

激波诱导下纳米铝粉与微米铝粉的爆炸特征对比研究*

炎正馨[†]

(西安科技大学西部矿井开采与灾害防治教育部重点实验室, 西安 710054)

(西安科技大学理学院, 西安 710054)

(2010年10月23日收到; 2010年12月18日收到修改稿)

对比研究了入射激波诱导下纳米铝粉和微米铝粉与环氧丙烷混合物快速反应系统中的爆炸特征. 利用多台单色谱仪同步采集技术实验测定了二种反应混合物在不同诱导激波中强度作用下的点火延迟时间. 为获得爆炸系统内部信息利用扫描电子显微镜(SEM), X射线衍射分析仪(XRD), X射线能谱(XPS)对相应铝粉反应生成物的结构、态貌、表面氧化层厚度进行了表征和分析. 结果表明: TEM结果表明纳米铝粉生成物为絮状、针状和纤维状, 而微米铝粉生成物为球状且体积增大; XRD结果显示在压缩区、点火区、燃烧区、爆炸区、传播区、碎片压缩致冷区生成物中有 $\alpha, \gamma, \varepsilon, \delta$ 一系列氧化铝的不同相, 这是由于相同诱导激波强度作用下纳米铝粉较微米铝粉反应剧烈, 其反应温度沿激波管截面轴向降低, 导致不同的氧化铝相在相应区域生成; XPS结果表明纳米铝粉生成物表面氧化层厚达35 nm, 氧化程度达92%; 而微米铝粉生成物表面氧化层厚度为30 nm, 氧化程度为65%. 这些结果揭示了二个爆炸系统内铝粒子的点火和燃烧机理完全不同, 这对含能材料添加剂的研究有重要意义.

关键词: 诱导激波, 点火, XPS能谱, 铝粉

PACS: 62.50.Ef, 36.40.Mr, 61.46.-w

1. 引言

铝粉是含能材料特别是燃料重要的添加剂, 尽管纳米铝粉由于其高活性、大比表面、低活化能及高点火敏感性等传统微米铝粉所不具备的物理化学特征, 而微米铝粉由于其较长的燃烧时间而无法被完全替代^[1], 因此二者的燃烧特征在含能材料领域受到国内外众多学者的普遍关注^[2-4].

在爆炸激波管上利用激波诱导技术研究纳米金属粉在含能材料中的爆炸特性是工程和军事应用的重要前期工作^[2]. 诱导激波参数可以通过改变驱动段驱动气体的初始压力达到改变反应系统初始条件的目的^[5,6]. 合适的激励条件是含能材料在工程上应用的重要指标也是本研究的关键内容^[7-9]. 在激励条件选择上不仅需要考虑工程和军事应用的实际, 也应使初始条件影响在在实验误差

之内^[10-17]. 本工作对比研究了入射激波诱导下纳米铝粉与微米铝粉在环氧丙烷反应系统中的点火、光谱强度变化规律; 并分别通过X射线衍射分析仪(XRD)和扫描衍射分析仪(SEM)透射电镜(TEM)对产物进行了结构、态貌表征, 利用电子能谱(XPS)对产物表面氧化层厚度进行了分析, 获得了两种金属粉在环氧丙烷中爆炸的细节特征.

2. 实验

实验在一爆炸激波管上完成. 实验前将真空袋密封铝粉(纳米铝粉/微米铝粉)固定在一薄支架上放入激波管测试段第一个压力传感器的正下方, 如图1所示. 用聚脂膜将激波管分为驱动段和测试段; 然后将激波管密封分别对驱动段和测试段抽真空至-0.095 MPa; 根据实验诱导激波强度要求将预混合驱动气体氢氧按1:2充入驱动段, 同时将液态环

* 博士后基金(批准号: 20090460094, 201003678), 陕西省教育厅科学专项基金(批准号: 09J592)和国家自然科学基金(批准号: 50874088)资助的课题.

[†] E-mail: zhengxinian163@163.com

氧丙烷从激波管实验段顶部控制阀注入其中,待其达到预期雾化状态进行点火实验;驱动段氢氧混合气体点火高燃波在破膜后形成的冲击波击破真空密封袋将铝粉沿激波管抛撒,同时诱导实验段含铝环氧丙烷混合物的快速反应.利用多台光谱系统同步采集技术记录环氧丙烷/铝粉混合物反应基团的光辐射信号.

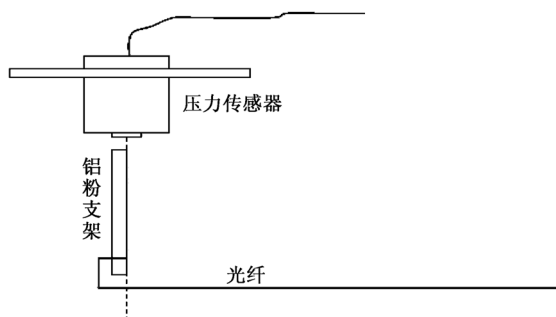


图1 纳米铝粉压力传感器位置示意图

在上述激励条件下,利用分辨率在 1 nm 的 3 台单色谱仪对快速爆炸中 O (470.5 nm), H (486.1 nm) 和 AlO (464.8 nm) 波头位置光辐射特征进行了采集,不仅给出了反应系统内部的动力学信息也可以测定相应基团的点火延迟时间,进而得到相应基团出现顺序.实验中,采用 ICCD 光谱系统与 3 台单色谱仪同步采集技术采集激波管内反应系统光信号信息.为满足同步采集的实验要求对 ICCD 光谱仪采用光信号触发.实验前对单色谱仪与 ICCD 光谱系统进行了强度标定,由于该系统在 390—650 nm 响应状态较好,接合测试基团带头特征设置 ICCD 中心波长在 490 nm.为确定被测谱线存在的合理性,采用 ICCD 与单色谱仪两种方法鉴别.用单色谱仪鉴别时,只需将单色谱仪波长参数偏离被测谱线 0.2—0.6 nm,并测定其辐射强度.如果该辐射强度明显低于目标谱线的辐射强度,即可确认此谱线测定的合理性.在选取单色谱仪偏离被测谱线时,须详细核查该谱线附件(0.2—0.8 nm)是否存在其他强特征谱线或杂枝谱线.

每次实验结束迅速收集激波管反应铝粉产物进行多种分析测试(衍射电镜、透射电镜、扫描电镜及电子能谱等),以便通过成分、价态、表面特征等信息进一步解释快速反应内部的动力学机理.

3. 结果和讨论

进入实验段的诱导激波传至第一个压力传感

器的正下方击波击破真空密封袋将铝粉沿激波管抛撒,在诱导激波热作用下铝粉核内活性铝将极易熔化,同时表面氧化层也会在激波热作用和扭曲作用下破裂,使内部活性铝与周围含氧分子反应而点火.两种铝粉的点火时间,如图 2 所示,其结果表明:随入射激波速度提高,纳米铝粉和微米铝粉点火时间都明显减小.然而随诱导激波速度增大,特别是激波马赫数大于 2.5 时纳米铝粉点火延迟时间急剧减小.这是因为随诱导激波强度增大,诱导激波点火中激波阵面后,由于温度场和激波流场作用,沿激波管截面径向分布的环氧丙烷液滴将在汽化、碰撞中出现键的拉长、扭曲、折断并开始化学反应而点火漫延形成火核,并逐步交织形成不规则的火焰,火焰面沿激波传播方向在阵面后传播,是火核形成和火焰面传播相互作用的动态作用^[6].此状态下,纳米铝粉/环氧丙烷的点火延迟时间对温度梯度非常敏感.在强激波诱导下,激波阵面后沿激波传播方向诱导区内几乎同时发生强烈的化学反应而形成高温放热点,而加速不均匀火焰面的形成传播,火焰面呈较均匀的平面燃烧波,波阵面后被压缩的环氧丙烷及其中间产物几乎同时参与放热反应,致使反应区域变窄.而对于微米铝粉由于其表面氧化层厚度达近 45 nm,诱导激波的热效应没有对纳米铝粉表面 3 nm 厚氧化层作用明显^[2];此外,纳米铝粉汽化焓随入射激波速度提高而相应减小也是一个需要考虑的因素.

就其点火机理而言,激波作用下纳米铝粉在环氧丙烷反应系统中的抛撒状态分布更均匀,颗粒受热面增大,受热率明显增大,且激波作用下铝粉表面 3 nm 厚氧化层也极易被破坏,使内核活性铝与反应系统中的氧原子及含氧分子反应放热而达到点火状态.随诱导激波强度增大,纳米铝粉汽化焓相应减小,内核活性铝吸收较少的热量即可达到汽化状态参与氧化反应而达到点火状态,而在水下由于气相水对激波热的吸收使其点火温度在 1770 K^[5],而激波管内仅有 950 K 左右^[6]比空气中的点火温度 1500 K^[7]也低很多,因此,激波管激波诱导点火与空气中点火及水下激波诱导点火的作用机理是不同的.弱激波诱导下,诱导区的点火延迟期较长,沿激波传播方向的梯度较小,此状态下,压力波、湍流及纳米铝粉在环氧丙烷中的预混程度对点火起到扰动作用.

透射电镜检测结果为研究纳米铝粉点火机理

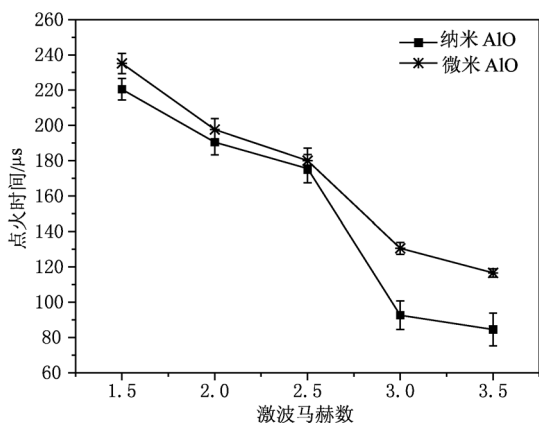


图2 不同诱导激波中强度作用下纳米铝粉和微米铝粉点火时间

提供了进一步的证据. 在诱导激波强度较小点火温度较低情况下, 微米铝粉氧化物呈球状, 颗粒粒径约 $4.2 \mu\text{m}$, 如图3所示结果; 而随诱导激波强度增大点火温度升高, 活性铝参与反应量增大, 反应区温度升高, 纳米铝粉氧化物呈球状但粒径明显减小, $\sim 90 \text{ nm}$, 如图4所示, 且出现明显烧结现象^[2]; 随诱导激波强度增大点火温度进一步升高, 活性铝参与反应量进一步提高, 反应区温度达到高温反应区, 活性铝参与反应过程中出现明显的测溅射现象, 使活性铝生成物由球状颗粒喷射为絮状、针状和纤维状, 且烧结现象加剧.

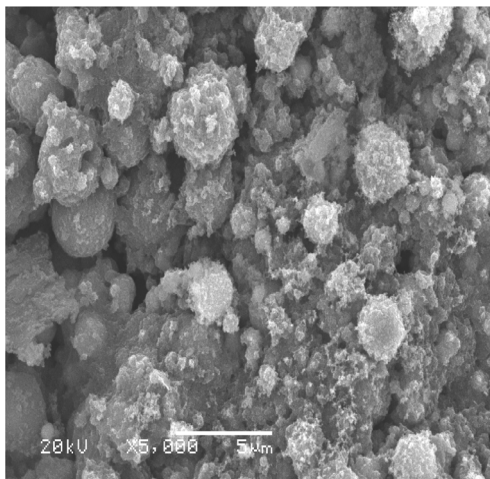


图3 微米氧化铝粉 SEM 图

表1 Al_2O_3 的 $\text{Al}2\text{p}$ XPS 谱峰拟合参数

	$\text{Al}2\text{p}(\text{eV})$ [FWHM]	积分面积 /sq. unit	$[\text{Al}^{3+}]$ [Al]
纳米铝粉	1.72	4932	3.9:1
	2.23	1293	
微米铝粉	1.475	677.324	1:1.09
	1.875	741.143	



图4 纳米氧化铝粉 TEM 图

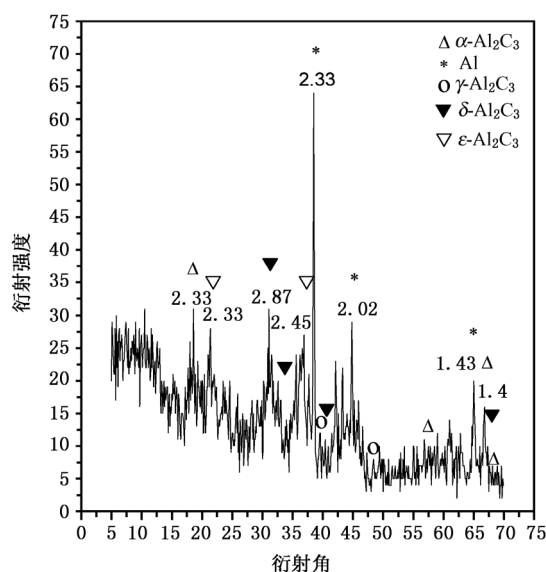
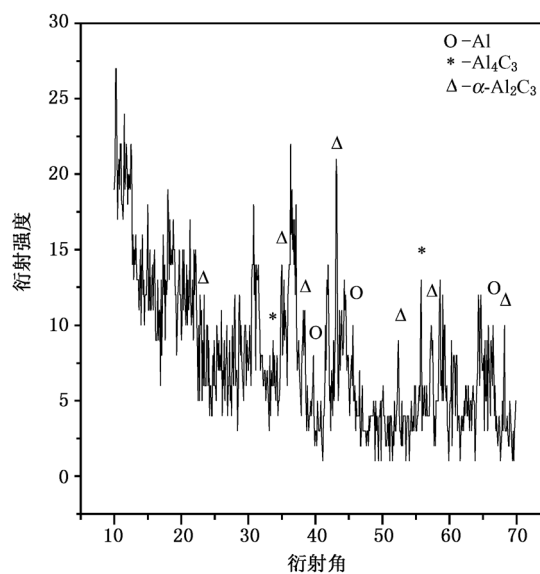


图5 纳米铝粉/微米铝粉与环氧丙烷反应产物的 XRD 图谱

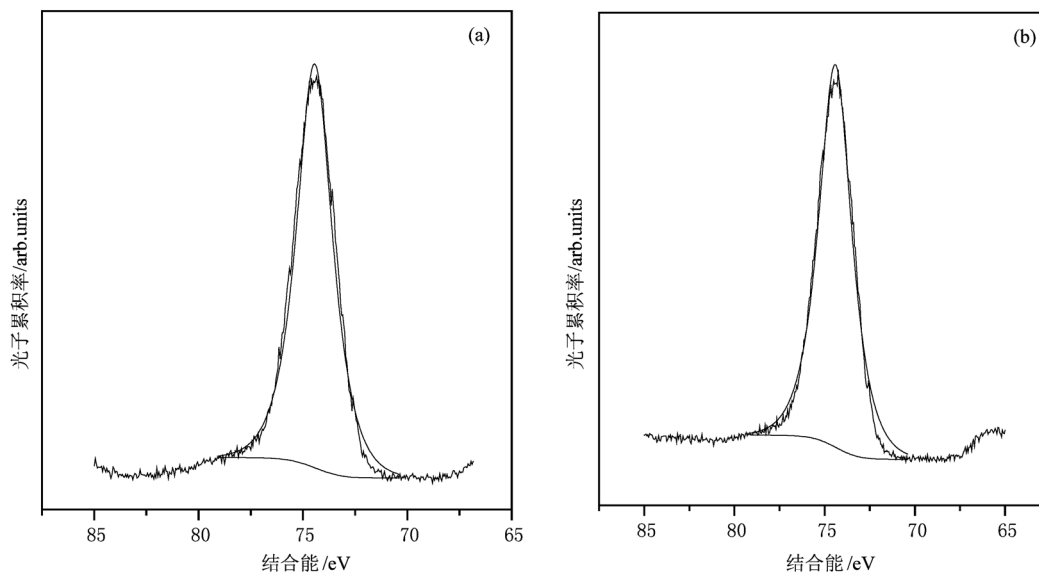


图6 (a)含微米铝粉环氧丙烷在入射激波作用下快速反应产物的XPS光谱;(b)含纳米铝粉环氧丙烷在入射激波作用下快速反应产物的XPS光谱

衍射电镜检测结果表明入射激波强度不仅直接决定纳米铝粉点火时间长短也影响活性铝分子与反应系统中氧原子及含氧分子的反应程度;同时,由于上述反应过程中,爆炸区温度沿激波管截面轴向温度梯度较大,在纳米铝粉反应系统中相应生成 α - Al_2O_3 ($\sim 1200^\circ\text{C}$), γ - Al_2O_3 ($\sim 450^\circ\text{C}$), ε - Al_2O_3 ($\sim 1950^\circ\text{C}$), δ - Al_2O_3 ($\sim 750^\circ\text{C}$)相氧化铝^[2];而微米铝粉生成物出现的 Al_2C_3 是 Al_2O_3 与活化C作用的产物,如图5所示.利用电子能谱研究了铝粉的氧化特征,如表1和图6所示.其结果表明在高温反应区氧化过程中,气相活性铝开始燃烧散射,其散射受到含氧分子与氧化铝相向散射速率的限制.活性气相氧化铝开始沉积形成不定形氧化铝和晶相氧化铝.由于环氧丙烷热解中产生的氧分子被低活化能的碳氢基团反应通道所消耗,使活性铝主要与 CO_2 和 H_2O 之类的含氧分子发生氧化放热反应^[5].而活性铝可与这两种反应物在较低的反应温度下发生氧化反应放热,放出热量较与氧分子反应要低,这一因素也是制约了活性铝参与氧化反应的主要因素之一.环氧丙烷热解中产生的氧分子将会很快被碳氢类基团反应消耗尽,活性铝主要与反应系统中大量含氧基团发生氧化反应^[2].由于高温碎片在碰撞中凝结,以活性铝为凝聚核时会在铝核表面形成一厚氧化层而阻止活性铝参与反应,而这

些的反应相对于活性铝与氧分子间的氧化反应而言,释放热量明显要少,相应其氧化自加热循环体系效率也会降低,因此,也是凝聚颗粒内部活性铝未能完全参与氧化反应的一个原因,这在微米铝粉反应过程中表现较明显.

4. 结 论

综合上述实验研究结果表明,随诱导激波速度增大,纳米铝粉和微米铝粉的点火时间都明显减小,而纳米铝粉由于其表面氧化层薄释放能量较快,其点火时间在激波马赫数大于2.5时急剧减小.在态貌方面,微米铝粉主要为球状且体积增大,而纳米铝粉为絮状、针状和纤维状且体积减小.这是由于相对于微米铝粉,纳米铝粉有较低的焓,吸收较少的热量即可达到汽化状态与环氧丙烷快速反应中的氧原子及含氧分子发生氧化反应点火达到自加热过程,剧烈氧化反应使其氧化物成喷射为絮状、针状和纤维状,并在喷射过程中生成 γ -、 ε -、 δ -、 α - Al_2O_3 不同相氧化铝.

特别感谢四川大学原子与分子物理所吴国栋研究员和吴旌贺博士在完成本论文中提供的建议和帮助.

- [1] Mech M M, Kuo K K, Yeh C L, Lu Y C 1998 *Combust. Sci. Technol.* **135** 269
- [2] Yan Z X, Wu J H, Ye S 2007 *J. Appl. Phys.* **101** 1101061
- [3] Roberts T A, Burton R L, Krier H 1993 *Combust. Flame* **92** 125
- [4] Benkiewicz K, Hayashi A K 2002 *Fluid Dynamics Research* **30** 269
- [5] Epstein M, Fauske H K, Theofanous T G 2000 *Nuclear Engineering and Design* **201** 71
- [6] Benkiewicz K, Hayashi A K 2002 *Fluid Dynamics Research* **30** 269
- [7] Paul E D, James D F, Mark D C 2005 *J. Propu. Power.* **21** 256
- [8] Epstein M, Fauske H K, Theofanous T G 2000 *Nuclear Engineering and Design* **201** 71
- [9] Valliappan S, Swaiakiewicz J A 2005 *Puszynski, Powder Technol.* **156** 164
- [10] Levitas V I, Asay B W, Son S F, Pantoya M L 2007 *J. Appl. Phys.* **101** 083524
- [11] Wronski C R M 1967 *J. Appl. Phys.* **18** 1731
- [12] Weast R C (Editor-in-Chief) 1984 *CRC handbook of chemistry and physics.* 64th ed. Boca Raton, FL: CRC Press
- [13] Jesson B J, Madden P A 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 5924
- [14] Eckert J, Holzer J C, Ahn C C, Fu Z 1993 *Nanostruct. Mater.* **2** 407
- [15] Lai S L, Guo J Y, Petrova V, Ramanath G, Allen L H 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 9
- [16] Li H, Xie E Q, Zhang H L, Pang X J, Zhang Y Z 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 3584 (in Chinese) [李 晖、谢二庆、张洪亮、潘孝军、张永哲 2007 物理学报 **56** 3584]
- [17] Guo J C, Liu X, Niu H B, Pen X 2007 *Chin. Phys.* **16** 1632

Compare study on the explosion characteristics of nano-aluminum and micro-aluminum*

Yan Zheng-Xin[†]

(Key Laboratory of Western Mine Exploitation and Hazard Prevention of the Ministry of Education, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China)

(Faculty of Science, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China)

(Received 23 October 2010; revised manuscript received 18 December 2010)

Abstract

The explosion characteristic of propylene oxide/nano-, micro-aluminum component were comparably investigated under the changed induced incident shock waves. The ignition delay times of two explosion systems were determined by the monochromater synchronous test technology. The structure, morphology, surface oxide layer of the products were analyzed by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The results indicated that the products of nano-Al are the spongy-structure, need-structure and fiber-structure, the morphology of the products of microsize aluminum is mainly in spherical structure. The different phases of alumina ($\alpha, \beta, \gamma, \varepsilon, \delta$) in compress section, ignition section, combustion section, explosion section, propagation section, and compressed products section was revealed by XRD data. It shows that the reaction in nano-Al reaction system is more violent than that in micro-Al one and the decreasing temperature align the axial cause the different phases of alumina. XPS spectrum show that the oxide layers on the surface of nano-alumina is about 35nm, alumina is almost is 92%; while the oxide layer on the surface of micro-alumina is 30nm, alumina is merely 65%. The experimental results that indicated the existing two different ignition mechanisms and combustion mechanism will be useful to the addition of energy material.

Keywords: induced shockwaves, ignition, XPS spectrum, aluminum powder

PACS: 62.50.Ef, 36.40.Mr, 61.46.-w

* Project supported by the China Postdoctoral Science Foundation (Grant Nos. 20090460094 and 201003678), the Research Program of the Education Department of Shannxi Province, China (Grant No. 09J592), and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50874088).

[†] E-mail: zhengxinyan163@163.com