

文章编号: 1003-1480(2025)02-0053-06

云爆药剂用微纳米铝粉反应特性研究

金大勇, 任秀秀, 方伟, 李文祥, 郭昕, 王彩玲

(西安近代化学研究所, 陕西 西安, 710065)

摘要: 为了探究不同规格微纳米铝粉在云爆药剂中的适应性, 采用扫描电镜、激光粒度仪及比表面积分析仪对4种规格的微纳米铝粉的理化特性进行了表征, 并利用热重分析仪和激光点火装置对其热反应特性及点火特性进行了对比研究; 在此基础上, 设计了2种包含不同规格铝粉的云爆药剂配方, 对其微观结构及点火特性进行了实验研究。结果表明: 相对于球状铝粉, 片状铝粉的分散性更好; 纳米铝粉和片状微米铝粉(铝-C)的反应敏感性及点火特性更好; 2种含铝云爆药剂的缺陷率接近, 铝粉分布均匀程度一致; 包含纳米铝粉与片状微米铝粉(铝-B)的云爆药剂的点火延迟时间更短, 最低点火能量也更小, 点火性能更好。

关键词: 微/纳米铝粉; 云爆药剂; 激光点火; 反应敏感性

中图分类号: TJ55; TQ560.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1003-1480.2025.02.008

Study on the Reaction Characteristics of Micro/Nano-Aluminum Powder Used in FAE Fuels

JIN Da-yong, REN Xiu-xiu, FANG Wei, LI Wen-xiang, GUO Xin, WANG Cai-ling

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

Abstract: In order to investigate the adaptability of different specifications of micro/nano-aluminum powder in FAE fuels, the physical and chemical properties of four specifications of micro/nano-aluminum powder were characterized using scanning electron microscopy, laser particle size analyzer, and specific surface area analyzer. The thermal reaction characteristics and ignition characteristics were compared using thermogravimetric analyzer and laser ignition device; On this basis, two formulations of FAE fuels containing different specifications of aluminum powder were designed, and their microstructure and ignition characteristics were experimentally studied. The results show that compared to spherical aluminum powder, flake aluminum powder has better dispersibility; The reaction sensitivity and ignition characteristics of nano-aluminum powder and flake micro-aluminum powder (Al-C) are better; The defect rates of two formulations of aluminum containing FAE fuels are similar, and the uniformity of aluminum powder distribution is consistent; The FAE fuel containing nano aluminum powder and flake micro-aluminum powder (Al-B) has a shorter ignition delay time, lower minimum ignition energy, and better ignition performance.

Key words: Micro/nano-aluminum powder; FAE fuel; Laser ignition; Reaction sensitivity

云爆药剂中常用的金属粉有铝粉、镁粉、硼粉及其合金粉等^[1-3]。其中, 铝粉因其具有氧化热值高、后燃效应强、价格低廉和来源广泛等优点, 成为云爆药剂中首选的高能金属粉。研究表明将铝粉添加至液体

燃料中, 可以显著提高云爆弹药的装填密度与爆轰性能; 同时, 由于其密度较高, 亦能在抛撒过程中增大药剂抛撒的距离及扩散面积^[4-5]。秦润等^[6]通过试验研究了不同粒度及浓度铝粉的爆炸特性, 结果表明对于

收稿日期: 2024-10-25

作者简介: 金大勇(1980-), 男, 研究员, 主要从事混合炸药配方及装药技术研究。

通讯作者: 任秀秀(1994-), 女, 助理研究员, 主要从事混合炸药配方及工艺研究。

引用本文: 金大勇, 任秀秀, 方伟, 等. 云爆药剂用微纳米铝粉反应特性研究[J]. 火工品, 2025(2): 53-58.

相同浓度的铝粉，粒度越小，其最大爆炸压力及上升速率越大，爆炸时间越短，即铝粉粒度越小，爆炸的可能性越大。刘香翠等^[7]将纳米铝粉添加至煤油中，形成混合凝胶燃料体系，发现随着纳米铝粉含量增加，混合体系密度和体积燃烧热呈增大趋势。吴旌贺等^[8]利用单色光谱测试装置研究了纳米铝对硝基甲烷快速反应的影响，发现纳米铝显著促进了硝基甲烷的快速反应过程，使其点火延迟时间提前了60%，极大地提高了爆炸效应。姜夕博等^[9]测试了不同氧含量的含金属铝粉云爆药剂的爆热，发现氧含量会改变铝粉的反应历程，而铝粉的氧化程度直接影响燃料空气炸药的爆炸能量。方伟等^[10]利用爆炸罐试验系统研究了含微纳米铝粉的固液型燃料空气炸药（FAE）的爆炸性能，发现引入适量的纳米铝粉对云雾爆炸具有明显的促进作用，有效提高了燃料空气炸药体系的爆炸压力和爆炸温度。由上述研究可知，微纳米铝粉作为常用的云爆药剂添加剂，其规格和粒度会极大地影响云爆药剂的燃烧反应速率及燃烧效率；可采用降低粒径或者增大比表面积的方式提高铝粉的表面反应活性，从而促进云爆药剂的抛撒距离和燃烧反应。为了进一步探究不同规格微纳米铝粉在云爆药剂中的适应性，需开展微纳米铝粉理化特性的基本表征及其反应特性研究。

为此，本文对4种不同规格微纳米铝粉的微观形貌、粒径、比表面积、热反应特性、激光点火性能进行了表征与测试，分析了微纳米球状铝粉与片状铝粉自身物相特性对其热反应敏感性和点火性能的影响；基于4种微纳米铝粉设计了2种云爆药剂配方，探究了铝粉的反应特性与云爆药剂点火性能之间的关系，以期含铝FAE的配方设计提供参考。

1 实验

1.1 实验材料

纳米铝粉（纳米铝），球状，活性铝含量为85%，西安近代化学研究所；微米铝粉（铝-A），球状，活性铝含量为97%，鞍钢实业微细铝粉有限公司；微米铝粉（铝-B），不规则片状，活性铝含量为87%，鞍

钢实业微细铝粉有限公司；微米铝粉（铝-C），不规则片状，活性铝含量为87%，鞍钢实业微细铝粉有限公司。

1.2 仪器

Quanta 600FEG 型场发射扫描电子显微镜，美国FEI公司；MASTERSIZER 2000 激光粒度仪，英国马尔文仪器有限公司；ASAP2020 型比表面积孔隙率分析仪，美国麦克仪器公司；TA910S 型热重分析仪，美国TA公司；SLC 110 型CO₂连续激光器，西安近代化学研究所；FF20 μ CT 微焦点断层扫描仪，德国依科视朗公司。

1.3 性能测试

采用场发射扫描电子显微镜对4种规格微纳米铝粉的微观形貌进行表征。采用激光粒度仪对4种规格微纳米铝粉的粒度进行表征。采用比表面积孔隙率分析仪对4种规格微纳米铝粉的比表面积进行测试，并根据BET公式进行计算，测试范围为0.000 5 m²·g⁻¹至无穷大。采用热重分析仪对4种规格微纳米铝粉的热失重行为进行研究，升温速率为10 °C·min⁻¹，氮气气氛，流量为100 mL·min⁻¹，温度范围为100~1000 °C。采用激光点火试验装置对4种微纳米铝粉及2种配方的含铝云爆药剂的激光点火特性进行研究，激光束光斑直径为5 mm，输出波长为10.6 μ m。采用微焦点断层扫描仪对2种配方的含铝云爆药剂的切面进行形貌扫描。

2 结果与讨论

2.1 微观表面形貌分析

4种不同规格微纳米铝粉在5 \times 10⁴放大倍数下的扫描电镜图如图1所示。由图1可见，铝-A与纳米铝的形貌为非常规则的球形，其中，纳米铝颗粒之间分散性较差，发生了明显的团聚现象^[11]。铝-B与铝-C的形貌为非常明显的片状，有棱角，表面粗糙，但边缘较平整，无锯齿状毛刺。对比可知，片状铝粉相较于球形铝粉的分散性更好，这意味着片状铝粉与其他材料或者外界环境在其中一个维度的接触面积更大，能够参与反应的表面积也更大^[12]。

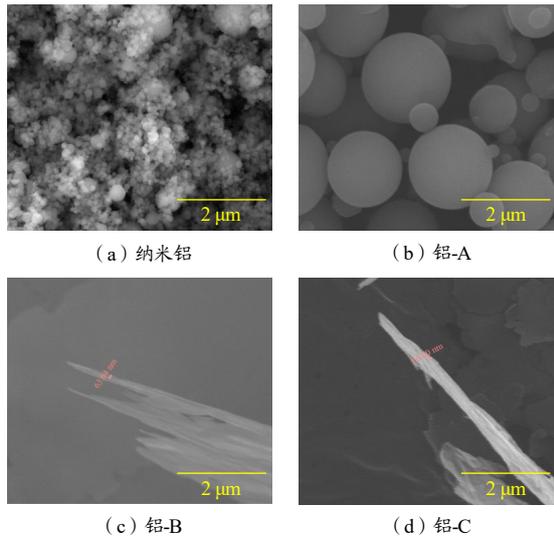


图1 4种不同规格微纳米铝粉的扫描电镜图

Fig.1 SEM images of four different specifications of micro/nano-aluminum powders

2.2 粒径分析

通过扫描电镜统计4种铝粉的粒径,并通过激光粒度仪测试2种球状铝粉的体积平均粒径,测试结果如表1所示。

表1 4种规格铝粉的粒度测试结果

Tab.1 Particle size measured value of four specifications of aluminum powders

铝粉名称	纳米铝	铝-A	铝-B	铝-C
电镜下尺度/ μm	0.04 ~ 0.15	0.29 ~ 2.00	100.00 ~ 400.00	10.00 ~ 70.00
体积平均粒径/ μm	10.181	3.634	-	-

由表1可见,纳米铝在电镜下的尺度小于铝-A,但其体积平均粒径大于铝-A,这是因为纳米铝粉发生了团聚,导致其体积平均粒径增大。此外,由于铝-B和铝-C为不规则片状,因此,其在电镜下的粒径分布不均匀,径向和横向的粒径存在很大差异。结合图1可知,铝-C和铝-B在电镜下的厚度分别为60.00, 63.04 nm,表明这2种片状铝粉在三维尺寸中有一维处于纳米级,其它二维处于微米级^[13]。

2.3 热反应特性分析

在热重分析仪中,铝粉会与流动相氮气在高温下生成氧化铝,其热反应过程与云爆药剂热分解过程相似,可通过热重曲线间接评价其反应敏感性。在 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温速率下,4种铝粉试样受热与氮气生成氧化铝的TG曲线如图2所示。其中,TG曲线斜率越大,表明其反应速率越大,反应敏感性越高。

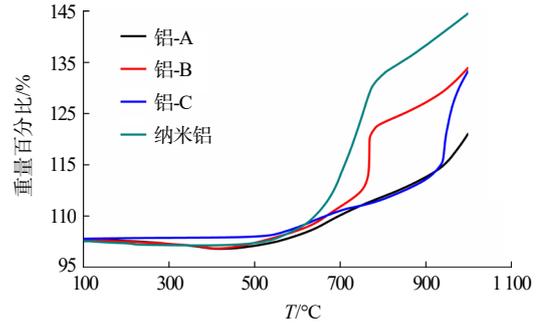


图2 4种规格铝粉与氮气反应的TG曲线

Fig.2 TG curves of four specifications of aluminum powder reacting with nitrogen

由图2可知,4种铝粉在500 $^\circ\text{C}$ 开始明显增重,其热反应敏感性由高到低依次为:纳米铝、铝-C、铝-A、铝-B,表明粒度小、比表面积大的纳米铝粉的反应敏感性更高。当升温至754 $^\circ\text{C}$ 附近时,具有高反应敏感性的纳米铝增重趋势变缓,而铝-C的TG曲线斜率接近于正无穷大,增重发生突变,表明该温度附近,铝-C反应敏感性非常好。这是因为铝-C比表面积高于铝-A及铝-B,而且保持着较好的分散性,且在某个维度尺寸处于纳米量级,反应活性位点数也更多。当继续升温至940 $^\circ\text{C}$ 附近时,铝-A内部团聚的铝核开始反应,较其它铝粉的曲线斜率更大一些,反应敏感性也更高。结果表明,铝粉比表面积参数与热反应敏感性有一定互相影响关系,比表面积大的颗粒反应敏感性相对更高一些。因此,片状微米铝粉铝-C的反应活性反而比球形微米铝粉铝-A更优^[14]。

此外,纳米铝、铝-C及铝-B3种铝粉的TG曲线在500 $^\circ\text{C}$ 前有4%的失重,这可能是由于铝粉表面吸附的空气和水分在高温下脱附而导致的。铝-A在100~500 $^\circ\text{C}$ 的TG曲线基本无变化,表明此规格铝粉在该温度范围内性质稳定。4种铝粉在100~1000 $^\circ\text{C}$ 的增重程度由大至小依次为纳米铝、铝-C、铝-A、铝-B,其中,纳米铝的增重程度高达145%,表明纳米铝粉在整个升温过程中反应程度最高,反应敏感性最好。片状微米铝粉铝-C由于比表面积相对较大且有一维尺度处于纳米级,表现出较高反应敏感性,因此在升温至1000 $^\circ\text{C}$ 的过程中,增重速率和增重率都比球形微米铝粉铝-A高。因此,若将纳米铝粉与片状微米铝粉在云爆药剂中复合使用,可以提高药剂的反应完全性。

2.4 激光点火性能分析

点火延迟时间可作为表征试样点火难易程度的参照量,点火延迟时间越短,则其点火性能越好。4种铝粉在不同热流密度(q)下的激光点火延迟时间(t)如图3所示。

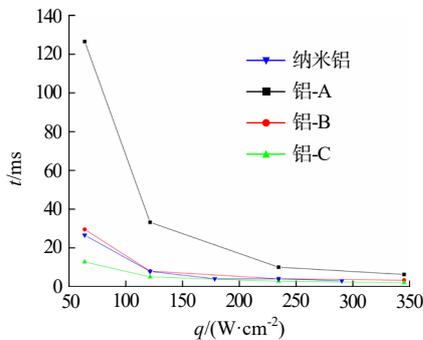


图3 4种规格铝粉在不同热流密度下的激光点火延迟时间

Fig.3 Laser ignition delay time of four specifications of aluminum powder under different heat flux densities

由图3可见,随着激光点火热流密度增加,4种铝粉的点火延迟时间显著减小,说明增大激光点火功率可以改善铝粉的点火性能。但当热流密度增加至一定临界值时,激光点火延迟时间逐渐趋于一致。并且,在同一热流密度下,铝-C的点火延迟时间最短,纳米铝与铝-B的点火时间趋于一致,铝-A的点火延迟时间最长,表明铝-C对激光的刺激响应更加剧烈,更容易点火^[15]。

将铝粉激光点火延迟时间换算为辐照能量,得到4种铝粉的最低点火能量,如图4所示。

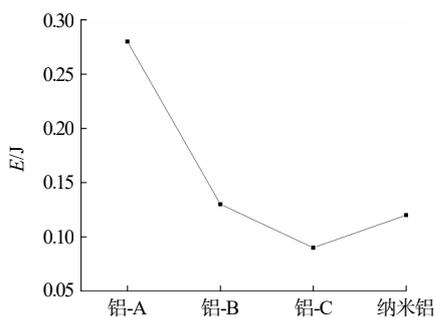


图4 4种规格铝粉的最低激光点火能量

Fig.4 Minimum laser ignition energy of four specifications of aluminum powder

由图4可知,4种铝粉的最低点火能量由小至大依次为铝-C、纳米铝、铝-B、铝-A,与点火延迟时间的变化规律一致,表明越容易点火的铝粉,其最低点火能量越低,点火延迟时间也越短。纳米铝虽然比铝-C的热反应敏感性好,但受激光作用时,铝-C由于

活性铝含量高,分散性也更好,因此能接受更多的辐射能量,所以点火性能最好。结果表明并不是粒径越小的铝粉点火性能越好,活性铝含量、颗粒堆积团聚状态等因素也会影响其点火性能^[16]。

2.5 含微纳米铝粉云爆药剂性能分析

2.5.1 云爆药剂配方设计

将不同规格的铝粉复合使用,可以发挥其协同效应,从而提高云爆药剂性能。考虑到云爆药剂液固混合体系中铝粉的沉降性^[17],铝-C的比表面积更大、热反应敏感性更高、点火性能更好;而球形微米铝-A虽然粒度较大、反应敏感性相对较低,但其活性铝含量很高,因此,将铝-C和铝-A混合使用,可以使其体系拥有更高的总氧化燃烧热值。此外,铝-B的反应敏感性和点火性能相对较差,可以添加纳米铝对混合体系进行敏化,提高其整体反应速率。本文设计了2种含微纳米铝粉的云爆药剂配方,2种配方均由铝粉、液体组分和其它助剂组成,但其组分含量不同,如表2所示。采用捏合法制备2种配方云爆药剂样品各500g,制得样品呈凝胶状。

表2 2种含微纳米铝粉的云爆药剂配方 (%)

Tab.2 Two formulations of FAE fuels containing micro/nano-aluminum powder

配方编号	纳米铝	铝-A	铝-B	铝-C	液体组分	其他助剂
1 [#]	-	10	-	30	58	2
2 [#]	10	-	30	-	58	2

2.5.2 云爆药剂微结构

高分辨率微CT具有极好的空间分辨率,可以清晰地显示试样的细微结构。2个配方云爆药剂的微CT实验图如图5所示。试样层厚度为1.0~1.5mm。图5中红色部分为缺陷,蓝色部分为药剂,黑色部分为壳体。

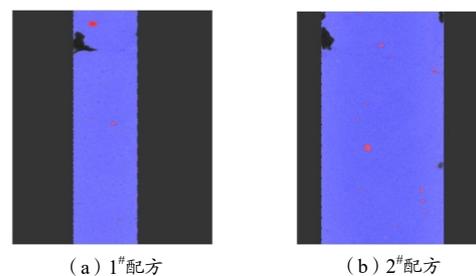


图5 2种配方云爆药剂微CT图

Fig.5 Micro CT images of two formulations of FAE fuels

由图5可见,云爆药剂各组分分布均匀程度大体一致,表明设计的2个配方在现有混合工艺条件下工

艺适应性良好, 固液两相均匀分散程度较高。微 CT 实验显示, 1[#]配方的缺陷率为 0.68%, 2[#]配方的缺陷率为 0.81%。1[#]配方与 2[#]配方都是片状铝粉与球形铝粉的组合体系, 片状铝粉可以悬浮在液体可燃组分中, 改善云爆药剂固液两相的混合均匀性, 减少缺陷^[18]。2[#]配方的铝-B 粒径较大, 且纳米铝粉由于高反应活性及大的表面能, 容易自发团聚, 所以团聚粒子也会使得云爆药剂内部存在较多的孔隙, 从而造成缺陷率更高一点。

2.5.3 云爆药剂点火能量

2 种配方云爆药剂在不同热流密度下的激光点火延迟时间如图 6 所示。

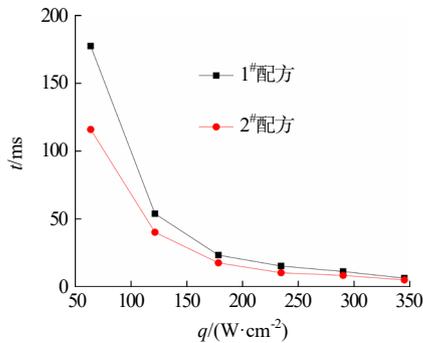


图 6 2 种配方云爆药剂在不同热流密度下的激光点火延迟时间

Fig.6 Laser ignition delay time of two formulations of FAE fuels under different heat flux densities

由图 6 可知, 2 种配方云爆药剂的点火延迟时间随热流密度的增加而减小, 表明增大激光点火功率可以改善云爆药剂的点火特性。在同一热流密度下, 2[#]配方的点火延迟时间稍短于 1[#]配方, 且其最低点火能量也更低, 表明 2[#]配方更容易发生激光点火^[18]。这是由于 2[#]配方以铝-B 与纳米铝为云爆药剂固相组合方式, 这 2 种铝粉的点火性能介于铝-C 与铝-A 之间, 搭配使用比铝-C 与铝-A 组合体系点火性能更优。同时, 2[#]配方的缺陷率更高, 云爆药剂内部存在的气泡受热压缩, 使得所在位置局部升温, 更容易引发电火。将激光点火延迟时间换算为辐照能量, 获得 2 种配方云爆药剂的最低点火能量, 分别为 0.42, 0.35 J。

2.5.4 云爆药剂燃烧温度

激光点火过程燃烧温度反映试样燃烧过程的强度与充分程度, 燃烧温度越高, 表明燃烧越剧烈、越充分。2 种配方云爆药剂在 $121 W \cdot cm^{-2}$ 激光加热功率

下的温升曲线如图 7 所示。

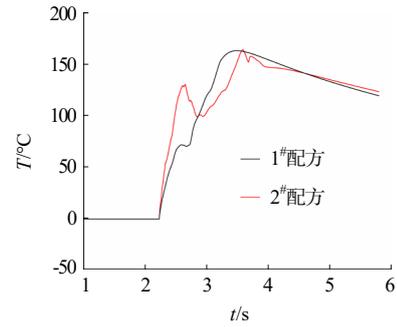


图 7 2 种配方云爆药剂在 $121 W \cdot cm^{-2}$ 激光功率下的温升曲线
Fig.7 Temperature rise curves of two formulations of FAE fuels at a laser power of $121 W \cdot cm^{-2}$

由图 7 可见, 由于 2[#]配方较 1[#]配方更容易点火, 因此 2[#]配方在点火初始阶段的升温速率更高。随着燃烧进行, 由于试验容器散热损失较大, 而且发生了部分自由基的消耗, 造成燃烧温度短暂下降^[19]。并且, 由于纳米铝燃烧会发生烧结现象, 阻止其与氧气的充分接触, 因此含纳米铝的 2[#]配方的短暂降温幅度更大。后续铝粉与氧气继续反应, 温度升高, 熔融铝气化发生气相燃烧, 温度又逐渐升高, 这一阶段 1[#]配方的燃烧温度比 2[#]配方高, 可能是因为铝-C 的比表面积大, 与氧气接触更充分, 同时活性铝含量也更高, 因此, 燃烧反应更剧烈, 燃烧温度更高。

3 结论

本文对 4 种不同规格微纳米铝粉的形貌、粒径、比表面积、热反应特性及激光点火特性进行了表征和测试, 并根据铝粉的理化特性设计了 2 种含铝云爆药剂配方, 对其的点火性能进行了实验研究, 结论如下:

(1) 铝-A 与纳米铝为形状规则的球型, 在电镜下, 纳米铝存在较为明显的团聚现象, 而铝-B 与铝-C 为形状不规则的片状铝粉, 分散性良好, 且有一维尺寸处于纳米级; 比表面积由大到小依次为: 纳米铝、铝-C、铝-A、铝-B, 同种形状铝粉基本遵循粒径越小, 比表面积越大的规律。

(2) 纳米铝与铝-C 的热反应敏感性相对较高, 在升温过程中增重也更多, 整个升温范围内纳米铝反应程度最好。4 种规格铝粉的点火延迟时间随热流密度的增加而缩短, 增大点火能可以改善铝粉的点火性

能。其中,铝-C最低激光点火能量最小,表明其更容易点火,点火性能相对较好。

(3)设计了2种由不同铝粉组合形成的云爆药剂配方,2个配方的缺陷率接近,铝粉分布均匀程度一致;由纳米铝与铝-B为固相的2[#]配方点火延迟时间稍短于1[#]配方,相应的其最低点火能量也更小,表示2[#]配方的点火特性更好;本次实验中云爆药剂的燃烧呈4个阶段,点火初始阶段温度快速上升,随后因散热损耗温度小幅下降,等铝粉与氧气充分反应时,发生气相燃烧,温度回升增高,最终随燃烧强度下降燃烧温度也降低。

参考文献:

- [1] LI Q, ZHANG G, ZHENG Y, et al. Investigation on the correlations between thermal behaviors and explosion severity of aluminum dust/air mixtures[J]. Powder Technol, 2019, 355(53): 582-592.
- [2] 王永旭, 郑超, 张全孝, 等. 液体与固体比例对燃料-空气混合物爆炸特性和热效应的影响[J]. 兵工学报, 2021, 42(s1): 82-89.
- [3] KEVIN L. MCNESB Y, BARRIE E, et al. Afterburn ignition delay and shock augmentation in fuel rich solid explosives[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2010, 35(1): 57-65.
- [4] 潘晓建, 付胜华, 娄文忠, 等. 基于脉冲超声的FAE燃料云团浓度检测装置[J]. 探测与控制学报, 2021, 43(1): 21-25.
- [5] 宋先钊, 江军, 安高军, 等. 新型云爆剂液相组分配方设计及毁伤威力[J]. 含能材料, 2021, 29(5): 434-443.
- [6] 秦润, 谭迎新, 尉存娟. 水平管道内铝粉爆炸特性的试验研究[J]. 中国安全科学学报, 2011, 21(4): 66-70.
- [7] 刘香翠, 张伟, 朱慧, 等. 纳米铝粉及纳米铝粉/煤油凝胶体系能量性能研究[J]. 固体火箭技术, 2005, 28(3): 198-200.
- [8] 吴旌贺, 山灵芳, 赵先林, 等. 不同环境条件下纳米铝对硝基甲烷快速反应的影响[J]. 材料导报, 2009, 23(24): 23-26.
- [9] 姜夕博, 金朋刚, 赵省向, 等. 环境含氧量对液固混合FAE能量释放特性影响研究[J]. 弹道学报, 2016, 28(3): 76-80.
- [10] 方伟, 赵省向, 张奇, 等. 含微/纳米铝粉燃料空气炸药爆炸特性[J]. 含能材料, 2021, 29(10): 971-976.
- [11] 肖立群, 樊学忠, 王晗, 等. 含铝固体推进剂燃烧过程中铝粉团聚现象研究进展[J]. 火炸药学报, 2018, 41(1): 7-15.
- [12] XIAO F, GAO W, L J, et al. Effect of the aluminum particle size, solid content, and aluminum/oxygen ratio on the underwater explosion performance of aluminum-based explosives[J]. Combustion, Explosion, and Shock Waves, 2020, 56(5): 576-584.
- [13] MUDASSIR M, HUSSAIN S, KOUSAR S, et al. Hyperbranched polyethylenimine-tethered multiple emulsion-templated hierarchically macroporous poly(acrylic acid)-Al₂O₃ nanocomposite beads for water purification[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(23): 27 400-27 410.
- [14] 何丽蓉, 肖乐勤, 菅晓霞, 等. 纳米铝粉热反应特性的TG-DSC研究[J]. 固体火箭技术, 2011, 34(5): 628-631.
- [15] 李鑫, 赵凤起, 郝海霞, 等. 不同类型微/纳米铝粉点火燃烧特性研究[J]. 兵工学报, 2014, 35(5): 640-647.
- [16] YOMG X W, YIL, Qin M X, et al. Effect of metal powders on explosion of fuel-air explosives with delayed secondary igniters[J]. Defence Technology, 2021, 17(3): 785-791.
- [17] 胥会祥, 龚建良, 黄永刚, 等. 纳米铝粉在高密度碳氢燃料HF-X中的分散特性[J]. 火炸药学报, 2019, 42(4): 352-357.
- [18] 江治, 李疏芬, 李凯, 等. 含纳米金属粉的推进剂点火实验及燃烧性能研究[J]. 固体火箭技术, 2004, 27(2): 117-120.
- [19] 潘欣欣, 黄雪峰, 李盛姬, 等. 十二氢十二硼酸双四乙基铵的点火与燃烧特性[J]. 火炸药学报, 2019, 42(6): 614-620.