

硼粒子的表面包覆及其性能分析

李疏芬 金荣超 郭敬为

(中国科学技术大学, 合肥 230026)

摘要 介绍了硼粒子表面包覆的实验方法及包覆硼粉的性能分析。适合于用高氯酸铵(AP)、高氯酸钾(KP)、氟化锂(LiF)、叠氮化钠(NaN_3)包覆硼粉的实验方法有重结晶法、中和沉积法和相分离法。为表征表面包覆对硼粉性能的影响,对硼粉的酸度、粘度、热化学特性及点火性能作了具体分析,并得出了有关结论。

关键词 硼粉 表面包覆 含硼固体推进剂

1 引言

固体火箭——冲压发动机的发展,推动了富燃料推进剂的研究。含硼富燃料推进剂具有容积热值和质量热值高以及燃烧产物“洁净”等诸多优点,它是冲压火箭发动机中最理想的燃料之一。在理论上,虽然硼具有突出的能量特性,但实际应用中尚存在一系列问题,如硼的点火性能差、燃烧效率低及制药工艺困难等。其燃烧效率不高的主要原因,是由于硼粒子表面的氧化膜阻碍了硼的进一步燃烧。目前,改善硼燃烧性能的途径主要有:硼粒子表面包覆;推进剂中添加低燃点金属(如镁、铝、锆等)或硼与金属合金;预先将超细硼粉加入有机高分子进行造粒,然后按常规制药;改进发动机结构等等。有关研究表明^[1,2],硼粒子表面包覆是有效地改善硼粉性能的主要措施之一,但是国内外有关文献对具体的包覆过程介绍甚少。本实验对硼粒子的表面包覆进行了较为系统地研究,选取AP、KP、LiF、 NaN_3 等物质分别作为表面包覆剂,采用不同的方法进行包覆,并探讨了包覆处理对硼粉性能的影响。

2 硼粉表面包覆及实验方法

对硼粉表面包覆的包覆剂选取应考虑如下几点:

(1) 降低硼的燃点

有关硼粒子燃烧的研究表明^[3],硼的点火温度相当高,约为1950K。因此,要想提高硼的燃烧性能,首先应着眼于降低硼的燃点。试验表明,通过硼粒子表面包覆,可有效地降低硼的燃点;另外,硼的金属化合物如硼化镁(MgB_2)、硼化锆(ZrB_2)、硼化钛(TiB_2)等的燃点较低,可部分地取代配方中的硼粉,以改善硼的点火及燃烧性能。

(2) 硼粒子表面除膜

硼粒子燃烧分两个阶段,首先当硼粒子达到1800~2000K时,开始发光,稍后变暗;

当周围环境温度足够高时,硼粒子再次燃烧,发出明亮的羽状火焰。第一阶段主要是硼粒子表面的氧化过程,氧化硼(B_2O_3)膜层逐渐增厚, B_2O_3 的熔点很低($460\text{ }^\circ\text{C}$ ^[4], $450\text{ }^\circ\text{C}$ ^[5]),但沸点高($1860\text{ }^\circ\text{C}$)^[4],故液态 B_2O_3 很难挥发,紧紧地依附于硼粒子表面,对 O_2 的渗透扩散形成了很大的阻力。当环境温度相当高时,表层液态氧化物 $B_2O_3(l)$ 的粘度下降,开始加速挥发, O_2 的扩散阻力下降,即发生第二阶段的全羽状燃烧。

因此,若能通过化学反应除去硼粒子的表层氧化膜,则可有效地改善硼粒子的点火及燃烧过程。 B_2O_3 为酸性氧化物, $NaOH$ 等可与其作用,降低其粘稠性,但相容性不太好。较有希望的是 LiF 和聚偏氟乙烯(PVDF), LiF 可与 B_2O_3 作用,产物为气态,可挥发掉,因而达到较好的除膜效果^[6]。PVDF在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 左右分解释放出 HF ,而 HF 可进一步与 B_2O_3 作用: $6HF(g)+B_2O_3(l)=2BF_3(g)+3H_2O(g)$ 。但目前PVDF不易获得。

(3) 提高燃温

B_2O_3 的燃点低、沸点高,液态 B_2O_3 的挥发须有足够高的温度。提高燃温可加快 $B_2O_3(l)$ 的蒸发,使 B 与 O_2 的反应得以继续进行。因此,可选用含能材料来包覆硼,这主要有两大类:a)氧化剂,如 AP 、 KP 、硝酸钾(KN)等。氧化剂分解释放出的活性氧促进部分硼燃烧,从而提高了燃温;b)含叠氮基的化合物,如 NaN_3 、 GAP 等。 GAP 是近年发展起来的高密度、高能量的缩水甘油叠氮聚合物,叠氮基($-N_3$)分解时释放出大量的热,可用来加热硼粒子,使其达到足够高的温度。叠氮化物的一个显著特点是分解时不产生氧,故在一定程度上可缓和硼粒子表层氧化膜的形成。

作为一种理想的包覆剂,还应考虑到它的来源、成本、使用性能等。综合分析认为, AP 、 KP 及 LiF 、 NaN_3 是目前较理想的硼表面包覆剂。

考虑到 AP 、 KP 、 LiF 、 NaN_3 等的溶解性、分解特性和硼粉的平均粒径仅有 $0.8\mu\text{m}$ 左右,我们选用重结晶法、中和沉积法、相分离法等包覆方法,对其包覆条件作了探索试验。

重结晶法,适用于 AP 、 KP 。主要利用 AP 、 KP 均能溶于水的特点。包覆时可采用合适的混合溶剂,经过一系列常规操作之后,包覆剂即在硼粒子表面呈微晶析出。采用混合溶剂的好处是有利于硼粉在溶剂中充分分散;包覆剂析出时少带结晶水,真空烘干时不易“板结”。

中和沉积法,适用于 LiF 包覆。 LiF 是一种难溶于水和醇的盐类,直接进行包覆比较困难。实验发现“中和沉积法”效果较好,其反应原理为: $LiOH(aq)+HF(aq)=LiF(s)+H_2O$ 。由于中和产物 LiF 难溶于水,当有硼颗粒存在时,其析出时将沉积于硼粒子表面,即达到了包覆的目的。

相分离法,适用于叠氮化物(如 NaN_3)包覆。选取适宜的有机溶剂,先定量溶入包覆剂,然后加入硼粉,除去溶剂,真空干燥即可。

利用上述方法制得的包覆硼粉,其包覆比 α (克包覆剂/100g硼粉)分别为:a) AP 包覆的硼粉(B^{AP}), $\alpha=30\text{pph}$;b) KP 包覆的硼粉(B^{KP}), $\alpha=40\text{pph}$;c) LiF 包覆的硼粉(B^{LiF}), $\alpha=8\text{pph}$;d) NaN_3 包覆的硼粉(B^{NaN_3}), $\alpha=13\text{pph}$;e) AP/KP (以2/1之比)双剂包覆的硼粉($B^{AP/KP}$), $\alpha=50\text{pph}$ 。

3 包覆与未包覆硼粉的性能分析

硼粉经包覆后,其性能发生了明显变化。为了表征硼粉表面包覆的实际效果,对硼粉

的酸度、粘度、热化学行为及点火性能进行了对比分析。

3.1 表面包覆层的检测

适合于检测包覆层的仪器分析方法有红外(IR)、核磁共振(B^{11} -NMR)、X 射线衍射(XRD)及电子能谱(ESCA)等。硼粉包覆前后的谱图有所不同,以此可推测硼粒子表面的包覆情况。硼粉包覆前后的 FT-IR 谱见图 1。

从图 1 可看出,硼粉经 LiF 包覆后,1192、1441 cm^{-1} 等处的红外吸收峰明显减弱,表明硼粒子表面已被包覆剂遮盖。从 ESCA 分析(图 2)也可得出同样的结论,谱图中硼的特征峰经 AP 包覆后有所下降,且谱图中新增了由 AP 引起的 Cl、N 等元素的特征峰。ESCA 谱的精细化学位移值还可用于硼粒子表面作用机理的分析。

3.2 酸度、粘度分析

利用雷磁-25 型酸度计测定了硼粉加水悬浊液体系的 pH 值,考察了 pH 值随浓度、时间的变化情况。硼粉的粘度分析主要考察了硼粉加入 HTPB 体系的粘度(η)随浓度的变化情况,由 NDJ-1 型粘度计测定。

图 3 给出了未包覆硼粉、 $B^{AP/KP}$ 及胺处理的 pH-浓度关系曲线。进一步实验还发现,体系的 pH 值并不随时间而变化。图 3 表明,未包覆的硼粉显弱酸性,这是由于工业硼粉中存在杂质氧化硼(B_2O_3)的缘故。 $B^{AP/KP}$ 的酸性稍有增强系 AP 水解显酸性引起。有关研究表明^[7~9],硼粉中的酸性杂质对工艺不利,即硼粉-HTPB 药浆的初始粘度很大,且随时间增加而增大。图 4 给出了未包覆硼粉、 B^{AP} 、 B^{LiF} 的粘度 η -比浓度变化曲线。不难看出,以 AP 包覆的硼粉,药浆粘度降低最多(近一半),LiF 包覆有一定程度的改善,这可能与 LiF 的包覆比($\alpha=8\text{pph}$)较低有关。

由酸度、粘度分析可推知,引起硼粉/HTPB 相容性差的主要因素在于:硼粒子表面的杂质 B_2O_3 中硼原子由于具有典型的缺电子特性,有可能引发了 HTPB 分子间的缩合反应,缩聚产物为高粘度的大分子物。IR 及凝胶渗透色谱(GPC)分析已部分证实了高分子

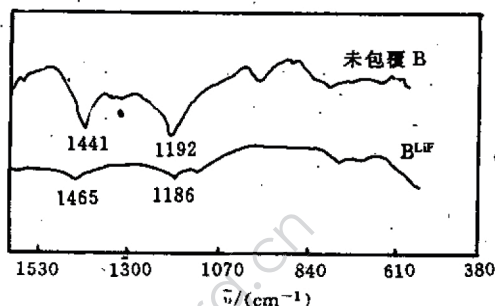


图 1 包覆硼粉的 FT-IR 谱

Fig. 1 FT-IR spectra of boron powder coated with LiF

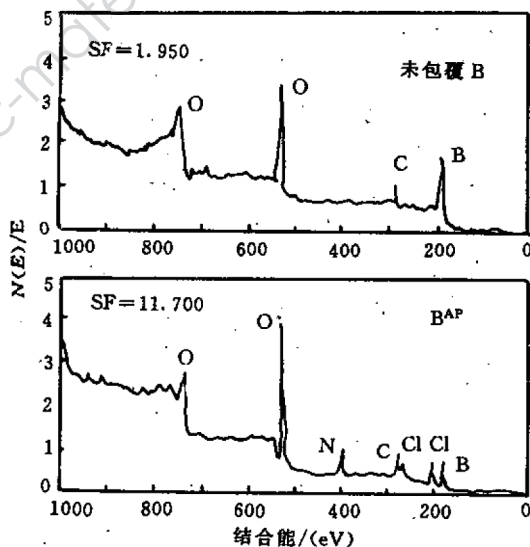


图 2 硼粉表面包覆前后的 ESCA 谱

Fig. 2 ESCA spectra of boron powder coated and uncoated with AP

物的产生^[8,9]。

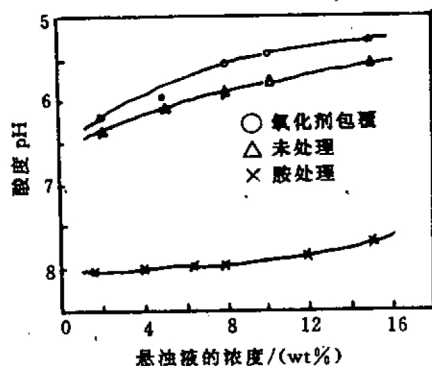


图3 酸度(pH)-浓度曲线

Fig. 3 Acidity (pH) vs. concentration

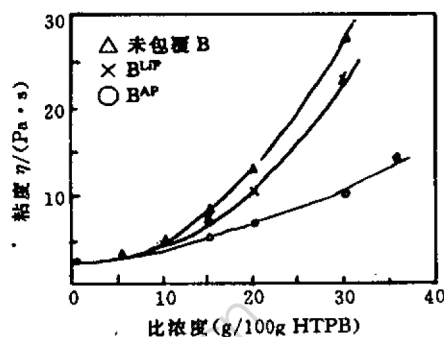


图4 粘度(η)-比浓度曲线

Fig. 4 Viscosity(η) vs. specific concentration

3.3 热化学特性

未包覆硼粉的化学性质不活泼,在空气中加热至 500℃ 以上,才开始发生氧化反应但不发生燃烧。在 N_2 中 750℃ 以上,开始剧烈反应。图 5 给出了硼粉(未包覆)的 DTA、TG 谱,图中出现热增重现象是因为 $B(s)$ 与 $N_2(g)$ 的反应产物 $BN(s)$ 不挥发的缘故。

对 AP 包覆的硼粉,DTA 研究表明: B^{AP} 的热分解与 $(B+AP)$ 的简单混合物有显著不同(图 6)。 $(B+AP)$ 简单混合物的分解主要位于低温区(300~400℃),且峰明显变宽,类似于纯 AP 的分解特征。而 B^{AP} 中包覆层 AP 在 300℃ 附近的低温分解受到抑制,高温分解(420℃ 附近)显著加强。在 $B^{AP/KP}$ 的热分解曲线中,600℃ 附近的强放热峰是由 KP 分解所引起。从硼粉的“包覆”或“混合”这两类热分析曲线表明:包覆层与硼粒子之间存在表面相

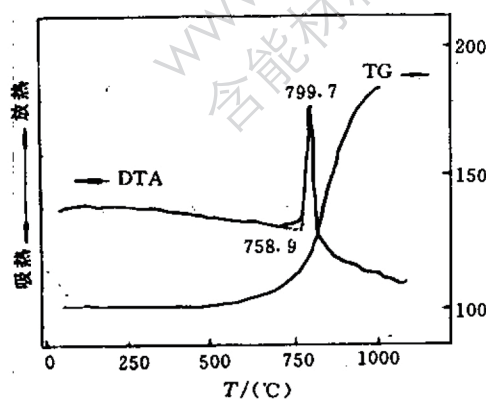


图5 硼粉的 DTA、TG 谱
(N_2 , 70ml/min, 10℃/min)

Fig. 5 DTA, TG spectra of uncoated boron powder

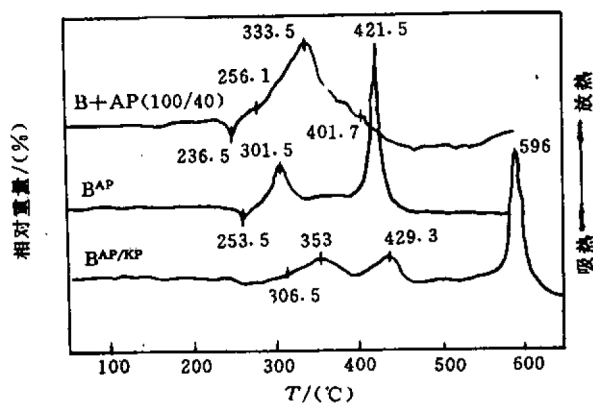


图6 $(B+AP)$ 、 B^{AP} 和 $B^{AP/KP}$ 的 DTA 谱
(N_2 , 70ml/min, 20℃/min)

Fig. 6 DTA spectra of $(B+AP)$, B^{AP} and $B^{AP/KP}$

互作用,结合 ESCA 的精细化学位移分析可知,AP、LiF 与硼表面的相互作用分别表现为化学吸附和物理吸附^[8]。

3.4 点火性能

点火温度 T_{ig} 是点火性能重要参数之一。几种硼粉的 T_{ig} 测定结果列于表 1 中(由程序升温法控制, $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$)。对于未包覆硼粉,升温至 800°C 仍未点火,而包覆硼粉的 T_{ig} 普遍下降到 600°C 以下(除 B^{AP} 未燃外)。因此,表面包覆对改善硼粉的点火性能极为显著。从点火现象看,以 B^{KP} 燃烧效果最佳,火焰为明亮的绿色,这是硼燃烧完全的特征。

表 1 硼粉在大气中的着火温度及现象观测。

Table 1 Ignition temperature of boron powder in air and the phenomena observed

硼粉类型	$T_{ig}/(^{\circ}\text{C})$	点火现象及残渣形态
未包覆 B	800	未燃,未见红热态
B^{AP}	750	未燃,未见红热态,颜色变浅(棕色),未凝聚
B^{KP}	585	爆燃,火焰绿色,残渣为黑色细粉末
B^{LiF}	590	瞬间变为灼热发光体(红光),后渐暗
B^{NaN_3}	445	黄光,有火星射出,残渣出现凝块,但较松散
$B^{AP/KP}$	591	强白光,周边绿光,燃烧极快,残渣深棕色,烧结

表 1 中 B^{AP} (曾测定两次)未燃的原因,可能是由于氧化剂包覆的硼粉,其点火主要靠原子态氧 $[O]$ 或新生态 O_2 的作用,当浓度积累超过临界值时,硼粒子即发生点火。实验中 T_{ig} 的测定是在 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率下进行的,在升温过程中,由于 AP 的分解温域宽广 ($150\sim 500^{\circ}\text{C}$),故分解产生的新生态氧由于扩散逃逸等原因,其浓度难以达到点火的临界值,导致 B^{AP} 难以点火。对比一下 KP 的分解情况, 600°C 附近吸热熔化后快速分解,新生态氧迅速积累,故 B^{KP} 、 $B^{AP/KP}$ 的点火效果显著。

4 包覆剂的作用机理分析

硼粉经包覆后,其工艺性能及点火性能均得到了较大程度的改善,其中氧化剂 (AP、KP)、LiF 及 NaN_3 的作用机理不完全相同。

4.1 氧化剂 AP、KP 的作用机理

AP 是含硼富燃料推进剂的主要氧化剂,通常有 $1/3$ 左右的 AP 用于包覆硼。当硼粒子表面被一定量的 AP 包覆后,硼粒子表面的 B_2O_3 杂质被“屏蔽”,由 B_2O_3 引发的副反应受到抑制,故对工艺有利。另外,AP、KP 分解时均有原子态氧 $[O]$ 产生, $[O]$ 或新生 O_2 均具有很高的反应活性;同时,由于包覆剂吸附于硼粒子表面,故有效地降低了氧向硼的扩散渗透阻力,从而有效地促进了硼的点火及燃烧,降低了硼粒子的烧结,硼的燃烧效率及推进剂压强指数均将得到提高。

4.2 LiF 及 NaN_3 的作用机理

LiF 为不可燃组分,从推进剂能量角度考虑,含量宜控制在 $2\%\sim 4\%$ 范围。本文中提到的 B^{LiF} ,其包覆比 $\alpha=8\text{pph}$,约占推进剂重量的 3% 。LiF 在高温下不分解,呈熔融离子态,可与硼粒子表层氧化生成的粘稠 $B_2O_3(l)$ 作用,即: $B_2O_3(l) + LiF(l) = LiBO_2(g) +$

BOF(g), 产物具有挥发性, 故 B_2O_3 膜层得以除去。LiF 的这种除膜作用, 促进了硼的点火及燃烧。

NaN_3 在 400°C 以上剧烈分解, 强烈放热, 即: $NaN_3(s) \rightarrow Na_3N(s) + N_2(g)$ 。反应释放的热量可用于加热硼粒子, Na_3N 可进一步在 O_2 中燃烧, 燃烧产物 Na_2O 与 $B_2O_3(l)$ 作用, 可降低硼粒子表面的粘稠性质, 有利于 O_2 向硼扩散。

由于 B^{LiF} 、 B^{NaN_3} 均不含氧化剂, 故不具有氧化剂分解产生的新生态氧的点火效果, 事实上 B^{LiF} 、 B^{NaN_3} 点火时火焰均不及用氧化剂包覆硼来得强烈。

5 结 论

(1) AP、KP、LiP、 NaN_3 等是较理想的硼粒子表面包覆剂, 它们对改善硼粉的性能有明显作用。

(2) 硼粒子表面被一定量的包覆剂包覆后, 粒子表面的 B_2O_3 杂质的副反应受到抑制, 从而降低了药浆的粘度, 对工艺有利。

(3) 热分析表明, 包覆层与硼粒子表面存在着化学吸附或物理吸附作用。

(4) 氧化剂包覆的硼粉, 降低了新生态氧的扩散渗透阻力, 故有效降低了硼的点火温度 (600°C 以下); 对于 LiF 、 NaN_3 包覆的硼粉, 由于显著的除膜作用或分解放热, 均促进了硼的点火效果, T_{ig} 也降低至 600°C 以下。

参 考 文 献

- 1 Geiler R L. Combustion Tailoring of Solid Propellants by Oxidizer Encasement. U. S. Pat. 3 706 608, 1972.
- 2 Liu-Tai-Kang. Effect of Boron Particle Surface Coating on Combustion of Solid Propellant for Ducted Rockets. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 1991, 16: 156~166
- 3 King M K, Macek A. Studies of the Ignition and Combustion of Boron Particles for Air-Augmented on Rocket Application. AFOSR-TR-75-0048.
- 4 张向宇等编. 实用化学手册. 北京: 国防工业出版社, 1990. 78
- 5 Weast R C. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 58th Editin. Ohio: The Chemical Rubber Co.
- 6 李疏芬. 含硼推进剂燃烧性能的改善. 固体火箭技术, 1995, 18(2): 39~43
- 7 King M K. Combustion Studies of Fuel-Rich Propellant. AFOSR-TR-76-1097.
- 8 Kuo K K. Combustion of Boron-Based Solid Propellant and Solid Fuels. CRC Press Inc. 1993.
- 9 李疏芬等. 提高含硼富燃料推进剂中硼燃烧性能的研究(待发表).

SURFACE COATING OF BORON POWDER AND ITS EFFECT

Li Shufen Jin Rongchao Guo Jingwei

(University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

ABSTRACT The experimental methods of surface coating of boron powder and the performance analyses of coated boron powder were introduced. The methods, including recrystallization, neutralization, deposition and phase separation, are suitable for coating boron with NH_4ClO_4 , KClO_4 , LiF and NaN_3 . In order to characterize the performance improvement of coated boron powder, the acidity, viscosity, thermochemical properties and ignition behaviour of coated and uncoated boron powder were measured and compared, and some valuable results were obtained.

KEYWORDS boron-based solid propellants, boron powders, surface coating.



作者简介 李疏芬(Li Shufen), 1966年毕业于北京工业学院(现北京理工大学), 现为中国科技大学副教授。长期从事流场诊断技术及固体火箭推进剂燃烧机理研究。目前正承担两项国家自然科学基金资助课题的研究工作。