

# 含硼的固体燃料

李疏芬

(中国科学技术大学, 合肥 230026)

**摘要** 介绍了国内外有关含硼推进剂的研究状况,着重阐述了含硼推进剂具有能量特性优良、燃气“洁净”等特点,对硼存在不易点火和燃烧的问题,提出了改善其燃烧性能的主要技术途径,可供深入研究含硼推进剂参考。

**关键词** 固体火箭推进剂 添加剂 硼

## 1 前言

含硼推进剂是当前广泛深入研究的一个固体推进剂新品种。研究这种推进剂最初是为适应固体火箭冲压发动机的需要而发展起来的。固体火箭冲压发动机概念是50年代中期提出来的<sup>[1]</sup>。当时美国首先开展了这种发动机的研究,一直延续到60年代中期,因遇到了一些技术难题而消沉了。

在50年代后期,原苏联也开始进行固体火箭冲压发动机研究。到1967年就将这种发动机成功地用于SAM-6防空导弹,但该发动机用的是不含硼的固体推进剂。从60年代后期起,法国、原西德、日本等国也加入了固体火箭冲压发动机研究的行列。

进入80年代后,新一代战术导弹使用固体火箭冲压发动机作动力装置的优越性更加明显,进一步引起了人们对这种发动机的兴趣,美国、欧洲、日本都加强了这项研究。1982年美国开展了一项新的研究计划;1976年法国开始的论证计划,已进行了两次飞行试验;1981年原西德也完成了两次论证性飞行试验,首次使用了含硼推进剂,计划于90年代中期服役的法国的新一代ANS反舰导弹,也将采用法国研制的这种含硼40%推进剂的固体火箭冲压发动机;日本在多年进行的一系列基础研究的基础上,于1986年也完成了一次飞行试验。

固体火箭冲压发动机适合使用贫氧推进剂。添加金属燃料是高能贫氧推进剂当前的一个重要发展方向。可选用的金属主要是一些燃烧热值高的金属,如铝、镁、硼等,尤其是硼,具有一系列优良特性,所以成为首选金属<sup>[1]</sup>。由此引起含硼推进剂的广泛深入研究。

另外,在弹道导弹固体火箭推进技术领域,近期的发展战略是研制整体级发动机。这种发动机的难点之一是要要求采用燃烧产物氧化性低且不含或少含凝聚相产物的固体推进剂。含硼推进剂满足了这一要求,因为硼燃烧的产物 $B_2O_3$ 最初为气态,到达喷管超音速区后才开始凝聚成液态,这样可显著减少两相流损失。因此含硼推进剂的研究已成为一项重要课题<sup>[2]</sup>,1984年,美国空军推进剂实验室使用含硼洁净推进剂,进行了高模试车,并已

获得圆满成功<sup>[3]</sup>。

上述介绍说明硼具有大幅度提高发动机推力和适应特殊需要的潜力,所以含硼推进剂的研究,近年来一直在广泛深入地进行。

## 2 含硼推进剂的特点<sup>[4~13]</sup>

### 2.1 硼元素的特性

硼属于元素周期表上的第三主族,原子序数为5,原子量为10.81。它本为非金属元素,但在燃料研究中,习惯上把它划入金属燃料之列。

硼有两种形态,一种是无定形,为棕黄色粉末,性质活泼;另一种是结晶形,为灰色光泽晶体,性质稳定,晶形硼的莫氏硬度高达9.3,耐磨,不易制成很细的颗粒。

与其它可用作金属燃料的元素比较起来,硼的物理化学性能具有许多优点,尤其是其热值较高,硼和这些金属燃料的物理化学性质如表1和表2所示,应当指出:由于不同资料中有关参数的来源不同,因此,互相间会有些差别。

表1 五种金属的性质<sup>[4~7]</sup>

Table 1 Properties of five metals

元素符号	分子量	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	熔点 (°C)	沸点 (°C)	燃烧热 (kJ/mol)	气化热 (kJ/mol)	耗氧量 g(O <sub>2</sub> )/g	理论比冲/(s) (p/p <sub>0</sub> =70/1)
Li	6.94	0.535 <sup>1)</sup>	179	1336	596.09	135.96	1.16	
Be	9.01	1.86	1285	2970	611.16	309.35	1.77	280(PU/AP/Be)
B	10.81	2.34	2074	2550 <sup>[4]</sup>	1264.17	535.81	2.22	255(PU/AP/B)
Mg	24.3	1.74 <sup>1)</sup>	650	1117	602.11	136.13	0.66	260(PU/AP/Mg)
Al	26.98	2.70	660	2447	1670.59	284.44	0.88	265(PU/AP/Al)

注:1) 20°C时的测量值。

表2 五种金属氧化物的性质<sup>[4~7]</sup>

Table 2 Properties of five metallic oxides

化学式	分子量	密度/(g/cm <sup>3</sup> )	熔点/(°C)	沸点/(°C)
Li <sub>2</sub> O	29.88	2.01	1827	2327
BeO	25.01	3.01	2570	4260
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	69.62	2.46	460	1860
MgO	40.30	3.58	2800	3580
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	101.96	3.97	2045	2980

天然单质硼在大自然中不存在,它多以氧化物、卤化物、氢化物等形态结矿蕴藏于地下,资源丰富。提炼硼的方法有氢还原法、热分解法、熔盐电解法等。高产量、高纯度的典型制硼法是以乙硼烷(B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>)与氮气混合,加热至700°C,在硅管中进行分解,这样可制得纯度很高的结晶硼。

正因为硼具有这些特性,所以尽管镁和铝已在固体推进剂中获得成功的应用,而硼却仍然引起了推进剂研究者的极大兴趣。

## 2.2 硼的应用研究<sup>[2,8]</sup>

随着科学技术的发展,硼和它的化合物获得越来越广泛的应用。在近代,高强复合材料、耐高温透明玻璃、耐烧蚀隔热材料等新型材料中,都应用了硼或它的化合物。后来在固体推进剂中也使用了一些硼化物,如碳硼烷<sup>①</sup>、三氟化硼等,作为燃烧性能或力学性能的调节剂<sup>[2]</sup>。至于硼作为推进剂的高能燃料组分,则是 50 年代才开始研究的。

50 年代初期,美国海军和空军分别制定了 ZIP 和 HEF 计划,展开了利用硼及其化合物来提高火箭推进剂能量的探索研究。

50 年代末期,Pinnes<sup>[2]</sup>等人曾把硼和镁悬浮在碳氢化合物里,然后加入煤油中,试图来提高冲压发动机的燃料能量,但是发现硼的燃烧效率低,燃烧后产生结块、积存等现象,认为实际意义不大,从而过早地否定了这一途径。

后来有人研究了硼烷燃料,它可以是气态(乙硼烷)的,也可以是液态(丁硼烷)或固态(癸硼烷)的。这种燃料虽然具有较高的能量,但是有毒性,因而也限制了它的发展。

然而,硼作为推进剂高能燃料组分的研究,长期以来一直在进行着,尤其是固体火箭冲压发动机这种新型吸气式发动机兴起后,含硼固体推进剂因其优良性能,而备受重视,得到了蓬勃发展。到了 80 年代末,整体级固体发动机成为弹道导弹动力装置的发展重点。含硼推进剂的燃烧特点也非常适合这种发动机的要求,因此,更加提高了人们对含硼推进剂的研究兴趣,从而进一步扩大了这类推进剂的研究范围。

## 2.3 含硼推进剂的特点

### 2.3.1 能量特性突出<sup>[1,2,8~10]</sup>

在体积受限制的系统中,如在冲压发动机中,推进剂的比冲正比于单位质量燃料所产生的燃烧热,而单位质量重元素燃烧释放的热值小于轻元素,所以只有轻元素才适合作为推进剂的燃料组分。

在轻元素中,氢的热值最高,但是它的密度小,沸点低,实际使用有困难,往往把它与碳或轻金属结合起来使用,才能发挥其优越性。锂和大多数轻金属氢化物密度小、成本高、化学相容性差,某些氢化物如硼的氢化物还有毒性,不合作推进剂组分。铍是剧毒物质,也不宜实际使用。因此只有碳氢化合物、硼、铝、镁才适合推进剂实际使用。

镁的点火性能好,燃烧产物的分子量小,在固体火箭冲压发动机中的喷射效率高,因而曾经实用于原苏联的 SAM-6 导弹推进剂中。然而它的热值不很高,密度也不大,因此在追求高能推进剂时,便不被人们所重视。

铝的热值、密度都高于镁,已在复合推进剂中广泛使用,但是它的熔点低、沸点高、点燃温度高,在固体火箭冲压发动机中一次燃烧时,易于熔化和结块,从而降低一次喷射效率和二次补燃效率,更甚者将会使喷管喉部堵塞,带来严重后果。

硼的热值高,几乎比碳氢化合物高 30%,据资料介绍<sup>[8,9]</sup>,硼的质量热值(kJ/g)和容积热值(kJ/cm<sup>3</sup>)都很高,其容积热值为碳氢化合物的三倍,所以,单就能量特性而言,硼是实际上可供使用的最佳金属燃料。

以端羟基聚丁二烯(HTPB)20%、金属燃料 40%、高氯酸铵 40%组成的贫氧推进剂

① 注:很多资料记为卡硼烷,笔者疑有误,改为碳硼烷。

为例,其能量特性的计算结果如图1所示。

由图1可见,按此配方组成的含硼推进剂是唯一的可使固体火箭冲压发动机比冲超过  $10\text{kN}\cdot\text{s}/\text{kg}$  的推进剂。所以,高能量是含硼推进剂的一大特点。

### 2.3.2 燃烧产物洁净

常规火箭领域兴起的整体级发动机,其结构特点是上下两级发动机无级间段,而由下一级发动机的封头充作上一级发动机的喷管出口锥,另外,采用了强制偏流塞式短喷管,从而使上下两级构成一个整体。根据这些特点,提出了使用燃烧产物氧化性低并且不含或少含凝聚相的洁净推进剂的要求。

镁和铝的燃烧产物在发动机喷管的热力过程中,多为固态凝聚相及少量熔融态,因而能量转换效率低,损失大。而硼燃烧产生的  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,开始为气相,直到流入喷管超音速段才开始凝聚,从而可降低两相流损失,并可提高喷管出口锥的寿命。因此,含硼推进剂非常适合作为整体级发动机的洁净推进剂。这是含硼推进剂的又一特点。

### 2.3.3 燃烧过程复杂<sup>[10~13]</sup>

硼的理论热值固然很高,但其热值的实际发挥是很困难的,因为它的点火和燃烧过程非常复杂。结晶硼的硬度较大,不容易制成很细的硼粉,同时它的沸点高,难以气化,点燃温度也很高,约为  $2000\text{K}$ ,点火延迟期便很长,因此即使平均直径为  $2\mu\text{m}$  的硼粒子,其着火与燃烧也需要长达  $11\text{ms}$  的时间;如果颗粒粗大,则在有限的燃烧室长度(如  $1\text{m}$ )下就难以完全燃烧。另外,硼在低压下的燃烧效率较低,通常硼在固体火箭冲压发动机中的燃烧效率仅为  $30\%\sim 40\%$ ,而且其燃烧产物的离群作用随着马赫数  $M$  的增加而增强。由于硼及其氧化物的气化热高,需要大量供给热能,从而使燃烧温度下降,进而使其性能随之变差。

再者,硼在推进剂中的含量不能过高,一般限制在  $40\%\sim 50\%$  以下,因为含量过高不利于发动机中一次喷射效率的提高,且会导致有害的燃烧特性,如燃烧残渣的增多、熄火等;还会引起加工中摩擦和药柱结构整体性方面的问题<sup>[13]</sup>。

这些都是妨碍含硼推进剂发展的难题,特别是燃烧问题更为严重,还有待进一步研究解决,才能有效地发挥它的潜能。

## 3 含硼推进剂的燃烧问题研究<sup>[11~21]</sup>

硼的点火和燃烧都很困难,其过程很复杂,从50年代末至今,人们一直在对其燃烧特性和如何合理组织其燃烧等问题,进行研究,以求解决含硼推进剂的点火、燃烧、燃速、燃

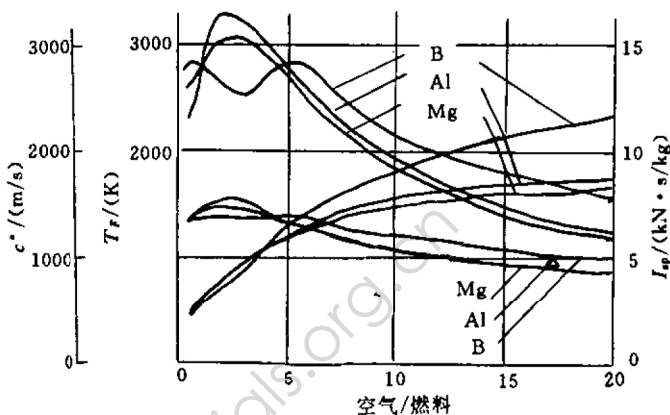


图1 一种贫氧推进剂能量特性的计算结果  
Fig.1 Computative results of energy characteristics for a low-oxygen propellant

烧效率以及结块、积存对实际应用影响的问题。

### 3.1 硼粒子的燃烧机理

Gang A 和 King M K 等人曾研究了硼的燃烧过程,指出硼粒子燃烧系在表面进行,并分为两个阶段,第一阶段是硼粒子在表面氧化物层的限制下发生缓慢燃烧,形成液态  $B_2O_3$  包住硼粒子,氧透过  $B_2O_3$  层向硼粒子扩散,继续反应,使粒子温度不断上升, $B_2O_3$  层粘度随之下降,达到约 1900K 时,开始第二阶段燃烧。第二阶段是  $B_2O_3$  层被蒸发掉,硼粒子便和氧直接接触,发生强烈燃烧,持续较长时间,使硼粒子燃烧净尽。图 2 为上述燃烧机理的示意图。

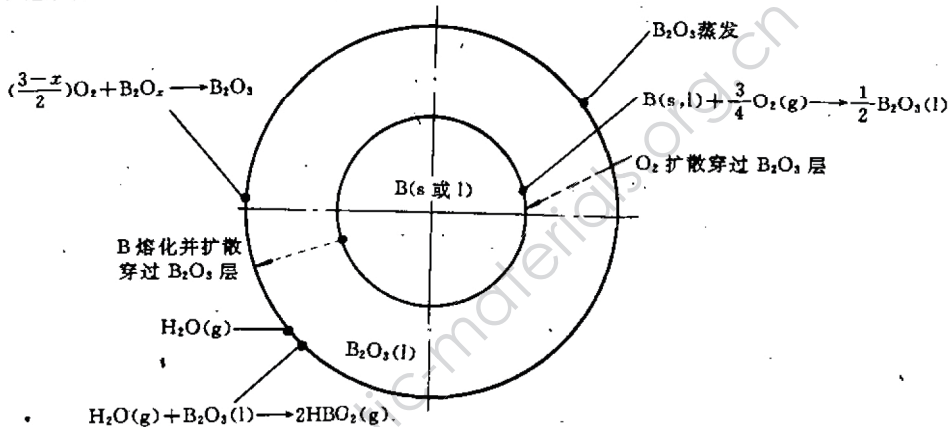


图 2 硼粒子燃烧机理示意图

Fig. 2 Diagram of combustion mechanism of boron particles

上述研究还指出,硼粒子的燃烧以其周围存在足够的氧为前提,就是说硼粒子只有在氧化性气氛中才能进行燃烧,当其周围含氧量低时,几乎不能燃烧。笔者曾将含硼的固体燃料分别在氮气、空气、氧气的环境中进行热分析和测量热值,其结果差别十分明显,这也说明了硼颗粒的燃烧与环境气氛极为有关。

另外还有些研究发现,硼粒子在达到点火温度之前,其表面形成的  $B_2O_3$  层,一方面会抑制硼粒子的燃烧,另一方面因该氧化层的熔点(约为 460℃)低,沸点(约为 1860℃)高,稍热即可变成粘稠液,最后导致硼粒子结块,从而降低硼的燃烧效率。

Schadow K 和 Macri B J<sup>[2]</sup>的研究指出,硼粒子群的燃烧存在“合作效应”(cooperative effect)。即它们在一定的浓度下才能维持燃烧,这个浓度下限约为 25%,在一定温度下,其它条件都相同,浓度小于此值时,硼粒子是难以维持正常燃烧的。

### 3.2 含硼贫氧推进剂的燃烧条件

#### 3.2.1 较高的一次喷射效率

当将含硼贫氧推进剂用于固体火箭冲压发动机时,它在燃气发生器中的燃烧主要靠粘合剂同氧化剂之间的反应来维持,硼粒子基本上不参加反应,仅起吸热的作用,使自身充分预热,创造喷射到补燃室内点燃的条件。为此,要求燃气发生器中必须维持足够高的燃烧温度。

为了使该推进剂在发动机中能获得实际的热值,首先应有足够高的一次喷射效率,为

此燃气发生器内也必须维持稳定燃烧,形成良好的成气性和尽量高的温度。

含硼贫氧推进剂的氧化剂含量也有一个最低限度,因为氧含量越大,一次喷射效率越高,氧化剂含量过低时,便不利于提高一次喷射效率,而且还会造成碳氢燃料燃烧的严重积碳,严重时可破坏稳定燃烧。

### 3.2.2 良好组织的二次燃烧

含硼贫氧推进剂的二次燃烧既取决于推进剂的组分及其理化性能,又在很大程度上取决于燃烧过程的组织和补燃室的构型。

根据前述硼粒子的燃烧机理,当温度达到 1900K 以上时,硼粒子表面的  $B_2O_3$  层才被蒸发掉,氧与硼粒子表面直接接触发生激烈反应,达到点火条件。

在补燃室内,来自燃气发生器的贫氧燃气与空气混合,发生气相反应,形成局部高温区,使该区内的硼粒子达到点火温度。而且,只有在燃气与空气充分混合前发生气相反应,使最高温度区位于混合区前沿燃气发生器喷口附近的接近化学当量比区域,才能点燃补燃室下游的硼粒子,从而获得高的燃烧效率。因此,应该避免燃气发生器喷出的一次燃烧产物一开始就与大量的空气强烈混合,因为这样会降低贫氧燃气的温度,不利于硼粒子点火,甚至会使已点火的硼粒子熄火。

另外,要求补燃室的构型,尤其是空气进口的安置,能保证反应羽流可以很好地穿透进入的空气流,以得到良好的混合和燃烧,因为反应羽流不能穿透空气流时,将会造成熄火,或者将会使火焰只能停留在进气口的上游区域。

### 3.3 改进燃烧性能的途径

由于硼粒子点火和燃烧困难,含硼推进剂要求特定的燃烧条件,所以多年来,如何改进含硼推进剂燃烧性能一直是含硼推进剂研究的重要课题。

改进含硼推进剂燃烧的主要技术途径,有以下几方面:

(1) 对硼粒子进行表面处理,如采用某些材料包覆其表面,这些材料有碳化硼、钛、氟化锂、Viton A、高氯酸铵、硅烷等。

(2) 调整推进剂配方,如添加镁铝合金、叠氮化钠等,采用钾盐氧化剂、含氟氧化剂和氟碳粘合剂等。

(3) 合理设计固体火箭冲压发动机的结构,例如使用旁路进气的补燃室,在补燃室中放置漩流器,使燃气发生器喷射装置、补燃室及进气道配置方案合理化,给予合适的温度、压强、氧气量等反应条件。

## 4 结 论

硼具有很高的热值,而其密度并不很低,所以将硼作为固体推进剂的金属燃料组分,可以获得很高的密度比冲,加之它的资源丰富,燃烧产物洁净,因此,引起固体推进剂研究人员的极大兴趣,国内外已开展了多年的研究。

但是硼的熔点和沸点都很高,点火和燃烧都有一定的困难,只有很好的组织燃烧,才能实际上获得它的潜能,所以多年来研究的重点是含硼推进剂燃烧性能的改进,并已发现了多种有效的途径。

含硼推进剂是一种能量特性突出的推进剂,国外已在深入地研究,国内也应更加重视

它,吸收国外的研究经验,广泛深入地开展富有自己特色的研究,以便尽早获得实用性能优良的含硼固体燃料。

### 参 考 文 献

- 1 戴耀松. 固体火箭——冲压发动机的研究进展. 推进技术, 1987(5):40~45
- 2 减令千. 硼用作推进剂燃料组分的研究. 推进技术, 1990(4):56~62
- 3 王文俊. 复合固体推进剂的高能化. 推进技术, 1987(6):35~43
- 4 张向宇等编. 实用化学手册. 北京:国防工业出版社, 1990. 8~9
- 5 北京师范大学无机化学教研室编. 简明化学手册. 北京:人民出版社, 1980. 27
- 6 王克秀等编. 固体火箭推进剂及燃烧. 北京:国防工业出版社, 1983. 17
- 7 CRC Handbook of Chemistry and Physics, 58th Edition, 1977~1978. 8~11
- 8 李辰芳. 提高硼燃料燃烧效率的研究. 私人通讯, 1993.
- 9 Tsujikado N. Experimental Studies on Ram-Rocket Fuels. ISABE 85-7023.
- 10 宋家琪. 用于冲压发动机的富燃料固体推进剂的选择和评价. 推进技术, 1984(2):43~51
- 11 Vigot C. Improvement of Boron Combustion in a Solid-Fuel Ramrocket. AIAA 86-1590, 1986.
- 12 Natan B, Gang A. Ignition and Combustion of Individual Boron Particles in the Flow Field of a Solid Fuel Ramjet. AIAA 87-2034, 1987.
- 13 吕希诚等. 含硼富燃料推进剂燃烧性能的初步试验研究. 私人通讯, 1989.
- 14 张京原等. 硼粉作为富燃料推进剂组分的研究. 私人通讯, 1988.
- 15 Tai-Kang Liu, et al. Effect of Boron Particle Surface Coating on Combustion of Solid Propellants for Ducted Rockets. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 1991(16).
- 16 Pein R, Vinnemeier F. The Influence of Swirl and Fuel Composition of Boron Containing Fuels on Combustion in a Solid Fuel Ramjet Combustion Chamber, AIAA 89-2885.
- 17 Tsujikado N. Experimental Studies on Solid Propellant Type Fuels for Ram-Rocket. ISABE 89-7014.
- 18 Faeth G M. Status of Boron Combustion Research. 21st JANNAF Combustion Meeting, Laurel, Maryland, 1984.
- 19 Natan B, Gany A. Effects of Bypass Air on the Combustion of Boron Particles in a Solid Fuel Ramjet. AIAA 89-2886.
- 20 Kubota N, Miyata K. Energetic Solid Fuels for Ducted Rockets (Ⅲ). Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 1992(17):303~306
- 21 Calcote, Hartwell F, et al. Production and Coating of Pure Boron Powders. AD-A220272, 1990.

## BORON-BASED SOLID FUELS

Li Shufen

*(University of Science and Technology of China, Hefei 230026)*

**ABSTRACT** The present status of research, especially, the good energy characteristics and “clear” combustion exhaust of boron-based propellant were reviewed and discussed. In order to improve the burning characteristics, the author proposed some approach and technique to solve the problems originated from the low susceptibility of boron to ignite and combustion which would be of benefit to the further research of boron-based solid propellants.

**KEYWORDS** solid propellant, additive, boron.