

文章编号: 1006-9941(2010)02-0162-05

## 2Al/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 铝热剂的点火温度

张松林<sup>1,2</sup>, 武斌<sup>2</sup>, 秦志桂<sup>2</sup>, 张庆明<sup>1</sup>

(1. 北京理工大学宇航科学技术学院, 北京 100081; 2. 西北核技术研究所, 陕西 西安 710024)

**摘要:** 为确定 2Al/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 铝热剂的点火温度, 对铝粉重量、电阻和形貌随温度变化的特性进行了实验观测, 用均匀体系热爆炸理论计算了铝热剂球的临界点火温度并通过实验检验。结果表明, 对于粒径约 30 μm 的铝热剂, 温度超过铝的熔点 (933 K) 时铝粉氧化膜胀裂, 流出的铝液铺展到邻近的氧化铁粉表面; 点火温度约 1600 K, 低于氧化铁分解点 (1730 K), 点火前化学反应为液-固相型; 点火温度与铝热剂球的体积无明显关系, 均匀体系热爆炸理论不适用。

**关键词:** 应用化学; 铝粉; 氧化铁粉; 铝热剂; 氧化膜失效; 点火温度

**中图分类号:** TJ55; O69

**文献标识码:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.02.009

### 1 引言

2Al/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 铝热剂广泛应用于铁轨焊接<sup>[1-2]</sup>、复合陶瓷管制备<sup>[3]</sup>和放射性废物固化<sup>[4]</sup>等领域, 可由电热丝、激光、冲击波等加热而点火<sup>[1,5]</sup>。在铝热剂的安全储存和使用、点火器设计、冲击波点火阈值的确定过程中, 都需要知道其点火温度。

铝粉表面有一层极薄的致密氧化层 (熔点 2327 K), 保护着活性铝。保护膜使含铝可燃体系的点火温度差别悬殊。对气体氧化剂中铝的点火温度, 有些研究<sup>[6-8]</sup>认为, 氧化膜熔化前对铝液有很强的保护作用, 化学反应可以忽略, 熔化时保护功能突然失效而引起点火, 点火温度约为氧化膜的熔点; Rosenband<sup>[9]</sup>在理论和实验研究后指出, 铝熔化时氧化膜胀裂并点火, 点火温度约为铝的熔点 ( $T_{m,Al} = 933$  K); 另一些研究<sup>[6,10-11]</sup>认为, 点火温度可能是氧化膜熔点或铝的熔点, 取决于氧化膜厚度、氧化剂强弱、气流强度等因素; 还有学者<sup>[6]</sup>认为氧化膜具有扩散性, 氧气可通过扩散与铝反应, 点火温度由热爆炸理论确定因而并非定值。对铝热剂粉末的点火温度, 高翔<sup>[2]</sup>认为, 2Al/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 体系的点火温度为 1500 K; Bazyn 等<sup>[12]</sup>研究表明, 纳米 2Al/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 体系冲击波点火温度为 1400~1800 K; 有些研究<sup>[5,13]</sup>忽略氧化膜的作用, 直接用 Arrhenius 方程描述铝热剂反应速度, 根据热爆炸理论

计算 2Al/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 铝热剂的临界点火温度与体积的关系<sup>[5]</sup>; Moore<sup>[14]</sup>在研究 2Al/Mo<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 体系后指出, 点火前固体氧化剂要发生相变, 氧化铝的升华温度为 1043 K, 体系点火温度约 1300 K。

可见, 含铝可燃体系的点火温度分散度很大 (933~2327 K), 取决于研究对象的具体物理、化学和结构等特性, 目前没有普遍接受的可靠计算方法。这给实际应用带来了很大困难。

本工作主要针对微米级 2Al/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 铝热剂, 在静态条件下对铝粉氧化膜的失效温度、体系的点火温度进行分析和实验。

### 2 铝粉保护膜的失效温度实验

#### 2.1 实验内容及方法

选用河南远洋铝业有限公司生产的雾化球形铝粉, 直径为  $D = (30 \pm 5)$  μm。

(1) 重量变化测量。在空气中加热铝粉并测量其重量与温度的关系, 若铝粉氧化膜随温度升高而开裂, 则氧气透过裂缝与铝反应而使重量增加, 由此可判断铝粉保护膜的状态。将铝粉平铺到坩锅并放入马弗炉内, 在 70, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 460, 500, 540, 600, 660 °C 的温度点各加热 3 h, 取出后用量程为十万分之一的电子天平称量, 计算铝粉重量的变化。

(2) 电阻值变化测量。氧化膜开裂且铝熔化后, 若铝液从裂缝流出, 则因邻近铝液的粘接而导致电阻降到金属量级, 否则电阻值会保持在氧化物量级。结

收稿日期: 2009-05-25; 修回日期: 2009-10-21

作者简介: 张松林 (1963-), 博士, 高级工程师, 研究方向为有毒废物的自蔓延高温合成。e-mail: slzhang0@163.com

合重量变化数据,可判断氧化膜开裂时铝液是否流出,并确定流出时的温度。电阻值的测量过程如下:在 $\Phi 5$  mm的陶瓷管内装填长10 mm的铝粉并轻微挤压成铝粉柱体,两端安装铜电极并用弹簧夹持以确保始终与铝粉柱接触。将1 M $\Omega$ 保护电阻R、5 V直流电源与铝粉柱组成串联电路后将陶瓷管放入马弗炉内加热,通过电子信息采集系统记录铝粉柱的电阻值及相应的温度。实验装置如图1所示。

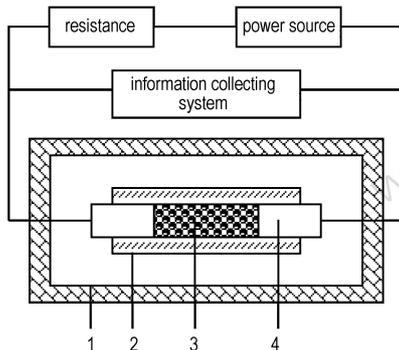


图1 电阻测量示意图

1—马弗炉, 2—陶瓷管, 3—铝粉, 4—电极

Fig.1 Sketch of resistance measurement

1—furnace, 2—ceramic pipe, 3—aluminum powder, 4—electrode

(3) 铝粉形貌观察。观察铝粉在加热前后普遍的形貌变化,为分析测量数据提供直观信息。利用HITACHI-HUS-5GB镀膜机将加热前后的铝粉喷金制备样品,使用LEO-1430VP扫描电镜进行形貌观察。

## 2.2 实验结果及分析

(1) 铝粉重量随温度的变化。定义在初始重量上的增量与初始重量之比为铝粉重量变化率 $\eta_w$ 。图2为经历不同温度后的重量变化率曲线。可以看出,温度小于200 $^{\circ}\text{C}$ 时重量有小幅升降,下降由水分蒸发及易挥发物质的逸出造成;200~400 $^{\circ}\text{C}$ 段重量缓慢上升,表明发生了铝的氧化反应;400 $^{\circ}\text{C}$ 以后重量持续快速上升,660 $^{\circ}\text{C}$ 时重量增加率达0.93%,表明氧化反应速度较高。

铝氧化膜的热稳定性好<sup>[15]</sup>,在200~400 $^{\circ}\text{C}$ 时其扩散性能没有过多变化,那么这一阶段的氧化反应主要是氧气通过氧化膜裂缝发生的。表明此时铝粉氧化膜因开裂而部分丧失了保护功能。随着温度的进一步升高,裂缝数量增加、宽度不断扩展,致使内部活性铝裸露面积增大,同时根据Arrhenius定律,反应速度随温度呈指数增长,表面氧化反应量迅速增加,表现为铝

粉重量变化率的迅速增加。因此可以判断,温度达400 $^{\circ}\text{C}$ 时氧化膜已普遍开裂。

(2) 铝粉柱电阻随温度的变化。温度在30~670 $^{\circ}\text{C}$ 范围铝粉柱电阻值的变化如图3所示。温度低于490 $^{\circ}\text{C}$ 时,电路电阻为无穷大,之后测到电阻值,初始值约3000 M $\Omega$ 。随着温度的升高,电阻下降很快,最终接近0。

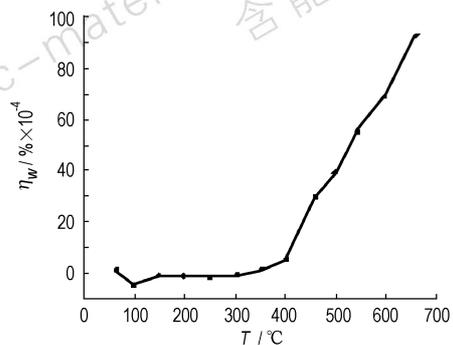


图2 铝粉重量变化率与温度的关系

Fig.2 Relationship between increase rate of weight of aluminum powder and temperature

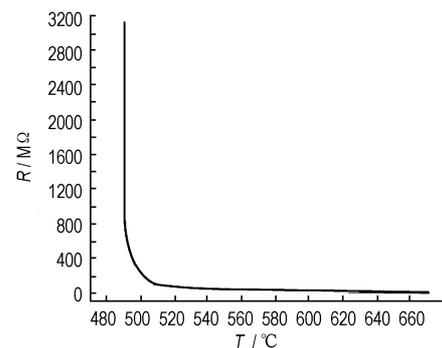


图3 铝粉柱电阻与温度的关系曲线

Fig.3 Relationship between resistance of aluminum powder column and temperature

由表1可知,氧化铝膜的电阻率常温时极高,随温度增加而急剧下降,但温度大于700 $^{\circ}\text{C}$ 时仍然很高。铝粉柱电阻值的下降,在500 $^{\circ}\text{C}$ 前主要归因于氧化膜电阻率的下降,当温度超过500 $^{\circ}\text{C}$ 时,软化的铝粉受到两端电极的挤压接触面积增加,加大了铝热剂柱电阻的下降,超过600 $^{\circ}\text{C}$ 时,部分铝通过氧化膜的裂缝接触,电阻下降很快,温度达到铝熔点后电阻降为零,说明铝液已脱离氧化膜互相粘连而达到电气导通状态。因此,铝粉保护膜在铝熔化前已普遍开裂,在铝熔化后基本不再具有约束铝液的能力。

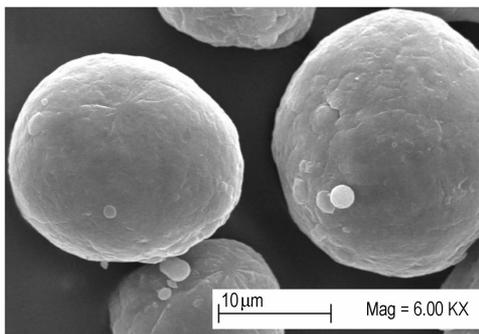
(3) 铝粉表面形貌的变化。不同温度下铝粉表面

形貌的扫描电镜照片如图 4 所示。其中图 4a 为未加热时的形貌, 图 4b 为经历 430 °C 后的形貌, 图 4c 为经历 670 °C 后的形貌。

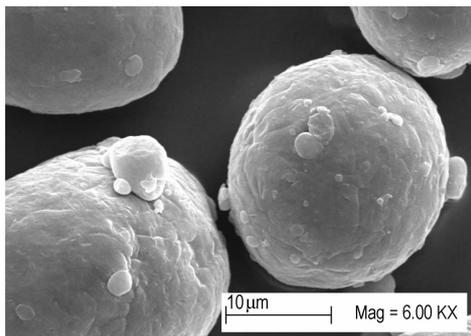
表 1 氧化铝的电阻率与温度的关系<sup>[15]</sup>

Table 1 Resistivity of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  at different temperatures

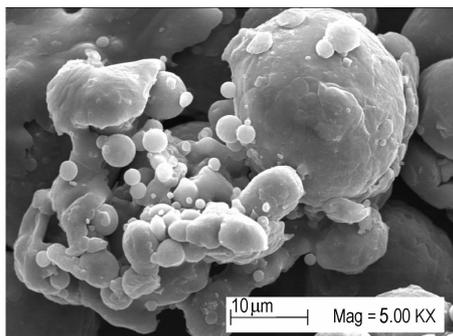
$T$ /°C	25	100	300	500	700	1000
$\rho$ / $\Omega \cdot \text{m}$	$>10^{15}$	$2 \times 10^{13}$	$1 \times 10^{13}$	$6 \times 10^{10}$	$5 \times 10^8$	$2 \times 10^6$



a. room temperature



b. 430 °C



c. 670 °C

图 4 不同温度下铝粉的形貌

Fig. 4 SEMs of aluminum particles at different temperatures

图 4a 表明, 常温状态下铝粉基本呈圆球状, 表面不是非常均匀光滑, 而且在球面粘附极少量的微米尺度小球, 应是雾法制备过程细微雾滴的残留; 图 4b 显

示, 经过 430 °C 温度后铝粉整体保持圆球形, 形貌没有明显改变, 但表面粗糙度有所增加, 褶皱增多; 由图 4c 可知, 经历 670 °C 高温后, 铝粉整体不再为球形, 形貌发生了严重变化, 呈现出铝粉破裂铝液流淌过的明显痕迹。有些铝粉破裂后液滴散落, 凝固成絮状结构, 而有些似乎仍被氧化膜所约束, 形成定向流动, 凝固后成为连在原有结构上的枝状体。残留的球体表面更加粗糙, 褶皱明显增多, 凹凸不平。相邻铝粉流出的铝液相互粘接熔合, 有些铝粉仍为孤立状态。总之, 温度超过铝的熔点后, 铝粉氧化膜已明显破裂, 铝液流动, 冷却凝固后结构比较复杂, 并未形成密实块体。

综上所述, 铝粉保护膜在受热过程中被胀裂, 200 °C 时氧气已透过裂缝与铝发生明显反应, 400 °C 时裂缝进一步发展, 660 °C 时铝液突破氧化膜的约束而流出, 铺展到相邻铝粉的表面。

### 3 2Al/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 铝热剂的点火温度

#### 3.1 铝热剂球临界点火温度的计算

根据热爆炸理论, 球形 Frank-Kamenetskii 系统的热爆炸临界温度满足下式<sup>[16-17]</sup>

$$R_{cr} = \left[ \frac{\delta_{cr,s} k R T_{a,cr}^2 e^{E/(RT_{a,cr})}}{A Q \rho E} \right]^{1/2} \quad (1)$$

式中,  $k$  为导热系数,  $T_{a,cr}$  为临界环境温度,  $R_{cr}$  为临界半径,  $A$  为频率因子,  $Q$  为单位质量的反应热,  $E$  为活化能,  $\rho$  为密度, 气体常数  $R = 8.31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,  $\delta_{cr,s}$  为球形反应器热爆炸限准数, 是无量纲数  $\varepsilon = RT/E$  的函数<sup>[16]</sup>, 其关系如表 2 所示<sup>[17]</sup>。将表 2、表 3 中的参数代入式(1), 可以求得温度与半径的关系(见表 4)。

表 2 圆球反应器的  $\delta_{cr,s}$  与  $\varepsilon$  的关系

Table 2 Relationship between  $\delta_{cr,s}$  and  $\varepsilon$  of sphere reaction equipment

$\varepsilon$	0	0.001	0.002	0.005	0.01	0.02	0.05	0.1
$\delta_{cr,s}$	3.32	3.33	3.33	3.34	3.36	3.40	3.53	3.78

表 3 铝热剂的物理化学性能参数<sup>[5,13]</sup>

Table 3 Parameters of thermite

$Q$	$A$	$k$	$E$	$\rho$
$3.77 \times 10^6$	$1.0 \times 10^{13}$	96.30	$1.45 \times 10^5$	3300

Note:  $Q$  is heat of formation,  $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$ ;  $A$  is arrhenius prefactor,  $\text{s}^{-1}$ ;  $k$  is heat conductivity,  $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ;  $E$  is activation energy,  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $\rho$  is density,  $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ .

表 4 铝热剂圆球点火时温度与半径的临界关系

Table 4 Critical relationship between radii of thermite sphere and ignition temperature

$T_{a,cr}/K$	950	1000	1100	1200	1300	1400
$R_{cr}/\mu\text{m}$	3.66	2.43	1.22	0.69	0.43	0.29

根据铝粉氧化膜受热失效的实验可知,温度低于铝熔点时铝和氧化铁被氧化膜隔离,式(1)不适用;温度高于铝熔点时,铝液流出与氧化铁反应,可根据式(1)估算临界点火温度。从表 4 看出,当环境温度超过铝熔点(933 K)时,几微米直径的铝热剂球可被点火,温度越高,需要的临界体积越小。

### 3.2 铝热剂球的临界点火温度实验

将球形铝粉和氧化铁粉按化学配比混合,机械压缩成密度约为  $3.3 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$  的铝热剂块,再切削成半径为 5, 1.2, 0.5 mm 的铝热剂球。用高温马弗炉在不同温度点加热以上铝热剂球,通过观察回收到的样品判断是否被点燃。实验表明,点燃铝热剂球的温度  $T_{a,cr}$  约为 1600 K,而且此值与球半径无关。

1000 K 以上没有点燃的铝热剂球,因铝液扩散而结成了块体。

### 3.3 结果分析

从氧化膜中流出的炽热铝液,在铺展到氧化铁表面时化学反应速度不足以引起点火,必须由外界注入热量再提高铝热剂的温度才能点火。点火时的温度小于氧化铁的分解点(1730 K),因此反应在氧化铁粉的表面以液-固相进行。

理论计算表明,球形可燃体系的点火温度与体系的半径有关,但实验得到了相对固定的点火温度,而且所需点火温度比理论预测的高很多。这可能与热爆炸理论适用于均匀反应系统有关。温度超过铝的熔点后,铝液包围在固体氧化铁周围,化学反应在氧化铁粉表面进行,属于典型的非均匀体系。如果把铝液当作氧化剂,氧化铁球视为燃料,那么铝热剂的点火就类似于空气中炭球的点火<sup>[18]</sup>。每个氧化铁粉为相对独立的反应单元,点火主要取决于氧化铁球表面的反应放热率与失热率的竞争关系,因而比较固定。但这需要进一步研究。

## 4 结论

对于组分粒径均约 30  $\mu\text{m}$  的 2Al/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 铝热剂:

(1) 温度高于铝的熔点时,铝粉氧化膜胀裂而完

全失效,铝液流出并延铺到相邻氧化铁粉表面,氧化膜对铝热剂化学反应的影响可以忽略。

(2) 点火时氧化铁未分解,化学反应在氧化铁表面以液-固相进行,不能用均匀体系热爆炸理论计算其临界点火温度。

(3) 临界点火温度约为 1600 K,与铝热剂体系的体积无明显的关系,相对固定。

### 参考文献:

- [1] Fischer S H, Grubelich M C. A survey of combustible metals, thermites, and intermetallics for pyrotechnic applications [R]. AIAA 96-3018.
- [2] 高翔,陈铁群,戴星,等. 铝热剂反应中的 SHS 技术及其燃烧特性 [J]. 武汉工学院学报,1994,16(3): 12-18.  
GAO Xiang, CHEN Tie-jun, DAI Xing, et al. SHS process and its characteristics in thermite reaction [J]. *Journal of Wuhan Institute of Technology*, 1994, 16(3): 12-18.
- [3] 孔宪中,薛山. 氧化铝陶瓷内衬管的静态生成及性能 [J]. 东南大学学报,1999,29(6): 140-144.  
KONG Xian-zhong, XUE Shan. An investigation on the static formation and property of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic lined steel pipes [J]. *Journal of Southeast University*, 1999, 29(6): 140-144.
- [4] Ojovan M I, Lee W E, Sobolev I A. Thermochemical processing using powder metal fuels of radioactive and hazardous waste [J]. *J Process Mechanical Engineering*, 2004, 218 Part E: 1-9.
- [5] Maiden D E, Nutt G L. A hot-spot model for calculating the threshold for shock initiation of pyrotechnic mixtures [C] // Proceedings of the 11<sup>th</sup> International Pyrotechnics Seminar. Chicago, Illinois: IIT Research Institute, 1986: 813-821.
- [6] Merzhanov A G, Grigorjev Y M. Aluminum ignition [J]. *Combustion and Flame*, 1977, 29: 1-14.
- [7] 郑波,胡栋,丁橄. 铝粉尘激波点火的实验研究 [J]. 爆炸与冲击, 1997, 17(2): 174-181.  
ZHENG Bo, HU Dong, DING Jing. Experimental study of shock wave ignition of aluminum dust [J]. *Chinese Journal of Explosion and Shock Waves*, 1997, 17(2): 174-181.
- [8] 胡栋,叶松,吴旌贺. 铝粉点火微观机理的光谱分析 [J]. 高压物理, 2006, 20(3): 237-241.  
HU Dong, YE Song, WU Jing-he. The spectro-studies on micro-mechanism of shock ignition for aluminum [J]. *Chinese Journal of High Pressure Physics*, 2006, 20(3): 237-241.
- [9] Rosenband V. Thermo-mechanical aspects of the heterogeneous ignition of metals [J]. *Combustion and Flame*, 2004, 137: 366-375.
- [10] 洪滔,秦承森. 铝颗粒激波点火机制初探 [J]. 爆炸与冲击, 2003, 23(4): 295-299.  
HONG Tao, Qin Cheng-sen. Mechanism of shock wave ignition of aluminum particle [J]. *Chinese Journal of Explosion and Shock Waves*, 2003, 23(4): 295-299.
- [11] 洪滔,秦承森. 悬浮铝粉尘爆轰波参数 [J]. 含能材料, 2004, 12(3): 129-133.  
HONG Tao, QIN Cheng-sen. Parameters of detonation in suspended aluminum dust [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2004, 12(3): 129-133.
- [12] Bazyn T, Glumac N. Reflected shock ignition and combustion of aluminum and nanocomposite thermite powders [J]. *Combustion*

- Science and Technology*, 2007, 179(3): 457-476
- [13] FAN Run-hua, LU Hong-liang. Kinetics of thermite reaction in Al-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system [J]. *Thermochimica Acta*, 2006, 440: 129-131.
- [14] Moore K, Pantoya M L. Combustion behaviors resulting from bimodal aluminum size distributions [R]. AIAA 2005-3605.
- [15] Shackelford J F, Alexander W. Materials science and engineering handbook [M]. CRC Press, 2001.
- [16] 朱自强, 胡荣祖. 肼氧混气热自燃的理论探讨 [J]. 浙江大学学报, 1963(3): 93-101.
- ZHU Zi-qiang, HU Rong-zu. Theoretical investigation on spontaneous heat combustion of hydrazine and oxygen mixture gas [J]. *Journal of Zhejiang University*, 1963(3): 93-101.
- [17] 胡荣祖. 泰安、特屈儿和黑索今的热爆炸温度与容器大小的关系 [J]. 爆破器材, 1966(1): 20-22.
- HU Rong-zu. Relations between the heat explosion temperatures of PETN, teryl and RDX and the vessel sizes [J]. *Chinese Journal of Explosive Materials*, 1966(1): 20-22.
- [18] 傅维镛, 张永廉, 王清安. 燃烧学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 1989: 470-476.

## Ignition Temperature of 2Al/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Thermite

ZHANG Song-lin<sup>1,2</sup>, WU Bin<sup>2</sup>, QIN Zhi-gui<sup>2</sup>, ZHANG Qing-ming<sup>1</sup>

(1. School of Aerospace Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;  
2. Northwest Institute of Nuclear Technology, Xi'an 710024, China)

**Abstract:** Ignition temperature of 2Al/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thermite was studied by analysis and experiments. Failure temperature of aluminum particle oxide film was analyzed according to the weight, resistance and appearance of aluminum powder undergoing different temperatures. Critical ignition temperatures of thermite spheres with different radii were calculated by Frank-Kamenetskii theory and measured by a high-temperature muffle furnace. Results show that the protective film fails almost completely at the melting point of aluminum, and ignition occurs at temperature of about 1600 K, and the independent of the volume of thermite sphere and ignition temperature is not correctly calculated by the Frank-Kamenetskii theory of homogeneous combustible system.

**Key words:** applied chemistry; aluminum powder; ferric oxide powder; thermite failure of oxide film; ignition temperature

**CLC number:** TJ55; O69

**Document code:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.02.009



读者·作者·编者

## 专利选登

- 工业安全雷管用优化型起爆元件(本发明涉及一种工业安全雷管用的,在常温或低温下高度可靠地起爆用的优化型起爆元件。)
 

申请(专利)号: CN200810197126.7      主分类号: F42C19/08(2006.01)I, F, F42, F42C, F42C19  
 申请日期: 2008-9-28      分类号: F42C19/08(2006.01)I, C06B25/00(2006.01)I, F, C, F42, C0 I, F, C, F42, C06, F42C, C06B, F42C19, C06B25, F42C19/08, C06B25/00  
 公开(公告)日: 2009-2-11  
 公开(公告)号: CN101363700  
 申请(专利权)人: 中钢集团武汉安全环保研究院有限公司  
 发明(设计)人: 李显泉, 李克菲
- 一种雷管激发装置及使用该装置的雷管(本发明属于炸药起爆器材技术领域,具体涉及雷管的激发装置及使用该装置制成的雷管。)
 

申请(专利)号: CN200710019659.1      主分类号: F42C19/08(2006.01)I, F, F42, F42C, F42C19  
 申请日期: 2007-1-26      分类号: F42C19/08(2006.01)I, C06B33/06(2006.01)I, F, C, F42, C06, F42C, C06B, F42C19, C06B33, F42C19/08, C06B33/06  
 公开(公告)日: 2007-9-5  
 公开(公告)号: CN101029814  
 申请(专利权)人: 中国科学技术大学  
 发明(设计)人: 沈兆武, 周昕清, 马宏昊
- 用于销毁弹药上所安装引信的方法和设备(本发明所涉及的领域针对在战场上找到的、且带有引信的军火弹药。)
 

申请(专利)号: CN02808643.0      主分类号: F42B33/06, F, F42, F42B, F42B33  
 申请日期: 2002-5-17      分类号: F42B33/06, C06B21/00, F, C, F42, C06, F42B, C06B, F42B33, C06B21  
 公开(公告)日: 2004-6-9  
 公开(公告)号: CN1503895  
 申请(专利权)人: SNPE 巨能材料公司  
 发明(设计)人: 马克·费拉里, 玛丽·戈德里, 让-米歇尔·托齐亚