

文章编号: 1006-9941(2008)03-0319-04

铝粉含量和粒度对 NEPE 推进剂燃速影响的模型化

李苗苗¹, 宋洪昌¹, 汪 越², 程志鹏¹, 郭效德¹

(1. 南京理工大学国家特种超细粉体工程技术研究中心, 江苏 南京 210094;

2. 中国航天科技集团公司四院四十二所, 湖北 襄樊 441003)

摘要:以高能固体推进剂热分解特性和燃烧模型的研究成果为基础,建立了由化学结构参数计算 NEPE 推进剂的燃速和压力指数的公式,计算了铝粉含量和粒度变化对燃烧性能的影响。结果表明,计算结果与实测燃速值的偏差全部在 $\pm 15\%$ 以内,且 70% 的误差在 10% 以内。预估在小于 5 MPa 下,使用细粒度的铝粉(1~3 μm)可显著降低 NEPE 推进剂的压力指数。

关键词:物理化学; NEPE 推进剂; 铝粉; 燃烧模型; 燃烧特性

中图分类号: V512

文献标识码: A

1 引 言

固体推进剂的燃烧涉及一系列在气相和凝聚相同时发生的复杂的物理和化学过程,其燃烧机理和模型研究一直是令人关注的课题。对于 NEPE 推进剂,庞爱民等人^[1]在 AP-CMDB 推进剂燃烧模型的基础上建立了燃烧的物理模型,并进行了燃速和压力指数的理论计算。结果表明,几乎 100% 的计算结果都在实验值的 $\pm 10\%$ 范围内。但该模型不足之处是未考虑 HMX 和 Al 粉粒度的影响。张小平等^[2]利用遗传神经网络对 NEPE 类推进剂高压燃烧性能进行了模拟计算,提出了 13 个表征参数,该方法计算精度较高,但模型是纯物理模型,未考虑推进剂化学组成和结构的影响。

本文在文献[3]的基础上,以燃烧初始产物的 5 类特征基团表征组分结构,从推进剂组分结构特性剖析出发,形成了针对 NEPE 推进剂的燃烧模型,用于计算 NEPE 推进剂中氧化剂(AP、HMX 和 RDX)、粘结剂等组分含量和粒度变化对推进剂燃烧性能的影响。本文着重论述普通铝粉(粒径 $> 1 \mu\text{m}$)粒度变化对 NEPE 燃烧性能影响规律的预估。

2 NEPE 推进剂燃烧模型

2.1 模型建立的理论基础

大多数含能物质是由 C、H、O、N 等四种元素组成,按照化学性质及其在燃烧主导反应中的作用,固体

推进剂燃速预估模型^[3]将燃烧初期推进剂中单质组分的气相分解产物分为 $[\text{NO}_2]$ 、 $[\text{CH}_2\text{O}]$ 、 $[\text{CHO}]$ 、 $[\text{CH}]$ 、 $[\text{CO}]$ 等五大类,它们分别代表氧化剂,还原剂,可裂解自由基以及两类中性基团。NEPE 推进剂燃烧表面区域的气相物种(包括近表面气相燃烧物种)必然也包含在这 5 类基团范围内,这是该模型能够在 NEPE 推进剂及未来新型高能推进剂燃烧性能预测和配方设计中应用的基础。

对于固体组分含量和粒度对推进剂燃烧性能的影响,该模型中引入了 HMX(RDX)、AP、Al 粉含量和粒度的处理公式。这些公式是这些固体组分在燃烧中对推进剂燃烧表面结构、燃烧初期分解产物和火焰结构作用的总结与概括,而后进行适当的数值化与归一化处理。

2.2 燃速和压力指数公式

通过分析 NEPE 推进剂中固体组分含量和粒度对燃烧性能的影响,在已建立模型^[3]的基础上,分别引进了固体组分的影响因子 f_{Al} 、 f_{RDX} (或 f_{HMX}) 和 f_{AP} ,得到的 NEPE 推进剂的燃速公式如下:

$$u(p) = 1.709p\theta_0^2(p)/\rho_p \cdot f_{\text{Al}} \cdot f_{\text{RDX}} \cdot f_{\text{AP}} \quad (1)$$

$$\theta_0 = (1 + \alpha_{\text{H}} \cdot \xi(p)) / (\alpha + \beta + q \cdot \eta(p) + \gamma + 1) \quad (2)$$

$$\xi(p) = (1 - e^{-\frac{p}{p^*}} \cdot g_{\text{H}}) \cdot \alpha_{\text{RDX}} \quad (3)$$

$$\eta(p) = 2.0 - e^{0.931 \cdot (-\frac{p}{p^*}) \cdot g_{\text{AP}} \cdot g_{\text{Al}}} \quad (4)$$

$$\alpha_{\text{H}} = \alpha_{\text{RDX}} / \delta, g_{\text{H}} = f_{\text{RDX}}^{1.2} \quad (5)$$

式中, $\theta_0(p)$ 为燃烧表面附近区域氧化性气体的摩尔分数; $\xi(p)$ 表示硝胺热分解时 C—N 键断裂到 N—N 键断裂的转化函数; $\eta(p)$ 是描述 $[\text{CHO}]$ 自由基自然裂解程度的函数; α 、 β 、 q 和 γ 分别为 1 kg 推进剂在燃烧表面分解产物中 $[\text{CO}]$ 、 $[\text{CH}]$ 、 $[\text{CHO}]$ 和 $[\text{CH}_2\text{O}]$ 气体

收稿日期: 2007-10-25; 修回日期: 2007-12-11

基金项目: 国家“973”基金资助课题(61337020302)

作者简介: 李苗苗(1981-),女,博士,主要从事固体推进剂配方设计和燃烧性能的研究。e-mail: miaomiao406@hotmail.com

的量(用摩尔分数表示)与氧化性产物 $[\text{NO}_2]$ 气体量 δ 的比值; α_{RDX} 是RDX的质量分数; $g_{\text{H}}, g_{\text{AP}}$ 和 g_{Al} 是系数,其值分别与RDX、AP和Al的粒度和含量有关; p 为燃烧室压强,MPa; ρ_p 为NEPE推进剂的密度, $g \cdot \text{cm}^{-3}$; p^* 为第一特征压强, p^{**} 为第二特征压强。

将式(1)等号两边取对数并以压强 p 为自变量求导,可得NEPE推进剂的燃速压力指数公式:

$$n = \text{dln}u(p)/\text{dln}p = 1 + n_1(p) + n_2(p) \quad (6)$$

$$n_1(p) = -2 \frac{p \cdot q}{z_1} \cdot \frac{\partial \eta(p)}{\partial p} \\ = 0.1413p \cdot q \cdot g_{\text{Al}} \cdot g_{\text{AP}} \cdot e^{0.6931 \cdot (-\frac{p}{p^*})} \cdot g_{\text{Al}} \cdot g_{\text{AP}} / z_1 + \\ p \cdot (\alpha + \beta) e^{-\frac{4.905p}{p^*}} / z_1 \quad (7)$$

$$n_2(p) = 2 \frac{p \cdot \alpha_{\text{H}}}{z_2} \cdot \frac{\partial \xi(p)}{\partial p} \\ = 2p \cdot \alpha_{\text{H}} \cdot \alpha_{\text{RDX}} \cdot g_{\text{H}} \cdot e^{-\frac{p g_{\text{H}}}{p^{**}}} / (z_2 \cdot p^{**}) \quad (8)$$

$$z_1 = (\alpha + \beta) \cdot (1 - e^{-\frac{4.905p}{p^*}}) + q \cdot \eta(p) + \gamma + 1 \quad (9)$$

$$z_2 = 1 + \alpha_{\text{H}} \cdot \alpha_{\text{RDX}} \cdot (1 - e^{-\frac{p \cdot g_{\text{H}}}{p^{**}}}) \quad (10)$$

2.3 铝粉影响因子公式的建立

2.3.1 Al粉对燃烧表面结构的影响

在NEPE推进剂中,普通铝粉(粒径大于 $1 \mu\text{m}$)的燃烧可以简单地描述如下:随着推进剂燃面的后退,铝颗粒暴露在推进剂燃烧表面。普通铝粉点火延迟期长,在燃面停留的时间也长;又由于推进剂燃面的粘滞力等因素,导致在推进剂燃烧表面,铝粉之间或铝粉与推进剂的其它组分之间发生集聚、熔联、凝聚,因此对燃烧表面产生一定的影响。假设Al含量为 α_{Al} ,粒度为 d_{Al} (拟球形颗粒的直径)。对于单位质量推进剂而言,其中所含Al颗粒数为

$$n_{\text{Al}} = \frac{6\alpha_{\text{Al}}}{\pi\rho_{\text{Al}}(d_{\text{Al}})^3} \quad (11)$$

令 s_{Al} 为单位质量推进剂中Al颗粒的总表面积,则

$$s_{\text{Al}} = n_{\text{Al}} \cdot 4\pi \left(\frac{d_{\text{Al}}}{2}\right)^2 = \frac{6\alpha_{\text{Al}}}{\pi\rho_{\text{Al}}d_{\text{Al}}} \quad (12)$$

推进剂燃烧时,由于Al颗粒表面凸出,燃烧表面有所增加。假设其相对增加量与 S_{Al} 成正比,再以 S_0 表示单位截面积, S'_0 表示 S_0 所对应的燃烧表面积,则有:

$$(S'_0/S_0)_4 = 1.0 + F_{41} \cdot \alpha_{\text{Al}}/d_{\text{Al}} \quad (13)$$

铝粉在燃烧表面发生凝聚,影响凝聚的因素较多,如粘结剂种类和含量,氧化剂粒子的大小和分布,燃烧室的压力等。本文把这些因素的影响放入 F_{41} 中,通过对实验结果分析来确定 F_{41} 的值。

2.3.2 Al粉对燃烧初期分解产物的影响

当推进剂中加入铝粉,燃烧表面结构会发生变化,也会对推进剂燃烧初期分解产生影响,本文将这种影响归结于对 $\eta(p)$ 函数的影响。

在NEPE推进剂中,AP的含量占20%左右,而HMX、RDX的含量占40%左右,是该推进剂的主要氧化剂。在推进剂燃烧初期,氧化剂分解放热,热量传递给铝粉。由于主氧化剂HMX或RDX的粒径通常比较细,因此当铝粉粒径较大时,铝粉之间有较多的接触,在受热的情况下彼此通过铝“焊桥”熔联在一起,整个体系热导率增大,不易形成局部热点,减弱了铝与氧化剂间的相互作用,分解反应放热量也随之下降。当铝粉粒径逐渐变小时,细氧化剂颗粒又起到了分散剂的作用,使得铝粉相互间接触较少,热导率低,这部分热量不易通过热传导散失掉,铝粉可以被加热至较高温度,形成局部热点,加强了铝与氧化剂间的相互作用,放出额外的能量,又进一步提高了热分解反应放热量^[5]。这种由分解反应引起的放热量的变化,对燃烧初期分解产物也会产生一定的影响,这种影响可用 g_{Al} 来描述:

$$g_{\text{Al}} = (1 + F_{42} \cdot \alpha_{\text{Al}})/(d_{\text{Al}} + C_{41}) \quad (14)$$

式中, F_{42}, C_{41} 均是待定系数。在细粒度为主的氧化环境中,随着铝粉粒径的减小,推进剂在表面层内分解反应放热量增加,进一步促进了燃烧初期产物的分解。

2.3.3 Al粉对内火焰反应区结构的影响

文献[4]中提出,推进剂燃速大小与氧化性气体的摩尔分数密切相关,以及 $[\text{NO}_2]$ 等效反应区厚度(L)的概念,

$$L = \int_{x_0}^{x_d} \frac{\omega_j(x)}{\omega_j(x_0)} dx \quad (15)$$

式中, $\omega_j(x)$ 表示 $[\text{NO}_2]$ 的反应速率, $\omega_j(x_0)$ 表示平均反应速率, $x_0 - x_d$ 表示内火焰反应区。

定性地讲, $[\text{NO}_2]$ 等效反应区厚度 L 与内火焰反应区气体分子浓度有关,同时也与 $[\text{NO}_2]$ 的初始浓度有关。为了研究铝粉对火焰反应区结构的影响,本研究采用近距离摄影装置拍摄了压力为1 MPa时,含有Al粉与不含Al粉的NEPE推进剂样品在 N_2 中燃烧的火焰照片(见图1)。

由图1可以很明显地看出,未加入铝粉的NEPE推进剂火焰比较均匀,有部分火焰亮线(可能是碳粒子燃烧形成的),加入铝粉后,火焰亮度显著增加,火焰结构变得不均匀,且燃烧表面存在大的铝凝团。

本文把Al粉对火焰反应区结构的影响放入 L 因子中。通过对实验结果的分析,得出 L 因子的表达式为:

$$L = \sqrt{1 + F_{43} \cdot \alpha_{Al}} \cdot e^{-(0.1 - \alpha_{Al})^2 \cdot C_{42}} \quad (16)$$

式中, F_{43}, C_{42} 均是待定系数。

因此, NEPE 推进剂中固体组分 Al 的总处理公式为:

$$f_{Al} = (1.0 + F_{41} \cdot \alpha_{Al} / d_{Al}) \cdot \sqrt{1 + F_{43} \cdot \alpha_{Al}} \cdot e^{-(0.1 - \alpha_{Al})^2 \cdot C_{42}} \quad (17)$$

$$g_{Al} = (1 + F_{42} \cdot \alpha_{Al}) / (d_{Al} + C_{41}) \quad (18)$$



a. No aluminum b. Containing aluminum

图 1 NEPE 推进剂的燃烧火焰照片 (1 MPa)

Fig. 1 Photographs images of NEPE propellant combustion in nitrogen at 1 MPa

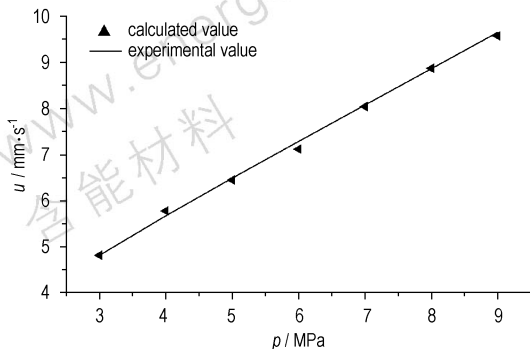
3 燃速模拟计算及分析

设计了三种 NEPE 推进剂配方 (见表 1), 其中 Al 粉为球形, 粒径范围为 3 ~ 30 μm 。运用燃速公式 (1) 计算表 1 三种配方的燃速, 其理论计算值和实测值^[6] 的比较如图 2 所示。

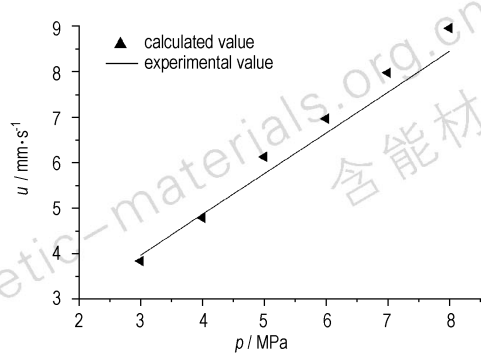
表 1 计算体系的组成

Table 1 The compositions of computed system

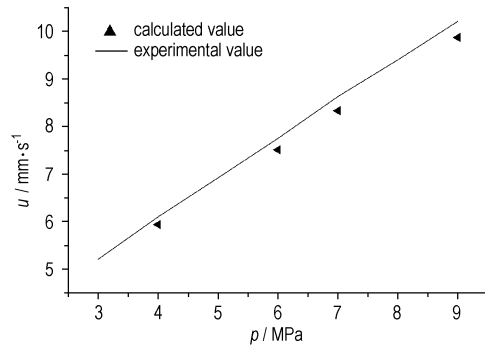
formula	$\alpha_{AP}/\%$	$\alpha_{HMX}/\%$	$\alpha_{Al}/\%$	$\alpha_{NG+BTN+PEG}/\%$
1	18	39	18	25
2	12.5	44	18	25.5
3	18	37	20	25



a. $u-p$ curve of formula 1[#]



b. $u-p$ curve of formula 2[#]



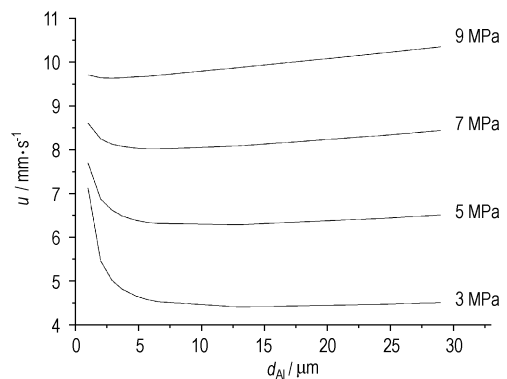
c. $u-p$ curve of formula 3[#]

图 2 燃速计算值与实测值的比较

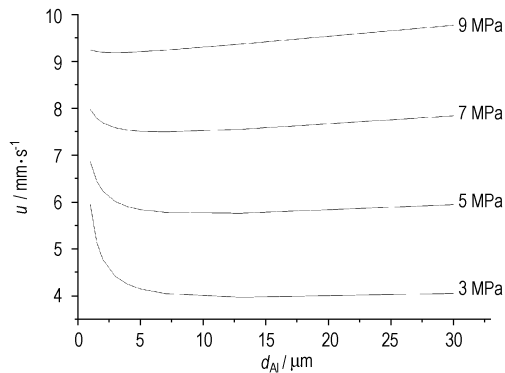
Fig. 2 Comparison of calculated and experimental results of burning rate for NEPE propellant

由图 2 可看出, 计算结果与实测值比较接近, 全部计算误差在 15% 以内。计算结果表明, 当固体含量为 75%, AP 固定为 18% 时, Al 从 18% 上升到 20%, 而 HMX 从 39% 下降至 37% 时, 燃速有所升高, 但变化很小。

以上述计算结果为基础, 利用本文提出的模型预估了铝粉粒径变化对表 1 中 1[#] 和 2[#] 两种 NEPE 推进剂燃速的影响, 结果如图 3 所示。对球形铝粉而言, 当铝粉含量不变时, 随着 Al 粉粒径的减小, 燃速随之有“鞍形”变化的趋势 (见图 3)。



a. $u-d_{Al}$ curve of formula 1[#]



b. $u-d_{Al}$ curve of formula 2[#]

图 3 不同压力下铝粉粒径变化对燃速影响的预估

Fig. 3 Calculated burning rate vs Al particle size of NEPE propellant at different pressures

当 d_{Al} 降为 $2 \mu\text{m}$ 时, 四条燃速曲线开始靠拢。这可能是因为随着铝粉粒径下降到 $1 \sim 3 \mu\text{m}$ 时, 铝粉的燃烧与热化学行为发生变化, 此时与超细铝粉的燃烧特性相似, 从而导致低压下燃速增加的速率大于高压下燃速的增加速率, 因此压力指数有所降低。其具体的燃烧机理需进一步研究。大致讲, 在大于 5 MPa 时, 由于 $\xi(p)$ 函数的增大及 CH_2O 基团裂解等使压力指数 n 有上升趋势。至于纳米铝粉对 ($< 1 \mu\text{m}$) 燃速影响的预估, 因为其燃烧机理更为复杂, 尚需进一步研究。

4 结 论

在以往燃烧模型的基础上, 结合铝粉在 NEPE 推进剂中的燃烧特点, 建立了含铝粉的 NEPE 推进剂燃

烧模型, 并建立了燃速和压力指数计算公式。经实验验证, 计算结果与实测燃速值的偏差全部在 $\pm 15\%$ 以内, 且 70% 的误差在 10% 以内。利用本模型, 预估在小于 5 MPa 下, 用细粒度的铝粉 ($1 \sim 3 \mu\text{m}$) 能获得低压力指数的 NEPE 推进剂。

参考文献:

- [1] 庞爱民, 王北海, 田德余. NEPE 类推进剂燃烧模拟[J]. 现代防御技术. 2003, 31(2).
- [2] 张小平, 代志龙. 基于遗传神经网络的高能固体推进剂高压燃烧性能计算[J]. 固体火箭技术, 2007, 30(3): 229-232.
- [3] 宋洪昌. 火药燃烧模型和燃速预估方法的研究[D]. 南京: 华东工学院, 1986.
- [4] 王伯羲, 冯增国, 杨荣杰. 火炸药燃烧理论[M]. 北京: 北京理工大学出版, 1997.
- [5] 李疏芬, 金乐骥. 铝粉粒度对含铝推进剂燃烧特性的影响[J]. 含能材料, 1996, 4(2): 68-74.
- [6] 李静峰, 司馥铭. NEPE 推进剂燃烧性能调节技术研究[J]. 含能材料, 2002, 10(1): 4-9.

Modeling Effects of Aluminum Content and Particle Size on NEPE Combustion Performance

LI Miao-miao¹, SONG Hong-chang¹, WANG Yue², CHENG Zhi-peng¹, GUO Xiao-de¹

(1. National Special Superfine Powder Engineering Center, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China;

2. The 42nd Institute of the Fourth Academy of CASC, Xiangfan 441003, China)

Abstract: A numerical model for simulating the burning rate and pressure of NEPE propellant was developed based on the chemical structure of component, thermal behavior and combustion characteristics. Burning rates of three NEPE propellant formula containing the aluminum were calculated and compared with the experimental results to study the effects of aluminum particle content and particle size on the propellants combustion characteristics systematically. Results show that the errors of burning rate of NEPE are within $\pm 15\%$ between calculated and experimental results, and 70% in which is within $\pm 10\%$. The model predicts there is a low pressure exponent under 5 MPa by using $1 \sim 3 \mu\text{m}$ fine aluminum powder.

Key words: physical chemistry; NEPE propellant; aluminum powder; combustion model; combustion performance