

改性双基推进剂催化特征燃烧 现象的实验研究^{*}

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: 采用 • 形微热偶、铜台熄火、扫描电镜、单幅火焰照相等技术, 研究了改性双基推进剂催化燃烧特征, 用以催化剂为中心的气泡理论, 解释了催化剂产生超速燃烧的机理。发现催化燃烧推进剂燃烧表面不均匀, 高压下泡沫区比低压下细密而长, 泡沫区的物质为未燃烧推进剂; 更高压力下泡沫区的消失导致平台燃烧区的出现等现象。还提出了均质推进剂固相多反应机理, 并指出压力不同固相反应机理基本相同, 但固相放热程度不同。

主题词: 固体推进剂火箭发动机, 改性双基推进剂, 燃烧试验, 燃烧波, 淬火

分类号: V 512. 2

EXPERIMENTAL STUDY ON THE COMBUSTION PHENOMENON OF CATALYSED MODIFIED SOLID PROPELLANTS

Wang Ningfei

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

Wang Liang

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

Abstract: Using • micro thermocouple, copper stage quenched sample, SEM, flame color photography technics, we had studied combustion phenomenon for typical modified double base propellants. From the results we have put forward a hypothesis that the bubbles stretched from the combustion catalyst could enhance solid heat release, which results in superburning at low pressures, and the foam layer would be unburned propellant residuals resulted from bubbles. Using a numerical calculation method for analyzing combustion wave structure of solid rocket propellants, we can get the detail information of chemical reactions in the condensed phase. There would be no condensed-gas interface, and the surface temperature would be no meaning. The results show that there would be multi-stage reaction mechanism in solid phase and that the reaction mechanism would be the same in condensed phase at different pressures, only the reaction heat release value would be different.

Subject terms: Solid propellant rocket engine, Modified double base propellant, Combustion test, Combustion wave, Quench

1 引 言

固体推进剂稳态燃烧研究一直是很活跃的领域^[1]。在微观结构测试的实验研究方面,通过火焰结构照相,固相燃烧波结构测试及分析,以及各种质谱和光谱分析法测量固体推进剂气相区域的燃气成分及分布;用热分析和能谱分析研究熄火表面的物理结构及化学成分,用彩色 CCD 摄像机及带热台的显微镜研究固体推进剂燃烧结构。由于用内置光纤式 FTIR 探测到推进剂燃烧时固相存在气泡,故气泡的存在是近年来改性双基推进剂燃烧研究的热门课题。在燃烧性能的宏观调节研究方面,通过推进剂不同配方,特别是加入燃烧催化剂的实验研究,可大幅度调节改性双基推进剂性能,得到平台甚至麦撒效应的配方^[2,5]。

至于燃烧理论方面,已经建立了用于改性双基推进剂的各种燃烧理论^[3],对于平台及麦撒推进剂的燃烧,人们也提出了许多理论。但这些理论大部分仍停留在定性解释阶段,目前还没有建立起完整的理论体系。

为此,本文用·形微热偶、铜台熄火、扫描电镜及单幅彩色火焰照相等技术,研究了典型改性双基推进剂的催化燃烧特征,为深入理解改性双基推进剂的燃烧特性及气泡理论等奠定实验基础。

2 实 验

为研究改性双基推进剂催化燃烧特性,设计了一个催化燃烧配方(1[#]),并与空白配方(2[#])进行比较,配方如表1。原材料经过称量、吸收混合、离心脱水、光棍碾压成药片,制成 Φ mm×120 mm 药条,以供测试。

燃速测量采用靶线法,经包覆后的药条置于充高压氮气的燃烧室中,点火后记录定长距离靶线之间的燃烧时间,计算出燃烧值。1[#], 2[#] 配方的燃速曲线见图1。

Table 1 Composition of propellants

Composition/ %	NC	NG	RDX	Ct	Others
1 [#]	34.5	25.2	30	3.3	7.0
2 [#]	37.8	26	25	0	8.9

将两根25 μ m 丝径钨铼热偶丝(其中一根 W95%, Re5%, 另一根 W80%, Re20%)焊接在一起,在焊点用专用工具压成宽70 μ m 厚约5 μ m 的薄片。再将 Φ mm×20mm 的推进剂试样在专用 Π 形刀具上切成两段,将制成的热偶丝架设在下段,并在推进剂表面涂以丙酮,上下试样压紧置于烘箱6 h 后表面涂阻燃剂,晾干。样品在氮气充压的四视窗透明燃烧室内用镍铬丝点火,用数字存贮示波器记录推进剂燃烧时燃烧波温度分布,推进剂1[#] 配方在各个压力下的燃烧波曲线见图2。

将1[#] 配方推进剂试样制成1.5 mm×5 mm×15 mm 的薄片,置于四视窗透明燃烧室中,用氮气充压,点火后采用显微单幅照相技术,得到药条在不同压力下燃烧时的彩色照片,见图3。

同样将1[#] 配方推进剂试样制成5 mm×5 mm×7 mm 的小块, 紧紧压在铜台上, 在不同压力的氮气环境中点火燃烧。由于铜极高的导热性能, 使推进剂接近燃烧末了时无法全部燃烧而导致熄火。对熄火后的残渣连同铜台一起做扫描电镜分析, 得到熄火表面的结构形貌图见图4。同时用 X 射线能谱分析 (EDS) 可得到横切面上主要元素 C、Al、N、Pb、Cu、O 的分布图 (图略)。

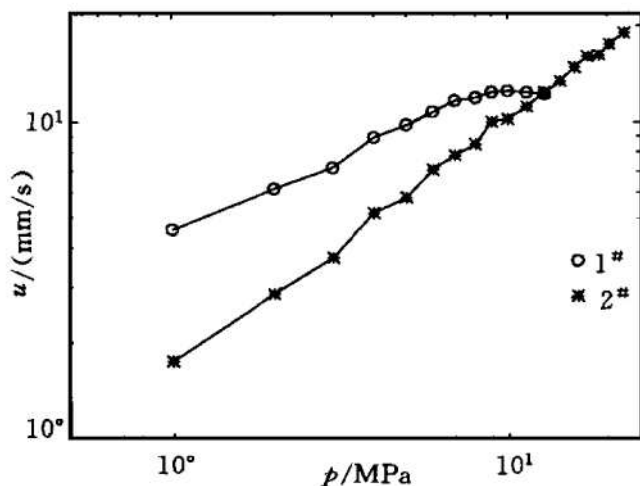


Fig. 1 The u - p curves of 1[#] and 2[#] propellants

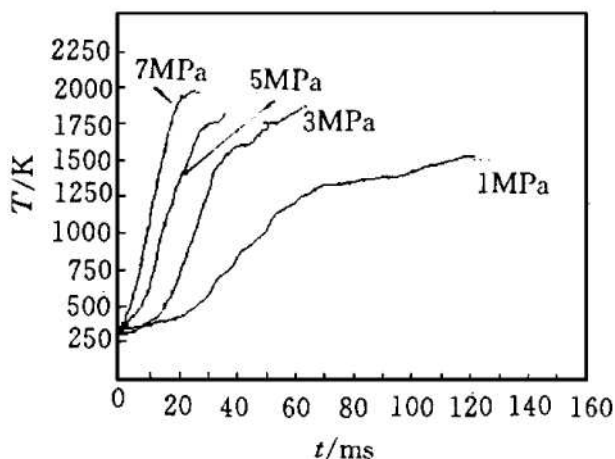


Fig. 2 Combustion wave curves for 1[#] propellant under different pressures

3 实验结果讨论

由图1可知, 在1 MPa~8 MPa 范围内, 由于催化剂的加入, 1[#], 2[#] 推进剂的燃速增值几乎相同, 为3 mm/s 左右, 很可能在该区间内使燃速增加的机理是相同的。

图3的结果表明: 1 MPa 下火焰有明显的暗区, 但在局部发现有从固相区拉出的亮丝, 说明燃烧表面不均匀; 越到高压, 亮线越密集; 低压下表面熔融层有较大的团聚现象, 团聚块以撕裂的形式进入气相; 在1 MPa~7 MPa 范围内, 压力越高, 表面泡沫区越厚, 有明显亮点, 可能是 Al_2O_3 集聚产生的。从而可以推断, 有催化剂的推进剂表面附近反应不均匀, 这也是气泡理论的一个旁证。我们认为, 催化剂降低了固相反应活化能, 使得催化剂周围的固相反应加速, 形成局部气相区。这个区域气体反应比较充分, 温度较高, 到达燃烧表面后气泡打开, 反应完全的气体被释放, 就看到从表面拉出的亮丝。在低压下, 反应相对较缓, 形成气泡的概率较小, 从表面拉出亮丝不多; 而在高压下, 反应剧烈。气泡外的物质未加速反应而残留在表面形成泡沫区。高压下气泡的活性大, 气体从较深的固相区冲入气相, 从而残留在表面未加速反应的物质较厚而低压下较薄, 因此表面泡沫区应该是未反应推进剂, 而不是很多人认为的碳网 (当然表面以碳居多)。由于气泡的反应大部分在固相, 使得固相放热量大幅度提高, 并使推进剂燃速显著增大。

1[#] 推进剂在8 MPa 起出现平台燃烧, 按文献 [4] 的结果认为, 在更高压力下表面泡沫区逐渐消失, 固相反应时间缩短, 路程减少, 反应放热量减少, 致使催化剂增加燃速的效果减弱而致。

从扫描电镜结果 (图4) 看, 推进剂熄火表面很不规整, 很少能看到球形 Al_2O_3 的痕迹。结合 X 射线能谱分析结果可以认为是熔融的 PbO 、 CuO 盖在 Al_2O_3 表面, 形成不规则的表面结构。从剖切面上观察, 存在一些细微的小孔, 说明固相反应比较剧烈。电子能谱显示出表面主

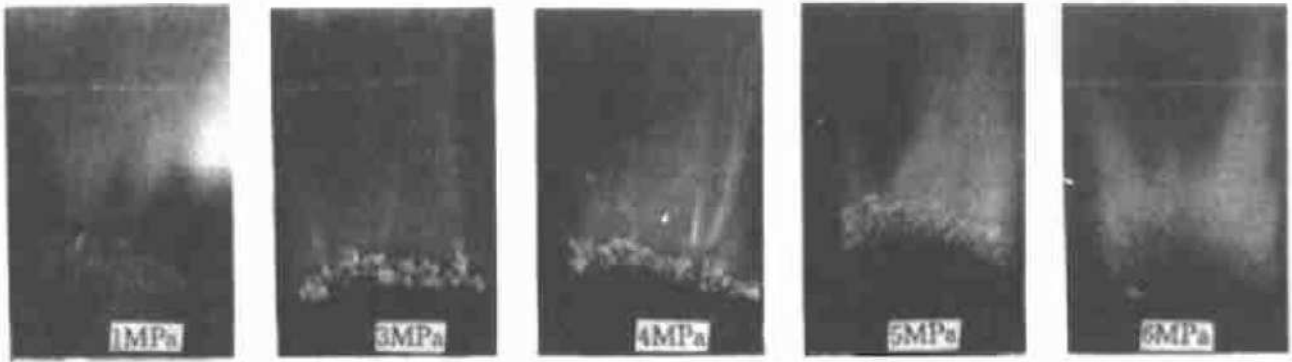


Fig. 3 Flame photos for 1[#] propellant under different pressures

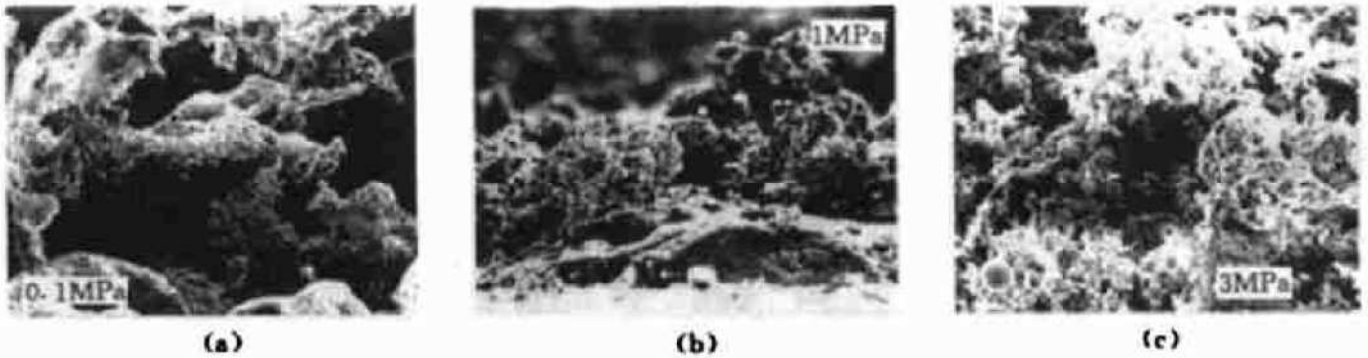


Fig. 4 SEM pictures for 1[#] quenched propellant under 0.1, 1, 3 MPa

要的元素是 Al, Pb, Cu, O; 元素 C, N 在表面相对较少, 深层相对多些。这是因为铜台熄火法使 Al_2O_3 , PbO 冷却凝聚在表面, 用这种熄火方法分析元素分布不能完全代表实际燃烧情况。

从不同压力下温度在 x 轴的分布 $T \sim x$ 曲线(图5)和固相区放热量随温度变化的 $Q \sim T$ 曲线(图6)可以发现, 压力增加, $T \sim x$ 曲线规律基本不变, 仅是温度变化梯度增大; 不同压力下固相放热的规律基本相同, 约在 600 K 和 800 K 出现两次大的放热峰, 说明温度对固相反应的作用机制相仿, 但固相的放热量则随压力的增加而增加, 这与推进剂燃速在 7 MPa 以下随压力增加而增加的规律相符。固相反应在不同的温度区域内有相对独立的放热峰, 约 600 K 时出现第一个放热反应, 约 700 K 时第一个反应完毕; 约 800 K 时出现第二个放热反应, 900 K 时第二个放热反应完毕。因此, 600 K ~ 700 K 之间进行第一个放热反应, 800 K ~ 900 K 之间进行第二个放热反应, 这两个化学反应不同, 反应机理有待进一步研究。当压力较高时, 独立的放热反应峰有消失的趋势。一则可能是高压下化学反应

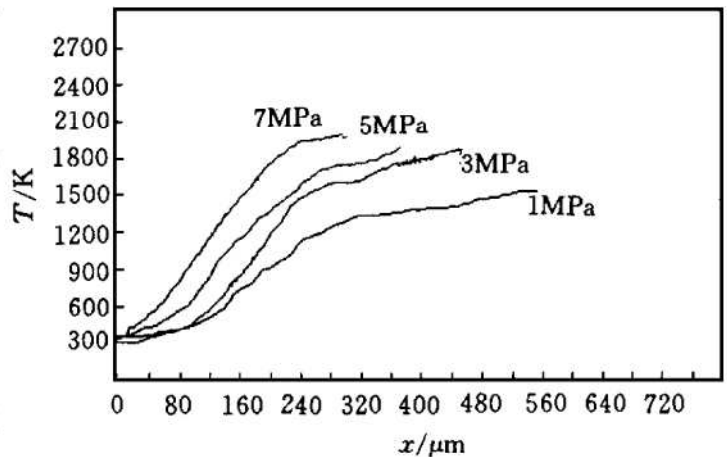


Fig. 5 $T \sim x$ curves at different pressures

当压力较高时, 独立的放热反应峰有消失的趋势。一则可能是高压下化学反应

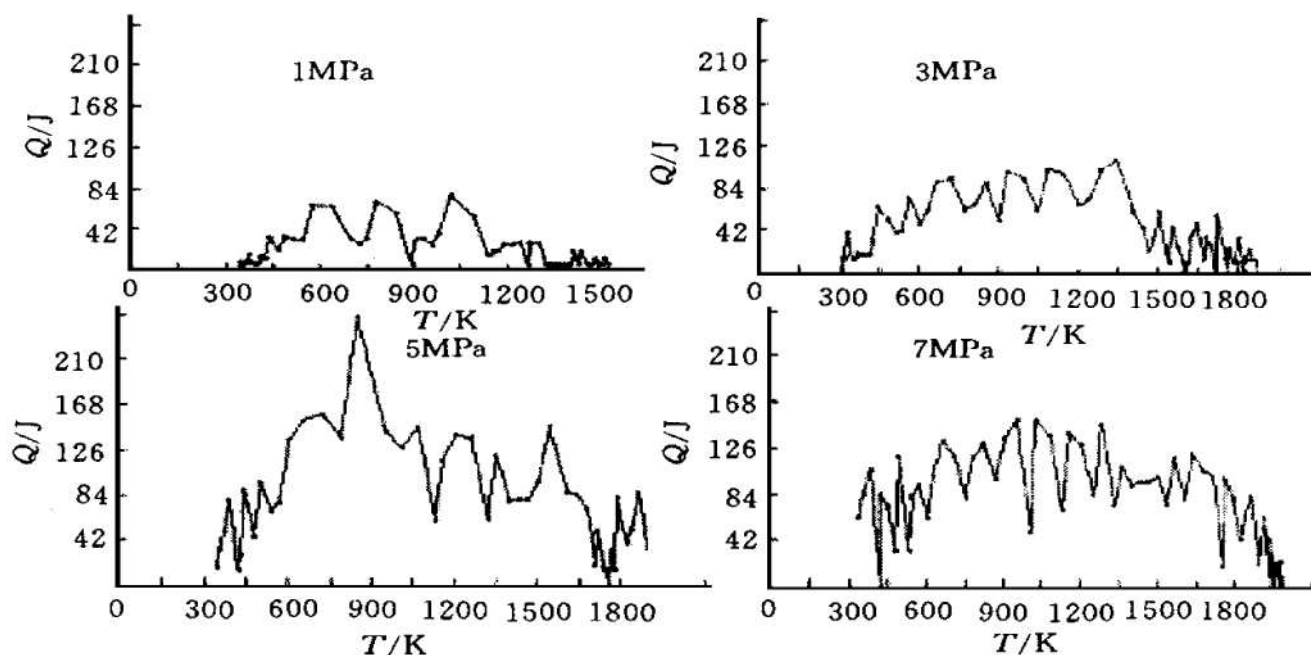


Fig. 6 Heat release in the solid phase at different pressures

剧烈,不同的反应相互交叉而无明显区别;再则可能是对于较高的温度变化热偶动态响应不足。

由图6还可以发现,尽管固相气相界面无法明确确定,气相区的化学反应热无法计算,但仍可看出一些规律:在1 MPa下,1 100 K以上出现暗区;3 MPa下1 400 K以上出现暗区;5 MPa及7 MPa没有明显的暗区。这些结果与火焰照片相吻合。

4 结 论

(1) 用以催化剂为中心的气泡理论,解释了燃烧催化剂产生超速燃烧的机理。

(2) 催化燃烧推进剂燃烧表面不均匀,高压下泡沫区比低压下细密而长,泡沫区的物质应为未燃烧推进剂;更高压力下泡沫区的消失导致平台燃烧区的出现。

(3) 提出了催化改性双基推进剂固相多反应机理的观点,并指出燃烧室压力不影响固相反应机理,但影响固相放热程度。

参 考 文 献

- 1 王宁飞,汪 亮.固体推进剂燃烧微观诊断技术述评.推进技术,1998,19(6)
- 2 Klager K, Zimmerman G A. Steady burning rate and affecting factors: experimental results. Progress in Astronautics and Aeronautics, AIAA, 1992, 143
- 3 王伯曦,冯增国,杨荣杰.火药燃烧理论.北京:北京理工大学出版社,1997.
- 4 Kuo K K, Summerfield M. Fundamental of solid propellant combustion. Progress in Astronautics and Aeronautics, AIAA, 1984, 90
- 5 王宁飞,王 宏,汪 亮.固体推进剂燃烧波结构研究.火炸药学报,1999(2)