

文章编号:1006-9941(2008)06-0724-03

富燃料推进剂燃烧热测试中防烧蚀材料的选取

王英红¹, 潘匡志¹, 孙志华², 张晓宏²

(1. 西北工业大学航天学院/固体火箭发动机燃烧、热结构与内流场国家级重点实验室, 陕西 西安 710072;

2. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要:含金属富燃料推进剂由于热值高、燃温高,在燃烧热测试过程中普通的不锈钢坩埚及附件经常被烧毁,为了正确测试金属富燃料推进剂燃烧热,对酸洗石棉、碳/碳复合材料、 Al_2O_3 陶瓷坩埚和金属钨坩埚的基本耐烧蚀特性和在金属富燃料推进剂燃烧热测试中的应用进行了实验研究。结果表明:碳/碳复合材料在高温有氧环境下有热效应,而酸洗石棉、 Al_2O_3 陶瓷材料坩埚和金属钨坩埚没有产生热效应。三种耐烧蚀材料在富燃料推进剂燃烧热测试中的应用表明, Al_2O_3 陶瓷坩埚属于一次性的使用,钨坩埚与酸洗石棉配合使用可以提高含硼富燃料推进剂实测燃烧热到理论热值的94%。

关键词:物理化学; 燃烧热; 富燃料推进剂; 热量计; 烧蚀材料

中图分类号:TJ55; V512

文献标识码:A

1 引言

含硼富燃料推进剂以其高的质量热值和体积热值成为固体冲压发动机的最佳推进能源^[1-2]。其热值是衡量贫氧推进剂化学潜能大小的一个重要指标。

目前,一般采用GJB770A-97方法测定推进剂爆热和燃烧热,其中承放样品的坩埚支架一般由不锈钢制成,对一些高能推进剂一般采用石英坩埚或铂金坩埚。由于富燃料推进剂的热值很高,约为 $20\sim 40\text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$,且金属含量高、燃温高^[3-4],进行测试富燃料推进剂的热值时经常使氧弹的不锈钢部件严重烧蚀^[5],石英坩埚开裂,铂金坩埚熔化。直接选用不同的耐烧蚀材料作为坩埚进行富燃料推进剂的燃烧热测试,造成测试结果平行误差较大。

准确测试含金属富燃料推进剂燃烧热,解决氧弹部件的烧蚀问题,防烧蚀材料的选择是一个关键。火箭发动机中所选用的防烧蚀材料允许有一定的烧蚀率,而作为氧弹中的防烧蚀材料,工作在有氧高温环境下,系统工作目的是量热,防烧蚀材料需满足的一个基本条件是工作过程中不应有能产生热效应的化学反应。本工作研究了酸洗石棉(在通常的氧弹式量热中就有应用),碳/碳复合材料, Al_2O_3 陶瓷材料和金属钨四种防烧蚀材料的基本耐烧蚀特性及其在富燃料推进剂燃烧热测试中的应用。

2 实验部分

2.1 仪器及样品

实验仪器:GR-3500型氧弹式量热计。其系统热容量为 $k=14535\text{ J}\cdot\text{°C}^{-1}$ 。

实验样品:双铅-2推进剂,四川安化工厂生产;酸洗石棉,化学纯,其主要组分为硅酸盐,其中盐酸溶解物小于0.5%,水溶解物小于0.2%,是良好的保温材料;碳/碳复合材料,其密度为 $1.45\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,烧蚀或熔化温度为3921 K,比热容为 $1.298\text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$,导热系数为 $31\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$;钨,银白色或锡白色体心立方结构的金属,熔点3683 K,沸点5660 °C,密度 $19.35\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$;钨具有高强度和较大的弹性模量。锻压或挤压钨的导热系数为 $104\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$;氧化铝陶瓷,以 Al_2O_3 为主要成分的陶瓷,具有机械强度高、硬度大、耐磨、耐高温、耐腐蚀、高绝缘、低损耗等特点。

2.2 实验方法

为了验证防烧蚀材料的可燃性和放热性,首先需要验证防烧蚀材料的燃烧热进行测试。由于所选择的烧蚀材料均具有不易点火和不易燃性,选取双铅-2推进剂与防烧蚀材料一起测发热量。测防烧蚀材料的发热量时,用约2.0 g的双铅-2作为引燃和加热物质,理论计算氧弹容积300 mL,2 g双铅-2推进剂完全燃烧需充氧0.23 MPa,为了保障燃烧时有足够的氧气,实验时,充氧2.0 MPa左右。防烧蚀材料的发热量计算方法如下:

$$Q_1 + Q_2 = k(\Delta T) \quad (1)$$

$$Q_1 = q_1 \times m_1 \quad (2)$$

收稿日期:2008-04-14;修回日期:2008-08-25

基金项目:国家博士后科学基金支持 2005038266

作者简介:王英红(1972-),女,博士,副教授,研究领域为推进剂燃烧及性能测试。e-mail:wyh802@126.com

$$Q_2 = q_2 \times m_2 \quad (3)$$

式中, ΔT 为量热仪内桶的温差, $^{\circ}\text{C}$; Q_1 和 Q_2 分别为 SQ-2 和烧蚀材料的总发热量, $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$; q_1 和 q_2 分别为单位质量双铅-2 和烧蚀材料的发热量, $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$; m_1 和 m_2 分别为 SQ-2 和烧蚀材料的质量。

整理式(1)、(2)和(3)得出了单位质量烧蚀材料的发热量 q_2 的计算公式:

$$q_2 = \frac{k(\Delta T) - q_1 \times m_1}{m_2} \quad (4)$$

3 结果与讨论

3.1 双铅-2 推进剂燃烧放热测定结果

双铅-2 推进剂作为防烧蚀材料的引燃和加热物质,对其自身放热量的准确度要求相应就高,为了得到双铅-2 推进剂燃烧发热量的统计值,进行了九次平行实验,结果见表 1。

表 1 双铅-2 推进剂及防烧蚀材料发热量测试结果

Table 1 The test results of SQ-2 and some fireproof materials' combustion heat $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$

materials	1	2	3	4	5	average value
SQ-2	10939.8	11042.96	10958.6	11054.3	10978.2	10975
	11035.2	10879.1	10887.17	11000.2		
acid washing asbestos	12	21	-35	-29	-40	-14.2
C/C compound materials	654	739	890	930		
tungsten crucible	-10	-12	-15	-9	-31	-15.4
Al_2O_3 crucible	2	-15	-17	-7		-9.25

GB4883-85 规定了判断和处理在正态样本中出现异常值的一般原则和实施方法。根据其中的奈尔(Nair)检验法^[6]:样本的均值 $\bar{x} = 10975.1 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$, 样本的标准差 $\sigma = 61.03 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

上侧异常值检测统计量:

$$R_9 = (11054.3 - 10975.1) / \sigma = 1.292$$

查奈尔检验法的临界值表,当检出水平 $\alpha = 99.5\%$, $n = 9$ 时,其临界值 $R_{(1-\alpha)}^{(n)} = 3.074$, $R(9) < R_{(1-\alpha)}^{(n)}$, 故认为没有上侧异常值。同样的方法当水平 $\alpha = 99.5\%$, $n = 9$ 时,也没有下侧异常值。即双铅-2 燃烧放热量 9 次测试结果均为有效值。在置信水平为 95% 下,其燃烧放热量的置信区间为 $(10975.1 \pm 46.9) \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

3.2 防烧蚀材料可燃性实验结果

为了验证防烧蚀材料的可燃性及在有氧高温环境下的放热量,由于防烧蚀材料自身具有不可点燃性,故选取双铅-2 推进剂与防烧蚀材料一起测燃烧放热。表 1 是燃烧放热实验结果。

首先进行实验的是酸洗石棉,三次实验后,根据式(1)、式(2)和式(3)得到的值均在双铅-2 推进剂燃烧放热量的置信区间内,为了使该实验结果与双铅-2 推进剂燃烧发热量实验值的波动能得以区分,增加了两次实验。由五次实验结果可以看出,酸洗石棉在双铅-2 助燃的条件下,其平均放热量为 $-14 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$,这说明酸洗石棉在有氧条件下没有参与燃烧。故酸洗石棉可以在充氧条件下作为防烧蚀材料。

表 1 中碳/碳复合材料的实验结果表明,碳/碳复合材料在燃烧过程中是放热的。实验中是一块碳/碳复合材料多次实验,随着实验次数的增加,放热量有增加的趋势,这是因为碳/碳复合材料每经一次燃烧,表面会更粗燥,表面越粗燥就越易被烧蚀,故认为选择碳/碳复合材料作为氧弹中燃烧热测试的防烧蚀材料是不合适的。

表 1 实验结果表明,钨在双铅-2 助燃的条件下,其平均燃烧放热量为 $-15.4 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$,比酸洗石棉的放热要恒定,且不随实验次数的增加而改变。故认为钨坩埚没有参与燃烧,可以在充氧条件下作为防烧蚀材料。

表 1 实验结果表明, Al_2O_3 陶瓷坩埚四次燃烧放热量的实验平均值为 $-9.25 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。故认为 Al_2O_3 陶瓷坩埚没有参与燃烧,可以在充氧条件下作为防烧蚀材料。

注意表 1 的实验结果,可以发现,酸洗石棉、钨坩埚和 Al_2O_3 陶瓷坩埚在有氧高温条件下的发热量均为负值。系统的热容量指量热系统温度每升高 $1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 系统吸收的热量,最初标定系统时,防烧蚀材料没有氧弹中,测试时防烧蚀材料作为惰性物质置于氧弹中,系统实际的热容量 k 值会稍有增加,即式(1)中带入的 $k = 14535 \text{ J} \cdot \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ 偏低,就会导致式(4)得到的 q_2 值偏低。

3.3 防烧蚀材料在含硼富燃料推进剂燃烧热测试中的应用

将钨坩埚和在钨坩埚中铺酸洗石棉后分别置于氧弹中,测试含硼富燃料推进剂(理论热值为 $30980 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$)的燃烧热,结果见表 2。由表 2 可见,仅用钨坩埚时,实测燃烧热偏低,为理论燃烧热的 70% ~ 80%。这是因为钨是热的良导体(导热系数大),且比热容大,含硼富燃料推进剂样品燃烧产生的热量能较快传导到周围,不易造成局部高温,氧弹中的局部高温对富燃料推进剂中金属粒子(尤其是硼粒子)的完全燃烧有利^[5]。而由于酸洗石棉是热的不良导体(导热系数小),钨坩埚中铺酸洗石棉后,含硼富燃料推进剂的实测燃烧热提高到理论热值的 94% 左右,故认为酸洗石棉的暂时隔热有利于钨坩埚中局部高温的形成和维持。

表2 某含硼富燃料推进剂的燃烧热测试结果

Table 2 The combustion heat of a fuel-rich propellant based on boron

fireproof material in experiment	combustion heat/ $J \cdot g^{-1}$ /proportion with its theory value		
	tungsten crucible	21844/70.5%	24785/80%
spreading the acid washing asbestos in the tungsten	29125/94%	29007/93.6%	29148/94.1%

用 Al_2O_3 陶瓷坩埚测试某含硼富燃料推进剂的燃烧热。图1是含硼富燃料推进剂燃烧热测试实验结束后的 Al_2O_3 陶瓷坩埚。燃烧产物附着在坩埚上,坩埚已有裂纹,清理后坩埚完全破裂。故 Al_2O_3 陶瓷坩埚应用于富燃料推进剂燃烧热测试中的特点是不参与燃烧但易坏,基本属于一次性使用。



图1 实验后的陶瓷坩埚

Fig. 1 Al_2O_3 chinaware crucible after the experiment

4 结论

(1) 双铅-2 推进剂燃烧热恒定,可以作为防烧蚀材料在富氧条件下可燃性实验的引燃介质。

(2) 酸洗石棉、碳/碳复合材料、 Al_2O_3 陶瓷材料坩埚和金属钨坩埚四种防烧蚀材料在富氧条件下的可

燃性实验结果表明:碳/碳复合材料在高温有氧环境下有热效应,而酸洗石棉、 Al_2O_3 陶瓷材料坩埚和金属钨坩埚没有产生热效应。

(3) Al_2O_3 陶瓷坩埚高温下易裂,属于一次性的使用;酸洗石棉不易成形,钨导热系数和热容大,不易在坩埚中形成并保持高温。在富燃料推进剂燃烧热测试中的应用表明:采用在钨坩埚中铺酸洗石棉测试含硼富燃料推进剂的燃烧热不仅可以解决氧弹部件的烧蚀问题,坩埚中较易形成并维持局部高温,有利于推进剂中金属粒子的完全燃烧。

参考文献:

- [1] Besser R H L. Overview of boron ducked rocket development during the last two decades [C] // K. K. GUO. Combustion of Boron-Based Solid Propellant and Solid Fuels, 1993: 133 - 176.
- [2] 郑剑,庞爱民,肖金武,等. 含硼富燃料推进剂技术研究进展 [C] // 2005 年冲压发动机技术交流会论文集, 2005. 8: 373 - 379.
- [3] 毛成立,李葆萱,胡松启,等. 热空气中硼粒子点火模型研究综述 [J]. 推进技术, 2001, 21(1): 6 - 9.
MAO Cheng-li, LI Bao-xuan, HU Song-qi, et al. Overview of models of boron particle ignition in hot air [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2001, 21(1): 6 - 9.
- [4] W Zhou, R A Yetter, F Dryer, et al. Multi-phase model for ignition and combustion of boron particles [J]. *Combustion and Flame*, 1999, 117(2): 227 - 243.
- [5] 王英红,邓永峰,张晓宏,等. 含硼富燃料推进剂燃烧热测试装置的改进 [J]. 推进技术, 2008, 29(1): 110 - 113.
WANG Ying-hong, DENG Yong-feng, ZHANG Xiao-hong, et al. Improvements of combustion heat testing equipment of fuel-rich propellant based on boron [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2008, 29(1): 110 - 113.
- [6] GB 4883 - 85 数据的统计处理和解释——正态样本异常值的判断和处理 [S].

Selection of Fireproof Materials in Combustion Heat Testing of Fuel-rich Propellant

WANG Ying-hong¹, PAN Kuang-zhi¹, SUN Zhi-hua², ZHANG Xiao-hong²

(1. College of Astronautics/National Key Laboratory of Combustion, Flow and Thermo-Structure, Northwestern Polytechnic University, Xi'an 710072, China;
2. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: Because of the fuel-rich propellant's high heat value and combustion temperature, the common stainless steel crucible and oxygen bomb's parts are always burned in the combustion heat testing process. In order to realize the proper testing of combustion heat, some fireproof materials' characteristics and their application in the combustion heat testing of fuel-rich propellant were studied. Those fireproof materials include acid washing asbestos, C/C compound materials, Al_2O_3 chinaware and tungsten crucible. The results show that the C/C compound materials have heat reaction while the acid washing asbestos, Al_2O_3 chinaware, and tungsten do not have heat reaction under high temperature and oxygen atmosphere. The application of three kinds of fireproof materials in testing the fuel-rich propellant's combustion heat show: Al_2O_3 chinaware can be used for only one time; spreading the acid washing asbestos in the tungsten crucible can improve the experimental value which is 94% theoretical value.

Key words: physical chemistry; combustion heat; fuel-rich propellant; calorimeter; fireproof materials