

含硼富燃料推进剂凝相反应对低压燃烧的影响^{*}

王英红, 李葆萱, 李进贤, 肖秀友, 邵红勤

(西北工业大学 航天工程学院, 陕西 西安 710072)

摘 要: 用差示扫描量热 (DSC) 和热重分析法 (TGA), 分析、研究了含硼富燃料推进剂的热分解特性; 并测量了推进剂的爆热和燃速, 比较了 AP 包覆硼粒子对推进剂燃烧性能的影响。实验结果表明: 含硼富燃料推进剂各组分含量相同时, 在硼粒子表面包覆 AP 提高了推进剂的爆热, 其中凝相放热量增加, 气相放热量减少; 而推进剂的低压燃速提高了。分析表明促进凝相反应有利于含硼富燃料推进剂低压燃速的提高。

关键词: 贫氧富燃料推进剂; 硼化物推进剂; 低压燃烧; 燃烧性能

中图分类号: V512.4

文献标识码: A

文章编号: 1001-4055 (2004) 02-0170-03

Effect of condensed phase reaction on combustion of fuel-rich solid propellant based on boron in low pressure

WANG Ying-hong, LI Bao-xuan, LI Jin-xian, XIAO Xiur-you, TAI Hong-qin

(Coll. of Astronautics, Northwestern Polytechnic Univ., Xi'an 710072, China)

Abstract: The pyrolysis behavior of the fuel rich propellant based on boron was analysed and researched by thermalgravimetry analyse (TGA) and differential scanning calorimeter (DSC). The difference of the burning peculiarity between propellants whose boron was coated with and without AP was compared by measuring the explosive heat and burning rate of the propellants. The results showed: When the propellants' formations are the same, coating boron with AP can increase the explosive heat. Condensed phase releasing heat is increased and gas-phase releasing heat is decreased. The burning rate in lower pressure increase. Thus, improving the condensed-phase reaction can increase of the burning rate for fuel-rich propellant with boron in low pressure condition.

Key words: Oxygen-poor fuel-rich propellant; Boron compound propellant; Low pressure combustion; Combustion performance

1 引 言

富燃料推进剂的燃烧性能对固体火箭冲压发动机性能有着重大的影响。对于药柱端面燃烧的非壅塞式燃气发生器, 要求含硼富燃料固体推进剂能在与冲压补燃室压强基本相同的压强 (0.2 MPa~1 MPa) 下稳定燃烧, 并具有较高的燃速和压强指数。

含硼富燃料固体推进剂燃烧过程与一般固体推进剂相似, 是由一组同时发生在气相、凝相的化学反应以及扩散、传热等物理过程所构成的一种相当复杂的物理-化学过程。一般固体推进剂的整个燃烧过程

在高压下, 主要由火焰区气相反应所控制; 低压下, 主要由燃烧表面及亚表面的凝聚相反应所控制^[1,2]。对含硼富燃料推进剂在低压下的燃烧控制步骤是否也有相同的规律, 本文研究了含硼富燃料固体推进剂的凝聚相放热量对低压燃速的影响。

2 实验及其结果

实验采用 B/AP/MA/HTPB 配方, MA 为 1:1 的镁铝合金, 含量为 8%, HTPB 粘合剂体系的含量均为 32%, AP 含量为 40%, 硼含量均为 20%; 用 11 的卧式混合机混合, 真空浇注制备推进剂小方坯。为改善工

* 收稿日期: 2003-06-09; 修订日期: 2003-08-26。

基金项目: 自然科学基金 (50276053); 国防重点实验室基金 (51470020504HK0301); 西北工业大学青年科技创新基金。

作者简介: 王英红 (1972—), 女, 硕士, 讲师, 研究领域为推进剂配方及燃烧。E-mail: wyh80213@sohu.com

艺, 1# 推进剂中的硼用 2% 的 TDI 处理后加入^[3], 2# 推进剂中的硼用 5% 的 AP 包覆后加入。所用硼粉为国产无定形硼粉, 硼含量 90%, 平均直径为 14μm。AP 包覆硼粒子采用的 AP 溶解再结晶法, 也叫沉积法^[4,5]。配方见表 1。

2.1 燃速和爆热的测试及结果

用靶线法燃速仪在静态氮气气氛中测燃速, $t=20\text{ }^{\circ}\text{C}$, 每个压强点测 5 根药条。按 Vieille 经验公式 $r=bP^n$ 线性回归计算压强指数 n , 回归系数 $R\geqslant 0.999$ 。结果见表 1。

采用 GR3500 型氧弹式量热计测量爆热。水当量的测量精度为 $\pm 0.1\sim 0.2\%$, 系统测试相对误差小于 1%。实验时样品用量为 5g 左右, 在 1MPa 的氩气气氛中测推进剂的爆热。结果见表 1。

2.2 含硼富燃料推进剂热分析及其结果

热重分析(TGA)的实验仪器为: SDT2960, 试样量为 2.1mg 左右, 升温速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 常压, 氩气气氛, 流量 140ml/min, 试样容器为铝坩锅, 不加盖, 参比物为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。实验结果见图 1 和图 2。

常压差示扫描量热(DSC)实验在 2910-MDSC 型差动热分析仪上进行。试样用量为 1mg 左右, 升温速率 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 常压, 氩气气氛, 流量 50ml/min。其余条件同上。实验结果见图 3。(考虑样品的非均匀性,TGA 和 DSC 都做了两次, 结果基本一致。)

结合图 1, 图 3 中 1# 推进剂的 DSC 和 TGA 曲线可以看出, 含硼富燃料推进剂的热分解主要集中在以

下 3 个温区:
第一温区为 $168\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 276\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。从 TGA 曲线可知, 约 $168\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 失重开始, 同时失重速率增加, 到 $212\text{ }^{\circ}\text{C}$ 为失重速率最大点, 其后减速失重到 $276\text{ }^{\circ}\text{C}$ 失重渐趋恒定。在 DSC 曲线上, 从 $168\text{ }^{\circ}\text{C}$ 开始放热, 到 $276\text{ }^{\circ}\text{C}$ 放热终止, 放热峰为 $220\text{ }^{\circ}\text{C}$, 在 $242\text{ }^{\circ}\text{C}$ 附近的吸热峰为 AP 晶转吸热。失重主要是 AP 的低温分解, 伴随工艺助剂的挥发过程; 放热主要是 AP 分解产生的氧化性产物或中间产物与镁铝合金或硼之间的作用, AP 自身低温分解放热很弱^[6]。
第二温区为 $276\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 410\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。TGA 曲线从 $276\text{ }^{\circ}\text{C}$ 到 $310\text{ }^{\circ}\text{C}$ 缓慢失重, $310\text{ }^{\circ}\text{C}$ 到 $380\text{ }^{\circ}\text{C}$ 快速失重, $370\text{ }^{\circ}\text{C}$ 为失重速率最大点, $380\text{ }^{\circ}\text{C}$ 到 $410\text{ }^{\circ}\text{C}$ 失重速率突减。DSC 曲线在整个第二温区是两个大的放热峰, 峰值温度为分别 $354\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $369\text{ }^{\circ}\text{C}$ 附近; HTPB 在 $250\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 410\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度范围内发生解聚反应、环化反应和交联反应并放热^[7]; $276\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 370\text{ }^{\circ}\text{C}$ 为 AP 的主分解区, 强烈放热, 所以 $354\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的峰为 AP 分解放热峰。AP 分解过程中产生的氧化性气体与它所接触到的镁、铝、硼或 HTPB 发生氧化还原反应, 同时放出大量的热, 一直到 AP 主分解区以外, 这些反应仍在进行, 于是在 $369\text{ }^{\circ}\text{C}$ 又出现一峰温; 硼的氧化反应滞后于 MA 的氧化, 于是在 $380\text{ }^{\circ}\text{C}$ 还出现一不很明显的峰。由于与 Mg, Al, B 反应生成的 MgO , Al_2O_3 , B_2O_3 等是凝相, 所以约在 $380\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以后, 失重减弱。三种放热方式在整个温区无法截然分开, 存在相互叠加的状况。

Table 1 Burning rate, explosive heat and formation of the propellants

Propellant	AP content %				Average explosive heat $\overline{Q}_v/(\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1})$	Burning rate $r/\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$			Pressure exponent n
	1~ 54μm	105~ 150μm	180~ 300μm	Coating on boron		0.1MPa	0.5MPa	1.0MPa	
1#	10	10	20	0	4642	1.45	3.51	5.0	0.54
2#	10	10	15	5	4870	1.61	4.27	6.3	0.59

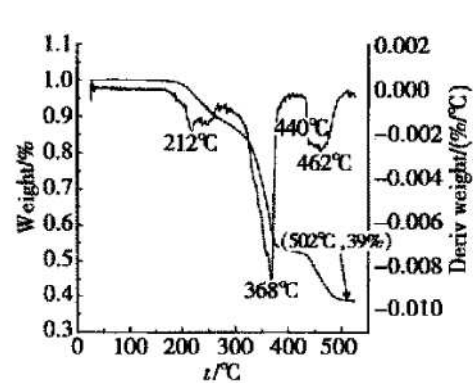


Fig. 1 TGA and DTG curve of 1# propellant

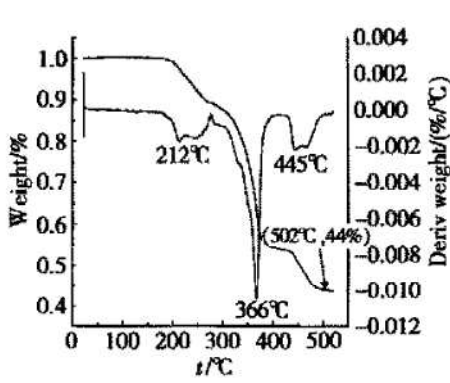


Fig. 2 TGA and DTG curve of 2# propellant

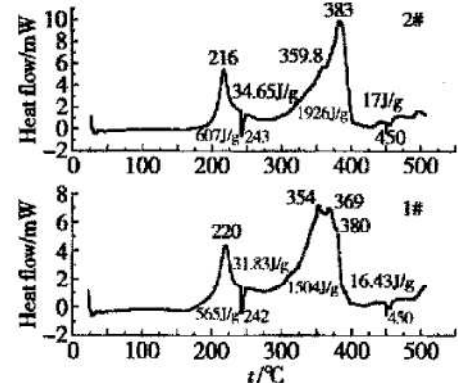


Fig. 3 DSC curve of 1# and 2# propellant

第三温区, 410℃以上。文献[7]报道, HTPB 的失重主要集中在 410℃~ 520℃之间。由于富燃料推进剂中氧化剂含量本身低, 加之 Mg, Al, B 在氧化性气氛中较活泼, 优先消耗了大部分的 AP 分解的氧化性产物, 所以 HTPB 分解产物的燃烧放热不明显; 在 450℃左右的吸热峰为镁铝合金的熔化峰^[8]。

3 结果讨论

比较 1# 推进剂和 2# 推进剂的爆热和各压强下的燃速及 1MPa 内的压强指数可知, AP 包覆层的存在提高了含硼富燃料推进剂的爆热, 低压下的燃速和压强指数也得到提高。

比较 1# 推进剂和 2# 推进剂的热重曲线, 在第一温区两热重曲线完全重合; 在第二温区两失重曲线逐渐分开, 1# 推进剂的失重大于 2# 推进剂的失重, 直到第三温区失重结束, 1# 推进剂比 2# 推进剂多失重约 5%。比较两推进剂的 DSC 曲线, 2# 推进剂和 1# 推进剂的不同主要在第二温区, 2# 推进剂中的硼经 AP 包覆以后, 放热量增加了 422J/g, 包覆于硼粒子表层的 AP 由于链式分解受到抑制, 导致新生态氧[O]的浓度及热量释放均下降^[9], 故 354℃的峰高降低; 而经 AP 包覆的无定形硼更容易吸附 AP 分解得到的新生态[O], 有利于更多的硼氧化放热, 383℃的放热峰得到大的加强, 369℃的峰因 2# 推进剂 MA 可接触新生态[O]的机会较在 1# 推进剂中低而减弱, 体现在 2# 推进剂的 DSC 曲线上, 几乎被 383℃的峰所掩盖。经 AP 包覆的无定形硼对 AP 分解得到的新生态[O]的吸附, 使 AP 分解的氧化性气体扩散阻力增加, 更多的硼被氧化, 造成 2# 推进剂第二温区以后失重减缓, 最后的失重量减少, 放热量增加。

通过 DSC 曲线所示总热量代表凝相放热^[7], 则 1# 推进剂的凝相放热量为 2.02kJ/g, 2# 推进剂的凝相放热量为 2.48kJ/g, 2# 推进剂比 1# 推进剂凝相放热量增加了 0.46kJ/g; 再比较两推进剂的爆热, 2# 推进剂比 1# 推进剂自身燃烧放热量增加了 0.23kJ/g (见表 1), 推进剂的自身燃烧放热量由凝相放热和气相放热量两部分组成, 也就是, 2# 推进剂的气相放热比 1# 推进剂的气相放热减少了。列于表 2。(由于氧弹所测爆热和 DSC 所确定的凝相反应热试验条件不同, 因而表 2 气相放热数据仅用作定性比较。)而 2# 推进剂的低压燃速均大于 1# 推进剂, 所以凝相反

应放热量的增加有助于含硼富燃料推进剂低压燃速的提高。

Table 2 Release heat in condensed phase and gas phase of propellants

Propellant	Released heat in condensed phase/(kJ·g ⁻¹)	Released heat in gas phase/(kJ·g ⁻¹)
1#	2.02	2.62
2#	2.48	2.39

4 结 论

(1) AP 包覆硼是改善含硼富燃料推进剂燃烧性能的有效途径;

(2) 凝相反应放热量的增加有助于含硼富燃料推进剂低压燃速的提高。

参考文献:

[1] 郭 K K, 萨默菲尔德 M. 固体推进剂燃烧基础(下册)[M]. 宋兆武译. 北京: 宇航出版社, 1994.

[2] Verneker V R Hai, Kishore K, Nair K N Radhakrishnan. Importance of condensed phase reaction in solid propellant combustion[R]. AIAA 75-1202.

[3] 赵孝彬, 张小平, 侯林法. 硼粒子包覆工艺对硼的表面和燃烧特性的影响[J]. 固体火箭技术, 1998, 21(1).

[4] Bogd D D. Methods of coating boron particles with AP[P]. USP 3976521, 1977.

[5] Trowbridge J C, Breazewl J D. Coating of Boron Particles[P]. USP 4877649, 1989.

[6] 张 炜, 朱 慧, 薛金根. AP/KP 混合氧化剂的热分解特性研究[J]. 含能材料, 2000, 8(1).

[7] 王春华, 翁武军, 彭网大, 等. HTPB 热稳定性研究[J]. 推进技术, 1998, 19(2). (WANG Chunhua, WENG Wujun, PENG Wangda, et al. Study of thermal stability of hydroxyl terminated polybutadiene[J]. Journal of Propulsion Technology, 1998, 19(2).)

[8] Kuo K K. Combustion of boron-based solid propellant and solid fuels[R]. CRC Press Inc: 375~ 385, 1993.

[9] 李疏芬, 金荣超, 郭敬为. 提高含硼固体燃料燃烧性能的研究[J]. 推进技术, 1997, 18(5). (LI Shufen, JIN Rongchao, GUO Jingwei. The studies of improving the combustion performance of fuel-rich propellant containing boron [J]. Journal of Propulsion Technology, 1997, 18(5).)

(编辑: 梅 瑛)