文章编号：1673–1522（2008）03-0285–03

高温高湿条件下复合固体推进剂药柱老化研究

张旭东[1a]，曲 凯[1a]，王丕毅[2]，李季颖[1b]，林 琳[3]

（1．海军航空工程学院 a．研究生管理大队；b．科研部，山东 烟台，264001；
2．91286 部队，山东 青岛 266042；3．92514 部队，山东 烟台 264102）

摘 要：以模拟发动机的复合固体推进剂药柱为研究对象，进行了模拟热带海域高温高湿环境条件下其贮存老化的试验研究，分析了高温高湿条件下氮气密封体系中复合固体推进剂的老化机理，预估了该贮存及老化条件下复合固体推进剂药柱的寿命。

关键词：复合固体推进剂；贮存；老化机理；寿命预估
中图分类号：V435 文献标志码：A

未来海军编队将长年巡航于广阔的海域。这些海域夏季高温、多雨，冬季低温、风大，常年浪高、涌急，湿度较大。固体火箭发动机在这样的条件下是否加速老化、在短期内丧失执行任务的能力是一个难题。

本文对热带海域高温高湿环境条件下复合固体推进剂药柱的老化行为进行了初步研究，考虑到试验条件和经济性问题，本文的研究对象是按全尺寸发动机 1:2 的比例制造的模拟发动机，关于模拟发动机与全尺寸发动机的相关性问题可参阅文献[1]。

1 复合固体推进剂药柱的贮存试验

1.1 环境条件的模拟方法

1.1.1 湿度条件的模拟

海水含盐量一般为 35‰左右，为模拟热带海域的高湿环境，将盛放浓度为 33.6‰～38.2‰氯化钠溶液的大敞口容器连同装有模拟发动机的贮存密封箱一同放进水浴恒温箱内进行贮存试验，通过控制溶液的液面在设定的范围内来达到控制溶液浓度的目的。测量得恒温箱内贮存环境湿度为 85%～95%。

1.1.2 高温环境的模拟

控制水浴恒温箱的温度为 50±1 进行贮存老

收稿日期：2007-08-27
作者简介：张旭东（1978–），男，博士生。

化试验来模拟热带海域的高温环境。

1.2 试验内容

将模拟发动机固定在贮存密封箱内，密封好之后先抽成真空，再充进 0.03～0.04 MPa表压力的干燥氮气，放入采取了上述湿度模拟措施的水浴恒温箱内，控制恒温箱的温度为 50±1 ℃，进行贮存老化，老化时间依次取 30 d、60 d、90 d，贮存期满后取药柱分别依据航天工业部部标QJ924-85《复合固体推进剂单向拉伸试验方法》[2]和QJ2487-93《复合固体推进剂单向拉伸应力松弛模量及其主曲线测定方法》[3]进行单向拉伸试验和应力松弛试验。

1.3 试验数据

环境温度 20±2 ℃，相对湿度不大于 70%条件下高温高湿贮存 0 d（即老化前）、30 d、60 d、90 d 后推进剂的应力松弛模量 prony 级数表达式为：

$$E(t)=(0.8428+0.8987e^{-t/2}+0.5816e^{-t/20}+0.3807e^{-t/200}+0.2388e^{t/2000})\text{MPa},$$

$$E(t)=(0.4956+0.5596e^{-t/2}+0.4419e^{-t/20}+0.2332e^{-t/200}+0.1997e^{t/2000})\text{ MPa},$$

$$E(t)=(0.5706+0.5631e^{-t/2}+0.3601e^{-t/20}+0.2028e^{-t/200}+0.0053e^{t/2000})\text{MPa},$$

$$E(t)=(0.5608+0.7799e^{-t/2}+0.3728e^{-t/20}+0.2651e^{-t/200})\text{ MPa}。$$

环境温度为 20±2 ℃，相对湿度不大于 70%，拉伸速率为 100 mm/min 条件下高温高湿贮存 0 d、30 d、60 d、90 d 后推进剂的抗拉强度 σ_m 和最大伸长率 ε_m 算术平均值如表 1 所示。

表 1 老化前后推进剂力学性能参数表

老化时间/d	σ_m /MPa	ε_m /%
0	0.901 7	50.836 7
30	0.646 7	56.430 0
60	0.635 0	60.656 7
90	0.592 0	58.448 0

2 复合固体推进剂老化机理分析

2.1 氮气密封体系中高温老化机理

从试验结果看出，在氮气环境中高温密封贮存后推进剂的抗拉强度 σ_m 下降，最大伸长率 ε_m 没有明显的变化规律，分析其老化机理主要有：

1）氮气密封体系中无O_2，氧化剂AP分解（氧化剂热分解反应质子转移总结果[4]可以表示为 $NH_4ClO_4\rightarrow \frac{1}{2}N_2O+2H_2O+\frac{1}{2}Cl_2+\frac{3}{4}O_2$）生成的$H_2O$不能及时散发，浓度过高，抑制了氧化剂的分解反应，从而粘合剂氧化交联程度不高；

2）用MAPO衍生物作键合剂的丁羟复合固体推进剂在贮存过程中，当有水存在并为酸性时，会发生水解，氮气密封条件下H_2O浓度高导致了水解断链，从而造成了抗拉强度 σ_m 变小，推进剂变软；

3）由于氧化交联和水解断链等反应的同时存在导致最大伸长率 ε_m 没有明显的变化规律。

2.2 湿老化机理

湿老化机理主要是水分破坏了界面的物理吸附（包括机械结合和分子吸附）造成了界面粘接强度下降。这里的界面有两类，一类是推进剂与衬层的粘接界面，另一类是推进剂内部粘合剂体系与氧化剂 AP 的粘接界面。本文主要研究后一类情况，其主要机理是水分破坏了键合剂在 AP 表面形成的高模量层，导致 AP 表面脱湿，使 AP 起不到对粘合剂体系的支撑作用，从而导致抗拉强度 σ_m 的下降。

3 复合固体推进剂药柱的寿命预估

3.1 寿命预估方法

关于复合固体推进剂的寿命预估，国内外进行了大量研究[5-14]，本文主要依据航空航天工业部部标QJ2328-92《复合固体推进剂贮存老化试验方法》[15]中给出的数据处理方法对试验条件下复合固体推进剂药柱的寿命进行预估。

3.1.1 寿命预估原理

贮存老化试验数据符合统计计算原则，即总体服从正态分布，各观察值相互独立。加速老化试验期间，推进剂某些性能指标的变化与时间、温度存在一定的相互关系，可以找到一个与其相适应的老化数学模型。

3.1.2 老化数学模型

复合固体推进剂贮存老化试验的数据处理常选用下列 3 种数学模型：

模型一：

$$P = P_0 + K\lg t \ , \tag{1}$$

模型二：

$$P = P_0 + Kt \ , \tag{2}$$

模型三：

$$P = P_0 e^{-Kt} \ , \tag{3}$$

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 为贮存老化时间。

3.1.3 计算方法步骤

1）计算老化温度下的性能变化速度常数 K

对于模型一，令 $X = \lg t$、$Y = P$、$a = P_0$、$b = K$，则式(1)可用直线方程 $Y = a + bX$ 表示。

对于模型二，令 $X = t$、$Y = P$、$a = P_0$、$b = K$，则式(2)可用直线方程 $Y = a + bX$ 表示。

对于模型三，方程两边取自然对数可得：$\ln P = \ln P_0 - Kt$，令 $X = t$、$Y = \ln P$、$a = \ln P_0$、$b = -K$，则式(3)可用直线方程 $Y = a + bX$ 表示。

用最小二乘法求出系数 a、b 和相关系数 ρ_{XY}，

则通过求得的 b 便可以得到该老化温度下的性能变化速度常数 K。

2）模型的选定

通过前面 3 种模型的计算，可以得到 3 个相关系数，取相关系数绝对值最大的一个对应的模型，作为该老化温度下的数学模型。

3）置信概率的确定

通过所选定的数学模型对应的相关系数 ρ_{XY}，查表 2 得到使用该模型进行求解所得的置信概率。

表 2 相关系数检验表

自由度	置信概率/%			
$f=n-2$	80	90	95	99
1	0.951	0.988	0.997	1.000
2	0.800	0.900	0.950	0.990
3	0.678	0.805	0.878	0.959
4	0.608	0.729	0.811	0.917
5	0.552	0.669	0.754	0.874

4）老化温度下的寿命预估

如果确定了性能参数的极限值 P_m，其对应直线方程 $Y=a+bX$ 中的值为 Y_m，初始性能参数 P_0 对应直线方程 $Y=a+bX$ 中的值为 Y_0，则利用公式 $X_m=\left|\frac{Y_m-Y_0}{b}\right|$，求出该老化温度下预估寿命 t_m 对应的方程 $Y=a+bX$ 中的 X_m，进而通过该模型中 X 与 t 的转换关系，求出该老化温度下的预估寿命 t_m。

3.2 寿命预估结果

模拟热带海域高温高湿环境条件贮存试验所得的复合固体推进剂力学性能参数见表 1。由表 1 中数据可见，抗拉强度 σ_m 的变化有一定的规律，最大伸长率 ε_m 的变化规律不明显，且均大于装药验收时的最低要求值（20 ℃时，$\varepsilon_m \geq 30\%$），因此只对抗拉强度 σ_m 的变化进行研究。对于模型一，由于要对时间取对数，而表 2 中贮存老化前时间值为零，取对数无意义，故不选用该模型。对于模型二和模型三运用最小二乘法求得的直线方程 $Y=a+bX$ 的系数 a、b 和相关系数 ρ_{XY} 如表 3 所示。

表 3 直线方程各系数

	a	b	ρ_{XY}
$P=P_0+Kt$	0.835 0	−0.003 1	−0.864 2
$P=P_0e^{-Kt}$	−0.187 3	−0.004 3	−0.880 0

由于按模型三求得的相关系数 ρ_{XY} 绝对值最接近于 1，所以选择模型三来进行寿命预估，查表 2 知其置信概率大于 80%。认为抗拉强度 σ_m 降低至装药验收时的最低要求值（20 ℃时，$\sigma_m \geq 0.43$ MPa）时药柱失效，初始性能参数 P_0 取模拟发动机出厂时其复合固体推进剂的抗拉强度值，即 $\sigma_0=0.9630$ MPa，按照前面介绍的方法最终求得，50±1 ℃相对湿度为 85%～95%贮存条件下复合固体推进剂药柱寿命约为 189 d。

4 结论

1）可以用盛放浓度为 33.6‰~38.2‰氯化钠溶液的大敞口容器放进水浴恒温箱内所形成的封闭环境气氛来模拟热带海域的高湿条件；

2）随着高温高湿条件下氮气密封体系中复合

固体推进剂药柱老化时间的延长，其抗拉强度 σ_m 逐渐下降，而最大伸长率 ε_m 没有明显的变化规律；

3）高温高湿条件下氮气密封体系中复合固体推进剂的老化主要是粘合剂氧化交联、键合剂水解断链以及 AP 表面脱湿等综合作用的结果；

4）50±1 ℃相对湿度为 85%～95%贮存条件下试验用复合固体推进剂药柱寿命约为 189 d。

参考文献：

[1] 张旭东，邢耀国，曲凯，等. 模拟发动机与全尺寸发动机相关性研究[J]. 海军航空工程学院学报，2007，22(2):265-271.

[2] 中华人民共和国航天工业部. QJ924-85，复合固体推进剂单向拉伸试验方法[S]. 1985.

[3] 中华人民共和国航空航天工业部. QJ2487-93，复合固体推进剂单向拉伸应力松弛模量及其主曲线测定方法[S]. 1993.

[4] 彭培根，刘培谅，张仁，等. 固体推进剂性能及原理[M]. 长沙：国防科学技术大学，1987:324.

[5] 刘宝芬. 固体火箭发动机使用寿命预测[J]. 推进技术，1986(1):21-31.

[6] HOLL G. Former and modern methods for the determination of the service life of rocket propellants[R]. AD-A330303, 1996.

[7] 刘德辉，贺南昌. 复合推进剂贮存寿命及其可靠性研究[J]. 推进技术，1993,14(6):63-67.

[8] MAXEY I H. Environmental Data for Rocket Motor Service Life Assessment[C]//AGARD PEP Symposium, 1996.

[9] MARGETSON J, WONG F C. Service Life Prediction of Solid Rocket Propellant Motors Stored in a Random Thermal Environment[C]//AGARD PEP Symposium, 1996.

[10] 张仁，翁武军，彭网大. 复合推进剂老化研究的若干问题[J]. 火炸药，1995(1):31-35.

[11] 谢丽宽，邢耀国. 超期贮存发动机固体推进剂能量特性试验研究[J]. 海军航空工程学院学报，2005,20(1):153-156.

[12] 王春华，彭网大，翁武军，等. 固体推进剂贮存寿命预估方法[J]. 火炸药，1997(3):34-37.

[13] 隋玉堂，于胜春. 复合推进剂火箭发动机的老化与延寿[J]. 海军航空工程学院学报，2002,17(1):126-128.

[14] 王善源. 固体推进剂使用寿命预测设想[R]. GF-A0016131G, 1991.

[15] 中华人民共和国航空航天工业部. QJ2328-92，复合固体推进剂贮存老化试验方法[S]. 1993.

（下转第 292 页）

Research on the Ageing Behavior of Composite Solid Propellant Grain under the Condition of High Temperature and High Humidity

ZHANG Xu-dong[1a]，QU Kai[1a]，WANG Pi-yi[2]，LI Ji-ying[1b]，LIN Lin[3]，

（1．Naval Aeronautical and Astronautical University a. Graduate Students' Brigade；
b. Department of Scientific Research，Yantai Shandong 264001，China；
2．The 91286th Unit of PLA，Qingdao Shandong，266042，China；
3．The 92514th Unit of PLA，Yantai Shandong，264102，China）

Abstract: In this paper, some model motor's composite solid propellant grain was treated as the object of study. The test of storage and ageing under the simulative condition of the tropic maritime space's high temperature and high humidity was done. The ageing reason of composite solid propellant in the system airproofed by nitrogen under the condition of high temperature and high humidity was analyzed. The composite solid propellant grain's service life under this storage and ageing condition was predicted.

Key words: composite solid propellant; storage; ageing mechanism; life prediction