

反应温度对铝镁合金粉表面硅烷膜形成及性能影响的研究

赵 然¹ 高欣宝¹ 鲁彦玲¹ 杜风贞² 张 力¹ 刘大志³

(1.陆军工程大学,石家庄 050003;2.国家有色金属质量监督检验中心,北京 100088;

3.唐山威豪镁粉有限公司,唐山 064406)

摘 要 为了提高铝镁合金粉的防氧化性和分散性,在不同反应温度条件下,采用硅烷偶联剂对 40 μm 雾化球形铝镁合金粉进行表面改性,利用热分析、扫描电镜、电子能谱、粒度分析等手段对表面处理后的样品进行了分析,研究了硅烷偶联剂反应温度对铝镁合金粉表面改性的影响。结果表明:硅烷偶联剂能够在铝镁合金粉表面形成一层硅烷膜,从而避免铝镁合金粉体的氧化,降低其熔点、缩短氧化温度区间,可以提高铝镁合金粉的分散性;反应时间为 1.5h、反应温度在 40 $^{\circ}\text{C}$ 时表面改性效果最优。

关键词 硅烷偶联剂,铝镁合金粉,表面改性,反应温度

Influence of reaction temperature on the formation and property of silane film on the surface of Al-50Mg alloy powder

Zhao Ran¹ Gao Xinbao¹ Lu Yanling¹ Du Fengzhen² Zhang Li¹ Liu Dazhi³

(1.Army Engineering University,Shijiazhuang 050003;

2.National Centre for Quality Supervision and Test of Nonferrous Metals,Beijing 100088;

3.Tangshan Weihao Magnesium Powder Co.,Ltd.,Tangshan 064406)

Abstract In order to improve the dispersion and oxidation resistance, silane coupling agent was chosen for processing 40 μm atomized spherical Al-50Mg alloy powder at different reaction temperature. By means of thermal analysis, SEM, EDS and particle size analysis, the surface of coated samples were analyzed. Effect of different reaction temperature of silane coupling agent coating on Al-50Mg alloy powder was be studied. Results showed that silane coupling agent can form a silane layer in Al-50Mg alloy powder surface thereby avoiding the oxidation, reducing the melting point, shortening range of oxidation temperature, improving the dispersion of Al-50Mg alloy powder. When the reaction time reached 1.5 hours and the reaction temperature reached 40 $^{\circ}\text{C}$, the modification effect was the best.

Key words silane coupling agent, Al-50Mg alloy powder, surface modification, reaction temperature

目前在弹药装药中使用含金属粉炸药,金属粉炸药多为无定型微米级铝镁粉,这些金属粉表面被氧化层包覆,内层活性金属粉含量有限,虽能达到规定的爆轰性能指标,但如果能尽可能避免氧化,保持金属粉的高活性无疑能够提高二次反应效率,提高炸药爆轰性能。

与单质金属粉相比,合金粉具有更高的体积能量密度,金属合金化炸药,即在炸药中加入两种或两种以上的金属还原剂^[1-4]是目前国内外研究重点之一。但是合金粉在制备和使用过程中,表面也会被氧化并产生团聚^[5-6],所以必须对其进行改性处理。

目前国内外有关表面改性合金粉,并在炸药中应用的实验研究报道较少^[7],因此开展合金粉表面防氧化研究具有重要意义。

与传统工艺制备出的合金粉相比,雾化和快速凝固工艺制备出的雾化球形铝镁合金粉具有活性高、松装密度大等特点,在炸药中具有广阔的应用前景。硅烷偶联剂是优良的表面改性剂,因其具有亲有机和亲无机的官能团,能够在金属粉表面形成一层包覆层,使金属粉热量释放更大、更快速、更集中^[8-9]。因此,本研究以雾化球形铝镁合金粉为对象,选用硅烷偶联剂 KH845-4 进行表面改性处理,

基金项目: 机械工程学院原始创新基金(YSCX-1401)

作者简介: 赵然(1983-),男,讲师,从事军事化学与烟火技术研究工作。

探讨硅烷偶联剂反应温度对表面改性后包覆层防氧化性能的影响。

1 实验部分

1.1 材料及仪器

硅烷偶联剂(KH845-4),南京道宁化工有限公司;雾化球形铝镁合金粉(Al-50Mg),唐山威豪镁粉有限公司;无水乙醇,杭州双林化工试剂厂;氩气,石家庄西三教实用气体有限公司。

真空手套箱(惰性气体 B 型),长沙米淇仪器设备公司;磁力搅拌器(ASONE HSH-10VA 型),日本アズワン(亚速旺)株式会社;同步热分析仪[差示扫描量热仪(DSC)、热重分析仪(TG)],NETZSCH STA 449F3A-0669-M 型],德国耐驰公司;扫描电镜(SEM,OXFORD Instrument JEM-2000CX 型),英国牛津仪器公司;电子能谱仪(EDS,BRUKER QUANTAX 400 型),德国布鲁克公司;激光粒度仪(Microtrac 3500 型),美国麦奇克公司;傅里叶变换红外光谱分析仪(FT-IR,Bruker Tensor II 型),德国布鲁克公司;X 射线衍射仪(XRD,BRUKER D8 ADVANCE 型),德国布鲁克公司。

为防止雾化球形铝镁合金粉发生氧化,其制备过程在氩气保护下进行,制备完成后直接抽真空进行包装,实验同样在充满氩气的手套箱中进行。

1.2 铝镁合金粉活性和粒度分布检测

为检测所使用的铝镁合金粉是否满足高活性要求,在样品制备之前按照 GB 3169.1—1982 对活性铝镁合金粉质量分数进行测定,结果如表 1 所示。 p_1 为气压计读数; p_2 为气压计受环境温度影响的修订值; p_3 为饱和水蒸汽压; V 为生成的氢气体积; t 为测试时量气管温度; K 为换算因数; ω 为活性铝镁合金粉质量分数。

表 1 铝镁合金粉活性检测

p_1/Pa	p_2/Pa	p_3/Pa	V/mL	$t/^\circ\text{C}$	K	$\omega/\%$
1018	2.654	13.634	98.9	6	0.0003331	98.56

从图 1 可以看出,铝镁合金粉粒度分布较为均匀,中位径为 $36.82\mu\text{m}$ 。

1.3 样品制备

将硅烷偶联剂 KH845-4 和乙醇按质量比 10:90 配制成溶液,其中硅烷偶联剂质量分数为 2%,静置 5min;将真空手套箱抽真空,在手套箱中称取 $40\mu\text{m}$ 雾化球形铝镁合金粉,加入硅烷偶联剂和乙醇的混合溶液中;分别在 25,40,55 $^\circ\text{C}$ 条件下磁力搅

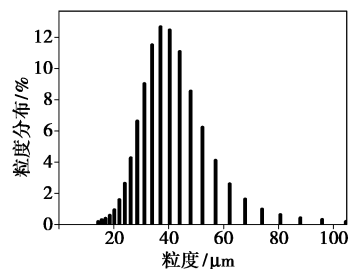


图 1 铝镁合金粉样品的粒度分布

拌 1.5h^[9],然后用乙醇洗涤、过滤,在 60 $^\circ\text{C}$ 烘箱中干燥 2h,随烘箱冷却至室温。所制样品编号分别为 B、C、D,样品组成及实验条件如表 2 所示,未进行表面改性的铝镁合金粉样品编号为 A。

表 2 样品组成及实验条件

样品	$w(\text{硅烷偶联剂})/\%$	反应温度/ $^\circ\text{C}$	反应时间/h
B	2	25	1.5
C	2	40	1.5
D	2	55	1.5

1.4 样品热分析

样品制备完成后,对其进行热重-微商热重(TG-DTG)分析和 DSC 测试。测试条件:气体流量 50mL/min,空气气氛(80%氧,20%氮),温度范围 25~800 $^\circ\text{C}$,升温速率 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

对铝镁合金粉表面进行改性处理后,其表面会包覆一层硅烷膜,不同的反应温度会影响硅烷膜的厚度和硅烷分子之间共价键的交联形式^[10],因此只需对反应温度相对较低的样品 B 进行 XRD 测试,就可得到改性后铝镁合金粉物相的变化,结果如图 2 所示。从图可以看出,在衍射角 2θ 为 33.982 $^\circ$ 、36.112 $^\circ$ 、40.078 $^\circ$ 、41.942 $^\circ$ 、43.741 $^\circ$ 、60.814 $^\circ$ 、62.206 $^\circ$ 、64.938 $^\circ$ 、76.617 $^\circ$ 时出现衍射峰,其对应的晶面指数分别为(400)、(411)、(332)、(422)、(510)、(444)、(550)、(721)、(660),与 $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ 的标准图谱(PDF 卡片:73-1148)一致,物相中大部分为 $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ 以及少量 Al、Mg 固溶体,晶格常数改性前后都是 10.54nm,说明在加热条件下进行改性处理,铝镁合金粉的晶格没有发生变化。图谱中除了 $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ 基体的峰,没有含 Si 元素的衍射峰,一方面是因为生成的氧化膜很薄,其厚度小于 X 射线的探测深度,另一方面说明铝镁合金粉表面的硅烷膜

为非晶态。但是从 FT-IR 谱图可以确定硅烷偶联剂已成功负载在铝镁合金粉上。

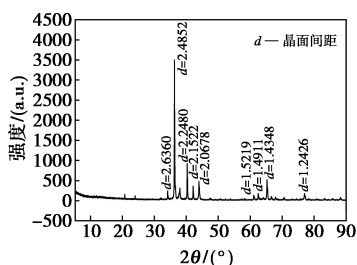


图 2 样品 B 的 XRD 谱图

2.2 FT-IR 表征

对样品 B 进行 FT-IR 表征,结果如图 3 所示。从图可以看出,吸收峰集中在 $1074.74 \sim 1161.32 \text{ cm}^{-1}$ 和 $2914.3 \sim 2969.57 \text{ cm}^{-1}$ 范围。由于 Si—O—Si 和 Si—O—C 键的表现峰范围分别在 $1000 \sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ 和 $900 \sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ 处,同时,C—S 单键在 $900 \sim 1300 \text{ cm}^{-1}$ 处有表现峰,而 S—S 键通常很弱,因此与其他峰混在一起很难识别。饱和烃基—CH₃,—CH₂ 的 C—H 伸缩振动位于 $2700 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ 范围。结合第一峰区 O—H 伸缩振动特征吸收带,可判断第四峰区醇羟基的 C—O 伸缩振动在 $1000 \sim 1300 \text{ cm}^{-1}$ 范围内,说明铝镁合金粉表面确实包覆了一层由 Si—O—Si、Si—O—C 键形成的硅烷偶联剂交联膜。

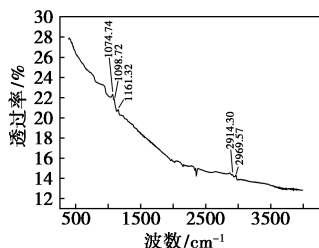


图 3 样品 B 的 FT-IR 谱图

2.3 TG-DTG 及 DSC 分析

图 4—图 7 为样品 A、B、C、D 的 DSC 曲线和 TG-DTG 曲线。从图 4 可以看出,未改性雾化球形铝镁合金粉(样品 A)在 $456.4 \sim 467.4^\circ\text{C}$ 发生熔融吸热,熔融温度较单质金属明显降低(铝的熔点 659°C ,镁的熔点 650°C)。这是由于金属合金化后,合金熔体中铝-镁原子之间存在着强烈的共价键相互作用,镁原子的引入增强了铝基体的作用,对合金的性能起到了改善作用^[11-12]。

表面改性后的样品 B、C、D 的熔融吸热起始温度分别为 456.4°C 、 456.3°C 、 455.4°C (见图 5—图 7),较改性前熔点下降。随着温度的升高,样品 A

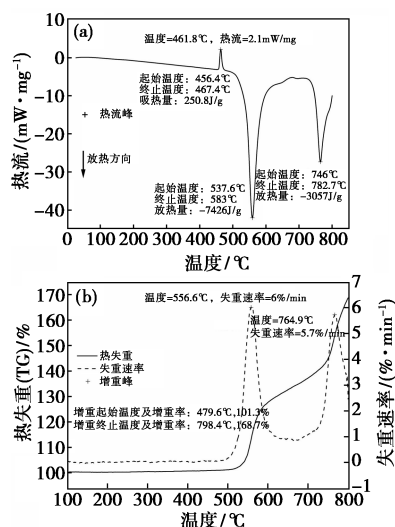


图 4 样品 A 的 DSC 曲线(a)和 TG-DTG 曲线(b)图

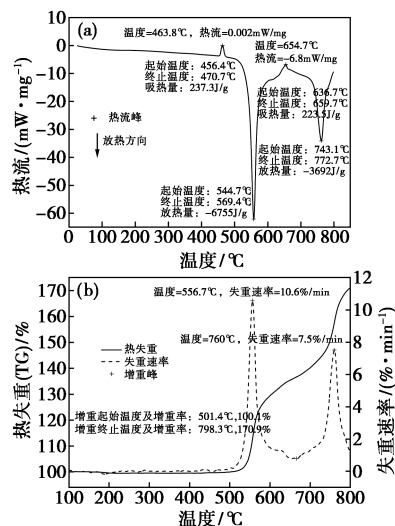


图 5 样品 B 的 DSC 曲线(a)和 TG-DTG 曲线(b)图

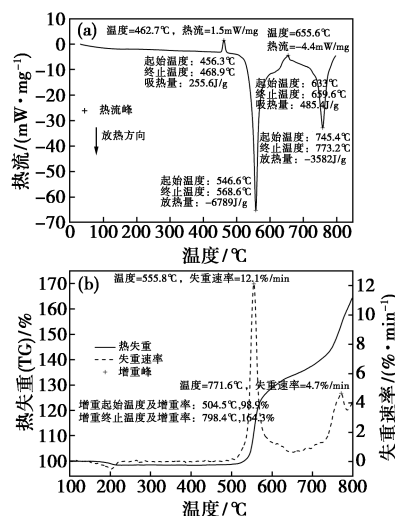


图 6 样品 C 的 DSC 曲线(a)和 TG-DTG 曲线(b)图

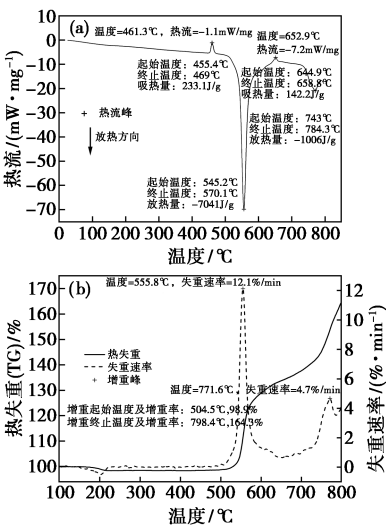


图 7 样品 D 的 DSC 曲线(a)和 TG-DTG 曲线(b)图

发生两次明显的氧化放热反应,氧化起始温度分别为 537.6℃、746℃(见图 4)。改性后样品 B、C、D 第一次氧化起始温度分别为 544.7℃、546.6℃、545.2℃,较未改性时有所升高;样品 B、C、D 第二次氧化起始温度分别为 743.1℃、745.4℃、743℃,较未改性时有所降低,也就是说两次氧化的温度区间变窄,氧化反应更加迅速^[13-14]。

从 TG-DTG 曲线可以看出,经硅烷偶联剂改性后,铝镁合金粉表面的硅烷膜层在 162~221℃ 范围内分解,失重约 2%。这是由于硅烷偶联剂形成的硅烷膜包覆层硅氧共价键断裂,膜层分解造成的,随后在 501.4~798.4℃ 范围内出现的两次增重均由铝镁合金粉氧化引起。出现两次连续氧化增重的原因是,铝镁合金粉中改变了晶体结构的 $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ 和铝、镁固溶体分别发生了氧化增重。当反应时间为 1.5h、反应温度为 40℃ 时,膜层分解初始温度最低且反应速度最快,说明表面改性效果最好。

因此,改性后铝镁合金粉熔点下降、氧化温度区间变窄的原因是铝镁合金粉表面的硅烷膜层避免了铝镁合金粉的氧化,并能够在铝镁合金粉熔融和氧化前受热分解;而未改性的铝镁合金粉在热分析过程中会有少量的活性铝镁合金粉发生氧化,这有利于缩短合金粉与炸药其他成分混合后二次反应的起始时间,使爆轰反应更加迅速、完全^[15]。

2.4 表面形貌对比

在反应时间为 1.5h 的条件下,为进一步研究反应温度对铝镁合金粉表面改性效果的影响,分别对样品进行 EDS、SEM 和粒度分布分析。由表 3 可

知,改性前后铝镁合金粉表面氧元素含量变化很小,说明在铝镁合金粉表面形成的硅烷膜层,在反应和测试过程中能够很好地避免合金粉氧化。改性前后铝镁合金粉中位径如表 4 所示。从表 4 可以看出,随着反应温度的提高,铝镁合金粉中位径厚度逐渐增加,说明反应温度有利于提高表面改性反应速度,但结合热分析结果可知,改性效果并不是包覆层越厚越好。

表 3 改性前后铝镁合金粉表面氧元素含量变化

样品	反应温度/℃	$w(\text{O})/\%$	误差/%
A		1.17	0.3
B	25	1.31	0.4
C	40	1.11	0.3
D	55	1.22	0.4

表 4 改性前后铝镁合金粉中位径的变化

样品	反应温度/℃	中位径/ μm
A		36.82
B	25	37.23
C	40	37.27
D	55	37.42

从图 8 可以看出,雾化球形铝镁合金粉在未改性前,合金粉球体表面粗糙,团聚现象明显,表面吸附的细小合金粉颗粒覆盖在大的合金粉球体表面。经硅烷偶联剂改性后,合金粉球体表面粗糙度降低,吸附细小合金粉颗粒数量减少,均表现出良好的分散性。原因是反应过程中,合金粉表面包覆的硅烷膜使表面粗糙度降低,同时由于颗粒在反应过程中互相摩擦,使表面吸附的细小颗粒脱落,其中表面光

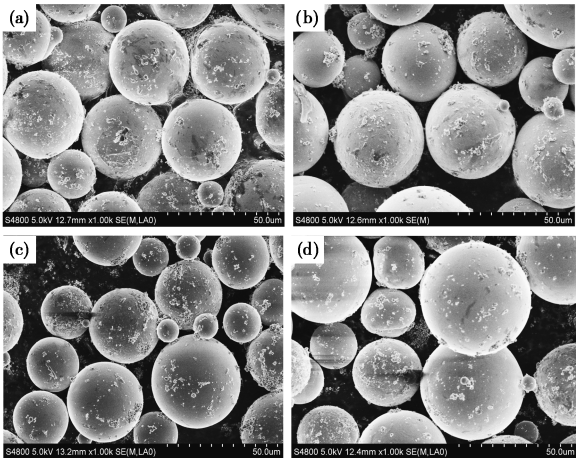


图 8 样品 SEM 图
[(a)–(d) 分别为样品 A–D]

滑程度和分散性以 40℃ 条件下样品 C 改性效果最好。

3 结论

(1) 硅烷偶联剂在雾化球形铝镁合金粉表面能够形成硅烷膜层, 包覆层厚度随反应温度的升高逐渐增厚。包覆层可以降低合金粉熔点, 缩短氧化温度区间, 提高铝镁合金粉的分散性, 对避免其受热氧化起到很大的保护作用。

(2) 表面改性后的铝镁合金粉在 162~221℃ 范围内表面的硅烷膜层会发生分解, 在 501.4℃ 开始出现明显的氧化增重现象, 膜层分解温度区间不会影响铝镁合金粉的氧化反应。同时, 表面改性不会改变铝镁合金粉的晶型结构。

(3) 反应温度越高虽然能够提高反应速度, 但温度过高, 会出现表面包覆不均匀, 膜层分解温度升高等问题。需要说明的是本研究是在反应时间 1.5h 下进行的, 其他反应时间所对应的反应温度还需要进一步实验研究。因此, 综合热分析、表面光滑度以及分散性可知, 在反应时间 1.5h、反应温度 40℃ 条件下表面改性效果最优。

参考文献

- [1] 王晓峰, 郝仲璋. 炸药发展中的新技术[J]. 火炸药学报, 2002, 25(4): 35-38.
- [2] 胥会祥, 李兴文, 赵凤起, 等. 纳米金属粉在火炸药中应用进展[J]. 含能材料, 2011, 19(2): 232-239.
- [3] 殷海权, 潘清, 张建亮, 等. 铝粉对炸药性能的影响[J]. 含能材料, 2004, 12(5): 318-320.
- [4] 李凤生. 特种超细粉体制备技术及应用[M]. 北京: 国防工业出版社, 2002: 135-137.
- [5] 杨富宝, 吴希俊. 纳米晶 Al 及 Al-Mg 合金的合成与性能研究进展[J]. 材料导报, 2014, 18(9): 30-34.
- [6] Han B Q, Lee Z, Nutt S R, et al. Mechanical properties of an ultrafine-grained Al-7.5 pct Mg alloy[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2003, 34(3): 603-613.
- [7] 姚超, 高国生, 林西平, 等. 硅烷偶联剂对纳米二氧化钛表面改性的研究[J]. 无机材料学报, 2006, 21(2): 315-318.
- [8] 薛茹君, 吴玉程. 硅烷偶联剂表面修饰纳米氧化铝[J]. 应用化学, 2007, 24(11): 1236-1239.
- [9] 李强, 朱燕娟, 张仲举, 等. 温度及搅拌速度对纳米氢氧化镍性能的影响[J]. 人工晶体学报, 2010, 39(3): 751-754.
- [10] 董萍. 硅烷偶联剂在金属表面处理中的应用研究[D]. 武汉: 华中师范大学, 2014: 21-23.
- [11] 郑伟超, 李双寿, 汤彬, 等. Mg-Al 二元合金组织和性能的研究[J]. 铸造, 2006, 55(1): 15-16.
- [12] 王红霞, 梁伟, 赵琦, 等. 二元 Mg-Al 合金铸态及 ECAP 态组织与性能研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2008, 37(11): 2005-2007.
- [13] 邓晓燕, 崔作林, 杜芳林, 等. 纳米二氧化钛的热分析表征[J]. 无机材料学报, 2001, 16(6): 1089-1093.
- [14] 刘子如. 含能材料热分析[M]. 北京: 国防工业出版社, 2008.
- [15] 司林华. 纳米金属燃料[J]. 化学教育, 2007(1): 11-12.
- [1] 王晓峰, 郝仲璋. 炸药发展中的新技术[J]. 火炸药学报, 2002, 25(4): 35-38.
- [2] 胥会祥, 李兴文, 赵凤起, 等. 纳米金属粉在火炸药中应用进展[J]. 含能材料, 2011, 19(2): 232-239.
- [3] 殷海权, 潘清, 张建亮, 等. 铝粉对炸药性能的影响[J]. 含能材料, 2004, 12(5): 318-320.
- [4] 李凤生. 特种超细粉体制备技术及应用[M]. 北京: 国防工业出版社, 2002: 135-137.
- [5] 杨富宝, 吴希俊. 纳米晶 Al 及 Al-Mg 合金的合成与性能研究进展[J]. 材料导报, 2014, 18(9): 30-34.
- [6] Han B Q, Lee Z, Nutt S R, et al. Mechanical properties of an ultrafine-grained Al-7.5 pct Mg alloy[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2003, 34(3): 603-613.
- [7] 姚超, 高国生, 林西平, 等. 硅烷偶联剂对纳米二氧化钛表面改性的研究[J]. 无机材料学报, 2006, 21(2): 315-318.
- [8] 薛茹君, 吴玉程. 硅烷偶联剂表面修饰纳米氧化铝[J]. 应用化学, 2007, 24(11): 1236-1239.
- [9] 李强, 朱燕娟, 张仲举, 等. 温度及搅拌速度对纳米氢氧化镍性能的影响[J]. 人工晶体学报, 2010, 39(3): 751-754.
- [10] 董萍. 硅烷偶联剂在金属表面处理中的应用研究[D]. 武汉: 华中师范大学, 2014: 21-23.
- [11] 郑伟超, 李双寿, 汤彬, 等. Mg-Al 二元合金组织和性能的研究[J]. 铸造, 2006, 55(1): 15-16.
- [12] 王红霞, 梁伟, 赵琦, 等. 二元 Mg-Al 合金铸态及 ECAP 态组织与性能研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2008, 37(11): 2005-2007.
- [13] 邓晓燕, 崔作林, 杜芳林, 等. 纳米二氧化钛的热分析表征[J]. 无机材料学报, 2001, 16(6): 1089-1093.
- [14] 刘子如. 含能材料热分析[M]. 北京: 国防工业出版社, 2008.
- [15] 司林华. 纳米金属燃料[J]. 化学教育, 2007(1): 11-12.
- 收稿日期: 2017-05-11
修稿日期: 2018-04-30
- =====
- (上接第 147 页)
- [4] Yurtsever Adem, Cinar Ozer, Sahinkaya Erkan. Treatment of textile wastewater using sequential sulfate-reducing anaerobic and sulfide-oxidizing aerobic membrane bioreactors[J]. Journal of Membrane Science, 2016, 511: 228-237.
- [5] 高春涛, 王清清, 徐筱琳, 等. PAN-O/MMT 复合纳米纤维膜的制备及染料吸附性能[J]. 水处理技术, 2012, 38(7): 33-36.
- [6] Kiransan Murat, Khataee Alireza, Karaca Semra, et al. Synthesis of zinc oxide nanoparticles on montmorillonite for photocatalytic degradation of basic yellow 28: effect of parameters and neural network modeling[J]. Current Nanoscience, 2015, 11(3): 343-353.
- [7] 陈小泉, 李芳柏, 李新军, 等. 二氧化钛/蒙脱土复合光催化剂制备及对亚甲基蓝的催化降解[J]. 土壤与环境, 2001, 10(1): 30-32.
- [8] 叶玲. 配位化合物改性蒙脱石的结构及吸附性能[J]. 华侨大学学报: 自然科学版, 2006, 27(1): 50-53.
- [9] 秦静雯, 傅佳佳, 王玉芹, 等. CA 担载姜黄素缓释体系的制备及其缓释动力学[J]. 材料科学与工程学报, 2013, 31(6): 881-885.
- [10] Wang Qingqing, Li Guohui, Zhang Jinning, et al. PAN nanofibers reinforced with MMT/GO hybrid nanofillers[J]. Journal of Nanomaterials, 2014, DOI: 10.1155/2014/298021.
- [11] Wang L, Zhang J P, Wang A Q. Removal of methylene blue from aqueous solution using chitosan-g-poly (acrylic acid)/montmorillonite superadsorbent nanocomposite[J]. Colloids and Surface A-Physicochemical and Engineering Aspects, 2008, 322(1-3): 47-53.
- [12] Zhang J P, Wang A Q. Synergistic effects of Na⁺-montmorillonite and multi-walled carbon nanotubes on mechanical properties of chitosan film[J]. Express Polymer Letters, 2009, 3(5): 302-308.
- 收稿日期: 2016-07-03