

文章编号: 1006-9941(2005)05-0291-04

硼复合粒子的制备及其性能表征

王 进, 李凤生, 宋洪昌, 杨 毅, 姜 炜

(南京理工大学国家特种超细粉体工程技术研究中心, 江苏 南京 210094)

摘要: 通过溶剂蒸发、相转移、溶剂/非溶剂等方法, 用 LiF、AP、纳米铝粉三种物质包覆硼微粒, 制得不同的硼复合粒子及推进剂试验样。采用 IR、SEM、DTA、TG 等手段对复合粒子性能进行了表征。结果表明, 硼复合粒子的表面状况有了一定的改善, 硼复合粒子与 AP 混合物的表观分解热从 $-19.7 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 增加到 $1799.1 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$, 热失重从 52% 提高到 69.02%; 相对于纯硼粉的推进剂, 硼复合粒子的推进剂的表观分解热最高提高了 12.6%。

关键词: 材料科学; 硼; 复合粒子; 含硼固体推进剂; 热化学性能

中图分类号: TJ765; V512

文献标识码: A

1 引 言

硼作为推进剂高能量燃料的组分有三个方面的难点: 首先, 单质硼的熔点、沸点较高, B_2O_3 的沸点也较高, 温度在 2000 °C 以上硼粒子才能点火燃烧, 而且燃烧中要经历 B_2O_3 氧化层的蒸发, 增加了硼粒子点火燃烧的困难; 其次, 硼燃烧效率低、耗氧量大、产生残渣多, 无法发挥出高能量热值; 最后, 硼的表面存在 B_2O_3 、 H_3BO_3 等杂质, 使得硼与推进剂体系不相容^[1,2]。因此, 改善硼的燃烧性能和燃烧条件, 是含硼推进剂应用研究的重要内容^[3]。对硼粒子进行包覆可改善硼粒子的表面状态, 防止硼粒子表面被缓慢氧化而形成氧化层, 提高硼粒子点火和热化学性能^[4]。国内外文献对硼微粒的表面包覆改性介绍不多, 本文对硼粒子的包覆材料和方法进行了研究, 并制成了推进剂试验样, 分析了复合对硼粒子性能的影响。

2 实验部分

2.1 试验材料

试验所用的硼粉为国产的无定形硼, 单质硼含量为 90.17%, B_2O_3 为 1.5%, Mg 为 5%~7%, 平均粒径 d_{50} 为 3.40 μm , AP 粒径在 200 μm 左右, 纳米铝粉粒径 d_{50} 为 50 nm。

2.2 试验仪器

复合粒子的形貌表征采用 LEO1530VP 型扫描电

子显微镜, 表面元素分析采用 Oxford-Inca300 型 X 射线能谱仪, 结构表征采用 Bruker 公司的 Vector22 型傅里叶变换红外光谱仪。复合粒子和推进剂的差热分析 (DTA) 采用日本 Shimadzu DTA-50 型差热分析仪, 热重分析 (TG) 采用 Shimadzu TGA-50 型热失重仪 (日本岛津), 升温速率为 $20.0 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 气氛流速为 $20 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ 的氮气, 铝质样品池, 其中未包覆硼粉加热到 900 °C, 其它样品皆加热到 600 °C。

2.3 硼复合粒子的制备

首先制得 LiF、AP、纳米铝粉包覆的硼复合粒子, LiF 采用溶剂蒸发法和中和沉积法包覆, AP 采用溶剂非溶剂法包覆, 铝粉采用黏结剂包覆^[4,5,6]。

LiF 难溶于水和醇, 但溶于 HF 溶液形成络合物溶解, 反应原理为 $\text{LiF} + \text{HF} = \text{LiHF}_2$ 。将 LiHF_2 溶液与硼粒子混合, 蒸发溶剂, 烘干即得到 LiF 酸式盐包覆的硼粒子, LiHF_2 溶液沸点较高, 所以要在较高温度下 (120 °C 左右) 烘干。此为溶剂蒸发法。中和沉积法^[7]是利用 LiOH 可溶于水, LiOH 稀溶液与 HF 稀溶液发生反应: $\text{LiOH}(\text{aq}) + \text{HF}(\text{aq}) = \text{LiF}$, LiF 不溶于水, 当有硼颗粒存在时, LiF 析出沉积于硼粒子表面达到包覆目的。比较发现, 溶剂蒸发法得到的硼复合粒子效果较好, 得到的复合粒子包覆比为 10, 即 10 g LiF 包覆 100 g 硼粉。

采用水或甲醇, 将 AP 制成 80 °C 澄清的饱和溶液。硼粒子与 AP 的非溶剂形成悬浮液, 置于冰浴装置中, 然后将 AP 的饱和溶液缓慢液滴注悬浮液中, 搅拌, 过饱和的 AP 溶液在非溶剂中以硼粒子为核析出, 过滤, 洗涤, 干燥, 得到 AP 包覆的硼粒子^[8], 包覆比为 100。

将 HTPB 溶于甲苯中, 加入乙醇形成乳液, 加入硼粉充分搅拌, 使 HTPB 在硼粒子表面黏附均匀, 再加入纳米铝粉, 搅拌, 加入甲苯的 HTPB 非溶剂, 萃取甲苯,

收稿日期: 2005-01-20; 修回日期: 2005-04-07

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50306008), 江苏省自然科学基金资助项目 (BK2003421), 总装预研基金资助项目 (41328030507)

作者简介: 王进 (1980 -), 男, 硕士, 研究方向为纳米复合材料在固体推进剂中的应用。e-mail: blueskywangjin@yahoo.com.cn

干燥,得到纳米铝粉包覆的硼粒子,包覆比为10。

2.4 推进剂试验样的制备

推进剂配方的基本组成如表1所示。推进剂样品在70℃下固化一周。

表1 推进剂配方组成

Table 1 Composition of the propellant samples %

sample	plasticizer	curing agent	solvent	HTPB	AP	boron
1 [#]	5	0.6	0.1	13	65	15 (pure boron)
2 [#]	5	0.6	0.1	13	50	30 (boron coated with AP)
3 [#]	5	0.6	0.1	13	65	15 (boron coated with LiF)
4 [#]	5	0.6	0.1	13	65	15 (boron coated with nano Al)

Note: Coating materials are reckoned in boron content except AP coated boron.

3 实验部分

3.1 硼复合粒子的表征

复合粒子的形貌表征见图1和图2。未包覆的硼粉呈不规则状,边缘锯齿状,复合硼粒子表面可见包覆物质。表2为能量色散谱仪谱(EDS)测得的硼复合粒子表面的元素组成。

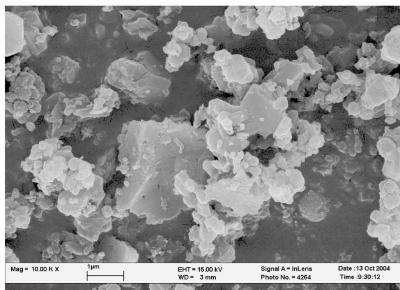


图1 纯硼粉的SEM图

Fig. 1 SEM photo of pure boron powder

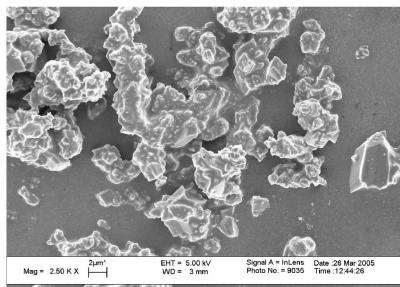


图2 Al包覆的硼粉的SEM图

Fig. 2 SEM photo of the boron powder coated with AP

对比硼粉包覆前后的红外谱图(图3)发现,硼粉的含水量对推进剂制药性能有重要影响^[9]。硼粉中

由于有三氧化二硼、镁及镁的化合物,吸湿性强,使硼粉含水量高,包覆后吸收峰(3400 cm⁻¹附近,即水的特征吸收峰)附近,除AP包覆的硼粒子—OH吸收峰加强外(AP吸水性很强),其他的复合硼粒子的—OH峰减弱,这说明硼表面的含水量减少。在硼的特征吸收峰处(1492 cm⁻¹附近),复合硼粒子的硼特征吸收峰减弱很多,说明对硼粒子有一定的包覆效果。

表2 复合硼粒子表面EDS分析

Table 2 Results of EDS analysis of boron composite particle surface

elements	pure B ¹⁾	B/Al		B/LiF		B/AP ²⁾	
	B	B	Al	B	F	B	Cl
weight/%	100 ¹⁾	89.15	10.85	95.80	4.6	90.88	9.12

Note: 1) Oxygen element and other impurities on the boron surface is shielded and not reckoned in element component of boron surface; 2) B/Al, B/LiF, B/AP means boron composite particles coated with Al, LiF, AP, respectively.

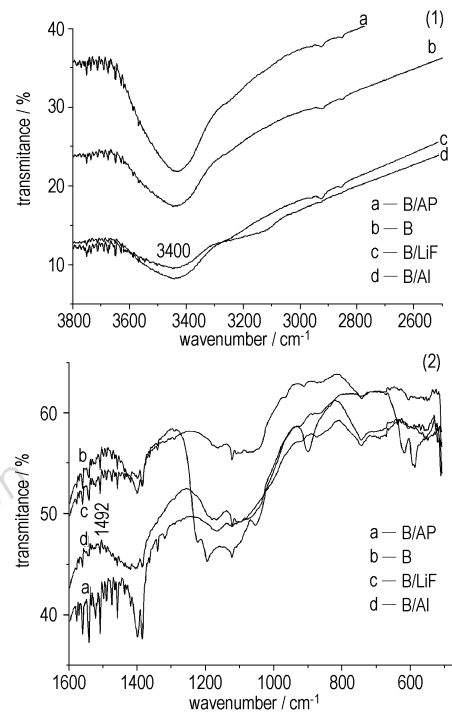


图3 硼复合粒子表面—OH特征吸收峰(1)与硼复合粒子的特征吸收峰(2)

Fig. 3 The characteristic absorption peaks of —OH group on boron composite particles surface (1) and boron in boron composite particles (2)

3.2 硼复合粒子的热化学性能分析

AP与复合硼粒子的硼粉1:1简单混合物的DTA曲线如图4所示,其中B/AP复合粒子的AP计入混合物中AP的含量。

纯AP(曲线A)的高温分解峰在479℃,表观分解热为309.9 J·g⁻¹。AP与B粉的混合物(曲线B)高温分解峰在

441.2 °C,放热峰略有提前。500 °C 下硼粉难以反应放热且吸热^[7],所以 AP 与 B 粉简单混合物的表观分解热低于纯 AP,为 $-19.7 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。B/AP 复合粒子(曲线 C)的高温分解峰在 453.8 °C,由于 AP 的包覆,硼粒子的放热反应加强,表观分解热达到 $287.2 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$; 对于 B/Al 复合粒子与 AP 的混合物(曲线 D),在铝粉对 AP 有催化作用的影响下,放热峰比纯 AP 提前很多,同时因为铝粉放热的影响,放热峰变宽,在 295.4 ~ 370.6 °C 左右,纳米铝粉易于反应放热促进了硼粒子放热,表观分解热也有了很大提高,达到 $1799.1 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$; AP 与 B/LiF 复合粒子混合物(曲线 E)的放热峰在 383.3 °C 附近,比纯 AP 的放热峰提前近 100 °C,由于 LiF 的除硼粒子氧化层效果,硼粒子的放热反应大大加强,表观分解热达到 $1152.5 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。分析可得,硼复合粒子与 AP 混合物的热分解明显不同于纯 B 与 AP 混合物的热分解。包覆过的硼粉混合物表观分解热明显增加,放热峰也明显提前,特别是 B/LiF 和 B/Al 尤为明显,说明包覆的硼粒子热化学性能得到了改善。

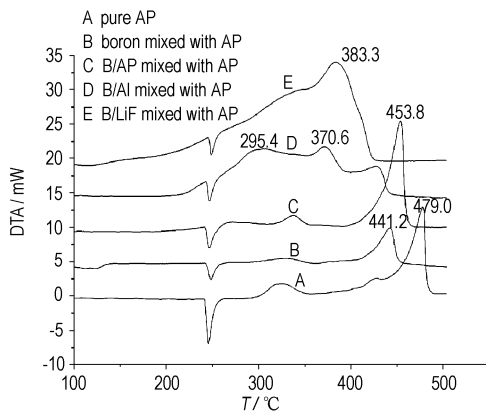


图 4 硼复合粒子与 AP 混合物的 DTA 曲线

Fig. 4 DTA curves of 50/50-boron composite particle and AP mixture

由上述混合物的 TG 图(图 5)可见:纯硼粉(曲线 A)基本上不失重,而且由于 B(s)和 $\text{N}_2(\text{g})$ 的反应产物 $\text{BN}(\text{s})$ 不挥发,在 700 °C 左右出现热增重现象。硼粉与 AP 混合物(曲线 B)的失重率为 52.20%,失重速率为 $10.12 \% \cdot \text{min}^{-1}$; B/AP 复合粒子(曲线 C)的失重率为 59.22%,失重速率为 $14.06 \% \cdot \text{min}^{-1}$; B/Al 与 AP 混合物(曲线 D)的失重率为 69.02%,失重速率为 $13.12 \% \cdot \text{min}^{-1}$; AP 与 B/LiF 混合物(曲线 E)的失重率为 66.33%,失重速率为 $13.70 \% \cdot \text{min}^{-1}$ 。在相同温度下,复合处理过后,硼复合粒子的热化学性能有很大改善,在较低温度下即可反应放热,失重也大于原始硼粉,且失重速率加快,说明硼复合粒子反应放热温度降低,其中纳米铝粉复合硼粒子效果最为显著。

3.3 试验推进剂的热分解性能分析

图 6 为按表 1 配方所制备的试验推进剂的 DTA 曲线。1# ~ 4# 推进剂的表观分解热分别为 1426.7, 1548.0, 1561.1, 1606.4 $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。可以看出,复合硼粒子制备的推进剂表观分解热比纯硼粉的推进剂提高了很多,4# 推进剂的表观分解热相对纯硼粉提高了 12.6%,2#、3# 相对也有较大的提高,这说明包覆处理对推进剂的热分解产生了很大影响,可能改善了热化学性能。由于包覆剂的催化效果并不非常明显,包覆剂在推进剂试样中的含量不高,所以复合硼粒子制备的推进剂的放热峰提前很少。

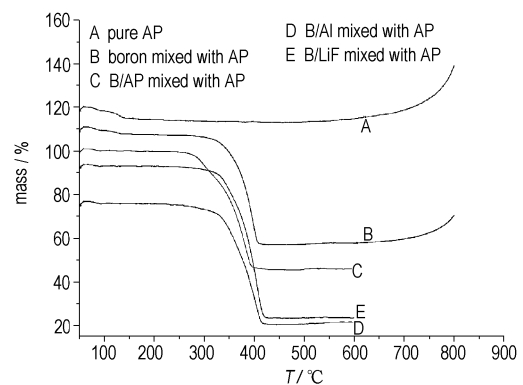


图 5 硼复合粒子与 AP 混合物的 TG 曲线

Fig. 5 TG curves curves of 50/50-boron composite particle and AP mixture

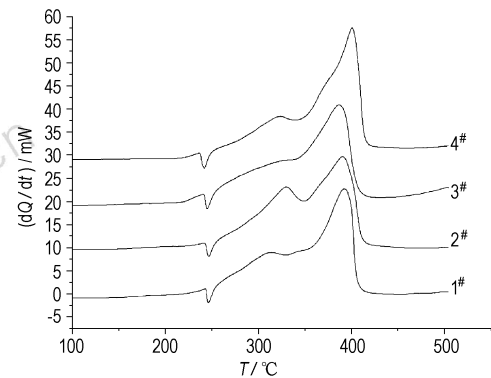


图 6 1# ~ 4# 推进剂的 DTA 曲线

Fig. 6 DTA curves of propellants 1# ~ 4#

3.4 硼复合粒子性能改善的机理分析

硼粒子表面由于存在着氧化层而难以燃烧, LiF 有助于消除氧化层^[5]: $\text{LiF} + \text{B}_2\text{O}_3 = \text{LiBO}_2 + \text{BOF}$ 。 LiBO_2 、BOF 为低沸点化合物,易于挥发,且 LiF 分解温度高,在高温环境下不分解,呈熔融离子态,满足推进剂高温燃烧环境。在除掉氧化层之后,硼粒子活性增强,易点火燃烧。高氯酸铵是推进剂中广泛使用的氧化剂^[2],具有优越的燃烧性能。AP 包覆的硼粒子降低

了生态氧的扩散渗透阻力,故有效地增强了硼的低温反应放热^[7]。硼粉表面的杂质 B_2O_3 与 HTPB 的碳碳双键形成三中心二电子键,产生较强的吸附作用而导致体系粘度大,影响含硼 HTPB 推进剂的制药工艺;硼粉表面的杂质 B_2O_3 与 HTPB 发生缩合反应,产生了大分子化合物,其本征粘度很大,使体系的粘度迅速上升而工艺恶化。硼粒子表面包覆一定的 AP 之后,硼粒子表面的杂质 B_2O_3 被遮盖,抑制了杂质 B_2O_3 引发的副反应。铝粉是推进剂常用的金属燃料,燃点低,放热量较大,对 AP 有催化作用^[6],纳米铝粉与普通微米铝粉相比,活性更高。采用相转移法包覆的纳米铝粉与硼粉包覆均匀,在较低温度下包覆的纳米铝粉燃烧,放热集中,促进硼粒子点火燃烧。

4 结 论

(1) 除 AP 包覆的硼粒子,其它硼复合粒子的表面水含量减少,提高了硼与推进剂系统的相容性;包覆物质一定程度遮盖了硼,抑制了硼粒子表面的 B_2O_3 的副反应,有利于硼的燃烧,对工艺有利。

(2) 相比未包覆硼粉与 AP 的混和物,硼复合粒子与 AP 混合物的表观分解热提高较多,放热峰也提前较多;硼复合粒子的热化学性能提高很多,较低温度下即可反应放热失重,其中纳米铝粉包覆效果最佳, LiF, AP 次之。在推进剂样品中结果相同。

(3) AP 包覆的硼粒子降低了生态氧的扩散渗透阻力,增强了硼的低温反应放热; LiF 和纳米铝粉显著的除膜作用和反应放热促进了硼粒子的低温反应放热,改进热化学性能。

(4) 与纯硼粉的推进剂相比,硼复合粒子的推进剂的表观分解热有了一定的提高,最高达 12.6%,但包覆物质催化效果并不明显,故放热峰无明显提前。

参考文献:

- [1] Nobert Eisenreich. Burning behaviour of gas generator with high boron content[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1992, 17: 161 - 163.
- [2] 李疏芬. 含硼固体燃料[J]. 含能材料, 1995, 3(2): 1 - 7.
LI Shu-fen. Boron-based solid propellant[J]. *Hanneng Cailiao*, 1995, 3(2): 1 - 7.
- [3] 王宁飞, 关大林, 范红杰. 硼颗粒点火和燃烧研究进展[J]. 含能材料, 2001, 9(2): 86 - 89.
WANG Ning-fei, GUAN Da-lin, FAN Hong-jie. Development of boron particles ignition and combustion[J]. *Hanneng Cailiao*, 2001, 9(2): 86 - 89.
- [4] 李疏芬. 含硼推进剂燃烧性能的改善[J]. 固体火箭技术, 1995, 8(2): 39 - 43.
LI Shu-fen. Improvement of combustion performance of boron-based solid propellants[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 1995, 8(2): 39 - 43.
- [5] Tai-Kang Liu. Effect of boron particle surface coating on combustion of solid propellants for ducted rockets[J]. *Propellants, Explosive, Pyrotechnics*, 1991, 16: 156 - 166.
- [6] 马振叶, 李凤生, 陈爱四, 等. Al/高氯酸铵复合粒子的制备及其性能表征[J]. 推进技术, 2004, 25(4): 373 - 376.
MA Zhen-ye, LI Feng-sheng, CHEN Ai-si, et al. Preparation and characterization of composite particles of Al/ ammonium perchlorate[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2004, 25(4): 373 - 376.
- [7] 李疏芬, 金荣超. 硼粒子的表面包覆及其性能分析[J]. 含能材料, 1996, 4(3): 102 - 107.
LI Shu-fen, JIN Rong-chao. Surface coating of boron powder and its effect[J]. *Hanneng Cailiao*, 1996, 4(3): 102 - 107.
- [8] 李凤生. 特种超细粉体制备技术及应用[M]. 北京: 国防工业出版社, 2002.
LI Feng-sheng. Application and Manufacture Technology of Special Superfine[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2002.
- [9] 王桂兰, 赵秀媛. 硼粉在推进剂中应用研究[J]. 固体火箭技术, 1998, 21(2): 46 - 50.
WANG Gui-lan, ZHAO Xiu-yuan. Application study of boron powder in propellant[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 1998, 21(2): 46 - 50.

Preparation & Characterization of Boron Composite Particles

WANG Jin, LI Feng-sheng, SONG Hong-chang, YANG Yi, JIANG Wei

(National Special Superfine Powder of Engineering Research Center, NUST, Nanjing 210094, China)

Abstract: Boron composition particles coated with LiF, Al, Ammonium perchlorate (AP) respectively were prepared by methods of solvent-nonsolvent, solvent evaporation, extraction, and experimental propellants with these particles were also made. IR, SEM were used to characterize their structure and forms, and DTA and TG were used to study the thermal behaviors. Results indicate that coating makes water on boron composition surface decrease and the thermal characteristic of boron composite and the propellant improve. Compared to pure boron/AP mixture, the apparent decomposition heat and loss of weight of AP/nano Al composite mixture increases from $-19.7 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ to $1799.1 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ and from 52% to 69.02%, respectively. In comparison with propellant with pure boron powder, the apparent decomposition heat of propellant with boron composition increases 12.6%.

Key words: material science; boron; composite particle; boron-based solid propellant; thermochemistry behavior