

文章编号:1006-9941(2020)08-0766-07

球形 Al-Si 合金燃料的制备及其反应特性

闫石¹,潘兵¹,袁庆庆¹,王家鹏²,焦清介¹,杜风贞³

(1. 北京理工大学爆炸科学与技术国家重点实验室,北京 100081; 2. 陆军装备部驻辽阳地区军代局驻辽阳地区军代室,辽宁 辽阳 111000; 3. 唐山威豪镁粉有限公司,河北 唐山 064406)

摘要: 针对推进剂、混合炸药对新型金属合金燃料的使用需求,采用绝氧-闭环高速离心雾化法制备了 Si 含量分别为 12% 和 20% 球形 Al-Si 合金燃料(Al-12Si 和 Al-20Si)。采用扫描电镜(SEM)、X-射线粉末衍射(XRD)、金相分析对合金燃料的结构及组成进行了表征,采用氧弹量热仪、热重与差示扫描量热联用(TG-DSC)对燃料的燃烧热和热氧化特性进行了研究,在 550,620,1000 °C 及 1200 °C 下原位取样测试了 Al-20Si 热氧化产物的形貌及组成。结果表明,Al-Si 合金燃料为典型的球形壳核结构,表面主要是由初晶 Si 片组成的“壳”,其尺寸随合金燃料粒度的增大而增大,内部是网状 Si 骨架立体结构。Al-12Si 的燃烧热为 29.285 kJ·g⁻¹,热氧化反应至 1200 °C 增重为 51.17%;Al-20Si 的燃烧热为 29.039 kJ·g⁻¹,热氧化反应至 1200 °C 增重为 43.33%。

关键词: Al-Si 合金燃料;高速离心雾化;壳核结构;热氧化机理

中图分类号: TJ55

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2019258

1 引言

金属燃料是含能材料体系重要的能量来源^[1-3]。但是,金属燃料在制备、贮存及使用过程中,表面容易被氧化生成一层氧化膜,降低了有效含量,影响其点火、燃烧性能^[4]。同时,金属燃料燃烧速度较慢,在混合炸药、推进剂体系中,其能量释放不完全。因此,提高金属燃料的有效含量、反应能力及反应速率是金属燃料制备及应用研究的关键^[5]。

将具有不同优势的固体燃料合金化复合是提高其性能的重要途径之一^[6]。Al、Mg 等熔沸点较低、易点火、燃速快,将其与 B、Si、Ti 等高热值、高熔沸点、反应速率慢的燃料复合使用,既可以发挥燃料的高热值特性,又可以实现较好的点火和燃烧^[7-11]。刘洋^[12]通过对气流雾化制备的微米 Al-Mg 合金粉进行了研究,与

传统的 Al 粉相比,Al-Mg 具有更高的物理活性,具备加热自细化的特征,一定程度上提高了高温环境下的 Al-Mg 反应完全程度,Al-Mg 合金中的 Mg 在 1000 °C 开始溢出,改善合金粉氧化特性,使最终反应程度更高;Shashank 等^[13]研究了 Al-Ni 复合金属粉点火反应与 Al 粉的区别以及对含能材料分解的影响。结果表明其点火动力学与纯 Al 粉相似,但点火过程更为剧烈,一定程度上增加了燃烧速率;Guo 等^[14]采用烧结的方法制备了 MgB₂ 化合物,发现在氧气环境中,MgB₂ 的燃烧特性和燃烧效率均优于无定形硼粉;燃烧时,蒸发的 Mg 蒸气可以防止 B 颗粒表面形成封闭的氧化层,从而提高燃烧效率。

Al 的熔点为 660 °C 左右,密度为 2.7 g·cm⁻³,Al 粉为“核-壳”结构,燃烧时冲破外层的氧化铝外壳与氧化剂发生反应,在很多含能材料反应条件下达不到 Al 的沸点温度,液态 Al 也就很难气化;Si 的熔点为 1414 °C,密度 2.33 g·cm⁻³,燃烧热为 32.43 kJ·g⁻¹。二者的熔点相差近 800 °C,热值相差近 4.4%,因此,将 Al 和 Si 结合,设计和制备出一种球形化程度较好的 Al-Si 合金燃料,利用 Si 的高燃烧热值提高系统燃烧热值,加快反应速率。

球形化合金燃料制备方法包括超声雾化法、水雾化法、气流雾化法、离心雾化法等^[15-17]。其中,离心雾

收稿日期: 2019-10-08; 修回日期: 2019-12-27

网络出版日期: 2020-05-08

基金项目: 国家自然科学基金资助(21905024); 装发重点实验室项目
作者简介: 闫石(1985-),男,讲师,主要从事混合炸药设计及应用研究。e-mail: ys13@bit.edu.cn

通信联系人: 焦清介(1958-),男,教授,主要从事火炸药及火工品研究。e-mail: jqj@bit.edu.cn

引用本文: 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 Shi, PAN Bing, YUAN Qing-qing, et al. Preparation and Reaction Characteristics of Spherical Al-Si Alloy Fuel[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2020, 28(8):766-772.

化是通过旋转盘、旋转电极或者旋转坩埚等在离心力作用下将金属液滴甩出快速凝固制备合金粉末。采用离心雾化制备合金燃料,粉体大小容易控制,设备结构简单,无高压容器,使用安全,成本低,雾化制备的粉体为球形颗粒或者类球形颗粒,其粒度分布相对较窄^[18-19]。因此,本研究采用惰性气体保护下的高速离心雾化法制备 Al-Si 合金燃料,表征了合金燃料的形貌结构,测试了合金燃料的燃烧热和热反应特性。

2 实验

2.1 试剂及仪器

原材料及试剂:Al 锭,北京市通广精细化工公司,99.5%;Al-Si 合金锭,天津荣宝锦程金属材料有限公司;氩气,北京永圣气体科技有限公司,99.999%;氮气,北京永圣气体科技有限公司,99.999%;环氧树脂,国药集团化学试剂北京有限公司,分析纯;盐酸,国药集团化学试剂北京有限公司,分析纯。

仪器设备:CMM-33E 型金相显微镜,上海长方光学仪器有限公司;MiniMet™1000 型研磨抛光机,美国标乐有限公司;D8advance 型 X 射线衍射仪,德国 Bruker 公司;STA449F 型差示扫描量热仪,德国耐驰科学仪器商贸有限公司;离心雾化装置,唐山威豪镁粉有限公司;BSA124S 型电子天平,德国赛多利斯公司;S-4800 型,场发射扫描电子显微镜,日本日立公司;TRHW-7000C 型微机全自动量热仪,河南鹤壁市天润电子科技有限公司。

2.2 Al-Si 合金燃料制备

Al-Si 二元合金相图是典型的共晶相图,Al-Si 体系属于在固态时组元有不大的相互溶解度的简单共熔型,共晶点位于 Si 含量 $(12.2 \pm 0.1)\%$ 处^[20]。Si 含量 12% 的 Al-Si 二元合金为亚共晶合金,常温下合金燃料只有 $\alpha(\text{Al})$ 和共晶体 $(\alpha+\beta)$ ^[21] 存在。而 Si 含量 20% 的 Al-Si 合金燃料为过共晶合金,Al-Si 过共晶合金在快速凝固的过程中,先析出 $\beta(\text{Si})$,然后等 Si 含量在液态 Al 中含量为 12.2% 时析出 Al-Si 共晶体 $(\alpha+\beta)$ 。合金凝固后只有 $\beta(\text{Si})$ 和共晶体 $(\alpha+\beta)$ 。

因此,采用绝氧-闭环高速离心雾化法,以 Si 含量为 30% 的 Al-Si 合金锭和 Al 锭做原料,按质量比 2:3 和 2:1 配比,分别制备了 Si 含量为 12% 和 20% 的 Al-Si 合金燃料。制备装置示意图如图 1 所示。

将 Al 锭和 Al-Si 合金锭表面除杂后按既定质量比分别加入两个预熔化炉中,加热到 750 °C 将其分别熔

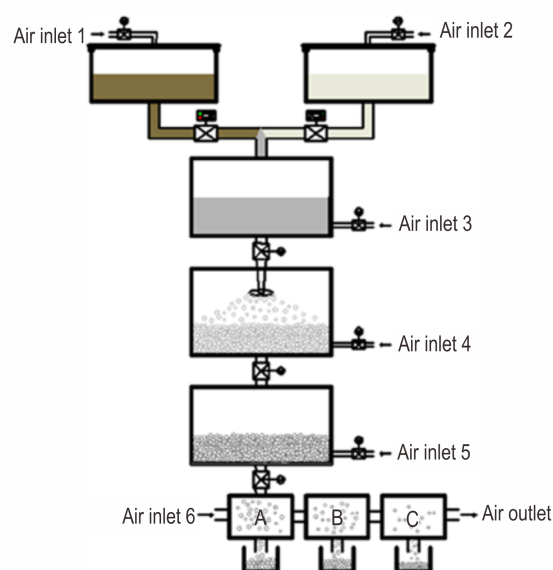


图1 离心雾化装置示意图

Fig.1 The schematic diagram of centrifugal atomization

化,打开阀门,将 Al 液和 Al-Si 合金液分别通入混合炉中,通入 101.325 kPa 的高纯 Ar 气对金属液进行气流搅拌,搅拌 5 min 后将混合金属液通入雾化室,离心机转速 $25000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,转盘直径 8 cm。将雾化后的样品导入钝化室,采用 5% 的空气/Ar 混合气对合金燃料进行慢氧化钝化,15 min 后将样品进行气流分筛,控制分筛条件可得到不同粒度的合金燃料。预熔炉、混合室和雾化室均采用高纯 Ar 气保护,控制环境中 O_2 含量低于 0.01%。

2.3 Al-Si 合金燃料性能测试

采用 SEM、XRD 等对合金燃料的粒度、形貌、结构等进行了表征,结合 EDS 对样品的表面和截面的 Al 和 Si 的元素分布进行了测试。采用金相样品制备方法制备截面分析的样品,即首先用聚氨酯将一定量的合金燃料嵌入,固化后用砂纸进行打磨,得到合金燃料颗粒的截面,腐蚀抛光后进行 SEM-EDS 表征。

采用 HCl 腐蚀法研究 Al-Si 合金燃料内部结构。用过量的 10% 稀盐酸对 Al-12Si 粉体腐蚀 10 min 后水洗,过滤后进行 SEM 表征。用过量的 10% 稀盐酸对 Al-20Si 分别腐蚀 5, 15, 30 min 后水洗,并对腐蚀 30 min 的样品在 100 W 功率下超声处理 5 min,再经水洗后进行 SEM 表征。利用常温下 Al 及其氧化物与盐酸反应而 Si 和其氧化物与盐酸不反应的原理,得到合金燃料内部结构。

采用氧弹量热法测试了 Al-Si 合金燃料的燃烧热,氧弹中充 2.5 MPa 的氧气,样品量为 0.5 g,采用镍铬

合金丝点火, 对每个样品分别测试三次取均值作为 Al-Si 合金燃料的燃烧热。

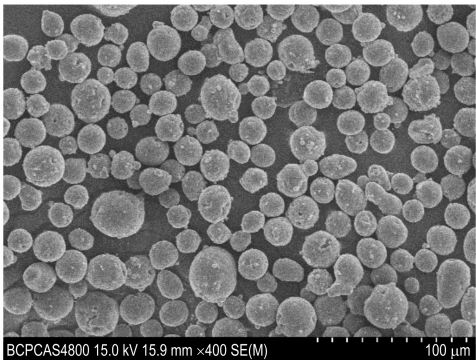
2.4 Al-Si 合金燃料热氧化反应特性研究

试验条件: 反应气为空气, 流量为 $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 升温速率为 $20\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, 反应温度为 $25\sim1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。对 Al-20Si 合金燃料, 采用原位取样法和 SEM、XRD 表征了热氧化产物的结构和组成, 分别在反应温度到 550, 590, 1000 $^{\circ}\text{C}$ 和 1200 $^{\circ}\text{C}$ 时停止实验, 通入高纯 Ar 气吹扫降温, 到达室温后收集 TG-DSC 反应产物进行 XRD 和 SEM 表征。

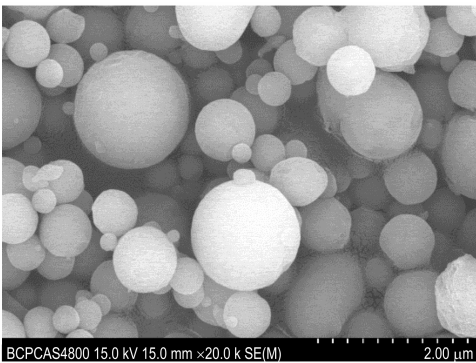
3 结果与讨论

3.1 形貌及结构

Al-Si 合金燃料形貌及组成如图 2 所示。由图 2 可知, Al-Si 合金燃料呈类球形, 粒度分布均匀, 球形化程度高, 表面较光滑; 粒度大于 $20\text{ }\mu\text{m}$ 时, 合金燃料的表面不光滑, 局部形成凹陷结构, 推测该结构为离心雾化过程中快速凝固收缩所导致。图 3 为 Al-Si 合金燃料的 XRD 结果。由图 3 可知, Al-Si 合金燃料主要由 α -Al 和 β -Si 所组成。



a. Al-12Si



b. Al-20Si

图 2 Al-12Si 和 Al-20Si 合金燃料的扫描电镜图
Fig.2 SEM images of Al-12Si and Al-20Si alloy fuels

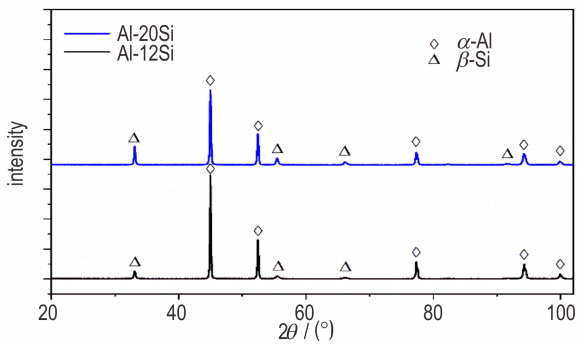
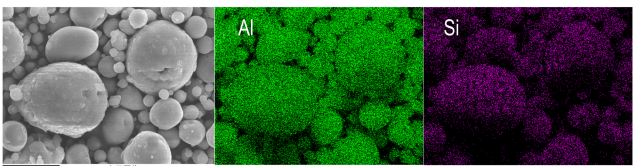
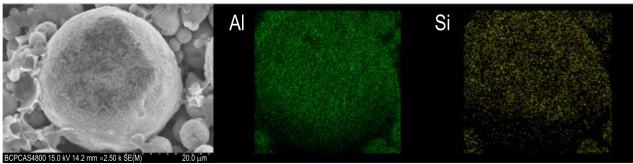


图 3 Al-12Si 和 Al-20Si 合金燃料的 XRD 图
Fig.3 XRD patterns of Al-12Si and Al-20Si alloy fuels

Al-12Si 和 Al-20Si 的表面和截面的 SEM-EDS 结果分别如图 4 和图 5 所示。由图 4 和图 5 可知, Al-12Si 合金燃料的表面和截面上 Al 元素和 Si 元素分布均匀, Al-20Si 合金燃料的表面和截面上 Al 元素和 Si 元素分布不均匀, 局部形成 Si 元素的集聚, 这是因为当 Si 含

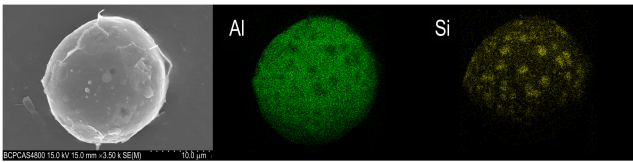


a. surfaces

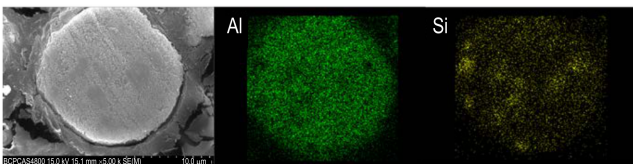


b. cross sections

图 4 Al-12Si 的表面和截面 SEM-EDS 图
Fig.4 Surfaces and cross sections SEM-EDS photographs of Al-12Si



a. surfaces

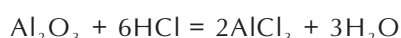
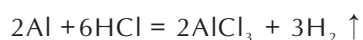


b. cross sections

图 5 Al-20Si 表面和截面的 SEM-EDS 图
Fig.5 SEM-EDS photographs of surfaces and cross sections of Al-20Si

量为 20% 时,凝固过程中 β -Si 相先析出,最后析出共晶相,粉体表面附着了先析出的 β -Si。

采用稀盐酸腐蚀法^[22]对 Al-Si 合金燃料的内部结构进行了研究,室温下 Al 及其氧化物都与稀盐酸反应,而 Si 与稀盐酸不反应,可将 Al-Si 合金燃料中的 Al、 Al_2O_3 进行溶解,剩余部分为 Si 元素的组织结构。Al、 Al_2O_3 与稀盐酸反应的化学方程式如下:



Al-12Si 合金燃料腐蚀后的 SEM 结果如图 6 所示。由图 6 可知,经盐酸腐蚀后,Al-12Si 合金燃料变成了疏松多孔状结构,大部分为枝状 Si,表面有少量的片状 Si。盐酸腐蚀反应开始后有大量气泡冒出,推测气泡是由生成的 H_2 形成。反应到 10 min 时还在持续生成气泡,说明反应不完全。从图 6 可见,仅在粉体颗粒表面形成了疏松结构,说明合金燃料内部还没有反应完全。

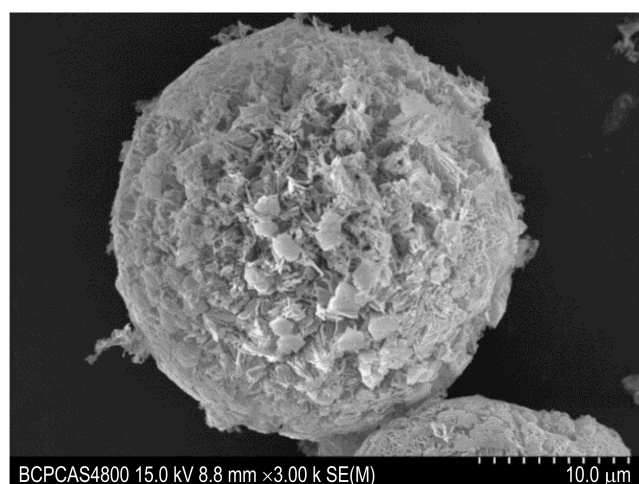


图 6 Al-12Si 合金燃料腐蚀后形貌结构

Fig.6 Morphology of Al-12Si alloy fuel after corrosion

Al-20Si 合金燃料腐蚀后形貌结构如图 7 所示。由图 7 可知,Al-20Si 合金燃料具备典型的核壳结构。壳为初晶 Si 片与无定型 Al_2O_3 ,且二者间有明显的分界面。核为多孔 Si 骨架,腐蚀 30 min 后,Al 及其氧化物反应完全,剩下的部分为 Si 的组织结构,超声可将片状 Si 和多孔 Si 骨架分离,得到球形多孔 Si 结构。孔的尺寸为几百纳米到几微米,骨架结构为变质枝状 Si。该结构形成原因是粒度大的颗粒中初晶 Si 相和共晶 Si 相可在凝固和冷却过程中充分析出和长大,因此,初晶 Si 和共晶 Si 组织结构较均匀。粒度小的颗粒中显微组织均匀性较差,这是因为粒度较小的颗粒凝固速率大,抑制了 Si 相的析出和成长。初晶 Si 相优先从粉末颗

粒边缘析出是因为在雾化过程中合金液滴凝固过程由外向里进行,液滴表面凝固速率大,初晶 Si 相优先在颗粒边缘析出后来不及进入心部即完全凝固,共晶 Si 相因其熔点较低而在颗粒心部析出。

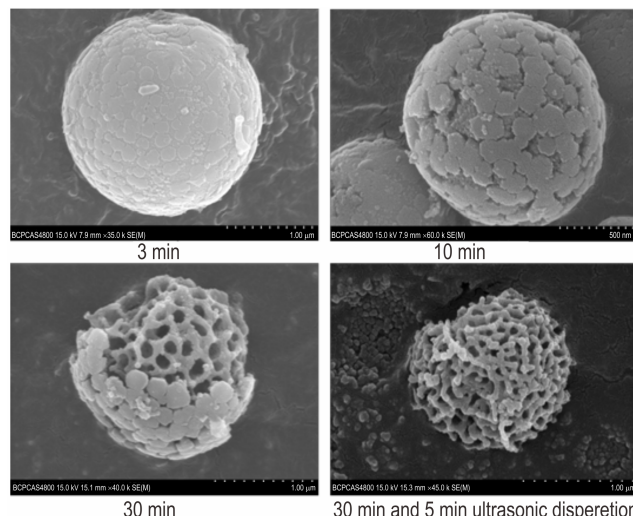


图 7 Al-20Si 合金燃料腐蚀后形貌结构

Fig.7 Morphologies of Al-20Si alloy fuels after corrosion

初晶 Si 尺寸与 Al-20Si 合金燃料粒径关系曲线图 8 所示。由图 8 可知,初晶 Si 相的尺寸随着粒度减小而逐渐减小。例如粒度为 $4 \mu\text{m}$ 的合金燃料中初晶 Si 平均尺寸为 $0.4 \mu\text{m}$,而 $27 \mu\text{m}$ 的合金燃料的初晶 Si 平均尺寸为 $2 \mu\text{m}$ 。这与 Rajabi^[23]对雾化 Al-20Si-5Fe-2X($X = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Cr}$)粉末合金中第二相的结论一致。当合金燃料颗粒粒径从 $89 \mu\text{m}$ 减小到 $18 \mu\text{m}$ 时,初晶 Si 尺寸减小 58%~75%。对于 Al-Si 合金,Al 基体与 Si 在固态时有一定的固溶度,与 Kim 等^[24]对 Al-Si 合金燃料的显微组织进行观察得出的结论一致,其认为 Al 基体中存在大量细小($<150 \text{ nm}$)的 Si 颗粒,并且基体中大量位错与 Si 相发生缠结,形成了立体网状 Si 结构。

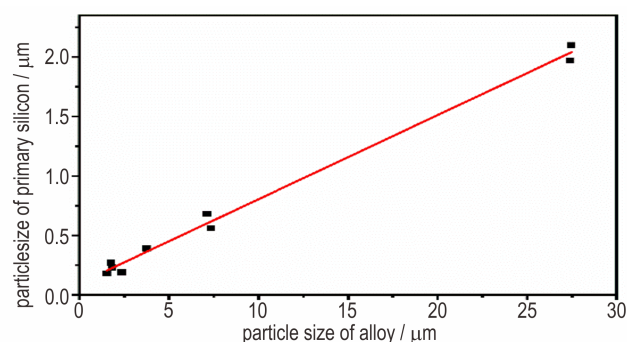


图 8 初晶 Si 尺寸与 Al-20Si 合金燃料粒径关系曲线

Fig.8 The particle size correlation curve between the primary silicon and the Al-20Si alloy fuel

3.2 反应特性

Al、Al-12Si 和 Al-20Si 三种粉体的燃烧热测试结果见表 1。由表 1 可知, 两种 Al-Si 合金燃料燃烧热值都大于相同粒度 Al 的燃烧热, 可以作为含能材料体系的优选可燃剂。

表 1 不同燃料的燃烧热

Table 1 The heat of combustion of different fuels	
samples	heat of combustion/ $\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1}$
Al-12Si	29.285
Al-20Si	29.039
Al($d_{50}=25 \mu\text{m}$)	28.418

典型的 Al 粉的热氧化反应可以分为两步^[5,27], 第一步发生在 Al 的熔点 (660°C) 附近, 该阶段 Al 颗粒核中的纯净 Al 开始熔化, 体积膨胀, 表面氧化层开始出现裂纹, 氧化性气体通过裂纹与纯净的 Al 接触并反应生成氧化物。由于氧化铝熔点、沸点都比较高, 在 Si 的熔点附近均为固态, 所以, 经一段时间的反应后生成的氧化物又可以将裂纹堵住, 阻碍了纯净 Al 与氧化性气体的进一步反应。第二步反应一般发生在 1000°C 以后, 此时, 氧化物变得不稳定, 在液态 Al 的熔胀作用下, 氧化铝壳破裂, 液态 Al 流出与氧化性气体反应, 该步反应增重较多。

Al、Al-12Si、Al-20Si 合金燃料空气气氛下 TG-DSC 曲线如图 9 所示。从图 9 中可以看出, 相比于 Al, Al-Si 合金燃料热氧化反应第一步反应提前, 第二步反应滞后。这是因为 Al-Si 合金燃料中 Al-Si 为共晶结构, 其熔点为 580°C 左右, 低于 Al 的熔点, 所以第一步氧化反应提前。Al-Si 合金粉的两步反应增重量均提高, 特别是第二步反应增重量大幅度提高, 这是因为 Al-Si 合金燃料具备壳核结构, 且壳体比较完整, 相比于 Al 粉表面的氧化铝壳, 合金燃料表面壳体厚度要大得多, 对内部核的约束增强, 导致第二步反应破壳时形成更剧烈的熔胀喷发, 液态产物与氧化性气体的反应更加完全。同时, Al-12Si 合金粉中共晶相熔化后, $\alpha\text{-Al}$ 开始反应, 故有一个放热峰, 而 Al-20Si 在共晶相熔化后, $\beta\text{-Si}$ 未开始反应, 直到 800°C 左右开始反应^[25], 因此到 1200°C 时反应程度低, 所以增重比前者小。

Al-20Si 合金燃料热氧化中间产物的 SEM 图如图 10 所示。由图 10 可知, Al-20Si 样品 550°C 的 TG-DSC 产物中已经可以看到颗粒的破壳, 620°C 产物破壳很明显, 形成一个小孔, 从 1000°C 到 1200°C , 产物壳体破口越来越大, 此时, 壳体表面变得不光滑,

壳由块状颗粒组成。XRD 结果(图 11)显示, 550°C 和 620°C 的产物主要是由 $\alpha\text{-Al}$ 和 $\beta\text{-Si}$ 组成, 此时只存在无定型 Al_2O_3 , 1000°C 时产物中存在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 此时 Al_2O_3 晶型转变处于第三阶段后期^[26], 说明 Si 的存在影响了氧化铝的晶型转变, 1200°C 时, $\alpha\text{-Al}$ 和 $\beta\text{-Si}$ 还未反应完全。

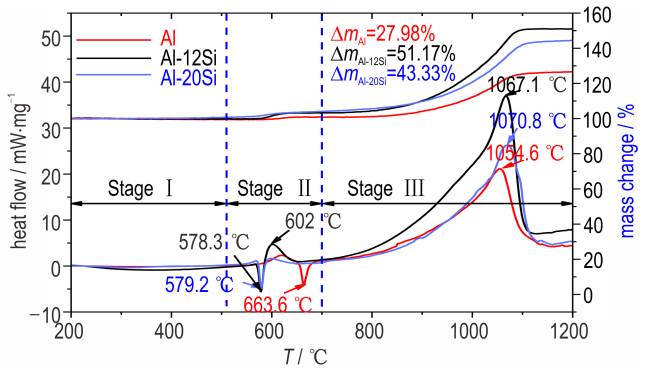


图 9 Al、Al-12Si 和 Al-20Si 的 TG-DSC 曲线
Fig.9 TG-DSC curves of Al, Al-12Si and Al-20Si

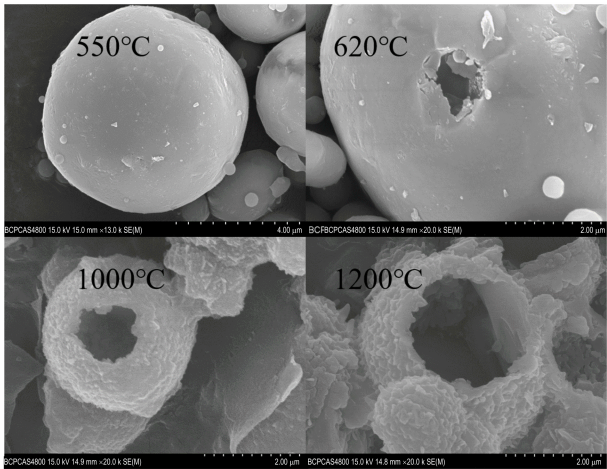


图 10 Al-20Si 合金燃料热氧化中间产物的 SEM 图
Fig.10 SEM images of thermal oxidation intermediates of Al-20 Si alloy fuels

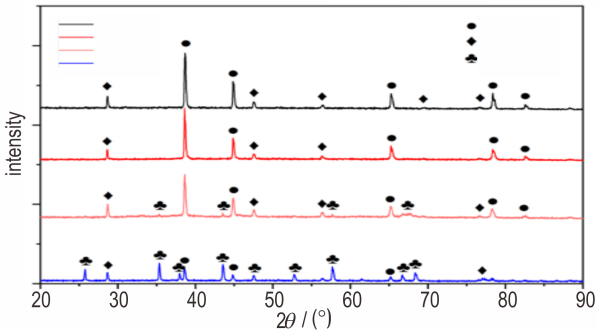


图 11 Al-20Si 合金燃料热氧化中间产物 XRD
Fig.11 XRD photographs of thermal oxidation intermediates of Al-20 Si alloy fuels

Al-20Si 合金燃料 1200℃ 热氧化产物的 SEM-EDS 图如图 12 所示。从图 12 可见, Al-Si 合金燃料进行空气气氛下的 TG-DSC 测试后, 反应产物表面产生晶须结构。根据 Al-Si 二元相图中不同温度^[20]下 Al-Si 合金中 Si 相含量可知, Si 含量为 20% 时, 固液相线的温度低于 700℃。在缓慢加热条件下, 当温度达到 577℃ 时, Al-Si 合金中的共晶相先熔化, 温度升高至 700℃ 左右时, 初晶 Si 会被液态的 Al-Si 合金溶解。合金燃料表面的 Si 会发生熔渗。随着氧化层中的 Si 不断溶解, 氧化层表面产生传质通道, 氧化性气体可以进入氧化壳内, 生成新的氧化层。逐层递进产生独特的晶须结构, 结合 EDS 图谱判断表面的纳米晶须为 Al_2O_3 。同时, 裂口处 Si 相是由于第二步反应熔胀喷发过程中 Al 迅速反应生成氧化物, 而 Si 不反应, 喷出后在出口附近聚集。

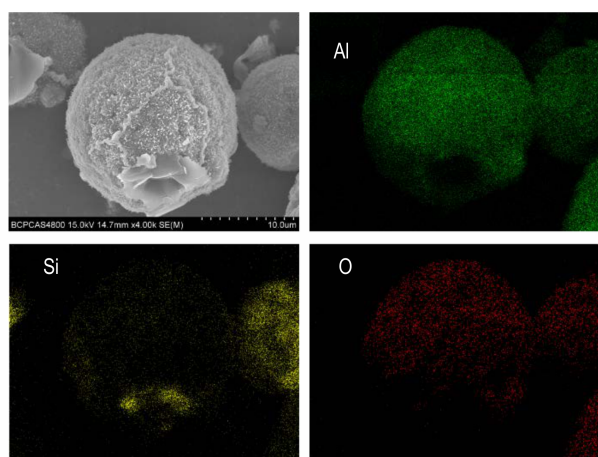


图 12 Al-20Si 合金燃料 1200℃ 热氧化产物 SEM-EDS 图

Fig. 12 SEM-EDS images of thermal oxidation products of Al-20Si alloy fuel at 1200℃

4 结论

(1) 以 Al 锭和 Al-Si 锭为原料, 采用绝氧-闭环-高速离心雾化法制备了 Al-12Si 和 Al-20Si 两种合金燃料, 合金燃料球形度高, 形貌规整, 粒度分布均匀, SEM 结果表明 Al-12Si 合金燃料 Al、Si、O 元素分布均匀, Al-20Si 表面的 Si 元素有一定的聚集。

(2) Al-Si 合金燃料由 α -Al、 β -Si 等相组成, 其中 Si 相包含片状初晶 Si 和枝化的共晶 Si。Si 含量从 12% 提高到 20% 时, 合金燃料中初晶 Si 的含量提高, 初晶 Si 相的尺寸随着粒度减小而逐渐减小, 初晶 Si 和无定型 Al_2O_3 在粉体颗粒表面形成明显的壳层, 而核为 Al 填充的多孔 Si 结构, 该结构有助于合金燃料的点火和燃烧。

(3) Al-Si 合金燃料在空气气氛中的热氧化反应

分两步进行, 相比与同粒度 Al 粉, 合金粉体热氧化反应第一步反应提前至共晶温度 (580℃), 第二步反应滞后, 两步反应增重量均提高, Al-12Si 和 Al-20Si 两种合金燃料增重分别为 51.17%、43.33%。

参考文献:

- [1] Verma S, Ramakrishna P A. Effect of specific surface area of aluminum on composite solid propellant burning[J]. *Journal of Propulsion & Power*, 2013, 29(5):1200-1206.
- [2] Lewis W K, Rumchik C G, Smith M J, et al. Comparison of post-detonation combustion in explosives incorporating aluminum nanoparticles: Influence of the passivation layer[J]. *Journal of Applied Physics*, 2013, 113(4):461-5335.
- [3] 姚二岗, 赵凤起, 高红旭, 等. 油酸包覆纳米铝粉/黑索今复合体系的热行为及非等温分解反应动力学[J]. *物理化学学报*, 2012, 28(4):781-786.
YAO Er-gang, ZHAO Feng-qi, GAO Hong-xu, et al. Thermal behavior and non-isothermal decomposition reaction kinetics of aluminum nanopowders coated with an oleic acid, hexogen composite system [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2012, 28(4):781-786.
- [4] Chung S W. The synthesis and characterization of aluminum nanoparticles passivated with epoxides and graphite and the modeling of size -dependent enthalpy of reaction [D]. [s.l]: Saint Louis University, 2011:25-27.
- [5] Dreizin E L. Metal-based reactive nanomaterials[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2009, 35(2):141-167.
- [6] Glumac N. Enhancing Reactivity in Structural Energetic Materials [C]//Aps Shock Compression of Condensed Matter Meeting. APS Shock Compression of Condensed Matter Meeting Abstracts, 2017.
- [7] 易幻, 蔡水洲, 邹辉. 稀土铈对铝镁铈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 Huan, CAI Shui-zhou, ZOU Hui. Effect of rare earth cerium on thermal properties of Al-Mg-Ce alloy fuels[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2018, 47(4):1185-1191.
- [8] 赵庆华, 王莉莉, 刘欣, 等. 合金燃料在固体推进剂中的应用[J]. *化学推进剂与高分子材料*, 2011, 9(1):50-54.
ZHAO Qing-hua, WANG Li-li, LIU Xin, et al. Application of alloy fuel in solid propellant[J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2011, 9(1):50-54.
- [9] Fu H, Zou H, Cai S Z. The role of microstructure refinement in improving the thermal behavior of gas atomized Al-Eu alloy powder [J]. *Advanced Powder Technology*, 2016, 25(5):1898-1904.
- [10] 李林福, 蔡水洲, 徐长娟, 等. 高活性集中放热的 Al-Mg-Zr 合金燃料的制备与性能[J]. *含能材料*, 2016, 24(2):137-143.
LI Lin-fu, CAI Shui-zhou, XU Chang-juan, et al. Preparation and performance of high reactive Al-Mg-Zr alloy fuels with intensive heat release[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2016, 24(2):137-143.
- [11] 刘林林, 何国强, 王英红, 等. 燃料组分对含硼富燃料推进剂一次燃烧性能的影响[J]. *含能材料*, 2012, 20(4):475-478.
LIU Lin-lin, HE Guo-qiang, WANG Ying-hong, et al. Effects of fules on primary combustion of boron based fuel-rich propellant [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2012, 20(4):475-478.

- [12] 刘洋. 铝基微纳金属粉缓慢加热响应机理研究[D]. 北京:北京理工大学, 2017.
LIU Yang. Study on the Reaction mechanism of micron- and nano-sized aluminum-based powders in general heated system [D], Beijing:Beijing Institute of Technology, 2017.
- [13] Vummidi S L, Aly Y, Schoenitz M, et al. Characterization of fine nickel-coated powder as potential fuel additive[J]. *Journal of Propulsion & Power*, 2015, 26(3):454-460.
- [14] GUO Yang, ZHANG Wei, ZHOU Xing, et al. Magnesium boride sintered as high-energy fuel[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2013, 113(2):787-791.
- [15] 戴煜, 李礼. 等离子火炬雾化制备金属3D打印专用钛合金燃料技术分析[J]. 新材料产业, 2018, 300(11):56-61.
DAI Yu, LI Li. Technical analysis of titanium alloy powder for metal 3D printing by plasma torch atomization[J]. *Advanced Materials Industry*, 2018, 300(11):56-61.
- [16] 陆亮亮, 张少明, 徐骏, 等. 球形钛粉先进制备技术研究进展[J]. 稀有金属, 2017(1):97-104.
LU Liang-liang, ZHANG Shao-ming, XU Jun, et al. Review on advanced preparation technology of spherical titanium powders[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2017(1):97-104.
- [17] 王建军. 中国雾化制粉技术现状简介[J]. 粉末冶金工业, 2016, 26(5):1-4.
WANG Jian-jun. Brief introduction to the present situation of atomization powder technology in China[J]. *Powder Metallurgy Industry*, 2016, 26(5):1-4.
- [18] 王崇琳. 粉末飞行之研究——Ⅱ粉末在离心雾化风场中的飞行轨迹[J]. 粉末冶金技术, 2010, 28(6):420-429.
WANG Chong-lin. Investigation of the flying of powder particles——Ⅱ trajectories of flying powder particles in wind fields of centrifugal atomization[J]. *Powder Metallurgy Technology*, 2010, 28(6):420-429.
- [19] 孙剑飞, 曹福洋, 沈军, 等. 喷射成形过程中雾化熔滴的凝固行为[J]. 特种铸造及有色合金, 2002(3):1-3.
SUN Jian-fei, CAO Fu-yang, SHEN Jun, et al. Solidification behavior of atomized droplet during spray forming[J]. *Special Casting & Nonferrous Alloys*, 2002(3):1-3.
- [20] Tulugan K, Kim H, Park W, et al. Aluminum-silicon and aluminum-silicon/carbon nanoparticles with core-shell structure synthesized by arc discharge method[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, 579:529-532.
- [21] Shankar S, Riddle Y W, Makhlof M M. Nucleation mechanism of the eutectic phases in aluminum-silicon hypoeutectic alloys[J]. *Acta Materialia*, 2004, 52(15):4447-4460.
- [22] 郝世吉, 李纯莉, 朱凯, 等. 酸浸蚀Al-Si合金制备锂离子电池高性能多孔硅负极材料[J]. 电化学, 2014, 20(1):1-4.
HAO Shi-ji, LI Chun-li, ZHU Kai, et al. The preparation of high performance porous silicon powders by etching Al-Si alloy in acid solution for lithium ion battery[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2014, 20(1):1-4.
- [23] Rajabi M, Vahidi M, Simchi A, et al. Effect of rapid solidification on the microstructure and mechanical properties of hot-pressed Al-20Si-5Fe alloys[J]. *Materials Characterization*, 2009, 60(11):1370-1381.
- [24] Chang J Y, Kim G H, Moon I G, et al. Rare earth concentration in the primary Si crystal in rare earth added Al-21 wt.% Si alloy[J]. *Scripta Materialia*, 1998, 39(3):307-314.
- [25] Huang S, Parimi V S, Deng S, et al. Facile thermal and optical ignition of silicon nanoparticles and micron particles[J]. *Nano Letters*, 2017, 17(10):5925.
- [26] Trunov M A, Schoenitz M, Dreizin E L. Effect of polymorphic phase transformations in alumina layer on ignition of aluminum particles [J]. *Combustion Theory and Modelling*, 2006, 10(4):603-623.
- [27] 刘洋, 焦清介, 闫石, 等. 微米铝粉氧化铝壳增强及其抗氧化性能[J]. 含能材料, 2018, 26(8):664-670.
LIU Yang, JIAO Qing-jie, YAN Shi, et al. Alumina shell enhancement of micron-sized aluminum powder and its anti-oxidized properties [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2018, 26(8):664-670.

Preparation and Reaction Characteristics of Spherical Al-Si Alloy Fuel

YAN Shi¹, PAN Bing¹, YUAN Qing-qing¹, WANG Jia-peng², JIAO Qing-jie¹, DU Feng-zhen³

(1. State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China; 2. Liaoyang Military Representative Office of Army Equipment Department, Shenyang 111000, China; 3. Tangshan Weihao Magnesium Powder Co., Ltd, Tangshan 064406, China)

Abstract: To satisfy the application of new type of metal alloy fuels in propellants and explosives, the spherical Al-Si alloy fuels with Si mass fraction of 12% and 20% were prepared by high-speed centrifugal atomization with absent-oxygen atmosphere. SEM, XRD, metallographic analysis were taken to study the structures and the constitutions of the alloys. Oxygen bomb calorimeter and TG-DSC were used to investigate the heat of combustion and thermal oxidation characteristics of the fuels. The morphologies and components of Al-20Si thermal oxidation products were tested in situ at 550, 620, 1000 °C and 1200 °C. Results show that the Al-Si particles are typical spherical, and core-shell structures. The shell is mainly formed from primary silicon and its particle size increases with an increased in the particle size of the alloy fuel. The cores is a three-dimensional structure of reticulated Si skeleton. The heat of combustion of Al-12Si is 29.285 kJ·g⁻¹, and the mass of thermal oxidation reaction to 1200 °C is 51.17%. The heat of combustion of Al-20Si is 29.039 kJ·g⁻¹, and the mass of thermal oxidation reaction to 1200 °C is 43.33%.

Key words: Al-Si alloy fuel; high speed centrifugal atomization; core-shell structure; thermal oxidation reaction mechanism

CLC number: TJ55

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2019258

(责编:王艳秀)