

文章编号: 1006-9941(2010)01-0110-05

低燃速低燃温双基推进剂燃速与燃烧波特征量的相关性研究

秦能, 张超, 王明星

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 为研究燃速与燃烧波特征量之间的相关性, 采用在推进剂内埋设微型热电偶技术, 测得了低燃速低燃温双基推进剂的燃烧波结构, 并通过数据处理获得了燃烧波的特征量值, 包括表面温度、火焰温度、暗区厚度、凝聚相温度梯度和气相嘶嘶区温度梯度。不含催化剂的基础配方燃速随表面温度增大而增大; 加入催化剂的配方产生麦撒燃烧, 表面温度比基础配方的表面温度有所增加, 燃速与表面温度不再是单一的线性关系。火焰温度随压强增大而提高, 其与燃速没有明显相关性。结果表明: 低燃速低燃温双基推进剂的燃速与燃烧波特征量之间不仅存在线性关系, 还存在非线性关系。分析认为是催化剂改变了低燃速低燃温推进剂的燃烧波结构所致。

关键词: 物理化学; 双基推进剂; 低燃速; 低燃温; 燃烧波结构; 燃速; 相关性

中图分类号: TJ55; V512; O64

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.01.027

1 引言

推进剂稳态燃烧时, 若以燃烧表面为运动坐标原点, 推进剂诸反应区以表面燃烧速度不断地向原点移动, 则各反应区在坐标系中的位置不随时间变化, 有似驻波一样, 故称这种连续的燃烧反应区为燃烧波^[1]。固体推进剂的燃烧波结构影响着燃速、压强指数、燃速温度系数等推进剂的燃速特性。研究推进剂燃烧波结构是研究推进剂燃烧机理的重要途径。由于燃烧波结构很薄, 光学方法测量比较困难, 当今世界各国普遍采用微型热电偶法来测试燃烧波的温度分布^[2-4]。人们把很细的热电偶(丝径小于 5 μm)埋在推进剂样品内部, 得到从初温 T_0 到表面温度 T_s 到火焰温度 T_f 的燃烧波温度分布曲线及其热传导过程的时间与空间信息^[5-6]。

燃烧波特征量包括表面温度 (T_s), 火焰温度 (T_f), 即燃温, 凝聚相温度梯度 (dT/dx)_{s-}, 气相嘶嘶区温度梯度 (dT/dx)_{s+}, 固相预热区厚度 (L_c), 嘶嘶区厚度 (L_f), 暗区厚度 (L_d) 等。它们与燃速存在一定的对应关系^[7-8], 研究燃速与燃烧波特征量之间的相关性, 可以为推进剂燃烧机理的研究提供试验基础和必

要的信息数据。低燃速低燃温双基推进剂作为燃气发生器装药的一个重要品种, 已广泛应用于导弹舵机启动、陀螺旋转、增压器冲气。研究低燃速低燃温双基推进剂的燃烧机理, 有利于对该类推进剂的燃烧性能进行更好的调节。本研究以一组燃温 1800 K 左右, 20 $^{\circ}\text{C}$, 10 MPa 燃速低于 5 $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$ 的低燃速低燃温双基推进剂为研究对象, 对其燃烧波温度分布进行了测试, 分析了燃速与燃烧波特征量之间的相关性, 并与常规双基推进剂的上述参数进行了对比。

2 实验部分

2.1 实验配方及燃速测试结果

试验推进剂基础配方为 NC 52%, NG 25.5%, 辅助增塑剂 TA 7.8%, 降速剂 SOA 9%, 其余为工艺助剂。5A 加入无机铅盐催化剂, 5B 在基础配方中加入无机铅、有机铜盐催化剂, 配比及理论燃温见表 1。

表 1 试验配方催化剂组成 (%) 及燃温

Table 1 Catalysts content and flame temperature

No.	inorganic lead salt catalysts	organic copper salt catalysts	calculation flame temperature, 10 MPa T_c /K
2A	-	-	1790
5A	2	-	1754
5B	2	0.5	1740
D2	2	1.0	2562

收稿日期: 2009-04-23; 修回日期: 2009-06-20

基金项目: 总装火炸药十一五预研基金 (No. 40406030202)

作者简介: 秦能 (1970 -), 男, 博士, 高级工程师, 从事固体推进剂配方及工艺研究。e-mail: qinneng@126.com

配方 D2 是用来作对比试验的常规双基推进剂, NC、NG 共为 89%, 辅助增塑剂 DEP 4.5%, 催化剂 3%, 其余为工艺助剂。D2 配方 3~7 MPa 燃速公式为 $6.927p^{0.30}$, 燃速及燃烧波试样采用吸收、压延工艺制备。样品尺寸为 5 mm × 5 mm × 100 mm, 燃速测试采用恒压静态燃速仪, 按 GJB770B-2005 方法 706.1“燃速-靶线法”测定燃速。靶线之间的有效长度 50 mm。每个压强下同时测定五根药条燃速数据, 然后进行统计处理, 求出平均燃速, 根据 Vieille 燃速方程 $r = ap^n$, 通过线性回归方法求出压强指数 n 和系数 a , 结果见表 2。

2.2 燃烧波结构测试及相关数据处理

采用在推进剂内部埋设微型 II 型热电偶的方法, 测试推进剂的燃烧波温度分布。燃烧波结构测量的误差较大。燃烧火焰温度, 实测温度与理论计算温度相比, 误差在 12% 左右。其它各项数据, 因没有参考数据可供比较, 无法给出误差值。虽然测量值与真实值

之间的误差偏大, 但测量结果自身的重复性较高, 本试验两次重复结果差值不超过 1%。因此, 误差虽然偏大, 但同批数据的可靠性较高, 同批数据间进行比较, 得到的结果, 仍能反映出配方组成变化对燃烧波结构的影响趋势、变化规律。燃烧波数据处理参见文献 [4, 6], 结果见表 3。

3 结果讨论

3.1 燃速与燃烧表面温度的相关性

文献 [1] 报道 H 型双基推进剂的 T_s 随 r 的增加而增加, 且是 r 的单值函数。也即只要 r 值一定, T_s 则是不随其它因素而变的定值。本文试验配方中, T_s 一般随压强增大而增高, 2A、5A、D2 样品均符合此规律。5 MPa 与 3 MPa 之间 T_s 相差 80.9~181.7 °C; 7 MPa 与 5 MPa 之间相差 25~78.1 °C。5A 样品含无机铅盐催化剂具有平台和麦撒燃烧性能, T_s 随压强

表 2 配方的燃速测试结果

Table 2 Results of burning rate

No.	$r/\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$						a	n	a	n
	3 MPa	5 MPa	7 MPa	9 MPa	10 MPa	12 MPa				
2A	1.84	2.85	3.67	4.30	—	5.12	0.924	0.70(5~9 MPa)	0.985	0.67(7~12 MPa)
5A	4.09	4.20	3.69	3.99	4.23	5.26	4.398	-0.06(3~9 MPa)	0.449	0.99(9~12 MPa)
5B	4.54	4.80	3.20	4.07	4.11	4.63	5.853	-0.20(3~9 MPa)	1.424	0.47(9~12 MPa)

Note: r is burning rate.

表 3 燃烧波及凝聚相数据

Table 3 Data of combustion wave and condensed phase

No.	p /MPa	T_o /°C	T_s /°C	$T_{d,o}$ /°C	T_f /°C	$(dT/dx)_{s-}$ /K·mm ⁻¹	$(dT/dx)_{s+}$ /K·mm ⁻¹	L_c /10 ⁻² mm	L_f /10 ⁻² mm	L_d /10 ⁻² mm	e
2A	3	14	281.6	798.0	1109	279.5	222.3	62.4	154.9	—	12.7%
	5	14	362.5	781.0	1151	364.4	251.6	80.0	159.1	115.3	
	7	14	440.6	959.6	1272	318.9	240.4	122.5	220.7	111.3	
5A	3	14	339.1	888.1	1243	496.6	356.0	102.3	121.5	120.1	12.5%
	5	14	450.6	858.7	1262	344.9	305.6	136.2	125.8	174.7	
	7	14	475.6	754.5	1262	711.4	370.8	111.5	75.2	232.5	
5B	3	14	466.8	908.1	1156	184.9	260.6	268.6	169.9	86.7	11.8%
	5	14	499.0	933.3	1262	398.9	354.5	188.3	138.7	131.2	
	7	16	484.0	742.2	1262	746.4	419.2	97.1	62.0	209.0	
D2	3	14	419.8	1258.3	1627	525.6	587.3	194.8	185.3	218.2	17.3%
	5	14	601.5	1479.6	1742	487.4	257.5	290.0	335.7	113.5	
	7	16	667.1	1588.9	1845	473.3	251.7	309.5	360.3	79.0	

Note: T_o , test environment temperature; $T_{d,o}$, dark zone beginning temperature; L_d , dark zone thickness which is the distance from bottom of the fizz zone to 90% of the highest flame temperature; L_f , fizz zone thickness; L_c , solid phase warm up zone thickness, the region from combustion surface (temperature T_s) to somewhere (temperature T_p) of solid phase. The value of T_p gained by below formula [1]: $T_p = 0.05(T_s - T_o) + T_o$; e , relative error, $e = (1 - T_{fl}/T_{th})$. T_{fl} , fact test flame temperature; T_{th} , theory flame temperature.

增大而升高, 3~5 MPa 区间 T_s 相差较大, 为 110.9 °C, 5~7 MPa 区间 T_s 相差较小, 为 25 °C。5B 样品 7 MPa 下 T_s 略低于 5 MPa 下的 T_s 。 T_s 出现这种差别很显然是燃烧波结构发生变化所致, 而 5B 与 5A 配方上仅在于催化剂的差别, 催化剂加入改变了燃烧波结构, 从而引起 T_s 的差别, 进而影响到 r 。不同样品表现出不同的燃速特性。在相同压强下, 对不同样品的 T_s 、 r 作图 (见图 1)。 T_s 与 r 的关系有几种情形: 1) r 基本上随 T_s 增大而增大, 如 2A、D2 配方。2) T_s 升高, r 降低, 但并不是成比例降低, 如 5A 配方。 $r_7 < r_3, r_7 < r_5$, 而 $(T_s)_3 < (T_s)_5 < (T_s)_7$ 。5B 样品含铅、铜盐催化剂, T_s 随压强非单调变化, r 与 T_s 也不是单值对应关系。由图 1 上可知, 具有麦撒燃烧效应的推进剂 (5A、5B) 燃速与表面温度不再是单一线性关系。

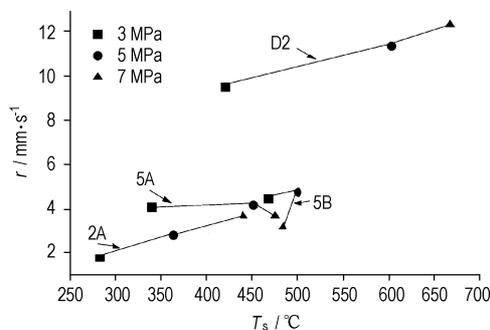


图 1 燃速与表面温度的关系曲线

Fig. 1 Burning rate versus surface temperature curves

3.2 燃速与火焰温度的相关性

燃烧火焰位于气相, 远离燃烧表面, 因此由火焰的热辐射反馈回燃烧表面的热量一般忽略不计^[1], 因而 r 与 T_f 没有明显的相关性, 试验结果也证实了这一点。 T_f 随压强增大而提高, 但提高幅度不大, 3, 5, 7 MPa 下各温度间相差 100 °C 左右 (见图 2)。而 r 却并不总随 p 增大而增大, 有些样品呈麦撒燃烧, r 随 p 增大而降低。

T_f 的高低取决于气相反应的激烈程度, 也就是由气相反应物的浓度所决定。在远离燃烧表面的某一点处, 气相反应物浓度达到最高, 此处反应最激烈, T_f 最高, 超过此点后, T_f 逐渐降低。

3.3 燃速与凝聚相温度梯度的相关性

图 3 为燃速与凝聚相温度梯度的关系, 由图 3 可见, 常规双基推进剂 D2, 燃速 r 与凝聚相温度梯度 $(dT/dx)_s$ 成线性关系, 随 p 增大, $(dT/dx)_s$ 减小, 而 r 增大。也即, r 随 $(dT/dx)_s$ 的增大而降低, 两者

成反比关系。低燃速低燃温配方的 r 与 $(dT/dx)_s$ 关系较复杂, 且与压强相关。7 MPa 下 2A 配方和 5 MPa 下 5A 配方 r 升高, $(dT/dx)_s$ 降低; 7 MPa 下的 5A、5B 配方 r 降低, $(dT/dx)_s$ 升高; 3~5 MPa 下的 2A、5B 配方, r 升高, $(dT/dx)_s$ 增大。

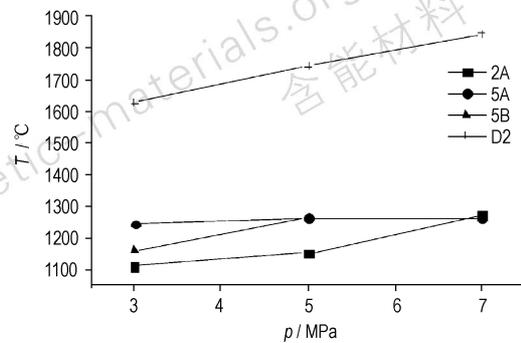


图 2 火焰温度与压强的关系图

Fig. 2 Flame temperature versus pressure curves

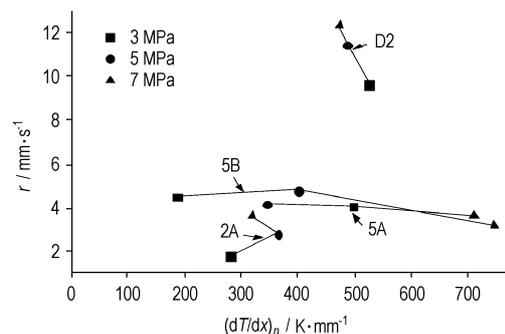


图 3 燃速与凝聚相温度梯度的关系

Fig. 3 Burning rate versus temperature grades of condensed phase

3.4 燃速与气相嘶嘶区温度梯度的相关性

常规双基推进剂 D2 配方 r 随 p 增大而增大, $(dT/dx)_s$ 随 p 增大而降低, 即 r 随 $(dT/dx)_s$ 的降低而增大。2A 配方, 3, 5 MPa 下, r 随 $(dT/dx)_s$ 的增大而增大, 7 MPa 下 r 随 $(dT/dx)_s$ 的降低而增大。5A 配方, $r_5 > r_3$, 但 5 MPa 的 $(dT/dx)_s$ 值却低于 3 MPa 的 $(dT/dx)_s$; $r_7 < r_3, r_7 < r_5$, 可是 7 MPa 的 $(dT/dx)_s$ 值是最高的。5B 配方的 $(dT/dx)_s$ 随 p 增大而增大。但 r_5 最高, r_7 最低。可见 r 与 $(dT/dx)_s$ 的关系非常复杂。这也说明影响 r 的因素较多, $(dT/dx)_s$ 只是其中之一。

3.5 燃速与暗区厚度的相关性

常规双基推进剂 D2 配方和不含催化剂的低燃速低燃温双基推进剂 2A 配方 r 随 L_c 和 L_f 的增大而增

大。而含催化剂的低燃速低燃温双基推进剂 5A、5B 配方 r 与 L_c 和 L_f 的关系则较复杂,仅含铅盐催化剂的 5A 配方, r 基本上随 L_c 、 L_f 的增大而增大,随 L_c 、 L_f 的降低而降低;而含有铅盐、铜盐催化剂的 5B 配方,在 3~5 MPa 压强区间, r 随 L_c 、 L_f 的降低而增大,在 5~7 MPa 压强区间, r 随 L_c 、 L_f 的降低而降低。可见,配方的组成、压强等因素影响着 r 与 L_c 、 L_f 之间的关系。

文献[9]报道双基推进剂暗区厚度(L_d)与 p 的 2~3 次方成反比,文献[10]经计算表明高能硝胺推进剂暗区厚度与 p 的三次方成反比。这表明燃速随暗区厚度降低而提高。对于常规双基推进剂,本试验所测试的试验数据比较符合文献[9]的结果,即 L_d 随 p 增大而减小, r 随 L_d 减小而增大。但对于含催化剂的 5A、5B 低燃速低燃温双基推进剂,本文的试验数据与上述结果明显不同。随 p 增大, L_d 不降低反而增大;另一方面,7 MPa 下,配方 5A、5B 的 r 最低,此时 L_d 最厚。不含催化剂的 2A 配方, r 随 p 增大而提高,3 MPa 下,从火焰照片上观察不到有明显火焰迹象,从燃烧波温度分布曲线上也未能得到暗区厚度数据;7 MPa 的暗区厚度比 5 MPa 的略低,但也与文献[9]的结果不相符。可见低燃速低燃温双基推进剂与常规双基推进剂在 r 与 L_c 、 L_f 、 L_d 的关系上,有明显差异。

4 结 论

(1) 在表面温度与燃速的关系上,常规双基推进剂的燃速随表面温度增大而增大,表面温度是燃速的单值函数;而不含催化剂的低燃速低燃温双基推进剂(基础配方)燃速随表面温度增大而增大。相同压强下,加入催化剂的配方,表面温度比基础配方的表面温度有所增加,含铅铜复合催化剂配方的表面温度又高于只含铅盐催化剂配方的表面温度。催化剂改变了低燃速低燃温推进剂的燃烧波结构,使低燃速低燃温双基推进剂表面温度不再是燃速的单值函数。

(2) 在火焰温度方面,低燃速低燃温双基推进剂与常规双基推进剂有着相同的规律,即火焰温度随压强增大而升高。火焰温度的高低对燃速无直接影响。

(3) 常规双基推进剂的燃速随 L_c 和 L_f 增大而增大,暗区厚度(L_d)、凝聚相温度梯度(dT/dx)_{s-} 和气相嘶嘶区温度梯度(dT/dx)_{s+} 与燃速成反比;而低燃速低燃温双基推进剂的燃速与上述燃烧波特征量之间的

关系较复杂,随配方性能不同而表现出线性或非线性的关系。

(4) 低燃速低燃温双基推进剂与普通双基推进剂在燃烧波特征量值上存在差异,这反映出二者在燃烧波结构上的差异,同时也反映出它们在燃烧机理上存在着差异。

致谢: 燃烧波温度分布测试得到了西安近代化学研究所王瑛、陈雪莉的大力帮助,在此表示感谢!

参考文献:

- [1] 王伯羲,冯增国,杨荣杰. 火药燃烧理论[M]. 北京:北京理工大学出版社,1997.
- [2] 王宁飞,汪亮. 固体推进剂燃烧微观诊断技术述评[J]. 推进技术,1998,19(6): 92-96.
WANG Ning-fei, WANG Liang. Microdiagnostics technology for solid propellant combustion[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 1998,19(6): 92-96.
- [3] Zenin A A. Thermophysics of stable combustion waves of solid propellants[C] // Luigi De Luca, E W Price, M Summerfield. *Nonsteady Burning and Combustion Stability of Solid Propellants*. Vol. 143, Progress in Astronautics and Aeronautics, AIAA, 1992, Chap. 6.
- [4] Miller M S. An evaluation of imbedded thermal couples as a solid propellant combustion diagnostic[R]. ADA 219947, 1990.
- [5] 余宏发. 固体推进剂火焰温度分布测试[J]. 固体火箭技术, 1993,16(3): 65-71.
YU Hong-fa. Test on flame temperature distribution of solid rocket propellants[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 1993,16(3): 65-71.
- [6] 王宁飞,王宏,汪亮. 固体推进剂燃烧波结构研究[J]. 火炸药学报,1999,22(2): 212-215.
WANG Ning-fei, WANG Hong, WANG Liang. Research on the combustion wave structure of solid rocket propellants [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 1999,22(2): 212-215.
- [7] 吴芳,王世英,庞爱民. 降低 NEPE 推进剂燃速的途径探讨[J]. 固体火箭技术,2002,25(2): 48-51.
WU Fang, WANG Shi-ying, PANG Ai-min. An approach to decreasing the burning rate of NEPE propellant[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2002,25(2): 48-51.
- [8] 董存胜,张珊珊. 固体推进剂燃烧波结构与燃速及压强指数的关系研究[J]. 火炸药,1995,18(3): 6-12.
DONG Cun-sheng, ZHANG Shan-shan. The relation study on combustion wave structure of solid rocket propellants and burning rate and pressure exponent[J]. *Explosives & Propellants*, 1995,18(3): 6-12.
- [9] 张柏生,李云娥. 火炮与火箭内弹道原理[M]. 北京:北京理工大学出版社,1996.
- [10] 庞爱民,王北海,田德余. 高能硝胺推进剂的暗区压强敏感性分析[J]. 含能材料,1999,7(3): 115-117.
PANG Ai-min, WANG Bei-hai, TIAN De-yu. Pressure dependence of the dark zone in combustion wave of high energy nitroamine propellants[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 1999,7(3): 115-117.

Relationship between Burning Rate and Combustion Wave Characteristic Value of Double-base Propellant with Low Burning Rate and Low Flame Temperature

QIN Neng, ZHANG Chao, WANG Ming-xing

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

Abstract: To study the relationship between the burning rate and the characteristic value of combustion wave, the combustion wave structure of double-base propellant with low burning rate and low flame temperature were obtained by using the technology of imbedded minimized thermal couples into propellant, and the experimental data were calculated and the characteristic value of combustion wave, the surface temperature, the dark zone thickness, the temperature grades of condensed phase and gas phase fizz zone, were obtained. Burning rate of propellants without catalysts increases with the surface temperature increasing, and the surface temperature of propellants with catalysts is higher than that of propellants without catalysts. Flame temperature enhances with increase in pressure, and there is not necessary relationship between flame temperature and burning rate. Results show: the relationship between the burning rate of the said double-base propellant with low burning rate and low flame temperature and the characteristic value of combustion wave is rather complex, and there are linear and non-linear relationships when combustion performance changes. The reason is that combustion wave structure is changed with catalysts.

Key words: physical chemistry; double-base propellant; low burning rate; low flame temperature; burning rate; relationship

CLC number: TJ55; V512; O64

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.01.027