

文章编号:1006-9941(2022)02-0121-09

含不同形貌 MoO₃ 的 Al/MoO₃ 铝热剂的热性能和燃烧性能

陈嘉琳, 郭涛, 姚淼, 李师, 丁文, 宋佳星, 刘珩, 肖力铭

(陆军工程大学野战工程学院, 江苏 南京 210007)

摘要: 不同形貌铝热剂在性能上有着很大的差异。为了探讨不同 MoO₃ 形貌对 Al/MoO₃ 铝热剂热性能和燃烧行为的影响, 制备了 Al/棒状 MoO₃ 和 Al/带状 MoO₃ 铝热剂, 采用场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM)、X 射线衍射仪 (XRD) 和差示扫描量热仪 (DSC) 对其形貌和热性能进行了表征测试。DSC 结果表明, Al/带状 MoO₃ 铝热剂和 Al/棒状 MoO₃ 铝热剂释放的热量分别为 1702 J·g⁻¹ 和 432 J·g⁻¹。Al/带状 MoO₃ 铝热剂的初始反应温度为 401.95 °C, 比 Al/棒状 MoO₃ 铝热剂的 504.87 °C 提前 102.92 °C。通过非等温热力学分析, 两种铝热剂的活化能 (E_a) 没有显著差异, 但 Al/棒状 MoO₃ 铝热剂具有较高的热爆炸临界温度 (T_b), 说明其具有较高的安全性。在开放燃烧实验中, 两种铝热剂的燃烧行为差异小, 但当燃烧结束时, Al/带状 MoO₃ 铝热剂周围会溅射出火花。封闭管燃烧实验显示, Al/棒状 MoO₃ 铝热剂的燃烧波波速先上升后下降, 最大波速达 1037 m·s⁻¹, 而 Al/带状 MoO₃ 铝热剂的燃烧波波速呈上升趋势, 最大速度为 2710 m·s⁻¹。Al/带状 MoO₃ 铝热剂在热和燃烧性能上要优于 Al/棒状 MoO₃ 铝热剂, 而 Al/棒状 MoO₃ 铝热剂更为安全。

关键词: Al/MoO₃ 铝热剂; MoO₃ 形貌; 封闭管燃烧实验; 燃烧波; 非等温热力学

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2021105

1 引言

含能材料是一类含有大量化学能的化合物或混合物^[1-3], 其在反应过程中会释放出大量的热。其中, 铝热剂以其较高的燃烧效率、能量释放率和反应放热焓而引起了许多研究者的关注, 并且, 铝热剂已被广泛应用于气体发生器^[4-5]、焊接^[6]、弹药销毁^[7]、高能添加剂^[8]等领域。近年来, 由纳米燃料和氧化剂颗粒混合而成的纳米铝热剂, 由于其较大的比表面积和较小的颗粒间距而备受关注^[9]。

铝粉具有单位密度放热高、反应活性好、反应产物无毒等优点, 广泛用于炸药和推进剂中以提高能量和温度^[10-11], 关于 Al 与其他金属氧化物组成的铝热剂已有较多研究。姜艾锋等^[12]制备了 Al/Fe₂O₃ 铝热剂并

探索了其燃烧性能; 王启辉等^[13]研究了 Al/CuO 铝热剂, 结果表明其具有良好的放热性能; 宋佳星等^[14]制备了 Al/MnO₂ 铝热剂作为销毁器并进行了钢靶穿透实验; Wolenski^[15]对铝热剂中 Al/MoO₃ 颗粒的组成和形貌进行了改造并对燃烧行为进行调整。在化学计量比下, Al/MoO₃ 反应的放热焓在诸多金属氧化物中 (如 Fe₂O₃、CuO、NiO、PbO₂、Co₃O₄、Bi₂O₃、WO₃、CuO、TiO₂、Cr₂O₃ 和 MoO₃) 是最高的^[16], 因此, 本研究选取 MoO₃ 作为铝热剂中的氧化物的组分展开研究。MoO₃ 的层状结构可以剥离成二维平面, 以层状氧化钼为基础, 通过与其它材料掺杂, 可调整其性质, 特别是使用氢和碱离子进行掺杂, 能够大幅度提高储能效率和优化电化学系统。MoO₃ 独特的化学和物理特性使其广泛应用于光学、电子、催化、生物和能源系统^[17], 此外, 先前的研究表明, Al/MoO₃ 铝热剂具有更好的点火性能^[18]。

MoO₃ 有许多不同的形态, 例如, 杜凯^[19]制备了 MoO₃ 纳米球, 其球形结构增加了其比表面积和高分散性, 大大提高了 MoO₃ 的催化性能; Siciliano^[20]制备了性能优异的 MoO₃ 纳米带传感器, MoO₃ 纳米带具有宽径的结构优点, 在纳米器件中占有优势; Dhage^[21]合

收稿日期: 2021-04-23; 修回日期: 2021-05-17

网络出版日期: 2021-11-04

基金项目: 国家自然科学基金资助 (51704302)

作者简介: 陈嘉琳 (1997-), 男, 硕士研究生, 主要从事含能材料及武器系统设计。e-mail: 3836589939@qq.com

通信联系人: 郭涛 (1978-), 男, 副教授, 主要从事地雷与爆破器材爆炸作用研究。e-mail: guotao3579@126.com

引用本文: 陈嘉琳, 郭涛, 姚淼, 等. 含不同形貌 MoO₃ 的 Al/MoO₃ 铝热剂的热性能和燃烧性能[J]. 含能材料, 2022, 30(2):121-129.

CHEN Jia-lin, GUO Tao, YAO Miao, et al. Thermal Properties and Combustion Properties of Al/MoO₃ Thermite Containing MoO₃ with Different Morphologies[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2022, 30(2):121-129.

成了六方的 MoO_3 纳米棒,其具有的亚稳态结构通常在感光变色和机械硬度方面表现出一些增强的性质^[17]。对于 MoO_3 的单一形貌已有很多研究,但对于不同形貌的 MoO_3 对铝热剂性能的影响尚缺乏系统探索。制备球形结构 MoO_3 所需的试剂与设备不易获得,合成工艺较为复杂,且产率较低;片状结构的 MoO_3 大多由高能球磨法制得,所得到的 MoO_3 片状结构不规则,且大小不一。因此,考虑到实验的可操作性和形貌可控性,本研究采用水热法制备了棒状和带状两种不同形态的 MoO_3 , 并采用超声混合法制备了 Al/ MoO_3 铝热剂。通过场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM)、X 射线衍射仪 (XRD) 和差示扫描量热仪 (DSC) 对不同形态 MoO_3 组成的铝热剂进行了表征和分析,采用开放式和封闭管燃烧实验,探讨了其燃烧性能。最后,从反应机理方面对结果进行了初步分析,研究结果可为 Al/ MoO_3 铝热剂的性能和安全研究以及应用探索提供依据。

2 实验部分

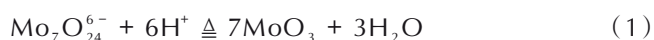
2.1 试剂与材料

纳米铝粉 Al (50~80 nm), 上海耐欧纳米科技有限公司, 活性约为 60%; 七钼酸铵 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和

硝酸 HNO_3 (68.8~69.8%), 上海灵峰化学试剂有限公司; 十六烷基三甲基溴化铵 CTAB (96%), 四川智恒工业制品有限公司; 无水乙醇 (纯度 >99.7%) 和去离子水, 上海久益化学试剂有限公司。所有试剂均为分析级, 不需进一步加工即可直接使用。

2.2 实验过程

使用最常用的水热合成法制备纳米 MoO_3 , 其具体流程如下。首先, 将 1.5 g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 30 mL 去离子水配置成钼酸铵溶液并磁力搅拌 30 min。然后, 将 5 mL 稀释后的硝酸溶液逐滴加入到搅拌的钼酸铵溶液中, 观察白色絮状物产生。随后, 混合溶液在 25 °C 的条件下超声 10 min, 将溶液转移到 100 mL 聚四氟乙烯内衬中并装入到不锈钢高压反应釜中, 密封, 在 200 °C 下加热 25 h。反应完毕后, 将反应釜自然恢复到室温, 用去离子水清洗样品 3 次并离心。随后, 沉淀物在 80 °C 下干燥 12 h 后研磨, 并置于管式煅烧炉中, 在 400 °C 下煅烧 12 h, 得到 MoO_3 纳米棒样品。化学反应方程式如下:



纳米带状 MoO_3 的制备与上述工艺相同, 只是在添加 HNO_3 之前添加 1 g CTAB。其他步骤保持不变。制备工艺如示意图 1 所示。

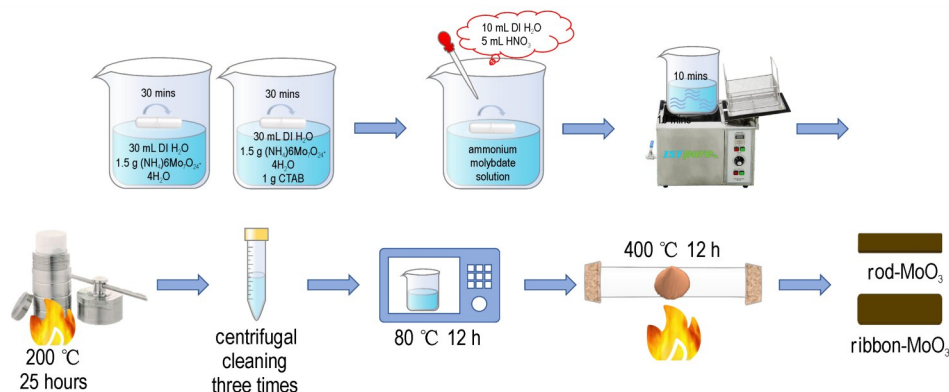


图1 纳米 MoO_3 制备工艺示意图

Fig.1 Schematic diagram of nano MoO_3 preparation process

采用超声分散法制备 Al/ MoO_3 铝热剂, 纳米 MoO_3 的质量控制在 120 mg。根据化学计量比制备铝热剂。根据化学方程式的计算, 120 mg MoO_3 达到零氧平衡所需的燃料铝质量约为 45 mg, 然而, 使用的铝粉只有约 60% 的活性, 因此样品铝的质量为 75 mg。



以 Al/棒状 MoO_3 铝热剂的制备过程为例, 120 mg 纳米棒状 MoO_3 与 75 mg 纳米铝粉分别溶于无水乙醇

中并磁力搅拌。之后, 将两溶液混合, 继续搅拌 20 min。随后, 将混合溶液超声分散 30 min 以获得均匀分散的悬浮液。最后, 经过 80 °C 干燥 12 h 得到铝热剂样品。Al/带状 MoO_3 铝热剂的制备流程与上述相同, 只不过用的是带状 MoO_3 。

2.3 表征与热分析

用 XRD (Bruker, D8 Advance, 德国) 对 MoO_3 与 Al/ MoO_3 铝热剂的相结构进行表征, 30 kV 辐射源

CuK α ($\lambda=0.1542$ nm)。用 FE-SEM (日立高技术公司, S-4800 II, 日本) 观察纳米铝热剂的形貌特征, 设备的加速电压为 5 kV。

用 DSC (耐驰 STA 449F3, 德国) 对铝热剂样品进行热分析, 测试的温度范围为 30~800 °C, 升温速率分别为 10、15、20、25 K·min⁻¹, 氩气流量为 100 mL·min⁻¹。为了尽可能地除去样品池中的空气, 在升温之前, 先启动氩气 40 min 以排出空气。样品质量小于 3 mg 以保证安全。

2.4 燃烧实验

通过自行设计的燃烧实验装置, 分别进行了开放式和封闭管燃烧实验。开放式燃烧实验装置参见文献[22], 在其基础上进行了优化与调整, 其实验装置的示意图如图 2 所示。

实验过程中, 称取 10 mg 铝热剂样品堆放在试验台, 堆放时应注意保证样品的均匀性以消除密度梯度带来的影响, 之后使用一个可调节的直流发电电源来快速加热直径为 0.1 mm 的镍铬丝, 当电压加到一定程度后, 镍铬丝会点燃铝热剂样品。整个燃烧过程使用高速摄影机 (日本 FASTCAM SA-Z) 记录, 采样率为 20000 帧/s, 帧大小为 768×768 像素, 光圈值为 3.2。实验是在干燥无风的条件下进行, 环境温度为 24 °C。

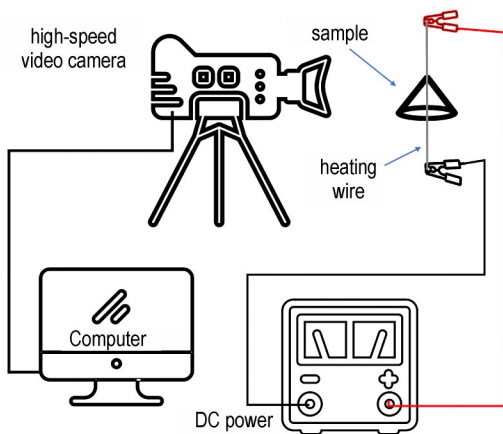


图 2 开放式燃烧实验示意图

Fig.2 Schematic diagram of open combustion experiment

图 3 为封闭管燃烧实验示意图。不同的是, Al/MoO₃ 铝热剂的质量为 15 mg, 装在内径 2 mm、长 20 cm 的甲基丙烯酸甲酯管中, 但装药量仅用到了甲基丙烯酸甲酯管的前段 2.0 cm。实际装填密度计算为装药量 (15 mg) 除以装药体积 (62.8 mm³), 结果为 0.239 g·cm⁻³。高速摄影机用于测量火焰反应前沿的速度, 其采样率为 40000 帧/s, 帧大小为 384×160 像

素, 光圈值为 6.4。

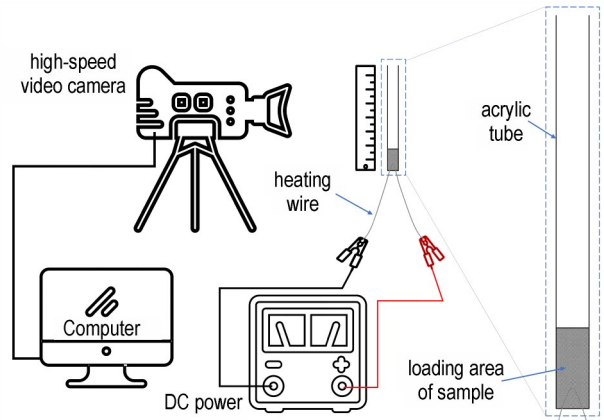


图 3 封闭管燃烧实验示意图

Fig.3 Schematic diagram of closed tube combustion experiment

3 结果与讨论

3.1 形貌与晶体结构分析

用 FE-SEM 观察合成 MoO₃ 的微观形貌, 如图 4 所示。由图 4 可知, 未加入 CTAB 试剂所合成的 MoO₃ 颗粒呈棒状 (图 4a), 直径 100~170 nm, 长度 10~25 μm, 粒子均匀分散且表面光滑 (图中黄色箭头)。加入 CTAB 试剂得到的 MoO₃ 呈现出带状 (图 4b), 直径 200~300 nm, 长度 8~20 μm, 呈现出密集堆积的形状。

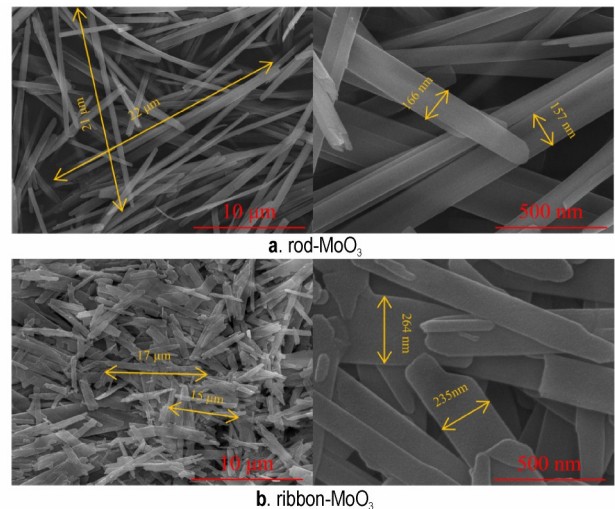


图 4 两种 MoO₃ 的 SEM 图像

Fig.4 SEM images of MoO₃

为确定水热法所得样品的晶体结构, 对 MoO₃ 样品进行了 XRD 分析, 结果如图 5 所示。

从图 5 中可以观察到, 两种样品的衍射峰大致相同, 都与 MoO₃ 的标准卡 (ICSD 号 89-7112 MDI Jade 6.0)

相匹配, 12.8°、23.3°、25.7°、27.3°、39.0°、49.3°和58.8°处有7个峰, 分别对应于(200)、(101)、(400)、(210)、(600)、(020)和(810)晶面。

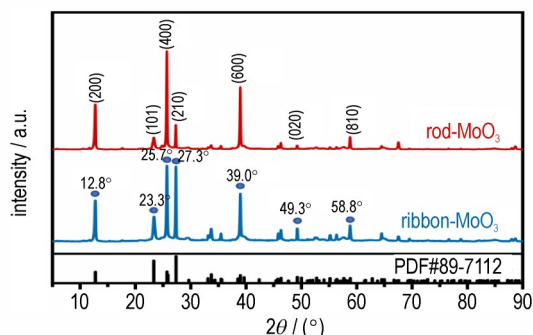


图5 棒状和带状MoO₃的XRD图谱

Fig.5 XRD pattern of rod-MoO₃ and ribbon-MoO₃

Al/棒状MoO₃和Al/带状MoO₃铝热剂的SEM结果如图6所示, 每幅图的右侧是中间黄色框部分放大图像。由图6a可见, Al/棒状MoO₃存在纳米Al团聚的现象, 且比较多, 如图中红色圈中的部分, 由图6b可见, 虽然Al/带状MoO₃也出现了团聚现象, 但从放大的图像中能够更清楚地看出带状的MoO₃上均匀地分散着Al, 这可能是因为带状结构的MoO₃相比于棒状结构的MoO₃能够为铝粉提供更多的附着点, 因此铝粉可以在更多的附着点上分散, 而棒状的MoO₃由于附着点少, 所以趋向于团聚。

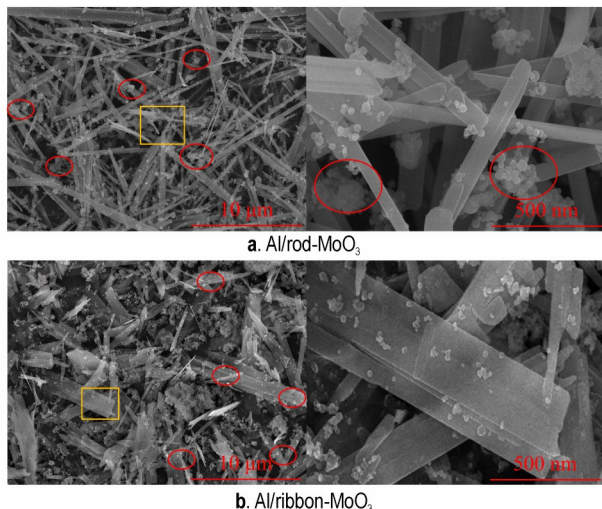


图6 两种铝热剂的SEM图

Fig.6 SEM images of two thermites

3.2 热分析

两种铝热剂样品的DSC曲线如图7所示。表1列出了铝热剂样品的主要放热峰的具体信息。

由图7可见, Al/棒状MoO₃铝热剂在237.45℃有

一个小的吸热峰, 这可能是所制备铝热剂中的表面吸附水、结构水或者溶剂或杂质的蒸发^[23-25]; 在570.15℃出现了第一个放热峰A, 在此温度下还未达到铝和氧化钼的熔点, 所以此为固-固反应; 随后在656.93℃出现了Al的熔融吸热峰^[25]; 紧接着在665.60℃出现了第二个放热峰B, 表明熔融的铝和剩余的棒状MoO₃继续反应, 这是一个固-液反应。

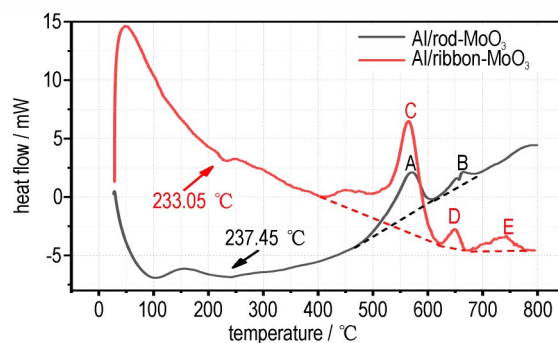


图7 两种铝热剂的DSC曲线

Fig.7 DSC curves of two thermites

表1 两种铝热剂放热峰的初始、峰值温度及放热量信息表

Table 1 The initial and peak temperature and heat release information table of the two thermites exothermic peaks

sample	exothermic peak	initial reaction temperature / °C	peak temperature / °C	heat release / J·g ⁻¹
Al/rod-MoO ₃	A	504.87	570.15	432
	B	611.85	665.60	
	C	401.95	565.20	
Al/ribbon-MoO ₃	D	620.29	648.09	1702
	E	670.01	741.27	

Al/带状MoO₃铝热剂在233.05℃时出现一个小的吸热峰, 与Al/棒状MoO₃铝热剂一样, 这可能是所制备铝热剂中的表面吸附水、结构水或者溶剂或杂质的蒸发; 在672.04℃之前, 即Al熔化之前, 铝热剂出现了连续放热峰C和D, 对应于565.20℃和648.09℃, 这与Al/棒状MoO₃铝热剂的反应不同, 出现连续放热峰的原因可能与熔融分散机理有关, 即在加热过程中, 铝芯会在氧化层破裂之前膨胀, 导致氧化层在高压下爆裂, 之后熔融的铝将以高速向外喷射^[26]。第二个峰值D就暗示着熔融的Al碎片可能以足够的能量从加热的铝团簇中喷出, 以产生二次放热反应, 该反应在带状MoO₃表面上会有更进一步的反应^[15]。随后, 在741.27℃时, 峰E代表液态铝和固体带状MoO₃之间的铝热反应。

Al/MoO₃ 铝热反应机理如图 8 所示,一方面,团聚的 Al 与棒状 MoO₃ 接触的面积小,所以铝热反应的有效作用区域小,因此,在 Al/棒状 MoO₃ 铝热剂中,Al 颗粒的大量团聚(图 6a)不能使其热量充分释放^[27],相比之下,带状 MoO₃ 与 Al 的接触面积较大,所以 Al/带状 MoO₃ 有效反应区域较大。另一方面,氧化物的径向延伸能够使颗粒团聚最小化,并使热反应气体在分离的纳米 Al 颗粒之间自由流动^[27],这说明带状 MoO₃ 的宽直径表面积为分散 Al 颗粒提供了条件,因此,Al/带状 MoO₃ 铝热剂的热分解过程更有利于 Al 颗粒在热气中的流动。此外,由图 8b 可见,飞溅的 Al 也能够加速与带状 MoO₃ 的反应,这有效地提高了反应速率。综上,Al/带状 MoO₃ 铝热剂与 Al/棒状 MoO₃ 铝热剂在热性能上会产生很大的差别,这可在 DSC 实验中得到验证。由表 1 的 DSC 结果可知,Al/带状 MoO₃ 铝热剂的放热量为 1702 J·g⁻¹,远高于 Al/棒状 MoO₃ 铝热剂的放热量 432 J·g⁻¹。同时,Al/带状 MoO₃ 铝热剂的第一放热反应起始温度为 401.95 °C,比 Al/棒状 MoO₃ 铝热剂的起始反应温度 504.87 °C 提前。

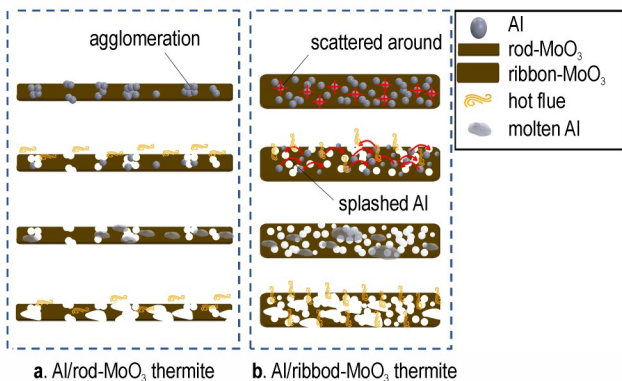


图 8 两种铝热剂铝热反应机理示意图

Fig.8 Schematic diagram of the reaction mechanism of two thermites

3.3 非等温热力学分析

为探索 Al/MoO₃ 铝热剂的热动力学,进行了非等温 DSC 实验,得到了样品的活化能(E_a)和热爆炸临界温度(T_b)。

计算 E_a 的常用方法为 Kissinger 与 Ozawa 法,经计算,这两种方法所计算出的 E_a 很相似,为方便讨论,本研究采用 Kissinger 方法^[28](式(3))计算 E_a , T_b 按式(4)和式(5)计算^[29]。

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = -\frac{E_a}{RT_p} + \ln\frac{AR}{E_a} \quad (3)$$

$$T_{pi} = T_{p0} + a\beta_i + b\beta_i^2 + c\beta_i^3 \quad (i = 1 \sim 4) \quad (4)$$

$$T_b = \left[E_a - (E_a^2 - 4E_a RT_{p0})^{1/2} \right] / 2R \quad (5)$$

式中, A 为指前因子, s^{-1} ; R 为通用气体常数, $8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; T_p 为 DSC 峰值温度, K ; β 为线性升温速率, $K\cdot\text{min}^{-1}$; T_{p0} 为加热速率 β 接近 0 时的峰值温度点,其值根据公式(4)计算而得。其中, a 、 b 和 c 为拟合系数。假设样品在峰值温度下的转化率相同,则 $\ln(\beta/T_p^2)$ 与 $1/T$ 的关系为直线,其直线的斜率可转换为 E_a 值。图 9 展示了对样品 DSC 实验的峰值温度点线性拟合后 $\ln(\beta/T_p^2)$ 与 $1/T$ 的关系。样品放热反应热力学参数的结果见表 2。

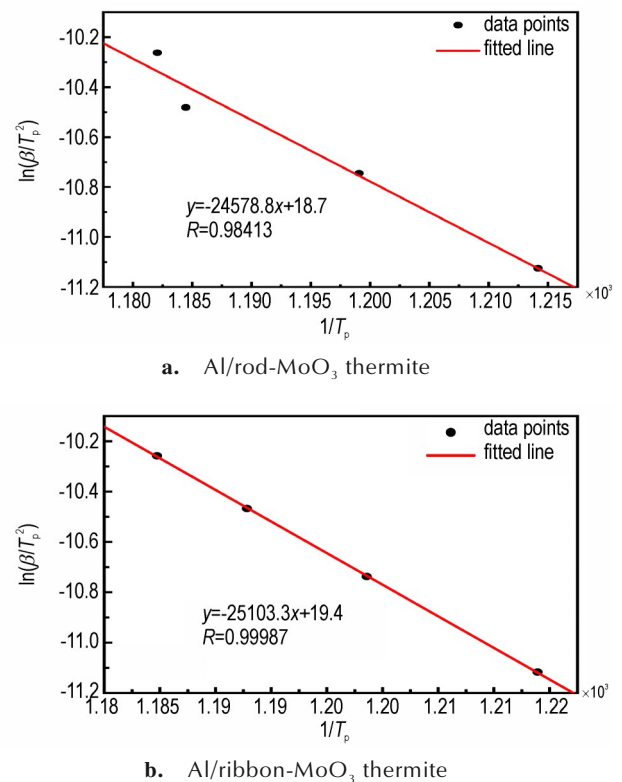


图 9 两种铝热剂峰值温度点线性拟合后 $\ln(\beta/T_p^2)$ 与 $1/T_p$ 的关系

Fig.9 The relationship between $\ln(\beta/T_p^2)$ and $1/T_p$ after linear fitting of peak temperature points of two thermites

由图 9a 可知,Al/棒状 MoO₃ 铝热剂的峰值温度点拟合直线为 $y = -24578.8x + 18.7$, R 为 0.98413,经计算,Al/棒状 MoO₃ 铝热剂的 E_a 为 $204.35 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。而 Al/带状 MoO₃ 铝热剂的拟合直线为 $y = -25103.3x + 19.4$, R 为 0.99987,拟合程度较高,得到的 E_a 为 $208.71 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,与 Al/棒状 MoO₃ 铝热剂的基本相同。这一结果表明,即使其中 MoO₃ 材料形态不同,但 Al/棒状 MoO₃ 铝热

表2 两种铝热剂放热反应的热力学参数

Table 2 Thermodynamic parameters of the exothermic reaction of two thermites

reactant	peak temperature / K				activation energy / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\lg(A/\text{s}^{-1})$	T_{p0}/K	T_b/K
	$10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$	$15\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$	$20\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$	$25\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$				
Al/rod-MoO ₃	823.61	833.98	844.27	845.98	204.35	9.52	836.63	866.98
Al/ribbon-MoO ₃	820.40	830.86	838.35	844.07	208.71	9.86	785.77	811.84

剂与Al/带状MoO₃铝热剂的 E_a 几乎是相同的。然而,Al/棒状MoO₃铝热剂的 T_b 远高于Al/带状MoO₃铝热剂,说明Al/棒状MoO₃铝热剂的热爆炸临界温度较高,不容易从热分解或燃烧转变为爆炸,从而安全性较高。

3.4 燃烧试验

两种铝热剂开放式燃烧试验的高速摄影照片如图10所示。其中,样品在被刚刚点燃并发出明亮白光时刻设置为开始时间,指定为0。

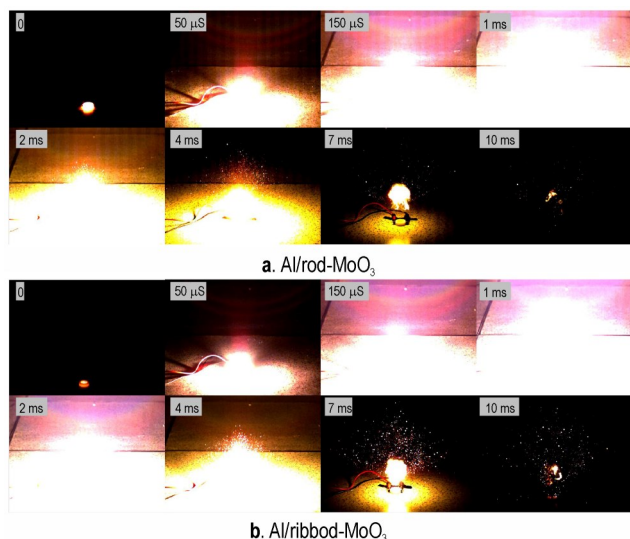


图10 两种铝热剂开放式燃烧的高速摄影照片

Fig.10 High-speed photography pictures of the two thermites in open combustion experiment

复合材料的可燃性与组成、粒径、装药密度等因素有关,在开放的环境中,燃烧产物可以不受限制地充分膨胀和扩散,不同制备方法制备的复合材料表现出不同的可燃性^[30]。由图10可见,两种铝热剂都被成功点燃和燃烧。火焰燃烧的持续时间为毫秒级,燃烧火焰在周围迅速膨胀和扩散,表现为整个反应和局部反应产物的散射和膨胀过程。两种铝热剂样品都在1 ms时燃烧最剧烈,火焰亮度最高,并伴有刺耳的爆炸声。在2 ms的时候,Al/带状MoO₃铝热剂产生白炽的火光,但Al/棒状MoO₃铝热剂已经开始逐渐熄灭。另外,当Al/带状MoO₃铝热剂即将燃烧完毕时,在其周

围溅射出火花,这主要是由燃烧区高温与周围环境温差大引起的膨胀力导致的。

图11是铝热剂在甲基丙烯酸甲酯管中的传播过程,图像按照一定的时间间隔组合,在该时间间隔内,通过编辑照片序列直观显示燃烧过程。

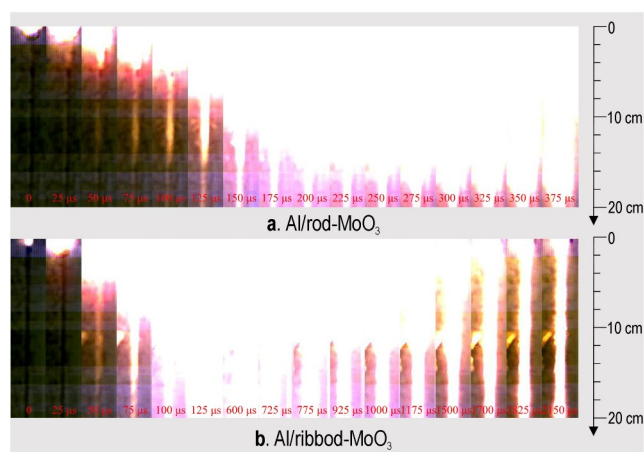


图11 两种铝热剂在封闭管中的燃烧高速照片

Fig.11 High-speed photographs of the sample burning in the combustion tube

铝热剂在封闭管中燃烧,其燃烧波形成的过程中起主导作用的是对流传播,在一定装填密度范围内,之前所报告的燃烧速度通常约为每秒数百米^[31]。有研究表明,对于接近化学计量比的混合物,燃烧传播模式为超音速对流传播^[32]。燃烧波的波前速度被视为铝热剂火焰的燃烧速度,其中放热反应产生的对流气体以非常快的速度推动反应介质向前,图11中所观察到的现象也验证了对流传播机制。图11显示,两种铝热剂的燃烧波都是稳定的。

如图12a所示,Al/棒状MoO₃铝热剂的燃烧波传播速度先增大后减小,其最大传播速度达到 $1037\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 。因为在燃烧波传播过程中达到最大速度需要一定的时间,而在中间管段,铝热剂样品的负载密度很低,这意味着对流气体可以以较小的阻力向前移动^[33],所以燃烧波的速度会在中间段呈现出增加的趋势。然而,Al/带状MoO₃铝热剂的燃烧波速一直呈上升趋势,受甲基丙烯酸甲酯管长度的限制,最大可测波速为

$2710 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 如果管的长度较长, 燃烧波速将继续增大。

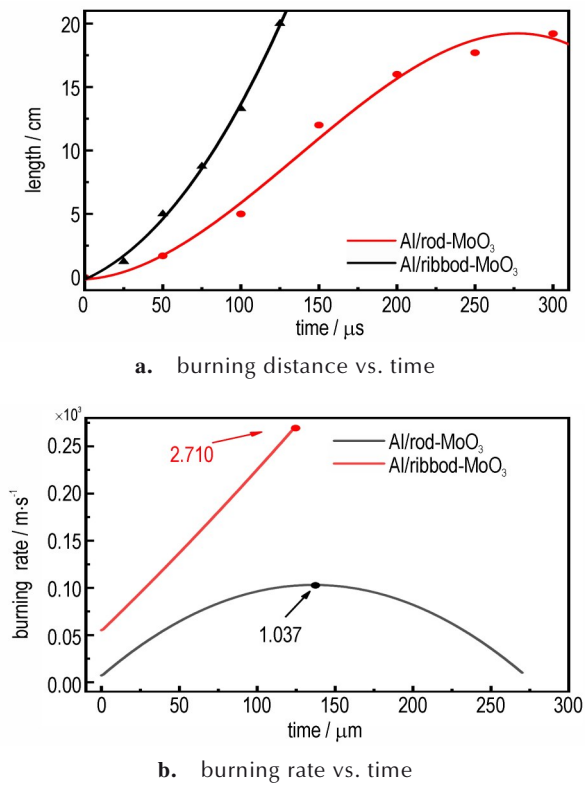


图 12 两种铝热剂的燃烧传播距离和燃烧速率图

Fig. 12 Diagram of combustion propagation distance and burning rate of two thermites

在开放式燃烧实验中, 由于样品是被堆放的, 因此所表现出的燃烧行为没有实质性的不同。然而, 在封闭管环境中, 带状 MoO_3 所组成的铝热剂燃烧性能更具有优势。两种铝热剂燃烧过程机理如图 13 所示, 由图 13a 可知, 棒状 MoO_3 的大长径比和小的纳米 Al 尺寸, 导致纳米 Al 颗粒和 MoO_3 之间的接触面积小, 而宽径带状 MoO_3 与纳米 Al 的接触面积较大, 使 Al 从加热的氧化铝层中释放出来, 通过扩散沿着长径的方向转移, 吸附在 MoO_3 表面^[15]。在这个过程中, Al 需要时间沿着 MoO_3 表面扩散, 宽直径的带状 MoO_3 比棒状 MoO_3 更有利于这一过程。众所周知, 铝热剂的燃烧是一个自蔓延过程, 如果氧化物能紧密地连接在一起, 将有利于燃烧, 提高燃烧速度。从形状分析来看, 由于棒状 MoO_3 的长度较大, 宽度较小, 所以其长径比大, 当无规则排列的情况下, 两根氧化铝所能够接触到的面积较小, 相比之下, 带状 MoO_3 具有较大的连接面积, 有利于自蔓延燃烧反应。这一现象表明, 带状 MoO_3 铝热剂的燃烧波速较快。

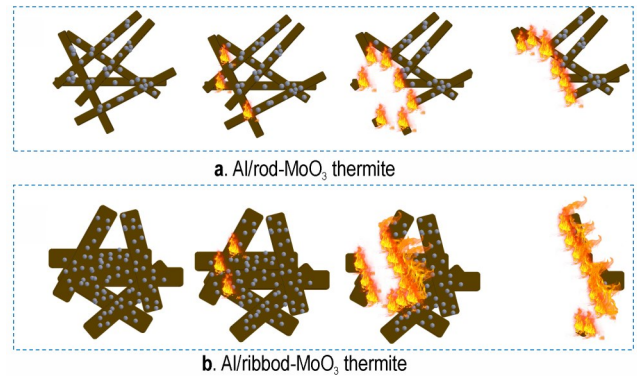


图 13 两种铝热剂燃烧过程机理示意图

Fig. 13 Schematic diagram of the Al/MoO_3 thermite combustion process mechanism

4 结论

采用水热法合成了棒状和带状的 MoO_3 , 然后采用超声法制备了两种铝热剂 $\text{Al}/$ 棒状 MoO_3 铝热剂和 $\text{Al}/$ 带状 MoO_3 铝热剂。通过 FE-SEM、XRD、DSC 和燃烧实验研究了它们的热性能和燃烧行为, 得到了以下结论:

(1) DSC 分析表明, $\text{Al}/$ 带状 MoO_3 铝热剂的热分解性能优于 $\text{Al}/$ 棒状 MoO_3 铝热剂, 表现为 $\text{Al}/$ 带状 MoO_3 铝热剂的放热量为 $1702 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$, 其远大于 $\text{Al}/$ 棒状 MoO_3 铝热剂的 $432 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ 。 $\text{Al}/$ 带状 MoO_3 铝热剂的初始反应温度为 $401.95 \text{ }^\circ\text{C}$, 比 $\text{Al}/$ 棒状 MoO_3 铝热剂的 $504.87 \text{ }^\circ\text{C}$ 提前了 $102.92 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

(2) 非温热力学分析结果表明, 两种铝热剂的 E_a 没有显著差异, 说明 MoO_3 的形貌与 E_a 没有明显关联性, 然而, $\text{Al}/$ 棒状 MoO_3 铝热剂的 T_b 较高, 安全性更高。

(3) 在开放式燃烧实验中, 两种铝热剂均被成功点燃并伴随着刺眼的亮光和刺耳的爆炸声, 其火焰燃烧行为差别微小, 当铝热剂燃烧即将完毕时, $\text{Al}/$ 带状 MoO_3 铝热剂周围会溅射火花。

(4) 在封闭管燃烧实验中, 两种铝热剂的燃烧行为差异较大。其燃烧波的传播都是稳定的, 但燃烧波的传播速度不同。 $\text{Al}/$ 棒状 MoO_3 铝热剂的速度先增大后减小, 最大速度达到 $1037 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 。然而, $\text{Al}/$ 带状 MoO_3 铝热剂的燃烧波速呈上升趋势, 最大波速为 $2710 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

综上, $\text{Al}/$ 带状 MoO_3 铝热剂的热性能和燃烧性能均优于 $\text{Al}/$ 棒状 MoO_3 铝热剂, 然而 $\text{Al}/$ 棒状 MoO_3 铝热剂更安全。

参考文献:

- [1] Wang Qihui, Xing Bo, Guo Xiaogang, et al. Facile preparation of Si/CuO energetic materials by electrophoretic deposition and their exothermic studies [J]. *Vacuum*, 2019, 167: 244–248.
- [2] Ke Xiang, Zhou Xiang, Hao Gaozi, et al. Rapid fabrication of superhydrophobic Al/Fe₂O₃ nanothermite film with excellent energy-release characteristics and long-term storage stability [J]. *Applied Surface Science*, 2017, 407:137–144.
- [3] 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(4):9–13.
HUANG Hui, WANG Ze-shan, HUANG Heng-jian, et al. Research progress of new energetic materials[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2005(4):9–13.
- [4] Tao Wu, Florent Sevely, Baptiste Julien, et al. New coordination complexes-based gas-generating energetic composites [J]. *Combustion and Flame*, 2020, 219:478–487.
- [5] 郑剑,侯林法,杨仲雄.高能固体推进剂技术回顾与展望[J].*固体火箭技术*,2001(1):28–34.
ZHENG Jian, HOU Lin-fa, YANG Zhou-xiong. Review and prospect of high energy solid propellant technology[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*,2001(1):28–34.
- [6] Lennart Josefson B, Bisschop R, Messaadi M, et al. Residual stresses in thermite welded rails: Significance of additional forging[J]. *Welding in the World*, 2020, 64(7):1195–1212.
- [7] Chen Jialin, Guo Tao, Song Jiaying, et al. The characteristics of combustion reactions involving thermite under different shell materials [J]. *RSC Advances*, 2020, 10 (56) : 33762–33769.
- [8] Ryan Bratton K, Hill Kevin J, Connor Woodruff, et al. Tailoring impact debris dispersion using intact or fragmented thermite projectiles [J]. *Journal of Applied Physics*, 2020, 128 (15):155108.
- [9] Pantoya Michelle L, Levitas Valery I, Granier John J, et al. Effect of bulk density on reaction propagation in nanothermites and micron thermites [J]. *Journal of Propulsion and Power*, 2009, 25(2):465–470.
- [10] Jones David E G, Richard Turcotte, Fouchard Robert C, et al. Hazard characterization of aluminum nanopowder compositions[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2003, 28(3): 120–131.
- [11] Xiao Lei, Zhang Yan, Wang Xiaohong, et al. Preparation of a superfine RDX/Al composite as an energetic material by mechanical ball-milling method and the study of its thermal properties[J]. *RSC Advances*, 2018, 8(66): 38047–38055.
- [12] 姜艾峰,夏德斌,李梦茹,等.球磨法制备Fe₂O₃掺杂纳米铝热剂及其燃烧性能[J].*含能材料*. 2020, 28(4):336–343.
JIANG Ai-feng, XIA De-bin, LI Meng-ru, et al. Combustion performance of Fe₂O₃-containing nanothermites prepared by ball milling method[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2020, 28(4): 336–343.
- [13] Wang Qihui, Ma Youcai, Wang Yali, et al. Facile fabrication of highly exothermic CuO@Al nanothermites via self-assembly approach[J]. *Nanotechnology*, 2020, 31(5):055601.
- [14] Song Jiaying, Guo Tao, Ding Wen, et al. Thermal reaction processes and characteristics of an Al/MnO₂ pyrotechnic cutting agent based on residue analyses [J]. *Materali in Tehnologije*, 2020, 54(3):327–333.
- [15] Connor Wolenski, Aaron Wood, Cherian J Mathai, et al. Nanoscale surface reactions by laser irradiation of Al nanoparticles on MoO₃ flakes [J]. *Nanotechnology*, 2019, 30 (4) : 045703.
- [16] Hu Xiuli, Xiao Leqin, Jian Xiaoxia, et al. Integration of nano-Al with one-step synthesis of MoO₃ nanobelts to realize high exothermic nanothermite [J]. *Science and Engineering of Composite Materials*,2018, 25(3):579–585.
- [17] Isabela Alves De Castro, Robi Shankar Datta, Jian Zhen Ou, et al. Molybdenum oxides-from fundamentals to functionality [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(40):1701619.
- [18] Juan Sun, Michelle L. Pantoya, Sindee L. Simon. Dependence of size and size distribution on reactivity of aluminum nanoparticles in reactions with oxygen and MoO₃ [J]. *Thermochimica Acta*,2006, 444(2):117–127.
- [19] Du Kai, Fu Wuyou, Wei Ronghui, et al. Ultrasonic-assisted synthesis of highly dispersed MoO₃ nanospheres using 3-mercaptopropyltrimethoxysilane [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2008, 15(3):233–238.
- [20] Siciliano T, Tepore A, Emanuela Filippo, et al. Characteristics of molybdenum trioxide nanobelts prepared by thermal evaporation technique [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2009, 114(2):687–691.
- [21] Dhage S R, Hassan M S, Bong Yang O. Low temperature fabrication of hexagon shaped h-MoO₃ nanorods and its phase transformation [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2009, 114(2):511–514.
- [22] Song Jiaying, Guo Tao, Yao Miao, et al. Hindering effect of graphene oxide on reaction performance of Al/MnO₂ nanothermite system [J]. *Colloid and Interface Science Communications*, 2020, 37:100271.
- [23] Wesley M Dose, Scott W Donne. Manganese dioxide structural effects on its thermal decomposition [J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2011, 176(15):1169–1177.
- [24] Gao Kowen, Li Guoping, Yunjun Luo, et al. Preparation and characterization of the AP/Al/Fe₂O₃ ternary nano-thermites[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2014, 118: 43–49.
- [25] Song Jiaying, Guo Tao, Ding Wen, et al. Study on thermal behavior and kinetics of Al/MnO₂ poly(vinylidene fluoride) energetic nanocomposite assembled by electrospray [J]. *RSC Advances*, 2019, 9(44): 25266–25273.
- [26] Taherzadeh Mousavian R, Mohammadrezaei Larki R, Behnamfard S, et al. Thermal analysis of mechanically activated Al-(Fe₂O₃, MoO₃, and MnO₂) metastable intermolecular composites [J]. *Materials Research Express*, 2019, 6 (5) : 055516.
- [27] Garth C Egan, Michael R Zachariah. Commentary on the heat transfer mechanisms controlling propagation in nanothermites [J]. *Combustion and Flame*, 2015, 162(7): 2959–2961.
- [28] Benarbia Abderrahim, Elidrissi Abderrahman, Mohamed Aqil, et al. Kinetic thermal degradation of cellulose, polybutylene succinate and a green composite: Comparative study [J]. *World Journal of Environmental Engineering*, 2015, 3: 95–110.
- [29] Yi Jianhua, Zhao Fengqi, Wang Bozhou, et al. Thermal behaviors, nonisothermal decomposition reaction kinetics, thermal safety and burning rates of BTATZ-CMDB propellant [J].

- Journal of Hazardous Materials*, 2010, 181(1): 432-439.
- [30] 宋佳星, 郭涛, 姚森, 等. 高氯酸盐对 Al-MnO₂ 纳米铝热剂热性能及燃烧性能的影响[J]. 含能材料, 2020, 28(10): 953-959. SONG Jia-xing, GUO Tao, YAO Miao, et al. Effects of perchlorates on thermal properties and combustion performance of Al-MnO₂ nanothermite[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2020, 28(10): 953-959.
- [31] Steven Son, Foley T J, Yetter R A, et al. Combustion of nanoscale Al/MoO₃ thermite in microchannels[J]. *Journal of Propulsion and Power*. 2007, 23:715-721.
- [32] Dutro G M, Yetter R A, Risha G A, et al. The effect of stoichiometry on the combustion behavior of a nanoscale Al/MoO₃ thermite [J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2009, 32(2): 1921-1928.
- [33] Zhou Xiang, Xu Daguo, Yang Guangcheng, et al. Highly exothermic and superhydrophobic Mg/fluorocarbon core/shell nanoenergetic arrays [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(13): 10497-10505.

Thermal Properties and Combustion Properties of Al/MoO₃ Thermite Containing MoO₃ with Different Morphologies

CHEN Jia-lin, GUO Tao, YAO Miao, LI Shi, DING Wen, SONG Jia-xing, LIU Heng, XIAO Li-ming

(College of Field Engineering, PLA Army Engineering University, Nanjing 210007, China)

Abstract: The thermites with different morphologies performed differently. To explore the influence of different MoO₃ morphologies on the thermal properties and combustion behavior of Al/MoO₃ thermite, Al/rod-MoO₃ and Al/ribbon-MoO₃ thermite were prepared. Field emission scanning electron microscope (FE-SEM), X-ray diffractometer (XRD) and differential scanning calorimetry (DSC) were used to characterize their morphology and thermal properties. The DSC results showed that the Al/ribbon-MoO₃ thermite had a heat release about 1702 J·g⁻¹, while the Al/rod-MoO₃ thermite released 432 J·g⁻¹. The initial reaction temperature of Al/ribbon-MoO₃ thermite was 401.95 °C, which was 102.92 °C earlier than the 504.87 °C of Al/rod-MoO₃ thermite. Non-isothermal thermodynamic analysis showed that the activation energy (E_a) of the two thermites was not significantly different, but the Al/rod-MoO₃ thermite presented a higher thermal explosion critical temperature (T_b), indicating that the Al/rod-MoO₃ thermite exhibited higher safety. In the open combustion experiment, there was little difference in the combustion behavior of the two thermites. When the thermite burnt out, the Al/ribbon-MoO₃ thermite splashed sparks. The closed-tube combustion experiment showed that the combustion wave velocity of Al/rod-MoO₃ thermite increased primely then decreased, and the maximum wave velocity reached 1037 m·s⁻¹. The combustion wave velocity of Al/ribbon-MoO₃ thermite was on the rise, and the maximum velocity was 2710 m·s⁻¹. Al/ribbon-MoO₃ thermite is superior to Al/rod-MoO₃ thermite in heat release and combustion performance, but the Al/rod-MoO₃ thermite is much safer.

Key words: Al/MoO₃ thermite; MoO₃ morphology; closed tube combustion experiment; combustion wave; non-isothermal thermodynamics

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2021105

(责编:王艳秀)