

文章编号: 1006-9941(2004)04-0239-04

# 纳米铝粉的活性分析及寿命预测

范敬辉, 张凯, 吴菊英, 马艳

(中国工程物理研究院结构力学研究所, 四川 绵阳 621900)

**摘要:** 采用气体容量法测试了不同铝粉的活性, 结果表明, 球形纳米铝粉的活性为 76.1%, 片状普通铝粉的活性为 43.0%, 铝粉颗粒尺寸对活性有显著影响。采用加速老化试验和 Berthlot 方法对纳米铝粉进行了寿命预测, 以铝粉活性变化 10%、20% 和 30% 作为失效判据, 预测 25 °C 下纳米铝粉的贮存寿命分别为 4.73、9.77 和 14.80 年。

**关键词:** 物理化学; 铝粉活性; 纳米铝粉; 寿命预测

**中图分类号:** TQ560

**文献标识码:** A

## 1 前言

随着燃料空气炸药 (Fuel-Air Explosive, FAE) 研究的深入, 各国都在开展提高 FAE 燃料能量的研究。在液体燃料中加入铝粉或采用以铝粉为主的固体燃料是可行的增效方法, 铝粉活性是一个敏感指标, 直接影响 FAE 武器威力的发挥。陈朗等人<sup>[1]</sup>的研究发现, 小粒径铝粉更容易与炸药爆轰产物反应, 并且反应时间提前, 反应量多, 能量释放快, 可有效提高炸药的作功能力。本文通过分析纳米铝粉的氧化机理, 结合活性铝含量的实验研究, 得到纳米铝粉的活性随时间、温度的变化规律; 采用贝瑟洛特方程预测球形纳米铝粉的贮存寿命, 为云爆弹燃料增效研究提供了依据。

## 2 纳米铝粉氧化机理

利用可变电子分子反应动力学模拟方法研究了纳米铝粉的氧化行为, 认为纳米铝粉的氧化过程有其独特性。从 10 nm 及 20 nm 铝晶簇的氧化动力学模拟研究发现, 氧化开始于晶簇表面, 随着氧化区域的电子转移, 表面氧化物由于 Al—O 键形成的热量释放而升温至 2 000 K 以上。其中 10 nm 的铝晶簇, 在不同的模拟条件下, 最终饱和的氧化层厚度为 2.8 ~ 3.3 nm, 且环境氧气在纳米晶簇表面完全消耗。若在氧气中退

火, 则氧化膜厚度为 3.8 nm。模拟过程显示, 在氧化物生长期间, 氧化层电场控制着氧化速率, 从而导致 Al<sup>3+</sup> 向表面氧化物扩散, 而氧则向晶簇内部扩散, 表现为纳米铝粉氧化膜同时向外和向内扩散, 其中 Al<sup>3+</sup> 的扩散比 O 快 30% ~ 60%, 最终氧化膜的厚度为 3.5 nm。结构分析显示饱和的氧化物薄膜主要由八面体的 Al(O<sub>1/6</sub>)<sub>6</sub> 及四面体的 Al(O<sub>1/4</sub>)<sub>4</sub> 混合而成, 氧化膜的平均质量密度是晶体 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 3/4。模拟试验还显示: 当 13 nm × 13 nm × 0.8 nm 的铝箔在绝热条件下被氧化时, 由于形成 Al—O 键所释放的热量迅速传进晶簇, 导致了纳米铝晶体的无序化以及氧化区域的向外膨胀, 厚度呈线性增长, 并且不会饱和, 当加热时, 氧化层的厚度大于 3.5 nm, 温度为 2 500 K, 随后无数小的 Al<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 碎片从纳米晶体表面弹出, 显示出此时的纳米铝晶簇已经爆炸, 该模拟试验已经为实验所证实<sup>[2]</sup>。

## 3 纳米铝粉性能测试

市售的纳米铝粉包装在充填氩气的密封袋中, 打开包装时一旦与空气接触, 其表面就会被迅速氧化, 而形成保护性氧化膜。因此, 根据气体容量法的原理, 在纳米铝粉活性测试装置设计上采取了防氧化措施。

动态氧化过程测试采用 TGA (热重量法), 气氛为空气, 升温速度 10 °C · min<sup>-1</sup>; 形貌分析采用 SEM、TEM; 失效评估采用加速老化方法进行, 试验温度为 40, 60, 80 °C, 老化时间分别选取 120, 240, 480 h。

## 4 结果与讨论

### 4.1 纳米铝粉与普通铝粉的活性对比

纳米铝粉与普通铝粉的活性测试结果见表 1。从

收稿日期: 2004-02-09; 修回日期: 2004-04-29

基金项目: 本项目由中国工程物理研究院行业科学技术预先研究基金“纳米级核/壳式粒子复合技术研究”(20010325)资助

作者简介: 范敬辉 (1971 -), 女, 工程师, 目前从事功能高分子材料的应用研究。

表 1 可知,铝粉的活性实测值与厂家提供的数据差别较大,究其原因可能是:(1)生产过程及包装过程中纳米铝粉已发生部分氧化;(2)测试环境中微量氧的存在,导致了铝粉氧化。由此可见,活性纳米铝不能稳定存在,作为 FAE 燃料使用的纳米铝粉的氧化是难以避免的。Shevchenko 等<sup>[3]</sup>认为,纳米铝粉的氧化反应速

率比普通铝粉提高了近两个数量级。研究发现,若将从惰性气氛中制备出的纳米铝粉直接暴露在空气中,其表面剧烈的氧化反应释放的热量将足以激活本体的自氧化反应,而反应放出的热量可使纳米铝粉升温至 1773 K,从而导致纳米铝粉的自然燃。本次测试采用的纳米铝粉没有出现自然现象,证明表面已部分氧化。

表 1 铝粉活性的测试结果

Table 1 Test results of activity of aluminium powder				%
aluminium powder	nano-aluminium powder	common flake aluminium powder	nano-aluminium powder stored 1 years at natural condition	
label results	99	-	-	
test results	76.1	43.2	74.0	

纳米铝粉与普通铝粉对比,前者的活性铝含量远高于后者。这是由于两种铝粉的纯度和粒径不同。首先,批量生产的纳米铝粉是在真空或惰性气体介质中制备,环境中不易引入杂质;同时金属铝原材料经汽化成金属蒸汽,也保证了原材料中铝与杂质的分离。因此,所制得的纳米铝粉纯度高、结晶组织好、粒度可控且比表面积大。而普通铝粉的制备操作简单、成本低、纯度低、颗粒分布不均匀且粒径较大,这是导致活性降低的一个主要因素。另外,铝粉的形貌也对活性铝含量产生影响,夏强等人<sup>[4]</sup>的研究发现,铝粉的球形化,可降低铝粉的表面氧含量和氧化层厚度,这对于提高球形纳米铝粉中活性铝的含量非常有利。

从表 1 还可以看出,纳米铝在自然条件下贮存一年后活性丧失程度不大。这是因为,纳米铝粉与氧的亲合力非常强,不论在生产或是检测时都难以阻止其表面形成致密的氧化层,氧化层的存在阻止了纳米铝粉被继续氧化。

#### 4.2 铝粉热稳定性分析

纳米铝粉与普通铝粉的动态氧化过程如图 1 所示。在空气气氛中纳米铝粉及普通铝粉的 TGA 实验显示,纳米铝粉的氧化反应活性比普通铝粉高,主要体现在纳米铝粉的强氧化反应温度较低,纳米铝粉在 371 °C 时开始氧化增重,而普通铝粉在 556 °C 时才开始氧化增重。纳米结构材料的界面具有较高的能量,为晶粒长大提供了驱动力。它们通常处于亚稳态,加热过程将导致纳米微晶的晶粒长大,与此同时,纳米微晶物质的性能也向大晶粒物质转变。而纳米金属晶体的晶粒长大相对来说比较容易,热稳定的温区较窄。由图 1 也可以发现,随着温度的升高,氧化层对于内核的保护作用随着表面氧化层连续性的消失而消失。

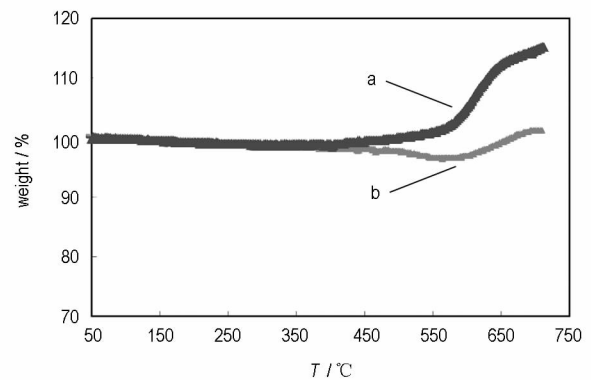


图 1 纳米铝粉与普通铝粉的动态氧化过程(TGA 曲线)  
(a) 纳米铝粉; (b) 普通铝粉

Fig. 1 The process of dynamic oxidation of nano-aluminium powder and common flake aluminium powder (TGA curve)

(a) nano-aluminium powder; (b) common flake aluminium powder

#### 4.3 铝粉的形貌分析

纳米铝粉与普通铝粉的形貌特征如图 2 和图 3 所示。从图中可知,纳米铝粉呈球形,粒径约为 40 ~ 100 nm,同时存在一些粒径约为 0.1 ~ 0.2 μm 的较大的铝颗粒;普通铝粉的形貌与纳米铝粉完全不同,呈鳞状物,铝粉之间形成一定的团聚,很难确定它的平均粒径。

#### 4.4 纳米铝粉的失效评估

超细粉末的氧化是一个多阶段过程,在氧化的初始阶段,金属粉的表面没有形成连续的氧化膜,所有金属的氧化过程都是动态的和非饱和的。根据 WJ/Z222-《火药安全贮存寿命预测试验 - 热加速老化法》的基本原理,对纳米铝粉进行了加热老化试验,试验结果见表 2。

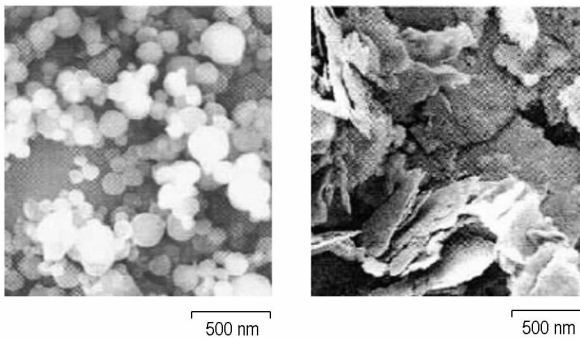


图2 纳米铝粉与普通铝粉的形貌特征  
(a)纳米铝粉; (b)普通铝粉

Fig.2 The SEM photographs of nano-aluminium powder and common flake aluminium powder

(a) nano-aluminium powder; (b) common flake aluminium powder

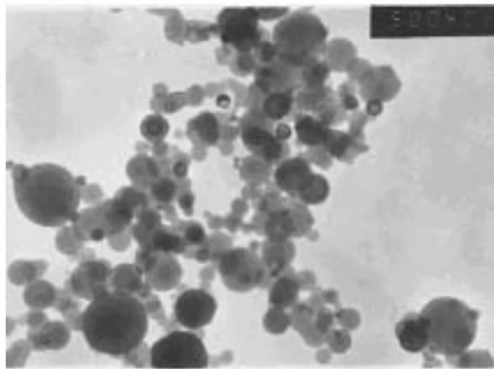


图3 纳米铝粉 TEM 图(×50k)

Fig.3 The TEM photographs of nano-aluminium powder (×50k)

表2 纳米铝粉热加速试验后的活性值

Table 2 The activity value of nano-aluminium powder after accelerated heat aging tests

store time / d	content of active aluminium / %		
	40 °C	60 °C	80 °C
5	76.07	76.06	75.81
10	76.03	75.95	75.67
20	75.95	75.87	75.52

根据贝瑟洛特 Berthlot 方程,得到了铝粉贮存环境温度与贮存寿命的关系式<sup>[5]</sup>。

$$T = A + B \log_{10} t \quad (1)$$

式中,  $T$  为温度, °C;  $t$  为贮存时间;  $A, B$  为拟合方程系数。

本文以原始活性铝含量 76% 为基础, 分别以铝粉活性变化 10%、20% 和 30% 作为失效判据(即活性铝含量分别变为 68.4%、60.8% 和 53.2% 时), 那么由(1)式即可推算得到方程拟合系数  $A, B$  值及不同温度下的贮存寿命。贮存温度为 25 °C 时, 若活性铝含量分别变为 68.4%、60.8% 和 53.2% 时, 那么其贮存时间可分别达到 4.73、9.77 和 14.80 年(表 3)。

### 5 结 论

(1) 活性纳米铝粉在空气中不能稳定存在, 作为 FAE 燃料使用的纳米铝粉的表面氧化难以避免, 纳米铝粉表面的氧化膜可阻止内部铝的继续氧化。

(2) 采用热加速老化法对铝粉的贮存寿命进行了预测, 以铝粉活性变化 10%、20% 和 30% 作为失效判据, 预测 25 °C 下纳米铝粉的贮存寿命分别为 4.73、9.77 和 14.80 年。

表3 不同失效判据下纳米铝粉的常温贮存寿命

Table 3 The storage shelf-life of nano- aluminium powder according to different invalidation criterions at room temperature

invalidation standard	activity/%	store time/d			A	B	$t_{25}/a$
		$t_{40}$	$t_{60}$	$t_{80}$			
10%	68.4	974	615	270	72.1	-69.876	4.73
20%	60.8	2013	1270	558	94.2	-69.876	9.77
30%	53.2	3052	1926	845	106.8	-69.876	14.80

参考文献:

[1] 陈朗,张寿齐,赵玉华. 不同铝粉尺寸含铝炸药加速金属能力的研究[J]. 爆炸与冲击,1999,19(3): 250.  
CHEN lang, ZHANG Shou-qi, ZHAO Yu-hua. Study of the metal acceleration capacities of aluminized explosives with spherical aluminum particles of different diameter [J]. *Explosion and Shock Waves*,1999,19(3): 250.

[2] 江治,李疏芬. 纳米金属粉的制备及特性 [J]. 固体火箭技术, 2001,24(4): 41.  
JIANG Zhi, LI Shu-fen. Preparation and characteristics of nano metal powders [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*,2001,24(4): 41.

- [3] Shevchenko V G, Kononenko V I, Latosh I N. Effect of the size factor and alloying on oxidation of aluminum powders[J]. *Combustion, Explosion and Shock Waves*, 1994, 30(5): 635.
- [4] 夏强, 金乐骥, 王桂兰. 30 ~ 60  $\mu\text{m}$  粗铝粉(球形、非球形)在丁羟推进剂中使用研究[J]. *推进技术*, 1994, 15(5): 67.
- XIA Qiang, JIN Le-ji, WANG Gui-lan. An investigation on application of 30 ~ 60  $\mu\text{m}$  coarse aluminium (spherical, aspherical) powder in HTPB propellant[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 1994, 15(5): 67.
- [5] 梁慧敏, 白春华. 高能固态 FAE 燃料贮存寿命研究[J]. *火炸药学报*, 1999, 22(3): 21.
- LIANG Hui-min, BAI Chun-hua. Study on store life of high energy solid FAE fuel[J]. *Chinese Journal of Explosive and Propellant*, 1999, 22(3): 21.

## Study on the Activity and Shelf-life Prediction of Nano-aluminium Powder

FAN Jing-hui, ZHANG Kai, WU Ju-ying, MA Yan

(*Institute of Structural Mechanics, CAEP, Mianyang 621900, China*)

**Abstract:** The activities of different aluminium powder were studied by means of gasometric method. The results show that the activity of spherical nano-aluminium powder is 76.1%, and the activity of common flake aluminium powder is 43.0%. Particle sizes had significant effects on activity of aluminium powder. The shelf-life prediction of nano-aluminium was studied by accelerated test and Berthlot method. If the change values of nano-aluminium powder (10%, 20% and 30%) as expiation standards, the shelf-lives of nano-aluminium powder are predicted (4.73a, 9.77a and 14.80a) at 25 °C.

**Key words:** physical chemistry; activity of aluminium powder; nano-aluminium; shelf-life prediction

(上接 221 页)

## The Manufacture of Coarse TATB

HUANG Ming, CHEN Song-lin, JIANG Kai, MENG Li

(*The Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China*)

**Abstract:** The coarse TATB was synthesized after continuous stirring a period of time at 155 °C when anhydrous-gaseous ammonia with 0.25 MPa was fed on the surface of toluene solution dissolved trichlorotri-nitrobenzene (TCTNB) in a high-pressured reactor. The influence factors including temperature, time, ammonia flux, TCTNB concentration and stirring rate ect. on TATB particle size and quality were investigated. The results show the factors affect products comprehensively. The toluene and TCTNB affect not only the purity of products but also the productivity, the particle size as well as the physical and chemical properties of TATB. The more pure toluene and TCTNB, the better quality, productivity and the color of TATB was. However, industrial class toluene could also be used to control the particle size and the content of chloride of TATB. The technical parameters of synthesizing coarse TATB in lab at 100 g level were optimized.

**Key words:** organic chemistry engineering; coarse; TATB; synthesis