

文章编号:1006-9941(2023)07-0645-09

高球形度核壳结构超级铝热剂的制备及点火性能

祁振宇¹,姚维尚^{1,2},张铭浩¹,夏敏^{1,2},罗运军^{1,2}

(1.北京理工大学材料学院,北京 100081; 2.高能量密度材料教育部重点实验室,北京 100081)

摘要: 为得到含能材料3D打印用球形核壳结构超级铝热剂,采用固体颗粒间直接包覆喷雾造粒法制备了 $\text{Al}_{2\#}\text{@CuO}$ 与 $\text{Al}_{2\#}\text{@Bi}_2\text{O}_3$ 高球形度核壳结构超级铝热剂。利用NanoMeasure统计软件研究了构筑参数(粒径比、固含量)对其粒径尺寸的影响;通过电镜、X射线衍射表征了球形核壳结构;采用休止角法表征其流散性;利用高速摄影机观测其点火特性。结果表明,固含量为25%、2#铝粉与纳米金属氧化物(CuO 、 Bi_2O_3)粒径体系构筑参数所得2种球形核壳结构超级铝热剂结构为理想球形核壳结构,平均粒径约40 μm ,壳层平均厚度分别为7.79 μm ($\text{Al}_{2\#}\text{@CuO}$ -25%)、10.47 μm ($\text{Al}_{2\#}\text{@Bi}_2\text{O}_3$ -25%);与机械混合样相比,球形核壳结构超级铝热剂的流散性有较大提升,Al/CuO体系由48.8°减小至22.9°,Al/ Bi_2O_3 体系由37.3°减小至16.6°, $\text{Al}_{2\#}\text{@CuO}$ 球形核壳结构超级铝热剂的燃烧时间由100 ms增加到了0.9 s左右,表明改变微观结构会影响其燃烧特性。

关键词: 球形核壳结构;超级铝热剂;喷雾造粒法

中图分类号: TJ55

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2022207

0 引言

3D打印技术是一种以数字模型为基础,通过逐层堆积固化的方式来构造物体的快速成型新技术^[1]。将3D打印技术应用于含能材料是解决含能材料复杂结构成型难题的有效途径。对于含能油墨型^[2]3D打印用的粉末材料,要求其本身结构一致,加入后提高或不降低含能油墨的流动性,具有高能量的同时感度较低^[3]。

超级铝热剂^[4-5]是铝(Al)与金属氧化物(CuO 、 Bi_2O_3 等)在纳米尺度充分接触的混合体系,其发生铝热反应后可放出大量热量。将超级铝热剂用作3D打印原材料,有望赋予3D打印件优良的能量性能。当前关于超级铝热剂的制备方法已有大量报道,SEHOENITZ M^[6]利用反应球磨法(ARM)制备出具有高反应活性和高

能量密度的系列铝/金属氧化物($\text{MoO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$)亚稳态纳米复合含能材料。林婧^[7]采用电泳沉积法来制备最具代表性的纳米级 $\text{Al}/(\text{Fe}_2\text{O}_3)_\text{III}$ 含能复合材料。YU C^[8]通过便捷的水热退火方法制备 CoFe_2O_4 纳米晶,又通过磁控溅射,使纳米铝与 CoFe_2O_4 纳米线集成来合成 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Al}$ 纳米线,所得的纳米铝热剂显示出均匀的结构。目前所得超级铝热剂,在结构方面已实现了混合相对均匀且具有包覆结构的目标,但在工艺性能与安全性方面仍不能满足含能粉末浆料3D打印的要求。

喷雾造粒法是通过使用喷雾器将均匀浆料分散成雾状液滴,经过热交换后,液滴转变成干燥的球形颗粒的先进粉体制备技术。已有研究报道该技术所制备含能粉末的流散性好、粒径分布窄,杨光成^[9]利用喷雾造粒工艺制备了三氨基三硝基苯(TATB)-对苯并三氧化吡啶(BTF)核壳复合粒子。QIU H^[10]利用喷雾造粒工艺对奥克托今(HMX)进行了包覆,制得尺寸为1 μm 左右的复合微球。ZHIGACH A N^[11]利用喷雾造粒法,分别对Al粉和黑索今(RDX)、奥克托今(HMX)、六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)进行了混合,制出粒径约为1 μm 的含能颗粒。Jie-yao L^[12]通过喷雾造粒法制备了 Al@AP 和 Al@AP/CuO 核壳结构的复合材料。当前喷雾造粒法只能实现一种溶剂可溶相析出为

收稿日期:2022-08-13;修回日期:2022-11-22

网络出版日期:2023-05-04

基金项目:北京理工大学科技创新计划创新人才科技资助专项计划(2021CX01002)

作者简介:祁振宇(1995-),男,硕士在读,主要从事3D打印用含能材料制备及性能研究。e-mail:3220201179@bit.edu.cn

通信联系人:夏敏(1979-),男,教授,主要从事含能材料及高性能固体推进剂研究。e-mail:xminbit@bit.edu.cn

引用本文:祁振宇,姚维尚,张铭浩,等.高球形度核壳结构超级铝热剂的制备及点火性能[J].含能材料,2023,31(7):645-653.

QI Zhen-yu, YAO Wei-shang, ZHANG Ming-hao, et al. Preparation and Ignition Performance of Super Thermite with Highly Spherical Core-shell Structure[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2023, 31(7):645-653.

壳,一种溶剂不溶固体颗粒为核的核壳结构复合粒子的制备,对于以一种溶剂不溶颗粒为核,另一种溶剂不溶颗粒为壳的核壳结构复合粒子的制备方法仍鲜见报道。若可制备金属氧化物在外铝粉在内的球形核壳结构超级铝热剂,则有望在工艺与安全性能方面满足含能油墨型3D打印用粉末材料的要求。

为此,在当前喷雾造粒法的基础上,本研究提出了固体颗粒间直接包覆喷雾造粒法,该法原料是溶剂、一种微米固体颗粒、一种纳米固体颗粒与溶剂可溶的黏结剂,构筑原理是分散均匀的悬浮液浆料从喷头喷出后,由于文丘里效应^[13],喷出的流体流速急剧增大,液体在气流的剪切破碎作用下,分散成一个个液滴,剪切作用越大液滴越小,剪切作用增大到一定程度时,气流会切开2个微米固相颗粒之间的液桥,由于纳米固体颗粒比表面积大,自身表面张力大,为减小自身表面能,会自发吸附在微米固体颗粒表面,在后续干燥过程中,液滴中黏结剂析出,将纳米固体颗粒稳定于微米固体颗粒表面,形成球形核壳结构颗粒。该方法具有粒度可控可调,制备周期短的优势。本研究采用该法制备了 $Al_{2\#}@CuO$ 、 $Al_{2\#}@Bi_2O_3$ 2种球形核壳结构超级铝热剂,通过NanoMeasure统计软件、电镜、X射线衍射仪、流散性实验、点火实验对其结构与点火性能进行了表征。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:粒径不同的4种球形Al粉(1#, $D_{50}=29.42\ \mu\text{m}$, 2#, $D_{50}=24.86\ \mu\text{m}$, 3#, $D_{50}=13.15\ \mu\text{m}$, 4#, $D_{50}=6.18\ \mu\text{m}$, 使用BT-9300H型激光粒度分布仪测得),盖州合利铝粉有限公司;纳米 Bi_2O_3 , $D_{50}=80\ \text{nm}$, 纳米 CuO , $D_{50}=50\ \text{nm}$, 上海肖冕纳米科技有限公司;聚乙烯吡咯烷酮(PVP),平均分子量10000,阿拉丁科技(中国)有限公司;乙醇,分析纯,津东天正精细化学试剂公司。

仪器:喷雾造粒设备,自制;数控超声波清洗器,昆山市超声仪器公司;光学显微镜,GP-200MRT-304K,昆山集美科电子有限公司;场发射扫描电子显微镜, SU8020,日本东京日立公司;X射线衍射仪, D8 ADVANCE,德国布鲁克公司;i-SPEED 726高速摄像机,西努光学仪器有限公司。

1.2 高球形度核壳结构超级铝热剂的制备

固体颗粒间直接包覆喷雾造粒法过程分为2步:配制浆料、喷雾造粒,制备原理图如图1所示。

配制浆料:使用微米铝粉颗粒与纳米金属氧化物

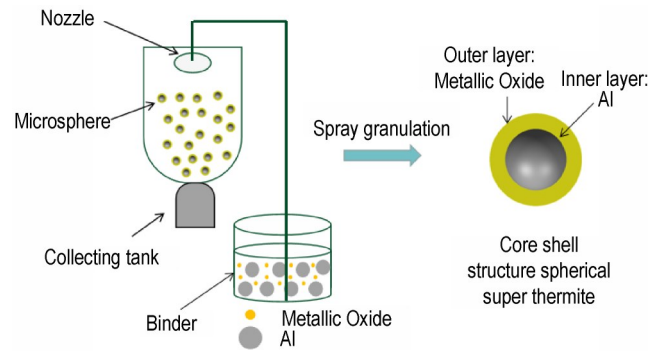


图1 球形核壳结构超级铝热剂制备原理图

Fig. 1 Schematic diagram of preparation of super thermite with spherical core-shell structure

颗粒(CuO 、 Bi_2O_3)为不溶固相颗粒,以溶剂乙醇、黏结剂PVP为黏结剂析出稳定体系,通过超声搅拌的方式混合得到喷雾造粒的浆料。

喷雾造粒:将不同构筑参数(固含量与粒径比)的浆料加入自制喷雾造粒装置制备球形核壳结构超级铝热剂(即喷雾造粒包覆样品)。

其中:Al与 CuO 、 Bi_2O_3 按零氧平衡反应质量比添加(即 $m_{Al}:m_{CuO}=1:4.41$, $m_{Al}:m_{Bi_2O_3}=1:8.64$),PVP占固体总质量的10%,环境温度 $25\ ^\circ\text{C}$,喷雾高度 $2\ \text{m}$ (水平方向喷出),喷头孔径 $300\ \mu\text{m}$,流量 $1\sim 1.5\ \text{mL}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

为研究粒径比对样品结构的影响,选用固含量为25%,调节Al与 CuO 颗粒的粒径比,制备喷雾造粒包覆样品,所得样品命名为 $Al_{1\#}@CuO-25\%\sim Al_{4\#}@CuO-25\%$;为研究固含量对样品结构的影响,选用2#铝粉颗粒为固体不溶组元,调节固含量(5%~45%)制备喷雾造粒包覆样品,所得样品命名为 $Al_{2\#}@CuO-5\%\sim Al_{2\#}@CuO-45\%$;为研究不同铝/金属氧化物体系间工艺与点火性能的差异,制备了固含量为25%,2#Al与 CuO 、 Bi_2O_3 体系的喷雾造粒包覆样品,记为 $Al_{2\#}@CuO-25\%$ 和 $Al_{2\#}@Bi_2O_3-25\%$,同时为研究喷雾造粒包覆样品与其成分相同的机械混合样品工艺与点火性能的差异,选择与前者成分相同的铝粉颗粒与纳米金属氧化物颗粒(CuO 、 Bi_2O_3),在容器中机械搅拌混合 $10\ \text{min}$,得到Al/CuO机械混合样品和Al/ Bi_2O_3 机械混合样品,记为 $Al_{2\#}/CuO$ 和 $Al_{2\#}/Bi_2O_3$ 。

1.3 高球形度核壳结构超级铝热剂形貌结构及性能表征方法

通过场发射扫描电子显微镜表征样品形态与表面元素组成;

利用X射线衍射仪,表征样品的物相组成,其测试条件铜靶,工作电压 $40\ \text{kV}$,工作电流 $40\ \text{mA}$,扫描速

度为 $6^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, 测试温度为 25°C ;

利用 Nano-Measure 图像处理软件^[14] (Nano Measure 1.2) 统计粒度, 单个统计粒子的数量超过 600 个; 采用休止角法^[15], 将 1 g 样品松散装入倾角 45° 端口直径为 4 mm 玻璃漏斗中, 在 5 cm 高处落下, 通过休止角的大小来判断整体球形度与流散性;

通过 i-SPEED 726 高速摄像机记录机械混合样品与喷雾造粒包覆样品在空气中的点火性能。快门速度为 15000 fps, 焦距为 50 mm, 在空气中利用短路镍铬丝热源进行点火, 每次称样 30 mg, 每个样品点火 5 次。

2 理想球形核壳结构超级铝热剂

理想球形核壳结构超级铝热剂是以 Al 粉颗粒为核心, 金属氧化物 (CuO 、 Bi_2O_3) 与黏结剂 PVP 均匀分散在外为壳的超级铝热剂。Al 粉颗粒与金属氧化物颗粒按反应比投料, 黏结剂 PVP 非含能组元添加过多会降低体系能量, 添加较少难以保证球形核壳结构超级铝热剂的黏结强度, 故选择占固体总质量的 10%, 若浆料混合均匀且在制备过程中未发生异常团聚, 则微观与宏观投料比会趋于一致, 即每个理想超级铝热剂单元都为球形核壳结构, 核壳质量比满足投料比, 即式(1)。

$$m_{\text{core}} : m_{\text{shell}} = m_{\text{Al}} : (m_{\text{metallic oxide}} + m_{\text{adhesive}}) \quad (1)$$

式中, m_{core} 、 m_{shell} 分别为理想超级铝热剂单元中核心与壳层的质量, μg ; m_{Al} 、 $m_{\text{metallic oxide}}$ 、 m_{adhesive} 分别为铝粉、金属氧化物、黏结剂的投料质量, g。

其次, 黏结剂在浆料超声搅拌过程中均匀溶于液体中, 由于液体充分浸润固体表面, 在后续喷雾造粒包覆过程中, 黏结剂会析出填补固体的缝隙, 形成相对致密的核壳结构。故可认为核的总体积为 Al 粉的体积, 壳的总体积为金属氧化物与黏结剂的体积和, 且核壳结构相对致密, 内部缝隙较少可以忽略, 故在计算过程中不考虑因颗粒堆积而产生的间隙, 即为式(2)。图 2 为理想球形核壳结构超级铝热剂结构示意图。

$$V_{\text{core}} : V_{\text{shell}} = V_{\text{Al}} : (V_{\text{metallic oxide}} + V_{\text{adhesive}}) \\ = \frac{4}{3} \pi \cdot r_{\text{core}}^3 : \left(\frac{4}{3} \pi \cdot r_{\text{total}}^3 - \frac{4}{3} \pi \cdot r_{\text{core}}^3 \right) \quad (2)$$

式中, V_{core} 、 V_{shell} 分别为理想超级铝热剂单元中核心与壳层的体积, μm^3 ; V_{Al} 、 $V_{\text{metallic oxide}}$ 、 V_{adhesive} 分别为 Al 粉、金属氧化物、黏结剂的投料体积, cm^3 ; r_{core} 、 r_{total} 分别为理想超级铝热剂单元中核心与整体的半径, μm 。

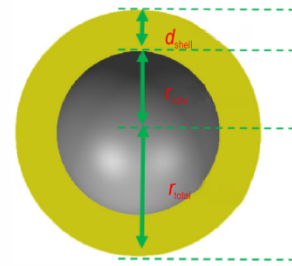


图 2 理想球形核壳结构超级铝热剂结构示意图

Fig.2 Structure schematic of super thermite with ideal spherical core-shell structure

为对喷雾造粒包覆样品的球形核壳结构提供尺寸判据, 结合式(1)、(2)与表 1 所示粒径参数, 计算得到表 1 所示理想球形超级铝热剂尺寸判据, 若颗粒实测粒径平均尺寸接近理想粒径平均尺寸 (即 d_{total}), 则可推测大部分超级铝热剂核壳质量比接近投料比且其结构接近理想球形, 呈高球形度核壳结构。

表 1 理想球形核壳结构超级铝热剂尺寸判据

Table 1 Size criterion of super thermite with ideal spherical core-shell structure

categories	$d_{\text{core}} / \mu\text{m}$	$d_{\text{shell}} / \mu\text{m}$	$d_{\text{total}} / \mu\text{m}$
$\text{Al}_{1\#} @ \text{CuO}-25\%$	29.42	9.22	47.86
$\text{Al}_{2\#} @ \text{CuO}-25\%$	24.86	7.79	40.45
$\text{Al}_{3\#} @ \text{CuO}-25\%$	13.15	4.12	21.39
$\text{Al}_{4\#} @ \text{CuO}-25\%$	6.18	1.93	10.05
$\text{Al}_{2\#} @ \text{Bi}_2\text{O}_3-25\%$	24.86	10.47	45.80

Note: d_{core} , d_{shell} , and d_{total} represent average particle size of ideal core, ideal shell, and ideal particle, respectively.

3 结果与讨论

3.1 构筑条件对球形核壳结构超级铝热剂构筑的影响

3.1.1 粒径比对球形核壳结构超级铝热剂构筑的影响规律

图 3 为 4 种不同粒径比喷雾造粒包覆样品的光学显微镜图, 表 2 给出了其实际平均粒径与理想球形核壳结构超级铝热剂粒径尺寸。4 种球形颗粒的实测平均粒径尺寸随着铝粉粒径的减小, 呈先减小后稳定再略微减小的趋势, 且只有 $\text{Al}_{1\#} @ \text{CuO}-25\%$ 、 $\text{Al}_{2\#} @ \text{CuO}-25\%$ 样品的实测平均粒径尺寸接近理想粒径的平均尺寸。这种现象出现的原因是, 在当前喷雾参数下, 液滴中铝粉颗粒尺寸不小于 $24.86 \mu\text{m}$ (2#铝粉平均粒径) 的颗粒间的液桥, 在空气剪切破碎作用下易被切开, 小于该尺寸的铝粉颗粒间的液桥则部分被切开。

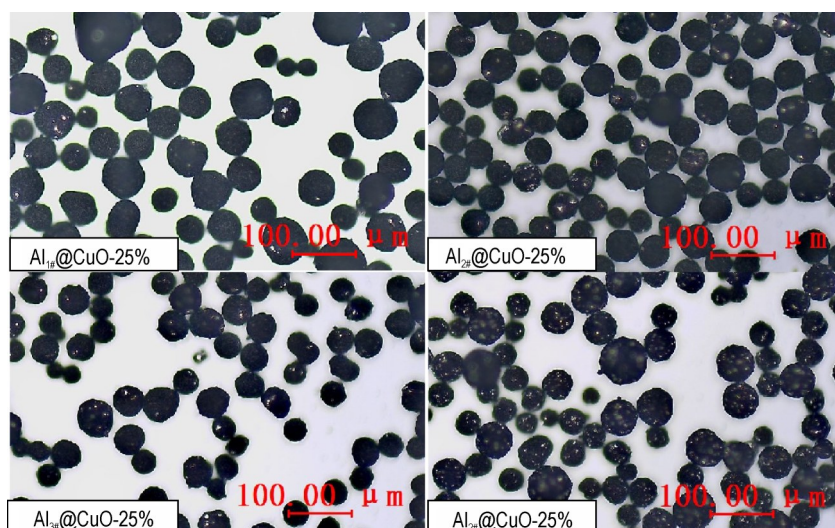


图3 不同粒径比喷雾造粒包覆样品光学显微图

Fig.3 Optical micrographs of samples coated by spray granulation with different particle size ratios

表2 不同粒径比喷雾造粒包覆样品平均粒径

Table 2 Average particle size of samples coated by spray granulation with different particle size ratios

category	measured average particle size / μm	ideal particle size / μm
Al _{1#} @CuO-25%	50.54	47.86
Al _{2#} @CuO-25%	40.35	40.45
Al _{3#} @CuO-25%	40.37	21.39
Al _{4#} @CuO-25%	38.28	10.05

故1#、2#铝粉颗粒(大部分颗粒粒径大于24.86 μm)间的大部分液桥被切开而使得最终的平均粒径稳定在理想粒径附近。而3#、4#铝粉颗粒间的液桥部分被切开,故Al_{3#}@CuO-25%、Al_{4#}@CuO-25%样品的实测平均粒径尺寸大于理想粒径的平均尺寸。根据其实测平均粒径计算得到3#铝粉颗粒大部分为2个颗粒团聚,4#铝粉颗粒大部分为3到4个颗粒团聚。3#、4#铝粉的包覆颗粒因大部分微米颗粒团聚,难以保证铝粉处于核心位置。故推测当前大部分满足所设计结构的颗粒只有1#、2#铝粉的包覆颗粒,考虑到铝粉颗粒越小其反应活性越高的特点^[16],最后选2#类铝粉与纳米金属氧化物(CuO、Bi₂O₃)体系。

3.1.2 固含量对球形核壳结构超级铝热剂构筑的影响规律

依据上节的结果,选用2#铝粉与CuO制备Al_{2#}@CuO样品,进行固含量(5%~45%)对球形核壳结构超级铝热剂构筑影响规律的研究,结果见表3。由表3可见,固含量从5%提高到45%,喷雾造粒包覆样品的平均粒径也从33.8 μm 增加至49.16 μm ,变化

表3 不同固含量包覆颗粒平均粒径尺寸

Table 3 Average particle size of coated particles with different solid content

solid content / %	measured average particle size / μm	ideal particle size / μm
5	33.38	
15	37.51	
25	40.35	40.45
35	42.39	
45	49.16	

幅度在15 μm 左右。出现这种现象的原因主要归结于颗粒的沉降与团聚,5%固含量时,由于浆料粘度低,部分较大铝粉颗粒发生沉降吸附在容器底部,在喷雾过程中未能喷出,故得到的Al_{2#}@CuO-5%样品的实测平均粒径(33.38 μm)较理想粒径(40.45 μm)小;45%固含量时,由于浆料粘度大,在喷雾过程中部分铝粉颗粒之间的液桥未能被气流剪切破碎而发生团聚,最终得到Al_{2#}@CuO-45%样品的实测平均粒径(49.16 μm)较理想平均粒径(40.45 μm)大。固含量在25%~35%时所得喷雾造粒包覆样品实测平均粒径接近理想粒径,可推测铝粉颗粒相对沉降较少,且大部分铝粉颗粒未发生团聚。考虑到固含量为Al_{2#}@CuO-25%样品的实测平均粒径(40.35 μm)最接近理想平均粒径(40.45 μm),最终选择固含量为25%。

3.2 球形核壳结构超级铝热剂结构分析

3.2.1 粒径

为进一步分析所得喷雾造粒包覆样的粒径分布与构筑情况,并衡量固体颗粒间直接包覆喷雾造粒法对

其他铝/金属氧化物体系的适用性,采用固体颗粒间直接包覆喷雾造粒法制备了 $Al_{2\#}@CuO-25\%$ 、 $Al_{2\#}@Bi_2O_3-25\%$ 样品,并对样品粒径分布进行了表征,结果如图 4 所示。在图 4 中给出了 2# 铝粉、 $Al_{2\#}@CuO-25\%$ 与 $Al_{2\#}@Bi_2O_3-25\%$ 样品的粒径分布。2#Al 粉平均粒径为 $24.86 \mu m$, $Al_{2\#}@CuO-25\%$ 为 $40.35 \mu m$, $Al_{2\#}@Bi_2O_3-25\%$ 为 $40.67 \mu m$ 。由于各样品的粒径分布曲线都接近正态分布,此处采用粒径分布曲线峰的半高宽(FWHM)来描述样品粒径分布集中程度的变化。2#Al 粉颗粒 FWHM 为 $38.61 \mu m$, $Al_{2\#}@CuO$ 样品 FWHM 为 $17.89 \mu m$, $Al_{2\#}@Bi_2O_3$ 样品 FWHM 为 $20.04 \mu m$,FWHM 的减小,反映出铝粉颗粒

在包覆后集中度得到较大提升。所制备的 $Al_{2\#}@CuO-25\%$ 样品的平均粒径为 $40.35 \mu m$,与理想粒径平均尺寸 $40.45 \mu m$ 大小一致, $Al_{2\#}@Bi_2O_3-25\%$ 样品平均粒径为 $40.67 \mu m$,也与理想粒径平均尺寸 $45.80 \mu m$ 尺寸接近,包覆颗粒结构趋向于理想球形核壳结构,壳层厚度平均尺寸分别为 $7.79, 10.47 \mu m$ (见表 1),且核壳质量比接近零氧反应质量比,具备发生于零氧平衡自持燃烧反应的物质条件。

3.2.2 结构性能

为证实喷雾造粒包覆样品为球形核壳结构,通过 SEM、EDS 与 XRD 对其进一步表征。图 5a 为 2#铝粉颗粒的扫描电镜照片,图 5b 和 5c 分别为 $Al_{2\#}@CuO-25\%$ 、 $Al_{2\#}@Bi_2O_3-25\%$ 的扫描电镜照片。由图 5 可以看出,原近球形的 2#铝粉颗粒在包覆了一层金属氧化物外壳之后球形度得到进一步提升,粒度

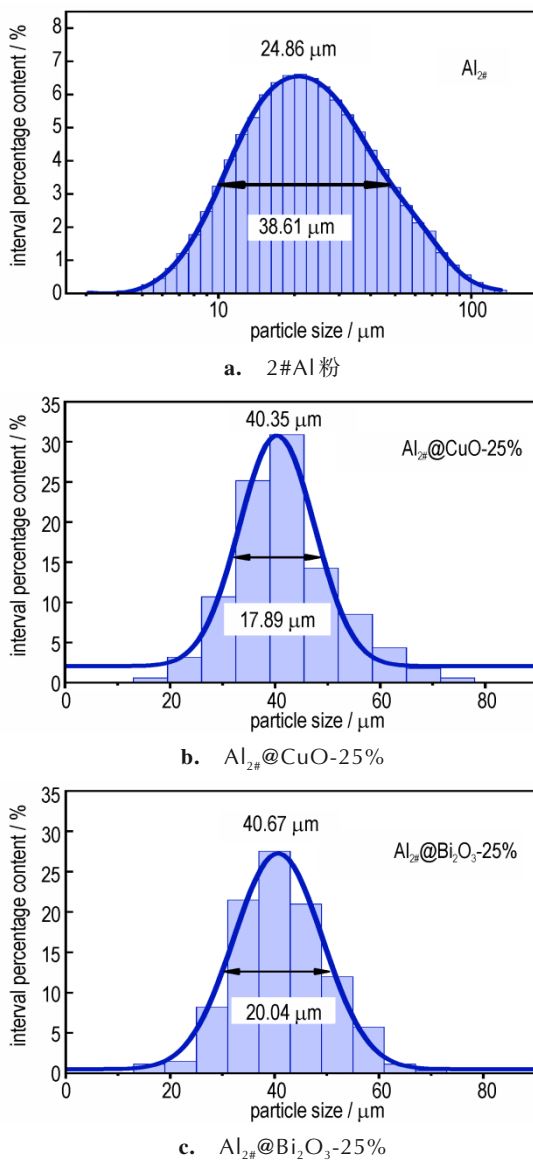


图 4 2#铝粉包覆前后粒径分布图

Fig.4 Particle size distribution of 2# Al powder before and after coating

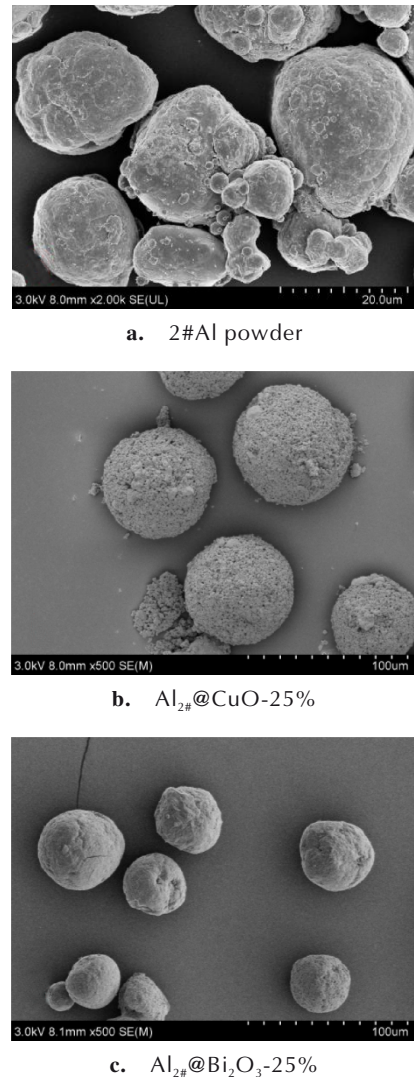


图 5 3 种样品电镜图片

Fig.5 SEM images of three samples

分布范围窄,分散性好。

图6是 $\text{Al}_{2\#}\text{@CuO-25\%}$ 、 $\text{Al}_{2\#}\text{@Bi}_2\text{O}_3\text{-25\%}$ 2种喷雾造粒包覆样品的能谱(EDS)图,图6a是将 $\text{Al}_{2\#}\text{@CuO-25\%}$ 喷雾造粒包覆样品颗粒铺成一层,检测表面的元素分布,图6a中可见颗粒表面Al元素的浓度极少,主要元素是Cu与O,根据元素与物质的对应关系可知,分布在外层的绝大部分物质都是CuO,再结合图5b的SEM的结果可证实绝大部分颗粒形成CuO为壳的球形颗粒;图6b是对单个 $\text{Al}_{2\#}\text{@Bi}_2\text{O}_3\text{-25\%}$ 喷雾造粒包覆样品颗粒的能谱分析,同样可见颗粒表面Al元素的浓度极少,表面主要元素是Bi元素与O元素,也充分证明绝大部分颗粒形成 Bi_2O_3 为壳的球形颗粒。

为验证2种喷雾造粒包覆样品的壳层内有铝粉存在,对样品进行了XRD测试,结果如图7所示。由图7可以看出包覆后样品谱图的各峰与Al、CuO、 Bi_2O_3 的PDF卡片符合良好,并且它们的特征峰尖锐,半峰宽较

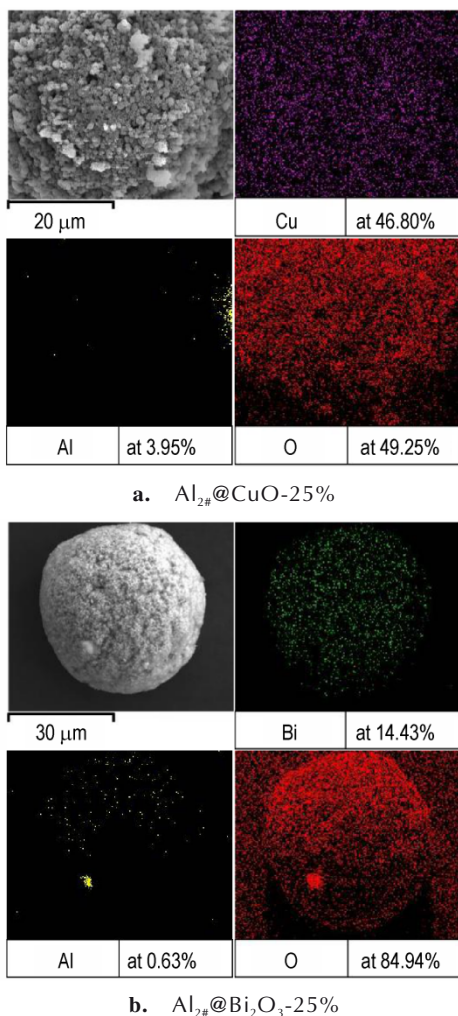


图6 喷雾造粒包覆样品EDS图

Fig.6 EDS diagrams of coated samples by spray granulation

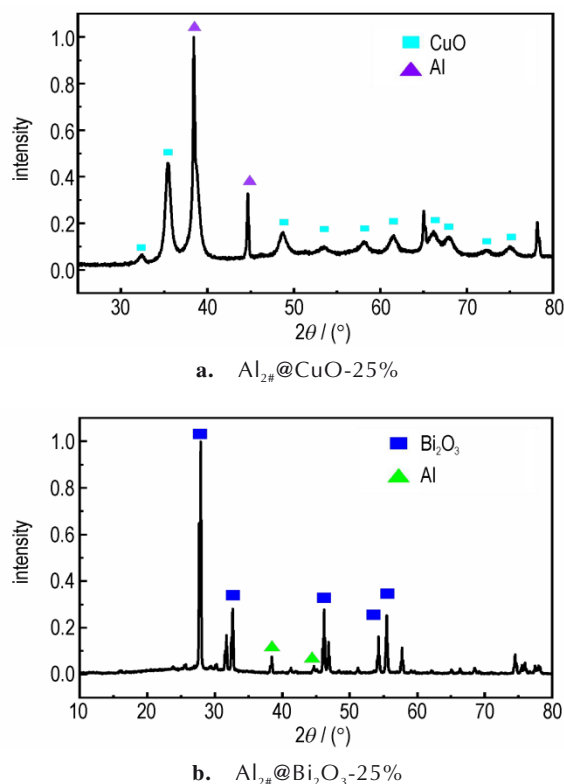


图7 喷雾造粒包覆样品XRD图

Fig.7 XRD patterns of coated samples by spray granulation

窄,说明在制备过程中颗粒未发生变形,结晶性好^[17],可以看出2种样品颗粒的内核中都含有Al粉颗粒。综上可知,所得样品为球形核壳结构超级铝热剂。

3.2.3 流散性分析

流散性与含能油墨的工艺性能呈正相关关系^[18],机械混合样品常直接作为含能油墨型3D打印用的粉末材料直接使用,通过对比2种样品的流散性,可评估喷雾造粒包覆样品在3D打印中的工艺性能。由图8休止角测量实物图可知,Al/CuO机械混合样品的休止角为 48.8° ,喷雾造粒包覆样品的休止角为 22.9° ,Al/ Bi_2O_3 机械混合样的休止角为 37.3° ,喷雾造粒包覆样的休止角为 16.6° ,可见喷雾造粒包覆样的流散性远优于机械混合对照样,反映出较高的整体球形度。虽然机械混合样的平均粒径小于喷雾造粒包覆样,但是其球形度低于喷雾造粒包覆样,且纳米材料容易团聚,在搅拌混合的过程中纳米金属氧化物围绕Al粉颗粒或自身团聚形成不规则的形貌,使其流散性大大下降。喷雾造粒包覆样球形度高,粒径大小均一且处于不易团聚的微米尺度,所以其流散性大大提升。结果表明,喷雾造粒包覆样品的加入,有望提升含能油墨型3D打印的工艺性能。

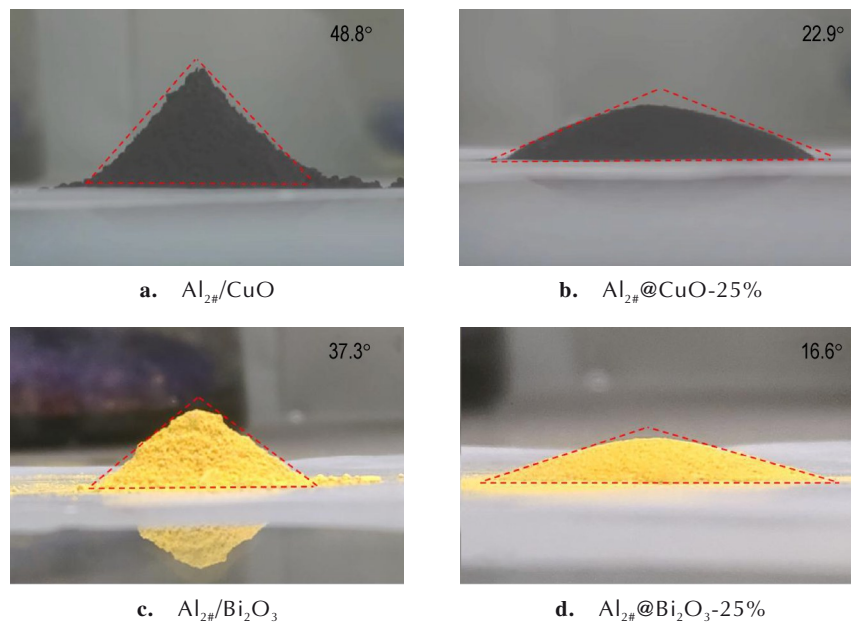


图8 休止角测量实物图

Fig.8 Actual photos of angle of repose measurement

3.3 点火性能

为研究喷雾造粒包覆样品的点火性能,将其与相同成分的机械混合样进行对比。Al/CuO体系喷雾造粒包覆样品($\text{Al}_{2\#}@\text{CuO}-25\%$)与相同成分机械混合样品5次点火都可以稳定点燃,而Al/ Bi_2O_3 体系对应的2种样品难以点燃,分析原因是Al/ Bi_2O_3 体系自身点火温度较高,当前条件难以激发。对于该类点火温度较高的喷雾造粒包覆样品,可以尝试加入含氟材料^[19-20](PVDF、PTFE等)提升铝粉的活性,从而降低点火温度,或者加入固体推进剂中通过其它相对易点火燃烧的炸药颗粒(AP、RDX等)来引燃。图9是Al/CuO体系机械混合样品与喷雾造粒包覆样品的高速摄影图。由图9可以看出,与相同成分机械混

合样品相比,喷雾造粒包覆样品($\text{Al}_{2\#}@\text{CuO}-25\%$)的燃烧速度减慢,时间由100 ms增加到了0.9 s左右,分析原因是在机械混合样品中Al粉颗粒与氧化剂的界面是相对连续的,一经点火,附近的大部分铝热剂界面都会满足激发的条件,点火燃烧面快速蔓延;喷雾造粒包覆样品($\text{Al}_{2\#}@\text{CuO}-25\%$)Al粉颗粒与氧化剂界面是隔离开的,点燃时,热源能量需要穿过壳层传递给粉末的铝/氧截面进而引燃,只有离热源有限范围内的样品颗粒可以满足激发条件,最终燃面会以热源为核心逐层激发推移,形成较稳定燃烧。该现象说明微观结构的改变会对超级铝热剂的燃烧稳定性产生影响。对含能材料3D打印件而言,喷雾造粒样品的加入有望提升打印件的燃烧稳定性。

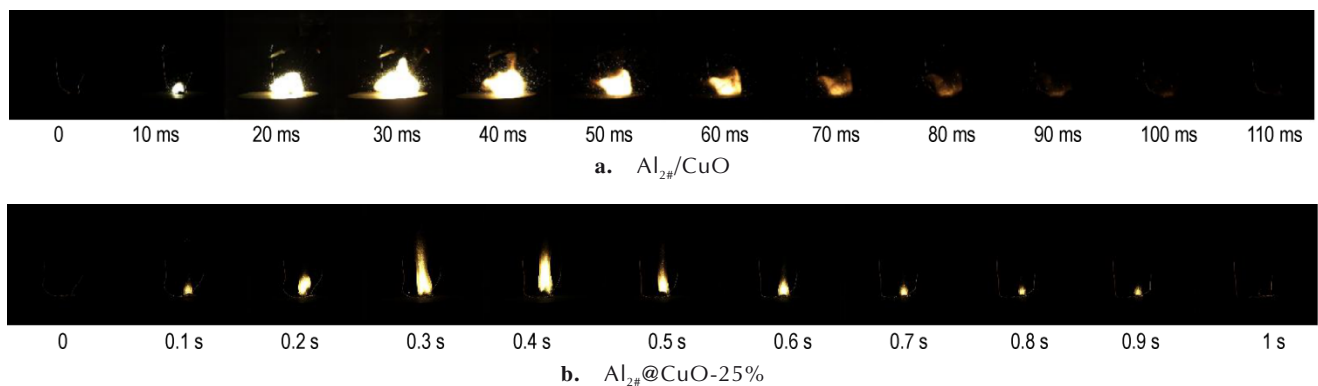


图9 样品燃烧过程的高速摄影图

Fig.9 High-speed photography of combustion process of samples

4 结论

(1)通过调节粒径比、固含量构筑参数制备了 $Al_{2\#}@CuO-25\%$ 、 $Al_{2\#}@Bi_2O_3-25\%$ 2种喷雾造粒包覆样品,由SEM、EDS、XRD及理想粒径平均尺寸判据证实所得样品为理想球形核壳结构超级铝热剂,平均粒径约 $40\ \mu m$,壳层平均厚度分别为 $7.79\ \mu m$ ($Al_{2\#}@CuO-25\%$)、 $10.47\ \mu m$ ($Al_{2\#}@Bi_2O_3-25\%$)。

(2)所得样品粒径集中度较2#铝粉粒径集中度有较大提升,粒径分布曲线峰的半高宽由 $38.61\ \mu m$ (2#Al),减小到 $17.89\ \mu m$ ($Al_{2\#}@CuO-25\%$)、 $20.04\ \mu m$ ($Al_{2\#}@Bi_2O_3-25\%$)。与机械混合样对比,喷雾造粒包覆样的流散性有较大提升,Al/CuO休止角由 48.8° 变为 22.9° ,Al/ Bi_2O_3 休止角由 37.3° 变为 16.6° 。

(3)点火实验测试发现, $Al_{2\#}@CuO-25\%$ 喷雾造粒包覆样品与相同成分机械混合样品相比燃烧速度减慢,时间由 $100\ ms$ 增加到了 $0.9\ s$ 左右,说明微观结构的改变会对超级铝热剂的燃烧特性产生影响。

参考文献:

- [1] 张亮,刘晶,张哲,等.增材制造技术以及在火炸药研究中的现状与发展[J].爆破器材,2016,45(4):8.
ZHANG Liang, LIU Jing, ZHANG Zhe, et al. Additive manufacturing technology and its present situation and development in the research of explosives and explosives [J]. *Blasting equipment*, 2016, 45(4):8.
- [2] JIAO Y, LI S, LI G, et al. Effect of fluoropolymer content on thermal and combustion performance of direct writing high-solid nanothermite composite [J]. *RSC advances*, 2022, 12(9): 5612-5618.
- [3] 朱珠,雷林,罗向东,等.含能材料3D打印技术及应用现状研究[J].兵工自动化,2015,34(6):52-55.
ZHU Zhu, LEI Lin, LUO Xiang-dong, et al. Research on 3D printing technology and application status of energetic materials [J]. *Ordnance automation*, 2015, 34(6): 52-55.
- [4] SIMPSON R L, LEE R S, TILLOTSON T M, et al. Sol-gel manufactured energetic materials: 6,893,518[P]. 2005-5-17.
- [5] ABRAHAM A, OBAMEDO J, SCHOENITZ M, et al. Effect of composition on properties of reactive Al·B·I2 powders prepared by mechanical milling[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2015, 83: 1-7.
- [6] SEHOENITZ M, WARD T S, DREIZIN E L. Fully dense nano-composite energetic powders prepared by arrested reactive milling[J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2005, 30(2):2071-2078.
- [7] 林婧,梁滔滔,梁爽,等.新型电泳法制备纳米Al/(Fe_2O_3)_{III}含能薄膜[J].山东化工,2019,48(14):43-45.
LIN Jing, LIANG Tao-tao, LIANG Shuang, et al. Preparation of nano Al/(Fe_2O_3)_{III} energetic films by a new electrophoretic method[J]. *Shandong Chemical*, 2019, 48(14):43-45.
- [8] YU C, REN W, WU G, et al. A facile preparation and energetic characteristics of the core/shell $CoFe_2O_4/Al$ nanowires thermite film[J]. *Micromachines*, 2020, 11(5): 516.
- [9] 杨光成,聂福德,曾贵玉.超细TATB-BTF核-壳型复合粒子的制备[J].火炸药学报,2005,2:72-74.
YANG Guang-cheng, NIE Fu-de, ZENG Gui-yu. Preparation of ultrafine TATB-BTF core-shell composite particles[J]. *Journal of Explosives and Explosives*, 2005, 2: 72-74.
- [10] QIU H, STEPANOV V, CHOU T, et al. Single-step production and formulation of HMX nanocrystals[J]. *Powder Technology*, 2012, 226: 235-238.
- [11] ZHIGACH A N, LEIPUNSKII I O, BEREZKINA N G, et al. Aluminized nitramine-based nanocomposites: Manufacturing technique and structure study [J]. *Combustion Explosion and Shock Waves*, 2009, 45(6): 666-677.
- [12] Jie-yao L, Su-lan Y, Shi-xi W, et al. Burning rate modulation for composite propellants by interfacial control of Al@AP with precise catalysis of CuO [J]. *Combustion and Flame*, 2022, 240: 112029.
- [13] 王立坚,傅志翔,陈长骏等. Maquet Servo-i呼吸机雾化器选择与相关故障分析二例[J].医疗装备2022,35(3):127-128.
WANG Li-jian, FU Zhi-xiang, CHEN Chang-jun, et al. Two cases of atomizer selection and related failure analysis for MAQUET Servo-i ventilator [J]. *Medical Equipment* 2022, 35(3): 127-128.
- [14] XIA M, YAO Q, YANG H, et al. Preparation of Bi_2O_3/Al core-shell energetic composite by two-step ball milling method and its application in solid propellant [J]. *Materials*, 2019, 12(11): 1879.
- [15] HAN R, CHEN J, ZHANG F, et al. Fabrication of microspherical Hexanitrostilbene(HNS) with droplet microfluidic technology[J]. *Powder Technology*, 2021, 379(1): 184-111.
- [16] 李鑫,赵凤起,郝海霞,等.不同类型微/纳米铝粉点火燃烧特性研究[J].兵工学报,2014,35(5):640-647.
LI Xin, ZHAO Feng-qi, HAO Hai-xia, et al. Study on ignition and combustion characteristics of different types of micro/nano aluminum powder [J]. *Journal of Military Industry*, 2014, 35(5): 640-647.
- [17] LI J K, MA X X, HU Y, et al. Preparation and characterization of KNO_3/GO composite energetic materials [J]. *Explosive Materials*, 2016, 45(2): 1-5.
- [18] 胡可,杨世松,邹黎明,等.粉末粒形对钨粉末注射成形喂料流变性能的影响[J].稀有金属材料与工程,2020,49(10):3472-3478.
HU Ke, YANG Shi-song, ZOU Li-ming, et al. Effect of powder particle shape on rheological properties of tungsten powder injection molding feed [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2020, 49(10): 3472-3478.
- [19] ZHANG J, HUANG J, FANG X, et al. Thermal decomposition and thermal reaction process of PTFE/Al/ MnO_2 fluorinated thermite [J]. *Materials*, 2018, 11(12): 2451.
- [20] REHWOLDT M C, WANG H, KLINE D J, et al. Ignition and combustion analysis of direct write fabricated aluminum/metal oxide/PVDF films [J]. *Combustion and Flame*, 2020, 211: 260-269.

Preparation and Ignition Performance of Super Thermite with Highly Spherical Core-shell Structure

QI Zhen-yu¹, YAO Wei-shang^{1,2}, ZHANG Ming-hao¹, XIA Min^{1,2}, LUO Yun-jun^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China; 2. Key Laboratory of High Energy Density Materials, Ministry of Education, Beijing 100081, China)

Abstract: In order to obtain super thermite with spherical core-shell structure for 3D printing of energetic materials, $\text{Al}_{2\#}\text{@CuO}$ and $\text{Al}_{2\#}\text{@Bi}_2\text{O}_3$ super thermites possessing highly spherical core-shell structure were prepared by spray granulation method for directly coating solid particles. The influence of construction parameters (particle size ratio and solid content) on particle size of super thermite was studied by using NanoMeasure statistical software. The spherical core-shell structure was characterized by scanning electron microscopy and X-ray diffraction. The flowability of super thermite was characterized using the angle of repose method. The ignition characteristics were observed using high-speed cameras. The results show that two types of super thermite possessing highly spherical core-shell structure were prepared using construction parameters of solid content 25%, 2# aluminum powder, and nano metal oxide (CuO , Bi_2O_3) particle size. The structure was an ideal spherical core-shell structure, with an average particle size of about 40 μm . The average thickness of the shell is 7.79 μm ($\text{Al}_{2\#}\text{@CuO}$ -25%), 10.47 μm ($\text{Al}_{2\#}\text{@Bi}_2\text{O}_3$ -25%). Compared with the mechanically mixed sample, the flowability of super thermite with spherical core-shell structure displays a great improvement. The angle of repose of Al/CuO system reduces from 48.8° to 22.9°, and the angle of repose of Al/ Bi_2O_3 system decreases from 37.3° to 16.6°. The combustion time of $\text{Al}_{2\#}\text{@CuO}$ super thermite with spherical core-shell structure increases from 100 ms to about 0.9 s, indicating that microstructure variation has an impact on its combustion characteristics.

Key words: spherical core-shell structure; super thermite; spray granulation

CLC number: TJ55

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2022207

Grant support: Beijing Institute of Technology Science and Technology Innovation Program Innovative Talents Science and Technology Funding Special Program (No. 2021CX01002)

(责编:王馨逸)