环境试验与评价

HTPB 推进剂自然环境加速老化试验方法研究

魏小琴,吴护林,张伦武,杨万均,李迪凡,杨小奎

(中国兵器工业第五九研究所 国防科技工业自然环境试验研究中心,重庆 400039)

摘要:目的 建立一种 HTPB 推进剂自然环境加速老化试验方法。方法 研发一套户外热循环自然环境加速 试验装置,可以模拟和强化太阳辐射对 HTPB 推进剂的热效应和昼夜温差冲击效应,并保持环境温度日夜 温差循环、季节温差循环的特点。利用该装置,在海南万宁试验站户外暴露场开展 HTPB 推进剂自然环境 加速老化试验及其验证试验,设定试验最高温度不超过 70 °C,并同期开展 HTPB 推进剂库房贮存试验。从 模拟性、加速性、重现性评价自然环境加速老化试验方法的可信度。结果 随着老化时间的延长,最大拉伸 强度保留率波动下降,可作为 HTPB 推进剂敏感力学参数。与该推进剂在库房贮存不同时间的最大拉伸强 度保留率相比,在置信度为 99%,两种试验方法的 Spearman 秩相关系数为 0.93 时,自然环境加速老化试 验方法对于库房贮存试验方法的加速倍率为 5 倍,自然环境加速老化试验重现性良好。结论 建立了一种适 用于 HTPB 推进剂的简单易行、模拟性强、加速倍率高的自然环境加速老化试验方法,能再现 HTPB 推进

关键词:HTPB 推进剂;户外热循环自然环境加速试验装置;自然环境加速老化试验方法;库房贮存试验方法;贮存老化性能

 DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2018.12.019

 中图分类号: TJ04
 文献标识码: A

 文章编号: 1672-9242(2018)12-0104-05

Natural Environmental Accelerated Aging Test Method of HTPB Propellant

WEI Xiao-qin, WU Hu-lin, ZHANG Lun-wu, YANG Wan-jun, LI Di-fan, YANG Xiao-kui (Natural Environmental Test and Research Center of Science, No.59 Institute of Ordnance Industry China, Chongqing 400039, China)

ABSTRACT: Objective To establish a natural environment accelerated aging test method for HTPB propellant. **Methods** A set of outdoor thermal cycle natural environment accelerated aging test device was developed, which could simulate and enhance the thermal effect and the impact effect of temperature difference between day and night of solar radiation on HTPB propellant, and maintain the characteristics of daily and seasonal temperature cycle. The HTPB propellant natural environment accelerated aging test and its verification test were carried out with this device in the outdoor exposure field of Wanning Experimental Station in Hainan. The maximum temperature of the test was set to not exceed 70 °C. HTPB propellant warehouse storage test was carried out at the same time. The simulation, acceleration, reproducibility of the natural environmental accelerated aging test method was evaluated to obtain its credibility. **Results** As the aging time was extended, the maximum tensile strength retention rate decreased, which could be used as a sensitive mechanical parameter of HTPB propellant. Compared with the maximum tensile strength retention rate of the propellant stored in the warehouse at different times, the confidence level was 99%. The Spearman rank correlation coefficient of the two test methods was 0.93. The acceleration rate of natural environment accelerated aging test method for warehouse storage test method was 5 times. And the natural environment accelerated aging test had good

作者简介:魏小琴(1981—),女,硕士,高级工程师,主要从事环境适应性研究。

reproducibility. **Conclusion** A simple, high-simulation and high-acceleration natural environment accelerated aging test method suitable for HTPB propellant is established. It could reproduce the change of mechanical properties of HTPB propellant in actual warehouse.

KEY WORDS: HTPB propellant; outdoor thermal cycling natural environment accelerated test device; natural environment accelerated aging test method; warehouse storage test method; Storage aging performance

端羟基聚丁二烯推进剂(HTPB 推进剂)是目前 国内外应用时间最长、应用型号最广的推进剂^[1],具 有更换和维修困难、维修费用高的特点,十分有必要 准确获知 HTPB 推进剂在长贮过程中的贮存老化性 能。目前国内外主要采用两种试验方法开展 HTPB 推 进剂贮存老化性能研究:一是长期贮存试验方法,如 美国的"全面老化和监测计划"^[2]、"长期寿命分析计 划"^[3]等。一般是在固体火箭发动机正式交付前,将 HTPB 推进剂方坯、模拟发动机、全尺寸发动机在使 用条件下一起贮存,定期测试 HTPB 推进剂方坯的力 学性能和弹道性能,并对发动机性能劣化进行预测。 这种试验方法能获得真实、可靠的试验结果,但试验 费用高、周期长,难以满足研制和快速评价的要求。 二是实验室加速老化试验方法,MIL-R-23139B^[4]指 出,固体火箭发动机在规定的极限高温和低温下分别 贮存6个月,如果静态试验性能符合要求,则最低限 度贮存年限为5年。Schubert^[5]提出了一个"综合性能 试验计划",对防空导弹固体火箭发动机施加 4 个周 期的-60~60 ℃的温度循环冲击。López 等^[6]认为, HTPB 推进剂在 60 ℃条件下加速热老化 3、6、9 个 月,分别相当于在23 ℃条件下自然老化4、8、12.5 年。实验室加速老化试验方法具有试验周期短,重现 性好的优点。加速试验条件与实际贮存环境有差异, HTPB 推进剂在长贮过程中会经历昼夜温差变化,晴 天、阴天、雨天的日间温差变化,以及春夏秋冬的季 节温差变化,使HTPB 推进剂反复膨胀和收缩,出现 裂纹、脆变、汗析、晶析等现象,力学性能迅速下降。 实验室加速试验条件无法准确模拟这些温差效应,导 致加速试验外推结果与实际贮存老化性能的一致性 有待提高,因此,研究人员仍在探索新的试验方法。

自然环境加速老化试验是在保持昼夜循环的基础上,通过适当强化某些自然环境因素,从而达到加速产品或材料性能劣化的目的,该试验方法与库房贮存试验方法的环境差异小,具有可靠性高、老化周期短的优点。美国、日本、中国已在一些典型大气环境户外试验场安装了多种自然环境加速老化试验装置,如跟踪太阳反射聚能试验装置^[7]、黑箱暴露试验装置^[8]、户外周期喷淋暴露试验装置^[9-10]。形成相关标准如 ISO 877-C^[11]、GB/T 31317—2014^[12]、GB/T 24517—2009^[13]。以强化太阳辐射热效应的黑箱暴露试验装置为例,开发了黑箱暴露^[14](试验样品直接暴露于温度、湿度、盐雾、太阳光照等大气环境,模拟

吸热加热过程)、玻璃框下的黑箱暴露^[15](试验样品 隔绝了湿度,盐雾影响,但是仍有太阳光照作用,模 拟汽车内环境),并用于涂料^[16]等材料老化。

HTPB 推进剂一般位于金属壳体内部,不受外界 环境湿度、盐雾、太阳光照的作用,只受太阳辐射热 效应影响。HTPB 推进剂为高分子材料,对温度很敏 感,当温度高于 70 ℃时,可能会改变其老化机理。 现有黑箱暴露试验装置不能很好地模拟 HTPB 推进 剂的长期贮存状态,须进一步研发适用于 HTPB 推进 剂的自然环境加速试验装置,建立自然环境加速试验 方法,真实、快速地再现自然环境加速试验结果预测 长期库房贮存老化性能。

1 试验

1.1 装置原理

固体火箭发动机在服役环境中长期贮存时,内部 的固体推进剂主要受外界环境温度影响。因此,文中 利用太阳辐射作为热的能量来源,研发了一套户外热 循环自然环境加速试验装置,模拟并强化热效应和昼 夜温差冲击效应,用于开展 HTPB 推进剂自然加速试 验。HTPB 推进剂户外热循环自然加速试验装置由长 方体试验箱体、强制通风降温系统、温度控制与数据 采集系统组成,结构如图 1 所示。



1. 箱体 2. 箱盖 3. 强制通风冷却系统 3-1. 循环风道
 4. 温度控制与数据采集系统 5. 支架

图 1 户外热循环自然环境加速老化试验装置结构

试验箱体骨架为不锈钢,内外表面喷涂吸热涂料,吸收太阳辐射热量。强制通风冷却系统位于箱体 右侧,确保箱体内部温度的均匀性,以及测试温度不 超过设定值。温度控制和数据采集系统由温度和湿度 传感器、PLC和人机界面组成,PLC和人机界面安装 在室外控制箱内并固定在箱体支架上。温度控制和数 据采集系统与强制通风冷却系统配合使用,确保箱体 内部最高温度、温度均匀性不超过设定值。

1.2 试验样品

采用 HTPB 推进剂分别开展自然环境加速老化 试验、自然环境加速老化验证试验、库房贮存试验。 HTPB 推进剂主要成分包括粘合剂端羟基聚丁二烯、 氧化剂高氯酸铵和金属燃料 Al 粉。为了便于测试力 学性能,按 GJB 770B—2005 方法 413.1 中 B 型拉伸 试样规定(长 120 mm×宽 25 mm×厚 10 mm,受拉部 位长度为 70 mm),取样方向与浇注方向一致,将 HTPB 推进剂制成 B 型拉伸试样,合计 110 件。

将每 5 件 HTPB 推进剂 B 型拉伸试样放入一个 自封袋内,置于防水等级为 IP66 的铸铝防水密封盒, 密封盒内放入一袋已活化的 200 g 蓝色硅胶,并在温 度为(25±2)℃,相对湿度不大于 65%条件下调节温湿 度 24 h 后,拧紧铸铝防水密封盒,用密封剂对盒盖 与盒体的连接处进行密封。

1.3 试验方法

将装有推进剂B型拉伸试样的7个铸铝防水密封 盒放入海南万宁试验站暴露场的户外热循环自然环 境加速老化试验装置,开启温度控制与数据采集系 统。设定装置最高温度 ≤70℃,温度均匀性 ≤3℃, 开展自然环境加速老化试验。将7个相同处理的铸铝 防水密封盒放入海南万宁试验站暴露场的户外热循 环自然环境加速老化试验装置。设定装置最高温度 ≤ 70℃,温度均匀性 ≤3℃,开展自然环境加速老化验 证试验。将7个相同处理的铸铝防水密封盒放入海南 万宁试验站库房的试验架上,开展库房贮存试验。

1.4 力学性能测试

在不同老化时间,从试验装置、库房每次各取回 1个铸铝防水密封盒,取出5件推进剂B型拉伸试样。 置于环境温度为(25±2)℃,相对湿度不大于65%的环 境中调节温湿度24 h后,利用 SANS 万能材料试验 机,以50 mm/min拉伸速率分别测试5件B型拉伸 试样的最大拉伸强度、最大伸长率等力学性能。以5 件 B型拉伸试样的平均值作为该老化时间下 HTPB 推进剂的最大拉伸强度、最大伸长率。

2 结果与讨论

2.1 力学性能变化规律分析

为了对比方便,采用初值化法对最大拉伸强度和 最大伸长率数据进行无量纲化处理,见式(1):

$$\begin{cases} \eta_{\sigma} = \sigma_{\rm m}(n) / \sigma_{\rm m}(0) \\ \eta_{\varepsilon} = \sigma_{\varepsilon}(n) / \sigma_{\varepsilon}(0) \end{cases}$$
(1)

式中: $\sigma_m(0)$ 和 $\varepsilon_m(0)$ 分别为初始最大拉伸强度和 最大伸长率; $\sigma_m(n)$ 和 $\varepsilon_m(n)$ 分别为不同老化时间的最 大拉伸强度和最大伸长率; η_σ 和 η_ϵ 分别为无量纲化的 不同老化时间最大拉伸强度和最大伸长率,可定义为 最大拉伸强度保留率和最大伸长率保留率,反映了 HTPB 推进剂抗老化能力。HTPB 推进剂开展自然环 境加速老化试验的最大拉伸强度保留率、最大伸长率 保留率如图 2 所示。



图 2 HTPB 推进剂自然环境加速老化试验的最大 拉伸强度保留率和最大伸长率保留率

从图 2 可以看出, 在老化初期, 最大拉伸强度保 留率略有增加, 最大伸长率保留率略有下降, 表明 HTPB 推进剂此时可能发生后固化或氧化交联。随 着老化时间的延长, HTPB 推进剂的最大伸长率保留 率逐渐增大, 最后略有下降, 而最大拉伸强度保留率 几乎一直下降。由此可以认为, HTPB 推进剂老化主 要为降解断链。老化后期, 氧化剂等固体填料与粘合 剂基体界面粘结变差, 引起最大伸长率保留率和最大 拉伸强度保留率降低。

点火增压和飞行过载等载荷因素对 HTPB 推进 剂的应变能力和最大拉伸强度提出了不能低于初始 值要求。从图 2 可以看出,在整个老化过程中,HTPB 推进剂最大伸长率保留率几乎都大于 100%。最大伸 长率保留率变化不会影响推进剂贮存寿命,不作为表 征 HTPB 推进剂性能劣化特征参数。最大拉伸强度保 留率呈现单调下降趋势,可作为推进剂力学性能老化 特征参量。

2.2 模拟性评价

Spearman 秩相关系数法属非线性相关分析,主要用于评价样品通过不同试验方法获取试验数据的变化趋势一致性。根据 HTPB 推进剂力学性能变化规律分析结果,选用最大拉伸强度保留率为表征参数,利用 Spearman 秩相关系数法,计算库房贮存试验方法和自然环境加速老化试验方法的秩,定量评价两种

试验方法的模拟性。HTPB 推进剂自然环境加速老化 试验、库房贮存试验的最大拉伸强度保留率见表1。

表 1 HTPB 推进剂在自然环境加速老化试验和 库房贮存试验的最大拉伸强度保留率

时间 /a	库房贮存 试验/%	时间/d	自然环境 加速老化试验 /%	自然环境加速 老化验证试验 /%
0	100.00	0	100.00	100
0.25	86.84	19	105.26	103.95
1	82.89	34	92.11	101.32
1.5	81.58	76	90.79	84.21
2	82.89	124	86.84	78.95
3.5	74.47	235	75.66	72.37
7	65.26	396	70.39	71.05
8.5	60.79	565	65.79	67.11

针对表 1 的最大拉伸强度保留率数据,分别按 其大小排序,每个数据对应序数为它的秩,各自设 为 x 库肉i, x 自然加速i:

x _{库房} =(1,2,3.5,5,3.5,6,7,8) x _{自然加速} =(2,1,3,4,5,6,7,8) 按照式(2)计算秩相关系数 r_s:

$$r_{\rm s} = 1 - 6 \sum_{i=1}^{n} d_i^2 / (n^3 - n)$$
⁽²⁾

式中: d_i 为 $x_{\text{ த}_{B_i}}$ 和 $x_{\text{ }_{\text{@mme}_i}}$ 的秩差; n 为参比试 样组数。

计算发现,两种试验方法的秩相关系数 r_s 为 0.93。查阅 Spearman 秩相关系数临界值表, n 为 8, 显著性水平 α 为 0.01 时, r_s 为 0.881。表明在置信度 为 99%时,HTPB 推进剂的两种试验方法之间具有很 好的相关性。说明本文提出的自然环境加速试验方法 能很好地再现 HTPB 推进剂在库房贮存条件下的性 能变化规律,模拟性良好。

2.3 自然环境加速试验的加速性评价

根据 QJ 2328—2005《复合固体推进剂贮存老化 试验方法》,固体推进剂在老化过程中,一般用式(3) 描述性能变化指标 *P* 与老化时间 *t* 的关系:

 $P_t = P_0 e^{-Kt}$

式中: P_t 为 t 时刻的老化特征参数值,即最大拉伸强度保留率,%; P_0 为常数; K 为速率常数。 d^{-1} ; t 为老化时间,d。

采用式(3)对表1数据进行拟合,各拟合参数 列于表2。

由表2可知,两种试验方法r_{计算}大于r_{0.01}(0.80), 说明在置信度为99%时,数学模型(3)可用于描述 HTPB 推进剂在两种试验条件下的力学性能变化规 律。根据表2拟合曲线,计算两种试验方法达到相同 最大拉伸强度保留率的老化时间,见表3。

表 2 HTPB 推进剂在两种试验方法下的拟合参数

方法	拟合曲线	Κ	P_0	r 计算
库房贮存试验	$P_t = 90.83 \mathrm{e}^{-0.00014t}$	0.000 14	90.83	0.96
自然环境加速 老化试验	$P_t = 97.80e^{-0.00079t}$	0.000 79	97.80	0.95

表 3 2 种试验方法达到相同最大拉伸强度 保留率老化时间

最大拉伸强度保 留率/%	库房贮存 试验/d	自然环境加速 老化试验/d	加速倍率
60	2962	618	4.8
58	3204	661	4.8
56	3454	706	4.9
54	3714	752	4.9
52	3984	800	5.0
50	4264	849	5.0
48	4555	901	5.1

从表 3 可以看出,随着试验时间的延长,加速倍率几乎都维持在 5 倍左右。由此认为,以最大拉伸强 度保留率为判定依据,自然环境加速老化试验对库房 贮存试验的加速倍率为 5 倍。

2.4 自然环境加速试验的重现性评价

采用 t 检验法, 对表 1 中 HTPB 推进剂自然环境 加速老化试验及其验证试验的最大拉伸强度保留率 进行显著性检验, 评价自然环境加速老化试验方法的 重现性, 结果见表 4。

表 4 HTPB 推进剂自然环境加速老化试验及 其验证试验的显著性检验结果

参数	\overline{d}	$S_{\rm D}$	t 计算	$t_{lpha, \varphi}$
计算结果	0.99	5.31	0.52	$3.50(t_{0.01,7})$

从表 4 可以看出, t ⁺⁺[#]小于 t_{0.01,7}。表明置信度为 99%时,自然环境加速老化试验及其验证试验之间没 有显著性差异,也即是 HTPB 推进剂自然环境加速老 化试验方法重现性好。

3 结论

(3)

文中建立了一种利用太阳辐射强化环境温度热效应和昼夜温差效应的 HTPB 推进剂自然加速试验方法。在置信度为 99%时,该方法与库房贮存试验方法的 Spearman 秩相关系数为 0.93。该方法的加速倍率为 5 倍,重现性良好,为设计部门快速预估新研 HTPB 推进剂贮存老化性能,缩短研发周期提供了新思路。

参考文献:

- [1] 侯林发. 复合固体推进剂[M]. 北京: 中国宇航出版社, 2005.
- [2] LARSON E L. A Review of the Minuteman Propulsion Surveillance Program for Assign Rocket Motor Service Life[R]. AD467048, 1965.
- [3] LLOYD D K. Long Range Service Life Analysis (LRSLA) System Trend Analysis Life Estimating Procedure[C]// 12th Propulsion Conference, Joint Propulsion Conferences. [s.l.]: AIAA, 1976.
- [4] MIL-R-23139 B NOTICE 1—1999, Rocket Motors, Surface Launched, Development, Qualification and Production[S].
- [5] SCHUBERT H. Service Life Determination of Rocket Motor by Comprehensive Property Analysis of propellant Grains[R]. AD330303, 1997.
- [6] LóPez R, ROSA A O D L, SALAZAR A, et al. Structural Integrity of Aged Hydroxyl-terminated Polybutadiene Solid Rocket Propellant[J]. Journal of Propulsion & Power, 2018, 34(1): 75.
- [7] KADIRESH P N, SRIDHAR B T N. Experimental Study on Ballistic Behaviour of an Aluminised Ap/Htpb Propellant during Accelerated Aging[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2010, 100(1): 331.

- [8] ASTM STP 1385, Stationary Rack and Black Box under Glass Exposures of Mineral Filled Polyethylene in Inland and Marine Tropical Climates[S].
- [9] 田玉琬,程学群,李晓刚.海洋大气腐蚀的室内模拟加 速试验方法研究[J].腐蚀与防护,2014,35(8):781-784.
- [10] 龚田太郎. 典型金属材料海洋环境大气暴露试验与实 海加速腐蚀试验相关性研究[D]. 湛江: 广东海洋大学, 2015.
- [11] ISO 877-C: 2009 Technical Committee ISO/TC 61/SC 6 Aging, Chemical and Environmental Resistance. Plastics-Methods of Exposure to Solar Radiation—Part 1: General Guidance [S]..
- [12] GB/T 31317—2014, 金属和合金的腐蚀 黑箱暴露试验 方法[S].
- [13] GB/T 24517—2009, 金属和合金的腐蚀 户外周期喷淋 暴露试验方法[S].
- [14] ASTM G7/G7M—2013, Standard Practice for Atmospheric Environmental Exposure Testing of Nonmetallic Materials[S].
- [15] ASTM G24—2013, Standard Practice for Conducting Exposures to Daylight Filtered Through Glass[S].
- [16] 何德洪,肖敏,周漪,等.黑箱加速大气暴露试验热强 化效应和相关性研究[J].装备环境工程,2010,7(2): 43-47.