

DOI:10.20189/j.cnki.CN/61-1527/E.202604010

合金化策略下增材制造固体推进剂的 能量释放与燃烧特性

赵蒙¹,姜太伟²,程明贤¹,杨伟涛³,孟胜皓¹,马海霞²,刘博^{1*},王煊军¹

(1. 火箭军工程大学,西安 710025;

2. 西北大学 化工学院 西安市特种能源材料重点实验室,西安 710069;

3. 西安石油大学 化学化工学院,西安 710065)

摘要:为优化端羟基聚丁二烯(hydroxyl-terminated polybutadiene, HTPB)固体推进剂能量释放效率与燃烧特性,以质量分数为82%基础配方的HTPB复合固体推进剂为研究对象,选取Al、Al-Li-3、Al-Li-6及Al-Mg-Li 4种金属粉末作为燃料组分,采用增材制造技术制备固体推进剂药柱,通过扫描电子显微镜、电子色散能谱、差示扫描量热法及X射线衍射仪等微观表征与性能测试手段,系统探究Li、Mg合金对固体推进剂微观结构、能量性能、热分解行为及燃烧特性的影响规律。结果表明:增材制造制备的固体推进剂药柱内部结构致密均匀,无孔隙、气泡与裂纹等缺陷。Al-Li合金可显著提升推进剂能量性能,Li含量越高,燃烧热越大,其中,Al-Li-6体系燃烧热达到15.68 kJ/g,Al-Mg-Li三元合金体系燃烧热为14.51 kJ/g,略低于二元高锂合金,但优于纯Al体系;热分析与燃烧产物结果显示,随着合金化程度升高,高氯酸铵分解转变为一过程,最高分解温度由385.48℃降至329.50℃;Al/HTPB固体推进剂燃烧过程平稳无微爆,Al-Li/HTPB固体推进剂燃烧过程出现颗粒飞溅、分散沸腾与微爆炸现象,且燃烧剧烈程度随Li含量升高而增强;Al-Mg-Li/HTPB固体推进剂的燃烧过程则呈现出轻微的颗粒飞溅现象,仅表现出轻度微爆炸特征,其燃烧剧烈程度介于Al/HTPB与Al-Li/HTPB固体推进剂之间。

关键词:增材制造;固体推进剂;燃烧特性;Al-Li合金燃料;Al-Mg-Li合金燃料

中图分类号:TJ55;V512

文献标志码:A

开放科学标识码(OSID):

文章编号:2097-2741(2026)04-0139-10



听语音
与作者互动
聊科研

固体推进剂是由氧化剂、金属燃料、黏结剂以及其他成分混合固化而成的含能复合材料,是火箭、导弹及武器装备的动力来源^[1-2]。Al粉凭借成本低、易获得以及在燃烧过程中能够释放大量的性质,被广泛用作固体推进剂中的金属燃料,但其能量密度和燃烧效率已逐渐接近理论极限,并且容易在燃烧过程中产生大尺寸的团聚体,导

致燃烧效率降低和两相流损失等^[3]。许多研究人员提出Al粉合金化的策略以进一步改善Al粉的燃烧效果^[4-5],与Al粉相比,Al-Li^[6-8]、Al-Mg^[9]、Al-Ni^[10]、Al-Ti^[11]、Al-W^[12]和Al-Zn-Mg^[13]粉末展现出更高的燃烧热和体积燃烧焓,更快的燃速及更短的点火延迟时间。同时,燃烧产物的粒径也逐渐减小。

收稿日期:2026-04-08

修回日期:2026-05-07

录用日期:2026-05-20

基金项目:智剑国家级重点实验室开放基金(2025-ZJSYS-KF-05);河南省重点研发专项(241111231000)

第一作者:赵蒙(1991—),男,讲师,博士,主要从事火箭推进系统增材制造技术研究。

*通信作者:刘博(1989—),男,副教授,主要从事特种能源技术研究。

引用格式:赵蒙,姜太伟,程明贤,等.合金化策略下增材制造固体推进剂的能量释放与燃烧特性[J].火箭军工程大学学报,2026,40(4):139-148. ZHAO Meng, JIANG Taiwei, CHENG Mingxian, et al. Energy release and combustion characteristics of additively manufactured solid propellants under alloying strategies[J]. Journal of Rocket Force University of Engineering, 2026, 40(4): 139-148.

在上述合金中, Al-Mg 合金和 Al-Li 合金颗粒具有较高的活性、点火特性和燃烧效率,能有效改善 Al 在燃烧过程中的团聚现象。现有研究表明, Al-Li 合金能够显著缩短点火延迟^[14]; Al-Li 合金改性推进剂具有良好的点火温度、燃烧热值与燃烧效率^[15];合理掺杂 Al-Li 合金粉可有效优化推进剂理论比冲、流变特性、力学性能及燃烧压力指数,并降低残渣活性铝含量^[16];同时, Al-Li 合金在高燃速推进剂中会产生微爆炸效应,改变 Al 粉比例会对推进剂力学强度、燃速及压强指数产生差异化影响^[17]。然而, Mg 的燃烧热^[18]低于 Al, Mg 含量的增加会导致合金整体燃烧热下降。Li 则具有较高的理论燃烧热、较低的熔点以及优异的反应活性。因此,在 Al-Mg 合金中引入 Li,既能提升合金燃烧热,又可增强其反应活性。多项试验表明, Mg、Li 复合改性能够有效优化铝基燃料的点火与燃烧行为^[19],三元合金复合含能体系可进一步缩短点火延迟、提升燃速并细化燃烧残渣^[20]。但目前关于 Al-Mg-Li 三元合金在固体推进剂中应用及其对铝基燃料点火与燃烧增效机制的系统性研究仍相对有限。

相较于传统制造工艺,增材制造技术能够突破传统加工方法的固有局限^[21],实现复杂几何构型的一体化成形,有效规避传统浇注成型过程中易产生的气孔、分层等缺陷^[22],显著提升药柱的结构完整性与使用可靠性^[23]。因此,将光固化成型与墨水直写技术(direct ink writing, DIW)相结合,可实现固体推进剂复杂药柱结构的高效制备、快速定制化生产及结构功能一体化的设计与制造^[24]。Kirby 等^[25]以端羟基聚丁二烯(hydroxyl-terminated polybutadiene, HTPB)为黏结剂、高氯酸铵(ammonium perchlorate, AP)为氧化剂制备出具有复杂几何形状和可变燃速的固体推进剂,其密度、固体含量及力学性能均有明显提升;Li 等^[26]依托立体光固化技术制备出基于 CL-20、燃烧性能优异的可打印含能树脂体系推进剂;Clark 等^[27]将 Al、MoO₃ 等含能组分掺入丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(acrylonitrile-butadiene-styrene, ABS)黏合剂,通过 3D 打印改善了复合含能材料燃烧性能;Song 和 Li 等^[28-29]的对比试验表明,与传统浇注法相比,增材制造的固体推进剂点火响应更快、燃烧温度提升更显著。以上文献表明,增材制造固体推进剂不仅能够提高制造效率、降低成本、实现快速制造,还能改善固体推进剂的点火延迟、燃烧热及燃烧温度。因

此,将增材制造技术应用于固体推进剂成型工艺领域是完全可行的。目前已有的工作主要集中在将 Al 粉作为金属燃料的增材制造固体推进剂^[30-32],而以 Al-Li 粉末和 Al-Mg-Li 粉末为金属燃料的相关研究较少。为发挥增材制造快速成型的技术优势,并有效改善传统 Al/HTPB 固体推进剂的能量释放特性、提升比冲性能,本文以质量分数为 82% 的高固含量推进剂配方为研究对象,采用紫外光固化增材制造技术制备固体推进剂。以 Al 粉为参比,对比 Al-Li、Al-Mg-Li 合金代替铝粉后丁羟推进剂各种性能的变化,为 Al-Li、Al-Mg-Li 粉末在增材制造固体推进剂领域的进一步应用与优化提供参考。

1 实验部分

1.1 实验原料及实验设备

实验原料:HTPB(黏合剂,羟值 0.5),AP(氧化剂, >99.5%),Al 粉,Al-Li 粉末(含质量分数为 $x\%$ 的铝锂合金粉末在本研究中记为 Al-Li- x),Al-Mg-Li 粉末,癸二酸二辛酯(DOS,增塑剂, >99.9%),UV 树脂(光固化剂)。

实验设备:扫描电子显微镜(SEM, TESCAN VEGA II XMU, Czech Republic),电子色散能谱(EDS, Oxford, UK),X 射线衍射仪(XRD, X'Pert³, Netherlands),电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES, Agilent 5110, USA),BAM 撞击感度仪(BFH-12 型,德国 R&P 公司),BAM 摩擦感度仪(FSKM 10 型,德国 R&P 公司),氧弹量热仪(Parr 6200, USA),测试条件:氧气气氛,压力 3 MPa。同步热分析仪(SDT-Q600, USA),测试条件:氧化铝坩埚;样品量:2~3 mg;气氛: N₂;流速:20 mL/min;升温范围:20 °C~700 °C。高速摄像机(NAC MEMRECAM ACS-1, Japan),实验条件:空气,样品质量 0.5 g;点火装置:电压 40 V,电流 1.5 A。激光粒度仪(Mastersizer 2000, UK),测试条件:乙醇为分散剂,超声分散 5 min。

1.2 固体推进剂增材制造

采用三维建模软件 UG 构建药柱模型,将其转换为 STL 格式后,使用切片软件 Repetier-Host 进行参数设置:针头高度 1.00 mm、层厚 0.8 mm、填充密度 100%、填充形状为同心圆,完成参数配置后备用。将制备固体推进剂的各组分依次加入烧杯中混合均匀,搅拌 30 min 后装入料筒,在 405 nm 紫

外光条件下进行打印,制备流程如图 1 所示。

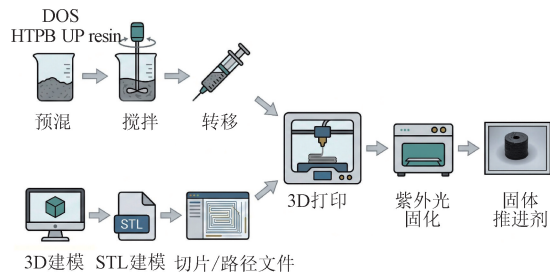


图 1 固体推进剂制备流程

Fig. 1 Fabrication process of solid propellant

1.3 固体推进剂性能测试

采用 SEM 观测金属粉末、推进剂试样的微观形貌,并搭配 EDS 分析样品表面元素组成、含量及微观分布特征;利用电感耦合等离子体发射光谱 (inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy, ICP-OES) 精准测定金属粉末中各元素及杂质的组分含量。采用撞击、摩擦感度仪测试推进剂机械感度,判定临界起爆载荷,评价其安全应用性能;通过高速摄像系统开展点火燃烧试验,记录燃烧全过程以分析燃烧形态与火焰特征。利用 XRD 对燃烧残余物进行物相定性分析;采用氧弹量热仪定量表征能量释放特性;结合同步热分析仪深入剖析推进剂热稳定性与热分解反应机理;使用激光粒度仪测量固体推进剂燃烧产物的尺寸和粒径分布。

2 结果分析

2.1 理论比冲计算

比冲不仅取决于固体推进剂本身的特性,还与发动机的结构性能有关。通常把根据固体推进剂热力学性质计算得到的比冲称为理论比冲(theoretical specific impulse)。相同推进剂质量下,理论比冲越大,能够释放的化学能越多,同时,其氧化剂-燃料配比更接近能量最优区间,即能量释放潜力更高。因此,为了比较不同固体推进剂体系的能量性能,基于传统固体推进剂基础配方的 82% 固体推进剂,在标准条件下对其理论比冲进行计算。表 1 为固体推进剂的详细配方及理论比冲数据,该设计可排除配方差异对推进剂性能的干扰,聚焦金属燃料种类对理论比冲的影响。数据显示,添加 Li、Mg 元素后的 Al 基合金燃料样品,理论比冲较纯 Al 样品均有明显提升,其中 Al-Mg-Li 合金燃料对应的推进剂理论比冲最高,较纯 Al 样品提升约 1.8%,随着 Al-Li 合金中 Li 含量从 3% 增至 6%,推进剂理论比冲上升了 0.75%;添加 Mg 元素后,理论比冲较仅添加 Li 元素的推进剂也有所上升。结果表明,Li、Mg 元素的添加可有效改善固体推进剂的能量性能,这为高性能固体推进剂的燃料筛选提供了关键实验依据。

表 1 不同合金燃料固体推进剂的配方及理论比冲

Table 1 Detailed formulation and theoretical specific impulse of solid propellant with different alloy fuels

样品名称	HTPB/ (%)	金属燃料/ (%)	AP/ (%)	DOS/ (%)	UV 树脂/ (%)	理论比冲/ (m · s ⁻¹)
Al	8	22	60	2	8	2 574.9
Al-Li-3	8	22	60	2	8	2 594.2
Al-Li-6	8	22	60	2	8	2 613.6
Al-Mg-Li	8	22	60	2	8	2 621.9

表 2 为不同合金燃料的 ICP 测试结果,数据显示,纯 Al 粉末的 Al 含量达 99.3%,纯度较高,可作为实验对照组;Al-Li-3、Al-Li-6 粉末中 Li 含量分别为 2.90%、5.74%,与设计的 3%、6% 基本吻合,偏差较小,说明 Li 元素已成功融入 Al 基体形成合金;Al-Mg-Li 粉末中 Al、Mg、Li 含量分别为 62.01%、34.14%、2.90%,3 种元素分布均匀,杂质含量仅 0.95%,低于其他合金样品,表明该三元合金的制备工艺稳定性较好。此外,所有合金样品的杂质含量均控制在 3.5% 以内,可避免杂质对推进剂燃烧性能、力学性能产生不利影响,进一步验证了实验

所用金属燃料的可靠性,为后续推进剂打印及性能测试的顺利开展奠定基础。

表 2 不同合金燃料的 ICP 测试结果

Table 2 ICP test results of different alloy fuels

样品名称	Al 含量/ (%)	Mg 含量/ (%)	Li 含量/ (%)	其他杂质/ (%)
Al	99.3	—	—	0.7
Al-Li-3	94.76	—	2.90	2.34
Al-Li-6	90.84	—	5.74	3.42
Al-Mg-Li	62.01	34.14	2.90	0.95

2.2 微观形貌分析

通过 SEM 对 4 种金属粉末的微观形貌进行分析,结果如图 2 所示。可以看出,Al、Al-Li 和 Al-Mg-Li 粉末的粒径大小基本一致。各金属原子球形度较好,平均粒径为 $35\ \mu\text{m}$ 。Al 粉表面光滑无纹路,而将 Li 掺入后,粉末表面产生大量纹路,Al-Li 合金粉末表面则呈现出大量细密的纹路,这是由于 Li 元素以固溶体形式均匀分布在 Al 的晶格中,在快速凝固过程中形成特征性的表面结构;而 Al-Mg-Li 合金粉末的表面最为光滑致密,显示出优异的表面完整性和致密度。

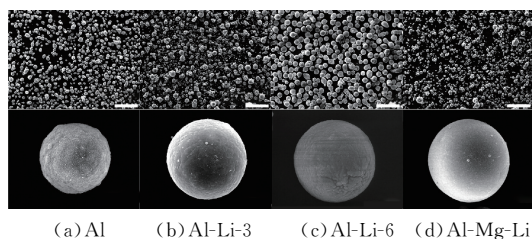


图 2 金属粉末的 SEM 图像

Fig. 2 SEM images of metal powder

图 3 为增材制造技术制备的固体推进剂三维样品,采用 DIW 技术制得,为管形药柱。整体外形与设计模型一致性良好,药柱结构完整,边缘规整无毛刺,各打印层之间结合紧密,无明显间隙。



图 3 增材制造的固体推进剂样品

Fig. 3 Additively manufactured solid propellant samples

为深入研究增材制造的固体推进剂样品的微观形貌,将固化后的药柱进行切割处理,切割面为推进剂药柱的竖切面,并利用 SEM 与 EDS 对切面进行表征,以全面分析 AP、金属粉末以及黏结剂体系在样品中的分布状态与结合情况,结果如图 4

所示。从 SEM 图像中可以清晰地观察到,固体推进剂样品内部结构致密,未出现明显的孔隙、气泡或裂纹等缺陷。然而,由于 Li 元素的原子序数较低,而 EDS 采用铍元素作为窗口材料,导致仪器无法直接获取 Li 的 EDS 图像。尽管无法直接检测到 Li,但结合金属粉末的 ICP 检测结果可以间接推断,AP 与 Al/Al-Li/Al-Mg-Li 粉末在固体推进剂样品中实现均匀分布。结果表明增材制造技术在固体推进剂制造领域具备优异的应用潜力,不仅能确保固体推进剂药柱层间的紧密结合,还能实现各组分固体材料的高度均匀分布,同时避免内部缺陷的产生。

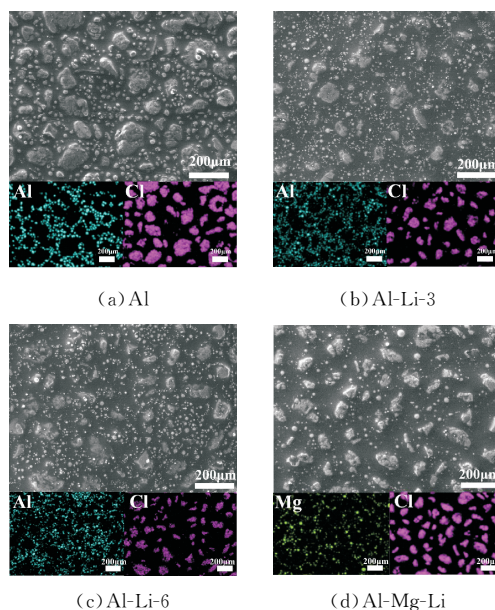


图 4 固体推进剂截面的 SEM 图像

Fig. 4 SEM images of solid propellant cross-section

2.3 机械感度

机械感度是评估固体推进剂安全性的重要指标。取块状样品,以固体推进剂爆炸的临界载荷(FS/N)表示摩擦感度^[33],计算撞击能量 E ,可表示为

$$E = m \times g \times h \quad (1)$$

式中: m 为落锤质量; g 为重力加速度; h 为落锤落高。

为探究不同金属燃料体系对推进剂机械感度的影响规律,对固体推进剂开展撞击与摩擦感度测试,结果如表 3 所示。纯 Al 燃料撞击能最高,Al-Mg-Li 次之,Al-Li 最小,表明 Al-Li 体系最敏感,Al-Mg-Li 体系次之,纯 Al 体系最钝感。摩擦感度随合金化程度提高呈显著递减趋势,表明 Li、Mg 合金化会显著降低摩擦安全性。综合表明,Li、Mg 材

料的引入会不同程度降低固体推进剂的机械安全性,其对摩擦感度影响尤为突出,在配方设计与工程应用中需在能量性能与安全性能间综合权衡,并对高能量合金燃料体系采取更为严格的制备、运输及贮存安全控制措施。

表 3 固体推进剂的机械感度和燃烧热
Table 3 Mechanical sensitivity and combustion
heat values of solid propellants

样品名称	撞击能/J	摩擦感度/N	燃烧热/(kJ·g ⁻¹)
Al	12.25	288	14.01
Al-Li-3	10.05	168	15.32
Al-Li-6	7.35	144	15.68
Al-Mg-Li	11.27	144	14.51

2.4 燃烧热

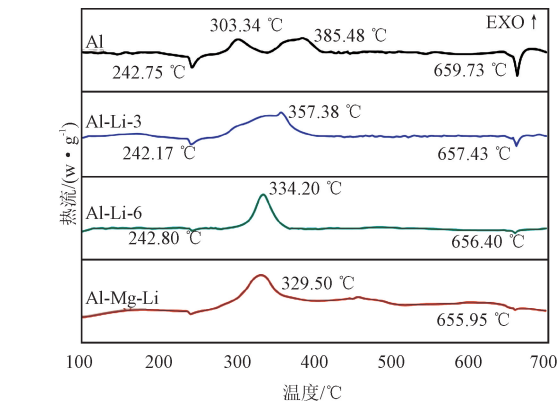
在氧气气氛下测量固体推进剂的燃烧热以进一步表征能量释放性能,结果如表 3 所示。可以看出,相较于纯 Al 体系,Al-Li 二元合金燃料可显著提升推进剂的燃烧热,Al-Mg-Li 体系较之提升 3.6%,Al-Li-6 较之提升 11.9%,这主要归因于 Li 元素具有较高的质量热值和氧化放热能力,能够有效强化体系的氧化反应程度与能量输出;而在 Al-Li 基础上引入 Mg 形成 Al-Mg-Li 三元合金后,燃烧热较 Al-Li 体系略有下降,但仍高于纯 Al 体系,这是由于 Mg 会降低 Al 的燃烧热值^[34],而 Li 可弥补该损失,使三元体系热值保持较高水平。综合可见,Li 的合金化改性对提升固体推进剂燃烧热具有明显积极作用,Al-Li-6/HTPB 固体推进剂在 3 种体系中表现出最高的能量释放水平。

2.5 热分析

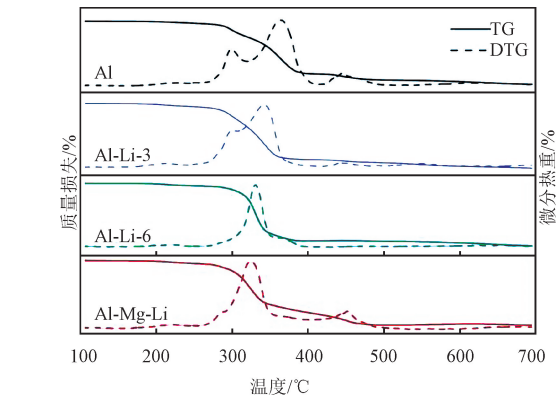
氧化剂分解是固体推进剂燃烧和能量释放的核心环节,直接影响着固体推进剂的燃烧启动速度。为探究不同金属燃料固体推进剂的热力学性质,采用差示扫描量热法(differential scanning calorimetry,DSC)和热重-微分热重曲线(TG-DTG)对含不同金属燃料的固体推进剂进行分析,结果如图 5 所示。

由图 5 可以看出,以 Al 粉为金属燃料的固体推进剂中,AP 的分解峰表现为明显的双峰;以 Al-Li 粉末为金属燃料时,推进剂中 AP 的分解峰呈现逐渐合并的趋势;而以 Al-Mg-Li 粉末为金属燃料的

推进剂中,AP 的分解峰则为单峰。上述 4 种含不同金属燃料的推进剂中,AP 的最高分解温度依次为 385.48℃、357.38℃、334.20℃和 329.50℃,最大降幅达到了 14.5%。结合对应的 TG-DTG 曲线可知,AP 的分解过程随金属燃料的变化,从最初的两段分步分解转变为最终的一步整体分解。这是因为金属 Li 的掺入对 AP 的高温分解具有催化作用,可使 AP 的分解过程提前;而 Mg 的掺入能够进一步强化 Li 对 AP 的催化效果,最终使以 Al-Mg-Li 为金属燃料的推进剂中 AP 的分解过程合并为一步完成。



(a) 固体推进剂的 DSC 曲线



(b) 固体推进剂的 TG-DTG 曲线

图 5 固体推进剂的热分解曲线

Fig. 5 Thermal decomposition curves of solid propellants

2.6 燃烧实验

图 6 展示了以 4 种合金作为金属燃料固体推进剂的燃烧行为。Al/HTPB 固体推进剂在整个燃烧过程中未出现任何微爆炸现象,燃烧过程平缓,火焰形态稳定。与之形成鲜明对比的是,Al-Li-3/HTPB 固体推进剂表现出显著的颗粒飞溅与分散沸腾现象,伴随剧烈的微爆炸反应,形成密集的喷射状火花雨,燃烧状态较为剧烈。主要原因为 Li 元素沸点极低,在燃烧中快速汽化膨胀,持续

破坏 Al 氧化膜, 内部活性 Al 瞬间暴露并剧烈氧化, 短时间内集聚大量热量, 引发颗粒内部压力骤增而发生微爆, 燃烧剧烈程度高于 Al/HTPB 固体推进剂。

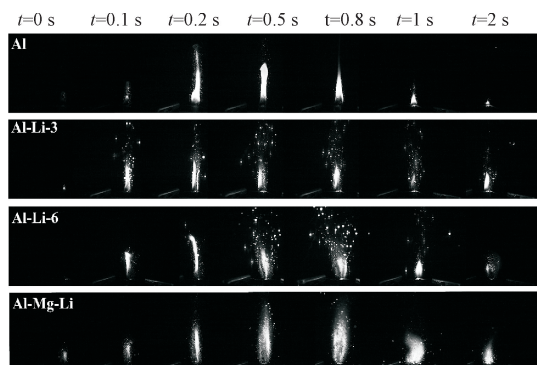


图 6 固体推进剂的燃烧快照

Fig. 6 Combustion snapshots of the solid propellants

由图 6 可以看出, 当 Li 含量提升至 6% 时, 火焰形态更为不规则, 颗粒飞溅与分散沸腾现象进一步加剧, 表明 Li 含量与燃烧过程中的微爆炸程度呈正相关, 即锂含量越高, 微爆炸程度越剧烈。Al-Mg-Li/HTPB 固体推进剂的燃烧过程则呈现出轻微的颗粒飞溅现象, 仅表现出轻度微爆炸特征, 其燃烧剧烈程度介于 Al/HTPB 与 Al-Li/HTPB 固体推进剂之间。这是由于 Mg 与 Li 的协同作用, 显著强化了合金燃料对 Al 燃烧的活化效果, 同时有效弱化体系的微爆炸效应, 使燃烧强度得到合理调

控, 从而兼顾燃烧活性与燃烧稳定性。综上所述, Li 的引入可通过促进熔体破碎等方式显著提升 Al/HTPB 固体推进剂的燃烧活性; 而 Mg 与 Li 的协同合金化作用, 为利用合金燃料优化固体推进剂燃烧性能提供直接的实验支撑。

2.7 燃烧产物分析

为进一步分析不同金属对固体推进剂燃烧性能的影响, 通过燃烧产物的 SEM 图片对固体推进剂的燃烧程度进行分析, 结果如图 7 所示。Al/HTPB 固体推进剂燃烧时, 铝颗粒表面迅速形成致密、高熔点的氧化铝外壳, 包裹内部熔融液态铝, 同时阻碍氧气进入与内部产物逸出, 使燃烧过程平稳, 仅出现颗粒破孔现象; Al-Li/HTPB 固体推进剂中, 低熔点、高反应活性的 Li 优先汽化并破坏氧化铝外壳的致密性, 形成薄弱壳层, 内部压力骤增冲破外壳, 导致颗粒剧烈破碎并空壳化, 产生剧烈微爆炸; Al-Mg-Li/HTPB 固体推进剂中, Mg 的掺入改变了燃烧产物组成, 形成熔点更低、韧性更好的镁铝复合氧化物外壳, 可缓冲内部压力, 同时改变颗粒间相互作用, 使产物以疏松多孔团聚体为主, 从而缓解微爆炸剧烈程度, 表现为轻度微爆炸。燃烧产物的形貌差异清晰反映了 Li、Mg 掺入对推进剂燃烧模式的影响, 为固体推进剂能量与安全性能的平衡设计提供直接的微观形貌依据。

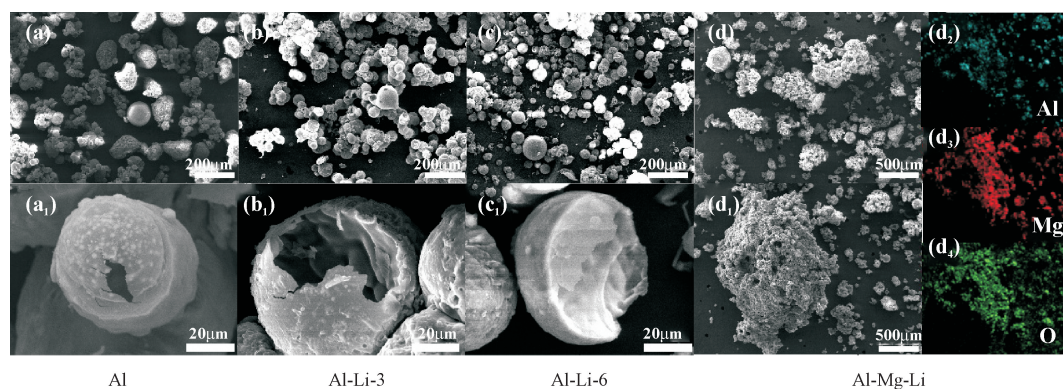


图 7 固体推进剂燃烧产物的 SEM 图像

Fig. 7 SEM images of combustion products for solid propellants

4 种固体推进剂燃烧产物的 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)分析结果如图 8 所示。Al/HTPB 固体推进剂的燃烧产物在衍射角为 38.46° 、 44.78° 、 65.08° 及 78.12° 处出现的衍射峰, 与 Al(PDF# 04-0787)的标准衍射峰完全匹配, 证实产物中存在 Al 相; 与此同时, 衍射角为 25.58° 、 35.15° 、 43.36° 及 57.51° 处检测到的微弱衍射峰, 分别对应 Al_2O_3

(PDF# 74-1081) 的 (110)、(211)、(210) 及 (321) 晶面。上述结果表明, 仅有少量 Al 粉参与固体推进剂的燃烧反应。对于 Al-Li/HTPB 固体推进剂的燃烧产物而言, 其在衍射角为 25.58° 、 35.15° 、 43.36° 及 57.51° 处的衍射峰与 Al_2O_3 (PDF# 74-1081) 的标准衍射峰一致; 此外, 衍射角为 32.00° 、 37.72° 、 45.89° 及 53.05° 处的衍射峰, 分别对应 Li-

Al_5O_8 (PDF # 87-1278) 的 (220)、(311)、(400) 及 (421) 晶面。以 Al-Mg-Li 合金为金属燃料的固体推进剂,其燃烧产物中同样存在未完全燃烧的单质 Al 粉,同时检测到 LiAl_5O_8 及 MgO (PDF # 89-7746) 的特征衍射峰,证实 Mg 和 Li 均参与燃烧过程的氧化反应。结合 SEM 表征结果与 XRD 物相分析数据可进一步证实:Al/HTPB 固体推进剂燃烧时,大部分 Al 粉没有充分氧化,导致能量释放效率受限;而 Li 的引入可通过优化燃烧反应,显著改善 Al 粉的燃烧完全性;镁的掺入则改变了燃烧产物的组成,形成熔点更低、延展性更好的镁氧化物,这一结果与燃烧产物形貌及燃烧模式的变化规律完全一致。

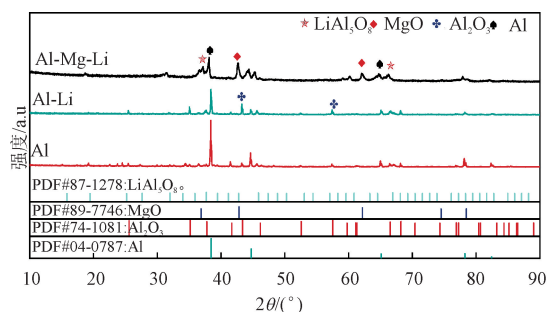
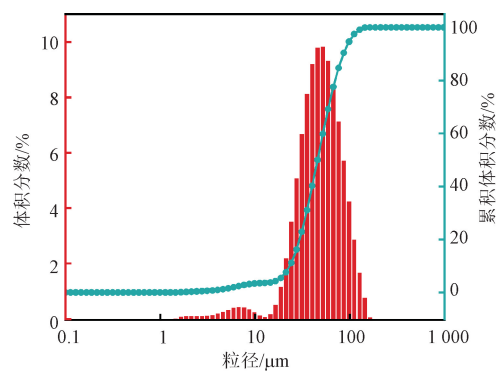


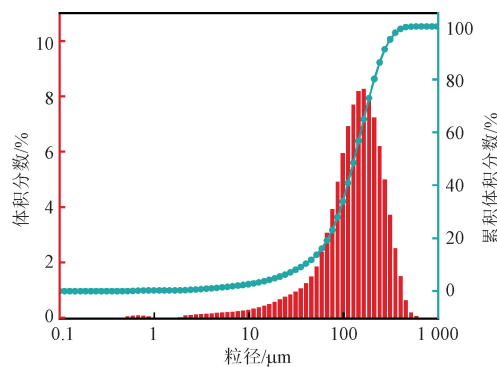
图 8 固体推进剂燃烧产物的 XRD 图谱

Fig. 8 XRD pattern of solid-propellant combustion products

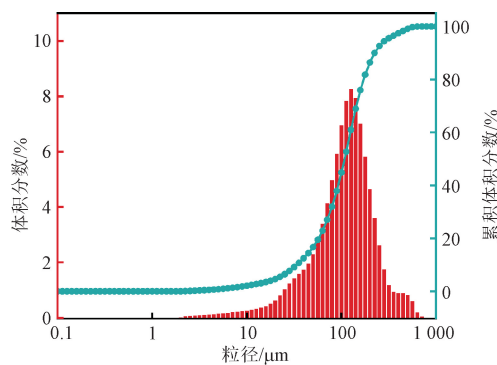
使用激光粒度仪对不同合金粉末固体推进剂的燃烧产物尺寸分布进行分析,结果如图 9 所示。Al/HTPB 固体推进剂燃烧产物粒径呈单峰分布,主要集中在 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ 区间, D_{50} 为 $51.8 \mu\text{m}$,与 Al 粉的原始粒径接近,整体粒径较大且分布集中,对应平稳燃烧下颗粒破碎程度低,Al 粉燃烧不完全的特征。Al-Li-3/HTPB 固体推进剂产物粒径向小尺寸偏移,分布变宽,主要集中在 $10 \sim 200 \mu\text{m}$ 区间, D_{50} 为 $147 \mu\text{m}$,远超原始粉末的粒径,与剧烈微爆炸导致的颗粒膨胀与破碎现象相符。Al-Li-6/HTPB 固体推进剂的产物粒径尺寸有所降低, D_{50} 为 $106 \mu\text{m}$,这是由于 Li 含量升高后,微爆炸现象加剧,大量颗粒破碎,粒径随之降低。Al-Mg-Li/HTPB 固体推进剂燃烧产物在 $0.5 \sim 1 \mu\text{m}$ 和 $10 \sim 1000 \mu\text{m}$ 区间均有明显分布, D_{50} 为 $71.3 \mu\text{m}$,这与 SEM 中体现的产物尺寸不符,这是因为 Al-Mg-Li/HTPB 固体推进剂的燃烧产物的团聚体结构稀疏、组织松散,在进行粒径分析时超声分散会使团聚体分散,形成更细小疏松的颗粒,从而降低产物粒径。



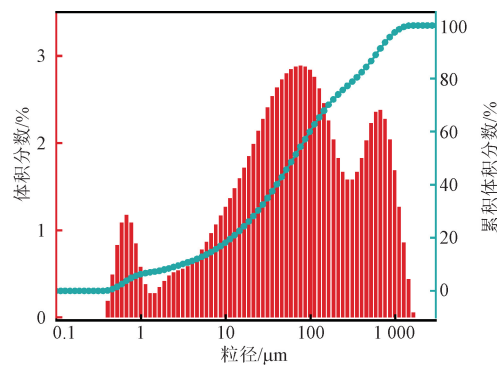
(a) Al



(b) Al-Li-3



(c) Al-Li-6



(d) Al-Mg-Li

图 9 固体推进剂燃烧产物的粒径尺寸

Fig. 9 Particle sizes of solid-propellant combustion products

综合上述试验结果可知, Li 的合金化改性可有效提升推进剂燃烧热,同时,合金化改性会降低推进剂的机械安全性; Al-Li 体系撞击敏感度最敏感,且

Li 元素可催化 AP 高温分解、降低分解温度;Mg 元素可进一步强化该催化效果,使 AP 分解从双峰转变为单峰过程。随着 Li 含量升高,推进剂燃烧过程中的颗粒飞溅与微爆炸行为逐渐加剧,Mg 的加入则可缓冲压力、缓解微爆炸剧烈程度,使燃烧过程趋于平缓。燃烧产物微观结构显示,Li 可破坏 Al 颗粒氧化壳致密性、提升燃烧完全性,Mg 可形成低熔点复合氧化物,且不同金属燃料体系的燃烧产物粒径分布与形貌差异,均与其实验性能呈现良好的对应关系。

3 结论

为解决纯 Al 燃料 HTPB 推进剂能量释放不足、燃烧不完全的核心问题,以质量分数为 82% 基础配方的 HTPB 基固体推进剂为研究对象,选取纯 Al、Al-Li-3、Al-Li-6、Al-Mg-Li 四种金属粉末为燃料,通过 SEM、EDS、DSC、TG-DTG、XRD 等手段,系统探究了 Li、Mg 合金化改性对固体推进剂微观结构、安全性能、能量性能、热行为及燃烧特性的影响,得到结论如下。

1) 增材制造的推进剂药柱内部结构致密、组分分布均匀;合金化改性使推进剂燃烧热较纯 Al 体系提升 3.6%~11.9%,Al-Li 合金能量提升效果最优,Al-Mg-Li 合金次之,二者能量性能均优于纯铝体系。

2) Li 对 AP 高温分解具备催化作用,Mg 可进一步强化该效果,Al-Mg-Li 体系最高分解温度较纯 Al 可降低 14.5%;Al-Li 体系撞击感度最敏感,摩擦感度随合金化程度升高显著递减,同时 Li 会加剧推进剂燃烧微爆炸与颗粒飞溅现象,且随锂含量增加燃烧剧烈程度提升,而 Al-Mg-Li 体系的燃烧剧烈程度介于纯 Al 与 Al-Li 体系之间,体现出更优的安全平衡性。

3) 金属组分可改变燃烧产物物相、形貌与粒径分布,Li 能破坏铝颗粒氧化壳结构、提升燃烧完全性,Mg 可形成复合氧化物、缓冲燃烧反应强度。

未来,可对合金固体推进剂开展长期储存稳定性试验与发动机试车试验,量化合金化对固体推进剂关键工程参数的影响,进一步优化配方设计,实现能量、安全与工程性能的协同提升,为增材制造 HTPB 基固体推进剂的高能化、工程化应用提供更全面的技术支撑。

参考文献

[1] 程明贤,刘博,慕晓刚,等. HTPB 推进剂固化体系结构

和性质的分子动力学模拟 [J]. 火箭军工程大学学报, 2024, 38 (4): 78-85.

Cheng Mingxian, Liu Bo, Mu Xiaogang, et al. Molecular dynamics simulations of the structure and properties of curing system in HTPB propellant [J]. Journal of Rocket Force University of Engineering, 2024, 38 (4): 78-85.

[2] 赵蒙,刘博,周文君,等. 高频空化冲击作用下 HTPB 固体推进剂的细观损伤机制 [J]. 火炸药学报, 2024, 47 (4): 354-364.

Zhao Meng, Liu Bo, Zhou Wenjun, et al. Mesoscale damage mechanism of HTPB solid propellants by high frequency cavitation impact [J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2024, 47 (4): 354-364.

[3] Tu Chengyin, Chen Xiong, Li Yingkun, et al. Experimental study of Al agglomeration on solid propellant burning surface and condensed combustion products [J]. Defence Technology, 2023, 26: 111-122.

[4] Xin Haoyue, Wang Kun, Ren Hui, et al. Comparative study on combustion behavior of aluminum-based alloy fuels and aluminum powder in solid propellants [J]. Metals, 2023, 13 (8): 1492.

[5] Hu Qiaolei, Wang Zhenjun, Sun Zhenhua. Aluminum-based alloy fuels for solid propellants: intrinsic properties, energy enhancement and combustion rate regulation [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2025, 1010: 177793.

[6] Gao Huanhuan, Liu Jianzhong, Xu Peihui, et al. Effects of Li content and particle size on the thermal decomposition and combustion characteristics of Al-Li alloys [J]. Fuel, 2025, 397: 135368.

[7] 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.

[8] Zhu Yanli, Le Wei, Zhao Wanjun, et al. Promising fuels for energetics: spherical Al-Li powders with high reactivity via incorporation of Li [J]. Fuel, 2022, 323: 124393.

[9] Huang Xuefeng, Yang Yihang, Hou Fengting, et al. Laser-induced ignition and combustion of Al-Mg alloy powder prepared by melt atomization [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2020, 45 (10): 1645-1653.

[10] He Guoqiang, Liu Lu, Zhang Wenchao, et al. Influence of Al-Ni alloy on the combustion and agglomeration of solid propellants [J]. Aerospace Science and Technology, 2025, 157: 109849.

- [11] Zhang Fan, Yan Shi, Liu Jianzhong, et al. Preparation of spherical Al-Ti alloy powder and investigation of its ignition and combustion characteristics [J]. Chemical Engineering Journal, 2025, 507: 160459.
- [12] Hu Aobo, Cai Shuizhou. Research on the novel Al-W alloy powder with high volumetric combustion enthalpy [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2021, 13: 311-320.
- [13] Li Nan, Wei Ziting, Zhao Wanjun, et al. Improved ignition and combustion performance of Al-Zn-Mg ternary alloys by incorporating Mg into Al-Zn alloys [J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 494: 153237.
- [14] Liu Lu, Zhang Wenchao, Xiong Weiqiang, et al. Investigation of Al-Li particle ignition dynamics with different Li content [J]. Combustion and Flame, 2024, 270: 113734.
- [15] 辛浩月, 任慧, 焦清介, 等. 铝锂合金在丁羟推进剂中的性能表征与应用 [J]. 兵工学报, 2026, 47 (4): 153-163.
- Xin Haoyue, Ren Hui, Jiao Qingjie, et al. Research on the application of aluminum-lithium alloy in HTPB propellant [J]. Acta Armamentarii, 2026, 47 (4): 153-163.
- [16] 冯雪, 马霞, 侯刘娜, 等. Al-2Li 在丁羟推进剂中的应用研究 [J]. 固体火箭技术, 2025, 48(4): 563-569.
- Feng Xue, Ma Xia, Hou Liuna, et al. Research on the application of Al-2Li in HTPB propellant [J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2025, 48(4): 563-569.
- [17] 周鹏, 刘云杰, 陈德洋, 等. Al-2.5Li 合金对高燃速丁羟推进剂燃烧性能的影响 [J]. 固体火箭技术, 2025, 48 (1): 62-67.
- Zhou Peng, Liu Yunjie, Chen Deyang, et al. Influence of Al-2.5Li alloy on combustion characteristics of high burning rate HTPB propellant [J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2025, 48 (1): 62-67.
- [18] Nie Hongqi, Pisharath S, Hng H H. Combustion of fluoropolymer coated Al and Al-Mg alloy powders [J]. Combustion and Flame, 2020, 220: 394-406.
- [19] Miao Yuezu, Li Shengji, Yang Yanjing, et al. Ignition and combustion of Al-Mg-Li alloy particles at elevated pressures [J]. Case Studies in Thermal Engineering, 2024, 58: 104417.
- [20] Le Wei, Zhao Wanjun, Zhu Yanli, et al. Structural modifying effect of magnesium on enhancing oxidation and combustion performance of aluminum-lithium alloys [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2026, 51 (2): 307-317.
- [21] 李涤尘. 评论: 固体推进剂增材制造技术的研究进展与展望 [J]. 固体火箭技术, 2026, 49 (1): 1.
- Li Dichen. Comment on: research progress and prospect of additive manufacturing technology for solid propellant [J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2026, 49 (1): 1.
- [22] Ingabire C, Liang Daolun, Li Lixiang. Progress on additive manufacturing technology of solid propellants [J]. Energetic Materials Frontiers, 2025, 6 (2): 224-263.
- [23] 明天凡, 王沫茹, 罗聪, 等. 固体推进剂增材制造技术的研究进展与展望 [J]. 固体火箭技术, 2026, 49 (1): 2-18.
- Ming Tianfan, Wang Moru, Luo Cong, et al. Research progress and prospect of additive manufacturing technology for solid propellant [J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2026, 49 (1): 2-18.
- [24] Miao Kai, Tang Min, Wang Zichen, et al. Additive manufacturing of solid propellants: exploring the frontier of solid propulsion systems [J]. Additive Manufacturing Frontiers, 2025, 4 (4): 200263.
- [25] Kirby L, Udaykumar H S, Song Xuan. Pressure-assisted binder jetting for additive manufacturing of mock energetic composites [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2024, 49 (1): e202300175.
- [26] Li Manman, Yang Weitao, Xu Minghui, et al. Study of photocurable energetic resin based propellants fabricated by 3D printing [J]. Materials & Design, 2021, 207: 109891.
- [27] Clark B, Zhang Zhenhuan, Christopher G, et al. 3D processing and characterization of acrylonitrile butadiene styrene (ABS) energetic thin films [J]. Journal of Materials Science, 2017, 52 (2): 993-1004.
- [28] Song Shixiong, Ren Quanbin, Tang Min, et al. A study on ultra-low-pressure ratio technology on the basis of 3D-printed propellant for a solid rocket motor [J]. Aerospace, 2023, 10 (10): 862.
- [29] Li Lixiang, Ingabire C, Liang Daolun, et al. Comparative study on mechanical properties and combustion characteristics of additive manufacturing/casting composite solid propellants [J]. Acta Astronautica, 2025, 229: 43-54.
- [30] 王璐, 赵永超, 苗楠, 等. 复合固体推进剂直写式 3D 打印工艺及其性能 [J]. 固体火箭技术, 2021, 44 (5): 650-655.
- Wang Lu, Zhao Yongchao, Miao Nan, et al. Direct-writing 3D printing technology and characteristics of composite solid propellant [J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2021, 44 (5): 650-655.
- [31] 张习龙, 刘苗娥, 喻尧, 等. 3D 打印技术制备固体推进

- 剂研究进展 [J]. 化学推进剂与高分子材料, 2020, 18 (1): 24-29.
- Zhang Xilong, Liu Miao'e, Yu Yao, et al. Research progress of solid propellants prepared by 3D printing technique [J]. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2020, 18 (1): 24-29.
- [32] 苏醒, 那青, 党丽, 等. 增材制造技术在含能材料领域中的应用 [J]. 新技术新工艺, 2020(12): 26-30.
- Su Xing, Na Qing, Dang Li, et al. Application of additive manufacturing in energetic materials fields [J]. New Technology & New Process, 2020(12): 26-30.
- [33] 黎红艳, 白志鑫, 刘福生, 等. 含能材料摩擦感度的影响因素及理论预测 [J]. 火炸药学报, 2023, 46 (10): 855-865.
- Li Hongyan, Bai Zhixin, Liu Fusheng, et al. Influencing factors and theoretical prediction of friction sensitivity of energetic materials [J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2023, 46 (10): 855-865.
- [34] Gao Huanhuan, Xu Tuanwei, Hu Bozhi, et al. A fundamental study on ignition dynamics and combustion characteristics of Al-Mg alloys with varied magnesium content [J]. Combustion and Flame, 2025, 281: 114429.

Energy Release and Combustion Characteristics of Additively Manufactured Solid Propellants under Alloying Strategies

ZHAO Meng¹, JIANG Taiwei², CHENG Mingxian¹, YANG Weitao³, MENG Shenghao¹,
MA Haixia², LIU Bo^{1*}, WANG Xuanjun¹

(1. Rocket Force University of Engineering, Xi'an 710025, China;

2. Xi'an Key Laboratory of Special Energetic Materials, School of Chemical Engineering,
Northwest University, Xi'an 710069 China;

3. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, China)

ABSTRACT: To optimize the energy release efficiency and combustion characteristics of HTPB-based solid propellants, this study focused on an HTPB composite solid propellant with an 82 wt% base formulation. Four types of metal powders, namely Al, Al-Li-3, Al-Li-6, and Al-Mg-Li, were selected as fuel components. Additive manufacturing techniques were employed to produce solid propellant grains. Systematic investigations were conducted using microscopic characterization and performance testing methods, including scanning electron microscopy, energy dispersive spectrometry, differential scanning calorimetry, and X-ray diffraction analysis, to explore the effects of Li and Mg alloys on the microstructure, energy performance, thermal decomposition behavior, and combustion characteristics of the solid propellant. The results demonstrate that the additively manufactured solid propellant grains exhibit a dense and uniform internal structure without defects such as voids, bubbles, or cracks. Al-Li alloys significantly enhance the energetic performance of the propellants, and the combustion heat increases with the Li content. Specifically, the Al-Li-6 system yields a combustion heat of 15.68 kJ/g, while the Al-Mg-Li ternary alloy system delivers a combustion heat of 14.51 kJ/g, which was slightly lower than that of the binary high-Li alloy yet superior to that of the pure Al system. Thermal analysis and combustion product characterization reveal that with increasing alloying degree, the decomposition of ammonium perchlorate transforms into a one-step process, and the peak decomposition temperature decreases from 385.48 to 329.50 °C. The Al/HTPB solid propellant undergoes stable combustion without micro-explosions, whereas the Al-Li/HTPB solid propellant displays particle splashing, dispersed boiling, and micro-explosion behaviors during combustion, with the combustion intensity increasing with the Li content. In contrast, the Al-Mg-Li/HTPB solid propellant exhibits slight particle spattering and only mild micro-explosion characteristics, with the combustion intensity lying between those of the Al/HTPB and Al-Li/HTPB solid propellants.

KEYWORDS: additive manufacturing; solid propellant; combustion characteristics; Al-Li alloy fuel; Al-Mg-Li alloy fuel

(编辑: 于福兴)