

含高能氧化剂 (FBN) 的推进剂 能量特性计算研究

田德余 翁武军

(国防科技大学)

摘 要: 简介了1, 4-二氟-1, 1, 4, 4-四硝基丁二醇二硝酸酯[2, 3](FBN) 的理化性能, 并根据最小自由能原理, 编写了计算机程序, 对含FBN复合固体推进剂进行能量特性计算, 着重研究了HTPB、FBN、高氯酸铵、铝粉和奥克托今等组分含量变化对推进剂能量特性的影响, 得出了一些规律, 并从结果可以看出, FBN部分取代高氯酸铵后推进剂比冲可提高 $98\text{N}\cdot\text{s}/\text{kg}$ 以上, 最高比冲可达 $2850\text{N}\cdot\text{s}/\text{kg}$ 。由此可见, FBN是一种较好的高能有机氧化剂, 应引起有关研究单位的重视。

主题词: 推进剂氧化剂, 高能推进剂, 推进剂能量特性

ENERGY CHARACTERISTICS OF PROPELLANT CONTAINING NEW HIGH ENERGETIC OXIDIZER

Tian Deyu Weng Wujun

(National University of Defence Technology)

Abstract: This paper describes physical and chemical properties of 1,4-difluoro-1, 1, 4, 4-tetranitro-2, 3-dinitrooxy butane (FBN). By calculating the energy characteristics of the propellant formulation which includes some FBN species, it is found that, by partially substituting FBN for ammonium perchlorate (AP), the maximum value of specific impulse (Is) may reach $2865\text{N}\cdot\text{s}/\text{kg}$. The result shows that FBN may be acted as a kind of better energetic organic oxidizer.

Keywords: Propellant oxidezer, High energy prorellant, Propellant energy properties

1 前 言

为了提高推进剂能量, 本文在现有的HTPB推进剂的基础上使用1,4-二氟-1,1,4,4-四硝基丁二醇二硝酸酯[2,3] (FBN) [1]高能有机氧化剂, 并对这些丁羟推进剂能量特性进行了理论计算研究。

FBN是一种高能有机氧化剂, 它具有有效氧含量高(56.56%)、密度大、有一定的增塑效果等特点。我们在国内首次合成了该化合物, 并就其部分取代高氯酸铵后的推进剂能量特性做了较系统的计算研究。若配方合适, 比冲可是不加FBN情况下丁羟推进剂高980N·s/kg以上, 这是一种新型的高能固体推进剂。

FBN的理化性能简介:

FBN为白色细针状结晶, 熔点为103~105℃, 相对密度 $d_{20}^{20}=2.001$ 燃烧热为-5263.05 kJ/kg, 生成热为-0.148kJ/mol。

2 计算方法

推进剂理论性能计算大致可分为以下几个步骤:

2.1 计算出1 kg推进剂的假定化学式和初始总焓

为了计算方便, 假设一摩尔推进剂重为1kg, 则有:

$$F_i = \sum_{j=1}^n W_j \left(\frac{1000}{M_j} \right) Z_{ji} \quad (1)$$

F_i 为1 kg推进剂中含*i*种元素的摩尔数, 即推进剂化学式下标;

W_j 为推进剂配方中第*j*种组分的重量百分数;

Z_{ji} 为推进剂中第*j*种组分第*i*种元素的摩尔数;

M_j 为推进剂中第*j*种组分的分子量。

推进剂初始总焓为:

$$H_p = \sum_{j=1}^m \frac{1000W_j}{M_j} H_i \quad (\text{kJ/kg}) \quad (2)$$

H_i 为推进剂配方中第*i*种组分的生成焓;

m 为推进剂配方中组分总数。

2.2 燃烧过程中的热力学计算

在给定的推进剂组成、初温和燃烧室压力条件下, 推进剂在燃烧室中燃烧成为高温工作流体, 这一过程属等焓燃烧, 而且燃烧产物处于能量平衡和化学平衡状态。根据平衡时系统的自由能函数最小的原理, 计算燃烧产物的平衡组成、绝热燃烧温度及其他热力学函数^[3]。

等焓过程计算公式:

$$H_c = H_p \quad (3)$$

$$H_c = \sum_{i=1} n_i H_{ci} \quad (4)$$

H_c 为燃烧产物的总焓；

n_i 为第*i*种燃烧产物摩尔数，经反复迭代计算后，使方程（3）成立，所求得 n_i 即为燃烧产物的平衡组成。

2.3 喷管膨胀过程中的热力学计算

燃烧室内高温工作流体在其本身所具有的压力作用下通过喷管膨胀到出口，这一过程为等熵膨胀过程，进而可以算出喷管出口处的温度、平衡组成及其它热力学函数。

等熵膨胀过程计算：

$$S_e = S_c \quad (5)$$

$$S_c = \sum_{i=1}^m n_i S_{ci} \quad (6)$$

S_e 为喷管出口产物的总熵；

n_i 为第*i*种出口产物的摩尔数，经反复迭代计算后，所求得一组 n_i 值若满足方程（5）式，即为出口处的平衡组成。

2.4 计算推进剂的理论比冲、特征速度、比热比等能量参数

根据上述的计算步骤，我们编制成功计算机程序OPKEDAI，并在微机上调试通过，用该程序对文献〔4〕所提供的实例进行计算，计算结果与文献〔4〕计算结果基本一致，见表1。

表1 OPKEDAI计算结果与文献对照

	推进剂能量特性	燃 烧 室	喉 部	出 口	出 口	出 口	出 口
本程序运算结果	p_c/p	1.00	1.78	2.50	3.25	10.00	34.02
	$p(\text{MPa})$	3.40	1.91	1.36	1.04	0.34	0.10
	$T(\text{K})$	2746	2500	2359	2315	1916	1517
	M_c	23.148	23.211	23.235	23.238	23.270	23.276
	M_A	0.000	1.000	1.279	1.597	2.129	2.819
	$C^*(\text{m/s})$		1530.4	1530.4	1530.4	1530.4	1530.4
	C_F		0.679	0.846	0.950	1.277	1.504
	$I_V (\text{N} \cdot \text{s/kg})$		1938	1984	2063	2350	2590
	$I_s (\text{N} \cdot \text{s/kg})$		1060	1319	1481	1993	2351
文献〔4〕运算结果	p_c/p	1.00	1.78	2.50	3.25	10.00	34.02
	$p(\text{MPa})$	3.40	1.91	1.36	1.04	0.34	0.10
	$T(\text{K})$	2727	2482	2341	2315	1900	1504
	M	23.136	23.195	23.218	23.217	23.249	23.255
	M_A	0.000	1.000	1.279	1.592	2.130	2.820
	C_F		0.690	0.946	0.950	1.278	1.507
	$I_V (\text{N} \cdot \text{s/kg})$		1932	1978	2061	2341	2582
	$I_s (\text{N} \cdot \text{s/kg})$		1057	1316	1470	1981	2343

文献〔4〕所提供推进剂配方为：

高氯酸铵 72.06%；聚硫胺 18.58%；H₂O 0.16%

Al粉 9.0%，MgO 0.2%

压力比为：1.0, 1.77, 2.5, 3.25, 10.0, 34.023

3 含FBN固体推进剂能量特性计算

本文设计了几种配方并对其进行计算，研究了FBN、高氯酸铵（AP）、丁羟胶（HTPB）、铝粉（Al）和奥克托今（HMX）或黑索今（RDX）几种主要成份含量变化对能量特性的影响，以下示例都是在燃烧室和喷管出口的压力比为70/1情况下进行计算的。

3.1 HTPB、Al一定，AP与FBN含量变化

当HTPB含量为14%，Al粉含量为16%时，FBN含量由零增加到70%，AP相应地减少，燃烧室的火焰温度由3389K增大到3858K，平衡比冲由2650N·s/kg 增加到2819N·s/kg，用1%的FBN取代1%的AP，燃烧室温度平均增加67K，平衡比冲增加2.4N·s/kg，燃烧室产物平均分子量也略有升高，详见表2。

表2 HTPB、Al含量一定，AP和FBN含量变化对能量特性的影响

Al%	HTPB1%	Ap%	FBN%	$T_c(K)$	M_c	C_F	$I_s(N \cdot s/kg)$
18	14	70	0	3389	27.221	1.6311	2650
16	14	60	10	3468	27.280	1.6312	2680
16	14	0	70	3858	27.325	1.6290	2819
16	14	50	20	3541	27.325	1.6317	2708
16	14	40	30	3610	27.355	1.6322	2734
16	14	30	40	3676	27.375	1.6321	2758
16	14	20	50	3739	27.379	1.6320	2780
16	14	10	60	3799	27.375	1.6310	2800

3.2 Al粉含量一定，FBN和HTPB含量变化

当Al粉含量固定为16%时，HTPB含量由7%增加到18%，FBN含量相应地由83%下降到66%。各种性能变化情况详见表3，燃烧室温度呈曲线下降。HTPB含量大约在9%~13%

表3 Al粉含量一定，HTPB、FBN含量变化对能量特性的影响

Al%	FBN%	HTPB%	$T_c(K)$	M_c	C_F	$I_s(N \cdot s/kg)$
16	77	7	4233	31.727	1.6550	2803
16	76	8	4211	31.113	1.6535	2820
16	75	9	4181	30.497	1.6512	2833
16	74	10	4142	29.878	1.6480	2842
16	73	11	4091	29.255	1.6442	2845
16	72	12	4027	28.627	1.6398	2843
16	71	13	3950	27.997	1.6349	2835
16	69	15	3750	26.729	1.6231	2796
16	68	16	3622	26.091	1.6168	2764
16	67	17	3468	25.441	1.6085	2715
16	66	18	3277	24.780	1.6140	2670

之间,比冲出现最高值,可达 $2845\text{N}\cdot\text{s}/\text{kg}$ 。而燃烧产物的平均分子量几乎呈直线下降。

3.3 HTPB含量一定, Al和FBN含量变化

当HTPB含量固定为11%时, Al粉和FBN含量变化对固体推进剂能量特性的影响, 详见表4。当Al含量增加, FBN含量相应地减少时, 燃烧室温度 T_c 也随之增大, 当Al粉含量由8%变化至12%, FBN含量在77%至81%范围内, 比冲出现最高值, 接近 $2860\text{N}\cdot\text{s}/\text{kg}$ 。随着Al粉含量增加, FBN含量相应地减少, 燃烧产物平均分子量呈直线上升。

表4 HTPB含量一定, Al、FBN含量变化对能量特性的影响

Al%	FBN%	HTPB%	$T_c(\text{K})$	M_c	C_F	$I_s(\text{N}\cdot\text{s}/\text{kg})$
19	70	11	4097	29.700	1.6429	2825
16	73	11	4091	29.255	1.6442	2845
14	75	11	4068	28.936	1.6442	2853
10	79	11	3992	28.264	1.6439	2857
8	81	11	3943	27.917	1.6438	2857
6	83	11	3889	27.578	1.6440	2855
4	85	11	3831	27.218	1.6441	2852
2	87	11	3787	26.889	1.6457	2849

3.4 HTPB、Al粉含量一定, FBN和奥克托今(HMX)变化

当HTPB含量为12%, Al粉含量为14%时, 随着FBN含量增加, HMX含量相应地减少, 燃烧室温度(T_c)也相应增加, FBN每增加1%, 燃烧室温度将增加13.7K左右。随着FBN含量增加, HMX相应地减少, 比冲也逐渐增大, FBN每增加1%, 比冲可增大 $2.1\text{N}\cdot\text{s}/\text{kg}$,

表5 HTPB、Al含量一定, HMX和FBN含量变化对能量特性的影响

Al%	HTPB%	FBN%	HMX%	$T_c(\text{K})$	M_c	C_F	$I_s(\text{N}\cdot\text{s}/\text{kg})$
12	14	74	0	4016	28.344	1.6400	2853
12	14	66	8	3922	27.594	1.6340	2842
12	14	62	12	3867	27.215	1.6300	2833
12	14	58	16	3807	26.835	1.6274	2822
12	14	54	20	3742	26.455	1.6254	2812

表6 HTPB、Al含量一定, RDX和FBN含量变化对能量特性的影响

Al%	HTPB%	FBN%	RDX%	$T_c(\text{K})$	M_c	C_F	$I_s(\text{N}\cdot\text{s}/\text{kg})$
12	14	70	4	3972	27.967	1.6368	2849
12	14	66	8	3923	27.589	1.6336	2843
12	14	58	16	3810	26.827	1.6274	2824
12	14	54	20	3746	26.446	1.6254	2813
12	14	50	24	3676	26.064	1.6236	2801

产物的平均分子量也增大, 详见表 5。

3.5 HTPB、Al 粉含量一定, FBN 和黑索金 (RDX) 含量变化

当 HTPB 含量为 12%, Al 粉含量为 14% 时, 随着 FBN 的增加, RDX 含量相应地减少, 燃烧室温度, 推进剂比冲等性能变化情况详见表 6。RDX 含量变化对性能影响情况与 HMX 相似。

4 结 论

FBN 是一种新型高能有机氧化剂, 含氧量高、比重大, 其分子中含有多个硝基及硝酸酯基基团, 对高聚物, 尤其是硝基聚醚高聚物有一定的增塑作用。由初步计算结果看, HTPB/Al/AP/FBN 推进剂体系中, 用 FBN 全部取代 AP, 比冲可提高 $160\text{N}\cdot\text{s}/\text{kg}$ 以上, 部分取代 AP 后, 比冲可提高 $50\sim 100\text{N}\cdot\text{s}/\text{kg}$, 最高比冲值可达 $2850\text{N}\cdot\text{s}/\text{kg}$, 这是因为加入 FBN 后, 主要使推进剂反应较为完全, 放热量大, 故使火焰温度升高得较快, 从而使推进剂的比冲增大。用 FBN 部分取代常用氧化剂 (高氯酸铵) 是现实可能的。

参 考 文 献:

- [1] 田德余, 王曾辉, 李国镇. 1,4-二氟-1,1,4,4-四硝基丁二醇 {2,3} 二硝酸酯 (FBN) 的合成和性质. 中国精细化学学术会议论文集. 南京, 1988
- [2] 田德余编著. 化学推进剂能量学. 国防科技大学出版, 1988
- [3] Gordon S, McBride B J. Complex Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions (Rocket Performance, Incident and Reflected shocks, and Chapman-Jouguet Detonations), N71-37775

~~~~~  
(上接第 84 页)

好。对于一般双基推进剂, 燃面响应比较大, 所加阻尼剂少, 激振容易, 用双圆片装药就可测量。对于难激振的推进剂, 尚需研制新的测量装置。

推进剂种类不同, 压力耦合响应函数也不同, 其随压力、初温和频率的变化也无一定规律。对于固体火箭发动机设计者来讲, 需要各种推进剂在不同压力、频率和初温下的响应函数曲线, 以保证设计过程中避开高响应区。

### 参 考 文 献

- [1] Culick F E C. The Stability of One-Dimensional Motion in a Rocket Motor. Sci. and Tech., 1973, 17
- [2] 孙维申. 固体火箭发动机不稳定燃烧. 北京工业学院出版社, 1988