

文章编号: 1001- 2486(2009) 03- 0020- 05

# 定应变作用下 NEPE 推进剂老化特性及寿命预估研究\*

张兴高, 张 炜, 王春华, 朱 慧

(国防科技大学 航天与材料工程学院, 湖南 长沙 410073)

**摘要:** 为考察定应变作用下 NEPE 推进剂的老化特性, 研究了 20% 定应变作用下 NEPE 推进剂贮存老化过程中力学性能、凝胶性能和界面性能的变化。研究表明: 定应变作用下 NEPE 推进剂在贮存老化过程中最大抗拉强度降低, 最大延伸率变化较小, 其老化失效主要表现为强度的失效; 定应变下 NEPE 推进剂的凝胶百分数和粘附功随老化时间的延长而降低, NEPE 推进剂粘合剂基体的降解断裂和界面的“脱湿”是其主要的老化机理; 定应变下 NEPE 推进剂的力学性能与细观性能的相关性研究表明, 最大抗拉强度与凝胶百分数和粘附功存在相关关系, 计算了其关系式, 建立了由细观性能评估推进剂宏观力学性能的方法; 选择最大抗拉强度下降 30% 时失效, 20% 定应变下 NEPE 推进剂的贮存寿命为 8.3 年。

**关键词:** 固体推进剂; 老化性能; 寿命预估; 定应变

**中图分类号:** V512 **文献标识码:** A

## The Aging Property and Life Prediction of NEPE Propellant under Constant Strain

ZHANG Xing-gao, ZHANG Wei, WANG Chun-hua, ZHU Hui

(College of Aerospace and Material Engineering, National Univ. of Defense Technology, Changsha 410073)

**Abstract:** The thermal aging properties, including the mechanical property, the gel property and interfacial property, were measured to analyze the aging characteristics of nitrate ester plasticized polyether (NEPE) propellant during aging process under 20% constant strain. The results show that the maximum tensile strength is decreased while the elongation at maximal has no obvious change. The performances deterioration of NEPE propellant is the invalidation of the strength. The gel fraction and the work of adhesion are decreased along with the aging time. The main aging mechanism is the degradation of the binder matrix and interfacial dewetting. There is a correlation between the maximum tensile strength and the gel fraction, the adhesion work. The equation is calculated to determine the relationship. The method is established to evaluate the macroscopical mechanical property by microcosmic property. Storage life of propellant under 20% constant strain is 8.3 years, while the value of deterioration of maximum tensile strength changes to 30%, it will reach the invalidation point.

**Key words:** solid propellant; aging property; life prediction; constant strain

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, 预计 NEPE 推进剂将是本世纪高能推进剂研制和使用的重点。由于固化降温、自身重量、运输振动、贮存温度循环和点火增压等因素的影响<sup>[1-2]</sup>, 推进剂药柱从生产完成到使用前一直处在受力状态下。与不受力的推进剂方坯药比较, 在受力状态下研究推进剂的贮存寿命更具有工程应用价值。鲁国林<sup>[3]</sup>研究了 15% 定应变贮存条件下 HTPB 推进剂的贮存老化行为, 但国内外对于定应变作用下 NEPE 推进剂的老化特性及寿命预估研究未见报道。田俊良等<sup>[4]</sup>进行了固体火箭发动机药柱立式贮存时固化降温热载荷和重力载荷作用下的三维有限元分析, 计算结果表明, 在上述两种载荷作用下, 人工脱粘前缘附近药柱应变达 15%。基于上述考虑, 本文研究了 20% 定应变下 NEPE 推进剂的老化行为, 考察了定应变下 NEPE 推进剂的力学性能、凝胶性能和界面性能的变化, 并进行了贮存寿命的预估。

\* 收稿日期: 2008- 11- 21

基金项目: 国家重大基础研究发展计划(61338)

作者简介: 张兴高(1981-), 男, 博士生。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料和仪器

实验用 NEPE 推进剂固化体系为聚醚预聚物 PEG 和多异氰酸酯 N-100。

实验仪器有恒温油浴老化箱, 上海精宏实验设备有限公司; WDW-100D III 微机控制电子式万能试验机, 长春试验机厂; JC2000C1 接触角/界面张力测量仪, 上海中晨数字技术设备有限公司; FA2004N 电子天平, 上海精密科学仪器有限公司; HITACHI S-4800 冷场发射扫描电子显微镜, 日本日立公司。

### 1.2 实验方法

定应变下 NEPE 推进剂的老化, 采用定应变夹具施加力使 NEPE 推进剂哑铃型试样达到 20% 的定应变, 然后采用铝箔密封袋密封后放入老化箱中进行 60℃、70℃、75℃ 高温加速老化实验。

按照 QJ924-85<sup>[5]</sup> 的要求对定应变老化后的 NEPE 推进剂进行常温下的单轴拉伸测试; 凝胶百分数的测定采用溶剂溶胀提取法; 对推进剂哑铃试件的拉伸断面表面喷金后采用扫描电镜进行观察。

氧化剂 AP 接触角的测定方法: 首先采用红外压片制样机对氧化剂 AP 进行压片, 采用 JC2000C1 接触角/界面张力测量仪, 测量水和乙二醇这两种探测液体在 AP 压片上的接触角。NEPE 推进剂粘合剂基体接触角的测定方法: 首先提取凝胶薄片, 然后使用小玻璃片夹持凝胶薄片放入真空干燥干燥箱中在 55℃ 下干燥 5h 后, 去掉盖玻片, 在平整的凝胶表面进行接触角测试。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 NEPE 推进剂的损伤特性

图 1 为不同老化时间推进剂的应力—应变曲线, 从中可以看出: 与未老化推进剂相比, 定应变下 70℃ 老化 80d 和 90d 后推进剂的最大抗拉强度明显降低, 而最大延伸率和断裂延伸率变化较小, 说明定应变下 NEPE 推进剂的老化失效主要表现为强度的失效; 推进剂老化前后其脱湿点应变值  $\varepsilon_t^{[9]}$  明显不同, 0d、20% 定应变下 70℃ 老化 80d 和 90d 的脱湿点应变值  $\varepsilon_t$  分别为 53%、23%、19%, 可见老化后推进剂的抗损伤能力明显下降。为找到不同老化时间推进剂的应力—应变曲线不同的原因, 对 0d 和 70℃ 老化 90d 后推进剂的单轴拉伸的破坏断面进行扫描电镜观察, 见图 2。

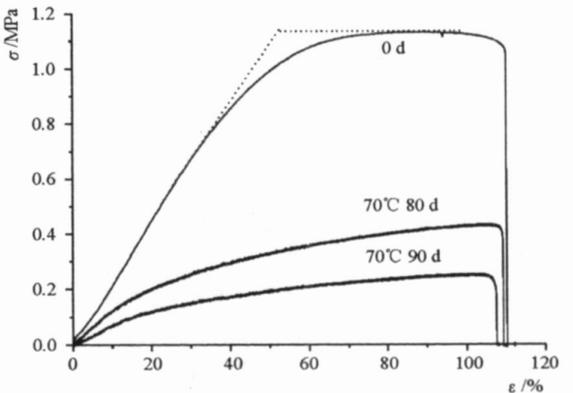


图 1 不同老化时间推进剂的应力—应变曲线  
Fig. 1 The stress-strain curves of different aging time

从图 2 可以看出, 定应变下 70℃ 老化 90d 后的

推进剂较 0d 推进剂有明显的裂纹和较多的颗粒裸露, 这说明定应变在高温老化过程中使推进剂产生了累积损伤。定应变下 70℃ 老化 90d 后推进剂氧化剂、铝粉等固体颗粒与粘合剂基体已发生明显“脱湿”, 老化后推进剂的脱湿点应变值  $\varepsilon_t$  下降。裂纹的产生是由于在定应变下 NEPE 推进剂界面的“脱湿”和高温长时间老化作用下粘合剂基体的降解断裂, 并累积成微裂纹或微孔洞。在单轴拉伸作用下, 裂纹的生长和扩展导致推进剂的最终破坏。

### 2.2 NEPE 推进剂的老化特性

#### 2.2.1 NEPE 推进剂的力学性能

NEPE 推进剂贮存老化过程中最大抗拉强度与老化时间的关系, 如图 3 所示。从试验数据可以看出, NEPE 推进剂最大抗拉强度随着贮存老化时间的延长和贮存温度的升高是逐渐减小的。粘合剂基体的降解断裂和界面的“脱湿”是导致推进剂最大抗拉强度降低的原因。

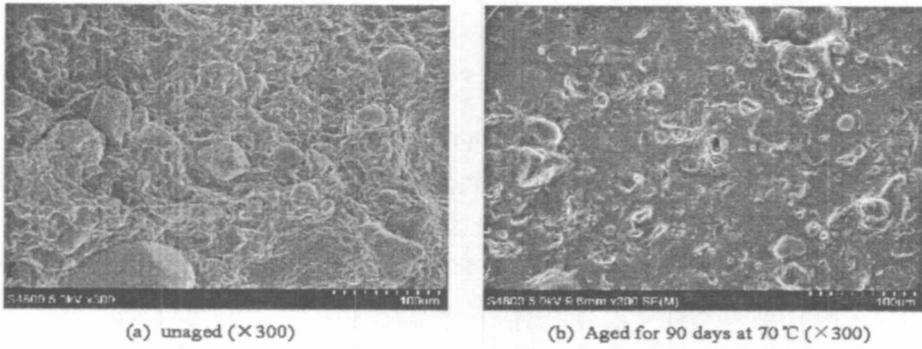


图2 NEPE推进剂拉伸断口的扫描电镜图  
Fig. 2 SEM image of the NEPE propellant after tension

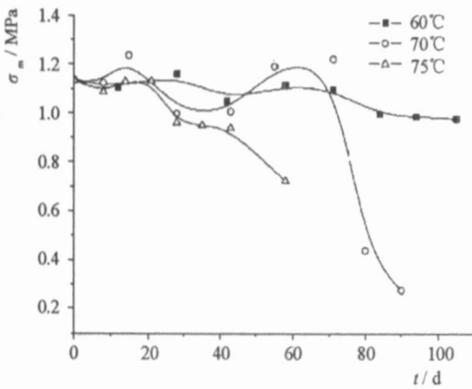


图3 NEPE推进剂最大抗拉强度与老化时间的关系曲线  
Fig. 3 The curves of the maximum tensile strength of NEPE propellant vs time

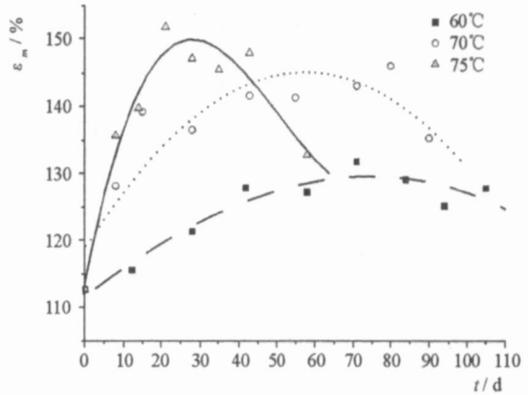


图4 NEPE推进剂最大延伸率与老化时间的关系曲线  
Fig. 4 The curves of the maximum elongation of NEPE propellant vs time

NEPE推进剂贮存老化过程中最大延伸率与老化时间的关系如图4所示。推进剂的最大延伸率是以老化前试样原长为基准计算的。从试验数据可以看出,NEPE推进剂的最大延伸率随贮存时间的延长先增大后降低,老化初期,预应变的存在使得推进剂处于应力松弛状态,粘合剂基体分子链由蜷缩状态变得伸展,推进剂试样有一定程度的伸长,使推进剂产生了永久变形,所以预应变对最大延伸率的提高是有利的。老化后期,内因的影响逐渐显现,粘合剂基体的老化及粘合剂基体与固体填料之间界面“脱湿”的影响逐渐显著。随着“脱湿”现象的发生,分散相和连续相之间的物理吸附或化学吸附力降低,或附加交联破坏,使整个体系内的应力传递遭到削弱,于是填料的补强效果很快下降,造成推进剂最大延伸率的下降。断裂延伸率的变化规律与最大延伸率变化相似。

综合NEPE推进剂最大抗拉强度和最大延伸率、断裂延伸率的变化规律,说明定应变下NEPE推进剂的失效主要是强度的失效。

### 2.2.2 NEPE推进剂的凝胶性能

定应变下NEPE推进剂老化过程中凝胶百分数与老化时间的关系如图5所示。从图5中的曲线可以看出,随着老化时间的延长,NEPE推进剂凝胶百分数呈减小趋势。推进剂凝胶百分数变化的主要原因是粘合剂降解断链,降解断链使凝胶百分数降低。温度越高,凝胶百分数下降越显著,这是因为高温

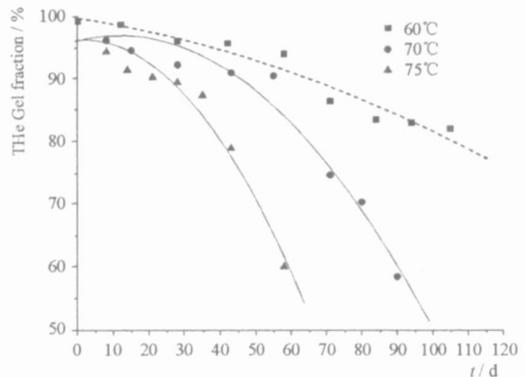


图5 NEPE推进剂凝胶百分数随老化时间的变化曲线  
Fig. 5 The curves of the gel fraction of NEPE propellant vs time

下, 推进剂粘合剂网络的降解断链较快, 粘合剂的降解断键贯穿老化的整个过程, 在高温和较长老化时间下表现得较为显著。

### 2.2.3 NEPE 推进剂的界面性能

固体推进剂是由氧化剂等固体颗粒与粘合剂基体组成的颗粒增强的复合材料。AP 等固体颗粒作为分散相, 粘合剂基体为连续相, 可把粘合剂基体看作液体相, AP 等固体填料作为固体相。固体颗粒与粘合剂基体的粘附功越大, 代表两者粘结牢固<sup>[7]</sup>。

表面自由能本质上是由分子间的相互作用引起的, 分子间相互作用力可分为极性力和色散力, 表面自由能  $\gamma$  可分为极性分量  $\gamma^p$  和色散分量  $\gamma^d$ , 即

$$\gamma = \gamma^p + \gamma^d \quad (1)$$

由 Young 公式:

$$\gamma_l \cos \theta = \gamma_s - \gamma_{sl} \quad (2)$$

根据 Fowkes 理论, 任意两相间的界面自由能与各相间的表面自由能及其分量间有如下关系:

$$\gamma_{12} = \left( \gamma_1^{1/2} - \gamma_2^{1/2} \right)^2 = \left[ \left( \gamma_1^d \right)^{1/2} - \left( \gamma_2^d \right)^{1/2} \right]^2 + \left[ \left( \gamma_1^p \right)^{1/2} - \left( \gamma_2^p \right)^{1/2} \right]^2 \quad (3)$$

代入(2)式可得:

$$\gamma_l (1 + \cos \theta) = 2 \left[ \gamma_s^d \gamma_l^d \right]^{1/2} + 2 \left[ \gamma_s^p \gamma_l^p \right]^{1/2} \quad (4)$$

如果已知 2 个液体的表面能  $\gamma_l$  和其分项  $\gamma_l^d$ 、 $\gamma_l^p$ , 并测出这 2 个液体在固体表面上的接触角  $\theta$ , 根据两个独立方程, 可求得  $\gamma_s^d$  和  $\gamma_s^p$ 。

$W_a$  的定义为<sup>[7]</sup>

$$W_a = \gamma_s + \gamma_l - \gamma_{sl} = 2 \left[ \gamma_s^d \gamma_l^d \right]^{1/2} + 2 \left[ \gamma_s^p \gamma_l^p \right]^{1/2} \quad (5)$$

贮存过程中 AP 填料与粘合剂基体之间的粘附功如图 6 所示。

由图 6 可以看出, 随着老化时间的延长, 粘附功呈逐渐下降的趋势。在推进剂贮存过程中, 定应变的作用、硝酸酯分解产生氮氧化物气体、氧化剂缓慢分解粒径变小、粘合剂基体的老化等都对填料与基体的粘附产生不利的影响。老化温度越高, 氧化剂 AP 分解产生活性氧和硝酸酯分解产生氮氧化物的速率越快, 且高温加速了推进剂老化的一系列反应。因此, 老化温度的提高, 加速了粘合剂基体与固体颗粒间界面的老化速度, 粘合剂基体与固体填料间化学结合和物理吸附作用加速降低, 粘合剂基体与固体颗粒间粘附功迅速下降。

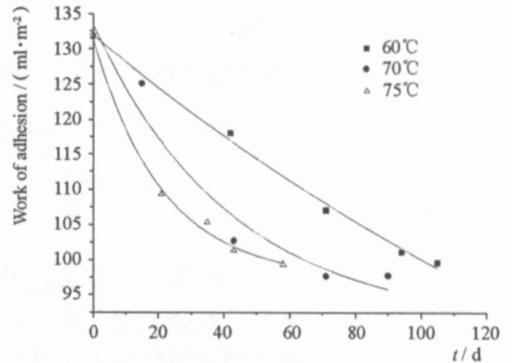


图 6 粘附功随老化时间的变化

Fig. 6 The curves of the work of adhesion vs time

### 2.2.4 NEPE 推进剂的力学性能与细观性能的相关性

前面的试验结果表明, NEPE 推进剂的老化失效主要表现为强度的失效, 延伸率变化不大。因此选取最大抗拉强度作为宏观力学性能的失效参量, 分别以凝胶百分数和粘附功作为粘合剂基体和粘结界面的特征量, 计算了最大抗拉强度与凝胶百分数和粘附功的关系式, 建立了由细观性能评估推进剂宏观力学性能的方法。

首先将最大抗拉强度、凝胶百分数和粘附功的数据各自除以其初始值, 进行无量纲化处理, 然后将最大抗拉强度作为因变量, 凝胶百分数和粘附功作为自变量, 采用 Matlab 软件进行拟合。计算发现最大抗拉强度与凝胶百分数和粘附功的二、三次方的关系的相关系数的平方 ( $R^2$ ) 分别为 0.6701 和 0.8698, 均较低。四次方的关系的相关系数的平方为 0.9716, 它们的关系式为

$$\sigma_m = 47\ 656.4W + 153\ 754G + 48\ 820.1W^2 - 164\ 694G^2 - 237\ 533WG - 38\ 815.3W^3 + 64\ 896.4G^3 + 247\ 813WG^2 + 1072.47W^4 + 15\ 988.6G^4 + 52\ 465W^2G^2 - 148\ 642WG^3$$

式中,  $\sigma_m$  为某时刻最大抗拉强度的值比上初始值;  $W$  为某时刻推进剂界面粘附功的值与初始值之比;  $G$

为某时刻推进剂凝胶百分数的值与初始值之比。

### 2.3 NEPE 推进剂的寿命预估

以最大抗拉强度作为失效参量,采用老化数学模型  $P = P_0 + K_s t$  计算 NEPE 推进剂的贮存寿命。式中,  $P$  为某一时刻的性能;  $P_0$  为常数;  $K$  为与温度有关的性能变化速度常数;  $t$  为老化时间(d)。

将定应变下 NEPE 推进剂的最大抗拉强度的数据按老化数学模型进行回归分析,求取各温度下性能变化速率常数随时间变化的回归方程,结果见表 1。

表 1 NEPE 推进剂最大抗拉强度随老化时间变化的回归方程

Tab. 1 The regressive equation of the maximum tensile strength vs aging time

temperature/°C	Regressive equation	Correlation coefficient	Credible probability
60	$\sigma = 1.1595 - 0.001724t$	- 0.8285	> 99%
70	$\sigma = 1.2764 - 0.007317t$	- 0.6779	> 95%
75	$\sigma = 1.1632 - 0.007931t$	- 0.8677	> 99%

最大抗拉强度的变化速率  $K$  与温度  $T$  服从阿累尼乌斯方程:

$$K = Z \exp(-E/RT) \quad (6)$$

式中,  $Z$ —频率因子;  $E$ —表观活化能,  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $R$ —摩尔气体常数,  $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $T$ —热力学温度, K。

对阿累尼乌斯方程两边取对数,得

$$\ln K = \ln Z - E/RT \quad (7)$$

将表 1 中的最大抗拉强度性能变化速率常数  $K(T)$  与热力学温度  $T$  按式(7)进行回归分析,得到性能变化速率常数  $K(T)$  与热力学温度  $T$  的关系:  $\ln K = 31.3046 - 12520.3650/T$ , 线性相关系数为 - 0.9622, 置信概率 > 95%。

选择最大抗拉强度下降 30% 时失效<sup>[3]</sup>, 根据  $K_{25} = \exp(a + b/T + S_y \times t_a)$ , 可求得贮存性能变化速率常数的上限值, 代入公式  $t = \frac{|P - P_0|}{K_s}$  即可计算出 25 °C 时的贮存寿命为 8.3 年。

## 3 结论

(1) 定应变下 NEPE 推进剂在贮存老化过程中最大抗拉强度降低, 而最大延伸率、断裂延伸率变化较小, 定应变下 NEPE 推进剂的老化失效主要表现为强度的失效;

(2) 定应变下 NEPE 推进剂的凝胶百分数和粘附功随老化时间的延长而降低, NEPE 推进剂粘合剂基体的降解断裂和界面的“脱湿”是其主要的老化机理;

(3) 定应变下 NEPE 推进剂的力学性能与细观性能的相关性研究表明最大抗拉强度与凝胶百分数和粘附功存在相关关系, 计算了其关系式, 建立了由细观性能评估推进剂宏观力学性能的方法;

(4) 选择最大抗拉强度下降 30% 时失效, 20% 定应变下 NEPE 推进剂的贮存寿命为 8.3 年。

## 参考文献:

- [1] 钟涛, 张为华, 王中伟. 点火瞬态过程对复合固体推进剂力学响应特性的影响[J]. 国防科技大学学报, 2004, 26(3): 7-10.
- [2] 李九天, 雷勇军, 袁端才, 等. 含内聚空洞固体发动机药柱的寿命预估[J]. 国防科技大学学报, 2008, 30(1): 15-18.
- [3] 鲁国林, 罗怀德. 定应变下丁羟推进剂贮存寿命预估[J]. 推进技术, 2000, 21(1): 79-81.
- [4] 田俊良, 朱祖念, 杜建科, 等. 复合材料壳体发动机推进剂药柱立式贮存应力分析[J]. 固体火箭技术, 2003, 26(4): 34-37.
- [5] 复合固体推进剂单向拉伸试验方法[S]. QJ924-85, 1985.
- [6] 赵海泉, 李彦丽, 赵挨柱, 等. 丁羟推进剂的损伤特性研究[J]. 含能材料, 2007, 15(4): 336-340.
- [7] 吴人杰. 高聚物的表面与界面[M]. 北京: 科学出版社, 1998.