

文章编号: 1006-9941(2011)02-0232-08

## 纳米金属粉在火炸药中应用进展

胥会祥<sup>1</sup>, 李兴文<sup>2</sup>, 赵凤起<sup>1</sup>, 庞维强<sup>1</sup>, 贾申利<sup>2</sup>, 莫红军<sup>1</sup>

(1. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065; 2. 西安交通大学电气工程学院, 陕西 西安 710049)

**摘要:** 高活性、高热值纳米金属粉的应用是提高火炸药产品性能的重要途径。综述了纳米金属粉对推进剂、凝聚相炸药、云爆炸药、铝热剂的性能提高作用,总结了纳米金属粉的几种改性方法,如纳米金属/聚合物复合、纳米金属/炭复合、小分子助剂表面包覆、高分子聚合物表面接枝、气相沉积、颗粒微观整形等,指出了纳米金属粉应用研究的重点方向: 纳米硼粉、纳米铝粉、复合纳米铝粉。

**关键词:** 军事化学; 纳米金属粉; 火炸药; 铝热剂; 表面改性

**中图分类号:** TJ5; TJ763; V512

**文献标识码:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.02.025

### 1 引言

金属粉作为高能燃料广泛应用于火炸药,其氧化还原反应所释放的大量热已成为提高弹药毁伤威力和射程的重要途径之一。在火炸药领域研究发现,将金属粉纳米化,利用纳米材料的表面效应<sup>[1]</sup>,能大幅提高金属粉的化学反应活性,并将得到许多更优异的性能,如烟火药中掺入纳米金属粉体,可提高烟火药燃烧的稳定性及持久性<sup>[2]</sup>; 炸药中添加金属粉能提高爆热,并大幅提高做功能力<sup>[3]</sup>; 在推进剂中能提高燃速<sup>[4]</sup>,因此,纳米金属粉的应用能提高炸药做功能力、改善火药燃烧性能。

鉴于纳米金属粉在军事领域重要的应用前景,近几年,国外对金属燃料在火炸药中燃烧反应规律开展了大量研究工作,纳米 Al 粉的应用也更深入<sup>[5-7]</sup>,如 Tanguay 等人<sup>[5]</sup>发现铝颗粒在氢气和氧气混合物产生的高速爆轰产物流中的燃烧反应时间增加与  $d^n$  有关,  $n=0.5$ ,阐明了铝粉燃烧的动力学控制机理; 已开展纳米 Al 粉应用新方向,如水冲压发动机用 Al-H<sub>2</sub>O 反应体系研究<sup>[8-9]</sup>; 进一步探索化学潜能更高的纳米硼粉的应用<sup>[10-11]</sup>。本文介绍了纳米金属粉在固体推进剂和炸药中应用研究的最新进展,总结了纳米金属粉应用中存在问题及改性方法,提出了高活性纳米金属粉今后的重点研究方向,希望能为纳米金属粉的研制提供借鉴。

收稿日期: 2010-03-09; 修回日期: 2010-04-28

作者简介: 胥会祥(1974-),男,博士,从事富燃料推进剂、高能推进剂配方和工艺研究。e-mail: xhx204@yahoo.com.cn

### 2 纳米金属粉对火炸药性能的提高

#### 2.1 推进剂中的应用

文献[12-13]对纳米金属粉在推进剂中应用进行过介绍。经过近几年的研究,一些最新的研究结果进一步证实了纳米金属粉良好的应用前景,其优点如下。

##### 2.1.1 提高推进剂燃烧效率

铝粉广泛应用在固体火箭中,但燃烧时易凝聚,残渣易沉积在发动机内表面,不仅降低燃烧效率,而且使发动机的有效载荷减少。Leonid Kaledin 等人<sup>[14]</sup>研究了电爆炸金属丝法制备 Alex<sup>®</sup> 纳米铝颗粒及其在液体和固体火箭推进剂的应用,认为实现完全燃烧最有效的途径是使用金属粉末颗粒尺寸至少比常规固体推进剂小 1 个或 2 个数量级。

以 Al-H<sub>2</sub>O 反应为基础的水下高速推进技术一直得到关注<sup>[8-9]</sup>,而纳米 Al 的应用将大大提高 Al-H<sub>2</sub>O 反应的燃烧性能和燃烧转换效率。Grant A Risha 等人<sup>[9]</sup>研究了纳米 Al 粉-H<sub>2</sub>O 混合物的燃烧性能和转换效率,结果发现,对于颗粒直径为 38、50、80 和 130 nm 铝粉,化学转换效率范围从 27% 到 99%,取决于粒子的大小和样品制备方法。

##### 2.1.2 提高推进剂的燃速

据报道<sup>[4]</sup>,在 AP 粒度为 3 μm 的 HTPB 复合固体推进剂中,当铝粉的粒径分别为 30 μm、3 μm 和 40 nm 时,对应的推进剂燃速分别是 1.473 mm·s<sup>-1</sup>、1.524 mm·s<sup>-1</sup> 和 48.126 mm·s<sup>-1</sup>,由此可见,当铝粉的粒径从微米级减小到纳米级时,其燃速可提高

30 多倍,Al 粉的反应活性大幅增加。

Valery 等人<sup>[15]</sup>报道了一种生产纳米级铝粉和钛粉的新技术,研究其点火性能发现,与粒度大于 1 μm 的粗糙的铝粉、钛粉相比,粒度小于 100 nm 的纳米级金属粉的活性更高,点火时间更短。分析认为,该纳米金属粉与普通金属粉的燃烧机理完全不同,在燃烧火焰结构中,该纳米粉末在接近推进剂的表面燃烧,其燃烧产生的热量易于传递到燃面,因而能极大地提高推进剂的燃速。

印度技术研究院的 K. Jayaraman<sup>[16-17]</sup>采用电爆炸金属丝法制备了平均粒度 42 nm 的铝颗粒,并通过不含 Al、含纳米 Al、含普通 Al(1~5 μm)的 3 个复合推进剂配方,比较了纳米 Al 的活性及对其推进剂燃速的影响。结果表明,与含普通 Al 的推进剂相比,含纳米 Al 的推进剂燃速提高了 100%,而微米级 Al 粉使基础配方的燃速降低;在中等压强范围内,不含 Al 颗粒的推进剂的燃速较平稳,而含纳米 Al 颗粒的推进剂未出现此特征,相反,随着压强的增加其压强指数显著降低。

### 2.1.3 催化推进剂组分的热分解

刘磊力等人<sup>[18]</sup>用热分析法(DTA)研究了纳米金

属和复合金属粉(Cu, Ni, Al, NiCu, NiCuB, NiB)对 AP/HTPB 推进剂热分解的影响,结果表明,纳米金属和复合金属粉对 HTPB 推进剂的热分解具有明显的催化作用。纳米铜粉使 AP/HTPB 推进剂的低温和高温热分解温度分别降低了 51.16 °C 和 33.16 °C,DTA 表观分解热增大为 317 kJ·g<sup>-1</sup>,催化效果十分显著。纳米铜粉和含铜的纳米复合金属粉(NiCu 和 NiCuB)的催化效果强于其他纳米金属粉。纳米金属粉主要通过催化 AP/HTPB 推进剂中 AP 的热分解,表现出对 HTPB 推进剂较好的催化效果。

邓国栋等人<sup>[19]</sup>采用化学还原法制备了颗粒尺寸均匀、粒度为 50~60 nm 的球形纳米 Co 粉,用 DTA 测试了加入球形纳米 Co 粉后 AP 的热分解性能。结果表明,球形纳米 Co 粉能使 AP 热分解反应的高温分解峰温度显著下降;添加质量分数 2% 的球形纳米 Co 粉,复合推进剂的燃速明显提高,压力指数大幅降低。

徐景龙等人<sup>[20]</sup>对分别含有纳米铝粉、纳米镍粉的硝酸酯增塑高能推进剂的常压热分解性能和燃烧火焰结构进行了研究。各配方的热分解动力学参数和分解峰温见表 1。

表 1 纳米金属粉对推进剂热分解性能影响

Table 1 Effect of nano-metal powders on thermal decomposition of propellants

samples	content of metals/%	first peak of decomposition		second peak of decomposition		ΔT/°C
		T <sub>1</sub> /°C	E <sub>1</sub> /kJ·mol <sup>-1</sup>	T <sub>2</sub> /°C	E <sub>2</sub> /kJ·mol <sup>-1</sup>	
0	0	194.40	176.23	209.60	123.70	15.2
1	nano-Al,1%	194.61	212.62	210.41	150.23	15.8
2	nano-Al,2%	195.55	128.45	223.15	298.91	27.6
3	nano-Ni,3%	202.41	192.78	213.51	198.81	11.1

Note: T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub>, temperature of first and second decomposition peak. E<sub>1</sub>, E<sub>2</sub>, apparent activation energy of first and second decomposition peak.

$$\Delta T = T_2 - T_1.$$

由表 1 可见,纳米 Al 粉、Ni 粉的加入对 AP 的晶型转变温度基本无影响,除配方 2 外,纳米 Al 粉、Ni 粉的加入都没有降低高能推进剂分解活化能的作用。但是纳米 Al 粉、Ni 粉的加入使高能推进剂的第一分解峰、第二分解峰均升高,同时增大了表观活化能,纳米 Al 粉、Ni 粉对推进剂的凝相反应无化学催化作用。在同等压强下,与基础配方 0 相比,添加纳米 Al 粉后形成的配方 1、配方 2,燃烧剧烈程度有所增加,燃烧表面的溅射趋于明显;在同等压强下,与基础配方 0 相比,添加纳米 Ni 粉后形成的配方 3 燃烧表面亮度增加明显,燃烧剧烈程度明显提高,燃烧火焰亮白区域增大,铝粉燃烧火焰向上喷射趋于密集和剧烈,明显改善了高能推进剂的燃烧效率。分析认为造成这一现象的

原因是纳米金属粉的粒径比普通铝粉的粒径小得多,点火延迟时间比普通铝粉小几个数量级,燃烧所需的点火能远小于普通铝粉,部分纳米金属粉在燃面上以单个形式点火燃烧,从而降低了推进剂中铝粉的凝聚程度,改善了高能推进剂的燃烧效率。

综上所述,纳米铜粉、纳米钴粉等对推进剂中 AP 具有催化分解作用,而纳米铝粉、纳米镍粉的催化作用较弱,说明不同纳米金属粉的作用不相同。

## 2.2 炸药中的应用

炸药中常用的金属粉是 Al,而将铝粉纳米化能显著增加炸药的爆轰性能和作功能力。纳米金属燃料在凝聚相炸药和云爆炸药中均已开展理论和实际研究。据报道<sup>[3]</sup>,TNT 炸药中添加 15% 的纳米铝粉,其能量可

提高 20%, 气体体积增加 30%, 可见添加纳米金属粉对提高炸药爆热和作功能力的作用显著。董素荣等人<sup>[21]</sup>对含有材料装填缺陷所引起的弹药系统失效现象进行了实验验证, 结果表明, 在混合炸药中应用纳米金属粉, 可以增加各组分间接接触的紧密性和表面积, 从而增加爆轰反应的能量释放速率和金属粉的反应完全性。

黄辉等人<sup>[22]</sup>研究了铝粉颗粒尺寸对含铝炸药爆轰性能的影响, 通过小尺寸含铝炸药驱动金属平板实验装置所得结果见表 2。

表 2 铝粉尺寸对炸药作功能力和爆轰反应时间的影响

Table 2 Effect of aluminium size on power strength and detonation time of condensed explosives

samples	compositions and contents	average particle sizes of Al	copperplate of 1 mm	
			$V_m / \text{km} \cdot \text{s}^{-1}$	$t_m / \mu\text{s}$
1	RDX/Al/binder = 76/20/4	50 nm	3.12	3.7
2	RDX/Al/binder = 76/20/4	5 $\mu\text{m}$	3.11	5.0
3	RDX/Al/binder = 76/20/4	50 $\mu\text{m}$	3.06	5.7
4	RDX/LiF/binder = 76/20/4	50 $\mu\text{m}$	2.81	2.8

Note:  $V_m$ , power strength;  $t_m$ , detonation time.

在类似的炸药体系, V F Komarov 等人<sup>[23]</sup>探讨了 Al、Fe、Cu、Ni、Ti 和 Zn 等纳米金属粉提高复合炸药爆炸性能的作用, 结果表明, 金属粉的热释放速率是一种动力学影响因素, 与其氧化反应的放热效果无关。采用氧化反应较快的金属, 如, 纳米 Fe 粉、纳米 Zn 粉, 加入含 Al 复合炸药, 探讨了对爆速 ( $D$ ) 和抛射能力 ( $\omega$ ) 的影响, 结果见表 3。研究表明, 加入氧化反应较快的金属能提高含 Al 复合炸药爆速和抛射能力。

表 3 复合炸药 (CEs) 中金属含量对  $D$  和  $\omega$  影响

Table 3 Effect of content of metal powders on  $D$  and  $\omega$  in the composite explosives (CEs)

content of metal/%	$D / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	$\omega / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	other component
10% Al	7120	1750	20% plasticized polymer
10% Fe	7850	1960	70% HMX
8.75% Al + 1.25% Fe	7590	2070	
8.75% Al + 1.25% Zn	7650	1620	

纳米铝粉所具有的优异性能也与炸药的体系有关。Patrick Brousseau 等人<sup>[24]</sup>比较了纳米铝粉与普通微米级铝粉对 PBX 炸药和 TNT 基炸药体系性能的影响, 结果表明, 在 PBX 炸药体系, 含纳米铝粉和含微米级铝粉炸药的爆轰性能无显著差异, 而对于 TNT 与 Al 的混合炸药, 含纳米铝粉炸药的爆速和平板试验的

在表 2 中, 铜板的最大速度值  $V_m$  代表含铝炸药驱动铜板的作功能力, 铜板加速时间  $t_m$  表示炸药爆轰反应时间。1 mm 厚铜板试验表明, 粒径 50 nm 的含铝炸药驱动铜板的最大速度 (作功能力) 明显高于含 5  $\mu\text{m}$  和 50  $\mu\text{m}$  铝粉的炸药, 其反应时间分别缩短 14.0% 和 58.3%, 表明随着铝粉颗粒尺寸的减小, 铝粉比表面积显著增大, 参加反应时间缩短, 炸药爆轰的能量释放速率明显增大, 最终提高了含铝炸药在小尺寸装药和弱约束条件下的爆炸威力。

爆坑深度明显增加。

燃料空气炸药将是纳米金属粉应用的新领域。早期的一次引爆型燃料空气炸药主要由挥发性液体组成, 目前正在开展挥发性液体/金属粉和固体燃料/金属粉研究, 其中, 金属粉是该炸药性能的决定因素。智小琦<sup>[25]</sup>根据炸药的热化学理论和爆轰理论, 研究了金属粉种类、含量对典型的一次引爆型云爆剂配方爆速的影响, 对于 Mg/ $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_3$  体系, 二者比例为 36/64、46/54、56/44 时, 理论爆速分别为  $2985 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 、 $3047 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 、 $3115 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ; 对于 Al/ $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_3$  体系, 二者比例为 36/64、46/54、56/44 时, 理论爆速分别为  $3873 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 、 $4018 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 、 $4174 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 。由以上结果可见, 在一定的含量范围内, 理论爆速随组分中金属粉含量的增加而增加; 加入燃烧热值较高的金属粉, 云爆剂的爆速较高, 如在相同组分含量下, 含 Al 粉的云爆剂比含 Mg 粉的云爆剂爆速高  $1000 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  左右。目前, 关于纳米金属粉在燃料空气炸药中的应用研究尚未报道, 但纳米金属粉较高的反应活性、较大的分散性将是解决该炸药存在问题的主要途径, 如存在的固体颗粒分散性差、爆速低等问题。

### 2.3 铝热剂中的应用

铝热剂属于一种化学反应性材料<sup>[2]</sup>, 通过较低的燃速燃烧而放热、产生强光。传统铝热剂主要缺点是

Al 粉氧化反应活性低,且氧化剂与还原剂的结合程度不高,常导致药剂反应速度慢、实际放热量低、反应过程不集中、点火温度高,难以在火炸药中获得应用。应用于炸药中的铝热剂具有能量高、密度大、感度低、易于点火、燃烧速度快、配方灵活等优点,仅在强机械冲击力的作用下才可被引发剧烈的化学反应而释放出热能、产生非常高的爆温并显著增加爆炸效应。当该混合物粒度减小到纳米级,形成纳米级铝热剂,其反应性远高于普通的铝热剂,其将被应用于制造反应性破片(“Reactive Fragments”)、装填高速射弹、制造含能药型罩或爆炸成型弹丸等研究,可以大幅提高武器战斗部毁伤目标的威力。鉴于纳米级铝热剂优异的爆炸性能,国内外已针对纳米级铝热剂开展了广泛研究<sup>[26-33]</sup>。纳米铝热剂的优异性能如下:

### (1) 点火性能优良

氧化铝和铝之间的铝热反应是众所周知的高度放热反应,但存在相对较低的反应速度和点火困难问题,制约了该反应的实际应用。Demitrios Stamatis 等人<sup>[26]</sup>研究了高密度、富 Al 的 Al/CuO 纳米铝热剂颗粒,结果表明,在室温下,该富铝的 Al/CuO 纳米铝热剂点火温度为 $(850 \pm 10)$  K,明显降低。

T Bazyn 等人<sup>[27]</sup>研究了 Al/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al/MoO<sub>3</sub> 纳米铝热剂和两种粒度 Al 在惰性和氧化环境下的反射激波点火和燃烧特性。结果表明,在惰性环境中,两种铝热剂材料在 1400 和 1800 K 时点火时间为 1~2 ms 内;从 2700~3350 K 反应温度范围内,Al/MoO<sub>3</sub> 的颗粒温度普遍比 Al/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的高。周围环境中的氧除了减少点火时间,也将燃烧温度提高到 3350~3800 K,这表明异质反应可以提高铝热剂材料的燃烧性能。

与铝相比,硼具有较高的质量热值和体积热值,硼粉表面 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层作为一层液体膜如果不能有效除去,将阻碍硼的反应。K Sullivan 等人<sup>[28]</sup>通过定容燃烧试验研究表明,当硼在燃料中的摩尔质量比小于 50% 时,纳米硼能用来提高纳米 Al 基亚稳态分子间复合物(MICs)的反应活性;当使用 0.7 μm 的微米级硼粉时,复合物的反应活性并未提高。热传递模型预估表明,对于纳米级硼和微米级硼,驱除 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 液体膜过程比热焓增加过程、硼的熔化过程快,因此,由于纳米级硼粉的熔化时间比微米级的短,且熔化时间的数量级与 Al/CuO 反应的数量级一致,促使含纳米级硼粉复合物的反应活性较高。

### (2) 燃速成倍增加

Valliappan 等人<sup>[29]</sup>研究了纳米 Al 粉和金属氧化

物的反应活性,在 WO<sub>3</sub>、MoO<sub>3</sub>、CuO 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等几种氧化物中,Al/CuO 体系燃烧火焰前沿平均速度强烈受到表面包覆官能团的影响,这些官能团显著改善了纳米铝热剂的分散和混合,并在含量低时增加火焰前沿平均速度;对于 Al/WO<sub>3</sub> 体系,燃烧时火焰头部平均速度达到了 412 m·s<sup>-1</sup>。Plantier 等人<sup>[30]</sup>探讨了 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 合成工艺对 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al 纳米铝热剂(Al 粉粒径为 52 nm)铝热反应性能的影响。结果表明,通过溶胶-凝胶法合成的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 前驱体中含有杂质时,Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al 纳米铝热剂的燃烧波速度降低;同一种 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧化剂在中等温度下焙烧时,这种新的热处理得到的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 性能出现非常显著的改善,Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al 纳米铝热剂的燃烧波速度大约 900 m·s<sup>-1</sup>。

### (3) 放热量大幅提高

王毅等人<sup>[33]</sup>研究了 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al 纳米复合铝热剂的反应特性,结果显示,利用溶胶-凝胶法制备的纳米 Al 和氧化铁的复合体中,Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 干凝胶粒子为无定形结构,尺寸约 20 nm,Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 干凝胶粒子紧密地包覆着纳米 Al 粒子,形成核壳结构的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al 纳米复合物;通过 DSC 法测得的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al 纳米铝热剂的热反应放热峰分别出现在 561.8 °C 和 773.2 °C,总放热量达到 1648 J·g<sup>-1</sup>,而相同条件下,5 μm 的 Al 粉与 5~10 μm Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 反应放热的放热峰温度为 983.8 °C,放热量为 842 J·g<sup>-1</sup>。以上数据说明,Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al 纳米铝热剂的点火温度明显降低、放热量也大幅增加,此外,Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al 纳米铝热剂的 2 个放热峰分别对应 Al(s) 与 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(s) 之间固-固相反应和两者之间的液-固相反应,且固-固相反应放热峰所对应的面积明显大于液-固相反应,其热反应以固-固相反应为主,说明 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al 纳米铝热剂的热反应机制也较传统铝热剂更加优越。

## 3 纳米金属粉的表面改性

纳米金属粉的比表面积和表面能高,表面活化位多,且活性部位的反应速度快,对周围环境(温度、振动、光照、磁场和气氛等)特别敏感,易于通过发生化学反应和物理的聚结反应降低位能,极易在储存过程老化失活,使其固有性能不能得到充分,同时,纳米金属粉粒度小,颗粒之间吸附作用强,极易团聚,影响其在火炸药中的应用效果。因此,在纳米金属粒子制备过程,必须在制备方法上考虑进行表面保护,或制备完成后,对其进行改性处理,防止纳米金属粉的氧化和团聚。

关于纳米金属粉表面改性的作用和机理,已有的研究认为<sup>[13,34]</sup>,纳米金属粉的氧化与其高活性有关,而团聚主要由于纳米颗粒的自身表面效应、布朗运动、范德华力和氢键的作用。对纳米金属粒子进行表面修饰和包覆作用有:

(1) 减小纳米金属粒子制备中粒子的长大及团聚,提高纳米分散体系的稳定性,并赋予体系新的功能。纳米粒子的表面改性是通过共价键、物理吸附等手段,将其他物质引入颗粒表面,改变原表面固有特性的过程。包覆的小颗粒不但消除了颗粒表面的带电效应,防止团聚,同时形成了一个势垒,使它们在合成、烧结过程中(指无机包敷)粒子不易长大;(2) 提高纳米金属粉体粒子的表面活性;(3) 赋予纳米金属粉体表面新的物理、化学、机械性能及新的功能;(4) 改善纳米金属粉与储存介质之间的相容性,提高纳米金属粉的使用寿命,如能长时间耐其它药剂腐蚀、耐光、耐热等。

对纳米金属粉进行表面改性的方法如下<sup>[34-38]</sup>。

### 3.1 纳米金属/聚合物复合改性

在聚合物基体中添加金属纳米粒子,使无机粒子能与有机物和有机试剂达到浸润状态,这为无机粒子与火炸药黏合剂的致密结合奠定了良好的基础,并将金属纳米粒子性能和聚合物性能有机地结合在一起,可解决纳米金属粉分散性差、易团聚、化学稳定性差、与有机介质相容性差等问题。

刘金宣<sup>[34]</sup>主要研究了纳米铁粉、纳米镍粉的表面有机包覆改性。结果表明,采用丙烯酰胺处理纳米铁粉,通过原位聚合方法,以十二烷基苯磺酸钠(SDBS)作为分散剂,在纳米铁粉表面包覆上聚丙烯酰胺,其中,聚丙烯酰胺以物理吸附作用包覆在纳米铁粒子表面,形成了直径为30 nm左右的“核/壳”型复合粒子,包覆层厚度为5~6 nm,包覆量约为10.6%。采用类似的方法,在金属纳米镍粉表面包覆上聚丙烯酰胺,其中,“核/壳”型复合粒子的直径为35 nm左右,包覆层厚度为5~6 nm,包覆量为21%。

### 3.2 纳米金属/炭复合改性<sup>[36]</sup>

金属/炭纳米复合材料是一种新型的功能性纳米复合材料。在该材料中金属与炭层之间完全分离,金属与炭之间不存在化学键,金属以单质的形式存在于炭基体中并为炭所包覆,由于炭的包覆,使得金属与外界相隔离,使得纳米金属颗粒免于被空气氧化,炭的包覆使得金属纳米粒子可以避免由于团聚、烧结及其环境对其的影响,从而避免环境对其的影响。由于前驱体可溶于溶剂中,故可成型为薄膜、粉末、纤维及粒料

等各种形状,满足不同火炸药配方的应用需求。

宋怀兵以炭黑、活性炭、阳离子交换树脂(DI13)为炭源,金属离子为金属源,采用离子交换的方法将金属离子引入到炭基体中,得到含金属的炭基前驱体,然后在500~1300 °C热解制备纳米金属粒子/炭复合材料。结果表明:以活性炭为前驱体的Ni/C中为Ni;400~700 °C热解载镍的前驱体(Ni/DI13)可获得碳包覆的纳米镍,镍粒子的晶粒尺寸随着热解温度的升高不断增大;在同样的条件下热解载铁树脂(Fe/DI13),热解产物中铁的晶体结构与热解温度有关,在500 °C热解,产物全部为单质铁;1000~1300 °C热解含Al、Mg及Al-Mg合金的DI13树脂制得的Al/C、Mg/C,而Al-Mg/C材料中Al、Mg主要以Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、MgAl<sub>2</sub>O形式存在,无单质金属。

除了纳米金属/炭复合物,郁卫飞等人<sup>[37]</sup>研究的多孔硅为骨架的纳米复合物也是重要研究方向。

### 3.3 小分子助剂表面包覆改性

目前,报道较多的表面包覆改性的小分子有机助剂为表面活性剂和偶联剂。利用表面活性剂的偶联效应与分散效应,可消除纳米材料与基体之间的界面,降低界面能,提高界面的相容性。偶联剂分子的一部分基团可以与纳米粉体表面发生化学反应或物理吸附,另一部分可与聚合物表面发生某些化学反应或物理缠结,从而将两种性质差异很大的材料牢固的结合起来,使纳米金属粉和高聚物分子之间产生特殊功能的“分子桥”。在火炸药配方中应用较多的金属粉是Al粉、Mg粉,针对其作用的偶联剂主要是醇胺类,包括三乙醇胺、三乙醇胺和三氟化硼络合物。

### 3.4 高分子聚合物表面接枝改性

表面接枝改性是通过化学反应将高分子聚合物链接到无机纳米金属粒子的表面。运用表面接枝改性方法能提高纳米金属粉的疏水性,改善填料、聚合物基体和有机溶剂的相容性。

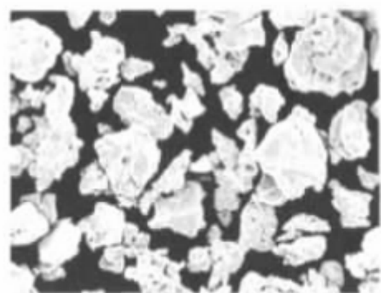
### 3.5 气相沉积法

气相沉积法制备复合粒子通常是在真空或惰性气体中,采用激光、电子束或等离子体加热等方式将金属材料蒸发冷凝成超细粒子作为晶核,再将包覆材料蒸发、冷凝,使其沉积于晶核表面,形成包覆型复合粒子。这种方法制备金属纳米复合粒子的优点是:粒子均匀、纯度高、粒度小、分散性好、化学反应性与活性高等。

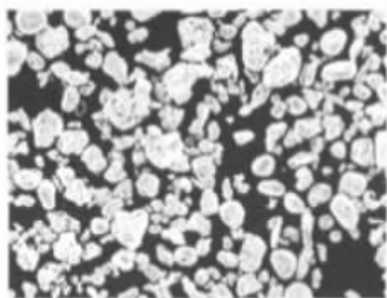
### 3.6 颗粒微观整形

通过固相化学反应法、机械粉碎法制备的纳米粉的颗粒粒度分布不均匀,粒形呈片状,棱角多,粉体的流散

性能差。盖国胜等人<sup>[38]</sup>研究了一种微纳米金属颗粒复合与整形技术,将不规则颗粒进行整形处理,实现粉体颗粒的球形化。颗粒整形的工作原理是:首先,用载体流携带被处理的粉体在处理器内迅速分散,然后利用转动部件和高速气流的强大冲击、颗粒与器壁之间或颗粒之间的相互碰撞、摩擦和剪切等作用,有效地实现颗粒的整形。利用该方法对还原铁粉进行了整形,对比如图 1 所示,相应的粉体特性变化列于表 4。



a. deoxidization Fe powders



b. deoxidization Fe powders of spheroidized

图 1 还原铁粉整形前后的 SEM 照片

Fig. 1 SEM photographs of deoxidization Fe powders

表 4 整形前后还原铁粉的表面特性变化

Table 4 Properties of deoxidization Fe powders after shape modification

test items	original sample	sample of shape modification			
		1	2	3	4
$\rho$ /g · cm <sup>-3</sup>	2.44	3.15	3.18	3.18	3.19
fluidity of powder /s	33.92	22.48	22.32	22.16	22.24
compressibility /g · cm <sup>-3</sup>	6.48	6.58	6.57	6.56	6.54
molding property /kN	412.57	288.50	329.89	383.81	361.42

结果表明,还原铁粉整形后,颗粒明显规则,松装密度提高了 29% 以上,粉体流动性提高了 33.7% 以上,成型压力降低了 30% 以上,粉体的压缩性得到改善。

综上所述,针对纳米金属粉易失活、易团聚问题,已研究解决的途径也多种多样,不同方法的解决重点不尽相同,当然,有些方法也兼具保持纳米金属粉活性和促进其分散作用,如纳米粒子的复合整形方法,其对纳米金属颗粒的整形和包覆通常同步进行。从降低纳米金属粉使用成本、提高其综合性能角度,纳米金属粉的制备方法上应有革新,如纳米金属粉在制备过程中解决了氧化问题和团聚问题,能够直接应用。

## 4 纳米金属燃料的发展前景

### 4.1 纳米硼粉的研制及应用

硼粉的质量热值远高于常用金属 Al 粉和 Mg 粉,是高能富燃料推进剂、高能水下炸药、云爆炸药等火炸药最合适的燃料之一。由于常规粒度无定形硼粉表面有 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 杂质,影响硼粉的点火和燃烧,使硼粉的燃烧时间延长、燃烧效率降低。可以预期,表面 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 杂质少,纳米级的无定形硼粉的化学反应活性较高,这将大幅提高现有火炸药产品的性能。国外已有应用研究报道,国内仅对微米级的无定形硼粉开展应用,未见纳米硼粉的制备和应用研究报道,因此,国内在此方面的研究将是一个重点。

### 4.2 高活性纳米锆粉研制及应用

锆粉是一种类似于铝粉的高活性金属。锆的形态不同,则与氧气反应的活性可表现出很大差异,细微的锆粉在空气中可自燃,粒度的大小不同,着火点在 80 ~ 285 °C 之间;致密的锆块很稳定,在空气中要加热至 600 °C 才能与氧反应。

由于锆具有高密度、高体积热值、高活性的特点,因而比其它金属具有更多的应用优势,锆粉在引爆雷管及无烟火药等火工品中已有应用,在富燃料推进剂研究中被作为助燃添加剂。在以往研究中,由于锆的质量热值较低,相对于铝、硼等燃料,国内普遍认为不具有应用优势。随着一些对密度有特殊要求的新型火炸药的出现,锆的高密度使其体积热值具有明显的优势,且随着锆粉粒度达到纳米级,其活性将大幅提高,这一点在推进剂中已得到体现<sup>[16]</sup>,因此,在未来的超高密度火炸药、云爆炸药、超级纳米铝热剂研究中,作者认为,纳米锆粉作为金属燃料将具有显著的应用前景。

### 4.3 复合纳米铝粉的制备及应用研究

纳米 Al 粉一直是纳米材料研究的重点,如在制备方法上,探索了金属丝电爆炸法、等离子体加热法、激光感应加热法、气(固或液)相化学反应法、高能球磨法等多种方法;如应用方面,在推进剂、炸药、烟火药

中均开展了广泛研究,但上述制备方法均未能解决纳米铝粉表面氧化问题,因而在火炸药中应用也仅仅局限于实验室阶段,距离工程应用十分遥远。

近几年,复合纳米材料的研制已得到重视,这为纳米铝粉的发展开拓了新方向,因为复合纳米铝粉不仅具有活性高、单质铝的含量较高等优点,而且纳米铝粉受复合层的保护不易氧化失活。可以探索的几种复合纳米铝粉包括:纳米铝粉和其它纳米金属的复合,如复合纳米 Al-Ni、Al-Ti 等;纳米 Al/聚合物复合;纳米 Al/炭或多孔硅复合。

#### 参考文献:

- [1] 李宇农,何建军,龙小兵. 纳米金属粉末研究进展[J]. 粉末冶金工业,2004,14(1): 34-39.  
LI Yu-nong, HE Jian-jun, LONG Xiao-bing. Development of metallic nanometer particles[J]. *Powder Metallurgy Industry*, 2004, 14(1): 34-39.
- [2] 王晓峰,郝仲璋. 炸药发展中的新技术[J]. 火炸药学报,2002,25(4): 35-38.  
WANG Xiao-feng, HAO Zhong-zhang. New development of explosive technology[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2002, 25(4): 35-38.
- [3] 司林华. 纳米金属燃料[J]. 化学教育,2007(1): 11-12.  
SI Lin-hua. Nano-metal fuel[J]. *Chinese Journal of Chemical Education*, 2007(1): 11-12.
- [4] 张坚,曹晓国,黄惠平. 纳米金属粉末的制备方法及应用[J]. 材料导报,2006,20(7): 149-151.  
ZHANG JIAN, CAO Xiao-guo, HUANG Hui-ping. Preparation and use application of metal nano-powder[J]. *Materials Review*, 2006, 20(7): 149-151.
- [5] Tanguay V, Goroshin S, Higgins A J, et al. Aluminum particle combustion in high-speed detonation products[J]. *Combustion Science and Technology*, 2009, 181(4): 670-693.
- [6] Michael N Makhov. Effect of ageing on the heat of explosion of HMX-based compositions containing nano-sized aluminium[C]//40<sup>th</sup> International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, 2009, 105: 1-11.
- [7] Zemerli C, Hirdt A, Hröber, et al. Correlation of the mixing efficiency of various processes with the combustion profile of a nano thermite mixture[C]//40<sup>th</sup> International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, 2009, 117: 1-12.
- [8] Gromovl A A, G Kabardin A, Vorozhtsov A B. Hydrogen generation in systems "aluminium nanopowder"-water[C]//40<sup>th</sup> International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, 2009, 26: 1-6.
- [9] Grant A Risha, Justin L Sabourin, Vigor Yang, et al. Combustion and conversion efficiency of nanoaluminum-water mixtures[J]. *Combustion Science and Technology*, 2008, 180(12): 2127-2142.
- [10] Gregory Young, Kyle Sullivan, Michael R Zachariah, et al. Combustion characteristics of boron nanoparticles[J]. *Combustion and Flame*, 2009, 156(2): 322-333.
- [11] Sullivan K, Young G, Zachariah M R. Enhanced reactivity of nano-B/Al/CuO MIC's[J]. *Combustion and Flame*, 2009, 156(2): 302-309.
- [12] 胥会祥,樊学忠,刘关利. 纳米材料在推进剂应用中的研究进展[J]. 含能材料,2003,11(2): 94-98.  
XU Hui-xiang, FAN Xue-zhong, LIU Guan-li. Progress in the application of nanometer materials to propellants[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2003, 11(2): 94-98.
- [13] 赵凤起,覃光明,蔡炳源. 纳米材料在火炸药中的应用研究现状及发展方向[J]. 火炸药学报,2001,24(4): 61-65.  
ZHAO Feng-qi, QIN Guang-ming, CAI Bing-yuan. Research status and development trends of nanometer materials in the application of propellants and explosives[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2001, 24(4): 61-65.
- [14] Leonid Kaledin, Frederick Tepper. Metallic Nanopowders: Rocket Propulsion[M]. Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, Second Edition, Florida, 25 March 2009.
- [15] Valery Rosenband, Alon Gany. Ignition characteristics of nanosize zirconium and titanium powders[R]. AIAA 2006-4406.
- [16] Jayaraman K. Production and characterization of nano-aluminum and its effect in solid propellant combustion[R]. AIAA 2007-1430.
- [17] Jayraman K, Anand K V, Chakravarthy S R, et al. Effect of nano-aluminum in plateau-burning and catalyzed composite solid propellant combustion[J]. *Combustion and Flame*, 2009, 156(8): 1662-1673.
- [18] 刘磊力,李凤生,杨毅,等. 纳米金属和复合金属粉对 AP/HTPB 推进剂热分解的影响[J]. 推进技术,2005,26(5): 458-461.  
LIU Lei-li, LI Feng-sheng, YANG Yi, et al. Effect of metal and composite metal nanopowders on the thermal decomposition of HTPB propellant[J]. *Journal of Propellant Technology*, 2005, 26(5): 458-461.
- [19] 邓国栋,刘宏英,段红珍. AP/HTPB 复合推进剂用纳米 Co 粉的制备[J]. 火炸药学报,2009,32(5): 66-70.  
DENG Guo-dong, LIU Hong-ying, DUAN Hong-zhen. Preparation of Co nanometer powder used for AP/HTPB propellant[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2009, 32(5): 66-70.
- [20] 徐景龙,阳建红,王华. 含纳米金属粉高能推进剂热分解性能和燃烧火焰结构分析[J]. 飞航导弹,2006,12: 47-49.  
XU Jing-long, YANG Jian-hong, WANG Hua. Analyse of thermal decomposition and flame structure about high energy propellants with nano-metal[J]. *Winged Missiles Journal*, 2006, 12: 47-49.
- [21] 董素荣,陈智刚,周海英,等. 弹药装药质量机理研究[J]. 弹箭与制导学报,2005,25(2): 59-60.  
DONG Su-rong, CHEN Zhi-gang, ZHOU Hai-ying, et al. Research on filling quality mechanism of ammunition[J]. *Journal of Projectiles Rockets Missiles and Guidance*, 2005, 25(2): 59-60.
- [22] 黄辉,黄勇,李尚斌. 含纳米级铝粉的复合炸药研究[J]. 火炸药学报,2002,25(2): 1-3.  
HUANG Hui, HUANG Li Shang-bin. Research on composite explosive with nano-aluminium[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2002, 25(2): 1-3.
- [23] Komarov V F, Sakovich G V, Vorozhtsov A B, et al. The role of nanometals in enhancement of the explosion performance of composite explosives[C]//40<sup>th</sup> International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, 2009, 108: 1-8.
- [24] Patrick Brousseau, Helen E Dorsett, Matthew D Cliff, et al. Detonation properties of explosives containing nanometric aluminum powder[C]//12th International Detonation Symposium, August,



- 2002.
- [25] 智小琦. 一次引爆型云爆剂的爆速计算[J]. 火炸药学报, 2005, 28(3): 76-78.  
ZHI Xiao-qi. Computation on detonation velocity of single event FAE[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2005, 28(3): 76-78.
- [26] Demitrios Stamatis, Zhi Jiang, Vern K Hoffmann, et al. Fully dense, aluminum-rich Al-CuO nanocomposite powders for energetic formulations[J]. *Combustion Science and Technology*, 2009, 181(1): 97-116.
- [27] Bazyn T, Glumac N, Krier H, et al. Reflected shock ignition and combustion of aluminium and nanocomposite thermite powders[J]. *Combustion Science and Technology*, 2007, 179(3): 457-476.
- [28] Sullivan K, Young G, Zachariah M R. Enhanced reactivity of nano-B/Al/CuO MIC's[J]. *Combustion and Flame*, 2009, 156(2): 302-309.
- [29] Valliappan S, Swiatkiewicz J, Puszyński J A. Reactivity of aluminum nanopowders with metal oxides[J]. *Powder Technology*, 2005, 156(2): 164-169.
- [30] Keith B Plantier, Michelle L Pantoya, Alexander E Gash. Combustion wave speeds of nanocomposite Al/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: The effects of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particle synthesis technique[J]. *Combustion and Flame*, 2005, 140(4): 299-309.
- [31] 李兆娜. 纳米铝热剂的制备及其表征[D]. 西安: 西北大学, 2009.
- [32] 王毅. 纳米及纳米复合材料在铝热剂中的应用研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2009.
- [33] 王毅, 李凤生, 姜炜, 等. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al 纳米复合铝热剂的制备及其反应特性研究[J]. 火工品, 2008(4): 11-14.  
WANG Yi, LI Feng-sheng, JIANG Wei, et al. Synthesis of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al nanocomposite and research on its thermite reaction[J]. *Initiators and Pyrotechnics*, 2008(4): 11-14.
- [34] 刘金宣. 纳米金属/聚合物复合粉体的制备及性能研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2008.
- [35] 黄远红, 胡文军, 袁仲国, 等. 纳米粒子的包覆技术[J]. 材料导报, 2002, 16(7): 55-57.  
HUANG Yuan-hong, HU Wen-jun, YUAN Zhong-guo, et al. Progress in preparation of core-shell nanoparticles[J]. *Materials Review*, 2002, 16(7): 55-57.
- [36] 宋怀兵. 纳米金属/炭复合材料的制备及表征[J]. 南京: 南京理工大学, 2007.
- [37] 郁卫飞, 黄辉, 聂福德, 等. 纳米复合含能材料的研究进展[J]. 含能材料, 2005, 13(5): 340-343.  
YU Wei-fei, HUANG Hui, NIE Fu-de, et al. Research on nano-composite energetic materials[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2005, 13(5): 340-343.
- [38] 盖国胜, 杨玉芬, 金兰. 微纳米金属颗粒复合与整形技术[J]. 中国粉体技术, 2007(4): 20-22.  
GAI Guo-sheng, YANG Yu-fen, JIN Lan. Micron-nano-sized metal particles composite and shape modification technology[J]. *Journal of Chinese Powder Technology*, 2007(4): 20-22.

## Review on Application of Nano-metal Powders in Explosive and Propellants

XU Hui-xiang<sup>1</sup>, LI Xing-wen<sup>2</sup>, ZHAO Feng-qi<sup>1</sup>, PANG Wei-qiang<sup>1</sup>, JIA Shen-li<sup>2</sup>, MO Hong-jun<sup>1</sup>

(1. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China; 2. School of Electrical Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

**Abstract:** The applications of nano-metal powders, with high reaction activity and combustion heat, are a crucial approach to increase the performance of explosives and propellants products. This article reviewed the latest improvement of nano-metal powders to propellants, condensed explosives, fuel-air explosives and thermites, and summarized a few methods to modify nano-metal powders, such as nano-metal/polymer compounding, nano-metal/carbon compounding, surface coating with small molecular agents, surface inarching with macromolecule polymer, gas phase depositing, and shape modifying of particles. The important directions of nano-metal powders, are nano-boron, nano-zirconium and composite nano-aluminium.

**Key words:** military chemistry; nano-metal powder; explosive and propellant; thermite; surface modification

**CLC number:** TJ5; TJ763; V512

**Document code:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.02.025