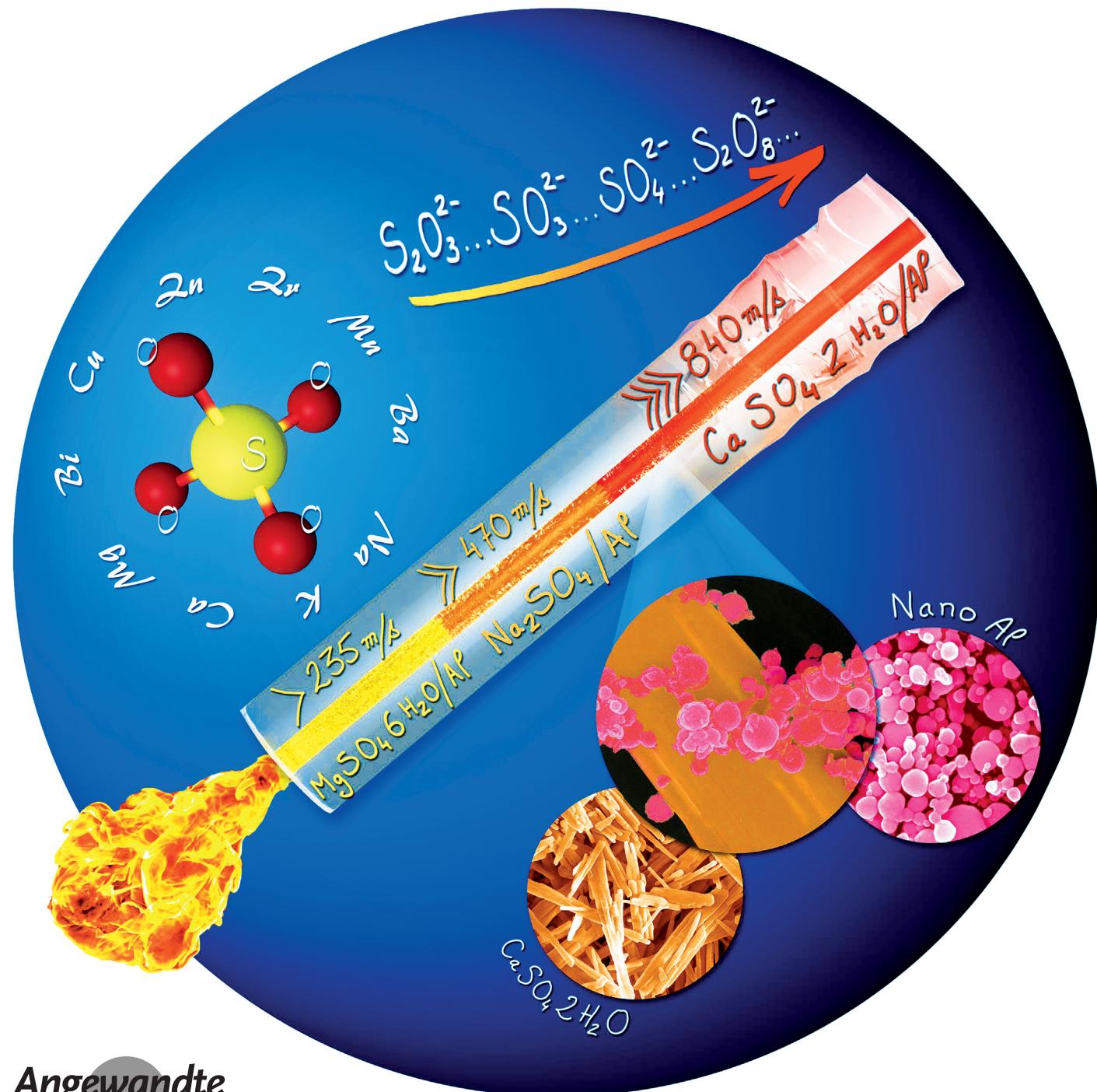


Nanothermite auf Sulfat-Basis: ein weites Feld metastabiler Kompositmaterialien**

*Marc Comet, Geoffrey Vidick, Fabien Schnell, Yves Suma, Bernard Baps und Denis Spitzer**



Abstract: In dieser Arbeit wurden Metallsulfate ($Me = Ba, Bi, Ca, Cu, Mg, Mn, Na, Zn, Zr$) als Oxidationsmittel in reaktiven Mischungen mit Al-Nanopulvern umgesetzt. Die resultierenden neuen Arten dieser Nanothermiten zeigen im Vergleich zu konventionellen Al/Metallocid-Mischungen ($1.5\text{--}4.8 \text{ kJ g}^{-1}$) besonders hohe Reaktionswärmen, ($4\text{--}6 \text{ kJ g}^{-1}$), verbunden mit attraktiven Zersetzungsgeschwindigkeiten innerhalb einer gemeinsamen Größenordnung ($200\text{--}840 \text{ ms}^{-1}$ gegenüber $100\text{--}2500 \text{ ms}^{-1}$ für die konventionellen Mischungen). Die dargestellten Gemische erwiesen sich als extrem unempfindlich gegenüber Reibung, was eine einfache und sichere Handhabung der Materialien ermöglicht. Das Hydratwasser des Sulfats erhöht die Reaktionswärme und beeinflusst signifikant die Empfindlichkeit gegenüber elektrostatischer Entladung und Stößen (Schlagempfindlichkeit). Die Reaktion von Al mit Wasser ist dabei leichter zu initiieren als die mit Sulfat. Dies führt zu zwei möglichen Zersetzungsmodi für Proben, die einer offenen Flamme ausgesetzt sind. Pyrotechnische Eigenschaften der Sulfate konnten auch für andere Schwefel-Sauerstoff-Verbindungen ($SO_3^{2-}, S_2O_3^{2-}, S_2O_8^{2-}$) gezeigt werden. Dies öffnet ein weites Feld an neuen, metastabilen Kompositmaterialien.

Hans Goldschmidt vermengte Ende des 19. Jahrhunderts reduzierendes Metallpulver mit Metallociden und Sulfiden und stellte so die erste „Thermit“-Komposition her.^[1] Die klassische Bedeutung des Wortes „Thermit“ kann dabei auf pyrotechnische Gemische ausgeweitet werden, welche signifikante Mengen von Metall-basierten Verbindungen als reaktive Spezies aufweisen. Interessanterweise fällt die Entdeckung der Klasse der Thermite mit der aufkommenden industriellen elektrolytischen Reduzierung zeitlich zusammen. Im Anschluss wurden diese Prozesse genutzt, um starke metallische Reduktionsmittel wie Aluminium, Calcium oder Magnesium herzustellen. Im folgenden Jahrhundert wurden Thermite hauptsächlich eingesetzt, um Schweißarbeiten durchzuführen und diverse Pyrotechniken umzusetzen. Mitte der 1990er Jahre gelang dann auf diesem Gebiet in den Los Alamos National Laboratories (USA) der Durchbruch mit den sogenannten metastabilen Kompositmaterialien (metastable interstitial composites, MICs) – diese bestanden aus Al und oxidischen Nanopartikeln.^[2] Seit dieser Zeit wurden die

besonderen Eigenschaften von Nanohermiten in einer stetig steigenden Anzahl von Publikationen herausgestellt und stießen die Türe zu einem breiten Spektrum an Anwendungen auf. Darüber hinaus führten sie zu einem attraktiven Konzept der sogenannten smarten Pyrotechnik.

Die Hauptwesensmerkmale der Nanohermiten sind: 1) eine höhere Sensibilität hinsichtlich der Entzündung, 2) geringere Empfindlichkeitswerte (vor allem hinsichtlich Reibung und elektrostatischer Entladung), 3) kleine Schüttgewichte, 4) hohe Übertragungsraten durch einen Konvektionsmechanismus und 5) hohe Reaktanzleistung. Bisher wurden Al-Nanopulver mit einer typischen Partikelgrößenverteilung zwischen 20 und 200 nm intensiv untersucht.^[3] Die starke Reaktivität der Al-Nanopartikel kommt dabei von dem abrupten Aufbruch der Kern-Hülle-Struktur – im Einklang mit der Theorie der Schmelz-Dispersion von Aluminium nach Levitas.^[4] Die zusätzliche Verwendung von Brennstoffen wie rotem Phosphor oder Bor führt zu Nanohermiten mit guten, wenn auch kleineren Reaktivitäten aufgrund von heterogenen Gas/Feststoff- und Oberflächenreaktionen.^[5]

Zusätzlich gelten MICs aufgrund ihrer kurzen Verzögerungszeiten hinsichtlich der Initiierung und der schnellen Propagationszeiten als ideale Kandidaten für viele pyrotechnische Anwendungen. Beispiele geben in diesem Zusammenhang pyrotechnische Aktoren für die Projektil-Lenkung.^[6] Darüber hinaus liefert die Verbrennung von MICs große Mengen an hochenergetischen Partikeln und Tropfen. Diese sind wiederum von großem Interesse für Zusammensetzungen, die in bleifreien Munitionszündern verwendet werden können.^[7] Letztlich zeigen hochreaktive MICs, wie hybride n-CuO/n-Al-Nanokompositionen, ein hohes Potential, um Sekundärsprengstoffe zu zünden. Dabei soll das universelle, jedoch problematische (stark toxische), Bleiazid ersetzt werden.^[8] Trotz dieser weiten Anwendungspalette wird der Einsatz der MICs durch extrem niedrige Empfindlichkeitswerte limitiert, die oftmals unter 5 N für Reibung und unter 0.14 mJ für elektrostatische Entladung liegen.

Die wichtigsten Metallocide, die in Nanohermiten verwendet werden können, wurden von Fischer^[9] erwähnt und sind in Abhängigkeit der berechneten thermochemischen Eigenschaften der Thermit-Verbindungen gelistet, in denen sie als Oxidationsmittel verwendet werden. Unter zahlreichen potentiellen Kompositionen stehen alumothermische Reaktionen mit Fe_2O_3 , MoO_3 , CuO und Bi_2O_3 im Fokus.^[10] Um die Reaktivität der Gemische weiter anzuheben, wurde erst kürzlich auch von eher unkonventionellen, oxidierenden Substanzen wie $AgIO_3$, I_2O_5 und $KMnO_4$ berichtet.^[11]

Die Gibbs-Standardsbildungsenthalpie von sauerstoffhaltigen Anionen, die in energetischen Kompositionen genutzt werden, ist leicht negativ und teilweise sogar positiv in Lösung: Sie beträgt für ClO_3^- , ClO_4^- und BrO_3^- entsprechend -8.0 , -8.5 bzw. $+18.6 \text{ kJ mol}^{-1}$.^[12] Umgekehrt sind sauerstoffhaltige Anionen mit einer niedrigen Gibbs-Energie (zu nennen ist an dieser Stelle beispielsweise das PO_4^{3-} mit $-1018.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ oder das SO_4^{2-} mit $-744.5 \text{ kJ mol}^{-1}$) nur bedingt für energetische Materialien einsetzbar. Außerdem hemmt die Mischung von Ammoniumsulfat mit Ammoniumnitrat in einem Verhältnis von über 40 Gew.-% eine Detonation. Die tragische Explosion des Oppauer Stick-

[*] Dr. M. Comet, Dr. G. Vidick, F. Schnell, Y. Suma, B. Baps, Dr. D. Spitzer
NS3E-ISL-CNRS-Unistra (Nanomatériaux pour les Systèmes Sous Sollicitations Extrêmes) UMR 3208
Deutsch-Französisches Forschungsinstitut Saint-Louis
5 rue du Général Cassagnou, B.P. 70034
68301 Saint-Louis Cedex (Frankreich)
E-Mail: denis.spitzer@isl.eu

[**] Wir danken Martin Klaumünzer für die Übersetzung ins Deutsche. Diese Arbeit wurde unterstützt von der Walloon Region (Belgien), der Direction Générale de l'Armement (DGA, Frankreich), der French National Research Agency (ANR) im Rahmen des SUPREMATIE Projekts und dem Bundesamt für Ausrüstung, Informationstechnik und Nutzung der Bundeswehr (BAAINBw, Deutschland).

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201410634> zu finden.

stoffwerkes im Jahre 1921 wurde eben letztlich durch mangelndes $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ in einem Silo ausgelöst, was zur Massendetonation des Nitrats während Säuberungs- und Förderungsarbeiten führte.

Trotz dieser ungünstigen thermodynamischen Eigenschaften können Sulfate in der Pyrotechnik eingesetzt werden. Zum Beispiel patentierte Olander die Herstellung von brennbaren Kompositionen aus Ca- und Mg-Sulfat-Mischungen mit Al-Pulvern.^[13] Der Einsatz hoch hydratisierter Salze, darunter Sulfate als Quellen für „festes“, gebundenes Wasser, für Wasser/Metall-Reaktionen, wurde zunächst von Fitzpatrick und jüngst von Schroder vorgeschlagen. Letzterer benutzte für diesen Zweck Nano-Al als Brennstoff.^[14] Die Verbrennung von grobkörnigen Aluminium/Binder($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Gips)-Kompositionen verläuft üblicherweise mit einigen cm s^{-1} .

Es wurde erwähnt, dass einige Metallsulfate als Farbgeber in pyrotechnischen Kompositionen genutzt werden können.^[15] Beispielsweise ergeben Barium-, Calcium-, Natrium- und Strontiumsulfate die jeweiligen folgenden Flammenfarben: grün, rot-orange, gelb und rot, wenn diese in entsprechende pyrotechnische Anwendungen eingebracht werden. Interessanterweise fügen die Autoren an, dass Sulfate und Oxide oftmals als Hochtemperatur-Oxidationsmittel in Gegenwart von reaktiven metallischen Brennstoffen agieren. Darüber hinaus berichten die Autoren, dass Blitzreaktionen von Aluminium mit Kalium- und Bariumsulfaten für das Glitzern der Verbrennung verantwortlich sind. Diese Blitzreaktionen finden zunächst während konsekutiver Oberflächen- und sogenannter „Spritzel“-Reaktionsstufen statt.^[15]

Wir haben hier die reaktiven Eigenschaften einer neuen Familie von Nanothermiten auf der Basis von Aluminium-Nanopartikeln ($\approx 100 \text{ nm}$) mit metallischen nano- und mikropartikulären Sulfaten (Ba-, Bi-, Ca-, Cu-, Mg-, Mn-, Na-, Zn-, Zr-) untersucht. Diese Materialien weisen im Vergleich zu herkömmlichen Al/Oxid-basierten Nanothermitkompositionen ($1.5\text{--}4.8 \text{ kJ g}^{-1}$) hohe Reaktionswärmen ($4\text{--}6 \text{ kJ g}^{-1}$) und höhere Reaktionsgeschwindigkeiten ($200\text{--}840 \text{ m s}^{-1}$ gegenüber $100\text{--}2500 \text{ m s}^{-1}$) auf. Im Gegensatz zu konventionellen Oxid-basierten MICs sind Sulfat-basierte Nanothermiten unempfindlich gegenüber Reibung mit mittleren Werten über 360 N . Auch gegen elektrostatische Entladungen (ESD) zeigen die erwähnten Materialien insgesamt eine geringere Sensibilität. Auf Sulfat basierende Nanothermiten sind daher bei ähnlichen Leistungen wesentlich leichter handhabbar als traditionelle MICs. Einmal-Tests mit weiteren Schwefeloxid-anionen (SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) haben gezeigt, dass sich die mit Sulfaten erzielten Ergebnisse wahrscheinlich auf die meisten SO_x^{y-} -basierten Salze übertragen lassen.

Um die ideale Stöchiometrie für n-Al/Sulfat-Mischungen herauszufinden, wurde die Entwicklung der Reaktionswärmen (Q_R) mittels systematischer Kalorimetriemessungen in Abhängigkeit des Aluminiumgehalts (X_{Al}) aufgezeichnet. Innerhalb des Kompositionsbereichs, nahe der optimalen Stöchiometrie ($\pm 20 \text{ Gew.-\%}$), variiert Q_{exp} nach einer Parabel-Gleichung mit $A_i X_{\text{Al}}^2 + B_i X_{\text{Al}} + C_i$. Die entsprechenden Koeffizienten sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Die höchste Reaktionswärme (Q_{Max}) und der zugehörige optimierte Al-

Tabelle 1: Koeffizienten der experimentell ermittelten Gleichung für die Reaktionswärmen und optimierte Reaktionsparameter.

Sulfate	A	B	C	Q_{Max} [kJ g^{-1}]	$X_{\text{Al/Max}}$ [Gew.-\%]
$\text{Ba}(\text{SO}_4)$	-1.5673	150.74	-279.71	3.34	48.1
$\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$	-3.2917	294.56	-1662.7	4.93	44.7
$\text{Ca}(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-3.3616	347.54	-3816	5.17	51.7
$\text{Cu}(\text{SO}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	-3.5182	360.75	-3349.2	5.90	51.3
$\text{Mg}(\text{SO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-4.1926	456.27	-6813.4	5.60	54.4
$\text{Na}_2(\text{SO}_4)$	-1.4617	145.59	467.42	4.09	49.8
$\text{Zn}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	-3.0188	309.71	-2700.7	5.24	51.3

minumgehalt ($X_{\text{Al/Max}}$) wurden mittels dieser experimentell-basierten Berechnungen differenziert. Der Q_R -Wert für Kompositionen aus hydratisierten Sulfaten ist ebenso wie der für Sulfate mit Metallen, die in konventionellen Al/Oxid-Thermitkompositionen in den elementaren Zustand reduziert werden können (Bi, Cu), höher.

Die Analyse der Zersetzungsgeschwindigkeiten mittels Röntgenbeugung (XRD) ergab, dass deren Zusammensetzung von der Natur des Sulfats und dem Aluminiumgehalt der Komposition abhängt. Für Na- und Mg-Sulfate wird systematisch die Bildung von Aluminaten detektiert. Im Fall von Ca-Sulfaten führt ein Anstieg des Al-Inhaltes zuerst zur Dehydrierung, dann zur Bildung von Aluminaten und schließlich zu Calciumsulfid. Das BaSO_4 verhält sich, bis auf den Schritt der Dehydrierung, in diesem Zusammenhang ähnlich. Im Falle von Bi, Cu und Mn bildet sich systematisch das metallische Sulfid. Ein Überschuss an Aluminium reduziert das jeweilige Sulfid in das entsprechende Metall (im Fall des Bi) oder in eine Al-Legierung (im Fall des Cu).

Die konstanten Zersetzungsgeschwindigkeiten der optimierten Kompositionen in Tabelle 2, die am Ende des Begrenzungsrohres gemessen wurden, sind typischerweise in der gleichen Größenordnung mit den Thermiten aus oxidischen Nanopartikeln ($300\text{--}2500 \text{ m s}^{-1}$). Um das reaktive Potential der Sulfat-basierten Nanothermiten in Vergleich mit einem konventionellen energetischen Material zu setzen, wurde Schweizer Schwarzpulver No.1 eingesetzt. Dieses kommerziell erhältliche Material zersetzt sich zunächst langsam (0.056 m s^{-1}), propagiert dann etwas schneller, jedoch letztlich auch nur mit 100 m s^{-1} am Rohrende.

Weiter kann erwähnt werden, dass die Geschwindigkeiten der Zersetzungsgeschwindigkeiten der Sulfat-basierten Nanothermiten in

Tabelle 2: Zersetzungsgeschwindigkeiten [m s^{-1}] der optimierten Kompositionen in Röhren, mit den zugehörigen Prozentwerten der Porosität [%] in Klammern.^[a]

Präparat/ Packungsdichte	PM/LP	PP an n-Al/LP	PP an n-Al/CP
$\text{Ba}(\text{SO}_4)$	321 ± 56 (82.5)	n.b.	n.b.
$\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$	424 ± 52 (81.9)	n.b.	n.b.
$\text{Ca}(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	724 ± 52 (86.0)	843 ± 83 (90.8)	746 ± 45 (80.1)
$\text{Cu}(\text{SO}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	512 ± 69 (77.2)	831 ± 110 (82.0)	244 ± 44 (67.2)
$\text{Mg}(\text{SO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	n.b.	236 ± 41 (79.7)	n.b.
$\text{Na}_2(\text{SO}_4)$	351 ± 45 (81.4)	470 ± 62 (87.7)	202 ± 34 (78.2)

[a] PM: physikalische Vermischung, PP: Ausfällung; lose und komprimierte Pulver (LP, CP). n.b. = nicht bestimmt.

einer ähnlichen Weise variieren, wie das für ihre Reaktionswärmen der Fall ist. Mit der Porosität steigt ebenfalls die Geschwindigkeit an. Dies korreliert mit einem konvektiven Übertragungsmechanismus.^[16] Die höchsten Geschwindigkeiten werden mit Sulfaten erreicht, die eine mittlere Anzahl an Wassermolekülen aufweisen (Tabelle 2). Die Porosität von Materialien auf der Basis von $\text{Ca}(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wird aufgrund der nadeligen Struktur der $\text{Ca}(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Partikel weniger von der Verdichtung der Probe beeinflusst, als die der anderen Materialien (Abbildung 1, A1). Dabei werden die $\text{Ca}(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Nadeln von n-Al-Partikeln bedeckt (A2–A3).

Reine Sulfate, hergestellt durch Fällung, zeigen nadel-(Ca, A1), plättchen- (Cu, B1) und Ziegel-artige (Mg, C1) Morphologien. Die Sulfatphase ist innerhalb der Kompositmaterialien aus der Fällung in Gegenwart von n-Al-Partikeln (PP) homogener im Volumen verteilt, als im Falle des Materials auf Basis von Ca. Kupfersulfat wird innerhalb der interpartikulären Porosität des n-Al-Pulvers gebildet (B2–B3), während Magnesiumsulfat sich eher an der Oberfläche der Al-Nanopartikel (B2–B3) und größerer (μm) Partikel bildet (B2). Diese Arten der Morphologie erklären die niedrigere Porosität durch Kompression und die ermittelte Verringerung der Zersetzungsgeschwindigkeit.

Die Zersetzung von n-Al/ $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ während fortlaufender Erhitzung ist repräsentativ für das Verhalten von Sulfat-basierten Nanothermiten. In vorliegendem Fall wird der erste Gewichtsverlust zwischen 85 und 120°C mit der Entfernung von Hydratwasser erklärt (Abbildung 2). Al-Nanopartikel oxidieren in zwei aufeinanderfolgenden Teilschritten, entsprechend: 1) der elementaren Oxidation von Al (480–660°C), ausgelöst durch die Diffusion von Sauerstoff durch die Al_2O_3 -Hülle zum elementaren Al-Kern, und 2) der Oxidation von flüssigem Al, welches durch Risse in der Hülle diffundiert, ausgelöst durch die expandierende Schmelze

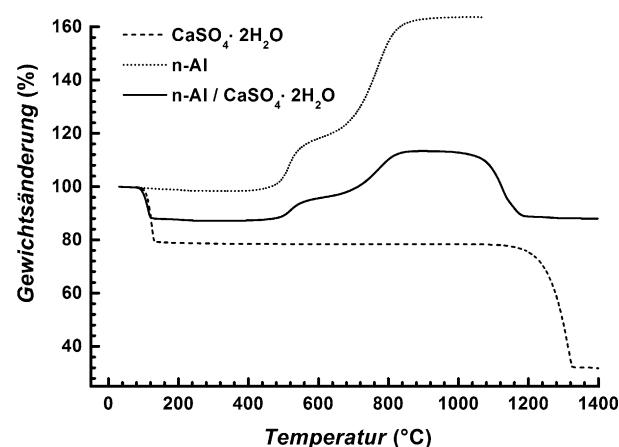


Abbildung 2. Thermogravimetrische Analyse der langsamen Zersetzung des n-Al/ $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Kompositmaterials.

(660–870°C). In Abhängigkeit der Natur des Metallions findet die Sulfatzersetzung bei höheren Temperaturen statt. Erwähnenswert ist noch die Tatsache, dass die Temperatur der Sulfatzersetzung (1150–1330°C) innerhalb des Kompositmaterials verringert ist (1010–1190°C). Dieser Effekt beruht auf der Bildung eines Zwischenprodukts, nämlich $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, dessen thermische Zersetzung und Schmelze über 770°C auftritt.

Der Zersetzungsmechanismus, der mittels TGA festgestellt wurde, ist verantwortlich für die zwei unterschiedlichen Reaktionsverhalten von n-Al/ $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in einer offenen Flamme. Einer schnellen Entzündung folgt oftmals eine langsame, funkende Verbrennung. Dieser Reaktionsmodus wird der unmittelbaren Reaktion von Al mit Wasser zugesprochen. Diese initiiert die komplette Zersetzung des Materials. Die langsame Reaktion von n-Al/H₂O-Mischungen

wurde kürzlich von Tappan et al. berichtet.^[17] Danach wird die Oxidation von Al durch die Kinetik des Protonen-Entzuges im Wassermolekül bestimmt. Die Analyse der Rückstände der Al-mageren n-Al/ $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Kompositionen durch Röntgenbeugung zeigt, dass die Reaktion von Al mit Wasser als erstes stattfindet. Alternativ erhitzte sich die Mischung bis zur Rotglut und reagierte dann erst abrupt. Die Explosion einiger Milligramm kann die Flamme eines Bunsenbrenners dabei durch Luftdruck löschen. Der zweite Reaktionsmodus erscheint, wenn Hydrationswasser aus der Probe gezogen wird, ohne eine Zersetzung zu starten. Die Sulfat-Reaktion, die schwieriger zu aktivieren ist, benötigt ein starkes Vorheizen des Materials.

Eine der interessantesten Eigenschaften der Nanothermite auf

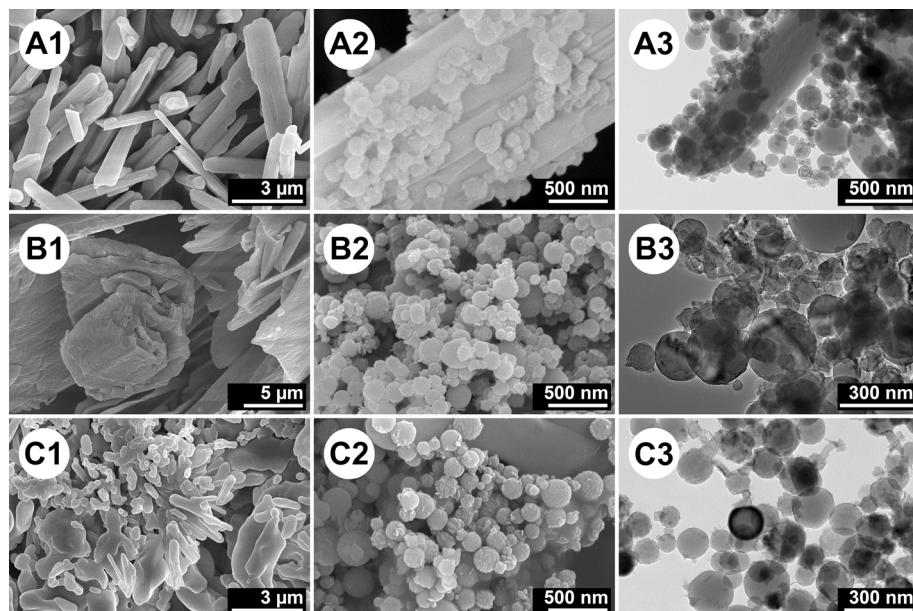


Abbildung 1. Elektronenmikroskopie-Aufnahmen von reinen Ca- (A1), Cu- (B1) und Na-Sulfaten (C1) (SEM) mit Partikeln im Submikrometerbereich (mind. 1 Abmessung) sowie von Kompositen aus der Sulfat-Fällung in Gegenwart von Al-Nanopartikeln (SEM: A2, B2, C2; TEM: A3, B3, C3).

Sulfat-Basis ist deren besondere Unempfindlichkeit gegen Reibung (Tabelle 3). Dies macht eine Bearbeitung des Materials durch Zerkleinerung möglich und sicher. Das Thermit auf der Basis von $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ ist die einzige Zusammensetzung, die sich moderat sensibel gegen Reibung zeigt.^[18] Im Gegensatz hierzu sind klassische Nanothermite extrem reibeempfindlich mit mittleren Schwellenwerten unter 5 N.

Tabelle 3: Empfindlichkeitsschwellenwerte der optimierten Kompositionen.

Präparat	Stimulus		
	Stoß [J] PM/PP an n-Al	Reibung [N] PM/PP an n-Al	ESD [mJ] PM/PP an n-Al
$\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$	> 49.6/n.b.	168/n.b.	6.1/n.b.
$\text{Ca}(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	25.1/5.0	> 360 /> 360	20.4/8.3
$\text{Cu}(\text{SO}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	7.5/3.5	> 360 /> 360	61.6/47.3
$\text{Mg}(\text{SO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	6.5/6.5	> 360 /> 360	186.6/61.6
$\text{Na}_2(\text{SO}_4)$	> 49.6 /> 49.6	> 360 /> 360	1.0/0.1
$\text{Na}_2(\text{SO}_4) \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	> 49.6/n.b.	> 360/nd	78.2/n.b.
$\text{Zn}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	10.4/6.5	> 360 /> 360	88.7/61.8

Die Thermite, die aus mikrometergroßen Sulfatpartikeln stammen, haben höhere Sensibilitätsschwellen gegen Stoße, als deren nanoskalige Homologen. Die Repräsentation der Schwellenwerte der Stoßempfindlichkeit in Abhängigkeit der Anzahl der Hydratmoleküle ist eine Parabelfunktion. Unabhängig von der Natur des Gegenions des Sulfats wird für fünf Wassermoleküle ein Minimum erreicht. Dies zeigt, dass die Hotspots, die durch Stoß hervorgerufen werden, zur Reaktion des Al mit Wassers führen. Beim Anstieg der Wassermoleküle von null auf fünf wird gleichzeitig die Empfindlichkeit sukzessive erhöht. Die Oxidation des Al durch Wasser, die leichter abläuft als die mit Sulfat, ist die Triebkraft des Reaktionsstarts. In Gegenwart einer höheren Anzahl von Wassermolekülen ($n > 5$) wird die Übertragung der Reaktion durch die Kühlwirkung von Wasser erniedrigt.

Die Empfindlichkeitsstufen gegenüber ESD der Thermite auf Sulfat-Basis sind signifikant höher als die der meisten auf Oxid basierten Nanothermiten. Dabei gibt es einen generellen Trend zu höheren Schwellenwerten bezüglich ESD mit der Anzahl der Hydratwassermoleküle. Mit der Präsenz von Wasser wird eine erhöhte Leitfähigkeit und eine Wärmeabsorption des Funkens innerhalb der Mischung erwartet.

Letztlich wurde die Reaktivität der Al-Nanopulver/Schwefel-Oxid-Mischungen anhand von 50:50 Gew.-% Kompositionen mit Na_2SO_3 , NaS_2O_3 und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ getestet. Die vermessenen Zersetzungsgeschwindigkeiten waren 183 ± 45 , 211 ± 40 bzw. $510 \pm 59 \text{ ms}^{-1}$. Schwefel mit einer Oxidationsstufe von +IV zeigt konsequenterweise schwächere oxidierende Eigenschaften als S^{VI} . Die Reaktionswärme von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ mit n-Al ist ausgesprochen hoch (6.16 kJ g^{-1}) und entspricht ungefähr der einer $\text{I}_2\text{O}_5/\text{Al}$ -Mischung (6.22 kJ g^{-1}). Letztere wird als eine der intensivsten und reaktionsfreudigsten Mischungen angesehen (6.22 kJ g^{-1}).^[9,11]

Experimenteller Teil

Das nanopartikuläre Aluminiumpulver (n-Al) wurde von Intrinsic Materials bezogen und hat laut Hersteller einen Al^0 -Gehalt von 74.5

Gew.-% bei einer durchschnittlichen Partikelgröße von 100 nm. Metallsulfate (Ba-, Cu-, Na-, Mn-, Zn-) wurden bei Sigma-Aldrich, Alfa Aesar (Bi-, Zr-) und Fluka Analytical (Mg-) bezogen. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ zur Herstellung des CaSO_4 wurden von Sigma-Aldrich bzw. Prolabo bezogen.

Die erste Herstellungsmethode war das physikalische Vermischen (PM) von n-Al mit feinen (μm) Sulfatpulvern. Vermengt wurde zunächst mit einem Spatel und im Anschluss mit einem Vortexmixer (2500 rpm; 2 min). Die Sulfate (μm) wurden in einem Mörser gemahlen. Ausnahme waren Cu-, Na- und Mg-Sulfate. Diese wurden als wässrige Lösung mit Aceton ausgefällt. $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wurde wie folgt hergestellt: Eine wässrige $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -Lösung wurde unter gründlichen Röhren tropfenweise mit einer wässrigen $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ -Lösung versetzt. Kompositmaterialien wurden nach identischen Fällungssynthesen (PP), d.h. mit suspendiertem Al in Aceton (gilt für Cu, Na und Mg) und Calciumnitrat-Lösung (gilt für Ca) hergestellt.

Sicherheitshinweis: Alle Experimente mit energetischen Materialien wurden im NS3E-Labor durchgeführt. Diese Forschungseinrichtung ist auf den Umgang mit energetischen Nanomaterialien spezialisiert. Jegliche Experimente, die hier beschrieben sind, wurden von Wissenschaftlern durchgeführt, die sich über spezielle Gefahren hinsichtlich pyrotechnischer Forschung bewusst sind und im Einklang mit den örtlichen Gesetzen, Sicherheitsregularien und Testbeschränkungen handeln. Die Autoren schließen jede Verantwortung bei unsachgemäßen Umgang mit den hier vorgestellten Ergebnissen aus.

Stichwörter: Aluminium · Metastabile Gemische · Nanopartikel · Schwefel · Thermite

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4458–4462
Angew. Chem. **2015**, *127*, 4458–4543

- [1] H. Goldschmidt, DE 96317, **1895**.
- [2] G. P. Dixon, J. A. Martin, D. Thompson, US 5717159, **1998**.
- [3] J. J. Granier, M. L. Pantoya, *Combust. Flame* **2004**, *138*, 373–383.
- [4] V. I. Levitas, B. W. Asay, S. F. Son, M. Pantoya, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 071909.
- [5] M. Comet, V. Pichot, B. Siegert, F. Schnell, F. Ciszek, D. Spitzer, *J. Phys. Chem. Solids* **2010**, *71*, 64–68; M. Comet, F. Schnell, V. Pichot, J. Mory, B. Risso, D. Spitzer, *Energy Fuels* **2014**, *28*, 4139–4148.
- [6] C. Baras, D. Spitzer, M. Comet, F. Ciszek, F. Sourgen, US 8716640, **2014**.
- [7] J. Hirlinger, M. Bichay, Demonstration of Metastable Intermolecular Composites (MIC) on Small Caliber Cartridges and CAD/PAD Percussion Primers, ESTCP Project WP-200205, **2009**.
- [8] R. Shende, S. Subramanian, S. Hasan, S. Apperson, R. Thiruvengadathan, K. Gangopadhyay, P. Redner, D. Kapoor, S. Nicolich, W. Balas, *Propellants Explos. Pyrotech.* **2008**, *33*, 122–130; S. Apperson, R. V. Shende, S. Subramanian, D. Tappmeyer, S. Gangopadhyay, Z. Chen, K. Gangopadhyay, P. Redner, S. Nicolich, D. Kapoor, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 243109; R. Thiruvengadathan, A. Bezmelnitsyn, S. Apperson, C. Staley, P. Redner, W. Balas, S. Nicolich, D. Kapoor, K. Gangopadhyay, S. Gangopadhyay, *Combust. Flame* **2011**, *158*, 964–978.
- [9] S. H. Fischer, M. C. Grubelich, Proceedings of the 24th International Pyrotechnics Seminar, Monterey (USA), **1998**.
- [10] T. M. Tillotson, A. E. Gash, R. L. Simpson, L. W. Hrubesh, J. H. Satcher, Jr., J. F. Poco, *J. Non-Cryst. Solids* **2001**, *285*, 338–345; K. Moore, M. Pantoya, S. F. Son, *J. Propul. Power* **2007**, *23*, 181–185; J. A. Puszynski, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2009**, *96*, 677–685; K. S. Martirosyan, L. Wang, A. Vicent, D. Luss, *Nanotechnology* **2009**, *20*, 405609.

- [11] K. T. Sullivan, N. W. Piekel, S. Chowdhury, C. Wu, M. R. Zachariah, C. E. Johnson, *Combust. Sci. Technol.* **2011**, *183*, 285–302; K. S. Martirosyan, L. Wang, D. Luss, *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *483*, 107–110; A. Prakash, A. V. McCormick, M. R. Zachariah, *Nano Lett.* **2005**, *5*, 1357–1360.
- [12] J. Barrett, *Inorganic Chemistry in Aqueous Solution*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2003**, S. 20.
- [13] D. E. Olander, D. W. Petersen, US 4381207, **1983**.
- [14] J. A. Fitzpatrick, US 2885277, **1959**; K. A. Schroder, R. I. Dass, US 2012/0216926, **2012**.
- [15] K. L. Kosanke, B. J. Kosanke, C. Jennings-White, *Lecture Notes for Pyrotechnic Chemistry*, Journal of Pyrotechnics, Inc., Whitewater, CO 81527, USA, **2004**, S. 1–34; 8–33.
- [16] D. Prentice, M. L. Pantoya, A. E. Gash, *Energy Fuels* **2006**, *20*, 2370–2376.
- [17] B. C. Tappan, M. R. Dirmyer, G. A. Risha, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9218–9221; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 9372–9375.
- [18] D. G. Piercy, T. Klapötke, *Cent. Eur. J. Energ. Mater.* **2010**, *7*, 115–129.

Eingegangen am 3. November 2014,
veränderte Fassung am 29. Dezember 2014
Online veröffentlicht am 20. Februar 2015