

硝胺复合推进剂燃烧模型进展综述

张 炜 朱 慧

(国防科技大学)

摘 要 对硝胺复合推进剂、硝胺/AP复合推进剂燃烧模型的物理模型、数学模型中的特征关系式、模型特点及优缺点进行了全面的评述。并在此基础上,提出了今后在该方面应做的工作。

主题词 硝胺复合推进剂, 推进剂燃烧性能, 预测, 述评

REVIEW OF NITRAMINE COMPOSITE PROPELLANT COMBUSTION MODELING

Zhang Wei Zhu Hui

(National University of Defense Technology)

Abstract: The characteristic physical model and characteristic equations of the models of nitramine composite propellant and nitramine/AP composite propellant combustion were reviewed in the paper. The author evaluated the strong and weak points of the combustion models of nitramine propellants and pointed out what should be done about the combustion models in the future.

Keywords: Nitramine, Composite propellant, Combustion property of propellant, Prediction, Review

符 号 表

C	比热	D_0	氧化剂平均直径
D'	氧化剂统计相关直径	d_t	粘合剂等价直径
E	Arrhenius 公式中反应活化能	f_t	已反应的粘合剂分数
h	燃面上氧化剂颗粒球冠高	K	修正系数
k	热传导系数	k_D	热扩散系数

l	燃面熔化层厚度	N	工艺参数
p	体系压强	Q	反应热或相变热
R	通用气体常数	r	推进剂线燃速
r_f	凝相粘合剂反应速率	r_{ox}	凝相氧化剂反应速率
S_o	总燃面面积	S_{ox}	燃面上氧化剂表面积
T	温度	t_f	氧化剂周围粘合剂燃烧时间
t_{ign}	氧化剂点火延迟时间	Z	Arrhenius 公式中反应指前因子
α	修正系数	α_T	总氧化剂含量
δ	氧化剂间粘合剂距离与 D' 之比	ε	硝胺质量分数
λ_g	气相热传导系数	ξ	硝胺体积分数
ρ	密度	ψ	硝胺颗粒表面熔化层厚度
下标			
g	气相	i	第 i 种氧化剂
s	凝相/燃面	f	粘合剂

1 前 言

由于复合固体推进剂燃烧性能的实验研究方法成本高、周期长而且实验量大,自60年代开始,国内外学者竞相开展复合推进剂燃烧机理研究,力求对其燃烧中复杂的物理-化学过程有更深层次的认识,进而建立燃烧模型,乃至对复合固体推进剂的燃烧性能进行理论预估。

30余年来,在复合推进剂燃烧机理及燃烧模型研究方面也取得了丰硕的成果。对AP(高氯酸铵)基复合推进剂,得到大家公认的、典型的燃烧模型有 Summerfield 等人^[1]提出的“粒状扩散火焰模型”、Beckstead、Derr 和 Price^[2]提出的“多火焰模型”(BDP)以及 Conlon 和 Osborn 等人^[3、4]提出的“小粒子集合模型”(PEM)。

出于对导弹武器提高其生存能力和突防能力的需要,对固体火箭推进剂提出了少烟化甚至无烟化的要求。因此硝胺复合推进剂,即以高能硝胺炸药 HMX 或 RDX 为主氧化剂,部分或全部取代 AP 构成的一类新型复合推进剂应运而生。硝胺炸药的加入,降低了 AP 和铝粉的含量起到了消烟补能的作用,基本满足了战略及战术武器的要求。

伴随着硝胺复合推进剂性能的逐渐完善,人们又开始致力于其燃烧特征,燃烧机理乃至燃烧模型的研究。但是尽管经过近30年的努力,人们对硝胺复合推进剂燃烧机理的认识和燃烧模型的研究,与 AP 基复合推进剂相比,仍存在着一定的差距。

2 硝胺复合推进剂的燃烧特征

硝胺复合推进剂燃烧性能最显著的特点就是其燃速随压强的变化分为三段,其燃速压强曲线呈 Z 字形。即:1) 低压段,燃速随压强增加而缓慢增加,其燃速压强指数介于 0.5~0.7 之间。硝胺粒径减小,燃速增加;2) 过渡段,燃速随压强增加而急剧增加,即由低压区燃烧特性向高压区燃烧特性过渡,其燃速压强指数很高,但该区域压强范围很窄;3) 高压段,燃速随压强增加而迅速增加,其燃速压强指数接近于 1。硝胺粒径增加,燃速增

加^[5,6]。造成硝胺复合推进剂燃烧性能上述特征的原因在于：1) 硝胺比AP熔点低，因此在燃面上更易熔化；2) 硝胺本身接近于零氧平衡；3) 硝胺单元推进剂比AP单元推进剂能量更高，燃速更快。因此在低压区燃面上的硝胺能大量熔化，形成很厚的熔化层，其表面结构趋于平缓，而且熔融的粘合剂易于流到硝胺熔融区形成含能物，其作用类似于双基推进剂类的均质推进剂。而在高压区，燃速高，则热流在凝聚相穿透厚度减小，硝胺熔融层变薄，以致不再润湿硝胺晶粒，甚至燃面呈凹陷状和深度穿透现象。由于硝胺的上述燃烧特征，硝胺推进剂燃烧性能不仅取决于组份的物理化学性质，而且还依赖于燃面的几何结构^[6~8]。

为了认识硝胺复合推进剂复杂的燃烧机理，人们首先研究了硝胺单元推进剂的燃烧特征。根据长时间细致、深入的研究，Ren-Reuven和Caveny^[9]提出了硝胺单元推进剂的化学动力学模型，而Cohen根据HMX/RDX分解的二异性，进一步修正、完善了该模型^[10]。这个模型对硝胺复合推进剂燃烧模型的建立也产生了相当大的影响。

3 硝胺复合推进剂燃烧模型

3.1 Cohen改进BDP模型^[7]

Cohen和Price研究了硝胺复合推进剂的燃面结构，认为HMX表面结构可分为有大量熔融现象的平坦结构，凸凹结构和深度穿透三种(见图1)。他们对表面结构的数学处理如下：

若HMX大量熔化，导致其表面平坦，则表面结构方程为

$$S_{ox}/S_o = \xi \quad (1)$$

若粘合剂熔融液可流到HMX熔化层上，但仅覆盖了部分HMX表面，则

$$S_{ox}/S_o = \xi(KD^2) \quad (2)$$

即对(1)式进行修正。

若硝胺未熔化，则 h/D_o 采用BDP模型中的相应公式。而在深度穿透情形(见图1c)，则有

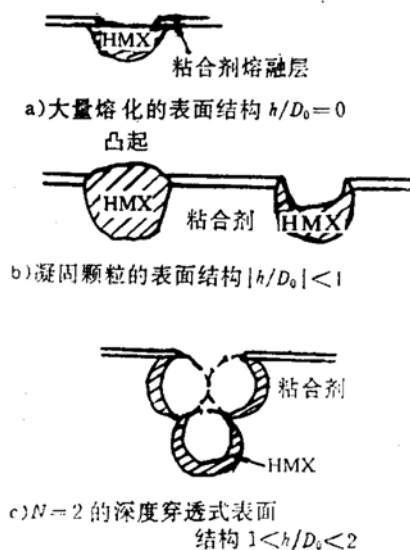


图1 硝胺复合推进剂的表面结构

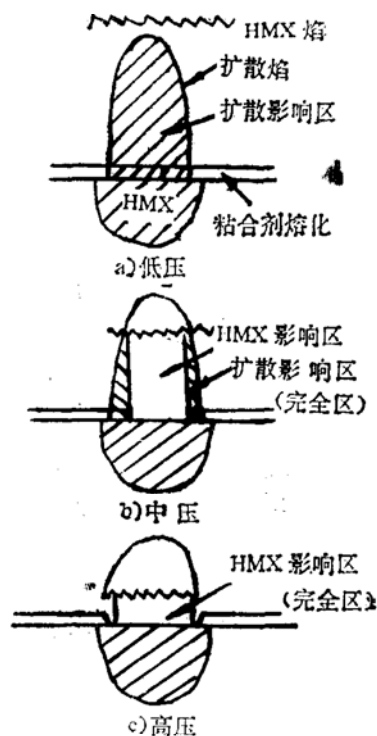


图2 硝胺复合推进剂的火焰结构

$$(h/D_o)_N = D_o/[r_f(t_{iga} + D_o/r_{ox})] \quad (3)$$

式中 N 为工艺参数,主要是考虑氧化剂颗粒间的相互接触程度,它与推进剂制造工艺有关。

另一方面,Cohen等人认为在气相不同的压强环境下,火焰控制因素不同。即在低压段,火焰由扩散速度控制;而在高压段则由HMX单元推进剂预混火焰控制(见图2)。在不同压强段控制因素的不同导致了两个压强区域不同的燃烧特征,因而呈现出燃速与压强变化规律的差异。在上述假设的前提下,Cohen等人利用BDP模型的基本原理,并进行了相应的修改,对由不同含量、粒度的HMX或RDX与HTPB、CTPB和PU粘合剂构成的推进剂燃速压强关系进行了预估,与实测值相符较好,从而证实了模型假设的合理性。

3.2 Kubota模型^[11]

Kubota等人认为HMX燃烧反应机理遵循Ben-Reuven的化学反应动力学模型^[9],但他们假定HMX的燃速仅由初始分解反应速度决定,且二次反应区(即HMX分解产物与粘合剂分解产物间扩散、反应区域)的反应热对燃面能量平衡无影响。另外他们还假定粘合剂独立地进行分解反应,有其自己的燃面温度。这样HMX复合推进剂燃速则由燃面上方初始分解反应区域中HMX和粘合剂的反应时间所决定:

$$r = 1/[\xi/r_{ox} + (1 - \xi)/r_f] \quad (4)$$

其中氧化剂HMX燃速Ben-Reuven模型简化而来

$$r_{ox} = p \cdot \left[\frac{\lambda_g Q_g \varepsilon^2 z_g \cdot \exp(-E_g/RT_g)}{\rho^2 C_s C_g (T_s - T_o - Q_s/C_s)(RT_s)^2} \right]^{1/2} \quad (5)$$

而粘合剂燃速为

$$r_f = \left\{ \frac{\lambda_{gf}(T_{gf} - T_{sf})p}{\rho_f C_f [(T_{sf} - T_o) - Q_{sf}/C_f] k_{pf} d_f} \right\}^{1/2} \quad (6)$$

该模型的优点在于考虑了HMX化学反应机理的影响以及粘合剂对燃速的影响,求解燃速时采用了时间平均的方法。但其对HMX和粘合剂在气相所具有各自的反应温度,即假设气相靠近燃面的初始分解反应区中HMX分解产物与粘合剂分解产物之间不反应,且二次反应热对燃速无影响之假设,显然脱胎于经典的双基推进剂燃烧模型,它与真实情形有一定的差距,因此其燃速计算值与实测值有一定的出入。

3.3 Kumar的分段描述模型^[12]

Kumar对硝胺推进剂燃烧过程的模拟是分段处理。即在低压段,他认为硝胺推进剂燃烧与AP基复合推进剂燃烧相似,因此用其CIT/JPL模型^[13]描述(见图3)。其燃速表达式为

$$r \propto \left\{ \frac{(k/\rho C_s)(6\psi \xi/D_o)z_s \cdot \exp(-E_s/RT_s)}{(E_s/RT_s)[(T_s - T_o)/T_s]} \right\} \quad (7)$$

式中 ψ 为氧化剂颗粒熔化层厚度

但在高压区,氧化剂颗粒熔融层变薄甚至消失,燃面不再是类似均质推进剂的含能液态物,则描述传热的Fourier热传导定律不再适用,因此Kumar又建立了一个新的模型(见图4)来描述高压区硝胺推进剂的燃烧特性,其燃速为

$$r = l z_s p \exp(-E_s/RT_s) \quad (8)$$

而燃速压强曲线上转折点燃速为

$$\hat{p} = k_p/D_p \quad (9)$$

Kumar模型中高压区燃速表达式的导出仅依据燃面上质量平衡条件,笔者认为它对实际燃烧过程中的物理化学性质变化规律的影响考虑不周,需进一步完善。

3.4 Beckstead-McCarty双温时均模型^[14]

Beckstead等人认为在燃面上氧化剂、粘合剂具有各自不同的燃面温度,而不是BDP模型中认为氧化剂与粘合剂燃面温度相同。在其双温时均模型中,求解氧化剂燃烧速率考虑了点火延迟时间和热分解反应速率的影响,同时还考虑了粘合剂热分解速率对燃速的影响。这样燃速求解就采用了时间平均的方法,与BDP模型中面积平均求解燃速截然不同。因此该模型称双温时均模型。^[15,16]对HMX复合推进剂,该模型还考虑了氧化剂种类及粒度不同对燃速的贡献。其燃速表达式为

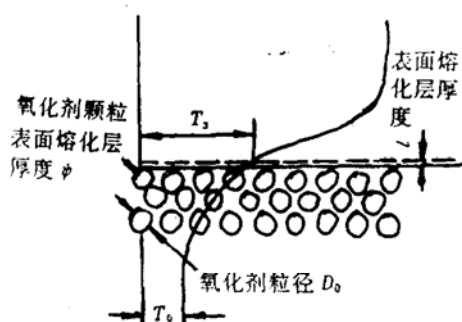


图3 转折点前的燃烧模型(CIT/JPL)

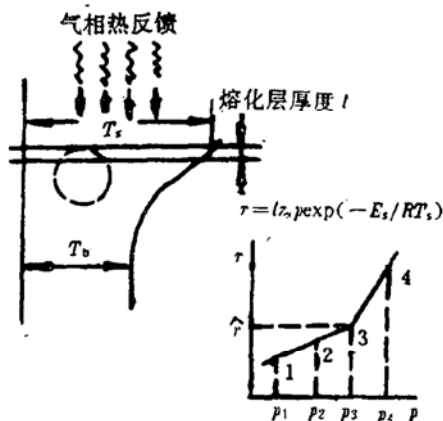


图4 转折点后的燃烧模型

$$r = \Sigma \text{距离} / \Sigma \text{时间} = \Sigma \text{距离} / (\Sigma \text{距离} / \text{速率} + \text{点火延迟时间}) \quad (10)$$

其最终表达式为

$$\bar{r} = \frac{\Sigma N_i D_i (1 + \delta_i)}{\Sigma N_i D_i \left[\frac{1}{r_{ox}} + \frac{t_{ign i}}{D_i} + \frac{\delta_i f_{ti}}{r_i} + \frac{t_{ti} (1 - f_{ti})}{D_i} \right]} \quad (11)$$

式中 N_i 为第 i 种氧化剂的数密度

Beckstead和McCarty计算了十七组不同含量、粒度和级配的HMX/HTPB推进剂燃烧性能,与实测值相比,最大误差为-22%,大于95%的计算值落在±20%的范围内,大约75%的计算值落在±10%的范围内。

该模型体现了氧化剂粒度和级配对燃速的影响,因此适用于多分散氧化剂组成的推进剂。但该模型未考虑硝酸推进剂燃烧特征即燃速压强的Z字形曲线及表面结构,因此也存在一定的缺陷。

4 硝酸/AP少烟复合推进剂燃烧模型

由于硝酸复合推进剂为强烈贫氧性配方,其燃烧热和效率均低,因而其能量和燃速均较低,难以达到实用要求。因此往往在硝酸复合推进剂中加入AP甚至少量铝粉,以提高其燃速,降低燃速压强指数。^[5,6,17,21]

但加入AP则导致硝酸/AP复合推进剂燃烧更为复杂化,目前对其燃烧机理尚未完全认

清。其燃烧性能模拟计算主要在硝胺、AP独立燃烧、无相互作用的假设前提下,运用改进的BDP模型实现的。

4.1 Cohen-Strand模型^[5]

Cohen假设HMX、AP分别独立拥有各自的单元推进剂火焰、扩散火焰,但只有一个终焰,由于HMX单元推进剂火焰的富氧性产物很少,而这些富氧性产物在其初始火焰区域与粘合剂热解产物基本反应完全,故HMX复合推进剂无终焰,即HMX/AP复合推进剂终焰主要由AP复合推进剂燃烧形成。Cohen和Strand提出的混合氧化剂的多火焰模型见图5。

HMX、AP单元推进剂火焰为预混火焰,其高度与初始扩散火焰中反应高度计算同CDP模型,而扩散距离计算时,由于硝胺有熔化层,且存在熔融态粘合剂与硝胺熔化液的相互作用,其扩散距离与压强无关。

与BDP多火焰模型相比,该模型可用于处理多种氧化剂及多级配硝胺复合推进剂,而且可对不同性质的粘合剂(含能与否)进行计算。其质量燃速表达式为

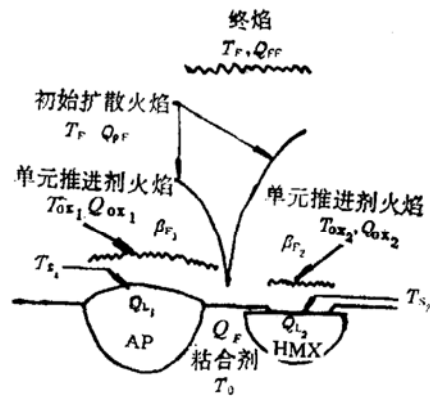


图5 Cohen混合氧化剂多火焰模型

$$a. \text{对惰性粘合剂} \quad m = [\sum(m_{ox} S_{ox})_i / S_o] / \alpha_T \quad (12)$$

$$b. \text{对含能粘合剂} \quad m = \sum(m_{ox} S_{ox})_i / S_o + [1 - \sum S_{oxi} / S_o] \rho_i r_i \quad (13)$$

当考虑金属添加剂的体积分数、表面熔化吸热以及对燃烧温度的影响时,该模型可进一步推广到含铝硝胺/AP复合推进剂燃烧性能的模拟计算。

Cohen和Strand利用该模型对硝胺的种类及粒度对燃速的影响,粘合剂种类对燃速的影响分别进行了实验研究和模拟计算,其计算值与实测值符合良好。

4.2 朱慧HMX/AP(1:1)复合推进剂燃烧模型^[17]

朱慧对HMX/AP(1:1)丁羟复合推进剂及其组份热分解特性研究发现^[12~20],当HMX/AP重量比为1时,其DSC曲线呈单一放热峰的独特特征,故推测HMX与AP形成了低共熔物或HMX分解放热导致了邻近AP的提前分解。根据上述实验结果,她将HMX/AP看成一种氧化剂,利用BDP模型稍加改进,进行了模拟计算,其计算结果与实测燃速值符合较好。

4.3 刘德辉AP/硝胺复合推进剂燃烧模型^[21]

刘德辉选用的AP/RDX复合推进剂燃烧模型同Cohen模型^[5]相似,但他考虑了初始扩散火焰中AP、RDX与粘合剂热解产物反应时的相互作用,即假设两个初始火焰的热化学性质相同,具有相同的火焰温度。同时他还考虑了铝粉对燃速的影响,使之适用于含铝AP/RDX复合推进剂燃速的模拟计算。

该模型导出的质量燃速为AP基推进剂燃速与RDX基推进剂燃速之和、而每一种单一氧

化剂构成的推进剂燃速由相应氧化剂及其周围的粘合剂、铝粉的反应速度和表面结构所决定。对RDX单元推进剂燃速计算,主要参照Cohen的改进BDP模型^[7]。其燃速模拟计算值与实测值间误差大部分在 $\pm 10\%$ 以内。

与硝胺复合推进剂相比,硝胺/AP复合推进剂燃烧的复杂程度大大增加,燃烧机理尚未完全清楚,因此其燃烧模型只能在基于硝胺、AP独立燃烧的假设前提下建立,且其燃烧模型主要脱胎于BDP多火焰模型。由于假设前提本身的可疑性以及燃烧机理认识的不充分,使硝胺/AP复合推进剂燃烧性能计算难以反映真实燃烧反应的物理化学过程,如难以预示有拐点的燃速压强曲线等,所以该类推进剂燃烧模型的可信程度有赖于对其燃烧历程更清晰、更准确的再认识。

5 结论与展望

硝胺复合推进剂燃烧模型可分为两类。一类着重于考虑燃面结构对燃速的影响,如Cohen模型和Kumar模型。另一类则是着重考虑硝胺反应动力学对燃速的影响,如Kubota模型。两者出发点不同,侧重不同,所以其燃烧模型各有千秋,但均有偏颇之感。若两者取长补短,可望更趋合理。但可预见,若果真如此,模型的数学处理将变得更复杂,求解也更为困难。

从燃速表达式看,上述模型也不相同。Cohen模型脱胎于BDP模型,燃速表示为面积平均。而Kubota模型和Beckstend模型则同时考虑氧化剂和粘合剂对燃速的影响,因而燃速求解采用了时间平均法。

硝胺/AP少烟复合推进剂燃烧机理复杂,其燃烧模型发展尚未十分成熟。今后应在硝胺/AP复合推进剂燃烧机理分析方面做大量的研究,为其燃烧模型建立提供更多的信息,使其更能反映其燃烧历程的本质。

众所周知,复合固体推进剂燃烧分为凝聚相和气相两大区域。在这两个区域的反应进程中,同时包含了能量传递、热量传递和质量传递以及化学反应多个过程。由于反应条件如体系压强、温度等因素变化,反应速度控制因素也在化学反应速度和扩散混合速度之间变换,进而影响各传递参数的变化,这样就造成了燃烧模型数学表征的困难化、复杂化。另一方面,硝胺复合推进剂燃烧性能与燃面结构的强烈依赖性以及目前对复合推进剂燃烧反应动力学和速度控制步骤认识的局限性,再加上目前对气相反应动力学参数的不可测性,相当程度地影响了硝胺复合推进剂燃烧模型的准确建立以及严格的燃烧性能理论计算的进行。

目前解决上述问题的主要方法是将模型中某些不可测因子如气相反应动力学参数做为待定因素或修正系数,根据经验或推进剂燃烧性能实测值确定或回归出这些参数值或变化方程,从而进行推进剂燃烧性能的模拟计算。这样往往造成了计算结果的精度与计算模块适用范围间的矛盾。因此笔者认为,今后在燃烧模型方面应做的工作主要有两方面:一方面应借助各种现代化设备,深刻认识复合推进剂燃烧历程,燃面结构与燃烧特征的关系;另一方面则是争取测得可靠的气相反应动力学参数等,彻底弄清各传递系数、反应动力学参数,从而建立精确、简单、可靠的燃烧模型,使燃烧性能计算的精度和运用范围同时大大提高。

尽管目前硝胺类复合推进剂燃烧模型还不尽人意,但它们毕竟为该复合推进剂燃烧性能计算开辟了一个方向,使硝胺类复合推进剂燃烧性能的模拟计算更具有实用价值,尤其是

对含能粘合剂, 铝粉存在时硝胺复合推进剂燃烧性能模拟计算更具有广阔的应用前景。

参 考 文 献

- [1] Summerfield M, et al. Burning Mechanism of Ammonium Perchlorate Propellants. Solid Propellant Research, Vol 1 of Progress on Astronautics and Rocketry. New York: Academic Press, 1960. 141~180
- [2] Becksted M W, Derr R L and Price C F. A Model of Composite Solid Propellant Combustion Based on Multiple Flames. AIAA. J., 1970, 8 (12): 2200~2207
- [3] Condon J A et al. AD-A056892
- [4] Condon J A and Osborn J R 著. 彭培根译. 固体推进剂燃烧理论. 国防科技大学, 1989
- [5] Cohen N S and Strand L D. Nitramine Propellant Research. AD-A033034
- [6] 张仁. 复合固体推进剂的稳态燃烧. 国防科大, 1983
- [7] Cohen N S and Price C F. Combustion of Nitramine Propellants. J. Spacecraft Rocket, 1975, 12(10): 608~612
- [8] 曹泰岳. 关于硝胺复合推进剂燃速特性和燃烧模型的述评. 推进技术, 1989(3)
- [9] Ben-Reuven M and Caveny L H. Nitramine Flame Chemistry and Deflagration Interpreted in Terms of a Flame Model. AIAA. J., 1981, 19(10): 1276~1285
- [10] Cohen N S et al. Model and Chemistry of XMH Combustion. AIAA. J., 1985, 23(2): 276~282
- [11] Kubota N et al. Combustion of HMX Composite Propellants. 12th Symp. (Int.) Space Technol. Sci., 1977: 507~512
- [12] Kumar R N and Strand L D. Theoretical Combustion Modeling Study of Nitramine Propellants. J. Spacecraft Rocket, 1977, 14(7): 427~433
- [13] Kumar R N. Condensed Phase Details in the Time-Independent Combustion of AP/Composite Propellants. Combust. Sci. Technol., 1973, 8: 133~148
- [14] Beckstead M W and McCarty K P. Modeling Calculation for HMX Composite Propellants. AIAA. J., 20(1): 106~115
- [15] Anderson W H et al. A Model Describing Combustion of Solid Composite Propellants Containing Ammonium Nitrate. Combust. Flame, 1959, 3: 301~308
- [16] Beckstead M W. A Model for Solid Propellant Combustion, 18th Symp. (Int.) on Combust, 1981. 175~185
- [17] 朱慧等. HMX/AP(1:1)推进剂燃速模拟计算. 国防科大论文资料91-5014, 1991
- [18] 朱慧, 张仁. 催化剂对HMX/AP推进剂热分解特性的影响. 航空动力学报, 1990(5)
- [19] 朱慧, 张仁. HMX/AP推进剂的热分解. 固体火箭技术, 1990(2)
- [20] 朱慧等. 铅盐在HMX推进剂中催化作用研究. 推进技术, 1990(3)
- [21] 刘德辉, 彭培根. 高氯酸铵/硝胺推进剂燃烧模拟, 推进技术, 1990(4)