

固体推进剂燃烧表面温度的预估^{*}

宋洪昌, 王 祎

(南京理工大学 化工学院, 江苏 南京 210094)

摘 要: 通过对燃烧表面附近气相产物的分析, 建立了固体推进剂化学结构与燃烧表面温度 (T_s) 的对应关系。在一定假设和实验的基础上, 使对应关系定量化, 由此提出了预估推进剂燃烧表面温度的方法。由该预估方法计算的燃烧表面温度、及其随压强变化的规律都与实际情况基本一致。并进一步提出了燃烧表面温度与催化剂分解峰温 (T_m) 相匹配原则, 作为推进剂燃烧催化剂选择的新原则。

关键词: 固体推进剂火箭发动机; 燃烧; 表面温度; 燃烧催化剂; 预测; 燃速调节剂

中图分类号: V512.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4055 (2004) 03-0278-04

Method on predicting burning surface temperature of solid propellant

SONG Hong-chang, WANG Yi

(School of Chemical Engineering, Nanjing Univ. of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: A correlation between chemical structure and burning surface temperature (T_s) of solid propellant was conducted by analyzing gas phase products nearby burning surface. The correlation was fixed quantified based on hypothesis and experimental research. A fresh method on how to predict burning surface temperature of solid propellants was demonstrated. Calculated T_s and $T_s \sim p$ curve were corresponding to conclusions in practice. Furthermore, a matching principle between T_s and decomposition peak temperature (T_m) of catalysts was suggested. The matching principle was used to select combustion catalyst of solid propellant. Another new method of design burning rate of solid propellants was described.

Key words: Solid propellant rocket engine; combustion; Surface temperature; Combustion catalyst; Prediction; Burning rate modifier

1 引 言

燃烧表面温度 (T_s) 是推进剂燃烧模型中的重要参数^[1], 国外多数的燃烧模型中的燃速公式都少不了 T_s 因子。燃烧表面附近也是发生凝聚相和近表面气相区催化燃烧的地带, 因而准确测定 T_s 对分析催化燃烧机理、选择催化剂等都十分重要。但到目前为止, 国内外尚未见关于固体推进剂燃烧表面温度理论计算方法的报道。本研究从推进剂的组成结构出发, 通过对燃烧表面附近气相组成的分析, 在一定假设的

条件下, 提出预估 T_s 的方法, 进而提出推进剂燃速设计的新方法。

2 T_s 预估模型的建立

2.1 基本假设

由固体推进剂燃速预估模型^[2-4] 知, 可由推进剂的组成估算推进剂燃烧附近的气相组成, 其中 NO_2 , CH_2O , $[\text{CHO}]$, CH , CO 对应的摩尔数分别为 B_5 , B_4 , B_3 , B_2 , B_1 (对 1kg 推进剂而言), B_j 可由推进剂配方 A_i 与 B_{ij} 矩阵计算而得。

* 收稿日期: 2003-09-03; 修订日期: 2003-11-17。

基金项目: 国家基础研究项目 (J1400D001)。

作者简介: 宋洪昌 (1945—), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 研究领域为固体推进剂配方设计和燃烧性能的研究。

E-mail: wangyidream@vip.sina.com

设固体推进剂配方为 $A_I = (a_1, \dots, a_I)$ 。在特征压强(p^*)下, 燃烧表面的气相组成为 $B = (B_1, B_2, B_3, B_4, B_5)$, 向量 B 可由下式计算: $B = A_I \times B_{IJ}$ 。对于任意压强 p 而言, B 可表示为: $B = (B_1, B_2, B_3 \cdot \eta(p), B_4, B_5)$ 。

其中, $\eta(p) = 2 - e^{(0.6931(1 - p/p^*))}$, 是描述[CHO]自由基自然裂解程度的函数。对于含催化剂的固体推进剂, 向量 B 中第三项改为: $B_3 \cdot [\eta(p) - g(p, X)]$ 。 $g(p, X)^{[4]}$ 是描述催化剂对[CHO]自由基裂解过程影响的函数。

对非催化的固体推进剂而言, 在燃烧表面附近气相中分解产物的总摩尔数可表示为:

$$M_o(p) = B_1 + B_2 + B_3 \cdot \eta(p) + B_4 + B_5$$

对含催化剂的固体推进剂而言, 在燃烧表面附近气相中分解产物的总摩尔数可表示为:

$$M_c(p) = B_1 + B_2 + B_3 \cdot [\eta(p) - g(p, X)] + B_4 + B_5$$

2.2 关于 T_s 物理意义的假设

固体推进剂的热分解是由于其各组分分子中部分化学键的断裂, 而化学键断裂的程度应与燃烧表面温度高低相联系。由此, 可寻求 T_s 与 $M_o(p)$ 或 $M_c(p)$ 的对应关系。由于各类产物的生成是由多种化学键的断裂而来的, 例如: O-NO₂, CHO-CHO, CH₂O-CH₂O, CH-CH, N-NO₂, C-C, -CO-C 等, T_s 的值应与推进剂分解生成燃烧表面产物所需的总能量(用 $E(p)$ 表示)相对应。

对于不同类别的化学键的断裂所需的能量是不一样的。因此, 化学键断裂的总能量可由 B_i 加权统计而得: $E_o(p) = f_1 \cdot B_1 + f_2 \cdot B_2 + f_3 \cdot B_3 \cdot \eta(p) + f_4 \cdot B_4 + f_5 \cdot B_5$

或者

$$E_c(p) = f_1 \cdot B_1 + f_2 \cdot B_2 + f_3 \cdot B_3 \cdot [\eta(p) - g(p, X)] + f_4 \cdot B_4 + f_5 \cdot B_5$$

于是, T_s 可表示为如下形式(摄氏温度):

对非催化的固体推进剂

$$T_{so} = F \cdot [f_1 \cdot B_1 + f_2 \cdot B_2 + f_3 \cdot B_3 \cdot \eta(p) + f_4 \cdot B_4 + f_5 \cdot B_5 - C] + T_0$$

对含催化剂的固体推进剂

$$T_{sc} = F \cdot [f_1 \cdot B_1 + f_2 \cdot B_2 + f_3 \cdot B_3 \cdot [\eta(p) - g(p, X)] + f_4 \cdot B_4 + f_5 \cdot B_5 - C] + T_0$$

式中, $T_0 = 20^\circ\text{C}$; F 为系数; C 为常数, 是考虑到碎片的总数大于断裂化学键的总数而做出的修正, 暂

定为常数。 F , C 和 f_j 可由实测数据归纳后确定。

2.3 T_s 公式

经过与国内外报道的 T_s 数据对比、分析, 应用最小二乘法编程拟合, 分别确定了上述 F , C 和 f_j 。其原理如下:

设 $T_s(p)$ 为被逼近函数, $p_1, p_2, \dots, p_n$ 是一组节点(测量点), T'_{si} 表示 $T_s(p)$ 在节点 p_i 的测量值, T_{si} 为理论计算值。误差 $E_i = T_{si} - T'_{si}$, 且始终假定在不同节点处 T_{si} 相互独立。

设 $\{\varphi_j(p)\} (j = 0, 1, \dots, \text{通常 } j \text{ 取有限值})$, 是压强区间 $[p_a, p_b]$ 上线性无关的函数集, 且始终假定节点 $p_i \in [p_a, p_b] (i = 1, 2, \dots, n)$ 。令函数类 $\phi_m = \text{span}(\varphi_0, \varphi_1, \dots, \varphi_m)$, 又设权函数 $\omega(p) \geq 0$, $\omega_i = \omega(p_i) > 0 (i = 1, 2, \dots, n)$, 并称 ω_i 为权系数。

应用 FORTRAN90 语言编程计算拟合, 要求 $T_s(p)$ 的逼近函数 $y(p) \in \phi_m$, 且 T'_{si} 与 $y(p_i)$ 差的加权平方和满足

$$\sum_{i=1}^n \omega_i [T'_{si} - y(p_i)]^2 = \min_{\varphi \in \phi_m} \sum_{i=1}^n \omega_i [T'_{si} - \varphi(p_i)]^2$$

由此可得出 T_s 的表达式:

$$T_{so} = 15.2 \cdot [B_1 + 1.2 \cdot B_2 + 1.4 \cdot B_3 \cdot \eta(p) + 1.2 \cdot B_4 + 0.6 \cdot B_5 - 3.5] + 20$$

或者

$$T_{sc} = 15.2 \cdot \{B_1 + 1.2 \cdot B_2 + 1.4 \cdot B_3 \cdot [\eta(p) - g(p, X)] + 1.2 \cdot B_4 + 0.6 \cdot B_5 - 3.5\} + 20$$

3 算例和分析

3.1 非催化双基固体推进剂 T_{so} 计算

推进剂化学组成: NC(12.6N) 56%, NG 26.5%, DBP 4.5%, C₂ 3%, V 1%

本文以该非催化双基固体推进剂为例, 应用上述公式计算出 T_{so} 并绘出燃烧表面温度随压强的变化曲线。图1为 $T_{so} \sim p$ 理论对数曲线。

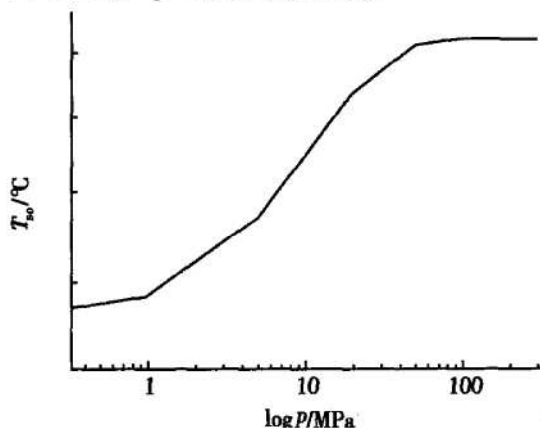


Fig. 1 Calculated surface temperature vs pressure

从结果可知 T_{so} 与燃烧表面温度实测值基本吻合, $T_{so} \sim p$ 曲线也与实际曲线一致(实测数据及曲线略)。

3.2 催化双基固体推进剂 T_s 计算结果

由以上表面温度预估模型, 笔者计算了多种不同组成的固体推进剂的燃烧表面温度, 发现其计算值和实测值均基本一致。现以 SWP-11 双基推进剂(一种催化双基平台推进剂) 为例说明, 其组成为: NC(12.0N) 56.5%, NG 28.0%, DNT 8.9%, C_2 2.6%, V 1.0%, $Pb-Cu$ -CB 复合催化剂 2.3%, 其它 0.7%。

表 1 中, 当压强小于 49.05MPa 时, 表面温度随压强的增加有明显的增加, 而压强大于 68.67MPa 时, 随压强增加又略有下降(一般非催化双基推进剂的表面温度随压强增加没有下降的现象, 如图 1)。这表明催化固体推进剂表面温度受嘶嘶区传到表面上的热量影响较大, 即嘶嘶区传到表面的热量愈多, 表面温度愈高。但由于表面物质的不断分解, 表面温度不会随嘶嘶区反馈热增加而无止境增加下去。对任一特定推进剂, 表面温度均有一极值, 否则将意味着泡沫区产生的热量比维持正常燃烧所需要的热量多, 而这实际上是不可能。本文燃烧表面温度预估模型的计算结果也证明了上述结论。

Table 1 T_s Comparison to cal. value and exp. value of SWP-11 propellant									
Pressure/ MPa	19.6	29.43	39.24	49.05	58.65	68.67	78.48	88.29	
Exp. value ^[5] ($T_s/^\circ C$)	425	460	470	474	480	480	475	470	
Cal. value ($T_s/^\circ C$)	399	439	465	478	482	484	477	454	

3.3 固体推进剂化学组成对 T_s 的影响

将 SWP-11 推进剂配方中的 DNT 分别用 TEGN, DINA, BITN, DEGN 置换, 再分别计算 T_{sc} 。从计算数据结果可得出: 推进剂组分的能量对 T_{sc} 有明显影响, 组分的能量高则 T_{sc} 降低。这一结论与实践中所得出的组分所含能量的大小对燃烧表面温度影响的结论一致。

3.4 硝化棉含氮量对 T_s 的影响

为说明硝化棉含氮量对 T_s 的影响, 以下所示配方为例, 变化硝化棉含氮量, 分别计算 T_s 列于表 2。推进剂组成为: NC 56%, NG 27%, DNT 10%, DEP 4%, C_2 2%, V 1%。

Table 2 Calculated surface temperature ($T_s/^\circ C$)				
Pressure/MPa	N content of NC (%)			
	12	12.3	12.6	13.0
98.1	716.4	716	715.5	714.9
49	705.5	705	704.4	703.7
19.6	626.7	625	624	622.2
14.7	589.4	587.7	586	583.6
9.81	536.7	534.4	532	529
4.9	462.1	459.1	456	451.9
0.98	380.7	376.9	373	367.8

计算结果表明, 随着硝化棉含氮量提高, T_s 则降低。在火箭发动机压强范围(1~30MPa) 内, T_s 约为 450~600 $^\circ C$ 。

3.5 RDX(HMX)-CMDB 推进剂 T_{so} 的估算

推进剂的配方如表 3 所示, T_s 计算结果如表 4 所示。

Table 3 Ingredients of solid propellant (%)						
Number	NC(13.0)	NG	RDX	HMX	DEP	C_2
N-1	35	26	35	0	3	1
N-2	35	26	0	35	3	1

Table 4 Theoretical surface temperature ($T_s/^\circ C$)						
Pressure/MPa	30	20	10	5	2	1
N-1	471.9	448.3	400.3	360.1	328.1	315.8
N-2	471.4	447.8	399.7	359.6	327.5	315.3

计算表明相同配比的 RDX-CMDB 和 HMX-CMDB 推进剂具有相近的 T_{so} 值。

4 催化剂热分解温度(T_m) 数据举例

将本课题组实测和火炸药燃烧国防科技重点实验室提供的催化剂热分解峰温 T_m 数据列于表 5 中。

Table 5 Examples for decomposition peak temperature of catalysts($T_m/^\circ C$)			
Catalyst	$T_m/^\circ C$	Catalyst	$T_m/^\circ C$
Lead subcarbonate	416.5	Lead carbonate	315
Lead phthalate	296.7	$Pb-Cu$ -CB	312.3
Lead anthranilate	259	Lead salicylate	211
Copper adipate	323.6	Lead tannate	200

上述催化剂在双基推进剂和无烟推进剂中有良好的催化作用。不难发现, 这些 T_m 值正好略低于推进剂燃烧表面温度。

5 推进剂设计新方法设想

通常认为,燃烧催化剂的作用主要发生于亚表面反应区和燃烧表面。而催化剂的化学变化首先是分解,其中的产物如 Pb, PbO, CuO 等可能是真正的催化中心物质。因此, T_m 与 T_s 的适应是选择催化剂的重要原则。对于高能高燃速的推进剂, T_s 一般较低,则要求催化剂的 T_m 也低。反之,对于低能低燃速推进剂, T_s 一般较高,则催化剂的 T_m 应较高。所以,在实际推进剂配方设计时,应首先估算 T_s 值(T_{so} 或 T_{sc}),以此作为选择催化剂的重要依据。在实际研究中,可根据 T_s 值寻找具有相当 T_m 值的催化剂。

由以上讨论可提出一种新方法,即在设计推进剂时先由能量指标、工艺性能、力学性能等参数确定推进剂的配方(可以有多个方案),而后利用本研究提出的 T_s 估算法计算出各个配方相对应的 T_s ;进而以 T_s 为参照,选择 T_m 略小于 T_s 的催化剂;然后进行有针对性的实验研究。一般说来, T_m 符合如下关系为最佳:

$$T_{so} > T_m \geq T_{sc}$$

应该指出,催化剂可以是单独的或组合的(如铅盐、铜盐、炭黑的组合)。

6 结 论

(1) 依据燃速预估模型所提出的 T_s 估算公式可

(上接第 277 页)

4 结 论

本文对初始点火压强、变形槽几何尺寸和药柱几何形状在燃烧初始时刻进行了药柱脱粘部位的应力应变分析和燃烧实验验证,结果表明:周向燃烧实验条件下要形成脱粘扩展,脱粘部位装药要有大的拉伸变形。因此,要避免药柱前端人工脱粘部位扩展,离药柱前端人工脱粘部位较近的燃烧药柱形状应尽可能减少变化,特别避免突变。

参考文献:

- [1] Wu S R. Anomalous combustion of solid propellant in propagating debond cavity[R]. AIAA 92-0770.
- [2] Fraises P. Use of J integral as fracture parameter in simplified analysis of bonded joints[J]. *International Journal of Fracture*, 1993, 63: 31~ 47.
- [3] Srinivas M V. Interfacial crack propagation in a thin viscoelas-

定量计算固体推进剂燃烧表面温度,其数值变化规律与实际情况基本符合。

(2) 理论计算所得的 T_{so} 或 T_{sc} , 可作为选择燃烧催化剂(具有相当 T_m) 的重要依据。这将为推进剂新配方设计提供有益的指导。

(3) 含 Al 粉的硝胺改性双基推进剂或复合固体推进剂,燃烧机理相对复杂,对于其燃烧表面温度的预估尚需进一步深入研究。

参考文献:

- [1] Kubota N, Summerfield M. The mechanism of supersonic burning of catalyzed double-base propellants [R]. AD 763786, 1973.
- [2] 宋洪昌. 火药燃烧模型和燃速预估方法的研究[D]. 南京: 华东工学院, 1986.
- [3] 杨 栋. 无(微)烟推进剂催化燃烧机理和模型的研究[D]. 南京: 南京理工大学, 1995.
- [4] Yang Dong, Song Hong-chang. Burning-rate prediction of double-base plateau propellants [J]. *Progress in Astronautics and Aeronautics*, 1999, 185: 535~ 548.
- [5] 董存胜. 对双基推进剂燃速起主导作用的反应区[J]. 火炸药, 1988, (1).

(编辑: 梅 瑛)

tic film bonded to an elastic substrate[J]. *International Journal of Fracture*, 1994, 65: 47~ 59.

- [4] 史宏斌, 侯 晓, 朱祖念. 多种材料人工脱粘应力分析[J]. 固体火箭技术, 1995, 18(1).
- [5] 何国强, 肖育民, 陈 宏, 等. 装药燃烧增压过程中脱粘扩展条件实验分析[J]. 固体火箭技术, 1998, 21(1).
- [6] 吕振中, 蔡国飙, 王英伟. 装药限燃包覆层脱粘和装药裂缝燃烧故障效应的研究[J]. 推进技术, 1998, 19(6). (LÜ Zhenzhong, CAI Guobiao, WANG Yingwei. Experimental investigation on effects of restrict layer debonding and crack burning[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 1998, 19(6).)
- [7] 刑耀国, 王立波, 董可海, 等. 燃烧条件下影响推进剂脱粘扩展的因素[J]. 推进技术, 2001, 22(1). (XING Yaoguo, WANG Libo, DONG Kehai, et al. Factors influence propagation of debond in burning propellant[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2001, 22(1).)

(编辑: 梅 瑛)