

准静态压缩对高能固体推进剂燃烧行为的影响

张泰华 白以龙

王世英 刘培德

(中科院力学所非线性力学国家重点实验室, 北京, 100080)

(西安近代化学研究所)

摘要 对NEPE推进剂进行了室温(20℃)和低温(-50℃)下的准静态压缩实验,通过密度测量和显微观察研究了试样宏观性能的变化。在此基础上,进行了热分解和密闭爆发器实验,研究压缩和低温作用对该推进剂燃烧行为的影响。结果发现,试样细观结构的变化和低温重结晶是影响燃烧行为的主要因素。

关键词 高能固体推进剂; 损伤; 燃烧

中图分类号 O 643. 2; TQ 038

推进剂总是沿着不断提高能量和应用更加安全的方向发展。由于NEPE推进剂具有能量高、力学性能好等优点,目前受到各国的重视。在该推进剂配方中,固相含量已达80%左右,其中HM X或RDX的含量多达40%~50%。

在生产、储存、运输和发射时,推进剂会遇到各种载荷作用,导致燃烧异常,影响弹道性能。在本文中,为研究准静态压缩损伤对NEPE推进剂燃烧性能和安全性能的影响,首先对推进剂试样进行预压缩,再确定损伤程度和进行显微观察;最后进行热分解和密闭爆发器实验。

1 准静态压缩下的力学性能和损伤的产生

为研究NEPE推进剂的准静态压缩力学性能并产生压缩损伤,以Instron 4505型材料试验机系统作为加载手段,采用位移控制的办法进行实验。十字夹头的速率 $v = 100\text{mm}/\text{min}$ 。加载杆直径 $D = 50\text{mm}$ 。试样直径 $d = 18.8\text{mm}$,高 $L = 20.3\text{mm}$ 。平均轴向应变率约为 $\dot{\epsilon} = v/L = 10^{-1}\text{s}^{-1}$ 。实验共分四组,每组四发试样:压缩试样1(实验温度 $T = 20^\circ\text{C}$,应变 $\epsilon = 60\%$),压缩试样2($T = 20^\circ\text{C}$, $\epsilon = 80\%$),压缩试样3($T = -50^\circ\text{C}$, $\epsilon = 60\%$),压缩试样4($T = -50^\circ\text{C}$, $\epsilon = 85\%$)。在压缩过程中,试样有较大变形。在 $T = 20^\circ\text{C}$ 时,压缩后10mm左右,试样恢复原样。 T

$= -50^\circ\text{C}$ 时,压缩至 $\epsilon = 60\%$ 的试样30mm左右基本恢复原样; $\epsilon = 85\%$ 试样有明显残余变形,变形最大处直径约25mm。从表1.1中看出,同室温压缩相比,低温压缩的弹性模量提高一个量级,说明NEPE推进剂有低温硬化的倾向。

表 1.1 NEPE 推进剂的压缩实验结果

Tab. 1.1 Results of compression tests for NEPE propellants

	最大压力/ MPa	最大应变%	弹性模量/ MPa
压缩试样 1	1.318 ± 0.070	60.73 ± 0.48	1.36
压缩试样 2	8.236 ± 0.757	80.17 ± 0.09	1.33
压缩试样 3	26.880 ± 5.360	61.42 ± 0.14	22.45
压缩试样 4	164.100 ± 27.700	84.99 ± 2.21	35.00

2 损伤的观测

2.1 密度测量

在延性损伤情况下,可通过测量相应的密度减小来定义损伤变量

$$D = (1 - \rho_1/\rho_0)^{2/3}$$

式中, ρ_0 、 ρ_1 分别为原始和损伤试样的密度,损伤变量 D 反映了试样损伤后缺陷变化的程度。

用流体静力称量法^[1]测原始和压缩试样的密度。通过表2.1看出,随着变形增加和降温,试样密

表 2.1 试样的密度和损伤变量

Tab. 2.1 Densities and damage variables of the samples

试样	原始试样	压缩试样 1	压缩试样 2	压缩试样 3	压缩试样 4
密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.801	1.802	1.798	1.797	1.723
损伤变量%	—	—	1.6	1.9	12.3

度减小。表明试样内部产生了一定量的孔隙/裂纹, 损伤程度变大(压缩试样 1 的密度变大, 不符合该损伤变量的定义)。

2.2 显微观察

NEPE 推进剂的基体材料(粘合剂系统)是由大量含能增塑剂硝酸酯(NG/BTTN)和聚醚聚氨酯(PEG 和 N-100 经交联而成)组成, 填充的固体颗粒主要由氧化剂 RDX、AP 和还原剂 A1 粉组成。

影响该推进剂力学性能的因素主要是颗粒与基体之间的粘结质量。从 RDX 分子结构可知, 它的分子基团相当稳定, 不易与一般活性有机官能团发生反应, 属难粘物质。由于硝酸酯和大量 RDX 的存在, 使得颗粒与基体粘结困难。于是, 它们之间就存在着大量微小的界面。推进剂各组份的界/表面性质对它的浇铸工艺、力学、燃烧性质有重要影响。由扫描电镜观察试样内部截面可知, 该配方的基体与大颗粒的粘结不够理想, 它们之间存在着几微米至十几微米的缝隙。

试样基体柔软, 易吸收能量变形, 而颗粒尺寸差别明显且较硬。在室温压缩时, 整个试样各部位受力不均匀, 脱粘处容易发生应力集中, 于是裂纹萌生, 并扩展和汇聚, 最终撕裂基体材料, 而颗粒不易破

裂。另一方面, 原始试样的基体和大颗粒之间易脱粘, 存在着微裂纹, 在较小准静态压应力作用下, 这些微裂纹可能闭合。因此, 同原始试样相比, 压缩试样变得致密。这点可从表 2.1 中的压缩试样 1 测量密度变大得到证实。

低温压缩时, 由于低温下材料硬化的作用, 基体的模量提高, 缩小了与颗粒强度的差别。在载荷作用下, 某些强度较低的大颗粒也会破碎。在低温(-50)时, 基体有脆变的倾向。与室温同压缩量相比, 基体的破坏形式不同, 由室温压缩的延性撕裂转变成脆性破裂, 且破坏程度严重。

为强化仿真低温对推进剂的损伤, 将试样放于液氮罐中(-170)冷冻 22.5h。表观观察, 试样无明显变化。在扫描电镜下观察, 有微裂纹出现, 这是基体发生轻微脆变的结果。

3 热分解实验

采用美国 TA 公司的 910 DSC 差示扫描量热仪和 2950TGA 热重分析仪, 测定试样在常压下的热分解性能。升温速率分别为 10 /min 和 5 /min, 温度范围从室温至最大 500。DSC 和 TG 实验结果见表 3.1。

表 3.1 DSC 和 TG 实验结果

Tab. 3.1 Results for DSC and TG tests

实验方法	特征参量	原始试样	压缩试样 1	压缩试样 2	压缩试样 3	压缩试样 4	冷冻试样
DSC	T_p /	174.7	167.6	171.4	171.9	171.4	177.0
TG	ΔG %	19.0	23.2	19.3	21.2	19.7	21.8

在室温压缩试样的 DSC 实验中, 硝酸酯的分解峰温 T_p 降低。在 TG 实验中, 硝酸酯的失重量 ΔG 增大, 这主要是基体的网络结构破坏而有利于热传导所致。

该推进剂的玻璃化转变温度为 -56 (20 /min)^[2]。在低温冷冻试样的 DSC 实验中, 硝酸酯的分解峰温 T_p 升高, 说明在 -170 冷冻时, 硝酸酯的结晶性质发生变化。由于基体的网络结构受到轻微破坏, 在 TG 实验中, 硝酸酯的失重量 ΔG 增大。

对低温压缩试样, -50 的环境温度与其玻璃化转变温度相当, 硝酸酯的结晶性质发生了变化, 分

解峰温 T_p 升高。另一方面, 基体的网络结构受到破坏, 硝酸酯的失重量 ΔG 增大。

4 密闭爆发器实验

将原始和损伤试样分别切成尺寸和数量一样的长方形药粒, 以同样的装药密度(0.2g/cm³)和点火条件(以 1.1g 硝化棉作点火药, 点火压力 10.98 MPa)在密闭爆发器中燃烧。密闭爆发器的容积为 90.75cm³($\Phi 34\text{mm} \times 100\text{mm}$)。实验在室温下进行, 用压电传感器测其中的燃气压力。实验结果见表 4.1。

表 4.1 密闭爆发器实验结果

Tab. 4.1 Results for the closed-bomb tests

特征参量	压力—时间曲线		压力变化率—时间曲线	
	最大压力/MPa	最大压力时间/ms	最大压力变化率/MPa·ms ⁻¹	最大压力变化率时间/ms
原始试样	290.1	8.0	84.2	4.8
压缩试样 1	293.5	9.8	82.0	5.9
压缩试样 2	294.7	8.7	84.2	5.7
压缩试样 3	296.6	9.1	86.2	6.2
压缩试样 4	294.3	7.6	95.3	4.6
冷冻试样	290.9	9.6	69.0	6.9

在本实验条件下,影响推进剂燃速的因素有三个:(1)损伤会增加初始燃烧表面积,燃速提高;(2)质地致密,不利于火焰向推进剂内部传播,燃速降低;(3)低温冷冻会使某些组份的相态结构发生变化,燃速降低。

对室温压缩,载荷相对较小,质地致密对燃烧的影响成为主要因素。所以,同原始试样相比,室温压缩试样的燃速变慢。另外,同压缩试样 1 相比,压缩试样 2 的基体破坏严重,燃速提高。

对低温压缩,试样损伤,燃速提高;质地致密,燃速降低;低温作用,燃速降低。低温压缩的影响取决于这三种因素的共同作用。另外,同压缩试样 3 相比,压缩试样 4 破坏严重,燃速提高。

对低温冷冻,试样经低温(-170)作用后,基体中某些组份的相态结构发生变化,燃速降低。

5 结论

(1) 该推进剂具有较良好的延伸性,可恢复变形的能力和低温力学性能,可归为一类粘弹性材料。

(2) 物理结构的破坏有利于热分解的进行,而硝酸酯低温重结晶不利于热分解的进行。

(3) 经历过的压缩变形和低温冷冻对其燃烧行为有不同趋势的影响。

参考文献

- 1 国防科学技术工业委员会. GJB 772A-97(方法 401.2). 药柱(块)密度 流体静力称量法. 北京:国防科工委军标出版发行部出版,1997. 40~45
- 2 秦亚萍. 几种高聚物的低温松弛研究: [硕士学位论文]. 西安:西安近代化学研究所,1999.

QUASI-STATIC COMPRESSION OF HIGH-ENERGY SOLID PROPELLANTS AND THE IR COMBUSTION

Zhang Taihua Bai Yilong

(State Key Laboratory of Nonlinear Mechanics (LNM),

Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100080)

Wang Shiyong Liu Peide

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute)

Abstract Quasi-static compression tests at $T = 20$ and $T = -50$ were conducted on the NEPE propellants using Instron-4505 material test system, and microstructural variations were observed under a scanning electron microscope (SEM) while the damage characterized with density measurements. The effects of damage on combustion were then examined by thermal decomposition and closed-bomb tests. The results indicate that the microstructural changes and recrystallizations in the propellants are the chief factors affecting their combustion properties.

Key words high-energy solid propellant, damage, combustion