

文章编号:1006-9941(2024)01-0012-08

Al-LiH 复合燃料制备及性能

王芳^{1,2},张鑫鹏^{1,2},王鼎程^{1,2},李春涛^{1,2},孙鑫科^{1,2},冯勇²,李伟^{1,2}

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

摘要: 为了提高铝粉燃烧效率,利用球磨法分别制备了质量含量为3%,5%,10%,15%的Al-LiH复合燃料。通过X射线衍射仪(XRD)、扫描电镜(SEM)、粒度仪对样品结构、形貌和粒径进行表征;采用差热-热重量热仪对其热氧化性能进行表征,最后采用CO₂激光点火装置、高速摄像机及氧弹量热仪对其燃烧性能进行考察。结果表明:通过球磨法可以将LiH嵌入Al粉内部,LiH含量是影响其微观形貌及粒径、粒径分布的关键因素,LiH的加入使得燃料质量热值增加,同时随着LiH含量的增加Al-LiH复合燃料燃烧火焰强度增强,点火延迟时间大幅降低。其中由于Al-LiH复合燃料在高温下发生了微爆现象,Al-3LiH和Al-10LiH复合燃料在一次氧化后分别实现第二次氧化。

关键词: 铝粉;氯化锂;推进剂;燃烧性能

中图分类号: TJ55;O64

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2023197

0 引言

铝粉具有高密度(2.70 g·cm⁻³)、低耗氧量(0.88 g(O₂)·g⁻¹)、高燃烧热(80.3 MJ·kg⁻¹)、相对安全和来源广泛便宜等优点,现已成为固体推进剂中使用最为广泛的金属燃料^[1-4]。但在实际应用过程中,由于铝粉点火温度远高于铝熔点和推进剂燃面温度,微米铝粉在点火前一般都会发生明显的团聚现象,形成大的凝聚相颗粒,导致两相流损失、铝沉积和不完全燃烧,严重影响推进剂的能量释放效率^[5-8]。为了解决这一难题,国内外开展了大量研究,主要包括Al粉纳米化^[9-10]、表面包覆及合金化^[11-12]等方式。但由于纳米铝粉的高比表面积及高反应活性,导致纳米铝粉活性铝含量较低,严重影响其能量性能,在推进剂中加入纳米铝粉还会恶化其工艺,目前纳米级铝粉在固体推进剂中的实际应用还受到很多限制^[13-16]。对铝粉表面

进行包覆处理是改善铝粉燃烧性能的有效途径之一,ZHAO WJ等^[17]研究了全氟酸(PFAAs)包覆铝粉燃烧及能量性能,结果显示,粉体能量性能及氟化率随PFAAs链长及氟含量的增加而增加,采用表面包覆方式包覆剂的选择非常重要,包覆量过高或惰性包覆剂均会导致体系能量性能下降。

近年来,具有“微爆”效应的微米级铝基二元或多元合金受到广泛关注并成为研究热点,在铝粉内部引入少量低沸点金属,利用熔沸点差异使铝粉在燃烧过程中形成“微爆”效应不仅能显著地提高燃烧效率,减小铝粉团聚物尺寸,同时通过调整各组分含量可控制点火和燃烧特性^[18]。TANG Y等^[19]采用模拟计算的方法,研究了铝颗粒在受热过程中的物理相变与氧化层破裂等现象,说明了“微爆”现象的存在,并初步探索了引起“微爆”过程的原因。JIAO QJ等^[20]通过引入金属Li制备了Al-Li合金,通过对其点火和燃烧性能的研究发现,Al-Li合金具有较低的点火温度,且在燃烧过程中发生了微爆现象,这提升了铝粉的燃烧效率。XU DH等^[21]采用气体雾化法得到了非均相的铝锌铝合金,并将其应用于含能材料中,结果表明其在激光点火的高加热速率下存在热自爆效应,由于铝、锌的沸点与汽化焓的差值极大,在点火条件下燃料内部非均匀分布的锌迅速气化,使微米级的燃料自爆生成亚微米,

收稿日期:2023-09-12;修回日期:2023-11-07

网络出版日期:2023-11-27

基金项目:国家自然科学基金(22105067,22375058)

作者简介:王芳(1982-),女,高级工程师,主要从事先进推进技术研究。e-mail:wf198216@163.com

通信联系人:李伟(1977-),女,研究员,主要从事固体推进剂技术研究。e-mail:ppam@tom.com

引用本文:王芳,张鑫鹏,王鼎程,等. Al-LiH 复合燃料制备及性能[J]. 含能材料,2024,32(1):12-19.

WANG Fang, ZHANG Xin-peng, WANG Ding-cheng, et al. Preparation and Performance of Al-LiH Composite Fuel[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2024, 32(1):12-19.

甚至纳米级的燃料颗粒。但上述方法由于在铝粉中引入了低于铝粉能量的其它金属,一定程度上降低了铝粉的能量性能。

为了让燃烧产生“微爆”的同时提升推进剂的能量性能,添加金属氢化合物成为一种新的思路,金属氢化物因能够显著降低推进剂燃烧产物平均分子量从而提升推进剂比冲,在固体推进剂中有着潜在的应用价值。在金属氢化物中,目前研究较多的是铝氢化物(AlH_3)、镁氢化物(MgH_2)和锂氢化物(LiH)等。其中 AlH_3 储氢量高,燃烧产物相对分子质量小,可显著提升推进剂能量水平,但 AlH_3 的状态不稳定,存在水解、分解等问题^[22-23]。 MgH_2 对AP的催化作用强于镁粉,能显著降低AP的低温、高温分解温度,增大AP的反应热,但整体能量水平较低^[24-25]。LiH具有含氢量高(11.4%),热稳定性好(热分解温度823℃),燃烧热值高等特点,其分解产物为高活性的Li及 H_2 ,将其应用于推进剂可显著提升推进剂的燃烧性能及能量性能^[26]。

球磨法属于机械法一种,原理是通过钢珠之间的碰撞所产生的剪切力作用使球磨介质对原材料不断地进行机械冲击和研磨,球磨时球磨罐内的材料和介质需要经历3种状态,分别是倾泻、抛落和周转,相较于其他方法,球磨法具有成本低、工艺简单易行、能批量生产和产率高等优点。高能球磨是一种非常有效的活化材料的手段,通过反复的冷焊和破碎过程,金属粉末的反应活性会得到极大地提高^[27]。因此,本研究采用高能球磨的方式将LiH嵌入Al粉内部制备了一种Al-LiH复合燃料,利用LiH的分解特性及Li的低沸点,使Al粉在燃烧过程中产生“微爆”效应,进而促进铝粉燃烧。研究了LiH含量对Al-LiH复合燃料的微观形貌、粒径、能量性能、燃烧性能等影响,并对其燃烧机理进行了分析。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

原材料:铝粉,牌号FLQT3,鞍钢实业微细铝粉有限公司。LiH:湖北航天化学技术研究所,自制。

仪器:行星球磨机, Retsch PLI400,德国;氧弹量热仪, RF-C7000(TJZ),湖南长沙瑞方能源科技有限公司;X射线衍射仪器(XRD),D2 PHASER,德国Bruker;扫描电子显微镜(SEM),JSLI-6360L,日本电子公司;高温差式扫描量热仪(DSC-TG),STA 449 F3 Jupiter,德国;手套箱:高纯氩气气氛,北京米开罗那(中国)有限公

司;电子天平:梅特勒-托利多仪器有限公司。

1.2 Al-LiH 复合燃料制备方法

球磨法制备Al-LiH复合燃料:手套箱内分别称取总量为5g的铝粉、LiH于球磨罐内,同时装入球料比为25:1的磨球,将球磨罐密封后转移至行星球磨机内,设定球磨机转速为 $300\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 、球磨时间3h,其中正转5min,停2min。启动球磨机,开始混合,在高速球磨过程中,由于磨球、罐壁间剧烈的撞击作用,铝粉被挤压成薄片并冷焊在磨球表面和罐壁上,同时较硬的LiH颗粒嵌入其中,伴随着加工硬化,冷焊层被破碎,通过挤压-冷焊-破碎的循环过程,完成粉末的细化和机械合金化。球磨完成后,再将球磨罐转移至手套箱内,取样得到Al-LiH复合燃料。通过调节Al、LiH的质量比,分别制得LiH质量比为3%,5%,10%,15%的Al-LiH复合燃料,记作Al-3LiH,Al-5LiH,Al-10LiH,Al-15LiH。

1.3 性能测试

采用X射线衍射仪器(XRD)对Al-LiH复合燃料样品的物相进行测试,扫描范围 $10^\circ\sim 90^\circ$,步进角为 0.05° 。使用扫描电子显微镜(SEM)对Al-LiH复合燃料的微观形貌进行测试。使用高温差式扫描量热仪(DSC-TG)进行热分析试验,测试条件:样品质量1mg,升温速率 $50\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$,氧气气氛,温度范围为 $50\sim 1200^\circ\text{C}$,气体流速为 $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。使用微机自动氧弹式量热仪在室温和气压为3MPa的纯氧气中测量Al-LiH复合燃料的燃烧焓,每次测试样品重约1.0g。每个样品测试五次求均值。

采用文献[28]的激光点火系统进行Al-LiH激光点火试验。 CO_2 激光器点燃粉体燃料,通过光谱仪在950Hz的频率下测量复合燃料点火和燃烧过程的发射光谱,该光谱仪的分辨率为0.1nm。高速相机以2400帧/s的频率对复合燃料的燃烧过程进行拍摄。试验在常压环境中进行,每次试样的质量为0.1g。为保证试验结果的可靠性,每个工况至少开展3次重复性实验。采用液体浸力天平法,按QJ917A-1997^[29]标准对Al-LiH复合燃料密度进行测量。每个样品测试3次求平均值。

2 结果与讨论

2.1 Al-LiH 复合燃料微观形貌组成

燃料微观形貌及粒度影响其在推进剂中成药性能及燃烧性能。为考察Al-LiH复合燃料的微观状态,用SEM对Al-LiH复合燃料的微观形貌进行了表征,用粒

度仪对其粒度及粒度分布进行了表征。图 1a 和 1b 为 Al 粉和 LiH 的 SEM 图可以看出,原料 Al 粉为类球形,表面熔联有部分小颗粒铝粉, LiH 为无定形层状结构。粒度仪分析 D_{50} 为 $14.2 \mu\text{m}$ 。图 1c~图 f 为不同含量 LiH 的 Al-LiH 复合燃料 SEM 图,图 1c 显示当 LiH 含量为 3%, 铝粉在高速球磨的作用下形成薄层片状或团状, LiH 镶嵌于其中,表面未见 LiH 粉末。图 1d 显示当 LiH 含量为 5%, 铝粉在高速球磨的作用下由单层片状或团状逐渐过渡至多层片状堆积状态, LiH 镶嵌于 Al 粉内部,表面仍未见 LiH 粉末。图 1e 显示当 LiH 含量为 10% 时, 铝粉在高速球磨的作用下由多层片状逐渐过渡至类球状, 大部分 LiH 分布于 Al 粉内部, Al 粉表面有少量细小 LiH 颗粒。图 1f 显示当 LiH 含量为 15% 时, 铝粉在高速球磨的作用下由类球状逐渐过渡至不规则状, 大量 LiH 裸露于 Al 粉表面。由此可见, LiH 含量是影响 Al-LiH 微观形貌及 LiH 在铝粉内部分散的关键因素, 通过控制 LiH 含量可将 LiH 嵌入铝粉内部。由粒径分布图图 1g, 可以看出, Al-3LiH、Al-5LiH、Al-10LiH 和 Al-15LiH 粒径值主要集中在 $100, 40, 25, 25 \mu\text{m}$; 粒径分布结果说明 Al-LiH 复合燃料粒径和

LiH 之间存在如下关系: LiH 含量在 10% 以下, LiH 在 Al 粉内部存在状态为欠饱和状态; LiH 含量在 10% 以上, LiH 在 Al 粉内部饱和, 且多余的 LiH 会单独存在, 此时, 所制备的材料为 Al-LiH 复合燃料及 LiH 粉末的混合物。在达到饱和状态前, LiH 含量的增加使得 Al-LiH 复合燃料粒径逐渐减小, 即从 $100 \mu\text{m}$ 下降为 $25 \mu\text{m}$; 在达到饱和之后, Al-LiH 复合燃料粒径不再发生变化, 保持在 $25 \mu\text{m}$ 。由此可见, LiH 含量会影响 Al-LiH 复合燃料粒径尺寸。这与 SEM 的观测结果一致。图 1h 为 Al-LiH 复合燃料的 XRD 图谱, 结果显示除了 LiH, 有部分 LiOH, 由于 LiH 对空气中的水蒸气具有很高的亲和性, 即使在含有极少水分的空气中表面也会生成 LiOH。从 Al 和 LiH 的标准卡片可以看出, Al 吸收峰 $2\theta=38.47, 44.74, 65.13, 78.23$, 而 LiH 吸收峰 $2\theta=38.27, 44.53, 64.78, 77.77$, 两者的出峰位置较为接近。从图 1h 还可见, 其在 $2\theta=38.47, 44.74, 65.13, 78.23$ 有吸收峰, 这可能是 Al 与 LiH 叠加后的峰。未见其它新峰出现, 由此可见, 采用球磨法可制备 Al-LiH 复合燃料, LiH 主要靠球磨物理作用力分散于铝粉内部, Al 粉与 LiH 之间未形成其它新键, 因此, 不会导致

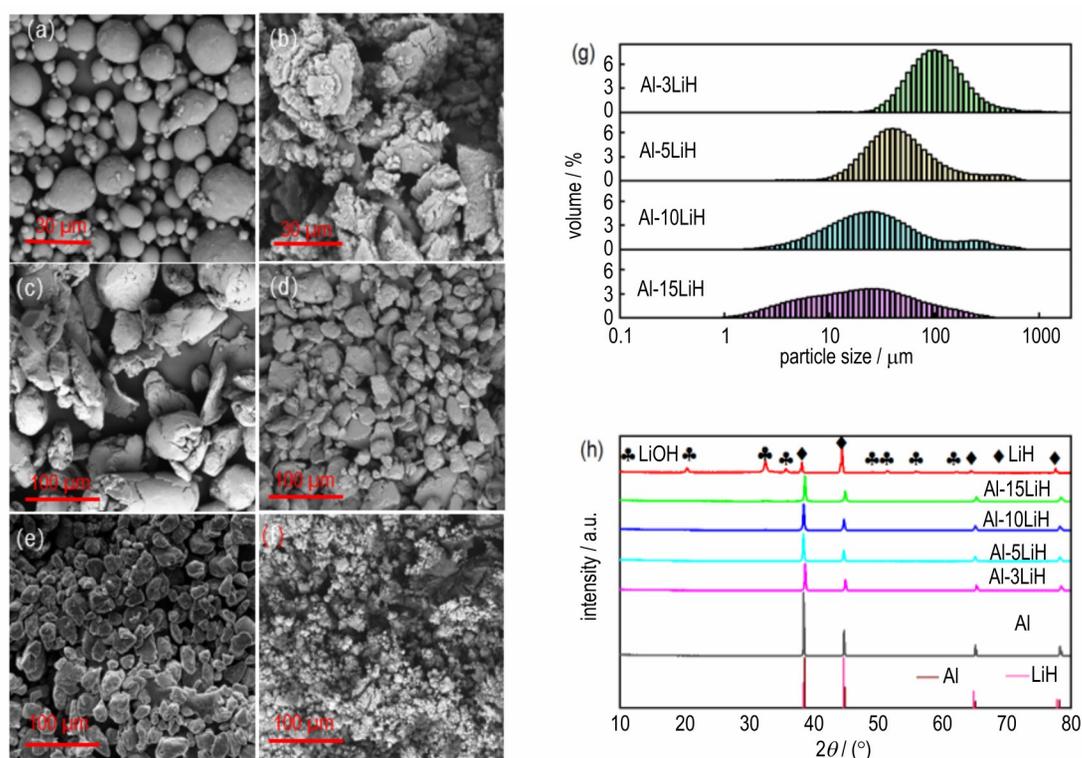


图 1 原材料与 Al-LiH 复合燃料的表征: (a, b) 为 Al 和 LiH 的 SEM 照片; (c~f) 为不同含量 LiH 的 Al-LiH 复合燃料 SEM 照片; (g) 为 Al-LiH 复合燃料粒径分布图; (h) 为 Al-LiH 复合燃料 XRD 图谱

Fig.1 Characterization of raw Al and Al-LiH composite fuels: (a, b) the SEM images, (c~f) the SEM images of Al-LiH composite fuels with different contents of LiH, (g) the particle size distribution map of Al-LiH composite fuels, (h) the XRD spectra of Al-LiH composite fuels

能量损失。

2.2 Al-LiH 复合燃料热氧化性能

为了研究 LiH 含量对 Al-LiH 复合燃料热分解的影响,在手套箱内将 Al-LiH 样品装入带盖氧化铝坩埚内,随后迅速转移至 DSC-TG 设备在氧气气氛,50 K·min⁻¹ 升温速率下测试 Al 原样及 4 种样品的热分解过程。其中 DSC 和 TG 曲线如图 2 所示。

从图 2a 中 DSC 曲线可知,Al 的吸热结晶峰为 660 °C,在氧气气氛下随着温度升高,在 Al 变为熔融状态前可以发现各样品会有明显的放热峰,这可能是由于镶嵌在外表面 LiH 提前发生了氧化反应导致。同时从图 2b 中 TG 曲线可以看出,Al-LiH 复合燃料在较低的温度下开始氧化,分 4 个阶段增加约 80% 的质量。Al-LiH 复合燃料和 Al 的主要增重始于 900~1100 °C。Al 燃烧放热峰为 1059 °C,Al-5LiH、Al-15LiH 放热峰分别为:1066 °C、1154 °C。Al-3LiH 有 2 个明显放热峰,分别为 1071 °C、1117 °C,Al-10LiH 的放热峰为 970 °C、1152 °C。Al-3LiH 和 Al-5LiH 的放热峰较 Al 滞后 7 °C、12 °C,这是由于 LiH 分解会吸收一部分热量,导致放热峰滞后。TG 曲线的变化趋势与 Al 粉并无差异,这

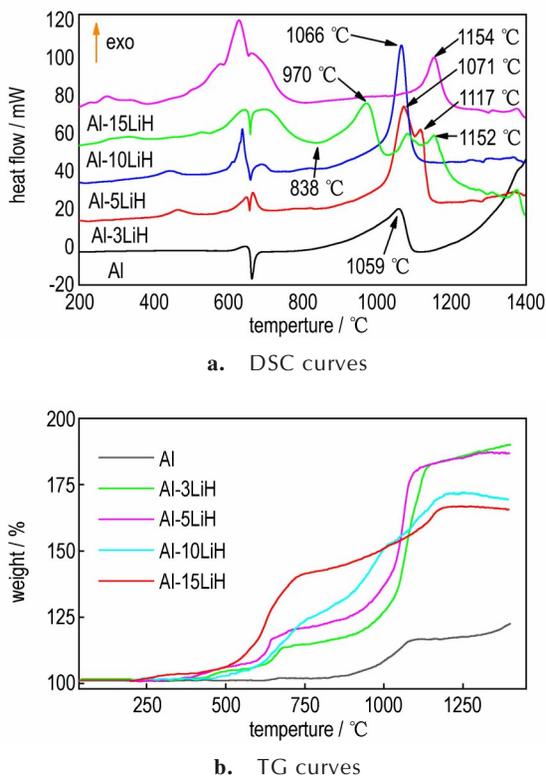


图 2 原料 Al 与 Al-LiH 复合燃料的 DSC 和 TG 曲线
Fig. 2 DSC and TG curves of different Al-LiH composite fuels and raw Al

是由于 Al 粉内部包含的 LiH 的含量较低, LiH 受热分解 H₂ 量较小,也表明 Al-5LiH 一次氧化较为充分。Al-10LiH 在 838 °C 时出现峰谷,这是由于 LiH 分解成为 H₂ 吸热所导致。在 970 °C 时出现第一个放热峰,此时为 LiH 分解放出大量的 H₂,并形成铝锂合金。在 1080 °C 和 1152 °C 时出现第二个和第三个放热峰,同为 Al 粉放热峰,在 1080 °C 至 1152 °C 之间为锂发生气化。从 Al-3LiH、Al-10LiH 的 TG 曲线可以看出发生两次氧化现象(1081 °C、1152 °C)时样品质量都有明显变化(存在拐点)。Al-3LiH 由于其 LiH 较低,产生的 H₂ 较少,因此前期并未有明显的吸热峰。Al-15LiH 由于大部分 LiH 附着在 Al 粉外表面,发生氧化放出较多热量,因此在 629 °C 出现了明显的放热峰。

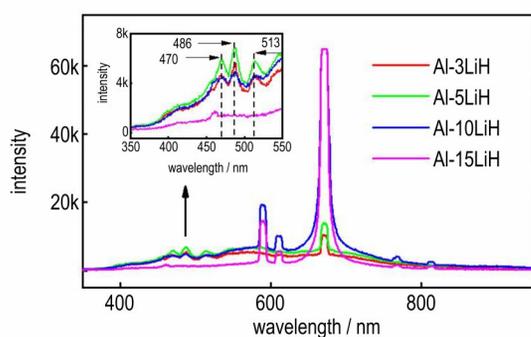
2.3 Al-LiH 复合燃料燃烧性能

对 Al-LiH 复合燃料进行了粉末激光点火测试,采用高速摄影得到复合燃料火焰形貌图,如图 3a 所示,由图 3a 可以看出,Al-LiH 复合燃料燃烧剧烈,但 Al 粉没有着火,表明 Al-LiH 复合燃料的反应活性高于 Al。Al-3LiH、Al-5LiH 燃烧火焰较为明亮,且燃烧时间较长;Al-3LiH、Al-5LiH 燃烧火焰中可见大颗粒铝凝团燃烧;Al-10LiH 和 Al-15LiH 燃烧较为剧烈,燃烧中期火焰呈现“烟花”状,其燃烧火焰中无明显铝凝团颗粒,Al-15LiH 在燃烧中期火焰较 Al-10LiH 明亮,说明随着 LiH 含量的增加,Al 粉燃烧过程中微爆现象更显著。同时,可以发现,随着 LiH 含量增加,复合燃料的燃烧时间下降。采用光谱仪对燃烧过程的强度进行测试,使用 AlO 的特征发射峰来表示复合燃料燃烧过程中 Al 颗粒的燃烧演化,结果如图 3b 所示,由图 3b 可以看出,Al-LiH 复合燃料中 AlO 的 3 个发射波长为 470,486,513 nm,对比发现添加 LiH 使得复合燃料总体发射光谱强度增加,这意味着 LiH 的存在增强了 Al 的燃烧。图 3c 为复合燃料点火延迟时间,将 10% 的无量纲强度作为计算点火延迟时间的阈值,由图 3c 可以发现,随着 LiH 含量增加,点火延迟时间逐步下降,且下降效果较明显。分析认为, Li 金属具有高发射率, LiH 的添加提高了复合燃料的辐射强度,促进了铝的点火和燃烧。

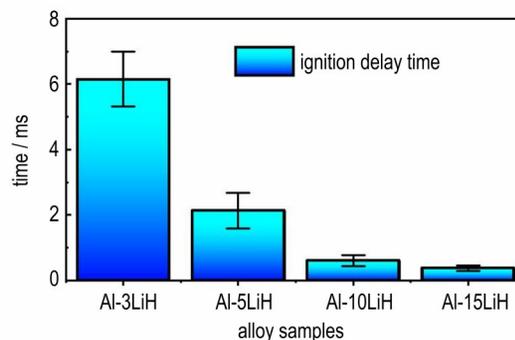
采用 SEM 观察 Al-3LiH、Al-5LiH、Al-10LiH 复合燃料点火燃烧后残留在坩埚底部残渣微观形貌。结果见图 4,图 4a 中 Al-3LiH 燃烧产物的团聚体表面有明显裂缝,这是部分 H₂ 或锂蒸汽突破氧化铝壳体导致,但由于 LiH 含量低其破碎的孔径较小。图 4c 中 Al-10LiH 燃烧产物的氧化铝壳已经破碎,破碎孔径较大。Al-15LiH 燃烧较为充分,实验后坩埚内无残留



a. flame morphology photos



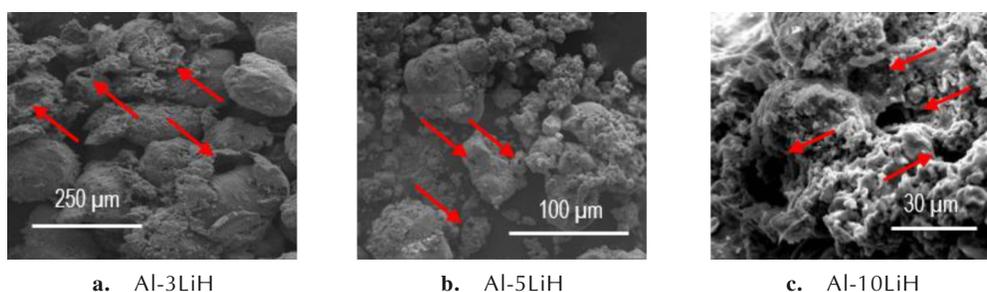
b. the full-range emission spectra



c. ignition delay time graph

图3 Al-Li复合燃料点火测试

Fig.3 Ignition test results of different Al-LiH composite fuels



a. Al-3LiH

b. Al-5LiH

c. Al-10LiH

图4 Al-LiH复合燃料燃烧残渣SEM照片

Fig.4 SEM images of combustion residue of different Al-LiH composite fuels

物。因此,LiH的加入,使样品燃烧过程发生微爆现象,有益于反应进行得更加彻底。

2.4 Al-LiH复合燃料能量性能

金属粉体的密度、热值是影响推进剂能量性能的重要指标。Al-LiH复合燃料的理论密度($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)采用公式(1)计算^[30]:

$$\rho_{\text{fuel}} = 1 / \sum_i (wt_i / \rho_i) \quad (1)$$

式中, ρ_{fuel} 为铝基复合燃料的密度, $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$; wt_i 为铝基复合燃料中各组分的质量百分比; ρ_i 为铝基复合燃料中各组分的密度, $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。

图5为不同LiH质量含量的Al-LiH复合燃料的实测密度以及理论密度。由图5可以看出,随LiH质量

含量增加,Al-LiH 复合燃料密度逐渐降低且与理论值相近,这是由于 LiH 密度较 Al 粉密度低,因此,高含量 LiH 会导致其密度降低。同时,从另一方面也证明了, LiH 在球磨过程中,仅以物理方式弥散分布于 Al 粉内部,未与 Al 形成其它键。

Al-LiH 复合燃料在氧气为 3 MPa 的氧弹罐中测试其燃烧热值,以上每次实验重复 5 次取平均值。将复合燃料的质量燃烧热(H_m)与实测密度相乘即得燃料的体积热值(H_v)。图 6 为 LiH 含量对 Al-LiH 热值及质量热值影响。由图 6 可以看出,随 LiH 质量含量增加, Al-LiH 复合燃料质量热值逐渐升高,体积热值逐渐降

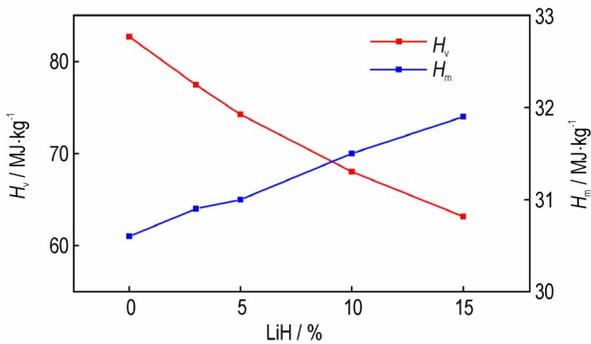


图 6 LiH 含量对 Al-LiH 热值影响

Fig.6 Effects of LiH content on the calorific values of Al-LiH composites

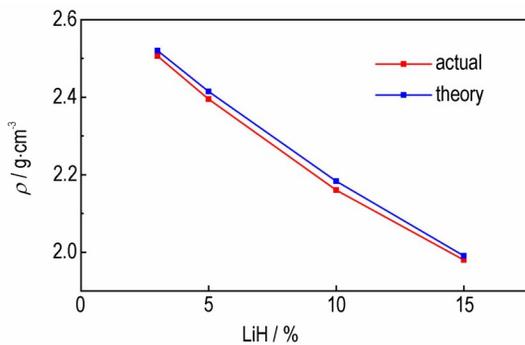


图 5 LiH 含量对 Al-LiH 密度影响

Fig.5 Effects of LiH content on Al-LiH composites density

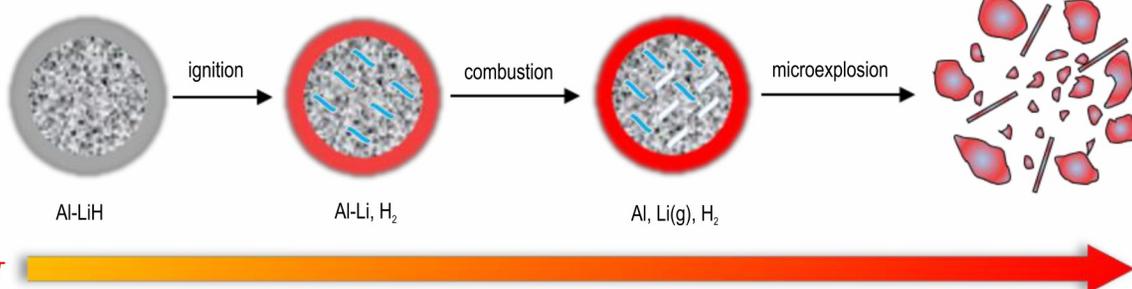


图 8 Al-LiH 燃烧反应机理示意图

Fig.8 Schematic diagram of Al-LiH combustion reaction mechanism

低,这是由于 LiH 具有比 Al 更高的质量热值,但其密度低于铝粉所致。

2.5 Al-LiH 复合燃料燃烧机理分析

如图 7 为激光点火下的“微爆”效果较为明显的 Al-10LiH 复合燃料下的高速摄影图,由图 7 可以发现,与纯 Al 粉末相比,对于 Al-10LiH 复合燃料可以看到在 4.124 ms 和 5.463 ms 产生飞溅火花,初次微爆现象可以归因于 LiH 在 980 °C 时脱氢产生压差,使氧化物壳层开始出现破裂,再次微爆是因为 Al 粉(2327 °C)和 Li(1317 °C)之间的沸点差异。Li 连续吸收热量并在蒸发温度下蒸发。温度低于 Al_2O_3 ,增大了颗粒内外压差,加剧了氧化物壳层的破裂,加速了 Al 核的扩散和 Al 的氧化。Al-LiH 复合燃料颗粒由于 LiH 的热分解及 Li 的气化所产生的内外压差导致燃烧过程出现微爆现象。

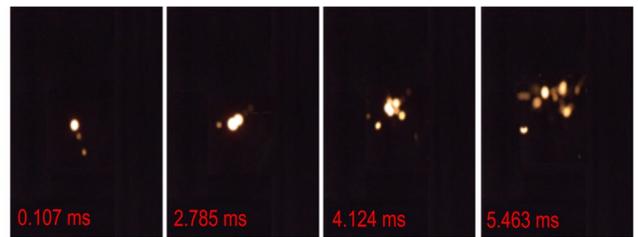


图 7 Al-10LiH 复合燃料燃烧过程

Fig.7 Combustion process of Al-10LiH composite fuel

通过对以上 Al-10LiH 复合燃料结果的分析,总结了 Al-LiH 复合燃料的反应机理(图 8)。Al-LiH 复合燃料中的 H_2 的产生, Li 的蒸发随着温度的升高而发生,这导致氧化物壳的破坏,以及加速活性金属通过氧化物壳的扩散和膨胀,引起粉碎性微爆炸。

3 结论

(1)采用球磨法可使 LiH 嵌入铝粉内部,制备了一种新型的铝基复合燃料 Al-LiH;XRD、元素分析等显示铝基复合燃料 Al-LiH 中 LiH 是以物理方式嵌入铝粉

内部。

(2) LiH 含量对 Al-LiH 复合燃料的粒径及粒径分布影响显著;随 LiH 含量增加,Al-LiH 复合燃料粒径显著减小。

(3) Al-3LiH 复合燃料在 1117 °C 下发生第一次微爆现象。Al-10LiH 复合燃料在 970 °C 下发生第一次微爆现象,在 1152 °C 下发生第二次微爆现象,促进了铝的破壳燃烧。

(4) LiH 的加入,使得复合燃料的燃烧强度得到了增强,大幅降低点火延迟时间;Al-LiH 复合燃料热值增加,但体积热值减小,因此,在后续应用中应明确其在提高铝粉燃烧效率和降低其热量之间的制衡点。

参考文献:

- [1] AO W, WEN Z, LIU L, et al. Combustion and agglomeration characteristics of aluminized propellants containing Al/CuO/PVDF metastable intermolecular composites: A highly adjustable functional catalyst [J]. *Combustion and Flame*, 2022, 241:112110.
- [2] NIE H Q, YANG S L, YAN Q L. Enhancement in ignition and combustion of solid propellants by interfacial modification of Al/AP composites with transition metals [J]. *Combustion and Flame*, 2023, 256: 112968.
- [3] AO W, FAN Z M, LU Liu, et al. Agglomeration and combustion characteristics of solid composite propellants containing aluminum-based alloys [J]. *Combustion and Flame*, 2020, 220: 288-297.
- [4] ZOU X R, WANG N F, HAN L, et al. Investigation on burning behaviors of aluminum agglomerates in solid rocket motor with detailed combustion model [J]. *Acta Astronautica*, 2023, 206:243-256.
- [5] LIU H, YUAN J F, LIAO X Q, et al. Effect of AlH₃ on the energy performance and combustion agglomeration characteristics of solid propellants [J]. *Combustion and Flame*, 2023, 256: 112873.
- [6] LI S P, LV X, LIU L, et al. Comparative study on aluminum agglomeration characteristics in HTPB and NEPE propellants: The critical effect of accumulation [J]. *Combustion and Flame*, 2023, 249:112607.
- [7] EMEYANOV V N, TETERINA I, VOLKO K N. Dynamics and combustion of single aluminium agglomerate in solid propellant environment [J]. *Acta Astronautica*, 2020, 176:682-694.
- [8] ZHANG J K, ZHAN F Q, LI H, et al. Improving ignition and combustion performance of Al@Ni in CMDDB Propellants: Effect of nickel coating [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 456:141010.
- [9] CHU Q Z, SHI B L, LIAO L J, et al. Ignition and oxidation of core-shell Al/Al₂O₃ nanoparticles in oxygen atmosphere: Insights from molecular dynamics simulation [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122: 29620-29627.
- [10] 王架皓, 刘建忠, 周禹男, 等. 微米级铝颗粒热氧化特性 [J]. 含能材料, 2017, 25(8):667-674.
WANG Jia-hao, LIU Jian-zhong, ZHOU Yu-nan, et al. Thermal oxidation characteristics of micrometer sized aluminum particles [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2017, 25(8): 667-674.
- [11] 王芳, 付晓梦, 王伟, 等. 包覆剂对纳米铝粉性能影响 [C]//第四届弹药安全技术研讨会暨第七届固体推进剂安全技术研讨会, 哈尔滨, 2019, 0818:334-338.
WANG Fang, FU Xiao-meng, WANG Wei, et al. Effects of coating agents on the performance of nano aluminum powder [C]//4th Ammunition Safety Technology Seminar and 7th Solid Propellant Safety Technology Seminar, Harbin, 2019, 0818: 334-338.
- [12] 陈雪莉, 王瑛, 王宏, 等. 铝粉含量及粒径对 CMDDB 推进剂性能的影响 [J]. 含能材料, 2008, 16(6):721-723.
CHEN Xue-li, WANG Ying, WANG Hong, et al. The Effect of Aluminum Powder Content and Particle Size on the Properties of CMDDB Propellants [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(6): 721-723.
- [13] 苑继飞, 刘建忠, 王健儒, 等. 压力对纳米铝粉/RDX 混合物聚光点火燃烧特性的影响 [J]. 含能材料, 2018, 26(4):297-303.
YUAN Ji-fei, LIU Jian-zhong, WANG Jian-ru, et al. The effect of pressure on the ignition and combustion characteristics of nano aluminum powder/RDX mixtures [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2018, 26 (4) : 297-303.
- [14] BALBUDHE K, ROY A, CHAKRAVARTHY S R, Computer modelling of nano-aluminium agglomeration during the combustion of composite solid propellants [J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2015, 35:2471-2478.
- [15] GNANAPRAKASH K, CHAKRAVARTHY S R, SARATHI R, Combustion mechanism of composite solid propellant sandwiches containing nano-aluminium [J]. *Combustion and Flame*, 2017, 182:64-75.
- [16] LIU J P, ZHANG H R, YAN Q L, Anti-sintering behavior and combustion process of aluminum nano particles coated with PTFE: A molecular dynamics study [J]. *Defence Technology*, 2023, 24:46-57.
- [17] ZHAN W J, JIAO Q J, OU Y P, et al. Perfluoroalkyl Acid-Functionalized aluminum nanoparticles for fluorine fixation and energy generation [J]. *ACS Appl. Nano Mater*, 2021, 4: 6337-6344.
- [18] ZHAN W J, JIAO Q J, CHEN P W, et al. Synergetic energetic kinetics of Mg-Zn alloys and pyrotechnics [J]. *Combustion and Flame*, 2022, 240:112000
- [19] TANG Y, KONG C D, ZONG Y C, et al. Combustion of aluminum nanoparticle agglomerates: From mild oxidation to microexplosion [J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2017, 36: 2325-2332.
- [20] JIAO Q J, ZHANG B, YAN S, et al. Oxidation and ignition of a heterogeneous Al-Zn alloy powder metallic fuel [J]. *Materials Letters*, 2020, 267: 127502.
- [21] XU D H, WANG F, HUANG G F, et al. Laser-induced ignition and combustion of single micron-sized Al-Li alloy particles in high pressure air/N₂ [J]. *Aerospace*, 2023, 10: 299 .
- [22] LIU H, ZHANG G X, YUAN J F, et al. Numerical simulation of aluminum particle agglomeration near the burning surface of solid propellants [J]. *Fuel*, 2023, 342: 127767.
- [23] ZHAO Y, ZHAO F Q, XU S Y, et al. Thermal decomposition mechanism of nitroglycerin by nano-aluminum hydride (AlH₃): ReaxFF-Ig molecular dynamics simulation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 456:141010.

- cal Physics Letters, 2021, 770:138443.
- [24] FANG H, DENG P, LIU R, et al. Energy-releasing properties of metal hydrides (MgH_2 , TiH_2 and ZrH_2) with molecular perovskite energetic material DAP-4 as a novel oxidant [J]. *Combustion and Flame*, 2023, 247:112428
- [25] WU J X, LIU Q, FENG B, et al. Improving the energy release characteristics of PTFE/Al by doping magnesium hydride [J], *Defence Technology*, 2022, 18:219-228.
- [26] XU D H, LI S J, JIN X, et al. Comparison on the ignition and combustion characteristics of single Al-Li alloy and Al fuel microparticles in air [J]. *Combustion and Flame*, 2023, 258:113114.
- [27] 顾金宝, 刁椿珉, 时凯华, 等. 球磨法制备超粗及特粗晶硬质合金研究进展[J]. 硬质合金, 2023, 40(03).
GU Jin-bao, DIAO Chun-ming, SHI Kai-hua, et al. Research progress on preparation of ultra coarse and ultra coarse grain cemented carbides by ball milling method [J]. *Cemented Carbides*, 2023, 40(03).
- [28] AO W, LIU PJ, LIU H, et al. Tuning the agglomeration and combustion characteristics of aluminized propellants via a new functionalized fluoropolymer [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 382:122987.
- [29] 技术监督局 QJ917A-1997: 复合固体推进剂及衬层、绝热材料的密度测定方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 1997.
State Bureau of Technical Supervision. GB/T16426-1996: Method for determining the density of composite solid propellants, liners, and insulation materials[S]. Beijing: China Standard Press, 1997.
- [30] 何云腾, 张健, 李华, 等. 利用振荡管密度计检测循环流动附温油水混合物密度[J]. 实验技术与管理, 2022, 39(5):29-34.
HE Yun-teng, ZHANG Jian, LI Hua, et al. Using an oscillating tube densitometer to detect the density of circulating oil water mixture with attached temperature [J]. *Experimental Technology and Management*, 2022, 39(5):29-34.

Preparation and Performance of Al-LiH Composite Fuel

WANG Fang^{1,2}, ZHANG Xin-peng^{1,2}, WANG Ding-cheng^{1,2}, LI Chun-tao^{1,2}, SUN Xin-ke^{1,2}, FENG Yong², LI Wei^{1,2}

(1. Science and Technology on Aerospace Chemical Power Laboratory, Xiangyang 441003, China; 2. Hubei Institute of Aerospace Chemotechnology, Xiangyang 441003, China)

Abstract: To improve the combustion efficiency of aluminum powders, Al-LiH composite fuels with mass contents of 3%, 5%, 10%, and 15% were prepared using the ball milling method, respectively. The sample structure, morphology, and particle size are characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and particle size analyzer. The thermal oxidation performance was characterized using the DSC-TG. Finally, their combustion performance was investigated using the CO_2 laser ignition device, high-speed camera, and oxygen bomb calorimeter. The results show that LiH can be embedded into Al powder through the ball milling method, and the LiH content is a key factor affecting its microstructure, particle size, and particle size distribution. The addition of LiH increases the mass calorific value of fuel. At the same time, with the increase of LiH content, the combustion flame intensity of Al-LiH composite fuel increases and the ignition delay time significantly decreases. Among them, Al-3LiH and Al-10LiH composite fuels achieve second oxidation after the first oxidation. The analysis suggests that the second oxidation phenomenon is caused by the microexplosion phenomenon of Al-LiH composite fuel at high temperatures.

Key words: aluminum powder; lithium hydride; propellant; combustion performance

CLC number: TJ55;O64

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2023197

Grant support: National Nature Science Foundation of China (Nos. 22105067, 22375058)

(责编: 姜梅)