

文章编号:1006-9941(2021)10-1001-07

氟橡胶包覆对微米铝粉燃烧性能的影响规律

胡 驰, 郭 亚, 罗 观, 刘绪望

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621999)

摘要: 为了考察氟橡胶包覆对微米铝粉燃烧性能的影响规律,采用激光点火、定容燃烧、热分析等方法,对 5 μm 及 50 μm 两种粒径、不同氟橡胶含量微米铝粉的燃烧性能、热性能进行了分析,得到粒径和氟橡胶含量对微米铝粉的点火延迟时间、燃速、燃烧状态、燃烧热值、热反应性能等的影响规律。结果表明,未包覆的微米铝粉在 0.1 MPa 氧气中无法被激光点燃。而在氟橡胶包覆后,随着氟橡胶含量的变化,5 μm 铝粉的点火延迟时间可由 91 ms 缩短为 31 ms,燃速可由 3.08 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 增加至 364.96 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$,燃烧热值可达到 27.61 $\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$;50 μm 铝粉的点火延迟时间可由 130 ms 缩短为 40 ms,燃速可由 1.80 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 增加至 43.78 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$,燃烧热值可达到 26.08 $\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$ 。此外,在热重分析(TG)的基础上,计算了氟橡胶反应深度和氧化铝层厚度,发现氟橡胶的反应仅存于铝粉的表面,而在相同反应条件下,反应完成后氧化铝层的厚度与微米铝粉的粒径无关。

关键词: 微米铝粉;氟橡胶;燃烧性能;热反应性能

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2021199

1 引言

微米铝粉具有活性铝含量高、单位体积和质量热值高、成本低、来源广等优点,因此在高威力炸药与固体推进剂中得到了广泛的应用^[1-3]。但微米铝粉的点火温度高,在炸药配方中燃烧缓慢,在推进剂中易团聚,因此反应效率较低,严重制约了配方性能的提升^[4-9]。

针对微米铝粉燃烧效率不足、热释放速率不高的缺点,目前采用较多的方法是使用氟橡胶(FP)对微米铝粉进行包覆以提升其反应活性。大量的报道证实了氟橡胶在反应过程中可以增强铝的反应能力^[10-12]。但氟橡胶的燃烧热值远低于铝的燃烧热值,因此无法简单地通过增加氟橡胶含量来提升微米铝粉的燃烧性能。同时,由于铝粉粒径也是影响其燃烧性能的重要因素^[13-16],因此两种因素的叠加更增大了氟橡胶包覆

微米铝粉燃烧性能及热反应性能的不确定性。目前,已有的报道对两种综合效应下微米铝粉的燃烧和热性能研究尚不完全清晰,因此,对这两种因素作用下微米铝粉反应性能的研究将有利于揭示氟橡胶与微米铝粉之间的反应机制以及氟橡胶对微米铝粉反应性能的影响规律,对于进一步提升微米铝粉的反应性能具有重要意义。

为此,本研究采用溶剂挥发法制备了不同含量氟橡胶包覆的微米铝粉(5, 50 μm),采用激光点火、定容燃烧实验及热分析方法,探究了氟橡胶包覆量及铝粉粒径对微米铝粉的点火、燃烧性能的影响规律,分析了氟橡胶包覆不同粒径微米铝粉燃烧性能差异的原因。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

试剂: 铝粉, 5 μm , 球状, 活性铝含量为 99.1%; 50 μm , 球状, 活性铝含量为 98.8%, 鞍钢实业微细铝粉有限公司; 氟橡胶, FKM26(混合物: 包含偏氟乙烯及全氟丙烯共聚物、聚四氟乙烯), 氟含量 64.4%, 中昊晨光化工研究院有限公司; 苯甲酸标准物质, 默克集团 Sigma-Aldrich; 乙酸乙酯, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司。

收稿日期: 2021-08-04; 修回日期: 2021-09-11

网络出版日期: 2021-10-18

作者简介: 胡驰(1991-), 男, 助理研究员, 主要从事混合炸药用高活性金属研究。e-mail: chi_hu_sichuan@163.com

通信联系人: 刘绪望(1975-), 男, 研究员, 主要从事混合炸药研究。e-mail: liuxuw@163.com

引用本文: 胡驰, 郭亚, 罗观, 等. 氟橡胶包覆对微米铝粉燃烧性能的影响规律[J]. 含能材料, 2021, 29(10):1001-1007.

HU Chi, GUO Ya, LUO Guan, et al. Effect of Fluororubber Coating on Combustion Properties of Micro-sized Aluminum Powder[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2021, 29(10):1001-1007.

仪器:扫描电子显微镜(SEM),美国FEI公司Quanta650;X射线能谱分析(EDS),美国EDAX公司GENESIS;STA449F3型热重-差示扫描量热联合分析仪(DSC-TG)(在本研究中仅使用TG),德国耐驰公司;激光点火装置,HB-LID02,四川弘博新材料科技股份有限公司;超高速工业相机,Optronis;定容燃烧装置,HB-CJ-3,四川弘博新材料科技股份有限公司。

2.2 样品制备

将氟橡胶溶解于乙酸乙酯中,然后分别将两种粒径的微米铝粉按照不同的氟橡胶/铝粉比加入配置好的氟橡胶溶液中,采用溶剂挥发法,获得不同氟橡胶包覆量的微米铝粉样品,分别标记为 $5\ \mu\text{-Al@}n\%\text{FP}$ 、 $50\ \mu\text{-Al@}n\%\text{FP}$ ($n=0,3,6,9,12,15,17,19,21$)。

2.3 实验方法

激光点火实验:将包覆后的铝粉制成 $5\ \text{mm}\times 5\ \text{mm}\times 100\ \text{mm}$ 的长条形药条,放置于尺寸为 $\Phi 250\ \text{mm}\times 300\ \text{mm}$ 的燃烧室中,输出功率为 $60\ \text{W}$,激光光斑直径小于 $5.0\ \text{mm}$,气氛为 $0.1\ \text{MPa}$ 氧气。氟橡胶包覆铝粉颗粒的燃烧反应速度(燃速)根据高速录像中时间和药条燃

烧长度进行计算,点火延迟时间为从开启激光到样品出现明显燃烧光斑的时间差。

定容燃烧实验:氧气气氛($0.3\ \text{MPa}$),样品质量为 $1\ \text{g}$,为防止铝粉烧结导致测试结果不准确,采用苯甲酸作为助燃剂,铝粉/苯甲酸质量比为 $8/2$ 。采用氧弹法测试,用电火花点火,通过测量水介质的温升计算样品的燃烧热值。

TG分析:升温速率为 $10\ ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,吹扫气为空气,流量为 $20\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$,温度范围: $100\sim 1100\ ^\circ\text{C}$,样品质量为 $7\ \text{mg}$ 。

3 结果与讨论

3.1 氟橡胶包覆微米铝粉形貌

对氟橡胶包覆前后的两种微米铝粉进行SEM和EDS表征,其中氟橡胶含量为9%的微米铝粉($5\ \mu\text{-Al@}9\%\text{FP}$ 、 $50\ \mu\text{-Al@}9\%\text{FP}$)结果如图1所示。图1中的SEM结果表明,两种微米铝粉在氟橡胶包覆之后的球形度较好;EDS结果表明,氟橡胶在铝粉颗粒表面分布均匀,对微米铝粉的包覆效果较好。

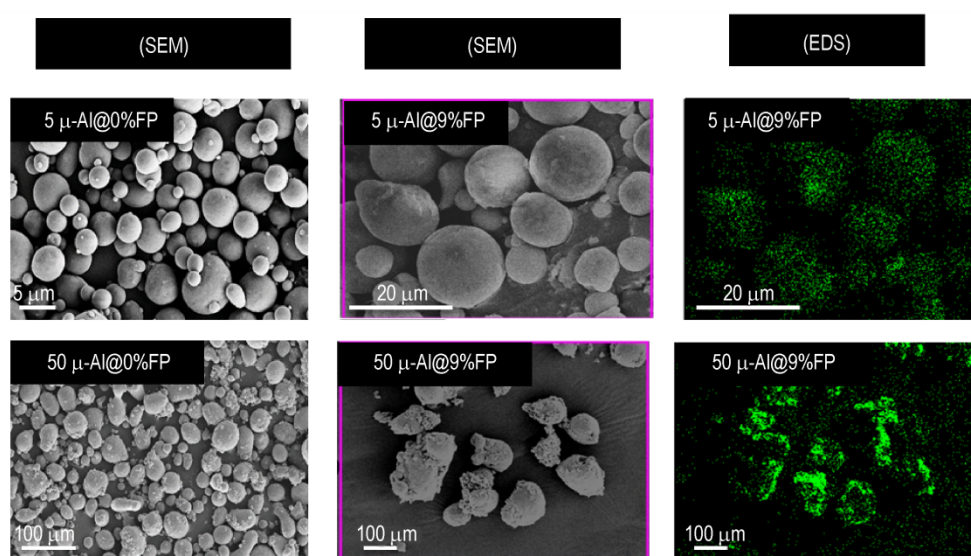


图1 氟橡胶(9%)包覆前后两种微米铝粉的SEM和EDS结果

Fig.1 SEM and EDS images of aluminum powder in two sizes coated by 9% fluororubber

3.2 点火及燃烧性能分析

3.2.1 点火延迟时间

在 $0.1\ \text{MPa}$ 氧气氛围下,未经氟橡胶包覆的 $5\ \mu\text{m}$ 与 $50\ \mu\text{m}$ 铝粉均无法被激光点燃。包覆后的微米铝粉点火延迟时间如图2所示。由图2可见,对于 $5\ \mu\text{m}$ 铝粉,氟橡胶含量为3%时,点火延迟时间最长,为 $91\ \text{ms}$;氟橡胶含量为19%时,点火延迟时间最短,为

$31\ \text{ms}$,较最长的点火时间减少了66%。对于 $50\ \mu\text{m}$ 铝粉,氟橡胶含量为3%时,点火延迟时间最长,为 $130\ \text{ms}$;氟橡胶含量为21%时,点火时间最短为 $40\ \text{ms}$,较最长的点火时间缩短了69%。这些结果表明,氟橡胶含量越高,点火延迟时间趋于越短。值得一提的是,氟橡胶包覆量为3%~9%时,随着氟橡胶含量增加,两种粒径微米铝粉的点火延迟时间均下降较快,而氟橡

胶含量大于12%之后,点火延迟时间则均下降较慢。氟橡胶含量小于15%时,具有相同氟橡胶含量的50 μm铝粉始终比5 μm铝粉的点火延迟时间长。这表明氟橡胶含量较低时,粒径是决定点火延迟时间的重要因素之一,即粒径越小点火延迟时间越短。

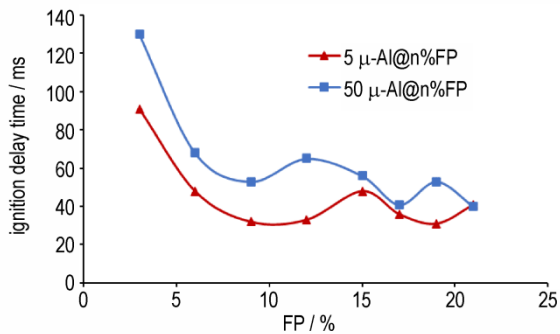


图2 氟橡胶含量对两种粒径(5,50 μm)微米铝粉点火延迟时间的影响

Fig.2 Influence of fluororubber content on ignition delay time of aluminum powder (5 μm and 50 μm)

3.2.2 燃速、燃烧状态

通过激光点火实验计算出的两种粒径及不同氟橡胶含量微米铝粉的燃速结果见表1。由表1可见,对于5 μm铝粉,氟橡胶含量为3%~12%时,随着氟橡胶含量的增加,燃速快速增加,从3.08 mm·s⁻¹增加至309.60 mm·s⁻¹;当氟橡胶含量超过12%之后,燃速增量不再明显。对于50 μm铝粉,氟橡胶含量为3%~15%时,随着其含量的增加,燃速增加也较快,从1.80 mm·s⁻¹增加至31.92 mm·s⁻¹;当氟橡胶含量超

过15%之后,燃速则没有明显提升,这一趋势与5 μm铝粉燃速变化规律类似。上述结果表明,氟橡胶包覆微米铝粉的燃速并非随氟橡胶含量的增加一直增加,而存在一个燃速拐点,这一拐点与铝粉粒径有关。同时,表1结果还表明在氟橡胶含量相同时,5 μm铝粉的燃速远大于50 μm铝粉,这也进一步证明了微米铝粉的燃速与其粒径有较强的相关性。

表1 两种粒径及不同氟橡胶含量微米铝粉的燃速

Table 1 Burning speed of fluororubber coated aluminum powder

content of FP / %	burning speed / mm·s ⁻¹	
	5 μ-Al	50 μ-Al
3	3.08	1.80
6	93.98	3.24
9	191.57	7.01
12	309.60	12.96
15	291.55	31.92
17	303.03	20.62
19	303.03	43.78
21	364.96	22.21

氟橡胶包覆后两种微米铝粉的燃烧性能如图3所示(氟橡胶含量为15%,17%,19%的样品燃烧状态与氟橡胶含量21%样品的燃烧状态差别不大,图3中不再列举)。由图3可见,包覆后两种铝粉的燃烧基本遵循氟橡胶含量越高,燃烧越剧烈的规律,且在3%~12%之间其燃烧剧烈程度明显提升。与此同时,与燃

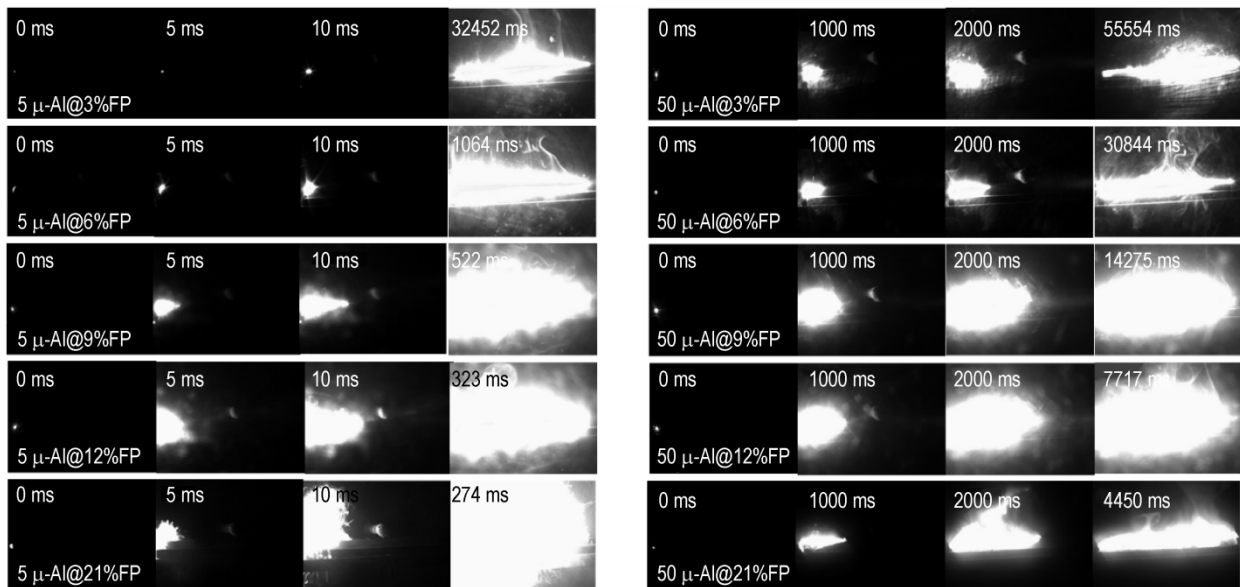


图3 氟橡胶包覆后两种微米铝粉的燃烧性能

Fig.3 Combustion properties of aluminum powder coated by fluororubber

速的规律相类似,氟橡胶含量相同时,粒径越小的铝粉燃烧越剧烈。

3.2.3 热值、反应率分析

氟橡胶包覆微米铝粉的燃烧热值采用定容燃烧进行测定。由于测试铝粉燃烧热值时,加入了苯甲酸作为助燃剂,所以计算氟橡胶包覆铝粉的热值时,需扣除苯甲酸的热值。在此基础上,氟橡胶包覆铝粉的反应率采用(1)式计算:

$$\tau_{Al} = \frac{Q_{Al\exp} - Q_{BA}}{Q_{Altheo}} = \frac{Q_{FP/Al}}{Q_{Altheo}} \times 100\% \quad (1)$$

式中, τ_{Al} 为氟橡胶包覆铝粉的反应率,%; Q_{BA} 为苯甲酸的热值, $\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$; $Q_{Al\exp}$ 为测试过程中得到的总实测热值, $\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$; Q_{Altheo} 为不同氟橡胶包覆铝粉燃烧的理论热值, $\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$, 该热值包括了氟/铝之间的反应; $Q_{FP/Al}$ 为扣除苯甲酸热值后复合粉体(氟橡胶包覆铝粉)的实测热值, $\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

氟橡胶包覆前后两种粒径微米铝粉的燃烧热值及反应率计算的结果见表2。由表2可见,相较于未包覆的微米铝粉,氟橡胶包覆微米铝粉的反应率得到了有效提升。氟橡胶包覆微米铝粉燃烧热值的变化基本遵循随氟橡胶含量的增加而递减的规律, $5\ \mu\text{m}$ 铝粉的燃烧热值可超过 $26.23\ \text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$, 在氟橡胶含量相同时, $5\ \mu\text{m}$ 铝粉的燃烧热值始终高于 $50\ \mu\text{m}$ 铝粉。这是由于氟橡胶包覆后, $5\ \mu\text{m}$ 铝粉的反应率比 $50\ \mu\text{m}$ 铝粉的高, 反应率均可达到90%以上。其中氟橡胶含量21%时, $5\ \mu\text{m}$ 铝粉的反应率为97.80%, 几乎完全进行了反应, 可见, 粒径较小的微米铝粉被氟橡胶包覆后能量释放更加充分。

表2 氟橡胶包覆前后不同粒径微米铝粉的燃烧热值与反应率
Table 2 Combustion heat and reaction degree of un-coated and fluororubber coated aluminum powder

content of FP/ %	combustion heat / $\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$		reaction degree / %	
	5 $\mu\text{-Al@n\%FP}$	50 $\mu\text{-Al@n\%FP}$	5 $\mu\text{-Al@n\%FP}$	50 $\mu\text{-Al@n\%FP}$
0	26.12	25.18	84.94	82.13
3	27.25	26.08	90.26	86.63
6	27.61	26.34	93.20	89.61
9	27.16	25.26	93.46	87.17
12	26.94	25.85	94.51	90.96
15	26.08	24.41	93.33	87.62
17	26.09	23.14	94.64	84.18
19	26.39	23.25	97.05	85.75
21	26.23	23.09	97.80	86.34

3.2.4 热性能分析

为了进一步探究氟橡胶/微米铝粉二元组分的反应特性,对氟橡胶、 $5\ \mu\text{m}$ 及 $50\ \mu\text{m}$ 两种球形铝粉包覆前后的热反应性能进行了分析。氧化增重是从 $850\ ^\circ\text{C}$ 时TG曲线最低点作为参比,用实验结束的最高点进行计算得到。

氟橡胶及未包覆的两种微米铝粉的热重曲线如图4所示。由图4可见,氟橡胶的热解主要分为两个过程,即 $420\sim 500\ ^\circ\text{C}$ 与 $500\sim 600\ ^\circ\text{C}$ 两步热分解。两种未包覆的微米铝粉氧化增重差异较大, $5\ \mu\text{m}$ 铝粉氧化增重约为27%, $50\ \mu\text{m}$ 铝粉氧化增重约为5%。

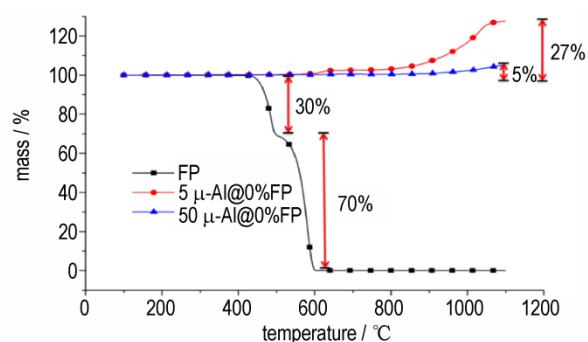


图4 氟橡胶及未包覆的两种微米铝粉的TG曲线

Fig.4 TG curves of neat fluororubber, un-coated $5\ \mu\text{m}$ and $50\ \mu\text{m}$ aluminum powder

由于在氟橡胶含量接近的情况下,氟橡胶包覆微米铝粉的热重曲线差异较小,因此对氟橡胶含量具有显著差异性的样品(0%、3%、9%、15%、21%)进行了TG分析,其结果如图5和图6所示。由图5和图6可见,粒径越小氧化增重比例越大(以9%氟橡胶含量的铝粉为例: $5\ \mu\text{m}$ 铝粉氧化增重57%, $50\ \mu\text{m}$ 铝粉氧化增重7%)。在氟橡胶含量超过3%之后,氧化增重的变化并不明显,说明过多的氟橡胶并不能促进铝粉氧化程度的大幅提升,这与激光点火中点火延迟时间与燃速有相同的变化趋势。

由于在TG试验中样品质量的变化与氟橡胶的反应及铝核的氧化密切相关,故计算了氟橡胶反应深度和反应完成后氧化铝层厚度。计算中,假定氟铝反应产物全部为 AlF_3 , 氧气与铝反应全部生成 Al_2O_3 , 反应后铝壳不发生破裂,铝粉始终保持理想球形。同时,由于氟铝反应可以在低于 $600\ ^\circ\text{C}$ 下进行完全^[17], 因此在氧化增重过程中($>850\ ^\circ\text{C}$), 仅有 Al_2O_3 生成。计算以氟橡胶含量为9%的微米铝粉为例,在这个配比的铝粉中,氟橡胶与铝粉的含量比为9/91。由于 $5\ \mu\text{m}$ 铝粉活性铝含量为99.1%, $50\ \mu\text{m}$ 铝粉活性铝含量为

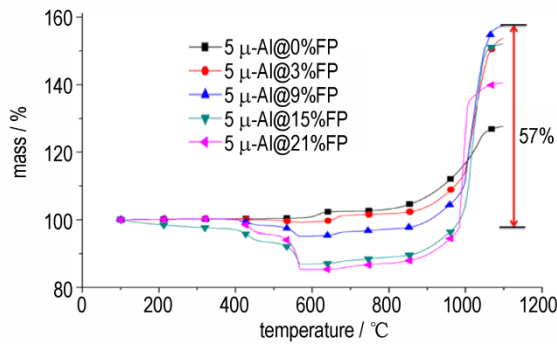


图5 不同含量橡胶氟包覆5 μm铝粉的TG曲线
Fig.5 TG curves of 5 μm aluminum powder coated with different content of fluororubber

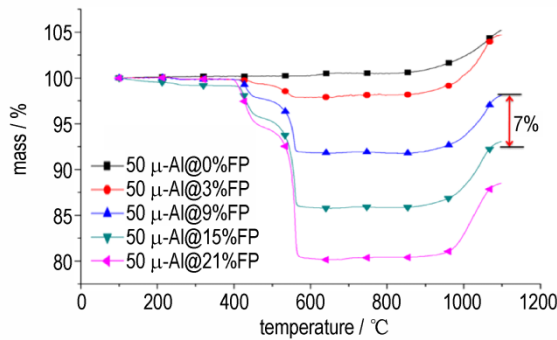


图6 不同含量橡胶氟包覆50 μm铝粉的TG曲线
Fig.6 TG curves of 50 μm aluminum powder coated with different content of fluororubber

98.8%,两种铝粉的氧化层厚度均为纳米级,因此在计算中忽略氧化铝层。

氟橡胶的反应深度(ΔR_{Al1})可采用(2)式和(3)式计算:

$$\Delta R_{Al1} = R_0 - R_{Al1} \quad (2)$$

$$R_{Al1} = \sqrt[3]{\frac{3 m_{Al1}}{4 \rho_{Al} \pi}} \quad (3)$$

式中, ΔR_{Al1} 为氟橡胶反应深度,cm; R_0 为铝粉的原始半径,5 μm铝粉和50 μm铝粉的原始半径分别为2.5 μm和25 μm; R_{Al1} 为氟橡胶与微米铝粉反应后铝核的半径,cm; ρ_{Al} 为铝粉的密度,2.7 g·cm⁻³; m_{Al1} 为氟橡胶与铝反应之后铝核的质量,g。

m_{Al1} 可根据(4)式计算:

$$\begin{aligned} m_{Al1} &= m_1 - \frac{27}{57} m_F = m_1 - \frac{27}{57} \times 64.4\% m_2 \\ &= m_1 - \frac{27}{57} \times 64.4\% \times \frac{9}{91} m_1 \end{aligned} \quad (4)$$

其中, m_1 为氟橡胶包覆铝粉样品中铝的质量,g; m_2 为氟橡胶包覆铝粉样品中氟橡胶的质量,g。将式(4)代入式(2)和式(3),计算可得氟橡胶含量(m_F)为9%时,

氟橡胶在5 μm铝粉中的反应深度为26.8 nm,在50 μm铝粉中的反应深度为268 nm。

同时,为了获得不同粒径微米铝粉在TG试验结束后的氧化层厚度,需要计算出反应完成后铝粉的半径及反应完成后铝核的半径,计算过程中假定铝粉氧化增重过程中Al的氧化产物都是以Al₂O₃的形式存在,由此可得:

$$\Delta R_{Al2} = R_2 - R_1 \quad (5)$$

式中, ΔR_{Al2} 为氧化铝层厚度,cm; R_2 为反应完成后铝粉的半径,cm; R_1 为反应完成后铝核的半径,cm。

根据氧化增重的质量可以计算出Al₂O₃层的体积,而该体积可以由 R_2 及 R_1 根据球体体积公式进行表达,从而获得 R_2 与 R_1 之间的关系,如(6)式所示:

$$V = \frac{102}{48} \frac{\Delta m_{5\mu/50\mu}}{\rho_{Al_2O_3}} = \frac{4}{3} \pi (R_2^3 - R_1^3) \quad (6)$$

式中, V 为Al₂O₃层的体积,cm³; $\Delta m_{5\mu/50\mu}$ 为5 μm或50 μm铝粉中氧元素增加的重量,g; $\rho_{Al_2O_3}$ 为Al₂O₃的密度,由于TG升温至1100 °C,因此Al₂O₃被认为以θ晶型存在^[18-19],其密度为3.66 g·cm⁻³。

在TG中,9%氟橡胶包覆5 μm铝粉增重57%,50 μm铝粉增重7%,由此可得:

$$\Delta m_{5\mu} = (m_1 + m_2) \times 57\% \quad (7)$$

$$\Delta m_{50\mu} = (m_1 + m_2) \times 7\% \quad (8)$$

式中, $\Delta m_{5\mu}$ 与 $\Delta m_{50\mu}$ 分别为5 μm与50 μm铝粉的氧元素增重量,g; $m_1 + m_2$ 为氟橡胶包覆铝粉的原始重量,g。

同时,Al₂O₃中Al与O元素的质量比为54/48,因此可以通过计算被氧化的Al元素的质量,然后得到反应后未被氧化铝核的质量,进而计算出剩余未被氧化铝核的半径 R_1 。

$$m_{Al2} = \frac{4}{3} R_1^3 \pi \rho_{Al} = m_{Al1} - \frac{54}{48} \Delta m_{5\mu/50\mu} \quad (9)$$

式中 m_{Al2} 为反应后未被氧化铝核的质量,g; m_{Al1} 为氟橡胶与铝反应之后铝核的质量,g。

将式(7)或式(8)代入式(9),可以计算得到TG试验结束后剩余未被氧化铝核的半径 R_1 ,并将 R_1 的计算结果代入式(6)和式(5),可以计算出反应完成后铝粉的半径 R_2 ,进而获得TG试验结束后氧化铝层厚度 ΔR_{Al2} 。对于5 μm铝粉的氧化层厚度为1.08 μm,而50 μm铝粉的氧化层厚度为1.04 μm。

氟橡胶与铝粉反应深度及TG试验完成后氧化铝层厚度示意图如图7所示。可以判断,两种球形铝粉

的氧化铝层厚度在相同反应条件下不受粒径的影响。这一现象可以证明氟橡胶的反应仅存于表层,其主要作用是去除氧化铝层,因此在氟橡胶含量超过一定范围后,在TG试验中铝粉的氧化增重并不随氟橡胶含量的增加而增加。而正是由于氟橡胶的反应仅在铝粉的表层发生,所以氟橡胶含量的增加对5 μm 铝粉燃烧性能及热性能的影响较50 μm 铝粉的影响更大。

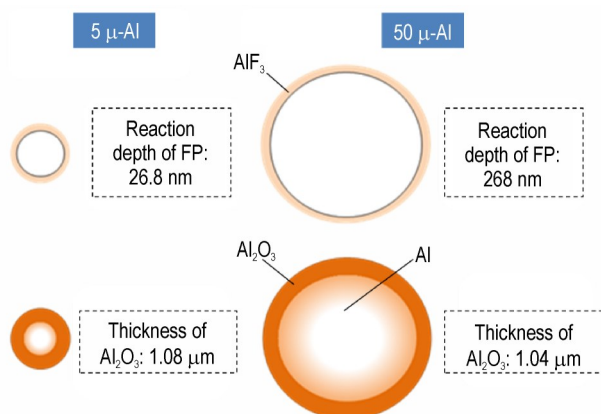


图7 氟橡胶反应深度及氧化铝层厚度分析示意图

Fig.7 Scheme of the reaction depth of fluororubber and the thickness of Al_2O_3

4 结论

采用激光点火、定容燃烧、热分析的方法并结合理论计算,研究了氟橡胶含量对两种粒径微米铝粉燃烧性能的影响,主要得到如下结论。

(1) 氟橡胶包覆微米铝粉的燃烧性能与铝粉粒径密切相关。从点火延迟时间、燃速、燃烧产物、燃烧热值和复合铝粉反应率等方面均可以看出,5 μm 铝粉比50 μm 铝粉具有更好的燃烧性能。

(2) 氟橡胶包覆对不同粒径微米铝粉的点火延迟时间及燃速均有明显的改善。

(3) 在缓慢氧化的过程中,氟橡胶主要参与铝粉表层的反应,因此氟橡胶含量的变化对5 μm 铝粉反应性能的影响相较50 μm 铝粉更明显,氧化增重过程中其氧化层厚度与粒径无关。

参考文献:

- [1] 孙业斌, 惠君明, 曹欣茂. 军用混合炸药[M]. 北京: 兵器工业出版社, 1995: 364-494.
SUN Ye-bin, HUI Jun-ming, CAO Xin-mao. Military composite explosive [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 1995: 364-494.
- [2] Baldaino J, Ommen D M, Saunders P C. Characterization and differentiation of aluminum powders used in improvised explosive devices - Part 1: Proof of concept of the utility of particle micromorphometry [J]. *Journal of Forensic Science*, 2021, 66 (1): 83-95.
- [3] 庞维强, 樊学忠. 金属燃料在固体推进剂中的应用进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2009, 7(2): 1-5.
PANG Wei-qiang, FAN Xu-zhong. Application progress of metal fuels in solid propellants [J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2009, 7(2): 1-5.
- [4] 敖文, 刘佩进, 吕翔, 等. 固体推进剂燃烧过程铝团聚研究进展[J]. 宇航学报, 2016, 37(4): 371-380
AO Wen, LIU Pei-jin, LV Xiang, et al. Review of aluminum agglomeration during the combustion of solid propellants [J]. *Journal of Astronautics*, 2016, 37(4): 371-380
- [5] 唐泉, 庞爱民, 汪越. 固体推进剂铝粉燃烧特性及机理研究进展分析[J]. 固体火箭技术, 2015, 38(2): 232-238
TANG Quan, PANG Ai-min, WANG Yue. Research progress analysis of aluminum combustion property and mechanism of solid propellant [J]. *Journal of Solid Rocket and Technology*, 2015, 38(2): 232-238
- [6] Vignes A, Munoz F. Explosion characteristics of micron and nano-size aluminum powders [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2014, 27(2): 55-64.
- [7] 李庆钊, 王可, 梅晓凝, 等. 微米级铝粉的爆炸特性及其反应机理研究[J]. 工程热物理学报, 2017, 38(1): 119-225.
LI Qing-zhao, WANG Ke, MEI Xiao-ning, et al. Investigation on explosion characteristics and reaction mechanism of micro-aluminum powder [J]. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2017, 38(1): 119-225.
- [8] 文虎, 杨玉峰, 王秋红, 等. 矩形管道中微米级铝粉爆炸实验[J]. 爆炸与冲击, 2018, 38(5): 993-998.
WEN Hu, YANG Yu-feng, WANG Qiu-hong, et al. Experimental study on micron-sized aluminum dust explosion in a rectangular pipe [J]. *Explosion and Shock Waves*, 2018, 38 (5): 993-998.
- [9] 林柏泉, 梅晓凝. 基于20L球形爆炸装置的微米级铝粉爆炸特性实验[J]. 北京理工大学学报, 2016, 36(7): 661-667.
LIN Bai-quan, MEI Xiao-ning. Explosion characteristics of micro-aluminum powders in 20 L spherical Vessels [J]. *Transactions of Beijing Institute of Technology*, 2016, 36 (7): 661-667.
- [10] Sippel T R, Son S F, Groven L J. Aluminum agglomeration reduction in a composite propellant using tailored Al/PTFE particles [J]. *Combustion and Flame*, 2014, 161(1): 311-321.
- [11] Kim D W, Kim K T, Min T S, et al. Improved energetic behaviors of spontaneously surface mediated Al particles [J]. *Scientific Reports*, 2017, 7(1): 4659.
- [12] Mccollum J, Pantoya M L, Iacono S T. Activating aluminum reactivity with fluoropolymer coatings for improved energetic composite combustion [J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2015, 7(33): 18742-18749
- [13] 朱立勋, 梁蓓, 刘晋湘, 等. 铝形貌对丁羟推进剂燃速特性的影响[J]. 含能材料, 2017, 25(10): 799-803.
ZHU Li-xun, LIANG Pei, LIU Jin-xiang, et al. effect of aluminum morphology on burning rate characteristics of HTPB propellant [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2017, 25(10): 799-803.
- [14] Cook M A, Filler A S, Keyes R T, et al. Aluminized explosives [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1957, 61 (2):

- 189-196.
- [15] 黄亚峰, 田轩, 冯博, 等. 真空环境下铝粉粒度与形状对RDX基炸药爆炸场压力和温度的影响[J]. 含能材料, 2016, 24(2): 144-148.
HUANG Ya-feng, TIAN Xuan, FENG Bo, et al. Effect of particle size and shape of aluminum powder on the explosion field pressure and temperature of RDX-based explosive in vacuum environment[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2016, 24(2): 144-148.
- [16] Peuker J M, Krier H, Glumac N. Particle size and gas environment effects on blast and overpressure enhancement in aluminized explosives[J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2013, 34(2): 2205-2212.
- [17] 王靖岩, 王义智, 韩志伟. 铝-氟聚合物反应性物质制备及研究进展[J]. 含能材料, 2021, 29(1): 78-86.
WANG Jing-yan, WANG Yi-zhi, HAN Zhi-wei. Preparation and research progress of aluminum-fluoropolymer reactive materials[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2021, 29(1): 78-86.
- [18] Firmansyah D A, Sullivan K, Lee K S, et al. Microstructural behavior of the alumina shell and aluminum core before and after melting of aluminum nanoparticles[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 116(1): 404-411.
- [19] Sundarama D S, Puri P, Yang V. general theory of ignition and combustion of nano- and micron-sized aluminum particles[J]. *Combustion and Flame*, 2016, 169: 94-109.

Effect of Fluororubber Coating on Combustion Properties of Micro-sized Aluminum Powder

HU Chi, GUO Ya, LUO Guan, LIU Xu-wang

(*Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621999, China*)

Abstract: To investigate the influence of fluororubber coating on the combustion properties of micro-sized aluminum powder (μ -Al), several methods such as laser ignition, constant volume burning and thermal analysis were employed to study the combustion and thermal performance of 5 μ m and 50 μ m aluminum powder coated by different content of fluororubber. Ignition delay time, burning speed, state of combustion, combustion heat and thermal reaction properties of these samples were presented. It showed that un-coated μ -Al cannot be ignited by laser in a 0.1 MPa oxygen atmosphere. For the coated 5 μ m aluminum powder (5 μ -Al@n% FP), ignition delay time can be reduced from 91 ms to 31 ms, burning speed can also be increased from 3.08 mm \cdot s $^{-1}$ to 364.96 mm \cdot s $^{-1}$, and combustion heat can reach up to 27.61 kJ \cdot g $^{-1}$ by varying the content of fluororubber in the composite particles. Similarly, for the coated 50 μ m aluminum powder (50 μ -Al@n% FP), ignition delay time can be reduced from 130 ms to 40 ms, burning speed can also be increased from 1.80 mm \cdot s $^{-1}$ to 43.78 mm \cdot s $^{-1}$, and combustion heat can reach up to 26.08 kJ \cdot g $^{-1}$. Based on thermal analysis (TG), the reaction depth of fluororubber and the thickness of Al₂O₃ were calculated. It revealed that the reaction between fluororubber and μ -Al occurred merely on the surface of aluminum particles. Under the same reaction condition, the thickness of Al₂O₃ had no correspondence with the size of μ -Al.

Key words: micro-sized aluminum powder; fluororubber; combustion; thermal reaction properties

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2021199

(责编:王艳秀)