AP复合固体推进剂燃烧模型

赵 银 田德余 江 瑜

(国防科技大学)

文摘 本文提出了一个复合固体推进剂的综合燃烧模型和 相应 的 数学处理方法。该模型对凝聚相反应作了更细微的分析,特别重视和强调了各种热量传递对燃烧所起的作用,并以推进剂中处于连续相的粘合剂线性分解速度表示推进剂的线性燃速。根据此模型编制程序并进行了大量计算。计算结果与实验符合得很好。对AP/HTPB多级配推进剂的计算结果中,相对误差小于10%的占80%,对Ae/AP/HTPB推进剂则占90%以上。

主题词 固体推进剂,燃烧,推进剂分解。

前言

燃烧模型是进行燃烧模拟和性能研究的重要基础。到目前为止,人们已提出了以BDP、PEM为代表的多种复合固体推进剂燃烧模型,并新此对复合固体推进剂的燃烧规律进行了广泛研究,取得了可喜的成果。如例如BDP模型的注意了火焰结构的复杂性,PEM模型的引进了统计方法,对氧化剂粒径分布的影响进行了定量处理,Hermance模型的特别重视了界面反应等。然而他们对复杂火焰的定量处理以及对HTPB和AP燃烧时的相互影响仍然考虑不够,因而在数学方程中仍然包含了较多没有明确意义的"浮动"参数,因此难以进一步提高模拟计算精度。我们认为必须在分析火焰特征的基础上,把物理化学模型和统计方法有机地结合起来,力求更正确地反映推进剂燃烧过程的本质。下面述及的就是这样一种模型和模拟方法。

一、AP复合固体推进剂燃烧模型

图 1 是我们提出的燃烧模型示意图。从中可看出,AP/HTPB推进 剂这一非均相体系有两个显著特点:1.AP相是间断相,HTPB是连续相,2.AP可以爆燃形成AP焰,HTPB则不能。根据这两点及热分析,燃面结构、火焰结构等实验结果 (\cdot) ,我们认为:

1. AP粒子在亚燃面层中就开始分解。这是因为HTPB的热分解温度比AP的高温分解温度高出约100°C以上,而且在亚燃面层中分解的AP放出的热量比在燃面上分解时放出的热量多。[4]

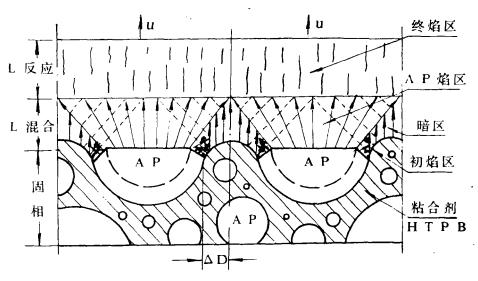


图1 AP/HTPB推进剂燃烧模型

- 2. 燃面上的AP形成一个AP予混火焰,燃气呈圆台形向四周扩展(包括扩散),同HTPB分解气体混合后,形成一个最终的予混火焰,在AP、HTPB交界处的小空间里,由AP固相分解气体和HTPB的分解产物形成一个"初焰"(不一定是发光的火焰,相对暗这来说,它是初始放热反应)。
- 3. 根据热传导与温度梯度成正比的原理, AP燃面主要接受AP予混焰的热传导,终焰的热量很难以传导的方式传至AP燃面;燃面的HTPB部分主要接受终焰热传导; AP、HTPB接界处还接受初焰的少量传热;整个燃面接受终焰的辐射传热。
- 4. 用HTPB的线性热分介速度表征推进剂的燃速。因HTPB的热分解在相当程度上依赖于AP的首先分解,AP分解特性对推进剂燃速的影响通过燃面上的能量平衡方程来反映的。如HTPB的线性分解速度用下式表示:

$$r = B_5 \cdot \exp(-E_H/R \cdot T_s)$$

式中Ts为燃面温度,显然受AP燃烧的制约, E_H 为HTPB分解活化能, B_s 为经验常数。

二、数 学 模 型

(一)计算公式:

1. 燃面上能量平衡方程:

$$r.\rho.Cs(T_s-T_o) = Q_{ox} + E_s + r.\rho.Q_{Bx}$$
 (1)

式中 ρ 为推进剂密度,C。为推进剂平均热容,T。为初始温度,Q。。为气相 反 应 对燃面的热传导热量,E。为终焰对燃面的辐射热量,Q₀。为推进剂凝聚相反应总热效应。

2. HTPB的线性分解速度方程

$$r = B_5 \cdot \exp\left(-E_H/R \cdot T_s\right) \tag{2}$$

式中 T_s 为HTPB分解温度,也即燃面温度

(二)公式中各参数的计算式

1. C_s : AP的 $C_p = 0.576 + 1.7205 \times 10^{-3}$. $T(J/g.k)^{[5]}$ HTPB的 $C_p = 1.254(J/g.k)$

所以推进剂的C。应为:

$$C_p = BM_1 \times (0.576 + 1.7205 \times 10^{-3}T) + BM_2 \times 1.254$$

 BM_1 、 BM_2 分别为AP和HTPB(包括固化系统)的重要分数。于是从 T_0 到 T_0 间的平均热容为:

$$C_{s} = \frac{1}{T_{s} - T_{o}} \int_{T_{o}}^{T_{s}} C_{P} dT = BM_{1} \left[0.576 + 0.8603 \left(T_{s} + T_{o} \right) \right] + BM_{2} \times 1.254$$
(3)

2 E_s : 由黑 体辐射公式 $E=5.665 \times 10^{-4} \left(\frac{T}{100}\right)^4 (J/s.cm^2)$ 可知辐射热与温度的四次方成

正比。因此在火焰温度很高的绝热的(特别是含铝)推进剂燃烧中,辐射传热不能忽略。但要精确计算火焰的E又很困难,实际应用中是在黑体辐射公式前加一个大于零而小于一的减弱系数:

$$E_s = 5.665 \times 10^{-4} (\alpha + v) {\binom{T_F}{100}}^4 (\text{J/s.cm}^2)$$
 (4)

式中 $(\alpha+v)$ 为减弱系数,其中 α 与压力有关,v为火焰中炽热凝聚态物 质 (如C、Ae₂O₃等)的质量分数, T_F 为终焰绝热温度。

- 3. Q_{BX} 是每克固体推进剂分解、气化等过程的总热效应,包括AP、HTPB分解和凝聚相反应热。
- (1) AP的分解过程如图 2 所示,如前所述,AP在亚燃面层中就 开始 分解,其分 解产物由于不能象在燃面上那样立即进入气相,从而有一定的时间和条件 与溶 融态的HTPB反应而放出热量。因此,单位质量的AP在亚燃面层中分解时放出的热量比在燃 面 上分解时放出的热量要多。另外,在AP、HTPB界面处的AP,虽然其分解产物与HTPB发生反 应的机会不如在亚燃面层中多,但初焰的热传导可作一补偿。因此,我们可以近似认为:单位质量的AP在界面处分解加上初焰的热传导和单位质量的AP在亚燃面 层 中 分解,其 放热量相同。在下面的计算中,我们就把初焰对固相分解的影响归结为界面处AP分 解 时放热量的增

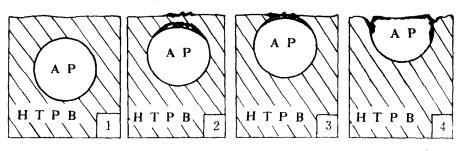


图 2 AP 粒子分解过程示意图

加,同时把界面处分解的那部分AP也看作是在亚燃面层中分解的AP。

亚燃而层中 AP的分解分数 H_{AE} 受多种因素影响,最重要的是AP粒径和燃速。

假设在一定条件下,不论AP粒径大小,都有dz厚度的表面层在亚燃面层中 分 解,这dz厚度的球壳占整个AP粒子的重量分数为 H_{AE}

$$H_{AE} = \frac{dz \cdot 4\pi (D/2)^{2}}{4/3 \cdot \pi \cdot (D/2)^{3}} = \frac{6}{D} dz$$
 (5)

D为AP粒径。dz的大小受压力、燃速、燃面温度以及HTPB的重量分数和粘合剂分解温度 T_H 等因素的影响。由于亚燃面层中AP分解的分数只能是 $0 \le H_{AE} \le 1$,我们可构成这样一个指数函数:

$$H_{AE} = 1 - \exp\left(-\frac{B_6\sqrt{T_s \cdot P \cdot BM_2}}{T_H \cdot r \cdot D \cdot \rho_H}\right)$$
 (6)

因此,AP在亚燃面及燃面分解时凝聚相放热量为 BM_1 [$H_{AE} \cdot H_{TS} + (1 - H_{AC})Q_{BG}$]。式中 $E_{Ts}(J/g)$ 为AP在亚表面层中分解的放热量, $Q_{BG}(J/g)$ 为AP在燃面分解时的放热量,其计算方法见文献[7]。如上所述, E_{Ts} 要大于 Q_{BG} 。

- (2)HTPB的高温分解受外界条件的影响较小,其分解热 $E_{TH}(J/g)$ 可视为常数。于是有: $Q_{BX} = BM_1 \left[H_{AE} \cdot E_{Ts} + (1 H_{AB}) Q_{BG} \right] + BM_2 \cdot E_{TH}$ (7)
- 4. Q_{o*} 包括燃面上AP部分接受AP焰的热传导和HTPB部分接受终焰的热传 导。AP焰对 AP燃面的热传导由下式计算:

$$Q_{0\times 1} = \lambda' \blacksquare \left(\frac{d_T}{d_r} \right)_{T=TS}^{AP}$$

 λ' 周为燃面热传导系数, $\left(egin{array}{c} d_{r} \\ d_{r} \end{array}
ight)_{T=TS}^{AP}$ 为燃面处温度梯度。HTPB 燃面上的热传导比较复杂,

须特别处理。由图 1 可知,终焰到燃面的距离为L。

$$L = L_{RA} + L_{\overline{\mu}\underline{\nu}} \tag{8}$$

 L_{Re} 的大小与 ΔD (见图 1)密切相关。由图 3 可 看 出,直径 大小不 同的 AP 粒子在HTPB相中是随机分布的。因此我们可以认为 ΔD 是不同直径的 AP "柱"(由AP粒子转 化而来)周 围粘合剂厚度的统计平均值。据此可计算 ΔD 。

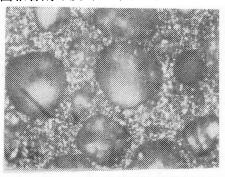


图 3 AP/HTPB推进剂截面照片 (Neophot I型卧式显微镜,160倍)

设面积为 $1 cm^2$,高为1 cm的推进 剂 中,粒 径 为 Dij(ij分别为级配和每一级配中的粒径分布编号)的 AP粒子的质量为YMij,在 $1 cm^2$ 的燃面 上 有 直径为 Dij的AP "柱" nij根,则有:

$$n_{ij} \cdot \pi \cdot (D_{ij}/2)^2 \cdot \rho_{oX} = YM_{ji}, \oplus n_{ij} \cdot \pi \cdot D_{ij}$$

$$= 4 \cdot YM_{ij}/(\rho_{oX} \cdot D_{ij})$$
(9)

又因
$$\sum_{i,j} \mathbf{n}_{i,j} \cdot \boldsymbol{\pi} \cdot D_{i,j} \cdot \Delta D = Sz = \frac{\rho_{oH}}{\rho_H} B M_2$$
 (10)

将 (9) 代入(10), 就有

$$\Delta D = \frac{\rho_{ox} \cdot \rho_{oH} \cdot BM_2}{4\rho_H} \cdot \sum_{i,j} (YMij/Dij)$$
 (11)

其中Sz是HTPB所占的实际燃面分数, ρ_{ox} 、 ρ_{II} 分别为氧化剂和粘合剂的密度, ρ_{oII} 为推进剂燃面处的实际密度。

$$\rho_{OH} = \frac{BM_1 (1 - H_{AE}) + BM_2}{BM_1 (1 - H_{AE}) / \rho_{OX} + BM_2 / \rho_H}$$
(12)

AP粒子分布的数学处理见文献〔1〕。由这个分布可求YMij。

另外,AP分解气体与HTPB分解气体的混合过程并不是靠简单的扩散过程完成的。图 4 是一幅双基药条燃烧时予混火焰的高速摄影照片。由于在燃面附近的火焰薄层内,温度梯度很大,火焰中气体因温度急骤升高而膨胀,使火焰在燃面前方呈圆台形向四周扩展。可以推想,在推进剂燃烧过程中,燃面上的AP予混火焰也将是一个圆台形火焰,它的扩展将加速 AP、HTPB分解气体的混合,减小L_{R仓}。

如图 4 所示, 在燃面附近的dz薄层气相中,

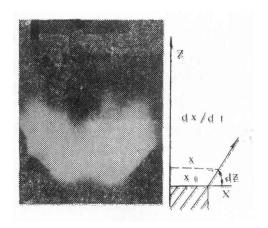


图 4 双基药条火焰形状照片(高速摄影)

$$PV = nRTs$$
, $\therefore V = \pi \cdot x^2 \cdot dz \left(x_0 = \frac{D}{2}\right)$

$$\therefore P \cdot \pi \cdot x_{\nu}^{2} dz = nRTs \tag{13}$$

随着气体以u的速度向前运动,温度从Ts不断升高。离开dz薄层后,气体温度变为T。当dz极小时,可认为n变化不大。于是有:

$$P \cdot \pi \cdot x^2 dz = nRT \tag{14}$$

由(14)÷(13),得 $x^3 = \frac{x_0^2}{T}T$

将上式两边对时间t求微分,就有

$$\frac{dx}{dt} = \frac{x_o^2}{2x \cdot T_s} \cdot \frac{dr}{dt} = \frac{x_o^2}{2xTs} \frac{dr}{dt} \cdot \frac{dT}{dr} = \frac{ux_o^2}{2xTs} \cdot \frac{dT}{dr}$$

式中u为气体的轴向运动速度, $\frac{dT}{dr}$ 为AP焰在燃而附近薄层内的温度梯度。由于我们只考虑

dz薄层区域,且dz取得很小,故 x_o 与x相差不大,即 $(x-x_o) \ll x_o$,故 $x_o \approx x$,则

$$\frac{dx}{dt} = \frac{x_o}{2Ts} \cdot u \cdot \left(\frac{dT}{dr}\right)_{r=r_S}^{AP} \tag{15}$$

还应注意到: 扩散的本质是分子运动,分子运动的速度正比于 \sqrt{T} ,因此当温度变化时,扩散速度也是有变化的,可用 $B_1 \sqrt{T}$ 表示, B_1 为经验常数,于是,AP燃气分子向HTPB区域(暗区)横向运动的速度为:

$$\frac{dx}{dt} + B_{\tau \sqrt{T}} = \frac{u \cdot D}{4 \cdot T s} \left(\frac{dT}{dr}\right)_{r=r}^{AP} + B_{\tau} \sqrt{T}$$

那么,越过 ΔD 的时间 Δt 即为

$$\Delta T = \frac{\Delta D}{\frac{uD}{ATs}} \left(\frac{dT}{dr} \right) \frac{\Delta D}{T^{s}} + B_{\tau} \sqrt{T}$$

则在At时间内,气体以速度u运动的距离为

$$L_{\text{Re}} = u \cdot \Delta t = \frac{u \cdot \Delta D}{u \cdot D} \frac{u \cdot \Delta D}{(dT/dr) \frac{AP}{T} + B_{\tau} \sqrt{T}}$$
(16)

终焰是一个予混火焰,可以用描述AP焰的方法来描述:[1]

$$L_{\mathbb{Z},\mathfrak{m}} = \binom{T_F}{T^s} \left(\frac{1}{dT/dr}\right) dT = \frac{T_F - T_S}{(dT/dr)_{T=T}}$$
(17)

 $\frac{dT}{dr}$ 为终焰的温度梯度, T^1 为 T_s - T_F 间的某一温度。上面几式中 $\frac{dT}{dr}$ 的计算方法见文献〔7〕

于是,终焰对HTPB燃面的热传导为;

$$Q_{0\times 2} = \lambda \frac{T_F - T_s}{T} = \lambda \frac{T_F - T_s}{L_{\text{Web}} + L_{\text{ER}}}$$

式中4为气体热传导系数。于是:

$$Q_{ox} = S_z \cdot Q_{ox2} + (1 - S_z) Q_{ox1}$$
 (18)

 $S.T_F(K)$ 为终焰的最高绝热温度,用最小自由能法[1]求得。

三、计 算 实 例

根据方程(1)、(2)和其中各参数的计算式编制计算机程序,在IBM-PC计算机上可以很快求出任何配方(不同AP粒径、级配、合量等)AP推进剂的燃速和压力指数。

1. *AP/HTPB*推进剂的模拟计算: 计算结果如表1、图 5、图 6 所示。从 中可看出, 本文提出的模型和模拟方法对压力指数进行计算时,相对误差小于10%的占81%,对燃速的

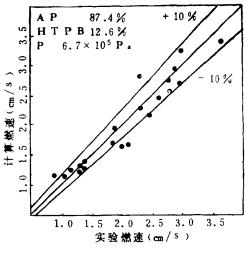


图 5 计算燃速与Miller实验比较

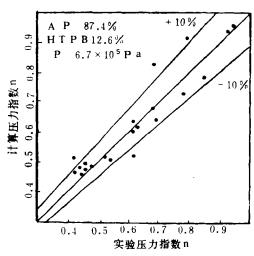


图 6 计算压力指数与Miller实验比较

数 十 计 其 值 哲 实 强 [1] 值 也 无 极

			茶	定数位的	颗粒百	分譽			然速(cm/s)	m/s)	压力	着
•ov	400	200	96	50	20	9	Ø	2.0	松	计算	松	计算
SD-2			31.58		13.68			42.11	2.977	3.230	0.916	0.926
SD-3					55.79			31.58	3.636	3.387	0.689	0.861
SD-4		31.58			24.21			31,58	2.847	2.929	0.797	0.916
SD-5	42.11				13.68			31.58	2.253	2.730	0.928	0.963
SD-6				31,58	13.68	31.58	10.53		2.903	2.659	0.621	0.630
SD-8				31.58	24.21		31.58		2.786	0.728	0.692	0.677
SD-9		31.58			24.21		31.58		2.743	2.491	0.771	0.712
SD-10	42.11				13.68		31.58		2.278	2.307	0.841	0.763
SD-12			31.58		13.68	42.11			2.626	2.410	0.617	965.0
SD-14		31.58			24.21	31.58			2.477	2.134	0.613	0.593
SD-15	42.11				13.68	31.58			1.824	1.947	0.690	0.636
SD-16		31.85		31.85	24.21				1.417	1.411	0.451	0.485
SD17			31,58		55.79				2.118	1.729	0.474	0.482
SD-18			42.11		45.26				1.803	1.631	0.437	0.479
SD-19		31,58			55.79				1.974	1.596	0.529	0.494
SD-20	42.11				45.26				1.405	1.387	0.610	0.521
SD-21	31.58	31.58		10.53	13.68				0.828	1.059	0.430	0.515
SD-22	31.58			42.11	13.68				1.316	1.294	0.458	0.499
SD-23		42.11		31.58	13.68				1.171	1.270	0.463	0.487
SD-24		31.58		42.11	13.68				1,364	1.348	0.449	0.482
SD-25	42.11			31.58	13.68				1.120	1.197	0.528	0.510

计算,相对误差小于10%的占77%,比PEM模型的计算精度¹¹提高了约15%,而且 从 表 1 的比较中还可看到,模拟计算中 揭示的规律和Miller实验揭示的规律是一致的。

2. 对 Ae/AP/HTPB推进剂的模拟计算:对本模型稍加修正^[9],可用于含铝推进剂的模拟计算,计算结果中相对误差小于10%的占90%以上^[9]。

另外,用此模型对某单位的十二种多级配实际应用的推进剂配方的燃速和压力指数,以及不同催化剂含量对燃速、压力指数的影响情况的模拟计算结果,其相对 误差 都 在10%以内。1980年文献 [6]报导的用 Glick-Condon统计模型的计算结果,相对 误差小于10%的只占33%,相比之下,我们的模拟计算要精确得多。

结 束 语

计算结果和实验结果的一致性表明,本文提出的主要观点及其数学处理是合理的。

- 1. AP在亚燃面层中就开始分解,并和HTPB发生非均相反应。
- 2. *AP*予混火焰在燃面附近呈圆台形向四周扩展,这个扩展对扩散混合过程有很大作用。
- 3. 热量传递在推进剂燃烧中起重要作用。燃面的AP部分主要接受AP焰的热传导,粘合剂部分接受终焰的热传导,整个燃面接受终焰的辐射传热。
 - 4. 整个推进剂的线性燃速应以处于连续相的惰性粘合剂的线性分解速度表示。

本模拟计算的特点是: 待定参数较少, 适用范围大, 计算精度高, 能揭示出推进剂的燃烧规律, 可用于燃烧性能的定量预估。

参考文献

- [1] Condon, J.A.efal: AD-AO56892(1978).
- [2] Beckstead, M.W.efal: AIAA J, Vol. 8, No. 12 (1970);
- [3] Hermance, C.F. AIAA J, Vol. 1, No. 9 (1968) .
- [4] 李秋田等:《淮进技术》,第3期(1985)。
- [5] 叶大伦: 《实用无机化合物热力学数据手册》(1982)。
- [6] Cohen, N.S. AIAA J, Vol.18, No.3, p277-293 (1980) 。
- [7] 赵银、田德全、江瑜: 《计算机与应用化学》4(1), (1987)。
- [8] 田德余: «化学推进剂能量学», (1983)。
- [9] 赵银、田德全、江瑜: 《航空动力学报》,第2卷,第2期(1987,。

A MODEL OF COMPOSITE SOLID PROPELIANT COMBUSTION

Zhao Yin Tian Deyu Jiang Yu (National University of Defense Technology)

ABSTRACT A comprehensive model describing the combustion of composite solid propellants has been developed in this paper. This model discusses in more detail the condensed-phase reactions, emphasizes the importance of the heat transfer in all forms on the burning surface and proposes that the linear combustion rate of propellant should be expressed by the Linear decomposition rate of the inert binder. A Large number of concrete calculations have also been made and compared to the experimental data. For the AP/HTPB propellants, the calculated results of which the relative error is Less than 10% make up 80% and for the AL/AP/HTPB, make up more than 90%.

SUBJECT TERMS Solid propellant, combustion, propellant decompsition.