

文章编号: 1006-9941(2012)04-0475-04

燃料组分对含硼富燃料推进剂一次燃烧性能的影响

刘林林, 何国强, 王英红

(西北工业大学 燃烧、热结构与内流场重点实验室, 陕西 西安 710072)

摘要: 对含不同金属添加剂(镁、铝及镁铝合金)、不同硼粉粒度及硼粉含量的含硼富燃料推进剂分别进行了爆热(Q_v)、燃烧温度(T_f)和成气率(η)测试, 对比研究了金属组分对含硼富燃料推进剂燃烧性能的影响。结果表明: 镁比铝能提高含硼富燃料推进剂的爆热值、燃烧温度和成气率; 镁铝合金比镁更能降低含硼富燃料推进剂爆热及燃烧温度, 且提高推进剂燃烧的成气率; 当硼粉粒度较粗或较细时, 含硼富燃料推进剂的爆热及燃烧温度均较高, 而成气率较低, 硼粉粒度适中时, 推进剂的爆热值及燃烧温度均较低, 而成气率较高; 硼粉含量增大(氧化剂 AP 的含量减小), 含硼富燃料推进剂的爆热、成气率均降低, 而燃烧温度升高。

关键词: 物理化学; 含硼富燃料推进剂; 爆热; 燃烧温度; 成气率

中图分类号: T55; V512; O64

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.04.019

1 引言

固体火箭冲压发动机以富燃料推进剂作为能源, 而含硼富燃料推进剂作为富燃料推进剂的一种, 以其高质量能量密度($58.74 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$)和体积能量密度($137.45 \text{ kJ} \cdot \text{cm}^{-3}$), 使添加了硼的含硼富燃料推进剂的能量达到 $30 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上, 而有望成为未来固体火箭冲压发动机的最佳能源^[1-2]。

固体火箭冲压发动机由燃气发生器、进气道、补燃室、冲压喷管等部件组成, 含硼富燃料推进剂在燃气发生器中进行一次燃烧, 由于燃气发生器中几乎无氧, 因此一次燃烧是含硼富燃料推进剂依靠自身的氧来维持其燃烧。由于含硼富燃料推进剂的氧系数较小(一般为 $0.2 \sim 0.3$), 因此一次燃烧是推进剂的不完全燃烧, 生成的大多数都是燃烧的中间产物。一次燃烧产物经一次喷射进行入到补燃室中与发动机吸入的压缩空气反应, 形成含硼富燃料推进剂的二次燃烧。由含硼富燃料推进剂的燃烧过程可知, 含硼富燃料推进剂的一次燃烧是其二次燃烧的基础, 同时为二次燃烧提供燃料和初始燃烧条件, 因此对含硼富燃料推进剂的一次燃烧性能进行研究具有重要意义^[3-5]。

推进剂的配方从本质上决定着其燃烧性能, 含硼

富燃料推进剂组分较多, 每种组分都不同程度地影响着推进剂燃烧的燃烧性能, 而对于配方特别是金属组分对一次燃烧的影响, 到目前为止尚未有文献进行系统的报道。本研究从配方的角度出发, 通过测定不同金属组分推进剂的一次燃烧各参数, 较为系统地探索了金属组分对含硼富燃料推进剂一次燃烧(以下简称燃烧)性能的影响, 结果可以为含硼富燃料推进剂配方的选择及燃烧规律的研究提供帮助与参考。

2 试样准备

当前, 含硼富燃料推进剂中的硼粉含量约为 $25\% \sim 35\%$, 是含硼富燃料推进剂中含量最高的金属燃料。因此研究硼对含硼富燃料推进剂一次燃烧性能的影响非常重要。另外, 为了改善含硼富燃料推进剂的点火及燃烧性能, 要加入其它燃烧温度较高且燃烧较容易的金属燃料, 一般选择镁、铝或镁铝合金。镁虽然燃烧热值较低, 但其具有较高燃烧温度及良好的点火性能, 且单位质量的镁燃烧完全所需氧的质量较低(即耗氧量较低), 能够使推进剂中本来就极为缺乏的氧元素发挥最大作用。虽然铝的燃烧温度较低, 点火性能较差, 而且单位质量铝的耗氧量比镁高, 但铝比镁的燃烧热值高。考虑到镁和铝各自的优缺点, 更多情况下含硼富燃料推进剂中添加镁铝合金来改善其燃烧性能。为了说明金属组分对含硼富燃料推进剂燃烧性能的影响, 制备了 6 种含硼富燃料推进剂的配方, 各配方的组分见表 1。

收稿日期: 2011-10-08; 修回日期: 2012-02-19

基金项目: 武器装备预研基金项目(9140c520107110c52)

作者简介: 刘林林(1984-), 博士研究生, 主要从事含硼富燃料推进剂工艺与燃烧机理研究。e-mail: viola7788521@yahoo.com.cn

表 1 样品组分

Table 1 Component of the sample

sample	HTPB /%	AP /%	B /%	Al /%	Mg /%	Mg-Al /%	grain size of boron/ μm
1 [#]	29	33	33	5	0	0	130~150
2 [#]	29	33	33	0	5	0	130~150
3 [#]	29	33	33	0	0	5	130~150
4 [#]	29	33	33	0	0	5	90~110
5 [#]	29	33	33	0	0	5	50~70
6 [#]	29	29	37	0	0	5	130~150

Note: magnalium (Mg : Al = 1 : 1).

3 含硼富燃料推进剂一次燃烧参数的测试

3.1 爆热 Q_v

采用改进型的 GR3500 型热量仪进行燃烧热测试,其主要由恒温系统、点火系统、氧弹系统、数据采集处理系统四大部分组成。实验时,称取 3 g 左右的含硼富燃料推进剂试样置于坩埚中,在对试样缠绕点火丝后装配好氧弹,然后对氧弹连续充放 3 次氩气,以排出氧弹内的空气。点火后,对采集到的温度信息采用精确度高的冷却校正原理进行处理,得到试样的爆热值。每个试样最少进行 5 次平行实验,以每次实验结果的平均值作为试样的实测爆热值。

3.2 燃烧温度 T_f

对含硼富燃料推进剂的燃烧温度采用在推进剂中埋置钨铼热电偶的方法进行测试。将含硼富燃料推进剂切成尺寸为 7 mm × 7 mm × 30 mm 的长方体药条,并使用专用工具将已焊接好的钨铼热电偶埋置于试样内,具体方法可参考文献 [6]。将埋置好热电偶的药条侧面用包覆液(聚乙烯醇缩丁醛 8%,乙醇 92%)进行包覆,然后置于密闭燃烧器中并充入一定压强的氮气(本研究充入氮气为 1 MPa),点燃药条。将测得的电压值按热电偶分度表转换为温度值,并取最高温度作为试样的燃烧温度。

3.3 成气率 η

所谓成气率,即推进剂燃烧后气相物质的质量占燃烧前推进剂质量的百分比,记为 η 。本研究所用的成气率测试装置如图 1 所示。此装置由点火部分、燃烧器部分及过滤部分组成。过滤器内装有过滤物质,其功能是阻止燃烧生成的固相产物通过,而使气相产物可以顺利排出,实验时可综合实验情况确定过滤器的个数,为保证过滤效果又提高测试的准确度,一般选择三个过滤器为宜,每个过滤器间置有带孔的挡板以阻止各过滤器内的过滤物质移动,同时形成不同的过

滤层。由于燃烧器内容积较小且含硼富燃料推进剂较易点火,故使用电热丝在燃烧器内进行点火。点火后的推进剂迅速燃烧,产生的压力使燃烧生成的气体快速通过过滤层而被排出装置。通过称量推进剂质量 m_p 、推进剂燃烧前装置质量 m_0 及推进剂燃烧后装置质量 m_1 ,由成气率的定义可知 $\eta = \frac{m_0 - m_1}{m_p}$ 。

成气率不但为以实验条件为约束的含硼富燃料推进剂的热力学计算提供了一个可靠的参数,而且成气率的低可以作为一个重要指标来间接评判同一系列含硼富燃料推进剂的一次燃烧喷射效率。一般来说,对于同一系列的含硼富燃料推进剂,成气率越高,一次燃烧的喷射效率也越高。

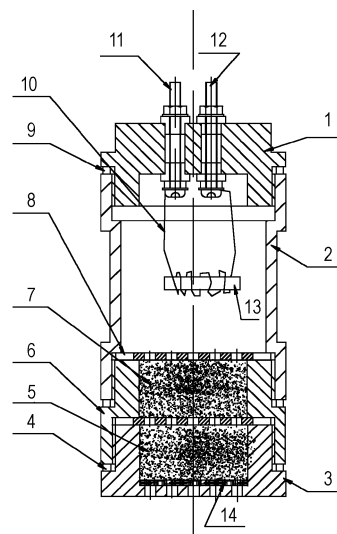


图 1 含硼富燃料推进剂燃烧成气率测试装置

1—顶盖, 2—燃烧室, 3—过滤器一, 4—紫铜垫片, 5—酸洗石棉, 6—过滤器二, 7—酸洗石棉, 8—挡板, 9—紫铜垫片, 10—点火丝, 11—点火电极一, 12—点火电极二, 13—推进剂, 14—挡板

Fig. 1 Combustion gas generation rate equipment of boron based fuel-rich propellant

1—top cap, 2—combustion chamber, 3—filter one, 4—shim of copper, 5—acid asbestos, 6—filter two, 7—acid asbestos, 8—back plate, 9—shim of copper, 10—ignition wire, 11—ignition electrode one, 12—ignition electrode two, 13—propellant, 14—back plate

4 实验结果与讨论

4.1 实验结果

含硼富燃料推进剂燃烧的实验结果见表 2。

表 2 各推进剂样品燃烧实验结果

Table 2 Experimental results of combustion of the propellant

sample	explosion heat $Q_v / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	combustion temperature $T_f / ^\circ\text{C}$	gas generation rate $\eta / \%$
1 [#]	3432	1151	28.38
2 [#]	4085	1521	28.76
3 [#]	3689	1320	29.23
4 [#]	4022	1537	28.09
5 [#]	3121	1206	29.46
6 [#]	3488	1321	26.64

4.2 镁、铝及镁铝合金对含硼富燃料推进剂一次燃烧性能的影响

由表 1 可见,在 1[#]、2[#]和 3[#]三种试样中,1[#]试样爆热值和燃烧温度均最低,成气率介于 2[#]和 3[#]试样之间;2[#]试样具有高的爆热和燃烧温度,但成气率最低;3[#]试样具有最高的成气率值,爆热和燃烧温度介于其它两种试样之间。

由于镁与铝相比,具有较高的燃烧温度且镁与氧的结合能力较强具有较高的燃烧效率,因此添加了镁的含硼富燃料推进剂比添加了铝的含硼富燃料推进剂具较高的燃烧温度。由铝燃烧后生成产物 Al_2O_3 可知,1 g 铝完全燃烧需要 8/9 g 的氧元素,而 1 g 镁完全燃烧需要的氧元素为 2/3 g,显然单位质量铝完全燃烧的耗氧量大于镁。在含硼富燃料推进剂中,一般镁和铝只是作为小组分添加剂用来改善推进剂的点火和燃烧性能,所占质量百分数较小(约 5%),而且这两种金属均容易燃烧,能够在氧化剂含量较低的情况下基本燃烧完全,因此对于 1[#]和 2[#]推进剂试样,虽然铝在燃烧过程中释放的热量大于镁所放出的热量,但却过多地消耗了推进剂中的氧元素,减少了其它组分燃烧时发生氧化反应的放热量,从而使 2[#]推进剂的爆热值大于 1[#]推进剂。由于 3[#]推进剂含有两种金属元素,故爆热值介于 1[#]推进剂和 2[#]推进剂之间。

由于高的燃烧温度能够使推进剂的各组分发生化学反应的剧烈程度也更强,导致成气率也相应升高,由表 2 可知 2[#]推进剂燃烧温度比 1[#]推进剂高,加上 2[#]推进剂中的镁燃烧耗氧量较低,使有更多的氧元素能与 HTPB 及其它成分反应,生成更多的气体产物,因此比 1[#]推进剂成气率高。3[#]推进剂的成气率在 3 种推进剂中最高,而爆热及燃烧温度却介于其它两种推进剂之间,说明对于爆热及燃烧温度,镁铝合金基本上表现为镁与铝混合物的性质,而对于成气率来说,可能影响了推进剂燃烧的反应历程,从而生成更多的气相产物。

4.3 硼对含硼富燃料推进剂一次燃烧性能的影响

由表 1、表 2 中 3[#]~5[#]样品可见,配方组成相同时,硼粉粒径对推进剂爆热等性能的影响不同。与硼粉粒度为 130~150 μm 的 3[#]样品或 50~70 μm 的 5[#]样品相比,粒度为 90~110 μm 的 4[#]样品的爆热及燃烧温度较高,成气率较低。即当硼粉粒度适中时,推进剂的爆热值及燃烧温度均较高但成气率较低。这主要是因为硼粉的熔点较高,含硼富燃料推进剂燃烧时,硼粉的燃烧反应主要是凝聚相反应,反应速率较低,而且硼的表面覆盖着一层硼的氧化物,使硼粉的燃烧变得比较困难。当硼粉的粒度较粗时,硼粉的比表面积较小,而燃面的弧厚却较大,当推进剂燃烧结束后,参与燃烧反应的硼粉比例较低,从而造成推进剂爆热值和燃烧温度均较低,由于参与反应的硼的比例降低,使得推进剂中的氧元素能更多地与其它组分发生反应(特别是 HTPB),从而使成气率升高。

由于硼粉表面需包覆一定量的氧化剂,以避免因硼粉与粘结剂体系相容性较差而造成的工艺困难,因此当硼粉的粒度较细时,硼的比表面积较大,包覆硼粉所用的氧化剂含量也较高,当氧化剂总含量一定时,分散在推进剂中孤立的氧化剂含量便相应地减少。推进剂燃烧时,一方面,虽然更多的硼粉接触到氧化剂使硼粉的氧化程度得以提高,但由于推进剂的燃烧温度较低,硼粉总的氧化程度依然较低,硼粉反应程度的提高对推进剂的放热量提升效果有限。另一方面,分散于推进剂中的氧化剂含量的减少对推进剂其它组分的燃烧反应有较大的影响,尤其会使镁铝合金的燃烧更加不完全,促使推进剂的燃烧温度及爆热下降。两种影响叠加使含粗粒度硼的富燃料推进剂的爆热和燃烧温度均较低。另外,这两方面因素也使留在推进剂中 AP 分解产物的量减少,使成气率升高。

由 3[#]和 6[#]试样的实验结果可知,当含硼富燃料推进剂中硼粉的含量高(氧化剂 AP 的含量低)时,爆热、成气率较低,而燃烧温度较高。这是因为硼粉含量增加,虽然推进剂潜在的总能量随之增大,但由于氧化剂含量随之减少,从而使推进剂潜在的能量得不到有效发挥,降低了其它各组分氧化程度,因此爆热、成气率均较小。由于硼的燃烧温度较高,故当硼的含量增大时,推进剂的燃烧温度有所升高。

5 结 论

(1) 含硼富燃料推进剂的爆热较高时,其燃烧温

度也较高。添加了镁的含硼富燃料推进剂的爆热值、燃烧温度及成气率均比添加了铝的含硼富燃料推进剂高。镁铝合金与镁相比,虽然能够使推进剂爆热及燃烧温度降低,但能够提高推进剂燃烧的成气率。

(2) 硼粉粒度对含硼富燃料推进剂的燃烧性能有较大影响,当硼粉粒度较粗或较细时,推进剂的爆热及燃烧温度均较高,成气率较低;当硼粉粒度适中时,推进剂的爆热值及燃烧温度均较低,而成气率较高。

(3) 含硼富燃料推进剂中硼粉的含量增大(氧化剂 AP 的含量减小)时,爆热、成气率均降低,而燃烧温度升高。

参考文献:

- [1] Besser H L. Overview of boron ducted rocket development during the last two decades[J]. *Journal of Propulsion and Power*, 1991,7 (2): 133 - 178.
- [2] 鲍福廷,黄熙君,张振鹏,等. 固体火箭冲压组合发动机[M]. 北京: 中国宇航出版社,2006.
BAO Fu-ting, HUANG Jun-xi, ZHANG Zhen-peng, et al. Integral Solid Propellant Ramjet Rocket Motor[M]. Beijing: China Astronautic Publishing House, 2006.

- [3] 王英红,李葆萱,李进贤,等. 含硼富燃料推进剂燃烧机理研究[J]. 推进技术, 2005,26(2): 178 - 183.
WANG Ying-hong, LI Bao-xuan, LI Jin-xian, et al. Investigation on combustion mechanism of fuel-rich propellant based on boron[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2005, 26 (2): 178 - 183.
- [4] 胡松启. 含硼富燃料推进剂一次燃烧研究[D]. 西安: 西北工业大学, 2004.
HU Song-qi. Study on primary combustion of boron-based fuel-rich propellant [D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2004.
- [5] 张琼方, 曹付齐, 孙振华. 含硼富燃料推进剂燃烧性能的研究进展[J]. 含能材料, 2007, 15(4): 436 - 440.
ZHANG Qiong-fang, CAO Fu-qi, SUN Zhen-hua. Progress in combustion characteristics of boron based fuel rich propellant [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2007, 15 (4): 436 - 440.
- [6] 董存胜, 陆殿林, 王瑛. 用钨铼热电偶测温技术研究固体推进剂的燃烧波结构[J]. 火炸药学报, 1995(2): 22 - 26.
- [7] 王英红, 陈超, 潘匡志, 等. 富燃料推进剂的燃烧成气率测试研究[J]. 固体火箭技术, 2009, 32(5): 588 - 590.
WANG Ying-hong, CHEN Chao, PAN Kuang-zhi, et al. Investigation on measuring gas generation rate for fuel-rich propellant during combustion process[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2009, 32(5): 588 - 590.

Effects of Fules on Primary Combustion of Boron Based Fuel-rich Propellant

LIU Lin-lin, HE Guo-qiang, WANG Ying-hong

(Science and Technology on Combustion, Internal flow and Thermo - Structure Laboratory, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: The explosion heat (Q_v), the combustion temperature (T_i) and the combustion gas generation rate (η) of boron based fuel-rich propellant contained Mg, Al and magnalium were tested to comparatively study the effects of the metal on its combustion. Results show that Mg improves Q_v , T_i , η of propellant better than Al, and the magnalium decreases the Q_v , T_i , but increases η higher than Mg. Compared with moderately boron, the coarse or fine boron increases the Q_v , T_i higher, and decrease the η lower. The explosion heat, the gas generation rate decrease and the combustion temperature increases with the increasing of the boron content.

Key words: physical chemistry; boron based fuel-rich propellant; explosion heat; combustion temperature; combustion gas generation rate

CLC number: TJ55; V512; O64

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.04.019