

丁羟推进剂贮存老化的动态力学性能

余淑华^{1,2}, 魏小琴^{1,2}

(1. 中国兵器工业第五九研究所, 重庆 400039;
2. 重庆市环境腐蚀与防护工程技术研究中心, 重庆 400039)

摘要: 采用动态热分析(DMA)方法研究了某丁羟推进剂贮存老化的动态力学性能,借助时间-温度叠加原理,获得时间位移与频率对数的关系曲线及WLF方程的常数,并计算得到固体火箭发动机点火瞬间的推进剂药柱的临界温度 t_c ,并用 t_c 数据预估了发动机点火瞬间推进剂药柱不会由高弹态向玻璃态转变,不会发生断裂与结构完整性破坏。

关键词: 丁羟推进剂; 动态力学性能; 临界温度

中图分类号: V511 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2011)05-0089-03

Dynamic Mechanical Property of HTPB Propellant after Storage Aging

YU Shu-hua^{1,2}, WEI Xiao-qin^{1,2}

(1. No.59 Institute of China Ordnance Industry, Chongqing 400039, China;
2. Chongqing Engineering Research Center for Environmental Corrosion and Protection, Chongqing 400039, China)

Abstract: Dynamic mechanical property of HTPB propellant after storage aging was investigated by using dynamic mechanics analysis method. The relational graph of time displacement with logarithm of frequency and the constant of WLF equation were obtained based on time-temperature superposition. Critical temperature t_c of propellant in ignition instant for solid rocket propellant was also calculated. It was predicted that HTPB propellant would not change from high elasticity state to glass state and destroy structure integrity.

Key words: HTPB propellant; dynamic mechanical property; critical temperature

在研究某丁羟推进剂贮存性能的过程中,发现某丁羟推进剂伸长率明显下降,如果发动机内装填了该推进剂,为了验证其是否能够安全通过发动机点火试验,笔者就此进行了某丁羟推进剂的动态力学性能试验和临界温度 t_c 的预估研究。

1 试验方法

1.1 贮存试验方法

将某丁羟推进剂方坯试样先装入一铝塑包装袋

收稿日期: 2011-06-13

作者简介: 余淑华(1951—),女,四川人,研究员级高级工程师,主要从事装备环境工程方面的研究。

内,进行一次热塑焊封后再装入另一铝塑包装袋内,进行外层包装袋的二次热塑焊封包装,然后将该双层铝塑包装后的试样袋放进带盖铁桶内,铁桶分别放置在南方某地库房内和户外简易帐篷下进行贮存。

1.2 性能检测方法

按 GJB 770B—2005 《火药试验方法》中方法 413.1“抗拉强度、断裂强度、伸长率和断裂伸长率单向拉伸法”规定,检测推进剂伸长率、抗拉强度。

采用动态热分析(DMA)仪器,进行步进升温多频扫描试验,检测某丁羟推进剂的动态热力学性能。试验时使用单悬臂夹具固定试样。试验参数为:温度从-120℃升温到50℃,温度每升高3℃保温2min,采用1,2,5,10 Hz 4个频率,位移(振幅)5 μm。

1.3 推进剂动态力学性能低温临界温度 t_c 预估方法

1.3.1 t_c 的定义。

假设固体火箭发动机的点火时间为10ms,在点火过程中发动机内部压强(平均工作压强为10MPa)迅速升高,对推进剂药柱而言类似于高频冲击,相当于作用频率为100Hz的动态应力,该载荷可将推进剂点火瞬间由高弹态变成玻璃态,参考 Stacer 和 Husbard^[1]提出的低温动态力学性能(储能模量 E')临界温度 t_c 的概念,将点火瞬间推进剂由高弹态变成玻璃态的温度定义为发动机的 t_c 。在温度低于 t_c 时,静态常温下具有高弹态的推进剂在发动机点火操作条件下将很快失去它的弹性而变成玻璃态。

1.3.2 t_c 的计算原理

在动态(或交变)应力作用下,推进剂的动态力学性能不但与温度有关,而且取决于动态应力的作用频率和作用时间。在低温下,推进剂呈现高模量并表现出脆性;在较高温度和非常快速的冲击作用下推进剂可以呈现与低温下一样的性能,即呈现高模量并表现出脆性。在推进剂动态力学性能研究中,增加温度和降低作用力速率等效,降低温度和增加作用力速率等效,利用这种时间-温度叠加(TTS)等效原理、用DMA TTS试验获得的数据和设定的参考温度 t_s ,通过TTS数据处理软件,可以计算得到WLF方程中的时间-温度等效水平移动因子 a_t 和常数 C_1, C_2 。

借助时间-温度等效移动因子 a_t ,就可以将某一温度和时间(比如点火瞬间)的粘弹性数据转换为 t_s 和时间下的粘弹性数据。因此,不同温度下获得的粘弹性数据均可通过沿着时间轴的平移叠加在一起,用降低温度的办法得到推进剂点火瞬间无法得到的 t_c 。

1.3.3 t_c 的计算方法

1) 计算 t_c 时的位移因子对数 $\lg a_{t_c}$ 。推进剂的DMA试验数据用TTS数据处理软件计算,得到用对数表示的模量-频率时温等效叠加曲线(如图1所示)。

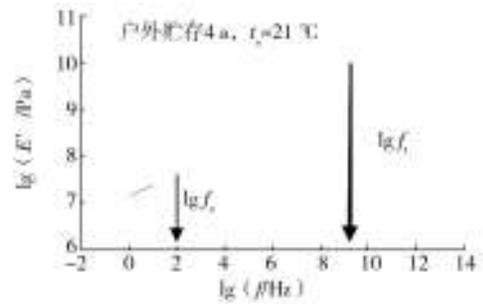


图1 E' 与 f 的关系

Fig.1 Relation between storage modulus and frequency

用图1中高弹态像玻璃态转变的拐点(见图1中右边箭头线与曲线的交点)对应的横坐标值求得 $\lg f_u$,推进剂在点火瞬间的点火时间为10ms,相当于动态应力的作用频率100Hz,即 $\lg f_c=2.00$,如图1中左边箭头线所示。 t_c 时的位移因子对数 $\lg a_{t_c}$ 用式(1)计算^[2]:

$$\lg a_{t_c} = \lg f_u - \lg f_c \tag{1}$$

2) 计算 t_c 。先用DMA TTS试验获得的数据和 t_s ,通过TTS数据处理软件的WLF公式(见式(2))计算,得到WLF公式中的 $\lg a_t$ 、常数 C_1 和常数 C_2 。式(2)中的 t 为DMA TTS的试验温度。

$$\lg a_t = -C_1(t - t_s) / (C_2 + t - t_s) \tag{2}$$

用式(2)算出的常数 C_1, C_2 以及 t_s 和用式(1)算出的 $\lg a_{t_c}$ 值代入式(3)^[2],可算出临界温度 t_c :

$$\lg a_{t_c} = -C_1(t_c - t_s) / (C_2 + t_c - t_s) \tag{3}$$

2 试验结果

不同自然贮存时间的某丁羟推进剂伸长率相对于试验前的下降变化率检测数据见表1,DMA谱图如图2、图3所示。利用TTS数据处理软件分析推进剂DMA图数据,得到动态模量-频率叠加等效曲线如图1所示。通过时间-温度叠加等效曲线、式

(1)一式(3)计算,得到不同贮存老化条件的某丁羟推进剂的 $\lg f_r$, 临界温度 t_{c1}, t_{c2} , 常数 C_1 和 C_2 等数据以及用DMA的储能模量 E' , 损耗模量 E'' 曲线表征的玻璃化温度 t_g 等结果见表2。表2中的 t_{c1}, t_{c2} 分别表示推进剂药柱的瞬间点火时间为10, 20 ms时的临界温度。

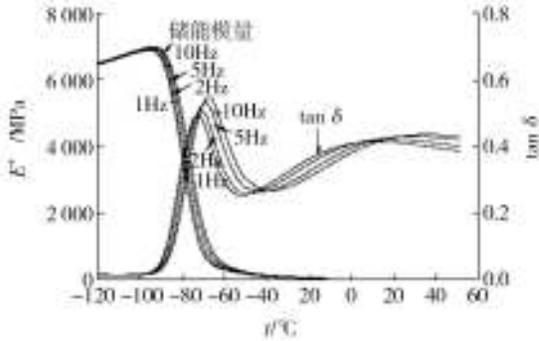


图2 某丁羟推进剂DMA图

Fig. 2 Dynamic mechanics analysis of propellant

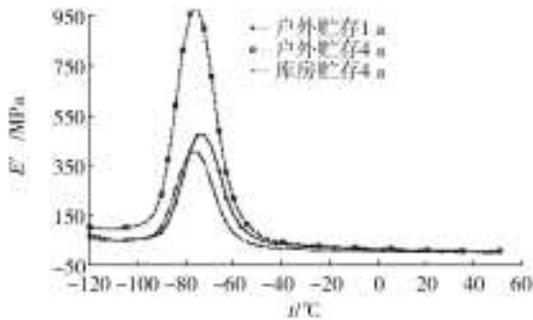


图3 某丁羟推进剂损耗模量对比

Fig. 3 Comparison of loss modulus of propellant

3 试验结果分析

3.1 贮存试验数据分析

图2中2组曲线分别为 E' , $\tan \delta$ (δ 为损耗因子)的动态模量曲线,同组曲线由1, 2, 5, 10 Hz 4个频率的动态模量曲线组成。对比图2中同组曲线可见:温度相同时,推进剂的模量随频率(动态应力)增加而增加,说明推进剂的模量变化与环境应力(频率)密切相关;推进剂在DMA试验过程中,经过 $-120 \sim -90$ °C, $-90 \sim -50$ °C, $-50 \sim 60$ °C 3个温度区域时, E' 曲线(如图2所示)的变化说明,推进剂分别经历了玻璃态、玻璃态与橡胶态过度状态和橡胶态的转变,由此说明推进剂的模量变化与环境温度、作用频率密切相关。图3中,由户外贮存1 a与4 a的推进剂 E'' 对比可以看出 E'' 随贮存时间增加而降低;由户外贮存4 a与库房贮存4 a的推进剂 E'' 对比可以看出推进剂 E'' 变化与贮存环境和贮存时间有关。

由表1可以看出,某丁羟推进剂伸长率随检测温度降低而降低,与试验前相比贮存4 a的某丁羟推进剂在低温条件下的伸长率明显下降40%。表2中相同试样的 t_g 的最大极差约3 °C。

3.2 某丁羟推进剂药柱 t_c 分析

固体推进剂在点火和发射过程中要经受强大的冲击负荷或过载负荷,此时可能会由高弹态向玻璃态转变,失去良好的低温力学性能,使装药断裂,结

表1 某丁羟推进剂贮存期间 ϵ_m 相对下降率

Table 1 Relative depressive percentage of ϵ_m of HTPB propellant

样品状态	户外贮存1 a			户外贮存4 a			库房贮存4 a		
	50 °C	20 °C	-40 °C	50 °C	20 °C	-40 °C	50 °C	20 °C	-40 °C
下降率 $\epsilon_m / \%$	19.4	21.8	29.7	28.5	25.4	41.8	29.8	25.8	41.4

表2 某丁羟推进剂贮存老化的临界温度数据

Table 2 Critical temperature data of propellant during the course of storage aging

样品状态	模量	$t_g / \text{°C}$	C_1	C_2	$\lg f_r$	$t_{c1} / \text{°C}$	$t_{c2} / \text{°C}$	$t_g / \text{°C}$
户外贮存4 a	E'	21.0	48.53	666.8	9.3	-66	-69	-77
户外贮存1 a	E''	21.0	7.46×10^7	1.18×10^9	6.7	-53	-58	-72
户外贮存4 a	E''	21.0	7.06×10^7	9.96×10^8	7.1	-51	-55	-75
库房贮存4 a	E''	21.0	1.19×10^8	1.68×10^9	6.9	-48	-52	-75

- [2] 胡学文,吴丽蓉,许崇武. 外加电流阴极保护用辅助阳极的研究现状及发展趋势[J]. 腐蚀与防护, 2000, 21(12): 546—548.
- [3] 黄永昌. 金属氧化物阳极及其在阴极保护中的应用[J]. 腐蚀与防护, 2008, 29(增刊): 32—36.
- [4] 张玉萍, 武志红, 鞠鹤, 等. 湿法冶炼中电沉积钴用钛阳极研究[J]. 稀有金属, 2009, 33(6): 898—890.
- [5] NACE Standard TM0108—2008, Testing of Catalyzed Titanium Anodes for Use in Soils or Natural Waters[S].
- [6] NACE Standard TM0294—2007, Testing of Embeddable Impressed Current Anodes for Use in Cathodic Protection of Atmospherically Exposed Steel-reinforced Concrete[S].
- [7] NACE Standard TM0294—2001, Testing of Embeddable Impressed Current Anodes for Use in Cathodic Protection of Atmospherically Exposed Steel-reinforced Concrete[S].
- [8] GB 9844—88, 隔膜法金属阳极电解槽制造技术条件[S].
- [9] HG/T 2471—2001, 电解槽金属阳极涂层[S].
- [10] 颜琦. 电极的强化检测与析氯寿命的表征[J]. 福建工程学院学报, 2007, 5(1): 29—31.
- [11] 郭超, 左禹, 翟克刚, 等. 混合金属氧化物涂层在酸碱和中性环境中的电化学反应行为[J]. 材料保护, 2008, 41(8): 10—12.
- [12] 孙明焯, 陈敏, 游世莹. 柔性阳极在城市燃气输配管线上的应用[J]. 燃气技术, 2006(381): 12—14.
- [13] 冯洪臣, 曹崇珍. 网状阳极在储罐底板阴极保护中的作用[J]. 油气储运, 1999, 18(10): 34—36.
- [14] 过梦飞. 混合金属氧化物网状阳极的设计和安装[J]. 油气储运, 2001, 20(6): 20—22.

(上接第91页)

构完整性遭到破坏,引起点火或发射失败,甚至发生危险。因此, Stacer 和 Husbard 认为应以 t_c 作为粘弹体系使用的低温下限,而不是玻璃化温度 t_g 为下限。

在低温条件下检测贮存 4 a 的某丁羟推进剂伸长率明显下降,如果发动机内装填了该推进剂,在点火瞬间推进剂药柱是否会发生断裂、结构完整性破坏、是否能够安全通过发动机点火试验,可以通过表 2 中的数据确定。根据表 2 中 t_{c1} , t_{c2} 的数据 ($t_{c1} > t_{c2}$),说明点火时间越短(10 ms),动态应力的作用频率越高,使得推进剂的 t_c 温度越高越容易变脆。表 2 中 t_{c1} , t_{c2} 值均高于 t_g ,同时 t_{c1} , t_{c2} 的值均比发动机的设计、使用温度(-50 ℃)更低,由此可以估计在发动机点火时推进剂药柱不会由高弹态向玻璃态转变,不会发生断裂与结构完整性破坏。通过发动机点火试验结果证实,某丁羟推进剂药柱结构稳定,说明利用动态力学性能低温临界温分析方法,预估发动机点火试验时不会由高弹态向玻璃态转变不会发生断裂结构完整性破坏的结果与发动机点火试验结果一致。

4 结语

采用 DMA 试验方法获得推进剂的动态力学性

能,利用时间-温度叠加等效原理和 WLF 公式得到推进剂点火瞬间的 t_c 数据,并用 t_c 数据预估发动机点火瞬间推进剂药柱不会由高弹态向玻璃态转变,不会发生断裂与结构完整性破坏。

参考文献:

- [1] STACER G R, HUSTARD D M. Propellants Pyrotechnics[J]. Explosives Pyrotechnics, 1991(16): 167—169.
- [2] 秦亚萍, 刘子如. 含能粘结剂低温动态力学性能临界温度[J]. 火炸药学报, 1999, 22(3): 45—48.