

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2022.01.003

高活性铝钆合金的制备及热氧化特性研究^{*}

杨 林 张兴高 张 良 盖希强 张开创 李剑斌
军事科学院防化研究院(北京,102205)

[摘 要] 为降低纯铝粉燃料的点火温度,提升体积燃烧热,改善热氧化特性,采用真空感应熔炼法制备了铝钆合金 Al-10Gd 和 Al-2Gd,并破碎成粉制得样品。SEM、EDS 图像显示:样品呈片状,元素分布均匀。结合微机全自动量热仪与真密度测试仪对样品的燃烧热进行测量与计算。结果表明:铝钆合金的质量燃烧热与纯铝粉相当,体积燃烧热要高于纯铝粉,在装药体积有限的情况下可以释放更多的能量。采用同步热分析仪研究了样品的热氧化特性。结果表明:铝钆合金的熔点和初始氧化温度均低于纯铝粉,反应放热至少持续到 1 550.0 ℃ 以上,增重约 60.42%。金属钆会促进铝粉的热氧化,从而降低燃料的着火点,使燃料迅速升温放热。

[关键词] 金属燃料;铝钆合金;热氧化特性;燃烧热;着火点

[分类号] TQ560

Preparation and Thermal Oxidation Properties of High Activity Al-Gd Alloy

YANG Lin, ZHANG Xinggao, ZHANG Liang, GAI Xiqiang, ZHANG Kaichuang, LI Jianbin
Research Institute of Chemical Defense, Academy of Military Science (Beijing, 102205)

[ABSTRACT] In order to reduce the ignition temperature of pure Al powder fuel, increase the volumetric combustion heat and improve the thermal oxidation characteristics, Al-10Gd alloy and Al-2Gd alloy were prepared by vacuum induction melting method. They were and broken into powder to prepare samples. SEM/EDS images show that the sample is flake and the element are evenly distributed. Combustion heat of sample was measured and calculated by computer automatic calorimeter and true density tester. Results show that mass combustion heat of Al-Gd alloy is equal to that of Al powder, but volume combustion heat is higher, so that more energy can be released in the case of limited fuel space. Thermal oxidation characteristics of the samples were studied by synchronous thermal analyzer. Results show that the melting point and initial oxidation temperature of Al-Gd alloy are lower than those of Al powder, the reaction exothermic lasts above 1 550.0 ℃, and the weight gain is about 60.42%. Gd can promote the thermal oxidation of Al powder, so as to reduce the ignition point of the fuel, and heat up the fuel rapidly to release heat.

[KEYWORDS] metal fuels; Al-Gd alloy; thermal oxidation characteristics; combustion heat; ignition point

引言

金属燃料(如铝、镁、硼等)在烟火药、炸药、推进剂等领域中有着重要的应用^[1-4]。铝粉是最常见的金属燃料,具有较高的燃烧热和能量密度,但其表面暴露在空气中时会形成一层致密的氧化层,阻碍颗粒内部新鲜铝粉的燃烧,导致点火温度较高、点火延迟时间较长^[5-6]。对此,人们常常通过合金化来改善铝粉、硼粉的点火性能^[7-11]。

稀土金属的化学性质非常活泼,点火温度很低。向铝粉中添加少量的稀土即可降低合金燃料的点火温度,改善燃料的热氧化性能^[4]。如金属铈 Ce 的点火温度仅有 150~180 ℃。易幻等^[12]通过向铝镁合金中加入占合金质量约 3% 的铈,使燃料的氧化放热峰温提前了约 160 ℃。付豪等^[13]通过雾化制得了铝铈(Al-Eu)合金粉末,其氧化反应与放热比铝粉更加剧烈。谢晓等^[14]合成的镁铝钆(Mg-Al-Gd)合金在空气中的点火温度比镁铝(Mg-Al)合金低 116.2 ℃。但目前国内外有关高活性铝钆合金的

^{*} 收稿日期:2021-09-23
基金项目:装备预先研究项目(30110020502);国家自然科学基金资助项目(51404279)
第一作者:杨林(1997-),男,硕士,主要从事活性金属燃料的研究。E-mail:lansher444@126.com
通信作者:张兴高(1981-),男,副研究员,硕导,主要从事含能材料的研究。E-mail:xinggaozhang@aliyun.com

制备及点火温度的研究未见报道。

由此,研究了高活性铝钆合金的制备及热氧化特性,期望结合铝的高燃烧热和稀土钆的低点火温度特性,得到高活性、高热值的合金燃料。

1 试验

1.1 试验材料与仪器

铝钆合金 (Al-20Gd, Gd 占总质量的 20%), 包头稀土研究院; 铝锭, 纯度 $\geq 99.92\%$, 天津博亚特金属材料贸易有限公司; 铝粉, 粒径 1 ~ 2 μm , 纯度 $\geq 99.75\%$, 湖南宁乡吉唯信金属粉体有限公司。

VIF-2 型真空感应熔炼炉, 南京博蕴通仪器科技有限公司; 颚式破碎机, 唐山威豪镁粉有限公司; TRHW-7000C 型微机全自动量热仪, 鹤壁天润电子科技有限公司; JL-1206 型真密度测试仪, 成都精新粉体测试设备有限公司; SU8220 型场发射扫描电镜, 日本日立公司; STA-449F5 型同步热分析仪, 德国耐驰公司。

1.2 样品制备方法

铝钆合金样品的制备流程如图 1 所示。

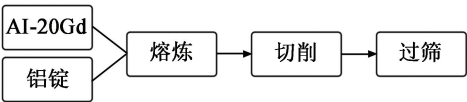


图 1 铝钆合金样品的制备流程

Fig. 1 Preparation process of Al-Gd alloy samples

将 Al-20Gd 合金与铝锭分别以 1 : 1 和 1 : 9 的质量比放置于石墨坩锅中, 用以制备 Al-10Gd (Gd 占总质量的 10%) 和 Al-2Gd (Gd 占总质量的 2%) 合金。熔炼之前, 将真空感应熔炼炉内的气压抽至 1×10^{-3} Pa 以下, 再加热至约 900 $^{\circ}\text{C}$, 待坩锅内的原料呈现明显的流动状态后, 停止加热, 浇灌到石墨模具中, 自然冷却至室温。

用颚式破碎机将熔炼后的铝钆合金切削至粉末状, 过 150 目筛, 得到两种配比的样品。

1.3 样品形貌与性能分析方法

采用场发射扫描电镜 (SEM) 观察颗粒的表面形貌。同时, 利用扫描电镜里的 EDS 电子探针获取样品中各元素的分布图像。

利用微机全自动量热仪, 采用氧弹量热法测量样品的燃烧热。测量时, 取约 0.2 g 的样品置于氧弹中, 充入 3 MPa 的氧气, 通过镍铬合金丝点火。

采用氦气置换法测量样品密度, 以计算样品的体积燃烧热。测试时, 精确称量 20 ~ 30 g 样品放入

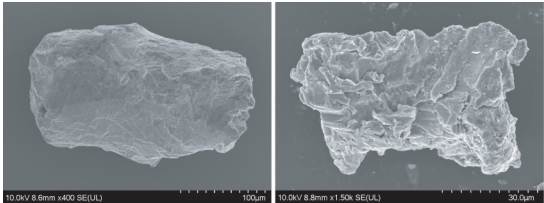
真密度测试仪。

采用同步热分析仪 (TG-DSC) 研究样品的热氧化反应特性。气氛为空气, 流量 100 mL/min, 升温范围 25 ~ 1 500 $^{\circ}\text{C}$, 升温速率 10 K/min。

2 结果与分析

2.1 形貌与结构

Al-2Gd 和 Al-10Gd 的 SEM 图像如图 2 所示。可以看出, 铝钆合金粉末呈片状, 表面存在明显的晶界。Al-10Gd 粉末的粒径要小于 Al-2Gd 粉末。这是由于铝是软而有韧性的, 相对而言, 钆要更硬、更脆。因此, 在相同条件下含钆量更多的合金更容易破碎。

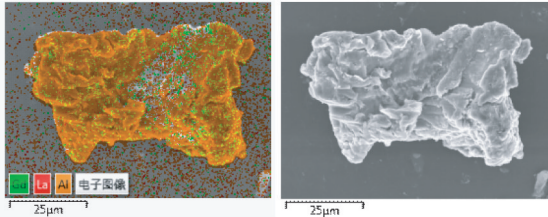


(a) Al-2Gd (b) Al-10Gd

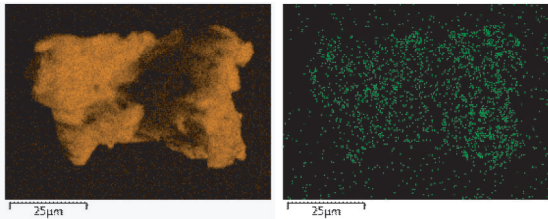
图 2 铝钆合金样品的 SEM 图像

Fig. 2 SEM images of Al-Gd alloy samples

Al-10Gd 样品的 EDS 图像如图 3 所示。可以看出, 制备的样品表面上铝元素和钆元素分布均匀。



(a) EDS 分层图像 (b) 电子图像



(c) Al 元素 (d) Gd 元素

图 3 Al-10Gd 样品的 EDS 扫描图像

Fig. 3 EDS scanning images of Al-10Gd sample

2.2 燃烧热与密度

两种铝钆合金样品与纯铝粉的密度与燃烧热测试结果见表 1。表 1 中, 体积燃烧热为质量燃烧热和密度的乘积。

由此看来, 铝钆合金样品的质量燃烧热与纯铝

表 1 样品的密度与燃烧热

Tab. 1 Density and combustion heat of samples			
样品	密度/ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	质量燃烧热/ ($\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1}$)	体积燃烧热/ ($\text{kJ} \cdot \text{cm}^{-3}$)
Al	2.670	29.14	77.80
Al-2Gd	2.776	29.47	81.81
Al-10Gd	2.933	27.29	80.01

粉相当,体积燃烧热相比纯铝粉有所提高,是一种优质的燃烧剂。由于金属钆的密度高达 7.9 g/cm^3 ,添加少量钆元素的 Al-2Gd 样品就具有较高的体积燃烧热;但当钆元素含量继续升高,样品的燃烧热逐渐降低。

2.3 热氧化特性

铝钆合金的热氧化反应主要分为两阶段:第一阶段,氧化较为缓慢;第二阶段,反应较为剧烈。Al-10Gd 样品的 TG-DSC 曲线如图 4 所示。

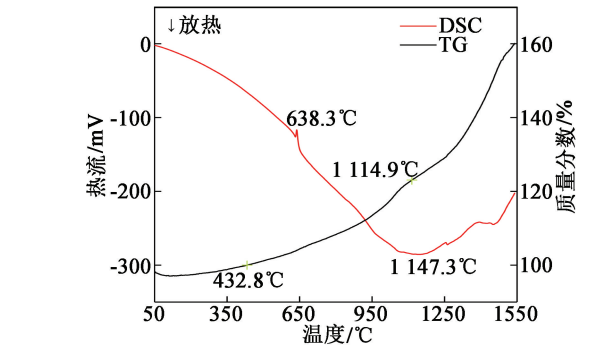


图 4 Al-10Gd 样品的 TG-DSC 曲线

Fig. 4 TG-DSC curves of Al-10Gd sample

在初始升温过程,样品质量较为稳定。当温度达到约 $432.8 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,样品开始进入第一阶段的初步氧化过程,与氧气发生缓慢的放热反应,质量逐渐增加。在温度达到 $638.3 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,出现了一个吸热峰,这是合金熔化导致的,熔点在 $634.4 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 。此后,样品在空气中持续氧化放热,在约 $1114.9 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 结束第一步氧化阶段,此阶段样品增重约 23.06% 。随后,合金进入第二阶段快速氧化过程,反应开始加剧放热,形成一个较宽的放热峰,峰值在 $1147.3 \text{ }^{\circ}\text{C}$,样品质量持续增加,到 $1550.0 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时增重约 37.36% 。热氧化反应两阶段共增重约 60.42% 。

图 5、图 6 分别对比了纯铝粉和两种铝钆合金样品的 DSC 和 TG 曲线。

由图 5 可以看出,Al-10Gd 和 Al-2Gd 的熔化峰分别在 638.3 、 $647.5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 处,均低于纯铝粉的 $652.2 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 。这说明,随着钆含量的增加,样品的熔点有所降低,而优先熔化的样品也会被提前氧化。

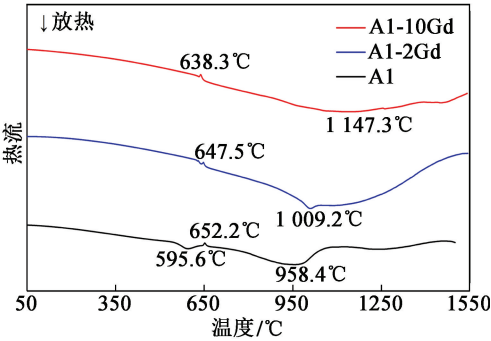


图 5 不同铝钆合金与纯铝粉的 DSC 曲线

Fig. 5 TG curves of Al, Al-2Gd and Al-10Gd

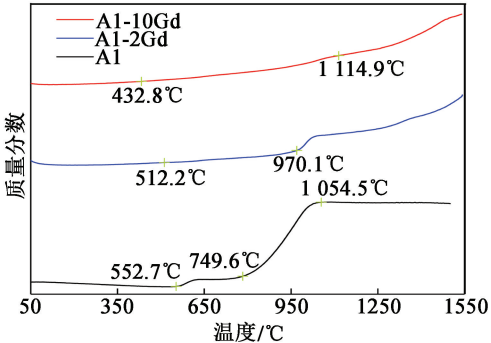


图 6 不同铝钆合金与纯铝粉的 TG 曲线

Fig. 6 TG curves of Al, Al-2Gd and Al-10Gd

图 6 中,3 种样品的 TG 曲线可以印证这一点:Al-10Gd、Al-2Gd 和纯铝粉分别在 432.8 、 $512.2 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $552.7 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 开始第一阶段氧化。但随后 TG 曲线的走势表明,这 3 种样品分别在 1114.9 、 $970.1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $749.6 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 开始第二阶段氧化过程。DSC 曲线也表明,随着钆含量增加,第二阶段的氧化放热峰略有后滞,说明率先氧化的样品会在第一阶段持续更长的时间。

结合 3 种样品的 DSC 和 TG 曲线可以看出,铝粉在约 $1054.5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 便停止了氧化放热过程,而铝钆合金的第二阶段放热过程至少会持续到 $1550.0 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上。

综上所述,向纯铝粉中加入适量的金属钆,会降低合金的热氧化温度,从而降低着火点。虽然在程序升温过程中,合金的初始缓慢氧化时间较铝粉有所延长,但在实际燃烧过程中,燃料被点燃后会迅速升温,快速进入剧烈放热阶段。

3 结论

1) 通过真空感应熔炼法制备了 Al-10Gd 和 Al-2Gd 合金,两种元素分布均匀。随着钆含量的提高,

合金的密度会有所增加。

2) 两种铝钎合金样品的质量燃烧热与纯铝粉相当, 而体积燃烧热较纯铝粉有所提升, 在装药体积有限的情况下可以释放更多的能量。

3) 铝钎合金在空气中的热氧化反应分为缓慢氧化和剧烈氧化两阶段进行, 两阶段共增重约 60.42%, 反应放热至少持续到 1 550.0 °C 以上。随着样品中钎含量的提高, 第一阶段氧化会有所提前, 而第二阶段氧化会有所滞后。

4) 铝钎合金的熔点和初始氧化温度均低于纯铝粉, 说明金属钎会促进铝粉的热氧化, 从而降低燃料的着火点。

参 考 文 献

- [1] DREIZIN E L. Metal-based reactive nano-materials [J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2009, 35 (2): 141-167.
- [2] YEN N H, WANG L Y. Reactive metals in explosives [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2012, 37 (2): 143-155.
- [3] SUNDARAM D, YANG V, YETTER R A. Metal-based nanoenergetic materials: synthesis, properties, and applications [J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2017, 61: 293-365.
- [4] 徐光泽, 张良, 张兴高, 等. 燃烧毁伤技术研究进展 [J]. 含能材料, 2021, 29(7): 667-679.
XU G Z, ZHANG L, ZHANG X G, et al. A review on burning damage technology [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2021, 29(7): 667-679.
- [5] 唐泉, 庞爱民, 汪越. 固体推进剂铝粉燃烧特性及机理研究进展分析 [J]. 固体火箭技术, 2015, 38(2): 232-238.
TANG Q, PANG A M, WANG Y. Research progress analysis of aluminum combustion property and mechanism of solid propellant [J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2015, 38(2): 232-238.
- [6] 王架皓, 刘建忠, 周禹男, 等. 微米级铝颗粒热氧化特性 [J]. 含能材料, 2017, 25(8): 667-674.
WANG J H, LIU J Z, ZHOU Y N, et al. Thermal reaction characterization of micron-sized aluminum powders in air [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2017, 25 (8): 667-674.
- [7] 王志强, 黄寅生, 杨研, 等. 复合铝热剂配方及其性能研究 [J]. 爆破器材, 2019, 48(6): 39-42.
WANG Z Q, HUANG Y S, YANG Y, et al. Study on formulation and performances of composite aluminothermic agent [J]. Explosive Materials, 2019, 48(6): 39-42.
- [8] 杨胜晖, 郑波. 含铝温压炸药的爆炸能量结构研究 [J]. 爆破器材, 2019, 48(2): 20-24.
YANG S H, ZHENG B. Explosion energy structure of aluminized thermobaric explosive [J]. Explosive Materials, 2019, 48(2): 20-24.
- [9] 杨洪涛, 谢五喜, 赵昱, 等. 活化硼粉的方法研究与进展 [J]. 爆破器材, 2018, 47(6): 1-7.
YANG H T, XIE W X, ZHAO Y, et al. Research and development of activation methods of boron powder [J]. Explosive Materials, 2018, 47(6): 1-7.
- [10] 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 S, PAN B, YUAN Q Q, et al. Preparation and reaction characteristics of spherical Al-Si alloy fuel [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2020, 28(8): 766-772.
- [11] 封雪松, 任晓宁. 黏结剂对含硼金属化炸药热分解的影响 [J]. 爆破器材, 2021, 50(2): 12-17.
FENG X S, REN X N. Effect of the binder on thermal decomposition of metallized explosive containing boron [J]. Explosive Materials, 2021, 50(2): 12-17.
- [12] 易幻, 蔡水洲, 邹辉. 稀土铈对铝镁钨合金燃料热性能的影响 [J]. 稀有金属材料与工程, 2018, 47(4): 1185-1191.
YI H, CAI S Z, ZOU H. Effect of rare earth Ce on thermal performance of Al-Mg-Ce alloy fuels [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2018, 47(4): 1185-1191.
- [13] 付豪, 邹辉. 不同退火条件下 Al-Eu 合金粉末的组织结构与氧化性能 [J]. 轻金属, 2016(6): 53-58.
FU H, ZOU H. Microstructure and oxidation behavior of Al-Eu alloy powders under different annealing conditions [J]. Light Metals, 2016(6): 53-58.
- [14] 谢晓, 隋颖, 黄晓昱, 等. 镁铝钎合金在空气中的氧化与燃烧 [J]. 稀有金属材料与工程, 2019, 48(12): 3924-3929.
XIE X, SUI Y, HUANG X Y, et al. Oxidation and combustion of Mg-Al-Gd alloy in air [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2019, 48(12): 3924-3929.