

文章编号:1006-9941(2020)09-0915-10

含快燃物 ACP 丁羟推进剂高压燃烧特性和常压火焰结构

孟令超¹,冉秀伦²,李建民¹,周续源^{1,3},郭延佩¹,巩丽¹,杨荣杰¹

(1. 北京理工大学材料学院,北京 100081; 2. 西安近代化学研究所,陕西 西安 710065; 3. 北京理工大学机电学院,北京 100081)

摘要: 为了研究水合-四-(4-氨基-1,2,4-三唑)高氯酸铜(ACP)对推进剂燃烧特性的影响,利用高压燃速测定系统研究了 ACP 对丁羟推进剂 3~29 MPa 压力范围内燃速的影响;收集推进剂在不同压力(3,10,20 MPa)下的燃烧产物,分析了 ACP 对燃烧产物化学组成的影响;采用显微高速摄像系统获取了推进剂的燃烧火焰和燃烧表面,对燃烧熄火表面及组分进行了研究。结果表明,在丁羟推进剂中添加 ACP 可大幅提高燃速,添加 5% ACP 可使推进剂 29 MPa 下的燃速提高 84.8%,9~11 MPa 为不稳定燃烧压力区。燃烧压力 3 MPa 的完全燃烧产物中活性铝含量为 16.22%。推进剂在 0.1 MPa 燃烧时,存在粒径约 100 μm 的粒子被燃烧气流从燃烧表面带到气相区中分解燃烧的现象,熔铝粒子在燃烧表面无明显团聚。添加 ACP 使燃烧表面不规则程度增加。

关键词: 快燃物;丁羟推进剂;高压燃速;燃烧表面;火焰结构;水合-四-(4-氨基-1,2,4-三唑)高氯酸铜(ACP)

中图分类号:V512

文献标志码:A

DOI:10.11943/CJEM2019185

1 引言

高速推进是反坦克导弹、高速动能武器装备的重要特征,这一类装备常使用固体火箭发动机作为动力系统,采用高燃速固体火箭推进剂作为装药以实现所需的战术指标^[1-2]。提高固体推进剂燃速的技术途径主要分为物理方法和化学方法。物理方法通过增加热传导实现推进剂高速燃烧,如在推进剂基体中加入导热丝等;化学方法基于推进剂组分高速分解反应提升燃速,可通过将氧化剂超细化处理、使用含能黏合剂、添加碳硼烷或离子硼酸盐、快燃物等实现^[3-8]。

水合-四-(4-氨基-1,2,4-三唑)高氯酸铜(ACP)是一种含有铜离子的金属配位化合物,分子内含有氧化性的基团(ClO_4^-)和还原性的三唑基团,分解活化能($128.36 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)低于高氯酸铵(AP, $168.70 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$),具有分解温度低、分解燃烧速度快的特性^[9-11]。ACP 用于提高固体推进剂的燃速,具有对推进剂配方能量

影响小、燃速提高幅度大、推进剂体系适用广等优点^[3,12]。在研究 ACP 提高燃速机理和燃烧特性方面,科研工作者已进行大量研究,ACP 的燃烧特性与复合推进剂常用氧化剂 AP 类似,但 ACP 燃速更快^[3]。在燃烧表面未到达 ACP 粒子时,推进剂的燃烧特性与普通的丁羟推进剂相同;当 ACP 粒子露出燃烧表面时,ACP 快速燃烧形成空穴,起到增加燃烧面积的作用^[7,13-14]。廖林泉等^[15]发现改性双基推进剂添加 ACP 后,燃速大幅提高,当 ACP 含量相同时,燃速提高效果随燃烧压力增加而增大;当燃烧压力相同时,ACP 含量越高,粒径越大,燃速越高。冉秀伦等^[10]发现在固体火箭发动机试验中,不同燃速级别的含 ACP 丁羟复合推进剂均可在发动机内实现稳态燃烧,在实验结束后发动机燃烧室内有残留的推进剂组分,证明 ACP 的添加使推进剂发生非“平行层燃烧”,这是 ACP 能大幅提高燃速的根本原因。

目前,添加快燃物获得高燃速推进剂的研究集中于燃速提高现象和理论规律分析,高燃速推进剂在低压(1~15 MPa)下的燃烧特性研究较多^[10-12],含 ACP 高燃速推进剂在 20 MPa 以上燃速数据报道较少,燃烧表面研究和燃烧产物分析尚不全面。本研究重点分析了在 3~29 MPa 压力范围内含 ACP 丁羟推进剂的燃速-压力依赖关系、燃面高度变化速率、燃烧产物组成,

收稿日期:2019-08-03;修回日期:2020-05-11

网络出版日期:2020-07-06

作者简介:孟令超(1994-),男,硕士研究生,主要从事高燃速推进剂研究。e-mail:17515228263@163.com

通信联系人:杨荣杰(1963-),男,教授,主要从事含能材料、阻燃材料和功能化高分子材料研究。e-mail:yrj@bit.edu.cn

引用本文:孟令超,冉秀伦,李建民,等.含快燃物 ACP 丁羟推进剂高压燃烧特性和常压火焰结构[J].含能材料,2020,28(9):915-924.

MENG Ling-chao, RAN Xiu-lun, LI Jian-min, et al. High Pressure Combustion Characteristics and Atmosphere Pressure Flame Structure of ACP-containing Hydroxyl Terminated Polybutadiene (HTPB) Propellants[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2020, 28(9):915-924.

对常压(0.1 MPa)下推进剂火焰中止燃烧产物的化学组成进行了研究,分析了ACP对推进剂燃烧特性的影响。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

高氯酸铵(AP)、铝粉(Al),西安航天化学动力厂;氢氧化钠(NaOH),分析纯,北京化工厂;去离子水,分析纯,北京化工厂;丁羟黏合剂(HTPB)、水合-四-(4-氨基-1,2,4-三唑)高氯酸铜(ACP),西安近代化学研究所。

固体推进剂线扫描实时燃速测定系统^[7],自制; Mastersizer-2000 激光粒度仪,英国马尔文仪器公司; BCPCAS4800 扫描电镜(SEM),日本捷欧路公司; X'Pert PRO MPD X 型 X-射线衍射仪(XRD),荷兰 PAN-alytical 公司; Aztec X 射线能谱仪(EDS),英国 OXFORD 公司;显微高速摄影装置^[16],自制;固体推进剂燃烧火焰液氮淬冷固体产物收集装置,自制;6700 红外光谱分析仪,美国 Nicolet 公司。

固体推进剂燃烧火焰液氮淬冷产物收集装置,如图1所示。将推进剂用尼龙细绳固定,将液氮置于燃烧室下部,推进剂燃面与液氮液面初始距离为10 mm。

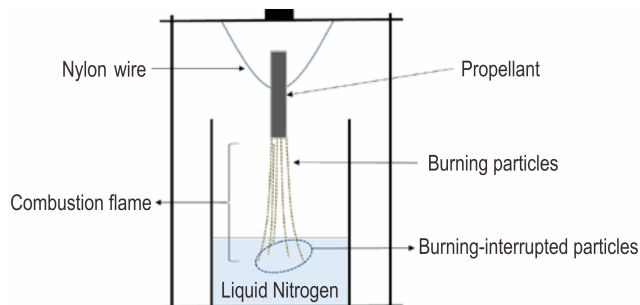


图1 固体推进剂燃烧火焰液氮淬冷固体产物收集示意图

Fig.1 Schematic diagram of solid products collection by liquid nitrogen quenching in solid propellant combustion

2.2 实验过程

推进剂样品配方见表1,共三个样品,编号分别为ACP-0、ACP-3和ACP-5。按表1的配方和一定的加料次序将各组分加到捏合机中混合均匀,真空浇铸到模具(50 mm×50 mm×250 mm)中,真空保压,于烘箱中恒温(60 ℃)固化3~5天即得到密实且有一定弹性的推进剂样品。

将推进剂样品制成约5 mm×5 mm×25 mm的药条,侧面包覆后用于燃速测定。该系统利用线阵CCD实时测量推进剂药条的高度 h (μm),记录燃烧时间

t (ms),计算得平均燃烧速度。实验时充氮气(N_2)直至所需压力,利用电热丝进行点火,同时启动数据采集,计算得该压力条件下的燃速^[7]。实验时线扫描摄像装置实时采集推进剂燃烧过程灰度图(将每一次扫描每一列像素的输出信号转化为一条“灰度线”,整个燃烧过程中的所有灰度线并在一起,即可得到“灰度图”),给出推进剂燃面高度 h 随时间 t 的变化曲线($h-t$ 曲线图)。测定推进剂样品在3~29 MPa范围内的燃烧速度,为减小实验误差,每个工况进行3次重复实验。通过在燃烧室放置产物收集装置,收集三种推进剂样品在不同压力下(3,10,20 MPa)的固体燃烧产物,对燃烧产物进行扫描电镜(SEM)观察、粒径分析和氧化铝晶型分析。

表1 推进剂样品配方

| sample | HTPB binder | Al | AP | ACP |
|--------|-------------|----|----|-----|
| ACP-0 | 15 | 17 | 68 | 0 |
| ACP-3 | 15 | 17 | 65 | 3 |
| ACP-5 | 15 | 17 | 63 | 5 |

利用自制的固体推进剂燃烧液氮淬冷固体产物收集装置收集三种推进剂中止燃烧的固体产物。将推进剂点燃后,待液氮蒸发尽收集残余物,对产物进行化学成分分析和表面形貌观察。

将推进剂样品制成约5 mm×5 mm×25 mm的药条。采用高速摄影装置拍摄在常压(0.1 MPa)下三种推进剂样品近燃烧表面和燃烧火焰的图像。为获得清晰的图像,用氦气(He)由燃烧药柱底部往上吹扫。

3 结果与讨论

3.1 高压燃烧特性

3.1.1 燃速-压力关系

三种推进剂的燃速-压力关系如图2所示,将三种推进剂三次平行实验测得的燃速数据分别分段(3~7, 7~11 MPa和11~29 MPa)拟合得到图中的直线,以表征燃速压力依赖关系;图中三种颜色的点分别代表三种推进剂在对应压力下的燃速。表2为ACP对推进剂样品静态燃速的影响。

对每个压力下三次平行测试得到的燃速取均值,由式(1)得到燃速压力指数。

$$u = ap^n \quad (1)$$

式中, u 为燃速, $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$; a 为初始系数; p 为压强,

MPa; n 为燃速压力指数。

燃速压力指数的计算结果见表 2, 结合表 2 和图 2 分析可知: 在推进剂中添加 ACP, 在 7 MPa 以上燃速显著提高, ACP 含量增加, 燃速提高幅度增大; 在 11 MPa, ACP 添加量为 3% 和 5% 时, 燃速分别提高了 51.1% 和 141.6%; 在 21 MPa 下, ACP 添加量为 3% 和 5% 时, 燃速分别提高了 49.8% 和 76.8%; 在 29 MPa 下, ACP 添加量为 3% 和 5% 时, 燃速分别提高了 58.7% 和 84.8%。在 3~9 MPa, 推进剂 ACP-3 和 ACP-5 的燃速压力指数较大, 分别为 0.81 和 0.83; 在 9~11 MPa, 燃速数据跳动大, 燃速压力指数计算值置信度低 (拟合优度 < 0.5), 故未列出; 在 13~29 MPa 的压力范围内, 推进剂 ACP-0 和 ACP-3 的燃速压力指数较小, 分别为 0.37 和 0.30, 而推进剂 ACP-5 的燃速压

力指数较大, 为 0.81, 较推进剂 ACP-0 增加了 189.1%。文献 [3, 14] 亦报道, ACP 含量高时, 燃速压力指数较大。

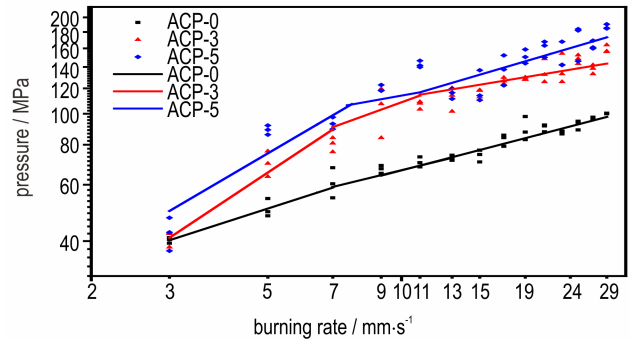


图 2 不同压力下三种推进剂燃速-压力关系图

Fig. 2 Burning rate - pressure relationships of three propellants at different pressures

表 2 ACP 对推进剂燃速的影响

Table 2 Effects of ACP on the burning rate of HTPB propellants

| samples | $u / \text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$ | | | | | | | | n | | |
|---------|-------------------------------------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|----------|-----------|
| | 3 MPa | 7 MPa | 11 MPa | 15 MPa | 17 MPa | 21 MPa | 25 MPa | 29 MPa | 3-7 MPa | 9-11 MPa | 13-29 MPa |
| ACP-0 | 40.3 | 60.9 | 70.6 | 74.1 | 83.0 | 90.5 | 92.5 | 100.2 | 0.49 | - | 0.37 |
| ACP-3 | 41.0 | 70.0 | 106.7 | 116.5 | 126.7 | 135.6 | 148.1 | 159.0 | 0.81 | - | 0.30 |
| ACP-5 | 42.4 | 91.3 | 142.6 | 120.3 | 130.9 | 160.0 | 170.6 | 185.7 | 0.83 | - | 0.81 |

Note: u is burning rate; n is pressure exponent.

3.1.2 燃面高度

实时燃速测定系统得出的燃烧界面及火焰区的灰度图, 如图 3 所示。将每次扫描得到的界面高度 h 对燃烧时间 t 作图, 得 $h-t$ 图。选择推进剂 ACP-3 在 10 MPa 下燃烧的 $h-t$ 图用作数据处理示例, 如图 4 所示, 将 $h-t$ 曲线中未受初始点火和燃烧末端火焰影响的数据线性拟合, 并依公式 (2) 处理得到参数 δ , 用以表征推进剂高压燃烧燃面高度的波动程度。推进剂在不同压力下燃烧的 δ 值列于图 3。图中参数 δ 值越大, 燃面高度随时间变化速率波动程度越大。

$$\delta = \frac{\left[\sum (h_i - \hat{h})^2 \right]^{1/2}}{N} \quad (2)$$

式中, δ 定义为误差平方的绝对均值, μm ; h_i 为观测值, μm ; \hat{h} 为对应点处线性拟合值; μm , N 为数据点数量。

分析图 3 中燃面高度随时间变化可知, 同一燃烧压力下, ACP 含量增加, δ 值增大; ACP 含量相同时, 燃烧压力增加, δ 值增大。表明推进剂 ACP 含量增加和燃烧压力提高, 燃面高度随时间变化速率波动增大。原因可能是 ACP 自身迅速分解, 在所在燃面位置形成

大量“空穴”, 增加燃烧面积, 大量分解放热促进燃面局部快速分解, 燃面高度局部快速下降, 表现为 δ 值增大。

3.1.3 高压燃烧产物

将收集的固体完全燃烧产物与过量浓氢氧化钠溶液反应生成氢气, 根据氢气产量计算活性铝含量, 测试结果如图 5 所示。固体燃烧产物中活性铝含量与燃烧压力的关系表现为负相关, 活性铝含量与 ACP 含量的关系为正相关。燃烧压力为 3 MPa 时, 三种推进剂固体燃烧产物中活性铝含量为 13%~16%。

通常, 推进剂燃烧表面的熔铝粒子团聚体的尺寸越大, 团聚体中未燃铝的含量越大^[17]。但是当推进剂中添加 ACP 后, ACP 快速分解产生的高速气流使燃面处气体运动速度加快, 铝粒子在燃烧表面停留加热时间变短, 从燃面离开的铝粒子主要在气相中燃烧, 燃烧熔融团聚不充分。当燃烧压力增加时, 燃面温度和火焰温度升高, 铝粒子燃烧更加充分。因此, 产物中活性铝含量受燃烧压力和燃面气体运动速度双重影响, 燃烧压力增加, 活性铝含量减少; 在同一压力下, 推进剂

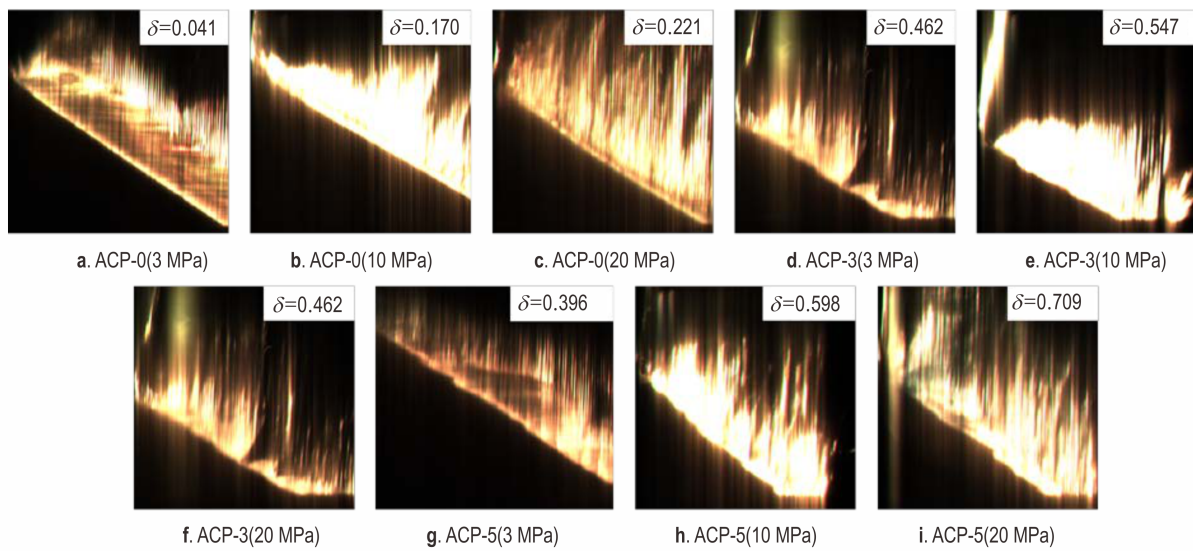


图3 三种推进剂不同压力下燃面高度随时间的变化图

Fig.3 Time dependence of the burning surface height for three propellants at different pressures

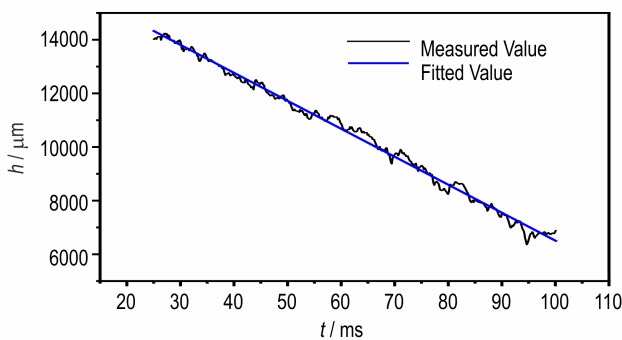


图4 ACP-3在10 MPa下燃面高度随时间变化h-t曲线图

Fig.4 h-t curve of the burning surface height with time for ACP-3 at 10 MPa

燃面温度接近,ACP含量越高,燃面气体运动速度越快,活性铝含量增加。产物中活性铝含量受燃烧压力的影响大于ACP含量。

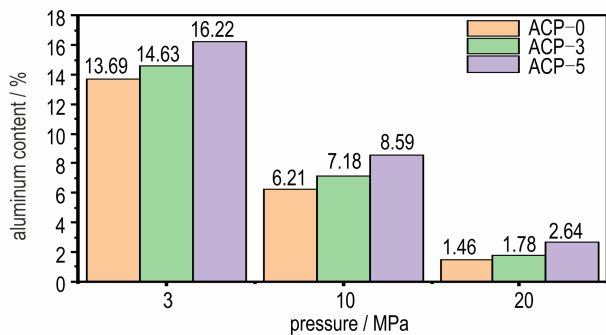


图5 三种推进剂高压固体燃烧产物中活性铝含量与压力关系图

Fig.5 Relationship between active aluminum content and pressure in high-pressure solid combustion products of three propellants

对三种推进剂在不同压力下的燃烧产物粒径进行分析,结果如表3和图6所示。分析表明,同一压力下推进剂ACP-5燃烧固体产物的粒径下降,其余两种推进剂固体燃烧产物粒径差别小;同一推进剂在不同压力下燃烧时,压力越高,燃烧产物粒径越大。这与燃烧压力增加,推进剂燃面温度升高,铝粒子受热燃烧更充分有关。

对三种推进剂燃烧产物表面形貌进行观察,结果如图7所示,不同燃烧压力下三种推进剂产物的形貌无明显差异,这表明ACP对推进剂燃烧产物的表面形貌无明显影响。

通过三种推进剂固体燃烧产物的X射线衍射(XRD)测试,结果如图8所示。分析铝单质及氧化铝的晶型可知,最强峰为铝单质,氧化铝主要是 γ 型和 α 型,这是因为燃面处的铝粒子被高速燃气带入到气相中,铝粒子受热不充分,表层形成氧化铝包裹在未反应的单质铝表面,这与活性铝含量测试结果一致。

表3 三种推进剂高压固体燃烧产物的粒度分布

Table 3 Particle size distributions of high-pressure solid combustion products of three propellants

| Pressure/ MPa | particle size / μm | | | | | |
|---------------|-------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| | ACP-0 | | ACP-3 | | ACP-5 | |
| | d_{10} | d_{50} | d_{10} | d_{50} | d_{10} | d_{50} |
| 3 | 1.37 | 12.36 | 1.70 | 12.46 | 1.12 | 5.81 |
| 10 | 2.54 | 16.99 | 2.62 | 17.49 | 1.83 | 9.67 |
| 20 | 4.78 | 22.04 | 4.46 | 21.58 | 4.80 | 21.81 |

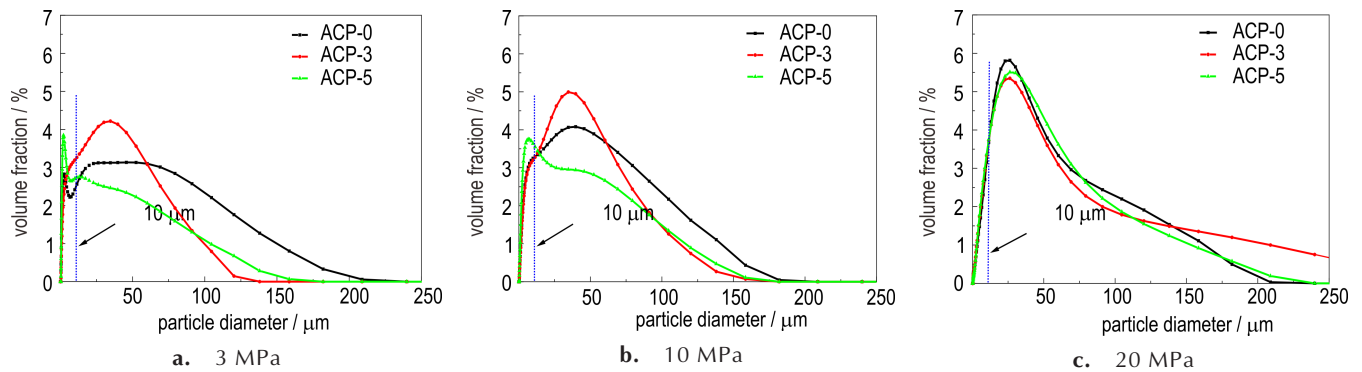


图6 三种推进剂高压固体燃烧产物粒度分布图

Fig.6 Particle size distribution diagram of solid combustion products of three propellants

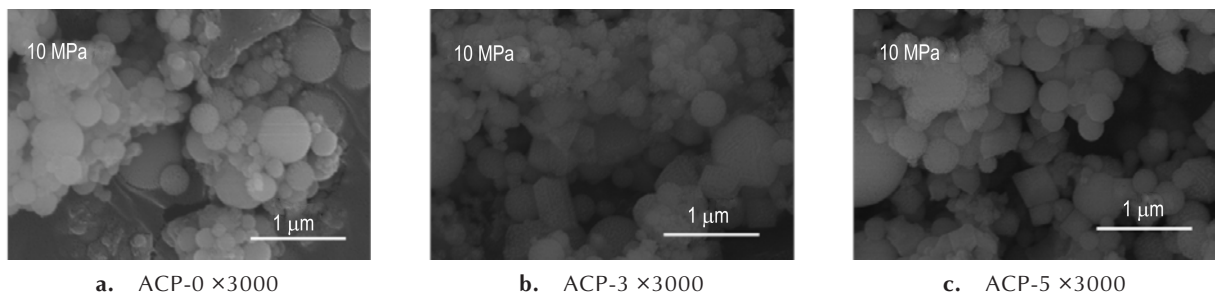


图7 三种推进剂高压下固体燃烧产物扫描电镜(SEM)照片

Fig.7 SEM photographs of solid combustion products of three propellants

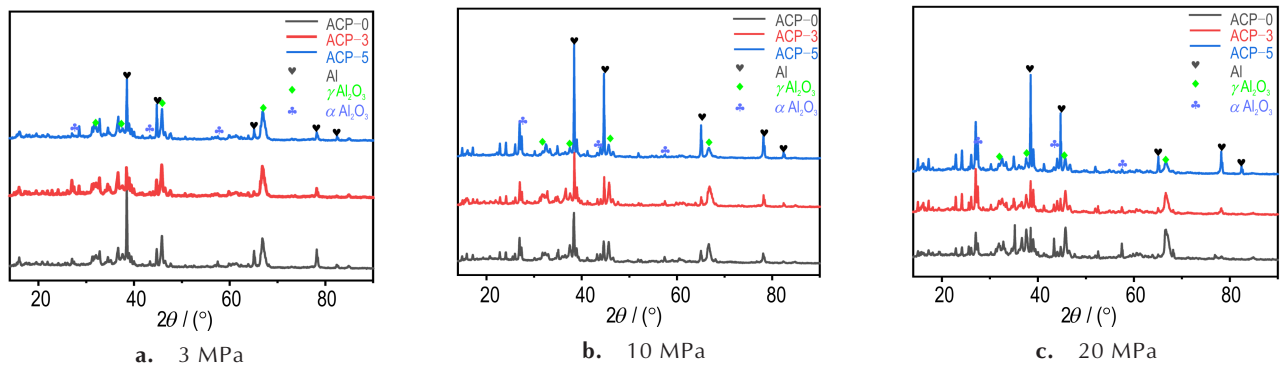


图8 三种推进剂固体燃烧产物氧化铝X-射线衍射(XRD)图

Fig.8 XRD pattern of solid combustion products Al_2O_3 of three propellants

3.2 常压(0.1 MPa)燃烧

3.2.1 火焰结构

采用显微高速摄影系统对三种推进剂常压(0.1 MPa)下的微观火焰结构和燃烧表面进行拍摄,经逐帧处理的照片分别见图9和图10。图中呈现蓝绿色的火焰是ACP中的二价铜离子在有氯元素存在时的焰色反应。

推进剂 ACP-0 与推进剂 ACP-5 的火焰结构区别

明显,推进剂 ACP-0 在燃烧时火焰高度变化较小,推进剂 ACP-5 在燃烧时出现火焰高度动态变化。推进剂 ACP-5 燃烧火焰高度变化与蓝色火焰的产生与消失有明显关联,火焰高度最高约为 7 cm。

三种推进剂燃烧表面的照片如图10所示,燃面处不同组分燃烧速度差异明显,部分粒子(粒径约 $100\ \mu\text{m}$)被燃烧气流从燃烧表面带入气相,有部分粒子离开燃面时颗粒表面附着黄色火焰。推进剂 ACP-0 燃烧表

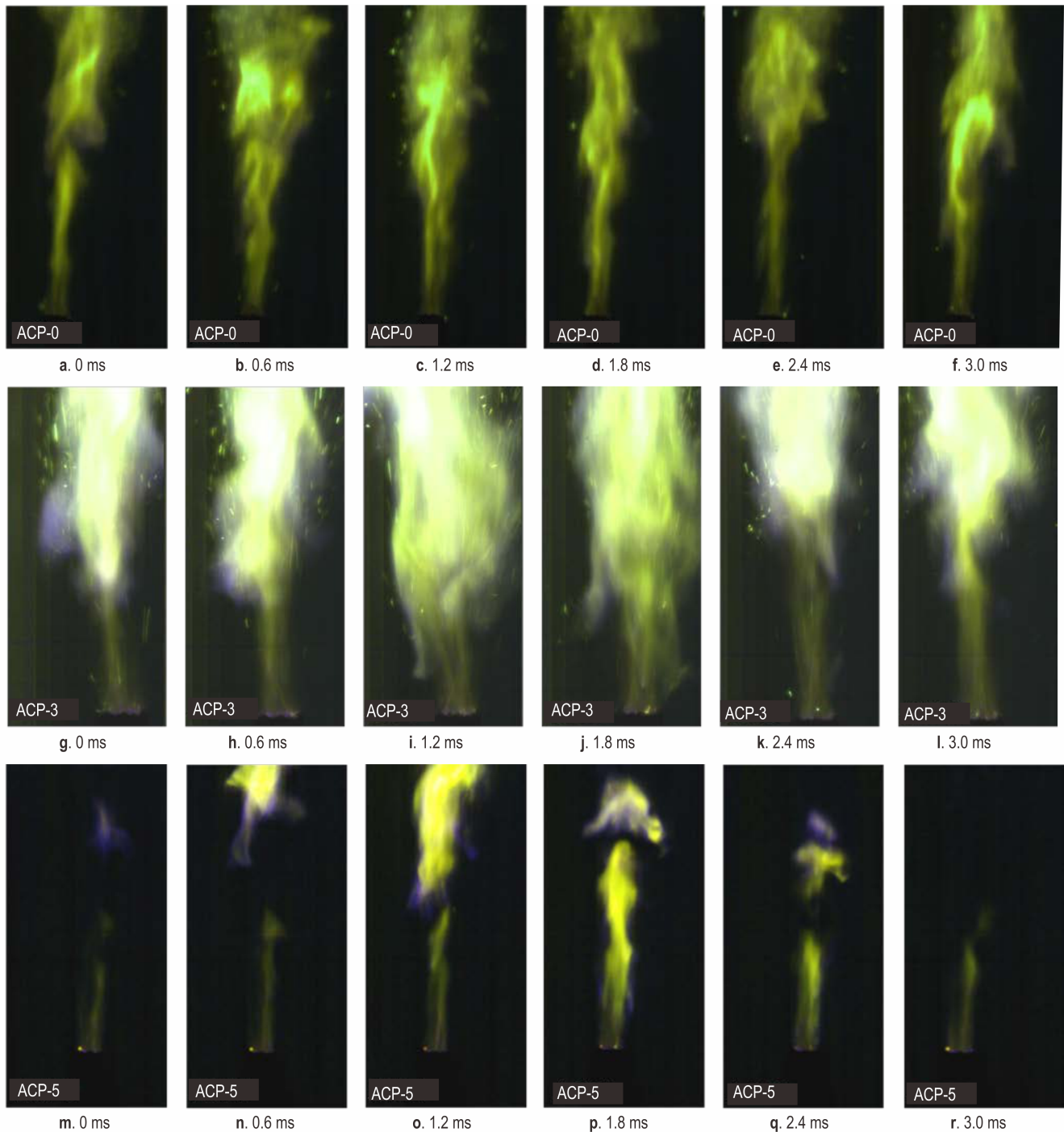


图9 三种推进剂的不同时刻的燃烧火焰结构照片(0.1 MPa)

Fig.9 Combustion flame structure pictures of three propellants at different times (0.1 MPa)

面有一定程度的不规则,无明显的下凹现象。推进剂 ACP-3 和 ACP-5 的燃面出现明显下凹现象,这是 ACP 自身快速分解产生大量气体和热量带动附近组分快速分解导致的。

推进剂中铝粉的燃烧一般过程为:点燃融化①→在燃烧表面移动粘连团聚(形成约 $300\ \mu\text{m}$ 的团聚体)②→离开燃烧表面③→在火焰中进一步燃烧④^[17]。

从图 10 中可以观察到铝粒子的燃烧经过①、③、④这三个过程,未观察到约 $300\ \mu\text{m}$ 的团聚体。团聚过程②在燃面处未观察到,可能是铝粒子在燃烧表面的移动粘连尺度小,放大倍率不足以观察,也可能是铝粒子没有发生②团聚过程,铝粒子的团聚情况需要进一步实验验证。推进剂配方添加的 AP 粒子粒径为 $100\sim 150\ \mu\text{m}$, ACP 的粒径为 $200\sim 400\ \mu\text{m}$ 。进入气相的

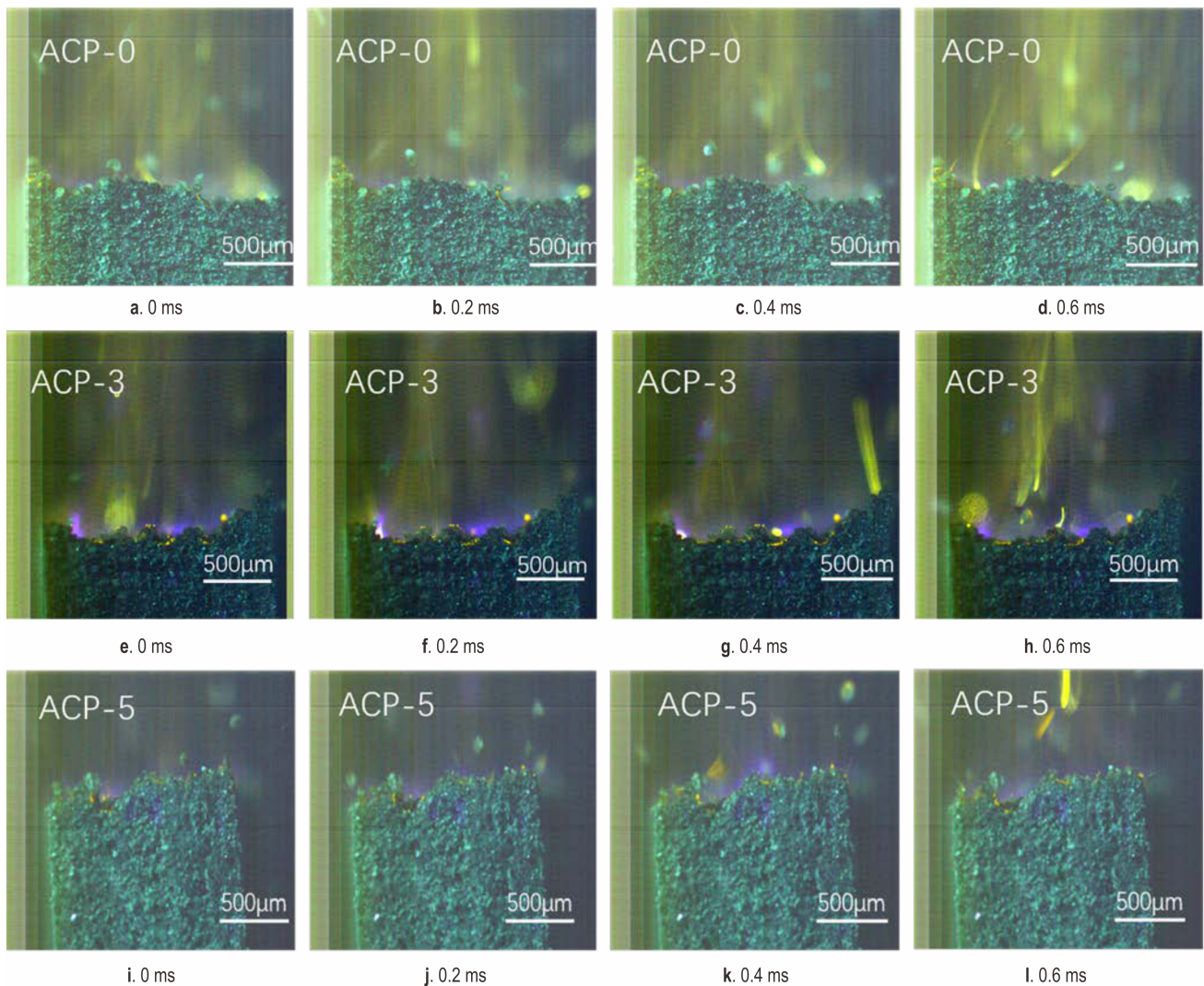


图 10 三种推进剂不同时刻的燃烧表面照片(0.1 MPa)

Fig.10 The combustion surface pictures of three propellants at different times(0.1 MPa)

未分解粒子的粒径(约 $100\ \mu\text{m}$)和形貌与粗 AP 相近。

ACP 自身分解速度快,首先快速分解,燃面上的其他组分燃烧速度远小于 ACP 燃烧速度,ACP 燃尽位置形成大量的空穴,增加了燃烧面积和燃面的下凹程度;ACP 分解产生大量热量,经燃烧火焰区传递给近燃烧表面,加剧了近燃烧表面热分解,加速热量向燃烧表面的传递,提高燃速^[12-13,15,18]。与未添加 ACP 的推进剂相比,ACP-3 和 ACP-5 推进剂相同时间内产生更多的粒子被带入到气相,大量离开燃面的粒子在气相中分解燃烧使火焰高度明显增加;随后的燃烧瞬间,被燃烧气流带到气相中的大颗粒粒子变少,火焰高度变低,在图 9 中表现为推进剂 ACP-5 火焰高度周期性变化。

3.2.2 火焰中止燃烧产物

通过液氮的低温淬冷作用,收集推进剂常压(0.1 MPa)火焰中止燃烧产物,得到两种粒径粒子,对两种粒子分别进行表面形貌观察和元素相对含量测试,结果如图 11 所示。为详细分析中止燃烧产物粒子的化学成分,对产物进行红外光谱分析,测试结果如图 12 所示。综合测试结果,分析表明大颗粒粒子的主要化学组成为高氯酸铵,小颗粒粒子的主要化学组成为铝及其氧化物。铝及其氧化物红外吸收特征不明显,因此小颗粒粒子的化学组成在红外光谱中没有体现。对图 11 中两种粒子的相对数量进行观察发现,含 ACP 推进剂燃烧火焰的中止燃烧产物大颗粒数量相对较多,这与图 10 中离开燃面大颗粒粒子数量随 ACP 添加量增加而增多的现象一致。图 10 中观察到大颗粒

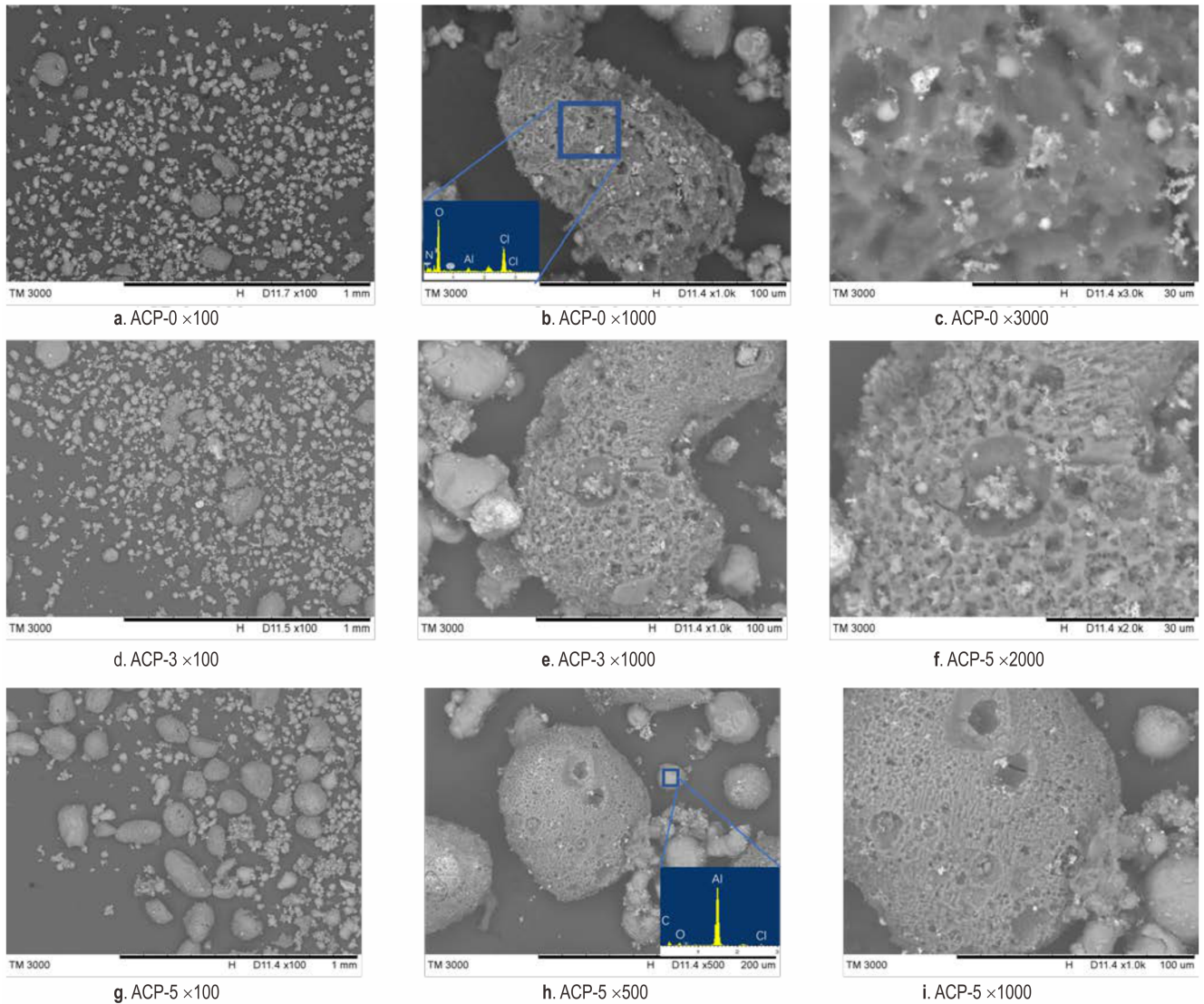


图 11 三种推进剂火焰中止燃烧产物扫描电镜照片和表面元素分析

Fig.11 Scanning electron micrograph and element analysis of flame quenched combustion products of three propellants

粒子表面附着的黄色火焰应为铝粒子的燃烧火焰,铝粒子燃烧放出的热量使大颗粒表面部分分解,产生“凹坑”,被液氮淬冷,产生的形貌见图 11f。对产物进行扫描电镜观察时发现,大颗粒粒子表面受到电子束冲击时快速分解,不能得到高倍数图像,间接证明其主要成分为高氯酸铵。

4 结论

(1) 含 ACP 丁羟推进剂具有高燃速和较高的燃速压力指数,添加 5% 的 ACP 可使推进剂在 29 MPa 的燃速提高 84.8%。在 3~29 MPa 的燃速压力范围,燃

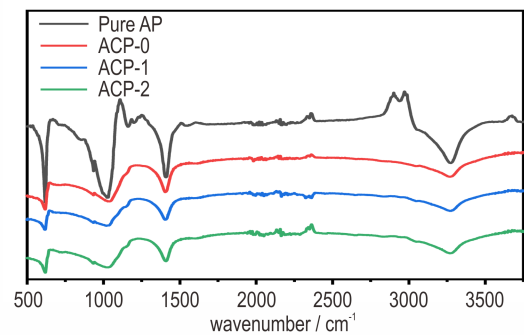


图 12 高氯酸铵和三种推进剂火焰中止燃烧产物红外谱图

Fig.12 Infrared spectrum of flame quenched combustion products of ammonium perchlorate and three propellants

速-压力关系分为稳定燃烧区、不稳定区、高压燃烧区三段。

(2) 推进剂在 3 MPa 燃烧时, 固体燃烧产物中活性铝含量达到 13.69%; 燃烧压力增加, 固体产物中活性铝含量降低。

(3) 在 0.1 MPa, 含 ACP 推进剂燃烧火焰呈现 ACP 分子中铜离子的焰色火焰特征, 火焰高度不规则动态变化显著, 这与燃烧表面的 ACP 分解动态变化密切相关。

(4) 高燃速丁羟推进剂在 0.1 MPa 燃烧时, 存在粒径约 100 μm 的粒子从燃烧表面被高速燃气带入到气相区分解燃烧的现象, 经火焰中止燃烧产物分析, 其主要成分为高氯酸铵。

参考文献:

- [1] 冉秀伦, 杨荣杰. 高燃速推进剂研制现状分析[J]. 飞航导弹, 2006, 9(9): 44-50.
RAN Xiu-lun, YANG Rong-jie. Analysis of development status of high burning rate propellant [J]. *Winged Missiles Journal*, 2006, 9(9): 44-50.
- [2] Bagalkote V, Grinstein D, Natan B. Energetic nanocomposites as burn rate catalyst for composite solid propellants[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2018, 43(2): 136-143.
- [3] 冉秀伦, 杨荣杰, 张晓宏. 包覆前后 ACP 对高燃速改性双基推进剂高/低压力段燃烧性能的影响[J]. 含能材料, 2007, 15(4): 374-377.
RAN Xiu-lun, YANG Rong-jie, ZHANG Xiao-hong. Effects of fast-burning energetic compound ACP and coated ACP on combustion properties of high burning rate CMDDB[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(4): 374-377.
- [4] 王玉姣, 刘杰, 顾志明, 等. AP 粒度对其感度、推进剂燃烧速度及临界电子激发能的影响[J]. 固体火箭技术, 2015, 38(01): 95-97.
WANG Yu-jiao, LIU Jie, GU Zhi-ming, et al. Effects of the particle size of ammonium perchlorate on its sensitivity, burning rate of propellants and critical initiation electron energy [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2015, 38(1): 95-97.
- [5] Sinditskii V P, Chernyi A N, Marchenkov D A. Mechanisms of combustion catalysis by ferrocene derivatives. 1. Combustion of ammonium perchlorate and ferrocene[J]. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 2014, 50(1): 51-59.
- [6] Trache D, Maggi F, Palmucci I, et al. Thermal behavior and decomposition kinetics of composite solid propellants in the presence of amide burning rate suppressants [J]. *Journal of Thermal Analysis & Calorimetry*, 2018, 132(1): 1601-1615.
- [7] 杨荣杰, 李玉平, 刘云飞, 等. 固体推进剂燃烧过程实时监测与燃速测定系统[J]. 推进技术, 2000, 21(1): 86-88.
YANG Rong-jie, LI Yu-ping, LIU Yun-fei, et al. Advanced system of monitor and measurement for the combustion process and rate of solid propellants[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2000, 21(1): 86-88.
- [8] 潘文达. 利用高燃速化合物提高双基推进剂燃速[J]. 火炸药学报, 1991, 30(4): 12-16.
PAN Wen-da. Increasing the burning rate of double-base propellant by using high burning rate compound[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 1991, 30(4): 12-16.
- [9] Atwood A I F K P W A I Atwood, K P Ford, C J Wheeler. High-pressure burning rate studies of solid rocket propellants [J]. *Eucass Proceedings*, 2013, 3(4): 14.
- [10] 冉秀伦. 含快燃物高燃速推进剂燃烧特性研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2007.
RAN Xiu-lun. Studies on the combustion characteristics of high burning rate propellants with fast-burning energetic compound [D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2007.
- [11] 庞维强, 王国强, 石小兵, 等. 含 ACP 的无烟改性双基推进剂燃烧特性研究[J]. 机械科学与技术, 2013, 32(4): 601-606.
PANG Wei-qiang, WANG Guo-qiang, SHI Xiao-bing, et al. Study on the combustion characteristics of smokeless composite modified double-based propellants with ACP[J]. *Mechanical Science and Technology for Aerospace Engineering*, 2013, 32(4): 601-606.
- [12] 王国强, 王晗, 冉秀伦, 等. 含 ACP 丁羟复合推进剂的燃烧性能和热分解行为[J]. 火炸药学报, 2013, 36(6): 60-63.
WANG Guo-qiang, WANG Han, RAN Xiu-lun et al. Combustion performance and thermal decomposition behaviors of HT-PB composite propellant containing ACP [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2013, 36(6): 60-63.
- [13] Agrawal J P, Kulkarni K S. Tetrachlorophthalic anhydride-based flame-retardant chloropolyesters for inhibition of double-base propellants [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 32(5): 5203-5214.
- [14] 王峰, 王国强, 滕学锋, 等. 用 ACP 提高固体推进剂的燃速[J]. 火炸药学报, 2006, 29(1): 44-47.
WANG Feng, WANG Guo-qiang, TENG Xue-feng, et al. Improvement of burning rate for solid propellants by ACP [J], *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2006, 29(1): 44-47.
- [15] 廖林泉, 覃光明, 李笑江. 含快燃物改性双基推进剂燃速模型的建立[J]. 火炸药学报, 2004(3): 21-24.
LIAO Lin-quan, QIN Guang-ming, LI Xiao-jiang. Establishment of burning rate models of smokeless modified double-base propellant containing fast burning energetic substance [J], *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2004(3): 21-24.
- [16] 杨荣杰, 周续源, 王维伦. 研究推进剂燃烧特性的显微高速摄影装置: ZL201621113566.6[P], 2018.
YANG Rong-jie, ZHOU Xu-yuan, WANG Wei-lun. Microscopic high-speed photography device for studying the combustion characteristics of propellants: ZL201621113566.6 [P], 2018.
- [17] Glotov V Z O. Formation of Al oxide particles in combustion of aluminized condensed systems[J]. *Science and Technology of Energetic Materials*, 2013, 6(74): 139-143.
- [18] 冉秀伦, 杨荣杰, 王国强. 快燃物 ACP 在丁羟复合固体推进剂中的应用[J]. 火炸药学报, 2006, 29(5): 42-45.
RAN Xiu-lun, YANG Rong-jie, WANG Guo-qiang. Application of fast-burning energetic compound ACP in HTPB composite propellants[J], *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2006, 29(5): 42-45.

High Pressure Combustion Characteristics and Atmosphere Pressure Flame Structure of ACP-containing Hydroxyl Terminated Polybutadiene (HTPB) Propellants

MENG Ling-chao¹, RAN Xiu-lun², LI Jian-min¹, ZHOU Xu-yuan^{1,3}, GUO Yan-pei¹, GONG Li¹, YANG Rong-jie¹

(1. School of Material Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China; 2. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China; 3. School of Mechanical Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: In order to study the combustion characteristics and atmosphere pressure flame structures of ACP-containing HTPB propellants, the high-pressure burning rate test system of solid propellant was employed to test burning rate over the pressure range 3–29 MPa. The condensed combustion products of propellants at 3, 10 and 20 MPa were collected, their morphology, particle size distribution, active aluminum content and alumina crystal form were analyzed. High-speed photography system was employed to monitor the combustion process of ACP on the combustion flame structure and the burning surface. The combustion surface and quenched surface were obtained for morphology and composition analysis. Results indicate that the addition of ACP effectively increases the burning rate, the ACP addition of 5% increases the burning rate by 84.8 % at 29 MPa, and unstable combustion pressure zone occurs at 9–11 MPa. The active aluminum content of combustion products is 13%–16% at 3 MPa. At atmosphere pressure, large-sized particles with 100 μm in diameter are brought into the gas phase from the combustion surface by the combustion gas. The molten aluminum particles have no obvious agglomeration on the burning surface. The addition of ACP increases the irregularity of the combustion surface.

Key words: fast-burning substance; HTPB propellant; high-pressure burning rate; burning surface; flame structure; hydratedtetra-(4-amino-1,2,4-triazole) copper perchlorate (ACP)

CLC number: V512

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2019185

(责编:高毅)