

纳米铝热剂的制备与应用研究现状

贾栓柱 杜仕国 闫 军

(陆军工程大学石家庄校区,石家庄 050003)

摘 要 纳米铝热剂由于燃烧效率、放热性能和安全性能更加突出,因此在工业领域具有广阔的应用前景。概述了常用纳米铝热剂的制备方法,包括固相反应法、物理气相沉淀法、溶胶-凝胶法、抑制反应球磨法、自组装法、喷雾热分解法,指出了不同方法的优缺点。总结了纳米铝热剂在军事、金属焊接、复合材料制造、纳米含能薄膜和热切割等方面的研究与应用现状,展望了在应用和制备方面的研究重点和发展方向。

关键词 纳米铝热剂,制备方法,应用现状

Preparation method and application status of nano-thermite

Jia Shuanzhu Du Shiguo Yan Jun

(Shijiazhuang Campus, Army Engineering University, Shijiazhuang 050003)

Abstract Nano-thermite is widely used in the industry field for the features of high combustion efficiency, fast energy releasing rate and good safety performance etc. Advantages and disadvantages of solid phase reaction method, physical vapor deposition, sol-gel method, arrested reactive milling method, self-assembly method and spray pyrolysis method were primarily discussed. Its research and application status such as military, weld rail, make ceramic, make nano-energetic thin film and thermite cutting technology were summarized. The development direction and research emphasis on the preparation methods and applications in the future were pointed out.

Key words nano-thermite, preparation method, application status

最早的铝热剂是由铝与氧化铁(Fe_2O_3)按照一定比例调制而成,并利用其氧化还原反应释放的大量的热和生成物来实现当时科技条件下所需的各种目的,比如焊接铁轨等。随着科技的进步,铝热剂被越来越多地应用到不同领域,并且随着应用需求的不同,对铝热剂成分及比例改进的幅度也越来越大。“铝热剂”一词也早已不只代表铝与 Fe_2O_3 组成的混合物,而是延伸到了更广阔的含义^[1-2];金属氧化物不只是 Fe_2O_3 ,而是代表亲氧金属生成的金属氧化物这一类物质、例如 MnO_2 、 PbO 、 CuO 、 Bi_2O_3 等^[3]。

铝热剂燃烧的速度与能量释放的多少不仅与其颗粒的成分、比例有关,还与粒子形态的大小有着非常密切的关系^[4],特别是纳米级铝热剂。热分析数据显示,纳米 $\text{Al}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 初始分解峰温较低,而放热焓值偏高,说明纳米材料在改善安全性的同时显著提高了能量释放速率^[5]。由于出色的燃烧性能和放热性能,纳米铝热剂在实际应用中越来越受到重视,其应用范围也越来越广泛。

1 纳米铝热剂的制备方法

纳米铝热剂的制备方法大致可分为 6 种:固相反应法、物理气相沉淀法、溶胶-凝胶法、抑制反应球磨法、自组装法、喷雾热分解法。这 6 种方法由于生产工艺的不同,因此优缺点也各不相同。

1.1 固相反应法

作为一种传统的制备方法,固相反应法是在机械作用下,由两种或两种以上物质在接触面发生化学反应而生成新物质的方法^[1]。该方法的优点是工艺简单,适合大规模生产,但此种方法生产出的粒子一般不会小于 $1\mu\text{m}$,而且容易发生团聚现象。

实际应用时,为了使纳米铝热剂分散更加均匀,通常会加入分散剂或采用超声分散法。Kevin 等^[6]在铝热剂粉末中加入分散剂正乙戊烷来改善容易发生团聚的现象,通过超声分散法制备了混合均匀的复合颗粒。薛艳等^[7]研究发现,用超声分散法处理后,纳米铝嵌入纳米氧化物中并且激光点火性能较好。他们在制备过程中均引入了有机溶剂,如正乙

戊烷、异丙醇、乙醇等,即使在后期去除这些有机溶剂,也不可避免地造成纳米铝粉活性降低。超声波在应用中产生静电又是另一个不安全因素。

1.2 物理气相沉淀法

物理气相沉淀法也称物理蒸镀法,是生产金属薄膜的重要方法^[8]。由于反应是在高真空条件下进行,所以避免了杂质的引入,同时在生成铝热剂薄膜过程中其成分比例容易控制且分布均匀,因此广泛应用于半导体生产中。

Menon 等^[9]用物理气相沉淀法制备了嵌入铝薄膜的 Fe_2O_3 纳米线铝热复合物,铝与 Fe_2O_3 的紧密接触使得燃烧温度可达到 4000°C 。Zhang 等^[10]将铝沉积在 Fe_2O_3 薄膜上,放热量达到 2830J/g ,这与产品杂质少,两种成分接触紧密相关。由于这种方法对真空环境和金属蒸镀的要求较高,需要很高的制造成本,因此不易得到推广。

1.3 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法的成本较低且组分容易控制,成品均匀,成品感度较低^[11]。因为纳米铝被凝胶包覆,从而能够有效地隔离铝粉与氧的直接接触,减缓了铝的氧化速率,保存了活性铝和纳米铝热剂的反应活性^[12]。

Tillotson 等^[13]采用溶胶-凝胶法制备了纳米 $\text{Al}/\text{Fe}_2\text{O}_3$,其成品结构由 $3\sim 10\text{nm}$ 的 Fe_2O_3 金属氧化物粒子包覆的铝粒子(直径约为 25nm)组成。经过测试,纳米 $\text{Al}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的撞击感度、静电感度、摩擦感度均较低,放热量为 1.5kJ/g ,远低于其理论值。因为有机溶剂的加入而产生了杂质,且采用该方法制造的周期较长,给规模化、市场化生产同样带来了不便。

1.4 抑制反应球磨法

利用球磨机中高硬度球体的滚动和振动对大颗粒的原料形成强撞击、研磨和搅拌,从而把原料粉碎成纳米大小的微粒,并且在发生化学反应之前强制停止研磨的方法^[14]称之为抑制反应球磨法。

Schoenitz 等^[15]利用抑制反应球磨法制备出铝-金属氧化物纳米复合含能材料。研究表明:该材料的密度接近理论最大值,抑制反应球磨法制备的纳米级复合物比球磨后的粉体再混合成的产物有更高的反应速率和燃烧速率。

该方法虽然是在反应之前强制停止研磨,但是仍然会不可避免地发生一些反应。但由于抑制反应球磨法的适用范围广,对原料要求低,生产规模可调,周期短,成本低廉,因此工业化前景较好。

1.5 自组装法

自组装法是在给定的特殊条件下,使纳米颗粒通过化学吸附或化学反应自发地形成特殊的有序的空间结构的方法,包括静电自组装法、水热法、DNA 自组装法等。

Malchi 等^[16]用静电自组装法制备了纳米 Al/CuO 铝热剂。将静电自组装法纳米 Al/CuO 铝热剂与物理混合的纳米 Al/CuO 对比,发现前者点火后能自持燃烧,而后者则不能,说明经过自组装后铝和 CuO 之间接触得更加紧密,从而提高了纳米 Al/CuO 铝热剂的反应活性。Severac 等^[17]则通过 DNA 自组装法制备了纳米 Al/CuO 。但是此方法成本较高,有机溶剂毒性大,不适合工业化推广。

1.6 喷雾热分解法

喷雾热分解法是一种将含有所需溶质的溶液,以高压雾状喷到高温环境中,在瞬间引起溶剂的蒸发,同时使金属盐热分解,合成所需的氧化物粉料的方法^[18]。由于该方法是在一次喷射中完成,省去了洗涤干燥等过程,因此纯度较高且粒度均匀。但是由于组分掺和不理想,因此不适合工业化生产^[19]。

2 纳米铝热剂的应用现状

2.1 军事上的应用

纳米铝热剂作为一类高能、钝感的新型含能材料,具有燃烧率高、能量释放快及安全性能好等特点,在含能材料的改性方面有非常广阔的应用前景。

由于军事上对含能材料能量释放的高度可控性有着特殊需求^[20],因此如果想在军事领域取得突破,对铝热剂能量可控性的研究必不可少。国外研究人员在对铝热剂燃烧性能的控制调整方面做了大量的研究^[21-22],通过化学改性来达到调整目的,为军事上的应用奠定了基础。同时为了保证使用的安全性,降低铝热剂感度的研究同样重要。安亭等^[23]研究了纳米铝热剂的加入对双基推进剂感度的影响,发现其对撞击感度、摩擦感度影响很小,静电火花感度较低,且纳米铝热剂比微米铝热剂的抗热感度小。法国研究者在铝热剂中加入具有特殊结构的石墨化炭黑,可以在保持其他性能不变的条件下只是降低感度^[24],为在军事上安全应用打下了坚实的基础。

我国在铝热剂与推进剂之间的相容性方面做了大量研究。安亭等^[25]通过实验证明,纳米铝热剂对双基推进剂催化作用的大小顺序为 $\text{Al}/\text{PbO} > \text{Al}/\text{Bi}_2\text{O}_3 > \text{Al}/\text{CuO}$ 。赵宁宁等^[26]通过水热法制备了棒状纳米 MnO_2 ,用超声波分散法将其与纳米铝混合,

在测试之后得出此种铝热剂与硝化棉(NC)相容性较好,与奥克托金(HMX)、黑索金(RDX)相容性次之,与六硝基六氮杂异戊烷(CL-20)、3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮(NTO)不容的结论。安亭等^[27]通过实验也得出如下结论:Al/PbO、Al/CuO 和 Al/Bi₂O 与推进剂主要组分 NC、硝化棉/硝化甘油(NC/NG)混合物和吉纳(DINA)的相容性良好,而对RDX和1,3-二甲基-1,3-二苯基脲(C2)比较敏感,相容性则稍差。

2.2 金属焊接

铝热剂焊接常用在钢轨的焊接上,利用铝热剂反应释放的高温来熔融固态铁,达到焊接钢轨的目的。铝热剂放热温度的控制对于焊接过程的顺利进行和焊接质量的好坏尤为重要^[28]。由于粉末铝热剂的热效应,使其在介入铝合金电阻点焊后,有利于形成优质焊点和提高焊点强度,同时可减小电阻点焊的能量消耗^[29]。袁涛等^[30]研究了不同铝热剂对Mg/Fe点焊组织和性能的影响,得出在添加铝热剂Al/Fe₂O₃、Al/Cr₂O₃和Al/CuO后,点焊接头的拉剪强度分别比直接点焊接头提高了16.4%、34.6%和31.3%。罗怡^[31]发现,使用Cr₂O₃/Al粉末铝热剂对6061铝合金电阻点焊,同样使焊点韧性得到提高。

2.3 复合材料制造

杨勇等^[32]利用离子喷涂Al/Fe₂O₃的方法制备了陶瓷基纳米复合材料涂层。研究发现,Al/Fe₂O₃复合粉在等离子喷涂过程中发生铝热反应生成了Fe/Al₂O₄、 α -Fe、 β -Al₂O₃相。与传统的单相微米Al₂O₃相比,此涂层拥有更高的强度、韧性和耐磨性能。

铝热自蔓延高温合成(SHS)-离心技术最早应用于制造陶瓷内衬钢管是在1981年^[33],由于陶瓷的耐高温、耐腐蚀性能,该技术立即引起了科技界的重视。我国也在1990年前后开展此方法的研究。离心技术使反应生成的熔融铁和Al₂O₃分层,铁由于密度大会优先向下。因此超重力燃烧合成技术在制备陶瓷方面同样引起了关注。李宇洋等^[34]采用超重力燃烧合成技术快速制备了MgAl₂O₄陶瓷,并且探究了超重力系数对MgAl₂O₄样品结构和性能的影响,证明了通过超重力燃烧合成技术可以制备较为致密的MgAl₂O₄陶瓷。与常规重力场相比,在超重力场作用下,铝热反应产生的金属熔体与陶瓷熔体分离更加彻底,表明超重力场可有效加速相分离。

2.4 纳米含能薄膜

近年来,含能薄膜材料的制备与应用越来越受到重视。与普通薄膜材料相比,含能薄膜材料能量释放速度快、反应活性强,因此在电爆、点火换能和微机电火工品方面具有很好的应用前景。

付帅等^[35]利用自动控制磁控溅射仪制备了纳米级Al/MoO₃和Al/Fe₂O₃含能薄膜,含能薄膜具有结构紧密、活化能效大、放热量高的优点。Zhu等^[36]采用磁控溅射的方法在半导体桥上交替沉积了Al/CuO纳米含能复合薄膜,该反应的放热量大幅度增加。

2.5 热切割

手工自蔓延高温热切割技术是利用燃烧释放的热量作为高温热源,将工件局部加热熔化,并且利用生成的高压气体吹力吹除熔渣和熔融金属,从而完成金属的切割^[37]。王森等^[38]选用CuO/Al和Fe₂O₃/Al的混合物作为高热剂进行实验,切割材质为Q235钢板(尺寸为40mm×70mm×10mm)。研究表明,当CuO/A质量分数为13.6%~22.8%时,铝热剂的喷射时间、打孔深度、口径和锥度最好。吴艺英等^[39-40]通过实验证实,当装药长度为80mm左右时,切割弹工作时间达到4.5s,效果最好,并可割透20mm厚钢板;当装药长度为32mm左右时,切割弹工作时间相对较长达到4.5s,且在喷嘴出口处的压力较为平缓,对钢板的切割可达到较为理想的效果。高强等^[41]将这种切割工艺应用在实际生产中。油田井下金属管柱的切割实验表明,该工艺具有非常好的切割效果,证明了该切割技术的可行性。

3 纳米铝热剂的发展前景分析及展望

3.1 制备方面

制备纳米铝热剂的终极目标是使产物的纯度高、粒度小、并且易于大规模工业化生产,但是在目前的制备方法中,仅通过一种制备方法不可能满足以上所有要求,因此需要找到一种新的制备方法或者综合两种及两种以上制备方法进行生产技术的改进。

今后将会更加深入研究纳米粒子的合成机理,对制备的理论指导也将越来越深入。在制备和保存中,需要投入更多的精力解决纳米粒子的团聚问题。随着应用需求的不断变化,未来将研发新的配方,人们对纳米颗粒大小、结构对其性能的影响也将会更加深刻。

3.2 应用方面

铝热剂由最初的应用目的比较单一,到目前应用在军事、金属焊接、复合材料制造、制造纳米含能薄膜、热切割等多个领域,说明铝热剂的有效利用手段越来越多。

纳米铝热剂出色的燃烧性能和高温熔渣的优点使其在军事方面的应用备受关注。在燃烧弹应用中,由于可以产生较长时间的高温效果,对敌军军事装备的熔穿能力强、破坏效果明显,未来可进一步开发具有一定粘结性的铝热剂及制品,使其可以在短时间点燃和粘覆在装备上,达到更好的应用效果。

参考文献

- [1] 周超,李国平,罗运军.纳米铝热剂的研究进展[J].化工新型材料,2010,38(4):4-7.
- [2] 郑保辉,王平胜,罗观,等.超级铝热剂的研究现状与发展趋势[J].材料导报 A:综述篇,2014,28(2):7-11.
- [3] 邹美帅,杜旭杰,李晓东,等.反应抑制球磨法制备超级铝热剂的研究进展[J].兵工学报,2013,34(6):783-791.
- [4] 任晓雪.国外纳米铝热剂技术发展分析[J].工艺与材料,2016(5):86-89.
- [5] 董晶,任慧,焦清介,等.不同结构 Al/Fe₂O₃ 纳米复合物的对比研究[J].人工晶体学报,2013,42(12):2696-2700.
- [6] Kevin C W, David R P, Dennis E W. Manufacturing and performance of nanometric Al-MoO₃ energetic Materials[J]. Journal of Propulsion and Power, 2007, 23(4): 645-650.
- [7] 薛艳,张蕊,杨伯伦,等.稳态分子间复合物 Al-MoO₃ 的制备与性能研究[J].火工品,2005(4):33-36.
- [8] 王军,张文超,沈瑞琪,等.纳米铝热剂的研究进展[J].火炸药学报,2014,37(4):1-8.
- [9] Menon L, Patibandla S, Ram K B, et al. Ignition studies of Al/Fe₂O₃ energetic nanocomposites[J]. Applied Physics Letters, 2004, 84(23): 4735-4737.
- [10] Zhang W, Yin B, Shen R, et al. Significantly output from 3D ordered macroporous structured Fe₂O₃/Al nanothermite film[J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2013, 5(2): 239-242.
- [11] Tillotson T M, Gash A E, Simpson R L, et al. Nano-structured energetic materials using sol-gel methodologies[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2001, 285(1/2/3): 338-345.
- [12] 高坤,李国平,于宪峰,等.制备方法对 Al/Fe₂O₃ 纳米铝热剂储存性能的影响[J].固体火箭技术,2014,37(5):653-657.
- [13] Tillotson T M, Gash A E, Simpson R L, et al. Nano-structured energetic materials using sol-gel methodologies[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2001, 285(1/2/3): 338-345.
- [14] Hironaka K. Intercalated polycarbonate clay nanocomposites: nanostructure control, the sixth China-Japan seminar on advanced engineering plastics, polymer alloys and composites [C]. China Engineering Plastics Industrial Association, and Japan Advanced Polymer Promotion Society Ningbo, China, 2005: 235-238.
- [15] Schoenitz 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.
- [16] Malchi J Y, Foley T J, Yetter R A. Electrostatically self-assembled nano-composite reactive microspheres [J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2009, 1(11): 2420-2423.
- [17] Severac F, Alphonse P, Esteve A, et al. High-energy Al/CuO nanocomposites obtained by DNA-directed assembly [J]. Advanced Functional Materials, 2012, 22(2): 323-329.
- [18] 李凤生,杨毅.纳米/微米复合技术及应用[M].北京:国防工业出版社,2002:101-102;138.
- [19] Shende R, Subramanian S, Hasan S, et al. Nano energetic composites of CuO nanorods, nanowires, and Al-nanoparticles [J]. Propell Explos Pyrotech, 2008, 33(2): 122.
- [20] 黄辉,王泽山,黄亨建,等.新型含能材料的研究进展[J].火炸药学报,2005,28(4):9-13.
- [21] Andrey B, Rajagopalan T, Syed B, et al. Modified nanoenergetic composites with tunable combustion characteristics for propellant applications [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2010(10): 384-394.
- [22] Srinivas G, Clapsaddle B J, Bolskar R D. Modified nanocomposite thermite formulations [C]. 40th International Pyrotechnics Seminar, 2014.
- [23] 安亭,赵凤起,高红旭,等.含超级铝热剂双基推进剂的感度特性[J].推进技术,2013,34(1):129-134.
- [24] Arnaud Bach, Pierre Gibot. Modulation of the reactivity of a WO₃/Al energetic material with graphite and carbon black as additive [C]. // 46th Int. Annual Conference of ICT, 2015.
- [25] 安亭,赵凤起,裴庆,等.超级铝热剂对双基推进剂燃烧性能的影响[J].固体火箭技术,2012,35(6):773-781.
- [26] 赵宁宇,贺翠翠,刘健冰,等.超级铝热剂 Al/MnO₂ 的制备-表征及其与推进剂组分的相容性[J].火炸药学报,2012,35(6):32-36.
- [27] 安亭,赵凤起,裴庆,等.超级铝热剂的制备、表征及其燃烧催化作用[J].无机化学学报,2011,27(2):231-238.
- [28] 漆文,罗潇雨,方洪渊.铝热剂焊接温度场的模拟及焊缝组织分析[J].热处理及时与装备,2016,37(5):46-49.
- [29] 罗怡,李京龙. ZnO+Al 粉末铝热剂对 2024 铝合金电阻点焊熔核质量的影响[J].稀有金属材料与工程,2014,43(2):485-489.
- [30] 袁涛,张禹,李洋,等.不同铝热剂对镁/钢点焊接头组织和性能的影响[J].上海交通大学学报,2016,50(增刊):106-109.
- [31] 罗怡.(Cr₂O₃/Al)粉末铝热剂对 6061 铝合金电阻点焊熔核的影响[J].焊接学报,2014,35(1):63-71.
- [32] 杨勇,阎殿然,董艳春,等.等离子喷涂 Al/Fe₂O₃ 复合粉合成纳米陶瓷复合涂层[J].材料热处理学报,2011,32:136-139.

(下转第 268 页)