

国外固体推进剂及其粘结界面 贮存老化研究进展

赵永俊, 张兴高, 张 炜, 朱 慧, 王春华
(国防科技大学 航天与材料工程学院, 湖南 长沙 410073)

摘 要: 对国外固体推进剂及其粘结界面贮存老化性能的研究进展和最新研究成果进行了综述。介绍了国外在固体推进剂及其粘结界面老化与监测的情况, 展望了该研究领域未来的发展趋势, 认为以光谱学和埋入微型传感器等方法为代表的固体推进剂的无损评估技术将是今后研究的重点。

关键词: 固体推进剂; 粘结界面; 贮存性能; 老化; 综述

中图分类号: V435

文献标识码: A

文章编号: (2008) 03-0035-05

Review on the aging property of solid propellant and bonding interface abroad

Zhao Yongjun, Zhang Xinggao, Zhang Wei, Zhu Hui, Wang Chunhua
(Inst. of Aerospace and Material Engineering, National Univ. of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: The progress and the recent fruit of the researches on the aging property of solid propellant and bonding interface are reviewed. The aging investigation method and monitoring method are introduced. The future trend in this field is viewed.

Key words: solid propellant; bonding interface; storage property; aging; review

1 引言

固体推进剂贮存老化性能是固体推进剂的重要性能之一, 准确地预测推进剂的贮存寿命可以

避免过早地销毁或更换发动机所造成的巨大浪费, 同时又可以避免因过迟更换所带来的严重后果。深入开展固体推进剂贮存老化性能研究, 可以为准确预测推进剂的贮存寿命和改善推进剂配方的老化性能提供依据。据报道国外固体火箭发

收稿日期: 2008-02-29; 修回日期: 2007-05-12。

作者简介: 赵永俊 (1967—), 男, 博士生, 高级工程师, 研究领域为固体推进剂贮存性能。

动机试验中的失败有三分之一以上是由界面脱粘引起的,而衬层/推进剂界面脱粘又是最主要的失效模式。鉴于固体推进剂及其粘结界面贮存老化研究的重要意义,国外在推进剂及其粘结界面的老化研究上开展了很多工作。

本文综述了国外固体推进剂及其粘结界面贮存老化的研究进展,介绍了国外固体推进剂及其粘结界面的老化研究方法及老化监测方法的研究情况,展望了该研究领域未来的发展趋势。

2 国外固体推进剂贮存老化研究进展

为了预估固体推进剂的寿命,需测量与老化反应有关并作为时间和温度函数可以精确测量的性能,这些性能包括:中定剂的消耗、气体的生成、热量的产生、粘合剂的降解、质量的损失、凝胶溶胶含量的变化、动态力学性能等,使用的研究方法有高效液相色谱(HPLC)、尺寸排阻色谱(SEC)、凝胶渗透色谱(GPC)、薄层色谱法(TLC)、微热量热计法(MC)、傅立叶变换红外光谱(FTIR)、近红外光谱(NIR)、溶胶分数测量法(SMF)和动态粘弹法(DMA)等。

下面将主要介绍国外在这一领域的一些新进展,包括光谱法、色谱法、热分析法、传感器法、凝胶溶胶法、动态粘弹法等。

2.1 光谱法

Stephens 等人^[1]用 FTIR 分析测试了一个老化近 8.5 年的固体推进剂的红外光谱。实验结果表明:红外光谱对固体推进剂结构的反应是很灵敏的,他们找到了与宏观性能相关的红外特征峰,并研究了推进剂溶胶的红外光谱与最大应力时应变的相关关系,通过相关性分析进行固体推进剂的贮存寿命预估成为可能。美国 Brimrose 公司的 Robert 等人^[2]利用近红外光谱技术开发了一种带有反射探针的声光可调滤波(AOTF)多通道光谱仪,它可以通过同时扫描一块推进剂的不同区域,测量二苯胺中定剂的含量来监测推进剂的老化降解。

2.2 色谱法

Sammour^[3]分析了浇铸双基推进剂中中定剂的

消耗,利用 HPLC 测定了推进剂中定剂(N-甲基-p-硝基苯胺 NMA、2-硝基二苯胺 2NDPA)的含量与时间的关系,并用 Arrhenius 方程和 Berthelot 方程对其寿命进行预估。美国 Lawrence Livermore 国家实验室采用薄层色谱(TLC)进行推进剂组分分析,从而预测推进剂的寿命。TLC 相比 HPLC 等实验室设备来说具有可移动的野外分析特点。采用丙酮、二氯甲烷等提取液提取推进剂中的组分进行 TLC 分析,可定性分析二硝基苯胺、TNT、HMX、硝化甘油等多种组分。口袋大小的 TLC 可进行中定剂含量的半定量分析,实验测得某中定剂含量为 1%。

2.3 热分析法

Pettersson 等^[4]采用了微热量热计研究了 1945 年到 2003 年生产的推进剂的贮存稳定性,测试温度 45~80℃。结果显示阿累尼乌斯曲线偏离线性,在 55~75℃后期,放热量说明稳定性有问题,但通过 45μW/g 的瑞士热稳定性标准,因此建议监测由每四年一次改为一年一次。

2.4 传感器法

推进剂贮存老化的微机电传感器(MEMS)监测系统已成为国外研究的热点^[5]。不清楚弹药的历史、发动机内部状态及单个弹药的缺陷和裂纹等是当前寿命评价系统的缺陷,根据平均环境对弹药的预测需要较大安全系数。将来的健康监测系统使用微机电传感器(MEMS,例如环境、化学、力学传感器等)、数据库、无线数据传输、物理和数学模型来评价环境对弹药的影响,从而预测剩余寿命。微机电传感器测量环境数据(温度、湿度、冲击和振动)、本身质量数据(裂纹、缺陷、化学组成等),如气体传感器、粘结应力和剪切应力传感器等,得到的数据可用于精确寿命的预测。

北大西洋公约组织成员国加拿大、德国、法国、荷兰、波兰、英国、美国在 2003 年成立了弹药监测合作研究小组,旨在推动监测新技术的应用。2005 年春举行了合作演示技术会议,演示了他们在弹药监测领域的成果。在这次会议上,演示了基于组分测量的微机电系统、数据传递技术、数据管理系统、寿命安全评价方法等。预计

10年后会在弹药监测系统实际应用。美国研究的系统传感器数据可通过手提的网络终端读取,可连续记录包括温度、湿度和冲击载荷等超过13年的数据。荷兰从2001年开始利用商业卫星传输温度、湿度等监测数据。法国研究了运输载荷监测系统。美国、英国、荷兰研究了推进剂/发动机粘结应力传感器,提供了寿命质量等必需的数据。加拿大研究了冲击、温度、湿度、化学传感器。

美国Micron公司的粘结应力和温度双模传感器(DBST)可以实现对应力和温度的测量。根据监测结果可以确定脱粘和裂纹,美国军方正在发动机上使用该传感器以得到进一步的验证。在推进剂药柱的末端和狭槽、倒角的地方存在剪切应力,DBST可以实现对剪切应力的测量。德国、荷兰采用布置较多的传感器,将传感器形成网络,用以监测裂纹和界面脱粘,根据检测的数据,采用神经网络方法进行寿命的评价。

美国海军通过埋入微机电传感器在分子水平上来监测含能材料的老化。根据在化学和结构上的老化降解来模拟仿真老化水平以监测弹药,而不进行破坏性测试和麻烦昂贵的失效分析。根据监测细微的物理和化学变化来外推和预测老化程度、性能及可靠性。监测的特征包括放出的气体产物、微小的放热反应、明显的降解特征如中定剂二苯胺或二硝基苯胺的消耗。此外,他们还通过埋入光纤光学应力传感器来测量应力应变的变化,从而监测缺陷。仿真采用专家系统帮助建立模型,采用人工智能特别是神经网络、遗传算法和群方法等。该监测技术可以取代监测裂纹和缺陷的X射线、NMR、超声技术等。

2.5 凝胶溶胶法

Cunliffe等^[6]根据溶胶分数估计交联密度,研究了溶胶分数在HTPB推进剂老化和寿命预估中的应用,推导了溶胶分数测量值与交联密度和推进剂力学性能的关系。研究发现力学性能与溶胶分数间存在较好的线性相关关系。Layton进行了TP-H1010推进剂贮存老化试验,发现推进剂在贮存老化期间凝胶含量是连续增加的。推进剂力学性能变化与凝胶含量变化密切相关,可将凝胶

含量看作能够表征推进剂力学性能老化的特征参数。Layton利用此法得出的贮存老化数据与10年监测试验所得的数据非常一致。

2.6 动态粘弹法

Neviere等^[7]采用DMA研究了HTPB固体推进剂的老化行为。第二个峰的 $\tan\delta$ 反映了粘合剂的氧化,并与拉伸强度成线性相关关系,显示了DMA是测量由固体推进剂老化所引起损伤的强大工具。Husband用动态粘弹法研究了火箭发动机中的样品和方坯样品的动态贮存模量 G' 与贮存时间和时间的关系,进而得出固体推进剂老化速率与温度的关系。在九个月老化期间试验发现两种样品的老化行为是类似的,老化反应速率常数 $\ln K$ 与 $1/T$ 的关系不符合简单的阿累尼乌斯方程,老化反应不是单一的化学反应,活化能与温度有关;可以根据动态力学性能在某个温度范围内随老化时间变化来决定推进剂的老化速率和活化能,从而推算出固体推进剂的贮存寿命。

3 国外固体推进剂粘结界面贮存老化研究进展

推进剂与绝热层、衬层之间的粘结是发动机贮存稳定性的主要因素之一,一旦该界面粘结失效,则会产生灾难性的后果。在界面的粘结问题中,较严重的就是组分的迁移导致界面粘结强度的减小。固体推进剂中包含大量的可迁移组分,如燃速催化剂、增塑剂、固化剂等。这些游离组分在推进剂与界面之间的迁移被认为是推进剂老化的重要机理之一。组分迁移可以影响推进剂的燃烧性能和力学性能,从而引起发动机内弹道性能变化,此外组分迁移还可导致粘结界面的脱粘、绝热层燃烧性能的增加以及绝热层力学性能的下降,破坏发动机的结构完整性。

在推进剂固化前,发生在其高分子基体和绝热层中的组分扩散对界面粘结性能影响很大。这种扩散作用对界面粘结性能既有有利的一面,也有弱化界面粘结的负面影响。根据粘结的扩散理论,通常希望推进剂中的粘合剂预聚体和固化剂向绝热层和衬层扩散,以增加高聚物与高聚物之间的相互作用。但是,在聚氨酯粘合剂的固化过

程中, 扩散会导致 NCO/OH 摩尔比的变化, 从而导致界面附近推进剂力学性能的弱化。

Gottlieb^[8] 研究了 HTPB 推进剂中增塑剂己二酸二辛酯 (DOA) 的迁移对推进剂性能的影响。他认为增塑剂的迁移可分为两个阶段: 固化过程中的迁移和贮存老化过程中的迁移。在固化过程中, 三维网状结构形成之前, 增塑剂的迁移速率较大。在老化过程中, DOA 向衬层/绝热层的迁移的扩散系数较小。在贮存老化过程中, 增速剂迁移达到平衡前, 对药柱的力学性能有明显的影响, 同时还会引起发动机粘接界面性能的变化, 从而破坏发动机药柱的结构完整性。

Grythe 等^[9]采用测质量增量的方法, 测试了与推进剂可能接触的小分子物质如固化剂和增塑剂的扩散系数。绝热材料为 EPDM, 衬层材料由 HTPB、HTPE 或 GAP 基体添加不同的填料组成。实验结果表明异氰酸酯和增塑剂等小分子量物质的扩散系数在 10^{-11} 、 $10^{-17}\text{m}^2/\text{s}$ 之间, 其参数值的变化范围之大说明了在推进剂与绝热层界面粘结设计的重要性。在高聚物中的填料具有低的扩散系数, 其对扩散物质具有阻挡效应, 实验表明炭黑比 TiO_2 的阻挡效果更有效。

为抑制推进剂组分的迁移, Morais 等^[10]研究了具有阻挡作用的聚氨酯衬层。阻挡作用的衬层采用 HTPB/IPDI 固化体系, 固化参数 RT 为 1.05; 使用羟甲基丙三醇 (TMP) 以获得高的交联密度, 加入三 (-2-甲基氮丙啶) 氧化磷 (MAPO) 改善粘结效果; 填料全部为炭黑; NCO 稍过量, 以更容易形成缩二脲和脲基甲酸酯来提高交联密度; 不含增塑剂, 因为增塑剂作为聚合物网络结构的通路使组分从绝热层到推进剂扩散或反向扩散更容易。实验还比较了传统绝热层/衬层/推进剂与绝热层/阻挡作用的衬层/推进剂的粘结效果, 拉伸实验测试表明含阻挡作用的衬层粘结界面粘结性能要好, 常温贮存 180 天后测试断裂强度为 0.66MPa, 其断开是在推进剂中, 而常规衬层是 0.43MPa, 其断开是在界面处。表明含阻挡作用的衬层起到阻挡的作用, 抑制了组分迁移。

HO^[11]报道了通过测量动态力学性能来确定热载荷对粘接界面的影响。评价了导致脱粘和推进

剂产生裂纹的温度和导致发动机失败的热循环次数。将这些结果与经历相似热载荷的发动机进行了比较。根据 Zorowski 和 Murayama 复合材料的界面数学模型, 将界面粘接参数 C 与通过矩形件界面拉伸测试测量的界面强度建立关系。研究表明动态损耗因子 $\tan\delta_{adh}$ 可用于描述粘接失效情况 (粘接失效在界面或在推进剂), 界面粘接参数 C 与界面强度间存在好的相关关系。

4 结束语

国外固体推进剂及其粘结界面贮存老化研究深入, 他们采用先进的分析测试仪器并采用多种表征手段联合运用研究推进剂及其粘结界面的老化, 深刻揭示了推进剂及其粘结界面的老化机理, 采用在推进剂中埋入微型传感器等方法来监测老化, 监测技术已达到或接近实用阶段。根据掌握的动态, 以光谱学和埋入微型传感器等方法为代表的固体推进剂的无损评估技术将是今后研究的重点; 在推进剂和绝热层间设置阻挡层抑制组分的迁移是提高界面贮存性能的有效手段。

参考文献:

- [1] Stephens W D, Schwarz W W, Kruse R B, et al. Application of Fourier Transform Spectroscopy to Propellant Service Life Prediction[R]. AIAA76748, 1976.
- [2] Robert Feigley, Feng Jin, Jose Lorenzo, et al. Monitoring of Chemical Degradation in Propellants Using AOTF Spectrometer[C]. Proceedings of SPIE 5268, 2004, 96~103.
- [3] Sammour M H. Stabilizer Reactions in cast Double Base Rocket Propellant Part VI: Reactions of Propellant Stabilizers with the Known Propellant Decomposition Products NO_2 , HNO_2 and HNO_3 [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 1995, 20(3): 126~134.
- [4] Pettersson M. Stability Study of Smokeless Propellants of up to 60 Years of Age as Measured by Heat Flow Calorimetry[C]. 37th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, June, 2006.

(下转第 12 页)

对于数据噪声 SVM 具有较好的抗干扰能力。在仿真模型故障检测中, 加入一组错误数据训练, SVM 仍保持较高的检测率。但加入两组时, 错分率就会增大 (噪声淹没原始数据)。可见, SVM 对于小噪声有很好抗干扰能力。

4 结束语

SVM 对 9 种仿真模型故障数据经过两次检测得到 94.4% 检测率, 而且误报率也很小。很好地解决了小样本、非线性的分类问题, 表现出较高的检测效率, 对于相同的仿真模型故障数据, 神经网络的检测率仅为 50%^[2]; 对 4 种实际试车故障能够完全正确检测; 且具有良好的小样本学习能力和抗干扰能力。

参考文献:

- [1] 张育林. 液体火箭发动机健康监控技术[M]. 长沙: 国防科技大学, 1998.
- [2] 吴建军. 液体火箭发动机故障检测与诊断[D]. 长沙: 国防科技大学, 1995.
- [3] 张学工. 关于统计学习理论与支持向量机 [J]. 自动化学报, 2000, 26(1): 33-42.
- [4] 祁享年. 支持向量机及其应用研究综述 [J]. 计算机工程, 2004, 30(10): 6-9.
- [5] Vapnik V N. Estimation of Dependences Based on Empirical Data [J]. Berlin: pringer-Verlag, 1982, 13(2): 46-49.
- [6] Davide Mattera, Francesco Palmieri, Simon Haykin. An Explicit Algorithm for training Support Vector Machines [J]. Signal processing letters, 1999, 24(5): 53-57.
- [7] 齐志泉, 田英杰, 等. 支持向量机中的核参数选择问题[J]. 控制工程, 2005, 12(4): 379-381.
- [8] 李盼池, 许少华. 支持向量机在模式识别中的核函数特性分析 [J]. 计算机工程与设计, 2005, 26(2): 302-304.

(编辑: 马 杰)

(上接第 38 页)

- [5] Little R R, Chelner H, Buswell H J. Development, Testing and Application of Embedded Sensors for Solid Rocket Motor Health Monitoring [C]. 37th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, June, 2006.
- [6] Cunliffe A V. Fraction Measurements—A Tool to Study Cross-Linking and Ageing in Composite Propellants and PBXs [C]. 37th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, June, 2006.
- [7] Nevieri R, Guyader M. DMA: A Powerful Technique to Assess Ageing of MED [C]. 37th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, June, 2006.
- [8] Gottlieb L. Migration of Plasticizer between Bonded Propellant Interfac [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2003, 28(1): 12-17.
- [9] Grythe K F, Hansen F K. Diffusion Rates and the Role of Diffusion in Solid Propellant Rocket Motor Adhesion[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 103 (3): 1529-1538.
- [10] Freitas de Moraes A M, Ribeiro Pinto J, Aguiar, J. Optimization of Bondline Properties of Solid Rocket Motors [C]. 37th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, June, 2006.
- [11] HO S Y. Viscoelastic Response of Solid Rocket Motor Components for Service Life Assessment [J]. Journal of Materials Science, 1997, 32(19): 5155-5161.

(编辑: 王建喜)