

含硼富燃料推进剂燃烧机理研究*

王英红, 李葆萱, 李进贤, 刘宏成, 肖秀友

(西北工业大学 航天工程学院, 陕西 西安 710072)

摘 要: 分析了 AP 包覆硼对含硼富燃料推进剂低压燃烧的影响。通过微热电偶测温 and 火焰单幅照相技术分别测试含硼富燃料推进剂燃烧波温度分布及燃烧火焰结构; 根据气相温度变化的趋势, 把该推进剂的气相区燃烧又分为三个子区, 并给出了三个子区的厚度, 分析了各区温度变化趋势不同的原因。用扫描电镜对熄火表面形貌进行观察, 并通过能谱仪进行局部元素分析; 该推进剂中断燃烧熄火纵向剖面的实验表明, 该推进剂的燃烧表面存在“沉积层”; 分析认为该“沉积层”由硼、积炭和少量的三氧化二硼组成, 且基本惰性。燃面上“沉积层”的厚度与温度分布曲线中燃面上气相区的厚度基本一致, 认为该推进剂的气相反应在燃面上的惰性“沉积层”中进行。

关键词: 贫氧; 富燃料固体推进剂; 硼化物推进剂; 燃速; 燃烧波

中图分类号: V512 文献标识码: A 文章编号: 1001-4055 (2005) 02-0178-06

Investigation on combustion mechanism of fuel-rich propellant based on boron

WANG Ying-hong LI Bao-xuan LI Jin-xian LU Hong-cheng XIAO Xiu-you

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

Abstract The difference of the combustion characteristic between two propellants which contain boron coated with and without AP was compared and analyzed. The combustion wave temperature profiles and the flame structures of fuel-rich propellant based on boron were measured by using W-R micro-thermal couple and flame photo technique. The gaseous phase of the propellant burning was divided three subsections according to the trend of temperature change in gaseous phase, and the thickness of every subsection is given. The cause of different temperature change trend in different subsection was analyzed. The surface appearance and element distribution of extinguished samples were analyzed by MS-5800 SEM. The experimental results of cutaway view of quenched surface photo of the fuel-rich propellant based on boron showed there was “sediment” covered on the combustion surface and it was suggested that “sediment” is reactionless. The thickness of “sediment” on the combustion surface and the thickness of gaseous phase on the combustion surface are about equivalent. Thus the gaseous reaction undergo in the “sediment”.

Key words Oxygen-poor; Fuel-rich propellant; Boron compound propellant; Burning rate; Combustion wave

1 引言

非壅塞固体火箭冲压发动机因比冲高、结构简单而成为中远程战术导弹较好的推进方案, 其中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固体火箭冲压发动机, 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 ($0.2 \sim 1 \text{ MPa}$) 下稳定

燃烧, 并具有较高的燃速和压强指数。

富燃料推进剂是因氧化剂含量比常规固体火箭推进剂低而得名。众所周知, AP 复合推进剂的稳定燃烧压强一般高于 2 MPa , 而含硼富燃料推进剂的低压稳定燃烧压强可低到 0.2 MPa ^[1, 2]; 对 AP 系的复合推进剂氧化剂的含量越高, 燃速越容易调到更高, 而含硼富燃料推进剂在 0.5 MPa 下可调到 10 mm/s , 一般认为推进剂在低压下燃烧时, 凝聚相作用增大, 气

* 收稿日期: 2004-08-11; 修订日期: 2004-12-04.

基金项目: 航天基金 (2004ch20011); 自然科学基金 (50276053); 国防科技重点实验室基金 (51470020504HK0301)。

作者简介: 王英红 (1972—), 女, 博士, 研究领域为推进剂配方设计及燃烧。Email: wyh802@126.com

相作用减弱,而压强指数体现了燃速随压强变化的规律,受气相燃烧影响,但含硼富燃料推进剂在低压下的燃速压强指数可以调高到 0.48^[2]甚至 0.59^[3]。即含硼富燃料推进剂作为一种新型的推进剂,具有自身的燃烧特性。为此本文采用多种手段研究了含硼富燃料推进剂的低压燃烧机理,初步确定了该类推进剂的燃烧规律。

2 实验样品及制备

实验采用 B/AP/MA/HTPB 基础配方,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%,硼含量均为 20%;其它为 AP,AP 的加入情况见表 1。用 1L 的卧式混合机混合,真空浇注法制备了推进剂试样。为改善工艺,1#样品中的硼用 2% 的 TDI 处理后加入^[4],2#样品中的硼用 20% 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 1μm。AP 包覆硼粒子采用 AP 溶解再结晶法,也叫沉积法。

3 实验及其结果分析

3.1 燃速测试及结果

用靶线法燃速仪在静态氮气气氛中测燃速, $T = 20^{\circ}\text{C}$,每个压强点测 5 根药条。按 Vieille 经验公式 r

$= aP^n$ 线性回归计算压强指数 n , 回归系数 $R \geq 0.999$ 。结果见表 1。

比较 1#样品和 2#样品各压强下的燃速及 1MPa 以下的压强指数可知,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。

3.2 燃烧火焰结构单幅照相试验

单幅照相试验是用来拍摄推进剂在不同压强下稳态燃烧时的火焰结构照片。观察比较两样品 1MPa 下氮气中稳定燃烧时的火焰结构(图 1,图 2)可以发现,两样品在该压强下的发光火焰都贴近燃烧表面,看不出有暗区存在,且为明显的多火焰燃烧,燃烧表面明显有亮团积聚。图 3 为含硼富燃料推进剂在 1MPa 压强下开始点燃时的火焰照片,可以看出亮团呈较规则的立体状。图 4 是含硼富燃料推进剂骤冷中断燃烧后的熄火表面在扫描电镜下放大 1000 倍的照片,照片中的立方晶体比较明显。利用 ISIS 能谱仪对该晶体处进行元素分析,结果表明:该处的元素有 Mg、Cl、Al、O 和少量的 Fe,其中 O 为 80%,Mg 为 13.18%,Al 为 5.21%,Cl 为 1.12%,Fe 为 0.49%;因 MgO 为白色立方晶体,所以认为含硼富燃料推进剂燃烧表面处的亮团为镁铝合金先行燃烧的结果。体现了镁铝合金对含硼富燃料推进剂的顺利点火的促进作用。

Table 1 Burning rate and particle size distribution for propellant AP

Samples	AP content/%				Burning rate / (mm/s)			Pressure exponent n
	1~5μm	105~150μm	180~300μm	Coating on boron	0.1MPa	0.5MPa	1.0MPa	
1#	10	10	20	0	1.45	3.51	5.0	0.54
2#	10	10	15	5	1.61	4.27	6.3	0.59



Fig 1 Steadily combustion flame structure of 1# propellant in 1MPa

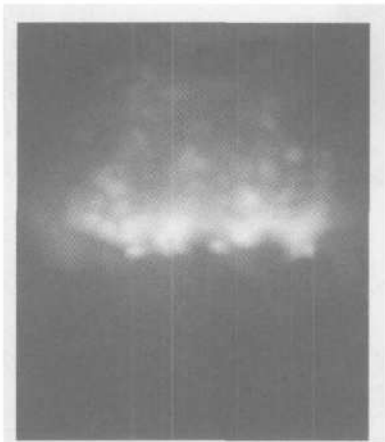


Fig 2 Steadily combustion flame structure of 2# propellant in 1MPa

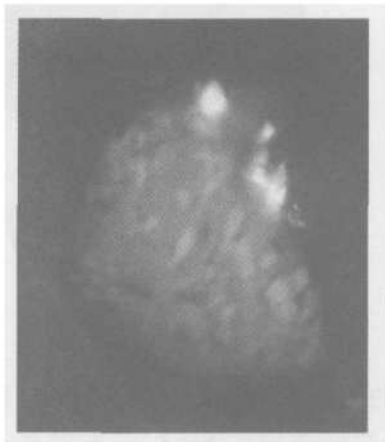


Fig 3 Ignition combustion flame structure of 1# propellant in 1MPa

从图 3 含硼富燃料推进剂在 1MPa 压强下开始点燃时的火焰照片火焰也可以看出, 燃烧表面粒子的明亮程度差别较大, 特别发光发亮的只是一部分, 大部分类似于被加热或缓慢反应而发红。这种发红而不太亮的粒子与硼粒子的燃烧比较符合, 因为硼本身熔点沸点高, 它的燃烧是一种气-固反应, 反应速度较慢, 而镁铝合金的熔点沸点均较低, 在燃面温度下就可以达到气化点, 它的燃烧是一种气-气反应, 比较剧烈。氧化产物 MgO 和 Al_2O_3 的熔点沸点很高 (3000K 以上), 即氧化产物是以凝聚相存在。两配方的镁铝合金含量均为 8%, 而经 AP 包覆的硼粉所制的 2# 样品燃面上方有更多炙热粒子喷射出来, 且离燃烧表面越远粒子的亮度越低, 在火焰的终端, 一些粒子甚至发暗。于是认为, AP 包覆硼所制推进剂的燃烧火焰中有更多的硼从燃烧表面喷出, 2# 样品的燃烧明显比 1# 样品的燃烧剧烈。更多的硼以发红发热的状态进入二次燃烧室也有利于提高含硼富燃料推进剂的二次燃烧效率。

1# 样品燃烧慢 (燃速低), 燃气流量低, 在燃面上有成块的结渣形成, 凝相结渣的覆盖使火焰有分断现象。两样品的这种明显的燃烧现象差异只能是硼粒子表面 AP 包覆层作用的结果。故 AP 包覆硼后, 含硼富燃料推进剂在冲压发动机的燃气发生器中一次燃烧的喷射效率必然会得以提高。



Fig. 4 SEM photographs of flame out surface (Zoom in 1000 times)

3.3 燃烧波温度分布

图 5 是 1# 样品和 2# 样品在 1MPa 的氮气中燃烧波的温度分布曲线。由两推进剂的温度分布曲线可知, 两推进剂在 515K 左右的转折点为 AP 的晶转温度, 硼没有包覆的 1# 样品的燃面温度 T_s 为 1075K, 绝热火焰温度 T_f 为 1831K。硼经 AP 包覆的 2# 样品的燃面温度 T_s 为 933K, 绝热火焰温度 T_f 为 1953K。在

固相燃烧表面附近温度基本是单调上升, 该区域为产生化学反应区域, 假设定义为凝相反应区。在 1# 样品中该凝相反应区的范围为从燃烧表面下约 39 μm 处约 518K 的点到燃烧表面, 在 2# 样品中该凝相反应区的范围为从燃烧表面下约 20 μm 处约 513K 的点到燃烧表面。两样品凝相反应区的起点都与 AP 的分解温度大体一致。

在燃烧表面之上的气相反应区, 温度 (T) 时间 (t) 曲线较为复杂, 估计是气相反应区反应复杂所致。但从趋势上讲, 两样品气相火焰区还是比较相似的。根据含硼富燃料推进剂气相区温度变化的总趋势可以分为三个区。为了陈述的方便, 图 5 中根据 2# 样品的温度节点示出了气相三区的分布, 并给出 1# 样品和 2# 样品各区厚度 (为三次实验的平均值), 见表 2。在 Gas I 区温度快速上升, 达到 T_1 (1567K), 即在该阶段以放热反应为主, 主要的反应为高氯酸铵分解产生的 NH_3 , $HClO_4$ 和 HTPB 分解产生的气体产物及低燃点的镁铝合金在燃烧表面附近进行反应, 大量放热, 这是气相区的主要放热。硼由于在凝聚相中的反应, 表面包覆一层氧化物, 氧化物 (B_2O_3) 的沸点在 1900K 以上, 也就是硼的点火燃烧需满足 1900K 的高温氧化环境, 故硼在该区的氧化放热占的份额很小。尤其对于 2# 样品, 更多的硼在凝相^[5]参与反应, 表面氧化层厚度相对 1# 样品中的硼更大, 故在该区反应的几率更小。该区的划分, 一方面是根据温度节点,

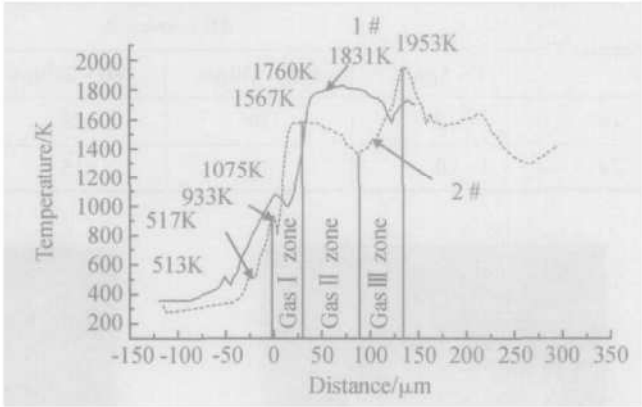


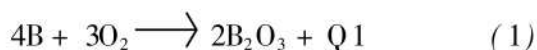
Fig. 5 Temperature-distance curve of 1# and 2# propellants

Table 2 Differential combustion zones' thickness distributing of the propellant

Propellant	Condensed reaction zone	Gaseous iv zone	Gaseous ③ zone	Gaseous ④ zone
1#	39 μm	39 μm	84 μm	54 μm
2#	20 μm	21 μm	56 μm	80 μm

另一方面,由于该种推进剂贫氧,在该区一个最大特点是 AP 分解产生的氧化性气体产物在该区已基本已全部消耗。后面两区基本无强氧化性气体存在。

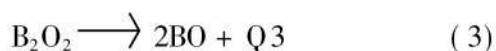
在气 ㉔区,温度下降,说明该阶段吸热反应占优势。分析硼的氧化过程^[6,7],由于硼的沸点很高,所以硼与活性氧在 300~2200K(含硼富燃料推进剂的一次燃烧温度一般低于 2200K)的温度范围只发生异相反应。在 600K 时,硼在氧化性气氛中开始缓慢氧化,到 750K 时,硼粒子表面的氧化层 B_2O_3 由固态融化为液态,氧气通过氧化层扩散反应,温度小于 1050K 以下,硼的氧化产物以 B_2O_3 为主要形式,其主要反应为



在 1050~1500K 时,硼的氧化产物以 B_2O_2 为主要形式,并含有少量的 B_2O_3 , BO 和微量的 BO_2 ,其主要反应为



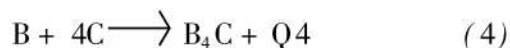
在 1500~2200K 时,硼的氧化产物以 BO 为主要形式,并含有少量的 B_2O_2 , B_2O_3 和微量的 BO_2 ,其主要反应为



式中 $Q1 > 0$ 为放热反应; $Q2 < 0$, $Q3 < 0$ 为吸热反应。

即因为富燃料推进剂氧化剂不足,经过气 iv 区氧化性气体和燃料气体的反应,该区基本已无氧化性气体,故其主要反应为式 (2) 和式 (3),导致该区温度降低,对推进剂燃烧表面无热量的贡献,对燃速无影响。

在气 ㉕区,温度有所升高,达到 T_6 ,说明该阶段放热反应稍占优势。因含硼富燃料推进剂中氧化剂的含量远小于化学计量比,随着气相区的推移,氧化性气体的消耗,气相区氧化性气体浓度越来越低,燃烧气体中碳氢气态产物在高温下碳化,产生的碳在高温下会与硼发生反应,生成 B_4C 并放出少量的热。其反应为



因 $Q4 > 0$ 故最后又有温度升高的趋势。这里需要说明的是虽然热力计算表明有 BN 的存在,在对凝聚相燃烧产物的 X 射线衍射分析过程中,我们曾刻意对 BN 的存在做了假设,均不成立,即从衍射结果说明,BN 不属燃烧产物。该区离燃面远,对燃面的温度梯度影响小,传热少,对燃烧的影响可以不予考虑。

实际上,气相中的三区划分只具有相对意义,硼

可能的反应同时分布在三区,只是各区的反应各有侧重。

比较两含硼富燃料推进剂的气相温度分布,从温度分布讲,1#样品在气 iv 区的反应明显比 2#样品放热强烈,快速升温到 1760K(见图 5),接着缓慢升温到 T_1 (1831K),然后温度下降,进入气 ㉔区。含硼推进剂热分解的实验结果分析表明^[5],1#推进剂在凝聚相消耗的氧化性反应产物少,且硼在凝聚相的反应也要比 2#样品少,这样就使 1#样品气相区的氧化性气体浓度高,且在气 iv 区的反应除了高氯酸铵分解产生的 NH_3 , $HClO_4$ 和 HTPB 分解产生的气体产物及低燃点的镁铝合金在燃烧表面附近进行反应,快速放热外,还包括硼在该区的缓慢放热。由于无定形硼对气体的吸附,硼的缓慢氧化反应可以延迟到绝大部分氧化性气体已消耗完,此时应该还存在气 ㉔区的特征反应(硼和三氧化二硼之间的吸热反应),随着气 ㉔区吸热反应作用的增强,表现为温度下降。然后进入气 ㉕区的反应。因 1#样品粒子喷射情况不好,三区的界线不明显。

用 AP 包覆的硼粉所制的 2#样品中,硼在凝聚相的反应使硼粒子表面的 B_2O_3 相对较厚,于是在气 iv 区硼的氧化更困难,故在气 iv 区的反应主要是高氯酸铵分解产生的 NH_3 , $HClO_4$ 和 HTPB 分解产生的气体产物及低燃点的镁铝合金在燃烧表面附近进行反应,快速放热。因 2#样品有更多的氧化性组分在凝聚相消耗,其气 iv 区气-气氧化反应较 1#样品弱。随着温度的升高, B_2O_3 经历相变吸热,到 1050K 以上由于 B_2O_3 与硼反应生成 B_2O_2 属吸热反应, B_2O_2 为气体,同时氧化性气体与其它可燃组分之间反应是放热反应。吸热和放热反应结果体现为 2#样品在 1567K 处就温度下降,进入以吸热反应为主的气 ㉔区。随着各种反应的进行,条件的改变,进入以缓慢放热为主的气 ㉕区。

3.4 骤冷中断燃烧的燃面观察

对两含硼富燃料推进剂试样在 0.5MPa 压强下骤冷中断熄火后的燃面在扫描电镜下观察,从 1#样品和 2#样品放大 100 倍的燃面全貌的整体效果看两者基本相似,表面凹凸不平,如珊瑚状,且有大小不等的不规则空洞。仔细观察可以发现 2#样品的空洞要比 1#样品的大,残留在燃烧表面上的珊瑚状物也更疏松。这与火焰结构照片观察到的 1#样品燃面固体物使火焰有分断的结果比较一致。

用锋利的薄刀片切割熄火样品,然后垂直观测剖

切面。图 6(a)是 2#样品放大 250 倍的剖面图,可以清楚地看到燃面上有一层没有被吹开的疏松“沉积物”,其厚度大约有 $200\mu\text{m}$ 。与前述气 iv 区,气 ㉔区,气 ㉕区的厚度相对照,即气相反应是在“沉积层”的空隙中发生。3#样品的“沉积物”在靠近燃面处明显要更密实一些。

图 6(b)是剖切面靠上面一层的珊瑚状物的细微结构。可以看到疏松物是由大大小小的许多凹坑和空洞毗连组成。元素分析表明,该毗连物含有大量的碳元素,部分的氧元素,但我们分析认为硼应该更多,这是因为 B 元素分子量低, X 射线衍射仪不能分析。让我们从含硼富燃料推进剂的燃烧来分析这种疏松“沉积物”的存在。含硼富燃料推进剂在燃烧过程中,热分解是其燃烧过程的最初阶段。首先是凝聚相受热,一方面有氧化剂 AP 的物理蒸发和升华,另一方面含硼富燃料推进剂中 AP 和 HTPB 粘合剂体系在燃烧表面通过热分解反应变成气态产物(为主要形式)。由于氧化剂不足,HTPB 热解结束后还残留有积碳。文献[5]分析已表明少量硼在凝聚相参与反应并生成 B_2O_3 。随着燃烧的进行,燃烧进入气相,分解的气态产物在气相发生快速燃烧反应。而凝相物质(如积碳、表面有一层 B_2O_3 的硼等)也随着燃面的推移进入气相,部分随气流以烟的形式分散开了,剩余部分就残留在燃面上,形成图 6(a)中所观察到的疏松状“沉积物”。这种疏松状“沉积物”随燃面的推移分主次经历气 iv 区,气 ㉔区,气 ㉕区。在气 iv 区,主要是 AP 分解的氧化性气体产物与粘合剂分解气体之间的气-气反应,“沉积物”与氧化性气体之间的固-气反应相比而言要慢得多,加上硼的表面还有一薄层 B_2O_3 ,进一步增加了反应的难度。故“沉积物”在该区的氧化大量放热反应几乎可以忽略。随温度

的升高,氧化性气体的消耗,一系列硼与硼氧化物、硼与碳之间的反应逐步占优势。从热效应讲,硼与碳的微弱放热并不占优势,加之此时离燃烧表面较远,其热效应对燃面推移速度并无影响,故认为“沉积层”是惰性的。

借助放大镜,用细针将图 6(a)中燃面上“沉积层”(珊瑚状物)剥去,并轻吹表面,然后在扫描电镜下对燃面放大 2500 倍进行细微观察,见图 6(c)。在图的右上方可以看到粘合剂在表面的流动,痕迹元素分析认为其中成立方形晶体的物质为 MgO ,该处还有一定量的 AlClO 等元素;对明显的成高氯酸铵形的大颗粒进行元素分析,证实该颗粒确实是 AP,元素分析还发现一些小粒度的 AP,其中还有很多较小的圆球形颗粒为硼粒子表面的三氧化二硼融合的结果。该层中既有没完全分解的 AP,还有未完全氧化的各种燃烧剂,故可预测该区是凝聚相化学反应的主要反应区。即该处是燃面的分界,图 6(a)中所观察到的疏松状“沉积物”是在燃面之上的固体燃烧残留物。

4 结 论

(1)燃速测试实验和燃烧机理实验分析均表明:AP 包覆硼能提高含硼富燃料推进剂的低压燃速和压强指数,同时可以改善燃烧产物的分散性;

(2)含硼富燃料推进剂中断熄火纵向剖面观察表明燃面上“沉积层”的存在,推进剂单幅照相观察到燃烧过程中燃烧表面有明显亮团聚,故认为“沉积层”在燃烧过程也存在,并不是燃烧中断后固体燃烧产物落在表面的结果。

(3)“沉积层”的厚度基本上与温度分布曲线中燃面上气相区的厚度相吻合。说明含硼富燃料推进剂的气相反应在燃面的“沉积层”中进行。

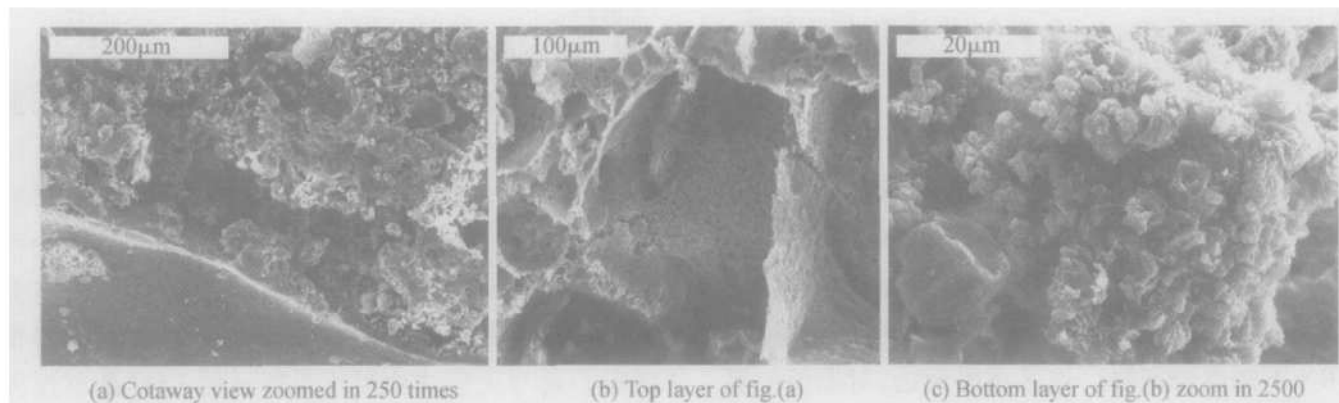


Fig. 6 Quenched surface photo of the propellant

(4)分析认为该“沉积层”由硼、积炭和少量的三氧化二硼组成,且基本惰性。

参考文献:

- [1] 胡松起,李葆萱,王英红,等.含硼富燃料推进剂低压燃烧特性研究[J].推进技术,2002,23(6). (HU Song-qi LI Bao-xuan, WANG Ying-hong et al Combustion characteristics of boron-based fuel-rich propellant at low pressure [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2002, 23(6).)
- [2] 郑剑.四十二所复合固体推进剂技术研究四十年回顾与展望[C].中国宇航学会固体火箭推进专业委员会2003年年会论文集:4~17.
- [3] 王英红,李葆萱,等.含AP包覆硼的富燃料推进剂燃烧机理研究[J].火炸药学报,2004,26(2).
- [4] Pein R, Anders S. Investigation of fuel-rich boron combustion in a pressurized bomb[R]. *Thirty Symposium (Inter-*

national) on Combustion/The Combustion Institute, 2000 427~437.

- [5] 王英红,李葆萱,李进贤,等.含硼富燃料推进剂凝相反应对低压燃烧的影响[J].推进技术,2004,25(2). (WANG Ying-hong LI Bao-xuan, LI Jin-xian et al Effect of condensed-phase reaction on combustion of fuel-rich solid propellant based on boron in low pressure[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2004, 25(2).)
- [6] Kuo K K. Combustion of boron-based solid propellant and solid fuels[R]. *CRC Press Inc*, 1993 375~385
- [7] Alessandro Gomez, Rosner Daniel E, Roni Zvuloni. Recent studies of the kinetics of solid boron gasification by $B_2O_3(g)$ and their chemical propulsion implications[R]. *CRC Press Inc*, 1993 113~132

(编辑:朱立影)

(上接第154页)

6 结 论

(1)采用改变涡轮导流叶片的安装角并辅以调节涡轮出口背压为内容的匹配方案可以达到发动机涡轮与压气机之间匹配的要求,在本算例条件下以损失改型涡轮的部分的效率提高为代价。

(2)改型涡轮由于采用了正弯叶片,两端的损失下降,顶部背弧出口的扩压段减小,经过匹配以后,这些特点仍然得到保留。

(3)改型以后静叶出口气流角沿叶高的分布趋于均匀。经过匹配以后,静叶出口气流角平均增加了 1.5° 。

参考文献:

- [1] John Lytle, Greg Follen, Cynthia Naiman et al Numerical propulsion system simulation (NPSS) [R]. *NASA/TM* - 2000-209795
- [2] Ivanov M, Ja Nigmatullin R Z. Meridional viscous simula-

tion for multistage turbomachinery design application[C]. *ISABE 99-7063*, 1999 or *AIAA Paper 99-34064*, 1999

- [3] Follen G, Aubuchon M. Numerical zooming between a NPSS engine system simulation and a one-dimensional high compressor analysis code[R]. *NASA/TM* -2000-209913
- [4] John L, Gregory F, Cynthia N, et al 2001 numerical propulsion system simulation review [R]. *NASA/TM* -2002-211197
- [5] 冯国泰,黄家骅,李海滨,等.涡轮发动机三维多场耦合数值仿真试验台的数学模型研究[C].中国工程热物理学会热机气动热力学学术会议,2000
- [6] 周驰,冯国泰,王松涛,等.涡轮叶栅气热耦合数值模拟[J].工程热物理学报,2003,24(2).
- [7] 杨海涛.涡轮发动机数值仿真及部件特性改变对总体性能影响研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2000
- [8] 王松涛.叶轮机三维粘性流场数值方法与弯叶栅内涡系结构的研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,1999

(编辑:朱立影)