

基于等转化率原理的固体推进剂贮存寿命评估

魏小琴, 刘伟, 刘俊, 赵方超, 李红英

(西南技术工程研究所, 重庆 400039)

摘要: **目的** 快速、准确地评估固体推进剂贮存寿命。**方法** 在4个不同升温速率下获得固体推进剂的热流信号,根据等转化率原理,利用AKTS热反应动力学软件获得相应的动力学参数及动力学模型,同时开展60℃热老化试验,选用适当的数学模型评价固体推进剂贮存寿命。**结果** 固体推进剂在25℃的贮存寿命为16年。**结论** 利用等转化率原理可准确获得固体推进剂反应速率常数,再利用单个温度点加速老化试验能快速得到固体推进剂的贮存寿命。

关键词: 固体推进剂; 等转化率; 贮存寿命; 寿命评估

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2013.06.008

中图分类号: V512 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2013)06-0033-04

Estimation of Propellant Storage Life Based on the Equivalent Transformation Rate Principle

WEI Xiao-qin, LIU Wei, LIU Jun, ZHAO Fang-chao, LI Hong-ying

(Southwest Technology and Engineering Research Institute, Chongqing 400039, China)

ABSTRACT: **Objective** To evaluate the storage life of solid propellant quickly and accurately. **Methods** Heat flow signals of propellant were attained at four different heating rates. Thermal reaction kinetic parameters and model for propellant were obtained using the AKTS heat reaction kinetics software, which was based on the equivalent transformation rate principle. A heat aging test was also carried out at 60℃. And then the storage life of solid propellant was evaluated using appropriate mathematic model. **Results** The storage life of solid propellant was 16 years at 25℃. **Conclusion** The reaction rate constant could be obtained accurately using the equivalent transformation rate principle. The storage life of solid propellant was concluded quickly through a single temperature heat aging test.

KEY WORDS: solid propellant; equivalent transformation rate; storage life; life estimation

固体推进剂作为导弹固体发动机的动力源,具有更换困难、维修困难且维修费用高的特点,一旦发生开裂、变形等失效便可导致导弹发射失败,是制约

导弹贮存寿命的最薄弱环节之一。因此,必须准确评估固体推进剂贮存寿命,为合理评估导弹贮存寿命提供重要的评判依据。

收稿日期: 2013-07-08; 修订日期: 2013-08-15

Received: 2013-07-08; Revised: 2013-08-15

作者简介: 魏小琴(1981—),女,硕士,工程师,主要研究方向为装备的环境适应性。

Biography: WEI Xiao-qin(1981—),Female,Master,Engineer,Research focus: environmental adaptability of equipments.

目前国内外主要采用2种试验方法评估固体推进剂贮存寿命:库房长期贮存试验、实验室加速试验。库房长期贮存试验能获得较为真实、可靠的试验结果,但试验费用高,周期长,难以满足研制、试验和快速评价的要求^[1-2];实验室加速试验一般需要开展3~4个温度点的加速老化试验,试验时间长,所需样品量较大,不能尽快获得预测结果^[3-5]。

文中通过开展固体推进剂DSC热流信号测试,利用瑞士AKTS公司的热反应动力学分析软件进行动力学分析并获得固体推进剂反应速率常数。与此同时,开展固体推进剂60℃热加速老化试验,并选用QJ 2328—2005标准中的数学模型对老化性能数据进行处理,外推获得固体推进剂在25℃的贮存寿命为16年。

1 试验

1.1 热分析试验

热流信号测试设备为美国TA公司的Q600型TGA/DSC同步热分析仪;试验样品为1 mg左右的固体推进剂(参比物为 Al_2O_3),置于氧化铝坩埚内;反应气氛是流量为100 mL/min的氮气;线性升温速率分别为2, 5, 10, 15℃/min;活化能分析软件为瑞士AKTS公司的热动力学/热安全分析软件。

1.2 高温加速老化试验

高温加速老化试验仪器为南京理工大学机电总厂的AHX-863安全型烘箱。试验样品为按照GJB 770B—2005方法413.1中B型试样要求加工形成的固体推进剂拉伸试样。试验方法为:将固体推进剂拉伸试样置于密封铝塑袋内,放入60℃安全烘箱内开展高温加速老化试验。固体推进剂力学性能测试设备为美国英斯特朗公司的5565型精密万能材料试验机,测试时间分别为0, 2, 4, 6, 8, 12, 16, 20, 26周。

2 结果分析

2.1 热分析试验

2.1.1 测试热流数据

经基线修正后的固体推进剂的热流信号数据如

图1所示,即对应4个升温速率的归一反应速率和相对温度的函数。

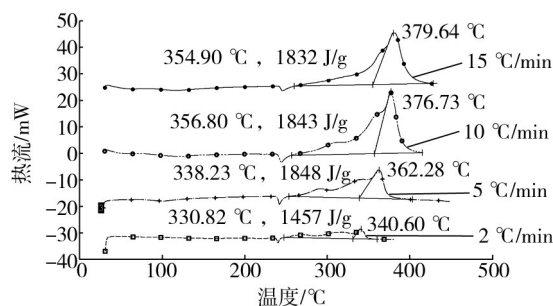


图1 固体推进剂热流信号数据

Fig.1 Heat flow data of solid propellant

2.1.2 计算活化能

AKTS热分析动力学软件的理论基础是等转化率原理。等转化率法实际上是多升温速率法,在求算活化能时不需要预先假定动力学模型函数,所以又称为非模型动力学法。这类方法的特点是相同转化率 α 不随升温速率的不同发生改变。 α 常被定义为 H_t/H_0 ,其中 H_t 为固体推进剂分解反应至 t 时刻的总反应热, H_0 为固体推进剂分解反应完成后的总放热量。

当转化率 α 恒定时,反应速率仅是温度的函数。这使得活化能的确定不需要对 $f(\alpha)$ 的准确形式进行假定,反应动力学参数也不必假定为在整个反应过程中恒定不变。所有等转化率方法的基础都是确定温度与某一反应进程的对应关系,而转化率 α 值的确定则是通过不同加热速率 β 下的热流信号确定的。

将图1热流信号数据导入AKTS软件,并对4条热流信号曲线的转化率值不断拟合,使得4条曲线相关系数 R 达到最大值,即4个升温速率下转化率拟合程度最高,如图2所示。

针对图2的转化率拟合曲线数据,以各个转化率 α 所对应的 $\ln(d\alpha/dt)$ 对 $1/(RT)$ 进行线性回归,同时采用Friedman等转化率法,对4个升温速率下的曲线选择相同的数个转换率 α ,获得等转化率曲线,如图3所示。

国内外多年研究经验表明,固体推进剂长期贮存降解是一个缓慢进行的过程,其贮存失效并非是转化率 α 为1时才完全失效。当转化率 α 为0.1时,大多数固体推进剂就已经不能满足长期贮存的要

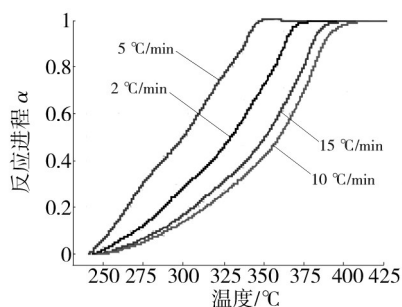


图2 反应进程曲线

Fig.2 Reaction progress curve

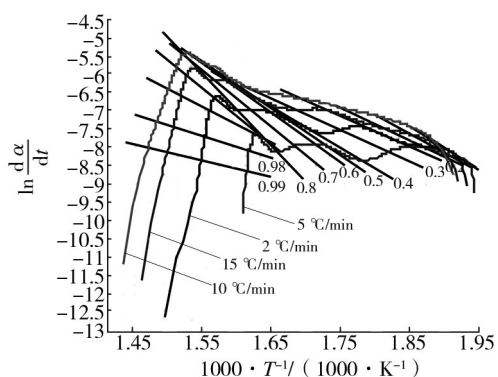
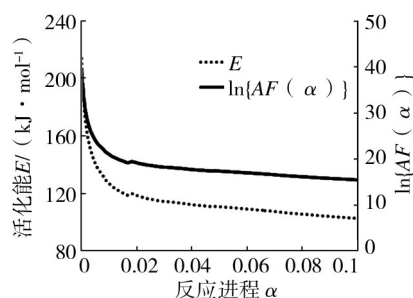


图3 等转化率曲线

Fig.3 Equivalent transformation rate curve

求,因此该项目选取固体推进剂降解转化率 α 在0到0.1之间的性能数据作为其长期贮存的有效范围。由图3结果拟合出不同转化率 α (0~0.1)条件下的活化能 E_a 和 $\ln\{A_f(\alpha)\}$ 值,如图4所示。

从图4可知,固体推进剂的转化率 α 不同时,活化能 E 和 $\ln\{A_f(\alpha)\}$ 值均发生变化,即在反应过程中,活化能和指前因子不是固定值,动力学参数随反应进行而改变。这说明固体推进剂的降解反应应该有多步骤的特性,可以涵盖几个过程,每个过程包含不同的活化能和反应机理。在这种情况下,降解反应只能用活化能复杂方程描述,活化能随转化率 α 变化而变化,即 E 不是常数,而是 $E(\alpha)$ 。为此提出了新的热反应动力学模型。

图4 不同反应进程的 E 和 $\ln\{A_f(\alpha)\}$ 值Fig.4 E and $\ln\{A_f(\alpha)\}$ in different reaction progress

AKTS热分析动力学软件在阿伦尼乌斯公式的基础上,提出固态动力学常用的表达方式。在转化率 α 一定的情况下,转化率 $d\alpha/dt$ (也即是反应速率 K)的对数是温度的倒数:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT(t)}\right) f(\alpha) \quad (1)$$

式中: T 为温度; t 为时间; A 为指前因子; E 为活化能; R 为气体常数。

对上式两边取对数,可知:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln\{A_a f(\alpha)\} - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T_a} \quad (2)$$

当 α 一定时, $f(\alpha)$ 值也为常数,故 $\ln(d\alpha/dt)$ 与 $1/T_a$ 呈线性关系,斜率 $m=E_a/R$,在 y 轴上的截距为 $\ln\{A_a f(\alpha)\}$ 。为此,只要求出 E_a 和 $\ln\{A_a f(\alpha)\}$,就可算出固体推进剂反应速率 $d\alpha/dt$ 。

2.2 高温加速老化试验

测试固体推进剂60℃不同老化时间的力学性能相对变化率,结果见表1。

文中采用的固体推进剂是用于壳体粘结式的大型发动机,对固体推进剂的力学性能提出了极为严格的要求,即 σ_m 下降率不得大于53.60%, ε_m 下降率不得大于13.66%。

从表1的力学性能变化趋势看,该固体推进剂的最大抗拉强度 σ_m 在老化过程中不断增大,完全能

表1 固体推进剂60℃加速老化试验力学性能相对变化率

Table 1 Relative change of mechanical property for solid propellant in the 60℃ accelerated aging test

老化时间/d	0	14	28	42	56	84	112	140	182
ε_m 下降率/%	0	12.45	8.64	10.24	13.05	9.03	13.66	15.06	21.08
σ_m 下降率/%	0	-37.89	-37.89	-35.31	-44.33	-46.91	-49.48	-59.80	-64.95

满足技术要求,不是固体推进剂老化失效的敏感参数。最大伸长率 ε_m 在老化过程中逐渐下降,可作为表征固体推进剂老化失效的特征参数,说明该固体推进剂的失效模式是 ε_m 下降。

由表1可以看出,当固体推进剂老化112天时, ε_m 下降率达到失效临界值,说明该固体推进剂在60℃加速老化112天后已失效。

2.3 预测推进剂贮存寿命

根据QJ 2328—2005《复合固体推进剂贮存老化试验方法》,复合固体推进剂的最高老化试验温度可为80℃,最低老化温度不大于50℃,温度外推幅度不超过25℃,因此,固体推进剂在25~80℃范围内加速老化时,其失效机理并未发生变化。固体推进剂在60,25℃老化过程中,性能变化指标 P 与老化时间 t 的关系可用模型(3)描述:

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

式中: P 为某一时刻的性能, ε_m ; 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,周; e 为自然对数的底。

(3)式经对数变换后,可得到:

$$\ln P = \ln P_0 - Kt \quad (4)$$

图4已求出固体推进剂不同反应进程的 E_a 和 $\ln\{A_a f(\alpha)\}$ 值,当老化温度分别为60,25℃时,将图4数据代入(2)式,即可获得该固体推进剂在2个老化温度下的转化率 $d\alpha/dt$ (也即是反应速率常数 K),如图5所示。

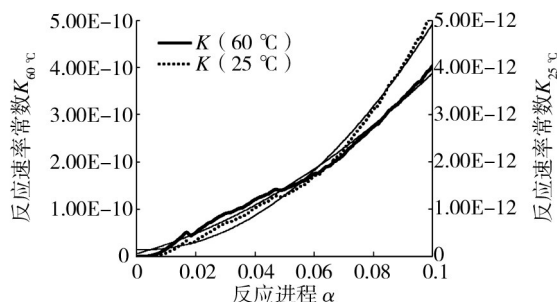


图5 不同反应进程的反应速率常数 K 值

Fig.5 K in different reaction progress

从图5看,反应速率常数在不同反应进程(也即不同反应时间 t)并非固定值,随转化率 α 变化而变化。因此,式(4)中 Kt 的物理意义可表述为式(5):

$$Kt = \int_0^t f(t) dt \quad (5)$$

当 t 定义为固体推进剂老化失效时间(此时反应进程 α 为0.1)时,从图5可获得其反应速率常数 K ,即 $f(t)$ 的最大值 $f(t)_{\max}$ 分别为 4.042×10^{-10} (60℃), 5.190×10^{-12} (25℃)。

对式(5)进行积分,可得到:

$$Kt = f(t)_{\max} \times (t - 0)$$

当固体推进剂在不同老化温度(60,25℃)老化直至失效(反应进程 α 为0.1)时, $\ln P$ 和 $\ln P_0$ 均为固定值,式(4)转变为:

$$K_{60^\circ\text{C}} t_{60^\circ\text{C}} = K_{25^\circ\text{C}} t_{25^\circ\text{C}} \quad (6)$$

由此,将不同老化温度(60,25℃)的 $f(t)_{\max}$, 60℃失效时间 t (16周,112天)代入式(6),可得到 $t_{25^\circ\text{C}}$ 值为23.9年。

采用DSC热流信号进行动力学分析时,热流信号的积分会受到基线位置影响,基线切线构筑方向微小偏移会导致转化率不确定,导致求得反应速率常数 K 与实际情况有差别。因此,为使试验结果更可靠,取安全系数为1.5,求得固体推进剂在25℃下的贮存寿命为16年。

3 结语

AKTS热分析动力学软件采用了等转化率原理,不需预先假设反应动力学模型,可较好地描述固体推进剂在贮存老化过程中的反应速率常数 K 与转化率 α 之间所遵循的某种函数关系,由此获得的贮存寿命结果比较客观。由于DSC热流信号的积分会受到基线位置影响,导致反应速率常数 K 与实际情况有差别。若采用微热量热仪采集热流信号,将更精准地跟踪固体推进剂早期分解过程,求得反应速率常数 K 更接近实际情况。

参考文献:

- [1] 许学春,付京来,王峰. 固体推进剂药柱使用寿命的研究[J]. 战术导弹技术,2011,32(5):70—72.
XU Xue-chun, FU Jing-lai, WANG Feng. Research on Service Life of Solid Propellant Grain[J]. Tactical Missile Technology, 2011, 32(5): 70—72.
- [2] 刑耀国,马银民,董可海,等. 用长期贮存定期检测法预

(下转第59页)

- (5):33.
- [2] 张恒. QUV 和 Q-Sun 两种有效耐候性和光稳定性测试方法的比较[J]. 分析与测试, 2002, 35(6): 126—128.
ZHANG Heng. Comparison of Quv and Q-Sun Two Kinds of Effective Weather Resistance and Light Stability Test Method[J]. Analysis and Testing, 2002, 35(6): 126—128.
- [3] AATCC 169—2003, 纺织品的耐气候性 氙灯曝晒[S].
AATCC 169—2003, Weather Resistance of Textiles: Xenon Lamp Exposure[S].
- [4] ASTM G155—01a, 非金属材料曝晒用氙弧灯设备操作规程[S].
ASTM G155—01a, Standard Practice for Operating Xenon Arc Light Apparatus for Exposure of Non-Metallic Materials [S].
- [5] FZ 65002—1995, 特种工业用绳带 物理机械性能试验方法[S].
FZ 65002—1995, Test Method of the Physical Mechanical Properties of Special Industrial Belt[S].
- [6] GB/T 8834—2006, 绳索有关物理和机械性能的测定[S].
GB/T8834—2006, Ropes—determination of Certain Physical and Mechanical Properties[S].

(上接第 36 页)

- 测药柱使用寿命[J]. 推进技术, 1999, 20(5): 39—43.
XING Yao-guo, MA Yin-ming, DONG Ke-hai, et al. Prediction of Service Life of Storage Grain Using Periodical Check Method[J]. Journal of Propulsion Technology, 1999, 20(5): 39—43.
- [3] QJ 2328—2005, 固体推进剂贮存老化试验方法[S].
QJ 2328—2005, Composite Solid Propellant Storage Aging Test Method[S].
- [4] 谢镇波, 李洪伟, 贾明明. 基于状态监测和老化试验的火箭发动机寿命评估方法研究[J]. 装备环境工程, 2012, 9(4): 15—18.
XIE Zhen-bo, LI Hong-wei, JIA Ming-ming. Study of Life Estimation Method for Solid Rocket Motor Based on State Monitoring and Aging Test[J]. Equipment Environmental Engineering, 2012, 9(4): 15—18.
- [5] 任宁莉, 王冬, 张延伟. 环境温度对某固体推进剂贮存寿命影响研究[J]. 装备环境工程, 2010, 7(5): 39—41.
REN Ning-li, WANG Dong, ZHANG Yan-wei. Influence of Ambient Temperature on Storage Life of Certain Solid Propellant[J]. Equipment Environmental Engineering, 2010, 7(5): 39—41.

(上接第 44 页)

- YI Nan, WU Feng-feng. Application and Analysis of Electronic Machine's Highly Accelerated Life Testing Technology[J]. Electronic Product Reliability and Environmental Testing, 2012, 30(5): 17—20.
- [3] 陈丹明, 赵书平. 环境应力筛选(ESS)应力参数的确定及其考虑因素[J]. 装备环境工程, 2006, 3(1): 63—65.
CHEN Dan-ming, ZHAO Shu-ping. Parameter Selection of Environmental Stress Screening(ESS)[J]. Equipment Environmental Engineering, 2006, 3(1): 63—65.
- [4] 刘杭生. 筛选技术概述和新的筛选方法[J]. 电子产品可靠性与环境试验, 2005, 23(4): 55—57.
LIU Hang-sheng. Screening Technology Overview and New Screening Methods[J]. Electronic Product Reliability and Environmental Testing, 2005, 23(4): 55—57.
- [5] 陈锡辉, 张银鸿. LabVIEW 8.20 程序设计从入门到精通[M]. 北京: 清华大学出版社, 2007.
CHEN Xi-hui, ZHANG Yin-hong. LabVIEW 8.20 Program Design from Novice to Professional[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2007.