

添加有机氟化物的固体复合推进剂对 EPDM 绝热材料烧蚀特性研究^{*}

何吉宇¹, 郝会娟¹, 周续源^{1,2}, 杨荣杰^{1,2}, 黄风雷², 李建民¹, 张永丽³

(1. 北京理工大学 材料学院, 北京 100081;

2. 北京理工大学 爆炸科学与技术国家重点实验室, 北京 100081;

3. 西安北方惠安化学工业有限公司, 陕西 西安 710300)

摘 要: 分别在三组元、四组元固体复合推进剂的基础上制备了添加有机氟化物 (OF) 的高铝含量 (18%) 固体复合推进剂, 利用高过载烧蚀模拟发动机考察了燃烧室压强为 7MPa 的条件下, 上述推进剂对于三元乙丙橡胶绝 (EPDM) 热材料的烧蚀特性。结果表明, 在 OF 为 3% 取代添加量的情况下, 添加 OF 的推进剂配方相比于常规空白配方, 对绝热材料的最大线烧蚀率可降低 30% 以上; 对于四组元推进剂, 含有 OF 的推进剂燃烧还能够有效抑制燃烧室的凝聚相沉积。实验通过分析推进剂的燃面特性、高过载烧蚀模拟发动机燃烧室沉积物组成、试验后绝热材料表面炭层结构、推进剂包覆材料表面沉积物形貌, 探讨了配方中 OF 对于降低推进剂烧蚀特性的机理。分析认为, 由于添加 OF 的推进剂燃烧能够形成粒径更小的凝聚相燃烧粒子, 从而降低了它们在发动机流场中的动量, 进而抑制其对于绝热材料的冲刷作用, 致使烧蚀特性下降。

关键词: 抑制团聚; 凝聚相; 绝热材料烧蚀; 粒子冲刷; 三元乙丙橡胶 (EPDM)

中图分类号: V19 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4055 (2019) 10-2350-08

DOI: 10.13675/j.cnki. tjjs. 180616

Investigation on Ablation Effects of Propellant Containing Organic Fluoride on EPDM Insulation Materials

HE Ji-yu¹, HAO Hui-juan¹, ZHOU Xu-yuan^{1,2}, YANG Rong-jie^{1,2}, HUANG Feng-lei²,
LI Jian-min¹, ZHANG Yong-li³

(1. School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

2. State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

3. Xi'an North HuiAn Chemical Industry Co., Ltd, Xi'an 710300, China)

Abstract: The high-aluminized (18%) solid composite propellants containing organic fluoride compound (OF) were prepared based on the three-component and four-component solid composite propellant formulations. The high-overload rocket motor for ablation simulation tests was employed to investigate the ablation effects of the above propellants on the Ethylene-Propylene-Diene Monomer (EPDM) insulation materials under the condition of the combustion chamber pressure of 7MPa. The results show that, in the cases that the substitution amount of

^{*} 收稿日期: 2018-10-04; 修订日期: 2018-12-10。

基金项目: 上海航天基金 (SAST2016105)。

作者简介: 何吉宇, 博士, 教授, 研究领域为阻燃与绝热材料、推进剂材料。E-mail: hejiyu@bit.edu.cn

通讯作者: 杨荣杰, 博士, 教授, 研究领域为固体推进剂、阻燃与绝热材料。E-mail: yryj@bit.edu.cn

引用格式: 何吉宇, 郝会娟, 周续源, 等. 添加有机氟化物的固体复合推进剂对 EPDM 绝热材料烧蚀特性研究[J]. 推进技术, 2019, 40(10): 2350-2357. (HE Ji-yu, HAO Hui-juan, ZHOU Xu-yuan, et al. Investigation on Ablation Effects of Propellant Containing Organic Fluoride on EPDM Insulation Materials[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2019, 40(10): 2350-2357.)

OF is 3% in the formulations, the maximum linear ablation rate of the OF-containing propellants can be reduced by more than 30% comparing with the conventional blank formulations, and in the cases of four-component propellants, the OF-containing propellant can also effectively suppress the deposition of the condensed products in the rocket motor chamber. The study also discussed the ablation-reducing mechanism of propellants containing OF by investigating the burning surface characteristics of the propellants, analyzing the composition of the condensed depositions in the combustion chamber of the high-overload rocket motor, observing the surface carbon layer structures of the insulation materials after the experiments and characterizing the morphology of the surface deposition on the propellants' coating material. According to above analysis, the ablation-reducing mechanism of OF-containing propellants is attributed to the formation of smaller condensed combustion particles, which leads to their less momentum in the flow field, thereby suppresses the scouring effect on the insulation material and finally reduces the ablation properties.

Key words: Agglomeration depression; Condensed phase; Ablation of insulation materials; Particle erosion; Ethylene-Propylene-Diene Monomer (EPDM)

1 引言

固体火箭因其结构简单、可靠性高、使用方便等特点,在航天发射任务中有着重要的地位。对于许多寻求快速机动,同时投射轨道较低,载荷质量较轻的发射任务而言,单级或多级固体火箭的构型即能够很大程度上满足需求^[1-2]。近年来,各航天集团均在大力发展高性能的固体火箭(或固体火箭助推器),如美国的 SLS 系统,日本的 Epsilon,欧空局的 Ariana 等^[3-5]。随着发射载荷需求的日益增加,固体火箭面临着更高的能量要求。目前,实现更高的比冲指标最直接有效的方法就是在固体复合推进剂中提高镁、铝等金属燃料的含量。其中,铝粉因其密度高、耗氧量低、燃烧热高等特点和巨大的价格优势,在固体复合推进剂中应用最为广泛。大量研究表明,在固体复合推进剂中添加铝粉能够有效提高推进剂的密度及比冲,在铝粉含量低于 20%(质量分数)的固体复合推进剂配方中,铝粉的含量每增加 1%,理论比冲可以提高约 1s。但在实际应用中,由于铝粉燃烧不完全,过高的铝含量往往无法带来预期的能量增益,反而会导致严重的燃烧团聚现象^[6-7]。团聚物的形成能够致使铝粉燃烧不完全,容易在固体火箭发动机燃烧室内形成大量的沉积结块,导致燃烧效率下降;同时,大量团聚物形成的大尺寸的凝聚相颗粒会对发动机的内部绝热层造成严重的冲刷烧蚀,严重的情况下能够造成绝热材料被烧穿,使得发动机工作失效,给固体火箭发动机的使用带来安全上的隐患。

关于如何减少高铝含量固体复合推进剂团聚的研究已经进行了十几年,根据国内外发表的研究成

果,固体复合推进剂可以通过推进剂原料间级配^[8-9],或对铝粉进行表面处理^[10-11],或引入新的燃烧促进剂(或催化剂)^[12-14]来实现抑制燃烧团聚的目的。从目前的研究进展来看,对于抑制燃烧团聚的推进剂的研究主要局限于推进剂本身的燃烧特性和抑制燃烧团聚的机理,以及抑制燃烧团聚的推进剂在发动机条件下的烧蚀特性、沉积特性与传统的推进剂的实验对比。

本课题组在已公开的研究成果^[15]中,通过在推进剂配方中加入有机氟化物(OF),实现了对高铝含量固体复合推进剂燃烧团聚的有效抑制。相比于传统的推进剂配方,引入有机氟化物的推进剂能够大幅降低其燃烧团聚物(或凝聚相)的粒子尺寸。本文进一步研究了抑制燃烧团聚的推进剂在小型发动机条件下对绝热材料的烧蚀特性和发动机燃烧室的沉积特性,为建立燃烧团聚和烧蚀、沉积特性之间的相互关联提供支持。

2 实验部分

2.1 推进剂样品的制备

本研究以文献[15]中的推进剂配方为基础,分别制备了三组元和四组元的抑制燃烧团聚的固体复合推进剂样品(添加有机氟化物 OF,以下简称“对比配方”,即 $3S_{OF}$ 和 $4S_{OF}$),并与传统高铝含量固体复合推进剂(即“空白配方”, $3S_0$ 和 $4S_0$)进行对照试验。在配方设计上为了使各推进剂配方的氧平衡尽量接近,在三组元推进剂配方中用 OF 替代高氯酸铵(AP),而在四组元配方中用 OF 替代黑索金(RDX)。推进剂配方的氧平衡(Oxygen balance, O_b)计算时,考虑各组分中的 C 元素燃烧只生成一氧化碳(CO)的

情况。

Table 1 Mass fraction in propellant samples (%)						
Sample	Al	AP	OF	RDX	HTPB	O _b
3S ₀	18	70	—	—	12	-16.6
3S _{OF}	18	67	3	—	12	-17.7
4S ₀	18	55	—	15	12	-22.6
4S _{OF}	18	55	3	12	12	-23.3

制备推进剂的铝粉(Al)购自鞍钢实业微细铝粉有限公司,粒度分布为17μm~19μm,AP,RDX,端羟基聚丁二烯(HTPB)由北方惠安化学工业有限公司提供,粘合剂体系含有增塑剂和固化剂。在推进剂配方中,AP由5μm~10μm,40μm~60μm和100μm~140μm三种粒径级配。RDX的粒径为100μm~110μm,HTPB平均分子量约为3500g/mol,羟值约为0.075mmol/g,有机氟化物(OF)为实验室自制,粒径为15μm~20μm,样品中氟元素的质量分数约为60%。

推进剂样品采用捏合机混合、真空浇注、振动流平、60℃固化5~7天的制备工艺。制得的推进剂药柱尺寸为Φ190mm×40mm,外以5mm厚的三元乙丙橡胶(EPDM)和丁腈橡胶进行侧面包覆,制成端面燃烧装药,质量约为2kg。

2.2 烧蚀试验

利用西北工业大学设计的高过载烧蚀模拟发动机测试系统^[16](以下简称“过载发动机”)对上述推进剂样品的烧蚀性能进行测试。过载发动机的结构见图1,其主要由燃烧室、收敛段、测试段组成。推进剂点燃后燃烧火焰及粒子经过收敛段加速,对测试段的绝热材料造成冲刷烧蚀。试验段绝热材料样品为三元乙丙橡胶,其尺寸为50mm×100mm,厚度约为10mm。

Table 2 Fundamental parameters of propellant samples (7MPa)			
Sample	$u/(mm/s)$	$c^*/(m/s)$	T_f/K
3S ₀	9.87	1520	3264
3S _{OF}	9.10	1550	3189
4S ₀	8.76	1535	3149
4S _{OF}	8.80	1575	3047

实验过程中通过传感器记录发动机工作压强和工作时间,根据表2中推进剂的基本理化特性(燃烧速率 u ,特征速度 c^* ,理论火焰温度 T_f),设计发动机的工作压强为7MPa,推进剂设计燃烧时间为5s~6s。试验结束后通过拆解过载发动机的测试段,取出绝热

材料样品,除去表面炭层后,根据图2中的预设网格点(共40个)逐点测量绝热材料样品的厚度,并称量其质量,将厚度数据和质量数据与绝热材料的初始状态进行对比,根据发动机工作时间即可计算出推进剂对绝热材料的最大线烧蚀率 r_{max} 、平均线烧蚀率 r_{ave} 和绝热材料在过载发动机工作条件下的平均质量损失速率 m_{loss} 。此外,对于四组元推进剂配方的试验,还收集和称量了过载发动机燃烧室中的燃烧沉积,并通过产氢法^[17]滴定了沉积物中的活性铝含量。

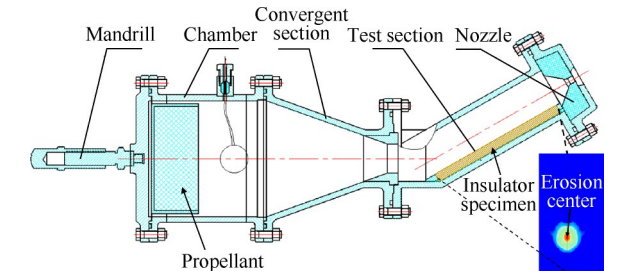


Fig. 1 Schematic of the high-overload rocket motor for ablation simulation tests and prediction of the ablation area on the insulation material

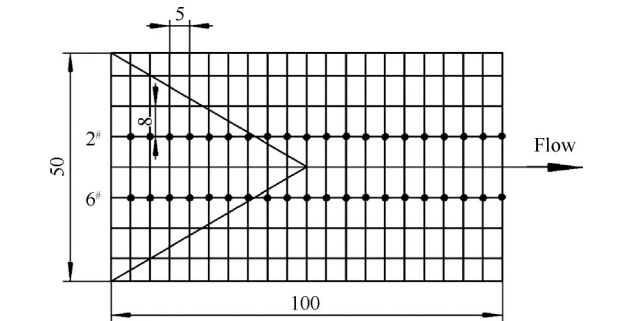


Fig. 2 Preset point for the thickness measurement on the insulation material (mm)

为进一步讨论对比样品和空白样品对绝热材料的烧蚀机理,实验中还制备了相同配方的推进剂样条,通过实验室自主搭建的显微高速摄影装置^[18]对其燃烧表面的特征进行了观察。并在过载发动机实验中收集了推进剂包覆层表面的沉积物和绝热材料表面形成的炭层样品,进行了扫描电镜的观察。

3 结果与讨论

3.1 烧蚀特性

根据绝热材料样品在过载发动机试验测试前后的厚度和质量数据及发动机的工作时间,各配方推进剂对绝热材料的烧蚀特性见表3。

由表中数据可知,三组元空白配方(3S₀)的推进

Table 3 Ablation characteristics of different formulations on insulation materials

Sample	$r_{\max}/(\text{mm/s})$	$r_{\text{ave}}/(\text{mm/s})$	$m_{\text{loss}}/(\text{g/s})$
3S ₀	1.27	0.57	3.45
3S _{OF}	0.80	0.42	2.09
4S ₀	0.78	0.43	2.84
4S _{OF}	0.66	0.35	2.36

剂对绝热材料的烧蚀作用最为明显,无论是最大线烧蚀率 $r_{\max}$ 、平均线烧蚀率 r_{ave} 还是绝热材料在过载发动机工作条件下的平均质量损失速率 m_{loss} ,3S₀均为最大。在过载发动机工作条件接近的条件下,三组元对比配方(3S_{OF})的烧蚀参数相比于3S₀分别下降了37.0%、26.3%和39.4%;四组元对比配方(4S_{OF})的各烧蚀参数相比于四组元空白配方(4S₀)也分别下降了15.4%、18.6%和16.9%。

图3则能够更为直观地比较各配方对绝热材料样品的烧蚀情况。图中虚线区域内即为绝热材料被烧蚀最为严重的位置(与图1中的预测烧蚀点一致)。由图可知,三组元空白配方(3S₀)对绝热材料的烧蚀作用最为严重,在绝热材料上甚至形成了贯穿成孔;其次是四组元空白配方(4S₀),也使得绝热材料样品表面形成了较为明显的凹陷。而添加有机氟化物的配方(3S_{OF},4S_{OF})对绝热材料样品的烧蚀则相对较弱,绝热材料被破坏的程度不如空白配方明显。上述结果表明,在发动机工况下,添加有机氟化物的推进剂对比配方能够有效地降低对绝热材料的烧蚀作用,更有利于保护固体火箭发动机绝热层。

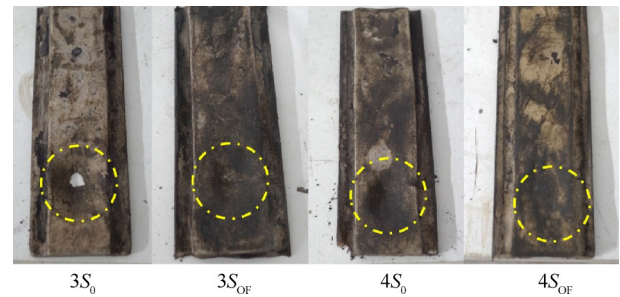


Fig. 3 Ablation characters on insulation materials by different propellant formulations

3.2 烧蚀特性的修正

试验后拆解过载发动机燃烧室发现,除对绝热层的烧蚀效果存在直观差异外,不同推进剂配方试验后在燃烧室中的沉积质量也存在较大区别。三组元推进剂由于氧平衡较高,燃烧较为充分,无论是空白配方(3S₀)还是添加有机氟化物的对比配方(3S_{OF}),

在试验过程中几乎都燃烧殆尽,因而在燃烧室的沉积可以忽略不计;但四组元推进剂由于自身氧平衡较低,空白配方(4S₀)很容易在燃烧室中产生大量的凝聚相沉积(见图4中虚线区域);而从过载发动机燃烧室的拆解情况来看,添加有机氟化物的对比配方(4S_{OF})能够有效地抑制推进剂燃烧过程中的凝聚相在燃烧室中的沉积(图4)。

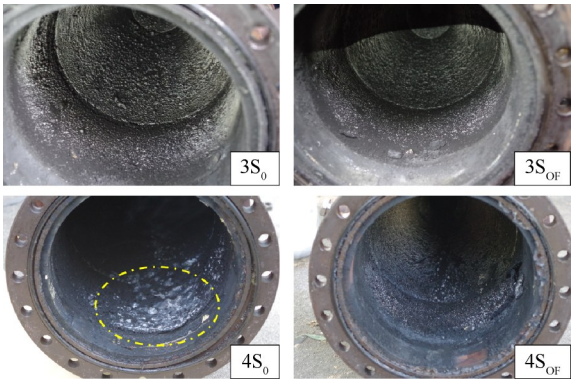


Fig. 4 Depositions in combustion chambers of different propellant formulations after the tests

从燃烧室收集的凝聚相沉积物样品(图5)中不难发现,对于四组元的推进剂配方,燃烧室的沉积质量和形貌上存在明显的区别。4S₀推进剂燃烧后在燃烧室内形成了连续而质地坚硬的整块凝聚相沉积,而4S_{OF}在燃烧室的沉积物则为分散而细碎的颗粒。故而,尽管设计时尽可能考虑使发动机的工作状态接近,但由于推进剂的沉积特性不一致,冲刷绝热材料的粒子总量也就相应存在区别,这就导致直接测出的烧蚀参数是在不同粒子冲刷总量条件下的结果,这一数据并不足够客观。为了得到粒子冲刷总量接近的条件下的真实烧蚀率,需要对燃烧室沉积进行质量和成分分析,完成数据的修正。

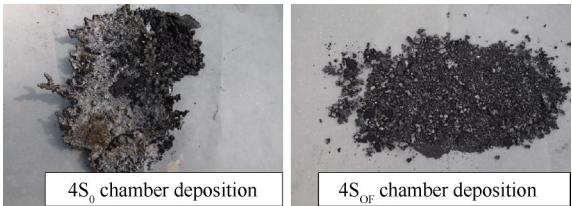


Fig. 5 Depositions of four-component propellants in the combustion chambers

根据表1,表2中四组元推进剂配方中化学组分接近以及理论火焰温度相差不大的事实,本研究认为在试验中造成烧蚀差异的主要因素来自燃烧产生的凝聚相产物(氧化铝)的冲刷总量。为简化修正过

程,烧蚀数据的处理遵循以下基本假定:(1)推进剂中的铝燃烧全部生成氧化铝,所有通过了过载发动机收敛段的氧化铝均对绝热材料造成冲刷,且认为两种配方气相产物造成的烧蚀(热烧蚀和化学烧蚀)情况接近。(2)试验中所有经过过载发动机收敛段的粒子均认为完全由氧化铝构成,即认为铝经过收敛段后只形成完全燃烧的产物。(3)燃烧室沉积认为只由未反应的熔铝(单质铝)和氧化铝组成。

据此可估算喷出的氧化铝占理论上燃烧产生的总氧化铝含量的比例,则有式(1)定义凝聚相粒子的喷出效率为

$$I = 100\% - \frac{m_d}{m_t}$$

(1)

m_d 为以氧化铝计算(单质铝等效换算为氧化铝)的燃烧室沉积总质量,可由沉积物总质量及沉积物中单质铝含量计算得出; m_t 为理论上推进剂燃烧后,铝粉完全燃烧形成氧化铝的总质量。如燃烧室中没有凝聚相沉积,则喷出效率为100%。在计算出各样品的喷出效率后,以添加OF配方样品的喷出效率为基准,对空白样品的喷出效率进行归一化处理,求得归一化后的喷出效率

$$I' = I_{4S_0}/I_{4S_{OF}}$$

(2)

则可以由式(3),对空白样品的表观烧蚀率进行修正(式中 r 可为 $r_{\max}$, r_{ave} 或 m_{loss})

$$r' = r/I'$$

(3)

修正后的烧蚀率相当于空白推进剂中凝聚相粒子的喷出效率与对比配方保持一致时,对绝热材料的烧蚀情况,据此可以得到两种推进剂配方在更加对等的实验条件下对绝热材料的烧蚀数据。

根据上述修正方法,首先对四组元配方体系的燃烧室凝聚相沉积物进行组分分析,结果见表4。

由以上数据可知,在四组元空白配方(4S₀)中,大量的凝聚相产物并未通过收敛段,而是在燃烧室中沉积下来,且沉积的凝聚相产物中含有大量的单质铝。这就表明,在此配方中有大量的凝聚相粒子未对三元乙丙橡胶绝热材料造成冲刷,这也很好地解释了为什么在铝含量相同的配方中,四组元空白配方(4S₀)的烧蚀率较大程度地低于三组元空白配方

(3S₀);并且,由于各配方的理论火焰温度和化学反应过程都相近,因此也能佐证在高铝含量的推进剂中,凝聚相粒子对于绝热材料的冲刷作用是造成绝热层烧蚀差异的主要原因。由表4可知,添加有机氟化物的配方(4S_{OF})凝聚相粒子的喷出效率为86.17%,而空白配方4S₀的喷出效率为64.08%,前者(4S_{OF})几乎是后者(4S₀)的1.3倍,两者的实验条件存在明显的区别。考虑到粒子冲刷是造成对于绝热材料侵蚀的主要因素,对直测的表观烧蚀数据进行修正能够更加客观地反映两种配方的烧蚀特性。

根据表4中的数据结果,通过式(2)得到 $I' = 64.08\% \div 86.17\% = 74.4\%$,再根据式(3)分别以 $r_{\max}$, r_{ave} ,或 m_{loss} 除以 I' ,得到修正后的4S₀的烧蚀数据,修正后的 $r'_{\max}$, r'_{ave} 和 m'_{loss} 分别为1.05mm/s,0.58mm/s和3.82g/s,进而将四组元空白配方(4S₀)的数据修正至和对比配方(4S_{OF})同一喷出效率时的烧蚀率,结果见表5。

将表5中通过喷出效率进行修正后的四组元推进剂的烧蚀数据与表3中三组元推进剂(近似认为完全燃烧)的烧蚀数据进行比较可知:两种推进剂配方体系在添加有机氟化物后烧蚀率均有所下降。为方便比较,提取三组元、四组元推进剂配方中的最大线烧蚀率($r_{\max}$)数据进行分析,结果见图6。

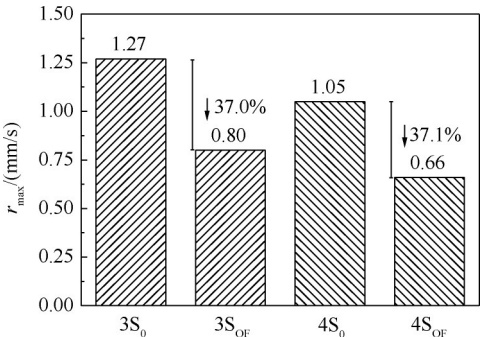


Fig. 6 The (revised) maximum linear ablation rate ($r_{\max}$) of different propellant samples

图6的分析结果表明,在发动机工作条件类似、且燃烧凝聚相粒子喷出效率一致(或接近)的情况下,推进剂配方中添加有机氟化物有利于降低推进剂对发动机绝热材料(三元乙丙橡胶)的烧蚀。据图

Table 4 Composition analysis results of the depositions of four-component propellants in the combustion chambers

Sample	Loading mass in rocket motor/g	Theoretical mass of alumina after thorough combustion m_t /g	Mass of the deposition/g	Active aluminum mass fraction in deposition/%	Injection efficiency I /%
4S ₀	2000	680.4	180.1	40.10	64.08
4S _{OF}	1940	659.5	76.2	22.10	86.17

Table 5 Revised ablation data and comparison of four-component propellants

Sample	$r_{\max}/(\text{mm/s})$	$r_{\text{ave}}/(\text{mm/s})$	$m_{\text{loss}}/(\text{g/s})$
4S ₀ (original)	0.78	0.43	2.84
4S ₀ (revised)	1.05	0.58	3.82
4S _{OF}	0.66	0.35	2.36

6 中的数据分析可知,添加有机氟化物的三组元推进剂配方,相比于三组元空白配方,最大线烧蚀率可降低 37.0%;添加有机氟化物的四组元推进剂配方,相比于四组元空白配方,(修正后)的最大线烧蚀率可降低 37.1%。两者烧蚀数据降幅的接近也表明,四组元配方推进剂的烧蚀率修正方法是较为合理的。

3.3 降低烧蚀的机理讨论

为进一步分析低烧蚀团聚推进剂造成更低的烧蚀特性的原因,根据表 1 中的推进剂配方制备了推进剂的小样,利用了实验室自主搭建的显微高速摄影装置对推进剂燃面的燃烧特性进行了观察,高速摄影的连续截图见图 7,拍摄速率为 4500 张/秒。

图中亮点即为点燃的铝粉颗粒,由图可知,推进剂的空白配方在燃烧的时候,燃面上点燃的铝粉颗粒较少,且在燃烧过程中,这些点燃的铝粉颗粒会在燃面上碰撞并聚集(团聚)成为尺寸较大(约 100 μm ~200 μm)的凝聚相粒子,随后再脱离燃面进入气相区进一步燃烧^[19]。而添加 OF 的配方在燃烧过程中,燃

面上点燃的铝粉颗粒明显多于空白配方,燃面的视场也更加明亮,表明添加 OF 的配方更有利于铝粉的点燃。较为特殊的是,在添加 OF 的配方中,点燃的铝粉颗粒尽管相互接触并发生粘连,但并未聚集(团聚)形成较大尺寸的、均一的凝聚相粒子,而是保持粘连的状态,以一种类似“飘絮”的结构(图 7 中虚线椭圆区域)脱离燃面,再进一步燃烧^[20]。根据对推进剂包覆层表面沉积物(认为主要是脱离燃面的凝聚相粒子)的扫描电镜分析(图 8),这些“飘絮”结构在脱离燃面后仍然保持其特殊的形貌,表明这些“飘絮”结构在脱离燃面后并没有发生进一步的融并;相较而言,空白配方的推进剂凝聚相粒子则呈相对规则的球状,尺寸也更大。经能谱分析表明,这些凝聚相结构的主要成分为氧化铝。

根据上述结果比较分析,空白配方的含铝复合推进剂燃烧更容易形成尺寸较大的凝聚相粒子;而添加 OF 配方的推进剂所形成的“飘絮”结构,在进一步燃烧过程中倾向于相互分离,形成尺寸较小的凝聚相粒子。分析认为,造成这一结果的原因与 OF 分解产生的高活性气相分解产物(全氟烃类物质,参考文献[20])有关,全氟烃类物质有利于促进铝粉的低温点火,它与铝、氧化铝均能发生反应且产物(氟化铝,AlF₃)在高温条件下为气态,有利于抑制铝燃烧过程中的积聚作用。根据有 OF 配方的推进剂在 $\Phi 75$

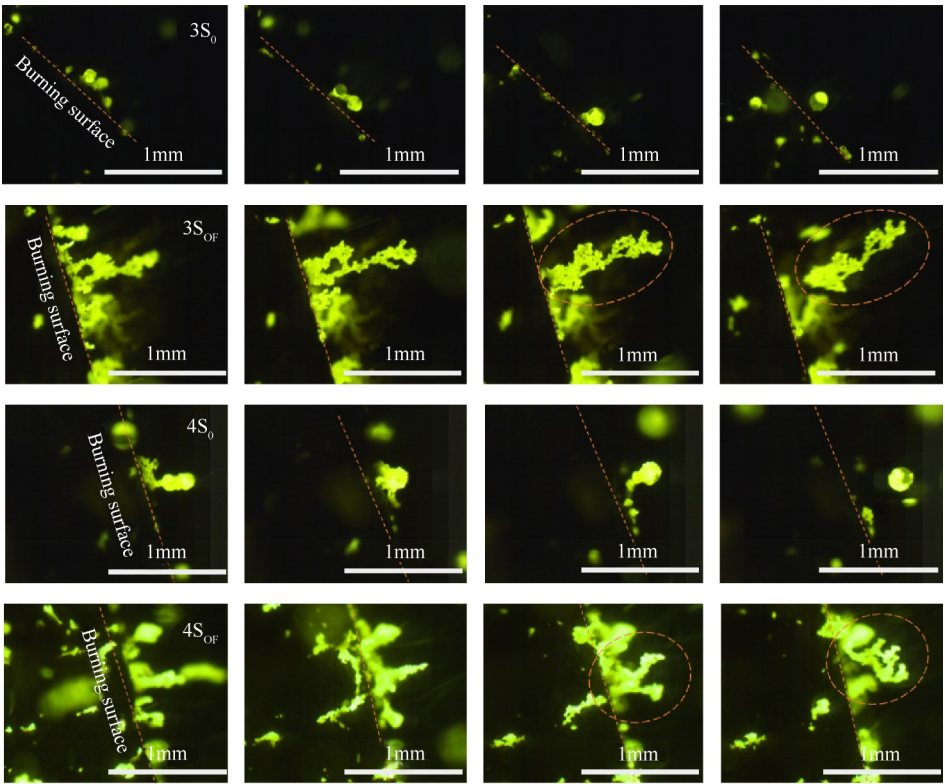


Fig. 7 Comparison of burning characteristics of different propellants

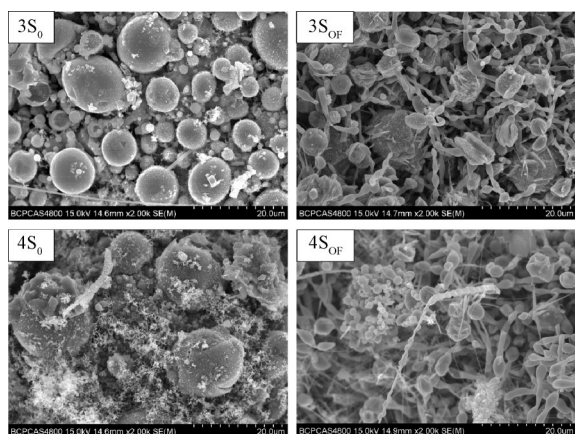


Fig. 8 SEM analysis of the depositions collected on the inner surface of propellants' coating materials

发动机工作条件下的实验结果^[21],文献[21]中已经说明,含 OF 配方在羽流中的粒子尺寸较空白配方下降了 25%~30%;该文献对羽流中的燃烧产物的成分分析结果则表明,空白配方中的燃烧产物倾向于形成致密的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$,而添加 OF 的配方则会形成 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

由图 9 中试验后从绝热材料表面取下的炭层样品的微观结构分析可知,空白配方试验中,绝热材料的炭层在冲刷条件下破坏严重,粒子冲刷形成了疏松多孔的结构,无法形成致密的炭层;而添加 OF 的配方试验中,炭层受到的粒子冲刷较弱,能够形成相对较为均匀致密的结构,有利于降低烧蚀率^[22]。

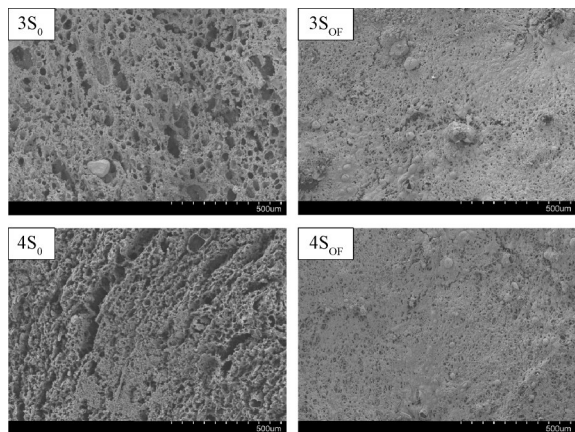


Fig. 9 Scouring effect of different propellants on char layer of insulation materials

对于烧蚀特性而言,发动机工作条件下推进剂燃烧对于绝热材料的烧蚀机制主要分为三类:热烧蚀、化学烧蚀和粒子冲刷^[23-25]。由于横向对照的推进剂配方组成相似,使得燃烧室中的化学成分相对而言变化不大;且考虑到表 2 中推进剂理论火焰温度接

近,在发动机条件下,燃烧室温度都普遍超过 2500K,故可以考虑空白配方和对比配方的热烧蚀和化学烧蚀的作用接近,能够体现推进剂烧蚀特性差异的主要因素是发动机流场中凝聚相粒子的冲刷作用。进一步地,影响其烧蚀特性的主要原因可以考虑推进剂燃烧过程中所凝聚相粒子的尺寸。由于未添加 OF 的推进剂配方形成的凝聚相粒子尺寸较大、燃烧形成的终态凝聚相产物粒子密度较高($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 密度约为 3.99g/cm^3),在发动机的流场中动量更大,冲刷作用很容易破坏绝热材料形成的炭层;添加 OF 的推进剂配方形成的凝聚相粒子尺寸更小、燃烧形成的终态凝聚相产物粒子密度较低($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 密度约为 3.66g/cm^3),在发动机的流场中动量较小,抑制了粒子冲刷作用,相对而言不容易破坏绝热材料的炭层。故而添加 OF 的推进剂配方有利于降低了对绝热材料的烧蚀。且含 OF 的配方由于燃面容易形成图 8 中的非团聚的絮状结构,这一结构容易在包覆的绝热材料表面形成网状的沉积,也被认为有利于保护推进剂的包覆材料。

4 结 论

综合上述对三组元和四组元 HTPB 推进剂配方在发动机工作条件下的烧蚀特性研究结果,主要得出以下结论:

(1)在铝含量为 18% 的固体复合推进剂配方中添加有机氟化物,能够显著地降低推进剂对绝热材料的烧蚀作用,在有机氟化物为 3% 取代添加量的情况下,三组元固体复合推进剂最大线烧蚀率可降低超过 30%;由于四组元固体复合推进剂在燃烧室沉积存在较大差异,研究中通过对燃烧室的沉积进行分析,修正了表观的烧蚀数据,修正后的数据结果表明,在有机氟化物为 3% 取代添加量的情况下,四组元固体复合推进剂的(修正)最大线烧蚀率也可降低超过 30%。

(2)对于四组元的高铝含量固体复合推进剂,在配方中取代添加有机氟化物,能够有效地抑制了燃烧室凝聚相的沉积总量,且凝聚相沉积物中的活性铝含量也更低。

(3)添加含氟有机复合物的固体复合推进剂具备降低烧蚀、抑制燃烧沉积的效果主要归因于有机氟化物具备促进燃烧的作用,使得添加有机氟化物的 HTPB 推进剂燃烧过程中能够促进铝的燃烧并抑制铝粒子燃烧团聚现象。

致 谢:由衷地感谢上海航天基金对于本研究提供的资

金资助,感谢西北工业大学关轶文博士在高过载烧蚀模拟发动机试验中给予的指导和帮助;感谢北方惠安化学工业有限公司对于本研究的支持。

参考文献:

- [1] 林德春,陈继荣,固体火箭发动机材料现状和前景展望[J]. 宇航材料工艺, 1999, 29(5): 1-4.
- [2] 叶定友,何高让,单建胜,等. 国内外大型固体火箭发动机技术比较研究[C]. 昆明:中国宇航学会固体推进专业委员会年会, 2002.
- [3] May T A, Creech S D. NASA's Space Launch System (SLS) Program: Mars Program Utilization[C]. *Houston: Concepts and Approaches for Mars Exploration*, 2012: 4098.
- [4] 辛朝军,蔡远文,王 韬,等. 日本Epsilon火箭发射成功的分析及启示[J]. 装备学院学报, 2014, (3): 67-71.
- [5] Boury D, Robert E. Solid Rocket Motors Technologies for Ariane 6[C]. *San Jose: 49th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference*, 2013.
- [6] Sambamurthi J K, Price E W, Sigmant R K. Aluminum Agglomeration in Solid-Propellant Combustion[J]. *AIAA Journal*, 1984, 22(8): 1132-1138.
- [7] 刘 鑫,刘佩进,金秉宁,等. 复合推进剂中铝燃烧实验研究[J]. 推进技术, 2016, 37(8): 1579-1585. (LIU Xin, LIU Pei-jin, JIN Bing-ning, et al. An Experimental Investigation of Aluminum[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2016, 37(8): 1579-1585.)
- [8] Jr R C S. Effect of AP Particle Size on Solid-Propellant Combustion Efficiency[J]. *Journal of Spacecraft & Rockets*, 2015, 5(11): 1360-1362.
- [9] Luh S P, Liu T K, Perng H C. Pocket Model Application to the Combustion of AP/RDX/Al/HTPB Propellants[C]. *San Diego: 31st Joint Propulsion Conference and Exhibit*, 2013.
- [10] Reese D, Groven L, Son S, et al. Intermetallic Compounds as Fuels for Composite Rocket Propellants[C]. *San Diego: 47th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit*, 2011.
- [11] Sippel T R, Son S F, Groven L J. Aluminum Agglomeration Reduction in a Composite Propellant Using Tailored Al/PTFE Particles[J]. *Combustion and Flame*, 2014, 161(1): 311-321.
- [12] 王维伦,李建民,杨荣杰,等. 含氟有机添加剂对含铝聚醚推进剂燃烧凝聚相产物的影响[J]. 兵工学报, 2017, 38(4): 704-710.
- [13] Tu P K, Zou M S, Yang R J, et al. Synthesis of Ferric Perfluorooctanoate $[\text{Fe}(\text{PFO})_3]$ and its Catalysis on Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate[J]. *Thermochimica Acta*, 2016, 646: 32-38.
- [14] 周续源,杨荣杰,李建民,等. 全氟辛酸铁的热分解特性及其对含铝固体推进剂燃烧团聚的抑制作用[C]. 西安:高能材料制备及应用学术研讨会, 2017.
- [15] Zhou X Y, Zou M S, Huang F L, et al. Effect of Organic Fluoride on Combustion Agglomerates of Aluminized HTPB Solid Propellant[J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2017, 42(4): 310-316.
- [16] 王 娟,李 江,刘 洋,等. 模拟过载条件下EPDM绝热层烧蚀实验[J]. 推进技术, 2010, 31(5): 618-622. (WANG Juan, LI Jiang, LIU Yang, et al. Experiment on Ablation of EPDM Insulator Simulating Overload Condition[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2010, 31(5): 618-622.)
- [17] 赵文忠,郝晶晶. 活性镁铝定量测定方法的研究[J]. 分析试验室, 2008, 27(s1): 463-466.
- [18] 杨荣杰,周续源,王维伦. 研究推进剂燃烧特性的显微高速摄影装置[P]. 中国专利: ZL 201621113566. 6, 2018-03-13.
- [19] 敖 文,刘佩进. 固体推进剂铝团聚模型[J]. 航空动力学报, 2017, 32(5): 1224-1233.
- [20] 周续源,黄风雷,杨荣杰,等. 含氟有机物对含铝固体推进剂燃烧特性的影响[J]. 宇航学报, 2017, 38(3): 310-316.
- [21] 周续源,高 鹏,肖 飞,等. 添加有机氟化物的含铝复合固体推进剂发动机条件下的特性[C]. 吉林:中国宇航学会固体火箭推进专业委员会第三十四届学术年会, 2017.
- [22] 何洪庆,严 红. EPDM的烧蚀模型[J]. 推进技术, 1999, 20(4): 36-39. (HE Hong-qing, YAN Hong. Ablation Model of EPDM[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 1999, 20(4): 36-39.)
- [23] Guan Y W, Li J, Liu Y, et al. Influence of Different Propellant Systems on Ablation of EPDM Insulators in Overload State[J]. *Acta Astronautica*, 2018, 145.
- [24] 刘 洋,李 江,杨 颢,等. 过载条件下EPDM绝热材料烧蚀机理和模型研究(I)——烧蚀机理分析[J]. 固体火箭技术, 2011, 34(2): 229-233.
- [25] 杨 颢,何国强,李 江,等. 模拟过载条件下EPDM绝热材料烧蚀模型(II)——考虑炭层孔隙结构的颗粒侵蚀模型[J]. 固体火箭技术, 2011, (3): 349-353.

(编辑:李 南)