

文章编号:1006-9941(XXXX)XX-0001-10

B/AP/PVDF 复合含能微球的悬浮燃烧特性

强月¹,梁导伦¹,王军²,王珊¹,王建³,许王子¹,林日琛¹,沈德魁¹

(1. 东南大学能源与环境学院,能源热转换与控制教育部重点实验室,江苏 南京 211102; 2. 北京理工大学机电学院,北京 100081; 3. 中国工程物理研究院化工材料研究所,四川 绵阳 621999)

摘要: 硼(B)基复合含能材料的能量密度较大,广泛应用于火炸药领域。研究通过乳液和溶剂蒸发法用不同聚偏二氟乙烯(PVDF)质量含量(5%、10%、15%和20%)制备了B/高氯酸铵(AP)/PVDF复合含能微球,并采用扫描电子显微镜对其表面微观形貌进行表征,利用超声悬浮激光点火系统研究了不同PVDF含量的复合含能微球悬浮燃烧特性,通过对B/AP/PVDF复合含能微球微爆燃烧特性的在线诊断,筛选出燃烧特性最优的PVDF含量的微球。结果表明,所得微球表面近似球形,其悬浮燃烧可分为发展燃烧、稳定燃烧和衰减燃烧3个阶段,过程中都伴有“微爆”现象,PVDF含量为10%时具有最大的火焰面积和亮度,最强的 BO_2 发射光谱(11291.8 counts),最大的 BO_2 峰值面积积分(128516.8)和最高的表面燃烧温度(1243.8 °C),这些结果表明微球的PVDF含量为10%时具有最优的燃烧特性和能量释放特性。

关键词: 硼;聚偏二氟乙烯;高氯酸铵;复合含能微球;悬浮燃烧

中图分类号: TJ55; TJ 410.1

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2025065

0 引言

硼(B)作为一种高能燃料,因其高体积热值(约 $137 \text{ kJ}\cdot\text{cm}^{-3}$)和高质量热值(约 $58 \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$)^[1]而备受关注,在火炸药领域展现出巨大的应用潜力^[2]。然而,B表面在高温下易形成低熔点(718.1 K)、高沸点(2316.0 K)的三氧化二硼(B_2O_3)液态氧化膜^[3]会阻碍B的燃烧,导致能量释放不充分^[4],严重制约了B的能量释放和应用性能。因此,对B进行改性形成B基复合含能燃料^[5],去除B表面的氧化膜对于提高其能量释放具有重要意义。

氧化剂能够为B的燃烧提供更充分的氧化性氛围,而高氯酸铵(AP)^[6]因具有高氧含量、优异的点火

性能,在火炸药领域得到了广泛应用^[7]。氟聚物^[8]分解产生的含F自由基能够与 B_2O_3 氧化膜反应从而有效去除氧化膜。而聚偏二氟乙烯(PVDF)^[9]因具有高氟含量、高稳定性和成本低而备受青睐^[10]。Xu等^[11]研究了B/AP(AP:20%)复合燃料的热氧化性能和点火燃烧特性,发现将AP加入B中,对B燃烧温度的提升可达到30.53%。Zhu等^[12]在使用PVDF涂层来提高微米级B的点火和燃烧性能的实验中发现PVDF可以显著降低B粉的初始氧化温度并增加其反应热,实验条件下23% PVDF含量为最佳。相关研究表明,AP和PVDF同时与B进行复合能够进一步提高B的燃烧和能量释放^[13]。Qin等^[14]采用静电喷涂技术制备了核壳B/AP/PVDF三元复合微单元,探究了B/AP配比对自然堆积状态的B/AP/PVDF燃料的点火和燃烧特性的影响,发现B/AP/PVDF化学计量比为2:1:2时具有最佳的燃烧效果。

现有研究基本围绕B基高能复合燃料在自然堆积状态下多颗粒密集接触式的点火燃烧,对单一微球的燃烧特性以及B/AP/PVDF三元复合含能材料的研究较少。与燃料粉末相比,微球结构具有更高的反应接触面,成分分布均匀,且研究表明在乳液中制备的微球

收稿日期: 2025-04-11; 修回日期: 2025-05-14

网络出版日期: 2025-05-22

基金项目: 国家自然科学基金(52276104和51906040),中央高校基本科研业务费专项资金(2242025RCB0003),东南大学至善青年学者计划

作者简介: 强月(1999-),女,硕士在读,主要从事硼基高能复合材料的点火燃烧和能量释放特性研究。e-mail: jiangyue209@163.com
通信联系人: 梁导伦(1991-),男,副教授,主要从事新型高能燃料高效燃烧理论与技术研究。e-mail: ldl@seu.edu.cn

引用本文: 强月,梁导伦,王军,等. B/AP/PVDF复合含能微球的悬浮燃烧特性[J]. 含能材料, DOI:10.11943/CJEM2025065.

JIANG Yue, LIANG Dao-lun, WANG Jun, et al. Suspension Combustion Characteristics of B/AP/PVDF Composite Energetic Microspheres[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, DOI:10.11943/CJEM2025065.

具有大量空隙,能够进一步促进传热传质,能量密度更高。^[15]。因此研究单一微球的燃烧和能量释放特性对于火炸药领域的发展具有重要意义。

另一方面,超声悬浮能够使物体处于无接触状态^[16],并通过调节磁场强度、声波频率、静电势等达到精准控制悬浮物的位置和运动,能够在轻微扰动下将质量轻小体积的液体、气泡和固体颗粒稳定悬浮在媒质中的某点上^[17],悬浮的效果不会受声场中物体材料性质的限制,因此能够在超声波场中悬浮的物体种类十分广泛^[18]。单轴式超声悬浮器结构简单,易于控制,广泛应用于实验室研究^[19]。超声悬浮极大地改善了外界物质干扰的影响,在一定程度上能更直观、准确地观察单一微球的燃烧特征,更有助于揭示微观结构对微球能量释放的影响,更好地探究微球的燃烧和能量释放特性^[20-21]。

此外,单一微球的燃烧性能高度依赖于其组成结构、包覆方式及粒径分布等因素,因此,深入研究B/AP/PVDF复合含能微球中成分组成对燃烧行为的影响具有重要意义。作为含氟粘结剂,PVDF不仅能够有效增强各组元间的接触界面,还会分解产生HF气体,消除B颗粒表面的氧化膜,显著促进能量释放。然而,PVDF含量过高将导致体系能量密度下降,而含量不足则难以充分去除氧化膜,影响反应活性。因此,优化PVDF含量对于提升B/AP/PVDF复合含能微球的总体能量释放效率具有关键作用。

B/AP/PVDF微球的燃烧性能可以通过燃烧火焰、 BO_2 发射光谱强度和燃烧温度高低进行表征。为此,本研究采用超声悬浮激光点火系统对单一B/AP/PVDF复合含能微球的燃烧和能量释放进行探究,通过高速相机、光纤光谱仪与双色测温仪同步记录燃烧过程中的火焰形貌、发射光谱和燃烧温度。针对4种不同PVDF含量(5%、10%、15%和20%)的微球,系统开展点火燃烧实验,通过对微球微爆燃烧特性及其随PVDF含量变化的规律,筛选出燃烧特性最优的PVDF含量的微球,为该类B基复合含能材料的制备与应用提供了借鉴。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器装置

实验材料:微米级B粉(纯度为98%的无定型B粉,体积平均粒径为 $5\text{ }\mu\text{m}$)由中国河北保定鹏达新材料科技有限公司提供,AP(分析级,体积平均粒径为

$100\text{ }\mu\text{m}$)由中国工程物理研究院化工材料研究所提,PVDF(分子量为 $5.34\times 10^5\text{ Dal}$,浓度为5%(乙酸乙酯为溶剂))由上海麦克林生化科技有限公司提供,乙酸乙酯(纯度99%)购自阿拉丁公司,聚乙烯醇(PVA-1788,平均聚合度1700,水解度88%)由中国石化四川维尼纶厂(中国重庆)提供。

仪器:场发射扫描电子显微镜(ZIESS Sigma HD S360),能量色散X射线谱(牛津Oxford xplore30),超声悬浮器(11-0130911-101)由德国Tec5 AG公司生产, CO_2 激光器(YHDZ-400W)由南京御虹激光设备有限公司生产。高速相机(AG C-VIT),由瑞士AOS公司生产,高速相机镜头(Nikon C-VIT),50 mm变焦透镜,由日本生产,光纤光谱仪(AvaSpec-ULS2048CL-EVO-RS-UA)由荷兰Avantes公司生产,双色测温仪(STRONG-SR-7032)由常州思捷光电生产。

装置:使用超声悬浮激光点火系统进行B基含能微球的点火实验。实验装置主要包括超声悬浮模块、点火模块、测量模块和控制模块^[21]。超声悬浮模块主要包括超声悬浮器及其控制器,用于悬浮单个B基燃料微球。点火模块主要包括 CO_2 激光发生器、激光出射管,可实现微球的点火。测量模块包括高速相机、光纤光谱仪和双色测温仪,用于记录燃烧火焰形貌、燃烧发射光谱和燃烧温度。控制模块主要包括电脑、同步触发装置,用于控制实验参数和实现不同模块之间的协作。其中光纤光谱仪通过同步触发装置与激光器连接,实现激光触发的同时光纤光谱仪同步开始记录光谱数据。

1.2 样品制备

采用乳液和溶剂蒸发法^[22]制备B/AP/PVDF复合含能微球。以PVDF含量为5%的微球制备为例进行详细说明。首先按照相应的配比(B:20%,AP:75%,PVDF:5%)将B粉和AP粉末分散在30 mL的纯乙酸乙酯中,然后向悬浮液中加入1 g的PVDF溶液,并在磁力搅拌下混合1 h,以形成稳定的油相。随后,将油相倒入120 mL含有0.2% PVA的水-异丙醇溶液中,以 $300\sim 900\text{ rad}\cdot\text{min}^{-1}$ 的搅拌速度获得稳定的水包油乳液。然后,在进一步的搅拌和蒸发溶剂的作用下初步形成不同PVDF含量为5%的B基含能微球。最后,用乙酸乙酯洗涤固体产品,并在 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥24 h,得到最终的B基含能微球。

不同PVDF含量的微球的制备通过改变配方中的B、AP和PVDF含量实现。实验使用的4种微球的PVDF质量含量分别为5%、10%、15%和20%(对应编

号为 B/AP/PVDF-5%、B/AP/PVDF-10%、B/AP/PVDF-15% 和 B/AP/PVDF-20%), B 和 AP 的相对配比始终保持为 4:15。此外,通过控制搅拌机的转速来控制微球的粒度约为 600 μm ,并确保实验微球粒度的均匀性。

1.3 表征与性能测试

通过场发射扫描电子显微镜对微球的形貌进行观察,测试条件:3 kV 加速电压,30 μm 光阑,信号模式:二次电子。采用能量色散 X 射线谱(EDS mapping)测试对样品的元素进行分析,测试条件:15 kV 加速电压,60 μm 光阑。采用高速相机记录微球燃烧火焰形态,测试条件:分辨率为 1600×1200 像素,帧率为 200 fps,曝光时间为 500 μs 。采用光纤光谱仪记录微球燃烧的中间产物发射光谱,并分析对比不同样品的发射光谱强度差异性,测试条件:积分时间为 1 ms,采样间隔时间为 1.35 ms。采用双色测温仪对微球燃烧的温度进行检测记录,测试条件:温度测量范围为 700~3200 $^{\circ}\text{C}$,采样间隔 1 ms,分辨率为 0.1 $^{\circ}\text{C}$ 。所有测量设备通过超声悬浮器玻璃罩上的圆形窗口对准燃料颗粒,以接收颗粒点火和燃烧过程中发出的各种信号。

1.4 点火实验

搭建超声悬浮激光点火实验台,实验装置原理图如图 1 所示。接通超声悬浮器电源,通过超声悬浮器顶部的调节旋钮调节声波驻点。并调节超声悬浮器的方位,使 CO_2 激光器的出射口对准驻点。然后将单一微球稳定悬浮在超声悬浮器的驻点位置。开启高速摄影仪、光纤光谱仪和双色测温仪,并按下 CO_2 激光器的发射按钮,实现微球的点火和相关信号的

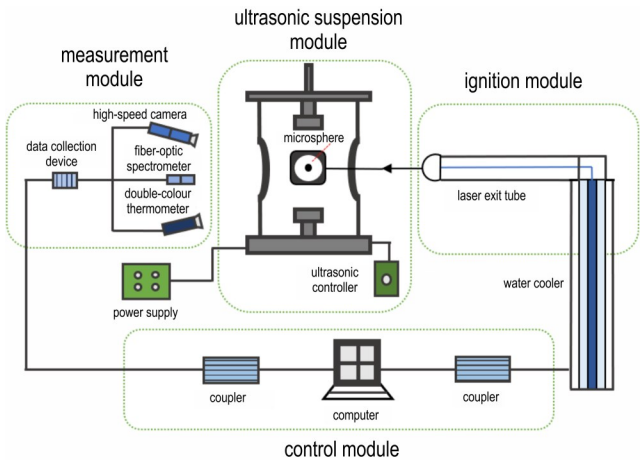


图 1 超声悬浮激光点火系统
Fig.1 Schematic of the ultrasonic suspension laser ignition system

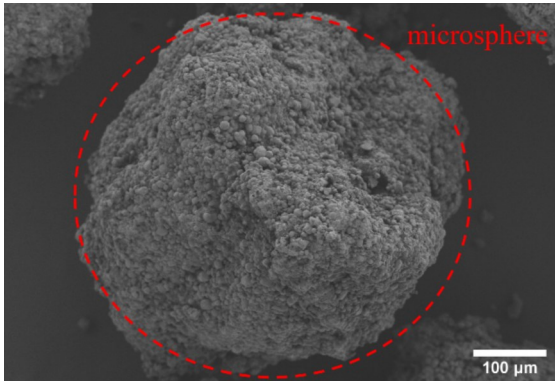
测量。为确保实验数据的重复性和可靠性,对每种工况进行了不少于 3 组的重复实验,并取平均值进行分析。

2 结果与讨论

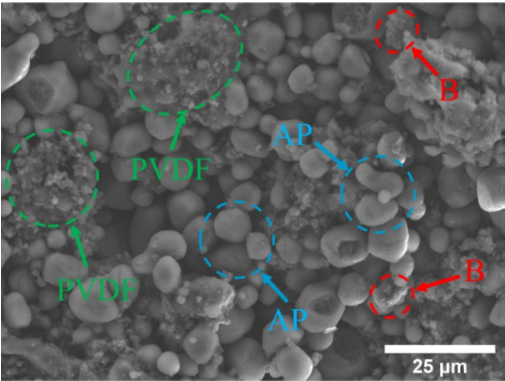
2.1 微球形貌

对微球进行 SEM 形貌结构表征,结果如图 2 所示。由于 4 种微球的 SEM 结果具有相似性,因此仅以 B/AP/PVDF-15% 微球的结果进行分析说明。由图 2a 可以看出微球近似圆球形,物质分布较为均匀,由图 2b 可以观察到微球表面存在不同形状结构的物质。但微球并非完全规则的球形结构,分析认为该现象是由于样品中添加了 AP,为解决 AP 易溶于水的问题,材料制备时在水相中加入异丙醇以降低 AP 的溶解性。但异丙醇的引入使得油相中的乙酸乙酯能够和水相中的异丙醇发生互溶,使得乳滴的水油界面不稳定,从而影响了微球的球形度

进一步对微球进行 EDS 表征,结果如图 3 所示。图 3 中 Cl 代表 AP, F 代表 PVDF。结合 EDS 结果对



a. 150×



b. 1000×

图 2 B/AP/PVDF-15% 微球的 SEM 图
Fig.2 SEM images of B/AP/PVDF-15% microspheres

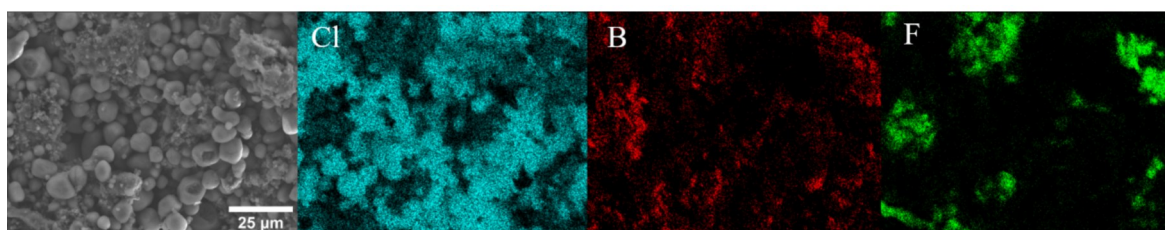


图3 B/AP/PVDF-15%微球的EDS图

Fig.3 EDS of B/AP/PVDF-15% microspheres

图2b中的形态结构进行分析,得到B颗粒为无定型的团聚状结构^[23];AP为椭球型,表面较为光滑平整,颗粒较大;PVDF为不规则的结构,与B和AP紧密连接,这种结构能有效促进传热和传质,提高微球的能量释放^[22]。

2.2 燃烧火焰特征

利用高速相机对4种微球的燃烧火焰进行记录,结果如图4所示。由图4看出,4种微球的燃烧具有相似性,均可划分为发展燃烧、稳定燃烧和衰减燃烧3个阶段,且整个燃烧伴有“微爆”现象^[24]。火焰可化分为微球主体和“微爆”产生的细小B颗粒两部分。以B/AP/PVDF-5%微球为例,对微球燃烧的3个阶段的具体特征进行描述,具体结果如下:

发展燃烧阶段,如图4a的6~36 ms所示,主要发生AP和PVDF的分解,以及B表面 B_2O_3 氧化膜的去除,微球表面燃烧占主导。该阶段火焰面积较小,中心呈白色,外围呈橙红色,燃烧集中在微球表面,“微爆”产生少量细小B颗粒。此外,燃烧呈“包裹式”由局部微球表面逐渐扩展至整个微球表面,最终火焰包裹住整个微球。

稳定燃烧阶段,如图4a的65~93 ms所示,主要发生B的氧化反应,以气相反应为主。该阶段火焰面积和亮度迅速增加,核心白炽区面积达到最大值,并观察到 BO_2 绿色特征火焰,且周围伴随有黄色亮光区,并观察到大量白色烟雾^[25],如图4a中的蓝色图标所示(图4b~d中相同现象以相同方式进行标注)。这是因

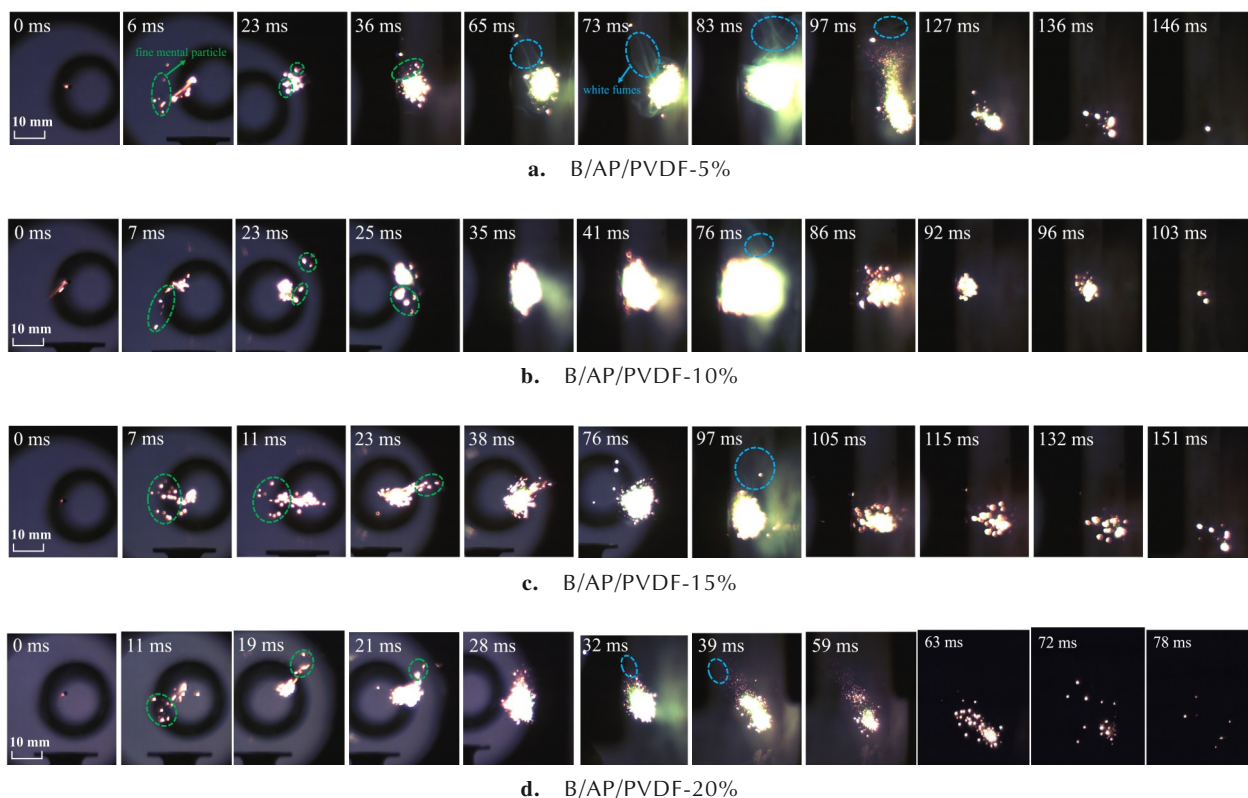


图4 不同PVDF含量的B/AP/PVDF微球的燃烧火焰图

Fig.4 Combustion flame images of B/AP/PVDF microspheres with different PVDF contents

为反应过程产生的 BO_2 作为一种活性气相中间体,在高温条件下会快速转化为气态 B_2O_3 ,当气态 B_2O_3 冷却或冷凝时,会伴随黄色亮光的释放并产生白色烟雾,如图 4a 中的绿色图标所示(图 4b~d 中相同现象以相同方式进行了标注)。进一步对比发现,4 种微球在稳定燃烧阶段的“微爆”现象均显著增强,产生大量细小 B 颗粒。该现象是由于高温下 AP 和 PVDF 迅速分解,产生大量气相产物,加剧微球内部压力波动和表面气流扰动,进而促进大量细小 B 颗粒向气相中分散。“微爆”过程增加了 B 氧化反应的活性面积,使氧化性气体更容易与 B 接触,提高了 B 的氧化反应和能量释放,因此气相反应也显著增强。其中 B/AP/PVDF-5%、B/AP/PVDF-10%、B/AP/PVDF-15% 3 种微球在稳定燃烧阶段细小未观察到细小 B 颗粒,是因为 3 种微球极剧烈的气相反应使火焰面积和火焰亮度都迅速增加,在一定程度上掩盖了细小 B 颗粒。

衰减燃烧阶段,如图 4a 的 127~146 ms 所示。该阶段气相反应减弱,亮绿色火焰消失,转变为橙红色,火焰面积减小,燃烧快速衰减直至熄灭。不同于发展燃烧阶段,衰减燃烧阶段细小 B 颗粒在更加分散的空间燃烧,火焰将残余颗粒完全包裹。

图 5 进一步展示了微球燃烧 3 个阶段中典型的特征。由于 B/AP/PVDF-20% 微球稳定燃烧阶段的“微爆”现象没有被火焰遮挡,火焰特征更加直观清楚,因此,以 B/AP/PVDF-20% 微球为例。图 5a 为 B/AP/PVDF-20% 微球第 15 ms 时的放大图,可以发现局部火焰与微球表面形具有清晰的分界线,“包裹式”发展燃烧现象明显。图 5b 为 B/AP/PVDF-20% 微球第 32 ms 时的火焰放大图,观察到稳定燃烧阶段明亮的绿色火焰和“微爆”燃烧产生大量细小 B 颗粒,燃烧强度高。图 5c 为 B/AP/PVDF-20% 微球第 63 ms 时刻火焰放大图,可以观察到火焰包裹住整个残余颗粒。

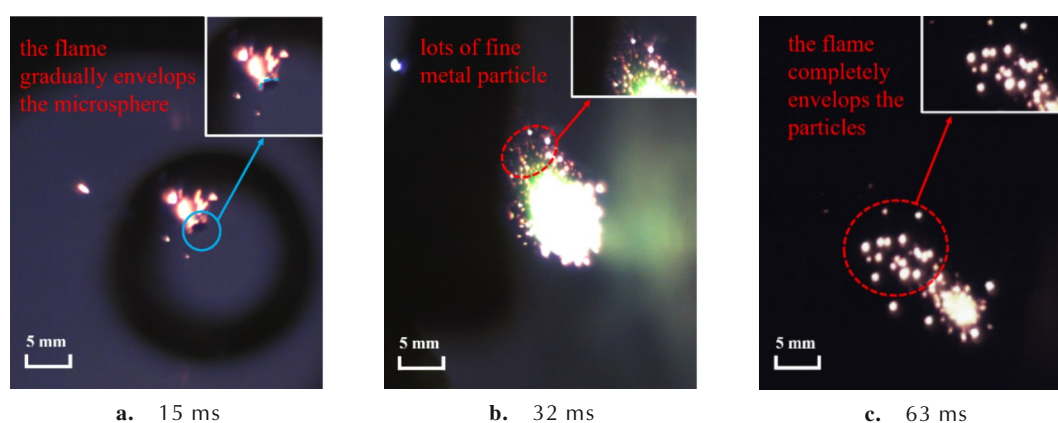


图 5 B/AP/PVDF-20% 微球不同阶段火焰特征图

Fig.5 Flame characteristic maps of B/AP/PVDF-20% microspheres at different stages

对比观察图 3 中 4 种微球稳定燃烧阶段最强时刻火焰发现,B/AP/PVDF-10% 微球的 76 ms 火焰面积最大,火焰亮度最高,说明燃烧强度最高。B/AP/PVDF-5% 微球的 83 ms 火焰面积比 B/AP/PVDF-15% 微球的 97 ms 火焰面积更大,火焰亮度也更高。因此,B/AP/PVDF-10% 微球具有较优的燃烧火焰强度。

2.3 光谱特征

利用光纤光谱仪记录燃烧过程的发射光谱信号。由于 BO_2 的峰为多峰结构,547.8 nm 处的特征峰是 BO_2 最主要的特征峰,对应 B 的氧化反应速率^[26],因此,选取 4 种微球在 547.8 nm 波长处出现最强光谱时刻,绘制全波长光谱,如图 6a 所示。结果显示, BO_2 的峰为多峰结构,B/AP/PVDF-10% 微球在 547.8 nm 处

的峰值最大,为 11291.8 counts。此外,750 nm 处出现较宽的热辐射峰,然而较宽的热辐射峰在一定程度上会带动 BO_2 峰值的升高。为定量比较不同 PVDF 含量微球中 B 的氧化反应速率并排除热辐射峰的影响,将 750 nm 处的热辐射峰作为基底去除,对 4 种微球 BO_2 对应的峰值面积进行积分统计,结果如图 6b 所示(柱状图中的误差限对应于重复实验的标准差)。由图 6b 可以看出 PVDF 含量对 B 的氧化反应具有显著影响。 BO_2 峰值面积随 PVDF 含量增加呈先增后减趋势,在 B/AP/PVDF-10% 微球处达到最大值,为 12851.6。分析认为当 PVDF 含量为 5%~10% 时,随着 PVDF 含量的增加,分解产生的 HF 气体增加,B 表面氧化膜快速去除,进而加速 B 的氧化反应,并在

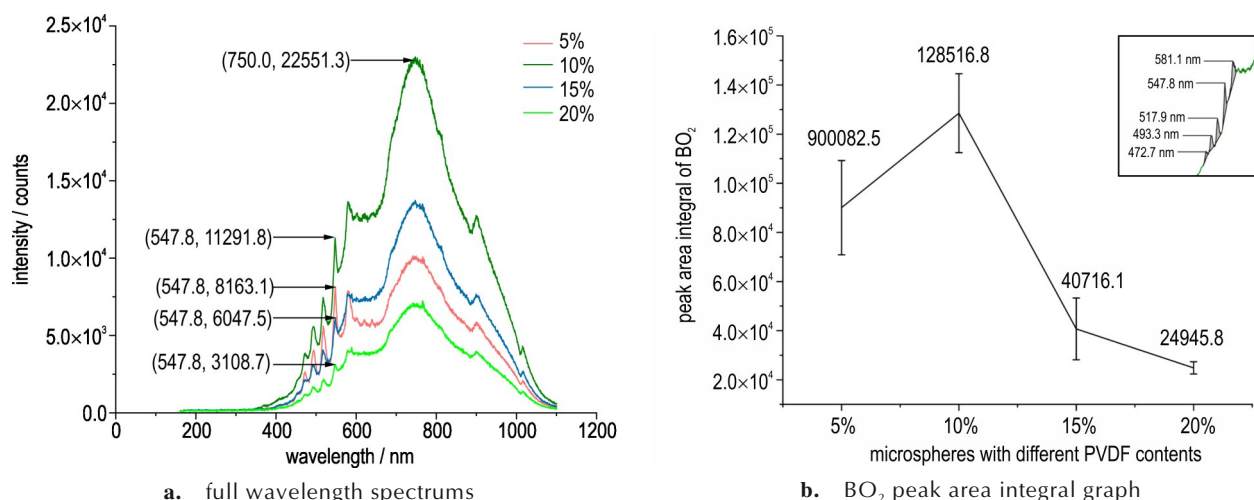


图6 不同PVDF含量微球的全波长光谱图和BO₂峰值面积积分图

Fig.6 Full-wavelength spectrums (a) and peak area integration values of BO₂ for microspheres with different PVDF contents

B/AP/PVDF-10%微球处的氧化反应最强。当PVDF含量在15%及以上时,随着PVDF含量增加,生成的C_xH_y浓度进一步增大,C_xH_y也会和O₂反应,因此需要消耗更多的O₂,但此时AP减少,供给的O₂也对应减少,造成O₂浓度不足,B的氧化反应速率降低,BO₂的生成量逐渐减少,对应峰值强度降低。

B的氧化反应强度直观表现为微球的火焰强度,因此547.8 nm处BO₂的发射光谱强度与图4中4种微球各自稳定阶段燃烧最强时刻(图4a的83 ms、4b的76 ms、4c的97 ms和4d的32 ms)燃烧火焰强度规律相吻合。综上,B/AP/PVDF-10%微球具有最大的BO₂发射光谱强度,对应B的氧化反应最强。

从图6a还可以看出,B/AP/PVDF-10%微球在750 nm处的峰值最大,B/AP/PVDF-5%微球对应峰值小于B/AP/PVDF-15%微球对应峰值。在本实验中750 nm处的热辐射峰主要表征微球表面的气固两相反应的剧烈程度,包括PVDF的分解和氧化反应、B与B₂O₃的氧化反应以及B₂O₃与HF的置换反应等。由图3a-b的火焰图像可知,当PVDF含量从5%增大至10%时,微球的整体燃烧强度增加,且PVDF含量增加又会产生更多的C_xH_y和HF,从而使微球的气固两相反应增强。当PVDF含量进一步增加到15%及以上时,尽管分解产物继续增加,但由于B和AP分解产生的O₂减少,微球整体燃烧反应和气固两相反应强度均逐渐减弱。

进一步对比发现,B/AP/PVDF-5%微球在547.8 nm处BO₂的峰值大于B/AP/PVDF-15%微球对应峰值,而B/AP/PVDF-5%微球在750 nm处的峰值小于

B/AP/PVDF-15%微球对应峰值。说明当PVDF含量为5%时,B与O₂的氧化反应强度更强,产生的BO₂更多,PVDF含量为15%时,微球表面气固两相反应强度更强,对应热辐射峰更高

本研究中B/AP/PVDF-10%微球具有最大的BO₂发射光谱强度和最大的热辐射峰强度,对应B的氧化反应和气固两相反应最强。

2.4 燃烧温度

利用双色测温仪记录4种微球的燃烧温度,结果如图7所示(柱状图中的误差限对应于重复实验的标准差)。由图7可以看出,当PVDF含量从5%增大至10%时微球表面最高温度增加,PVDF含量增大至15%及以上时微球表面最高温度开始降低,且所测温度都低于B的气相反应温度,最高仅能达到1243.8 °C。这是由于实验所测温度是微球燃烧的表面的固相反应区域温度,但作为主要放热源的B的氧化反应为气相反应,高温主要集中在气相反应区域,因此在微球与气相反应区之间会形成温度差,导致微球表面的最高温度低于B的气相反应温度。可见,BAP/PVDF-10%微球具有最高表面燃烧温度。

综合以上分析可知,在本研究范围内B/AP/PVDF-10%微球具有最大的火焰强度、最大的BO₂发射光谱(11291.8 counts)和积分面积(128516.8)以及最大的表面最高温度(1243.8 °C),其整体反应强度最大,燃烧性能最好。

2.5 B/AP/PVDF微球反应机理

基于上述对4种B/AP/PVDF微球燃烧火焰特征、光谱特征和燃烧温度特性的讨论,对微球的反应机

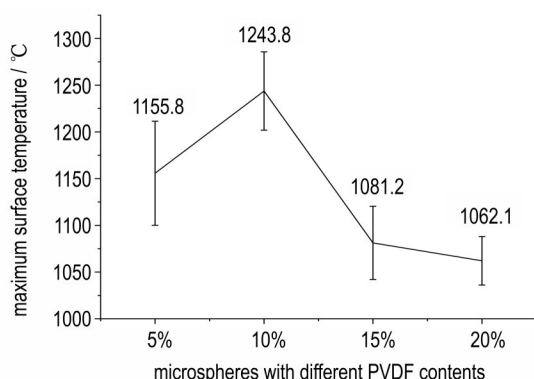


图7 不同PVDF含量微球的表面最高温度图

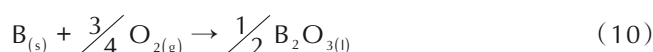
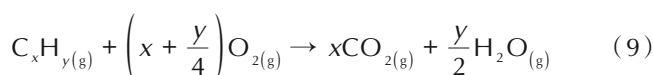
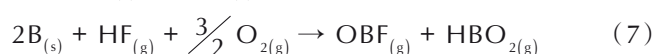
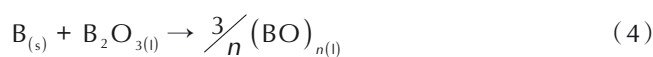
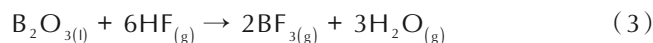
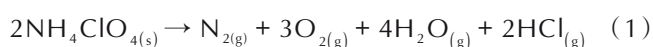
Fig. 7 Maximum surface temperature of microspheres with different PVDF contents

理进行分析,具体如下:

发展燃烧阶段主要发生氧化剂AP和PVDF的分解和B颗粒外层 B_2O_3 氧化膜的液化以及蒸发去除^[22]。AP分解产生 N_2 、 O_2 、 HO_2 和HCl气体^[27],PVDF分解产生HF和 C_xH_y 等^[28],如反应式(1)~(2)。此时B表面的 B_2O_3 开始熔化,形成液态 B_2O_3 包覆在B颗粒表面,大量气体向外扩散,使B颗粒从微球上脱落并向外飞溅。随着反应温度的升高,液态 B_2O_3 与HF反应生成 BF_3 等,有效去除氧化膜,如反应式(3)。此外,液态 B_2O_3 还会与B反应生成中间产物 $(BO)_n$ 聚合物, $(BO)_n$ 聚合物与表面的HF反应生成FBOH,如反应式(4)~(5),进一步促进液态 B_2O_3 的去除。整个反应伴随大量的热释放,内部B暴露在氧化性气氛中。该阶段热量不断积累,温度不断上升,燃烧逐渐增强。对应图4中可以观察到飞溅的细小B颗粒,火焰面积逐渐增大,微爆现象逐渐明显。

稳定燃烧阶段大量的B颗粒从微球脱落,并产生绿色火焰。大量的 O_2 和HF供给内部B的燃烧,产生 BO_2 和 HBO_2 等物质,如应式(6)~(7)。此外, $(BO)_n$ 聚合物也会与充足的 O_2 生成大量的 BO_2 ,如反应式(8)。该阶段燃烧处于富氧氛围,充足的氧气还会与PVDF分解产生的 C_xH_y 反应,如反应式(9)。该阶段大量气体在微球内外进行双向扩散导致微爆炸现象剧烈突出,温度达到最大值。

衰减燃烧阶段燃料和氧化性气体的大量消耗,使燃烧热释放大幅降低,燃烧温度降低,燃烧衰减。温度的降低导致液态 B_2O_3 氧化膜的生成速度大于消除速度,如反应式(10)使得 B_2O_3 氧化层再次覆盖在B表面,阻碍燃烧,最终不能维持自持燃烧,火焰熄灭。



3 结论

利用超声悬浮激光点火系统研究了4种不同PVDF含量的B/AP/PVDF含能微球的燃烧特性和能量释放特性,获得主要结论如下:

(1)燃烧分为发展燃烧、稳定燃烧和衰减燃烧3个阶段,整个燃烧过程伴随“微爆”现象,发展燃烧阶段火焰呈“包裹”式在微球表面由外向内扩展。稳定燃烧阶段可观察到 BO_2 的绿色特征火焰,观察到 B_2O_3 冷凝的白色烟雾,该阶段以气相反应为主。衰减燃烧阶段燃烧强度大幅降低。微球表面最高温度为1243.8 °C,与B氧化反应的气相区域之间存在一定温度差。

(2)随着PVDF含量的增加,燃烧整体强度先增加再逐渐减弱,B/AP/PVDF-10%微球对应的 BO_2 光谱强度(11291.8 counts)、 BO_2 峰值面积(12856.8)和表面燃烧温度(1243.8 °C)均达到最大值。750 nm处的高强度热辐射峰对应微球的气固两相反应强度。PVDF含量5%与15%时相比,前者B的氧化反应更强,生成的 BO_2 更多,表面燃烧温度更高,后者微球表面气固两相反应更强,光谱热辐射峰更高。在本研究范围内,B/AP/PVDF-10%微球具有最佳的燃烧效果和能量释放特性。

参考文献:

- [1] 刘建忠,梁导伦,周禹男,等.硼颗粒点火燃烧特性研究进展[J]. 固体火箭技术, 2017, 40(5): 573-582.
LIU Jian-zhong, LIANG Dao-lun, ZHOU Yu-nan, et al. Research progress on ignition and combustion characteristics of boron particles [J]. *Solid Rocket Technology*, 2017, 40(5): 573-582.
- [2] PANG W, YETTER R A, DELUCA L T, et al. Boron-based composite energetic materials (B-CEMs): Preparation, com-

- bustion and applications[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2022, 93: 101038.
- [3] 伍俊英, 王健宇, 刘新航, 等. 表面改性硼及其复合粉的制备和性能[J/OL]. 含能材料, DOI:10.11943/CJEM2024290.
WU Jun-ying, WANG Jian-yu, LIU Xin-hang, et al. Preparation and properties of surface modified boron powder and composite powder[J/OL]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, DOI:10.11943/CJEM2024290.
- [4] 梁导伦, 刘建忠, 陈冰虹, 等. 含硼推进剂一次燃烧固相产物氧化反应特性[J]. 推进技术, 2017, 38(4): 948-953.
LIANG Dao-lun, LIU Jian-zhong, CHENG Bing-hong, et al. Oxidation characteristics of solid phase products from primary combustion of boron-containing propellants[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2017, 38(4): 948-953.
- [5] 刘睿, 杨丹锋, 张云龙, 等. 高燃烧效率含卤氧化剂包覆硼粉的制备及性能[J]. 含能材料, 2024, 32(10): 1068-1079.
LIU Rui, YANG Dan-feng, ZHANG Yun-long, et al. Preparation and properties of boron powder coated with halogen oxidizer with high combustion efficiency [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2024, 32(10): 1068-1079.
- [6] WANG D, LIU J, TAN T, et al. Dual-core-shell structure B@LiF@AP with multi-effect synergies to improve processibility and energy release characteristics of B[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, 11(3): 1351-1360.
- [7] CHENG Y, YAO Y, LI D, et al. Effects of boron powders on the detonation performance of emulsion explosives[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2023, 48(3): e202200277.
- [8] 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, 2025, 33(4): 337-346.
ZHANG Cheng, YANG Wen-jin, SONG Jiang-wei, et al. Preparation and properties of PVDF dispersion chimeric modified aluminum powder[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2025, 33(4): 337-346.
- [9] LIU R, YANG D, XIONG K, et al. Fabrication and characterization of multi-scale coated boron powders with improved combustion performance: A brief review[J]. *Defence Technology*, 2024, 31: 27-40.
- [10] LI C, SONG H, XU C, et al. Reactivity regulation of B/KNO₃/PVDF energetic sticks prepared by direct ink writing[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 450: 138376.
- [11] XU P, LIU J, CHEN X, et al. Ignition and combustion of boron particles coated by modified materials with various action mechanisms[J]. *Combustion and Flame*, 2022, 242: 112208.
- [12] ZHU L, ZHU B, ZHAO X, et al. Using polyvinylidene fluoride to improve ignition and combustion of micron-sized boron powder by fluorination reaction [J]. *Chinese Journal of Aeronautics*, 2023, 36(10): 64-76.
- [13] KEERTHI V, NIE H, PISHARATH S, et al. Combustion characteristics of fluoropolymer coated boron powders[J]. *Combustion Science and Technology*, 2022, 194(6): 1183-1198.
- [14] QIN Y, HUANG X, JIANG D, et al. Energetic properties of core-shell B@PVDF/AP composite micro-units prepared by electrostatic spraying technology [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 496: 154379.
- [15] REN L, WANG J, MAO Y, et al. Synthesis of Al/B/graphite fluoride microspheres with enhanced energetic properties [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 477: 147013.
- [16] WANG Z, YUAN B, HUANG Y, et al. Progress in experimental investigations on evaporation characteristics of a fuel droplet[J]. *Fuel Processing Technology*, 2022, 231: 107243.
- [17] FONG S W, KLASBOER E, TURANGAN C K, et al. Numerical analysis of a gas bubble near bio-materials in an ultrasound field [J]. *Ultrasound in Medicine & Biology*, 2006, 32(6): 925-942.
- [18] WANG Y, HAGEN E, BISWAS P, et al. Imaging the combustion characteristics of Al, B, and Ti composites [J]. *Combustion and Flame*, 2023, 252: 112747.
- [19] 范皓然. 基于单轴式超声悬浮系统的复杂声场的构建[D]. 陕西师范大学, 2017.
FAN Hao-ran. Construction of complex sound field based on Uniaxial ultrasonic levitation system [D]. Shanxi Normal University, 2017.
- [20] LUCAS M, BROTON S J, MIN A, et al. Oxidation of levitated exo-tetrahydrodicyclopentadiene droplets doped with aluminum nanoparticles[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2019, 10(19): 5756-5763.
- [21] XUE T, LIANG D, GUO X. Ignition and combustion characteristics of ultrasonically levitated single droplets of nano-boron/oxygenated fuel slurries [J]. *Applied Energy*, 2024, 357: 122409.
- [22] WANG J, CHEN J, MAO Y, et al. Construct a 3D microsphere of HMX/B/Al/PTFE to obtain the high energy and combustion reactivity[J]. *Defence Technology*, 2024, 32: 45-54.
- [23] MURSALAT M, SCHOENITZ M, DREIZIN E L, et al. Spherical boron powders prepared by mechanical milling in immiscible liquids[J]. *Powder Technology*, 2021, 388: 41-50.
- [24] DU L, LIU J, CHEN B, et al. Combustion and energy release characteristics of LiF- and AP-modified B/IP-10 suspension fuels prepared using a two-solvent method [J]. *Combustion and Flame*, 2023, 251: 112722.
- [25] 杜龙金. 硼基高能纳米流体燃料点火燃烧特性及促燃机理研究[D]. 浙江大学, 2023.
DU Long-jin. Study on ignition characteristics and combustion promotion mechanism of boron based high energy nano-fluid fuel [D]. Zhejiang University, 2023.
- [26] GAO D, WEI X, LIU J, et al. Laser ignition and combustion characteristics of B-Al compound powder without and with HMX: A comparative study[J]. *Aerospace Science and Technology*, 2022, 120: 107268.
- [27] 李胜伟, 徐东, 孙森, 等. AP/KP复合型氧化剂的设计、制备及燃烧性能[J]. 含能材料, 2024, 32(10): 1058-1067.
LI Shen-gwei, XU Dong, SUN Sen, et al. Design, preparation and combustion performance of AP/KP compound oxidizer[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2024, 32(10): 1058-1067.
- [28] 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.

Suspension Combustion Characteristics of B/AP/PVDF Composite Energetic Microspheres

JIANG Yue¹, LIANG Dao-lun¹, WANG Jun², WANG Shan¹, WANG Jian³, XU Wang-zi¹, LIN Ri-chen¹, SHEN De-kui¹

(1. Key Laboratory of Energy Thermal Conversion and Control of Ministry of Education, School of Energy and Environment, Southeast University, Nanjing 211102, China; 2. School of Mechanical and Electrical Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China; 3. Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621999, China)

Abstract: Boron (B)-based composite energetic materials, renowned for their high energy density, are employed in explosives and propellant formulations. In this study, B/ammonium perchlorate (AP)/polyvinylidene fluoride (PVDF) composite energetic microspheres were synthesized using an emulsion-solvent evaporation method, with different PVDF mass fractions (5%, 10%, 15%, and 20%). The surface morphology of the prepared microspheres was characterized via scanning electron microscopy (SEM). To evaluate their combustion behavior, a suspension combustion test was performed using an ultrasonic levitation laser ignition system. Through real-time diagnostics of micro-explosive combustion phenomena, the optimal PVDF content for the enhanced combustion performance was determined. The results revealed that the prepared microspheres possessed a near-spherical morphology and exhibited a three-stage combustion process (developing combustion stage, stable combustion stage and decreasing combustion stage), which was also accompanied by micro-explosions. Among the formulations, the microspheres with 10% PVDF demonstrated the most favorable combustion characteristics, exhibiting the largest flame area and brightness, the highest BO_2 emission intensity (11291.8 counts), the greatest BO_2 peak area integration (12856.8), and the highest surface combustion temperature (1243.8 °C). These results indicate that the B/AP/PVDF microspheres exhibit optimal combustion characteristics and energy release performance at a PVDF content of 10%.

Key words: boron; polyvinylidene fluoride; ammonium perchlorate; composite energetic microspheres; suspension combustion

CLC number: TJ55; TJ 410.1

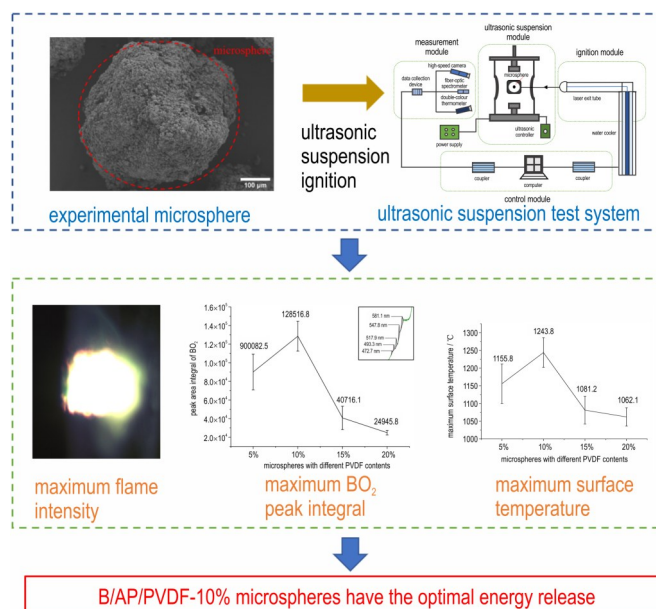
Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2025065

Grant support: National Natural Science Foundation of China (Nos. 52276104 and 51906040), Fundamental Research Funds for the Central Universities (No. 2242025RCB0003), Zhishan Young Scholars Program for Southeast University

(责编: 姜梅)

图文摘要:



The combustion characteristics of B/AP/PVDF microspheres were studied by using an ultrasonic suspension laser ignition system. The influences of different PVDF contents on the combustion performance and energy release characteristics were compared. The fine-scale combustion dynamics and underlying reaction mechanism associated with micro-explosion were analyzed, ultimately identifying a PVDF content of 10% as the optimal formulation for enhanced energetic performances.