

改善含硼高能贫氧推进剂燃烧特性的技术途径

张炜 朱慧 方丁酉

(国防科技大学 504 教研室, 长沙 410073)

摘要 综述了国内外对含硼贫氧推进剂燃烧特性及其改进技术的研究成果。结果表明, 硼粉具有高燃烧热值, 但点火性能和燃烧特性较差, 采用硼粉表面包覆、添加易燃金属和高能粘合剂等技术是改善硼粉点火和燃烧特性的有效途径。

关键词 含硼推进剂 硼粉 贫氧推进剂 燃烧特性

中图分类号 TQ038 O613.81

1 引言

火箭冲压发动机所用的贫氧推进剂有其特殊要求。一般希望贫氧推进剂在燃气发生器中的一次燃烧既能提供足够的热值以维持其自热燃烧, 又能产生一定量的富燃燃气, 使冲压发动机获得较高的能量水平。硼燃料比常规碳氢燃料具有更高的能量, 是潜在的高能贫氧推进剂。

2 硼颗粒的点火与燃烧^[1~6]

含硼贫氧推进剂的主要问题是硼粉点火和燃烧困难。这是因为硼粉本身的点燃温度高(一般认为硼的点燃温度为 1900K), 硼粉被燃烧过程中产生的粘性很强的硼氧化物(B_2O_3)所包围, 使得硼粉的点火、燃烧难以进行。实验结果表明, 硼粉的点火分为低速和快速反应两个阶段。在环境温度低于 B_2O_3 沸点(约为 2316K)时, 除了硼粉表面上缓慢的表面放热反应外, 硼粉的燃烧需要经历金属从氧化物层渗出或氧化剂从硼氧化层渗入过程方能发生反应, 因此反应速度比较低。实验可以观测到硼粉颗粒上短时间、不连续的小亮点。但随着硼的氧化, 氧化层变厚, 反应物的扩散变难, 导致氧化反应速度降低, 亮点随后消失, 硼粉颗粒熄火。一旦温度升高至氧化硼的沸点以上, 硼氧化物开始扩散气化, 当硼颗粒外层硼的氧化物完全气化后, 硼颗粒直接暴露在高温氧化性气氛中, 能够发生快速点火、燃烧。

另一方面, 硼粉的燃烧过程与 Al、Mg 和 Li 等轻金属不同。轻金属的熔点和沸点较低, 一般在高温富氧环境中经历气化、点火、燃烧等过程。但硼的熔点和沸点较高, 硼粉只能在其表面上发生多相反应。燃烧反应涉及复杂的反应历程, 生成许多中间产物, 最终的

稳定产物为 B_2O_3 。从能量角度看,生成液态 B_2O_3 最佳。生成气态 B_2O_3 或某些挥发性硼化合物(如 HOB0)会使发动机性能降低。

硼颗粒外表面的氧化硼抑制了硼颗粒的燃烧。Macek^[7]研究了硼颗粒燃烧与粒径的关系。硼的点火温度为维持硼燃烧所必需的最低温度。当颗粒的尺寸很小时,点火温度与粒径没有关系。当空气干燥、大气压为 0.1MPa、氧的量为 0.2mol 时,如果硼颗粒直径为 $1\mu m$,点火温度为 1980K;硼粒径为 30~40 μm 时,点火温度为 1920~1930K。如果颗粒很大(35 μm 以上),则燃烧时间与颗粒直径的平方成正比,与燃烧压力无关,因而硼颗粒的动力学特性仅仅表现为扩散现象。如果颗粒很细,燃烧时间与颗粒的直径成正比,燃烧速率受化学动力学过程控制,与压力大小有关。对于含氧 20%、氮 80% 的气体混合物,当温度为 2240K 时,如果硼颗粒直径为 $1\mu m$,则燃烧时间为 1.5ms。由于颗粒在燃烧室中滞留的时间相当短,因此在贫氧推进剂中应该选用非常细的金属颗粒。通常所使用的颗粒直径都不大于 3 μm 。

关于硼颗粒的点火、燃烧模型主要有三种:(1) King 等人^[8]认为,氧从氧化硼外层向内层扩散,并在硼表面发生缓慢的氧化反应。当硼颗粒被加热到足够高的温度时,硼颗粒表面氧化物开始气化,氧化层厚度变薄直到全部消失。即氧化层消失是硼点火、快速燃烧的必要条件;(2) Glassman 等人^[9]指出,硼在氧化硼内的扩散能力强于氧在其中的扩散能力,因此硼的氧化反应可能发生在氧化硼与气体界面处;(3) 组合模型,即同时考虑硼和氧在氧化层内的扩散。但目前应用 King 模型最多。

3 改善含硼推进剂燃烧的技术途径

多年来对硼燃烧的大量研究表明,采用适当方法改善含硼推进剂中硼颗粒的燃烧环境可以获得高的燃烧效率。一般采用的方法有:(1) 用某些添加剂包覆硼颗粒,通过与氧化硼的反应或包覆物自身的放热反应除去氧化层;(2) 采用添加易燃金属或高能粘合剂的方法,提高贫氧推进剂的燃烧温度或增加氧化剂与燃料反应的放热值,从而改善含硼推进剂的燃烧。

3.1 加入添加剂

在含硼推进剂中添加点火性能较好的金属,如 Mg、Ti、Zr 和镁铝合金等,通过易燃金属的燃烧,提高硼颗粒周围温度,减小硼颗粒的点火延迟期。如加入 B/Ti(9/1)组成的共混颗粒,两种金属的放热反应: $2B + Ti \rightarrow TiB_2$ 可以产生足够的热量使 B_2O_3 氧化层在 25ms 内完全除去,使硼颗粒迅速点火。而同样条件下,纯硼颗粒 65ms 后仍未点燃。

用碳化硼(B_4C)取代硼。 B_4C 的热值虽略低于硼,但其热值仍很高(5.2×10^4 $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$)。另外,由于碳化硼的密度高(为 $2.5\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$),所以其容积热值与硼相近。碳化硼的燃烧性能与硼相似或稍差,但碳化硼成本低。

加耐熔材料(如陶瓷粉末),以免硼进一步结块。但这种方法将使推进剂能量降低。

加某些化合物(如 LiF),与 B_2O_3 反应后同样使 B_2O_3 迅速离开硼表面。

Tsujikado 等人^[10,11]研究发现,在硼中搀混 20% 以下的镁或镁铝合金,在高氯酸铵中掺少量钾盐,可以显著降低留在燃气发生器中的固体残渣,并可确保其在冲压燃烧室内的二次燃烧。典型的贫氧推进剂实验配方如表 1 所示,该推进剂比冲为 $10.5\text{kJ} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$;添

加 Fe_2O_3 , 燃气压力为 10MPa 时的燃速为 $10 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$; 添加 LiF, 燃气压力为 3MPa 时的燃速为 $1.5 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

Besser^[12]认为,从工艺性能、燃烧特性和排气效率等方面综合考虑,当前高能推进剂中可实现的配方是:50%硼、5%铝、20%~25%AP和20%~25%粘合剂,其热值为 $4.0 \times 10^4 \sim 4.2 \times 10^4 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ (容积热值为 $6.8 \times 10^6 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-3}$), I_{sp} (海平面、马赫数 $M = 2.5$) 为 $14 \text{ kN} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

在文献[13]中,作者从冲压发动机的性能出发提出了对贫氧推进剂能量的要求。大量实验和理论研究表明,要提高贫氧推进剂的能量(如比冲达到 $10 \text{ kN} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$ 以上),必须在推进剂中添加硼。另一方面,为了保证发动机有足够的推力,对推进剂燃速有一定要求。显然,燃气发生器中推进剂药柱的结构及燃面结构决定了对推进剂的燃速要求。当比冲为 $10 \text{ kN} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时,在海平面、马赫数为 2 的条件下飞行,端面燃烧药柱的燃速要在 $10 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ 以上,而内孔燃烧药柱推进剂燃速应该在 $1.5 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ 左右。在 3~7MPa 条件下,含 40% B 和 40% 氧化剂贫氧推进剂基础配方为:含 10% 镁铝合金的硼为 40%,含 33% KP 和 67% AP 的混合氧化剂为 40%,HTPB 为 20%。添加氧化铁可提高推进剂燃速,添加 LiF 可降低燃速,其配方见表 2,燃速规律见图 1 和图 2。

表 2 实验用贫氧推进剂组成

Table 2 Experimental formulations of some fuel-rich propellants

推进剂	HTPB 粘合剂	硼 ¹⁾		镁铝合金		过氧酸铵		过氧酸钾		氧化铁/氟化锂		%
		1 μm	15 μm	15 μm	2 μm	10 μm	200 μm	30 μm	200 μm	/Phr	/Phr	
XHB-OO-1	20	3	33	4		26.7		13.3				
XHB-FQ-1	20	3	33	4		26.7		13.3		2		
XHB-OO-2 ²⁾	33.3	30		3.3		22.3		11.1				
XHB-FQ-2 ²⁾	33.3	30		3.3		22.3		11.1		2		
XLB-OO-1	20		36		4		26.7		13.3			
XLB-LF-1	20		36		4		26.7		13.3			

注: 1) 直径为 $1\mu\text{m}$ 的硼是非晶型, $15\mu\text{m}$ 是晶型;

2) 仅用非晶型硼,需要较高含量的粘合剂以达到需要的机械性能。

文献[5]报道,在燃气发生器中硼含量高的贫氧推进剂(50%左右)燃烧出现了以大约 100~300ms 为特征时间的周期性燃烧现象。这个周期包括三个主要阶段:(a)在贫氧推进剂凝结表面以下,发生慢速、不发光的或发光的爆燃;(b)成块的扇状物和成层的凝结物进入气相;(c)金属凝结块的燃烧和未燃烧的高速颗粒流。但是一般硼颗粒在燃气发生器中几乎不能发生快速燃烧。

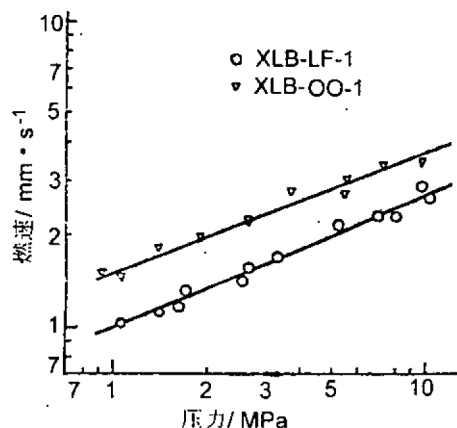


图1 高燃速贫氧推进剂的燃速特性

Fig.1 Burning rate of high burning rate boron-based fuel-rich propellants

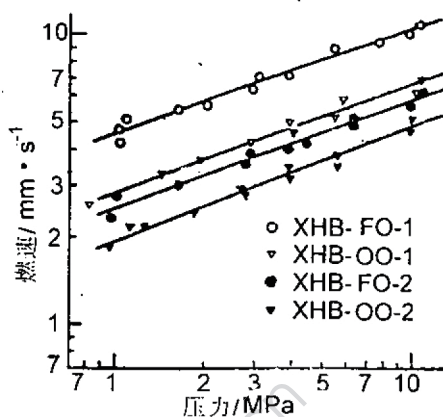


图2 低燃速贫氧推进剂的燃速特性

Fig.2 Burning rate of low burning rate boron-based fuel-rich propellants

桑原卓雄等^[14]研究了硼含量和粒度对贫氧推进剂能量特性和燃烧性能的影响。能量性能理论计算的配方为: 30%HTPB、硼含量在 20%~40%之间变化, AP 在 50%~30%之间变化。能量计算结果表明: 含硼推进剂的比冲随空燃比 ϵ 增加而增加, 比冲随硼含量升高的而增加; 当硼的体积分数增加时, 推进剂燃烧产物中硼增多。硼的体积分数小于 10% 时, 硼在燃气发生器中反应结束。含硼推进剂燃速实验结果显示, 减小硼的粒度, 有助于提高推进剂燃速, 但燃速压力指数升高。直联式固体火箭冲压发动机实验结果为: 粒度较小的硼颗粒推进剂燃烧效率较高; 粒径增加, 燃烧效率降低; 在冲压燃烧室轴线方向安排多组进气道时推进剂的燃烧效率明显高于只有一组进气道的设置。

文献[15]报道了在非壅塞式燃气发生器中使用贫氧推进剂的燃速特性研究结果。对于非壅塞式燃气发生器, 要求贫氧推进剂能在与冲压补燃室压力基本相同的压力 (1MPa 以下) 下稳定燃烧。该研究采用的推进剂为 AP/CTPB 系列, 其研究结果为:

(1) 不含硼的无金属推进剂 (50% AP 和 50% CTPB) 在 5MPa 以下不能独立燃烧。而含硼推进剂在 5MPa 以下仍能稳定燃烧。固定 AP 含量 (50%), 增加硼含量 (从 5%~25%) 时, 推进剂燃速升高, 燃速压力指数在 0.3~0.4 之间基本不变。

(2) 在 0.2MPa 压力下推进剂燃烧表面温度分布显示, 含 25% 硼的推进剂燃烧表面温度为 710K, 固相反应层厚度为燃烧表面下约 30 μ m、610K 处到燃烧表面, 而含 10% 硼的推进剂燃烧表面温度为 840K, 固相反应层厚度为燃烧表面下约 40 μ m、630K 处到燃烧表面。这说明硼含量增加, 推进剂燃烧表面温度降低, 固相反应层厚度减小, 但固相反应层起始温度均在 AP 分解温度左右。

(3) 根据燃烧表面温度测量结果可以计算推进剂的凝聚相反应热。计算结果表明, 增加贫氧推进剂中硼含量, 凝聚相反应热增大。

(4) 作者提出了一个含硼贫氧推进剂燃烧模型。含硼贫氧推进剂的中止燃烧燃面照片显示, 在燃烧表面下约 30 μ m 处有很多孔隙, 这可能是 AP 分解后造成的。图 3 比较了

火箭推进剂和贫氧推进剂燃烧状态的差异。火箭用复合推进剂中 AP 含量为 70% ~ 80%, AP 分解时引起周围粘合剂同时分解;而在 AP 含量较少的贫氧推进剂中,因为燃料比例增加(包括粘合剂和金属添加剂),AP 分解时的反应热不足以使周围粘合剂全部分解,因此在贫氧推进剂燃烧表面上存在粘合剂单独分解的区域。图 4 为含硼贫氧固体推进剂燃烧模型示意图。作者认为,固相反应区是以 AP 分解开始为起点到粘合剂完全分解为终点的区域。在该区域中,AP 颗粒先分解并产生气态产物,该反应热使 AP 周围粘合剂发生部分分解,这样就造成 AP 颗粒周围为气相,而部分粘合剂则进行凝聚相分解。在添加硼时,凝聚相发生的硼氧化反应放热为附近粘合剂提供了热量,促进了粘合剂的分解。

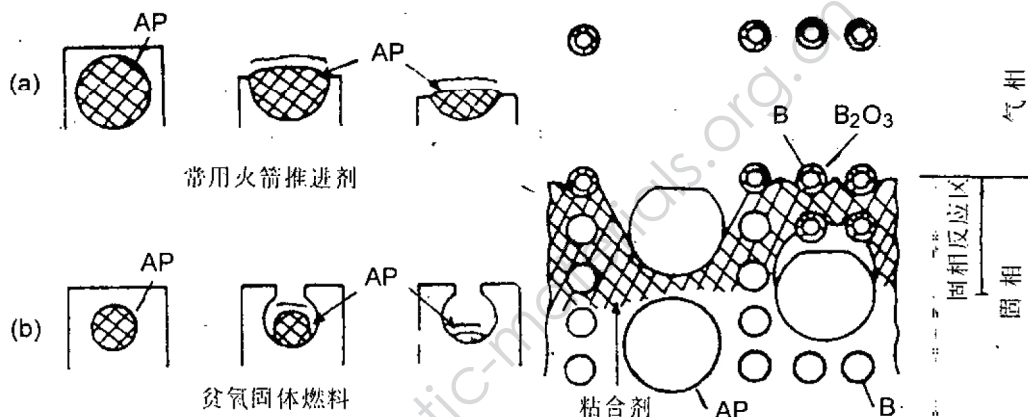


图3 火箭推进剂与贫氧推进剂的燃烧状态

Fig.3 Combustion schematic of rocket propellant and fuel-rich propellant

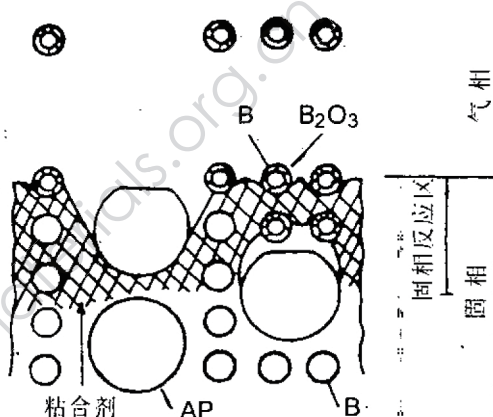


图4 含硼贫氧推进剂燃烧模型

Fig.4 Combustion model of boron-based fuel-rich propellant

Kubota 等人^[16]研究了硼含量对 AP/CTPB 贫氧推进剂燃烧特性的影响。该推进剂含 30% CTPB、70% AP 和硼粉。药条燃速测试结果(如图 5 所示,其中硼含量为 30%)说明,硼粉粒径(ϕ)减小,贫氧推进剂的燃速增加,燃速压力指数也较高;硼粉粒径为 2.7 μm 时压力指数为 0.61,而硼粉粒径为 9 μm 时燃速压力指数则减小到 0.17。这些数据说明 AP/CTPB/B 推进剂的燃速对硼粉的粒径和含量非常敏感。

3.2 硼颗粒表面包覆

3.2.1 用 LiF、氟橡胶或硅烷包覆

Liu T K 等人^[17]研究了用 LiF/Viton A(氟橡胶)和硅烷包覆硼颗粒对含硼贫氧推进剂

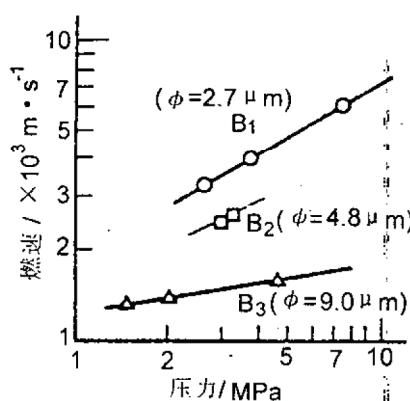
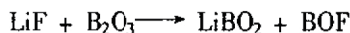


图5 含硼贫氧推进剂的燃速特性

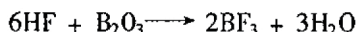
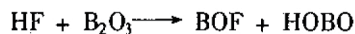
Fig.5 Burning rate of boron-based fuel-rich propellant with different particle size

的影响。实验中采用的是无定形硼(纯度为 90%~92%, 平均粒径为 $2\mu\text{m}$), 实验推进剂为 B/MA(镁铝合金)/AP/HTPB, 其中含 37% 硼, 8% 镁铝合金。

采用 LiF 包覆的目的是消除 B_2O_3 层并形成低熔点共熔物, 促进点火。



含氟 66% 的 Viton A 分解产生 HF, 并进一步与氧化硼反应生成 BOF 和 BF_3 气体, 去除氧化硼。



但后一反应产生的酸性物质对推进剂固化不利。采用硅烷包覆旨在改变硼的表面性能, 改善工艺特性。

药条燃速测试结果表明, 与基础配方相比, 硼颗粒包覆后的推进剂在低压下燃速降低, 高压下燃速略有增加, 即燃速压力指数升高。用 LiF 和硅烷包覆的硼颗粒推进剂低压燃速降低, 高压燃速与基础配方燃速相近, 而含 Viton A 包覆的硼颗粒推进剂燃速则明显降低。用透明燃烧仪观测发现, LiF 包覆的硼颗粒推进剂燃烧最剧烈, 即燃面上喷射出更多的白炽颗粒, 表明用 LiF 包覆的含硼推进剂更容易点火。

激光点火实验发现用 LiF 包覆的含硼推进剂点火延迟时间最短, 用 Viton A 包覆的含硼推进剂点火延迟时间最长。在低热流量下点火过程受 AP 分解的控制, 而在高热流量下点火过程为凝聚相反应控制。硼表面包覆材料对整个点火机理起重要作用。

3.2.2 用氧化剂或含能粘合剂包覆

用氧化剂或含能粘合剂(如 GAP)包覆硼颗粒。即利用含能粘合剂分解时放出的大量热, 来加热硼颗粒及其氧化层, 缩短点火延迟时间。

李疏芬等人^[18]研究了 AP、KP 和 LiF 包覆硼颗粒对贫氧推进剂热分解性能的影响。实验结果显示, 用上述材料包覆的推进剂高温热分解提前, 反应热增加, 说明硼颗粒的包覆对提高硼的反应性能是有效的, 尤其是 KP 包覆效果最佳。

3.3 用含能粘合剂取代惰性粘合剂

3.3.1 采用聚四氟乙烯等含氟化合物, 利用硼与氟之间的强烈氧化反应使硼颗粒加热, 并提高燃速。但这种氧化作用在吸气式推进中是一种浪费, 即燃烧性能的提高以能量降低为代价。

3.3.2 采用硼-叠氮粘合剂, 可用的叠氮粘合剂有 GAP、BAMO/NNMO 和 BAMO/THF 等。这种方法是利用含能粘合剂快速分解所放出的能量来加快硼颗粒的氧化速度。

Vigot 等人^[19]对直径为 100mm 的缩比固体火箭冲压发动机的燃烧性能进行了研究。研究发现:

- 燃气发生器的面喉比 K 大于 75 时, 燃烧效率(η_c)也较大, η_c 随 K 值减小而降低。
- 非壅塞式燃气发生器在冲压燃烧室空气马赫数为 0.41, T_{10} 为 510K 条件下, 减小空气流量使冲压补燃室压力从 0.55MPa 降至 0.20MPa, 燃烧效率也从 0.75 降至 0.60。
- 进入冲压燃烧室空气温度增加, 如从 520K 升高到 650K, 燃烧效率提高 20%。
- 在同样条件下(M 为 2, 推力系数为 0.55), 若给定系统的长度, 则含硼推进剂的发动机射程增加 20%; 若给定射程, 系统长度可缩短 10%。

Kubota 等人^[20,21]对固体火箭冲压发动机用贫氧推进剂进行了研究。研究发现用 AP 和碳氢粘合剂构成的贫氧推进剂燃速很低,燃速压力指数也很小,难以满足实际需要。后来他们采用高能叠氮粘合剂——GAP,其特点是生成焓为正值,因此能量高(在空燃比为 14 时推进剂的比冲可以达到 $7.64\text{kN}\cdot\text{s}\cdot\text{kg}^{-1}$),本身可以靠自热维持燃烧,燃烧温度低。

无金属添加剂的 GAP 贫氧推进剂能量特性如图 6 和图 7 所示。由图中可以看出,在空燃比较大的前提下,GAP 贫氧推进剂的能量明显高于由碳氢粘合剂构成的贫氧推进剂和双基推进剂。但 GAP 推进剂在空燃比为 5 左右燃烧温度达到最高值(2500K)。

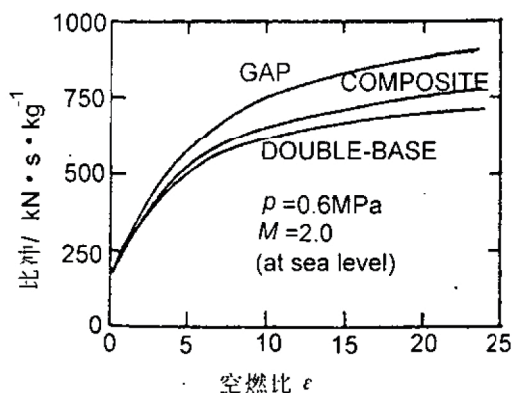


图 6 三种贫氧推进剂的能量特性

Fig.6 Combustion characteristics specific impulse of three propellants

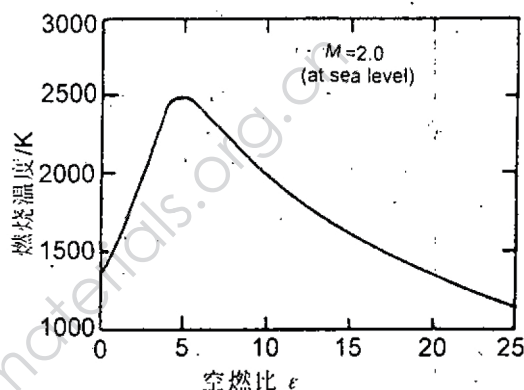


图 7 GAP 贫氧推进剂的燃烧温度

Fig.7 Flame temperature of a GAP-bonded fuel-rich propellant

他们用燃速仪和直联式、半自由射流式冲压发动机对贫氧推进剂的实验研究表明,与由碳氢粘合剂组成的贫氧推进剂相比,含 GAP 贫氧推进剂的燃烧特性大大改善,具体表现在:即使在推进剂氧含量很低时,推进剂燃速仍可以达到较高的值(在 3MPa 下可以达到 10mm/s 以上);当燃烧室压力为 0.47~0.51MPa,特征长度为 1.5m,空燃比为 14 时,冲压补燃室的燃烧效率达到 90% 以上。而且 GAP 推进剂的低燃烧温度有助于燃气发生器喷管喉部流量调节机构的热防护。

4 结 论

由于硼粉燃烧热值高,因此含硼高能贫氧推进剂构成的固体火箭冲压发动机比冲可以达到 $10\text{kN}\cdot\text{s}\cdot\text{kg}^{-1}$ 以上,是一种较理想的贫氧推进剂。但是它的实用性取决于该类推进剂中硼粉点火性能的改善和燃气发生器中固体残渣量的减少幅度。采用硼粉表面包覆、添加易燃金属和高能粘合剂等技术是改善硼粉点火和燃烧特性的有效途径。

参 考 文 献

- 1 久保田浪之介. 日本航空宇航学会. 1991, 39: 345
- 2 毛根旺, 何洪庆. 推进技术, 1993, (1): 1
- 3 刘兴洲等. 飞航导弹动力装置. 导弹与航天丛书, No. 101. 北京: 宇航出版社, 1992.
- 4 汪亮. 1996 联合推进会议论文集. 南宁, 1996.
- 5 刘克珩译. 飞航导弹, 1987, 11: 32
- 6 戴耀松. 推进技术, 1987, (5): 40
- 7 Macek A. 14th Symp. (Int.) on Combust., 1972. 1401.
- 8 King M K. Combust. Sci. Tech., 1974, 8(4): 243
- 9 Glassman L, et al. 20th Symp. (Int.) on Combust., 1984. 2057
- 10 Tsujikado N. ISABE 83-7000.
- 11 Tsujikado N. ISABE 85-7002.
- 12 Besser H L. AGARD-CP-307, 1981
- 13 崔永春译. 飞航导弹, 1986, (9): 41
- 14 桑原卓雄等. 防卫技术, 1992, 1: 2
- 15 王永寿译. 飞航导弹, 1995, (12): 34
- 16 Kubota N, et al. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 1992, 17: 303
- 17 Liu T K, et al. Propellants, Explosives, Pyrotechnics., 1991, 16: 156
- 18 李疏芬, 金荣超. 兵工学报(火化工分册), 1997, (1): 1
- 19 Vigot C, et al. In: Kuo K K. Combustion of Boron-Based Solid Propellants and Solid Fuels. Boca Raton: CRC Press, 1993.
- 20 Kubota N, Kuwahara T. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 1991, 16: 51
- 21 Kubota N, et al. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 1991, 16: 287

COMBUSTION CHARACTERISTICS OF BORON-BASED FUEL-RICH PROPELLANT AND ITS MODIFICATION

Zhang Wei Zhu Hui Fang Dingyou

(National University of Defense Technology, Changsha 410073)

ABSTRACT The characteristics of the boron-based fuel-rich propellant and its modification techniques are reviewed. It is well known that the combustion heat of boron is very-high but its ignition and combustion behaviors are much poor. It is reported that these shortcomings can be improved by coating boron powder to dispel the B_2O_3 skin, adding some inflammable metals and energetic binders.

KEYWORDS boron, boron-based propellant, combustion characteristics, fuel-rich propellant.