

# 含硼組合固體推進劑混拌程序流變特性分析及改良方法研究

黃彬展<sup>1</sup> 陸開泰<sup>2\*</sup> 李金樹<sup>2</sup> 葉早發<sup>2</sup>

<sup>1</sup>國防大學理工學院應用化學碩士班

<sup>2</sup>國防大學理工學院化學及材料工程學系

## 摘 要

本研究主要探討含硼組合固體推進劑成分硼粉(B)與端羥基聚丁二烯(HTPB)膠合劑在混拌過程之不相容現象及有效的改善方法，首先探討 B/HTPB 在拌藥過程的黏度上升機制，再以實驗評估可有效改善 B/HTPB 混拌過程流變性能的方法，最後藉由 B/HTPB 混拌程序的流變性能測試進行驗證；實驗結果顯示，奈米硼粉表面經氫氧化鈉(NaOH)中和改性後加入 HTPB 混拌，確能有效降低混拌黏度，另將表面改性後之奈米硼粉以過氯酸銨(AP)包覆後再加入 HTPB 混拌，則效果更加顯著。

**關鍵詞：**含硼組合固體推進劑、混拌程序、流變性能、表面改性。

## Study on the Rheological Characteristics and Improved Methods in the Mixed Process of the Boron-Based Composite Solid Propellants

Ping-Chung Huang<sup>1</sup>, Kai-Tai Lu<sup>2\*</sup>, Jin-Shuh Li<sup>2</sup>, and Tsao-Fa Yeh<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Master Program of Applied Chemistry, Chung Cheng Institute of Technology, National Defense University

<sup>2</sup> Department of Chemical and Materials Engineering, Chung Cheng Institute of Technology,

National Defense University

## ABSTRACT

This study mainly explores the incompatible phenomenon between boron powder and HTPB (Hydroxyl-Terminated Polybutadiene) binder in the mixed process of the boron-based composite solid propellants, and finds the effective method of improving the rheological characteristics. Firstly, the mechanism of viscosity increase is studied in the mixed process of boron powder and HTPB. Afterward the best method for improving the rheological characteristics of the mixed process is determined by means of experimental tests. Finally, the test of rheological properties is carried out to further verify this proposed method. The experimental results show that adding boron powder improved by sodium hydroxide into HTPB can decrease viscosity of the mixed process effectively, and if adding boron powder improved by sodium hydroxide and coated by ammonium perchlorate into HTPB, the effect is more significant.

**Keywords:** Boron-based composite solid propellant, Mixed process, Rheological property, Surface modification.

文稿收件日期 101.3.5; 文稿修正後接受日期 102.2.27; \*通訊作者

Manuscript received March 5, 2012; revised February 27, 2013; \*Corresponding author

## 一、前言

固體推進劑依其結構和基本組成可分為組合推進劑(Composite Propellants)和雙基推進劑(Double Base Propellants)等兩大類[1]。組合推進劑多使用金屬粉粒作為燃料，其中又以鋁、鎂、硼等3種金屬燃料最為常見，除可提高推進劑的爆熱和密度外，燃燒生成的金屬氧化物微粒亦有抑制燃燒振盪的作用，此對推進劑的性能有重大的影響。

硼粉由於燃燒熱(58.3 kJ/g)大幅高於鋁粉(31.1 kJ/g)及鎂粉(24.7 kJ/g)，使其成為最有潛力的固體推進劑燃料，近年來有許多國內外專家學者對其特性進行研究，惟硼粉在實際應用上，仍存在技術性的問題有待突破[2]，特別是硼粉與現行廣泛使用之膠合劑端羥基聚丁二烯(HTPB)在混拌過程中黏度急遽上升，存在嚴重的不相容現象[3]，彭福章等人[4]認為，這是因為藥漿拌製過程中，無定形硼粉表面的不純物氧化硼( $B_2O_3$ )及硼酸( $H_3BO_3$ )與 HTPB 反應所造成，使藥漿在未熟化前即出現凝膠(Gelation)現象，導致藥漿黏度急遽上升而無法完成拌藥程序；Mayen[5]的研究亦指出，黏度上升的原因是因為高分子團的產生；鄭劍等人[6]則曾利用 X 射線光電子能譜儀(XPS)、紅外線光譜儀(FTIR)與黏度測試儀進行實驗分析，顯示  $B_2O_3$  及  $H_3BO_3$  為硼粉與 HTPB 混拌程序條件惡化的主要原因，而最後藥漿產生凝膠化現象則是因為生成了交聯結構的硼酸酯化合物。

為解決硼粉與 HTPB 混拌後黏度上升的問題，目前已發展出各種不同的解決方法，概分為提純法[7]、改性法[8,9]、包覆法[10-16]、團聚法[17,18]及直接添加法[19]等。其中提純法及改性法係以去除硼粉表面的  $B_2O_3$  及  $H_3BO_3$ ，以達到降低 B/HTPB 混拌黏度的方法，包覆法及團聚法則是隔離  $B_2O_3$  及  $H_3BO_3$  與 HTPB 接觸來改善流變性能，而直接添加法係另外添加化學物質來達到

改進流變性能的目的。

以上所提改善推進劑混拌黏度的方法均有其限制因素，提純法與改性法目的係去除硼粉表面的  $B_2O_3$  及  $H_3BO_3$ ，但去除後硼粉若暴露於空氣中仍會持續氧化，使得推進劑拌藥時的黏度增加；包覆法不論採用何種化學物質包覆，其方法均係將含  $B_2O_3$  及  $H_3BO_3$  的硼粒子包覆起來，避免其接觸 HTPB 使混拌黏度升高，但因包覆硼粒子時並無法確保僅包覆到單一粒子，極有可能包覆到硼粒子團，致使在推進劑拌藥時造成硼粒子團破裂或包覆不牢靠的包覆層脫落，使包覆層內的  $B_2O_3$  及  $H_3BO_3$  又接觸 HTPB，導致黏度仍然升高[4]；團聚法因團聚後硼粉粒徑增大，需考量是否可能對推進劑的燃燒性能或燃速造成負面影響，若採用奈米硼粉作為金屬燃料則喪失其原使用目的；直接添加法需添加其他非原推進劑組成份的物質，若推進劑所含  $B_2O_3$  及  $H_3BO_3$  較多，其添加量需增加恐對推進劑性能造成影響。

因此，最有效的方法應是採搭配結合的方式，先將硼粒子進行提純或表面改性，使  $B_2O_3$  及  $H_3BO_3$  的含量降到最低，接著進行表面包覆，如此則硼粒子不但不易氧化，且攪拌過程即使包覆層脫落，亦不用擔心黏度有上升之虞；于劍昆[20]即認為，硼粉在提純或團聚處理後再進行表面包覆是最有效的方式；焦繼革等人[19]亦認為硼粒子的表面包覆、團聚處理及添加工藝助劑等3種方法，若能綜合應用則可大幅改善含硼推進劑的性能。惟目前選擇不同方法相互搭配，藉以改善硼粉應用缺點的文獻仍不多見。

本研究先藉由 X 射線光電子能譜儀(XPS)及 pH 計分別量測微米級及奈米級硼粉樣品表面成份的含量及樣品的 pH 值，以驗證奈米級硼粉樣品表面成份含有較多的  $B_2O_3$  及  $H_3BO_3$ ；再以旋轉流變儀測試微米級硼粉( $\mu$ -B)、奈米級硼粉( $n$ -B)、 $B_2O_3$  及  $H_3BO_3$  等含硼物質，個別與 HTPB 混合後於連續攪拌條件下的黏度變化，並據以分析黏度上升的原因；最後，利用去離子水提純、乙醇提純及 NaOH 中和改性等方法去除奈米級硼粉表面

的  $B_2O_3$  及  $H_3BO_3$ ，並分析選擇最有效的方式，再進一步以粉體表面包覆 AP 的方法，評估解決奈米級硼粉與 HTPB 混拌過程黏度增加問題的可行性，研究成果將有助於研發先進的含硼高能固體組合推進劑。

## 二、實驗

### 2.1 實驗藥品

- (1) 端羥基聚丁二烯 (Hydroxyl-Terminated Polybutadiene, HTPB)：型號 R-45M，膠合劑使用，中山科學研究院四所提供。
- (2) 過氯酸銨 (Ammonium Perchlorate, AP,  $NH_4ClO_4$ )：平均粒徑  $20\mu m$ ，中山科學研究院四所提供。
- (3) 微米級硼粉 ( $\mu$ -B)：純度 95~97%，粒徑  $0.7\sim 1.0\mu m$ ，中山科學研究院四所提供。
- (4) 奈米級硼粉 ( $n$ -B)：永朕材料科技股份有限公司，試藥級，純度 98% 以上，粒徑  $30\sim 80nm$ 。
- (5) 三氧化二硼 (Boron Trioxide,  $B_2O_3$ )：島久藥品公司，試藥級，純度 99% 以上，粒徑  $10\sim 50\mu m$ 。
- (6) 硼酸 (Boric Acid,  $H_3BO_3$ )：SHOWA 公司，試藥級，純度 99.5%，平均粒徑  $30\pm 5\mu m$ 。
- (7) 甲醇 (Methanol,  $CH_3OH$ )：ECHO 公司，試藥級，純度 99.9% 以上。
- (8) 乙醇 (Ethanol,  $C_2H_5OH$ )：ECHO 公司，試藥級，純度 99.5% 以上。
- (9) 丙酮 (Acetone,  $CH_3COCH_3$ )：ECHO 公司，試藥級，純度 99.5 以上。
- (10) 氫氧化鈉 (Sodium Hydroxide, NaOH)：MERCK 公司，試藥級，純度 99% 以上。

### 2.2 實驗儀器

- (1) 環境操作箱：可充填氮氣塑造無氧環境，詠欣有限公司製造。
- (2) 高扭力攪拌機：海山儀器公司 DCG-3RT，

有效拌藥量 3 公升。

- (3) X 射線光電子能譜儀 (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)：型號 ULVAC-PHI, PHI 5000 Versa Probe/Scanning ESCA Microprobe。
- (4) X 光繞射光譜儀 (X-ray Diffraction, XRD)：德國 SIEMENS D5000。
- (5) pH 計：型號 SUNTEX SP-701。
- (6) 旋轉流變儀：型號 HAAKE Rheo Stress 600。

### 2.3 實驗規劃

#### 2.3.1 硼粉表面成份量測

本實驗係在環境操作箱內量取適量的奈米級或微米級硼粉樣品，經壓製成片狀並密封隔離空氣，再以 X 射線光電子能譜儀 (XPS) 進行表面成分分析，量測樣品所含 B、O 等元素成份的重量比率 (wt%)。

#### 2.3.2 硼粉及含硼物質酸鹼值量測

由於硼粉表面氧化會生成  $B_2O_3$ ，而  $B_2O_3$  與水氣接觸會產生  $H_3BO_3$ ，因  $H_3BO_3$  為酸性物質，若其含量愈多則所測得 pH 值將愈低，檢測硼粉的酸鹼程度將可瞭解硼粒子表面  $B_2O_3$  及  $H_3BO_3$  含量的多寡。硼粉及相關含硼物質的 pH 值量測方式，首先配製 80% 水與 20% 甲醇的混合溶液，並在環境操作箱內將待測之 1 克硼粉或含硼物質溶於 10 毫升上述溶液，再經超音波震盪 10 分鐘並攪拌均勻後，測試其 pH 值。

#### 2.3.3 硼粉及含硼物質與 HTPB 混拌過程黏度變化量測

本實驗係量測硼粉及含硼物質在不同成份比例條件下，與 HTPB 混拌過程的黏度變化，主要為探討硼粉及各含硼物質在比例逐漸增加後，對混拌過程黏度變化的影響趨勢，藉以分析含硼推進劑拌藥程序黏度上升的機制，實驗樣品成份及比率規劃如表 1 所示，實驗步驟係依各樣

品測試規劃成份進行取藥後，於 65°C 水浴加熱環境下，利用攪拌機以 50 rpm 攪拌速度，連續攪拌 1.5 小時，每 15 分鐘取樣測試黏度乙次，或連續攪拌 5 小時，每 30 分鐘取樣測試黏度乙次。

表 1. 硼粉及含硼物質與 HTPB 混拌黏度測試規劃表

樣品編號	測試成份	成份比例
A0	HTPB	100%
A1	$\mu$ -B + HTPB	5:95(wt%)
A2	<i>n</i> -B + HTPB	10:90(wt%)
A3	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + HTPB	15:85(wt%)
A4	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> + HTPB	20:80(wt%)

### 2.3.4 奈米硼粉純化包覆過氯酸銨實驗

為有效解決 *n*-B 與 HTPB 混拌過程黏度上升的問題，採兩種改良方式搭配進行 *n*-B 改質，首先以去離子水提純、乙醇提純及 NaOH 中和改性等方法分別去除 *n*-B 表面的 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>，再經實驗分析評估較佳的方法，並以此法純化 *n*-B 後，接著以 AP 包覆的方法對 *n*-B 進行表面包覆，各實驗步驟分述如下：

#### (1) 去離子水提純：

將去離子水和 *n*-B 在環境操作箱內以重量比 75：1 混合後，攪拌 4 小時並過濾，將過濾所得 *n*-B 置於真空烘箱內烘乾。

#### (2) 乙醇提純：

將乙醇和 *n*-B 在環境操作箱內以重量比 75：1 混合後，攪拌 4 小時並過濾，將過濾所得 *n*-B 置於真空烘箱內烘乾。

#### (3) NaOH 中和：

將 NaOH 溶液(2 mol/L)和 *n*-B 在環境操作箱內以重量比 75：1 混合後，攪拌 4 小時再以去離子水清洗後過濾，將過濾所得 *n*-B 置於真空烘箱內烘乾。

#### (4) AP 包覆：

在環境操作箱內將 2.4g AP 加入 200ml 丙酮後攪拌至溶解，再加入 10g 經純化的 *n*-B，緩慢攪拌 30 分鐘後過濾，將過濾所得 *n*-B 置於真空烘箱內烘乾，即可得經 AP 包覆之 *n*-B。

經去離子水提純、乙醇提純及 NaOH 中和改性等方法分別純化的 *n*-B 樣品，先經酸鹼值實驗初步分析後，再利用 X 光繞射光譜儀(XRD)驗證。包覆 AP 的 *n*-B 樣品則與 HTPB 混拌進行黏度變化測試，評估流變性能改善的效果。

## 三、結果與討論

### 3.1 硼粉表面成份分析

$\mu$ -B 及 *n*-B 樣品在表面改性前以 X 射線光電子能譜儀(XPS)進行表面成份分析，結果如表 2 所示，其中  $\mu$ -B 與 *n*-B 在表面改性前之含氧量差異極大，即使操作過程均儘量隔絕避免空氣接觸，仍無法抑制 *n*-B 表面氧化，由於改性前之 *n*-B 所含氧比例遠較  $\mu$ -B 多，顯示其中 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量較多，若經與空氣中水汽接觸，將會產生較多的 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>。

表 2. 硼粉樣品表面元素分析結果

元素	$\mu$ -B (wt %)	<i>n</i> -B (wt %)
B	61.12	37.89
O	21.33	42.71
C	13.54	11.33
N	1.46	0
F	2.43	0
Mg	0	0.21
Si	0	7.81
Fe	0.12	0.04
合計	100%	100%

### 3.2 硼粉及含硼物質酸鹼值分析

改性前的  $\mu$ -B、 $n$ -B 樣品及  $B_2O_3$ 、 $H_3BO_3$  的酸鹼值測試結果如表 3 所示，其 pH 值大小依序為  $\mu$ -B >  $n$ -B >  $B_2O_3$  >  $H_3BO_3$ ，由於  $H_3BO_3$  為酸性物質故其 pH 值最小，而另三種物質或多或少均包含微量的  $H_3BO_3$  而影響其 pH 值，比較  $n$ -B 與  $\mu$ -B 的 pH 值， $n$ -B 明顯較低，顯示  $n$ -B 受氧化程度較嚴重， $B_2O_3$  及  $H_3BO_3$  的總含量相對較高，與表 2 的表面元素分析結果相符。

表 3. 硼粉及含硼物質酸鹼值測試結果

樣品	pH 值
$H_3BO_3$	3.60
$B_2O_3$	3.65
$n$ -B	4.09
$\mu$ -B	6.41

### 3.3 含硼推進劑拌藥程序黏度上升機制研析

改性前的  $\mu$ -B、 $n$ -B 樣品及  $B_2O_3$ 、 $H_3BO_3$ ，分別與 HTPB 在不同重量比例條件下，混拌過程的黏度變化如圖 1-4 所示，各測試樣品與 HTPB 在不同重量比例混拌過程，其黏度變化均隨著時間的增加而呈現上升的趨勢，而隨著各測試樣品重量比例的增加，則其混拌過程的黏度上升趨勢越大。

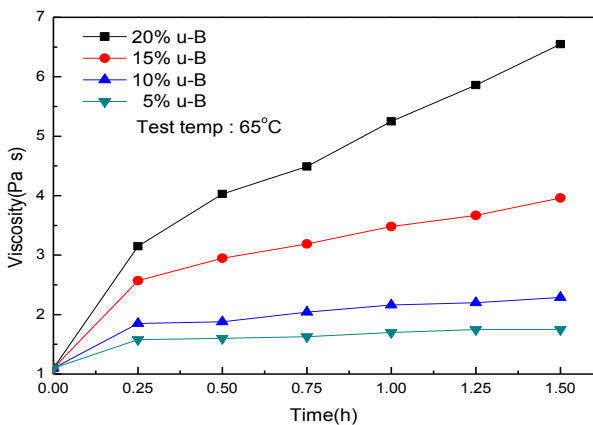


圖 1. 不同重量比例  $\mu$ -B/HTPB 混拌過程的黏度變化

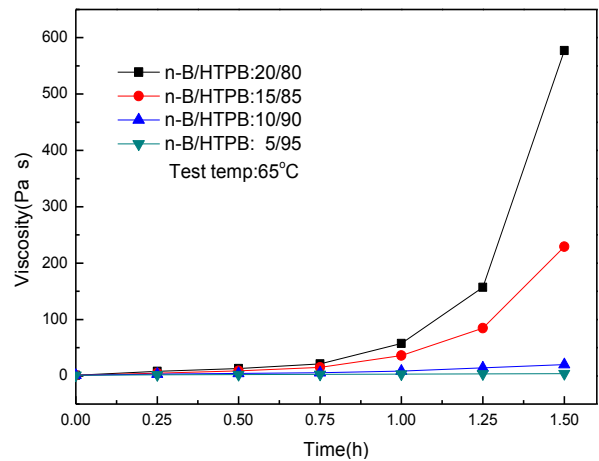


圖 2. 不同重量比例  $n$ -B/HTPB 混拌過程的黏度變化

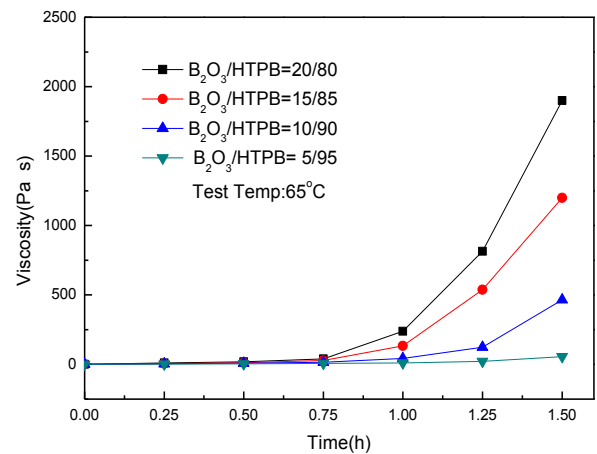


圖 3 不同重量比例  $B_2O_3$ /HTPB 混拌過程的黏度變化

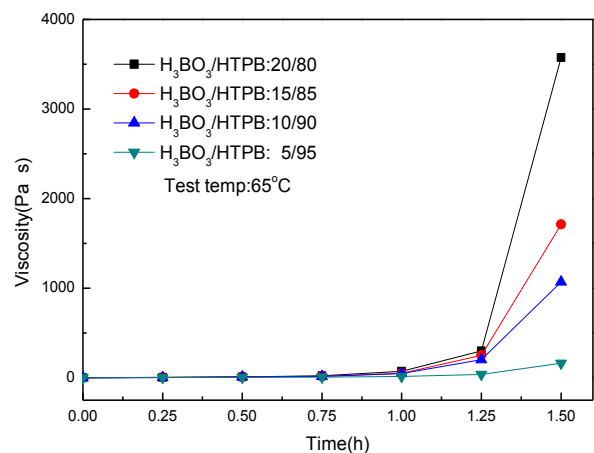


圖 4. 不同重量比例  $H_3BO_3$ /HTPB 混拌過程的黏度變化

另外，相同重量比例 20:80 的  $\mu$ -B/HTPB、 $n$ -B/HTPB、 $B_2O_3$ /HTPB、 $H_3BO_3$ /HTPB 等 4 組樣品及對照組樣品 HTPB，在混拌過程的黏度變化如圖 5 所示。

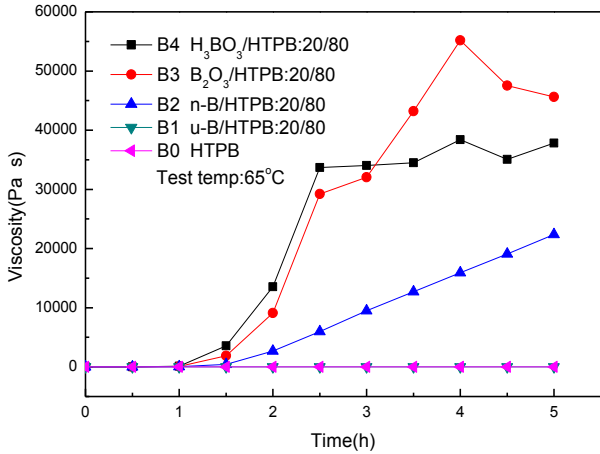
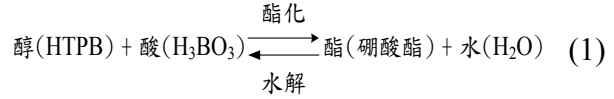


圖 5. 硼粉及含硼物質與 HTPB 混拌過程的黏度變化

分析各組樣品混拌過程的黏度變化，對照組樣品 HTPB(B0)因無  $B_2O_3$  及  $H_3BO_3$  之作用，故黏度最低且幾無變化，其後依混拌過程黏度上升的趨勢，由小至大依續為  $\mu$ -B/HTPB(B1)、 $n$ -B/HTPB(B2)、 $H_3BO_3$ /HTPB(B4)及  $B_2O_3$ /HTPB(B3)；由表 2 的  $\mu$ -B 及  $n$ -B 的表面元素分析得知， $n$ -B 的  $B_2O_3$  含量較  $\mu$ -B 多，故  $n$ -B/HTPB 在混拌過程將產生較多的  $H_3BO_3$ ，導致其黏度上升趨勢明顯大於  $\mu$ -B/HTPB；另  $B_2O_3$ /HTPB 的混拌過程，在 1.5 小時黏度開始明顯上升前，因 HTPB 內所含水份及酯化反應所產生的水份，尚不足以完全供應  $B_2O_3$  反應生成  $H_3BO_3$ ，故其黏度上升趨勢與  $H_3BO_3$ /HTPB 相比較低，後續由於酯化反應產生的水份愈來愈多，在相同重量比率的條件下，促使  $B_2O_3$  與其反應產生更多的  $H_3BO_3$ ，使得  $B_2O_3$ /HTPB 的黏度在混拌 3.5 小時後逐漸超越  $H_3BO_3$ /HTPB，至於在混拌 4 小時以後， $B_2O_3$ /HTPB 及  $H_3BO_3$ /HTPB 的黏度在到達最高點後，有小幅震盪趨於穩定的趨勢，研判是因為  $H_3BO_3$  與 HTPB 反應生成硼酸酯與水的過程接近平衡，其反應關係如式(1)所示，依勒沙特列原

理，當酯化反應接近平衡時，硼酸酯與水可能進行水解作用的逆反應，致使硼酸酯減少，故黏度可能稍微下降。



$B_2O_3$ /HTPB 在混拌過程結束後，其黏度高於  $H_3BO_3$ /HTPB，其原因係  $B_2O_3$  與  $H_3BO_3$  在相同重量的條件下， $B_2O_3$  最後將轉化成較多的  $H_3BO_3$ 。另  $n$ -B/HTPB 和  $\mu$ -B/HTPB 在攪拌 5 小時後，均尚未使黏度達到穩恒狀態，主要原因係上述兩組樣品所含的  $B_2O_3$  及  $H_3BO_3$  量較少，酯化反應速率明顯低於  $B_2O_3$ /HTPB 及  $H_3BO_3$ /HTPB 兩組樣品，故其反應時間較長。藉由上述分析，顯示黏度上升趨勢確實隨著  $H_3BO_3$  含量的增加而增加，經綜整評估 B/HTPB 在混拌過程  $H_3BO_3$  增加的機制，如圖 6 所示。

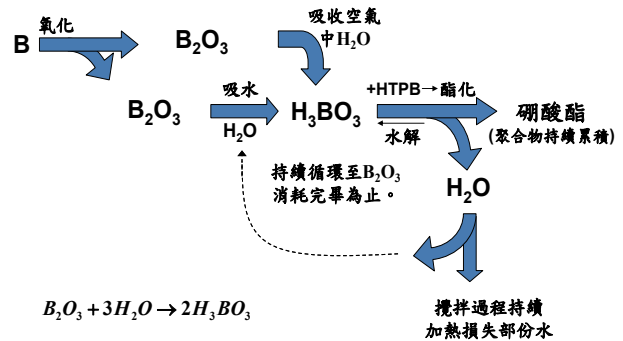


圖 6. B/HTPB 混拌過程  $H_3BO_3$  增加機制示意圖

### 3.4 含硼推進劑拌藥程序黏度改善方法研析

#### 3.4.1 奈米硼粉改性方法效果評估

樣品經去離子水提純、乙醇提純及 NaOH 中和改性等方法，分別去除表面的  $B_2O_3$  及  $H_3BO_3$  後，經酸鹼值測試結果如表 4 所示。 $n$ -B 改性前 pH 值為 4.09，經去離子水、乙醇及 NaOH 改性後，pH 值均有明顯增加，顯見  $n$ -B 所含  $B_2O_3$  及  $H_3BO_3$  確能有效去除；其中，利用去離子水與乙醇改性的  $n$ -B，其 pH 值分別為 5.57 及 4.43，顯示以去離子水提純後的  $n$ -B，其 pH 值較接近中性，以此方式去除酸性物質的效果較為明顯；而

以 NaOH 溶液藉由中和反應去除 *n*-B 中之酸性物質後，再以其離子水清洗，其 pH 值上升至 7.9，略呈現弱鹼性則效果最佳。

表 4. *n*-B 經不同方法改性後酸鹼值測試結果

改性方法	pH 值
NaOH 中和	7.90
去離子水提純	5.57
乙醇提純	4.43

再取經 NaOH 中和改性前後之 *n*-B 進行 X 光繞射光譜儀(XRD)測試，其結果如圖 7 所示，經圖譜分析發現，NaOH 中和改性後之 *n*-B 圖譜與未改性前相比較，在 14.5 度及 27.9 度之波峰消失，經比對「粉末繞射光碟資料庫」(International Centre for Diffraction Data, PCPDFWIN - Powder Diffraction File)，查得該 2 波峰為 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>，由此證實 *n*-B 經 NaOH 中和改性後，確可將 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 去除。

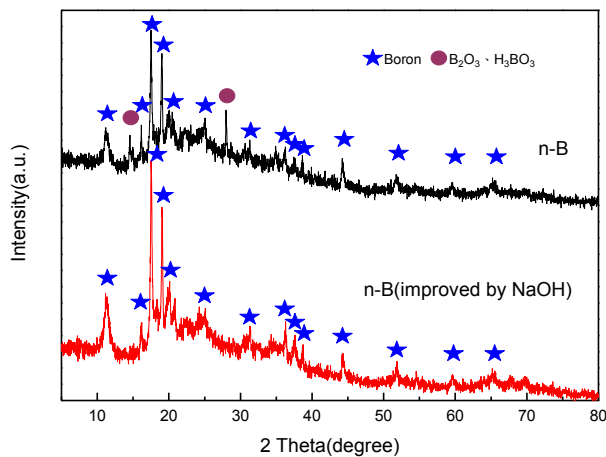


圖 7. *n*-B 經 NaOH 中和改性前後之 XRD 圖譜

### 3.4.2 改性奈米硼粉與 HTPB 混拌黏度分析

經 NaOH 中和改性前後之 *n*-B 與 HTPB 在重量比例 20：80 的條件下混拌，其過程的黏度變化如圖 8 所示，未經 NaOH 改性之 *n*-B 與 HTPB 混拌 1.5 小時後，其黏度達到 600 Pa·s，而經 NaOH 中和改性的 *n*-B 與 HTPB 混拌 1.5 小時後，黏度變化則大幅下降，可見 *n*-B 表面所含的 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

及 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 已有效被 NaOH 中和後去除，經由 NaOH 改性後之 *n*-B，在與 HTPB 混拌過程確能有效抑制黏度的升高。

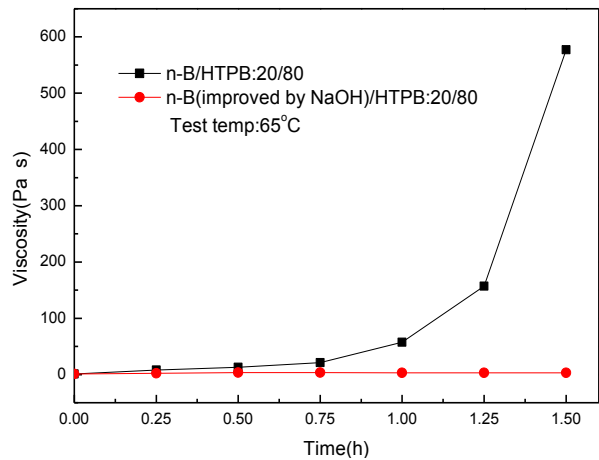


圖 8. NaOH 中和改性前後之 *n*-B 與 HTPB 混拌過程黏度變化的比較

### 3.4.3 改性奈米硼粉包覆 AP 後與 HTPB 混拌黏度分析

經 NaOH 中和改性後之 *n*-B，為避免其表面再度氧化形成 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>，導致與 HTPB 混拌過程的黏度上升，同時避免因包覆非原推進劑組成份的物質，導致推進劑的性能受到影響，故以原推進劑成分 AP 對 *n*-B 進行表面包覆，圖 9 為包覆與未包覆 AP 的改性 *n*-B 與 HTPB 混拌過程的黏度變化。

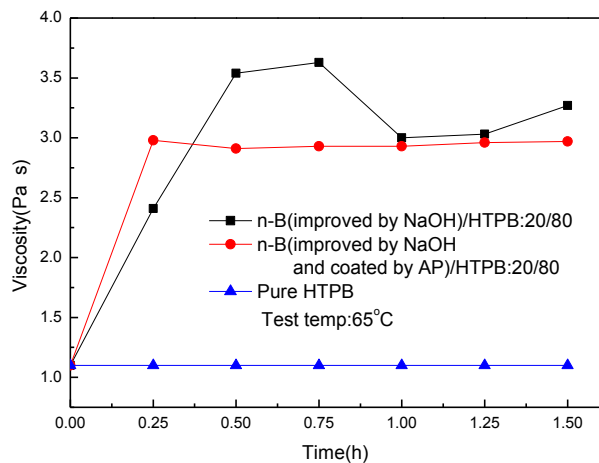


圖 9. 包覆與未包覆 AP 的改性 *n*-B 與 HTPB 混拌過程的黏度變化



包覆 AP 的改性 *n*-B 於存放至少 24 小時後，再與 HTPB 混拌測試黏度的變化，實驗結果顯示，黏度於 15 分鐘內即達到穩恒狀態，黏度值隨時間的變化極微，顯示 AP 已完整包覆 *n*-B，因此在混拌過程，未因包覆層脫落導致 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 的生成，再與 HTPB 產生酯化反應而使黏度增加。另外，在混拌過程結束後，包覆 AP 的改性 *n*-B 與 HTPB 混拌的黏度值低於未包覆 AP 的改性 *n*-B，更顯見 AP 包覆的優點。

#### 四、結論

- (1) 利用硼粉與 HTPB 混拌過程黏度的變化趨勢，確認硼粉表面接觸空氣將形成 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，而 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 與空氣或混拌藥漿中產生的水份接觸會形成 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>，進而依酯化反應機制形成硼酸酯，此為造成含硼推進劑拌藥過程黏度上升的主要因素。
- (2) *n*-B 因其表面積及活性均大於  $\mu$ -B，暴露空氣中極易遭受氧化，致使 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量比例高於  $\mu$ -B，故 *n*-B 與 HTPB 的混拌過程，其黏度上升幅度亦大於  $\mu$ -B。
- (3) 以去離子水、乙醇及氫氧化鈉等物質對 *n*-B 進行表面改性，改性後的 *n*-B，其 pH 值明顯上升，顯示表面改性確有其效果，其中以氫氧化鈉改性效果最佳，經 X 光繞射光譜儀分析已無 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 的訊號，其後黏度變化測試證實確能有效改善 *n*-B 與 HTPB 混拌後的流變性能。
- (4) *n*-B 經由 NaOH 中和改性後再包覆 AP，其與 HTPB 混拌過程的黏度變化，在短時間內即達到穩定狀態，顯示極佳的流變性能。藉由解決 *n*-B 與 HTPB 混拌過程流變性能變異的問題，將有助於先進的含硼高能固體組合推進劑的研發。

#### 致 謝

本研究承蒙國家科學委員會 NSC 99-2623-E-606-002-D 提供經費補助得以順利完成，感謝軍備局中山科學研究院四所五組在實驗樣品及分析儀器的支援與協助。

#### 參考文獻

- [1] 黃振家，推進劑學，中正理工學院，桃園，第 6-7 頁，1990。
- [2] 張瓊方、曹付齊、孫振華，“含硼富燃料推進劑燃燒性能的研究進展”，含能材料，第 15 卷，第 4 期，第 436-440 頁，2007 年。
- [3] 王桂蘭、趙秀媛，“硼粉在推進劑中應用研究”，固體火箭技術，第二十一卷，第二期，第 46-50 頁，1998。
- [4] 彭福章、陳大明、陳省三，“HTPB 與 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 反應研究”，中華民國火藥學會第九屆會員大會手冊，高雄，第 152-154 頁，1992。
- [5] Mayen, M., “Mixing of Hydroxyl-Terminated Polybutadiene and Boron,” International Journal of Energetic Materials and Chemical Propulsion, pp. 190-195, 1993.
- [6] 鄭劍、汪愛華、龐愛民，“含硼 HTPB 富燃料推進劑工藝惡化機理研究”，推進技術，第二十四卷，第三期，第 282-284、288 頁，2003。
- [7] 胥會祥、趙鳳起、李曉宇，“無定形硼粉的溶劑法提純”，火炸藥學報，第三十卷，第二期，第 8-12 頁，2007。
- [8] 胥會祥、趙鳳起、李勇宏，“硼粉中和改性對 B/HTPB 混物流變性能影響研究”，含能材料，第十五卷，第四期，第 341-344 頁，2007。
- [9] 龐維強、樊學忠、胥會祥、趙鳳起、李勇宏，



- “採用化學物質對無定形硼粉表面改性研究”，固體火箭技術，第三十三卷，第二期，第 196-200 頁，2010。
- [10] 聶海樵、胡文華、葛明德、馬國興、林廣遠、蘇富湖、袁良彥，“硼粉包覆對含硼聚矽氧烷推進劑性能之影響研究”，火藥技術，第二十二卷，第一期，第 81-91 頁，2006。
- [11] 張教強、龐維強、張瓊方、蘇力宏、顏紅俠、寇開昌、國際英，“AP 包覆超細硼粉的改進方法”，含能材料，第十五卷，第四期，第 382-386 頁，2007。
- [12] 張教強、龐維強、蘇力宏、顏紅俠、寇開昌，“超細硼粉的 HTPB 包覆”，化工進展，第二十六卷，第十一期，第 1641-1644 頁，2007。
- [13] 張瓊方、張教強、國際英、龐維強、寇開昌，“超細硼粉的 3,3 雙(疊氮甲基)環氧丁烷-四氫呋喃共聚醚包覆研究”，含能材料，第十三卷，第三期，第 185-188 頁，2005。
- [14] 張教強、張瓊方、國際英、龐維強、寇開昌，“超細硼粉的氟化鋰包覆”，火炸藥學報，第二十八卷，第三期，第 8-11 頁，2005。
- [15] Liu, T. K., Luh, S. P., Perng, H. C., “Effect of Boron Particle Surface Coating on Combustion of Solid Propellants for Ducted Rockets,” Propellants Explosives Pyrotechnics, Vol. 16, pp. 156-166, 1991.
- [16] Shyu, I. M., Liu, T. K., “Combustion Characteristics of GAP-Coated Boron Particles and the Fuel-Rich Solid Propellant,” Combustion and Flame, pp. 634-644, 1995.
- [17] 樊學忠、龐維強、張教強、胡松啟，“無定形硼粉的團聚技術”，火炸藥學報，第三十一卷，第二期，第 46-48，2008。
- [18] 胥會祥、趙鳳起、廖林泉、韓濤、甘孝賢，“團聚硼粉與 HTPB 混合物流變特性”，推進技術，第二十九卷，第五期，第 631-636 頁，2008。
- [19] 焦繼革、張為華、夏智勛、段軍鴻、陳曦、胡建軍，“高能含硼貧氧推進劑工藝性能改善研究”，固體火箭技術，第三十二卷，第五期，第 524-526 頁，2009。
- [20] 于劍昆，“高純硼粒子的包覆及其在高能富燃料推進劑中的應用”，化學推進劑與高分子材料，第七卷，第五期，第 1-4、6-14 頁，2009。

