

文章编号: 1006-9941(2008)04-0458-04

## 镁铝金属粉对含硼富燃推进剂燃烧性能及硼氧化效率的影响

吴婉娥<sup>1,2</sup>, 毛根旺<sup>1</sup>, 鲁军<sup>2</sup>, 郭而铃<sup>2</sup>, 胡健<sup>2</sup>

(1. 西北工业大学航天学院, 陕西 西安 710075;  
2. 西安高科技研究所, 陕西 西安 710025)

**摘要:** 为了确定镁铝金属粉对含硼富燃推进剂燃烧性能和硼氧化效率的影响,用靶线法测定三种配方含硼富燃推进剂在 0.5, 1.0, 1.5 MPa 三种压力条件下的燃速,采集相应的燃烧残渣,用化学分析法测定了三氧化二硼(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)和总硼(B)含量,计算出硼的氧化效率。实验结果表明,镁粉含量对推进剂燃烧性能有明显影响。推进剂中 B 的含量为 30%,并固定其他组分,金属粉含量为 6%,改变镁粉和铝粉比例,镁粉 0%, 3%, 6%, 相应铝粉为 6%, 3%, 0%。当镁粉含量较高时,推进剂燃速较高,压力指数也较高;镁粉含量低时,燃烧残渣中 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量较高,而镁粉含量高时,燃烧残渣中 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量较低;且随着压力的增高,残渣中 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的含量降低;硼的氧化效率随镁含量的增高和压力升高而降低。镁粉可抑制硼的氧化反应,使硼氧化效率降低,提高推进剂燃速和压力指数。

**关键词:** 分析化学; 含硼富燃固体推进剂; 燃速; 硼粉; 氧化效率

**中图分类号:** TJ55; O657.99; V512

**文献标识码:** A

### 1 引言

通常认为在含硼富燃固体推进剂中添加金属粉对推进剂的燃速和压力指数影响较小,而硼在推进剂的一次燃烧中为惰性热沉<sup>[1-8]</sup>,不参与燃烧反应。但实验发现,硼粉参与一次燃烧,且参与反应的比例与配方中添加的镁粉和铝粉可能有一定关系。本研究就该问题进行探讨,固定配方的组成和比例,添加纯镁粉、纯铝粉以及等比例的镁铝混合粉,用靶线法测试推进剂燃速,考察其对推进剂燃速和压力指数的影响;采集含硼富燃推进剂一次燃烧残渣,用化学分析法测定残渣中总硼和三氧化二硼的含量,确定硼在一次燃烧中被氧化的比例。从化学反应机理角度分析添加金属对推进剂燃烧性能的影响,一次燃烧中硼参与反应的比例及硼参与反应是否受金属粉的影响,从而确定硼与镁、铝等金属是否存在竞争氧化反应,为提高含硼富燃推进剂燃速和压力指数提供依据。

### 2 实验部分

#### 2.1 主要原材料

端羟基聚丁二烯 (HTPB)、高氯酸铵 (AP) 为工业级产品;硼粉(纯度 95%)由营口精细化工厂生产;镁

粉、铝粉为工业级产品。

#### 2.2 设备和仪器

推进剂捏合机;恒温设备;真空浇注设备;恒温箱;燃速测试仪(西北工业大学自行设计加工,测试误差 $\leq 0.1 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ )。

#### 2.3 推进剂制备和燃速测试

配方 1: HTPB 30, B 30, Al 6, AP 34;

配方 2: HTPB 30, B 30, Mg 3, Al 3, AP 34;

配方 3: HTPB 30, B 30, Mg 6, AP 34;

将 HTPB 黏合剂体系(HTPB + 增塑剂 + 交联剂 + 燃速催化剂)加入 40 °C 恒温的捏合机中搅拌 30 min 混合均匀,然后依次加入硼粉(采用 30% AP 包覆 + 团聚)、金属、氧化剂,继续搅拌 40 min 后,加入固化剂 TDI 后,搅拌 20 min,真空浇注,放入恒温箱中固化 72 h,将固化好的推进剂切成药条(5 mm × 5 mm × 100 mm),用包覆液包覆药条四次,备用。

将包覆好的推进剂药条钻孔穿入靶线,靶距 $\geq 50 \text{ mm}$ ,在氮气压力分别为 0.5, 1.0, 1.5 MPa 下,测定燃速,其它操作均参照 GJB770A-2000 中 706.1 进行。

#### 2.4 燃烧残渣中三氧化二硼和总硼含量的测定

采集推进剂燃速测定后的燃烧残渣,测定其中的总硼和三氧化二硼的含量。

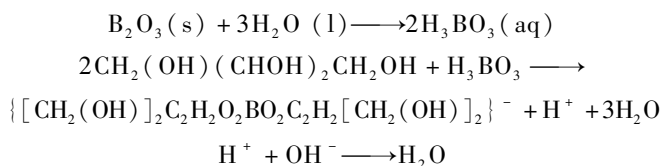
##### 2.4.1 测定三氧化二硼的实验原理及方法

采用酸碱滴定法测定燃烧残渣中的三氧化二硼含量。主要化学反应如下<sup>[9]</sup>:

收稿日期: 2007-10-12; 修回日期: 2008-02-22

基金项目: 高等学校博士学科点专项科研基金资助课题(20040699014)

作者简介: 吴婉娥(1964-),女,副教授,在读博士,从事固体推进剂配方设计及燃烧性能研究。e-mail: wuwane@163.com



$\text{B}_2\text{O}_3$  的溶解: 称取 0.1000 g 燃烧残渣, 置于 800 mL 烧杯中, 用 50 mL 水浸渍, 再将烧杯置于 40 °C 的水槽中恒温 30 min, 冷至室温, 用 45 μm 薄膜过滤器将溶液过滤至 250 mL 锥形瓶中。

$\text{B}_2\text{O}_3$  的滴定: 在盛有滤液的锥形瓶中, 加入 2 g 甘露醇, 再加入 0.5 mL 酚酞指示剂。用 0.1000 mol/L 的 NaOH 溶液滴至红色, 30 s 不褪色即为终点。同样条件下做空白实验。

### 2.4.2 测定硼的实验原理及方法

采用酸碱滴定法测定燃烧残渣中的总硼含量。首先将硼及其化合物转化为硼酸。

B 及其化合物的溶解: 取 0.3000 ~ 0.4000 g 燃烧残渣置于反应器, 加硫酸-硝酸混合酸溶解, 加热回流至试样完全溶解, 待溶液冷至室温, 移入 250 mL 容量瓶中定容。

B 的滴定: 取 50.00 mL 上述溶液于 250 mL 锥形瓶中, 加入 0.5 mL 混合指示剂<sup>[10]</sup>, 以 10, 0.1 mol/L NaOH 溶液调至灰蓝色, 然后用 0.1000 mol/L  $\text{HNO}_3$  调至刚出现红色为滴定起点, 加入甘露醇, 用 0.1000 mol/L NaOH 溶液滴定至浅紫色, 30 s 不褪色即为终点。同样条件下做空白实验。

## 3 结果与讨论

### 3.1 镁铝金属粉对含硼富燃固体推进剂燃烧性能的影响

推进剂中其它组分固定不变, 保持金属粉含量 6%, 仅改变金属粉和混配比例, 镁粉含量为 0% (配方 1), 3% (配方 2), 6% (配方 3) 时, 相应的金属铝粉的含量分别为 6%, 3%, 0%。图 1 给出了三种配方多批次实验的燃速测试平均值。由图 1 可见, 随着压力升高, 含硼推进剂燃速均增加, 金属粉含量不同, 推进剂的燃速明显改变, 当镁粉含量增加时, 推进剂燃速增加; 三种配方的推进剂的压力指数分别为: 配方 1: 0.387, 配方 2: 0.388, 配方 3: 0.402, 可见, 镁粉含量增加, 对压力指数影响也较为显著。表 1 列出不同金属粉和混配比例改变时, 对燃速差值 (此差值表示金属粉改变后, 同样压力下, 推进剂燃速的增加值或减少值) 的影响。由表 1 可知, 金属粉由配方 1 变为配方 2、配方 3 时, 相同压力下燃速均提高, 但配方 2 变为配方 3 时, 相同压力下燃速差值较配方 1 变为配方 2 燃速差值为大, 即金属粉中镁粉含量增加, 燃速差值提

高。同时, 随着压力升高, 燃速差值也在增加。因此金属粉中镁粉含量增加时, 燃速提高, 压力指数升高。

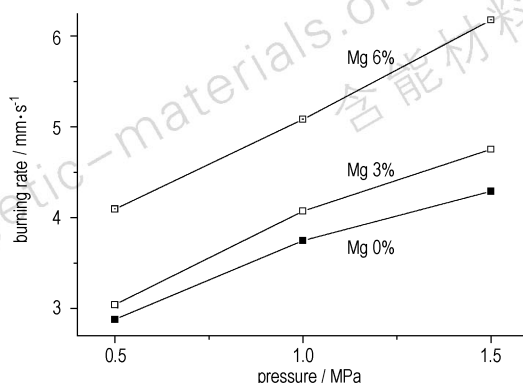


图 1 含硼富燃推进剂燃速与燃烧压力关系

Fig. 1 The relationship between the burning rate and combustion pressure of boron-base fuel-rich propellant

表 1 不同金属粉及混配比例对燃速差值的影响

Table 1 The effect of metal's species and mass ratio on the burning rate difference

the burning rate difference	pressure / MPa		
	0.5	1.0	1.5
$\Delta u = u_{\text{Mg},3\%} - u_{\text{Mg},0\%}$	0.163	0.326	0.436
$\Delta u = u_{\text{Mg},6\%} - u_{\text{Mg},3\%}$	1.052	1.011	1.423

Note:  $u_{\text{Mg},0\%}$ ,  $u_{\text{Mg},3\%}$  and  $u_{\text{Mg},6\%}$  are burning rates of propellant sample 1, 2 and 3 respectively.

分析上述现象可能原因是: 镁粉在燃面附近剧烈反应, 气相热反馈增加, 燃面温度提高; 铝粉在离燃面较远处燃烧, 对燃面的气相热反馈较少, 对燃面温度影响小。镁粉的着火温度为 773 K, 而在熔点 (924 K) 时即剧烈燃烧<sup>[6]</sup>, 在凝聚相反应区已达到镁的点火温度, 燃面处温度达到镁的熔点, 因此镁在燃面处蒸发倾向很大 (饱和蒸气压见表 2)。由于镁粉在燃面附近充分燃烧, 释放大量化学反应热, 对燃面存在大量热反馈, 从而提高了凝聚相反应区和燃面温度<sup>[1]</sup>, 推进剂热分解反应大大增强, 推进剂燃速提高, 压力指数也提高。铝的沸点为 2720 K, 铝粉不会在燃面形成蒸汽 (饱和蒸气压非常小), 且表面有一层致密的氧化膜 (熔点 2318 K), 因此大部分铝是以熔化结团的方式脱离燃面后, 在离燃面较远处的高温气相区外燃烧<sup>[1-3,8]</sup>, 对燃面的气相热反馈少, 对燃面温度影响较小<sup>[8,11]</sup>, 故添加纯铝粉时推进剂燃速和压力指数较低。

### 2.2 镁铝金属粉对推进剂燃烧残渣中 $\text{B}_2\text{O}_3$ 含量和硼氧化效率的影响

三种配方的推进剂燃烧残渣中  $\text{B}_2\text{O}_3$  含量与金属粉的关系见图 2。当改变金属粉种类和混配比例时,

$B_2O_3$  含量随之改变。当镁粉含量为 0%，即配方中仅添加纯铝粉时，燃烧残渣中  $B_2O_3$  含量较高，而配方中增加镁粉含量时，燃烧残渣中  $B_2O_3$  含量降低。且随着燃烧压力升高， $B_2O_3$  含量降低。

硼氧化效率(被氧化的硼的质量/总硼质量  $\times 100$ )与金属粉的关系见图 3。由图 3 可见，金属粉种类和混配比例发生变化，硼的氧化效率改变。当镁粉含量为 0%，即配方中仅添加纯铝粉时，硼的氧化效率较高；反之，当镁粉含量增加，即配方中铝粉含量减少时，硼的氧化效率则降低；同时硼的氧化效率随压力升高而降低。

表 2 Mg、Al 在不同温度下的饱和蒸汽压  
Table 2 The vapor pressure of magnesium and aluminum at various temperatures

temperature /K	924	996	1100	1200	1380	1396	1452
$p_{Mg}/Pa$	350.64	1333.22	5306.22	17985.13	101324.72		
$p_{Al}/Pa$						13.33	133.322

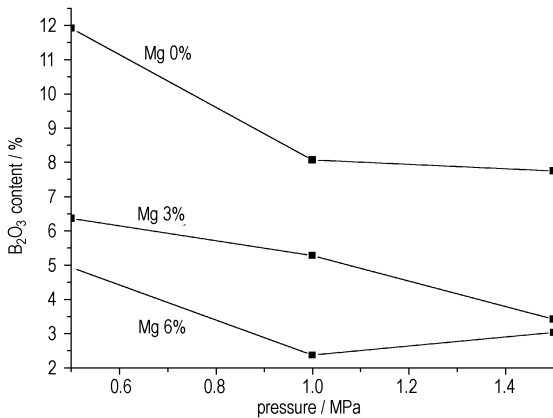


图 2 燃烧残渣中  $B_2O_3$  含量与推进剂燃烧压力的关系

Fig. 2 Relationship between percentage of  $B_2O_3$  in combustion residue and combustion pressure of propellant

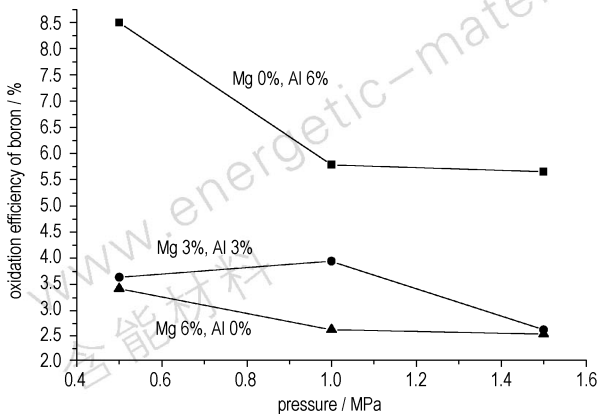


图 3 硼氧化效率与推进剂燃烧压力的关系

Fig. 3 The relationship between oxidation efficiency of boron and combustion pressure of propellant

分析可能原因是：添加金属 Mg 可能与 B 存在竞争氧化反应。由于 Mg 在燃烧中与氧化性气体 HCl、[O] 等反应迅速，在凝聚相和燃面附近消耗大量的氧化性气体，使氧化性气体浓度短时间内大大降低，导致 B 的氧化反应受到抑制，所以残渣中  $B_2O_3$  含量降低，B 的氧化效率下降。

低压燃烧时，凝聚相作用相对较强，硼在凝聚相反应区及燃烧表面的气固反应相对较强，故燃烧残渣中  $B_2O_3$  含量相对较高，硼的氧化效率较高；随着压力升高，气相作用增强，但由于硼表面氧化膜熔点为 933 K，接近燃面时才可能熔化，且粘度较大，因此氧化性气体扩散被阻隔，使得凝聚相中 B 被氧化的机会减小，所以燃烧残渣中  $B_2O_3$  含量降低，硼的氧化效率降低。

## 4 结 论

在含硼富燃推进剂中添加一定量的镁粉和铝粉，可以改变推进剂燃速和压力指数、燃烧残渣中  $B_2O_3$  含量和硼的氧化效率。镁粉含量增加(铝粉含量减少)，推进剂燃速和压力指数均提高，燃烧残渣中  $B_2O_3$  含量降低，硼的氧化效率降低；镁粉含量减少(铝粉含量增加)，结果则相反。说明镁抑制了硼的氧化反应，镁与硼存在竞争氧化作用。

### 参考文献：

- [1] Dreizin E L, Keil D G, Felder W. Phase changes in boron ignition and combustion[J]. *Combustion and Flame*, 1999, 119: 272 - 290.
- [2] Luman a J R, Wehrman a B, Kuo K K, et al. Development and characterization of high performance solid propellants containing nano-sized energetic ingredients [J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2007, (31): 2089 - 2096.
- [3] 毛成立. 含硼贫氧推进剂燃烧研究[D]. 西安: 西北工业大学, 2001.
- [4] 胡松起, 李葆萱, 王英红, 等. 含硼富燃料推进剂低压燃烧特性[J]. *推进技术*, 2002, 23(6): 518 - 520.  
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): 518 - 520.
- [5] 邢曦, 李疏芬. 减少含硼推进剂残渣中氮化硼含量的研究[J]. *固体火箭技术*, 2003, 26(1): 51 - 54.  
XING Xi, LI Shu-fen. Reduction of BN fraction in the residue in boron-containing propellants[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2003, 26(1): 51 - 54.
- [6] 王英红, 李葆萱, 胡松启, 等. 含 AP 包覆硼的富燃推进剂燃烧机理研究[J]. *火炸药学报*, 2004, 27(2): 44 - 46.  
WANG Ying-hong, LI Bao-xuan, HU Song-qi, et al. Study on combustion mechanism of fuel-rich propellant holding boron coated with AP[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2004, 27(2): 44 - 46.
- [7] 胡松启, 李葆萱, 李进贤. 含硼富燃料推进剂一次燃烧喷射效率影响因素分析[J]. *固体火箭技术*, 2004, 27(3): 204 - 206.  
HU Song-qi, LI Bao-xuan, LI Jin-xian. Affecting factors on primary

- combustion ejection efficiency of boron-based fuel-rich propellant[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2004,27(3): 204-206.
- [8] 庞维强,张教强,胡松启,等. 团聚硼对富燃料推进剂燃速的影响[J]. *火炸药学报*, 2006,29(3): 20-22.  
PANG Wei-qiang, ZHANG Jiao-qiang, HU Song-qi, et al. The influence of agglomerated boron on burning rate of fuel-rich solid propellant. [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2006,29(3): 20-22.
- [9] 武汉大学. 分析化学[M]. 第四版. 北京: 高等教育出版社, 2003: 165-166.
- [10] 曹喜焕. 硼粉中总硼含量的测定[J]. *推进技术*, 1996,17(5): 80-83.  
CAO Xi-huan. Determination of the total boron in boron powder [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 1996,17(5): 80-83.
- [11] 吴婉娥,毛根旺,王英红,等. AP含量及粒度级配对含硼富燃推进剂压力指数的影响[J]. *固体火箭技术*, 2007,30(4): 332-334.  
WU Wan-e, MAO Gen-wang, WANG Ying-hong, et al. Effects of AP content and granularity gradation on pressure exponent of boron-based fuel-rich propellant[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2007,30(4): 332-334.

## Effect of Mg and Al Powders on Combustion Performance of Boron-based Fuel-rich Propellant and Oxidation Efficiency of Boron

WU Wan-e<sup>1,2</sup>, MAO Gen-wang<sup>1</sup>, LU Jun<sup>2</sup>, Guo Er-ling<sup>2</sup>, HU Jian<sup>2</sup>

(1. College of Astronautics, Northwestern Poly-technical University, Shaanxi 710075, China;

2. Xi'an Research Inst. of Hi-Tech Hong Qing Town, Shaanxi 710025, China)

**Abstract:** In order to confirm the effect of Mg and Al powders on combustion performance and boron oxidation efficiency of boron-based fuel-rich propellant in gas generator, the burning rate of three types of propellants in different batches were studied at various pressures and the contents of boron trioxide ( $B_2O_3$ ) and total boron (B) in propellant combustion residues were determined by chemical method. The experimental results show that Mg content in propellant affects the combustion performances of propellant obviously. When the content of boron and total contents of Mg and Al in propellant are 30% and 6%, respectively, it was designed that the different ratios of Mg and Al in the propellant were as follows: the content of Mg is 0%, 3%, 6%, whereas, the content of Al corresponds to 6%, 3%, 0%, respectively. Burning rate and pressure exponent of the propellant increase with increasing of Mg powder content. The contents of  $B_2O_3$  in combustion residues are related to Mg content in propellant. When Mg content in propellant increase, the content of  $B_2O_3$  in combustion residues decrease; the efficiency of oxidized boron decrease with increasing of Mg content in the propellant and increasing of the combustion chamber pressure. Mg powder in the propellant can restrain the oxidation reaction of boron in the condensational state of the propellant and can increase the burning rate and pressure exponent for the boron-based fuel-rich propellant.

**Key words:** analytical chemistry; boron-based fuel-rich solid propellant; burning rate; boron powder; oxidation efficiency

(上接 457 页)

## Progress in Triaminoguanidine Energetic Compounds

AO Guo-jun, LIU Zhen-hua, ZHANG Tong-lai, YANG Li, ZHANG Jian-guo

(State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

**Abstract:** Triaminoguanidine is a kind of non-azide nitrogen-rich flammable compound, which has some advantages of high nitrogen, good thermal stability, and high positive formation enthalpy, etc. In order to provide references of developing the triaminoguanidine energetic compounds, the current situation about molecular structure feature, preparation, physicochemical properties, explosion characteristics and application of triaminoguanidine energetic compounds in energetic materials was reviewed with 53 references.

**Key words:** organic chemistry; triaminoguanidine; triaminoguanidine salt; triaminoguanidine coordination; energetic materials