

NEPE 高能推进剂凝相燃烧产物的特性分析*

赵志博, 刘佩进, 张少悦, 甘晓松

(西北工业大学 燃烧、流动和热结构国家级重点实验室, 陕西 西安 710072)

摘 要: 通过改进固体推进剂凝相燃烧产物收集装置, 在降低系统复杂程度的同时实现了对工作压强的稳定控制。对 NEPE 高能推进剂在三种工作压强下产生的凝相产物进行了收集, 采用粒度分析仪、扫描电镜、X 射线能谱仪和 X 射线衍射仪对获得的凝相燃烧产物进行了深入分析。结果表明, 对于 NEPE 高能推进剂, 工作压强对峰值粒度的影响不大, 各压强下的平均峰值粒度均在 $1\ \mu\text{m}$ 至 $2\ \mu\text{m}$ 之间; 大部分粒子呈规则球形, 少数大粒子会发生形状改变; 铝粒子在燃烧室中一般不会全部被氧化成 Al_2O_3 。

关键词: 固体火箭推进剂; 复合推进剂; 高能推进剂; 推进剂燃烧; 燃烧产物

中图分类号: V435.12 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4055 (2010) 01-0069-05

Combustion peculiarity of condensed-products of NEPE propellant

ZHAO Zhi-bo, LIU Pei-jin, ZHANG Shao-yue, GAN Xiao-song

(National Key Lab. of Combustion, Flow and Thermo-Structure, Northwestern Polytechnical Univ., Xi'an 710072, China)

Abstract An improvement was achieved in the condensed-products collection system of solid propellant to decrease its complexity and the steady control of operating pressure was obtained. Condensed-products of NEPE propellant under three different operating pressures were collected and then analyzed by means of Mastersizer 2000, SEM, EDS and XRD. The results indicate that operating pressure has little effect on the average granularity peak value which lies between 1 and $2\ \mu\text{m}$. Most of particles in the combustion products from aluminum-containing propellant remain spheroid and only a few of large size particles would deform. Usually aluminum powder in propellant would not be exclusively turned into Al_2O_3 .

Key words Solid rocket propellant; Composite propellant; High energy propellant; Propellant combustion; Combustion product

1 引 言

现代复合推进剂出现以来, 铝粉一直作为燃料添加到推进剂中, 以提高比冲和抑制高频不稳定燃烧。在发动机工作过程中, 会形成以铝及其氧化物 Al_2O_3 为主的凝相粒子, 凝相粒子的存在会对发动机能量特性、绝热材料的烧蚀特性和发动机燃烧不稳定产生影响。因此, 推进剂配方和发动机的设计者对推进剂中铝的燃烧状况十分关心, 国内外在此领域开展了大量的研究工作^[1~4]。

随着对固体火箭发动机工作过程研究的不断深入, 人们希望对铝的燃烧有更为清晰的认识; 另一方面, 固体推进剂燃烧温度不断提高, 铝的原始粒度也

发生了变化, 燃烧室中凝相产物的粒度和燃烧效率成为目前比较关心的问题。研究发现, 不同粒度的凝相粒子对大型固体发动机中出现的低频燃烧不稳定的作用机制是不同的, 铝的分散燃烧对燃烧不稳定可能起到增益作用^[5~6]。在美国的先进火箭发动机仿真 (CSAR) 研究中, 为了更准确地建模, 利用激波管对直径为 $5\ \mu\text{m}$ 的铝的燃烧开展了研究, 通过 Al_2O_3 的发射光谱确定燃烧时间, 研究压强、水蒸气浓度对细粒度铝燃烧特性的影响, 发现细粒度铝的燃烧模型与 Beckstead 的经典模型并不一致^[7]。随着国内高能推进剂的应用以及大型固体发动机研究工作的开展, 对固体发动机中铝燃烧的深入认识也日渐迫切。

由于燃烧室内的高温高压环境和烟尘的影响, 对

* 收稿日期: 2009-01-06 修订日期: 2009-03-16

基金项目: 国家自然科学基金 (10602047)。

作者简介: 赵志博 (1978—), 男, 硕士生, 研究领域为航空宇航推进理论与工程。E-mail: znavy1023@163.com

高温凝相粒子进行有效的状态冻结和收集分析是研究其燃烧特性的重要实验手段。本文采用密闭容器法收集凝相粒子,通过准确的压强控制,获得高能推进剂在不同压强条件下的凝相燃烧产物,进而利用粒度分析仪、扫描电镜、X射线能谱仪和X射线衍射仪对获得的凝相燃烧产物进行了深入分析,为推进剂配方研制、燃烧模型研究、发动机设计和发动机工作过程数值模拟提供了可靠的原始数据。

2 实验条件和分析方法

2.1 凝相粒子的收集方法

文献[8]发展了一种双容器粒子收集装置,其基本设计思想是利用水来冻结固体推进剂的燃烧产物,用两个高压容器来实现对模拟燃烧室压强的保持和粒子收集功能。此装置的优点在于整个实验条件是个密闭空间,能够对燃烧产生的全部粒子进行收集,保证了粒度分析的精确性。不足之处是在推进剂燃烧时间内,压强保持不够平稳。图1显示了典型的压强曲线,压强曲线起伏较大(实际压强峰值比预设压强要高出近1.5 MPa),不利于准确分析压强对凝相燃烧产物粒度分布的影响。

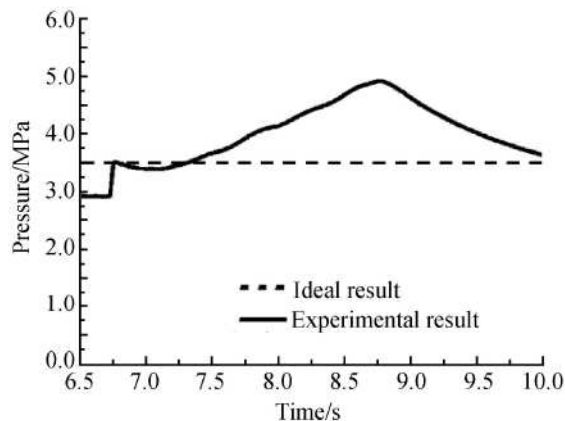


Fig 1 Pressure-time curve in particle collection container in ref [8]

要准确分析压强对凝相粒子特性的影响,燃烧时间内工作压强保持的平稳性是实验的关键因素。本文在文献[8]的基础上改进了粒子收集系统,去掉压强保持容器,在粒子收集容器底增加排水卸压流量控制装置,在燃气生成以及与水蒸气作用导致燃烧室压强升高的瞬间喷射出水,控制容器中压强的变化,获得平稳的工作压强。由于收集容器的高度足够,保证了压强控制时从底部只喷射出水,粒子并未流失。

实验时由气源系统向实验器中充氮气建立初始工作压强,通过改变出水孔板直径来进行出水流量控

制,不同工作压强下所对应的出水孔板直径由热力计算和初步试验获得。实验中考虑了气动控制阀的响应时间,设置合理的点火与排水阀开启时序。改进后的实验系统如图2所示。

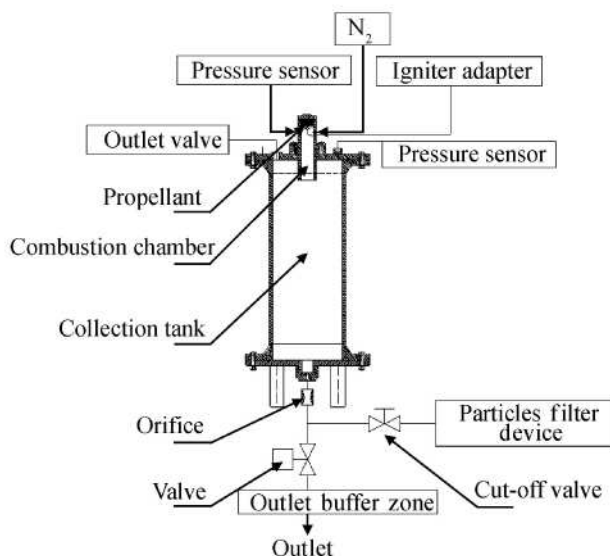


Fig 2 Sketch map of the improved particles collection system

图3是经过改进的粒子收集系统实验压强曲线(以9.0 MPa实验为例)。可以看出,压强保持装置作用明显,工作压强平稳度好。

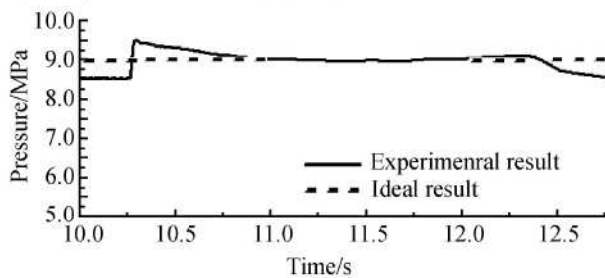


Fig 3 Pressure-time curve in particle collection container (9.0 MPa)

2.2 粒子燃烧特性的分析方法

凝相粒子的粒度分布、外观形态、成分结构以及氧化程度是研究粒子燃烧特性的重要参数,本文采用的分析方法有:

(1) 粒度分布: 选择基于激光衍射散射原理的 Mastersizer 2000 激光粒度分析仪对粒子粒度进行测定。该仪器应用了完全的米氏 (Mie) 光散射理论,提高了对微小粒子测量的精度,克服了老式粒度分析仪采用夫朗和费 (Fraunhofer) 近似光散射理论所带来的测量范围受限制、漏检率大等问题。

(2) 外观形态和成分构成: 采用 JSM-5800 扫描

电镜 (SEM) 联用 Isis 型 X 射线能谱仪 (EDS) 对凝相粒子样品进行分析, 在放大倍数为 400 倍至 8000 倍范围内对典型粒子形态进行图像分析, 并对其中有代表性的凝相粒子的元素成分及原子数比进行分析。

(3) 氧化程度: 采用 D MAX-2400 型 X 射线衍射分析仪 (XRD), 对凝相颗粒的物质种类和晶相进行分析, 测定晶体特质结构参数及与之有关的物理常数及物理量。从而分辨出燃烧产物中的物质构成, 从铝和 Al_2O_3 的比例得出凝相粒子燃烧氧化效率。

2.3 实验方案

本文重点研究 NEPE 高能推进剂在不同工作压强下产生的凝相粒子粒度分布和燃烧特性。实验分 A、B 两组进行, 每组均在 5.5 MPa、7.0 MPa、9.0 MPa 三种工况下进行粒子收集实验, 在各组每个工况实验中抽出两个样本进行粒度分析。

3 实验结果与分析

3.1 凝相燃烧产物的粒度分布

在粒度分析中发现, 对采集样品进行超声波打散后, 粒度曲线明显左移, 小粒径粒子增多, 如图 4 中 7.0 MPa 实验的粒度分布曲线所示。这说明在收集过程中有高密度小粒径粒子的结团现象, 为了消除这种现象给粒度分析造成的误差, 在粒度分析前, 对各压强下收集到的凝相粒子样品先采用超声波将其结团进行了打散, 然后分析。

另外, 在 7.0 MPa 实验中, 对 A 组和 B 组实验分别进行重复性粒度分析 (图 4), 可以看出, A 组实验所抽的两个样本的粒度分布曲线基本重合, B 组也同样, A 组和 B 组粒度分布曲线相差不大。这说明, 相同压强下, 同组实验各样本的粒度分析重复性好, 不同组的实验相差不大, 数据是稳定且可靠的。

图 5 是 NEPE 高能推进剂在不同工作压强下的粒度分布, 可以看出, 随着工作压强升高, 粒度分布逐渐集中。压强对平均峰值粒度的影响不大, 各压强下

的平均峰值粒度均在 $1 \sim 2 \mu\text{m}$ 之间。

3.2 凝相燃烧产物的表面特征

对收集到的粒子进行扫描电镜分析。发现 NEPE 高能推进剂燃烧后, 绝大多数凝相粒子外形规则, 呈球形 (如图 6 中的点 2、4 等等), 还有少量外形不规则的聚集块 (如图 6 中的点 1、3 等等)。

在燃烧过程中, 大粒径粒子在燃烧过程中可能会发生一些外形变化, 尤其是 $100 \mu\text{m}$ 左右的凝相粒子。在对收集样品的扫描电镜分析过程中, 捕捉到了几种大粒子形变形式 (如图 7 所示。注: 图片不完全来自 NEPE 推进剂, 但不影响对该推进剂的燃烧特性分析, 故一并给出)。孔洞形的破碎形式 (图 7(a)) 说明了在凝相粒子燃烧过程中, 内部的液态铝会因为热膨胀系数比氧化铝外壳大很多以至于膨胀冲破外壳溢出, 形成孔洞; 由于粒子在碰撞、熔融过程中可能有表面杂质的掺入, 所以, 熔合的聚集块一般含有多种元素; 粒径相差很大的粒子, 小粒子碰撞到大粒子后, 不足以改变大粒子形态, 会附着于大粒子表面, 而使粒径增大。

总体来看, 小粒子的完整性要好得多, 燃烧室中的凝相颗粒主要以球形小颗粒为主, 这一点与前面粒度分析曲线的结果是一致的。

3.3 高能推进剂中铝的燃烧特性

为了研究高能推进剂中铝的燃烧特性, 采用 X 射线能谱仪对收集样品进行成分分析。表 1 给出了图 6 中有代表性的凝相粒子的成分构成, 其中, “Element/%” 是凝相产物中对应元素的质量百分含量, “Atomic/%” 是原子数百分含量。从测试结果看, 形状越规则, 成分越简单; 球形粒子不分大小 (图 6(a) 图中点 2、4 (b) 图中点 2), 主要成分都为 Al 和 O; 形状不规则的凝集块 (图 6, (a) 图中点 1、3 (b) 图中点 1), 含 C 量较高, Al 的含量较球形粒子少, 应该是 Al_2O_3 、C 等元素构成的混合物, 其中还有一些 Cu、Fe 等杂质, 可能是点火线 (铜线) 和管路 (含 Fe) 等杂质

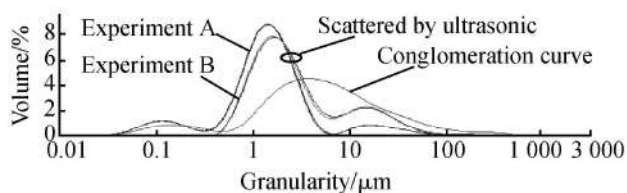


Fig 4 Diameter volumetric distribution of condensed phase conglomeration state VS scattered by ultrasonic (7.0 MPa)

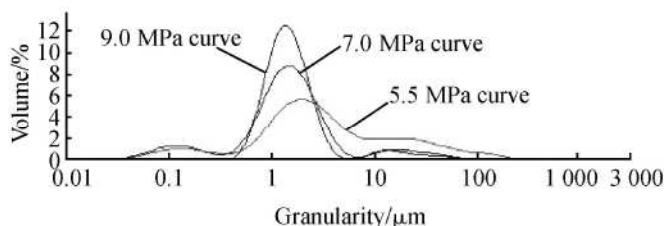
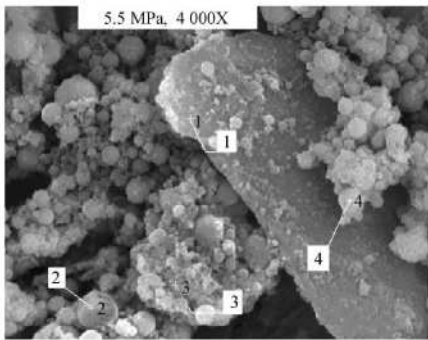
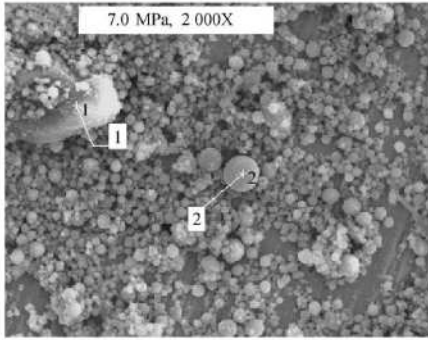


Fig 5 Diameter volumetric distribution of condensed phase of NEPE

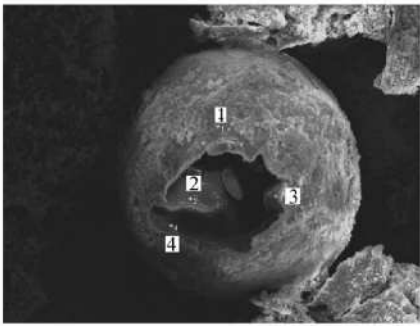


(a)

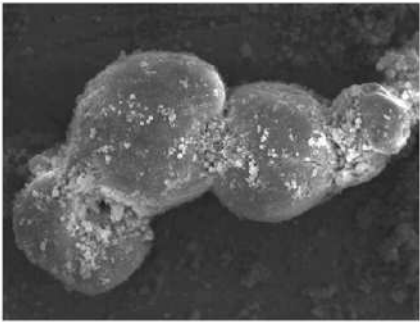
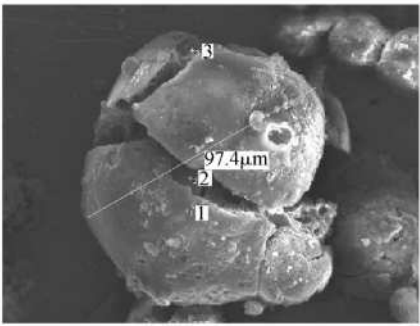


(b)

Fig 6 Picture of SEM analysis



(a) Fragmentation form—hollow or craze



(b) Collision and fusion or cling

Fig 7 Manners of particles distortion

掺入所致。

另外,值得注意的是,含铝推进剂燃烧后,如果铝颗粒被完全氧化成 Al_2O_3 , Al和 O 的原子数比应大致为 2 3约 0.67左右,而从表 1看,规则粒子的 Al和 O 原子数比大于此值,铝元素含量较氧元素高,如果再加上氧元素和其他元素(如 C, Si等)结合的因素,铝元素就更多了,可推知在本实验条件下,含铝推进剂燃烧后,燃烧室中的铝粒子并不能完全被氧化成 Al_2O_3 。对图 7(a)出现孔洞的大粒子内外表面进行成分分析

(如表 2所示),内表面(点 1)Al成分很高,外表面(点 2)为 Al和 O 均占一定比例,从铝元素含量在规则颗粒中内高外低的特点可以推知,铝颗粒的燃烧是一种破碎燃烧的过程,即,内部的单质铝突破 Al_2O_3 外壳进行燃烧。

为了更进一步了解铝粒子被氧化的程度,对收集样品进行了 X射线衍射(X-ray diffraction)分析。样品分析范围为 $5mm \times 10mm$ 。由于非晶态物质(如胶体杂质和碳粉等)不会被分析,含量极少的晶体物质

Table 1 Element analysis of representative particles displayed

Elements		C	O	Al	Fe	Cu	Si	Mg	Ca	Atom icity ratio Al/O
A	Point 1	Element/%	21.31	27.49	30.19	8.12	5.80	4.62	2.46	—
		Atom ic/%	34.69	33.60	21.88	2.84	1.78	3.22	1.98	—
	Point 2	Element/%	—	33.75	66.25	—	—	—	—	—
		Atom ic/%	—	46.21	53.79	—	—	—	—	—
	Point 3	Element/%	12.38	22.66	49.96	4.64	8.77	1.59	—	—
		Atom ic/%	22.53	30.94	40.46	1.81	3.02	1.24	—	—
	Point 4	Element/%	—	34.72	63.30	1.98	—	—	—	—
		Atom ic/%	—	47.32	51.15	1.54	—	—	—	—
B	Point 1	Element/%	54.89	23.00	14.07	0.50	7.03	—	—	0.50
		Atom ic/%	68.60	21.58	7.83	0.14	1.66	—	—	0.19
	Point 2	Element/%	—	30.06	69.94	—	—	—	—	—
		Atom ic/%	—	42.03	57.97	—	—	—	—	—

Table 2 Element analysis of hollow particle

Elements		Al	O	Si	Cr	Fe
Point 1	Element/%	67.07	32.28	0.54	0.06	0.06
	Atomic/%	54.94	44.59	0.42	0.03	0.02
Point 2	Element/%	95.58	4.42	—	—	—
	Atomic/%	92.76	7.24	—	—	—
Point 4	Element/%	89.62	10.38	—	—	—
	Atomic/%	83.66	16.34	—	—	—

也不显示,所以,分析结果主要显示了 Al 和 Al_2O_3 的比例构成。结果如表 3 所示。可见,推进剂所含铝粉中,平均约有 9.1% 的铝粒子没有被氧化,仍以单质形式存在。由于采用水来冻结粒子状态,高温凝相粒子在水中会进一步被水氧化,所以,NEPE 高能推进剂在本实验条件下,未被氧化的单质铝至少占 9.1%。同时也可以看出,随着工作压强的升高,铝粒子被氧化的程度会越来越深,单质铝会有所减少。

Table 3 Results of components analysis by X-ray diffraction %

Pressure	5.5 MPa	7.0 MPa	9.0 MPa
Al	9.84	9.46	8.54
Al_2O_3	90.16	90.54	91.46

4 结 论

- (1)改进的固体推进剂凝相燃烧产物收集装置,能够有效控制工作压强的平稳性,在精确分析燃烧室压强对粒子燃烧特性的影响研究中是行之有效的。
- (2)对于 NEPE 高能推进剂,随着工作压强升高,粒度分布逐渐集中。压强对平均峰值粒度的影响不大,各压强下的平均峰值粒度均在 1~2 μm 之间。

(3)在燃烧室中,凝相产物中小粒子占多数,且呈规则球形,球形粒子无论大小其成分均为 Al_2O_3 或 Al_2O_3 外壳包覆下的铝粒子,粒径为 100 μm 以上的大颗粒数量较少。

(4)在本文实验条件下,含铝推进剂燃烧后,燃烧室中的铝颗粒一般不会全部被氧化成 Al_2O_3 。

参考文献:

[1] 张明信,王国志,魏剑维,等. 影响 Al_2O_3 凝相尺寸分布的因素[J]. 推进技术, 2001, 22(3). (ZHANG Ming-xin, WANG Guo-zhi, WEI Jian-wei et al. Factors influencing Al_2O_3 condensed phase sizing distribution [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2001, 22(3).)

[2] 李江,娄永春,刘洋,等. 聚集状态对固体火箭发动机颗粒粒度分布的影响[J]. 固体火箭技术, 2005, 28(4).

[3] Wang X, Jackson T L, Buckmaster J. Issues in the combustion of aluminized heterogeneous propellants [R]. AIAA 2006-1158.

[4] Najjar F M. Effects of aluminum propellant loading and size distribution in BEATS motor: a multiphysics computational analysis [R]. AIAA 2005-3997.

[5] Fabignon Yves, Dupays Joel. Instability and pressure oscillations in solid rocket motors [J]. *Aerospace Science and Technology*. 2003 (7).

[6] Greatrix D R. Particles for instability suppression in solid rocket motor [R]. AIAA 2007-5804.

[7] Lynch P, Glumac N, Krier H. Combustion of 5- μm aluminum particles in high temperature, high pressure, water vapor environments [R]. AIAA 2007-5643.

[8] 刘佩进,白俊华,杨向明,等. 固体火箭发动机燃烧室凝相粒子的收集与分析[J]. 固体火箭技术, 2008, 31(5).

(编辑: 张荣莉)