

EPDM 绝热层的热化学烧蚀机理

金楠楠¹ 严聪¹ 李敏剑²

(1 空军工程大学导弹学院,三原 713800)

(2 中国人民解放军 63618 部队,库尔勒 841001)

文 摘 介绍了固体火箭冲压发动机 EPDM 绝热层的烧蚀过程及模型,在忽略粒子侵蚀和机械剥蚀的基础上,分析了 EPDM 炭化层表面的主要热化学烧蚀反应及烧蚀产物的确定方法,提出了炭化层烧蚀率的粗略预示方法,对 EPDM 绝热层的热化学烧蚀机理进行了初步探索。

关键词 固体火箭冲压发动机,EPDM 绝热层,热化学烧蚀

Thermochemical Ablation Mechanism of EPDM Insulator

Jin Nannan¹ Yan Cong¹ Li Minjian²

(1 Missile College of Air Force Engineering University, Sanyuan 713800)

(2 63618 Unit of the PLA, Kuerle 841001)

Abstract The EPDM insulator's ablating processes and some models for the solid ducted rocket motor are introduced simply and the main thermochemistry reactions on the insulator's surface and ablation products are analyzed based on the omitting of particle collision and mechanical impact. Approximating prediction of charring layer ablating was presented and the preliminary exploring of the thermochemical ablation mechanism of EPDM insulator was conducted.

Key words Solid ducted rocket motor, EPDM insulator, Thermochemical ablation

0 引言

固体火箭冲压发动机工作时,补燃室温度可达到 3 400℃,其烧蚀环境比一般火箭发动机的烧蚀环境更为恶劣,采用性能优异的炭化型绝热材料是目前各国普遍采用的一种方法。EPDM 橡胶因其密度在所有橡胶中是最低的,而且热分解温度高、热分解吸热大、耐热氧化性能好,充填系数大,与多种推进剂及壳体复合材料均有良好的相容性,目前在固体火箭冲压发动机中应用广泛。目前关于 EPDM 绝热层烧蚀机理的资料很少,系统介绍其热化学烧蚀机理的资料尚未见报道。本文主要介绍 EPDM 绝热层的烧蚀机理。

1 EPDM 绝热层的烧蚀过程及模型

1.1 烧蚀过程

根据烧蚀作用机理的不同,绝热材料烧蚀大致可以分为热化学烧蚀、粒子侵蚀和机械剥蚀三种。EPDM 绝热层的烧蚀过程可分为三个阶段^[1]。

第一阶段:升温阶段,从发动机开始工作到材料温度达到分解温度为止,时间约为零点几秒。这期间由于绝热层温度小于材料的热解温度,材料表面与燃气流中的氧发生化学反应,由于与燃气的接触面积很小,且燃气流速较高,因此这种反应可以忽略。

第二个阶段:分解阶段,为 600-1 200 K。分解反应是个吸热的过程,生成大量的气体,它们在衬层内压的作用下,由分解区经过多孔炭化层向内壁面上的燃气附面层喷射,使壁面得到冷却,同时也降低了换热系数。

第三阶段:烧蚀阶段,为 1 200-3 600 K。在这个过程中,炭化层与燃气中的氧化性成分和空气中的氧气和氮气发生化学反应,同时会受到高速气流的冲刷作用,因此炭化层被大量消耗,产生烧蚀。由于金属粒子能够增加比冲,提高发动机性能,贫氧推进剂普遍加入含有一定量的金属粒子(含量可高达 40%),因此在上述三个阶段中还伴有金属粒子对炭化层表面的撞击即粒子的侵蚀作用。

1.2 烧蚀模型

关于绝热层的烧蚀模型主要有以下几种。

二层烧蚀模型^[2-3]:烧蚀模型分为炭化层和原始材料层。

三层烧蚀模型^[4-5]:烧蚀模型分为表面炭化层、热解层和基体层。

四层烧蚀模型:烧蚀模型分为炭化层、热解层、原始材料层和隔热层。

收稿日期:2010-01-25;修回日期:2010-04-14

作者简介:金楠楠,1984 年出生,硕士研究生,研究方向:火箭发动机维修性、可靠性与全寿命研究。E-mail:nnk274147@sina.com

二层模型相当于将三层模型中的热解层简化为一个热解面,而四层模型相当于在三层模型的基础上加一个隔热层,由此可见,二层烧蚀模型和四层烧蚀模型都是以三层烧蚀模型为基础建立起来的。国内外采用较多的是三层模型,本文 EPDM 绝热层烧蚀也采用三层模型,烧蚀后的结构如图 1 所示。

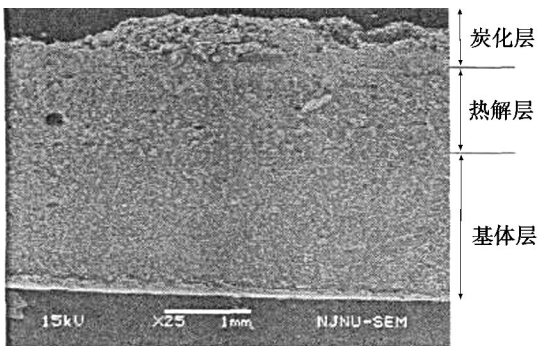


图 1 EPDM 烧蚀后的电镜扫描图

Fig. 1 SEM photo of EPDM structure after ablation

2 EPDM 绝热层热化学烧蚀反应及产物确定方法

2.1 绝热层表面发生的主要化学反应

EPDM 绝热层表面的化学反应非常复杂,要完全考虑所有化学反应几乎是不可能的。本文只是初步研究 EPDM 绝热层热化学烧蚀机理,一次燃气由某含硼贫氧推进剂产生,EPDM 绝热层位于补燃室头部以后至尾部、湍流充分发展的位置。为便于分析,作出如下假设:

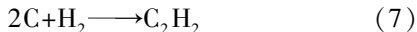
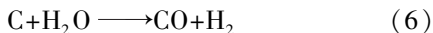
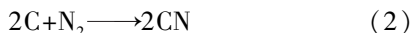
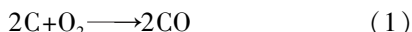
(1) 补燃室头部以后不存在涡旋,一次燃气流是平行流过壁面的;

(2) 一次燃气流与进气道的空气掺混燃烧充分,这意味着含量较少的 OH、H 等原子基团在富氧环境下已被空气氧化,不再通过附面层与炭化层的碳反应;

(3) 炭化层表面成分只有碳,忽略绝热层热解气体同炭化层表面的碳发生的反应;

(4) 不考虑粒子侵蚀和机械剥蚀对炭化层烧蚀的影响。

根据文献[6-7]确定的一次燃气的主要成分(没有 OH 基团,所以没有反应 $2C+2OH \rightarrow 2CO+H_2$),考虑燃气中含量较大成分,忽略含量较少成分,分析得出 EPDM 绝热层表面可能发生的主要化学反应大概有如下 7 种:



文献[8-9]还研究了碳的升华,即 $i(C) \rightarrow C_i$

(g) ($i=2,3,5,7$)对炭化层烧蚀的影响,由于在补燃室壁面 3 600 K 以上的高温中碳的升华产物量非常少,本文将其忽略。

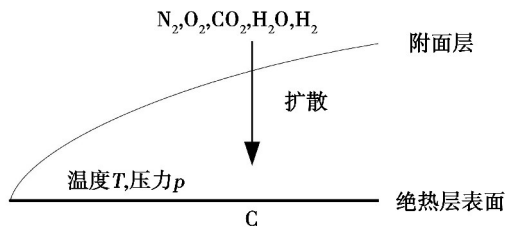


图 2 EPDM 绝热层表面化学反应物示意图

Fig. 2 Chemical reactants on EPDM insulator surface

2.2 绝热层表面烧蚀产物的确定方法

化学平衡法是确定一个复杂体系的最终产物的最常用的方法,但对于化学平衡,必须有一个合适的平衡判据。最小吉布斯自由能法是目前计算烧蚀产物最常用的判据,判别式如下:

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln J_p$$

式中, $\Delta_r G_m$ 是温度 T 下的摩尔反应吉布斯函数, $\Delta_r G_m^\ominus = RT \ln K^\ominus$ 是温度 T 下的标准摩尔反应吉布斯函数, K^\ominus 是标准平衡常数, J_p 是压力商,对于反应 $aA+bB = yY+zZ$ 来说,

$$J_p = \frac{\left(\frac{p_Y}{p^\ominus}\right) \cdot \left(\frac{p_Z}{p^\ominus}\right)}{\left(\frac{p_A}{p^\ominus}\right) \cdot \left(\frac{p_B}{p^\ominus}\right)} = \prod_B \left(\frac{p_B}{p^\ominus}\right)^{\nu_B}$$

再利用质量守恒方程 $\sum_{i=1}^n A_{ki} N_i = B_k$, [其中 A_{ki} 是为第 i 种物质分子式中的第 k 种元素下标值; N_i 为第 i 种物质摩尔数; B_k 为系统中第 k 种元素的固定的摩尔数(取决于初始条件); n 为物质的种类数量]和补燃室壁面附面层化学平衡时的温度 T 、压力 p 等初始条件,将体系中所有化学反应的平衡常数方程与所有的元素质量守恒方程进行联立,方程组即可封闭。经代数变换求解,即可得到热化学烧蚀态下的气态产物,其求解流程如图 3 所示,具体方法参见文献[10]。

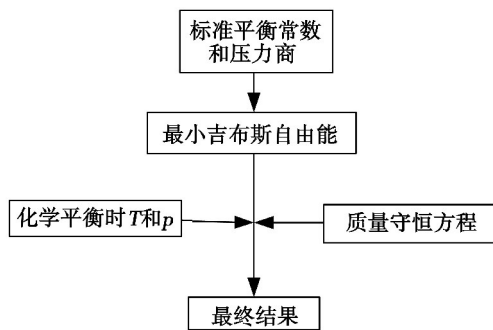


图 3 热化学烧蚀产物的计算流程图

Fig. 3 Calculation process of thermochemical ablative products

3 EPDM 绝热层烧蚀率预示公式

将上述化学反应中的气相反应物用 $i=1,2, \dots, 7$ (不同反应中的 N_2 视为不同物质),由阿累尼乌

斯公式可知,气相反应物的消耗率 ω_i 为

$$\omega_i = A_i \frac{\bar{M}_{gw}}{M_i} p_c Y_{iw} \exp\left(-\frac{E_i}{RT_w}\right)$$

$$\text{其中: } \bar{M}_{gw} = \frac{1}{\sum_{i=1}^7 \frac{Y_{iw}}{M_i}}$$

式中, A_i 为第 i 种组分的指前因子; \bar{M}_{gw} 为气体反应物的平均相对分子质量; M_i 为第 i 种气体反应物的相对分子质量; p_c 为燃烧室压力; Y_{iw} 为第 i 种反应物的质量; E_i 为第 i 种组分化学反应的活化能; T_w 为体系反应温度。

由此可求出炭化层中碳的消耗率

$$\omega_c = M_c \cdot \sum_{i=1}^7 \frac{n_i \omega_i}{m_i M_i}$$

式中, M_c 为碳的相对分子质量; n_i 为第 i 个反应中 C 的比例系数; m_i 为第 i 个反应中气相反应物的比例系数。

从而炭化层表面的烧蚀退移率 r_c 为

$$r_c = \frac{\omega_c}{\rho_c S}$$

式中, ρ_c 为炭化层密度; S 为炭化层表面积。

4 结语

EPDM 绝热层抗空气氧化与抗气流冲刷能力的强弱直接关系到固体火箭冲压发动机工作的成败,研

究富氧环境下 EPDM 绝热层的热化学烧蚀机理在固体火箭冲压发动机的研制与设计均占有重要地位。

参考文献

- [1] 陈铮. 固体火箭冲压发动机补燃室气粒反应数值模拟[D]. 南京:南京理工大学,2007
- [2] 徐善玮,侯晓,张宏安. 固体火箭发动机内绝热层烧蚀质量损失计算[J]. 固体火箭技术,2003,26(3):28-31
- [3] 丁海河,侯晓,陈林泉. 固体火箭发动机后效推力计算[J]. 固体火箭技术,2004,27(4):263-265
- [4] Frank M. The development of flame retardant test [J]. Rubber World, 1992, 206(2):40-42
- [5] A·达维纳[法]. 固体火箭推进剂技术[M]. 北京:宇航出版社,1997
- [6] 胡建新. 含硼推进剂固体火箭冲压发动机补燃室工作过程研究[D]. 长沙:国防科学技术大学,2006
- [7] 许超. 补燃室结构对冲压发动机二次燃烧影响研究[D]. 西安:西北工业大学,2007
- [8] Ryan Gosse, Graham V. Candler. Evaluation of carbon-carbon ablation models using a fully coupled CFD solver. AIAA2008-3908
- [9] Ryan Gosse, Edward Alyanak. Micro-mechanical ablation of carbon-carbon material[R]. AIAA2009-1564
- [10] 刘志刚,韩杰才,杜善义,等. 最小能量函数法求解碳基复合材料超高温烧蚀产物[J]. 复合材料学报,2006,23(4):83-87

(编辑 吴坚)

(上接第3页)

[16] Attia O, Kinloch A J, Matthews F L. The prediction of fatigue damage growth in impact damaged composite skin stringer structures[J]. Part I: theoretical modeling studies. Composites Science and Technology, 2003, 63(10):1463-1472

[17] Ki Weon K, Jung Kyu Kim. Fatigue life prediction of impacted carbon/epoxy laminates under constant amplitude loading[J]. Composites Part A, 2004, 35(5):529-535

[18] Ki Weon K, Jung Kyu Kim, Yong Su Kim, et al. Fatigue behavior of impacted carbon/epoxy laminates under 2-stage block loading[J]. Key Engineering Materials, 2006, 306/308(1):199-204

[19] 林智育,许希武. 复合材料层板低速冲击后剩余压缩强度[J]. 复合材料学报,2008,25(1):141-146

[20] 燕瑛,曾东. 复合材料层板低速冲击剩余强度的研究[J]. 航空学报,2003,24(2):137-139

[21] Fu Kuo Chang, Kuo-Yen Chang. A progressive damage model for laminated composites containing stress concentrations [J]. Journal of Composite Materials, 1987, 21(9):834-855

[22] Chang F K, Lessard L B. Damage tolerance of laminated composites containing an open hole and subjected to compressive loadings: Part I-Analysis [J]. Journal of Composite Materials, 1991, 25(1):42-43

[23] Tan S C, Perez J. Progressive failure of laminated composites with a hole under compressive loading [J]. Journal of Reinforced Plastic Composites, 1993, 12(4):1043-1057

[24] Hou J P, Petrinic N, Ruiz C, et al. Prediction of impact damage in composite plates [J]. Composites Science and Technology, 2000, 60(2):273-281

[25] Camanho P P, Matthews F L. A progressive damage model for mechanically fastened joints in composite laminates [J]. Journal of Composite Materials, 1999, 33(6):2248-2280

[26] Nguyen B N. Three-dimensional modeling of damage in laminated composites containing a central hole [J]. Journal of Composite Materials, 1997, 31(17):1672-1693

[27] 程起有,童小燕,姚磊江,等. 复合材料层压板低速冲击响应的有限元分析[J]. 飞机设计,2008,23(1):50-54

[28] 张彦,来新民,朱平,等. 复合材料铺层板低速冲击作用下损伤的有限元分析[J]. 固体力学学报,2006,27(3):237-242

[29] 张华山,黄争鸣. 复合材料层压板低速冲击承载能力的细观力学有限元模型[J]. 玻璃钢/复合材料,2008(9):12-17

(编辑 吴坚)