

文章编号: 1006-9941(2014)02-0197-05

镁基水反应金属材料制备及其水反应活性

孙倩, 郭晓燕, 邹美帅, 杨荣杰, 黄海涛

(北京理工大学材料学院, 北京 100081)

摘要: 提高镁粉与海水的反应效率和速率, 在惰性氛围下, 采用高能球磨法通过多次变速循环工艺制备得到了镁基水反应活性材料。通过扫描电子显微镜(SEM)、热重(TG)、比表面测试等分析表征了材料的微观结构和氧化性能。采用自主设计的金属/水反应装置, 实时记录镁基水反应金属材料与海水反应产生的氢气体积。研究了镁基水反应活性材料的活性。结果表明, 高能球磨能大幅提高镁基材料与海水的反应活性。镁粉经过球磨后, 反应效率达到了 80.5%。球磨过程中催化剂的添加能进一步提高镁基水反应材料的活性。反应总产率能够达到 91.1%, 其快速期氢气产生反应速率为 $741 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

关键词: 物理化学; 高能球磨; 镁基水反应材料; 水反应活性; 催化剂

中图分类号: V512; O64

文献标志码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.02.014

1 引言

水冲压发动机是一种新型的动力装置, 它可利用从航行器外部进入发动机的海水作为金属基燃料燃烧的主氧化剂, 显著降低了燃料配方中的氧化剂含量, 提高了配方中金属的装填量, 从而大幅度提高了水冲压发动机的比冲^[1]。水反应金属燃料作为水冲压发动机的主燃料, 其蕴藏的绝大部分化学潜能是在金属与水反应的过程中释放出来的^[2]。水冲压发动机的关键技术之一是水反应金属燃料与水能迅速充分反应, 这是该类发动机高效燃烧和高效能量转换的基础和核心^[3]。

可用于水反应金属燃料^[4]的金属物质一般有铍(Be)、铝(Al)、镁(Mg)、锂(Li)等活性金属, 其中Be的能量密度最高, 但是毒性较大且价格较高; Li的能量密度低, 储存困难; 因此常用于水反应金属燃料的金属为Al和Mg, Al的能量密度较Mg稍高, 但Al表面生成的十分致密的氧化层导致Al与水的反应较难启动; Mg是一种能量密度较高、点火温度低及燃烧性能好的金属燃料, 理论和实验研究均表明^[5], 利用金属Mg与水反应时, 可产生大量的气体和较高的能

量, 可作为水冲压发动机的燃料。

在水反应金属燃料研究方面, 俄罗斯、德国、日本、美国等国家的研究人员自20世纪70年代起就开展了大量的基础性工作。Gorbunov^[5]等研究了Al粉、Mg粉与水的燃烧反应性能。研究发现, 金属/水混合物的燃烧性能与金属粉末氧化反应的难易程度有关, 而水的聚集状态(凝聚相或气相)不影响金属粉末的氧化程度。大量的研究表明^[6-8], 限制金属/水反应效率和速率的一大瓶颈就是金属表面生成的致密氧化物层, 因此, 国内外许多学者致力于从加入添加剂和包覆金属表层的形式, 以期破坏金属表层的氧化层, 从而提高金属/水反应效率和速率。Vasilev等^[9]研究了加入某些特定的添加剂对Al/H₂O混合物燃烧的影响。在Al/H₂O混合物和Mg/H₂O混合物中, 加入1~5%的KF、NaF、LiF、AlF₃、NaOH, 发现这些添加剂能提高Al/H₂O混合物的点火性能; 点火和燃烧性能提高是由于NaF和KF与水反应大量放热, 同时与金属粉末表面的氧化膜反应生成络合物, 破坏了氧化膜, 使水易于渗透到金属表面与金属发生反应。刘冠鹏等^[10]采用多层包覆的方法对Mg粉进行表面改性处理。首先进行无机物包覆, 以提高镁与水反应的活性; 进而用HTPB进行二次包覆, 提高镁粉贮存稳定性。并在低温条件下, 研究了镁粉包覆的效果, 发现经过处理后镁粉的贮存稳定性、与水反应速率和反应程度均得到提高。

采用高能球磨制备高活性水反应金属燃料, 能够快速有效地提高金属/水反应效率, 被认为是一种有前

收稿日期: 2013-07-08; 修回日期: 2013-10-17

基金项目: 总装火炸药预先研究项目(40406010)

作者简介: 孙倩(1990-), 女, 硕士研究生, 主要从事镁基含能材料水反应研究。e-mail: susan_sun923@163.com

通信联系人: 邹美帅(1982-), 讲师, 硕士生导师, 主要从事高能水反应金属燃料推进剂研究。e-mail: zouzou1211@bit.edu.cn

途的金属活化方式^[11-15]。ZOU 等^[16]使用高能球磨机球磨得到高活性镁粉和镁铝合金粉,大大提高了金属与海水反应的能力,其中,球磨 4 h 的镁铝合金粉产氢速率为 $397 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$,产氢效率高达 97.1%。Grosjean^[17]采用高能球磨的方法制备了 Mg-10% Ni 基材料能与 KCl 溶液发生反应,且几乎能达到完全转化。鉴于此,本研究采用高能球磨方法制备了镁基水活性材料,利用各种技术手段表征了该材料的特性,并研究了该材料与水反应的活性。

2 实验部分

2.1 实验原料

雾化镁粉(镁含量 >99%, 60 ~ 300 目,唐山威豪镁业);海水(河北省北戴河);催化剂(一种稀土氧化物)。

2.2 球磨样品的制备

实验采用德国 ZOZ 高转速搅拌式高能球磨机制备镁基水反应活性材料,按照表 1 的配方组成称取一定量的镁粉和催化剂,加入球磨机(Simoloyer CM01-21)不锈钢球磨罐中,按照球料比 10 : 1 加入直径为 5.1 mm 的球磨不锈钢球(100Cr6),设定为循环操作模式,转速控制为 $1200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ (48 s) 和 $800 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ (12 s),开启冷却水系统,在氩气气氛下球磨 1 h。

表 1 中,样品 A 中镁粉为原料,样品 B 和 C 中镁粉为经过球磨 1 h 后的镁粉;样品 A 和 B 的催化剂以外加形式添加,样品 C 中的催化剂以球磨的方式添加。

表 1 实验用不同镁基水反应材料

Table 1 Mg-based hydro-reactive materials for experiment

sample	composite	preparation processes
A	Mg	Magnesium powder mixed with 2 wt% catalyst
B	B-Mg	Ball-milled magnesium powder mixed with 2 wt% catalyst
C	B-Mg-Cat	Ball-milled magnesium powder co-milled with 2 wt% catalyst

2.3 镁基水反应材料水反应活性测定

采用自主设计的金属/水反应装置(图 1),将镁基水反应材料加入装有 50 mL 海水的反应釜中,控制反应温度为 $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$,进行反应,采用氢气气体质量流量计实时测量反应釜内的瞬时产氢速率,并用计算机记录。通过瞬时产氢速率-时间($r-t$)曲线,积分并绘制得到金属/水反应产氢($v-t$)曲线,得到产氢量,实际产氢量对

比理论产氢量即为体系产率;通过研究镁/水反应产氢($v-t$)曲线发现,镁基材料与海水的反应过程可分为快速反应期和缓慢反应期两个阶段,为了评价活性材料与水的反应速率,本文通过数学拟合方法拟合 $v-t$ 曲线快速反应期的斜率来表示体系快速反应期平均反应速率(下文简称反应速率)。

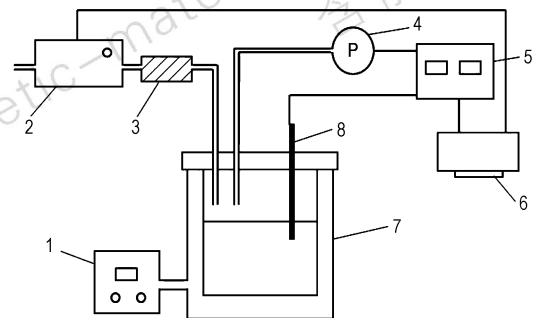


图 1 金属/水反应实时记录装置

1—温控循环器, 2—气体质量流量计, 3—干燥器, 4—压力表, 5—反应釜控制仪, 6—计算机, 7—反应釜, 8—热电偶

Fig. 1 Metal/water real-time monitoring device

1—thermostatic circulator, 2—digital mass flow meter, 3—dryer, 4—pressure gauge, 5—reactor control instrument, 6—computer, 7—reactor, 8—thermocouple

2.4 镁基水反应材料物理化学性能的表征方法

通过使用日本日立 S650 型扫描电镜对镁基水反应材料的形貌、表面微观结构以及基体与催化剂的复合程度进行研究。

采用德国耐驰公司 TG209F1 型热失重分析仪,在空气流速为 $30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的条件下,以 $10 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速度,从 $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 升温到 $900 \text{ }^{\circ}\text{C}$,计算机自动记录样品的增重情况。

采用英国马尔文 Mastersizer 2000MU 激光粒度测试仪测试镁基水反应材料的粒度分布。

采用北京贝士德仪器科技有限公司 3H2000-PS2 比表面及孔径测试仪分析测试镁基水反应材料的比表面积。

3 结果与讨论

3.1 镁基水反应材料的表征

3.1.1 微观形貌及结构

3 种样品的扫描电镜照片(SEM)如图 2 所示。从图 2 可见,未经球磨的样品 A 为大小不一的规则球体,而球磨 1 h 后的镁基水反应材料(样品 B),形貌发生了较大变化,形成了具有裂纹的层片状结构镁基材料,而在球磨过程中添加催化剂的样品 C 与样品 B 具

有类似结构,从电镜图上可以看出,催化剂(图2中白点)已均匀地嵌入了镁的基体中。分析认为金属镁具有良好的延展性,在球磨过程中,球形镁粉被研磨球撞

击、挤压、摩擦后发生断裂和形变,形成金属薄片,而后由于冷焊作用而叠加粘合在一起形成具有多层片状结构的球磨金属颗粒^[18]。

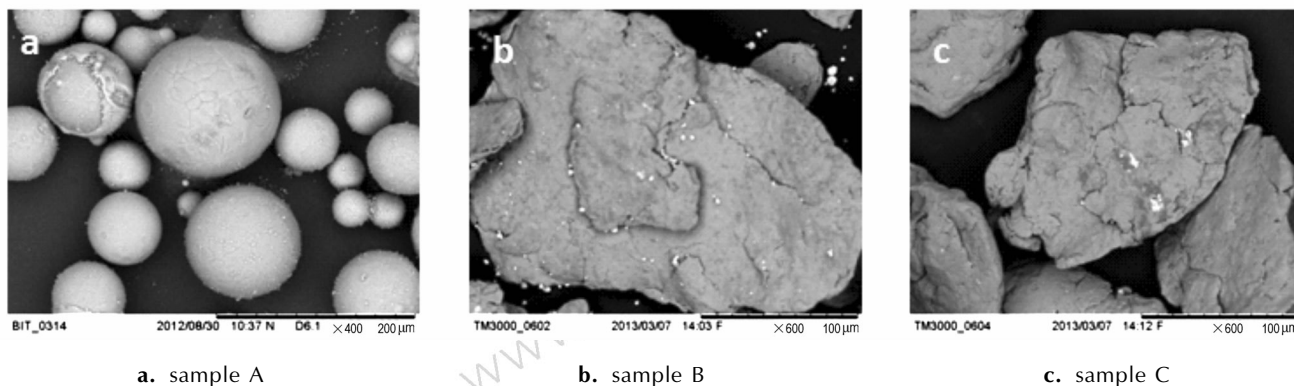


图2 不同镁基水反应材料的 SEM 图

Fig.2 SEM images of Mg-based hydro-reactive materials sample prepared by different process

3.1.2 粒径分布及比表面

不同镁基水反应材料的粒径分布情况见图3和表2。球磨后的镁基材料平(样品B和样品C)均粒径 $d_{0.5}$ 较未球磨样品A增大,从样品A平均粒径105.1 μm 变为球磨后约319.1 μm ,且球磨后颗粒的粒径分布明显较未球磨前变宽,但球磨后镁粉中存在少量比原镁粉细小的颗粒。

从比表面的数据(表2)可以发现,球磨后的样品B和样品C的比表面较球磨前的样品A提高了将近4倍。

综合以上两种物理参数分析可得,球磨的过程可以导致金属粉的碎裂、细化和叠加,虽然球磨后的镁基材料颗粒粒径增大,但是比表面却成倍提高。Grosjean等^[19]研究对比了球磨前后镁基材料的晶型结构,发现高能球磨后,镁基材料晶体中生成了位错、缺陷、孔隙等微结构。这些微结构可以导致球磨后镁基水反应材料比表面积的增加。

表2 镁基水反应材料的平均粒径及比表面

Table 2 The average particle size and BET surface area of Mg-based hydro-reactive materials

sample	particle size $d_{0.5} / \mu\text{m}$	specific surface area/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
A	105.1	0.482
B	309.3	1.764
C	319.1	1.784

3.1.3 镁基水反应材料在空气中的氧化活性

三种镁基水反应材料在空气氛围内的氧化TG曲线如图4所示,图中标示了各样品质量增加达到102%时的温度。对比三种镁基水反应材料起始氧化温度可以发现,球磨前的样品A起始氧化温度为602 $^{\circ}\text{C}$,而经过球磨后的样品B和样品C氧化起始温度较样品A均有不同程度的降低,分别为572 $^{\circ}\text{C}$ 和550 $^{\circ}\text{C}$ 。表明球磨后镁基水反应材料的氧化能力增强,结合3.1.2中比表面积测试结果,分析认为比表面较大的镁基水反应材料能接触更多氧气从而起始氧化温度较低。此外,球磨的过程还能导致金属表面的氧化层剥离,使新鲜的金属暴露出来,从而提高氧化活性。Zhang D. L.^[20]认为,球磨的过程是机械能转化为化学能的过程,球磨能大幅提高金属活性的重要原因之一是球磨能导致金属的晶型结构发生改变,在晶体中产生大量的缺陷,这些缺陷点储存了球磨过程的能量,成为高活性反应位点。

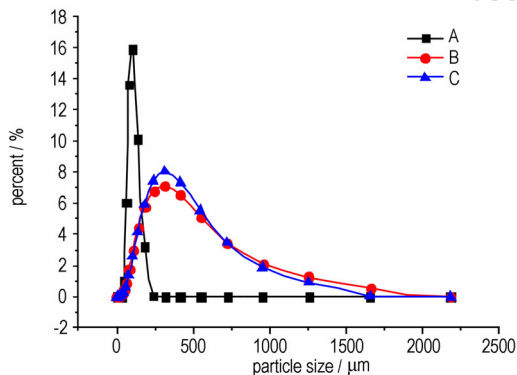


图3 镁基水反应材料的粒径分布

Fig.3 particle size distribution of different Mg-based hydro-reactive materials sample

3.2 不同镁基水反应金属材料的水反应活性

原料镁粉和球磨制备得到的镁基水反应活性材料

与海水反应产生氢气量随时间变化的曲线如图 5 所示。从图 5 可以看出, 样品 A 反应缓慢, 15 min 后体系的反应效率仅为 11.8%, 而经过球磨后样品 B 反应迅速, 15 min 后反应效率可达 80.5%, 球磨过程中催化剂的添加(样品 C), 进一步提高了体系反应活性, 体系在 3 min 中内基本反应完全, 反应效率达到 91.1%。

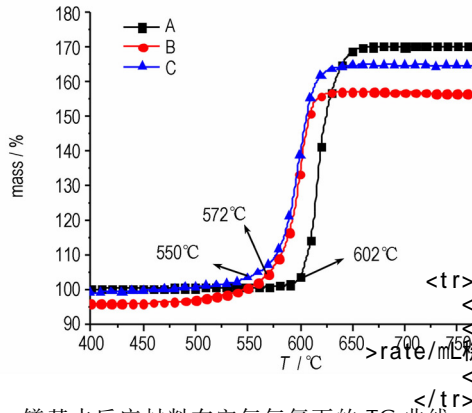


图 4 镁基水反应材料在空气气氛下的 TG 曲线

Fig. 4 TG curves of Mg-based hydro-reactive materials in air atmosphere

根据图 5 所示曲线, 镁基材料与海水的反应过程分为快速反应期和缓慢反应期两个阶段, 为了表示镁基活性材料的反应速率, 通过计算机拟合快速反应期曲线斜率, 得到了快速期反应速率(如表 3), 文中称为平均反应速率。对比拟合后的数据发现, 未经球磨的样品 A 与海水的反应非常微弱, 其平均反应速率很低, 仅为 $6 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$; 球磨后的样品 B 与海水一接触反应速率明显加快, 平均反应速率能达到 $67 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$; 在球磨过程添加催化剂的镁基水反应活性材料(样品 C)与海水的反应最为迅速, 几乎一接触海水反应就迅速发生, 平均反应速率高达 $741 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$, 反应在短时间内结束。

造成样品 A 反应缓慢的原因为其表面形成了 MgO 层, 这层氧化膜能阻碍金属与海水的渗透接触, 即使在催化剂存在的情况下, 反应速率依然很缓慢。

样品 B 在球磨后反应速率和效率的大幅增加, 这种突出的表现是由球磨带来的, 首先球磨的过程能使镁粉表面的氧化层剥离, 使新鲜的金属暴露出来, 其次球磨能导致金属粉的碎裂、细化和冷焊, 形成一种具有层片状结构的金属颗粒, 这种结构增大了粉体的比表面积, 增大了与水的接触面积, 再次球磨过程产生的晶体缺陷使反应发生所需能垒降低, 有利于离子电子交换形成原电池反应^[21], 促进反应进行。

对比样品 B 和样品 C 的 SEM 图(图 2), 可以发现, 样品 B 的电镜图中能明显看到催化剂粉末散落于金属颗粒之间; 而球磨过程添加催化剂的样品 C, 从电镜图中可以看出, 催化剂被金属粉包裹起来, 催化剂与金属基体结合紧密。分析认为, 催化剂与金属基体之间的紧密结合作用, 有利于金属基体与催化剂之间的原电池反应, 是镁基水反应活性材料与海水的反应速率大幅提高的原因之一。

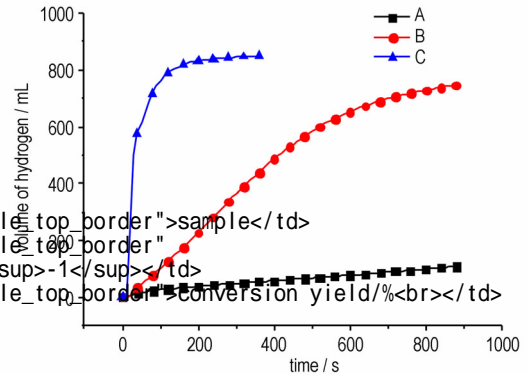


图 5 镁基水反应材料与海水反应产氢量随时间变化曲线

Fig. 5 Curves of hydrogen generated from of different Mg-based hydro-reactive materials sample vs reaction time

表 3 镁基材料的水反应反应速率和产率

Table 3 The calculated hydrogen generation rate and yield of different Mg-based hydro-reactive materials sample

sample	rate/ $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$	conversion yield/%
A	6	11.8
B	67	80.5
C	741	91.1

4 结 论

(1) 高能球磨是一种有效提高镁基材料活性的方法。在球磨过程能导致金属粉碎裂、细化和冷焊, 得到一种层片状镁颗粒, 该结构能提高金属粉的比表面和氧化活性, 从而显著提高镁基材料的水反应活性。

(2) 在球磨过程中加入催化剂制备得到的镁基材料具有优良的水反应活性, 反应速率高达 $741 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$, 反应产率可达 91.1%, 能在 3 min 内反应完全。

(3) 实验结果显示, 制备的镁基水反应活性材料在高能水反应金属燃料推进剂和制氢领域, 都具有重要的应用价值。

参考文献:

- [1] 张运刚, 庞爱民, 张文刚, 等. 金属基燃料与水反应研究现状及应用前景. 固体火箭技术, 2006, 29(1): 52-55.
ZHANG Yun-gang, PANG Ai-min, ZHANG Wen-gang, et al. Research status and application prospects of the reaction between metal matrix fuel and water[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2006, 29(1): 52-55.
- [2] 周星, 张炜, 李是良. 镁粉的高温水反应特性研究[J]. 固体火箭技术, 2009, 32(3): 302-305.
ZHOU Xing, ZHANG We, LI Shi-liang. Characteristics of reaction between magnesium and water at high temperature [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2009, 32(3): 302-305.
- [3] 李芳, 张为华, 张炜. 水反应金属燃料能量特性分析[J]. 固体火箭技术, 2005, 28(4): 256-259.
Li Fang, ZHANG Wei-hua, ZHANG Wei. Analysis on energy characteristics of hydrosensitive metal fuel [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2005, 28(4): 256-259.
- [4] 赵卫兵, 史小峰, 伊寅等. 水反应金属燃料在超高速鱼雷推进系统中的应用[J]. 火炸药学报, 2006, 29(5): 53-56.
ZHAO Wei-bing, SHI Xiao-feng, YI Yin, et al. Application of Hydrosensitive Metal Fuel in Super-Cavitation Torpedo Propulsion System [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2006, 29(5): 53-56.
- [5] Gorbunov V V. Combustion of Mixtures High-calorific Metal Powders and Water [R]. Washington D C: Defense Technical Information Center, 1973.
- [6] 沈品, 刘虎, 朱云峰, 等. 镁基材料水解制氢研究进展[J]. 电源技术, 2011, 35(7): 876-879.
SHEN Pin, LIU Hu, ZHU Yun-feng, et al. Recent advances in hydrogen production by hydrolysis of magnesium-based materials [J]. *Chinese Journal of Power Source*, 2011, 35(7): 876-879.
- [7] Lukashev R V, Yakovleva N A, Klyamkin S N, et al. Effect of mechanical activation on the reaction of magnesium hydride with water [J]. *Russ J Inorg Chem*, 2008, 53(3): 343-349.
- [8] Ouyang L Z, Xu Y J, Dong H W, et al. Production of hydrogen via hydrolysis of hydrides in Mg-La system [J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2009(34): 9671-9676.
- [9] Vasilev A V, Gorbunov V V, Shidlovskii A A. The Effect of Certain Additives on Critical Diameter and Combustion Rates of Mixtures of Aluminum with Gelled Water [R]. Washington D C: Defense Technical Information Center, 1974.
- [10] 刘冠鹏, 郭效德, 段红珍, 等. Mg 粉的新型包覆处理及其水反应特性[J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(12): 1999-2004.
LIU Guan-peng, GUO Xiao-de, DUAN Hong-zhen, et al. New surface coating on Mg powders and their characteristics of reaction with water [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2007, 17(12): 1999-2004.
- [11] Grosjean M H, Zidoune M, Roué L. Effect of ball milling on the corrosion resistance of magnesium in aqueous media [J]. *Electrochimica*, 2004, 49: 2461-2470.
- [12] FAN Mei-Qiang, XU Fen, SUN Li-Xian. Studies on hydrogen generation characteristics of hydrolysis of the ball milling Al-based materials in pure water [J]. *Hydrogen Energy*, 2007, 32: 2809-2815.
- [13] Grosjean M H, Zidoune M, Huot J Y. Hydrogen generation via alcoholysis reaction using ball-milled Mg-based materials [J]. *Hydrogen Energy*, 2006, 31: 1159-1163.
- [14] Grosjean M H, Zidoune M, Roué L. Hydrogen production via hydrolysis reaction from ball-milled Mg-based materials [J]. *Hydrogen Energy*, 2006, 31: 109-119.
- [15] Barkhordarian G., Klassen T., Bormann R. Kinetic investigation of the effect of milling time on the hydrogen sorption reaction of magnesium catalyzed with different Nb₂O₅ contents [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2006, 407: 249-255.
- [16] ZOU Mei-Shuai, GUO Xiao-Yan, HUANG Hai-Tao. Preparation and characterization of hydro-reactive Mg-Al mechanical alloy materials for hydrogen production in seawater [J]. *Journal of Power Source*, 2012, 219: 60-64.
- [17] Grosjean M H, Zidoune M, Roué L. Hydrogen production from highly corroding Mg-based materials elaborated by ball milling [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2005, 404-406: 712-715.
- [18] ZOU Mei-Shuai, Yang Rong-jie, GUO Xiao-Yan. The preparation of Mg-based hydro-reactive materials and their reactive properties in seawater [J]. *Hydrogen Energy*, 2011, 36: 6478-6483.
- [19] Grosjean M H, Zidoune M, Roué L. Effect of ball milling on the corrosion resistance of magnesium in aqueous media [J]. *Electrochimica Acta*, 2004, 49: 2461-2470.
- [20] ZHANG D L. Processing of advanced materials using high-energy mechanical milling [J]. *Progress in Materials Science*, 2004, 49: 537-560.
- [21] Skrovan J, Alfantazi A, Troczynski T. Enhancing aluminum corrosion in water [J]. *J Appl Electrochem*, 2009, 39: 1695-1702.

Preparation and Hydro-reactivity of Ball-milled Magnesium-based Hydro-reactive Metal Materials

SUN Qian, GUO Xiao-yan, ZOU Mei-shuai, YANG Rong-jie, HUANG Hai-tao

(School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: To enhance the efficient and rate of magnesium/seawater reaction, Mg-based hydro-reactive materials were prepared via a multiple variable speed cycle process by high-energy milling method in inert atmosphere. Scanning electron microscope (SEM), thermogravimetry (TG) and specific surface test were used to characterize the microstructure and oxidation characteristic of the materials. The real-time amount of hydrogen produced by reaction of Mg-based materials and seawater was recorded using an independent designed metal/water reaction device. The hydro-reactivity of Mg-based hydro-reactive metal materials was studied. Results show that the high-energy milling can significantly enhance the reaction activity of Mg-based materials and seawater. The reaction efficiency of magnesium powder after ball mill reaches 80.5%. Addition of catalyst in the process of ball mill can further enhance the reaction activity of Mg-based hydro-reactive materials. The total yield of reaction can reach 91.1%. The hydrogen generation reaction rate in the fast stage is $741 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$.

Key words: physical chemistry; high-energy milling; Mg-based hydro-reactive materials; hydro-reactivity; catalyst

CLC number: V512; O64

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.02.014