

# 硝酸铵／铝系复合推进剂的燃烧机理

**摘 要** 研究了在硝酸铵 (AN) 系复合推进剂中添加高氯酸铵 (AP) 和铝时的燃烧特性。在 AN 系复合推进剂中添加 AP 时燃速增加, 压力指数几乎不变。热分析结果显示, AN 颗粒与 AP 颗粒分别独立分解。燃烧波的温度分布测量结果证明, 由于添加 AP, 燃烧表面附近的气相温度梯度增大, 从气相向燃烧表面的热流量增加。由于热流量的增加引起燃速增加。铝的燃烧效率随 AP 添加量的增加而增加, 当 AP 添加量达 40% (wt) 时燃烧效率急增。

**主题词** 硝酸推进剂 复合推进剂 推进剂燃烧性能

## 前 言

由于高氯酸铵 (AP) 系复合推进剂排气的含有大量的 HCl, 它吸收空气或排气中的水分变或烟雾, 并形成酸度高的物质恶化环境。因此, 有些学者提出用不含卤化物的硝酸铵 (AN) 取代氧化剂 AP 并研究了用 AN 作氧化剂的推进剂燃烧特性。据文献报导, 用 AN 完全取代 AP 时, 金属组分的燃烧效率下降, 因此, 我们在现用 AP 系复合推进剂中添加 AN, 研究了相对 AP 含量的燃烧特性。

为 4%。铝氧化为  $Al_2O_3$ , 几乎无反应残物。理论上铝在 AN 中氧化。

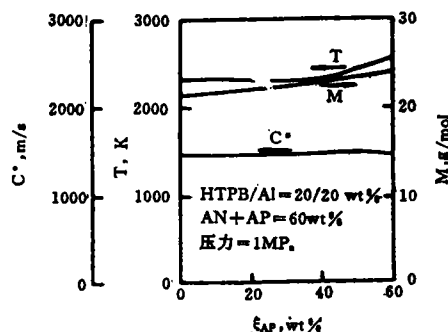


图1 AN推进剂的燃烧特性

## 1 理论性能

在研究的推进剂中铝含量为 20% (wt), HTPB(端羟基聚丁二烯) 含量为 20% (wt), AP 和 AN 的添加量合计 60% (wt)。在 60% (wt) 的氧化剂中添加 AP 的数量增加时, 则 AN 数量减少。图 1 中示出了 AP 添加量  $\xi_{AP}$  与理论绝热火焰温度  $T_f$ 、特征排气速度  $C^*$  和分子量  $M$  的关系。计算时燃烧压力为 1 MPa。随  $\xi_{AP}$  的增加  $T_f$  略有增加, 分子量为同样增加。另一方面, 相对  $\xi_{AP}$  的增加  $C^*$  大体没有变化。图 2 示出了  $\xi_{AP}$  与理论燃烧产物的关系, 燃烧压力为 1 MPa。随  $\xi_{AP}$  的增加 HCl 和 CO 的浓度增加, 而  $N_2$  和  $H_2$  减少。HCl 的浓度虽随 AP 添加量的增加而增加, 在最大值  $\xi_{AP} = 60\%$  (wt) 时, 摩尔分数约

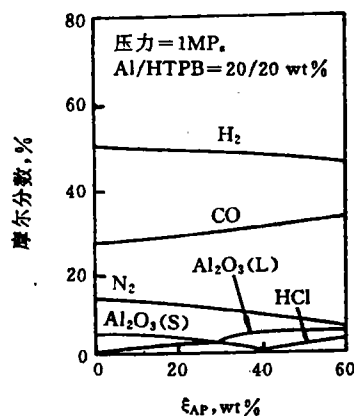


图2 AN推进剂燃气摩尔分数

## 2 实验结果与分析

在套罩式药条燃速仪内用氮气加压对

飞航导弹 1994年第1期

7mm×7mm×70mm 的推进剂药条进行燃烧试验,用保险丝熔断法测量燃速。为研究燃烧表面的传热机理,在推进剂中埋入直径为2.5 $\mu$ m、12.5 $\mu$ m的Pt-Pt10%Rh热电偶测量温度分布。为求出AN、AP和铝的反应特性,对推进剂进行了差热分析(DTA)和热重分析(TG)。这些测量分析都是用氮气加压到1MPa压力下进行的,升温速率为0.33K/s。

## 2.1 燃速特性

实验用推进剂的组分列于表1。HTPB的含量为20%(wt)。铝含量为20%(wt),AP和AN添加量合计为60%(wt)。AP的添加量按0%,10%,20%,40%,60%(wt)比例增加。所用AP的平均粒径约为40 $\mu$ m,铝的平均粒径为2.5 $\mu$ m,AN的粒径约为20~350 $\mu$ m。

表1 试验用推进剂组成

推进剂	HTPB	AN	AP	Al
1	20	60	0	20
2	20	50	10	20
3	20	40	20	20
4	20	20	40	20
5	20	0	60	20

图3所示为燃速与压力的关系。燃速随压力的增加以10g(压力)-10g(燃速)的对数关系直线增加。不添加AP的AN系复合推进剂在压力为1MPa时燃速约为1mm/s,比现用AP系复合推进剂的燃速低。燃速的压力指数视AP的添加量在0.31~0.47之间,与现用AP系复合推进剂的压力指数大体相同。不添加AP的AN系复合推进剂在0.5MPa压力下虽可点火,但中途熄火。

AP的添加量与相对AN系复合推进剂燃速的燃速增量 $\varepsilon$ 之间的关系如图4所示,燃烧压力为1MPa。随AP添加量 $\xi_{AP}$ 的增加, $\varepsilon$ 也

增加。在 $\xi_{AP}=40\%$ (wt)时, $\varepsilon$ 达到2.4,在 $\xi_{AP}=60\%$ (wt)(AP系复合推进剂)时,燃速比 $\xi_{AP}=0\%$ (wt)(AN系复合推进剂)时的增加2.4倍。这里的 $\varepsilon$ 为 $\xi_{AP}=0\%$ (wt)时的燃速 $\gamma_{AN}$ 与添加AP时的燃速 $\gamma$ 之比。

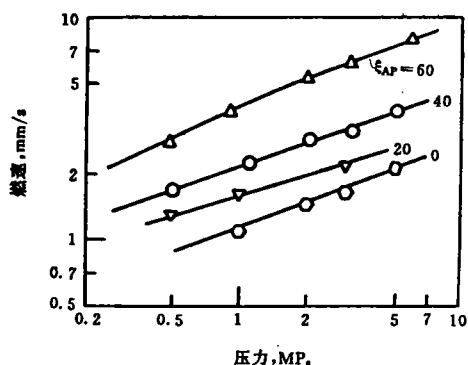


图3 AN推进剂的燃速特性

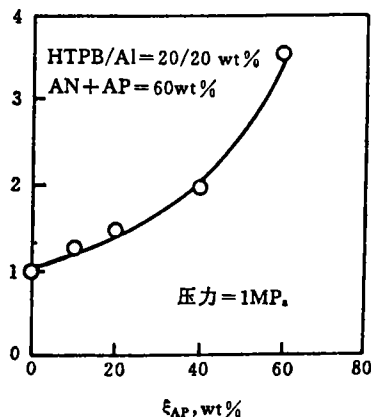


图4 AP含量对燃速的影响

## 2.2 热分解特性

图5为推进剂的差热分析结果。 $\xi_{AP}=0\%$ (wt)的AN系复合推进剂在396K和438K出现吸热峰,在522K出现放热峰。 $\xi_{AP}=20\%$ (wt)的推进剂低温段的吸热和放热峰虽与AN系复合推进剂的大体相同,但在高温段638K也出现放热峰。 $\xi_{AP}=60\%$ (wt)(即把AN全换成AP)的推进剂基于AP晶体转变约在513K出现吸热峰,在641K出现放热峰。在AN系复合推进剂中添加AP时,AN

和AP有不同的热分解特性。

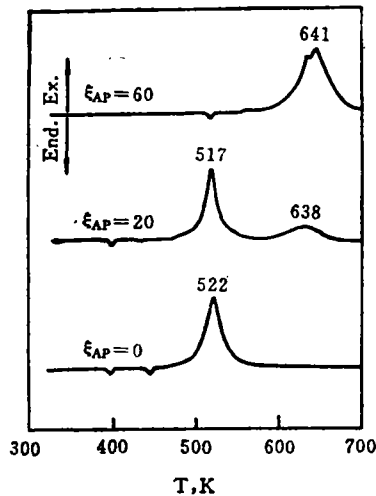


图5 AN推进剂的差热分析结果

图6为推进剂的热重分析结果。试样升温到773K取得热分解特性后，留下大量残渣。这些残渣是未反应的铝和反应生成的 $Al_2O_3$ 。对AN系复合推进剂，质量从440K开始减少，约在523K反应结束。添加AP 20% (wt) 时，第一阶段的分解与AN系复合推进剂相同，在440K开始，约在523K结束，然后在高温段又出现第二阶段分解。在AN系复合推进剂中添加AP时，其分解过程也分为两个阶段。AP系复合推进剂与AN系

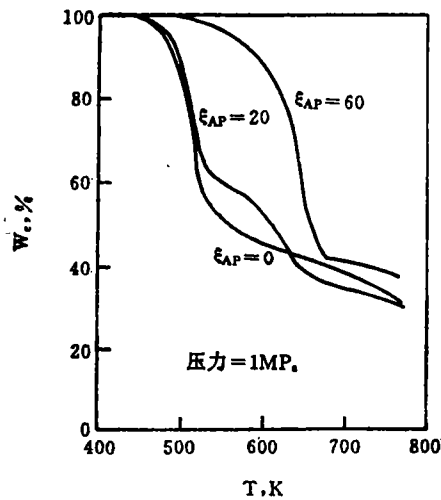


图6 AN推进剂的热失重特性

复合推进剂相比，质量减少的起始温度向高温方向移动到约490K，分解结束温度也向高温方向移动。其次，根据热重分析结果求第一阶段质量的减少与AN的添加量 $\xi_{AN}$ 的关系如图7所示，压力为1MPa。随 $\xi_{AN}$ 的增加失重也增加， $\xi_{AN}=40\%$  (wt) 时失重为36%， $\xi_{AN}=60\%$  (wt) 时失重达53%，两者为成正比关系。不论AP的添加量多少，AN大体上在第一阶段分解结束。

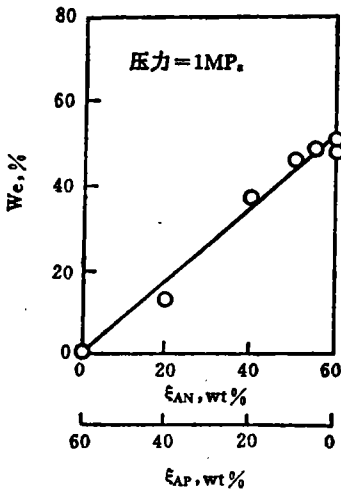


图7 AN含量对热失重的影响

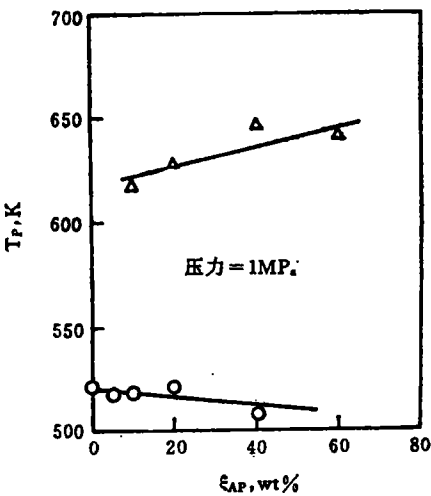


图8 AN推进剂差热分析的峰温特性  
根据差热分析结果，放热峰与 $\xi_{AP}$ 的关

系如图8所示,压力为1MPa。相对 $\xi_{AP}$ 的增加放热峰的温度分低温和高温两种,低温放热峰在510~520K,高温放热峰在620~645K。由此可以认为AP与AN的分解特性与 $\xi_{AP}$ 的添加量无关,两者独立进行分解。

2.3 燃速分析

根据固相分解特性可知,AP与AN为独立分解,用AN和AP独立燃烧的模型求燃速增量 $\epsilon$ 与AP体积添加率 $\xi_{AP}$ 的关系如图9所示。推进剂的燃速 $r$ 作为 $\xi_{AP}$ 的函数可用下式表示:

$$1/r = \xi_{AP}/r_{AP} + (1-\xi_{AP})/r_{AN} \quad (1)$$
  
式中 $r_{AP}$ 为AP添加量在60% (wt)时的燃速,  
 $r_{AN}$ 为 $\xi_{AP}=0\%$  (wt)时的燃速。 $\xi_{AP}$ 与 $\xi_{AP}$ 的关系为

$$\xi_{AP} = \xi_{AP}/60/\rho_{AP}/[\xi_{AP}/60/\rho_{AP} + (1-\xi_{AP}/60)/\rho_{AN}]$$
  
$$= \xi_{AP}/60/[\xi_{AP}/60 + (1-\xi_{AP}/60)\rho_{AP}/\rho_{AN}]$$

在 $\xi_{AP}/60=\eta$ 时

上式= $\eta/(\eta+(1-\eta)\rho_{AP}/\rho_{AN}) \quad (2)$   
式中 $\rho_{AP}$ 为AP颗粒的密度, $\rho_{AN}$ 为AN颗粒的密度。如图9所示,就 $\xi_{AP}$ 与 $\epsilon$ 的关系来说,计算值与实测值大体一致,由此可以认为AP颗粒和AN颗粒是分别独立进行燃烧的。

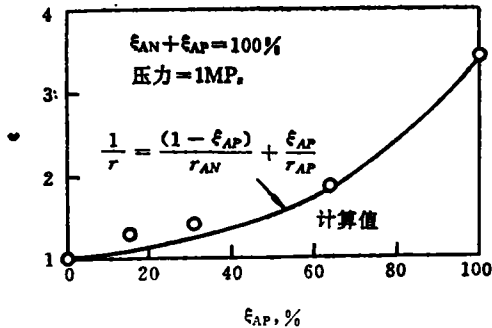


图9 AP体积分数与燃速比之间的关系

2.4 铝的燃烧性能

在热重分析中,升温到773K后降到常温求出残渣量,残渣是铝和 $Al_2O_3$ 构成的,

然后再求出铝的燃烧效率 $\eta_{Al}$ 。 $\eta_{Al}$ 可用下式给出

$$\eta_{Al} = W_{Al}/W \times 100 \quad (3)$$

式中 $W_{Al}$ 为 $Al_2O_3$ 中的铝的质量, $W$ 为铝的初始质量。 $Al_2O_3$ 中的铝的质量可用下式求出

$$102/54 \times W_{Al} + W_i = W_r$$
  
$$W_{Al} + W_i = 0.2W_i \quad (4)$$

式中 $W_r$ 为残渣量, $W_i$ 为试样初始质量, $W_i$ 为未反应的铝的质量。 $\eta_{Al}$ 与 $\xi_{AP}$ 的关系如图10所示。由图可知 $\xi_{AP}$ 低于20% (wt)时, $\eta_{Al}$ 约降到50%,AP添加量在40% (wt)以上时,铝的反应量增加, $\eta_{Al}$ 可达80%以上。

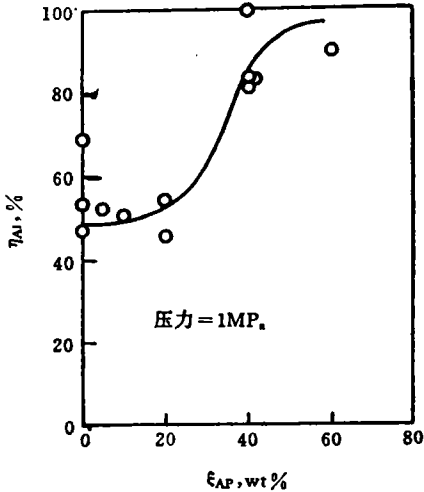


图10 AP含量对铝燃烧效率的影响

2.5 燃烧波结构

AP添加量分别为0%, 20%, 40% (wt)的推进剂燃烧表面附近的温度分布如图11所示,燃烧压力1MPa。在AN复合推进剂中添加AP时,气相温度增高。图中 $X$ 为离燃烧表面的距离, $X=0$ 处即为燃烧表面。不论AP添加量多少,理论绝热火焰温度可达2300K,而实测火焰温度为1500~2100K。燃烧压力为1MPa时,求燃烧表面附近气相的温度梯度 $(dT/dX) s^+$ , $\xi_{AP}=0\%$  (wt)时 $(dT/dX) s^+$ 平均值约为 $5 \times 10^3 K/mm$ ,

$\xi_{AP}=20\%$  (wt) 时约为  $10 \times 10^3 \text{ K/mm}$ ,  
 $\xi_{AP}=40\%$  (wt) 时约为  $16 \times 10^3 \text{ K/mm}$ 。与  
 AN复合推进剂的  $(d_T/d_X) s^+$  相比, AP添  
 加量为40% (wt) 的  $(d_T/d_X) s^+$  约大2倍。  
 推进剂的燃烧残渣相对AP的添加量差别不  
 大, 因此可以认为在气相中的传热率相等。  
 由此可知, 在AN复合推进剂中添加AP时,  
 $(d_T/d_X) s^+$  增加, 从气相向燃烧表面的传

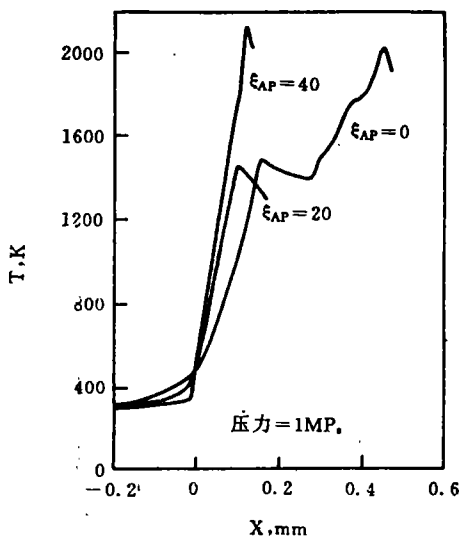


图11 AN推进剂燃烧波中的温度分布

热量增大, 从而燃速增加。

## 1 结论

1) 在AN系复合推进剂中添加AP时燃速增加, 将AN全部换成AP时, 在1MPa压力下燃速可增加2.4倍。

2) 在AN系复合推进剂中添加AP时, 热分解分为两个阶段, AN的添加量与第一阶段的分解量大体相等, 放热峰温度也分为以AN分解为基础约510~520K, 以AP分解为基础约620~645K, AN与AP分别独立进行分解。

3) 推进剂的燃速与AP添加量的关系, 可用AN颗粒和AP颗粒独立燃烧模型表示。

4) 在AN系推进剂中添加AP的数量增加时, 铝的燃烧效率提高, AP对铝的氧化能力比AN的高。

5) 在AN系复合推进剂中添加AP时, 从气相向燃烧表面的传热量增加, 燃速增加。

## 参考文献(略)

资料来源: 工业火药, 1992

(3): 131~135

王永寿 译 戴耀松 校

(上接第59页)

精确度; 一种是高马赫数 ( $Ma=7\sim 8$ ) 试验; 另外一种是使用完全不同类型的飞行器(自主的, 在超音速燃烧开始之前脱离发射架) 进行试验。法国航空空间研究院目前正就试验问题与俄罗斯飞机发动机中心以及其它几家公司进行讨论。俄罗斯在超燃领域具有很强的技术实力。

俄罗斯飞机发动机中心和法国航空空间研究院的试验成功令人羡慕, 首次数据分析表明, 超音速燃烧可能达到20s。

德国人也开始对高超音速发动机产生了极大的兴趣, 他们愿与法国人合作……

美国今后的研制方向和欧洲一样, 主要研制可供实战使用的飞行器X-30, 即先研制价格便宜、技术上无风险的实验飞行器。

资料来源: Air & Cosmos, 1993, No 1413: 18~19

王淑芬 译 刘敬华 校