

铝粉粒度和氧气含量对铝粉 快速反应影响的研究

李招宁^a 胡 栋^b

(a. 中国科学院力学研究所, 高温气体动力学开放研究实验室 北京 100080)

(b. 成都科技大学应用物理研究所 成都 610065)

摘要 通过测量396.1nm和484.2nm波长处的辐射,从微观角度研究了在氢氧气体爆轰波激励下,30~98 μm 四种粒度的铝粉在不同条件下氧化反应的辐射过程。我们的辐射实验结果显示,随铝粉的粒度和氧气条件的变化,存在一到数个强度不等的反应峰。细铝粉的反应主要在一次反应中完成,而粗铝粉则经历数次较弱的反应。此外,还结合辐射测量结果分析了有氧化铝包裹铝粉的汽化、反应过程。

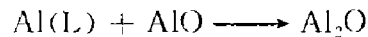
关键词 铝粉氧化反应 辐射 汽化过程

中图分类号 O362 TQ021.1

1 引言

铝粉是一种在国防和宇航方面有广泛应用的含能材料,同时铝粉也是一种容易发生燃烧以至爆炸的金属粉末。研究铝粉的点火和氧化反应机理有重要的意义。一般通过测量压强和速度等宏观量来了解铝粉的点火和爆炸过程。因为要想通过测量铝粉爆炸的瞬态光谱来了解反应中原子分子的变化过程,要求光谱仪至少有 μs 量级的时间分辨能力,所以这类实验难度很大。我们利用氢氧气体爆轰波作为铝粉的点火源可以将铝粉爆炸的反应速度从 μs 量级降为 ms 量级,并发展了相应的光谱测量技术。

Markstein^[1]1966年发展了一种被广泛接受的物理化学模型。这个模型的关键是火焰的温度高于金属氧化物的沸点,使金属粉末可以迅速变为气相原子,然后通过大量的并行和连续的均相和多相反应而氧化,其中反应



为速率决定步骤,式中L表示物质处于液相。因为在反应光谱中非常容易观察到Al原子和AlO分子的发射光谱,所以Al和AlO的存在是毫无疑问的。既然铝氧化反应中Al和AlO的存在是肯定的,那么测量铝原子396.1nm和AlO的 $\text{B}^2\Sigma^+ \longrightarrow \text{X}^2\Sigma^+(0,0)$ 带484.2nm处的辐射,就可以从原子分子水平了解铝粉的原子化和氧化反应过程。我们用两台光电单色仪测量了四种粒度的铝粉在不同气体爆轰波激励下396.1nm和484.2nm两个波长处的辐射过程。观察到随铝粉粒度和氧化条件的变化,铝粉氧化反应存在一到数个强度不等的反应峰,并讨论了铝粉的粒度和氧气含量对铝粉快速反应的影响。

铝粉是一种极易氧化的金属粉末,在使用中不可避免地要发生氧化,造成铝粉被表面的氧化铝包裹。若铝粉未氧化,则温度升至铝的沸点 1800℃即开始迅速汽化变成气相的铝原子参与反应;若铝粉被氧化,只有当温度升至氧化铝的沸点 3500℃铝粉才能迅速汽化参与反应。通过分析冲击加热条件下球形铝粉表面的热应力,得到只需将氧化铝包裹铝粉瞬态加热到氧化铝的熔点铝粉就能汽化参与反应的结论。

2 实验方法及测量结果分析

实验系统由爆炸激励管系统、两台光电单色仪、数据采集系统及配套的点火系统构成(图 1)。由两根芯径为 1mm 的塑料光纤将辐射传输给两台光电单色仪。而两台单色仪的波长分别调到铝原子 396.1nm 和 AlO 的 $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+(0,0)$ 带头 484.2nm 处。在实验中光电单色仪的供电电压和入射、出射狭缝宽度均保持不变,只改变铝粉的粒度和激励的气体条件。铝粉的用量每次均为 100mg。

2.1 实验与辐射分析

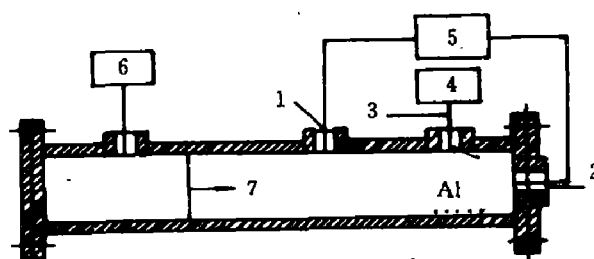
实验用铝粉是用分析筛从 100~200 目的化学纯铝粉(活性铝 97%)中筛选出的,粒度 $>98\mu\text{m}$, $54\sim 98\mu\text{m}$, $30\sim 38.5\mu\text{m}$ 和 $<30\mu\text{m}$ 的四种铝粉。实验时,首先要将上次实验残留的未反应铝粉和反应产物清除干净,然后将一定数量的铝粉(0.1g)均匀分散在 $200\text{mm}\times 65\text{mm}$ 的平板上,将该平板放入激波管内接收光纤正对的激波管管壁上。将激波管抽真空至 13Pa 左右,充入一定混合比、初始压强的氢-氧气体。起动点火系统,使激波管内的可爆气体产生爆轰波。当气体爆轰波传播至铝粉处时,将铝粉扬起,再由爆轰产物加热铝粉,使铝粉发生快速反应。所产生的光辐射被单色仪分光,光电倍增管转换为电信号后由数据采集系统存贮。图 1 中的两个

压力传感器用来监测爆轰波的压力,并由这两个压力传感器的距离和信号的时间差计算爆轰波速度。压力传感器的信号也送入数据采集系统存储。

2.2 铝粉粒度和氧气含量对辐射的影响

系统测量了四种典型粒度铝粉($>98\mu\text{m}$ 、 $54\sim 98\mu\text{m}$ 、 $30\sim 38.5\mu\text{m}$ 、 $<30\mu\text{m}$)在 30kPa ($2\text{H}_2+\text{O}_2$)+(0~20kPa) O_2 气体条件下 Al 396.1nm 和 AlO 484.2nm 辐射的变化。气体条件为在 30kPa($2\text{H}_2+\text{O}_2$)的氢氧气体中再分别添加 0、5、7、10、15、20kPa 的氧气。从辐射信号与压力传感器信号对比分析可以确定铝粉的反应发生在爆轰波在激波管端部反射之后,所以氢气和氧气反应之后剩余的氧气浓度才是铝粉反应环境中的氧气浓度。来自铝粉反应的辐射明显强于来自氢氧气体爆轰的辐射,所以很容易将二者分开。

按 396.1nm 和 484.2nm 处的辐射峰多少可分为多辐射峰、双辐射峰、单辐射峰三种



1、2. 压力传感器;3. 传输光纤;
4. 光电单色仪;5. 数据采集与分析系统;
6. 点火系统;7. 爆轰波阵面

1、2. Pressure gauge;3. Optical fiber;
4. Monochromators;5. Data acquisition system;
6. Igniter;7. Front of wave

图 1 实验装置示意图

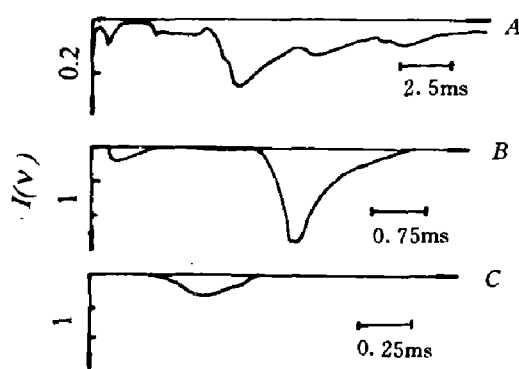
Fig. 1 Schematic diagram of the experimental apparatus

情况。图 2 为三种情况的示意图。当富余氧压力超过 15kPa 时其辐射为单峰结构。当铝粉的粒度大于 $98\mu\text{m}$ 且富余氧压力不超过 10kPa 时辐射为弱的多峰结构。当铝粉的粒度小于 $98\mu\text{m}$ 且富余氧压力不超过 10kPa 时辐射为双峰结构, 双峰的相对强度随铝粉粒度和氧气浓度而变化。粒度 $54\sim 98\mu\text{m}$ 的铝粉在无富余氧时 396.1nm 和 484.2nm 处的辐射均为强度大致相当的两个辐射峰, 而当富余氧为 10kPa 时第二个辐射峰强于第一个辐射峰。对于粒度 $30\sim 38.5\mu\text{m}$ 和 $<30\mu\text{m}$ 的铝粉, 富余氧压力不超过 10kPa 时 396.1nm 和 484.2nm 处的辐射也是双峰结构, 但第一个辐射峰远强于第二个辐射峰。尤其 484.2nm 处辐射的第一个峰值很强, 持续时间很短。这是因为当铝粉粒度小于 $38.5\mu\text{m}$ 时很容易有大量铝粉汽化变为气相铝原子参与反应, 造成铝粉的反应很强且主要发生在第一个反应峰。当铝粉粒度大于 $38.5\mu\text{m}$ 时铝粉不易在短时间有大量的铝粉汽化变为气相铝原子参与反应, 铝粉的汽化速率决定了反应的速率。反应相对较弱且出现两个或多个反应峰。

图 2 中的 A 是 $30\text{kPa}(2\text{H}_2 + \text{O}_2) + 5\text{kPaO}_2 + 0.1\text{gAl}$ 实验条件下 484.2nm 的辐射过程, 铝粉粒度 $>98\mu\text{m}$ 。结合同一实验的石英传感器信号的分析, 图中第一个辐射峰为入射爆轰波后的辐射, 接着为爆轰波在激波管右端反射波传播到传输光纤端面产生的辐射。此时 484.2nm 处的辐射强度与同样气体条件下没有铝粉的气体爆轰波后的辐射强度相当, 所以此时铝粉并未发生反应。反射波过后出现的峰才是铝粉与富余氧发生反应后产生的辐射, 也是气体爆轰中不存在的辐射峰。入射和反射爆轰波的辐射峰在铝粉辐射较强的情况下, 因为其强度与铝粉辐射的强度相差太大, 所以从记录到的辐射信号中看不到入射和反射爆轰波的辐射峰。

铝粉在有富余氧条件下比化学当量比气体条件下的辐射强。这是因为在有富余氧的条件下, 一方面爆轰产物中有富余的氧气与被爆轰产物加热产生的铝原子发生反应, 反应生成的 AlO 和炽热的 Al_2O_3 颗粒辐射强的带光谱和连续光谱; 另一方面在有富余氧的气体条件下, 可以产生强的反射波使铝粉表面包裹的 Al_2O_3 层破碎, 造成有更多的铝汽化变成气相的铝原子与周围的氧发生反应。当富余氧的含量超过 15kPa 时, 因为有过多的氧气需要被氢氧反应和铝氧化反应放出的热量加热, 致使铝粉反应的辐射很弱。

图 3 为 $54\sim 98\mu\text{m}$ 和 $<30\mu\text{m}$ 两种典型粒度铝粉反应中, 396.1nm 和 484.2nm 处的辐射最大值随富余氧压力的变化。对于粒度 $54\sim 98\mu\text{m}$ 的铝粉, 测量了富余氧压力为 0、5、7、10、12、15kPa 条件下 396.1nm 和 484.2nm 波长处的辐射。对于粒度 $<30\mu\text{m}$ 的铝粉, 测量了富余氧压力为 0、5、10、15kPa 条件下 396.1nm 和 484.2nm 波长处的辐射。图 3 说明铝粉越细, 对应的辐射越强, 辐射从无富余氧开始随着氧气含量的增加辐射达到最大, 然后再增加氧气辐射减弱。即每种粒度的铝粉都存在一个辐射最强的氧气条件。我们称



A. 多辐射峰; B. 双辐射峰; C. 单辐射峰
A. Multiple peaks; B. Double Peaks;
C. Single peak

图 2 辐射的典型结果

Fig. 2 Typical results of radiation

此条件为铝粉反应的临界氧含量。由图3得到粒度 $54\sim 98\mu\text{m}$ 和 $<30\mu\text{m}$ 铝粉的临界氧含量分别在 7kPa 和 10kPa 左右。

用分析筛选出铝粉的大小有一定的范围,为了便于分析,用每种铝粉大小的平均值(平均粒度 d)来表示。图4是在富余氧压力分别为 0 和 10kPa 两种典型条件下铝粉平均粒度对 396.1nm 和 484.2nm 波长处辐射最大值的影响。从图4可以看出,一般来说铝粉越细辐射越强,但是氧气不同,铝粉粒度对反应的影响也不同。当无富余氧时,平均粒度约大于 $47\mu\text{m}$ 时随铝粉的变细辐射增加得很慢,平均粒度约小于 $47\mu\text{m}$ 时随铝粉的变细辐射增加得很快。这是因为细铝粉有利于铝粉在短时间内变为气相铝原子参加反应。

从回收的氢氧气体爆轰波激励下铝粉反应产物的X射线光电子能谱分析,氢氧混合比为 2 比 1 (无富余氧)时绝大部分铝粉都未反应,氢氧混合比为 1 比 1 (有富余氧)时大部分铝粉都氧化^[2]。即使氢氧混合比为 2 比 1 ,在铝粉反应的发射光谱中仍有 AlO 分子的带光谱^[3]。这说明此时铝粉与周围的爆轰产物发生了反应,而且图4进一步说明在铝粉较细时反应还相当强。

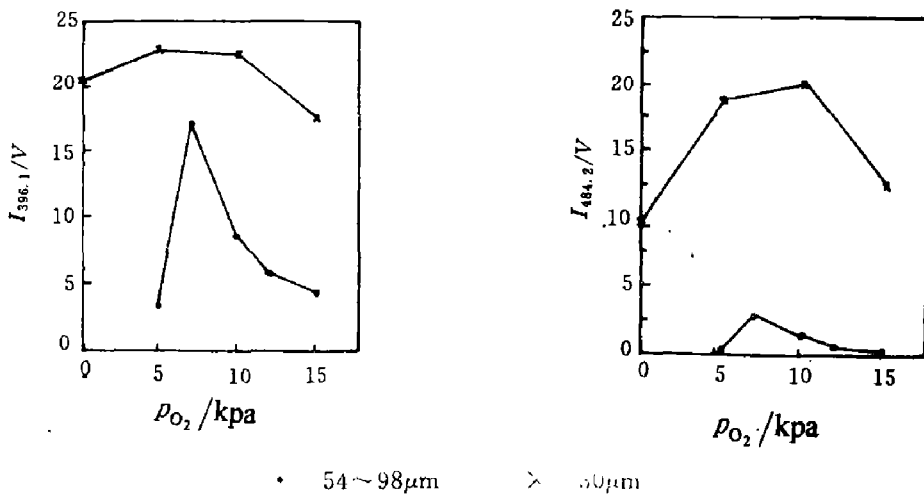


图3 氧气含量对 396.1nm 和 484.2nm 波长处辐射最大值的影响

Fig. 3 The influence of oxygen on the maximum radiation of 396.1nm and 484.2nm

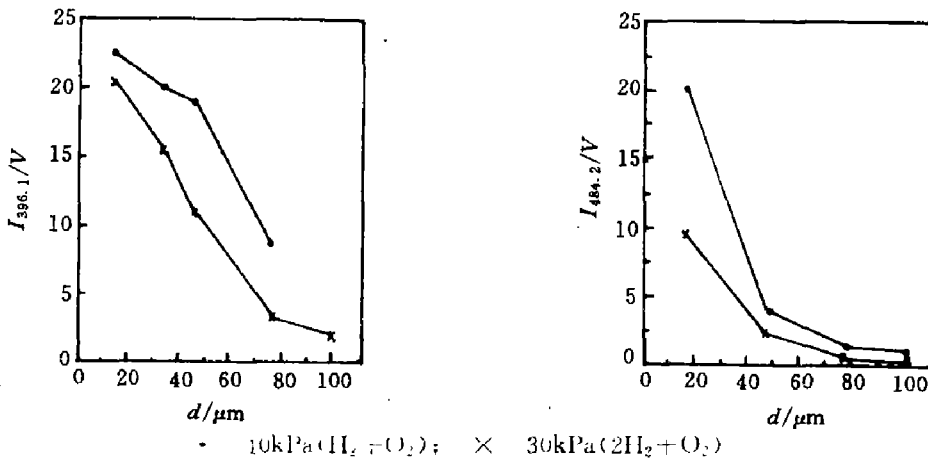


图4 铝粉平均粒度对 396.1nm 和 484.2nm 波长处辐射最大值的影响

Fig. 4 The influence of aluminum particle size on the maximum radiation of 396.1nm and 484.2nm

3 铝粉的汽化机理分析

铝极易氧化,在铝粉的表面形成一层致密的氧化铝保护层。它阻止了铝粉内部的进一步氧化。我们实际使用的铝粉都是有一薄层氧化铝包裹的铝粉。实验中发现不管铝粉表面是否氧化都能在爆轰波作用下发生反应,这是什么原因呢?

氧化铝的熔点 $2027 \pm 20 \text{ C}$, 沸点 $3500 \pm 200 \text{ C}$; 铝的熔点 660 C , 沸点 1800 C 。要使铝粉内部的铝汽化,并不要求铝粉被加热至氧化铝的沸点,而只需加热至氧化铝的熔点 2027 C 就可以。这是因为铝粉表面的氧化铝氧化层导热性非常小,在爆轰产物(约 3500 K)的瞬间加热下,热量来不及从表面传至内部的铝粉,维持了一种表面处于熔化状态,内部处于低温的状态。这种状态产生的热应力可以使表面的氧化层破碎或裂缝,从而使内部的新鲜铝粉暴露在氧气中发生反应。薛明伦^[4]分析了球形颗粒在等离子体环境中的破碎过程,认为陶瓷材料颗粒的热传导系数很小,这类颗粒的热应力分析可以近似地看作表面维持熔化温度的颗粒不定常热传导引起的热应力问题。对于一个半径为 R 的实心球,中心点的最大径向应力 $\sigma_r(0, t)$ 为^[4]

$$\sigma_r(0, t)_{\max} = -0.386\alpha E(T_m - T_0)/(1 - \gamma) \quad (1)$$

发生在时间 $t = 0.575R^2/\alpha\pi^2$ 。(1)式中 $\alpha = \lambda/c\rho$; c 为固体比热; λ 为热传导系数; ρ 为固体密度; α 为平均线膨胀系数; E 为弹性系数; T_0 为初始温度; T_m 为材料表面的熔化温度; γ 为泊松比。氧化铝和铝的 α, E, γ, T_m 数据分别选自文献[5]和[6]。

对于被氧化铝包裹的铝粉,若加热时间很短,这时颗粒表面很快被加热到氧化铝的熔化温度,而颗粒的内部仍保持颗粒加热前的温度(室温),则将有关数据代入(1)式得到最大径向应力 $\sigma_r(0, t)_{\max} = 2.3 \times 10^9 \text{ Pa}$; 若加热时间不是很短,颗粒表面被加热到氧化铝的熔化温度时,内部的铝粉也被加热到铝的熔化温度,由上述公式得到最大径向应力为 $1.6 \times 10^9 \text{ Pa}$ 。氧化铝 293 K 的抗弯强度在 $26.5 \sim 393 \text{ MPa}$ 变化。在颗粒中心产生 10^9 Pa 量级的径向拉应力早已超过材料的破碎极限,必将引起颗粒的破碎。当然实际的破碎过程也可能是多级破碎过程。

$\text{Al } 396.1 \text{ nm}$ 和 $\text{AlO } 484.2 \text{ nm}$ 的辐射显示,较粗的铝粉存在多次较弱的反应,而且每次反应都与波的反射有关。这是因为粗颗粒的铝粉不易在很短时间内被加热到表面氧化层熔化、内部的铝也处于熔化的状态。铝粉表面的氧化层在热应力作用下破碎或裂缝,使内部的铝暴露在氧气氛围中或液态铝通过氧化层的裂缝与氧气接触发生反应。铝粉与氧反应生成的氧化铝又要沉积在铝颗粒的表面,结果是随反应的进行反应会逐渐变慢直到停止;如果在铝粉表面的氧化铝未冷凝成固体之前,又有反射冲击波作用,将会使铝粉表面熔融的氧化铝与未反应的铝分离。有了新鲜的未反应铝粉暴露在氧气中就可以开始一个新的反应。铝粉的颗粒度很细时,铝粉的比表面积比较大,易于达到表面氧化物的熔化温度,同样条件下就有较多的铝汽化、有较大的反应表面积,也就出现了较强的反应。

4 结 论

通过测量氢氧气体爆轰波激励下四种粒度铝粉在不同条件下氧化反应中 396.1 nm 和 484.2 nm 波长处的辐射,我们可以得到以下结论:

1. 随铝粉的粒度和富余氧气条件的变化,存在一到数个强度不等的反应峰。一般说来,细铝粉的反应主要在一次反应中完成,而粗铝粉则经历数次较弱的反应。当富余氧含量大于 15kPa 时只有一个反应峰。

2. 随着粒度的减小,铝粉的反应增强。铝粉的粒度对不同气体条件下的反应影响不同。当无富余氧时,铝粉平均粒度约小于 $47\mu\text{m}$ 以后,铝粉的粒度对反应的影响才明显。

3. 每种粒度的铝粉都有一个反应最剧烈的气体条件,此条件称为临界氧含量。粒度 $54\sim 98\mu\text{m}$ 铝粉的临界氧含量为 5kPa,粒度 $<30\mu\text{m}$ 铝粉的临界氧含量约为 10kPa。

4. 冲击加热条件下,由于存在巨大的热应力,只需迅速加热到氧化铝的熔点,有氧化铝包裹的铝粉就会迅速汽化变成气相原子参与反应,而不是必须加热到氧化铝的沸点。

参 考 文 献

- 1 Markstein G H. Heterogeneous Reaction Processes in Metal Combustion. In: 11th Symp on Combustion. Pittsburgh: The Combustion Institute, 1966. 219~234
- 2 李招宁,等. 铝粉快速反应光谱的研究. 原子分子物理学报,待发表
- 3 胡 栋,等. 会聚爆轰加速金属粉喷涂的激波管研究. 气动实验与测量控制, 1993, 7(3): 85~88
- 4 薛明伦. 固体颗粒在等离子环境中破碎过程的分析. 力学与实践, 1986, 8(2): 31~33
- 5 工程材料实用手册编辑委员会. 工程材料实用手册(3). 北京: 中国标准出版社, 1989. 7~14
- 6 Samsonov G V, ed. The Oxide Handbook, 2nd ed. IFI Plenum, 1982. 190

STUDY OF THE INFLUENCE OF THE ALUMINUM PARTICLE SIZE AND OXYGEN ON THE REACTION OF ALUMINUM DUST

Li Zhaoning^a, Hu Dong^b

(a. *Laboratory of High Temperature Gas Dynamics, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100080*)

(b. *Institute of Applied Physics, Chengdu University of Science and Technology, Chengdu, 610065*)

ABSTRACT The radiation of Al at 396. 1nm and AlO at 484. 2nm from the fast reaction of aluminum dust has been detected. The aluminum dust was ignited by hydrogen-oxygen gas detonation. Our experimental results show that there is a radiation peak when small particle size aluminum dust is used, there are several radiation peaks when large particle size aluminum dust is used. The intensity of the peak varies with the content of oxygen. Each kind of aluminum dust has a critical condition on which reaction is most intensive. Also, the vapourization and fast reaction processes of aluminum have been analyzed.

KEY WORD reaction of aluminum dust, radiation, vapourization process