

某固体推进剂热加速老化试验与贮存寿命预估

曲国庆¹ 江劲勇² 路桂娥² 贾海东³

(1.军械工程学院弹药工程系,石家庄 050003;2.军械技术研究所,石家庄 050003;
3.中国人民解放军 92207 部队,石家庄 050003)

摘 要 为研究某固体推进剂的贮存安全性,用恒温加速老化箱对其进行 65℃、75℃ 和 85℃ 老化试验,并采用气相色谱法测定老化不同天数下试验样品中安定剂含量,通过贝瑟洛特(Berthlot)方程式,对 30℃ 条件下的安全贮存寿命进行预估。实验结果表明:在 3 个老化温度条件下,安定剂含量随老化时间逐渐降低,且温度越高下降越快,符合安定剂在推进剂中长期贮存的规律。按照安定剂含量剩余 50% 作为寿命终点,预估该推进剂在 30℃ 条件下的安全贮存寿命为 53 年,表明该型推进剂具有较好的贮存安全性。

关键词 预估安全贮存寿命,热加速老化,固体推进剂,气相色谱

Thermal accelerated aging and storage life prediction of a solid propellant

Qu Guoqing¹ Jiang Jinyong² Lu Guie² Jia Haidong³

(1.Ammunition Engineering Department of Ordnance Engineering College,Shijiazhuang 050003;
2.Ordnance Technical Research Institute,Shijiazhuang 050003;3.Troop No.92207 of PLA,
Shijiazhuang 050003)

Abstract For the study of a solid propellant storage security,the constant temperature accelerated aging test was occurred which the temperature was 65℃,75℃ and 85℃,and gas chromatography was used to determine the content of stabilizer with at different aging days.The safe storage life at room temperature (30℃) was estimated by the Berthlot equation.The experimental results showed that at 3 aging temperatures,the content of stabilizer decreased with increasing aging time,and the higher the temperature,the faster the decrease,which conformed to the rule of long-term storage of stabilizer in propellant.According to the content of stabilizer remained 50% as the end of life,it was estimated that the safe storage life was 53 years at 30℃,which showed that the solid propellant had better storage safety.

Key words predicted safe storage life,thermal accelerated aging,solid propellant,gas chromatography

安全贮存寿命是固体推进剂的一个重要性能指标,准确预估固体推进剂的贮存寿命不仅可以减少提前退役带来的资源浪费和经济损失,还可以避免过期服役而造成丧失作战能力的后果^[1-3]。国内外普遍采用的预估推进剂药柱的寿命方法是先对药柱进行高温热加速老化试验,再用阿累尼乌斯(Arrhenius)方程或贝瑟洛特(Berthlot)方程来处理实验数据,得到推进剂药柱的安全贮存寿命。但是应用 Arrhenius 方程时应注意 3 个问题^[4]:(1)老化是通过测定反应速度获得的,对扩散和各种类型的应力作用,该方程有时被限制使用;(2)试验温度与外推温度间隔较小,可以认为活化能与温度无关;(3)该方程有时很难考虑到如湿度、氧和腐蚀性气体导致的叠加效应,若老化中同时存在几种影响性能的变

化过程,则它们的活化能必须相同或近似相等。Berthlot 方程描述老化寿命与温度的关系,不需要获得反应速率常数或性能变化速率。与 Arrhenius 方程相比,Berthlot 方程可以简化试验和数据处理过程,且外推获得的寿命小于 Arrhenius 方程,更接近实际寿命,从基于保守角度出发,采用 Berthlot 方程更合适^[5]。因此,Berthlot 方程被普遍应用于火药安全贮存寿命预估。

本研究的固体推进剂是在双基组分(硝化棉和硝化甘油)基础上,添加黑索今(氧化剂)而组成的一种改性双基推进剂,它具有能量高、比冲大和低特征信号等优点,已在战术导弹、新型火箭弹中广泛使用^[6-7]。由于硝化棉和硝化甘油属于硝酸酯类含能材料,经长期贮存后,硝酸酯基团会首先断裂生成二

氧化氮(NO_2)等氮氧化物,并且这些氮氧化物会强烈催化骨架或母体发生进一步分解反应^[8]。因此,该类固体推进剂在生产中会添加安定剂,通过不断吸收氮氧化物,保持推进剂性能的稳定。本研究采用气相色谱仪测定老化后推进剂样品中安定剂的含量,采用 Berthlot 方程预估其常温下安全贮存寿命,为该型固体推进剂常温贮存年限提供参考。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

双芳-3 标准药、碎药、固体推进剂[粒状,其组成成分:硝化棉为 40.0%(wt,质量分数,下同),硝化甘油为 27.0%,黑索今为 18.0%,二号中定剂及其他 15.0%],实验室提供;丙酮(GB 686—89,分析纯)、石油醚(HG3-1006-76,分析纯),两者体积配合比为 3:7 混合液若干,实验室提供;高纯氢气(流速 200~240 mL/min,柱温度 160~180℃,桥电流 180~200 mA),国药集团化学试剂有限公司。

高温热老化试验箱(CHW-255 型),南京环科试验设备有限公司;气相色谱仪(SP-3420A 型),北分瑞利集团公司;色谱工作站(2010 型),泰兴市艾谱化工有限公司。

1.2 样品的老化

将固体推进剂样品按照 GJB 770B—2005 中的 506.1 方法进行处理后,在每个广口玻璃瓶中分别装入 50g 推进剂药粒。设定 3 个老化温度分别为 65℃、75℃ 和 85℃,在 24h 内老化箱的温度波动范围稳定在 $\pm 0.5^\circ\text{C}$,将相应装入 50g 推进剂药粒的广口玻璃瓶采用高温热老化试验箱(CHW-255 型,南京环科试验设备有限公司)进行老化,在 65℃ 条件下取样时间分别为 10d、32d、60d、82d、110d、120d、162d 和 192d,75℃ 条件下取样时间为 10d、32d、50d、66d 和 100d,85℃ 条件下取样时间为 3d、10d 和 15d。按照预定时间取出老化样品,冷却至室温。

1.3 安定剂含量测试

将双芳-3 标准药和老化后样品切成 2mm×2mm×2mm 小药粒,各取 2g 药粒在 50mL 丙酮-石油醚混合液中浸泡 6~8h,每个样品配制 2 组。采用 10 μL 微量注射器称取第 1 组样品浸出液注射 2 针,当误差范围超过 5% 时,注射第 3 针,取 3 针中误差在 5% 以内作为第 1 组结果,之后注射第 2 组样品,重复上述步骤。采用气相色谱仪(SP-3420A 型,北分瑞利集团公司)先对双芳-3 标准药的安定剂含量标定色谱峰高值,再测定不同老化温度下不

同老化时间样品的安定剂含量。

2 结果与讨论

2.1 固体推进剂中安定剂含量随老化时间变化的分析

不同温度安定剂含量随老化时间的变化曲线见图 1。从图 1(a)、图 1(b) 和图 1(c) 可以看出,随着老化时间的延长,在 3 个温度条件下固体推进剂中的安定剂含量均呈下降态势,这符合实际库房贮存情况。

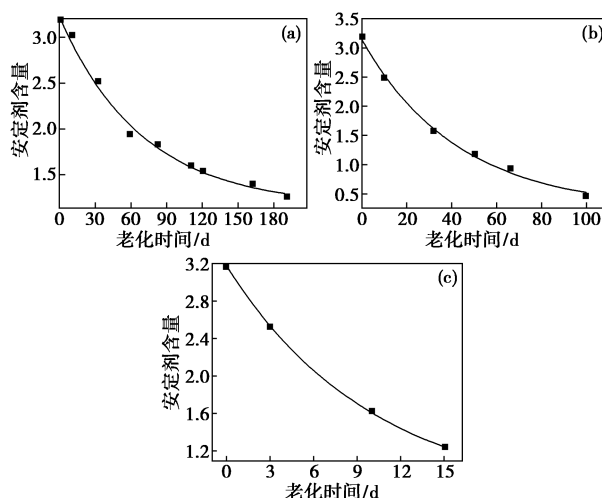


图 1 不同温度安定剂含量随老化时间的变化曲线图
[老化温度:(a)65℃,(b)75℃,(c)85℃]

2.2 热加速老化模型分析

热加速老化法是在保持失效机理不变的条件下,通过加大温度来缩短实验周期,提高了实验效率,降低了实验成本,它在固体推进剂贮存寿命预估中得到了广泛的应用,已基本形成行业标准。通常,固体推进剂性能指标回归数学模型有以下 3 种,见式(1)、式(2)和式(3)。

$$P = P_0 e^{-Kt} \quad (1)$$

$$P = P_0 - K \log t \quad (2)$$

$$P = P_0 - Kt \quad (3)$$

式中, P 为老化时间 t 之后推进剂某一性能; P_0 为该性能初始值; K 为老化速率常数; t 为老化时间,d。

本研究以指数模型为基础,对该型固体推进剂老化后贮存寿命进行预估,将式(1)两边取对数,其対数形式见式(4)。

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

2.3 3 个温度条件下固体推进剂的老化速率常数分析

将式(4)用最小二乘法进行回归处理,得到 3 种

温度条件下固体推进剂老化速率常数见表 1。从表 1 可知,通过相关系数(r)可以看出,选择指数模型是合适的,老化速率常数 K 就是回归方程中的相关系数,随着温度的升高,相关系数绝对值逐渐增大,老化速率逐渐加快。

表 1 3 种温度条件下固体推进剂老化速率常数

温度/℃	回归方程	取样数量	相关系数(r)
65	$P=2.9242\exp(-0.00488t)$	9	0.9922
75	$P=3.0398\exp(-0.01857t)$	6	0.9675
85	$P=3.1142\exp(-0.06279t)$	4	0.9944

2.4 固体推进剂安全贮存寿命分析

2.4.1 安全贮存寿命预估原理

根据 GJB 770B—2005 中 506.1 的方法,采用贝瑟洛特(Berthlot)方程式计算固体推进剂的预估安全贮存寿命,见式(5)。

$$T = A + B \lg \tau \quad (5)$$

式中, τ 为固体推进剂给定温度(T)条件下的贮存时间,d; A 、 B 为与固体推进剂老化性能相关的系数。其中 A 、 B 可以用式(6)、式(7)求得。

$$A = \frac{\sum_{i=1}^n T_i - B * \sum_{i=1}^n \lg \tau_i}{n} \quad (6)$$

$$B = \frac{n \sum_{i=1}^n (\lg \tau_i * T_i) - \sum_{i=1}^n \lg \tau_i * \sum_{i=1}^n T_i}{n \sum_{i=1}^n (\lg \tau_i)^2 - (\sum_{i=1}^n \lg \tau_i)^2} \quad (7)$$

结合式(5)、式(6)和式(7),可以计算出在 30℃ 条件下固体推进剂的贮存寿命,见式(8)。

$$\tau_{30} = 10^{(30-A)/B} \quad (8)$$

2.4.2 安全贮存寿命分析

分别采用 GJB 1054A—2006(《火炸药贮存安全规范》)规定中安定剂含量降到初始值的 50% 和《通用弹药质量监控规范汇编》中采用的安定剂含量降至 20% 作为安全贮存寿命终点,对该型固体推进剂进行贮存寿命预估。若以安定剂含量剩余 50% 条件下,通过回归方程计算出各温度条件下固体推进剂的寿命终点预估,见表 2。

表 2 固体推进剂寿命终点预估^①

温度/℃	65	75	85
贮存时间/d	187	45	13
$\lg \tau_i$	2.2718	1.6532	1.1139

注:①在安定剂剩余 50% 条件下。

在 $T=30^\circ\text{C}$ 条件下,将表 2 中数据代入式(6)、

式(7),求得系数 A 、 B ,见式(9)。

$$T = 103.9664 - 17.2457 \lg \tau \quad (9)$$

该型固体推进剂安全贮存寿命计算结果见式(10)。

$$\tau = 19452d = 53y \quad (10)$$

从式(10)的计算结果可知,在 30℃,安定剂含量剩余 50% 条件下,固体推进剂的贮存寿命达到 53 年。

综上所述,经过本研究计算得到该型双基推进剂在 30℃,安定剂消耗为 50% 条件下,该型双基推进剂的安全贮存寿命达到 53 年,说明该型推进剂具有良好的贮存安全性。分析原因,可能是因为该型推进剂中的添加剂(除安定剂外)在长时间贮存后会分解形成碱性物质,也具有一定吸收硝酸酯缓慢分解产生的 NO_2 等氮氧化物的作用,从而延长了该型推进剂的安全贮存寿命。

3 结论

通过 3 个温度条件下的热加速老化实验,得到以下结论:(1)该型固体推进剂的安定剂含量随着老化时间的增加而呈降低的态势,温度越高,安定剂含量下降越快,高温条件下安定剂含量变化符合指数型老化模型;(2)在安定剂含量剩余 50% 条件下,采用贝瑟洛特方程式,预估该型固体推进剂在 30℃ 条件下的安全贮存寿命为 53 年。与同类该型双基推进剂相比,该型推进剂具有较好贮存安全性,能够满足部队长期储存的任务需求。

参考文献

- [1] 高鸣.航空导弹发动机装药寿命可靠性研究[D].西安:西北工业大学,2001.
- [2] 邢耀国,董可海.固体火箭发动机寿命预估研究发展和展望[J].固体火箭技术,2001,24(3):30-33.
- [3] 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.
- [4] 刘子如,邵颖惠,任晓宁,等.预估火炸药寿命的数学模型及其计算[J].火炸药学报,2016,39(2):1-7.
- [5] 王国强,史爱娟,丁黎,等.丁羟推进剂的热加速老化力学性能剂寿命预估[J].火炸药学报,2015,38(1):47-50.
- [6] 姚楠,刘子如,王江宁,等.RDX 含量对改性双基推进剂动态力学性能的影响[J].推进技术,2008,29(4):498-501.
- [7] 张腊莹,朱欣华,王江宁,等.高固含量改性双基推进剂的热分解[J].火炸药学报,2011,34(5):74-77.
- [8] 刘子如.含能材料热分析[M].北京:国防工业出版社,2008,63-64.

收稿日期:2017-07-03

修稿日期:2018-08-31