

基于加速热老化的固体推进剂燃烧热值 变化规律试验

常建, 赖建伟, 王斌, 宋梦堃
(海军工程大学兵器工程学院, 湖北武汉 430034)

摘要: 端羟基聚丁二烯 (HTPB) 推进剂作为固体发动机的燃料具有极佳的力学和弹道性能, 是各国使用的主要推进剂。开展 HTPB 推进剂高温加速老化性能研究, 对掌握 HTPB 推进剂贮存条件、分析推进剂老化机理、预估贮存周期具有相当重要的意义。分析了不同老化温度对复合固体推进剂燃烧性能的影响, 即对推进剂燃烧热值造成的影响。通过测试不同热老化的 HTPB 推进剂的燃烧热值, 得到老化后 HTPB 推进剂热值的变化规律, 并拟合出 HTPB 推进剂燃烧热值与老化温度、时间的函数关系。

关键词: 推进剂; 热老化; 热值; 质量损失率

中图分类号: V512

文献标志码: A

文章编号: 1672-9374(2024)03-0102-06

Experimental investigation on calorific value of HTPB propellant based on high temperature accelerated aging test

CHANG Jian, LAI Jianwei, WANG Bin, SONG Mengkun
(Ordnance Engineering College, Naval University of Engineering, Wuhan 430034, China)

Abstract: HTPB propellant as the fuel of solid motor, has excellent mechanical and ballistic properties which is the main propellant used in countries around the world for a long time. The study of HTPB propellant accelerated aging performance at high temperature is of great significance to master the storage conditions of HTPB propellant, analyze the aging mechanism and predict the storage period. The effects of each component on the combustion performance for the composite solid propellant during the aging process are analyzed, namely the effects on the combustion calorific value of the propellant. By testing the calorific value of HTPB propellant with different aging degrees, the variation law of calorific value for HTPB propellant after aging is obtained, and the relationship between the calorific value of HTPB propellant and aging temperature and time is fitted.

Keywords: propellant; heat aging; calorific value; mass loss ratio

收稿日期: 2024-03-18 修回日期: 2024-04-11

基金项目: 海军工程大学苗圃计划

作者简介: 常建 (1990—), 男, 博士, 讲师, 研究领域为固体推进剂老化、两相流。

通信作者: 赖建伟 (1984—), 男, 博士, 讲师, 研究领域为固体推进剂老化。

引用格式: 常建, 赖建伟, 王斌, 等. 基于加速热老化的固体推进剂燃烧热值变化规律试验[J]. 火箭推进, 2024, 50(3): 102-107.

CHANG J, LAI J W, WANG B, et al. Experimental investigation on calorific value of HTPB propellant based on high temperature accelerated aging test[J]. Journal of Rocket Propulsion, 2024, 50(3): 102-107.

0 引言

HTPB 推进剂因其含能固体含量高、力学性能好、能量水平高等突出优点,逐渐成为复合推进剂的主流产品,广泛用于各种火箭武器和战略、战术导弹中^[1-2]。HTPB 推进剂作为一种高固体填料的复合材料,在贮存过程中会发生自然的物理和化学变化,这些变化在宏观上的表现为物理状态的变化及伸长率、抗拉强度等力学性能的变化,在微观上的表现为形貌的变化及基团类型、含量等的变化^[3-4]。这些变化的综合结果是推进剂在贮存过程中逐渐无法满足正常的力学、能量及弹道等性能要求,这一过程被称为推进剂的老化。推进剂的老化特征研究有安全及经济的双重价值,一方面能够通过分析其老化机理制定相应的防老化措施,进而延长使用寿命节约成本;另一方面能够通过研究各种老化特征为推进剂寿命预估提供支持^[5]。对固体发动机推进剂进行贮存老化试验有 3 种方式,分别为自然贮存老化试验、模拟特定环境的贮存老化试验和人工加速贮存老化试验^[6]。

通过人工加速贮存老化试验来强化外界因素对试件的破坏作用,可以摆脱自然老化长周期的制约,实现快速评价老化性能,避免因老化带来的损失^[7]。本文通过 HTPB 固体推进剂在不同温度下的老化试验,研究热老化后的燃耗热值变化规律,以掌握长期存储下的固体火箭发动机性能情况。

1 热老化试验方法

本试验参考 QJ 2328A—2005《复合固体推进剂高温加速老化试验方法》^[8],采用温度和时间影响因素进行加速老化试验。

1.1 试样制备

试验对象为 HTPB 推进剂,按质量分数划分,其成分主要为 HTPB 占比 12%,高氯酸铵(AP)占比 78%,Al 粉(粒径 5 μm)占比 6%,其他增塑剂、固化剂等材质占比 4%。HTPB 是多种不同结构分子的混合物,其黏值为 0.53 mmol/g。推进剂样品规格为 25 mm \times 10 mm \times 2 mm,样品质量约为 1 g,控制偏差为 $\pm 0.1\%$ 。各老化温度下,推进剂样品取样间隔为 2 d,实验时间为 20 d,用爆热测定仪(JZLR-9000B)对推进剂样品进行燃烧热值测试。

1.2 高温加速老化试验

温度是影响推进剂老化的重要因素,能够加快老化进程。高温加速老化试验可以用于模拟在正常温度下贮存一定时间的推进剂老化状态,从而缩短老化试验时间。固体推进剂中 AP 的热分解温度为 290 $^{\circ}\text{C}$ 、黏合剂热分解温度为 342 $^{\circ}\text{C}$,结合 QJ 2328A—2005《复合固体推进剂高温加速老化试验方法》中建议的老化温度,选取 70、90、110、130 $^{\circ}\text{C}$ 进行 4 组试验^[9-10]。

1.3 燃烧热值的测定

利用爆热测定仪对老化后的样品进行测试。利用常规型氧弹式量热计,在环境温度(20 \pm 3) $^{\circ}\text{C}$ 的试验室中对 HTPB 推进剂进行推进剂燃烧热值测试。

1.4 试验步骤

高温加速老化试验按照以下步骤进行。

1)按照样品规格切取样品,将样品置于干燥器中备用。

2)将高温老化箱的温度设定为试验温度,稳定工作后使箱内整体温度达到所需试验温度。

3)将干燥器中的推进剂样品放置到高温老化箱中,并做好标记和记录放入时间。

4)按照 2 d 的取样周期进行取样并记录取样时间和样品老化状况。将老化后样品置于干燥器中,待其冷却。

5)在爆热测定仪中对样品进行燃烧热值测试。

2 结果与讨论

HTPB 推进剂样品在不同老化温度下结束实验时外观的变化情况如图 1 所示。

实验结果表明:在同一温度下随着老化时间的不断增加样品颜色会逐渐加深,当老化温度升高时颜色变化更明显,证明了推进剂颜色变化是推进剂老化程度的重要标志^[11-12];当老化温度为 130 $^{\circ}\text{C}$ 时,AP 形态开始改变,形成白色颗粒。白色颗粒从样品内部开始产生并逐渐变大,结合后期燃烧热值的测试,AP 形态的改变是推进剂老化后期燃烧热值增大和不稳定燃烧的重要原因之一^[13];伴随着白色颗粒的出现,推进剂样品的黏性不断降低,样品变硬变脆,推测造成该现象的原因可能是黏合剂的损失或失效。

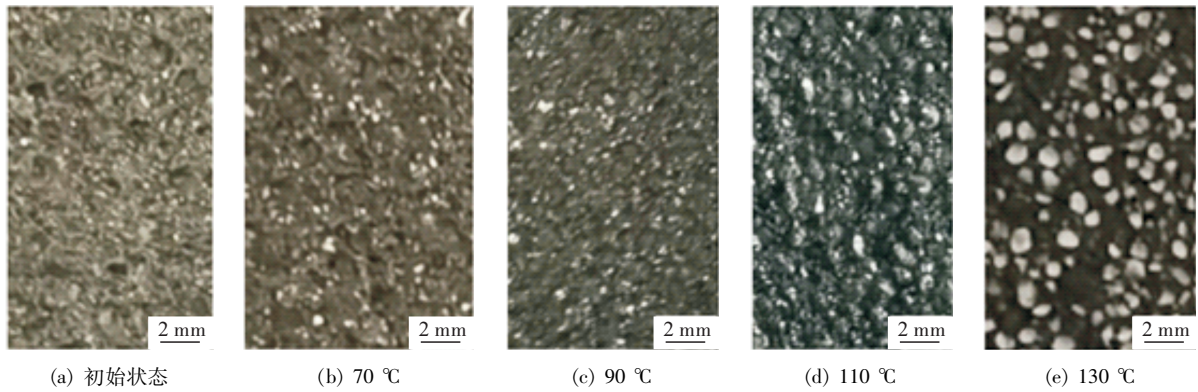


图 1 不同温度下的 20 d 老化图像

Fig. 1 20 d aging images at different aging temperatures

推进剂样品热值测试,对未老化推进剂样品进行测试,得到未经热老化的 HTPB 推进剂燃烧热值。分别对 70、90、110、130 °C 温度下的推进剂样品进行燃烧热值测试,将老化后得到的热值进行换算,计算出其原质量时的燃烧热值,即所求燃烧热值。

爆热测定仪输出的热值为

$$J = \frac{G}{m_1(1-x)} \quad (1)$$

按原质量求得老化后的热值为

$$J_0 = \frac{G}{m_1} = J(1-x) \quad (2)$$

式中: G 为老化后按实际质量求得的热值; m_1 为老化前推进剂样品质量; x 为质量损失率。

不同老化温度下样品的质量损失率及燃烧热值随天数的变化情况如图 2 和图 3 所示。老化温度在 110 °C 以下时,质量损失率较小,都在 1.5% 以内,且随着老化时间的增加质量损失率保持稳定,老化温度增加质量损失率上升。燃烧热值的变化与质量损失率情况一致,样品质量损失带来燃烧热值的降低。同等条件下,燃烧热值比质量损失率降低更多,因此,在老化的过程中不仅带有气态产物,还有化学键的断裂导致的能量损失。在老化温度为 130 °C 时,质量损失率明显升高,约为 3.75%,而燃烧热值没有出现较大的变化。对比 110 °C 和 130 °C 下的推进剂质量损失率和热值,平衡状态下,130 °C 下的推进剂质量损失率比 110 °C 下增加了约 1.25%,而热值减少了约 1.5%。可以得出这个过程中的燃烧热值损失主要是由推进剂分解造成的。

结合图 1 可以看出,130 °C 下的热老化导致 AP

析出,且黏合剂失效导致试件脆化,已不能满足基本的力学性能要求。

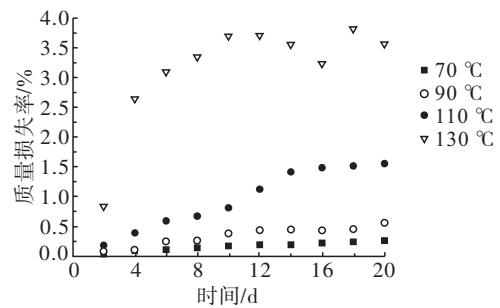


图 2 不同老化温度下的失重情况

Fig. 2 Mass loss rate of sample changing with time at different aging temperatures

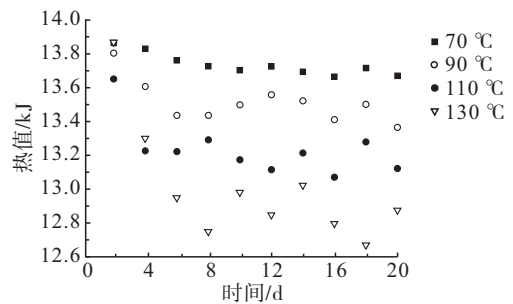


图 3 不同老化温度下的燃烧热值

Fig. 3 Calorific value of sample changing with time at different aging temperatures

本试验燃烧热值随温度的变化符合阿雷尼乌斯公式,根据试验数据变化规律建立指数型数据模型^[9-10],即

$$P = (P_0 - B)e^{-Kt} + B \quad (3)$$

式中: P 为某一时刻性能; P_0 为性能初始值(常数); K 为与温度有关的性能变化速度常数; t 为老化时间; B 为样品老化终止热值,单位为 J。

性能变化速度常数 K 与温度相关的阿雷尼乌斯方程^[14-15]为

$$K = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (4)$$

式中: A 为频率因子; E_a 为活化能; R 为摩尔气体常数; T 为热力学温度。

利用最小二乘法计算各老化温度下的 K 、 A 、 E_a , 计算结果如表 1 所示。

表 1 不同温度下的拟合系数

Tab. 1 Fitting coefficients at different temperatures

$T/^\circ\text{C}$	K	$E_a/(\text{MJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	A
70	0.294 2	41.513	98 085
90	0.602 1	41.513	98 085
110	0.701 8	41.513	98 085

根据本试验实际情况,假设在 90、110、130 $^\circ\text{C}$ 下,样品老化终止热值 B 分别为 13.659、13.456、13.162 kJ。通过指数模型得到各温度下推进剂燃烧热值与老化时间的函数关系如表 2 所示(其中 R' 为相关系数)。

表 2 不同温度下拟合得到的关于燃烧热值与老化时间的方程

Tab. 2 Fitted equations of calorific capacity with aging time at different temperatures

$T/^\circ\text{C}$	拟合方程	R'
70	$P = 234e^{-0.146 2t} + 13\ 666$	0.94
90	$P = 534e^{-0.301 1t} + 13\ 366$	0.83
110	$P = 722e^{-0.350 9t} + 13\ 178$	0.85

通过观察 70、90、110 $^\circ\text{C}$ 这 3 个温度下推进剂燃烧热值变化曲线,在试验时间内 70、90 $^\circ\text{C}$ 温度下曲线保持下降趋势;在 110 $^\circ\text{C}$ 条件下老化 16 d 后,燃烧热值基本保持不变。因此推测,若继续延长 70、90 $^\circ\text{C}$ 的试验时间,燃烧热值仍会继续下降且最终将无限接近 110 $^\circ\text{C}$ 时的终止热值 B 。现根据以上现象和推测,假设在温度低于 110 $^\circ\text{C}$ 时,认为推进剂燃烧热值会随着老化程度的加深而不断减小,最终将不断地接近 110 $^\circ\text{C}$ 时的终止热值 B ,只是各温度在接

近这一终止热值 B 的时间不同。

将求得的模型参数代入式(4),可以得到 110 $^\circ\text{C}$ 以下推进剂燃烧热值与不同温度及老化时间的关系,即

$$P(T, t) = 722e^{-98\ 085e^{-\frac{41\ 513}{RT}t}} + 13\ 178 \quad (5)$$

通过对比可知,利用阿雷尼乌斯方程建立的曲线基本与拟合的曲线相符,证明本文所建立的方程符合 HTPB 推进剂老化的规律,代入 20 $^\circ\text{C}$ 储条件可以得到推进剂在燃烧热值减少 5% 时,可存储的时间大约为 20 a。

图 4(a)~图 4(c)分别为 70、90、110 $^\circ\text{C}$ 老化条件下燃烧热值与老化时间的关系曲线。

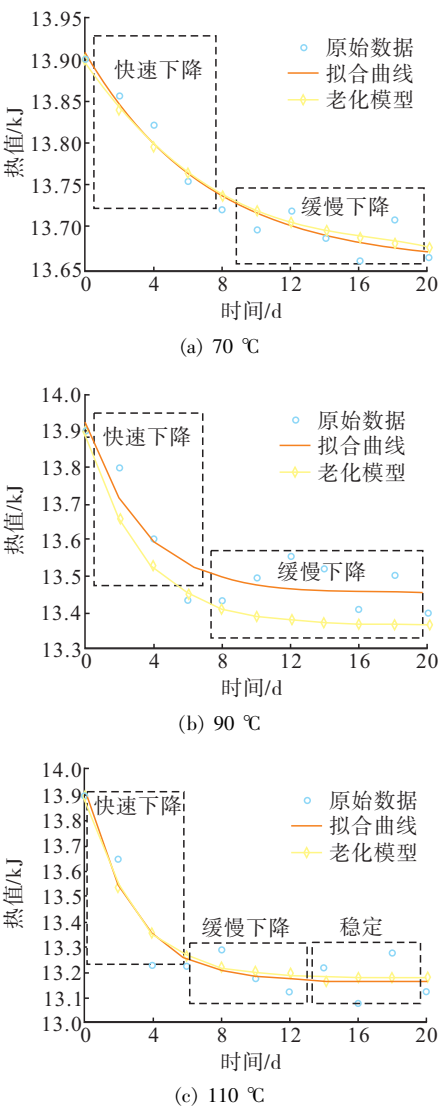


图 4 推进剂燃烧热值与时间关系曲线

Fig. 4 Relationship between calorific capacity and time of propellant

图 4(a) 和图 4(b) 表明: 在 70、90 °C 老化条件下进行 20 d 的老化试验, 推进剂样品燃烧随着老化时间的延长而不断降低, 分别以 8 d、6 d 为分界线, 前期燃烧热值降低较快, 该阶段称为快速下降期; 后期燃烧热值降低变缓, 该阶段称为缓慢下降期。若继续延长 70、90 °C 条件下的老化时间, 推测认为样品燃烧热值将继续缓慢下降。

图 4(c) 表明: 在 110 °C 老化条件下进行 20 d 的老化试验, 推进剂样品燃烧随着老化时间的延长而不断降低, 以 6 d、14 d 为分界线, 将曲线分为 3 个区域, 分别为快速下降期、缓慢下降期、稳定期。相对于较低的温度, 在 110 °C 老化条件下, 热值在前期降低的速率更加迅速。

若在老化机理所允许的温度范围内提供足够长的老化时间, 推进剂在各老化温度下, 燃烧热值会随着老化时间的延长而不断降低, 最终都将趋近于终止热值, 燃烧热值变化曲线最终都会呈现为快速下降期、缓慢下降期、稳定期这 3 个阶段。HTPB 推进剂中 AP、黏合剂在单独老化时分解温度都高于试验温度^[16], 但是结合试验数据可以发现, HTPB 推进剂的燃烧热值会随着老化程度的加深而不断降低, 其内部必然发生了热分解等反应, 导致燃烧热值的降低。在老化过程中 HTPB 推进剂各组分之间会发生反应, 并且相互影响, 导致热分解的提前^[17-18]。

3 结 论

通过以上关于老化后的推进剂燃烧热值的讨论分析可以得出以下结论。

1) 在同一老化温度下, 推进剂样品燃烧热值随老化时间的延长而不断降低, 且老化前期是 HTPB 推进剂燃烧热值降低的主要时期, 最终燃烧热值将趋近于终止热值。

2) 温度的升高加速了 HTPB 推进剂的热值损失。

3) 由温度及时间的拟合关系曲线可以得出, 在 HTPB 推进剂存储约 20 a 时, 其热值大约损失 5%, 即发动机推力约产生 5% 的损失。

参考文献

[1] 马帅, 郭健鑫, 周磊, 等. 固体火箭发动机技术发展

综述[J]. 火箭推进, 2023, 49(2): 1-14.

MA S, GUO J X, ZHOU L, et al. Review on technology development of solid rocket motor [J]. Journal of Rocket Propulsion, 2023, 49(2): 1-14.

[2] 胡松启, 周宴星, 刘迎吉, 等. 固体推进剂裂纹扩展研究综述[J]. 火箭推进, 2012, 38(5): 86-92.

HU S Q, ZHOU Y X, LIU Y J, et al. Studies on crack extension in solid propellant [J]. Journal of Rocket Propulsion, 2012, 38(5): 86-92.

[3] CELINA M, MINIER L, ASSINK R. Development and application of tools to characterize the oxidative degradation of AP/HTPB/Al propellants in a propellant reliability study [J]. Thermochimica Acta, 2002, 384(1/2): 343-349.

[4] 孙兵晓, 常新龙, 胡成荣, 等. 固体火箭发动机密封结构随机有限元可靠性分析[J]. 火箭推进, 2008, 34(5): 22-26.

SUN B X, CHANG X L, HU C R, et al. Reliability analysis of the SRM sealing structure based on stochastic finite element method [J]. Journal of Rocket Propulsion, 2008, 34(5): 22-26.

[5] 张晓军, 邢鹏涛, 朱佳佳, 等. HTPB 推进剂老化性能湿热影响分析[J]. 装备环境工程, 2022, 19(2): 45-50.

ZHANG X J, XING P T, ZHU J J, et al. Analysis of the effect of humidity and heat on aging performance of HTPB propellant [J]. Equipment Environmental Engineering, 2022, 19(2): 45-50.

[6] 霍文龙, 谢丽娜, 孙雪莹, 等. 固体推进剂老化过程影响因素及化学反应机理研究进展[J]. 装备环境工程, 2023, 20(10): 64-76.

HUO W L, XIE L N, SUN X Y, et al. Affecting factors and chemical reaction mechanism of composite solid propellants during the aging process [J]. Equipment Environmental Engineering, 2023, 20(10): 64-76.

[7] 赵永俊, 张兴高, 张炜, 等. 国外固体推进剂及其黏结界面贮存老化研究进展[J]. 火箭推进, 2008, 34(3): 35-38.

ZHAO Y J, ZHANG X G, ZHANG W, et al. Review on the aging property of solid propellant and bonding interface abroad [J]. Journal of Rocket Propulsion, 2008, 34(3): 35-38.

[8] 中国航天科工集团公司. 复合固体推进剂高温加速老化试验方法: QJ 2328A—2005 [S]. 北京: 国防科学技术工业委员会, 2005.

- [9] 程吉明, 李进贤, 侯晓, 等. HTPB 推进剂热力耦合老化力学性能研究[J]. 推进技术, 2016, 37(10): 1984-1990.
- CHENG J M, LI J X, HOU X, et al. Aging mechanical properties of HTPB propellant under thermal-mechanical coupled condition [J]. Journal of Propulsion Technology, 2016, 37(10): 1984-1990.
- [10] 曾毅, 黄薇, 陈家兴, 等. HTPB 推进剂热力耦合加速老化细观损伤机理分析[J]. 含能材料, 2024, 32(2): 162-174.
- ZENG Y, HUANG W, CHEN J X, et al. Analysis of mesoscopic damage mechanism of HTPB propellant under thermo-mechanical coupled accelerated aging [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2024, 32(2): 162-174.
- [11] 张兴高. HTPB 推进剂贮存老化特性及寿命预估研究[D]. 长沙: 国防科学技术大学, 2009.
- ZHANG X G. Study on the aging properties and storage life prediction of htpb propellant [D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2009.
- [12] LI H, WEI J, ZHANG Y N, et al. GO/HTPB composite liner for anti-migration of small molecules [J]. Defence Technology, 2023, 22: 156-165.
- [13] 李彦荣, 祝世杰, 刘学, 等. 高氯酸铵热分解机理研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2015, 13(1): 32-37.
- LI Y R, ZHU S J, LIU X, et al. Research progress in thermal decomposition mechanism of ammonium perchlorate [J]. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2015, 13(1): 32-37.
- [14] LI Y B, PAN L P, YANG Z J, et al. The effect of wax coating, aluminum and ammonium perchlorate on impact sensitivity of HMX [J]. Defence Technology, 2017, 13(6): 422-427.
- [15] GUILLORY W A, KING M. Thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. AIAA Journal, 1970, 8(6): 1134-1136.
- [16] 池旭辉, 彭松, 赵程远, 等. 复合固体推进剂高温加速试验理论与方法(1): Arrhenius 方程的适用性[J]. 含能材料, 2022, 30(8): 853-860.
- CHI X H, PENG S, ZHAO C Y, et al. Theories and methodology of high temperature accelerated test for composite solid propellants(I): The applicability of Arrhenius equation [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2022, 30(8): 853-860.
- [17] LU X, CHEN X, WANG Y S, et al. Molecular dynamics simulation of gas transport in amorphous polyisoprene[EB/OL]. [2024-01-02]. https://en.cnki.com.cn/Article_en/CJFDTotat-WLHX201610018.htm, 2016.
- [18] 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 H, PENG S, PANG A M, et al. Coupling aging behaviors and mechanism between mechanical properties and chemical stability of NEPE propellant [J]. Journal of Propulsion Technology, 2007, 28(3): 327-332.