

文章编号: 1003-1480 (2024) 02-0046-06

Ni添加量对Al/Fe₂O₃能量释放特性的影响研究

庄治华¹, 刘宝振², 刘文庆², 董圣群³, 石义², 刘兆虎¹, 贺川¹, 刘金旭^{1, 4}

(1. 北京理工大学材料学院, 北京, 100081; 2. 中国石油集团西部钻探工程有限公司, 新疆克拉玛依, 834000; 3. 北京环鼎科技有限责任公司, 北京, 102200; 4. 北京理工大学冲击环境材料技术国家级重点实验室, 北京, 100081)

摘要: 为探究Ni添加量对Al/Fe₂O₃能量释放特性的影响, 采用球磨工艺制备了Ni质量分数为10%, 20%, 30%, 40%的4种Al/Fe₂O₃/Ni高热剂, 试验研究了Ni含量对高热剂反应热值、自蔓延燃烧性能、反应压力性能的影响, 并对反应产物形貌和物相组成进行了分析。结果表明: 随着Ni的质量分数由10%增加至40%, 高热剂的反应热值从3.5 kJ·g⁻¹降至2.1 kJ·g⁻¹, 燃烧速率从0.35 m·s⁻¹降至0.04 m·s⁻¹, 反应压力峰值从0.16 MPa降至0.05 MPa。因此, 通过调节Ni添加量, 可以实现Al/Fe₂O₃/Ni高热剂燃烧特性在一定范围内的平稳调控。

关键词: 高热剂; 反应热值; 燃烧特性; 反应压力; 镍

中图分类号: TJ55; TQ560.71 文献标识码: A DOI: 10.3969/j.issn.1003-1480.2024.02.009

Impact of Ni Addition on the Energy Release Characteristics of Al/Fe₂O₃

ZHUANG Zhi-hua¹, LIU Bao-zhen², LIU Wen-qing², DONG Sheng-qun³, SHI Yi², LIU Zhao-hu¹, HE Chuan¹, LIU Jin-xu^{1, 4}

(1. School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing, 100081; 2. Downhole Service Company of Xibu Drilling Engineering Company Limited, Kelamayi, 834000; 3. Huanding Energy Services, Beijing, 102200; 4. China National Key Laboratory of Science and Technology on Materials under Shock and Impact, Beijing Institute of Technology, Beijing, 100081)

Abstract: To investigate the effect of Ni addition on the energy release characteristics of Al/Fe₂O₃, four Al/Fe₂O₃/Ni thermites with Ni mass fraction of 10%, 20%, 30%, 40% were prepared by ball milling process. The influence of Ni content on the reaction heat value, self-propagating combustion performance and reaction pressure performance of the thermites were experimentally studied, and the morphology and phase composition of the reaction products were analyzed. The results show that as the Ni mass fraction increases from 10% to 40%, the reaction heat value of the thermites decreases from 3.5 kJ·g⁻¹ to 2.1 kJ·g⁻¹, the burning rate decreases from 0.35 m·s⁻¹ to 0.04 m·s⁻¹, and the peak reaction pressure decreases from 0.16 MPa to 0.05 MPa. Therefore, by adjusting the amount of Ni added, stable control of the combustion characteristics of Al/Fe₂O₃/Ni thermites can be realized within a certain range.

Key words: Thermites; Reaction heat value; Combustion characteristics; Reaction pressure; Ni

作为典型高热剂, 铝/氧化铁 (Al/Fe₂O₃) 具有良好的释能特性, 其能量密度约为 4.0 kJ·g⁻¹, 绝热反应温度可达 3 000 °C, 因此受到国内外研究人员的持续关注^[1-3]。面向不同领域与场景, 实现高热剂燃烧特性

的有效调控是其应用的前提与关键。对于双组元体系来说, 改变粉体粒径是调控 Al 基高热剂燃烧特性的常用方法之一。采用纳米 Al 粉可以显著提升材料的反应活性、体积能量密度及燃烧速率^[4], 但是 Al 纳米

收稿日期: 2023-10-31

作者简介: 庄治华 (1991-), 男, 在读博士研究生, 主要从事新型含能复合材料设计与分析研究。

通讯作者: 贺川 (1986-), 男, 副教授, 主要从事新型含能复合材料设计、研发与应用研究。

作者简介: 国家自然科学基金 (No.11804022)。

引用本文: 庄治华, 刘宝振, 刘文庆, 等. Ni 添加量对 Al/Fe₂O₃ 能量释放特性的影响研究[J]. 火工品, 2024(2): 46-51.

颗粒的氧化层降低了颗粒中活性 Al 的含量^[5]。此外, 纳米颗粒易团聚, 且在静电、摩擦、撞击等外部刺激下, 容易激活组元间反应, 安全隐患较高^[6]。近年来, 研究人员通过引入新组元实现了对 Al/Fe₂O₃ (AF) 体系燃烧性能的有效调控。LI S 等^[7]研究表明, 将氧化铜 (CuO) 和氧化铋 (Bi₂O₃) 加入到 AF 中可显著提升压力输出性能。PRENTICE D 等^[8]研究表明, 加入二氧化硅 (SiO₂) 可以实现 AF 体系能量释能特性的平滑调整。XIONG K 等^[9]研究表明, 引入聚偏氟乙烯 (PVDF) 和聚四氟乙烯 (PTFE) 不仅提升了 AF 体系的反应热值, 还提升了其压力输出性能, 最大压力峰值分别达到了二元 AF 的 1.3 倍和 1.2 倍。SHEN L 等^[10]研究表明, 由于单质硼 (B) 具有极高的燃烧热值, 在 AF 中加入 B 后, 其反应热值可达到二元反应热值 (2.95 kJ·g⁻¹) 的 3.6 倍。Yang 等^[11]采用碳纳米球改性 AF 高热剂, 实现了较低的点火阈值 (28 mJ)、较高的火焰温度 (约 2 850 K) 和较高的燃烧速率 (约 10 cm·s⁻¹)。此外, 镍 (Ni) 作为添加剂, 能与 Al 发生反应形成金属间化合物^[12]。Chen 等^[13]研究表明, Ni 作为界面层还可以降低 Al/CuO 的反应热值和峰值压力, 同时增加了体系的反应活性。但 Ni 添加量对 Al/Fe₂O₃ 燃烧特性的影响研究尚未报道。

为此, 本文采用高能球磨法制备了 Ni 质量分数分别为 10%, 20%, 30%, 40% 的 Al/Fe₂O₃/Ni (AFN) 高热剂, 同时制备了 AF 二元体系作为参照, 表征了原材料的微观形貌、粒径分布和结构特性, 对 AF 和 AFN 的反应热值、自蔓延燃烧性能和反应压力特性开展了研究, 以揭示 Ni 含量对 AFN 能量释放特性的影响规律。此外, 为了阐明反应机理, 对反应产物的微观形貌与物相组成进行了表征与分析。

1 实验

1.1 原材料及高热剂的制备

Al 粉 (平均粒径 2.97 μm, 纯度 99.5%), Ni 粉 (平均粒径 5.34 μm, 99.5%), 北京兴荣源科技有限公司; Fe₂O₃ 粉 (平均粒径 1.97 μm, 99.9%), 上海允复纳米科技有限公司。由于 Al 与 Fe₂O₃、Ni 均能够

发生反应, 在成分设计时, 分别按零氧平衡配比进行, 即 Al 与 Fe₂O₃ 的质量比为 25.2 : 74.8, Al 与 Ni 的质量比为 31.4 : 68.6。采用高能球磨机 (QM-3SP04, 南大仪器公司) 制备高热剂, 将 Al、Fe₂O₃、Ni 3 种粉体按比例加入球磨机中, 其中磨球与粉体的重量比为 3 : 1, 以 200 r·min⁻¹ 的转速球磨 60 min, 得到 AF 和 AFN 高热剂, 将 Ni 质量分数分别为 10%, 20%, 30%, 40% 的 AFN 高热剂分别命名为 AFN10、AFN20、AFN30 和 AFN40, 同时制备了 AF 作为参照组。所制备的 AF 和 AFN 高热剂的详细配方如表 1 所示。

表 1 AF 和 AFN 高热剂的成分配比

Tab.1 The composition formula of AF and AFN thermites

高热剂	w _{Al} /%	w _{Fe₂O₃} /%	w _{Ni} /%
AF	25.2	74.8	-
AFN10	26.1	63.9	10.0
AFN20	27.0	53.0	20.0
AFN30	27.9	42.1	30.0
AFN40	28.8	31.2	40.0

1.2 微观形貌与结构表征

采用场发射扫描电子显微镜 (Scanning Electron Microscopy, Gemini SEM 300) 对原材料、AF、AFN 以及反应产物的微观形貌进行表征, 使用 X 射线能量色谱仪 (Energy Dispersive X-ray Spectrometry, EDS) 表征复合粉体的元素分布。采用激光粒度仪 (Mastersizer 2000) 分析原材料粉体的粒径分布特性, 得到原材料粉体的 D_{90} 、 D_{50} 、 D_{10} 、跨度 ($(D_{90} - D_{10})/D_{50}$) 和比表面积等。采用 X 射线衍射仪 (XRD, Bruker D8 Advance) 分析原材料及反应产物的物相组成, 工作时采用 Cu K α 射线, 波长为 0.154 2 nm, 扫描角度范围为 10 ~ 90°。

1.3 能量释放特性表征

采用氧弹量热仪 (Parr 6200) 表征 AF 和 AFN 在高纯氩气 (Ar, 99.999%) 氛围下的反应热值。采用高速摄像测试装置表征高热剂的自蔓延燃烧性能, 该测试装置包括直流电源 (UTP1306S)、镍铬 (NiCr) 合金丝 (Ni80Cr20, 0.3 mm)、高速摄像机 (FASTCAM AX2000) 和高性能中波制冷型高速红外热像仪系统 (Image IR 9500), 用于拍摄粉体在燃烧过程中的燃烧火焰。首先, 将 0.5 g 的高热剂均匀地铺放在 80 mm×5 mm×5 mm 的凹槽中, 采用直径为 0.3 mm 的 NiCr 电阻丝在凹槽左侧引燃粉体, 粉体反应放出大量

的热量,发生剧烈的燃烧,并产生明亮的火焰,在短时间内迅速地蔓延至另一端。粉体的瞬态燃烧过程由高速摄像系统(2 000 f·s⁻¹)与高速红外热成像系统(1 500 f·s⁻¹)记录。采用自制的密闭压力容器(220 mL)测试装置表征高热剂的反应压力性能,该装置包括直流电源、NiCr 合金丝(Ni80Cr20, 0.3 mm)、压力传感器(10 kHz, 1 MPa)和示波器(Keysight DSOX 2014A)。测试时,称取 0.5 g 的高热剂置于密闭容器的不锈钢坩埚内,采用通电的 NiCr 合金丝引燃,高热剂燃烧释放出的热量使产物气化,由压力传感器和示波器测试并记录压力随时间的变化曲线。

2 结果与讨论

2.1 微观形貌与结构表征

Al、Fe₂O₃、Ni 原材料粉体的 SEM 图和 XRD 图谱如图 1 所示,粒径分布特性如表 2 所示。

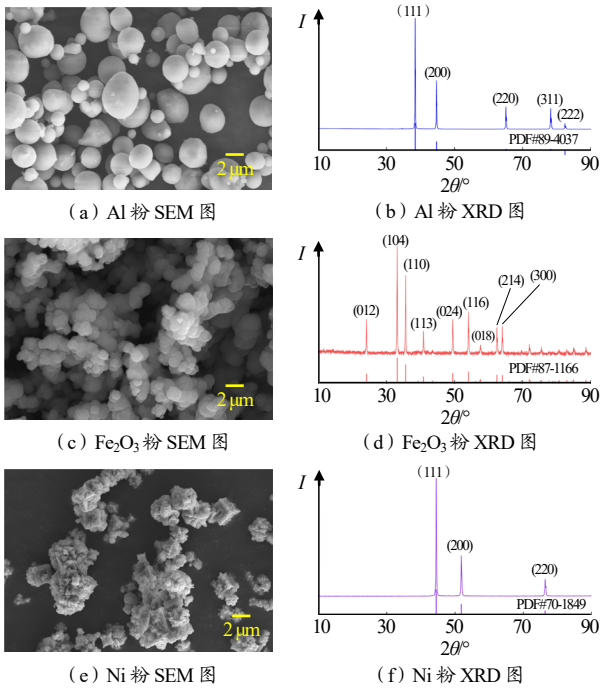


图 1 原材料粉体的 SEM 图和 XRD 图谱

Fig.1 The SEM image and XRD pattern of raw materials

表 2 Al、Fe₂O₃ 和 Ni 粉体的粒度分布特性

Tab.2 Particle distribution characteristics of Al, Fe₂O₃ and Ni powders

粉体	$D_{90}/\mu\text{m}$	$D_{50}/\mu\text{m}$	$D_{10}/\mu\text{m}$	跨度 Span	比表面积 SSA/(m ² ·g ⁻¹)
Al	5.11	2.97	1.88	1.09	2.11
Fe ₂ O ₃	3.92	1.97	0.90	1.53	3.75
Ni	19.97	5.34	2.06	3.36	1.39

由图 1 可见,Al 粉具有球形结构,表面较为光滑;其 XRD 图谱在 38.47, 44.72, 65.10, 78.23°处出现了明显的特征峰,分别对应 Al 的(111)、(200)、(220)和(311)晶面(PDF#89-4037)。Fe₂O₃ 粉为片状结构;其 XRD 图谱在 24.15, 33.16, 35.63, 49.46, 54.07°处出现了明显的特征峰,分别对应 Fe₂O₃ 的(012)、(104)、(110)、(024)和(116)晶面(PDF#87-1166)。Ni 粉为不规则形状;其 XRD 图谱在 44.48, 51.83, 76.35°处出现了明显的特征峰,分别对应 Ni 的(111)、(200)和(220)晶面(PDF#70-1849)。3 种粉体特征峰均较为尖锐,表明粉体结晶性较好。由表 2 可知,Al、Fe₂O₃ 和 Ni 粉体的 D_{50} 分别为 2.97, 1.97, 5.34 μm。

AF、AFN10、AFN20、AFN30 和 AFN40 的 SEM 图像及元素分布如图 2 所示。由图 2 可见,5 种高热剂的元素分布均较为均匀,表明所得复合粉体具有良好的均匀性。

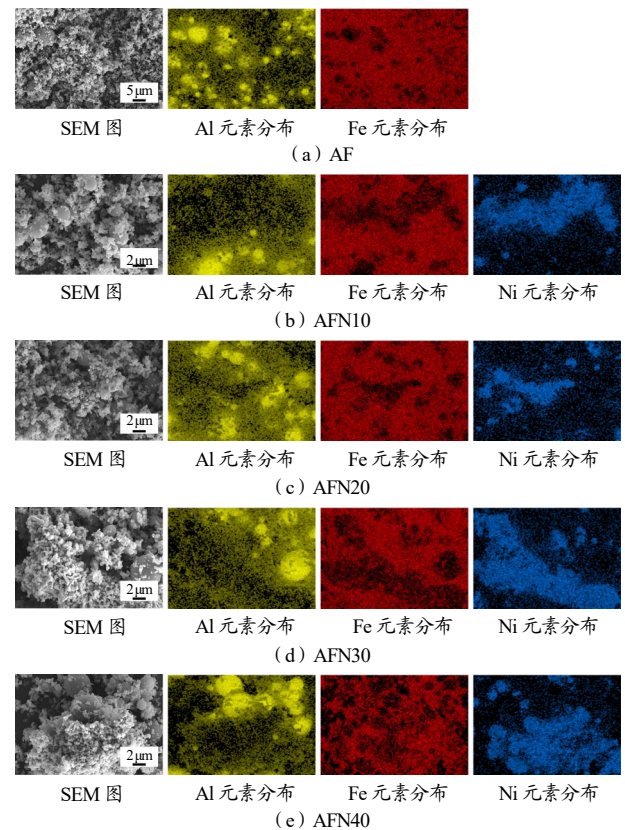


图 2 高热剂的 SEM 形貌以及元素分布图

Fig.2 SEM images and corresponding element distributions of thermites

2.2 反应热值

AF 和 AFN 高热剂在高纯 Ar 气环境下的反应热值与能量释放效率 η (实测反应热值与理论反应热值

之比)如表3所示。由表3可见,在Ar气氛下,5种高热剂均能发生较为充分的燃烧反应,反应效率均达到了85%以上。反应热值范围在2.1~3.5 kJ·g⁻¹之间,其中,AF的反应热值最高,且随着Ni含量增加,AFN的反应热值逐渐减低,这是由于Al与Ni的反应热值(约1.38 kJ·g⁻¹)偏低而导致的^[12]。

表3 AF和AFN高热剂在高纯Ar气环境下的反应热值和能量释放效率

Tab.3 The reaction energy and reaction efficiency of the AF and AFN thermites in high-purity Ar atmosphere

高热剂	反应热值/(kJ·g ⁻¹)	η/%
AF	3.5±0.1	88.6
AFN10	3.2±0.1	88.4
AFN20	2.8±0.1	87.3
AFN30	2.4±0.1	85.6
AFN40	2.1±0.2	85.4

2.3 自蔓延燃烧性能

高热剂的自蔓延燃烧特性可以直观的反映其反应的剧烈程度。AF和AFN自蔓延燃烧过程的高速摄像图像序列如图3所示。

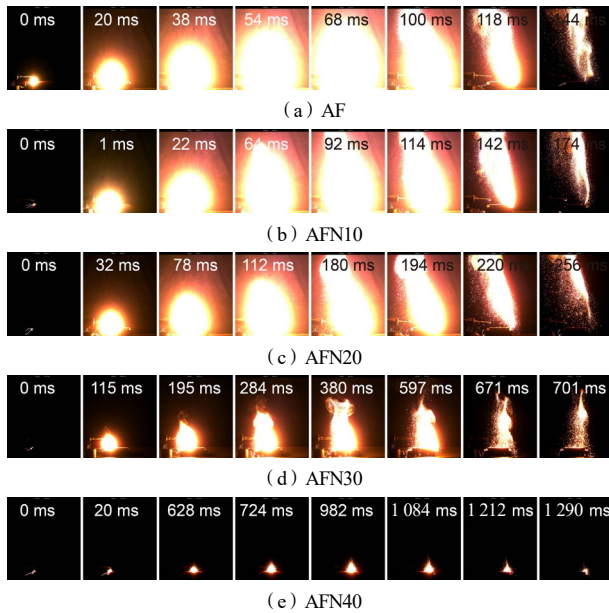


图3 AF和AFN高热剂燃烧过程的高速图像序列
Fig.3 The high-speed photographic image sequences of the combustion processes of AF and AFN thermites

由图3可见,所有粉体都能发生自蔓延燃烧,随着Ni含量的增加,AFN的反应剧烈程度逐渐降低。为了定量分析反应的剧烈程度,采用二值化图像处理技术对得到的高速图像进行处理,通过设定合适的阈值条件,利用二值化算法将高速图像转化为二值化图像,使得原始图像中火焰的亮度部分与二值化图像中白色部分呈良好对应关系,从而得到AF和AFN相

对火光亮度随时间的变化规律,如图4所示。由图4可见,与AF相比,随着Ni含量的增加,AFN的相对火光亮度逐渐降低,发生自蔓延燃烧所需的时间逐渐增加。

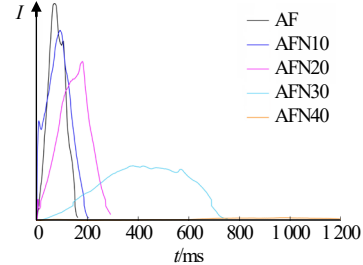


图4 AF和AFN高热剂的相对火光亮度随时间变化曲线
Fig.4 Curves of the relative flame intensity of the AF and AFN thermites vs time

与高速摄像图像相比,高速红外图像可以清晰的辨别出火焰轮廓与温度场分布。AF和AFN自蔓延燃烧过程的高速红外图像序列如图5所示。

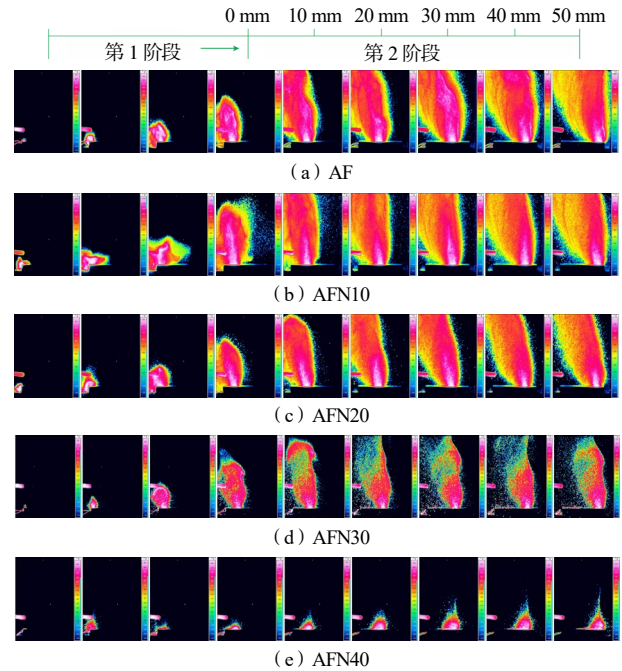


图5 AF和AFN高热剂燃烧过程的火焰温度图像序列
Fig.5 The high-speed thermographic image sequences of the combustion processes of AF and AFN thermites

由图5可见,火焰的自蔓延燃烧过程分为2个阶段:第1个阶段为点火阶段,即从引燃粉体开始至火焰成形;第2阶段为成形后火焰自持蔓延至凹槽另一端的过程。由于第2阶段火焰形状较为稳定,在该阶段中对火焰前端位置与时间的对应关系进行线性拟合,即可得到高热剂的燃烧速率。测试得到AF、AFN10、AFN20、AFN30和AFN40的燃烧速率分别为(0.35±0.05), (0.28±0.03), (0.22±0.03), (0.16±

0.01), (0.04±0.01) m·s⁻¹。由此可见, 随着 Ni 含量增加, AFN 的燃烧速率逐渐降低, 与相对火光亮度的变化规律一致。

高热剂燃烧火焰最高温度随时间变化曲线如图 6 所示。由图 6 可见, 随着 Ni 含量增加, 燃烧火焰最高温度逐渐降低。

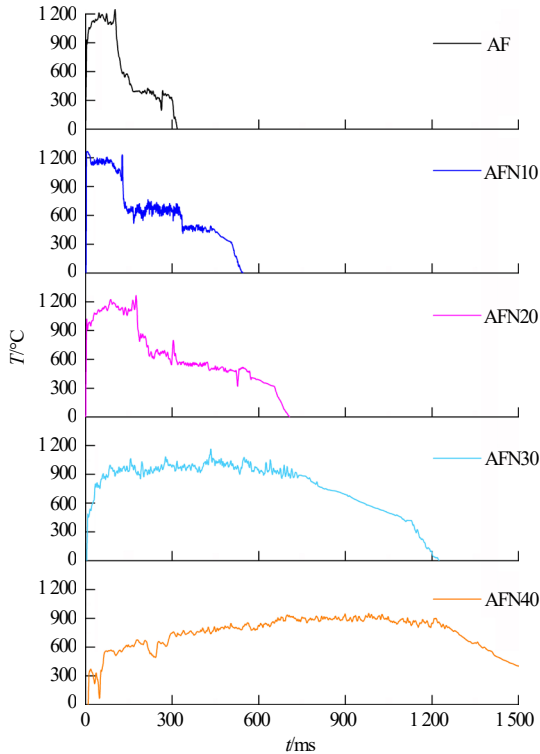


图 6 AF 和 AFN 高热剂的燃烧火焰最高温度随时间变化曲线
Fig.6 Curves of maximum flame temperature of the AF and AFN thermites vs time

2.4 反应压力性能

在自制密闭压力容器(约 220 mL)中测得 AF 和 AFN 的压力—时间曲线, 如图 7 所示。

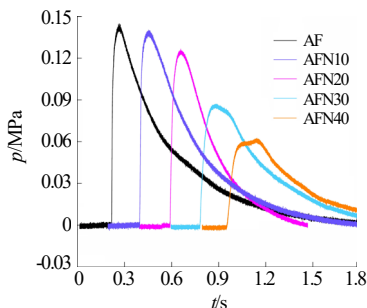


图 7 AF 和 AFN 高热剂的反应压力—时间曲线
Fig.7 The reaction pressure—time curve of AF and AFN thermites

由图 7 可见, 5 条曲线的变化规律一致, 即压力在引燃后迅速上升, 达到最大值后缓慢降低。由压力—时间曲线中可以得到高热剂的 p_{\max} 和 $\Delta p/\Delta t$, 如

表 4 所示。由表 4 可见, 随着 Ni 含量增加, AFN 的 p_{\max} 和 $\Delta p/\Delta t$ 逐渐降低, 与反应热值与燃烧速率规律一致; 而升压时间逐渐增大。

表 4 AF 和 AFN 高热剂的反应压力性能

Tab.4 The reaction pressure performance of the AF and AFN thermites

高热剂	p_{\max}/MPa	升压时间/ms	$\Delta p/\Delta t/(\text{MPa}\cdot\text{s}^{-1})$
AF	0.16±0.01	46.5±3.0	18.8±2.6
AFN10	0.15±0.01	68.5±12.0	8.1±0.9
AFN20	0.12±0.01	79.7±25.3	4.9±1.3
AFN30	0.10±0.01	129.8±37.4	1.9±0.3
AFN40	0.05±0.01	204.3±20.6	1.1±0.5

2.5 反应产物形貌及结构分析

为了分析燃烧反应的机理, 收集了 AF 和 AFN 高热剂在 Ar 气环境中的反应产物。AF 和 AFN 反应产物的 SEM 图像和元素分布如图 8 所示。

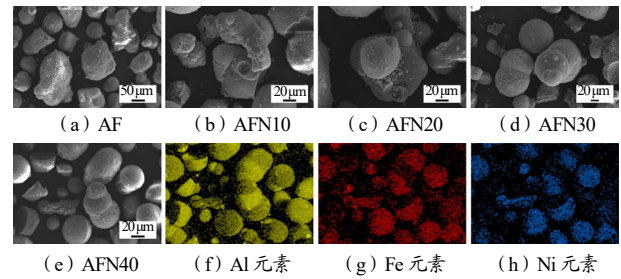


图 8 AF 和 AFN 反应产物的扫描形貌及元素分布图
Fig.8 SEM images and element distribution of the post-combustion products

由图 8 可见, 反应产物多为类球形颗粒, 粒径约为 40~80 μm, 显著大于反应物的粒径, 且元素 Al、Fe 和 Ni 在反应产物颗粒中分布较为均匀。进一步对反应产物进行 XRD 测试, AF 和 AFN 的 XRD 图谱如图 9 所示。由图 9 可见, 反应产物中存在 Al₂O₃、Fe 和 AlNi 的特征峰^[14], 因此推断发生的化学反应方程式如下:

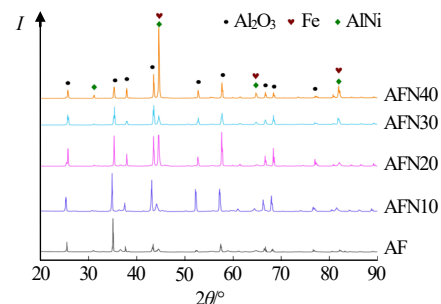
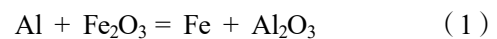


图 9 AF 和 AFN 在氩气下的反应产物 XRD 图谱
Fig.9 The XRD patterns of the post-combustion products of AF and AFN thermites in Ar atmosphere

3 结论

本文通过高能球磨法制备了 Al/Fe₂O₃/Ni 高热剂, 研究了 Ni 含量 (质量分数分别为 10%, 20%, 30%, 40%) 对 AF 高热剂反应热值、自蔓延燃烧性能和反应压力特性的影响规律, 并对反应产物形貌和物相组成进行了分析。得到以下结论: 随 Ni 含量增加, AFN 高热剂的反应热值从 3.5 kJ·g⁻¹ 降低至 2.1 kJ·g⁻¹; AFN 的燃烧速率随着 Ni 含量的增加逐渐降低, 在 0.04 ~ 0.35 m·s⁻¹ 之间; AFN 的压力峰值 (在 0.05 ~ 0.16 MPa 之间) 和升压速率 (在 1.1 ~ 18.8 MPa·s⁻¹ 之间) 随 Ni 含量增加而减小。结果表明, 通过在 AF 中添加 Ni 可以实现高热剂燃烧特性在一定范围内的平稳调控。

参考文献:

- [1] ZHU Z Y, MA B, TANG C M, et al. Molecular dynamic simulation of thermite reaction of Al nanosphere/Fe₂O₃ nanotube [J]. *Physics Letters A*, 2016, 380(1): 194-199.
- [2] ZHANG D, LI X, QIN B, et al. Electrophoretic deposition and characterization of nano-Al/Fe₂O₃ thermites [J]. *Materials Letters*, 2014(120): 224-227.
- [3] LIN L Z, CHENG X L, MA B. Reaction characteristics and iron aluminides products analysis of planar interfacial Al/ α -Fe₂O₃ nanolaminate[J]. *Computational Materials Science*, 2017(127): 29-41.
- [4] HE W, LIU P J, HE G Q, et al. Highly reactive metastable intermixed composites (MICs): preparation and characterization[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(41): 1 870 305.
- [5] WANG J, QU Y, GONG F, et al. A promising strategy to obtain high energy output and combustion properties by self-activation of nano-Al[J]. *Combustion and Flame*, 2019(204): 220-226.
- [6] KABRA S, GHARDE S, GORE P M, et al. Recent trends in nanothermites: fabrication, characteristics and applications[J]. *Nano Express*, 2020, 1(3): 032 001.
- [7] LI S, CHEN J L, GUO T, et al. Comparative investigations of ternary thermite Al/Fe₂O₃/CuO and Al/Fe₂O₃/Bi₂O₃ from pyrolytic, kinetics and combustion behaviors[J]. *Defence Technology*, 2022(26): 180-190.
- [8] PRENTICE D, PANTOYA M, CLAPSADDLE B J J O P C B. Synthesis and performance characterization of a nanocomposite ternary thermite: Al/Fe₂O₃/SiO₂[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2005(43):209 471.
- [9] XIONG K, ZHANG W, WANG Y, et al. The effects of fluoropolymers with optimized contents on reactivity and combustion behavior of Al/MxOy nanocomposites [J]. *Combustion and Flame*, 2023(249): 112 606.
- [10] SHEN L, LI G, LUO Y, et al. Preparation and characterization of Al/B/Fe₂O₃ nanothermites [J]. *Science China Chemistry*, 2014, 57(6): 797-802.
- [11] YANG H, XU C, MAN S, et al. Effects of hollow carbon nanospheres on combustion performance of Al/Fe₂O₃-based nanothermite sticks [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022(918): 165 684.
- [12] MORSI K. Review: reaction synthesis processing of Ni-Al intermetallic materials [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2001, 299(1): 1-15.
- [13] CHEN J, REN W, HU B, et al. Effect of the Ni and NiO interface layer on the energy performance of core/shell CuO/Al systems [J]. *The ACS Journal of Surfaces and Colloids*, 2020, 36(43): 12 858-12 865.
- [14] GHEYBI HASHEMABAD S, ANDO T. Ignition characteristics of hybrid Al-Ni-Fe₂O₃ and Al-Ni-CuO reactive composites fabricated by ultrasonic powder consolidation[J]. *Combustion and Flame*, 2015, 162(4): 1 144-1 152.