

文章编号: 1006-9941(2007)04-0382-05

AP 包覆超细硼粉的改进方法

张教强¹, 庞维强², 张琼方³, 苏力宏¹, 颜红侠¹, 寇开昌¹, 国际英¹

(1. 西北工业大学应用化学系, 陕西 西安 710072;

2. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065; 3. 中国空空导弹研究院, 河南 洛阳 471009)

摘要: 采用沉积法, 以甲醇、丙酮为溶剂, AP 为主要原料, 对超细硼粉进行包覆。研究了溶剂、蒸发速率及氨基硅烷偶联剂对包覆效果的影响, 并采用红外光谱、热分析、原子力显微镜、透射电镜等手段分析了包覆效果。结果表明, 最佳的蒸发速率为 $10 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$; 包覆前先对硼粉进行硅烷偶联剂预处理, 会使硼粉的表面沉积更均匀, 包覆效果更好; 包覆后硼粒子表面规整, 而且外表面存在较明显的包覆层。

关键词: 分析化学; 超细硼粉; 表面包覆; 固体推进剂; 高氯酸铵

中图分类号: TJ55; V512

文献标识码: A

1 引言

硼以其高体积热值 (1310 MJ/m^3) 和质量热值 (58.3 MJ/kg) 等优点, 成为瞩目追求的燃料。然而硼在实际应用中却存在一系列的困难。由于硼的表面存在 B_2O_3 、 H_3BO_3 等杂质而干扰以 HTPB 为粘合剂的推进剂的制药工艺, 而采用包覆的硼粉则解决了这一问题。高氯酸铵 (AP) 具有与其它组分相容性好、气体生成量较大、生成焓大、稳定性高, 原料来源广泛、价格低廉等优势, 在很多发动机的装药中被用作氧化剂^[1,2]。

用 AP 包覆硼可大幅度提高推进剂的工艺性能^[3], 有利于改善燃烧性能。AP 包覆硼的研究内容包括溶剂的选择、添加剂的选择与用量确定、加料顺序、包覆温度、搅拌速度以及后处理等。目前用于 AP 包覆硼粉的溶剂主要有液氨、水和甲醇, 因为 AP 在这些溶剂中的溶解度相对较大^[4-7]。本文选择了甲醇和丙酮作为溶剂, 从原料及工艺上对超细硼粉的 AP 包覆进行了改进, 并做了相关实验研究, 以此来分析其对 AP 包覆硼的作用效果。

2 实验部分

2.1 实验原料及设备

原料: 硼粉, $1 \sim 3 \mu\text{m}$, 含量为 90%, 辽宁营口精细化工厂; 高氯酸铵, 黎明化工研究院; KH550, 实验试剂, 辽宁盖县化工厂; 甲醇, 分析纯, 西安化学试剂

厂; 丙酮, 分析纯, 西安化学试剂厂。

设备: WQF-310 傅立叶变换红外光谱仪, 北京第二光学仪器厂; (JEOL)JSM-5800 扫描电镜, 日本日立公司; H-600 型透射电镜, 日本日立公司; AJ-III 原子力显微镜, 上海爱建纳米科技发展有限公司; PHS-3C 型精密酸度计, 上海雷磁仪器厂; NDJ-4 型粘度计, 上海精密科学仪器有限公司; PHI-5400 型 X-射线光电谱, 美国 PE 公司; 2950 型 Hi-Res 热重分析仪, 美国 TA 公司; 真空干燥箱, 天津市泰斯特仪器有限公司; 磁力搅拌器, 上海浦东物理光学仪器厂; KQ-50 超声波清洗器, 昆山市超声仪器有限公司; 真空泵, 河南省泰康科教仪器厂。

2.2 实验原理

对于 AP 包覆硼主要采用非溶剂法及沉积法。非溶剂法即直接利用 AP 在两种互不相溶溶剂中溶解度的不同, 将 AP 从它的饱和溶液中结晶凝结在硼粒子的表面形成包覆层。沉积法是将溶剂蒸发, 使得溶质 AP 从过饱和溶液中析出, 包覆在超细硼粉的表面, 从而改善硼与 HTPB 体系的相容性, 提高含硼富燃推进剂的工艺性能。

2.3 实验方法

AP 在甲醇和丙酮中的溶解度较大, 甲醇及丙酮的沸点低, 挥发性强, 常温下均可实现 AP 的重结晶操作, 因此本研究采用沉积法包覆 AP, 即将 AP 加入到溶剂中, 搅拌至 AP 完全溶解, 然后加入硼粉, 超声分散 20 min 左右, 升温将溶剂蒸出, 析出的 AP 便包覆在硼粒子的表面, 真空干燥即可。

由于 AP 表面亲水性较强, 不经处理的包覆硼粉在储存过程中易于吸收水分, 造成其不易在推进剂中

收稿日期: 2006-11-07; 修回日期: 2007-01-19

作者简介: 张教强(1965 -), 男, 副教授, 博士, 主要从事材料学及应用化学方面的研究及教学工作。e-mail: zhangjq@nwpu.edu.cn

分散,恶化工艺性能^[8-11],因此 AP 包覆的硼粉一般需进行一定的防吸湿表面处理^[12]。

3 结果与讨论

3.1 不同溶剂对包覆层的影响

采用水作溶剂,分离后包覆硼易结块。而采用与水相溶的溶剂组成复合溶剂则有利于硼粉在溶剂中的分散,同时可以使 AP 在沉积析出时少带结晶水,从而在烘干时不易“板结”;采用与水不相溶的溶剂组成复合溶剂也有利于硼粉的分散,使 AP 析出的晶粒更细小均匀,提高包覆效果,同时还能降低包覆硼表面的吸湿性,提高其分散性能。

采用甲醇作为溶剂,由于相对水来说甲醇的极性较弱,在甲醇中包覆后的硼粒子吸水性相对较弱,包覆的硼粒子干燥后不易板结,干燥较易进行,而且甲醇易于溶解有机物,可以对包覆的硼粒子直接进行防吸湿处理,干燥表面处理一步完成,方法简单。

因溶剂的作用在硼粉的包覆过程中很大,对溶解度小的溶剂可以促进 AP 在颗粒表面的沉积,而且沉积的晶粒细小;溶解度大的溶剂则起相反的作用,使得沉积晶粒增大,甚至造成吸附在颗粒表面的结晶体的溶解。采用丙酮作为溶剂,AP 在其中的溶解度相对较小,有利于 AP 在硼粉颗粒表面沉积。因此理论上来说在丙酮中包覆硼粉,包覆的应该更均匀些。

3.2 不同蒸发速率对包覆效果的影响

溶剂的蒸发速率对包覆效果的影响很大。蒸发速率慢时,AP 结晶缓慢,能够比较均匀、完整的沉积在硼粉上形成良好的包覆层,包覆效果较好;如果蒸发速率太快,则由于结晶速率太快,结晶的 AP 来不及在硼粉表面均匀沉积,所以 AP 的晶体会形成一部分沉积多、一部分沉积少的不均匀现象,甚至自聚成核,包覆效果相对较差。表 1 给出了不同蒸发速率下,包覆硼的堆积密度。

表 1 不同蒸发速率对硼的包覆效果的影响

Table 1 Effect of different vaporized velocity on boron coating

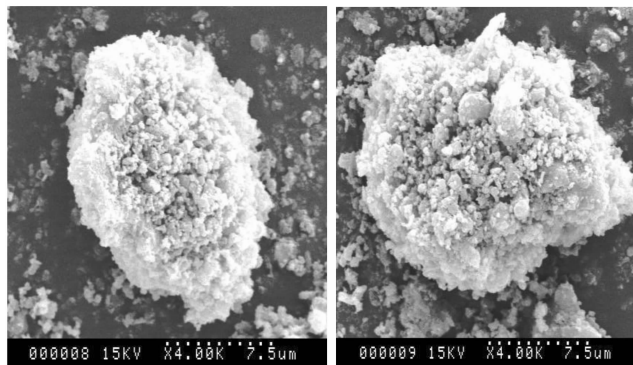
average vaporized velocity/g · h ⁻¹	density/g · cm ⁻³
10	0.2879
30	0.2833
60	0.2717

表 1 的数据表明蒸发速率越小,包覆硼的堆积密度越大;相反蒸发速率越大,堆积密度越小。因蒸发速率越小,AP 在硼粉表面沉积的越均匀,硼粉的不规则度降

低,堆积密度增大。堆积密度与推进剂制药工艺息息相关,堆积密度越小,推进剂制药时的粘度越大。因此应尽量降低蒸发速率来提高硼粉表面的包覆度。

3.3 添加氨基硅烷偶联剂对包覆效果的影响

在硼粉包覆 AP 前先对硼粉进行硅烷偶联剂的预处理,经研究发现,加入氨基硅烷偶联剂的包覆效果较未处理的硼粉效果好。经氨基硅烷偶联剂处理后包覆的硼粉粒子表面相对平整均匀,规整度高;而未加氨基硅烷偶联剂的硼粉,表面包覆不完全,而且不均匀,还有部分未被包覆上。包覆的效果见图 1。因此采用氨基硅烷偶联剂对硼粉进行预处理,对改善硼粉的表面包覆有很大作用。



(a) with amido silicon alkyl (b) without amido silicon alkyl

图 1 添加氨基硅烷与未添加氨基硅烷的包覆效果比较

Fig. 1 Comparison of coating effect with and without amido silicon alkyl

考虑到溶剂对 AP 包覆硼效果的影响,采用沉积法,以甲醇和丙酮作为溶剂,并用氨基硅烷偶联剂对硼粉表面进行预处理,以平均蒸发速率为 10 g · h⁻¹ 的速率,用 AP 对硼粉进行表面包覆,并通过红外光谱、热失重、XPS 测定硼表面各元素含量、透射电镜、原子力显微镜对包覆后效果进行了表征分析。

3.4 红外光谱分析

图 2 是硼粉和 AP 包覆硼的红外谱图。从图 2 可以看出,未包覆硼粉在 1400 ~ 1500 cm⁻¹ 之间主要是 H₃BO₃ 的伸缩振动峰,在 820 cm⁻¹ 附近为 H₃BO₃ 较弱的峰,在 1201 cm⁻¹ 附近为 H₃BO₃ 尖锐的中强峰。在表面包覆了 AP 后,分别出现了位于 3145, 1638, 1398, 1072, 625, 1111 cm⁻¹ 附近的峰。对这些峰进行了分析:位于 1638 cm⁻¹ 附近为 KBr 的峰,位于为 1072 ~ 625 cm⁻¹ 之间为 ClO₄⁻ 的伸缩振动峰,位于 3145 cm⁻¹ 为 N—H 的伸缩振动峰,在 1398 cm⁻¹ 附近为 N—H 的弯曲振动峰。在 AP 的标准红外谱图中位于

1402 cm^{-1} 附近 N—H 基的弯曲振动峰、在 1082 cm^{-1} 附近为 ClO_4^- 的伸缩振动峰,皆在图 2 中向低波数位移,因此 AP 和硼粉表面可能发生键合反应。

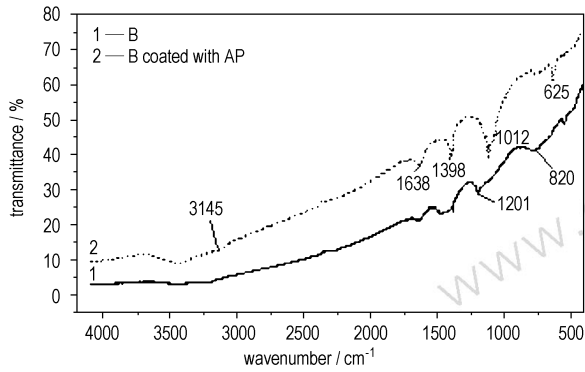


图 2 硼粉和 AP 包覆硼的 FT-IR 谱图

Fig. 2 FT-IR of the pure boron and boron coated with AP

3.5 热性能分析

图 3 是硼粒子在空气中的 TG 和 DTA 热分析实验结果。从图 3 的 a 曲线可见,硼粒子在空气中的热重有如下特点:(1)在 320 $^{\circ}\text{C}$ 时 TG 曲线开始缓慢上升,这说明硼粒子开始与空气中的氧气发生反应,到 470 $^{\circ}\text{C}$ 左右时曲线上升的速度明显增加,这表明硼粒子与氧气的反应速度加快,其原因是硼粒子表面的氧化层由固态融化为液态,氧气通过氧化层的阻力减小,反应速率增加。(2)当温度升高到 720 $^{\circ}\text{C}$ 时,曲线上存在明显的拐点,试样质量显著增加,到 770 $^{\circ}\text{C}$ 时试样的质量已增加到 90%,反应速度显著加快。在 720 ~ 770 $^{\circ}\text{C}$ 这段温度区间内,试样质量由 13% 增加到 90%,说明绝大部分化学反应是发生在这个温度范围内。(3)当温度升高到 820 $^{\circ}\text{C}$ 左右时,曲线趋于水平,试样的质量不再变化,化学反应过程也将结束。原因是经过前面的反应,硼粒子表面的氧化层越来越厚,氧气通过氧化层的阻力越来越大,化学反应也越来越慢,直到终止。

从图 3 中的 b 曲线可以看出,升温开始时 DTA 曲线就开始上升,这表明试样开始放热,造成这种结果是由于试样中存在有其它杂质,杂质与空气中的氧气发生放热反应;温度在 300 $^{\circ}\text{C}$ 以后,整个 DTA 曲线都向下偏移,这是实验过程中 DTA 基线向下漂移的结果;试样在 716 $^{\circ}\text{C}$ 与 769 $^{\circ}\text{C}$ 的温度范围之间产生一个明显的放热峰值,这表明试样在此温度范围内有很大的放热速率,峰值温度(744 $^{\circ}\text{C}$)对应着最大的放热速率,这也暗示着此时化学反应速率最大;820 $^{\circ}\text{C}$ 以后,试样不再有热量的变化,说明硼粒子与空气的化学反应也已终止。

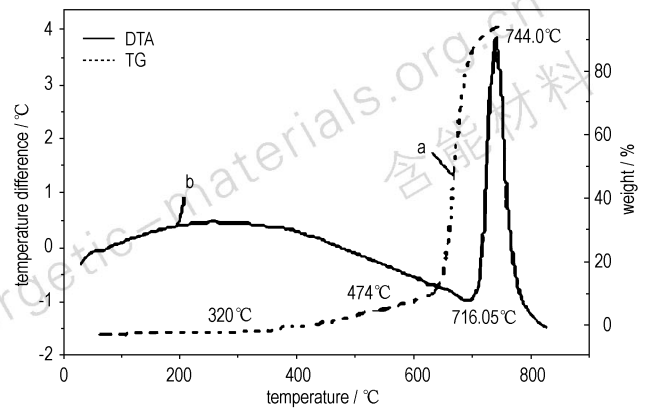


图 3 硼粒子在空气中的 TG 和 DTA 热分析
(升温速率:10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,气氛:空气)

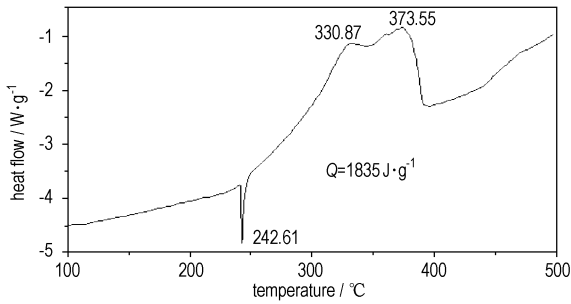
Fig. 3 TG and DTA heat analysis of boron particle in the air

图 4 是 50% 包覆硼粒子的 DSC 和 TG 热分析图(升温速率:10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,气氛:空气)。从图 4(a)可以看出,在 330 $^{\circ}\text{C}$ 到 380 $^{\circ}\text{C}$ 这段温度范围内,样品的放热率变化不大,曲线趋于平滑,峰值差别很小。但对于 AP 分解来说,这个温度范围正是跨越整个高温分解段,其放热速率差别很大。从图 4(b)可以看出,样品的热失重曲线上不存在拐点,热失重率曲线上只存在一个峰,而 AP 颗粒的 TG 分析表明,热失重曲线上有拐点,热失重率上存在两个峰,这是由于 AP 高、低温不同分解过程造成的,但这一过程在 AP 包覆的硼粒子的热失重曲线中消失了。

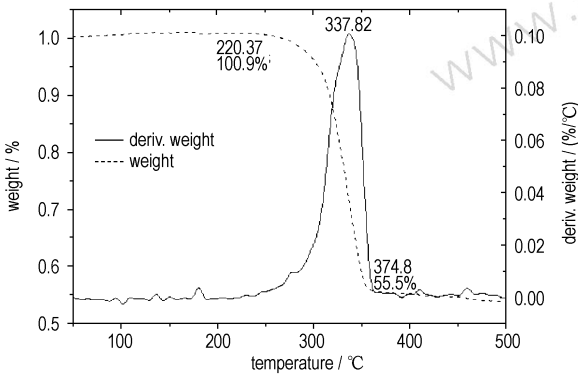
3.6 X-射线光电子能谱分析

为了确定样品表面各元素的含量以及 AP 与硼粒子表面的作用状态,对样品进行了 XPS 测定硼表面各元素含量分析。表 2 为 XPS 测定的硼和 AP 包覆硼表面各元素含量结果。

从表 2 可以看出,C 含量最大,除了少量的 C 元素是样品中的杂质外,有大部分的 C 元素皆是粉末样品处于大气中被污染所致。根据未包覆 AP 的硼粉表面氧的摩尔分数 21.41%,我们把它们统归为 B_2O_3 ,得到硼粉表面 B_2O_3 所占的比例为 70.54%,B 的比例为 29.46%,可知硼粒子表面大部分被 B_2O_3 覆盖。当硼粉表面包覆 AP 后,根据 Cl 的摩尔分数可大致推算出 AP 的摩尔分数为 26.20%,从总的氧含量中减去 AP 中氧含量,就是 B_2O_3 的摩尔分数 32.00%,从硼的总含量中减去 B_2O_3 中硼的摩尔分数就是硼表面单质硼的摩尔分数 41.48%。从以上可知,硼粉表面显然包覆了一层 AP 膜。

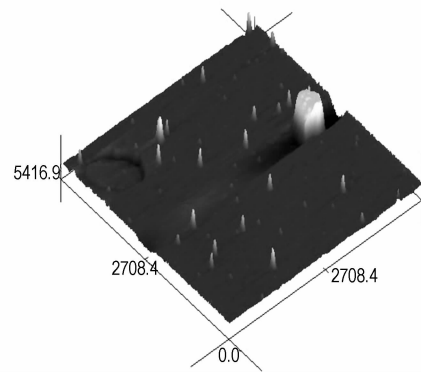


(a)

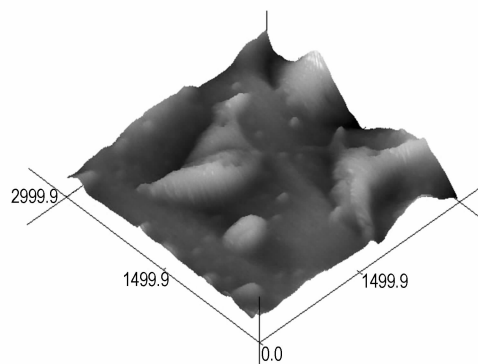


(b)

图 4 50% 包覆硼粒子的 DSC(a) 和 TG(b) 热分析
Fig. 4 DSC(a) and TG(b) curves of 50% coated boron particle



(a)



(b)

图 5 硼粉(a)和 AP 包覆硼(b)的 AFM 照片
Fig. 5 AFM results of boron(a) and AP coated boron(b)

表 2 XPS 测定的硼和 AP 包覆硼表面各元素含量

Table 2 Element content of boron and AP coating boron with XPS

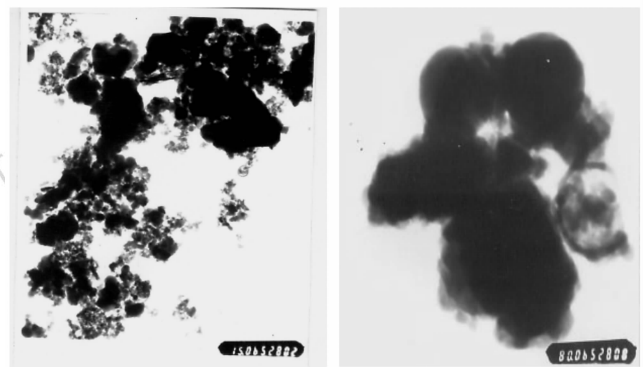
sample	mole fraction for element / %				
	C	O	B	N	Cl
boron	47.22	21.41	31.36	0	0
boron coated with AP	40.38	33.17	17.32	4.78	4.35

3.7 原子力显微镜分析

图 5 是 B 与 AP 包覆硼的原子力显微镜三维立体图。从图 5(a) 可以看出, 包覆前颗粒的平均直径为 67.036 nm, 最大的颗粒直径为 631.702 nm, 最小的颗粒直径为 23.876 nm。经过 AP 包覆后见图 5(b), 可以看出, 较小的颗粒已经达到 584.310 nm, 而较大的颗粒基本上都超过 2 μm, 而且包覆后的硼粉形状规整度提高, 表面粗糙。

3.8 透射电镜分析

因包覆层 AP 溶于常用的几种溶剂如甲醇、乙醇、丙酮, 故在测试时直接将包覆后硼粉放在载物片上, 分散性不如采用有机溶剂分散效果理想, 有团聚现象。图 6 是硼粉(a)和 AP 包覆硼(b)的透射电镜照片。



(a) boron (4×10^4)

(b) boron coated with AP (8×10^4)

图 6 硼粉(a)和 AP 包覆硼(b)的透射电镜照片

Fig. 6 Transmission electron microscope of boron and boron coated with AP

从图 6 可以看出, 包覆前硼粉形状不规则, 而包覆后硼粉表面变得光滑, 而且外表面有较明显的包覆层存在, 因此证明通过沉积法的确在硼粉上包覆了一层 AP 膜。

4 结 论

综合以上分析可得出如下结论:

(1) 溶剂的蒸发速率对包覆效果的影响很大。实验得出最佳蒸发速率为 $10 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

(2) 包覆前先对硼粉进行硅烷偶联剂预处理, 会使硼粉的表面沉积更均匀, 包覆效果更好。

(3) 采用甲醇或丙酮作溶剂, 包覆的硼粉吸水性相对较弱, 其干燥后不易板结, 干燥操作较易进行。

(4) 硼粉经 AP 包覆后, 硼元素的含量大幅度降低, 氮、氯的含量大幅度提高, 这表明硼粉表面被 AP 覆盖; 而且包覆后硼粒子表面规整度提高, 外表面有明显的包覆层存在。红外光谱、透射电镜、原子力显微镜照片等分析结果也证明了此结果。

参考文献:

- [1] 臧令千. 硼用作推进剂燃料组分的研究[J]. 推进技术, 1990, (4): 56-62.
ZANG Ling-qian. The research on boron as one component of fuel in the propellant[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 1990, (4): 56-62.
- [2] 李葆萱. 固体推进剂性能[M]. 西安: 西北工业大学出版社, 1990.
LI Bao-xuan. The Properties of the Solid propellant[M]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University publishing company, 1990.
- [3] 魏青, 李葆萱. 超细 AP/HTPB 悬浮液的流变特性[J]. 火炸药学报, 2003, 26(3): 43-57.
WEI QING, LI Bao-xuan. The rheology of superfine AP/HTPB suspend solution[J]. *Journal of Explosive&Propellants*, 2003, 26(3): 43-57.
- [4] 郑剑, 汪爱华, 庞爱民. 含硼 HTPB 富燃料推进剂工艺恶化机理研究[J]. 推进技术, 2003, 24(3): 282-283.
ZHENG JIAN, WANG Ai-hua, PANG Ai-min. The craftwork depra-
vation mechanism researchment of boron HTPB fuel-riched propellant
[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2003, 24(3): 282-283.
- [5] 赵孝彬, 张小平, 侯林法. 硼粒子包覆工艺及对硼的表面和燃烧特性的影响[J]. 固体火箭技术, 1998, 21(1): 35-38.
ZHAO Xiao-bin, ZHANG Xiao-ping, HOU Lin-fa. The coated of bo-
ron and the influence to its surface and combustion[J]. *Journal of
Solid Rocket Technology*, 1998, 21(1): 35-38.
- [6] 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. The application of boron in the pro-
pellant[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 1998, 21(2): 46-50.
- [7] 李疏芬, 金荣超, 郭敬为. 硼粒子的表面包覆及其性能分析[J]. 含能材料, 1996, 4(3): 102-108.
LI Shu-fen, JIN Rong-chao, GUO Jing-wei. The surface coating and its
properties of boron particles[J]. *Chinese Journal of Energetic Materi-
als (Hanneng Cailiao)*, 1996, 4(3): 102-108.
- [8] Paul C H. Principles of colloid and Surface Chemistry[M]. Mareel Dekker INC. 1977.
- [9] Damson A W. Physical Chemistry of Surfaces[M]. 2nd. New York: Wiley Interscience, 1967.
- [10] Arlow C A. The Electrical Double Layer[M]. New York, Academic Press, 1970.
- [11] Kaelble D H. Physical Chemistry of Adhesion New York[M]. New York: Wiley Interscience, 1970.
- [12] 陈天云, 刘祖亮, 彭新华, 等. 硝酸铵防吸湿性研究[J]. 爆破器材, 1994, 23(5): 30-33.
CHEN Tian-yun, LIU Zu-liang, PENG Xin-hua, et al. The avoiding
moisture absorption researchment of ammonium nitrate[J]. *Explosive
Materials*, 1994, 23(5): 30-33.

Improvement for AP Coating Superfine Boron Powder

ZHANG Jiao-qiang¹, PANG Wei-qiang², ZHANG Qiong-fang³,
SU Li-hong, YAN Hong-xia¹, KOU Kai-chang¹, GUO Ji-ying¹

(1. Applied Chemical Department of Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072 China;

2. Xi'an modern chemistry institute, Xi'an 710065 China; 3. China Airborne Missile Academy luoyang, Henan 471009 China)

Abstract: The superfine boron powder was coated by aggradation method with AP using methanol or acetone as the solvent. The coating effect were characterized by FT-IR, heat analysis, atom force microscope, transmission electron microscope et al, and the influences on the coating of the solvent, vaporized velocity and amido-silicon alkyl were studied. The results show that the optimized vaporized velocity is $10 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$. The pretreatment of boron power by amido-silicon alkyl in advance brings a good coating effect of superfine boron powder.

Key words: analytical chemistry; superfine boron powder; surface coating; solid propellant; AP