

机械合金化对 WZrZn 合金冲击反应特性的影响

赵孔勋, 刘泽人, 张周然, 唐宇, 李顺, 朱利安, 叶益聪, 白书欣

(国防科技大学 空天科学学院, 湖南 长沙 410073)

摘要: W 具有高的热惯性以及低的绝热火焰温度, 导致其在空气中难以燃烧。为改变 W 的燃烧特性, 通过机械合金化将 20%(质量分数)的 Zr 引入 W 中。XRD、SEM 及 STEM 分析表明, 球磨 30 h 后, Zr 的衍射峰完全消失, 得到了单相 bcc 结构的 W(Zr₂₀)超饱和固溶体合金粉末。在此基础上, 以 Zn 粉作为粘结剂, 采用热压工艺制备 WZrZn 合金。准静态力学性能测试和弹道枪试验结果表明, 以 W(Zr₂₀)合金粉末为原料制备的 W(Zr₂₀)-Zn₃₀ 合金的抗压强度和能量释放特性明显优于机械混料制备的 W/Zr₂₀-Zn₃₀ 合金。在 1200 m/s 的冲击速度下, W(Zr₂₀)-Zn₃₀ 合金的反应超压达到 0.21 MPa, 能量释放特性优异。同时, 在反应产物分析中, 发现大量钨的燃烧产物 WO₃, 表明 Zr 的固溶诱发了 W 的燃烧反应, 有效提高了 WZrZn 合金的冲击反应特性。

关键词: 含能结构材料; 机械合金化; 超饱和固溶体; 钨锆合金

中图分类号: TG146.4⁺11

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)03-0999-08

含能结构材料是一种兼具力学强度和能量释放特性的新型承载/毁伤一体化材料。其在常规条件下具有很高的稳定性, 但在极端条件下, 如高温、高压、高速冲击等, 会引发组元间或组元与环境介质间的化学反应, 产生燃烧甚至爆炸^[1-3]。以含能结构材料取代现有战斗部的惰性部件, 实现全量化战斗部是现代高效毁伤武器的发展趋势。

以 W-Zr 合金为代表的 W 基合金密度大, 侵彻能力强, 是用作穿甲弹及破片的理想材料体系^[4]。因此, 近年来 W 在含能结构材料中的应用及研究逐渐增加。王树山等人^[5]对 W-Zr 合金撞击引燃屏蔽装药和燃油的能力进行了研究, 结果显示 W-Zr 合金有很好的纵火能力, 并指出 W 的质量分数增加可以提升破片的穿透能力, 但会降低破片的引燃能力, 说明 W-Zr 合金的能量释放主要是依靠 Zr 的燃烧。Luo 等人^[6-7]制备了亚稳态的 W/Zr 基金属玻璃复合材料, 弹道枪试验显示 W/Zr 基金属玻璃由于自身更高的自由能, 在同等条件下比平衡态 W-Zr 合金的能量释放特性更好。元素 Zn 熔沸点低, 易汽化, Coverdill 采用 Zn 作为添加剂制备了 W-Zr-Zn 合金^[8]。静爆试验显示 Zn 的汽化所带来的体积膨胀对于靶箱超压有明显的增益效果。此外, 一些学者通过包覆涂层^[9], 添加 ZrH₂^[10]等工艺试图提升 W-Zr 基合金的释能潜力, 取得了一定效果, 但是始终未能解决 W 不参与氧化燃烧这一关键问题。

W 的惰性主要是因为自身较高的热惯性和较低的绝热火焰温度阻碍了其在空气中的自持燃烧。但从热力学角度来看, 单位体积 W 的氧化热释放量为 88.5 kJ/cm³, 仅次于硼和钽^[11], 说明 W 有巨大的释能潜力。如果能够调控 W 的活性, 使其易于燃烧释能, 对于 W 在含能结构材料中的应用具有重要的推动作用。元素 Zr 活性高, 单位体积燃烧热 78.9 kJ/cm³, 绝热火焰温度接近 4000 K^[12]。如果将大量活性 Zr 原子固溶在惰性 W 晶格中, 利用 Zr 的高活性和高燃烧热, 可能会诱发 W 的燃烧释能。根据 W-Zr 二元平衡相图^[13], 室温下 Zr 在 W 中完全不固溶, 在 2150 °C 下的极限固溶度也仅 5.5%(原子分数)。为了实现更多 Zr 原子的固溶, 机械合金化是一种可行的技术手段。根据文献报道, 机械合金化可以极大扩展二元体系的固溶度, 甚至可以实现不互溶体系的固溶^[14]。范景莲等人^[15]在利用高能球磨合成 W-Ni-Fe 纳米复合粉末的研究中发现, 球磨过程中晶粒尺寸的下降以及高密度缺陷的产生可以显著促进原子间的扩散, 从而导致超饱和固溶体以及非晶等亚稳相的形成。Rafiei 等人^[16-18]的研究显示通过机械合金化可以将 Al 在 W 中的固溶度从 15.9% 提升到 50%(原子分数)以上。Mula 等^[19]通过高能球磨将完全不互溶的 Nb-Cu 体系的固溶度提升至 10%(原子分数), 并且合金粉末在 400 °C 下具有良好的热稳定性。

收稿日期: 2022-06-29

基金项目: 国家自然科学基金(11972372, U20A20231)

作者简介: 赵孔勋, 男, 1993 年生, 博士生, 国防科技大学空天科学学院, 湖南 长沙 410073, E-mail: 18816303153@163.com

因此,为实现 W 的燃烧释能,尝试通过机械合金化工艺将高活性 Zr 引入 W 晶格中,制备 W(Zr)超饱和固溶体粉末。在此基础上,以 Zn 为粘结剂,采用热压工艺制备 WZrZn 合金。通过弹道枪实验及产物分析研究 Zr 的固溶对于 WZrZn 合金冲击反应特性的影响。

1 实验

采用机械合金化工艺制备 W-20%Zr (质量分数) (W(Zr₂₀)) 超饱和固溶体粉末。实验所用原材料为 W 粉(粒度 1 μm, 纯度 99.9%), Zr 粉(粒度 7~8 μm, 纯度 99.9%) 和 Zn 粉(粒度 3~4 μm, 纯度 99.9%), 均从长沙天久金属材料有限公司购买。图 1 为原材料的形貌。试验使用的球磨设备为 YXQM-4L 行星式球磨机(长沙米奇仪器设备有限公司), 球磨罐及磨球均为硬质合金, 其中, 5、8、10 mm 的磨球质量比为 5:3:2。球料比设置为 10:1, 转速为 240 r/min, 按粉末总质量的 3%(质量分数)添加无水乙醇作为过程控制剂。为避免球磨过程中温度过高导致过程控制剂快速挥发, 球磨方式采用间歇球磨, 即每磨 5 min, 暂停 5 min, 如此循环。制粉过程全程在氩气氛围保护的手套箱中进行, 以避免空气对粉末的污染。利用 X 射线衍射仪分析球磨过程中的物相演变。利用扫描电子显微镜及其自带能谱仪分析合金粉末的形貌变化

及元素分布情况。此外,对合金粉末进行离子减薄制样,采用扫描透射电子显微镜(STEM)的高角度环形探测器(HAADF)拍摄合金粉末的原子序数衬度像,并采用其附带能谱仪分析合金粉末在纳米尺度下的元素分布。

分别将球磨制备的 W(Zr₂₀)超饱和固溶体粉末和等比例的原始 W、Zr 粉与质量分数为 30%的 Zn 粉混合均匀。采用 STA449-F3 差示扫描量热仪(DSC)研究混合粉末在升温过程中的反应特性以指导烧结工艺。测量范围为室温~600 °C, 升温速率为 10 °C/min, 吹扫气为氩气。随后将混合粉末采用热压工艺烧结成型, 热压工艺参数为: 烧结温度 420 °C, 烧结压力 300 MPa, 保温时间 2 h。采用排水法测量合金的密度。通过电子万能试验机测试合金的准静态抗压强度, 试样尺寸为 Φ 5 mm×10 mm 的圆柱, 加载速度 0.6 mm/min, 对应的应变速率为 10⁻³ s⁻¹。通过弹道枪试验研究合金在高速冲击下的能量释放特性。图 2 为弹道枪实验装置, 弹丸尺寸为 Φ 10 mm×10 mm 的圆柱, 在 14.5 mm 弹道枪驱动下, 高速合金弹丸击穿前靶板射入靶箱, 与靶箱内的砧板撞击后充分破碎释放能量。设置测速网以捕获弹丸的入射速度, 采用高速摄影机记录合金的反应过程, 同时利用靶箱内的压力传感器实时监控靶箱内的超压数值, 对合金的释能特性进行评价。

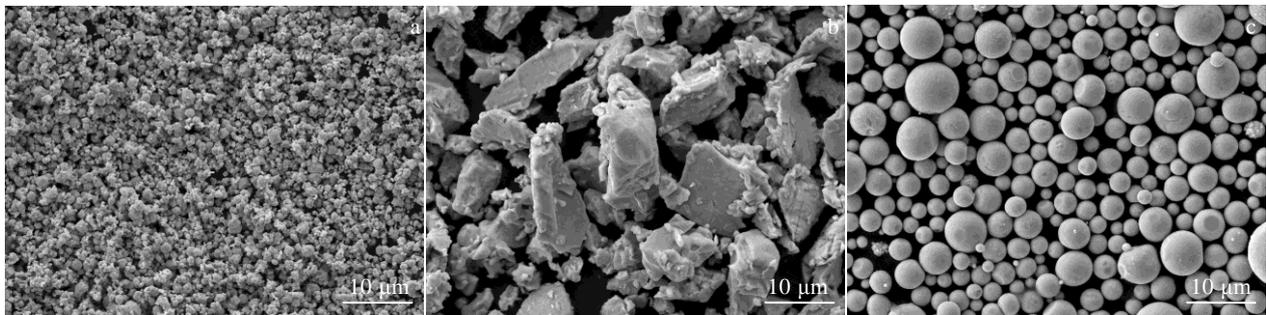


图 1 原始金属粉末形貌

Fig.1 SEM morphologies of raw powders: (a) W, (b) Zr, and (c) Zn



图 2 弹道枪实验装置

Fig.2 Ballistic gun experimental device

2 结果与讨论

2.1 W(Zr)超饱和固溶体粉末表征

图 3a 展示了 W/Zr 混合粉末在球磨过程中的 XRD 图谱。原始混合粉末中, W 与 Zr 的衍射峰共存。球磨 10 h 后, Zr 的衍射峰只剩下(100)峰和(101)峰, 其余 Zr 的衍射峰都已经消失。球磨至 20 h, Zr 的(100)和(101)峰的强度进一步减弱。继续延长球磨时间至 30 h, Zr

的衍射峰完全消失。在整个球磨过程中, W 的衍射峰逐渐向低角度移动, 说明 W 的晶格常数增大, 这也意味着具有更大原子半径的 Zr 原子可能固溶到了 W 晶格中。图 3b 给出了球磨 30 h 后 W(Zr₂₀)合金粉末的 SEM-BSE 照片及不同选区的 EDS 结果。可以看出, 合金粉末的粒径已经减小至纳米级。这主要是由于混合粉末在球磨过程中经历了反复的塑性变形、冷焊和破碎。随着粉末加工硬化程度的累积, 当变形量超过一定程度时, 粉末的破碎效率开始超过冷焊效率, 粉末的粒径逐渐减小。粒径的减小对于元素间的扩散有重要的促进作用。EDS 结果显示不同选区的 W/Zr 质量比均接近 4:1, 与设计元素比一致。为进一步确认溶质和溶剂元素分散的均匀性, 在扫描透射电子显微镜下拍摄了合金粉末的高角环形暗场像, 如图 3c 所示。试样厚度平整的情况下, 原子序数不同的元素在 STEM-HAADF 图像中会表现为明暗不同的相区。球磨 30 h 后, 合金粉末中没有观察到明显的原子序数衬度差异, 即没有明显的元素偏析, 说明 W 与 Zr 元素的分布非常均匀。以上分析说明球磨 30 h 后, Zr 固溶进 W 晶格中, 获得了单相 bcc 结构的 W(Zr₂₀)超饱和和固溶体合金粉末, 且溶质与溶剂元素有非常优异的分散性。

2.2 WZrZn 合金物相及组织结构分析

将 W(Zr₂₀)合金粉末与 30%(质量分数)的 Zn 粉混合均匀, 得到 W(Zr₂₀)-Zn₃₀ 混合粉末。此外, 称取与 W(Zr₂₀)合金粉末等比例的原始 W、Zr 粉, 同样与 30%的 Zn 粉混合, 得到 W/Zr₂₀-Zn₃₀ 混合粉末。2 种混合粉末的 DSC 测试结果如图 4 所示。W(Zr₂₀)-Zn₃₀ 混合粉末在温度升至 420 °C 附近时出现 1 个吸热反应峰 P1, 该峰位置与 Zn 的熔点接近, 判断为 Zn 的熔化峰。除 P1 外, W(Zr₂₀)-Zn₃₀ 混合粉末在室温~ 600 °C 区间内无其它反应峰出现。相比之下, 未经球磨的 W/Zr₂₀-Zn₃₀ 混合粉末在升温至 390 °C 附近时出现 1 个放热反应峰 P2, 同时 Zn 的熔化峰消失, 说明 Zn 可能参与了 390 °C 附近的放热反应并提前消耗。

根据 DSC 测试结果, 选定 420 °C 作为烧结温度进行热压成型, 热压制备 WZrZn 合金的 XRD 图谱如图 5 所示。可以看到 W/Zr₂₀-Zn₃₀ 合金烧结产物较为复杂, 除主相 W 和 Zr 外, 还出现了多种 Zn/Zr 的金属间化合物。虽然 XRD 曲线中仍有 Zn 的衍射峰存在, 但是衍射强度很弱, 说明绝大部分 Zn 在温度升至熔点前与 Zr 反应生成金属间化合物, 这也导致 DSC 曲线中未出现 Zn 的熔化吸热峰。而球磨后制备的 W(Zr₂₀)-

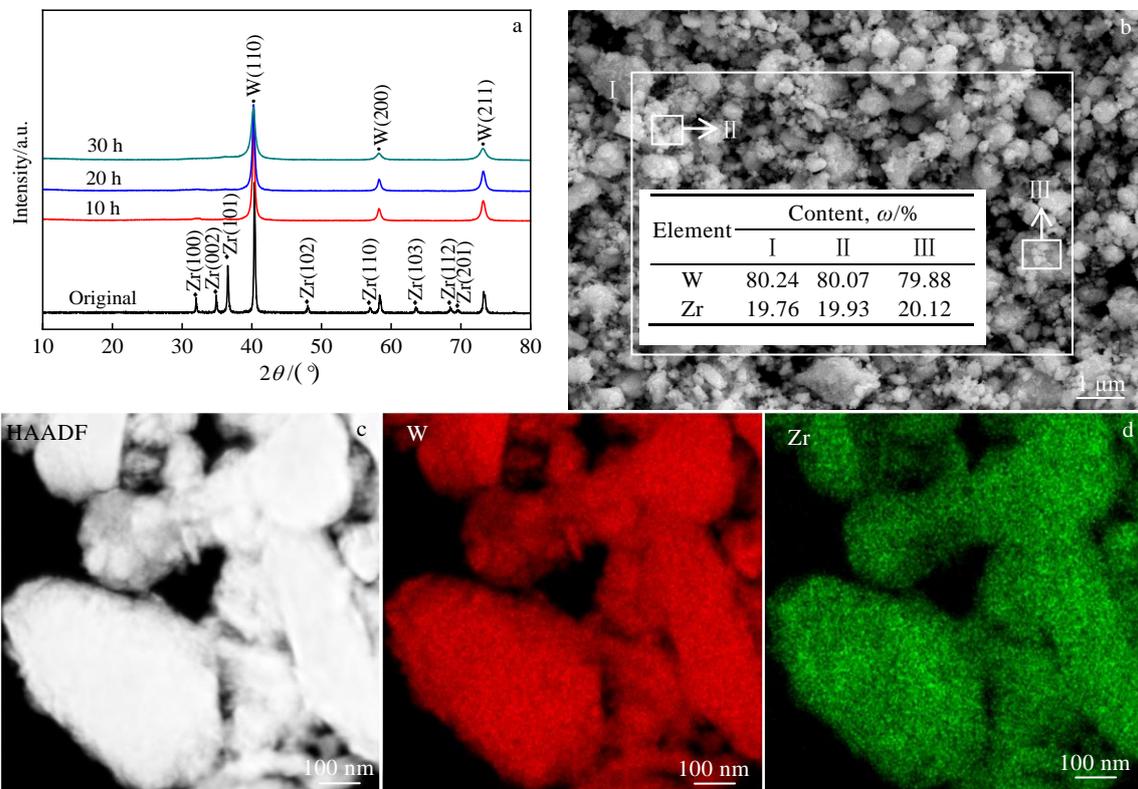


图3 W(Zr₂₀)合金粉末的 XRD 图谱、SEM-BSE 照片和 EDS 能谱分析、STEM-HAADF 像及 EDS 元素面分布
Fig.3 XRD patterns (a), SEM-BSE image and EDS analysis results (b), STEM-HAADF image (c) and EDS element mappings (d) of W(Zr₂₀) alloy powders

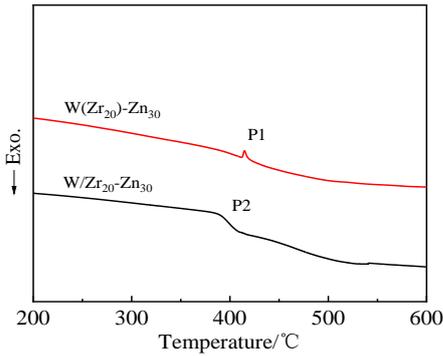


图 4 W(Zr₂₀)-Zn₃₀ 和 W/Zr₂₀-Zn₃₀ 混合粉末的 DSC 曲线
 Fig.4 DSC curves of W(Zr₂₀)-Zn₃₀ and W/Zr₂₀-Zn₃₀ mixed powders

Zn₃₀ 合金，其主要物相为 W(Zr₂₀)固溶体和粘结相 Zn，此外还有少量的 ZrO₂。说明 W(Zr)合金粉末具备良好的热稳定性，在热压过程中，固溶进 W 中的 Zr 仅有微量析出；并且析出的 Zr 优先与 O 结合形成 ZrO₂，从而避免了 Zn 与 Zr 的金属间化合物反应，保留了合金的能量释放潜力。

图 6 为合金的 SEM-BSE 照片及相应的元素分布图。对于未经球磨的 W/Zr₂₀-Zn₃₀ 合金（图 6a），其物相主要包括 3 种：亮色的 W 相，浅灰色的 Zr 相以及环绕在 Zr 相周围的深灰色的 Zr/Zn 金属间化合物，这与 XRD 测试结果相一致。而 W(Zr₂₀)-Zn₃₀ 合金主要分为 2 相：浅灰色的 W(Zr)固溶体相以及深灰色的 Zn 相，进一步证明了 W(Zr₂₀)合金粉末具备良好的热稳定性，

在热压过程中 Zr 在 W 中基本保持稳定不析出，从而避免了与 Zn 的金属间化合物反应。需要特别说明的是，从 Zn 的元素分布来看，在 420 °C 的烧结温度下 Zn 并未熔化，这主要与热压过程中施加的压力有关。压力阻碍了 Zn 在温度升高中的体积膨胀，从而使 Zn 的熔点高于其在标准大气压下的熔点（419 °C）。

2.3 WZrZn 合金的力学性能

含能结构材料特殊的应用场景要求其不仅要具备优异的释能特性，还要有一定的强度，以确保在爆轰加载及飞行过程中的完整性。图 7 为 2 种 WZrZn 合金的准静态压缩应力-应变曲线。可以看到预合金化对材料的力学性能有着显著影响。未球磨样品的抗压强度较低，为 392 MPa，但是具备一定的塑性变形能力。而球磨后的 W(Zr₂₀)-Zn₃₀ 合金展现出强而脆的特点，

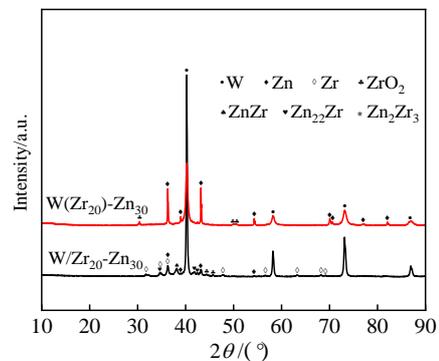


图 5 热压制备 WZrZn 合金的 XRD 图谱
 Fig.5 XRD patterns of WZrZn alloys prepared by hot pressing

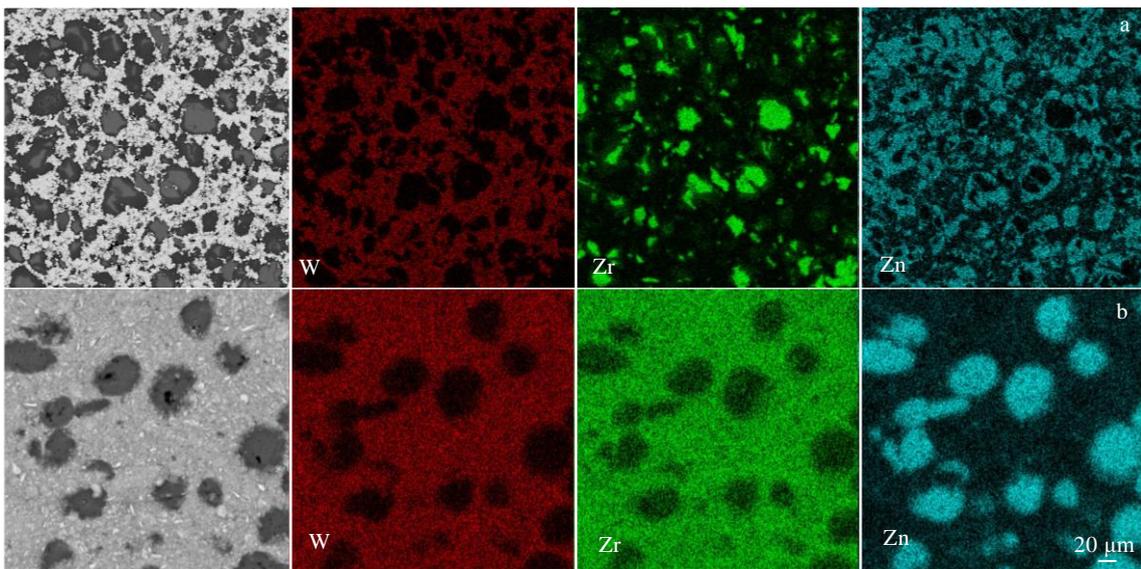


图 6 W/Zr₂₀-Zn₃₀ 及 W(Zr₂₀)-Zn₃₀ 合金 SEM-BSE 照片和 EDS 元素面分布
 Fig.6 SEM-BSE images and EDS element mappings of W/Zr₂₀-Zn₃₀ alloy (a) and W(Zr₂₀)-Zn₃₀ alloy (b)

抗压强度达到 905 MPa, 在弹性变形阶段直接破碎。合金强度的提升可能与粒度减小带来的强化作用有关。硬质 W(Zr)合金粉末的颗粒尺寸减小, W(Zr)-W(Zr) 的接触面积增大, 阻碍变形的能力增强, 进而强度提升。而韧性明显降低的主要原因有 2 点: 一是合金的致密度过低。经阿基米德排水法测量, W(Zr₂₀)-Zn₃₀ 合金的密度为 9.7 g/cm³, 致密度仅 90%, 过多的孔洞等缺陷使得裂纹更容易产生及扩展; 二是粘结相 Zn 并未熔化形成骨架, 对 W(Zr₂₀)合金粉末的包裹性不足, 导致基体相没能发挥应有的塑性变形能力。但是脆性的增强意味着含能结构材料在高速冲击后可以更好的破碎, 有助于提升合金的能量释放特性。

2.4 WZrZn 合金的冲击释能特性

含能结构材料在弹道枪实验中的冲击反应过程可分为 4 个阶段: 击穿前靶板、撞击后砧板、弹丸破碎成碎片云、剧烈反应并伴随着反应产物喷出。图 8 为 W(Zr₂₀)-Zn₃₀ 合金在速度为 1200 m/s 时的冲击反应现象。图 8a 为合金弹丸击穿前靶板瞬间照片; 图 8b 为弹丸破碎成碎片云后与空气充分接触, 开始剧烈燃烧, 透过观察窗可以看到明亮的火光; 燃烧反应释放的热量使靶箱内气体膨胀, 产生高于标准大气压的压力(即超压)。在靶箱内外压力差的作用下, 部分反应产物及碎片云从靶箱的入射孔喷出, 如图 8c 所示。值得注意的是, W(Zr₂₀)-Zn₃₀ 弹丸的冲击反应除产生火光外, 还出现了浓重的烟雾。结合合金的物相组成, 推测烟雾的产生可能主要与 Zn 的汽化有关。Zn 为低沸点元

素, 沸点仅 907 °C, 而 W 和 Zr 的绝热火焰温度都在 2000 °C 以上, 碎片云燃烧释放的热量可以使靶箱内的温度迅速达到 Zn 的沸点以上, 导致 Zn 的汽化。Zn 的汽化同样有助于提升靶箱内的超压; 图 8d 为反应后期, 火光逐渐变弱, 但是烟雾仍然持续喷出。

通常, 弹道枪试验中的靶箱超压值被用作衡量含能结构材料能量释放特性的重要标准。图 9 为 W(Zr₂₀)-Zn₃₀ 与 W/Zr₂₀-Zn₃₀ 合金在 1200 m/s 冲击速度下的超压曲线对比。可以看到 2 类 WZrZn 合金的超压持续时间均在 300 ms 左右, 没有明显区别。但在峰值超压的对

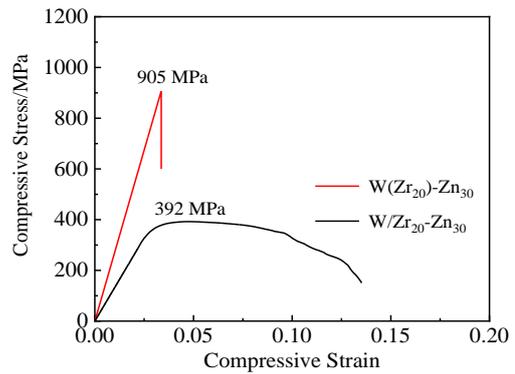


图 7 W(Zr₂₀)-Zn₃₀ 和 W/Zr₂₀-Zn₃₀ 合金的准静态压缩应力-应变曲线

Fig.7 Quasi-static compressive stress-strain curves of W(Zr₂₀)-Zn₃₀ and W/Zr₂₀-Zn₃₀ alloys



图 8 W(Zr₂₀)-Zn₃₀ 合金在冲击反应过程的高速摄像照片

Fig.8 High-speed photographs of W(Zr₂₀)-Zn₃₀ alloy during the impact reaction: (a) the projectile impacted front target plate, (b) the projectile broken and reacted violently, (c) smoke vented from the chamber, and (d) heavy smoke at the later stage of reaction

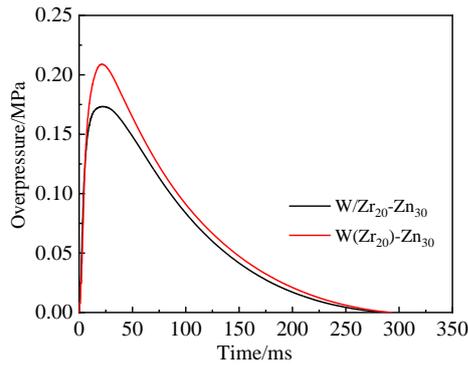


图 9 W(Zr₂₀)-Zn₃₀ 和 W/Zr₂₀-Zn₃₀ 合金超压曲线对比

Fig.9 Comparisons of overpressure curves of W(Zr₂₀)-Zn₃₀ and W/Zr₂₀-Zn₃₀ alloys

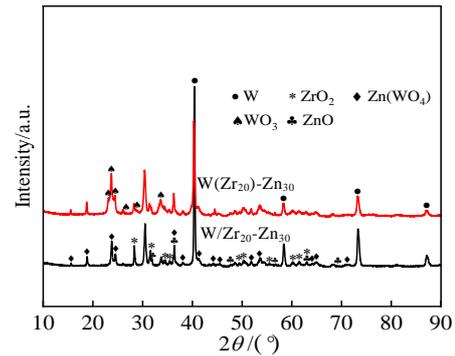


图 10 反应产物 XRD 图谱

Fig.10 XRD patterns of reaction products

比上, W/Zr₂₀-Zn₃₀ 合金的峰值超压为 0.17 MPa, 而以 W(Zr₂₀)超饱和固溶体粉末为原料的 W(Zr₂₀)-Zn₃₀ 合金的峰值超压达到 0.21 MPa, 提升幅度 23.5%。

根据 Ames 等人^[20]的研究, 由于冲击反应时间很短, 同时前靶板上的入射孔直径较小, 短时间内从靶箱喷出的反应产物可以忽略。因此, 基于峰值超压可计算得到合金单位质量的能量释放率。靶箱内释放的化学能(ΔQ)可表示为:

$$\Delta Q = \Delta p V / (\gamma - 1) \quad (1)$$

式中, Δp 是峰值超压; V 是靶箱体积, 为 0.027 m³; γ 是靶箱中的气体绝热指数, 为 1.4。

单位质量的能量释放率为:

$$E = \Delta Q / m \quad (2)$$

式中, m 是弹丸的质量。

计算得到 WZrZn 合金单位质量的能量释放率如表 1 所示。W(Zr₂₀)-Zn₃₀ 与 W/Zr₂₀-Zn₃₀ 合金的能量释放率分别为 2.00 和 1.50 kJ/g, 球磨后合金的能量释放率提升 33.3%。这说明通过机械合金化的方式预先制备 W(Zr)超饱和固溶体粉末有助于提升 WZrZn 合金的能量释放特性。

2.5 反应产物分析

以上分析证实以 W(Zr₂₀)合金粉末为原料的 W(Zr₂₀)-Zn₃₀ 合金的能量释放特性明显优于未球磨的 W/Zr₂₀-Zn₃₀ 合金。为研究 WZrZn 释能特性提升的原

表 1 WZrZn 合金的能量释放率

Table 1 Energy release rate of W(Zr₂₀)-Zn₃₀ alloy and W/Zr₂₀-Zn₃₀ alloy

Material	Mass/g	Overpressure/MPa	Energy release rate/kJ g ⁻¹
W(Zr ₂₀)-Zn ₃₀	7.06	0.21	2.00
W/Zr ₂₀ -Zn ₃₀	7.79	0.17	1.50

因以及 Zr 的固溶是否实现 W 的引燃, 对反应产物进行回收分析。图 10 为回收碎片的 XRD 图谱, 可以看到未经球磨的 W/Zr₂₀-Zn₃₀ 合金的冲击反应产物主要是 ZrO₂、Zn(WO₄)、ZnO 以及未反应的 W。而 W(Zr₂₀)-Zn₃₀ 合金的反应产物 XRD 图谱中除了上述物相外, 还出现了明显的 WO₃ 的衍射峰, 说明在 1200 m/s 的冲击速度下, Zr 的固溶引发了改性 W 粉的燃烧反应, 提升了整体释能效果。

SEM 观察为 W 的燃烧提供了更直接证据。图 11a 和 11b 分别为 W(Zr₂₀)-Zn₃₀ 合金反应产物的剖面背散射电子照片及对应的 EDS 分析结果。EDS 结果显示, 反应产物中的 Zn 含量仅 6.29%, 远低于 30% 的原始合金配比, 说明反应过程中 Zn 存在明显的挥发, 进一步证实了高速摄像照片中的大量烟雾为 Zn 的汽化产物。图 11c 为 W(Zr₂₀)-Zn₃₀ 合金的一种液滴状反应产物。液滴状颗粒为熔融态的金属凝固收缩形成, 说明反应过程伴随着很高的温度场。对颗粒进行局部放大, 如图 11d 和 11e 所示, 可以看到 W(Zr₂₀)-Zn₃₀ 合金的反应产物为交替分布的亮色及深色 2 种物相。分别对两相进行能谱分析, 结果显示深色相为 ZrO₂, 而亮色相的 W/O 原子比为 20.5:72.3, 判断该相为钨的燃烧产物 WO₃。这进一步证实了通过机械合金化制备的 W(Zr₂₀)超饱和固溶体粉末具有优异的反应活性, 在高速冲击动能及 Zr 的高活性的驱动下, 突破了 W 的高热惯性壁垒, 成功实现了 W 的引燃。相比之下, 未球磨样品的反应产物截面形貌有着明显不同, 如图 11f~11h 所示。根据 EDS 数据分析, W/Zr₂₀-Zn₃₀ 合金的反应产物主要为 ZrO₂ 与 W, 没有 W 的氧化物存在。这说明 W 并未参与燃烧释能, 冲击过程中的能量释放来源主要是 Zr 的氧化, 导致合金整体的释能特性弱于球磨后的 W(Zr₂₀)-Zn₃₀ 合金。

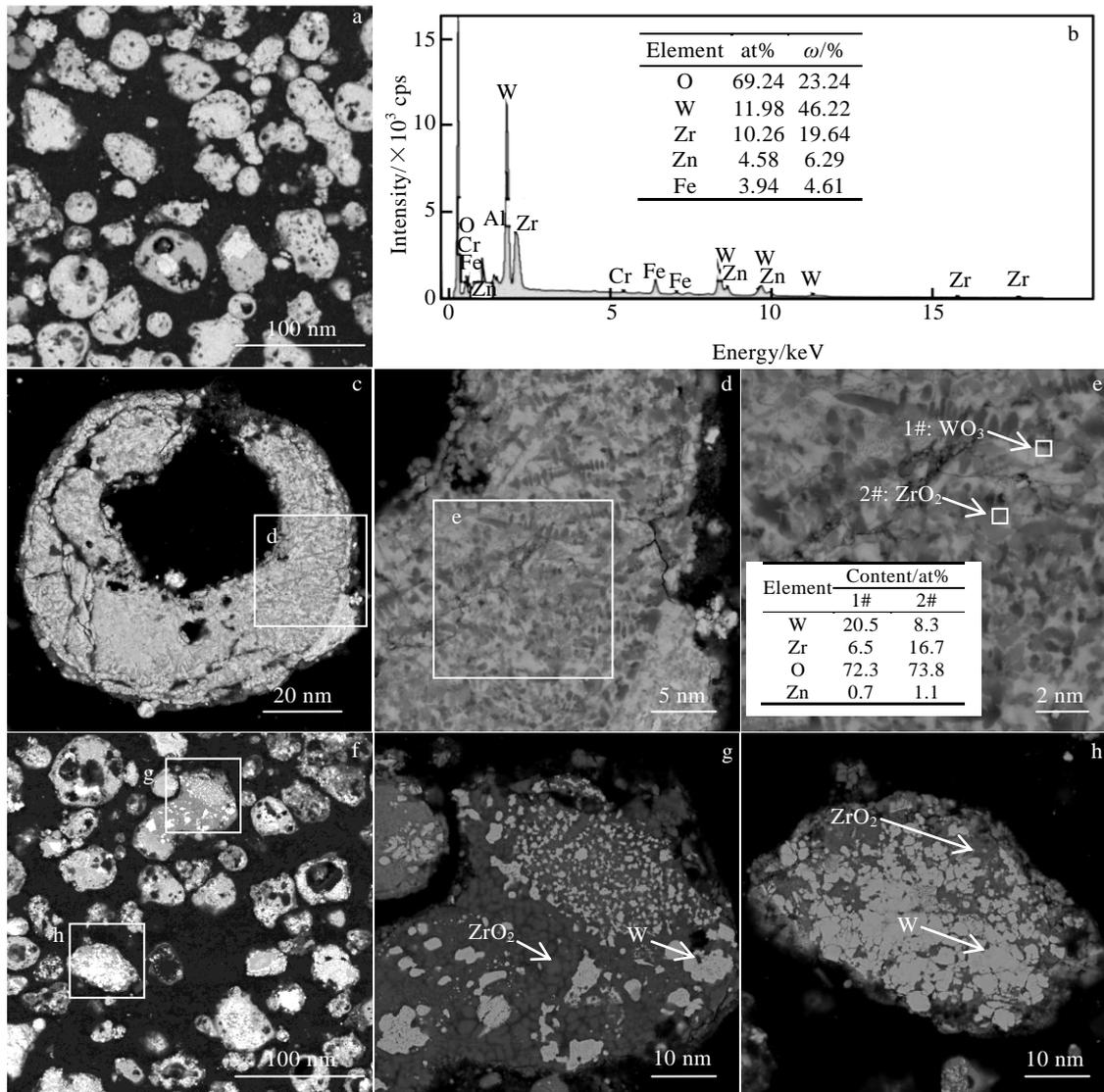


图 11 反应产物 SEM 照片及 EDS 分析结果

Fig.11 SEM-BSE image (a) and corresponding EDS analysis result (b) of the reaction products of W(Zr₂₀)-Zn₃₀ alloy; droplet-like product of W(Zr₂₀)-Zn₃₀ alloy (c); enlarged view of droplet-like products in Fig.11c (d); marked regions 1# and 2# and EDS analysis results (e); SEM-BSE images of reaction products of W/Zr₂₀-Zn₃₀ alloy (f-h)

3 结 论

1) 通过机械合金化成功制备了具有单相 bcc 结构的 W(Zr₂₀)超饱和固溶体粉末。球磨 30 h 后, Zr 的衍射峰完全消失, 表明合金粉末中的溶质与溶剂元素有非常优异的分散性。

2) 基于 W(Zr₂₀)合金粉末制备的 W(Zr₂₀)-Zn₃₀ 合金的准静态抗压强度达到 905 MPa, 而未经预合金化的样品强度仅 392 MPa, 强度明显提升。并且球磨后合金脆性增强, 更有利于冲击反应中的破碎释能。

3) W(Zr₂₀)-Zn₃₀ 合金在 1200 m/s 下的打靶超压为 0.21 MPa, 单位质量能量释放率为 2.00 kJ/g, 均比未

球磨样品有明显提升。且产物分析发现, W(Zr₂₀)-Zn₃₀ 合金的打靶产物中存在大量钨的燃烧产物 WO₃, 说明采用机械合金化的方式将活性元素 Zr 固溶进 W, 可以在高速冲击下实现 W 的引燃。

参考文献 References

[1] Thadhani N N. *Journal of Applied Physics*[J], 1994, 76(4): 2129
 [2] Zhou Qiang, Hu Qiwen, Wang Bi et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 832: 154 894
 [3] Zhang Dubao(张度宝), Wang Tao(汪涛), Yu Yinhu(鱼银虎) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料

- 与工程)[J], 2017, 46(11): 3469
- [4] Ren H L, Liu X J, Ning J G. *Aip Advances*[J], 2016, 6(11): 2129
- [5] Wang Shushan(王树山), Li Chaojun(李朝君), Ma Xiaofei(马晓飞) *et al. Acta Armamentarii*(兵工学报)[J], 2001, 22(2): 189
- [6] Luo P G, Wang Z C, Jiang C L *et al. Materials & Design*[J], 2015, 84: 72
- [7] Zhang Yunfeng(张云峰), Luo Xingbai(罗兴柏), Liu Guoqing(刘国庆) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(8): 254
- [8] Coverdill A R. *Explosive Initiation of Tungsten Based Reactive Materials in Air*[D]. Urbana-Champaign: University of Illinois at Urbana-Champaign, 2011
- [9] Wang L Y, Jiang J W, Li M *et al. Defence Technology*[J], 2021, 17(2): 467
- [10] Liu Xiaojun(刘晓俊), Ren Huilan(任会兰), Ning Jianguo(宁建国). *Journal of Materials Engineering* (材料工程)[J], 2017, 45(4): 77
- [11] Fischer S, Grubelich M. *32nd Joint Propulsion Conference and Exhibit*[C]. Albuquerque: Sandia National Laboratories, 1996: 96
- [12] Hertzberg M, Zlochower I A, Cashdollar K L. *Symposium on Combustion*[J], 1992, 24(1): 1827
- [13] Ren H L, Liu X J, Ning J G. *Materials Science and Engineering A*[J], 2016, 660: 205
- [14] Suryanarayana C. *Progress in Materials Science*[J], 2001, 46(1-2): 1
- [15] Fan Jinglian(范景莲), Huang Boyun(黄伯云), Qu Xuanhui(曲选辉) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2001, 30(3): 20
- [16] Rafiei M, Khademzadeh S, Parvin N. *Journal of Alloys & Compounds*[J], 2010, 489(1): 224
- [17] Torre F, Huminiuc T, Musu E. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*[J], 2021, 148: 109 686
- [18] Ouyang Y F, Zhong X P, Wu W M. *Science in China Series A: Mathematics*[J], 2000, 43: 180
- [19] Mula S, Bahmanpour H, Mal S *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2012, 539: 330
- [20] Ames R G. *Materials Research Society Symposia Proceedings*[J], 2005, 896: 308

Effect of Mechanical Alloying on Impact Initiated Reaction Characteristics of WZrZn Alloy

Zhao Kongxun, Liu Zeren, Zhang Zhouan, Tang Yu, Li Shun, Zhu Li'an, Ye Yicong, Bai Shuxin

(College of Aerospace Science and Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: W has high thermal inertia and low adiabatic flame temperature, which makes it difficult to burn in air. To change the combustion characteristics of W, 20wt% Zr was introduced into W by mechanical alloying. XRD, SEM and STEM analysis results show that after ball milling for 30 h, the diffraction peak of Zr disappears completely, and the W(Zr₂₀) super-saturated solid solution powders with single bcc phase are obtained. Subsequently, WZrZn alloys were prepared by hot pressing with Zn powder as binder. The results of quasi-static mechanical properties tests and ballistic gun experiments show that the compressive strength and energy release characteristics of W(Zr₂₀)-Zn₃₀ alloy prepared by W(Zr₂₀) alloy powder are significantly better than those of W/Zr₂₀-Zn₃₀ alloy prepared by conventional mechanical mixing. Under the impact velocity of 1200 m/s, the reaction overpressure of W(Zr₂₀)-Zn₃₀ alloy reaches 0.21 MPa. In the analysis of reaction products, a large amount of WO₃ are found, indicating that the solid solution of Zr induces the combustion reaction of W, which effectively improves the impact initiated reaction characteristics of the WZrZn alloy.

Key words: energetic structural materials; mechanical alloying; super-saturated solid solution; W-Zr alloy

Corresponding author: Li Shun, Ph. D., Professor, College of Aerospace Science and Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073, P. R. China, E-mail: shunli@nudt.edu.cn