

# 纳米铝粉在固体推进剂中的应用

张 明, 梁 彦, 唐庆明  
(92941 部队, 辽宁 葫芦岛 125001)

**摘 要:** 介绍金属纳米铝粉的制备方法, 阐述了用于固体推进剂的纳米铝粉的突出效应, 例如燃烧完全、提高推进剂燃烧速率、降低压强指数等, 并对纳米铝粉在固体推进剂中的作用机理、应用中可能存在的问题进行了分析, 并提出了可行的解决措施。

**关键词:** 含能材料; 纳米铝粉; 固体推进剂

**中图分类号:** V435

**文献标识码:** A

**文章编号:** (2006)01-0035-05

## Progress in the application of nano aluminum powder in solid propellants

Zhang Ming, Liang Yan, Tang Qingming  
(92941 Unit, Huludao 125001, China)

**Abstract:** Fabrication of metal nano powders was introduced and its function as well as the mechanism of the effect of nano aluminum powders in solid propellants was summarized. Notable effects of nano aluminum in solid propellants, such as more efficient combustion, prevention from agglomeration, increase in propellant's burning rate and etc. were described. Furthermore, problems in the application of nano aluminum and corresponding measure were also discussed.

**Key words:** energetic material; nano aluminum; solid propellant

### 1 引言

金属燃烧剂是现代固体推进剂的重要组成部分之一, 金属燃烧剂可以提高推进剂的爆热和密度。同时, 燃烧生成的固体金属氧化物微粒, 起着抑制振荡燃烧作用。可用的金属燃烧剂有锂、铍、

硼、镁、铝等。铝粉由于密度高, 耗氧量低, 有高的燃烧焓, 使得固体推进剂中可以有较高的铝粉含量, 对提高比冲的作用相当显著, 再加上原材料丰富, 成本较低, 因此作为能量材料的添加剂被广泛应用在推进剂和火炸药中。然而, 普通铝粉和微米级铝粉由于长的点火延迟和慢的燃烧动力限制了它目前的使用。它们在推进剂燃烧表

收稿日期: 2005-09-19; 修回日期: 2005-11-15。

作者简介: 张明 (1978—), 男, 助理工程师, 研究领域为导弹动力系统技术。

面上凝结成大的“集块”，延长了燃烧时间。大凝滴（典型的为  $20\sim 50\mu\text{m}$ ）需要  $10\sim 100\text{ms}$  才能烧完。同时，有可能产生燃烧不完全、增加红外信号、喷管的两相流损失和形成羽烟状的气体排出等缺陷。纳米科学的研究有望解决这个问题。

纳米科学是研究  $0.1\sim 100\text{nm}$  范围内物质所特有的现象和功能的科学，纳米技术包括纳米颗粒的合成、加工及具有纳米结构材料的制造等。当某物质尺寸减小至引起其物理现象突变的临界尺寸之下时，该物质产生许多新性质，若从原子和分子水平上控制物质，将会出现新的作用力和新的效应，如表面效应、小尺寸效应、量子尺寸效应（蓝移）、宏观量子隧道效应等。由于具有尺寸小，表面占较大的体积百分数，表面的键态和电子态与颗粒内部不同，表面原子配位不全等特点将导致纳米微粒表面活性位置的增加，从而使得纳米微粒具有很高的化学反应活性。

## 2 金属纳米粉的制备方法

### 2.1 机械粉碎法

该法是将大块物料放入微粉粉碎机（高能球磨机或气流磨机）中，利用介质和物料之间相互研磨和冲击使物料细化，通过控制适当的研磨条件以制得纳米级晶粒的纯元素、合金或复合材料。该法特点是工业化较易实行、工艺简单、制备效率高、能粉碎高熔点金属或合金。但噪声污染严重，产物纯度不高，颗粒分布不均匀。

### 2.2 化学制备法

化学法主要通过化学反应的方式来制备纳米粉末，根据反应环境的不同可以分为气相化学反应法、液相化学反应法和固相化学反应法。气相化学反应法是让一种或几种气体在一定反应条件下（ $T$ 、 $P$ 、 $V$ ）发生热分解或化学反应，从气相中析出纳米粉末。它包括单一化合物的热分解和两种以上物质之间的气相反应（CVD）。在反应气相体系中加激光诱发（CVD）或直流场（PCVD）可加速纳米粉末的形成。这些技术方法主要是生产金属化合物，产物尺寸一般为几十埃至一纳米以下，粒径可控且纯度高，分散性也令人满意。

液相化学反应法的基本原理是选择一种或多种合适的可溶性金属盐类，按所制备的材料成分

计量配制成溶液，使各元素呈离子或分子态。溶液中加入合适的沉淀剂，再进行蒸发、升华或水解等操作，将金属离子均匀沉淀或结晶出来，最后将其产物脱水或加热分解而制备出纳米粉末。该法除具有气相法的优点外，还容易控制体系组分，特别是对多种组分体系的化合物的控制，较为优越。不足之处是产物易形成凝聚体的假颗粒。根据制备与合成过程不同，又可以分为沉淀法、溶剂蒸发法、溶胶-凝胶法、电解法。

固相化学法是利用金属化合物与金属盐之间固相反应制备纳米粉末。此法不足之处在于粉体易结块，需再次粉碎。

总的来说，化学法的生产率较高，易于实现产业化。然而，却面临着对材料的适应性有限、粉末表面受杂质污染、环境污染严重、制备金属粉末的先驱体昂贵等困难。尤其是分散性不好影响了目前的使用。

### 2.3 热物理法

热物理法的基本原理是将大块金属材料在低压惰性气体下加热到熔点以上，蒸发出原子或分子，该蒸气在惰性气体（ $\text{Ar}$ ， $\text{He}$ ， $\text{N}_2$ ）中冷却、聚集和结合，最终长成一定尺寸的纳米粉末。热物理法中的典型加热方式有以下几种：电阻加热、等离子体加热、高频感应加热、通电加热、电子束加热、激光加热等。并且通过等离子工艺产生了许多制备纳米铝粉的制作方法。

电爆法（EWW）是美国 ARGONIDE 公司的专利技术。在惰性气氛中，脉冲大电流（兆安级）作用于金属丝，将产生  $10000^\circ\text{C}+\sim 20000^\circ\text{C}$  高温，同时形成金属等离子体。在等离子体弧柱中，金属的蒸气压非常高，从而能克服电磁场的束搏，产生爆炸，在其周围形成含有粒径为  $100\text{nm}$  左右的金属微粒蒸发区，冷凝后形成纳米粒子。这一技术由俄罗斯新西伯利亚科学院的核物理专家开发，后与美国合作形成批量生产。目前的主要商业化产品有：铝、铜、铁、镍、钼、银、锌等和合金纳米粒子，其生产率为每天数十千克。ARGONIDE 公司制得纳米级铝粉 Alex（ $50\sim 100\text{nm}$ ），它在研究中被使用得最为广泛，是有明显晶体缺陷的亚稳态晶体，添加到炸药、推进剂中，能显著提高爆速、燃速，大幅度提高推进剂

的能量。

等离子体加热物理气相合成法是美国 NANOPHASE 公司发明的专利技术,这一技术具有可连续生产、粉体粒径可控及降低成本的特点,生产的纳米粉体的粒径分布集中、纯度高。其氧化物纳米粉体的产量可达年产数百吨,金属纳米粒子的产量较低。因而金属纳米粒子的价格远高于化合物纳米粒子的价格,这从一个侧面反映出目前所用的金属和合金纳米粒子制备技术的生产率较低。英国 Tetronics 公司采用直流等离子弧加热技术批量生产铝纳米粒子,产品的主要应用对象为固、液火箭推进剂和含能材料。

总的来说,人们已经用热物理法中的不同加热方法制取了各种材料的纳米粉末。虽然目前热物理法有着生产率低、生产成本高的问题,然而它却具有原理简单、材料适应性广、粉末纯度高、活性大等突出的优点,因此热物理法仍然是制备纳米粉末,特别是制备金属和合金纳米粉末很重要的方法。

### 3 纳米铝粉在固体推进剂中的突出作用

目前国内外关于纳米铝粉在含能材料方面的应用已经取得了很大的进展。

国外有研究报道,在 HTPB 复合推进剂中,加入含 20% 纳米铝粉 (Alex) 与同样含量普通铝粉相比较,燃烧速率可以提高 70%。如图 1 所示,在一个高压密闭的环境下,通过对比铝含量都为 15% 的片状 YX76 铝和球状 Alex 铝粉在双基推进剂中的作用表明,添加了 Alex 的推进剂爆热和作用力都提高了,燃速提高了近 2 倍,同时燃烧压力指数从 0.8 下降到 0.66。

在 AP 粒度为  $3\mu\text{m}$  的 HTPB 复合固体推进剂中,当铝粉的粒径分别为  $30\mu\text{m}$ 、 $3\mu\text{m}$  和  $40\text{nm}$  时,对应的推进剂燃速分别是  $1.473\text{mm/s}$ 、 $1.524\text{mm/s}$  和  $48.26\text{mm/s}$ 。可以看出,当铝粉的粒径从微米级减小到纳米级时,其燃速可提高 30 多倍。同时也有文献报道,纳米铝粉应用于固体推进剂后,对于比冲和冲量的提高都是极为有利的。

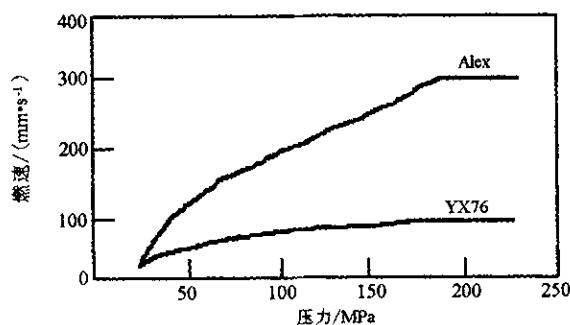


图 1 在不同压力下含 Alex 和 YX76 铝粉推进剂的燃速对比

Fig.1 Burning rate versus pressure for the Alex and the YX76 propellants

单个铝粒子的燃烧寿命与其粒径是成反比例的,因此用 Alex 的反应活性很大,如图 2 所示。图 2 中给出的是混合了铝的 AP 的燃速,下面的线是含有  $5\mu\text{m}$  的铝,上面的线对应混合的是 Alex。可以发现,含有 Alex 的 AP 燃速的最大值达到了  $158\text{mm/s}$ ,而对应  $5\mu\text{m}$  铝的燃速一直没有超过  $20\text{mm/s}$ 。

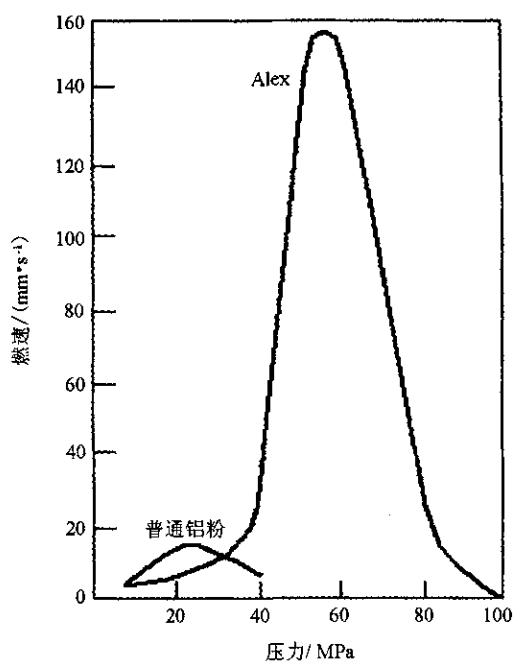


图 2 AP 中含有普通铝粉和 Alex 的燃速对比

Fig.2 Burning rate of the Alex and ordinary aluminum in AP

可以得出纳米铝粉应用于固体推进剂具有如下突出效应: 燃烧速率是微米级铝粉的数倍; 燃烧完全、燃烧效率高; 有更好的抗凝聚性能和好的点火性能; 增加推进剂燃烧稳定性, 提高推进剂燃烧速率; 降低压强指数。

## 4 可能的机理

### 4.1 燃烧行为的不同

通过热重和差热分析, 与常规铝粉相比, Alex 在空气、氧气和氮气中的行为非常不同。在空气中, Alex 表现出了在较低温度就开始氧化反应, 并且反应完全程度很高。在氮气中, Alex 粒子的氮化很快, 大概在  $680^{\circ}\text{C}$  开始并接近反应完全。

普通铝粉燃烧时形成了凝聚, 并且燃烧不完全, 因此有机会形成凝块, 降低了燃烧效率。同时, 还会增加红外信号、喷管的两相流损失和形成羽烟状的气体排出等缺陷。微细铝粉的燃烧需经熔化—凝聚—燃烧三个阶段, 这是固体推进剂中铝粉不能迅速燃烧的一个原因。而纳米铝粒子不经熔化直接燃烧, 且燃烧得非常快, 在燃烧面上就完全被氧化了, 形成的氧化物成为雾状并与燃烧气体达到热平衡, 并跟随着燃烧气体的流动。因此含纳米铝粉的推进剂燃烧性能好, 并且没有凝聚现象。

### 4.2 纳米铝粉的小尺寸效应

含纳米铝粉的推进剂熄火表面非常光滑, 未见类似于含普通粒度铝粉推进剂的燃烧残余物。虽然纳米铝粉相对较高的惰性氧化物含量使得它每单位体积放出的热量比常规铝粉要小, 但由于纳米铝粉巨大的比表面增强了它与气态反应物反应的机会。纳米铝粉的本体燃速高于普通铝粉, 点火延迟时间小于普通铝粉, 上述效应导致了纳米铝粉以较高的质量消耗速度在靠近推进剂燃面处燃烧, 因此纳米铝粉对燃面有较高的热反馈, 并进一步提高了推进剂体系的燃烧性能。同时, 从动力学角度考虑, 由于纳米级颗粒反应体系中反应物分子间扩散距离减小, 使燃烧反应更易进行。纳米铝粉与粘结剂之间巨大的接触面以及在固体推进剂表面纳米铝粉的热释放及微爆炸, 也都是燃速增大的可能原因。

## 5 期待解决的问题

### 5.1 理论分析的进一步确认

最初, 基于热分析的实验结果, 同时考虑储能的影响, 与常规材料相比, 纳米结构材料界面体积百分数比较大以及有很多晶格缺陷, 纳米结构材料的熵对于比热的贡献要比常规材料大得多, 因此纳米结构材料的比热要比常规材料高许多。一些人认为含纳米铝粉推进剂燃烧性能的提高归因于纳米铝粉内含的能量在较低初温下的释放。后来对于纳米铝粉储能的存在, 以及即使储能存在是否就是推进剂体系燃烧性能提高的原因产生了怀疑。一些人基于在快速固化过程中固体颗粒壳层的迅速收缩对液体部分的压缩将可能产生额外能量这一事实, 建立了纳米铝粉的储能模型。根据此模型的计算揭示, 由于储能很小或者可以忽略, 含纳米铝粉固体推进剂燃烧性能的提高与纳米铝粉的储能无因果联系。因此, 在燃烧过程中纳米铝粉的反应机理还有待于进一步的研究。

近期在研究中发现, 纳米铝粉具有很高的活性, 其氧化行为与普通铝粉也有很大的不同, 采用激光-感应复合加热方法制备出的纳米铝粉, 其氧化过程中有两个增重的表现, 这与国外的结果也是一致的。而且纳米铝粉在氧气中氧化时其氧化壳层的厚度变化不是很明显, 氧化过程似乎是直接沿缺陷处进入了壳层芯部, 这对于纳米铝粉在固体推进剂中有什么影响还不能确定, 与国内的一些试验研究效果是否有一定关系, 还有待进一步试验分析。

### 5.2 纳米铝粉的活性保护和表征

由于推进剂不可能即制即用, 存在长期放置在大气环境下的可能, 因此作为金属燃烧剂添加其中的纳米铝粉, 要充分发挥其作用, 必须解决纳米铝粉的活性保护问题。纳米粒子具有的特殊体积和表面效应, 使得其处于高度活化状态, 对所处环境十分敏感。在空气中, 纳米铝粉在铝熔点以下就表现出了较早的氧化, 铝粉在空气中的反应依赖于粒径的大小、铝粉的类型和铝粉钝化层的厚度。纳米微粒具有巨大的比表面积, 每克可达几百平方米, 甚至更高, 薄且均匀的界面层

和原子层次的阶梯状表面,使得它在临界温度时全部颗粒瞬间发生反应,且活化点多易发生相变,单位活性部位反应速度大。因此,铝纳米粒子在空气中表面极易氧化而丧失活性。这时,纳米材料的性质已发生变化,如将氧化较严重的纳米铝粉加到推进剂中,可能会使其爆热小于含普通铝粉的推进剂,降低了推进剂燃速,甚至会出现事故。

另外,金属纳米粒子也容易与环境中的气体、液体分子交互作用,产生表面污染层,丧失其活性。纳米粒子活性的丧失往往是一个动力学过程,不仅与所处环境的温度、湿度、周围的物质类别等外部因素有关,也受纳米粒子内部结构(晶体或非晶、缺陷类型和密度)、表面状态、颗粒粒径等内在因素的影响,纳米粒子的活性控制和稳定性是一个复杂和基础性的问题。另外,从国内外相关研究动态可以了解到这样一个事实,即对铝纳米粒子活性控制与稳定性尚缺乏系统的研究,特别是由于铝纳米粒子在军事方面的重要性,使得人们难以了解到国外同行对铝纳米粒子活性控制与稳定性研究的细节。而国内关于纳米铝粉在固体推进剂中的应用研究相对于国外的研究还是很有限的。因此,为提升我国的研究能力以及开发铝纳米粒子乃至其它金属纳米粒子的相关应用,其活性控制与稳定性研究显得相当重要和迫切。

金属纳米粒子的活性保护可以从纳米粒子的表面结构设计和修饰入手。铝纳米粒子活性主要有以下几种保护方法:

(1) 吸附惰性气体原子,或在贮存纳米材料的瓶子或袋子里充上惰性气体如氮气、氢气等,密封保存;

(2) 铝的氧化物壳层或其它氧化物壳层;

(3) 粘合剂或增塑剂贮存,将其放入火药用的粘结剂或增塑剂中,这样使用时较方便,也保护了粒子表面;

(4) 有机物壳层,如表面活性剂形成的有机薄膜既可以有效地隔绝空气,防止纳米金属粉的氧化,还可使有机物质和金属粉化学键合包覆;

(5) 纳米材料和主成分结合(复配)成复合物。制备纳米复合粒子是一个极有前途的方法,它可

很好地解决纳米粒子的活性保护问题,但难度较大。因此,将铝纳米粒子与固体推进剂的有机组分(如端羟基聚丁二烯、增塑剂等)制成纳米中间复合体,提高纳米铝粒子与固体推进剂其它组分相容性、充分保持纳米铝粒子的活性、简化含纳米铝粒子固体火箭推进剂的生产工艺是十分重要的。

## 6 结论

综上所述,可以看出纳米铝粉的活性保护具有重要研究价值,同时相应的基础性工作需加紧研究,如纳米铝粉活性的变化规律的研究,可以通过考察表面修饰、颗粒尺寸、温度、湿度等因素来研究纳米铝粉活性和稳定性的影响关系,而纳米铝粉的活性可以以氧化反应放热热焓,以及氧化反应起始温度和反应温度区间宽度作为活性评价指标,建立控制活性的多因素模型,从而为纳米铝粉在我国国防工业的成功应用打下基础。

## 参考文献:

- [1] 李葆萱,王克秀. 固体推进剂性能[M]. 西安:西北工业大学出版社,1990.
- [2] 李疏芬,金乐骥. 铝粉粒度对含铝推进剂燃烧特性的影响[J]. 含能材料,1996,(4).
- [3] 张立德,牟季美. 纳米材料学[M]. 沈阳:辽宁科学技术出版社,1994.
- [4] 张立德. 超微粉体制备与应用技术[M]. 北京:中国石化出版社,2001.
- [5] Linderoth S, Pedersen M S. Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposites prepared by high-energy ball milling[J]. Appl Phys, 1994, 75 (10).
- [6] 刘吉平,郝向阳. 纳米科学与技术[M]. 北京:科学出版社,2002.
- [7] 谢剑宏. 纳米铝粉燃烧残余物的粒度分析[J]. 湖北航天科技,2002,(5).

(编辑:马杰)