含硼推进剂一次燃烧固相产物氧化反应特性*

梁导伦[1]，刘建忠[1]，陈冰虹[1]，李和平[1,2]，周俊虎[1]

（1. 浙江大学 能源清洁利用国家重点实验室，浙江 杭州 310027；
2. 杭州电子科技大学 能源研究所，浙江 杭州 310018）

摘 要：对硼基推进剂一次燃烧固相产物进行研究，是获得硼基推进剂二次燃烧氧化特性的重要手段。为比较在硼基推进剂初始配方中添加$KClO_4$和CL-20两种含氧添加剂对其二次燃烧氧化特性的影响，通过场发射扫描电镜、常压热分析系统和自主研发的激光点火试验系统对硼基推进剂一次燃烧固相产物样品进行了试验研究。结果表明，样品的热氧化过程主要包含三次失重过程和一次增重过程。先后经历了H_3BO_3分解析出的水分蒸发、NH_4Cl分解、C和B_mC_n氧化、B的氧化过程。在硼基推进剂初始配方中使用CL-20代替$KClO_4$，可使样品的放热量由7.62kJ/g提升到8.33kJ/g。样品的激光点火燃烧过程中可以观察到B，C两种元素的特征光谱。添加了$KClO_4$的样品中还能观察到KCl的特征光谱。在硼基推进剂中添加CL-20比添加$KClO_4$更有利于其一次燃烧固相产物的点火和自持燃烧，可使其二次燃烧的平均燃烧温度由1512°C提升到1633°C。

关键词：硼基推进剂；二次燃烧；含氧添加剂；热氧化；激光点火燃烧

中图分类号：TJ55；V512；O64 **文献标识码**：A **文章编号**：1001-4055（2017）04-0948-06

DOI：10.13675/j. cnki. tjjs. 2017. 04. 028

Oxidation Characteristics of Solid Phase Primary Combustion Products of Boron-Based Propellants

LIANG Dao-lun[1]，LIU Jian-zhong[1]，CHEN Bing-hong[1]，LI He-ping[1,2]，ZHOU Jun-hu[1]

（1. State Key Laboratory of Clean Energy Utilization，Zhejiang University，Hangzhou 310027，China；
2. Institute for Energy Studies，Hangzhou Dianzi University，Hangzhou 310018，China）

Abstract：Study on primary combustion products is important to obtain the secondary combustion characteristics of the boron-based propellant. To compare the secondary combustion characteristics of boron-based propellants with different oxidizers （$KClO_4$ and CL-20），two primary combustion products were studied using a field emission scanning electron microscope，a thermogravimetric balance，and a laser ignition experimental system. Results indicate that the thermal oxidation process of the samples mainly contain three mass loss stages and one mass gain stage. The water evaporation caused by decomposition and precipitation of H_3BO_3，NH_4Cl decomposition，C oxidation，B_mC_n oxidation，and B oxidation processes taken place successively. The heat release of the sample can be enhanced from 7620J/g to 8333 J/g by adding CL-20 instead of $KClO_4$ in the original formula of boron-based propellant. Characteristic spectra of B and C elements were observed in laser ignition and combustion processes of both samples. The characteristic spectrum of KCl was also observed in combustion process of the sample with $KClO_4$. CL-20 has better influence on the ignition and combustion of the primary combustion products than $KClO_4$，and can increase the average combustion temperature from 1512 °C to 1633 °C.

* **收稿日期**：2016-01-19；**修订日期**：2016-03-08。
基金项目：国家自然科学基金（51106135）。
作者简介：梁导伦，男，博士生，研究领域为固体推进剂、金属燃料方面。E-mail: tom6574@163.com
通讯作者：刘建忠，男，博士，教授，研究领域为能源转化综合利用方面。E-mail: jzliu@zju.edu.cn

Key words: Boron-based propellant; Secondary combustion; Oxygenated additives; Thermal oxidation; Laser ignition and combustion

1　引　言

硼基富燃料推进剂是固体火箭冲压发动机的一种理想燃料。这是由于其中含有的硼具有极高的理论质量热值(58.74kJ·g^{-1},分别是镁和铝的2.3倍和1.9倍)[1]。但硼的熔沸点高,点火温度高,其优异性能在实际应用中难以充分发挥[2]。目前,硼基推进剂相关研究已受到各国相关学者的广泛关注[3~5]。

硼基固体推进剂在固体火箭冲压发动机中的燃烧过程主要包括两个阶段:在燃气发生室中进行的一次燃烧和在补燃室中进行的二次燃烧[6]。由于燃气发生室内部贫氧,温度相对较低,推进剂在一次燃烧过程中的燃烧程度较低,其优异性能主要是在补燃室的二次燃烧过程中发挥的[7]。因此,对硼基推进剂一次燃烧产物的成分及能量释放特性进行研究,对提高硼基推进剂二次燃烧效率具有最为直接的指导作用[8]。

理论上,硼基推进剂一次燃烧产物包括固相和气相成分。但由于一次燃烧产物在补燃室中会与外部通入压缩空气进行混合,产物中的气相成分会被稀释,国内外关于一次燃烧产物的研究主要是针对其固相成分,即一次燃烧固相产物。针对一次燃烧固相产物的研究,最早开始于20世纪70年代。Schadow等[7]通过石英玻璃摄像观察到了一次燃烧固相产物在补燃室中的二次燃烧过程,并认为要改善硼在补燃室中的燃烧特性,就必须加入额外的气体燃料。近年来,随着对硼基推进剂研究的不断深入[8~10],国内一些研究学者也逐渐开始进行一次燃烧产物的相关研究。胡建新等[11,12]利用数值模拟的方法研究了一次燃烧产物在补燃室中的反应流,分别用涡破碎模型和硼颗粒点火燃烧模型来表征一次燃烧产物的气相和固相成分在补燃室中的二次燃烧。刘林林等[13]依据吉布斯自由能最小原理计算了一次燃烧产物的组分,并比较分析了配方、压强和燃烧温度等因素对一次燃烧产物组分的影响。周华[14]研究了CO_2,O_2气体和压强对一次燃烧固相产物二次燃烧特性的影响,发现CO_2会降低一次燃烧固相产物的放热量和燃烧效率,O_2浓度和压强增大则有利于一次燃烧固相产物的二次燃烧。

由于一次燃烧固相产物成分复杂,且各种成分之间会互相影响和反应,因此,对一次燃烧固相产物的氧化反应特性进行研究难度较大,国内外的相关实验研究十分匮乏。

本文利用一种自主设计的高能量密度激光点火试验台,并结合热分析方法,综合研究了在硼基推进剂初始配方中添加高氯酸钾($KClO_4$)、六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)两种含氧添加剂对其一次燃烧固相产物氧化反应特性的影响。

2　实验部分

2.1　样　品

研究使用两种不同配方的硼基推进剂(依次编号为*1和*2)制取一次燃烧固相产物样品(表1)。并将制得的样品对应编号为#1和#2。两种配方中分别含有$KClO_4$(购于国药集团化学试剂有限公司,纯度大于99%,平均粒径约20μm)和CL-20(购于甘肃银光化学工业集团有限公司,纯度大于99%,平均粒径约15μm)两种含氧添加剂。样品的制备工作由西北工业大学协助完成。采样使用真空收集箱直接收集燃气发生器的喷出物,并使用氩气进行快速冷却,阻止样品的进一步反应。具体的采样步骤可参见文献[15]。样品的微观形貌如图1所示。由于成分复杂,且经历了燃气发生室的一次燃烧,样品颗粒大小不一,且包含了大量孔隙结构。#1号样品中小颗粒数量多于#2号样品,且小颗粒的团聚作用更加明显。

Table 1　Formulas of the propellants

No.	*1	*2
B/%	33	33
Mg/%	2	2
Al/%	3	3
NH_4ClO_4/%	27.5	27.5
$KClO_4$/%	5	-
CL-20/%	-	5
HTPB/%	28	28
Impurities/%	1.5	1.5

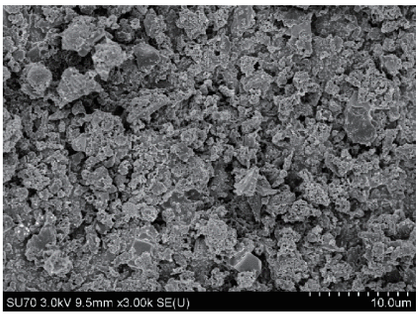
2.2　设备和方法

样品的微观形貌图像使用日立SU-70场发射扫描电镜(SEM)拍摄。

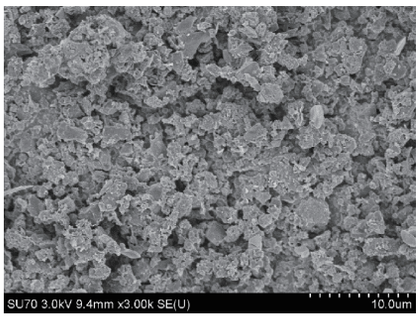
采用美国TA公司生产的DSCQ1000常压热分析系统对样品进行热重差示扫描量热(TG-DSC)联用分析。试验时采用氧化铝坩埚称取样品质量5mg,在流量为120L/min的空气气氛下,从室温加热到

1000℃。升温速率控制为20℃/min。

自主研发的激光点火试验系统由激光点火模块、燃烧诊断模块、气氛调节模块和数据记录模块四部分组成，主要结构如图2所示。试验时，CO_2激光器发射激光加热并点燃样品；光纤光谱仪、高速摄影仪和高速测温仪同时对样品的燃烧过程进行实时监测；通过延时触发开关可以控制激光器与光纤光谱仪的启动时间；通过气氛调节模块可以调节燃烧器气氛与气体流量；系统由一台个人计算机集中控制。



(a) #1



(b) #2

Fig. 1 Microstructure of the solid phase primary combustion products

本研究设置激光器功率150W，加热面积2mm²，持续加热样品1s。试验在空气气氛下进行，每次试验样品量为50mg，采用陶瓷坩埚装填，并控制样品堆积密度一致。设置光纤光谱仪采样频率500Hz，采样周期2s；为保证激光器输出功率稳定，设置激光延时40ms输出。设置高速测温仪及高速摄影仪采样频率100Hz，采样周期5s。

3 结果与讨论

3.1 热氧化特性分析

样品的热分析结果如图3所示。根据西北工业大学提供的样品信息，样品中主要的成分包括：B，C，Mg，Al，B_mC_n，BN，B_2O_3，H_3BO_3，NH_4Cl等，此外，#1号样品中还含有KCl。两种样品相比，#1号样品中单质C含量较高，而#2号样品中B_mC_n含量较高。据此，对样品的热氧化过程进行分析。

样品的热氧化过程包含三次失重过程和一次增重过程。第一个失重峰在100℃左右，此失重过程不伴随放热且峰宽及峰高均小，应是样品中含有的H_3BO_3分解产生的水分蒸发引起的[5]。第二个失重峰范围为150～300℃，此失重过程伴随轻微吸热，且#2号样品的峰高明显大于#1号样品。根据前期结果[16]，结合其分解温度，可知造成失重的原因为NH_4Cl的分解。第三个失重峰范围为400～600℃，此失重过程伴随放热，造成失重的原因主要为单质C及B_mC_n的氧化[17]。这一过程#1号样品的失重温度范围较窄，峰值速率较大；而#2号样品的失重温度范围较宽，峰值速率较小。这是由于#1号样品中单质C(氧化对应温度范围较窄)含量较高，而#2号样品中B_mC_n(氧化对应温度范围较宽)含量较高。最后样品的增重峰范围为600～1000℃，且伴随明显的放热。根据其温度范围，造成增重的主要原因为样品中B的氧化[18](除B外，样品中Mg，Al的氧化也会导致样品增重，但由于两者含量相对较低，此处不进行详细分析)。

样品的热氧化特性参数如表2所示。对比可知，两种样品的最大失重量相近，而最大增重量差异显著。与#1号样品相比，#2号样品的最大增重量和峰值增重速率较低，但最大热流量较大。这是由于此阶段仍有部分B_mC_n参与反应，而#2号样品中的B_mC_n含量较高，比#1号样品更明显地减小了增重量而增大了热流量。

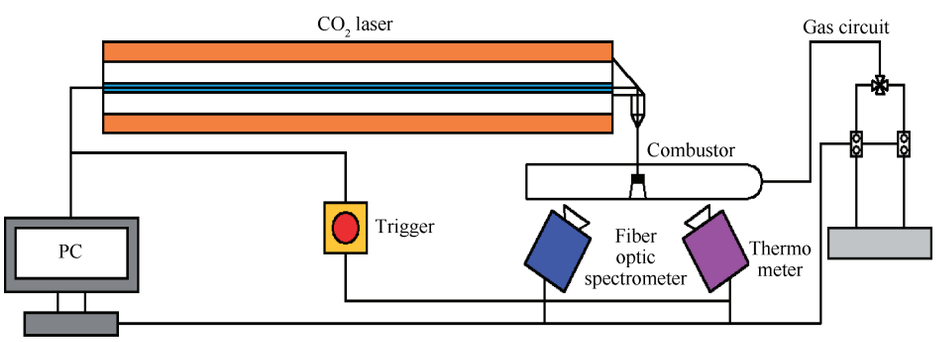
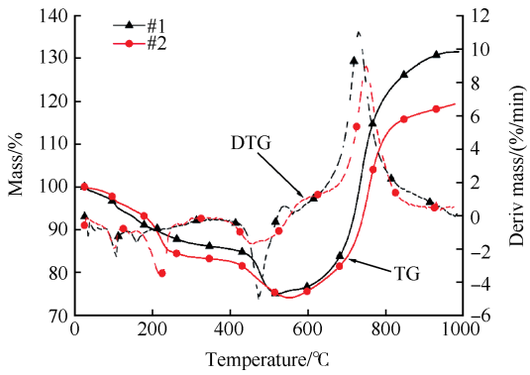
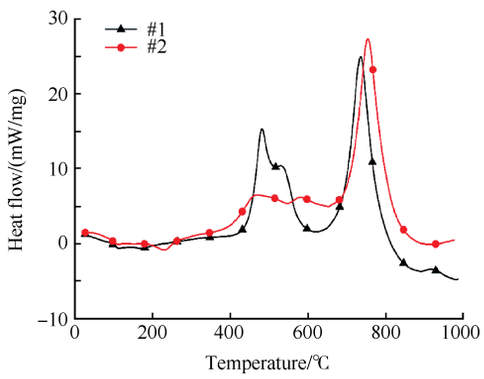


Fig. 2 High energy density laser ignition experimental system

通过以上分析可以发现，在样品热氧化过程中导致样品放热的主要是C，B_mC_n和B三种成分。#1号样品在较低温度段（400～600℃）失重较快，放热较明显。#2号样品则在高温段（600℃以上）展现出较优的放热特性。总体来看，#2号样品的放热量（8.33kJ/g）要大于#1号样品（7.62kJ/g）。



（a）TG-DTG curves



（b）DSC curves

Fig. 3　Thermal analysis curves of the samples

Table 2　Thermal oxidation characteristic parameters of the samples

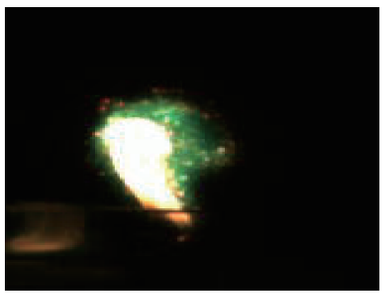
No.	#1	#2
Maximum mass loss/%	25.1	26.0
Maximum mass gain/%	31.6	19.4
Maximum mass increasing rate/(%/min)	11.0	9.0
Maximum heat flow/(mW/mg)	25.0	27.3
Heat release/(kJ/g)	7.62	8.33

3.2　点火燃烧特性分析

进行了两种样品在空气气氛下的激光点火燃烧试验。样品在燃烧过程中的火焰形貌如图4所示，可以发现燃烧过程中两种样品的火焰形貌特征十分相似。

样品的燃烧火焰中心十分明亮，呈耀眼的白色。边缘部分可以看到明显的绿色火焰，这是B在燃烧过程中的中间产物之一BO_2发出的[19]。火焰底部则呈黄色，应是C等其他可燃成分燃烧发出的。

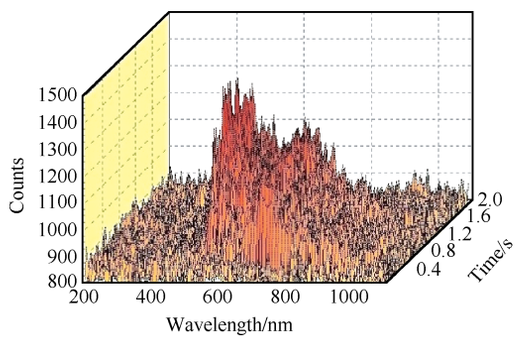
（a）#1



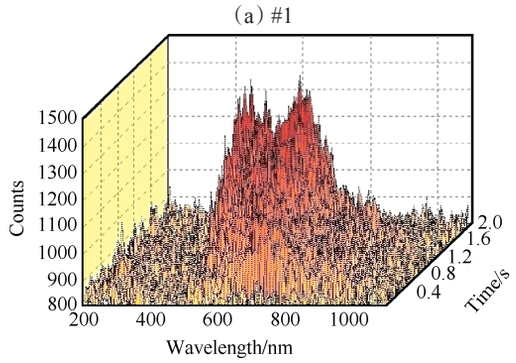
（b）#2

Fig. 4　Combustion flame of the samples

采用光纤光谱仪完整记录了样品点火燃烧过程中的光谱变化规律（图5）。图中显示了光谱强度随时间及波数的变化。可以发现两种样品光谱峰型有所区别（详见下文对图6的分析），但最大强度相当。样品的点火有一定的延迟，着火后燃烧强度有一个逐渐增大的发展过程。从图中择选出光谱强度最大时刻的光谱曲线，如图6所示。



（a）#1



（b）#2

Fig. 5　Three-dimensional spectral curves of the samples

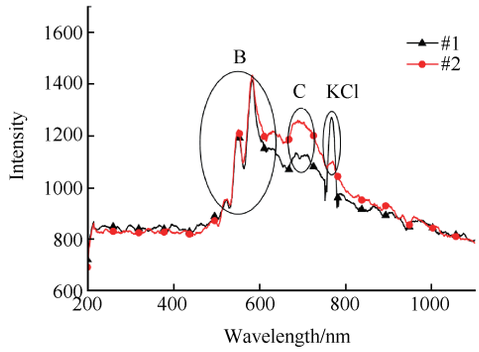


Fig. 6 Maximum spectral intensity curves of the samples

样品的最大光谱曲线特征峰差异明显。根据前期的研究结果[20]，B元素（主要来源于单质B和B_mC_n）燃烧的特征光谱为特有的组合峰，整个特征峰较宽，主要波长范围为500nm～700nm，并以580nm处的特征峰（中间产物BO_2的发射光谱[19]）强度最大。同时，文献[17]指出C元素（主要来源于单质C和B_mC_n）的光谱特征峰型为波长700nm左右的单峰。对比可知，两种样品B的特征光谱强度相近，但#2号样品C元素的特征光谱明显强于#1号样品。这是由于CL-20本身含C元素，这些C经一次燃烧后一部分仍保留在#2号样品中，使其C元素含量高于#1号样品。此外，#1号样品在750nm处也有一明显的特征峰，经对比可知，该峰为KCl燃烧所产生[16]。

由于光纤光谱仪与激光器同步触发，且样品中B，C两种元素对应的特征光谱形貌不同，可以分别通过其各自的光谱特征峰的出现和消失的时间计算两种元素的点火延迟时间和燃烧时间。计算结果如图7所示。

计算结果表明，样品中B，C两种元素的点火延迟时间和燃烧时间并不完全同步。C比B先着火，后熄灭。#2号样品的点火延迟时间短于#1号样品，自持燃烧时间长于#1号样品。说明在激光点火试验条件下，在硼基推进剂初始配方中添加CL-20比$KClO_4$更有利于样品的点火和自持燃烧。

试验设置激光器开启时间为1s，因此将这1s内高速测温仪记录的样品平均温度定义为样品燃烧过程的平均温度。测量结果如图8所示。

对比可知，#2号样品的平均燃烧温度大于#1号样品。说明在激光点火试验条件下，在硼基推进剂初始配方中添加CL-20比$KClO_4$更有利于提高样品的燃烧温度。

综上所述，在硼基推进剂中添加含氧添加剂CL-20比$KClO_4$对二次燃烧过程中能量释放特性的帮助更大。

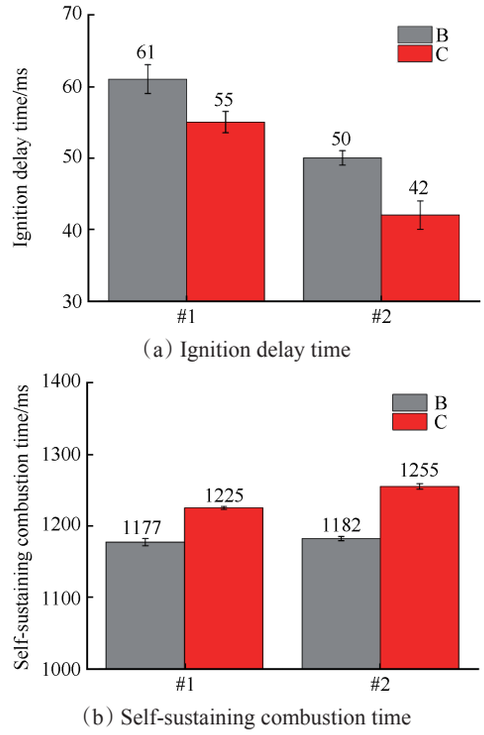


Fig. 7 Ignition and combustion time of B and C in the samples

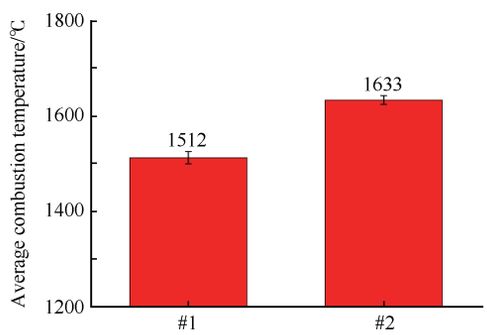


Fig. 8 Average combustion temperature of the samples

4 结 论

通过研究，得到如下结论：

（1）一次燃烧固相产物的热氧化过程包括三次失重过程和一次增重过程。其第一次失重主要是H_3BO_3分解析出的水分的蒸发，第二次失重主要是NH_4Cl的分解，第三次失重（放热）主要是单质C和B_mC_n的氧化，最后的增重（放热）则是B的氧化所致。在硼基推进剂初始配方中添加了CL-20的样品的最大热流量（27.3mW/mg）和放热量（8.33kJ/g）比添加$KClO_4$的样品大。

（2）一次燃烧固相产物样品的燃烧过程能观察到B，C两种元素的特征光谱。添加了CL-20的样品比添加$KClO_4$的样品的C元素燃烧光谱强度要大，但

两者B元素燃烧光谱强度相近。添加$KClO_4$的样品燃烧过程中还观察到了KCl的燃烧光谱。在硼基推进剂初始配方中添加CL-20比添加$KClO_4$更有利于样品的点火和自持燃烧,并能使样品的平均燃烧温度提高至1633°C。

参考文献:

[1] 毛成立,李葆萱,胡松启,等. 热空气中硼粒子点火模型研究综述[J]. 推进技术,2001,22(1):6-9.(MAO Cheng-li, LI Bao-xuan, HU Song-qi, et al. Overview of Models of Boron Particle Ignition in Hot Air [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2001, 22(1): 6-9.)

[2] 敖 文,汪 洋,李和平,等. 不同气氛下硼燃烧发射光谱分析及火焰形态研究[J]. 推进技术,2014,35(5):648-653.(AO Wen, WANG Yang, LI He-ping, et al. Study on Emission Spectroscopy and Flame of Boron Combustion in Different Atmosphere [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2014, 35(5): 648-653.)

[3] 李和平,王纵涛,汪 洋,等. 含硼燃料在细管内点火燃烧特性的实验研究[J]. 推进技术,2014,35(4):559-564.(LI He-ping, WANG Zong-tao, WANG Yang, et al. Experimental Research on Ignition and Combustion Properties of Boron-Containing Fuels in Mini-Tubes [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2014, 35(4): 559-564.)

[4] Bellott B J, Noh W, Nuzzo R G, et al. Nanoenergetic Materials: Boron Nanoparticles from the Pyrolysis of Decaborane and Their Functionalization [J]. *Chemical Communications*, 2009, (22): 3214-3215.

[5] Liang D, Liu J, Xiao J, et al. Effect of Metal Additives on the Composition and Combustion Characteristics of Primary Combustion Products of B-Based Propellants [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2015, 122(1): 497-508.

[6] Obuchi K, Tanabe M, Kuwahara T. Ignition Characteristics of Boron Particles in the Secondary Combustor of Ducted Rockets-Effects of Magnalium Particle Addition [R]. *AIAA* 2008-0943.

[7] Schadow K. Boron Combustion Characteristics in Ducted Rockets [J]. *Combustion Science and Technology*, 1972, 5(1): 107-117.

[8] Mellor A M. Particulate Matter in the Exhaust of a Boron-Loaded Solid Propellant[J]. *AIAA Journal*, 1971, 9(10): 1944-1947.

[9] 范红杰,王宁飞,樊学忠,等. 含硼富燃料推进剂点火特性[J]. 推进技术,2008,29(1):102-104.(FAN Hong-jie, WANG Ning-fei, FAN Xue-zhong, et al. Ignition Characteristics of Boron-Based Fuel-Rich Propellants[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2008, 29(1): 102-104.)

[10] 高东磊. 含硼富燃料推进剂一次燃烧性能研究[D]. 长沙:国防科技大学,2009.

[11] Hu J, Xia Z, Shen H, et al. Experimental Investigation on Powdered Fuel Ramjet Combustion Performance[J]. *Transactions of the Japan Society for Aeronautical and Space Sciences*, 2013, 56(6): 337-342.

[12] Hu J, Xia Z, Wang D, et al. Experimental Investigation and Numerical Simulation of Secondary Combustor Flow in Boron-Based Propellant Ducted Rocket [J]. *Transactions of the Japan Society for Aeronautical and Space Sciences*, 2013, 56(3): 145-152.

[13] 刘林林,何国强,王英红. 含硼富燃料推进剂一次燃烧产物组分的计算研究[J]. 火炸药学报,2013,36(2):46-51.

[14] 周 华. 含硼推进剂一次燃烧产物点火燃烧特性研究[D]. 杭州:浙江大学,2013.

[15] Liu L, He G, Wang Y, et al. Chemical Analysis of Primary Combustion Products of Boron-Based Fuel-Rich Propellant[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(123).

[16] Liang D, Liu J, Xiao J, et al. Energy Release Properties of Amorphous Boron and Boron-Based Propellant Primary Combustion Products [J]. *Acta Astronautica*, 2015, 112(4): 182-191.

[17] 梁导伦,王纵涛,刘建忠,等. 碳对无定形硼颗粒的点火燃烧特性影响[J]. 含能材料,2014,22(3):386-391.

[18] Xi J, Liu J, Wang Y, et al. Metal Oxides as Catalysts for Boron Oxidation[J]. *Journal of Propulsion and Power*, 2013, 30(1): 47-53.

[19] Spalding M J. Boron Particle Ignition and Combustion in a Shock Tube Using Time-Resolved Spectroscopy [D]. *Illinois: University of Illinois at Urbana-Champaign*, 2000.

[20] Ao W, Wang Y, Li H, et al. Effect of Initial Oxide Layer on Ignition and Combustion of Boron Powder [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2014, 39(2): 185-191.

(编辑:梅 瑛)