

固体推进剂燃速压力指数的理论分析

宋洪昌 杨 栋 陈舒林

(南京理工大学化工学院, 南京 210094)

李上文

(西安近代化学研究所, 西安 710065)

摘要 本文以固体推进剂燃速预估理论为基础, 推导出了燃速压力指数公式。从推进剂的化学结构、燃烧过程的特征反应出发, 分析、讨论了燃速压力指数的化学本质, 为固体推进剂燃速压力指数的优化设计提供了有关的理论依据。

关键词 固体推进剂 燃烧机理 燃烧模型 燃速压力指数

1 引言

固体推进剂的燃速压力指数是其燃烧性能的重要参数, 不同类型的火箭发动机对固体推进剂的燃速压力指数有不同的要求, 因此控制燃速压力指数是固体推进剂配方设计的重要内容^[1]。然而, 传统的压力指数计算模型又不能完全反映压力指数的物理化学本质, 因而目前只能依赖经验进行压力指数的调节。为了加深人们对固体推进剂燃速压力指数的认识, 有必要开展有关的理论分析与研究。

本文从双基和硝胺改性双基推进剂的化学结构、基本的燃烧反应出发, 分析了压力指数的特征, 试图揭示固体推进剂燃速压力指数的物理化学本质, 从而为压力指数的调节提供有关的理论依据。

2 固体推进剂的燃速压力指数的数学模型

2.1 固体推进剂的燃速公式

文献[2,3]给出了推进剂燃烧模型, 提出了一种由推进剂的组成(双基粘合剂 + 硝胺 + 燃速催化剂)和给定的压力定量计算燃速的方法, 其基本思路如下:

(1) 固体推进剂燃烧表面附近的气相分解产物主要有 $[\text{NO}_2]$ 、 $[\text{CH}_2\text{O}]$ 、 $[\text{CHO}]$ 、 $[\text{CH}]$ 、 $[\text{CO}]$ 五大类, 它们分别代表氧化剂、还原剂、可裂解自由基, 以及后两类中性基团。在特征压力(9.81 MPa, 记为 p^*)下, 1kg 推进剂产生这五类气体的摩尔数可通过推进剂组分的特征结构和热分解规律计算得到, 并分别记为 δ' 、 γ' 、 q' 、 β' 、 α' 。令 $\gamma = \gamma'/\delta'$, $q = q'/\delta'$, $\beta = \beta'/\delta'$, $\alpha = \alpha'/\delta'$ 。

(2) 硝胺推进剂燃烧表面附近气相区域内 $[\text{CH}]$ 类物质 N_2O 的含量随着压力的升高

而下降,而 $[\text{NO}_2]$ 类物质 NO_2 的含量随着压力的升高而增加。描述这种转化过程的函数记为 $\xi(p)$ 。把特征压力下 N_2O 的相对摩尔数记为 α_N ,1kg 硝胺推进剂分解成 N_2O 的摩尔数记为 X_N ,则 $\alpha_N = X_N/\delta'$ 。

(3) 在燃速催化剂起作用时, $[\text{CHO}]$ 自由基在催化中心表面聚集并在光的作用下裂解,改变了 $[\text{CHO}]$ 的自然裂解过程从而增加了燃烧表面附近气相区域中氧化性气体的相对含量。催化剂对 $[\text{CHO}]$ 催化裂解的影响程度用函数 $g(p, X)$ 描述。

(4) 将推进剂燃烧表面附近气相中氧化性气体的摩尔分数记为 $\theta_0(p, X)$,则

$$\theta_0(p, X) = \frac{1 + \alpha_N \cdot \xi(p) + q \cdot g(p, X)}{\alpha + \beta + q \cdot \eta(p) + \gamma + 1} \quad (1)$$

其中,

$$\eta(p) = 2 - e^{0.6931(1-p/p^*)}$$

$$\xi(p) = 1 - e^{-p/p^*}$$

$$g(p, X) = C_1(X)e^{-(\frac{p-1.96}{w_a})^2} + C_2(X)e^{-(\frac{p-13.73}{7.84})^2}$$

式中, X 为催化剂的含量,无量纲; p 为燃烧室压力,MPa; $C_1(X)$ 和 $C_2(X)$ 为与催化活性有关的参量; w_a 为与催化剂作用压力范围有关的参量。

(5) 固体推进剂的燃速是压力和推进剂组成的函数。当初温为 20°C 时,燃速公式为:

$$u(p, X) = 1.709p\theta_0^2(p, X)h_H/\rho_p \quad (2)$$

其中,

$$h_H = 1 + 11.73(\rho_p/\rho_H)^{1/3}(a_H)^{1/3}d_H$$

式中, ρ_p 、 ρ_H 分别为推进剂和硝胺的密度, g/cm^3 ; d_H 为硝胺的粒度,cm; a_H 为推进剂中硝胺的含量,无量纲。

2.2 固体推进剂燃速压力指数公式

由维也里燃速方程导出的压力指数表达式为:

$$n = \frac{\partial \ln u}{\partial \ln p} \quad (3)$$

式中, n 为燃速压力指数; u 为燃速; p 为压力。由(3)式和以上燃速公式可推导出压力指数公式:

$$n(p, X) = 1 + n_1(p) + n_2(p) + n_3(p, X) \quad (4)$$

其中,

$$n_1(p) = -0.14136pqe^{0.6931(1-p/p^*)}/Z_1$$

$$n_2(p) = 2p\alpha_N e^{-p/p^*}/(p^* Z_2)$$

$$n_3(p, X) = -4pqC_1(X)(p-1.96)e^{-(\frac{p-1.96}{w_a})^2}/(Z_2 w_a^2) \\ -4pqC_2(X)(p-13.73)e^{-(\frac{p-13.73}{7.84})^2}/(Z_2 \times 7.84^2)$$

而

$$Z_1 = \alpha + \beta + q \cdot \eta(p) + \gamma + 1$$

$$Z_2 = 1 + \alpha_N \cdot \xi(p) + q \cdot g(p, X)$$

3 固体推进剂燃速压力指数的化学本质

从本质上讲,固体推进剂的燃烧是一个包含了传热、传质、传动量的复杂化学反应过程。燃速表示这一化学反应过程的快慢。燃速压力指数反映了压力的变化对燃速变化的

影响程度。图 1 反映了某平台推进剂燃速压力指数随压力变化的情况,其中圆点为由实测燃速处理所得的结果,曲线为计算值。实际上,压力指数的大小及其随压力而变化的规律反映了压力对燃烧过程中特征反应的影响程度。公式(4)等号右边的四项,分别对应着决定压力指数大小的四种特征反应。因此,公式(4)实际是描述燃速压力指数的化学-数学模型。以下作具体的分析讨论:

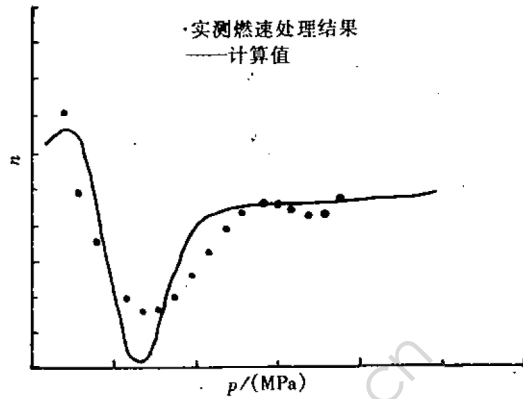
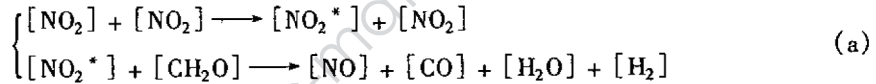


图 1 某平台推进剂的燃速-压力指数曲线
Fig.1 Burning rate-pressure index curve of a plateau propellant

(1) $[\text{NO}_2]$ 的还原反应

由火药燃速预估理论的假

设可知,燃烧表面附近 $[\text{NO}_2]$ 的还原反应由其自身的活化过程控制:



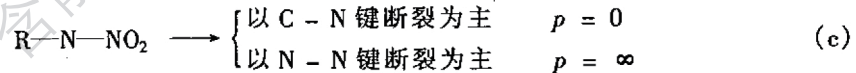
由这一反应机理推导出了燃速为公式(2)的基本形式。当压力趋于无穷大时, $\theta_0(p, X)$ 将不变化,燃速压力指数为 1.0,即反应(a)控制了公式(4)等号右边第一项。

(2) $[\text{CHO}]$ 的自然裂解反应



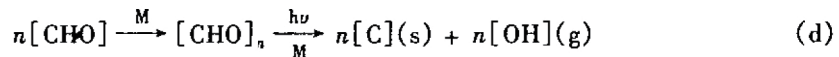
压力对这一反应的影响用 $\eta(p)$ 函数描述。该反应控制了公式(4)等号右边第二项。

(3) 硝胺热分解反应



压力对硝胺热分解反应的影响由 $\xi(p)$ 函数描述。该反应控制了公式(4)等号右边第三项。

(4) $[\text{CHO}]$ 的聚集裂解反应



压力及催化剂对 $[\text{CHO}]$ 的聚集裂解反应的影响由 $g(p, X)$ 函数描述。该反应控制了公式(4)等号右边第四项。

由此看出,固体推进剂的燃速压力指数实际上是在不同压力下,上述四个特征反应过程综合作用的结果。当然,对于不同推进剂组成和压力区间,它们对压力指数的贡献大小是不同的。

4 固体推进剂为单质炸药时化学结构与燃速压力指数的相关性

由公式(4)可以看出,推进剂化学结构中可裂解自由基[CHO]的相对含量 q 与燃速压力指数的大小密切相关。 q 值越大则压力指数越低。在燃烧反应中,[CHO]自由基起着调节氧化性气体摩尔分数的作用。在催化条件下,[CHO]又是催化受体。对于单质炸药,种类不同,其化学结构不同,对推进剂燃速压力指数影响亦不同。目前实际使用的含能材料中,硝化棉具有最大的 q 值^[4]。其它单质炸药取代推进剂中的硝化棉会导致推进剂的[CHO]自由基含量减少。这必然导致推进剂燃速压力指数的升高并使平台推进剂的平台燃烧被破坏。因此在推进剂组成中保持一定含量的硝化棉是取得低压力指数和平台效应的基础。

硝胺(HMX 和 RDX)化学结构中催化受体含量少,对推进剂取得低压力指数很不利,单独使用铅盐催化剂已无法取得良好的催化效果,因而必须再加入炭黑和铜盐,利用它们之间的协同作用才达到设计要求。然而,并不是催化剂的含量越多越好,而是要通过调整其比例以达到所需的催化效果。一般而言,一定的铅含量是保证催化活性的重要因素;增加炭黑/铅含量之比有利于扩大催化范围;铜盐不但有和炭黑一样的增强铅盐催化活性的作用,而且本身具有中高压催化活性。因此在进行推进剂燃速压力指数调节时要综合考虑这些因素。

5 结 论

本文揭示了不同压力下四种特征反应对推进剂燃速的影响的数量关系。它不但可以解释固体推进剂中各种组分对压力指数的影响机理,而且可以由此提出推进剂压力指数优化设计的原则,为压力指数的调节提供了理论依据,对固体推进剂配方设计具有指导意义。

应该指出,本文所涉及的基本特征反应,具体的、详细的化学反应机理还需要应用近代燃烧诊断技术加以验证和确定。

参 考 文 献

- 1 李上文,孟雯铨,张蕊娥等. 硝胺改性双基推进剂燃烧性能调节及控制规律的初探. 推进技术, 1995(3): 63 ~ 69
- 2 宋洪昌. 火药燃烧模型和燃速预估方法的研究: [博士学位论文]. 华东工学院, 1986.
- 3 杨栋. 无(微)烟推进剂催化燃烧机理和模型的研究: [博士学位论文]. 南京理工大学, 1995.
- 4 宋洪昌. 火药用单质炸药的分子结构与燃速压强指数的相关性. 含能材料, 1993, 1(2): 28 ~ 34

THEORETICAL ANALYSIS OF BURNING RATE-PRESSURE INDEX FOR SOLID PROPELLANT

Song Hongchang Yang Dong Chen Shulin

(*Chemical Engineering College, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094*)

Li Shangwen

(*Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065*)

ABSTRACT Based on the theory of solid propellant burning rate, a formula of burning rate-pressure index is deduced and its chemical essence is emphatically analyzed and discussed from the points of the chemical structure of propellants and the featured reaction in combustion process, and the optimization principle of pressure index is given therefore.

KEYWORDS burning rate-pressure index, combustion mechanism, combustion model, solid propellants.

www.energetic-materials.cn
含能材料