

铝粉粒度对含铝推进剂燃烧特性的影响

李疏芬

(中国科学技术大学,合肥 230026)

金乐骥

(航天工业总公司四院四十二所,襄樊 441003)

摘要 研究了铝粉粒度对含铝推进剂铝粉凝聚行为和燃烧速度的影响。实验和理论分析表明,增大铝粉粒度有利于减小铝粉凝聚程度,而小粒度的铝粉可以改善其点火与燃烧特性。另外,由于铝粉粒度对推进剂燃面的热效应影响,因此,在低燃速推进剂中随铝粉粒度增大燃速降低;在高燃速推进剂中随铝粉粒度增大燃速升高;所以,合理使用铝粉粒度对研制固体推进剂配方是至关重要的。

关键词 固体推进剂 铝 燃烧 凝聚

1 前言

在复合固体推进剂中为了提高比冲和抑制某些频率的声不稳定燃烧,常常加入一定量的金属添加剂,而其中使用最为普遍的是铝粉。但是,当其含量超过8%时,铝粉在推进剂燃烧过程中会发生凝聚,造成二相流损失,以致固体发动机燃烧效率降低,推进剂的比冲将明显低于理论计算值^[1]。铝粉的凝聚过程受周围诸多条件的影响,我们已对高氯酸铵(AP)粒度、AP含量、催化剂等影响因素以及球形铝粉与非球形铝粉在应用中的差别,进行了较为系统的研究^[2~4],并在Cohen^[5]的“口袋模型”和Osborn等人^[6]的“PEM模型”的基础上,提出了“海绵模型”^[7]和“链增长模型”^[8],这些模型都用物理图象或数学式对铝粉在推进剂中的凝聚——燃烧过程进行了描述。在这些研究的基础上,曾指出AP粒度是影响铝粉凝聚的主要因素,而铝粉的粒度对其燃烧性能也有一定影响。

本文从实验和理论两方面分析了推进剂燃烧过程中铝粉粒度对铝粉的凝聚和燃烧特性的影响。

2 实验

2.1 实验方法

将推进剂样品在耐高压的二视窗燃烧室内燃烧,用近距摄影装置拍摄其稳态燃烧照片,观测火焰形貌特征及燃面状况;用Zeiss MD-100型显微密度计对负片进行燃烧铝滴直径测量和特性分析^[9];收集燃烧后的残渣,用化学分析方法测出残渣中未燃铝的含量,

用转靶 X 射线衍射仪测量残渣中 Al 与 Al_2O_3 的相对比值^[10]。

2.2 实验配方

为了突出铝粉粒度的影响,在 AP 含量相同的前提下,设计了 A、B、C 三组不同 AP 粒度(单级配或多级配)的配方,在每组配方中,分别采用粗、细两种粒度的铝粉(实验选用的细铝粉在 $8\mu m$ 左右,因为小于 $1\mu m$ 的超细铝粉,其燃烧特性又有些不同^[11]。)其配方组成列于表 1。

表 1 样品配方
Table 1 Composition of the samples

样品编号		A1	A2	B1	B2	C1	C2
AP	含量/(%)	69	69	69	69	69	69
	粒度及级配/ (μm)	353	353	127	127	356 : 127 : 10 = 5 : 2 : 1	
Al	含量/(%)	14	14	14	14	20	20
	粒度/ (μm)	8.1	53.4	8.5	30.0	8.5	40.8
HTPB+KZ/(%)		17	17	17	17	10.5	10.5
燃速催化剂 At/(%)		0	0	0	0	0.5	0.5
$r_{6.86}/(mm/s)$		7.47	5.68	8.8	7.8	11.5	11.5

注: $r_{6.86}$ 为 6.86MPa 下的燃速; KZ 为增塑剂, 葵二酸二辛酯; At 为催化剂, 叔丁基二茂铁。

3 实验结果与讨论

3.1 铝粉粒度对燃烧过程中凝聚的影响

铝凝滴直径是衡量铝凝聚程度的尺度,也是计算两相流损失的重要参数,但是对正在燃烧的、运动的、强烈发光的铝凝滴直径进行准确测量,具有一定的难度。国外研究者大多是用摄影方法来记录燃烧过程,然后再从图象上取得凝滴尺寸的信息,但不同的处理方法,其结果差别很大。我们用摄影方法测量发光金属丝的直径,对燃烧过程中的铝凝滴进行了大量的测量统计,得到了凝滴大小的分布图,以及中位直径(占总数 50% 的直径)和平均直径。实验中所采用的近距摄影,属于大倍率的单幅摄影,虽然只能记录某一瞬时的燃烧状况,但若在相同的燃烧条件下,拍摄次数足够多,其结果仍具有代表性。在一定的曝光时间内,每个运动着的燃烧铝滴以一条亮带被记录在底片上,亮带宽度反映燃烧铝滴直径,用光密度扫描曲线的核心宽度作为燃烧铝滴的直径^[9]。实验结果见表 2。

表 2 铝凝滴测量和残渣分析结果

Table 2 Results of Al agglomerated drop and residue analysis

样品编号		A1	A2	B1	B2	C1	C2
凝 滴 测 量	$\leq 100\mu\text{m}$ 铝滴/(%)	6	32	66	97	14	29
	$\geq 500\mu\text{m}$ 铝滴/(%)	36	8	0.2	0	2.5	0.7
	中位粒径/ (μm)	400	120	85	< 50	200	130
	平均粒径/ (μm)	480	200	130	69	270	210
残渣中未燃铝含量/(%)		9.66	4.94	1.19	1.44	4.41	1.65
残渣的 $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 值		/	/	0.02	0.12	0.15	0.10

注：表中数据适宜于相对比较，因外界条件的影响极为明显。

从表 2 可以看出，在以粗 AP 为主的配方 (A1、A2、C1、C2) 中，若采用细铝粉，其凝聚状况比采用粗铝粉时严重 (A1、C1 凝滴粒径分别比 A2、C2 大)，燃烧后残渣中未燃铝含量及 $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 值也较高。因此，在以粗 AP 为主的推进剂中单独采用细铝粉是不利的，它将会使残渣沉积增多，残渣中未燃铝含量增加，并导致比冲效率降低。在中等粒度 AP 配方 (B1、B2) 中采用细铝粉的配方 (B1) 形成的凝滴粒径虽比粗铝粉 (B2) 大，但燃烧残渣中未燃铝含量及 $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 值均比粗铝粉配方 (B2) 低。

由铝粉粒度不同而引起实验结果的差别，可从如下两方面分析。一方面可从推进剂燃面铝粉的积累、凝聚过程来进行分析。当推进剂燃面温度接近或略高于铝的熔点 $T_{\text{Al},m}$ 时，显露于推进剂燃面的铝颗粒的温度也就达到了铝的熔点。因铝粒表面有致密氧化膜障碍，铝粒不能立即点火参与推进剂燃烧反应，所以铝粉开始有个集聚过程。由于氧化铝的热膨胀系数小于铝，当铝粒达到熔点后，此时铝发生了相变，铝粒膨胀使氧化膜局部破裂并使铝粒间相互熔联起来，并使铝粒表面氧化反应加剧。熔联铝团上部与气相初始火焰区接触，使得铝粒温度快速上升，当铝粒温度进一步上升到氧化铝的熔点时，熔联的铝团成为一凝滴并出现点火，同时离开推进剂燃面。所以熔联是凝聚过程中重要的一步。

当铝粉和 AP 的质量不变时，若减小铝粉粒度，将增加铝粉的颗粒数目，在 AP 所构成的空间内，会有更多的铝颗粒互相接触、熔联，将导致较为严重的凝聚；若减小氧化剂粒度，较多数量的细 AP 颗粒能对铝粉起到较好隔离作用，使凝聚减小。

另一方面，铝粉在推进剂燃面的停留时间 t_s 由两部分组成：首先是铝粒温度从 T_0 升到 $T_{\text{Al},m}$ 所需时间 (t_m)，其次是温度升到熔点后发生熔联、凝聚的时间 t_{ag} ，即总的时间 $t_s = t_m + t_{ag}$ 。若铝粉粒度增大，则每颗铝粒的热容也增大。在同样条件下粗铝粉从 T_0 升到 $T_{\text{Al},m}$ 的时间 ($t_{m,c}$) 要大于细铝粉 (即 $t_{m,c} > t_{m,f}$)。如果推进剂燃速相同，铝粉在推进剂燃面停留时间也相同，那么可得出 $t_{ag,c} < t_{ag,f}$ ，即粗铝粉发生熔联、凝聚时间小于细铝粉。这也是铝粉粒度增大使凝滴变小的原因。

用“海绵模型”对不同粒度铝粉在推进剂中形成铝凝滴粒径进行计算(图 1)。可看到在粗(356 μm)、细(10 μm)二级配氧化剂的推进剂中(AP 含量为 69%)，当细 AP 含量(x)较低时(小于 20%)，由于细铝粉熔联作用强，由 5 μm 铝粉所形成的凝滴粒径 \bar{D}_{ag} 大于 13 μm 和 30 μm 铝粉形成的凝滴。当细 AP 含量高时(大于 20%)，由于细 AP 有较好的隔离作用，铝粉粒度增大使进入细 AP 海绵层铝粉量减少，而进入粗 AP 海绵层内的铝粉量增多，所以出现相反结果^[7]。

铝粉粒度与点火能(E_{Al})的关系表明，铝粒点火能随其粒度增大呈数量级增大。

$$E_{Al} = \int_{T_0}^{T_{Al-m}} m_{Al-m} \cdot c_{p,Al} dT + m_{Al} \cdot \Delta H_{Al} + \int_{T_{Al-m}}^{T_{Al_2O_3-m}} m_{Al} \cdot c_{p,Al} dT$$

式中： E_{Al} ，点火能，即铝粉由 T_0 上升到 $T_{Al_2O_3-m}$ 所需能量； $c_{p,Al}$ ，Al 的质量定压热容； ΔH_{Al} ，Al 的熔化热； m_{Al-m} 为温度从 T_0 上升到 Al 的熔点 T_{Al-m} 的 Al 的质量； m_{Al} ，Al 的质量。

细铝粉表面积较大，如形成粒径相同的凝滴，凝聚过程中表面氧化反应要比粗铝粉剧烈得多，具有较多的点火部位并放出较多能量。铝粉粒度与表面氧化反应热的这种关系表明细铝粉燃烧特性优于粗铝粉，这可从单个铝粒所需点火能及表面氧化反应热与粒径的关系(图 2)看出。

3.2 铝粉粒度对推进剂燃速的影响

从铝粉粒度与燃速的关系(图 3)可见，在低燃速推进剂中随铝粉粒度增大燃速降低；在高燃速推进剂中随铝粉粒度增大燃速升高；在中燃速推进剂中铝粉粒度对燃速影响不显著。铝粉粒度对推进剂燃速的影响是

由于它们在推进剂燃面从凝聚至点火过程的燃烧行为不同，引起了热效应的差别所致。如前所述，铝粉首先在推进剂燃面熔化，这要吸收热量。然后在凝聚过程中同时发生了放热的表面氧化反应，其反应热部分使铝粒本身温度进一步升高，部分传给燃面。当铝粉点火后飞离燃面，铝粉在气相区中燃烧放出大量的热，其热反馈也是影响推进剂燃速的重要因

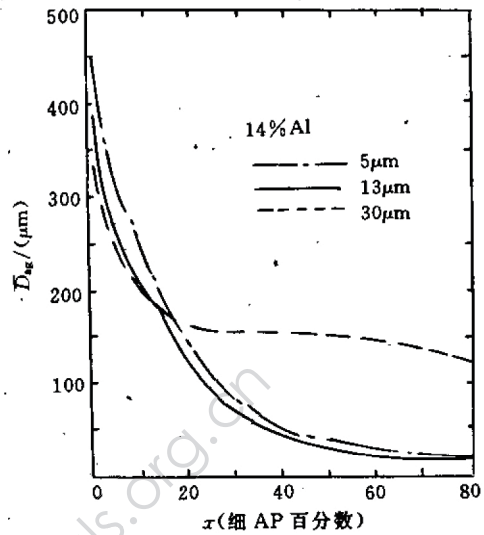


图 1 铝粉粒度对凝聚的影响
(计算结果, $p=3\text{MPa}$)

Fig. 1 Effect of aluminium particle size on agglomeration (calculated values, $p=3\text{MPa}$)

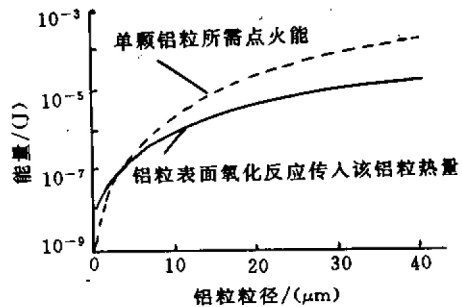
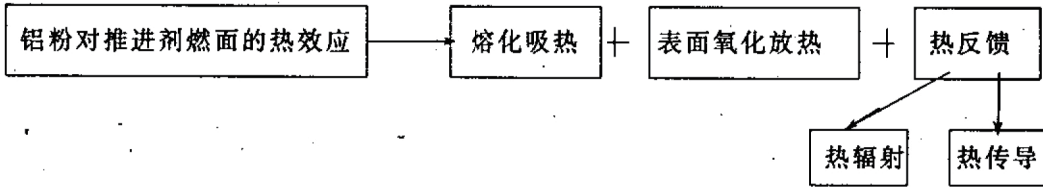


图 2 铝粉点火能及表面氧化反应热与粒径的关系(计算结果)

Fig. 2 Relationship of ignition energy of aluminium powder and its surface oxidation reaction vs. particle size (calculated values)

素。热反馈由热辐射和热传导两部分组成。

铝粉对推进剂燃面热效应的影响可用简式表示为：



在高燃速推进剂中，由于采用高比例的细 AP，所以铝粉大部分以单个颗粒进行燃烧，极少凝聚（我们用单幅近距摄影证明了这一点），铝粒表面氧化放热反应为次要因素，而铝粒把气相热量传向固相成为主要因素。由于高燃速，使得近燃面气相区温度梯度很大，所以热传导在热反馈中起重要作用，粗铝粉在燃面和近燃面气相区中热传导均大于细铝粉，因此粗铝粉的推进剂燃速较高。

在低燃速推进剂中，采用大量粗 AP，铝粉在推进剂燃面有严重凝聚行为，由于细铝粉有大的比表面，所以在铝粉凝聚过程中表面氧化放热要大于粗铝粉，因此细铝粉将使推进剂具有较高燃速。图 4 反映了铝粉粒度对推进剂热分解的影响。A2 样品采用 $53.4\mu\text{m}$ 的粗铝粉，其推进剂热分解曲线类同 AP 的热分解特征。A1 样品采用 $8.1\mu\text{m}$ 的细铝粉，由于在推进剂燃面铝粉有大量的表面氧化放热，加速了 AP 分解，使推进剂主放热峰提前约 100°C 。所以样品 A1 比 A2 的燃速高约 2mm/s （表 1）。

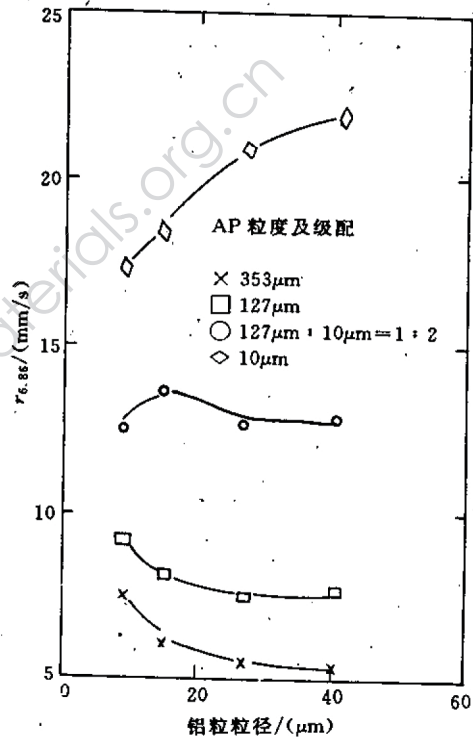


图 3 铝粉粒度与燃速的关系

Fig. 3 Relationship between aluminium particle size and burning rate of propellant

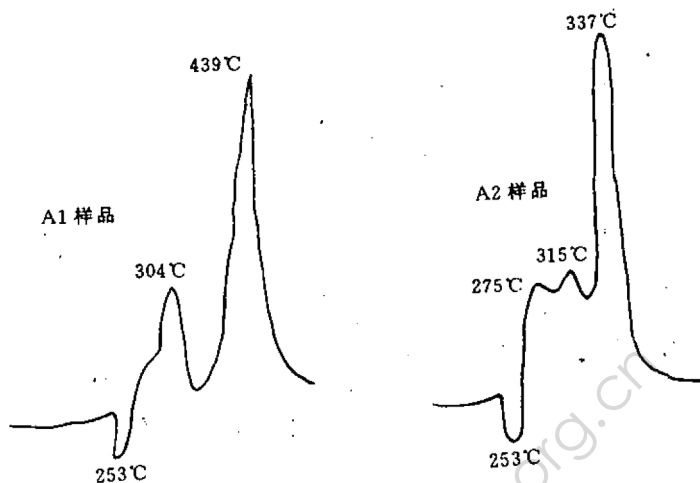


图 4 A1 和 A2 推进剂的 DTA 曲线

Fig. 4 DAT curves of propellants A1 and A2

4 结 论

对铝粉凝聚行为进行了分析,认为细铝粉易形成较大的凝滴,不利于铝粉燃烧完全;从铝凝滴燃烧特性看,细铝粉有利于点火,凝滴中气相燃烧部分比例高^[9],所以点火和燃烧性能优于粗铝粉,这又对提高铝粉燃烧效率有利。因此合理使用铝粉粒度对推进剂配方研究是很重要的。通常以粗 AP 为主的丁羟推进剂中不宜采用太细的铝粉。在中等粒度或细粒度 AP 较多的推进剂中加入一定比例的细铝粉,对改善铝粉燃烧特性是有利的。

铝粉粒度与推进剂燃速也有密切关系。在低燃速推进剂中,由于细铝粉在推进剂燃面氧化放热较大,加速了氧化剂分解,所以细铝粉推进剂燃速较高。在高燃速推进剂中,由于粗铝粉有较多热量以热传导形式反馈给燃面,所以粗铝粉推进剂燃速较高。

参 考 文 献

- 1 Price E W. Combustion of Aluminum in Solid Propellant Flames. AGARD-CP-259, 14.
- 2 李疏芬, 金乐骥. 双级配氧化剂粒度对推进剂中铝燃烧的影响. 航空动力学报, 1987, 2(4): 342~347
- 3 金乐骥, 李疏芬. 固体推进剂燃速对铝粉凝聚——燃烧的影响. 兵工学报(火炸药专辑), 1988 (2): 1~4
- 4 李疏芬, 胡永韩, 金乐骥. 推进剂燃速与催化剂影响铝凝聚燃烧的实验研究. 推进技术, 1990 (3): 55~61
- 5 Cohen N S. A Pocket Model for Aluminum Agglomeration in Composite Propellants. AIAA 81-1585, 1981.

- 6 Osborn J R, Renie J P. Comments on Aluminum Particle Size Burning Behavior (U). AD A 111-249, 111~120.
- 7 金乐骥, 李疏芬. 复合固体推进剂中铝粉凝聚的海绵模型. 宇航学报, 1989(3): 25~32
- 8 夏幼南, 李疏芬. 复合推进剂中铝粉凝聚的链反应模型. 航空动力学报, 1988(3): 247~251
- 9 郭申, 李疏芬. 推进剂中燃烧铝滴直径分布和聚集状态的研究. 宇航学报, 1988(2) 47~52
- 10 李疏芬, 周贵恩, 杨丽环. 推进剂燃烧后的残渣收集与物相分析. 固体火箭技术. 1986(2): 28~33
- 11 金乐骥, 邓康清, 王光天, 王桂兰. 超细铝粉燃烧特性初探. 推进技术, 1993(6): 68~72

EFFECTS OF ALUMINUM PARTICLE SIZE ON COMBUSTION BEHAVIOR OF PROPELLANTS

Li Shufen

(University of Science and Technology, Hefei 230026)

Jin Leji

(The 42nd Institute, CASC, Xiangfan 441003)

ABSTRACT The effects of aluminum particle size on agglomeration situation or burning rate of aluminum powder were investigated. The experimental results and theoretical analysis indicate that the increase of aluminum particle size obviously decreases its agglomeration, but fine-grained aluminum improves its ignition and combustion characteristics. Due to the influence of aluminum particle size on thermal effect of the propellant burning surface, the burning rate decreases with the increase of aluminum particle size in low burning rate propellant, but the situation is opposite to that in high burning rate propellant. Therefore, reasonable use of aluminum particle size is very important to formulation design of solid propellants.

KEYWORDS agglomeration, aluminum, combustion, solid propellant.