doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2022.08.014

铝粉助燃技术研究

张为鹏,黄亚峰,郭惠丽

(西安近代化学研究所,西安 710065)

摘要:测试了三种铝粉的粒度、形貌、比表面积和有效铝含量。选取二茂铁、硼粉、高氯酸铵、氟橡胶F_{246}、Fe_2O_3、全氟表面活性剂HX-12六种助燃剂,通过高温DSC研究了助燃剂对铝粉的助燃效果。结果显示,硼粉助燃效果最好,硼粉的加入使铝粉增加了两个放热峰。当硼粉含量为10%时,总放热量为纯铝粉FLQT-4的2倍以上。

关键词:硼粉;铝粉;助燃;总放热量

中图分类号:TB31;TJ5　　**文献标志码**:A　　**文章编号**:1007-7545(2022)08-0086-06

Study on Burning-Assisted Technology of Aluminum Powder

ZHANG Wei-peng, HUANG Ya-feng, GUO Hui-li

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

Abstract: Particle size, morphology, specific surface area and effective aluminum content of three kinds of aluminum powders were tested. The combustion improver of ferrocene, boron powder, ammonium perchlorate, fluororubber F_{246}, Fe_2O_3, and perfluoro surfactant HX-12 were selected to investigate the combustion-supporting effect of combustion improver on aluminum powder at high temperature by DSC. The results show that boron powder has the best combustion-supporting effect. The addition of boron powder increases two exothermic peaks of aluminum powder. When the content of boron powder is 10%, the total heat release is more than 2 times than that of pure aluminum powder FLQT-4.

Key words: boron powder; aluminum powder; burning-supporting; total reactive heat

理想的温压炸药(包括燃料空气炸药)具有爆轰冲击波持续时间长、冲量大的特点[1-6],其结果是对毁伤目标(主要针对软目标)毁伤能力强(毁伤频率匹配)、毁伤范围大(冲击波衰减缓慢)。这就要求炸药释放能量高、能量反应速率匹配[7-10]。因此,炸药中的金属燃料的反应速率和反应完全性是温压炸药设计的核心技术。

虽然硼粉、铍粉等材料的完全燃烧热高于铝粉,但综合考虑材料的毒性、反应完全性、经济性等因素,铝粉无疑是综合性能最好的一种金属燃料。由于温压炸药的能量输出特点不同于常规炸药,因此,对燃料铝粉的要求也远远高于常规炸药所用铝粉。

根据温压炸药的能量输出特点,要求炸药中的铝粉尽量反应完全,能量释放尽量充分。科研工作者们一直在前赴后继地工作,试图提高铝粉反应性[11-13]。但是,前人的工作对提高铝粉的反应性虽然有一些帮助,但总体而言,提高程度并不显著。能够大幅提高铝粉总放热量的方案才是真正有实用意义的方案。本文就此进行探讨。众所周知,物质的反应速率与其活化能密切相关。当加入合适的助燃

收稿日期:2022-03-28

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21805223)

作者简介:张为鹏(1970-),男,博士,高级工程师;**通信作者**:郭惠丽(1975-),女,高级工程师

剂时,可使材料的活化能降低,反应速率增加,初始反应温度降低;当提高反应温度时,也可以使反应速率增加。如何使炸药中的铝粉反应温度降低,反应速率增加,总放热量增加,是我们重点考虑的问题。

1　试验部分

1.1　试验仪器

激光粒度仪(MASTERSIZER2000);扫描电镜(JSM5800);高温差示扫描量热仪(SDTQ600)。

1.2　铝粉的性质测试

选取粒状 FLQT-4、片状 FLQ355A 和片状 FLQ56 三种铝粉,FLQT-4 铝粉购自鞍钢实业微细铝粉有限公司,由雾化法生产,符合 GJB 1738A—2015;FLQ355A 和 FLQ56 两种铝粉购自哈尔滨东轻金属粉业有限公司,由干式球磨法生产,符合 GB/T 2085.2—2007。采用激光粒度仪测试铝粉的粒度;根据金属粉末比表面积的测定 氮吸附法(GB/T 13390—2008)测试铝粉的比表面积[14];按照西安近代化学研究所企标 Q/AY 488—2010 铝粉中活性铝含量测定 量气法,研究铝粉的活性;对三种铝粉进行 SEM 观察,分析表面形态与反应特性的关系。

1.3　高温 DSC 研究

选取有效铝含量最高的铝粉品种,加入不同种类及含量的助燃剂,研究其反应特性及助燃剂对铝粉总放热量的影响。

2　结果和讨论

2.1　铝粉的物理参数

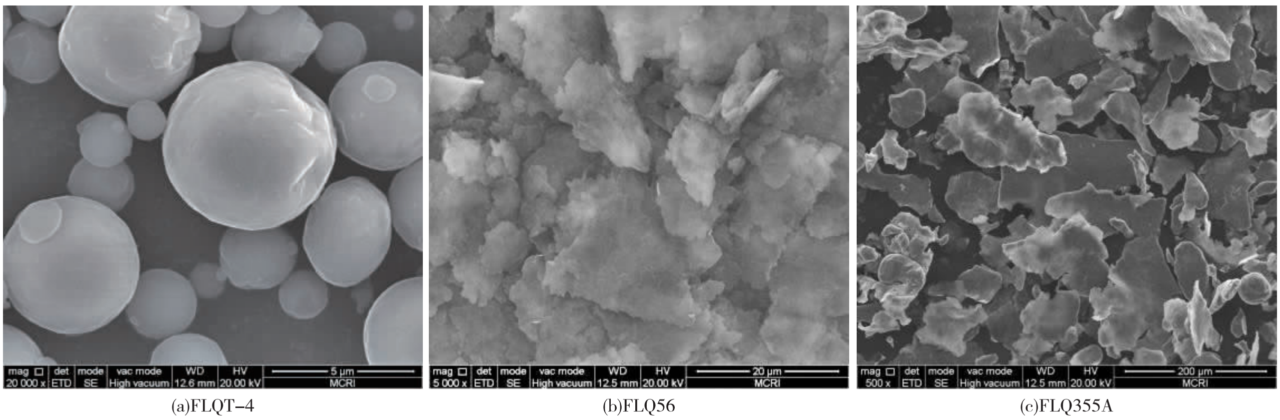
几种铝粉物理参数见表 1。片状 FLQ355A、片状 FLQ56(名义粒度 56 μm)因无法分散开,无法通过激光粒度法测试。名义粒度最细的 FLQT-4 在三种铝粉中比表面积居中,活性最高;名义粒度居中的 FLQ56 在三种铝粉中比表面积最大,而活性最小;名义粒度最大的 FLQ355A 在三种铝粉中比表面积最小,而活性居中,但活性与 FLQT-4 数值接近,氧化铝含量很少。

通过 SEM 观察了三种铝粉的表面形貌,结果见图 1。可以看出,FLQT-4 铝粉为球形,粒度基本上都在 5 μm 以下;FLQ355A 铝粉为片状,长径一般在 200 μm 以下;FLQ56 铝粉为片状,长径一般在 20 μm 以下。

表 1　铝粉的物理参数

Table 1　Physical parameters of aluminum powders

铝粉	形状	粒度/μm		活性铝的质量分数/%	比表面积/($m^2 \cdot g^{-1}$)
		名义	实测		
FLQT-4	球形	4.25	5.869	99.57	0.838 1
FLQ56	片形	56	无法测出	83.92	7.284 6
FLQ355A	片状	355	无法测出	99.04	0.376 0



(a)FLQT-4　　(b)FLQ56　　(c)FLQ355A

图 1　几种铝粉的 SEM 形貌

Fig. 1　SEM patterns of several aluminum powders

2.2　几种助燃剂对铝粉助燃效果的影响

如果助燃剂可以使铝粉的主放热峰提前,或者总放热量增加,则可以认为助燃剂具有较好的助燃效果。在现代分析仪器中,差示扫描量热法(DSC)是最方便的考察材料反应温度的分析手段。根据前期试验,升温速率选择 20 ℃/min 可满足分析要求。

为模拟实际应用,采用空气气氛。

由于 FLQT-4 铝粉有效铝含量最高,选取该型号铝粉进行试验。一般认为,在温压炸药中,大部分配方的铝粉的含量约为 35%～40%,助燃剂含量约为铝粉含量的 10%,因此,助燃剂含量约为炸药配方总质量的 4%。选用的助燃剂分别为二茂铁、B(硼粉)、AP(高氯酸铵)、F_{246}(一种氟橡胶)、Fe_2O_3、HX-12(一种全氟表面活性剂)六种。纯 FLQT-4 铝粉和纯硼粉的 DSC 的测试结果见图 2,含有助剂的样品的测试结果见图 3。DSC 测试得到的峰值列于表 2 中。

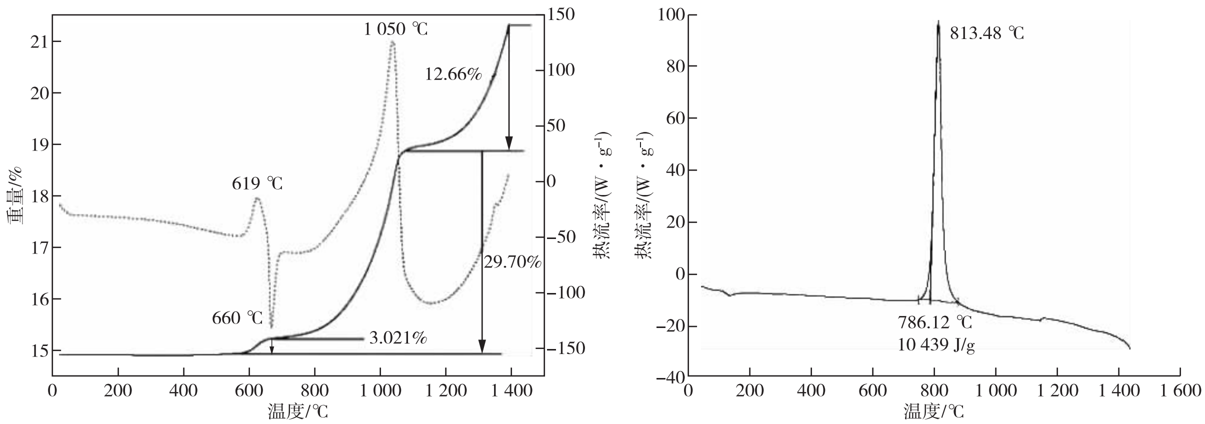


图 2　FLQT-4 铝粉(a)和硼粉(b)的 DSC 图谱

Fig. 2　DSC spectra of FLQT-4 aluminum powder(a) and boron powder(b)

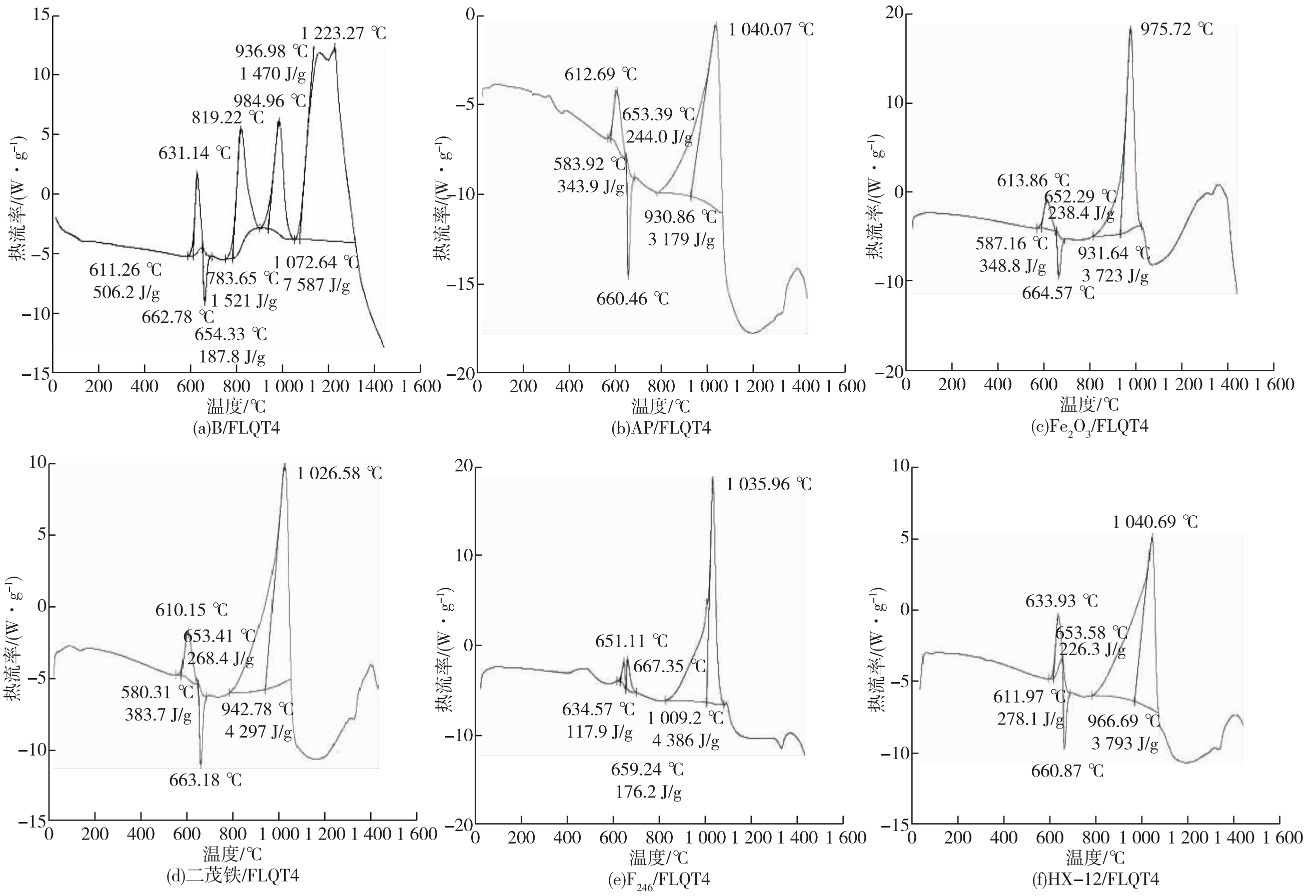


图 3　含有助剂样品的 DSC 图谱

Fig. 3　DSC spectra of samples containing additives

表 2　根据 DSC 图谱得到的放热或吸热峰

Table 2　Exothermic or endothermic peaks obtained from DSC spectra

配方组成	T_{max1}/℃	T_{min}/℃	T_{maxn}/℃	总放热量/(J·g^{-1})
B：FLQT4＝10：90	631	663	819、985、1 223	10 896
AP：FLQT4＝10：90	612	661	1 040	3 279
Fe_2O_3：FLQT4＝10：90	614	665	976	2 833
二茂铁：FLQT4＝10：90	609	664	1 027	4 412
F_{246}：FLQT4＝10：90			1 036	4 680
HX-12：FLQT4＝10：90	637	663	1 040	3 845
FLQT4(参照物)	619			5 084
硼粉	813			10 439

注：T_{max1}指第一个放热峰，是铝粉最初表面氧化的放热峰；T_{min}指吸热峰，为铝粉的熔融发生吸热反应；T_{maxn}为第二个以及其后多个放热峰，可能是铝粉与氧气继续反应及铝粉与硼被氧化后的反应中间体继续反应的反应峰，下同

T_{maxn}是加入助燃剂后我们希望提前的峰。从表 2 可以看出，AP、二茂铁、F_{246}、HX-12 对铝粉的氧化峰温度降低(即放热峰提前，下文均用提前)的贡献都很小。10％的Fe_2O_3使铝粉的氧化峰提前了约 84 ℃。

含 B 的混合物样品共有五个峰，分别为第一放热峰，一般认为是铝粉表面的放热反应；吸热峰，铝粉的熔融吸热；第二放热峰，对应于 B 粉诱导 Al 粉发生的放热反应；第三放热峰，铝粉本身就会发生放热反应的位置；第四放热峰，对应于 B 粉诱导 Al 粉发生的放热反应。

由于条件限制，我们目前无法深入探讨第二放热峰和第四放热峰出现的机理。根据文献[15-17]，当铝粉和硼粉混合燃烧时，出现 $Al_8B_2O_{15}$ 和 $Al_4B_2O_9$，熔点分别为 1 523 ℃和 1 020 ℃[18]，均低于 Al_2O_3 的熔点 2 050 ℃。因此，这两个放热峰很可能对应于这两种产物的相变。B 粉诱导 Al 粉发生的放热反应的第二放热峰和第四放热峰对应确切的机理尚需进一步研究，以获得更充分的数据来支持。

总放热量定义为四个放热峰放热总量减掉吸热峰吸热量。从总放热量来看，含硼粉的混合物总放热量远大于含其它助燃剂的混合物。除了硼粉外，其它助燃剂均没有提高铝粉的总放热量。

AP、二茂铁、F_{246}、全氟表面活性剂分解产物或挥发物对铝粉的反应温度降低效果有限，这个结果与前期文献结果似乎不一致。文献报道[19]，氟橡胶、高氯酸铵均可提高炸药的爆热。因此推测，氟橡胶、氟表面活性剂、高氯酸铵、二茂铁受热或分解(或升华)，生成气体逸出，不能与铝粉发生反应，因此在图谱上没有显示降低铝粉反应温度的现象。高压 DSC 可避免气体逸出。然而，在 DSC 测试中，如果样品中含有卤素或铝粉，超过 500 ℃即损害仪器，因此由于试验条件所限，无法用高压 DSC 手段研究氟橡胶、氟表面活性剂、高氯酸铵、二茂铁等易分解或升华的材料对铝粉反应温度的影响。但根据理论计算和前人研究结果[19]，AP 可增加炸药的爆热，少量氟橡胶可增加炸药的爆热，大量氟橡胶并不能继续增加炸药的爆热，以此可作为炸药设计的依据。

2.3　助燃剂硼粉对三种铝粉的助燃效果

由于硼粉可将放热峰提前，并且总放热量最优，因此选取硼粉含量为 5％，研究硼粉对三种铝粉的助燃效果。测试结果见表 3。从表 3 可以看出，尽管 FLQ355A 铝粉的有效铝含量与 FLQT-4 类似，但总放热量却差别很大。有效铝含量更低的 FLQ56 则总放热量更低。

表 3　B 粉对不同类型铝粉助燃效果的影响

Table 3　Influence of B powder on combustion-supporting effect of different types of aluminum powder

配方组成	T_{max1}/℃	T_{min}/℃	T_{maxn}/℃	总放热量/(J·g^{-1})	与纯铝粉的总放热量比值
B：FLQT-4＝5：95	625	665	810、889、1 220	8 412	1.65
B：FLQ56 ＝5：95	599	663	812、954	5 338	1.05
B：FLQ355A ＝5：95	644	660	817、1 023、1 213	6 673	1.31
FLQT-4(参照物)	619	660	1 050	5 084	1.0
硼粉	813			10 439	2.05

2.4　硼粉含量对铝粉助燃效果的影响

铝粉采用 FLQT-4，研究了不同 B 粉含量对铝粉助燃效果的影响。测试结果见表 4。从表 4 可以看出，与纯 FLQT-4 铝粉相比，加入 5％的硼粉即可

大大增加总的反应热。硼粉含量为10%时,总反应热最大,远高于纯铝粉的总放热量,与纯硼粉的总放热量基本相当(重复试验结果与此类似,说明该结果并非偶然),这是一个非常有意义的现象,值得继续深入研究。再继续增加硼粉含量,总反应热反而出现降低的趋势。当总助燃剂含量为10%,其中一半为硼粉,另一半为Fe_2O_3时,也不如全部用硼粉效果好。

表4 不同B粉含量对铝粉助燃效果的影响

Table 4 Influence of different B powder content on combustion-supporting effect of aluminum powder

配方组成	T_{max1}/℃	T_{min}/℃	T_{maxn}/℃	总放热量/(J·g⁻¹)	与纯铝粉的总放热量比值
B∶FLQT4=5∶95	625	665	810、889、1 220	8 412	1.65
B∶FLQT4=10∶90	631	663	819、985、1 223	10 896	2.14
B∶Fe_2O_3∶FLQT4=5∶5∶90	632	660	815、981、1 226	9 365	1.84
B∶FLQT4=25∶75	633	661	825、946、1 213	9 836	1.93
B∶FLQT4=50∶50	631	660	815	7 414	1.46
FLQT4(参照物)	619	660	1 050	5 084	1.0
硼粉			813	10 439	2.05

3 结论

1)名义粒度最细的FLQT-4在三种铝粉中比表面积居中,有效铝含量最高;名义粒度居中的FLQ56在三种铝粉中比表面积最大,而有效铝含量最小;名义粒度最大的FLQ355A在三种铝粉中比表面积最小,而有效铝含量居中,但FLQ355A有效铝含量与FLQT-4数值接近,二者中的氧化铝含量均低于1%。

2)二茂铁、B(硼粉)、AP(高氯酸铵)、F_{246}(一种氟橡胶)、Fe_2O_3、HX-12(一种全氟表面活性剂)六种助燃剂中,当助燃剂含量为10%时,Fe_2O_3可将铝粉的主放热峰温度显著降低,而含硼粉的混合物总放热量最高。

3)选择的三种铝粉中,当助燃剂硼粉含量为5%时,有效铝含量最高的FLQT-4铝粉总放热量最高。

4)硼粉具有很好的助燃作用,使铝粉增加了两个放热峰,一个在铝粉主放热峰之前,一个在铝粉主放热峰之后。研究条件下,含10%硼粉的混合物总放热量最高,为纯铝粉FLQT-4总放热量的2倍以上。详细的机理有待进一步研究。

参考文献

[1] MAKHOV M N, GOGULIA M F, DOLGOBORODOV A Y, et al. Acceleration ability and heat of explosive decomposition of aluminised explosives[J]. Combustion, Explosion, and Shock Waves, 2004, 40(4): 458-466.

[2] CUDZILO S, TRZCINSKI W A, PASZULA J, et al. Performance of magnesium, Mg-Al alloy and silicon in thermobaric explosives: A comparison to aluminium[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2020, 45(11): 1691-1697.

[3] 徐其鹏,苏建军,李芝绒,等.温压炸药爆炸性能实验与数值模拟[J].火工品,2019(5):38-41.
XU Q P, SU J J, LI Z R, et al. Experimental and numerical simulation of explosion properties of thermobaric explosive[J]. Initiators & Pyrotechnics, 2019(5): 38-41.

[4] 张丁山,周涛,张玉磊.温压炸药在无氧环境下的能量输出研究[J].火工品,2018(6):34-37.
ZHANG D S, ZHOU T, ZHANG Y L, et al. The research on energy output of thermobaric power in the condition without oxygen[J]. Initiators & Pyrotechnics, 2018(6): 34-37.

[5] XU Q P, ZHANG Y L, WANG X J, et al. Experimental performance assessment of layered thermobaric explosive in an explosion chamber[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2020, 45(11): 1729-1735.

[6] IORGA O G, TIGANESCU T V, SUCESKA M, et al. A method for estimation of blast performance of RDX-IPN-Al annular thermobaric charges[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2021, 46(10): 1121-1135.

[7] CHANG C W, WONG Y M, CHANG T C, et al. AM1 study of ammonium 3-Nitro-1, 2, 4-Triazole-5-onate (ANTO)[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 1997, 22(4): 240-241.

[8] JIGATCH A N, LEIPUNSKII I O, KUSKOV M L, et al. Apparatus for production and study of metal nanoparticles[J]. Instruments and Experimental Techniques, 2000, 43(6): 839-845.

[9] WILLEY T M, HOFFMAN D M, BUUREN T, et al. The microstructure of TATB-based explosive formulations during temperature cycling using ultra-small-angle X-ray scattering[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics,

2009,34(5):406-414.

[10] CHEN Z X, XIAO H M, YANG S L. Theoretical investigation on the impact sensitivity of tetrazole derivatives and their metal salts[J]. Chemical Physics, 1999,250(3):243-248.

[11] 陈松,方伟,赵省向,等.铝粉的助燃剂及其在炸药中的作用[J].火炸药学报,2012,35(6):94-97.
CHEN S, FANG W, ZHAO S X, et al. Aluminum accelerant and its role in explosive[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants,2012,35(6):94-97.

[12] 陈坤.铝粉和助燃剂对HMX级温压炸药安全性和释能影响规律研究[D].南京:南京理工大学,2020.
CHEN K. Effect of aluminum powder and oxidizing agent on the safety and energy releasing characteristics of HMX-based thermobaric explosives[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology,2020.

[13] KOROTKIKH A G, SOROKIN I V, SELIKHOVA E A, et al. Effect of B, Fe, Ti, Cu nanopowders on the laser ignition of Al-based high-energy materials[J]. Combustion and Flame,2020,222:103-110.

[14] 李鸿宾,王建灵,张为鹏,等.铝粉比表面积与质量分数对浆状温压炸药爆炸冲击波影响的实验研究[J].爆破器材,2013,42(1):5-9.
LI H B, WANG J L, ZHANG W P, et al. Experimental study on the effect of specific surface area and mass fraction of aluminum powder on the explosion shock wave of slurry warm pressure explosive[J]. Blasting Equipment,2013,42(1):5-9.

[15] 王薇.含硼合金燃料的制备与热性能研究[D].武汉:华中科技大学,2019.
WANG W. Research on preparation and thermal properties of boron-containing alloy fuels[D]. Wuhan: Huazhong University of Science & Technology,2019.

[16] LIANG D L, XIAO R, LIU J Z, et al. Ignition and heterogeneous combustion of aluminum boride and boron-aluminum blend [J]. Aerospace Science and Technology,2019,84:2081-2091.

[17] MA M M, LIU G N, QIN Z, et al. Effects of aluminum addition on flash ignition and combustion of boron nanoparticles[J]. Combustion and Flame, 2022, 236: 111762. DOI:10.1016/j.combustflame.2021.111762.

[18] WANG C, ZHANG H, WANG Y C, et al. Microstructure and combustion characteristics of aluminum-boron alloy powders[J]. Journal of Materials Science & Engineering,2021,39(4):568-574.

[19] 封雪松.含硼金属化炸药爆炸性能研究[D].西安:西安近代化学研究所,2010.
FENG X S. Study on explosive properties of boron containing metallized explosives [D]. Xi′an: Xi′an Modern Chemistry Institute,2010.