

液体推进剂热稳定性研究方法探讨

燕 珂, 单世群, 王莉红, 韩 伟
(西安航天动力试验技术研究所, 陕西 西安 710100)

摘 要: 为研究液体推进剂的热分解特性, 利用差示扫描量热仪 (DSC) 和绝热加速量热仪 (ARC), 对自行研制的 3 种液体推进剂进行了热分解过程研究, 并对其热稳定性进行了探讨。分析了 DSC 和 ARC 两种方法在研究液体推进剂热分解方面的优劣性。

关键词: 液体推进剂; DSC; 热稳定性; ARC

中图分类号: V434-34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-9374 (2014) 02-0090-05

Research approach for thermal stability of liquid propellant

YAN Ke, SHAN Shi-qun, WANG Li-hong, HAN Wei
(Xi'an Aerospace Propulsion Test Technique Institute, Xi'an 710100, China)

Abstract: In order to investigate the thermal stability and thermal decomposition properties of liquid propellant, the thermal decomposition process of the three autonomously-developed liquid propellants is studied with differential scanning calorimeter (DSC) and accelerating rate calorimeter (ARC). The thermal stability of the three propellants is discussed in this paper. In the study on thermal decomposition of liquid propellant, the superiority and inferiority of the two methods based on DSC and ARC are analyzed.

Keywords: liquid propellant; DSC; thermal stability; ARC

0 引言

高能液体推进剂是一类致热不稳定物质, 在热作用下, 会或快或慢地发生分解反应, 并放出大量的热。当其分解反应的放热速度大于其体系向环境的散热速度时, 就会造成自身体系的热积累, 最终导致热自燃或热爆炸。从化学原理上说, 这一过程包含 2 个部分: 一个是热分解的初期阶段; 一个是热分解的快速反应阶段。前者便

指的是通常意义上的液体推进剂的热稳定性。

高能液体推进剂的热稳定性是研究液体推进剂在热积累过程中较慢的化学反应, 即延滞期较长的反应阶段。热稳定性是在一定热的作用下, 液体推进剂保持其物理、化学、爆炸性质不发生可觉察的或者发生在允许范围内变化的能力。高能液体推进剂由于其流动性、挥发性的特点, 目前, 人们对其热稳定性的测试方法、评估标准等问题尚没有统一标准, 现有的文献里基本是用液

收稿日期: 2013-08-13; 修回日期: 2013-08-29

作者简介: 燕珂 (1973—), 女, 高级工程师, 研究领域为液体推进剂研发

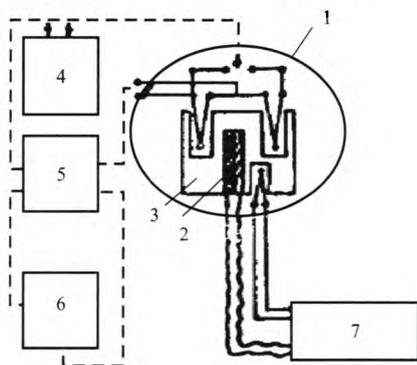
体推进剂的热分解温度作为其热稳定性的主要判据^[1-2]。所采用的方法主要是在理论上应用量子化学计算方法,从结构、热性质等方面预测热分解或建立起热分解反应模型或研究热分解机理等,在实验上采用 DSC、ARC 等多种手段研究其热分解过程和相关参数,探讨热分解机理和热分解动力学。本文分别采用 DSC 和 ARC 两种手段研究了自行研制的高能液体推进剂的热分解过程及其动力学参数,探讨了这类推进剂的热分解机理和热分解动力学。

1 DSC 实验部分

差示扫描量热仪 (Differential Scanning Calorimeter), 简称 DSC, 是热分析中的重要方法,也是常用方法。据 ICTA 的定义,该法是在程序控制温度下测量输入到物质 (试样) 和参比物的能量差与温度 (或时间) 关系的一种技术,它测量样品由于物理和化学性质的变化而发生的焓变与温度和时间的关系。许多研究人员已经将这种技术应用于固体含能材料的热性能研究^[3-4]。

1.1 仪器

采用德国 NETZSCH DSC 204 型差示扫描量热仪,其主要结构和原理^[5]如图 1 所示。



1 - 测量系统; 2 - 加热器; 3 - 均热块; 4 - 讯号放大器;
5 - 量程控制器; 6 - 记录仪; 7 - 温度程序控制仪

图 1 DSC 结构简图

Fig. 1 Structural drawing of DSC

1.2 实验条件

升温速率: 10 °C/min;

样品质量: 1~3 mg;

温度范围: 室温~450 °C;

样品皿: 铝皿, 三氧化二铝皿;

气氛: Ar, 25.0 mL/min。

1.3 实验方法

由于液体推进剂在受热分解时放热量很大,因此在测试时应减少取样量。采用铝坩埚内衬氧化铝坩埚,加盖完全封闭的方式进行 DSC 测试。

1.4 实验结果及分析

1.4.1 DSC 实验结果

首先研究了液体推进剂的 DSC 测试方法,并通过程序升温的 DSC 方法对 3 种液体推进剂的热分解温度进行了测试。A-1 为含有 1 个叠氮基的高能物质; A-2 为不含叠氮基和含有 1 个叠氮基的高能物质的混合物; A-3 含有 2 个叠氮基。

从测试结果看, A-1 热分解温度为 360 °C, A-2 热分解温度为 370 °C, A-3 热分解温度为 260 °C。A-1、A-2 两种液体推进剂热分解温度值比文献值高 30 °C^[6]。若以热分解温度作为液体推进剂热稳定性大小判据,这 3 种液体推进剂热稳定性顺序为: A-2>A-1>A-3。这一结果与从化合物结构分析得到的物质热稳定性趋势相一致。

1.4.2 分析讨论

最初测试采用普通铝样品皿装样和扎孔的方法进行样品 DSC 测试。结果发现,在温度升高至大约高于样品沸点 20 °C 时,样品已完全挥发。而此时, DSC 曲线没有表征出任何放热过程。这是因为测试的样品是液体,易挥发。而挥发性化合物在加热时的蒸发现象,可能掩盖它在相同温度范围内发生的放热现象。为了防止液体样品的挥发,后来在测试时采取减少取样量,并使铝样品皿完全封闭,温度从室温以每分钟 10 °C 的速率升至 500 °C 的方法,这样就得到了完整的样品热分解放热曲线。但是,在样品测试完成后,取出样品皿,发现铝皿内部表面有白色亮点,分析是由于样品对铝皿腐蚀引起的。为了解决这一问题,在铝样品皿内衬了一个氧化铝皿。但是这样就造成热传感器感应迟滞,引起误差,使峰型变平坦,不利于基线选取。

差示扫描量热仪作为现代热分析中的重要方法,由于它测试时所需样品量小,测试时间短 (一般为几个小时),已广泛应用于热力学和动力

学研究。但是,在文献上往往看到对同一物质给出不一致的热分析数据,使人们对DSC分析的应用有点畏缩不前。由于DSC测试时试样量非常小,通常为毫克级,如果是混合物,则会存在样品取样不均匀的问题。所以,测试结果不能代表处于非均相状态的大量物品的热稳定性能。另外,DSC测得的试样热分解温度往往比实际生产应用条件下的开始热分解温度要高。还有DSC的测试过程是一非绝热过程,因此,对样品热分解过程的压力和自加速温升速率的变化,极有可能得不到准确的结果。

另外,根据国际热分析标准化委员会的意见,认为DSC测试数据的不一致性很大一部分是由于实验条件不相同引起的^[7]。因此,在进行热分析时必须首先研究实验条件对所测数据的影响,确定并精确实验条件,而且,在发表DSC热分析数据时应给出测定时所采用的实验条件。

2 ARC 实验部分

绝热加速量热仪 (Accelerating Rate Calorimeter),简称ARC,是一种研究物质热分解的常用方法,该仪器的特点在于在测试过程中一旦监测到样品体系放热,便立即进入绝热模式,使样品分解或反应产生的热量全部用来提升自身温度,以模拟绝热条件下物质的热分解。与DSC相比,样品量大,灵敏度高,能够检测微弱的放热反应,精确地测得反应过程的温度变化及升温速率,为研究化学热力学提供了基础数据。

2.1 仪器

采用英国THTes-ARC型绝热加速量热仪,温度测试范围:常温,500℃;压力测试范围:1~200 bar。其主要结构和原理如图2所示^[8]。

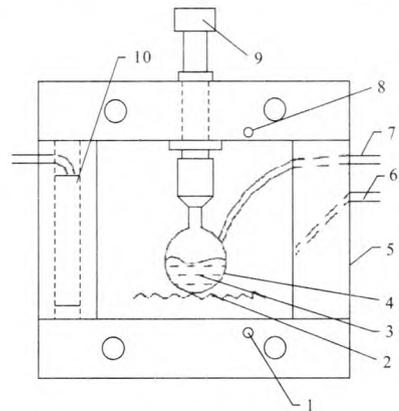
2.2 实验条件

样品质量:0.4 g;样品球类型:钛合金;样品球质量:8.6 g;开始温度:100℃;升温梯度:5℃;温度精度:0.01℃;等待时间:30 min。

2.3 实验方法

用注射器向样品球里迅速装入0.4 g的待测样品,把装好样品的样品球在绝热条件下加热到100℃,经过30 min的待机时间以使之达成热平

衡,然后观察其是否放热。未检出放热时,再把试样温度提高5℃,如上经过待机时间后再检查其放热情况,反复如此。当检测到开始放热时,实验系统便自动进入绝热控制,直至放热完全。系统会再次进入加热、等待、检测模式直至系统温度达到预先设置的终止温度,终止实验。



1-底部热电偶;2-辐射加热器;3-试样;4-样品球;
5-夹套;6-夹套热电偶;7-样品球热电偶;
8-顶部热电偶;9-压力传感器;10-加热器

图2 ARC反应炉结构简图

Fig. 2 Structural drawing of ARC reaction furnace

2.4 实验结果及分析

2.4.1 ARC 实验结果

采用绝热升温方法研究了A-2的热分解情况,测得了样品的初始放热温度、初始放热速率、最终放热温度、最大温升速率等数据。所得热分析曲线如图3和图4所示。

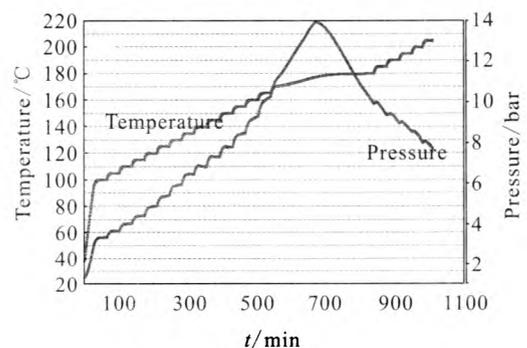


图3 温度、压力与时间关系曲线

Fig. 3 Curves of time versus temperature and pressure

从图3中可看出,样品A-2的起始放热温度为170.7℃。图4给出的A-2的初始放热速率为

0.05 °C/min, 最大温升速率为 0.074 °C/min, 达到最大温升速率时的温度为 175.7 °C。整个放热过程比较平缓, 放热速率不是很大, 放热速率随反应时间平缓增大, 放热量增加。压力随着分解反应的发生而迅速增大。

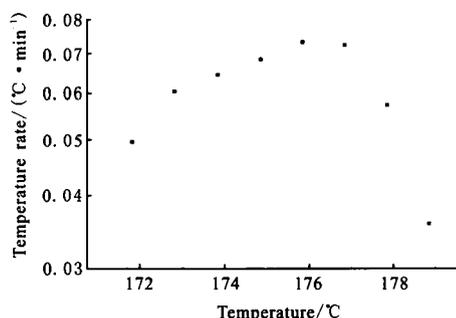


图 4 温升速率和温度的关系曲线

Fig. 4 Curve of relation between temperature and its ascending speed

2.4.2 分析讨论

从实验开始到分解反应发生, 样品的升温阶梯很平整, 到 170.7 °C 时, 压力迅速增大, 放热开始。175.7 °C 时压力达到了 13.876 bar, 这时压力突然下降, 分析是由于样品池密封部分泄漏导致, 而且压力的泄漏会引起热量损失。因此, 整个实验从 175.7 °C 分开, 之前的数据准确可靠, 之后的数据为不可靠数据。

ARC 是一种绝热量热仪, 其最大优点是通过确保反应物体系和环境之间有最小的热交换来达到绝热的条件, 尽可能准确的反映出物质热分解的实际情况。同时分析处理数据的方法成熟, 对物质热分解研究的准确性, 经历了时间和实验的验证, 广泛地应用在物质的热分析测试中, 尤其是液体试样^[9]。ARC 测试时, 试样量对物质的初始放热温度影响不大, 而对其放热影响较大。试样量大, 能更容易反应出物质的热性质, 但当物质发生分解反应的放热速率远远大于仪器的加热能力时, 系统和环境之间就会有一定的热交换, 绝热体系遭到破坏, 所得数据误差也会增大^[10]。所以, 在实验前要尽可能多地了解样品的信息, 以期达到获得最佳数据的 ARC 条件。

从上述数据看出, 通过 ARC 测得 A-2 的起

始放热温度为 170.7 °C, 而通过 DSC 测得 A-2 的热分解温度为 370 °C。如此之大的差别, 分析可能是由于以下原因: 因为 A-2 是由两种物质组成的混合物, 其中一种物质在 170.7 °C 发生分解放热, 而由于 DSC 测试的样品量少, 仪器灵敏度低, 所以这一阶段的放热未被检出。另外, 由于在 DSC 实验时, 采用的方法本身误差较大, 故 370 °C 这一热分解温度也可能是一错误信息。

3 结论

由于液体推进剂的易流动、易挥发特性, 其热分解测试必须在密闭容器中进行。现代的热分析仪器像高压 DSC 和 ARC 由于其样品池密闭、耐压, 因此在测定液体物质的热分解方面得到了广泛应用。

液体推进剂的热稳定性由放热初始温度、放热量、最大放热加速度 3 个参量综合表征, 放热初始温度体现了物质热分解反应的难易程度, 放热量体现了物质热分解反应的完全程度。最大放热加速度体现了物质热分解反应的激烈程度^[9]。

对于采用 ARC 与 DSC 分别测得物质的起始分解温度, DSC 测试的起始分解温度一般要高于 ARC 测得的起始分解温度。这是因为 DSC 测试属于非绝热体系, 在物质发生热分解的过程中, 与外界环境存在一定的热交换, 模拟不了真实的情况; 而 ARC 在测试过程中, 能形成一个相对绝热的体系, 推进剂在分解过程中产生的热量全部用于提高反应系统的温度, 更容易形成自加热分解反应, 模拟的情况也更接近实际。另外, ARC 的灵敏度比 DSC 高, 测得的起始分解温度越靠近真实值。因为从理论上说, 没有真正的起始分解温度, 而通过仪器测得的数据是由仪器的灵敏度决定的。因此, ARC 的测试结果更接近真实值。

参考文献:

- [1] 侯林法. 复合固体推进剂[M]. 北京: 宇航出版社, 1987.
- [2] 袁桂芳, 丁敦辉, 崔瑞禧, 等. 高氯酸铵 / 硝酸丁羟复合推进剂热感度及机械感度研究[J]. 固体火箭技术, 2002, 25 (4): 41-44.

- [3] 刘云飞, 安红梅, 杨荣杰, 等. 硝酸单元推进剂的燃烧性能研究[J]. 火炸药学报, 2001, 24(4): 48-49.
- [4] 何德昌, 徐军培, 刘德润. 反应度对 B 炸药热分解动力学参数的影响[J]. 火炸药学报, 2001, 24(3): 47-48.
- [5] 李余增. 热分析[M]. 北京: 清华大学出版社, 1987.
- [6] 高思秘. 液体推进剂[M]. 北京: 宇航出版社, 1989.
- [7] 刘子如, 刘艳, 范夕萍, 等. RDX 和 HMX 的热分解 I 热分解特征量[J]. 火炸药学报, 2004, 27(2): 63-66.
- [8] 陆燕. 四种液态含能材料热感度的探索性研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2008.
- [9] 蔡正千. 热分析[M]. 北京: 高等教育出版社, 1993.
- [10] 刘子如. 含能材料的热分析[M]. 北京: 国防工业出版社, 2008.

(编辑: 王建喜)

(上接第 81 页)

4 结论

基于真空舱内推力室逆置点火的理论计算与数值分析, 提出采用燃气导流的方式将燃气导向二次喉道扩压器以保证推力室点火时舱内的真空度的方案。对此方案, 进行了高空模拟试验, 单台与 4 台推力室同时逆置工作 1 s 时, 舱压都不同程度上升。4 台推力室工作时压力从 30 Pa 升高到 140 Pa, 单台推力室工作压力上升幅度相对较低达到 80 Pa, 数值模拟结果与试验测试结果基本相符。采用燃气导流措施有效降低了推力室逆置点火时舱压的上升幅度, 但是推力室的工作时间只有 1 s, 对于长程工作时的真空舱压力变化情况以及导流装置的热结构设计还有待进一步探索。

参考文献:

- [1] GEORGE O O, KONG C D, KYUNG H C. CFD analysis of pressure recovery in supersonic diffuser of a high altitude environmental test facility[EB/OL]. [2010-03-04]. <http://www.jsass.or.jp/propcom>.
- [2] MANIKANDA K R, BALASUBRAMANIAN S, KUMARRESAN K, et al. Performance characteristics of a gas cooler in a high altitude test facility[C]//Proceedings of the International Conference on Aerospace Science Technology. Bangalore: [s.n.], 2008: 248-258.
- [3] HYO W Y, SANGKYU Y, HONG G S. Flow dynamics at the minimum starting condition of a supersonic diffuser to simulate a rocket's high altitude performance on the ground[J]. Journal of Mechanical Science and Technology, 2009(23): 254-261.
- [4] BAUER R C, GERMAN R. The effect of second throat geometry on the performance of ejectors without induced flow, AEDC-TN-61-133[R]. USA: AEDC, 1961.
- [5] JONES W L, FRICE H G, LORENZO C F. Experimental study of zero-flow ejectors using gaseous nitrogen, NASA TN D-203[R]. USA: NASA, 1960.
- [6] 朱子勇, 李培昌, 瞿寿. 模型号火箭推力室高空模拟试验中扩压器的数值计算与试验比较[J]. 航天器环境工程, 2010, 27(2): 231-237.
- [7] 丁学进, 王志浩, 刘晓丽. 高空模拟试验台扩压器数值分析[J]. 西南大学学报, 2008, 23(2): 19-22.
- [8] 陈健, 吴继平, 王振国, 等. 高空模拟试验台主被动引射方案数值研究[J]. 固体火箭技术, 2011, 34(1): 126-129.
- [9] 何国强, 王国辉, 蔡体敏, 等. 高过载条件下固体发动机内流场及绝热层冲蚀研究[J]. 固体火箭技术, 2001, 20(4): 4-8.
- [10] 杨飒. 基于炭层孔隙结构的热化学烧蚀模型研究[D]. 西安: 西北工业大学, 2009.
- [11] 徐万武, 谭建国, 王振国. 高空模拟试车台超声速引射器数值研究[J]. 固体火箭技术, 2003, 26(2): 71-74.
- [12] 李纲. 固冲发动机高空模拟引射器设计与试验研究[J]. 南京理工大学学报: 自然科学版, 2008(2): 181-184.
- [13] 唐家鹏. Fluent 学习手册[M]. 北京: 人民邮电出版社, 2013.
- [14] 王福军. 计算流体力学分析 -CFD 软件原理与应用[M]. 北京: 清华大学出版社, 2004.

(编辑: 陈红霞)