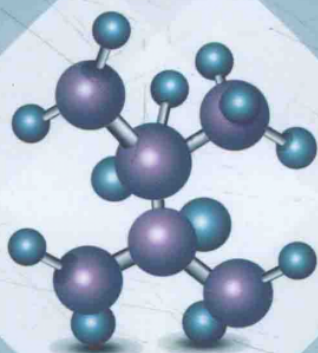


铝热类纳米复合 含能材料

王 毅 ◎ 著



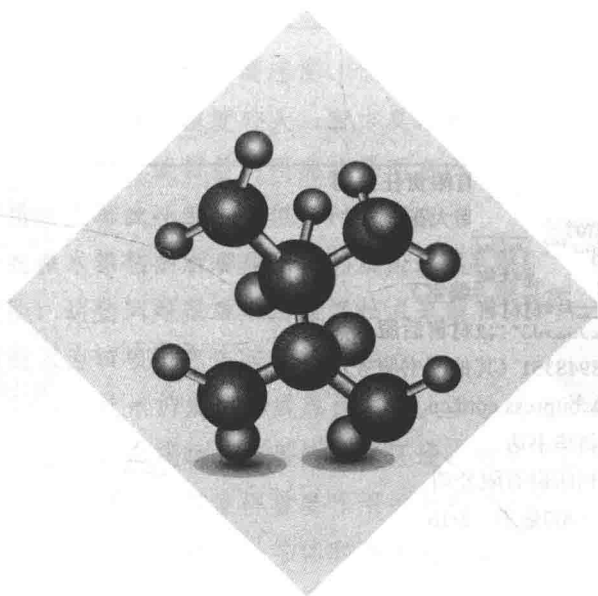
 **北京理工大学出版社**
BEIJING INSTITUTE OF TECHNOLOGY PRESS

铝热类纳米复合 含能材料

王 毅 ○ 著

责任编辑 黄克勤

图书在版编目(CIP)数据



北京理工大学出版社

BEIJING INSTITUTE OF TECHNOLOGY PRESS

内 容 提 要

本书共 8 章:第 1 章简要介绍纳米材料和传统铝热剂的一些性质、用途和反应原理;第 2、3 章介绍纳米过渡金属 / 铝基双金属复合材料的制备方法,以及它们与金属氧化物的铝热反应特性和反应机理;第 4、5 章介绍纳米氧化铁 / 铝复合材料的制备方法,以及它们的铝热反应特性和机理;第 6 章介绍具有纳米晶粒度的铝镁合金粉的制备方法,以及它们与三氧化二铁的铝热反应特性;第 7 章介绍纳米复合铝热剂在反应性材料中的应用;第 8 章介绍复杂铝热剂的热力学计算方法。

本书可作为军事化学与烟火技术专业技术人员的参考书,也可作为该专业的本科生和研究生的参考用书。

版权专有 侵权必究

图书在版编目(CIP)数据

铝热类纳米复合含能材料/王毅著. —北京:北京理工大学出版社, 2017.3
ISBN 978-7-5682-3487-0

I. ①铝… II. ①王… III. ①纳米材料-复合材料-功能材料-研究 IV. ①TB34

中国版本图书馆CIP数据核字(2016)第311782号

出版发行 / 北京理工大学出版社有限责任公司

社 址 / 北京市海淀区中关村南大街5号

邮 编 / 100081

电 话 / (010) 68914775 (总编室)

(010) 82562903 (教材售后服务热线)

(010) 68948351 (其他图书服务热线)

网 址 / <http://www.bitpress.com.cn>

经 销 / 全国各地新华书店

印 刷 / 北京紫瑞利印刷有限公司

开 本 / 710毫米×1000毫米 1/16

印 张 / 9

字 数 / 156千字

版 次 / 2017年3月第1版 2017年3月第1次印刷

定 价 / 45.00

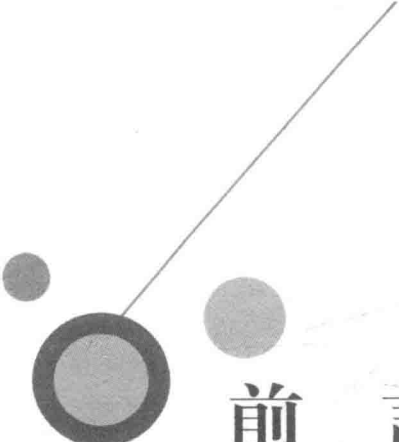
责任编辑 / 李玉昌

文案编辑 / 刘 派

责任校对 / 周瑞红

责任印制 / 边心超

图书出现印装质量问题,请拨打售后服务热线,本社负责调换



前言

PREFACE

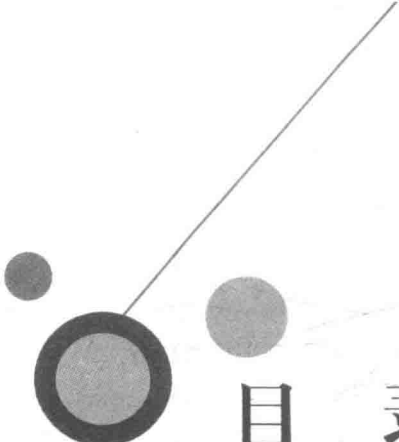
在国防技术日趋现代化的今天，反应性材料的开发和应用有望大幅度提高武器战斗部毁伤目标的能力。然而，由于反应性材料在发射过程中需要足够的钝感，侵彻目标过程中具有足够的动能，毁伤目标过程中能够释放出巨大的能量，因此要实现该类材料在技术上的突破，必须解决其感度、密度、燃烧、能量等一系列关键问题。很明显，传统的高感度、低密度猛炸药已无法满足上述要求，而金属含量高、密度较大、配方灵活的铝热含能材料逐渐走入了研究者的视野。就目前的研究结果而言，铝热剂有望作为反应性材料应用于武器战斗部中，但同时也存在一些必须解决的问题，尤其是传统微米铝热剂所表现出来的反应速度慢和反应过程不集中等明显缺陷。这些问题很难采用常规技术来解决，但纳米及纳米复合技术的引入为该项研究注入了新的活力。

纳米技术的发展和成熟标志着人类改造自然的能力进入一个介于原子簇和宏观物体交界的过渡区域。纳米及纳米复合材料是近年来迅速发展，并将发挥重要作用的材料。目前，纳米材料的研究主要集中于纳米金属、半导体和陶瓷材料等领域。借助于纳米材料特有的表面效应、量子尺寸效应、体积效应和宏观量子隧道效应等，传统材料的纳米化或微纳米复合显著增强了它们的使用性能，甚至赋予了它们新的功能。同其他材料一样，纳米或纳米复合含能材料的研究也逐渐引起了国内外同行的广泛关注，研究人员也发现了一

些新奇的现象和积极的结果。特别对于机械和热感度比较适中的烟火、火工类药剂，其组成材料的纳米化或纳米复合处理不但会改善材料的反应性能，而且可以拓展其应用范围。

由于时间仓促，加之笔者水平有限，书中不足之处在所难免，恳请读者批评指正。

著 者



目 录

CONTENTS

第 1 章 纳米材料与铝热剂概述	1
1.1 纳米材料	1
1.2 传统铝粉及改性	4
1.3 传统铝热剂	10
第 2 章 铝基双金属纳米复合材料	21
2.1 纳米金属粒子在铝粉表面的沉积机理	22
2.2 纳米镍 / 铝复合材料	25
2.3 纳米钴 / 铝复合材料	31
2.4 纳米铁 / 铝复合材料	33
2.5 纳米铜 / 铝复合材料	36
第 3 章 铝基双金属纳米复合材料的铝热反应	40
3.1 纳米铜 / 铝复合材料与三氧化钨的铝热反应	40
3.2 纳米镍 / 铝复合材料与二氧化锡的铝热反应	49
3.3 纳米钴 / 铝复合材料与一氧化铅的铝热反应	53
3.4 纳米钴 / 铝复合材料与氧化铜的铝热反应	55
3.5 纳米过渡金属 / 铝复合材料与三氧化二铁的铝热反应 ...	57
3.6 纳米过渡金属 / 铝复合材料的氧化反应机理	62

第 4 章 纳米氧化铁 / 铝复合材料	73
4.1 溶胶—凝胶过程的反应机理	74
4.2 纳米氧化铁 / 纳米铝复合材料	78
4.3 纳米氧化铁 / 亚微米铝复合材料	84
4.4 纳米氧化铁 / 微米铝复合材料	85
4.5 纳米氧化铁 / 粗铝粉复合材料	87
第 5 章 纳米氧化铁 / 铝复合材料的铝热反应	89
5.1 纳米氧化铁 / 纳米铝复合材料的铝热反应	90
5.2 纳米氧化铁 / 亚微米铝复合材料的铝热反应	91
5.3 纳米氧化铁 / 微米铝复合材料的铝热反应	92
5.4 纳米氧化铁 / 粗铝粉复合材料的铝热反应	93
5.5 铝热反应性能的综合分析	94
5.6 纳米氧化铁 / 铝复合材料的铝热反应机理	96
第 6 章 铝镁合金粉与三氧化二铁的铝热反应	101
6.1 具有纳米晶粒度的铝镁合金粉	102
6.2 铝镁合金粉在空气中的热氧化行为	106
6.3 铝镁合金粉与三氧化二铁的铝热反应	107
第 7 章 纳米复合铝热剂在反应性材料中的应用	111
7.1 战斗部的组成和制备	112
7.2 战斗部的冲击引发性能	112
第 8 章 复杂铝热剂的热力学计算	116
8.1 计算零氧平衡时药剂的理论密度 ρ_T	117
8.2 计算零氧平衡时药剂的比热容 C	118
8.3 计算零氧平衡时药剂的定压爆热 Q_p 和定容爆热 Q_v	119
8.4 计算定压理论燃烧温度 $T_{p,c}$	121
8.5 计算药剂零氧平衡时等压燃烧产物的总熵	123
8.6 计算零氧平衡时药剂在恒定容积内能释放的最大能量 E_g	126
参考文献	128

第1章 纳米材料与铝热剂概述

1.1 纳米材料

纳米材料通常是指粒子尺寸在 $1\sim 100\text{ nm}$ 的粉体材料，它们在力学、电学、磁学、热学及化学等领域具有许多传统材料不具备的特性，被广泛应用于国民经济的各个部门，产生了良好的社会和经济效益。在纳米技术发展的初期，纳米材料是指纳米粒子和由它们构成的纳米薄膜和固体。目前，广义的纳米材料是指在三维空间中至少有一维处于纳米尺度范围或由它们作为基本单元构成的材料。按维数分类，纳米材料的基本单元可分为三类：①零维，指三维空间尺寸都在纳米尺度的材料，如纳米颗粒、原子团簇等；②一维，指三维空间尺寸有两维在纳米尺度的材料，如纳米丝、纳米棒、纳米管等；③二维，指三维空间尺寸只有一维在纳米尺度的材料，如超薄膜、多层膜、超晶格等。其中，作为零维纳米材料的纳米粒子是该领域的研究重点，其表现出的全新特性使之成为凝聚态物理学界关注的前沿。

传统材料进行纳米化后性能会发生很大改变，在物理结构上主要表现为颗粒尺寸减小、比表面积增大、孔径尺寸及其分布等也得到了很好的控制和改善。诸如此类的变化会导致纳米粒子的表面原子呈无规则分布状态，其排列方式既不同于长程有序的晶体，也不同于长程无序而短程有序的非晶态固体物质，而是具有类似气态结构的特征，从而赋予了材料许多特殊的性质。因此，一些研究人员把纳米材料称为晶体和非晶体之外的第三类固体材料。

1. 表面(界面)效应

物质颗粒的表面原子数与总原子数之比通常会随其尺寸的减小而大幅增加，并且粒子的比表面积、表面能及表面张力也随之增加，从而引起材料性质的变化，这种现象称为表面或界面效应。当粒径为 10 nm 时，其比表面积为 $90\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ；粒径为 5 nm 时，其比表面积为 $180\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ；而当粒径小至 2 nm 时，其比表面积将猛增至 $450\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。粒径为 1 nm 的粒子，其表面原子占总原子数的比例较粒径为 100 nm 粒子的高了将近两个数量级。众所周知，固态物质表层原子和内部

原子在理化性质上有很大的差异。以 Pt 为例,其内部原子间互相连接,金属键达到饱和状态,而表层 Pt 原子中则有一部分悬键,使这些表面原子处于不饱和的配位状态,导致 Pt 粒子表面有大量的孪晶、位错、层错等缺陷存在。这些不饱和的原子需要与其他原子结合来趋于稳定,所以很容易吸附外界原子而发生化学反应,以致纳米粒子具有很高的表面能、表面结合能和化学活性,使其在催化、吸附等方面表现出传统材料无法比拟的优异特性。

2. 量子尺寸效应

当固体物质颗粒尺寸降低至纳米尺寸后,其费米能级附近的电子能级会由准连续态分裂为分立能级,此时处于分立能级中电子的波动性可赋予纳米颗粒光学非线性等特殊的活性。其中,纳米半导体材料存在的不连续最高被占据分子轨道和最低未被占据分子轨道之间能级能隙的变宽现象均称为量子尺寸效应。量子尺寸效应可直接导致纳米材料吸收光谱边界的蓝移。

3. 宏观量子隧道效应

微观粒子具有贯穿势垒的能力称为隧道效应。近年来,人们发现一些宏观量,如微粒的磁化强度、量子相干器件中心的磁通量等也具有隧道效应,称为宏观量子隧道效应。量子尺寸效应、隧道效应将是未来微电子器件的基础,确定了微电子器件进一步微型化的极限。

4. 体积效应

体积效应是指当颗粒的尺寸与传导电子的德布罗意波长相当或更小时,晶态材料周期性的边界条件被破坏,非晶态纳米颗粒表层原子的密度减小,使其在光、电、声、力、热、磁、内压和化学活性等方面都较普通颗粒发生很大变化。如纳米级胶态金属的催化活性就比传统金属材料高了近 100 倍。对于纳米尺度的强磁性离子,如 Fe-Co 合金,当其尺寸为单畴临界尺寸时,具有非常高的矫顽力,能用于磁性信用卡、磁性钥匙等。

对纳米颗粒和纳米块状材料的研究在 20 世纪 80 年代末期一度形成热潮,研究的对象一般局限在单一材料和单相材料,国际上通常把这类纳米材料称为纳米晶或纳米相材料。之后,人们关注的热点是如何利用纳米材料已经挖掘出来的奇特物理、化学和力学性能,设计纳米复合材料。国际上通常将纳米复合材料定义为三种:①0-0 复合,即纳米材料与纳米材料之间的复合;②0-2 复合,即复合纳米薄膜;③0-3 复合,即纳米材料与传统材料之间的复合。此外,有人也把不同材质构成的多层纳米膜称为纳米复合材料。近年来引人注目的气凝胶材料也称

为介孔固体材料,它可以作为纳米复合材料的母体,通过物理或化学的方法将纳米粒子填充在介孔中,这种介孔复合体也是纳米复合材料。

由于纳米粒子尺寸很小,表面能很高,表面活性很大,因此很容易团聚且稳定性低,使其许多优异性能丧失。研究发现,如果将单一的纳米材料制备成纳米复合材料,将在很大程度上缓解单一纳米粒子的团聚问题,而且可以充分发挥纳米粒子优异的特性,提高其使用效果。这种复合粒子除具有单一纳米材料所具有的表面效应、体积效应及量子尺寸效应等外,还具有协同效应。例如,将两种欲进行化学反应的固体物质事先都制备成微、纳米粒子,然后采用复合技术使这两种粒子均匀复合,提高两种物质的接触面积及结合紧密程度,当外界给予适当的能量后,两种物质将立即发生反应,并且该反应具有速度快、程度高等优点。另外,诱发反应所需要的温度及能量也会大大降低,使反应易于进行。这种特性在化工及军工领域有着十分重要的意义。

纳米复合材料在催化领域也有着重要的用途。将参与化学反应的物质及催化剂制备成纳米复合粒子可使反应物质与催化剂紧密结合,增大接触面积,并且作用均匀,稳定性也会显著提高,同时还可以减少催化剂的用量、降低反应温度。在结构材料领域,为提高结构材料的性能,通常采用纳米粒子来制备高性能的结构材料。结构材料通常性能要求复杂,最有效的途径是将性能不同的多种纳米粒子事先进行复合,然后再将这种复合纳米粒子进行烧结模压。采用这种方法制备出的结构材料性能特别优异。例如,将纳米 SiC 、 SiN 与 Al_2O_3 或 ZrO_2 等进行复合再烧结模压,可制备出抗冲强度极佳的装甲防护板。

纳米复合材料在医药领域也有十分重要的作用。将几种性质不同的纳米或微米药粒进行复合或微胶囊化,或者将某种离子作为另一种药物的载体,对提高药物疗效,提高利用率,或提高病理检查效果等都有着十分重要的意义。特别是在中药领域的作用更加突出。众所周知,中药往往由多种成分组成,传统的服用方法是将中药饮片煎煮服用。研究发现,将配方中全部或部分成分同时超细化并制成均匀的微米或纳米粒子后再服用或外用,其效果十分显著,而且中药材的使用量还可大大减少,这对使用中药的方便、提高疗效、节约中药材资源都十分有利。此外,纳米复合材料还可以制备成具有很高的力学性能的材料(如高强度合金、增韧纳米复相陶瓷以及超塑性陶瓷等)、磁制冷材料、光学材料、高介电材料、仿生材料等。

纳米复合材料属于纳米材料工程的重要组成部分,以实际应用为目标的纳米复合材料的研究在未来一段时间内将有很强的生命力,也是新材料发展的一个重

要组成部分,研制新型纳米复合材料涉及有机、无机、材料、化学、物理、生物等多学科的知识,在发展纳米复合材料上对科学交叉的需求比以往任何时候都更迫切。

1.2 传统铝粉及改性

Al 粉由于具有燃烧热值高、活性大、杂质少、颗粒度高等优点,常作为可燃物被添加到药剂中,以提高该含能材料的燃烧和能量性能。然而,与单组分炸药不同,尽管含 Al 药剂的燃烧温度高,燃烧稳定,能量高,性能可靠,但它是一种混合体系,其具体性能会受到组分粒度、形貌及混合方式等很多客观因素的影响。特别是使用微米 Al 粉作燃料的药剂,由于组分之间的传输与扩散将在很长时间内成为热反应的控制步骤,而 Al 表面致密的氧化层则严重阻碍活性 Al 与氧化剂的接触,所以微米 Al 粉的一次氧化反应效率通常很低。此外,由于 Al 与氧的结合能力强,长期放置会使其中的有效 Al 含量大幅度降低,从而导致药剂严重失活。因此,有必要对传统微米 Al 粉进行相应的改性处理以提高它的热反应活性和储存性能。

1.2.1 表面包覆处理

有机物包覆技术主要是采用有机官能团对粒子表面进行化学吸附或化学反应而使有机物质覆盖于粒子表面的工艺,常用硅烷、钛酸酯等偶联剂以及硬脂酸、有机硅等电荷转移络合体在粒子表面形成有机包覆层。采用有机物对 Al 粉表面包覆处理,可在 Al 粉表面形成薄膜层。如用石蜡对 Al 粉进行包覆,可形成惰性石蜡膜层;用硬脂酸对 Al 粉进行处理时,其会与 Al 粉的表面发生反应,生成 Al 的硬脂酸盐层。这些薄膜层能将 Al 粉与空气有效隔绝,防止 Al 粉被进一步氧化。如采用棕榈酸对 Alex 进行处理,会使 Al 粉表面生成长链羧酸盐膜层。在 60 ℃、75% 的湿度环境下进行老化试验,发现 40 d 后经表面处理的 Al 粉中有效 Al 含量为 99%,而未经处理的 Al 粉中有效 Al 含量仅为 14%。因此,表面包覆处理能显著提高 Al 粉的抗氧化能力。Valliappan 等人采用溶剂蒸发法分别将硅烷和油酸包覆于 Al 粉表面,并研究了它们与 CuO 的铝热反应特性;结果表明,有机膜的包覆很好地改善了 Al 粉在 CuO 中的分散性,提高了燃速,降低了药剂的感度,同时不会明显影响铝热剂的点火延迟时间,并且包覆硅烷的 Al 粉具有

更佳的性能。

杨毅等人通过化学的方法将有机物 A3 成功地包覆于微米 Al 表面, 形成以 Al 为核、A3 为膜的复合粒子[图 1-1(a)]。其研究结果表明, 金属粉的比表面积由包覆前的 $1.46 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 提高到包覆后的 $13.74 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 包覆后铝粉的孔径—孔容图表现出的良好分散颗粒的分布特征, 并且放热较包覆前更多、更集中。Kwon 等人在制备纳米 Al 粉的过程中分别采用油酸、硬脂酸、聚四氟乙烯和硝化棉对 Al 粉表面进行了包覆处理[图 1-1(b)], 研究结果表明, 包覆处理不但显著改善了 Al 粉的储存性能, 同时也提高了纳米 Al 粉的氧化反应放热量。

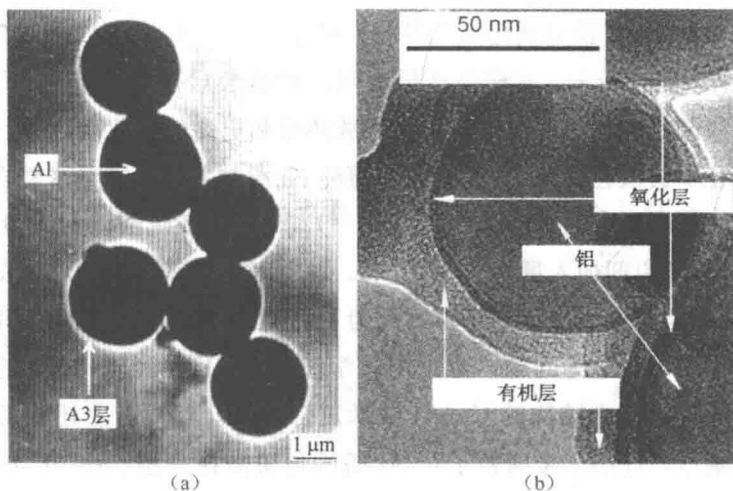


图 1-1 有机纳米膜包覆 Al 粒子的 TEM 照片

(a) A3 包覆; (b) 油酸包覆

无机物包覆技术主要是用于制备固体核壳复合粒子, 可由表面反应、沉积作用或机械化学法来完成。采用无机物对 Al 粉包覆处理是提高 Al 粉活性、抗氧化能力以及拓展 Al 粉功能的有效途径。韩爱军、刘永峙等人先后用均匀沉积法和溶胶—凝胶法制备了 NiO/Al 、 TiO_2/Al 和 ZnS/Al 纳米复合粒子, 这三种复合粒子成功地结合了 Al 粉优秀的红外低发射率特性和纳米 NiO 、 TiO_2 及 ZnS 的吸光特性和较高的红外透过率特性, 有望成为新一代多波段兼容伪装涂料中的关键性颜料。刘耀鹏等人采用溶胶—凝胶法制备了 SiO_2/Al 纳米复合粒子, 不但提高了 Al 粉的储存性能, 而且当这种复合粉体应用于固体火箭推进剂时, 还可以对推进剂中主要组分的分解和燃烧起到一定的催化作用。刘辉等人以正硅酸乙酯和苯乙烯为原料, 在 Al 粉表面进行无机、有机双层包覆, 获得了具有很好耐腐蚀

性能的铝粉。与原料铝粉相比,单层包覆的缓蚀效率分别为 66.1% 和 80.0%,而双层包覆的缓蚀效率最高可达 97.9%,有效地提高了 Al 粉的耐腐蚀能力。

单质对 Al 粉的包覆研究也有一定的报道,采用的方法主要是化学镀、电镀或热物理法。张小塔等人为了探索固体火箭推进剂中的新型燃烧剂,用激光-感应复合加热法在 CH_4 和 Ar 气体中制备了纳米碳层包纳米 Al 复合粉体,其产物具有明显的核壳结构,内核铝结晶度较高,外壳碳为类石墨层结构,颗粒多为球形,直径为 20~60 nm,壳层的厚度为 3~8 nm。所制备的复合粉在干燥的氧气中在 400 °C 左右就表现出氧化行为,在 540 °C 左右剧烈放热,放热量为 $1\,021\text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$,比氧化铝包覆纳米 Al 粉的氧化反应提前了多达 20 °C。Guo 等人采用激光法也制备了 C/Al 纳米复合粉末,其研究表明,被纳米 C 层包覆的纳米 Al 具有更低的氧化反应起始和放热峰温度、更大的放热量和更高的氧化增重率。熊晓东等人最早使用化学镀法在微米 Al 粉表面包覆纯 Ni 层制备 Ni/Al 纳米复合粉末。研究表明,控制温度为 86~89 °C、 $\text{pH}=12.5\sim13.2$ 硫酸镍加入量为 $35.0\sim45.0\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、还原剂加入量为 $75\sim95\text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,可获得镀覆质量良好的复合粉末,且 Ni 呈结晶态析出。刘小娣等人了解决 Al 粉表面易氧化及其对推进剂热分解催化作用不明显等问题,也采用化学镀法在 $\text{pH}=9.5\sim10.0$ 的条件下成功地制备出了具有核壳结构的 Cu/Al 纳米复合粒子。然而,上述制备工艺具有一个共同的缺点,即纳米金属粒子对 Al 粉的包覆需在高温、高 pH 的条件下进行,但由于 Al 粉的高活性及其表面 Al_2O_3 层的两性,高温、强碱环境会对 Al 造成一定程度的腐蚀,并且也增加了包覆的难度。因此,改善制备工艺或改变制备方法,能使包覆过程在近中性的条件下进行,是保证纳米复合粉体质量的关键。

1.2.2 超细化处理

超细化处理是减小 Al 粉粒度、增加 Al 粉比表面积,从而提高 Al 粉热反应活性的一种有效方法。Al 粉的超细化方法主要有熔融喷雾法、等离子体法、电爆法和机械球磨法等。这些方法不但会减小 Al 粉的尺寸,而且可能改变 Al 粉的形貌。

与微米 Al 粉相比,纳米 Al 粉具有巨大的比表面积和表面能,反应活性极高。纳米 Al 粉一般采用热物理法制备,其中由俄罗斯核物理专家发明的电爆法最为成功,生产规模已达 kg 级,这种纳米铝粉(Alex, 50~100 nm)在研究中被广泛应用。目前,由纳米 Al 粉组成的铝热剂被重点研究。Pantoya 曾对比研究

了不同粒度 Al 粉与 MoO_3 的热反应特性,他发现随着 Al 粉粒度的增加,反应起始和放热峰温度几乎呈线性趋势上升,反应放热量明显降低,而纳米 Al 与 MoO_3 之间的反应几乎都发生在 Al 的理论熔化温度($660\text{ }^\circ\text{C}$)之前。Sun 研究了粒度及粒度分布对 Al 粉与 O_2 和 MoO_3 反应性能的影响,发现:①当 Al 粉的粒度小于 100 nm 时,它们在熔化前的氧化反应分数和放热量很高并且无显著差别;②宽粒度分布的纳米 Al 粉比窄粒度分布的纳米 Al 粉具有更低的反应起始和放热峰温度;③随着 Al 粉粒度增大,热反应的最大热流量明显降低,并且对于粒度接近的纳米 Al 粉,窄粒度分布样品的铝热反应最大热流要小于宽粒度分布样品的最大热流;④对于粒度在 $30\sim 160\text{ nm}$ 之间的 Al 粉,窄粒度分布 Al 粉与 O_2 的氧化反应活化能更高,但粒度及粒度分布对其与 MoO_3 的铝热反应活化能影响不大。Plantier 和 Valliappan 等人的研究结果表明,由纳米 Al 粉组成的铝热剂其最大燃速可以达到 $400\sim 900\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,是微米级铝热剂的数十倍。

然而,正是因为纳米 Al 粉比表面积大、活性高,导致其存放过程中极易被空气中的 H_2O 和 O_2 氧化。因此,并不是粒度越小,Al 粉的热反应活性越高,反应性能会受到纳米 Al 粉中有效 Al 含量的影响。Granier 等人曾用激光点火法研究了纳米 Al 与 MoO_3 的热反应特性,结果表明随着纳米 Al 粉粒度的降低,其中的活性 Al 含量也随之降低,粒度为 52.7 nm 的 Al 粉中活性 Al 含量为 73.5% ,粒度为 39.2 nm 的 Al 粉中活性 Al 含量降至 57.5% ,而粒度为 17.4 nm 的 Al 粉中活性 Al 含量只有 37.7% 左右。大量惰性 Al_2O_3 的引入严重影响了药剂的反应性能,如 $\text{Al}(17.4\text{ nm})\text{-MoO}_3$ 的点火时间为 24.21 ms 、燃速为 $2.16\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,而 $\text{Al}(52.7\text{ nm})\text{-MoO}_3$ 的点火时间反而降至 15.55 ms 、燃速提高到 $11.23\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 。很明显,作为影响纳米 Al 粉活性的两个因素,粒度和惰性 Al_2O_3 含量之间存在一个折中的平衡点,只有达到这个平衡点时,纳米 Al 粉才具有最佳的热反应活性。

Al 粉的片状化是通过破碎及改变 Al 粉形貌来增大其表面积的。在冲、磨、剪切、挤压等机械力的作用下,具有高延展性的 Al 颗粒将经过成饼→结合→变薄→破裂→再结合→再变薄→再破碎等一系列过程,最终形成具有片状微观形貌的 Al 粉。杨圣品等人研究了高能球磨作用下, $\text{Al}(\text{Fe}, \text{Ni})$ 金属颗粒变化和破碎的机制,他发现球磨金属粉时,第一阶段为粒度急剧减小阶段;第二阶段为粒度缓降阶段;第三阶段为粉末粒度不变阶段,即达到粉碎极限。他认为,颗粒的凝聚过程可看作小粒子间结合力不断形成、体系能量不断降低的过程。从热力学角度分析,将一个原子从内部移到表面,需对该原子做功,即该过程为一非自发过

程；反之，将原子由表面移至内部，是降低其表面自由能的过程，即此过程为一自发过程。假设凝聚前粉体总表面为 A_d ，凝聚后为 A_c ，单位面积的表面能为 γ_0 ，则分散状态的总表面能 $G_d = \gamma_0 \cdot A_d$ ，凝聚状态体系的总表面能 $G_c = \gamma_0 \cdot A_c$ ，由分散状态变为凝聚状态总表面自由能的变化为 $\Delta G = G_c - G_d = \gamma_0 (A_c - A_d)$ 。通常 A_d 总是大于 A_c ，即体系会自发地向自由能减小的方向进行 ($\Delta G < 0$)，所以凝聚状态比分散状态更为稳定，分散的粒子一有条件就要凝聚，即粒子团聚过程是自发的。因此，当粉碎达到一定程度时，微粒间的相互作用力将与外力达到平衡，凝聚与破碎两种过程达到平衡时粉碎也达到极限，若要继续细化，则必须增加外力。

也有研究者采用球磨法制备出了片状细 Al 粉 ($d_{50} < 10 \mu\text{m}$ ，截面厚度约 200 nm)，点火温度可由普通微米 Al 粉的 2 000 K 以上降至 1 200 K 左右。Trunov 等人研究了粒度为 325 目 ($d_{50} \approx 47 \mu\text{m}$) 片状 Al 粉的物理结构特征和氧化反应特性，发现其比表面积是粒度为 $3 \sim 4.5 \mu\text{m}$ 球形 Al 粉的 7 倍，是粒度为 $10 \sim 14 \mu\text{m}$ 球形 Al 粉的 18 倍，说明 Al 粉的片状化的确有助于增大其比表面积；同时，在升温速率为 $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 时，片状 Al 在第一个反应阶段 ($< 660^\circ\text{C}$) 就发生了剧烈的氧化反应，约有 1/3 的活性 Al 在该阶段被氧化，而球形微米 Al 在该阶段的 TG 增重率只有 3% 左右，并且片状 Al 在 $1\,000^\circ\text{C}$ 之前就几乎完全被氧化，而球形 Al 在 $1\,000^\circ\text{C}$ 时的 TG 增重率只有 74% ($3 \sim 4.5 \mu\text{m}$) 和 63% ($10 \sim 14 \mu\text{m}$) 左右。

1.2.3 机械合金化处理

Al 粉的合金化处理也是提高其热反应活性的一种有效途径，多采用机械球磨的方法进行。机械球磨制备合金粉的过程中，除产生合金化效果外，产品的晶粒度还将得到显著细化。尤其是当工艺参数适当时，合金粒子的晶粒度可以达到纳米级。事实上，机械合金化过程给 Al 粉带来的更大影响是改变了它的晶体显微组织。

球磨过程中，其他金属物质的掺杂以及机械作用将对 Al 的显微组织产生严重影响。有文献报道，用低温球磨法制备的 Al-Mg 合金的显微组织很不均匀，含有高密度的错位、孪晶和非平衡晶界。因为在球磨过程中，磨球、介质和微粒之间的碰撞和研磨作用会使晶粒产生严重的塑性变形，而塑性变形又将在颗粒内部产生大量非均匀分布的错位或其他缺陷，所以微粒的局部区域有较高的缺陷密

度(ρ)。缺陷(如错位等)储存的能量与其密度存在下列关系:

$$ED = \rho \cdot E_{\text{dis}} \quad E_{\text{dis}} = [Gb f(\nu) \ln(aR/2b)]/4\pi \quad (1-1)$$

式中 ED ——错位的总应变能;

E_{dis} ——错位线单位长度的应变能;

G ——剪切模量;

b ——柏格矢量;

ν ——泊松比, $f(\nu) = (1-\nu/2)(1-\nu)$;

R ——错位间距;

a ——能量因子。

例如,用低温球磨法制备的 Al-Mg 合金的晶界处于非平衡状态,高温退火时,其显微组织将在晶粒生长前经历回复和再结晶过程。Zhou 和 Lee 等人对由低温球磨制备的晶粒尺寸为 25 nm 的 Al-7.6 Mg 合金所进行的退火试验证实了此现象。他们在试验中发现,Al-7.6 Mg 合金在 100~230 °C 的温度范围内退火时,其显微组织出现回复现象(回复的活化能约为 $120 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$),回复造成晶粒内应力松弛和晶粒粗化。当温度上升到 370 °C 左右时,Al-7.6 Mg 合金的显微组织再结晶(活化能约为 $190 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$),导致晶粒长大。上述结果表明,球磨过程对 Al-Mg 合金的显微组织产生了很严重的影响。球磨介质与晶粒的多次碰撞和研磨作用使晶粒结构产生了深度的塑性变形,从而导致 Al-Mg 合金的显微组织含有较高的错位、孪晶和非平衡晶界。因此,用低温球磨法制备的 Al-Mg 合金在退火时会发生回复和再结晶等过程。如此多的晶体缺陷对材料的力学、抗蠕变等性能可能会产生一定的负面影响,但对于提高材料的热反应活性却是一个积极的因素。

Shoshin 等人采用机械球磨法制备了 Al-Ti 合金,研究了它的点火和燃烧性能,结果表明合金的点火温度较原料 Al 粉低,燃烧时的火焰强度随 Ti 含量的增加而升高。Shoshin 等人又采用高能球磨法制备了 Al-Mg 合金粉并研究了它的点火和燃烧性能,结果显示原料 Al 的点火温度约为 2 300 K,随着 Mg 的引入,该温度持续降低,当 Al 和 Mg 具有相同的质量分数时,合金点火温度降至 1 020 K,并且 Al-Mg 合金所产生的绝热火焰温度、火焰强度以及燃速均高于原料 Al 粉。

1.3 传统铝热剂

1.3.1 铝热剂的组成

自 18 世纪俄国科学家别盖托夫发现铝热反应现象以来, 铝热剂作为一种高质量密度、高能量密度、高安全性能的含能材料, 已走过了 200 多年的历史。从广义上讲, 铝热剂的主体是由 Al 粉与氧化性较强的金属或非金属氧化物所组成的混合物(如 Fe_2O_3 、 MnO_2 、 CuO 、 WO_3 、 PbO 、 SiO_2 甚至聚四氟乙烯等), 它们之间在受热或者机械力的引发后, 能够发生剧烈的氧化还原反应并放出大量的热, 其公式为



式中 M 、 MO_x ——某种金属或非金属元素及其相对应的氧化物;

ΔH ——反应热。

这是一种多组分体系, 其具有许多优点: ①能量密度高, 具有足够的热效应, 绝热火焰温度通常能达到 $2\,000 \sim 2\,800\text{ }^\circ\text{C}$; ②有效携氧量高, 不需借助空气中的氧即能够发生剧烈的燃烧反应; ③组分选择范围广、配方灵活, 可以通过选择不同的组分或化学配方来满足不同的应用需要; ④机械和热感度低, 在 $\pm 100\text{ }^\circ\text{C}$ 的环境中具有足够的化学和物理安定性, 并且当受到弱酸(碱)溶液的作用时, 仍能够保持稳定; ⑤质量密度高, 易成型, 吸湿性弱, 有利于长期储藏, 对人体无害且原料丰富、价格低廉。

1.3.2 铝热剂的用途

1. 应用于冶金

别盖托夫在实现了 Al 与 BaO 之间的相互反应后, 进一步利用 Al 和碱金属化合物作用来提取碱金属单质, 从而为铝热冶金法奠定了基础。目前, 由于铝热剂配方灵活, 铝热反应会放出大量的热并生成新的金属单质, 因此其被广泛应用于冶金工业中来提取较纯的金属或合金。例如, 炼取质量比为 $90:10$ 的 Fe-Mn 合金, 可将 90% 零氧平衡化学计量比的 Al- Fe_2O_3 体系与 10% 零氧平衡化学计量比的 Al- Mn_3O_4 体系结合起来使用。

2. 应用于焊接、切割器、加热器、点火器、热电池等

除冶金外, 铝热剂还广泛应用于焊接、切割器、加热器、点火器、热电池