

推进剂燃速与催化剂

影响铝凝聚-燃烧的实验研究

李疏芬 胡永韩 金乐骥

(中国科技大学) (红星化学研究所)

摘要: 本文采用多种实验技术对含铝推进剂燃速与铝的凝聚-燃烧的关系进行了研究。实验结果表明, 在基本配方确定之后, 催化剂含量过高对铝的燃烧不利; 同时, 还指出燃速是影响铝凝聚-燃烧的因素之一, 但不是主要的因素, 两者之间的关系不是单调的线性关系, 简单地认为“增大燃速, 铝凝聚程度减小”的看法, 是不够妥当的。

主题词: 含铝推进剂, 复合推进剂, 推进剂燃速, 催化剂, 凝聚, 燃烧性能

一、前言

复合固体推进剂中铝的燃烧行为, 直接影响着火箭发动机的一些重要特性, 如: 燃烧效率、比冲效率、抑制声振荡的能力和残渣积累的倾向等^[1, 2], 因此, 对于铝粉在推进剂中燃烧的研究, 已引起国内外研究者的普遍重视。

一般说, 铝粉在推进剂中燃烧时, 绝大部分会发生凝聚。影响铝凝聚的因素有很多^[3, 4], 如: 氧化剂AP与铝粉的含量及粒度, 粘结剂的含量与种类, 推进剂的燃烧速度, 铝的预处理条件, 添加剂的成份, 工作压力及发动机的流场性质等。我们以往的研究认为氧化剂AP的粒度, 是影响铝凝聚的重要因素^[5], 而对于推进剂燃烧速度与铝的凝聚-燃烧关系, 尚缺乏细致的研究。不少资料认为: “任何使燃速增大的因素都可使铝的凝聚度减小”, 该观点是否普遍成立? 需要进行实验验证。因此, 对燃速与铝凝聚-燃烧的关系进行深入研究, 是极为必要的。

二、实验

1. 实验样品

实验样品的选取是在基本配方的基础上加入不同种类及含量的催化剂以改变燃速。基本

配方如下:

AP 69% 40~60目: <180目 = 60:40 HTPB 14%
KZ 3% Al 14% (标称直径 $d_{32} = 7.7\mu$)
静态燃速 $\gamma_{70} = 7.3\text{mm/s}$

表1 实验样品

样品编号	催化剂种类及含量	燃速 $r_{70}(\text{mm/s})$
1*	草酸铵0.5%	6.27
2*	叔丁基二茂铁0.5%	10.63
3*	叔丁基二茂铁2%	14.80
4*	叔丁基二茂铁3.2%	18.05

2. 实验设备和方法

(1) 样品在充氮气加压至3MPa的二视窗燃烧室里燃烧, 用KD-4203型近距摄影装置拍摄燃烧火焰照片, 以得到不同样品在燃烧过程中的有关参数, 如: 火焰及燃面特征, 气相中凝聚铝滴的分布, 火焰平均高度, 最高粒子离燃面距离等。用CMT型透射密度计测量底片光密度值, 在严格拍摄及冲洗条件下, 该值可反映火焰的亮度。

为了排除样品不均匀性带来的误差及提高统计结果的可靠性, 每个样品在同一压力下, 拍摄三十~五十次, 从中选取二十~四十张底片进行测量统计, 得到气相区燃烧铝滴的大小、分布及其它参数等。

(2) 爆热值用CR-3500型氧弹式热量计进行测定, 氧弹中充以3MPa的氮气。

(3) 收集燃烧后的残渣, 并计算其“回收率”。“回收率”一词来源于参考文献 Percentage recovered^[6], 其物理含义不够确切。一般有两种表达方法, 一种是用残渣质量与初始样品中铝的质量之比; 另一种是残渣质量与样品质量之比。本文采用前一种方法来衡量“回收率”的大小。

(4) 将收集到的残渣经一定程序处理, 用日立X650型扫描电镜进行拍照, 每个样品约拍40张左右, 放大倍率为300~5k, 然后进行粒度测量统计, 得到残渣形貌及粒度分布, 与此同时, 残渣粒度还用日本岛津制作所制造的SKC-2000型微米光透式粒度仪进行分布, 两者测量结果可以互相补充。

(5) 用D/Max r_A 型转靶X射线衍射仪测定残渣中晶化铝与三氧化二铝相对含量, 判断铝的燃烧完全程度, 对每个残渣样品, 均检测两次以上。用不同方法处理X射线衍射谱图, 发现同一样品的Al/Al₂O₃绝对数值会有些不同, 但几种样品相对数值大小却基本上一致。这表明残渣中的Al/Al₂O₃的数值随数据处理方法的不同而有差别, 它用于几种不同样品之间的相对比较, 则更有意义。

三、实验结果及分析讨论

从表2与表3所列实验结果中,可归纳总结出以下规律:

表2 燃烧铝滴大小分布及其它 (3MPa压力)

数 值 样 品	类 别	燃烧铝滴	对应总数50%	铝 滴 测 量			火焰平均	最高粒	底片光	爆热
		平均直径 $d_W(\mu\text{m})$	的直径 $d_{50\%}(\mu\text{m})$	照片 张数	统计铝 滴 数	平均每张 照片铝 滴 数	高 度 (mm)	子离燃 面 的 距 离 (mm)	密度值	(J/g)
1*		77	<50	21	134	6.4	11.46	14.25	0.63	6483.1 ± 350.1
2*		76	<50	40	515	12.9	16.08	21.57	0.70	6698.1 ± 274.5
3*		146	90	19	623	32.8	9.25	25.20	0.37	6013.4 ± 87.26
4*		121	75	17	679	39.9	13.99	27.04	0.46	6491.6 ± 75.1
备注: 样品的配方: AP——69% (40目~60目: <180目 = 60:40) Al——14% (粒度 $d_{32}=7.7\mu\text{m}$) HTPB——14% KZ——3%										

表3 残渣收集与粒度分布 (3MPa压力)

数 值 样 品	类 别	每单位铝质量收集残渣量					残 渣 粒 度					残渣中的 Al/Al ₂ O ₃ 值
		样品 质量 (g)	铝 含 量	铝 质 量 (g)	残 渣 质 量 (g)	回 收 率 (%)	SEM照片测量结果				光透式粒 度仪测量	
							照片 张数	测 量 个 数	平 均 片 粒 每 渣 数	粒 径 小 于 0.5μm 占 总 数 的 百 分 数 (%)	粒 径 小 于 5μm 占 总 数 的 百 分 数 (%)	
1#		7.166	14	1.003	1.614	160.88	25	1216	48.6	84.7	35.3	0.0938
2#		7.171	14	1.004	1.616	160.97	35	1544	44.1	66.1	31.7	0.0859
3#		7.212	14	1.010	1.798	178.08	31	453	14.6	55.6	27.6	0.1048
4#		7.127	14	0.998	1.588	159.15	34	952	28	71.5	32.1	0.0883

实验所测得的大部分数据并不随着燃速的变化而呈现单调的递增或递减的关系,四个样品的结果可分为二组,按燃速由小到大的顺序:样品1*、样品2*为第I组;样品3*、样品4*

为第Ⅰ组。二组间的测试结果有一分界线。

要解释这种现象,首先必须了解推进剂各组分的物理性质和堆积结构。

1. 组分的物理性质和堆积

复合推进剂的基本组分是氧化剂、高分子粘合剂、金属铝粉,以及少量用以改善某些性能的添加剂,在这种非均相的混合物中,粘合剂作为容纳氧化剂和铝颗粒的弹性母体,而铝粉则嵌入于粘结剂与氧化剂之间,由于氧化剂含量达65~85%左右,所以氧化剂的堆积方式基本上决定了推进剂总的堆积方式。

氧化剂AP在受热时将发生一系列变化:加热至130℃时即开始分解,260℃时升华,300℃时逸出褐色蒸汽,400℃时燃烧,其中在240℃时从斜方晶型转化为立方晶型^[8],作为添加剂的铝粉外形通常是不规则的,其熔点为933K(660.4℃),沸点为2500K(2227℃),点火温度为1300K~1500K(1027℃~1227℃)^[9]。这些物理性质表明,在复合推进剂燃烧过程中,AP较铝粉易于点火燃烧。

AP的堆积方式为六角型密堆积,Cohen, N.S.在用“口袋”模型^[10]计算铝凝滴直径时,曾假设AP为立方堆积,而铝粉则装在AP立方堆积所形成的“口袋”中,Cohen认为,这种假设使得分析简化,而又不至于引起太大的差异。因此在本文的分析中,我们也引用了立方堆积的模型。

2. 铝粒积累过程与燃速的关系

铝在推进剂中的燃烧历程,是较为复杂的,Gany, A.等^[11]曾在实验的基础上,应用力学平衡原理,提出了一个描述铝粒凝聚的物理模型,根据这个模型,可以这样描述复合推进剂的燃烧:当复合推进剂燃烧时,由于氧化剂AP点火温度低而先行燃烧,燃烧放出的热使得粘合剂处于熔融状态,而在燃面上形成一薄层熔化液(又称亚表面层,据国外报道,其厚度约为25μm),AP周围的铝粉由于处在高温环境下,也逐渐受热升温,并暂时停留在亚表面层里,随着AP的不断燃烧,燃面也不断后退,放出的热量迅速向推进剂深处传递,使深处的AP及铝粉预热(铝粉处于AP所形成的“口袋”中,在达到燃烧表面之前,铝粉已被预热到接近熔点的温度)。由于铝粉的点火温度较高,因而,随着燃面的不断后退而暴露出固相表面的铝粒子并不能立即点火,而是在液相反应层中停留一段时间。在这较短的表面停留时间内,经预热而接近熔点的铝粉就有可能迅速被加热到熔点温度,此时铝开始发生从固相到液相的相变。由于表面张力大于逸出力,因此,这时的铝粒仍然停留在液相反应层中,随着燃面的不断后退,铝颗粒就不断的积累。达到一定温度后,合并形成铝凝滴。积累过程如图1所示。

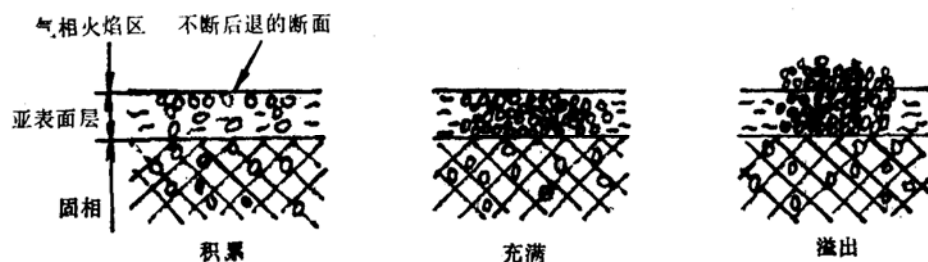


图1 铝粒在液态反应层内的积累过程

铝粒的外表面覆盖有熔点较高的三氧化二铝膜。在其内部的铝由固相转变为液相时，三氧化二铝膜仍为固相薄膜。但在铝的相变过程中，体积增大，而三氧化二铝的热膨胀系数较铝的小，就使得三氧化二铝膜受力而产生裂缝，铝液从裂缝中流出。相邻的铝粒粘附在一起，形成了比原来的铝颗粒大得多的凝聚铝粒。凝聚物的尺寸决定于点火前的积累量，点火前的积累量越多，凝聚物的尺寸便越大。当铝粒的积累由“充满”状态达到“溢出”时，就在火焰区发生了铝粒的点火燃烧。

如上所述，凝聚物的尺寸大小取决于点火前的积累量，这就有必要探讨一下积累量的影响因素。

铝粒的积累只在亚表面层中发生，一旦溢出，则发生点火燃烧。因此，积累量与亚表面层的厚度、铝粒的粒径以及铝粒在燃面上的停留时间有关(Povinelli等人根据实验观察，看到铝颗粒在暴露出固相燃烧表面后，停留了一段特定时间，一般为 $1 \sim 30\text{ms}$ 〔12〕)。停留时间与推进剂的燃速密切相关，燃速增加可促使颗粒飞离表面，减少停留在表面的时间。由此，一般认为，“任何使燃速增大的因素都可使凝聚度减小”。但是，在本研究的燃速范围内，实验结果表明，并非完全如此。

为了解释这种现象，可以从推进剂的堆积方式的角度去考虑燃烧过程中铝颗粒的积累过程。

Cohen, N.S. 的“口袋模型”曾假设氧化剂 AP 为立方堆积，如图 2 所示〔10〕。该图为立方堆积的二维图示，其中，粗 AP 形成的“口袋”可以不只包含一个细 AP 形成的“立方小块”，推进剂的内部结构就是由这样的“立方小块”排列而成。

由于“立方小块”的排列在整个空间具有规律性，使得“口袋”中的铝粉的分布也有一定的规律性：“口袋”呈层状分布，铝粒也呈层状分布。因此，随着推进剂的燃烧，燃面的逐渐后退，使铝颗粒层层暴露于燃面上，这就使得铝颗粒

在液态反应层内的积累量随燃面的变化不时有峰值出现。燃面后退到恰好某一层的铝粒完全暴露时，积累量最大。当然，上述积累量的变化都是在铝粒的积累未达到“溢出”的前提下。由此可见，积累量是与 AP 粒径密切相关的。粗 AP 将会使燃面上的铝颗粒积累量增多，形成铝凝聚程度变大。一般来说，配方中采用细 AP，则易于获得高燃速。因此，一些资料中常有“任何使燃速增大的因素都可使铝的凝聚程度减小”的说法。其实，这主要是由于 AP 粒度改变引起了燃速的变化，而单纯燃速对铝的凝聚度有一定的影响，但并非很明显，这可从实验结果中看出。

3. 气相中凝聚铝滴大小的测试分析

拍摄燃烧过程的火焰照片，对其负片上的铝滴运动轨迹，用光谱投影仪测量其核心宽度，并以此作为燃烧铝滴的直径（该测量方法是基于对线状发光体的模拟实验），它可直接反映铝在燃烧过程中凝聚程度的大小。

从表 2 中可以看出，第 I 组与第 II 组之间（即样品 2* 与样品 3* 之间），不管是平均直径 d_w 还是对应总数 50% 的直径 $d_{50\%}$ ，两者均有差别，后者几乎为前者的二倍。那么，由于燃

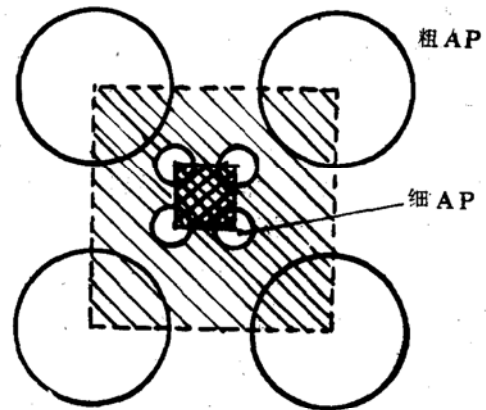


图 2 推进剂 AP 的堆积方式

速变化,而使铝凝滴明显加大的界线的定量理论计算很困难,需要有表面停留时间的准确测量数据。但是,如果在第Ⅰ组样品与第Ⅱ组样品之间,再设计2至3个样品,燃速催化剂的含量从0.5%到2%依次增加,也许有可能找到这种变化的极值。当然,小于 $50\mu\text{m}$ 的铝凝滴,或未经凝聚而单个燃烧的铝颗粒,是难以用摄影方法记录得到。但这不影响对实验结果的分析。

4. 对于“爆热”和“底片光密度值”测试结果的分析

用热量计测定的爆热定义为:一公斤固体推进剂在室温 25°C 下,在惰性气体中绝热定容燃烧后,将燃气冷却到室温,水蒸汽凝结成室温的水时所放出的热量。它可衡量固体推进剂化学潜能的大小。

爆热值的影响因素很多,铝凝聚程度、推进剂中催化剂的含量等都会影响到爆热测试结果,铝凝聚程度大,则铝燃烧生成三氧化二铝的部分相对地较少,放出的热量少;假如催化剂含量高,则每公斤推进剂中的“燃料”比例就会少些,放出的热量也就少。

从表2的实验结果中可以看出,样品2*的铝凝聚程度最小,催化剂含量最少,因而爆热值最高;而样品3*的铝凝聚程度最大,催化剂含量相对较高,因而爆热值最低。两者之间形成了明显的分界线,这可从影响爆热的因素之一——铝凝聚程度来解释。在各组内,爆热值随燃速变化规律与铝凝滴粒径随燃速的变化有相似的规律性。样品1*的爆热值与样品4*的接近,(由于测量误差的存在,微小的差别较难以比较)。

底片的光密度数值反映火焰的亮度,其测试结果的规律性与爆热值,火焰高度等参数完全一致。最高粒子离燃面距离,是随着燃速的增大而增大。

5. 残渣分析结果

燃烧后的残渣分析可以很好地反映出铝在推进剂中的燃烧历程,用X射线衍射法可以检测出残渣中剩余铝与三氧化二铝的相对含量。本实验中,用计算两者光谱强度总和之比的方法表示 $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的相对含量。

铝凝聚程度小,就容易燃烧完全,残渣中剩余的铝含量也就少,即 $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 值小,从表2、表3以及图3的结果中可看出,样品3*铝凝滴粒径最大,即 $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 值也最大;样品2*的铝凝滴直径最小, $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 值也最小。

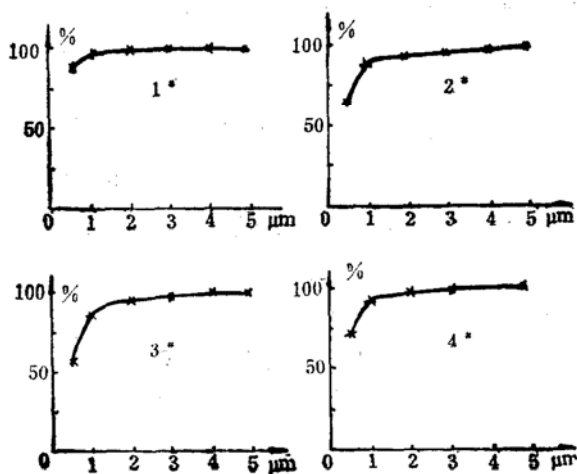


图3 残渣粒度分布 (SEM测量结果)

另外,残渣回收率也可以在一定程度上反映推进剂燃烧性能。在对残渣进行粒度分析时,样品3*的残渣中,小颗粒所占的百分数相对来说总是最少(不管是SEM照片的粒度测量还是用粒度分析仪测量)。这是因为样品3*铝凝聚程度最大,燃烧性能不佳,残渣粒度也必然会较大,因而大颗粒百分数较高,而小颗粒的百分数则较少,这与前面其它参数的分析完全一致。

四、结 束 语

上述实验结果表明,就铝的凝聚情况而言,样品1*、样品2*,明显优于样品3*和样品4*,而从燃烧完全性来看,排列次序为:样品2*、样品4*及样品1*、样品3*(4*与1*区别不明显)。

如果两者综合起来考虑,结论是样品2*最好,而样品3*最差。从中看出,在基本配方确定之后,催化剂含量过高(接近或超过2%),对推进剂中铝的燃烧不利,假如单纯利用加入催化剂的办法来调整燃速是不可取的。

在本研究的燃速范围内,铝的凝聚程度并不随燃速升高而呈现单调递减关系。联系我们以往的研究结果,可以看出,推进剂燃速是影响铝凝聚-燃烧的因素之一,但不是主要因素。因为,由于燃速不同而引起铝凝聚度的差别远比由AP粒度不同所引起的差别小得多。而且,对不同的燃速范围,影响程度也有所不同,因此,简单地认为“增大燃速,铝凝聚程度减小”,是不够妥当的。

参 考 文 献

- (1) George, D., Recent Advance in Solid Rocket Motor Performance Prediction Capalcity, AIAA 81-0033.
- (2) Price, E.W., Combustion of Al in Solid Propellant Flames, AGARD-CP-259.
- (3) 张平: 铝粉在固体推进剂燃烧环境中的凝聚,《火炸药》, 5, 1982.
- (4) Kraeutle, K.J., Particle Size Analysis of Alumined Propellants, AIAA-77-978, 1977.
- (5) 李疏芬等: 推进剂中铝凝聚-燃烧的影响因素初探,《推进技术》, No. 3, 1986.
- (6) Diloreto, V. D., Netzer, D. W., An Experimental Study of Solid Propellant Deflu-gration Using High Speed Motion Picture and Postfire Residue Analysis, AD/AO 92423, 1980.
- (7) 李疏芬等: 推进剂燃烧后的残渣收集与物相分析,《固体火箭推进》, 2, 1986.
- (8) 王克秀, 李葆萱, 吴心平: 固体火箭推进剂及燃烧, 国防工业出版社, 1983.
- (9) 《化学便览》, 日本化学会编。
- (10) Cohen, N.S., A Pocket Model for Aluminum Agglomeration in Composite Propellants, AIAA-81-1585.
- (11) Gany, A. and Caveny, L. H., 17th Symposium (International) on Combustion, 1453, (1978).
- (12) Povinelli, L.A. and Rosenstein, R.A., Alumina Size Distributions from High-Pressure Composite Solid-Propellant Combustion, AIAA Journal, 2, 1754, (1964).

ydantoin(DHE).

Keywords: Composite propellant, Nitramine, Coupling agent, Mechanical property

CROSS-LINKING RANGE OF CURING AGENT IN COMPOSITE SOLID PROPELLANTS AND ADHESIVE

Yang Kexi

(Shanghai Bureau of Astronautics, 806th Research Institute)

Abstract: The equivalent ratio of curing agent, defined as the ratio of the total number of curing agent groups initially present to the total number of binder groups initially present, is probably the most important parameter that determines the properties of composite solid propellant and adhesive. A prediction formula of equivalent value of cross-linking of curing agent is obtained based on network theory of polymer in this paper. The experimental results show that all equivalent value is within the range of crosslinking of curing agent, when cured polymer into network structure. Its range is narrower than gelation range of prepolymer.

Keywords: Composite propellant, Adhesive, Polymer, Curing, Crosslinking, Gelation, Calculation method

EXPERIMENTAL RESEARCH ON AGGLOMERATION- COMBUSTION OF ALUMINIUM RELATIVE TO COMBUSTION RATE OF PROPELLANTS AND CATALYST

Li Shufen Hu Yonghan

(University of Science and Technology of China)

Jin Leji

(Red-Star Chemical Institute)

Abstract: In this paper the relations between combustion rate of aluminized propellant and agglomeration-combustion of aluminium were investigated by various experimental techniques. The experimental results indicate that high component of catalyst is not beneficial to combustion. It is also indicated that combustion rate