

文章编号:1006-9941(2009)05-0510-04

球形团聚硼颗粒的强度研究

庞维强,樊学忠,胥会祥,李勇宏
(西安近代化学研究所,陕西 西安 710065)

摘要:以端羟基聚丁二烯(HTPB)为原材料,乙酸乙酯为溶剂,采用机械搅拌方法对无定形硼粉进行团聚改性处理,对球形团聚硼颗粒制备过程中不同工艺条件下的颗粒强度的影响因素进行了研究,获得了强度较高的球形团聚硼颗粒,最佳工艺条件为:搅拌速度为 $90 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,团聚工艺温度为 $30 \text{ }^\circ\text{C}$,黏结剂与硼粉的质量配比为 10/90,固化催化剂的质量含量为 0.02%,在此工艺条件下制备出的团聚硼颗粒形貌较好,颗粒强度较高。

关键词:材料科学;富燃料推进剂;团聚硼;球形颗粒;强度

中图分类号:TJ55;V512

文献标识码:A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2009.05.003

1 引言

硼粉以较高的质量热值和体积热值成为含硼富燃料推进剂的首选燃料,但是由于硼燃烧效率较低,特别是由于含硼推进剂的制备工艺问题导致推进剂中的硼含量低、燃速较低等问题还没有得到很好的解决,要解决上述问题,必须对硼粉进行团聚改性^[1]。近几年,有不少研究者^[2-4]对含团聚硼富燃料推进剂进行了研究,发现硼粉经团聚后,硼粉粒度增大,推进剂的燃速增加,低压可燃极限降低,而且含团聚硼推进剂药浆具有较好的工艺性能和较长的适用期,可见,硼粉的团聚被认为是改善含硼推进剂工艺性能的有效途径之一。然而,在含硼富燃料推进剂制备过程中,团聚硼颗粒必须具有一定的强度,以至于在推进剂捏合搅拌过程中,团聚硼颗粒不会被搅碎。团聚硼颗粒的强度作为表征球形颗粒质量的重要参数之一,对其影响因素的研究具有十分重要的意义。Ciftcioglu 等人^[5]通过测定经超声场处理的团聚粉料的空隙分布来估计团聚体的强度,由于标定超声场强度比较困难又不精确,而且对强度范围的选择有较大局限性,因此这种方法的实用性非常有限。而点接触法克服了上述缺点,其主要适用于测试球形颗粒体的强度。本研究主要采用点接触法对机械搅拌法制备的球形团聚硼颗粒强度进行测试,通过颗粒强度试验结果分析不同工艺条件:搅拌速度、团聚工艺温度、固化催化剂质量含量和黏结剂与硼粉的质量配比等因素对颗粒强度的影响,进而获得制

备强度较高的团聚硼颗粒的工艺条件,为含硼富燃料推进剂的研究提供参考。

2 实验部分

2.1 原材料和主要设备

原材料:无定形硼粉(B),纯度:90%,粒度:1~3 μm ,营口精细化工厂;端羟基聚丁二烯(HTPB), $E_{\text{OH}} = 7.8 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$,黎明化工研究院;高氯酸铵(AP),大连氯酸钾厂;2,4-甲苯二异氰酸酯(TDI),上海试剂一厂;二丁基月桂酸锡(T-12),上海试剂厂;乙酸乙酯,分析纯,成都科龙化工试剂厂。

设备:2立升立式捏合机,西安拓普有限公司;JSM-6301F扫描电镜(SEM),日本日立公司;真空干燥箱,天津市泰斯特仪器有限公司;ZQJ-II智能颗粒强度试验机,大连智能试验机厂。

2.2 实验方法

2.2.1 团聚硼颗粒的制备

本实验采用机械搅拌法制备球形团聚硼颗粒,即将黏合剂用有机溶剂乙酸乙酯溶解,将无定形硼粉用黏合剂溶液润湿到一定程度后,对其进行团聚造粒,随着溶剂的挥发,溶解在溶剂中的黏合剂在团聚体颗粒中沉积,从而使硼粒子成颗粒状,之后真空干燥即可。

2.2.2 团聚硼颗粒强度测试方法

由标准分样筛对团聚硼颗粒进行筛分处理,按粒径大小分类,为了使实验具有较强的可操作性和稳定性,取适量粒径为 1.8~2.1 mm 的球形团聚硼颗粒,用 ZQJ-II 智能颗粒强度试验机(0~500 N)测定颗粒的抗压强度(颗粒直径方向上所受的力),每个条件下测试五颗,最后取其平均值。

收稿日期:2009-02-24;修回日期:2009-03-29

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

2.3 实验原理

在颗粒强度的测试中,不同形貌的颗粒采用不同的方法。本研究主要采用点接触法测试球形团聚硼颗粒样品的抗压强度^[6],测试过程中,试验仪的加力速度为 $5 \text{ N} \cdot \text{s}^{-1}$,空程速度为 $1 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$,其有关计算公式为:

$$\bar{P} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n P_i \quad (1)$$

$$P_i = \frac{F_i}{S_i} (i = 1 \sim n) \quad (2)$$

其中, P_i 为第*i*颗的破碎强度, $\text{N} \cdot \text{mm}^{-2}$; F_i 为第*i*颗样品所受的力, N ; S_i 为每颗颗粒的截面积, mm^2 ; \bar{P} 为颗粒的平均破碎强度, $\text{N} \cdot \text{mm}^{-2}$; n 为测试颗粒数目,个。

3 结果与讨论

3.1 球形团聚硼颗粒的基本特性

本研究所用的球形团聚硼颗粒样品的基本物理参数见表 1,用扫描电镜研究了无定形硼粉和球形团聚硼颗粒的表面形状,如图 1 所示。

表 1 样品的基本物理参数

Table 1 The physical parameters of the samples

samples	diameter of particle/mm	interstitial ratio/n	mass intensity $G_s/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	real intensity $\rho_d/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
1	1.961	0.361	2.29	1.48
2	1.827	0.359	2.34	1.51

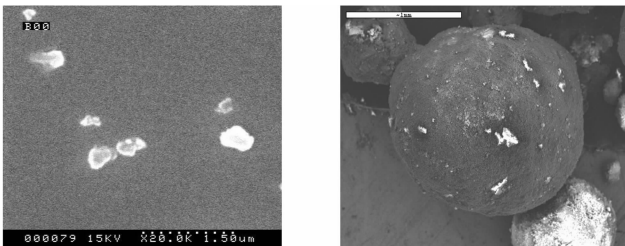


图 1 无定形硼粉和球形团聚硼颗粒 SEM 照片 ($\times 50$)

Fig. 1 The SEM photographs of amorphous boron and spherical agglomerated boron particles

从图 1 可看出,无定形硼粉的表面非常不规则,呈“锯齿”形。通过团聚改性后,形状比较规则,大小也比较均匀,团聚硼颗粒的形貌均以球形或类球形团聚体形式存在,肉眼观测其表面较为光滑,基本无毛刺,相对于无定形硼粉来说,团聚硼颗粒的粒径增大,球形度也有大幅度提高。

球形颗粒散粒体的强度符合 Mohr-Coulomb 强度理论^[7],即

$$\tau = C + \sigma \tan \phi$$

式中, τ 为颗粒体强度; C 为颗粒粉粒间的粘聚力,在图中表现为强度包线与纵坐标的截距; ϕ 为颗粒的内摩擦角,它包括了颗粒体结构对颗粒强度的贡献,在图中表现为强度包线与横坐标的夹角; σ 为作用在颗粒体上的正应力。其中, C 值一般为几帕到几十帕, C 值越接近于 0,颗粒的球形度越高。因此,理想的球形颗粒散粒体的强度可写成 $\tau = \sigma \tan \phi$ 。

本研究还对 2 mm 单一粒径的团聚硼颗粒强度包线进行了研究,结果见图 2。

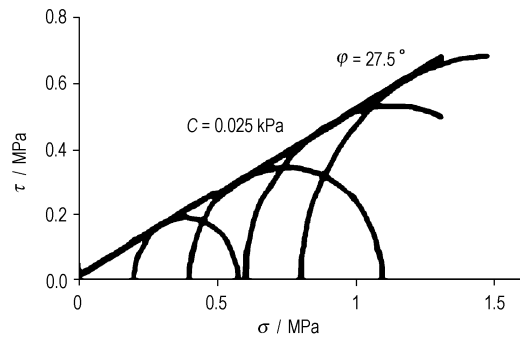


图 2 2 mm 的单一粒径试样强度包线

Fig. 2 Mohr strength envelop of 2 mm single sample

由图 2 可以看出,此处的 C 值很小,仅约为 0.025 kPa,其原因主要是由于球形团聚硼颗粒散粒体之间关系非常简单,颗粒仅通过颗粒间的切点相互接触,不存在一般粗粒料颗粒之间存在的相互嵌入、咬合作用^[8]。可见,实验所得样品的球形度较好,同一实验条件下,不同批次样品的强度值重复性也较好。

3.2 搅拌速度对颗粒强度的影响

在团聚硼颗粒制备过程中,发现搅拌速度对颗粒强度有一定程度的影响,搅拌速度不仅影响到团聚体颗粒的搅拌质量、制备效率,而且对团聚硼颗粒的强化作用起到至关重要的作用。工艺温度为 $30 \text{ }^\circ\text{C}$,搅拌速度分别为 $50 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 、 $70 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 、 $90 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 和 $110 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,对团聚硼颗粒强度的影响,结果见表 2。

表 2 转子转速对颗粒强度的影响

Table 2 Effect of rotation speed on the intensity of particles

rotate speed/ $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$	50	70	90	110
intensity/ $\text{N} \cdot \text{mm}^{-2}$	10.372	10.420	10.762	10.301

由表 2 可以看出,在一定的转速范围内,随着转子转速的增加,团聚硼颗粒的强度先增加后减小,当转速控制在 $(90 \pm 2) \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 左右时,团聚硼颗粒的强度

较高。这是由于转子转速越小,颗粒的运动不够充分,颗粒质量相对较差,且捏合机内的温度、湿度分布不够均匀,部分颗粒的孔隙较大,上述原因都会造成颗粒强度的降低;增大转子的转速,由于分子运动速度加快,加剧了颗粒之间及颗粒与器壁之间的碰撞、磨损,易于颗粒球形度的提高,从而改善了球形团聚硼颗粒的质量,进而增大了颗粒的强度;然而再增加转子转速,硼粉在团聚过程中受到剪切作用增大,溶剂更易挥发,使球形团聚硼的固化加快,所制备出的团聚硼颗粒平均粒径就小;另外,搅拌速度太大则会将团聚硼颗粒体打碎,使得硼粉难以成团聚体颗粒,团聚效率降低,因此,转子的转速保持在一定的范围内才能确保颗粒的团聚质量。

3.3 工艺温度对颗粒强度的影响

在球形团聚硼颗粒的制备过程中,工艺温度是影响团聚硼颗粒强度的主要因素之一。团聚工艺温度分别为 20 ℃、30 ℃、40 ℃ 和 50 ℃ 时,球形团聚硼颗粒强度见表 3。

表 3 工艺温度对颗粒强度的影响
Table 3 Effect of process temperature on the intensity of particles

process temperature/℃	20	30	40	50
intensity/N · mm ⁻²	12.292	12.523	12.053	11.979

从表 3 可看出,团聚硼颗粒的强度随团聚工艺温度的增加,先增加后减小。团聚工艺温度为 20 ℃ 甚至更低的条件下,溶剂的挥发速率缓慢,团聚硼颗粒含溶剂率较高,单个颗粒的孔隙率,随着实验的进行及样品的后续处理过程中溶剂的挥发而变大,致使颗粒强度降低,团聚质量下降。随着团聚工艺温度的提高,溶剂的挥发速率得到提高,形成的团聚硼颗粒体分散性较好。而当团聚工艺温度过高时,溶剂在搅拌机内以较快的速率挥发并被真空泵抽出,部分黏结剂可快速达到干燥状态,于是黏结剂的沉析速度加快,使硼粉粉体之间的黏结力变小,黏结剂不能完全按照预期的要求沉析在固体粒子中间,形成的团聚体缺陷就大,表现在团聚硼颗粒的表面粗糙度相对增大,这对含团聚硼富燃料推进剂的装填密度和药浆工艺性能不利。因而,团聚工艺温度过高或过低,都不利于团聚硼颗粒强度的提高。实验发现,合适的工艺温度范围保持在 (30 ± 2) ℃ 之间,可以得到强度较大的团聚硼颗粒。

3.4 黏结剂/硼质量对比对颗粒强度的影响

黏结剂在团聚工艺过程中充当硼粉粉体之间的桥

链作用,黏结剂质量浓度对团聚硼颗粒强度也有很大影响。搅拌速度为 90 r · min⁻¹,工艺温度为 30 ℃ 的条件下,黏结剂与硼粉的质量配比分别为 5/95、10/90、15/85 和 20/80 时,团聚硼颗粒强度见表 4。

表 4 黏结剂/硼质量对比对颗粒强度的影响
Table 4 Effect of mass ratio of binder/boron on the intensity of particles

binder/boron	5/95	10/90	15/85	20/80
intensity/N · mm ⁻²	10.985	11.476	11.352	11.028

从表 4 可看出,黏结剂/硼质量配比控制在 10/90 左右可确保团聚硼颗粒具有较高的强度。这是因为黏结剂的质量浓度较低时,其溶解后对相同质量硼粉的黏结性能下降,硼粉粉体之间的结合力变小,从而形成的团聚体强度降低;黏结剂的质量浓度较高时,黏度较高,在相同的搅拌速度及工艺温度条件下,会形成较大粒径的团聚硼颗粒体,增大了单个颗粒内部的空隙率,导致团聚硼颗粒的质量下降,同样不利于其强度的提高,这对含硼富燃料推进剂的能量性能和工艺性能都很不利。所以,在不考虑由于实验误差对实验结果所产生影响的条件下,可以认为,黏结剂质量浓度过高或过低,都会减小团聚硼颗粒的强度。

3.5 固化催化剂质量含量对颗粒强度的影响

为了加快黏结剂对无定形硼粉的黏结,在团聚硼颗粒的制备过程中,添加一定含量的固化催化剂,以缩短颗粒产品的固化时间,增强团聚硼颗粒的强度。在实验过程中发现,固化催化剂质量含量对团聚硼颗粒的强度影响很大。固化催化剂质量含量分别为 0、0.01%、0.02% 和 0.05% 时,团聚硼颗粒强度见表 5。

表 5 固化催化剂质量含量对颗粒强度的影响
Table 5 Effect of mass content of solidified catalyst on the intensity of particles

mass content of solidified catalyst/%	0	0.01	0.02	0.05
intensity/N · mm ⁻²	10.246	10.358	10.559	10.612

在球形团聚硼颗粒的制备过程中,当固化催化剂的质量含量为 0 时,颗粒强度很容易破碎,用手即可捏碎。从表 5 可看出,随着固化催化剂质量含量的增加,团聚硼颗粒的强度随之增大,但是当固化催化剂质量含量达到一定值后,对颗粒强度基本没有影响,其强度值增加的幅度不大,这说明固化催化剂的质量含量存在一个最佳值,而且为了保证团聚硼颗粒的能量特性,需要控制固化催化剂的含量,所以,本研究选择固化催

化剂的质量含量为0.02%为宜。

综上所述,影响机械搅拌法制备球形团聚硼颗粒强度的因素较多,作用机理较复杂,而且各因素间有较强相互关联作用,但可以通过改变部分相关因素,来改变其强度值,以满足实际生产需要。

4 结 论

(1) 球形团聚硼颗粒的强度规律呈理想化状态,颗粒之间基本不存在相互嵌入问题。

(2) 在搅拌速度为 $90 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,团聚工艺温度为 $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$,黏结剂与硼粉的质量配比为10/90,固化催化剂的质量含量为0.02%的工艺条件下,可制备出形貌较好、强度较高的团聚硼颗粒。

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] 胥会祥,赵风起,廖林泉,等. 团聚硼粉与HTPB混物流变特性[J]. 推进技术,2008,29(5): 631-636.
XU Hui-xiang, ZHAO Feng-qi, LIAO Lin-quan, et al. Rheological characteristic of agglomerated boron powder with HTPB mixture [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2008, 29(5): 631-636.
- [3] 高东磊,张炜,朱慧,等. 团聚硼对富燃料推进剂燃烧性能的影响[J]. 固体火箭技术,2008,31(2): 161-163.
GAO Dong-lei, ZHANG Wei, ZHU Hui, et al. Effect of agglomerated boron on combustion properties of fuel-rich propellants [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2008, 29(5): 631-636.
- [4] 高东磊,张炜,朱慧,等. 包覆及团聚对硼燃烧影响[J]. 含能材料,2007,15(4): 378-381.
GAO Dong-lei, ZHANG Wei, ZHU Hui, et al. Effect of coating and agglomerating on combustion of boron [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2007, 15(4): 378-381.
- [5] Ciftcioglu M, Akinc M, Burkhart L. The relations of agglomerated powder with volume distribution [J]. *Amer Ceram Soc Bull*, 1986, 65(12): 1591.
- [6] ZQJ-II智能颗粒强度试验机使用说明[S]. 大连智能试验机厂, 2003.
- [7] 缪林昌,仲晓晨,殷宗泽. 膨胀土的强度与含水量的关系[J]. 岩土力学,1999,20(2): 71-75.
MIAO Lin-chang, ZHONG Xiao-chen, YIN Zong-ze. The relationship between strength and water content of expansive soil [J]. *Rock and Soil Mechanics*, 1999, 20(2): 71-75.
- [8] 陈希哲. 土力学地基基础(第三版)[M]. 北京:清华大学出版社,2004.

Intensity of Spherical Agglomerated Boron Particles

PANG Wei-qiang, FAN Xue-zhong, XU Hui-xiang, LI Yong-hong

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

Abstract: The amorphous boron powders were agglomerated to high-intensity spherical particles by means of mechanical mixing with hydroxyl terminated polybutadiene as raw materials and with acetic ether as solvent. The factors affecting the intensity of particles during the agglomerated process were analyzed. The optimal process conditions were obtained: the rotation speed is $90 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$; the agglomerated process temperature is $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$; the mass ratio of binder and amorphous boron powder is 10/90 and the mass content of solidification catalyst is 0.02%; the morphological structure of agglomerated boron particles prepared by the method is preferable and the intensity of particles is higher.

Key words: materials science; fuel-rich propellant; agglomerated boron; spherical particle; intensity