



硼的点火和燃烧

周俊虎 刘建忠 张彦威 汪 洋/著

BORON



科学出版社

硼的点火和燃烧

周俊虎 刘建忠 张彦威 汪 洋 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

硼的点火和燃烧相关研究是固体推进技术的关键科学问题。本书系统地介绍了硼颗粒及含硼燃料的物理化学特性、点火燃烧特性及其促进方法,以及点火和燃烧理论模型、微尺度下点火燃烧特性。涉及多种不同的实验技术、测试技术、数值计算和化学建模方法,涵盖了含硼燃料在固体火箭冲压发动机推进系统和固体微型推进器两种不同技术背景下的应用。其中既论述了原理性的基础科学研究,又讨论了实际应用中的工艺和工程问题。

本书内容丰富,实用性强。可供从事硼颗粒、含硼燃料及固体推进技术研究相关工作的工程技术人员、科研人员阅读使用,也可作为高等院校相关专业师生的教学、参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

硼的点火和燃烧/周俊虎等著. —北京:科学出版社,2015
ISBN 978-7-03-040293-6

I. ①硼… II. ①周… III. ①硼-燃烧化学 IV. ①O613.8

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 058243 号

责任编辑:刘翠娜 / 责任校对:郭瑞芝
责任印制:张 倩 / 封面设计:无极书装

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京通州皇家印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2015 年 9 月第 一 版 开本:720×1000 1/16

2015 年 9 月第一次印刷 印张:21 1/2 插页:8

字数:416 000

定价:158.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

固体火箭推进技术及其动力装置在宇航和军事领域中均有广泛的应用前景,是推动外太空探索、武器装备发展和新军事变革的重要基础技术。含硼贫氧固体推进剂目前广泛应用于固体火箭冲压发动机上,固体火箭冲压发动机是在大气层中高速飞行的战术导弹的理想推进工具。以速度快、质量轻、体积小、比冲高、射程远、结构简单可靠为特点的固冲发动机推进系统,在战争中有很强的突防力和打击力,是现代空空导弹、反舰导弹等的最佳推进方案。

硼具有极高的质量热值和容积热值,目前被认为是用于固体推进剂的最佳燃料。硼的质量燃烧热为 58.28MJ/kg , 分别是镁和铝的 2.3 倍和 1.9 倍;其容积热值是 136.38kJ/cm^3 , 分别是镁和铝的 3.09 倍和 1.66 倍。计算表明,在以高氯酸铵/端羟基聚丁二烯(AP/HTPB)为基础的贫氧推进剂中加入 40% 的硼,其理论比冲可以达到 $12000\text{N}\cdot\text{s/kg}$, 是普通推进剂的 5~6 倍。但在实际应用中,硼自身的高熔点和沸点分别达到 2074°C 和 2550°C , 导致其存在点火性能差、燃烧效率低等问题,且点火燃烧时在硼表面会形成一层熔融的 B_2O_3 、 H_3BO_3 氧化层,需要很高的温度和速度才能蒸发掉,使硼颗粒实现完全燃烧,但这一温度很难达到,从而影响了其高能量性能的发挥。到目前为止,国内外在硼的点火和燃烧机理方面尚没有系统全面的研究结果。尤其是国内,虽然含硼推进剂在一次燃烧室中的喷射效率很高,接近国际水平,但硼颗粒在冲压补燃室中的燃烧效率不甚理想,以致最终的实测比冲与国外先进水平相比还存在较大差距。究其原因,很大程度上是由于对硼的点火燃烧机理的认识还存在不足之处。因此,现阶段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,以紧追国际固体推进领域的发展脚步。为此,作者结合浙江大学长期在金属燃料(铝、镁、硼、锌)燃烧、煤粉燃烧、催化燃烧、燃烧过程数值计算、燃烧诊断等方面开展的大量深入的研究工作,在科学出版社的支持下,组织撰写了这一专著。

本书共九章,第一章主要介绍国内外含硼贫氧推进剂的发展历程、硼点火燃烧研究现状和进展;第二章主要介绍硼颗粒的物理和化学特性及主要的测试仪器、方法、结果;第三章主要介绍硼颗粒热反应特性、点火燃烧特性和硼在典型气氛中的热力学研究;第四章主要介绍硼颗粒双向扩散点火模型和硼颗粒燃烧模型,以及模型预测结果;第五章主要介绍硼燃料一次燃烧产物的物理化学特性及点火燃烧特性;第六章主要介绍硼燃料一次燃烧产物点火燃烧模型;第七章主要介绍硼颗粒点火燃烧促进方法;第八章主要介绍微小尺度环境下燃烧的特点和含硼燃料点火燃

烧理论基础;第九章主要介绍微细圆管中硼燃料点火燃烧特性及添加剂草酸对微细圆管中含硼燃料点火燃烧特性的影响。

本书由周俊虎、刘建忠、张彦威、汪洋共同撰写。本书中很多材料来自于浙江大学同事及研究生的研究成果与论文,并得到他们多方面的帮助。同时引用了国内外近期的科学研究成果与论文。为此,作者感谢浙江大学热能工程研究所岑可法院士及全体同事的大力支持,特别感谢浙江大学硼燃料课题组敖文博士、席剑飞博士、李和平博士、梁导伦博士、周华硕士等,没有他们的辛勤劳动和无私奉献,要完成这一专著是无法想象的。作者还要感谢与我们密切合作、共同战斗并支持我们开展该领域研究的中国航天科技集团郑剑研究员,中国航天科技集团四院叶定友研究员,中国航天科技集团 41 所任全彬研究员、董新刚研究员、陈林泉研究员、李健研究员、杨立新高工、王纵涛高工,中国航天科技集团 42 所庞爱民研究员、肖金武研究员、张先瑞高工,国防科学技术大学张为华教授、夏智勋教授、张炜教授、胡建新教授,西北工业大学何国强教授、刘佩进教授,北京理工大学谭惠民教授,中国航天科工集团 31 所王健研究员,空军装备研究院高士英高工。正是由于他们的支持与鼓励,本书最终和读者见面了。作者还要感谢科学出版社刘翠娜编辑,没有她的热情关怀,没有她的精心编辑,本书是很难这么快和读者见面的。本书还参考了大量国内外同行发表的相关论著,在此,向他们表示衷心的感谢。真诚感谢总装备部综合计划部预研局、军兵种装备部二炮局和预研管理中心、国家自然科学基金委员会、中国博士后科学基金会等各部门给予的研究经费资助,研究中所取得的许多成果已反映在书中。

作者长期奋斗在科研和教学第一线,对本书的撰写尽了很大的努力,但难免存在疏漏之处,敬请各位读者批评指正。

作者

2015 年 2 月于浙江大学求是园

目 录

前言

第一章 绪论	1
第一节 背景及意义	1
第二节 硼点火燃烧研究现状	4
第三节 点火燃烧实验	5
第四节 点火物理模型	12
第五节 燃烧物理模型	15
第六节 化学动力学模型	17
参考文献	20
第二章 硼颗粒的物理和化学特性	24
第一节 概述	24
第二节 硼的基本性质	24
第三节 硼粉测试仪器和方法	24
第四节 物相分析	26
第五节 粒度分析	26
第六节 微观形貌分析	29
第七节 比表面积及孔径分析	30
第八节 杂质分析	31
第九节 表面氧化层厚度分析	32
参考文献	33
第三章 硼颗粒点火燃烧特性	34
第一节 概述	34
第二节 硼颗粒热反应特性	36
一、实验装置和方法	36
二、动力学分析	42
三、粒径影响	45
四、初始表面氧化层厚度影响	47
五、压力与氧浓度影响	49
六、气流速度影响	50
七、升温速率影响	51

八、反应气氛影响	51
九、反应产物分析	55
十、动力学模型	57
十一、主要结论	58
第三节 硼颗粒点火燃烧特性的影响因素	59
一、实验装置和方法	60
二、晶形影响	66
三、粒径影响	69
四、初始表面氧化层厚度影响	72
五、点火功率影响	75
六、氧浓度影响	78
七、硼颗粒在氮气气氛下的燃烧	82
八、水蒸气影响	83
九、气流速度影响	88
十、主要结论	91
第四节 单颗粒硼点火燃烧特性	92
一、实验装置和方法	93
二、单颗粒硼燃烧特性的观察和测量	99
三、点火燃烧时间及着火温度的测量结果	101
四、主要结论	108
第五节 硼在典型气氛中的热力学研究	109
一、研究方法	110
二、单组分体系	110
三、 $B/O_2/N_2$ 体系	111
四、 $B/O_2/H_2O$ 体系	113
五、 $B/O_2/CO_2$ 体系	116
六、各体系对比	118
七、凝相产物实验验证	120
八、主要结论	120
参考文献	121
第四章 硼颗粒点火燃烧模型	124
第一节 概述	124
第二节 几种典型的硼点火燃烧模型	125
一、King 第一模型	125
二、King 第二模型	126

三、Mohan 和 Williams 稳态分析模型	128
四、L-W 模型	128
五、Kuo 点火模型	130
六、Kuo 燃烧模型	133
第三节 硼颗粒点火模型的建立	135
一、引言	135
二、硼颗粒点火动力过程中组分扩散机理研究	136
三、模型建立	140
四、控制方程	146
五、数值计算	147
六、硼颗粒着火温度预测	147
七、主要结论	149
第四节 硼颗粒燃烧模型的建立	150
一、引言	150
二、模型建立	150
三、控制方程	152
四、数值计算	153
五、硼颗粒动力扩散燃烧机理	153
六、主要结论	154
第五节 模型预测评估和分析	154
一、引言	154
二、与前人实验对比	154
三、与本书实验对比	155
四、模型预测趋势	157
五、主要结论	161
参考文献	163
第五章 硼燃料一次燃烧产物理化特性及点火燃烧特性	165
第一节 概述	165
第二节 一次硼产物的物理性质	166
第三节 一次硼产物的化学性质	168
一、一次硼产物热力学计算分析	168
二、一次硼产物实验分析	168
第四节 不同一次硼产物点火燃烧特性	176
一、不同一次硼产物的热氧化特性	176
二、不同一次硼产物激光点火燃烧特性	180

第五节 不同氧气浓度下一次硼产物点火燃烧特性	182
一、不同氧气浓度下一次硼产物的热氧化特性	182
二、不同氧气浓度下一次硼产物激光点火燃烧特性	184
第六节 不同 CO_2 浓度下一次硼产物点火燃烧特性	186
第七节 压力对一次硼产物热氧化特性的影响	189
第八节 碳对一次硼产物点火燃烧特性的影响	192
一、碳对硼颗粒热氧化特性的影响	192
二、碳和硼颗粒激光点火燃烧特性	195
三、碳和一次硼产物激光点火燃烧特性	198
第九节 B_4C 对硼颗粒的点火燃烧特性影响	202
一、 B_4C 对硼颗粒热氧化特性的影响	202
二、不同配比的 B_4C 和硼颗粒激光点火燃烧特性	204
参考文献	207
第六章 硼燃料一次燃烧产物点火燃烧理论模型	208
第一节 概述	208
第二节 建模对象与环境分析	209
第三节 一次硼产物点火燃烧模型	210
一、一次硼产物中硼颗粒点火燃烧模型	210
二、一次硼产物中碳颗粒燃烧模型	211
第四节 模型耦合	212
一、一次硼产物点火耦合模型	212
二、一次硼产物燃烧耦合模型	214
第五节 模型与实验对比	216
参考文献	218
第七章 硼颗粒点火燃烧促进方法	219
第一节 概述	219
第二节 晶型与粒度的影响	219
第三节 燃烧环境的优化	221
一、合适的温度和压力	221
二、有利的环境气氛	222
第四节 使用适当的添加剂	225
一、常用的添加剂	225
二、镁粉添加剂	225
三、有机酸添加剂	232
第五节 硼颗粒的包覆	239

一、常用的包覆剂及其包覆工艺	239
二、不同包覆剂的影响	244
参考文献	252
第八章 微小尺度下硼燃料点火燃烧理论基础	255
第一节 概述	255
一、微燃烧的背景及意义	255
二、微燃烧的特点及应用	256
三、微燃烧的研究现状	256
第二节 微燃烧实验用硼燃料特性的分析	264
一、硼燃料的热反应特性	264
二、硼燃料的热力学分析	267
第三节 微细圆管中硼颗粒点火燃烧动力学模型	273
一、点火模型	274
二、燃烧模型	283
第四节 硼颗粒在燃烧室中燃烧过程的数值模拟	286
一、物理模型	286
二、模拟结果	287
参考文献	290
本章附录	293
第九章 微细圆管中硼燃料点火燃烧实验	296
第一节 微细圆管中硼燃料点火燃烧特性	296
一、管径尺寸的影响	296
二、氧燃比的影响	300
三、氧化剂种类的影响	309
第二节 草酸对微细圆管中硼燃料点火燃烧特性的影响	312
一、燃料配方	313
二、点火试验台	313
三、化学法测燃烧效率	314
四、实验结果	314
参考文献	321

Contents

Preface

Chapter 1 Introduction	1
1.1 Background and Significance	1
1.2 Research Status of Boron Ignition and Combustion	4
1.3 Ignition and Combustion Experiments	5
1.4 Ignition Physical Models	12
1.5 Combustion Physical Models	15
1.6 Chemical Kinetic Models	17
Reference	20
Chapter 2 Physicochemical Properties of Boron Particles	24
2.1 Introduction	24
2.2 Basic Properties of Boron	24
2.3 Testing Instruments and Methods of Boron	24
2.4 Phase Analysis	26
2.5 Grain Size Analysis	26
2.6 Microstructure Analysis	29
2.7 Specific Surface Area and Pore Size Analyses	30
2.8 Impurities Analysis	31
2.9 Thickness Analysis of Oxidized Surface Layer	32
Reference	33
Chapter 3 Ignition and Combustion Characteristics of Boron Particles	34
3.1 Introduction	34
3.2 Thermal Reaction Characteristics of Boron Particles	36
3.2.1 Experimental Devices and Methods	36
3.2.2 Kinetic Analysis	42
3.2.3 The Effect of Particle Size	45
3.2.4 The Effect of Initial Thickness of Oxidized Surface Layer	47
3.2.5 The Effect of Pressure and Oxygen Concentration	49
3.2.6 The Effect of Gas Velocity	50
3.2.7 The Effect of Heating Rate	51

3.2.8	The Effect of Reaction Atmosphere	51
3.2.9	Reaction Products Analysis	55
3.2.10	Kinetic Model	57
3.2.11	Main Conclusions	58
3.3	Effect Factors of Ignition and Combustion Characteristics of Boron Particles	59
3.3.1	Experimental Devices and Methods	60
3.3.2	The Effect of Crystal Form	66
3.3.3	The Effect of Particle Size	69
3.3.4	The Effect of Initial Thickness of Oxidized Surface Layer	72
3.3.5	The Effect of Ignition Power	75
3.3.6	The Effect of Oxygen Concentration	78
3.3.7	Combustion of Boron Particles under Nitrogen Atmosphere	82
3.3.8	The Effect of Steam	83
3.3.9	The Effect of Gas Velocity	88
3.3.10	Main Conclusions	91
3.4	Ignition and Combustion Characteristics of a Single Boron Particle	92
3.4.1	Experimental Devices and Methods	93
3.4.2	Observation and Measurement of the Combustion of a Single Boron Particle	99
3.4.3	Measurement Results of the Ignition and Combustion Time and Ignition Temperature	101
3.4.4	Main Conclusions	108
3.5	Thermodynamic study on Boron under Typical Atmospheres	109
3.5.1	Research Method	110
3.5.2	Single Component System	110
3.5.3	B/O ₂ /N ₂ System	111
3.5.4	B/O ₂ /H ₂ O System	113
3.5.5	B/O ₂ /CO ₂ System	116
3.5.6	Comparison of Different Systems	118
3.5.7	Experimental Verification of the Solid Products	120
3.5.8	Main Conclusions	120
	Reference	121

Chapter 4 Ignition and Combustion Models of Boron Particles	124
4.1 Introduction	124
4.2 Typical Ignition and Combustion Models of Boron Particles	125
4.2.1 King' s First Model	125
4.2.2 King' s Second Model	126
4.2.3 Mohan and Williams' Steady State Analytical Model	128
4.2.4 L-W Model	128
4.2.5 Kuo' s Ignition Model	130
4.2.6 Kuo' s Combustion Model	133
4.3 Ignition Model Building of the Boron Particle	135
4.3.1 Introduction	135
4.3.2 Compositional Diffusion Mechanism Study on the Ignition Dynamic Process of the Boron Particle	136
4.3.3 Model Building	140
4.3.4 Governing Equations	146
4.3.5 Numerical Calculation	147
4.3.6 Prediction of the Ignition Temperature of the Boron Particle	147
4.3.7 Main Conclusitons	149
4.4 Combustion Model Building of the Boron Particle	150
4.4.1 Introduction	150
4.4.2 Model Building	150
4.4.3 Governing Equations	152
4.4.4 Numerical Calculation	153
4.4.5 Dynamic and Diffusion Combustion Mechanism of the Boron Particle	153
4.4.6 Main Conclusitons	154
4.5 Prediction Evaluation and Analysis of the Model	154
4.5.1 Introduction	154
4.5.2 Comparison with Previous Experiments	154
4.5.3 Comparison with the Present Experiment	155
4.5.4 Predicting Trend of the Model	157
4.5.5 Main Conclusitons	161
Reference	163

Chapter 5 Physicochemical Properties and Ignition and Combustion**Characteristics of the Boron-Containing Fuel Primary****Combustion Products 165**

- 5.1 Introduction 165
- 5.2 Physical Properties of the Boron-Containing Fuel Primary
Combustion Products 166
- 5.3 Chemical Properties of the Boron-Containing Fuel Primary
Combustion Products 168
 - 5.3.1 Thermodynamic Analysis of the Boron-Containing Fuel Primary
Combustion Products 168
 - 5.3.2 Experimental Analysis of the Boron-Containing Fuel Primary Combustion
Products 168
- 5.4 Ignition and Combustion Characteristics of Different Boron-Containing
Fuel Primary Combustion Products 176
 - 5.4.1 Thermal Oxidation Characteristics of Different Boron-Containing Fuel
Primary Combustion Products 176
 - 5.4.2 Laser Ignition and Combustion Characteristics of Different
Boron-Containing Fuel Primary Combustion Products 180
- 5.5 Ignition and Combustion Characteristics of the Boron-Containing
Fuel Primary Combustion Products under Different Oxygen
Concentrations 182
 - 5.5.1 Thermal Oxidation Characteristics of the Boron-Containing Fuel Primary
Combustion Products under Different Oxygen Concentrations 182
 - 5.5.2 Laser Ignition and Combustion Characteristics of the Boron-Containing
Fuel Primary Combustion Products under Different Oxygen
Concentrations 184
- 5.6 Ignition and Combustion Characteristics of the Boron-Containing
Fuel Primary Combustion Products under Different CO_2
Concentrations 186
- 5.7 Effect of Pressure on Thermal Oxidation Characteristics of the
Boron-Containing Fuel Primary Combustion Products 189
- 5.8 Effect of Carbon on Ignition and Combustion Characteristics of
the Boron-Containing Fuel Primary Combustion Products 192
 - 5.8.1 Effect of Carbon on Thermal Oxidation Characteristics of Boron Particles
..... 192

5. 8. 2	Laser Ignition and Combustion Characteristics of Carbon/Boron Mixtures	195
5. 8. 3	Laser Ignition and Combustion Characteristics of the Carbon/ Boron-Containing Fuel Primary Combustion Products Mixtures	198
5. 9	Effect of B_4C on Ignition and Combustion Characteristics of the Boron-Containing Fuel Primary Combustion Products	202
5. 9. 1	Effect of B_4C on Thermal Oxidation Characteristics of Boron Particles	202
5. 9. 2	Laser Ignition and Combustion Characteristics of B_4C / Boron Mixtures	204
Reference		207

Chapter 6 Ignition and Combustion Theoretical Model of the Boron-Containing

	Fuel Primary Combustion Products	208
6. 1	Introduction	208
6. 2	Modeling Objects and Environment Analyses	209
6. 3	Ignition and Combustion Model of the Boron-Containing Fuel Primary Combustion Products	210
6. 3. 1	Ignition and Combustion Model of Boron Particles in the Boron-Containing Fuel Primary Combustion Products	210
6. 3. 2	Combustion Model of Carbon in the Boron-Containing Fuel Primary Combustion Products	211
6. 4	Coupling of Models	212
6. 4. 1	Ignition Coupling Model of the Boron-Containing Fuel Primary Combustion Products	212
6. 4. 2	Combustion Coupling Model of the Boron-Containing Fuel Primary Combustion Products	214
6. 5	Comparing the Model Prediction with Experiments	216
Reference		218

Chapter 7 Methods to Advance the Ignition and Combustion of Boron

7. 1	Introduction	219
7. 2	The Effect of Crystal Form and Particle Size	219
7. 3	Optimization of the Combustion Environment	221
7. 3. 1	Conformable Temperature and Pressure	221
7. 3. 2	Favorable Environmental Atmosphere	222
7. 4	Adding Appropriate Additives	225

7.4.1	Commonly Used Additives	225
7.4.2	Magnesium Powder Additives	225
7.4.3	Organic Acid Additives	232
7.5	Coating of Boron Particles	239
7.5.1	Commonly Used Coating Agents and the Coating Technology	239
7.5.2	The Effect of Different Coating Agents	244
	Reference	252

Chapter 8 Theoretical Basis of the Ignition and Combustion of the

	Boron-Containing Fuel in Microscale	255
8.1	Introduction	255
8.1.1	Background and Significance of the Micro Combustion	255
8.1.2	Characteristics and Applications of the Micro Combustion	256
8.1.3	Research Status of the Micro Combustion	256
8.2	Characteristic Analysis of the Boron-Containing Fuel Used in the Micro Combustion Experiments	264
8.2.1	Thermal Reaction Characteristics of the Boron-Containing Fuel	264
8.2.2	Thermodynamic Analysis of the Boron-Containing Fuel	267
8.3	Kinetic Model of the Ignition and Combustion of the Boron-Containing Fuel in the Microtube	273
8.3.1	Ignition Model	274
8.3.2	Combustion Model	283
8.4	Numerical Simulation of Boron Particles Combustion in the Combustor	286
8.4.1	Physical Model	286
8.4.2	Simulation Results	287
	Reference	290
	Appendix of this Chapter	293

Chapter 9 Ignition and Combustion Experiments of the Boron-Containing Fuel in the Microtube

9.1	Ignition and Combustion Characteristics of the Boron-Containing Fuel in the Microtube	296
9.1.1	The Effect of Tube Diameter	296
9.1.2	The Effect of Oxidizer to Fuel Ratio	300
9.1.3	The Effect of Oxidizer species	309
9.2	Effect of Oxalic Acid on the Ignition and Combustion Characteristics	

of the Boron-Containing Fuel in the Microtube	312
9.2.1 Formula of the Fuel	313
9.2.2 Ignition Testbed	313
9.2.3 Chemical Measurement of the Combustion Efficiency	314
9.2.4 Experimental Results	314
Reference	321

Full-Colour Illustrations