
中北大学在含能材料化学释能规律方面取得进展

作者：writer 来源：科学网

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/21464.html>

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

中北大学在含能材料化学释能规律方面取得进展。李晨阳带上防毒面具，小心翼翼的称出0.465克的无定形硼，再加上1.395克的硝酸钾，再加入到聚偏二氟乙烯(PVDF)黏结剂溶液中。混合均匀后，膏体状的药品从可视化的3D打印设备中挤出成型。在高速摄影机的见证下，他逐一拍下了这些含能药线燃烧的瞬间，耀眼的光芒一次次点亮整间实验台。这样的情景他重复了数百次。

李晨阳是中北大学环境与安全工程学院兵器科学与技术学博士研究生。他首次采用3D微笔直写技术实现了高固含量硼/硝酸钾(BPN)点火药含能油墨的集成化可控构筑，研究了它在线性集成状态下的化学释能规律，揭示了含能构件间的能量耦合作用机制，确定了BPN含能药线组配-结构双重路径的反应性调控方法，为微尺寸下药剂释能控制及微能量器件阵列的反应性研究提供了借鉴。

该研究在Chemical Engineering Journal 期刊发表了题为Reactivity regulation of B/KNO₃/PVDF energetic sticks prepared by direct ink writing的论文，中北大学为论文唯一单位，安崇伟教授为论文通讯作者。该论文是中北大学在读博士生第一次在该领域以第一作者发布的高水平学术论文。



李晨阳利用3D打印设备进行含能油墨定制化成型。受访者供图

探寻释能规律

化学能是储存在物质中的能量，含有爆炸性基团或含有氧化剂和可燃物，并能独立进行化学反应并输出能量的一类物质，称之为含能材料。这种物质具有高能量密度和高释能功率的特点，成为航空航天、工程爆破、军事毁伤等领域的重要物质基础。要实现含能材料的精细化、多功能化应用，实现其释能的可控调节是重中之重。只有可控可调节得释能才能满足不同领域的应用需求。

大到小型卫星姿态调整，小到汽车安全气囊，生活中到处都有硼/硝酸钾的身影，硼是燃料、硝酸钾是氧化剂，他们形成的组合是世界应用范围最广，也最常见的含能材料。

点火药是一种蕴含丰富化学能的分子间含能复合物，常作为传爆序列中的始发装药。它不需要战斗部所用的火药那样敏感躁动，也不能太过迟钝，硼/硝酸钾比暴躁且危险的CL-20、黑索金、奥克托今性情温和，可产生气体，喷射热值高，机械感度高，燃烧速度适中，刚好符合点火药的要求。

自从硼/硝酸钾应用于点火药以来，科学家研究的目光限于药品配方、性能表征等，对如何精准控制缺乏深入探索。近年来，利用含氟高聚物的含量及组分来调控含能材料反应性已经成了主流研究方向，李晨阳所在的课题组利用物理阵列或几何结构来实现化学能释放，也成为调控含能材

料反应性的有效手段。这些研究利用含能复合物反应产生的气体和热量的对流，或者灼热粒子的平流来实现能量输出的优化，并借助线性燃速来度量建筑结构的反应性。

中北大学博士生李晨阳表示，这一研究并未在硼酸钾中得以应用，其释能调控的机制并未得到揭示。在这个经典配方中，硼具有比其他活性金属更高的体积能量密度和质量能量密度，而且相比于其他活性金属/氧化物组合，这一对性情温和的搭档更加安全稳定。所以，研究硼/硝酸钾的释能机制具有长远的示范意义。

未来，李晨阳还希望通过更准确的能量调控，将点火药作为能源，实现其声、光、电、力、热等多种能源的转换。通过调控点火药剂的能量强弱，改变电信号或光信号的强弱，从而实现信号的传递。

含能材料的定制化成型

含能材料的能量释放一直受到广泛关注，然而粉体属性的含能材料的释能规律并不完全适用于集成态的含能材料。无论是浇铸成型，或是压制成药柱，集成状态下的含能材料与其最初的粉末形态具有很大差异。需要先实现含能材料的集成，再来研究其释能规律。

2021年开始，以控制硼/硝酸钾的反应性调控为目标，李晨阳在极微小的尺度内开展了试验。

例如想制作一根直径1毫米的圆柱状火药，粉状的硼和硝酸钾药物都需要一个容器，将它们填入容器，还需要采用压药或者螺旋的方法装药，过程中不可避免有所损耗，而且使其密度均匀在工艺上很难操作。李晨阳表示，为了实现点火后的毫秒级延期，精确掌握燃烧时间，对于误差很敏感，即使制造出规定形态的点火药，但是碰到特定性状、特定结构场景，在微型器件里装填火药时，传统的压药装药模式完全不行。

形状和密度这两个难点其实都可以通过3D打印来实现，李晨阳利用微笔直写技术，制造出来了理想的火药线，他们称为含能药线。首先是硼和硝酸钾以规定比例搭配，再辅以聚偏二氟乙烯(PVDF)当做黏结剂，3D打印机在设定的程序下制造出形态各异的网络结构，既没有外形和结构的限制，又可以保持内部结构密度的均匀，网络化装药大大了打印棒燃烧的稳定性的。

其中，黏结剂就是起着黏结成型、润滑、阻燃或助燃作用的核心关键。当聚偏二氟乙烯(PVDF)作为黏结剂时，燃烧产生了氟化氢气体以及其他氟碳碎片，还可以剥离打印棒外层十分顽固的惰性氧化层。

论文通讯作者、中北大学安崇伟教授课题组长期致力于含能材料的3D打印技术研究，尤其是微尺寸传爆序列装药研究方面，更是含能材料领域的先行者。他表示，尽管将3D打印技术应用于含能材料不是新鲜事，但通过3D打印构筑阵列结构，从在构效角度调控含能材料的释能特性很不常见。而且，我们并不满足于含能材料的打印成型，未来，我们希望将含能阵列应用于含能器件中，借助3D打印设备实现包括含能阵列、器件外壳、点火单元等在内的含能器件一体化制造。

传统的散装火药和粉体集成后的药线在各方面存在巨大差异，研究对象变化，研究工艺差异极大，打印棒为含能材料释能调控打开了一个新的领域。

燃烧快慢，我说了算

线性燃速是研究点火药最重要的指标，因为受限于制造工艺，理想的化学反应条件在现实中几乎不存在，为了找到规律，就不得不多次重复试验。李晨阳在装有拍摄窗口的防爆箱进行燃烧实验，通过2000帧/s的高速摄像设备拍摄样品在空气中的燃烧过程。

实验表明，发现在保持油墨稳定性和打印棒结构完整性的前提下，颗粒负载为93wt%(硼酸钾的质量占比，其余物质为黏结剂)时，线性燃速可达每秒60毫米，此时，打印棒的反应性最佳。随后颗粒负载率(硼酸钾的质量占比)从97wt%降低到85wt%，打印棒的线性燃速从126.34毫米每秒降低至28.12毫米每秒。

这个速度在点火药中并不算快，我们不追求极限的指标，更注重燃烧过程的控制和观察。李晨阳表示，黏结剂越多，线性燃速越慢，黏结剂减少，燃速会增加，但成型效果会变差。可以根据需求综合调控，燃烧速度，自己可以说了算。

李晨阳还从数据中推测出，打印棒的线性燃速表现出强烈的燃氧比依赖性。常规来说，按照化学计量配比硼和硝酸钾，理论上是最有效率，化学反应最剧烈，硼和硝酸钾都可以在燃烧结束后全部消失。李晨阳表示，实际和理论并不一致，我们通过数据发现，由于硼的活性因素，略富燃料的配方(即硼多一点)燃烧效率更高。

得出点火药药线的线性燃速约为60mm/s的结论其实并不容易，李晨阳为了掌握准确的数据，开展了反复的试验，始终无法确认观测数据的上下幅度是操作出现的误差还是本身配方和制作的工艺问题。当时我重复的次数太多，始终没有将数字一直稳定在60mm/s，导师一度害怕我‘走火入魔’，觉得我太较真了，李晨阳回忆道。

李晨阳表示，含能药线存在临界尺寸，超过这个尺寸才能进行燃烧，低于尺寸的话燃烧就无法传递下去，所以研究燃烧速度，制作含能药线的厚度，都是操控燃烧的关键。这是他在实验中最重要发现之一，打印棒的燃速具有明显的尺寸效应，所有燃烧都要在厚度内研究，厚度低于110 μm 时，燃烧不能稳定传递，当厚度在750 μm ~ 1400 μm (微米)之间，燃速-厚度曲线表现出平台效果，燃速始终稳定。

在聚偏二氟乙烯(PVDF)之外，课题组还引入HPMC(羟丙基甲基纤维素)、PVA(聚乙烯醇)等多种高分子材料，目前已经实现了炸药、推进剂、纳米铝热剂等含能材料的粉体集成。

另外，通过含能结构实现点火药线的燃速调控是李晨阳的另外一个重要发现。它建立了药线通道间的能量耦合作用，这对于含能阵列的释能调控意义重大。课题组的研究在这一领域走在了国内的前列。

安崇伟表示，将3D打印技术应用于含能材料领域仅仅是一种手段，探寻规律才是不变的初心。(来源：中国科学报 李清波)

相关论文信息：<https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.138376>

作者：李晨阳等 来源：《化学工程杂志》

更多 科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](http://www.iikx.com)转发