

文章编号: 1006-9941(2010)03-0304-05

不同粒径团聚硼颗粒的堆积密度研究

庞维强, 樊学忠

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 对团聚硼颗粒进行筛分, 测量并研究了不同粒径团聚硼颗粒的松散堆积密度和振实堆积密度, 采用电子扫描显微镜对团聚硼颗粒的表面形貌进行了观察。结果表明, 无定形硼粉经团聚后, 颗粒粒径增大, 松散堆积密度和振实堆积密度均提高; 随团聚硼颗粒粒径的减小, 两种堆积密度均先减小后增大, 当颗粒粒径在 $0.25 \text{ mm} < d \leq 0.30 \text{ mm}$ 范围, 颗粒的振实堆积密度达到最小; 颗粒粒径在 $d \leq 0.104 \text{ mm}$ 范围, 振实堆积密度达到最大; 颗粒粒径在 $0.30 \text{ mm} < d \leq 0.84 \text{ mm}$ 范围, 颗粒的松散堆积密度达到最小, 此时, 团聚硼颗粒的振实堆积密度较松散堆积密度相对于其他颗粒粒径增加的程度最大。

关键词: 材料化学; 团聚硼颗粒; 松散堆积密度; 振实堆积密度

中图分类号: TJ55; V512

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.03.015

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最具有发展潜力的推进剂添加剂之一。硼粉表面酸性杂质的存在, 给含硼富燃料推进剂的制备工艺带来了难题^[1-3], 长期以来, 国内外研究人员对硼粉的处理进行了广泛的研究, 发现对硼粉进行团聚是有效途径之一^[4-6], 但对处理后团聚硼颗粒的物化性能及工艺性能研究较少, 理论和实践研究均表明, 增加富燃料推进剂中的硼含量可大幅度提高富燃料推进剂的能量和密度, 而且团聚硼颗粒的堆积密度对含硼富燃料推进剂的密度及工艺性能均有很大影响。因此, 本实验对不同粒径团聚硼颗粒的松散堆积密度进行了研究, 其中, 物料堆积密度受其堆积状态和人为因素的影响较大, 为减小测量误差, 还进行了振实堆积密度的初步研究, 为无定形硼粉的处理和含硼富燃料推进剂的研究提供必要参考。

2 试验部分

2.1 原材料与仪器

原材料: 无定形硼粉, $1 \sim 3 \mu\text{m}$, 营口精细化工公司; 团聚硼颗粒, 自制, 无定形硼粉经粘合剂、助剂等

造粒后制备成团聚硼颗粒, 经过筛后, 其最大颗粒的粒径不超过 2 mm 。高氯酸铵 (AP), 大连氯酸钾厂, 团聚过程中适当添加。

仪器: 标准筛: 20 目 (0.84 mm), 50 目 (0.3 mm), 60 目 (0.25 mm), 80 目 (0.178 mm), 100 目 (0.15 mm), 140 目 (0.104 mm); 分析天平: Sartorius BS-10S 型, 最大量程为 110 g , 精度为 0.1 mg ; 称量器皿: 25 mL 量筒若干; 50 mL 小烧杯、药匙、漏斗等若干; X 荧光衍射仪, S4 PIONEER, 德国。

2.2 试验步骤

(1) 团聚硼颗粒的筛分

① 取容器中不同部位的团聚硼颗粒若干, 充分混合, 从下至上按目数依次减小顺序放置标准筛, 取团聚硼颗粒约 200 mL 进行筛分, 每次振筛 10 min ; ② 将筛分后各粒径范围的团聚硼颗粒装瓶, 密封, 待用; ③ 重复①, ②步骤, 直至获得充足的试验原料。

(2) 堆积密度的测量

① 取 25 mL 量筒, 称取量筒质量 m_0 ; ② 向量筒中添加一种粒径范围的团聚硼颗粒, 称取量筒与团聚硼颗粒的总质量 m_1 。此时, 该粒径范围团聚硼颗粒的松散堆积密度为 $40(m_1 - m_0) \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$; ③ 将盛有团聚硼颗粒的量筒进行振实, 每次振动时量筒底部距桌面约 1 cm , 忽略雷诺膨胀^[7]。在试验过程中, 将各粒径范围的团聚硼颗粒振动 200 次, 记录团聚硼颗粒的体积 V , 此时, 该粒径范围团聚硼颗粒的振实堆积密度为 $1000(m_1 - m_0)/V \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 直至颗粒密度基本无变化

收稿日期: 2009-07-13; 修回日期: 2009-10-19

作者简介: 庞维强 (1977 -), 男, 博士研究生, 主要从事固体推进剂配方与工艺及燃烧研究。e-mail: nwpu_pwq@163.com

(图1); ④另取1个量筒进行称量,重复②,③步骤,对各粒径范围团聚硼颗粒的堆积密度测量3次,取平均值。

3 结果与讨论

3.1 团聚硼颗粒的两种堆积密度比较

对试验所得8组数据进行整理计算,得到了不同粒径范围团聚硼颗粒的平均松散堆积密度、平均振实堆积密度以及相应的平均相对误差,结果见表1,不同粒径范围团聚硼颗粒的松散堆积密度和振实堆积密度随粒径范围的变化规律相应见图1。

从表1和图1所示的不同粒径范围团聚硼颗粒堆积密度与粒径关系可知,各粒径范围团聚硼颗粒的振实堆积密度明显大于松散堆积密度,各粒径范围团聚硼颗粒的松散堆积密度随粒径的减小先减小后增大。当颗粒粒径为 $0.30\text{ mm} < d \leq 0.84\text{ mm}$,团聚硼颗粒松散堆积密度

达到最小值为 $0.479\text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$;当 $d \leq 0.30\text{ mm}$,团聚硼颗粒松散堆积密度又迅速增加,团聚松散堆积密度在 $d \leq 0.104\text{ mm}$ 达到最大值($0.620\text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$)。

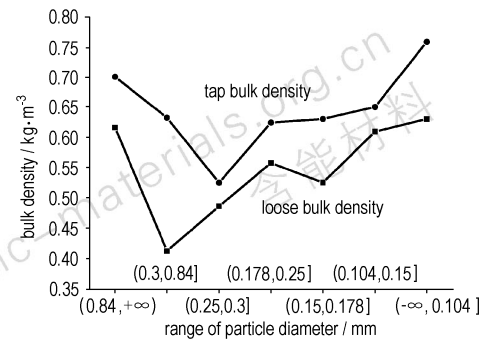


图1 不同粒径范围团聚硼颗粒的松散堆积密度、振实堆积密度结果

Fig. 1 Loose bulk density and tap bulk density for different sizes of agglomerated boron particles

表1 不同粒径团聚硼颗粒的松散堆积密度、振实堆积密度以及相对误差

Table 1 Loose bulk density, tap bulk density and average relative error for different sizes of agglomerated boron particles

range of particles diameter / mm	loose bulk		tap bulk	
	average bulk density / $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	average relative error / %	average bulk density / $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	average relative error / %
$(1-3) \times 10^{-3}$	0.40	0.67	0.559	0.32
$d > 0.84$	0.658	0.74	0.706	0.38
$0.30 < d \leq 0.84$	0.479	1.29	0.649	0.62
$0.25 < d \leq 0.30$	0.504	2.36	0.514	1.21
$0.178 < d \leq 0.25$	0.568	0.49	0.628	0.29
$0.15 < d \leq 0.178$	0.555	0.52	0.643	0.35
$0.104 < d \leq 0.15$	0.613	0.61	0.653	0.38
$d \leq 0.104$	0.620	0.57	0.760	0.31

团聚硼颗粒松散堆积密度受团聚硼颗粒堆积状态和人为因素的影响较大,其相对误差最大达2.36%。由于团聚硼颗粒松散堆积密度的测定存在重复性较差的缺点,本试验采用了振实堆积密度作对照分析。

团聚硼颗粒振实堆积密度、松散堆积密度与粒径关系曲线形状基本相似。当 $0.25\text{ mm} < d \leq 0.30\text{ mm}$,团聚硼颗粒振实堆积密度最小,为 $0.514\text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。当 $d \leq 0.104\text{ mm}$,团聚硼颗粒振实堆积密度达到最大值,为 $0.760\text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$,比无定形硼粉的振实堆积密度($0.559\text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$)小。团聚硼颗粒振实堆积密度的最大相对误差为1.21%,且任何单一粒径范围团聚硼颗粒振实堆积密度测量误差均比同一粒径范围团聚硼颗粒松散堆积密度测量误差小,测量重复性好。

3.2 振动次数对团聚硼颗粒振实堆积密度的影响

团聚硼颗粒的振动次数对振实堆积密度有很大影响

响,本试验研究了不同粒径的团聚硼颗粒的振动次数对振实密度的影响,并计算了不同粒径的团聚硼颗粒的密度与振动次数符合的多项关系式,结果见图2和表2。

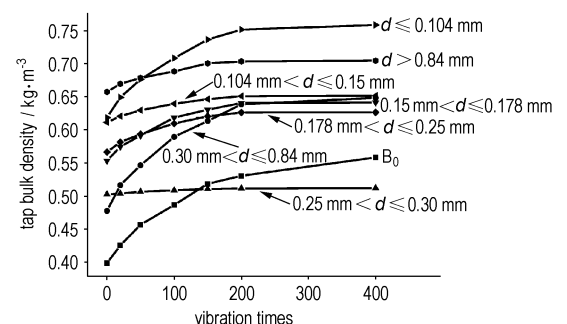


图2 不同粒径范围团聚硼颗粒振实堆积密度与振动次数关系
Fig. 2 Curves of vibration times vs tap bulk density for different sizes of agglomerated boron particles

表 2 不同粒径范围的团聚硼颗粒振实堆积密度与振动次数的多项关系式

Table 2 Multinomial equation of vibration times and tap bulk density for different sizes of agglomerated boron particles

range of particles diameter/mm	multinomial equation	R^2
$d > 0.84$	$\rho = 0.66223 - 2.32344E - 4N - 8N^2$	0.98609
$0.30 < d \leq 0.84$	$\rho = 0.4896 - 1.86631E + 0.00114N - 6N^2$	0.98988
$0.25 < d \leq 0.30$	$\rho = 0.5042 + 5.71765E - 5N - 7N^2$	0.99152
$0.178 < d \leq 0.25$	$\rho = 0.57216 - 3.2586E - 4N - 7N^2$	0.98794
$0.15 < d \leq 0.178$	$\rho = 0.5607 - 0.59719E - 4N - 6N^2$	0.98675
$0.104 < d \leq 0.15$	$\rho = 0.61547 - 2.08768E - 4N - 7N^2$	0.98947
$d \leq 0.104$	$\rho = 0.62771 + 8.10962E - 4N - 6N^2$	0.99238
B_0	$\rho = 0.40706 + 8.01403E - 4N - 6N^2$	0.99159

Note: N is vibration times; ρ is tap bulk density for different sizes of agglomerated boron particles; R^2 is correlation coefficient.

团聚硼颗粒的振实密度随振动次数变化的回归曲线如图 2 所示。

由图 2 可以看出,各粒径团聚硼颗粒的振实密度随振动次数的增加均有不同程度的增大,曲线最终趋于平滑,表明硼粉的团聚改性明显地增加了其振实密度,且随着粒子的中径值 d 的变小而先减小后增大,当团聚硼颗粒的粒径为 $d \leq 0.104$ mm 时,其多项式的相关系数达到最大值(0.99238)。因此,从工艺上讲,无定形硼粉的粒径变大及其球形化后大大减少了粒子的比表面积,因此,很大程度上改善了含硼富燃料推进剂工艺性能。

3.3 显微结构分析

为了对团聚后颗粒的形貌进行表征,采用电子显微镜对各粒径团聚硼颗粒的表观形貌进行了观察,结果见图 3。

由图 3a 可以看出,无定形硼粉粒径较小,粉末呈现“锯齿”形,而各粒径范围的团聚硼颗粒较无定形硼粉的粒径增大,表面形状球形度有大幅度的提高。当颗粒粒径 $d > 0.84$ mm(图 3b),团聚硼颗粒的形状规则,随着粒径的逐渐减小,团聚硼颗粒表面不同程度地出现了一层粉末状沉积层,团聚硼颗粒松散堆积密度、振实堆积密度均呈现下降趋势,这是由于在团聚硼颗粒的制备过程中,温度的升高,溶剂挥发后析出的 AP 粉末沉积在团聚硼颗粒的表面。当颗粒粒径在 0.25 mm $< d \leq 0.30$ mm 范围(图 3d),团聚硼颗粒松散堆积密度、振实堆积密度相应较小,经 X 荧光分析得出,该粒径范围的团聚硼表面沉积的 AP 粉末最多,这可能是导致该粒径范围的团聚硼颗粒堆积密度较小的主要原因之一。由于振动使得团聚硼颗粒的堆积形式趋于一致,较小粒径团聚硼颗粒的振实堆积密度相

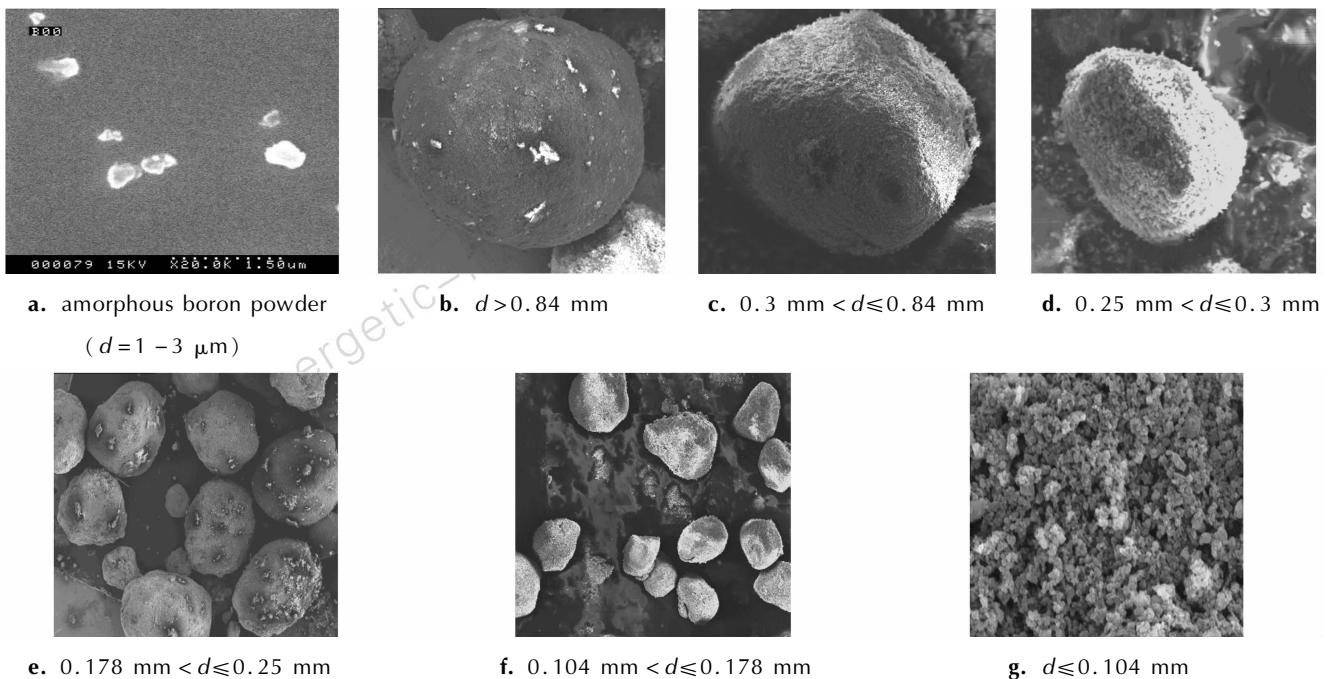
图 3 不同粒径团聚硼颗粒的形貌照片($\times 100$)

Fig. 3 Microstructures of different sizes of agglomerated boron particles

对于松散堆积密度的增重百分比相应增大,当颗粒粒径在 $0.15 \text{ mm} < d \leq 0.178 \text{ mm}$ 范围达到 20.20%。

当颗粒粒径 $d \leq 0.104 \text{ mm}$ (图 3g), 团聚硼颗粒的形状又趋于规则, 分布均匀, 其中存在大量的小颗粒, 细颗粒粉能够很好地对堆积空隙进行填充, 因此, 该粒径范围团聚硼颗粒松散堆积密度最大。此外, 该粒径范围的团聚硼颗粒受测量仪器壁面摩擦力的影响, 其松散堆积密度较无定形硼粉增加的不多; 在振动后, 由于外力作用, 细小颗粒脱离壁面, 对颗粒间空隙进行填充, 其振实堆积密度急剧增加 ($0.760 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$), 较其松散堆积密度增加 16.84%, 比相同堆积状态下的无定形硼粉要高得多。

3.4 团聚硼对富燃料推进剂工艺性能的影响

含硼富燃料推进剂的工艺性能是推进剂制备过程中很重要特性, 只有工艺性能良好的药浆才能制成结构完整和燃烧稳定的推进剂药柱。为了验证不同粒径的团聚硼颗粒对富燃料推进剂工艺性能的影响, 研究了五种不同粒径的团聚硼对富燃料推进剂工艺特性 (药浆流平性) 的影响, 并与未团聚硼富燃料推进剂进行了对比, 推进剂配方固体质量含量为 73%, 金属添加剂 Mg (Al) 为 5%, 预处理硼粉为 15% ($d_{50} = 4.65 \mu\text{m}$), 结果见表 3。

含团聚硼富燃料推进剂在制备过程中有一共同特点, 即在加入团聚硼粒子初期粘度适中, 药浆的流动性

较好, 可流平, 但加入粒径较细的颗粒后, 特别是粒径较小的团聚硼颗粒, 粘度增大较快, 随后搅拌难度加大, 外加入苯乙烯后, 流平性好转, 但搅拌一段时间后, 随着聚苯乙烯的挥发, 粘度又增大, 浇注难度加大, $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 固化三天后, 推进剂药块内部出现气孔。由表 3 可以看出, 未团聚硼富燃料推进剂的流平性较差; 含团聚硼量为 10% 的药浆粗糙, 伴有丝状粘胶出现, 随着硼含量的增加, 工艺性能急剧恶化, 推进剂药浆不流平, 进而堆积起来; 含团聚硼富燃料推进剂药浆的流平性较未团聚富燃料推进剂药浆对工艺性能有较大幅度改善; 在硼含量相同的条件下, 随着硼粉粒径的增大, 含硼富燃料推进剂药浆的流平性变好, 出现此种现象的原因^[8-9]: ① 由于富燃料推进剂中粗、细粒径的团聚硼颗粒粒度级配的结果, 细颗粒的尺寸小于粗颗粒堆积形成的空隙直径, 较细的颗粒较好地填充到大颗粒的空隙中, 达到了合理级配的作用; ② 团聚使硼粉的粒径变大及其球形化后大大减少了粒子的比表面积, 因此, 团聚硼很大程度上改善了富燃料推进剂工艺性能。

3.5 团聚硼对富燃料推进剂密度的影响

为了考察团聚硼颗粒和不同组分对含硼富燃料推进剂密度的影响, 研究了不同粒径的团聚硼颗粒和不同组分及其含量对富燃料推进剂密度的影响, 结果见表 4。

表 3 含不同粒径团聚硼富燃料推进剂流平性结果

Table 3 Flow flatness characteristic of fuel-rich propellant with different sizes of agglomerated boron particles

range of particles diameter/mm	content of boron/%	flow flatness	range of particles diameter/mm	content of boron/%	flow flatness
$d > 0.84$	10	flowing	$0.30 < d \leq 0.84$	10	flowing
	15	flowing		15	flowing
	20	rugged		20	rugged
$0.18 < d \leq 0.25$	10	flowing	$0.104 < d \leq 0.15$	10	flowing
	15	flowing		15	flowing
	20	flowing		20	rugged
$d \leq 0.104$	10	rugged	B_0	10	rugged
	15	rugged		15	heap-up
	20	heap-up		20	heap-up

Note: B_0 is amorphous boron powder.

表 4 不同粒径团聚硼颗粒对富燃料推进剂密度的影响

Table 4 Effects of different sizes of agglomerated boron particles on density of fuel-rich propellant

samples	Al	Mg	AP	RDX	range of boron particles diameter/mm			KP	density / $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
					$0.104 < d \leq 0.15$	$0.18 < d \leq 0.25$	$0.30 < d \leq 0.84$		
1#	-	5	35	-	-	32	-	1.546	
2#	-	5	32	-	25	10	-	1.558	
3#	-	5	32	-	20	10	5	1.562	
4#	-	5	29	-	20	5	10	1.570	
5#	2	3	29	-	20	5	10	1.578	
6#	2	3	27	-	20	5	10	1.584	
7#	5	-	24	2	20	5	10	1.616	
8#	5	-	24	-	20	5	10	1.629	
9#	5	-	14	5	20	5	10	1.646	

由表4可以看出,含硼富燃料推进剂1[#]~4[#]配方的镁粉含量为5%,氧化剂含量为29%~35%,当团聚硼颗粒(粒度为0.18~0.25 mm)的含量为32%时,推进剂密度为1.546 kg·m⁻³。比较表4中1[#]配方与其他配方中的硼含量发现,当增加富燃料推进剂的硼含量,推进剂密度增大;而且,当团聚硼颗粒的粒度改为不同粒径级配时,推进剂密度均有不同程度增加。由此可以看出,随着推进剂中硼含量的增加,团聚硼颗粒采用不同粒径级配,对富燃料推进剂的密度影响较大。

比较不同组分含量的推进剂配方,当推进剂中的部分镁粉用铝粉代替,推进剂密度稍有增加;当推进剂中的部分AP和RDX用高氯酸钾(KP)代替,推进剂密度也增大;由此可以看出,推进剂中的高密度组分含量增加的越多,对推进剂密度的贡献也越大^[10]。

4 结 论

(1) 团聚硼颗粒振实堆积密度的测量与松散堆积密度的测量相比误差较小,具有更好的试验重复性。

(2) 无定形硼粉经团聚后,颗粒形貌呈“类球形”;团聚硼颗粒的堆积密度随着粒径的减小而先减小后增大,当粒径 $d \leq 0.30$ mm时,团聚硼颗粒的堆积密度又急剧增加。

(3) 对松散堆积的团聚硼颗粒进行振实,可在很大程度上增加其堆积密度;推进剂中的高密度组分含量越多,对富燃料推进剂的密度贡献也越大;对各粒径范围的团聚硼颗粒进行合理级配,也可达到增加其堆积密度的目的。

参考文献:

[1] 庞维强,张教强,胡松启,等. 团聚硼对富燃料推进剂燃速的影响[J]. 火炸药学报,2006,29(3): 20-22.

- PANG Wei-qiang, ZHANG Jiao-qiang, HU Song-qi, et al. The influence of agglomerated boron on burning rate of fuel-rich solid propellant[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2006, 29(3): 20-22.
- [2] 高东磊,张炜,朱慧,等. 氧化剂和团聚硼颗粒度对富燃料推进剂燃速特性的影响[J]. 固体火箭技术,2008,31(4): 374-378. GAO Dong-lei, ZHANG Wei, ZHU Hui, et al. Effect of oxidizer and agglomerated boron particles size on burning rate of fuel-rich propellants[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2008, 31(4): 374-378.
- [3] Kuwahara T, Kubota N. Role of boron in burning rate augmentation of AP composite propellants[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1989, 14: 43-45.
- [4] 张教强,庞维强,张琼方,等. AP包覆超细硼粉的改进方法[J]. 含能材料,2007,15(4): 382-386. ZHANG Jiao-qiang, PANG Wei-qiang, ZHANG Qiong-fang, et al. Improvement for AP coating superfine boron powder[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(4): 382-386.
- [5] 庞维强,樊学忠,张教强,等. 无定形硼粉的团聚技术[J]. 火炸药学报,2008,31(2): 46-48. PANG Wei-qiang, FAN Xue-zhong, ZHANG Jiao-qiang, et al. Agglomerated technology for amorphous boron powder[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2008, 31(2): 46-48.
- [6] Guo A, Beddowand J K, Vetter A F. A simple relationship between particle shape effects and density, flow rate and Hausner ratio[J]. *Powder Technology*, 1985, 43(3): 279-284.
- [7] 陆坤权,刘寄星. 颗粒物(上)[J]. 物理,2004,33(9): 629-635. LU Kun-quan, LIU Ji-xing. Particle materials[J]. *Physics*, 2004, 33(9): 629-635.
- [8] WANG Ai-qin, ZHANG Cheng-zhi, ZHANG Ning-sheng. The theoretic analysis of the influence of the particle size distribution of cement system on the property of cement[J]. *Cem Concr Res*, 1999, 29(10): 1721-1726.
- [9] Michel M. Mixing of hydroxyl-terminated polybutadiene and boron [C] // In: K K Kuo. Combustion of Boron-based Solid Propellants and Solid Fuels. Boca Raton: CRC Press, 1993.
- [10] 郑剑,汪爱华,庞爱民. 含硼富燃料推进剂工艺恶化机理研究[J]. 推进技术,2003,24(3): 282-284. ZHENG Jian, WANG Ai-hua, PANG Ai-min. Mechanism of the deteriorated processability in boron-based fuel-rich HTPB propellants[J]. *Journal of Propellant Technology*, 2003, 24(3): 282-284.

Bulk Density of Different Sizes of Agglomerated Boron Particles

PANG Wei-qiang, FAN Xue-zhong

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: After the agglomerated boron particles were sieved, the loose and the tap bulk densities for different sizes of agglomerated boron particles were determined, and the microstructures of agglomerated boron particles were obtained by scanning electrical microscope. Results show that the diameter of boron particles and the loose and tap bulk density increase after agglomerated for amorphous boron powder, and both of the loose bulk density and tap bulk density decrease firstly and then increase when the diameters of agglomerated boron particles decrease. The tap bulk density is the smallest when the diameter of agglomerated boron particles is in the range of 0.25-0.30 mm, meanwhile, the tap bulk density is the biggest when the diameter of agglomerated boron particles is in the range of $d \leq 0.104$ mm, and the loose bulk density is the smallest when the diameter of agglomerated boron particles is in the range of 0.30-0.84 mm, at the same time, the tap bulk density increases faster than the loose bulk density.

Key words: materials chemistry; agglomerated boron particle; loose bulk density; tap bulk density

CLC number: TJ55; V512

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.03.015