

文章编号: 1006-9941(2024)01-0020-11

Al-W 合金燃料的氧化过程及性能提升机理

胡敖博¹, 刘津阁², 赵超越¹, 陈鹏¹, 李鹏¹, 孙兴昀¹, 蔡水洲³

(1. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065; 2. 63863 部队, 吉林 白城 137000; 3. 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: 为阐明 Al-W 合金燃料氧化性能的提升机理, 结合铝热还原与超高温气雾化法制备 Al-20W 与 Al-30W 合金燃料, 并通过热重/差热分析、X 射线衍射仪、扫描电子显微镜/能量色散谱仪对其氧化过程进行研究。结果表明, Al-20W 与 Al-30W 合金燃料均含有亚稳态 Al/W 合金相, 随温度升高 Al/W 合金相的种类与形态发生转变。2 种合金燃料具有优于单质 Al 燃料的氧化性能, 分别在 1300 °C 与 1500 °C 完全氧化, 氧化产物 WO_3 全部挥发。W 的存在提升了 Al-W 合金燃料的氧化性能, 机理为 WO_3 的挥发提供 O_2 扩散进入颗粒内部的通道; WO_3 作为“氧运输船”向单质 Al 传输 O, 促进单质 Al 的氧化; WO_3 发生进一步的化学反应, 最终以气态形式挥发, 促进含 W 相的氧化。

关键词: 金属材料; Al-W 合金燃料; Al/W 合金相; 氧化过程; 提升机理

中图分类号: TJ55; V311+.3

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2023204

0 引言

金属燃料是一种不同于常规化石燃料的特殊燃料, 具有能量密度高、原料丰富等优点, 已广泛应用于火炸药中, 并发挥着不可或缺的作用。金属燃料可以显著提升固体推进剂与炸药等含能配方的能量密度与爆热, 还能改善其燃烧行为, 增强发动机的燃烧稳定性^[1-7]。单质金属燃料的性质基本不变, 虽然通过改变其粒径与形貌可以在一定程度上优化某些性能^[8-12], 但可调整的范围有限, 难以从根本上解决问题。例如, 应用最广泛的单质铝燃料价格低廉、燃烧焓高、安全性好, 但也存在点火温度高, 点火延迟时间长, 燃烧不完全等缺点^[13-18]。而合金的性质可以根据需求不同进行调节, 且合金燃料的综合性能通常也优于单质金属燃料, 这使合金燃料有着更可观的应用前景^[19]。基于

此, 国内外相关学者及研究人员着重从这一角度出发, 通过合金化的手段^[20-22]来设计并研制性能更优异的金属燃料, 尤其是铝基合金燃料。当前, 关于铝基合金燃料的研究集中在 Al-Li^[23], Al-Mg^[24], Al-Ti^[25], Al-Zr^[26]等上, 不同合金元素的加入均在一定程度上改善了金属燃料的某些性能, 例如, Li 元素可以大幅提升燃料的热氧化活性与氧化放热量^[27], Mg 的存在则降低了燃料的氧化温度, 改善了氧化完全性^[28]。

然而, 少有文献报道重点关注铝基合金燃料的性能提升机理, 尤其是含有合金元素的氧化产物与其他活性组分(例如单质 Al)的相互作用, 以及这些相互作用与铝基合金燃料氧化或燃烧行为的关联关系。已有研究发现, 相较于单质 Al 燃料, Al-25W 合金燃料的氧化温度更低、氧化放热量与增重更大、氧化完全性更高, 具有更优异的氧化性能^[29]。W 的电极电位(-1.05 eV)高于 Al(-1.663 eV), Al-W 合金燃料的热反应活性应低于单质 Al, 这与已有发现^[29]相悖。此外, 其他相关研究重点关注 Al-25W 合金燃料的表观氧化行为与能量性能, 忽略了其氧化过程及氧化性能提升机理^[29], 缺乏对 Al-W 合金燃料氧化性能提升机理的研究。

基于此, 本研究对 Al-20W 与 Al-30W 合金燃料(W 的质量占比分别为 20% 与 30%)进行了热重/差热

收稿日期: 2023-09-19; 修回日期: 2023-11-05

网络出版日期: 2023-11-27

基金项目: 国家自然科学基金(12202349)

作者简介: 胡敖博(1997-), 男, 助理研究员, 主要从事金属燃料研究。e-mail: huaobo204@163.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

引用本文: 胡敖博, 刘津阁, 赵超越, 等. Al-W 合金燃料的氧化过程及性能提升机理[J]. 含能材料, 2024, 32(1):20-30.

HU Ao-bo, LIU Jin-ge, ZHAO Chao-yue, et al. Oxidation Process and Performance Promotion Mechanism of the Al-W Alloy Fuel[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2024, 32(1):20-30.

热分析(TG/DTA)测试,表征了不同温度下合金燃料产物的物相组成与微观结构,并开展了 Al-20W 与 Al-30W 合金燃料的氧化过程研究,以剖析 W 及其氧化产物与其他活性金属组分及其氧化产物的相互作用,阐明 Al-W 合金燃料氧化性能的提升机理。本研究有利于推动具有优异性能金属燃料(例如铝基燃料、硼基燃料)的开发与研制。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

研究用原材料:铝片(纯度 99.99%); WO_3 ,氟化钠,氟化钙,氟化铝,均为分析纯,所有材料均购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

研究用仪器包含荷兰 FEI 公司制造的 Nova Nano SEM 450 型场发射扫描电子显微镜(SEM),荷兰帕兰科公司制造的 Empyrean X 射线衍射仪(XRD),铂金-埃尔默仪器(上海)有限公司制造的 Diamond TG/DTA 热重/差热综合热分析仪,日本日立高新技术科学株式会社制造的 STA300 同步热重/差示扫描量热分析仪(TG/DSC)与合肥科晶材料技术有限公司制造的高温箱式炉(型号 KSL-1500X-S)。

1.2 样品制备

将氟化钠、氟化钙与氟化铝混合(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),铝片与 WO_3 分别按照 3.4:1 与 2.1:1 的质量比,采用文献[29]中铝热还原法与超高温气雾化法相结合的方

法分别制备得到 2 种 Al-W 合金燃料,命名为 Al-20W 与 Al-30W。首先使用铝热还原法分别制备成分分布均匀的 Al-20W 与 Al-30W 合金块体母材,装置示意图如图 1 所示。使用如图 2 所示的超高温气雾化设备分别制备 Al-20W 与 Al-30W 合金燃料。

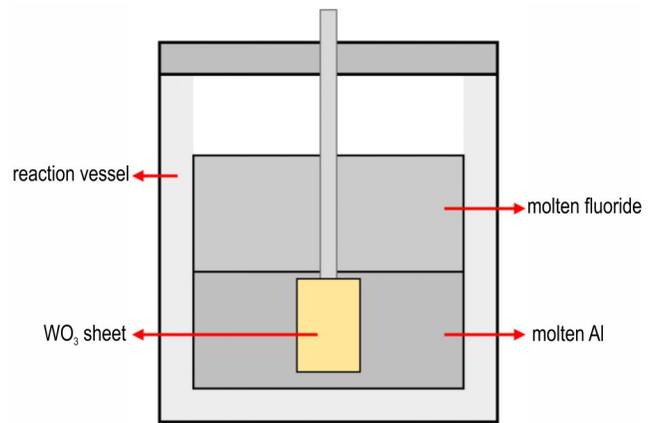


图 1 铝热还原法制备 Al-20W 与 Al-30W 合金块体的装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of preparation for the Al-20W and Al-30W alloy blocks by aluminum thermal reduction method

1.3 实验

材料性能表征:采用 SEM 对 Al-20W 与 Al-30W 合金燃料及氧化实验的产物进行微观形貌表征,其中氧化产物的微观形貌通过原位 SEM^[29]表征,单颗粒剖面的物相分布状态用背散射电子成像模式观察,并借助能量色散谱仪(EDS)在点扫描模式下测量元素组成。使用具有 $Cu K_{\alpha}$ 辐射(波长 $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$)的 XRD 对

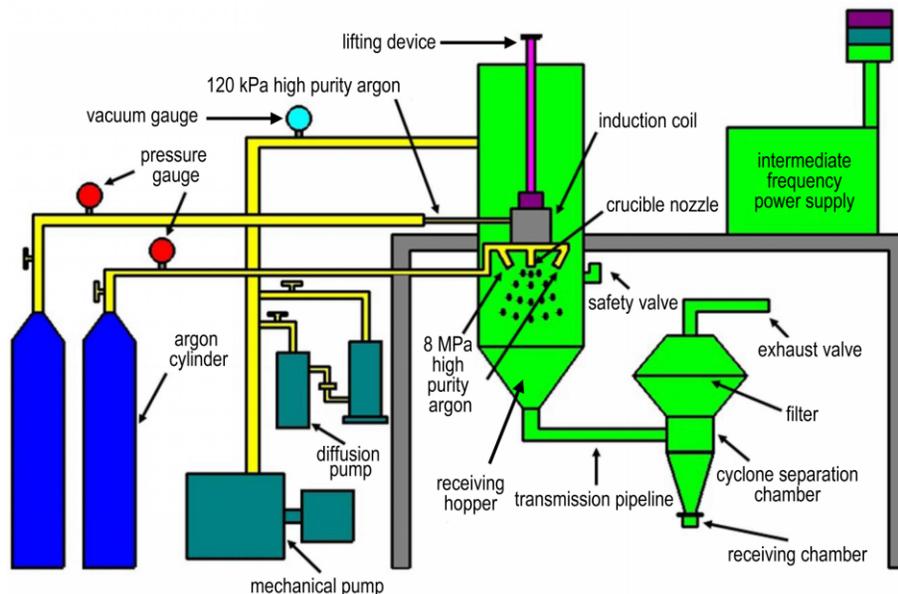


图 2 超高温气雾化设备示意图

Fig.2 Schematic diagram of the equipment for the ultra-high temperature gas atomization

Al-20W 与 Al-30W 合金燃料及氧化实验的产物进行物相组成鉴定, 衍射角范围为 $10^{\circ}\sim 90^{\circ}$, 扫描速度为 $10^{\circ}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

采用 TG/DTA 对 Al-20W 与 Al-30W 合金燃料进行热氧化性能研究, 测试参数为: 温度范围为室温至 1300°C , 加热速率为 $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 气氛为空气, 流速为 $200\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。使用 TG/DSC 对 Al-20W 与 Al-30W 合金燃料含有 Al/W 亚稳态合金相进行确定, 测试连续进行 2 次, 第一次测试结束后降温, 不取出样品, 立即进行第二次测试。测试参数如下: 温度范围为 200°C 至 650°C , 加热速率为 $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 气氛为氩气, 流速为 $200\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。使用 TG/DSC 对 WO_3 的挥发性进行确定, 测试参数如下: 温度范围为 200°C 至 1300°C , 加热速率为 $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 气氛为氩气, 流速为 $200\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

氧化试验: 利用高温箱式炉分别进行 Al-20W 与 Al-30W 合金燃料的氧化试验, 实验条件为: 加热速率为 $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 空气气氛, 加热结束后随炉冷却至室温。加热温度选择为 $650, 750, 900, 1100, 1300^{\circ}\text{C}$ 与 1500°C , 选择 650°C 是为了在熔化峰 (约 660°C) 之前进行热处理, 促使亚稳态 Al/W 合金相转变为稳态 Al_2W 相, 750°C 与 900°C 是基于 Al-20W 与 Al-30W 合金燃料的 DSC 曲线上存在的小

吸热峰的峰温 ($726, 728^{\circ}\text{C}$ 与 875°C) 选择的, 选择 $1100, 1300^{\circ}\text{C}$ 与 1500°C 则是为了同时对比 Al-20W 与 Al-30W 合金燃料在相同高温条件下的氧化完全性。

氧化产物的检测: 氧化实验结束后分别收集不同温度下产物并进行 XRD 测试与 SEM/EDS 表征, 其中氧化产物的微观形貌通过原位 SEM^[29] 表征。

2 结果与讨论

2.1 Al/W 合金相及其转变

为研究 Al-20W 与 Al-30W 合金燃料的微观形貌与物相结构, 对 Al-20W 与 Al-30W 合金燃料进行 SEM/EDS 测试, 结果如图 3 所示。由图 3a~3b 及图 3f~3g 可知, 通过超高温气雾化法制备的 Al-20W 与 Al-30W 合金燃料的球形度很高, 颗粒之间没有明显的团聚, 且表面较为粗糙, 而单质 Al 燃料颗粒表面光滑^[30-31], 这说明 Al-20W 与 Al-30W 合金燃料颗粒表面可能未被单质 Al 相完全覆盖。由图 3c 和图 3h 可见, Al-20W 与 Al-30W 合金燃料颗粒内部均呈现出大量浅白色物相均匀分布在深灰色基体中的物相结构, 部分浅白色物相位于颗粒外表面, 这解释了 Al-20W 与 Al-30W 合金燃料颗粒表面较为粗糙的原因。结合 EDS 点扫描数据 (图 3d~3e 与图 3h~3j) 可知, Al-20W

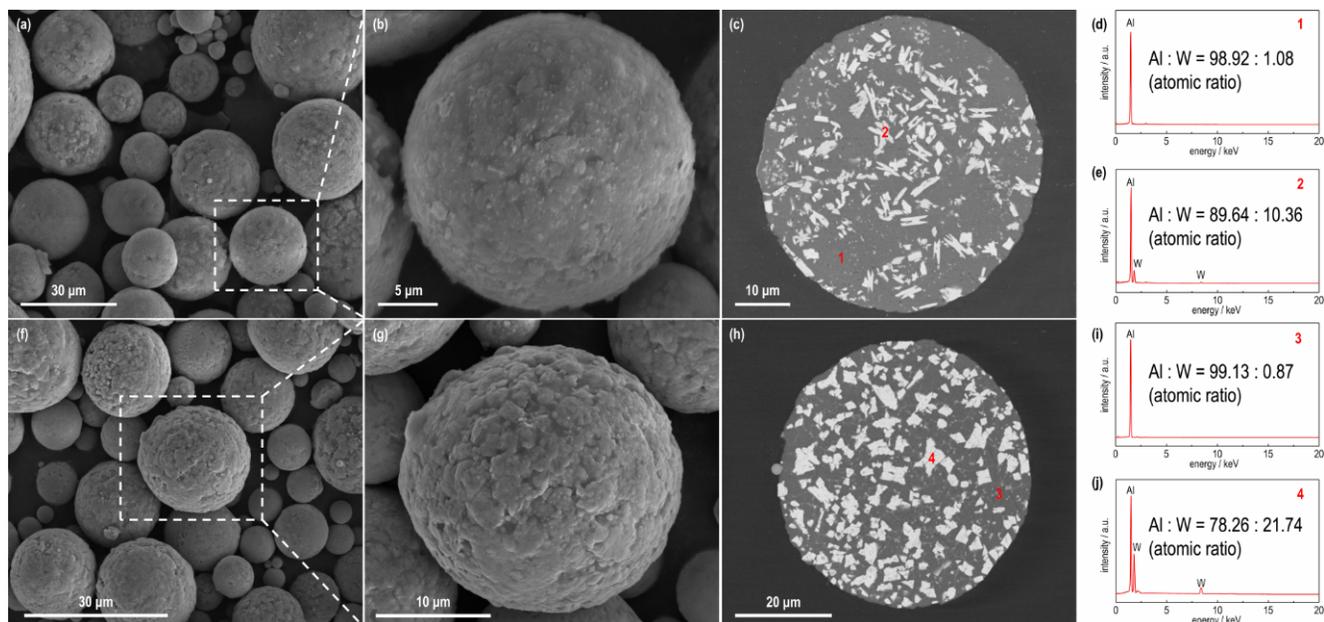


图 3 Al-20W 与 Al-30W 合金燃料的物相结构: (a~b) Al-20W 的 SEM 图, (c~e) Al-20W 单颗粒剖面的 SEM 图与 EDS 图谱, (f~g) Al-30W 的 SEM 图, (h~j) Al-30W 单颗粒剖面的 SEM 图与 EDS 图

Fig.3 Phase structure of the Al-20W and Al-30W alloy fuels: (a~b) SEM images of Al-20W, (c~e) SEM photograph and EDS spectra of single particle cross section of Al-20W, (f~g) SEM images of Al-30W, (h~j) SEM images and EDS spectra of single particle cross section of Al-30W

与 Al-30W 合金燃料内部深灰色基体为单质 Al 相,而浅白色物相预测可能为 Al/W 合金相。

对 Al-20W 与 Al-30W 合金燃料及 Al-20W 与 Al-30W 合金燃料氧化实验的 650 °C 产物进行 XRD 测试与单颗粒剖面的 SEM/EDS 分析,结果如图 4 所示。由图 4a 可知,2 种合金燃料的 XRD 图谱中除了与单质 Al 相匹配的衍射峰外,均存在一些与 Al_{12}W 、 Al_3W 和 Al_4W 相 (Al-W 二元相图中存在的三种室温稳态 Al/W 合金相^[32]) 不能匹配的衍射峰,且 Al-30W 合金燃料的这些衍射峰更强,这与图 3h 相比图 3c 中浅白色物相的占比更高一致。此外,Al-20W 与 Al-30W 合金燃料氧化实验的 650 °C 产物的 XRD 图谱 (图 4e) 表明其均由单质 Al 相和 Al_{12}W 相组成,且后者含有的 Al_{12}W 相占比更高,这符合 Al-W 二元相图^[32] 的规律,即室温下 W 的质量占比分别为 20% 与 30% 的 Al-20W 与 Al-30W 合金均由稳态相 (单质 Al 相和 Al_{12}W 相) 组成,且后者含有更多的 Al_{12}W 相。相较于 Al-20W 合金燃料自身,Al-20W 合金燃料氧化实验的 650 °C 产物颗粒内部存在的浅白色物相更多、更圆润、更均匀地镶嵌于深灰色基体中,而 Al-30W 合金燃料氧化实验的

650 °C 产物颗粒呈现出为浅白色物相为主体,少量深灰色物相夹杂其中的物相结构。EDS 点扫描结果 (图 4c~4d 和图 4g~4h) 表明,2 种浅白色物相的 Al 与 W 的原子百分比均与 Al_{12}W 相中 Al 原子和 W 原子的计量比非常接近,说明 2 种浅白色物相均为 Al_{12}W ,而 2 种深灰色物相全由 Al 原子组成,几乎不含 W 原子,说明其均为单质 Al 相,这与 XRD 结果 (图 4e) 一致。

为进一步确认 Al-20W 与 Al-30W 合金燃料含有的 Al/W 合金相为亚稳态,分别对 Al-20W 与 Al-30W 合金燃料在氩气中进行连续 2 次 DSC 测试,结果如图 5 所示。对比可知,第一次测试时 Al-20W 与 Al-30W 合金燃料分别在 594.9 °C 与 594.2 °C 附近对外释放能量,相同测试条件下第二次测试时两种合金燃料均没有出现类似的放热行为,2 个放热峰的出现表明 Al-20W 与 Al-30W 合金燃料含有的 Al/W 合金相为亚稳态。

综上,Al-20W 与 Al-30W 合金燃料含有的亚稳态 Al/W 合金相在加热至 650 °C 的过程中转变为稳态 Al_{12}W 相,并对外释放能量,使 Al-20W 与 Al-30W 合金燃料的物相结构发生明显变化。

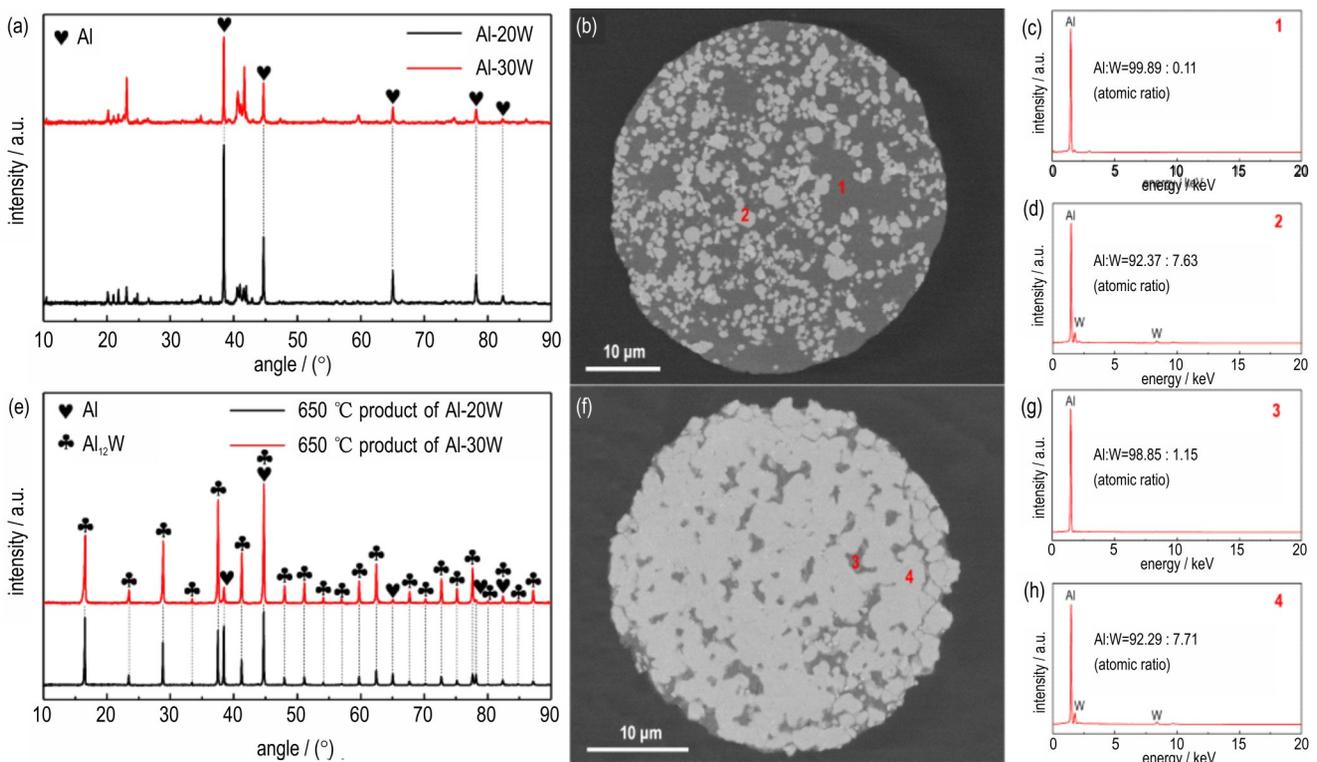


图 4 Al-20W 与 Al-30W 合金燃料 (a) 及氧化实验的 650 °C 产物 (e) 的 XRD 图, Al-20W (b~d) 与 Al-30W (f~h) 合金燃料氧化实验的 650 °C 产物单颗粒剖面的 SEM 照片与 EDS 图

Fig.4 XRD patterns of the Al-20W and Al-30W alloy fuels (a), and the 650 °C products from Al-20W and Al-30W alloy fuel oxidation experiments (e), SEM images and EDS spectra of the single particle cross section of the 650 °C products from Al-20W (b~d) and Al-30W (f~h) alloy fuel oxidation experiments

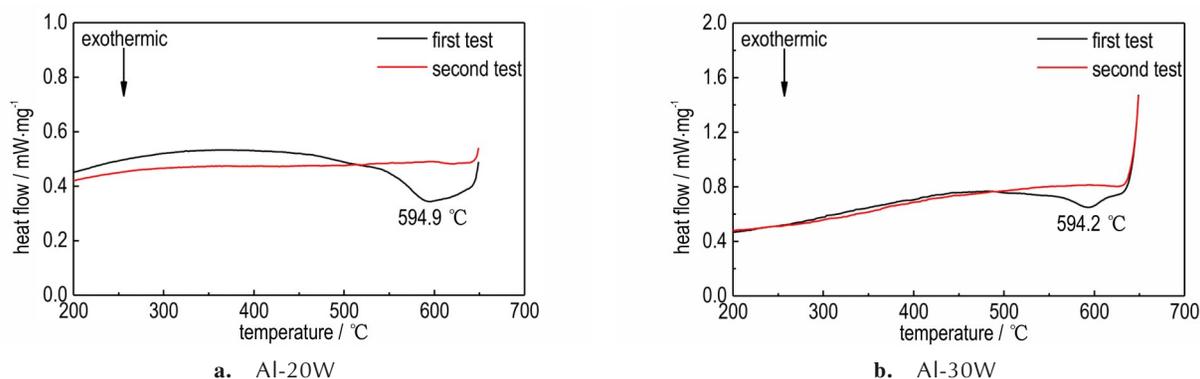


图5 Al-W合金燃料在氩气中的DSC曲线

Fig.5 DSC curves of the Al-W alloy fuels in argon

2.2 Al-20W与Al-30W合金燃料的氧化过程

分别对Al-20W与Al-30W合金燃料及氧化实验的750 °C与900 °C产物进行TG/DTA与XRD测试,结果如图6所示。由图6a可知,Al-20W合金燃料的DTA曲线分别在659 °C与728 °C附近存在一个小吸热峰,前者是由单质Al相的吸热熔化引起的,后者则与Al/W合金相的进一步转变有关;类似地,Al-30W合金燃料的DTA曲线(图6c)在654,726 °C与875 °C附近均存在1个小吸热峰,第一个小吸热峰归因于单

质Al相的吸热熔化,后两个吸热峰则与Al/W合金相的转变直接相关。由图6b和图6d可知,2种合金燃料的750 °C产物均由单质Al相与Al₅W相组成,900 °C产物均由单质Al相、Al₅W相与Al₄W相组成,区别是Al-30W合金燃料的产物中含有的Al/W合金相更多。这说明Al-20W与Al-30W合金燃料氧化实验的650 °C产物中含有的Al₁₂W相在升温至750 °C的过程中吸热分解为单质Al相和Al₅W相,导致DTA曲线(图6a与图6c)上分别存在峰温为728 °C与726 °C的小吸热峰。部

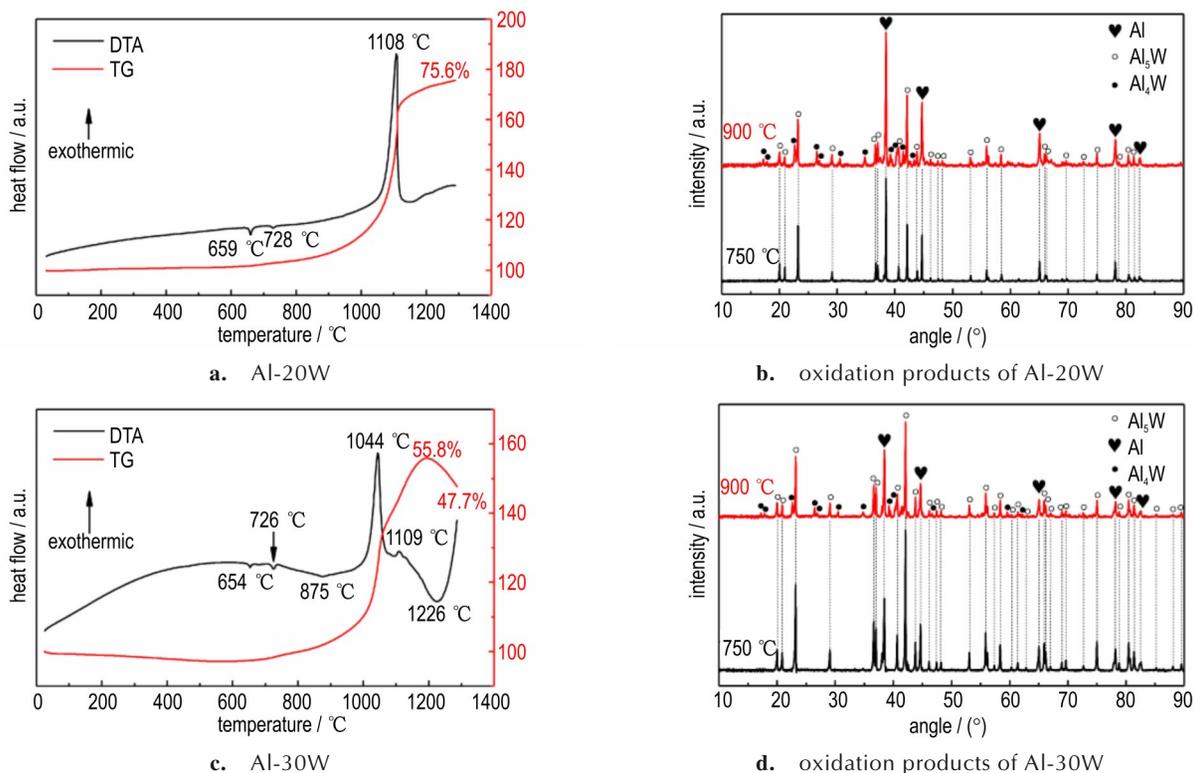


图6 Al-20W与Al-30W合金燃料的TG-DTA曲线和氧化实验后产物的XRD图

Fig.6 TG-DTA curves of the Al-20W and Al-30W alloy fuels and XRD patterns of the products from Al-20W and Al-30W alloy fuel oxidation experiments

分 Al_5W 相在进一步升温至 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 的过程中吸热分解为单质 Al 相和 Al_4W 相,使 Al-30W 合金燃料的 DTA 曲线(图 6c)上存在峰温为 $875\text{ }^\circ\text{C}$ 的小吸热峰。Al-20W 合金燃料的 DTA 曲线(图 6a)上没有出现类似的小吸热峰,可能是因为发生了吸热分解的 Al_5W 相的量较少,不足以引起明显的吸热峰。Al-20W 与 Al-30W 合金燃料的 TG 曲线(图 6a 和图 6c)在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 时显示出微弱的增重,但在两者氧化实验的 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 产物中均未检测到 Al_2O_3 或其它氧化物,这可能是因为此时 Al-20W 与 Al-30W 合金燃料发生的氧化反应很微弱,生成的氧化产物含量较低,低于 XRD 检测下限。

随着温度的继续升高,Al-20W 与 Al-30W 合金燃料的 DTA 曲线上均开始出现明显的尖锐放热峰,相应地, TG 曲线快速增重,表明此时 Al-20W 与 Al-30W 合金燃料发生剧烈氧化,并伴随增重与放热行为。Al-20W 合金燃料为单峰放热,氧化速率在 $1110\text{ }^\circ\text{C}$ 时最快, $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 时总氧化增重为 66.7% 。Al-30W 合金燃料的氧化行为有所区别,其尖锐放热峰的峰温更低($1044\text{ }^\circ\text{C}$),此时放热最剧烈。在此阶段, TG 曲线也经历快速增重,表明 Al-30W 合金燃料剧烈氧化。随着温度继续升高, Al-30W 合金燃料的 DTA 曲线上出现了另一个小放热峰(峰温 $1109\text{ }^\circ\text{C}$),但该放热峰立即被一个宽大吸热峰(峰温 $1226\text{ }^\circ\text{C}$)覆盖,吸热峰的出现

表明了此时 Al-30W 合金燃料发生了伴有明显吸热行为的物理或化学变化。在此期间, TG 曲线的增重速率逐渐减慢,直到达到最大增重(55.8%),然后在约 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 时出现拐点,在随后的升温过程中开始失重,直至 $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 测试结束。TG 曲线的这一系列变化表明,在 Al-30W 合金燃料的氧化过程中发生了物质的蒸发或升华,由此导致重量损失。显然,相同测试条件下 Al-20W 与 Al-30W 合金燃料均具有明显优于单质 Al 燃料的热氧化性能^[27](无明显的氧化放热峰, $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 时氧化增重不足 18%)。

分别对 Al-20W 与 Al-30W 合金燃料氧化实验的 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 与 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 产物进行 SEM/EDS 测试,结果如图 7 所示。在 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 到 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 的升温过程中, Al-20W 与 Al-30W 合金燃料颗粒内部的 Al_5W 相完全吸热分解为单质 Al 相和 Al_3W 相,且 Al_3W 相呈薄板状,并均匀分布在单质 Al 基体中。继续升温至 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 时,部分薄板状 Al_3W 相吸热分解并转变为单质 Al 相和 Al_4W 相,且 Al_4W 呈厚块状。这些不同 Al/W 合金相之间的转变行为与 Al-W 二元相图^[32]中呈现出的转变规律一致。

分别对 Al-20W 与 Al-30W 合金燃料氧化实验的 $1100\text{ }^\circ\text{C}$, $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 与 $1500\text{ }^\circ\text{C}$ 产物进行 XRD 测试,结果如图 8 所示。由图 8a 可知, Al-20W 合金燃料 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 氧化产物中含有较多 Al_2O_3 ,还存在 Al_4W 和少量的单质

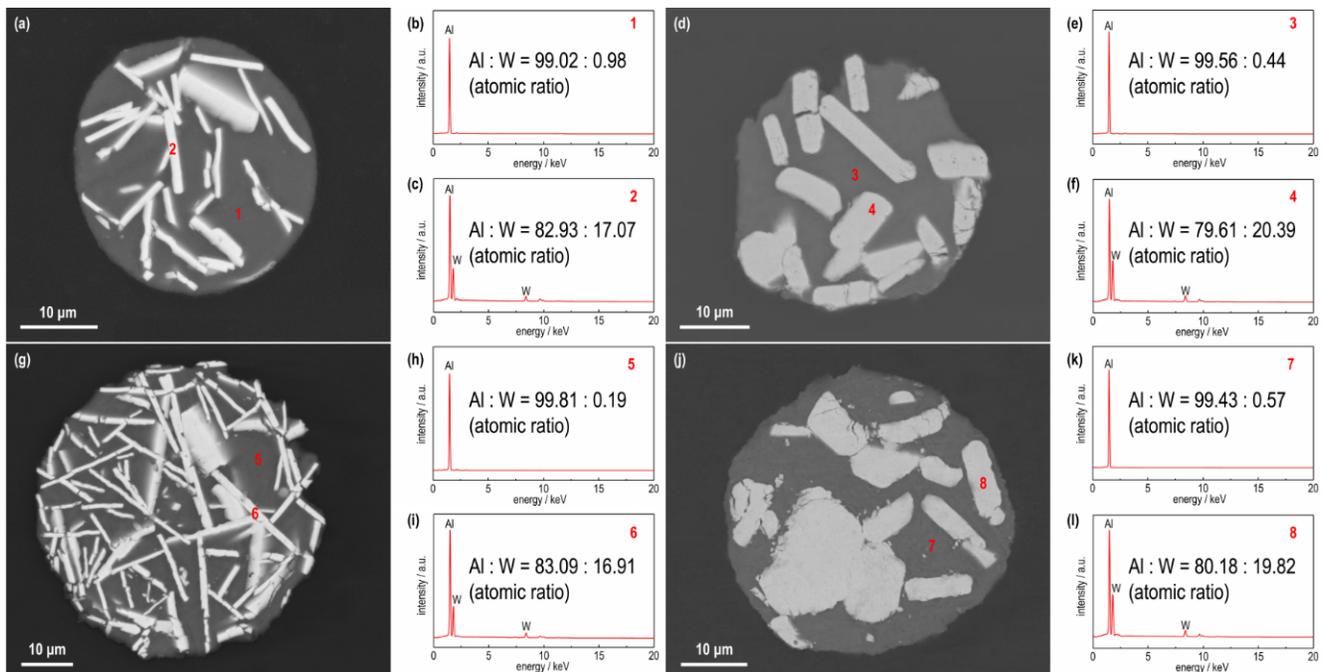


图 7 单颗粒剖面的 SEM 照片与 EDS 图: Al-20W 合金燃料氧化实验的 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 产物(a~c)与 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 产物(d~f), Al-30W 合金燃料氧化实验的 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 产物(g~i)与 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 产物(j~l)

Fig.7 SEM images and EDS spectra of the single particle cross sections: the $750\text{ }^\circ\text{C}$ (a~c) and $900\text{ }^\circ\text{C}$ (d~f) products from Al-20W alloy fuel oxidation experiments, the $750\text{ }^\circ\text{C}$ (g~i) and $900\text{ }^\circ\text{C}$ (j~l) products from Al-30W alloy fuel oxidation experiments

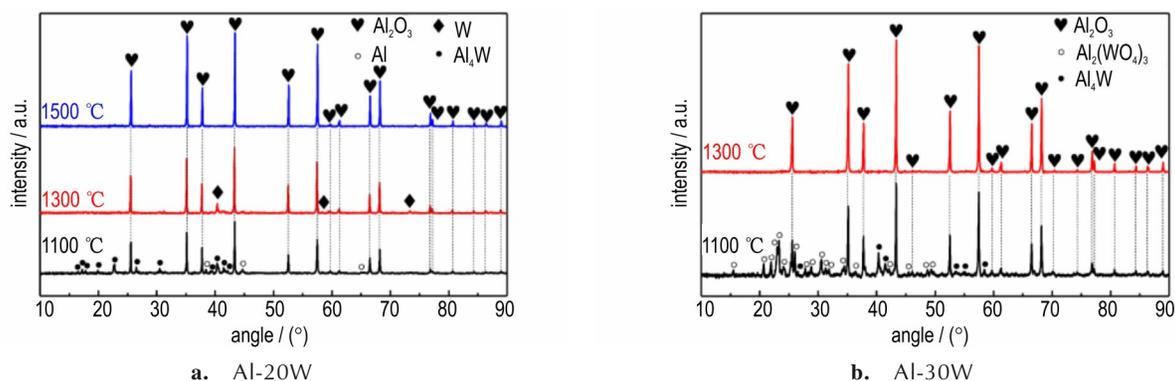


图8 Al-W合金燃料氧化实验的产物XRD图

Fig.8 XRD patterns of the products from Al-W alloy fuel oxidation experiments

Al相暂未氧化; 1300 °C氧化产物中则含有大量 Al_2O_3 , 所有Al元素均已转变为氧化态, 未氧化相仅为单质W; 随着温度进一步升至1500 °C, 单质W相全部氧化, 生成 WO_3 并以气态形式挥发, 1500 °C氧化产物仅剩 Al_2O_3 , 未检测到含W元素的物相。由图8b可知, Al-30W合金燃料1100 °C氧化产物含有较多 Al_2O_3 , 还含有 $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ 和少量的 Al_4W , 而1300 °C氧化产物中仅剩 Al_2O_3 , 未检测到含有W元素的物相。结合图6c中DTA曲线的吸热峰与TG曲线的失重现象可知, Al-30W合金燃料的氧化过程中发生了 Al_2

$(\text{WO}_4)_3$ 的吸热分解和 WO_3 以气态形式的挥发。综合来看, W含量更高的Al-30W合金燃料比Al-20W合金燃料的氧化性能更好, 氧化放热峰温更低, 在相同温度下氧化程度更高, 完全氧化所需的温度更低, 氧化完全性更好, 这体现出W含量增加对Al-W合金燃料氧化性能的提升作用。

分别对Al-20W合金燃料氧化实验的1100 °C、1300 °C与1500 °C产物进行原位SEM表征, 结果如图9a~9c所示。随着温度升高, Al-20W合金燃料的氧化程度逐渐加深, 氧化产物颗粒表面的孔洞和裂纹逐

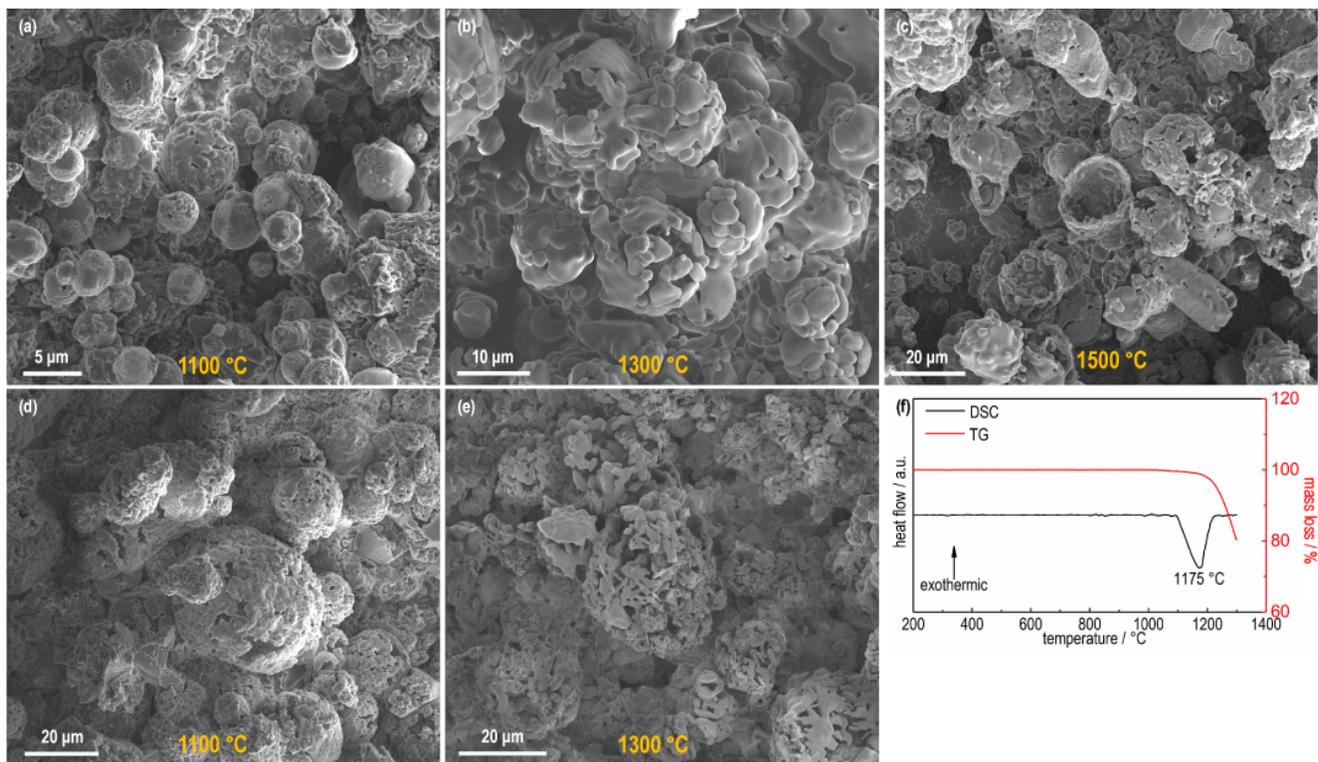


图9 Al-20W (a~c)与Al-30W (d~e)合金燃料氧化实验的产物原位SEM照片及 WO_3 粉末在氩气中的TG-DSC曲线(f)

Fig.9 In-situ SEM images of the products from Al-20W (a~c) and Al-30W (d~e) alloy fuel oxidation experiments, TG-DSC curves of the WO_3 powder in argon (f)

渐变,最终 1500 °C 氧化产物呈现空心壳状或破壳状。分别对 Al-30W 合金燃料氧化实验的 1100 °C 与 1300 °C 产物进行原位 SEM 表征,结果如图 9d~9e 所示。Al-30W 合金燃料 1100 °C 氧化产物仍呈球形,但每个颗粒的表面均存在一些孔洞,且内部不是完全中空的,Al-20W 合金燃料 1100 °C 氧化产物颗粒表面上也有类似的小孔洞,这表明在升温至 1100 °C 时已有少量氧化产物 WO_3 在颗粒表面以气态形式挥发,从而留下孔洞。由图 9e 可知,Al-30W 合金燃料 1300 °C 氧化产物颗粒表面存在大量深入颗粒内部的宽大缝隙,部分产物颗粒已不再呈球形,而是以破碎的不完整壳的形式存在。结合图 8b 可知,1300 °C 时 Al-30W 合金燃料已完全氧化,所有 WO_3 均以气态形式挥发,仅剩碎片化的 Al_2O_3 。为证实 WO_3 的挥发性,对 WO_3 粉末在氩气中进行了 TG-DSC 测试,结果如图 9f 所示。TG 曲线在 1100 °C 之前开始出现失重现象,且随温度升高失重愈加剧烈,与之对应地,DSC 曲线出现吸热峰,说明 WO_3 具有较强的挥发性。

2.3 Al-W 合金燃料氧化性能的提升机理

研究以 Al-30W 合金燃料为例,分析了 Al-W 合金燃料加热过程中 Al/W 合金相的转变,示意图如图 10 所示。超高温气雾化法制备的 Al-W 合金燃料呈现出亚稳态 Al/W 合金相均匀镶嵌于单质 Al 基体中的物相结构,如图 10a 所示。随着加热至 650 °C,亚稳态 Al/W 合金相转变为 $Al_{12}W$ 相(图 10b)。继续加热至

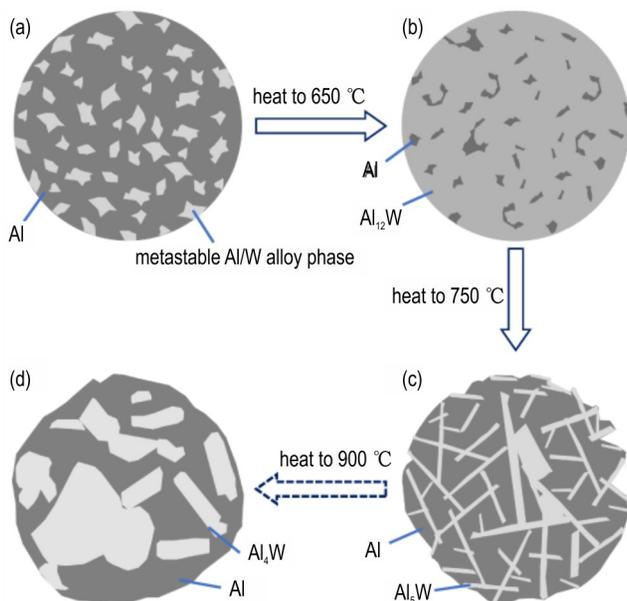


图 10 加热过程中 Al/W 合金相的转变示意图

Fig.10 Diagram of the Al/W alloy phases transformation during heating process

750 °C, $Al_{12}W$ 相分解生成薄板状 Al_5W 相,并均匀分布在单质 Al 基体中(图 10c)。当温度提升至 900 °C,部分合金燃料颗粒内部的 Al_5W 分解为厚块状 Al_4W (图 10d);另一部分颗粒则依旧保留原本的物相结构(图 10c)。必须强调的是,不论是图 10c 还是图 10d 所示的物相结构,在 Al-W 合金燃料颗粒外表面均存在着 Al_5W 或 Al_4W 合金相,合金燃料氧化时颗粒外表面不仅发生单质 Al 相的氧化,也会发生 Al_5W 或 Al_4W 合金相的氧化。众所周知,单质 Al 燃料颗粒外表面氧化时生成 Al_2O_3 膜非常致密,会严重阻碍氧气扩散进入颗粒内部,限制位于颗粒内部的活性金属组分的进一步氧化,最终导致单质 Al 燃料氧化放热不集中,氧化完全性很低。而 Al_5W 或 Al_4W 合金相氧化后生成的氧化产物不仅有 Al_2O_3 ,还有 WO_3 。

针对氧化开始前 Al-W 合金燃料颗粒具有的不同物相结构,Al-20W 合金燃料与 Al-30W 合金燃料的氧化过程示意图分别如图 11 与图 12 所示。从 900 °C 加热到 1100 °C 的过程中,位于 Al-W 合金燃料颗粒外表面的单质 Al 直接与 O_2 反应,形成 Al_2O_3 ,位于 Al-W 合金燃料颗粒外表面的 Al_5W 或 Al_4W 也与 O_2 反应生成 Al_2O_3 和 WO_3 。这部分初始 WO_3 是在颗粒外表面附近产生的,处于开放环境(相较于后文所述的周围存在较多单质 Al 与 Al_2O_3 的环境而言),且前述已提及,1100 °C 之前 WO_3 便可开始挥发,所以这部分初始 WO_3 直接以气态形式挥发,显著减弱致密 Al_2O_3 膜对进一步氧化的阻碍,并导致的 1100 °C 氧化产物颗粒表面存在孔洞(图 9a、9d)。

O_2 借助初始 WO_3 挥发后留下的通道向颗粒内部扩散,继续氧化位于颗粒内部的 Al 与 Al/W 合金相,产生更多 WO_3 。这些 WO_3 周围区域存在较多单质 Al 与 Al_2O_3 ,不易直接挥发。 WO_3 与单质 Al 发生置换反应(也即铝热还原反应),生成单质 W(单质 W 随后与单质 Al 化合生成 Al_4W)和 Al_2O_3 ,这种置换反应发生时 WO_3 扮演了“氧运输船”的角色,将 O 原子传输给单质 Al,客观上直接促进了单质 Al 的氧化。这种金属氧化物促进金属燃料氧化或燃烧的现象已有类似的报道,例如文献[33]报道了 MoO_3 可有效提升单质 B 粉的燃烧热值、燃烧速率与燃烧效率,内在机理为 MoO_3 向单质 B 传输 O 来促进其燃烧,文献[34]的研究结果表明 MoO_3 与 Mo 均可促进单质 B 与 AlB_2 的氧化,但 Mo 需要被氧化为 MoO_3 才能起到促进作用。

此后,Al-20W 合金燃料与 Al-30W 合金燃料经历的氧化过程有所不同。Al-20W 合金燃料 1100 °C 氧

化产物中依旧残留 Al_4W 和少量单质 Al 未氧化, 随后 Al_4W 继续氧化生成 Al_2O_3 和 WO_3 , WO_3 继续与单质 Al 发生置换反应, 传输 O 原子, 使单质 Al 全部氧化, 因此 $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 氧化产物中仅剩少量单质 W 暂未氧化。随着温度继续升高至 $1500\text{ }^\circ\text{C}$, 单质 W 氧化生成 WO_3 并以气态形式挥发, Al-20W 合金燃料完全氧化, 残留的凝聚态产物仅剩 Al_2O_3 。对 Al-30W 合金燃料而言, 除了

与单质 Al 发生置换反应, WO_3 也会与 Al_2O_3 发生化合反应, 生成 $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$, 这均降低了 WO_3 的浓度, 促进 Al/W 合金相氧化反应的正向进行。而在 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 至 $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 的加热过程中, 剩余的 Al_4W 被完全氧化, 生成 Al_2O_3 和 WO_3 , $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ 吸热分解生成 Al_2O_3 和 WO_3 , 此时 WO_3 周围已不存在单质 Al , 便直接以气态形式挥发, 导致 WO_3 浓度降低, 促进 Al_4W 氧化和

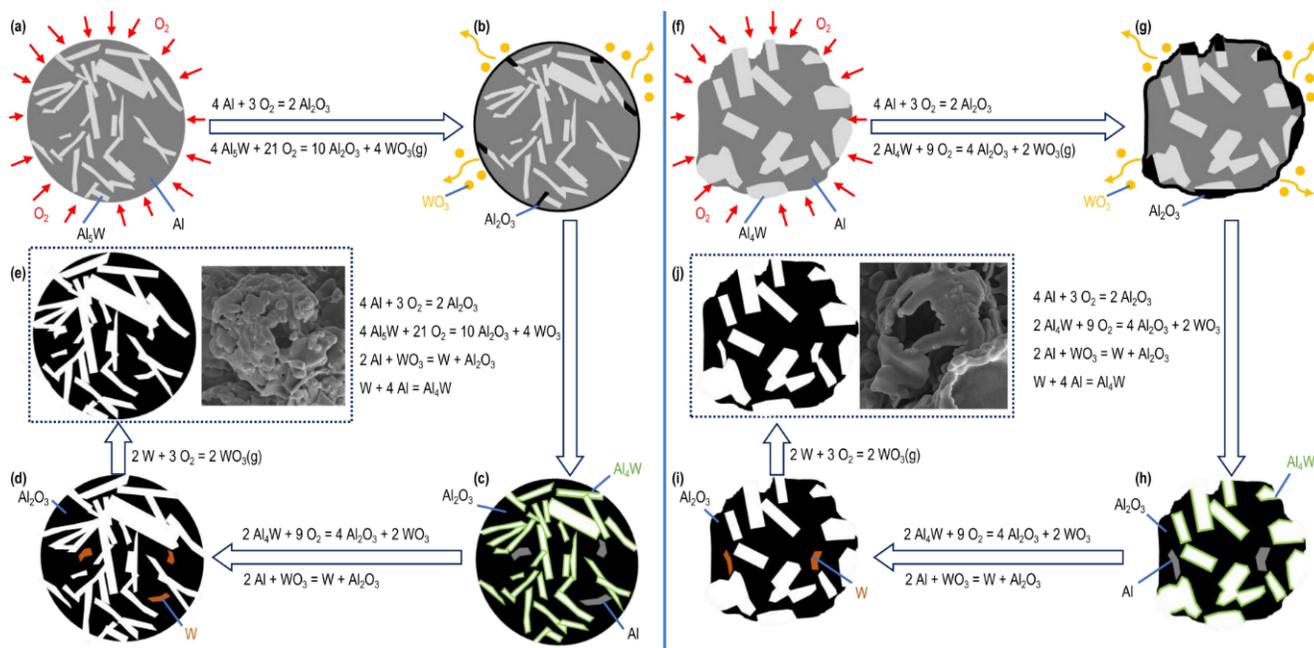


图 11 Al-20W 合金燃料的氧化过程示意图: (a~e) 颗粒由 Al 和 Al_5W 组成, (f~j) 颗粒由 Al 和 Al_4W 组成

Fig.11 Diagram of the oxidation process of Al-20W alloy fuel: (a~e) the particle composed of Al and Al_5W , (f~j) the particle composed of Al and Al_4W

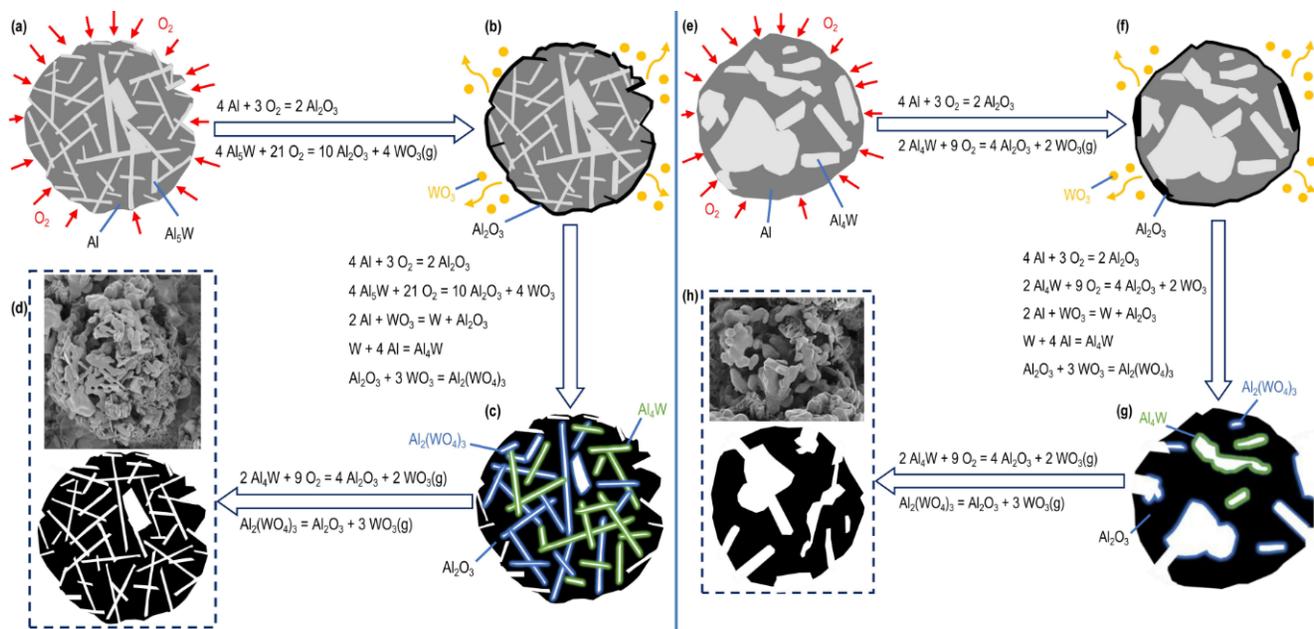


图 12 Al-30W 合金燃料的氧化过程示意图: (a~d) 颗粒由 Al 和 Al_5W 组成, (e~h) 颗粒由 Al 和 Al_4W 组成

Fig.12 Diagram of the oxidation process of Al-30W alloy fuel: (a~d) the particle composed of Al and Al_5W , (e~h) the particle composed of Al and Al_4W

$\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ 分解的进行,最终 Al-30W 合金燃料完全氧化,残留的凝聚态产物为 Al_2O_3 。

综上所述,Al-W 合金燃料氧化性能的提升机理主要包括:

(1)W 的存在使 Al-W 合金燃料氧化开始时整个颗粒存在 Al_5W 或 Al_4W 合金相,位于颗粒外表面的 Al/W 合金相氧化生成的 WO_3 以气态形式挥发,促使反应正向进行,Al/W 合金相进一步氧化,并减弱了致密 Al_2O_3 膜对 O_2 的屏蔽作用,留下 O_2 扩散进入颗粒内部的通道,使 O_2 可以持续氧化颗粒内部单质 Al 与 Al/W 合金相等活性金属组分;

(2)位于颗粒内部的 Al/W 合金相氧化生成的 WO_3 与单质 Al 发生置换反应,充当“氧运输船”,将 O 原子传输给单质 Al,显著促进单质 Al 的氧化;

(3) WO_3 与单质 Al 发生的置换反应、 WO_3 与 Al_2O_3 发生的化合反应、氧化最后阶段 Al_4W 或单质 W 氧化生成的 WO_3 直接以气态形式挥发,三者均降低了生成物 WO_3 的浓度,促进含 W 相的氧化反应正向进行。

在 W 的作用下,Al-W 合金燃料含有的单质 Al 相与 Al/W 合金相均完全氧化,残留的凝聚态氧化产物为 Al_2O_3 ,氧化产物 WO_3 均以气态形式挥发,使得 Al-W 合金燃料表现出明显优于单质 Al 燃料的氧化性能。

3 结论

(1)结合铝热还原法与超高温气雾化法制备了 Al-20W 与 Al-30W 合金燃料,其中含有的 Al/W 合金相均为亚稳态,随着温度升高,Al/W 合金相的种类与形态发生转变。

(2)Al-20W 与 Al-30W 合金燃料的热氧化性能均优于单质 Al 燃料,分别在 1300 °C 与 1500 °C 空气中完全氧化,氧化产物仅剩 Al_2O_3 ,所有 W 原子氧化为 WO_3 并以气态形式挥发。

(3)W 的存在显著提升了 Al-W 合金燃料的氧化性能,机理包括:外部氧化产生的 WO_3 挥发后提供 O_2 扩散进入颗粒内部的通道; O_2 进入内部氧化产生的 WO_3 继续与单质 Al 发生置换反应,作为“氧运输船”向单质 Al 传输 O,促进单质 Al 的氧化; WO_3 与 Al、 Al_2O_3 的进一步反应,和 Al_4W 、W 氧化生成的气态 WO_3 挥发,均促进含 W 相的氧化。

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 aluminum metal powder as a fuel for space propulsion systems[J]. *Journal of the British Interplanetary Society*, 2012, 65(2): 61.
- [7] 齐晓飞,张晓宏,严启龙,等. 固体推进剂用纳米核壳型铝粉的制备及其应用研究进展[J]. 化工新型材料, 2012, 40(4): 20-22.
- QI xiao-fei, ZHANG xiao-hong, YAN qi-long, et al. Advance for preparation and application of aluminum core-shell nanoparticles in solid rocket propellant[J]. *New Chemical Materials*, 2012, 40(4): 20-22.
- [8] 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.
- XU hui-xiang, LI xing-wen, ZHAO feng-qi, et al. Review on application of nano-metal powders in explosives and propellants[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2011, 19(2): 232-239.
- [9] GROMOV A, ILYIN A, FÖRTER-BARTH U, et al. Characterization of aluminum powders: II. aluminum nanopowders passivated by non-inert coatings[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2006, 31(5): 401-409.
- [10] YETTER R A, RISHA G A, SON S F. Metal particle combustion and nanotechnology[J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2009, 32(2): 1819-1838.
- [11] 林谋金,马宏昊,沈兆武,等. RDX 基铝纤维炸药水下爆炸的能量分析[J]. 火炸药学报, 2013, 36(1): 17-20.
- LIN mou-jin, MA hong-hao, SHEN zhao-wu, et al. Analysis on explosion energy of aluminum fiber explosive on underwater detonation[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2013, 36(1): 17-20.
- [12] 林谋金,马宏昊,沈兆武,等. RDX 基铝薄膜炸药与铝粉炸药水下爆炸性能比较[J]. 化工学报, 2014, 65(2): 752-758.
- LIN mou-jin, MA hong-hao, SHEN zhao-wu, et al. Difference in underwater detonation between RDX based aluminum film and aluminum particle explosives[J]. *CIESC Journal*, 2014, 65(2): 752-758.
- [13] 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.
- [14] HASANI S, PANJEPOUR M, SHAMANIAN M. The oxidation mechanism of pure aluminum powder particles[J]. *Oxidation of Metals*, 2012, 78(3-4): 179-195.
- [15] 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.

- [16] IL'IN A P, GROMOV A A, YABLUNOVSKII G V. Reactivity of aluminum powders [J]. *Combustion, Explosion and Shock Waves*, 2001, 37(4): 418-422.
- [17] DREIZIN E L. Experimental study of stages in aluminium particle combustion in air [J]. *Combustion & Flame*, 1996, 105(4): 541-556.
- [18] 唐泉, 庞爱民, 汪越. 固体推进剂铝粉燃烧特性及机理研究进展分析[J]. 固体火箭技术, 2015, 38(2): 232-238.
TANG quan, PANG ai-min, WANG yue. Research progress analysis of aluminum combustion property and mechanism of solid propellant [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2015, 38(2): 232-238.
- [19] 李林福. 高活性铝基合金燃料的制备与热性能研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2017.
LI lin-fu. Study on preparation and thermal performance of super-reactive Al-based alloy fuels [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2017.
- [20] MOORE J T, TURNS S R, YETTER R A. Combustion of lithium-aluminum alloys [J]. *Combustion Science & Technology*, 2005, 177(4): 627-669.
- [21] 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 & Flame*, 2018, 194: 410-418.
- [22] ALY Y, DREIZIN E L. Ignition and combustion of Al-Mg alloy powders prepared by different techniques [J]. *Combustion & Flame*, 2015, 162(4): 1440-1447.
- [23] 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.
- [24] ALY Y, SCHOENITZ M, DREIZIN E L. Ignition and combustion of mechanically alloyed Al-Mg powders with customized particle sizes [J]. *Combustion & Flame*, 2013, 160(4): 835-842.
- [25] 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.
- [26] 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.
- [27] 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.
- [28] 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.
- [29] 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.
- [30] 万俊, 蔡水洲, 刘源, 等. 推进剂用铝粉与水反应特性研究 [J]. 固体火箭技术, 2012, 35(2): 207-211.
WAN jun, CAI shui-zhou, LIU yuan, et al. Study on reaction characteristic of aluminum powder with water applied to propellant [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2012, 35(2): 207-211.
- [31] 曹峥宇. 高锂含量铝基合金燃料的活性保护研究 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2020.
CAO zheng-yu. Research on protecting the reactivity of aluminum-based alloy fuels with high lithium content [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2020.
- [32] 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.
- [33] WANG H, REN H, YIN L, et al. High energy release boron-based material with oxygen vacancies promoting combustion [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 430: 133027.
- [34] MENG X, CAI S. Effect of Mo-containing additives on combustion of Al-B fuels [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2023, 48(3): e202200313.

Oxidation Process and Performance Promotion Mechanism of the Al-W Alloy Fuel

HU Ao-bo¹, LIU Jin-ge², ZHAO Chao-yue¹, CHEN Peng¹, LI Peng¹, SUN Xing-yun¹, CAI Shui-zhou³

(1. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China; 2. 63863 troop, Baicheng 137000, China; 3. 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: To elucidate the promotion mechanism of the oxidation performance of the Al-W alloy fuel, Al-20W and Al-30W alloy fuels were prepared by the aluminum thermal reduction and the ultra-high temperature gas atomization, and their oxidation process were studied by thermogravimetric/differential thermal analysis, X-ray diffractometer, and scanning electron microscope/energy dispersive spectrometer. The results indicate that Al-20W and Al-30W alloy fuels both contain metastable Al/W alloy phases, and the types and morphology of the Al/W alloy phases transform with increasing temperature. Al-20W and Al-30W alloy fuels have better thermal oxidation performance than pure Al fuel, with complete oxidation at 1300 °C and 1500 °C, respectively, and all oxidation products WO₃ volatilizing. The presence of W enhances the oxidation performance of the Al-W alloy fuels. The promotion mechanism includes: the volatilization of WO₃ provides channels for O₂ to diffuse into the interior of the particles. As an "O atoms transport ship", WO₃ transports O atoms to the pure Al phase, promoting the oxidation of the pure Al phase. WO₃ undergoes further chemical reactions and ultimately volatilize in a gaseous form, promoting the oxidation of the phase containing W.

Key words: metal material; Al-W alloy fuel; Al/W alloy phase; oxidation process; promotion mechanism

CLC number: TJ55; V311+3

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2023204

Grant support: National Natural Science Foundation of China (No.12202349)

(责编: 姜梅)