

文章编号: 1006-9941(2016)08-0774-07

氧化剂包覆硼颗粒对硼基推进剂点火燃烧特性的影响

陈冰虹¹, 刘建忠¹, 梁导伦¹, 李和平^{1,2}, 周俊虎¹

(1. 浙江大学能源清洁利用国家重点实验室, 浙江 杭州 310027; 2. 杭州电子科技大学能源研究所, 浙江 杭州 310018)

摘要: 选取高氯酸铵(AP)、硝酸铵(AN)、硝基胍(NQ)、奥克托今(HMX)4种氧化剂, 采用重结晶法包覆硼(B)颗粒, 制取了相应的B基推进剂样品。利用热重-差示扫描量热及激光点火试验系统研究了不同氧化剂包覆对B基推进剂点火燃烧特性的影响, 设置机械混合样品作为对照组。结果表明, AP的包覆会使样品发生低温急剧燃烧, 从而促进硼颗粒的低温氧化, 有效缩短样品的点火延迟时间至330 ms。与机械混合样品进行对照发现, 包覆是产生低温急剧燃烧现象的重要原因。AN包覆的B基推进剂样品具有更低的起始反应温度, 为327.6 °C, 但其整体放热性能较差, 平均燃烧温度仅为642.8 °C。NQ、HMX的包覆能有效提高B基推进剂的燃烧强度, 缩短燃烧时间。其中, NQ有利于提高燃烧强度的峰值; 而HMX则更有利于整体燃烧强度的提升, 其包覆使B基推进剂燃烧时间缩短为2750 ms, 平均燃烧温度达到845.5 °C, 放热量提高至9968 J·g⁻¹。

关键词: 硼基推进剂; 氧化剂; 包覆; 热氧化特性; 点火燃烧特性

中图分类号: TJ55; V512; O64

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.08.009

1 引言

硼的容积热值与质量热值^[1]较高, 故硼基推进剂(B基推进剂)被认为是满足当前固体火箭冲压发动机高比冲燃烧要求的理想燃料之一。然而, B颗粒熔点和沸点高、点火困难, 给B基推进剂的实际应用带来了困难^[2]。为此, 国内外对B基推进剂的点火燃烧特性及促进方法进行了大量研究, 取得了一系列的研究成果^[3-8]。

目前, 提高B基推进剂实际燃烧效率的方法主要包括调整B基推进剂配方、B颗粒表面包覆等^[9]。配方组分中氧化剂是B基推进剂在贫氧环境下燃烧时氧的主要来源^[10], 对B基推进剂的点火燃烧特性有着重要影响。刘迎吉^[11]等使用埋置钨铼热电偶的方法分析了配方中氧化剂对B基推进剂绝热火焰温度的影响, 发现随着配方中氧化剂含量的增加, B基推进剂的绝热火焰温度升高。奥克托今(HMX)等高能氧化剂具备高热值、高热稳定性、无烟无腐蚀等优良特性,

非常适合作为固体推进剂的高能添加剂^[12]。研究表明, 对B颗粒进行表面包覆可提高B颗粒燃烧的表面温度、破除表面氧化膜, 从而提高燃烧效率。当前研究B颗粒的包覆材料主要包含氟化物、金属、氧化剂等, 采用包覆方式能使氧化剂均匀分布于B颗粒的表面, 更有利于其中的氧与B颗粒表面接触, 存在一定的优势^[13]。谢中元^[14]等人研究了高氯酸铵(AP)包覆层对B颗粒燃烧的影响, 发现AP包覆层可以改善B的燃烧完全性, AP/B复合粒子可明显提高炸药能量释放率。李疏芬^[15]等研究了高氯酸钾(KP)包覆层对B/Mg/AP/HTPB富燃料推进剂热分解特性的影响, 发现KP包覆能提高B的转化率。然而, 目前在B基推进剂中所使用的氧化剂包覆材料类型仍存在一定的局限性, 其他氧化剂在包覆上使用较少。因此, 针对多种氧化剂包覆材料对B基推进剂性能的影响进行深入研究, 寻找更适宜的氧化剂包覆材料是十分必要的。

本研究选取AP、硝酸铵(AN)、硝基胍(NQ)、HMX 4种氧化剂作为研究对象, 采用重结晶方式对B颗粒进行包覆处理, 制得了相应的B基推进剂样品。利用热重-差示扫描量热(TG-DSC)对各样品的热氧化特性进行分析, 并利用激光点火试验系统对样品的点火燃烧特性和过程进行研究。对比分析了不同氧化剂对样品点火燃烧特性的影响, 为B基推进剂包覆材料的选取提供参考。

收稿日期: 2015-10-20; 修回日期: 2015-12-23

基金项目: 国家自然科学基金(51106135)

作者简介: 陈冰虹(1993-), 女, 博士生, 主要从事金属燃料研究。

e-mail: 3110101575@zju.edu.cn

通信联系人: 刘建忠(1965-), 男, 教授, 主要从事能源转换及利用研究。e-mail: jzliu@zju.edu.cn

2 实验部分

2.1 样品

无定形 B: 保定中普瑞托有限公司, 纯度为 99%, 标称粒径为 10 ~ 15 μm , 为市售常见粒径; AP、AN、NQ: 阿拉丁试剂有限公司, 分析纯; HMX: 甘肃银光化学工业集团有限公司, 纯度大于 99.6%; HTPB 淄博艾利默贸易有限公司, 羟值为 42.9856 mg KOH/g。

采用重结晶法^[13]分别制备 AP、AN、NQ、HMX 包覆 B 颗粒。实验前, 首先配制氧化剂 (AP、AN、NQ、HMX) 的饱和溶液, 并将其与 B 颗粒以质量比 1:10 的比例混合, 利用超声波振荡器进行水浴加热, 在 80 $^{\circ}\text{C}$ 下蒸干混合液, 获得包覆 AP、AN、NQ、HMX 的 4 种 B 颗粒。随后, 将这 4 种 B 颗粒分别与 AP、HTPB 按 38.5:31.5:30 的质量比搅拌混合均匀, 获得分别以 AP、AN、NQ、HMX 作为 B 颗粒表面包覆材料的 B 基推进剂样品, 分别编号为 1[#]、2[#]、3[#]、4[#]。此外, 将未包覆的 B 颗粒与 AP、HTPB 按 35:35:30 的质量比搅拌混合, 获得机械混合的 B 基推进剂样品, 编号为 5[#]。

2.2 设备与方法

热重-差示扫描量热实验采用德国 NETZSCH 公司生产的 STA449F3 大容量热重分析仪。升温范围为室温 ~ 1000 $^{\circ}\text{C}$, 升温速率为 10 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。实验中, 反应气体采用流速为 50 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的空气, 样品质量约为 10 mg。

激光点火试验采用自行设计的激光点火实验系统, 结构如图 1 所示。系统由点火控制模块、燃烧诊断模块、数据处理模块和点火燃烧室模块四大部分组成。其中, 点火控制模块主要包括激光电源和 150W CO_2 激光器。利用电磁继电器控制激光器出光时间, 本研究中设置为 3 s。燃烧诊断模块主要包括 Avaspec-2048 光纤光谱仪、Redlake GE4900-T12 高速摄像机及 Kleiber Infrared GmbH 高速测温仪。通过同步触发器实现光纤光谱仪与激光器的同步开启。设置光纤光谱仪拍摄时间间隔 5 ms, 每次拍摄 1000 帧; 高速摄像机拍摄帧率为 500 fps, 拍摄时长为 8 s; 高速测温仪拍摄时间间隔为 10 ms, 拍摄时长为 8 s。每次实验使用的样品质量约为 50 mg。数据处理模块主要通过计算机利用 Avaviewer、Origin 等相关软件对实验数据进行分析处理。点火燃烧室采用石英玻璃材料加工制成, 便于观测, 且有良好的耐温耐压能力。

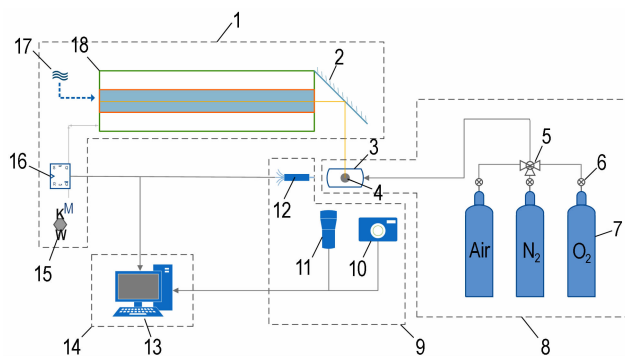


图 1 激光点火试验系统

1—点火控制模块, 2—反射镜, 3—燃烧室, 4—样品, 5—三通阀, 6—压力表, 7—气瓶, 8—点火燃烧室模块, 9—燃烧诊断模块, 10—高速摄像机, 11—高速测温仪, 12—光纤光谱仪, 13—计算机, 14—数据处理模块, 15—激光电源, 16—同步触发器, 17—循环冷却水, 18— CO_2 激光器

Fig. 1 Laser ignition experimental system

1—ignition control module, 2—mirror, 3—combustion chamber, 4—sample, 5—three-way valve, 6—pressure gauge, 7—gas cylinder, 8—ignition and combustion chamber module, 9—combustion diagnosis module, 10—high-speed camera, 11—high-speed thermometer, 12—fiber spectrometer, 13—computer, 14—data processing module, 15—laser power, 16—synchronization trigger, 17—circulating cooling water, 18— CO_2 laser

3 结果与讨论

3.1 热氧化特性分析

1[#]~4[#]样品的热重实验结果如图 2~图 4 所示。

由图 2、图 3 可见, 在升温前期, 样品质量基本稳定。当温度达到 300 $^{\circ}\text{C}$ 左右, 开始出现明显失重, 这是由组分中的氧化剂、粘合剂等成分受热反应产生气体产物导致的, 定义此失重阶段为反应第一阶段。当温度达到 550 $^{\circ}\text{C}$ 以后, 失重过程基本结束。此时, 由于样品温度尚未到达 B 颗粒快速氧化反应所需温度, 样品质量相对稳定, 为过渡阶段。当温度达到 700 $^{\circ}\text{C}$ 左右, 样品开始增重, 这是由于样品中的 B 颗粒发生氧化反应, 产生了液态的 B_2O_3 ^[16], 定义此增重阶段为反应第二阶段。当温度高于 800 $^{\circ}\text{C}$ 后, 增重速度明显减慢。这是因为随着热氧化的进行, B 颗粒表面形成了大量 B_2O_3 , 覆盖在 B 颗粒表面, 从而阻碍内部的 B 颗粒进一步热氧化反应^[17]。

由图 4 可见, 样品在失重阶段与增重阶段皆存在明显的放热峰。对比放热峰高度发现, 样品在第一阶

段的放热远不如第二阶段。这是因为第一阶段主要为氧化剂、粘合剂等成分的反应放热,这些成分自身热值较低,放热较少;而第二阶段主要为 B 颗粒的氧化放热, B 颗粒拥有极高的质量热值,故该阶段放热更多。

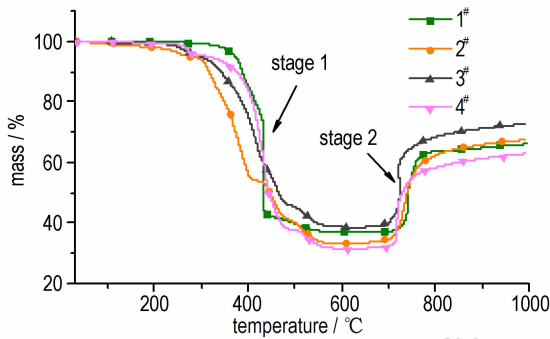


图 2 样品的 TG 曲线

Fig. 2 TG curves of the samples

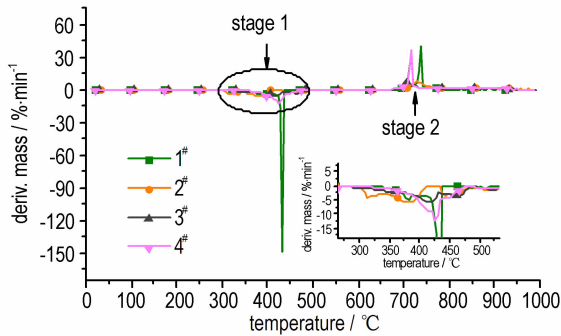


图 3 样品的 DTG 曲线

Fig. 3 DTG curves of the samples

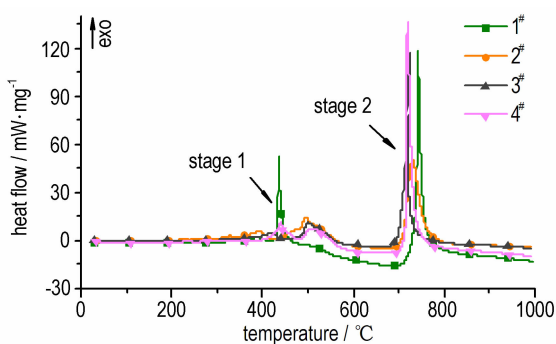


图 4 样品的 DSC 曲线

Fig. 4 DSC curves of the samples

根据文献[18]的方法,由热重曲线获取热氧化特性参数,结果见表 1。

第一阶段的开始标志着样品反应的开始。对比发现,2#样品的起始反应温度最低(327.6 °C),这是因为 AN 热稳定性差,在较低的温度下就能分解,能有效

降低样品的起始反应温度。第二阶段主要为 B 颗粒的氧化反应,其起始反应温度可以反映样品中 B 颗粒的点火温度。在该阶段中,3#和 4#样品起始反应温度较低(703.8 °C 与 705.7 °C)。这是因为第一阶段 NQ、HMX 分解产生的水蒸汽能与 B₂O₃ 发生反应,即 B₂O₃+H₂O→2HBO₂,消除 B 颗粒表面的初始氧化膜,使 B 暴露在空气中,从而更易开始反应^[19]。

表 1 热氧化特性参数

Table 1 Thermal oxidation characteristic parameters

No.	stage 1(300 °C ~600 °C)		stage 2(700 °C ~900 °C)		heat release / J · g ⁻¹
	initial reaction temperature / °C	mass loss / %	initial reaction temperature / °C	mass gain / %	
1#	425.7	63.86	725.8	29.12	6942
2#	327.6	66.77	714.9	34.23	4781
3#	356.7	61.52	703.8	34.03	7287
4#	384.1	68.40	705.7	31.39	9968

从质量变化上来看,几个样品在两个阶段均发生了明显的质量变化。其中,第一阶段的质量变化明显大于第二阶段。4#样品在第一阶段的失重最为明显,这是因为 HMX 在第一阶段分解产生了 CH₂O、N₂O、CHO 等大量气体产物^[20]。而第二阶段中,1#样品的增重最少。分析其 TG 与 DTG 曲线(图 2、图 3)发现,1#样品在反应第一阶段 430 °C 左右出现了一个急剧的失重过程,失重率远大于其他几个样品,且放热明显。这是由于在该过程中样品在短时间内急剧燃烧,部分 B 颗粒发生了氧化反应。这也导致 1#样品在反应第二阶段中参与氧化反应的 B 颗粒质量少于其他样品,增重最少。

为明确急剧燃烧现象是由氧化剂包覆 B 颗粒而非组分变化所致,以 AP 包覆 B 颗粒为例,利用机械混合方式制备了与 1#组分相同的 5#样品,进行了对比研究,结果如图 5 所示。

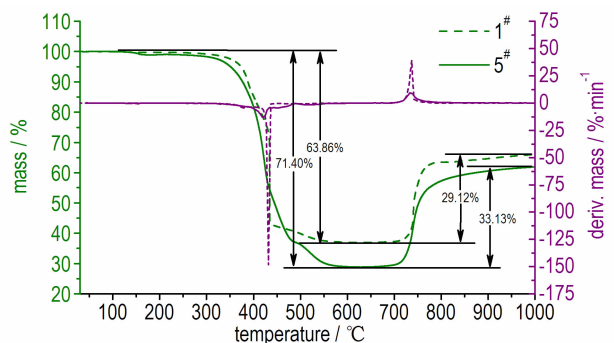


图 5 1#、5#的 TG-DTG 曲线

Fig. 5 TG-DTG curves of samples 1# and 5#

对比 1[#]和 5[#]样品的热重曲线(图 5)可以发现,采用机械混合的 5[#]样品在第一阶段中未出现与 1[#]样品类似的急剧燃烧现象。从质量变化率上看,5[#]样品在第一阶段中失重率峰值远小于 1[#],说明没有快速失重情况的出现。从质量变化上看,1[#]样品在第一阶段的失重为 63.86%,明显少于 5[#]样品;而在第二阶段中,5[#]样品的增重为 33.13%,大于 1[#]样品的 29.12%。这是由 1[#]样品在第一阶段产生的急剧燃烧现象促进了硼颗粒的氧化所致。可见,采用重结晶将 AP 包覆于 B 颗粒表面的确有利于提高 B 基推进剂氧化反应强度,从而能促进推进剂样品中组分反应的进行。

从放热上来看,4[#]样品所释放的热量最大,达到 9968 J·g⁻¹;3[#]样品放热量也较大,为 7287 J·g⁻¹(表 1)。分析其原因主要有两个方面:第一, HMX、NQ 在分解过程中产生了大量的气体产物,气体产物中的水蒸汽能与 B 颗粒表面的初始氧化膜发生反应,而其他气体产物的逸出也能有效破坏表面氧化膜,使内部 B 颗粒能更好地与氧气接触。因此,样品中的 B 颗粒能实现更充分的反应,从而放出更多的热量。第二,作为一种高能氧化剂, HMX、NQ 自身的分解也会释放出热量,提高 B 颗粒周围温度,促进 B 颗粒的氧化,从而提升样品的整体放热量。而由于 HMX 的爆热(5249 kJ·kg⁻¹)大于 NQ(2730 kJ·kg⁻¹)^[21], HMX 自身分解所能放出的热量更大,故其在提高样品放热量上表现更佳。

3.2 点火燃烧特性分析

3.2.1 点火延迟及燃烧时间

由于光纤光谱仪与激光器同步触发,故可利用特征光谱(详见 3.2.2 节)信号出现的时间来计算样品的点火延迟时间。定义光谱仪检测到样品特征光谱的瞬间为燃烧起始帧数 i_0 ,点火延迟时间为 t_d ,则样品点火延迟时间的计算公式^[22]为:

$$t_d = i_0 \times 5 \quad (1)$$

高速摄像机具有更高的拍摄频率,故利用高速摄像机拍摄所得图像对样品的燃烧时间进行计算。定义样品开始发出亮光的瞬间为燃烧起始帧数 i_1 ,样品亮光消失瞬间为燃烧结束帧数 i_2 ,燃烧时间为 t_c ,则样品燃烧时间的计算公式^[23]为:

$$t_c = (i_2 - i_1) \times 2 \quad (2)$$

计算结果如图 6 所示。观察发现,1[#]样品的点火延迟时间为 330 ms,而其他样品则均大于 500 ms,说明使用 AP 包覆 B 颗粒能有效缩短样品的点火延迟时间,这是因为 AP 分解产生大量的气体,有利于破坏 B

颗粒表面的氧化膜,使得 B 颗粒更容易暴露在氧氛围内并被迅速点燃。在样品实现点火后,4[#]的燃烧时间最短,为 2750 ms。说明在同等质量的 B 基推进剂中, HMX 作为包覆剂可以促进 B 基推进剂燃烧快速地完成。这是因为 HMX 作为一种高能氧化剂,其自身分解可释放出较多的热量,从而提高燃烧温度,使得样品的燃烧更为剧烈,燃尽更为迅速。

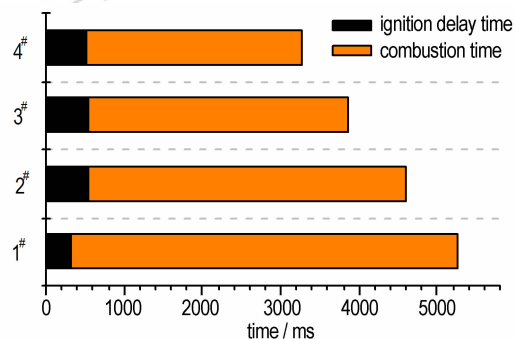


图 6 样品点火延迟时间与燃烧时间

Fig. 6 Ignition delay time and combustion time

3.2.2 燃烧强度

图 7 为 1[#]~4[#]样品点火燃烧过程光谱三维图。

图 7 清晰地反映了 B 基推进剂点火燃烧过程中发射光谱强度的完整变化过程。初始阶段,由于样品未被点燃,光谱信号保持较弱水平。此后,随着样品点火燃烧的开始,光谱信号开始出现并随着燃烧剧烈程度的加深而增强。最后,当样品燃烧逐渐减弱并结束,光谱信号也逐渐减弱并消失。从图 7 中可以发现,4 种样品的光谱形状存在着一定的差异,1[#]和 2[#]样品光谱出现到达到最大值存在明显的递增过程,光谱时间跨度较大;而 3[#]和 4[#]样品则从光谱出现后较快达到最大值,光谱最大强度也高于 1[#]和 2[#]样品两个样品。

图 8 为样品点火燃烧过程中光纤光谱仪所采集的最大强度特征光谱,可有效反映样品的燃烧强度差异。

观察发现,4 种样品的特征光谱均表现出相似的形状,光谱在 700 nm 左右达到最大值。特征光谱峰值的大小也表征燃烧的剧烈程度,对比 4 种样品的峰值发现,3[#]与 4[#]样品光谱峰值明显高于 1[#]和 2[#]样品,分别为 24986 与 21526。说明 NQ、HMX 的包覆能有效增大 B 基推进剂样品在点火燃烧过程中的最大燃烧强度,有利于 B 基推进剂在燃烧过程中热量的快速释放。

为分析 B 基推进剂样品在整个燃烧过程中的燃烧强度,根据文献[23]介绍的方法,以 700 nm 作为研

究的特征波长,对整个燃烧过程中该波长光谱强度变化过程进行分析。求取该特征波长光谱强度在整个燃烧过程中关于时间的积分,用以表征样品在整个燃烧过程中的平均燃烧强度,计算结果见表2。

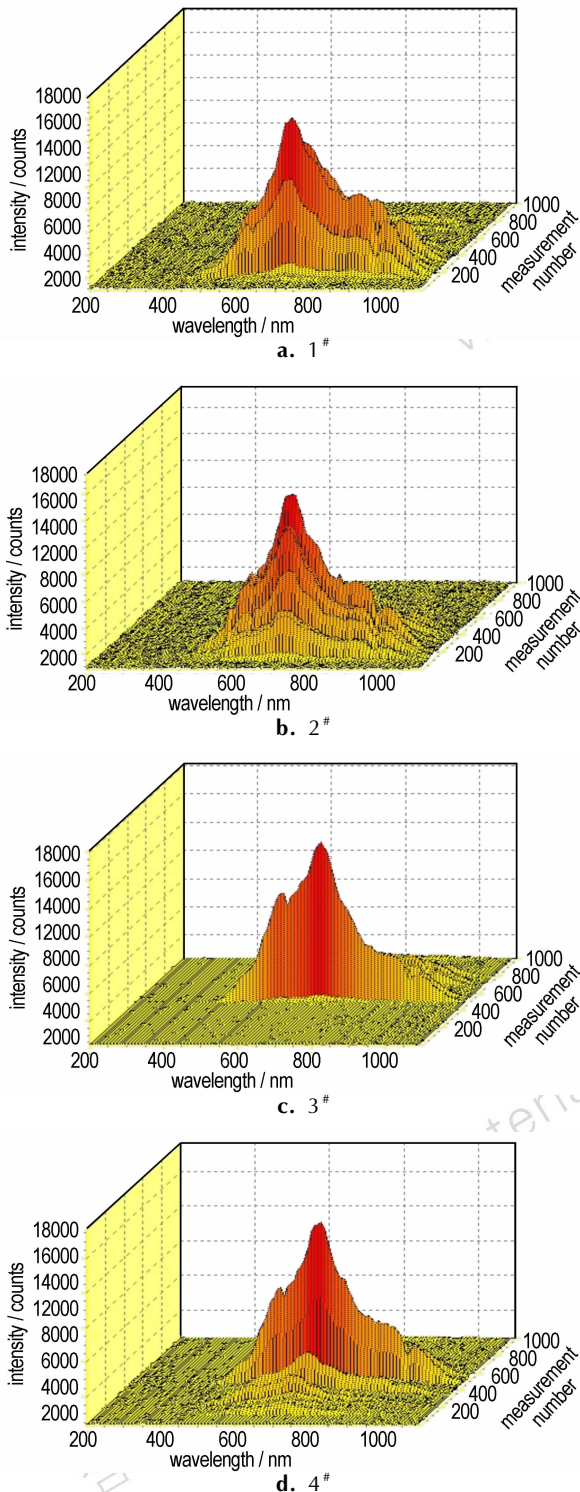


图7 样品点火燃烧光谱三维图

Fig. 7 Three-dimensional spectra of the ignition and combustion process of the samples

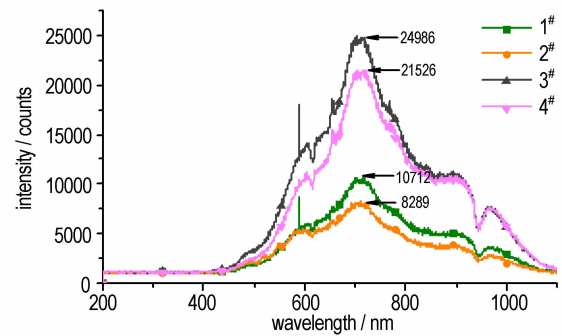


图8 样品最大强度特征光谱

Fig. 8 Maximum spectral intensity curves of the samples at full wave

表2 700 nm 处特征光谱随时间积分结果

Table 2 Integration results at a characteristic wavelength of 700 nm

No.	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
integration	8.05E6	7.00E6	9.22E6	9.62E6

对比发现,3[#]与4[#]样品的平均燃烧强度均大于 9×10^6 ,说明NQ与HMX作为高能氧化剂,其分解时释放出大量热量,能有效提升B颗粒周围的温度,促进B颗粒表面氧化膜的气化,有利于B颗粒的进一步燃烧,从而实现B颗粒更迅速、彻底的燃烧。比较NQ与HMX在提升燃烧强度上的效果发现,虽然3[#]样品的最大光谱强度大于4[#]样品(图8),但其在整个燃烧过程中的平均光谱强度小于4[#]样品(表2)。即HMX的包覆更有利于提升B基推进剂的整体放热水平,这点与表1中的放热量结果相吻合。

结合燃烧时间综合考虑,发现以NQ、HMX高能氧化剂包覆的B基推进剂样品其整体燃烧强度更高、燃烧时间更短,且HMX的提升效果更佳,能有效促进B基推进剂燃烧与热量的快速释放。

3.2.3 燃烧温度

利用高速测温仪测试了1[#]~4[#]样品燃烧过程中的温度变化。定义样品在激光点火燃烧的3s内温度数据的算术平均值为样品的平均燃烧温度,计算结果见表3。

表3 样品平均燃烧温度

Table 3 Average combustion temperature of the samples

No.	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
average combustion temperature / $^{\circ}\text{C}$	667.0	642.8	735.8	845.5

对比发现,燃烧过程中,4[#]样品的平均燃烧温度最高,达到 845.5℃。这是由于 HMX 分解所带入的热量能有效提高 B 基推进剂燃烧的温度水平。2[#]样品在燃烧过程中平均温度最低,整体放热特性较差。这一结果与热氧化特性分析(3.1 节)中样品放热量的测试结果及光谱强度随时间积分的计算结果相符。

4 结 论

(1) 采用 AP、AN、NQ、HMX 4 种氧化剂包覆 B 颗粒,制取了相应的 B 基推进剂样品。利用常压热天平研究氧化剂包覆对 B 基推进剂热氧化特性的影响,与机械混合样品(AP 包覆)进行了对比。结果表明,所有 B 基推进剂样品的热氧化过程均分为两个阶段。采用 AP 包覆 B 颗粒的样品更有利于提高 B 基推进剂样品在第一阶段的氧化反应强度,从而促进 B 基推进剂中的 B 颗粒在该阶段参与氧化反应。与机械混合样品对比后发现,重结晶包覆手段是产生低温急剧燃烧的重要原因。AN 的包覆能降低 B 基推进剂样品的起始反应温度至 327.6℃,对实现 B 基推进剂在更低温度下点火有一定的帮助。HMX 的包覆则对提高 B 基推进剂样品的放热量最为有利,使样品的放热量提升至 9968 J·g⁻¹。

(2) 利用激光点火试验系统对样品进行点火试验,对比分析几个样品的燃烧效果。包覆 AP 样品的点火延迟时间为 330 ms,点火速度明显快于其他样品,可见 AP 包覆有利于改善 B 基推进剂的点火特性。AN 包覆的样品在燃烧过程中放热特性最差,平均燃烧温度最低,仅为 642.8℃。包覆 NQ、HMX 的样品的燃烧强度明显大于 AP、AN 包覆样品。其中,NQ 包覆对提高 B 基推进剂燃烧强度峰值最为有利,其使样品的最大光谱强度达到 24986;而 HMX 包覆能有效提升样品整体燃烧强度。经 HMX 包覆后,B 基推进剂样品燃烧时间缩短为 2750 ms,燃烧过程平均温度达到 845.5℃。

参考文献:

- [1] Talley C P, Woods H P. Combustion of elemental boron[R]. Texaco Experiment Inc. Richmond VA, 1961.
- [2] 梁导伦,王纵涛,刘建忠,等. 碳对无定形硼颗粒的点火燃烧特性影响[J]. 含能材料, 2014, 22(3): 386-391.
LIANG Dao-lun, WANG Zong-tao, LIU Jian-zhong, et al. Effect of carbon on the ignition and combustion characteristics of amorphous boron particles[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(3): 386-391.
- [3] Koch E C, Klapötke T M. Boron-based high explosives[J]. *Pro-*

pellants, Explosives, Pyrotechnics, 2012, 37(3): 335-344.

- [4] Kuo, Kenneth K, Roland Pein, eds. Combustion of boron-based solid propellants and solid fuels[M]. Boca Raton: Begell House Publishing Co. and CRC Press Inc., 1993:1-81.
- [5] Yeh C L, Kuo K K. Ignition and combustion of boron particles[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 1996, 22(6): 511-541.
- [6] 郝利峰,张丽,唐时敏,等. 含硼富燃料推进剂的技术现状与发展趋势[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2015, 13(3):1-7+20.
HAO Li-feng, ZHANG Li, TANG Shi-min, et al. Technology status and development trends of boron containing fuel-rich propellants[J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2015, 13(3): 1-7+20.
- [7] LIANG D, LIU J, XIAO J, et al. Effect of metal additives on the composition and combustion characteristics of primary combustion products of B-based propellants[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2015, 122(1): 497-508.
- [8] XI J, LIU J, WANG Y, et al. Metal oxides as catalysts for boron oxidation[J]. *Journal of Propulsion and Power*, 2013, 30(1): 47-53.
- [9] 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(Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(4): 436-440.
- [10] Obuchi K, Tanabe M, Kuwahara T. Ignition characteristics of boron particles in the secondary combustor of ducted rockets-effects of magnesium particle addition [C] // 46th AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit, 2008: 1-8.
- [11] 刘迎吉,胡松启. 配方对含硼富燃料推进剂绝热火焰温度的影响研究[J]. 科学技术与工程, 2012, 20(5): 1211-1213.
LIU Ying-ji, HU Song-qi. Research on the Effect of Prescription on the Adiabatic Flame temperature of the Boron Based Fuel-rich Propellant[J]. *Science Technology and Engineering*, 2012, 20(5): 1211-1213.
- [12] 连舜华. 超微细氧化剂对改善固体推进剂燃烧性能的作用[J]. 推进技术, 1992, 6(3): 72.
LIAN Shun-hua. The effect of superfine grain oxidant on improvement of burning performance of solid propellants[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 1992, 6(3): 72.
- [13] 赵孝彬,张小平. 硼粒子包覆工艺及对硼的表面和燃烧特性的影响[J]. 固体火箭技术, 1998, 21(1): 35-38.
ZHAO Xiao-bin, ZHANG Xiao-ping. Process of coating boron particles and effect on characteristics of surface and combustion[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 1998, 21(1): 35-38.
- [14] 谢中元,周霖,王浩,等. 高氯酸铵包覆层对硼粉燃烧性能的影响[J]. 兵工学报, 2014, 35(2): 194-199.
XIE Zhong-yuan, ZHOU Lin, WANG Hao, et al. Combustion performance of boron coated with AP[J]. *Acta Armamentarii*, 2014, 35(2): 194-199.
- [15] 李疏芬,金荣超. 硼粒子表面包覆对富燃料推进剂热分解特性的影响[J]. 火炸药学报, 1997(1): 2-5.
LI Shu-fen, JIN Rong-chao. The effects of boron particle surface coating on the thermal decomposition of fuel rich propellant[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 1997(1): 2-5.
- [16] Yang W, Ao W, Zhou J, et al. Impacts of particle size and pressure on reactivity of boron oxidation[J]. *Journal of Propulsion and Power*, 2013, 29(5): 1207-1213.

- [17] King M K, Boron ignition and combustion in air-augmented rocket afterburners[J]. *Combustion Science and Technology*, 1972, 5(4): 155-164.
- [18] Li H, Ao W, Wang Y, et al. Effect of carbon dioxide on the reactivity of the oxidation of boron particles[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2014, 39(4): 617-623.
- [19] Macek A, Semple J M. Combustion of boron particles at atmospheric pressure[J]. *Combustion Science and Technology*, 1969, 1(3): 181-191.
- [20] 韩寒. 高能低爆温发射药研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2010. HAN Han. Study on propellants with high energy and low explosion temperature[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2010.
- [21] Agrawal J P. High energy materials: propellants, explosives and pyrotechnics[M]. John Wiley & Sons, 2010.
- [22] Liang D, Liu J, Xiao J, et al. Energy release properties of amorphous boron and boron-based propellant primary combustion products[J]. *Acta Astronautica*, 2015, 112: 182-191.
- [23] Kazaoka Y, Takahashi K, Tanabe M, et al. Combustion characteristics of boron particles in the secondary combustor of ducted rockets[J]. *AIAA Paper*, 2011: 1-6.

Effect of Oxidant Coating Boron Particle on the Ignition and Combustion Characteristics of Boron-based Propellant

CHEN Bing-hong¹, LIU Jian-zhong¹, LIANG Dao-lun¹, LI He-ping^{1,2}, ZHOU Jun-hu¹

(1. State Key Laboratory of Clean Energy Utilization, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China; 2. Institute for Energy Studies, Hangzhou Dianzi University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: The boron-based propellant samples were prepared through coating boron particles with a recrystallization method selecting ammonium perchlorate (AP), ammonium nitrate (AN), nitroguanidine (NQ) and octogen (HMX) as four kinds of oxidants. The effect of different oxidant coating on the ignition and combustion characteristics of boron-based propellant was studied by using TG-DSC and laser ignition test system. The mechanical mixing sample was set as control group. Results show that AP coating can induce low-temperature deflagration of the sample, so as to promote the low-temperature oxidation of boron particles. It helps to effectively shorten the ignition delay time of the sample to 330 ms. By comparing with the mechanical mixing sample, the recrystallization method was found to be the main cause of low-temperature deflagration of the sample. The sample coated by AN has a lower initial reaction temperature of 327.6 °C. However, its whole exothermic properties are poor, the average combustion temperature is only 642.8 °C. The coating of NQ and HMX can effectively improve the combustion strength of B-based propellants, shorten the combustion time. Among them, NQ can help to improve the maximum combustion intensity. HMX is more conducive to the upgrade of the whole combustion intensity. The coating of HMX makes the combustion time of B-based propellant shorten to 2750 ms, the average combustion temperature reaches 845.5 °C and the heat release is raised to 9968 J · g⁻¹.

Key words: boron-based propellant; oxidant; coating; thermal oxidation characteristics; ignition and combustion characteristics

CLC number: TJ55; V512; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.08.009