

文章编号: 1003-1480 (2024) 04-0069-05

# AIB<sub>2</sub>@PVDF壳核结构制备及其在点火药中的应用

林志文<sup>1</sup>, 朱晨光<sup>1</sup>, 程庆华<sup>2</sup>, 贾玉馨<sup>3</sup>, 李小萍<sup>2</sup>, 强文学<sup>2</sup>

(1. 南京理工大学 化学与化工学院, 江苏 南京, 210094; 2. 山西北方晋东化工有限公司, 山西 阳泉, 045000; 3. 陕西应用物理化学研究所, 陕西 西安, 710061)

**摘要:** 为改善含硼(B)含能体系的能量释放, 采用NaOH水溶液对原料AIB<sub>2</sub>进行刻蚀, 并采用PVDF对刻蚀AIB<sub>2</sub>进行包覆, 得到了AIB<sub>2</sub>@PVDF壳核结构材料, 并对其形貌和热行为进行了表征和测试; 以KNO<sub>3</sub>为氧化剂, 分别以单质B、原料AIB<sub>2</sub>、AIB<sub>2</sub>@PVDF为可燃剂, 制备了3种配方的点火药, 并对其燃烧性能进行了对比研究。结果表明: 刻蚀后AIB<sub>2</sub>的XRD谱图出现B基特征衍射峰; AIB<sub>2</sub>@PVDF材料中PVDF以丝状和团状形态附着和悬挂在刻蚀AIB<sub>2</sub>的表面和沟壑内部; AIB<sub>2</sub>@PVDF的实测燃烧热值为25.5 kJ·g<sup>-1</sup>, 相比单质B提高了56.4%; 与基于单质B的点火药相比, 基于AIB<sub>2</sub>@PVDF的点火药的燃烧火焰更稳定且燃烧更剧烈, 其燃烧时间缩短了28.1%, 平均燃烧温度提升了31.2%, 最高燃烧温度提高了172.49 °C。

**关键词:** 硼改性; 聚偏二氟乙烯(PVDF); 高热值; 燃烧性能

中图分类号: TJ55; TQ560.4 文献标识码: A DOI: 10.3969/j.issn.1003-1480.2024.04.009

## Preparation of AIB<sub>2</sub>@PVDF Core-Shell Structure and Its Application in Ignition Powder

LIN Zhi-wen<sup>1</sup>, ZHU Chen-guang<sup>1</sup>, CHENG Qing-hua<sup>2</sup>, JIA Yu-xin<sup>3</sup>, LI Xiao-ping<sup>2</sup>, QIANG Wen-xue<sup>2</sup>

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing, 210094; 2. Shanxi North Jindong Chemical Industries Co. Ltd., Yangquan, 045000; 3. Shaanxi Applied Physics and Chemistry Research Institute, Xi'an, 710061)

**Abstract:** In order to improve the energy release of boron (B) containing energetic systems, raw AIB<sub>2</sub> material was etched using NaOH aqueous solution, and the etched AIB<sub>2</sub> was coated by PVDF to obtain AIB<sub>2</sub>@PVDF core-shell structured material. The morphology and thermal behavior of the AIB<sub>2</sub>@PVDF material were characterized and tested. Using KNO<sub>3</sub> as the oxidizer, three formulations of ignition powder were prepared with elemental B, raw AIB<sub>2</sub>, and AIB<sub>2</sub>@PVDF as combustibles, respectively, and their combustion performances were comparatively studied. The results show that the XRD spectrum of AIB<sub>2</sub> after etching exhibits B-based characteristic diffraction peaks; In the AIB<sub>2</sub>@PVDF material, PVDF adheres and hangs in filamentous and clustered forms on the etched AIB<sub>2</sub> surface and inside the grooves; The measured combustion calorific value of AIB<sub>2</sub>@PVDF is 25.5 kJ·g<sup>-1</sup>, which is a 56.4% higher than that of elemental B; Compared with the ignition powder based on elemental B, the combustion flame of the ignition powder based on AIB<sub>2</sub>@PVDF is more stable and intense, with a combustion time reduced by 28.1%, an average combustion temperature increased by 31.2%, and a maximum combustion temperature increased by 172.49 °C.

**Key words:** Boron modification; Polyvinylidene fluoride (PVDF); High calorific value; Combustion performance

硼(B)由于其高燃烧热(58.30 MJ·kg<sup>-1</sup>)和高体积热释放(136.44 kJ·cm<sup>-3</sup>)而成为开发高能固体燃

料的理想材料<sup>[1]</sup>。尽管硼基体系燃料潜力巨大, 但其燃烧过程中形成的B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等氧化物会包裹住硼颗粒,

收稿日期: 2024-07-02

作者简介: 林志文(2000-), 男, 在读硕士研究生, 主要从事烟火药技术研究。

通讯作者: 朱晨光(1967-), 男, 教授, 主要从事军事烟火技术研究。

基金项目: 国家自然科学基金(No. 51676100)。

引用本文: 林志文, 朱晨光, 程庆华, 等. AIB<sub>2</sub>@PVDF壳核结构制备及其在点火药中的应用[J]. 火工品, 2024(4): 69-73.

阻止其完全氧化<sup>[2]</sup>, 从而限制硼的能量释放, 对其实际应用造成阻碍。为了提高硼的点火和燃烧效率, 国内外学者进行了广泛研究。在探索的各种方法中, 表面改性策略被证明是一种有效提高硼燃烧效率的方法<sup>[3-4]</sup>。该方法通过金属混合或表面包覆来改变硼的表面性质, 提高硼的反应活性, 并且在燃烧过程中促进其热量释放, 进而提高了硼的表面温度, 改善其点火和燃烧特性<sup>[5-6]</sup>。前期研究表明, 铝 (Al) 和 B 可以形成 2 种化合物:  $\text{AlB}_2$  和  $\text{AlB}_{12}$ <sup>[7-8]</sup>。其中,  $\text{AlB}_2$  易于生产且价格低廉<sup>[9]</sup>。Korotkikh 等<sup>[10]</sup>通过试验研究了含有  $\text{AlB}_2$  和  $\text{AlB}_{12}$  的 2 种高能材料的激光点火特性, 发现含有二者的燃烧延迟时间相当; 相较于含有  $\text{AlB}_{12}$  的高能材料, 含  $\text{AlB}_2$  的高能材料的平均燃烧温度较高, 表观活化能较低。此外, 聚偏二氟乙烯 (PVDF) 作为最经济的含氟聚合物之一, 由于其具有良好的热稳定性、抗氧化性和较高的机械强度, 常被用作氧化剂和涂层剂, 以提高高能材料的性能<sup>[11-12]</sup>。Lijuan Y<sup>[13]</sup>等采用 PVDF 作为改性材料对硼纳米粒子 (n-B) 进行包覆, 通过静电纺丝法制备了 B/PVDF 复合材料, 并对其热行为、燃烧特性和冷凝燃烧产物进行了研究, 发现 PVDF 可以有效包覆 B 粒子, 其分解产物有利于  $\text{B}_2\text{O}_3$  的快速脱除, 从而改善 B 的热量释放和燃烧性能。

基于此, 本文提出了一种基于刻蚀和包覆的新改性方法。以  $\text{AlB}_2$  为原料, 采用 NaOH 水溶液对其进行刻蚀, 并采用 PVDF 对刻蚀  $\text{AlB}_2$  进行包覆, 制备  $\text{AlB}_2$ @PVDF 壳核结构材料, 对原料  $\text{AlB}_2$  和刻蚀  $\text{AlB}_2$  的晶型结构进行 XRD 表征, 对  $\text{AlB}_2$ @PVDF 材料的形貌和热行为进行表征和测试; 以  $\text{KNO}_3$  为氧化剂, 分别以单质 B、原料  $\text{AlB}_2$ 、 $\text{AlB}_2$ @PVDF 为可燃剂, 制备了 3 种配方的点火药, 并对其燃烧性能进行了对比研究。

## 1 实验原料和仪器

### 1.1 实验原料

硼粉 (B)、二硼化铝 ( $\text{AlB}_2$ , AR)、氢氧化钠 (NaOH, AR)、聚偏二氟乙烯 (PVDF)、硝酸钾

( $\text{KNO}_3$ , AR)、N,N-二甲基甲酰胺 (DMF)。

### 1.2 实验仪器

FEI Scios 2 HiVac 扫描电子显微镜 (SEM), 美国 FEI; D8ADVANCE X 射线衍射仪 (XRD), 德国 BRUKER; ZDHW-6000E 型全自动量热仪, 鹤壁市华诺电子科技有限公司; UX50 型高速摄影仪, 日本 Photron 公司; ImageIR 8355BB 型高速红外热成像仪, 德国 InfraTec 公司。

## 2 实验

### 2.1 样品制备

#### 2.1.1 $\text{AlB}_2$ @PVDF 材料的制备

采用刻蚀法和包覆法对原料  $\text{AlB}_2$  进行改性处理。刻蚀法是通过氢氧化钠 (NaOH) 水溶液腐蚀原料  $\text{AlB}_2$ , NaOH 可与 Al 基发生释氢反应, 从而保留 B 基, 得到刻蚀  $\text{AlB}_2$ ; 由于刻蚀  $\text{AlB}_2$  中部分 Al 基的缺失, 产生更多孔洞, 增大与氧气接触反应的面积, 从而提高 B 的燃烧效率。包覆法是将刻蚀  $\text{AlB}_2$  置于 PVDF 的 DMF 溶液中, 加热搅拌使 DMF 完全蒸发, 从而构建  $\text{AlB}_2$ @PVDF 壳核结构材料。具体步骤如下:

首先, 称量 1 g NaOH, 并将其溶于 50 mL 去离子水中, 制成 NaOH 溶液, 备用; 取 2 g  $\text{AlB}_2$  溶于 NaOH 溶液, 超声 2 min 后真空抽滤, 放入 60 °C 烘箱中 4 h, 烘干后取出研磨, 得到刻蚀  $\text{AlB}_2$ , 备用; 取 0.05 g PVDF 溶于 10 mL DMF 中, 搅拌使其充分溶解, 向其中加入刻蚀  $\text{AlB}_2$ , 在室温下超声 30 min, 使用恒温磁力搅拌器, 保持 100 °C 恒温搅拌, 待 DMF 完全蒸发后, 放入 60 °C 烘箱中 4 h, 烘干后取出研磨, 得到  $\text{AlB}_2$ @PVDF 材料。

#### 2.1.2 点火药配方设计及制备

以  $\text{KNO}_3$  为氧化剂, 分别以单质 B、原料  $\text{AlB}_2$ 、 $\text{AlB}_2$ @PVDF 为可燃剂, 制备了 3 种配方的点火药, 其配方设计如表 1 所示。

表 1 点火药配方

Tab.1 Formula of ignition powder

配方	$m_B/g$	$m_{\text{AlB}_2}/g$	$m_{\text{AlB}_2\text{@PVDF}}/g$	$m_{\text{KNO}_3}/g$
A	40	0	0	60
B	0	40	0	60
C	0	0	40	60

## 2.2 表征与测试

**材料表征与测试:** 通过 X-射线衍射仪 (XRD) 测定原料  $\text{AlB}_2$  和刻蚀  $\text{AlB}_2$  的晶型结构, 进行对比分析。通过电子扫描显微镜 (SEM) 观察  $\text{AlB}_2@PVDF$  的几何形貌和分布特点, 样品测试前喷金处理, 扫描电镜工作电压为 5 kV。

**热分析测试:** 分别取 B、 $\text{AlB}_2@PVDF$  样品各 200 mg, 采用微机自动氧弹式量热仪测量样品的燃烧热值, 镍铬点火丝, 气氛为 3 MPa 氧气。

**燃烧分析测试:** 为了捕捉样品的燃烧过程, 在燃烧塔中进行燃烧实验, 分别称取 A、B、C 3 种配方点火药各 1 g, 装入高 2.04 cm、外径 1.98 cm 的柱状铁壳中, 使用硝化棉点火。采用高速摄像机和红外热成像仪同时记录燃烧过程。高速摄像机帧率为 500 fps, 曝光时间为 1/512 000 s, 通过 Photron FASTCAM Viewer Application (PFV) 控制软件跟踪火焰前缘, 分 0 fps 的帧速率捕获图像。

## 3 结果与讨论

### 3.1 XRD 表征分析

原料  $\text{AlB}_2$  和刻蚀  $\text{AlB}_2$  的 XRD 图谱如图 1 所示。

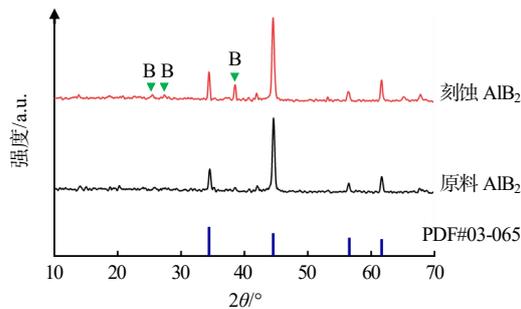


图 1 原料  $\text{AlB}_2$  和刻蚀  $\text{AlB}_2$  的 XRD 谱图

Fig.1 XRD spectra of raw material  $\text{AlB}_2$  and etched  $\text{AlB}_2$

由图 1 可见, 刻蚀  $\text{AlB}_2$  的 XRD 谱图中出现了 B 对应的特征衍射峰, 说明通过刻蚀法能够有效地使  $\text{AlB}_2$  中的 B 暴露出来; 同时, 刻蚀  $\text{AlB}_2$  的 XRD 谱图中仍然有  $\text{AlB}_2$  的特征衍射峰, 说明刻蚀法只能刻蚀部分 Al 基, 而无法完全刻蚀掉。

### 3.2 $\text{AlB}_2@PVDF$ 的 SEM 表征分析

$\text{AlB}_2@PVDF$  的 SEM 图如图 2 所示。由图 2 可见,  $\text{AlB}_2@PVDF$  结构充满沟壑, 而原料  $\text{AlB}_2$  结构为

明显的规整层状结构, 表明刻蚀法能够有效使 B 基充分暴露; 并且有丝状物质和团状物质附着和悬挂在物质表面和沟壑内部, 该丝状物质和团状物质为 PVDF。沟壑结构增大了 B 基与氧化性气体的反应面积, 而 PVDF 的包覆使燃烧过程中生成的氧化物快速脱去, 从而使燃烧更充分。

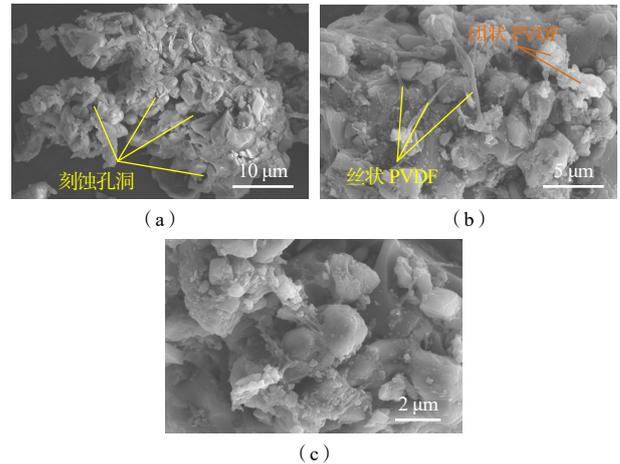


图 2  $\text{AlB}_2@PVDF$  材料的 SEM 图

Fig.2 SEM images of  $\text{AlB}_2@PVDF$  material

### 3.3 热性能分析

单质 B 的理论热值和全自动量热仪测量的单质 B 和  $\text{AlB}_2@PVDF$  的实测燃烧热值如图 3 所示。

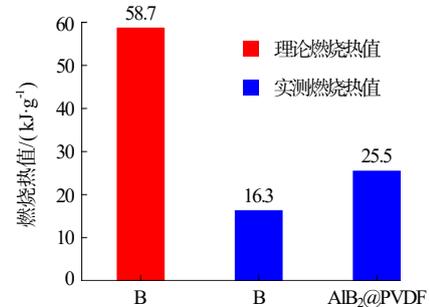


图 3 B 的理论热值及 B 和  $\text{AlB}_2@PVDF$  的燃烧热值

Fig.3 Theoretical calorific value of B and the combustion heat values of B and  $\text{AlB}_2@PVDF$

由图 3 可见, B 的理论热值高达  $58.7 \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$ , 而在实际测试中 B 的燃烧热仅为  $16.3 \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$ , 其原因是 B 燃烧过程中生成的氧化物包裹在其表面, 阻碍了 B 的进一步燃烧, 从而导致其燃烧不充分, 燃烧热值较低。 $\text{AlB}_2@PVDF$  的实测燃烧热值为  $25.5 \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$ , 比单质 B 的实测燃烧热值提高了 56.4%, 这可以归因于  $\text{AlB}_2@PVDF$  改性的特殊结构, 刻蚀  $\text{AlB}_2$  增大了 B 基的反应面积, 从而增加反应位点的数量, 减小 B 基与氧化剂之间的扩散距离。 $\text{AlB}_2@PVDF$  样品中致密

的涂层和高比表面积可以大大加快 B 与 PVDF 之间的热交换和质量交换。并且, PVDF 的主要分解产物 HF 可以与  $\text{B}_2\text{O}_3$  发生反应<sup>[13]</sup>, 反应中产生的气体  $\text{BF}_3$  在 B 表面提供了氧化通道, 从而提高了 B 的燃烧热量的释放<sup>[14]</sup>。

### 3.4 点火药的燃烧性能分析

已有文献表明, 硼在空气环境下的燃烧火焰通常为绿色(受  $\text{BO}_2$  基团影响)<sup>[15]</sup>, 而铝的燃烧火焰通常为黄色(受  $\text{AlO}_2$  基团和颗粒热辐射影响)<sup>[16]</sup>。A、B、C 3 种配方点火药的燃烧火焰的高速摄影照片如图 4 所示。

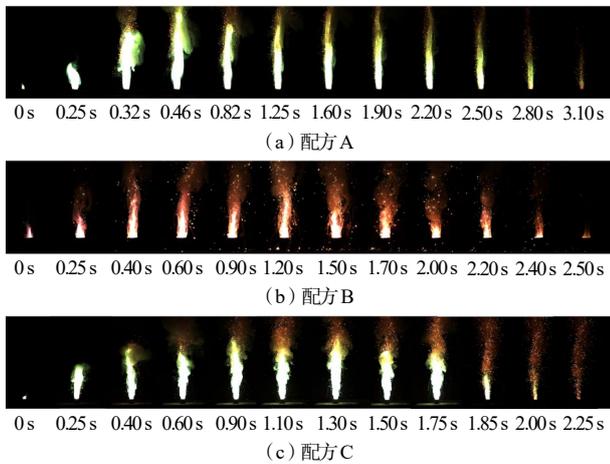


图 4 3 种配方点火药燃烧火焰的高速摄影照片

Fig.4 High-speed photographic images of combustion flames of ignition powders with three formulas

由图 4 可见, 配方 B 点火药(基于原料  $\text{AlB}_2$ )的燃烧火焰呈黄色, 绿色效果并不明显, 说明该配方点火药燃烧过程中 Al 基占主导, B 基参与燃烧较少; 配方 C 点火药(基于  $\text{AlB}_2$ @PVDF)的燃烧火焰呈绿色, 说明该配方点火药燃烧过程中 B 基占主导。由此可见, 刻蚀法可以有效腐蚀原料中的 Al 基, 从而提升 B 的燃烧效率。对比配方 A 和配方 C 点火药可知, 配方 A 点火药在燃烧初期燃烧剧烈, 随后其燃烧火焰趋于平缓; 配方 C 点火药在整个燃烧阶段的火焰较稳定, 并且燃烧剧烈程度高于配方 A。

高速红外热成像仪得到的配方 A 和配方 C 点火药的火焰温度随时间的变化曲线如图 5 所示。由图 5 可见, 配方 A 点火药的燃烧时间为 3.06 s, 燃烧温度算数平均值为 686.93 °C; 配方 C 点火药的燃烧时间为 2.20 s, 燃烧温度算数平均值为 901.09 °C, 相较于

配方 A, 其燃烧时间缩短了 28.1%, 平均燃烧温度提升了 31.2%。此外, 配方 A 点火药的燃烧最高温度为 900.07 °C, 配方 C 点火药的燃烧最高温度为 1 072.56 °C; 并且, 配方 A 点火药在燃烧初期, 其温度迅速上升至最大值, 并迅速下降到稳定温度, 与高速摄影图像相吻合; 而配方 C 点火药的升温速度更快, 并维持更高的燃烧温度。由此可见, 采用  $\text{AlB}_2$ @PVDF 代替传统的 B 制备点火药, 其燃烧时间更短, 稳定维持温度更高, 有助于快速点火。

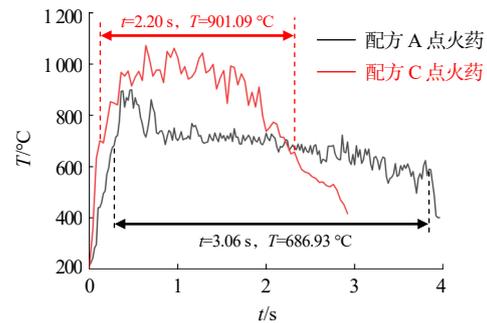


图 5 配方 A 和配方 C 点火药的燃烧火焰温度曲线  
Fig.5 Combustion flame temperature curves of ignition powders with formula A and formula C

## 4 结论

以  $\text{AlB}_2$  为原料, 采用刻蚀法和包覆法制备了  $\text{AlB}_2$ @PVDF 壳核结构材料, 并对其形貌和热行为进行了表征和测试; 以  $\text{KNO}_3$  作为氧化剂, 分别以单质 B、原料  $\text{AlB}_2$ 、 $\text{AlB}_2$ @PVDF 作为可燃剂, 制备了 3 种配方的点火药, 并对其燃烧性能进行了实验研究。结论如下:

(1) 材料表征和测试结果表明: 通过刻蚀法能够有效地使  $\text{AlB}_2$  中的 B 暴露出来, 但只能刻蚀部分 Al 基, 而无法完全刻蚀掉;  $\text{AlB}_2$ @PVDF 结构充满沟壑, PVDF 呈丝状和团状形态附着和悬挂在刻蚀  $\text{AlB}_2$  的表面和沟壑内部。

(2) 热分析结果表明: 单质 B 燃烧热值为 16.3  $\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$ ;  $\text{AlB}_2$ @PVDF 壳核结构体系燃烧热值为 25.5  $\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$ , 燃烧热值比单质 B 的实测燃烧热值提高了 56.4%。

(3) 高速摄影及高速红外热成像结果表明:  $\text{AlB}_2$  燃烧火焰颜色受 Al 基影响较大, 呈黄色火焰;

$\text{AlB}_2$ @PVDF 燃烧火焰颜色受 B 基影响较大, 呈绿色火焰。基于  $\text{AlB}_2$ @PVDF 的点火药燃烧较基于单质 B 的点火药燃烧更稳定, 其燃烧时间缩短了 28.1%, 平均燃烧温度提升了 31.2%, 最高燃烧温度提高了 172.49 °C。

#### 参考文献:

- [1] Pang Wei-Qiang, Yetter Richard A, DeLuca Luigi T, et al. Boron-based composite energetic materials (B-CEMs): preparation, combustion and applications[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2022(93): 101-038.
- [2] Xi Jianfei, Liu Jianzhong, Wang Yang, et al. Metal oxides as catalysts for boron oxidation[J]. *Journal of Propulsion and Power*, 2014, 30(1): 47-53.
- [3] Guodong Wang, Jing Suming, Guoqing Liu, et al. Review on the synthesis and properties of the energetic compound containing boron[J]. *Current Organic Chemistry*, 2020, 24(10): 1 097-1 107.
- [4] Mursalat Mehnaz, Schoenitz Mirko, Dreizin Edward L. Effect of particle morphology on reactivity, ignition and combustion of boron powders[J]. *Fuel*, 2022(324): 124-538.
- [5] Wang Shu-ji, Wang Di, Yan Shi, et al. Enhanced combustion behavior of Tbx-50/Al/Nc composites via electrospray[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2022, 42(3): 406-418.
- [6] Hongtao Yang, Chuan Huang, Houhe Chen. Tuning reactivity of nanoaluminum with fluoropolymer via electrospray deposition[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2017, 127(3): 2 293-2 299.
- [7] Fjellstedt J, Jarfors A E W, Svendsen L. Experimental analysis of the intermediary phases  $\text{AlB}_2$ ,  $\text{AlB}_{12}$  and  $\text{TiB}_2$  in the Al-B and Al-Ti-B systems[J]. *Journal of Alloys&Compounds*, 1999, 283(1-2): 192-197.
- [8] Wang Xiao-ming. The formation of  $\text{AlB}_2$  in an Al-B master alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2005, 403(1-2): 283-287.
- [9] Liang D, Xiao R, Liu J, et al. Ignition and heterogeneous combustion of aluminum boride and boron-aluminum blend[J]. *Aerospace Science and Technology*, 2019(84): 1 081-1 091.
- [10] Alexander K, Konstantin S, Konstantin M, et al. Laser ignition of high-energy materials containing  $\text{AlB}_2$  and  $\text{AlB}_{12}$  powders[J]. *MATEC Web of Conferences*, 2017(110): 01 042.
- [11] Xiang K, Shuangfeng G, Gensheng Z, et al. Safe preparation, energetic performance and reaction mechanism of corrosion-resistant Al/PVDF nanocomposite films[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(36): 17 713-17 723.
- [12] Chen S, Yu H, Zhang W, et al. Sponge-like Al/PVDF films with laser sensitivity and high combustion performance prepared by rapid phase inversion[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, (396): 124 962.
- [13] Lijuan Y, Baozhong Z, Jiuyu C, et al. Study on nano-boron particles modified by PVDF to enhance the combustion characteristics[J]. *Combustion and Flame*, 2023(248): 112 556.
- [14] Cheng L, Huang C, Yang Y, et al. Preparation and combustion performance of B/PVDF/Al composite microspheres[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2020, 45(4): 657-664.
- [15] Liang D, Liu J, Zhou Y, et al. Ignition delay kinetic model of boron particle based on bidirectional diffusion mechanism[J]. *Aerospace Science and Technology*, 2018(73): 78-84.
- [16] Luca T L, Galfetti L, Severini F, et al. Burning of nano-aluminized composite rocket propellants[J]. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 2005, 41(6): 680-692.