

文章编号: 1006-9941(2021)10-0888-09

镁含量对离心雾化铝镁合金粉反应性能的影响

李建新¹, 赵婉君¹, 闫石¹, 乐威¹, 马晓航¹, 刘大志², 焦清介¹

(1. 北京理工大学 爆炸科学与技术重点实验室, 北京 100081; 2. 唐山威豪镁粉有限公司, 河北 迁安 064406)

摘要: 为研究镁(Mg)含量对系列离心雾化铝镁(Al-Mg)合金粉性能的影响, 选用不同Al与Mg质量投料比(70:30、50:50、30:70)的离心雾化Al-Mg合金粉(Al-Mg30、Al-Mg50、Al-Mg70), 采用粒度分布仪、扫描电子显微镜(SEM)、X射线粉末衍射仪(XRD)和热重分析-差示扫描量热法(TG-DSC)对合金粉进行粒度、形貌、物相和动力学研究。同时在71 °C热氧化作用下, 研究不同Mg含量对合金活性的影响。结果表明, 3种Al-Mg合金粉粒度分布均匀, 形貌规整, 具有良好的球形度。Al-Mg30、Al-Mg50合金粉都为枝晶组织, Al-Mg70是由 α 固溶体和枝状析出相组成; Al-Mg合金粉物相主要是 α -Al、 β -Al₃Mg₂和 γ -Al₁₂Mg₁₇, 且随着Mg含量的增加, 合金化合物中 β -Al₃Mg₂相逐渐减少, γ -Al₁₂Mg₁₇相逐渐增多, 失活率逐渐增高, 且所有Al-Mg合金粉失活率在48 h以后基本保持不变。TG-DSC结果表明, 随着Mg含量的增加, 合金粉的初始放热温度逐渐减小, 活化能也逐渐减小, 反应速率逐渐加快, 3种Al-Mg合金增重比例均大于相同粒径的Mg粉(53.02%)和Al粉(8.65%)。激光点火结果表明, 3种Al-Mg合金粉点火延迟时间远短于单质Al, 且在燃烧过程中存在微爆现象, 可显著缩短燃烧时间, 且随着Mg含量增加, 燃烧时间逐渐变短。

关键词: 离心雾化铝镁合金(Al-Mg); 动力学; 活性保持; 激光点火; 微爆

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2021197

1 引言

铝(Al)粉广泛应用于多种含能材料, 其优点是热值密度高、与含能材料的相容性好, 但Al粉的气化点、汽化焓、热点火温度和氧化反应活化能都很高, 导致其在多数含能材料中燃烧不完全^[1-3]。在Al中引入另一种金属合金化, 设计制备多种合金(例如: 铝硅(Al-Si)、铝镁(Al-Mg)、铝钛(Al-Ti)、铝锆(Al-Zr)和铝锂(Al-Li)合金等^[4-7]), 通过调节成分可以显著改善金属燃料的性能。其中金属镁(Mg)不仅能量密度高, 而且点火能量阈值小, 反应活性高, 氧化膜易渗透, 挥发性好。目前, 国内外很多学者对Al-Mg合金开展了大量研究^[8-13]。Dreizin E L等^[12]采用机械合金化法(MA)

制备了不同Mg含量的Al-Mg合金, 但表面形貌不规则, 个体差异较大, 其粒径分布为8.5~15.9 μm 。采用数字成像和三色高温法测定导线的辐射强度和温度, 测得合金粉的点火温度在1000 °C左右, 远低于纯Al的点火温度2300 °C, 对制备的Al-Mg30合金粉进行燃烧测试, 燃烧时间仅有2.6 ms, 低于纯Al(10 ms)。Mirko Schoenitz等^[13]通过机械法对Mg、Al粉进行研磨, 制备了Al-Mg50合金, 发现该合金粉物相组成主要是过饱和固溶体 α -Al和 γ -Al₁₂Mg₁₇, 热重分析-差示扫描量热(TG-DSC)结果表明, 其燃烧过程分为两个阶段, 第一步在550~600 °C, Mg氧化生成氧化镁(MgO), 第二步在900~1200 °C, 主要是 α -Al发生氧化。但是采用机械合金化法制备的Al-Mg合金颗粒粒径较大, 且形貌不规则, 因此机械合金化法限制了Al-Mg合金粉的大规模生产和实际应用。

相比机械合金化法, 离心雾化法一般采用快速冷凝技术, 可以极大提高Mg在Al合金粉中的固溶度, 合金粉具有表面光滑, 活性高、松装密度大、能量释放更稳定等特点^[14-20]。邹辉等^[16]采用雾化法制备了Al-Mg5合金粉, 合金粉球形度高、表面较光滑, 热分析

收稿日期: 2021-07-30; 修回日期: 2021-08-18

网络出版日期: 2021-09-03

基金项目: 博士后基金面上资助项目(2021M690376), 国家自然科学基金委员会资助项目(21905024)

作者简介: 李建新(1995-), 男, 硕士研究生, 主要从事高活性金属设计及应用研究。e-mail: ljx19950204@126.com

通信联系人: 赵婉君(1992-), 女, 博士后, 主要从事高活性金属在含能材料领域应用研究。e-mail: zhaowanjun@163.com

引用本文: 李建新, 赵婉君, 闫石, 等. 镁含量对离心雾化铝镁合金粉反应性能的影响[J]. 含能材料, 2021, 29(10):888-896.

LI Jian-xin, ZHAO Wan-jun, YAN Shi, et al. Effect of Magnesium Content on Reactive Properties of Centrifugal Atomized Aluminum-magnesium Alloy Powder[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2021, 29(10):888-896.

表明在 770 °C 发生第一步氧化, 低于纯 Al 的氧化反应温度, 而第二次氧化温度 (1130 °C) 相对较高, 整个氧化质量增加 84.5%, 远高于纯铝的 12.4%。蔡水洲等^[17-18]采用紧密耦合气体雾化法制备了 45 μm 的 Al-Mg30 合金粉。采用 X 射线粉末衍射仪 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM)、和热重分析-差示扫描量热 (TG-DSC) 等方法研究了合金粉末的物相组成、形貌和燃烧机理。结果表明, 气体雾化法制备合金粉的形貌优于 MA 法制备的合金粉, 合金完全燃烧温度低于 1000 °C, 这主要是由金界处富 Mg 相的选择性氧化导致的。刘洋等^[19]采用相同研究手段, 对离心雾化制备的微米 Al-Mg 合金粉进行粒度、形貌、成分测试, 同时研究在 71 °C 热氧化作用下粒度及 Al-Mg 摩尔比对活性影响的变化规律, 通过建模对样品的氧化壳厚度变化进行计算。吴成成等^[20]研究了几种中位径为 65 μm 的 Al-Mg 合金粉在空气条件下的缓慢加热氧化过程, 提出 Mg 含量的提高会加快 Al-Mg 合金的反应速率。但是, 目前关于 Al-Mg 合金粉的研究较多, 而关于离心雾化 Al-Mg 合金粉的研究则较少, 而且有关研究都比较零散, 缺乏系统性, Mg 含量对离心雾化 Al-Mg 合金粉形貌及活化能影响尚不明确, 对于不同比例 Al-Mg 合金粉在燃烧过程是否会产生微爆现象还未见系统报道。

为此, 本研究选取离心雾化法制备了 3 种 Al-Mg 合金粉 Al-Mg30、Al-Mg50、Al-Mg70, 对其粒度、形貌、物相和晶相进行测试; 在 71 °C 热氧化作用下, 研究了不同 Mg 含量对 Al-Mg 合金粉活性影响的变化规律; 采用 TG-DSC 对比研究了 Mg 含量对 Al-Mg 合金粉氧化行为及反应速率的影响; 采用激光点火实验研究了不同 Mg 含量对 Al-Mg 合金粉点火延迟时间和燃烧时间的影响规律, 期望为 Al-Mg 合金粉在含能材料领域的实际应用提供参考。

2 实验部分

2.1 样品与仪器

原料: 微米 Mg 粉和 3 种 Al-Mg 合金粉 (Al-Mg30、Al-Mg50、Al-Mg70) 均由唐山威豪镁粉有限公司采用离心雾化法制备; 微米 Al 粉 (29.34 μm), 湖南宁乡吉唯信金属粉体有限公司; 氩气, 北京永圣气体科技有限公司, 99.999%; 环氧树脂, 国药集团化学试剂北京有限公司, 分析纯; 盐酸, 国药集团化学试剂北京有限公

司, 分析纯; 聚四氟乙烯 (PTFE), 广州松泊化工有限公司。

仪器: 日本 Hitachi S-4800 扫描电子显微镜 (SEM) 及其配备的能谱仪 (EDS); 德国 Bruker D8 粉末衍射仪 (XRD); 丹东百特 BT-9300H 型号激光粒度仪; 上海长方 CMM-20 金相显微镜; 北京恒久 HQT-4 综合热分析仪; 河南鹤壁 XKRL-8000 氧弹量热仪; 北京凯普林光电科技 CO₂ 激光点火系统点火装置, 激光功率 100 W; 采用千眼狼高速摄影 X113 记录点火燃烧过程, 拍摄速度为 6993 帧·s⁻¹。

2.2 实验过程

2.2.1 粒度表征

为研究不同样品的粒度分布, 采用丹东百特 BT-9300H 型号激光粒度仪进行 Al-Mg 合金粒度分析, 为增强测试效果, 使用超纯水作为分散剂。

2.2.2 Al-Mg 合金粉性能测试

为进一步研究 Al-Mg 合金粉体内部结构, 采用环氧树脂将样品进行镶嵌固化、砂纸打磨、抛光和腐蚀, 在金相显微镜下观察得到的粉体截面形貌。此外利用 GR-3500 型氧弹量热仪测试样品的燃烧热, 样品量 0.2 g。测试时充 3 MPa 氧气, 保证完全燃烧。此过程放出的热量被周围的水吸收, 根据水温的升高来计算试验的燃烧热值, 每组实验测量三次, 取平均值。

2.2.3 Al-Mg 合金粉加速氧化实验

为研究 Al-Mg 合金粉活性含量随储存时间变化规律, 将 8 g 样品分别平铺在蒸发皿中, 将其放置在 71 °C 的干燥箱中进行加速氧化, 分别在 1, 2, 4, 8, 24, 48, 96, 144, 216 h 取样, 按照国标 GB3169.1-1982 气体容量法, 对金属活性含量进行测定, 其主要通过测量氢气体积, 并据此推测活性金属含量, 具体根据式 (1) 进行计算^[21]:

$$\omega_{\text{活性铝镁}} = \frac{K \cdot (p_1 - p_2 - p_3) \cdot V}{(273 + t) \cdot m_0} \times 100 \quad (1)$$

式中, p_1 为实验室气压计读数, kPa; p_2 为气压计读数订正值, 主要通过查寻气象常用表第 2 号第 1 表《气压读数温度订正表》^[22]; p_3 为 t °C 时饱和水蒸气压, kPa; V 为生成氢气的体积, ml; t 为测量时量气管温度, °C; K 为氢换算为活性铝镁的换算因数; m_0 为样品质量, g。

2.2.4 Al-Mg 合金粉的氧化动力学研究

为研究不同 Mg 含量对 Al-Mg 合金粉氧化速率的影响规律, 取 (2.5±0.3) mg 样品均匀放置于氧化铝坩埚底部, 在空气气氛下进行 TG-DSC 分析, 选取 4 个不

同升温速率(10, 20, 30, 40 °C·min⁻¹), 从室温加热到 1300 °C, 空气气氛流速设置为 50 mL·min⁻¹。采用 Kissinger 法^[23] 和 Flynn-Wall-Ozawa 法^[24] 方法计算 Al-Mg 合金粉不同升温速率下的活化能等氧化动力学参数。具体计算方法如下:

Kissinger:

$$\ln \left[\frac{\beta}{T_p^2} \right] = \ln \frac{AR}{E_k} - \frac{E_k}{R} \frac{1}{T_p} \quad (2)$$

Flynn-Wall-Ozawa:

$$\lg \beta = \lg \frac{AE_0}{RG(\alpha)} - 2.315 - 0.4567 \frac{E_0}{R} \frac{1}{T_p} \quad (3)$$

式中, T_p 为峰值温度, K ; α 为转化率; A 为指数前因子, s^{-1} ; E_k , E_0 分别为根据 Kissinger 和 Ozawa 方程计算的表观活化能, $J \cdot mol^{-1}$; β 为升温速率, $K \cdot min^{-1}$; R 为气体常数, $8.314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$; $G(\alpha)$ 为积分模型函数。

2.2.5 激光点火实验

为研究不同比例 Al-Mg 合金粉的燃烧过程及其是否会产生微爆现象, 以聚四氟乙烯 (PTFE) 作为氧化剂, 参考文献 [25] 方法设计 5 种金属粉/PTFE 复合体系 (Mg/PTFE, Al-Mg70/PTFE, Al-Mg50/PTFE, Al-Mg30/PTFE 和 Al/PTFE), 复合体系中金属燃料 0.35 g, 氧化剂 PTFE 0.65 g。将燃料与氧化剂分散在正己烷中, 利用超声仪超声 30 min 进行分散, 得到稳定的悬浮液, 并置于通风橱干燥。取样品量为 20 mg, 将样品粉末放置于托盘上, 采用 CO₂ 激光点火系统^[26] 进行点火实验, 激光功率设置 100 W, 同时采用千眼狼高速摄影 X113 记录点火燃烧过程, 拍摄速度为 6993 帧·s⁻¹。触发方式采用自触发方式, 从高速所记录图像分析计算出样品的点火延迟时间和燃烧持续时间。

3 结果与讨论

3.1 形貌及结构

3.1.1 粒度表征

为了研究金属粉粒度分布, 使用激光粒度仪对 Mg 粉和 3 种 Al-Mg 合金粉体进行了粒度分析, 结果如图 1 所示。由图 1 可见, 所有粉体的粒度分布均符合统计学中的对数正态分布, Mg 粉和 3 种 Al-Mg 合金粉 Al-Mg30、Al-Mg50 和 Al-Mg70 的中位径分别为 32.01, 33.15, 33.27 和 34.42 μm , 可以发现所有粉体中位径 (D_{50}) 基本相同, 所以在本研究中基本可以忽略粒径对合金性能的影响。

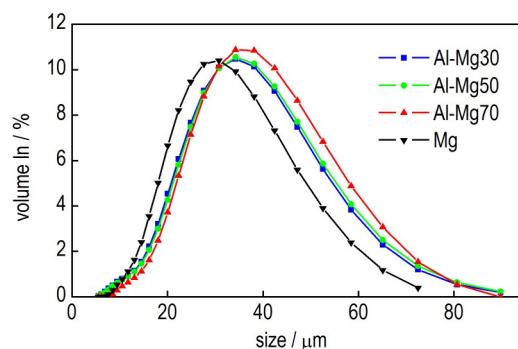


图 1 Mg 粉和 3 种 Al-Mg 合金粉的粒度分布

Fig.1 Particle size distribution of Mg and Al-Mg series alloy powders

3.1.2 表面形貌分析

Mg 粉和 3 种 Al-Mg 合金粉的表面形貌如图 2 所示。由图 2 可以看出, 所有样品均具有较好的球形度, 球形粉具有较高的二维投影圆度值。同时发现 Mg 粉表面非常干净、光滑, 而 Al-Mg 合金粉 (Al-Mg30、Al-Mg50、Al-Mg70) 表面存在一些细小的粉末, 这主要是在雾化过程中, 由于各金属密度熔沸点的不同, 在冷却 Ar 气的湍流作用下小颗粒及其微小粉末能够快速凝固并在雾化室内形成悬浮大气, 然后与未完全凝固的颗粒形成胶体并吸附。为进一步研究合金粉末表面元素分布, 对 3 种 Al-Mg 合金粉进行 EDS 分析, 其中 Al-Mg50 的 EDS 结果如图 3 所示。由图 3 可以看出, Al、Mg 和 O 元素均匀地分布在粉体的表面, 推测合金粉体表面覆盖的氧化层 Al₂O₃ 和 MgO 也分布均匀。这主要是由于离心雾化法制备过程采用锰钢坩埚熔炼, 利用氩气充分搅拌实现了材料的均匀混合。

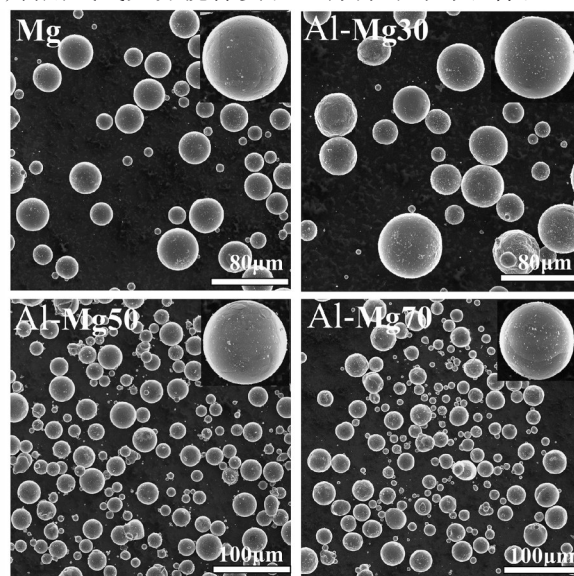


图 2 纯 Mg 和 3 种 Al-Mg 合金粉的 SEM 图

Fig.2 SEM images of pure Mg and Al-Mg alloy powders

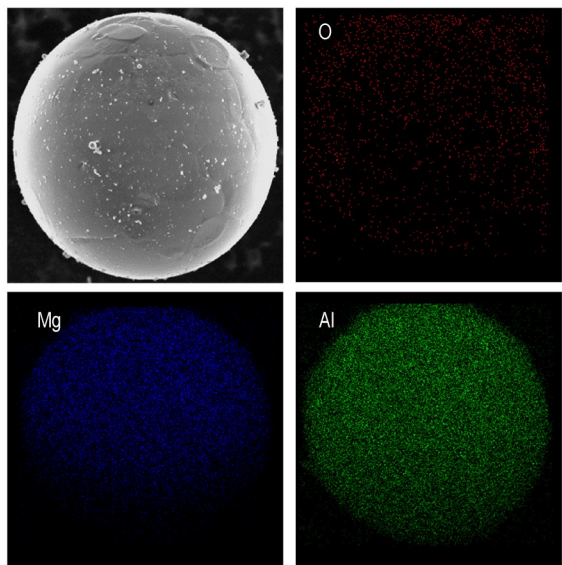


图3 Al-Mg50合金粉的EDS图

Fig.3 EDS spectra of Al-Mg50 alloy powders

3.1.3 金相及物相组成

为研究合金内部组织结构,在金相显微镜下观察得到的金属粉截面形貌如图4所示。由图4可以发现,Al-Mg70为 α 固溶体和枝状析出相,推测亮区为富镁固溶区,暗区晶界为富铝区。Al-Mg50,Al-Mg30都为枝晶组织,Al-Mg50枝晶变粗,Al-Mg30晶粒细碎。整体枝晶分布宏观均匀,无严重偏析现象。这说明在制备过程中两组分金属液体混合均匀。图5为Al粉、Mg粉和3种Al-Mg合金粉的XRD物相组成,与纯Al相比,Al-Mg30合金粉的 α -Al衍射峰因为Mg进入了Al的晶格内而发生偏移,同时发现新出现了 β -Al₃Mg₂

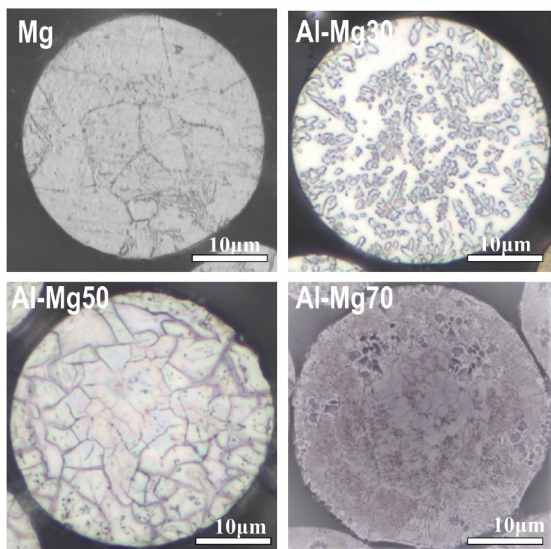


图4 纯Mg和Al-Mg合金粉体截面形貌图

Fig.4 Cross-sectional structure of pure Mg and Al-Mg alloy powders

相对应的衍射峰,这说明Al-Mg30主要物相是 α -Al固溶体和 β -Al₃Mg₂相。这主要是合金在冷却凝固过程中当温度降到500℃时,开始出现 α -Al固溶体与熔融物质。当温度降到450℃,Mg在Al中的固溶度降低为17.8,会析出 β -Al₃Mg₂相。而随着Mg含量的增加,合金化合物 β -Al₃Mg₂相逐渐减少, γ -Al₁₂Mg₁₇相逐渐增多,当Mg含量达到为50%,Al-Mg50的XRD图谱仅有 γ -Al₁₂Mg₁₇衍射峰,这与文献[27]中的相图结果基本一致。当Mg含量达到70%时,Al-Mg70合金中仍然有 γ -Al₁₂Mg₁₇相,此外还存在 α -Mg固溶体。XRD谱图中未观察到Al₂O₃和MgO的衍射峰,这表明室温下包覆在Al和Al-Mg合金颗粒表面的Al₂O₃层为无定形非晶态,无法被检测到。而MgO可能含量相对较少,说明合金粉基本未氧化。

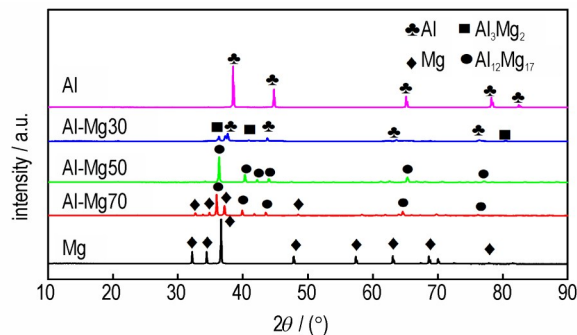


图5 Al粉、Mg粉和3种Al-Mg合金粉XRD物相图谱

Fig.5 XRD phase diagram of Al-Mg series alloy and elemental powders

3.2 燃烧热测试

金属粉体燃烧热是衡量其做功能力的重要指标之一。利用氧弹量热仪对样品的燃烧热进行测试,每组实验测量三次,取平均值。Al-Mg合金粉的理论燃烧热和实际燃烧热结果如图6所示。由图6可知,Al-Mg合金粉的实测值都低于质量加权的理论热值,并且随

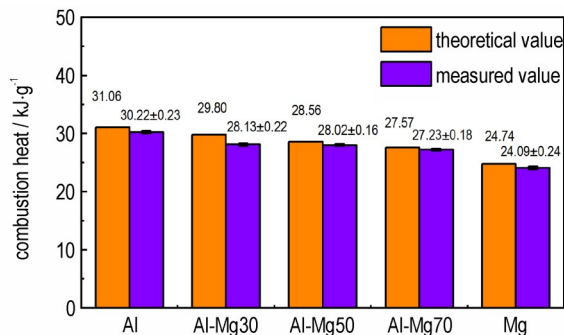


图6 Al粉、Mg粉和3种Al-Mg合金粉质量燃烧热测量结果

Fig.6 Measurement results of combustion heat of Al-Mg series alloy and elemental powders

随着Mg含量的增加, Al-Mg合金粉的能量释放率逐渐增大, 均大于98%, 同时释放率均大于纯Al和纯Mg。这是因为一方面MgO与Al₂O₃相比, 渗透性更好, 氧在MgO中更容易扩散; 另一方面, 与Al相比, Mg沸点更低, 更容易着火, 在Al-Mg合金粉的燃烧过程中, Mg受热易挥发形成蒸气, 避免了氧化物附着, 同时Mg的选择性氧化释放出的热量将加速Al的熔化和氧化, 这极大的提高了合金的能量释放效率^[28]。

3.3 Mg含量对Al-Mg合金粉活性的影响

在71℃热氧化作用下, 对单质Al粉、Mg粉和3种合金粉微米Al-Mg合金粉进行活性含量测定, 为确保

测量数据的可靠性, 测试环境(温度27℃和压强101.325 kPa)尽量保持一致。初始与加速氧化9天(216 h)合金粉的活性含量如表1所示。由表1可以发现, 所有金属初始活性含量都大于97.5%, 说明所有金属样品氧化程度较低, 加速氧化216 h以后活性含量没有发生明显变化, 这表明所有Al-Mg合金粉具有良好的活性保持能力。同时参考文献[19]的计算方法计算合金平均氧化层厚度, 结果如表1所示。可以发现Al-Mg合金粉的氧化层厚度非常小, 说明3种Al-Mg合金粉基本没有氧化, 所以本研究忽略氧化层对金属粉反应性能的影响。

表1 Al粉、Mg粉和3种Al-Mg合金粉活性含量和氧化层厚度

Table 1 Active content and oxide layer thickness of Al-Mg series alloy and elemental powders

samples	primary active metal content / %	216 h active metal content / %	inactivation ratio / %	metal density / g·cm ⁻³	oxide density / g·cm ⁻³	D ₅₀ / μm	oxidized thickness / μm
Al	98.58	98.01	0.57	2.69	3.97	29.01	0.047
Al-Mg30	98.81	98.35	0.46	2.47	3.85	32.01	0.041
Al-Mg50	97.85	97.35	0.50	2.16	3.78	33.15	0.058
Al-Mg70	99.11	98.47	0.64	1.98	3.70	33.27	0.027
Mg	99.50	98.51	0.99	1.71	3.58	34.42	0.029

对合金粉不同时间的活性含量进行拟合, 结果如图7所示。由图7可以发现, 所有样品活性含量在48 h以后基本保持不变, 最大失活率都低于1%, 说明Al-Mg合金粉具有较高的活性保持能力。Mg粉、Al粉、Al-Mg合金粉活性含量基本符合对数分布, 如拟合公式(4)。由公式(4)可知, 当x无限接近无穷大时, y将

保持不变, 此时y与y₀最大差值为相关系数a。此时a就代表金属的最大失活率。由图7中各拟合曲线可以发现, Al、Al-Mg30、Al-Mg50、Al-Mg70和Mg的相关系数a逐渐增大, 说明Al-Mg合金粉失活率随着Mg含量的增加而增高, 这主要是因为MgO与Mg体积比(0.81)小于Al₂O₃与Al的分子体积比(1.28), 说明Mg含量越高, 导致合金氧化层越疏松, 越容易氧化。

$$y = y_0 - a(1 - e^{-bx}) \quad (4)$$

式中, y₀代表原始样品的活性含量, y代表存储时间x时样品的活性含量, a的绝对值为相关系数。

3.4 Al-Mg合金粉氧化动力学分析

采用TG-DSC方法研究Al-Mg合金粉与纯Al粉、纯Mg粉热氧化过程及Mg含量对不同Al-Mg合金粉氧化过程的影响。

系列Al-Mg合金粉的TG-DSC结果如图8所示。从图8可看出, 随着Mg含量的增加, Al-Mg合金粉的TG-DSC曲线发生显著改变, 合金的初始放热温度逐渐减小。由DSC曲线可以看出, Al-Mg30的热氧化可分为三个阶段: 在453.01℃时首先出现吸热峰, 这可能是由低熔点合金化合物β-Al₃Mg₂发生熔化导致的; 在520.91℃时, 出现第一个放热峰, 而在714.43℃和833.21℃分别出现第二个和第三个放热峰。同时TG

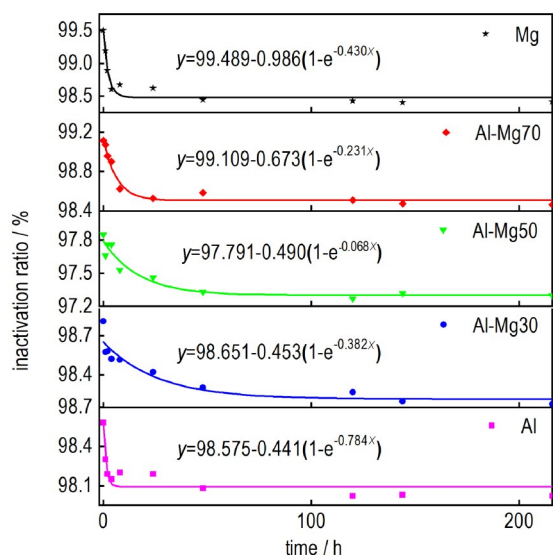


图7 Al粉、Mg粉和3种Al-Mg合金粉活性含量随时间变化曲线
Fig.7 Curves of activity content Al-Mg series alloy and elemental powders with time

曲线表明 Al-Mg30 氧化增重相对比较缓慢,在 520.91 °C,首先可能是熔化后的合金化合物 $\beta\text{-Al}_3\text{Mg}_2$ 选择性氧化,此过程由于合金化合物较少,仅为 24.29%。随后,在 714.43 °C 合金中熔融 Al 溢出氧化反应生成 Al_2O_3 ,此阶段增重 21.78%。在 833.21 °C,氧化产物 Al_2O_3 又与 MgO 反应,生成 MgAl_2O_4 晶体,此阶段增重 44.41%。对于 Al-Mg50 合金粉热氧化分为两个阶段在 459.83 °C 时,出现吸热峰,这是合金化合物 $\gamma\text{-Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ 相发生熔化所致,在 542.83 °C 时,出现第一个放热峰,这与文献[12]报道一致,此过程为合金壳体表面开裂, $\gamma\text{-Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ 相分解氧化,生产 MgO 和 Al_3Mg_2 ,对应的 TG 曲线表明此过程质量增加 35%。随后,849.52 °C 左右合金氧化产物 Al_2O_3 和 MgO 反应生成 MgAl_2O_4 ,此过程增重为 40.01%。由图 8 中 Al-Mg70 的 TG-DSC 曲线可以看出,Al-Mg70 合金粉氧化过程与 Mg 的氧化过程基本相同,Al-Mg70 第一

个峰温仅为 551.41 °C,比 Mg 提前了 53 °C。而 Al-Mg70 在此阶段经氧化质量增加为 83.99%,远高于同中位径下的 Mg 粉质量的增加(53.02%)。这可能是 Al-Mg70 合金粉体中因低熔点的 $\gamma\text{-Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ 合金化合物的存在,在 439.32 °C 会熔化,沿着晶界流出,氧化层破碎,为 O_2 的进入提供了通道,加速了其氧化过程,所以导致氧化温度大大提前。

对比 3 种合金粉,随着 Mg 含量的增加,合金粉的初始放热温度是逐渐降低的,其质量增加却是先减小后增大,但是所有 Al-Mg 合金粉质量增加的比例均大于微米 Mg 和 Al(8.65%)。说明 Al-Mg 合金粉氧化更容易,反应更加完全。根据表 2 中不同升温速率下第一放热峰值温度 (T_{p1}),采用 Kissinger 方程和 Ozawa 方程计算有关动力学参数,结果见表 2。由表 2 可见,无论何种方法计算动力学参数,活化能和相关系数都具有相同的变化规律。其中 Kissinger 方程计算

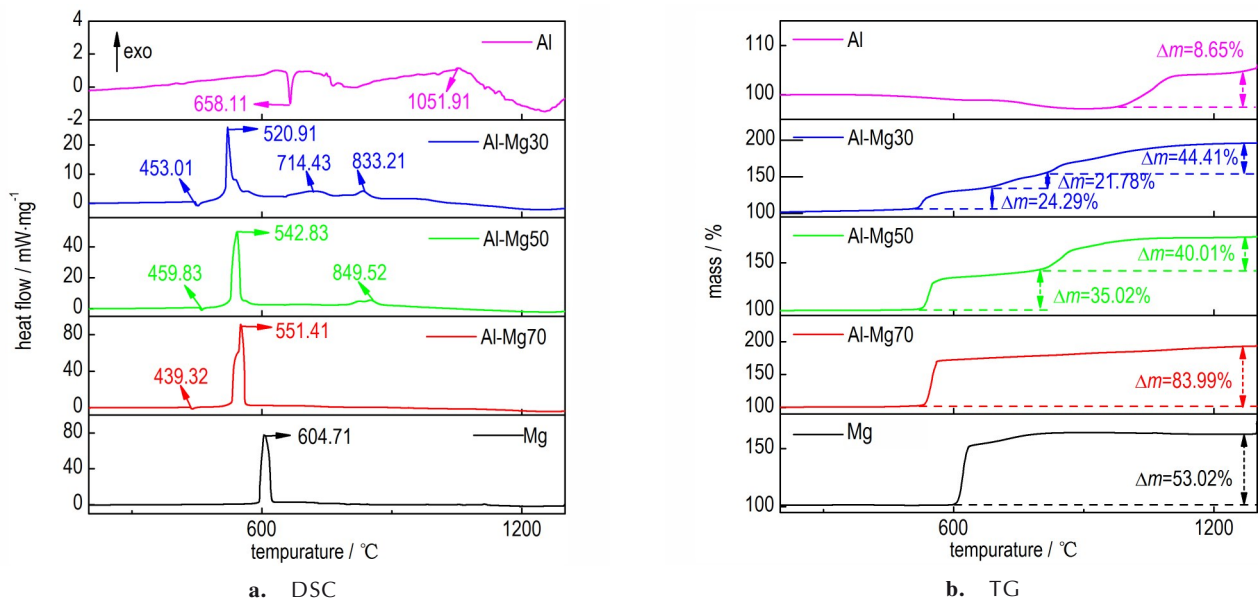


图 8 Al 粉、Mg 粉和 3 种 Al-Mg 合金粉在 20 °C·min⁻¹ 升温速率下的 TG-DSC 曲线
 Fig.8 TG-DSC curves of Al-Mg series alloy and elemental powders at 20 °C·min⁻¹

表 2 Al 粉、Mg 粉和 3 种 Al-Mg 合金粉不同升温速率下的第一峰值温度和动力学参数

Table 2 The first peak temperature and kinetic parameters of Al-Mg series alloy and elemental powders at different heating rates

samples	$T_p/^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$				kinetic parameters			
	10 °C·min ⁻¹	20 °C·min ⁻¹	30 °C·min ⁻¹	40 °C·min ⁻¹	$E_k/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	r_k	$E_o/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	r_o
Al	1031.24	1053.32	1069.02	1074.14	427.01	0.9940	427.03	0.9934
Al-Mg30	511.41	520.91	528.46	530.12	352.68	0.9927	347.91	0.9922
Al-Mg50	525.55	542.83	545.16	546.53	302.98	0.9594	300.05	0.9582
Al-Mg70	533.45	551.41	555.26	563.89	246.18	0.9874	247.03	0.9859
Mg	588.54	604.71	607.71	619.21	282.66	0.9799	282.78	0.9778

Al-Mg70、Al-Mg50 和 Al-Mg30 的活化能分别为 246.18、302.98 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 352.68 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 均小于 Al 粉的活化能 427.01 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 且随着 Al-Mg 合金粉中 Mg 含量增多, 活化能逐渐减小, 反应速率逐渐增加。

3.5 激光点火实验

为探究不同 Mg 含量对 Al-Mg 合金粉点火延迟时间和燃烧时间的影响。以 PTFE 作为氧化剂, 设计了 5 种 Al-Mg/PTFE 复合体系。图 9 为不同 Mg 含量的 Al-Mg/PTFE 复合体系燃烧过程高速摄影照片, 发现 Al-Mg/PTFE 复合体系的点火延迟时间随着 Mg 含量的增加而减小, Al-Mg/PTFE 复合体系的点火延迟时间为 0.31~1.29 ms, 都要短于 Al/PTFE 体系的 3.43 ms。这与前文 3.4 节所得活化能的变化规律基本相同。但是由 20 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的 DSC 曲线可知, Al-Mg70 比 Al-Mg30 反应温度高 30.50 $^{\circ}\text{C}$, 而在激光点火实验中却是 Al-Mg70 最早点火。这主要是因为点火延迟时间与合金反应速率成正比, 由 Arrhenius 方程可知反应速率主要取决于反应温度与反应活化能, 而活化能占主导作用。由表 2 可知, Al-Mg70 活化能比 Al-Mg30 低 106.50 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 所以导致 Al-Mg70 最早点火。

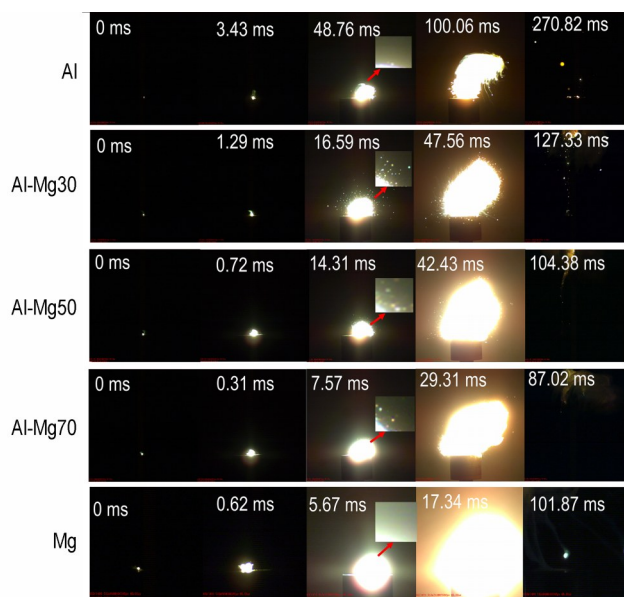


图 9 Al-Mg/PTFE、Al/PTFE 和 Mg/PTFE 复合体系燃烧高速摄影照片

Fig.9 High-speed photography of combustion of Al-Mg/PTFE, Al/PTFE and Mg/PTFE composite systems

此外, 在燃烧过程中 Al-Mg/PTFE 复合体系都会出现不同程度飞溅燃烧, 猜测这是由于 Mg 的沸点仅有 1170 $^{\circ}\text{C}$, 而 Al 的沸点为 2477 $^{\circ}\text{C}$, 二者沸点差较大。

当在高温条件下, Al-Mg 合金中 Mg 会首先发生蒸发, 并形成蒸汽, 合金颗粒内部蒸气压超过临界压力时, 发生微爆, 故而产生飞溅燃烧。当合金中 Mg 的质量分数为 30% 时, Al-Mg30/PTFE 复合体系燃烧时间 127.33 ms, 仅为纯 Al 的 47%, 且随着 Mg 含量的增加, Al-Mg/PTFE 合金粉燃烧时间越来越短, 这表明 Mg 含量对合金粉燃烧时间有着显著的影响。这可能一方面是由于 Mg 反应活性高, 氧化膜易渗透, 挥发性好, 另一方面 Al-Mg 合金粉的微爆可进一步促进合金粉的燃烧。

4 总结

(1) 离心雾化制备的微米 Al-Mg 合金粉都具有良好的球形度, 形貌规整, 且粒度符合对数正态分布, EDS 结果表明, Al-Mg 合金粉中元素分布均匀。其中 Al-Mg70 合金粉为 α 固溶体和枝状析出相, Al-Mg50, Al-Mg30 都为枝晶组织。

(2) Al-Mg 合金粉主要由 α -Al、 β - Al_3Mg_2 、 γ - $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ 等相组成, Al-Mg30 合金粉主要 α -Al 固溶体和 β - Al_3Mg_2 相, 随着 Mg 含量的增加, 合金化合物 β - Al_3Mg_2 相逐渐减少, γ - $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ 相逐渐增多, 当 Mg 含量达到为 50%, Al-Mg50 的 XRD 图谱仅有 γ - $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ 衍射峰, 当 Mg 含量达到为 70% 时, Al-Mg70 合金中仍然有 γ - $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ 相, 此外还存在 α -Mg 固溶体。

(3) 对微米 Al-Mg 合金粉活性含量测试结果表明, Al-Mg 合金粉失活率随着 Mg 含量的增加而增高, 且所有合金失活率在 48 h 以后基本保持不变, 所有合金最大失活率都低于 1%, 具有较高的存储稳定性。

(4) TG-DSC 研究表明, 随着 Mg 含量的增加, 合金的初始放热温度逐渐降低, 所有 Al-Mg 合金增重比例均大于微米 Mg (53.02%) 和 Al (8.65%)。说明合金粉氧化更容易, 反应更加完全。同时发现 Al-Mg 合金粉随着 Mg 含量的增多, 活化能逐渐减小。

(5) 激光点火实验发现, Al-Mg/PTFE 复合体系的点火延迟时间随着 Mg 含量的增加而减小, Al-Mg/PTFE 复合体系的点火延迟时间为 0.31~1.29 ms, 都短于纯 Al 体系的 3.43 ms。在燃烧过程中 Al-Mg/PTFE 复合体系都会出现发生微爆。当合金中 Mg 的质量分数增加到 30% 时, Al-Mg/PTFE 复合体系燃烧时间仅为纯 Al 的 47%, 且随着 Mg 含量的增加, Al-Mg/PTFE 复合体系燃烧时间越来越短, 这表明 Mg 含量对合金粉燃烧时间的影响显著。

参考文献:

- [1] Trunov M A, Schoenitz M, Zhu X, et al. Effect of polymorphic phase transformations in Al_2O_3 film on oxidation kinetics of aluminum powders [J]. *Combustion and Flame*, 2005, 140 (4):310-318.
- [2] Dreizin E L. Metal-based reactive nanomaterials[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2009, 35(2):141-167.
- [3] 李鑫, 赵凤起, 郝海霞, 等. 不同类型微/纳米铝粉点火燃烧特性研究[J]. 兵工学报, 2014, 35(5):640-647.
LI Xin, ZHAO Feng-qi, HAO Hai-xia, et al. Study on ignition and combustion characteristics of different types of micro / nano aluminum powder [J]. *Journal of Ordnance Industry*, 2014, 35(5): 640-647.
- [4] 闫石, 潘兵, 袁庆庆, 等. 球形 Al-Si 合金燃料的制备及其反应特性[J]. 含能材料, 2020, 28(8):766-772.
YAN Shi, PAN Bing, YUAN Qing-qing, et al. Preparation and reaction characteristics of spherical Al-Si alloy fuel[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2020, 28 (8): 766-772.
- [5] Zhang S, Schoenitz M, Dreizin E L. Mechanically alloyed Al-I composite materials [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2013, 71(9):1213-1220.
- [6] Shoshin Y L, Trunov M A, Zhu X, et al. Ignition of aluminum-rich Al-Ti mechanical alloys in air[J]. *Combustion and Flame*, 2006, 144(4):688-697.
- [7] Song M, Zhang M, Huang B, et al. Reaction synthesis of $ZrAl_3$ intermetallic compound and its nucleation behavior [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2008, 37(9): 1570-1574.
- [8] Zhu X, Schoenitz M, Dreizin E L. Mechanically alloyed Al-Li powders[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2007, 432(1-2):111-115.
- [9] Belal H, Han C W, Gunduz I E, et al. Ignition and combustion behavior of mechanically activated Al-Mg particles in composite solid propellants [J]. *Combustion and Flame*, 2018, 194: 410-418.
- [10] Feng Y, Ma L, Xia Z, et al. Ignition and combustion characteristics of single gas-atomized Al-Mg alloy particles in oxidizing gas flow[J]. *Energy*, 2020, 196:117036.
- [11] Fathollahi M, Behnejad H. A comparative study of thermal behaviors and kinetics analysis of the pyrotechnic compositions containing Mg and Al[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2015, 120(2):1-10.
- [12] Shoshin Y L, Mudryy R S, Dreizin E L. Preparation and characterization of energetic Al-Mg mechanical alloy powders [J]. *Combustion and Flame*, 2002, 128(3): 259-269.
- [13] Mirko, Schoenitz, Edward, et al. Structure and properties of Al-Mg mechanical alloys [J]. *Journal of Materials Research*, 2003, 18(8):1827-1836.
- [14] Lavernia E J, Han B Q, Schoenung J M. Cryomilled nanostructured materials: Processing and properties [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2008, 493(1-2):207-214.
- [15] Sarathi R, Sindhu T K, Chakravarthy S R, et al. Generation and characterization of nano-tungsten particles formed by wire explosion process [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 475(1-2):658-663.
- [16] 邹辉, 李林福. 气雾化 Al-5%Mg 合金粉的氧化性能[J]. 轻金属, 2015, 444(10):51-54.
ZOU Hui, LI Lin-fu. Oxidation properties of atomized Al-5%Mg alloy powder [J]. *Light Metals*, 2015, 444 (10): 51-54.
- [17] 肖强. 雾化 30%Mg-Al 合金粉的燃烧机理研究[J]. 河南科技, 2014(3):59-60.
XIAO Qiang. Study on combustion mechanism of atomized 30% Mg-Al alloy powder[J]. *Henan Science and Technology*, 2014(3):59-60.
- [18] Zou H, Li L, Cai S. Effect of magnesium-rich phase on oxidation properties of atomized aluminum-magnesium powders[J]. *Journal of Propulsion and Power*, 2016, 32(1): 32-37.
- [19] 刘洋, 任慧, 孙亚伦, 等. 热氧化环境对微米铝镁合金粉活性的影响[J]. 北京理工大学学报, 2018, 38(12):1308-1313.
LIU Yang, REN Hui, SUN Ya-lun, et al. Effect of thermal oxidation environment on the activity of micron aluminum magnesium alloy powder [J]. *Journal of Beijing University of Technology*, 2018, 38(12): 1308-1313.
- [20] 吴成成, 向俊舟, 孙晓乐, 等. 雾化铝-镁合金粉缓慢加热氧化机理[J]. 兵工学报, 2020, 41(S2):162-168.
WU Cheng-cheng, XIANG Jun-zhou, SUN Xiao-le, et al. Slow heating oxidation mechanism of atomized magnesium alloy powder[J]. *Acta Armamentarii*, 2020, 41 (S2): 162-168.
- [21] 赵文忠, 郝晶晶. 活性镁铝定量测定方法的研究[J]. 分析试验室, 2008(S1):463-466.
ZHAO Wen-zhong, HAO Jing-jing. Research on the quantitative determination method of active magnesium aluminum[J]. *Analysis Laboratory*, 2008(S1):463-466.
- [22] 佚名. 气象常用表[M]. 中央气象局编印, 1972.
Anonymous. Commonly used meteorological tables [M]. Central Meteorological Bureau, 1972.
- [23] Kissinger H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis [J]. *Analytical Chemistry*, 1957, 29(11):1702-1706.
- [24] Ozawa T. A new method of analyzing thermogravimetric data [J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1965 (38): 1881-1886.
- [25] Wang J, Zhang L, Shen J, et al. Highly reactive PTFE/Mg nanolaminates and its combustion performances[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2019:1900113.
- [26] 林长津. Mg/PTFE 基烟火药激光点火及燃烧辐射特性研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2019.
LIN Chang-jin. Study on laser ignition and combustion radiation characteristics of Mg/PTFE based pyrotechnic agents [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2019.
- [27] 郝士明. 镁的合金化与合金相图[J]. 材料与冶金学报, 2002 (3):166-170.
HAO Shi-ming. Alloying and phase diagram of magnesium alloy [J]. *Journal of Materials and Metallurgy*, 2002 (3): 166-170.
- [28] Beloni E, Dreizin E L. Experimental study of ignition of magnesium powder by electrostatic discharge[J]. *Combustion and Flame*, 2009, 156(7):1386-1395.

Effect of Magnesium Content on Reactive Properties of Centrifugal Atomized Aluminum-magnesium Alloy Powder

LI Jian-xin¹, ZHAO Wan-jun¹, YAN Shi¹, LE Wei¹, MA Xiao-hang¹, LIU Da-zhi², JIAO Qing-jie¹

(1. State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China; 2. Tangshan Weihao Magnesium Powder Co., Ltd, Qian'an 064406, China)

Abstract: To investigate the effect of Mg content on the properties of centrifugal atomized aluminum-magnesium (Al-Mg) alloy powders, Al-Mg alloy powders with different mass ratios (70:30, 50:50, 30:70) were prepared by centrifugal atomization. The particle size, morphology, physical phase, and kinetics parameters of the samples were characterized via the particle size distribution meter, scanning electron microscope (SEM), X-ray powder diffractometer (XRD) and TG-DSC. The effect of different Mg content on the activity of the alloy was also studied by thermal oxidation at 71 °C. Results showed that all Al-Mg alloy powders had a good size distribution, regular morphology and high sphericity. The metallographic structure demonstrated that Al-Mg30 and Al-Mg50 had a dendritic structure, and Al-Mg70 was composed of α -solid solution and dendritic precipitates. The main phase of the alloy was α -Al, β -Al₃Mg₂ and γ -Al₁₂Mg₁₇. The β -Al₃Mg₂ phase gradually decreased and the γ -Al₁₂Mg₁₇ phase increased with the increase of Mg content. Moreover, the deactivation rate of Al-Mg alloy powders was found to increase with the increase of Mg content. The activity of alloy powders remained basically constant after 48 h. The TG-DSC results indicated that both the initial exothermic temperature and the activation energy of the alloys were gradually reduced as the Mg content increased, but the reactive speed was accelerated. The increase ratio of weight of all Al-Mg alloys was greater than that of micron Mg (53.06%) and Al (8.63%). The results of laser ignition showed that the ignition delay of Al-Mg alloy was much shorter than monolithic aluminum, as well as the combustion duration. The microburst phenomenon was observed in the test.

Key words: centrifugal atomized aluminum-magnesium alloy(Al-Mg); kinetics; activity preservation; laser ignition; micro-explosion

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2021197

(责编: 王艳秀)