

镁铝钆合金在空气中的氧化与燃烧

谢 晓, 隋 颖, 黄晓昱, 朱晨光

(南京理工大学, 江苏 南京 210094)

摘 要:研究了在镁铝质量比为 20:80 的镁铝合金中加入稀土金属钆后,合金在空气中的氧化与燃烧特性。借助 TG-DSC, SEM, XRD, EDS 以及高速摄像仪等仪器对 Mg-Al-Gd 合金的氧化、燃烧过程及产物进行分析。结果表明:相对于不含钆的 Mg-Al 合金, Mg-Al-Gd 合金在空气中的点火温度较低,约为 487.6 °C。在 TG-DSC 实验中,镁铝钆合金的氧化分为 2 个阶段,第 1 个阶段为镁的氧化反应,第 2 个阶段为氧化镁、铝以及氧气的反应,反应生成 MgAl_2O_4 。当 Mg-Al-Gd 合金在空气中燃烧时,合金粒子表面会形成一层薄的致密的氧化层,氧化层限制了合金粒子固相或液相的氧化,促进其气相燃烧,同时也导致燃烧出现喷射现象。燃烧没有生成 MgAl_2O_4 ,而是形成了一种新的产物 AlN。

关键词:钆; 镁铝合金; 燃烧; AlN

中图分类号: TG146.21

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)12-3924-06

在炸药、推进剂以及烟火药中,金属以及金属合金的加入使其具有良好的性能。铝由于具有极高的体积热值和质量热值,作为高能金属燃料,一直以来都是人们研究的重点^[1,2]。人们发现,在铝中加入一定量的镁不仅可以保证其高的燃烧焓和燃烧温度,还能降低其点火温度,减少点火延迟时间。尤其是在燃烧过程中,镁铝间共晶体 $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ 的存在能够进一步地降低合金的点火温度,增加其燃烧速率^[3-5]。众所周知,镁、铝在燃烧前,其表面往往首先形成一层多孔氧化物薄膜^[6,7],一方面氧化膜(MgO 或 Al_2O_3)的熔沸点较高,在点火过程中难于熔化与气化,另一方面在燃烧过程中氧化膜熔化吸热。因此氧化膜的存在不仅会使点火温度升高,还会阻碍氧气与粒子的接触,使金属粒子的燃烧只能在表面进行多相反应,在低温条件下点火和燃烧的性能较差。同时,氧化膜的多孔特性使得大量的镁、铝在加热过程中发生液相或固相的氧化,减少粒子的气相燃烧反应。

为了促进粒子的气相燃烧,人们进行了大量的研究。其中,以易燃或能够与氧化膜发生反应的物质包覆在金属粒子表面是人们的研究重点。在燃烧过程中,包覆层首先被点燃或与氧化膜发生反应进而快速消耗掉氧化膜,从而起到促进合金燃烧的作用^[8]。近年来人们发现,在镁铝合金中加入稀土金属,氧化过程中,稀土金属能与镁、铝形成一层致密的复合氧化层包裹在合金表面。相对于氧化镁、氧化铝包覆层,这层复

合氧化层展现出更好的机械性能,意味着在点火过程中,只需很薄的一层便能防止粒子与氧气的接触,避免了在燃烧前大量的镁、铝被提前氧化^[9-12]。尽管稀土元素展示了这样的性质,然而,鲜见文献提及稀土镁铝合金的点火与燃烧性能。因此本工作的目的在于研究在镁铝合金中加入一定量的稀土金属钆后合金的点火与燃烧特性。

1 实 验

试验所用 Mg-Al-Gd 合金和 Mg-Al 合金由唐山威豪镁粉有限公司提供。合成所用原料分别为纯镁锭(99.9%),纯铝锭(99.9%),金属钆(99.9%)。其中镁铝质量比为 20:80,镁钆质量比为 85:15。样品粒度分布使用 BT-9300H 型激光粒度分布仪测试。使用荷兰 FEI 公司的 SIRION-100 型扫描电子显微镜(SEM)对样品进行形貌和结构的分析。使用德国 NETZSCH 公司的 STA449 F3 对样品进行 TG-DSC 测试,实验条件:流动载气为空气,流速 40 mL/min, Al_2O_3 坩埚,温度范围由常温到 1000 °C,升温速率 10 °C/min。使用 D/Max-2400 型 X 射线衍射仪对样品成分进行测试。

粒子的燃烧实验在空气中进行,3.00 g 左右的样品被自由堆积在直径为 2.00 cm 的点火区域内并使用丁烷火焰点燃(火焰温度大于 1100 °C)。粒子与火焰相隔绝,燃烧过程中丁烷火焰持续加热直到反应结束。粒子的燃烧过程使用德国 PRO 公司的 Dimax HS4 型

收稿日期: 2018-12-16

基金项目: 国家自然科学基金(51676100)

作者简介: 谢 晓,男,1994 年生,博士生,南京理工大学化工学院,江苏 南京 210094, E-mail: 2636774901@qq.com

高速摄像仪所记录。

2 结果与讨论

2.1 粒子的形貌, 尺寸和组成

使用 SEM 对合金的形貌与结构进行观察, 结果如图 1 所示。由图 1 可见, 粒子为基本均匀的球体, 其表面覆盖有一层较细的颗粒。粒子大小不一, 大粒子占据了其中的大部分, 这与粒径分布的测试结果一致 (如图 2)。根据图 3 中 XRD 测试结果可知, 合金中主要包含有单质镁、单质铝, 没有检测到镁铝共晶体 $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ 相。根据镁铝钆三元相图可知^[13], 在合成过程中, 钆与铝会生成 Al_2Gd 。Pourbahari 等人^[14]的研究结果表明, 钆的加入会抑制镁铝间共晶体的形成, 造成这种结果的主要原因是元素的电负性不同, 镁的电负性为 1.31, 铝为 1.61, 钆为 1.20。一般来说, 电负性之差越大, 元素之间更容易形成化合物。其中铝钆的电负性之差 0.41 大于镁铝的电负性之差 0.30, 意味着在合成过程中, 铝优先与钆发生反应生成 Al_2Gd 。在 SEM 照片中 (图 1), 镁粒子与铝粒子没有明显的区别, 二者都是均匀的球体, 使用 EDS 对样品的元素

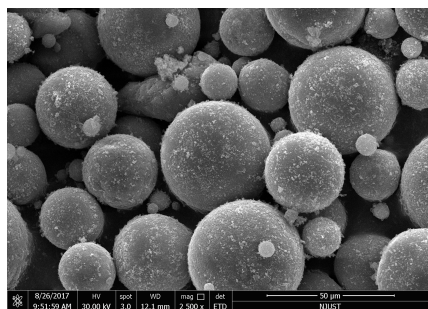


图 1 镁-铝-钆合金的 SEM 照片

Fig.1 SEM image of Mg-Al-Gd alloy

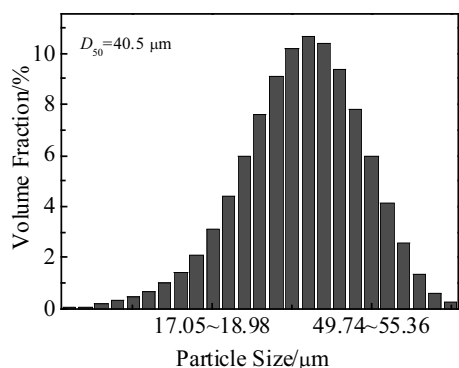


图 2 镁-铝-钆合金粒径分布

Fig.2 Particle size distribution of Mg-Al-Gd alloy

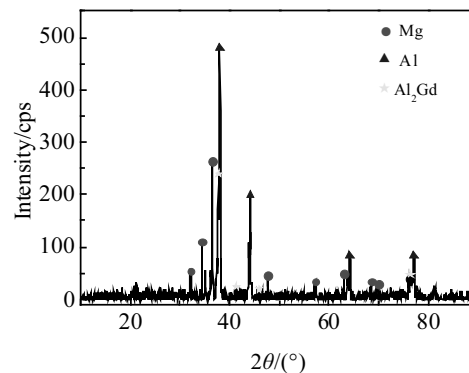


图 3 镁-铝-钆合金的 XRD 图谱

Fig.3 XRD pattern of Mg-Al-Gd alloy

分布进行测试, 其结果如图 4 所示。图中, 没有检测到镁铝共晶体, 进一步确定了在 Mg-Al-Gd 合金中, 镁、铝主要以单质形式存在。在镁粒子与铝粒子上均检测到了钆元素, 但镁粒子表面钆元素的分布明显要多于铝粒子。这可能是由于钆与铝发生化合而未和镁发生反应, 因此钆元素在整个铝粒子内都有分布但在镁粒子中只聚集在粒子表层。

2.2 TG-DSC 测试

如图 5a 所示, Mg-Al-Gd 合金的 DSC 曲线在 456.5 °C 左右时出现 1 个小的吸热峰, 可能是镁铝合金的共晶熔化所导致的。此时样品质量没有明显的变化。487.6 °C 左右出现 1 个强的放热峰, TG 曲线上出现明显的质量增加 (9.4%), 说明此时样品中的镁发生燃烧。紧接着在 655.6 °C 左右出现 2 个部分重叠的放热峰, 样品质量继续增加, 到 1000 °C 时总的样品质量增加约为 51.2%。对于不含钆的镁铝合金 (图 5b), 其 DSC 曲线上只有 1 个强的放热峰, 放热峰起始温度为 603.8 °C, 此时 TG 曲线上出现明显的增重, 放热峰终止温度约为 613.9 °C。此后, 样品质量缓慢增加, 到 1000 °C

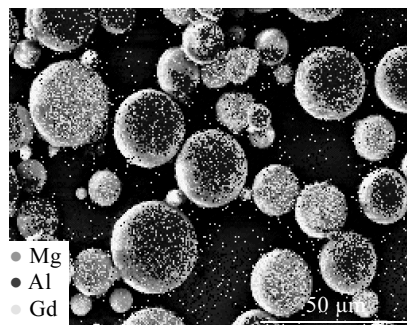


图 4 Mg-Al-Gd 合金 EDS 元素分布图

Fig.4 EDS element distribution of the Mg-Al-Gd alloy

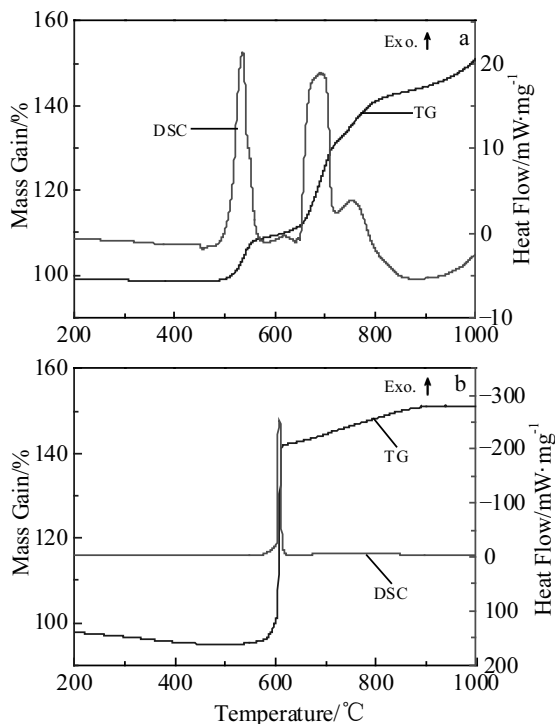


图 5 Mg-Al-Gd 合金和 Mg-Al 合金在空气环境, 加热速率 10 °C/min 下的 TG-DSC 曲线

Fig.5 TG-DSC curves of Mg-Al-Gd (a) and Mg-Al (b) alloys heated in air at the heating rate of 10 °C/min

为止, 质量共增加了 50.1%。Mg-Al-Gd 合金在空气中的点火温度约为 487.6 °C, 比 Mg-Al 合金点火温度 603.8 °C 低 116.2 °C。为了检测合金在不同温度下所发生的反应, 使用管式电阻炉模拟热分析试验对样品进行高温氧化, 试验条件与 TG-DSC 试验条件相同, 分别将样品以 10 °C/min 的升温速率加热到 600 与 1000 °C 并保温 30 min, 对氧化产物进行 XRD 检测, 检测结果如图 6 所示。

当 Mg-Al-Gd 合金被加热到 600 °C 时, 合金主要由 MgO 和单质 Al 组成, 没有检测到镁单质, 说明镁首先发生氧化且在这个温度下镁已经被完全氧化, 因此此时存在的反应为:



原料中铝镁钆的质量比为 8:2:0.35, 当镁完全氧化后样品理论上增重 13.0%。当样品被加热到 1000 °C 以后, 氧化产物中仍然能检测到铝单质与氧化镁的存在, 同时 XRD 中出现明显的 MgAl_2O_4 的衍射峰。由于低温下铝可能被氧化生成非晶体的氧化铝, 这在 XRD 中无法检测出来。因此, 这一阶段的氧化反应可以写为:

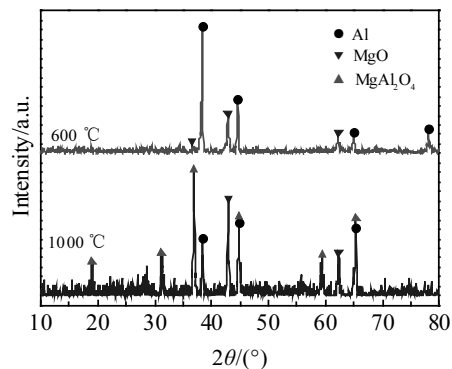
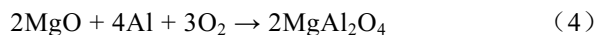


图 6 Mg-Al-Gd 合金被加热到不同温度后的 XRD 图谱

Fig.6 XRD patterns of Mg-Al-Gd alloy heated to different temperatures

或者



根据原料中的镁铝钆质量比, 当氧化镁完全转化为 MgAl_2O_4 , 样品质量约增加 52.9%, 这与 TG 曲线上样品总的质量增加 51.2% 相一致。

综上所述, 镁铝钆合金在空气中的氧化过程是分阶段进行的, 当温度上升, 镁首先被空气中的氧气所氧化生成氧化镁, 此时温度未达到铝的点火温度, 铝不发生燃烧。继续升温, 铝可能首先被氧化成非晶体的氧化铝, 氧化铝再与氧化镁反应生成 MgAl_2O_4 , 或者铝单质直接与氧化镁以及氧气发生反应生成 MgAl_2O_4 。

2.3 燃烧

镁铝钆合金粒子在空气中的燃烧过程如图 7 所示。燃烧发生多点喷射现象, 喷射出的粒子在空气中发生剧烈反应, 并形成火焰。火焰由两部分组成: 炙热的、明亮的粒子以及白色的烟雾。粒子喷射前 (30 fps), 喷射点首先出现少量单个的明亮而炙热的粒子, 紧接着喷射点出现密集的白色 (50 fps)。在白光外围, 大量炙热的粒子向外射出。经过大约 50 fps 后, 喷射结束, 此时可以明显看出一个个明亮的粒子在空气中燃烧, 且白雾逐渐消失。

收集燃烧过程中喷射出的粒子, 并进行一系列的测试, 其测试结果如图 8 和图 9 所示。从图 8 中可以看出, 喷射出来的粒子中观察到空心壳体, 壳体厚度为纳米级, 表明在燃烧过程中, Mg-Al-Gd 合金粒子表面会形成一层薄的氧化层, 氧化层限制了粒子的固相或液相的氧化, 使得合金粒子的反应以气相燃烧为主。根据 EDS 能谱中 Gd 元素的分布结果可知, 虽然氧化层壳体内外部都存在着大量的 Gd 元素, 但壳体内部钆元素的量明显多于壳体外部。造成这一现象的主要原

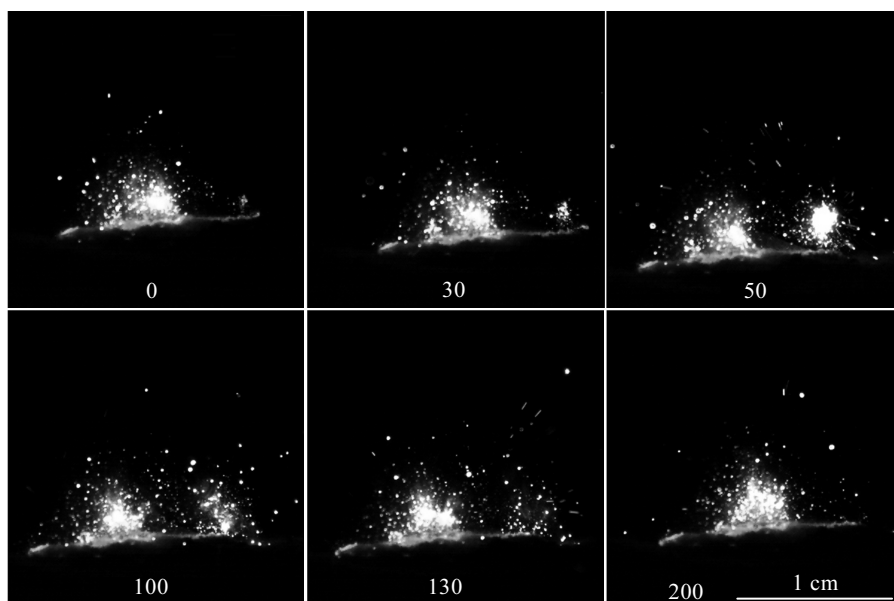


图 7 Mg-Al-Gd 合金在空气中的燃烧过程 (图中数字为拍摄帧数, 1 s=5000 fps)

Fig.7 Selected images of Mg-Al-Gd particles from high-speed cinematography (the numbers displayed in each picture are the frame number of high-speed camera and 1 s = 5000 fps)

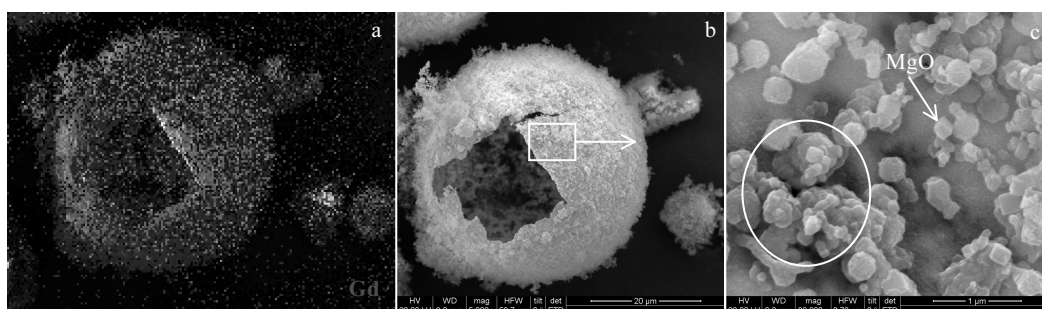


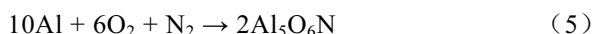
图 8 合金在空气中燃烧时飞散粒子的 EDS 元素分布和 SEM 照片

Fig.8 EDS element distribution (a) and SEM images (b, c) of the flying particles

因是在加热前, 粒子表面已经存在一层氧化膜。由于其较高的熔沸点, 燃烧过程中, 氧化膜不会发生熔化或气化。同时, 由于 Gd 具有较高的熔点, 加热过程中会从镁铝合金中析出, 因此, 析出的 Gd 主要富集在氧化层的内部。

如图 8c 所示, 氧化层表面布满纳米级的微小颗粒, 其中包含正方体形的氧化镁的粒子以及不规则的粒子(含钆物质), 这些微小的粒子堆积在壳体表面将氧化层上的小孔填满, 使得原本多孔的氧化层(MgO 或 Al_2O_3 氧化层)变得更加致密。致密的氧化层阻碍了金属气体的扩散, 因此, 当层内金属蒸气累积到一定量时, 高压的蒸气使得氧化层发生破裂, 大量的蒸

气瞬间喷出, 即造成图 7 中所看到的喷射燃烧。同时, 氧化层在燃烧过程中不发生熔化, 使得粒子仍然单独存在, 没有发生粒子间的粘结。粒子随着金属蒸气的喷射而流出, 在空气中剧烈反应。使用 XRD 对燃烧产物进行组成的测定, 结果如图 9 所示。与程序升温不同, 当镁铝钆合金在空气中燃烧时, 其燃烧产物中没有检测到 MgAl_2O_4 相的存在, 同时, 除了含有氧化镁, 铝单质以外, 燃烧还生成了氮化铝。Mostovshchikov 等人^[15]的研究表明, 当纯铝在空气中燃烧时, 产物中氮化铝的含量约为 86%, 氮化铝的形成可能是由于氮气不断的置换作用, 其可能的反应方程为:



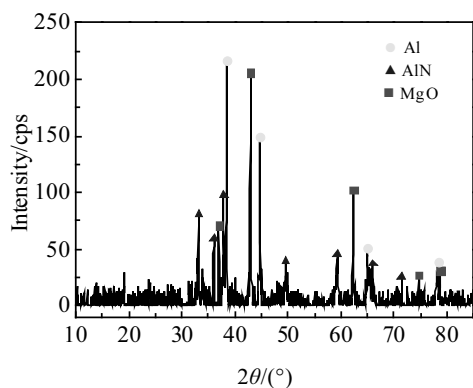
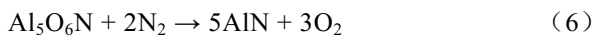


图 9 合金在空气中燃烧产物的 XRD 图谱

Fig.9 XRD pattern of the combustion products for Mg-Al-Gd alloy particles burning in air



镁铝钪合金在空气中燃烧时, 燃烧产物主要由 MgO 和 AlN 组成, 这与其在程序升温实验中所生成的产物不同 (1000 °C 主要为 MgAl_2O_4)。这种差异可能是由于加热速率不同造成的。在 TG-DSC 模拟实验中, 加热速率为 10 °C/min, 镁铝钪合金的氧化反应是分阶段进行的, 第 1 阶段为镁的燃烧, 此时温度远远低于铝的燃烧温度, 因此铝不发生燃烧。当温度继续增加, 达到铝的反应温度时, 此时样品中的镁已经被完全氧化为 MgO, 因此在第 2 阶段主要是 MgO 与 Al 反应生成 MgAl_2O_4 。而当镁铝钪合金被丁烷火焰点燃时 (火焰温度大于 1100 °C), 加热速率远远大于 10 °C/min。镁的燃烧与铝的燃烧可以看作是同时发生。由于铝的熔沸点较高而镁的燃烧主要发生在气相, 因此空气中的氧气主要与镁发生反应, 只留下氮气与铝发生反应。即使部分的铝与氧气发生氧化, 氮气亦不断地将铝的氧氮化合物中的氧气置换出来。因此此时镁铝钪合金的燃烧产物中主要由 MgO 和 AlN 组成。

3 结 论

1) 镁铝钪合金中, 当镁铝钪质量比为 2:8:0.35 时, 合金中镁、铝主要以单质形式存在, 同时铝和钪会生成 Al_2Gd 相。

2) Mg-Al-Gd 合金在低加热速率下的氧化分为 2 个阶段: 第 1 阶段为镁与氧气的氧化反应, 生成 MgO; 第 2 阶段为 MgO 与 Al 以及空气中的 O_2 发生反应, 生成 MgAl_2O_4 。

3) Mg-Al-Gd 合金在空气中的点火温度约为 487.6

°C, 比 Mg-Al 合金点火温度 603.8 °C 低 116.2 °C。

4) 当 Mg-Al-Gd 合金在空气中燃烧时, 粒子表面会形成一层致密的氧化层。氧化层的存在减少了合金粒子液相或固相的氧化, 增强了粒子的气相反应, 使得粒子群在燃烧过程中出现喷射燃烧。

5) 与低加热速率下的氧化过程不同, 当 Mg-Al-Gd 合金在空气中被乙烷火焰加热并发生燃烧时, 燃烧产物中没有检测到 MgAl_2O_4 , 而是由 MgO、AlN 和未完全反应的铝单质组成。

参考文献 References

- [1] Gao Ming, Guo Xiaoyan, Zou Meishuai *et al.* *Journal of Propulsion Technology*[J], 2015, 36(4): 629
- [2] Liu T, Chen X, Xu H X *et al.* *Advanced Materials Research*[J], 2014, 904: 222
- [3] Meda L, Marra G, Galfetti L *et al.* *Materials Science and Engineering C*[J], 2007, 27(5-8): 1393
- [4] Aly Y, Dreizin E L. *Combustion and Flame*[J], 2015, 162(4): 1440
- [5] Scudino S, Sakaliyska M, Surreddi K B *et al.* *Journal of Alloys & Compounds*[J], 2010, 504(S1): 483
- [6] Badiola C, Gill R J, Dreizin E L. *Combustion and Flame*[J], 2011, 158(10): 2064
- [7] Gol'dshleger U I, Amosov S D. *Combustion, Explosion and Shock Waves*[J], 2004, 40(3): 275
- [8] Zenin A A, Kuznetsov G P, Kolesnikov V I. *Russian Journal of Physical Chemistry B*[J], 2011, 5(1): 84
- [9] Shin W G, Han D, Park Y *et al.* *Korean Journal of Chemical Engineering*[J], 2016, 33(10): 3016
- [10] Prasad A, Shi Z M, Atrens A. *Corrosion Science*[J], 2012, 55: 153
- [11] Prasad A, Shi Z M, Atrens A. *Materials Innovations in Surface Engineering Conference*[C]. Melbourne: Institute of Materials Engineering Australasia Pty Ltd, 2011: 63
- [12] Song G L, Atrens A. *Advanced Engineering Materials*[J], 1999, 1(1): 11
- [13] Raghavan V. *Journal of Phase Equilibria & Diffusion*[J], 2007, 28(5): 464
- [14] Pourbahari B, Emamy M, Mirzadeh H. *Progress in Natural Science: Materials International*[J], 2017, 27(2): 228
- [15] Mostovshchikov A V, Ilyin A P, Shmakov A N *et al.* *Physics Procedia*[J], 2016, 84: 302

Oxidation and Combustion of Mg-Al-Gd Alloy in Air

Xie Xiao, Sui Ying, Huang Xiaoyu, Zhu Chenguang

(Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: The oxidation and combustion characteristics of Mg-Al-Gd alloy with the 2:8 mass ration of Mg:Al were studied. The oxidation and combustion process as well as the reacted and unreacted particles of the alloy were analyzed by TG-DSC, SEM, XRD, EDS and high-speed camera. The results show that the ignition temperature of Mg-Al-Gd alloy in air is about 487.6 °C, which is lower than that of Mg-Al alloy. The oxidation of the Mg-Al-Gd alloy in TG-DSC experiments is a staged process: the first stage is the oxidation of Mg and the second stage is the formation of MgAl_2O_4 . When burning in air, a thin compact oxide layer will be formed firstly on the particle surface. This layer can hinder the oxidation of the solid or liquid phase and promote the gas phase combustion of the alloy. The combustion products of the Mg-Al-Gd alloy in air mainly contain MgO and AlN, and MgAl_2O_4 is not detected in the products.

Key words: Gd; Mg-Al alloy; combustion; AlN

Corresponding author: Zhu Chenguang, Ph. D., Professor, School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, P. R. China, E-mail: zcg_lnkz@163.com