

文章编号:1006-9941(2019)09-0720-09

Al-FeF₃复合燃料的制备及应用性能

朱朝阳^{1,2,3},张思³,夏德斌¹,唐泉³,邱贤平^{2,3},杨玉林¹,范瑞清¹

(1. 哈尔滨工业大学化工与化学学院 新能源转换与存储关键材料技术工业和信息化部重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150001;

2. 航天化学动力技术重点实验室, 湖北 襄阳 441003; 3. 湖北航天化学技术研究所, 湖北 襄阳 4410031)

摘要: 针对固体推进剂在改进铝粉燃烧性能方面的迫切需要,以铝粉为基材,FeF₃作为添加剂,采用高能球磨法制备Al-FeF₃复合燃料。通过研究粉末配比、球磨参数等对铝基复合燃料组织、结构以及热性能等的影响,优化制备工艺,获得平均粒径为微米级的铝基复合燃料。热重-差示扫描量热联用技术(TG-DSC)表明,Al-FeF₃复合燃料在氧化过程中,可以实现较低温度下(600~1400℃)的快速氧化。端燃75发动机试车表明,使用Al-FeF₃复合燃料全部取代普通球形铝粉后发动机壳体内部无较大铝粉熔融残渣,残渣率从6.151%下降到4.215%。结果表明,Al-FeF₃复合燃料有助于解决Al粉在推进剂中不完全燃烧的问题,在降低燃烧残渣率,减少发动机两相流损失方面有着潜在应用价值。

关键词: 金属燃料;铝粉改性;高能球磨;铝粉凝结;固体推进剂

中图分类号: TJ76; O61

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2018362

1 引言

铝粉因高密度、低耗氧量和高燃烧焓的优点,对提高固体推进剂比冲有显著作用,另外因其原材料丰富、成本低,作为金属燃料广泛应用于各种固体推进剂中。但由于铝粉着火温度高于其熔点(660℃),铝粉燃烧前会在推进剂表面熔化形成液态的铝滴并凝结成大粒径的铝凝团,这种较大粒径液相含铝凝团在燃烧流场的作用下,会导致发动机出现二相流损失、熔渣沉积和绝热层烧蚀加剧等现象,严重的影响铝粉能量的完全发挥^[1-2]。尤其严重的是,未充分燃烧的液态铝滴还会对火箭发动机的结构产生较严重的负面影响,这种热粒子积聚在火箭发动机内壁、喷管处使这些部位热失效,严重时甚至导致飞行失败^[3-4]。

为了解决铝粉不完全燃烧的问题,国内外对铝粉进行改性进行了大量的研究,主要采用了纳米铝粉、铝粉包

覆、球磨法以及合金法制备铝基复合燃料等技术途径来解决该问题。纳米铝粉由于其尺寸小,燃烧受动力学控制,与微米级的球型铝粉燃烧受扩散控制不同,其燃烧时间极短,不会出现“烧结-熔化-燃烧”的过程,纳米铝粉的燃烧相较于微米铝粉燃速可提高100%^[5-7]。但是纳米铝粉存在着成本高,活性物质低(大约含有10%~25%的氧化层),表面层占比非常大,长期储存会不断氧化^[8]。而且,这种表面层非常大的特点使得纳米铝粉难以润湿,以其制成的推进剂药柱常常力学性能不佳^[9]。目前广泛采用的纳米Al粉包覆技术^[10-11]也存在一定的不足。包覆纳米Al粉不能长时间保持高活性,有效Al含量降低,对提高含铝固体推进剂的燃烧效率和能量性能的作用有限。采用高能球磨技术对铝粉进行球磨改性,通过高能球磨作用,将易于氧化燃烧的金属例如Zn^[13]、Fe^[14]、Ni^[15],或非金属材料聚四氟乙烯(PTFE)^[16]、聚乙烯(PE)作为添加物与Al粉形成铝基的复合燃料,添加物在球磨作用下,嵌入纳米级的添加物颗粒与微米级的铝粉母体之间形成紧密结合,不会在后期的推进剂混合、浇注等工序脱落,用于降低铝粉着火点,提高铝粉的燃烧效率,降低铝粉燃烧残渣,已取得了很好的效果。

本研究采用一种全新的材料FeF₃作为添加剂,使用高能球磨工艺制备Al-FeF₃复合燃料,用以改善铝粉的燃烧性能。初步探索了粉末配比、球磨参数等对

收稿日期:2018-12-24;修回日期:2019-02-21

网络出版日期:2019-05-31

基金项目:装备预研航天科技联合基金(6141B06260201)

作者简介:朱朝阳(1972-),男,研究员,主要从事含能材料合成研究。e-mail:zhuzhaoyang1101@163.com

通信联系人:杨玉林(1969-),男,教授,主要从事含能材料合成研究。e-mail:ylyang@hit.edu.cn

引用本文:朱朝阳,张思,夏德斌,等. Al-FeF₃复合燃料的制备及应用性能[J]. 含能材料,2019,27(9):720-728.ZHU Zhao-yang, ZHANG Si, XIA De-bin, et al. Preparation and Application Performance of Al-FeF₃ Composite Fuel[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2019, 27(9):720-728.

Al-FeF₃ 复合燃料组织、结构以及氧化性能的影响,并通过优化球磨工艺制备了多个 Al-FeF₃ 复合燃料样品,通过热重-差示扫描量热联用技术(TG-DSC)分析其在不同温度阶段的受热氧化情况。通过着火点测试和端燃 75 发动机测试,验证 Al-FeF₃ 复合燃料在固体推进剂中的工艺性能和燃烧性能。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

球型铝粉(Q1),自制;FeF₃:98%,百灵威试剂;硬脂酸:分析纯,国药试剂。

PM-400 高能球磨仪,德国莱驰公司;MIKROUNA Super(1220/750)手套操作箱,上海米开罗那(Mikrouna)机电技术有限公司;Vario EL III 型元素分析仪,Lementar 公司;环境扫描电镜,美国 FEI 公司 Quanta650;DSC 2920 型高压差示扫描量热仪,美国 TA 公司;PARR1266 氧弹式量热仪;WL1 型撞击感度仪;VM1 型摩擦感度仪。

2.2 实验过程

2.2.1 燃料制备

采用德国莱驰 PM-400 高能球磨仪进行 Al-FeF₃ 复合燃料的制备,使用的原料为球型 Al 粉(Q1)、FeF₃、硬脂酸共 40 g。将原料按照一定比例加入到 250 mL 不锈钢球磨罐中,加入一定量不锈钢磨球作为球磨介质,球料比为 10:1,转速 390 r·min⁻¹,惰性气体保护,按不同时间要求进行球磨。球磨结束后,在手套箱(MIKROUNA Supen(1220/750))出料。

2.2.2 燃料表征

采用环境扫描电镜(美国 FEI 公司 Quanta650)进行表面形貌及元素分布分析,采用 XRD 测试方法分析铝基复合燃料中添加剂在铝基母体的体相和表面相的成键情况,通过高压热重-差示扫描量热联用仪(美国 AT 公司

DSC2920)测试复合燃料的受热氧化情况。测试条件为:空气气氛,温度 40~1400 °C,升温速率为 50 K·min⁻¹。

2.2.3 单向拉伸试验

采用 INSTRON5567 型电子万能燃料试验机进行单向拉伸试验。实验方法及数据处理采用部标 QJ924-1985。测试条件:常温,拉速为 100 mm·min⁻¹,通过对拉伸曲线的处理得到最大抗拉强度,最大抗拉强度对应的伸长率,断裂伸长率,初始模量(1%~3% 伸长率)。

2.2.4 小型发动机试车及残渣收集

将装好推进剂的小型试验发动机固定在试车台上,点火后测量记录压强和工作时间。利用得到的压强-时间曲线,求出燃烧时间和平均工作压强,再由药柱肉厚除以燃烧时间求出此平均压强下的燃速。根据发动机在试车前后的质量差,计算出发动机试车生成的残渣质量,进而得到单位质量推进剂的残渣生成率。

3 结果与讨论

3.1 Al-FeF₃ 复合燃料 SEM 形貌及 EDS 能谱表征

根据高能球磨的作用机理,铝粉会在物理力的作用下不断发生塑性变形产生大量的新鲜界面,组织结构会随着球磨时间不断发生变化。固定球料比 10:1,转速 390 r·min⁻¹ 的球磨工艺,将不同球磨时间的 Al-FeF₃ 复合燃料进行扫描电镜分析,具体结果见图 1。由图 1 可知,复合燃料组织结构的演变历程可概括为:在球磨初期(图 1a),由于金属的延展性,球状的铝粉会变成扁平状的金属薄饼,一部分 FeF₃ 会“嵌入”铝粉的表面及浅表层;接着(图 1b),随着球磨的时间的延长,金属薄饼的颗粒尺寸下降,同时数个扁平的铝粉会发生冷焊作用,使得扁平状的铝粉颗粒堆积形成多层复合颗粒,厚度增加,一部分表面层的 FeF₃ 会被包裹入多层复合颗粒的内部;最后(图 1c),多复合颗粒在球磨作用下发生断裂,扁平状的多层复合颗粒进一步切



图 1 不同球磨时间 Al-FeF₃ 复合燃料 SEM 形貌

Fig.1 SEM pictures of the Al-FeF₃ powders after different milling time

割成小尺寸的多层复合颗粒,颗粒的长径比减少并接近于1,Al-FeF₃复合燃料最终形成接近于椭球形的颗粒,添加剂FeF₃以形态分布在铝粉的表层及内部。

作为固体推进剂燃料使用,显然8 h的球磨工艺可以获得更好的推进剂工艺性能,因此固定了球磨料比10:1,转速390 r·min⁻¹,球磨时间8 h的工艺。图2为此工艺下不同含量FeF₃的Al-FeF₃复合燃料的扫描电镜图,从图2可以看出,当FeF₃含量为5%~20%时,均能够实现薄片复合物的多层复合,且均断裂为细粒度的复合物颗粒,复合物的颗粒粒度都在30 μm以下。说明在该工艺条件下FeF₃与Al经过长时间高能球磨,Al-FeF₃复合燃料能够以类方形或椭球形的颗粒状的形态存在,避免了影响固体推进剂工艺性能片状铝粉的出现。

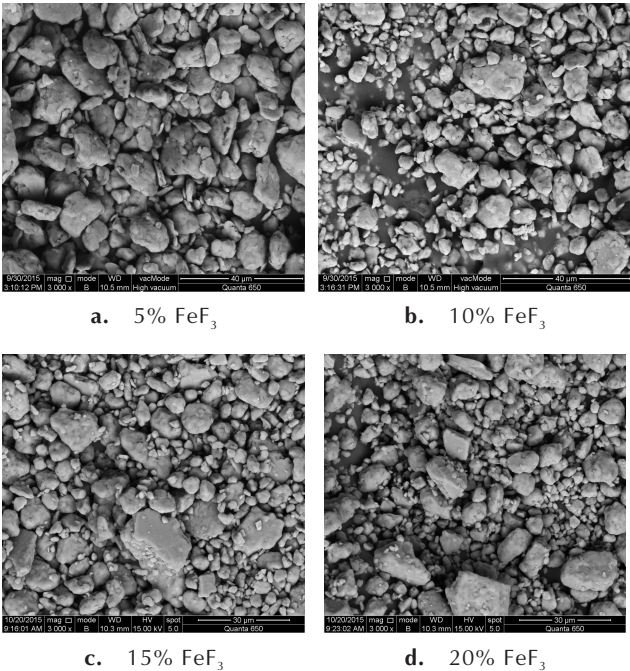


图2 不同含量FeF₃下Al-FeF₃复合燃料的SEM
Fig.2 SEM pictures of the Al-FeF₃ powders with the variation of FeF₃

图3为不同FeF₃含量的Al-FeF₃复合燃料的EDS分层图,由图3可以看出,即使FeF₃的含量增加到20%,FeF₃在Al粉表面及内部保持分散均匀。同时以FeF₃为添加剂制备的Al-FeF₃复合燃料在宏观结构上是微米级的,但在微观结构上FeF₃以纳米尺寸非常均匀的分散在铝粉的表层及内部。

表1为通过EDS能谱表征的不同FeF₃含量的Al-FeF₃复合燃料表面各元素含量百分比(FeF₃含量为5%时,表面层FeF₃占比4.74%;FeF₃含量为20%时,表面层FeF₃占比17.75%),其中,碳元素含量主要来自

于助磨剂硬脂酸。根据高能球磨作用原理,在球磨作用下,大部分FeF₃“嵌入”复合燃料的表面,还有少部分的FeF₃在球磨过程中被“包裹”在复合燃料内部。与球形铝粉性比,Al-FeF₃复合燃料的铝表面并没有被氧化层完全包覆,这种大量均匀分散的纳米级的FeF₃在尺寸要比数十微米的球形铝粉小得多,破坏了铝粉氧化层的完整性,在发生燃烧时可迅速与铝粉发生氧化还原反应,并可将氧化还原反应传递至铝粉内部,改变了铝粉在推进剂中的燃烧氧化模式。另外,在球磨的过程,机械能的作用使铝粉产生的大量应力、应变、缺陷、和纳米相界、晶界,从而使一部分机械能在球磨的过程中储藏在晶格缺陷中,在铝粉燃烧过程中释放出来。

表1 不同FeF₃含量下Al-FeF₃复合燃料的表面元素组成
Table 1 Surface element compositions of the Al-FeF₃ powders with the variation of FeF₃

fuel type	content/%				
	C	O	F	Al	Fe
Al-5% FeF ₃	9.53	3.46	2.03	80.71	2.71
Al-10% FeF ₃	9.75	3.32	3.72	78.02	5.19
Al-15% FeF ₃	9.09	3.14	5.40	74.44	7.93
Al-20% FeF ₃	10.93	3.23	7.07	68.08	10.68

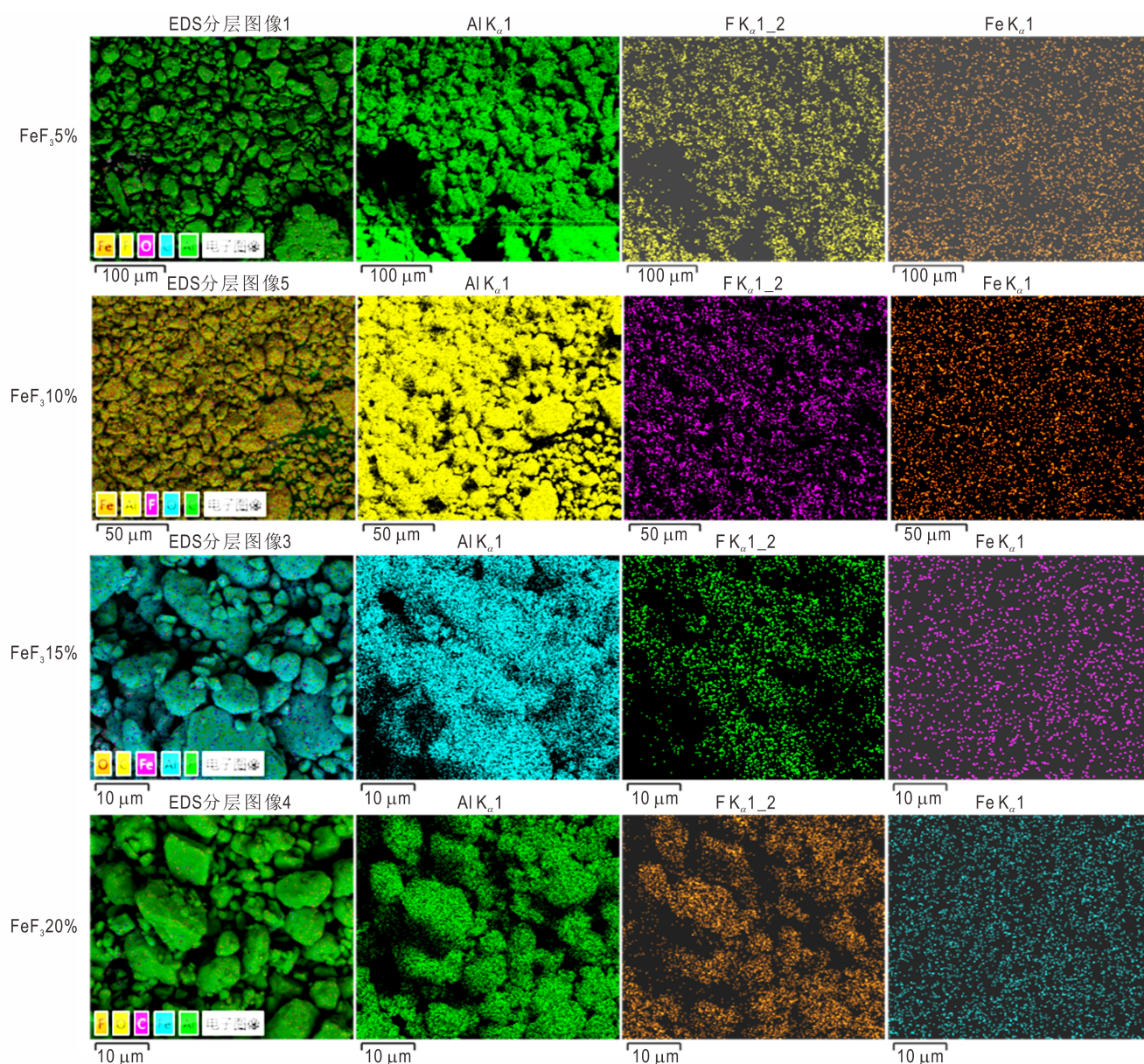
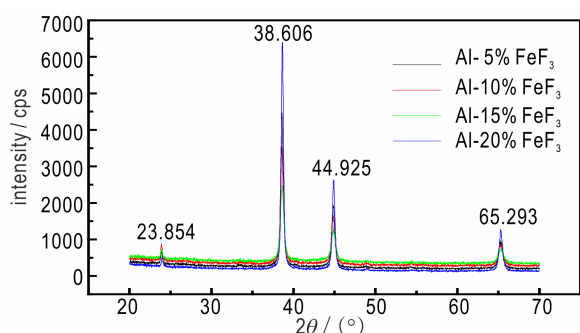
3.2 Al-FeF₃复合燃料的XRD结构表征

Al-FeF₃复合燃料在球磨过程中会不断生成活性较高的新鲜表面,同时随着粒度不断细化,比表面积不断增加,为了确保安全和抑制铝粉的氧化,在试验过程中使用氮气进行保护。图4为不同FeF₃含量的Al-FeF₃复合燃料的XRD图谱,由图4可以看出,2θ为38.606°、44.925°、65.293°出现了Al的衍射峰,2θ为23.854°出现了FeF₃的衍射峰。除此之外,并未出现新的衍射峰,说明Al与FeF₃为纯物理的“嵌入”作用,整个球磨过程并未发生反应或合金化作用,整个体系在球磨处理工程中并无能量的提前损失。

3.3 理论计算

采用热力学计算软件Real对Al-FeF₃复合燃料对推进剂的理论比冲、火焰温度、燃烧产物等的影响进行理论计算。计算中推进剂基本配方各组分含量:端羟基聚丁二烯(HTPB)为0.14,高氯酸铵(AP)为0.71,Al粉为0.15,并计算Al-FeF₃复合燃料逐渐取代Al粉的推进剂理论性能。燃烧室压强6.86 MPa,外部压强0.1 MPa。

FeF₃组分对推进剂理论比冲、火焰温度和燃烧产物分子量的影响如图5a和5b所示,由图5可知,随着FeF₃含量的增加,推进剂理论比冲降低,燃烧火焰温度

图3 不同FeF₃含量的Al-FeF₃复合燃料的EDS分层图像Fig.3 EDS pictures of the Al-FeF₃ powders with the variation of FeF₃图4 不同FeF₃含量的Al-FeF₃复合燃料的XRD图谱Fig.4 XRD spectra of the Al-FeF₃ powders with the variation of FeF₃

和产物的分子量均有一定程度的升高。当FeF₃在推进剂中含量达到4%时理论比冲从基础配方的263.15 s降低到257.34 s。燃烧产物中的氧化铝和氟化物随着FeF₃含量的变化情况如图5c所示,由图5c可知,随着FeF₃含量的增加,氧化铝的量逐渐降低,氟化氢的量逐渐升高,而AlFCl和AlFCl₂随着FeF₃的增加逐渐降低,并逐渐转化为AlF₂Cl和AlF₃。综合考虑FeF₃对推进剂理论比冲和燃烧产物中氟化物的影响,即理论比冲略有降低,但是通过提高铝粉燃烧效率,降低燃烧残渣粒径,减少两相流损失,最终可弥补甚至提高推进剂的实测比冲。因此,推断FeF₃在推进剂中的含量以0.7%~1%为宜,折算到Al-FeF₃复合燃料,以5%~7%为宜。

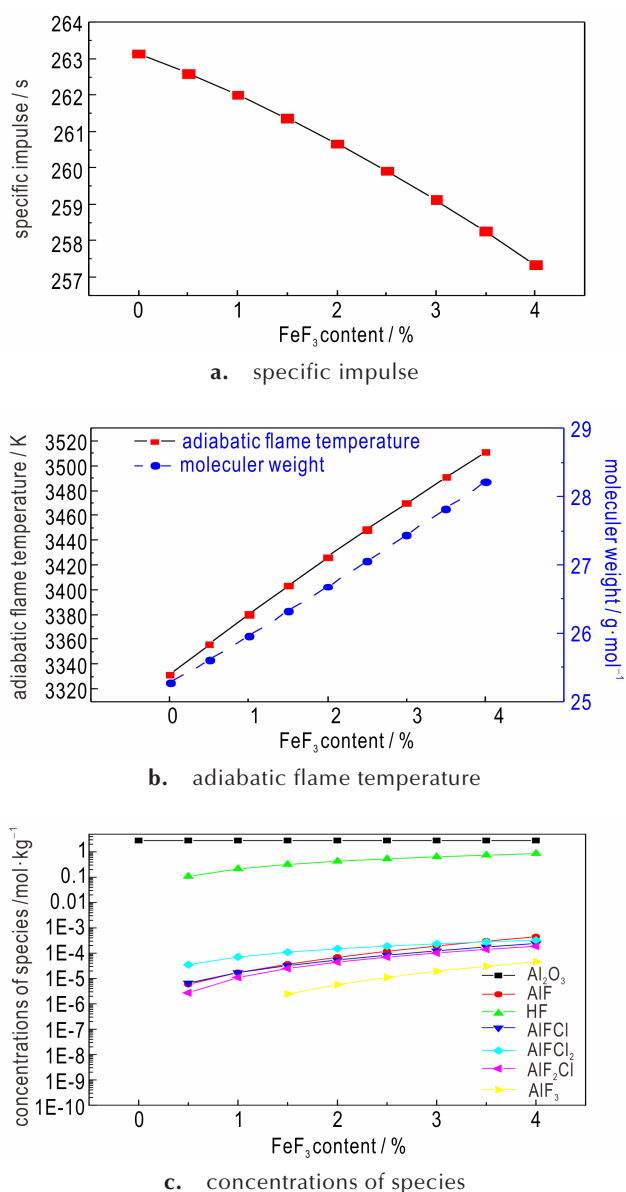


图5 不同 FeF_3 含量的推进剂理论比冲,火焰温度、产物分子量及产物含量变化情况

Fig.5 Effect of FeF_3 contents on predicted specific impulse, flame temperature, molecular weight and product fraction in the exhaust of composite propellant

3.4 Al- FeF_3 复合燃料的热性能分析

图6为球形微米铝粉的TG-DSC曲线图,由图6可以看出,普通的球形铝粉在660℃附近时,会有一个比较明显的吸热峰,对应的是铝粉的熔点。在800℃以内增重缓慢,质量增加不足2%,且仅有微量的放热,这是由于球形铝粉表面有一层致密的氧化膜,阻止了铝粉的氧化。即使升温至1400℃质量增加也只有约6%。微米铝粉这种低熔点,高着火点的特性,造成铝粉在推进剂燃面燃烧时,会经历一个“烧结-熔化-燃烧”的

过程,造成铝粉的团聚,从而影响铝粉的燃烧效率。

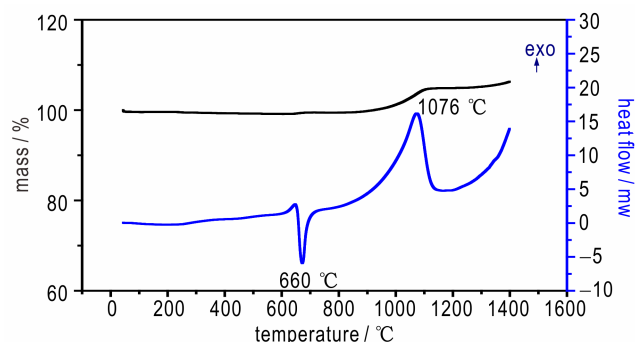


图6 普通球形铝粉的TG-DSC曲线

Fig.6 TG-DSC curve of the spherical Al

图7为不同 FeF_3 含量的Al- FeF_3 复合燃料的TG-DSC曲线图。由图7可以看出,四种样品的DSC曲线在660℃左右都有一个小的吸热峰,为铝粉的熔解吸热峰。与普通球型铝粉DSC曲线不同的是,添加了 FeF_3 的Al- FeF_3 复合燃料DSC曲线在670~800℃有一个大的放热峰,对应的TG曲线上有一显著的增重过程,增加的质量为9%~13%,是铝粉的快速氧化。Al- FeF_3 复合燃料会在这一阶段释放大量的热量,同时质量增加也远远超过常规的球型铝粉,主要是因为Al与 FeF_3 发生了氧化还原反应,促进了铝粉在这一阶段的氧化,同时释放出大量的热量。在此阶段,当温度超过铝粉的熔点后,铝粉芯部的铝粉开始熔融,此时从密度 $2.7\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 的固相铝转变为密度为 $2.4\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 的液相铝,体积膨胀超过6%,叠加在此温度下壳层 Al_2O_3 由无定形晶态转变为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$,体积进一步收缩^[17]。处于壳层的 Al_2O_3 会受到拉伸力的作用,而内部熔融的铝液会受到压力,在这两种力的作用下完整的 Al_2O_3 会破裂,从而暴露出新鲜的铝表面进一步发生氧化反应,铝粉表面及内部的 FeF_3 破坏了铝粉表面完整的氧化层,促进了铝粉的氧化反应^[18]。与之形成对比的是,常规微米级的球型铝粉在达到熔点后的氧化增重较少,仅为2%左右,而深入铝粉表面和内部的 FeF_3 则会很大程度的增加这一氧化程度,氧化增重达到10%以上。

同时,在900~1200℃,DSC曲线有个明显的宽的放热峰,TG曲线显示开始了第二次增重,幅度约为复合粉末质量的40%~50%。在这一阶段,随着温度升高,复合粉末被点燃,最多共约70%以上的铝基复合燃料完成氧化燃烧。而由图6可知,在达到1400℃时普通的球型铝粉仅仅增重不足7%,也就是仅仅有8%的铝粉完成氧化。在600~1400℃内不同 FeF_3 含量的Al- FeF_3 复合燃料的增重均达到了50%~63%。而且将Al和 FeF_3 进行球磨复合后,即使 FeF_3 的加入量仅为5%时,就可

以显著改善铝粉的氧化性能,达到很好的燃烧效果。

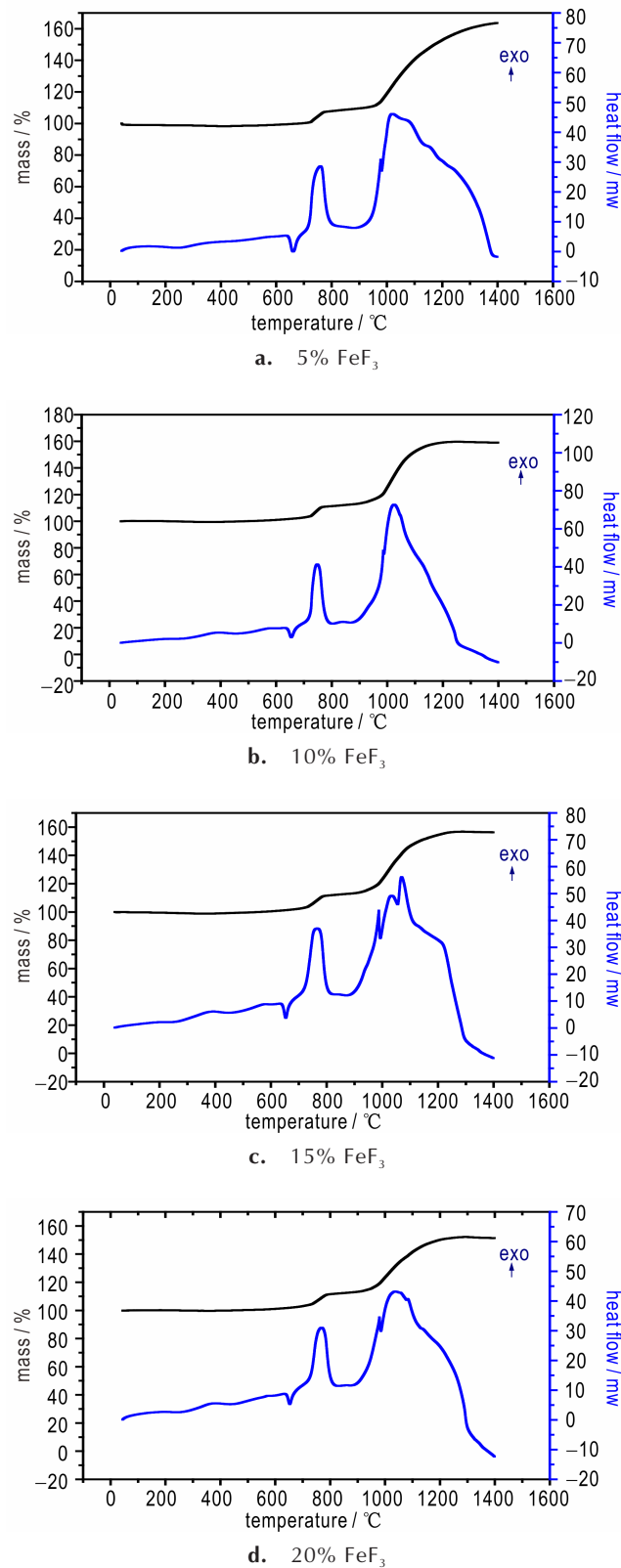


图7 不同FeF₃含量的Al-FeF₃复合燃料的TG-DSC曲线
Fig.7 TG-DSC curves of the Al-FeF₃ powders with the variation of FeF₃

3.5 着火温度

参照 GB/T 19469-2004 烟火药剂着火温度的测定—差热-热重分析法^[19]测得样品的着火温度^[20-21]。测试原理为样品在程序升温控制温度下,试样的热流曲线 DSC(或差热曲线 DTA)第一个强放热峰(对应的 TG 曲线一般有明显的增重或失重)的外推起始温度就是样品的着火温度。该测试主要针对低着火点的烟火药,而对于高着火点铝基燃料,对该方法进行了适当调整。试验采用氧气气氛,升温速率 50 K·min⁻¹,升温范围 40~1400 °C。通过该方法,对球形铝粉(Q1)和 Al-FeF₃复合燃料(5% FeF₃含量)进行了TG-DTG切线法分析。所得着火温度见图8和表2。

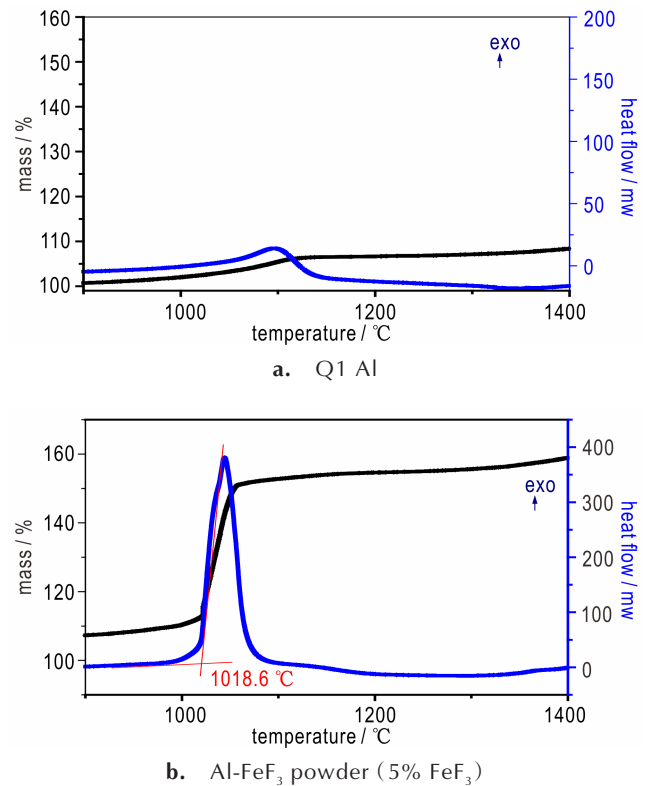


图8 普通球形Al粉和Al-FeF₃复合燃料的TG-DSC曲线
Fig.8 TG-DSC curve of the spherical Al and Al-FeF₃ powder

表2 TG-DSC切线法测Al与Al-FeF₃着火温度及总增重(氧气气氛)
Table 2 Ignition temperature and increased mass of the spherical Al and Al-FeF₃ powder by TG-DSC analysis (oxygen gas environment)

metal fuel	ignition	oxidation
	temperature/°C	gain rate/%
spherical aluminum powder(Q1)	—	7.99
Al-FeF ₃ composite fuel(5% FeF ₃)	1018.6	58.76

从图 8 和表 2 可知,在氧气气氛下铝粉(Q1)在 1400 ℃之前不能被点燃,这与铝粉表面致密的氧化层有关,在此温度下铝粉只是发生了缓慢的氧化,达到 1400 ℃时氧化增重仅 7.99%。添加剂 FeF₃ 含量为 5% 的 Al-FeF₃ 复合燃料(的着火点为 1018.6 ℃,较通常认为的球型铝粉着火点 2054 ℃有较大幅度的降低^[4],在达到测试条件最高温度的 1400 ℃,Al-FeF₃ 复合燃料氧化增重达到了 58%,则可推断在此过程约 85% 的铝粉发生了氧化反应。以上数据表明,5% 的 FeF₃ 的加入降低铝粉的着火点,这对铝粉在固体推进剂中的燃烧有改善作用。

3.6 端燃 75 发动机装药试车及残渣收集

按照 2.2.4 节实验方法,分别设置了对照组和实验组固体推进剂装药,端燃 75 发动机试车实验。使用同一推进剂配方,对照组使用球形铝粉(Q1),实验组使用 Al-FeF₃ 复合燃料(5% FeF₃)。成药固化后,按照部标做成标准试件,采用 INSTRON5567 型电子万能燃料试验机进行测试,通过对拉伸曲线的处理得到球形铝粉和 Al-FeF₃ 复合燃料成药 20 ℃下的性能数据,见表 3。从表 3 可知,对照组和实验组最大抗拉强 σ_m 差距不大,处于同一水平;最大抗拉强度对应的伸长率 ε_m 从 50.6% 增加到 72%,断裂伸长率 ε_b 从 81.5% 增加到 95.3%,初始模量 E_0 (1%~3% 伸长率)从 2.35 MPa 下降到 1.54 MPa。说明通过本研究的球磨工艺制得的 Al-FeF₃ 复合燃料可以使固体推进剂保持了一个比较好成药工艺性能,满足固体推进剂使用要求。

为了进一步验证和模拟发动机实际工作情况,分别

表 3 球形铝粉和 Al-FeF₃ 复合燃料推进剂 20 ℃下力学性能
Table 3 Mechanical properties of propellant with spherical Al and Al-FeF₃ powder at 20 ℃

group	σ_m / MPa	ε_m / %	ε_b / %	E_0 / MPa
control	0.52	50.6	81.5	2.35
experimental	0.55	72.0	95.3	1.54

Note: σ_m is tensile strength. ε_m is elongation. ε_b is elongation at break. E_0 is the initial modulus.

表 4 球形铝粉和 Al-FeF₃ 复合燃料推进剂燃烧性能及残渣率

Table4 Combustion performance and residue rate of propellant with spherical Al and Al-FeF₃ powders

group	fuel		p_b /MPa	r_b /mm·s ⁻¹	$C^*/m\cdot s^{-1}$	residue rate /%	average residue rate/%
control	spherical aluminum powder (Q1)	1#	6.250	8.651	1802.822	5.781	6.151
		2#	5.972	8.204	1809.303	6.521	
experimental	Al-FeF ₃ composite fuel (5% FeF ₃)	3#	7.556	9.227	2038.917	3.445	4.215
		4#	7.117	9.122	1973.165	4.982	

Note: p_b is combustion chamber pressure. r_b is burning rate. C^* is characteristic velocity.

设置了对照组(1#和 2#)和实验组端燃 75 发动机(3#和 4#)装药和试车实验,对照组和实验组按照同一配方组成,除去燃料球形铝粉(Q1)和 Al-FeF₃ 复合燃料(5% FeF₃)的区别,其它组份及比例均保持一致。经点火测试后,根据燃烧-压强曲线及药柱肉厚等参数,计算出燃烧性能参数及残渣率见表 4。从表 4 可以看出,与对照组相比,实验组燃速与对照组燃速基本相当,说明 Al-FeF₃ 复合燃料对燃速无较大影响;实验组的燃速与压强的比值(r_b/p_b 值)相比对照组的更低,说明 Al-FeF₃ 复合燃料具有降低燃速压强指数的作用;实验组特征速度(C^* 值)更高,印证了实验组相比对照组燃料燃烧更为充分;实验组残渣率更低,其中残渣率从 6.151%(对照组两发平均值)下降到 4.215%(实验组两发平均值),下降明显,说明推进剂燃烧更充分,降低了燃烧产物的沉积率。

图 9 为对照组(1#和 2#发动机)和实验组(3#和 4#发动机)发动机燃烧后的情况,由图 9 可以看出,由于对照组使用的球形铝粉,铝粉的点燃温度高而熔融温度低,其在燃烧过程中存在着典型的“烧结-熔化-燃烧”的过程,部分铝粉由于不完全燃烧会结块,粘附在发动机壳体内部。对照组两个发动机壳体(1#和 2#)发动机壳体在着火实验后,发动机壳体内部粘附了较多的铝粉残渣,红圈中为较大未完全燃烧铝粉熔融结块的残渣。而实验组的两个发动机壳体(3#和 4#发动机)在着火实验后,发动机壳体内部较洁净,铝粉燃烧后的残渣量较少,无较大未完全燃烧铝粉熔融结块的残渣粘附在发动机上的情况,印证了表 4 残渣率下降的数据,证明了 Al-FeF₃ 复合燃料在降低铝粉着火点,提高铝粉燃烧效率,降低铝粉燃烧残渣方面的作用。

3.7 燃烧机理分析

通过以上测试及实验结果,Al-FeF₃ 复合燃料在 40~1400 ℃内表现出更好的燃烧氧化效果,端燃 75 发动机试车数据及残渣分析可知 Al-FeF₃ 复合燃料在推进使用具有降低铝粉着火点,提高铝粉燃烧效率,降低铝粉燃烧残渣方面的作用。分析其原因在于以下几点:



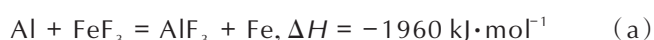
图9 对照组(1#和2#)与实验组(3#和4#)试车后发动机壳体内部照片

Fig.9 Photos of the internal engine shell of the control group (1# and 2#) and the experimental group (3# and 4#) after the test

第一,通过高能球磨方法将FeF₃作为添加剂嵌入Al粉中,可以形成氧化剂FeF₃和还原剂Al粉构成的亚稳态分子间复合燃料,大大缩短了两种组分间的传质距离,可以大幅度的提高燃烧过程中的反应速率。

第二,在高能球磨的作用下,大多数的FeF₃在微观结构上以纳米尺寸分布于铝粉的表层,破坏了铝粉表面氧化层的完整性,有利于铝粉被氧化。当铝粉高于熔点时,铝粉与FeF₃发生氧化还原反应,促使铝粉的氧化向内部渗透。同时,高能球磨的作用可以将一部分机械能在球磨的过程中储藏在晶格缺陷中,也将在铝粉燃烧过程中释放出来。

第三,Al-FeF₃复合燃料在燃烧过程会发生如下氧化过程:



传统的铝热剂在燃烧过程会发生如下氧化过程:



与常用于改善燃烧的Fe₂O₃相比^[22],使用FeF₃代替Fe₂O₃其放出的热量多出130%。而生成的AlF₃其沸点仅为1272℃,远低于火箭发动机的燃烧室温度3000℃左右,因此生成的AlF₃以气体的形式流出发动机喷管,不会产生两相流损失。同时在火箭发动机燃烧室内铝粉燃烧生成的Al₂O₃的沸点高达2970℃,AlF₃与Al₂O₃形成共沸,会降低Al₂O₃的沸点,有利于降低铝粉燃烧残渣。产物AlF₃的升华有可能使复合粉体会破裂为更小尺寸的颗粒,有利于降低燃烧残渣尺寸。FeF₃的添加虽然会带来铝粉热值的降低,但铝粉燃烧效率的提升和两相流损失的降低可以抵消添加FeF₃带来热值降低的负面影响,因此Al-FeF₃复合燃料有希望提高推进剂的能量发挥。

当然,Al-FeF₃复合燃料在推进剂中的能量性能表现需要进一步更大尺寸的标准发动机进行试车研究。

4 结论

针对铝粉在固体推进剂中燃烧中燃烧效率低、燃烧残渣颗粒大、两相流损失大等问题,使用一种全新的材料FeF₃作为添加剂,采用高能球磨工艺制备了Al-FeF₃复合燃料,经过分析测试及相应的实验,结果表明:

(1)球料比10:1,转速390 r·min⁻¹,球磨时间8 h的球磨工艺,5%~20%含量的FeF₃均可以以纳米尺寸均匀分散在铝粉的表面及内部,在外观上保持椭球形状,可以使固体推进剂保持了一个比较好成药工艺性能,满足固体推进剂使用要求。

(2)当FeF₃的加入量仅为5%时,复合燃料在1400℃以下可实现最大增重65%,且Al-FeF₃复合燃料(5% FeF₃)的着火点由球型Al粉的2054℃下降到1018.6℃。

(3)端燃75发动机试车数据,Al-FeF₃复合燃料对燃速无较大影响,与普通球形铝粉Q1对比,试车发动机壳体内部无较大铝粉熔融残渣,残渣率从6.151%(对照组两发平均值)下降到4.215%(实验组两发平均值)。

因此,通过高能球磨法制备的Al-FeF₃复合燃料有助于解决Al粉在推进剂中不完全燃烧的问题,在固体推进剂降低燃烧残率,减少发动机两相流损失方面有着潜在的应用价值。

参考文献:

- [1] Geisler R, A global view of the use of aluminum fuel in solid rocket motors[C]//Proceedings of the 38th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit, Indianapolis, 2002, 3748: 2002-2008.
- [2] Deluca L T, Galfetti L, Colombo G, et al. Microstructure effects in aluminized solid rocket propellants[J]. *Journal of Propulsion and Power*, 2010, 26(4): 724-732.
- [3] 王宁飞, 苏万兴, 李军, 等. 固体火箭发动机中铝粉燃烧研究概述[J]. *固体火箭技术*, 2011, 1(34): 61-66.
WANG Ning-fei, SU Wan-xing, LI Jun. A survey of study on aluminum combustion in solid rocket motors[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2011, 1(34): 61-66.
- [4] 严启龙, 张晓宏, 李宏岩, 等. 固体推进剂中铝粉氧化过程及其燃烧效率影响因素[J]. *化学推进与高分子材料*, 2011, 4(9): 20-26.
YAN Qi-long, ZHANG Xiao-hong, LI Hong-yan, et al. Oxidation process of aluminum powder in solid propellant and influence factors in its combustion efficiency[J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2011, 4(9): 20-26.
- [5] Yetter R A, Risha G A, Son S F. Metal particle combustion and nanotechnology[J]. *Proc. Combust. Inst.* 2009, 32: 1819-1838.
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.

- [6] Beckstead M W. Correlating Aluminum Burning Times[J]. *Combustion Explosion & Shock Waves*, 2005, 41(5):533-546.
- [7] Jayaraman K, Anand K V, Bhatt D S, et al. Production, characterization, and combustion of nanoaluminum in composite solid propellants[J]. *Journal of Propulsion and Power*, 2009, 25(2): 471-481.
- [8] Cerri S, Bohn M A, Menke K, et al. Aging of HTPB/Al/AP rocket propellant formulations investigated by DMA measurements [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2013, 38 (2): 190-198.
- [9] Bui D T, Atwood A I, Antienza T Met al. Effect of aluminum particle size on combustion behavior of aluminized propellants in PCP binder[C]//35th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, 2004.
- [10] Orlandi O, Guery J F, Lacroix G, et al. HTPB/AP/Al Solid propellants with nanometric aluminum[C]//European Conference for Aerospace Sciences (EUCASS), Moscow, 2005.
- [11] Yavor Y, Gany A. Effect of nickel coating on aluminum combustion and agglomeration in solid propellants[C]//44th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit, Hartford, CT, 2008.
- [12] Aly Y, Schoenitz M, Dreizin E L. Aluminum-metal reactive composites[J]. *Combustion Science and Technology*, 2011, 183(10): 1107-1132.
- [13] Tavoosi M, Enayati M H, Karimzadeh F. Softening behaviour of nanostructured Al-14 wt% Zn alloy during mechanical alloying [J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2008, 464(1-2):0-110.
- [14] Nayak S S, Wollgarten M, Banhart J, et al. Nanocomposites and an extremely hard nanocrystalline intermetallic of Al-Fe alloys prepared by mechanical alloying[J]. *Materials Science & Engineering: A (Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing)*, 2010, 527(9): 2370-2378.
- [15] White J D E, Reeves R V, Son S F, et al. Thermal explosion in Al-Ni system: influence of mechanical activation [J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2009, 113(48): 13541-13547.
- [16] Sippel T R, Son S F, Groven L J. Aluminum agglomeration reduction in a composite propellant using tailored Al/PTFE particles[J]. *Combustion and Flame*, 2014, 161(1): 311-321.
- [17] Mikhaylo A Trunow, Mirko Schoenitz, Zhu Xiao-ying, et al. Effect of polymorphic phase transformations in Al₂O₃ film on oxidation kinetics of aluminum particles [J]. *Combustion and Flame*, 2005, 140(4): 310-318.
- [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, 2(38): 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, 2(38): 232-238.
- [19] 国家质量监督检验检疫总局. GB/T 19469-2004:烟火药剂着火温度的测定差热-热重分析法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2004.
- General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. GB/T 19469-2004: Determination of ignition temperature of pyrotechnic composition-DTA-TG analysis [S]. Beijing: China Standard Press, 2004.
- [20] 陈镜泓, 李传儒. 热分析及其应用[M]. 北京: 北京科学出版社, 1985:185.
- CHENG Jing-hong, Li Chuan-ru. Thermal analysis and application[M]. Beijing: Beijing science press, 1985: 185.
- [21] 席剑飞. 硼颗粒着火燃烧促进方法研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2015.
- XI Jian-fei. Research on promotion methods of boron particles ignition and combustion[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2015.
- [22] Plantier K B, Pantoya M L, Gash A E. Combustion wave speeds of nanocomposite Al-Fe₂O₃: The effects of Fe₂O₃ particle synthesis technique. *Combust Flame*, 2005, 140 (4): 299-309.

Preparation and Application Performance of Al-FeF₃ Composite Fuel

ZHU Zhao-yang^{1,2,3}, ZHANG Si³, XIA De-bin¹, TANG Quan³, QIU Xian-ping^{2,3}, YANG Yu-lin¹, FAN Rui-qing¹

(1. MIIT Key Laboratory Critical Materials Technology for New Energy Conversion and Storage, School of Chemistry and Chemical Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China; 2. Science and Technology on Aerospace Chemical Power Laboratory, Xiangyang 441003, China; 3. Hubei Institute of Aerospace Chemotechnology, Xiangyang 441003, China)

Abstract: In order to improve the combustion performance of aluminum powder in the solid propellants, the aluminum matrix composite was prepared by high energy ball milling with aluminum powder as matrix and FeF₃ as additive. The effects of powder ratio and milling parameters on the micromorphology, structure and thermal properties of aluminum matrix composites were studied. The micron grade aluminum matrix composites were prepared by optimized process. TG-DSC analysis showed that Al-FeF₃ composite can realize fast oxidation at lower temperature (600-1400 °C) in the oxidation process. The end-fired 75 engine test demonstrated that no large molten aluminum powder residue was observed in the engine shell after replacing spherical Al with Al-FeF₃ composite. The residue rate was decreased from 6.151% to 4.215%, indicating enhanced combustion efficiency for the Al-FeF₃ composite. Therefore, Al-FeF₃ composite has potential application value in reducing combustion residue rate of solid propellant and two-phase flow loss of engine.

Key words: metal fuel; aluminum modification; high-energy ball milling; agglomeration; solid propellant

CLC number: TJ76; O61

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2018362

(责编:张 琪)