

球磨法制备高活性铝粉

王路路¹, 邓国栋¹, 殷求实¹, 何那仁朝格图¹, 李 铎², 李 强²

(1. 南京理工大学 国家特种超细粉体工程技术研究中心, 江苏 南京 210094;
2. 山西北方兴安化学工业公司, 山西 太原 030008)

摘要:为提高含铝炸药爆热性能,探索高活性金属铝粉的制备方法,采用立式球磨机对球形铝粉进行处理,研究球磨机的搅拌转速、球磨时间、助磨剂的配比对比活性铝粉粒径、形貌、热性能的影响,利用扫描电子显微镜、激光粒度测试仪和同步热分析仪检测活性铝粉形貌、粒径及热分解特性,采用热分析参数法测定活性铝含量。结果表明,制备活性铝粉的最佳条件为搅拌转速 1 100 r/min,研磨时间 4 h,助磨剂占铝粉质量比 4%,制备的活性铝粉粒径 d_{50} 为 1.108 μm ,片状,活性铝质量分数由 90.42%增加到 98.42%,用于含铝炸药中,爆热值由 6 805 kJ/kg 增加到 7 642 kJ/kg。

关键词:球形铝粉;活性铝含量;球磨粉碎;爆热;热分解性能

中图分类号:TQ56-0 文献标志码:A

文章编号:1008-5548(2017)03-0034-05

Preparation of high-activated aluminum powder by ball milling method

WANG Lulu¹, DENG Guodong¹,

YIN Qiushi¹, HE Narenchaogetu¹, LI Duo², LI Qiag²

(1. National Special Superfine Powder Engineering Center, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China; 2. Shanxi North Xing'an Chemical Industry Company, Taiyuan 030008, China)

Abstract: To improve the aluminized explosive detonation heat performance, explore preparation method of high-activated aluminum powder, spherical aluminum powders were processed with a ball mill, and the effects of agitation speed, grinding time and grinding aid ratio on particle size, morphology and thermal properties of activated aluminum powder were studied. The morphology, particle size, and thermal decomposition of

activated aluminum powder were characterized by scanning electron microscopy, laser particle size tester and synchronous thermal analyzer. Active aluminum content was determined by thermal analysis parameter method. Experimental results show that the best conditions to prepare active aluminum powder are stirring speed of 1 100 r/min, grinding time of 4 h, grinding aid ratio of 4%. Under these conditions, the particle size d_{50} of the aluminum powder after grinding is 1.108 μm , and the active aluminum content of active aluminum powder is increased from 90.42% to 98.42%. In aluminized explosive, detonation heat value is increased from 6 805 to 7 642 kJ/kg.

Keywords: spherical aluminum powder; content of active aluminum; ball milling; detonation heat; thermal decomposition performance

金属微纳米粉末在火炸药以及推进剂等现代含能材料体系中可明显的提高能量、增加爆热和改善做功能力等,因此铝、镁、镍等金属粉末在含能材料中得到了非常广泛的应用^[1]。由于金属铝粉具有较高的热值且价格相对低廉,在提高推进剂燃速和炸药爆速的应用方面尤为广泛。目前已有的研究表明,铝粉的形貌以及颗粒粒径的大小对含铝炸药的爆速和爆热具有很大的影响^[2]。在密度相同的条件下,对于以 RDX(黑索金)、TNT 高能炸药为基的含铝炸药,随着铝粉粒径的减小,炸药的爆速会明显地减小。在以 AN(硝酸铵)为基础的含铝炸药中,当铝粉含量质量分数在 15%以下时,爆速会随着铝粉粒径减小而增大^[3]。我国的科研人员在研究铝粉的形貌以及粒径对含铝炸药的爆热性能影响时发现,在保持相同形貌和活性的前提下,如果铝粉粒径越小则含铝炸药的爆轰热效应效果越大。随着铝粉粒径的不断变小,其比表面积会逐渐变大,参与二次反应的时间会提前,反应程度就越大,因此爆热变大。当铝粉粒径相同时,球形铝粉的比表面积要远小于片状铝粉的比表面积,因此片状铝粉参与反应的程度要远比球形铝粉大得多,放热也就会更多。在火炸药中加入高活性的金属铝粉可以很明显的提高炸药的爆轰性能,改善含铝炸药的做功能力^[4]。当把铝粉加入到炸药体系中,由于常温常压下铝粉表

收稿日期 2017-03-15, 修回日期 2017-03-22。

基金项目:国防火炸药科研专项项目,编号:AS03141。

第一作者简介:王路路(1990—)男,硕士研究生,研究方向为含能材料的研究。E-mail:847268139@qq.com。

通信作者简介:邓国栋(1965—)男,高级工程师,硕士生导师,研究方向为含能材料工艺研究。E-mail:13505196092@163.com。

面有一层 Al_2O_3 薄膜的存在,阻止了内部活性铝的迅速氧化放热,氧化程度降低,因此导致体系能量较低。

目前制备高活性金属铝粉的方法,大都以化学法为主,但是利用化学法生产时不能够按照比例进行放大以进行大规模生产,只能在实验室进行小剂量试验^[5]。本实验中借鉴参考文献[6]制备超细铝粉和对产物进行相关分析和测试的方法^[7-11],采用物理机械球磨法,利用立式球磨机对原料球形铝粉进行研磨,得到超细铝粉,并对产物进行相关的分析和测试。目前测定活性铝粉含量的方法主要是有3种,分别是热分析参数法、化学滴定法和气体容量法^[12]。本文中采用的是热分析参数法来测定铝粉中的活性铝含量。

1 实验

1.1 原料和仪器

铝粉(Al,粒径 14 μm 左右,活性铝质量分数为 90.42%,245 厂,工业级);乙醇和乙酸乙酯(分析纯)、石蜡(工业级)(国药集团化学试剂有限公司);硬脂酸(分析纯,上海化学试剂公司);黑索金(RDX,工业级,甘肃银光化学工业集团有限公司)。

实验用仪器见表 1。

表 1 主要仪器和设备

Tab. 1 Main instruments and equipment

名称	型号	生产厂家
立式球磨机	01-HDDM	青岛联瑞精密机械有限公司
扫描电镜(SEM)	S4800	日本 Hitachi 公司
电子天平	ME204E	梅特勒-托利多仪器
真空干燥箱	DZF-6050	上海博迅实业有限公司
TG/DSC 同步热分析仪	TA-Q600	美国 TA 公司
激光粒径仪	MASTER2000	英国 Malvern 公司
磁力加热搅拌器	79-1	上海红星仪器有限公司

1.2 方法

将直径为 0.7 mm 的氧化锆球加入到陶瓷球磨罐中作为研磨介质球,称取 10 g 原料铝粉和一定量的助磨剂(硬脂酸)加入到乙酸乙酯或乙醇溶剂中配制成一定配比的悬浮浆料。将其装入罐中进行研磨试验。设置不同的球磨机搅拌转速,分别为 700、900、1 100、1 300 r/min。每隔 1 h 取样 1 次,研磨 5 h,试验结束后将样品进行干燥,然后对干燥后的样品利用 SEM 电镜进行形貌分析,采用激光粒径测试仪测定样品粒径,然后利用同步热分析仪对样品的热分解性能进行相应的分析测试。热分析测试条

件为,在空气氛围中,设定空气流速为 20 mL/min,温度范围为 20~1 000 $^{\circ}\text{C}$,设置升温速率为 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。将制备的活性铝粉应用于 A-IX-II 型含铝炸药,组成质量分数为 RDX(76%),石蜡(4%)和 Al(20%)。将球形铝粉、RDX 和粘结剂石蜡组成的含铝炸药以 Alex1 表示,片状铝粉、RDX 和粘结剂石蜡组成的含铝炸药以 Alex2 表示。

称取适量的石蜡置于溶解槽中,加入炸药质量约 20%左右的乙酸乙酯溶液,开始搅拌。夹套中通入热水,由于采用乙酸乙酯为溶剂,乙酸乙酯沸点为 77 $^{\circ}\text{C}$,所以热水温度控制在 60 $^{\circ}\text{C}$ 左右。然后将主体炸药 RDX 与 Al 粉放入盛有液体粘结剂体系的混合锅中,同时进行搅拌,搅拌均匀后倒入捏合机进行捏合,约 20 min 后,捏合结束。将捏合好的物料通过每厘米 6~7 孔的铜筛板,即可得到颗粒状含铝炸药。再将初筛后的半成品,放入抛光机中,加入胶体石墨进行密实。最后将抛光后的含铝颗粒炸药在 60 $^{\circ}\text{C}$ 下的烘箱中干燥。

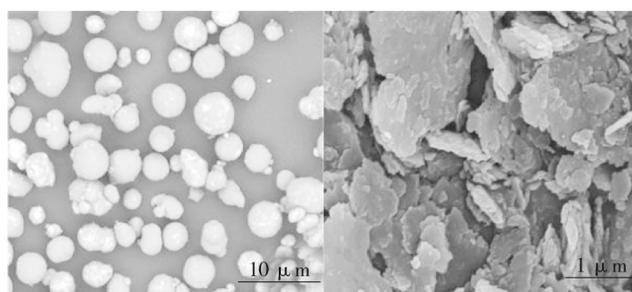
本实验中主要考察球磨机内搅拌器转速、助磨剂用量和研磨时间对球磨后铝粉粒径、热性能的影响。将研磨过后的铝粉和原料铝粉同时放入含铝炸药的配方体系中,研究球磨前后铝粉粒径和形貌对其爆热性能的影响。

2 结果与讨论

2.1 形貌与粒径分析

原料铝粉和球磨后铝粉的 SEM 电镜图像和粒径如图 1 和图 2 所示,从图 1a 和图 2 可以明显看出原料铝粉颗粒形状大部分为类球形,粒径 $d_{50}=14.958 \mu\text{m}$,而且粒径分布比较窄。图 1b 是球磨之后的铝粉图像,从图中可以看出粒径明显减小,粒径 $d_{50}=1.108 \mu\text{m}$,在微观形貌上属于片状铝粉。

不同搅拌转速下铝粉粒径 d_{50} 变化如图 3 所示(助磨剂占铝粉的质量比 4%),从图中可以十分明显地看出原料球形铝粉和球磨后的片状铝粉的粒径 d_{50}



a 原料铝粉 b 球磨后铝粉
图 1 铝粉的 SEM 图像

Fig. 1 SEM images of raw aluminum powders

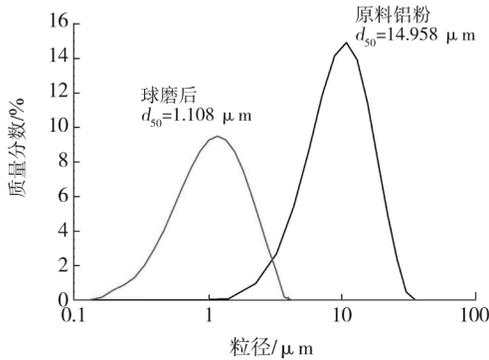


图 2 原料铝粉和球磨后铝粉的粒径分布图

Fig. 2 Particle size distribution of raw aluminum powder and aluminum powder after ball milling

有很大的不同,经过球磨后铝粉的粒径明显减小。随着球磨机搅拌转速的增加,粒径 d_{50} 逐渐变小,当球磨机搅拌转速为 1 100 r/min 时,粒径 d_{50} 为 1.108 μm 。从图中也可以看出随着转速的增大,粒径减小的幅度同样也是增大的,但随着时间的延长,粒径减小的速率却明显减缓。当继续进行球磨粉碎时,铝粉的粒径 d_{50} 却有增大的趋势,这种现象被称作是“逆研磨”现象。这是因为在粒径很小的时候出现了团聚现象,导致粒径变大。

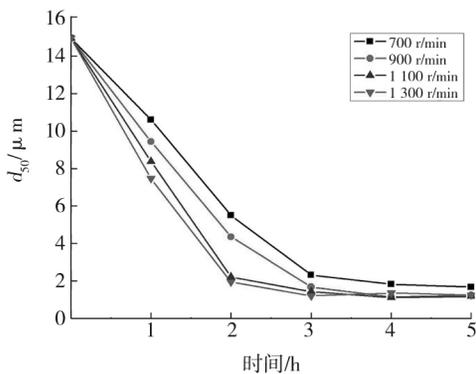


图 3 不同转速下铝粉粒径变化图

Fig. 3 Particle size chart of different speed of aluminum powder

2.2 助磨剂用量和球磨时间对铝粉的热性能的影响

图 4 所示的为在球磨时间为 4 h,球磨机搅拌转速为 1 100 r/min 的条件下,不同硬脂酸用量对球磨铝粉的 TG 性能的影响,纵坐标为实时质量与初始质量的百分比。

从图中能够明显看到,随着硬脂酸量的增长,铝粉的氧化增重效果是先增大后减小,这是因为铝粉的表面具有不饱和性,随着助磨剂硬脂酸用量的增长,吸附在铝粉表面的硬脂酸饱和了以后,就阻碍了铝粉的破碎,导致铝粉球磨粉碎的效果不好。从图中可以

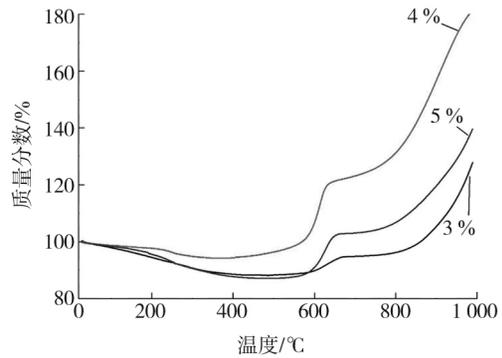


图 4 不同硬脂酸用量球磨 4 h 的 TG 曲线图

Fig. 4 TG curves of ball milling 4 h with different content of stearic acid

得出在硬脂酸用量为 4%时铝粉球磨粉碎效果最佳。

图 5 是在助磨剂占铝粉质量比为 4%,球磨机搅拌转速为 1 100 r/min 的条件下球磨铝粉,每隔 1 h 取样后干燥测试,利用同步热分析仪测试片状铝粉的 TG 曲线图。从图中可以看出,随着研磨时间的增加氧化增重效果程度是先增大后减小,在 4 h 的时候效果最佳。铝粉颗粒在球磨破碎的过程中分为成饼、薄化和破碎 3 个阶段,当研磨时间过短时,铝粉颗粒仍处于第 1 阶段,表面的氧化层仍没有被破坏,因此氧化增重效果不明显,但当研磨时间过长后铝粉颗粒破碎到一定程度,很难再进行破碎。随着研磨时间的增加,铝粉颗粒在研磨后期粒径改变很小,当微粒很小的时候就会产生团聚现象,有可能影响了产物的氧化增重效果。

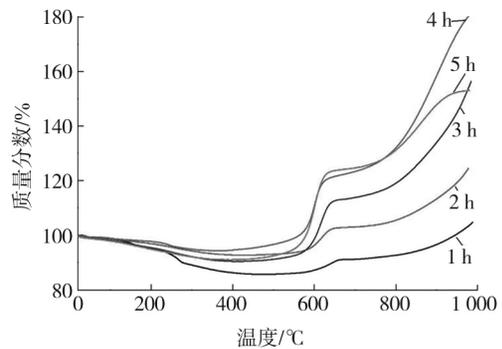


图 5 同一转速下不同球磨时间的铝粉 TG 曲线图

Fig. 5 TG curves of aluminum powder for the same speed under different ball milling time

2.3 不同转速下球磨 4 h 后铝粉的 TG-DSC 分析

图 6 是在助磨剂占铝粉质量比为 4%的条件下,利用球磨机在不同的转速下球磨原料铝粉 4 h 时的热重曲线。

从图中可以看出在球磨机搅拌转速比较低(小于 1 000 r/min)时,氧化增重效果比较小,但随着球磨机

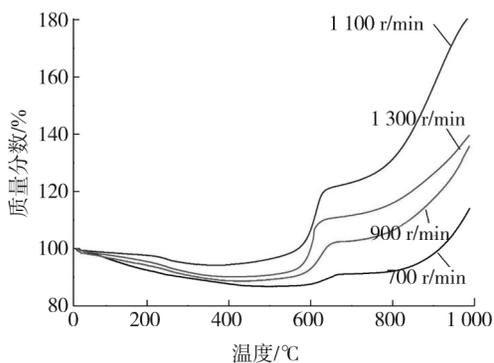


图 6 不同球磨转速下球磨 4h 的 TG 曲线

Fig. 6 TG curves of different milling speed milling 4h

搅拌转速的增加，其氧化增重效果是先增大后减小的，在转速为 1 100 r/min 时，氧化增重效果最好，此时的氧化增重为 30.5%。在 700 r/min 时可以看出基本没有氧化增重。这主要是由于铝粉颗粒在球磨粉碎过程中受到挤压和剪切力的作用后，会产生相应的应变或形变，当球磨机搅拌转速比较低时，铝粉得不到充分的力的作用，在较长时间的冲击力及剪切力的作用下，铝粉片状化程度基本不变，铝粉的粒径仍然比较大，形状呈饼状，径厚比较小，因此氧化增重效果不是十分的明显，氧化反应活性比较低。但是当转速过高时，冲击力太快，随着颗粒粒径的减小，颗粒受到力的作用时内部应力会均匀的分散，因此随着粒径的减小颗粒的粉碎过程就越困难。在图中可以十分明显的看出 1 300 r/min 时的氧化增重效果没有在 1 100 r/min 时的氧化增重效果好。

图 7 是在助磨剂占铝粉质量比为 4% 的条件下，不同球磨机搅拌转速下球磨铝粉 4 h 的 DSC 曲线。

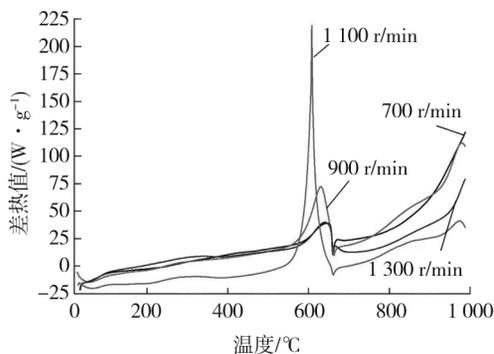


图 7 不同球磨转速下球磨 4h 的 DSC 曲线

Fig. 7 DSC curves of different ball milling speed milling 4h

从图中可以明显的看出在 600 °C 附近，当球磨机搅拌转速为 1 100 r/min 时，有明显的氧化放热峰，与 TG 曲线上在这个温度范围内出现明显的氧化增重相对应，可是在 660 °C 时的吸热峰很小，这主要是因为球磨后的铝粉在熔点前其氧化程度比较高，导致在

660 °C 时活性铝含量比较低，从而降低了铝粉熔融时所需的热量，所以吸热峰很小。而在其余转速下的 DSC 曲线的吸-放热峰则不是十分明显。这主要是因为铝粉颗粒在研磨的过程中受到力的作用后，要产生相应的应变或形变，且以能量的方式存储在铝粉颗粒内部。如果颗粒部分区域的形变超过颗粒内部的极限时，就会发生裂解，因此粉碎过程需要的能量可以分为 2 部分：第 1 部分是颗粒裂解前需要在颗粒内部积蓄能量，与颗粒的体积对所需能量的大小有很大影响；第 2 部分能量是裂解后新产生表面所需的表面能，这部分能量和新生成表面的表面积大小成正比。在低转速下由于研磨力度不够，对氧化铝壳层的破碎不完全，粉碎过程中的所需的第 1 部分能量都没有达到，从而降低了导热系数，使放热峰不明显。高转速下铝粉研磨碰撞的时间比较短暂导致氧化铝壳层破碎效果不好，从而导致吸热峰不明显。

2.4 活性铝含量的测定

图 8 为助磨剂占铝粉质量比为 4%，球磨机搅拌转速为 1 100 r/min，球磨时间为 4 h 的条件下铝粉的 TG 曲线图。

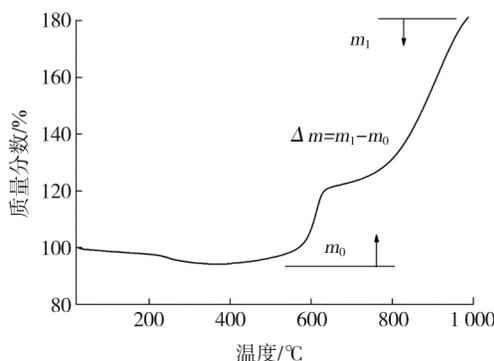
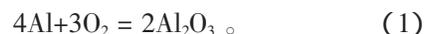


图 8 1 100 r/min 时球磨 4h 的 TG 曲线

Fig. 8 TG curves of 1 100 r/min ball milling 4h

片状铝粉中活性铝的质量分数能够从图 8 中算出。式 1 所示的氧化还原反应为铝粉在热重分析测试中发生的反应，氧化还原反应的发生将会导致样品片状铝粉质量的增加。氧化反应的质量增加量刚好正是铝粉反应过程中消耗空气中的氧气的量^[13]，所以，通过下面的关系式只要测出片状铝粉的质量增加量就能够得出参与反应的铝粉的活性铝的质量。



因为根据以上反应，有如下的关系式：

$$m_{Al} = \frac{4}{3} \times \frac{M_{Al}}{M_{O_2}} m_{O_2} = 1.125 m_{O_2} \quad (2)$$

式中 m_{Al} 为参与反应的铝粉质量； M_{Al} 为铝的相对原子质量； m_{O_2} 为参与反应的氧气的质量； M_{O_2} 为氧气的相对原子质量。

· 粉体加工与处理 ·

反应所需的氧气的质量刚好是 TG 曲线上的增重部分即 $m_{O_2} = \Delta m$ 。将 TG 曲线的最高值的相对质量分数记为 m_1 , 最低值的相对质量分数记为 m_0 , 则质量增加相对质量分数就是 $\Delta m = m_1 - m_0$, 铝粉的活性铝含量就可以用下式计算得到:

$$C_{Al} = 1.125 \Delta m = 1.125(m_1 - m_0)。$$

式中 C_{Al} 为活性铝含量百分数。由图 8 可以得到,

$$m_0 = 92.64\%,$$

$$m_1 = 180.13\%。$$

经过计算得到 $C_{Al} = 98.42\%$ 。

2.5 含铝炸药爆热性能研究

当炸药被引发而迅速燃烧时, 主要由于氧化反应而放出热能, 在绝热条件下放出的热能称为爆热^[14]。由于炸药在爆炸时的变化几乎是在瞬间发生的, 因此可以看做是定容爆热。按照 GJB 772—1997 方法 701.1 《恒温法和绝热法》对 Alex1 和 Alex2 含铝炸药体系进行爆热试验, 被测试样 $\Phi 25$ mm 的模具制成一定规格的药柱, 通过量热计的升温值及热容值计算出试样的爆热值。

对 Alex1 和 Alex2 含铝炸药体系进行爆热试验, 测试结果如表 2 所示:

表 2 含铝炸药爆热测试结果

Tab. 2 Result of aluminized explosive detonation heat test

样品	添加铝粉种类	爆热值/(kJ·kg ⁻¹)
Alex1	球形铝粉	6 805
Alex2	片状铝粉	7 246

从上表可以明显的看出, 添加片状铝粉的含铝炸药体系的爆热值为 7 246 kJ/kg, 比添加球形铝粉的含铝炸药体系爆热有了明显的提高, 比同含量球形铝炸药爆热值提高了 6.48%。

现在关于含铝炸药的爆轰机理主要有化学稀释、二次反应、惰性热稀释 3 种理论, 研究认为, 在 C-J 面(炸药爆轰时爆轰波阵面)之前, 仅有少量的铝粉参加反应, 绝大部分铝粉参与的是二次反应^[15]。

铝粉粒径及形貌对炸药性能的影响都能归结于比表面积的影响, 在铝粉平均粒径相差不大的条件下, 如果比表面积越大, 则其同周围的介质接触面积就越大。本文实验所用铝粉粒径相差不大, 片状铝粉比球形铝粉有更大的比表面积。而且通过球磨后得到的片状铝粉具有很高的反应活性, 使初始氧化温度大大的下降。在主体炸药发生爆炸后迅速吸收热量, 达

到活化状态, 与爆炸之后的产物 CO、CO₂、水蒸气等气体反应放出大量的热。而球形铝粉需要吸收大量的热才能使其活化, 熔融胀破外部的氧化铝膜后内部的活性铝才能与爆轰产物接触, 反应滞后, 且反应时间较短, 反应不完全, 因此片状铝粉的加入大大的提高了含铝炸药的爆热性能。

3 结论

1) 制备高活性片状铝粉的最佳工艺条件为: 球磨机搅拌转速为 1 100 r/min, 助磨剂与原料球形铝粉质量比为 4%, 球磨时间为 4 h。

2) 在最佳工艺条件下, 可以将原来粒径 d_{50} 为 15 μm 的球形铝粉研磨粉碎至 1 μm 左右的片状铝粉, 活性铝含量由 90.42% 提高到 98.42%。

3) 基于片状铝粉较高的反应活性, 相比于球形铝粉加入到 A-IX-II 炸药体系中, 片状铝粉的加入将含铝炸药的爆热值由 6 805 增大到 7 846 kJ/kg。

参考文献(References):

- [1] 殷求实, 邓国栋, 肖磊, 等. 片状铝粉的制备及其活性 [J]. 爆破器材, 2016, 45(4): 30-34.
- [2] 胥会祥, 李兴文, 赵凤起, 等. 纳米金属粉在火炸药中应用进展 [J]. 含能材料, 2011, 19(2): 232-239.
- [3] 苗勤书, 徐更光, 王廷增. 铝粉粒度和形状对含铝炸药性能的影响 [J]. 火炸药学报, 2002, 25(2): 4-5 δ .
- [4] 姚二岗, 赵凤起, 高红旭, 等. 高活性纳米金属铝的研究进展 [J]. 纳米科技, 2012, 52(4): 72-80.
- [5] 申依林, 李鑫. 高活性金属铝粉研究进展 [J]. 化学推进剂与高分子材料, 2015, 13(2): 40-45, 55.
- [6] 李凤生. 特种超细粉体制备技术及应用 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2002.
- [7] 冯晓军, 王晓峰, 李媛媛, 等. 铝粉粒度和爆炸环境对含铝炸药爆炸能量的影响 [J]. 火炸药学报, 2013, 36(6): 24-27.
- [8] 冯晓军, 王晓峰, 徐洪涛, 等. Al 粉对炸药爆炸加速能力的影响 [J]. 火炸药学报, 2014, 37(5): 25-27, 32.
- [9] 黄亚峰, 田轩, 冯博, 等. 真空环境下铝粉粒度与形状对 RDX 基炸药爆炸场压力和温度的影响 [J]. 含能材料, 2016, 24(2): 144-148.
- [10] 李鸿宾, 王建灵, 张为鹏, 等. 铝粉比表面积与质量分数对浆状温压炸药爆炸冲击波影响的实验研究 [J]. 爆破器材, 2013, 42(1): 5-9.
- [11] 牛国涛, 王淑萍, 金大勇, 等. 纳米铝对 RDX 基炸药水下爆炸能量的影响 [J]. 火炸药学报, 2015, 38(1): 64-68.
- [12] 姚二岗, 赵凤起, 安亭, 等. 纳米铝粉的活性评价方法研究进展 [J]. 固体火箭技术, 2011, 34(5): 603-608.
- [13] 陈亮. 纳米铝粉活性评判方法的建立及其额外储能的研究 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2009.
- [14] 阿格拉沃尔. 高能材料: 火药、炸药和烟火药 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2013: 21-23.
- [15] 王淑萍, 封雪松, 姚李娜, 等. 纳米铝粉对黑索今基炸药爆热的影响 [J]. 火工品, 2014(1): 21-24.