

文章编号: 1003-1480 (2025) 02-0001-10

镁粉及铝镁合金吸湿机理研究

柏志力, 倪德彬, 于国强, 陈丽, 付东晓, 杨安民

(陕西应用物理化学研究所, 陕西 西安, 710061)

摘要: 为了探究 Mg 粉及 Al-Mg 合金的吸湿机理, 将 1 种铣削 Mg 粉、1 种铣削 Al-Mg 合金和 3 种雾化 Al-Mg 合金进行加速吸湿试验, 对吸湿前后金属粉末的形貌、物相、吸湿性、化学成分、氧化层结构及热分解机理进行了表征与分析。结果表明: Al-Mg 合金的吸湿率 ($<1\%$) 远小于 Mg 粉 (8.72%), Al-Mg 合金耐吸湿性随组分中 Al 含量上升而提高。Mg 粉吸湿后成分中的 $Mg(OH)_2$ 和 MgO 吸收峰显著增强, Al-Mg 合金吸湿前后的 XRD 谱图无明显变化。耐吸湿性最好的雾化 Al-Mg 合金 ($w_{Al} : w_{Mg} = 60 : 40$) 吸湿过程中, 合金表层 Mg 先氧化、Al 后氧化, 形成了双层核壳结构, 吸湿后合金的氧化层平均厚度由 14.3 nm 上升至 212.0 nm, 氧含量由 18.3% 上升至 38.2%。3 种雾化 Al-Mg 合金吸湿后的放热量均有所下降, 样品吸湿率越低, 能量损失幅度越小。

关键词: 吸湿性; Mg 粉; Al-Mg 合金粉; 元素分析; 氧化层; 反应热

中图分类号: TJ55; TQ560.4 文献标识码: A DOI: 10.3969/j.issn.1003-1480.2025.02.001

Study on Hygroscopic Mechanism of Magnesium Powder and Aluminum Magnesium Alloy

BAI Zhi-li, NI De-bin, YU Guo-qiang, CHEN Li, FU Dong-xiao, YANG An-min

(Shaanxi Applied Physics and Chemistry Research Institute, Xi'an, 710061)

Abstract: In order to investigate the hygroscopic mechanism of Mg powder and Al-Mg alloy, accelerated hygroscopic tests were conducted on one milled Mg powder, one milled Al-Mg alloy, and three atomized Al-Mg alloys. The morphology, phase, hygroscopicity, chemical composition, oxide layer structure, and thermal decomposition mechanism of the metal powder before and after hygroscopic tests were characterized and analyzed. The results show that the hygroscopic rate of Al-Mg alloy ($<1\%$) is much lower than that of Mg powder (8.72%), and the hygroscopic resistance of Al-Mg alloy increases with the increase of Al content in the compositions. After hygroscopic test, the absorption peaks of $Mg(OH)_2$ and MgO in the composition of Mg powder are significantly enhanced, while the XRD spectra of Al-Mg alloy before and after hygroscopic test show no significant changes. During the hygroscopic process of the atomized Al-Mg alloy ($w_{Al} : w_{Mg} = 60 : 40$) with the best hygroscopic resistance, the surface Mg of the alloy oxidizes first and Al oxidizes later, forming a double-layer core-shell structure. After hygroscopic test, the average thickness of the oxide layer of the alloy increases from 14.3 nm to 212.0 nm, and the oxygen content increases from 18.3% to 38.2%. The heat release of three types of atomized Al-Mg alloys after moisture absorption has decreased, and the lower the hygroscopic rate of the sample, the smaller the energy loss amplitude.

Key words: Hygroscopicity; Mg powder; Al-Mg alloy powder; Elemental analysis; Oxide layer; Reaction heat

金属粉末具有热值高、发火温度低、点火延迟短等优势, 被广泛应用于点火药领域^[1-2]。常用的金属粉

末包括 Mg 粉^[3]、Al 粉^[4]、Zr 粉^[5]等。其中, Mg 耗氧量低、燃烧过程以气相反应为主^[6], 大量应用于

收稿日期: 2024-12-03

作者简介: 柏志力 (1995-), 男, 在读硕士研究生, 主要从事先进火工药剂技术研究。

通讯作者: 倪德彬 (1987-), 男, 高级工程师, 主要从事先进火工药剂技术研究。

基金项目: 国家自然科学基金 (No. 22305147)。

引用本文: 柏志力, 倪德彬, 于国强, 等. 镁粉及铝镁合金吸湿机理研究[J]. 火工品, 2025(2): 01-10.

Mg/NaNO₃^[7]、Mg/PTFE^[8]等点火药中。然而, Mg 的化学活性较高, 在生产、储存、使用过程中容易吸湿氧化, 从而导致点火药性能下降^[7]。

目前, 针对金属点火药吸湿老化的研究已有诸多报道。梁杰等^[9]使用湿热箱模拟了 Mg/TeO₂ 点火药的受潮过程, 发现受潮后药剂中的 Mg 变质为 Mg(OH)₂, 48 h 后增重 13.9%, 发火试验均瞎火。He X 等^[10]研究发现 Mg/TeO₂ 点火药在 180 °C 下裸露 10 d 后, 有效成分失重比为 0.71%~0.94%, $p-t$ 曲线压力峰值下降 0.13 MPa, 点火能力下降。Gnanaprakash K 等^[11]研究发现 Zr/KClO₄ 点火药老化 6 周后, 点火延迟时间由 1.4s 上升至 2.2 s。彭伟等^[12]研究发现 Al/Zr/KClO₄ 点火药低温湿热老化机制为 Zr 的氧化和 KClO₄ 的分解, 老化 160 d 后, Zr 颗粒的 O 含量上升了 13%, 反应焓由 1 552 J·g⁻¹ 降至 1 392 J·g⁻¹。涂小珍等^[13]研究发现 Al 基点火药在 $T=60\text{ °C}$ 、 $RH=95\%$ 下老化 7 d 后, 组分中有效活性 Al 的含量由 15.8% 降至 8%, 点火试验全部瞎火。由此可见, 复合金属点火药的老化、失效主要是由于可燃剂发生吸湿氧化, 导致有效活性组分减少, 从而降低了输出能量。因此, 保证点火药可靠性的关键在于提高金属可燃剂的耐吸湿性。

采用合金化的手段, 将具有不同性能优势的金属单质进行复合, 是提高其综合性能的重要手段之一。金属 Al 具有高燃烧热和能量密度, 且能形成核壳结构保护内部不被氧化^[14]。金属 Mg 点火能量阈值小、反应活性高、氧化膜易渗透、燃烧过程伴随气相火焰^[15]。将 Mg、Al 2 种金属结合, 可以得到点火难度小、燃速快、能量输出高的合金燃烧剂。Belal H 等^[16]发现向复合固体推进剂中添加 Al-Mg 合金后的点火延迟比添加单一 Mg 粉低 1 个数量级。Nie H 等^[17]根据点火试验得出 Al-Mg 合金的燃速 ($27\text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$) 高于单一 Al 粉 ($22\text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$)。陈伟等^[18]研究发现, 随着 Al/Mg-KMnO₄ 铝热剂组分中的 Mg 含量由 10% 增加至 40%, 反应温度从 723 K 降至 493 K。齐晓飞等^[19]在推进剂中用 Al/Mg 合金代替 Al 粉, 使其燃烧效率从 39.51% 上升至 59.03%, 放热量提高了 75.08%。以上研究表明, Al-Mg 合金的综合性能显著优于金属单质。

为了探究 Mg 粉及 Al-Mg 合金粉的吸湿机理, 本

文对 1 种铣削 Mg 粉、1 种铣削 Al-Mg 合金和 3 种雾化 Al-Mg 合金粉进行加速吸湿, 对吸湿前后金属粉末的形貌、物相、吸湿性、化学成分、氧化层结构及热分解机理进行了表征与分析, 从化学成分和能量变化角度解释金属粉的吸湿机理。

1 试验

1.1 试剂与仪器

铣削 Mg 粉 (200~325 目), 铣削 Al-Mg 合金 (200~325 目), 雾化 Al-Mg 合金 (200~325 目), 唐山威豪; 硝酸钾, 阿拉丁试剂公司。

扫描电子显微镜-X 射线能谱 (SEM-EDS), 日本电子 IB-19520; 德国布鲁克 INVENIO S 傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR); 德国布鲁克 D8advance X 射线衍射仪 (XRD); 德国耐驰公司 DSC204F1 测试仪 (TG-DSC); 氩离子抛光 (CP), 日本电子 IB-19520; 电子探针 (EPMA), JXA-8230 日本岛津; 聚焦离子束 (FIB)-透射电镜 (TEM) ZEISS Crossbeam 540 (FIB-TEM)。

1.2 试验过程

试验研究 1 种铣削 Mg 粉 (1[#]样品)、1 种铣削 Al-Mg 合金 (2[#]样品) 和 3 种雾化 Al-Mg 合金粉末 (3[#]~5[#]样品) 的吸湿行为, 样品基本信息如表 1 所示。

表 1 金属粉末基本信息

Tab.1 Basic information of metal powder

样品	种类	目数
1 [#]	铣削 Mg 粉	200~325
2 [#]	铣削 Al-Mg 合金 ($w_{\text{Al}}:w_{\text{Mg}}=60:40$)	200~325
3 [#]	雾化 Al-Mg 合金 ($w_{\text{Al}}:w_{\text{Mg}}=60:40$)	200~325
4 [#]	雾化 Al-Mg 合金 ($w_{\text{Al}}:w_{\text{Mg}}=50:50$)	200~325
5 [#]	雾化 Al-Mg 合金 ($w_{\text{Al}}:w_{\text{Mg}}=40:60$)	200~325

依据 GJB 5891.9-2006 火工品药剂试验方法, 将配制好的饱和硝酸钾溶液置于玻璃干燥器的陶瓷板下, 在陶瓷板上铺定性滤纸, 将称量好的金属粉末置于磨口玻璃称量瓶中, 将称量瓶放置于干燥器中, 干燥器盖上盖子放在隔油式烘箱中, 设置温度为 60 °C, 干燥器内部在饱和硝酸钾溶液的氛围中, 相对湿度 RH 为 80%~85%。在 24, 48, 72, 96, 120, 168, 216, 264 h 分别对各样品进行称重, 计算吸湿率, 判断 264 h 后各金属粉末是否达到吸湿平衡。

1.3 性能表征

采用 SEM-EDS 对吸湿前的 1[#]~3[#]样品进行形貌及元素分析；使用 XRD 和 FTIR 分析 1[#]Mg 粉和 3[#]Al-Mg 合金吸湿前后的物相变化及氧化程度；使用 FIB、EPMA、CP、TEM 分析耐吸湿性最好的 Al-Mg 合金粉末的氧化层结构及元素；使用 TG-DSC 对 3 种雾化 Al-Mg 合金粉末进行同步热分析。

2 结果与讨论

2.1 表征结果与分析

2.1.1 形貌分析

1[#]~3[#]样品的 SEM-EDS 图如图 1 所示。由图 1 可见，由于 1[#]Mg 粉和 2[#]Al-Mg 合金采用铣削工艺制备，因此其粉末呈不规则形状。而 3[#]Al-Mg 合金采用气雾化工艺制备，因此球形度较高。此外，1[#]Mg 粉表面存在局部氧元素富集的情况，且氧元素主要聚集

在镁颗粒表面微观缺陷处（狭缝、褶皱、棱角、尖锐突起等），如图 1（a）中红色标记处。2[#]Al-Mg 合金表面也有类似的情况，但氧元素的聚集程度小于 1[#]Mg 粉；3[#]球形 Al-Mg 合金颗粒表面仅有较轻微的氧化，氧元素分布均匀，未见明显的局部富集。EDS 能谱分析结果显示，1[#]铣削 Mg 粉原材料的表面氧化程度最高，氧含量为 29.74%；2[#]铣削 Al-Mg 合金的氧含量次之，为 12.95%，3[#]雾化 Al-Mg 合金氧含量最低，为 10.09%。这是由于颗粒形状和表面状况对其化学活性有较大影响，1[#]铣削 Mg 粉和 2[#]铣削 Al-Mg 合金为不规则形状，颗粒表面微观缺陷较多，微观缺陷处化学活性高，因此容易发生吸湿氧化。在颗粒尺度接近的情况下，由于球形颗粒具有最小的表面积，维持基本结构所需的能量最小，而雾化 Al-Mg 合金表面光滑、球形化高，因此其化学稳定好，环境耐受性高，在贮存过程中仅发生表面轻微的氧化，且氧化层分布均匀，无局部富氧的情况。

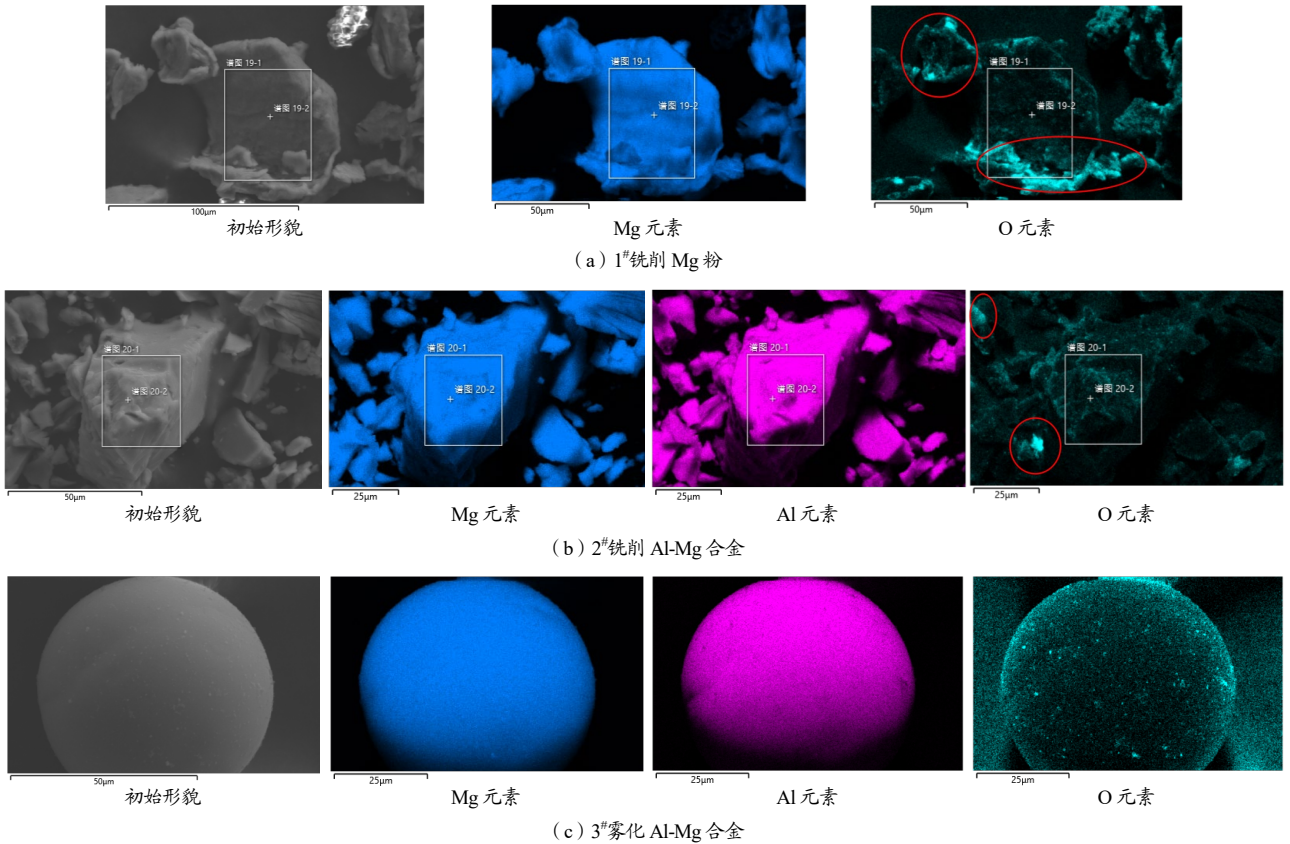


图 1 1[#]~3[#]样品 SEM-EDS 图

Fig.1 SEM-EDS images of 1[#]~3[#] samples

2.1.2 物相分析

1[#]~5[#]样品的 XRD 谱图如图 2 所示。由图 2 可见，

1[#]铣削 Mg 粉的物相为单质镁；2[#]铣削 Al-Mg 合金以 Mg17Al12 的合金相存在；3[#]和 4[#]雾化 Al-Mg 合金的

特征吸收峰接近, 以 $\text{Al}_{10.58}\text{Mg}_{0.42}$ 为主, 存在少量的 Mg_2Al_3 ; 5[#]雾化 Al-Mg 合金以 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 的合金相为主。

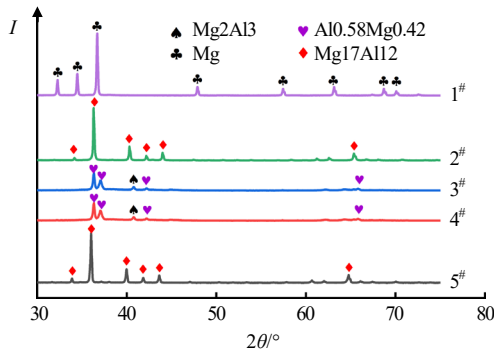


图2 1[#]~5[#]样品 XRD 谱图

Fig.2 XRD patterns of 1[#]~5[#] samples

分析认为, 雾化 Al-Mg 合金中的 Al 含量大于等于 50%时 (3[#]、4[#]样品), Mg 进入了 Al 的晶格内而

发生偏移, 形成了 $\text{Al}_{10.58}\text{Mg}_{0.42}$, 在雾化液滴的冷却过程中, 温度降至 450 °C 以下时, Mg 在 Al 中的溶解度降低, 出现了 Mg_2Al_3 的衍射峰; 当合金中的 Mg 含量达到 60%时 (5[#]样品), 以金属 Mg 为主体, 合金相为 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 。同时, 在 3 种雾化 Al-Mg 合金的 XRD 谱图中均未观察到单质金属 Mg、Al 的衍射峰, 说明合金均匀程度高, 谱图中也未检测到 Al_2O_3 与 MgO 的衍射峰, 说明其在室温环境下化学稳定性高, 基本未被氧化。

2.2 吸湿性分析

依据 GJB 5891.9-2006 火工品药剂试验方法, 同一样品连续 2 次称量质量之差不大于 0.000 2 g 时, 认为达到吸湿平衡。5 种金属粉末吸湿性测定结果如表 2 所示, 其吸湿曲线如图 3 所示。

表 2 1[#]~5[#]样品吸湿称重结果

Tab.2 Results of hygroscopic weighing of 1[#]~5[#] samples

样品	样品重量/g									总吸湿率/%	是否吸湿平衡
	原始样品	24 h	48 h	72 h	96 h	120 h	168 h	216 h	264 h		
1 [#]	2.996 7	3.028 2	3.049 5	3.067 5	3.084 6	3.117 0	3.156 0	3.213 9	3.258 0	8.72	否
2 [#]	2.997 6	3.008 4	3.013 8	3.019 8	3.024 0	3.028 5	3.052 5	3.073 5	3.076 5	2.63	否
3 [#]	3.000 3	3.000 3	3.003 0	3.003 9	3.007 5	3.008 7	3.009 0	3.009 9	3.010 1	0.33	是
4 [#]	3.000 6	3.006 6	3.009 3	3.011 7	3.014 4	3.017 1	3.017 4	3.018 3	3.021 9	0.71	否
5 [#]	3.003 6	3.007 8	3.010 5	3.014 1	3.017 4	3.019 8	3.022 8	3.025 8	3.029 4	0.86	否

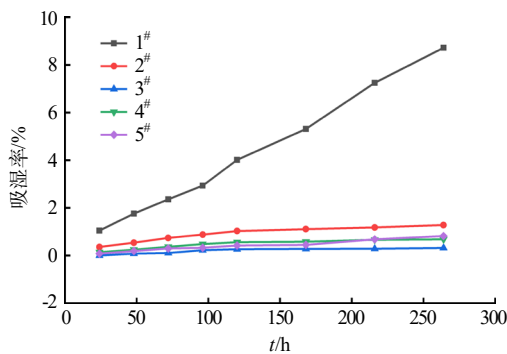


图3 吸湿曲线

Fig.3 Moisture absorption curve

从表 2 可见, 仅 3[#]雾化 Al-Mg 合金在 264 h 后达到了吸湿平衡。1[#]铣削 Mg 粉的总吸湿率为 8.72%, 远大于其他 Al-Mg 合金。当 Al-Mg 合金配比相同时 ($w_{\text{Al}} : w_{\text{Mg}} = 60 : 40$), 2[#]铣削 Al-Mg 合金的吸湿率明显大于 3[#]雾化 Al-Mg 合金, 这是由于 2[#]铣削 Al-Mg 合金为不规则形状, 而 3[#]雾化 Al-Mg 合金为规则的球形, 球形在一定体积下具有最小的表面能, 化学组分稳定, 因此其耐吸湿性优于 2[#]铣削 Al-Mg 合金。对比 3[#]~5[#]雾化 Al-Mg 合金, 合金组分中 Al 含量越

高, 吸湿率越小, 耐吸湿性越强, 其中, 3[#]雾化 Al-Mg 合金 ($w_{\text{Al}} : w_{\text{Mg}} = 60 : 40$) 吸湿率最低, 264 h 后总吸湿率仅为 0.33%, 说明金属 Al 是提高合金粉末耐湿性的关键。

由图 3 可见, 1[#]铣削 Mg 粉在 264 h 内持续吸湿, 无吸湿平衡的迹象, 2[#]铣削 Al-Mg 合金在 120 h 后吸湿增重逐渐趋于平稳, 但未达到吸湿平衡。3 种雾化 Al-Mg 合金吸湿曲线重合度较高, 在 120 h 后质量变化极小, 趋于稳定, 最终 3[#]雾化 Al-Mg 合金达到吸湿平衡, 耐吸湿性最佳。

2.3 化学成分分析

由于 3[#] Al-Mg 合金吸湿率最小, 而 1[#] Mg 粉吸湿率最大, 因此, 对这 2 种样品吸湿前后的成分进行测试, 分析其吸湿机理。

2.3.1 XRD 分析

使用 XRD 对吸湿前后的 1[#]和 3[#]样品进行表征, 分析其物相及化学成分变化, 结果如图 4 所示, 各物质吸收峰数据如表 3 所示。

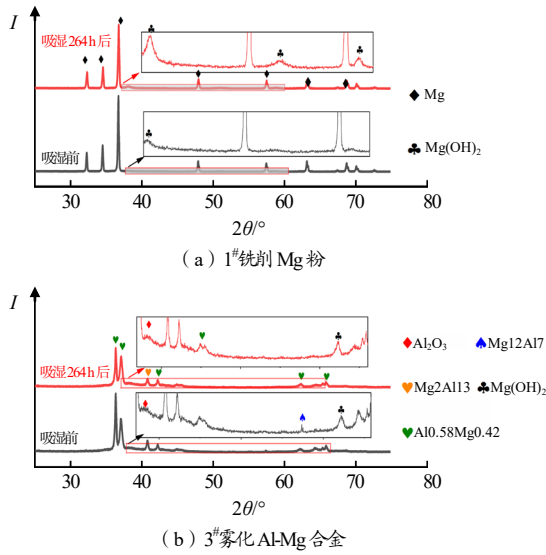


图4 吸湿前后 XRD 结果

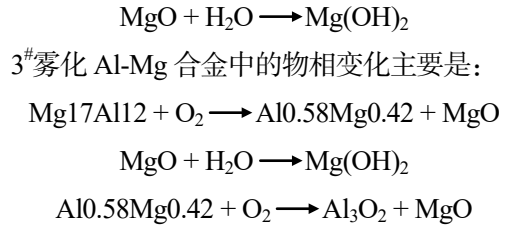
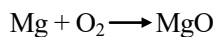
Fig.4 XRD results before and after moisture absorption

表3 XRD 吸收峰数据

样品	状态	Mg(OH) ₂			Al ₂ O ₃
		2θ=38°	2θ=52°	2θ=59°	2θ=62°
1#	吸湿前	214.55	91.38	107.15	-
	吸湿后	464.54	170.58	206.83	-
3#	吸湿前	206.52	-	-	188.64
	吸湿后	210.97	-	-	201.52

1# 铣削 Mg 粉主体成分为单质 Mg，由图 4 (a) 可见，其吸湿前在 2θ=38°附近出现了较弱的 Mg(OH)₂ 吸收峰，结合表 3 可见，该处信号峰强度为 214.55，吸湿后其峰强增强至 464.54；同时，在 2θ=52°和 2θ=59°处出现 Mg(OH)₂ 的吸收峰，吸湿后 2 处信号峰强度分别由 91.38 和 107.15 增强至 170.58 和 206.83，表明 Mg 粉加速吸湿后产生了多处 Mg(OH)₂ 吸收峰，氧化严重，与吸湿率数据吻合。3# 雾化 Al-Mg 合金主体成分为 Al_{0.58}Mg_{0.42}，由图 4 (b) 可见，其吸湿前在 2θ=63°存在 Mg₁₂Al₁₇ 的吸收峰，吸湿后消失，推测出现了 Mg₁₂Al₁₇ 转变为 Al_{0.58}Mg_{0.42} 的过程；同时，在 2θ=38°和 2θ=62°处出现较为微弱的 Mg(OH)₂ 和 Al₂O₃ 吸收峰，吸湿后吸收峰强度分别由 206.52 和 188.64 增强至 210.97 和 201.52，峰形基本无变化，衍射峰强度接近，分析认为 Al-Mg 合金中形成了致密的 Al₂O₃ 层，对合金粉末形成保护作用，阻止其进一步氧化。该样品吸湿前后图谱基本一致，无新的氧化物和氢氧化物生成，化学性质稳定、吸湿率低。

因此，1# 铣削 Mg 粉中存在的物相变化主要是：



2.3.2 FTIR 分析

对于氧化物而言，表征其表面的羟基结构对分析物质成分和性质有重要作用，由于 Mg(OH)₂ 是镁粉和铝镁合金吸湿后的主要产物，使用 XRD 无法对羟基信号直接进行表征，需要傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 对无机物的结构分析提供佐证。

1# 铣削 Mg 粉和 3# 雾化 Al-Mg 合金粉吸湿前后的 FTIR 结果如图 5 所示。根据比尔-朗伯定律 $A = \lg(1/T)$ ，计算各吸收峰的吸光度，其中 A 为吸光度， T 为透射率，计算结果如表 4 所示。

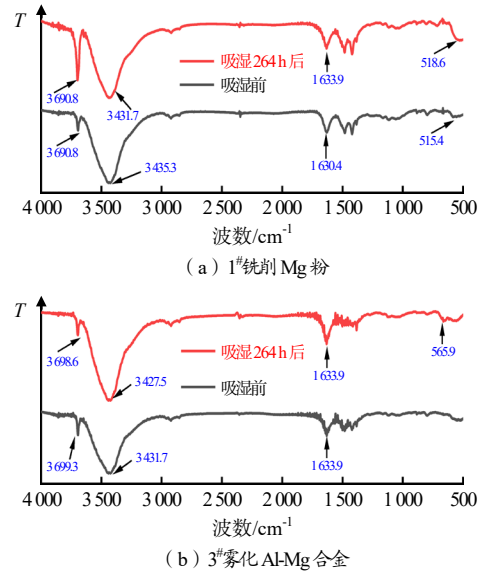


图5 吸湿前后 FTIR 结果

Fig.5 FTIR results before and after moisture absorption

表4 FTIR 吸光度计算结果

样品	状态	-OH	O-Mg/O-Al	H ₂ O	
		3 680 ~ 3 720 /cm ⁻¹	500 ~ 550 /cm ⁻¹	3 400 ~ 3 500 /cm ⁻¹	1 600 ~ 1 700 /cm ⁻¹
1#	吸湿前	8.77×10 ⁻³	4.36×10 ⁻³	3.95×10 ⁻²	1.10×10 ⁻²
	吸湿后	3.15×10 ⁻²	5.68×10 ⁻³	4.14×10 ⁻²	1.41×10 ⁻²
3#	吸湿前	9.82×10 ⁻³	3.65×10 ⁻³	3.01×10 ⁻²	1.06×10 ⁻²
	吸湿后	1.10×10 ⁻²	3.93×10 ⁻³	4.53×10 ⁻²	1.55×10 ⁻²

由图 5 (a) 可见，1# 铣削 Mg 粉吸湿前 3 690.8 cm⁻¹ 处为 Mg(OH)₂ 的 -OH 伸缩振动峰，3 435.3，1 630.4 cm⁻¹ 处的宽峰为 H-O 键的伸缩和弯曲振动峰，515.4 cm⁻¹ 处为 Mg-O 的吸收峰，说明 Mg 粉在吸湿前已

经有轻微的氧化,存在 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 MgO 物相;吸湿后 $-\text{OH}$ 的吸收峰明显变强。由表 4 可见,吸湿后, $-\text{OH}$ 的吸光度由 8.77×10^{-3} 上升至 3.15×10^{-2} , $\text{Mg}-\text{O}$ 的吸光度由 4.36×10^{-3} 上升至 5.68×10^{-3} ,表明吸湿后 Mg 粉发生了严重的氧化,吸湿产物以 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 MgO 为主。由图 5(b) 及表 4 可见,3[#]雾化 Al-Mg 合金吸湿前后的谱图形状及吸光度数据接近,吸湿前后在 $3\ 700\ \text{cm}^{-1}$ 和 $560\ \text{cm}^{-1}$ 附近均存在微弱的 $-\text{OH}$ 和 $\text{Al}-\text{O}$ 吸收峰,表明 Al_2O_3 的存在抑制了合金粉末在湿热环境中的持续吸湿氧化,有效提高了其耐吸湿性,吸湿前后成分基本一致,说明该样品耐吸湿性强。

FTIR 的测试结果与 XRD 吻合。

2.4 氧化层结构分析

选取吸湿率最低的 3[#]雾化 Al-Mg 合金,使用聚焦离子束(FIB)、透射电镜(TEM)、氩离子抛光(CP)及电子探针(EPMA)等测试其吸湿前后的表面氧化层结构、元素分布以及元素含量的变化情况。

2.4.1 核壳结构分析

使用 CP 将合金粉末在氩气气氛中研磨为半球形,对颗粒截面进行 EPMA 和能谱(EDS)分析。3[#]雾化 Al-Mg 合金吸湿前后截面的 EPMA 和 EDS 分析结果如图 6 所示。

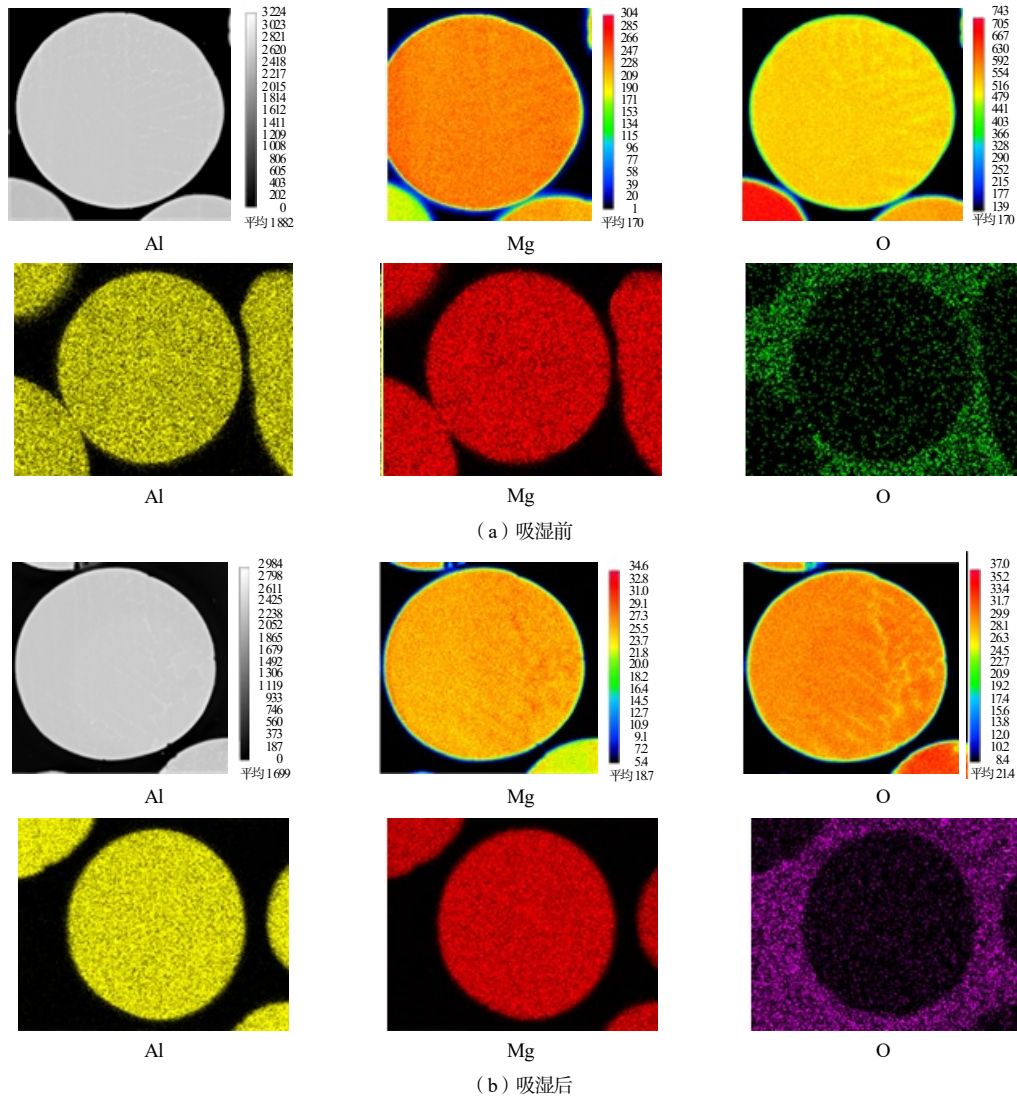


图 6 合金截面 EPMA 及元素分析

Fig.6 EPMA and elemental analysis of alloy cross-section

由图 6(a) 可见,吸湿前 EPMA 结果显示,3[#]雾化 Al-Mg 合金颗粒吸湿前已有氧化现象,截面内部 Al、Mg 2 种元素分布均匀,而边缘的 Al、Mg 元素信

号弱于颗粒内部,形成了明显的壳层。由图 6(b) 可见,吸湿后 EPMA 结果显示,3[#]雾化 Al-Mg 合金吸湿后的氧化层结构与吸湿前类似,但外层的 Al、Mg

元素信号进一步减弱。EDS 结果显示,颗粒截面内部为均匀的 Al、Mg 2 种元素,与 EPMA 结果一致,边缘为 O 元素的富集,截面内部未被氧化,说明颗粒边缘的 Al、Mg 元素发生氧化,被 O 元素占据,从而出现了 EPMA 中边缘 Al、Mg 信号弱的现象,但吸湿后颗粒表面 O 元素富集更为严重。能谱定量分析得出,吸湿前颗粒截面的氧含量为 3.2%,吸湿后为 5.8%。

2.4.2 氧化层分析

EPMA 测试结果从微米尺度展示了 Al-Mg 合金颗粒界面吸湿前后的形貌及元素分布,说明 Al-Mg

合金粉在吸湿前后均存在氧化层,且吸湿后 Al-Mg 合金颗粒表面的氧富集明显增加。但由于 Al-Mg 合金耐吸湿性强,氧化程度低,在微米尺度下无法进一步分析其氧化层厚度、结构及元素分布等情况。因此,使用聚焦离子束(FIB)对 3[#]雾化 Al-Mg 合金颗粒制样,取吸湿前后的 3[#]雾化 Al-Mg 合金样品,在表面定位、切割、减薄至 80~100 nm,表层镀铂,采用透射电镜(TEM)和能谱(EDS)分析吸湿前后 3[#]雾化 Al-Mg 合金颗粒表面氧化层的形貌、厚度及元素分布情况,制样过程及分析结果如图 7 所示。

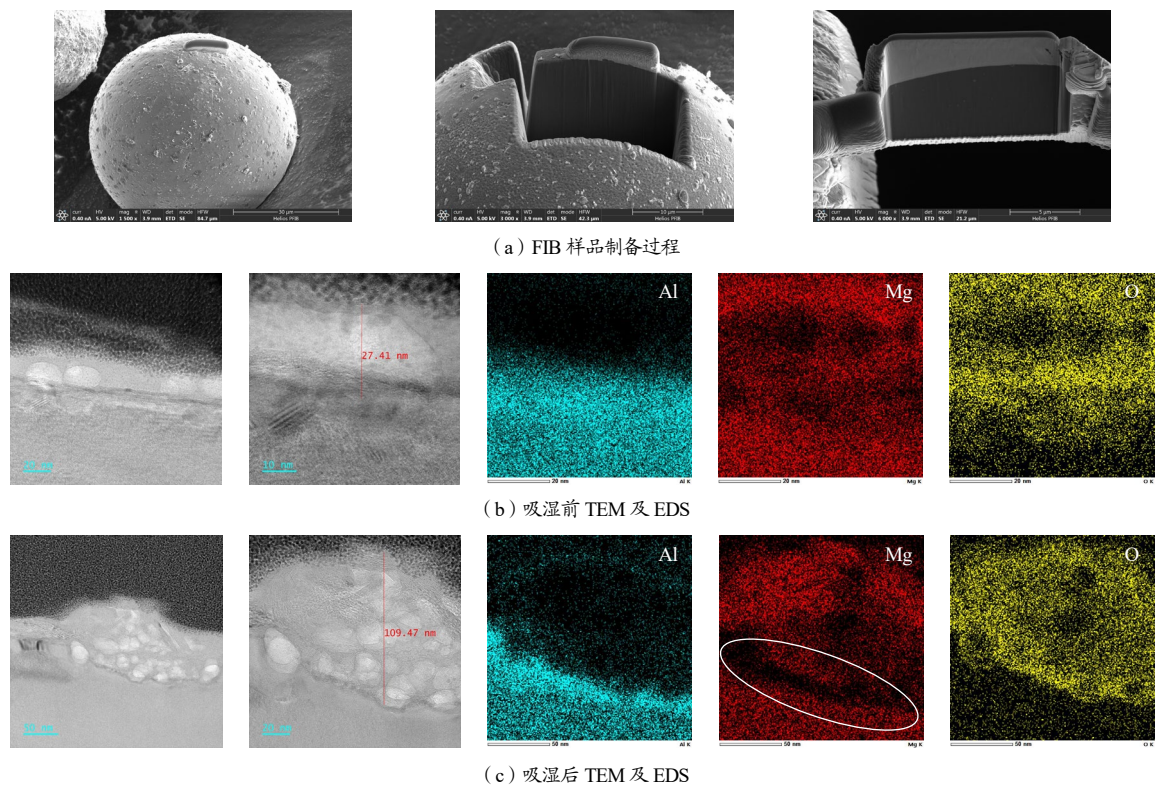


图 7 氧化层分析

Fig.7 Analysis of oxide layer

由图 7 (b) 可见,吸湿前 3[#]雾化 Al-Mg 合金最外层为发白的物质层,与内部形貌不一致,能谱元素分析结果显示,该物质层处以 Mg 元素和 O 元素为主,基本无 Al 元素,氧化层厚度为 27.41 nm;次外层为 Al、Mg 均匀分布,基本无 O 元素,表明雾化 Al-Mg 合金在贮存过程中仅最外层有轻微的氧化,氧化层厚度仅为纳米级别,且主要为 Mg 的氧化层。

由图 7 (c) 可见,吸湿后 3[#]雾化 Al-Mg 合金的氧化层厚度上升为 109.47 nm,最外侧仍为 O 元素和 Mg 元素的富集,次外层出现 Mg 元素的“断层”(白

色标记处),“断层”厚度约为 10 nm,“断层”处 Al 元素和 O 元素富集,说明 Al-Mg 合金颗粒在加速吸湿的过程中颗粒表面形成了双氧化层结构;最外层为 Mg 的氧化层,次外层为 Al 的氧化层,在双壳层的保护下,合金颗粒表现出良好的耐吸湿性,与 EPMA 中的分析结果一致。

以上现象可以解释 3[#]雾化 Al-Mg 合金耐湿性强于 1[#]铣削 Mg 粉,且最终能够达到吸湿平衡的原因,Al-Mg 合金抗氧化的机理在于能够生长出保护性更好的氧化膜,根据 P-B 比(Pilling Bedworth)原理^[20]

可以评价金属表面形成氧化膜的保护能力：

$$R_{PB} = \frac{M_O \rho_m}{n M_m \rho_O} \quad (1)$$

式(1)中： M_O 和 M_m 分别为氧化物和金属元素的摩尔质量， $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ； ρ_O 和 ρ_m 分别为氧化物和金属元素的密度， $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ； n 为氧化物的金属原子分子数； R_{PB} 为氧化物中金属原子占体积与基体中相同金属占据体积的比率。当 $R_{PB} < 1$ 时，形成的氧化膜无法铺满金属表面，表现为对内部金属的拉应力，不具备保护能力；当 $R_{PB} > 1$ 时，氧化膜中存在压应力，对内部的金属基体有保护作用；当 $R_{PB} > 2$ 时，氧化膜中压应力过大而容易造成自身的开裂，也无法对金属基体提供保护作用。因此，当第2相金属元素的P-B比为 $1 < R_{PB} < 2$ 时，认为氧化膜对基体具有保护作用。Mg基的 R_{PB} 为0.81，表明Mg的氧化物MgO是疏松的，无法对金属形成保护作用，而Al的 R_{PB} 值为1.29，形成的氧化膜 Al_2O_3 为致密结构，这是Al-Mg合金耐吸湿性强的主要原因。

一般情况下，被选择的合金需要在Mg之前氧化，即合金元素与MgO反应的吉布斯自由能 $\Delta G < 0$ ： $a\text{MgO} + b\text{M} \rightarrow \text{M}_b\text{O}_a + a\text{Mg}$ ，但有研究表明合金元素在Mg之后氧化仍对Mg具有保护作用^[21]。在金属的氧化过程中，氧化物/气体界面位置存在 O^{2-} 向内扩散和

金属离子向外扩散控制生长2种过程。金属离子的扩散方式包括晶格扩散和晶界扩散，晶格扩散依赖于晶体中的缺陷和点阵等进行，而晶界扩散主要在晶体界面间进行。由于雾化Al-Mg合金的晶体球形度好，形状一致，微观缺陷少，因此 Mg^{2+} 的扩散方式主要依赖于界面扩散。在Al-Mg合金的吸湿过程中，Mg的活性高于Al，在湿热环境中合金颗粒表层的Mg先氧化生成MgO，并最终形成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ，表面氧化层的形成消耗了 Mg^{2+} ，形成了内外Mg元素浓度差，导致内层 Mg^{2+} 有向外迁移的趋势，次外层合金相中发生Mg元素向外偏析，从而形成图7(c)中次外层Mg“断层”而只存在Al元素的现象。但是MgO为稀疏结构，无法阻止合金内部的 Mg^{2+} 向外扩散，因此Mg元素向外偏析的过程会在吸湿初期持续进行，在吸湿试验前期样品在宏观上表现为持续增重吸湿，表层Mg的氧化反应达到平衡后，环境中的水分和 O^{2-} 扩散穿过最外层的MgO膜，在次外层与金属Al反应，形成致密的 Al_2O_3 膜， Al_2O_3 膜一经形成会对内部的合金相形成包覆保护，阻止 Mg^{2+} 向外扩散和 O^{2-} 向内扩散的过程，Al-Mg合金在“双核壳”结构的保护下，耐吸湿性良好。对吸湿前后3#雾化Al-Mg合金样品(3个不同位置)进行氧化层厚度测试和元素定量分析，结果如表5所示。

表5 吸湿前后氧化层厚度及元素含量分析

Tab. 5 Analysis of oxide thickness and element content before and after hygroscopic

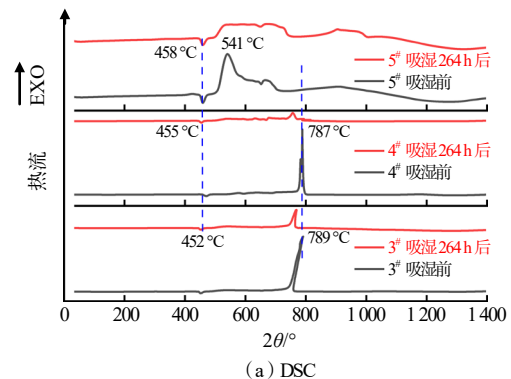
测试项目	吸湿前				吸湿后			
	1	2	3	平均值	1	2	3	平均值
$w_{\text{Mg}}/\%$	28.3	29.2	29.7	29.1	28.6	25.0	42.3	32.0
$w_{\text{Al}}/\%$	59.8	40.0	58.0	52.6	46.7	26.6	16.3	29.9
$w_{\text{O}}/\%$	11.8	30.7	12.4	18.3	24.7	48.4	41.4	38.2
氧化层厚度/nm	9	27	7	14.3	29	497	110	212.0

由表5可见，吸湿后，颗粒表面的氧化层平均厚度由吸湿前的14.3 nm上升至212.0 nm，平均氧含量由吸湿前的18.3%上升至38.2%。氧化程度升高，但氧化层的厚度仍然处于纳米层级，因此该合金粉末在宏观上表现出较好的耐吸湿性。

2.5 热分解机理

1#铣削Mg粉和2#铣削Al-Mg合金的吸湿率远高于3种雾化Al-Mg合金，热分析对比意义不明显。因此对3#~5#雾化Al-Mg合金粉末进行TG-DSC测试，测试条件为：氩气气氛，升温速率为 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ，由

30 °C升温至1 400 °C。吸湿前后3#~5#样品的TG-DSC曲线如图8所示，特征数据如表6所示。



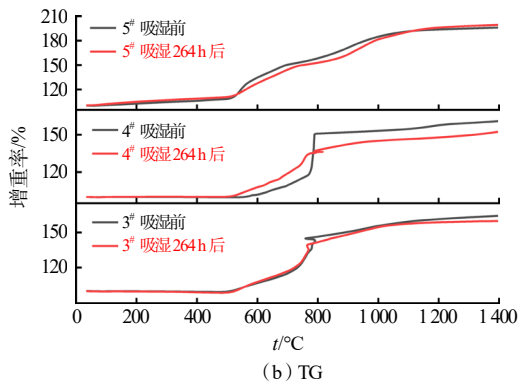


图8 热分析结果

Fig.8 Results of thermal analysis

表6 热分析特征数据

Tab.6 Thermal analysis characteristic data

样品	状态	$T_p/^\circ\text{C}$	熔化焓 ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$)	$T_m/^\circ\text{C}$	总氧化放热 ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$)	$\Delta m_1/\%$	$\Delta m_2/\%$
3 [#]	吸湿前	451.7	293.4	789.2	-7 156.6	10.0	55.6
	吸湿后	451.9	266.6	767.1	-6 141.1	9.6	51.2
4 [#]	吸湿前	461.1	280.3	767.6	-5 393.8	11.2	49.8
	吸湿后	460.9	257.4	799.6	-2 922.9	10.4	42.1
5 [#]	吸湿前	453.5	251.5	538.1	-7 245.3	11.9	83.1
	吸湿后	454.5	235.6	589.1	-6 015.1	10.2	85.3

注: T_p 为合金熔化吸热过程峰温; T_m 为合金相氧化放热过程峰温。

由图8可见,3[#]雾化 Al-Mg 合金吸湿前后在 30 ~ 1 400 $^\circ\text{C}$ 过程中的热行为分为 3 个阶段: 首先, 在 451.7 $^\circ\text{C}$ 出现吸热峰, 吸湿前后峰形一致, 该阶段 TG 无变化, 这可能是合金相 Al_{0.58}Mg_{0.42} 的熔融过程, 对吸热峰积分得到样品吸湿前的相变焓为 293.4 $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$, 吸湿后降低至 266.6 $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$; 第 2 阶段为放热反应, 在 539.9 ~ 658.1 $^\circ\text{C}$, 二者均出现轻微的放热峰, TG 结果显示增重过程仅为 10.0%, 推测该阶段为 Al_{0.58}Mg_{0.42} 的选择性氧化; 第 3 个放热峰反应剧烈程度较高, 峰形尖锐, 增重较大, 吸湿前样品峰温在 789.2 $^\circ\text{C}$, 增重为 55.6%, 吸湿后温度峰值降低至 767.1 $^\circ\text{C}$, 增重为 51.2%, 该过程为合金内部的金属 Al 受热熔融突破 Al₂O₃ 膜的过程, 样品吸湿前该过程放热量为 7 156.6 $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$, 吸湿后放热量下降至 6 141.1 $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$, 下降幅度约为 14.2%, 吸湿后的样品增重略小于吸湿前, 这是由于样品在湿热环境中出现氧化, 导致其有效活性组分减少, 因此在热分析过程中氧化增重小于吸湿前的样品。

4[#]Al-Mg 合金的热行为基本与 3[#]样品一致, 在 453 $^\circ\text{C}$ 的吸热峰为合金相的熔融, 样品吸湿后相变焓由 280.3 $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ 下降至 257.4 $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$, TG 无明显变化; 500 ~

650 $^\circ\text{C}$ 为合金相的缓慢氧化; 750 ~ 780 $^\circ\text{C}$ 为金属 Al 的破壳氧化过程, 氧化放热量由 5 393.8 $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ 下降至 2 922.9 $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$, 下降幅度为 45.8%。5[#]Al-Mg 合金中 Mg 含量上升至 60%, 合金相主体为 Al₁₂Mg₁₇, 第 1 吸热峰为 458 $^\circ\text{C}$ 处合金相的熔融, 与 3[#]、4[#]样品基本一致, 吸湿后其熔化焓由 251.5 $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ 下降至 235.6 $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$, 在 541 $^\circ\text{C}$ 时, 出现第 1 个放热峰, 此过程为合金壳体表面开裂, Al₁₂Mg₁₇ 相分解氧化, TG 曲线质量增加 11.9%; 随后, 849.52 $^\circ\text{C}$ 左右, 其氧化产物 Al₂O₃ 和 MgO 反应生成 MgAl₂O₄, 此过程增重为 83.1%, 吸湿前后的放热量分别为 7 245.3 $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 6 015.1 $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

由此可见, 合金中 Al 含量大于等于 50% 时, 合金主体物相以 Al_{0.58}Mg_{0.42} 为主, 3[#]与 4[#]样品的热行为为接近, 随着合金中 Al 含量的降低, 吸湿前样品的相变焓及氧化放热均有所降低, 而吸湿后, 4[#]样品的热分解能量衰减幅度大于 3[#]样品, 这与吸湿率结果吻合, 表明其耐吸湿性越强, 化学稳定性越高, 在湿热环境中能量损失越小。5[#]样品中 Mg 含量为 60%, 合金相以 Al₁₂Mg₁₇ 为主, 与 3[#]、4[#]样品热行为的区别在于多了 Al₂O₃ 和 MgO 反应生成 MgAl₂O₄ 的过程, 因此该样品在高温下氧化程度最大, 增重最多, 且吸湿后氧化放热量的下降幅度低于 4[#]样品。

3 结论

(1) 在 $T=60^\circ\text{C}$, $RH=80\% \sim 85\%$ 的湿热环境中对 5 种金属粉末进行加速吸湿, 得出 Al-Mg 合金的耐吸湿性远大于 Mg 粉, 在经历 264 h 后, Mg 粉吸湿率为 8.72%, Al-Mg 合金粉吸湿率均小于 1%; 雾化 Al-Mg 合金粉耐吸湿性大于铣削 Al-Mg 合金粉, 且雾化 Al-Mg 合金组分中 Al 含量越高, 耐吸湿性越强, 耐吸湿性由强至弱的顺序为 3[#] > 4[#] > 5[#] > 2[#] > 1[#]。

(2) Mg 粉吸湿后生成了 Mg(OH)₂ 和 MgO, 是其吸湿率高的主要原因。Al-Mg 合金吸湿前后组分变化不大, 是由于 Al-Mg 合金吸湿后表面形成了双层核壳结构, 最外层为 Mg 的氧化层, 次外层为 Al 的氧化层。吸湿后合金的氧化层平均厚度由 14.3 nm 上升至 212.0 nm, 氧含量由 18.3% 上升至 38.2%。

(3) 热分析结果表明, 3种雾化 Al-Mg 合金吸湿后熔融吸热和氧化放热过程能量均降低, 且能量降低幅度与样品吸湿性呈正相关, 样品吸湿率越低, 吸湿后能量损失程度越小。3#雾化 Al-Mg 合金吸湿率最低, 仅为 0.33%, 吸湿后相变焓由 $293.4 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ 降低至 $266.6 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$, 氧化放热量由 $7156.6 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ 下降至 $6141.1 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

参考文献:

- [1] Zhenhui L, Rongjie Y, Fei X. Low-temperature ignition and mechanism of μAl coated with bismuth citrate [J]. *Combustion and Flame*, 2023, 258(P2): 1.1-1.8.
- [2] Lu Y, Ma K, Guo C, et al. Experimental studies on thermal oxidation and laser ignition properties of Al-Mg-Li powders [J]. *Materials*, 2023, 16(6 931): 1-17.
- [3] Peyman M, Mehdi B. Particle trajectory and pulsation flame of magnesium combustion [J]. *Fuel*, 2023(338): 127-230.
- [4] Chong F, Shufen L. Experimental research of the effects of superfine sluminum powders on the combustion characteristics of NEPE propellants[J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2002, 27(1): 34-38.
- [5] Wang Q, Deng J, Sun J, et al. Flame propagation characteristics and combustion mechanism of FeOOH-coated zirconium particles [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2016, 126(2): 649-657.
- [6] 郭臣, 龙思远, 徐绍勇, 等. 燃气镁合金熔化炉内气相燃烧过程的三维数值模拟[J]. *工业加热*, 2008(01): 10-14.
- [7] Pouretedal R H, Ravanbod M. Kinetic study of ignition of Mg/ NaNO_3 pyrotechnic using non-isothermal TG/DSC technique[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2015, 119(3): 2 281-2 288.
- [8] Gnedenkov S V, Sinebryukhov S L, Zavidnaya A G, et al. Composite hydroxyapatite-PTFE coatings on Mg-Mn-Ce alloy for resorbable implant applications *via* a plasma electrolytic oxidation-based route[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2014, 45(6): 3 104-3 109.
- [9] 梁杰, 唐恩凌, 闫利伟, 等. 镁点火药失效机理研究[J]. *辽宁化工*, 2021, 50(11): 1 638-1 641.
- [10] He X, Ye Y, Yan N, et al. Thermal stability analysis of the Mg/ TeO_2 ignition composition after 180 °C exposure[J]. *Applied Sciences*, 2020, 10(22): 8 122.
- [11] Gnanaprakash K, Han B, Yoh J J. Ignition and combustion behavior of zirconium-based pyrotechnic igniters and pyrotechnic delays under aging[J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2020, 38(3): 4 373-4 381.
- [12] 彭伟, 胡遵健, 赵川德, 等. Al/Zr/ KClO_4 点火药的低湿热老化机制[J]. *含能材料*, 2023, 31(7): 679-687.
- [13] 涂小珍, 周美林, 陈捷, 等. 点火药的老化性能[J]. *火炸药学报*, 2011, 34(02): 87-90.
- [14] Yue Ying-W, Fei-Hao Z, Hai-Lin Z, et al. Investigation in the fire suppression properties of KHCO_3 and $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ dry water incorporates core-shell structures[J]. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2024, 87(105 205): 1-12.
- [15] 谢晓, 朱晨光, 赵凤起, 等. 含氟层包覆镁粉的制备与燃烧性能[J]. *燃烧科学与技术*, 2023, 29(01): 53-58.
- [16] 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(AUG.): 410-418.
- [17] Nie H, Pisharath S, Hng H H. Combustion of fluoropolymer coated Al and Al-Mg alloy powders[J]. *Combustion and Flame*, 2020(220): 394-406.
- [18] 陈伟, 姜炜, 李平云, 等. AlMg/ KMnO_4 高活性铝热剂的点火和燃烧性能(英文)[J]. *稀有金属材料与工程*, 2013, 42(12): 2 458-2 461.
- [19] 齐晓飞, 张晓宏, 宋振伟, 等. 含 Mg/Al 合金 CMDB 推进剂的燃烧性能[J]. *火炸药学报*, 2012, 35(06): 81-85.
- [20] Pilling N B, Bedworth R E. The journal of the institute of metals [J]. *Nature*, 1932, 130(3 292): 832-833.
- [21] Czerwinski F. The reactive element effect on high-temperature oxidation of magnesium [J]. *International Materials Reviews*, 2015, 60(5): 264-296.