

文章编号: 1006-9941(2024)01-0002-10

铝锂合金稳定化包覆及其推进剂应用

李佳贺¹, 杜芳², 唐长盛¹, 杨玉林¹, 夏德斌¹, 张健¹, 王平¹, 林凯峰¹

(1. 哈尔滨工业大学化工与化学学院, 黑龙江 哈尔滨 150001; 2. 湖北航天化学技术研究所, 湖北 襄阳 441003)

摘要: Al-5Li合金是一种理想的合金燃料, 具有放热量高、燃烧时会产生微爆的特点, 替代铝粉可显著提高推进剂的燃烧效率。然而Al-5Li合金粉体具有较高的反应活性, 易与推进剂组分反应, 致使推进剂内存在气孔裂纹等结构缺陷, 无法直接应用于推进剂中。为了提高Al-5Li合金的稳定性及相容性, 采用7%长链烷酸(PA)对Al-5Li合金粉末进行表面包覆, 得到了具有高稳定性、高相容性的Al-5Li@7PA样品, 表面致密无裂纹, PA分子通过化学键作用附着在合金表面, 包覆后样品可稳定存在于70℃热水中30 min。与Al-5Li相比, 包覆后样品的燃烧热提升了4.55%; 相容性和装药性方面, Al-5Li@7PA样品与HTPB(端羟基聚丁二烯)的相容性等级由5级提升至1级, 药柱内无任何气孔裂纹等缺陷, 表明包覆后的Al-5Li合金满足了推进剂装药需求。推进剂燃烧性能测试表明, 与Q3 Al粉相比, Al-5Li@7PA推进剂的燃速和燃温分别提升了10.28%和45.41%, 燃烧产物残渣粒径更小。

关键词: Al-5Li合金; 化学键; 推进剂; 相容性; 燃烧性能

中图分类号: TJ55; V512

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2023223

0 引言

端羟基聚丁二烯(HTPB)推进剂是一类由金属燃料、无机氧化剂、HTPB粘合剂、固化剂和塑化剂等组成的高性能固体推进剂, 是目前国内外广泛应用于固体火箭发动机的动力源^[1]。其中金属铝粉由于具有较高的燃烧热(30.48 kJ·g⁻¹)、适中的熔沸点(933 K和2750 K)和较低的耗氧量(0.88 g·g⁻¹)等优点被作为主要的金属燃料^[2-4]。但含铝推进剂燃烧时, 铝颗粒会在推进剂燃面上团聚, 形成较大的凝聚相产物, 影响发动机的安全性能, 过度团聚也会造成铝粉的不完全燃烧, 影响推进剂的比冲和整体的能量释放^[5-6]。

为进一步提升含能铝粉的燃烧效率, 研究学者们从铝粉的制备源头进行改善, 将低熔点金属Li掺入Al中形成Al-Li合金。Al-Li合金在燃烧过程中内部的Li

首先熔化, 体积膨胀, 突破铝壳的束缚, 氧气进入内部与活性成分剧烈反应, 产生微爆现象, 以此提升了合金的燃烧效率并增加燃速, 且锂的高燃烧热也将提高Al-Li合金的整体能量释放^[7-8]。研究表明, Al-Li合金推进剂(Li含量15%)可减少HTPB推进剂燃烧过程中75% HCl气体的释放, 且Al-Li合金推进剂(Li含量20%)的理论比冲可增加7 s以上^[9]。

然而, Al-Li合金在空气中极易与O₂或H₂O反应, 造成部分失活, 影响合金整体的能量释放; 且Al-Li合金内的高活性锂单质也会与丁羟推进剂的部分组分反应, 导致合金与推进剂组分不相容, 致使药柱内存在较多的气孔裂纹等缺陷。因此, 为保证合金粉末的相对稳定性及应用, 对Al-Li合金进行稳定化至关重要。蔡水洲等^[10]通过原位聚合在Al-Li(Li含量10%)合金颗粒表面包覆了一层聚苯乙烯薄膜涂层, 该涂层不会影响合金的高温放热峰, 在湿度50%环境下放置2周后, 对比合金原料, 包覆后的Al-Li合金在空气中升温至1200℃时的质量增重率减少量由25.5%下降至6.5%。该课题组^[11]还通过改性的化学液相沉积法在Al-3Li合金粉末表面包覆了一层铁镀层, 60 d后包覆后样品的燃烧热下降较少。虽然包覆后样品的稳定性明显提升, 但上述文献却均未提及包覆后样品在推进

收稿日期: 2023-10-27; 修回日期: 2023-11-25

网络出版日期: 2023-11-30

基金项目: 国家自然科学基金(22175059)

作者简介: 李佳贺(1994-), 男, 博士研究生, 主要从事含能材料设计合成研究。e-mail: lichem2023@163.com

通信联系人: 林凯峰(1979-), 男, 教授, 主要从事含能材料设计合成研究。e-mail: linkaifeng@hit.edu.cn

引用本文: 李佳贺, 杜芳, 唐长盛, 等. 铝锂合金稳定化包覆及其推进剂应用[J]. 含能材料, 2024, 32(1):2-11.

LI Jia-he, DU Fang, TANG Chang-sheng, et al. Stabilization Coating of Aluminum-Lithium Alloy and its Application in Propellant[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2024, 32(1):2-11.

剂中的相容性。2022年,李毅恒等^[12]通过原位聚合法在Al-5Li合金表面包覆了一层含氟聚合物PFE,包覆后的样品与GAP的相容性等级为1级,应用于推进剂中装药效果较好,但未进行推进剂燃烧性能测试。而推进剂的燃烧性能直接影响到Al-Li合金的最终应用,因此在实现Al-Li合金稳定化的同时,探索Al-Li合金的燃烧性能特点至关重要。

因此,为了提高Al-5Li(Li含量5%)的稳定性,研究采用长链烷酸(PA)对Al-5Li合金粉末进行包覆。采用扫描电子显微镜(SEM)、傅里叶变换红外光谱仪(ATR-FTIR)和光电子能谱(XPS)对包覆前后样品的形貌和表面状态进行测试,通过包覆后样品在70℃热水中的稳定性、接触角及湿热稳定性测试等确定改性前后Al-5Li合金粉末对水的相对稳定性,通过同步热分析仪分析包覆量,采用氧弹热量计确定包覆前后的燃烧热,使用相容性测试评定包覆前后Al-5Li合金粉末与HTPB的热力学参数和相容性等级,通过高速摄影和红外热成像仪对包覆前后的Al-5Li合金燃烧性能等进行分析,通过粒径分析仪确定燃烧残渣的粒径分布。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:Al-5Li合金,江苏智仁景行新材料研究院有限公司;PA,C₁₆H₃₂O₂;甲苯,天津市科密欧化学试剂有限公司;氯化钠,西陇科学股份有限公司;端羟基聚丁二烯(HTPB),天元航材(营口)科技股份有限公司;癸二酸二辛脂(DOS)和异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)均购置于Aladdin。

仪器:Rili SU 8000HSD型扫描电子显微镜(SEM),日本Hitachi公司;Thermo Scientific K-Alpha+型X射线光电子能谱仪(XPS),美国Thermo Fisher公司;iS50型傅里叶变换红外光谱仪(ATR-FTIR),美国Thermo Fisher公司;D8/Mini-Flex600-C型X射线粉末衍射仪(XRD),德国Bruker公司;SL200型接触角测量仪,美国科诺工业有限公司;STA449 F5型同步热分析仪(TG-DSC),德国NETZSCH公司;Parr 6200型氧弹热量计,德国PARR公司;Dimax HD+型高速摄影仪,德国PCO公司;ImagelR 8300型红外热成像仪,德国InfraTec公司;BT-9300ST激光粒度分布仪,丹东百特仪器有限公司。

1.2 样品制备

Al-5Li@PA的制备:分别将0.01, 0.03, 0.05,

0.07 g和0.09 g PA分子加入到50 mL甲苯中,超声溶解后,加入1 g Al-5Li合金粉末,50℃搅拌6 h,抽滤并在40℃下真空干燥2 h,干燥后的样品经研磨后得到不同PA含量包覆的Al-5Li合金粉末,分别标记为Al-5Li@1、3、5、7、9 PA。

Al-5Li合金推进剂药柱的制备:根据目前HTPB推进剂常用配方(Al:18%,AP:68%,HTPB:11%,DOS:2%和IPDI:1%)制备Al-5Li合金推进剂药柱,其中使用Al-5Li合金粉完全替代铝粉,标记为HTPB+Al-5Li,HTPB+Al-5Li@7PA合金推进剂。

1.3 实验

形貌及包覆机理评价:通过SEM测试观察Al-5Li及Al-5Li@PA的表面状态,加速电压为10 kV;通过XRD分析包覆前后样品的物相组成,其中 2θ 为10°~90°,扫速10°·min⁻¹;通过ATR-FTIR和XPS测试分析Al-5Li合金表面包覆前后的状态和化学键合作用。

接触角、湿热稳定性及燃烧热评价:通过接触角测试来分析包覆后样品的亲疏水性;通过包覆前后样品在恒温60℃烘箱中、湿度为75%的干燥器中质量增重率来评价样品的湿热稳定性,目前Q3与Q5 Al粉均可成功应用于推进剂中,但相比而言,Q5 Al粉粒径更小,吸湿性更强,因此以Q5 Al粉的吸湿性作为评价标准;通过氧弹热量计,在充入3 MPa氧气的密闭条件下,使用10 cm长的点火丝,电压30 V下点燃在氧化铝坩埚中的样品,根据氧弹放热引起的外部水温变化换算出样品的燃烧热数值,同种条件下,按照GJB5891.29-2006,采取抽真空后冲入2.5 MPa氩气的条件下测试药柱的爆热值。

相容性等级评价:通过TG-DSC分析,使用氧化铝坩埚,空气气氛下以升温速率10 K·min⁻¹升至1300℃,对比分析Al-5Li和Al-5Li@PA的质量及热效应的变化;并分别测定5, 10, 15, 20 K·min⁻¹下的Al-5Li和Al-5Li@PA与HTPB的DSC的放热峰值 T_p ,通过Kissinger模型^[13](式1)对 $\ln(\beta/T_p^2)$ 与 $1/T_p$ 线性拟合,其中斜率为 $-E_a/R$,截距为 $\ln(AR/E_a)$;根据式(2~4)计算出活化焓(ΔH^\ddagger)、活化熵(ΔS^\ddagger)和活化自由能(ΔG^\ddagger);根据GJB 5891.17-2006,比较 ΔT_{max} (相对于基准试样峰温的变化数值)和 $\Delta E/E_a$ (相对于基准试样的表观活化能变化分数),确定Al-5Li和Al-5Li@PA与HTPB的相容性等级。

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_a}\right) - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T_p} \quad (1)$$

$$A \exp\left(-\frac{E_a}{RT_p}\right) = \frac{K_B}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT_p}\right) \quad (2)$$

$$\Delta H^\ddagger = E_a - RT_p \quad (3)$$

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T_p \Delta S^\ddagger \quad (4)$$

式中, R 为理想气体常数, $8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; A 为指前因子; E_a 为活化能; T_p 为 DSC 曲线中放热或吸热峰值温度, K ; β 为升温速率, $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ 。式 2~4 中, K_B 为玻尔兹曼常数, $1.381 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$; h 为普朗克常数, $6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$; T_p 为平均峰温, K ; ΔH^\ddagger 为活化焓, $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$; ΔS^\ddagger 为活化熵, $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; ΔG^\ddagger 为活化自由能, $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

药柱性能评价: 将制备好的 Al-5Li 合金推进剂药柱在 50°C 烘箱中固化 7 d, 使用电点火试验装置, 在 15 V 、 3 A 、点火丝 15 cm 条件下使用同步控制器对高速摄影与红外热成像进行同步记录并点火, 观察药柱的燃烧特性等; 使用激光粒度分布仪对药柱内燃烧残渣进行粒度分布测试, 其中测试介质为去离子水。

2 结果与讨论

2.1 表面形貌及状态分析

鉴于包覆剂用量越多, 包覆量越大, 单位质量样品中 Al-5Li 所占的含量越少, 对 Al-5Li 合金燃料的能量释放影响也越大, 因此对使用 $1\% \sim 9\%$ PA 包覆后的样品进行 SEM 测试, 结果如图 1a~1f 所示。Al-5Li 合金为球形, 由于制备过程中在高温下形成合金, 表面存在较多的沟壑状态, 其中沟壑相交的中间位置为 α 相 Al, 表面凸起部分为 Al-Li 合金相^[14]。经过 PA 包覆后, 表面明显变得相对光滑平整, 但随着 PA 用量的逐渐增多, 表面开始出现片状碎片, 图 1f 中可明显观察到 9% PA 包覆后的 Al-5Li 合金存在较多的碎片等缺陷, 说明酸性越强, 对表面的刻蚀作用越大。

图 2 为使用不同含量 PA 包覆 Al-5Li 前后的红外光谱图, Al-Li 合金原料在 3674 cm^{-1} 处存在较明显的 (Al-Li)-OH 的特征吸收峰。当包覆剂 PA 含量增加到 7% 以上时, (Al-Li)-OH 的特征吸收峰消失, 在 $2800\text{--}2900 \text{ cm}^{-1}$ 和 1580 cm^{-1} 左右出现明显的 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2-$ 和 $\text{C}=\text{O}$ 的特征吸收峰, 其中 $\text{C}=\text{O}$ 的吸收峰位置相较于 PA 中的 $-\text{COOH}$ 峰略有偏移, 分析认为是一 $-\text{COOH}$ 与 Al 或 Li 表面的一 $-\text{OH}$ 相互作用所致, 说明 PA 已成功附着在 Al-5Li 合金表面。

为确定 PA 包覆后颗粒表面的化学键合作用, 对包覆前后的样品进行 XPS 测试。如图 3a 和 3b 所示, Al-5Li 合金的 Al $2p$ 和 Li $1s$ 分谱中存在 74.7 eV 和 55.12 eV

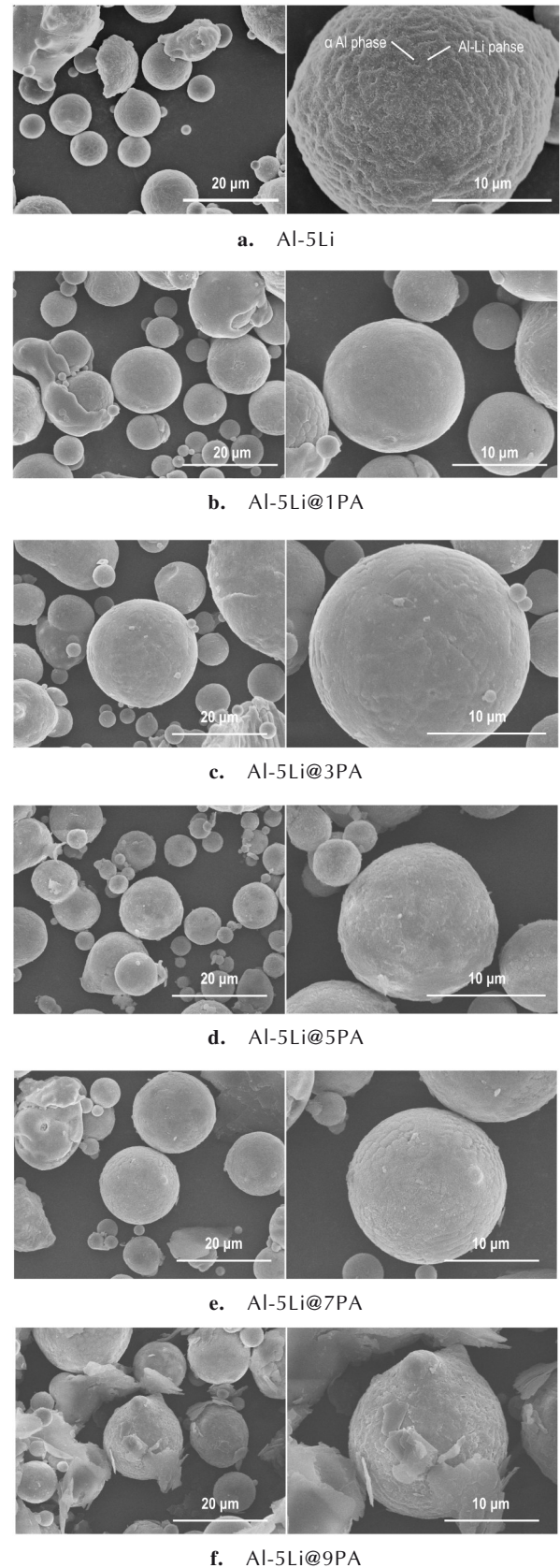


图 1 Al-5Li 及不同含量 PA 包覆后合金样品的 SEM 图
Fig.1 SEM images of Al-5Li and coated samples with different contents of PA

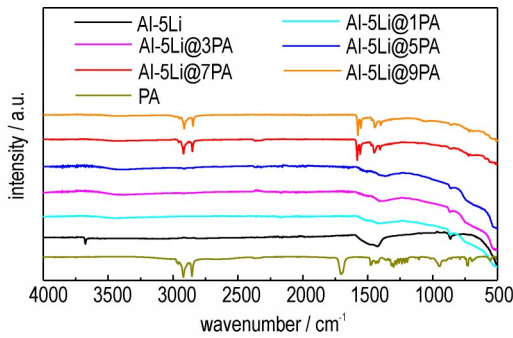


图2 Al-5Li及不同含量PA包覆后样品的红外光谱图
Fig.2 FT-IR patterns of Al-5Li and coated samples with different contents of PA

的特征能级,分别对应于 Al_2O_3 和 Li_2CO_3 ,说明Al-5Li在制备过程中表面就会有所氧化^[15-16],同时Li 1s分谱中还存在55.4 eV的特征能级,对应于Al-Li^[17-18],同时根据峰强可知,表面 Li_2CO_3 的含量要高于Al-Li。PA包覆后,在74.5 eV和54.57 eV处分别出现新的特征能级,分别对应于 AlOOC- 和 LiOOC- ,因此说明包覆剂PA与Al-5Li合金表面的Al和Li反应生成化学键从而附着在合金表面^[10, 19],且PA对Al-Li合金表面一定的刻蚀作用也使得Al-Li相更加明显。

根据红外及XPS结果,PA通过键合作用附着在Al-5Li合金表面,主要利用Al和Li表面羟基与PA的羧

基反应成键,同时,一部分的高活性Li也将与羧基反应将H置换出来,即 $\text{Al-Li-OH}+\text{Li}+\text{RCOOH}\rightarrow(\text{RCOO})_n\text{Al}+\text{RCOOLi}+\text{H}_2\text{O}$;由于PA属于长链的表面活性剂,分别含有亲水极性基团和亲油非极性基团,在进行包覆时,随着PA用量的增多,达到临界胶束浓度,PA分子会在Al-5Li合金表面形成胶束或胶团^[20],从而紧密包覆在合金表面,相关示意图如图4所示。

图5为使用7% PA包覆前后合金粉末的XRD谱图,Al-5Li合金的XRD谱图主要存在 α 相Al和AlLi合金相,由于Al-5Li合金粉末的Li元素含量为5%,因此AlLi相峰值较低;当使用7% PA包覆后,样品在 2θ 在 24.219° 和 40.067° 处的强峰虽有降低但仍存在,同时Al的衍射峰也未发生改变,说明使用PA包覆不会改变合金的物相结构。

2.2 接触角及湿热稳定性分析

由于Al-5Li合金粉末具有Li的高活性,因此Al-5Li合金粉末在水中剧烈反应,如图6c所示,其中0% PA代表未包覆的铝锂合金粉末,当将其放入70℃热水中时,粉末在水面上会产生大量的气泡并迅速放热,部分沉底后在水面下也会不断与热水反应冒气泡。将PA包覆后的样品放入70℃热水中观察反应状态,并测量接触角大小,如图6d~6f所示,Al-5Li@1、

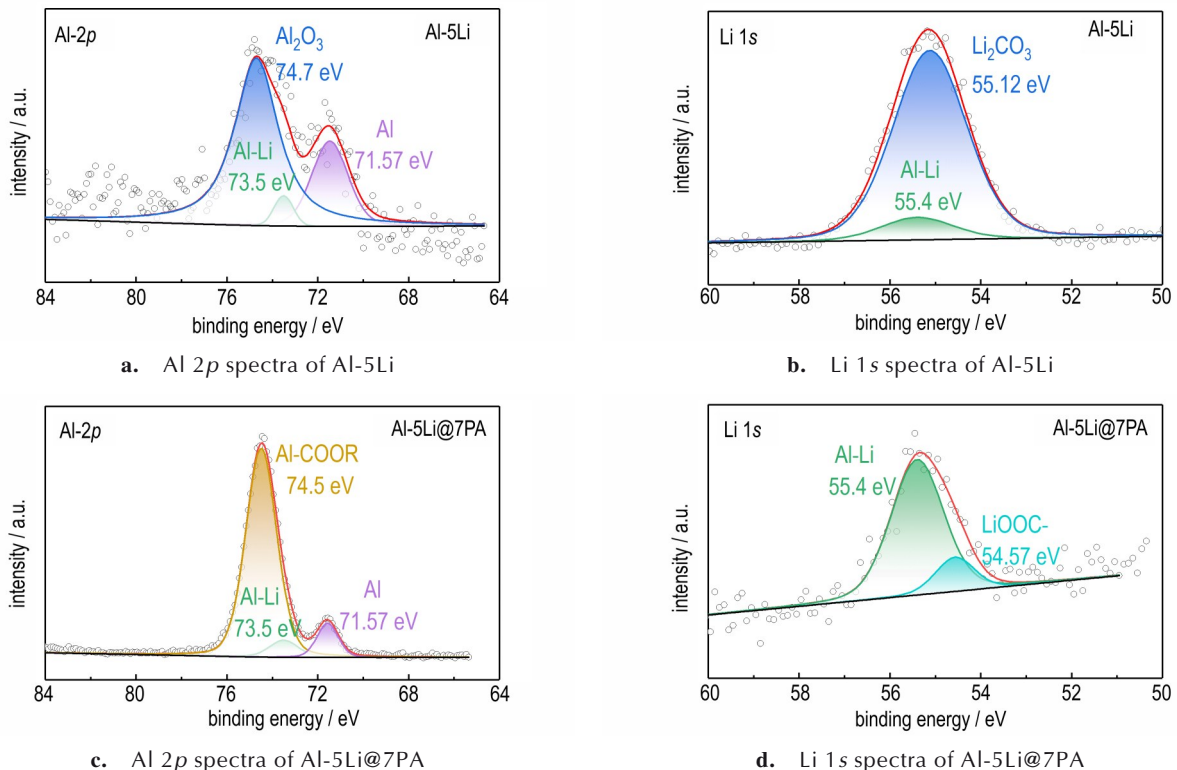


图3 Al-5Li及Al-5Li@7PA样品的Al 2p和Li 1s光电子能谱
Fig.3 The Al 2p and Li 1s XPS spectra of Al-5Li and Al-5Li@7PA samples

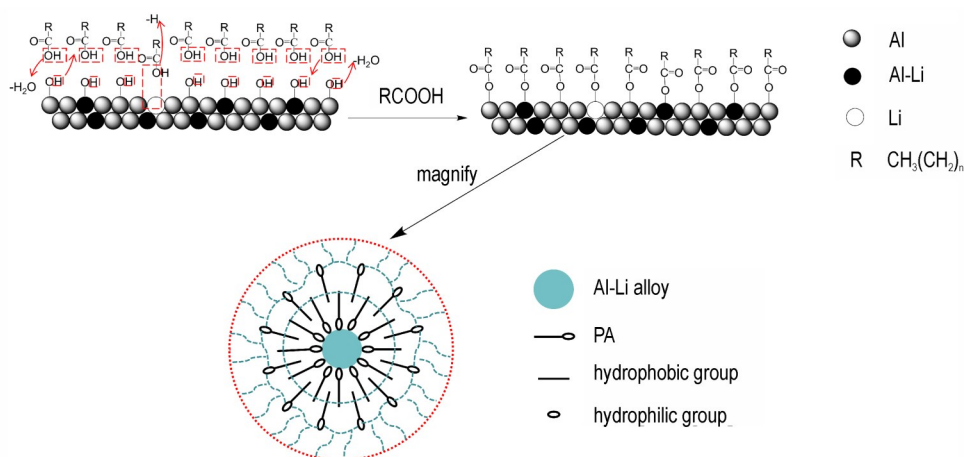


图4 Al-5Li@PA 包覆机理图

Fig.4 The coating mechanism of Al-5Li@PA

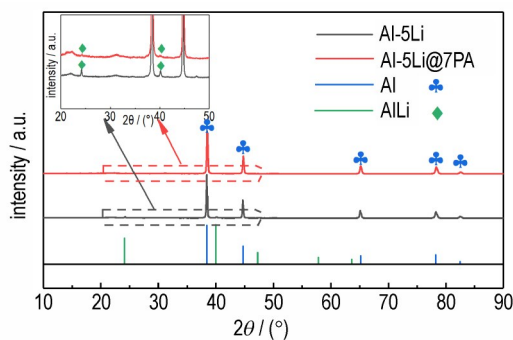
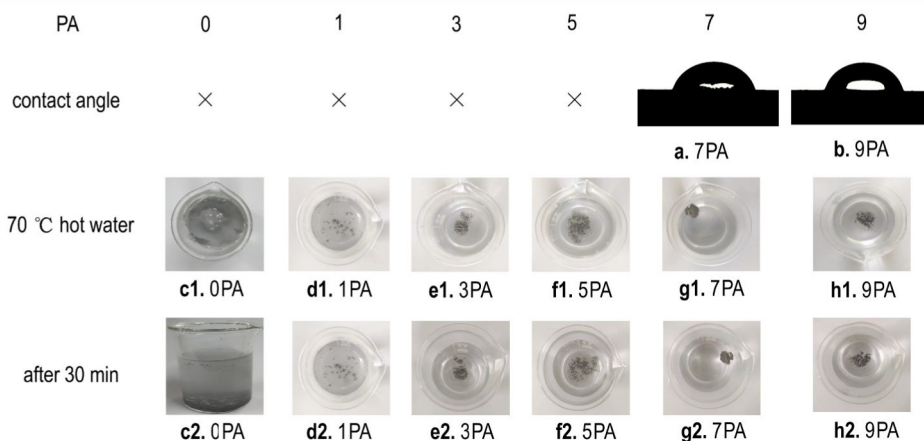


图5 Al-5Li 及 Al-5Li@7PA 样品的 XRD 谱图

Fig.5 XRD patterns of Al-5Li and Al-5Li@7PA samples

3、5PA 样品放入热水中后可明显观察到发生轻微的反应, 而图 6g 和 6h 中的 Al-5Li@7、9PA 样品明显漂浮于热水水面上, 可稳定存在 30 min, 因此证明 7% 及以上的 PA 包覆可实现较好的水反应稳定性, 且 Al-5Li@7PA 和 Al-5Li@9PA 的接触角可分别达到 67.44° 和 70.33° , 从侧面也证明包覆后样品对水具有相对稳定性。

图 7 为 Al-5Li 及不同含量 PA 包覆后的样品在 60°C 、饱和食盐水环境下的湿热稳定性测试, 其中湿度为 75%。未包覆的 Al-5Li 合金粉末在上述潮湿环境下 30 d 后质量增重率达到了 116.62%, 且随着时间的增长, 增重速率逐渐变慢。当使用 1%~5% PA 进行包覆时, Al-5Li@PA 样品在 30 d 后的质量增重率均在 70% 以上; 当 PA 含量为 7% 和 9% 时, 样品 30 d 后质量增重率分别为 10.62% 和 7.69%, 相比原料的增重率分别降低了 90.89% 和 93.41%。同时, 对目前已成功应用于推进剂中的 Q5 Al 粉进行相同条件下的湿热稳定性测试, 发现 Al 粉在 30 d 后的增重率达到了 87.66%, 明显远高于 Al-5Li@7PA 样品 30 d 后的增重率 10.62%, 因此使用 7%~9% PA 包覆后的样品可实现较好的湿热稳定性, 对比 Q5 Al 粉的吸湿性也可说明 7% 和 9% PA 包覆后的 Al-5Li 合金可以满足应用于推进剂中关于吸湿性的需求。

图6 不同含量 PA 包覆后样品的接触角及在 70°C 热水中的状态Fig.6 Contact angles and state in 70°C hot water of coated samples with different contents of PA

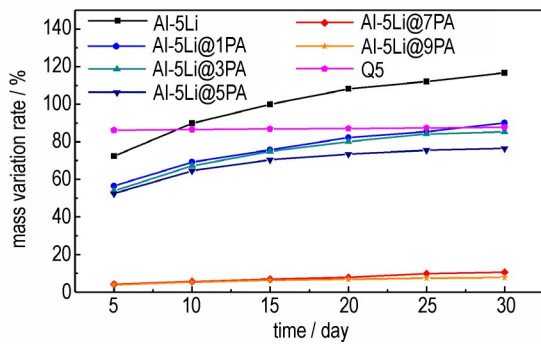


图7 Al-5Li及不同含量PA包覆后样品的质量增重率
Fig.7 Mass gain rate of Al-5Li and coated samples with different contents of PA

2.3 燃烧热分析

根据上述表面形貌及热水稳定性分析,7%和9% PA包覆后的样品均实现了在70 °C热水中的稳定性,且吸湿性较低,但Al-5Li@9PA样品表面存在细小碎片等缺陷,因此下述只对Al-5Li@7PA样品进行分析讨论。

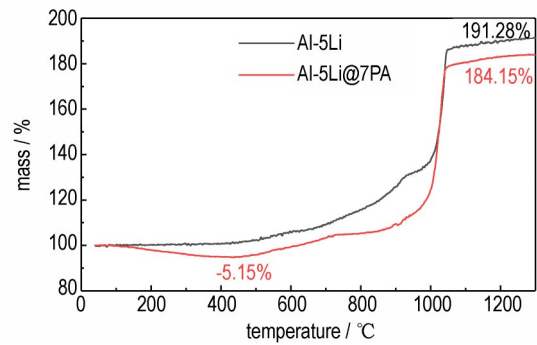
如表1所示,Al-5Li的燃烧热为30430 J·g⁻¹,Al-5Li@7PA样品的燃烧热为31814 J·g⁻¹,相比Al-5Li原料提升了4.55%。这主要由于长链烷酸的燃烧热值高于Al-5Li合金,进行包覆时PA将完全附着在Al-5Li合金表面,PA的叠加将提高合金整体的燃烧热,从而实现较高的放热量。

表1 Al-5Li、Al-5Li@7PA及PA样品的燃烧热
Table 1 Heat of combustion of Al-5Li, Al-5Li@7PA and PA samples

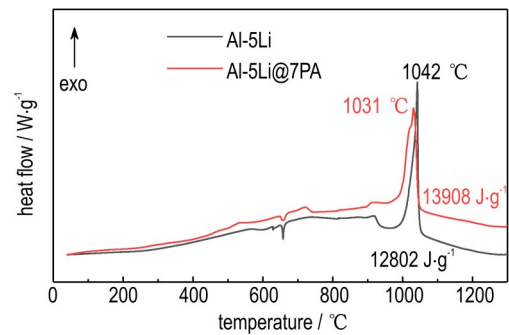
samples	heat of combustion / J·g ⁻¹
Al-5Li	30430
Al-5Li@7PA	31814
PA	36767

2.4 TG-DSC分析

图8为使用7% PA包覆前后的TG-DSC曲线。其中Al-5Li在400 °C之前无失重,说明使用的原料保存良好。经过7% PA包覆后失重5.15%,主要为PA通过成键附着在Al-5Li合金表面的有机物在高温下碳化所致。此外,由于Al-Li合金兼具有Li的性质,在高温下1042 °C,合金内部的锂将突破表面的铝壳,释放颗粒内部的活性位点,充分与氧气接触,产生较强的放热峰。使用PA包覆后,由于包覆过程中PA将侵蚀一部分铝壳,减少了表面钝化壳层,因此对该高温放热峰有一定的促进作用,在1031 °C达到最高放热峰,相比提前了11 °C。因此,PA使Al-5Li达到稳定化的同时还



a. TG curves



b. DSC curves

图8 Al-5Li及Al-5Li@7PA样品的TG-DSC曲线
Fig.8 TG-DSC curves of Al-5Li and Al-5Li@7PA samples

可以促进Al-5Li合金在高温下的反应。

2.5 Al-5Li和Al-5Li@PA与HTPB的相容性等级分析

根据Arrhenius方程^[21]和Kissinger模型^[13],计算HTPB组分,HTPB+Al-5Li及HTPB+Al-5Li@7PA活化能,如图9所示,丁羟推进剂中主要组分HTPB的活化能为280.16 kJ·mol⁻¹,将Al-5Li合金粉末与HTPB混合后测其活化能为157.99 kJ·mol⁻¹,活化能明显降低;根据GJB 5891.17-2006相容性试验标准及表2中所示,Al-5Li与HTPB不相容,等级为5。而使用7% PA包覆后的样品活化能为316.56 kJ·mol⁻¹,提升了混合体

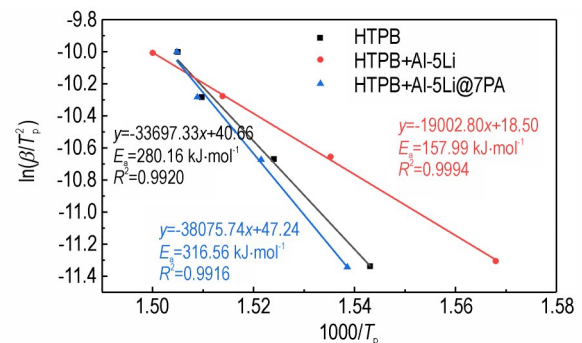


图9 HTPB、HTPB+Al-5Li和HTPB+Al-5Li@7PA样品的1000/T_p-ln(β/T_p²)曲线

Fig.9 The 1000/T_p-ln(β/T_p²) curves of HTPB, HTPB+Al-5Li and HTPB+Al-5Li@7PA samples

系的活化能,因此稳定性提高,且相容性等级达到了1级,证明PA包覆后的样品与HTPB具有较好的相容性。

表2对比了HTPB、HTPB+Al-5Li和HTPB+Al-5Li@7PA的相应热力学参数, E_a 与 ΔH^\ddagger 表现出相似的变化规律,且 E_a 与 ΔH^\ddagger 的升高均证明Al-5Li@7PA可以提高

HTPB的热稳定性。Al-5Li合金会降低HTPB活化态的自由度,但自由度均为正值,说明该反应是非自发进行的,使用PA包覆后自由度进一步升高,与HTPB的自由度较接近,说明Al-5Li@7PA样品对HTPB的自由度影响不大。

表2 HTPB、HTPB+Al-5Li和HTPB+Al-5Li@7PA的热力学参数及相容性

Table 2 Thermodynamic parameters and compatibility of HTPB, HTPB+Al-5Li and HTPB+Al-5Li@7PA

samples	E_a / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\ln A$ / s^{-1}	ΔG^\ddagger / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	ΔH^\ddagger / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	ΔS^\ddagger / $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	ΔT_{\max} / K	$\Delta E/E_a$	compatibility level
HTPB	280.16	51.09	130.72	274.69	218.88			
HTPB+Al-5Li	157.99	28.35	133.02	152.55	29.86	10.3	43.61%	5
HTPB+Al-5Li@7PA	316.56	57.79	207.51	313.36	274.60	1.9	12.99%	1

Note: E_a is activation energy. A is preexponential factor. ΔG^\ddagger is Gibbs free energy of activation. ΔH^\ddagger is enthalpy of activation. ΔS^\ddagger is entropy of activation. ΔT_{\max} is maximum peak temperature difference. ΔE is the difference in activation energy.

2.6 配方工艺性能与燃烧特性分析

为进一步考察Al-5Li、Al-5Li@7PA和与Al-5Li合金粉末同等粒径的Q3 Al粉的装药性,按照上述1.3测试方法中推进剂各配方比例进行装药测试,50℃固化7 d,装药后样品的横截面剖开图如图10所示。其中Q3 Al粉的装药性较好,药柱横截面无任何气孔裂纹等缺陷;但Al-5Li合金药柱剖面存在较多的气孔和裂纹,气孔的产生主要是固化过程中产生的气体导致,由于HTPB中含有大量的—OH,Al-5Li合金中的Li会与HTPB中的羟基反应放出气体,因此固化过程中气体溢出导致药柱表面出现气孔。使用7% PA包覆后,表

面附着致密的有机层,将有效阻挡合金中的锂与HTPB的直接接触,因此图10b中Al-5Li@7PA药柱横截面无任何气孔裂纹等缺陷,说明包覆后样品表面的锂活性位点均已被覆盖,PA将起到稳定Al-5Li合金的目的。

由于Al-5Li合金无法装药,而Al-5Li@7PA装药效果较好,为进一步探索铝锂合金完全替代铝粉作为推进剂主要配方组分的性能,对比与Al-5Li合金粉末同等粒径的Q3 Al粉与Al-5Li@7PA的药柱的点火燃烧性能,使用高速摄影和红外热成像仪进行拍摄记录。如图11为Q3 Al粉与Al-5Li@7PA药柱的高速摄影

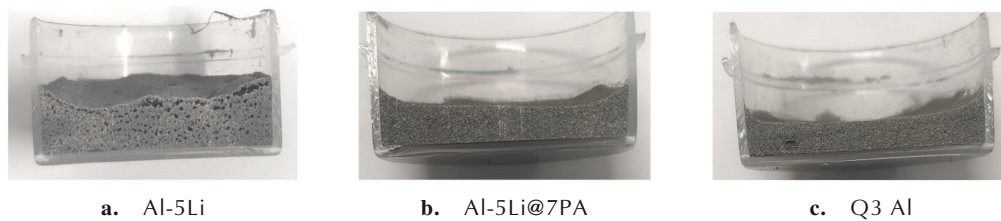


图10 Al-5Li、Al-5Li@7PA和Q3 Al药柱的横截面图

Fig.10 Cross sections of Al-5Li, Al-5Li@7PA and Q3 Al columns

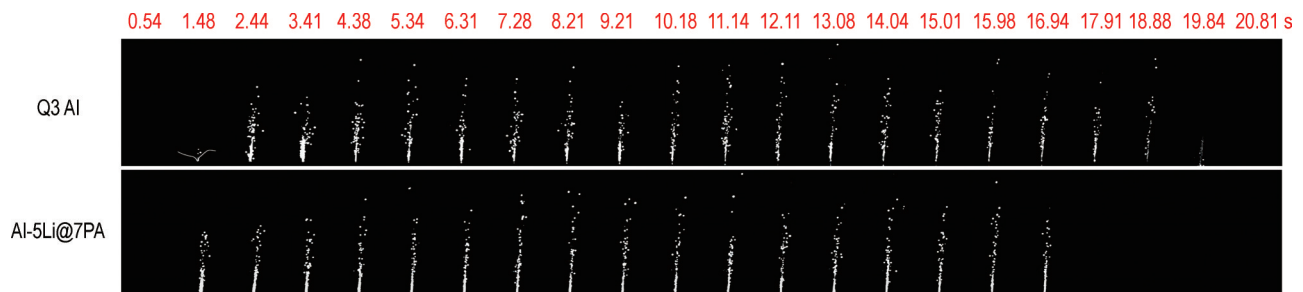


图11 Q3 Al粉和Al-5Li@7PA药柱的高速摄影图

Fig.11 High speed photographic images of Q3 Al and Al-5Li@7PA columns

图,其中 Al-5Li@7PA 的火焰高度略高于 Q3 Al 粉,且 Q3 Al 粉的点火延迟时间为 1.34 s,经过 7% PA 包覆后 Al-5Li 合金样品的点火延迟时间为 0.52 s,相比于 Al 粉,稳定化后的 Al-5Li 合金的点火延迟时间缩短了 61.19%。同时对比燃烧时间进行计算,Q3 Al 粉药柱的平均燃烧速率为 $1.07 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$,而 Al-5Li@7PA 药柱的平均燃烧速率为 $1.18 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$,平均燃烧速率提升了 10.28%。因此使用 PA 包覆后药柱相比 Al 粉药柱,燃速更快。同时对 Q3 Al 粉与 Al-5Li@7PA 药柱进行爆热测试,测试结果显示,Q3 Al 粉药柱的爆热值为 $11190.00 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$,Al-5Li@7PA 药柱的爆热值为 $11897.95 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$,爆热值相比提升了 6.33%,也对应于上述燃烧速率的分析,爆热值越大,燃烧速率越快。

为进一步观察合金粉末的燃烧时的微爆现象,选取药柱燃烧时相邻的高速摄影图进行观察,如图 12 所示,在药柱燃烧过程中,合金粉末在充分接触 O_2 下会剧烈发生反应,铝锂合金颗粒由于内部锂的低熔点,燃

烧会使从内部发生微爆,破碎成数个小颗粒,从而使合金内部活性成分充分与氧接触,增加了燃烧效率。为进一步观察微爆现象,将 Al-5Li 合金粉末与 AP 粉末按质量比 1:1 混匀后,使用上述点火丝,相同状态下点火测试,如图 13 所示,也存在较明显的微爆现象,因此证明铝锂合金燃烧过程中会存在较明显的微爆现象。

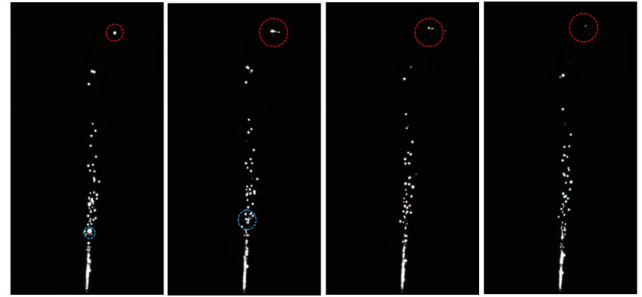


图 12 Al-5Li@7PA 药柱微爆现象的高速摄影图

Fig.12 High speed photographic images of the micro-explosion phenomenon of Al-5Li@7PA column

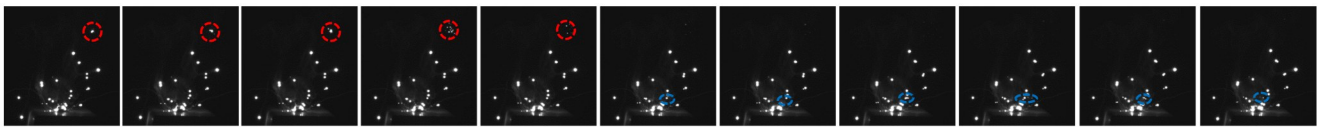


图 13 Al-5Li@7PA+AP 粉末微爆现象的高速摄影图

Fig.13 High speed photographic images of the micro-explosion phenomenon of Al-5Li@7PA and AP powders

图 14 为 Q3 Al 粉和 Al-5Li@7PA 药柱的红外热成像燃烧温度曲线图,在燃烧过程中,Al 粉的药柱最高燃烧温度为 $990.24 \text{ }^\circ\text{C}$,燃温稳定阶段为 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右;经过 7% PA 包覆后的最高燃烧温度为 $1439.89 \text{ }^\circ\text{C}$,燃温稳定阶段为 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右,因此 Al-5Li 稳定化包覆后最高燃温相对 Al 粉提升了 45.41%,且燃烧稳定阶段的燃温也明显高于 Al 粉。这主要由于 Al-5Li@7PA 粉末的燃烧热值高于 Al 粉,合金燃烧过程中因熔沸点的差异引起的微爆也将促进合金的燃烧效率,提升燃温,使药柱的燃烧更充分彻底,因此相比于传统 Al 粉,经过 PA 包覆后的 Al-5Li 合金药柱的燃烧性能可明显提高。

为进一步对比 Q3 Al 粉和 Al-5Li@7PA 药柱的燃烧效率,对 2 种药柱燃烧后的残渣进行 SEM 测试,如图 15 所示,其中 Q3 Al 粉燃烧后仍残存较多未燃烧的球形铝颗粒,且大部分粒径超过了 $10 \text{ }\mu\text{m}$ 以上;而 Al-5Li@7PA 药柱燃烧后出现较多细小的颗粒,对推进剂药柱燃烧后的残渣进行粒径分布统计,如图 16 所示。其中 Q3 Al 粉推进剂残渣的中值粒径 $D_{50}=97.62 \text{ }\mu\text{m}$,

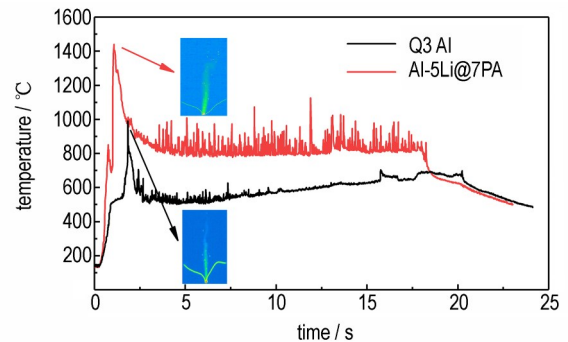


图 14 Q3 Al 和 Al-5Li@7PA 药柱的红外热成像曲线图及最高点温度图

Fig.14 Infrared thermal imaging curves and images of max temperature of Q3 Al and Al-5Li@7PA columns

Al-5Li@7PA 推进剂残渣的中值粒径 $D_{50}=31.71 \text{ }\mu\text{m}$,对应于 Al-5Li 合金燃烧过程中微爆产生较多的细小碎片,铝壳的破碎将有助于内部活性成分与氧气的充分接触,促进了药柱内组分的燃烧,因此综合燃烧性能及残渣形貌等分析,Al-5Li@7PA 药柱的燃烧效果要明显高于 Q3 Al 粉药柱。

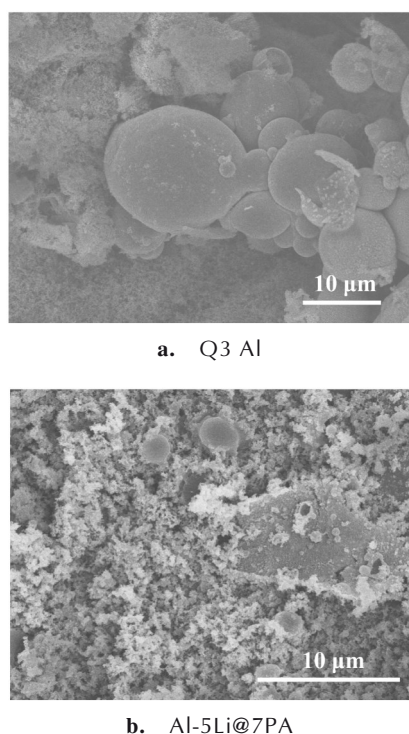


图 15 Q3 Al 和 Al-5Li@7PA 药柱燃烧后的 SEM 图
Fig.15 SEM images of Q3 Al and Al-5Li@7PA column burning residues

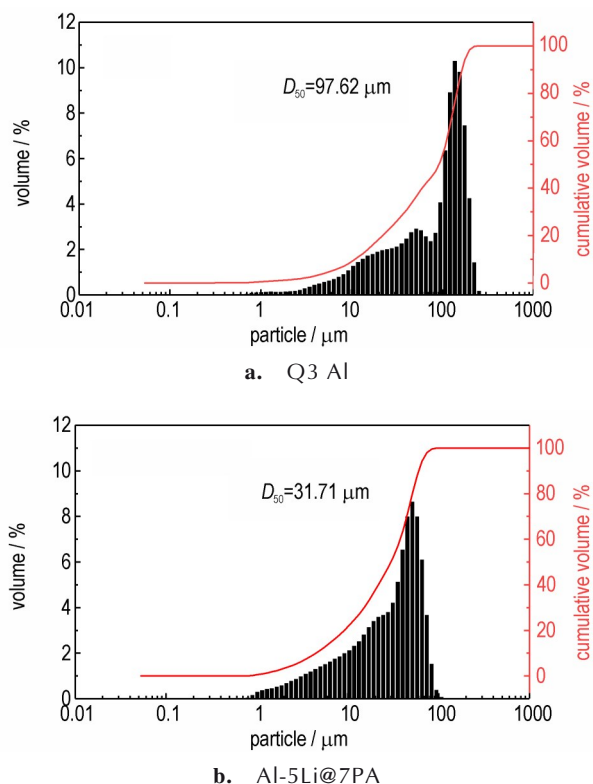


图 16 Q3 Al 和 Al-5Li@7PA 药柱燃烧残渣的粒径分布图
Fig.16 Grain size profiles of Q3 Al and Al-5Li@7PA column burning residues

3 结论

采用 PA 对 Al-5Li 合金粉末进行包覆, 包覆形式为化学键合包覆, 合金粉末的水稳定性和湿热稳定性有效提高, 燃烧热上升, 与 HTPB 的相容性等级达到了 1 级, 材料的点火燃烧性能等明显优于 Q3 Al 粉, 可进一步取代铝粉应用于推进剂中进行研究, 具体结论如下:

(1) 根据 SEM、XPS 和红外的结果可知, PA 通过与 Al 和 Li 成键附着在 Al-5Li 合金表面, 且 PA 的最优浓度为 Al-5Li 合金质量的 7%。

(2) 7% PA 包覆后的样品明显漂浮于水面上且可稳定存在于 70 °C 热水中 30 min, 30 d 的湿热稳定性由原料的 116.62% 下降为 10.62%, 且燃烧热相比提升了 4.55%。

(3) 7% PA 包覆后的样品在高温下的放热量相比原料提升了 8.64%, 且经过包覆后 Al-5Li 与 HTPB 的相容性由不相容的 5 级升至相容性好的 1 级, 证明包覆可行; 且 HTPB 药柱横截面无任何气孔裂纹等相关缺陷, 证明 PA 提升了 Al-5Li 合金粉末的稳定性和相容性。

(4) 药柱燃烧性能测试结果表明, 与 Q3 Al 粉药柱进行对比, 经过 7% PA 包覆后的 Al-5Li 合金, 药柱的点火延迟时间缩短了 61.19%, 平均燃速提升了 10.28%, 且最高燃温提升了 45.41%, 爆热提升了 6.33%, 燃烧后残渣更小, 燃烧效率更高, 为后续 Al-5Li 合金应用于固体推进剂中提供了技术支撑。

致谢: 感谢湖北航天化学技术研究所给予的指导和帮助, 感谢国家自然科学基金(批准号 22175059)给予的资助。

参考文献:

- [1] CHATURVEDI S, DAVE P N. Solid propellants: AP/HTPB composite propellants [J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2019, 12(8): 2061-2068.
- [2] LV X, ZHA M, MA Z, et al. Fabrication, characterization, and combustion performance of Al/HTPB composite particles [J]. *Combustion Science and Technology*, 2017, 189(2): 312-321.
- [3] LIU S, HAN L, HE P, et al. Conjugate heat and mass transfer at heterogeneous burning surface of AP/HTPB/Al composite propellant at 2-10 MPa [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2023, 227: 120362.
- [4] YUAN J, LIU J, ZHOU Y, et al. Thermal decomposition and combustion characteristics of Al/AP/HTPB propellant [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2021, 143(6): 3935-3944.

- [5] HU Y, HAO D, TAO B, et al. Core-shell nAl@Fc-Fx nanocomposites with dual function: combustion and anti-migration performance [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 394: 124884.
- [6] KIM D W, KIM K T, MIN T S, et al. Improved energetic-behaviors of spontaneously surface-mediated Al particles[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7: 4659.
- [7] XIONG W, LIU Y, ZHANG T, et al. Effect of Al-Li Alloy on the combustion performance of AP/RDX/Al/HTPB propellant [J]. *Aerospace*, 2023, 10(3): 222.
- [8] 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.
- [9] TERRY B C, SIPPEL T R, PFEIL M A, et al. Removing hydrochloric acid exhaust products from high performance solid rocket propellant using aluminum-lithium alloy [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 317: 259-266.
- [10] CAO Z, HU A, XIA B, et al. Preparation and characterization of aluminum-lithium alloy powder coated by in-situ polymerization of styrene [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2020, 45(7): 1141-1148.
- [11] 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.
- [12] 李毅恒, 庞爱民, 顾健, 等. 铝锂合金的稳定化与应用技术研究 [J]. *导弹与航天运载技术*, 2022 (5): 43-47.
LI Yi-heng, PANG Ai-min, GU Jian, et al. Stabilization and application of aluminum-lithium alloy [J]. *Missiles and Space Vehicles*, 2022 (5): 43-47.
- [13] SONG M, KWAK Y. Determination of the activation energy for hydride decomposition using a sieverts-type apparatus and the kisser equation [J]. *Metals*, 2022, 12(265): 1-12.
- [14] ZHU Y, LE W, ZHAO W, et al. Promising fuels for energetics: Spherical Al-Li powders with high reactivity via incorporation of Li [J]. *Fuel*, 2022, 323: 124393.
- [15] DJEBAILI K, MEKHALIF Z, BOUMAZA A, et al. XPS, FTIR, EDX, and XRD analysis of Al₂O₃ scales grown on PM2000 alloy [J]. *Journal of Spectroscopy*, 2015: 1-16.
- [16] CONTARINI S, RABALAIS J W. Ion bombardment-induced decomposition of Li and Ba sulfates and carbonates studied by X-ray photoelectron spectroscopy [J]. *Journal of Electron Spectroscopy & Related Phenomena*, 1985, 2(35): 191-201.
- [17] TIMSIT F J E D. Photoemission studies of an Al-Li binary alloy [J]. *Surface Science*, 1997, 384: 52-61.
- [18] PENG J, WU D, JIANG Z, et al. Stable interface between sulfide solid electrolyte and room-temperature liquid lithium anode [J]. *ACS Nano*, 2023, 17(13): 12706-12722.
- [19] KUZNETSOV Y I, SEMILETOV A M, CHIRKUNOV A A, et al. Protecting aluminum from atmospheric corrosion via surface hydrophobization with stearic acid and trialkoxysilanes [J]. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2018, 92 (4) : 621-629.
- [20] 杨维宇, 张艳, 李芬芬, 等. 硬脂酸修饰的燕麦多糖自聚集胶束的制备及其特性初探 [J]. *中国食品学报*, 2021, 21(4): 46-54.
YANG Wei-yu, ZHANG Yan, LI Fen-fen, et al. Preparation and characterization of self-aggregating micelles of oat polysaccharides modified with stearic acid [J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2021, 21 (4) : 46-54.
- [21] KOHOUT J. Modified Arrhenius equation in materials science, chemistry and biology [J]. *Molecules*, 2021, 26(23): 1-19.

Stabilization Coating of Aluminum-Lithium Alloy and its Application in Propellant

LI Jia-he¹, DU Fang², TANG Chang-sheng¹, YANG Yu-lin¹, XIA De-bin¹, ZHANG Jian¹, WANG Ping¹, LIN Kai-feng¹

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China; 2. Hubei Institute of Aerospace Chemotechnology, Xiangyang 441003, China)

Abstract: As an ideal alloy fuel, Al-5Li alloy can significantly improve the combustion efficiency of propellant with the characteristics of high heat release and micro-explosion during combustion compared with Al. However, Al-5Li alloy powders have high reactivity which is easier to react with the components of propellant, preventing it from being used in propellants directly with some structure related defects, such as pores and cracks. In order to improve the stability and compatibility of Al-5Li alloy, the Al-5Li@7PA samples with high stability and compatibility were obtained through the coating treatment of 7% long-chain alkanolic acid (PA). The surface is dense and crack-free, and PA molecules adhere to the alloy surface through chemical bonding. The coated samples can be stable in hot water for 30 min. It's worth noting that the heat of combustion of Al-5Li@7PA samples has an increase of 4.55% compared with the raw Al-5Li. At the aspects of compatibility and chargeability, the compatibility level with HTPB of Al-5Li@7PA samples has increased from level 5 to level 1, and there are no defects such as pores and cracks in the grain column, indicating that the coated Al-5Li alloy meets the propellant charging requirements. Propellant combustion performance test shows that the combustion rate and temperature of Al-5Li@7PA have increased by 10.28% and 45.41% compared with Q3 Al propellant respectively, and the particle size of the combustion product residue is smaller.

Key words: Al-5Li alloy; chemical bond; propellant; compatibility; combustion performance

CLC number: TJ55; V512

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2023223

Grant support: National Natural Science Foundation of China (No.22175059)

(责编: 姜梅)