

含钾盐的 NC/TMETN 基钝感双基推进剂 火焰结构研究^{*}

赵凤起, 陈 沛, 李上文, 王 瑛, 高 茵

(西安近代化学研究所, 陕西 西安, 710065)

摘 要: 利用单幅放大摄影法研究了含钾盐消焰剂的 NC/TMETN (三羟甲基乙烷三硝酸酯) 基钝感推进剂的火焰结构。结果表明, 不同的钾盐导致该类推进剂的火焰结构各不相同。含有机钾盐 KD 的推进剂的火焰结构保持了平台双基推进剂火焰结构的特征, 而含 K_3AlF_6 的推进剂却有着完全不同的火焰结构。由此可发现 K_3AlF_6 使得推进剂平台燃烧效应消失的原因。

关键词: 双基推进剂; 推进剂感度; 火焰; 推进剂燃烧

中图分类号: V235 文献标识码: A 文章编号: 1001-4055 (2002) 01-0074-05

Flame structure of NC/TMETN insensitive propellant containing different secondary flame suppressors

ZHAO Feng-qi, CHEN Pei, LI Shang-wen, WANG Ying, GAO Yin

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

Abstract: The flame structures of NC/TMETN insensitive propellant containing different potassium salts as the secondary flame suppressors were studied by means of the single frame amplification photography. The results show that different potassium salts enable the flame structure of the propellant to be different. The propellant containing an organic potassium salt (symbolized by KD) maintains the flame structure characteristics of plateau double-base propellant, but the propellant containing K_3AlF_6 possesses completely different flame structure. The reason that K_3AlF_6 makes the plateau effect of the propellant combustion disappear is discovered.

Key words: Double base propellant; Propellant sensitivity; Flame; Propellant combustion

1 引 言

用三羟甲基乙烷三硝酸酯 (TMETN) 取代敏感的二硝化甘油 (NG), 是实现双基系固体推进剂钝感的重要途径。法国已利用该途径研制成一种新型的、无毒的钝感推进剂^[1,2]。但是, 该推进剂仍存在发动机排气羽焰二次燃烧的问题, 如果能抑制其二次燃烧, 则该推进剂将成为集具有低特征信号和钝感特点为一体的新型推进剂。研究发现^[3], 加入钾盐消焰剂可明显地抑制该类推进剂的二次燃烧, 但是有的钾盐却严重地破坏了推进剂的平台燃烧效应。为了揭示不同钾盐对 NC/TMETN 基钝感推进剂燃烧过

程的影响, 为选择合适的钾盐消焰剂提供理论指导, 本文对含钾盐消焰剂的钝感推进剂火焰结构进行了研究。

2 实验部分

2.1 推进剂配方和燃烧性能

设计的配方和燃烧性能如表 1 和图 1 所示。其中, TMETN 由本所制备, 质量合格, 纯度大于 99.5%; TGR 为太根 (TEGDN)、工艺助剂和燃烧稳定剂的总称, 在配方中三者的添加量质量比为 2.5:4.5:1; ΦPb 为邻苯二甲酸铅, A-Cu 为己二酸铜, 它们均为自制; CB 为炭黑, 由抚顺化工厂生产; KD 是一种有机酸钾

* 收稿日期: 2001-04-16; 修订日期: 2001-07-20。基金项目: 国防基金资助项目 (96J12.3.3BQ3401)。

作者简介: 赵凤起 (1963—), 男, 博士, 研究员, 研究领域为固体推进剂配方和燃烧机理。

盐, 和 KNO_3 , K_3AlF_6 均选用化学纯; NPZ 表示无平台区, n 为平台区压力指数。

Table 1 Propellant composition and combustion properties

Samples	composition/ %							Plateau zone p/MPa	n	Burning rates (mm/s)
	NC	TMETN	TGR	ΦPb	A-Cu	CB	Suppressor			
IM-0	59	30	8	0	0	0	0	NPZ	—	—
IM-1	59	30	8	2	0.6	0.4	2/KD	6~ 12	0.063	9.78
IM-2	59	30	8	2	0.6	0.4	2/ KNO_3	10~ 14	0.194	10.06
IM-3	59	30	8	2	0.6	0.4	2/ K_3AlF_6	NPZ	—	—
IM-4	59	30	8	0	0	0	2/KD	NPZ	—	—
IM-5	59	30	8	2	0	0	2/KD	8~ 14	0.119	10.10
IM-6	59	30	8	2	0	0.4	2/KD	8~ 12	0.060	10.37

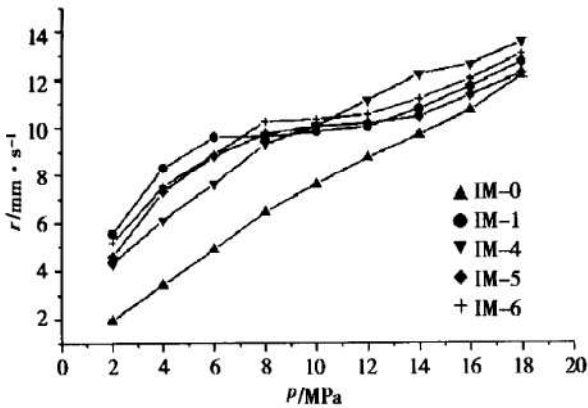


Fig. 1 Combustion performance of NC/TMETN propellant with different catalyst in the presence of KD

2.2 单幅放大摄影法

单幅放大摄影法, 是用来拍摄推进剂在不同压力下稳态燃烧时的火焰结构(燃烧区物理结构)照片的方法。实验时, 把不包覆的 $1.5\text{ mm} \times 4.0\text{ mm} \times 25.0\text{ mm}$ 的样品垂直装在点火架上, 然后, 把点火架放入四视窗透明式燃烧室内, 充氮气使燃烧室内达到预定压力并形成自下而上的流动氮气气氛, 以及及时排出燃气, 保证照片质量。采用 20V 直流电作点火源, 通过程序控制器用 $\Phi 0.15$ 镍铬合金丝从样品上端点燃试样, 在适当时候启动照相机拍照, 即可得到推进剂稳态燃烧时的火焰结构照片。

3 结果与讨论

3.1 平台双基推进剂(PDB)火焰结构特征

火焰结构是燃烧波的物理结构^[4], 它通常由摄影

技术而获得, 为了弄清钾盐对推进剂火焰结构的影响, 了解平台双基推进剂火焰结构特征是非常必要的。我们曾拍摄了压力指数小于 0.1 (6 MPa~ 10 MPa) 的平台双基推进剂的火焰结构照片, 见图 2。

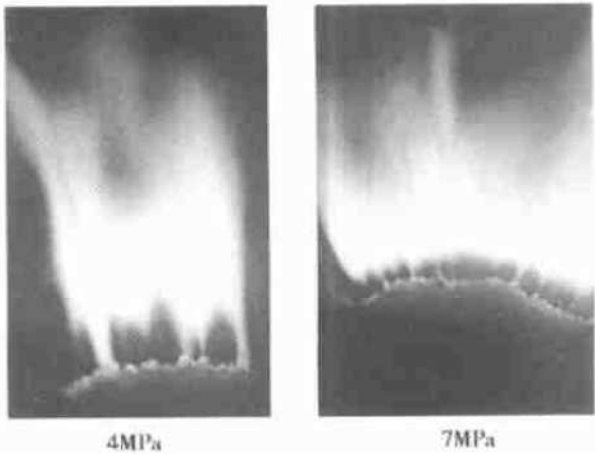


Fig. 2 Flame photographs of plateau double base propellant

从图中可清楚地看出, 平台双基推进剂火焰结构由预热区、亚表面及表面区、暗区和火焰区组成, 各个区没有明显的分界线, 属于理想的预混火焰。这和普通双基推进剂火焰结构类似^[5]。但是, 平台双基推进剂的燃烧表面有发光颗粒^[6], 火焰亮度也比一般双基推进剂大, 暗区厚度较小, 且随压力增加而下降。我们认为, PDB 燃烧表面出现的发光物质是燃烧表面的碳物质和活性组分 PbO 催化周围的气体剧烈反应, 而导致的发光现象。

对于 NC/TMETN 基推进剂, 由于 TMETN 与 NG 有相似的化学结构, 因而, Kubota 通过大量实验研究证实该类平台推进剂与平台双基推进剂有类似的火

焰结构^[5]。基于此,我们即可分析钾盐对平台 NC/TMETN 推进剂火焰结构的影响。

3.2 不同钾盐对推进剂火焰结构的影响

添加不同钾盐的推进剂在 2 MPa、4 MPa 的单幅火焰结构照片如图 3~5 所示。

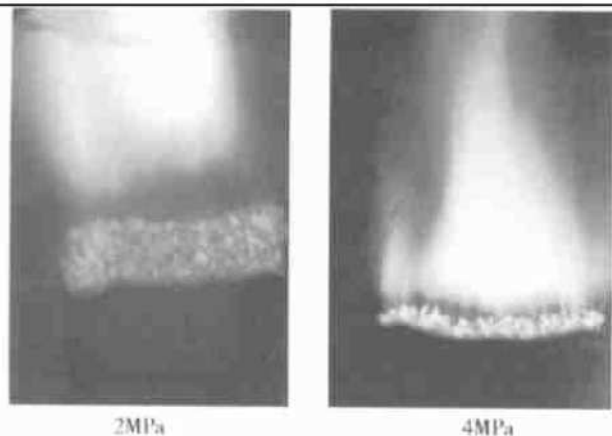


Fig. 3 Flame photographs of the propellant IM-1 containing KD

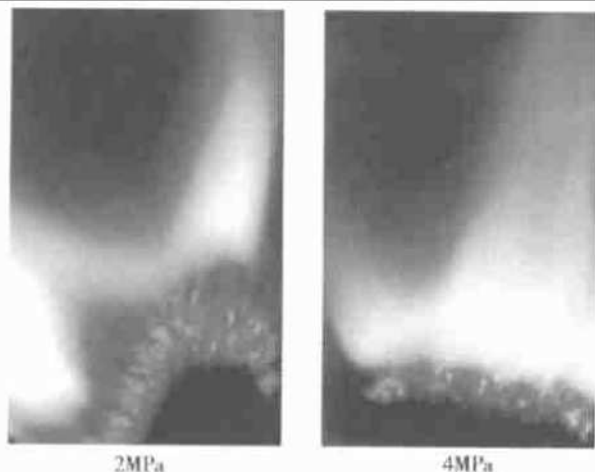


Fig. 4 Flame photographs of the propellant IM-2 containing KNO_3

比较添加不同钾盐的推进剂的火焰结构照片可看出,三者火焰结构截然不同。含 KD 的推进剂火焰结构保持了平台双基推进剂火焰结构的特点,可看出明显的嘶嘶区、暗区和发光火焰区。燃烧表面上的催化反应区,有发亮的颗粒状物质存在,也有碳骨架存在,这说明 KD 加入后对推进剂的催化燃烧产生较小的影响。当压力增大时,在嘶嘶区反应变得更加剧烈,暗区变短,火焰区变得更加明亮。添加 KNO_3 的推进剂亦同平台双基推进剂有类似的火焰结构。2 MPa 时,火焰暗区较大,有较厚的催化 NO_2 和醛进行反应的嘶嘶区;而在 4 MPa 时,暗区几乎消失,燃烧表面上的嘶嘶区亮度变暗,虽可看到少量的亮球,但

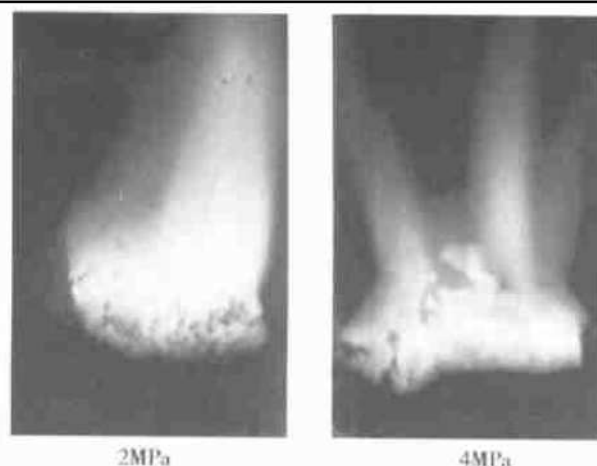


Fig. 5 Flame photographs of the propellant IM-3 containing K_3AlF_6

反应的剧烈程度已不如含 KD 的推进剂那么显著。含 K_3AlF_6 的推进剂有着完全不同的火焰结构,它仅有准备区和火焰区两部分,所谓的准备区,即是所见的推进剂燃烧表面上亮度较暗的部分,也称“暗红区”。随着压力升高,准备区变短。

通过上面的观察分析,认为 K_3AlF_6 的添加改变了双基推进剂的火焰结构,已使得该推进剂不具备平台双基推进剂燃烧火焰结构的特点,因此导致了含 K_3AlF_6 推进剂平台效应消失。有关 K_3AlF_6 对推进剂燃烧性能影响的进一步研究见文献[3]。含 KNO_3 的推进剂虽然仍有类似于平台推进剂燃烧火焰结构,但从 4 MPa 的嘶嘶区看凝聚相亮点明显减少,类似于非催化双基推进剂的水平,导致催化反应程度并不剧烈,这可能是含 KNO_3 的推进剂燃速降低的一个原因。KD 对燃烧火焰结构影响较小,下面对其进行进一步研究。

3.3 催化剂对含 KD 的推进剂火焰结构的影响

从表 1 和图 1 可以看出,既无催化剂也无消焰剂的 IM-0 推进剂,燃速较低,压力指数较大;当加入 KD 消焰剂后,推进剂的燃速明显升高。加入 ΦPb 后,推进剂低压下燃速继续升高,出现了平台燃烧效应。 ΦPb 和 CB 复合使用时,推进剂的燃速在整个测量压力范围内均有所增加,在 8 MPa~12 MPa 压力范围内的指数达 0.066。 ΦPb 和 CB 复合再添加 A-Cu 后,推进剂在 2 MPa~6 MPa 的燃速升高较明显,高压下的燃速却进一步降低,使得推进剂平台区下移,压力指数较小。为了利用火焰结构的差异揭示不同催化剂对燃速的影响,本研究得到了不同推进剂的火焰结构照

片如图 6~8 所示。

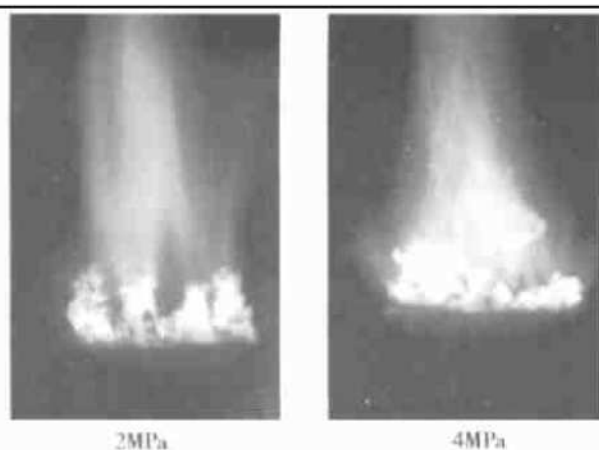


Fig. 6 Flame photographs of the propellant IM-4

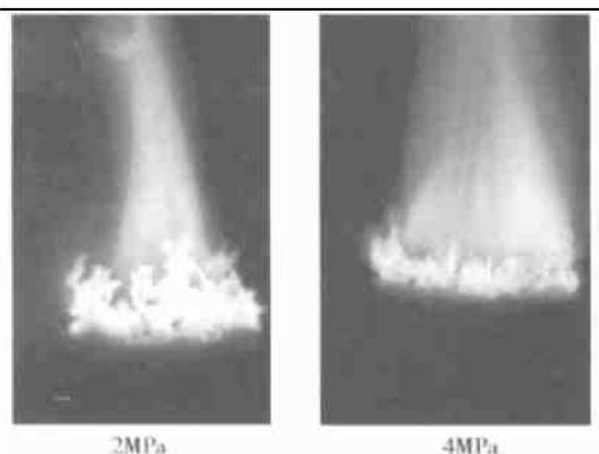


Fig. 7 Flame photographs of the propellant IM-5

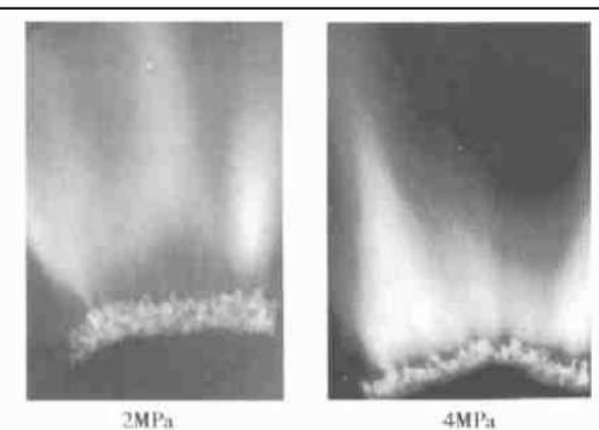


Fig. 8 Flame photographs of the propellant IM-6

当将消焰剂 KD 加入非催化的 NC/TMETN 推进剂后 (IM-4), 在燃烧表面上产生了很多形状不规则的发光物质, 火焰中也漂浮着有亮点的片状物, 可以判断这些是碳骨架或碳网^[7,8] (Carbon frame 或 Carbon net)。随压力增加, 飞入火焰中的碳网增多, 燃烧表

面上火焰亮度增大。按照燃烧催化理论, 上述现象说明, 消焰剂 KD 已起到燃速催化剂的作用。消焰剂 KD 的作用表现在两个方面: 一是 KD 的有机部份使碳物质的生成量增大, 有利于提高推进剂燃速, 显然这是 KD 改变了推进剂组分的分解历程; 二是加剧了火焰区的反应, 使火焰亮度增大。

催化剂的加入, 使 NC/TMETN 推进剂的火焰结构也相应地发生了变化。 $\bullet\text{-Pb}$ 加入后 (IM-5), 燃烧表面的碳网变密, 且更靠近燃烧表面, 这可能是因为在燃烧表面融化的铅吸附在碳网上, 使碳网不易逸出燃烧表面, 从而提高了推进剂的燃速。压力增大时, 燃烧表面火焰明亮, 碳网减少。 $\bullet\text{-Pb/CB}$ 加入后 (IM-6), 燃烧表面的碳网消失, 取而代之的是很厚的红热碳层 (泡沫区), 呈现出平台双基推进剂所具有的火焰结构特征。 Pb/Cu/CB 复合催化剂加入后 (IM-1), 2 MPa 时燃烧表面上的红热碳层厚度变得更大, 火焰暗区变小, 火焰亮度更大。这表明了 CB 和 A-Cu 对 $\bullet\text{-Pb}$ 的催化燃烧具有增强作用, 故导致了推进剂低压燃速增加, 压力指数变小。

分析上述现象, 可以看出: KD 存在时, 炭黑的加入对改变火焰结构起着更重要的作用; KD 对含催化剂的推进剂的火焰结构影响不大, 而且 KD 在低压区对 $\bullet\text{-Pb}$, A-Cu 及 CB 的协同催化作用还具有促进作用。

4 结 论

(1) 三种不同的钾盐导致 NC/TMETN 推进剂的火焰结构各不相同。含 KD 的推进剂火焰结构保持了平台双基推进剂火焰结构的特征; 含 KNO_3 的推进剂仍有类似于平台推进剂燃烧的火焰结构, 但从嘶嘶区看, 催化反应程度并不剧烈; 含 K_3AlF_6 推进剂有着完全不同的火焰结构, 它仅有准备区和火焰区两部分, 看不到发光颗粒物质的存在, 这是其导致平台效应消失的重要原因。

(2) 含 KD 的推进剂, 当不存在催化剂时, NC/TMETN 推进剂的火焰中有发光的碳网存在, 说明 KD 有催化作用, 加入 $\bullet\text{-Pb}$ 后, 这种碳网量增多, 且靠近燃烧表面; 再加入 CB 后, 推进剂的火焰结构发生较大改变, 在燃烧表面上出现了很厚的红热碳层; A-Cu 的加入使红热碳层变得更厚, 这反映了 CB 和 A-Cu 对 $\bullet\text{-Pb}$ 催化燃烧的增强作用。不同推进剂的火焰结构与推进剂的燃速和平台化作用有着密切的联系。

参考文献:

- [1] Fonblance G. A new insensitive and non-toxic double base pro-

pellant for rocket motors [R]. AIAA 94-3193.

- [2] 赵凤起, 李上文, 宋洪昌, 等. 国外新型钝感双基推进剂的研究[J]. 飞航导弹, 1999, (9): 29~ 31.
- [3] 赵凤起, NC/TMETN 基钝感低特征信号推进剂的研究[D]. 南京理工大学, 2000. 10.
- [4] 王伯羲, 冯增国, 杨荣杰. 火药燃烧理论[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 1977.
- [5] Kubota N, Ohlemiller T J, Gtaveny L H, et al. The mechanism of super-rate burning of catalyzed double-base propellants[R]. AD-763786, 1973.
- [6] 董存胜, 张珊珊. 固体推进剂燃烧波结构与燃速及压力

指数的关系研究[J]. 火炸药, 1995, (3): 6~ 12.

- [7] Zhao Fengqi, Li Shangwen, et al. Effect of carbon substances on combustion properties of catalyzed RDX-CMDB propellant[C]. *Solid Propellant Chemistry, Combustion, and Motor Interior Ballistics. Progress in Astronautics and Aeronautics. AIAA*, 2000, Vol. 185. Chap 2. 10: 465~ 475.
- [8] 马燮圻. 高速实时全息干涉摄影在固体火箭推进剂燃烧研究中的应用[J]. 兵工学报, 1988, (4): 58~ 62.

(编辑: 朱立影)

(上接第 62 页)

(2) 在本文的计算条件下, 开始时, 涂层半透明和不透明时的温差 ΔT 和总热流密度之差 Δq 随着涂层厚度(L_c) 的增加而增大, 当 L_c 增加到 0.49 mm 时, ΔT 和 Δq 增大到最大值, 之后, 随着涂层厚度增加反而降低。

(3) 同时考虑表面辐射和涂层内部辐射, 分析计算火箭发动机燃烧室和喷管喉部隔热涂层的热特性, 结果可供火箭发动机热设计参考。

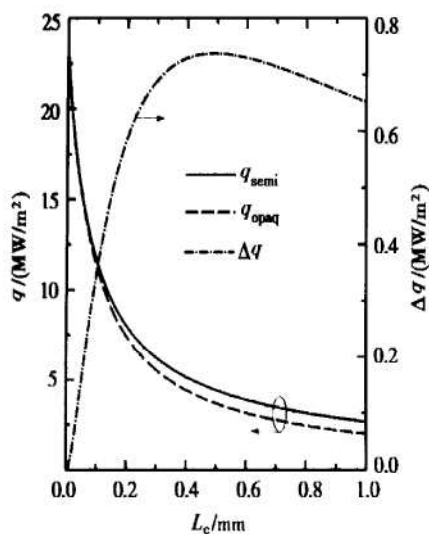


Fig. 3 Effects of coatings thickness on the total heat flux

参考文献:

- [1] Thomas J R Jr. Coupled radiation/conduction heat transfer in ceramic liners for diesel engines[R]. *Numerical Heat Transfer, Part A*, 1992, 21: 109~ 122.
- [2] Siegel R. Green's function to determine temperature distribution in a semitransparent thermal barrier coating[J]. *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, 1997, 11(2): 315~ 318.
- [3] 王平阳, 谈和平, 刘林华, 等. 涡轮发动机高温隔热涂层内的传热研究[J]. 航空动力学报, 2000, 15(3): 268~ 273.
- [4] Nesbitt J A. Thermal modeling of various thermal barrier coatings in a high heat flux rocket engine[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2000, 130(2): 141~ 151.
- [5] Siegel R, Howell J R. Thermal radiation heat transfer[R]. 3rd ed. Washington, DC Hemisphere: Hemisphere and McGraw-Hill, 1992: 23, 33, 115.
- [6] Wang Pingyang, Tan Heping, Liu Linhua, et al. Coupled radiation and conduction in a scattering composite layer with coatings[J]. *AIAA Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, 2000, 14(4): 512~ 522.
- [7] Tan Heping, Ruan Liming, Xia Xinlin, et al. Transient coupled radiative and conductive heat transfer in an absorbing, emitting and scattering medium[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 1999, 42: 2967~ 2980.

(编辑: 盛汉泉)