

文章编号: 1006-9941(2023)04-0347-09

## 掺杂 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 Al/CuO 铝热剂的反应特性

陈芷怡<sup>1,2,3</sup>, 史安然<sup>1,2,3</sup>, 张伟<sup>1,2,3</sup>, 沈瑞琪<sup>1,2,3</sup>, 叶迎华<sup>1,2,3</sup>

(1. 南京理工大学化学与化工学院, 江苏 南京 210094; 2. 微纳含能器件工业和信息化部重点实验室, 江苏 南京 210094; 3. 南京理工大学空间推进技术研究所, 江苏 南京 210094)

**摘要:** 为了研究 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对 Al/CuO 铝热剂反应特性的影响, 采用机械混合法制备了不同氧平衡状态, 即当量比( $\varphi$ )分别为 1.0, 1.4 和 1.8 下的 Al/CuO 铝热剂, 并分别掺杂 2%, 5%, 10%, 20% 和 30% 的 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。利用扫描电子显微镜(SEM)、X-射线能谱仪(EDS)、X-射线衍射仪(XRD)和差示扫描量热仪(DSC)分别对未掺杂和掺杂 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 Al/CuO 铝热剂的微观形貌、元素种类、物相以及放热过程进行了研究, 采用燃烧管实验、T-jump 快速升温点火实验和密闭爆发器实验对其燃烧特性和产气性能进行了对比分析。结果表明, 零氧平衡状态( $\varphi=1.4$ )下, 掺杂 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 Al/CuO 铝热剂发生铝热反应的起始温度和峰值温度明显低于未掺杂 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 Al/CuO 铝热剂; 掺杂 2% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 Al/CuO 铝热剂放热量为 1772 J·g<sup>-1</sup>, 较未掺杂 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 Al/CuO 铝热剂放热量 1540 J·g<sup>-1</sup> 增长了 15.1%。正氧平衡状态( $\varphi=1.0$ )下, 掺杂 2% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 Al/CuO 铝热剂燃速为 90.8 m·s<sup>-1</sup>, 比未掺杂 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 Al/CuO 铝热剂燃速 61.9 m·s<sup>-1</sup> 增长了 46.7%。Al/CuO 铝热剂的点火温度随 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂量的增加呈现上升的趋势。掺杂 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对 Al/CuO 铝热剂的产气性能有不同程度的改善, 其中, 正氧平衡状态( $\varphi=1.0$ )和负氧平衡状态( $\varphi=1.8$ )下, 峰值压力较未掺杂时分别上升了 34.5% 和 13.7%, 对  $\varphi=1.4$  的铝热剂, 产气性能改善不明显。火焰传播结果显示, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的掺杂会改变 Al/CuO 铝热剂的火焰传播模式, 随着掺杂量的增加, Al/CuO 铝热剂燃烧状态由爆燃变为缓燃, 能够作为一种燃烧速度和能量释放速率的控制手段。

**关键词:** Al/CuO 铝热剂; La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂; 燃烧性能; 产气性能; 热分析

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2022245

## 0 引言

铝热剂是由金属和金属氧化物组成的含能材料, 受到外界能量激发, 会发生剧烈的氧化还原反应, 释放大量的热量<sup>[1-2]</sup>。铝热剂具有高能量密度和绝热火焰温度, 常被应用于点火器、热电池、燃烧剂、高能炸药、推进剂、冶金和焊接等军事和民用领域<sup>[3]</sup>。铝粉因其热值高、成本低和环境友好的特性成为铝热剂的首选金属, 常用的金属氧化物包括氧化铋(Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、氧化铜

(CuO)和氧化铁(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)等。以CuO为氧化物的Al基铝热剂因其能量密度大、反应活性高受到广泛关注。如Wang等<sup>[4]</sup>通过研究Al/CuO和Al/CuO/NC(硝化纤维素)在燃烧管中的燃烧行为, 发现NC能够优化Al/CuO的反应性能。Li等<sup>[5]</sup>利用自组合法制备了Al/CuO/GO(石墨烯)纳米复合铝热体系, 研究发现, 氧化石墨烯的加入降低了Al/CuO的反应初始温度。Ao等<sup>[6]</sup>发现Al/CuO/PVDF(聚偏二氟乙烯)复合体系的反应起始温度比Al/CuO体系更低, PVDF的加入提高了Al粉的氧化效率。

在军事现代化发展背景下, 武器装备的应用环境日益复杂, 但是目前对铝热剂的研究主要集中于高热值的铝和金属氧化物, 没有过多地涉及具有丰富电子轨道和特异性的稀土元素。20世纪90年代起, 国内以赵凤起为代表的研究团队<sup>[7-9]</sup>对稀土化合物在双基系推进剂中的应用展开了研究, 发现其对推进剂的燃烧具有良好的催化效果。祝凡等<sup>[10]</sup>构建了多孔硅/铜系硝酸盐复合含能材料, 通过正交实验确定了6种复

收稿日期: 2022-10-04; 修回日期: 2022-11-19

网络出版日期: 2023-03-14

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(12074187); 国防科技重点实验室基金资助项目(6142602200101)

作者简介: 陈芷怡(1999-), 女, 硕士研究生, 主要从事先进火工品研究。e-mail: czyczy525@njjust.edu.cn

通信联系人: 沈瑞琪(1963-), 男, 教授, 主要从事先进火工品技术及新型含能材料研究。e-mail: rqshen@njjust.edu.cn

张伟(1986-), 男, 副研究员, 主要从事先进火工品技术及先进推进技术研究。e-mail: wzhang@njjust.edu.cn

引用本文: 陈芷怡, 史安然, 张伟, 等. 掺杂 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 Al/CuO 铝热剂的反应特性[J]. 含能材料, 2023, 31(4):347-355.

CHEN Zhi-yi, SHI An-ran, ZHANG Wei, et al. Reactive Characteristics of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Doped Al/CuO Thermite[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2023, 31(4):347-355.

合材料的最佳制备条件, 得到其爆炸性能。国外关于稀土元素在含能材料领域应用的相关报道较少, Sayles等<sup>[11]</sup>指出镧化合物可以用于制备固体推进剂的弹道改性剂。

稀土元素内层4f电子数从0~14逐渐填充形成特殊组态<sup>[12]</sup>, 原子磁矩较大和自旋-轨道耦合较强等特点使得稀土化合物在光、电、磁和催化等领域展现出优异的性能<sup>[13-17]</sup>。La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>是重要的稀土氧化物, 其含有的特殊电子结构使其具有光学活性高和催化活性高以及吸附选择强等特点<sup>[18]</sup>, 在环保、催化、航空航天、陶瓷涂层、高精度抛光领域具有广泛的应用前景<sup>[19-22]</sup>。此外, 在1000~1500 °C的温度范围内, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>能够自发地与Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>发生反应<sup>[23]</sup>。目前, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>作为添加剂对铝热剂体系性能的影响缺乏相关研究。

为此, 本研究采用机械混合法制备了未掺杂La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的Al/CuO铝热剂和掺杂La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的Al/CuO铝热剂, 通过扫描电子显微镜(SEM)、X-射线能谱仪(EDS)和X-射线衍射仪(XRD)对制备的2类铝热剂分别进行了表征和分析。同时, 采用燃烧管实验和T-jump快速升温点火实验研究了La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>掺杂对Al/CuO铝热剂燃烧特性的影响, 使用密闭爆发器实验对Al/CuO铝热剂的产气性能进行了研究。最后, 根据差示扫描量热仪(DSC)和XRD结果对La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>掺杂的Al/CuO铝热剂进行热性能和产物分析, 提出了反应过程和作用机制, 研究结果可为La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>在Al/CuO铝热剂中的应用探索提供依据。

## 1 实验部分

### 1.1 材料与仪器

纳米铝粉(Al NPs), 纯度为99.9%, 平均粒径为200 nm, 乃欧纳米科技有限公司; 纳米氧化铜(CuO NPs), 纯度为99.5%, 平均粒径为40 nm, 上海迈瑞尔化学技术有限公司; 氧化镧(La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 纯度为99.9%, 天津希恩思奥普德科技有限公司; 正己烷(N/A), 色谱级, 纯度≥98.0%, 南京晚晴化玻仪器有限公司。

FEI公司Quants 400FEG型热场发射扫描电镜; EDAX公司APPLO X1型X-射线能谱仪; 德国Bruker公司D8 Advance型X射线衍射仪; 德国NETZSCH STA 449 C型DSC热分析仪; 北京Beamtech Nd:YAG脉冲激光器, 型号dawa-200; 德国PCO高速摄像机, 型号dimax HS4; LeCroy公司104Xi-A型示波器; Thorlabs公司DET02AFC型光电探头; OMEGA Engineering公司SPPL-003型Pt丝, 直径为76 μm; PCB

113B26压电式压力传感器。

### 1.2 样品制备

(1) Al/CuO铝热剂制备: 燃料与氧化剂的比例对铝热剂的化学反应和燃烧性能有很大影响, Pantoya等<sup>[24]</sup>提出燃料与氧化剂的比值可以用当量比 $\varphi$ 来表示:

$$\varphi = \frac{(m_{\text{Al}}/m_{\text{CuO}})_{\text{ACT}}}{(m_{\text{Al}}/m_{\text{CuO}})_{\text{ST}}} \quad (1)$$

式中,  $(m_{\text{Al}}/m_{\text{CuO}})_{\text{ACT}}$ 表示实际燃料与氧化剂的质量比;  $(m_{\text{Al}}/m_{\text{CuO}})_{\text{ST}}$ 表示燃料与氧化剂在化学计量平衡时的质量比。当 $\varphi < 1$ 时, 氧化剂过量, 为正氧平衡; 当 $\varphi > 1$ 时, 燃料过量, 为负氧平衡; 当 $\varphi = 1$ 时, 为零氧平衡, 即为化学计量平衡比。采用热重分析法确定纳米铝粉的有效含量, 计算得到铝粉的有效含量为70.2%, 化学计量平衡比对应的当量比 $\varphi = 1.4$ 。本研究在正氧平衡( $\varphi = 1.0$ ), 零氧平衡( $\varphi = 1.4$ ), 负氧平衡( $\varphi = 1.8$ )下, 采用机械混合法制备Al/CuO铝热剂, 具体配比见表1。按照表1的配方分别称取Al和CuO粉末, 在5 mL N/A中分散, 超声2 h, 磁力搅拌24 h, 将溶液倒入培养皿中静置, 溶剂完全挥发后, 用牛角勺轻轻将药剂刮下, 过100目筛, 最后得到Al/CuO铝热剂, 记为未掺杂Al/CuO铝热剂。

表1 Al/CuO铝热剂配方

Table 1 Formulation of Al/CuO thermite

$\varphi$	$m_{\text{Al}} / \text{mg}$	$m_{\text{CuO}} / \text{mg}$	dispersion solvent (N/A) / mL
1.0	184.4	815.6	5
1.4	244.2	755.8	5
1.8	289.3	710.7	5

Note:  $\varphi$  is the ratio of fuel to oxidizer.  $m_{\text{Al}}$  is the mass of Al.  $m_{\text{CuO}}$  is the weight of CuO.

(2) 掺杂La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的Al/CuO铝热剂制备: La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>易潮解<sup>[25]</sup>, 生成La(OH)<sub>3</sub>。为了排除La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>吸湿对实验造成的干扰, 称取一定量的La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末, 置于洁净的瓷舟中, 放入马弗炉, 在800 °C下灼烧4 h, 取出备用。根据表1的配方, 单次制备1000 mg的Al/CuO, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的掺杂量以Al/CuO铝热剂药量为基础, 按照2%, 5%, 10%, 20%和30%的质量比称取灼烧后的La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末。将3种原料混合, 加入5 mL溶剂N/A, 超声2 h后, 磁力搅拌24 h, 再将其倒入培养皿中静置。溶剂完全挥发后, 用牛角勺轻轻将药剂刮下, 通过100目筛, 得到La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>掺杂量(w)分别为2%, 5%, 10%, 20%和30%的Al/CuO铝热剂, 记为掺杂w La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的Al/CuO铝

热剂。

### 1.3 性能测试

为对比研究,对未掺杂和掺杂 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 2 类 Al/CuO 铝热剂进行以下性能测试。

将 2 类铝热剂分别装入内径为 2 mm 的石英管中,装药长度为 15 mm,装药密度为 1 g·cm<sup>-3</sup>。为了使装药密度均匀,分 2 次进行装药。采用 Nd:YAG 脉冲激光器实施点火,激光器波长为 1064 nm,脉冲宽度为 6.5 ns,脉冲能量约为 78 mJ,聚焦到 Al/CuO 铝热剂上的光斑直径为 0.5~1 mm。点火和传火过程通过高速摄影仪记录,帧率为 90000 fps,实验装置示意图如图 1 所示。

利用 T-jump 快速升温点火实验测试 2 类铝热剂的点火温度,表征其不同 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂量时的反应活性。Pt 丝焊接在焊盘上,铝热剂以粉末状松散堆积在 Pt 丝中心,通电过程中 Pt 丝的电电压发生变化,根据 Pt 丝的电阻-温度关系,计算发火温度。发火过程通过光电探头和示波器实时记录。

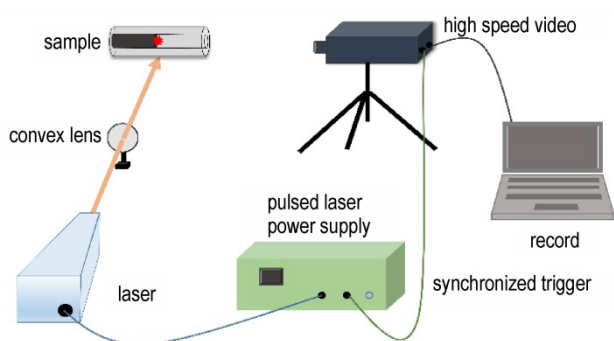


图 1 石英管燃烧实验示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the combustion experiment of Al/CuO thermite in quartz tubes

采用密闭爆发器测试 2 类铝热剂发火后的峰值压力,对其产气性能进行表征。密闭爆发器的容积为 12 mL,单次测试的药量为 25 mg,铝热剂以粉末状松散堆积在密闭爆发器底部,通过恒流(5 A)输出,使用线径为 0.25 mm 的镍铬丝点燃。未掺杂和掺杂 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 Al/CuO 铝热剂燃烧产生的压力通过安装在密闭爆发器底部的压电式压力传感器和示波器记录。

采用 SEM 对 2 类 Al/CuO 铝热剂的微观形貌进行观测,放大倍率为 10<sup>5</sup>~4×10<sup>5</sup>;采用 EDS 分析元素种类,扫描模式为面扫描;用 XRD 对 2 类 Al/CuO 铝热剂的物相以及反应后产物的成分进行分析,Cu 靶,扫描速度为 4 °·min<sup>-1</sup>;用 DSC 研究 2 类铝热剂的放热过程,测试气氛为氩气,流速为 20 mL·min<sup>-1</sup>,升温速度为 10 K·min<sup>-1</sup>,测试温度为 30~1200 °C。

## 2 结果与讨论

### 2.1 形貌表征及成分分析

为研究 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂对 Al/CuO 铝热剂形貌的影响,对未掺杂和掺杂 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 Al/CuO 铝热剂形貌进行较为直观的对比,选取零氧平衡状态 φ=1.4 下的未掺杂 Al/CuO 铝热剂和掺杂 30% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 Al/CuO 铝热剂进行形貌表征及元素分析,结果如图 2 所示。

未掺杂 Al/CuO 铝热剂的 SEM 图(图 2a)显示,Al 粒子呈现较为规则的球形状,CuO 主要呈现球状和椭球状,直径较小的 CuO 颗粒堆积在 Al 粒子周围,没有形成均匀的堆积。掺杂 30% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 Al/CuO 铝热剂微观形貌(图 2b)表明其中存在呈现不规则多边形结构的 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,Al 和 CuO 不均匀分布在 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 周围,元素

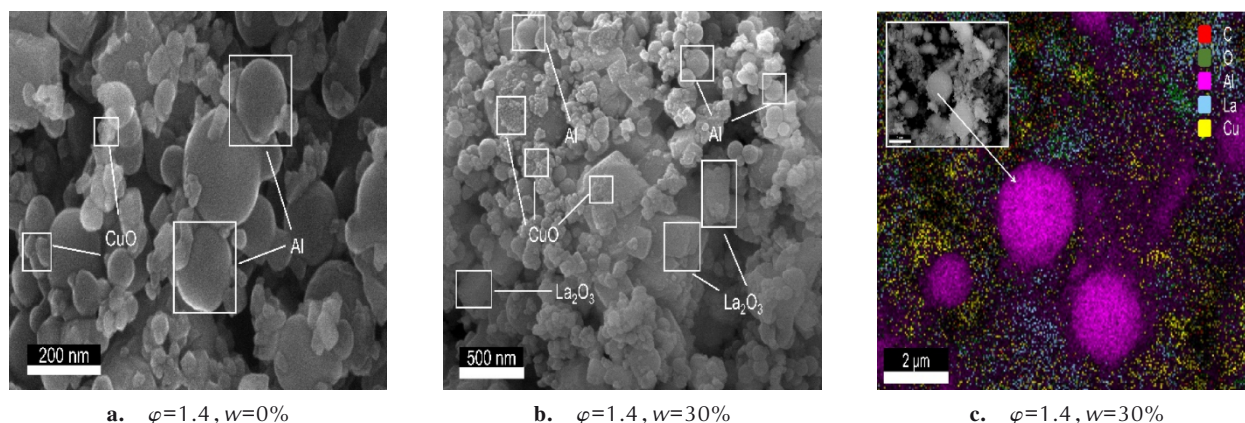


图 2 零氧平衡状态下(φ=1.4)未掺杂与掺杂 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 Al/CuO 铝热剂的微观形貌以及掺杂 30% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 Al/CuO 铝热剂元素分析  
Fig. 2 Morphologies of Al/CuO thermite without La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and with 30% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and element surface distribution of Al/CuO thermite with 30% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> under the condition of φ=1.4

分析EDS结果(图2c)表明,掺杂 $\text{La}_2\text{O}_3$ 的Al/CuO铝热剂存在颗粒团聚的现象,导致各组分分布不均。

采用XRD对零氧平衡状态 $\varphi=1.4$ 下的未掺杂Al/CuO铝热剂和掺杂30% $\text{La}_2\text{O}_3$ 的Al/CuO铝热剂进行物相分析,结果如图3所示。图3可以看出,2类Al/CuO铝热剂均在 $38.5^\circ$ ,  $44.8^\circ$ ,  $65.1^\circ$ 和 $78.3^\circ$ 处出现了Al的特征衍射峰,分别对应铝面心结构的(111)、(200)、(220)和(311)晶面,与PDF卡片JCPDS No.89-2837(MDI Jade 6.0)一致;均在 $38.8^\circ$ ,  $48.8^\circ$ ,  $53.5^\circ$ ,  $58.4^\circ$ ,  $61.5^\circ$ ,  $66.3^\circ$ 和 $68.0^\circ$ 处出现了CuO的特征衍射峰,与PDF卡片JCPDS No.44-0706(MDI Jade 6.0)一致。掺杂30% $\text{La}_2\text{O}_3$ 的Al/CuO铝热剂在 $26.1^\circ$ ,  $29.1^\circ$ ,  $29.9^\circ$ ,  $39.4^\circ$ ,  $46.0^\circ$ ,  $52.0^\circ$ ,  $55.3^\circ$ 和 $66.2^\circ$ 处出现了 $\text{La}_2\text{O}_3$ 的特征衍射峰,与PDF卡片JCPDS No.05-0602(MDI Jade 6.0)一致,表明其中存在 $\text{La}_2\text{O}_3$ 。

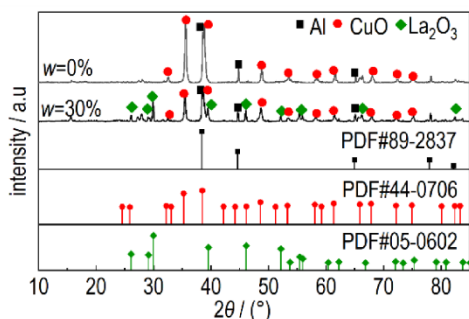


图3 零氧平衡状态下( $\varphi=1.4$ )未掺杂与掺杂30% $\text{La}_2\text{O}_3$ 的Al/CuO铝热剂XRD图

Fig.3 XRD result of Al/CuO thermite without  $\text{La}_2\text{O}_3$  and with 30%  $\text{La}_2\text{O}_3$  under the condition of  $\varphi=1.4$

## 2.2 燃烧特性

### 2.2.1 燃烧速度测试

未掺杂Al/CuO铝热剂和掺杂 $\text{La}_2\text{O}_3$ 的Al/CuO铝热剂的燃烧速度测试结果如图4所示。

由图4可知,随着 $\text{La}_2\text{O}_3$ 掺杂量的增加,在正氧平衡状态( $\varphi=1.0$ )下,Al/CuO铝热剂的燃速呈现先增加后降低的趋势,掺杂2% $\text{La}_2\text{O}_3$ 后,Al/CuO铝热剂的燃速由未掺杂时的 $61.9 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 提升至 $90.8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,提升了46.7%。但随着 $\text{La}_2\text{O}_3$ 掺杂量继续增加,燃速却出现了下降趋势, $\text{La}_2\text{O}_3$ 掺杂量至30%时铝热剂无法点燃。说明掺杂 $\text{La}_2\text{O}_3$ 能够在一定程度上提高反应物的接触程度,提高反应速率,使燃速升高,但是掺杂量达到30%时, $\text{La}_2\text{O}_3$ 会吸收Al/CuO铝热剂反应产生的热量,阻碍反应物传热,从而降低燃速,直至对点火过程造成破坏。

由图4还可以看出,随着 $\text{La}_2\text{O}_3$ 掺杂量的增加,在

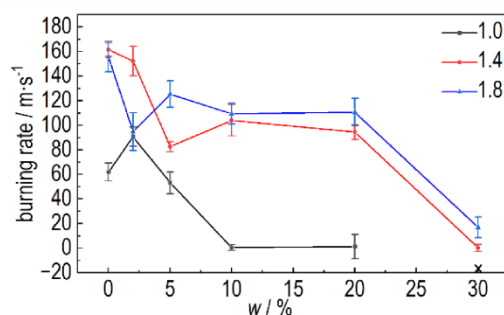


图4 未掺杂和掺杂 $\text{La}_2\text{O}_3$ 的Al/CuO铝热剂的燃烧速度测试结果

Fig.4 Burning-rate results of Al/CuO thermite with and without  $\text{La}_2\text{O}_3$

零氧平衡( $\varphi=1.4$ )和负氧平衡状态( $\varphi=1.8$ )下,铝热剂的燃速总体呈现出降低的趋势。零氧平衡( $\varphi=1.4$ )下掺杂5% $\text{La}_2\text{O}_3$ 的Al/CuO铝热剂的燃速从未掺杂的 $161.7 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 下降至 $82.7 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,降低了48.8%,但掺杂量达到10%时燃速又有所上升。在负氧平衡状态( $\varphi=1.8$ )下,掺杂2% $\text{La}_2\text{O}_3$ 的Al/CuO铝热剂的燃速由未掺杂的 $155.8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 下降至 $94.6 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,降低了39.3%,但却在掺杂量达到5%时有所上升。综上所述表明,反应性较好的零氧平衡和负氧平衡Al/CuO铝热剂对 $\text{La}_2\text{O}_3$ 的敏感度较高,掺杂 $\text{La}_2\text{O}_3$ 使其反应性能降低。随着掺杂量的增加,影响效果存在拐点,但是总体而言掺杂 $\text{La}_2\text{O}_3$ 会破坏反应物的化学反应,造成燃速下降。

传火过程高速摄影记录如图5所示。由图5a和5b可知,正氧平衡( $\varphi=1.0$ )下的Al/CuO铝热剂点燃后,图像中存在“暗区”,火焰端面传播不连续、传播端面不平整,并且Al/CuO铝热剂“暗区”明显多于掺杂2% $\text{La}_2\text{O}_3$ 的Al/CuO铝热剂。这说明部分CuO未参与燃烧,反应物分布不均匀,导致火焰传播不连续,加入少量 $\text{La}_2\text{O}_3$ 后,能够分散其中未能参与燃烧的CuO,提高组分之间的接触程度,使“暗区”减少。由图5c和5e可知,零氧平衡( $\varphi=1.4$ )和负氧平衡( $\varphi=1.8$ )下未掺杂Al/CuO铝热剂火焰传播端面相对平整,没有出现火焰传播不连续的现象。对比图5c和5e的火焰传播端面,发现负氧平衡的Al/CuO铝热剂火焰传播端面最为平整。说明对于零氧平衡的Al/CuO铝热剂,Al和CuO恰好完全反应,反应性能较好,所以火焰传播端面连续。对于负氧平衡的Al/CuO铝热剂,过量的Al粉能够提高燃烧性能,尽管Al粉过量将造成反应物分布均匀性降低,但是并不能抵消整体燃烧性能的提高。将图5c与5d以及图5e与5f进行对比可知,掺杂

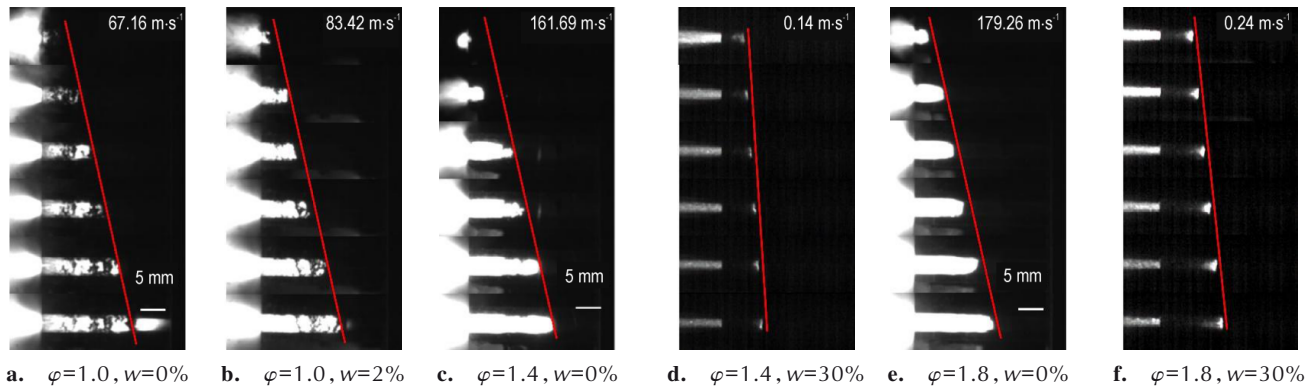


图5 石英管燃烧实验的传火过程高速摄影图

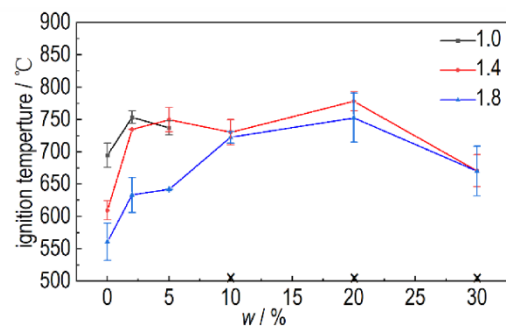
Fig.5 High-speed photography of the flame propagation process in quartz tubes

30% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与未掺杂 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 Al/CuO 铝热剂相比,传火速度显著降低,燃烧状态由爆燃变成缓燃,均能够实现可靠传火。分析认为这是由于零氧平衡和负氧平衡的 Al/CuO 铝热剂具有较好的反应性能,大量掺杂 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 使得其在 Al/CuO 铝热剂中呈现较均匀的分布,抑制石英管中各处反应物的传质与传热过程,所以传火可靠但是燃烧状态变为爆燃。

由此可见,La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的少量掺杂对正氧平衡的 Al/CuO 铝热剂的燃速有促进作用,大量掺杂时,会阻碍 3 种氧平衡的 Al/CuO 铝热剂传火过程。通过改变 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的掺杂量,可以控制传火速度。铝热-离心技术是利用自蔓延高温合成反应(SHS)的剧烈放热,使密度不同的熔融产物在离心力场作用下发生分离的技术<sup>[3]</sup>。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 常作为 Al/CuO 铝热剂发生 SHS 的添加剂,但是针对宏观体系,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的添加量非常少,通常小于 2%<sup>[26-27]</sup>。在改善铝热-离心技术产物性能的基础上,火焰传播行为没有受到显著影响,这可以作为解释掺杂 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 引起 Al/CuO 铝热剂燃速变化的参考。

### 2.2.2 T-jump 快速升温点火特性

根据 T-jump 快速升温点火实验计算 Al/CuO 铝热剂的点火温度,结果如图 6 所示。由图 6 可知,随着 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂量的增加,Al/CuO 铝热剂的点火温度总体呈现出升高的趋势。说明当 Pt 丝发生快速升温时,La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 吸收部分热量,掺杂量越多,其吸收的热量占比越大,Al/CuO 铝热剂吸收的热量减少,Pt 丝继续升温才能满足体系着火所需热量,从而导致点火温度升高。在正氧平衡状态( $\varphi=1.0$ )下,掺杂 10%,20% 和 30% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 Al/CuO 铝热剂无法通过 Pt 丝升温发火。正氧平衡下的 Al/CuO 铝热剂 Al 含量低,传热性能不佳,La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂量升高使其无法积累足够热量,导致发火失败。

图6 未掺杂和掺杂 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 Al/CuO 铝热剂的点火温度Fig.6 Ignition temperatures of Al/CuO thermite with and without La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

在正氧平衡状态( $\varphi=1.0$ )下,未掺杂与掺杂 2% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 Al/CuO 铝热剂的点火温度分别为 694.7 °C 和 733.6 °C,后者上升了 38.9 °C。在零氧平衡状态( $\varphi=1.4$ )下,未掺杂与掺杂 20% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 Al/CuO 铝热剂的点火温度分别为 609.2 °C 和 778.2 °C,后者增加了 169.0 °C。在负氧平衡状态( $\varphi=1.8$ )下,未掺杂与掺杂 20% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 Al/CuO 铝热剂点火温度分别为 560.8 °C 和 752.8 °C,后者点火温度上升了 192.0 °C。可见,零氧平衡与负氧平衡状态下的 Al/CuO 铝热剂点火温度上升值接近,比正氧平衡状态提高近 130 °C。这说明对于反应性能较好的零氧平衡和负氧平衡的 Al/CuO 铝热剂,La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的掺杂对点火温度的影响更大,此时 Al/CuO 铝热剂反应迅速,释放大量热量,La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 所吸收的热量更多,所以使点火温度大幅增加。

### 2.3 产气性能

通过密闭爆发器实验测试 Al/CuO 铝热剂发火后的峰值压力,结果如图 7 所示。

由图 7 可知,随着 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂量的增加,正氧平衡和负氧平衡的 Al/CuO 铝热剂峰值压力呈现先增加后

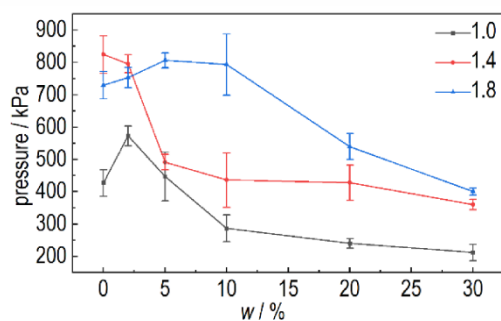


图7 未掺杂和掺杂 $\text{La}_2\text{O}_3$ 的Al/CuO铝热剂的峰值压力结果  
Fig.7 Results of peak pressure obtained for Al/CuO thermite with and without  $\text{La}_2\text{O}_3$  doped

降低的趋势。在正氧平衡状态( $\varphi=1.0$ )下,未掺杂和掺杂2%  $\text{La}_2\text{O}_3$ 的Al/CuO铝热剂峰值压力分别为426 kPa和573 kPa,后者增加了34.5%。在负氧平衡状态( $\varphi=1.8$ )下,未掺杂和掺杂5%  $\text{La}_2\text{O}_3$ 的Al/CuO铝热剂峰值压力分别为730 kPa和830 kPa,后者增加了13.7%。负氧平衡的Al/CuO铝热剂获得最佳产气性能对应的 $\text{La}_2\text{O}_3$ 掺杂量高于正氧平衡,同时其峰值压力增加量更小。这说明 $\text{La}_2\text{O}_3$ 对正氧平衡体系影响程度更大。在正氧平衡状态( $\varphi=1.0$ )下,CuO过量;在负氧平衡状态( $\varphi=1.8$ )下,Al过量。在密闭爆发器实验中,Al/CuO铝热剂以松散的粉末状态堆积在压力室底部, $\text{La}_2\text{O}_3$ 的掺杂能够分散反应物,提高反应物之间的接触程度,使产气量有所增加。

随着 $\text{La}_2\text{O}_3$ 掺杂量的增加,零氧平衡( $\varphi=1.4$ )的Al/CuO铝热剂峰值压力迅速降低,产气能力减弱。这表明对于零氧平衡的Al/CuO铝热剂,反应物之间恰好完全发生反应,掺杂 $\text{La}_2\text{O}_3$ 在一定程度上影响Al和CuO之间的接触,对完全反应造成了破坏。

由此,说明针对不同氧平衡的Al/CuO铝热剂, $\text{La}_2\text{O}_3$ 的掺杂出现了不同的影响效果。正氧平衡( $\varphi=1.0$ )下,掺杂2%  $\text{La}_2\text{O}_3$ 的Al/CuO铝热剂的产气性能提升效果最佳。原因是在正氧平衡的Al/CuO铝热剂中,粒径较小的CuO粒子(40 nm)过量, $\text{La}_2\text{O}_3$ 的分散效果更好。当 $\text{La}_2\text{O}_3$ 的添加量继续上升,过多的颗粒对Al和CuO之间的接触造成了影响,使峰值压力下降。

#### 2.4 热分析和产物分析

为揭示 $\text{La}_2\text{O}_3$ 掺杂对Al/CuO铝热剂热性能的影响,对零氧平衡( $\varphi=1.4$ )下的2类Al/CuO铝热剂进行热分析,测试结果如图8所示。表2列出了DSC主要放热峰的具体信息。

由图8可以看到,未掺杂Al/CuO铝热剂的DSC

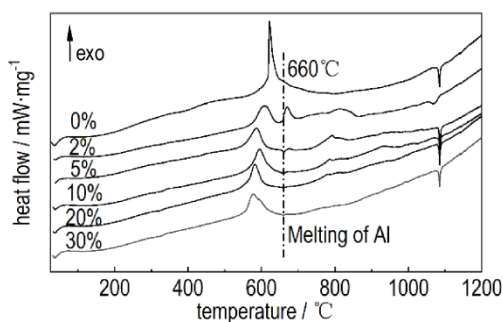


图8 零氧平衡( $\varphi=1.4$ )下未掺杂与掺杂 $\text{La}_2\text{O}_3$ 的Al/CuO铝热剂的DSC曲线

Fig.8 DSC curves of Al/CuO thermite without  $\text{La}_2\text{O}_3$  and with  $\text{La}_2\text{O}_3$  under the condition of  $\varphi=1.4$

表2 零氧平衡( $\varphi=1.4$ )下不同 $\text{La}_2\text{O}_3$ 掺杂量Al/CuO铝热剂的热性能

Table 2 Thermal properties of Al/CuO thermite with varying amount of  $\text{La}_2\text{O}_3$  under the condition of  $\varphi=1.4$

$\text{La}_2\text{O}_3$ doping amount/%	initial reaction temperature/ °C	peak temperature/ °C	heat release / $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$
0	576	621.4	1540.5
2	524	605.1	1772.8
5	525	586.3	915.2
10	532	595.3	865.5
20	525	586.2	821.4
30	533	585.5	695.6

曲线上有1个放热峰,对应的峰值温度为621.4 °C,没有达到Al的熔点,所以这个放热峰对应Al/CuO的固相化学反应。掺杂2%  $\text{La}_2\text{O}_3$ 的Al/CuO铝热剂DSC曲线可以观察到2个放热峰,对应的峰值温度分别为605.1 °C和669.3 °C。第一个峰对应固相化学反应,第二个峰对应固-液相化学反应。同时由表2可以看到,掺杂 $\text{La}_2\text{O}_3$ 的Al/CuO铝热剂发生固相化学反应的起始温度和峰值温度均明显低于未掺杂 $\text{La}_2\text{O}_3$ 的Al/CuO铝热剂。当 $\text{La}_2\text{O}_3$ 的掺杂量大于5%时,在660 °C处能够观察到明显的Al熔融吸热峰;温度大于660 °C时,在DSC曲线上可以观察到比较微弱的固-液相化学反应峰。由表2可知,放热量呈现先上升后下降的趋势,Al/CuO铝热剂放热量为1540  $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ ,掺杂2%  $\text{La}_2\text{O}_3$ 的Al/CuO铝热剂放热量为1772  $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ ,相比未掺杂时增长了15.1%。

$\text{La}_2\text{O}_3$ 的少量掺杂对反应物有一定的分散作用,可降低固相化学反应的起始温度,从而提高Al/CuO铝热剂的放热性能,使掺杂2%  $\text{La}_2\text{O}_3$ 的Al/CuO铝热剂放热量有所提升。掺杂量的继续增加将会增加反应物

之间的传热距离,使 Al 与 CuO 的固相化学反应发生不完全,出现固-液相反应区,使放热量降低。对于零氧平衡的 Al/CuO 铝热剂,放热量获得最大提高的 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂量在 0%~5% 之间。

为了进一步分析 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的掺杂对 Al/CuO 铝热剂反应过程的影响,在零氧平衡( $\varphi=1.4$ )下选择未掺杂和掺杂 30% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 Al/CuO 铝热剂,收集 DSC 测试后坩埚中的残留产物,利用 XRD 进行物相分析,结果如图 9 所示。

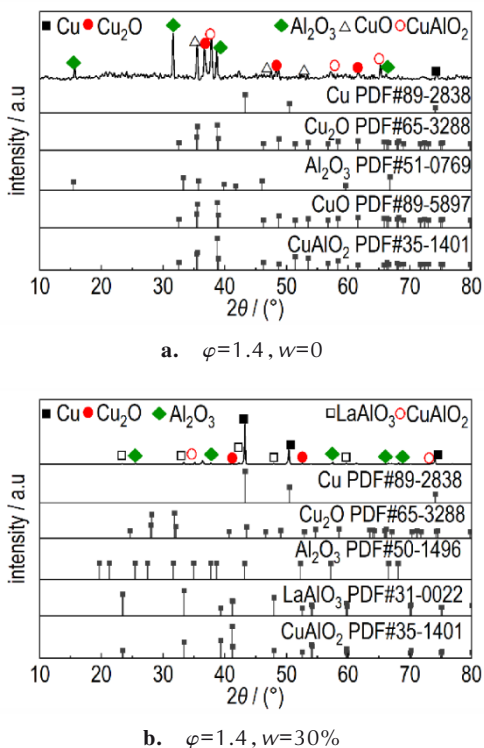


图 9 零氧平衡( $\varphi=1.4$ )下未掺杂和掺杂 30% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 Al/CuO 铝热剂 DSC 产物的 XRD 图

Fig. 9 XRD results of products of Al/CuO thermite with 0% and 30% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at  $\varphi=1.4$  from DSC experiments

由图 9a 可以看出,未掺杂 Al/CuO 铝热剂的主要产物是 Cu、Cu<sub>2</sub>O 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;由图 9b 可知,掺杂 30% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 Al/CuO 铝热剂的产物主要是 Cu、Cu<sub>2</sub>O、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、LaAlO<sub>3</sub> 和 CuAlO<sub>2</sub>,除了 Cu,其他 4 种产物的结晶性均较差。零氧平衡下的  $\varphi=1.4$  是按照 Al/CuO 铝热剂完全反应的条件计算得到的化学计量比配比,但是在产物的衍射峰中均发现了 Cu<sub>2</sub>O,说明 CuO 没有被完全还原为 Cu。

对于掺杂了 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 Al/CuO 铝热剂,考虑发生如下反应:



由表 2 可知,La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的掺杂使反应(2)的起始温度降低。随着 Al 和 CuO 反应的进行,积累大量热量,温度升高,促进反应(3)和(4)。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 不断析出,CuO 和 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与累积的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 进行反应,加速 Al 的氧化壳层的破除,并且 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 能够改善 Al 与 CuO 之间的湿润性<sup>[23]</sup>,减小反应物之间的湿润角,有利于 Al 和 CuO 进一步反应。

掺杂 2% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 Al/CuO 铝热剂燃速升高,并且火焰传播端面不连续的程度有所降低,La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在一定程度上改善了反应物的均匀性,同时在反应过程中与 Al/CuO 铝热剂内部累积的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 反应,促进反应(2)的进行,使燃烧性能得到改善。当温度大于 1032 °C 时<sup>[23]</sup>,反应(3)是自发进行的吸热反应,反应(2)和(4)是 1000~1500 °C 范围内发生的放热反应,随着温度的升高,反应(3)优先于反应(4)发生。在 Al/CuO 铝热剂反应过程中,反应(4)在加速 Al 氧化壳层破除的同时放热,有利于热量积累,但是 CuO 会和 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 竞争与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的反应,反应(3)破坏 Al/CuO 铝热剂的热量积累状态。当掺杂量升高时,过量的 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对传热的阻碍作用更加显著,从而降低反应(4)的促进效果,使 Al/CuO 铝热剂的燃烧模式由爆燃变为缓燃。当 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的掺杂适量时,La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 改善了 Al 和 CuO 之间的接触程度和整体的均匀性,而反应(4)的进行能促进 Al/CuO 铝热剂反应,所以能够增强 Al/CuO 铝热剂的反应性。

结合未掺杂和掺杂 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 Al/CuO 铝热剂的燃烧特性和产气性能测试结果,以及热分析结果和 XRD 结果,可以发现当掺杂量小于 5% 时,La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的掺杂对 Al/CuO 铝热剂的整体性能有所改善。当掺杂量继续增大,掺杂 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 能作为一种燃烧速度控制手段,同时会使 Al/CuO 铝热剂的点火温度升高,产气性能下降,放热量减少。

### 3 结论

采用机械混合法分别制备了不同当量比  $\varphi=1.0$ 、 $\varphi=1.4$  和  $\varphi=1.8$  (即不同氧平衡状态)下的 Al/CuO 铝热剂,以及分别掺杂了 2%、5%、10%、20% 和 30% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 Al/CuO 铝热剂。通过 SEM、EDS、XRD、DSC、燃烧实验和密闭爆发器实验研究了未掺杂和掺杂 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 Al/CuO 铝热剂的形貌、成分、热性能、燃烧特性和产气性能,得到以下结论:

(1) 掺杂  $\text{La}_2\text{O}_3$  能够提高 Al/CuO 铝热剂的反应性, 改善 Al 与 CuO 之间的湿润性, 促进 Al 和 CuO 进一步反应, 反应产物中存在  $\text{LaAlO}_3$ 。DSC 分析表明, 掺杂 2% 的  $\text{La}_2\text{O}_3$  能有效提高零氧平衡 ( $\varphi=1.4$ ) 下 Al/CuO 铝热剂的放热量, 掺杂  $\text{La}_2\text{O}_3$  能使铝热反应的起始温度和峰值温度明显降低。

(2) 在燃烧实验中, 掺杂  $\text{La}_2\text{O}_3$  会影响 Al/CuO 铝热剂的燃烧性能, 并且能够控制 Al/CuO 铝热剂的燃烧速度和能量释放速率。正氧平衡状态下 ( $\varphi=1.0$ ) 掺杂 2%  $\text{La}_2\text{O}_3$  的 Al/CuO 铝热剂燃速相较未掺杂时增长了 46.7%。当掺杂量为 20% 和 30% 时, Al/CuO 铝热剂的传火速度均有明显降低, 燃烧状态由爆燃变成缓燃。

(3) 在 T-Jump 快速升温点火和密闭爆发器实验中, 掺杂  $\text{La}_2\text{O}_3$  使 Al/CuO 铝热剂的点火温度呈现上升的趋势并且改善了产气性能。其中正氧平衡状态下 ( $\varphi=1.0$ ) 掺杂 2%  $\text{La}_2\text{O}_3$  的 Al/CuO 铝热剂峰值压力相较未掺杂时增加了 34.5%; 负氧平衡状态下 ( $\varphi=1.8$ ) 掺杂 5%  $\text{La}_2\text{O}_3$  的 Al/CuO 铝热剂峰值压力相较未掺杂时增加了 13.7%。

#### 参考文献:

- [1] WANG Yue-ting, ZHANG Xiao-ting, XU Jian-bing, et al. Fabrication and characterization of Al-CuO nanocomposites prepared by sol-gel method[J]. *Defence Technology*, 2021, 17(4): 1307-1312.
- [2] SUNDARAM D, YANG V, YETTER R. Metal-based nanoenergetic materials: Synthesis, properties, and applications[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2017, 61: 293-365.
- [3] 王亚军, 李泽雪, 于海洋, 等. 亚稳态分子间复合物反应机理研究[J]. *化学进展*, 2016, 28(11): 1689-1704.  
WANG Ya-jun, LI Ze-xue, YU Hai-yang, et al. Reaction mechanism of metastable intermolecular composite[J]. *Progress in Chemistry*, 2016, 28(11): 1689-1704.
- [4] WANG Yue-ting, DAI Ji, XU Jian-bing, et al. Experimental and numerical investigations of the effect of charge density and scale on the heat transfer behavior of Al/CuO nano-thermite[J]. *Vacuum*, 2021, 184: 109878.
- [5] LI Chen, LU Yan-ling, YU Wei-bo, et al. Self-assembly preparation and thermal decomposition of Al/CuO/graphene oxide [C]//6th International Symposium on Energy Science and Chemical Engineering. IOP Publishing, 2021, 680: 012081.
- [6] AO Wen, WEN Zhan, LIU Lu, et al. Combustion and agglomeration characteristics of aluminized propellants Containing Al/CuO/PVDF metastable intermolecular composites: A highly adjustable functional catalyst [J]. *Combustion and Flame*, 2022, 241: 112110.
- [7] 单文刚, 赵凤起, 李上文. 二元稀土化合物对双基推进剂燃烧催化作用研究[J]. *推进技术*, 1997, 18(4): 69-74.  
SHAN Wen-gang, ZHAO Feng-qi, LI Shang-wen. Effects of binary mixtures with rare earth compounds on combustion of DB propellants [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 1997, 18(4): 69-74.
- [8] 赵凤起, 李上文, 单文刚. 用于双基固体推进剂的非铅催化剂的研究与发展动向[J]. *飞航导弹*, 1993(8): 28-31.  
ZHAO Feng-qi, LI Shang-wen, SHAN Wen-gang. Research and development of non-lead catalysts for DB solid propellant [J]. *Aerodynamic Missile Journal*, 1993(8): 28-31.
- [9] 李上文, 赵凤起, 徐司雨. 低特征信号固体推进剂技术[M]. 北京: 国防工业出版社, 2013.  
LI Shang-wen, ZHAO Feng-qi, XU Si-yu. Low signature solid rocket propellant technology [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2013.
- [10] 祝凡. 纳米多孔硅/镧系硝酸盐复合含能材料的构建与表征[D]. 重庆: 重庆大学, 2019.  
ZHU Fan. Construction and characterization of nano-porous silicon lanthanide nitrate composite energetic materials [D]. Chongqing: Chongqing University, 2019.
- [11] SAYLES, DAVID C. Propellant composition of the nitrocellulose type containing non lead-containing ballistic modifiers: US, US3860462 A[P]. 1975.
- [12] 谈玲华, 李勤华, 郭长平, 等. 纳米  $\text{La}_2\text{O}_3$  及其复合氧化物的制备方法研究进展[J]. *微纳电子技术*, 2010(5): 257-266.  
TAN Ling-hua, LI Qin-hua, GOU Chang-ping, et al. Research progress in preparation methods of nanometer  $\text{La}_2\text{O}_3$  and its composite oxides [J]. *Micronanoelectronic Technology*, 2010(5): 257-266.
- [13] 陈占恒. 稀土新材料及其在高技术领域的应用[J]. *稀土*, 2000(1): 55-59.  
CHEN Zhan-heng. Rare earth new materials and their application in the field of high technology [J]. *Chinese Rare Earths*, 2000(1): 55-59.
- [14] ZHAO Yan, WANG Xu-sheng, ZHANG Ying, et al. Optical temperature sensing of up-conversion luminescent materials: fundamentals and progress [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 817: 152691.
- [15] CHEN Ping, HAN Wei, ZHAO Mei, et al. Recent advances in 2D rare earth materials [J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31: 2008790.
- [16] GIMAEV R, KOMLEV A, DAVYDOV A, et al. Magnetic and electronic properties of heavy lanthanides (Gd, Tb, Dy, Er, Ho, Tm)[J]. *Crystals*, 2021, 11(2): 82.
- [17] ZHANG Shuai, SAJI S, YIN Zong-you, et al. Rare earth incorporated alloy catalysts: synthesis, properties, and applications [J]. *Advanced Materials*, 2022, 33(16): 2005988.1-2005988.25.
- [18] 张晶, 赵伟杰, 奚立民, 等. 纳米氧化镧及其复合氧化物的制备及应用最新研究进展[J]. *稀土*, 2017, 38(4): 122-134.  
ZHANG Jing, ZHAO Wei-jie, XI Li-min, et al. Latest progress in preparation and application of nanometer lanthanum oxide and its composite oxides [J]. *Chinese Rare Earths*, 2017, 38(4): 122-134.
- [19] LIU Liang-liang, YANG Xuan-yu, XIE Yu-jie, et al. A universal lab-on-salt-particle approach to 2D singlelayer ordered mesoporous materials [J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(10): 1906653.
- [20] ZHANG Zhen-zhong, YAO Peng, LI Xiong, et al. Grinding performance and tribological behavior in solid lubricant assisted grinding of glass-ceramics [J]. *Journal of Manufacturing Pro-*



- cesses, 2020, 51: 31–43.
- [21] VAHIDI E, NAVARRO J, ZHAO Fu. An initial life cycle assessment of rare earth oxides production from ion-adsorption clays [J]. *Resources Conservation & Recycling*, 2016, 113: 1–11.
- [22] ZEMA M, SPIEWAK P, WEJRZANOWSKI T, et al. Hydrophobic properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped with rare-earth metals: ab initio modeling studies [J]. *Physica Status Solidi (A)*, 2018, 215 (16): 1700895.
- [23] 党聪. 采用 Al-CuO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 体系制备铜基复合材料[D]. 呼和浩特: 内蒙古工业大学, 2020.
- DANG Cong. Preparation of copper matrix composites with Al-CuO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system[D]. Hohhot: Inner Mongolia University of Technology, 2020.
- [24] PANTOYA M, LEVITAS V, GRANIER J, et al. Effect of bulk density on reaction propagation in nanothermites and micron thermites [J]. *Journal of Propulsion & Power*, 2009, 25 (2): 465–470.
- [25] BHANU P, CHANDRA M, SHARMA S. Modifying the hygroscopic property of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by Pr, Sm and Nd doping [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2017, 256: 109–115.
- [26] MUKASYAN A, ROGACHEV A, VARMA A. Mechanisms of reaction wave propagation during combustion synthesis of advanced materials [J]. *Chemical Engineering Science*, 1999, 54 (15–16): 3357–3367.
- [27] GRANIER J J, PLANTIER K B, PANTOYA M L, et al. The role of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> passivation shell surrounding nano-Al particles in the combustion synthesis of NiAl [J]. *Journal of Materials Science*, 2004, 39(21): 6421–6431.

## Reactive Characteristics of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Doped Al/CuO Thermite

CHEN Zhi-yi<sup>1,2,3</sup>, SHI An-ran<sup>1,2,3</sup>, ZHANG Wei<sup>1,2,3</sup>, SHEN Rui-qi<sup>1,2,3</sup>, YE Ying-hua<sup>1,2,3</sup>

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China; 2. Micro-Nano Energetic Devices Key Laboratory of MIIT, Nanjing 210094, China; 3. Institute of Space Propulsion, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

**Abstract:** To investigate the effect of doping La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the reactive characteristics of Al/CuO thermite, Al/CuO thermites with equivalent ratio ( $\varphi$ ) of 1.0, 1.4 and 1.8 doped with different content of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were prepared by mechanical mixing method. The samples were characterized by scanning electron microscope (SEM), X-energy dispersive spectrometer (EDS), X-ray diffractometer (XRD) and differential scanning calorimetry (DSC), respectively. Combustion and gas production performances were evaluated by using flame propagation experiment, T-jump ignition and pressure cell test. The results show that the initiation reaction temperature and the peak temperature for the Al/CuO thermite doped with La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were significantly lower than those of Al/CuO thermite without doping La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at  $\varphi=1.4$ . The heat release of Al/CuO thermite was 1772 J·g<sup>-1</sup> when 2% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was doped, which increased by 15.1% compared with that of the undoped Al/CuO thermite (~1540 J·g<sup>-1</sup>). The combustion rate of Al/CuO thermite with 2% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was 90.8 m·s<sup>-1</sup> at  $\varphi=1.0$ , which was 46.7% higher than that of the undoped Al/CuO thermite (61.9 m·s<sup>-1</sup>). The ignition temperature of Al/CuO thermite was also raised when La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was added. It is suggested that La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> improved the gas production performance of Al/CuO thermite to varying degrees. The peak pressure of Al/CuO thermite formulated at  $\varphi=1.0$  and  $\varphi=1.8$  increased by 34.5% and 13.7%, respectively. The effect of equivalent ratio at  $\varphi=1.4$  on peak pressure of Al/CuO thermite was unclear. The combustion results indicated that doping La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> will alter the flame propagation mode of Al/CuO thermite. The combustion state was observed to be changed from deflagration to slow combustion with the increase of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The inclusion of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Al/CuO thermite is suggested to be used as a means to control the propagation velocity and energy release.

**Key words:** Al/CuO thermite; La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped; combustion performances; gas production; thermal properties

**CLC number:** TJ55; O64

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2022245

**Grant support:** National Natural Science Foundation of China (No.12074187); National Defense Science and Technology Key Laboratory Funded Program (No.6142602200101)

(责编:姜梅)