

文章编号: 1006-9941(2007)04-0378-04

包覆及团聚对硼燃烧的影响

高东磊, 张 炜, 朱 慧, 姬壮周

(国防科技大学航天与材料工程学院, 湖南长沙 410073)

摘要: 采用 DTA-TG 研究了包覆材料 AP、LiF 对硼颗粒热氧化特性的影响。并通过氧弹式量热计测试了不同粒度团聚硼的燃烧热及含硼富燃料推进剂的爆热, 研究了包覆材料 AP、LiF 以及团聚硼颗粒粒度与团聚硼燃烧热和推进剂爆热之间的关系。结果表明, AP 有利于提高硼的氧化程度, LiF 可显著降低硼的氧化温度。包覆材料可显著改善了硼颗粒的燃烧性能, 利于团聚硼颗粒及推进剂能量的释放, 且小粒度的团聚硼有利于硼的燃烧。

关键词: 物理化学; 硼; 包覆; 团聚; 富燃料推进剂; 燃烧

中图分类号: TJ7; V512

文献标识码: A

1 引言

硼以其高的质量热值和体积热值成为富燃料推进剂的首选燃料, 但实际应用中存在点火性能差、燃烧效率低等问题, 影响了其能量性能的发挥。因此, 改善硼的燃烧性能是含硼富燃料推进剂应用研究的重要内容。

对硼颗粒进行包覆被认为是改善硼颗粒点火和燃烧的有效途径之一^[1-3]。研究还发现, 对硼颗粒进行团聚也有利于改善含硼富燃料推进剂的燃烧性能^[4]。国内外文献关于团聚的包覆硼对硼的燃烧性能研究较少, 基于此, 本文研究了包覆材料 AP、LiF 对硼颗粒的热氧化特性和燃烧效率的影响, 并考察了团聚粒度对硼的燃烧性能的影响。

2 实验

2.1 硼样品

实验所用的硼粉为无定形硼粉, 硼含量 96%, 平均粒径为 1 μm 。AP 包覆硼(B: AP = 9: 1)采用 AP 溶解再结晶的方法^[5], LiF 包覆硼(B: LiF = 9: 1)采取中和沉淀法^[6]。

团聚硼粉包括未包覆硼粉的团聚(BP 系列), AP 包覆硼的团聚(BA 系列), LiF 包覆硼的团聚三种类型(BL 系列), 团聚体中粘合剂采用 HTPB, 其含量为 18%, 通过筛分的方式获得不同粒度的团聚硼, 粒度为 < 100 μm 、100 ~ 200 μm 、200 ~ 300 μm 三个粒度。

2.2 硼的热氧化特性和燃烧热

采用 THermoFlex 综合热分析仪对硼颗粒的热氧化特性进行了分析。实验条件: 升温速率为 10 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 气氛为 O_2 气, 样品量为 5 mg, 样品池为铂金质。

用 HR3000 型氧弹式热量计测试不同团聚硼颗粒的燃烧热。测试条件: 氧弹中 O_2 气压强为 2.8 MPa, 硼粉用量为 40 mg 左右。

2.3 推进剂配方

推进剂配方中组分的含量: 30% 团聚硼、35% AP、5% Mg、30% 固化体系。

2.4 推进剂爆热

用 HR3000 型氧弹式热量计测试不同推进剂的定容爆热。测试条件: 氧弹中 Ar 气压强为 2.8 MPa, 推进剂用量为 40 mg 左右。

3 结果与分析

3.1 硼颗粒的热氧化特性

未包覆硼颗粒、AP 包覆硼颗粒和 LiF 包覆硼颗粒的热氧化曲线如图 1 所示, 由图 1 中的 DTA-TG 曲线可以看出, 不同硼颗粒的热氧化特性存在较大差异:

(1) 未包覆 B 颗粒的差热分析(DTA)表明, 在 O_2 中 470 $^{\circ}\text{C}$ 时硼与氧发生缓慢的放热反应, 在 650 ~ 750 $^{\circ}\text{C}$ 之间, 硼与氧的反应速度显著增加, 释放出大量的热, 其原因是随温度的升高, 硼颗粒表面的氧化层逐渐由固态融化为液态, 氧气穿透氧化层的阻力减小, 使得硼与氧的反应速度加快; 热重(TG)表明, 470 $^{\circ}\text{C}$ 时 TG 曲线开始缓慢上升, 当温度升高到 715 $^{\circ}\text{C}$ 时, 曲线存在明显的拐点, 试样的质量显著增加, 之后质量增加缓慢, 曲线趋于水平, 当温度升高到 950 $^{\circ}\text{C}$ 左右时, 反

收稿日期: 2007-04-09; 修回日期: 2007-06-25

基金项目: 十一五国防预研

作者简介: 高东磊(1980-), 男, 博士研究生, 研究领域为固体推进剂。

e-mail: gaodong_ren@163.com

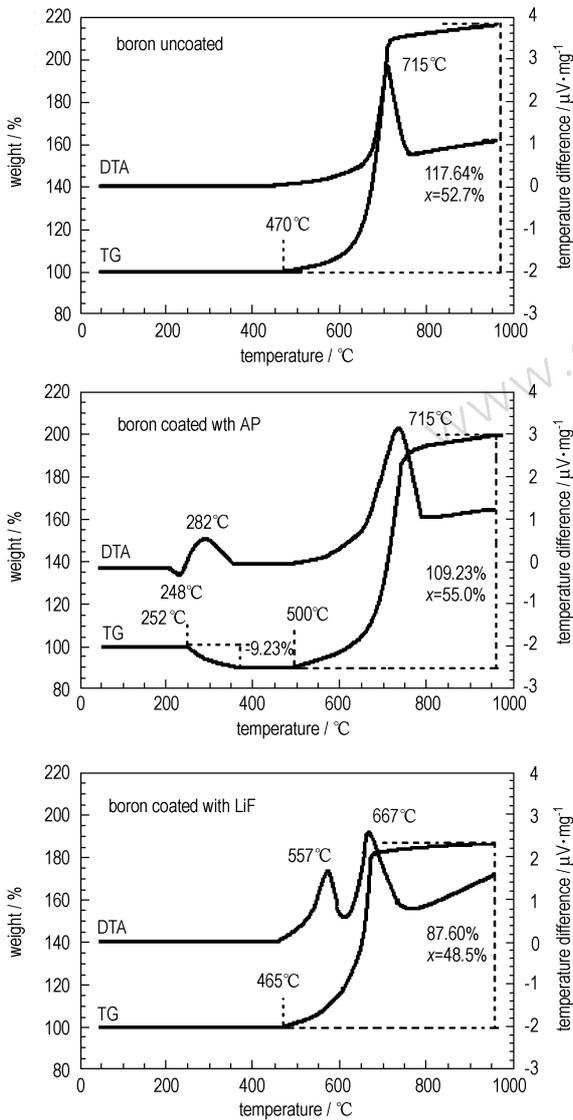


图 1 包覆前后硼颗粒的 TG-DTA 曲线

Fig.1 TG and DTA curves of boron particles coated and uncoated

应结束,质量增加为 117.64%,此时,硼并未完全氧化,这是由于随着反应的进行,硼颗粒表面的液态氧化层的厚度不断增加,氧气穿透氧化层的阻力不断加大,减缓了硼与氧的反应,达到 950 °C 时,硼与氧的反应基本终止,认为硼与氧完全反应生成 B_2O_3 ,此时,参与氧化反应的硼的百分数为 $x = w/2.218 = 52.7%$,其中 w 为试样的增重百分比;

(2)从 AP 包覆硼颗粒的 DTA-TG 曲线可以看出,在 248 °C 时 AP 发生的晶型转变,在 252 °C 时,AP 开始分解,且 AP 的高温分解和低温分解峰重合,且第一阶段的失重为 9.23%,小于 AP 包覆量 10%,这主要是由于 AP 分解产生的部分气体吸附在硼的表面,其中的氧化性气体与硼发生了反应。从 TG 曲线可以看

出,在 500 °C 时,硼颗粒的质量开始缓慢增加,表示硼与氧发生缓慢的氧化反应,但滞后于未包覆硼的起始反应温度 470 °C,这主要是由于 AP 的氧化性分解产物同硼的反应增大了硼颗粒表面的氧化膜,增大了 O_2 的扩散阻力,从而延迟了硼与氧的反应;当温度升高到 715 °C 时,TG 曲线存在明显的拐点,试样质量显著增加,这与未包覆硼的拐点温度一致,至 950 °C 时,氧化增重趋于停止,增重幅度为 100%,按硼含量 90% 计算,B 的质量增加了 122.2%,此时,参与氧化反应的硼的质量百分数为 55.0%,略高于硼单独反应的百分数 52.7%,说明 AP 有助于提高硼的氧化程度;

(3) LiF 包覆硼颗粒具有截然不同的热氧化特性,在 465 °C 时硼与氧发生缓慢的放热反应,略低于未包覆硼的起始反应温度 470 °C,从 DTA 和 TG 曲线中可以看出,在 577 °C 存在一明显的放热峰,且质量增加,这主要是由于存在如下反应: $B_2O_3(s) + LiF(s) = LiBO_2(g) + BOF(g)$,此反应消耗了硼颗粒表面的部分氧化层,减弱了氧的扩散阻力,使得硼与氧的反应温度提前,当温度升高到 667 °C 时,TG 曲线存在明显的拐点,试样质量显著增加,此温度低于未包覆硼的拐点温度(715 °C),至 820 °C 之后,氧化反应趋于结束,增重幅度为 86.9%,按硼含量 90% 计算,参与氧化反应硼的质量百分数为 48.5%,考虑到 LiF 消耗掉部分氧化层,硼实际参与反应的百分数要高于此值。

3.2 包覆材料 AP、LiF 及团聚粒度对硼颗粒燃烧热的影响

为表征包覆材料 AP、LiF 对及团聚粒度对硼的燃烧效率的影响,对不同粒度团聚硼的燃烧热进行了测定,结果见表 1。

表 1 团聚硼颗粒的燃烧热

Table 1 Combustion heat of agglomerated boron

| No | combustion heat/ $J \cdot g^{-1}$ | | | theoretical heat / $J \cdot g^{-1}$ |
|----------------------|-----------------------------------|-------------------|-------------------|--|
| | < 100 μm | 100 ~ 200 μm | 200 ~ 300 μm | |
| BP | 42996.9 | 37228.4 | 28787.6 | 55582 |
| combustion effective | 77.36% | 66.98% | 51.79% | |
| BA | 43132.9 | 41700.1 | 43366.0 | 50514 |
| combustion effective | 85.39% | 82.55% | 85.85% | |
| BL | 43165.9 | 43109.8 | 37865.8 | 49885 |
| combustion effective | 86.53% | 86.42% | 75.91% | |

Note: BP, boron uncoated; BA, boron coated with AP; BL, boron coated with LiF.

由表 1 中的数据可以看出,任一粒度下,硼颗粒的燃烧热值均小于其理论热值,这主要是由于硼颗粒的

点火温度较高(1900 K),燃烧热的测试条件不能满足硼颗粒点火和持续燃烧的条件,但由相同的测试条件可以相对比较包覆材料和粒度对硼的能量释放的影响。由表1中的数据可以看出,相对于未包覆硼,包覆材料 AP 和 LiF 均有利于提高硼颗粒的燃烧效率;还可以看出,团聚颗粒的粒度不同,硼的燃烧效率也存在较大差异。

针对 BP 系列,随团聚硼粒度的增大,硼的燃烧效率不断降低。其原因在于:由于硼的熔点(2450 K)和沸点(3931 K)较高,在燃烧热的测试过程中,硼与氧弹中氧的反应为气-固反应,从而反应物表面对硼的氧化放热具有较大的影响,团聚硼颗粒较小时,硼颗粒氧化的比表面积较大,有利于硼的氧化放热,但随团聚硼颗粒粒度的增大,比表面积减小,不利于硼的氧化放热。而且对于较高粒度的团聚硼颗粒,由于其在燃烧过程中,颗粒外部的硼首先发生氧化。其极大放热导致硼颗粒外部的氧化硼呈现熔融状态,形成的氧化膜包覆在大粒度团聚硼的表层,增大了氧穿透氧化层的阻力,未氧化的硼粒子增多,导致其燃烧效率下降。

从 BA 系列团聚硼的燃烧热值可以看出,团聚粒度对 AP 包覆硼的燃烧效率的影响不大,这主要是由于 AP 本身易分解,在团聚硼颗粒燃烧时,AP 首先发生分解反应,使团聚硼颗粒内部变成多孔状的结构,从而使硼颗粒氧化的比表面积受团聚硼颗粒的粒度的影响较小。AP 分解过程中释放热量,并分解产生的活性 [O] 有利于硼的氧化放热^[1],两者的协同作用使得 AP 包覆硼的燃烧效率高于未包覆硼的燃烧效率。

BL 系列团聚硼的燃烧效率随粒度的增大不断降低。与 BP 系列团聚硼类似,是由硼颗粒的氧化比表面积的差异引起的。由 3.1 分析可知,LiF 有利于除掉硼颗粒表层的氧化硼,有利于降低硼的氧化温度,促进了硼颗粒的氧化放热,有利于提高硼的燃烧效率,从而 LiF 包覆硼的燃烧效率高于未包覆硼的燃烧效率。

从以上不同团聚硼的燃烧效率可以看出,包覆材料 AP 和 LiF 有利于提高硼的燃烧效率,且小粒度的团聚硼亦有利于提高硼的燃烧效率。

3.3 AP、LiF 及团聚粒度对推进剂爆热的影响

对含 BP 系列团聚硼的推进剂(PBP)、BA 系列团聚硼的推进剂(PBA)、BL 系列团聚硼的推进剂(PBL)的爆热值进行了测定,结果见表 2。

由表 2 数据可以看出,3 个系列推进剂的爆热值均随团聚硼颗粒粒度的增大而不断降低,这同 3.2 节中硼颗粒的燃烧效率随团聚粒度的增大而不断降低的

结论是一致的,分析其原因,同样是由硼颗粒氧化的比表面积的差异引起的。含硼富燃料推进剂在一次燃烧过程中,首先是 AP 与 HTPB 分解,然后是这些分解产物之间以及产物与 AP 进行放热反应,硼只能与 AP 分解产生的氧化性产物发生反应,由于硼的沸点(3931 K)较高,硼颗粒同氧化性气体之间的反应为气-固反应,反应表面积的大小对硼参与反应的百分数有较大的影响,含硼富燃料推进剂本身是贫氧的,HTPB 与硼不可能被完全氧化,而硼的质量热值($58.74 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$)高于 HTPB 的质量热值($43.28 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$),当硼的反应百分数较高时,推进剂的爆热值就较高。当团聚硼颗粒的粒度较小时,氧化剂与团聚硼颗粒的接触面积较大,相应的硼颗粒与 AP 分解产生的氧化性气体的反应面积就越大,有利于硼的氧化,推进剂的爆热值就越高。当团聚硼的粒度较大时,硼颗粒的氧化比表面积较小,不利于硼的氧化放热,推进剂的爆热值越低。

表 2 含团聚硼富燃料推进剂的爆热

Table 2 Explosive heat of boron based fuel-rich propellant

| No | explosive heat/ $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$ | | |
|-----|--|-------------------------|-------------------------|
| | < 100 μm | 100 ~ 200 μm | 200 ~ 300 μm |
| PBP | 5727.4 | 5318.7 | 5030.7 |
| PBA | 5922.2 | 5605.9 | 5292.6 |
| PBL | 5815.4 | 5693.8 | 4886.4 |

Note: PBP, PBA, PBL is propellant with agglomerated BP, BA, BL respectively.

PBA 系列推进剂的爆热值大于 PBP 系列推进剂的爆热值,两者之间的差异主要是由 AP 包覆层引起的,依据前面的分析,包覆材料 AP 分解产生的活性 [O] 有利于硼的氧化放热,AP 分解产生的气体有利于在团聚硼颗粒内部产生多孔结构,有利于增大硼的氧化反应面积,使得 PBA 系列推进剂的爆热值较高。

当团聚硼颗粒的粒度小于 200 μm 时,PBL 系列推进剂的爆热值高于 PBP 系列推进剂的爆热值,这与 LiF 的除膜作用有关,即 $\text{B}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{LiF}(\text{s}) = \text{LiBO}_2(\text{g}) + \text{BOF}(\text{g})$,硼颗粒表面的氧化层易挥发,减弱了 AP 分解产生的氧化性气体产物的扩散阻力,利于硼与氧化性气体的反应。同时,依据 LiF 包覆硼的热氧化特性,LiF 有利于降低硼的氧化反应温度,可提高硼的反应百分数,使得推进剂的爆热值增加。但随团聚硼颗粒粒度的增大,硼颗粒的氧化比表面积减小。当 LiF 包覆硼的团聚颗粒的粒度较大时,其爆热值下降,且由于 LiF 本身为不可燃组分,在推进剂燃烧过程中,不断吸收热量,当团聚硼的粒度大于 200 μm 时,LiF

作为惰性吸热物质的作用增强,从而 PBL 推进剂的爆热值小于 PBP 推进剂的爆热值。

4 结 论

(1) 包覆材料 AP 有利于提高硼颗粒的氧化百分数,包覆材料 LiF 有利于降低硼颗粒的氧化反应温度;

(2) 不同粒度团聚硼的燃烧热测试结果表明,包覆材料 AP、LiF 均有利于提高硼颗粒的燃烧效率,且团聚硼颗粒的粒度越小,硼的燃烧效率越高;

(3) 在含硼富燃料推进剂各组分含量不变的情况下,团聚硼颗粒的粒度减小,推进剂的爆热热值越大,且包覆材料 AP、LiF 均有利于提高推进剂的爆热。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] 杨宇川,王进,何小波. 硼粒径对硼与 AP 复合物的热化学性能的影响[J]. 含能材料,2005,13(5): 288 - 290.
YANG Yu-chuan, WANG Jin, HE xiao-bo. Effect of boron particle size on the thermal behavior of B/AP composition[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2005,13(5): 288 - 290.
- [3] 王进,李凤生,宋洪昌,等. 硼复合粒子的制备及其性能表征[J]. 含能材料,2005,13(5): 291 - 294.
WANG Jin, LI Feng-sheng, SONG Hong-chang, et al. Preparation & characterization of boron composition particles[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2005,13(5): 291 - 294.
- [4] Besser H L, Strecker R. Overview of boron ducted rocket development during the last two decades [M]. Combustion of Boron-Based Solid Propellants and Solid fuels, 1993, 386 - 401.
- [5] Trowbridge J C, Breazewl J D. Coating of boron particles [P]. USP: 4877649, 1989.
- [6] 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.

Effect of Coating and Agglomerating on Combustion of Boron

GAO Dong-lei, ZHANG Wei, ZHU Hui, JI Zhuang-zhou

(National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: The thermal behavior of different boron powder coated with AP and LiF was investigated by means of DTA-TG. The effects of coating and agglomeration on combustion heat of agglomerated boron and explosive heat of boron based fuel-rich propellant were studied. The results show that boron coated with AP promotes the oxidation degree of boron in oxygen environment while boron coated with LiF reduces the temperature of boron oxidation. The coated boron has improved combustion and released more heat. Small particle size of agglomerated boron is beneficial to boron combustion.

Key words: physical chemistry; boron; coating; agglomeration; fuel-rich propellant; combustion