

文章编号: 1003-1480 (2021) 02-0001-04

一种镁基贮氢合金长储性能退化规律研究

张振奋¹, 宋力骞¹, 钱华^{1,2}, 刘大斌¹, 朱辛育³

(1. 南京理工大学化工学院, 江苏 南京, 210094; 2. 特种能源材料教育部重点实验室, 江苏 南京, 210094; 3. 上海航天化工应用研究所, 浙江 湖州, 313002)

摘要: 为探究 Al 粉和新型镁基贮氢合金 ABM-2 长储性能退化特性, 采用 71 °C 加速老化法研究金属粉在 50%RH 和 75%RH 环境中燃烧热和最小点火能量随老化时间的变化规律。结果表明: Al 粉在 71 °C、50%RH 环境中老化 3d, 最小点火能量大于 1 000mJ, 燃烧热降为 0。ABM-2 在 71 °C、50%RH 和 75%RH 环境老化 56d 后, 最小点火能量由老化前 100mJ 分别升高至 200mJ 和 240mJ, 燃烧热分别降低 5.05%和 8.64%。XRD 和 EDS 分析表明, ABM-2 中的 MgH₂ 缓慢氧化生成 Mg(OH)₂ 是导致 ABM-2 燃烧性能持续降低的主要原因, ABM-2 中的 Al 表面形成氧化层, 阻隔活性铝与水汽接触, 因而相比 Al 粉具有较高的贮存稳定性。

关键词: 镁基贮氢合金; 铝粉; 加速老化; 燃烧热; 最小点火能量

中图分类号: TQ560.4 文献标识码: A DOI: 10.3969/j.issn.1003-1480.2021.02.001

Study on the Degradation Rule of Long-term Storage Performance of Mg-Based Hydrogen Storage Alloy

ZHANG Zhen-fen¹, SONG Li-qian¹, QIAN Hua^{1,2}, LIU Da-bin¹, ZHU Xin-yu³

(1. School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing, 210094; 2. Key Laboratory of Special Energy Materials Ministry of Education, Nanjing, 210094; 3. Shanghai Aerospace Chemical Engineering Institute, Huzhou, 313002)

Abstract: In order to explore the long-term storage performance degradation characteristics of Al powder and a new Mg-based hydrogen storage alloy ABM-2, the 71 °C accelerated aging method was used to research the law of change with aging time of combustion heat and minimum ignition energy(MIE) in 50%RH and 75%RH environments. The results show that MIE is greater than 1 000 mJ and combustion heat drops to 0 when Al powder is aged for three days in 71 °C, 50%RH. After ABM-2 is aged for 56 days at 71 °C, 50%RH and 75%RH, the MIE is increased from 100mJ before aging to 200mJ and 240mJ, respectively, and combustion heat is decreased by 5.05% and 8.64%, respectively. XRD and EDS tests show that the main reason to cause the continuous decline in the combustion performance of ABM-2 is the slow oxidation of MgH₂ in ABM-2 to form Mg(OH)₂. An oxide layer is produced on the surface of Al in ABM-2, which cut off the contact between activated Al with water vapor, so ABM-2 has higher storage stability compared with Al powder.

Key words: Mg-based hydrogen storage alloy; Aluminum powder; Accelerated aging; Combustion heat; Minimum ignition energy

贮氢合金是一类贮氢含量高、质量轻、资源丰富的金属燃烧剂, 将其应用于含能材料能够有效提高含

能材料的能量水平^[1-3]。李伟等^[4]采用贮氢合金(含氢质量分数 0.6%~1.16%)代替微米级铝粉, 应用于聚

收稿日期: 2020-11-28

作者简介: 张振奋(1995-), 男, 在读硕士研究生, 主要从事含能材料老化性能研究。

叠氮缩水甘油醚 (GAP) 基固体推进剂中, 结果表明含 9.0% 的储氢合金配方在保持原配方安全性能和力学性能的同时还能提高其动、静态燃速。窦燕蒙等^[5]将某种储氢合金 (储氢量 0.98%) 应用于 HTPB 基推进剂中, 制成含储氢合金 17% 的复合推进剂, 发现储氢合金对该种复合推进剂的气相反应有催化作用, 气相反应热提高 4.74%, 同时提高了推进剂的燃速。封雪松^[6]在 RDX 基炸药中添加质量分数为 30% 的储氢合金代替纯铝进行水下爆炸试验, 结果爆炸总能量提高 7%。Liu^[7]发现 Mg_2NiH_4 和 Mg_2CuH_3 可以降低高氯酸铵基复合固体推进剂的热分解峰温度, 并增加分解的总释放热量。Yang 等^[8]将 ZrH_2 应用于含 HMX 的 CMDDB 基推进剂中, 发现 ZrH_2 能够有效增强 HMX-CMDDB 推进剂的初始燃速。

镁基贮氢合金 ABM-2 是由 MgH_2 和 Al 混合制备的复合材料, 作为高能组分能有效提高混合炸药的爆炸性能^[9]。由于 MgH_2 稳定性较差, CHEN Yuan^[10]对含 ABM-2 的温压炸药性能退化规律进行了研究。结果表明, 老化前后炸药的爆炸性能未发生明显变化, 但未对其原因做进一步探究。因此, 本文借鉴 GJB 736.8-1 990 火工品试验方法-71 实验法, 考察 ABM-2 在典型湿度环境中的燃爆性能退化规律, 为 ABM-2 在含能材料中的实际应用提供数据支撑。

1 实验

1.1 试剂与仪器

Al 粉: 球形 Al, 粒径范围 2~20 μm , 中国科学院金属研究所提供; 镁基贮氢合金 ABM-2: 主要成分为 MgH_2 (含量小于 10%)、Al 和少量含氟高聚物, 粒径范围 2~20 μm , 采用机械研磨方式制成, 中国科学院金属研究所提供。恒温恒湿箱, 上海申贤恒温设备厂; 万分之一分析天平, 德国赛多利斯公司; D8ADVANCE 型 X 射线衍射仪, 德国布鲁克公司; 场发射扫描电子显微镜, 美国 FEI 公司; 20L 球爆炸装置, 东北大学工业爆炸及防护研究所研制; 最小点火能量测试装置, 东北大学工业爆炸及防护研究所研制; Parr 6 200 全自动氧弹量热仪, 美国 PARR 公司。

1.2 实验过程

各取 30g Al 粉和镁基贮氢合金 ABM-2 置于 250 mL 烧杯中, 再将烧杯分别放入 71 下 50%RH 和 75%RH 的恒温恒湿装置中。每隔一段时间测试 2 种环境下老化后样品的最小点火能量和燃烧热。

2 结果与讨论

2.1 外貌变化

Al 粉和 ABM-2 老化前后的形貌分别如图 1~2 所示。由图 1 可见, 在 71 $^{\circ}C$, 50%RH 环境中, Al 粉老化 3d 完全结块, 流散性变差; 由图 2 可见, 71 老化 56d 后, ABM-2 在 50%RH 环境下形貌无明显变化, 在 75%RH 环境中, 出现团聚现象。

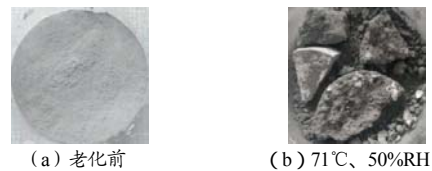


图 1 Al 粉老化 3d 前后形貌图

Fig.1 The appearance of Al before and after 3 days aging



图 2 镁基贮氢合金 ABM-2 老化 56d 前后形貌图

Fig.2 The appearance of ABM-2 before and after 56 days aging

2.2 成分变化

采用 X 射线衍射仪 (XRD) 分析 Al 粉和 ABM-2 在 71 $^{\circ}C$ 、50%RH 和 71 $^{\circ}C$ 、75%RH 环境下老化前后的成分变化情况, 表征结果见图 3。

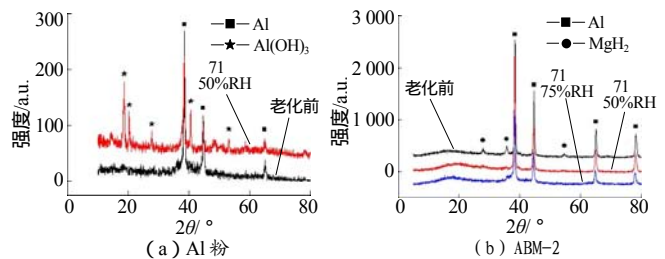


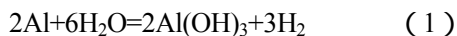
图 3 Al 粉和 ABM-2 老化前后 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of Al powder and ABM-2 before and after aging

如图 3 (a) 所示, Al 粉在 71 $^{\circ}C$ 、50%RH 环境中老化 3d 后衍射峰的峰高降低, 峰面积减少, 出现

Al(OH)₃的衍射峰。由图3(b)可见, ABM-2 老化前出现明显的 Al 和 MgH₂ 的衍射峰。71 老化 56d 后, 50%RH 环境 MgH₂ 衍射峰的峰高降低, 75%RH 环境 MgH₂ 的衍射峰完全消失; 在两种环境中老化 56d 后衍射峰的峰型未发生明显变化。

经分析, 这是由于 Al 粉和 ABM-2 中的 MgH₂ 稳定性较差, 与环境中的水汽反应生成 Al(OH)₃ 和 Mg(OH)₂, 反应式如式(1)和式(2)所示。此外, Al 粉老化后衍射峰的峰高降低, 说明 Al 老化后含量降低, 结晶度变差。而 ABM-2 中 Al 的衍射峰无明显变化, 是由于 Al 表面形成氧化层对 Al 起到保护作用, 阻隔了 Al 与水汽的反应。ABM-2 老化后未观察到生成的 Mg(OH)₂ 的衍射峰, 分析认为是由于生成的 Mg(OH)₂ 晶型为无定型, XRD 无法测出。



2.3 表面元素分析

通过扫描电子显微镜检测 ABM-2 老化前和 71、50% RH 环境老化 56d 后表面形貌变化情况, 如图 4 所示。同时使用能谱(EDS)测量 ABM-2 老化前后表面元素含量的变化情况, 如图 5 及表 1 所示。

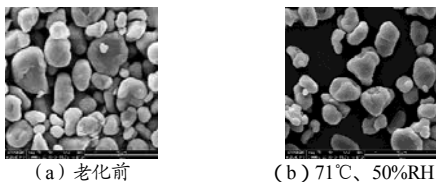


图 4 ABM-2 老化 56d 前后 SEM 图

Fig.4 SEM photos of ABM-2 before and after 56 days aging

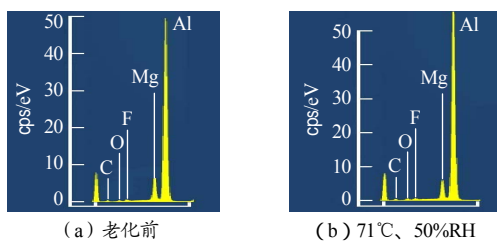


图 5 ABM-2 老化 56d 前后表面能谱图

Fig.5 Energy spectrums of ABM-2 before and after 56 days aging

由图 4 可知, ABM-2 老化前后都呈现出不规则的球形颗粒, 粒径在 2~20 μm 之间, 粒径未发生明显改变。由表 1 可知, ABM-2 老化后颗粒表面 O 元素含量由 1.98% 增至 6.83%, Al、Mg 元素含量分别由 7.91%、78.48% 降至 6.68%、74.71%, O 元素增加量大于 Mg 元素降低量, 说明老化过程中 ABM-2 除

MgH₂ 与 H₂O 的反应之外, Al 表面也被氧化生成氧化层, 该氧化层对 ABM-2 中的 Al 起到保护作用, 阻止了 ABM-2 内部的 Al 与环境中的水汽进一步反应。EDS 检测中出现的 C、F 两种元素是由于 ABM-2 中含有部分含氟高聚物。受能谱检测范围限制, 未检测到 MgH₂ 中的 H 元素。

表 1 老化前后 ABM-2 颗粒表面元素含量表
Tab.1 Surface element content table of ABM-2 particles before and after aging

| 元素 | 质量分数/% | |
|----|--------|---------------------|
| | 老化前 | 71℃、50% RH 老化 56d 后 |
| C | 10.10 | 10.23 |
| O | 1.98 | 6.83 |
| F | 1.53 | 1.55 |
| Mg | 7.91 | 6.68 |
| Al | 78.48 | 74.71 |
| 合计 | 100.00 | 100.00 |

2.4 最小点火能量

最小点火能量测试在点火延迟 60ms, 喷粉压力 0.8MPa, 充电电压 8kV, 环境温度和湿度分别为 23 和 50%RH, 点火间隙 6mm 的条件下进行, 测试 Al 粉和 ABM-2 老化前后的最小点火能量变化情况, 结果如表 2 所示。

表 2 金属粉 71℃ 老化前后最小点火能量变化情况 (mJ)
Tab.2 Change of minimum ignition energy of metal powder before and after aging at 71℃

| 老化天数 /d | Al | | ABM-2 | |
|---------|--------|--------|-------|-------|
| | 50%RH | 75%RH | 50%RH | 75%RH |
| 0 | 80 | | 100 | |
| 3 | | | 100 | 100 |
| 14 | | | 100 | 100 |
| 28 | >1 000 | >1 000 | 100 | 120 |
| 42 | | | 150 | 180 |
| 56 | | | 200 | 240 |

如表 2 所示, Al 粉和 ABM-2 老化前最小点火能量分别为 80mJ 和 100mJ。71 加速老化后, Al 粉在 50%RH 环境中老化 3d 后, 最小点火能量高于 1 000 mJ; ABM-2 在 50%RH 和 75%RH 环境老化 28d 和 14d 内, 最小点火能量无变化, 仍为 100mJ, 之后随着老化时间逐渐延长, 50%RH 老化 56d 后为 200mJ, 75%RH 老化 56d 后增至 240mJ。分析认为 Al 粉在潮湿空气中老化 3d 后与水汽反应生成不具有燃烧性的 Al(OH)₃, 测试过程中 Al(OH)₃ 吸收点火电极释放出的能量, 致使老化后的 Al 粉无法点燃。ABM-2 中的 MgH₂ 是燃烧过程的引发剂, MgH₂ 点火能量仅为 10mJ^[11], ABM-2 燃烧时可通过点火源首先加热 MgH₂, MgH₂ 分解产生 H₂, 通过 H₂ 燃烧释放的热量

再点燃 Al 粉,形成梯度放热特点。ABM-2 老化过程中 MgH_2 与水汽反应生成 $Mg(OH)_2$, MgH_2 含量逐渐降低,受到热源刺激后分解产生 H_2 量减少,因此老化过程中 ABM-2 的最小点火能量逐渐升高。

2.5 燃烧热

在样品量 0.800 0g,环境温度 (20 ± 2) $^{\circ}C$,相对湿度 30%,氧气气氛,充气气压 3MPa,充气时间 1min 的条件下,测试 Al 粉和 ABM-2 在 71 $^{\circ}C$ 、50%RH 和 71 $^{\circ}C$ 、75%RH 环境老化后燃烧热随老化时间的变化情况,测试结果见图 6。

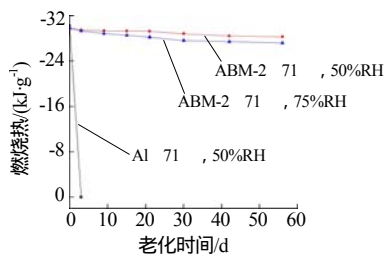


图 6 Al 粉和 ABM-2 燃烧热随老化时间变化曲线
Fig.6 Curve of combustion heat of Al powder and ABM-2 with aging time

如图 6 所示,Al 粉末老化时燃烧热为 $-30.2037 \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$,在 $71^{\circ}C$ 、50%RH 环境中老化,燃烧热急剧下降,老化 3d 后完全团聚成块,燃烧热值为 0。ABM-2 未老化时燃烧热为 $-29.8108 \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$,在 $71^{\circ}C$ 、50%RH 和 75%RH 环境中老化,燃烧热随着老化时间的延长缓慢降低,且环境湿度越大,燃烧热下降越快。ABM-2 老化 56d 后,50%RH 和 75%RH 环境样品燃烧热降为 $-28.3056 \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $-27.2359 \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$,分别降低 5.05% 和 8.64%。分析认为 ABM-2 中的 MgH_2 在老化过程中的损失导致燃烧热降低,由于 ABM-2 中 MgH_2 与水汽反应缓慢,在 $71^{\circ}C$ 、50%RH 环境中老化 56d 后,燃烧热仅降低 5.05%,仍有部分 MgH_2 未损失;而在 75%RH 环境中, MgH_2 反应较快,老化 56d 后,燃烧热降低 8.64%。

3 结论

(1) 镁基贮氢合金 ABM-2 中的 MgH_2 在潮湿空气中性质不稳定,与环境中的水汽缓慢反应生成 $Mg(OH)_2$,造成 ABM-2 老化过程中燃烧性能退化。

(2) Al 粉在潮湿空气中被氧化生成 $Al(OH)_3$,在 $71^{\circ}C$ 、50%RH 环境老化 3d 后即失去燃烧性能;ABM-2 中的 Al 在潮湿空气中表面生成氧化膜,对内部的活性 Al 起到保护作用,因此 ABM-2 的贮存稳定性高于 Al 粉。(3) $71^{\circ}C$ 加速老化 56d 后,ABM-2 在 50%RH 和 75%RH 的最小点火能量分别升高至 200 mJ 和 240 mJ,燃烧热分别降低 5.05% 和 8.64%。

参考文献:

- [1] 孙欣,阚洪敏,魏晓冬,等. 镁基储氢合金制备技术的研究进展[J]. 化工新型材料, 2019, 47(11): 232-235.
- [2] 王德海,林国忠,高大元,等. 硼铝复合粉在含能材料中的应用[J]. 兵器装备工程学报, 2018, 39(8): 157-163.
- [3] 陈曦,邹建新,曾小勤,等. 镁基储氢材料在含能材料中的应用[J]. 火炸药学报, 2016, 39(3): 1-8.
- [4] 李伟,王伟,王芳,等. 储氢合金对 GAP 基高能固体推进剂性能的影响[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2016, 14(4): 73-76.
- [5] 窦燕蒙,罗运军,李国平,等. 储氢合金/AP/HTPB 推进剂燃烧性能研究[J]. 推进技术, 2013, 34(2): 285-288.
- [6] 封雪松,徐洪涛,田轩,等. 含储氢合金炸药的能研究[J]. 爆破器材, 2013, 42(5): 13-17.
- [7] LIU Lei-li, LI Jie, ZHANG Ling-yao, et al.. Effects of magnesium-based hydrogen storage materials on the thermal decomposition, burning rate, and explosive heat of ammonium perchlorate-based composite solid propellant[J]. Journal of Hazardous Materials, 2018(342): 477-481.
- [8] YANG Yan-jing, ZHAO Feng-qi, HUANG Xue-feng, et al.. Reinforced combustion of the ZrH_2 -HMX-CMDB propellant: the critical role of hydrogen[J]. Chemical Engineering Journal, 2020(402): 1-13.
- [9] 徐敏潇. 新型高能合金在燃料空气炸药中的应用研究[D]. 南京:南京理工大学, 2017.
- [10] CHEN Yuan, CHEN Xiang, WU De-jun, et al.. Underwater explosion analysis of hexogen enriched novel hydrogen storage alloy[J]. Journal of Energetic Materials, 2016, 34(1): 49-61.
- [11] 赵金刚,李玉艳,刘大斌,等. 氢化镁对金属混合物最小点火能的影响[J]. 含能材料, 2018, 26(5): 422-425.