

凝聚相界面反应在复合推进剂 燃烧过程中的作用

国防科技大学 张 仁

一、引 言

复合固体推进剂燃烧表面及亚表面的凝聚相反应通常由氧化剂的热分解反应、有机粘合剂的热分解反应以及氧化剂与粘合剂间的界面反应等三部分所组成。关于凝聚相界面反应及其对推进剂燃烧性能的影响,至今尚未引起有关学者的应有重视。少数学者在应用夹层燃烧器研究复合固体推进剂燃速催化剂的作用部位时,曾发现亚铬酸铜和氧化铁等催化剂能加速氧化剂分解气体与固体粘合剂间的非均相界面放热化学反应^[2~4],但他们都未能作出定量的评价。文献 [1] 曾提出了有关复合固体推进剂凝聚相界面反应热的计算公式:

$$(\Delta H)_c = (\Delta H)_p - \alpha(\Delta H)_{AP} - (1 - \alpha)(\Delta H)_r$$

其中, $(\Delta H)_c$ —推进剂的焓变 $(\Delta H)_{AP}$ —AP 的焓变 $(\Delta H)_r$ —有机粘合剂的焓变, α —氧化剂 (AP) 在推进剂中所占的重量百分数, $(\Delta H)_c$ —推进剂凝聚相界面反应热。但同样,也未作定量的报导。因此,本文应用热分析方法定量测定 AP/HTPB 复合固体推进剂的凝聚相界面反应热 $(\Delta H)_c$, 研究某些燃速催化剂对 $(\Delta H)_c$ 的影响,并进一步探索这种 $(\Delta H)_c$ 对推进剂燃烧性能的影响。

二、实验及结果

本研究用国产 CDR-1 型差动热分析仪,药条燃速用水下声发射法测定。对所得的燃速数据采用 t 检验法决定燃速数据的取舍。如果单次测试值落在区间 $(\bar{r} - \omega, \bar{r} + \omega)$ 之内,则取之,反之则舍弃。其中, $\bar{r}$ 为所测燃速的算术平均值, ω 为标准差, t 为置信区间系数 (本研究取 $t = 95\%$)。由此,燃速结果表示为 $r = \bar{r} \pm \omega/n$ (n 为测试次数)。研究所用的氧化剂 AP 以及各种燃速催化剂在投料前均经过干燥处理。燃速催化剂均过 110 目筛。

1. 催化剂对 $(\Delta H)_c$ 的影响 在升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的条件下,研究了催化剂对 AP/HTPB 推进剂凝聚相界面反应热的影响。为了排除空气中氧的影响,全部热分析实验都是在氮气气氛中进行的。实验所用的 AP 为 60—80 目与 100—140 目两种粒度按 1:1 (重量) 的混合物。AP 与 HTPB 的重量比为 7:3。实验结果如表 1 所示。由表 1 中所列的数据可以得出下列几点结论:

(1) 推进剂分解时的热效应变化并不等于各组分热效应变化之和,其中多出来的部分即为界面热效应,而且要占推进剂分解总热效应的 30% 以上。

(2) 加入催化剂使 AP/HTPB 推进剂凝聚相界面反应的热效应明显增强, 一般均提高 10% 以上。

(3) 由碳酸盐锻烧生成的氧化物一般要比市售的氧化物对界面反应的催化效果好, 其中又以锻烧生成的 CuO 、 Cr_2O_3 以及 Co_2O_3 更为明显。

表1 催化剂对 AP/HTPB 推进剂凝聚相界面反应
热效应的影响* (kJ/g , 气氛 N_2 , $\beta=10^\circ\text{C/min}$)

催化剂名称	$(\Delta H)_p$	$(\Delta H)_f$	$(\Delta H)_{AP}$	$(\Delta H)_c$	$(\Delta H)_c/(\Delta H)_p$
无催化剂	1.01	-0.03	1.98	0.33	32.7%
CuO	1.12	-0.32	1.18	0.47	42.0%
Cr_2O_3	1.12	-0.11	0.88	0.53	47.3%
Co_2O_3	1.05	-0.31	1.01	0.47	43.1%
锻烧 CuO	1.12	-0.22	0.95	0.52	46.4%
锻烧 Cr_2O_3	1.03	-0.14	0.77	0.53	51.5%
锻烧 Co_2O_3	1.22	-0.07	0.88	0.62	50.8%

* 锻烧条件为 400°C 锻烧 1 小时, 所加催化剂浓度均为 5% (重量)

2. 锻烧 CuO 和 Cr_2O_3 对 $(\Delta H)_c$ 的协同效应研究结果列于表 1, 实验结果如图 1 所示。由图 1 可以看出, 当 CuO 与 Co_2O_3 的重量比为 3:2 时, 对 AP/HTPB 推进剂凝聚相界面反应热效应具有较明显的增强作用。

3. $(\Delta H)_c$ 对其推进剂燃速的影响, 为此根据上述热分析实验结果, 分别配制了四种配方的 AP/HTPB 复合推进剂。其中, 一种推进剂为基础配方, 即不含燃

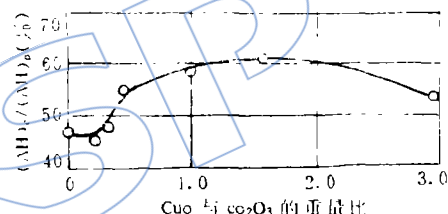


图1 锻烧碳酸盐生成的 CuO 与 Co_2O_3 的
配比变化对 $(\Delta H)_c/(\Delta H)_p$ 的影响

速催化剂的推进剂。另一种推进剂是外加重量比为 1.5% 的市售氧化铜和三氧化二钴 ($\text{CuO}/\text{Co}_2\text{O}_3=3/2$, 重量)。还有两种推进剂是外加入重量为 1.5% 的锻烧碳酸盐制得的氧化铜和氧化钴, 其中 $\text{CuO}/\text{Co}_2\text{O}_3$ 分别为 3/1 和 3/2。这四种推进剂的配方组成如表 2 所示。

表2 四种 AP/HTPB 复合推进剂的配方组成

编 号	1号推进剂	2号推进剂	3号推进剂	4号推进剂
组分名称	含 量 (%)			
高氯酸铵 (AP)	70	70	70	70
铝 粉	16	16	16	16
HTPB	10.6	10.6	10.6	10.6
癸二酸二辛酯	2.6	2.6	2.6	2.6
二异氰酸酯	0.5	0.5	0.5	0.5
氮丙啶	0.3	0.3	0.3	0.3
市售 $\text{CuO}/\text{Co}_2\text{O}_3$ (3/2, 重量)	0	1.5	0	0
锻烧制得的 $\text{CuO}/\text{Co}_2\text{O}_3$ (3/1, 重量)	0	0	1.5	0
锻烧制得的 $\text{CuO}/\text{Co}_2\text{O}_3$ (3/2, 重量)	0	0	0	1.5

表2中的 AP 为三种不同粒度的混合体。其中, 60—80 目的 AP 占 40%, 100—140 目的 AP

占20%，平均颗粒尺寸为15 μ 的AP为10%。在压力为5.88MPa时测得这些推进剂的燃速如表3所示。由表3可见，2号推进剂的燃速仅比1号推进剂提高了6%，而4号推进剂的燃速却比1号推进剂提高了30.6%。显然，锻烧CuO和Co₂O₃燃速催化剂要比直接用市售的好得多。

表3 四种推进剂在5.88MPa压力下的燃速 (20℃)

推进剂编号	1号推进剂	2号推进剂	3号推进剂	4号推进剂
燃速 (mm/s)	7.08±0.07	7.55±0.07	8.98±0.05	9.25±0.09
(ΔH) _c (kJ/g)	0.33	0.48	0.80	1.09

根据表3绘出(ΔH)_c对推进剂燃速的影响(图2)，可见增(ΔH)_c可使推进剂的燃速提高，而且二者之间存在线性关系，其斜率($\tan \alpha = r/(\Delta H)_c$)越大，说明(ΔH)_c对燃速的影响越大。

由本研究可以得出以下几点简要的结论：

1. 复合固体推进剂凝聚相界面反应热效应一般要占推进剂分解总热效应的33%以上。催化剂可以增强这种界面反应热效应，一般可提高10%以上。

2. 锻烧碳酸盐制取的氧化物要比市售的相应氧化物催化效果好。

3. 锻烧碳酸盐制取的氧化铜与氧化钴对凝聚相界面反应的催化作用具有协同效应。

4. 凝聚相界面反应热效应增强，可使燃速增大，二者之间存在线性关系。

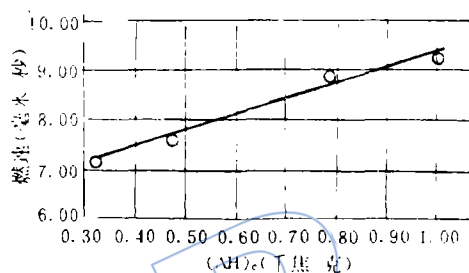


图2 推进剂燃速与(ΔH)_c的关系

参 考 文 献

- [1] Kishore, K., Pai Verneker, V. R., AIAA J., Vol. 13 (9), P. 1240, 1975.
- [2] Boggs, T. L., AD 766467.
- [3] Strahle, W. C., AIAA Paper 72-1120.
- [4] Strahle, W. C., AD 770601.

(责任编辑：杨再荣)

FLOW SIMILARITY IN IGNITION PROCESS OF JET ENGINE

Wang Hongming

(*Beijing University of Aeronautics and Astronautics*)

ABSTRACT An analytical study on the flow similarity in ignition process is completed in respect to the effects of the air flow on the local fuel and oxygen distribution near the plug. For lean light off limitation, a momentum criteria is derived from the motion equation of fuel droplet. The criteria states that the ignition velocity rises with the increase of altitude. It is in quite good agreement with the experimental data. Moreover, it can be explained as that the ignition process changes gradually with the decrease of p_a into optimum range when the fuel flow is kept constant. This case is a very conventional fuel control scheme for ignition of the jet engine.

AN IMPORTANT ROLE OF CONDENSED-PHASE INTERFACE REACTION HEAT IN COMBUSTION PROCESS OF COMPOSITE PROPELLANTS

Zhang Ren

(*National University of Defence Technology*)

ABSTRACT The condensed-phase interface reaction heat of AP/HTPB composite solid propellant and the influence of some burning rate catalysts on the interface reaction heat are studied with the aid of differential scanning calorimetry. The experiments demonstrate that the catalysts which increase the condensed-phase interface reaction heat raise the burning rate of the propellant.

EROSION EVALUATION OF NOZZLE THROAT INSERTS

Deng Yuejun, Cai Er, Feng Wenlan

(*Beijing University of Aeronautics and Astronautics*)

ABSTRACT A study has been conducted to evaluate the temperature distribution and recession behavior of graphite nozzles in rocket motors by solving two-dimensional transient heat transfer equations. Flowfield analysis takes in account the effects of Al_2O_3 concentration through the contribution of particles on the stream density and temperature. The analytical model assumes that there is radiant exchange between the gas stream and the wall. An effective emissivity is used in this parallel plate radiation model. The results calculated in radiation and non-radiation conditions are compared for aluminized propellants, and also checked with data of Keswani and Kuo. The laboratory motor tests with double base propellants have been performed for verification of the analytical model. The temperature profiles in the nozzle have been measured at four locations with Cr-Ni/Ni-Si sheathed thermocouples. The present model is in general agreement with the available experimental data