
第1章

单体硼点火燃烧特性研究

1.1 硼点火燃烧研究现状分析

硼基金属推进剂是航空器动力推进系统实现高能量密度和高比冲的前提和必备条件。与常规火箭推进剂相比,硼基金属推进剂的组成特点是金属含量高、氧化剂含量低,需环境中空气增压进入发动机燃烧室作为氧化剂补充才能燃烧完全。

硼颗粒是含硼贫氧推进剂的主要能量来源,清楚地认识硼颗粒点火燃烧过程的物理、化学本质是提高推进剂燃烧效率必须的理论基础。由于硼颗粒的点火燃烧过程要经过熔融、异相燃烧、表面氧化和氧化膜破裂等一系列复杂的物理化学过程。在这一过程中,硼颗粒表面状态、颗粒直径、初始氧化层厚度、环境温度、压力、反应气氛等多种影响因素耦合作用,难以分离,使得要完全了解这一过程非常困难。到目前为止,国内外尚没有系统而全面的研究结果;尤其是国内,对于硼颗粒点火燃烧的基础理论建模工作基本处于空白阶段。因此,迫切需要对硼颗粒点火燃烧方面的基础理论进行深入系统的研究。

固体含硼贫氧推进剂的研究工作可以追溯到 20 世纪 60 年代,但由于对硼颗粒点火、燃烧机理研究不够深入,难以组织起高效的掺混燃烧,发动机的实际比冲不高。由此可见硼颗粒点火、燃烧机理研究在固冲发动机研制中的重要作用。

一般来说,硼的燃烧有两个阶段:第一阶段,点火至 1800~2000K,硼粒子变得发亮,短时间炽热,随后熄灭,可看作是被氧化层包裹的硼粒子对流和辐射吸热升温的过程,这一阶段通常称为点火过程;当环境温度足够高时,第二阶段燃烧开始,比第一阶段明亮且持久许多,这一阶段称为燃烧过程^[1]。

硼粒子在热气氛中的燃烧是一个复杂的过程。而相对于燃烧过程,点火过程更要复杂的多。对于点火阶段:当硼粒子温度较低时,其化学反应速率很慢,可以忽略;硼粒子在周围环境的对流和辐射热作用下被加热,温度升高,当温度达到

1500K 以上时,硼的反应速率加快,反应放热产生自加热作用,并在硼粒子表面产生一层难挥发的玻璃态氧化物。由于氧化层的阻隔,硼和氧必须通过扩散作用才能相互接触继而发生化学反应,因此该氧化层的厚度由扩散速率和氧化物的消耗速率共同决定。一方面通过扩散作用,硼与周围环境中的氧接触、反应,生成氧化物,产生热量,使氧化层厚度增加,硼粒子温度升高;另一方面,氧化物通过蒸发与水蒸气反应使本身厚度减小,硼粒子温度降低,当氧化层厚度为零时,点火阶段完成,硼粒子进入燃烧阶段^[2]。燃烧阶段即洁净的硼粒子(无液态氧化层)和周围氧化性气体之间的直接反应,生成最终燃烧产物或过渡性燃烧产物(它进一步氧化生成最终产物)。硼粒子的点火和燃烧特性一般和自身理化有关,如粒子特性和颗粒尺寸等。此外,外部环境条件如环境温度、压力以及反应气氛等,也会影响硼粒子的点火和燃烧。

1959 年, Tally 最早研究了硼颗粒在氧化性气体中的点火和燃烧特点。他对硼药柱在含氟及三氯化氟气氛下的静态燃烧进行了定量的试验。结果发现,当药柱点火之后,燃烧反应维持在 1600K 左右,这一温度相对硼在氧气中燃烧的 2400K 降幅十分显著。反应产物在室温下不能冷凝^[3]。

1969 年, Macek 和 Semple 对晶体硼颗粒在不同组成的热空气中的燃烧进行了深入而系统的研究。他们将晶体硼注射到高温氧化性气氛中以观察晶体硼的点火燃烧情况,高温氧化性气氛由一氧化碳或丙烷与氧气在平焰燃烧器中掺混燃烧而得。试验过程中观察到,硼在空气中燃烧有两个阶段。第一阶段,点火至 1800~2000K,硼粒子变得发亮,短时间炽热,随后熄灭。可看作是被氧化层包裹的硼粒子由于对流和辐射吸热升温的过程。当环境温度足够高时,第二阶段燃烧开始,比第一阶段明亮且持久许多。在湿度较大的空气中,硼的点火温度为 1860K,而在干燥空气中,硼的点火温度为 1992K。得出以下结论:氧浓度的增加使点火时间减少;当有水蒸气的存在时,也能使点火时间减少;同时环境温度升高也可使点火时间减少^[1]。随后, Macek 和 Semple 进一步研究了在 $0.172 \times 10^5 \sim 36.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ ($0.17 \sim 35 \text{ atm}$), 粒径为 $37 \sim 124 \mu\text{m}$ 的硼颗粒在激光点火装置试验中的燃烧时间,试验结果与气相扩散理论定量一致。即所测得的燃烧时间与粒径的平方成正比。

20 世纪 60 年代末, Uda 首先利用激波管技术对 $30 \sim 50 \mu\text{m}$ 的晶体硼颗粒进行点火。研究表明,随着压力升高,硼颗粒点火温度降低。 1 atm 点火温度为 1900K, $20.26 \times 10^5 \text{ Pa}$ (20 atm) 点火温度降为 1400K^[4]。

Gurevich 等对晶体硼和无定形硼在热气流中的点火和燃烧进行了研究。热气流发生装置为等离子体发生器,如图 1-1 所示。其中,1 为等离子体发生器;4 为氧化性气流混合腔;5 为气流喷嘴;6 为可视化反应腔;7~10 为硼颗粒注射系统。

试验过程中硼颗粒通过进样管 10 进入反应腔与热气流发生反应。试验结果发现粒子尺寸对点火温度有较大的影响,常压下氧摩尔分数为 0.3 时,当粒径从 $70\mu\text{m}$ 增加到 $250\mu\text{m}$,硼的点火温度下限(测量值为环境气体温度)从 1800K 降到 1300K 左右,说明点火温度随粒径增加而降低,而燃烧温度均在 2100K 左右。同时还发现,点火温度随氧含量和水蒸气含量的增加而降低^[5]。

20 世纪 70 年代,Mohan 和 Williams 同样对晶体硼和无定形硼颗粒的点火进行了研究,试验装置如图 1-2 所示。硼颗粒样品通过自然黏附力附着在玻璃纤维上,通过氦氖激光点火装置点火,与氧氮混合气进行反应。研究表明,晶体硼相对于无定形硼更难点火。晶体硼第一阶段燃烧时间相对较长,而无定形硼的燃烧则十分剧烈,接近爆燃的程度^[6]。

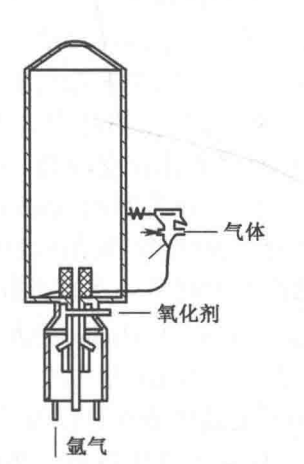


图 1-1 等离子体点火装置

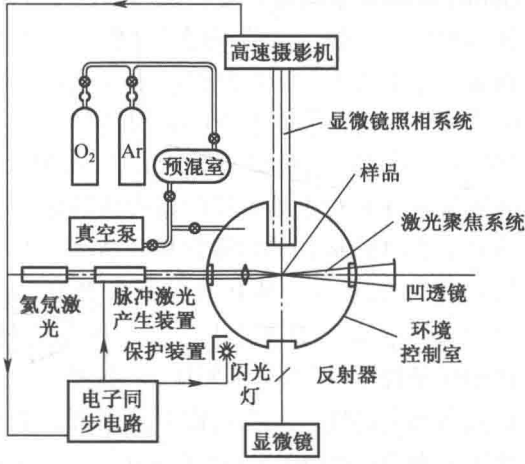


图 1-2 氦氖激光硼点火装置

Mestwerdt 和 Selzer 研究了 B/Li 混合物在纯氧、空气以及含水蒸气空气条件下的燃烧情况。试验中采用了石墨电阻炉作为气体加热装置。结果发现,当 B/Li 混合物的摩尔比为 5 : 2 时,点火温度最低,由 2500K 降至 800K。在纯氧中点火温度略低于在空气及湿空气(湿度为 90%)条件下的点火温度^[7]。

20 世纪 80 年代,日本的 Ishikawah 和 Matsumoto 采用本生炉,研究了 $0.9 \sim 15\mu\text{m}$ 的晶体硼粉在本生火焰中的燃烧情况,反应气为 $\text{CH}_4-\text{H}_2-\text{O}_2-\text{N}_2$ 。结果表明硼颗粒的燃速随硼粉单位体积密度的增加而减小。结论是硼粉对气相反应无促进作用,而只是作为散发热量的物质^[8]。

Zolotko 等研究了热气流中悬浮硼粒子的临界点火温度,采用热电偶测量周围气流温度,对于 $2.5 \sim 13.5\mu\text{m}$ 的硼粒子,测得的点火温度在 1630 ~ 1750K 之间^[9]。

Li 采用悬挂式方法来研究补燃室。研究发现,补燃室的燃烧过程中出现了 3 种不同的火焰。点火阶段,火焰呈亮黄色;燃烧阶段,火焰呈白炽色,并且随着硼 O_2 的发射火焰呈现绿色状态^[10]。

进入 20 世纪 90 年代,美国 UIUC 大学研究小组利用激波管对硼颗粒的点火燃烧特性进行了一系列的研究。Krier 等利用激波管研究了硼粒子在纯氧中的点火特性,当压力高于 0.85MPa 时,对于平均直径 $7\mu\text{m}$ 左右的无定形硼粒子,点火温度下限为 1425K,同时点火延迟时间随着环境温度的升高而逐渐减少,当环境温度升高到 2000K 时,点火延迟时间从 $40\mu\text{s}$ 减少到 $15\mu\text{s}$;对于 $20\mu\text{m}$ 的晶体硼粒子,点火温度下限为 1900K,同时当环境温度超过 2500K 时,点火延迟时间在 1ms 以内,当环境温度超过 3000K 时,点火延迟时间达到极限值为 $250\mu\text{s}$ 。Krier 和 Burton 等研究了无定形硼和晶体硼在干燥的空气、含 H_2O 以及含氟气氛中的点火延迟时间和燃烧。试验采用激波管对粒径范围在亚微米级至 $32\mu\text{m}$ 的硼颗粒进行点火。结果表明,相对于氧气,水蒸气和六氟化硫将减小无定形硼和亚微米晶体硼的点火延迟时间;对于 $20\mu\text{m}$ 的晶体硼颗粒, H_2O 和 SF_6 将分别使点火温度从 2500K(纯氧气氛)降低至 2200K 及 1900K,而对于燃烧时间则没有影响。相对于纯氧气氛,HF 对于硼颗粒的点火延迟时间和燃烧时间几乎没有影响。Spalding 等研究了 $5\sim 15\mu\text{m}$ 的晶体硼颗粒在 $Ar/F/O_2$ 气氛中的点火情况。试验结果表明当 F 与 O_2 摩尔比 y_F/y_{O_2} 从 0 增加至 0.25 时,点火和燃烧时间将呈 4 次方指数下降。而当 y_F/y_{O_2} 大于 0.5 之后,点火和燃烧时间变化不明显。Foelsche 等人在 $3\sim 15\text{MPa}$ 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和燃烧特性。试验过程中采用直径大约为 $24\mu\text{m}$ 的晶体硼颗粒作为样品,试验压力为 $30.39\times 10^5\sim 151.95\times 10^5\text{Pa}$ ($30\sim 150\text{atm}$),温度分别为 2440K、2630K 和 2830K,氧过量系数为 5%、11%和 20%,试验装置如图 1-3 所示。诊断通道穿过顶上的塞子,包括电火花点火装置,气体从燃烧室底部通入。样品颗粒注射装置位于燃烧室中心线朝向可视窗口处。试验通过 $N_2/H_2/O_2$ 燃烧来产生高温高压的条件,具体的试验条件参数通过数值计算得到,采用发射光谱测量硼粒子的点火延迟时间和燃烧时间。研究表明,随压力、环境温度的增大,硼颗粒的点火延迟时间和燃烧时间都缩短;当气氛中氧气摩尔分数增加时,点火延迟时间和燃烧时间呈现先减小后增加的趋势。燃烧时间在 2440~2600K 之间明显降低,下降因子至少为 2;同时,还对两种点火促进介质 CO_2 和 HF 对硼点火促进的影响进行了研究。结果表明,二者对硼颗粒的点火促进效果不明显,5%HF 条件下反而还使点火延迟时间增加。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^[11-15]。

日本东京大学的 Kenro Obuch 等采用电子炉(Electric Furnace)研究了镁铝金

属添加剂对无定形硼点火延迟时间的影响,试验装置见图 1-4。炉内温度范围为 900~1070K,压力为 1 个 1atm (1atm=0.1MPa)。研究发现,硼与镁铝金属的混合物在较低温度时,点火延迟时间分为两个区域;添加镁铝金属,可有效降低单纯硼颗粒的点火温度,使硼颗粒能在较低的环境温度下点燃^[16]。

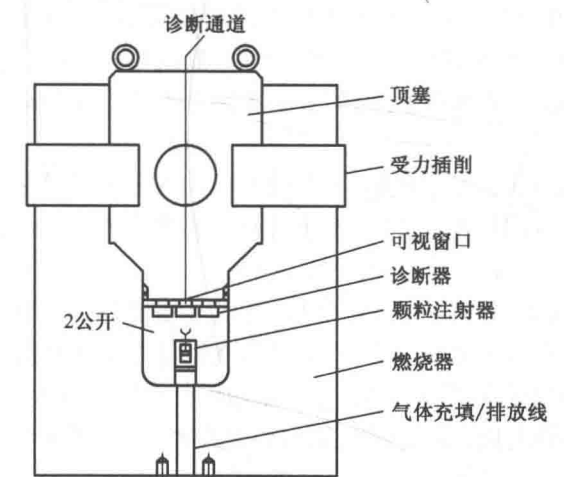


图 1-3 硼高压点火装置

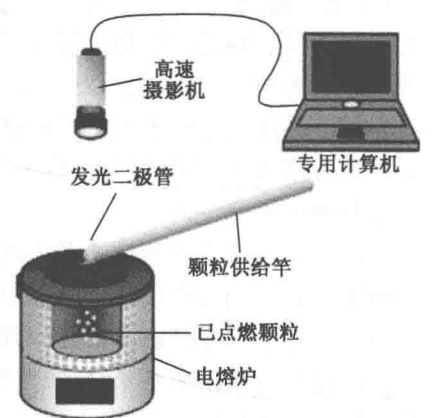


图 1-4 电子炉点火装置

最近,美国马里兰大学的 Gregory Young 等利用平焰燃烧器对纳米级硼颗粒的燃烧特性进行了试验研究。试验过程中,纳米级的硼颗粒在贫燃的 $\text{CH}_4/\text{空气}/\text{O}_2$ 火焰的后火焰区域进行点火燃烧,燃烧温度为 1600~1900K 之间,氧气摩尔分数为 0.1~0.3。与之前的大尺寸($>1\mu\text{m}$)的硼颗粒燃烧相同,同样观察到了两个燃烧阶段,即点火阶段和燃烧阶段。结果发现,点火时间为 1.5~6.0ms,与氧气浓度几乎没有关联,仅仅取决于温度。燃烧时间为 1.5~3.0ms,同时受温度和氧气摩尔分数的影响。通过对比纳米级硼颗粒点火燃烧时间的试验结果可以得到,Macek 得到的燃烧时间基本符合 D^2 定律,说明燃烧过程属于扩散控制。Li 和 Williams 以及 Yeh 和 Kuo 得到的颗粒燃烧则受反应动力学控制,燃烧时间符合 D^1 定律。而当粒径继续减小至纳米级别时,燃烧时间对粒径的关联性将继续减小,至 $t_b \sim D^{0.22}$,这可能和硼颗粒的团聚效应有关^[17]。

从现有研究看来,国外对于硼颗粒点火燃烧的试验特性研究较多,而国内则几乎未见相关的研究报道。主要的点火装置包括平焰燃烧器、激光点火、电火花点火、激波管、等离子体发生器和石墨电阻炉等。各装置在进行试验研究时均有各自优缺点,且点火温度都极高,一般在 2000K 以上,而由于操作简单,便于直观诊断等优势,平焰燃烧器在各试验装置中使用频率较高。燃烧诊断仪器则包括高速相、

光谱仪、CCD、频闪观测盘和 PIV 等。各研究者的测量对象,即刻画硼颗粒点火燃烧特性的参数大同小异,以 Yeh 和 Kuo 给出的定义作为代表,主要包括着火温度、点火延迟时间、点火时间和燃烧时间等^[18]。可能是为满足便于诊断和定量分析的要求,目前试验研究对象多数是单个颗粒的晶体硼和无定形硼,而对于硼颗粒群或是硼粉的研究较少。试验研究结果表明,硼粒子理化特性诸如粒子特性(晶体硼/无定形硼)和颗粒尺寸等,以及外部条件诸如环境温度、压力、氧浓度、水蒸气、二氧化碳、氟、氯、镁、铝和锂等,都将影响硼粒子的点火和燃烧行为^[19-21],主要体现在以下方面:

(1) 晶体硼相对于无定形硼更难点火,且点火时间相对较长,而无定形硼的燃烧则十分剧烈,接近爆燃的程度。所以固体推进剂一般采用无定形硼作为金属燃料添加剂。

(2) 粒径对于硼颗粒的点火燃烧有重要影响。粒径越大,点火温度越低。对于数十微米级别的硼颗粒,其燃烧时间基本符合 D^2 定律,说明燃烧过程属于扩散控制。而对于微米级别的颗粒,燃烧则受反应动力学控制,燃烧时间符合 D^1 定律。而当粒径继续减小至纳米级别时,燃烧时间对粒径的关联性将继续减小,这可能和硼颗粒的团聚效应有关。

(3) 在 3~15MPa 条件下,环境温度的增大将缩短硼颗粒的点火延迟时间和燃烧时间;对于纳米级别的硼颗粒,其点火时间仅仅取决于环境温度,随环境温度升高呈减小趋势。

(4) 随着环境压力升高,硼颗粒点火温度降低,点火延迟时间和燃烧时间都将缩短。可见高压有利于硼颗粒的点火和燃烧。

(5) 点火温度随氧浓度的增加而降低。对于 34.5 μm 和 44.2 μm 的晶体硼,点火时间随氧浓度增加而降低。而 2 μm 的无定形硼和晶体硼的点火时间均与氧浓度没有太大关系。对纳米级别的晶体硼颗粒的试验研究表明,氧浓度对点火时间几乎没有影响。而在 3~15MPa 条件下,当气氛中氧气摩尔分数增加时,点火延迟时间和燃烧时间呈现先减小后增加的趋势。这与表面氧化层的产生有关。

(6) 随着水蒸气含量的增加,硼颗粒点火温度降低,点火延迟时间减小。但水蒸气含量变化对硼颗粒的燃烧影响甚微。

(7) SF_6 和 F 等含氟气氛将促进硼颗粒的点火,降低点火温度,减小点火延迟时间。而 HF 和 CO_2 则对硼的点火几乎没有影响。另外,氯的存在也将显著降低硼颗粒的点火温度。添加低熔点金属如镁、铝、锂、钛等均有利于降低硼的点火温度。

综合分析现有的研究现状,我们可以发现存在一定的局限性。①对硼颗粒的理化特性的研究相对较少,尤其是针对硼颗粒的理化特性进行全面的分析研究的

文献较少,而硼颗粒的理化特性是影响硼颗粒点火燃烧行为的重要因素,因此有必要对硼颗粒的理化特性进行一个系统而全面的研究,在此基础上才能准确地评估理化特性对硼颗粒点火燃烧的影响。②现有文献对硼颗粒的热重反应动力学特性研究较少。通过热重分析可以得到硼颗粒的活化能和指前因子等动力学参数,这些参数与硼颗粒的点火燃烧具有重要关联。虽然 Jain 和陈超等人进行了一定的探索^[22,23],但研究尚不够深入和全面,尤其对于高压下硼颗粒的热重反应的动力学特性研究几乎空白,因此有必要对硼颗粒的热重反应动力学特性开展全面且深入的研究。③前人在进行试验研究时,往往只采用一到两种试验系统进行测试研究,这将导致试验结果的不可靠和片面性;而且通常一套试验系统的可调节的操作因素有限,导致不能控制单一变量,引起试验结果的不可对比性。例如,在采用平焰燃烧器进行试验时,其环境温度和反应气氛是两个相互关联的量,这就导致试验结果不能在单一变量下进行对比。因此,有必要搭建多个试验系统进行硼颗粒的点火燃烧试验研究。④国外学者虽然对硼粒子的点火和燃烧行为及其影响因素有较多研究,但受试验条件限制,研究往往不够全面,导致研究结果存在片面性,而缺乏普适性。如对于众所周知的表面氧化层厚度对于硼颗粒点火燃烧的影响未见相关文献报道。另外,诸如气流速度,升温速率等因素对硼颗粒点火燃烧的影响也未见研究,因此有必要针对硼粒子的点火和燃烧特性及其影响因素进行全面和系统的研究,以获得更具普适性和实际应用价值的试验结论。⑤现有研究中用以表征硼颗粒点火燃烧特性的参数太少,只有着火温度、点火延迟时间、点火时间和燃烧时间等,不能全面描述硼颗粒的点火燃烧过程,而实际上,诸如燃烧效率,或者前面提到的热分析当中的增重速率、增重量以及活化能和指前因子等参数,均可以很好地表征硼颗粒的反应特性,因此这些参数值得全面测量和深入探讨。⑥反应气氛对硼的点火燃烧过程具有重要的影响,但现有的研究多数局限在研究某几种反应气氛下硼的点火燃烧特性,而对硼与各种气氛之间的竞争反应机制研究尚不明确。影响硼点火燃烧的气氛主要包括氧、水蒸气、氟和氯等,此外,硼在高温下还可以与 N_2 、CO 及 CO_2 等常见气氛发生反应。实际应用中,含硼燃料的燃烧是在冲压补燃室气氛中进行的。补燃室中除了空气外,还可能存在水蒸气、CO 和 CO_2 等,这些气氛都将影响硼的点火燃烧行为,改变硼的能量释放特性。因此,有必要研究硼在各种典型气氛下及复杂气氛中的竞争反应机制。

1.2 硼热反应特性

本节利用热重分析试验台对硼颗粒的反应特性进行系统研究。由于受仪器条件限制,热天平最高试验温度为 1200°C ,因此试验研究的是室温至 1200°C 温度范

围内的反应动力学过程。其中,着重分析硼颗粒理化特性及环境温度、压力和气氛等因素对硼的热反应特性的影响,并建立硼颗粒低温段反应动力学模型。

1.2.1 试验方法

热重分析法(TG)是应用热天平在程序控制温度下测量物质质量与温度关系的热分析技术,具有仪器操作简便、准确度高、灵敏快速和所需样品量少等优点。本节所有试验均在常压热天平和加压热天平上完成,常压热天平包括瑞士 TG-SDTA 851e Mettler Toledo 热天平以及德国 NETZSCH STA 449F3 热天平,而加压热天平则是美国 Thermo Fisher 公司生产的 Thermax 500 TGA 压力热天平。通过热重试验可记录硼颗粒反应过程中的质量随温度的变化。参照硼颗粒的着火机理,借助硼颗粒的热力增重曲线分析硼颗粒的着火温度和着火过程中颗粒表面氧化层的生成和蒸发过程,可以得到硼颗粒的反应效率和反应动力学参数,如表观活化能、指前因子和速率常数等。由于热天平运行温度不高于 1200℃,故只能针对硼颗粒较低温度段下的热反应动力学进行研究。

1.2.1.1 TG-SDTA 851e 热天平

TG-SDTA 851e Mettler Toledo 热天平系统包括 TGA/SDTA851e/lf 1600 热重/差热同步分析仪;MT5 热天平;高温 TGA/SDTA851e 用恒温浴槽。

与该系统配套的软件系统为 STARe 软件,包括软硬件连接安装,基本热分析数据处理,热分析系统管理;常规操作软件;数学计算软件;数据的各种数学计算以及 TGA/DTG 和 SDTA/DSC 计算;DOS 文件输入软件等。具体参数如下:

型号:TGA/SDTA851e;
温度范围:室温~1600℃;
大测试炉:直径 12mm,容积 900μL;
温度准确度:±0.25℃;
温度重复性:±0.15℃;
线性升温速率:0.01~100℃/min;
SDTA 分辨率:0.005℃。

图 1-5 为 TGA/SDTA851e 热分析系统原理图,实物如图 1-6 所示。该装置中天平和测试炉组成的测试单元是热重/差热同步分析的核心,采用平行支架微量/超微量天平,称量不受样品支架长度变化(如热胀冷缩效应)的影响;内置砝码全自动校准;称量部件处于恒温(22.0℃±0.1℃),不受环境因素的影响。其中的测试炉采用水平结构,可最大限度地消除气体紊流的影响,克服热气体对流上升容易产生的“烟囱效应”。该系统采用坩埚结构,使样品处于测试炉的几何对称中心,

在升温室得到均匀加热。测量样品的温度传感器直接安装于坩埚底部,能准确地测取样品温度。

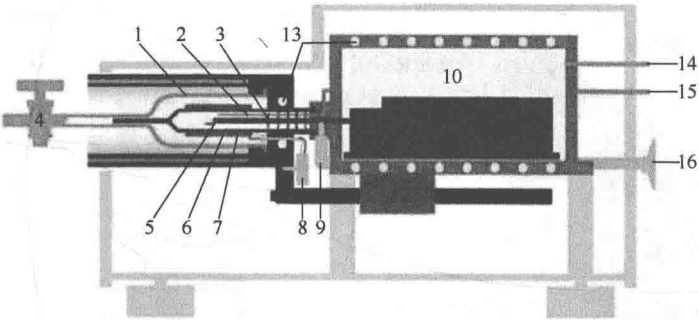


图 1-5 TGA/SDTA851e 热分析系统原理图

- 1—隔热挡板;2—反应性气体毛细管;3—石英护套;4—气体排出阀门(偶联接口);
5—样品温度传感器;6—加热炉;7—炉温传感器;8—电源接点;9—真空和清洁气体管;
10—恒温天平室;11—平行导向超微量天平;12—样品室开启装置;13—冷却水管道;
14—保护气体入口;15—反应气体入口;16—真空连接和清洁气体入口。

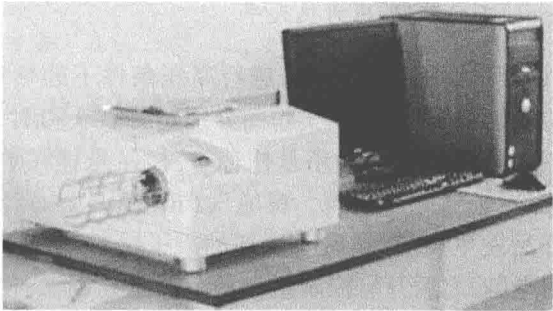


图 1-6 TGA/SDTA851e 热天平试验台

1.2.1.2 STA 449F3 热天平

STA 449F3 热天平试验系统示意图和实物图分别如图 1-7 和图 1-8 所示。仪器的具体参数如下:

- 温度范围: -150~2000℃
升温速率: 0.001~50 K/min
最大称重量: 35g
称重解析度: 0.1μg

DSC 解析度: $<1\mu\text{W}$

使用气氛: 惰性气体、氧化气体、还原气体、真空(真空度可达 $1\text{Pa}(10^{-2}\text{mbar})$)

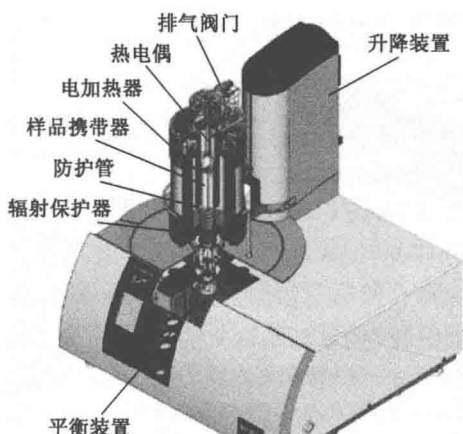


图 1-7 STA 449F3 热天平试验系统示意图

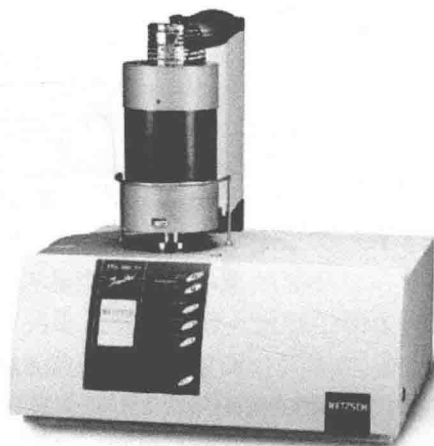


图 1-8 STA 449F3 热天平试验台

1. 2. 1. 3 Thermax 500 TGA 压力热天平

Thermax 500 TGA 压力热天平可用来进行高压条件下的热重分析, 试验最高压力可达 7MPa , 其试验系统示意图及实物图分别如图 1-9 和图 1-10 所示。

Thermax 500 TGA 压力热天平采用悬挂称重, 样品悬挂在炉膛中央。高压条件通过炉气 (Furnace gas) 憋压实现。反应气 (Reaction gas) 经底部进入热天平炉膛, 在反应区与样品发生反应, 然后与顶部的天平保护气 (Purge gas) 混合后排出。操作时, 先开启电脑, 之后开启控制柜和调节流量控制器, 使三路气体的流量为 2%。然后开启气源, 必须首先开启天平气总阀, 保证天平正常工作。其次打开炉气、反应气、动力气总阀 (常压试验不需要开动力气)。调节天平气、炉气和反应气至所需压力, 动力气压力一般设定 0.4MPa 即可。随后开启计算机软件。正常情况下会在屏幕右下角显示温度、压力和质量的动态信息。之后降下炉膛, 盖上纸杯, 挂好坩埚, 软件清零; 取下坩埚, 在分析天平上添加、称量样品; 将装有样品的坩埚挂好, 查看样品重量, 与分析天平的称重对比。取下纸杯, 升起炉膛并密封。然后运行软件设定反应所需的压力、温度条件。升压时注意拧紧控制柜上的手动泄压阀。设定好后将冷却风扇挂好。工况完毕时, 首先泄压, 等待温度降到 400°C , 拿下风扇, 拆密封圈, 将炉膛降下, 盖好纸杯, 取下坩埚。整个试验结束时, 依次关掉气源、控制柜电源、软件及计算机。注意在关闭气源时应最后关闭天平气。

Thermax 500 TGA 压力热天平的技术特点如下:

最高温度:1100℃,最高升温速率:25℃/min,最大冷却速率:20℃/min,可控温度区域:50mm。

样品容积:35mL,最大样品质量:100g,灵敏度:1μg,负荷变化范围:±10g。

最高压力:7MPa,真空度: $6.5 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ ($5 \times 10^{-4} \text{ torr}$)。

同时允许2路反应气体,几乎所有的腐蚀性气体(HCl 和 SO₂)和可燃性气体(如 H₂、H₂S、O₂)均可应用。

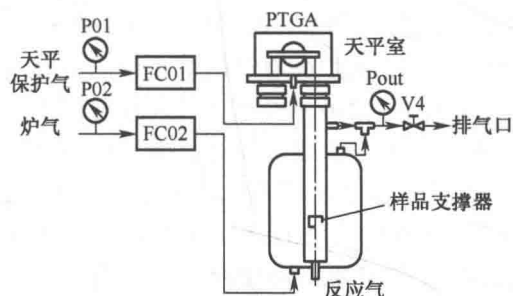


图 1-9 压力热天平试验系统示意图

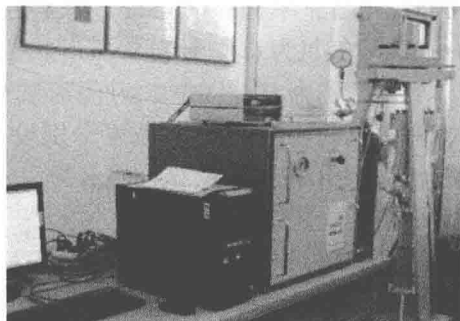


图 1-10 压力热天平试验台

1.2.1.4 试验方法

针对样品特性和反应气氛因素对硼热反应特性的影响规律,利用瑞士 TG-SDTA 851e Mettler Toledo 热天平进行试验研究。首先,分别研究无定形硼和晶体硼在空气中的热重特性。温度范围为 50~1200℃:当 50~1000℃时,升温速率为 20℃/min;当 1000~1200℃时,升温速率为 10℃/min。试验过程中气流量为 60mL/min,试样质量为 2.000~3.000mg。然后,分别在空气、CO₂、O₂和 N₂四种不同气氛下,利用热天平对无定形硼进行热重试验。温度范围为 50~1100℃:当 50~1000℃时,升温速率为 20℃/min;当 1000~1100℃时,升温速率为 10℃/min。试验过程中气流量和试样质量同上。为保证试验仪器的安全性,试验中均采用加盖 Al₂O₃坩埚作为盛放试样的容器,坩埚底部再垫上蓝宝石垫片加以保护。

针对粒径因素对硼热反应特性的影响规律,利用不同网格大小的不锈钢金属丝筛网对晶体硼粉进行粒度筛分,得到平均粒径分别为 25μm、35μm、45μm、55μm 和 65μm 的硼样品。然后利用德国 NETZSCH STA 449F3 热天平进行试验研究。温度范围为 50~1200℃:当 50~1000℃时,升温速率为 20℃/min;当 1000~1200℃时,升温速率为 10℃/min。试验过程中气流量为 40mL/min,试样质量为 2.000~3.000mg,反应气氛为 O₂。随后又分别针对气流量和升温速率影响进行了研究。

温度范围为 25~1200℃,保持气流量为 40mL/min,分别研究晶体硼在 10℃/min、20℃/min、30℃/min 和 40℃/min 下的热重反应;温度范围为 25~1200℃,保持升温速率为 10℃/min,分别研究了晶体硼在气流量为 20 mL/min、25 mL/min、30 mL/min 和 35 mL/min 下的热重反应。以上试验过程中试样质量为 3mg,反应气氛为 O₂。

针对压力因素对硼热反应特性的影响规律,利用美国 Thermo Fisher 公司生产的 Thermo 500 TGA 压力热天平对无定形硼进行试验研究,分别研究了无定形硼在 1atm、2atm、5atm、10atm、15atm 和 20atm 下的热重反应。温度范围为 50~1100℃,升温速率为 20℃/min。试验过程中气流量为 100mL/min,试样质量为 10mg,反应气氛为 O₂。针对常压下氧浓度对硼热反应特性的影响规律进行了研究。温度范围为 50~1100℃,升温速率为 20℃/min。氧浓度通过调节 2 路反应气氧气和氮气的比例实现,氧浓度分别设定为 0.2、0.4、0.6、0.8 和 1。试验过程中总气流量为 100mL/min,试样质量为 10mg,样品为无定形硼。针对表面氧化层厚度对硼热反应特性的影响规律进行了研究。试验过程中先利用热重升温程序对硼颗粒进行加热,分别由室温加热至 550℃、600℃、625℃ 和 650℃;随后停止升温,待温度冷却至 400℃ 时重新开始升温程序,升温程序为 400~1100℃,升温速率为 25℃/min。反应气氛为氧气,气流量为 100 mL/min,试样质量为 20mg,样品为无定形硼。

1.2.1.5 参数定义

热天平中的着火温度可以利用热分析方法中常见的 TG-DTG 切线法得到^[24]。所谓 TG-DTG 切线法,即在 DTG 曲线上,过峰值点作垂线与 TG 曲线交于一点,该点即为增重曲线变化率曲线的拐点,过拐点作 TG 曲线的切线,该切线与增重开始时的平行线的交点对应的温度即为着火温度。如图 1-11 所示,过 DTG 曲线的峰值点 A 作垂线与 TG 曲线交于一点 B,再过 B 点作 TG 曲线的切线,与 TG 曲线开始上升时的平行线交于一点 C,C 点对应的温度即为着火温度。 $R_{\max}$ 是 DTG 曲线的最大增重速率, T_p DTG 曲线的峰值温度, W_g 是 TG 曲线的最终增重。

这里还定义了硼颗粒的反应效率 η ,用来表征硼颗粒的反应程度大小。反应效率的数值通过实际增重和理论增重的比值来确定。假设反应前硼质量为 ω_i ,反应后硼质量为 ω_f ,则实际增重为 $(\omega_f - \omega_i)/\omega_i$ 。硼在氧气/氮气/空气气氛中反应时,硼与氧的反应为主导反应。考虑金属杂质镁和铝对反应的影响。假设硼、镁、铝与氧的最终产物分别为 B₂O₃、MgO 和 Al₂O₃,可以计算得到硼样品完全反应的

理论增重为 $\frac{24}{10.8}x_B + \frac{24}{27}x_{Al} + \frac{16}{24}x_{Mg}$ 。因此反应效率 η 可以通过下式计算:

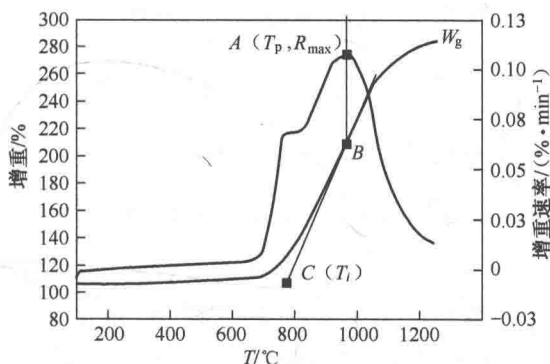


图 1-11 TG-DTG 切线法确定着火温度示意图

$$\eta = \frac{(\omega_f - \omega_i)/\omega_i}{\frac{24}{10.8}x_B + \frac{24}{27}x_{Al} + \frac{16}{24}x_{Mg}} \quad (1-1)$$

1.2.2 动力学分析

通过 TG-DTG 曲线,只能定性地分析各因素对硼粉热反应的影响规律,不能深入地得到其动力学性质。本节将通过分析热重试验数据,利用非等温过程固相反应动力学理论对硼的热反应动力学参数进行计算。

Elynn 和 Wall 把由试验数据求取动力学参数的方法分为:微分法、积分法、差减微分法、多个升温速率法、最大速率法以及初始速率法等。其中,积分法是利用 TG 曲线进行动力学参数的计算,而微分法在数据处理过程中要使用到 DTG 曲线的数值。由于 DTG 曲线的数值较易受外界各种因素的影响,而 TG 曲线的瞬间变化值相对总的积分值很小,不会对结果造成很大影响,试验数据相对较准确^[25,26]。本节采用积分法中的 Satava-Sestak 模型计算反应动力学参数。

假设 α 为已反应硼的比例,任意时刻 t 质量为 W_t ,初始质量为 W_i ,反应后质量为 W_f 。则 α 可以通过 TG 曲线计算得到

$$\alpha = (W_i - W_t)/(W_i - W_f) \quad (1-2)$$

根据质量作用定律,动力学微分方程为

$$d\alpha/dt = kf(\alpha) \quad (1-3)$$

根据 Arrhenius 公式

$$k = Ae^{-\frac{E}{RT}} \quad (1-4)$$

升温速率为

$$\beta = dT/dt \quad (1-5)$$

结合式(1-2)~式(1-5),对式(1-4)两边积分,即

$$G(\alpha) = \int \frac{1}{f(\alpha)} d\alpha = \int \frac{A}{\beta} e^{-E/RT} dT \quad (1-6)$$

采用 Satava-Sestak 变换后,式(1-6)可改写为

$$\ln G(\alpha) = \ln \frac{AE}{\beta R} - 5.33 - 1.0515E/RT \quad (1-7)$$

式(1-2)~式(1-7)中, $f(\alpha)$ 为反应机制函数微分式; A 为频率因子,单位 s^{-1} ; E 为反应活化能,单位 J/mol ; β 为升温速率,单位 K/s ; R 为气体常数, $R=8.314 J/(mol \cdot K)$; T 为反应温度,单位 K 。

令 $Y = \ln G(\alpha)$, $a = \ln \frac{AE}{\beta R} - 5.33$, $b = -1.0515E/R$, $X = 1/T$,则式(1-7)可改写为

$$Y = a + bX \quad (1-8)$$

X 和 Y 的相应数值可根据热重试验数据得到,利用线性拟合可以得到式(1-8)所对应的直线,即可求得到此直线的斜率 b 和截距 a ,由此可以计算得到表观活化能 E 及频率因子 A ,最终根据阿累尼乌斯公式可计算得到反应速率常数 k 。

在计算过程中,采用不同的反应机制函数 $G(\alpha)$,以确定最佳反应机制^[25]。以硼在空气气氛下的热重试验数据为例,采用10种不同的反应机制函数计算其动力学参数,所得结果如表1-1所列。只有在二阶F2和三阶F3这两种反应机制下,计算得到的线性拟合度才大于0.9,而在其余的反应机制函数下线性拟合度均低于0.9。二阶F2下的线性拟合度高于三阶F3,因此,可以确定硼在空气气氛下的最佳反应机制函数为二阶F2。同理,可计算其他条件下的最佳反应机制,最终得到硼的最佳反应机制函数也均为二阶F2,由此进一步计算活化能和指前因子等参数。

表 1-1 不同反应机制函数对应计算结果

反应机制函数	$G(\alpha)$	反应边年常数
D1 one dimensional diffusion	α^2	0.689
D2 two dimensional diffusion	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha) + \alpha$	<0.5
A2 Avrami Erofe'ev Eq. (1)	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$	0.537
A3 Avrami Erofe'ev Eq. (2)	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$	<0.5
A4 Avrami Erofe'ev Eq. (3)	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/4}$	<0.5

(续)

反应机制函数	$G(\alpha)$	反应边年常数
R2 contracting area	$1 - (1 - \alpha)^{1/2}$	0.732
R3 contracting area	$1 - (1 - \alpha)^{1/3}$	0.826
F1 first order	$-\ln(1 - \alpha)$	0.875
F2 second order	$1/(1 - \alpha)$	0.986
F3 third order	$[1/(1 - \alpha)]^2$	0.925

1.2.3 粒径影响

表 1-2 列出了不同粒径晶体硼在 O_2 气氛下的热反应特性参数。图 1-12 给出了着火温度及反应效率随粒径变化曲线。着火温度随粒径增大略微有所增加,但不敏感。对于单个硼颗粒而言,其着火温度一般随粒径增大而减小。这说明单个硼颗粒的点火与硼颗粒群的点火存在一定差异。对于单个硼颗粒,其点火与硼颗粒表面氧化层有关。随着粒径的增加,硼颗粒表面氧化层的蒸发加剧,这在一定程度上促进了硼颗粒的着火,使着火温度降低。但对于颗粒群来说,硼颗粒表面氧化层对点火的影响可能相对弱化,取而代之的是反应比表面积随着粒径的增大而减小,这导致反应减弱,着火温度升高。

表 1-2 不同粒径晶体硼的热反应特性参数

参 数	粒径/ μm				
	25	35	45	55	65
着火温度/ $^{\circ}C$	660	661	661	675	671
最大增重速率/ $(\% \cdot min^{-1})$	12.66	14.67	14.65	15.70	15.93
最大增重速率对应温度/ $^{\circ}C$	745	740	745	750	745
样品增重/ $\%$	125.05	136.27	140.41	140.65	153.78
反应效率/ $\%$	63.68	70.02	72.15	72.28	79.02

反应效率随粒径增大呈明显增加趋势。这一变化趋势与硼颗粒表面氧化层的生成和消耗速率有关,可以用 King 模型的相关理论解释。据前所述,硼颗粒在点火过程中,表面始终覆盖着一层玻璃态的液态氧化层,此氧化层的存在阻碍了外界氧气与内部硼颗粒的接触。因此,氧化层产生速率 R_G 越大, η 就越小。相反,氧化层消耗速率 R_E 越大, η 将越大。而根据 King 的理论, R_G 和 R_E 均与颗粒半径 r_p 成正比,即 $R_E \propto r_p^2$ 和 $R_G \propto r_p^2$ 。对于大粒径的硼颗粒(大于 $90\mu m$)^[23],随着粒径的增加, R_G 的增加速率要大于 R_E , 导致 η 降低;而对于小粒径的硼颗粒(小于

65 μm),随着粒径的增加, R_G 的增加速率要小于 R_E ,导致 η 增加。从反应速率随粒径变化趋势可以推测,硼的氧化反应与颗粒比表面积关系不大,而主要受覆盖在其表面的液态氧化层影响。由此可以得出,在此研究条件下,硼粉的氧化反应主要受动力学控制。

表观活化能随粒径增大而有所增加,如图 1-13 所示。这一变化主要与比表面积有关。粒径较小的颗粒比表面积大,能够增加有效反应面积,促进硼与氧的气固反应。值得注意的是,表观活化能随粒径的变化规律与着火温度随粒径的变化规律十分相近,因此可以推测着火温度与活化能存在重要关系。随着活化能的增加,硼与氧的反应难度加大,意味着更难着火。

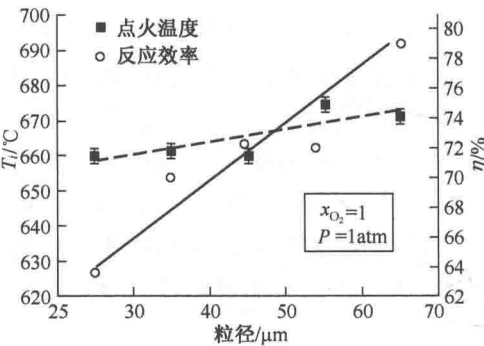


图 1-12 着火温度和反应效率随粒径变化

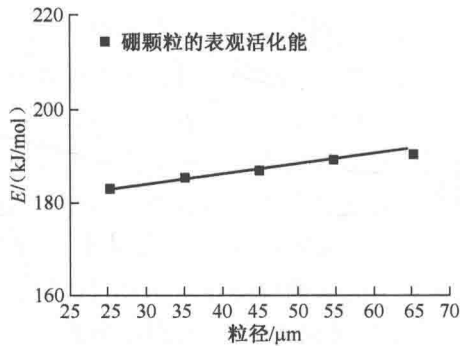


图 1-13 表观活化能随粒径变化

1.2.4 气流速度影响

彩图 1-14 为不同气流速度下硼颗粒的 TG 曲线。随着气流速度的加大,硼颗粒的着火温度明显降低。气流量从 20 mL/min 增大到 35 mL/min 时,着火温度降低约 44 $^{\circ}\text{C}$ 。另外,反应起始温度也从 629 $^{\circ}\text{C}$ 提前到 607 $^{\circ}\text{C}$ 。这表明气流速度的增大将促进硼颗粒的点火。从反应机理层面来看,如前所述,硼的氧化反应应该是动力学过程控制,理论上随气流速度影响不会太明显;因此气流速度的影响可归结为传热因素。即因为反应气流与样品之间存在一定温差(从试验结果看是反应气流温度高于样品温度),气流速度越大,气流与样品之间对流换热越大,样品热量积累越多,促进了点火的发生。样品增重随气流速度变化趋势基本与着火温度一致。这表明气流速度的增大不仅将促进硼颗粒的点火,也将促进硼颗粒的整个氧化反应过程。

1.2.5 升温速率影响

彩图 1-15 为不同升温速率下硼颗粒的 TG 曲线。与预想结果基本一致,随着

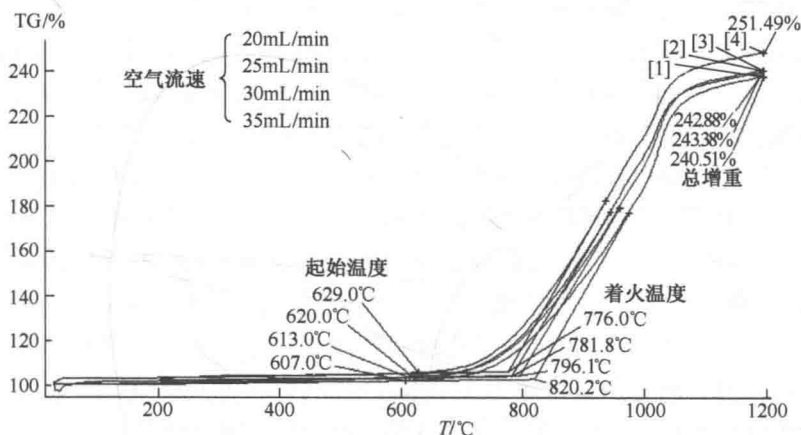


图 1-14 不同气流速度下硼颗粒的 TG 曲线

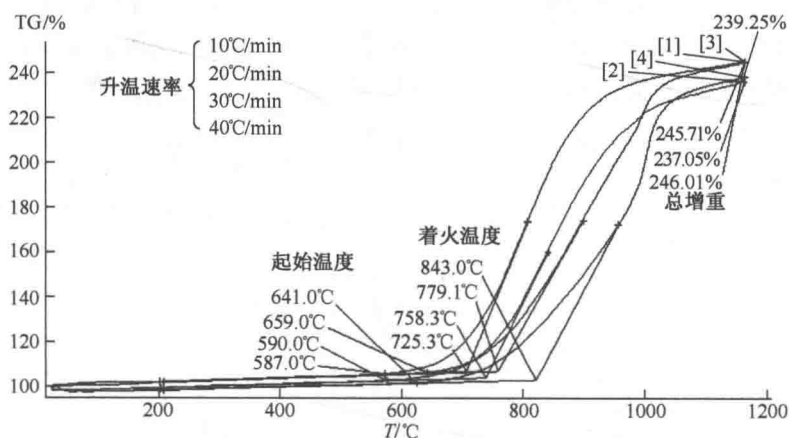


图 1-15 不同升温速率下硼颗粒的 TG 曲线

升温速率的降低,着火温度下降明显,起始反应温度也基本呈下降趋势,样品增重则有所增加。这主要是因为升温速率越慢,反应持续时间越长,放热越充分,可促进硼颗粒的氧化反应过程,并最终使反应更加完全地进行。

1.3 一次硼产物点火燃烧特性

1.3.1 硼与碳化硼反应的热力学计算研究

软件 FactSage 是由 FACT-Win 和 ChemSage 两个计算热化学软件包组成,内置丰富的数据库和功能全面的子程序库,是一种功能十分强大的热力学计算软件。