

文章编号: 1006-9941(2011)01-0037-05

配方参数对镁基水反应金属燃料/水蒸汽反应特性的影响

周星, 张炜, 柳先玮

(国防科学技术大学航天与材料工程学院, 湖南长沙 410073)

摘要: 采用可视化燃烧实验器模拟发动机的水蒸汽环境, 用高速摄影拍摄燃料在水蒸汽中的燃烧过程, 并用热电偶测温, 研究了燃料配方参数对镁基水反应金属燃料/水蒸汽反应的影响规律。研究表明, 镁基水反应金属燃料与水反应分快速反应和慢速反应两阶段, 反应速率随时间和反应程度的增加而降低; 镁基水反应金属燃料/水反应的快速反应时间和反应程度是表征燃料/水反应特性的两个关键参数; 增加燃料的氧粘比和细镁粉含量、添加 Fe 类添加剂都可以提高燃料/水反应速率和反应程度, 而增大镁含量会使燃料/水反应速率及反应程度降低。保证镁含量 60% 以上燃料的能量性能、工艺性能和力学性能的前提下, 应尽量提高燃料氧粘比和细镁粉含量。

关键词: 物理化学; 镁基水反应金属燃料; 水蒸汽; 反应特性; 配方参数

中图分类号: TJ55; V512; O64

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.01.009

1 引言

超高速鱼雷以水冲压发动机为主推进动力装置。该发动机采用水为主氧化剂, 采用可与水反应的燃料——水反应金属燃料^[1-6]。该类燃料由金属、氧化剂、粘合剂和添加剂等组成。与常规火箭推进剂和空气冲压发动机用富燃料推进剂相比, 水反应金属燃料的特点是氧化剂含量更低、金属含量更高, 金属含量是常规固体火箭推进剂金属含量的 3 倍以上。水反应金属燃料常用的金属包括镁、铝及其合金。由于镁/水反应启动容易, 反应速率较快, 反应热值较大, 镁基水反应金属燃料已成为目前水反应金属燃料的研究重点。

显然, 水反应金属燃料与水的放热反应是水冲压发动机的主要能源。由于发动机的体积和尺度限制, 燃料与水的反应必须在很短的时间内快速完成。因此研究燃料/水反应特性, 提高燃料/水反应的反应速率和反应程度是实现水反应金属燃料乃至水冲压发动机高效能量转换、快速燃烧的基础和核心。

国内对镁基水反应金属燃料的自持燃烧特性^[7-8]进行了初步的研究, 但对镁基水反应金属燃料/水反应特性的研究报道很少^[9]。本实验采用可视化燃烧实验器模拟发动机的水蒸汽环境, 研究水蒸汽压强

0.50 MPa 条件下, 燃料配方中氧化剂与粘合剂质量比(简称“氧粘比”, O/B)、粗细镁粉质量比(m_c/m_f)、添加剂和镁粉含量等参数对镁基水反应金属燃料/水反应特性的影响规律, 探索提高镁基水反应金属燃料/水反应速率和反应程度的技术途径。

2 实验

2.1 实验样品

镁基水反应金属燃料的基本组成为镁粉、高氯酸铵(AP)和端羟基聚丁二烯(HTPB), 采用常规复合固体推进剂的混合、真空浇注工艺制备。燃料具体配方见表 1, 表中 W_{Mg} 、 W_{AP} 、 W_{HTPB} 和 W_{cat} 分别为镁粉、AP、HTPB 和添加剂的质量百分数, m_c/m_f 表示粗细镁粉的质量比, cat. 表示添加剂的类别, 添加剂以外加形式加入, 添加剂包括铁类(Fe)、钴类(Co)和自制的钙钛矿型复合氧化物(LSCF)三种。

2.2 实验装置

可视化燃烧实验器如图 1 由加热系统、反应炉、冷却系统和测试系统组成。反应炉体积为 5 L, 放置在底部的升降平台上。反应炉体顶部的石英玻璃窗口、反射镜和高压氙灯进行风冷, 进样管、压力传感器和反应炉外壁进行水冷。加热系统通过高压氙灯光源经全反射镜聚焦在反应炉内的焦点, 加热炉内的水, 使炉中水蒸汽压强达到 0.50 MPa、炉内温度达到 200 °C 左右; 然后将放置在高压氙灯焦点的燃料样品点燃, 并

收稿日期: 2010-10-15; 修回日期: 2010-11-08

作者简介: 周星(1981-), 男, 博士生, 研究领域为固体推进剂。

e-mail: huo1shan2@163.com

使之与环境中的水蒸汽反应。采用高速摄影机记录燃料与水蒸汽的反应过程,并用埋入燃料样品中的热电偶测量反应过程中燃料的温度。

表 1 镁基水反应金属燃料配方

Table 1 Formulation of magnesium-based hydroreactive fuel

No.	W_{Mg} /%	W_{AP} /%	W_{HTPB} /%	m_C/m_F	cat.	$W_{cat.}$ /%
5002	50	25	25	2 : 3	-	-
5003	50	30	20	2 : 3	-	-
5004	50	30	20	3 : 2	-	-
5005	50	30	20	0 : 5	-	-
5007	50	30	20	2 : 3	LSCF	2
5008	50	30	20	2 : 3	Fe	2
5010	50	30	20	2 : 3	Co	2
6001	60	24	16	2 : 3	Fe	2
7001	70	18	12	2 : 3	Fe	2

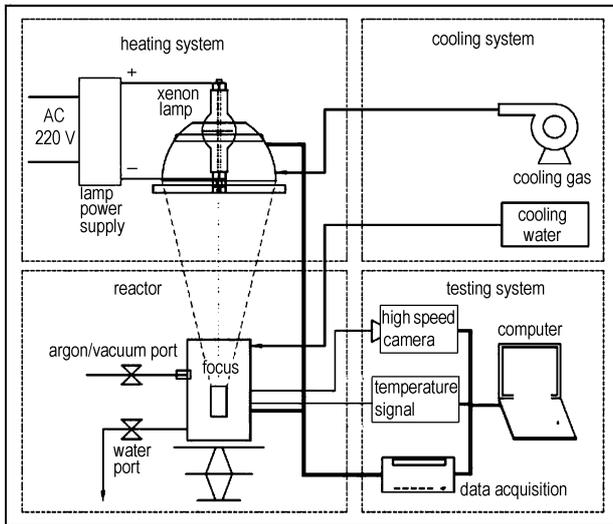


图 1 可视化燃烧实验器示意图

Fig. 1 Sketch-map of visual combustion device

2.3 实验数据处理

高速摄影拍摄燃料在水蒸汽环境中的燃烧过程。以燃料燃烧至没有明显火焰并变暗时为燃烧结束时间,并假定该时刻燃料完全反应,即反应程度达到 100%。假定球形燃料颗粒的燃烧沿半径方向均匀进行,燃料已经燃烧的时间为 t , 则 t 时刻燃料颗粒的半径为:

$$R_t = R_0 (1 - t/t_T) \quad (1)$$

式中, R_t 为球形燃料 t 时刻颗粒半径, mm; R_0 为球形燃料原始颗粒半径, mm; t_T 为燃料燃烧的总时间, s。

由密度一定的物质质量 $W \propto R^3$, 则 t 时刻燃料的反应程度 α 可表示为:

$$\alpha = \frac{W_0 - W_t}{W_0} = \frac{R_0^3 - R_t^3}{R_0^3} = 1 - (1 - \frac{t}{t_T})^3 \quad (2)$$

3 结果与讨论

3.1 氧粘比对燃料/水反应特性的影响

固定镁基水反应金属燃料镁含量为 50%、粗细镁粉质量比为 2 : 3, 在水蒸汽压强 0.50 MPa 的条件下, 不同氧粘比(氧化剂和粘合剂质量比)的燃料/水反应程度和反应速率的影响如图 2、图 3 所示。

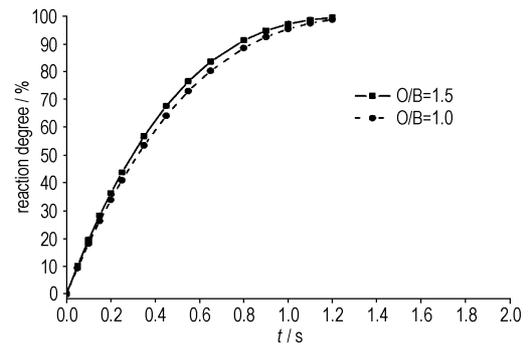


图 2 氧粘比对燃料/水反应程度的影响

Fig. 2 Effect of mass ratio of oxidizer to binder on reaction degree between fuel and water

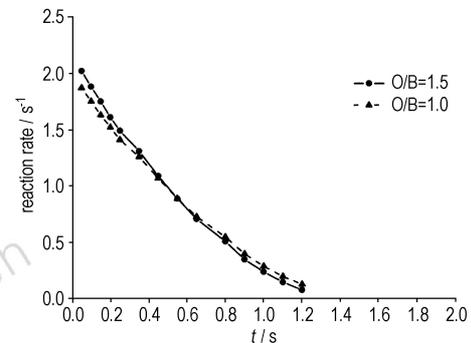


图 3 氧粘比对燃料/水反应速率的影响

Fig. 3 Effect of mass ratio of oxidizer to binder on reaction rate between fuel and water

由图 2 和图 3 可以看出, 在同一时刻, 燃料的氧粘比越大, 燃料/水反应程度越高, 但差异不大; 燃料/水反应速率随时间的增加逐渐减小。燃料/水反应分快速反应和慢速反应两个阶段, 用燃料/水反应程度曲线上快速增加段曲线和慢速平稳段曲线切线的交点对应的的时间定义为燃料/水反应快速反应时间 t_f , 快速反应时间对应的反应程度为 α_{t_f} 。不同氧粘比的燃料/水反应的特性参数见表 2。

由表 2 可以看出, 随着氧粘比增大, 燃料/水快速

反应时间减小,快速反应时间对应的反应程度增加;不同氧粘比条件下,随着燃料/水反应程度的增加,燃料/水反应速率逐渐下降;在同一反应程度,燃料的氧粘比越大,燃料/水反应速率越大。说明氧粘比的增加有利于提高燃料/水反应速率。

表 2 不同氧粘比燃料/水反应的特性参数

Table 2 Characteristic parameters of reaction between fuel and water with different mass ratio of oxidizer and binder

No.	O/B	t_f /ms	$\alpha_{t_f}/\%$	$\frac{d\alpha}{dt}/s^{-1}$		
				$\alpha=20\%$	$\alpha=50\%$	$\alpha=75\%$
5002	1.0	511.03	69.66	1.72	1.31	0.85
5003	1.5	482.89	70.52	1.88	1.45	0.93

3.2 粗细镁粉质量比对燃料/水反应特性的影响

固定镁基水反应金属燃料镁含量为 50%、氧粘比为 1.50,在水蒸汽压强 0.50 MPa 的条件下,粗细镁粉质量比对燃料/水反应程度和反应速率的影响如图 4、图 5 所示,不同粗细镁粉质量比燃料/水反应特性参数见表 3。

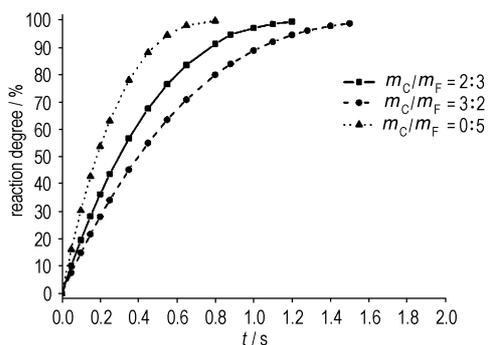


图 4 粗细镁粉质量比对燃料/水反应程度的影响

Fig. 4 Effect of mass ratio of coarse and fine magnesium powder on reaction degree between fuel and water

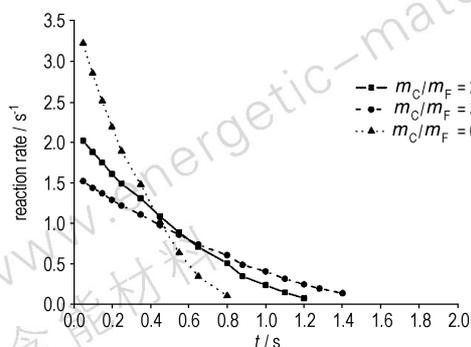


图 5 粗细镁粉质量比对燃料/水反应速率的影响

Fig. 5 Effect of mass ratio of coarse and fine magnesium powder on reaction rate between fuel and water

由图 4 和图 5 可以看出,在同一时刻,粗细镁粉质量比为 0:5(即全部采用细镁粉)时,燃料/水反应程度最高;粗细镁粉质量比为 3:2 时最低;细镁粉含量越高,反应速率越快;燃料/水反应速率随时间的增加逐渐减小。

表 3 不同粗细镁粉质量比燃料/水反应的特性参数

Table 3 Characteristic parameters of reaction between fuel and water with different mass ratio of coarse and fine magnesium powder

No.	m_c/m_f	t_f /ms	$\alpha_{t_f}/\%$	$T_{exp.}/^\circ C$	$\frac{d\alpha}{dt}/s^{-1}$		
					$\alpha=20\%$	$\alpha=50\%$	$\alpha=75\%$
5005	0:5	297.12	71.15	1554	3.12	2.31	1.57
5003	2:3	482.89	70.52	1603	1.88	1.45	0.93
5004	3:2	590.90	66.60	1642	1.39	1.05	0.69

由表 3 可以看出,随着细镁粉含量增加,燃料/水快速反应时间缩短,燃料/水反应速率、反应最高温度和快速反应时间对应的反应程度增加;随着燃料/水反应程度的增加,不同粗、细镁粉质量比条件下,燃料/水反应速率均逐渐下降。说明增加燃料配方中细镁粉含量有利于提高燃料/水反应速率和反应温度。

3.3 添加剂对燃料/水反应特性的影响

固定镁基水反应金属燃料镁含量为 50%、氧粘比为 1.50、粗细镁粉质量比为 2:3,在可视化燃烧实验器中水蒸汽压强 0.50 MPa 的条件下,添加剂对燃料/水反应程度和反应速率的影响如图 6、图 7 所示,不同添加剂燃料/水反应特性参数见表 4。

表 4 不同添加剂燃料/水反应的特性参数

Table 4 Characteristic parameters of reaction between fuel and water with different additives

No.	cat.	t_f /ms	$\alpha_{t_f}/\%$	$T_{exp.}/^\circ C$	$\frac{d\alpha}{dt}/s^{-1}$		
					$\alpha=20\%$	$\alpha=50\%$	$\alpha=75\%$
5003	-	482.89	70.52	1603	1.88	1.45	0.93
5007	LSCF	402.34	74.49	1618	2.49	1.85	1.25
5010	Co	385.03	79.46	1572	2.99	2.20	1.52
5008	Fe	254.43	81.16	1625	4.79	3.55	2.30

由图 6、图 7 和表 4 可以看出:在同一时刻,含不同添加剂的燃料/水反应程度和反应速率均高于无添加剂的相应值,且含 Fe 类添加剂的燃料/水反应程度和反应速率最高;加入添加剂后,燃料/水快速反应时间减小,但快速反应时间对应的反应程度增加。即本研究中考察的三种添加剂对燃料/水均有一定的催化作用,LSCF、Co 类

和 Fe 类添加剂使燃料/水反应速率分别提高了 32%、58% 和 150%, 其中 Fe 类添加剂效果最佳; 含 Fe 类添加剂和 LSCF 的燃料/水反应最高温度均高于无添加剂的燃料/水反应最高温度, 但变化范围仅在 1% 左右, 说明添加剂对燃料/水反应最高温度的影响不明显。

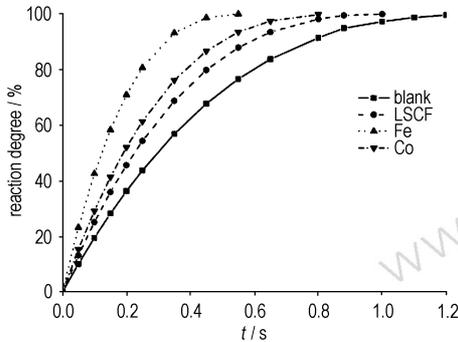


图 6 添加剂对燃料/水反应程度的影响

Fig. 6 Effect of additive on reaction degree between fuel and water

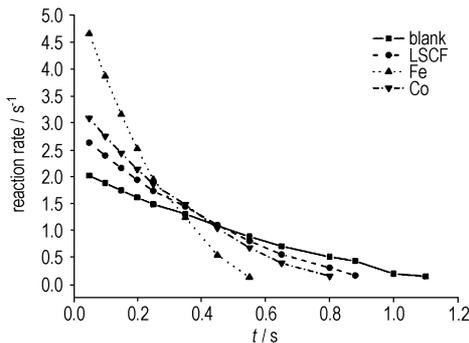


图 7 添加剂对燃料/水反应速率的影响

Fig. 7 Effect of additive on reaction rate between fuel and water

3.4 镁含量对燃料/水反应特性的影响

固定镁基水反应金属燃料氧粘比为 1.50、粗细镁粉质量比为 2 : 3、Fe 类添加剂含量 2%, 在可视化燃烧实验中水蒸汽压强 0.50 MPa 的条件下, 镁含量对燃料/水反应程度和反应速率的影响如图 8、图 9 所示, 不同镁含量燃料/水反应的特性参数见表 5。

表 5 不同镁含量燃料/水反应的特性参数

Table 5 Characteristic parameter of reaction between fuel and water with different content of magnesium

No.	Mg/%	t_f /ms	$\alpha_{t_f}/\%$	$\frac{d\alpha}{dt}/s^{-1}$		
				$\alpha=20\%$	$\alpha=50\%$	$\alpha=75\%$
5008	50	254.43	81.16	4.79	3.55	2.30
6001	60	280.92	79.26	4.12	3.05	1.99
7001	70	357.14	73.45	2.71	2.00	1.38

由图 8、图 9 和表 5 可以看出: 在同一时刻, 随着镁含量的增加, 燃料/水反应程度和反应速率下降, 镁含量 50% 的燃料/水反应速率最高; 随着镁含量的增加, 燃料/水快速反应时间增大, 快速反应时间对应的反应程度减小; 在同一反应程度, 随镁含量的增加, 燃料/水反应速率降低。燃料镁含量由 50% 增加到 60%, 燃料/水反应速率降低约 14%; 镁含量由 60% 增加到 70%, 燃料/水反应速率降低约 33%。这是因为燃料配方中镁含量越高, 氧化剂含量就越少, 自持燃烧温度降低, 所以燃料/水反应程度和反应速率均随镁含量的增加而下降。

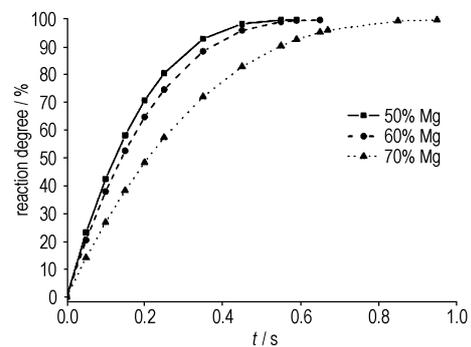


图 8 镁含量对燃料/水反应程度的影响

Fig. 8 Effect of content of magnesium on reaction degree between fuel and water

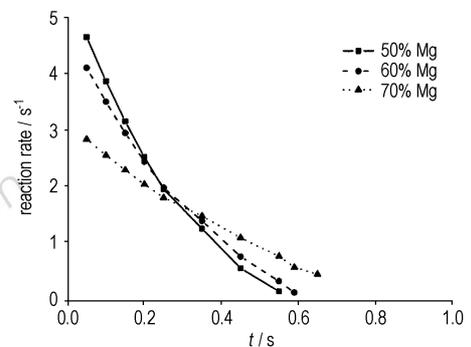


图 9 镁含量对燃料/水反应速率的影响

Fig. 9 Effect of content of magnesium on reaction rate between fuel and water

4 结论

镁基水反应金属燃料与水的反应特征是: 反应分快速反应和慢速反应两阶段, 反应速率随时间和反应程度的增加而降低; 镁基水反应金属燃料/水反应的快速反应时间和反应程度是表征燃料/水反应特性的两个关键参数。

提高燃料的氧粘比和细镁粉含量、添加 Fe 类添加

剂,都可以提高燃料/水反应速率和反应程度;但增加燃料中的镁含量,燃料/水反应程度和燃料/水反应速率均下降。

在保证镁含量 60% 以上燃料的能量性能、工艺性能和力学性能的前提下,应尽量提高燃料的氧粘比和细镁粉含量、添加 Fe 类添加剂,使燃料/水反应快速、高效进行。

致谢:浙江大学热能工程所周俊虎教授、杨卫娟副教授、韩志江博士和周楷博士为本文实验提供了极大的帮助,在此表示诚挚的感谢!

参考文献:

- [1] Foote J P, Lineberry J T, Thompson B R. Investigation of aluminum particles combustion for underwater propulsion applications. AIAA 9623086[R].
- [2] Timothy F, Miller J L, Walter D H, et al. A next generation AUV energy system based on aluminum seawater combustion. IEEE 0278032757226/02[R], 2002.
- [3] 李芳, 张为华, 张炜, 等. 水反应金属燃料能量特性分析[J]. 固体火箭技术, 2005, 28(4): 256-259.
LI Fang, ZHANG Wei-hua, ZHANG wei. Analysis on energy characteristics of hydroreactive metal fuel[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2005, 28(4): 256-259.
- [4] 李是良, 张炜, 朱慧. 镁基水反应金属燃料及水冲压发动机初步试验[J]. 国防科技大学学报, 2007, 29(1): 35-38.
LI Shi-liang, ZHANG Wei, ZHU Hui. Primary experimental study on the performance of water-ramjet engine and the magnesium-based fuel[J]. *Journal of National University of Defense Technology*, 2007, 29(1): 35-38.

- [5] 张运刚, 庞爱民, 张文刚, 等. 金属基燃料与水反应研究现状与应用前景[J]. 固体火箭技术, 2006, 29(1): 52-55.
ZHANG Yun-gang, PANG Ai-min, ZHANG Wen-gang, et al. Research status and application prospects of the reaction between metal matrix fuel and water[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2006, 29(1): 52-55.
- [6] 赵卫兵, 史小锋, 伊寅, 等. 水反应金属燃料在超高速鱼雷推进系统中的应用[J]. 火炸药学报, 2006, 29(5): 53-56.
ZHAO Wei-bing, SHI Xiao-feng, YI Yin, et al. Application of hydroreactive metal fuel in super-cavitation torpedo propulsion system[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2006, 29(5): 53-56.
- [7] 李是良, 张炜, 周星, 等. 镁基水反应金属燃料一次燃烧波特性研究[J]. 固体火箭技术, 2009, 32(2): 197-200.
LI Shi-liang, ZHANG Wei, ZHOU Xing, et al. Study on primary combustion wave characteristics of magnesium-based hydroreactive metal fuel[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2009, 32(2): 197-200.
- [8] 李是良. 水冲压发动机用镁基水反应金属燃料一次燃烧性能研究[D]. 长沙: 国防科技大学, 2009.
LI Shi-liang. Study on primary combustion characteristics of magnesium-based hydroreactive metal fuel used for water ramjet[D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2009.
- [9] 邹美帅, 郭晓燕, 杨荣杰, 等. 氧化剂对水冲压镁基富燃料推进剂燃烧特性影响研究[C]//2010年火炸药技术学术研讨会论文集, 桂林. 2010: 615-619.
ZOU Mei-shuai, GUO Xiao-yan, YANG Rong-jie, et al. Influences of oxidant on combustion characteristics of magnesium-based fuel-rich propellant used for water ramjet[C]//Proceedings of the 2010 Seminar of Explosive Technology and Science, Guilin. 2010: 615-619.

Effects of Formulation Parameters on Reaction Characteristics of Magnesium-based Hydroreactive Fuel with Water Vapor

ZHOU Xing, ZHANG Wei, LIU Xian-wei

(Institute of Aerospace and Materials Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: The reaction characteristics of magnesium-based hydroreactive fuel with water vapor were studied in the visual combustion device. The combustion reaction process of the fuel and vapor times were obtained from the high-speed charge coupled device (CCD) photographs. The combustion temperature was measured by thermal couple embed in the fuel. The reaction process of magnesium-based hydroreactive fuel with vapor consists two steps (fast and slow reaction). The time and degree at the end of the fast fuel-vapor reaction step are the key factors to characterize the reaction of the fuel and vapor. The reaction rate decreases with increasing of the reaction time and degree. The reaction rate and degree of the fuel with vapor can be increased by greater mass ratio of oxidizer to binder, higher content of fine magnesium powder, and ferrous additive. However, both the reaction rate and degree of the fuel with vapor decrease with higher content of magnesium powder. The fuel with the content of magnesium upward 60% should have greater mass ratio of oxidizer to binder and higher content of fine magnesium powder on the premise of assuring its energy properties, technical properties and mechanical properties.

Key words: physical chemistry; magnesium-based hydroreactive fuel; water vapor; reaction characteristic; formulation parameters of fuel

CLC number: TJ55; V512; O64

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.01.009