

文章编号: 1006-9941(2005)03-0182-03

含硼富燃料推进剂配方初步优化

王英红, 肖秀友, 卿 顺, 李进贤

(西北工业大学航天学院, 陕西 西安 710072)

摘要: 针对含硼富燃料推进剂热值高, 燃烧性能差的特点, 介绍了一种低成本的含硼富燃料推进剂可燃性的实验测定方法, 利用该方法对含硼富燃料推进剂三个主要组分的不同配比进行了大范围的测试。给出了含硼富燃料推进剂的可燃区间, 同时发现当氧化剂含量一定时, 金属燃料和粘合剂体系之间存在一个燃烧性能最佳的配比。结合该推进剂的工艺特点, 给出了其燃烧性能调节的范围。

关键词: 航天材料; 硼; 富燃料推进剂; 燃烧; 可燃性

中图分类号: TJ763; V512

文献标识码: A

1 引 言

为提高含硼富燃料推进剂的能量, 常以减少氧化剂为代价来提高金属含量。但氧化剂(AP)含量低的含硼富燃料推进剂往往不能稳定燃烧, 甚至存在不能燃烧的现象^[1,2]。合理的协调含硼富燃料推进剂能量、燃烧及工艺三大基本性能指标, 是我们的工作是否有工程应用价值的前提。文中介绍了含硼富燃料推进剂可燃性的测试方法, 分析了含硼富燃料推进剂三个主要组分对能量和工艺的影响, 给出了含硼富燃料推进剂主要组分的调节范围。

2 含硼富燃料推进剂的能量分析

含硼富燃料推进剂的主要组分为: HTPB 粘合剂体系、AP、金属燃料, 金属燃料包括硼和少量的镁或镁铝合金。实验所用的硼粉为国产低纯度无定形硼粉, 纯度为 90%, 其杂质主要为三氧化二硼。

在体积受限制的固体火箭冲压发动机系统中, 推进剂的比冲正比于单位质量推进剂的燃烧热(热值)。推进剂中 AP 含量为 x , 金属燃料含量为 y , HTPB 体系含量为 z , 则有 $x + y + z = 100\%$ 。其中金属燃料中硼为 87%, 镁为 13%。已知 AP 的质量热值为 $1.3646 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$, 体积热值为 $2.661 \text{ kJ} \cdot \text{cm}^{-3}$, HTPB 体系的质量热值为 $41.9 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$, 体积热值为 $37.79 \text{ kJ} \cdot \text{cm}^{-3}$, 考虑硼的纯度, 金属燃料的质量热值为 $(58.28 \times 0.9 \times 87\% +$

$25.205 \times 13\%) \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1} = 48.97 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$, 体积热值为 $(136.38 \times 0.9 \times 87\% + 43.806 \times 13\%) \text{ kJ} \cdot \text{cm}^{-3} = 112.5 \text{ kJ} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

图 1 是含硼富燃料推进剂的能量三角图。

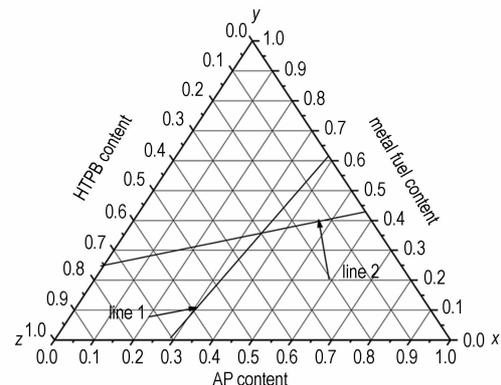


图 1 含硼富燃料推进剂的能量三角图

Fig. 1 Energy triangle of fuel-rich propellant based on boron

1 线是考虑硼的纯度后, 质量热值为 $30 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的分隔线。从图 1 中可以看出, 对于实际质量热值为 $30 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 1 线, 氧化剂的变化范围为 29% ~ 39%, HTPB 体系的变化范围为 0 ~ 71%, 金属燃料的变化范围为 0 ~ 61%, 也就是要使推进剂的质量热值达到一定的水平, 氧化剂的含量是关键。即氧化剂含量越低, 能量越高。对于体积热值为 $54 \text{ kJ} \cdot \text{cm}^{-3}$ 的分隔线, 即 2 线, 氧化剂的变化范围为 0 ~ 57.7%, HTPB 体系的变化范围为 0 ~ 75%, 金属燃料的变化范围为 25% ~ 44%, 也就是要使推进剂达到一定的体积热值, 金属燃料的含量是关键。即金属燃料的含量越高, 能量越高。高能含硼富燃料推进剂的关键是在满足制药工艺和燃烧性能的前提下, 降低氧化剂含量, 提高金属燃料的含量。

收稿日期: 2004-09-02; 修回日期: 2004-11-18

基金项目: 自然科学基金 50276053, 国防科技重点实验室基金 51470020506BQ3401, 西北工业大学青年科技创新基金

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

3 低 AP 含量的含硼富燃料推进剂组分的可燃极限

3.1 样品的确定及制备

实验用 AP 粒度为 105 ~ 150 μm , 属中等粒度; 所用硼粉为国产无定形硼粉, 平均粒度为 1 μm ; 镁粉的平均粒度为 100 μm ; HTPB 的羟值为 $6.54 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$ 。样品设计按氧化剂含量由低到高的原则, 对低氧化剂含量侧重找可燃点, 对较高氧化剂含量侧重找不可燃点。样品确定经过设计—实验—分析—再设计。试样配比见表 1。

表 1 样品配比

Table 1 Formulations of samples

No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
AP%	20	20	20	20	25	25	25	25	25	25
metal fuel%	40	45	50	55	30	35	40	50	55	60
HTPB%	40	35	30	25	45	40	35	25	20	15
result	-	-	+	-	-	-	-	+	-	-
No.	11	12	13	4	15	16	17	18	19	20
AP%	30	30	30	30	30	30	30	30	30	35
metal fuel%	20	25	30	35	40	45	50	55	60	5
HTPB%	50	45	40	35	30	25	20	15	10	60
result	-	+	+	+	+	+	+	-	-	-
No.	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
AP%	35	35	35	35	35	40	40	40	40	50
metal fuel%	10	15	20	50	55	0	60	55	50	50
HTPB%	55	50	45	15	10	60	0	5	10	0
result	-	+	+	+	-	+	-	-	+	+

从表 1 可看出, 有些样品的固体含量 ($x + y$) 很高, 为了保障试样的均匀性, 试样制作时, 第一步, 按规定的配比称量各组分; 第二步, 把固体物料 (氧化剂和金属燃料) 混和均匀; 第三步, 恒温 45 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下用玻璃棒在盛粘合剂体系的容器中搅拌, 同时缓慢加进混合均匀的固体物料, 加料速度以保证固体物料能在粘合剂体系分散均匀为准; 第四步, 药浆在 75 $^{\circ}\text{C}$ 下固化 36 h, 放置使温度下降至室温, 切碎为每边都小于 2 mm 的小块。

3.2 实验方法及结果

实验采用 GR3500 型氧弹式量热计。实验时取称量好的样品装入坩埚, 把点火用的 $\Phi 0.12 \text{ mm}$ 的 Cu-Ni 丝在 $\Phi 1 \text{ mm}$ 的针上绕十圈, 并埋在样品中。用惰性气体 (纯度 99.99% 氩) 给氧弹反复充气放气, 以排出氧弹中的空气。最后在 1 MPa 的氩气气氛中采用 20 V 的直流电源点火。通电 30 s 后, 若点火电阻丝还没烧断, 则强制切断电源, 观察量热计中贝克曼温度计的温度变化, 点火后温度升高超过 0.2 $^{\circ}\text{C}$ 为可燃, 每个样品测试 5 次, 超过 3 次可燃为该样品可燃, 用 “+” 表示, 否则为不可燃, 用 “-” 表示。结果见表 1。把上述实

验结果用推进剂组分的等三角图表示见图 2, 加小方块的点为实验中能点燃的样品, 加小椭圆的点为不能点燃的样品。沿着可燃点与不可燃点的中间区域画出一条曲线, 如图 2 所示, 这条曲线可以近似为两条直线连成的一条折线。图中的折线把三角图分为可燃与不可燃区两部分。推进剂中氧化剂含量越高, 可燃性能越好, 氧化剂含量越低, 推进剂可燃性能越差。图 2 可知, 两条直线的交接处是氧化剂含量最低的可燃极限。

3.3 方法讨论及结果分析

实验所用氧弹式量热计的水当量为 14592 $\text{J} \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1}$, 所用贝克曼温度计的刻度范围为 0 ~ 5 $^{\circ}\text{C}$, 最小分度值为 0.01 $^{\circ}\text{C}$ 。实验时点火电阻为 20 Ω , 通电 30 s 点火放出的热量约为 600 J, 所以贝克曼温度计升高 0.2 $^{\circ}\text{C}$, 是由样品的放热引起的。实验发现, 在可燃分割线附近的可燃点实验后所剩残渣很硬, 分散性很差, 结团明显, 五次实验中尚有不能点燃的现象发生, 该配方不足以维持稳定燃烧。但是可燃极限的样品中, 氧化剂粒度都为中粒度, 且样品中都没有添加任何燃速催化剂。而在推进剂配方中, 为调节燃烧性能, 通常采用多种粒度的氧化剂进行粒度级配, 并添加适量的燃速催化剂。所以可燃极限这种判断标准还是包括了所有有必要进行进一步细调的含硼富燃料推进剂配方, 使所设计的推进剂配方通过调试能基本满足燃烧性能的要求。

通过可燃区和不可燃区的划分, 认为 AP 含量低于 20%, 金属添加剂含量高于 52%, 粘合剂体系的含量高于 63% 的范围几乎是推进剂燃烧的死区。

结合图 2 可以给出符合体积热值和质量热值要求的可燃范围, 在如图示的调节范围内, 取 A 点 (AP: 30%, 金属燃料 45%, HTPB 体系: 25%) 为基准, 氧化剂含量保持不变, 增大金属燃料的含量, 会导致配方进入不可燃区; 相反的方向, 增大粘合剂体系的含量, 减少金属燃料的含量, 也会导致配方进入不可燃区, 这就是说, 虽然氧化剂的含量是决定燃烧性能的关键因素, 但在一定的氧化剂含量下, 还存在金属燃料和粘合剂体系的一个最佳配比。按照这样的趋势我们有理由认为可燃分割线 OP 与 OQ 构成的 $\angle \text{POQ}$ 的对角线附近的金属燃料与粘合剂体系的配比是有利于燃烧的合理配比。

4 结合推进剂制药工艺的分析

可燃性的测试结果表明, 粘合剂含量和金属燃料含量对推进剂燃烧的影响在整个定义域的变化趋势是不一致的。一定氧化剂含量时, 随粘合剂含量增加, 金属燃料的含量降低, 配方的燃烧性能逐步改善, 直到达

到某一配比时燃烧性能相对最佳,然后再增加粘合剂的含量,减少金属燃料的含量,燃烧性能逐步恶化,直到不能燃烧。能量分析可知,一定氧化剂含量时,金属燃料的含量越高,其配方的体积热值越大,以一定量的粘合剂代替金属燃料可以改善燃烧性能,从质量热值的角度出发,这种改变对能量的影响较小,这就为推进剂制药工艺的改进提供了空间。

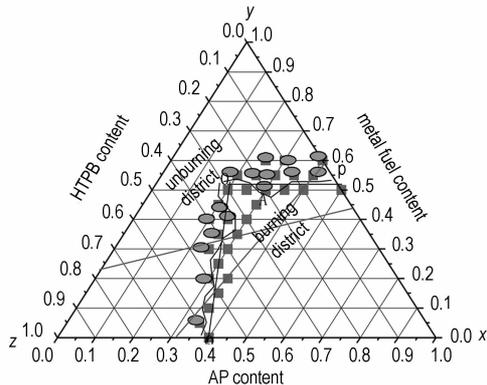


图2 含硼富燃料推进剂的可燃性

Fig.2 Burning peculiarity of fuel-rich propellant based on boron

由于实验所用的硼粉为国产低纯度无定形硼粉,纯度90%,平均直径为1 μm ,在扫描电镜下观察外形呈锯齿形。杂质的吸湿性使硼粒子的表面吸附水分,造成硼与粘合剂系统不相容^[3];另外, B_2O_3 与水反应生成硼酸,硼酸是弱酸,它的酸性因加入多羟基化合物发生化学反应而显示出来,造成硼与粘合剂系统不相容^[4]。资料[5]对含硼富燃料推进剂的工艺进行了研究,研究表明固体物料的含量、粒度大小及级配、固体粒子的表面特性仍是制约含硼富燃料推进剂药浆粘度的关键因素。实验表明,在金属燃料的含量大于20%时,随AP粒度的变化,粘合剂体系的含量应高于25%,在加超细AP时,粘合剂体系的含量应高于30%。

Preliminary Optimization Formulation of Fuel-rich Solid Propellant Based on Boron

WANG Ying-hong, XIAO Xiu-you, QING Shun, LI Jin-xian

(College of Astronautics, Northwestern Polytechnic University, Xi'an 710072, China)

Abstract: Aimed at fuel-rich propellant based on boron having high heat value and poor combustion performance, a method of measuring burning peculiarity with low cost is introduced. The experiments were carried out in wider range of different combination of three kinds of important ingredients of propellant, and the combustion district of the fuel-rich propellant based on boron is given. At the same time, it was found there is a appropriate proportion between metal and binder which makes the propellant hold optimal combustion performance when the content of oxidant is fixed. Considering of the technological characteristics of the propellant, the adjustment range of the combustion performance is given.

Key words: aerospace material; boron; fuel-rich solid propellant; combustion; burning peculiarity

5 结论

(1) 分析了含硼富燃料推进剂三大基本组分对能量、燃烧性能和工艺性能的影响。从提高含硼富燃料推进剂能量的要求出发,推进剂中氧化剂含量越低、硼含量越高越好;从完全燃烧的角度看,尤其是低压下,氧化剂含量越低越不利于燃烧。

(2) 针对富燃料推进剂追求高能,燃烧性能差的特点,介绍了可燃极限的实验测定方法,对含硼富燃料推进剂三大组分的不同配比进行了大范围,低成本的测试,给出了可燃区间,同时发现在氧化剂含量一定的条件下,金属燃料和粘合剂体系间存在燃烧性能最佳的配比,并指出该最佳配比的的存在区间。明确了含硼富燃料推进剂燃烧性能变化的基本规律。

(3) 考虑含硼富燃料推进剂的工艺特点,结合可燃极限和含硼富燃料推进剂的等热值线,就可给出满足一定能量要求的含硼富燃料推进剂燃烧性能的基础配方。

参考文献:

- [1] 张炜,朱慧,方丁酉,等. 低压下贫氧推进剂燃烧性能测试研究[J]. 含能材料,1999,7(3): 118-121.
ZHANG Wei, ZHU Hui, FANG Ding-you, et al. A study on measurement of fuel-rich propellant combustion property at low pressure[J]. *Hanneng Cailiao*, 1999, 7(3): 118-121.
- [2] 李葆莹,等. 含硼富燃料推进剂在燃气发生器内点火与燃烧研究[R]. 西安: 燃烧、流动和热结构国家级重点实验室基金资助项目总结报告, 2000.
- [3] Mayen M. Mixing of Hydroxyl-terminated Polybutadiene and Boron [A]. Second International Symposium on Special Topics in Chemical Propulsion: Combustion of Boron-based Solid Propellants and Solid Fuels [C], Lampoldshausen, Germany, 1991. 151-157.
- [4] 李葆莹,王英红,毛成立,等. 含硼富燃料推进剂药浆粘度调节[J]. 固体火箭技术, 2000, 23(4): 19-22.
- [5] 魏青. 含硼富燃料固体推进剂工艺和燃烧性能研究[D]. 西安: 西北工业大学, 2003.