

文章编号: 1006-9941(2024)10-1049-09

## Al@TiO<sub>2</sub>/KClO<sub>4</sub>含能药剂的制备及反应性能

佟乐乐<sup>1,2</sup>, 先明春<sup>1,2</sup>, 毛健<sup>3</sup>, 陈茂<sup>4</sup>, 成琦<sup>1</sup>, 胡建举<sup>1</sup>, 周杨<sup>1</sup>

(1. 四川航天川南火工技术有限公司, 四川 泸州 646000; 2. 先进火工品技术创新中心, 四川 泸州 646000; 3. 四川大学 材料科学与工程学院, 四川 成都 610064; 4. 火箭军装备部驻某地代表室, 四川 泸州 646000)

**摘要:** 为了提高Al/KClO<sub>4</sub>烟火药的反应性能,减小点火器输出压力散差,采用原位置换法制备了核壳结构Al@TiO<sub>2</sub>含能粒子,并用湿混造粒的方法制备了Al@TiO<sub>2</sub>/KClO<sub>4</sub>烟火药。分别采用扫描电镜(SEM)、X射线衍射仪(XRD)、差热-热重联用仪(TG-DSC)、量热仪研究了Al@TiO<sub>2</sub>/KClO<sub>4</sub>药剂的微观形貌、成分组成、热分解性能与燃烧性能。采用密闭爆发器分别测试了Al/KClO<sub>4</sub>及Al@TiO<sub>2</sub>/KClO<sub>4</sub>药剂的输出压力,并对输出压力均值和标准差进行了对比。结果表明,采用原位置换法成功制备了核壳结构Al@TiO<sub>2</sub>复合颗粒,基于该颗粒制备的Al@TiO<sub>2</sub>/KClO<sub>4</sub>药剂表观活化能降低18%,燃烧热略低于Al/KClO<sub>4</sub>,TiO<sub>2</sub>壳层的存在提升了Al和KClO<sub>4</sub>的反应性能,Al@TiO<sub>2</sub>/KClO<sub>4</sub>药剂的输出压力标准差为0.13,较Al/KClO<sub>4</sub>药剂的输出压力标准差0.28显著降低。

**关键词:** Al@TiO<sub>2</sub>含能粒子;烟火药;原位置换法;输出压力

中图分类号: TJ55;O64

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2024149

## 0 引言

铝粉活性高,能量密度大(30460 J·g<sup>-1</sup>),不仅可以作为铝热剂、烟火药等的高能组分,也可以作为添加剂显著改善B/KNO<sub>3</sub>等的燃烧性能<sup>[1]</sup>,是火炸药中应用最为广泛的含能金属材料<sup>[2]</sup>。其中,Al/KClO<sub>4</sub>烟火药由于爆热高、建压速度快,通常作为主装药用于点火器等各类航天火工装置中。然而,铝粉作为一种活泼金属材料,其表面存在Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>钝化层,受氧化层厚度、熔点差异大等的影响,铝粉在发生燃烧和爆轰时具有复杂的反应动力学过程,因此Al/KClO<sub>4</sub>药剂的输出热量与压力受到粒径<sup>[3]</sup>、密度、装药量、装药壳体体积、点火方式等多种因素的影响<sup>[4-6]</sup>,易出现输出压力散差大<sup>[7]</sup>、老化试验后性能下降等问题<sup>[8]</sup>,增加了航天火工装置的设计难度。

为了抑制铝粉表面Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>钝化层的生长,提升铝粉的抗老化与反应性能,目前常用的方法主要有惰性气体保护与表面改性防护2种<sup>[9-10]</sup>,由于铝粉作为含能材料使用时常与KClO<sub>4</sub>等强氧化剂混合使用,高氯酸盐会显著降低铝反应体系的活化能<sup>[11]</sup>,无法通过惰性气体保护的形式抑制Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的生长和Al的提前反应,因此利用表面改性技术在Al表面包覆一层起保护作用的壳层就成为了提升微纳米含能Al粉抗氧化性能的首选方法,包括炭<sup>[12]</sup>、聚合物<sup>[13]</sup>、推进剂<sup>[14]</sup>、过渡金属<sup>[15]</sup>以及金属氧化物<sup>[16]</sup>在内的多种材料均可以作为包覆材料并取得了良好的抗氧化效果。Zhang等<sup>[17]</sup>采用原位包覆的工艺制备了微纳米Al@AP复合颗粒,大幅提升了微纳米铝粉的反应性能,点火延迟时间下降69.58%,燃速提高69.87%。徐向远等<sup>[18]</sup>采用先置换后化学镀的方法制备了Al@Co核壳粒子,该复合含能粒子通过Al和Co之间的高温自蔓延合成反应释放大量的热,既提升了Al的抗氧化能力又加快了Al的反应速度。Zhang等<sup>[19]</sup>采用湿化学法成功制备了Al@CuO核壳结构颗粒,该复合颗粒由于存在Al和CuO间的固相扩散反应使得其反应起始温度与反应活化能远小于纯Al颗粒与CuO的反应活化能。Sun等<sup>[20]</sup>采用生物聚合工艺制备了纳米Al@CuO核壳结

收稿日期: 2024-06-13; 修回日期: 2024-08-30

网络出版日期: 2024-09-13

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项(2024)

作者简介: 佟乐乐(1990-),男,高级工程师,主要从事先进航天火工技术研究。e-mail: tonglele0@163.com

通信联系人: 先明春(1982-),男,博士研究生,研究员,主要从事先进航天火工技术研究。e-mail: 85742506@qq.com

引用本文: 佟乐乐,先明春,毛健,等. Al@TiO<sub>2</sub>/KClO<sub>4</sub>含能药剂的制备及反应性能[J]. 含能材料, 2024, 32(10):1049-1057.TONG Le-le, XIAN Ming-chun, MAO Jian, et al. Preparation and Reaction Properties Research of Al@TiO<sub>2</sub>/KClO<sub>4</sub> Energetic Pyrotechnic Composition[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2024, 32(10):1049-1057.

构颗粒, 该颗粒不仅稳定性更高, 其燃烧热是传统纳米铝粉的 1.2 倍, 燃速也提升了 5 倍。An 等<sup>[21]</sup>采用自组装法制备了 Al@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合颗粒, 该核壳结构颗粒具有更高的能量密度和更低的激光点火能量阈值, 使其在激光点火领域极具应用前景。Yu 等<sup>[22]</sup>采用磁控溅射的方法制备了 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Al 核壳结构颗粒, 该复合颗粒具有良好的疏水性能, 实验表明其水下点火性能及能量释放显著优于 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Al 机械混合颗粒。Li 等<sup>[23-24]</sup>采用原位置换法制备出了 Al@TiO<sub>2</sub> 核壳结构复合材料, 该复合颗粒中 TiO<sub>2</sub> 机械强度高, 既可以有效阻止 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧化层的生成与剥离, 又可以为内部 Al 核提供足够的体积膨胀与收缩空间, 大幅提升了 Al 的抗腐蚀性能。目前针对 Al@TiO<sub>2</sub> 核壳结构复合材料的研究主要集中在其光电性能提升上<sup>[25-26]</sup>, 尚无针对 Al@TiO<sub>2</sub> 作为含能材料使用时的反应及输出性能的研究。

为此, 本研究以精确控制 Al/KClO<sub>4</sub> 药剂的输出压力散差为目标, 首先, 通过原位置换法制备 Al@TiO<sub>2</sub> 核壳结构复合颗粒, 利用扫描电镜与 X 射线衍射测试分析 Al@TiO<sub>2</sub> 颗粒的微观结构与成分; 在此基础上, 制备 Al@TiO<sub>2</sub>/KClO<sub>4</sub> 药剂, 并对该药剂的热反应性能、燃烧热与输出性能与现有 Al/KClO<sub>4</sub> 药剂进行对比, 从而研究总质量 5% 对 Al/KClO<sub>4</sub> 药剂的输出性能的影响。

## 1 实验部分

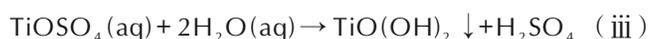
### 1.1 试剂与仪器

试剂: 球磨片状铝粉, 平均粒径 50 μm, 哈尔滨东轻金属粉公司; 硫酸氧钛-硫酸水合物 (TiOSO<sub>4</sub>·xH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·xH<sub>2</sub>O), 93%, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 硫酸 (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), 成都科隆化工试剂厂, 高氯酸钾 (KClO<sub>4</sub>), 上海恒信化学试剂公司, 硝化棉 (NC), 四川北方硝化棉公司。

仪器: SDT Q600 型差热-热重联用仪, 美国 TA 仪器公司; WS-C503 型自动氧弹式量热仪, 长沙瑞祥; Nova Nano SEM 450 型扫描电子显微镜, 美国 FEI 公司, XRD-6100 型 X 射线衍射仪, 日本岛津仪器有限公司, KISTLER 6904 型压力传感器, 瑞士 Kistler 公司。

### 1.2 样品制备

(1) Al@TiO<sub>2</sub> 的制备: 铝粉表面原位包覆 TiO<sub>2</sub> 的原理如下所示<sup>[23]</sup>:



即将铝粉表面的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 利用 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶解后实现 TiO(OH)<sub>2</sub> 在 Al 表面的附着, 当铝粉表面附着完整的 TiO(OH)<sub>2</sub> 后, 表面残余的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 隔离, 反应停止, 随后干燥过程中 TiO(OH)<sub>2</sub> 失水形成 TiO<sub>2</sub> 附着层, 最终形成 TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al 的多层结构。根据前期研究<sup>[27]</sup>, TiOSO<sub>4</sub> 的添加量过少时, TiO<sub>2</sub> 无法完成对铝粉的包覆, 而 TiOSO<sub>4</sub> 的添加量过高时, 会额外生成 TiO(OH)<sub>2</sub> 并最终在铝粉颗粒间形成 TiO<sub>2</sub> 糊状产物。经过不同 TiOSO<sub>4</sub> 添加量的试验结果对比, 0.06 g·mol<sup>-1</sup> 为最优 TiOSO<sub>4</sub> 的添加量。设计具体工艺如下: 室温下在 800 mL 去离子水中加入 0.06 g 硫酸氧钛和 15 g 浓度为 1 mol 硫酸溶液, 搅拌至澄清后加入 0.675 g 铝粉, 经过 60 min 的搅拌后, 抽滤并用酒精洗涤 3 次, 然后将得到的样品在 70 °C 下真空干燥 12 h, 获得 Al@TiO<sub>2</sub> 颗粒样品。

(2) Al/KClO<sub>4</sub> 药剂制备: 按照 35:65 的质量分数比分别称取 Al、KClO<sub>4</sub>, 采用折混法<sup>[6]</sup>将 Al 和 KClO<sub>4</sub> 均匀混合, 按照总质量 3% 称取硝化棉 (NC), 按照总质量 5% 配置丙酮-硝化棉溶液, 加入混合好的 Al/KClO<sub>4</sub> 中进行湿混, 混合均匀的 Al/KClO<sub>4</sub> 药剂采用 30 目造粒筛进行造粒, 完成造粒的混合药放入 (60±2) °C 恒温烘箱内干燥 4 h 完成 Al/KClO<sub>4</sub> 药剂的制备。

(3) Al@TiO<sub>2</sub>/KClO<sub>4</sub> 药剂制备: 采用与 (ii) 中相同的组分配比及工艺方案, 将 Al@TiO<sub>2</sub>、KClO<sub>4</sub> 制备 Al@TiO<sub>2</sub>/KClO<sub>4</sub> 药剂。

### 1.3 性能表征

采用扫描电子显微镜配合能谱分析 (EDS) 进行 Al@TiO<sub>2</sub> 颗粒的微观形貌及元素的分析。

采用 X 射线衍射仪对 Al@TiO<sub>2</sub> 颗粒进行物相表征, 设置参数为步进测量方式, 2θ 测试角度为 10°~80°, 扫描速度为 10 °·min<sup>-1</sup>。

采用差热-热重联用仪分别测试 Al/KClO<sub>4</sub> 与 Al@TiO<sub>2</sub>/KClO<sub>4</sub> 药剂的热分解性能, 样品质量为 (3±0.1) mg, 氮气气氛, 流量为 30 mL·min<sup>-1</sup>, 升温速率为 5, 10, 15, 20 °C·min<sup>-1</sup>, 测试温度为 20~1000 °C。为了评估不同药剂反应动力学上的差异, 基于不同升温速率下放热特征的变化进行反应动力学分析, 并通过式 (1) 的 Kissinger 法<sup>[28]</sup> 和式 (2) 计算其反应活化能与活化焓:

$$\ln \frac{\beta}{T_p^2} = \ln \frac{AR}{E_a} - \frac{E_a}{RT_p} \quad (1)$$

$$\Delta H = E_a - R \cdot T_p \quad (2)$$

式中,  $\beta$  为升温速率,  $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ ;  $T_p$  为峰值温度,  $\text{K}$ ;  $R$  为通用气体常数,  $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ;  $A$  为指前因子,  $E_a$  为活化能,  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $\Delta H$  为活化焓,  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。以  $\ln \frac{\beta}{T_p^2}$  作为纵坐标, 以  $\frac{1}{T_p}$  为横坐标作线性拟合, 拟合直线的斜率与  $R$  的乘积即表观活化能。

采用氧弹式量热仪分别测试 Al/KClO<sub>4</sub> 与 Al@TiO<sub>2</sub>/KClO<sub>4</sub> 药剂的燃烧热, 样品质量为  $(0.2 \pm 0.01) \text{ g}$ , 氧气气氛。

#### 1.4 输出压力测试

为了研究 Al/KClO<sub>4</sub> 与 Al@TiO<sub>2</sub>/KClO<sub>4</sub> 药剂输出压力的差异, 设计了如图 1 所示的测试样机, 记为输出压力测试试验件。其中 Al/KClO<sub>4</sub> 的装药质量为  $150 \text{ mg}$ , 装药直径为  $5 \text{ mm}$ , 高度为  $2.5 \text{ mm}$ , 装药密度为  $1.6 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

采用  $10 \text{ mL}$  密闭爆发器(图 2)连接压力传感器进行输出压力测试, 记录每发样机的  $p-t$  曲线。

## 2 结果与讨论

### 2.1 微观形貌与成分分析

为研究 Al@TiO<sub>2</sub> 微观形貌与组分, 分别对球磨片

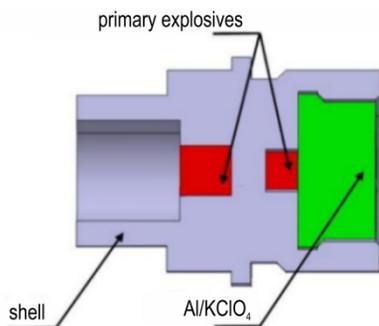


图 1 药剂输出压力测试样机示意图

Fig.1 Schematic structure of pressure testing initiator

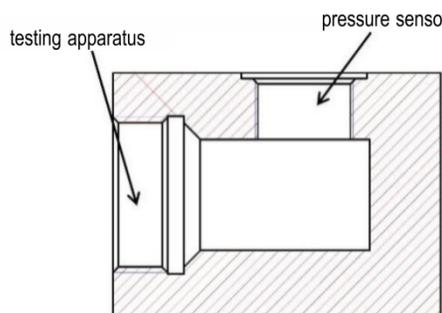


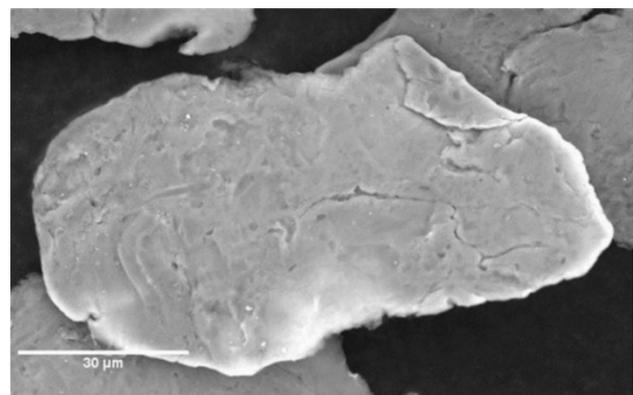
图 2 密闭测试爆发器示意图

Fig.2 Schematic diagram of closed bomb apparatus

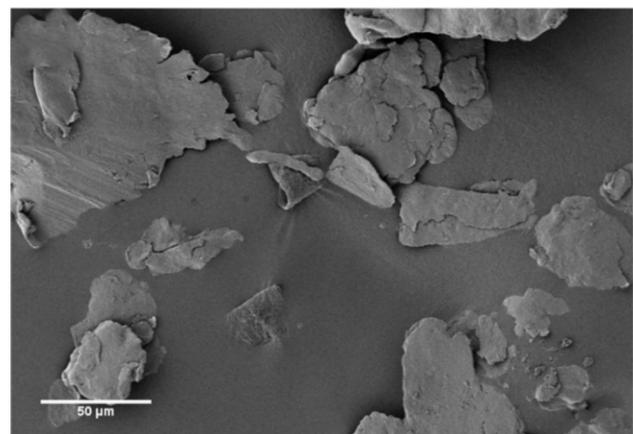
状铝粉与 Al@TiO<sub>2</sub> 颗粒进行了 SEM 及 EDS 对比分析。微观形貌如图 3 所示。可以看到, 原始的球磨片状铝粉尺寸为几十到几百微米, 尺寸及形貌差异比较大, 边界粗糙; 经过  $60 \text{ min}$  原位置换反应后, 其表面变光滑, 出现针状和颗粒状的附着物(如图 3b 所示)。

球磨片状铝粉及 Al@TiO<sub>2</sub> 颗粒的 EDS 面扫图如图 4 所示。包覆前的球磨铝粉的 EDS 面扫如图 4a 所示, 可以看到其表面元素显示为 Al 和 O 元素信号, 证明了 Al 颗粒表明存在有 Al 的氧化物, 推测为 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 表面没有明显的 Ti 元素分布, 表明原始的球磨铝粉中不存在 Ti 或 Ti 的氧化物。经过  $60 \text{ min}$  反应后的 Al@TiO<sub>2</sub> 颗粒 EDS 测试如图 4b 所示, 可以看到 Al@TiO<sub>2</sub> 颗粒边界清晰, 颗粒表面除了有较强的 Al 和 O 元素信号外, 出现了明显的 Ti 信号, 这表明在片状铝粉表面实现了 TiO<sub>2</sub> 的附着。

通过对 EDS 谱线图的分析(图 5), Al@TiO<sub>2</sub> 颗粒表面检测到了 Al、O、Ti 元素, 质量分数分别为  $82.4\%$ ,



a. without TiO<sub>2</sub> coatings



b. with TiO<sub>2</sub> coatings

图 3 包覆前后铝粉微观形貌图

Fig.3 The morphology of Al powders with and without TiO<sub>2</sub> coatings

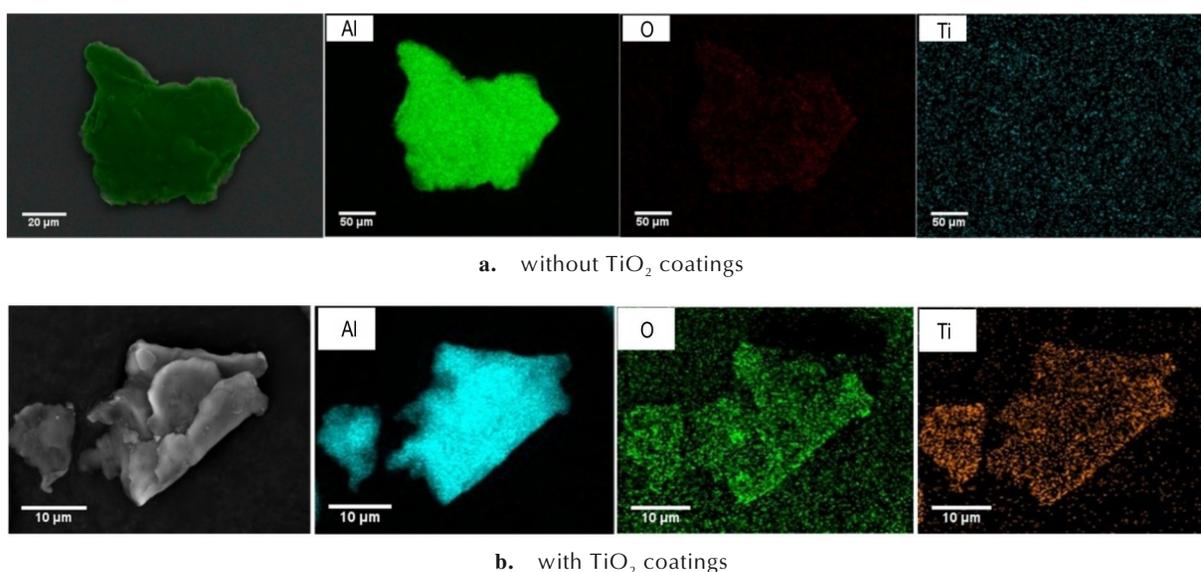
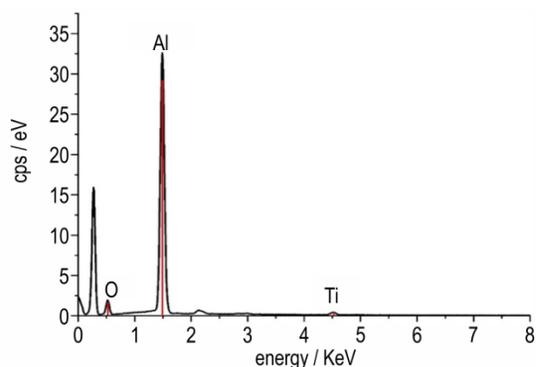
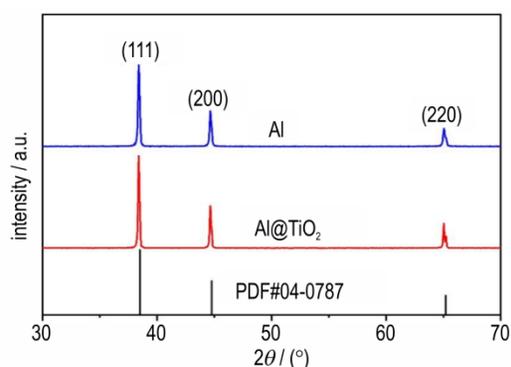
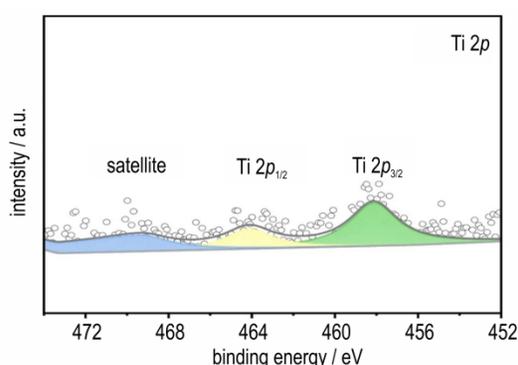


图4 包覆前后铝粉EDS面扫图

Fig.4 EDS mapping of Al powders with and without TiO<sub>2</sub> coating图5 Al@TiO<sub>2</sub>颗粒能谱分析Fig.5 EDS analysis of Al@TiO<sub>2</sub> core-shell particle

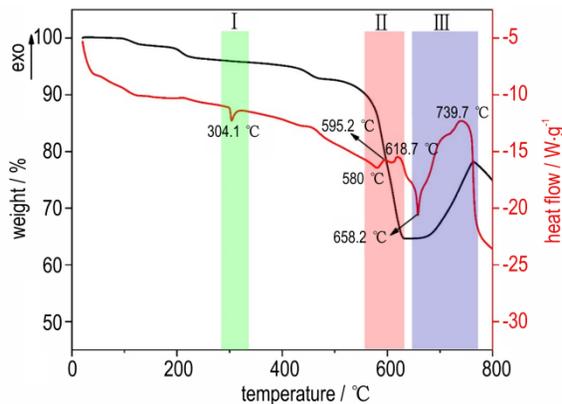
13.82%与3.78%,可以看到,Ti元素在片状铝粉表面含量较少。

为了进一步分析Al颗粒的元素组成,对制备的Al@TiO<sub>2</sub>颗粒进行了XRD测试,结果如图6所示。可以看到,出现的38.5°、44.7°、65.1°的衍射峰分别对应为Al的(1 1 1)、(2 0 0)、(2 2 0)晶面(PDF#04-0787),而图6的谱图中未出现明显的Ti衍射峰,产生这种现象的原因可能是样品制备过程中未经过煅烧,TiO<sub>2</sub>以无定形态存在于铝粉表面,使得XRD扫描过程未出现TiO<sub>2</sub>的衍射峰。为了确认TiO<sub>2</sub>相的存在,进一步对Al@TiO<sub>2</sub>颗粒进行了XPS分析,结果如图7所示,由图7可以看到出现了458.1,464.1 eV和469.4 eV的峰,根据Biesinger等<sup>[29]</sup>的研究可知,上述峰分别对应于TiO<sub>2</sub>中的Ti 2p<sub>3/2</sub>,Ti 2p<sub>1/2</sub>以及卫星峰,据此推断证明Al颗粒表面存在有TiO<sub>2</sub>。

图6 Al@TiO<sub>2</sub>颗粒XRD谱图Fig.6 XRD patterns of Al@TiO<sub>2</sub> particle图7 Al@TiO<sub>2</sub>颗粒XPS谱图Fig.7 XPS patterns of Al@TiO<sub>2</sub> particle

## 2.2 Al/KClO<sub>4</sub>及Al@TiO<sub>2</sub>/KClO<sub>4</sub>药剂热分解性能分析

为了研究TiO<sub>2</sub>对Al和KClO<sub>4</sub>反应过程的影响,首先对片状铝粉制备的Al/KClO<sub>4</sub>药剂的热分解过程进行试验研究,其TG-DSC曲线如图8所示。通过图8可

图8 Al/KClO<sub>4</sub>体系TG-DSC曲线Fig.8 TG-DSC curves of Al/KClO<sub>4</sub>

以看到,反应初期即有失重且在200℃时失重加快,此阶段应为药剂中作为粘结剂的硝化棉(NC)受热分解造成,550℃后样品经历了快速失重后重量快速增加最后再次失重的过程,产生这种现象主要是KClO<sub>4</sub>分解、Al与KClO<sub>4</sub>反应以及Al自身发生氧化还原反应共同作用的结果。通过热流变化曲线可以看到Al/KClO<sub>4</sub>药剂的反应过程主要包括了三个明显的吸放热阶段,这与Fahd等<sup>[30]</sup>对NC/Al/KClO<sub>4</sub>体系的热分解反应过程研究结果相吻合。根据Pourmortazavi等<sup>[31-33]</sup>对硝化棉以及Al/KClO<sub>4</sub>的反应过程的研究,上述3个吸放热过程涉及到的反应过程如下:

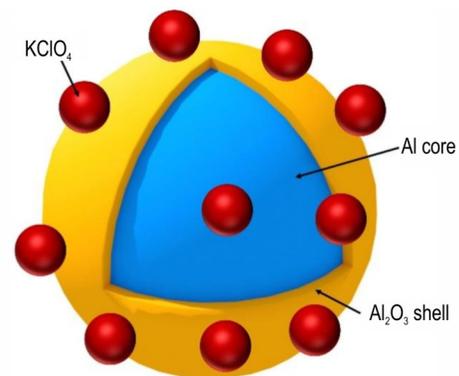
(I) 304℃的吸热峰对应的为KClO<sub>4</sub>晶型由正交晶系转变为立方晶系时的吸热过程;

(II) 550~650℃范围内有多个吸放热峰,其中580℃对应的吸热峰为KClO<sub>4</sub>熔化的吸热过程<sup>[34]</sup>。KClO<sub>4</sub>熔化后与Al颗粒的接触表面积快速增大,O<sup>2-</sup>离子和Al原子相互扩散,其过程如图9所示,即595.2℃对应的放热峰对应的Al颗粒与液相KClO<sub>4</sub>的表面氧化还原反应,根据Pourmortazavi的研究,推断其反应过程如下<sup>[31]</sup>:

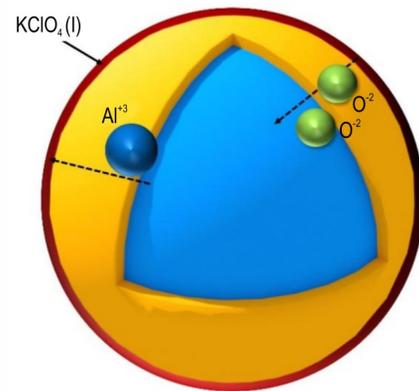


此后,在618.7℃再次出现一个放热峰,根据Jia等<sup>[35]</sup>的研究,在610℃附近KClO<sub>4</sub>开始分解,因此该放热峰对应为KClO<sub>4</sub>受热分解反应,生成KCl和O<sub>2</sub>。

(III) 650~750℃范围内有一个吸热和一个放热峰,其中658.2℃处的吸热峰对应Al颗粒的熔点,此时剩余的Al逐渐受热熔化,根据Prasanth等<sup>[36-38]</sup>的研究,熔化后的Al反应过程如图10所示,经过前期反应后剩余的Al颗粒表面包覆有一层致密的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>氧化壳,液态Al核和表面的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>壳层间发生表面异相反应(HSR)使Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>氧化层继续增厚,随着更多的Al变



a. initial state

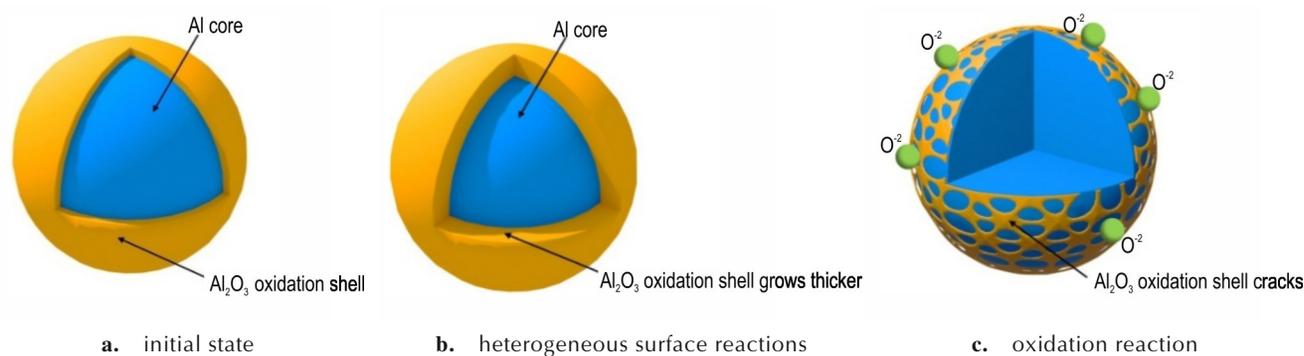
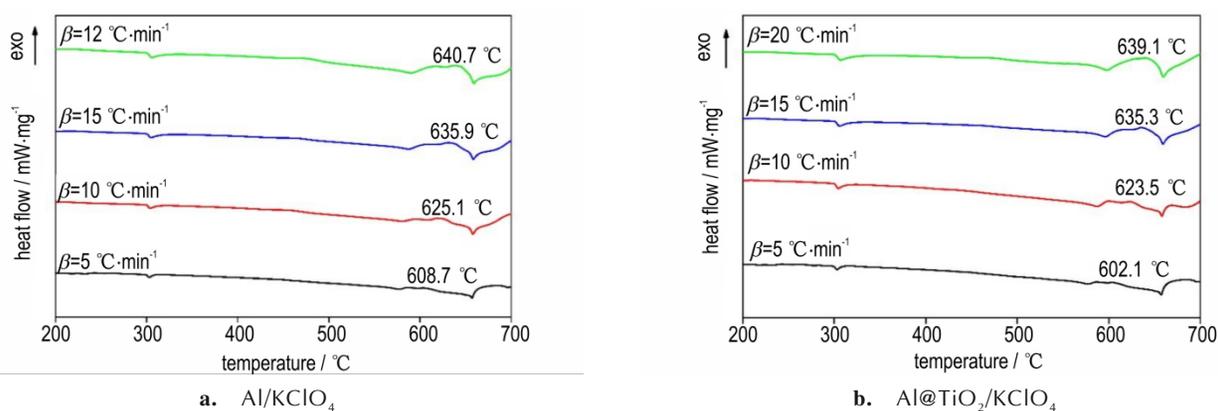


b. surface oxidation reaction

图9 Al-液态KClO<sub>4</sub>反应机理Fig.9 Schematic of Al and KClO<sub>4</sub> liquids

为液态,其密度变小体积变大,与此同时无定形Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>在700℃左右的高温下将转变为γ,δ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>也会产生密度变化,上述过程密度差产生的内部应力最终使Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>氧化层出现裂纹,从而使内部的Al与外部的O<sup>2-</sup>离子接触发生强烈的燃烧,对应了739.7℃处的放热峰,与之对应重量快速增加,表明此时反应体系中气相大量反应生成了固相产物。

由上述Al/KClO<sub>4</sub>药剂热分解反应的分析可知,Al和KClO<sub>4</sub>反应主要位于550~650℃范围内,为了研究TiO<sub>2</sub>对Al/KClO<sub>4</sub>药剂的反应影响,分别对Al/KClO<sub>4</sub>和Al@TiO<sub>2</sub>/KClO<sub>4</sub>两种不同药剂在5℃,10℃,15℃,20℃四种升温速度下的热分解反应进行分析,其DSC曲线如图11所示,可以看到,Al@TiO<sub>2</sub>/KClO<sub>4</sub>药剂中KClO<sub>4</sub>的晶型转化温度、熔化温度以及铝的熔化温度均与片状铝粉基本相同,这表明核壳结构的Al@TiO<sub>2</sub>颗粒基本不会影响药剂各相的物理性能,随着升温速度的增加,片状铝粉和KClO<sub>4</sub>的反应峰温从608.7℃上升至640.7℃,而Al@TiO<sub>2</sub>颗粒与KClO<sub>4</sub>的反应峰温从602.1℃上升至639.1℃。

图 10 Al 颗粒燃烧机理<sup>[37]</sup>Fig.10 Schematic of Al combustion mechanism<sup>[37]</sup>图 11 不同升温速率下 Al/KClO<sub>4</sub> 和 Al@TiO<sub>2</sub>/KClO<sub>4</sub> 体系的 DSC 曲线Fig.11 DSC curves of Al/KClO<sub>4</sub> and Al@TiO<sub>2</sub>/KClO<sub>4</sub> at different heating rate

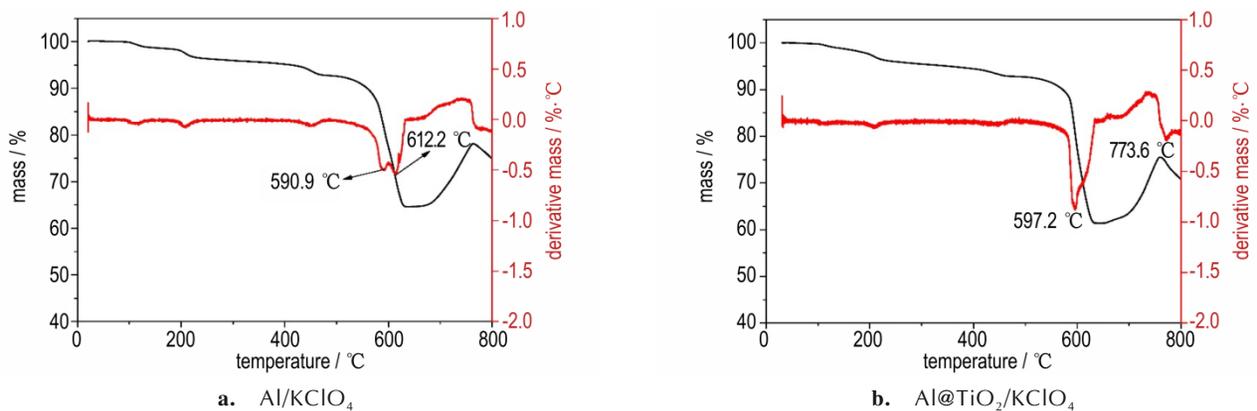
采用 1.3 节中的公式(1)、(2)分别计算 Al/KClO<sub>4</sub> 与 Al@TiO<sub>2</sub>/KClO<sub>4</sub> 药剂的表现活化能与活化焓, 结果如表 1 所示。

由表 1 可以看到, 不同样品的线性相关系数  $r$  均接近于 1, 结果可信。通过两种含能体系的表现活化能与活化焓对比可知, Al@TiO<sub>2</sub>/KClO<sub>4</sub> 的表现活化能与活化焓显著降低, 这表明 TiO<sub>2</sub> 的存在降低了 Al 和 KClO<sub>4</sub> 的反应能量。根据相关研究<sup>[39]</sup>, 产生这种现象的原因是, 作为壳层的 TiO<sub>2</sub> 与核心的 Al 会在 580 °C 左右发生铝热反应, 生成 Ti<sub>3</sub>Al, 生成的 Ti<sub>3</sub>Al 会继续与核心的 Al 反应生成 TiAl, 这两个过程均为放热反应, 为后续的 Al 和 KClO<sub>4</sub> 的反应提供了额外的热量, 最终使得快速发生氧化反应。

表 1 Al/KClO<sub>4</sub> 与 Al@TiO<sub>2</sub>/KClO<sub>4</sub> 药剂活化能Table 1 The enthalpy energy of Al/KClO<sub>4</sub> and Al@TiO<sub>2</sub>/KClO<sub>4</sub>

samples	$T_p / ^\circ\text{C}$				Kissinger method		
	5	10	15	20	$E_a / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$r$	$\Delta H / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
Al/KClO <sub>4</sub>	608.7	625.1	635.9	640.7	126.5	0.9927	121.3
Al@TiO <sub>2</sub> /KClO <sub>4</sub>	602.1	623.5	635.3	639.1	104.1	0.9902	98.9

为了进一步研究 Al/KClO<sub>4</sub> 和 Al@TiO<sub>2</sub>/KClO<sub>4</sub> 两种含能体系的热分解特性, 在 10 °C·min<sup>-1</sup> 升温速率下对 Al/KClO<sub>4</sub> 和 Al@TiO<sub>2</sub>/KClO<sub>4</sub> 进行了 TG 测试, 两种含能体系的 TG 曲线如图 12 所示。由图 12 可以看出, 550~650 °C 范围内 Al/KClO<sub>4</sub> 具有两个质量损失阶段, 590.9 °C 对应 Al 和 KClO<sub>4</sub> 的反应, 612.2 °C 对应 KClO<sub>4</sub> 的分解; 与之不同的是 Al@TiO<sub>2</sub>/KClO<sub>4</sub> 仅有一个质量损失阶段, 根据 Jinn-Shing<sup>[40]</sup> 的研究, 金属氧化物的存在使得 KClO<sub>4</sub> 中氧离子更容易发生迁移作用, 加快 KClO<sub>4</sub> 的分解, 因此 Al@TiO<sub>2</sub>/KClO<sub>4</sub> 中 KClO<sub>4</sub> 的分解温度提前, 在 TG 曲线上表现为 KClO<sub>4</sub> 分解与 Al-KClO<sub>4</sub> 反应叠加为如图 12b 所示的 597.2 °C 时的一个质量损失峰。

图 12 Al/KClO<sub>4</sub>和Al@TiO<sub>2</sub>/KClO<sub>4</sub>体系的TG曲线Fig.12 TG curves of Al/KClO<sub>4</sub> and Al@TiO<sub>2</sub>/KClO<sub>4</sub> samples

通过上述分析可知,核壳结构Al@TiO<sub>2</sub>中的TiO<sub>2</sub>壳层一方面与核心Al发生铝热反应,一方面又会促进KClO<sub>4</sub>的分解,而上述两个反应均为放热反应,为后续的Al/KClO<sub>4</sub>的反应提供了额外的热量,最终实现Al/KClO<sub>4</sub>反应能量的降低。

### 2.3 Al/KClO<sub>4</sub>及Al@TiO<sub>2</sub>/KClO<sub>4</sub>药剂燃烧性能分析

为了研究TiO<sub>2</sub>对Al和KClO<sub>4</sub>燃烧性能的影响,将Al/KClO<sub>4</sub>和Al@TiO<sub>2</sub>/KClO<sub>4</sub>两种药剂分别在氧气中燃烧并记录释放的热量。可Al@TiO<sub>2</sub>/KClO<sub>4</sub>的燃烧热为10.09 MJ·kg<sup>-1</sup>略低于Al/KClO<sub>4</sub>的燃烧热值(10.525 MJ·kg<sup>-1</sup>),这表明Al和TiO<sub>2</sub>的反应释放的热

量小于Al和O反应释放的热量,由于TiO<sub>2</sub>仅存在于铝粉表面含量较少,因此对Al/KClO<sub>4</sub>体系的燃烧性能没有显著影响。

### 2.4 Al/KClO<sub>4</sub>及Al@TiO<sub>2</sub>/KClO<sub>4</sub>药剂输出性能研究

为了研究Al@TiO<sub>2</sub>/KClO<sub>4</sub>药剂的输出性能,采用输出压力测试试验件进行发火试验,每种药剂进行5发试验件测试,并记录其输出压力峰值,Al/KClO<sub>4</sub>和Al@TiO<sub>2</sub>/KClO<sub>4</sub>两种药剂的试验件压力峰值如表2所示。可以看到,两种药剂的输出平均压力均在6 MPa左右,无明显差别,而Al@TiO<sub>2</sub>/KClO<sub>4</sub>药剂的标准差为0.13 MPa远低于Al/KClO<sub>4</sub>药剂。

表 2 5发Al/KClO<sub>4</sub>与Al@TiO<sub>2</sub>/KClO<sub>4</sub>药剂的输出压力Table 2 Output pressure of Al/KClO<sub>4</sub> and Al@TiO<sub>2</sub>/KClO<sub>4</sub> samples

sample	output pressure / MPa					average out pressure / MPa	standard deviation
	1	2	3	4	5		
Al/KClO <sub>4</sub>	6.15	6.2	6.22	6	5.47	6.00	0.28
Al@TiO <sub>2</sub> /KClO <sub>4</sub>	6.184	6.144	6.13	5.84	6.17	6.09	0.13

分析Al@TiO<sub>2</sub>/KClO<sub>4</sub>药剂输出压力散差大幅降低的原因,首先,片状铝粉表面粗糙,存在微观裂纹等缺陷,比表面积差异大,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>氧化层的厚度也有较大差异,这就导致不同Al颗粒与KClO<sub>4</sub>反应差异较大,将Al颗粒表面的氧化层替换为TiO<sub>2</sub>后,受TiO<sub>2</sub>的阻隔Al表面不再产生新的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>氧化层,Al颗粒的表面质量得到提升;此外,通过上文热分解性能的研究可知,TiO<sub>2</sub>可以降低KClO<sub>4</sub>的分解温度<sup>[41]</sup>,又可以与Al发生额外的氧化还原反应,上述反应提供额外的反应热量使得Al和KClO<sub>4</sub>的反应更容易进行,在上述因素的共同作用下,Al@TiO<sub>2</sub>/KClO<sub>4</sub>药剂的输出压力散差得到有效控制。

## 3 结论

(1)采用原位置换法成功制备了包覆TiO<sub>2</sub>壳层的Al@TiO<sub>2</sub>颗粒,通过扫描电镜和X射线衍射仪的研究证明,片状铝粉表面成功附着了一层TiO<sub>2</sub>,其Ti元素质量比约为3.78%;

(2)TiO<sub>2</sub>的存在既可以降低KClO<sub>4</sub>的分解温度,又可以与Al发生氧化还原反应产热,从而使Al@TiO<sub>2</sub>/KClO<sub>4</sub>含能体系的表观活化能由Al/KClO<sub>4</sub>的126.5 kJ·mol<sup>-1</sup>降低到104.1 kJ·mol<sup>-1</sup>,提升了Al和KClO<sub>4</sub>的反应性能,与此同时,TiO<sub>2</sub>的存在对Al/KClO<sub>4</sub>含能体系的燃烧热影响不大。

(3)标准试验件发火试验表明, Al@TiO<sub>2</sub>/KClO<sub>4</sub>的输出压力较 Al/KClO<sub>4</sub>变化不大, 输出压力标准差由 0.28 下降到 0.13, 表明 TiO<sub>2</sub> 的存在大幅降低了 Al/KClO<sub>4</sub> 药剂的输出压力散差。

#### 参考文献:

- [1] LI Chen-yang, LI Min-jie, SONG Hao-yu, et al. Effects of Al powder on the reaction process and reactivity of B/KNO<sub>3</sub> energetic sticks [J]. *Energetic Materials Frontiers*, 2023, 4 (4) : 235-246.
- [2] 吕英迪, 于宪峰, 姚冰洁, 等. 核壳结构 Al@PTFE 复合材料的制备与性能研究[J]. 火炸药学报, 2021, 44(6):811-818.  
LV Ying-di, YU Xian-feng, YAO Bing-jie, et al. Preparation and properties study on core-shell structure Al@PTFE composites[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2021, 44 (6):811-818.
- [3] 崔庆忠, 焦清介, 彭晨光. 铝粉形态学特征对 Al/KClO<sub>4</sub> 燃烧性能的影响[J]. 兵工学报, 2011, 32(11):1327-1330.  
CUI Qing-zhong, JIAO Qing-jie, PENG Chen-guang. The influence of morphology of Al powder on combustion performance of Al/KClO<sub>4</sub> composition[J]. *Acta Armamentarii*, 2011, 32(11):1327-1330.
- [4] 梁晓爱, 聂建新, 王帅, 等. 密闭爆发器中 Al/KClO<sub>4</sub> 点火器的输出性能研究[J]. 兵工学报, 2017, 38(8):1513-1519.  
LIANG Xiao-ai, NIE Jian-xin, WANG Shuai, et al. Research on output performance of Al/KClO<sub>4</sub> igniter in closed bomb[J]. *Acta Armamentarii*, 2017, 38(8):1513-1519.
- [5] 李玲霞, 丁茂元, 白伟利, 等. Al/KClO<sub>4</sub> 点火药爆热测定的影响因素[J]. 火工品, 2012(6):40-43.  
LI Ling-xia, DING Mao-yuan, BAI Wei-li, et al. Study on factors influencing on explosion heat test of Al/KClO<sub>4</sub> ignition powder[J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2012(6):40-43.
- [6] 史小明. 典型烟火药火工品的输出特性研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2006.  
SHIXiao-ming. Study on the exportation characters of model pyrotechnics [D]. Nanjing: Nanjing University of Science & Technology, 2006.
- [7] 成琦, 王帅, 胡建举, 等. 航天火工装置点火输出压力散差的精细化控制[J]. 航天返回与遥感, 2019, 40(3):5-13.  
CHENG Qi, WANG Shuai, HU Jian-ju, et al. High precision control of ignition output and transmission of space pyrotechnic device [J]. *Space recovery & Remote sensing*, 2019, 40 (3):5-13.
- [8] 彭伟, 胡遵健, 赵川德, 等. Al/Zr/KClO<sub>4</sub> 点火药的低湿热老化机制[J]. 含能材料, 2023, 31(7):679-687.  
PENG Wei, HU Zun-jian, ZHAO Chuan-de, et al. Low hygrothermal aging mechanism of Al/Zr/KClO<sub>4</sub> ignition agent [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2023, 31(7):679-687.
- [9] 刘勇, 白海军, 甘巧玉, 等. 含能铝粉表明改性技术研究进展[J]. 含能材料, 2020, 28(10):1017-1025.  
LIU Yong, BAI Hai-jun, GAN Qiao-yu, et al. Surface modification technologies of energetic aluminum powders: A Review [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2020, 28(10):1017-1025.
- [10] HU Ying-hui, WANG Xu-wen, ZHANG Jian, et al. Encapsulated boron-based energetic spherical composites with improved reaction efficiency and combustion performance [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 433:134478.
- [11] 宋佳星, 郭涛, 姚森, 等. 高氯酸盐对 Al-MnO<sub>2</sub> 纳米铝热剂热性能及燃烧性能的影响[J]. 含能材料, 2020, 28(10):953-959.  
SONG Jia-xing, GUO Tao, YAO Miao, et al. Effects of perchlorates on thermal properties and combustion performance of Al-MnO<sub>2</sub> nanothermite[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2020, 28(10):953-959.
- [12] JALLO L J, SCHOENITZ M, DREIZIN E L, et al. The effect of surface modification of aluminum powder on its flowability, combustion and reactivity [J]. *Powder Technology*, 2010, 204 (1):63-70.
- [13] 吴刚刚. 核壳结构 Al@PDA@MOFs 复合材料的制备及性能研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2019.  
WU Gang-gang. The preparation and performance of core-shell Al@PDA@MOFs composites [D]. Nanjing: Nanjing University of Science & Technology, 2019.
- [14] ZENG Cheng-cheng, WANG Jun, HE Guan-song, et al. Enhanced water resistance and energy performance of core-shell aluminum nanoparticles via in situ grafting of energetic glycidyl azide polymer [J]. *Journal of Materials Science*, 2018, 53 (17):12091-12102.
- [15] LEE S, NOH K, LIM J, et al. Thermo-physical characteristics of nickel-coated aluminum powder as a function of particle size and oxidant [J]. *Chinese Journal of Mechanical Engineering*, 2016, 29(6):1244-1255.
- [16] HE Wei, LYU Jie-yao, TANG De-yun, et al. Control the combustion behavior of solid propellants by using core-shell Al-based composites [J]. *Combustion and Flame*, 2020(221):441-452.
- [17] ZHANG Hong-yu, SHI Zhe, DONG Ya-yu, et al. Thermal shock triggers microexplosion combustion in graded fuel and oxidizer encapsulation microspheres with improved combustion efficiency [J]. *Combustion and Flame*, 2024, 265:113499.
- [18] 徐向远, 郭泽荣, 相宁, 等. Al@Co 微米核壳含能粒子的可控制备与性能[J]. 含能材料, 2023, 31(6):561-567.  
XU Xiang-yuan, GUO Ze-rong, XIANG Ning, et al. Controlled preparation and properties of Al@Co micron core-shell energetic particles [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2023, 31(6):561-567.
- [19] ZHANG Yi-qi, SUI Hong-tao, LI Yu-ning, et al. Energetic characteristics of the Al/CuO core-shell composite micro-particles fabricated as spherical colloids [J]. *Thermochimica Acta*, 2020, 689:1-11.
- [20] SUN Xu, SONG Xiu-duo, YUAN Zhi-feng, et al. High performance nAl@CuO core-shell particles with improved combustion efficiency and the effect of interfacial layers on combustion [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 942:168879.
- [21] AN Chen, WU Bo, Li Xiao-dong, et al. Pushing the limits of energy performance in micron-sized thermite: Core-shell assembled liquid metal-modified Al@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thermites [J]. *Applied Energy Materials*, 2021(4):11777-11786.
- [22] YU Chun-pei, ZHANG Wen-chao, GAO Yu, et al. The super-hydrophobic thermite film of the Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Al core/shell nanowires for an underwater ignition with a favorable aging-resistance [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018 (338):99-106.
- [23] 李洒. 核壳结构纳米材料的制备、调控与功能化特性[D]. 北京: 清华大学, 2015.  
LI Sa. Preparations, structure tuning and functional applications of core-shell nanomaterials [D]. Beijing: Tsinghua Uni-

- versity, 2015.
- [24] LI Sa, NIU Jun-jie, ZHAO Yu-cheng, et al. High-rate aluminum yolk-shell nanoparticle anode for Li-ion battery with long cycle life and ultrahigh capacity[J]. *Nature Communications*, 2015(6):1-7.
- [25] ROY P, BADIE C, CLAUDE J B, et al. Preventing corrosion of aluminum metal with nanometer-thick films of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> capped with TiO<sub>2</sub> for ultraviolet plasmonics[J]. *Applied Nano Materials*, 2021(4):7199-7205.
- [26] ZHU Yong-fa, ZHANG Li, WANG Li, et al. Interface diffusion and reaction between TiO<sub>2</sub> film photocatalyst and aluminum alloy substrate[J]. *Surface and Interface Analysis*, 2001(32):218-223.
- [27] 李丹, 佟乐乐, 王飞, 等. TiO<sub>2</sub>原位包覆提升球形纳米铝粉活性[J]. *化学研究与应用*, 2024,36(3):623-627.  
LI Dan, TONG Le-le, WANG Fei, et al. In-situ coating of TiO<sub>2</sub> enhances the activity of spherical nano-sized aluminum powder[J]. *Chemical Research and Application*, 2024,36(3):623-627.
- [28] ROGER L B, HOMER E K, Homer Kissinger and the Kissinger equation[J]. *Thermochimica Acta*, 2012(540):1-6.
- [29] BIESINGER M C, LEO W M, ANDREA R G, et al. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn[J]. *Applied Surface Science*, 2010(257):887-898.
- [30] FAHD A, ALEX B, DUBOIS C, et al. Superior performance of quaternary NC/GO/Al/KClO<sub>4</sub> nanothermite for high speed impulse small-scale propulsion applications[J]. *Combustion and Flame*, 2021,232:1-13.
- [31] POURMORTAZAVI S M, FATHOLLAHI M, HAJIMIRSADEGHI S S, et al. Thermal behavior of aluminum powder and potassium perchlorate mixtures by DTA and TG[J]. *Thermochimica Acta*, 2006(443):129-131.
- [32] POURMORTAZAVI S M, HOSSEINI S G, NASRABADI M R, et al. Effect of nitrate content on thermal decomposition of nitrocellulose[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009(162):1141-1144.
- [33] JI Xiang-bo, LIU Yong-gang, LI Zhen-feng, et al. Thermal behavior of Al/Zr/KClO<sub>4</sub> pyrotechnic compositions at high temperature[J]. *Thermochimica Acta*, 2018,659:55-58.
- [34] FAHD A, DUBOIS C, CHAOUKI J, et al. Synthesis and characterization of tertiary nanothermite CNMs/Al/KClO<sub>4</sub> with enhanced combustion characteristics[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2021,46:995-1005.
- [35] JIA Qi, DENG Peng, LI Xiao-xia, et al. Insight into the thermal decomposition properties of potassium perchlorate (KClO<sub>4</sub>)-based molecular perovskite[J]. *Vacuum*, 2020,175:109257.
- [36] LEVITAS V I, ASAY B W, SONG S F, et al. Mechanochemical mechanism for fast reaction of metastable intermolecular composites based on dispersion of liquid metal[J]. *Journal of Applied Physics*, 2007,101(8):83520-83524.
- [37] GEORGE P, DESJARDIN P. Effects of heterogeneous surface reactions on the ignition of aluminum particles[C]. 42nd AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit. 2004: 790.
- [38] 邓哲. Al/AP 粉末推进剂点火燃烧及层流火焰传播模型研究[D]. 西安:西北工业大学, 2016.
- DENG Zhe. Research on Al/AP powder propellant ignition combustion and laminar flame spread modeling[D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2016.
- [39] KAMALI A R, RAZAVIZADEH H, HADAVI S M M. A Process for Production of Titanium Aluminide: Reaction Mechanism[J]. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, 2007,16(3):119-124.
- [40] LEE J S, HSU C K. The DSC studies on the phase transition, decomposition and melting of potassium perchlorate with additives[J]. *Thermochimica Acta*, 2001(367):367-370.
- [41] OUYANG De-hua, PAN Gong-pei, GUAN Hua, et al. Effect of different additives on the thermal properties and combustion characteristics of pyrotechnic mixtures containing the KClO<sub>4</sub>/Mg-Al alloy[J]. *Thermochimica Acta*, 2011,513:119-123.

## Preparation and Reaction Properties Research of Al@TiO<sub>2</sub>/KClO<sub>4</sub> Energetic Pyrotechnic Composition

TONG Le-le<sup>1,2</sup>, XIAN Ming-chun<sup>1,2</sup>, MAO Jian<sup>3</sup>, CHEN Mao<sup>4</sup>, CHENG Qi<sup>1</sup>, HU Jian-ju<sup>1</sup>, ZHOU Yang<sup>1</sup>

(1. Sichuan Aerospace Chuannan Initiating Explosive Technology Limited, Luzhou 646000, China; 2. Innovation Center for Advanced Pyrotechnics Technology, Luzhou 646000, China; 3. College of Materials Science and Engineering, SiChuan University, Chengdu 610065, China; 4. Representative Office Stationed in a Region by Rocket Army Equipment Department, Luzhou 646000, China)

**Abstract:** To improve the reaction performance and reduce variations in the output pressure of Al/KClO<sub>4</sub> pyrotechnic compositions, in-situ replacement method was applied to replace the inert layer of micron-sized aluminum with TiO<sub>2</sub> layer. Scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), differential scanning calorimetry-thermogravimetry (TG-DSC) and thermal analysis were conducted to study the microstructure, composition, thermal and combustion properties of Al@TiO<sub>2</sub> particles. The consistency of output pressure was analyzed through ignition experiments. The results show that aluminum coated with TiO<sub>2</sub> layer is well prepared by in-situ replacement method. The explosives made with Al@TiO<sub>2</sub> have an 18% lower in activation energy ( $E_a$ ) and a slightly lower enthalpy compared to ordinary Al. The standard deviation of output pressure decreased from 0.28 MPa to 0.13 MPa. The thermal behavior of aluminum and potassium perchlorate was enhanced by the TiO<sub>2</sub> layer, significantly improving the consistency of output pressure.

**Key words:** Al@TiO<sub>2</sub> energetic particle; pyrotechnic composition; in-situ replacement method; output pressure

**CLC number:** TJ55;O64

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2024149

**Grant support:** Fundamental Research Funds for the Central Universities(2024)

(责编:姜梅)