

Al/CuO 纳米铝热剂加速老化性能研究

张添畅^{1,2}, 王倩¹, 沈云^{1,2}, 王悦听^{1,2}, 李福伟^{1,2}, 张泽华^{1,2},
程健^{1,2}, 欧阳可儿^{1,2}, 沈瑞琪^{1,2}, 叶迎华^{1,2}

(1.南京理工大学 化学与化工学院, 南京 210094; 2.微纳含能器件工信部重点实验室, 南京 210094)

摘要: **目的** 研究 nAl/CuO 的组分配比和贮存时间对 Al/CuO 纳米铝热剂性能的影响规律。**方法** 采用常用的机械混合方法, 制备当量比 (Φ) 分别为 1.0、1.4、1.8 的 nAl/CuO 纳米铝热剂, 参考 GJB 736.8—90《火工品试验方法 71 °C 试验法》, 在温度为 71 °C 和相对湿度为 40% 的环境条件下, 开展 nAl/CuO 纳米铝热剂加速老化试验。采用 XRD、SEM、燃烧速度测试、点火温度测试和密闭爆发器实验等表征和实验手段, 对老化前后不同当量比的 nAl/CuO 药剂进行分析。**结果** 老化后, 复合体系形貌发生明显变化, 但是组分未发生明显变化。当量比为 1.0、1.4 的 nAl/CuO 复合体系老化 7 d 后, 无法可靠传火; 当量比为 1.0、1.4、1.8 的 nAl/CuO 复合体系, 点火温度分别下降 26.6%、22.6%、19.2%, 燃气的峰值压力分别下降 74.6%、80.8%、62.7%, 升压速率也有明显下降。**结论** 加速老化会明显改变 Al/CuO 纳米铝热剂的性能, 适度提高当量比或 CuO 的含量, 有利于增加 Al/CuO 纳米铝热剂的贮存稳定性, 并且随着贮存时间的增加, 性能最终趋于稳定。

关键词: Al/CuO 纳米铝热剂; 加速老化; 贮存性能; 71 °C 试验法

中图分类号: TJ450

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2022)02-0033-06

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2022.02.006

Study on Accelerated Aging Performance of Al/CuO Nanothermite

ZHANG Tian-chang^{1,2}, WANG Qian¹, SHEN Yun^{1,2}, WANG Yue-ting^{1,2}, LI Fu-wei^{1,2}, ZHANG Ze-hua^{1,2},
CHENG Jian^{1,2}, OU YANG Ke-er^{1,2}, SHEN Rui-qi^{1,2}, YE Ying-hua^{1,2}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094, China;

2. Micro-Nano Energetic Devices Key Laboratory of MIIT, Nanjing 210094, China)

ABSTRACT: To investigate the effect of composition ratio and storage time on the performance of nAl/CuO nano-thermite, Al/CuO nanothermite with equivalent ratio of 1.0, 1.4, 1.8 was prepared by mechanical mixing method. By referring to the 71 °C test method of GJB 736.8—90 explosive device, accelerated aging test of Al/CuO nanothermite was carried out under the environmental conditions of 71 °C and 40% relative humidity. XRD, SEM, burning rate test, ignition temperature test, pressurization and combustion performance were characterized before and after accelerated aging. The results showed that the aging process led to a clear change of the morphology of the composites, but the composition did not change significantly. The flame propagation of composites with equivalent of 1.0, 1.4 could not stabilize after aging for 7 days. The ignition temperature of equivalent of 1.0, 1.4 and 1.8 decreased by 26.6%, 22.6% and 19.2% respectively, and the peak pressure decreased by 74.6%,

收稿日期: 2022-01-25; 修订日期: 2022-02-06

Received: 2022-01-25; Revised: 2022-02-06

作者简介: 张添畅 (1997—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为纳米铝热剂制备及长储性能。

Biography: ZHANG Tian-chang (1997—), Female, Postgraduate, Research focus: nanothermite preparation and performance research.

引文格式: 张添畅, 王倩, 沈云, 等. Al/CuO 纳米铝热剂加速老化性能研究[J]. 装备环境工程, 2022, 19(2): 033-038.

ZHANG Tian-chang, WANG Qian, SHEN Yun, et al. Study on Accelerated Aging Performance of Al/CuO Nanothermite[J]. Equipment Environmental Engineering, 2022, 19(2): 033-038.

80.8% and 62.7%, respectively. Accelerated aging could obviously change the properties of Al/CuO nanothermite. The appropriate increase of equivalent ratio is beneficial to increase the storage stability of Al/CuO nanothermite. With the increase of storage time, the performance finally tends to be stable.

KEY WORDS: Al/CuO nanothermite; accelerated aging; storage performance; 71 °C test method formula

纳米铝热剂是一类由纳米尺度的金属燃料和氧化剂组成的含能材料,能发生快速放热的氧化还原反应^[1]。与传统的微米级含能材料相比,纳米铝热材料具有更高的能量密度和更显著的反应活性。纳米铝热剂目前不仅作为炸药和推进剂中的含能添加剂^[2-3],还广泛应用于气体发生器^[4]、微推进器^[5-6]、纳米焊接^[7-8]和电点火器^[9]等领域。含能材料在长期贮存、运输和使用中,容易受到各种诱发因素和环境条件的影响,致使性能的变化^[10-11]。同时,随着尺度的纳米化,燃料和氧化剂纳米粒子具有很强的活性^[12],使得纳米铝热剂在长期贮存过程中会由于吸湿、氧化等因素^[13],导致性能退化。因此,探究纳米铝热剂在温、湿度环境贮存下的性能变化,对揭示纳米铝热剂的退化机理,采取合适的措施防性能退化,合理预测贮存寿命提供重要理论依据。

目前,国内外有少数学者开展了针对提高纳米铝热剂的贮存性能^[14-15]、老化机理^[16]和在自然环境下储存^[17]性能变化的研究,并且进行贮存寿命预测^[18]。研究表明,燃料与氧化剂配比对铝热体系的化学反应以及燃烧等性能有很大影响,在反应体系中适当增加燃料含量有利于提高反应活性^[19]。为了进一步掌握纳米铝热剂的贮存退化规律,本文通过对不同配比的纳米铝和纳米氧化铜(nAl/CuO)铝热剂开展加速老化试验,以期获得纳米铝和纳米氧化铜配比和贮存时间对纳米铝热剂性能的影响规律。

1 试验

1.1 样品及制备

试验材料:纳米铝粉(Al NPs,平均粒径为100 nm,纯度为99.9%)和纳米氧化铜(CuO NPs,平均粒径为40 nm,纯度为99.9%),购于乃欧纳米科技有限公司。

为了研究组分对比对反应活性的影响,Pantoya等人^[20]提出用当量比 Φ 来表示燃料/氧化剂的比例,见式(1)。

$$\Phi = \frac{(m_F / m_O)_a}{(m_F / m_O)_b} \quad (1)$$

式中: $(m_F/m_O)_a$ 表示实际燃料与氧化剂的质量比; $(m_F/m_O)_b$ 表示燃料与氧化剂在化学计量平衡时的质量比。当 $\Phi < 1$ 时,氧化剂过量,为正氧平衡;当 $\Phi > 1$ 时,燃料过量,为负氧平衡;当 $\Phi = 1$ 时,即为化学计量平衡比。本文采用3个当量比配方(见表1),分别为1.0、1.4、1.8。

表1 Al/CuO 纳米铝热剂配方

Tab.1 Al/CuO nanometer thermite formulation table

Φ	m_{Al}/mg	m_{CuO}/mg	Dispersion solvent (ethanol)/mL
1.0	183.7	816.3	4
1.4	239.5	760.5	
1.8	288.3	711.7	

采用机械混合的方式制备样品。将Al和CuO按照表1中的配比分别加入乙醇(纯度99.9%)溶剂,超声混合30 min后,磁力搅拌24 h,再将其倒入培养皿中静置。待溶剂完全挥发后,将干燥后的药剂用牛角刮刮下,并且通过100目筛过筛,得到当量比分别为1.0、1.4、1.8的样品。

1.2 试验方法

将制备好的药剂等分成3份,置于敞口扁形称量瓶中,然后放于恒温恒湿试验箱(Byes-150L,邦亿精密量仪有限公司)中进行加速老化,设定环境相对湿度为40%,温度为71 °C,待样品冷却至常温后,进行性能测试。当量比为1.0的纳米铝热剂在放置0、7、14、21 d后取出,分别编号为1.0-0、1.0-1、1.0-2、1.0-3,当量比为1.4和1.8的纳米铝热剂编号方式相同,分别为1.4-0、1.4-1、1.4-2、1.4-3和1.8-0、1.8-1、1.8-2、1.8-3。

1.3 性能测试

将纳米铝热剂装入内径2 mm的石英管中,装药密度为1 g/cm³。采用脉冲激光点火的方式点燃Al/CuO纳米铝热剂样品。激发源为Nd:YAG脉冲激光器,激光器波长为1064 nm,脉冲宽度为6.5 ns,脉冲能量为700 V,聚焦到药剂的光斑直径为0.5~1 mm。实验过程中,激光能量通过电源调控,药剂的激光点火和传火过程采用高速摄影仪记录,帧率设为90 000 fps。根据高速摄影采集的照片得到燃烧端面随时间推移的规律,最终拟合得到纳米铝热剂的燃烧速度。

利用密闭爆发器测试Al/CuO纳米铝热剂的爆压和升压速率,以表征样品的产气和增压性能。密闭爆发器的容积为12 mL,测试过程采用恒流(5 A)输出,使用线径为0.25 mm的镍铬点火丝点燃25 mg Al/CuO纳米铝热剂。药剂燃烧形成的压力由安装在密闭爆发器上的压电式压力传感器测试,经信号和数据处理,得到峰值压力和升压速率。

采用快速升温试验(T-Jump, Temperature jump technique^[21])获得纳米铝热剂的点火温度,评估不同

当量比的 Al/CuO 纳米铝热剂在加速老化后的反应活性。通过光电探测器实时监测药剂发火情况, 获得发火时间。测量通电过程中 Pt 丝的电流电压变化情况, 根据 Pt 丝的电阻-温度关系, 计算得出被测药剂发火的瞬时温度。

采用扫描电镜 (SEM)、X 射线衍射仪 (XRD) 对样品进行形貌观察和成分分析。

2 结果与讨论

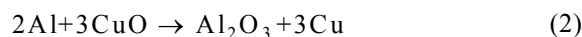
2.1 表面形貌及成分分析

采用扫描电子显微镜 (SEM) 表征 Al/CuO 纳米

铝热剂老化前和贮存 7、14、21 d 时的表面形貌。当量比 $\Phi=1.0$ 的纳米铝热剂老化前后的形貌如图 1 所示。SEM 结果表明, 老化前, CuO 的形貌呈片状或不规则颗粒状, Al 的形貌呈较为规整的球形状。随着加速老化时间的延长, Al 与 CuO 之间的界面逐渐模糊, 颗粒表面不再光滑, 部分区域呈现明显的团聚现象。

采用 X 射线衍射仪 (XRD) 对老化前后样品的物相进行分析, $\Phi=1.8$ 样品的测试结果如图 2 所示。

Al/CuO 纳米铝热剂主要发生的铝热反应为:



还可能存在化学反应:

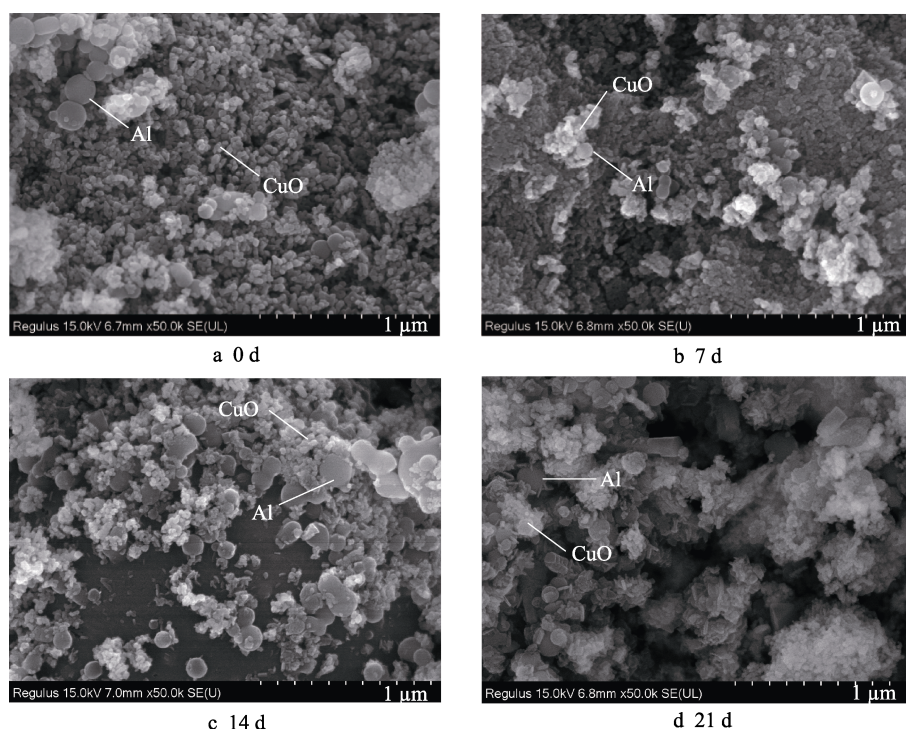


图 1 $\Phi=1.0$ Al/CuO 纳米铝热剂加速老化不同时间的 SEM 形貌

Fig.1 SEM images of $\Phi=1.0$ Al/CuO nanothermite after accelerated aging for different times

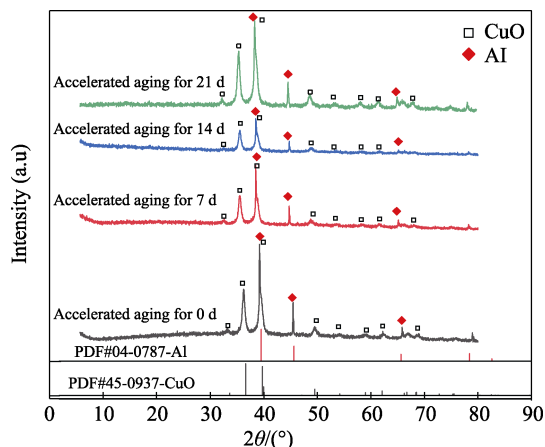


图 2 $\Phi=1.8$ Al/CuO 纳米铝热剂不同加速老化时间的 XRD 结果

Fig.2 XRD results of $\Phi=1.8$ Al/CuO nanothermite with different accelerated aging time

通常 Al 粉表面的 Al_2O_3 呈无定形态状态^[22], 而且含量较少, XRD 难以分析出来, 因此可以通过分析 Cu 或 Cu_2O 的存在来判断是否发生反应。Cu 和 Cu_2O 的最强衍射峰分别是 43.297° 和 36.418° , 在样品检测结果中未出现 Cu 或 Cu_2O 的衍射峰。数据表明, 在相对湿度为 40%、温度为 71°C 下, 加速老化过程中的 Al/CuO 纳米铝热剂未发生明显的铝热反应。

2.2 燃烧速度特性

燃速测试结果见表 2, 其中贮存了 7、14、21 d 的 $\Phi=1.0$ 和 $\Phi=1.4$ Al/CuO 纳米铝热剂在激光激励下, 端面药剂发火, 并产生少量烟雾, 但是燃烧无法持续传递。

传火过程如图 3 所示。 $\Phi=1.8$ 的 Al/CuO 纳米铝热剂老化后, 燃速急剧降低, 燃烧状态由爆燃转变为

表 2 不同当量比 Al/CuO 纳米铝热剂在加速老化不同时间后的燃速

Tab.2 Burning rate of Al/CuO nanothermite with different equivalence ratio after different accelerated aging time

Serial number	Accelerated aging time/d	Burning rate/(m·s ⁻¹)
1.0-0	0	0.095
1.0-1	7	Fail
1.0-2	14	Fail
1.0-3	21	Fail
1.4-0	0	256.2
1.4-1	7	Fail
1.4-2	14	Fail
1.4-3	21	Fail
1.8-0	0	249.36
1.8-1	7	0.072
1.8-2	14	0.063
1.8-3	21	Fail

缓燃。加速老化 21 d 后, 无法可靠传火。其中, 未经过老化的 1.8-0 药剂的燃速为 249.36 m/s; 老化 7 d 后, 1.8-1 样品的燃速为 0.072 m/s; 老化 14 d 的 1.8-2 样品, 燃速为 0.063 m/s。结果表明, 相同当量比的纳米铝热剂在加速老化后, 燃速先骤降, 随着老化时间的延长, 燃速下降缓慢, 直至药剂无法实现可靠传火。

2.3 产气和增压性能

通过密闭爆发器试验, 利用压力传感器测试不同当量比的 Al/CuO 纳米铝热剂在老化不同时间后的压力参数, 来分析其产气和增压的做功能力。为了减小偶然误差, 每组样品重复实验不少于 3 次, 实验数据结果见表 3。

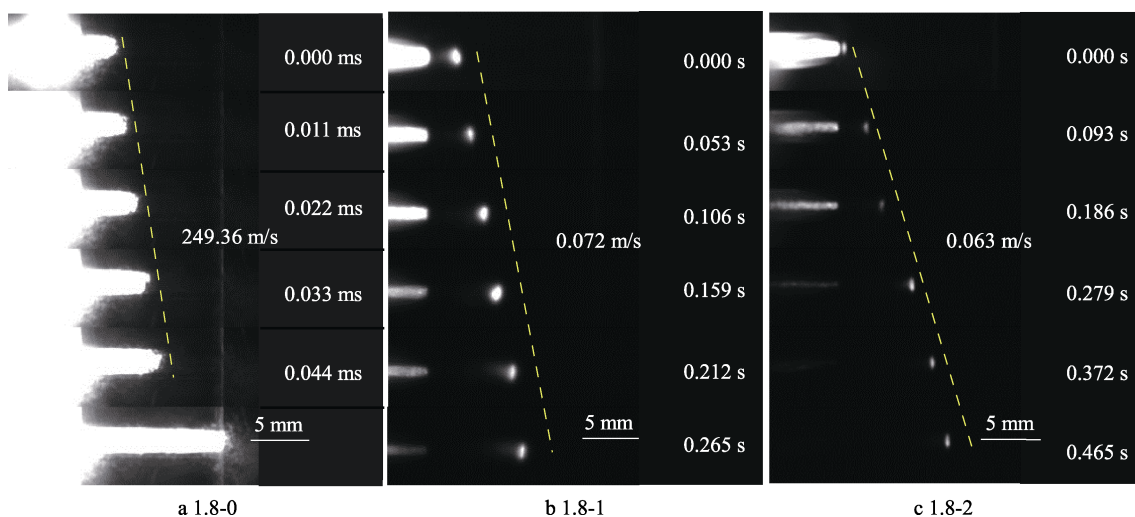


图 3 Al/CuO 纳米铝热剂在微细石英管中燃烧传播以及端面位移变化

Fig.3 Al/CuO nanothermite combustion propagation and end-face displacement change in micro-quartz tubes

表 3 不同当量比 Al/CuO 纳米铝热剂在加速老化不同时间后燃烧压力的测试结果

Tab.3 Test results of combustion pressure after accelerated aging of Al/CuO nanothermite with different equivalence ratio for different time

Serial number	Accelerated aging time/d	Maxium pressure/kPa	Pressurization rate/(kPa·μs ⁻¹)
1.0-0	0	221.90	0.10
1.0-1	7	56.44	0.13
1.0-2	14	93.31	0.05
1.0-3	21	Fail	Fail
1.4-0	0	637.61	15.94
1.4-1	7	122.34	0.27
1.4-2	14	115.20	0.18
1.4-3	21	109.63	0.19
1.8-0	0	836.00	20.27
1.8-1	7	311.69	1.91
1.8-2	14	259.80	1.61
1.8-3	21	204.90	0.89

未经加速老化时, 1.0-0、1.4-0、1.8-0 的峰值压力分别为 221.9、637.6、836.0 kPa。从表 3 可以得出, 随着当量比的增加, 峰值压力随之增高, 1.8-0 的峰值压力比 1.4-0 和 1.0-0 分别高 198.39、614.10 kPa。3 组不同当量比的 Al/CuO 纳米铝热剂在贮存 7 d 后, 峰值压力分别下降 74.6%、80.8%、62.7%。贮存 14、21 d 后, 降低趋势明显减缓, 其中 1.0-3 由于 Al 含量较少, 老化时间长, 产气能力过弱, 压力传感器未能采集到信号。由此可知, 在一定范围内, 提高铝热剂的当量比, 可以提高 Al/CuO 纳米铝热剂的增压性能和贮存稳定性。另外, 随着贮存时间的增加, $\Phi=1.4$ 和 $\Phi=1.8$ 铝热剂的峰值压力不断减小, 最终同样趋于稳定。分析认为, 随着老化的加剧, Al 纳米颗粒表面的氧化层厚度逐渐增加, 最终氧化层厚度趋于恒定。

由表 3 可以看出, 未经过加速老化的 3 个当量比样品的升压速率分别为 0.1、15.94、20.27 kPa/μs, 在

相同的加速老化时间下,当量比越大,升压速率越大。由此可知,加速老化会导致 Al/CuO 纳米铝热剂的反应速率明显降低。贮存 7 d 后, $\Phi=1.4$ 、 $\Phi=1.8$ 样品的升压速率分别下降 98.3%、90.6%, $\Phi=1.0$ 样品略有上升。可能是因为表层活性铝粉被老化后,随着贮存时间的增长,纳米 Al 和纳米 CuO 存在团聚现象,增大了物相间接触面积,有利于反应的快速进行。同时,Al 粉含量少,被氧化的 Al 粉在体系中占比更少,随着未老化 Al 颗粒与 CuO 颗粒更充分地接触,升压速率小幅提高。

2.4 T-jump 快速升温点火特性

在 T-jump 快速升温实验中,纳米铝热剂在 Pt 丝发热的作用下发火。实验中,典型的 Pt 丝电阻、温度和光电信号变化曲线如图 4 所示。

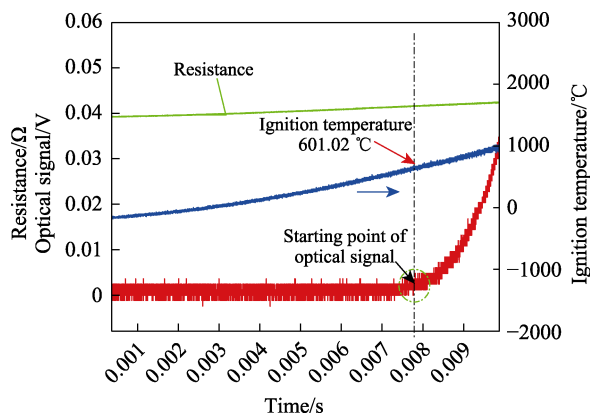


图 4 1.4-1 Al/CuO 纳米铝热剂的点火温度
Fig.4 Ignition temperature of 1.4-1Al/CuO nanothermite

Al/CuO 纳米铝热剂加速老化不同时间的点火温度见表 4。由表 4 可知,老化后,纳米铝热剂的点火温度降低,分析是随着贮存时间的增长,纳米 CuO 与 Al 的接触更加充分,使两种组分混合得更加均匀。这与 SEM 图结果相吻合,点火更加容易,所以点火

表 4 Al/CuO 纳米铝热剂不同加速老化时间的点火温度
Tab.4 Ignition temperature of Al/CuO nanothermite at different accelerated aging time

Samples	Accelerated aging time/d	Ignition temperature/°C
1.0-0	0	1086.02
1.0-1	7	797.68
1.0-2	14	682.23
1.0-3	21	729.77
1.4-0	0	776.04
1.4-1	7	601.02
1.4-2	14	591.99
1.4-3	21	608.94
1.8-0	0	796.55
1.8-1	7	643.18
1.8-2	14	581.07
1.8-3	21	550.65

温度降低。1.0-1 的点火温度为 1086.02 °C,远高于 1.4-0、1.8-0。由此可知,随着当量比的增加,点火温度整体呈下降趋势。原因是,活性铝粉含量不断增加,点传火能力增强,因此点火温度下降。此外, $\Phi=1.0$ 、 $\Phi=1.4$ 、 $\Phi=1.8$ 样品加速老化 7 d 后,点火温度分别下降了 26.6%、22.6%、19.2%。由此可以说明,当量比越大,老化后点火性能越稳定。

3 结论

综上所述,本研究通过形貌分析、成分分析和反应性能测试,对不同配比的 Al/CuO 纳米铝热剂加速老化前后的燃烧速度、产气增压特性、快速升温点火特性进行了研究和分析。

一方面,随着当量比的增大,复合体系密闭燃烧峰值压力增大,升压速率增高,并且点火温度降低,其中未老化 $\Phi=1.8$ Al/CuO 纳米铝热剂的峰值压力比 $\Phi=1.0$ 高出 614.1 kPa,升压速率高出 20.17 kPa/ μ s,点火温度下降 289.47 °C。

另一方面,由 71 °C 试验法^[23],推算出 71 °C 下加速老化 7、14、21 d 后,相当于常温 (21 °C) 下贮存 2.75、5.5、8.25 a。 $\Phi=1.0$ 和 $\Phi=1.4$ 的 nAl/CuO 在常温下贮存 2.75 a 后,就会导致传火可靠性下降,甚至无法传火, $\Phi=1.8$ 的 nAl/CuO 在 8.25 a 后无法传火。

Al/CuO 纳米铝热剂的峰值压力和升压速率随储存时间的增加而降低。复合体系的点火温度随贮存时间的延长先降低、后稳定。在相对湿度为 40%、温度为 71 °C 条件下,随着加速老化时间的延长,Al/CuO 纳米铝热剂的表现形貌发生明显变化,表面不再光滑,组分之间融合更充分,但其主要成分基本没有改变。总之,在一定范围内,Al/CuO 纳米铝热剂的当量比越大,老化贮存后性能越好,高温下的加速老化对纳米铝热剂的性能有明显影响,但是随着贮存时间继续延长,性能最终会趋于稳定。

参考文献:

[1] PANTOYA M L, SON S F, DANEN W C, et al. Characterization of Metastable Intermolecular Composites[M]. Washington, DC: American Chemical Society, 2005: 227-240.

[2] YAN Shi, JIAN Guo-qiang, ZACHARIAH M R. Electrospun Nanofiber-Based Thermite Textiles and Their Reactive Properties[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2012, 4(12): 6432-6435.

[3] BEZMELNITSYN A, THIRUVENGADATHAN R, BARIZUDDIN S, et al. Modified Nanoenergetic Composites with Tunable Combustion Characteristics for Propellant Applications[J]. Propellants, Explosives, Pyro-

- technics, 2010, 35(4): 384-394.
- [4] JIAN Guo-qiang, LIU Lu, ZACHARIAH M R. Facile Aerosol Route to Hollow CuO Spheres and Its Superior Performance as an Oxidizer in Nanoenergetic Gas Generators[J]. *Advanced Functional Materials*, 2013, 23(10): 1341-1346.
- [5] 王成玲. MEMS 数字固体微推进器的制备与性能研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2014.
WANG Cheng-ling. Study on the Fabrication and Properties of MEMS Digital Solid Micro Thruster System[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2014.
- [6] 汝承博, 王飞, 许建兵, 等. 静电喷射纳米铝热剂的微推进性能[J]. *含能材料*, 2016, 24(12): 1136-1144.
RU Cheng-bo, WANG Fei, XU Jian-bing, et al. Micro-propulsion Characteristics of Nanothermites Prepared by Electrospray[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2016, 24(12): 1136-1144.
- [7] ROSSI C, ESTÈVE A, VASHISHTA P. Nanoscale Energetic Materials[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2010, 71(2): 57-58.
- [8] DREIZIN E L. Metal-Based Reactive Nanomaterials[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2009, 35(2): 141-167.
- [9] SANDERS V E, ASAY B W, FOLEY T J, et al. Reaction Propagation of Four Nanoscale Energetic Composites (Al/MoO₃, Al/WO₃, Al/CuO, and Al/Bi₂O₃)[J]. *Journal of Propulsion and Power*, 2007, 23(4): 707-714.
- [10] PISHARATH S, ZHANG Fan, ANG H G. Influence of Passivation on Ageing of Nano-Aluminum: Heat Flux Calorimetry and Microstructural Studies[J]. *Thermochimica Acta*, 2016, 635: 59-69.
- [11] 宫正, 涂小珍, 曾贵玉, 等. 纳米 TATB 炸药贮存老化机理[J]. *含能材料*, 2021, 29(3): 234-240.
GONG Zheng, TU Xiao-zhen, ZENG Gui-yu, et al. Aging Mechanism of Nano TATB Explosive during Storage[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2021, 29(3): 234-240.
- [12] LABOUREUR D, GLABEKE G, GOURIET J B. Aging Behavior of Aluminum Nanopowders: Accelerated Aging Experiments and Modeling of the Influence of Temperature and Humidity on the Aluminum Content[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2021, 23(5): 1-12.
- [13] 王敬凯, 陈捷, 睢贺良, 等. 微纳米铝粉的氧化动力学研究进展[J]. *含能材料*, 2021, 29(3): 251-266.
- WANG Jing-kai, CHEN Jie, SUI He-liang, et al. Review on Micro-Nano Aluminum Oxidation Kinetics[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2021, 29(3): 251-266.
- [14] PARK K, RAI A, ZACHARIAH M R. Characterizing the Coating and Size-Resolved Oxidative Stability of Carbon-Coated Aluminum Nanoparticles by Single-Particle Mass-Spectrometry[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2006, 8(3-4): 455-464.
- [15] MA Guo-fu, MA Zhen-hong, ZHANG Zhi-fang, et al. Synthesis and Catalytic Properties of Mesoporous Alumina Supported Aluminium Chloride with Controllable Morphology, Structure and Component[J]. *Journal of Porous Materials*, 2012, 19(5): 597-604.
- [16] NIE Hong-qi, CHAN H Y, PISHARATH S, et al. Combustion Characteristic and Aging Behavior of Bimetal Thermite Powders[J]. *Defence Technology*, 2021, 17(3): 755-762.
- [17] WANG Cheng-ai, XU Jian-bing, SHEN Yun, et al. Thermodynamics and Performance of Al/CuO Nanothermite with Different Storage Time[J]. *Defence Technology*, 2021, 17(3): 741-747.
- [18] WU Tao, LAHINER G, TENAILLEAU C, et al. Unexpected Enhanced Reactivity of Aluminized Nanothermites by Accelerated Aging[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 418: 129432.
- [19] 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.
- [20] PANTOYA M L, LEVITAS V I, GRANIER J 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.
- [21] JIAN Guo-qiang, ZHOU Lei, PIEKIEL N W, et al. Low Effective Activation Energies for Oxygen Release from Metal Oxides: Evidence for Mass-Transfer Limits at High Heating Rates[J]. *ChemPhysChem*, 2014, 15(8): 1666-1672.
- [22] TRUNOV M A, SCHOENITZ M, DREIZIN E L. Effect of Polymorphic Phase Transformations in Alumina Layer on Ignition of Aluminium Particles[J]. *Combustion Theory and Modelling*, 2006, 10(4): 603-623.
- [23] GJB 736.8—90, 火工品试验方法 71℃试验法[S].
GJB 736.8—90, Initiating Explosive Device Method of the Test at 71℃[S].