

文章编号: 1006-9941(2016)02-0137-07

## 高活性集中放热的 Al-Mg-Zr 合金燃料的制备与性能

李林福, 蔡水洲, 徐长娟, 付 豪, 邹 辉

(华中科技大学 材料成形与模具技术国家重点实验室, 湖北 武汉 430074)

**摘 要:** 采用紧耦合气雾化法制备了 Mg 含量为 5% ~ 30% 的新型 Al-Mg-Zr 三元合金燃料。用 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)/能量分散谱(EDS)和热重-差热分析(TG-DTA)分别表征了合金粉的相组成、形貌和氧化放热行为,并提出了一个氧化反应机制模型,解释合金粉的集中氧化放热现象。结果表明,合金粉的相组成主要有 Al、Al<sub>3</sub>Mg<sub>2</sub>、Al<sub>3</sub>Zr 和 Al<sub>12</sub>Mg<sub>17</sub>,且粉末具有良好的球形度。随着 Mg 含量的升高,Al-Mg-Zr 合金发生氧化反应的温度明显降低,氧化过程由多步氧化逐渐转变为一步氧化,能量释放量先增后减。Al<sub>7.8</sub>Mg<sub>20</sub>Zr<sub>2</sub> 和 Al<sub>7.3</sub>Mg<sub>25</sub>Zr<sub>3</sub> 粉末分别在 945 °C 和 938 °C 呈现集中氧化放热,并且 Al<sub>7.8</sub>Mg<sub>20</sub>Zr<sub>2</sub> 粉末的集中氧化反应比较完全,该粉末的最高氧化放热焓为 -9798.8 μV · s · mg<sup>-1</sup>。

**关键词:** Al-Mg-Zr; 合金燃料; 集中氧化

**中图分类号:** TJ55; TG146

**文献标志码:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.02.005

### 1 引 言

铝粉作为金属燃料,具有相对高的体积燃烧焓和较高的能量密度,广泛应用于推进剂、炸药和烟火药等领域<sup>[1-2]</sup>。然而,使用铝粉还有一些问题亟待解决,如燃烧不完全、燃烧速率低和点火温度高等<sup>[3-4]</sup>,这些缺陷限制了铝粉的进一步应用。因此,为了解决铝粉应用中遇到的问题,可以往铝中添加活性易燃的金属,形成合金,改善铝粉的性能。研究人员一般通过机械合金化法(Mechanical alloying, MA)往铝中添加第二种元素,制备铝基二元合金,达到改善铝粉活性的目的。目前,国内外研究较多的铝基二元合金燃料有 Al-Mg、Al-Ti、Al-Li 等<sup>[5-6]</sup>。

Dreizin E L 等<sup>[7-8]</sup>使用 MA 法制备了 Mg 含量为 10% ~ 50% 的 5 种 Al-Mg 粉末,并对其进行了点火和氧化行为分析。研究发现,Al-Mg 粉末的点火温度在 950 ~ 1060K 范围变化,明显低于铝的点火温度;Al-Mg 合金粉具有两次明显不同的氧化过程,分别发生在 550 ~ 660 °C 和 900 ~ 1200 °C,这些放热的氧化

过程对改善合金粉的点火和燃烧性能起着至关重要的作用,不过当 Mg 含量低于 30% 时,氧化反应并不完全,Mg 含量为 30% 的合金在 1300 °C 时增重也只有 72% 左右。王毅等人<sup>[9]</sup>同样使用 MA 法制备了纳米级的 Mg 含量 20% 的 Al-Mg 合金粉,该合金在 Al 熔点前就能发生氧化反应,但在 1100 °C 时增重也只有 69.13%。Zhu X 等人<sup>[10-11]</sup>也对 MA 法制备的 Al-Ti 合金粉的点火和氧化过程进行了分析,发现该合金粉点火温度显著降低是由于 Al-Ti 合金中亚稳的 L<sub>12</sub> 相的放热转变引起的,同时观察到了三个氧化放热峰,并发现球磨过程引入了杂质碳元素。总体来说,铝基二元合金粉的活性还是优于纯铝。但是采用 MA 法制备铝基合金粉时容易引入杂质,污染合金,导致产物纯度的降低,并且该法制备的铝基二元合金粉大多进行多次氧化放热反应,使得能量释放较为分散,不能集中放热。另外,在含能材料领域,对于铝基三元合金燃料的研究还未见有报道。

由于 Zr 具有高的放热活性和能量密度,同时在使用时还可以增加固体载荷和提高体系的体积比冲,故本研究设计了一种新型金属燃料,将 Zr 加入到 Al-Mg 合金中,通过一种新的制备方法——紧耦合气雾化法(Close-coupled gas atomization, CCGA)制备了不同质量分数的 Al-Mg-Zr 三元合金燃料,并对它们的热反应性能以及氧化机制进行了分析。以期研制可用于火炸药领域的高活性合金燃料的可能性提供参考。

收稿日期: 2015-01-23; 修回日期: 2015-04-01

基金项目: 华中科技大学自主创新基金(2013QN058), NSAF 联合基金(U1530127)

作者简介: 李林福(1990-),男,硕士研究生,主要从事金属合金含能材料的研究。e-mail: lilinford@163.com

通信联系人: 邹辉(1972-),女,工程师,主要从事材料测试与表征研究。e-mail: zouhui@hust.edu.cn

## 2 实验部分

### 2.1 试剂与仪器

纯铝锭、纯镁锭和 Al-Zr 中间合金, 徐州华中铝业有限公司; 氢氟酸, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 环氧树脂, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司。

紧耦合气雾化设备, 英国 Phoenix Scientific Industries Ltd (PSI) 公司; X'Pert PRO 型多功能 X 射线衍射仪 (XRD), 荷兰帕纳科公司; Diamond TG/DTA 同步热分析仪, 铂金-埃默默仪器有限公司; 带有 X 射线能谱 (EDS) 的 Sirion 200 扫描电子显微镜 (SEM), 荷兰 FEI 公司; 325 目试样筛, 浙江上虞市纱筛厂; Ecomet300/Automet300 自动研磨抛光机, 美国标乐有限公司。

### 2.2 实验过程

#### 2.2.1 Al-Mg-Zr 合金粉的制备

纯 Al、纯 Mg 和 Al-Zr 中间合金用作原料制备  $\text{Al}_{98-x}\text{Mg}_x\text{Zr}_2$  ( $x=5, 10, 15, 20, 25, 30$ ) 合金粉末。将各成分按照相应的质量比率投入到 CCGA 设备的坩埚中, 然后将设备抽真空至  $10^{-2}$  Pa 时充入保护气体氩气。通过高频感应加热炉升温至  $900^\circ\text{C}$  左右, 待 Al-Mg-Zr 母合金熔化均匀后, 开始雾化。纯氩用作雾化气体, 实验压强为 3.5 MPa, 雾化时间为 90 s。待粉末冷却后收集, 并将各合金粉末过 325 目筛。本研究对象为粒径小于  $45\ \mu\text{m}$  的粉末。

#### 2.2.2 合金粉的测试及表征

将过 325 目筛的粉末进行 XRD 和 SEM/EDS 表征分析。使用 TG/DTA 同步热分析仪测试粉末的热反应特性, 测试条件为: 常温  $\sim 1300^\circ\text{C}$ , 氧气气氛, 气体流速为  $20\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , 加热速率为  $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , 试样质量为 2 mg 左右。粉末在一定温度下氧化后产物的形貌和物相分别通过 SEM 和 XRD 表征, 部分粉末经过环氧树脂固化、抛光和酸腐蚀后观察其截面形貌。

## 3 结果与讨论

### 3.1 Al-Mg-Zr 粉末 XRD 分析

气雾化制备的不同质量分数的 Al-Mg-Zr 合金的 XRD 如图 1 所示。从图 1 中可以看出, 对于 Mg 含量为 5% 和 10% 的粉末来说, 只观察到了 Al 峰的出现。当 Mg 含量增加到 15% 时, 开始出现  $\text{Al}_3\text{Mg}_2$  相, 并且当 Mg 含量增加到 30% 时, 该相依然存在。当 Mg 含量继续增加时,  $\text{Al}_3\text{Mg}_2$  的衍射峰逐渐增强, 而 Al 的衍

射峰逐渐减弱。当 Mg 含量为 20% 时, 出现了  $\text{Al}_3\text{Zr}$  相。Ichikawa 和 Babkin<sup>[12-13]</sup> 研究认为, 在 Al-Zr 合金中, 即使 Al 含量增加一小部分, Zr 的溶解度都会发生明显的减少, 并且与 Mg 相互平衡的必是  $\text{Al}_3\text{Zr}$ , 故在 Al-Mg-Zr 合金中, 随着 Mg 含量的增加, Al 含量减少, 则  $\text{Al}_3\text{Zr}$  的衍射峰逐渐增强。对于  $\text{Al}_{78}\text{Mg}_{20}\text{Zr}_2$  和  $\text{Al}_{73}\text{Mg}_{25}\text{Zr}_2$  合金来说, 平衡相基本一样, 都是 Al,  $\text{Al}_3\text{Mg}_2$  和  $\text{Al}_3\text{Zr}$ , 两者之间唯一的区别在于对应物相的峰强度不一样。对于  $\text{Al}_{68}\text{Mg}_{30}\text{Zr}_2$  粉末, 其物相组成出现了明显变化, 单质 Al 峰消失了, 开始出现  $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ , 这与前人的研究结果是一致的<sup>[12]</sup> 的, 其余相为  $\text{Al}_3\text{Mg}_2$  和  $\text{Al}_3\text{Zr}$ 。

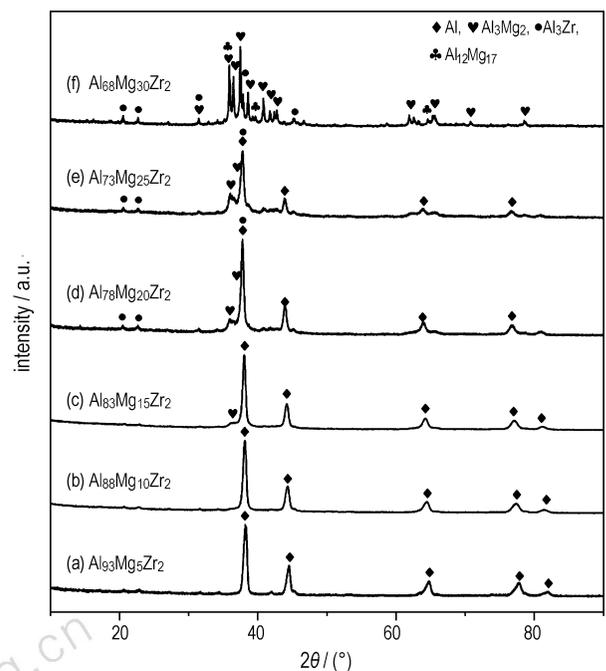
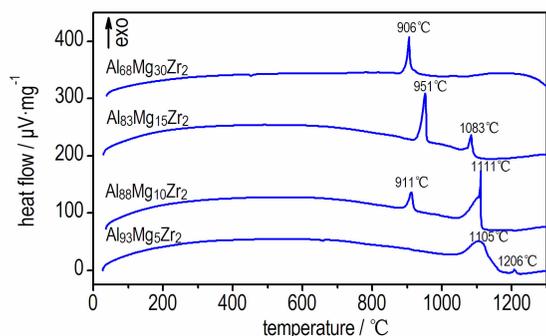


图 1 不同组分 Al-Mg-Zr 合金粉的 XRD 图

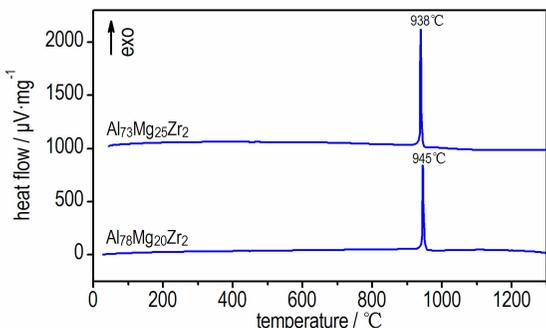
Fig. 1 XRD patterns of Al-Mg-Zr alloy powder with different compositions

### 3.2 Al-Mg-Zr 粉末的热反应活性分析

$\text{Al}_{98-x}\text{Mg}_x\text{Zr}_2$  ( $x=5, 10, 15, 20, 25, 30$ ) 合金粉在氧气气氛下的 DTA 和 TG 热分析曲线分别如图 2 和图 3 所示。从中可以看出, 合金粉随着 Mg 含量的变化, 其 DTA-TG 曲线发生显著改变。  $\text{Al}_{93}\text{Mg}_5\text{Zr}_2$ 、 $\text{Al}_{88}\text{Mg}_{10}\text{Zr}_2$  和  $\text{Al}_{83}\text{Mg}_{15}\text{Zr}_2$  粉末共同的特点是都有两个氧化放热峰, 而  $\text{Al}_{78}\text{Mg}_{20}\text{Zr}_2$ 、 $\text{Al}_{73}\text{Mg}_{25}\text{Zr}_2$  和  $\text{Al}_{68}\text{Mg}_{30}\text{Zr}_2$  则是单峰集中热释放, 且都有因 Al 熔化或 Al-Mg 共晶熔化导致的吸热峰出现, 不过有的合金因为放热峰太强的缘故显示得并不清楚。



a.  $\text{Al}_{93}\text{Mg}_5\text{Zr}_2$ ,  $\text{Al}_{88}\text{Mg}_{10}\text{Zr}_2$ ,  $\text{Al}_{83}\text{Mg}_{15}\text{Zr}_2$  and  $\text{Al}_{68}\text{Mg}_{30}\text{Zr}_2$



b.  $\text{Al}_{78}\text{Mg}_{20}\text{Zr}_2$  and  $\text{Al}_{73}\text{Mg}_{25}\text{Zr}_2$

图 2 不同组分 Al-Mg-Zr 合金粉的 DTA 曲线

Fig. 2 DTA curves of Al-Mg-Zr alloy powder with different compositions

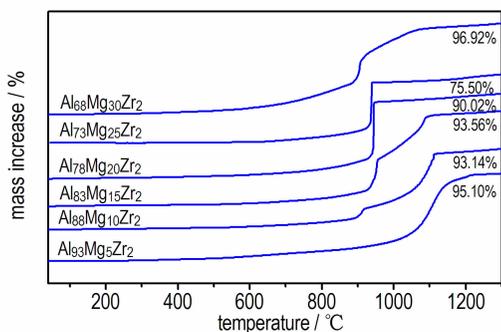


图 3 不同组分 Al-Mg-Zr 合金粉的 TG 曲线

Fig. 3 TG curves of Al-Mg-Zr alloy powder with different compositions

图 2a 中  $\text{Al}_{93}\text{Mg}_5\text{Zr}_2$  粉末的第一个放热峰出现在一个比较宽的温度范围(1046~1162°C), 远超过 Al 的熔点, 这是由于表面氧化层破裂后 Al 氧化引起的。发生在 1206°C 的第二个放热峰峰明显弱于第一个氧化峰, 但峰型较尖锐, 应该与剩余的 Al 氧化有关。从 TG 曲线可看出,  $\text{Al}_{93}\text{Mg}_5\text{Zr}_2$  粉末在 1000°C 后开始出现明显增重, 由于该合金粉的 Mg 含量太少, 其氧化过程类似同粒径的微米铝粉。  $\text{Al}_{88}\text{Mg}_{10}\text{Zr}_2$  粉末在 911°C 发生第一次明显的氧化反应, 而在 1111°C 发生的第二

次氧化则更为剧烈。  $\text{Al}_{83}\text{Mg}_{15}\text{Zr}_2$  粉末的放热峰强弱趋势正好与  $\text{Al}_{88}\text{Mg}_{10}\text{Zr}_2$  粉末相反, 其发生在 951°C 的第一次氧化反应比发生在 1083°C 的第二次氧化反应更加剧烈, 表现为第一个放热峰更强, 峰型更加尖锐, 第一次氧化增重曲线斜率更大。  $\text{Al}_{93}\text{Mg}_5\text{Zr}_2$ 、  $\text{Al}_{88}\text{Mg}_{10}\text{Zr}_2$  和  $\text{Al}_{83}\text{Mg}_{15}\text{Zr}_2$  都进行了两步氧化, 不同的是发生氧化反应的温度逐渐降低, 且第一次氧化反应比第二次更剧烈, 主要原因是 Mg 含量的增加使得易燃的  $\text{Al}_3\text{Mg}_2$  相和 Mg 蒸气增加, 从而使氧化更容易。

当粉末中 Mg 含量达到一定值时, 颗粒中  $\text{Al}_3\text{Mg}_2$  和  $\text{Al}_3\text{Zr}$  的含量也发生改变, 从而使得粉末氧化行为发生显著变化, 这主要反映在  $\text{Al}_{78}\text{Mg}_{20}\text{Zr}_2$  和  $\text{Al}_{73}\text{Mg}_{25}\text{Zr}_2$  粉末的剧烈集中氧化现象中, 如图 2 (b) 所示。  $\text{Al}_{78}\text{Mg}_{20}\text{Zr}_2$  和  $\text{Al}_{73}\text{Mg}_{25}\text{Zr}_2$  粉末分别在 945°C 和 938°C 单峰集中热释放, 且峰型异常尖锐。这两组粉末在对应温度发生氧化时, TG 曲线(图 3)几乎是垂直上升的变化, 可见反应之剧烈, 且从 TG 曲线变化可知反应基本完全。对于  $\text{Al}_{68}\text{Mg}_{30}\text{Zr}_2$  粉末, 在 906°C 发生单峰集中氧化, 但是峰强显著弱于  $\text{Al}_{78}\text{Mg}_{20}\text{Zr}_2$  和  $\text{Al}_{73}\text{Mg}_{25}\text{Zr}_2$  粉末, 由于该合金粉中并没有单质 Al 相, 且因 Mg 的能量密度远低于 Al, 故其能量释放量将低于其他合金粉末。

用 DTA 曲线中的放热峰面积<sup>[14]</sup>来衡量粉末的氧化放热焓  $\Delta H$ , 其单位为  $\mu\text{V} \cdot \text{s} \cdot \text{mg}^{-1}$ 。从图 2 的 DTA 曲线中获得各合金粉的氧化放热焓数据, 作出 Al-Mg-Zr 合金粉能量释放量随 Mg 含量的变化图, 见图 4 所示。从图 2、图 3 和图 4 可以看出, 随着 Mg 含量的增加, 合金粉末发生氧化反应的温度逐渐降低, 且由多步氧化过程逐渐转变为一步氧化过程, 能量释放量先增后减。这与机械合金化法制备的 Al-Mg<sup>[15]</sup> 和 Al-Ti<sup>[11]</sup> 合金的氧化过程具有明显不同。除了粉末粒径的影响以外, 还可能是由于制备方法和相组成的差异引起的氧化行为不同。因为机械合金化制备的合金粉包含有亚稳的合金相, 而气雾化法制备的合金粉则是晶态的金属间化合物; 从物相组成上来说, 最大的区别是有无  $\text{Al}_3\text{Zr}$  相。根据 Al-Mg-Zr 的相图可知, 在气雾化制备粉末的过程中,  $\text{Al}_3\text{Zr}$  是第一个凝固成核的相, 然后熔融的 Al 和  $\text{Al}_3\text{Mg}_2$  开始凝固并包覆  $\text{Al}_3\text{Zr}$  颗粒。因此, 形成了一个核壳包覆结构, 这将在粉末的 SEM 表征中得到证实。

从图 4 可知, 对于低 Mg 含量的  $\text{Al}_{93}\text{Mg}_5\text{Zr}_2$ 、  $\text{Al}_{88}\text{Mg}_{10}\text{Zr}_2$  和  $\text{Al}_{83}\text{Mg}_{15}\text{Zr}_2$  合金粉, 它们的能量释放量相近, 然而当 Mg 含量为 20% 时, 粉末氧化放热量急

剧升高,达到最高值,为  $9798.8 \mu\text{V} \cdot \text{s} \cdot \text{mg}^{-1}$ ,并且该粉末的能量释放非常集中。随着 Mg 含量继续升高,氧化放热量下降,这是由于 Mg 的能量密度远低于 Al。因此,从合金粉的氧化行为和氧化放热量来看,  $\text{Al}_{78}\text{Mg}_{20}\text{Zr}_2$  和  $\text{Al}_{73}\text{Mg}_{25}\text{Zr}_2$  合金粉都具有很高的热反应活性,在较低温度下能量能够集中完全释放,可提高能量利用率,避免热损失,且作为微米粉末,并没有纳米铝那样在低温易氧化,易团聚等缺陷,而却有纳米铝的高活性<sup>[16]</sup>,故作为合金燃料应用于含能材料领域应该很有前景。鉴于  $\text{Al}_{78}\text{Mg}_{20}\text{Zr}_2$  粉末优异的热反应活性,以下研究主要以该粉末为例对其性质表征并分析其氧化过程。

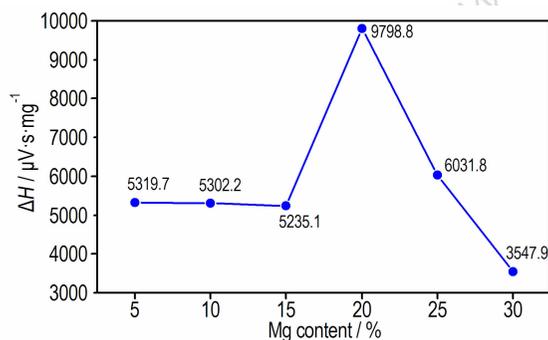


图 4 Al-Mg-Zr 合金粉能量释放量随着 Mg 含量的变化

Fig. 4 Changes in the energy releasing amount of Al-Mg-Zr alloy powder with Mg content

### 3.3 $\text{Al}_{78}\text{Mg}_{20}\text{Zr}_2$ 粉末的 SEM 表征

图 5 为粒径小于  $45 \mu\text{m}$  的  $\text{Al}_{78}\text{Mg}_{20}\text{Zr}_2$  粉末的表面和截面形貌图。从图 5a 中可以看出粉末具有良好的球形度,且粉末表面非常的光滑,较少有细小的粉末粘附在大粒径粉末上,粉末团聚的倾向也很低,从图 5b 中可看出粉末颗粒内的各相分布非常明显。图 6 为图 5b 中粉末试样在对应区域的 EDS 能谱图,结合图 1 的 XRD 结果可以得出,图 5b 中亮灰色的相(即类似①的区域)应该主要是 Al 相,暗灰色的相(即类似②的区域)主要是  $\text{Al}_3\text{Mg}_2$  相,白色的相(即类似③的区域)主要是  $\text{Al}_3\text{Zr}$  相。所以在  $\text{Al}_{78}\text{Mg}_{20}\text{Zr}_2$  粉末颗粒中,Al 和  $\text{Al}_3\text{Mg}_2$  相粉末分布比较均匀,并包覆  $\text{Al}_3\text{Zr}$  相,形成类似核壳包覆结构。

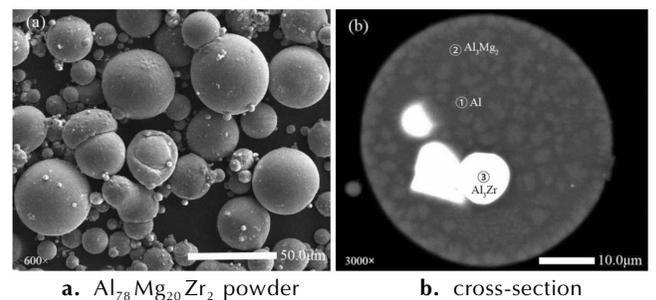


图 5  $\text{Al}_{78}\text{Mg}_{20}\text{Zr}_2$  粉末的表面和截面形貌图

Fig. 5 Surface morphology of  $\text{Al}_{78}\text{Mg}_{20}\text{Zr}_2$  powder and cross-section morphology

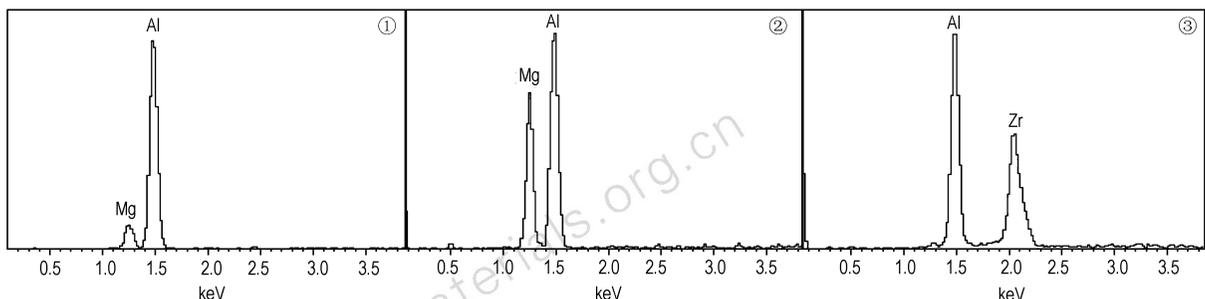


图 6 图 5b 中  $\text{Al}_{78}\text{Mg}_{20}\text{Zr}_2$  粉末各区域的 EDS 能谱图

Fig. 6 EDS spectra of each region of  $\text{Al}_{78}\text{Mg}_{20}\text{Zr}_2$  powder in Fig. 5b

### 3.4 $\text{Al}_{78}\text{Mg}_{20}\text{Zr}_2$ 粉末氧化产物分析

为了研究  $\text{Al}_{78}\text{Mg}_{20}\text{Zr}_2$  粉末的氧化过程,将粉末在  $\text{O}_2$  气氛下以  $20 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  升温速率分别升温至  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  和  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ,退火后得到氧化产物,然后对获得的氧化产物分别进行 XRD 和 SEM 表征。图 7 为不同温度氧化后粉末试样的 XRD 图。从图 7 中可以看出,与常温下 ( $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) 的原料粉末相比,加热到  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  退

火后的试样 XRD 中开始出现  $\text{MgO}$  峰,  $\text{Al}_3\text{Mg}_2$  峰变弱,而 Al 和  $\text{Al}_3\text{Zr}$  峰变得更强。因此可知,粉末试样烧结到  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  时,Al 和  $\text{Al}_3\text{Zr}$  并没有出现氧化或者氧化非常少,只有 Mg 选择性氧化成了  $\text{MgO}$ 。而对于加热到  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  (即经过了  $945 \text{ }^\circ\text{C}$  的剧烈氧化反应) 的粉末试样退火后产物全是氧化物,为  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$  和  $\text{ZrO}_2$ 。这些氧化物的出现,表明在  $945 \text{ }^\circ\text{C}$  发

生的唯一的一次氧化放热反应基本完全。

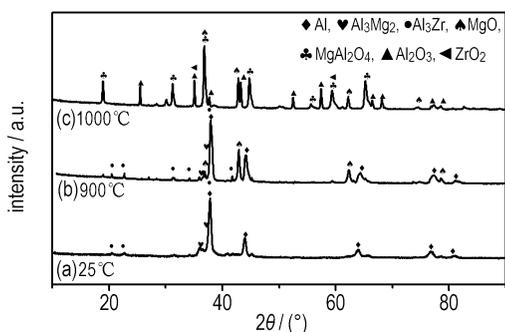
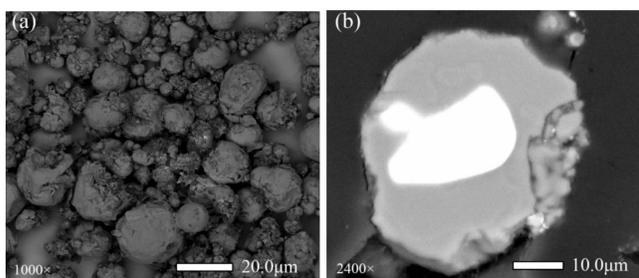


图7  $\text{Al}_{7.8}\text{Mg}_{20}\text{Zr}_2$  粉末在不同温度氧化后的 XRD 图

Fig.7 XRD patterns of  $\text{Al}_{7.8}\text{Mg}_{20}\text{Zr}_2$  powder oxidized at different temperatures

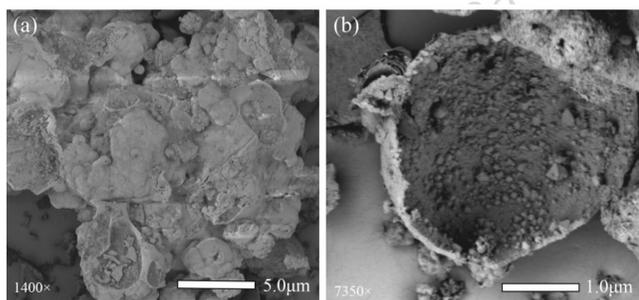
图8为 $\text{Al}_{7.8}\text{Mg}_{20}\text{Zr}_2$ 粉末试样在900℃氧化后的表面和截面形貌。从图8可知,粉末颗粒表面具有明显的氧化层,有些颗粒表面有些许破裂,但是绝大多数的粉末依然保持了较为完整的球形,这说明虽然粉末在氧气气氛下加热到了900℃的高温,但是依然没有达到粉末发生剧烈反应的程度。另外,图8b中依然可见清晰的 $\text{Al}_3\text{Zr}$ 相(即白色相),没有发生任何变化。图9为粉末1000℃氧化后的形貌图,可以看到粉末



a.  $\text{Al}_{7.8}\text{Mg}_{20}\text{Zr}_2$  powder oxidized b. cross-section

图8  $\text{Al}_{7.8}\text{Mg}_{20}\text{Zr}_2$  粉末试样 900℃氧化后的形貌

Fig.8 Surface morphology of  $\text{Al}_{7.8}\text{Mg}_{20}\text{Zr}_2$  powder oxidized and cross-section morphology at 900℃



a. large numbers of powder particles b. single powder particle

图9  $\text{Al}_{7.8}\text{Mg}_{20}\text{Zr}_2$  粉末 1000℃氧化后的形貌

Fig.9 SEM images of  $\text{Al}_{7.8}\text{Mg}_{20}\text{Zr}_2$  powder oxidized at 1000℃

颗粒经过剧烈反应后已经完全破裂,颗粒基本成空壳状态。从图9b可推知在粉末颗粒未破裂前有可能是中空结构,剧烈氧化反应后产物主要以细小的粉末状形式存在。

### 3.5 粉末集中氧化机制探讨

$\text{Al}_{7.8}\text{Mg}_{20}\text{Zr}_2$ 和 $\text{Al}_{7.3}\text{Mg}_{25}\text{Zr}_2$ 粉末都发生了集中的剧烈氧化现象,故传统的扩散氧化机制并不能很好地解释该现象。根据实验结果,本研究提出了一个氧化机制模型,示意图如图10所示,探讨粉末发生集中氧化现象的原因。

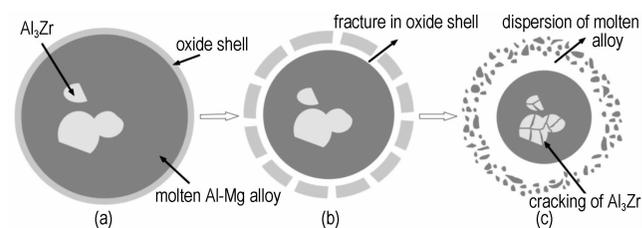


图10 Al-Mg-Zr 合金粉集中氧化过程示意图

Fig.10 Schematic diagram of intensive oxidation of Al-Mg-Zr alloy powders

图10a所示为合金粉末在900℃之前的颗粒形态,此时的球形颗粒内部充满Al-Mg熔体, $\text{Al}_3\text{Zr}$ 固体颗粒散布于熔体中,颗粒表面氧化层是 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和MgO。随着温度的升高,表面氧化层逐渐增厚,且颗粒内部可能会形成中空结构,类似于球形铝粉氧化时的情况<sup>[17]</sup>。这时,粉末颗粒将会过热,颗粒内部的温度急剧升高,由于熔体和氧化层的热膨胀系数不一样,从而产生巨大的内应力。同时,因熔化导致的颗粒体积改变和高的氧化层强度会在Al-Mg熔体中形成高压,高压又导致了Mg的蒸发,Mg蒸气分散聚集于氧化层表面,Mg蒸气越多越利于颗粒的点火引燃<sup>[18]</sup>。巨大的应力和Mg蒸气在氧化层表面的反应共同导致了合金表面氧化层的快速破裂,如图10b所示。氧化层剥落后,颗粒表面和内部的不平衡压强将产生一种卸载波,该卸载波将合金熔体冲击分散成大量的更小的合金液滴<sup>[19-20]</sup>,如图10c所示,这些由熔融的Al和 $\text{Al}_3\text{Mg}_2$ 组成的合金液滴完全暴露在 $\text{O}_2$ 环境中,从而发生剧烈的氧化反应。并且,此时因合金熔体的氧化反应产生大量热量以及 $\text{Al}_3\text{Zr}$ 固体颗粒自身的氧化,引起了 $\text{Al}_3\text{Zr}$ 颗粒的内部过热和崩裂<sup>[21-22]</sup>。 $\text{Al}_3\text{Zr}$ 颗粒的爆裂进一步的将合金熔体彻底冲击分散成更为细小的颗粒。最后,合金粉末颗粒变成了大量的更加细小的颗粒,从而使得氧化反应变得异常剧烈,导致

$\text{Al}_{78}\text{Mg}_{20}\text{Zr}_2$  和  $\text{Al}_{73}\text{Mg}_{25}\text{Zr}_2$  粉末集中氧化现象的出现。

从实验数据和以上分析可知, Mg 含量对 Al-Mg-Zr 合金氧化具有重要影响: 直接影响易燃相  $\text{Al}_3\text{Mg}_2$  的含量、氧化时 Mg 的蒸发量、 $\text{Al}_3\text{Zr}$  的含量和表面氧化层的结构等, 这些因素在粉末的氧化过程中起着重要的作用, 显著影响 Al-Mg-Zr 合金的氧化行为。

## 4 结 论

(1) 采用紧耦合气雾化法制备了 Mg 含量为 5%~30% 的系列 Al-Mg-Zr 三元合金燃料。制备的合金燃料具有良好的球形度, 主要物相有 Al、 $\text{Al}_3\text{Mg}_2$ 、 $\text{Al}_3\text{Zr}$  和  $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ 。

(2) 随着 Mg 含量的升高, Al-Mg-Zr 合金粉末发生氧化反应的温度明显降低, 氧化过程由多步氧化逐渐转变为一步氧化, 能量释放量先增后减。其中  $\text{Al}_{93}\text{Mg}_5\text{Zr}_2$ 、 $\text{Al}_{88}\text{Mg}_{10}\text{Zr}_2$  和  $\text{Al}_{83}\text{Mg}_{15}\text{Zr}_2$  三种粉末在 900 °C 后主要发生了两次氧化反应, 而  $\text{Al}_{78}\text{Mg}_{20}\text{Zr}_2$  和  $\text{Al}_{73}\text{Mg}_{25}\text{Zr}_2$  粉末分别在 945 °C 和 938 °C 发生集中氧化放热反应。

(3) 在制备的 Al-Mg-Zr 三元合金粉中,  $\text{Al}_{78}\text{Mg}_{20}\text{Zr}_2$  粉末具有最大的氧化放热焓, 为  $-9798.8 \mu\text{V} \cdot \text{s} \cdot \text{mg}^{-1}$ , 且该粉末唯一的一次氧化反应比较完全, 其优异的反应活性, 使得该合金作为燃料在火炸药领域具有潜在的应用前景。

## 参考文献:

- [1] Palaszewski B, Powell R. Launch vehicle performance using metallized propellants [J]. *Journal of Propulsion and Power*, 1994, 10(6): 828-833.
- [2] Rosenband V, Gany A. Activated metal powders as potential energetic materials [J]. *International Journal of Energetic Materials and Chemical Propulsion*, 2009, 8(4): 291-307.
- [3] 李颖, 宋武林, 谢长生, 等. 纳米铝粉在固体推进剂中的应用进展 [J]. 兵工学报, 2005, 26(1): 121-125.  
LI Ying, SONG Wu-lin, XIE Chang-sheng, et al. Progress in the application of nano aluminum powder in solid propellants [J]. *Acta Armamentarii*, 2005, 26(1): 121-125.
- [4] Brooks K P, Beckstead M W. Dynamics of aluminum combustion [J]. *Journal of Propulsion and Power*, 1995, 11(4): 769-780.
- [5] 赵庆华, 王莉莉, 刘欣, 等. 合金燃料在固体推进剂中的应用 [J]. 化学推进剂与高分子材料, 2011, 9(1): 50-54.  
ZHAO Qing-hua, WANG Li-li, LIU Xin, et al. Application of alloy fuel in solid propellant [J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2011, 9(1): 50-54.
- [6] Carlo B, Schoenitz M, Dreizin E L. Mechanically alloyed Al-Ti powders prepared by mechanical milling at cryogenic temperatures [R]. 45th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit, AIAA 2009-5078, 2009.
- [7] 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.
- [8] Schoenitz M, Dreizin E L. Oxidation processes and phase changes in metastable Al-Mg alloys [J]. *Journal of propulsion and power*, 2004, 20(6): 1064-1068.
- [9] WANG Yi, JIANG Wei, LIU Hong-ying, et al. Thermal reactivity of nanostructure  $\text{Al}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}$  alloy powder used in thermites [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2012, 41(1): 9-13.
- [10] 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.
- [11] Zhu X, Schoenitz M, Dreizin E L. Oxidation of Mechanically alloyed Al-rich Al-Ti powders [J]. *Oxidation of Metals*, 2006, 65(5): 357-376.
- [12] Babkin V M. Solubility of zirconium in liquid magnesium and the ML5 alloy [J]. *Metal Science and Heat Treatment*, 1968, 10(3): 221-223.
- [13] Ichikawa R, Ohashi T. Age hardening of chilled castings of Al-0.2-2wt. % Zr alloys [J]. *Journal of Japan Institute of Light Metals*, 1968, 18(6): 314-319.
- [14] Joshi P B, Marathe G R, Murti N S S, et al. Reactive synthesis of titanium matrix composite powders [J]. *Materials Letters*, 2002, 56(3): 322-328.
- [15] Dreizin E L, Schoenitz M. Structure and properties of Al-Mg mechanical alloys [J]. *Materials Research Society*, 2003, 18(8): 1827-1836.
- [16] Trunov M A, Umbrajkar S M, Schoenitz M, et al. Oxidation and melting of aluminum nanopowders [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(26): 13094-13099.
- [17] Zhang S, Dreizin E L. Reaction interface for heterogeneous oxidation of aluminum powders [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(27): 14025-14031.
- [18] Mebarki N, Kumar N R, Blandin J J, et al. Correlation between ignition and oxidation behaviours of AZ91 magnesium alloy [J]. *Materials Science and Technology*, 2005, 21(10): 1145-1151.
- [19] Levitas V I. Mechanochemical mechanism for reaction of aluminum nano- and micrometre-scale particles [J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 2013, 371(2003): 20120215.
- [20] Levitas V I, Pantoya M L, Dean S. Melt dispersion mechanism for fast reaction of aluminum nano- and micron-scale particles: Flame propagation and SEM studies [J]. *Combustion and Flame*, 2014, 161(6): 1668-1677.
- [21] Geßwein H, Binder J R, Haußelt J, et al. Reaction-diffusion model for the reaction bonding of alumina-zirconia composites using the intermetallic compound  $\text{ZrAl}_3$  [J]. *Thermochimica Acta*, 2006, 451(1): 139-148.
- [22] Geßwein H, Binder J R. Thermokinetic study of the oxidation of  $\text{ZrAl}_3$  powders [J]. *Thermochim Acta*, 2006, 444(1): 6-12.

## Preparation and Performance of High Reactive Al-Mg-Zr Alloy Fuels with Intensive Heat Release

LI Lin-fu, CAI Shui-zhou, XU Chang-juan, FU Hao, ZOU Hui

(State Key Laboratory of Material Processing and Die & Mould Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** Ternary Al-Mg-Zr alloy fuels with Mg content ranging from 5% to 30% were prepared by a close-coupled gas atomization. The phase composition, morphology and exothermic oxidation behavior of the alloy powders were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscope (SEM) / energy dispersive spectrometer (EDS) and thermogravimetry-differential thermal analysis (TG-DTA) respectively and an oxidation reaction mechanism model was proposed to explain the intensive oxidation exothermic phenomenon. Results show that the alloy powders consist of Al,  $\text{Al}_3\text{Mg}_2$ ,  $\text{Al}_3\text{Zr}$  and  $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$  mainly, and the powder has good sphericity. With the increasing of Mg content, the oxidation reaction temperature of Al-Mg-Zr alloys decreases, the multi-step oxidation process gradually transforms into single step oxidation process and the energy releasing amount increases first and then decreases. The intensive exothermic oxidations of  $\text{Al}_{7.8}\text{Mg}_{20}\text{Zr}_2$  and  $\text{Al}_{7.3}\text{Mg}_{25}\text{Zr}_2$  powders occur at 945 °C and 938 °C, respectively. The intensive oxidation reaction of  $\text{Al}_{7.8}\text{Mg}_{20}\text{Zr}_2$  powder is relatively complete and the highest exothermic enthalpy of oxidation of the powder is  $9798.8 \mu\text{V} \cdot \text{s} \cdot \text{mg}^{-1}$ .

**Key words:** Al-Mg-Zr; alloy fuels; intensive oxidation

**CLC number:** TJ55; TG146

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.02.005



### 《含能材料》“观点”征稿

为了丰富学术交流形式,及时传递含能材料领域同行们的学术观点和思想,《含能材料》开设了“观点”栏目的来稿应观点鲜明、内容新颖、形式上短小精悍。欢迎含能材料各领域的专家积极来稿。来稿时请附个人简介及主要研究工作介绍。

《含能材料》编辑部