文章编号：1000-5773(2006)03-0237-06

铝粉点火微观机理的光谱研究*

胡 栋[1,2]，叶 松[2]，吴旌贺[2]，炎正馨[2]，李 萍[2]，孙珠妹[1,2]

(1. 中国工程物理研究院流体物理研究所冲击波物理与爆轰物理实验室，四川绵阳 621900；
2. 四川大学高温高压物理研究所，四川成都 610065)

摘要：铝粉是一种含能高的材料，它被广泛地添加到含能材料中。利用 3 台单色谱仪和 OMA 谱仪等多种谱仪技术，研究了铝粉在几种不同环境下的快速反应微观特性。研究表明：铝粉冲击波点火的临界条件和铝粉的物理状态相关。微米铝粉点火的临界温度为 2 100 K，它接近 Al_2O_3 的熔化温度。它表明，在空气中容易氧化的微米铝粉点火，必须使铝粉表面的氧化层熔化。在气相反应中，微米铝粉和氧的反应是主要的；和水的反应是次要的。减小微米铝粉的颗粒尺寸，可以明显提高快速反应温度。含铝复合燃料中的液体燃料反应后的铝粉才能参与反应；铝粉添加至气相反应介质后将明显提高反应温度。

关键词：铝粉；点火；微观机理；光谱技术

中图分类号：O657.3；TQ038.1 **文献标识码**：A

1 引 言

铝粉在工业生产和军事上有着广泛的应用，对于它的点火机理一直是大家十分关心的问题。铝粉是一种高含能材料。单位质量的含能超过一般的固体炸药。因此，铝粉作为一种添加物广泛用于气相、气-液相、气-固相的快速反应中。添加铝粉后能使反应时间加长，反应温度增加[1]。

研究铝粉在含铝炸药爆轰反应中的释能机理主要是采用宏观参量测试方法(如自由面速度法确定爆压，探针法确定爆速等)，确定炸药中掺铝粉后爆压和爆速等参数的变化。研究表明：炸药中添加铝粉后对炸药爆压的贡献极小，但能提高炸药的爆温。对于铝粉反应是否在炸药反应区内完成，尚有不同的观点。

由于固体炸药爆轰反应所需的时间极短，一般在纳秒至微秒时间间隔内反应已完成。因此，利用爆轰光谱的方法研究固体炸药化学反应特性，需要响应时间极短(纳秒级)的谱仪。国外从 20 世纪 80 年代开始，利用快速响应的质谱仪研究炸药的爆轰光谱[2-5]，但是尚未涉及含铝炸药中铝粉反应动力学的研究[6-7]。

在实验上，从微观角度研究含能材料的特性仅采用光谱的方法。利用我们研制的光谱测量技术，从分子水平上研究了铝粉的快速反应特性，为深入了解铝化含能材料的反应特性提出了研究方向。

2 实验装置和测试技术

实验前将铝粉均匀撒在一块 30 mm×120 mm 的铁板上，然后放入爆炸激波管；将预混合的 $2H_2+O_2$ 混合物充入真空状态的爆炸激波管中；利用 $2H_2+O_2$ 混合物点火后形成的爆轰或破膜形成的冲击波激励铝粉的快速反应。由于谱仪记录的是铝粉快速反应产物的光辐射，而不是波阵面的参数，故实验样品扬起高度对测量影响不大。激励条件的选择是本项研究的关键问题。首先，激励条件需和实际情

* **收稿日期**：2005-06-26；**修回日期**：2006-05-22

基金项目：国家自然科学基金(10172076)

作者简介：胡 栋(1943—)，男，研究员，博士生导师，主要从事凝聚态物理和爆炸力学研究.

况比较接近;其次要求激励条件对研究对象的影响小。用乙炔-氧混合物以及不同配比的氢-氧混合物爆轰激励铝粉的快速反应。研究结果表明:对回收的铝粉进行 X 光电子能谱测量,只有在化学当量配比的氢-氧混合物($2H_2+O_2$)的激励下,铝粉绝大部分未反应,仍是活性铝;而在其它激励条件下,多数铝已反应完。

利用 3 台单色仪在 484.2、424.1 和 396.2 nm 波长处测量了上述激励条件下的辐射,测量结果与 X 光电子能谱结果完全相符。只有用 $2H_2+O_2$ 混合物爆轰激励,在上述 3 个波长处的辐射最弱,以致可忽略不计。鉴于上述结果,选用 $2H_2+O_2$ 混合物的爆轰,激励铝化含能材料的快速反应。

采用 OMA(光多通道分析系统)谱仪和 3 台带光电探测系统的单色仪同时测量。由于波长大于 500 nm 后的热辐射比较强,故实验都在小于 500 nm 波长范围内选取相关的辐射灵敏线:AlO,484.2 nm;AlH,424.1 nm;Al 原子,396.2 nm。为了确定被测谱线的存在,采用 OMA 谱仪及单色仪两种方法鉴别。用单色仪鉴别时,只需将单色仪偏离被确定谱线 0.5～0.8 nm,并测定其辐射强度。如果此辐射强度明显低于被确定谱线的辐射强度,即可证明此谱线的存在。在选取单色仪偏离被确定谱线量时,必须仔细核对在此波长附近是否存在其它强特征谱线或杂质谱线。

3 实验结果及分析

3.1 冲击点火机理

为了防止球状铝粉结块,实验前,加入了少量超细二氧化硅,质量比小于 1%,充分和铝粉混匀。为了消除上一次实验残存铝粉的影响,每次实验前用 1∶1 的氢氧混合气体爆炸的方法,清除低压段的残存铝粉,球状铝粒的粒径为 2 μm,低压段的压力为 0.0025 MPa,但氧气的分压分别取(1) 99%;(2) 50%;(3) 20%;(4) 1%。

测量了细微铝粉的激波点火延迟,实验结果表明,当激波马赫数大于 5.6 时,冲击温度高于 2100 K,铝粉的冲击点火延迟明显小于冲击温度低于 2100 K 的点火延迟。如果考虑到弓形脱体激波所导致的滞止区的高温,当激波后温度高于 2100 K 时,Al_2O_3 保护层开始熔化(熔化温度 2300 K),以致失去了它的保护特性,这时铝和周围氧气的反应急剧增加,导致铝的点火。当冲击温度小于又接近 2100 K时,虽然环境温度不足以使 Al_2O_3 保护层熔化,但由于热应力的作用,使得 Al_2O_3 保护层胀裂,这时铝蒸气透出裂缝与氧气反应点火。由于经历热传导、膨胀以及胀裂一系列过程,使所需的点火延迟明显加长。实验证实了对于铝粉颗粒的冲击点火,其临界点火温度为 2100 K。

对于小颗粒粉尘的冲击点火,由于它可以迅速地被加速,所以暴露在高温滞止区的时间较短;而对于较大颗粒的粉尘,由于加速度慢,所以暴露在高温滞止区的时间较长。但是,另一方面对于较大颗粒的粉尘,颗粒内部的温度分布必须加以考虑,需要较多的热量才能点火。综合上述两个因素,有一个最合适的颗粒直径,这时冲击点火延迟最小。通过实验发现,直径大的颗粒粉尘,其冲击点火延迟明显增长。根据上述观点,如果存在最合适的直径,那么一定小于 2 μm。

进一步加热氧化后的 2 μm 的铝粒,其冲击点火延迟明显大于加热之前的铝粉的点火延迟。氧含量大于 1%时,其对点火延迟几乎没有影响。但是当氧含量小于 1%时,在实验有效持续时间内,几乎没有观察到冲击点火现象。

3.2 气相反应介质中铝粉反应机理

研究铝粉的反应机理,为此进行了以下两组实验:第一组实验采用 $2H_2+O_2$ 混合物,第二组实验采用 H_2+O_2 混合物。铝粉在第一组实验中主要是与氢氧反应的最终产物 H_2O 反应;第二组实验所用的混合物是富含氧的氢氧混合物,因此铝粉除了与 H_2O 反应外,还能和没有反应完的氧进行反应。两组实验铝粉用量均为 0.2 g。为了便于比较,在图 1 中同时列出了用 OMA 谱仪观察到的上述两组实验发射谱。图中下面一条谱线是铝粉在初始压力为 0.03 MPa、$2H_2+O_2$ 混合物爆轰激励下的快速反应谱;上面一条是铝粉在初始压力为 0.03 MPa 的 $2H_2+O_2$ 混合物中再添加 0.01 MPa O_2 的快速反应谱。从图 1 中可以清楚地看出:铝粉在富含氧的环境中的连续辐射明显高于在水汽环境中的连续辐射。这也说明了铝粉与氧的反应是主要的,而铝粉与水的反应远不如铝粉与氧的反应。

为了进一步验证此结果,还利用我们研制的会聚式回收系统,对上述实验条件下的铝粉进行回收,并对回收样品进行 X 光电子能谱分析,测量结果列于图 2。从图 2 中可以看出,铝粉原始样品结合能为 72.4 eV 和 74.0 eV 的 2 条曲线(系指峰值,以下均同)都是金属铝,它们分别占 13%和 40%(指原子数,下同);结合能为 75.4 eV 的曲线表示铝在空气中生成的氧化物,它约占 47%。铝粉在 $2H_2+O_2$ 混合物爆轰作用下,结合能为 72.4 eV 和 74.0 eV 所表示的金属铝各占 15%和 53%,快速反应生成的新氧化铝(Al_2O_3,结合能为 70.8 eV)仅占 3%。当混合物中的氢氧按 1∶1 混合时,氢和氧完全反应后还有富余的氧,这时生成结合能为 75.5 eV 的氧化铝(Al_2O_3)急增至 35%左右。为了观察铝粉颗粒内部是否发生反应,对回收样品用高能粒子轰击剥离。剥离后的测量结果表明,在 $2H_2+O_2$ 混合物爆轰作用下仍有较多的金属铝存在;但在 H_2+O_2 混合物爆轰作用下金属铝不存在,它们都变成 $A1_2O_3$。

X 光电子能谱测量结果充分说明:在 $2H_2+O_2$ 混合物爆轰作用下大部分铝粉不能反应;而在 H_2+O_2 混合物爆轰作用下铝粉全部反应完。此结果直接证明了铝粉和氧的反应机理是主要的。

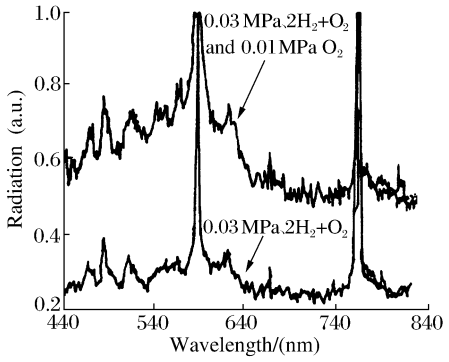


图 1　光谱结果

Fig. 1　The spectra result

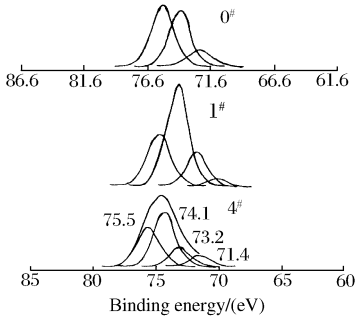


图 2　X 光电子能谱

Fig. 2　X-photo electric energy spectra

3.3　铝粉颗粒度对铝快速反应温度的影响

激发温度表征着能级原子、分子或离子的分布。测定多条原子或分子谱线强度,利用玻尔兹曼分布律由斜率法便可确定这种粒子的激发温度[8]。计算公式如下

$$\lg\frac{I\lambda^3}{gf}=-\frac{5\,040}{T}E+c$$

式中:λ 为测温物质发射谱线波长,I 为相应波长处的强度,f 为振子强度,g 为激发态的统计权重,E 为激发能,T 为温度。由上式可知,$I\lambda^3/gf$ 与激发能线性相关,其斜率即为温度 T。

温度是一个较直接反映物质微观特性的参量,为此,利用上述原理测量了 AlO 激发温度。实验将 3 台单色仪分别调至 AlO $B^2\Sigma^+-x^2\Sigma^+$ 跃迁中的 AlO(0,0)、AlO(1,0)和 AlO(2,0)带头波长值,由于各台单色仪的光路系统有差异,因而需用各波长处发射光强已知的照度灯进行定标。初始压力为 0.027 MPa的 $2H_2+O_2$ 混合物爆轰温度已进行了较多的测量[9-10],因此本工作在这种激励条件下,激发 4 种不同颗粒度铝粉(粒径分别为 15、44、76 和 124 μm)的快速反应。图 3 列出 AlO 激励温度与铝粉颗粒度的关系。图 3 的结果清楚地说明了随着铝粉颗粒度变小,激励温度明显增加(约增加 30%),并且均高于初始压力为 0.027 MPa 的 $2H_2+O_2$ 混合物爆轰温度(3 500 K)。这也说明了在气相反应介质中添加铝粉可以提高反应温度。

利用普朗克辐射原理测量了上述条件下的辐射温度[9]。测量结果与激励温度类似(图 4),随着铝粉颗粒度减小,辐射温度增加(约 10%),但增加幅度不如激励温度。其原因是激励温度由振动谱线的强度确定,而辐射温度则利用连续谱确定。振动弛豫时间比平动弛豫时间短,故激励温度反映了短时间间隔内的特性。只有达到一定的弛豫时间后,这两个温度值才比较接近。含能材料中添加铝粉后明显延长反应时间,因而达到热力学平衡所需的时间也增长。

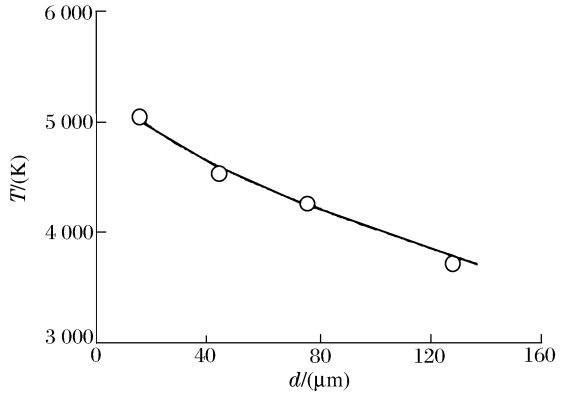


图 3 激励温度与铝粉颗粒度的关系

Fig. 3 The relation excitation temperature with size of aluminum powder

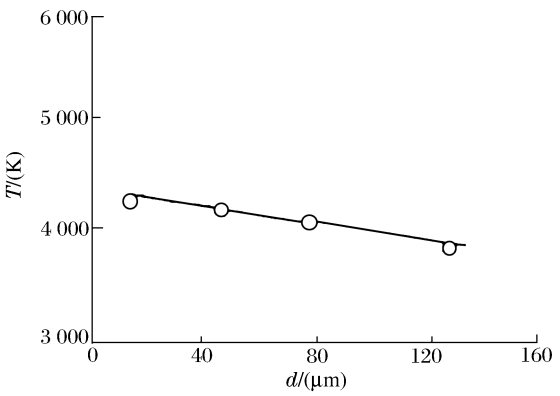


图 4 辐射温度与铝粉颗粒度的关系

Fig. 4 The relation radiation temperature with size of aluminum powder

3.4 复合燃料点火机理

利用爆炸激波管实验装置,研究了环氧丙烷复合燃料在冲击波作用下点火延迟特性。点火由氢氧混合物的爆轰激励,改变氢氧混合物的初始压力,便能改变冲击波的压力和速度。冲击波到达环氧丙烷复合燃料点火后产生的光讯号,通过光纤分别传入 3 台带时间分辨的单色谱仪和 OMA 谱仪,环氧丙烷复合燃料在常温常压下可挥发,因此必须密封在样品盒中。为了能观察环氧丙烷复合燃料点火,在密封盒中必须留有透明窗口,样品和传感器处于同一位置就可以确定冲击波到达时刻。单色谱仪调整到所研究反应中间产物辐射的波长,即可确定冲击波到达环氧丙烷复合燃料后出现快速反应的时间。这种方法的优点是更接近真值。

利用上述装置和实验技术,研究了环氧丙烷复合燃料在冲击波作用下的点火特性。改变氢氧混合物的初始压力或者改变它们的配比,即可改变激励压力。氢氧混合物的初始压力为 0.02～0.09 MPa;混合物的配比为 H_2 与 O_2 之比为 1∶1。OMA 谱仪的光栅为 1 200 条/毫米,3 台单色仪可同时观察 3 个反应中间产物。在确定了出现的反应中间产物后,利用 3 台单色谱仪确定它们的出现顺序,每次实验中需固定同一种中间产物,以便确定其它中间产物出现的时间。这样就可以确定何种中间产物首先出现。

采用 OMA 谱仪系统拍摄的光谱特征辐射谱线,证实了环氧丙烷复合燃料在快速反应过程中产生了 O、CH、C_2、CO、CH_2O、CH_3O、H_2O、CO_2 等中间产物和最终产物。它们的特征辐射波长分别为:O,394.7、395.46、436.8 nm;C_2,477.02、471.53、473.71 nm;CH,431.42、314.4 nm;CO,478.7、437.4、454.54、460.2、476.8 nm;CHO,318.6 nm。OMA-Ⅲ系统拍摄了环氧丙烷快速反应的高分辨谱和低分辨谱。摄谱所用 150 g/mm 和 1 200 g/mm 两块光栅的分辨率为 0.6 nm 和 0.071 nm。整个光谱极其复杂,由连续谱、带状谱和线状谱组成,辐射从 100 nm 一直延伸到 500 nm(由实验条件及 OMA-Ⅲ系统光谱响应范围所决定)。为快速准确地寻找到反应过程中产生的自由基、中间产物和最终产物的特征辐射谱线,在用 Hg 灯进行准确的波长定标后,主要用多种方法来识别谱线和进行光谱研究。

在 OMA-Ⅲ系统摄谱实验及理论预测的基础上,对每种燃料分别选择了 3 种可能出现的产物,用 OMA 谱仪和 3 台单色仪来研究燃料点火延迟时间及临界条件。

所选择的可能最先出现的 3 种产物的特征辐射谱线按下述方式决定:由于测试仪器均存在着最小的响应强度,只有当产物辐射达到或超出该值时,才可能被探测器所探测,所以实验中选择了辐射最强的谱线(即实验中的强灵敏线)作为可能最先出现产物之特征辐射谱线来进一步研究。

在 OMA 摄谱及单一燃料点火特性研究的基础上,利用 DAS(高速数据采集系统)和单色谱仪光电倍增管系统,进一步研究环氧丙烷复合燃料冲击点火延迟时间。

实验时,3 台单色仪分别对准环氧丙烷复合燃料各组分最先出现产物的特征辐射波长,研究其点火

延迟时间,实验方法与单一燃料一致。待测产物及其特征辐射波长:根据以前的实验结果,铝粉最先出现的产物为 AlO,特征辐射波长选为 484.55 nm;环氧丙烷为 O,特征辐射波长是 395.46 nm;硝酯丙酯为 NO_2,特征辐射波长为 463.0 nm。

研究表明:激励压力大于某一值后,环氧丙烷复合燃料 3 种产物 O、NO_2、AlO 出现的先后顺序为 NO_2、O、AlO,即最先点火的是环氧丙烷,其次是硝酸丙酯,最后为铝粉。它说明在环氧丙烷复合燃料中的铝粉外面,总是包裹着环氧丙烷和硝酸丙酯的混合物,只有当这些混合物剥离、反应完后使汽化后的铝原子和氧原子反应,因此 AlO 辐射总是最迟出现。这样就为工程上使用含铝复合燃料提供了十分有参考价值的数据。

图 5 示出了环氧丙烷复合燃料冲击后部分中间产物 O、NO_2、AlO 出现时间 t_i 和冲击压力 p 的关系。由图 5 的曲线 B 可以看出,冲击压力 p 小于 1.24 MPa,O 原子出现时间明显增加,中间产物 AlO 出现时间最晚(见曲线 D),NO_2 出现时间最早:即 NO_2 先出现(见曲线 C),其次是 O_2(见曲线 B)和 AlO。冲击压力 p 大于 1.24 MPa 后,O 原子出现时间明显减少,O 原子总是先出现,其次是 NO_2 和 AlO。因此,在较低冲击压力时,硝酸丙酯先点火;但是在较高冲击压力激励快速反应时,O 原子总是先出现。由此确定环氧丙烷复合燃料快速反应的临界点火压力 p_c=1.24 MPa,点火延迟时间为 8 μs。

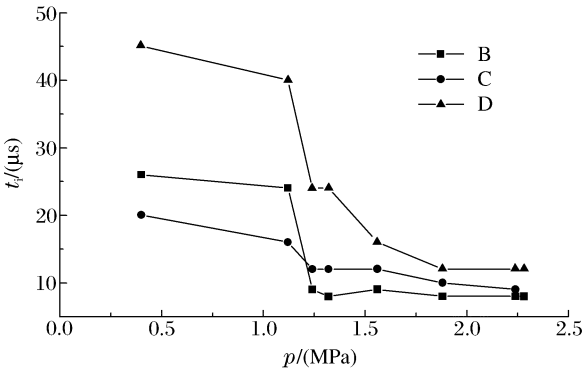


图 5　环氧丙烷复合燃料点火后 O、NO_2、AlO 出现时间 t_i 和压力 p 的关系

Fig. 5　The relation of O, NO_2, AlO emergence time for ignited compound fuel with the pressure

因此,在确定点火延迟时间时,就应以较早出现的产物为观察对象,这样测量的结果就和实际值较接近。从上述结果可以看出,多数产物辐射在可见光部分,先出现的基团辐射不一定比较强。因此,只有观察较早出现的中间产物,确定冲击点火延迟时间,才能更接近实际值。

4　结　论

通过大量的谱学探测,对气相含能材料——氢或其它含能材料中添加铝粉后快速反应机理提出如下看法:

(1) 铝粉与氧的反应是主要的,铝粉与水的反应较弱;

(2) 添加铝粉可以提高气相含能材料快速反应的温度;

(3) 铝粉颗粒变细能提高激励温度和辐射温度;

(4) 由于铝粉极易氧化,只有表面的氧化铝熔化后铝粉才能反应;

(5) 复合燃料中的铝粉,必须使铝粉外面的液体燃料汽化、剥离和反应完后铝粉才能反应。

References:

[1] Sichel M, Baek S W, Kauffman C W, et al. The Shock Wave Ignition of Dusts [J]. AIAA J, 1985, 23(9): 1374-1380.

[2] Renlund A M. Spectroscopic Studies of Detonating Heterogeneous Explosives [R]. SAND-84-1605C, 1984.

[3] Blaic N C. Real Time Analysis of Detonation Products [R]. LA-UR-87-928, 1987.

[4] Tao W C. Understanding Composite Explosive Energentic [A]//Short J M. The Tenth International Detonation Symposium [C]. Boston: Office of Naval Research, 1993: 59-64.

[5] Baudin G. A Reaction Model for Aluminized PBX Applied to Underwater Explosion Calculations [A]//Short J M.

The Tenth International Detonation Symposium [C]. Boston: Office of Naval Research, 1993: 136-140.

[6] Young S K, Alexander A, Alwxander P I, et al. The Mechanism of Combustion of Super Aluminum Powder [J]. Combustion and Flame, 2003, 133(3): 385-391.

[7] Streletsk A, Kobanev I V, Borunova A B, et al. Mechanochemically Activated Aluminum Preparation, Struture, and Chemical Properties [J]. J Materials Science, 2004, 39(12): 5175-5179.

[8] Jones M K. Reactive Temperature Measurement of Aluminum Powder [J]. J Quant Spectrosc, 1991, 46(1): 109-114.

[9] Li Zh N, Hu D, Sun Zh M, et al. Detonation Temperature for Hydrogen-Oxygen Mixtures Using Multiwavelength Pyrometer [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 1990, 4(4): 276-283. (in Chinese)
李招宁, 胡 栋, 孙珠妹, 等. 激波管内氢氧混合气体爆轰温度的测量 [J]. 高压物理学报, 1990, 4(4): 276-283.

[10] Hu D, Sun Zh M, Deng X D. Measurements of Dynamic Temperature in High-Speed Combustion Fuels [J]. Chinese Journal of Fuel Chemistry and Technology, 1993, 21(2): 219-223. (in Chinese)
胡 栋, 孙珠妹, 邓向东. 燃料快速反应动态温度的测量 [J]. 燃料化学学报, 1993, 21(2): 219-223.

The Spectro-Studies on Micro-Mechanism of Shock Ignition for Aluminium

HU Dong[1,2], YE Song[2], WU Jing-He[2], YAN Zheng-Xin[2], LI Ping[2], SUN Zhu-Mei[1,2]

(1. *Laboratory for Shock Wave and Detonation Physics Research, Institute of Fluid Physics, CAEP, Mianyang* 621900, *China*;
2. *Institute of High Temperature and High Pressure Physics, Sichuan University, Chengdu* 610065, *China*)

Abstract: The aluminum powder is a high energetic material. It is added into energetic materials. The results show that the critical conditions of shock ignition for micrometer-aluminum powder relate with physical behaviour for aluminum powder. The micro-behaviour of the fast reaction for micrometer-aluminum powder are studied by means of some spectrometer techniques—three monochromaters techniques and OMA spectral techniques. The critical temperature for the micrometer-aluminum powder is about 2 100 K, and it is closed to the melting temperature of Al_2O_3. It is show that the Al_2O_3 layer must be melted, if the micrometer-aluminum powder may be ignited. It is important that the reaction of micrometer-aluminum powder with oxygen. It is not important that the reaction of micrometer-aluminum powder with water. The micrometer-aluminum powder may react, after a liquid fuel in compound fuel reacts. The reaction temperature is increased when micrometer-aluminum powder is added into energetic material and the particle size of micrometer-aluminum powder is decreased .

Key words: aluminum powder; ignition; micro-mechanism; spectral technique