

双溶剂法硼包覆工艺及其工艺参数研究^{*}

席剑飞, 刘建忠, 胡友瑞, 汪 洋, 张彦威, 周俊虎

(浙江大学 能源清洁利用国家重点实验室, 浙江 杭州 310027)

摘 要: 针对重结晶法硼包覆工艺的不足, 采用了双溶剂法对硼颗粒进行包覆。应用 pH 法对包覆效果进行验证。设计正交实验研究了超声波混合时间、蒸发温度和搅拌速度这三种因素对双溶剂法包覆效果的影响。试验结果表明: 双溶剂法的包覆效果要优于重结晶法; 超声波混合时间的最优水平为 10min, 使用超声波混合可以有效地提高双溶剂法包覆效果; 蒸发温度的最优水平为 350℃, 提高蒸发温度有利于促进包覆效果, 但温度越高时, 提高温度对包覆效果的促进作用将减弱; 搅拌速度的最优水平为 200r/min, 一定的搅拌速度可以维持硼在溶液中的均匀分散, 有利于硼颗粒的包覆, 但搅拌速度过快又会使已经包覆在硼颗粒表面的 LiF 在剪切力的作用下重新从硼表面脱落, 降低了包覆效果。

关键词: 双溶剂法; 硼; 包覆; 正交试验; 工艺参数

中图分类号: V512

文献标识码: A

文章编号: 1001-4055 (2013) 07-0984-07

A Study for Coating Boron Particles with Two-Solvent Method and its Process Parameters

XI Jian-fei, LIU Jian-zhong, HU You-rui, WANG Yang, ZHANG Yan-wei, ZHOU Jun-hu

(State Key Laboratory of Clean Energy Utilization, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: Because of the shortcoming of recrystallization method, a new way named two-solvent method for coating boron particles was proposed. The PH-method was used to verify boron coating effect. The effects of ultrasonic mixing time, evaporation temperature and stirring speed on coating effect were studied through orthogonal experiment. The results show that two-solvent method is superior to recrystallization method for coating boron particles. The optimal value of ultrasonic mixing time is 10min. Using ultrasonic mixing can improve coating effect effectively. The optimal value of evaporation temperature is 350℃. Increasing evaporation temperature is beneficial to improving coating effect, but the promotion effect decreases with increasing evaporation temperature. The optimal value of stirring speed is 200r/min. If the stirring speed is too slow, it cannot maintain the uniform dispersion of boron particles in the solution which goes against the coating effect. Meanwhile, if the stirring speed is too high, the coating agent on the boron particles will exfoliate because of shear stress.

Key words: Two-solvent method; Boron; Coating; Orthogonal experiment; Process parameters

^{*} 收稿日期: 2012-12-04; 修订日期: 2013-01-15。

基金项目: 国家自然科学基金 (109203-N11119)。

作者简介: 席剑飞 (1989—), 男, 博士生, 研究领域为含能材料。E-mail: jianfeixi@126.com

通讯作者: 刘建忠 (1965—), 男, 教授, 博导, 研究领域为新能源与可再生能源。E-mail: jzliu@zju.edu.cn

1 引言

固体火箭冲压发动机有着比冲高、结构简单等优点,这使它很适合作战术导弹的动力装置。固体火箭冲压发动机需要使用贫氧推进剂,而硼作为固体贫氧推进剂的燃料有着独特的优势^[1,2]。硼的质量热值为 58.28 MJ/kg,分别是镁和铝的 2.3 倍和 1.9 倍,它的体积热值为 136.38 MJ/cm³,分别是镁和铝的 3.09 倍和 1.66 倍。同时硼的燃烧产物洁净,对环境无污染^[3]。

虽然硼燃料具有许多优点,但它作为推进剂高能组分使用时存在一些问题。一是由于硼自身的高熔点和高沸点以及它表面的氧化膜 B₂O₃ 的高沸点,导致硼的点火性能差,燃尽困难,燃烧效率低^[4]。二是在含氢的气氛下,硼燃烧反应很容易生成 HBO₂ (偏硼酸),该物质相当稳定,并且生成热较低,这大大降低了硼燃烧的热量释放^[5]。因此,寻找硼颗粒点火与燃烧的促进方法对于含硼推进剂以及固冲发动机的发展与应用有着重要的意义,而硼颗粒的包覆是解决上述问题的有效途径^[6]。

包覆材料的选择应尽量满足以下原则^[7]:(1)能促进硼的点火和燃烧;(2)提高硼颗粒的燃烧效率;(3)与推进剂体系有良好的相容性;(4)改善推进剂的生产工艺。包覆工艺一般为重结晶法,也叫浸渍法,包覆流程如下:首先选择合适的溶剂(如水、液氨等)溶解包覆材料制成溶液,硼粉不能溶于该溶剂,接着加入一定量待包覆的硼粉进行搅拌形成悬浊液,最后加热蒸出溶剂并真空干燥即得到包覆硼粒子。除此之外,部分包覆材料可采用特殊的包覆工艺。如 LiF 包覆可采用中和沉淀法^[8];B₄C(碳化硼)包覆可采用高温化学反应法^[9];Mg 包覆可采用连续扩散流法^[10]。

King M K 等^[11]研究了用 LiF 包覆硼粒子的工艺。包覆采用重结晶法,使 LiF 溶于 THF(四氢呋喃)中制成溶液,然后加入硼粒子,蒸发溶剂并干燥即得到包覆产品。研究发现包覆后的硼粒子表现出极短的点火时间,样品存储 45d 后,用静态分析法进行分析,预先进行操作条件的温度校正,发现时间-点火效应明显增加。LiF 能促进硼的点火主要是因为 LiF 能与 B₂O₃ 反应,形成低熔点络合物,可除去 B₂O₃ 氧化层。

高东磊等^[12]研究了 AP(高氯酸铵)包覆剂对硼颗粒性能的影响。利用 AP 在不同温度水中溶解度

的差异,通过快速降温的方式,将 AP 从它的饱和溶液中结晶凝结在硼颗粒的表面而形成包覆层。研究表明:相比于单纯硼粉,包覆硼和 HTPB 混合体系的粘度大大降低,且随时间的延长变化不大,包覆层改善了硼与 HTPB 的相容性。同时热重实验表明,AP 包覆层有助于提高硼的氧化程度。

浸渍法是目前文献中硼包覆的常用方法,普通浸渍法的优点是简便实用,适合大规模的工业化生产,缺点是包覆剂分布不均匀,容易在外表面存留,产生大颗粒的晶体。“双溶剂”法是在普通浸渍法的基础上发展起来的一种浸渍方法,可使包覆更均匀。

Shixi Liu^[13]等运用双溶剂法以 SBA-15 为模板合成了规整结构的 ZnFe₂O₄ 介孔金属氧化物。制备方法如下:将 5.03g 的 Zn(NO₃)₂·6H₂O 和 13.80g 的 Fe(NO₃)₃·9H₂O (Zn/Fe 摩尔比为 1:2)溶于 10ml 去离子水制成溶液一。将 1g 的 SBA-15 加入 20ml 正己烷使之均匀分散,制成溶液二。取 0.95ml 溶液一逐滴滴入溶液二。接着将上述制得的溶液暴露在空气中 24h,同时进行搅拌,使溶剂全部蒸发即得到负载了 ZnFe₂O₄ 的 SBA-15 白色固体。采用双溶剂法保证了负载物中的 Zn/Fe 摩尔比不变。应用 XRD, TG 和 DSC 等手段研究了 SBA-15 上负载物的热分解和尖晶石相的形成,使用 TEM 证实了纯尖晶石 ZnFe₂O₄ 的存在。

裴素朋等^[14]采用双溶剂法制备了负载型氧化钒类催化剂 (VO_x/MCF),应用 N₂ 物理吸附、X 射线衍射、透射电镜、拉曼光谱、程序升温还原等系统研究了催化剂的物化性质并测试了其在丙烷选择氧化反应中的催化性能。结果表明,双溶剂法制备的 VO_x/MCF 催化剂比普通浸渍法制备的 VO_x/MCF 具有更高的催化活性,这与双溶剂法的制备过程可以使得钒物种尽可能进入载体内表面,有利于氧化钒的较好分散有关,而高度分散的氧化钒物种,正是丙烷选择氧化反应的活性中心。

文献中常用的重结晶法硼包覆过程与晶体的结晶密切相关。笔者使用重结晶法包覆硼样品时,发现它有一定的缺点。包覆过程中,随着悬浊液中的溶剂被逐渐蒸发掉,硼颗粒会沉积在烧杯底部,剩余的溶液在上部,这时蒸发结晶出来的包覆材料很难均匀地包覆在硼颗粒表面,而会自发生成晶核并结晶。这导致了硼颗粒的包覆不均匀。鉴于此,本文采用了双溶剂法对硼颗粒进行包覆并对包覆工艺参数进行了研究,同时比较了重结晶法和双溶剂法的包覆效果。

2 双溶剂法硼包覆工艺

以 LiF 包覆硼为例说明双溶剂法包覆工艺:首先选取两种溶剂—四氢呋喃(THF)和水,LiF 溶于 THF 但不溶于水,同时 THF 可溶于水。称取 0.1g 的 LiF 放入烧杯,加入 40ml THF 制成溶液,然后再加入 1g 硼粉,最后加入 20ml 的去离子水,将烧杯置于超声波清洗器中进行超声均匀混合,然后使用磁力搅拌器进行搅拌和加热,THF 的沸点为 65℃,首先被蒸发出,然后蒸发掉剩余的水并干燥即得到 LiF 包覆的硼颗粒。该包覆方法可自由调节包覆材料和硼的比例。

双溶剂法的关键是选择好两种合适的溶剂。溶剂一用来溶解包覆材料制成溶液,溶剂二用来做分散介质,使硼粉在整个包覆过程中都可以悬浮分散在溶剂中,可使包覆更均匀。两种溶剂应满足的条件为:包覆材料能溶于溶剂一但不溶于溶剂二;溶剂一可溶于溶剂二;溶剂一的沸点小于溶剂二。

表 1 列出了使用双溶剂法时,常见的包覆材料所对应的溶剂。表中的包覆材料均能不同程度地促进硼颗粒的点火燃烧。表 1 中各包覆材料使用的溶剂组合并不唯一,表中只列出一种可行的组合,其余组合只要能满足双溶剂法的溶剂选择条件即可。

Table 1 Common coating material and the corresponding solvents used to coat boron particles by two-solvent method

Coating material	The 1st solvent	The 2nd solvent
LiF	THF	Water
AP	Liquid ammonia	Ethyl acetate
KNO ₃	Liquid ammonia	Anhydrous ethanol
KP	Liquid ammonia	Butyl ether
GAP	Chloroform	Water
TMP (Trimethylolpropane)	Ethanol	Toluene

3 实验样品、设备与原理

实验中使用的原料有:无定形硼粉,纯度约为 95%,平均粒径 1μm 左右,购置于营口辽滨精细化工有限公司;LiF,分析纯;四氢呋喃,分析纯;去离子水。LiF 作为包覆剂,本身为不可燃组分,故从能量角度考虑,包覆剂用量不宜过多,应控制在推进剂总量的 2%~4%。本实验制备的样品中包覆剂和硼粉的质量比为 1:10。

采用双溶剂法使用 LiF 对硼进行包覆,实验中使用的仪器见表 2。超声波清洗器用于使硼粉均匀分散在包覆材料的溶液中;磁力搅拌器带加热和搅拌的功能,用于蒸发溶剂;多参数分析仪用来测量包覆硼

与水的悬浊液的 PH 值,可表征硼表面包覆的均匀性和完整性。

Table 2 The main instruments used in experiment

Instrument	Type	Company
Ultrasonic cleaner	QTR3120	M extension information
Magnetic stirrer	WH220PLUS	WIGGENS
Multi-parameter analyzer	DZS-708	INESA Instrument

对于 LiF,GAP 等难溶于水的包覆材料,其包覆在硼颗粒表面的均匀和完整程度可用如下方法表征^[15]:将包覆样品溶于水中形成悬浊液,由于硼颗粒表面有一层 B₂O₃ 薄膜,它会和水反应生成偏硼酸和硼酸:B₂O₃ + H₂O→2HBO₂,B₂O₃ + H₂O→2HBO₂。如果包覆材料在硼颗粒表面包覆得完整且均匀,包覆层将阻碍氧化膜和水的反应,该样品悬浊液的酸性就越小,PH 值越大。反之,包覆不均匀的硼样品的悬浊液将具有较小的 PH。故可通过测量包覆后样品溶于水形成的悬浊液的 PH 值来表征包覆效果,称之为 PH 法。

为了研究双溶剂法硼包覆工艺各参数对包覆效果的影响,利用 L₁₆(4⁵)正交表设计正交试验,制备了不同条件下的包覆硼样品,通过 PH 法寻找包覆效果最好的硼样品,进而得到包覆工艺的最优参数。实验中称取 0.2g 包覆硼样品,加入 3.8ml 去离子水并搅拌制成悬浊液,使用多参数分析仪测得悬浊液的 PH 值。表 3 列出了正交实验中考虑的因素及相应的水平。超声波混合时间的长短对硼粉在包覆材料溶液中的分散均匀性有影响。蒸发温度对应着蒸发速率,蒸发速率和晶核形成以及结晶粒度有关系。搅拌速度也和结晶过程有关;搅拌速度过慢可能达不到均匀混合的作用,搅拌速度过快有可能导致包覆的 LiF 从颗粒表面脱落。

Table 3 Factors and levels used in orthogonal experiment

Factor	Level			
	1	2	3	4
Ultrasonic mixing time/min	0	10	20	30
Evaporation temperature/℃	50	150	250	350
Stirring speed/(r/min)	0	100	200	300

4 实验结果与讨论

4.1 pH 法表征硼颗粒包覆效果的合理性验证

图 1 显示了四种不同样品与去离子水形成的悬浊液的 PH 值。1 号样品为单纯的无定形硼粉,2 号样品为 LiF 与硼粉的混合物(LiF 与硼粉质量比为 1:10),3 号样品是采用双溶剂法制得的 LiF 包覆硼,4

号样品为 LiF。各样品悬浊液的 PH 分别为:5.92, 6.17,7.23 (下文 16 种样品悬浊液的 PH 平均值)、9.44。可以看出,单纯硼粉的悬浊液呈酸性,这是由于硼表面的氧化膜与水反应生成硼酸和偏硼酸。LiF 的悬浊液 PH 值为 9.44,呈碱性。LiF 和硼粉混合物悬浊液的 PH 值介于上述两者之间,为 6.17,这很合理。而 LiF 包覆硼悬浊液的 PH 为 7.20,大于 LiF 和硼粉混合物的悬浊液 PH。这是由于 LiF 和硼粉的混合物中 LiF 没有包覆在硼颗粒表面,包覆度为零,LiF 不能阻碍 B_2O_3 与水反应生成酸性物质。而 LiF 包覆硼中,LiF 包裹在硼颗粒表面(虽然硼表面不一定完全包覆了 LiF),可一定程度上阻碍硼表面氧化膜与水的反应,即减少了硼酸和偏硼酸的生成,增大了悬浊液的 PH。比较 2 号和 3 号样品悬浊液的 PH 可以发现,包覆度越高即包覆效果越好的硼样品的悬浊液具有越大的 PH 值,反之也成立。所以对于不溶于水的包覆材料,使用 PH 法表征硼颗粒的包覆效果是完全可行的^[15],包覆硼样品悬浊液的 PH 越大,表明包覆效果越好,包覆的均匀性、完整性越高。包覆均匀性和完整性越好的硼样品在制成推进剂时,越能减小硼表面酸性物质与推进剂体系的不相容性,可促进硼的点火燃烧。

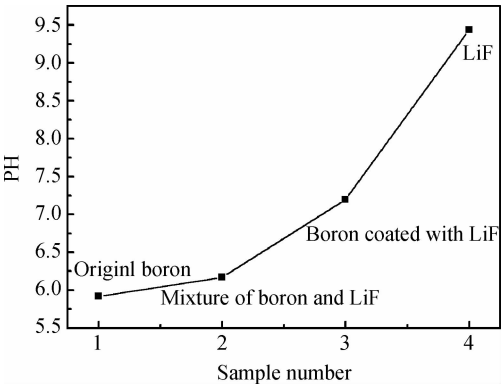


Fig. 1 The PH of the suspensions of different samples

4.2 重结晶法与双溶剂法比较

图 2 为在同一条件下(超声波混合时间、蒸发温度、搅拌速度)分别采用重结晶法和双溶剂法制得的 LiF 包覆硼以及硼粉和 LiF 混合物的悬浊液 PH 随时间的变化曲线。可以看出,图中三种样品的悬浊液 PH 一开始逐渐减小,酸性逐渐变强,说明此阶段硼表面的氧化物正与水反应生成酸性物质。随着时间的推移,到 2min 左右时,PH 曲线趋于平稳,表明此时氧化膜已反应完全,进入平衡状态。最终,硼粉与 LiF 混合物、重结晶法包覆硼和双溶剂法包覆硼的悬浊液的 PH 分别为 6.17,6.64 和 7.15。

从图 2 中可以看出,相比于硼粉与 LiF 混合物,重结晶法包覆硼的悬浊液 PH 有了一定的增大,从 6.17 变为 6.64,增大了 7.62%。这说明经过重结晶法操作,可使 LiF 包裹在部分硼颗粒表面,一定程度上阻碍了硼表面氧化膜生成酸性物质。双溶剂法包覆硼的悬浊液 PH 为 7.15,比重结晶法包覆硼的悬浊液 PH 增加了 7.68%。表明双溶剂法的包覆效果要优于重结晶法,可使 LiF 包裹在更多的硼颗粒表面,提高了硼颗粒的包覆均匀性和完整性。

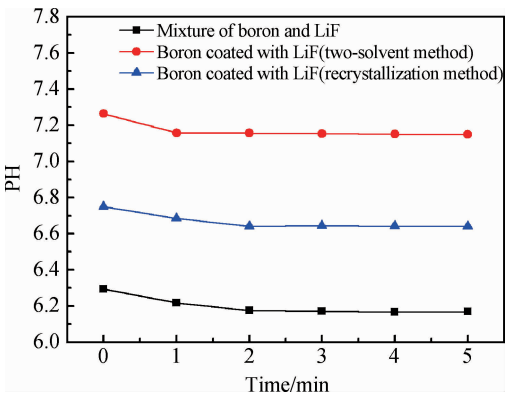


Fig.2 Variation of PH of the suspensions of three samples with time

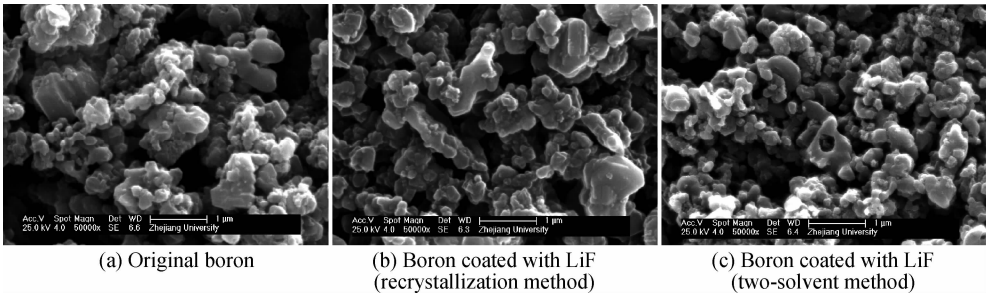


Fig.3 SEM photos of original boron, boron coated with LiF(recrystallization method) and boron coated with LiF(two-solvent method)

图 3 为单纯的无定形硼粉、重结晶法制得的 LiF 包覆硼和双溶剂法制得的 LiF 包覆硼的 SEM 照片。从图中各样品的扫描电镜照片可以看出,单纯硼颗粒的微观结构不规则,且有结团现象。而经过重结晶法和双溶剂法处理过的 LiF 包覆硼样品的表面相对平整均匀,规整度有所提高,颗粒较为饱满。可见经过包覆处理可以改善硼颗粒的表面形态。比较图 3(b)和(c)可以发现,经过双溶剂法包覆的硼颗粒比重结晶法包覆硼具有更高的规整度,颗粒更加平整均匀。进一步证明了双溶剂法优于重结晶法。

4.3 双溶剂法包覆工艺参数研究

采用正交试验法研究了超声波混合时间、蒸发温度和搅拌速度这三种因素对包覆效果的影响。试验结果见表 4,方差分析见表 5。

F 检验法^[16]用来评价某种因素对试验结果影响的大小,将计算得到的 *F* 值与置信度 95% 时的标准 *F* 值 *F*_{0.05} 比较,如果 *F* < *F*_{0.05},表明该因素对结果没有显著的影响,如果 *F* ≥ *F*_{0.05},表明该因素对结果有显著的影响。从表 5 中的 *F* 检验结果可以看出,超声波混合时间、蒸发温度、搅拌速度这三种因素均对试验结果有一定的影响,即它们均能影响双溶剂法的包覆效果。根据 *F* 值的相对大小,可以发现蒸发温度的 *F* 值最大,比超声波混合时间和搅拌速度的 *F* 值大很多,说明蒸发温度对实验结果的影响最大,远大于另外两种因素。搅拌速度的影响其次,超声波混合时间的影响最小。

Table 4 Results of orthogonal experiment				
Test No.	Factor			PH of different suspensions
	Ultrasonic	Evaporation	Stirring	
	mixing time/min	temperature /℃	speed/ (r/min)	
1	0	50	0	6.31
2	0	150	100	6.67
3	0	250	200	7.75
4	0	350	300	7.56
5	10	50	100	6.68
6	10	150	200	7.94
7	10	250	300	7.63
8	10	350	0	7.27
9	20	50	200	7.04
10	20	150	300	7.15
11	20	250	0	7.22
12	20	350	100	7.95
13	30	50	300	6.81
14	30	150	0	7.03
15	30	250	100	7.53
16	30	350	200	8.02

Table 5 Variance analysis for PH tests of different samples

Variance sources	Sum of squared deviations	Degree of freedom	The average of sum of squared deviations	<i>F</i>	<i>F</i> _{0.05}
Ultrasonic mixing time	0.80804	3	0.26935	5.93196	4.76
Evaporation temperature	2.28705	3	0.76235	14.38396	4.76
Stirring speed	1.10110	3	0.36703	6.92517	4.76
Error	0.31800	6	0.05300		
Sum	3.95060	15			

根据正交实验的正交性和代表性,可以用一个因素不同水平的平均值来评价该因素不同水平对试验结果的影响大小并确定最优水平。图 4 为超声波混合时间各水平对包覆效果的差异显著性测验结果。图中,超声波混合时间的水平分别为 0, 10, 20, 30min,每种水平对应四次试验结果的平均值分别为 7.0725,7.38,7.34,7.3475。可以看出,超声波混合时间的最优水平为 10min,它明显优于 0min(即未使用超声波混合)对应的结果,但与 20min 和 30min 对应的结果相差不大。由此可见,使用超声波混合可以有效地提高双溶剂法包覆效果,这是因为超声波混合提高了硼粉在溶液中的分散均匀性。并且在本实验的水平中,超声波混合时间的长短不重要,这可能是由于超声波混合的作用速度很快,硼粉在溶液中的分散度可迅速(10min 以内)达到平衡,继续使用超声波已不起作用。

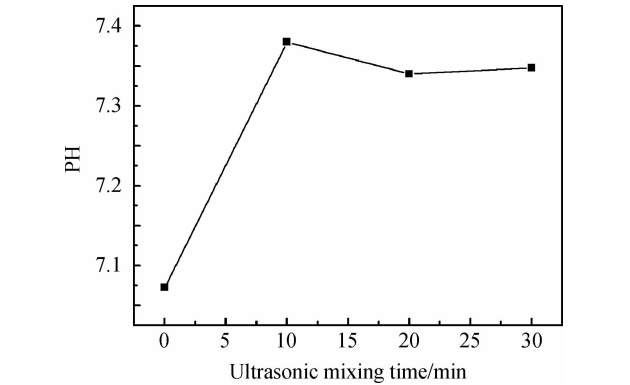


Fig. 4 Influence of ultrasonic mixing time on the coating effect

图 5 显示了蒸发温度各水平对包覆效果的差异显著性测验结果。从图中可以看出,50,150,250 和 350℃ 四种温度水平对应的悬浊液的平均 PH 分别为 6.71,7.1975,7.5325 和 7.7。350℃ 时对应的 PH 比 50℃ 时对应的 PH 增大了 14.75%。可见提高蒸发温

度有利于提高双溶剂法的包覆效果,即促进了包覆的均匀性和完整性。这是由于蒸发温度越高,包覆材料的结晶成核速率越快,可在硼颗粒表面产生大量微小晶体,结晶难以长大,生成的晶体粒度较小,不容易团聚在一起,从而相对均匀地包裹在硼的表面。如果蒸发温度较低,包覆材料的结晶速率将变慢,首先在硼颗粒表面某些地方形成晶核,接着其余包覆材料不断聚集过来,晶核逐渐变大,最终产生较大粒径的晶体,从而导致只有部分硼颗粒表面包裹着包覆材料,即减小了包覆的均匀性和完整性。

同时从图 4 可以看出,随着温度的增大,曲线的斜率逐渐减小,250 ~ 350℃ 之间直线的斜率仅为 50 ~ 150℃ 之间直线斜率的 34.35%。说明温度越高时,提高温度对包覆效果的促进作用将减弱。这可能是因为蒸发温度有一阈值,超过这一阈值,继续提高温度对包覆效果影响不大。考虑到能耗以及仪器最高温度所限,我们把 350℃ 定为最优蒸发温度。

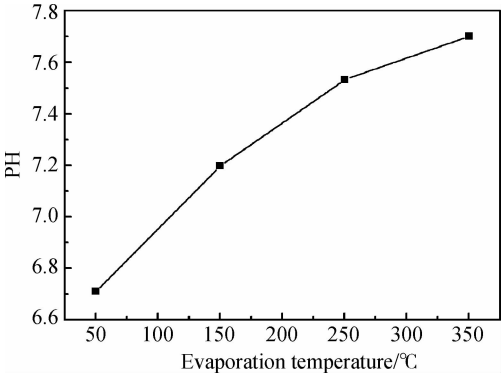


Fig. 5 Influence of evaporation temperature on the coating effect

图 6 为搅拌速度各水平对包覆效果的差异显著性测验结果。由图可知,0,100,200 和 300r/min 四种搅拌速度水平对应的悬浊液的平均 PH 分别为 6.9575,7.2075,7.6875 和 7.2875。可以看到,最优的搅拌速度水平为 200r/min,搅拌速度小于该值或大于该值均会导致包覆效果变差。表明一定的搅拌速度有利于硼颗粒的包覆,这是因为在包覆过程中进行搅拌可以维持硼在溶液中的均匀分散,防止其沉积在烧杯底部而影响包覆效果。但搅拌速度过快又会导致包覆效果变差,这可能是由于过快的搅拌速度会使已经包覆在硼颗粒表面的 LiF 在剪切力的作用下重新从硼表面脱落,降低了包覆效果。

正交试验表明,文中双溶剂法最优的工艺参数水平为:超声波混合时间 10min,蒸发温度 350℃,搅拌

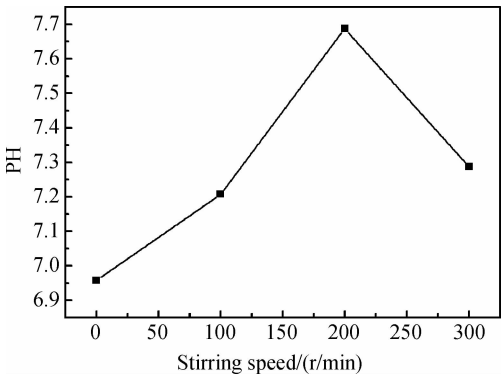


Fig. 6 Influence of stirring speed on the coating effect

速度 200r/min。上述最优水平主要适用于本实验条件下的 LiF 包覆硼过程,但对于其余使用双溶剂法包覆的包覆材料也有较好的指导意义。本文的实验原理和实验方法具有一般性,可用于其他包覆过程最优参数的确定。同时本文得到的超声波混合时间、蒸发温度、搅拌速度这三种因素对双溶剂法包覆效果的影响规律同样适用于其他双溶剂法包覆过程。

5 结 论

通过本文研究,得出以下结论:

- (1)通过 PH 法检测结果可以看出,双溶剂法的包覆效果要优于重结晶法,可使 LiF 包裹在更多的硼颗粒表面,提高了硼颗粒的包覆均匀性和完整性。
- (2)*F* 检验结果表明,蒸发温度对双溶剂法包覆效果的影响最大,远大于另外两种因素。搅拌速度的影响其次,超声波混合时间的影响最小。
- (3)超声波混合时间的最优水平为 10min。使用超声波混合可以有效地提高双溶剂法包覆效果。
- (4)蒸发温度的最优水平为 350℃。提高蒸发温度可使包覆材料的结晶成核速率越快,在硼颗粒表面产生大量微小晶体,生成的晶体粒度较小,不容易团聚在一起,而相对均匀地包裹在硼的表面,提高了包覆效果。但温度越高时,提高温度对包覆效果的促进作用将减弱。
- (5)搅拌速度的最优水平为 200r/min。一定的搅拌速度可以维持硼在溶液中的均匀分散,防止其沉积在烧杯底部,从而有利于硼颗粒的包覆。但搅拌速度过快又会使已经包覆在硼颗粒表面的 LiF 在剪切力的作用下重新从硼表面脱落,降低了包覆效果。

参考文献:

- [1] Lima R J P, Dubois C, Mader O, et al. Boron Nanoparticle-Rich Fuels for Gas Generators and Propellants [J]. *International Journal of Energetic Materials and Chemical Propulsion*, 2010, 9(5): 437-446.
- [2] Van Devener B, Perez J P L, Jankovich J, et al. Oxide-Free, Catalyst-Coated, Fuel-Soluble, Air-Stable Boron Nanopowders as Combined Combustion Catalyst and High Energy Density Fuel [J]. *Energy & Fuels*, 2009, 23(6): 111-120.
- [3] Young G, Sullivan K, Zachariah M R, et al. Combustion Characteristics of Boron Nanoparticles [J]. *Combustion and Flame*, 2009, 156(2): 322-333.
- [4] Yeh C L, Kuo K K. Ignition and Combustion of Boron Particles [J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 1996, 22(6): 511-541.
- [5] Ulas A, Kuo K K, Gotzmer C. Ignition and Combustion of Boron Particles in Fluorine-Containing Environments [J]. *Combustion and Flame*, 2001, 127(2): 1935-1957.
- [6] 范红杰, 王宁飞, 樊学忠, 等. 含硼富燃料推进剂点火特性 [J]. 推进技术, 2008, 29(1): 102-104. (FAN Hong-jie, WANG Ning-fei, FAN Xue-zhong, et al. Ignition Characteristics of Boron-Based Fuel-Rich Propellants [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2008, 29(1): 102-104.)
- [7] 赵孝彬, 张小平. 硼粒子包覆工艺及对硼的表面和燃烧特性的影响 [J]. 固体火箭技术, 1998, 21(1): 35-38.
- [8] Liu T K, Luh S P, Perng H C. Effect of Boron Particle Surface Coating on Combustion of Solid Propellants for Ducted Rockets [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1991, 16(4): 156-166.
- [9] T J C, B J D. Coating of Boron Particles [P]. US: 4915753, 1990.
- [10] Yeh C L, Hsieh W H, Felder W. Ignition and Combustion of Mg-Coated and Uncoated Boron Particles [J]. *International Journal of Energetic Materials and Chemical Propulsion*. 1996, 3(1), 327-341.
- [11] King M K, Komar J, Fry R S. Fuel-Rich Solid Propellant Boron Combustion [R]. AIAA AD-A 148522, 1984.
- [12] 高东磊, 张 炜, 朱 慧, 等. 包覆及团聚对硼燃烧的影响 [J]. 含能材料, 2007, 15(4): 378-381.
- [13] Liu S X, Yue B, Jiao K, et al. Template Synthesis of One-Dimensional Nanostructured Spinel Zinc Ferrite [J]. *Materials Letters*, 2006, 60(2): 154-158.
- [14] 裴素硼, 周义峰, 岳 斌, 等. 双溶剂浸渍法制备 VO_x/MCF 催化剂及丙烷选择氧化 [J]. 分子催化, 2012, 26(2): 127-134.
- [15] 张教强, 庞维强, 苏力宏, 等. 超细硼粉的 HTPB 包覆 [J]. 化工进展, 2007, 26(11): 164-171.
- [16] 苏卫国, 张 伟. 利用白刺果实提取红色素及稳定性研究 [J]. 天津农学院学报, 2002, 9(4): 5-11.

(编辑: 史亚红)