

文章编号: 1006-9941(2017)08-0627-06

基于 AP 预处理技术的粉末推进剂性能

武冠杰¹, 任全彬^{1,2}, 胡春波¹, 马少杰¹, 刘林林¹

(1. 西北工业大学燃烧、流动和热结构国家级重点实验室, 陕西 西安 710072; 2. 中国航天科技集团公司第四研究院, 陕西 西安 710025)

摘要: 为了提高高氯酸铵(AP)粉末推进剂的长期贮存性和高效燃烧性,利用预处理技术对 AP 粉末进行包覆团聚,改善其表面特性。采用吉布斯最小自由能法计算 Al/AP 粉末火箭发动机的能量特性,利用预处理实验分析端羟基聚丁二烯(HTPB)对 AP 粉末的装填密度、吸湿性能和热分解特性的影响,并进行密闭燃烧器点火实验,研究氧燃比和装填量对 Al/AP 粉末推进剂能量特性参数的影响规律。结果表明: AP 的最佳预处理材料配比为添加 10% HTPB,且在氧燃比为 3:1 时,Al/AP 粉末火箭发动机的理论比冲最高达 262.1 s;一定范围内,随着氧燃比的增加,粉末推进剂的能量特性参数均有所增加;在氧燃比相同条件下,单位质量粉末推进剂成气量基本相同,随着粉末装填量的增加,燃温和特征速度均有所提高。

关键词: Al/高氯酸铵(AP)粉末推进剂;吸湿性;热分解特性;点火燃烧特性

中图分类号: TJ55; V512

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.08.002

1 引言

粉末火箭发动机作为一种新概念火箭发动机^[1-2],其氧化剂和燃料均采用高能量密度的固体颗粒,分别储存在各自的储箱内,具有能量管理灵活、可多次启动和关机、结构简单、发射周期短等优势,可应用于对精度和性能调节要求较高的动力装置。

美国 Bell 航空公司的 Loftus^[3]对 Al/高氯酸铵(AP)粉末火箭发动机进行点火试车实验,验证了粉末发动机的可行性,得到发动机比冲效率最高达到 88%,但实验中出现低频振荡燃烧现象,最小振荡幅度为 $\pm 12\%$ 。西北工业大学的胡春波^[4-5]等对 Al/AP 粉末发动机的点火及燃烧流动特性开展了实验研究和数值模拟,发现减小粉末粒径和选用恰当的燃烧室特征长度,有利于提高 Al/AP 的燃烧效率和缓解燃烧室内的压强振荡。但在实验中发现,小粒径粉末不利于流化输运,对粉末火箭的推进剂供给系统带来了一定难度,同时超细 AP 长期储存容易吸湿结团,影响粉末的使用性能。

本研究通过对 AP 粉末进行包覆团聚改善 AP 颗粒的表面特性,研究预处理 AP 的装填密度、吸湿性、热分

解特性以及 Al/AP 的点火燃烧特性,为粉末火箭发动机的长期贮存和推进剂使用性能的提高奠定基础。

2 AP 粉末预处理研究

2.1 预处理材料选择

拟选用端羟基聚丁二烯(HTPB)、缩水甘油叠氮聚醚(GAP)和硝化棉(NC)三种材料对 AP 粉末进行预处理^[6-7],在保证长期储存的前提下,使其能够更好地满足粉末推进剂的性能要求,预处理材料与 AP 的质量比为 5%、10% 和 15%。通过理论计算,筛选出最优预处理材料和最佳配比。

采用吉布斯最小自由能法^[8],对 Al/AP 粉末发动机进行热力学计算。计算条件:初始温度为 300 K,燃烧室工作压力为 3.44 MPa^[3],喷管扩张面积比 $A_e/A_t = 70$,燃料和氧化剂分别为 Al 和预处理 AP。通过比较不同组分下的燃料能量特征参数,筛选出符合要求的配方体系,计算得到不同预处理配方的理论比冲 I_s ,如图 1 所示。

由图 1 可知,三种预处理材料对 Al/AP 粉末发动机的理论比冲均有一定提升作用,大小关系依次为 HTPB>GAP>NC;在 HTPB 含量 10%且氧燃比 $O/F=3:1$ 时,Al/AP 粉末发动机的理论比冲最高达 262.1 s,比未经预处理(含量 0%)的理论比冲提高了 15.1 s,能量特性得到很大提升。

收稿日期: 2017-01-23; 修回日期: 2017-02-24

基金项目: 国家自然科学基金(51576166)

作者简介: 武冠杰(1990-),男,博士生,主要从事火箭发动机研究。

e-mail: incampus@sina.com

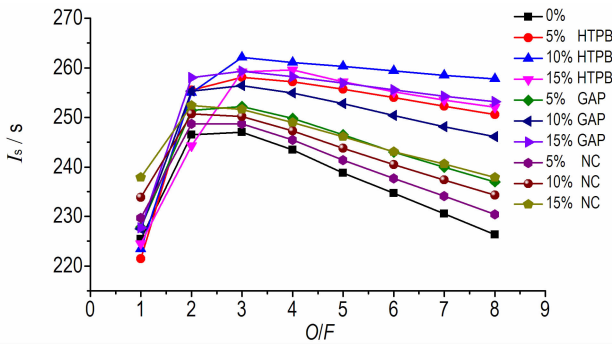


图1 Al/AP粉末发动机理论比冲与预处理材料用量的关系

Fig.1 The relationship between Al/AP powder rocket I_{sp} and contents of pretreatment materials

因此,考虑到预处理材料的能量特性,选用 HTPB 对 AP 进行预处理,但 10% 的 HTPB 含量只是由热力计算获得的最佳配比,而实验预处理的效果还与选用的添加剂及工艺流程等因素有关,所以还需对 HTPB 预处理进行实验研究。

2.2 AP 粉末的 HTPB 预处理实验

采用 5%、10% 和 15% 的 HTPB 对粒径 $1\ \mu\text{m}$ 的超细 AP 进行预处理实验,考虑到超细 AP 的吸湿性,需要先对 AP 表面包覆再进行团聚处理。

将 HTPB 和甲苯二异氰酸酯(TDI)依次加入到四氢呋喃有机溶剂中充分搅拌,待完全溶解后加入超细 AP 粉末,恒温 $60\ ^\circ\text{C}$ 搅拌使四氢呋喃缓慢蒸发,HTPB 会与有机溶剂发生相分离并包覆在 AP 颗粒表面。待有机溶剂蒸发完后,将包覆好的 AP 进行滚圆处理得到球形度较好的 AP 团聚颗粒。放入真空环境恒温 $72\ ^\circ\text{C}$ 使 HTPB 与添加的 TDI 进行缩聚反应,将 AP 颗粒牢牢包裹在 HTPB 内,经过过筛处理,即得到所需粒径的预处理 AP 颗粒。

2.3 密度测试

固体颗粒密度的表征分为真实密度 ρ 和装填密度 ρ' 两种,固体颗粒的真实密度可以利用密度瓶法^[9]来进行测定,而装填密度是粉末颗粒在储箱中经过振实处理后的堆积密度。为了保持 AP 粉末推进剂试样和测定装置的温度,测试在 $(20 \pm 0.5)\ ^\circ\text{C}$ 的恒温室内进行,在 0%、5%、10% 和 15% 的 HTPB 预处理条件下,相同粒径 AP ($100\ \mu\text{m}$) 的真实密度和装填密度与 HTPB 的关系如图 2 和图 3 所示。

由图 2 可以看出,HTPB 对 AP 的团聚作用导致颗粒密度降低,并随着 HTPB 用量的增大,预处理 AP 的密度不断下降,15% HTPB 预处理后 AP 的密度比纯

AP 粉末密度降低了 7.9%。

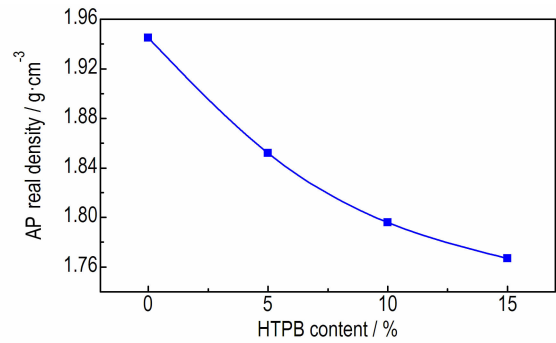


图2 AP 真实密度与 HTPB 含量的关系

Fig.2 The relationship between AP real density and HTPB content

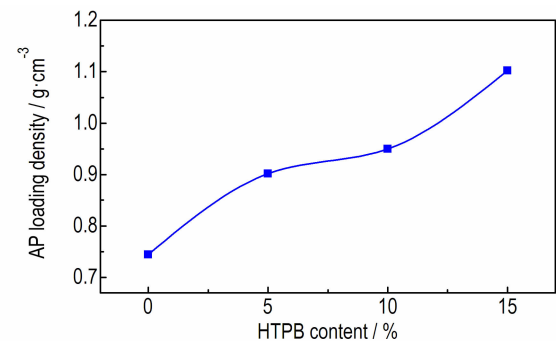


图3 AP 装填密度与 HTPB 含量的关系

Fig.3 The relationship between AP loading density and HTPB content

由图 3 可知,AP 颗粒的装填密度随 HTPB 含量的增加而增加,这是因为 AP 颗粒在经过团聚后,单个颗粒的球形度得到改善,随着 HTPB 用量的增加,AP 团聚颗粒表面更光滑,球形度更好,使堆积颗粒间的空隙率更低,在含量为 0 ~ 15% 时,随着 HTPB 用量的增加,AP 颗粒的装填密度也有所提高。

2.4 吸湿性测试

采用吸湿率法^[10]对预处理前后粉末的吸湿性进行测试,把待测样品放在相对湿度为 90% 的环境中让其充分吸收水分,直到测试样品所含水分达到平衡,计算公式为:

$$W = \frac{G_1 - G}{G} \times 100\% + B \quad (1)$$

式中, W 表示样品的吸湿性,%; G 表示样品的原始质量,g; G_1 表示样品充分吸收水分后的质量,g; B 表示样品原始含水百分比,%,经过干燥处理后的推进剂试样的原始含水百分比为 0。

粉末推进剂中的吸湿性主要表现为氧化剂 AP 的吸湿作用,因此,在 0%,5%,10% 和 15% 的 HTPB 预处理条件下,相同粒径 AP(100 μm) 的吸湿性测试结果如图 4 所示。

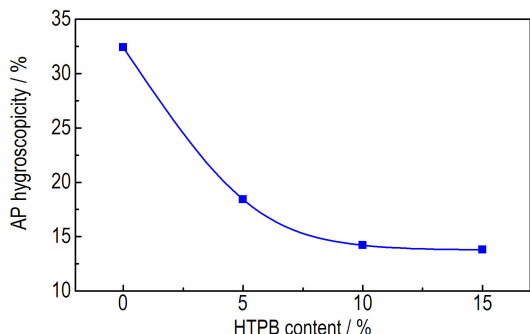


图 4 AP 吸湿性与 HTPB 含量的关系

Fig.4 The relationship between AP hygroscopicity and HTPB content

由图 4 可以看出,经 HTPB 预处理后的 AP 颗粒的吸湿性较未经过处理的 AP (HTPB 含量 0%) 颗粒

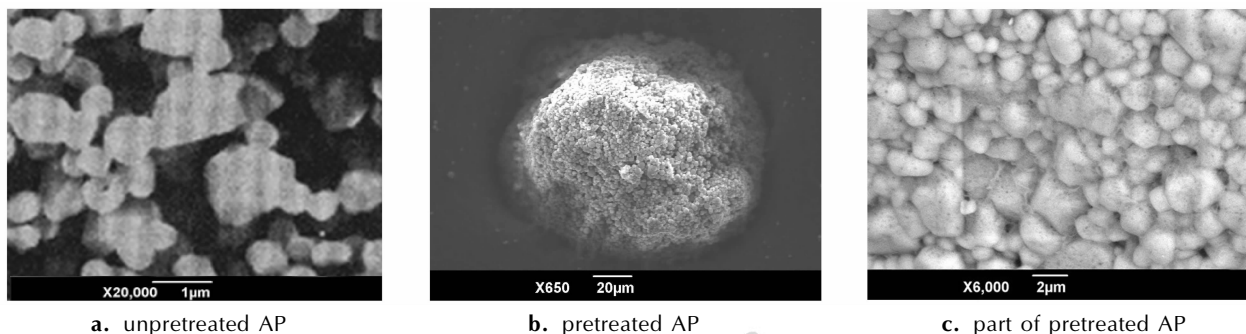


图 5 AP 粉末预处理前后的 SEM 照片

Fig.5 SEM images of AP powder before and after pretreatment

由图 5 可以看出,未处理 AP 的晶粒外形大多呈现不规则的形状,颗粒上有大量棱角存在,颗粒间易形成盐桥造成轻微的结团;预处理 AP 颗粒是由大量的表面光滑的 AP 经过团聚得到的,团聚颗粒表面较为平整,球形度较好;HTPB 在超细 AP 颗粒表面都形成了一层透亮的有机物薄膜,使得放大后相区内的颗粒形态比未处理的更加清晰;超细 AP 颗粒之间粘结紧密严实,无裂纹跟孔洞等缺陷。

通过 SEM 图可以发现,HTPB 紧紧包裹每个超细 AP,避免 AP 与空气的直接接触,可以有效降低 AP 粉末的吸湿性。同时,HTPB 使得单个 AP 颗粒表面更加光滑,通过滚圆得到的团聚 AP 颗粒球形度也很高,在很大程度上提高了 AP 粉末的装填密度,从而提高 AP

的吸湿性大幅下降;而且随着包覆量的增加,预处理 AP 颗粒的吸湿性逐渐减小。其中采用 5% HTPB 预处理的 AP 颗粒的吸湿性已经降低至未处理的 AP 颗粒吸湿性的 41%;10% 与 15% 的 HTPB 预处理得到的 AP 颗粒的吸湿性均降低至未处理的 55% 以下;而且可以看出采用 10% HTPB 预处理得到的 AP 颗粒的吸湿性与采用 15% 预处理得到的 AP 颗粒的吸湿性相差不大。

随着 HTPB 含量的增加,AP 粉末的表面包覆层增加,吸湿性能得到很大改善,但当 HTPB 含量增加到一定值后,包覆材料已经能够均匀包裹 AP 颗粒,再增加包覆量对吸湿性的改善已经非常有限,同时考虑添加过量 HTPB 影响粉末火箭发动机的性能,所以选用 10% HTPB 预处理 AP 进行相关实验研究。

2.5 颗粒表面特性

利用电镜扫描,对比预处理前后 AP 颗粒表面的形貌变化,分析 HTPB 预处理对 AP 表面特性的影响。电镜扫描的原始 AP 和 10% HTPB 预处理 AP 的 SEM 图,如图 5 所示。

粉末的使用性能。

2.6 热分解特性

利用热重分析仪(TG)和差示扫描量热仪(DSC)对 HTPB 预处理前后 AP 粉末的热分解特性进行测试。测试条件为:试样质量约 1.6 mg;氩气气氛,流速为 30.0 mL · min⁻¹;温度区间为 50 ~ 500 °C,升温速率为 20.0 °C · min⁻¹。未处理 AP 和 10% HTPB 预处理 AP 的 DSC-TG 曲线如图 6 所示。

由图 6 可以看出,两种 AP 颗粒在 100 ~ 270 °C, TG 曲线均没有发生明显变化,这说明 270 °C 之前两种 AP 颗粒都是稳定的,不发生分解反应;在 250 °C 左右,这两种 AP 颗粒的 DSC 曲线均有一个吸热峰,这是 AP 由斜方晶向立方晶转变的结果,对比图 6a 和

图 6b 可以明显看出, 经过 HTPB 预处理后大大减小了 AP 晶体转变的吸热; 10% HTPB 预处理使 AP 的低温放热峰后移 20 °C, 高温放热峰前移 19 °C, 使得 AP 的放热分解更加集中, 低温放热峰值更高。

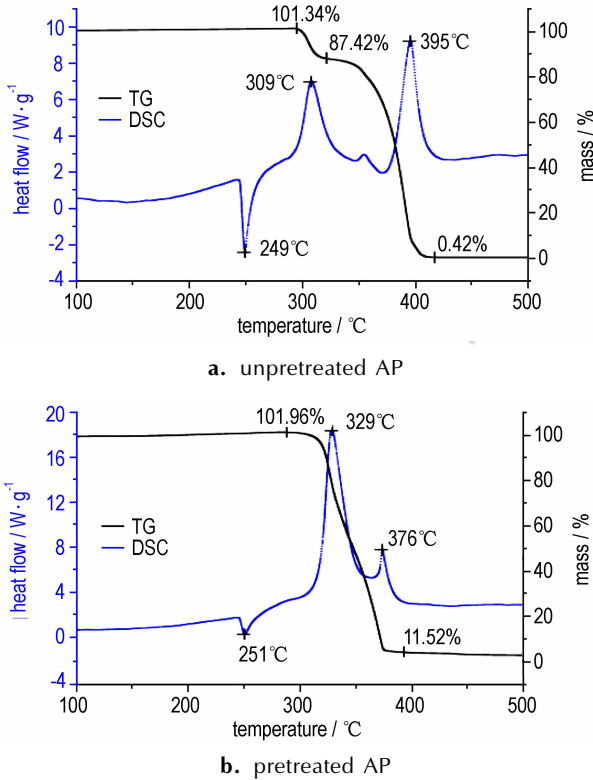


图 6 AP 粉末预处理前后的 DSC-TG 曲线
Fig. 6 DSC-TG curves of AP powder before and after pretreatment

10% HTPB 对 AP 预处理后能够明显降低 AP 的吸热峰, 这样可以减小粉末推进剂的点火能量, 同时预处理使 AP 放热能量更加集中, 最高放热峰值明显提升, 能够提高粉末推进剂的燃烧性能。

3 Al/预处理 AP 粉末推进剂点火燃烧性能

3.1 实验方案

通过密闭燃烧器法^[11]模拟粉末推进剂在发动机中的点火燃烧情况, 选用 10% HTPB 预处理的 AP (粒径 100 μm) 与 100 μm 的 Al 粉进行粉末推进剂燃烧性能测试。研究氧燃比、装填量等因素对粉末推进剂的燃温、成气量及特征速度等能量特性参数的影响规律, 具体实验工况见表 1。

3.2 实验装置

密闭燃烧器法实验测试系统主要由密闭燃烧器、采集测试系统及点火系统三部分组成。其中, 密闭燃烧器包括密闭燃烧器壳体、盛粉器、排气阀、压力和温

度测试底座及点火底座; 采集测试系统包括压力传感器、温度传感器及信号采集板卡; 点火系统包括电爆点火头和 24 V 直流点火电源。实验系统如图 7 所示。

表 1 密闭燃烧器实验工况

Table 1 Experimental conditions of closed burner

No.	O/F	m_{AP}/g	m_{Al}/g
1#		1	1
2#	1 : 1	2	2
3#		3	3
4#	2 : 1	2	1
5#		4	2
6#	3 : 1	3	1
7#		4.5	1.5

Note: O/F is the ratio of oxidizer and fuel, m_{AP} is the packing quality of oxidizer AP, m_{Al} is the packing quality of fuel Al.

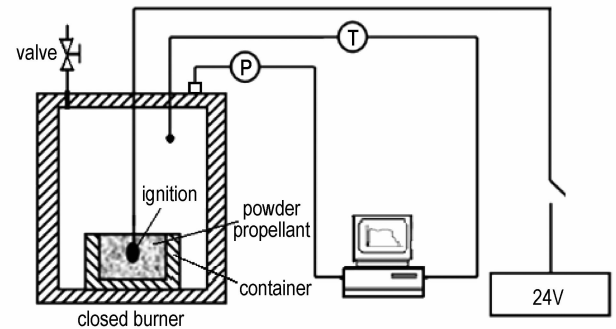


图 7 密闭燃烧器实验测试系统图
Fig. 7 System schematic of closed burner experiment

3.3 结果与分析

根据表 1 实验方案进行密闭燃烧实验, 测试点火过程中密闭容器内的压力变化, 待完全燃烧 1 h 后, 对密闭容器的冷却温度和冷却压力再次进行测试。根据热损失修正法^[12]对实验测得的数据进行计算, 得到粉末推进剂的能量特性参数, 测试结果和特性参数见表 2。

由表 2 可以得到, 对比 3#、5#、7# 可知, 在装填总量都为 6 g 的情况下, O/F 从 1 到 3, 燃温增加了 18%, 成气量增加了 19.5%, 特征速度增加了 20%, 而且粉末推进剂的点火时间变短, 粉末推进剂的燃烧更加迅速; 相同氧燃比下, 单位质量粉末推进剂完全燃烧的气体生成量基本相同, 但燃烧温度和特征速度随着粉末推进剂装填量的增加而增加, 这是因为粉末装填量的增加使生成气体的总量增大, 造成密闭容器内压力升高, 促进粉末推进剂的燃烧。

表 2 测试结果与粉末推进剂能量特性参数

Table 2 Measurement results and energy characteristic parameters of powder propellant

No.	measurement				calculation		
	p /MPa	p_v /MPa	T_v /K	t_{ig} /s	T_i /K	V_g /L · kg ⁻¹	C^* /m · s ⁻¹
1#	1.74	0.268	309.8	0.132	1828.5	587	923.9
2#	3.82	0.427	314.6	0.090	2558.6	577	1092.6
3#	5.98	0.577	303.8	0.062	2864.2	575	1169.6
4#	2.87	0.280	298.2	0.066	3079.3	624	1183.5
5#	4.72	0.472	304.1	0.063	3245.1	641	1236.2
6#	5.47	0.499	309.8	0.037	3251.4	672	1373.8
7#	9.54	0.808	311.2	0.032	3403.5	687	1404.1

Note: p is the peak of pressure, p_v is the cooling pressure, T_v is the cooling temperature, t_{ig} is the ignition time, T_i is the burning temperature, V_g is the gas generating amount, C^* is the characteristic velocity.

4 结论

(1) 采用 HTPB 进行预处理,大大降低了 AP 粉末的吸湿性能,使粉末推进剂能够长期贮存,且提高了装填密度,有效改善粉末推进剂的使用性能;

(2) 考虑 AP 的预处理工艺和过量 HTPB 影响粉末火箭发动机的性能,综合得到 HTPB 的用量占预处理 AP 颗粒质量的 10% 时为最佳配比,10% HTPB 预处理能够明显减小 AP 的吸热峰,并使 AP 的两次放热更加集中,有效降低粉末推进剂的点火能量,提高了粉末推进剂的点火燃烧性能;

(3) 在氧燃比 O/F 为 1 ~ 3 的情况下,随着氧燃比的增加,粉末推进剂的点火更快,各项能量特性参数均有所增大,且在相同氧燃比下,随着粉末装填量的增加,燃烧温度和特征速度也有所增加。

参考文献:

[1] Foote J P, Litchford J. Powdered magnesium carbon dioxide combustion for mars propulsion[R]. AIAA 2005-4469.
 [2] Chao Li, Chunbo Hu, Xin Xin, et al. Experimental study on the operation characteristics of aluminum powder fueled ramjet[J]. *Acta Astronautica*, 2016, 129: 74-81.
 [3] Loftus H J, Montanino L N, Brynule K C. Powder rocket feasibility evaluation[R]. AIAA 1972-1162.
 [4] Deng Zhe, Hu Chun-bo, Yang Jian-gang, et al. Analysis on the combustion characteristics of metal/AP mixtures by using emission spectroscopy[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2016, 39(1): 43-47.
 [5] 李悦, 胡春波, 孙海俊, 等. 粉末火箭发动机燃烧室燃烧流动特性研究[J]. *固体火箭技术*, 2014, 37(6): 792-796.
 LI Yue, HU Chun-bo, SUN Hai-jun, et al. Study on flow and combustion characteristics in the thrust chamber of powder rocket

[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2014, 37(6): 792-796.
 [6] 张教强, 庞维强, 张琼方, 等. AP 包覆超细硼粉的改进方法[J]. *含能材料*, 2007, 15(4): 382-386.
 ZHANG Jiao-qiang, PANG Wei-qiang, ZHANG Qiong-fang, et al. Improvement for AP coating superfine boron powder[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(4): 382-386.
 [7] 杨荣杰, 刘百飞, 谭惠民. 包覆高氯酸铵及其燃烧特性研究[J]. *兵工学报*, 1999, 20(4): 306-309.
 YANG Rong-jie, LIU Yun-fei, TAN Hui-min. Studies of coated ammonium perchlorate particle and its combustion property[J]. *Acta Armamentarii*, 1999, 20(4): 306-309.
 [8] Dan V N, Susana G, Eduardo L. Multiphase equilibria calculation by direct minimization of Gibbs free energy with a global optimization method[J]. *Computers and Chemical Engineering*, 2002, 26(3): 1703-1724.
 [9] 庞维强, 樊学忠. 不同粒径团聚硼颗粒的堆积密度研究[J]. *含能材料*, 2010, 18(3): 304-308.
 PANG Wei-Qiang, FAN Xue-zhong. Bulk density of different sizes of agglomerated boron particles[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(3): 304-308.
 [10] GB/T16913.6-1997, 粉尘物性试验方法 第6部分: 吸湿性的测定—吸湿率法[S].
 GB/T16913.6-1997, Methods of dust character test—Part 6: Determination of hygroscopy—Hygroscopicity method[S].
 [11] 刘宏成. 密闭燃烧器法的实验研究[D]. 西安: 西北工业大学, 2003.
 LIU Hong-cheng. Experimental study on closed burner method [D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2003.
 [12] 胡松启, 徐秋丽, 陆俊年, 等. 定容燃烧器法热损失影响因素研究[J]. *兵工学报*, 2011, 32(12): 1540-1546.
 HU Song-qi, XU Qiu-li, LU Jun-nian, et al. Effect of heat loss factors on constant volume burner method[J]. *Acta Armamentarii*, 2011, 32(12): 1540-1546.

Performance of Powder Propellant Based on AP Pretreatment Technology

WU Guan-jie¹, REN Quan-bin^{1,2}, HU Chun-bo¹, MA Shao-jie¹, LIU Lin-lin¹

(1. National Key Laboratory of Combustion, Flow and Thermo-structure, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China;

2. The Fourth Academy of CAS, Xi'an 710025, China)

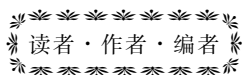
Abstract: The ammonium perchlorate (AP) powder was coated and agglomerated to improve the powder propellant surface properties, which provided the conditions for Al/AP propellant long-term storage and high efficiency combustion. The energy characteristics of Al/AP powder rocket motor were calculated by Gibbs minimum free energy method, and the effects of the hydroxyl-terminated polybutadiene (HTPB) to AP powder on the loading density, hygroscopicity, and thermal decomposition were analyzed by pretreatment experiments. The ignition tests were conducted in the closed burner to study the effect laws of O/F and packing quality to the energy characteristic parameters of Al/AP powder propellant. The results show that, the optimal material ratio of AP pretreatment is 10% HTPB, and in this circumstance, the theoretical specific impulse of Al/AP powder rocket engine can be up to a maximum of 262.1 s at 3 : 1 of O/F . The energy characteristic parameters of powder propellant will increase with the growth of O/F in a certain range; the gas generating quality of powder propellant per unit mass is basically equal at the same O/F , and both combustion temperature and velocity characteristics will increase with the growth of packing quality.

Key words: Al/AP powder propellant; hygroscopicity; thermal decomposition characteristics; ignition and combustion characteristics

CLC number: TJ55; V512

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.08.002



《含能材料》“观点”征稿

为了丰富学术交流形式,及时传递含能材料领域同行们的学术观点和思想,《含能材料》开设了“观点”栏目。“观点”栏目的来稿应观点鲜明、内容新颖、形式上短小精悍。欢迎含能材料各领域的专家积极来稿。来稿时请附个人简介及主要研究工作介绍。

《含能材料》编辑部