

固体推进剂燃烧微观诊断技术述评^①

王 宁 飞

汪 亮

(西安近代化学研究所, 西安, 710065) (西北工业大学航天工程学院, 西安, 710072)

摘 要: 对近年来用于固体推进剂燃烧的微观诊断技术的原理、结果进行了综述, 分析了用扫描电镜、热分析、X-ray 电子能谱仪、红外傅里叶光谱技术、微热电偶测温技术, LIF, CARS 测试固体推进剂燃烧现象的结果, 提出了存在的问题和努力的方向。

主题词: 固体推进剂, 燃烧学, 诊断 (物理), 述评

分类号: V512

MICRODIAGNOSTICS TECHNOLOGY FOR SOLID PROPELLANT COMBUSTION

Wang Ningfei

(Xi'an Modern Chemistry Research Inst., Xi'an, 710065)

Wang Liang

(Coll. of Astronautics, Northwestern Polytechnical Univ., Xi'an, 710072)

Abstract: The basis and results of microdiagnostic technics used for solid propellant combustion in recent years were discussed. The phenomena and measured results by SEM, DSC, XPS, FTIR, micro thermalcouple, LIF, CARS, were analysed and the current problems and improvement method were pointed out.

Subject terms: Solid propellant, Combustion theory, Diagnosis (physics), Review

1 引 言

固体推进剂燃烧机理的研究一直是各国学者努力的目标, 通过对燃烧机理的深刻认识, 查明推进剂燃烧的控制因素, 有利于寻求推进剂配方的优化设计方法, 得到点火、稳态燃烧及不稳定燃烧、敏感特性都较好的推进剂。建立燃烧模型可以优化配方设计以达到预期目标, 并给实验数据拟合、数据整理、经验总结提供理论基础, 而模型又是建立在大量宏观及微观实验基础上的, 大量的实验数据为模型的建立及验证提供保证。本文从微观实验方法及结论, 试图描述推进剂燃烧微观诊断研究现状。

2 燃烧表面结构

推进剂的主要化学反应都发生在表面附近, 表面特性已越来越引起人们的重视。李疏芬^[1]采用扫描电子显微镜、摄影技术、热分析等手段发现双基平台推进剂表面多孔的“珠链”结构, 它是由铅(铜)球与碳球互相吸附而组成, 铅盐分解产物 PbO 是催化核心, 催化了 NO₂ 和醛的反应, 碳和铜起着辅助催化作用, 铅、碳、铜联合使用会改变“珠链”的结构形态, 而

① 收稿日期: 1998-03-08, 修回日期: 1998-05-04

在宏观上表现为燃速的超速、平台、麦撒效应。碳黑的加入在表面形成碳网,并使表面形成的铅球平均直径减小,提高了 PbO 催化的有效比表面,使燃速增加。杨栋^[2]对含黑索金的改性双基推进剂的中止表面利用扫描电子显微镜 (SEM), X-ray 微区分析仪及 X-ray 光电子能谱仪 (XPS) 进行表面结构分析时发现含催化剂的 RDX-CMDB 推进剂中止表面不出现熔层,而以炭层代之。燃烧表面小球的平均粒径随压强增加而降低,而在距表面较深的地方,铅相对含量较大,表面铅含量随压强增加而增加 (2MPa~7MPa),而绝对含量随压强增加而减小。Schroeder^[3]采用降压中止方法,制备 XM39, JA2 及 RDX 的表面样品,用声光红外傅里叶光谱仪 (PAS-FTIR) 得到了距表面不同厚度的谱图,但没有做定量分析。

Price^[4]等在 Leitz 显微镜上用热平台观察了推进剂在氩气环境下加热时样品褪色、发烟、熔化、气泡以及残留物形态,并用热电偶监测样品表面温度,对各种粘接剂、氧化剂、添加剂及粒度级配的材料进行了分析,发现不同粘合剂的熔化现象不相同,Fe₂O₃ 的催化剂作用在 AP 周围,对粘接剂的表现熔化现象影响不大;AP 的分解温度低于粘接剂,AP 细粉由于接触面积较大而易于燃烧。Boyer 等^[5]用高分辨率的彩色 CCD 摄像机对 RDX, XM39, M43, JA-2 等推进剂进行表面观察,燃烧室内充氮气并通过流动使视窗清洁,同时防止边缘串火,发现低压燃烧状态下 (小于 0.5MPa) 的泡沫层厚度与熄火后的厚度相差很大,而在高压下相差不大。燃烧表面有液体及可流动的碳颗粒,这种流动是由于在表面有 5 μ m 的气泡冲击液面而引起的扰动。碳层对于所有推进剂很重要,火焰均从此引伸而出。

Wormhoudt^[6]等用埋置在 RDX 推进剂内部的一对红外光纤发射及收集信号,通过吸收曲线测量 N₂O 和 NO₂,发现 N₂O 和 NO₂ 在固相高温区形成并存在于推进剂固相,而 N₂O 和 NO₂ 信号突然出现,说明 RDX 推进剂液体中存在气泡,推进剂粘合剂结构限制气泡暂时无法进入火焰区,一旦进入光纤观察区就会给出瞬间信号。Fetherolf^[7]用 CO₂ 激光器加热 RDX,发现表面有一层很厚的沸腾熔化层,熔化层内有很大的气泡,用微探针质谱系统测量了气泡内的气体成分,主要是 CH₂O,其次为 H₂O, NO₂, N₂, CO。

Kuo^[8]详细考察了 RDX 单基推进剂的发泡层,对固相气相的物理化学过程做了详细的理论描述,气泡内考虑了 18 种反应物质,27 种化学反应,但由于未知数太多而没有计算结果。

固体推进剂燃面内气泡现象是近年来用各种方法发现的,它可能预示着推进剂燃烧理论的新进展,因此需要进一步细化研究,以期得到更多的信息。

3 推进剂固相燃烧波结构

固体推进剂燃烧波结构影响着压强指数,燃速温度系数等燃速特性。由于燃烧波结构很薄,光学方法测量比较困难,因此人们采用把很细的热偶 (丝径小于 5 μ m) 埋在推进剂样品内部得到从初温 T_0 到 T_s 到 T_f 的燃烧波温度分布曲线,得到热传导过程的时间及空间信息。

Kubota^[9]等用微热偶法对 HMX 的燃烧波结构进行了大量的实验,得到了燃速、表面温度及梯度随压力的变化曲线,计算了从气相导回热量及表面生成热量,看出 HMX 的固相放热与气相反馈热相当。TAGN 由于是非均相的,无法确定燃面位置,仅计算了气相热反馈 A_g 、固相放热量 Q_s 、气相温度梯度中以及燃烧面内产生热量 Γ_s ,非催化及催化的 GAP/HMX 的燃烧波结构显示了气相两段温度急升,第一段靠近表面,第二段在准备区及火焰的边界上。

Zenin^[9]回顾了俄国用微热偶研究双基、复合、催化及含铝推进剂的燃烧波结构,并计算了表面气相区温度梯度、推进剂热层厚度、气相区尺寸、气相膨胀系数、气相反馈热、固相

反应热等特征参数。文献 [10] 利用 $25\mu\text{m}$ 丝径的微型热电偶对硝酸铵 (AN) 基推进剂燃烧波温度分布进行了测量, 讨论了热偶制作及试样准备, 燃烧室、检测仪表及电路, 燃烧表面的确定方法, 热电偶热损失数据的修正方法, 热偶大小和测温角度的影响规律等问题。Miller^[11] 讨论了热偶测温的各种误差来源, 包括不适合的温度补偿, 比热不匹配, 热偶的催化作用, 热辐射损失等。王瑛^[12] 等用 Π 型热电偶研究了含 PNT0 的复合含能催化剂在 Al-RDX-CMDB 推进剂中的催化燃烧机理, 分析了 PNT0, $\beta\text{-Cu}$, CB 三种催化剂单独使用、两者复合以及三者复合使用时对燃烧性能的影响。

固体推进剂燃烧波结构可提供非常有价值的燃烧信息, 目前的测温方法对时间响应还较差, 空间分辨率较低, 单纯依靠减小热偶丝径提高空间时间响应受材料的局限, 因此还需进一步寻找更好的检测方法。

4 推进剂近表面燃气成份及分布测量

固体推进剂火焰内气体组成信息对推进剂燃烧模型非常重要, 已有许多有干扰和无干扰的方法用于测试燃气成份。有干扰测试方法有可能改变流场信息, 测试结果可信度较差, 因此, 近几年来各种无干扰测试技术已成功用于燃气成份测量。

Mallery^[13] 用红外付里叶光谱 (FTIR) 测量了推进剂燃气成份及温度分布, 采用非线性最小二乘法程序把实验得到的吸收光谱拟合到理论光谱, 得到 CO, NO, H_2O 和 CO_2 的绝对浓度以及转动温度, 可看出暗区及火焰区的温度分布。被测样品置于高压四透明窗燃烧室, 用单向阀实现燃烧室压力自动控制。一对窗口发射和接收光谱, 而另一窗口则装有具有标尺的摄像机, 用来精确定位光谱线距燃面距离。推进剂药条由伺服系统匀速送入, 速度略低于燃速, 就可以测量暗区不同位置的图谱。采用 Necolet 光谱仪, 波数分辨率 4cm^{-1} 时采样速率可到 5 幅/秒。结果发现 CO 在暗区中增加, 而 NO 减少。

Modiano^[15] 介绍了一种加快数字采集速度的多通道红外吸收技术以提高时间响应, 这种方法能够修正扭曲吸收光谱的背景干扰, 补偿由于碳黑导致的吸收特性。Gatto^[15] 等还采用红外吸收技术对流动反应器测量了 CO, CO_2 , O_2 , H_2O , N_2O , NO 随时间的变化规律。

Stufflebeam^[16] 等利用激光相干反斯托克斯喇曼光谱 (CARS) 技术得到了固体推进剂在一定压力下近表面燃烧区域的 CARS 光谱, 采用了平面 BOXCARS 提高了空间分辨率并使激光聚焦在非常靠近表面的区域, 从图谱上可以看到 HCN, CH_2O , CO, H_2 , N_2 , CH_4 和 H_2O 分子, 这种方法可以测量燃气中主要化学成份, 通过这些光谱数据有望确定成份浓度和温度。

Tang^[17] 等人用质谱仪 (TQMS) 分析用微型取样器采集的气体样品, 用 Parent and daughter mode 可分辨相同分子量分子。实验在氢气环境下进行, 用 CO_2 激光器点火并保持燃烧, 热流量 $100\text{W}/\text{cm}^2 \sim 400\text{W}/\text{cm}^2$, 环境压力 $0.01\text{MPa} \sim 0.3\text{MPa}$ 。通过样品输送器以及摄像系统可以测取不同位置的气体, 对 RDX 单体及 RDX 复合推进剂进行了测试, 发现表面主要成份为 NO_2 , CO_2 , CH_2O , NO, N_2O , HCN 和 H_2O 复合药火焰区比 RDX 单基药长很多, 基础火焰 (由 CH_2O , NO_2 形成的反应) 与 RDX 不同。

Parr^[18] 对新型氧化剂 ADN 的夹层燃烧结构用平面激光诱导荧光光谱 (PLIF) 或者自然火焰的化学荧光影像来测量成份及火焰区域。PLIF 用 752×240 的点阵, 测量不同基团时用不同波长。测量了 CN, NO 和 OH。发现从 0.1MPa 开始, ADN 的暗区长度随压力升高而迅速降低, 而从 1.4MPa 开始, 火焰几乎贴在粘接剂表面。从 $0.2\text{MPa} \sim 0.3\text{MPa}$ 开始, ADN

能维持自燃而不需外加热源。实验表明,对于正常发动机工作压力,ADN 推进剂表面的扩散火焰不会氧化粘接剂,因而 ADN 的粒度对燃速不会有影响或者负影响;在研究氧化剂用 HMX, TNAZ, AP, ADN 和粘合剂用蜡, HTPB, N5 以及含能粘合剂组成的夹层燃烧模型中发现, TNAZ 比 HMX, RDX 难点燃,且只有在 0.9MPa 以上才可维持自燃,其火焰非常靠近表面;HMX, TNAZ 与粘合剂没有明显的扩散火焰,粘合剂分解产物减缓了暗区反应,使火焰吹离表面,AP 和 ADN 分解产物加速了暗区反应速度而使二次火焰明显地靠近表面,热反馈增加,使硝胺燃速增加。AP, ADN 的氨基(NH_2)可能加速 NO 的还原反应而加速暗区反应。在对纯 RDX 在常压下空气中的温度及浓度分布的研究中发现,火焰表面上方 2.3mm 处, NH 成份有一个最大值, CN 在 2.5mm 处有极值,区域比 NH 稍宽。暗区中主要是 NO_2 和 NO, NO_2 在表面浓度最大,在 1.5mm 处降至 0。暗区中 NO 在 2mm 以内基本不变,而 2.5mm 处急剧变为 0,由 OH 转动温度谱和 NO 吸收谱来计算温度。表面气相温度为 600K, 0.35mm 处升至 1500K,暗区上升很慢,而从 2mm 开始急剧升至 3mm 处的 2600K。

Kuo^[19]采用可分辨的旋光吸收谱测量了 JA-2 推进剂在 6.99MPa 下的火焰温度和 OH 浓度,用最小二乘分析方法得到统计结果,火焰温度为 $(2754 \pm 124)\text{K}$ (1.6MPa), $(2836 \pm 147)\text{K}$ (3.55MPa), $(2852 \pm 179)\text{K}$ (5.62MPa), $(2873 \pm 188)\text{K}$ (6.99MPa);而 OH 浓度分别为 $(2.81 \pm 0.3) \times 10^{-3}\text{mol}$, $(2.61 \pm 0.4) \times 10^{-3}\text{mol}$, $(2.32 \pm 0.19) \times 10^{-3}\text{mol}$, $(1.95 \pm 0.17) \times 10^{-3}\text{mol}$,其结果与平衡流计算结果相符。

由于测试手段的局限性,目前还难以测出对燃烧随时间及空间的细节变化,提高测量仪器的空间及时间分辨率是燃烧测试的重大课题。尽管采用微探头等技术可得到一些空间分辨率高的数据,但这些方法一方面对被测对象有干扰作用,另一方面时间响应还不是很快,得到的数据也仅具参考价值。

5 结 语

固体推进剂燃烧研究仍处在以实验为主导,建立理论模型解释的阶段^[20,21]。对双基、改性双基、复合推进剂建立了许多的模型,有些模型如多火焰模型等可以直接指导配方设计,调节燃烧性能,起到了很强的理论指导作用。由于对燃烧机理的认识还不太清晰,大部分理论停留在定性解释实验现象之阶段,很难起到定量指导作用。特别是近些年来,双基及改性双基推进剂通过采用加入催化剂的方式达到了平台及麦撒燃烧目的,理论的解释均表现出苍白无力的一面,对于近几年发现的催化燃烧气泡现象,还没有建立起燃烧性能与之对应的理论模型,因此建立关联这两类现象的理论有望解决催化燃烧领域的理论模型的空白。

固体推进剂燃烧性能的宏观调节还建立在经验总结的基础上,做为灵魂的催化剂的选择及催化剂处理过程均停留在尝试的水平,通过固定原材料、固定工艺来保证其使用性能,这种“炒菜”式的研究试制方法,须在对燃烧现象的更深层次理解和建立用可测量参数来表达燃烧性能的理论模型指导实践才能从根本上改变目前的现状。

由于大型计算机的使用而使计算化学有望应用于燃烧理论研究。固体推进剂燃烧化学涉及界面物理、界面化学、组份相变、组份分解、组份扩散反应、传热传质等许多复杂的化学物理变化,因而模型异常复杂,计算时间及对计算机容量的要求也极高,而且由于缺乏对燃烧领域的细节理解而使得这种方法难以在短时间内获得应用。

参 考 文 献

- 1 李疏芬, 陈 铭, 崔 强, 等. 双基推进剂催化燃烧的实验研究. 推进技术, 1997, 18 (1)
- 2 杨 栋, 董存胜, 李上文, 等. 硝胺改性双基推进剂燃烧表面结构的研究. 固体火箭技术, 1997, 20 (2)
- 3 Schoeder M A. Condensed-phase processes during solid propellant combustion. V. further observations on depth profiling of burned surfaces of XM39 and M43 propellants. Proceedings of 31st JANNAF Combustion Meeting, 1994: 197~209
- 4 Price E W. Hot stage microscope studies of decomposition of propellant ingredients. Proceedings of 30th JANNAF Combustion Meeting, 1993: 197~209
- 5 Boyer Eric. Observation and characterization of burning surface reaction zones of solid propellants. Proceedings of 31st JANNAF Combustion Meeting, 1994: 211~220
- 6 Wormhoudt J. Embedded infrared fiber optic absorption studies of nitramine propellant strand burning. Proceedings of 31st JANNAF Combustion Meeting, 1994: 317~324
- 7 Fetherolf B L. Litzinger T A. Chemical structure of the gas phase above deflagrating RDX : comparison of experimental measurement and model predictions. Proceedings of 30th JANNAF Combustion Subcommittee Meeting, 1993: 15~30
- 8 Kuo K K, Lu Y C. Modeling of physicochemical processes of burning RDX monopropellants. Proceedings of 30th JANNAF Combustion Subcommittee Meeting, 1993: 235~257
- 9 Zenin A A. Nonsteady burning and combustion stability of solid propellants. AIAA, 1992, 143 (6)
- 10 余宏发. 固体推进剂火焰温度分布测试. 固体火箭技术, 1993 (3)
- 11 Miller M S. An evaluation of imbedded thermal couples as a solid-propellant combustion diagnostic. ADA-219947, 1990.
- 12 王 瑛. 含 PNT0 的复合含能催化剂在螺压改性双基推进剂中的催化燃烧机理问题. 北京: 火炸药燃烧国防科技重点实验室, 1997.
- 13 Mallery C F. Further improvements to FTIR absorption spectroscopy of propellant flames for profiling of species and temperature. Proceedings of 32nd JANNAF Combustion Subcommittee Meeting, 1995: 449
- 14 Modiano S H. Multichannel IR spectroscopy of solid propellant flames : CO and N₂O concentration measurements. Proceedings of 32nd JANNAF Combustion Subcommittee Meeting, 1995.
- 15 Gatto J L. The Oxidation of carbon monoxide by nitrogen dioxide. Proceedings of 31st JANNAF Combustion Subcommittee Meeting, 1994: 367~375
- 16 Stufflebeam J H. Surface diagnostics for solid propellant combustion. Proceedings of 32nd JANNAF Combustion Subcommittee Meeting, 1995: 471~484
- 17 Tang Chingjen. A study of gas-phase processes during the deflagration of RDX composite propellants using a triple quadrupole mass spectrometer. Proceedings of 31st JANNAF Combustion Subcommittee Meeting, 1994: 307~310
- 18 Parr Donna Hanson. RDX flame structure and chemistry. Proceedings of 30th JANNAF Combustion Subcommittee Meeting, 1993: 31~45
- 19 Lu Yeucherng, Freyman Todd, Kuo Kenneth K. Measurement of temperature and OH concentrations of solid propellant flames using absorption spectroscopy. Proceedings of 31st JANNAF Combustion Subcommittee Meeting, 1994: 277~290
- 20 邓鹏图, 田德余. 硝胺推进剂燃烧机理研究的新进展. 推进技术, 1996 (5)
- 21 张 炜, 朱 慧. 硝胺复合推进剂燃烧模型进展综述. 推进技术, 1993 (3)