

文章编号: 1006-9941(2008)01-0005-04

纳米铝粉在环氧丙烷快速反应中的热学行为研究

炎正馨¹, 郭长立¹, 常琳¹, 郭明环¹, 胡栋²

(1. 西安科技大学基础部, 陕西·西安 710054;

2. 中国工程物理研究院流体物理研究所, 四川 绵阳 612900)

摘要: 研究了入射激波作用下平均粒径 75 nm 左右纳米铝粉与环氧丙烷快速反应中的热学特征。用光谱技术测定入射激波作用下纳米铝粉在环氧丙烷快速反应的点火延迟时间约为 8 μs ; 利用标定的 ICCD 光学系统采集到的 $\text{AlO}(\text{B}^2\Sigma^+ - \text{X}^2\Sigma^+)$ 光谱数据, 计算纳米铝粉反应温度约为 3189 K。对反应生成物的形貌特征进行了研究, 测试结果表明: 反应产物多为球状颗粒, 部分为絮状和针状, 其平均粒径约为 70 nm, 小于反应前纳米铝粉的平均粒径, 粒径明显减小是烧结塌陷致密所致; 少部分产物粒径大于 100 nm, 粒径增大是反应物凝聚所致。

关键词: 物理化学; 纳米铝粉; 点火; 快速反应; 光谱; 温度

中图分类号: TB30; O551.2; TJ55; O64

文献标识码: A

1 引言

纳米铝粉具有极高的能量释放速率、高的燃烧效率、能量释放的高度可调性和低敏感性等潜在的性能优势, 常作为含能材料的添加剂, 在含能材料中快速反应的反应温度、点火时间和反应产物的凝结机理等吸引了国内外研究人员研究兴趣, 其研究主要集中于纳米铝粉组分及含能材料主体组分分解性能。Friedma^[1] 对不同氧浓度热气体中铝粉颗粒的点火与燃烧进行了大量实验, 发现只有覆盖在铝粉表面的氧化物溶解后, 铝粉才能点火反应, 且反应剧烈程度与氧浓度有关。Ogle 等^[2] 提出了铝粉单颗粒反应的模型。Ballal^[3] 和 Alekseev 等^[4] 对铝粉粉尘云浓度与其火焰传播速度的关系进行了系列的研究。作者曾研究了入射激波作用下纳米铝粉反应凝聚现象的变化规律^[5]。

在众多研究中, 对纳米铝粉反应活性在含能材料的热学行为的系统研究不多, 本文在文献^[5]的基础上, 通过采集的光谱数据, 进一步研究入射激波作用下纳米铝粉温度的特征, 给出了光谱法测定快速反应温度的方法, 并对纳米铝粉快速反应生成产物的形貌进行了研究, 为纳米铝粉在火箭推进剂等含能材料的反应机理研究提供数据。

2 实验研究

纳米铝粉由于其大比表面、表面悬挂键多和高活性等特性导致其极易氧化在其表面生成氧化层而影响其点火、凝结及反应性能。实验前测试了用等离子体法生产的纳米铝粉表面氧化层的厚度。将生成的纳米铝粉(平均粒径约为 75 nm)及时送中国科学院成都分院分析测试中心进行表面氧化层 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)电子能谱分析。用 HP west-5950-ESCA 谱仪, 在腔体真空度为 10^{-9} Torr, 用 AlK_{α} X 射线, 在束流电压为 300 kV、刻蚀速度为 $10 \text{ \AA} \cdot \text{min}^{-1}$ 高能粒子作用下, 采集获得纳米铝粉表面氧化层厚度的光谱数据(见图 1), 使用 Gaussian-lolentze 峰函数对图 1 中光谱进行了峰拟合; Al^{3+} 峰的结合能由 74.8 eV 拟合为 74.6 eV, 其半高宽为 1.72; 活性铝(Al^0) 峰的结合能由 72.5 eV 拟合为 73 eV, 其半高宽为 2.23(见表 1)。图中衍射峰较高者为 Al^{3+} , 较低者为 Al^0 的衍射峰; 研究得知: 75 nm 左右的纳米铝粉生成时表面应有 3 nm 左右厚的氧化层, 与 Prodos 等^[6] 测试的结果相吻合; 随其存放时间的增加, 其氧化层厚度也将逐渐变厚^[5]。

为确定实验用纳米铝粉成分, 对样品进行了 XRD(X-ray diffraction) 分析, 其谱图如图 2 所示。分析表明: 四个衍射峰均为铝的特征峰, 共有 3 个晶面, 为面心立方结构。铝的氧化物所产生的谱峰相对衍射强度非常小($\leq 0.13\%$), 而这种在纳米铝粉表面生成的 Al_2O_3 的晶粒很小, 具有类似非晶结构的峰型。

收稿日期: 2006-12-01; 修回日期: 2007-02-28

基金项目: 西安科技大学培育基金资助(200644)

作者简介: 炎正馨(1969-), 男, 博士, 讲师, 主要从事原子与分子物理及凝聚态物理研究。e-mail: zhengxinyan163@163.com

表1 Al₂O₃ XPS 谱峰拟合参数Table 1 Fitting parameters of Al2p XPS peak of Al₂O₃

[FWHM]	integral area (sq. unit)	[Al ³⁺] : [Al ⁰]
1.72	4932	3.9 : 1
2.23	1293	

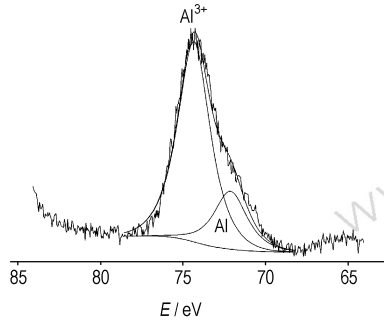


图1 纳米铝粉表面氧化层 XPS 光谱图

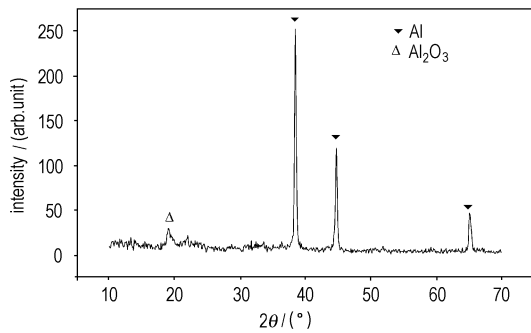
Fig. 1 XPS spectrum of oxide film ($d = 3$ nm) on nano aluminum

图2 纳米铝粉表面特征 XRD 谱

Fig. 2 X-ray diffraction spectra of nano aluminum

采用文献[7]的实验装置,实现纳米铝粉与环氧丙烷的快速反应。聚脂膜将爆炸激波管分作两部分,一端充有氢氧(比例1:2)驱动气,为驱动段;另一端充实验气体及放置实验样品,为实验段。实验前,驱动段和实验段用真空泵分别抽真空至 -0.095 MPa,实验段充入浓度约为 $0.84 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ 的环氧丙烷液体。在驱动段充入混合比为2:1的氢氧混合气。环氧丙烷起爆前要经历蒸发和冷凝两个变化过程,环氧丙烷的沸点约为 307.23 K,控制实验条件使其在 307 K附近,在实验中控制其挥发时间在 $3 \sim 4$ min,气化的环氧丙烷分子在激波管中遇到周围低温空气便会雾化冷凝增大,待其挥发完毕,达到实验需要的良好的雾化状态,将使纳米铝粉与其充分反应。通过激波管驱动段点火装置点火,产物高压气体破膜,产生一快速(约 $1400 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$)入射激波,使其诱导纳米铝粉与环氧丙烷快速反应。

图3给出了实验测定入射激波压力信号变化历史曲线,破膜激波以约 $1400 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 、压力 0.38 MPa在激波管内传播,波阵面传至安置激波管上第一个压力传感器的时刻,作为实验观察初始时刻。测得纳米铝粉与环氧丙烷快速反应中点火延迟时间约为 $8 \mu\text{s}$ 。

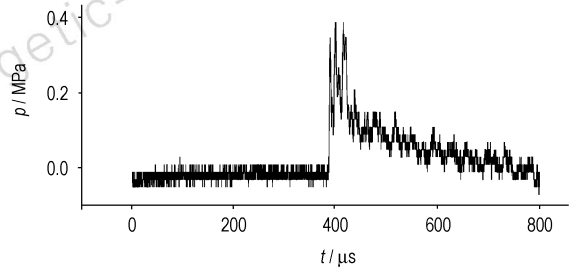


图3 入射激波压力典型历史曲线

Fig. 3 Pressure signal history of incident shock waves

3 结果与讨论

3.1 点火机理

快速反应中,铝粉的点火温度决定于其粒径的大小,可以用方程(1)描述粒径与点火温度的关系^[8]:

$$T_b - T_m = \frac{2T_m}{\Delta H_{fus}} \left\{ \frac{\sigma_{sl}}{\rho_s(r-\tau)} + \frac{\sigma_{lv}}{r} \left(\frac{1}{\rho_s} - \frac{1}{\rho_l} \right) \right\} \quad (1)$$

式中, T_b 为普通块状铝的熔化温度, T_m 为铝粉熔化温度, r 为铝粉粒径, τ 为表面液体层厚度, σ_{sl} 和 σ_{lv} 为固-液及液气表面张力, ρ_s 和 ρ_l 为固体及液体密度, ΔH_{fus} 为溶解焓。如果假定纳米铝粉的溶解热及密度与普通铝粉相同,可以利用方程(1)求得纳米铝粉的熔化温度与粒径的关系(见图4)。

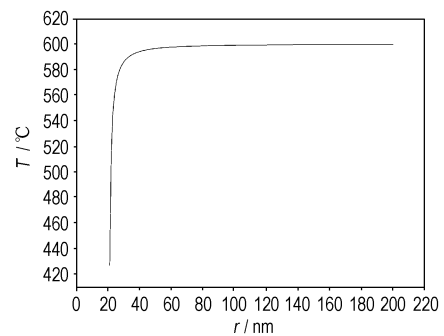


图4 铝粒子熔化温度与其粒径关系

Fig. 4 Melting temperature as a function of Al particle diameter

图4表明,粒径约 75 nm 的铝粉熔化温度约为 600 °C,低于微米铝粉熔化温度 660 °C^[9];如果考虑纳米铝粉的大比表面、表面悬挂键多和高活性等特性,那么,实验中纳米铝粉的点火温度及相应的点火延迟时间相应要减小。实验测得其点火时间约为 $8 \mu\text{s}$,远比微米

铝粉在含能材料中的点火时间 $400\text{ ms}^{[10]}$ 小得多。

每次实验后,将纳米铝粉反应产物回收进行扫描电镜(scanning electron microscopy)测试,如图 5 所示。分析结果表明:反应产物多为球状颗粒,部分有针状、絮状及雪花状分布。其粒径分布如图 6 所示,平均粒径约为 70 nm ,比反应前纳米铝粉平均粒径轻微减小,理论上由于纳米铝粉与环氧丙烷反应过程剧烈,反应温度较高(约 3189 K)导致反应产物烧结、塌陷致密至粒径明显减小;如图 6 所示,大于 100 nm 的粒子数并不多,约为 12% 。说明反应产物在剧烈反应过程中有凝聚现象致使产物粒径增大。而烧结与凝聚这两种机制在反应过程中产物粒径的变化方面作用相反。

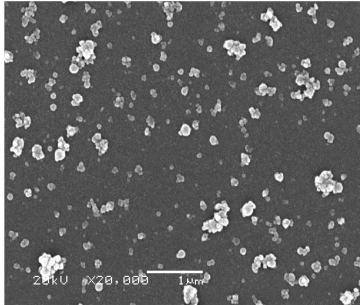


图 5 反应产物扫描电镜图

Fig. 5 SEM photograph of reaction products

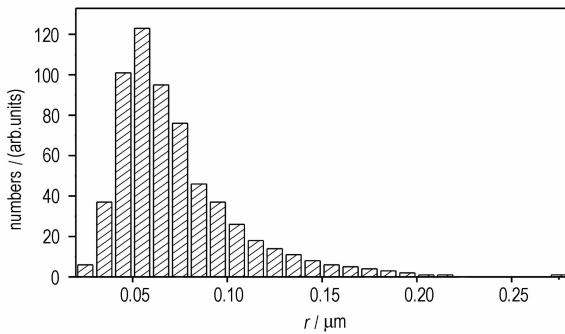


图 6 纳米铝粉反应生成物粒径分布视图

Fig. 6 The measured radius populations of reaction products

3.2 反应温度

为进一步研究纳米铝粉反应过程的热学特征,根据实验采集 AIO 谱数据计算了其反应温度。假定纳米铝粉的氧化反应是在无自吸收的定域热平衡下进行,那么其温度 T 可以用以下理论确定^[11]

$$n_b = n \frac{g_b \exp(-\varepsilon_b/\kappa T)}{\sum_0^j g_a \exp(-\varepsilon_a/\kappa T)} \quad (2)$$

式中, n_b 为处于激发态 b 的粒子浓度; n 为基态原子浓度; g_b 和 g_a 为 a 和 b 态的统计权重; ε_a 和 ε_b 分别为 a, b 两态的激发能; T 为辐射源的温度; κ 为玻尔

兹曼常数。

$$I_{ab} = \frac{d}{4\pi} A_{ab} n_{ab} h v_{ab} \quad (3)$$

式中, d 为距光源的距离, A_{ab} 为跃迁几率, n_{ab} 为能级中激发的中性原子浓度, h 为普朗克常数, 而 v_{ab} 为 $a \rightarrow b$ 的跃迁频率。

$$I_{qp} = \frac{d}{4\pi} A_{ab} h v_{ab} n \frac{g_b \exp(-\varepsilon_b/\kappa T)}{\sum_0^j g_a \exp(-\varepsilon_a/\kappa T)} \quad (4)$$

$$\frac{I_a}{I_b} = \frac{g_a f_a}{g_b f_b} \cdot \frac{v_a}{v_b} \exp[-(\varepsilon_a - \varepsilon_b)/\kappa T] \quad (5)$$

式中, I_{ab} 为 a, b 两能态之间相对辐射强度, I_a, I_b 分别为 a, b 能态的辐射强度; f_a 和 f_b 分别为能态 a 和 b 的统计权重。

从式(2)~(5),可以得到下式

$$T = \frac{(\varepsilon_a - \varepsilon_b)}{\kappa} \ln\left(\frac{f_a \lambda_a I_a}{f_b \lambda_b I_b}\right) \quad (6)$$

每次实验前利用溴-钨带灯对实验所用 ICCD 光学系统从 $360 \sim 680\text{ nm}$ 波长范围进行强度定标,实验后利用定标数据将 AIO 的辐射强度转换为能量(见表 2)。

如果快速反应过程中不存在自吸收,假定其热动力学平衡(local thermodynamic equipment, LTE),那么,获得其能级的振子强度 f 及两个不同能级的跃迁强度 I ; 反应温度可以由式(6)确定。

用式(6)计算反应温度,需要知道 AIO 两个不同能级的跃迁强度 f 。Johnson 等^[12]使用脉冲激光选择抽取了 AIO ($B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$)三个振动能级的跃迁,从荧光衰减的半对数点火获得了其辐射时间。通过这些衰减时间计算了这个谱带的(2,0), (1,0), (0,0)的振子强度,如表 1 结果所示。

AIO 双谱线强度是计算其反应温度的最后参数(见图 7), AIO 在谱线(1,0)和(0,0)的强度分别为 $71, 85\ \mu\text{W} \cdot \text{nm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。使用表 2 给出的数据,利用式(6)计算得到反应温度为 3189 K 。这一计算温度远高于 Kol 等^[13]计算的 Al 火焰温度(大约 3000 K),其反应过程中的自吸收产生的误差是要充分考虑的。

由于自吸收对较大 f 谱线的影响比较小 f 谱线影响要大,将导致弱线(较小 f)强度与强线强度比率增大;因此,双谱线方法测量反应温度将会过高估计温度值。

表 2 AIO ($B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$) 谱带数据

Table 2 Experimental data of AIO ($B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$)		
v', v''	f	$I/\mu\text{W} \cdot \text{nm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$
1,0	0.68	71
0,0	0.13	85

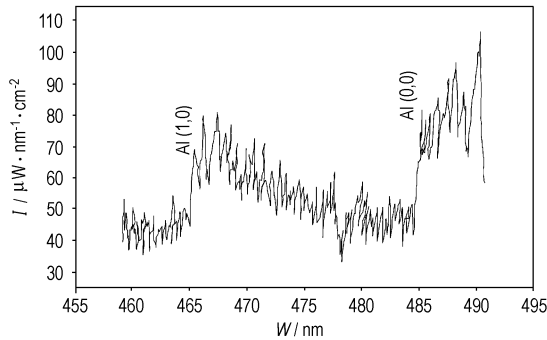


图 7 AlO 格林谱带 ($B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$) 1,0 和 0,0 分辨谱
Fig. 7 High-resolution spectroscopy of the AlO Green System,
($B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$) 1,0 and 0,0 transitions

4 结 论

研究了入射激波作用下纳米铝粉与环氧丙烷快速反应的特征,并根据实验采集到的 AlO ($B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$) 光谱数据,计算了其反应温度,约为 3189 K。实验研究表明:纳米铝粉在入射激波作用下的点火温度约 600 °C 以下,明显低于微米铝粉及普通铝粉的点火温度 660 °C,也远比 Al_2O_3 的熔点温度 1930 °C^[14] 要低;点火时间约为 8 μs,是纳米铝粉的高活性,低点火温度的原因;纳米铝粉与环氧丙烷反应产物多为球状,部分为絮状或针状,其平均粒径约为 70 nm,部分粒径大于 100 nm,是反应中存在反应产物的烧结和凝聚两种机制的缘故。

参考文献:

- [1] Friedman R, Macek A. Ignition and combustion of aluminum particles in hot ambient gases[J]. *Combustion and Flame*, 1969, 6: 9 - 19.
[2] Ogle R A, Chen L D, Butler P B. An investigation of aluminum dust explosions[J]. *Combustion Science and Technology*, 1988, 61: 75 - 99.

- [3] Ballal S R. Flame propagation through dust clouds of carbon, coal, aluminum and magnesium in an environment of zero gravity [J]. *Proceedings of Royal Society London A*, 1983, 385: 21 - 51.
[4] Alekseev A G, Sudakova I V. Flame propagation rate in air suspensions of metal powders [J]. *Fizika Goreniya I Vzryva*, 1983, 19(5): 34 - 36.
[5] YAN Zheng-Xin, HU Dong. Agglomeration evolution of nano-particles aluminum in normal incident shock wave [J]. *Chin Phys Lett*, 2006, 23(1): 217 - 219.
[6] Prados C, Multigner M, Hernando A. Dependence of exchange anisotropy and coercivity on the Fe-oxide structure in oxygen-passivated Fe nanoparticles [J]. *J Appl Phys*, 1985(8): 6118 - 6120.
[7] 胡栋, 吴旌贺, 炎正馨. 硝酸丙酯冲击点火的光谱研究 [J]. *含能材料*, 2005, 13(6): 375 - 377.
HU Dong, WU Jing-he, YAN Zheng-xin, et al. Spectra studies on shock ignition of propyl-nitrate [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2005, 13(6): 375 - 377.
[8] Armstrong R. Models for gasless combustion in layered materials and random media [J]. *Combust Sci Technol*, 1999, 75: 647 - 652.
[9] Eckert J, Holzer J C, Ahn C C, et al. Melting behavior of nanocrystalline aluminum powders [J]. *Nanostruct Mater*, 1993, 2: 407 - 412.
[10] Hoffmann V K. Constant pressure flames of aluminum and aluminum-magnesium mechanical alloy aerosols in microgravity [J]. *Combustion and Flame*, 2002, 130: 381 - 385.
[11] Boumans P W J M. Theory of Spectrochemical Excitation [M]. Plenum Press, New York, NY, 1966.
[12] Johnson S E, Capelle G, Broida H P. Laser excited fluorescence and radiative lifetimes of AlO ($B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$) [J]. *J Chem Phys*, 1972, 56(1): 663 - 665.
[13] Kol J, Fuhs A E, Berger M. Two-color photo-pyrometry method for temperature measurement of moving burning particles [C] // AIAA-85-0323, AIAA 23rd Aerospace Sciences Meeting, Reno, NV, 1985.
[14] Munir Z A. Synthesis of high-temperature materials by self-propagating combustion methods [J]. *Am Ceram Soc Bull*, 1998, 67: 342 - 349.

Thermal Behaviors of Aluminum Nano-Particles Fast Reaction with Propylene Oxide

YAN Zheng-xin¹, GUO Chang-li¹, CHANG Lin¹, GUO Ming-huan¹, HU Dong²

(1. Department of Foundation, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China;

2. National Key Laboratory for Shock Wave and Detonation Physics Research, Institute of Fluid Physics, Mianyang 621900, China)

Abstract: The thermal behaviors in the incident shock waves of aluminum nano-particles with average diameter about 75 nm reacting with propylene oxide were studied. The ignition delay time (about 8 μs) of aluminum nano-particles reacting with propylene oxide in the incident shock wave, was experimentally investigated by spectral technology. The reacting temperature was determined to be 3189 K with AlO ($B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$) strength obtained by the calibrated ICCD. The morphology of the products was studied by the scanning electron microscopy (SEM) image. The results indicate that the reaction products consist mainly of spherical particles. The average diameter is about 70 nm for the sintered products, while a small part of the products are larger than 100 nm as the agglomerating products.

Key words: physical chemistry; aluminum nano-particle; ignition; fast reaction; emitting spectra; temperature