

文章编号:1006-9941(2025)06-0589-12

## PVDF含量对铝基固体推进剂燃烧性能的影响规律

陈文聪<sup>1</sup>,邓皓源<sup>1</sup>,石情文<sup>1</sup>,张子怡<sup>1,2</sup>,孙一<sup>1,2</sup>,罗国强<sup>1</sup>,沈强<sup>1</sup>

(1. 武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室, 湖北 武汉 430070; 2. 湖北隆中实验室, 湖北 襄阳 441000)

**摘要:** 为研究聚偏二氟乙烯(PVDF)含量对铝基固体推进剂燃烧性能的影响。通过溶剂-非溶剂法制备了包覆量为2%~14%的Al@PVDF复合粉体。结合热重-差热分析、定容燃烧及同步点火等测试方法,对比分析了复合铝粉的热反应性和相应固体推进剂的能量及燃烧性能。结果表明,PVDF包覆结构能显著提高铝粉的热反应性,PVDF包覆量为6%时,铝粉的热增重和放热焓达最大值78.96%和16.14 kJ·g<sup>-1</sup>。随PVDF含量的增加,固体推进剂的释能量呈先增后减,再增再减的变化趋势,包覆量为10%时,固体推进剂最大放热量为6026 J·g<sup>-1</sup>、增压值为4.45 MPa;铝氧反应的点火延迟由53 ms降低至12 ms;燃速压力指数由0.43降至0.36再降至0.26的三阶段演变。冷凝燃烧产物(CCPs)阐明了PVDF含量对燃烧性能的阶段性作用机制:低包覆量(2%~4%)时,热解产物抑制铝熔融团聚;中包覆量(6%~8%)时,能加速颗粒破碎点火,还会诱发二次团聚;高包覆量(10%~14%)时,过量热解产物会促进团聚体在气相区的二次破碎。

**关键词:** 铝基固体推进剂;铝粉;PVDF含量;包覆;燃烧性能;团聚;作用机理

中图分类号: TJ55;V512

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2025008

## 0 引言

固体推进剂作为一类通过燃烧形式进行化学反应并通过流体形式进行物理做功的特种含能材料,其性能将直接决定固体火箭发动机的推进效率<sup>[1]</sup>。具有高燃烧热值和低耗氧量的铝粉(Al)通常作为金属燃料被广泛用于推进剂中,以提高火箭发动机的能量密度<sup>[2]</sup>。然而在实际应用中,铝粉表面高熔点(2054℃)的惰性氧化层会阻碍其点火燃烧过程,导致铝颗粒在推进剂燃烧表面聚集并经高温烧结形成团聚体。这种团聚效应不仅造成铝粉燃烧不完全而降低推进剂燃烧效率,导致实际比冲下降<sup>[3]</sup>,还会加剧发动机燃烧室内的两相流损失和熔渣沉积,影响推进性能<sup>[4]</sup>。

聚偏二氟乙烯(PVDF)<sup>[5-6]</sup>和聚四氟乙烯(PTFE)<sup>[7-8]</sup>等氟化物在高温下热分解产生的高活性氟化氢(HF)气体在点火前与铝粉表面的氧化铝(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)层发生界面反应,可将Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>转化为氟化铝(AlF<sub>3</sub>)<sup>[9]</sup>,降低铝粉的点火阈值。另外,氟化铝在相对低温度下的升华,进一步促进了内部铝和外部氧化环境之间的作用,抑制了铝粉的不完全燃烧和团聚行为,改善了铝基固体推进剂的燃烧效率。

铝粉和氟化物之间的紧密接触,如通过“核壳”结构<sup>[10-11]</sup>,可实现高效的传热和传质过程,实现铝粉充分燃烧。然而,由于加入不含能的氟化物会降低推进剂的理论能量密度,Zou等<sup>[12]</sup>引入了一种高能聚合物聚叠氮缩水甘油醚(GAP),在铝粉表面有序构造了氟化物和GAP的多级包覆层,增大铝基固体推进剂的热释放量,改善了铝基固体推进剂的燃烧团聚问题。姚启发等<sup>[13]</sup>将氟醇化合物(PFD)直接接枝到黏结剂端羟基聚醚(HTPE),与燃料铝粉致密粘结,实现了铝基固体推进剂更强烈的燃烧,燃烧产物的粒径降至1.04 μm。不过,这类涉及多层次包覆、接枝改性的结构设计虽然显著提升了推进剂的性能,但材料体系和制备工艺复杂,限制了其在铝基固体

收稿日期:2025-01-10;修回日期:2025-03-03

网络出版日期:2025-03-25

基金项目:国家自然科学基金(52104363);教育部联合基金(8091B03052305);广东省重点研发计划(2020B010181001)

作者简介:陈文聪(1999-),男,硕士研究生,主要从事固体推进剂研究。e-mail:s411c0525@163.com

通信联系人:孙一(1994-),男,副研究员,主要从事含能材料的微纳复合及固体推进剂3D打印制造研究。e-mail:sunyiwhut@163.com

引用本文:陈文聪,邓皓源,石情文,等. PVDF含量对铝基固体推进剂燃烧性能的影响规律[J]. 含能材料,2025,33(6):589-600.

CHEN Wen-cong, DENG Hao-yuan, SHI Qing-wen, et al. Influence of PVDF Content on the Combustion Performances of Aluminum-based Solid Propellants[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2025, 33(6):589-600.

推进剂中的工程化应用。因此,有必要开展氟化物含量对铝基固体推进剂燃烧性能的影响研究,最大化提升氟化物在实际推进剂工程应用中的优化作用。

点火和燃烧是铝粉在铝基固体推进剂中发挥作用的两个关键环节<sup>[14]</sup>,因此,氟化物对这些过程的影响将直接改变铝基固体推进剂的燃烧性能。以往的研究表明,氟含量对复合高能材料的燃烧性能起着关键甚至决定性的作用<sup>[15-16]</sup>。胡驰等<sup>[17]</sup>研究了不同氟橡胶(FP)包覆量(3%~21%)的微米铝粉的点火反应性,发现随着氟橡胶含量的变化,铝粉的点火延迟时间可由91 ms缩短为31 ms。Xia等<sup>[18]</sup>对比分析了氟化醇(PFD)的掺杂量(0, 1%, 3%和5%)对铝基固体推进剂中团聚现象的影响,发现氟化物一方面能与 $Al_2O_3$ 反应有效抑制燃烧团聚,另一方面,由其带来的充分燃烧也会产生更多的 $Al_2O_3$ 烟雾,二次包覆未反应的活性铝。可见,对于氟化物的燃烧热力学能量输出与全过程的动力学燃烧行为还需要系统性研究,以便阐释其作用机制。

为此,本研究采用溶剂-非溶剂法制备了具有核壳结构的Al@PVDF复合粉,将其应用于铝基固体推进剂中,通过调整PVDF的包覆含量来精确控制推进剂中的氟含量,研究氟化物含量对铝基固体推进剂的能量输出、点火延迟和团聚行为等燃烧性能的影响规律,深入探讨铝基固体推进剂燃烧过程中氟化物对铝燃烧的促进机制。

## 1 实验部分

### 1.1 原料与仪器

原料:球形微米铝粉(Al, 4~5  $\mu\text{m}$ ),远洋粉体科技

有限公司;PVDF,麦克林生化科技有限公司;*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF, 99.8%),国药集团化学试剂有限公司;高氯酸铵(AP, III类, 120  $\mu\text{m}$ ),天元航材;HTPB, (I类)、癸二酸二辛酯(DOS)和异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),阿拉丁生化科技有限公司。

仪器:场发射扫描电子显微镜(FE-SEM), Ultra Plus, Zeiss;热重-差示扫描量热仪(STA), STA449F3, NETZSCH;X射线光电子能谱(XPS), AXIS SUPRA+;傅里叶变换红外光谱(FTIR), iN10-iS50;X射线衍射仪(XRD), SmartLab SE。

### 1.2 制备过程

(1)Al@PVDF复合粉:参照文献中的溶剂-非溶剂法制备<sup>[19]</sup>。NaOH活化是将铝粉分散于去离子水/乙醇混合液中,经 $0.4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的NaOH溶液处理活化表面;PVDF包覆则是将含量为2%, 4%, 6%, 8%, 10%, 12%, 14%的PVDF分别溶解于DMF溶液中,缓慢滴加至铝粉混合液中,保持搅拌1 h,经洗涤抽滤并在60  $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥,最终获得Al@PVDF复合粉,命名为Al@PVDF\_x%( $x=2, 4, 6, 8, 10, 12, 14$ )。

(2)铝基固体推进剂:采用药浆浇铸方法制备<sup>[20]</sup>。将黏合剂HTPB、增塑剂DOS和固化剂IPDI依次加入真空脱泡混合器中充分均匀。接着将Al@PVDF复合粉、氧化剂AP依次加入液相基体,并充分混合以形成高黏度浆料。再将浆料倒入聚四氟乙烯模具中,60  $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中固化7 d。固化后,用陶瓷刀片将其精确切割为特定形状,在其表面涂上阻燃剂(聚乙烯醇缩丁醛和乙醇),以保证其在后续燃烧测试中燃烧表面沿端面推移。根据PVDF的添加含量将铝基固体推进剂样品标记为F0, F1, F2, F3, F4, F5, F6和F7。其组分及其对应的理想工作参数见表1,相关参数采用NASA(CEA)软

表1 固体推进剂详细成分和理想工作参数

Table 1 Detailed components and ideal work parameters of propellants

samples	components content / %						work parameters	
	Al	PVDF	AP	HTPB	DOS	IPDI	$I_{sp} / \text{N}\cdot\text{s}\cdot\text{kg}^{-1}$	$T_c / \text{K}$
F0	17.00	0.00	68	12	2	1	2587.2	3318.39
F1	16.66	0.34	68	12	2	1	2582.6	3294.24
F2	16.32	0.68	68	12	2	1	2577.5	3269.61
F3	15.98	1.02	68	12	2	1	2572.0	3244.47
F4	15.64	1.36	68	12	2	1	2566.1	3218.81
F5	15.30	1.70	68	12	2	1	2559.7	3192.61
F6	14.96	2.04	68	12	2	1	2552.9	3165.85
F7	14.62	2.38	68	12	2	1	2545.6	3138.52

Note:  $I_{sp}$  is the ideal specific impulse of solid propellant samples and  $T_c$  is the adiabatic flame temperature in combustion chamber.

件<sup>[21]</sup>计算得到。

### 1.3 测试方法

采用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)及其配套的能谱仪(EDS)对原料铝粉和Al@PVDF复合粉的表面形貌和元素分布进行了表征,加速电压:15 kV。通过X射线光电子能谱(XPS)和傅立叶变换红外光谱(FTIR)获得了Al@PVDF复合粉的成分、结构和结合能。采用热重-差示扫描量热仪(STA)对原料铝粉和Al@PVDF复合粉进行热分析测试,试样量:5~15 mg,温度范围:40~1300 °C,升温速率:10 K·min<sup>-1</sup>,空气氛围,气体流速:50 mL·min<sup>-1</sup>。

采用X射线衍射仪(XRD)对铝基固体推进剂样品的冷凝燃烧产物(CCPs)的物相组成进行测试,扫描范围:20°~90°,扫描速度:5 °·min<sup>-1</sup>。采用氧弹量热仪在3 MPa氮气氛围下测量铝基固体推进剂样品的燃烧热,每次测试样品重1.5 g,每个样品测试5次取平

均值。同样,利用压力传感器配套定容燃烧装置在3 MPa氮气氛围下测量铝基固体推进剂样品燃烧过程的压力-时间动态变化曲线。采用同步点火系统进行固体推进剂样品的点火燃烧实验,在CO<sub>2</sub>激光器触发时,光纤光谱仪(分辨率:0.3 nm)和高速相机(帧数:815 fps)同步启动以记录铝基固体推进剂样品点火燃烧过程的发射光谱以及火焰结构。

## 2 结果与讨论

### 2.1 形貌结构及状态分析

通过SEM对原料铝粉及Al@PVDF复合粉进行表面形貌表征,结果如图1a~h所示。图1a中原料铝粉具有光滑的表面和较高的球形度。通过对比不同PVDF覆盖量的Al@PVDF复合粉的形貌(图1b~h)发现,PVDF包覆层以纳米颗粒形态黏附于铝粉表面。当PVDF含量较低时,包覆层呈现出颗粒状的离散

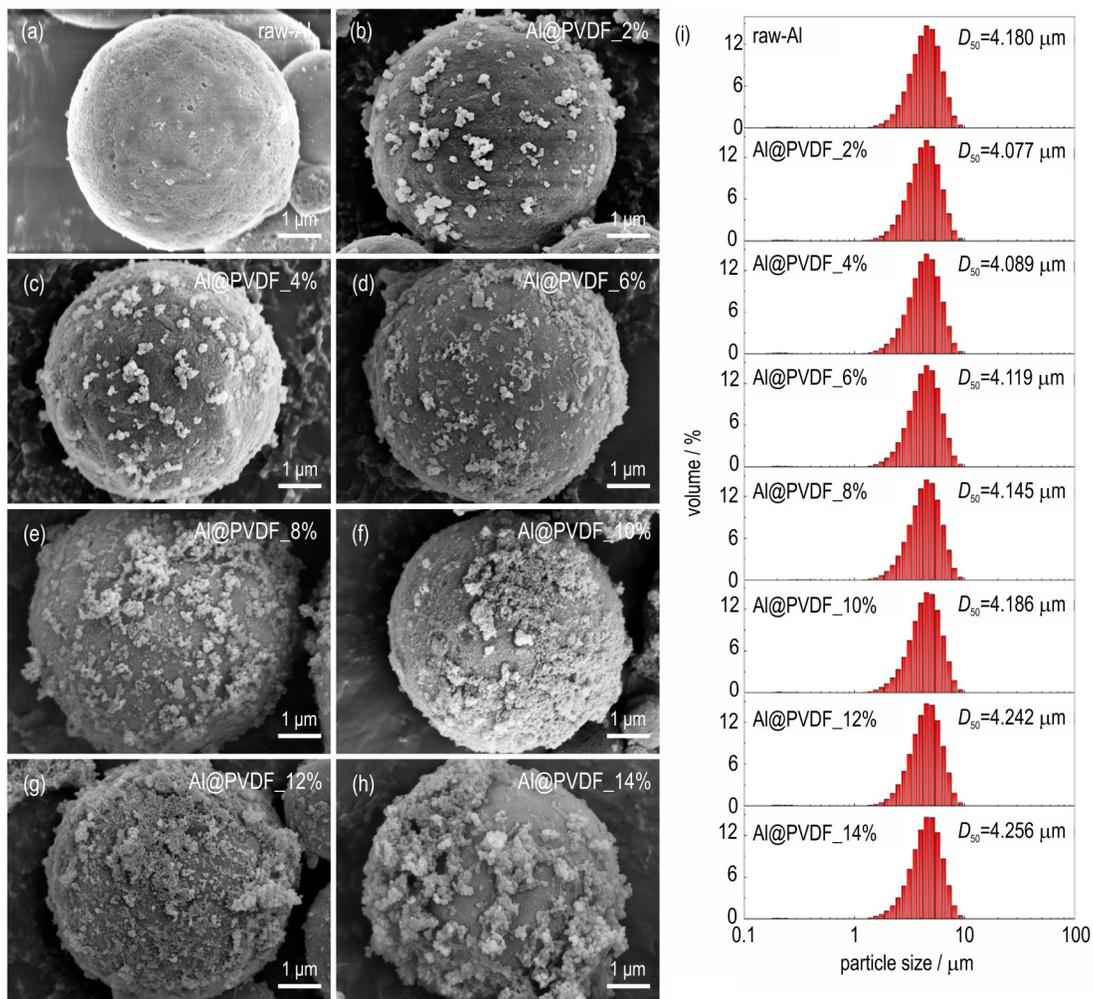


图1 原料铝粉及不同PVDF包覆量的Al@PVDF复合粉的SEM图像及其粒度分布

Fig.1 SEM images of raw-Al and Al@PVDF powders with different PVDF-coating contents and its particle size distributions

分布,随着含量的增加,PVDF颗粒逐渐连接起来但仍有部分区域并未完全被纳米颗粒覆盖,这可能源于PVDF从溶剂析出过程中发生的大分子间的聚集作用。粒度分布结果表明(图1i),Al@PVDF复合粉呈现出与原料铝粉相似的正态分布(图1i),其平均粒径 $D_{50}$ 分别为4.077,4.089,4.119,4.145,4.186,4.242  $\mu\text{m}$ 和4.256  $\mu\text{m}$ ,这表明Al@PVDF复合粉体未发生显著结构破坏或颗粒粘结团聚,整体分散性良好。

为验证铝粉表面包覆结构的成功构建及其形成机制,选取中间包覆量的Al@PVDF\_8%复合粉,利用FTIR和XPS对其化学组成和结合能进行了表征,结果如图2所示。由图2a可以看出,原料铝粉因其金属单体特性而

没有明显的吸收峰。相比之下,Al@PVDF\_8%在1401,1186  $\text{cm}^{-1}$ 和875  $\text{cm}^{-1}$ 处显示出明显的吸收峰,这些峰分别归因于PVDF的 $\text{CH}_2$ 基团的面内弯曲振动、 $\text{CF}_2$ 基团的伸缩振动和C—C键的骨架振动<sup>[22]</sup>。而XPS光谱图显示,除了原料铝粉对应的Al 2p,Al 2s,C 1s和O 1s 4个峰外,Al@PVDF\_8%还在685 eV和831 eV出现了新的峰,分别对应F 1s和F俄歇峰(图2b)。经过曲线拟合处理后,原料铝粉的Al 2p曲线显示出两种化学态,即Al(72.0 eV)和 $\text{Al}_2\text{O}_3$ (74.4 eV)(图2c)。而Al@PVDF\_8%的Al 2p曲线拟合结果则不同,在72.0,74.4 eV和75.4 eV处出现了3个特征峰(图2d),分别对应于Al、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和Al—F键<sup>[23]</sup>。上述结果充分表明PVDF对铝粉的成功包覆,以及二者间的有效界面结合。

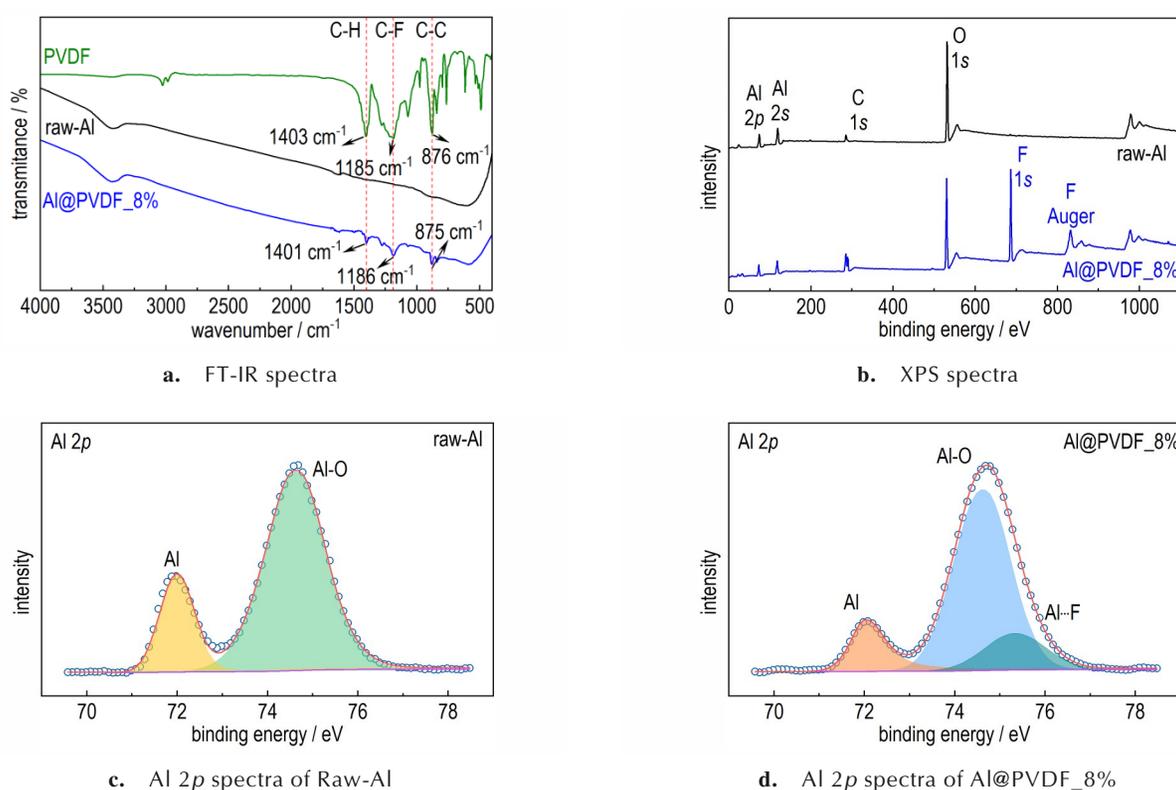


图2 原料铝粉及Al@PVDF\_8%复合粉的红外光谱图和光电子能谱图及其Al 2p精细谱图

Fig.2 FT-IR, XPS and Al 2p spectra of raw-Al and Al@PVDF\_8% powders

## 2.2 热反应性

40~1300  $^{\circ}\text{C}$ 的空气环境中,采用STA测量了粉体样品的质量及热流变化,其TG-DSC曲线如图3所示。根据图3a的TG曲线可以将整体热反应过程分为3个阶段:300~600  $^{\circ}\text{C}$ 之间,原料铝粉的TG曲线显得平缓几乎没有质量变化,而所有Al@PVDF复合粉的TG曲线在这一阶段呈现出两段质量损失:第一段(300~400  $^{\circ}\text{C}$ )归因于PVDF包覆层的热分解;第二段(400~600  $^{\circ}\text{C}$ )

归因于热分解产物HF与铝粉表面 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 发生的预点火反应(pre-ignition reaction)<sup>[24]</sup>。而随着PVDF含量的增加,每条曲线的质量损失逐渐增加,分别为1.8%,3.4%,5.2%,7.0%,9.1%,10.9%和12.8%,这一结果证实了PVDF包覆结构在含量上的准确性;600~700  $^{\circ}\text{C}$ 之间,所有粉体样品在TG曲线上均呈现出热增重,在这一温度段出现了连续的放热和吸热两个峰(图3b),这是因为铝粉在这个温度点发生了表面氧化扩散以及

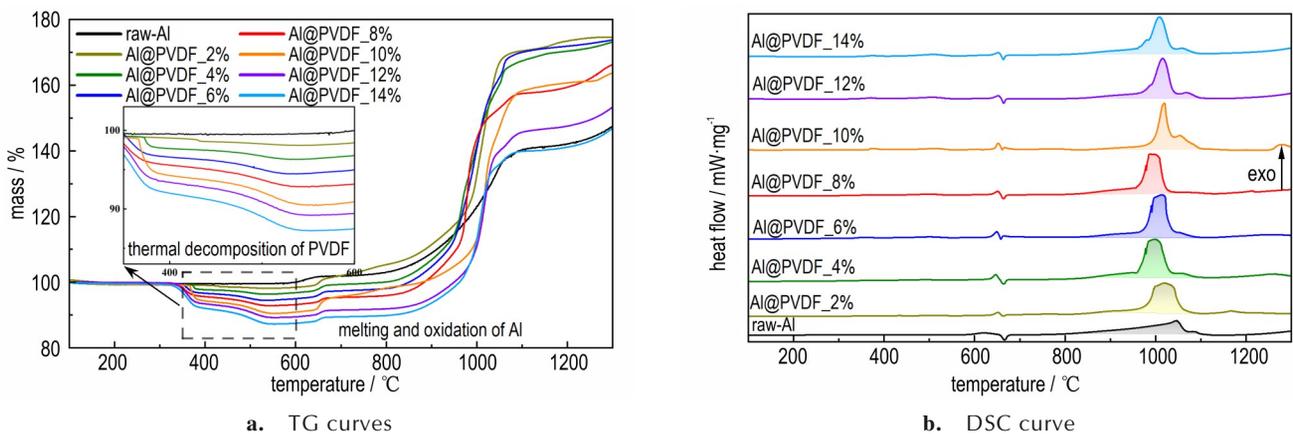


图3 原料铝粉及不同PVDF包覆量的Al@PVDF复合粉的TG和DSC曲线

Fig.3 TG and DSC curves of raw-Al and Al@PVDF powders with different PVDF coating contents

其内部铝芯的熔化;最后,700~1300 °C之间,即铝粉的主要热氧化反应过程。图3a~b的TG和DSC曲线上,分别出现明显的质量增加和放热峰。观察到的热增重分别为47.55%,75.17%,76.54%,78.96%,73.25%,72.79%,64.34%和59.66%,相应的放热焓分别为9.12,15.06,15.37,16.14,14.57,14.25,12.68  $\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$ 和12.19  $\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$ 。可见,与原料铝粉相比,Al@PVDF复合粉的热增重和放热焓更大,表明PVDF

### 2.3 固体推进剂的微观组织

为确保Al@PVDF复合粉的包覆层在固体推进剂制备过程中的结构完整性,使用SEM-EDS表征了固体推进剂样品F0~F7的截面结构以及元素分布,结果如图4所示。由图4a~h可见,大颗粒AP和金属燃料分散在黏合剂基体中,所有样品的截面呈现粗糙但致密的结构特征。图4a1~h2中的元素分布图显示,氟元素(绿色)的空间分布与铝元素(红色)高度重合,且在不含铝颗粒的区域未检测到氟元素的富集。这证实了铝粉与PVDF没有剥离,PVDF并未向黏合剂或氧化剂部位脱落。上述结果充分验证了Al@PVDF复合粉包覆结构的稳定性,为后续进一步开展点火燃烧实验奠定了基础。

### 2.4 固体推进剂的能量特性

为了获得PVDF含量对固体推进剂实际能量输出的影响规律,测量了固体推进剂样品F0~F7的燃烧放热量及压力随时间的动态变化。燃烧放热量的结果见图5a,当PVDF包覆量从0增至4%时,推进剂的燃烧放热量由5390  $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ 逐步提升至5936  $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ ,这归因于PVDF对铝燃烧效率的提升作用。而PVDF包覆量为6%和8%的样品F3和F4的放热量却分别下降至5907  $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ 和5764  $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ ,推测此时PVDF对铝粉燃烧

在提高铝粉的热反应活性方面发挥了突出作用,其分解产物加速了氧化层的破裂,促进了热氧化引起的铝芯增重<sup>[23]</sup>。此外,由其热增重和放热焓的变化可以看出,随着PVDF含量的增加,尽管铝粉的反应活性得到有效增强,但由于实际有效铝含量也在同时减少,因此,铝粉的热增重和放热焓皆呈现出先增加后减少的趋势。这再次印证了PVDF虽能提升铝粉的释能效率,但其不含能特性也会在客观上降低理论能量密度。效率的促进作用达到阈值。推进剂的放热量在PVDF包覆量为10%(样品F5)时,达到6026  $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ 的最大值,而后放热量随PVDF包覆量的增加而持续下降,分析认为这源于铝粉的燃烧效率已得到最大化提升,因此燃烧放热量随着体系有效铝含量的降低而持续下降。

燃烧过程的压力变化如图5b所示,所有样品的体系压力在1.2 s后均达到3.65 MPa的稳定值。而各个样品的增压值( $\Delta p$ )分别为3.53,3.71,4.32,4.12,3.87,4.45,4.29 MPa和4.10 MPa,增压值随PVDF含量增加而呈现出先升高后降低,然后再升高后降低的趋势,与燃烧放热量(图5a)的变化情况相同。分析认为这是由于制备的固体推进剂样品中主要产气组分AP和HTPB的含量是固定的,燃烧完成后体系压力逐渐趋于稳定,所以固体推进剂的增压值是由放热量决定的。可见,在固体推进剂燃烧场提供的高温强氧化环境中,PVDF含量与其对铝粉燃烧效率的促进作用之间呈现出一种非线性的对应关系。

### 2.5 固体推进剂的燃烧性能

通过比较AlO特征峰(486 nm)与整体峰出现的时间差,量化表征了固体推进剂样品F0~F7的铝氧(Al—O)反应点火延迟<sup>[25]</sup>,结果如图6所示。图6结

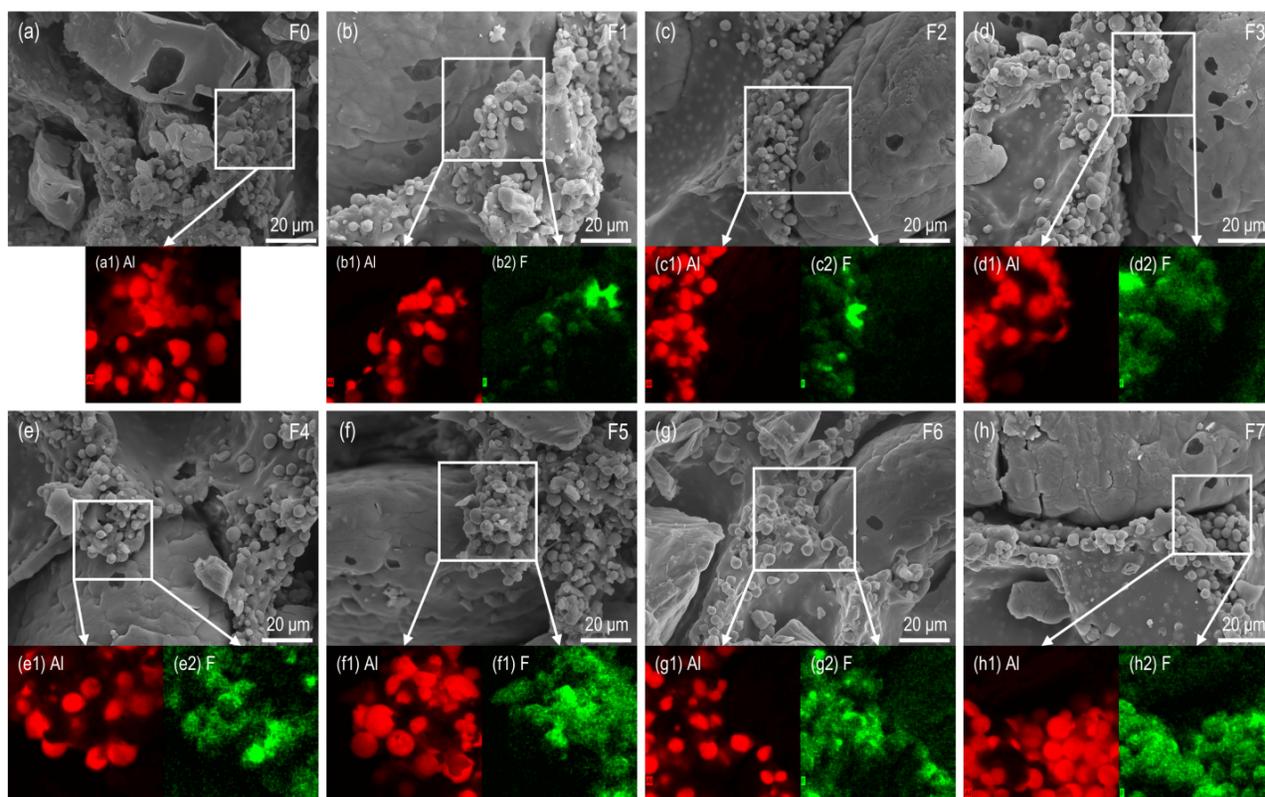
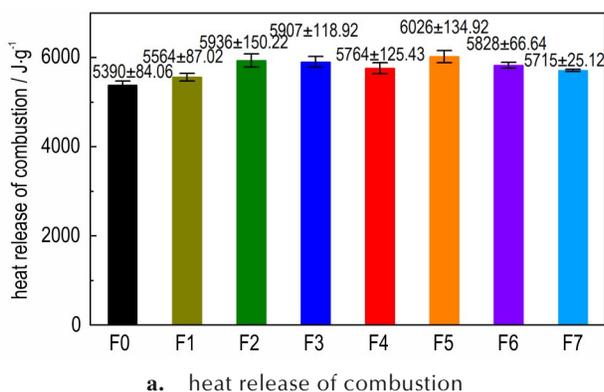
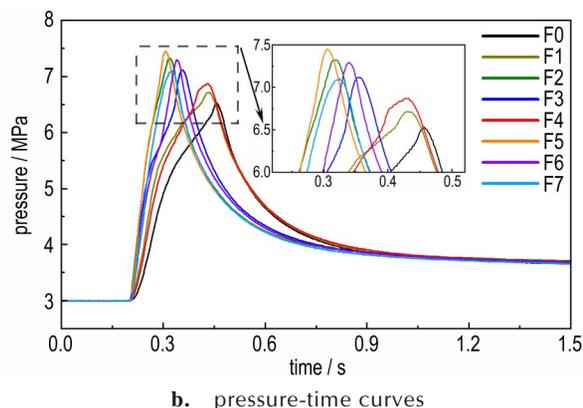


图4 固体推进剂样品F0~F7截面的SEM及EDS图像

Fig.4 SEM and EDS images of cross sections for F0~F7 samples



a. heat release of combustion



b. pressure-time curves

图5 固体推进剂样品F0~F7的燃烧放热量及其燃烧过程的压力-时间变化曲线

Fig.5 Heat release of combustion and pressure-time curves for F0~F7 samples

果显示,不含PVDF的样品F0的点火延迟高达53 ms,而在2%PVDF的作用下,样品F1的点火延迟缩短至42 ms,这归因于PVDF的热解产物HF有效破坏了铝颗粒表面的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 层,加速了内部活性铝与外部氧化环境的反应。当PVDF包覆量由2%增至6%,点火延迟由25 ms逐渐缩短到16 ms,这是由于HF的浓度不断增加,导致内部活性铝与氧化环境的接触面积增加。而PVDF包覆量大于6%后,点火延迟基本维持在15 ms上下,表明此时铝的燃烧已经在最大程度上被激活。

这一结果揭示了PVDF含量与铝粉点火延迟呈现显著负相关,但该相关性在超过临界含量后趋于饱和。

固体推进剂样品F0~F7燃烧过程中的火焰结构由高速摄像机捕捉,结果如图7所示。由图7可见,所有样品的燃烧表面均呈现出线性的推移过程,而所有样品燃烧火焰结构随PVDF含量的演变基本遵循燃烧放热量越高,火焰高度越高,燃烧越剧烈的规律,这是因为气相区的对流作用主要依赖于气体的受热膨胀。有所不同的是PVDF包覆量为12%和14%的样品F6和

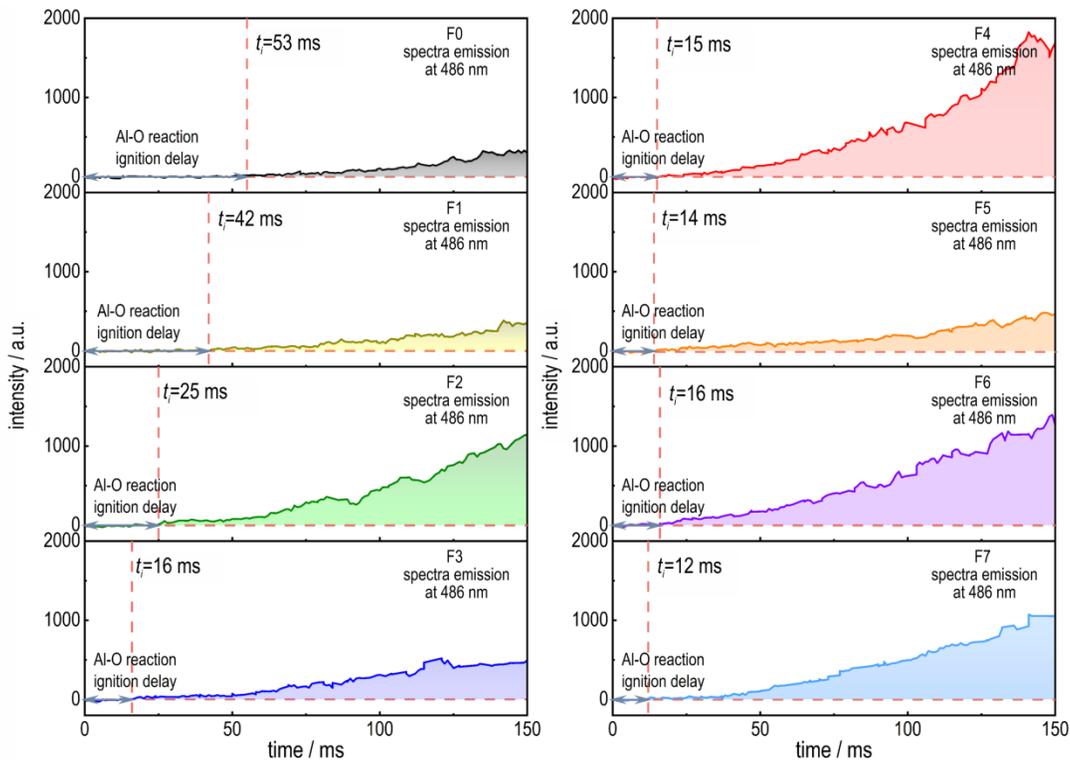


图6 固体推进剂样品F0~F7燃烧过程中Al—O反应的点火延迟  
Fig.6 Ignition delay of Al—O reaction during combustion process for F0-F7 samples

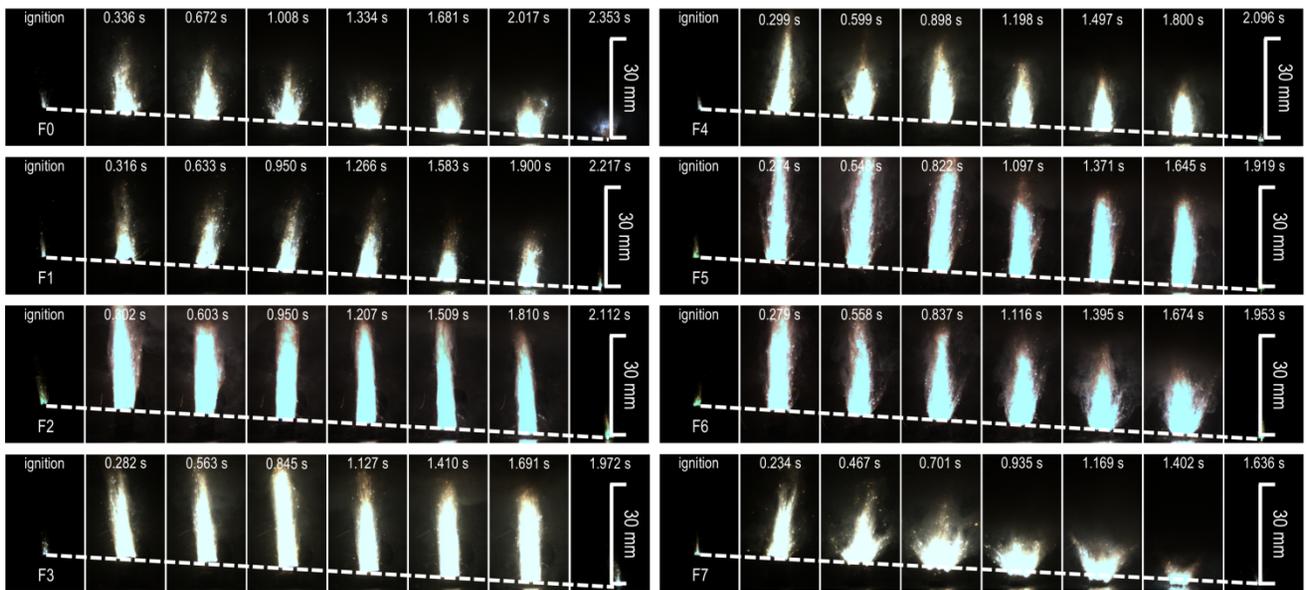


图7 固体推进剂样品F0~F7的燃烧火焰结构序列图像  
Fig.7 Sequence images of combustion flame structure for F0-F7 samples

F7,其PVDF热分解和预点火反应产生的过量气体导致火焰在燃烧表面呈现出四散的发射状态。可见,PVDF含量通过调节铝粉的燃烧放热及燃烧行为直接影响火焰结构的演变。

固体推进剂样品F0~F7的燃速与压力之间的关系如图8所示,详细数据见表2。由图8可以看出,不含

PVDF的样品F0的燃速最低且对压力变化敏感( $n=0.44$ )。2%~4%的PVDF覆盖有效提高了推进剂的燃速,但对压力指数 $n$ 的影响并不明显,表明气相区的铝热反应仍主导燃烧表面的热反馈<sup>[26]</sup>。值得注意的是,PVDF包覆量为6%和8%的样品F3和F4的燃烧放热量并不比样品F2高,但仍显示出更高的燃速,

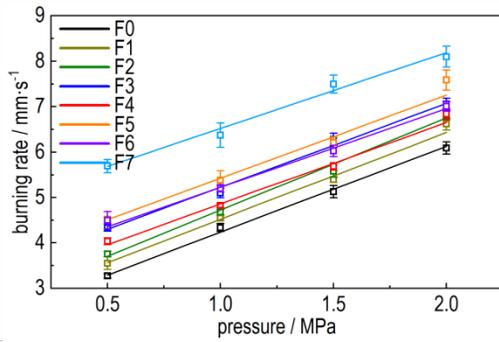


图8 固体推进剂样品F0~F7在不同压力下的燃速

Fig.8 Burning rates under different pressures for F0-F7 samples

表2 固体推进剂样品F0~F7的燃速和压力指数

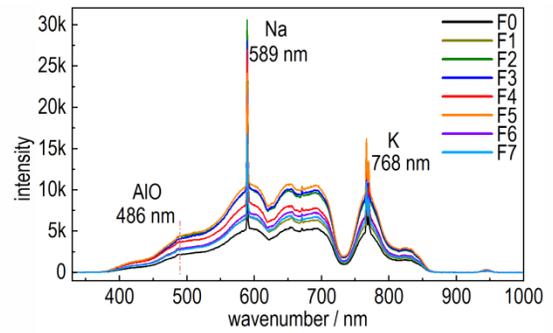
Table 2 Burning rates and pressure exponents for F0-F7 samples

samples	burning rates ( $r$ ) under different pressures ( $p$ ) / $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$				$r=ap^n$
	0.5 MPa	1.0 MPa	1.5 MPa	2.0 MPa	
F0	$3.27\pm 0.05$	$4.34\pm 0.09$	$5.13\pm 0.13$	$6.09\pm 0.13$	$4.38p^{0.44}$
F1	$3.55\pm 0.14$	$4.55\pm 0.05$	$5.39\pm 0.06$	$6.62\pm 0.13$	$4.69p^{0.43}$
F2	$3.75\pm 0.06$	$4.68\pm 0.05$	$5.59\pm 0.13$	$6.82\pm 0.09$	$4.87p^{0.42}$
F3	$4.34\pm 0.08$	$5.10\pm 0.10$	$6.28\pm 0.13$	$7.06\pm 0.13$	$5.39p^{0.36}$
F4	$4.04\pm 0.07$	$4.82\pm 0.04$	$5.69\pm 0.08$	$6.83\pm 0.12$	$5.05p^{0.37}$
F5	$4.51\pm 0.05$	$5.39\pm 0.20$	$6.21\pm 0.12$	$7.59\pm 0.22$	$5.61p^{0.36}$
F6	$4.49\pm 0.19$	$5.20\pm 0.08$	$6.03\pm 0.12$	$7.00\pm 0.11$	$5.42p^{0.31}$
F7	$5.69\pm 0.15$	$6.37\pm 0.27$	$7.50\pm 0.20$	$8.10\pm 0.23$	$6.67p^{0.26}$

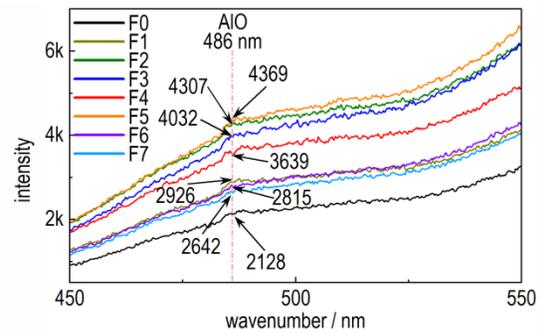
Note:  $r$  is the burning rate of propellant samples in  $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ;  $p$  is the pressure in MPa;  $a$  is the burning rate coefficient and  $n$  is the pressure exponent calculated by the Vieille equation.

且其压力指数也分别相对降低了14.3% ( $n=0.36$ )和11.9% ( $n=0.37$ ),分析认为这源于点火延迟的缩短,促使铝的燃烧向燃烧表面转移,增强了传热效率。当PVDF包覆量逐渐增至14%,推进剂的燃速逐渐提升而压力指数进一步减小,这表明了燃烧机制的进一步转变:燃烧表面的弥漫火焰加速了燃面推移,降低了燃速对压力的依赖。这种由PVDF含量引发的压力指数的阶段性变化或许说明了PVDF对铝燃烧的调控作用也是呈现阶段性<sup>[21]</sup>。

图9展示了固体推进剂样品F0~F7在全波范围内最大发射光谱的对比结果。在图9a中检测到3个特征辐射峰,包括波长为589 nm和768 nm的Na和K杂质峰,以及486 nm处的AlO特征峰,其中AlO自由基作为铝燃烧过程中的重要中间产物,其发射强度将直接反映铝燃烧的剧烈程度<sup>[27]</sup>。图9b展示的各样品AlO特征峰强度分别为2128, 2926, 4307, 4032, 3639, 4369, 2815和2642,其随PVDF含量增加的变



a. 325-1000 nm



b. 450-550 nm

图9 固体推进剂样品F0~F7燃烧火焰的全波最大发射光谱

Fig.9 Full wave maximum emission spectra of combustion flame for F0-F7 samples

化与燃烧放热量呈现出相同的趋势,这证实了Al—O反应的强度是决定固体推进剂燃烧充分度的核心因素;同时,在点火延迟的协同作用下Al—O反应强度也将直接影响固体推进剂燃烧表面的热反馈效率,进而影响燃速的变化规律。

## 2.6 冷凝燃烧产物(CCPs)分析

对固体推进剂样品F0~F7的冷凝燃烧产物(CCPs)形貌和粒径进行了表征,如图10所示。图10a1~a2中的CCPs呈现出3类典型的团聚特征<sup>[28]</sup>:由球形小颗粒粘附形成的大团聚体,较大的烧结块体以及附着于烧结块裂纹处的细小球形 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 烟雾。而比较图10a1~c2可见,随着PVDF包覆量的增加,CCPs中的团聚体比例逐渐降低,亚微米级颗粒占比逐渐提升,平均粒径由0%(样品F0)时的 $25.69\ \mu\text{m}$ 减小到4%(样品F2)时的 $5.94\ \mu\text{m}$ ,证实了PVDF对团聚的抑制作用。当PVDF包覆量增至6%~8%时,样品F3和F4的CCPs平均粒径变化不大,均稳定在 $5\ \mu\text{m}$ 左右(图10d1和10e1),但从图10d2和10e2所示的高倍SEM可以观察到微米级球形团聚体被亚微米级颗粒包覆的现象,分析认为这是由气流冲击引发的铝颗粒和 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 烟雾的二次聚

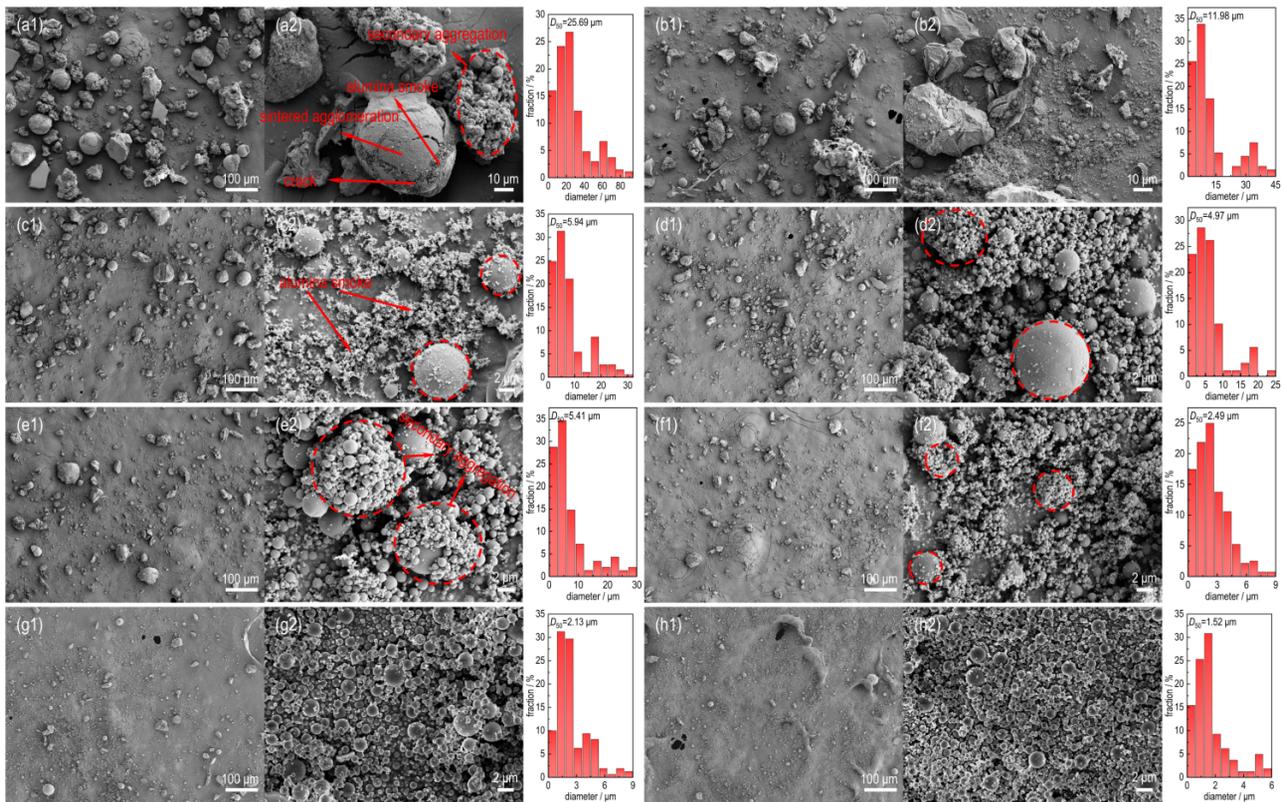


图 10 固体推进剂样品 F0~F7 冷凝燃烧产物的 SEM 图像

Fig.10 SEM images of condensed combustion products for F0~F7 samples

集。随着 PVDF 的包覆过量至 10%，CCPs 中的二次聚集的现象得到明显抑制(图 10f2)，平均粒径减小至 2.49 μm。当 PVDF 包覆量为 12% 和 14% 时，图 10g1 和 10h1 中的 CCPs 已无明显大团聚体存在，而图 10g2 和 10h2 所显示的高倍的 SEM 结果也可以观察到颗粒基本呈现出均质化的亚微米状态。

图 11 给出了固体推进剂样品 F0~F7 的 CCPs 物相

组成对比。发现 CCPs 的物相主要由氧化物  $Al_2O_3$ 、单质 Al 及少部分铝氧碳化物( $Al_2OC$ )组成<sup>[29]</sup>。由图 11 可见，Al 的特征衍射峰( $2\theta \approx 38.47^\circ$ )强度随 PVDF 含量增加呈现出逐渐减弱的趋势。通过 Jade 软件得到了 CCPs 中 Al 和  $Al_2O_3$  相对含量的半定量结果，如表 3 所示。表 3 中 Al 的相对含量随 PVDF 含量的增加由 26.8% 降至 1.2%，这与图 10 中观察到的烧结团聚体比例的变化趋势相同，说明未完全燃烧的铝主要存在于团聚体中。而  $Al_2O_3$  相对含量由 73.2% 增至 98.8%，说明 PVDF 通过抑制团聚促使铝粉更充分氧

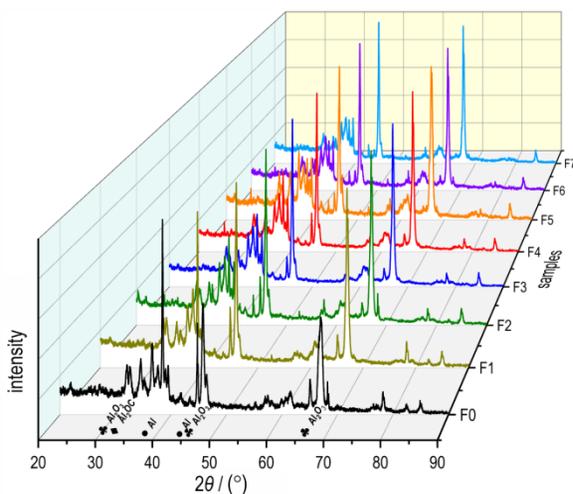


图 11 固体推进剂样品 F0~F7 冷凝燃烧产物的 XRD 谱图

Fig.11 XRD patterns of condensed combustion products for F0~F7 samples

表 3 XRD 谱图的半定量分析结果

Table 3 Semi-quantitative results of XRD patterns

samples	coating content of PVDF / %	relative content / %	
		Al	$Al_2O_3$
F0	0	26.8	73.2
F1	2	12.0	88.0
F2	4	6.6	93.4
F3	6	5.5	94.5
F4	8	5.8	94.2
F5	10	3.4	96.6
F6	12	2.7	97.3
F7	14	1.2	98.8

化为亚微米级  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒。综上, PVDF 的包覆通过抑制燃烧团聚有效优化了铝粉的燃烧效率, 且 CCPs 结构随 PVDF 含量增加的演变从微观层面揭示了铝颗粒燃烧过程中的释能机制。

## 2.7 机理分析

基于 PVDF 含量对固体推进剂燃烧性能的影响规律, 结合冷凝燃烧产物 (CCPs) 的团聚特征, 在图 12 中展示了固体推进剂燃烧过程中铝颗粒的形态演变以揭示随 PVDF 含量增加而对铝燃烧的阶段性作用机制。当体系中不含 PVDF 时, 推进剂燃烧过程出现经典的团聚行为<sup>[30-31]</sup>, 如图 12a 所示, 因为高熔点  $\text{Al}_2\text{O}_3$  壳层的存在, 铝颗粒的点火延迟较高, 熔融颗粒在燃面处停留并聚集烧结成为  $30\sim 40\ \mu\text{m}$  的团聚体, 随气流进入气相区后, 团聚体内部铝芯受热膨胀,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  壳层部分破裂, 少量熔融铝芯从缺口处释出发生燃烧反应, 而反

应形成的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  会重新堵住破碎缺口, 因而在推进剂性能上表现为的释能不充分及燃速较低。

当 PVDF 包覆量较低 (2%~4%) 时, 如图 12b 所示, PVDF 的分解产物作用于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  壳层形成预燃活性位点, 在气态产物的卸载力和内部铝芯的膨胀力作用下, 团聚体粉碎为熔融液滴, 其中的小液滴能够在氧化环境下完全反应, 而较大的液滴会氧化形成的新的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  层阻碍反应, 这种颗粒状态在样品 F1 和 F2 的 CCPs 中得以表现, 并且燃烧充分性的正向提升也使得推进剂的放热量和燃烧速度皆呈线性增加。

随着 PVDF 包覆量的增加 (6%~8%), 如图 12c 所示, 分解产物 HF 能够最大程度地破坏  $\text{Al}_2\text{O}_3$  层, 将铝颗粒的点火延迟降到最低, 其在燃烧表面就被点燃并破碎为小液滴, 这使得铝粉的燃烧热能够更有效地反馈回燃面, 实现了燃速的增加和压力指数的降低。但

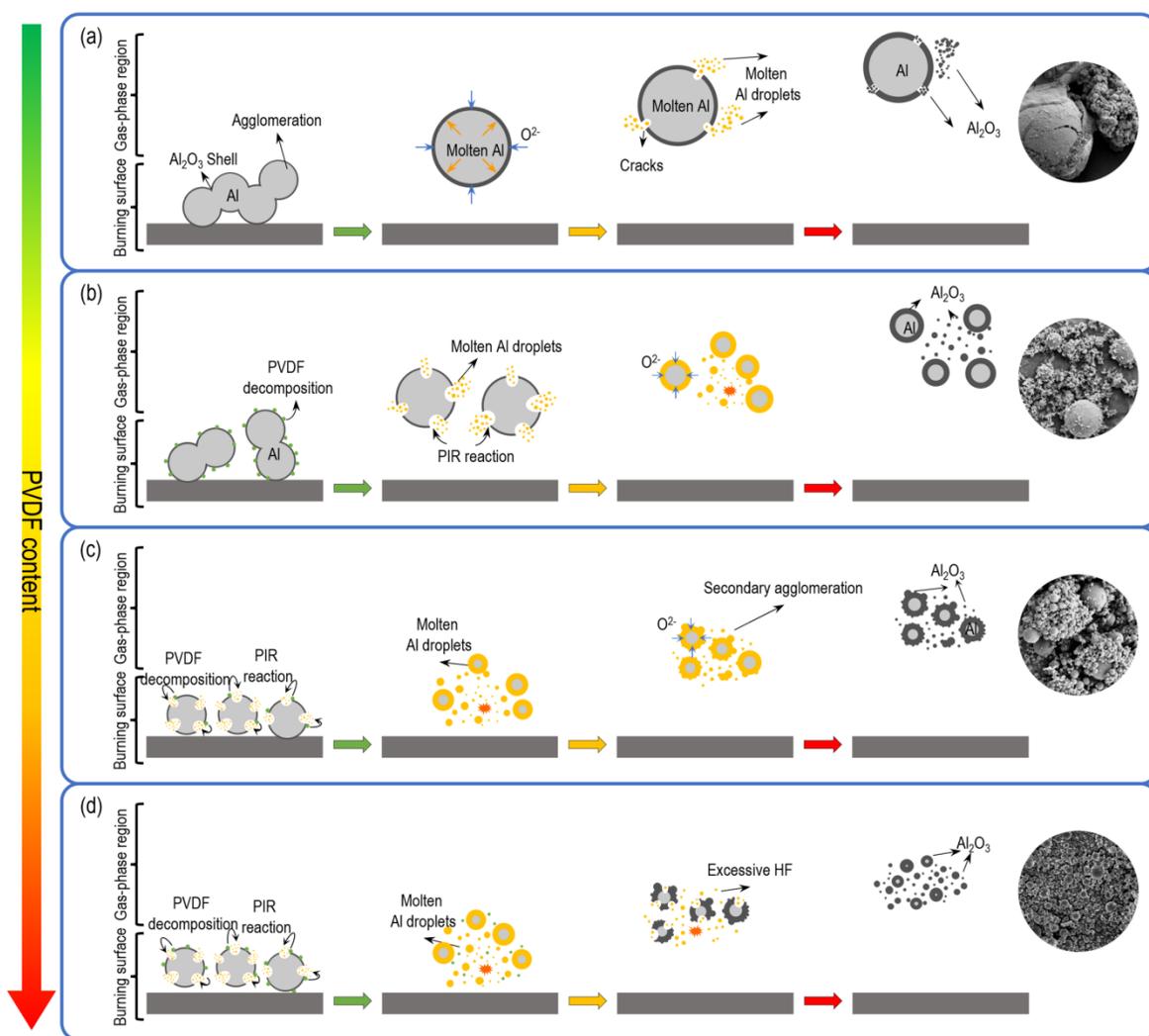


图 12 固体推进剂燃烧过程中铝颗粒的形态演变示意图

Fig.12 Schematic diagrams of morphological evolution of aluminum particles during solid propellant combustion

在气流冲击作用下,熔融液滴和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  烟雾也易在发生二次团聚<sup>[18]</sup>,导致燃烧充分性的欠缺,这反而使得推进剂样品 F3 和 F4 的放热量有所降低。

当 PVDF 含量过量时(10%~14%),如图 12d 所示,过量的 PVDF 分解产物 HF 会伴随铝液滴进入气相区,因此能够抑制其二次团聚作用,进一步提升了燃烧充分性,因而在样品 F5 上实现了最大的放热量和增压值,并且在样品 F6 和 F7 的 CCPs 状态中呈现出普遍存在的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  小颗粒。

### 3 结论

本研究通过溶剂-非溶剂法制备了系列包覆含量的 Al@PVDF 复合粉体,系统探究了 PVDF 含量对铝基固体推进剂燃烧性能的影响,并由此分析了其调控机制。

(1)热分析结果表明,PVDF 包覆可显著提升铝粉反应活性,其热增重和放热焓随 PVDF 的增加而呈现出先增后减的趋势,在包覆量为 6% 时达到最大值(78.96% 和  $16.14 \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$ )。其相应固体推进剂的燃烧释能量随 PVDF 含量增加呈现出先增后减,再增再减的趋势,在其包覆量为 10% 时,达到最大放热量( $6026 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ )及增压值(4.45 MPa)。

(2)点火燃烧实验显示,PVDF 可有效改善铝粉的点火性能,Al-O 反应的延迟随着 PVDF 含量的增加呈现下降趋势(53~16 ms),并在包覆量大于 6% 后趋于稳定。固体推进剂的燃速压力指数随 PVDF 包覆量的增加而呈现三阶段的变化,具体而言,从 0.43 降至 0.36,最后降至 0.26。

(3)结合冷凝燃烧产物分析后发现,PVDF 对铝燃烧的作用机制随其含量增加呈现三阶段演化:低包覆量(2%~4%)时 PVDF 的热解产物 HF 显著抑制铝粉的团聚行为;中包覆量时(6%~8%)热解产物加速诱发铝颗粒破碎点火但也易导致熔融液滴间的二次团聚;高包覆量(10%~14%)促使过量的 HF 随铝颗粒进入气相区作用再次破碎团聚物。

#### 参考文献:

- [1] 庞爱民, 郑剑. 高能固体推进剂技术未来发展展望[J]. 固体火箭技术, 2004, (04): 289-293.  
PANG Ai-min, ZHENG Jian. Prospect of the research and development of high energy solid propellant technology[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2004, (04): 289-293.
- [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] 廖雪钦, 苑继飞, 刘建忠, 等. 含铝固体推进剂铝团聚抑制方法

- 研究进展[J]. 推进技术, 2023, 44(3): 22-31.
- LIAO Xue-qin, YUAN Ji-fei, LIU Jian-zhong, et al. Research progress on inhibition methods of aluminum agglomeration of aluminized solid propellants[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2023, 44(3): 22-31.
- [4] GALLIER S, GODFROY F. Aluminum combustion driven instabilities in solid rocket motors [J]. *Journal of Propulsion and Power*, 2009, 25(2): 509-521.
- [5] DENG H Y, YI Z R, SHEN Q, et al. Enhancing the combustion properties of interface optimized metastable intermixed composites PVDF/ $\mu$ -Al by noncovalently functionalized graphene[J]. *Materials & Design*, 2022, 223: 111103.
- [6] SHEN J, ZENG Y C, LI Q Z, et al. Convenient folding-hot-pressing fabrication and enhanced piezoelectric properties of high  $\beta$ -phase-content poly(vinylidene fluoride) films[J]. *Interdisciplinary Materials*, 2024, 3(5): 715-725.
- [7] HE B, HAN Z W, WANG J Y, et al. Construction of Al@PTFE composites with excellent ignition and combustion properties through mechanical and thermal activation[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2024, 987: 174178.
- [8] SIPPEL T R, SON S F, GROVEN L J. Aluminum agglomeration reduction in a composite propellant using tailored Al/PTFE particles[J]. *Combustion and Flame*, 2014, 161(1): 311-321.
- [9] 唐伟强, 杨荣杰, 李建民, 等. 高铝固体推进剂中氟化物促进铝燃烧研究进展[J]. 固体火箭技术, 2020, 43(6): 679-686.  
TANG Wei-qiang, YANG Rong-jie, LI Jian-min, et al. Research progress of fluorides in high aluminum solid propellant to promote aluminum combustion[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2020, 43(6): 679-686.
- [10] LI R L, TONG L J, JIANG Y T, et al. SnS<sub>2</sub> nanoparticles embedded in sulfurized polyacrylonitrile composite fibers for high-performance potassium-ion batteries[J]. *Interdisciplinary Materials*, 2024, 3(1): 150-159.
- [11] MA X X, LI Y X, HUSSAIN L, et al. Core-shell structured nanoenergetic materials: Preparation and fundamental properties [J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(30): 2001291.
- [12] ZHANG L C, BAI Z C, WANG R B, et al. Dynamic layer-by-layer surface self-assembly on aluminum fuel for improving the comprehensive performance of propellants [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 480: 147356.
- [13] 姚启发, 毛超超, 邵玉玲, 等. 基于新型氟碳黏合剂的固体推进剂燃烧性能[J]. 含能材料, 2022, 30(8): 804-810.  
YAO Qi-fa, MAO Chao-chao, SHAO Yu-ling, et al. Combustion performance of solid propellant based on new fluorocarbon binder [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2022, 30(8): 804-810.
- [14] BELAL H, HAN C W, GUNDUZ I E, et al. Ignition and combustion behavior of mechanically activated Al-Mg particles in composite solid propellants [J]. *Combustion and Flame*, 2018, 194: 410-418.
- [15] WANG H Y, 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]. *Combustion and Flame*, 2019, 201: 181-186.
- [16] XIONG J W, ZHANG M Q, WAN W T, et al. Effect of PTFE content on the laser-induced ignition and combustion characteristics of Al@PTFE composite fuels[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2025, 259: 124773.
- [17] 胡驰, 郭亚, 罗观, 等. 氟橡胶包覆对微米铝粉燃烧性能的影响规律[J]. 含能材料, 2021, 29(10): 1001-1007.  
HU Chi, GUO Ya, LUO Guan, et al. Effect of fluororubber

- coating on combustion properties of micro-sized aluminum powder [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2021, 29(10): 1001–1007.
- [18] YAO Q F, XIA M, WANG C, et al. A new fluorocarbon adhesive: Inhibiting agglomeration during combustion of propellant via efficient F-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preignition reaction [J]. *Carbon Energy*, 2024, 6(6): e467.
- [19] WANG C B, QIN M, YI Z R, et al. Oxidation mechanism of core-shell structured Al@PVDF powders synthesized by solvent/non-solvent method [J]. *Materials*, 2022, 15(9): 3036.
- [20] 李佳贺, 杜芳, 唐长盛, 等. 铝锂合金稳定化包覆及其推进剂应用 [J]. 含能材料, 2024, 32(1): 2–11.  
LI Jia-he, DU Fang, TANG Chang-sheng, et al. Stabilization coating of aluminum-lithium alloy and its application in propellant [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)* 2024, 32(1): 2–11.
- [21] LYU J Y, YU J H, TANG D Y, et al. Unexpected burning rate independence of composite propellants on the pressure by fine interfacial control of fuel/oxidizer [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 388: 124320.
- [22] KE X, GUO S F, ZHANG G S, 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): 17713–17723.
- [23] ZHANG L C, SU X, WANG S, et al. In situ preparation of Al@3-Perfluorohexyl-1, 2-epoxypropane@glycidyl azide polymer (Al@PFHP@GAP) high-energy material [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 450: 137118.
- [24] HE W, LIU P J, GONG F y, et al. Tuning the reactivity of metastable intermixed composite n-Al/PTFE by polydopamine interfacial control [J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2018, 10(38): 32849–32858.
- [25] HE W, LYU J Y, TANG D Y, et al. Control the combustion behavior of solid propellants by using core-shell Al-based composites [J]. *Combustion and Flame*, 2020, 221: 441–452.
- [26] WANG H Y, HAGEN E, SHI K R, et al. Carbon fibers as additives to engineer agglomeration and propagation of aluminized propellants [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 460: 141653.
- [27] 王芳, 张鑫鹏, 王鼎程, 等. Al-LiH 复合燃料制备及性能 [J]. 含能材料, 2024, 32(1): 12–19.  
WANG Fang, ZHANG Xin-peng, WANG Ding-cheng, et al. Preparation and performance of Al-LiH composite fuel [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2024, 32(1): 12–19.
- [28] AO W, LIU P J, YANG W J. Agglomerates, smoke oxide particles, and carbon inclusions in condensed combustion products of an aluminized GAP-based propellant [J]. *Acta Astronautica*, 2016, 129: 147–153.
- [29] XU R X, YU M H, XUE Z H, et al. Enhancing the ignition and combustion performances of solid propellants incorporating Al particles inside oxidizers [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(48): 56442–56453.
- [30] COHEN N S. A pocket model for aluminum agglomeration in composite propellants [J]. *AIAA Journal*, 1983, 21(5): 720–725.
- [31] JIANG Z F, ZHAO F Q, QIN Z, et al. Insights into the fragmentation of aluminum hydride and its effect on combustion and agglomeration of HTPB propellant [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, 16(34): 45640–45659.

## Influence of PVDF Content on the Combustion Performances of Aluminum-based Solid Propellants

CHEN Wen-cong<sup>1</sup>, DENG Hao-yuan<sup>1</sup>, SHI Qing-wen<sup>1</sup>, ZHANG Zi-yi<sup>1,2</sup>, SUN Yi<sup>1,2</sup>, LUO Guo-qiang<sup>1</sup>, SHEN Qiang<sup>1</sup>

(1. State Key Lab of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China; 2. Hubei Longzhong Laboratory, Wuhan University of Technology (Xiangyang Demonstration Zone), Xiangyang 441000, Hubei, China)

**Abstract:** To elucidate the effect of polyvinylidene fluoride (PVDF) content on the combustion performances of aluminum-based solid propellants, Al@PVDF composite powders with coating contents ranging from 2% to 14% were prepared via the solvent and non-solvent method. The thermal reactivity of Al@PVDF composite powders and the energy release and combustion performances of the corresponding solid propellants were analyzed using thermogravimetric-differential scanning calorimetry, constant volume combustion tests, and simultaneous ignition experiments. Results indicate that the PVDF coating significantly enhances the thermal reactivity of aluminum. At the 6% PVDF coating content, the aluminum powder achieves the maximum thermal weight gain and exothermic enthalpy value of 78.96% and 16.14 kJ·g<sup>-1</sup>, respectively. As the PVDF content increases, the energy release of solid propellants exhibits a trend of initial increase, following by a decrease, subsequent re-increase, and final decline, and reaching the maximum heat release of 6026 J·g<sup>-1</sup> and pressurization of 4.45 MPa at 10% coating content. The ignition delay time of aluminum-oxygen reaction decreases from 53 ms to 12 ms. The pressure exponent of burning rate underwent a three-stage evolution, declining from 0.43 to 0.36, and further to 0.26. Analysis of condensed combustion products (CCPs) reveals a stage-dependent mechanism of PVDF content on combustion performances: the low coating content (2%–4%) inhibits molten aluminum agglomeration via pyrolysis products; the medium content (6%–8%) accelerates particle fragmentation and ignition but induces secondary agglomeration; the high content (10%–14%) generates excessive pyrolysis products that promote secondary fragmentation of agglomerates in gas-phase region.

**Key words:** aluminum based solid propellants; aluminum fuel; PVDF content; coating; combustion performances; agglomeration; promotion mechanism

**CLC number:** TJ55;V512

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2025008

**Grant support:** National Natural Science Foundation of China (No. 52104363), Joint Foundation of the Ministry of Education (8091B03052305) and Key-Area Research and Development Program of Guangdong Province (No. 2020B010181001)

(责编: 姜梅)