

文章编号: 1006-9941(2023)08-0743-10

球形 Al-25W 合金燃料粉末的氧化行为与能量性能

胡敖博, 蔡水洲, 邹辉

(华中科技大学材料科学与工程学院材料成型与模具技术国家重点实验室, 湖北 武汉 430074)

摘要: 为了获得热氧化与能量释放性能优异的新型合金燃料, 采用铝热还原与超高温气雾化结合的方法, 制备了球形铝钨合金燃料粉末(Al-25W), 对其物相结构、氧化行为及能量性能进行了研究。结果表明, 球形 Al-25W 合金粉末颗粒内部的亚稳态 Al/W 合金相均匀分布在单质 Al 基体中, 且通过稳定化处理亚稳态 Al/W 合金相转变为 Al₁₂W 相, 并对外释放能量。球形 Al-25W 合金粉末具有比单质 Al 粉更高的氧化放热量与氧化增重, 能在 1400 °C 空气中完全氧化, 且 W 原子全部氧化为 WO₃ 并以气态形式挥发, 残留氧化产物仅为 Al₂O₃。球形 Al-25W 合金粉末的实测体积燃烧焓超过单质 Al 粉的理论体积燃烧焓(83000 J·cm⁻³), 可达(83132.1±608.5) J·cm⁻³, 且剧烈燃烧时生成气态燃烧产物 WO₃。

关键词: Al-25W 合金粉末; 铝热还原; 超高温气雾化; Al/W 合金相; 氧化行为; 能量性能

中图分类号: TJ55; V311

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2022294

0 引言

金属燃料具有燃烧热值高、原料丰富等优点, 已广泛应用于固体推进剂等含能体系中, 不仅可以显著提升含能配方的能量密度, 改善其燃烧行为, 还能提高固体推进剂的能量比冲, 增强发动机的燃烧稳定性^[1-6]。金属燃料的有关研究包括铝(Al)粉^[7]、硼粉^[8-10]、镁粉^[11-12]与铝基合金粉末, 比如 Al-Li^[13], Al-Mg^[14], Al-Ti^[15], Al-Zr^[16]。铝粉价格低廉、燃烧焓高、安全性好, 但存在点火温度高, 点火延迟时间长, 燃烧不完全的弊端, 微米级铝粉还具有产物易团聚, 两相流损失大的缺点^[17-19]。铝基合金燃料因为添加了 Li、Mg、Zr 等合金元素, 燃料粉末的点火温度有效降低, 点火延迟时间缩短, 氧化程度增加, 能量释放效率得以提升^[14, 16, 20-23]。例如, Li 的添加大幅提升了燃料粉末的

热氧化活性与氧化放热量^[23], Mg 可以显著降低燃料粉末的氧化温度, 提升完全氧化程度^[14], Zr 不仅增加燃料粉末的密度, 与 Al 合金化后形成的 ZrAl₃ 合金相具有定温集中氧化特性, 使燃料粉末完全氧化^[16]。

钨(W)是一种常见的稀有金属, 具有很高的熔点(3410 °C)与密度(19.35 g·cm⁻³), 在含能材料领域已有一定的应用^[24-33]。例如, 钨颗粒可与高氯酸钾、铬酸钡、硅藻土及其他添加剂组成钨型延迟组合物, 适用于制造高燃烧可靠性的微小点火延迟装置及烟火装置^[24-25]。将钨与铝进行合金化, 可以制备出钨/铝含能破片。含能破片在撞击目标后可以进行动能侵彻, 并引发释能反应, 产生燃烧、爆炸等现象, 对目标内部进行破坏, 具有良好的综合毁伤效果^[26-28]。除此之外, 具有高密度、高强度特性的钨也可应用在 Al/W/PTFE (聚四氟乙烯, 简称 PTFE) 等活性反应材料中^[29-33], 钨颗粒的添加可以提升活性反应材料的密度与力学强度, 并影响其冲击敏感性、燃烧特性、反应能量与反应不完全性。

对于铝钨合金的研究主要集中在 Al/W 金属间化合物及其转变^[34-38], 包括亚稳 Al/W 合金相与稳态 Al/W 合金相之间、不同种类稳态 Al/W 合金相之间的转变。TONEJC^[34]使用双活塞淬火法制备出钨重量占比为 4.3%~11.7% 的铝钨合金, 并结合退火实验与 X 射

收稿日期: 2022-12-16; 修回日期: 2023-02-09

网络出版日期: 2023-02-16

基金项目: 国家自然科学基金资助(51871106)

作者简介: 胡敖博(1997-), 男, 博士生, 主要从事金属燃料研究。

e-mail: 2265708035@qq.com

通信联系人: 蔡水洲(1973-), 男, 教授, 主要从事金属燃料及其应用研究。e-mail: szcai@hust.edu.cn

邹辉(1972-), 女, 高级工程师, 主要从事金属燃料及其应用研究。

e-mail: zouhui@hust.edu.cn

引用本文: 胡敖博, 蔡水洲, 邹辉. 球形 Al-25W 合金燃料粉末的氧化行为与能量性能[J]. 含能材料, 2023, 31(8):743-752.

HU Ao-bo, CAI Shui-zhou, ZOU Hui. Oxidation Behavior and Energy Performance of the Spherical Al-25W Alloy Fuel Powder[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2023, 31(8):743-752.

线衍射法研究了亚稳态 Al/W 合金相及其转变。RAS-KOLENKO 等^[35]在 Al-W-N 三元体系的燃烧产物中检测到了新的 Al/W 非平衡相 Al_4W 、 Al_3W 、 Al_7W_3 和 Al_2W , 并对其进行研究。ZHANG 等^[38]通过原位脉冲电流处理制备了颗粒状铝化钨与钨增强的铝基复合材料, 并发现通过 Al 和 W 之间的原子扩散, 复合材料具有不同的微观结构。

由前述可知, 将铝钨合金用作金属燃料, 研究其氧化与燃烧性能的相关文献报道较少。将高密度的钨与铝进行合金化, 并将其制备为 Al-W 合金燃料粉末, 可有效提升燃料粉末的密度。在单位体积燃料粉末燃烧焓不降低的前提下, 将高密度的 Al-W 合金燃料粉末应用于固体推进剂中是提升固体推进剂密度比冲、改善其能量性能的有效手段。基于此, 本研究选择使用铝热还原法制备成分均匀的 Al-25W (质量百分比) 块体合金母材, 借助超高温气雾化设备批量制备球形 Al-25W 合金燃料粉末, 并对其物相结构, 氧化行为与能量性能进行了深入表征。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

单质 Al 具有很好的还原性, 可以与三氧化钨 (WO_3) 发生铝热反应。因此, 本研究采用铝热还原法制备成分均匀的 Al-25W (%) 合金块体母材。所用材料为铝块 (纯度大于 99.5%)、 WO_3 (分析纯)、氟化钨

(分析纯)、氟化钙 (分析纯)、氟化铝 (分析纯), 所有材料均在国药试剂购买。超高温气雾化设备是制备球形 Al-25W 合金燃料粉末所需的主要设备。

1.2 样品制备

铝热还原法制备 Al-25W 合金块体的工艺流程示意图如图 1 所示, 具体工艺步骤如下: ①在一坩埚中将 8.234 kg (按照制备得到 Al-25W 合金块体的重量为 10 kg 进行计算) 的铝片和同等质量的氟化钠、氟化铝和氟化钙三者混合物 (氟化钙的质量百分数为 5.0%, 氟化钠和氟化铝的摩尔比为 2.4:1) 熔化成熔融态, 加热温度约为 1100 °C, 由于密度不同将出现分层, 液态铝在下层, 熔融盐在上层; ②将 3.153 kg 的 WO_3 粉末压制为薄板状并完全置于铝液中, 等待 20~30 min, 液态铝将与 WO_3 发生铝热反应, 在 WO_3 薄板表面生成一层氧化铝; ③将 WO_3 薄板提高至氟化钠-氟化铝-氟化钙熔融盐层中, 经过 20~30 min, 使氧化铝层溶解于氟化钠-氟化铝-氟化钙熔融盐中; ④将 WO_3 薄板完全置于铝液层中旋转并进行充分搅拌, 经过 20~30 min, 使生成的 W 与 Al 分布均匀并形成合金, 同时 WO_3 薄板表面将生成新的氧化铝; ⑤重复前述步骤, 直至 WO_3 薄板消耗完; ⑥将合金熔液浇铸于预先准备好的模型中, 缓慢冷却成型, 制备得到成分均匀的 Al-25W 合金块体。

将铝热还原法制备的 Al-25W 合金块体在超高温气雾化设备中进行气雾化, 制备流程示意图如图 2 所示, 工艺条件如下: 雾化气体为纯氩气, 喷雾气体压力

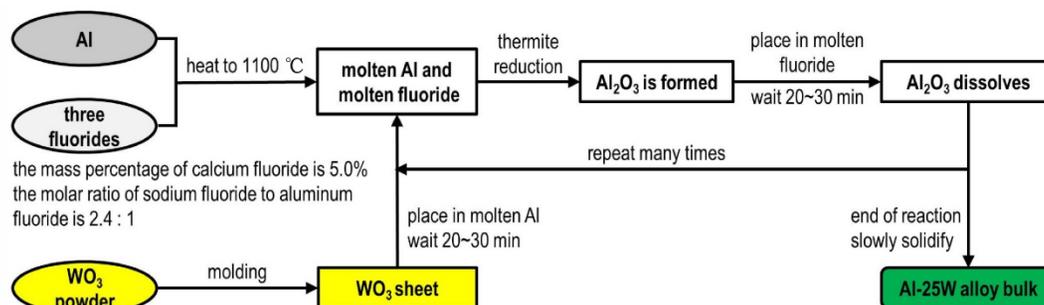


图 1 铝热还原法制备 Al-25W 合金块体的工艺流程示意图

Fig.1 Process flow diagram of the Al-25W alloy block prepared by aluminothermic reduction method

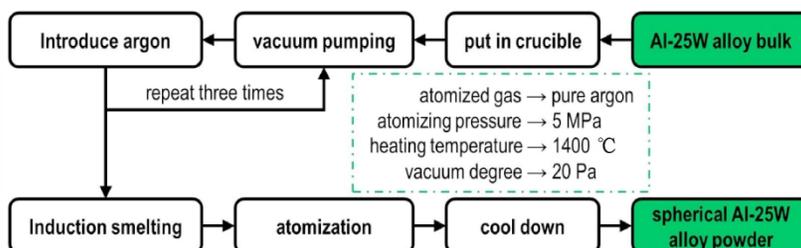


图 2 球形 Al-25W 合金粉末的制备工艺流程示意图

Fig.2 Process flow diagram of the preparation process of the spherical Al-25W alloy powder

为 5 MPa, 加热温度为 1400 °C, 真空度为 20 Pa。

Al-25W 合金粉末的稳定化处理在管式加热炉(合肥科晶材料技术有限公司, 型号 OTF-1200X)中进行。将球形 Al-25W 合金粉末置于加热管中, 抽真空, 在氩气保护下以 $20\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率将样品加热至 640 °C, 随炉冷却, 所得产物记为 Al-25W*合金粉末。使用高温箱式炉(合肥科晶材料技术有限公司, 型号 KSL-1500X-S)进行球形 Al-25W 合金粉末的氧化试验, 在厚度为 0.2 mm 的氧化铝陶瓷片上将球形 Al-25W 合金粉末铺一薄层, 置于炉膛内, 在空气中以 $20\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率将其分别加热至不同温度(分别为 750 °C, 1200 °C, 1300 °C 与 1400 °C), 获得对应的球形 Al-25W 合金粉末的氧化产物(分别标记为 750 °C 氧化产物, 1200 °C 氧化产物, 1300 °C 氧化产物与 1400 °C 氧化产物)。在弹筒内部支架上表面放置一块氧化铝陶瓷片, 原位收集球形 Al-25W 合金粉末的燃烧产物。

1.3 试验

使用场发射扫描电子显微镜(SEM, Nova Nano SEM 450)表征不同样品的微观形态, 并进行不同产物的原位 SEM 观察。原位 SEM 观察是指将产物连带薄氧化铝陶瓷片一起直接置于 SEM 设备样品台上进行观察, 而非通过药匙将产物刮取收集、制样并观察, 可避免外

力对产物微观形貌的影响, 完全保留其原始状态。将合适的样品包埋在丙烯酸树脂中, 研磨并抛光, 使用背散射电子成像观察颗粒横截面的物相分布, 使用能量色散谱仪(EDS)测量颗粒横截面上的元素分布。使用具有 Cu K α 辐射(波长 $\lambda = 1.54056\text{ \AA}$)的 X 射线衍射仪(XRD, X'Pert PRO, PANalytical B.V.)对不同样品进行物相组成分析, 衍射角范围为 $10^\circ\sim 90^\circ$ 。使用 X 射线荧光探针(WD-XRF, XRF-1800)分析球形 Al-25W 合金粉末的元素组分。使用 STA300 TG-DSC 设备进行热分析试验, 实验条件如下: 以 $20\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率在空气或氩气气氛中将样品从室温加热至预设温度, 气体流量为 $200\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。使用微机自动氧弹式量热仪(鹤壁市科达仪器仪表公司, 型号 ZDHW-8Z)在室温和气压为 3 MPa 的纯氧气中测量球形 Al-25W 与 Al-25W*合金粉末的燃烧焓, 每次测试样品重约 0.2 g。使用高精度密度测量仪(Dahometer, DH-600)测量 Al-25W 合金块体的密度, 测量 3 次并取平均值。使用重约 1.0 g 的样品进行氧弹实验, 研究球形 Al-25W 合金粉末的剧烈燃烧行为。

2 结果与讨论

2.1 球形 Al-25W 合金粉末的物相结构及其转变

图 3a 与图 3b 为球形 Al-25W 合金粉末的 SEM 照

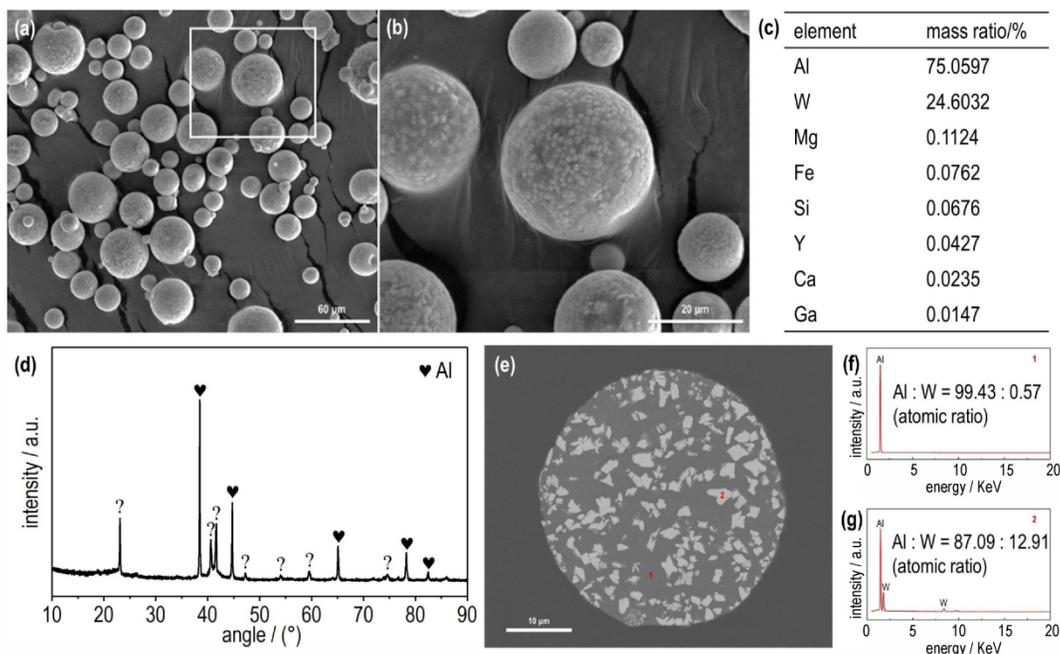


图 3 球形 Al-25W 合金粉末的表征: (a) 与 (b) 为 SEM 照片 ((b) 为 (a) 中框选区域的放大), (c) 为所含元素的质量百分比, (d) 为 XRD 图谱, (e) 为单颗粒剖面 SEM 照片, (f) 与 (g) 分别为 (e) 中两个位置的 EDS 图谱

Fig. 3 Characterization of the spherical Al-25W alloy powder: SEM photographs (a, b) (Where, (b) is the magnification of the area selected in (a)), the mass percentage of the elements contained (c), the XRD pattern (d), the SEM photograph of the single particle cross section (e), the EDS spectra (f, g) of the two positions in (e), respectively

片。可以看出,超高温气雾化法制备的球形 Al-25W 合金粉末颗粒呈高度球形,没有明显的团聚,在颗粒外表面明显分布有不同的物相。图 3c 显示了球形 Al-25W 合金粉末所含元素的质量百分比,球形 Al-25W 合金粉末中含有一定量的杂质元素,它们可能源于使用的原材料,但含量很低,不足以形成大量杂质相。图 3d 为球形 Al-25W 合金粉末的 XRD 图谱。除了与单质 Al 相匹配的衍射峰外,球形 Al-25W 合金粉末的 XRD 图谱中还存在一些与 Al/W 二元相图^[35]中三种室温下的稳态 Al/W 金属间化合物相($Al_{12}W$ 、 Al_3W 与 Al_4W)均不能匹配的衍射峰(标记为?)。推测这是因为超高温气雾化过程中冷却速度过快,导致 W 原子与部分 Al 原子来不及根据 $Al_{12}W$ 、 Al_3W 或 Al_4W 的晶体结构进行排布,进而在球形 Al-25W 合金粉末中形成亚稳态 Al/W 金属间化合物。图 3e 为球形 Al-25W 合金粉末的单颗粒剖面 SEM 照片,图 3f 与图 3g 分别为图 3e 中两个位置的 EDS 图谱。由图 3e 可知,球形 Al-25W 合金粉末颗粒内部深色基体上均匀地分布着大量浅白色物相,结合图 3f 可知,深色基体为单质 Al 相,浅白色物相为一种 Al/W 合金相,但该合金相中 Al 与 W 的原子比(87.09:12.91)与 $Al_{12}W$ 、 Al_3W 或 Al_4W 均差异较大,这与图 3d 中 XRD 图谱上存

在无法匹配的衍射峰一致。此外,部分浅白色 Al/W 合金相分布在颗粒表面,这正是图 3b 中球形 Al-25W 合金粉末颗粒的表面较为粗糙、分布着不同物相的原因。

图 4a 与图 4b 为 Al-25W*合金粉末的 SEM 照片。稳定化处理后粉末颗粒的微观形貌发生了明显变化,外表面更加粗糙,且存在明显凸起。图 4c 为 Al-25W*合金粉末的 XRD 图谱。Al-25W*合金粉末的物相组成为 $Al_{12}W$ 相与单质 Al 相,且 $Al_{12}W$ 相的衍射峰强度更高,表明其含量较多。这种物相组成情况符合 Al/W 二元合金相图^[35]规律,即室温下 W 含量为 25% 的 Al-25W 合金由较多 $Al_{12}W$ 相与较少单质 Al 相组成。这说明通过稳定化处理,超高温气雾化法制备的球形 Al-25W 合金粉末中含有的 Al/W 合金相发生了转变,W 原子与相应的 Al 原子在稳定化处理过程中移动并重新排列,形成 $Al_{12}W$ 相。图 4d 为 Al-25W*合金粉末的单颗粒剖面 SEM 照片,图 4e 与图 4f 分别为图 4d 中两个位置的 EDS 图谱。由图 4d 可知,稳定化处理后合金粉末单颗粒内部的物相结构发生了明显变化,Al-25W*合金粉末颗粒内部存在较多浅白色物相,并均匀镶嵌于深色基体中。相较于球形 Al-25W 合金粉末,Al-25W*合金粉末颗粒外表面存在更多的浅白色

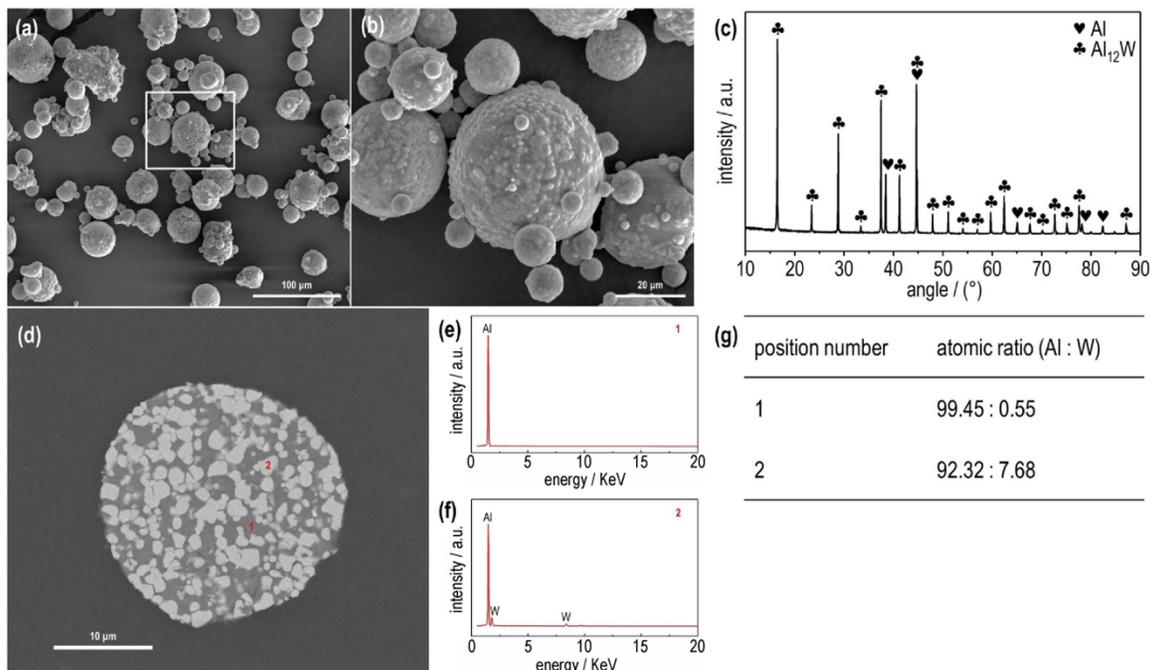


图 4 Al-25W*合金粉末的表征:(a)与(b)为 SEM 照片((b)为(a)中框选区域的放大),(c)为 XRD 图谱,(d)为单颗粒剖面 SEM 照片,(e)与(f)分别为(d)中两个位置的 EDS 图谱,(g)为 EDS 点扫描结果

Fig.4 Characterization of the Al-25W* alloy powder: the SEM photographs(a, b) (where, (b) is the magnification of the area selected in (a)), the XRD pattern(c), the SEM photograph of the single particle cross section(d), the EDS spectra (e, f) of the two positions in (d), respectively, the EDS point scanning results(g)

物相,这对应于图 4b 中颗粒外表面的更明显凸起。图 4g 为 EDS 点扫描结果,浅白色物相中 Al 与 W 的原子百分占比分别为 92.32% 与 7.68%,与 Al_{12}W 中 Al 原子和 W 原子的计量比非常接近,表明该浅白色物相为 Al_{12}W ,而深色基体基本由 Al 原子组成,几乎不含 W 原子,说明其为单质 Al 相,这与图 4c 一致。

图 5 为氩气环境下 Al-25W 合金粉末与 Al-25W* 合金粉末的 DSC 曲线。通过两条 DSC 曲线对比可知,在氩气中随着温度升高,Al-25W 合金粉末会对外释放能量,该释能行为发生在 588.1 °C 附近,而稳定化处理后的 Al-25W* 合金粉末则没有出现类似的释能行为。结合稳定化处理前后颗粒物相结构的变化,说明采用超高温气雾化法批量制备的球形 Al-25W 合金燃料粉末,呈现出单质 Al 基体中均匀镶嵌着大量亚稳态 Al/W 合金相的独特物相结构。与稳态 Al_{12}W 相比,Al-25W 合金粉末中含有的亚稳态 Al/W 合金相处于较高能量水平。在环境达到一定温度时,亚稳态 Al/W 合金相会转变为稳态 Al_{12}W 相,自然伴随着向外释放能量的行为。

2.2 球形 Al-25W 合金粉末的氧化行为

球形 Al-25W 合金粉末在空气中的 DSC-TG 曲线如图 6 所示。DSC 曲线在 657.9 °C 附近有 1 个吸热峰,这是球形 Al-25W 合金粉末中所含单质 Al 相吸热熔化的结果(单质 Al 的熔点为 660 °C)。在 726.9 °C 还存在 1 个较小的吸热峰,这与不同 Al/W 金属间化合物之间的转变有关。随着温度进一步升高至约 900 °C,球形 Al-25W 合金粉末开始发生剧烈的氧化反应,DSC 曲线上出现 1 个明显的氧化放热峰,峰温为 1106.4 °C,此时氧化放热最剧烈,该氧化放热峰对应的放热量为 $9126.6 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ 。与之对应,此阶段的 TG 曲线也出现了快速增重,亦表明球形 Al-25W 合金粉末

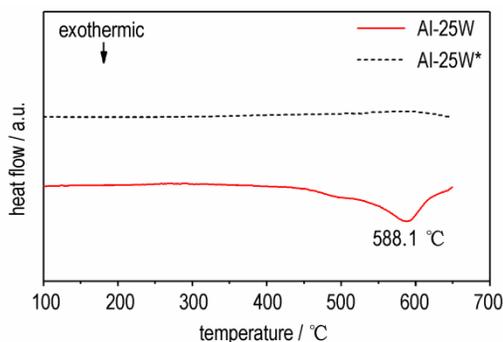


图 5 Al-25W 与 Al-25W* 合金粉末的 DSC 曲线(氩气)
Fig.5 DSC curves of the Al-25W and Al-25W* alloy powders (argon)

发生剧烈的氧化。之后,TG 曲线的增重速率明显变缓,直到达到最大增重百分比 57.6%。显然,与单质 Al 粉的氧化放热行为相比(无明显氧化放热,且 1300 °C 时氧化增重不足 18%^[23]),球形 Al-25W 合金粉末的氧化放热量与氧化增重更大,氧化性能明显更优异。

将球形 Al-25W 合金粉末置于管式加热炉中,在空气气氛下加热到 750 °C 进行热处理,产物的 SEM 照片如图 7a 与图 7b 所示。此时粉末颗粒相互粘连,因为热处理温度已超过单质 Al 的熔点 660 °C。更重要的是,粉末颗粒的微观形貌发生了明显的变化,颗粒中含有大量薄片状物质。图 7c 为 Al-25W 合金粉末 750 °C 热处理产物的 XRD 图谱。球形 Al-25W 合金粉末的 750 °C 热处理产物由单质 Al 与 Al_5W 两种物相组成,这解释了图 6 中 DSC 曲线上 726.9 °C 附近吸热峰出现的原因,即在 726.9 °C 附近合金粉末颗粒中的 Al_{12}W 相会吸热分解为单质 Al 相与 Al_5W 相。这种不同种类 Al/W 金属间化合物相之间的转变与 Al/W 二元合金相图^[35]中呈现的物相转变规律一致。图 7d 为 Al-25W 合金粉末 750 °C 热处理产物的单颗粒剖面 SEM 照片,图 7e 与图 7f 分别为图 7d 中两个位置的 EDS 图谱。由图 7d 可知,此时合金粉末单颗粒内部存在许多浅白色薄片状物相,并均匀分布在深色基体中。图 7g 为 EDS 点扫描结果,该浅白色薄片状物相中 Al 与 W 的原子百分占比分别为 83.50% 与 16.50%,与 Al_5W 中 Al 原子和 W 原子的计量比非常接近。结合图 7c 的结果,确定该薄片状浅白色物相为 Al_5W ,而深色基体为单质 Al 相。Al-25W 合金粉末 750 °C 热处理产物颗粒呈现出大量薄片状 Al_5W 相镶嵌于单质 Al 基体中的物相结构。

图 8 与图 9 分别为空气中球形 Al-25W 合金粉末不同温度下氧化产物的 XRD 图谱与原位 SEM 照片。由图 8 可知,1200 °C 氧化产物由较多的 Al_2O_3 、少量的

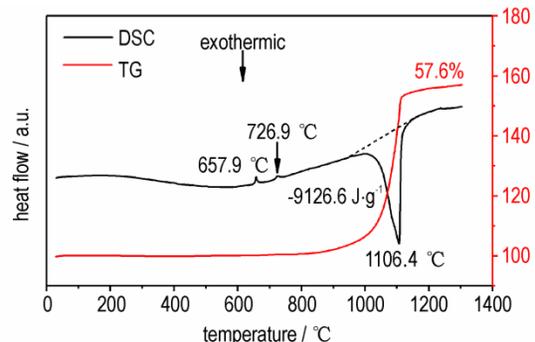


图 6 球形 Al-25W 合金粉末的 DSC-TG 曲线(空气)
Fig.6 DSC and TG curves of the spherical Al-25W alloy powder (air)

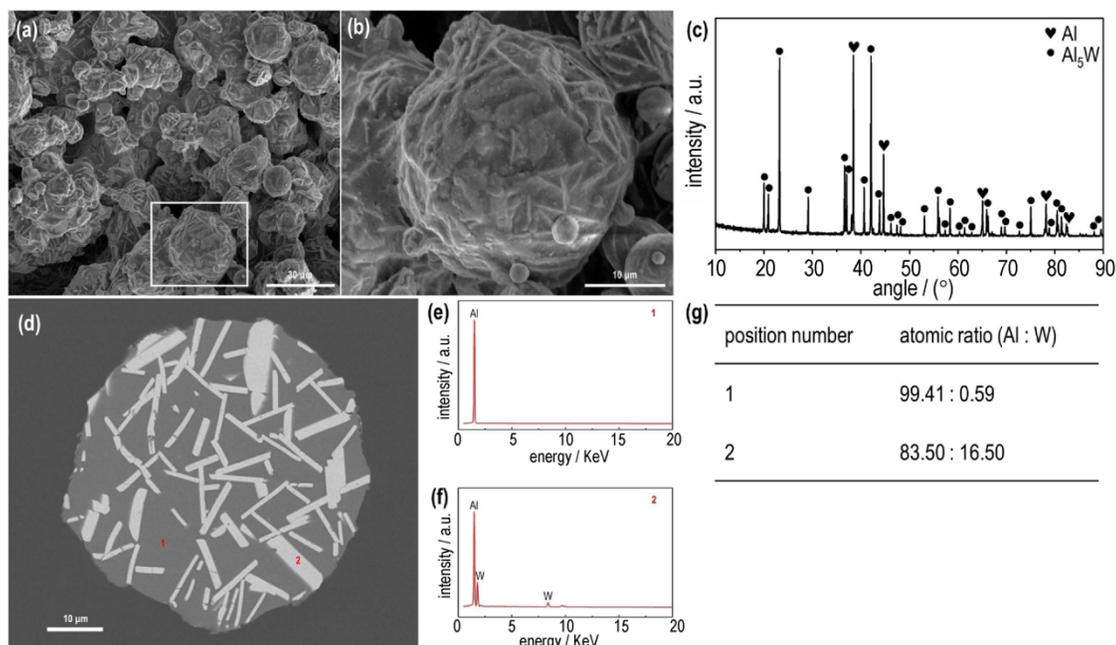


图7 Al-25W合金粉末750 °C热处理产物的表征:(a)与(b)为SEM照片((b)为(a)中框选区域的放大),(c)为XRD图谱,(d)为单颗粒剖面SEM照片,(e)与(f)分别为(d)中两个位置的EDS图谱,(g)为EDS点扫描结果

Fig.7 Characterization of the 750 °C heat-treated product of the Al-25W alloy powder: the SEM photographs(a,b) (where, (b) is the magnification of the area selected in (a)), the XRD pattern(c), the SEM photograph of the single particle cross section (d), the EDS spectra (e,f) of the two positions in (d), respectively, the EDS point scanning results(g)

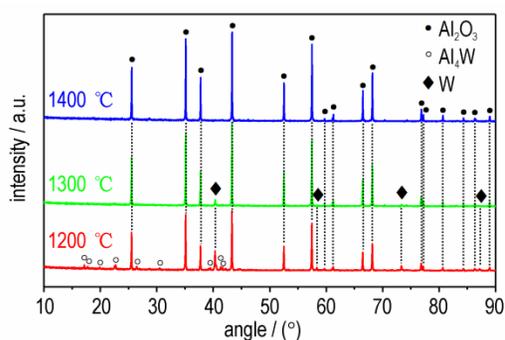


图8 球形Al-25W合金粉末不同温度氧化产物的XRD图谱

Fig.8 XRD patterns of the oxidation products of the spherical Al-25W alloy powder at different temperatures

Al₄W与单质W组成,而1300 °C氧化产物中仅剩Al₂O₃和少量单质W,1400 °C氧化产物则全部由Al₂O₃组成,没有检测到含W元素的物相。这说明随着温度的升高,Al-25W合金粉末的氧化程度逐渐增加。温度达到1200 °C时Al-25W合金粉末中大量单质Al已全部氧化,Al₅W部分氧化,残留少量Al₄W与单质W暂未氧化。温度升至1300 °C,所有Al原子均被氧化为Al₂O₃,未氧化相仅为少量单质W。温度继续升至1400 °C,残留的未氧化单质W亦全部氧化为WO₃,并以气态形式挥发,所以在1400 °C氧化产

物中检测不到任何含W元素的物相。结合图9的原位SEM照片可以更清晰地看出,随着温度升高,Al-25W合金粉末的氧化程度逐渐增加,颗粒外表面的孔洞与沟壑变得更大、更多、更明显。尤其是1400 °C氧化产物中所有颗粒外表面均存在大量沟壑或明显的孔洞,并深入颗粒内部。考虑到图9均为原位SEM照片,结合图8中不同温度氧化产物物相组成的变化,可以判断这些孔洞沟壑与氧化产物WO₃以气态形式挥发有关。总的来说,与单质Al粉相比,球形Al-25W合金粉末具有更高的氧化放热量与氧化增重,且氧化完整性优异,能在1400 °C空气中完全氧化。

2.3 球形Al-25W合金粉末的能量性能

Al-25W与Al-25W*合金粉末在3 MPa纯氧气中的实测质量燃烧焓和体积燃烧焓如图10所示,表1给出了燃烧焓和密度的具体数据。其中密度和燃烧焓数据的误差是至少3次重复实验的统计误差。图11为Al-25W与Al-25W*合金粉末燃烧产物的XRD图谱。从图11可以看出,两种合金粉末在3 MPa纯氧气中均可完全燃烧。结合图10与表1可知,Al-25W合金粉末的实测质量燃烧焓略大于稳定化处理后的Al-25W*合金粉末,这与前述提及的在稳定化处理过程中,

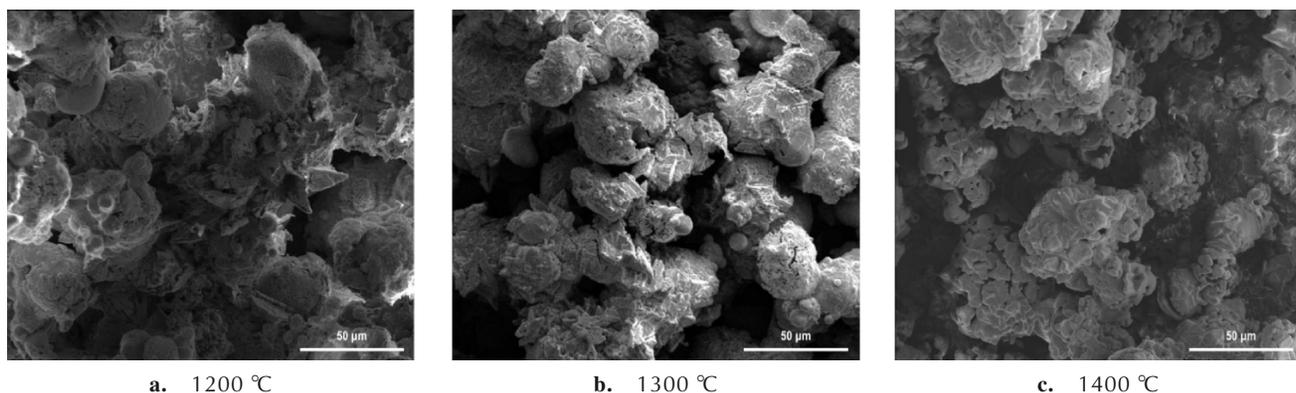


图9 球形 Al-25W 合金粉末不同温度氧化产物的原位 SEM 照片

Fig.9 In-situ SEM photographs of the oxidation products of the spherical Al-25W alloy powder at different temperatures

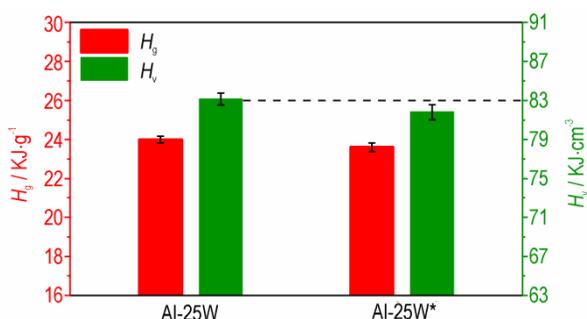
图10 Al-25W 与 Al-25W*合金粉末的质量燃烧焓 H_g 与体积燃烧焓 H_v (3 MPa 纯氧气)Fig.10 Mass combustion enthalpy (H_g) and volume combustion enthalpy (H_v) of the Al-25W and Al-25W * alloy powders (3 MPa pure oxygen)

表1 Al-25W 与 Al-25W*合金的密度与燃烧焓数据

Table 1 Combustion enthalpy and density data of the Al-25W and Al-25W * alloy

sample	$H_g / \text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$H_v / \text{J}\cdot\text{cm}^{-3}$
Al-25W	23992.0±175.6	3.465±0.002	83132.1±608.5
Al-25W*	23609.0±222.4		81805.2±770.6

Note: H_g is mass combustion enthalpy, ρ is density, H_v is volume combustion enthalpy.

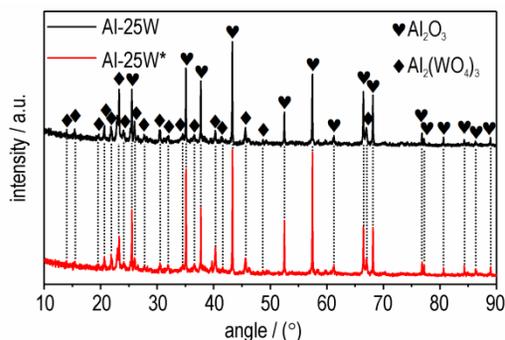


图11 Al-25W 与 Al-25W*合金粉末燃烧产物的 XRD 图谱

Fig.11 XRD patterns of the combustion products of the Al-25W and Al-25W * alloy powders

Al-25W 合金粉末内部含有的亚稳态 Al/W 合金相向稳态 Al_2W 发生转变并释放能量是一致的。值得一提的是,超高温气雾化法批量制备的球形 Al-25W 合金燃料粉末的实测体积燃烧焓(实测质量燃烧焓乘以实测密度后计算得出)高达 $(83132.1 \pm 608.5) \text{J}\cdot\text{cm}^{-3}$,该数值不仅明显大于 3 MPa 纯氧气中单质 Al 粉的实测体积燃烧焓 $(79350 \pm 740) \text{J}\cdot\text{cm}^{-3}$ [16],更超出了单质 Al 粉的理论体积燃烧焓 $(83000 \text{J}\cdot\text{cm}^{-3})$ 。可见,球形 Al-25W 合金燃料具有优异的能量释放性能。

此外,研究了球形 Al-25W 合金粉末在 3 MPa 纯氧气中的燃烧行为。图 12a 与图 12b 分别为燃烧前后弹筒内部支架的照片。通过前后对比可知,球形 Al-25W 合金粉末剧烈燃烧后氧弹内部支架上表面出现明显的黄色粉末状产物。图 12c 与图 12d 分别为该产物的 XRD 图谱与原位 SEM 照片。结果表明,该黄色粉末状产物全部由 WO_3 组成,原位 SEM 照片中大量球形颗粒,且多数颗粒尺寸不足 $1 \mu\text{m}$,证明这些颗粒是由气态 WO_3 直接冷凝形成的。这是因为 Al-25W 合金粉末在弹筒内部剧烈燃烧时温度很高,使本应生成的 $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ 分解为 Al_2O_3 与 WO_3 ,且 WO_3 以气态形式挥发,进而在氧弹内部支架上表面遇冷凝结并形成黄色粉末状产物。为了进一步证实以上推论,将 Al-25W 合金粉末的燃烧产物在高温箱式炉中加热至 $1400 \text{ }^\circ\text{C}$,对应产物的 XRD 图谱如图 12e 所示。图 11 显示 Al-25W 合金粉末的燃烧产物由 Al_2O_3 与 $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ 组成,而图 12e 表明进行加热后的产物仅由 Al_2O_3 组成,证明 $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ 在高温下分解为 Al_2O_3 与 WO_3 ,且 WO_3 以气态形式挥发。需要注意的是,含有球形 Al-25W 合金燃料粉末的固体推进剂燃烧时,燃料粉末颗粒所处的环境温

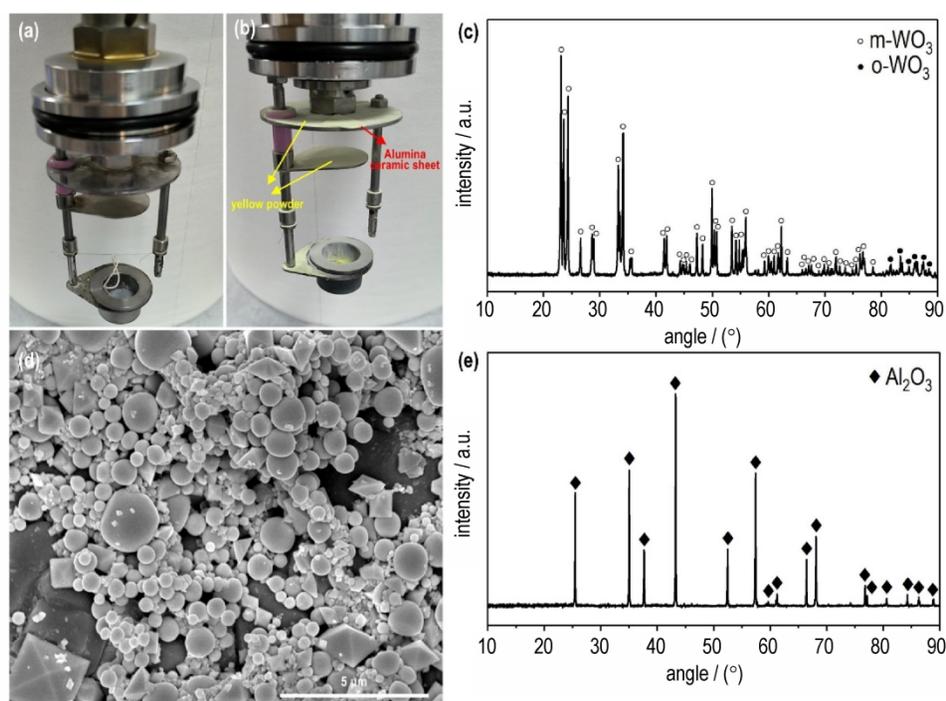


图 12 (a)与(b)分别为 Al-25W 合金粉末剧烈燃烧前后弹筒内部支架的照片,(c)与(d)分别为黄色粉末状产物的 XRD 图谱与原位 SEM 照片,(e)为 Al-25W 合金粉末燃烧产物 1400 °C 处理后产物的 XRD 图谱

Fig.12 The photos of the internal support of the cartridge before (a) and after (b) the violent combustion of the Al-25W alloy powder, respectively, the XRD pattern (c) and in-situ SEM photograph (d) of the yellow powder products, the XRD pattern of the product after 1400 °C treatment of the Al-25W alloy powder combustion product (e)

度远超 1400 °C, W 原子将转变为气态 WO₃, 而不是凝聚态产物, 这有助于降低固体推进剂的两相流损失, 提升密度比冲。

3 结论

使用铝热还原法与超高温气雾化法批量制备的球形 Al-25W 合金燃料粉末具有独特的物相结构, 亚稳态 Al/W 合金相均匀分布在纯 Al 基体中。通过稳定化处理, 亚稳态 Al/W 合金相转变为 Al₁₂W 相, 并对外释放能量。

相较于单质 Al 粉, 球形 Al-25W 合金燃料粉末具有更大的氧化放热量与氧化增重, 且表现出优异的热氧化活性与氧化完整性, 在空气中集中氧化放热, 1400 °C 完全氧化, 氧化产物仅剩 Al₂O₃, 所有 W 原子氧化为 WO₃ 并以气态形式挥发。

球形 Al-25W 合金燃料粉末的能量释放性能优异, 实测体积燃烧焓高达 (83132.1 ± 608.5) J · cm⁻³, 超过单质 Al 粉的理论体积燃烧焓 (83000 J · cm⁻³)。球形 Al-25W 合金燃料粉末剧烈燃烧时生成气态燃烧产物 WO₃, 这有利于降低固体推进剂的两相流损失、提升密度比冲。

参考文献:

- [1] 李伟, 包玺, 唐根, 等. 纳米铝粉在高性能固体推进剂中的应用[J]. 火炸药学报, 2011, 34(5): 67-70.
LI wei, BAO xi, TANG gen, et al. Application of nano aluminum powder in high energy solid propellant[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2011, 34(5): 67-70.
- [2] INGENITO A, BRUNO C. Using aluminum for space propulsion[J]. *Journal of Propulsion & Power*, 2012, 20(6): 1056-1063.
- [3] MAGGI F, DOSSI S, PARAVAN C, et al. Activated aluminum powders for space propulsion[J]. *Powder Technology*, 2015, 270: 46-52.
- [4] DONG H, ZHUMEI S. Study of the fast reaction characteristics of aluminized PETN explosive powders [J]. *Combustion and Flame*, 1996, 105(3): 428-430.
- [5] 于永志, 相升海, 李世鹏, 等. 铝粉含量对火箭发动机推力影响研究[J]. 兵器装备工程学报, 2016, 37(3): 35-38.
YU yong-zhi, XIANG sheng-hai, LI shi-peng, et al. Study on influence of aluminum powder content on rocket motor thrust [J]. *Journal of Ordnance Equipment Engineering*, 2016, 37(3): 35-38.
- [6] ISMAIL A M, OSBORNE B, WELCH C S. The potential of aluminium metal powder as a fuel for space propulsion systems [J]. *Journal of the British Interplanetary Society*, 2012, 65(2): 61.
- [7] CHONG F, SHUFEN L. Experimental research of the effects of superfine aluminum powders on the combustion characteristics of NEPE propellants[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*

- tics, 2002, 27(1): 34-38.
- [8] SONG Q, CAO W, WEI X, et al. Laser ignition and combustion characteristics of micro- and nano-sized boron under different atmospheres and pressures [J]. *Combustion and Flame*, 2021, 230: 111420.
- [9] CHINTERSINGH K L, SCHOENITZ M, DREIZIN E L. Oxidation kinetics and combustion of boron particles with modified surface [J]. *Combustion and Flame*, 2016, 173: 288-295.
- [10] YANG W, AO W, ZHOU J, et al. Impacts of particle size and pressure on reactivity of boron oxidation [J]. *Journal of Propulsion and Power*, 2013, 29(5): 1207-1213.
- [11] ZOU M S, YANG R J, GUO X Y, et al. The preparation of Mg-based hydro-reactive materials and their reactive properties in seawater [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36(11): 6478-6483.
- [12] 韩志江, 周俊虎, 杨卫娟, 等. 镁在水蒸气中着火特性和模型分析 [J]. 浙江大学学报(工学版), 2013, 47(2): 267-272.
- HAN zhi-jiang, ZHOU jun-hu, YANG wei-juan, et al. Experimental and model study on ignition of magnesium in steam [J]. *Journal of Zhejiang University (Engineering Edition)*, 2013, 47(2): 267-272.
- [13] TERRY B C, GUNDUZ I E, PFEIL M A, et al. A mechanism for shattering microexplosions and dispersive boiling phenomena in aluminum-lithium alloy based solid propellant [J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2017, 36(2): 2309-2316.
- [14] ZOU H, LI L, CAI S. Effect of magnesium-rich phase on oxidation properties of atomized aluminum-magnesium powders [J]. *Journal of Propulsion and Power*, 2016, 32(1): 32-37.
- [15] SHOSHIN Y L, DREIZIN E L. Particle combustion rates for mechanically alloyed Al-Ti and aluminum powders burning in air [J]. *Combustion & Flame*, 2006, 145(4): 714-722.
- [16] HU A, ZOU H, SHI W, et al. Preparation, microstructure and thermal property of ZrAl₃/Al composite fuels [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2019, 44(11): 1454-1465.
- [17] FENG Y, XIA Z, HUANG L, et al. Experimental investigation on the combustion characteristics of aluminum in air [J]. *Acta Astronautica*, 2016, 129: 1-7.
- [18] HASANI S, PANJEPOUR M, SHAMANIAN M. The oxidation mechanism of pure aluminum powder particles [J]. *Oxidation of Metals*, 2012, 78(3-4): 179-195.
- [19] TRUNOV M A, SCHOENITZ M, DREIZIN E L. Effect of polymorphic phase transformations in alumina layer on ignition of aluminium particles [J]. *Combustion Theory and Modelling*, 2006, 10(4): 603-623.
- [20] MOORE J T, TURNS S R, YETTER R A. Combustion of lithium-aluminum alloys [J]. *Combustion science and technology*, 2005, 177(4): 627-669.
- [21] ALY Y, SCHOENITZ M, DREIZIN E L. Ignition and combustion of mechanically alloyed Al-Mg powders with customized particle sizes [J]. *Combustion and Flame*, 2013, 160(4): 835-842.
- [22] ALY Y, DREIZIN E L. Ignition and combustion of Al-Mg alloy powders prepared by different techniques [J]. *Combustion and Flame*, 2015, 162(4): 1440-1447.
- [23] ZHANG D, ZOU H, CAI S. Effect of iron coating on thermal properties of aluminum-lithium alloy powder [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2017, 42(8): 953-959.
- [24] LU K T, YANG C C. Thermal analysis studies on the slow-propagation tungsten type delay composition system [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2010, 33(5): 403-410.
- [25] SHACHAR E, GANY A. Investigation of slow-propagation tungsten delay mixtures [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2010, 22(4): 207-211.
- [26] 刘晓俊, 任会兰, 宁建国. 不同配比 W/Zr 活性材料冲击反应实验研究 [J]. 材料工程, 2017, 45(4): 77-83.
- LIU Xiao-jun, REN Hui-lan, NING Jian-guo. Experimental study on impact reaction of W/Zr reactive materials with different proportions [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2017, 45(4): 77-83.
- [27] LUO P, WANG Z, JIANG C, et al. Experimental study on impact-initiated characters of W/Zr energetic fragments [J]. *Materials & Design*, 2015, 84: 72-78.
- [28] ZHANG X F, SHI A S, QIAO L, et al. Experimental study on impact-initiated characters of multifunctional energetic structural materials [J]. *Journal of Applied Physics*, 2013, 113(8): 083508.
- [29] ZHANG X, LIU J, LIU W, et al. Effects of Al and W particle size on combustion characteristics and dynamic response of W-PTFE-Al composites [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2018, 47(6): 1723-1728.
- [30] GE C, MAIMAITURESUN W, DONG Y, et al. A study on the mechanical properties and impact-induced initiation characteristics of brittle PTFE/Al/W reactive materials [J]. *Materials*, 2017, 10(5): 452.
- [31] ALYMOV M I, VADCHENKO S G, SAIKOV I V, et al. Shock-wave treatment of tungsten/fluoropolymer powder compositions [J]. *Inorganic Materials Applied Research*, 2017, 8(2): 340-343.
- [32] WANG L, LIU J, LI S, et al. Insensitive high-energy energetic structural material of tungsten-polytetrafluoroethylene-aluminum composites [J]. *Aip Advances*, 2015, 5(11): 169-174.
- [33] WANG L. Investigation on reaction energy, mechanical behavior and impact insensitivity of W-PTFE-Al composites with different W percentage [J]. *Materials & Design*, 2016, 92(5): 397-404.
- [34] TONEJC A. Phase transformations in Al-rich Al-W alloys rapidly quenched from the melt [J]. *Journal of Materials Science*, 1972, 7(11): 1292-1298.
- [35] RASKOLENKO L G, GERUL'SKII A Y. Compounds WAl₄, WAl₃, W₃Al₇, and WAl₂ and Al-W-N combustion products [J]. *Inorganic Materials*, 2008, 44(1): 30-39.
- [36] WANG C, LIANG S, JIANG Y. In-situ fabrication and characteristics of an Al₄W/Al₁₂W composite using infiltration method [J]. *Vacuum*, 2019, 160: 95-101.
- [37] ZHANG C, PENG L, JIE C, et al. Enhanced corrosion property of W-Al coatings fabricated on aluminum using surface alloying under high-current pulsed electron beam [J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2017, 723: 258-265.
- [38] ZHANG H, FENG P, AKHTAR F. Aluminium matrix tungsten aluminide and tungsten reinforced composites by solid-state diffusion mechanism [J]. *Scientific Reports*, 2017, 7(1): 12391.

Oxidation Behavior and Energy Performance of the Spherical Al-25W Alloy Fuel Powder

HU Ao-bo, CAI Shui-zhou, ZOU Hui

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

Abstract: In order to obtain a new type of alloy fuel with excellent thermal oxidation and energy release performance, the spherical aluminum-tungsten alloy fuel powder (Al-25W) was prepared by the combination of aluminothermic reduction and ultra-high temperature gas atomization. The phase structure, oxidation behavior, and energy properties of the alloy powder were studied. The results show that the metastable Al/W alloy phase in the spherical Al-25W alloy powder particles is uniformly distributed in the pure Al matrix, and transform into the $Al_{12}W$ phase after the stabilization treatment, and the energy is released to the outside. The spherical Al-25W alloy powder has higher oxidation heat release and oxidation weight gain than pure Al powder. It can be completely oxidized in air at 1400 °C, with all W atoms oxidized to WO_3 and volatilized in the gaseous form. The residual oxidation product is only Al_2O_3 . The measured volumetric combustion enthalpy of the spherical Al-25W alloy powder is higher than that of pure Al powder ($83000 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-3}$) calculated theoretically, up to $(83132.1\pm 608.5) \text{ J}\cdot\text{cm}^{-3}$, and the gaseous combustion product WO_3 is generated during the violent combustion.

Key words: Al-25W alloy powder; aluminothermic reduction; ultra-high temperature gas atomization; Al/W alloy phase; oxidation behavior; energy performance

CLC number: TJ55;V311

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2022294

Grant support: National Natural Science Foundation of China(No. 51871106)

(责编:姜梅)