

文章编号: 1006-9941(XXXX)XX-0001-11

PVDF 弥散嵌合改性铝粉的制备及性能

张成^{1,2}, 杨文进², 宋江伟², 张军旗²

(1. 东北大学 材料科学与工程学院, 沈阳 110819; 2. 中国科学院金属研究所 沈阳材料科学国家研究中心, 沈阳 110016)

摘要: 为提升Al粉作为金属燃料的释能效率,采用机械合金化的方法制备了含不同质量分数聚偏氟乙烯(PVDF)的铝基复合金属燃料。采用扫描电子显微镜、X射线衍射仪对其进行了表征,气体容量法测量了其活性铝含量,并用氧弹量热仪测量了其燃烧热,热重分析-差示扫描量热法(TG-DSC)和快速升温氧化装置对其热氧化性能进行了评估。扫描和XRD结果显示,经4%PVDF弥散嵌合改性的复合铝粉在升温过程中难以形成连续完整的 Al_2O_3 壳层;TG-DSC结果显示,复合铝粉1300℃氧化增重率为76.7%,比铝粉的40.9%提高35.8%;快速升温氧化实验结果显示,复合铝粉1100℃氧化120s增重率达到64.6%,较铝粉的23.4%提高41.2%。由此表明,PVDF弥散嵌合改性对提高铝粉氧化活性和氧化效率具有重要作用。

关键词: 氧化性能;聚偏氟乙烯(PVDF);活化铝粉;氧化增重率

中图分类号: TJ55

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2025011

0 引言

铝粉(Al)作为金属燃料,理论热值较高、原料易得、价格便宜,且具有较好的安全性、稳定性、工艺性及长储性等综合性能,目前仍广泛应用于各类炸药和推进剂配方中。但Al颗粒表面形成的致密氧化铝壳层^[1]导致其在燃烧过程中存在点火延迟时间长、燃烧速率低和燃烧不充分等问题。此外,由于燃烧过程中Al液滴易团聚,凝聚相产物的粒度增大,导致两相流损失增加,降低了铝粉在推进剂中应用时对实测比冲的贡献^[2]。

为了增加铝粉的氧化反应活性,提高其燃烧释能效率,科研工作者开展了大量的工作。研究发现,在铝粉中引入Li、Mg进行合金化有利于降低粉体的初始氧化温度^[3]和点火温度^[4],且能提高粉体燃速和燃烧温

度^[5-6];加入密度大的金属元素如Ti^[7]、Zr^[8]等制备高体积热值的Ti-Al、Zr-Al合金燃料,燃烧过程中这些金属元素具有提高点火性能、催化燃烧等作用。但Mg、Ti、Zr一定程度上降低了Al合金燃料的热值,Li易与水及有机溶剂反应导致实际应用受限^[9-11]。

近年来,采用含氟聚合物对Al粉进行增活改性引起了众多研究者的关注,He等^[12]利用聚多巴胺(PDA)作为界面联结剂将聚偏氟乙烯(PVDF)包覆在Al颗粒表面,有效提高了含铝推进剂的燃烧效率和火焰温度。Liu等^[13]通过反应分子动力学模拟分析发现,引入聚四氟乙烯(PTFE)可以有效缓解Al颗粒燃烧过程中的团聚。朱开天等^[14]通过微波辅助的方式制备了羟基化改性的PVDF-OH分子,采用表面包覆的方法得到了Al@PVDF-OH复合燃料,该燃料提高了推进剂燃速,降低了凝聚相燃烧产物尺寸。Xiao等^[15]通过表面包覆将单宁酸-铁(TA-Fe)包覆在铝粉表面,然后进一步用PVDF包覆,形成双核壳结构的Al@TA-Fe@PVDF复合材料,有效提高了铝粉的点火性能。Sippel等^[16]通过机械合金化法制备了Al/聚四氟乙烯(PTFE)复合颗粒,这种复合颗粒通过减少团聚燃烧改善了铝粉的燃烧效率。此外,还有大量氟聚物改性铝基粉体燃烧性能的研究,都显著提高了铝粉在实际应用中的点火性能、

收稿日期: 2025-01-10; 修回日期: 2025-03-20

网络出版日期: 2025-03-25

作者简介: 张成(2001-),男,硕士研究生,主要从事高活性铝基复合金属燃料研究。e-mail: czhang23h@imr.ac.cn

通信联系人: 杨文进(1980-),男,工程师,主要从事高活性铝基复合金属燃料研究。e-mail: wjyang@imr.ac.cn

张军旗(1972-),男,研究员,主要从事高活性金属燃料的研究。e-mail: jqzhang@imr.ac.cn

引用本文: 张成,杨文进,宋江伟,等. PVDF 弥散嵌合改性铝粉的制备及性能[J]. 含能材料, DOI:10.11943/CJEM2025011.

ZHANG Cheng, YANG Wen-jin, SONG Jiang-wei, et al. Preparation and Properties of PVDF/Al[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), DOI:10.11943/CJEM2025011.

氧化速率和燃烧效率^[17-22]。然而,这些研究工作中引入的氟聚物含量占比较高,导致金属燃料的热值降低幅度较大,难以实现火炸药能量水平的有效提升。

为有效提高铝粉的氧化反应活性,且减少促活组分的引入对铝粉热值的影响,本研究采用机械合金化的方法,将相对较低质量分数(3%~6%)的PVDF与Al粉进行嵌合组装,得到不同含量PVDF弥散嵌合改性的复合铝粉,对其热氧化行为进行研究。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:Al粉,鞍钢实业微细铝粉有限公司,型号为FLQT-4;PVDF,上海三爱富新材料股份有限公司;正庚烷,国药集团化学试剂有限公司,分析纯。

仪器:同步热分析仪器(TG/DSC)STA8000,珀金埃尔默企业管理(上海)有限公司;扫描电子显微镜(SEM),日本日立公司HITACHI SU70场发射扫描电镜;粉末X射线衍射(XRD),日本理学RIGAKU/Max2500型X射线衍射仪,铜靶K α 为0.154 nm;Parr 6200型全自动氧弹量热仪,美国PARR公司;气体测量仪,XH-CLY-5,上海昕沪实验设备有限公司。BT-9300S型粒度分布仪,丹东百特仪器有限公司。

1.2 样品制备

采用湿法高能球磨制备PVDF弥散嵌合改性铝粉,球磨罐材质为GCr15轴承钢,磨球为直径12.7 mm轴承钢球。首先将总质量为100 g的FLQT-4铝粉和PVDF粉混合均匀后转入球磨罐中,再加入正庚烷作为液体分散剂,其中PVDF质量分数为3%~6%,球/料

比为10:1,液/料比为2.5 mL:1 g,向罐内充入0.5 MPa氩气。在行星式球磨机上以350 r·min⁻¹的转速球磨45 h。真空抽除罐内液体后,将弥散嵌合后的复合粉体进行球形化处理,得到类球形的PVDF弥散嵌合改性铝粉,根据样品中PVDF质量分数不同,分别命名为Al/nFD($n=3,4,5,6$)。

1.3 表征与测试

(1) 样品表征

采用氧弹量热仪对粉体的燃烧热值进行测试,氧弹内气氛为3.0 MPa高纯氧气(纯度99.999%)。

采用同步热分析仪(TG-DSC)对粉体热氧化性能进行了评价,实验气氛为空气,气体流速为30 mL·min⁻¹,升温速率为10 K·min⁻¹。

(2) 样品测试

为更接近金属燃料在火炸药中应用时的氧化放热工况条件,实验室搭建了一套快速氧化装置来探究粉体的氧化性能。快速氧化装置(图1)主要由高温炉、石英管、样品架、空气气源及气体流量计组成,测试时先将高温炉加热到预定温度(700~1100 °C),向石英管中通入流速为840 mL·min⁻¹的空气流,称约20 mg样品装入 $\phi 9 \times 4$ mm坩埚中,然后将坩埚置于样品架上,推入高温炉内,氧化一段时间(0.5~5 min)后取出冷却至室温。由于此测试方法中样品的加热方式完全不同于同步热分析仪(TG-DSC)测试时样品的程控升温模式,为了便于区分论述,将TG-DSC测试的热氧化性能称为程序升温条件下热氧化性能,实验室搭建的快速氧化装置所测得的热氧化性能称为快速升温条件下热氧化行为。

参考标准YS/T 617.1-2007气体容量法测定上述经过高温氧化后粉体的残余活性铝含量。

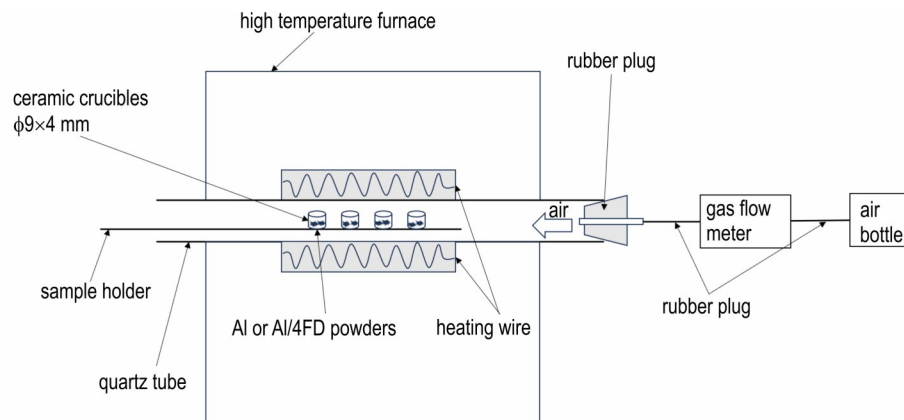


图1 快速氧化装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of a rapid-oxidation furnace

2 结果与讨论

2.1 Al/nFD 复合粉体的形貌

Al 粉和 Al/nFD 粉体的扫描电镜照片如图 2 所示。从图 2 可以看出, PVDF 与 Al 粉嵌合组装后, 复合粉体为类球形(如图 2b~e 红色方框内颗粒), 颗粒较密实。

采用激光粒度仪对粉体粒度进行检测, Al 粉的中位径(D_{50})为 $6.62 \mu\text{m}$, Al/3FD~Al/6FD 的 D_{50} 分别为 $12.82, 10.40, 7.27 \mu\text{m}$ 和 $6.42 \mu\text{m}$ 。可以看出, PVDF 含量对粉体的粒度影响显著, 随 PVDF 含量增加, 复合

颗粒尺寸逐渐减小, 这是因为 PVDF 的引入阻止了复合 Al 粉的焊接。

选用 Al/4FD 来观察复合颗粒元素分布情况, 其颗粒表面和横截面中 Al 和 F 元素的 EDS 如图 3 所示。从图 3 可以看出 Al 和 F 元素在颗粒中呈均匀分布。

Al 粉和不同 PVDF 含量的 Al/nFD 的 XRD 图谱如图 4 所示, 可以看出, PVDF 与 Al 粉球磨嵌合后, Al/nFD 的 XRD 谱图之间没有显著差异, 只显示 Al 的衍射峰。这表明 PVDF 和 Al 粉在高能球磨过程中相互间没有发生化学反应, 结合图 3 中 EDS 结果可知, PVDF 在 Al 基体中呈均匀分布状态。从图 4 还可以看

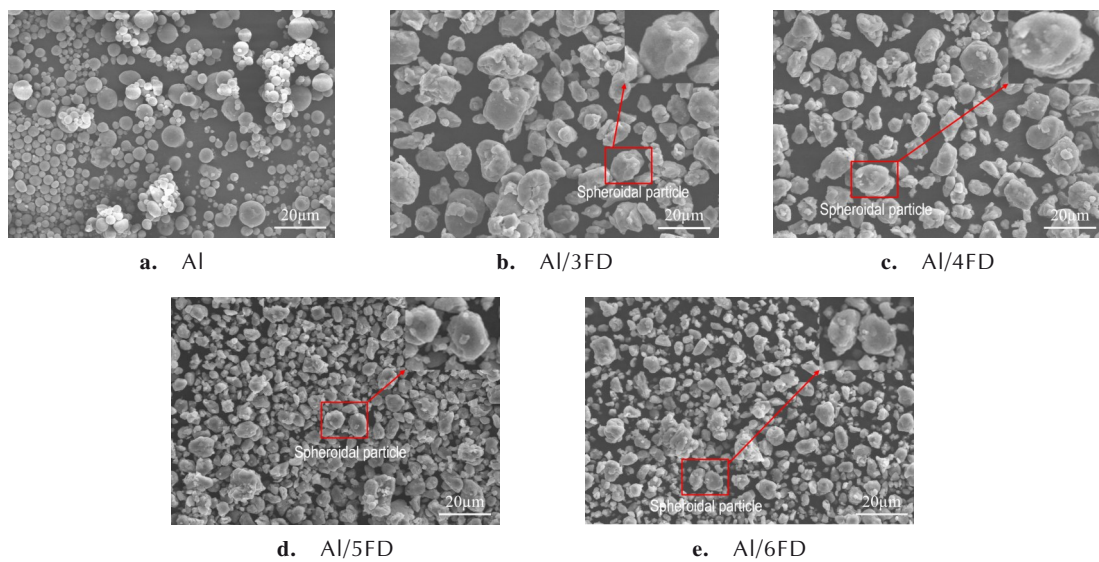


图 2 Al 粉和 Al/nFD 复合粉体的扫描电镜照片

Fig.2 SEM images of Al and Al/nFD powders

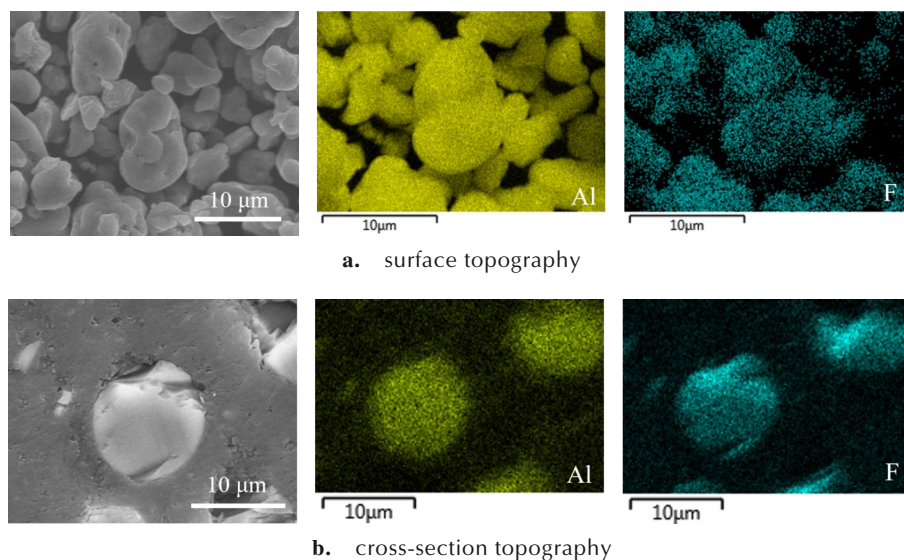


图 3 Al/4FD 粉体的 SEM-EDS 谱图

Fig.3 SEM-EDS images of Al/4FD powders

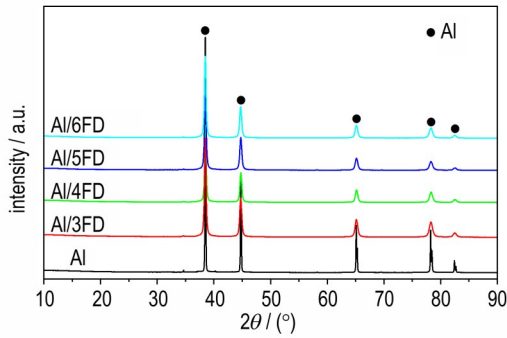


图4 Al粉和Al/nFD复合粉体的XRD谱图

Fig.4 XRD patterns of Al and Al/nFD powders

出, Al/nFD粉体XRD图谱中Al的谱峰相比原料Al粉的谱峰明显宽化, 这归因于PVDF的弥散嵌合导致Al晶粒细化。

Al粉和不同PVDF含量的Al/nFD的实测燃烧热值如表1所示。可以看出, 随PVDF含量增加, Al/nFD复合粉体的实测热值从 $29.70 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ 降低至 $28.21 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$, 与Al粉相比, 分别降低 0.90% ~ 5.87% , 这是因为PVDF的燃烧热值仅 $16.09 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。由此可见, 在保证复合粉体具有良好氧化活性的前提下, 应尽量减少PVDF的引入量。

表1 Al粉和Al/nFD粉体的实测热值

Table 1 Calorific Value of Al and Al/nFD powders

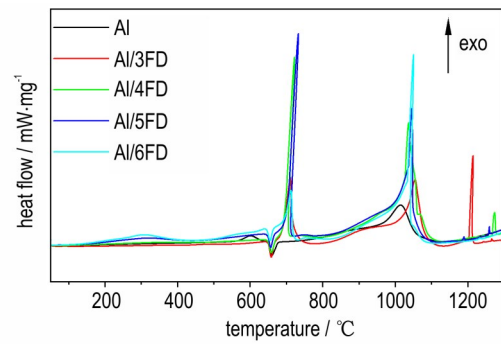
sample	Al	Al/3FD	Al/4FD	Al/5FD	Al/6FD
calorific value / $\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$	29.97	29.70	29.65	28.91	28.21

2.2 Al/nFD在程序升温条件下的热氧化行为

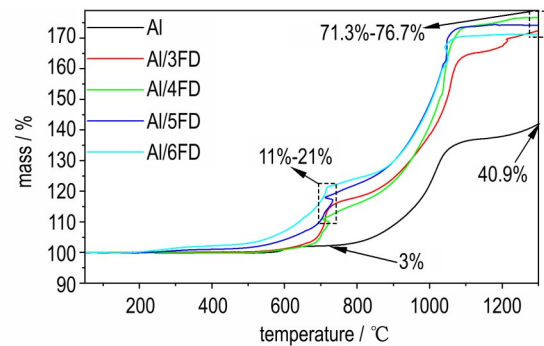
Al粉和Al/nFD复合粉体的DSC-TG曲线如图5所示。可以看出, 随温度升高, Al/5FD、Al/6FD的DSC曲线(图5a)在 $190\sim 450^\circ\text{C}$ 有一个宽而较低的放热峰, 对应于TG曲线(图5b)上的缓慢氧化增重, 这可能是由于高含量PVDF的引入在铝基体内形成更多的氟聚物界面, 这有利于提高复合铝粉的氧化反应活性, 但同时降低了复合粉体的热值。而Al/3FD和Al/4FD复合粉体在Al的熔化温度之前没有明显的氧化增重现象。

在 660°C 左右, Al粉和Al/nFD粉体DSC曲线(图5a)都出现吸热峰, 对于Al的熔化吸热。在 710°C 左右, Al/nFD复合粉体DSC曲线上出现尖锐的放热峰, 对应TG曲线(图5b)上的快速氧化增重, 其增重率约为 11% ~ 21% , 而Al粉氧化增重率仅为 3% 。

随温度进一步升高, Al粉和Al/nFD粉体都进入持



a. DSC



b. TG

图5 Al粉和Al/nFD复合粉体的热流曲线及热重曲线

Fig.5 DSC and TG curves of Al and Al/nFD powders

续氧化增重阶段, 在 1000°C 左右出现明显的放热峰(图5a), 但相对于Al粉, Al/nFD粉体的峰宽和峰高更大, 从TG曲线(图5b)也可看出, Al/nFD对应的氧化增重率明显高于Al粉。在 1300°C 时, Al/nFD的氧化增重率达到 71.3% ~ 76.7% , 而Al粉只有 40.9% 。可见, PVDF弥散嵌合改性铝粉在程序升温条件下其热氧化性能明显优于Al粉。

从图5b还可看出, 对于Al/nFD粉体, Al/3FD的氧化活性最差, 这可能是PVDF引入量不足所致。而Al/5FD和Al/6FD在 1300°C 氧化增重率均低于Al/4FD, 且热值更低(见表1)。因此, 本研究选用Al/4FD进行快速升温氧化测试, 讨论PVDF引入对铝基复合粉体热氧化行为的影响。

2.3 Al/4FD在快速升温条件下的热氧化行为

2.3.1 不同温度下的氧化性能

根据图5b可知, Al粉与Al/4FD的氧化增重主要发生在Al熔点之后, 为了探究Al/4FD在高温下的氧化行为, 本研究将Al粉和Al/4FD分别在 $700\sim 1100^\circ\text{C}$ 下快氧化 5 min , 通过分析氧化产物微观形貌和物相组成, 揭示PVDF改性铝粉的氧化特征。

Al粉和Al/4FD在不同温度下($700\sim 1100^\circ\text{C}$)氧

化 5 min, 其氧化产物的 XRD 谱图如图 6 所示。图 6a 显示 Al 粉在 700~900 °C 氧化后, XRD 谱图中只有 Al 的衍射峰, 没有出现氧化铝的衍射峰, 是因为 Al 粉在低温下氧化所形成的铝氧化物为非晶态^[23]。氧化温度高于 1000 °C 后, 氧化后粉体主要由 Al 和 α -Al₂O₃ 组成。从图 6b 可以看出, Al/4FD 在 700, 800, 900 °C 下氧化后, 粉体由 Al、Al₄C₃ 和 AlF₃ 组成, 这主要是复合粉体组分 PVDF 分解以及其与 Al 或者 Al₂O₃ 反应生成。1000 °C 和 1100 °C 时, Al/4FD 氧化后物相主要有 α -Al₂O₃、Al 和 AlN, 产物中没有检测到 AlF₃, 这是由于 AlF₃ 高温下易升华, 而且温度越高 AlF₃ 升华速率越快, 当达到一定温度后, 所产生的 AlF₃ 直接升华成气态逸出^[24]。

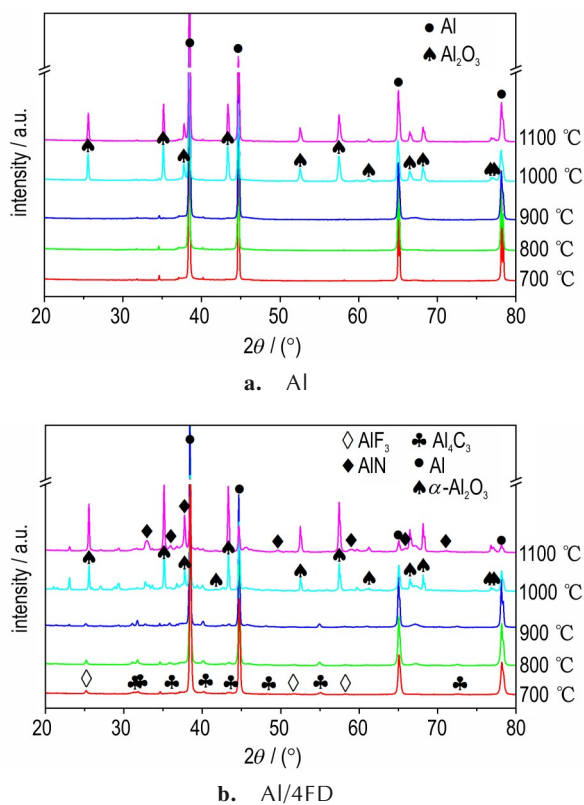


图 6 Al 粉及 Al/4FD 不同温度下氧化 5 min 后产物的 XRD 谱图
Fig.6 XRD patterns of Al and Al/4FD powders oxidized for 5 min at different temperatures

图 7 为 Al 与 Al/4FD 在不同温度下快速升温氧化 5 min 后, 氧化产物的微观形貌。对于 Al 粉, 在 700~900 °C, 氧化产物的微观形貌类似, 表面比较光滑, 部分大尺寸颗粒表面出现“凹坑”(见图 7a, c, e), 推测是由于在这个温度区间铝颗粒处于熔融状态, 体积膨胀, 而熔融铝球表层因氧化形成相对完整的 Al₂O₃ 硬壳,

当试验结束, 样品因急速冷却导致内部液态铝快速凝固收缩, 外层 Al₂O₃ 壳碎裂, 形成上述“凹坑”形貌。在 1000 °C, 氧化产物颗粒表层为粗糙的氧化壳, 且基本保持球形, 在氧化壳上有较粗的裂缝, 这应该是内部 Al 液体积膨胀导致外层氧化壳开裂, 铝液外溢氧化所形成的形貌(见图 7g)。在 1100 °C, Al 粉氧化后同样

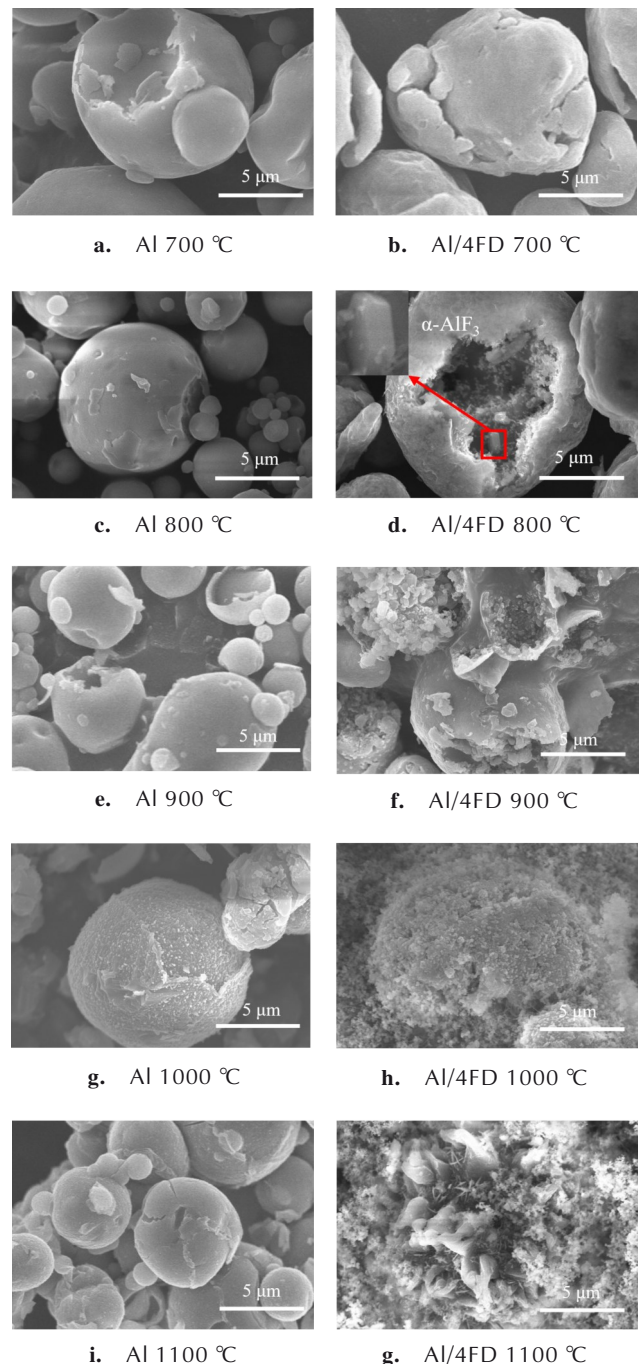


图 7 Al 及 Al/4FD 在快速升温炉中不同温度下氧化 5 min 的微观形貌

Fig.7 SEM images of Al and Al/4FD powders oxidized for 5 min at different temperatures

保持球形, 氧化壳层出现裂痕, 相对 1000 °C 颗粒表面更光滑, 如图 7i 所示。

对于 Al/4FD, 粉体氧化产物的形貌与 Al 粉氧化产物有明显差异。在 700 °C 时, 氧化产物与原粉相比无明显变化, 但 800~900 °C, Al/4FD 氧化产物中粉体颗粒的类球形形貌已经破坏, 大多数颗粒表层氧化壳破损、内部由大量疏松状超细颗粒组成, 其中有少量规则立方体颗粒(图 7d), 该立方体小方块为 α -AlF₃, 图 6b 的 XRD 中也检测到了 AlF₃ 衍射峰, 这与 Kostoglou^[25] 在碳泡沫氟化铝纳米复合材料的合成中发现的立方体小方块为 α -AlF₃ 这个结论一致。在 1000 °C 氧化后, 颗粒的原始形貌已严重破坏, 氧化产物的表层呈现较密集的小孔状结构, 且表面有很多絮状物(如图 7h)。当温度进一步升高到 1100 °C, Al/4FD 的氧化产物除了表面有大量的絮状物(图 7j), 还有较多尺寸较大的氧化物颗粒, 显示出了良好的氧化活性。

图 8 为 Al 和 Al/4FD 在不同温度(700~1100 °C) 氧化 5 min 后产物中的残余活性铝含量。总体趋势上, 两种样品的活性铝含量都是随氧化温度升高而降低; 且 Al/4FD 在相同温度下活性铝含量明显低于铝粉的, 如 1100 °C 时 Al/4FD 的活性铝只有 9.8%, 远低于 Al 的 62.3%, 由此可见引入 PVDF 大幅提高了 Al 基体的氧化反应活性。

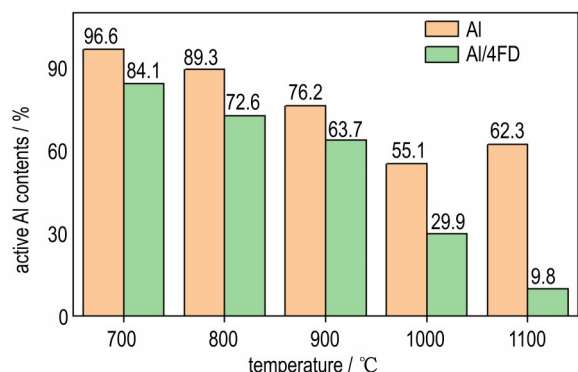


图 8 Al 及 Al/4FD 在快速升温炉中不同温度下氧化 5 min 后的活性铝含量

Fig.8 Active Al contents of Al and Al/4FD powders oxidized for 5 min at different temperatures

但值得注意的是, Al 粉在 1100 °C 氧化产物中活性铝含量(62.3%)反而高于 1000 °C 时的活性铝含量(55.1%)。推测这一“异常”现象是由于更高温度(1100 °C)下, Al 粉的颗粒表面更快速地形成了完整致密的 α -Al₂O₃ 层, 而 α -Al₂O₃ 已被证实可以阻挡 Al 颗粒的进一步氧化^[23]。

2.3.2 1000 °C 及 1100 °C 下的氧化过程

上节中推测不同温度 α -Al₂O₃ 的形成速率不同, 并且 α -Al₂O₃ 层对 Al 及 Al/4FD 粉体的氧化行为起关键作用, 为证实这一推测, 将 Al 粉和 Al/4FD 分别在 1000 °C、1100 °C 氧化不同时间(30 s、60 s、90 s、120 s), 进一步揭示弥散嵌合引入 PVDF 后 Al/4FD 粉体的氧化机制。

Al 粉和 Al/4FD 在 1000 °C、1100 °C 氧化 30~120 s 后产物的 XRD 衍射谱图如图 9 所示。

对于 Al 粉, 在 1000 °C 氧化 30~90 s, 产物 XRD 谱图只有 Al 的衍射峰, 氧化 120 s 后才能检测到少量 α -Al₂O₃, 如图 9a 所示。而 1100 °C 下氧化 60 s 产物中即可观察到明显的 α -Al₂O₃ 衍射峰, 如图 9c 所示。可见, 温度对 α -Al₂O₃ 的形成起关键作用, 温度越高, α -Al₂O₃ 的形成速度越快。

对于 Al/4FD, 在更短时间内形成 α -Al₂O₃, 在 1000 °C 氧化 60 s 时, 已经出现了一定量的 α -Al₂O₃, 且含量随着氧化时间的增加而增加, 如图 9b 所示。在 1100 °C 氧化 30 s 时, 粉体中出现了一定量的碳化铝归因于 PVDF 的分解产物碳与铝基体发生反应, 并且能观察到有一定量的 AlN 及未知氧化物谱峰, 而 Al 粉在此条件下未观察到明显的氧化产物。随着时间的延长, α -Al₂O₃ 和 AlN 谱峰显著增加而 Al 谱峰明显降低显示出 Al/4FD 发生了快速的氧化反应(图 9d)。

图 10 是 Al 粉和 Al/4FD 分别在 1000 °C、1100 °C 氧化 30~120 s 产物的微观形貌。

当氧化温度为 1000 °C 时, Al 粉在 30~120 s 内, 保持较为完整的球形。而 Al/4FD 氧化 60 s 后, 粉体类球形形貌被破坏, 颗粒表面出现絮状物质, 且能观察到许多小孔。

氧化温度升高至 1100 °C 时, Al 粉氧化 30 s 后仍为较完整的球形, 但 60~120 s 之间的氧化产物中少量壳体出现小洞, 这是由于铝颗粒中熔融的液态铝膨胀冲破表面铝壳层形成的。而 Al/4FD 在 30~120 s 内氧化产物主要由絮状物和小孔组成。

Al 粉和 Al/4FD 在 1000 °C、1100 °C 下氧化 30~1200 s 后的残余活性铝含量转化为样品氧化增重率, 如图 11 所示。其计算步骤为:

Al 粉的活性铝含量换算成氧化增重率的步骤为: 假设 Al 粉样品质量为 y_1 克, 其中已经反应的 Al 粉质量为 x_1 克, Al 粉活性铝含量为 ω_1 , 那么反应之后的 Al 全部转化为 Al₂O₃, 其质量为 $1.89x_1$ 克, 未反应的铝为

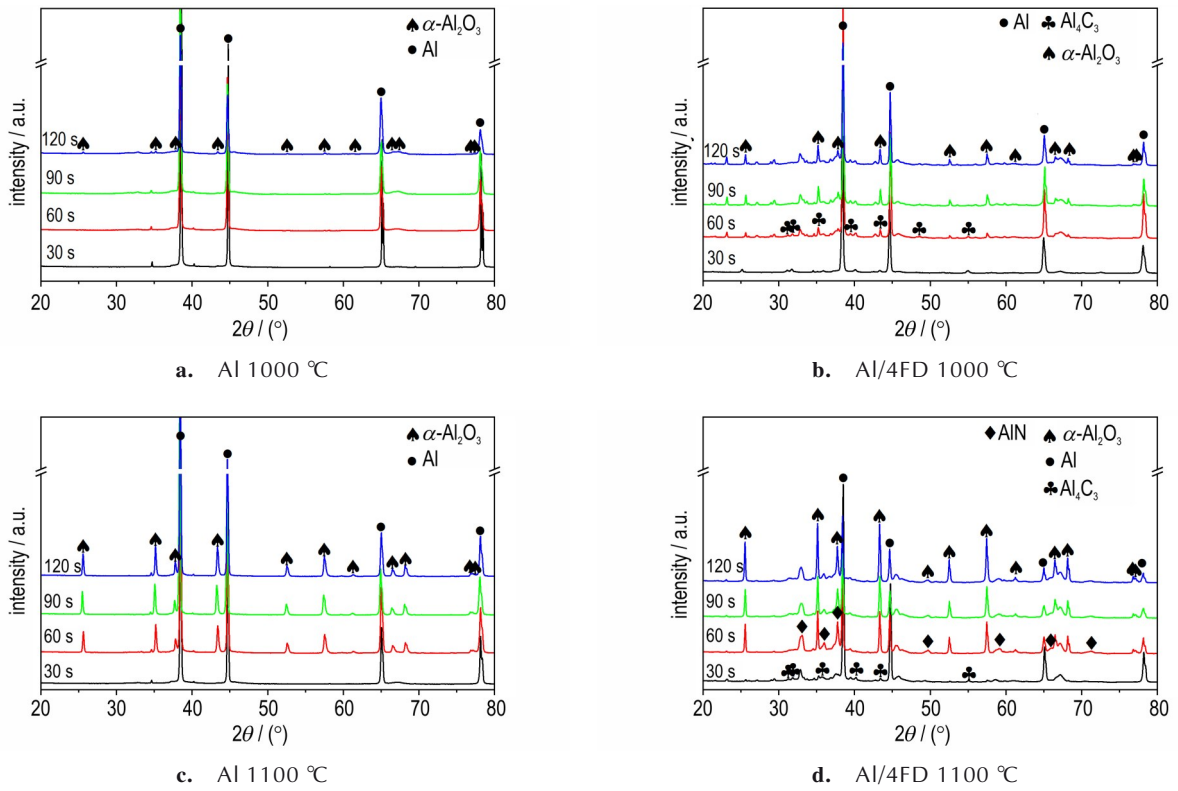


图9 Al粉及Al/4FD在1000 °C、1100 °C下氧化不同时间后产物的XRD谱图

Fig.9 XRD patterns of Al and Al/4FD powders oxidized for different time at 1000 °C and 1100 °C

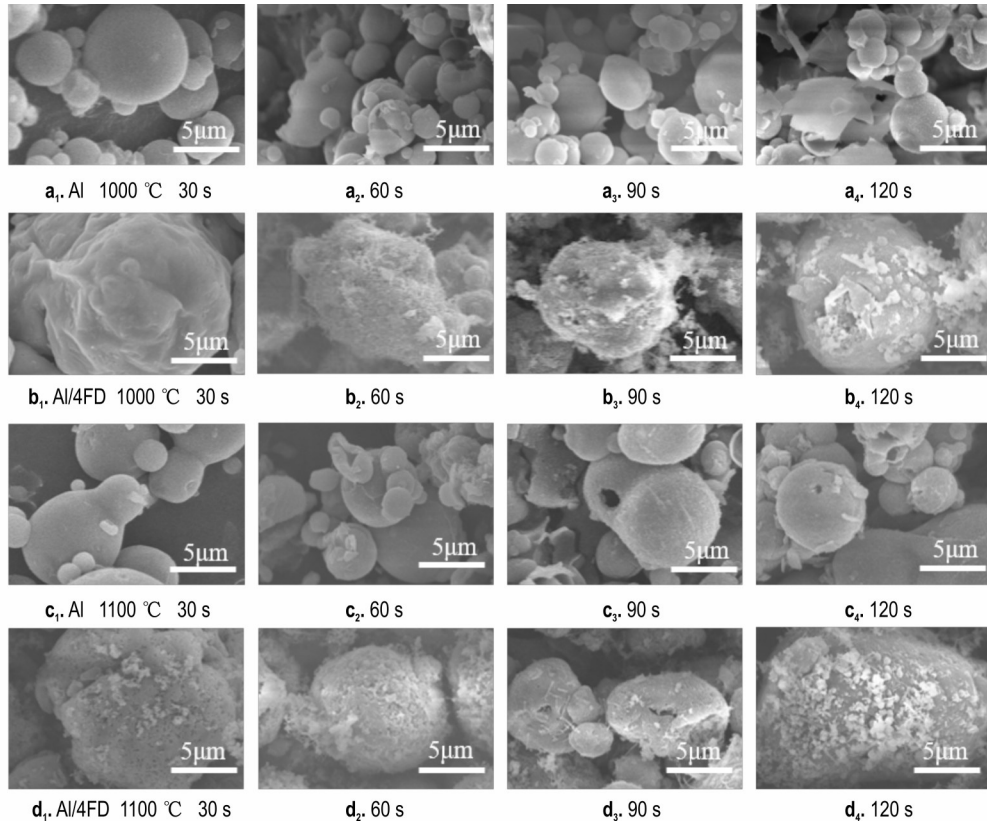


图10 Al及Al/4FD在快速升温炉中1000 °C、1100 °C下氧化不同时间的微观形貌

Fig.10 SEM images of Al and Al/4FD powders oxidized for different time at 1000 °C and 1100 °C

$(y_1 - x_1)$ 克, 得到方程:

$$\frac{y_1 - x_1}{0.89x_1 + y_1} = \omega_1$$

化简后得:

$$x_1 - \frac{1 - \omega_1}{1 + 0.89\omega_1} y_1$$

氧化增重率为:

$$\omega_{Al} = \frac{y_1 + 0.89x_1}{y_1}$$

化简后得:

$$\omega_{Al} = \frac{0.89}{1 + 0.89\omega_1}$$

假设PVDF氧化前后重量无变化, 其计算方法同上, Al/4FD活性铝含量为 ω_2 , 其氧化增重率为:

$$\omega_{4FD} = \frac{1.8544}{1 + 0.89\omega_2}$$

从曲线的整体变化趋势来看, Al粉和Al/4FD在快速氧化增重一定时间后趋于稳定, 即使继续延长氧化时间, 颗粒内剩余的活性铝也难以进一步快速氧化。Al/4FD的氧化增重率明显高于Al粉在相同温度及时间对应的增重率, 在1000℃下Al/4FD氧化120s时其氧化增重率达到了45.2%, 相对Al粉(19.2%)提高了26.0%; 1100℃下Al/4FD氧化120s时氧化增重率为64.6%, 相对Al粉(23.4%)提高了41.2%, 说明PVDF的加入大幅增加了Al基体的反应活性, 提高了Al的氧化完全率。另外从图11中还可以看出, 铝粉在快速升温氧化过程中, 氧化时间超过240s时已经出现“异常”现象, 即Al粉在1100℃氧化增重率反而低于1000℃的氧化增重率。

综上所述, Al粉在氧化初期, 颗粒表面先形成非晶态的氧化铝膜, 然后受温度高低的影响, 以不同速率

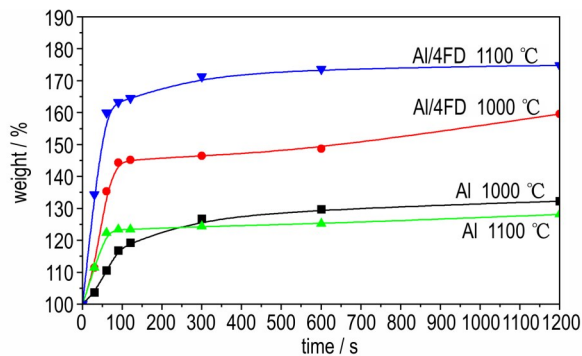


图11 Al粉与Al/4FD在1000℃、1100℃下氧化增重率随时间的变化曲线

Fig. 11 Weight-Time curves of Al and Al/4FD powders at 1000 °C and 1100 °C

转变为更为稳定的 α -Al₂O₃壳层。因致密 α -Al₂O₃壳层的阻挡保护作用, Al颗粒进一步氧化变得非常缓慢, 且一旦形成完整 α -Al₂O₃壳层, 即使延长氧化时间, Al粉颗粒中残留的活性铝也很难进一步快速氧化。相较于1000℃, 1100℃条件下 α -Al₂O₃的生长速率更快, 因而更快速地形成了致密完整的 α -Al₂O₃壳层, 这正是图10中Al粉1100℃氧化240s后的增重率反而低于1000℃增重率的原因所在。

Al/4FD的氧化反应活性明显高于Al粉。这主要源于两个方面: 第一, 在快速升温过程中, 组分中的PVDF分解且与Al及Al₂O₃反应生成AlF₃, AlF₃升华使Al/4FD颗粒在氧化过程中难以形成连续完整的Al₂O₃壳层。第二, 颗粒内部弥散分布的PVDF高温条件下快速分解生成气态物质, 从熔融态颗粒中逸出时, 在其内部形成很多微孔并贯通至表面, 同时导致颗粒表面的氧化产物呈絮状或疏松的纳米团簇体, 内部贯通的微孔道为空气进入颗粒内部提供快速通道, 从而大幅增加粉体的氧化活性, 提高粉体的氧化效率。

3 结论

本研究采用球磨嵌合的方法将3%~6% PVDF弥散分布于Al基体中, 制备出类球形的PVDF弥散改性复合铝粉, 与Al粉相比其热氧化性能得到大幅提高, 结论如下:

(1) PVDF弥散嵌合改性复合Al粉颗粒呈类球形, 粒径随PVDF含量增加而减小, PVDF均匀分布在Al基体内部。

(2) 程序升温条件下, Al/4FD在1300℃氧化增重率为76.7%, 比FLQT-4 Al粉提高35.8%。

(3) Al/4FD在700℃、800℃、900℃下的氧化产物由Al、Al₄C₃和AlF₃组成, 由于AlF₃高温升华, 超过1000℃氧化产物中没有检测到AlF₃。

(4) 由于PVDF分解并与Al和Al₂O₃反应, Al/4FD在800~900℃氧化后, 颗粒的类球形形貌已明显破坏, 大多数颗粒出现表层氧化壳破损、氧化壳内部有大量疏松状超细颗粒。1000~1100℃, Al/4FD氧化产物颗粒出现密集的小孔和絮状物。

(5) 相对1000℃, Al粉在1100℃下能够更快速生成致密完整的 α -Al₂O₃, 从而阻碍空气与颗粒内部活性Al的接触反应, 导致其氧化增重反而低于1000℃时的增重。

(6)Al/4FD在1000、1100 °C都形成了大量 α -Al₂O₃, 但并没有明显阻碍Al粉的进一步氧化,在氧化120 s时,增重率分别达到45.2%、64.6%,比Al粉分别提高26.0%、41.2%,其原因在于颗粒内部弥散分布的PVDF使表面难以形成致密、完整的 α -Al₂O₃壳层。

参考文献:

- [1] YING H, RISHAL G A, YANG V, et al. Effect of particle size on combustion of aluminum particle dust in air[J]. *Combustion and Flame*, 2009, 156(1): 5-13.
- [2] 夏强,李疏芬,王桂兰,等.超细铝粉在AP/HTPB推进剂中的燃烧研究[J].*固体火箭技术*, 1994, 17(4): 35-42.
XIA Qiang, LI Shu-fen, WANG Gui-lan, et al. Combustion study of ultrafine aluminum powder in AP/HTPB propellant[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 1994, 17(4): 35-42.
- [3] 徐长娟. Al-Mg及Al-Mg-Li合金燃料的氧化性能研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2015.
XU Chang-juan. Study on oxidation properties of Al-Mg and Al-Mg-Li alloy fuels[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2015.
- [4] XU D, LI S, 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: 113114.1-113114.12.
- [5] FENG Y, MA L, XIA Z, et al. Ignition and combustion characteristics of single gas-atomized Al-Mg alloy particles in oxidizing gas flow[J]. *Energy*, 2020, 196: 117036.1-117036.11.
- [6] ZHU Y, LE W, ZHAO W, et al. Promising fuels for energetics: Spherical Al-Li powders with high reactivity via incorporation of Li[J]. *Fuel*, 2022, 323: 124393.1-124393.9.
- [7] SHOSHIN Y L, TRUNOV M A, ZHU X, et al. Ignition of aluminum rich AlTi mechanical alloys in air[J]. *Combustion and Flame*, 2006, 144(4): 688-697.
- [8] 李林福,蔡水洲,徐长娟,等.高活性集中放热的AlMgZr合金燃料的制备与性能[J].*含能材料*, 2016, 24(2): 137-143.
LI Lin-fu, CAI Shui-zhou, XU Chang-juan, et al. Preparation and performance of high reactive AlMgZr alloy fuels with intensive heat release[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2016, 24(2): 137-143.
- [9] ZHANG D, ZOU H, CAI S, et al. Effect of iron coating on thermal properties of aluminum-lithium alloy powder[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2017, 42(8): 953-959.
- [10] FU H, WANG S, SONG T, et al. Preparation of high-energy Al-Li alloy powders with enhanced compatibility and combustion performance by dense fluorosilane polymer composite coating[J]. *Applied Surface Science*, 2024, 673: 160788.1-160788.9.
- [11] LE W, ZHAO W, ZHU Y, et al. Stable aluminum-lithium alloy fuels for solid propellants by facile surface modifying[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 497: 154451.1-154451.10.
- [12] HE W, LYU J, TANG D, et al. Control the combustion behavior of solid propellants by using core-shell Al-based composites [J]. *Combustion and Flame*, 2020, 221: 441-452.
- [13] LIU J, ZHANG H, YAN Q, et al. Anti-sintering behavior and combustion process of aluminum nano particles coated with PTFE: A molecular dynamics study[J]. *Defence Technology*, 2023, 24: 46-57.
- [14] 朱开天,朱权,何伟,等.微波辅助Al@PVDF-OH复合燃料的制备及其燃烧性能[J].*含能材料*, 2024, 32(11): 1145-1153.
ZHU Kai-tian, ZHU Quan, HE Wei, et al. Preparation of microwave-assisted Al@PVDF-OH composite fuel and its combustion performance[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2024, 32(11): 1145-1153.
- [15] XIAO F, ZHANG H, LIU W, et al. Enhanced combustion performance of core-shell aluminum with poly(vinylidene fluoride) interfacial layer: Constructing the combination bridge of aluminum powder and poly(vinylidene fluoride), surface and coatings technology [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2022, 439: 128410.1-128410.10.
- [16] SIPPEL T R, SON S F, GROVEN L J, et al. Aluminum agglomeration reduction in a composite propellant using tailored Al/PTFE particles [J]. *Combustion and Flame*, 2014, 161(1): 311-321.
- [17] MCCOLLUM J, PANTOYA M L, IACONO S T. Activating aluminum reactivity with fluoropolymer coatings for improved energetic composite combustion[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(33): 18742-18749.
- [18] MICHELLE L P, STEVEN W D. The influence of alumina passivation on nano-Al/Teflon reactions[J]. *Thermochimica Acta*, 2009, 493(1-2): 109-110.
- [19] 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: 124962.1-124962.8.
- [20] DELISIO J B, HU X, WU T, et al. Probing the reaction mechanism of aluminum/poly(vinylidene fluoride) composites [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2016, 120(24): 5534-5542.
- [21] CROUSE C A, PIERCE C J, SPOWART J E. Synthesis and reactivity of aluminized fluorinated acrylic (AlFA) nanocomposites [J]. *Combustion and Flame*, 2012, 159(10): 3199-3207.
- [22] HU Y, TAO B, HAO D, et al. Fabrication and mechanistic study of AP/nAl/PTFE spherical encapsulated energetic materials with enhanced combustion performance[J]. *Chemical Engineering Science*, 2020, 222: 115701.1-115701.10.
- [23] TRUNOV M A, SCHOENITZ M, ZHU X, et al. Effect of polymorphic phase transformations in Al₂O₃ film on oxidation kinetics of aluminum powders [J]. *Combustion and Flame*, 2005, 140(4): 310-318.
- [24] 汪慧思,陶博文,张小平,等.铝/改性氟橡胶复合燃料的制备及应用[J].*含能材料*, 2021, 29(11): 1068-1075.
WANG Hui-si, TAO Bo-wen, ZHANG Xiao-ping, et al. Preparation and application of Al/Modified-fluororubber composite fuel[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2021, 29(11): 1068-1075.
- [25] KOSTOGLU N, GUNDUZ I E, ISIK T, et al. Novel combustion synthesis of carbon foam-aluminum fluoride nanocomposite materials[J]. *Materials & Design*, 2018, 144: 222-228.

Preparation and Properties of of PVDF/Al

ZHANG Cheng^{1,2}, YANG Wen-jin², SONG Jiang-wei², ZHANG Jun-qi²

(1. School of Materials Science and Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China; 2. Shenyang National Laboratory for Materials Science, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Science, Shenyang 110016, China)

Abstract: To address the low energy release efficiency of aluminum powder as a metallic fuel, aluminum-based composite fuels containing 3%–6% polyvinylidene fluoride (PVDF) were prepared using mechanical alloying. The powders were characterized using scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD) to analyze their microstructures and phase compositions. The active aluminum content was measured by gas volumetric analysis, and the combustion calorific values were determined using oxygen bomb calorimetry. Thermal oxidation properties were evaluated through thermogravimetric-differential scanning calorimetry (TG-DSC) and a custom-built rapid heating oxidation setup. SEM and XRD results revealed that the composite aluminum powder modified with 4% PVDF dispersion prevented the formation of a continuous Al₂O₃ shell during heating. TG-DSC analysis showed a 76.7% oxidation weight gain at 1300 °C for the composite powder, representing a 35.8% improvement over pure aluminum powder (40.9%). Rapid oxidation tests at 1100 °C demonstrated a 64.6% weight gain after 120 s for the composite powder, which is 41.2% higher than the 23.4% weight gain of pure aluminum. These findings highlight the critical role of PVDF dispersion modification in enhancing the oxidation activity and efficiency of aluminum powder.

Key words: oxidation properties; polyvinylidene fluoride (PVDF); activation of aluminum powder; oxidative weight gain

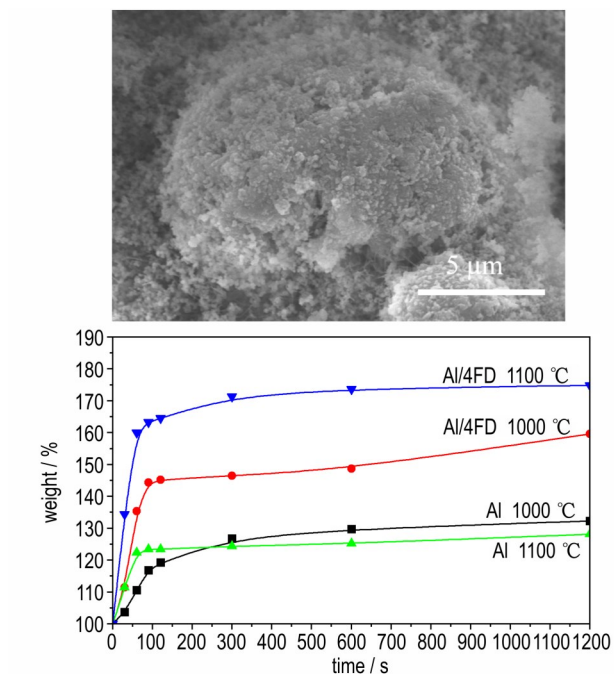
CLC number: TJ55

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2025011

(责编:高毅)

图文摘要:



The composite aluminum powder modified with 4% PVDF dispersion was prepared using the mechanical alloying method and comparatively analyzed with pure Al powder. Compared to pure Al powder, the PVDF decomposes during oxidation and reacts with the Al component. The sublimation of the resultant AlF_3 prevents the formation of a continuous and intact Al_2O_3 shell on the Al particle surface, thereby effectively enhancing the oxidation energy release activity of aluminum.