

文章编号: 1006-9941(2022)07-0648-11

# Al/Ni 包覆 AP 复合燃料的制备及其热反应性能

杨素兰, 聂洪奇, 严启龙

(西北工业大学燃烧、热结构与内流场重点实验室, 陕西 西安 710072)

**摘要:** 为了解决 Al 粉点火困难、燃烧团聚的问题, 进行了铝粉合金化与氧化剂包覆改性研究。利用声共振混合技术制备了 AP@Al/Ni 复合燃料, 采用氧弹量热仪测试不同高氯酸铵(AP)含量下复合燃料的反应热; 采用扫描电镜分析了优选复合燃料的形貌特征; 通过同步热分析仪对比研究了 AP、Al/AP 混合物、Ni/AP 混合物及 AP@Al/Ni 复合燃料热反应特性; 并采用非等温动力学法评估了 Al、Ni 及 Al/Ni 复合物催化作用下 AP 分解特性。结果表明, 当 AP 质量含量为 38.90% 时配方最优, AP@Al/Ni 复合燃料的反应热达到最大值。与 Al、Ni 相比, Al/Ni 复合物对 AP 分解影响最显著, 使 AP 的高温分解峰温降低了 76.9 °C, 分解热增加了 84.8%; 由弗里曼(Friedman)法获得 AP@Al/Ni 复合燃料中 AP 的热分解表观活化能为 103.9 kJ·mol<sup>-1</sup>, 且该过程服从三维(A3)成核与核生长物理模型。

**关键词:** Al/Ni 复合物; 热分解; 含能复合燃料; 反应动力学; 催化效应

中图分类号: TJ55; V512

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2022029

## 1 引言

Al 粉作为固体推进剂中应用最为广泛的金属燃料, 存在点火阈值高、燃烧不完全、产物易凝结团聚等问题<sup>[1-3]</sup>。为解决这一难题, 国内外开展了大量研究, 主要包括 Al 粉纳米化、氧化剂包覆与合金化等方案<sup>[4-6]</sup>。其中, 过渡金属(如 Co、Cu、Ni 等)可作为 Al 粉合金化的重要原料, 它们的添加不仅可以有效解决 Al 粉点火困难的问题, 还可以提高复合燃料的燃烧热值及可控燃烧性能<sup>[7-8]</sup>。因此, 采用过渡金属对 Al 粉进行合金化改性获得金属间复合物, 是提升 Al 粉燃烧性能切实可行的方法。尤其对于纳米过渡金属, 其具有点火温度低、燃烧放热速度快、对含能化合物具有一定催化活性等特点, 可与 Al 粉发生金属间放热反应, 促进 Al 粉点火<sup>[9-10]</sup>。

目前, 研究较为广泛的金属间复合物包括 Al/Ni<sup>[5, 11]</sup>、

Al/Co<sup>[4, 12]</sup>、Si/Ta<sup>[13]</sup>、Al/Cu<sup>[14]</sup>等。其中, 因 Al/Ni 复合物具有较高能量密度, 得到更为广泛的研究与关注<sup>[15]</sup>。研究表明 Ni 元素的引入能在较低温度下破坏 Al 粉表面致密的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层, 可以很好地解决 Al 粉在低压下点火困难的问题, 从而有效提高其反应活性及燃烧效率。Houim 等<sup>[16]</sup>研究了在常压下 Ni 粉(质量分数为 5%) 包覆对 2 种粒度(32 μm 和 9 mm) Al 粉的点火和燃烧性能的影响。结果表明, Ni 粉包覆可在保证 Al 粉燃速和燃烧热的前提下, 使其点火温度降低 200 °C 以上。Shafirovich 等<sup>[17]</sup>对 Al/Ni 复合物(15~150 μm)进行了激光点火实验研究。结果表明, 随 Ni 粉包覆层质量分数增加, Al 粉点火延迟时间逐渐缩短。此外, Al/Ni 复合物在不同氧化气氛(空气、氩气、氧气/氩气混合物)下的点火温度均高于 Al 的熔点, 但低于 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的熔点。金属间放热反应及其相变, 尤其 Ni-Al 合金相的熔融对促进 Al 粉点火燃烧起关键作用<sup>[18]</sup>。

高氯酸铵(AP)作为固体推进剂中应用最广的无机氧化剂, 其热分解性能直接关系到固体推进剂的燃速与燃烧效率<sup>[19-20]</sup>, Al 基金属间复合物不仅具有良好的燃烧性能, 还会对 AP 的热分解特性产生重要影响。Duan 等<sup>[21]</sup>研究表明, 加入质量分数为 7% 的纳米 Co, 可使 AP 高温分解峰温降低 155 °C。在 Al、Co 共同作用下, AP 的热分解反应由原来的三步反应变为一步, 放热量较

收稿日期: 2022-02-11; 修回日期: 2022-03-09

网络出版日期: 2022-05-09

基金项目: 国家自然科学基金 NSAF 项目(2030202); 西北工业大学博士学位论文创新基金(CX2021048)

作者简介: 杨素兰(1988-), 女, 博士研究生, 主要从事含能材料改性研究。e-mail: 2019100461@mail.nwpu.edu.cn

通信联系人: 严启龙(1983-), 男, 教授, 博导, 主要从事含能材料制备及应用研究。e-mail: qilongyan@nwpu.edu.cn

引用本文: 杨素兰, 聂洪奇, 严启龙. Al/Ni 包覆 AP 复合燃料的制备及其热反应性能[J]. 含能材料, 2022, 30(7): 648-658.

YANG Su-lan, NIE Hong-qi, YAN Qi-long. Preparation and Thermal Reactivity of AP@Al/Ni Composite Fuel[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2022, 30(7): 648-658.

纯 AP 提升了 52.6%, 活化能降低了  $117.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。与过渡金属 Co 具有相似性质的 Ni 与 Al 复配时, 可使高氯酸铵/硝化棉 (AP/NC) 含能复合物由原来的四步放热反应变为两步。此外, 在 AP/NC 含能复合物作用下, Al 和 Ni 金属间反应显著增强, 这是由于 AP/NC 含能复合物分解产生的酸性气相产物刻蚀 Al 表面  $\text{Al}_2\text{O}_3$  钝化层, 使内部活性 Al 充分暴露, 从而促进 Al 和 Ni 金属间反应, 进一步提升了 Al 粉点火及燃烧性能<sup>[5]</sup>。关于 Al/Ni 复合物对 AP 分解性能影响机制尚不清楚, 且鲜有文献报道。随着新型金属基燃料不断发展, 传统单质金属燃料 (如 Al 或 B) 与 AP 间热相互作用数据不足以支撑含合金燃料的推进剂配方设计与燃烧性能研究, 因此亟需开展在 Al/Ni 复合物作用下 AP 分解性能的研究工作。

因此, 本研究采用声共振混合技术制备了 AP@Al/Ni 复合燃料。首先采用高斯法对 AP 含量与反应热的相关性数据进行拟合, 获得了该复合燃料的最优配方。采用同步热分析仪 (DSC/TG) 对比研究 Al/AP 混合物、Ni/AP 混合物及 AP@Al/Ni 复合燃料的热分解特性, 并结合弗里曼 (Friedman) 法和联合动力学 (CKA) 法计算了 Al/Ni 复合物作用下 AP 的热分解动力学参数及物理模型。系统研究了 Al/Ni 复合物对 AP 热分解活化能、指前因子及物理模型的影响规律, 由此评价了 Al/Ni 复合物作为金属燃料添加剂在推进剂领域的应用潜力。

## 2 实验部分

### 2.1 原材料与仪器

微米 Al 粉 ( $\mu\text{-Al}$ ,  $1\sim 5 \mu\text{m}$ ) 与纳米 Ni 粉 (n-Ni,  $100 \text{ nm}$ ), 上海量函纳米科技发展有限公司; AP ( $100\sim 500 \mu\text{m}$ , 纯度为 99%, I 类), 西安近代化学研究所; 无水乙醇, 国药集团化学试剂有限公司。所有试剂均为分析级, 未进行处理直接使用。

高能球磨机: XQM-2-DW, 长沙天创粉末技术公司; 氧弹量热仪: ZDHW-HN7000C, 鹤壁市华能电子科技有限公司; 声共振设备: G500; 扫描电子显微镜 (SEM): ZEISS sigma500, 德国蔡司公司; 同步热分析仪 (TG/DSC): NETZSCH-STA 449, 德国耐驰有限公司。

### 2.2 样品制备

Al/Ni 复合物及 AP@Al/Ni 复合燃料制备: 首先按照表 1 所示配比分别称取  $1.924 \text{ g Al}$ 、 $4.186 \text{ g Ni}$  放入不锈钢球磨罐中,  $20 \text{ mL}$  无水乙醇作为球磨剂, 在高能

球磨机中球磨  $2 \text{ h}$ , 球料比  $10:1$ , 转速  $250 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 。将球磨后粉末分离并冷冻干燥后备用, 得到 Al/Ni 复合物。其次称取  $3.890 \text{ g AP}$ , 将其置于装有  $50 \text{ mL}$  无水乙醇的不锈钢容器中, 将上述  $6.110 \text{ g}$  球磨后的 Al/Ni 复合物粉末加入到此不锈钢容器中。然后将该不锈钢容器置于声共振设备储罐中, 待粉末充分混合后干燥备用, 得到 AP@Al/Ni 复合燃料。

表 1 AP、Al/Ni 复合物、Al/AP 混合物、Ni/AP 混合物及 AP@Al/Ni 复合燃料的配方组成

Table 1 The compositions of AP, Al/Ni composite, Al/AP mixture, Ni/AP mixture and AP@Al/Ni composite fuel

samples	mass composition/%		
	Al	Ni	AP
AP	—	—	100
Al/Ni composite	31.4	68.6	—
Al/AP mixture	32.89	—	67.11
Ni/AP mixture	—	51.83	48.17
AP@Al/Ni composite fuel	19.24	41.86	38.90

Al/AP 及 Ni/AP 混合物制备: 分别称取  $3.289 \text{ g Al}$ 、 $6.711 \text{ g AP}$  和  $5.183 \text{ g Al}$ 、 $4.817 \text{ g Ni}$ , 并将其置于研钵中, 采用机械研磨的方式分别研磨得到 Al/AP 混合物和 Ni/AP 混合物。

### 2.3 性能表征

采用 SEM 观察复合物的结构及表面形貌, 以钨灯丝为光源, 加速电压为  $15 \text{ kV}$ 。采用 TG/DSC 同步热分析仪分析样品的热分解性能。测试条件: 氩气为保护气氛, 样品量为  $1 \text{ mg}$ , 升温速率分别为  $5$ 、 $10$ 、 $15 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  和  $20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , 温度范围为  $50\sim 450 \text{ }^\circ\text{C}$ , 气体流速为  $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。采用氧弹量热仪测量样品的反应热, 样品量为  $2 \text{ mg}$ , 镍铬点火丝, 气氛为  $3.0 \text{ MPa}$  氩气。

### 2.4 动力学计算理论

采用 Friedman 法<sup>[4]</sup>和 CKA 法<sup>[27]</sup>计算 AP 分解动力学参数。其中 Friedman 反应速率可采用式 (1) 表示:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dT}\beta\right) = -\frac{E_a}{RT} + \ln(Af(\alpha)) \quad (1)$$

式中,  $A$  为指前因子,  $\text{min}^{-1}$ ;  $\alpha$  为转化率;  $E_a$  为分解反应活化能,  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $R$  为气体常数,  $8.314 \text{ J}\cdot(\text{K}\cdot\text{mol})^{-1}$ ;  $T$  为反应温度,  $^\circ\text{C}$ ;  $f(\alpha)$  为机理函数的微分形式。由于在指定转化率下,  $f(\alpha)$  为常数, 由此可建立转化率与活化能的关系。

采用 CKA 法基于不同升温条件下实验数据可同时计算得到  $m$ 、 $n$ 、 $A$  和  $E_a$  等动力学参数。采用

Šesták-Berggren 方程<sup>[22]</sup>(式(2))来描述所有固相反应动力学理想模型

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \alpha^m \quad (2)$$

联立方程(1)和(2)即可得到

$$\ln \left( \beta \frac{d\alpha/dt}{(1 - \alpha)^n \alpha^m} \right) = -\frac{E_a}{RT} + \ln(A) \quad (3)$$

将不同升温速率下实验所得数据代入式(3)计算,即可得动力学参数  $m$ 、 $n$ 、 $A$  和  $E_a$ 。所得  $m$ 、 $n$  值可计算反应的最可几物理模型。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 AP@Al/Ni 复合燃料的配方优化

由于 Al 与 Ni 的原子比为 1:1 时具有最大能量输出<sup>[15]</sup>,因此本研究以 Al 与 Ni 的原子比为 1:1 的配方为基础,研究 AP 的含量对 AP@Al/Ni 复合燃料能量性能的影响。采用氧弹量热仪测量了不同 AP 含量的 AP@Al/Ni 复合燃料在氩气中的反应热,以获取 AP 的最佳含量,结果如图 1 所示。

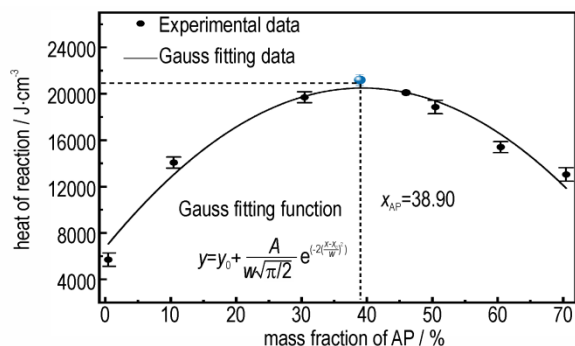


图1 AP@Al/Ni 复合燃料反应热的高斯拟合曲线

Fig.1 The Gaussian fitting curve of heats of reaction of AP@Al/Ni composite fuel

从图 1 可以看出,AP@Al/Ni 复合燃料的反应热随 AP 含量的增加呈先升高后降低的趋势。反应热升高可能是 AP 酸性分解产物对  $Al_2O_3$  层的刻蚀作用,提升活性 Al 与 Ni 的反应能力,使其放热量呈上升趋势,而当 AP 过量会使部分 Al 与 AP 的氧化性分解产物反应,此类反应放热量低于金属间反应,因此反应热呈下降趋势。使用高斯方程<sup>[4]</sup>对 AP@Al/Ni 复合燃料的反应热数据点进行拟合,以此预估 AP 最佳含量。从拟合曲线(图 1)可知,AP 质量分数为 38.90% 时,AP@Al/Ni 复合燃料具有最大能量输出。

在此基础上,采用声共振混合技术制备 AP 含量为 38.90% 的 AP@Al/Ni 复合燃料,并采用氧弹量热仪对

该配方下复合燃料的反应热进行了验证。结果表明,AP 含量为 38.90% 时,复合燃料具有最大能量输出,且在惰性气氛下的反应热为  $21196 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。因此,本研究的 AP@Al/Ni 复合燃料中 AP 的最优质量含量为 38.90%,依据此配方制备了相同质量比的 Al/AP 混合物及 Ni/AP 混合物作为参照开展以下研究。

#### 3.2 原材料及 AP@Al/Ni 复合燃料表面形貌分析

采用 SEM 对原材料、Al/Ni 复合物及 AP@Al/Ni 复合燃料微观形貌进行观察,结果见图 2。

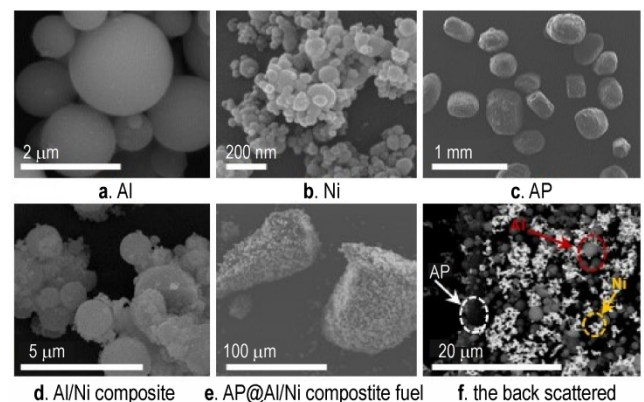


图2 原材料、Al/Ni 复合物和 AP@Al/Ni 复合燃料样品表面形貌  
Fig.2 Surface morphologies of raw materials, Al/Ni composite and AP@Al/Ni composite fuel

图 2a~2c 表明,Al 粉及 Ni 粉均为球形粉末,其粒径分别为  $5 \mu\text{m}$  及  $100 \text{ nm}$  左右,而 AP 为粒径在  $100 \sim 500 \mu\text{m}$  范围内形状不规则的粉末。由图 2d 可知,Al/Ni 复合物分散性较好,无明显团聚。之前的研究结果表明<sup>[5]</sup>,机械研磨得到的产物为 Al/Ni 混合物,而球磨使 Al 和 Ni 间结合更紧密,得到的产物为 Al/Ni 复合物。采用声共振混合技术制备的 AP@Al/Ni 复合燃料,由图 2e~2f 可知,在声共振混合过程中,小颗粒 Al 和 Ni 吸附在大颗粒 AP 表面形成核壳型 AP@Al/Ni 复合燃料。

#### 3.3 热分解特性研究

为比较 Al、Ni 及 Al/Ni 复合物对 AP 热分解的影响,采用 DCS/TG 研究了 AP、Al/AP 混合物、Ni/AP 混合物及 AP@Al/Ni 复合燃料在  $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  升温速率下的热分解过程,其 TG-DTG 及 DSC 曲线见图 3,相关特征参数见表 2。从图 3 的 DSC 曲线可知,所有样品在  $245 \text{ }^\circ\text{C}$  左右均存在一个吸热峰,其对应 AP 由斜方晶型向立方晶型转变的过程,随后便开始 AP 的分解放热反应<sup>[23]</sup>。由图 3a 可知,纯 AP 在  $297.9 \text{ }^\circ\text{C}$  和  $398.7 \text{ }^\circ\text{C}$  存在 2 个放热峰,其分别为纯 AP 的低温和高温分解放热阶段,且放热量分别为  $341.4 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$  和  $536.1 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。这

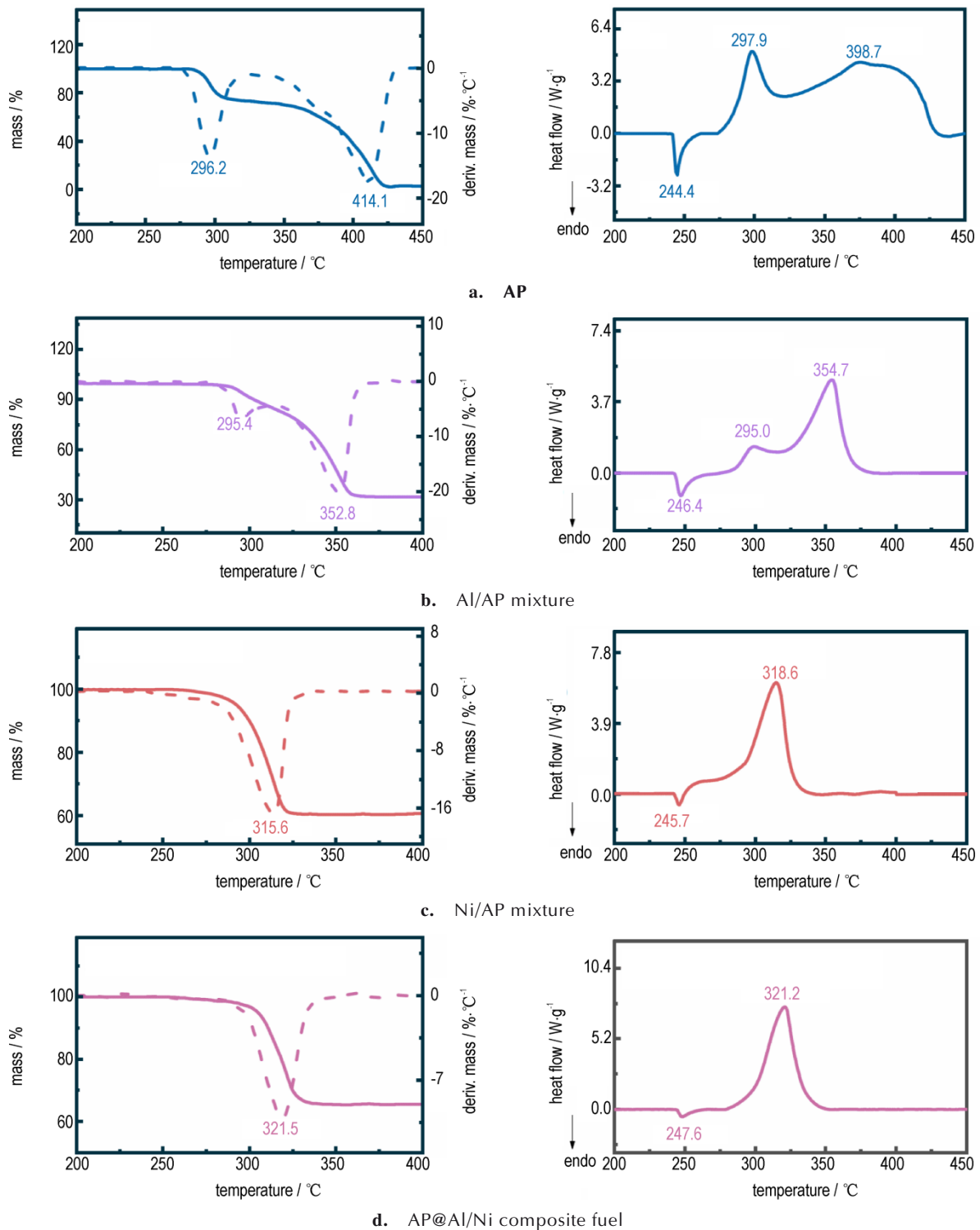


图3 AP、Al/AP混合物、Ni/AP混合物及AP@Al/Ni复合燃料的TG-DTG和DSC曲线

Fig.3 The TG-DTG and DSC curves of AP, Al/AP mixture, Ni/AP mixture, and AP@Al/Ni composite fuel

2个分解放热过程与TG曲线上的2个失重过程相对应, 峰温分别为296.2℃和414.1℃。高温分解伴有较长的拖尾肩峰, 使得分解反应至430.7℃才完全终止。

由图3b所示, 在Al表面氧化层作用下, AP高温分解峰温降低, 但其分解历程相较于纯AP没有发生显著变

化。AP的高温分解峰温为354.7℃、高温分解失重峰温为352.8℃、反应终止温度为369.5℃, 比纯AP分别降低了44.0、61.3℃和61.2℃, 而放热量仅提升了2%。

从图3c~3d可知, 在Ni和Al/Ni复合物作用下, AP的热分解特性均发生显著变化, Ni及Al/Ni复合物

表2 AP、Al/AP混合物、Ni/AP混合物及AP@Al/Ni复合燃料的TG-DTG、DSC热分解特征参数

Table 2 The parameters of TG/DTG and DSC curves of AP, Al/AP mixture, Ni/AP mixture, and AP@Al/Ni composite fuel

samples	$T_i/^\circ\text{C}$	$T_e/^\circ\text{C}$	ML/%	$T_p/^\circ\text{C}$	$L_{\max}/\% \cdot \text{min}^{-1}$	$T_{p(D)}/^\circ\text{C}$	$\Delta H/\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$
AP-1 <sup>st</sup>	279.6	302.5	26.0	296.2	-18.2	297.9	341.4
AP-2 <sup>nd</sup>	333.4	430.7	67.3	414.1	-19.5	398.7	536.1
Al/AP mixture-1 <sup>st</sup>	273.2	316.2	14.6	295.4	-6.9	295.0	53.4
Al/AP mixture-2 <sup>nd</sup>	318.1	369.5	50.1	352.8	-21.0	354.7	646.1
Ni/AP mixture	246.8	324.4	35.3	315.6	-18.7	318.6	952.3
AP@Al/Ni composite fuel	289.5	339.5	23.5	321.5	-12.3	321.2	1621.6

Note:  $T_i$ , the initial temperature of thermal decomposition;  $T_e$ , the end temperature for heat release; ML: the mass loss of thermal decomposition;  $T_p$ : the peak temperature of maximum mass loss;  $L_{\max}$ : the maximum mass loss rate;  $T_{p(D)}$ : the DSC peak temperature of thermal decomposition;  $\Delta H$ , heat release; 1<sup>st</sup> and 2<sup>nd</sup> mean different decomposition steps.

的加入可显著促进AP的高温分解,具体表现为DSC曲线上AP的高温分解峰温大幅降低,高温分解与低温分解峰合并为一个放热峰。其中:1)Ni/AP混合物的分解峰温为318.6℃、失重峰温为315.6℃、反应终止温度为324.4℃,相比纯AP分别降低了80.1、98.5℃和106.3℃,拖尾峰消失,放热量提升9%;2)AP@Al/Ni复合燃料的分解峰温为321.2℃、失重峰温为321.5℃、反应终止温度为339.5℃,相比纯AP分别降低了77.5、92.6℃和91.2℃,拖尾峰消失,放热量提升高达84.8%(比单独加Ni高668.7 J·g<sup>-1</sup>)。由此可见,Al/Ni

复合物对AP高温分解的促进作用更为显著。

基于以上AP分解特性研究结果,Al/Ni复合物对AP的高温分解具有显著催化作用,其催化效果明显优于复合粒子中任一组分(Al或Ni)。原因可能有两方面:首先,Ni因具有比表面积高的特点,使Al/Ni复合物具有较高催化活性;其次,Al/Ni复合物在球磨过程中形成大量表面缺陷,进一步增加复合物催化活性位点,有利于其与AP分解初始凝聚相产物的相互反应。以Al/Ni复合物为代表的复合粒子是一类特殊金属间材料,根据文献报道<sup>[20, 24-28]</sup>和本研究结果(表3),从降

表3 氩气环境不同金属粉体材料作用下AP的热分解DSC特征参数

Table 3 The parameters of DSC curves of AP composites with the effect of different catalysts under Ar atmosphere

samples	exothermic peaks at the heating rate of 10 °C·min <sup>-1</sup> under Ar atmosphere				references
	$T_0/^\circ\text{C}$	$T_{p1}/T_{p2}/^\circ\text{C}$	$\Delta H/\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	$T_{p1}-T_0/^\circ\text{C}$	
Ni/AP (5%, 50 nm)	312.7	326.6/364.3	1320	13.9	[24]
Ni/AP (10%, 50 nm)	321.2	355.0/none	-	33.8	[24]
Ni/C/AP	295.3	308.0/402.0	-	12.7	[25]
AP/n Ni/Co (1%)	259.8	275/300	-	15.2	[26]
AP/n Ni/Cu (1%)	261.3	279/325	-	17.7	[26]
AP/nNi/Zn (1%)	262.4	280/336	-	17.6	[26]
AP/nNi/Cu (5%, 45 nm)	285.3	296.5/336.8	1200	11.2	[24]
AP/nNi/B (5%, 30 nm)	309.2	318.0/418.3	570	8.8	[20]
AP/nNi/Cu/B (5%, 40 nm)	304.2	308.9/331.1	1290	4.7	[20]
AP/TAG-Ni	281.5	308.3/344.7	1398	27.8	[27]
AP/GT-Ni	301.9	313.9/355.0	1367	12.0	[27]
AP/CNTs-Ni	289.6	351.9/none	1066	62.3	[28]
AP-1 <sup>st</sup>	276.5	297.9	341.4	20.6	this paper
AP-2 <sup>nd</sup>	330.3	398.7	536.1	63.9	this paper
Al/AP mixture-1 <sup>st</sup>	286.4	295.0	53.4	15.0	this paper
Al/AP mixture-2 <sup>nd</sup>	331.4	354.7	746.1	24.3	this paper
Ni/AP mixture	292.2	318.6	952.3	26.4	this paper
AP@Al/Ni composite fuel	301.5	321.2	1621.6	19.7	this paper

Note:  $T_0$ , the initial temperature of thermal decomposition;  $T_{p1}$ , the peak temperature of the first thermal decomposition step;  $T_{p2}$ , the peak temperature of the second thermal decomposition step;  $\Delta H$ , heat release.

低 AP 高温分解峰温的角度, Al/Ni 复合物的催化效应类似于 Ni/Co、Ni/Cu、Ni/Zn 等复合物的作用效果, 均可降低 AP 的高温分解峰温(可使 AP 高温分解峰温降低至 300 °C), 但相比之下, Al/Ni 复合物对 AP 的催化作用更强。传统的 Ni/Co、Ni/Cu、Ni/Zn 等复合物会使 AP 在较低温度下分解, 而 Al/Ni 复合物则在降低 AP 高温分解峰温的效果上作用更明显, 进而使 AP 高温与低温分解峰合并为一个。更重要的是, 在

Al/Ni 复合物的作用下, AP 放热更集中, 能量释放速率大幅提升。

### 3.4 非等温动力学分析

#### 3.4.1 活化能与转化率的关系

为进一步分析 AP 分解机制, 根据样品在升温速率为 5、10、15 °C·min<sup>-1</sup> 及 20 °C·min<sup>-1</sup> 下的 DSC 曲线(图 4), 采用 2.4 节所介绍的方法计算了其非等温动力学参数。

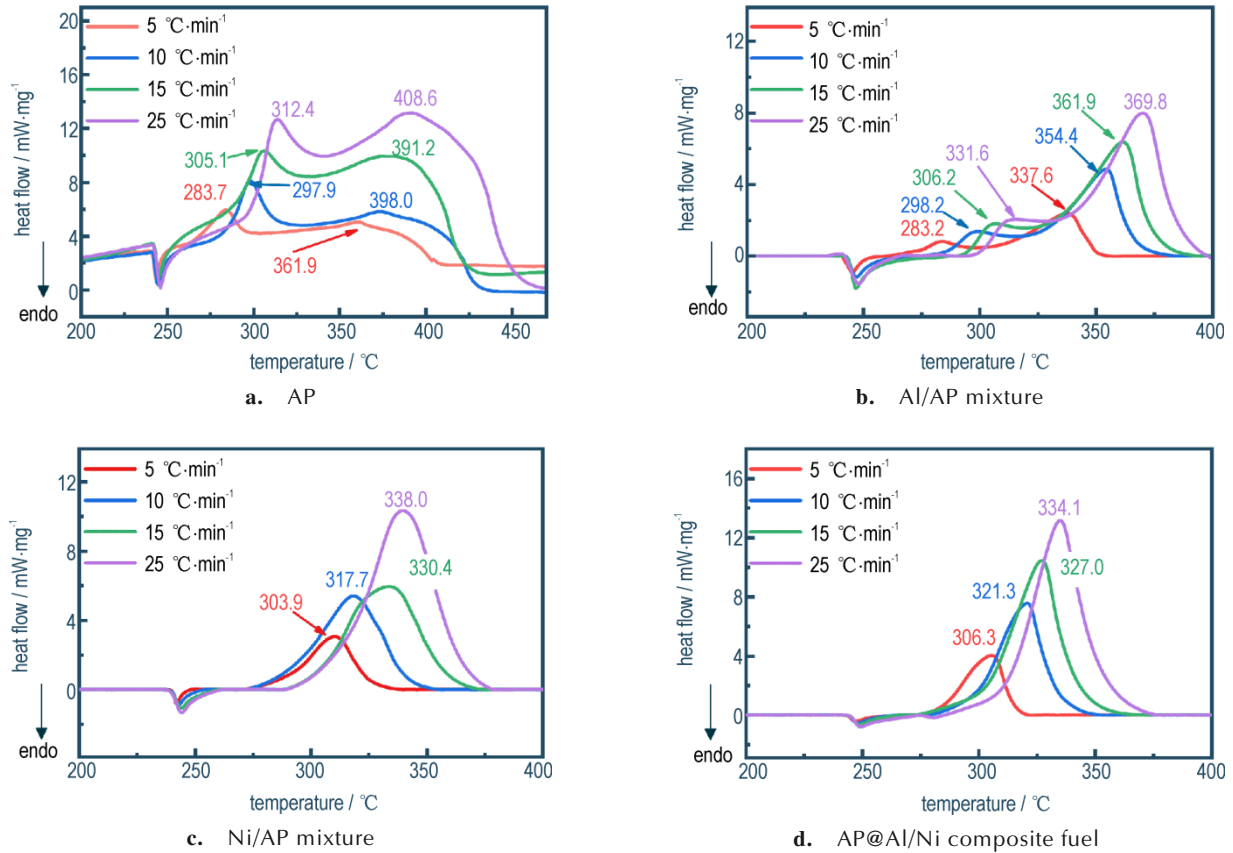


图 4 AP、Al/AP 混合物、Ni/AP 混合物及 AP@Al/Ni 复合燃料在不同升温速率下的非等温 DSC 曲线

Fig.4 Non-isothermal DSC curves of AP, Al/AP mixture, Ni/AP mixture, and AP@Al/Ni composite fuel at different heating rates

需要说明的是, 虽然 AP 的 DSC 曲线(图 4a)只有 2 个吸热峰, 看上去似乎只包括低温及高温两步分解。然而, 对 AP 分解按照两步反应进行拟合时, 其相关性系数仅为 0.9675(图 5a), 远小于 0.99, 不能满足精确动力学评估要求。因此, 为保证计算准确性, 在动力学评估前, 需将 2 个高度重叠峰分离出来, 以准确反映 AP 的高温分解反应过程。研究表明, Fraser-Suzuki (FS) 函数可以拟合不对称微分曲线, 因此采用 FS 方程对 AP 分解过程进行了分峰拟合处理以分离重叠反应过程<sup>[29]</sup>。FS 函数表述如下:

$$y = a_0 \exp \left\{ - \ln 2 \left[ \ln \left( 1 + 2a_3 \frac{x - a_1}{a_2} \right) / a_3 \right]^2 \right\} \quad (4)$$

其中  $a_0$ 、 $a_1$ 、 $a_2$  和  $a_3$  分别为振幅、位置、半峰宽和峰值。对 AP 重叠峰进行分峰拟合后, 得到了一步低温分解和两步高温分解, 如图 5b 所示, 其相关性系数均高于 0.99。因此本研究在动力学分析过程中, AP 分解过程按三步分解反应处理。

Friedman 法由于计算精度高, 被广泛用于等转化率动力学计算, 对复合燃料反应动力学评估具有重要意义。因此, 本研究采用 Friedman 法计算 AP 分解活

化能与转化率的关系,结果如图6和表4所示。

从图6中可以看出,纯AP第一步热分解活化能( $E_a$ )在 $0 < \alpha < 0.45$ 范围内呈缓慢下降趋势,转化率 $\alpha$ 超过0.45后,AP分解 $E_a$ 随反应进行略有增加。纯AP第二步分解 $E_a$ 在转化率 $0 < \alpha < 0.5$ 范围内由 $106.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 增加到 $111.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,而后随转化率的增加而降低。纯AP第三步分解 $E_a$ 从 $270 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 附近开始逐渐降低且下降速率由快至慢,最终维持在 $200 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 左右。在未经分峰处理的情况下,Al/AP混合物中AP分

解 $E_a$ 随转化率的增加先降低后升高(见图6b),波动较大,说明该AP分解符合多步重叠反应的特征。因此,对未经分峰处理的实验结果进行动力学计算,将导致计算结果无法精确描述2个高度重叠分解过程<sup>[30]</sup>。AP分峰处理后,在Al作用下,对于反应初始阶段( $\alpha=0.05$ ),AP第一步分解 $E_a$ 与纯AP较为相近,均在 $100 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 附近。同时,其第一、二步分解 $E_a$ 均随转化率增加而降低,而第三步分解 $E_a$ 随反应进行呈增加趋势,并且在不同转化率下Al/AP混合物的 $E_a$ 均小于纯AP,表明Al与

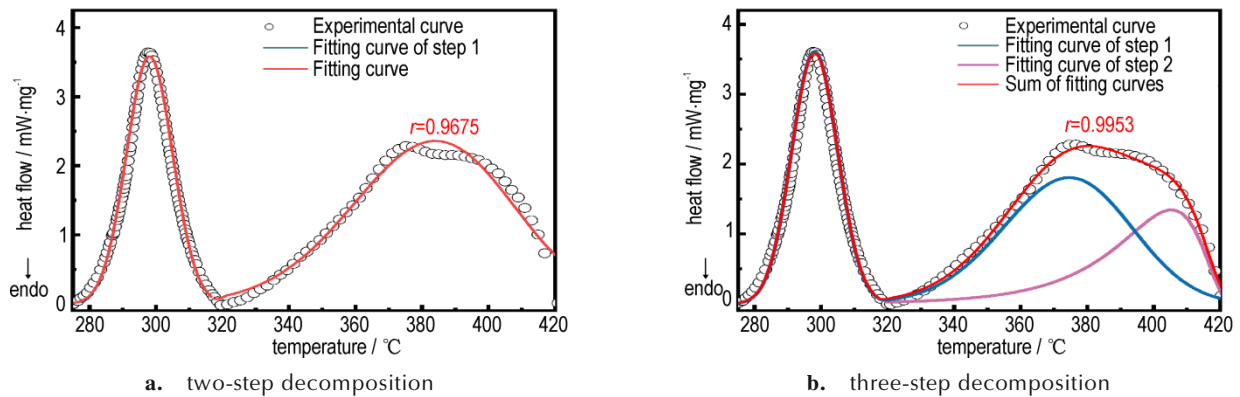


图5 AP分解反应分峰按两步及三步重叠反应处理时的拟合曲线

Fig.5 The fitting curves of peak deconvolution process of AP according to a two-step decomposition and a three-step decomposition

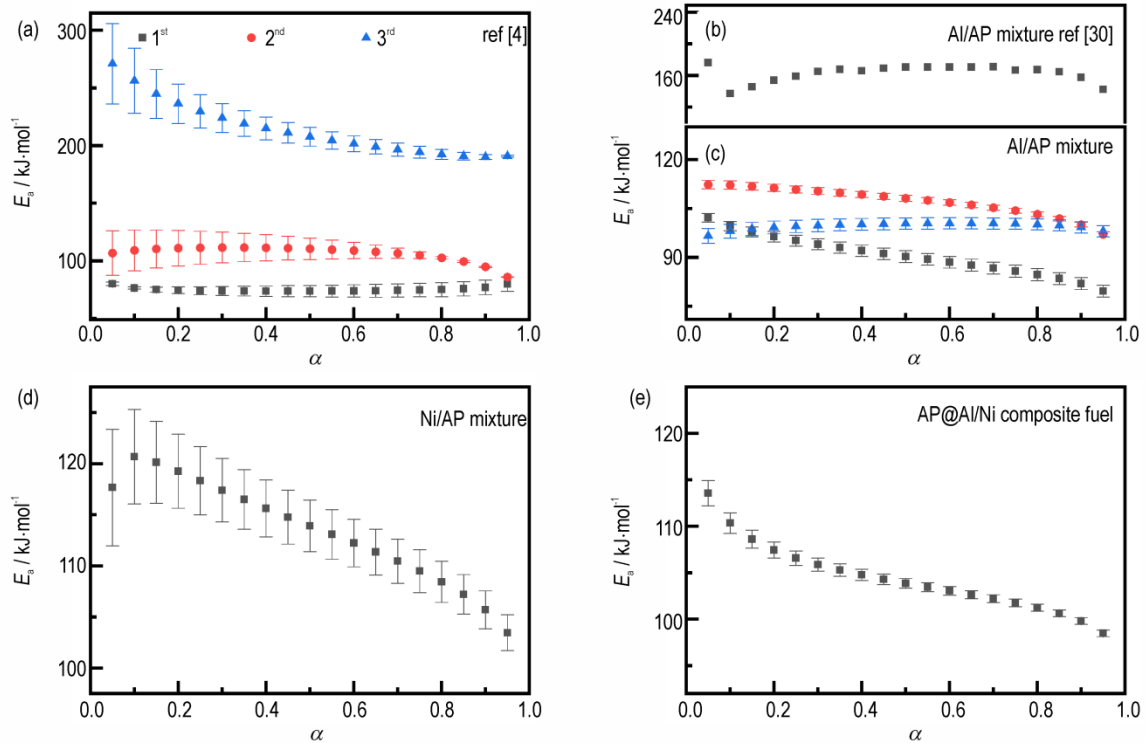


图6 采用Friedman法得到的AP、Al/AP混合物、Ni/AP混合物及AP@Al/Ni复合燃料活化能与转化率间关系

Fig.6 AP, Al/AP mixture, Ni/AP mixture, and AP@Al/Ni composite fuel of the dependence of  $E_a$  on conversion degree obtained by the Friedman method

表 4 采用 Friedman 法和 CKA 法得到的纯 AP、Al/AP 混合物、Ni/AP 混合物和 AP@Al/Ni 复合燃料中 AP 的热分解动力学参数

Table 4 The thermal decomposition kinetic parameters of AP in pure AP, Al/AP mixture, Ni/AP mixture, and AP@Al/Ni composite fuel calculated by Friedman method and CKA method

samples	CKA method				$f(\alpha)$	Friedman method		references
	$m$	$n$	$E_{a(1)}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$A/\text{min}^{-1}$		$E_{a(2)}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$r$	
AP-1 <sup>st</sup>	0.765	0.733	76.3±1	8.9±1.7E5	$3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$	74.0±5	0.9956	[4]
AP-2 <sup>nd</sup>	0.411	0.975	106.4±3	2.6±1.2E7	$2(\alpha^{1/2}-\alpha)$	110.0±2	0.9709	[4]
AP-3 <sup>rd</sup>	0.024	0.527	211.1±2	8.4±3.6E14	$(1-\alpha)^{1/2}$	208.8±9	0.9983	[4]
Al/AP mixture-1 <sup>st</sup>	0.699	0.876	88.9±1	2.9±0.9E6	$3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$	90.3±1	0.98174	this paper
Al/AP mixture-2 <sup>nd</sup>	0.574	1.02	106.2±1	6.6±1.2E7	$2(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$	108.0±1	0.99311	this paper
Al/AP mixture-3 <sup>rd</sup>	0.831	0.693	100.9±2	1.5±0.6E7	$3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$	100.3±2	0.97041	this paper
Ni/AP mixture	0.463	0.809	116.5±3	2.4±1.3E9	$3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$	113.9±3	0.95256	this paper
AP@Al/Ni composite fuel	0.671	0.698	103.5±1	2.7±0.4	$3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$	103.9±5	0.99721	this paper

Note:  $E_{a(1)}$ , activation energy calculated by the combined kinetic method;  $E_{a(2)}$ , activation energy calculated by the Friedman method;  $A$ , preexponential factor;  $r$ , correlation coefficient.

AP 相互作用促进了 AP 高温分解,使分解  $E_a$  降低。相比之下, Ni/AP 混合物中 AP 分解  $E_a$  在转化率为 0.05~0.1 范围内递增,而后随转化率的增加而降低。虽然 AP@Al/Ni 复合燃料中 AP 分解  $E_a$  在整个分解过程中均呈现下降趋势,但其在任一转化率下分解  $E_a$  均高于纯 AP 第一步分解  $E_a$  的最大值,表明该反应所需能垒增加。然而,一旦激发能量达到 AP 最大反应能垒,其分解反应将自持进行,且反应步数由原来三步合并为一步完成。

为了更直观地对比不同添加剂对 AP 分解催化作用及反应活化能的变化规律,取  $0.3 \leq \alpha \leq 0.7$  范围内 AP 分解  $E_a$  平均值,得到平均  $E_a$ , 结果见表 4。根据文献报道<sup>[26-28, 30-31]</sup>, AP 分解  $E_a$  一般在 50~210  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  范围内,与本研究计算结果基本一致。由表 4 可知,纯 AP 三步分解  $E_a$  分别为 74.0、110.0  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  和 208.8  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 可

见 AP 第一步分解  $E_a$  低于第二及第三步。Al 的加入未改变 AP 分解反应步数,表明其反应机制未受到影响。其三步分解  $E_a$  分别为 88.9、106.2  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  和 100.9  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 相比于纯 AP, Al 的加入降低了 AP 第二、第三步即高温分解段  $E_a$ 。然而, Ni 和 Al/Ni 复合物的加入均使 AP 分解由原来三步反应变为一步完成,表观活化能分别为 116.5  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  和 103.5  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。相比于 Ni, Al/Ni 复合物的加入使 AP 具有更低的表观活化能。

### 3.4.2 不同催化条件下 AP 分解反应机制分析

采用联合动力学(CKA)法<sup>[20]</sup>计算了 AP 分解动力学参数并确定了其最可几物理模型,结果见表 4 及图 7,图 7 中散点为 AP 热分解反应物理模型,而实线为常见固相反应理论模型(一级反应(F1),即所谓的单分子衰变定律,即随机成核与核瞬时生长;相边界控制反应(体收缩 R3);相边界控制反应(面收缩 R2);链断

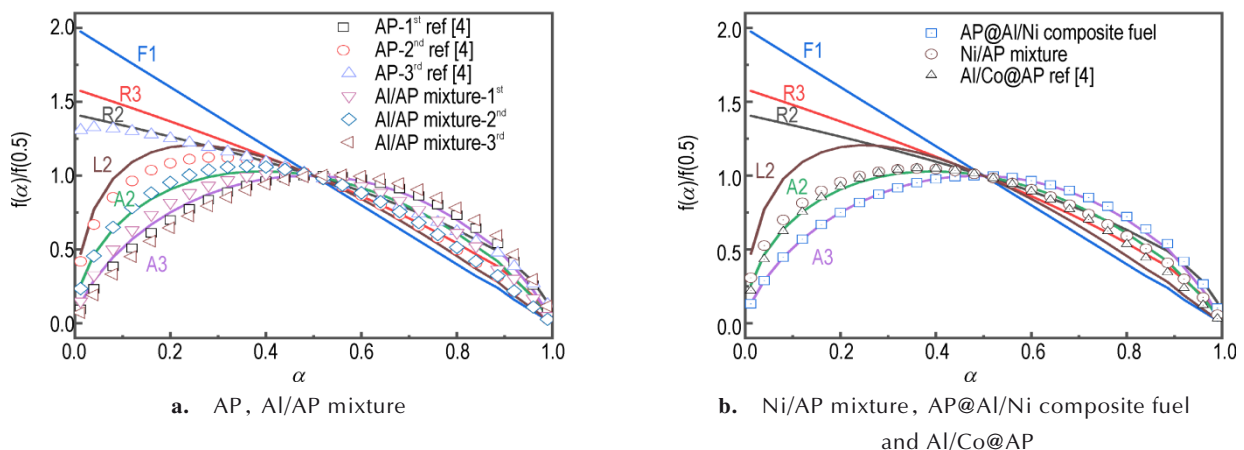


图 7 AP 分解物理模型归一化曲线与理想模型比较图

Fig.7 A comparison of normalized curves of the obtained physical models of AP composites with the ideal models



裂模型(L2);二维(A2)和三维(A3)成核与核生长模型)。由表4可知,通过CKA法计算得到的 $E_a$ 与Friedman法获得的结果基本一致。据文献[23]报道,AP的低温分解过程开始于 $\text{NH}_4^+$ 阳离子向 $\text{ClO}_4^-$ 阴离子的质子转移,且发生在晶体内部孔核结构中,而高温热分解阶段(HTD)分别经历 $\text{NH}_3$ 和 $\text{HClO}_4$ 的吸附和解吸附,其发生在晶体表面,因此与Al/Co添加剂类似<sup>[4]</sup>,Al、Ni、Al/Ni复合物主要影响AP高温分解。其中,Al的加入使AP高温分解反应物理模型由链断裂模型(L2)和相边界控制反应(R2)转变为二维(A2)和三维(A3)成核与核生长模型,Ni和Al/Ni复合物的加入同样使AP分解反应遵循A2和A3模型。相比于A2模型,A3模型具有更大自由度和更快反应速度,因此,在Al/Ni复合物的作用下,AP分解向自由度更高、反应速率更快的模型转变。

在材料凝相分解反应动力学研究中,除动力学参数及物理模型外,还须考虑材料热分解动力学参数存在的“动力学补偿效应”:即Arrhenius方程中指前因子对数 $\ln A$ 与 $E_a$ 间存在的线性关系。补偿效应意味着所研究的分解过程含有同一反应或速率决定步骤,若 $E_a$ - $\ln A$ 数据组不在补偿回归线上或不在该线附近,则表明有不同分解反应历程的发生<sup>[32]</sup>。因此,有必要对比研究不同类型添加剂对AP分解动力学参数补偿效应的影响。将本研究及文献报道的金属间复合物、单一添加剂对AP分解动力学参数指前因子的对数与 $E_a$ 作线性回归,结果见图8。由图8可看出,不同类型添加剂对AP热分解 $E_a$ 与相应指前因子对数之间存在不同“动力学补偿效应”。其中,金属间复合物的添加不会影响补偿线的斜率,即不改变AP分解路径。此外,金属间复合物的加入使反应更不易发生,但是激发能量一旦达到初始反应能垒,分解速率大幅提升,这主要

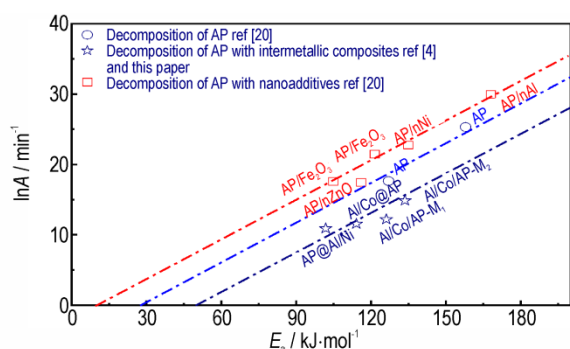


图8 有无添加剂对AP动力学补偿效应的影响<sup>[4, 20]</sup>

Fig.8 Kinetic compensation effects of the decomposition of AP with and without additives<sup>[4, 20]</sup>

由于金属间复合物较单一纳米添加剂具有更较强的催化效应和更高的反应活性。

## 4 结论

采用声共振混合技术制备AP@Al/Ni复合燃料,对复合燃料热分解特性及动力学参数进行研究,得到如下结论。

(1)采用声共振混合工艺制备可得到粒径分布均匀、未团聚的核壳型AP@Al/Ni复合燃料,其粒径分布范围为100~500  $\mu\text{m}$ 。

(2)当AP质量含量为38.90%时,AP@Al/Ni复合燃料具有最高能量密度,反应热达到1621.6  $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

(3)Al、Ni和Al/Ni复合物对AP低温分解影响不大,而对AP高温分解具有显著催化作用。其中Ni和Al/Ni复合物对AP热分解催化效果显著,Ni使得AP高温分解峰从398.7  $^{\circ}\text{C}$ 降低到318.6  $^{\circ}\text{C}$ ,总反应放热量从877.5  $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ 提升到952.3  $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ ,仅提高了9%,而Al/Ni复合物的加入,使AP的高温分解峰温降低了80.1  $^{\circ}\text{C}$ ,总反应放热量提升了744.1  $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

(4)在Al/Ni复合物的作用下,AP分解反应表观活化能为103.9  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,反应步数由三步合并为一步完成,反应向自由度更大、反应速率更快的模型转变。在Al/Ni复合物的作用下,AP的高温段分解物理模型从L2和R2变为A3。

## 参考文献:

- [1] 陈嘉琳, 郭涛, 姚淼, 等. 含不同形貌 $\text{MoO}_3$ 的Al/ $\text{MoO}_3$ 铝热剂的热性能和燃烧性能[J]. 含能材料, 2022, 30(2):121-129. CHEN Jia-lin, GUO Tao, YAO Miao, et al. Thermal properties and combustion properties of Al/ $\text{MoO}_3$  thermite containing  $\text{MoO}_3$  with different morphologies[J]. *Chinese Journal of Energetic Materilas (Hanneng Cailiao)*, 2022, 30(2): 121-129.
- [2] 晋苗苗, 罗运军. NC/Al纳米复合含能材料的制备与表征[J]. 含能材料, 2013, 21(2):230-234. JIN Miao-miao, LUO Yun-jun. Preparation and characterization of NC/Al nano-composite energetic materials[J]. *Chinese Journal of Energetic Materilas (Hanneng Cailiao)*, 2013, 21(2):230-234.
- [3] 李建新, 赵婉君, 闫石, 等. 镁含量对离心雾化铝镁合金粉反应性能的影响[J]. 含能材料, 2021, 29(10):888-896. LI Jian-xin, ZHAO Wan-jun, YAN Shi, et al. Effect of magnesium content on reactive properties of centrifugal atomized aluminum-magnesium alloy powder[J]. *Chinese Journal of Energetic Materilas (Hanneng Cailiao)*, 2013, 29(10):888-896.
- [4] YANG S-L, MENG K-J, YAN Q-L, et al. Thermal reactivity of metastable metal-based fuel Al/Co/AP: Mutual interaction mechanisms of the components. *Fuel*, 2022, 315:123203.

- [5] YANG S-L, MENG K-J, YAN Q-L, et al. Tuning the reactivity of Al-Ni by fine coating of halogen-containing energetic composites [J]. *Defence Technology*, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.dt.2022.01.007>
- [6] LV J-Y, YU J-H, YAN Q L, et al. Unexpected burning rate independence of composite propellants on the pressure by fine interfacial control of fuel/oxidizer [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 388:124320.
- [7] NIE H, PISHARATH S, HNG H H. Reactivity of Al/CuO nanothermite composites with fluoropolymers [J]. *Combustion Science Technology*, 2020:1-17.
- [8] KIM K T, KIM D W, KIM S H, et al. Synthesis and improved explosion behaviors of aluminum powders coated with nano-sized nickel film [J]. *Applied Surface Science*, 2017, 415:104-108.
- [9] WANG J, WANG J, XU K, et al. High-energy Al/graphene oxide/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite fabricated by self-assembly: Evaluation of heat release, ignition behavior, and catalytic performance [J]. *Energetic Materials Frontiers* 2021, 2(1):22-31.
- [10] YAVOR Y, GANY A. Effect of nickel coating on aluminum combustion and agglomeration in solid propellants [C]//44th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit. 2008.
- [11] KUK S W, RYU H J, YU J. Self-propagation combustion behavior with varying Al/Ni ratios in compression-bonded Ni-sputtered Al foil multilayers [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2014, 45(12): 5691-5698.
- [12] ZANOTTI C, GIULIANI P, MAGLIA F. Combustion synthesis of Co-Al and Ni-Al systems under reduced gravity [J]. *Intermetallics*, 2006, 14(2):213-219.
- [13] YANG S-L, WANG S-Z, YAN Q-L, et al. Fabrication and combustion behavior of high volumetric energy density core-shell Si/Ta -based nano-energetic composites [J]. *Journal of Alloys Compounds*, 2021, 887:161443.
- [14] 姚冰洁, 郑晓东, 邱少君, 等. Cu/Al 复合材料的制备及其对 RDX 热分解性能的影响 [J]. *含能材料*, 2019, 27(7):616-621.  
YAO Bing-jie, ZHENG Xiao-dong, QIU Shao-jun, et al. Preparation of Cu/Al composite and its effect on the thermal decomposition properties of RDX [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2019, 27(7):616-621.
- [15] FISCHER S, GRUBELICH M. A survey of combustible metals, thermites, and intermetallics for pyrotechnic applications [C]//32nd Joint Propulsion Conference and Exhibit, 1996.
- [16] BOYD E, HOUIM R, KUO K K. Ignition and combustion of nickel coated and uncoated aluminum particles in hot post-flame environment [J]. *International Journal of Energetic Materials and Chemical Propulsion*, 2012, 11(1):1-16.
- [17] SHAFIROVICH E, BOCANEGRA PE, CHAUVEAU C, et al. Ignition of single nickel-coated aluminum particles [J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2005, 30(2):2055-2062.
- [18] ANDRZEJAK T, SHAFIROVICH E, VARMA A. Ignition mechanism of nickel-coated aluminum particles [J]. *Combustion and Flame*, 2007, 150(1-2):60-70.
- [19] NASEEM H, YERRA J, MURTHY H, et al. Ageing studies on AP/HTPB based composites solid propellants [J]. *Energetic Materials Frontiers*, 2021, 2(2):111-124.
- [20] YAN Q-L, ZHAO F Q, DELUCA L T, et al. Catalytic effects of nano additives on decomposition and combustion of RDX-, HMX-, and AP-based energetic compositions [J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2016, 57:75-136.
- [21] DUAN H, LIN X, LI F, et al. Synthesis of Co nanoparticles and their catalytic effect on the decomposition of ammonium perchlorate\* [J]. *Chinese Journal Chemical Engineering*, 2008, 16(2): 325-328.
- [22] PEREZ-MAQUEDA L A, CRIADO J M, SANCHEZ-JIMENEZ P E. Combined kinetic analysis of solid-state reactions: a powerful tool for the simultaneous determination of kinetic parameters and the kinetic model without previous assumptions on the reaction mechanism [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2006, 110(45):12456-12462.
- [23] BOLDYREV VV. Thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Thermochim Acta*, 2006, 443(1):1-36.
- [24] LIU L, LI F, TAN L, et al. Effects of nanometer Ni, Cu, Al and NiCu powders on the thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2004, 29(1):34-38.
- [25] WANG J, WEI C, PANG H, et al. Facile synthesis of mono-dispersive hierarchical nickel-based microspheres as potential catalysts [J]. *Catalysis Communications*, 2011, 12(11): 1031-1036.
- [26] GROMOV A, STROKOVA Y, KABARDIN A, et al. Experimental study of the effect of metal nanopowders on the decomposition of HMX, AP and AN [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2009, 34(6):506-512.
- [27] AN T, HE W, YAN Q-L, et al. Thermal behavior and thermolysis mechanisms of AP under the effects of GO-doped complexes of triaminoguanidine [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122:26956-26964.
- [28] LIU Y, LIU J, JIANG W, et al. Effect of nano Ni/CNTs on thermal decomposition and combustion performance of AP/HTPB propellants [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2008, 31(4):363-367.
- [29] YAN Q-L, Zeman S, ZHANG J G, et al. Multi-stage decomposition of 5-aminotetrazole derivatives: Kinetics and reaction channels for the rate-limiting steps [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16(44):24282-24291.
- [30] ZHU Y L, HUANG H, REN H, et al. Effects of aluminum nanoparticles on thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Journal of the Korean Chemical Society*, 2013, 57(1):109-114.
- [31] 李淑芬, 江治, 赵风起, 等. 纳米金属粉对高氯酸铵热分解动力学的影响 [J]. *化学物理学报*, 2004, 17(5):623-628.  
LI Shu-fen, JIANG Zhi, ZHAO Feng-qi, et al. The effect of nano metal powders on the thermal decomposition kinetics of ammonium perchlorate [J]. *Chinese Journal of Chemical Physics*, 2004, 17(5): 623-628.
- [32] 张冬梅, 郑朝民, 衡淑云, 等. 含 RDX 高能硝胺发射药的热分解动力学补偿效应 [J]. *火炸药学报*, 2014, 37(3):82-85.  
ZHANG Dong-mei, ZHENG Chao-min, HENG Shu-yue, et al. Thermal decomposition kinetic compensation effect of high energy nitroamine gun propellants containing RDX [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2014, 37(3): 82-85.

## Preparation and Thermal Reactivity of AP@Al/Ni Composite Fuel

**YANG Su-lan, NIE Hong-qi, YAN Qi-long**

*(Science and Technology on Combustion, Internal Flow and Thermo-Structure Laboratory, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)*

**Abstract:** To solve the problems of igniting difficulty and combustion agglomeration, modification of Al powder by alloying and oxidant coating was studied. AP@Al/Ni composite fuels were prepared by acoustic resonance mixing technique. The heats of reaction of the composite fuels with different ammonium perchlorate (AP) contents were measured using a bomb calorimeter. The morphology characteristics of the optimized AP@Al/Ni composite fuel were analyzed by SEM. The thermal reactivity of AP, Al/AP mixture, Ni/AP mixture, and AP@Al/Ni composite fuel were comparatively studied by DSC/TG. The effects of additives including Al, Ni, and Al/Ni composite on the thermal decomposition kinetic parameters of AP were evaluated by the non-isothermal kinetic method. The results show that the heat of reaction of the composite fuel reaches its maximum when the mass content of AP is 38.90%, which is considered as the optimal content of AP in the formula. Compared with Al and Ni, the Al/Ni composite has the most significant influence on the thermal decomposition of AP, which reduces the peak temperature of AP in high temperature decomposition by 76.9 °C and increases the heat release by 84.8%. The apparent activation energy of AP decomposition in AP@Al/Ni composite fuel that obtained by Friedman method is 103.9 kJ·mol<sup>-1</sup>, and this process obeys the three-dimensional random nucleation and nucleus growth (A3) model.

**Key words:** Al/Ni composite; thermal decomposition; energetic composite fuel; reaction kinetics; catalytic effect

**CLC number:** TJ55; V512

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2022029

(责编: 王馨逸)