

文章编号:1006-9941(2022)02-0163-08

# NEPE推进剂无损型贮存寿命预估

孔令泽<sup>1</sup>,董可海<sup>1</sup>,唐岩辉<sup>2</sup>,赖帅光<sup>1</sup>,曲彦宇<sup>1</sup>

(1. 海军航空大学 岸防兵学院, 山东 烟台 264001; 2. 海军航空大学 航空基础学院, 山东 烟台 264001)

**摘要:** 为了实现对硝酸酯增塑聚醚(NEPE)推进剂药柱贮存寿命进行预估时的测量无损性,通过对施加10%定压缩应变的NEPE推进剂进行高温热加速老化实验、气体含量监测实验、单向拉伸力学性能实验,基于相关性分析和寿命预估模型,提出了一种以特征气体含量变化为基础数据的无损型寿命预估模型。结果表明,NEPE推进剂贮存老化过程中,CO气体释放量最大,不同温度条件下的释放量均达到1300 mg以上,且其和NO气体均呈现老化初期释放量增长缓慢,后期迅速增加的规律,HCl气体释放量在老化初期和后期增长较快,老化中期增长较慢;老化初期最大抗拉强度 $\sigma_m$ 和最大延伸率 $\epsilon_m$ 小幅增大,老化中期前者小幅震荡,后者逐渐增大,老化后期两者均急剧减小;不同温度条件下CO气体释放量与最大抗拉强度关联度值最大,为0.93~0.95,且两者存在单一相关性;基于传统老化寿命预估模型和改进的老化寿命预估模型,建立了四种NEPE推进剂寿命预估方法,通过相关性系数比较和预估结果分析,得出以CO气体释放量作为预估参数的改进型寿命预估模型的相关性系数最大,寿命预估结果最为有效。

**关键词:** 硝酸酯增塑聚醚(NEPE)推进剂;寿命预估;无损;特征气体

中图分类号: TJ55; V435

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2021056

## 1 引言

硝酸酯增塑聚醚(NEPE)推进剂是当前高能、低特征信号固体推进剂研制和使用的重点,在长期贮存过程中,容易受多种因素的影响发生老化,进而影响固体火箭发动机的整体性能。因此,对推进剂的贮存寿命进行准确的预估,对于保证所在武器装备的作战效能并进行合理的战略规划具有重要意义。

目前,国内外进行固体推进剂寿命预估研究的主要方法是以高温热加速老化实验和Arrhenius、Berthelot等方程为基础,通过线性、指数和对数三种老化模型进行预测计算<sup>[1-5]</sup>。陈捷等<sup>[6]</sup>分别以0.05%与0.1%的分解深度,基于Berthelot方程,对多种炸药在不同温度下的贮存寿命进行了对比,探究了在利用布氏压力计评估炸药寿命时,不同分解深度产生差异的原因。

Celina、Bematein与陈西战等<sup>[2,7-8]</sup>基于以上思路对相关推进剂贮存寿命进行了预估。王国强等<sup>[9]</sup>通过四种温度(55、65、75、85℃)下的老化实验得到了丁羟推进剂最大延伸率变化数据,采用Berthelot方程求得了丁羟推进剂的贮存寿命。Gillen、Ei-mazrt等<sup>[10-13]</sup>基于实验分析,采用相关数学模型对Arrhenius、Berthelot等基本方程进行了修正。陈海建等<sup>[14]</sup>将Arrhenius方程修正为三参数表达式,以建立活化能与贮存温度之间的数学关系,结果表明这种方法减小了近10%的误差。傅惠民等<sup>[15]</sup>则将整体预测方法和两步回归分析法引入到寿命预估数学模型中。张昊等<sup>[16]</sup>建立了固体推进剂线性活化能寿命预估法,通过与Arrhenius等方法以及实际实验进行比对,证明了该方法的可靠性。为使实验条件更加接近贮存实际,研究者在高温热加速老化实验基础上,设计了热力耦合、湿热耦合等一系列新的老化实验,而贮存寿命预估模型也随之不断改进。张昊等<sup>[17]</sup>通过NEPE推进剂在定载荷、定应变条件下的老化特征数据建立了四参数预估模型。邹思斯等<sup>[18]</sup>建立了线性-指数融合二元回归模型用于热力耦合实验中端羟基聚丁二烯(HTPB)推进剂贮存寿命的预估。Bertrand<sup>[19]</sup>提出赤池信息准则(Akaike Infor-

收稿日期:2021-03-19;修回日期:2021-04-14

网络出版日期:2021-08-18

基金项目:武器装备预先研究项目基金(No.51328050101)

作者简介:孔令泽(1995-),男,汉族,博士研究生,主要从事固体火箭发动机使用工程的研究。e-mail:konglingze42@163.com

通信联系人:董可海(1973-),男,汉族,副教授,主要从事固体火箭发动机使用工程的研究。e-mail:dongkehail973@sina.com

引用本文:孔令泽,董可海,唐岩辉,等. NEPE推进剂无损型贮存寿命预估[J]. 含能材料,2022,30(2):163-170.

KONG Ling-ze, DONG Ke-hai, TANG Yan-hui, et al. Non-destructive Storage Life Prediction of NEPE Propellant[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2022, 30(2):163-170.

mation Criterion, AIC)、贝叶斯信息准则(Bayesian Information Criteria, BIC)对推进剂的寿命预估进行分段处理,以适应湿热老化条件。综合而言,当前提出的众多固体推进剂寿命预估模型,都是以力学、活化能、凝胶百分数等传统老化特征数据为基础。在实际中,此类数据的获取均需采用对原始固体火箭发动机药柱人工取样检测的方式,取样过程繁琐,且会给发动机药柱带来一定的破坏,而基于推进剂贮存过程中气体成分的无损型性能检测方法,虽然更为安全高效,但受限于气体传感器等技术手段的限制,目前国内外均处于起步阶段,仅有 Sandia 实验室<sup>[20]</sup>、TNO Prins-Maurits 研究室<sup>[21]</sup>等少数单位对发动机药柱老化过程中的 NO<sub>2</sub>、O<sub>2</sub> 等气体成分进行了一定的检测实验,但并未基于此进一步提出相应的无损型寿命预估模型。

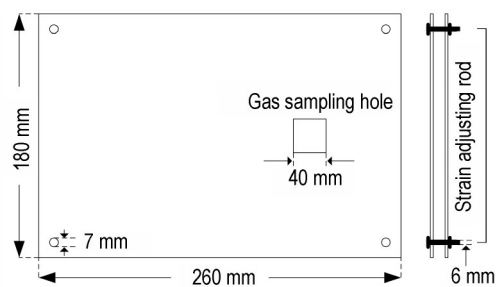
为此,鉴于 NEPE 推进剂老化过程中释放的特征气体变化与主要成分之间的密切关系<sup>[22]</sup>,本研究通过高温热加速老化、气体含量监测、单向拉伸力学性能实验,对推进剂的老化性能特征参数进行监测,采用相关性分析方法和贮存寿命预估模型,提出一种以特征气体释放量为基础参数的无损型寿命预估模型。

## 2 实验方法

### 2.1 推进剂配方与定应变夹的制备

用于性能测试与分析的 NEPE 推进剂的组分主要包括高氯酸铵(Ammonium Perchlorate, AP)、奥克托今(Cyclotetramethylenete-tranitramine, HMX)、铝(Aluminum, Al)、聚乙二醇(Polyethylene Glycol, PEG)、硝酸甘油/丁三醇三硝酸酯(Nitroglycerin/1,2,4-Butanetriol Trinitrate, NG/BTTN)与其他添加剂,对应的质量分数分别为 18%、34.5%、18%、6.5%、19% 与 4%,采用的试样为沿推进剂浇注方向切成的标准哑铃型试件。

通过田俊良等<sup>[23]</sup>提出的推进剂药柱立式贮存应变有限元计算方法对 NEPE 推进剂型药柱分析得出,在重力和温度耦合作用下药柱热应变最大值约为 10%,且绝大部分区域为与浇注方向相切的压缩型区域。为使 NEPE 推进剂试样更加符合推进剂的实际情况,设计了 NEPE 推进剂压缩型定应变夹以对后续实验试样施加与浇注方向相切的 10% 压缩定应变,NEPE 压缩型定应变夹如图 1 所示,实验过程中通过调整应变调节杆获得 10% 定压缩应变值。



a. sketch of compressive strain clamp



b. physical map of compressive strain clamp

图 1 压缩应变夹设计与实物图

Fig.1 Compressive strain clamp

### 2.2 热加速老化实验

NEPE 推进剂热加速贮存老化实验参考 QJ2328A-2005 进行:

(1) 每个铝箔密封实验袋中放置 8 个哑铃型试件,总质量为  $(208 \pm 2)$  g,进行抽真空处理;

(2) 实验用恒温箱为 GWXT-9148A 型,老化温度的设置参照规定选取 50、60、65 和 70 °C 为热加速贮存老化实验的老化温度;

(3) 四种温度条件下的传统老化性能参数测定取样时间点如表 1 所示,取样时间间隔根据推进剂的老化性能而定,高温下时间间隔短,低温下时间间隔长,取样时间点单位为天(d)。

### 2.3 单向拉伸力学性能实验

实验采用 WDW-100D111 型电子拉伸机测试试样的最大抗拉强度  $\sigma_m$ 、最大延伸率  $\varepsilon_m$ ,测试参照

表 1 四种老化温度性能采样点

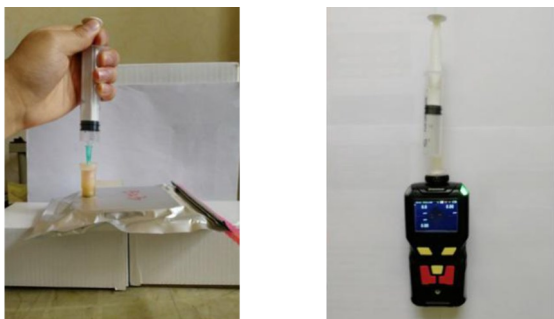
Table 1 Performance sampling time point at four temperatures

T/°C	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
50	0	17	35	70	100	130	160	190	220	250
60	0	7	15	30	45	60	75	90	105	120
65	0	5	9	18	27	36	45	54	63	72
70	0	3	5	7	14	21	28	35	38	42

QJ924-85 中的相关规定执行,测试温度为  $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$ ,相对湿度  $\leq 70\%$ ,拉伸速率  $100 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ ,每个热老化实验温度下的取样点取 5 个标准哑铃型试件进行测试,将 5 个试件最大抗拉强度  $\sigma_m$ 、最大延伸率  $\varepsilon_m$  的平均值视为当前实验温度取样点下推进剂的最大抗拉强度、最大延伸率。

#### 2.4 特征气体含量监测实验

选取 HCl、NO、CO 作为特征气体进行含量监测,分子模拟结果与气体监测实验已经表明,HCl 与 AP 分解有关,NO 与 NG、BTTN、HMX 的热分解相关,CO 与粘合剂、固化体系、NG、BTTN、HMX 的分解存在内在关系<sup>[24-26]</sup>。对老化试验样品释放气体的采样与测量过程分别如图 2a 与图 2b 所示,监测时间与高温热加速老化实验取样时间相同,采用针筒注射器对推进剂老化生成的气体进行采样(图 2a),并读取相应的气体体积值,随后选用 PGM-6208 泵吸式气体检测仪对特征气体进行浓度测试(图 2b),特征气体含量值的计算方法如式(1)所示,每个监测时间点采样五组数据计算其平均值。三种特征气体传感器的测量范围与精度值分别为:HCl(0-1000, 0.1)、NO(0-1000, 0.01)、CO(0-5000, 0.01),单位均为  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。



a. sampling of characteristic gas release      b. gas release characteristic measurement

图 2 特征气体采样与测量

Fig.2 Characteristic gas sampling and measurement

$$A = CM \cdot \frac{1000V}{22.4} \quad (1)$$

式中, $A$  为气体质量,  $\mu\text{g}$ ;  $C$  为气体浓度值,  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ;  $M$  为气体相对分子质量;  $V$  为气体体积,  $\text{mL}$ ; 大气压强均为 1 个标准大气压。

以下为两个与特征气体含量监测实验相关的参数的定义:

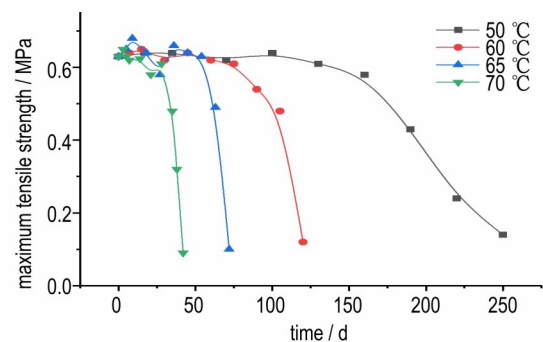
(1) 气体含量百分比  $B_i$ : 表示同一温度下,第  $i$  个采样点的气体质量  $A_i$  与当前温度下最后一个采样点气体质量  $A_{\text{end}}$  的百分比值,无量纲;

(2) 平均质量释放量  $Q$ : 表示单位质量的 NEPE 推进剂释放的某气体质量,  $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

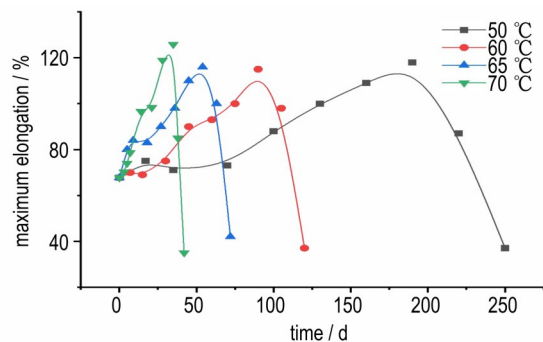
## 3 结果与讨论

### 3.1 准静态力学性能监测结果分析

图 3 分别为通过单向拉伸力学性能实验得到的四种老化温度条件下的 NEPE 推进剂最大抗拉强度  $\sigma_m$  和最大延伸率  $\varepsilon_m$  随时间的变化曲线。根据图 3 中  $\sigma_m$  的变化规律,将整个老化过程划分为三个阶段:第一阶段为老化初期,50, 60, 65, 70  $^\circ\text{C}$  分别对应(0~35)、(0~15)、(0~9)和(0~3)d,老化初期  $\sigma_m$  小幅增大;第二阶段为老化中期,四种温度下分别对应(35~190)、(15~90)、(9~54)和(3~28)d,老化中期  $\sigma_m$  发生小幅震荡;第三阶段为老化后期,对应于 50, 60, 65, 70  $^\circ\text{C}$  的(190~250)、(90~120)、(54~72)和(28~42)d,此时  $\sigma_m$  急剧减小。同时,根据图 3 可知,190, 90, 54, 28 d 分别为四种温度下  $\sigma_m$  开始急剧减小的标志天数。而  $\varepsilon_m$  则随着老化时间的增长,呈现老化初期逐渐增大,老化后期急剧减小的规律,且最大值点对应的老化时间与上述标志天数点重合。



a. Maximum tensile strength



b. Maximum elongation

图 3 推进剂最大抗拉强度与最大延伸率

Fig.3 Maximum tensile strength and elongation of propellant at different aging time points

### 3.2 特征气体含量监测结果分析

图4为四种热老化温度下,HCl、NO、CO三种特征无机气体含量百分比随老化时间的变化情况,表2为四种热老化温度下三种特征气体含量最大值数据。

由图4以及表2可知,热老化温度越高,特征气体含量变化速率越快,可见此时推进剂内部各组分老化越明显。但在气体总量上,老化后期不同温度下同一类型气体的释放量均较为相近;对比而言,三种特征无机气体中CO气体释放量最多,不同温度条件下最后一个采样点的释放量均达到1300000  $\mu\text{g}$ 以上,NO和HCl气体在最后一个采样点的释放量分别为110000  $\mu\text{g}$ 和20000  $\mu\text{g}$ 以上,总量明显少于CO。分析认为,造成该现象的主要原因为NEPE推进剂中与HCl气体释放相关的AP较其他成分更为稳定,因此HCl气体释放总量最少,CO气体可由粘合剂、增塑剂等成分老化直接生成,且性质相对稳定;而NO气体则来自NEPE中粘合剂、增塑剂老化产物 $\text{NO}_2$ 与 $\text{H}_2\text{O}$ 等成分的反应,且由于NEPE中含有一定量能够吸收氮氧化物的安定剂成分,导致NO气体释放总量明显少于CO;从气体含量与老化时间的关系角度分析,将整个老化过程划分为三个阶段:第一阶段为老化前期,50,60,65,70  $^{\circ}\text{C}$ 分

别对应(0~25)、(0~15)、(0~10)和(0~5)d,此阶段HCl气体释放量增长较快,NO与CO气体释放量基本保持不变;第二阶段为老化中期,50,60,65,70  $^{\circ}\text{C}$ 分别对应(25~175)、(15~85)、(10~55)和(5~30)d,三种特征气体含量在此阶段均增长缓慢;第三阶段为老化后期,HCl、CO与NO气体含量均迅速增加,该现象能够较为直观的反映NEPE推进剂粘合剂基体和增塑剂的老化特征。对于HCl气体释放量老化中期增长缓慢,老化初期和后期增长较快的现象,分析认为,老化初期试样受应变夹挤压变形最大,造成少数AP颗粒断裂,而老化后期随着推进剂受热时间的增长加之推进剂内部孔洞的出现,最终造成AP在这两个阶段的老化过程中分解较快,而老化中期HCl气体释放量增长缓慢与AP成分的化学性能稳定性相符。

表2 长周期不同温度下三种特征气体含量最大值

Table 2 Maximum contents of three kinds of characteristic gases in long period at different temperatures

T/ $^{\circ}\text{C}$	HCl/ $\mu\text{g}$	NO/ $\mu\text{g}$	CO/ $\mu\text{g}$
70	21424	112112	1359900
65	22260	116480	1383200
60	21980	111240	1374330
50	20770	110972	1361200

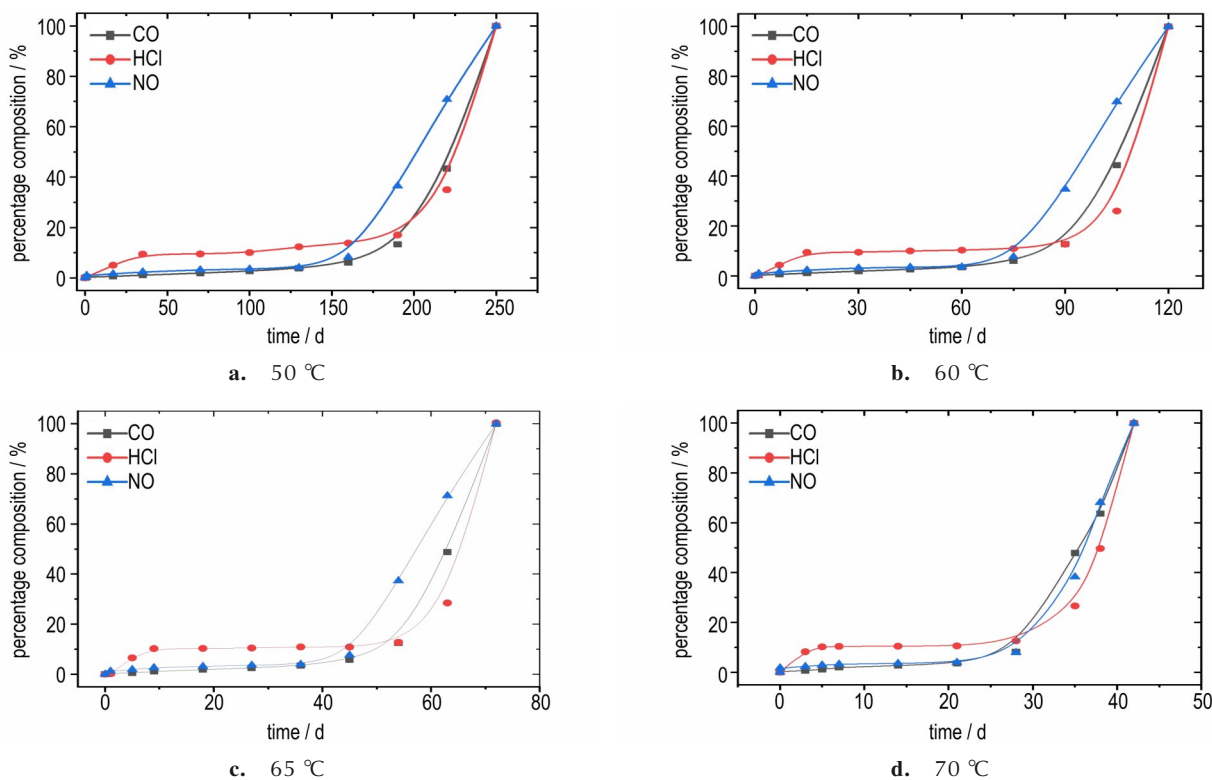


图4 长周期特征气体含量与老化时间关系

Fig.4 The relationship between the percentage of characteristic gas and aging time in long period

## 4 寿命预估模型

### 4.1 特征气体释放量与最大抗拉强度相关性

当前以准静态力学性能为基础参数对推进剂进行寿命预估应用较广,且结果的可靠性与公信力较强,根据张兴高<sup>[27]</sup>、刘文亮<sup>[28]</sup>与杨根<sup>[29]</sup>等的研究,NEPE 推进剂最大抗拉强度-时间变化曲线具有一级反应特性,以最大抗拉强度进行寿命预估可靠性较高。因此,本研究以 NEPE 推进剂的最大抗拉强度为标准,选取能够有效进行有效寿命预估的特征气体释放量作为参数。从以往的经验来看,该参数必须具有与老化温度无关,而与最大抗拉强度单一相关的特性。为此,首先通过灰色关联分析法(Grey Relational Analysis, GRA)选取与最大抗拉强度关联度较大的气体种类,然后通过线性回归法和单因素方差分析法来检验不同参数的单一相关性,以判断能否利用该参数进行后续 NEPE 推进剂贮存寿命的预估。另外,为方便后续计算分析,采用平均质量释放量  $Q$  来代表各种类型的气体含量数据。

#### 4.1.1 灰色关联分析

灰色关联分析法是一种通过判断研究对象曲线变化相似程度来计算关联度的方法<sup>[30]</sup>,最大抗拉强度  $\sigma_m$  与平均质量释放量  $Q$  关联度的计算流程图如图 5 所示,灰色关联度的计算结果见表 3。

由表 3 可知,不同温度条件下 CO 气体含量与最大抗拉强度关联度最大,为 0.93~0.95,NO 次之,为 0.80~0.84,HCl 最小,仅为 0.37~0.39。因此,确定将 CO 气体含量作为后续单一相关性分析的研究对象。

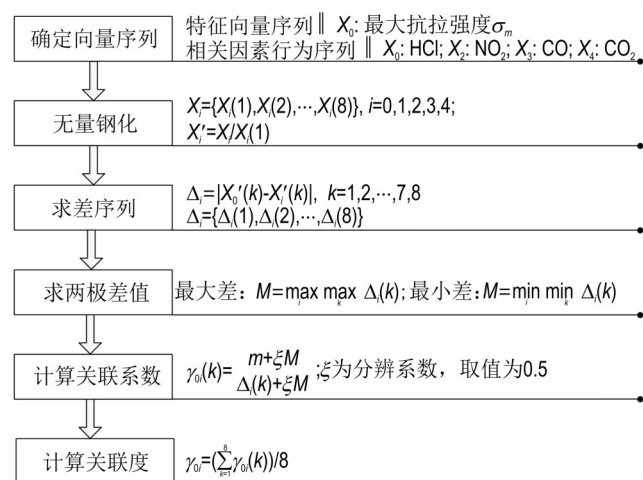


图 5 灰色关联分析法计算流程

Fig.5 Calculation process of grey relational analysis

表 3 特征气体含量与最大抗拉强度关联度

Table 3 Correlation between characteristic gas content and maximum tensile strength

T/°C	HCl	NO	CO
50	0.37	0.83	0.94
60	0.37	0.84	0.95
65	0.39	0.82	0.95
70	0.38	0.80	0.93

#### 4.1.2 单一相关性分析

为判断 NEPE 推进剂最大抗拉强度与 CO 气体含量的单一相关性,首先基于式(2)对两种参数在不同老化温度下的数据进行线性回归,得到相应的拟合方程和相关系数  $r$ 。然后采用单因素方差分析法对拟合得到的  $a$ 、 $b$  数据进行  $F$  检验,以定量化分析温度对 CO 气体释放量的影响。表 4 为系数  $a$ 、 $b$  的单因素方差分析结果。

$$y = ax + b \quad (2)$$

表 4 系数  $a$ 、 $b$  的单因素方差分析结果

Table 4 Analysis of variance (ANOVA) results of  $a$  and  $b$

coefficient	$a$	$b$
sum of squares	58241.55	131625.2
$F$	0.624566	3.721536
significance level	0.567017	0.088912
$F_{0.95}$	5.143253	5.143253

Note: 1)  $F$  is F-test (joint hypotheses test).

表 4 中  $F$  为显著性水平  $\alpha=0.05$  时计算得到的  $F$  检验统计量,  $F_{0.95}$  为查  $F$  检验临界值表所得数据。由表 4 可知,  $F$  值均小于  $F_{0.95}$ , 可以证明  $a$ 、 $b$  系数差异不显著, CO 气体平均质量释放量与最大抗拉强度存在单一相关性,因此可以作为后续 NEPE 推进剂寿命预估模型的基本参数。

## 4.2 预估模型建立

### 4.2.1 模型建立

#### (1) 传统寿命预估模型

经过对数据进行初步计算可知,求取各模型的相关性系数中,指数型模型的相关系数远远大于对数和线性模型,因此选取一级动力学反应方程(式(3))作为 NEPE 推进剂寿命预估的基本模型。将实验得到的性能参数引入式(3),并通过式(4)所示的 Arrhenius 方程,采用最小二乘法即可求得 NEPE 推进剂的贮存寿命  $t$ 。

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

$$K = A \exp(-E/RT) \quad (4)$$

式中,  $P$  为某一时刻的性能参数;  $P_0$  为常数;  $t$  为老化时间, 年(a);  $K$  为性能变化速率,  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ;  $A$  为指前因子;  $E$  为表观活化能,  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $R$  为普适气体常数,  $8.314 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$ ;  $T$  为热力学温度, K。

#### (2) 改进型寿命预估模型确定

研究表明, 指前因子  $A$  大致与温度  $T$  的  $m$  次方有关, 因此通过增加  $T$ 、 $m$  系数来修正 Arrhenius 方程存在的误差, 其合理性已经得到了有效证明<sup>[31]</sup>。改进型寿命预估模型如式(5)所示, 将该模型与一级动力学反应方程(式(3))结合, 通过转换得到式(6)、式(7), 并采用成组数据回归分析法对系数进行估计, 即可确定 NEPE 推进剂贮存寿命  $t$  的计算公式。

$$K = AT^m \left( \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \right) \quad (5)$$

$$P = P_0 \exp\left[-AT^m \left(\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)t\right)\right] \quad (6)$$

$$t = \exp\left(-\ln A + \frac{E}{R} \frac{1}{T} - m \ln T\right) \cdot \ln \frac{P_0}{P} \quad (7)$$

#### 4.2.2 特征参数确定与预估模型结果与分析

由于最大抗拉强度与 CO 气体含量之间存在单一相关性, 因此对于上述两种寿命预估模型, 本研究确定了两种可能的特征参数预估方式, 一种是将最大抗拉强度作为基本参数直接进行寿命预估模型系数的估计, 另一种是将 CO 气体平均质量释放量作为基本参数进行预估模型中系数的估计。

将两类特征参数数据引入两种推进剂寿命预估模型中, 求得预估寿命  $t$  的具体表达式, 结果见表 5。其中, i、ii 分别为以  $\sigma_m$  为特征参数的传统寿命预估模型和改进型寿命预估模型表达式, iii、iv 分别为以  $Q$  为特征参数的两种模型表达式,  $r^2$  为拟合表达式的相关性系数平方值。

表 5 四种寿命预估模型表达式

Table 5 Expression of four life prediction models

model	expression of $t$	$r^2$
i	$t = (\ln \sigma_m + 0.20) / \left[ -\exp\left(\frac{-9434.00}{T} + 22.45\right) \right]$	0.90
ii	$t = \exp\left(-5.32 + \frac{11845}{T} - 4.45 \cdot \ln T\right) \cdot \ln \frac{0.81}{\sigma_m}$	0.93
iii	$t = (\ln Q - 3.25) / \left[ -\exp\left(\frac{-9926}{T} + 26.21\right) \right]$	0.98
iv	$t = \exp\left(-13.53 + \frac{10880}{T} - 2.81 \cdot \ln T\right) \cdot \ln \frac{26.05}{Q}$	0.99

Note: 1)  $r^2$  is square of correlation coefficient.

对比图 3 和图 4 可知, 在四种高温热加速老化条件下, 最大抗拉强度值  $\sigma_m$  达到  $[0.44, 0.48]$  MPa 是推进剂性能急速下滑的重要拐点, 此时对应的 CO 气体平均质量释放量  $Q$  为  $[2900, 3250]$ 。为更好地验证上述四种寿命预估模型的准确性, 本研究继续对 25, 35, 45, 55, 65 °C 五种温度条件下,  $\sigma_m$  达到 0.44 MPa 和  $Q$  达到 3250 时的老化寿命进行了预测, 结果见表 6, 预测结果单位为年(a)。

表 6 NEPE 推进剂贮存寿命预估结果

Table 6 Estimated results of NEPE propellant storage life

model	$T / ^\circ\text{C}$				
	25	35	45	55	65
i	16.09	5.78	2.21	0.90	0.38
ii	14.30	3.40	0.88	0.25	0.07
iii	15.17	5.16	1.88	0.73	0.30
iv	13.80	3.85	1.16	0.37	0.13

由表 5 结果可知, 四种 NEPE 推进剂寿命预估模型中, 采用 CO 气体平均质量释放量作为参数的寿命预估模型的相关性系数均大于 0.98, 而采用最大抗拉强度作为特征参数直接进行寿命预估的模型相应的相关性系数均小于 0.93, 由此可见前者与原始实验数据线性相关性较好。同时, 由表 6 中的 NEPE 推进剂寿命预估结果数据可知, 寿命预估模型特征参数相同时各温度下通过修正模型计算得到的预估寿命值均小于通过传统模型计算得到的预估寿命值。因此, 从其与真实老化实验契合度和药柱使用安全性的角度综合考虑, 认为采用以 CO 气体平均质量释放量为特征参数的改进型模型 iv 对 NEPE 推进剂的贮存寿命进行预估最有效。

后续以模型 iv 为基础, 只需在 NEPE 型固体火箭发动机药柱外部的合适位置安装 CO 气体传感器, 就可对 NEPE 推进剂药柱的贮存寿命进行预估, 实现了真正的测量无损性, 从而避免了传统寿命预估方法中以力学性能、安定剂含量等作为预估参数时, 需要对药柱进行有损取样, 操作复杂等弊端。

## 5 结论

研究以 10% 定压应变条件下高温热加速老化、气体含量监测、单向拉伸力学性能实验为基础, 通过相关性分析和寿命预估模型, 提出了一种以特征气体含量变化为基础数据的无损型寿命预估模型, 最终得出以下结论:

(1) 特征气体监测结果表明,CO 气体释放量最大,不同温度条件下的释放量均达到 1300 mg 以上,且其和 NO 气体均呈现老化初期增长缓慢,老化后期迅速增加的规律,HCl 气体释放量在老化初期和后期均增长较快,老化中期增长较慢。准静态力学性能参数  $\sigma_m$  和  $\epsilon_m$  在老化初期小幅增大,老化中期前者小幅震荡,后者逐渐增大,老化后期两者均急剧减小。

(2) 采用灰色关联法计算了推进剂最大抗拉强度与三种规律性特征气体释放量的关联度,得出 CO 气体为与最大抗拉强度关联度值最大的特征气体种类。通过回归分析法和单因素方差分析法,计算证明了最大抗拉强度与 CO 气体释放量的单一相关性。

(3) 基于传统老化寿命预估模型和改进的老化寿命预估模型,建立了四种 NEPE 推进剂寿命预估方法,通过相关性系数比较和预估结果分析,得出通过 CO 气体释放量利用改进型寿命预估模型进行 NEPE 推进剂寿命预估的结果最为有效,常温(25 °C)下 NEPE 推进剂的有效贮存寿命为 13.8 年。

(4) 由于建立无损型寿命预估模型时采用的实验对象为推进剂方坯,实验条件为定压应变条件下的高温热加速老化实验,因此本研究只是初步证明了采用 CO 气体释放量推测 NEPE 推进剂寿命的可行性,后续还需建立更加贴合实际药柱贮存环境的实验方法,对模型不断修正,以使寿命的计算结果更加有效。

#### 参考文献:

- [1] 庞爱民. 固体火箭推进剂理论与工程[M]. 中国宇航出版社, 2014: 527-528.
- [2] Celina M, Gillen K T, Assink R A. Accelerated aging and lifetime prediction: Review of non-Arrhenius behaviour due to two competing processes[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2005, 90(3): 395-404.
- [3] Celina M, Graham A C, Gillen K T, et al. Thermal degradation studies of a polyurethane propellant binder [J]. *Rubber Chemistry & Technology*, 2000, 73(4): 678-693.
- [4] 杜永强,郑坚,彭威,等. 基于分段老化模型的 HTPB 推进剂贮存寿命[J]. 含能材料, 2016, 24(10): 936-940.  
DU Yong-qiang, ZHENG Jian, PENG Wei, et al. Storage life of HTPB propellant based on segmented aging model [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2016, 24(10): 936-940.
- [5] 李兆民. 固体火箭发动机使用寿命的确定[J]. 推进技术, 1989, 10(4): 50-55.  
LI Zhao-min. The determination of the service life of solid propellant rocket motors [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 1989, 10(4): 50-55.
- [6] 陈捷,熊鹰,睢贺良,等. 布氏压力计法评估炸药寿命的判据研究[J]. 含能材料, 2019, 27(12): 998-1003.  
CHEN Jie, XIONG Ying, SUI He-liang, et al. Explosive life evaluation criterion by Burdon method [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2019, 27(12): 998-1003.
- [7] Bematein R, Derzon D K, Gillen K T. Nylon 6.6 accelerated aging studies: thermal-oxidative degradation and its interaction with hydrolysis [J]. *Polymer Degradation & Stability*, 2005, 88(3): 480-488.
- [8] 陈西战,徐颖军,王鹏. 基于凝胶百分数的推进剂贮存寿命及其可靠性分析[J]. 火工品, 2007, (1): 1-4.  
CHEN Xi-zhan, XU Ying-jun, WANG Peng. An analysis of propellant storage life and reliability based on gel fraction [J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2007, (1): 1-4.
- [9] 王国强,史爱娟,丁黎,等. 丁羟推进剂的热加速老化力学性能及寿命预估[J]. 火炸药学报, 2015, 38(1): 47-50.  
WANG Guo-qiang, SHI Ai-juan, DING Li, et al. Mechanical properties of HTPB propellant after thermal accelerated aging and its life prediction [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2015, 2015, 38(1): 47-50.
- [10] Gillen K T, Bemstein R, Celina M. Non-Arrhenius behavior for oxidative degradation of chlorosulfonated polyethylene materials [J]. *Polymer Degradation & Stability*, 2005, 87(2): 335-346.
- [11] Gillen K T, Bemstein R, Derzon D K. Evidence of non-Arrhenius behavior from laboratory aging and 24-year filed aging of polychloroprene rubber materials [J]. *Polymer Degradation & Stability*, 2005, 87(1): 57-67.
- [12] Gillen K T, Celina M. The wear-out approach for predicting the remaining lifetime of materials [J]. *Office of Scientific & Technical Information Technical Reports*, 2000, 71(1): 15-30.
- [13] Ei-mazrt C, Hassine M B, Correc O, et al. Thermal oxidation kinetics of additive free polyamide 6-6 [J]. *Polymer Degradation & Stability*, 2013, 98(1): 22-36.
- [14] 陈海建,滕克难,李波,等. 基于修正 Arrhenius 方法的 SRM 药柱储存寿命预估[J]. 火箭与导弹学报, 2011, 31(4): 232-235.  
CHEN Hai-jian, TENG Ke-nan, LI Bo, et al. A research of solid rocket motor grain storage life forecast based on modified Arrhenius method [J]. *Journal of Projectiles, Rockets, Missiles, and Guidance*, 2011, 31(4): 232-235.
- [15] 傅惠民,杨立保,林逢春,等. 固体推进剂贮存寿命整体预测方法[J]. 机械强度, 2007, 29(5): 754-759.  
FU Hui-min, YANG Li-bao, LIN Feng-chun, et al. Integral method for storage life prediction of solid propellant [J]. *Journal of Mechanical Strength*, 2007, 29(5): 754-759.
- [16] 张昊,罗怀德,杜鹃. 线性活化能法预估推进剂贮存寿命研究[J]. 固体火箭技术, 2002, 25(2): 56-58.  
ZHANG Hao, LUO Huai-de, DU Juan. Linear activation energy for predicting service life of propellant [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2002, 25(2): 56-58.
- [17] 张昊,彭松,庞爱民. 固体推进剂应力和应变与使用寿命关系[J]. 推进技术, 2006, 27(4): 372-375.  
ZHANG Hao, PEN Song, PANG Ai-min. Relationship between stress-strain and service life of solid propellant [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2006, 27(4): 372-375.
- [18] 邹思斯,严聪,马岑睿,等. 定应变下 HTPB 推进剂延伸率二次回归模型[J]. 火箭与导弹学报, 2013, 33(4): 131-133.  
ZOU Si-si, YAN Cong, MA Cen-rui, et al. The dualistic linear regression model of HTPB propellant's elongation under constant strain [J]. *Journal of Projectiles, Rockets, Missiles and Guidance*, 2013, 33(4): 131-133.

- [19] Roduit B, Hartmann M, Folly P, et al. Prediction of thermal stability of materials by modified kinetic and model selection approaches based on limited amount of experimental points [J]. *Thermochimica Acta*, 2014, 579(5): 31–39.
- [20] Jimmy D C, Seema S, Darryl Y S, et al. Autonomous optical sensor system for the monitoring of nitrogen dioxide from aging rocket propellant, SAND 2001-2953 [R]. [S. l.]: Albuquerque, NM, and Livermore, CA, Sandia National Laboratory, 2001.
- [21] Courouau J L. Electrochemical oxygen sensors for on-line monitoring in lead-bismuth alloys: Status of development [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2004, 335(2): 254–259.
- [22] 董可海,孔令泽,裴立冠,等.定应变下NEPE推进剂化学老化性能研究[J].推进技术,2020,41(2):447–454.  
DONG Ke-hai, KONG Ling-ze, PEI Li-Guan, et al. Study on chemical properties of NEPE propellant under contain strain [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2020, 41 (2) : 447–454.
- [23] 田俊良,朱组念,杜建科,等.复合材料壳体发动机推进剂药柱立式贮存应力分析[J].固体火箭技术,2003,26(12):34–37.  
TIAN Jun-Liang, ZHU Zu-nian, DU Jian-ke, et al. Stress analysis propellant grain loaded in composite case motor under vertical storage[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2003, 26 (12): 34–37.
- [24] Pei Li-guan, Dong Ke-hai, Tang Yan-hui, et al. A density functional theory study of the decomposition mechanism of nitroglycerin [J]. *Journal of Molecular Modeling*, 2017, 23: 269–275.
- [25] Pei Li-guan, Dong Ke-hai, Tang Yan-hui, et al. Theoretical studies of the decomposition mechanisms of 1,2,4-butanetriol trinitrate[J]. *Journal of Molecular Modeling*, 2017, 24: 6–13.
- [26] 孔令泽,董可海,裴立冠,等.高氯酸铵分解与NEPE推进剂氧化交联机理研究[J].固体火箭技术,2020,43(4):432–438.  
KONG Ling-ze, DONG Ke-hai, PEI Li-guan, et al. Study on mechanisms of AP decomposition and NEPE propellant oxygenizing and cross-linking [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2020, 43(4): 432–438.
- [27] 张兴高,张炜,王春华,等.定应变作用下NEPE推进剂老化特性及寿命预估研究[J].国防科技大学学报,2009,31(3):20–24.  
ZHANG Xing-gao, ZHANG Wei, WANG Chun-hua, et al. The aging property and life prediction of NEPE propellant under constant strain [J]. *Journal of National University of Defense Technology*, 2009, 31(3): 20–24.
- [28] 刘文亮,衡淑云,岳璞,等.NEPE推进剂贮存寿命预估方法的比较[J].化学分析计量,2011,20(S1):77–80.  
LIU Wen-liang, HENG Shu-yun, YUE Pu, et al. Comparison of the storage life estimating method for NEPE propellant [J]. *Chemical Analysis and Meterage*, 2011, 20(S1):77–80.
- [29] 杨根,彭松,池旭辉,等.NEPE推进剂“两段式”老化的动力学研究[J].固体火箭技术,2009,32(6):650–653.  
YANG Gen, PENG Song, CHI Xu-hui, et al. Investigation on NEPE propellants “two stage style” aging kinetics [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2009, 32(6): 650–653.
- [30] Ding L H. Research on estimation of slope stability based on improved grey correlation analysis and analytic hierarchy process [J]. *Rock & Soil Mechanics*, 2011, 32(11): 3437–3441.
- [31] 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.  
LIU Zi-ru, SHAO Ying-hui, REN Xiao-ning, et al. Mathematical model and its calculations for predicting the life of explosives and propellants [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2016, 39(2): 1–7.

## Non-destructive Storage Life Prediction of NEPE Propellant

KONG Ling-ze<sup>1</sup>, DONG Ke-hai<sup>1</sup>, TANG Yan-hui<sup>2</sup>, LAI Shuai-guang<sup>1</sup>, QU Yan-yu<sup>1</sup>

(1. College of coast defense arm, Naval Aeronautical University, Yantai 264001, China; 2. College of aviation fundamentals, Naval Aeronautical University, Yantai 264001, China)

**Abstract:** In order to realize the non-destructive measurement when predicting the storage life of nitrate ester plasticized polyether (NEPE) propellant, the high temperature accelerated aging, gas content monitoring and uniaxial tensile mechanical property experiment were carried out on NEPE propellant with 10% constant compression strain. The non-destructive storage life prediction model based on characteristic gas contents was proposed through correlation analysis and remaining life prediction model. The results show that during the storage and aging processes, the total amount of CO gas is the largest, reaching more than 1300 mg at different temperatures. The generating rates of NO and CO are growing slowly in the early aging period, and growing faster in the late period. The generating rate of HCl increases rapidly during the early and late aging period and slowly in the middle. Maximum tensile strength  $\sigma_m$  and maximum elongation  $\varepsilon_m$  increase slightly in the early aging period, the former oscillates slightly and the latter gradually increases in the middle period, and both of them decrease sharply in the late period. The correlation between the contents of CO and the maximum tensile strength is largest and there is a single correlation between them at different temperatures. The maximum correlation value reaches about 0.93–0.95. Four life prediction methods of NEPE propellant are established based on traditional and improved aging life prediction model, tensile strength and CO content. The maximum correlation coefficient and estimation results show that the improved prediction model based on the content of CO gas release is most effective.

**Key words:** nitrate ester plasticized polyether(NEPE) propellant; life prediction; non-destructive; characteristic gas

**CLC number:** TJ55; V435

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2021056

(责编:姜梅)