

文章编号: 1006-9941(2001)02-0086-04

# 硼颗粒点火和燃烧研究进展

王宁飞, 关大林, 范红杰

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

**摘要:** 综述了国内外硼颗粒点火和燃烧的研究状况; 讨论了改善硼颗粒点火和燃烧行为的途径。指出硼表面的氧化物是造成硼点火困难和燃烧效率低的主要因素; 在含硼推进剂中使用细粒径的硼, 对硼进行包覆并添加其它组分, 可提高硼在推进剂中的利用效率。

**关键词:** 硼; 富燃推进剂; 金属填料; 点火和燃烧

**中图分类号:** V512+.4; O612.3

**文献标识码:** A

## 1 引言

随着冲压发动机技术的发展, 贫氧固体推进剂应运而生。为适应新一代导弹技术的要求, 固体火箭冲压发动机用贫氧推进剂将向高能化方向发展。研究表明<sup>[1]</sup>, 高能贫氧推进剂的金属化为其发展方向之一, 同其它金属填料相比硼作为高能组分添加剂具有大的容积热值而成为首选金属。据报道<sup>[2,3]</sup>, 在相同的配方中, 由 HTPB 20%, 金属燃料 40%, 高氯酸铵 40% 组成的富燃推进剂中, 镁、铝和硼相比, 只有含硼富燃推进剂的比冲达到  $10 \text{ kN} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。尽管铍的热值比硼高, 但铍的氧化物有剧毒, 不宜作为推进剂组分。

虽然, 硼由于点火困难和燃烧效率低使其在冲压发动机的补燃室中不能完全燃烧, 热值不能得到充分利用, 但同其它金属填料相比, 硼用作推进剂燃料具有燃烧产物洁净, 能够减少两相流损失, 有更好的能量转换效率等优点, 所以它仍可作为高能富燃推进剂首选金属填料。因此国内外学者对硼颗粒的点火和燃烧行为进行了大量的研究, 本文仅对其研究状况作一综述。

## 2 硼颗粒点火和燃烧的研究

为了提高富燃推进剂的能量, 添加金属粉很必要。而金属颗粒在补燃室内停留的时间约 5 ms 左右, 在这么短的停留时间内, 要提高金属燃料的燃烧效率, 对金属的点火和燃烧行为进行研究就显得尤为重要。

### 2.1 硼自身的影响

硼的点火和燃烧行为受自身结晶状态和粒子尺寸等因素的影响。Gurevich 等<sup>[4]</sup>和 Mohan、Williams 等<sup>[5]</sup>对晶体和非晶体硼粒子的点火行为进行的研究发现, 晶体硼粒子比非晶体的硼粒子更难点火。Schadow<sup>[6]</sup>则发现硼的多颗粒燃烧存在着“合作效应”, 即硼粉在一定条件下点燃和燃烧有一个浓度(含量)下限, 在一定温度下, 其它条件相同时, 硼粒子的浓度过低则不能点火燃烧。King<sup>[7]</sup>研究了不同粒度的硼粒子的点火和燃烧行为, 试验在干燥气氛中一个大气压强下进行, 结果表明, 氧摩尔分数为 0.2 时, 粒径为  $1 \mu\text{m}$  的硼的点火温度为 1 980 K, 粒径为  $30 \sim 40 \mu\text{m}$  时为 1 920 ~ 1 930 K, 粒子尺寸较大时, 燃烧时间与粒径的平方成正比; 在含 20% 氧和 80% 氮的混合气体中, 在温度为 2 240 K 时, 粒子直径为  $1 \mu\text{m}$  时的燃烧时间为 0.6 ms, 直径为  $3 \mu\text{m}$  时为 1.5 ms。Macek 和 Semple<sup>[8]</sup>对平面焰燃烧器的后火焰区中晶体硼的点火和燃烧过程进行了详细的研究。发现硼粒子的点火和燃烧有几个重要特点, 一是点火温度容易确定; 二是燃烧着的硼粒子的火焰结构由三个区域组成: 与颗粒直径相近的明亮的中心核, 较宽的、对称的、明亮度较小的区域, 以及宽度达 1 cm 的绿色外围层; 三是硼的燃烧分为两个阶段, 在第一阶段, 硼颗粒点着并经短时间燃烧后似乎熄灭, 在第二阶段, 颗粒重新点着, 燃烧得比第一阶段更明亮。在硼的点火和燃烧期间, 硼表面包覆一层液态的氧化膜, 这层氧化膜的存在阻碍着固液界面之间的氧化反应, 随氧化反应的进行, 不断放出热, 使氧化层蒸发, 同时也不断形成新的氧化层, 当反应放热积累到一定程度时, 氧化物蒸发速度大于氧化膜形成的速度,

收稿日期: 2000-12-26; 修回日期: 2001-03-05

作者简介: 王宁飞(1963-), 男, 研究员, 博士生导师, 曾留学德国, 主要从事固体推进剂配方设计、燃烧理论、型号应用及测试技术研究。

于是硼开始第二阶段的燃烧。

## 2.2 环境条件的影响

硼的点火和燃烧行为除受自身条件的影响外,外部环境条件也影响着它的点火和燃烧行为。Krier 和 Burton 等人<sup>[9]</sup>研究了氧气压力在 0.9 ~ 3.5 MPa 范围内硼的点火。在纯氧中,非晶体硼在 0.9 MPa 时,点火温度限为 1 425 K,点火延迟时间随温度增加而减少;对 20  $\mu\text{m}$  的结晶硼粒子来说,在大气压为 0.9 MPa 时,点火温度限为 1 900 K。当压强进一步增加时,对硼的点火延迟时间并无影响。若纯氧气氛中有水蒸汽存在时,气氛在 0.9 MPa 下对粒径为 20  $\mu\text{m}$  的结晶硼的点火延迟时间无太大影响;当氧气中添加 1% 的  $\text{SF}_6$  后,在 0.9 MPa 时观察到对硼的点火延迟时间和点火温度限只有轻微的影响,在压强为 3.5 MPa 时,硼颗粒的点火延迟时间和点火温度限都明显地降低,点火温度从 1 900 K 降到 1 450 K,但点火延迟时间并不随  $\text{SF}_6$  含量的变化而变化,这表明,高压时,氟原子对硼的点火有着实质性的作用,然而, HF 对硼的点火和燃烧时间却没有多大的影响。

Foelsche 等人<sup>[10]</sup>在固定燃烧室里,在 3 ~ 15 MPa 条件下,研究了不同压力、温度、氧气浓度对直径为 24  $\mu\text{m}$  左右的晶体硼的点火延迟时间和燃烧行为的影响。在燃烧室里采用氮气/氢气/氧气燃烧产物来建立高温高压的环境条件,通过改变燃烧室里气体混合物的起始压力和各种组分的组成调节每次试验期间燃烧室压力,燃烧室中的温度利用绝热过程方程计算得到。研究结果表明,随压力的增大,硼颗粒的点火延迟时间和燃烧时间都缩短;当燃烧室压力固定、温度从 2 440 K 升高到 2 610 K 时,点火延迟时间约降低 67%,而燃烧时间降低约 60%;温度升高到 2 830 K 时,点火延迟时间和燃烧时间均变化不大。气氛中氧气摩尔分数从 5% 增加到 11% 时,点火延迟时间和燃烧时间都减小,当氧气摩尔分数增大到 20% 时,二者又有增加趋势;如温度为 2 620 K、压力为 15 MPa、氧摩尔分数为 11% 时,点火延迟时间为 0.85 ms,燃烧时间为 1.9 ms;氧摩尔分数为 20% 时,点火延迟时间为 1.1 ms,燃烧时间为 2.7 ms。研究结果还表明,在高温高压条件下,环境气氛中 5% 左右的 HF 使硼粒子的点火延迟时间增加;当硼的粒度在 10 ~ 15  $\mu\text{m}$  时,其点火延迟时间减少到 0.5 ms,可用作高能炸药的组分。试验过程中还观察到,硼粒子在高温高压下的点火过程是单阶段过程,而不是以前在低压条件下所观察到的两阶段过程。所有的研究也表明<sup>[4,5,9,10]</sup>,水蒸汽的存

在一定条件下能促进硼的点火和燃烧。

## 2.3 理论研究

人们对硼粒子的点火和燃烧行为进行试验研究的同时,也进行了理论方面的研究。Yetter 等<sup>[11]</sup>对高温 B/H/O/N 化学动力学行为进行了研究,结果表明,氢(包括  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{H}_2$ )对硼粒子的点火和燃烧起重要作用,当氢很少或没有时,控制硼体系能量释放;当氢存在很多时,则加速硼体系的能量释放。King<sup>[12]</sup>建立了硼粉火焰传播模型来研究硼的点火和燃烧行为。该模型将硼粉的火焰结构分成四个区,即预点火区、点火区、燃烧区和后火焰区,在预点火区,硼粒子被加热,当加热到 1 400 K 时,硼开始点火。在 1 400 ~ 1 950 K 之间,硼粒子表面的氧化层增厚,当温度超过 1 950 K 时,硼粒子表面的氧化层又减薄,然后充分燃烧直至烧完。Zhou 等<sup>[13]</sup>建立了硼粒子点火和燃烧的多相模型,认为硼粒子在点火和燃烧过程中,主要有气相中的同相反应,硼氧化物和气相之间及硼和硼氧化物之间的异相反应;而且点火过程是氧化物的移走过程,氧化层的汽化速率受化学吸附和解吸反应控制,硼粒子的点火延迟时间同氧化层的厚度呈线性关系,而且氧化层的厚度同硼粒子的半径比不得超过 0.068。研究还认为,环境气氛中 HF 的存在能减少小粒子的点火延迟时间,但对大粒径硼颗粒的点火延迟时间并无多大影响;随着环境气体温度和压力的升高,氧化层移走的时间和燃烧时间都缩短。

上述实验研究和理论研究结果表明,硼的点火和燃烧行为同其自身的结晶状态和粒子尺寸有着密切关系,而外部条件对其点火和燃烧的影响则因各种相关条件的不同而不同。非结晶的硼和细粒径的硼都能提高硼的点火能力和燃烧效率,水蒸汽对硼的点火也有一定的促进作用;氟化氢对硼的点火延迟时间无多大影响,但氟原子对硼的点火延迟时间起实质性的作用。

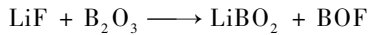
## 3 改善硼颗粒点火和燃烧性能的途径

综上所述,影响硼点火和燃烧性能的主要原因是硼的高熔点及高沸点(分别达到 2 450 K 和 3 931 K),以及燃烧时硼表面生成高沸点难蒸发掉的氧化层( $\text{B}_2\text{O}_3$ ),使硼点火困难,补燃效率低;此外硼的结晶状态和粒子尺寸及环境条件对硼粒子的点火和燃烧行为也有着密切的关系。为改善硼的点火和燃烧性能,可从以下几个方面进行考虑。

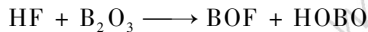
### 3.1 硼粒子表面包覆

硼粒子的表面包覆不仅能改善含硼推进剂的制造

工艺性能,而且有些包覆材料还能够改善硼颗粒的燃烧环境,为硼的燃烧创造有利的条件,促进硼的点火和燃烧。硼的包覆材料有多种,其中采用硅烷<sup>[14]</sup>或碳化硼<sup>[15]</sup>包覆可以避免含硼推进剂燃烧时硼结块;采用钛、锆或镁<sup>[16]</sup>作为包覆材料可以提高硼颗粒周围的温度,为硼的点火创造条件;而 LiF<sup>[14]</sup>可以和 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 发生下述反应生成低熔点的化合物,促进硼的点火。



氟橡胶 Viton A (含 66% 的 HF) 可产生 HF, 能发生与上述类似的反应, 消耗硼表面的氧化层:



采用 GAP 作为包覆硼的材料<sup>[17]</sup>, 不同于氟化物所起的作用。GAP (缩水甘油叠氮聚醚) 是一种新的含能粘合剂, 分子结构中有一-N<sub>3</sub> 基团, 具有高的生成热, 分解时能放出大量的热<sup>[18]</sup>, 改善硼的燃烧环境; 同时 GAP 在燃烧时, 生成少量的 H<sub>2</sub>O, 也有益于硼粒子的点火。

### 3.2 改进硼推进剂的配方

在含硼推进剂配方中直接添加更易点燃的金属粉, 如 Mg、Ti 和 Zr 等, 提高硼周围的温度, 以能够有足够的热量使硼表面的氧化层在极短的时间内移走, 或加入 LiF 等氟化合物, 它与 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 反应后同样可使 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 迅速离开硼粒子表面; 在配方中使用细粒径的硼和非结晶状态的硼也能提高硼的利用效率。

含硼贫氧推进剂的配方中也可采用含能粘合体系。含能粘合剂在分解和燃烧时, 产生极大的热量和热解气体, 利用这些热量和热解气体的高紊乱性, 加速硼粒子的点火和燃烧, 从而改善硼的燃烧性能。

上述方法是从化学方面来改善硼的点火和燃烧性能的。另有研究表明<sup>[2,19-21]</sup>, 对固体火箭-冲压发动机的燃气发生器的喷射装置、冲压燃烧室及进气道进行优化设计也是很重要的。Vigot 等人<sup>[2,22]</sup> 提出用移位空气进气口将燃烧室内着火区和稀释区分开, 燃气发生器采用碰撞射流喷射装置改善硼粒子的结块和消除 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧化层来解决高硼含量固体燃料的燃烧问题, 取得了高的燃烧效率。

## 4 讨论与展望

硼在推进剂中大量应用, 要充分利用硼的高燃烧热值, 须解决硼的点火困难和燃烧效率低的问题。改善硼的点火和燃烧性能的方法有多种, 但这些方法各有其优缺点, 如含硼推进剂中使用细粒径的硼可提高

硼的利用效率, 但在试验过程中发现, 在配方中大量使用细粒径的硼时, 在制造工艺上很难实现; 同时, 包覆可解决硼由于不纯而造成的硼与推进剂中其它组分的相容性问题。但作为包覆硼的材料, 有的对硼推进剂的燃烧效率和喷射效率无多大帮助, 或对硼粒子的点火和燃烧性能无多大影响。在现有的包覆材料中, 氟化锂和 GAP 是相对较好的包覆材料。但氟化锂能降低火焰温度<sup>[23]</sup>, 而 GAP 包覆硼的研究却相对较少, 有必要对 GAP 包覆硼及其对硼推进剂的影响进行研究。

我国的硼资源较为丰富, 已有批量生产能力, 但硼粉纯度较低, 价格昂贵, 限制了我国对含硼推进剂的深入和广泛的研究。因此, 在今后的研究中, 应该进一步提高硼粉的纯度, 降低硼粉的价格。

总之, 应综合考虑各种方法, 来改善硼点火和燃烧, 同时配合固体火箭-冲压发动机的研究进行试验, 尽早解决硼在贫氧推进剂中应用的问题, 以提高我国固体火箭-冲压发动机的整体水平。

### 参考文献:

- [1] 李疏芬. 含硼推进剂燃烧性能的改善[J]. 固体火箭技术, 1995, 18(2): 39-43.
- [2] 臧令千. 硼用作推进剂燃料组分的选择[J]. 推进技术, 1990(4): 56-62.
- [3] 王桂兰, 赵秀媛. 硼粉在推进剂中应用研究[J]. 固体火箭技术, 1998, 21(2): 46-50.
- [4] Gurevich M A, Kiryno I M, Oserov E S., Combustion of individual boron particle[J]. Combustion, Explosion and Shock Waves, 1969, 5(2): 150-153.
- [5] Mohan G, Williams F A. Ignition and combustion of boron in O<sub>2</sub>/inert atmospheres[J]. AIAA J., 1972, 10(6): 776-783.
- [6] Schadow K. Fuel-rich particle laden plume combustion[R]. AIAA, 75-245.
- [7] King M K. Ignition of boron particles and clouds[J]. J. Spacecraft, 1982, 19(4): 294-306.
- [8] Macek A, Semple J M. Combustion of boron particles at atmospheric pressure[J]. Combustion Sci. and Technol., 1969(1): 181-191.
- [9] Krier H, Burton R L, Pirman S R, et al. Shock initiation of crystalline boron in oxygen and fluorine compounds[J]. AIAA J., 1996, 12(4): 672-679.
- [10] Foelsche R O, Burton R L, Krier H. Boron particle ignition and combustion at 30-150 atm[J]. Combustion and Flame, 1999, 117: 32-58.
- [11] Yetter R A, Rabitz H, Dryler F L. Kinetics of high-tem-

- perature B/O/H/C chemistry [ J ]. Combustion and Flame, 1991, 83: 43 - 62.
- [ 12 ] King M K. Prediction of boron dust cloud flame speeds [ A ]. 22nd JANNAF Propulsion Meeting [ C ], 361 - 376.
- [ 13 ] Zhou W, Yetter R A, Dryler F L, et al. Multi-phase model for ignition and combustion of boron particles [ J ]. Combustion and Flames, 1999, 117: 227 - 243.
- [ 14 ] Liu T K, Luh S P, Perng H C. Effect of boron particle surface coating on combustion of solid propellants for ducted rockets [ J ]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 1991, 16: 156 - 166.
- [ 15 ] U. S. P 4877649 [ P ], 1989.
- [ 16 ] 关大林, 王宁飞. 改善硼粒子点火及燃烧性能研究的回顾与展望 [ J ]. 火炸药学报, 1998, ( 2 ): 52 - 54.
- [ 17 ] Shyu I M, Liu T K. Combustion characteristics of GAP-coated boron particles and the fuel-rich solid propellants [ A ]. The Proceedings of 25th ICT [ C ], 1994.
- [ 18 ] 庞爱民. 国外 GAP 推进剂研制现状 [ J ]. 固体火箭技术, 1994, ( 2 ): 46 - 53.
- [ 19 ] Kubota N and Kuwahara T. Combustion of energetic fuel for ducted rockets ( I ) [ J ]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 1991, 16: 51 - 54.
- [ 20 ] Kubota N, Yano N, Miyata K, et al. Energetic solid fuels for ducted rockets ( II ) [ J ]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 1991, 16: 287 - 292.
- [ 21 ] Natan B, Gany A. Combustion characteristics of a boron-fueled ramjet with aft-burner. Proceed. of the 9th ISABE Conf. , Athens, Sept. 1989, 140 - 148.
- [ 22 ] Vigot C, Bardelle L, Nadaud L. Improvement of boron combustion in a solid-fuel Ram-Rocket [ R ]. AIAA, 66 - 1590.
- [ 23 ] 李疏芬. 含硼贫氧推进剂燃烧性能实验研究. 固体火箭技术 [ J ]. 1997, 20 ( 3 ): 43 - 48.

## Development of Boron Particles Ignition and Combustion

WANG Ning-fei, GUAN Da-lin, FAN Hong-jie

( Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China )

**Abstract:** The researches on ignition and combustion of boron were reviewed, and the approach to improve the ignition and combustion performance of boron was discussed. It is shown that the difficult ignitability and low combustion efficiency of boron are caused by oxide of boron surface. Using fine diameter boron, coating boron and adding other ingredient into the boron-based fuel-rich propellants can increase employed efficiency of boron.

**Key words:** boron; fuel-rich propellant; metal additive; ignition and combustion