

文章编号: 1006-9941(2005)05-0288-03

硼粒径对硼与 AP 复合物的热化学性能的影响

杨宇川¹, 王 进², 何小波¹

(1. 中国工程物理研究院核物理与化学研究所, 四川 绵阳 621900;

2. 四川工艺材料研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要: 利用行星磨制得了粒径在 0.3 ~ 3 μm 的硼粉, 并通过微米粒度分析仪和扫描电镜进行了表征, 借助 DTA, TG 研究了不同粒径硼粉的热化学性质, 分析了粒径影响硼粒子热化学性能的机理。结果表明, 硼粉粒径对硼的热化学性能有明显的影响, 硼粒子粒径越小, 硼与 AP 混合物的表观分解热越大, 热失重越高。

关键词: 物理化学; 硼; 行星磨; 粒径; 热化学性能

中图分类号: TJ76; V512

文献标识码: A

1 引 言

硼作为固体火箭推进剂的高能量燃料组分, 虽然存在着点火困难和燃烧效率低、在冲压发动机补燃室中不能完全燃烧, 热值不能充分利用的缺点, 但由于其能量突出、燃烧产物洁净、能量转换效率高^[1]引起了人们的极大兴趣。硼的点火和燃烧受自身结晶状态和粒子尺寸等因素的影响^[2]。霍东兴^[3]等研究发现, 硼粒子直径越小, 燃烧效率越大, 在冲压发动机的补燃室中, 直径为 1 μm 的粒子燃烧效率达 78%, 而直径 10 μm 的仅为 10%, 要获得较高的补燃效率, 硼粒子直径应在 2 μm 以下。而且硼粒子直径明显影响点火位置, 较小的粒子在补燃室头部点火, 较大的粒子一部分在气流的下流点火, 一部分在喷出补燃室时还未点火。本文利用行星磨制备了 0.3 ~ 3 μm 的硼粒子, 检测了其热化学性能, 探索了粒径对硼粒子热化学性能的影响。

2 实 验

2.1 不同粒径硼粉的制备

实验采用 QM-ISP 型行星磨磨制不同粒径的硼粉, 原始硼粉粒径 3.40 μm , 纯度 90.17%, 通过对行星磨工艺的控制, 得到不同粒径的硼粉。其中, 球料比 10 : 1, 料水比 3 : 1, 填充系数 1 : 5, 研磨介质选用直径 1.1 mm 的锆珠, 球磨时抽真空, 通入纯氩气保护, 控制球磨时间, 得到不同粒径的硼粉。

2.2 产物的表征

用日本 Jeol 公司 JSNF6300 型扫描电子显微镜对

硼粒子形貌进行表征; 硼粉粒径用英国 Malvern Mastersizer 激光粒度测定仪进行测定。

2.3 DTA 与 TG 分析

将硼粉超声分散于适量乙醇中, 再加入 AP (AP 由大连氯酸铵厂生产, 纯度 98.50%, 粒度 200 μm) 超声分散; 然后常温真空干燥, 经研磨, 得硼粉与 AP 的复合物, 其中硼粉与 AP 的比例为 1 : 1。在日本岛津 DTA-50 型热分析仪上对复合物进行差热分析 (DTA), 热重分析 (TG) 在 Shimadzu TGA-50 型热失重仪 (日本岛津), DTA 和 TG 升温速率为 20 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 气氛是流速为 20 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的氮气, 铝制样品池。

3 结果与讨论

3.1 硼粉的粒径分布

用激光粒度测定仪和扫描电镜对不同粒径的硼粉进行了表征, 从图 1 硼粉的粒径分布中可以看出, 除原始的硼粉 ($d_{50} = 3.40 \mu\text{m}$) 外, 硼粉粒度分布均匀。原始的硼粉如图 2(a) 所示, 硼粉为无定形状, 大小不规则, 经过球磨粉碎后, 硼粉粒径变小, 形状比较规则如图 2(b) 所示。

3.2 硼粉与 AP 复合物的差热分析

复合物的 DTA 曲线如图 3 所示。原始硼粉复合物 (曲线 d) 的放热分解峰在 441.2 $^{\circ}\text{C}$ 左右, 相比纯 AP 的放热分解峰 (480 $^{\circ}\text{C}$ 左右) 略有提前, 因为在空气中 500 $^{\circ}\text{C}$ 下硼粉难以反应放热, 在 N_2 中反应放热温度更高^[4], 所以表观分解热较低, 仅为 $-19.7 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。其它粒径的硼粉复合物的放热分解峰与之相比并无明显提前, 但表观分解热有了很大地提高, 粒径为 0.30, 0.46, 0.76, 1.16, 2.05 μm 硼复合物的表观分解热分别为 556.2, 490.5, 353.1, 212.6, 205.2 $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。粒径

收稿日期: 2005-04-04; 修回日期: 2005-05-30

作者简介: 杨宇川 (1979 -), 男, 研习, 硕士, 主要从事功能材料的研究。e-mail: wchqb@tom.com

越小的硼粉复合物, 表观分解热越大, 亚微米级的硼粉中表现更为明显, $0.30 \mu\text{m}$ 的硼复合物表观分解热相比 $2.05 \mu\text{m}$ 的提高了 171.0%。这说明硼粉粒径对硼粒子的热化学性能有很明显的影响, 亚微米级的硼粉

比微米级的硼粉更容易反应放热, 粒径在 $0.50 \mu\text{m}$ 以下, 表观分解热随硼粉粒径减小而增加的趋势变缓。硼粉在粒径变小后, 比表面积增大, 更容易接触 AP 分解产生的新生态的氧, 反应活性提高, 更易反应放热。

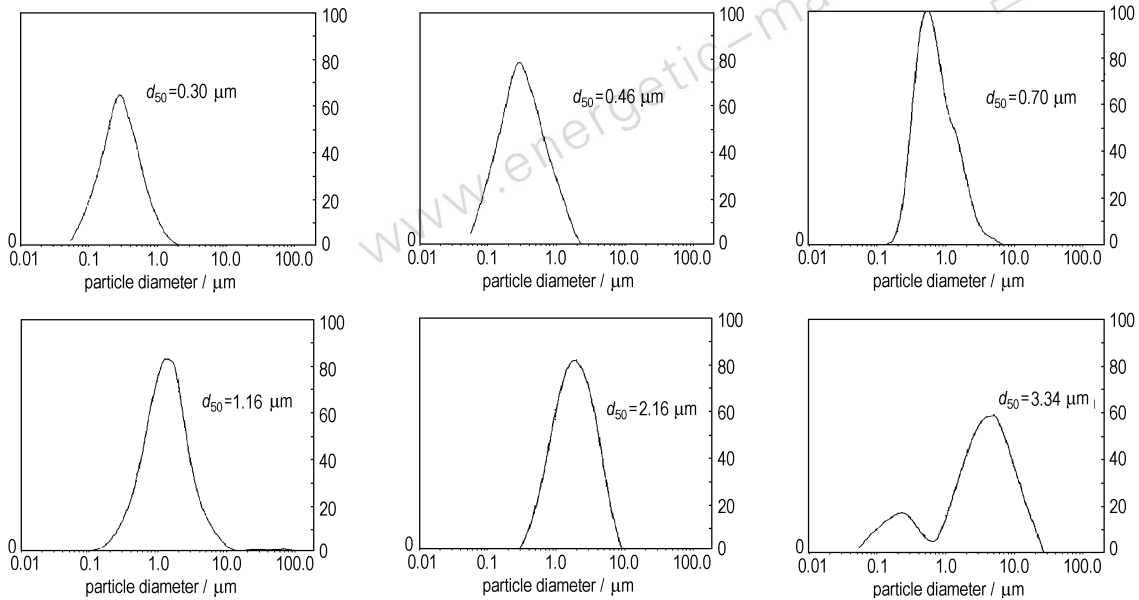
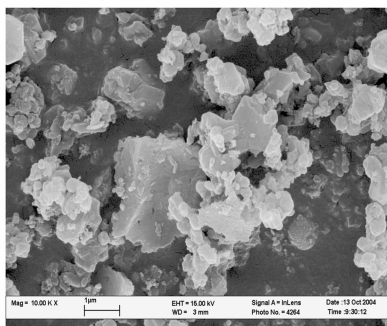
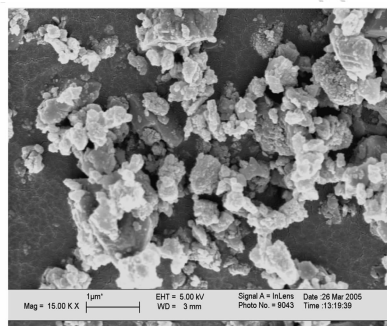


图 1 硼粉粒径分布

Fig. 1 Size distribution of boron powder



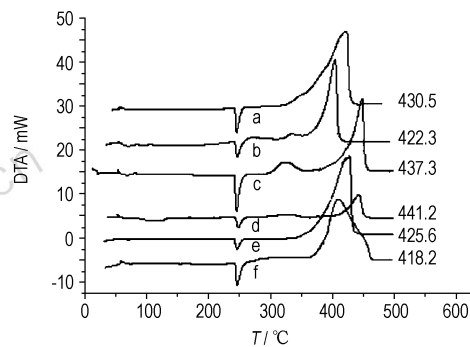
(a)



(b)

图 2 粒径为 $3.40 \mu\text{m}$ (a) 与 $0.30 \mu\text{m}$ (b) 的硼粉

Fig. 2 Boron powder with diameter of $3.40 \mu\text{m}$ (a) and $0.30 \mu\text{m}$ (b)



a— $d_{50} = 0.30 \mu\text{m}$, b— $d_{50} = 1.16 \mu\text{m}$, c— $d_{50} = 2.05 \mu\text{m}$,
d— $d_{50} = 3.40 \mu\text{m}$, e— $d_{50} = 0.76 \mu\text{m}$, f— $d_{50} = 0.46 \mu\text{m}$

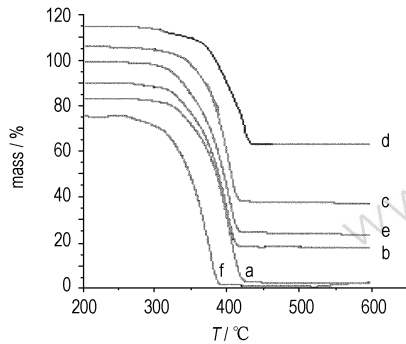
图 3 硼复合物的 DTA 曲线

Fig. 3 DTA curves of the 50/50-B/AP composition

3.3 硼粉与 AP 复合物的热重分析

硼复合物的 TG 曲线如图 4 所示。粒径为 $0.30, 0.46, 0.76, 1.16, 2.05, 3.40 \mu\text{m}$ 的硼复合物的热失重分别为 80.10% , 76.23% , 67.30% , 65.76% , 60.21% , 52.08% , 除去复合物中绝大部分分解的 AP (纯 AP 的失重为 98.20%) , 单独硼粉的热失重 29.20% , 22.33% , 16.40% , 14.86% , 9.31% , 1.18% , 其中 $d_{50} = 0.30 \mu\text{m}$

的硼粉失重率最高,为原始硼粉的15倍左右,随着硼粉粒径的减小,反应活性提高,热失重增加,粒径3 μm以上的硼粉热失重极小,亚微米级的硼粉热失重有极大地提高。说明粒径小的硼粉比表面积大,能与AP有更多的接触面积,和AP分解产生的氧化性气体反应放热失重。



a— $d_{50} = 0.30 \mu\text{m}$, b— $d_{50} = 1.16 \mu\text{m}$, c— $d_{50} = 2.05 \mu\text{m}$,
d— $d_{50} = 3.40 \mu\text{m}$, e— $d_{50} = 0.76 \mu\text{m}$, f— $d_{50} = 0.46 \mu\text{m}$

图4 硼复合物的TG曲线

Fig. 4 TG curves of the 50/50-B/AP composition

3.4 机理分析

在硼粒子的点火燃烧模型方面,有70年代初期提出的King点火模型,80年代后期以Williams^[5,6]和Kuo K K^[7,8]为代表提出了新的硼颗粒点火燃烧模型。两种模型的主要差别在于氧化层中的扩散机理不同,出于计算方便的考虑,我们采用King点火模型。

由King的硼颗粒点火机理可知,其点火时间是由氧化层产生和消耗的速率来决定。当氧化层的消耗速率大于产生速率时,硼颗粒才能点火,消耗速率越大,点火时间越短;当氧化层的产生速率大于消耗速率时,氧化层的厚度增加,硼颗粒不能点火^[9]。由硼颗粒质量方程、三氧化二硼质量方程以及能量方程可得:

$$dr_p/dt = -R_B M_B / 4\pi r_p^2 \rho_B \quad (1)$$

$$dx/dt = (R_B/2 - R_E - R_H) M_{B_2O_3} / 4\pi r_p^2 \rho_{B_2O_3} \quad (2)$$

式中, r_p , x 分别为硼颗粒半径和氧化层厚度; R_B , R_E , R_H 分别为硼消耗速率、 B_2O_3 蒸发速率和 B_2O_3 与水反应速率; ρ_B , M_B 和 $\rho_{B_2O_3}$, $M_{B_2O_3}$ 分别为硼与 B_2O_3 的密度与摩尔质量。由式(2)可以得出,在 R_B , R_E , R_H 一定的情况下,硼氧化层的厚度的变化速率与硼粉粒径的平方成反比,硼粉粒径越小,硼氧化层厚度变化越快,即硼粉越容易点火燃烧。硼粒子在粒径变小后,其比表面积增大,粒径从3.4 μm减小到0.30 μm,比表面积增大了10多倍,硼粉与AP分解所产生的氧化性气体有更多的接触,促进硼粉的放热反应,在推进剂中,则促进含硼推进剂的点火燃烧。

4 结论

(1) 通过对行星磨工艺的控制,制得了不同粒径的硼粉,扫描电镜和激光粒度分析仪分析结果表明,所制得的硼粉粒径符合要求,粒度较均匀。

(2) DTA和TG结果表明,硼粉的粒径与硼粉的热化学性能的关系密切,粒径越小的硼粉,特别是亚微米级硼粉,其热化学性能相比原始硼粉的越大。

(3) 粒径过大时硼粉的热化学性能差,因此在实际应用中应采用粒径3 μm以下的硼粉。但硼粉粒径过小又会引起制药工艺恶化,我们将在进一步的研究中,通过聚团硼处理来解决这个问题。

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. Research of boron used as propellant component [J]. *Propulsion Technology*,1990,(4): 56-62.
- [2] 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.
- [3] 霍东兴,陈林泉,刘甯生,等. 硼粒子直径对点火位置及燃烧效率的影响研究[J]. 固体火箭技术,2004,27(4): 272-275.
HUO Dong-xing, CHEN Lin-quan, LIU Ni-sheng, et al. Effects of boron particles diameter on ignition position and combustion efficiency [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*,2004,27(4): 272-275.
- [4] 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.
- [5] King M K. Boron ignition and combustion in air-augmented rocket afterburner [J]. *Combustion Science and Technology*,1972,5(1): 155-164.
- [6] King M K. Boron particle ignition in hot gas streams [J]. *Combustion Science and Technology*,1974,8(1): 255-273.
- [7] Moban, Williams F A. Ignition and combustion of boron in O_2 /Inert atmosphere [J]. *AIAA Journal*,1972,6(2): 776-783.
- [8] Li S C, Williams F A. Ignition and combustion of particles [A]. *Combustion of Boron Based Solid Propellants and Solid Fuels* [C], Boca Raton: Begell House/CRC Press, 1993,248-271.
- [9] 胡建新,夏智勋,罗振兵,等. 固体火箭冲压发动机补燃室内硼颗粒点火计算研究[J]. 含能材料,2004,12(6): 343-345.
HU Jian-xin, XIA Zhi-xun, LUO Zhen-bing, et al. Calculation study on ignition of boron particle of ducted rocket secondary chamber [J]. *Hanneng Cailiao*,2004,12(6): 343-345.

(下转315页)

Infrared Extinction Characteristic of Nanometer Aluminas

WANG Xuan-yu^{1,2}, PAN Gong-pei¹, HE Yan-lan²

(1. Department of Chemistry, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094, China;

2. The Laboratory of Pyrotechnical Technology, Institute of Chemical Defense, Beijing 102205, China)

Abstract: The characteristic of infrared extinction for 8 species of α and γ -nanometer aluminas was studied by dispersing in a smoke chamber and pressing potassium bromide tablet with a Fourier Transform Infrared Spectrometer. The results show that nanometer alumina possesses a good infrared extinction characteristic, and the maximum mass extinction coefficients of nanometer alumina aerosols are $1.798 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ and $1.940 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ in $3 - 5 \mu\text{m}$ and $8 - 14 \mu\text{m}$ bands. Moreover, the infrared transmission rates of γ -nanometer alumina are lower than that of α -nanometer alumina, and the infrared extinction of nanometer alumina is enhanced when the specific area increases or diameter decreases.

Key words: inorganic nonmetallic material; nanometer alumina; infrared; aerosol; potassium bromide tablet; extinction coefficient; transmission rate

(上接 290 页)

Effect of Boron Particle Size on the Thermal Behavior of B/AP Composition

YANG Yu-chuan¹, WANG Jin², HE Xiao-bo¹

(1. Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China;

2. Institute of Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

Abstract: The boron powder with diameter from $0.3 \mu\text{m}$ to $3.4 \mu\text{m}$ was made with planet ball-milling. The particle size of boron powder was characterized by SEM and Laser Particle Size Analysis. DTA and TG were used to characterize the thermal behavior of the 50/50-B/AP composition with different boron particle size. The results show that thermal behavior of boron composition is affected obviously by the particle size of boron powder. The smaller the particle size of boron powder, the greater the apparent decomposition heat and mass loss of the 50/50-B/AP composition. Compared with the original boron ($d_{50} = 3.40 \mu\text{m}$), heat release of fine boron ($d_{50} = 0.30 \mu\text{m}$) is increased from $-19.7 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ to $556.2 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$.

Key words: physical chemistry; boron; planet ball-milling; diameter; thermal behavior

(上接 307 页)

Catalysis-Accelerating Performance of Carbon Nanotubes in the Thermal Decomposition of AP

BAI Hua-ping, LI Feng-sheng, SONG Hong-chang, ZHOU Jian, LIU Lei-li

(National Special Superfine Powder of Engineering Research Center, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: Cu nanoparticles were prepared by solution-reduction method and Cu/CNTs (carbon nanotube) composite particles were prepared by CVD (Chemical Vapour Deposition) method. The nanoparticles were characterized by SEM, TEM, XRD and FT-IR. DTA was employed to test the catalytic effects of these nanoparticles on thermal decomposition of AP. The results indicated that Cu nanoparticles made the peak temperature of high temperature decomposition of AP decrease $130.2 \text{ }^\circ\text{C}$ and the peak temperature of low temperature decomposition of AP decrease $35.1 \text{ }^\circ\text{C}$, Whereas Cu/CNTs composite particles made the peak temperature of high temperature decomposition of AP decrease $126.9 \text{ }^\circ\text{C}$, and the peaks of low and high temperature decomposition of AP overlap, proving that CNTs promote the catalytic effect of Cu nanoparticles on the thermal decomposition of AP.

Key words: analytical chemistry; carbon nanotube; Cu nanoparticle; AP; composite particle; catalytic performance