

# 某推进剂低温加速老化试验研究

曹付齐<sup>1</sup>, 李小换<sup>1</sup>, 刘志成<sup>2</sup>, 李彦丽<sup>3</sup>, 韵胜<sup>3</sup>

(1. 中国空空导弹研究院, 河南 洛阳 471009; 2. 空军驻包头地区军代室, 呼和浩特 010010;  
3. 航天科工六院46所, 呼和浩特 010010)

**摘要:**目的 考查某推进剂在-10℃和-28℃这两个温度下性能随老化时间的变化趋势。方法 采用低温加速老化试验。结果 在低温下老化推进剂最大抗拉强度先下降然后逐渐升高, 伸长率变化趋势较为复杂。常温正常拉伸速度条件下伸长率基本在初始值附近波动, 低温快速拉伸条件下伸长率直线下降。结论 低温下推进剂老化力学性能的变化趋势与高温老化不尽相同, 造成这种差异的原因可能是老化机理不同所致。

**关键词:** 推进剂; 老化; 力学性能

**DOI:**10.7643/issn.1672-9242.2014.04.017

**中图分类号:** V512      **文献标识码:** A

**文章编号:** 1672-9242(2014)04-0088-05

## Low-temperature Accelerated Aging Study of a Propellant

CAO Fu-qi<sup>1</sup>, LI Xiao-huan<sup>1</sup>, LIU Zhi-cheng<sup>2</sup>, LI Yan-li<sup>3</sup>, YUN Sheng<sup>3</sup>

(1. China Airborne Missile Academy, Luoyang 471009, China;

2. Air Force Military Representative Office in Baotou, Huhhot 010010, China;

3. The 46th Institute of the Sixth Academy of CASIC, Huhhot 010010, China)

**ABSTRACT:** **Objective** To study the characteristic changing trends of a propellant at -10℃ and -28℃. **Methods** Low-temperature accelerated aging test method was used. **Results** At low temperature, the maximum tensile strength of the aging propellant first decreased and then gradually increased. The changing trend of elongation rate was quite complicated. At room temperature and normal tensile speed, the elongation rate fluctuated around the initial value, while at low temperature and rapid tensile, the elongation rate showed linear decrease. **Conclusion** The changing trends of mechanical properties seemed different during aging at low or high temperature, the cause of which might be the different aging mechanism.

**KEY WORDS:** propellant; aging; mechanical properties

固体火箭发动机在装备部队后面面临的一个重要问题是其贮存寿命问题。发动机中推进剂装药的寿

命是发动机寿命的薄弱环节,推进剂装药的寿命很大程度上决定着发动机的寿命,研究发动机中推进

收稿日期: 2014-03-11; 修订日期: 2014-04-15

Received: 2014-03-11; Revised: 2014-04-15

作者简介: 曹付齐(1966—),男,河南上蔡人,高级工程师,主要研究方向为固体火箭发动机装药设计。

**Biography:** CAO Fu-qi(1966—), Male, from Shangcai, Henan, Senior engineer, Research focus: solid rocket motor charge design.

剂装药的性能随环境条件及时间变化的规律显得十分必要。

近几十年来,国内外研究者大多将精力集中在推进剂高温加速老化方面<sup>[1-14]</sup>,为了指导推进剂高温加速老化试验,国内已有相应的行业标准 QJ 2328A—2005《复合固体推进剂高温加速老化试验方法》<sup>[15]</sup>。推进剂高温加速老化试验实际上是强化了温度应力对推进剂性能的影响,老化的机理主要是化学老化(后固化、高聚物断链、氧化交联)。

对于小型战术导弹,尤其是空空导弹发动机,其使用温度范围宽广(-55~71℃),在导弹的服役期内有在低温下长期存放的环境任务剖面。对于目前广泛采用的贴壁浇注装药型式,由于发动机壳体与推进剂热膨胀系数的差异,发动机在低温下长期存放会因温度应力而导致装药低温损伤。这种损伤的机理是应力应变带来的物理损伤,其对推进剂性能的影响在国内外尚未见诸报导。

文中基于探索推进剂低温老化损伤的目的,开展了某推进剂方坯低温加速老化试验,考察了推进剂在-10℃和-28℃这两个温度下长期存放的力学性能的变化趋势。选用单轴拉伸条件下推进剂的最大拉伸强度和最大伸长率作为老化性能特征参数,研究了推进剂的低温老化性能,以为发动机设计全面考虑低温存放对寿命的影响并进而进行寿命折算提供参考。

## 1 试验件与试验条件

试验所用推进剂为丁羟三组元推进剂,总固体质量分数为 88%,铝粉质量分数为 18%,为 TDI 固化体系。

推进剂方坯在 70℃ 固化 10 d,固化后的方坯采用铝塑薄膜密封后放入低温试验箱中老化,低温老化试验箱温度分别为-10℃和-28℃,温度波动不超过±2℃。定期取出方坯,在室温干燥器内存放 20~24 h 自然恢复到接近常温状态后,切制成标准哑铃型试件。在 INSTRON 5567 拉伸机上测试推进剂最大拉伸强度和最大伸长率。哑铃型试件从切制完成到保温直至完成最后性能测试的时间控制在 2~8 h 之内。

该试验的测试条件有 2 种。

1) 常温测试:拉伸速度为 100 mm/min,测试温

度为(23±2)℃;

2) 低温快速拉伸测试:拉伸速度为 500 mm/min,测试温度为(-55±2)℃。

## 2 试验数据

推进剂加速老化试验的结果见表 1、表 2,0 周的数据为未老化初始测试数据。常温测试和低温快速拉伸测试情况下推进剂最大拉伸强度和最大伸长率变化趋势如图 1、图 2 所示。

表 1 -28℃ 贮存下的推进剂方坯测试结果

Table 1 Test results of propellant billet under -28℃ storage

时间 /周	常温测试		低温快速拉伸测试	
	$\sigma_m$ /MPa	$\varepsilon_m$ /%	$\sigma_m$ /MPa	$\varepsilon_m$ /%
0	0.75	43.9	3.77	37.6
1	0.57	41.7	-	-
6	0.63	42.8	3.15	34.4
8	0.66	46.8	3.25	31.7
14	0.67	44.5	3.66	22.2
19	0.68	44.9	3.55	24.2

表 2 -10℃ 贮存下的推进剂方坯测试结果

Table 2 Test results of Propellant billet under -10℃ storage

时间 /周	常温测试		低温快速拉伸测试	
	$\sigma_m$ /MPa	$\varepsilon_m$ /%	$\sigma_m$ /MPa	$\varepsilon_m$ /%
0	0.75	43.9	3.77	37.6
6	0.67	45.3	3.57	27.0
11	0.63	45.1	3.19	30.1
15	0.74	46.7	3.45	27.8
19	0.66	43.6	3.52	23.8

## 3 结果分析

### 3.1 常温测试

由表 1、表 2 中试验数据和图 1 可以看出,推进剂方坯在-10℃和-28℃下经过 19 周的长期贮存后,在常温测试条件下,最大拉伸强度开始有所下降,随着贮存时间的增加,强度慢慢升高,但是最终仍然未达到初始强度值,只达到初始值的 90% 左右。推进剂常温最大伸长率变化趋势相对较为复

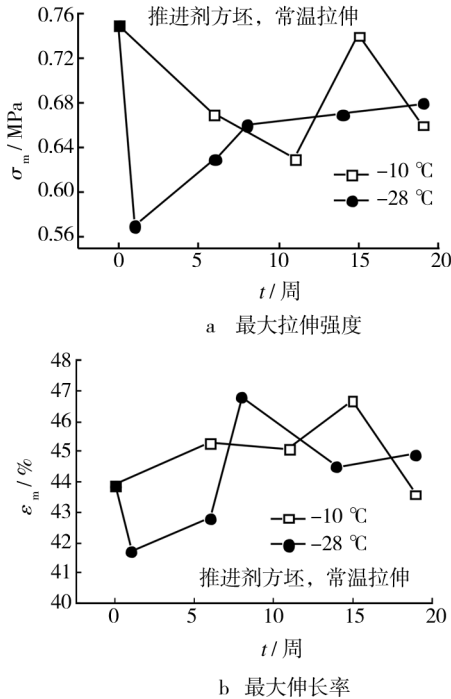


图1 常温测试推进剂的力学性能

Fig.1 The mechanical properties of propellant in normal temperature test

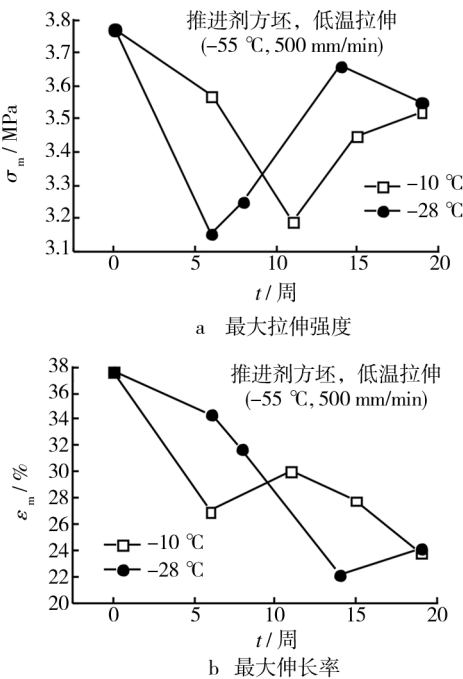


图2 低温测试推进剂的力学性能

Fig.2 The mechanical properties of propellant in low temperature test

### 3.2 低温快速拉伸测试

由表1—2中试验数据和图2可以看出,推进剂方坯在-10 °C和-28 °C下经过19周的长期贮存后,在低温快速拉伸测试条件下,最大拉伸强度在老化初期有所下降。随着贮存时间的增加,强度慢慢升高,但最终仍然未达到初始强度,只有初始值的94%左右。

推进剂低温快速拉伸情况下伸长率变化趋势较为直观,基本呈现出直线下降的规律,且贮存温度越低,贮存时间越长,下降的幅度越大。-10 °C下贮存19周,最大伸长率下降到23.8%,与初始值相比下降了37%;-28 °C下贮存14周,最大伸长率下降到22.2%,与初始值相比下降了41%。

## 4 问题与讨论

丁羟推进剂在低温与高温下表现出不同的老化现象,可能与两者的老化机理不同有关,初步分析如下。

推进剂高温老化强化的是温度应力的影响,老化的机理主要是后固化、高聚物断链和氧化交联等导致的化学老化。在低温下由于温度相对较低,发生化学老化的速度十分缓慢,化学老化现象很难呈现出来,而由应力应变导致的推进剂损伤等物理老化现象凸现出来。

推进剂在低温下的老化损伤可能有两个方面的机理。

1) 推进剂中固体颗粒与粘合剂界面损伤。界面损伤又有两个方面的原因:键合剂失效或部分失效;固体颗粒与粘合剂界面“脱湿”。其中键合剂的作用机理有两方面:一方面依靠自身所含的极性基团通过物理吸附作用在氧化剂高氯酸铵表面;另一方面依靠自身所含的活泼氢与固化剂的异氰酸酯基团反应,进入粘合剂固化网络,使高氯酸铵颗粒与键合剂、固化剂和粘合剂通过化学交联作用连为一体,形成高模量的抗撕裂层。化学交联作用在高、低、常温下均比较稳定,而物理吸附受温度的影响比较大,有些物理吸附在低温下会失去作用。由于低温下固体颗粒和粘合剂各自向内部收缩,导致两相界面出现拉应力,拉应力达到一定量级或随着时间的延长,就会导致两相界面逐渐撕裂进而出现界面“脱湿”。

杂,但基本上是在初始值附近波动。

2) 高聚物网络结构内聚损伤。低温导致推进剂内部高聚物网络结构收缩并逐渐被冻结,网络结构和链段运动受阻,刚性增加。温度越低,高聚物网络结构内聚应力越大。随着贮存时间的增加,应力的作用会造成推进剂高聚物网络结构内聚损伤,宏观上表现为推进剂硬而脆,抗拉强度高,伸长率低。

推进剂低温老化损伤的两种机理可以较好地解释文中的试验结果。老化初期,在低温情况下,键合剂与高氯酸铵颗粒表面物理吸附失效或部分失效,导致推进剂承载能力下降,抗拉强度降低,而化学交联仍在起作用,因此强度虽然降低,但降低的幅度不大。随着贮存时间延长,低温导致推进剂内部高聚物网络结构收缩并逐渐被冻结,网络结构和链段运动受阻,刚性增加。在常温测试条件下,由于方坯从低温箱中取出至慢慢恢复到自然温度的时间有20~24 h,被冻结的网络结构慢慢恢复了弹性,链段运动能力也逐渐恢复,因此,推进剂的刚性虽然有所增加但增加的幅度不大。低温导致的物理吸附一旦失效便不能恢复,由推进剂刚性增大导致的强度增加量不足以弥补由物理吸附失效导致的强度降低量,因此,推进剂的强度无法恢复到未老化的初始值。在低温快速拉伸测试条件下,推进剂相当于经历了低温(-10,-28℃)→常温(23℃)→低温(-55℃)的温度循环过程,在-55℃下高聚物网络结构内聚损伤的机理凸现出来,推进剂变得硬而脆,抗拉强度高,伸长率大幅度降低。鉴于国内外开展推进剂低温老化试验研究较少和推进剂低温老化机理的复杂性,文中提出的低温老化机理尚需要进一步验证。

## 5 结论

对某推进剂开展了-10℃和-28℃低温加速老化试验,并在常温正常拉伸和低温快速拉伸条件下测试了老化后推进剂的力学性能,得到如下结论。

1) 常温正常拉伸条件下推进剂最大拉伸强度在老化初期有所下降,随着贮存时间的增加,强度慢慢升高,但最终仍然恢复不到初始强度,伸长率基本上是在初始值附近波动。

2) 低温快速拉伸条件下推进剂最大拉伸强度变化趋势与常温正常拉伸条件下基本相同,而伸长率基本呈现出直线下落的规律。

3) 初步分析表明,推进剂低温老化机理与高温

老化机理不同,推进剂低温老化机理可能是应力作用下的物理损伤。该机理可以较好地解释文中的试验结果。

## 参考文献:

- [1] 邢耀国,董可海. 固体火箭发动机寿命预估研究的发展和展望[J]. 固体火箭技术,2001,24(3):30—33.  
XING Yao-guo, DONG Ke-hai. Progress and Prospect of Life Prediction Technique for Solid Rocket Motor[J]. Journal of Solid Rocket Technology,2001,24(3):30—33.
- [2] 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 the Life of a Solid Propellant Storage[J]. Equipment Environmental Engineering,2010,7(5):39—41.
- [3] 侯林法. 复合固体推进剂[M]. 北京:中国宇航出版社,2009.  
HOU Lin-fa. Composite Solid Propellant[M]. Beijing: China Astronautics Publishing House,2009.
- [4] 张兴高,张炜,朱慧,等. 固体推进剂贮存老化研究进展[J]. 含能材料,2008,16(2):232—235.  
ZHANG Xing-gao, ZHANG Wei, ZHU hui, et al. The Progress of Solid Propellant Storage Aging Research[J]. Chinese Journal of Energetic Materials,2008,16(2):232—235.
- [5] 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 Xing-gao. Study on the Aging Properties and Storage Life Prediction of HTPB Propellants[D]. Changsha: National University of Defense Technology,2009.
- [6] 秦浩,杜仕国,闫军,等. 固体推进剂老化性能研究进展[J]. 化工进展,2013,32(8):1862—1865.  
QIN Hao, DU Shi-guo, YAN Jun, et al. The Progress of Solid Propellant Aging Research[J]. Chemical Engineering Progress,2013,32(8):1862—1865.
- [7] LEVEQUE D, SCHIEFFER A, MAVEL A, et al. Analysis of How Thermal Aging Affects the Long-term Mechanical Behavior and Strength of Polymer-matrix Composites[J]. Composites Science and Technology,2005,65:395—401.
- [8] 丁彪,张旭东,刘著卿,等. HTPB 推进剂交变温度加速老化与自然贮存相关性[J]. 含能材料,2011,19(1):50—54.  
DING Biao, ZHANG Xu-dong, LIU Zhu-qing, et al. Correlation between Alternating Temperature Accelerated Aging

- and Real World Storage of HTPB Propellant[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2011, 19(1): 50—54.
- [9] 余淑华, 魏小琴, 刘彬, 等. 丁羟推进剂库房贮存与加速老化规律研究[J]. 装备环境工程, 2011, 8(6): 31—33.  
YU Shu-hua, WEI Xiao-qin, LIU Bin, et al. Study of Storage and Accelerated Aging Rule of HTPB Propellant[J]. Equipment Environmental Engineering, 2011, 8(6): 31—33.
- [10] LIU C T. Fracture Mechanics and Service Life Prediction Research, ADA405750[R]. Arlington: PROI, 2003.
- [11] 常新龙, 简斌, 李俊, 等. 高低温循环下 HTPB 推进剂力学性能规律研究[J]. 弹箭与制导学报, 2010, 30(4): 117—122.  
CHANG Xin-long, JIAN Bin, LI Jun, et al. The Changing Law in Mechanical Properties of HTPB Propellant under High-Low Temperature Cyclic Environment[J]. Journal of Projectiles, Rockets, Missiles and Guidance, 2010, 30(4): 117—122.
- [12] 王春华, 彭网大, 翁武军, 等. 丁羟推进剂的化学老化机理与改善老化性能的技术途径[J]. 含能材料, 1996, 4(3): 109—116.  
WANG Chun-hua, PENG Wang-da, WENG Wu-jun, et al. Chemical Aging Mechanisms of HTPB Solid Propellants and the Ways to Improve Aging-resistance [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 1996, 4(3): 109—116.
- [13] 徐新琦, 袁书生, 隋玉堂. 贮存条件下推进剂药柱的应力、应变分析[J]. 海军航空工程学院学报, 2002, 17(3): 313—317.  
XU Xin-qi, YUAN Shu-sheng, SUI Yu-tang. Stress-Strain Analysis of Propellant Grains in Storage [J]. Journal of Naval Aeronautical and Astronautical University, 2002, 17(3): 313—317.
- [14] BROUWER G K, KEIZERS H, BUSWELL J. Aging in Composite Propellant Grains. AIAA2004-4058 [R]. 2004.
- [15] QJ 2328A—2005, 复合固体推进剂高温加速老化试验方法[S].  
QJ 2328A—2005, Accelerated Aging Test Method of Solid Propellant at High Temperature[S].
- (上接第 57 页)
- [8] GJB 4663—1994, 军用直升机悬挂装置通用要求[S].  
GJB 4663—1994, General Requirement for Suspension Equipment of Military Helicopter[S].
- [9] GJB 4824—1998, 军用直升机振动特性要求[S].  
GJB 4824—1998, Vibration Characteristics of Military Helicopters[S].
- [10] 张曾鎔, 章光裕. 直升机载设备飞行振动环境适应条件设计[J]. 直升机技术, 1996(4): 29—34.  
ZHANG Zeng-chang, ZHANG Guang-yu. Helicopter Borne Equipment Flight Vibration Environment Adaptation Design [J]. Helicopter Technology, 1996(4): 29—34.
- [11] 孙东红, 郭光海. 直升机振动环境与机载设备振动环境试验若干问题的探讨[J]. 航空标准化与质量, 2004(4): 47—49.  
SUN Dong-hong, GUO Guang-hai. Discussion on some Problems of the Helicopter Vibration Environment and Airborne Equipment Vibration Environment Test [J]. Aviation Standardization and Quality, 2004(4): 47—49.
- [12] GJB 1063—1991, 机载悬挂物悬挂装置试验通用要求和方法[S].  
GJB 1063—1991, General Testing Requirements and Methods for Airborne Store Suspension Equipment [S].
- [13] GJB 150. 16—1986, 军用设备环境试验方法 振动试验实施指南[S].  
GJB 150. 16—1986, Environmental Test Methods For Military Equipments Vibration Test Implementation Guide[S].
- [14] GJB 150. 16A—2009, 军用装备实验室环境试验法 第 16 部分: 振动试验 宣贯教程[S].  
GJB 150. 16A—2009, Laboratory Environmental Test Methods for Military Materiel—Part 16: Vibration Test Implement Guideline Follow the Tutorial[S].
- [15] 孙之钊. 直升机动力学手册[M]. 北京: 航空工业出版社, 1991.  
SUN Zhi-zhao. Handbook of Helicopter Dynamics [M]. Beijing: Aviation Industry Press, 1991.
- [16] 邹小玲. 直升机机载设备环境试验剪裁探讨[J]. 直升机技术, 2013(4): 25—27.  
ZOU Xiao-ling, Helicopter Airborne Equipment to Environmental Test Tailoring[J]. Helicopter Technology, 2013(4): 25—27.
- [17] QRMS-10, 英国国防部标准 国防装备环境手册 第五部分 诱发机械环境[S].  
QRMS-10, Department of Defense Standard-Department of Defense Environmental Manual Part 5: Induced Mechanical Environment[S].