

文章编号:1006-9941(XXXX)XX-0001-10

## 黏结剂对B/KNO<sub>3</sub>微笔直写样品成型效果及燃烧性能的影响

李晨阳<sup>1,2</sup>, 文 昆<sup>3</sup>, 安崇伟<sup>1,2</sup>, 宋浩宇<sup>1,2</sup>, 叶宝云<sup>1,2</sup>, 武碧栋<sup>1,2</sup>, 王晶禹<sup>1,2</sup>

(1. 中北大学环境与安全工程学院, 山西 太原 030051; 2. 山西省超细粉体工程技术研究中心, 山西 太原 030051; 3. 川南航天能源科技有限公司, 四川 泸州 646000)

**摘要:** 为了设计点火燃烧性能良好且兼容微笔直写工艺的B/KNO<sub>3</sub>(BPN)点火药配方,分别以聚偏氟乙烯(PVDF)、聚偏氟乙烯-三氟氯乙烯(F<sub>2311</sub>)、聚偏氟乙烯-六氟丙烯(F<sub>2602</sub>)、聚偏氟乙烯-六氟丙烯-四氯乙烯(F<sub>2461</sub>)、乙基纤维素(EC)、硝化纤维素(NC)、PVDF/NC为黏结剂,设计和制备了7种BPN基点火药油墨,并采用微笔直写装药工艺直写成型,考察了黏结剂种类对样品成型效果、点火燃烧特性和热分解特性的影响。结果表明,黏结剂组分的变化会导致BPN油墨的稠度指数表现一定的差异性,其稠度指数顺序为EC/B/KNO<sub>3</sub>>PVDF/B/KNO<sub>3</sub>>PVDF/NC/B/KNO<sub>3</sub>>NC/B/KNO<sub>3</sub>>F<sub>2311</sub>/B/KNO<sub>3</sub>>F<sub>2602</sub>/B/KNO<sub>3</sub>>F<sub>2461</sub>/B/KNO<sub>3</sub>,且不同稠度指数的油墨最终呈现不同的成型效果,直写样品截面矩形的变化趋势与稠度指数一致;氟橡胶为黏结剂的BPN具有较高的燃速和较短的点火延迟,且氟橡胶H含量越高,样品线性燃速越快,不同黏结剂的BPN线性燃速顺序为:PVDF/B/KNO<sub>3</sub>>F<sub>2602</sub>/B/KNO<sub>3</sub>>PVDF/NC/B/KNO<sub>3</sub>>NC/B/KNO<sub>3</sub>>F<sub>2461</sub>/B/KNO<sub>3</sub>>F<sub>2311</sub>/B/KNO<sub>3</sub>>EC/B/KNO<sub>3</sub>,纤维素黏结剂在减少点火延迟上没有突出贡献;添加氟橡胶可以使BPN起始反应温度降低约145℃,NC可以使BPN主反应的起始反应温度降低45℃,而EC的添加仅可以使BPN主反应的起始反应温度降低约5℃。

**关键词:** 微笔直写技术;B/KNO<sub>3</sub>(BPN);氟橡胶;黏结剂;流变性能;燃烧性能

中图分类号: TJ55

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2021293

### 1 引言

硼具有高于C、H、O、N含能化合物的体积能量密度和质量能量密度<sup>[1-2]</sup>,在燃烧时可以释放较大的能量,常作为燃料用于点火系统。尤其是B/KNO<sub>3</sub>(BPN)组合,由于其高热值、高点火能力、高安全性,被美军标列为直列式点火系统的许用点火药<sup>[3]</sup>。BPN虽然具备诸多优势,但随着点火系统以及推进系统的微型化发展<sup>[4-5]</sup>,其自身的粉体属性难以适应微尺寸场景下的集成、组装需求。幸运的是,具有低成本、高任意性和普适性的微笔直写技术的发展,为这一问题的解决提供了契机。这种基于黏结剂的溶液、乳液或熔体

为液相载体的含能油墨集成模式,配合三轴运动平台的精细化组装路径,可实现含能药剂微尺寸下的定制化装药需求,已在传爆药<sup>[6-9]</sup>、起爆药<sup>[10]</sup>、铝热剂<sup>[11-14]</sup>和推进剂<sup>[15]</sup>领域得到了广泛关注和应用,同时,这种研究模式也为BPN粉体实现微尺寸下的有效集成和可控组装指明了新方向。在微笔直写含能材料过程中,流变性能及成型后的释能效应是决定含能药剂能否实现定制需求的关键,这其中,扮演者液相载体和成型基体角色的黏结剂的作用至关重要<sup>[16]</sup>。然而,传统的BPN点火药配方以5.6%的低黏度不饱和聚酯树脂为黏结剂<sup>[17]</sup>,并不适用于微笔直写工艺。因此,寻找到合适的黏结剂以兼顾微笔直写工艺需求及微尺寸燃烧性能,就成为了BPN基点火药油墨的研究重点。

国内外科研人员在BPN点火药的黏结剂种类和含量等方面进行了广泛的研究,以提升BPN的点火燃烧、安全性等各项性能。BariSin<sup>[18]</sup>通过对不同黏结剂的B基点火药进行点火燃烧试验发现,黏结剂含量小于5%时,对BPN的燃烧特性没有显著影响,而当黏结剂

收稿日期:2021-11-08;修回日期:2021-12-13

网络出版日期:2022-02-19

基金项目:装备预先研究领域基金项目资助(80919010702)

作者简介:李晨阳(1995-),男,博士,主要从事含能材料3D打印研究。e-mail:1239580340@qq.com

通信联系人:安崇伟(1980-),男,教授,主要从事新型火工药剂技术研究。e-mail:anchongwei@yeah.net

引用本文:李晨阳,文昆,安崇伟,等.黏结剂对B/KNO<sub>3</sub>微笔直写样品成型效果及燃烧性能的影响[J].含能材料,DOI:10.11943/CJEM2021293.LI Chen-yang, WENG Kun, AN Chong-wei, et al. Effect of Binder on Formability and Combustion Performance of B/KNO<sub>3</sub> Samples by Direct Ink Writing[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), DOI:10.11943/CJEM2021293.

含量增加到5%以上时,BPN的燃烧速率降低,点火延迟时间延长;Li<sup>[19]</sup>的研究表明,相比于不饱和聚酯树脂为黏结剂的BPN,氟橡胶作为黏结剂的BPN具有更优异的高温稳定;Zhong<sup>[20]</sup>以硝化纤维素(NC)为黏结剂,采用静电喷涂法制备了均匀分散的B/KNO<sub>3</sub>微球,但通过DSC测试发现,NC的添加反而使BPN放热减少;Bhingarkar<sup>[21]</sup>对含有不同纤维素黏结剂BPN的各项性能做了测试,结果表明,NC为黏结剂的BPN具有最高的燃速和最低的点火延迟,EC为黏结剂的BPN安全性更高,PEC为黏结剂的BPN力学性能最佳;叶迎华<sup>[22]</sup>的研究发现酚醛树脂能明显降低BPN药剂的烧蚀程度,提高BPN的激光点火感度,降低点火延迟时间。然而,一方面这些研究更集中于黏结剂对粉体BPN点火燃烧性能以及热分解性能的影响,而缺少黏结剂对药线成型效果及药线燃烧特性的研究;另一方面尽管这些研究详尽地报道了黏结剂对BPN点火药剂性能的影响,但并未在统一的体系中对其作用效果进行系统比较。

为设计出点火燃烧性能良好且兼容微笔直写工艺的BPN点火药配方,本研究将不同种类黏结剂与B/KNO<sub>3</sub>进行了复合,设计和制备了固含量高达93%的BPN含能油墨,并采用微笔直写技术实现了点火药的原位装药成型,对含能药线的线宽、表面平整性、燃速、点火延迟时间、热分解性能进行了测试和表征,阐释了黏结剂种类与直写样品成型效果、燃烧性能、点火机理等方面的关系规律。

## 2 实验部分

### 2.1 试剂与仪器

无定形硼(B,平均粒径1 μm),中国南宫市伯乐金属材料公司;超细硝酸钾(KNO<sub>3</sub>,平均粒径3 μm),采用喷射细化的方法在实验室制备;聚偏二氟乙烯(PVDF,  $M_w=1100000$ ),法国阿科玛公司;F<sub>2311</sub>(ML=80)、F<sub>2602</sub>(ML=50)、F<sub>2461</sub>(ML=22)含氟橡胶,四川晨光化工研究院;乙基纤维素(EC),广州市虎傲化工有限公司;硝化纤维素(NC,1号棉,硝化度>210 mL·g<sup>-1</sup>,酯化度 $\gamma$ 约为3),四川泸州北方化学有限公司;溶剂N,N-二甲基甲酰胺(DMF,99.8%),天津申泰化学试剂有限公司。

Anton-Paar MCR302流变仪,奥地利安东帕公司;JOAN LAB桨式电动搅拌机,宁波市鄞州群安实验仪器有限公司;DS331-1可视化3D打印平台,厦门特盈自动化科技有限公司;S4700扫描电子显微镜

(SEM),日本日立公司;LSM-900共聚焦显微镜,德国蔡司;TGA 2热重分析仪,瑞士梅特勒-托利多公司;DSC-800B差示扫描量热仪,上海盈诺精密仪器有限公司;VICTOR 3003A开关编码型直流稳压电源,深圳市驿生胜利科技有限公司;i-SPEED 221高速摄像机,英国iX Cameras公司。

### 2.2 实验过程

#### 2.2.1 油墨配置与流变性能测试

选择含氟橡胶与两种常用纤维素作为黏结剂,油墨配方如表1所示。当无定形B与KNO<sub>3</sub>的质量比为1:3时,配方为富燃料状态,此时火焰燃速最大<sup>[23]</sup>且热稳定性最好<sup>[19]</sup>,因此本研究B/KNO<sub>3</sub>的质量比固定为1:3。

表1 BPN点火药的油墨配方

Table 1 Ink formulations of ignition powder BPN

sample	binder	m(B) /g	m(KNO <sub>3</sub> ) /g	m(binder) /g	V(DMF) /mL
1#BPN	PVDF				
2#BPN	F <sub>2311</sub>				
3#BPN	F <sub>2602</sub>	0.465	1.395	0.14	2.8
4#BPN	F <sub>2461</sub>				
5#BPN	NC				
6#BPN	EC				
7#BPN	PVDF+NC	0.465	1.395	0.1+0.04	2.8

按照表1的配方,将7%质量分数的黏结剂溶于DMF中,待黏结剂完全溶解,称取质量比为1:3的无定形B与超细KNO<sub>3</sub>,均匀混合后加入到黏结剂的DMF溶液中,超声30 min,并在600 r·min<sup>-1</sup>搅拌速度下搅拌5 h,以形成稳定油墨,配制过程如图1a所示。在20℃下,用MCR302流变仪测试油墨的剪切速率-黏度曲线,测试范围为0.1~50 s<sup>-1</sup>,测试点设置50个。

#### 2.2.2 样品直写成型

为实现直写成型过程的程序化、精确化,使用可视化3D直写平台进行打印,如图1b所示。通过电脑编程,将预设图案程序化设计,打印平台按照预设程序实现X,Y,Z3个方向的打印成型,CCD相机可将预设图案坐标与基板上预设打印坐标匹配,最终实现程序化按需精确直写。基板温度设置为70℃,在该温度下,既能保证溶剂在下一层打印之前快速挥发,又能保证实验过程的安全性。粘弹性油墨的挤出通常导致出口处油墨膨胀<sup>[24]</sup>,选择19G(外径0.98 mm)的标准针头进行直写,可获得线宽约为1 mm的打印样条,并调节进气压力为0.03~0.05 MPa,保证油墨能均匀稳定挤出。

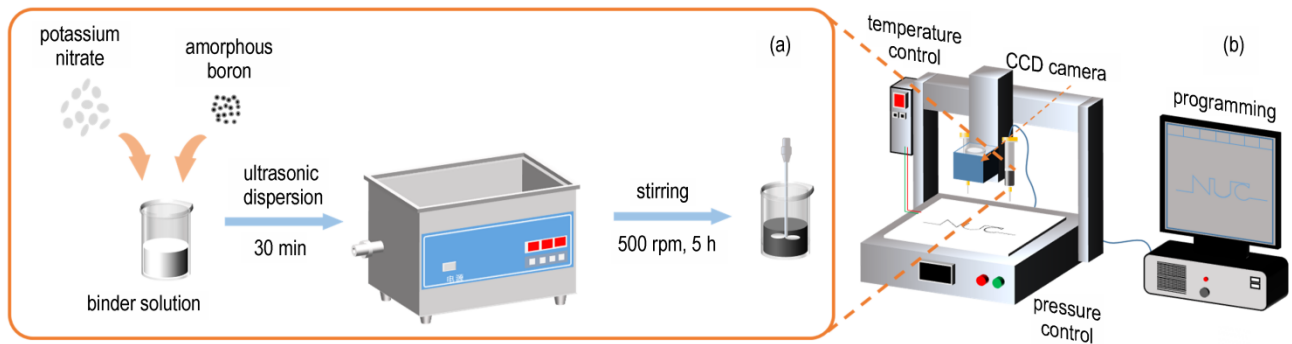


图1 油墨配置过程(a)及可视化3D打印平台示意图(b)

Fig.1 Ink preparation process (a) and visual 3D printing device sketch (b)

### 2.2.3 样品表征

通过 SEM-EDS 对样品颗粒分布情况进行表征;使用激光共聚焦显微镜 Z 轴序列测试方法,对样品成型效果进行观测,在 50 倍放大倍数下,使用 405 nm 激光对样品进行扫描,层间间隔设置为 4.03  $\mu\text{m}$ ;借助 TG 热重分析仪和 DSC 差示扫描量热仪对样品反应过程及分解温度进行研究,升温速率为 10  $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ ,测试温度为 30~600  $^{\circ}\text{C}$ ,在氩气氛围进行测试,气体流量为 50  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

样品的燃烧性能通过高速摄像装置测试,实验在装有拍摄窗口的防爆箱中进行。将镍铬合金丝固定在线宽约为 1 mm,长度为 30 mm 的打印线条一端,通过导线与稳压电源相连。为保证点火能量的一致性,控制镍铬合金丝加热段为 5 mm,且设置稳压电源输出电压为 3 V。通过高速摄像机(2000 帧/s)拍摄后,利用 Image J 软件对视频进行处理。

## 3 结果与讨论

### 3.1 油墨流变性能

微笔直写技术要求油墨必须具有剪切稀化的流变性能,以保证油墨在剪切应力的作用下,可以顺利从针

嘴挤出<sup>[11,13,25]</sup>。对不同黏结剂溶液及油墨进行流变性能测试,绘制剪切速率-黏度曲线,如图 2 所示。

由图 2a 可知,不同的黏结剂溶液呈现出不同的流变性质:其中 F<sub>2461</sub>、F<sub>2602</sub>、F<sub>2311</sub>、NC、PVDF/NC 溶液为牛顿流体,其剪切速率-黏度曲线呈直线,PVDF 和 EC 溶液则表现出剪切稀化特性。7 组黏结剂溶液的黏度顺序为 EC/B/KNO<sub>3</sub>>PVDF/B/KNO<sub>3</sub>>PVDF/NC/B/KNO<sub>3</sub>>NC/B/KNO<sub>3</sub>>F<sub>2311</sub>/B/KNO<sub>3</sub>>F<sub>2602</sub>/B/KNO<sub>3</sub>>F<sub>2461</sub>/B/KNO<sub>3</sub>,这与黏结剂的分子量、分子间作用力有关。EC 不仅具有较高的分子量,且大分子链段中含有大量的强疏水性基团(-CH<sub>3</sub>),分子间具有较强的疏水作用,使得 EC 溶液具有很高的黏度;NC 为酯化度最高的 1 号棉,纤维素的基本环节被硝酸酯基团(-ONO<sub>2</sub>)取代,且在处理和精制过程中经大量物理化学过程,使其分子量大大降低<sup>[26]</sup>,因此 NC 溶液黏度较低;氟橡胶的门尼系数反映了氟橡胶的分子量与聚合度,门尼系数大的氟橡胶分子量大,聚合度高,因此,门尼系数大的氟橡胶,其黏结剂黏度越大。

在黏结剂溶液中加入高含量的固体 BPN 颗粒后,油墨黏度急剧增加,可达黏结剂溶液黏度的 10<sup>2</sup>~10<sup>3</sup>

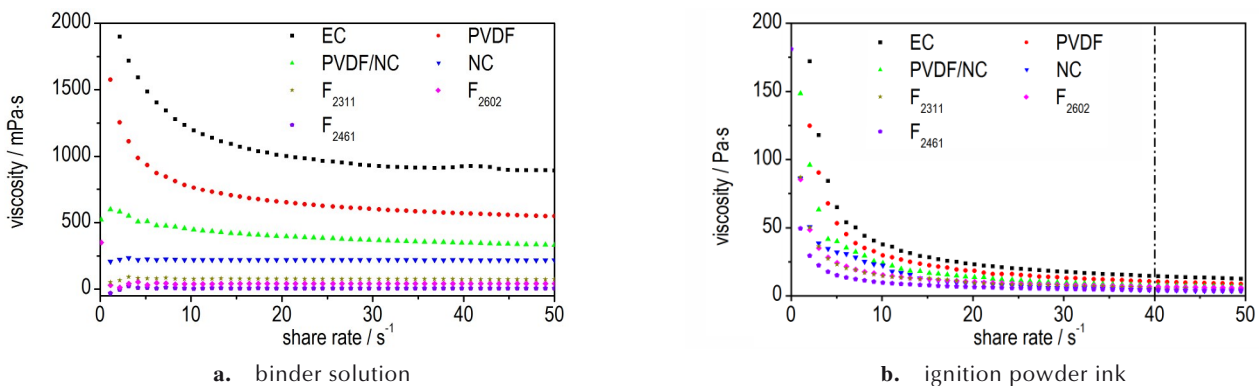


图2 黏结剂溶液及BPN基点火药油墨的剪切速率-黏度曲线

Fig.2 Shear rate-viscosity curves of binder solution and BPN base ignition powder ink

倍,而且所有油墨均呈现出剪切稀化的特性,如图2b所示。所有油墨的剪切速率-黏度曲线分为两个阶段:当剪切速率在 $0.1\sim 40\text{ s}^{-1}$ 时,油墨黏度随剪切速率的增大而减小,油墨为非牛顿流体;当剪切速率超过 $40\text{ s}^{-1}$ 时,油墨黏度趋于稳定。使用Ostwald-de Waele能量幂律方程对不同油墨的剪切速率-黏度曲线进行拟合,并将稠度指数 $K$ 值、非牛顿指数 $n$ 值以及相关系数 $R^2$ 在表2中列出,Ostwald-de Waele能量幂律方程<sup>[8]</sup>表示为:

$$\eta = K \cdot \gamma^{n-1} \quad (1)$$

式中, $\eta$ 为表观密度, $\text{Pa}\cdot\text{s}$ ;  $K$ 为稠度系数, $\text{Pa}\cdot\text{s}^n$ ;  $\gamma$ 为剪切速率, $\text{s}^{-1}$ ;  $n$ 为非牛顿指数,无量纲。

表2 BPN基点火药油墨拟合参数

Table 2 Fitting parameters of BPN base ignition powder ink

sample	binder	$K / \text{Pa}\cdot\text{s}^n$	$n$	$R^2$
1#BPN	PVDF	187.18	0.28	0.99994
2#BPN	F <sub>2311</sub>	80.82	0.29	0.98422
3#BPN	F <sub>2602</sub>	48.76	0.56	0.99997
4#BPN	F <sub>2461</sub>	27.93	0.59	0.97752
5#BPN	NC	105.71	0.11	0.99998
6#BPN	EC	248.9	0.29	0.99989
7#BPN	PVDF+NC	128.05	0.33	0.99983

Note:  $K$  is consistency coefficient;  $n$  is non-newton index;  $R^2$  is correlation coefficient.

由表2可知,所有配方的 $n$ 值均在 $0\sim 1$ 之间,这说明不同黏结剂油墨均为剪切稀化流体;含不同黏结剂种类的BPN油墨稠度指数也各不相同,油墨的稠度指数顺序为 $\text{EC/B/KNO}_3 > \text{PVDF/B/KNO}_3 > \text{PVDF/NC/B/KNO}_3 > \text{NC/B/KNO}_3 > \text{F}_{2311}/\text{B/KNO}_3 > \text{F}_{2602}/\text{B/KNO}_3 > \text{F}_{2461}/\text{B/KNO}_3$ ,这与黏结剂的黏度顺序是一致的。由此,我们将不同种类、不同分子量的黏结剂建立起联系,在稠度指数这一相同参数下进行比较,并用于研究不同BPN油墨对直写成型效果的影响。

### 3.2 直写成型效果

为分析不同黏结剂对打印成型效果的影响,使用激光共聚焦显微镜的Z轴序列功能对不同黏结剂油墨的打印线条进行实验。各样品的3D效果图以及截面轮廓图如图3所示。

由图3可以发现,轮廓图形有较大的差异,这与墨水的流变性能关系密切。由不同黏结剂打印样品的3D视图可知,7种不同黏结剂油墨均可实现直写,但4#BPN样品截面形状不规则,顶面较粗糙,且样品厚度较小,成型效果较差,如图3d所示。这是因为F<sub>2461</sub>橡胶的门尼系数低,使得油墨黏度低,流动性较大,油墨

从针嘴挤出后保持形状能力较差,向两侧摊开面积大。其它样品截面近似于矩形,表面光滑,均具有较好的打印成型效果。其中,6#BPN样品虽然成型效果良好,但线宽明显小于其它样品,具有更小的截面积,如图3f所示,这是由于EC为黏结剂的油墨黏度大,流动性差,在相同的工艺条件下,出墨量较少,使得样品宽度小。从表2的稠度指数也可以看出,4#BPN油墨的稠度指数仅有27.93,而6#BPN的稠度指数高达248.90,这说明直写线条的成型效果依赖于油墨的稠度指数。在这里,我们引入矩形度的概念,用以表示样品截面的规则程度,矩形度的计算公式为:

$$R = \frac{S_O}{S_{MER}} \quad (2)$$

式中, $R$ 表示矩形度( $0 < R < 1$ ), $S_O$ 表示样品截面面积, $S_{MER}$ 表示截面外接矩形的面积,两者均可以通过Image J软件获取,计算结果如图3h所示。通过与稠度指数的对比发现,矩形度的变化趋势与稠度指数几乎一致:稠度指数越高,样品截面越趋近于规则的矩形,其矩形度维持形状在0.9以上;随着稠度指数的降低,样品顶部出现不同程度的凸起,这是油墨的流动造成的,因此矩形度相对较低,在 $0.8\sim 0.9$ 之间;当稠度指数继续降低,样品无法维持形状,矩形度低于0.8。

### 3.3 样品形貌表征

图4为7#BPN打印成型样品。为验证样品的线性打印成型效果,在玻璃基板上打印了线宽约为1 mm,长度为30 mm的打印线条,如图4a所示,并用于后续成型效果测试以及燃烧实验使用。图中线条粗细均匀,没有断裂与油墨堆积,成型效果较好。使用相同的打印参数,打印5 mm宽3 mm厚的块状样品,如图4b所示,打印块形状规则,成型效果较好。通过SEM对打印块相邻两条线条的交界处进行观察,如图4c所示,发现两线条接触紧密,没有明显的分界。通过打印含有直线、曲线、锯齿线以及NUC的组合图案,验证打印过程的流畅性,如图4d所示,可以看出,整个打印过程出墨流畅,图案无断裂,无油墨堆积,具有较好的打印流畅性。

燃料与氧化剂分布的均匀性对样品的热学性能以及燃烧性能有极大的影响,通过SEM-EDS可判断颗粒的分布情况。图4e为7#BPN打印线条截面的SEM图及其mapping面扫描结果,其中红色为B元素,代表无定形B的分布,橘黄色为F元素,代表PVDF的分布,绿色为K元素,代表超细KNO<sub>3</sub>的分布,紫色为O元素,

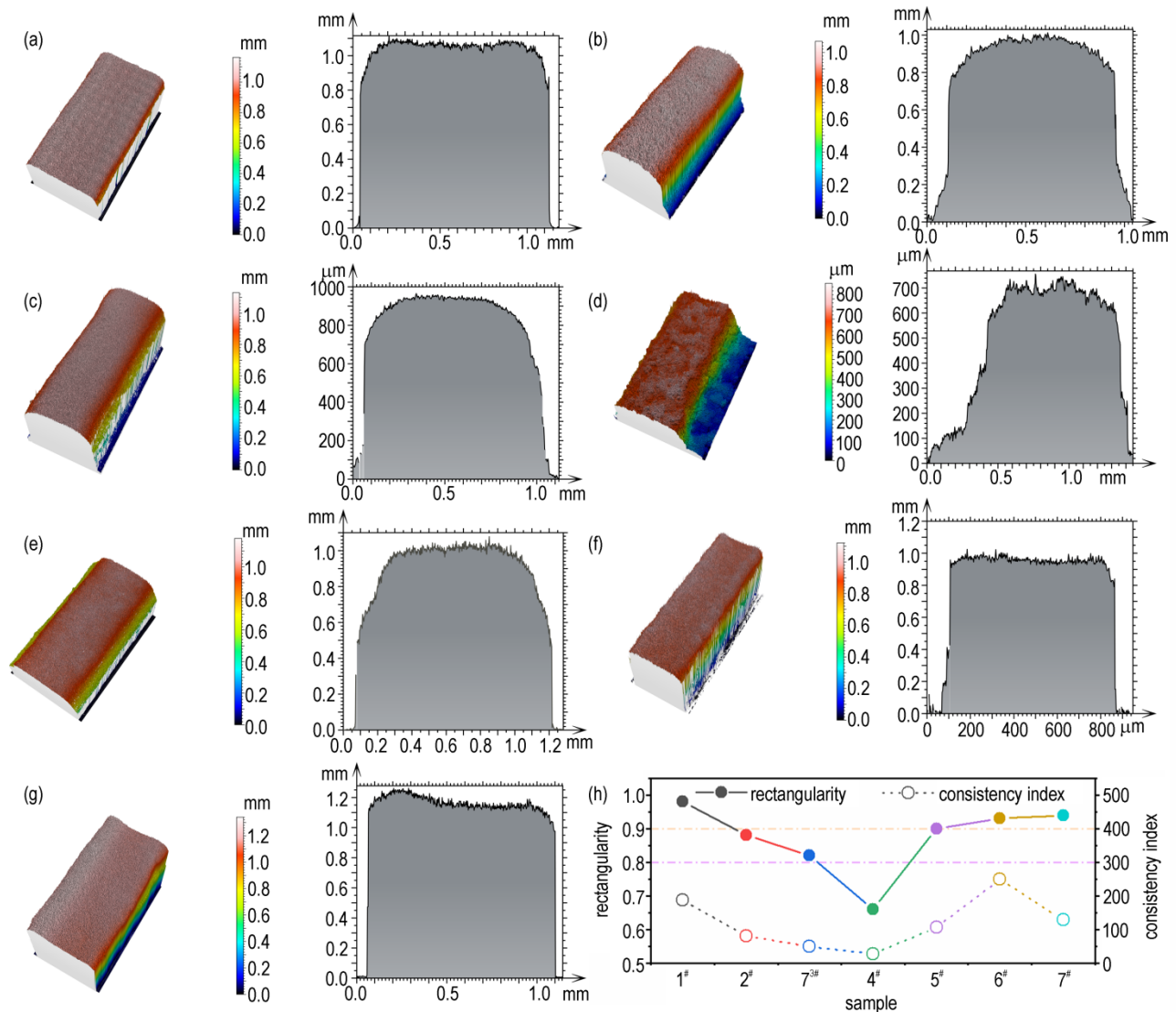


图3 打印样品的3D视图及其截面轮廓图 (a-g), 以及样品截面矩形体 (h)

Fig.3 3D view of printed samples and their sectional profile (a-g), and the rectangularity of the sample section (h)

主要代表KNO<sub>3</sub>的分布。从结果上来看,BPN各组分分布基本均匀。

### 3.4 TG-DSC分析

不同种类黏结剂的添加,会对BPN的反应过程产生不同的影响。将不含黏结剂的点火药命名为8<sup>#</sup>BPN,不同配方的TG和DSC曲线,如图5所示。

所有配方样品均在145.62 °C和333.35 °C出现两个吸热峰,代表了KNO<sub>3</sub>的转晶和熔化<sup>[19,21]</sup>,如图5c与图5d所示,这与KNO<sub>3</sub>的分解曲线一致。由图5a可知,含氟橡胶BPN的质量损失可以分为380~480 °C、480~520 °C两个阶段,而不含黏结剂的8<sup>#</sup>BPN仅在520~560 °C之间发生了质量损失,与含氟橡胶配方相比,不含黏结剂配方缺少了第一阶段的质量损失且起始反应温度后移了约145 °C,说明氟橡胶的添加能够降低BPN的起

始反应温度,这是氟橡胶与B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的预点火反应导致的。同时,由图5c可以发现,在380~520 °C之间,含氟黏结剂配方均包含3个放热峰,第一、第二放热峰代表了氟橡胶的热分解以及热分解产物与B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、部分B之间的反应。在此期间,氟橡胶热分解释放出HF等气体产物,HF与B表面的B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>发生反应、部分B与熔融态氟橡胶发生反应,均生成气态BF<sub>3</sub>,导致样品大幅度质量减少,对应第一阶段的质量损失。第三放热峰代表了B与KNO<sub>3</sub>之间的反应。纯净的B与熔融的KNO<sub>3</sub>发生反应,生成了KBO<sub>2</sub>与气态NO<sup>[19]</sup>,使得样品发生质量损失且释放大热量,对应质量损失的第二阶段。含氟橡胶黏结剂的BPN反应过程如图6所示。此外,含氟橡胶BPN样品在质量损失速率上有较大差别:1<sup>#</sup>BPN的两个质量损失阶段几乎重合,3<sup>#</sup>BPN的第一质量损失阶段质量损失速率较快,2<sup>#</sup>和

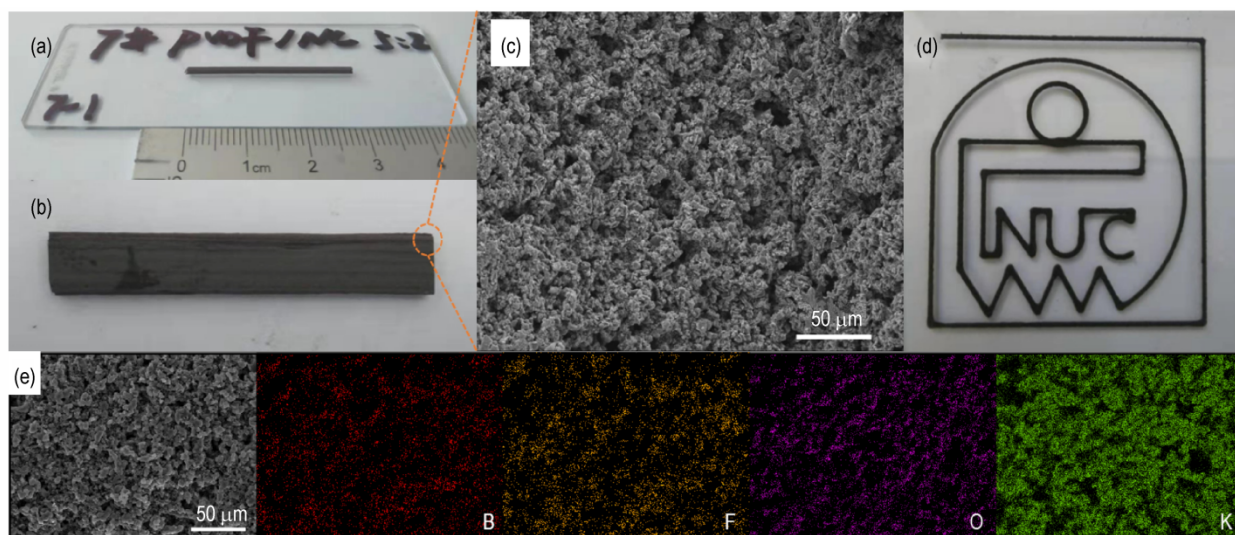


图4 7#BPN打印线条(a)、打印块(b)、打印线条交界处SEM图(c)、组合图案(d)及其mapping面扫描结果(e)

Fig.4 Printed lines (a) and blocks (b) of 7#BPN, SEM images at the junction of print lines (c) and combination patterns (d) and its mapping surface scan results (e)

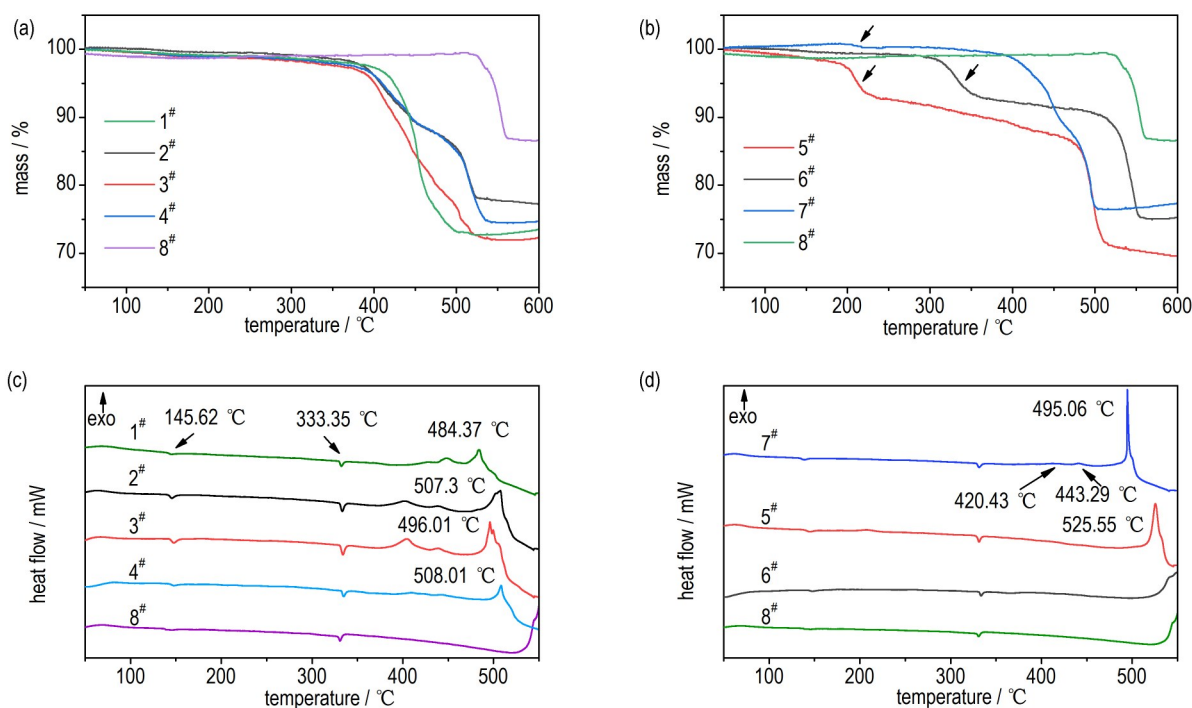


图5 点火药样品TG(a, b)和DSC(c, d)曲线

Fig.5 TG (a, b), and DSC (c, d) curves of ignition powder samples

4#BPN的第二质量损失阶段质量损失速率更快,这也可能与不同含氟橡胶的HF释放量有关。当释放的HF气体足够多时,更多的 $B_2O_3$ 被消耗,导致更多纯净的B粒子暴露出来,使得B与 $KNO_3$ 的反应在更低的温度下进行。

与含氟橡胶的BPN的质量损失过程不同,纤维素黏结剂的分解与主反应过程是独立的,如图5b所示。5#BPN和6#BPN在198.82 °C与319.93 °C便出现质量

损失,对应NC和EC的分解,两者的主反应质量损失分别在475~515 °C、515~555 °C之间。相比于不含黏结剂的点火药8#BPN,反应温度分别提前了45 °C和5 °C,说明含能黏结剂NC的添加对BPN的反应有一定促进作用,但效果不如可以发生预点火反应的氟橡胶,EC的添加对BPN的反应几乎没有提升。这也可以从图5d的DSC曲线看出:含NC的BPN放热峰顶温度在

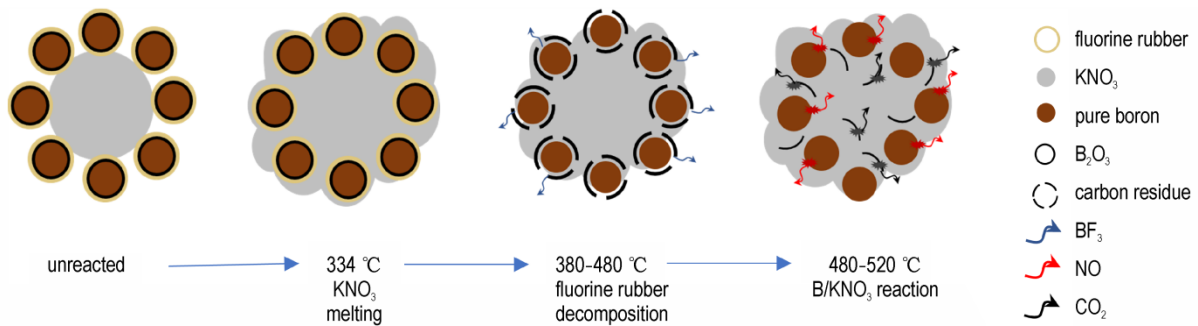


图6 含氟黏结剂BPN的反应过程

Fig.6 Reaction process diagram of BNP containing fluorine binder

525.55 °C, 含EC的BPN与不含黏结剂的BPN分解温度均在530 °C之后, 放热峰峰顶温度均在550 °C之后出现。7<sup>#</sup>BPN有4个放热峰, 第一放热峰对应NC的分解, 其它放热峰均与1<sup>#</sup>BPN相似。用2%的NC代替PVDF之后, 样品仍可发生预点火反应, 但PVDF的减少使得B与KNO<sub>3</sub>的反应在更高的温度下进行, 在DSC图谱中反映为主反应放热峰向高温方向移动了10.69 °C。

### 3.5 燃烧性能

打印线条的燃速测试是在空气环境进行的。使用Image J软件对视频结果进行处理, 得到含不同黏结剂点火药的燃烧过程如图7所示。

1<sup>#</sup>~4<sup>#</sup>BPN均为氟橡胶黏结剂样品, 其中1<sup>#</sup>BPN的火焰面积最大, 燃烧最为剧烈。根据图7h的计算结果可知, 1<sup>#</sup>~4<sup>#</sup>BPN的点火延迟均低于5<sup>#</sup>~6<sup>#</sup>BPN, 且

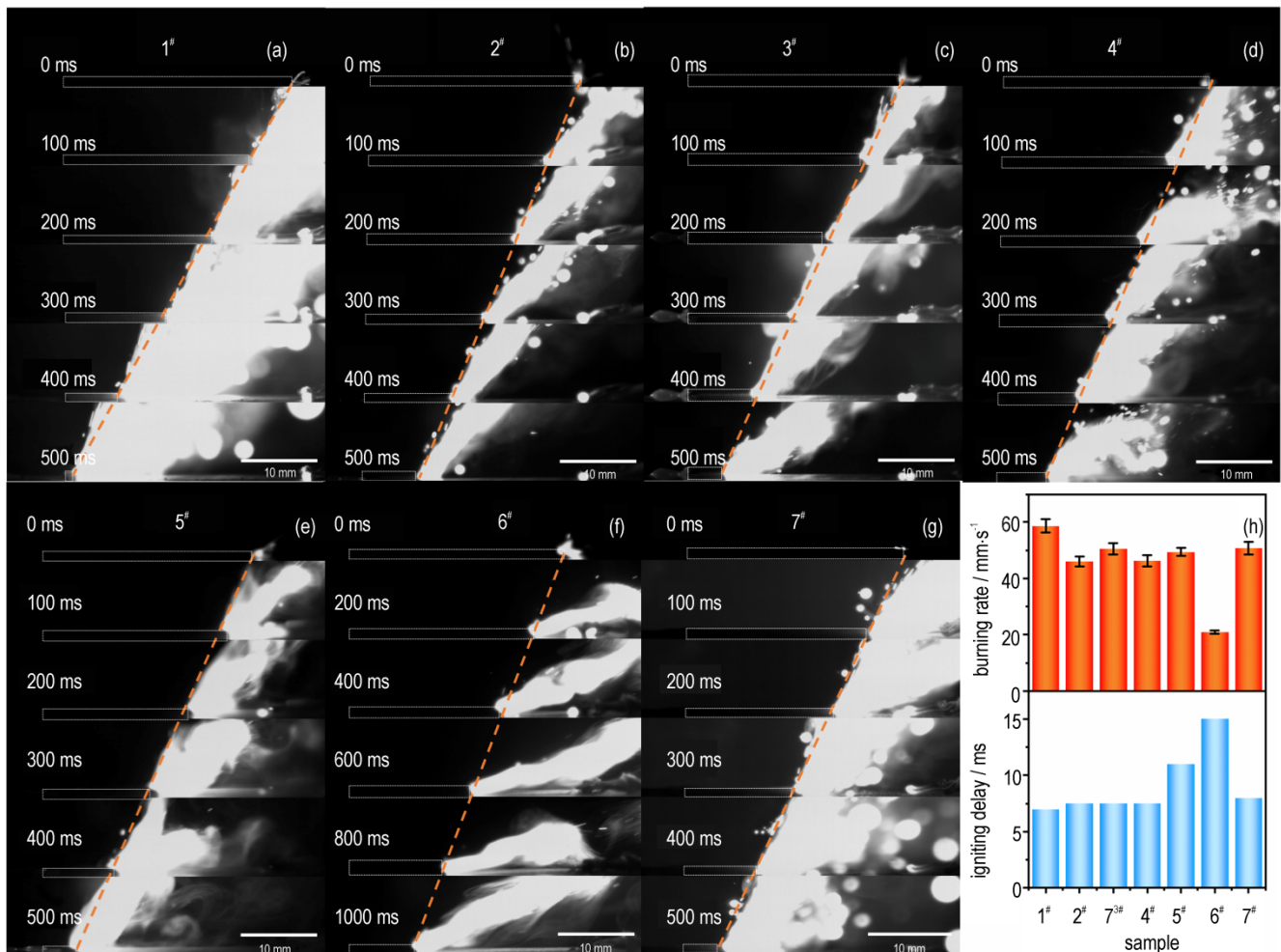


图7 点火药样品燃烧过程(a~g)及其燃速与点火延迟时间(h)

Fig.7 Combustion process, burning rates and ignition delay of BPM ignition powder

3#BPN的燃速略高于2#BPN和4#BPN,低于1#BPN”,这说明氟橡胶的添加使得混合物发生了预点火反应<sup>[27-28]</sup>,从而降低了点火延迟时间,且不同氟橡胶的燃速也不相同。这与氟橡胶的F、H元素含量不同有关,HF气体产生越多,样品燃速相对越高<sup>[29]</sup>:PVDF的含氟量约为59%,但含氢量约为3.1%,分解时能释放出大量的HF气体,与B周围的氧化层发生预点火反应,因此1#BPN具有更高的燃烧速度; $F_{2311}$ 、 $F_{2602}$ 和 $F_{2461}$ 含氟量分别为53%、66%与70%,其含氢量为1.1%、1.9%和1.1%,因此,3#BPN的燃速略高于2#BPN和4#BPN,低于1#BPN。

5#~6#BPN为纤维素黏结剂样品,其中NC为含能黏结剂,结合TG-DSC分析,含NC的BPN配方具有更低的放热峰,意味着在更低的温度下即可放出热量,这对燃料是有益的,因此5#BPN具有较高的燃速。然而,这种促进作用是含能的NC分解放热的间接作用,并不能从根本上解决B燃料氧化层的限制,因此用2%NC替代2%的PVDF后,燃速略有降低,点火延迟也有略微上升。惰性黏结剂EC的添加对燃烧产生了不利的影响,6#BPN的燃速远低于其他配方,且具有更高的点火延迟时间。

## 4 结论

(1)制备了7种含7%不同黏结剂(PVDF、 $F_{2311}$ 、 $F_{2602}$ 、 $F_{2461}$ 、EC、NC、PVDF/NC)的BPN基点火药油墨,通过流变实验发现7种油墨均为剪切稀化流体,黏度可达黏结剂溶液黏度的 $10^2\sim 10^3$ 倍。油墨的稠度指数顺序为 $EC/B/KNO_3 > PVDF/B/KNO_3 > PVDF/NC/B/KNO_3 > NC/B/KNO_3 > F_{2311}/B/KNO_3 > F_{2602}/B/KNO_3 > F_{2461}/B/KNO_3$ 。

(2)对不同直写样品进行成型效果表征,发现直写样品矩形度的变化趋势与稠度指数几乎一致:稠度系数低的油墨保持形状能力较差,流动性大,矩形度低;当稠度系数高于27.93时,直写样品截面较规则,成型效果较好,且打印过程流畅,没有断裂或油墨堆积现象,直写样品矩形度在0.8以上。

(3)TG/DSC结果表明,添加氟橡胶可以使BPN的起始反应温度降低145℃左右,NC的添加可以使BPN主反应的起始反应温度降低45℃左右,EC的添加对BPN的反应几乎没有提升,而且NC、EC为黏结剂的BPN在198.82℃与319.93℃出现质量损失,表现出比氟橡胶黏结剂的BPN更差的稳定性。

(4)高速摄影结果表明,含氟橡胶的BPN均具有

较高的燃烧速度和较短的点火延迟,且氟橡胶氢含量越高,样品线性燃速越快。含不同黏结剂的BPN点火药线性燃速顺序为: $PVDF/B/KNO_3 > F_{2602}/B/KNO_3 > PVDF/NC/B/KNO_3 > NC/B/KNO_3 > F_{2461}/B/KNO_3 > F_{2311}/B/KNO_3 > EC/B/KNO_3$ 。

## 参考文献:

- [1] Dreizin E L. Metal-based reactive nanomaterials[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2009, 35(2): 141-167.
- [2] Sundaram D, Yang V, Yetter R A. Metal-based nanoenergetic materials: Synthesis, properties, and applications[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2017, 61: 293-365.
- [3] Department of Defense. MIL-STD-1901-92: Munition rocket and missile motor ignition system design, safety criteria for [S]. US Military Specs/Standards/Handbooks, 1992.
- [4] Shukla H, Nandan G R S, Shukla P, et al. Development of a MEMS pyrotechnic thruster for micro propulsion applications [C]// Propulsion and Energy Forum, July 25-27, 2016, Salt Lake City, UT. 52nd AIAA/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference. American Institute of Aeronautics and Astronautics. AIAA, 2016: 4907.
- [5] Asakawa J, Koizumi H, Kojima S, et al. Total impulse increase of a micro-solid rocket using a stack of B/KNO<sub>3</sub> pellets [J]. *Trans JSASS Aerospace Tec. Japan*, 2016 14(30): 53-59.
- [6] 李千兵. 乳液型黏结体系/CL-20基炸药油墨的设计及应用基础研究[D]. 太原: 中北大学, 2019.  
LI Qian-bing. Study on the design and basic application of emulsion binder system/CL-20 based explosive ink[D]. Taiyuan: North University of China, 2019.
- [7] Li Q, An C, Han X, et al. CL-20 based explosive ink of emulsion binder system for direct ink writing[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2018 43(6):533-537.
- [8] 朱国豪,叶宝云,安崇伟,等. CL-20基爆炸网络装药的UV光辅助直写成型及性能[J]. 含能材料, 2021, 29(4): 293-299.  
ZHU Guo-hao, YE Bao-yun, AN Chong-wei, et al. Direct writing prototyping with ultraviolet and performance of CL-20 based explosive network charging[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*. 2021, 29(4): 293-299.
- [9] 朱自强,陈瑾,谯志强,等. CL-20基直写炸药油墨的制备与表征[J]. 含能材料, 2013, 21(2):235-238.  
ZHU Zi-qiang, CHEN Jin, QIAO Zhi-qiang, et al. Preparation and characterization of direct write explosive ink based on CL-20 [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (HannengCailiao)*, 2013, 21(2): 235-238.
- [10] Zhang L, Zhang F, Wang Y, et al. In-situ preparation of copper azide by direct ink writing[J]. *Materials Letters*, 2019, 238(1):130-133.
- [11] Mao Y, Zhong L, Zhou X, et al. 3D printing of micro-architected Al/CuO-based nanothermite for enhanced combustion performance[J]. *Adv Eng Mater*, 2019, 21(12): 1900825.
- [12] Ruz-Nuglo F D, Groven L J. 3-D printing and development of fluoropolymer based reactive inks[J]. *Adv Eng Mater*, 2018, 20(2): 1700390.
- [13] Wang H, Shen J, Kline D J, et al. Direct writing of a 90 wt% particle loading nanothermite[J]. *Adv Mater*, 2019:1806575.
- [14] Shen J, Wang H, Kline D J, et al. Combustion of 3D printed 90 wt% loading reinforced nanothermite[J]. *Combust Flame*, 2020, 215: 86-92.
- [15] Chandru R A, Balasubramanian N, Oommen C, et al. Addi-



- tive manufacturing of solid rocket propellant grains[J]. *Journal of Propulsion and Power*, 2018, 34(4): 1090–1093
- [16] 徐传豪, 安崇伟, 王晶禹, 等. 表面活性剂的HLB值对HMX/聚氨酯基炸药油墨流变性能的影响[J]. *含能材料*, 2017, 25(9): 745–749.
- XU Chuan-hao, AN Chong-wei, WANG Jing-yu, et al. Effect of HLB numbers of surfactants on the rheological property of HMX/polyurethane based explosive ink[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2017, 25(9): 745–749.
- [17] 国防科学技术工业委员会. GJB 6217–2008: 硼/硝酸钾点火药规范[S]. 北京: 国防科工委军标出版发行部. 2008.
- Commission of Scientific and Technical Industry on National Defence. GJB 6217-2008: Specification for boron/potassium nitrate ignition [S]. Beijing: Ministry of Publication and Issuance of Military Standards of the National Defense Science and Technology Commission. 2008.
- [18] Barišić D, Batinić-Haberle I. The influence of the various types of binder on the burning characteristics of the magnesium-, boron-, and aluminum-based igniters [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1994 19(3): 127–132.
- [19] Li C, Yan N, Ye Y, et al. Thermal analysis and stability of boron/potassium nitrate pyrotechnic composition at 180 °C [J]. *Appl Sci*, 2019 9(17): 3630.
- [20] Zhong Q, Li Y, Chen J, et al. Boron/potassium nitrate microspheres fabricated by electrostatic spraying and their combustion characteristic as pyrotechnic ignitor[J]. *J Therm Anal Calorim*, 2019, 138(5): 3349–3355.
- [21] Bhingarkar V, Singh H. Influence of cellulosic binders on sensitivity and combustion behaviour of B-KNO<sub>3</sub> ignition system [J]. *Defence Science Journal*, 2006, 56(3): 345–351.
- [22] 叶迎华, 舒浪平, 沈瑞琪. 酚醛树脂对B/KNO<sub>3</sub>点火药激光烧蚀特性的影响[J]. *含能材料*, 2007, 15(1): 33–35, 38.
- YE Ying-hua, SHU Lang-ping, SHEN Rui-qi. Effect of phenolic resin laser ablation of B/KNO<sub>3</sub> [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*. 2007, 15(1): 33–35, 38.
- [23] 王志昊. 碳纳米材料掺杂的硼-硝酸钾点火药制备与性能研究[D]. 绵阳: 中国工程物理研究院, 2019.
- WANG Zhi-hao. Study on preparation and properties of boron-potassium nitrate igniter doped with carbon nanomaterials[D]. Mianyang: China Academy of Engineering Physics. 2019.
- [24] Yuk H, Zhao X. A New 3D Printing strategy by harnessing deformation, instability, and fracture of viscoelastic inks[J]. *Adv Mater*, 2018, 30(6): 1870037.
- [25] Luo H, Zhou X, Guo R, et al. 3D printing of anisotropic polymer nanocomposites with aligned BaTiO<sub>3</sub> nanowires for enhanced energy density[J]. *Mater Adv*, 2020, 1(1): 14–19.
- [26] 邓汉成. 火炸药制造原理[M]. 北京: 国防工业出版社, 2013: 54–55.
- DENG Han-cheng. Manufacturing principles of solid propellants[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2013: 54–55.
- [27] 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.
- [28] Valluri S K, Schoenitz M, Dreizin E. Fluorine-containing oxidizers for metal fuels in energetic formulations [J]. *Defense Technology*, 2019, 15 (1): 1–22.
- [29] Wang H, Rehwoldt M, Kline D J, et al. Comparison study of the ignition and combustion characteristics of directly-written Al/PVDF, Al/Viton and Al/THV composites [J]. *Combust Flame*, 2019, 201: 181–186.

## Effect of Binder on Formability and Combustion Performance of B/KNO<sub>3</sub> Samples by Direct Ink Writing

LI Chen-yang<sup>1,2</sup>, WENG Kun<sup>3</sup>, AN Chong-wei<sup>1,2</sup>, SONG Hao-yu<sup>1,2</sup>, YE Bao-yun<sup>1,2</sup>, WU Bi-dong<sup>1,2</sup>, WANG Jing-yu<sup>1,2</sup>

(1. School of Environment and Safety Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China; 2. Shanxi Engineering Technology Research Centre for Ultrafine Powder, Taiyuan 030051, China; 3. Chuannan Aerospace Energy Technology Co., Ltd, Luzhou 646000, China)

**Abstract:** In order to design the B/KNO<sub>3</sub> (BPN) ignition powder formula with good combustion performance and compatibility with the direct ink writing technology, seven BPN-based ignition powder ink were designed and prepared by direct ink writing technology with different binders including polyvinylidene fluoride (PVDF), poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) F<sub>2311</sub>, poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene) F<sub>2602</sub>, poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene-tetrafluoroethylene) F<sub>2461</sub>, ethylcellulose (EC), nitrocellulose (NC) and PVDF/NC. The effects of different binder on the formability, ignition/combustion and thermal decomposition performance were investigated. The results show that the change of binder composition could result in the differentiation of the consistency index of BPN ink. The order of consistency index of different ink is EC/B/KNO<sub>3</sub> > PVDF/B/KNO<sub>3</sub> > PVDF/NC/B/KNO<sub>3</sub> > NC/B/KNO<sub>3</sub> > F<sub>2311</sub>/B/KNO<sub>3</sub> > F<sub>2602</sub>/B/KNO<sub>3</sub> > F<sub>2461</sub>/B/KNO<sub>3</sub>. The formability of the ink depend on its consistency index. The rectangularity variation tendency of the samples prepared by direct ink writing technology is consistent with the consistency index. The BPN-based ignition powder containing fluorine rubber presented a higher burning rate and a shorter ignition delay. Meanwhile, the burning rate is faster when the H content is higher in the fluorine rubber. The order of linear burning rate of the BPN-based ignition powder containing different rubber is: PVDF/B/KNO<sub>3</sub> > F<sub>2602</sub>/B/KNO<sub>3</sub> > PVDF/NC/B/KNO<sub>3</sub> > NC/B/KNO<sub>3</sub> > F<sub>2461</sub>/B/KNO<sub>3</sub> > F<sub>2311</sub>/B/KNO<sub>3</sub> > EC/B/KNO<sub>3</sub>. However, cellulose binder did not present any significant contribution to reduce the ignition delay. Adding fluorine rubber can reduce the initial reaction temperature of BPN-based ignition powder by about 145 °C. NC can reduce the initial reaction temperature of the main reaction of the powder by 45 °C. The addition of EC can only reduce the initial reaction temperature of the main reaction by about 5 °C.

**Key words:** direct ink writing technology; B/KNO<sub>3</sub> (BPN); fluorine rubber; binder; rheological properties; combustion performance

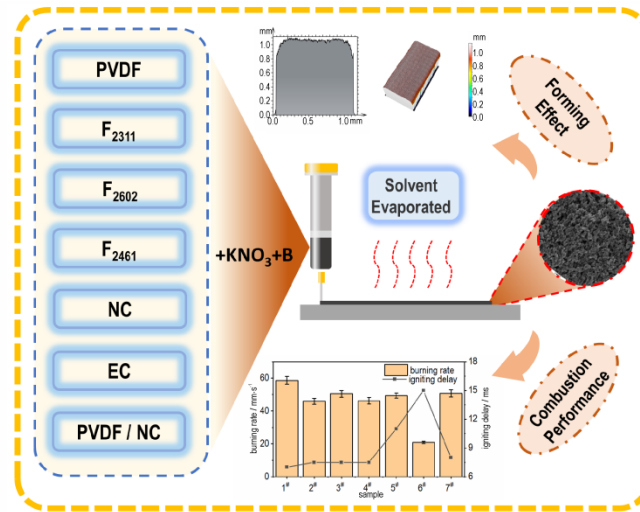
**CLC number:** TJ55

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2021293

(责编: 王艳秀)

图文摘要:



Seven B/KNO<sub>3</sub>(BPN) ignition powder ink with different binders were designed, and the printed samples were obtained by direct ink writing (DIW) technology. The formability, thermal decomposition and combustion performance of the printed samples were studied.