

文章编号: 1006-9941(2013)01-0057-04

LiF 包覆对硼粉热氧化特性的影响

陈涛, 张先瑞, 王园园, 黄凌, 肖金武

(航天科技集团公司四院四十二所, 湖北 襄阳 441003)

摘要: 为考察 LiF 包覆对硼粉热氧化特性的影响, 采用 DSC-TG 技术对 LiF 包覆硼 (B^{LiF}) 进行热分析试验。制备了含 B^{LiF} 的推进剂样品。采用氧弹量热计测试其爆热和热值。考察了 B^{LiF} 对推进剂一次、二次燃烧过程中能量释放特性的影响。结果表明: 与无定形硼相比, B^{LiF} 在 599 °C 存在快速氧化反应, 有 39.9% (质量百分数) 的 B 参与了 B/O 反应。含 B^{LiF} 的推进剂使一次能量释放效率和二次能量释放效率明显提高, 硼的燃烧效率从 65.48% 提高到 81.57%。这是由高温下 LiF 通过吸热反应消耗硼粉表面 B_2O_3 氧化层, 加速 B/O 反应所引起的。

关键词: 材料科学; LiF; 包覆; 热分析; 含硼富燃料推进剂; 燃烧效率

中图分类号: TJ55; V512

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.01.013

1 引言

硼以其具有高质量热值和体积热值的优点而成为富燃料推进剂的首选燃料之一, 以硼为主燃料组分的含硼富燃料推进剂理论比冲可达 $10 \text{ kN} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$ 以上, 但是硼存在点火和燃烧过程复杂、燃烧效率偏低的问题, 使其潜在的高热值在实际应用中不能充分发挥^[1-2]。因此, 要使硼粉在富燃料推进剂中得到广泛应用, 就必须先改善其点火燃烧性能。

国内外对硼粒子燃烧的研究表明, 硼表面包覆 LiF 可以降低着火温度、表面除膜、提高燃温, 能显著改善硼粒子的点火燃烧性能。M. K. King 等^[3] 研究发现, LiF 包覆后硼粒子表现出极短的点火时间。T. K. Liu 等^[4] 用 LiF、氟橡胶 (Vition) 和硅烷包覆硼粒子并研究其对推进剂燃烧性能的影响, 发现 LiF 包覆后, 推进剂燃烧更剧烈, 点火延迟时间更短。李疏芬等^[5] 研究表明, 含 LiF 包覆硼粒子的推进剂燃点降低, 粒子间的凝聚减弱、喷射加强。庞维强等^[6-7] 研究发现 LiF 包覆硼明显改善了推进剂的工艺, 且推进剂中硼的燃烧效率显著提高。高东磊等^[8-9] 也研究了 LiF 包覆的硼粒子对推进剂燃烧性能的影响, 结果表明 LiF 包覆的硼粒子氧化反应温度降低、燃烧效率提高, 推进剂低压可燃极限降低、爆热提高。

分析已有资料表明, 目前对 LiF 包覆硼粉的研究主要集中在研究其包覆过程和包覆机理, 以及包覆后硼粉对推进剂燃烧性能的影响, 而包覆硼的热氧化特性研究及其对推进剂能量释放特性影响的研究则比较缺乏。本工作采用热分析法研究了 LiF 包覆对硼热氧化性能的影响, 分析了 LiF 包覆对推进剂燃烧效率的影响, 探讨了 LiF 包覆在硼粉热氧化过程中的作用机理。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

试剂: 无定形硼粉, 其含硼量为 90.15%, 粒径约 $1 \mu\text{m}$, 辽宁营口北方精细化工厂; B_2O_3 , 纯度 $\geq 98\%$, 国药化学试剂有限公司; LiF, 纯度 $\geq 99.5\%$, 国药化学试剂有限公司; Mg-Al 合金, 纯度 $\geq 99\%$, 粒径约 $10 \mu\text{m}$, 唐山威豪镁粉有限公司。

仪器: DSC-TG 联用仪 SDT Q600, 美国 TA 公司; GR-3500 氧弹量热计, 长沙仪器厂。

2.2 试样制备

以 LiF 为包覆剂, 采用中和沉淀法对无定形硼粉进行包覆, 制得包覆比 LiF/B = 1 : 10 的包覆硼试样, 记为 B^{LiF} 。

推进剂配方的基本组成: HTPB 粘合剂体系, 26%; 氧化剂 AP, 30%; 硼粉, 36%; Mg-Al 合金, 8%。推进剂试样采用 VKM-5 立式混合机混合, 真空浇注制备推进剂方坯试样, 在 70 °C 固化成型。

收稿日期: 2012-01-05; 修回日期: 2012-05-08

作者简介: 陈涛 (1986 -), 男, 硕士研究生, 主要从事固体推进剂配方设计研究。e-mail: chta2008@163.com

2.3 测试表征

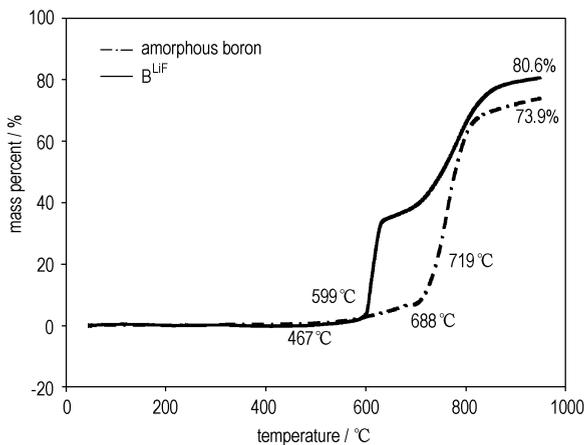
热分析实验采用 DSC-TG 联用仪测试, 升温速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。试样用量约 1 mg , 采用氧气气氛, 样品池中参比样为 Al_2O_3 。

推进剂爆热采用氧弹量热计在真空条件下测试, 测试方法参照 QJ 1359-1988。燃烧热测试在氧弹量热计充 3 MPa 氧气下进行, 测试方法参照 Q/Gt 219-2002。

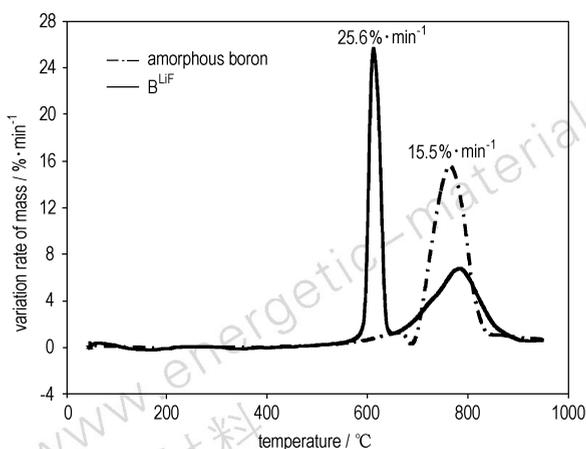
3 结果与讨论

3.1 LiF 包覆对硼粉热氧化特性的影响

图 1 所示分别是无定形硼粉和 B^{LiF} 的 TG 曲线和 DTG 曲线。由图 1 可见, 大约从 $467\text{ }^{\circ}\text{C}$ 开始, 至 $950\text{ }^{\circ}\text{C}$, 无定形硼粉与 LiF 包覆硼粉均与氧气发生了氧化反应, 整个温度范围可细分为三个增重区间, 见表 1。



a. TG



b. DTG

图 1 无定形硼和 B^{LiF} 的 TG-DTG 曲线 ($10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)
Fig. 1 TG-DTG curves of amorphous boron and B^{LiF} at a heating rate of $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

表 1 TG 曲线上各温度区间的增重率

B		B^{LiF}	
T/ $^{\circ}\text{C}$	$\Delta\text{TG}/\%$	T/ $^{\circ}\text{C}$	$\Delta\text{TG}/\%$
467 ~ 688	6.4	467 ~ 627	33.9
688 ~ 840	62.6	627 ~ 833	43.6
840 ~ 950	4.9	833 ~ 950	3.1
RT ~ 950	73.9	RT ~ 950	80.6

由图 1 和表 1 可以看见, 相对于无定形硼粉, B^{LiF} 的 TG-DTG 曲线表现出以下不同: B^{LiF} 快速氧化的起始反应温度由无定形硼粉的 $719\text{ }^{\circ}\text{C}$ 明显提前到 $599\text{ }^{\circ}\text{C}$; 总增重和最大增重速率可分别达到 80.6% 和 $25.6\% \cdot \text{min}^{-1}$, 相对无定形硼粉 (73.9% 和 $15.5\% \cdot \text{min}^{-1}$) 均明显提高。按照硼的氧化产物为 B_2O_3 计算, 无定形硼、 B^{LiF} 完全反应后试样的理论增重率分别为 222% 、 201.8% , 可以计算出 B^{LiF} 在升温范围内参与氧化的质量分数为 39.9% , 相对无定形硼粉提高 19.8% 。结果表明, LiF 包覆能明显提高无定形硼粉的热氧化速度。

3.2 LiF 包覆硼粉对含硼富燃料推进剂能量释放效率的影响

爆热 Q_v 是含硼富燃料推进剂自供氧燃烧的放热量, 体现其一次燃烧过程的释能大小; 燃烧热 H_v 是氧充足条件下的燃烧放热量, 体现推进剂二次燃烧的充分性。因此本节采用氧弹量热计测定了含硼富燃料推进剂的 Q_v 和 H_v , 计算得出推进剂燃烧过程中一次 (η_{c1})、二次 (η_{c2}) 能量释放效率以及硼粉的燃烧效率 (η_B), 相应计算公式如下, 结果见表 2。

表 2 推进剂试样的爆热和燃烧热

Table 2 Heat of detonation and heat of combustion of the propellants

sample No.	H_t /kJ·kg ⁻¹	Q_v /kJ·kg ⁻¹	H_v /kJ·kg ⁻¹	η_{c1} /%	η_{c2} /%	η_B /%
P-1	33404	4553	26017	13.63	74.40	65.48
P-2	31741	4749	27715	14.96	85.08	81.57

Note: P-1 is propellant sample with 33% amorphous boron;

P-2 is propellant sample with 33% boron coated with LiF.

η_{c1} 为推进剂一次燃烧过程中的放热量占理论燃烧热的百分比, 用来表征推进剂一次燃烧的能量释放效率。 η_{c1} 按式 (1) 计算:

$$\eta_{c1} = \frac{Q_v}{H_t} \times 100\% \quad (1)$$

式中, H_t 为含硼富燃料推进剂的理论燃烧热。

η_{c2} 为推进剂二次燃烧过程的放热量占残余燃烧热(即理论燃烧热 H_t 与爆热 Q_v 之差)的百分比, 用来表征推进剂二次燃烧的能量释放效率。 η_{c2} 按式(2)计算:

$$\eta_{c2} = \frac{H_v - Q_v}{H_t - Q_v} \times 100\% \quad (2)$$

η_B 为推进剂中硼粉的燃烧效率。 η_B 按式(3)计算:

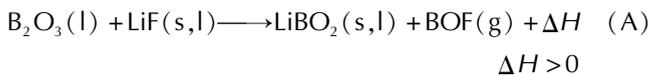
$$\eta_B = \frac{H_v - \sum H_{vi}}{H_{tB}} \times 100\% \quad (3)$$

式中, H_{vi} 为除 B 外推进剂某一组分的实测燃烧热, H_{tB} 为推进剂中硼的理论燃烧热。

由表 2 可见, 含 B^{LiF} 的推进剂(P-2)的爆热 Q_v 、燃烧热 H_v 明显提高, 从而推进剂的一次能量释放效率 η_{c1} 和二次能量释放效率 η_{c2} 也相应增大, 特别是硼粉的燃烧效率 η_B 由 65.48% 显著提高到 81.57%, 相对增幅达 24.6%。结果表明, LiF 包覆能够改善硼粉的点火和燃烧, 从而显著提高含硼富燃料推进剂的燃烧性能。

3.3 LiF 包覆在硼粉热氧化过程中的作用分析

一般认为, LiF 包覆后硼粉热氧化性能得到改善的原因可能是 LiF 与其表面 B_2O_3 氧化层之间发生了化学反应(A)。文献[8]研究了 O_2 气氛条件下 LiF 包覆硼粉的热氧化特性, 并将 DTA 曲线上 577 °C 出现的新的放热峰归因于反应(A), 认为是该反应消耗了硼粉表面的部分 B_2O_3 氧化层, 减弱了氧的扩散阻力, 使得 B/O 反应温度提前。



为此, 我们对反应(A)进行了热力学计算, 以验证其发生的可能性。根据标准态下反应(A)的反应物、产物的标准焓变 $\Delta_f H_{298}^0$, 由热力学第二定律的基本理论及基希霍夫公式, 可计算得到某温度下各物质的焓变 $\Delta_f H^0$ 、自由能 $\Delta_f G^0$ 。取 298, 500, 1000, 1500, 2000, 2500 K 下的 6 个温度点, 计算反应(A)在不同温度下的生成焓 ΔH 和自由能 ΔG 。根据以上计算结果对温度做图, 结果如图 2 所示。

由图 2 可见, 在 450 ~ 2500 °C 的范围内, 均有 $\Delta H > 0$, 说明反应(A)在该温度范围内均为吸热反应; 由自由能判据可知, 反应(A)能够自发进行的临界反应温度约为 1353 °C, 也就是说低于该临界温度, 反应(A)不会自发发生, 亦即图 1 中 B^{LiF} 在 467 ~ 625 °C 的温度区间出现的快速氧化反应峰不是反应(A)产生的。因此, 文献[8]中的观点值得商榷。

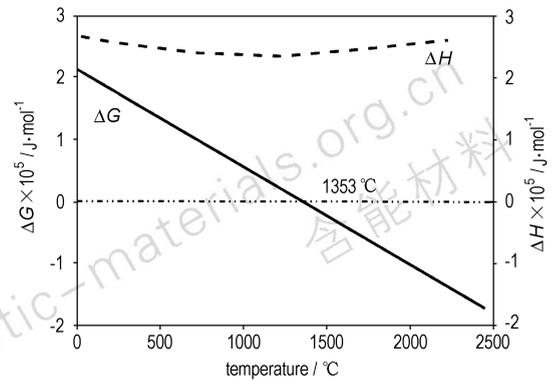


图 2 LiF 与 B_2O_3 反应的 ΔG 和 ΔH vs. T 的图

Fig. 2 A plot of ΔG and ΔH vs. T for reaction of LiF and B_2O_3

众所周知, 无定形硼粉点火燃烧困难的根源是其表面存在粘稠的熔融态 B_2O_3 氧化层, 由于 B_2O_3 分子具有致密的三维网状结构, 且粘度大, 阻隔了 B 与 O_2 的接触, 降低了 B/O 接触反应速度。分析认为, 采用 LiF 对无定形硼粉进行包覆处理后, 在 599 °C 左右硼粉表面熔融的 B_2O_3 可能会和 LiF 形成共熔物, 这样 LiF 通过 F^- 部分取代 B_2O_3 中的 O^{2-} 与 B 配位, 破坏了 B_2O_3 致密的三维网状结构, 并使 B_2O_3 熔融层的粘度变小, 降低了 O_2 在 B_2O_3 熔融层中的扩散阻力, 从而加速了 B/O 反应, 这是 B^{LiF} 快速氧化反应温度显著提前的原因所在。

含硼富燃料推进剂的一次燃烧温度一般可以达到 1500 °C 以上, 该温度已经超过了反应(A)的临界反应温度 1353 °C, 反应(A)将自发进行, 此时发生的是化学反应(B), 是液、液反应物生成液、气产物的吸热反应。



通过反应(B), LiF 消耗了硼粉表面的部分 B_2O_3 氧化层, 减弱了 O_2 的扩散阻力, 加速了 B/O 反应, 改善了硼粉的点火和燃烧, 从而提高了含硼富燃料推进剂的燃烧性能, 使得含 B^{LiF} 推进剂的 η_B 、 η_{c1} 和 η_{c2} 显著增大。

综合以上分析表明, 温度低于 1353 °C 时, B^{LiF} 快速氧化反应的启动温度提前, 最大氧化速率的峰温减小, 参与氧化反应的质量百分数变大, 可能与 LiF 对 B_2O_3 熔融层致密网络结构的破坏并使 B_2O_3 熔融层的粘度下降有关。温度高于 1353 °C 时, LiF 通过反应(B)消耗部分 B_2O_3 氧化层, 提高了硼粉燃烧效率 η_B , 从而提高推进剂的能量释放效率 η_{c1} 、 η_{c2} , 显著改善含硼富燃料推进剂的燃烧性能。

4 结 论

(1) LiF 包覆硼粉快速氧化反应的启动温度明显提前, 最大氧化速率的峰温大幅减小, 硼参与氧化反应的质量分数提高。

(2) 热力学计算结果表明, 在实验温度范围内 LiF 和 B_2O_3 不会发生化学反应。LiF 包覆硼粉的热氧化活性高, 可能与 LiF 对 B_2O_3 熔融层致密网络结构的破坏并使 B_2O_3 熔融层的粘度下降有关。

(3) LiF 包覆硼粉可以明显提高 η_B 、 η_{c1} 和 η_{c2} , 改善含硼富燃料推进剂的燃烧性能, 这与 LiF 参与 $B_2O_3(l) + LiF(l) \rightarrow LiBO_2(l) + BOF(g)$ 反应、加速 B/O 反应有关。

参考文献:

- [1] 郑剑, 李学军, 庞爱民, 等. 国内外含硼富燃料推进剂燃烧性能研究现状[J]. 飞航导弹, 2003(4): 50-53, 57.
ZHEN Jian, LI Xue-jun, PANG Ai-min, et al. Review of research on combustion properties of boron-based fuel-rich propellant both in and abroad[J]. *Winged Missiles Journal*, 2003(4): 50-53, 57.
- [2] 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.
- [3] King M K, Komar J, Fry R S. Fuel-rich solid propellant boron

- combustion[R]. AD-A 148522, 1984.
- [4] Liu T K, Luh S P, Perng H C. Effect of boron particle surface coating on combustion of solid propellants for ducted rockets[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1991, 16(4): 156-166.
- [5] 李疏芬, 金荣超, 郭敬为. 提高含硼固体燃料燃烧性能的研究[J]. 推进技术, 1997, 18(5): 100-105.
LI Shu-fen, JIN Rong-chao, GUO Jing-wei. The studies of improving the combustion performance of fuel-rich propellant containing boron[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 1997, 18(5): 100-105.
- [6] 庞维强, 张教强, 张琼方, 等. 硼粉的包覆及含包覆硼推进剂燃烧残渣成分分析[J]. 固体火箭技术, 2006, 29(3): 204-208.
PANG Wei-qiang, ZHANG Jiao-qiang, ZHANG Qiong-fang, et al. Coating of boron particles and combustion residue analysis of boron-based solid propellants[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2006, 29(3): 204-208.
- [7] 张教强, 张琼方, 国际英, 等. 超细硼粉的氟化锂包覆[J]. 火炸药学报, 2005, 28(3): 8-11.
ZHANG Jiao-qiang, ZHANG Qiong-fang, GUO Ji-ying, et al. Surface coating of superfine boron particles with lithium fluoride[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2005, 28(3): 8-11.
- [8] 高东磊, 张炜, 朱慧, 等. 包覆及团聚对硼燃烧的影响[J]. 含能材料, 2007, 15(4): 378-381.
GAO Dong-lei, ZHANG Wei, ZHU Hui, et al. Effect of coating and agglomerating on combustion of boron[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(4): 378-381.
- [9] 高东磊, 张炜, 朱慧, 等. 包覆及团聚硼对富燃料推进剂燃烧性能的影响[J]. 推进技术, 2009, 30(1): 119-123.
GAO Dong-lei, ZHANG Wei, ZHU Hui, et al. Effect of coated and agglomerated boron on combustion characteristics of boron-based fuel-rich propellants[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2009, 30(1): 119-123.

Effect of LiF Coating on the Thermal Oxidation Characteristics for Boron Powder

CHEN Tao, ZHANG Xian-rui, WANG Yuan-yuan, HUANG Ling, XIAO Jin-wu

(42nd Institute of the Fourth Academy of CASC, Xiangyang 441003, China)

Abstract: In order to investigate the effect of LiF coating on the thermal oxidation characteristics for amorphous boron powder, the thermal analysis experiment of boron coated with LiF (B^{LiF}) was conducted by DSC-TG. Propellant samples containing B^{LiF} were prepared. The heat of detonation and heat of combustion were determined by an oxygen bomb calorimeter. The effects of B^{LiF} on the energy release features in primary combustion and after-burning processes of the propellant were discussed. The results indicate that in comparison with amorphous boron, B^{LiF} shows a fast oxidation reaction at 599 °C, and a 39.9% higher percentage of boron participated in B/O reaction. The propellant containing B^{LiF} makes primary combustion and after-burning energy release efficiencies (η_{c1} and η_{c2}) increased and combustion efficiencies of B enhanced significantly from 65.48% to 81.57%. This is due to the consumption of B_2O_3 layer on the boron particle surface via endothermic reaction of LiF and B_2O_3 at high temperature and the acceleration of B/O reaction.

Key words: material science; LiF; coating; thermal analysis; boron-based fuel-rich propellant; combustion efficiency

CLC number: TJ55; V512

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.01.013