

文章编号: 1006-9941(2004)05-0314-04

硼粒子表面包覆的研究进展

张琼方, 张教强

(西北工业大学理学院应用化学系, 陕西 西安 710072)

摘要: 对硼粒子包覆材料提出了要求, 简要介绍了用钛、锆、镁、GAP、AP、LiF 等物质包覆硼粉的工艺过程和包覆机理, 并阐述了包覆后硼粉对含硼贫氧推进剂工艺及燃烧性能的影响。研究结果表明, 包覆是改善制药工艺过程以及提高含硼推进剂燃烧性能的主要途径。

关键词: 应用化学; 含硼推进剂; 硼; 包覆

中图分类号: V512

文献标识码: A

1 引言

硼作为一种燃料, 不仅具有很高的燃烧热和体积热值, 而且其燃烧产物还具有“洁净”等诸多优点, 研制含硼洁净推进剂目前已引起各国普遍重视。单质硼的熔点和沸点非常高, 大于 2 000 °C, 难于熔化和气化, 因此硼粉点火燃烧非常困难, 燃烧时表面形成的氧化层(B_2O_3)熔点较低、沸点较高。若要使其点火并充分燃烧, 就需使其达到足够高的温度, 使其表面氧化层蒸发, 让纯净的硼粉与氧化性气体充分接触反应。由于这一高温难以实现, 因此限制了硼粉的燃烧效率及潜在高热值的发挥^[1,2], 硼表面存在 B_2O_3 、 H_3BO_3 等杂质, 也影响了硼与推进剂体系相容性。

国内外学者研究表明, 对硼粒子进行表面包覆是促进硼粒子点火和燃烧、改善制药工艺、减小结块尺寸最为有效的方法之一。包覆材料应满足以下几个要求: (1) 能显著改善硼粒子的点火燃烧性能; (2) 提高硼粒子的燃烧效率; (3) 与推进剂有良好的相容性; (4) 能改善推进剂生产工艺。最好选择推进剂中的组分来包覆硼粒子, 这样既可以改善硼粒子的点火燃烧及工艺性能, 又可以避免往推进剂中引入其他组分, 造成与推进剂体系不相容。本文主要介绍了 GAP、AP 等物质包覆硼粉的工艺过程和包覆机理, 以及包覆后硼粉对含硼贫氧推进剂性能的影响。

收稿日期: 2004-03-30; 修回日期: 2004-06-03

作者简介: 张琼方(1977-), 女, 在读硕士研究生, 研究方向: 硼粉的表面包覆。e-mail: sannyzhang@hotmail.com

2 硼粒子的包覆

对硼粒子表面进行包覆可达到硼粒子表面除膜、降低硼的燃点、提高燃温的目的。

2.1 降低硼的燃点

硼的点火温度较高, 可在硼粒子表面包覆钛、锆、镁等可燃金属, 以防止硼粒子表面形成低温氧化层, 而且这些金属与硼生成的金属硼化物的燃点较低, 可以降低硼的燃点, 促进硼的点火和燃烧。美国航空化学研究所^[3]首先采用了金属钛、锆包覆硼的工艺, 结果表明, 在温度为 2 200 K, 压力 400 kPa 下, 用金属钛包覆硼粒子的表面积 9% ~ 17% 时, 直径为 2 μm 的包覆硼粒子在 0.09 ms 内即能点燃, 比未经包覆的硼要快的多; 用金属锆包覆硼粒子也能起到改善硼的点火和燃烧的效果, 只是所需锆量稍多些, 约为硼总量的 20% ~ 30%。

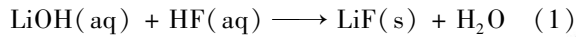
文献[4]对镁作为硼粒子包覆层也进行了研究, 结果表明, 在高温下镁可以与 B_2O_3 反应生成硼单质, 该反应可以降低硼粒子的点火时间, 提高燃烧效率。当镁的包覆度不超过 30% 时, 随着包覆层中镁含量的增加, 硼粉的燃速也随之增加, 燃速显著提高的最佳包覆度为 20%。研究结果表明, 当压力为 0.35 MPa 时, 含包覆硼粒子的 B/Mg/HTPB(8/2/90) 推进剂的燃速是含未包覆硼粒子推进剂燃速的 1.25 倍, 而在高压条件下, Mg 包覆硼粒子并不能提高固体燃料的燃速。

2.2 硼粒子表面除膜

通过化学反应除去硼粒子表面的氧化膜, 可有效地改善硼粒子的点火、燃烧等性能。如 Viton A(即氟橡胶)、LiF、TMP(羟甲基丙烷)、硅烷、PVDF(聚偏氟乙

烯)等。考虑到 LiF、Viton A、TMP、硅烷等的溶解性、分解性及硼粉粒径等特点,可以采用中和沉淀法和相分离法对硼粉进行包覆。

LiF 难溶于水及有机溶剂,直接包覆比较困难,因此采用中和沉淀法基于反应(1)进行。LiF 能与 B_2O_3 反应,形成低熔点络合物,以除去 B_2O_3 氧化层(反应式(2)),促进硼粒子点火。



Tai-Kang Liu 等人^[5]用 LiF、Viton A、硅烷包覆硼粒子,就其对贫氧推进剂燃烧性能的影响进行了研究。实验中所用推进剂组成为 B/MA(镁铝合金)/AP/HTPB,测量了四种配方(硼粉分别用 LiF、Viton A、硅烷包覆,以及未加包覆)的药条燃速。结果表明,含包覆硼粒子的推进剂配方低压燃速降低,高压燃速略有增长,而含 Viton A 包覆硼粒子的推进剂燃速降低最明显。通过观测透明窗燃烧室发现 LiF 包覆的硼颗粒推进剂燃烧最剧烈,即 LiF 包覆的含硼推进剂更容易点火。激光点火试验还发现 LiF 点火延迟时间最短,而 Viton A 包覆的含硼推进剂点火延迟时间最长。

李疏芬等人^[6]也研究了 LiF 包覆硼粒子对贫氧推进剂性能的影响,实验结果表明含 LiF 的包覆硼粒子能有效降低推进剂的燃点,而且加强了推进剂的喷射,减弱了粒子间的凝聚,改善了残渣的分散性,对推进剂稳态燃烧有利。

对硼粉进行 LiF 包覆后,因表面包覆的不均匀,对制药工艺无太大改进,但对点火延迟时间影响很大,当包覆量从 18% 降为 10% 时,点火延迟时间由 30.005 s 减为 23.385 s,且燃烧残渣分散性较好。

Viton A、TMP、硅烷、PVDF 等均溶于有机溶剂,一般可采用相分离法。即选用合适的有机溶剂,先定量溶入包覆剂,然后加入硼粉,除去溶剂,真空干燥即可。Viton A 和 PVDF 均利用其自身产生 HF 气体与 B_2O_3 氧化层反应^[3,7],达到除去表面氧化层的目的,但目前 PVDF 不易获得。



TMP 是固体推进剂中常用的交联剂和扩链剂^[8],能与硼粒子表面的 B_2O_3 和 H_3BO_3 发生反应,这不仅可以提高硼粒子的点火燃烧性能,还能排除硼和推进剂体系的不相容,减弱了硼粒子的吸湿性,文献[1]也证实了这一点。

2.3 提高燃温

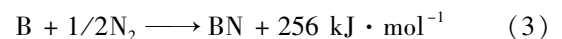
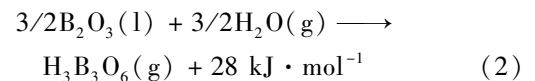
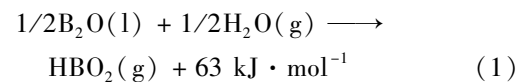
选用含能材料来包覆硼粒子,主要是利用含能材料燃烧时放出的大量的热来提高硼粉表面的温度,从而改善硼粒子的燃烧。含能材料主要有两大类:a) 氧化剂,如 AP^[9]、KP 等;b) 叠氮类化合物,如 GAP、NaN₃。

利用 AP、KP 均溶于水和有机溶剂的特点,一般采用重结晶法,包覆时可采用单种或混合溶剂。AP、KP 包覆的硼粒子,分解得到的新生态的氧[O]易于在粒子表面吸附而积累,增加了粒子表面的氧分数,对新生态氧[O]的渗透扩散有利,因而点火温度降低。而且硼粉表面大部分被包覆,使 B_2O_3 引起的副反应得到抑止。

李葆萱等人^[10]研究指出,配方为 B/AP/MA/HTPB(15/50/5/30)的药料在 45 °C 下混合后黏度明显增大,20 min 后搅拌便无法进行。包覆前硼粉表面呈锯齿状有很大的比表面,与 HTPB 胶混合时产生的运动阻力很大,在搅拌作用下,黏度增加很快。经 AP 包覆后,硼粒子的外观得到改善,虽然包覆层的厚度不均匀,部分硼粒子还未被包上,但是药浆的黏度降低了很多,满足了浇铸要求。

文献[11]也论述了硼粉与 HTPB 药浆的黏度变化,研究指出经 AP 包覆后,黏度降低了近一半;经 AP、KP 包覆后,推进剂的高温分解温度提前,且反应热增加,充分说明硼粒子包覆后反应性能得到了提高,还认为包覆有助于推进剂粘合剂的热裂解,对提高发动机燃料的补燃效率也十分有利,且 KP 包覆效果最佳。

GAP 包覆硼粒子,主要采用沉积法和相转移法。GAP 促进硼粒子点火的机理如下:



上述反应式中的水来源于 GAP 分解产生的 H_2 与气氛中 O_2 的反应,由此可知 GAP 促进硼粒子点火及燃烧是由于其分解产物与硼及其氧化层发生了放热反应的缘故。

Shyu Ing-Ming 等人^[12]初步探讨了 GAP 包覆硼粒子对贫氧推进剂燃烧及工艺性能的影响。推进剂组成为 B/AP/MA/HTPB(35%/30%/8%/27%), GAP 包覆剂的量为 3.8% ~ 9.2%,由于 GAP 与硼粒子相容,

所以采用 GAP 包覆可以阻止硼粒子与 HTPB 反应^[13]。因此在混合及浇铸过程中,药浆黏度降低,工艺性能良好。在 0.34 MPa 的 N₂ 下,GAP 包覆硼粒子的推进剂燃烧剧烈,燃烧表面残余凝团的含量降低,当包覆剂含量由 0% 变化到 9.2% 时,推进剂燃速提高 86%,其点火及燃烧时间均大幅度减少,尤其是点火时间降低幅度最大。因此 GAP 包覆硼粒子有助于推进剂的点火和燃烧。

范红杰等人^[14]对配方为 B(采用 GAP 包覆及未包覆硼粉)/AP/AL/HTPB 药料的燃烧性能进行了研究,并采用了扫描电镜(SEM)观察分析了燃烧残物。结果表明,在常压及较高压力下,GAP 包覆硼粒子点火延迟时间缩短,而且推进剂的燃烧残渣分散性较好。从样品 1 和 2 燃烧产物的定量分析结果(见表 2)^[14]可以看出,当样品中的硼用 GAP 包覆时,由于 GAP 第一步分解放热的影响,使得样品 2 比样品 1 中的 AP 和铝有较大的消耗,从而使得含 GAP 包覆硼的推进剂有较高的燃烧效率。

表 1 样品 1 和 2 燃烧残物的能谱散射谱结果分析

Table 1 Results by EDS of combustion residues for samples 1 and 2

samples	C%	O%	Al%	AP%
1 ¹⁾	13.7	60.1	24.2	2.06
2 ²⁾	18.6	59.6	20.2	1.7

注: 1) 硼粒子无包覆配方; 2) GAP 包覆硼粒子配方。

除了以上的包覆方法外,还可用碳化硼(B₄C)^[15,16]、甲苯-2,4-二异氰酸酯(TDI)^[8]、TIA^[17](三异丙酰胺)及 NaN₃ 等包覆。

3 结束语

对硼粒子进行表面包覆不仅可以提高硼的点火、燃烧性能,同时也改善了推进剂的制药工艺。在今后的研究中,应着重加强硼粒子包覆材料及包覆方法的研究,以提高我国固冲火箭发动机的整体水平。

参考文献:

- [1] 藏令千. 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 fuels in propellant [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 1990, (4): 56-62.
- [2] 刘克衍, 译. 硼在几种空气增加喷气发动机中的应用前景和存在问题[J]. 飞航导弹, 1987, 11.
- [3] 李辰芳. 包覆硼粒子提高硼的燃烧效率[J]. 推进技术, 1994, (2): 53-57.
LI Chen-fang. Coating boron particles to increase the combustion efficiency of born [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 1994, (2): 53-57.
- [4] Pace K K, Jarymowycz T A, YANG V, et al. Effect of magnesium-coated boron particles on burning characteristics of fuels in high-speed crossflows [A]. *Combustion of Boron-based solid propellants and solid fuels*, CRC Press Inc. 1993. 332-346.
- [5] LIU Tai-kang, SONG Ping-luh, Huey-Cheng Perng. Effect of boron particles surface coating on combustion of solid propellants rockets [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* 1991, 16: 156-166.
- [6] 李疏芬, 金荣超. 硼粒子表面包覆对富燃料推进剂热分解性能的影响[J]. 火炸药学报, 1997, 21(1): 1-4
LI Shu-fen, JIN Rong-chao. The effects of boron particles surface coating on the thermal decomposition of fuel rich propellant [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 1997, 21(1): 1-4.
- [7] 李疏芬. 含硼推进剂燃烧性能改善[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.
- [8] Yoshio Oyumi. Urethane reaction mechanism on the amorphous boron surface in GAP propellants [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1992, 17: 278-282.
- [9] Boyd, Durrell D, Childs, Lewis B. Method of coating boron particles with ammonium perchlorate [P]. USP 3976521, 1976.
- [10] 李葆萱, 王英红, 毛成立, 等. 含硼富燃固体推进剂药浆粘度调节[J]. 固体火箭技术, 2000, 23(4): 19-22.
LI Bao-xuan, WANG Ying-hong, MAO Cheng-li, et al. Adjustment of viscosity of boron-based rich-fule solid propellant [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2000, 23(4): 19-22.
- [11] 张炜, 朱慧, 方丁酉. 改善含硼高能贫氧推进剂燃烧特性的技术途径[J]. 含能材料, 1998, 6(4): 179-186.
ZHANG Wei, ZHU Hui, FANG Ding-you. Combustion characteristics of boron-based fuel-rich propellant and its modification [J], *Hanneng Cailiao*, 1998, 6(4): 179-186.
- [12] Shyu Ing-ming. Combustion of GAP-coated boron parti-

cles and the fuel-rich Solid propellant [A]. 25th Int. Annu. Conf. of ICT[C],1994.

[13] 赵孝彬,张小平,侯林法. 硼粒子的点火及燃烧特性 [J]. 固体火箭技术,1999,22(3): 37 - 40.
ZHAO Xiao-bin,ZHANG Xiao-ping,HOU Lin-fa. The ignition and combustion performance of boron particles[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 1999, 22(3): 37 - 40.

[14] 范红杰,王宁飞,关大林. GAP 包覆硼粒子对含硼固体推进剂燃烧特性的影响 [J]. 推进技术,2002; 23(3): 262 - 264.

FAN Hong-jie,WANG Ning-fei,GUAN Da-lin. Effect of GAP coating on the ignition performance and combustion residues for boron-based propellants[J]. *Journal of Propulsion Technology*,2002,23(3): 262 - 264.

[15] John C T,Jack D B. Coating of Boron Particles[P]. US Patents 4915753,1990.

[16] John C T,Jack D B. Coating of Boron Particles[P]. US Patents 4877649,1989.

[17] Yie-han. Bond analysis coated boron powder. Combustion of boron-based solid propellants and solid fuels[A]. CRC Press Inc. ,1993. 181 - 189.

The Research on Surface Coating of Boron Particles

ZHANG Qiong-fang, ZHANG Jiao-qiang

(Chemical Engineering Department of NWPU, Xi'an 710072, China)

Abstract: The process and coating mechanism of boron particles with titanium, zirconium, magnesium, GAP, AP, etc. were introduced. The effect of coated boron on the technology and combustion properties of boron-based propellant was discussed. The results showed that coating is the suitable way to improve the performance of boron-based propellant.

Key words: applied chemistry; boron-based propellant; boron; coating



《含能材料》2002 年第 2 期被 CA 收录论文

题名	第一作者	出版年卷期页
Improved synthesis of pentaerythryl tetramine	Wei, Yun-yang	(2002)10-02-0049-04
Synthesis study of 2,4,7,9,11,14-hexazatricyclo[8.4.0.03.8] tetradecane	Gao, Rong	(2002)10-02-0053-03
Studies on the synthesis of a high energy density material-dinitroazoxyfurazan	Deng, Min-zhi	(2002)10-02-0056-03
Synthesis status of furazan energetic derivatives	Li, Zhan-xiong	(2002)10-02-0059-07
Oxidative debenzoylation and acetylation of hexabenzylhexaazaisowutzitane	Pang, Si-ping	(2002)10-02-0066-03
Study on designing synthetical routes of energetic materials applying MDL chemical reaction database	Li, Hai-bo	(2002)10-02-0069-03
500 gram-grade synthesis of 3,4-diaminofurazan	Li, Zhan-Xiong	(2002)10-02-0072-02
Studies on new explosives insensitive to impact	Huang, Hui	(2002)10-02-0074-04
Experimental research of detonation heat of Al-containing explosives	Han, Yong	(2002)10-02-0078-03
Structure and thermal performance study of PBX based on TATB aged by low temperature	Huang, Yi-gang	(2002)10-02-0081-03
Interfacial characteristic of the PUR foam plastic reinforced by the glass fibers and its mechanic property	XU, Tao	(2002)10-02-0084-04
Separation of the impurities and analysis of the purity for the ammonium dinitramide product	Lin, Xiu-rong	(2002)10-02-0088-03
Effect of active-additive on the combustion catalysis of double-based propellant	Jin, Shao-hua	(2002)10-02-0091-04