

稀土铈对铝镁铈合金燃料热性能的影响

易 幻, 蔡水洲, 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: 采用熔炼法制备了 Mg 的质量分数为 15%、Ce 的质量分数为 0%, 1%, 3%和 5%的 Al-Mg 和 Al-Mg-Ce 合金燃料。用 XRD、DTA-TG 和 SEM/EDS 分别表征了合金燃料的物相组成、氧化放热行为和形貌/元素分布, 分析添加不同质量分数稀土 Ce 的合金氧化反应差异性的原因及 Al-Mg-Ce 合金的氧化行为。结果表明, 随着 Ce 含量的升高, Al-Mg-Ce 合金的氧化放热性能逐渐降低。稀土 Ce 的添加使 Al-Mg-Ce 合金第一个放热峰开始温度比 Al-Mg 合金粉低 160 °C 左右。其中, Al-15Mg-1Ce 合金粉的氧化放热焓为 6413 $\mu\text{V}\cdot\text{s}/\text{mg}$, 1300 °C 时的增重为 90%, 表现出更好的热性能。

关键词: 稀土元素铈; Al-Mg-Ce; 合金燃料; 氧化反应

中图分类号: TG146.21

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)04-1185-07

金属粉由于在燃烧时放出大量的热能, 在固体推进剂和炸药中得到了广泛的应用。其中, 铝粉具有密度高, 耗氧量低, 有较高的燃烧焓等性质, 因此作为能量材料的添加剂被广泛应用^[1]。然而, 铝粉加入到推进剂系统中, 其点火温度高, 点火延迟时间长, 并且燃烧不完全, 易团聚, 这些缺点又限制了铝粉的进一步应用^[2]。

铝基合金燃料的熔点可以根据需要在一定温度范围内调节, 其点火性能, 燃烧效率, 与氧化剂的反应活性、反应完全程度通常都优于常见的铝粉燃烧剂, 能够更好地满足推进剂的要求, 是很有潜力的高能金属燃料^[3]。

其中, 铝镁合金燃料研究较为深入。铝镁合金燃料有更低的点火温度且结团率较低, 燃烧更完全。镁与氧易亲合, 镁的表面被氧化后形成一层结构疏松的氧化膜, 此 MgO 膜为多孔性疏松组织, 而且 Mg 的表面将产生张应力, 不致密的 MgO 膜不能阻碍 O₂ 的通过, 氧化反应继续进行, 氧化速度加剧, 这时氧化发展为燃烧^[4]。镁的点火温度远低于铝的点火温度, 铝镁合金中的镁及铝镁金属间化合物首先被点火而后引发铝的点火, 这使铝镁合金有着优异的点火性能; 同时, 铝镁合金结团率低, 使其保持较高的燃烧效率。

到目前为止, 对铝镁合金粉的研究集中于研究高镁含量合金的氧化行为。对较低镁含量的铝镁合金粉的氧化性质研究得很少。由于镁的体积能量密度低于

铝, 且 MgO 的体积生成热 43.01 kJ/cm^3 约为 Al₂O₃ 的二分之一^[5], 所以, 在含能材料配方中, 为保持较高的燃烧热值, 镁的质量分数不宜过高。从而在保证能量的情况下分析加入较低含量镁元素提高铝粉活性的可能性尤为重要。

然而, 镁含量下降会导致合金燃料的点火温度升高且合金粉更易团聚。本研究尝试在铝镁二元合金燃料中添加稀土元素使其有较低的点火温度, 较高的能量密度且不易团聚。稀土具有很多独特的性质, 添加少量的稀土就可以极大地影响材料的组织与性能, 其化学性质较活泼, 在空气中易氧化, 受到剧烈摩擦或撞击时会产生明亮的火花, 可以引燃易燃物。稀土元素的点火温度低, 如铈只有 150~180 °C, 其氧化物 CeO₂ 体积生成热为 129.84 kJ/cm^3 高于 Al₂O₃ 和 MgO^[5], 这些性质使之很适于作为燃烧剂使用。故本研究尝试添加少量稀土元素铈来改善铝镁合金燃料的点火性能, 从而提高其热反应性能, 设计一种新型的铝镁铈三元合金燃料, 并对它们的热反应性能及氧化机制进行分析, 以期研制出可用于固体推进剂中的新型三元合金燃料。

1 实 验

纯铝锭、纯镁锭和 Al-Ce 合金, 徐州华中铝业有限公司; 纯氩气、纯氧气, 武汉翔云工贸有限公司; 环氧树脂、邻苯二甲酸二丁酯、乙二胺、氢氟酸, 分

收稿日期: 2017-04-10

基金项目: 国家自然科学基金 NSAF 联合基金资助 (U1530127)

作者简介: 易 幻, 男, 1992 年生, 硕士生, 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, E-mail: yihuan9242@163.com

析纯, 武汉民权化工有限公司。

SQ80 试样切割机, 莱州市蔚仪机械制造有限公司; 电子天平, 武汉威特电子有限公司; 高频真空感应炉, GP30 (30 kW); 旋片式真空泵, 台州求精真空泵有限公司; 三菱挂式吊磨机, 三菱集团; 拍击式振动筛, 新乡市江河机械设备有限公司; 气氛烧结炉, 武汉亚华电炉公司; 自动研磨抛光机, 美国标乐有限公司; 光学显微镜, X'Pert Pro XRD 仪器, 荷兰帕纳科公司; 热重差热综合分析仪 (TG-DTA), 铂金-埃尔默仪器有限公司; Ecoment300/Automent300 自动研磨抛光机, 美国标乐有限公司; Sirion200 扫描电子显微镜, 荷兰 FEI 公司。

用试样切割机切割纯 Al 锭、纯 Mg 锭和 Al-20Ce 合金, 用电子天平称量各组分的质量配比。将各组分原料放入高频真空感应炉中, 然后将感应炉抽真空至 10^{-2} Pa 时充入保护气体氩气再通过高频感应加热至 900 °C 左右。待原料熔化后进行搅拌, 然后继续熔炼至合金充分混合均匀, 再浇铸至铜模中快速冷却, 制备出 Mg 含量为 15%; Ce 含量为 0%, 1%, 3%, 5% 的 Al-Mg 和 Al-Mg-Ce 合金。通过吊磨机研磨出各组分的合金粉, 并将其通过 45 μm 的拍击式振动筛, 得到研究对象为粒径小于 45 μm 的合金粉。

用自动研磨抛光机研磨合金块并通过光学显微镜和扫描电子显微镜表征分析。将通过 325 目筛的各组分合金粉进行 XRD 表征分析。使用 TG-DTA 同步热分析仪测试合金粉的热反应特性, 测试条件为: 25~1300 °C, 升温速率为 20 °C/min, 氧气气氛, 气体流速为 20 mL/min, 试样质量为 2 mg 左右。并将 Al-15Mg-1Ce 合金在一定温度下氧化后产物的形貌和物相分别通过 SEM 和 XRD 表征分析。

2 结果与讨论

2.1 Al-Mg-Ce 合金粉 XRD 分析

Mg 含量为 15%, Ce 含量为 0%, 1%, 3%, 5% 的 Al-Mg 和 Al-Mg-Ce 合金粉的 XRD 如图 1 所示。由图 1 可知, 在没有添加稀土元素 Ce 的 Al-15Mg 合金粉的 XRD 图谱中出现了 Al 的衍射峰和微弱的 Al_3Mg_2 的衍射峰。Ce 的含量为 1% 和 3% 时 Al-15Mg-1Ce 和 Al-15Mg-3Ce 合金粉同样只出现了 Al 和 Al_3Mg_2 的衍射峰, 峰型与 Al-15Mg 合金粉相比发生了小角度的向左偏移, 这是由于添加了比 Al、Mg 原子半径更大的 Ce 原子, 导致晶格常数变大。当 Ce 的添加量增加至 5% 时, Al-15Mg-5Ce 合金粉的 XRD 图谱中开始出现微弱的 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 的衍射峰, 同时还存在 Al 和 Al_3Mg_2 的衍射峰。Al-Mg-Ce 合金粉的衍射峰相比 Al-Mg 合

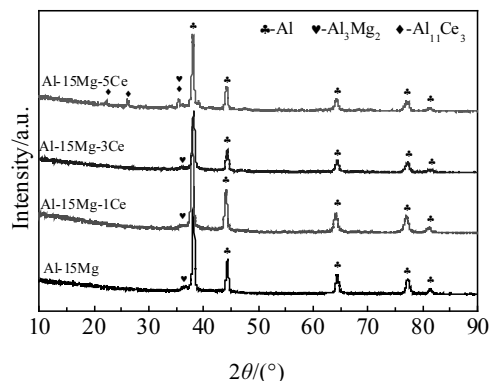


图 1 各组分 Al-Mg-Ce 合金粉的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of Al-Mg-Ce alloy powder with different composition

金粉明显宽化, 这是由于 Ce 的添加导致了晶粒细化^[6]。

合金在凝固过程中产生成分过冷, 在凝固界面前沿发生偏析, 稀土 Ce 易在固/液界面前沿富集, 富集到一定程度, 形成了 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 化合物, 存在于枝晶网间或晶界上。Ce 与 Al 发生共晶反应生成的 $\alpha\text{-Al}$ 和 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 有共格关系, $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 可作为 $\alpha\text{-Al}$ 的异质形核核心, 增大了成分过冷而使分枝过程加剧, 导致胞状树枝晶生长的结晶方式剧烈, 并且使枝晶的生长更发达, 二次枝晶增多, 最终使枝晶间距减小, 晶粒细化。此外, 因为稀土 Ce 的表面活性较大, 在固/液界面前沿的富集使其起到阻碍 $\alpha\text{-Al}$ 晶粒长大的作用, 从而使晶粒的长大过程受阻, 促进了晶粒的细化^[7]。

由于 Al-Mg-Ce 合金中只含有少量的 Ce, XRD 图谱并没有明确地分析出合金的物相。为了进一步确定稀土 Ce 在 Al-Mg-Ce 合金中的存在形式, 我们做了以下理论分析。少量 Ce 加入 Al-Mg 合金后, Al-Mg-Ce 合金的可能相构成有 Al 基体相、Al-Mg 金属间化合物、Al-Ce 金属间化合物以及 Mg-Ce 金属间化合物, 即少量 Ce 在 Al-Mg 合金中的可能存在形式。Miedema 模型生成热计算是近年来合金化理论的一项重要成果, 其实用性广泛^[8]。此计算模型的特点是以元素的基本物理参数 (元素的摩尔体积, 电负性, 电子密度等) 来计算合金的形成焓, 比较简单快捷^[9]。根据 Al-Ce 的二元相图, 少量的 Ce 加入到纯铝中只可能得到金属间化合物 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$, 又根据 Miedema 模型表达式及所取的计算参数计算金属间化合物 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 的形成焓约为 -37.3 kJ/mol ^[10]。由 Mg-Ce 的二元相图, Ce 与 Mg 元素之间可能形成的金属间化合物有 4 种, 即 CeMg_{12} , $\text{Ce}_{10}\text{Mg}_3$, $\text{Ce}_5\text{Mg}_{41}$ 和 CeMg_3 ^[11]。由以上 4 种金属间化合物的形成焓由计算结果可知, Mg 元素

与 Ce 元素之间所有可能形成的化合物中，只有金属间化合物 $CeMg_3$ 的形成自由能最小，其值约为 $-9 \text{ kJ/mol}^{[10]}$ 。显然在相同的条件下， $Al_{11}Ce_3$ 的形成自由能比任何一种可能形成的 Mg-Ce 金属间化合物的生成热都小很多，即少量 Ce 在 Al-Mg-Ce 合金中首先与 Al 元素形成金属间化合物 $Al_{11}Ce_3$ 。从热力学计算角度来看，Mg、Ce 两元素并不是不能形成化合物，只是在 Al-Mg-Ce 系统中，由于 Ce 优先与基体元素 Al 结合得到金属间化合物 $Al_{11}Ce_3$ ，而且由于加入合金中的 Ce 很少，在形成 $Al_{11}Ce_3$ 的 Al-Mg-Ce 合金中没有剩余的 Ce 和 Mg 元素结合形成金属间化合物。由此可得出结论，少量 Ce 添加到 Al-Mg 合金后的热力学平衡相的构成为 Al、 Al_3Mg_2 和 $Al_{11}Ce_3$ ，这与前人的研究结果是一致的^[12]。

2.2 Al-Mg-Ce 合金粉的热反应活性分析

Mg 含量为 15%，Ce 含量为 0%，1%，3%和 5% 的 Al-Mg 和 Al-Mg-Ce 合金粉的 DTA 和 TG 的热分析曲线如图 2 和图 3 所示。由图可知，4 种不同成分的合金粉除了在 650 °C 附近出现吸热峰，对应 Al 的融化外，还分别出现 2 个氧化放热峰。Al-15Mg 合金粉的第一个放热峰的峰值出现在 738 °C 左右，而添加了稀土 Ce 的 Al-Mg-Ce 合金粉第一个放热峰提前到 540~600 °C，4 组分合金粉的第二个放热峰均出现在一个比较宽的温度范围（1100~1200 °C）。

Al-15Mg 合金粉在 738 °C 出现的放热峰对应图 3 其 TG 曲线中出现的一小段增重，根据图 1 的 XRD 图谱物相分析结果 Al-15Mg 合金中存在少量 Al_3Mg_2 相，该相为易氧化相，在加热过程中会提前发生氧化反应与 Al-15Mg 合金粉第一个放热峰相对应。第二个放热峰温度跨度比较大，显得比较平缓，在 1050 °C 以后开始逐渐增重，1300 °C 时，增重达到 68%。

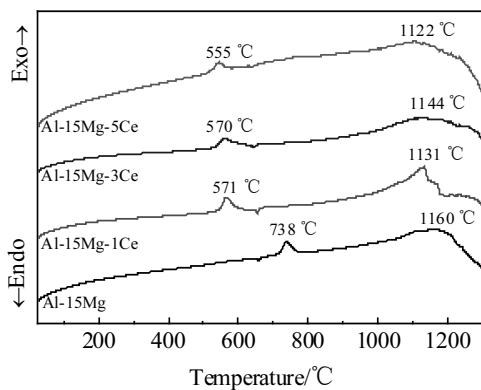


图 2 各组分 Al-Mg-Ce 合金粉的 DTA 曲线

Fig.2 DTA curves of Al-Mg-Ce alloy powder with different composition

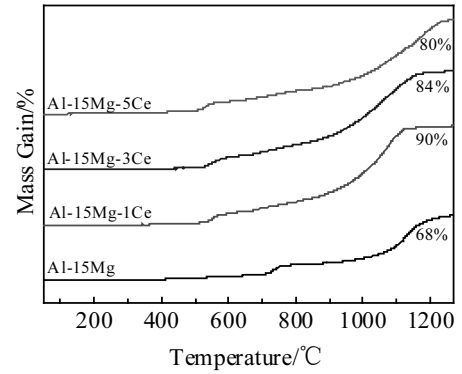


图 3 各组分 Al-Mg-Ce 合金粉的 TG 曲线

Fig.3 TG curves of Al-Mg-Ce alloy powder with different composition

图 2 中 Al-15Mg-1Ce 和 Al-15Mg-3Ce 合金粉的 DTA 曲线形状相似，第一个放热峰的峰值均出现在铝的熔点之前，较 Al-15Mg 合金粉的第一个氧化放热峰温度提前了约 160 °C，第二个放热峰均发生在 1050 °C 以后。其中，Al-15Mg-1Ce 合金粉的第二个放热峰相比 Al-15Mg-3Ce 合金粉的更加尖锐，放热峰面积更大，Al 相的氧化更为剧烈。同时，于此相对应的 3 条 TG 曲线均在 570 °C 左右出现小幅度增重，而在 1000~1150 °C 温度范围内增幅明显提高，直到 1300 °C，Al-15Mg-1Ce、Al-15Mg-3Ce 和 Al-15Mg-5Ce 合金粉的增重分别为 90%、84%和 80%。

我们用 DTA 曲线中的放热峰面积来衡量粉末的氧化放热焓 ΔH ，其单位为 $\mu V \cdot s/mg$ ，即氧化反应中的能量释放量正比于 DTA 曲线中的放热峰面积^[13]。综合比较这 4 组分合金粉的 DTA-TG 曲线可表明，随着 Ce 含量由 0%升高至 5%，Al-Mg 和 Al-Mg-Ce 合金粉的热反应活性先升高后下降，其中 Al-15Mg-1Ce 合金粉表现出更好的热性能，其氧化放热焓最大为 $6413 \mu V \cdot s/mg$ 。这是由于 Ce 的表面活性高，燃点较低，添加少量的稀土 Ce 固溶 Al 基体中，在氧化过程中优先被氧化为 CeO_2 ，并促进 Al_3Mg_2 相的氧化，进而引起 Al 相的氧化，出现较大的放热峰。而随着 Ce 含量的增加，在结晶过程中， $Al_{11}Ce_3$ 相在晶界的析出导致大量 Ce 在晶界处聚集，于是晶界处的 Ce 优先氧化为 CeO_2 ，而 CeO_2 又是致密的氧化膜，包覆在合金粉颗粒表面，对于合金粉的进一步氧化有着阻碍作用^[14]。所以随着 Ce 含量的升高，Al-Mg-Ce 合金粉的热反应活性反而下降，这将在下文中详细说明。鉴于 Al-15Mg-1Ce 合金粉相比其他组分合金粉有着更好的热反应活性，以下主要研究该合金粉的氧化过程，并

分析稀土 Ce 对 Al-Mg-Ce 合金粉热反应活性的影响。

2.3 Al-15Mg-1Ce 合金氧化行为分析

为了研究 Al-15Mg-1Ce 合金粉的氧化过程，将合金粉在 O₂ 气氛下以 20 °C/min 升温速率分别升温至 600 °C 和 1300 °C，退火后得到氧化产物，然后对氧化产物进行 XRD 表征。图 4 为不同温度氧化后合金粉试样的 XRD 图。由图所示，与常温 (25 °C) 的原料合金粉相比，升温氧化到 600 °C 退火后的试样，开始出现强烈的 MgAl₂O₄ 衍射峰和微弱的 MgO、CeO₂ 衍射峰，Al 衍射峰出现小角度的偏移，Al₃Mg₂ 衍射峰消失。因此推断，合金粉在氧气中氧化到 600 °C 时，Ce 优先发生氧化反应 Ce+O₂→CeO₂，Al 并没有氧化或者氧化非常少，此时合金粉表面的温度升高，固溶在 Al 基体中的 Mg 发生选择性氧化 Mg+O₂→MgO^[15]，Al₃Mg₂ 发生氧化反应 Al₃Mg₂+O₂→MgAl₂O₄ 的发生。升温氧化到 600 °C 并没有使 Al 发生氧化反应，但升温导致 Al 的晶格发生变化，所以 Al 的衍射峰发生了小角度的偏移。而对于升温氧化到 1300 °C 的合金粉试样退火后产物全是氧化物，为 MgAl₂O₄、Al₂O₃、MgO 和 CeO₂，其中 Al₂O₃ 的衍射峰较为强烈，这些氧化物的出现，表明在 1131 °C 发生的氧化放热反应 Al+O₂→Al₂O₃ 较为剧烈且反应基本完全。

由图 5a，Al-15Mg-1Ce 合金粉升温氧化到 600 °C 时，颗粒表面出现破裂，由破裂处能谱图可知此处出现 Al、Mg、Ce 和 O 元素。Al-15Mg-1Ce 合金粉发生了氧化，由表 1 中元素分析，该处 Mg 含量较高，可

知该处为晶界处析出了较多 Al₃Mg₂ 相且其发生了氧化反应生成 MgAl₂O₄，固溶在该处的 Ce 和 Mg 也分别氧化为 CeO₂ 和 MgO，可推断该处主要是 Al₃Mg₂ 相、Mg 和 Ce 发生氧化。由图 5b，Al-15Mg-1Ce 合金粉升温氧化到 1300 °C 时，颗粒整体破裂，可见发生的氧化反应较为剧烈。由表 2 中元素分析，谱图 2 处的元素为 Al、Mg、Ce 和 O，其中 Mg 元素含量较少，说明这一阶段基本不发生 Al₃Mg₂ 和 Mg 的氧化，Mg 元素以 MgAl₂O₄ 的形式存在于氧化产物中，Al 和 O 元素的质量分数分别达到 52.97% 和 38.12%，相比 600 °C 时各自的含量都有一定程度的升高，可推断 Al 相发生了氧化反应 Al+O₂→Al₂O₃，且反应较为完全。

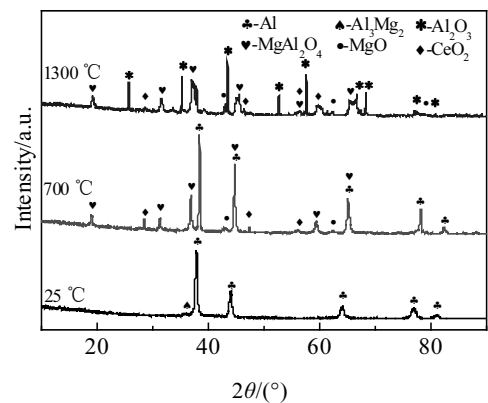


图 4 Al-15Mg-1Ce 合金粉不同温度氧化后的 XRD 图谱
Fig.4 XRD patterns of Al-15Mg-1Ce powder oxidized at different temperatures

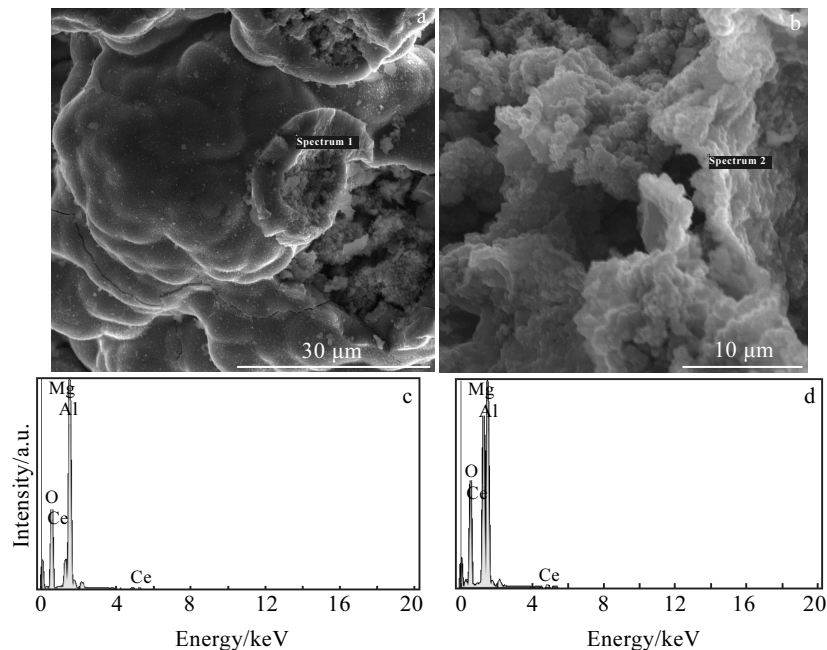


图 5 Al-15Mg-1Ce 合金粉不同温度氧化后的 SEM 照片及相应的 EDS 图谱
Fig.5 SEM images (a, b) and EDS spectra (c, d) of Al-15Mg-1Ce powder oxidized at 600 °C (a, c) and 1300 °C (b, d)

表 1 图 5a 中 Al-15Mg-1Ce 合金粉氧化至 600 ℃ 图谱 1 处元素分析

Table 1 Elemental analysis of spectrum 1 for Al-15Mg-1Ce powder oxidized at 600 ℃ in Fig.5a

Element	O	Mg	Al	Ce	Total
$\omega/\%$	31.10	25.71	41.16	2.03	100
at%	42.81	23.29	33.59	0.32	100

表 2 图 5b 中 Al-15Mg-1Ce 合金粉氧化至 1300 ℃ 图谱 2 处元素分析

Table 2 Elemental analysis of spectrum 2 for Al-15Mg-1Ce powder oxidized at 1300 ℃ in Fig.5b

Element	O	Mg	Al	Ce	Total
$\omega/\%$	38.12	6.58	52.97	2.32	100
at%	51.43	5.84	42.37	0.36	100

2.4 Ce 对 Al-Mg-Ce 合金氧化放热性的影响

Al-Mg-Ce 合金中的相组成为 Al、 Al_3Mg_2 和 $Al_{11}Ce_3$ ，为了探究各相在合金中的分布形式，对各组分合金进行机械研磨和抛光，其显微组织如图 6 所示。由图 6a 可知 Al-15Mg 中颜色较亮区域即为 Al 相， Al_3Mg_2 相颜色较暗，沿 Al 基体的晶界处析出，呈弥散分布；图 6b 中 Al-15Mg-1Ce 中颜色较暗的 Al_3Mg_2 相明显细化，在 Al 基体中密集的析出；图 6c 中 Al-15Mg-3Ce 中晶粒粗大，晶界中出现部分灰黑色的 $Al_{11}Ce_3$ 相；图 6d 中 Al-15Mg-5Ce 中晶粒继续增大，晶界中出现较多的鱼骨状的 $Al_{11}Ce_3$ 相。

由图 6 可知，在 Al-15Mg 合金中添加质量分数为 1% 的 Ce 使得晶粒细化， Al_3Mg_2 相沿晶界更密集分散

地析出。由于 Al_3Mg_2 相为亚稳态相，其点火温度低，燃烧性能好，且添加质量分数为 1% 的稀土 Ce 能够细化该相，使其在氧化过程中与氧气的接触面积更大。晶粒细化能促使 Al-Mg-Ce 合金中的活泼组元 Al_3Mg_2 相发生选择性氧化，首先是晶粒的细化增加了 MgO 和 Al_2O_3 的形核中心，更有利于其在晶界处形核和生长；另外晶粒细化提高了合金元素的扩散系数，实际上合金元素在晶界处的扩散能力要比晶内高几个数量级，晶界与位错核心处为短路扩散通道，缩短了合金暂态氧化阶段的时间，加快了稳态氧化阶段氧化膜的形成，起到了加速氧化的作用^[16,17]。微量的 Ce 以固溶形式存在于 Al 相中，剩余的 Ce 在形成金属间化合物 $Al_{11}Ce_3$ 时往晶界处聚集，氧化过程中 Ce 的优先氧化促进 Al_3Mg_2 相的氧化，当温度达到 1100 ℃ 时 Al 相被氧化，释放出大量能量。这也解释了图 2 和图 3 各组分合金 DTA-TG 曲线中 Al-15Mg-1Ce 的第二个放热峰较为尖锐，氧化反应完全后增重达到 90%，比 Al-15Mg 第二次放热更集中，放热量更大，增重更多的原因。同时也说明了添加质量分数 1% 的 Ce，使 Al-15Mg-1Ce 合金表现出比 Al-15Mg 更好的热性能。

当稀土 Ce 的质量分数进一步提高至 3% 和 5% 时，晶粒开始增大，并在晶界析出 $Al_{11}Ce_3$ 相。在 Al-Mg-Ce 合金的冷凝过程中， $Al_{11}Ce_3$ 的结晶温度比 $L \rightarrow \alpha-Al + \beta (Al_3Mg_2)$ 的共晶反应温度高，且 $Al_{11}Ce_3$ 的化学稳定高，因此 $Al_{11}Ce_3$ 相在凝固初期优先结晶出来^[18]。在凝固过程中，随着 Ce 和 Al 不断向 $Al_{11}Ce_3$ 相扩散，

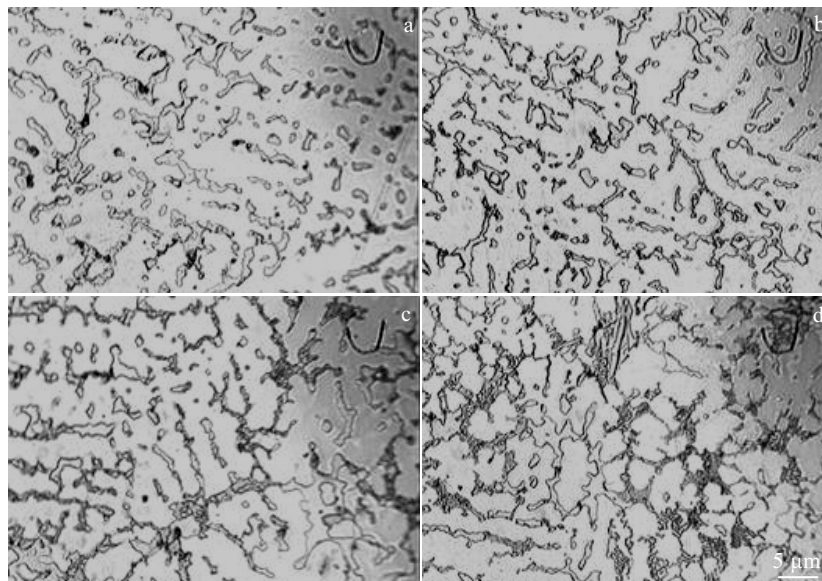


图 6 各组分 Al-Mg-Ce 合金显微组织

Fig.6 Microstructures of Al-Mg-Ce alloy with different compositions: (a) Al-15Mg, (b) Al-15Mg-1Ce, (c) Al-15Mg-3Ce, and (d) Al-15Mg-5Ce

$\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 相逐渐长大, 随着温度的降低, 这种扩散速度逐渐变慢, 然而, 由于 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 相周围的 Ce 和 Al 大量地向其扩散, 导致 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 相周围聚集了大量的 Ce。Ce 在 Al-Mg-Ce 合金中的固溶度是定值, 然而由于 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 相的出现, 导致合金中 Ce 的分布不均匀, 靠近 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 相区域 Ce 的含量相对较高, 而远离 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 相区域 Ce 的含量相对较低^[19,20]。 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 相为高温稳定相, 不易氧化, 合金在升温氧化时, 聚集在晶界处的 Ce 优先被氧化为 CeO_2 , 由于 CeO_2 膜的致密度系数大于 1, 随着氧化反应的进行, 它会包裹在 Al 基体表面, 一定程度地阻碍了进一步氧化^[21]。而且, 随着 Ce 含量的升高, Al 含量的下降, Al 相氧化时, 释放能量减少, 使得这种阻碍作用更大, 在图 2 和图 3 各组分合金 DTA-TG 曲线中表现得更为明显, Al-15Mg-3Ce 合金的 2 个放热峰均比 Al-15Mg-1Ce 合金的更加平缓, 其完全氧化后的增重也减少至 84%, 而 Al-15Mg-5Ce 合金完全氧化后的增重更是减少至 80%。由此说明当稀土 Ce 的质量分数由 1% 升高至 3% 再到 5%, Al-Mg-Ce 合金的热性能下降。其中, Al-15Mg-1Ce 合金表现出更好的热性能。

在 Al-15Mg 合金中添加稀土 Ce 后, Al-Mg-Ce 合金第一个放热峰出现在 540~600 °C, 相比 Al-15Mg 合金低约 150 °C。这是由于 Al-Mg-Ce 合金凝固过程中晶界处聚集了大量的 Ce, 其具有燃点较低, 表面活性高, 在氧化过程中优先被氧化等性质, 且 Ce 的添加使 Al_3Mg_2 相被细化并沿晶界更密集地析出, 这些因素使得晶界处在氧化过程中迅速升温并降低了 Al_3Mg_2 相氧化反应的温度, Al_3Mg_2 相发生氧化反应释放热量, 使得添加稀土 Ce 的 Al-Mg-Ce 合金的第一个氧化放热峰温度降低。随着 Ce 含量的增加, $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 相析出量增加, 且其为高温稳定相, 不易氧化, 不利于晶界处氧化反应的进行; 同时, 随着 Ce 含量的增加, Al_3Mg_2 相逐渐粗大, 在氧化反应过程中, 使其与氧气接触面积减小, 氧化反应减缓, 而且聚集在晶界处的 Ce 在被优先氧化后生成了致密的 CeO_2 包裹在 Al_3Mg_2 相表面, 减缓了 Al_3Mg_2 相的进一步氧化。所以, 随着 Ce 含量的增加, Al-Mg-Ce 合金的第一个放热峰的氧化放热焓减少, 放热量逐渐降低。综上所述, 在 4 组不同成分比的合金燃料中, Al-15Mg-1Ce 合金表现出最好的热性能。

3 结 论

1) 通过熔炼法制备了 Mg 含量为 15%, Ce 含量 0%、1%、3% 和 5% 的 Al-Mg 及 Al-Mg-Ce 合金燃料。合金的主要物相有 Al、 Al_3Mg_2 和 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 。

2) Al-Mg-Ce 合金中 Ce 的添加使 Al_3Mg_2 相的氧化反应温度降低, 对合金的氧化反应起着不同程度的促进作用, 随着 Ce 含量的增加, Al-Mg-Ce 合金的热反应活性下降。

3) Al-15Mg-1Ce 合金具有最大的氧化反应能量释放量, 在四组分合金中表现出最好的热性能。探究稀土 Ce 在 Al-Mg-Ce 合金燃料中对其热性能的影响在推进剂和炸药领域具有一定的应用前景。

参考文献 References

- [1] Yetter R A, Risha G A, Son S F. *Proceedings of the Combustion Institute*[J], 2009, 32(2): 1819
- [2] Babuk V A, Vassiliev V A, Sviridov V V. *Combustion Sci Technol*[J], 2001, 163(1): 261
- [3] Zhao Qinghua(赵庆华), Wang Lili(王莉莉), Liu Xin(刘欣) et al. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*(化学推进剂与高分子材料)[J], 2011, 9(1): 50
- [4] Li Wei(李伟). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Jilin: Jilin University, 2007
- [5] "Handbook of Light Metal Materials Processing" Writing Group(《轻金属材料加工手册》编写组). *Handbook of Light Alloy Processing*(轻合金加工手册)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1979: 85
- [6] Su Jie(苏捷), Xiao Yude(肖于德), Li Wenxian(黎文献) et al. *Journal of Materials and Metallurgy*(材料与冶金学报)[J], 2005, 4(1): 55
- [7] Wang S H, Zhou H P, Kang Y P. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2003, 352(1-2): 79
- [8] De Boer F R, Boom R, Mattens W C M et al. *Cohesion in Metals, Transition Metal Alloys*[M]. Amsterdam: North-Holland Physics Publishing, 1988: 42
- [9] Villars P, Calvert L D. *Pearson's Handbook Crystallographic Data Intermetallic Phases*[M]. Materials Park, OH: ASM International, 1991: 73
- [10] Jesser W A, Zhang B W. *Physica B: Condensed Matter*[J], 2002, 315(1-3): 123
- [11] Chia T L, Easton M A, Zhu S M et al. *Intermetallics*[J], 2009, 17(7): 481
- [12] Wang Wei(王为), Tang Zhenlei(汤振雷), Zhan Chunyao(占春耀) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(12): 2100
- [13] Joshi P B, Marathe G R, Murti N S S et al. *Materials Letters* [J], 2002, 56(3): 322
- [14] Lv Y Z, Wang Q D, Zeng X Q et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2000, 278(1-2): 66

- [15] Mebarki N, Kumar N V R, Blandin J J *et al.* *Materials Science and Technology*[J], 2005, 21(10): 1145
- [16] Li Tiefan(李铁藩). *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*(中国腐蚀与防护学报)[J], 2002, 22(3): 180
- [17] Wang Wei(王 为). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Nanchang: Jiangxi Science and Technology Normal University, 2013: 8
- [18] Wei L Y, Dunlop G L. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 1996, 232(1-2): 264
- [19] Wang Y S, Wang Q D, Ma C J *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2003, 342(1-2): 178
- [20] Hou P Y, Stringer J. *Materials Science and Engineering A*[J], 1995, 202(1-2): 1
- [21] Dean J A. *Lange's Handbook of Chemistry*[M]. New York: McGraw-Hill, 1999: 89

Effect of Rare Earth Ce on Thermal Performance of Al-Mg-Ce Alloy Fuels

Yi Huan, Cai Shuizhou, Zou Hui

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

Abstract: Al-Mg and Al-Mg-Ce alloy fuels were prepared by a melting method, in which the mass fraction of Mg was 15% and the mass fraction of Ce were 0%, 1%, 3%, 5%. The phase composition, oxidation exothermic performance and appearance/element distribution of alloy fuels were characterized by XRD, TG-DTA and SEM/EDS, respectively. The reason of differences in oxidation exothermic reaction between alloys with different mass fractions of rare earth Ce and the oxidation behavior of Al-Mg-Ce alloys were analyzed. The results show that the oxidation exothermic performance of Al-Mg-Ce alloys declines gradually with the increasing of Ce content. The first oxidation reaction temperature of Al-Mg-Ce alloy powders is about 160 °C lower than that of Al-Mg alloy powders due to the addition of Ce. Al-15Mg-1Ce alloy powders exhibit better thermal performance with the heat enthalpy of 6413 $\mu\text{V}\cdot\text{s}/\text{mg}$ and mass increasing of 90% at 1300 °C among them.

Key words: rare earth element Ce; Al-Mg-Ce; alloy fuels; oxidation reaction

Corresponding author: Zou Hui, Master, Senior Engineer, State Key Laboratory of Material Processing and Die & Mould Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, P. R. China, E-mail: zouhui@hust.edu.cn