

文章编号: 1006-9941(2016)01-0091-05

机械球磨法制备纳米晶 Zr 粉及其燃烧性能

杨帆¹, 康晓丽^{1,2}, 罗江山^{1,2}, 易勇², 唐永建^{1,2}

(1. 中国工程物理研究院激光聚变研究中心等离子体物理重点实验室, 四川 绵阳 621999; 2. 西南科技大学-中国工程物理研究院激光聚变研究中心极端条件物质特性联合实验室, 四川 绵阳 621010)

摘要: 通过机械球磨法对微米 Zr 粉进行晶粒细化, 采用 X 射线粉末衍射法分析了球磨时间对 Zr 粉的物相、晶粒尺寸及晶格应变大小的影响; 采用扫描电镜和激光粒度分析仪对 Zr 粉形貌、粒径分布进行了表征, 并研究了 Zr 粉球磨时间对 Zr/KClO₄ 烟火剂光辐射时间特性的影响。结果表明: 随着球磨时间的延长, Zr 粉的颗粒尺寸先减小后增大, 而晶粒尺寸则持续减小, 同时晶格应变逐渐增大; 当球磨时间为 8 h 时, Zr 粉的粒径分布最均匀、平均粒径最小(0.8 μm), 晶粒尺寸为 81.7 nm; 球磨时间增加到 20 h 后, Zr 粉的颗粒尺寸略有增大, 但晶粒尺寸减小到最小值(15.4 nm)。对原料 Zr 粉进行球磨处理后, Zr/KClO₄ 烟火剂的光辐射时间缩短, 球磨时间为 8 h 时, 相比使用原料 Zr 粉的烟火剂, 样品的光辐射时间(17 ms)缩短了 32%, 表明烟火剂燃烧速率的显著增加, 并且峰值辐射强度增大。

关键词: 机械球磨; 纳米晶 Zr 粉; Zr/KClO₄ 烟火剂; 光辐射时间

中图分类号: TJ55; TN248

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.01.015

1 引言

金属 Zr 粉密度大, 能量高, 具有良好的点火性能和燃烧性能, 广泛应用于烟火剂、推进剂等含能材料^[1]。根据烟火化学理论, 将金属粉末细化到亚微米级甚至纳米级, 其比表面积将显著增大, 表面活性原子及基团显著增加, 更有利于燃烧能量的释放和燃烧速率的提高^[2-4]。所以, 随着对烟火剂、推进剂等含能材料要求的不断提高, 金属 Zr 粉的超细化、纳米化已引起国内外研究人员的关注。研究发现, Zr 粉应用在固体推进剂中时, 随着 Zr 粉粒径的减小, 药剂的点火延迟时间缩短, 小粒径的 Zr 粉燃烧性能明显优于大粒径的 Zr 粉。并且, 将 Zr 粉细化到纳米量级后, 其氧化速率及放热反应速率显著提高^[5-6]。金属粉末的纳米化包括两种: 一是粉体颗粒的尺寸在纳米量级(<100 nm), 二是粉体颗粒的尺寸不是纳米量级, 但

其内部晶粒尺寸达到纳米量级, 称为纳米晶材料。纳米晶材料的晶界数量大幅度增加, 比晶界面积也随之增加, 因而能显现出传统材料所不具有的物理化学性质^[7]。纳米晶金属粉如 Mg-Al 合金粉^[8]、Ni-Al 粉^[9]已经被尝试用于铝热剂等含能体系中, 并表现出良好的反应活性。但是关于纳米晶 Zr 粉在烟火剂中的应用尚无文献报道。

制备纳米晶金属粉体的方法有液相法、气相法、机械球磨法^[10], 其中, 机械球磨法操作简单、成本低、适合大规模生产^[11]。目前已有许多关于机械球磨法制备纳米晶结构金属粉体的报道。Shingu 等^[12]1997 年报道了机械球磨法制备 Al-Fe 纳米晶材料, 发现球磨条件与原料粉末的性质是决定球磨难易程度、粒度及均匀性的重要因素。Fecht、董远达等人^[13-14]的研究结果表明: 具有 bcc 面心立方结构(Fe, Cr, Nb, W)和 hcp 密排六方结构(Zr, Co, Hf, Ru)的金属较易利用机械球磨法获得纳米晶结构。何航^[15]、王开阳等人^[16]利用机械球磨法制备了 430L 不锈钢纳米晶粉末及纳米晶钛粉, Revesz^[17]等人利用同样的方法制备了 Fe, Co, Cr 纳米晶粉末并表现出良好的热学性质。

本研究利用机械球磨法制备纳米晶 Zr 粉, 研究球磨对 Zr 粉的物相、形貌、粒径及晶粒尺寸等的影响, 并利用球磨后的 Zr 粉作可燃剂, 研究 Zr 粉的球磨时间

收稿日期: 2014-10-24; 修回日期: 2015-02-09

基金项目: 国家自然科学基金项目(51306165), 中国工程物理研究院科学技术发展基金(2013B0302052), 西南科技大学-中国工程物理研究院激光聚变研究中心极端条件物质特性联合实验室开放基金资助(12zxjk01)**作者简介:** 杨帆(1990-), 男, 硕士研究生, 主要从事烟火药激光器的研究。e-mail: yf1990@mail.ustc.edu.cn**通信联系人:** 唐永建(1954-), 男, 研究员, 主要从事功能材料研究。e-mail: tangyongjian2000@sina.com

对 Zr/KClO₄ 烟火剂光辐射时间特性的影响, 从而为含 Zr 烟火剂的优化设计提供参考。

2 实验部分

原料: Zr 粉, 纯度 >99.5%, 400 目, 北京有色金属研究院; KClO₄, 分析纯, 天津市科密欧化学试剂开发中心。将原料 Zr 粉放入 Nd-7 型变速行星式球磨机中球磨, 加入 120 mL 无水乙醇作为液体保护介质。球磨介质为不锈钢球, 大小球质量比为 13 (Φ = 6 mm) : 2 (Φ = 3 mm), 球料质量比为 12 : 1, 装药量为 2 g/罐, 球磨转速为 150 r · min⁻¹, 每经过 2 h 球磨后停止 1 h, 以防止球磨过程中升温过快。

采用 X 射线衍射仪 (XRD) 对球磨前后 Zr 粉的物相变化进行表征, X 射线为 CuK_α 线 (λ = 0.154 nm), 扫描范围为 2θ = 20° ~ 80°, 利用 Jade5.0 对 XRD 数据进行处理, 用 W-H 方法^[18] 计算球磨后 Zr 粉的晶粒尺寸及晶格应变。采用扫描电子显微镜 (SEM) 及其附带的能谱仪 (EDAX) 对球磨 Zr 粉的表面形貌及元素成分进行观测和分析。利用动态激光散射粒度分析仪对球磨 Zr 粉的平均粒径及粒径分布进行测量。

将不同球磨时间的 Zr 粉分别与 400 目 KClO₄ 按 40 : 60 (质量比) 充分混合研磨, 真空干燥 4 h。取 100 mg 混合均匀的粉末压制成圆柱形药柱, 药柱中心串有电阻丝, 使用电加热点火, 借助光电管和示波器 (TDS1012C 型) 测试了 Zr/KClO₄ 烟火剂的光辐射时间曲线。

3 结果及讨论

3.1 XRD 分析

图 1 分别为原料 Zr 粉 (0 h) 和球磨 4, 8, 12, 16, 20 h 后的 Zr 粉的 X 射线衍射图谱。从图 1 可以看出, 球磨前后 Zr 粉的 XRD 峰位与六方晶系简单六方晶格 (hp-2) Zr 的标准峰相匹配, 球磨前 Zr 粉的衍射峰比较尖锐, 说明原料晶粒尺寸较大。随着球磨时间的延长, Zr 的衍射峰发生了明显的宽化, 衍射峰强度降低, 这与球磨后 Zr 粉晶粒尺寸减小及球磨过程中剧烈形变引起晶格应变的增加有关。晶粒尺寸与晶格应变的大小由 Williamson hall 的方法计算得到^[19]:

$$B \cos \theta = B_d + B_e = \frac{k\lambda}{d} + 2\varepsilon \sin \theta \quad (1)$$

式中, B 是扣除仪器宽化的半高峰宽 (FWHM), B_d 和 B_e 分别是晶粒尺寸和晶格应变引起的半高峰宽, K 是

一常数 0.9, λ (nm) 是 X 射线衍射波长, d (nm) 和 ε 分别为晶粒尺寸和晶格应变, θ (°) 为布拉格衍射角。 $\beta_0 = \beta + \beta_s$, 其中 β_0 和 β_s 分别为宽化后的布拉格衍射峰和标准样品的衍射峰半高峰宽。将已知参数带入式 (1) 进行曲线拟合, 可得到表 1 中不同球磨时间 Zr 粉的平均晶粒尺寸和晶格应变的大小。由表 1 可知, 随着球磨的进行, Zr 粉的晶粒尺寸逐渐减小到纳米尺度, 同时, 由于球磨过程中颗粒剧烈形变引起晶格缺陷的 (点缺陷, 位错等等) 增加, 新的缺陷引起系统能量和晶格应变增加, 为了弥补这种效应, 位错将会移动形成一个新的取向, 也就是所谓的亚晶界, 此时晶粒破碎、晶粒不断细化直至形成纳米晶结构, 系统能量降低^[19-20]。当球磨时间增加到 16 h 后, Zr 粉的晶粒尺寸减小到 16.1 nm, 晶格应变增至 0.7343%。由于系统热效应累积将会引起晶粒回复、再结晶甚至长大, 此时, Zr 粉的晶粒尺寸变化逐渐趋于晶粒细化和晶粒长大两个作用的动态平衡, 继续增加球磨时间 (20 h), 晶粒尺寸变化很小。

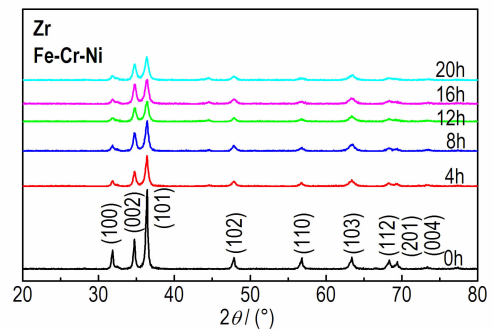


图 1 不同球磨时间后的 Zr 粉 XRD 衍射图谱

Fig. 1 XRD patterns of raw Zr and Zr milled for different time

表 1 不同球磨时间后 Zr 粉的平均晶粒尺寸和晶格应变

Table 1 Mean grain size and lattice strain change of raw Zr and Zr milled for different time

milling time/h	grain size/nm	lattice strain/%
0	>100	—
4	>100	0.5579
8	81.7	0.7123
12	68.9	0.511
16	16.1	0.615
20	15.4	0.7343

此外, 由于磨球与磨罐材质较硬, 相互作用较大, 从球磨后 XRD 图谱 (图 1) 可以观察到明显的 Fe-Cr-Ni 杂质峰。利用 XRD 衍射峰面积的比值分析杂质含量, 结果如图 2 所示。由图 2 可知, 球磨时间越

长,杂质含量越高,球磨 16 h 后,杂质含量已超过 5%,球磨 20 h 时,杂质含量急剧增加到 10% 以上。根据烟火剂的配方设计原则^[21],烟火剂中掺入这些燃烧性能较差的杂质后,将对药剂的性能产生不利影响。所以,下文仅对球磨时间小于 16 h 的 Zr 粉进行研究。

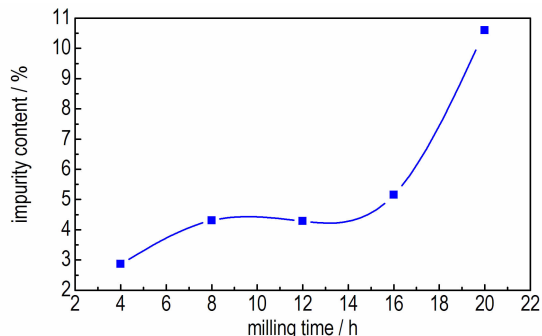


图 2 杂质含量随球磨时间的变化

Fig. 2 Impurity contents in the Zr powder vs milling time

3.2 形貌与粒度分析

图 3 是原料 Zr 粉和球磨 4, 8, 12 h 后 Zr 粉的扫描电镜图片。由图 3 可知,原料 Zr 粉棱角分明,呈不规则多边形,粒径分布不均匀,8000 倍放大下可观察到大颗粒上附有少量小颗粒,Zr 粉表面有许多层纹,表面较光滑。球磨 4 h 后,Zr 颗粒形状仍然不规则,但是棱角已经明显钝化,颗粒有所细化,粒径分布仍然不均匀。球磨 8 h 后,颗粒粒径明显减小,粒径分布比较

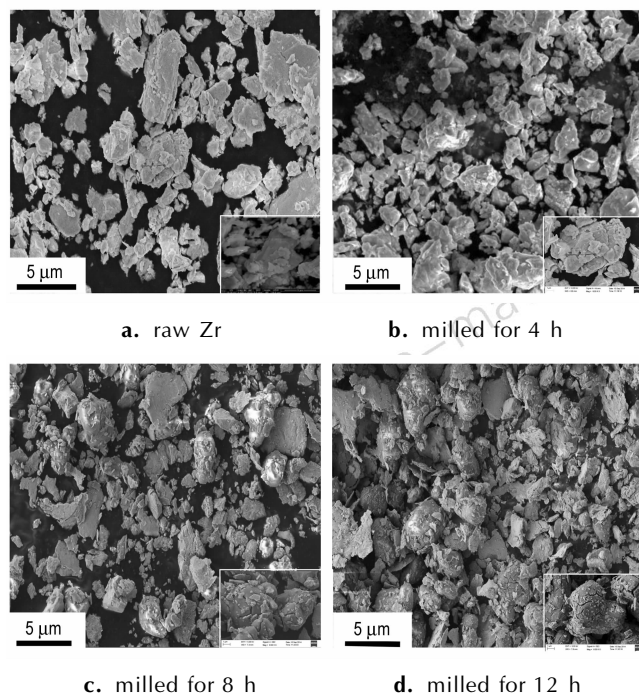


图 3 不同球磨时间 Zr 粉 SEM 图像

Fig. 3 SEM images of raw Zr and Zr milled for different time

集中。球磨 12 h 后,Zr 粉颗粒发生团聚,粉体粒径有增大的趋势,并且 Zr 颗粒表面已经有部分氧化。

图 4 是激光粒度分析仪测得的 Zr 粉颗粒平均粒径随球磨时间的变化曲线,随着球磨时间的增加,Zr 粉的平均粒径先减小后增大。结合图 3 的 SEM 结果,可将 Zr 粉的球磨过程分成两个主要阶段:第一阶段是在球磨初期(4 h 以内),在球磨作用下,尖锐棱角的 Zr 颗粒因应力集中,短时间内形成大量微裂纹,并快速扩展发生破碎,颗粒粒径随球磨时间的增加而迅速减小;第二阶段是球磨到一定时间(4 ~ 8 h),颗粒粒径减小到一定程度(约 0.8 μm),颗粒的比表面积逐渐增大,表面失配的原子键态增多,细颗粒具有很强的团聚倾向,颗粒粒径开始随着球磨时间的增加而逐渐增大。图 5 是激光粒度分析仪测得的不同球磨时间后 Zr 粉粒径分布图,在球磨初期,粒径变化不大,且粒径分布较宽,70% 以上的颗粒粒径大于 1 μm ; 球磨 8 h 后,粒径分布曲线向左发生明显的偏移,60% 的颗粒粒径小于 1 μm ,这一阶段 Zr 粉粒径迅速减小,粒径均匀性得到明显改善,表明球磨对控制材料的粒径大小及分布均匀性是有效的。球磨 12 h 后,粒径尺寸分布曲线又向右偏移,这是因为小颗粒开始团聚形成大颗粒,导致大颗粒数量增加。

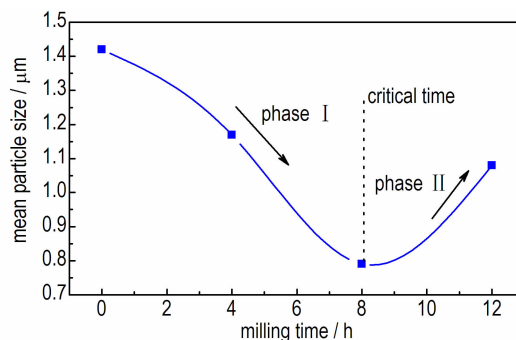


图 4 Zr 粉的平均粒径随球磨时间的变化曲线

Fig. 4 Mean particle size of Zr powders changing with milling time

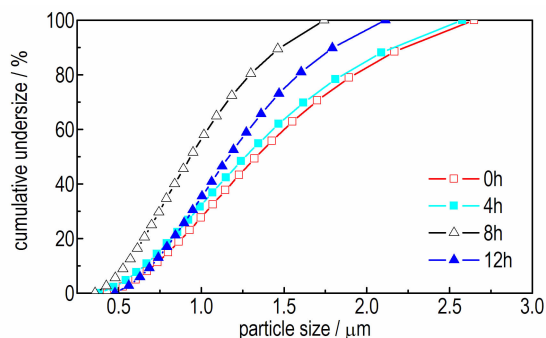


图 5 不同球磨时间 Zr 粉粒径分布曲线

Fig. 5 Particle size distributions of the Zr powder milled for different time

3.3 Zr/KClO₄光辐射时间特性

利用光电二极管-示波器测量了原料 Zr 粉及分别球磨 4, 8, 12 h 的 Zr 粉与 KClO₄ 混合后所得烟火剂的光辐射时间特性, 结果如图 6 所示。由图 6 可知, 使用原料 Zr 粉时, 样品的光辐射时间为 25 ms, Zr 粉球磨 4 h 后, 样品的光辐射时间为 20 ms, 缩短了 20%, 同时, 峰值辐射强度也有所增加; Zr 粉球磨 8~12 h 后, 烟火剂的光辐射时间进一步缩短, 分别为 17 ms 和 12 ms, 相比使用原料 Zr 粉的样品, 分别缩短了 32% 和 52%。烟火剂光辐射时间的缩短, 意味着药剂燃烧速率提高, 上述结果表明, 对原料 Zr 粉进行适当的球磨处理, 能够提高含 Zr 烟火剂的燃烧速率。结合前文的 XRD 和粒度分析结果, 分析认为, 烟火剂燃烧速率的增加可归因于球磨引起的 Zr 粉粒径减小和内部晶粒细化两方面的原因。球磨时间小于 8 h 时, Zr 颗粒粒径减小, 比表面积增加 (BET 比表面积实验测量值分别为: 13.4, 14.5, 35.6 m²/g), 与 KClO₄ 之间的接触面积也增大, 有利于燃烧反应的迅速进行, 这一趋势与 B. Berger 报道的可燃物粒径对烟火药燃烧速度影响是一致的^[22]; 球磨时间大于 8 h 时, 虽然 Zr 颗粒平均粒径增大, 但是其内部晶粒尺寸减小, 晶界增多, 有利于反应物界面上的扩散传质过程^[23], 也有助于促进药剂的燃烧反应。但是, Zr 粉球磨 12 h 后, Zr/KClO₄ 的光辐射强度和光谱积分面积明显降低, 这与长时间球磨引起的 Zr 颗粒团聚以及杂质含量增高、表面氧化加剧, 进一步导致活性 Zr 质量减少有关。所以, 为了获得综合性能良好的烟火剂, Zr 粉的球磨时间不宜太长, 球磨 8 h 为最优研磨时间。

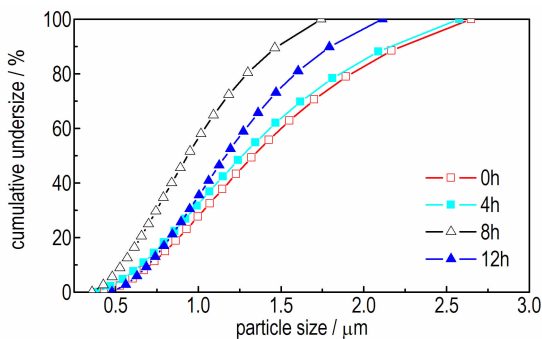


图 6 不同球磨时间的 Zr/KClO₄ 光辐射时间特性曲线

Fig. 6 The optical radiation time versus time profile for different Zr/KClO₄

4 结论

考察了机械球磨对 Zr 粉的物相、显微结构的影响

以及含 Zr 烟火药的光辐射时间特性, 结果表明:

(1) 球磨后 Zr 粉的物相结构没有变化, 但是会引入 Fe-Cr-Ni 杂质, 杂质含量随球磨时间的延长逐渐增加, 球磨时间达到 20 h 时, 杂质含量超过 10%。

(2) 随着球磨时间的增加, Zr 粉的平均粒径先减小后增大, 晶粒尺寸逐渐减小到纳米量级。球磨时间为 8 h 时, 可制备出粒径分布比较均匀、平均粒径约 0.8 μm、晶粒尺寸约 80 nm 的纳米晶锆粉。

(3) 控制球磨时间为 8 h 时, Zr/KClO₄ 烟火剂的光辐射时间为 17 ms, 相比原料粒径的烟火剂的光辐射时间缩短了 32%, 并且峰值辐射强度增大。

参考文献:

- [1] 熊炳昆. 锆粉的制备与应用[J]. 稀有金属快报, 2005, 24(10): 45-47.
XIONG Bing-kun. Preparation and application of zirconium powder[J]. *Rare Metals Letters*, 2005, 24(10): 45-47.
- [2] 吴雄岗, 李笑江, 宋桂贤, 等. 铝粉粒径对改性双基推进剂燃烧性能的影响[J]. 火炸药学报, 2010, 33(3): 80283.
WU Xiong-gang, LI Xiao-jiang, SONG Gui-xian, et al. Effects of aluminum powder diameters on the combustion performance of CMDB propellant[J]. *Chinese Journal of Explosions & Propellant*, 2010, 33(3): 80283.
- [3] Simpson R L, Urtiew P A, Ornellas D L, et al. CL-20 performance exceeds that of HMX and its sensitivity is moderate[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1997(22): 249-255.
- [4] 刘志建. 超细材料与超细炸药技术[J]. 火炸药学报, 1995, 17(4): 37-40.
LIU Zhi-jian. Fine materials and fine explosive technology[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 1995, 17(4): 37-40.
- [5] Suzuki T, Odawara, Kunitou, et al. Combustion and ignition characteristics of zr in solid fuel of ducted rockets[R] // Proceedings of the 40th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit, AIAA2004-3727, 2004.
- [6] Rosenband V, Gany A. Ignition characteristics of nanosize zirconium and titanium powders[R]. 42nd AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit, Sacramento, California, AIAA2006-4406, 2006.
- [7] Suryanarayana C, Koch C. Nanocrystalline materials-current research and future directions[J]. *Hyperfine Interactions*, 2000, 130: 5-44.
- [8] Suryanarayana C, Chaos M. Combustion characteristics of mechanically alloyed ultrafine-grained Al-Mg powders[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2006, 8: 563-567.
- [9] Mukasyan A S, Khina B B, Son S F, et al. Mechanical activation and gasless explosion: Nanostructural aspects[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 174: 677-686.
- [10] 张立德. 纳米材料和纳米结构[M]. 北京: 科学出版社, 2001: 112.
ZHANG Li-de. Nanomaterials and nanostructures[M]. Beijing: Science Press, 2001: 112.
- [11] 江治, 李疏芬. 纳米金属粉的制备与特性[J]. 固体火箭技术, 2001, 24(4): 41-45.

- JIANG Zhi, LI Shu-fen. Preparation and characteristics of nano-metal powders[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2001, 24(4): 41-45.
- [12] Shingu P H, Huang B, Ishihara, et al. Metastable phases of Al-Fe system by mechanical alloying[J]. *Materials Science and Engineering A*, 1997, 231(3): 72-79.
- [13] 董远达, 马学鸣. 高能球磨制备纳米晶材料[J]. *材料科学与工程*, 1993, 11(1): 50-54.
DONG Yuan-da, MA Xue-ming. Nano-crystalline materials formed by high energy ball milling[J]. *Materials Science & Engineering*, 1993, 11(1): 50-54.
- [14] Fecht H J, Hellstern E, Fu Z, et al. Nanocrystalline metals prepared by high-energy ball milling[J]. *Metallurgical Transactions A*, 1990, 21: 1990-2333.
- [15] 何航, 倪红卫. 高能球磨制备 430 L 不锈钢纳米晶粉末[J]. *过程工程学报*, 2006, 6(1): 23-25.
HE Hang, NI Hong-wei. Preparation of 430 L stainless steel nanocrystalline grain powders by high energy ball milling[J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2006, 6(1): 23-25.
- [16] 王开阳, 沈同德. 球磨法制备钛纳米晶[J]. *金属学报*, 1993, 29(7): 327-329.
WANG Kai-yang, SHENG Tong-de. Preparation of nanocrystalline Ti by ball milling[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 1993, 29(7): 327-329.
- [17] Revesz A, Lendvai J. Thermal properties of ball-milled nanocrystalline Fe, Co, Cr powders[J]. *Nanostructured Materials*, 1998, 10(1): 13-25.
- [18] Suryanarayana C, Grant Norton M. X-ray Diffraction a practical approach[M]. Plenum Press, New York/London, 1998.
- [19] Zhang F L, Wang C Y, Zhu M. Scripta[J]. *Materialia*, 2003, 49: 1123-1128.
- [20] Rajkovic V, Bozic D, Milan T J. Characterization of prealloyed copper powders treated in high energy ball mill[J]. *Materials Characterization*, 2006, 57: 94-99.
- [21] 潘功配. 高等烟火学[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学出版社, 2007: 20.
PAN Gong-pei. Advanced pyrotechnics[M]. Harbin: Engineering University press, 2007: 20.
- [22] Berger B. Parameters influencing the pyrotechnic reaction[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2005, 30(1): 27-35.
- [23] GUO Jiang-feng, XU Ming-tian. Principle of equipartition of entransy dissipation heat exchanger design[J]. *Science China*, 2010, 53(5): 1309-1314.

Preparation of Nanocrystalline Zr Powders by Mechanical Ball Milling and Their Burning Behavior

YANG Fan¹, KANG Xiao-li^{1,2}, LUO Jiang-shan^{1,2}, YI Yong², TANG Yong-jian^{1,2}

(1. *Science and Technology on Plasma Physics Laboratory, Research Center of Laser Fusion, CAEP, Mianyang 621999, China*; 2. *Joint Laboratory for Extreme Conditions Matter Properties, Southwest University of Science and Technology and Research Center of Laser Fusion, CAEP, Mianyang 621010, China*)

Abstract: Different types of nanocrystalline Zr powders were produced by mechanical ball milling method. The effects of milling time on grain size and lattice strain of Zr powders were investigated using X-ray diffraction pattern (XRD). The morphology characteristics and particle size distribution of Zr powders milled for different time were checked by scanning electron microscope (SEM) and Laser particle size analyzer (LPSA), as well as the influence of ball milling on the optical radiation time of Zr/KClO₄. Results show that increasing in milling time can reduce the grain size to nanoscale (15.4 nm after ball milling for 20 h) and increase the lattice strain. After ball milling for 8h, the size distribution of Zr powders are homogeneous with an minimum average particle size of 0.8 μm and grain size of 81.7 nm. The optical radiation time of Zr powders ball milling for 8 h is 17 ms, which shortened by 32% compared with that of raw Zr powders, and the peak intensity of optical radiation increases.

Key words: mechanical ball milling; nanocrystalline Zr powder; Zr/KClO₄ pyrotechnics; optical radiation time

CLC number: TJ55; TN248

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.01.015