

■ 研究生教材 ■

张 仁 编著

固体推进剂的 燃烧与催化

国防科技大学出版社

■ 研究生教材 ■

张 仁 编著

固体推进剂的 燃烧与催化

国防科技大学出版社

内 容 简 介

固体推进剂是宇航和导弹武器推进系统的一种主要能源。固体推进剂的燃烧与催化是固体推进剂研制和固体火箭设计中的一个重要领域。本书包括了这一领域的理论知识和最新研究成果,是一本介绍固体推进剂的燃烧与催化的专门著作。全书共分六章。第一章是固体推进剂与燃烧的基本知识;第二章介绍高氯酸铵复合推进剂的热分解特征及其与推进剂燃烧性能的关系;第三章介绍高氯酸铵复合推进剂的稳态燃烧规律及理论模型;第四章介绍高氯酸铵复合推进剂燃速调节剂的作用机理与提高燃速调节剂作用效率的主要技术途径;第五章和第六章分别介绍硝酸铵复合推进剂和双基推进剂的热分解、燃烧规律、催化作用和理论模型。每章中都注明了参考文献。

本书可作为固体推进剂和固体发动机等有关专业硕士研究生的教科书和教学参考书,也可供有关专业工程技术人员参考。

《研究生教材》出版说明

研究生教育是我国高等教育的重要组成部分。研究生必须打下本门学科坚实的理论基础和掌握系统的专门知识,并具有从事科学研究工作以及担任专门技术工作的能力。

为加强研究生课程建设,满足研究生教学的需要,我们组织出版研究生系列教材。教材编著者都是我校多年从事研究生培养工作,有丰富教学和科研经验的教师。

为了保证研究生通过课程学习,在本门学科上掌握坚实的基础理论和系统的专门知识,在组织编写研究生教材的过程中,首先,强调突出重点,注意反映课程的基本内容和基本知识,以保持教材基本内容的相对稳定性和系统性,以及对本课程有一定的覆盖面。同时,要求教材的编写要着眼于研究生未来的工作和现代科学技术发展

的需要,注意反映国内外的最新研究成果和发展趋势,具有一定的学术水平,使研究生能迅速接近该学科发展的前沿。当然,在教材的结构和阐述方法上,要求条理清楚,叙述严谨,论证充分,文字简炼,符合人们的认识规律。这样,使研究生通过课程学习不仅得到足够的科学训练,培养了能力,发展了智力,而且有利于教师传授知识和研究生自学。总之,力求使研究生教材具备系统性、先进性、科学性和可读性。

尽管我们主观上希望研究生教材质量高一些,并在教材的选题、组稿、编审出版各个环节,都力求精益求精,但由于我们对出版研究生教材的经验不足,缺点错误在所难免,敬请同行专家和广大读者指正。我们希望通过研究生教材的出版,能为我国,特别是军队的研究生教育事业奉献微薄之力。

国防科技大学研究生院

一九九一年九月

前 言

固体推进剂是宇航和导弹武器推进系统的一种主要能源。固体推进剂的燃烧与催化是固体推进剂研制和固体发动机设计中的一个重要研究领域。本书是在编者1983年编写的《复合固体推进剂的稳态燃烧》讲义的基础上,经过修改补充写成的。在编写过程中,删去了原讲义中的一些陈旧的内容,增添了大量国内外有关领域的新的研究成果和新理论,并尽量注明了文献出处。全书共分六章。第一章为固体推进剂与燃烧的基本概念,第二章至第四章分别介绍高氯酸铵复合推进剂的热分解、稳态燃烧特征和燃速调节剂的作用机理,第五章和第六章分别介绍硝酸胺复合推进剂和双基推进剂的燃烧与催化。

本书可作为攻读固体发动机和推进剂专业硕士学位的研究生的教科书和教学参考书,也可供有关科技人员参考。

由于水平所限,错误和不当之处在所难免,请读者指正。

张 仁

1992年2月于长沙

目 录

前言

第一章 绪论

- § 1-1 固体推进剂的分类及其主要组分 1
 - 一、固体推进剂的分类 1
 - 二、固体推进剂的主要组分 2
- § 1-2 燃烧与火焰的基本概念 4
 - 一、燃烧的基本特征 4
 - 二、火焰及其分类 4
- § 1-3 表征固体推进剂稳态燃烧的主要特征参数 5
 - 一、燃烧速度 5
 - 二、燃速压强指数 5
 - 三、燃速温度敏感系数 11

参考文献 14

第二章 高氯酸铵复合推进剂的热分解特征及其与推进剂燃烧性能的关系

- § 2-1 高氯酸铵的热分解特征及其与推进剂燃烧性能的关系 15
 - 一、高氯酸铵热分解的一般特征 15
 - 二、高氯酸铵的热分解产物 19
 - 三、催化剂对高氯酸铵热分解特征的影响 22
 - 四、高氯酸和氯的氧化物的热分解及氯的氧化反应 33
 - 五、高氯酸铵的热分解机理 38
 - 六、高氯酸铵热分解特性与其推进剂燃烧性能的关系 43
- § 2-2 粘合剂的热分解特征及其与推进剂燃烧性能的关系 49
 - 一、粘合剂的热分解特性 49
 - 二、粘合剂热分解特性对推进剂燃烧性能的影响 58
- § 2-3 高氯酸铵复合推进剂的热分解特性及其燃烧性能的关系 65
 - 一、高氯酸铵复合推进剂的热分解特性 65

二、高氯酸铵复合推进剂热分解特性与其推进剂燃速的关系	68
参考文献	57

第三章 高氯酸铵复合推进剂的稳态燃烧性能

§ 3-1 高氯酸铵的爆炸特性	71
一、高氯酸铵爆燃的一般特性及其爆燃产物	71
二、高氯酸铵的爆燃机理	74
三、表征高氯酸铵爆燃过程的主要特征参数	79
§ 3-2 影响高氯酸铵复合推进剂稳态燃烧性能参数的主要因素及其调节方法	90
一、影响燃速的主要因素及其调节方法	90
二、影响燃速压强指数的主要因素及其调节方法	103
三、影响燃速温度敏感系数的主要因素及其调节方法	111
§ 3-3 高氯酸铵复合推进剂的稳态燃烧模型	115
一、M. Summerfield 颗粒扩散火焰模型	116
二、BDP 多火焰燃烧模型	132
三、小粒子集合模型 (PEM)	148
四、价电子反应模型	152
参考文献	155

第四章 高氯酸铵复合推进剂燃速调节剂的作用机理与提高作用效率的主要途径

§ 4-1 高氯酸铵复合推进剂燃速调节剂的作用机理	158
一、燃速催化剂的作用机理	158
二、燃速抑制剂的作用机理	171
§ 4-2 提高高氯酸铵复合推进剂燃速调节剂作用效率的主要途径	174
一、合理选择所用燃速调节剂的浓度	174
二、扩大催化剂与氧化剂及粘合剂的接触界面, 增强界面催化效应	176
三、利用不同调节剂的协同效应	178
四、对现有的燃速催化剂进行改性	181
参考文献	185

第五章 硝胺复合推进剂的燃烧性能

§ 5-1 黑索今和奥克托金的一般性质	186
---------------------	-----

§ 5-2 黑索今和奥克托金的热分解	189
§ 5-3 硝胺复合推进剂的热分解	190
§ 5-4 黑索今和奥克托金的燃烧特征	201
§ 5-5 硝胺复合推进剂的燃烧特征	204
一、以惰性粘合剂为粘弹母体的硝胺复合推进剂燃速的主要影响因素	204
二、以含能粘合剂为粘弹母体的硝胺复合推进剂燃速的主要影响因素	214
§ 5-6 硝胺复合推进剂的燃烧波结构	217
§ 5-7 硝胺复合推进剂的燃烧模型	219
一、Cohen 表面结构—火焰结构模型	220
二、复合火焰燃烧模型	225
参考文献	230

第六章 双基推进剂的燃烧性能

§ 6-1 双基推进剂主要组分的热分解	232
一、硝化纤维素的分解	232
二、硝化甘油的分解	233
§ 6-2 双基推进剂的燃烧波结构	238
§ 6-3 双基平台推进剂及其燃烧机理	242
一、双基平台推进剂燃烧的基本规律	242
二、双基平台推进剂的燃烧机理	243
§ 6-4 双基推进剂的理论燃速表达式	250
参考文献	255

附录

一、处理热分析动力学数据的几种方法	257
二 BDP 多火焰模型求解原理 (计算程序框图)	263
三 希腊字母读表	264
四 固体推进剂技术常用的英文缩写词	265

第一章 绪论

自第二次世界大战以来,固体推进技术得到了迅速的发展。目前,在军事工业和宇航事业中,固体推进技术已得到广泛的应用,并在化学推进系统中占据了重要的地位。

固体推进剂是固体火箭发动机的能源,当固体推进剂在发动机中燃烧时,产生大量的高温燃气,由发动机喷管高速排出,从而把化学能转变成动能,达到推进的目的。火箭的射程与飞行速度首先主要取决于推进剂装药的总能量水准,然而又和推进剂装药的能量释放速度及其效率密切相关。因此,释放推进剂能量的燃烧过程,自推进剂问世之日起,一直是广大推进剂工作者所重视的一个重要的研究领域。

§ 1-1 固体推进剂的分类及其主要组分

一、固体推进剂的分类

通常区分固体推进剂类型的方法主要有四种:

1. 按固体推进剂的能量水准分类^[1]

根据固体推进剂的能量水准可将其分为三类:(1)低能固体推进剂,这类固体推进剂的比冲一般在 $2156\text{N}\cdot\text{s}/\text{kg}$ 以下;(2)中能固体推进剂,这类固体推进剂的比冲一般在 $2156\sim 2450\text{N}\cdot\text{s}/\text{kg}$ 之间;(3)高能固体推进剂,这类固体推进剂的比冲一般在 $2450\text{N}\cdot\text{s}/\text{kg}$ 以上。

2. 按固体推进剂的燃速分类^[2]

根据燃速高低可将固体推进剂分为三类:(1)低燃速固体推进剂(燃速一般低于 $5\text{mm}/\text{s}$);(2)中等燃速固体推进剂(燃速在 $5\sim 25\text{mm}/\text{s}$ 之间);(3)高燃速固体推进剂(燃速一

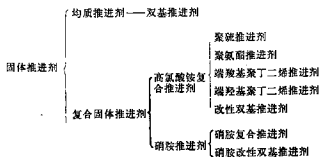
一般在25—250mm/s)。

3. 按固体推进剂的燃气烟雾特征分类^[1,3]

燃气的烟雾特征包含可见烟的浓度和燃气对微波、红外线以及激光等制导信号的透射情况。通常可将固体推进剂分为有烟固体推进剂、少烟固体推进剂和无烟固体推进剂三类。

4. 按固体推进剂的结构和基本组分特点分类^[1,2]

根据固体推进剂各组分之间有无相的界面这一结构特征,可将固体推进剂分成均质推进剂和复合推进剂两大类。在复合推进剂中,根据所用氧化剂的类型又可分为高氯酸铵复合推进剂和硝酸复合推进剂。由于复合推进剂所含粘合剂类型的不同,又可分为若干以高聚物粘合剂命名的推进剂。因此,以固体推进剂的结构和组合特点,可将目前常用的固体推进剂分类如下。



二、固体推进剂的主要组分

1. 双基推进剂的组分

双基推进剂的主要组分为硝化甘油(NG)和硝化纤维素(硝化棉, NC)。表1列出了典型双基推进剂的配方范围^[1,4]。

表1 双基推进剂的配方范围

组 分 名 称	质量变化范围(%)
硝化纤维素	50—66
主溶剂(硝化甘油、硝化二乙二醇)	25—47
助溶剂(二硝基甲苯、硝化二乙醇胺)	0—11
化学安定剂(中定剂、二苯胺、硝基二苯胺等)	0—3
燃速催化剂与稳定剂(炭黑、金属氧化物、有机盐、无机盐)	1—4
工艺附加物(凡士林、石蜡)	1—3

2. 复合固体推进剂的主要组分

复合固体推进剂的主要组分有氧化剂(如高氯酸铵AP)、高分子粘合剂(如聚氨酯PU、端羟基聚丁二烯HTPB等)和金属燃料(如Al粉)。表2列出了典型的复合固体推进剂的配方范围。

表2 复合固体推进剂的配方范围

组 分 名 称	质量变化范围(%)
氧化剂(高氯酸铵、硝酸铵等)	70—90
粘合剂(聚氨酯、端羟基聚丁二烯等)	10—14
铝粉	8—20
增塑剂(癸二酸二辛酯、己二酸二辛酯等)	1—3
燃速催化剂(亚络酸铜、三氧化二铁等)	0.5—4.7
其它附加组分(如防老剂、表面活性剂等)	0—1

§ 1-2 燃烧与火焰的基本概念

一、燃烧的基本特征

燃烧是指物质发生剧烈的氧化，并伴有发光和放热现象的化学反应。在通常情况下，物质（如可燃气、煤、汽油等）燃烧时所需要的氧是由其周围的空气提供的，但固体推进剂等含能材料在燃烧时，一般不需要外界而是从本身组分中提供氧，通常这类物质的燃烧又称为爆燃。

燃烧的基本特征如下^[2,4]：

- (1) 燃烧传播速度一般为每秒几毫米到几百毫米；
- (2) 燃烧产物移动的方向与火焰阵面移动的方向相反；
- (3) 燃烧反应区的热量通过热传导、燃烧产物的扩散和辐射传给未燃部位和周围介质；
- (4) 固体推进剂之类的凝聚物燃烧时，一般都要经过分解、预混合、扩散等中间过程才能最终转变成燃烧产物；
- (5) 燃烧过程的速度不仅与燃烧物质的本身特征有关，而且还与其周围的条件（如压强、温度等）密切相关。

固体推进剂的燃烧性能涉及许多方面，如点火与熄火、非稳态燃烧与稳态燃烧等。在上述诸性能中，稳态燃烧性能是研究固体推进剂其它燃烧性能的基础。稳态燃烧是指固体推进剂的组分确定以后，在一定的压强和初温条件下，其燃速不随时间变化的燃烧现象。

二、火焰及其分类^[2]

所谓火焰是可燃气体发生剧烈的氧化反应，放出大量的热，并同时发光的物理—化学现象。

在火焰区中发生的化学反应放出热量，其中一部分传给邻近的未反应物质，使其加热到能发生反应的温度，产生燃烧并形成火焰。如此逐层扩展过去，这就是火焰的传播。

由于燃烧剂和氧化剂在发生燃烧反应之前有的已经混合均匀，有的还未混合均匀，这就导致在燃烧时形成不同的火焰。按火焰的形成与结构，可以分成如下三种类型。

1. 预混火焰

氧化剂和燃烧剂在进入反应区之前是已经混合均匀的，此时产生的火焰叫预混火焰。由于预混火焰的传播速度受化学反应和流体力学过程的控制，又可将其分为层流预混火焰和湍流预混火焰。

2. 扩散火焰

氧化剂和燃烧剂进入反应区之前是分开的，在进入反应区后经过混合再发生燃烧，这种火焰叫扩散火焰。由于在这种情况下的化学反应速度远远大于火焰的扩散速度，所以这种火焰的传播速度主要由扩散过程控制。

3. 高强度燃烧火焰

氧化剂和燃烧剂在进入反应区前虽然没有混合而处于分离状态，但一旦进入反应区后，迅即高速混合，这种火焰叫高强度燃烧火焰，其传播速度主要由化学反应过程控制。

对于固体推进剂来说，双基推进剂、硝酸改性双基推进剂和硝酸复合推进剂的燃烧火焰，一般均属于预混火焰。高氯酸铵复合推进剂和高氯酸铵改性双基推进剂的燃烧火焰，一般由预混火焰和扩散火焰共同构成，随着压强的变化，有时以预混火焰为主，有时以扩散火焰为主。

§ 1-3 表征固体推进剂稳态燃烧的主要特征参数

表征固体推进剂稳态燃烧的主要特征参数有：燃烧速度（简称燃速）、燃速压强指数（简称压强指数）以及燃速温度

敏感系数(简称温度敏感系数)。

一、燃烧速度^[2,4-6]

燃烧速度是表征固体推进剂燃烧特性的一个重要性能参数。不同类型的火箭发动机需要采用不同燃速的固体推进剂。如燃气发生器要求燃烧时间长,希望所用的固体推进剂的燃速低至1—2mm/s;助推器要求能产生大的燃气流量和大的推力,希望所用的固体推进剂有较高的燃速;对于采用端面燃烧形式的固体火箭发动机,其推进剂燃速最好能达到100mm/s左右。可见,固体推进技术要求能够形成从低燃速到高燃速的较宽燃速范围的固体推进剂系列,供不同用途和工作形式的固体火箭发动机设计时选择。

固体推进剂的燃速通常用两种方法表示,即线性燃速和质量燃速。

如果固体推进剂各处均匀一致,同时其燃烧表面的气相特性差别甚小,则它的燃烧沿着垂直于燃烧表面的方向平行扩展。这一特征是由皮奥伯特(Piofert)于1939年首先发现的,故称为皮奥伯特定律。

线性燃速是指在垂直于推进剂燃面的方向上单位时间内推进剂被烧掉的长度。线性燃速通常以 r_p 表示,单位为cm/s或mm/s。

质量燃速是指单位时间内单位面积的推进剂所烧去的质量。质量燃速通常以 m 表示,其单位为g/cm²·s。

显然,线性燃速与质量燃速的关系为

$$m = \rho r_p$$

其中: ρ —推进剂的密度(g/cm³)。

二、燃速压强指数^[2,7-8]

实验发现,固体推进剂的燃速与压强有着密切的关系。在火箭发动机的工作压强范围内,一般可用维也里(Vielie)经

验方程来表示

$$r_p = b p^n$$

(1-1)

其中: r_p —推进剂燃速;

p —压强;

b —经验常数;

n —燃速压强指数。

固体推进剂的燃速压强指数是表征固体推进剂燃烧稳定性的一个重要标志。实质上,燃速压强指数反映了推进剂燃速对压强变化的敏感程度。

若对维也里方程两边取对数,则得:

$$\begin{aligned} \log r_p &= \log b + n \log p \\ &= B + n \log p \end{aligned}$$

其中, $B = \log b$ 。若以 $\log r_p$ 为纵坐标,以 $\log p$ 为横坐标作图,则得一直线,如图1-1所示。图中直线的斜率即为燃速压强指数 n ,而 B 即为直线在纵坐标上的截距。对维也里方程两边取对数,然后微商则得燃速压强指数的表达式

$$n = \left(\frac{\partial \ln r_p}{\partial \ln p} \right)_r$$

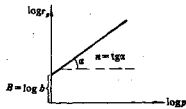


图 1-1 Vieile方程的对数坐标图象

固体推进剂的燃速压强指数 n 的值一般在0—1之间,也有大于1和小于0的。对 n 值在0—0.2之间的固体推进剂,通常称为平台推进剂。若 n 值小于0时,则称为负压强指数(又称“麦撒(Mesa)效应”)。

双基推进剂在不含催化剂时, n 值大约在0.4—0.85之间。高氯酸铵复合推进剂的 n 值一般在0.2—0.65之间。硝酸复合推进剂的 n 值一般比高氯酸铵复合推进剂的高一些。

固体推进剂的燃速压强指数大小对固体火箭发动机的稳定工作具有重要意义。为了保证固体火箭发动机稳定工作，一般都要求所用的固体推进剂的燃速压强指数 n 值小于 1。

当火箭发动机处于正常工作状态时，在单位时间内推进剂燃面所产生的燃气量 $\dot{m}_b$ 为

$$\dot{m}_b = A_b \rho r_p = A_b \rho b p^n$$

其中： A_b ——固体推进剂的燃烧表面积；

ρ ——固体推进剂的密度；

r_p ——固体推进剂的线性燃速；

p ——固体推进剂燃烧时的压强；

n ——燃速压强指数；

b ——经验常数。

与此同时，在单位时间内由火箭发动机喷管排出的燃气量 $\dot{m}_a$ 为

$$\dot{m}_a = C_d A_t p$$

其中： C_d ——喷管系数；

A_t ——喷管喉部面积；

p ——发动机燃烧室压强。

由上可见， $\dot{m}_b$ 与压强的 n 次方成比例，而 $\dot{m}_a$ 与压强的一次方成比例。当火箭发动机处于平衡工作压强 (p_c) 时，则应有

$$\dot{m}_b = \dot{m}_a$$

$$\text{即 } A_b \rho b p_c^n = C_d A_t p_c \quad (1-2)$$

当燃速压强指数 $n < 1$ 时， $\dot{m}_b$ 与压强的关系曲线弯向下 (图1-2)。在发动机工作过程中，如果因某些偶然因素使燃烧室压强偏离平衡压强 p_c 而有所升高时，此时由于单位时间内的燃气生成量小于燃气排出量，燃烧室内的燃气量因此减少，从而使燃烧室内的压强下降，体系会自动地恢复到原先的平衡压强。同样，当燃烧室压强因某些偶然因素而稍有下降时，此

时由于单位时间内的燃气生成量大于燃气排出量，因而体系又可自动回升到原先的平衡压强。与此相反，如果 $n > 1$ ，则 $\dot{m}_b$ 与压强的关系曲线弯向上方，此时如果燃烧室压强发生偶然性的变化，则由 $\dot{m}_b$ 与 $\dot{m}_a$ 的关系可知，燃烧室中的压强变化将被放大，或者是压强不断升高以致燃烧室发生爆炸，或者是压强不断下降，以致使燃烧熄灭。这样的发动机显然是无法稳定工作的 (图1-3)。当 $n = 1$ 时， $\dot{m}_b$ 和 $\dot{m}_a$ 都与压强呈直线关系，此时若

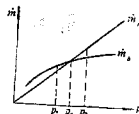


图 1-2 $n < 1$ 时， $\dot{m}_b$ 和 $\dot{m}_a$ 随压强的变化情况

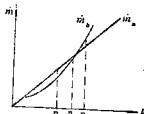


图 1-3 $n > 1$ 时， $\dot{m}_b$ 和 $\dot{m}_a$ 随压强的变化情况

要发动机保持稳定工作，必然要 $\dot{m}_b$ 和 $\dot{m}_a$ 的压强关系直线相互重叠 (图1-4)。在这种情况下，尽管在各种压强下均能保持

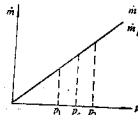


图 1-4 $n = 1$ 时， $\dot{m}_b$ 和 $\dot{m}_a$ 随压强的变化情况

单位时间内的燃气生成量与排出量相等，但是只要由于某些偶然因素引起燃烧室内的压强变化，都可使发动机偏离原来的平

衡压强。

综上所述可知, 只有当固体推进剂的燃速压强指数 $n < 1$ 时, 发动机才能稳定工作。

由式(1-2)可得

$$p_c = \left(\frac{\rho_b A_b}{C_d A_t} \right)^{\frac{1}{1-n}} \\ = K \left(\frac{A_b}{A_t} \right)^{\frac{1}{1-n}} \quad (1-3)$$

其中, $K = \left(\frac{\rho_b}{C_d} \right)^{\frac{1}{1-n}}$, 它与推进剂的组成及初温有关。当推进剂组成及其初温确定以后, 则 K 就是一个常数。由式(1-3)可见, 如果固体推进剂的燃速压强指数 n 值大, 则面喉比 (A_b/A_t) 对燃烧室平衡压强 p_c 的影响就更为显著。在实际发动机的工作过程中, 往往由于燃烧不完全的推进剂颗粒及熔融铝团或三氧化二铝颗粒沉积在喷管喉部, 从而造成喷管喉部的局部堵塞, 使喷喉面积 A_t 减小。若推进剂药柱内部含有裂纹, 就会使燃面 A_b 增大。如果推进剂的 n 值较高, 例如 n 值接近于 1, 则 $1/(1-n)$ 的值就可能很大, 此时只要 A_b 或 A_t 中任何一个稍有微小的变化, 就可能导致燃烧室压强的很大变化。因此, 在实际使用中, 不仅要求所用固体推进剂的燃速压强指数 n 值小于 1, 而且还希望 n 值越低越好, 最好是 n 值接近于零, 即所谓的平台推进剂。

但是, 在某些特殊情况下, 又需要固体推进剂具有较高的燃速压强指数。例如, 对于可控推力固体发动机来说, 要使发动机的推力根据飞行的需要来进行调节, 而推力调节大多是通过改变喷喉面积 A_t 和燃面 A_b 值来实现的。如果所用固体推进剂的 n 值高, 此时就可以通过 A_t 和 A_b 的较小变化来达到较大

幅度的推力变化。

此外, 有一些固体推进剂在一定的压强范围内, 燃速压强指数 $n < 0$, 即所谓的“麦墩(Mesa)”效应。如果发动机燃烧室压强进入这一区域内, 由于压强增大的同时会引起燃气生成量下降, 使压强实际不能升高。利用这一特性, 可以为发动机提供一个安全工作的压强界限。

三、燃速温度敏感系数^[2,8]

固体推进剂的燃速温度敏感系数是表征固体推进剂燃速对其初温变化的敏感程度。固体推进剂的初温通常是由其所处的环境温度决定的。从我国的具体地形和气温变化情况, 规定了陆地使用的战术导弹装药的使用温度范围一般为 $\pm 50^\circ\text{C}$, 在飞机上使用的空-空导弹, 其装药的低温确定为 -70°C , 而对军舰上使用的导弹, 其使用的温度范围可以规定小一些。某些运载火箭, 必要时可预先经恒温处理后发射。

固体推进剂初温对其燃速的影响可用下式表示

$$r_p = r_{ref} \exp[\sigma_p(T_0 - T_{ref})] \quad (1-4)$$

其中: r_p —固体推进剂燃速;

T_0 —固体推进剂初温;

r_{ref} —参考推进剂燃速;

T_{ref} —参考推进剂初温;

σ_p —固定压强时的燃速温度敏感系数。

若对式(1-4)的两边取对数, 然后再对初温求偏微分, 则得

$$\sigma_p = \left[\frac{\partial \ln r_p}{\partial T_0} \right]_p \quad (1-5)$$

将维也里燃速方程 $r_p = b p^n$ 代入式(1-5)可得

$$\sigma_p = \left[\frac{\partial \ln r_p}{\partial T_0} \right]_p$$

$$= \left[\frac{\partial \ln b}{\partial T_0} + \frac{\partial \ln p^*}{\partial T_0} \right]_p$$

由于压强保持不变, 故得

$$\sigma_p = \frac{d \ln b}{dT_0} = \frac{1}{b} \frac{db}{dT_0}$$

于是, 由燃速仪中实验确定的系数 b 随初温 T_0 的变化, 就可得出 σ_p 值。

在实际应用中, 均希望采用 σ_p 值低的固体推进剂。一般要求固体推进剂的 $\sigma_p < 1^\circ\text{C}^{-1}\%$ 。

当给定发动机的面喉比时, 固体推进剂装药的初温变化对燃速的影响往往会影响到燃烧室的平衡压强。此时, 常用如下的经验方程来表示

$$\sigma_k = \left[\frac{\partial \ln r_p}{\partial T_0} \right]_{K_N} \quad (1-6)$$

其中: σ_k ——给定 $K_N (=A_b/A_t)$ 值时的燃速温度敏感系数。

在实际应用中, 当用燃速仪测得的燃速数据来判断燃速的温度敏感性时, 常用 σ_p 来表示。当用小发动机测得的燃速数据来判断燃速温度敏感性时, 则用 σ_k 来表示。

然而, 由于固体推进剂初温、燃烧室压强以及推进剂燃速和药柱几何形状之间的复杂关系, 完整的描述固体推进剂的燃速温度敏感性时尚需附加下列两个经验参数

$$\Pi_k = \left[\frac{\partial \ln p}{\partial T_0} \right]_{K_N} \quad (1-7)$$

其中: Π_k ——在给定 $K_N (=A_b/A_t)$ 值时的燃烧室压强 p 的温

度敏感系数

$$\Pi_{p/r_p} = \left[\frac{\partial \ln p}{\partial T_0} \right]_{p/r_p} \quad (1-8)$$

其中: Π_{p/r_p} ——在给定 p/r_p 值时燃烧室压强的温度敏感系数。

上述这些表征温度敏感性的参数不是孤立的, 它们之间存在一定的相互联系。

根据式(1-3)和利用特征速度 C^* 与喷管系数 C_d 的关系式

$$C^* = \frac{1}{C_d}$$

我们可以得到

$$p = (\rho C^* b K_N)^{\frac{1}{1-n}} \quad (1-9)$$

将式(1-9)代入式(1-7)可得

$$\Pi_k = \left[\frac{\partial \ln p}{\partial T_0} \right]_{K_N} = \left[\frac{\partial \ln (\rho C^* b K_N)^{\frac{1}{1-n}}}{\partial T_0} \right]_{K_N}$$

$$= \frac{1}{1-n} \left(\frac{\partial \ln \rho}{\partial T_0} + \frac{\partial \ln C^*}{\partial T_0} + \frac{\partial \ln b}{\partial T_0} \right)_{K_N}$$

当不考虑推进剂密度 ρ 和特征速度 C^* 随推进剂初温的变化时, 则上式可以简化为

$$\Pi_k = \frac{\sigma_p}{1-n} \quad (1-10)$$

由式(1-10)可见, 压强温度敏感系数 Π_k 是燃速温度敏感系数 σ_p 的 $1/(1-n)$ 倍。这就说明初温对燃烧室压强的影响大于初温对燃速的影响。若推进剂的燃速压强指数 n 值越大, 这种差别也就越大。因此, 通常在要求所用的推进剂具有低的温度敏感系数的同时, 还要求推进剂具有较低的燃速压强指数。

若将维也里燃速方程 $r_p = b p^n$ 代入式(1-6)时, 则有

$$\sigma_k = \left[\frac{\partial \ln r_p}{\partial T_0} \right]_{K_N} = \frac{\partial \ln b}{\partial T_0} + n \left[\frac{\partial \ln p}{\partial T_0} \right]_{K_N}$$

所以 $\sigma_k = \sigma_p + n \Pi_k$ (1-11)

由式(1-11)可以看出, 在一定的发动机装药条件下的燃速温度敏感系数 σ_k 是 n 倍的压强温度敏感系数 Π_k 与固定压强下燃速温度敏感系数 σ_p 之和。

参考文献

- [1] 李葆查, 王克秀编, 固体推进剂性能, 西北工业大学出版社, 1980.
- [2] 彭培根, 张仁等编, 固体推进剂性能及原理, 国防科技大学, 1987.
- [3] 彭培根, 柳青, 推进技术, No. 4, p. 73, 1991.
- [4] 周树槐, 任务正编著, 火药物理化学性能, 国防工业出版社, 1983.
- [5] NASA-sp-8039.
- [6] D.C. Washington, NASA-sp-8084.
- [7] K.K. Kuo, M. Summerfield, *Fundamentals of solid propellant combustion*, 1984.
- [8] 张仁, 推进技术, No. 1, p. 25, 1980.
- [9] 张仁, 推进技术, No. 2, p. 22, 1982.

第二章 高氯酸铵复合推进剂的热分解特征及其与推进剂燃烧性能的关系

固体推进剂燃烧时, 要经过由凝聚相到气相的转变过程。这种过程通常可由两种方式来完成: 一种是物理蒸发和昇华; 另一种是凝聚相的化学分解。其中, 固体推进剂各组分的热分解反应尤为重要, 它一般是固体推进剂燃烧反应的前奏和必经步骤。由于高氯酸铵复合推进剂的独特优点和应用的广泛性, 国内外有关学者对其组分的热分解特性作了大量的研究工作, 在此基础上还进一步探讨了热分解特性与推进剂燃烧性能的相互关系。

§ 2-1 高氯酸铵的热分解特征及其与推进剂燃烧性能的关系

一、高氯酸铵热分解的一般特征

高氯酸铵是现今复合固体推进剂中应用最广的氧化剂, 它一般要占推进剂总质量的70%以上。

高氯酸铵在室温下是一种比较稳定的化合物。当温度超过大约150℃时便开始发生分解。高氯酸铵的热分解大致可以划分为几个温度区域^[1-2]:

1. 当温度升高到150℃时, 开始发生离解昇华, 离解成 NH_3 和 HClO_4 。

2. 温度升高到大约 240℃ 时, 发生晶型转变, 由室温下的斜方晶型可逆地转变成立方晶型, 相变热为 $9.63 \pm 0.84 \text{ kJ/mol}$.

3. 当温度升高到大约 290—320℃ 时, 高氯酸铵发生部分分解, 其分解反应是自催化的。分解过程先经过一段诱导期后, 先是加速反应, 然后再减速。当分解到大约 30% 时便停止分解。分解后剩下的固体残渣仍是高氯酸铵, 其化学性质没有变化, 但物理性质发生了很大的改变, 成了比较稳定的多孔性物质。这种多孔性物质只有通过昇华、重结晶或机械振动后才能恢复其低温活性。

高氯酸铵在低于 300℃ 时的热分解过程通常称为高氯酸铵的低温分解阶段。

4. 当温度升高到 350—450℃ 时, 高氯酸铵的分解反应不是自催化, 整个分解过程是减速的, 但能完全分解。

高氯酸铵在 350—450℃ 之间的热分解过程, 通常称为高氯酸铵的高温分解阶段。

在高氯酸铵的低温分解和高温分解阶段中, 都伴有高氯酸铵的昇华过程。

5. 当温度超过大约 440℃ 时, 高氯酸铵的热分解反应往往进行得非常迅速, 在经过一段诱导期后, 分解气体的压强突然上升, 并发生爆炸。因此, 一般把高氯酸铵在 440℃ 以上的热分解阶段称为爆炸阶段。

高氯酸铵的差热分析 (DTA) 和热重 (TG) 曲线如图 2-1 所示。由图 2-1 可见, 高氯酸铵在热分解过程中, 显示出三处不同的峰值。在大约 246℃ 时, 有一个吸热谷, 这是由于高氯酸铵的晶型转变所致, 即在此温度下, 高氯酸铵由斜方晶型转变成立方晶型。然后当温度升高到大约 300℃ 和 390℃ 时, 各出现一个放热峰, 它们分别显示高氯酸铵的低温分解和高温分解。图

2-1 中 TG 曲线上的两个重量损失区, 显然与 DTA 曲线中的两个放热峰分别相对应。

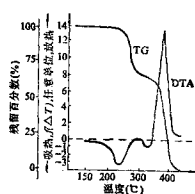


图 2-1 高氯酸铵的 DTA, TG 曲线

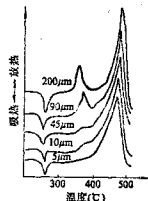


图 2-2 不同粒度 AP 的 DTA 曲线

高氯酸铵本身的粒度大小会影响其热分解特性, 图 2-2 表示了不同粒度高氯酸铵的 DTA 曲线^[3]。由图 2-2 可见, 当高氯酸铵粒度减小到大约 5 μm 时, 它的低温分解峰与高温分解峰几乎合并成一个放热峰。

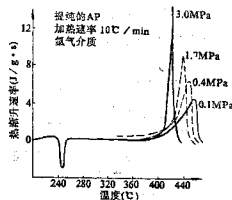


图 2-3 在不同压强下高氯酸铵热分解的 DSC 曲线

压强会影响高氯酸铵的热分解。图2-3表示高氯酸铵在加压条件下热分解的DSC曲线^[4]。由图2-3可见,当压强增高时,高氯酸铵高温分解的温度峰变得比较陡并向较低的温度方向移动,但相转变温度保持不变。这表明高氯酸铵的热分解反应因压强增大而敏感化。

S. Morisai等人^[3]在氮气气氛中应用差热分析(DTA)研究了高氯酸铵的加压热分解,结果如图2-4所示。该研究结果表

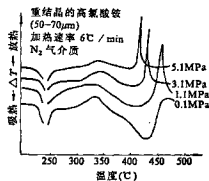


图 2-4 不同压强下高氯酸铵的DTA曲线

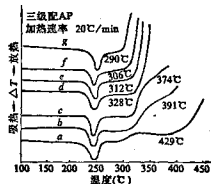


图 2-5 在不同压强下高氯酸铵热分解的DTA曲线
(a-0.1MPa, b-0.7MPa, c-1.8MPa, d-3.5MPa, e-5.3MPa, f-7.0MPa, g-14MPa)

明:(1)高氯酸铵的相转变温度不因加压而发生变化;(2)高氯酸铵的低温放热分解没有因加压而显示出明显的变化,但高温分解放热峰因压强增大变得比较陡,同时完全分解的温度降低。这表明高氯酸铵的热分解因压强增高变得更为敏感。

W.G.Schmidt^[8]也用DTA研究了高氯酸铵的热分解,虽然他未能报导完整的热温度记录曲线,但可以看出,在高温区域高氯酸铵开始迅速分解的温度因加压而降低,如图2-5所示。

表2-1综合了不同研究人员对高氯酸铵在加压条件下测得的高温分解数据。

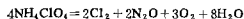
表 2-1 高氯酸铵高温分解温度与压强的关系^[4]

压强(MPa)	0.1	1.1	3.1	5.1	0.1	1.7	3.0
分解温度(°C)	—	445	432	415	458	440	425
注	最终温度(DTA)				峰值温度(DSC)		
压强(MPa)	0.1	0.7	1.7	3.4	5.1	6.8	13.6
分解温度(°C)	429	391	374	327	317	313	294
注	开始迅速分解的温度(DSC)						

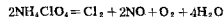
二、高氯酸铵的热分解产物

高氯酸铵热分解产物的精确化学分析是相当复杂的。先前一度比较通用的热分解反应式如下^[7]:

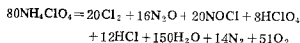
当温度低于300°C时,反应式为



当温度超过380°C时,按下式发生爆炸

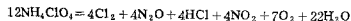


后来经过进一步研究发现,当温度超过 350℃ 时,由于上述反应生成的氧化氮与氯气进一步发生反应,生成了亚硝酸酐,因此认为当温度超过 350℃ 时,高氯酸铵的热分解产物应采用下列反应式表示

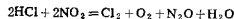


由上述研究结果可见,高氯酸铵的热分解产物与温度有密切关系。表2-2列出了高氯酸铵热分解产物与温度的关系^[8]。

曾经有一些学者应用质谱仪研究了高氯酸铵的热分解产物,得出高氯酸铵的低温分解反应式为^[9]



将该反应式与前面低于 300℃ 时的分解反应式相比较,二者的差别在于



在研究高氯酸铵热分解反应的产物分布时,由于研究者所用的研究方法和实验条件不完全相同,因此所得结果差别较大。表2-3中列出了一些学者所得的高氯酸铵热分解产物^[10]。

由于高氯酸铵热分解反应比较复杂,所以迄今仍未得到一个公认的表征高氯酸铵热分解反应的方程式。尽管如此,根据大量有关高氯酸铵主要分解产物分布相一致的测定结果,普遍认为下列方程可以作为高氯酸铵热分解产物组成的代表式^[2,10,11]:

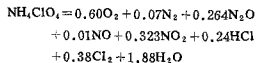


表 2-2 高氯酸铵热分解产物与温度的关系 (mol/molAP)

温度℃	O ₂	N ₂	N ₂ O	Cl ₂ +ClO ₂	总酸*	HNO ₃	HCl	NO
225	0.51	0.126	0.362	0.426	0.155			
230	0.48	0.12	0.328	0.427	0.155			
235	0.51	0.09	0.348	0.43	0.143			
245	0.553	0.061	0.387	0.423	0.141			
250	0.61	0.055	0.37	0.39		0.14	0.15	0.006
255	0.567	0.063	0.373	0.421	0.137			
260	0.567	0.063	0.391	0.420	0.152			
265	0.567	0.063	0.391	0.387	0.43			
270	0.566	0.062	0.433	0.408	0.141			
275#	0.571	0.062	0.437	0.39	0.135			
275#	0.525	0.049	0.355	0.39		0.17	0.165	0.015
300	0.53	0.052	0.37	0.37		0.12	0.21	0.018
325	0.57	0.053	0.365	0.285	0.26		0.28	0.032

*表示HNO₃+HClO₄

#引自不同研究者的数据