可以判断出推进剂老化程度与时间的关系,也就可以推出推进剂常温储存时的使用寿命。

应当特别指出的是,用加速老化法估算出的推进剂的使用寿命可能与实际结果不相符合,这主要是加速老化试验条件与实际条件不符合的缘故。因此,推进剂加速试验的温度不宜太高,应尽可能接近实际储存温度。所以确定推进剂的老化时间时,最好在 50°C — 60°C 之间进行试验。

3 固体推进剂老化失效判据及老化失效预估方法

从火箭发动机技术对固体推进剂的要求来看,首先要求固体推进剂的能量性质满足需要。同时具有良好的力学性能,也就是要求固体推进剂装药在储存、运输、发射过程中能经受各种力(惯性力、离心力、燃气流的摩擦力和燃气压力)的作用而不破碎、不变形;在使用温度范围内不软化、不变脆、不产生裂纹、不与发动机绝热层或包复层“脱粘”;此外还要求具有合适的内弹性性能等。所有影响到发动机工作性能的推进剂老化的阶段性变化都可作为推进剂老化的判据,例如推进剂药柱的强度指标,推进剂中某种添加剂的突变等。

3.1 力学性能法

力学性能法的原理是基于固体推进剂的老化性能与其力学性能的变化相关。如采用应力松弛法、蠕变及单向拉伸法等,但是采用应力松弛法、蠕变及单向拉伸法等研究固体推进剂的热老化时,由于大变形所引起的分子链滑移的物理变化也掺杂在其中,使得固体推进剂的老化与其力学性能变化之间的相关性较为复杂,所以用这些方法预估推进剂的老化误差较大。张仕念等根据推进剂的抗拉强度变化扶植以其他参数的相关性对推进剂的贮存可靠性进行了评估,得到了丁腈推进剂信度较高的寿命预估结论^[10]。

3.2 活化能法

该方法是一种快速预估推进剂老化的方法,其基本原理是利用固体推进剂储存老化反应的表观活化能作为推进剂失效的判据,利用先进的热分析法、动态分析法等分析测试方法,用少量的样品,快速求出推进剂的表观活化能,再根据某一温度下高温加速老化的实验数据就可以进行推进剂老化预估。由于这一方法基于推进剂储存过程中的化学变化符合阿累尼乌斯方程为前提,以及求取活化能采用的分析测试的原理及方法各不相同,求取的活化能差别较大,因此,用活化能法预估推进剂老化的准确性较差。其主要用于快速筛选固体推进剂配方以及比较推进剂配方的储存性能等方面。

3.3 凝胶含量法

凝胶含量法的原理是基于推进剂在制成一定形状的药柱后其机械性能的变化作为老化失效的判据,而且假定凝胶含量与机械性能二者之间存在着直接的关系,因为凝胶生成表示发生了聚合物交联反应,并认为在老化过程中凝胶含量是连续增加的,这样由固体推进剂老化过程中凝胶含量的分析测定可得到相应的机械性能数据,根据推进剂机械性能变化就能预估推进剂的老化状况。Layton对TP-H1010固体推进剂作了储存老化试验,在作了化学分析和机械性能测试之后,总结了固体推进剂老化期间内凝胶含量的变化关系。Layton利用这一方法得出的推进剂老化数据与10年监察试验所得的数据非常一致^[11]。

由于凝胶含量法把固体推进剂老化过程中的机械性能变化与固体推进剂粘结剂分子的微观变化联系在一起,使用的样品量很少,样品可以直接从现场储存或现场操作的发动机中获取,可以作为一种固体火箭发动机药柱无损检测手段。

3.4 傅里叶红外光谱分析法

傅里叶红外光谱分析法原理类似凝胶含量法,不同在于利用FTIR技术分析推进剂的红外光谱或推进剂的凝胶部分的红外光谱以及溶胶部分的红外光谱,根据红外光谱与固体推进剂的宏观性能之间存在着相关性,寻求与推进剂宏观性能相关的特征结构(或红外光谱峰),以及与宏观性能存在相关的特征结构的方法,如推进剂的溶胶部分的红外光谱与最大应力时的应变之间的对应关系,通过相关分析就可以预估固体推进剂的老化情况。因而,FTIR技术的进一步发展有望成为一种固体火箭发动机药柱阵地无损检测手段,用于推进剂的老化研究。

3.5 动态粘弹分析法

动态粘弹分析法(DMA)是基于现代固体复合推进剂是以粘结剂为基体、以固体氧化剂和金属粉末作为填料的一种粘弹材料。用动态粘弹法来研究固体推进剂的老化过程,测试在极短时间内完成,而且试样在测试过程中变形很小,可以基本排除了分子链滑移所引起的物理变化。动态粘弹法属于非破坏性试验,试验中模量的变化可准确真实地反应出热氧老化的实质。在试验中,一方面可以通过测定不同温度、不同储存时间

下固体推进剂的动态剪切储存模量,由这些数据计算固体推进剂的老化速率和活化能,进而在常温下对推进剂进行老化预估。范夕萍等以 DMA 为主要手段研究了不同老化程度的 NEPE-5 的动态力学性能^[12]。

4 固体推进剂老化研究的发展趋势

过去对推进剂老化研究较多集中于 HTPB 推进剂和双基推进剂。在固体推进剂老化的主要因素、老化机理和老化预估方法等方面做了大量的研究工作。近年来,随着新型固体推进剂的出现,特别是 NEPE 推进剂的应用与研究受到人们的关注。NEPE 推进剂是一种混合硝酸酯增塑的聚醚推进剂,具有能量高和低温力学性能好等优点,一般认为 NEPE 推进剂将是本世纪高能推进剂研制和使用的重点。有些学者通过研究发现其贮存过程中的老化行为特性与 HTPB 复合固体推进剂和双基推进剂贮存中的老化有很大的不同^[13],可以看出固体推进剂的组成成分对其老化性能具有决定性的作用。因此,进一步深入开展固体推进剂老化机理的研究以及结合一些现代分析仪器的应用,将是人们研究推进剂老化研究的基本思路。具体来说,未来老化研究的趋势主要有以下 5 个方面:

1)开展固体推进剂的老化机理研究,尤其更加深入探讨影响推进剂老化性能的温度、湿度等对不同成分的固体推进剂的作用机理以及各种因素综合作用的机理,特别现代应用较多的新型复合推进剂的老化机理研究,寻找其失效的主要模式和判据;重点研究复合推进剂中氧化剂/粘结剂界面特性以及粘合剂网络结构的氧化交联与降解、增塑剂的迁移与挥发与老化性能的关系;

2)拓宽复合推进剂老化研究领域,积极探索防老化新措施,包括寻找和合成新的防老化添加剂,使之不但具有高效的防老化作用而且具有键合作用,同时开展不同防老剂的协同效应研究等;

3)加大声发射仪、傅里叶红外光谱分析仪、动态热机械分析仪等现代分析仪器在拓宽复合推进剂老化研究中的应用,提高他们的精度和准确度以及研制或开发新型适合推进剂老化研究的分析仪器;

4)研究固体推进剂老化失效预估方法,特别是一些能利用现代分析测试仪器采用少量试样快速准确地预估推进剂的老化方法手段;

5)加强研究储存条件下固体火箭发动机中推进剂老化失效预估研究^[14],尤其现役导弹武器装备“定寿”以及“延寿”技术研究。

参考文献:

- [1] 唐庆明,裴哲,吴建业.固体火箭发动机的寿命研究[J].战术导弹技术,2006,(2):30-32.
TANG Qingming, PEI Zhe, WU Jianye. Investigation on the Lifetime of Solid Propellant Rocket Motor [J]. Journal of Tactical Missile Technology, 2006, (2): 30-32. (in Chinese)
- [2] Hubner C, Geibler E, Elsner P. The Importance of Micromechanical Phenomena in Energetic Material [J]. Propellants Explosives Pyrotechnics, 1999, 24(3): 119-125.
- [3] Duncan E J S, Brousseau P. Comparison of the Uniaxial Tensile Modulus and Dynamic Shear Storage Modulus of A Filled Hydroxyl-terminated Polybutadiene and HAP Propellant [J]. Journal of Materials Science, 1996, 31(5): 1275-1284.
- [4] Bohn M A. Prediction of Life Times of Propellants Improved Kinetic Description of Stabilizer Consumption [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 1994, 19(5): 266-269.
- [5] Judge M D. The Application of Near-Infrared Spectroscopy for the Quality Control Analysis of Rocket Propellant Fuel Premixes [J]. Talanta, 2004, 62(4): 675-679.
- [6] Nagle D J, Celina M, Rintoul L, et al. Infrared Micro-spectroscopic Study of the Thermo-oxidative Degradation of Hydroxyl-terminated Poly-butadiene/isophorone Diisocyanate Polyurethane Rubber [J]. Polymer Degradation and Stability, 2007, 92(8): 1446-1454.
- [7] 任国周. 固体发动机装药寿命预示方法研究 [J]. 推进技术, 1996, 17(2): 63-67.
REN Guozhou. Investigation on the Lifetime Prediction of Solid Motor Grain [J]. Journal of Propulsion Technology, 1996, 17(2): 63-67. (in Chinese)
- [8] 张昊, 庞爱民, 彭松. 固体推进剂储存寿命非破坏性评估方法(I) [J]. 固体火箭技术, 2005, 28(4): 271-275.
ZHANG Hao, PANG Aimin, PENG Song. Nondestructive Approaches to Assessing the Service Life of Solid Propellants (I) [J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2005, 28(4): 271-275. (in Chinese)
- [9] 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, 28(3): 327

—332.

ZHANG Hao, PENG Song, PANG Aimin, et al. Coupling Aging Behaviors and Mechanism Between Mechanical Properties and Chemicals stability of NEPE Propellant[J]. Journal of Propulsion Technology, 2007, 28(3): 327—332. (in Chinese)

- [10] 张仕念, 易当详, 宋亚男, 等. 固体推进剂多失效模式相关的贮存可靠性评估[J]. 固体火箭技术, 2008, 30(6): 525—528.
ZHANG Shinian, YI Dangxiang, SONG Yanan, et al. Evaluation on Storage Reliability of Solid Propellant Based on Correlative Failure modes[J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2008, 30(6): 525—528. (in Chinese)
- [11] 衡淑云, 韩芳, 张林军, 等. 硝酸酯火药安全贮存寿命的预估方法和结果[J]. 火炸药学报, 2006, 29(4): 71—76.
HENG Shuyun, HAN Fang, ZHANG Linjun, et al. Estimation Method and Results of Safe Storage Life for Nitrate Ester propellant[J]. Explosives & Propellants, 2006, 29(4): 71—76. (in Chinese)
- [12] 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]. 含能材料, 2002, 10(3): 132—135.
FAN Xiping, LIU Ziru, SUN Lixia, et al. Dynamic Mechanical Properties of Aged NEPE—5[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2002, 10(3): 132—135. (in Chinese)
- [13] 张昊, 庞爱民, 彭松. 方坯药预测寿命与发动机推进剂药柱实际寿命差异研究[J]. 固体火箭技术, 2005, 28(1): 53—56.
ZHANG Hao, PANG Aimin, PENG Song. Investigation on the Differences between Predicted Lifetime of Propellant Carton and Actual Life—time of Motor Propellant grain[J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2005, 28(1): 53—56. (in Chinese)
- [14] 刘海峰, 邢耀国, 董可海, 等. 贮存条件下固体发动机的状态监测与理论计算[J]. 实验室研究与探索, 2008, 27(3): 12—15.
LIU Haifeng, XING Yaoguo, DONG Kehai, et al. State Surveillance and Theoretical Calculation of Solid Rocket Engine under Changing Environment[J]. Research and Exploration in Laboratory, 2008, 27(3): 12—15. (in Chinese)

(编辑: 田新华)

Summary of Study of Rocket Engine Solid Propellant Aging

ZHANG Zhi—feng, MA Cen—rui, GAO Feng, LI Xu—chang

(Missile Institute, Air Force Engineering University, Sanyuan 713800, Shaanxi, China)

Abstract: In view of the solid propellant aging which influences the performance of long storing solid rocket engine, the main factors of the solid propellant aging are discussed and the solid propellant aging mechanism is analyzed from the influence of the component of solid propellant, environment humidity and storing temperature. Then the methods of predicting solid propellant aging study are analyzed and reviewed, and the emphasis is put on analyzing the methods of mechanical properties, activation energy, gel content, Fourier infrared spectrum analysis and dynamic mechanical analysis. And simultaneously the main content of these methods and the reliability of these results are analyzed. Finally the developing trend of solid propellant aging is prospected from investigating the mechanism of solid propellant aging and the application of modern analysis equipment.

Key words: solid propellant; aging mechanism; failure prediction