

田德余 彭网大 译

固体火箭推进剂性能研究

宇航出版社

V512
1004

V512
1004-1

号 131 字登借(京)

固体火箭推进剂性能研究

田德余 彭网大 译



30712873



中航出版社

712873

(京)新登字 181 号

内 容 简 介

本书集录了国外著名专家撰写的有关固体推进剂性能研究的论文共十余篇,其内容涉及火箭推进剂能量特性计算及优化设计、稳态燃烧模型、燃速及温度敏感系数的计算、推进剂力学性能及改善力学性能的添加剂、键合剂等各个方面。书后附有单位换算表及 1980~1990 年间有关文献的部分题录。内容新颖、题材丰富,概括了近年来国外固体推进剂性能研究的最新成果。

本书可供从事固体火箭发动机和固体推进剂研制、生产、使用的专家和工程技术人员阅读,也可作为高等院校有关专业师生的教学参考书。

固体火箭推进剂性能研究

田德余 彭网大 译

责任编辑:邢润泽

*

宇航出版社出版

北京和平里滨河路一号 邮政编码:100013

★ 新华书店北京发行所发行

各地新华书店经销

纺织工业出版社印刷厂印刷

*

开本:850×1168 1/32 印张:7.25 字数:186 千字

1992 年 3 月第 1 版第 1 次印刷 印数:1-600 册

ISBN 7-80034-405-3/V · 058 定价:6.00 元

前言

我们多年来从事固体推进剂性能研究,常有同事、学生询问和索取有关文献资料。现将部分译文整理汇集成书,其中有复杂化学平衡组分及火箭推进剂能量特性计算、推进剂性能优化设计、燃烧模型、温度敏感系数、燃速计算的一种简化方法、推进剂力学性能、断裂能、裂缝传播及改善力学性能的添加剂、键合剂等有关文章,共十余篇。书后附有 1980—1990 年间的固体推进剂能量特性、燃烧模拟计算、力学、老化性能研究的部分国外文献及我们在这期间发表的有关论著的题录。这些论著反映了固体推进剂性能研究的一个侧面,供有关科技人员参考,希望该书能对教学、科研、生产有一定的指导意义和促进作用。由于我们的水平有限,书中缺点、错误在所难免,敬请读者批评指正。

(184)		译者	二十
(178)		1990.11	
(181)			三十
(199)		寺著典查单	一
(303)		奉國瑞文	二
(303)		1. 固本推基測能特性	
(306)		2. 同本推基測能特性	
(313)		3. 固本推基測能特性	

目 录

一、计算复杂化学平衡组分、火箭能量性能、入射和反射冲击波及 C-J 爆轰的计算机程序	(1)
二、固体火箭推进剂配方性能优化的直接搜索法	(58)
三、用于固体推进剂的丁羟 (HTPB) 粘合剂的进展	(70)
四、复合固体推进剂燃速计算的一种简化方法	(80)
五、温度敏感系数	(90)
六、双基推进剂燃烧模型	(102)
七、复合推进剂的断裂能	(120)
八、双基推进剂中的裂缝传播	(127)
九、具有改善力学性能添加剂的复合固体推进剂	(146)
十、氧化剂键合剂对 HTPB 推进剂低温性能的影响	(155)
十一、高填充聚合物的动态力学性能:脱湿效应	(164)
十二、含一种具有弹道调节剂和固化剂双功能的物质的 复合推进剂	(176)
十三、由高填充复合物的力学性能评价表面活性剂	(181)
附录	
一、单位换算表	(199)
二、文献题录	(202)
1. 固体推进剂能量特性	(202)
2. 固体推进剂的燃烧性能	(206)
3. 固体推进剂力学、老化性能	(212)

计算复杂化学平衡组分、火箭能量性能、入射和反射冲击波及 C-J 爆轰的计算机程序

Sanford Gordon 和 Bonnie J. McBride 等

摘 要

本文采用最小自由能方法详细描述了复杂体系化学平衡方程和计算机程序,该程序可以计算:

- (1) 给定热力学状态 $[(T, P), (H, P), (T, V), (U, V)$ 或 $(S, V)]$ 的化学平衡。
- (2) 膨胀过程中平衡流和冻结流的理论火箭能量性能。
- (3) 入射和反射冲击波的性质。
- (4) C-J 爆轰性质。

该程序考虑了凝相产物和气相产物。

引 言

我们知道,由一个化学体系的化学平衡组分可以计算该体系的理论热力学性质。这些性质可以用来解决化学化工中的各种问

题,可以对压缩机透平、喷管、发动机、激波管、热交换器及化学处理装置等设备进行设计和分析。要得到复杂化学体系平衡组分必须有大量的数值计算。已产生了许多用于计算的数字计算机程序(参考文献〔1〕和〔2〕中已讨论了数学方法和标准程序)。美国国家航空航天局(NASA)Lewis 研究中心 1961~1962 年写的一个计算机程序已经被广泛应用。

目前仍在使用的通用平衡程序,已对 NASA 程序(CEC71“简略的化学平衡计算”,1971 年版本)作了较大改进,其理由如下:

(1)许多用户由于产物种类问题,需要对以前程序做增加或删减。这些改造往往是困难的,需要花费很多时间才能完成。要把 CEC71 程序写成可以更为方便地将程序各部分象子程序一样应用到其它程序中或者可以更方便地对程序进行改造。

(2)CEC71 程序应尽可能写成与机器无关的语言。这样,原先程序中在其它类型机器转换困难的部分就给删掉了。例如,删掉了循环位移,子程序 BYPASS 以及热力学数据的二进制卡片。

(3)CEC71 程序要考虑到编程的一些特征使得原先所写成的程序变得更实用。这些新特征包括:为了使输入数据变得简单、易懂而设立一些名字清单,常用数据块贮存,逻辑变量以及 IF 块的使用。

(4)附加的改进方案有下列几种:大量节省贮存,改进凝聚相的处理方法,在火箭能量性能方面改进了求给定面积比的数据的方法。包括一个描述气流状态在喷管喉部不连续变化的程序以及离子化产物存在情况下的处理程序。一个选择打印微量产物摩尔分数的程序,处理某些特殊性问题的程序,包括一个选择计算某些反应物的焓的程序以及按通常方式输出化学式。

(5)一个新的子程序 SHOCK 加到程序中用来计算入射和反射冲击波的参数。

(6)包括一个用给定的体积计算平衡产物的程序。在这里,这个体积是一个已知的热力学函数。

修改后的该程序可用来处理下列几类问题:

(I) 得到指定热力学状态下的平衡组分, 这些热力学状态是通过两种热力学状态函数来确定的。

(下列圆括弧中的符号在程序中经常使用)

(a) 温度和压力(TP)

(b) 焓和压力(HP)

(c) 熵和压力(SP)

(d) 温度和体积或密度(TV)

(e) 内能和体积或密度(UV)

(f) 熵和体积或密度(SV)

(II) 理论的火箭性能

(III) C-J 爆轰

(IV) 计算激波管参数

化学平衡方程的描述

化学平衡的计算通常有两种等效的方法——平衡常数法或最小自由能法。文献[1], [5]和[6]就这两种方法做了比较。文献[5]说明, 如果使用一般的方法解方程, 那么这两种方法都能简化成相同数目的迭代方程。文献[6]讨论了平衡常数法存在的几个不足之处。简单地说, 这些不足之处就是: 使用的数据不容易取得, 含凝相产物时的计算比较困难, 不易推广到非理想状态下等。由于这些原因, 所以一般都使用最小自由能法。

化学平衡条件可以用一些热力学函数, 例如吉氏(Gibbs)最小自由能、亥姆霍兹(Helmholtz)最小自由能或最大熵等来表示。如果希望用温度和压力确定一个热力学状态, 则吉氏自由能最容易趋于极小值, 因为它只是温度和压力的函数。同样, 当用温度和体积(或密度)确定一个热力学状态时, 亥姆霍兹自由能也最容易趋于最小值。

文献[1]提供了以最小吉氏自由能为基础的若干方程式, 为了方便起见, 这些方程中的一部分将在这里重复给出或展开。另外, 还将给出最小亥姆霍兹自由能为基础的一组方程式, 但是由于只

考虑理想气体和纯的凝相产物,文献[1]中的一般符号不能使用

单 位

在“计算机程序”这一节以前的章节,全部使用国际标准单位(文献[7]),这些国际标准单位如下:

物理量	单 位	符 号
长度	米	m
质量	千克	kg
时间	秒	s
温度	开	K
力	牛顿	N
压力	牛顿/米 ²	N/m ²
功、能量	焦	J

与这些国际标准单位相对应的气体常数是 $R = 8314.3 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{mol} \cdot \text{K})$ 。在涉及计算机程序的那些章节中还使用了其他单位来补充或代替国际标准单位(SI)。

状 态 方 程

在这个报告中,我们假设所有的气体都是理想气体,而且忽略各相之间的相互影响,这样混合物的状态方程式为:

$$PV = nRT \text{ 或 } P/\rho = nRT \quad (1)$$

式中 P 为压力 (N/mm^2), V 为比容 (m^3/kg), n 为摩尔数 ($\text{kg} \cdot \text{mol}/\text{kg}$), T 为温度 (K), ρ 为密度 (kg/m^3)。这个报告中所使用的符号及其含义见附录 A, 计算机程序中使用的公用变量及含义见附录 B。

假设, 当有少量凝相产物存在时 (重量分数在百分之几范围以内), 方程 (1) 也是正确的。也就是说, 同气相产物相比, 凝相产物所占的体积和压力部分均被忽略。在变量 V 、 n 和 P 中, 体积和摩尔数是指气体部分。这个报告中“混合物”一词被用来特指产物的混合物, 以区别于反应物的混合物, 后者则叫做“总反应物”。

混合物的分子量 M 被定义为:

$$M = \frac{1}{n} \quad (2)$$

式中

$$n = \sum_{j=1}^m n_j \quad (3)$$

n_j 是指每千克混合物中产物 j 的千克-摩尔数, M 也可表示为:

$$M = \frac{\sum_{j=1}^n n_j M_j}{\sum_{j=1}^m n_j} \quad (4)$$

式中 M_j 是产物 j 的分子量。在方程 (4) 中, 假定有 n 种可能的产物, 其中气相产物从 1 到 m 种, 凝相产物从 $m+1$ 到 n 种, 这样编号是为了简化后面一系列的表达式, 在程序中并不使用这种编号。程序中产物的顺序无关紧要。

最小吉氏自由能

对于一个 n 种产物的混合物, 每千克混合物 (气相) 的吉氏自由能为:

$$g = \sum_{j=1}^n \mu_j n_j \quad (5)$$

式中产物 j 的每千克-摩尔化学势被定义为:

$$\mu_j = \left(\frac{\partial g}{\partial n_j} \right)_{T, P, n_{i \neq j}} \quad (6)$$

达到化学平衡时,自由能最小。这个最小自由能通常是有约束的,例如下面的质量守恒约束:

$$\sum_{j=1}^n a_{ij} n_j - b_i^0 = 0 \quad i = 1, \dots, l \quad (7)$$

或

$$b_i - b_i^0 = 0 \quad i = 1, \dots, l \quad (7a)$$

式中 a_{ij} 是每千克-摩尔产物 j 中元素 i 的千克-原子数; b_i^0 是每千克总反应物中元素 i 的千克-原子数(见方程(191)),且:

$$b_i = \sum_{j=1}^n a_{ij} n_j \quad i = 1, \dots, l \quad (7b)$$

是每千克混合物中元素 i 的千克-原子数。

定义 G 为:

$$G = g + \sum_{i=1}^l \lambda_i (b_i - b_i^0) \quad (8)$$

式中 λ_i 是拉格朗日乘子,则当体系达到化学平衡时有:

$$\delta G = \sum_{j=1}^n (\mu_j + \sum_{i=1}^l \lambda_i a_{ij}) \delta n_j + \sum_{i=1}^l (b_i - b_i^0) \delta \lambda_i = 0 \quad (9)$$

把变量 δn_j 和 $\delta \lambda_i$ 看成是任意不等于零的小变量,则得到:

$$\mu_j + \sum_{i=1}^l \lambda_i a_{ij} = 0 \quad j = 1, \dots, n \quad (10)$$

以及上述质量平衡方程(7a)。

根据“状态方程式”这一节中的假设,化学势可以写作:

$$\mu_j = \begin{cases} \mu_j^0 + RT \ln \left(\frac{n_j}{n} \right) + RT \ln P_{\text{atm}} & (j = 1, \dots, m) \\ \mu_j^0 & (j = m + 1, \dots, n) \end{cases} \quad (11)$$

式中 μ_j^0 ($j=1, \dots, m$ 时为气相, $j>m$ 时为凝相)是标准状态下的化学势。对于气体,标准状态就是单位有效压力下假定的理想气体;

对于纯净的固体或液体,标准状态就是 1atm 下的凝相物质。 a_j^0 的数值一般可以在文献中找到(文献[8]等),它主要与一个单位为大气压的量有关。所以,为了保持一致,方程(11)中的压力 P_{atm} 必须以大气压为单位。

方程(7)和(10)可以确定当温度设为 T_0 和压力设为 P_0 时的热力学状态的平衡组成,这样方程(7)和(10)尚需增加 2 个方程:

$$T = T_0 \quad (12a)$$

$$P = P_0 \quad (12b)$$

然而热力学状态可由任意两个状态函数确定。例如给定了的定压燃烧的热力学状态,则增加的 2 个方程不是方程(12)而是:

$$h = h_0 \quad (13a)$$

$$P = P_0 \quad (13b)$$

式中 h 为混合物的焓, h_0 是反应物的焓(见方程(193))。 h 的表达式为:

$$h = \sum_{j=1}^n n_j (H_T^0)_j \quad (14)$$

式中 $(H_T^0)_j$ 为产物 j 的标准状态焓。给定熵和压力(例如对特定压力等熵压缩或膨胀)时热力学状态为:

$$S = S_0 \quad (15a)$$

$$P = P_0 \quad (15b)$$

式中 S 为混合物的熵, S_0 为给定熵或为总反应物(见方程(207))的熵, S 的表达式为:

$$S = \sum_{j=1}^n n_j S_j \quad (16)$$

式中

$$S_j = \begin{cases} (S_T^0)_j = R \ln \left(\frac{n_j}{n} \right) - R \ln P_{\text{atm}} & j = 1, \dots, m \\ (S_T^0)_j & j = m+1, \dots, n \end{cases} \quad (17)$$

而 $(S_T^0)_j$ 为产物 j 的标准状态熵,求解组分所建立的方程不全是随组分变化呈线性关系,一般需要一个迭代过程。下一节叙述迭代方

多产物的化学系统来说,必须解一个庞大的联立方程组。这个庞大的方程组通过数学变换可以比较简单的将方程数减少到最小的数目,这种变换就是将方程(18)得到的 $\Delta \ln n_j$ 的表达式代入(20)~(23)式。最后得到的简化方程组如下:

$$\sum_{i=1}^l \sum_{j=1}^m a_{ij} a_{ij} n_j \pi_i + \sum_{j=m+1}^n a_{kj} \Delta n_j + \sum_{j=1}^m a_{kj} n_j \Delta \ln n + \left[\sum_{j=1}^m \frac{a_{kj} n_j (H_T^\circ)_j}{RT} \right] \Delta \ln T = (b_k^\circ - b_k) + \sum_{j=1}^m \frac{a_{kj} n_j \mu_j}{RT} \quad (k = 1, \dots, l) \quad (24)$$

$$\sum_{i=1}^l a_{ij} \pi_i + \left[\frac{(H_T^\circ)_j}{RT} \right] \Delta \ln T = \frac{\mu_j}{RT} \quad (j = m+1, \dots, n) \quad (25)$$

$$\sum_{i=1}^l \sum_{j=1}^m a_{ij} n_j \pi_i + \left(\sum_{j=1}^m n_j - n \right) \Delta \ln n + \left[\sum_{j=1}^m \frac{n_j (H_T^\circ)_j}{RT} \right] \Delta \ln T = n - \sum_{j=1}^m n_j + \sum_{j=1}^m \frac{n_j \mu_j}{RT} \quad (26)$$

$$\sum_{i=1}^l \left[\sum_{j=1}^m \frac{a_{ij} n_j (H_T^\circ)_j}{RT} \right] \pi_i + \sum_{j=m+1}^n \left[\frac{(H_T^\circ)_j}{RT} \right] \Delta n_j + \left[\sum_{j=1}^m \frac{n_j (H_T^\circ)_j}{RT} \right] \Delta \ln n + \left[\sum_{j=1}^n \frac{n_j (C_p^\circ)_j}{R} + \sum_{j=1}^m \frac{n_j (H_T^\circ)_j^2}{R^2 T^2} \right] \Delta \ln T = \frac{h_0 - h}{RT} + \sum_{j=1}^m \frac{n_j (H_T^\circ)_j \mu_j}{R^2 T^2} \quad (27)$$

$$\sum_{i=1}^l \left[\sum_{j=1}^m \frac{a_{ij} n_j S_j}{R} \right] \pi_i + \sum_{j=m+1}^n \left(\frac{S_j}{R} \right) \Delta n_j + \left[\sum_{j=1}^m \frac{n_j S_j}{R} \right] \Delta \ln n + \left[\sum_{j=1}^n \frac{n_j (C_p^\circ)_j}{R} + \sum_{j=1}^m \frac{n_j (H_T^\circ)_j S_j}{R^2 T} \right] \Delta \ln T = \frac{S_0 - S}{R} + n - \sum_{j=1}^m n_j + \sum_{j=1}^m \frac{n_j S_j \mu_j}{R^2 T} \quad (28)$$

在表 I 中所给出的方程(24)~(28)式,是为了能够跟后面给出的联立方程组进行直接比较。为了使表格更加紧凑,表 I 中使用了下面的符号:

$$\mathcal{H}_j = \frac{(H_T^\circ)_j}{RT} \quad \mathcal{H} = \frac{h}{RT}$$

$$\begin{aligned}
 \mathcal{G}_j &= \frac{\mu_j}{RT} & \mathcal{H}_0 &= \frac{h_0}{RT} \\
 \mathcal{S}_j &= \frac{S_j}{R} & \mathcal{S} &= \frac{S}{R} \\
 \mathcal{G}_j &= \frac{(C_f^0)_j}{R} & \mathcal{S}_0 &= \frac{S_0}{R}
 \end{aligned} \quad (29)$$

方程(29)中下标为 j 的花体符号都是无量纲值,而其他花体符号的单位是 $\text{kg} \cdot \text{mol}/\text{kg}$ 。

解决几种典型的等压问题时,需要修正的方程概括如下:

问题类型	要求的方程	修正的变量
给定温度和压力(TP)	(24), (25), (26)	$\pi_i, \Delta n_j, \Delta \ln n$
给定焓和压力(HP)	(24), (25), (26), (27)	$\pi_i, \Delta n_j, \Delta \ln n, \Delta \ln T$
给定熵和压力(SP)	(24), (25), (26), (28)	$\pi_i, \Delta n_j, \Delta \ln n, \Delta \ln T$

在得到上面的修正变量后,就可以根据方程(18)求得气相产物的修正值 $\Delta \ln n_j (j=1, \dots, m)$, 后面“收敛”一节将论述如何对修正量大小进行控制。

最小亥姆霍斯自由能

本节给出的方程式与上一节中给出的相似,不同之处是由于化学势 $\mu_j (j=1, \dots, m)$ 形式的不同而引起的。在上一节热力学状态中,压力是给定的,而且达到化学平衡时,吉氏自由能达到最小值。在这一节热力学状态中,体积(或者密度)是给定的,而且达到化学平衡时,亥姆霍斯自由能将达到最小值。

这两个自由能之间有下列的热力学关系式:

$$f = g - PV \quad (30)$$

式中 f 是每千克混合物的亥姆霍斯自由能, g 由方程(5)给定,则

$$f = \sum_{j=1}^n \mu_j n_j - PV \quad (31)$$

化学势 μ_j 可以用不同形式的热力学函数导数来表示(文献[9]), 方程(6)已给出了一种方法。其他表达式是:

$$\mu_j = \left(\frac{\partial f}{\partial n_j} \right)_{T, V, n_{i \neq j}} \quad (32)$$

如果:

$$F = f + \sum_{i=1}^l \lambda_i (b_i - b_i^0) \quad (33)$$

当亥姆霍斯自由能最小, 即达到化学平衡时, 根据质量守恒约束条件, 则有

$$\delta F = \sum_{j=1}^n (\mu_j + \sum_{i=1}^l \lambda_i a_{ij}) \delta n_j + \sum_{i=1}^l (b_i - b_i^0) \delta \lambda_i = 0 \quad (34)$$

如同上一节讲的一样, 再把 δn_j 和 $\delta \lambda_i$ 看成是任意不等于零的小量, 则又得到方程(7)和(10), 现在用下式代替方程(11):

$$\mu_j = \begin{cases} \mu_j^0 + RT \ln \frac{n_j R' T}{V} & (j = 1, \dots, m) \\ \mu_j^0 & (j = m + 1, \dots, n) \end{cases} \quad (35)$$

式中 $R' = R/101325$, 必须认真考虑方程(11)和(17)中的单位问题。

根据方程(7)和(10), 利用方程(35)给出的 μ_j , 可以计算一个由给定的温度 T 和比容 V 能确定的热力学状态下的平衡组成。另外, 还要引入两个重要的方程:

$$T = T_0 \quad (36)$$

$$V = V_0$$

类似于等压燃烧过程中的方程(13), 对于等体积燃烧的情况, 我们可以确定下面的方程来解决:

$$u' = u_0' \quad (37a)$$

$$V = V_0 \quad (37b)$$

式中 u' 是混合物的内能, 而 u_0' 是一个等于反应物内能的常数, u' 的

表达式为:

$$u' = \sum_{j=1}^n n_j (U_T^o)_j \quad (38)$$

式中 $(U_T^o)_j$ 是产物 j 的标准状态下的内能。

对于给定熵和体积的情况(例如对于给定体积下的等熵压缩或等熵膨胀),其热力学状态由下式确定:

$$S = S_o \quad (39a)$$

$$V = V_o \quad (39b)$$

在下一节中,我们将推导出一系列迭代方程,用以确定等体积问题中的产物组成。

亥姆霍斯迭代方程用同“Gibbs 迭代方程”中描述的相似的方法,即可得到修正方程。但是在这个问题中, u_j 的表达式是方程(35)而不是方程(11),因为在方程(35)中, n 变量贡献不大,所以 $\Delta \ln n$ 也不再作为一个修正的变量。根据方程(10)(17)(37a)(39a)可以得到牛顿-莱弗逊方程,如下所示:

$$\Delta \ln n_j - \sum_{i=1}^l a_{ij} \pi_i - \left[\frac{(U_T^o)_j}{RT} \right] \Delta \ln T = - \frac{\mu_j}{RT} \quad (j = 1, \dots, m) \quad (40)$$

$$- \sum_{i=1}^l a_{ij} \pi_i - \left[\frac{(U_T^o)_j}{RT} \right] \Delta \ln T = - \frac{\mu_j}{RT} \quad (j = m+1, \dots, n) \quad (41)$$

$$\sum_{j=1}^m a_{kj} n_j \Delta \ln n_j + \sum_{j=m+1}^n a_{kj} \Delta n_j = b_k^o - b_k \quad (k = 1, \dots, l) \quad (42)$$

$$\begin{aligned} & \sum_{j=1}^m \left[\frac{n_j (U_T^o)_j}{RT} \right] \Delta \ln n_j + \sum_{j=m+1}^n \left[\frac{(U_T^o)_j}{RT} \right] \Delta n_j \\ & + \left[\sum_{j=1}^n \frac{n_j (C_v^o)_j}{R} \right] \Delta \ln T = \frac{u'_o - u'}{RT} \quad (43) \end{aligned}$$

$$\sum_{j=1}^m n_j \left[\left(\frac{S_j}{R} \right) - 1 \right] \Delta \ln n_j + \sum_{j=m+1}^n \left(\frac{S_j}{R} \right) \Delta n_j$$