

细粒度 AP的改性双基推进剂燃速预示模型^{*}

封 锋, 陈 军, 宋洪昌, 郑 亚

(南京理工大学 机械工程学院, 江苏 南京 210094)

摘 要: 在一维气相稳态反应流模型的基础上, 讨论了细粒度 AP对改性双基 (CMDB) 推进剂燃速的影响, 引入工艺粒度 d_s^* , 修正了 AP对燃烧表面结构影响因子 f_{AP} 和分解影响因子 g_{AP} , 建立了适用于细粒度 AP的 CMDB 推进剂燃速预示模型, 该模型可从推进剂化学结构参数出发, 定量计算 AP-A CMDB推进剂的燃速。结果表明: 在压强 9.8~19.6 MPa条件下, 不同 AP粒度和含量下的燃速计算结果和实验结果吻合较好, 大部分误差在 5.0%, 检验了模型的可靠性, 对推进剂配方研制具有较好的指导意义。

关键词: 固体推进剂; 复合改性双基推进剂; 燃速预示; 模型; 高氯酸铵; 粒度

中图分类号: V435.12 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4055 (2010) 03-0356-05

Study on combustion rate prediction model of CMDB propellant with fine grained AP

FENG Feng CHEN Jun SONG Hong-chang ZHENG Ya

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

Abstract Based on the model of one-dimensional steady-state reaction gas flow, the impact of fine-grained AP on burning rate of the modified double base (CMDB) propellant was discussed. The technology particle size was introduced. The impact factors of ammonium perchlorate (AP) on burning surface structure and decomposition of CMDB propellant were revised. The combustion rate prediction model of CMDB propellant applied to ammonium perchlorate was established. The model can be applied to calculate quantitatively the burning rate if chemical structure of solid propellant is given. The calculation results showed that theoretical predictions agree well with experimental results at 9.8~19.6 MPa conditions. Most of the errors were less than 5%, and the reliability of the model was tested, which showed it can well guide the development for propellant formula.

Key words Solid propellant; CMDB; Combustion rate prediction; Model; Ammonium perchlorate; Particle size

1 引 言

改性双基推进剂 (CMDB) 具有能量高、力学性能好、燃速可调范围大、原材料易得及可利用双基推进剂成熟制备工艺等优点^[1-2]而备受关注。为适应各种型号火箭、导弹武器发展的需要, 国内外研究者对改进和调节 CMDB 推进剂燃烧性能进行了大量的实验研究^[3-6], 而能够从推进剂组成含量出发, 定量研究 AP 粒度和含量变化对 CMDB 推进剂燃速的影响报道甚少。

本文在火药燃烧模型和燃速预估方法的研究^[7]基础上, 引入工艺粒度 d_s^* 和修正相关影响因子, 建立了适用于细粒度 AP 的 CMDB 推进剂燃速预示模型。结合文献数据^[4]定量研究了 AP 粒度和含量变化对推进剂燃速的影响规律, 为配方研究人员调节和改进推进剂性能提供可靠的数据和理论依据。

2 理论预示模型

固体推进剂化学变化主要有热分解、燃烧、爆轰等形式, 这些化学变化既有区别又有联系, 每种变化的初始阶段都要发生推进剂组分分子化学键一定程

* 收稿日期: 2009-03-31; 修订日期: 2009-08-12。

作者简介: 封 锋 (1982—), 男, 博士生, 研究领域为固体推进剂在火箭发动机中的性能预示研究。

E-mail: nust203@yahoo.cn

度的断裂。因此,推进剂组分内化学键的总体结构也会在很大程度上决定推进剂的热分解、燃烧、爆轰等方面的有关性质。

2.1 基础模型

文献[7]从分析推进剂化学结构与特征反应间的关系入手,以准一维气相反应流为基础,利用推进剂组分化学键特征参数,结合质量输运建立了一种化学-数学模型,现介绍如下:

(1) 非催化双基推进剂燃烧表面附近的气相分解产物主要有 $[\text{NO}_2]$, $[\text{CH}_2\text{O}]$, $[\text{CHO}]$, $[\text{CH}]$ 和 $[\text{CO}]$ 等五大类,它们分别代表氧化性基团、还原剂性基团、可裂解自由基(不稳定)和后两类中性基团。在特定压强 (0.81 MPa 记为 p^*) 下,1 千克双基推进剂产生这 5 类气体的量可计算而知,并分别记为 δ' , γ' , q' , β' , α' , 这些参数也称为双基推进剂的化学结构参数。

(2) 将燃烧表面附近气相中氧化性气体的摩尔分数记为 $\theta_0(p)$ 。若令 $\gamma = \gamma'/\delta'$, $q = q'/\delta'$, $\beta = \beta'/\delta'$, $\alpha = \alpha'/\delta'$, 则有

$$\theta_0(p) = 1/\alpha + \beta + q \cdot \eta(p) + \gamma + 1 \quad (1)$$

式中 $\eta(p)$ 是描述 $[\text{CHO}]$ 自然裂解程度与压强关系的函数,且有

$$\eta(p) = 2 - \exp[0.6931(1 - p/p^*)] \quad (2)$$

式(2)表示压强较小时 ($p < p^*$), $[\text{CHO}]$ 主要以 $(\text{CHO})_n$ 形式存在于燃烧表面附近区域;在特征压强附近时 ($p \approx p^*$), $[\text{CHO}]$ 主要以 CHO 形式存在;当压强很大时 ($p > p^*$), $[\text{CHO}]$ 主要以 CO 和 H 的形式存在。

(3) 在 CMDB 推进剂组成中,双基(DB)组分占大部分,DB 推进剂燃烧基本规律仍然是 CMDB 推进剂燃烧规律的基础,并认为 AP 和 Al 组分会对燃烧表面结构、燃烧初期分解和内火焰反应区结构产生影响,归纳影响因子如下

$$f_{\text{AP}} = 1 + 46.26\alpha_{\text{AP}}/d_{\text{AP}}$$

$$h_{\text{AP}} = \sqrt{1 + 4\alpha_{\text{AP}}^2}$$

$$g_{\text{AP}} = (1 + 46.26\alpha_{\text{AP}}/d_{\text{AP}})^{0.32}$$

式中 α_{AP} 和 d_{AP} 为 AP 的含量和粒度, f_{AP} 为燃烧表面结构影响因子, g_{AP} 为燃烧初期分解影响因子, h_{AP} 为内火焰反应区结构影响因子。

$$f_{\text{Al}} = 1 + 5\alpha_{\text{Al}}/d_{\text{Al}}$$

$$g_{\text{Al}} = (1 + 5\alpha_{\text{Al}}/d_{\text{Al}})^{-2}$$

$$h_{\text{Al}} = \sqrt{1 + 13\alpha_{\text{Al}} \cdot H_{\text{Al}}}$$

$$H_{\text{Al}} = \begin{cases} 1 & (\alpha_{\text{Al}} < 0.1) \\ \exp(-50(\alpha_{\text{Al}} - 0.1)^2) & (0.1 < \alpha_{\text{Al}} < 0.2) \end{cases}$$

式中 α_{Al} 和 d_{Al} 为 Al 的含量和粒度, f_{Al} 为燃烧表面结构影响因子, g_{Al} 为燃烧初期分解影响因子, h_{Al} 为内火焰反应区结构影响因子, H_{Al} 为 Al 含量超过 10% 时对燃烧表面气相区透光率的影响因子。

(4) 非催化高氯酸铵改性双基 (AP-CMDB) 推进剂的燃速是压强和推进剂组成的函数。当初温为 20°C 时,燃速公式为

$$\eta(p) = 2 - \exp[0.6931 \cdot \prod_{i=1}^n g_i (1 - (p/p^*)^i)] \quad (3)$$

$$u(p) = 16.76p \cdot \theta_0^2(p) / (p^* \cdot \rho_p) \cdot \prod_{i=1}^n f_i \cdot h_i \quad (4)$$

式中 ρ_p 为推进剂密度,单位 g/cm^3 。 f_i , h_i 和 g_i 分别为 AP 和 Al 组分颗粒、级配对燃烧表面结构和火焰反应结构和燃烧初期分解影响因子。

2.2 工艺粒度引入

利用上述模型计算燃速时,经过对多批非催化 AP-CMDB 推进剂在不同压强下 ($0 \leq p \leq 400 \text{ MPa}$) 的燃速计算结果表明:如果 AP 粒度 $d_{\text{AP}} \geq 15 \mu\text{m}$ 时,计算值与实测值基本一致,相对误差小于 5%;如果配方中细粒度 AP 较多,按 100% 完全分散状态计算,计算值远高于实测值,甚至会有严重误差。

细粒度 AP 在制造工艺过程中分散性较差,实际生产过程中细粒度 AP 会有一定的团聚,对于同一生产线,相对稳定的工艺条件和操作规程之下,这种团聚程度应有一定的稳定性与重现性。因此,对于已定规格的 AP 颗粒,适当放大其粒度,直至计算值和实测值相一致时,则有

$$d_s^* = \varphi d_{\text{AP}} \quad (5)$$

式中 d_{AP} 为 AP 理论粒度, φ 为粒度团聚因子。

文章定义 d_s^* 为工艺粒度, d_s^* 反映了实际情况下细粒度 AP 的团聚状态,CMDB 推进剂的燃烧表面结构影响因子和燃烧初期分解影响因子修正如下

$$f_{\text{AP}} = 1 + 46.26\alpha_{\text{AP}}/d_s^*$$

$$g_{\text{AP}} = (1 + 46.26\alpha_{\text{AP}}/d_s^*)^{0.32}$$

将修正后的 f_{AP} 和 g_{AP} 代入公式(3)和(4),多次调整 d_s^* 使计算值和实验数据吻合。若再变化 d_s^* 对应的 AP 用量,如果计算值均能够很好地吻合实验数据,这样采用的工艺粒径 d_s^* 可以很好的进行燃速预估,还能提高预估精度。

利用上述方法,曾处理过多批 CMDB 推进剂燃

速数据均取得了较好效果,发现粒度团聚因子 φ 随 d_{AP} 的增加呈指数形式衰减,变化曲线如图 1 所示。

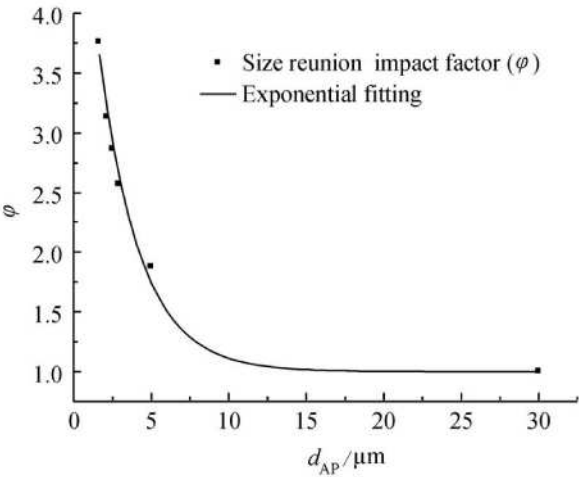


Fig. 1 Curve of size reunion impact factor with the theoretical diameter

基于上述分析,引入函数 φ 需满足下列条件: 当 $d_{AP} \geq 15 \mu\text{m}$, 随着 AP 粒度增加粒度团聚作用微弱, φ 值趋近于 1; 当 $d_{AP} \leq 15 \mu\text{m}$ 时, 随着 AP 粒度减小团聚作用显著。以下函数形式能够满足要求

$$\varphi = 1 + a \exp(-d_{AP}/b) \tag{6}$$

式中 a 和 b 是与推进剂体系有关的待定系数, CMDB 体系时 $a = 5$ $b = 2.63$ 。

3 计算结果与讨论

为便于验证修正模型 (引入工艺粒度 d_s^*) 对含细粒度 AP 的 CMDB 推进剂燃速预估的适用性, 对文献 [4] 给出的配方进行了计算, 详细配方信息见表 1, A 为文献 [4] 中基本配方, B 为本文采用基本配方, 其中 B 配方中 A1 的粒度为 $13 \mu\text{m}$, NC 的含氮量为 13%。配比不足 100% 时, 采用归 100% 化处理。

Table 1 Base formula of AP-A1-CMDB propellant						
Component	A1	C ₂	Res	NG	NC	AP
Ratio (%)	A	5	1	27.1	33.9	30
	B	5	2	0	27.1	33.9
$d_{A1} = 13 \mu\text{m}$ $N\% = 13\%$						

3.1 AP 粒度对燃速的影响

根据表 1 中的 B 号基本配方, 结合文献 [4] 中实验数据, 用两种模型定量计算了 AP 粒度对推进剂燃速的影响, 并用燃速计算值回归出压强指数。详细的计算结果和实验结果见表 2 其中初温 $T_0 = 20^\circ\text{C}$,

Exp 为实测值, Cal 为计算值, * 为修正模型计算值或回归值, 误差为修正模型计算值与实测值之间的误差, n 为压力指数。

Table 2 Comparison of calculational and experimental results in burning rate of propellant with different particle size of AP

NO	$d_{AP}/\mu\text{m}$	Result	$r/(\text{mm/s})$		n (9.8~19.6MPa)
			9.8MPa	19.6MPa	
1 [#]	110	Exp	22.4	35.6	0.66
		Cal	21.3*	33.7*	0.627*
		Error	4.91%	5.34%	
2 [#]	30	Exp	27.7	41.4	0.58
		Cal	26.5*	40.2*	0.587*
		Error	4.33%	2.90%	
3 [#]	20	Exp	36.7	56.4	0.57
		Cal	35.2*	53.4*	0.564*
		Error	4.09%	5.32%	
4 [#]	5	Exp	46.6	68.3	0.54
		Cal	45.1*/69.4	64.8*/97.2	0.527*
		Error	3.22%	5.12%	
5 [#]	2.9	Exp	53.9	78.1	0.54
		Cal	52.7*/106.5	75.1*/145.4	0.514*
		Error	2.22%	3.84%	
6 [#]	2.7	Exp	54.5		
		Cal	53.7*/113.1	76.4*/153.9	0.512*
		Error	1.48%		
7 [#]	2.5	Exp	56.0	79.6	0.51
		Cal	54.7*/120.7	77.8*/163.6	0.511*
		Error	2.32%	2.26%	
8 [#]	2.15	Exp	58.5	82.6	0.50
		Cal	56.6*/137.4	80.3*/184.8	0.509*
		Error	3.25%	2.78%	
9 [#]	1.65	Exp	60.8	88.8	0.55
		Cal	59.8*/173.5	84.5*/230.4	0.503*
		Error	1.65%	4.84%	

从表 2 中数据可以看出, 在 9.8~19.6MPa 范围内, 通过模型计算值和实验数据比较发现, 在 d_{AP} 为 30 μm 和 110 μm 时, 修正模型和非修正模型的计算值差别不大, 和实测值也吻合较好, 最大误差 5.34%, 最小误差 2.90%。

随着 AP 粒度的减小, 非修正模型计算值与实验值出现严重偏差, 而修正模型计算值与实验值具有较

好的一致性,误差均在 5 0% 以下,AP 粒度对推进剂燃速的影响如图 2 所示。

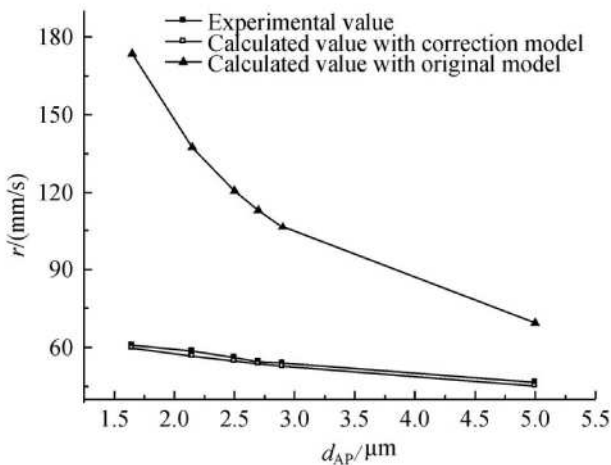


Fig. 2 Effect of AP particle size on burning rate of CMDB propellant

从表 2 和图 3 中可以看出,随着 AP 粒度的减小,燃速增加,压强指数减小。通过对修正模型的燃速计算值进行维也里公式回归,得出在 9.8~19.6 MPa 范围内的燃速系数和压强指数,与实验值回归的压强指数具有较好的一致性。不同粒度的 CMDB 推进剂燃速维也里公式回归如图 3 所示。

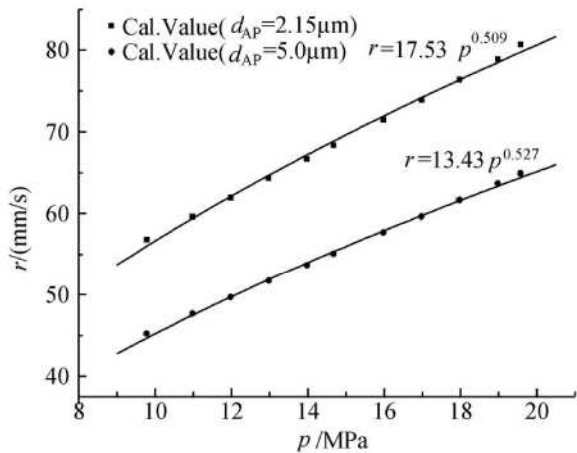


Fig. 3 Vieille regression fomula in burning rate of CMDB propellant with different AP particle size

3.2 AP 含量对燃速的影响

在 B 号配方基础上,Al 和 C₂ 保持不变,AP% 增加,NC 和 NG 含量减少,且 NG% / NC% 为 0.8。其中 AP 粒度在 2.0~2.5 μm 范围。采用修正模型定量计算了 AP 含量对 CMDB 推进剂燃速的影响,并用燃速计算值回归了压强指数。详细的计算结果和实验结果见表 3。其中初温 T₀ = 20°C, Exp 为实测值,Cal 为计算值。

Table 3 Comparison of calculational and experimental results in burning rate of propellant with different content of AP

NO	W _{AP} / (%)	Result	r / (mm / s)			n
			9.8 MPa	14.7 MPa	19.6 MPa (9.8~19.6 MPa)	
10 [#]	15	Exp	37.3	54.4	59.7	0.70
		Cal	38.1	47.3	56.1	0.558
		Error	2.14%	13.1%	6.03%	
11 [#]	20	Exp	46.7	58.5	73.1	0.64
		Cal	47.5	57.9	69.0	0.543
		Error	1.71%	1.03%	5.61%	
12 [#]	25	Exp	54.4	67.8	80.2	0.56
		Cal	53.0	64.7	76.3	0.527
		Error	2.70%	4.57%	4.74%	
13 [#]	30	Exp	58.5	71.4	82.6	0.52
		Cal	56.6	68.2	80.3	0.508
		Error	3.25%	4.48%	2.79%	
14 [#]	35	Exp	62.9	76.1	90.1	0.50
		Cal	61.6	73.9	86.9	0.499
		Error	2.07%	2.89%	2.55%	
15 [#]	40	Exp	64.1	79.4	92.2	0.52
		Cal	69.5	82.9	97.4	0.490
		Error	8.42%	4.41%	5.64%	

从表 3 中数据可以看出,在 9.8~19.6 MPa 范围内,通过修正模型计算和实验数据比较发现:当 W_{AP} 为 20%, 25%, 30% 和 35% 时,计算结果和实验数据吻合较好,误差大多在 5% 以内;当 W_{AP} 为 15% 和 40% 时,出现最大误差为 13.1% (p = 14.7 MPa, W_{AP} = 15%),其次 8.42% (p = 14.7 MPa, W_{AP} = 40%),可能是实验数据在这两处出现的局部误差较大所致。AP 含量对推进剂燃速的影响如图 4 所示。

从表 3 和图 4 中可以看出,随着 AP 含量的增加,推进剂燃速增加,当 W_{AP} 超过 35% 时,燃速增长趋于平缓,理论计算增长趋势较为显著,但对于 CMDB 推进剂而言,AP 含量不超过 40%,所以,模型对 CMDB 推进剂燃速预示是适用的。

通过对燃速计算值回归出的压强指数和实验值回归出的压强指数变化趋势一致,AP 含量为 25%, 30%, 35% 时吻合度较好。AP 含量对压强指数 (理论回归) 的影响如图 5 所示。

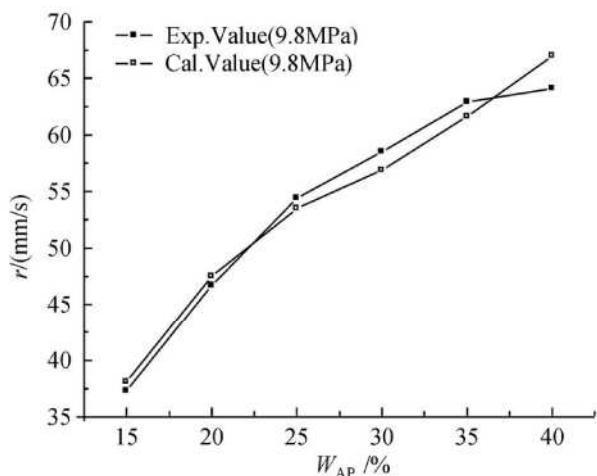


Fig. 4 Effect of AP content on burning rate of CMDDB propellant

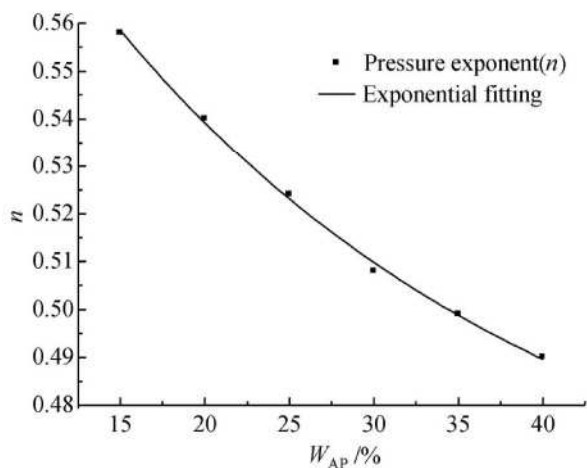


Fig. 5 Effect of AP content on pressure exponent of CMDDB propellant

3.3 理论模型重现燃烧规律总结

在 CMDDB 推进剂中,采用细粒度 AP 和增加其含量都能够提高推进剂燃速和降低压强指数。上述现象是因为 AP 为富氧化剂,含量越多,粒度越小比表面积则越大,与 DB 组分接触界面越大,并在燃烧时会产生如下效应:(1)扩大分解反应和催化反应的界面,在模型中由 f_{AP} (燃烧表面结构影响因子)体现;(2)AP 分解产物催化 NG 和 NC 分解,放出热又加速自身分解,在模型中由 g_{AP} (燃烧初期分解影响因子)体现;(3)DB 分解产物、AP 分解产物与 Al 之间反应的高温火焰区离燃烧表面近了,在模型中由 h_{AP} (内火焰反应区结构影响因子)体现。上述三部分效应均能有效调节 CMDDB 推进剂燃烧性能。

4 结 论

在 CMDDB 燃速预示模型的基础上,分析了细粒度 AP 对推进剂燃速产生的影响,建立了适用于细粒度 AP 的 CMDDB 推进剂燃速预示模型,通过验证计算,得出以下结论:

(1)工艺粒度 d_s^* 的引入是合理的,对研究含细粒度 AP 的改性双基推进剂燃速预估是适用的,拓展了燃速预示的适用范围。

(2)粒度团聚因子 Φ 随理论粒度 d_{AP} 的增加呈指数形式衰减,并得出了适于 CMDDB 体系的 Φ 函数表达式。

(3)通过与实验结果比较,大部分误差在 5% 以内,检验了燃速预示模型的可靠性。

(4)为配方研究人员提供了定量化调节和改进推进剂燃烧性能的一种预估方法。

参考文献:

- [1] 朱定有. 高能 CMDDB 推进剂燃速特性研究 [J]. 火炸药学报, 1982, 5(1): 6~11
- [2] Afshani M E, Sahafian A, Hamidi A. Experimental research on composite modified double base propellants [C]. *Proceedings of the 2003 International Autumn Seminar on Propellants Explosives and Pyrotechnics (2003 IASPEP) Theory and Practice of Energetic Materials Beijing: Beijing Institute of Technology, 2003* 491~498
- [3] Sayles D C. Ultra-high burning rate composite modified double-base propellants containing porous ammonium perchlorate [P]. US: 4944816 1990
- [4] 王大安, 杨明忠. 高氯酸铵对改性双基推进剂燃速的影响 [J]. 火炸药学报, 1986, 9(3): 6~10
- [5] Ram an K V, Singh H, Rao K R K. Ballistic modification of composite modified double-base propellants containing ammonium perchlorate [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics* 1987, 12 13~16
- [6] 李吉祯, 樊学忠, 刘小刚. AP 和铝粉对 AP-CMDDB 推进剂燃烧性能的影响 [J]. 火炸药学报, 2008, 4(31): 61~63
- [7] 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

(编辑: 张荣莉)