

文章编号: 1001- 2486(2008) 06- 0039- 04

PTFE/ Al 反应材料制备工艺及性能*

阳世清, 徐松林, 张 彤

(国防科技大学 航天与材料工程学院, 湖南 长沙 410073)

摘要: 氟聚合物基反应材料是一种主要由氟聚物和金属填料组成的亚稳态含能复合材料, 也是近年来国外研究报道较多的一种新型含能材料。采用冷压、热烧结法制备了 PTFE/ Al 反应材料, 测试了其理化性能、热分解性能和力学性能, 在此基础上, 进一步研究了压制成型和烧结工艺参数。

关键词: 反应材料; PTFE; Al; 制备; 性能

中图分类号: TJ55; O383 **文献标识码:** A

Preparation and Performance of PTFE/ Al Reactive Materials

YANG Shi-qing, XU Song-lin, ZHANG Tong

(College of Aerospace and Material Engineering, National Univ. of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: The fluoropolymer-based reactive material is a kind of sub-stable energetic composites which contain metal powders, fluomopolymer and fillings. It is also a new kind of energetic material widely reported in recent years. In this paper, the PTFE/ Al reactive material was prepared by using the cold press and hot sinter method. The physicochemical performance and mechanical property of PTFE/ Al were studied, and the pressing and sintering technical parameters were optimized.

Key words: reactive materials; PTFE; Al; preparation; performance

含能性反应材料通常是指由两种或多种非爆炸性固体物质组成的亚稳态含能复合材料, 如燃料和氧化剂等。在准静态或静态载荷下, 大多数此类材料都足够钝感, 传统的引发技术如爆炸桥丝或火焰等, 都不足够维持其反应^[1-2]。目前, 研究较多的含能性反应材料为氟聚合物基反应材料, 又称为“撞击引发的含能材料”(Impact initiated Reactive Materials), 其主要组成为高氟含量(> 70%)的氟聚物和金属颗粒或纤维填料。氟聚合物基反应材料的高能、钝感和独特的能量释放特性, 使其成为一类极为重要的国防工业升级用和民用新型含能材料^[3-7]。已公开的文献主要简要报道了聚四氟乙烯 (PTFE) 基反应材料的配方、制备工艺及拉伸力学性能, 没有对其各种性能进行详细研究, 更没有详述工艺过程及其对反应材料性能的影响。

1 实验

1.1 原材料及仪器设备

主要原材料: Al 粉, 湖南金天铝业有限公司, 纯度 92.5%, 粒径约为 6~ 10 μm ; PTFE, 上海三爱富公司 FR104 系列, 粒径约为 100 μm 。

主要仪器设备: WHY300 压力试验机, SK2 型管式炉, HR3000 多控型热量计, WDW- 100 电子万能试验机, KYKY 2800 电子扫描显微镜, ZRY- 1P 综合热分析仪, WL- 1 落锤仪, WM- 1 摩擦感度仪。

1.2 样品制备

PTFE/Al 反应材料的制备工艺主要包括混合、干燥、压制和烧结。制备了 $\phi 10\text{mm} \times 10\text{mm}$ 和 $\phi 50\text{mm} \times 2\text{mm}$ 的零氧平衡 PTFE/ Al 反应材料, 典型的工艺流程图和烧结曲线分别见图 1 和图 2。

* 收稿日期: 2008- 06- 24

作者简介: 阳世清(1963—), 男, 副研究员, 博士。

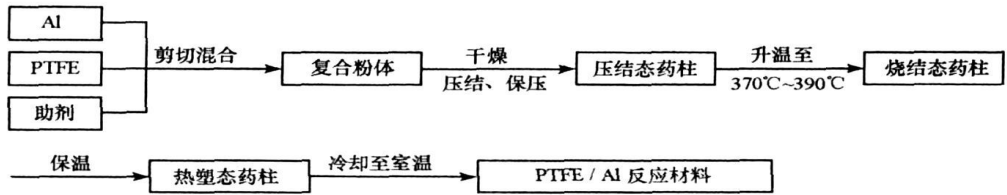


图1 PTFE/Al 反应材料的典型制备工艺流程

Fig. 1 The typical preparation route of PTFE/Al reactive material

1.3 测试方法

反应材料破片密度采用阿基米得法精确测试, 随机选取 20 个 $\phi 10\text{mm} \times 10\text{mm}$ 的样品进行测试。

热重分析: 样品质量约 1.0mg, 氮气气氛保护, 程序升温速率 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

燃烧热、爆热、压缩性能和拉伸性能测试按照国军标进行, 压缩试样为 $\phi 10\text{mm} \times 10\text{mm}$ 圆柱, 试验速度为 1mm/min; 拉伸试样有效拉伸长度为 15mm, 试验速度为 5mm/min。

表 1 典型工艺下 PTFE/Al 的性能参数

Tab. 1 The performance parameters of PTFE/Al under typical technics

性能	参数
ρ_{theory}	$2.409\text{g}/\text{cm}^3$
$\rho_{\text{before sinter}} (\text{TMD}\%)$	$2.355\text{g}/\text{cm}^3 (97.74\%)$
$\rho_{\text{after sinter}} (\text{TMD}\%)$	$2.284\text{g}/\text{cm}^3 (94.81\%)$
Q_{O_2}	14.9kJ/g
Q_{N_2}	Failure
σ_{tensile}	21.3MPa
$\varepsilon_{\text{tensile}}$	180%
$\sigma_{\text{compression}}$	170MPa
$\varepsilon_{\text{compression}}$	80%

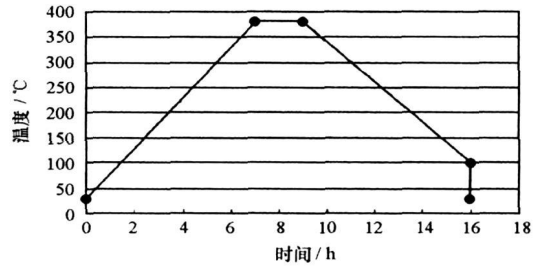


图2 PTFE/Al 反应材料的典型烧结工艺曲线

Fig. 2 The typical sinter curve of PTFE/Al reactive material

2 结果与讨论

2.1 性能参数

制备的 PTFE/Al 反应材料的理论密度、烧结前后密度、燃烧热、爆热、拉伸性能和压缩性能如表 1 所示, 烧结前后 PTFE/Al 反应材料的微观结构见图 3。

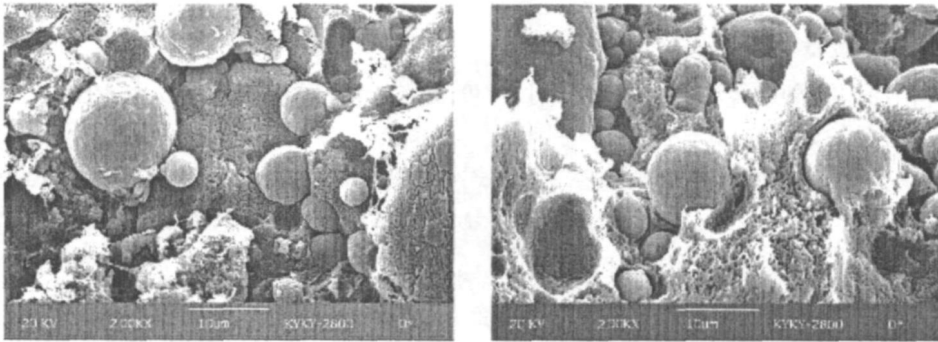


图3 烧结前后 PTFE/Al 反应材料的微观结构(左图, 烧结前; 右图, 烧结后)

Fig. 3 The microstructure of PTFE/Al reactive material (left, before sintering; right, after sintering)

烧结后的 PTFE/Al 反应材料平均密度 $2.284\text{g}/\text{cm}^3$, 为 94.8% TMD, 比烧结前降低了 3.01%。这是因

为烧结前材料中的 PTFE 分子呈片状排列, 边缘呈絮状, 分子排列紧密, 结构中孔隙较少(见图 3 左图); 而在烧结后, PTFE 分子的结构是由无数根细丝状晶体连接而成的多孔网状结构, 为烧结时 PTFE 分子互相交联、缠结所致, 材料结构中孔隙较多(如图 3 右图), 因而在宏观上表现为体积增大, 密度降低。

PTFE/Al 反应材料燃烧热值高达 14.9 kJ/g, 单位质量能量是 TNT 的 3.5 倍, 换算成单位体积能量为 34.5 kJ/cm³, 为 TNT 的 5 倍, 但在惰性气氛下点火失败; 其拉伸强度超过 20MPa, 断裂伸长率为 180%, 远高于传统的含能材料; 且压缩性能好, 韧性强, 可承受 170MPa 的应力而不发生破碎。

图 4 为 PTFE/Al 反应材料的典型拉伸和压缩曲线。由压缩负荷—应变曲线可以看出: 当负载压力为 0~6kN 时为弹性区, 应力与应变呈线性变化, 此时若除去应力后, 形变可完全恢复; 当负载压力为 6~43.4kN 时为塑性区, 压力与形变呈非线性变化, 样品形变速率减慢, 材料除去应力后, 会留有永久形变; 当负载压力大于 43.4kN 时, 样品所承受强度达到最高, 发生破裂, 原直径为 10mm 的药柱变为直径约 18mm 的药饼, 高度仅为 2mm。

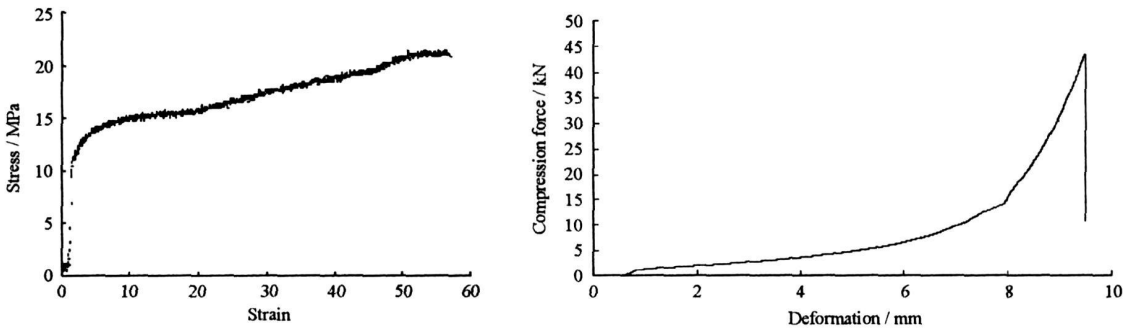


图 4 PTFE/Al 反应材料的典型拉伸和压缩曲线

Fig. 4 The typical tensile and compression curves of PTFE/Al reactive material

PTFE/Al 反应材料的 TG-DTA 曲线如图 5 所示。PTFE/Al 材料在 500℃ 以下惰性气氛中具有良好的热稳定性。在 337℃ 和 660℃ 时各有一个吸热峰, 分别为 PTFE 和 Al 熔化吸热所致; 在 511℃~591℃ 时出现一放热峰, 同时热重减小至原来的 32.7%, 表明 PTFE 发生了热分解, 生成大量气体产物及其他固体产物; 在 591℃~620℃ 时, 又出现一放热峰, 但热重没有明显变化, 可能为 PTFE 的固体产物与原料 Al 发生了反应。

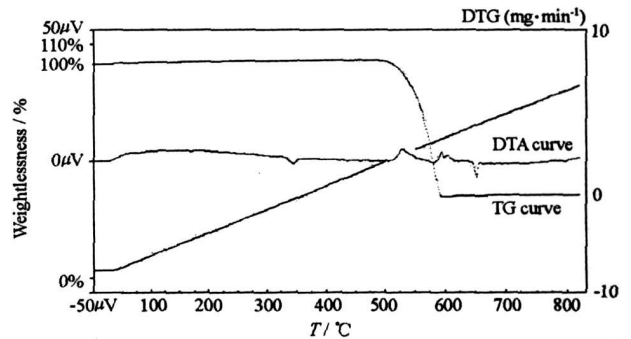


图 5 PTFE/Al 反应材料的 TG-DTA 曲线

Fig. 5 The TG-DTA curve of PTFE/Al reactive material

2.2 工艺研究

2.2.1 压制成型工艺

密度测试结果表明, 真空压制、热压制和多次压制对材料的密度影响不大, 而压制压力对材料密度影响较明显。由图 6 可知, 当压制压力上升至 9MPa 时, 烧结前材料密度提高了 2.15%, 烧结后材料密度提高了 1.11%; 在压力超过一定值时, 其密度接近理论密度, 因而增加缓慢甚至下降。

2.2.2 烧结工艺

不同烧结温度下 PTFE/Al 的密度如图 7 所示, 材料在 380℃ 下烧结得到的产品密度较高, 而在 370℃ 和 390℃ 下烧结得到的产品密度则明显较低。可能因为: 当烧结温度偏低时, PTFE/Al 材料中的 PTFE 聚合物未完全熔融混合, 冷却后结晶度不高, 密度降低; 当烧结温度偏高时, PTFE 会发生少量分解, 引起密度降低。

380℃ 下烧结, 不同保温时间对材料密度和拉伸强度的影响分别如图 8 和图 9 所示。当保温时间为 2h 时, PTFE/Al 材料同时具有高密度和高拉伸性能的优点, 而随着保温时间增加时, PTFE/Al 密度变化呈先减小后增加的趋势, 拉伸强度则明显降低。这主要是由于分子链热运动的不断增多, 造成大分子链逐

渐分解成为小分子链,从而使分子量降低,拉伸强度减小。

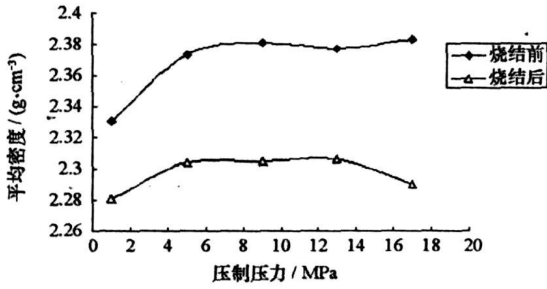


图6 压制压力对材料密度的影响

Fig. 6 The relation between pressing pressure and material density

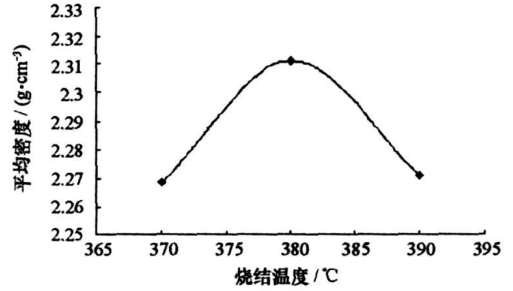


图7 烧结温度对材料密度的影响

Fig. 7 The relation between sintering temperature and material density

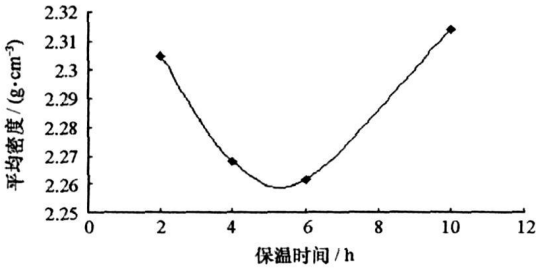


图8 保温时间对材料密度的影响

Fig. 8 The relation between sintering time and material density

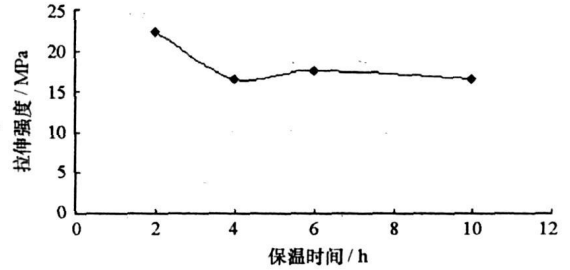


图9 保温时间对材料拉伸强度的影响

Fig. 9 The relation between sintering time and tensile strength

在 380 °C 下烧结并保温 2 h 后,分别采取自然冷却和快速冷却两种方式进行冷却,冷却速率如图 10 所示,试样的密度和拉伸性能见表 2。

表2 不同冷却速率下材料的密度及拉伸性能

Tab. 2 The relation between cooling rate and performance parameters of PTFE/Al

Serial number	Cooling mode	ρ ($g \cdot cm^{-3}$)	TMD%(%)	σ_t (MPa)	ϵ_t (%)
1	naturally	2 3061	95.73	23.35	150
2	naturally	2 3144	96.08	21.32	180
3	rapidly	2 2911	95.11	19.0	400
4	rapidly	2 2787	94.60	17.3	400

由表 2 中数据可以看出,冷却速率较快时,材料的密度和拉伸强度都有所下降,但断裂伸长率明显升高。这是因为反应材料在冷却时,PTFE 会在晶体熔点附近经历一个由无定形相逐步变成结晶相的过程,冷却速率加快会使 PTFE 结晶度降低,因而造成材料密度和拉伸强度的减小,但结晶度的降低也意味着材料具有更好的延伸性能,所以断裂伸长率较高。

3 结论

PTFE/Al 反应材料是典型的含能性反应材料,也是一种新型的含能复合材料,其有着高能、钝感、高热稳定性以及适当的力学性能等优良特性。烧结后的 PTFE/Al 反应材料密度 $2.284 g/cm^3$,为 94.8% TMD;燃烧热值 14.9 kJ/g,单位质量能量和单位体积能量分别是 TNT 的 3.5 倍和 5 倍;500 °C 以下惰性气氛中不发生分解;拉伸强度 17~23 MPa,断裂伸长率 150%~400%;压缩性能好,韧性强,可承受 170 MPa 的应力而不发生破碎。

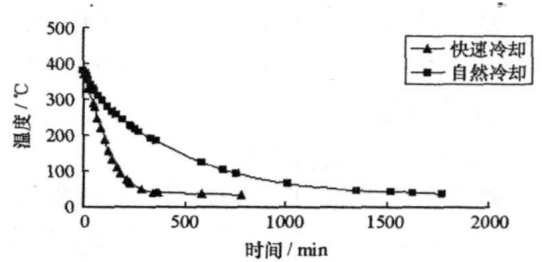


图10 快速冷却和自然冷却速率曲线

Fig. 10 The different cooling rate curves of PTFE/Al

统 Erasure Code 方案的优势。今后的工作重点将会是针对目前网络结点的差异性,设计具有自适应修复能力的异构网络 P2P 文件存储策略。

参考文献:

- [1] Kubiawicz J, Bindel D, et al. Oceanstore: An Architecture for Global-scale Persistent Storage [C]// Proceedings of ASPLOS, 2000.
- [2] Ranjita B, Kiran T, et al. Total Recall: System Support for Automated Availability Management [C]// NSDI, 2004.
- [3] Chang F, Minwen Ji, et al. Myriad: Cost effective Disaster Tolerance [C]// Proceedings of FAST, 2002.
- [4] Luby M, Mitzenmacher M. Practical Loss-resilient Codes [C]// ACM Symposium on Theory of Computing, 1997.
- [5] <http://www.icsi.berkeley.edu/~luby/erasure.html> [R].
- [6] Frank D, Frans M, et al. Wide-area Cooperative Storage with CFS [C]// Proceedings of ACM SOSP, 2001.
- [7] Zhang Z, Lian Q. Reperasure: Replication Protocol using Erasure-code in Peer-to-peer Storage Network [C]// SRDS, 2002.
- [8] Stoica I, Morris R, et al. Chord: A Scalable Peer-to-peer Lookup Service for Internet Applications [C]// Proc. ACM SIGCOMM, San Diego, 2001.
- [9] Chen P, Lee E K, et al. RAID: High-performance, Reliable Secondary Storage [C]// ACM Computing Surveys, 1994.
- [10] Aguilera M K, Janakiraman R, Xu L. On the Erasure Recoverability of MDS Codes under Concurrent Updates [C]// ISIT Proceedings, 2005.

(上接第 42 页)

真空压制、热压制和多次压制对材料的密度影响不大,而压制压力对材料密度影响较明显,密度随压力增大呈先增加后保持稳定的趋势。烧结温度过高或过低都会导致材料密度降低;保温时间增加时,材料密度变化呈先减小后增加的趋势,拉伸强度则明显降低。欲获得高拉伸强度的 PTFE/Al 反应材料,可采取自然降温的方式冷却,快速降温则将产生高断裂伸长率的样品。

参考文献:

- [1] Daniel B N, Richard M T, Nikki R. Low Temperature Extrudable High Density Reactive Materials [P]. US 6962634, 2005.
- [2] Michael T R, Daniel W D, James R H, et al. Reactive Material Enhanced Projectiles and Related Methods [P]. US 20060011086, 2006.
- [3] William J F. Reactive Fragment Warhead for Enhanced Neutralization of Mortar, Rocket, and Missile Threats [R]. ONR-SBIR, N04-903, 2005.
- [4] Joshi V S. Process for Making Polytetrafluoroethylene Aluminum Composite and Product Made [P]. US 6547993, 2003.
- [5] Vavrick D J. Reinforced Reactive Material [P]. US 20050067072, 2005.
- [6] 张彤. 含能破片材料的制备及毁伤性研究 [D]. 长沙: 国防科技大学, 2006.
- [7] 黄亨建, 黄辉, 阳世清, 等. 毁伤增强型破片探索研究 [J]. 含能材料, 2007, 15(6): 566-569.

(上接第 56 页)

6 结语

本文针对延缓纠正模式的可靠性增长试验 Bayes 评估进行研究,重点解决了阶段间信息传递的增长因子的确定问题,指出现有的 ML-II 方法的局限性,提出了改进的 ML-II 增长因子确定方法。最后的仿真实例说明了改进方法的有效性。

参考文献:

- [1] 周源泉. 可靠性增长 [M]. 北京: 科学出版社, 1992.
- [2] Maurizio G, Gianpaolo P. Automotive Reliability Inference Based on Past Data and Technical Knowledge [J]. Reliability Engineering and System Safety, 2002, 76: 129-137.
- [3] Raffaella C, Maurizio G. A Reliability-growth Model in a Bayes-decision Framework [J]. IEEE Trans. on Reliability, 1996, 45(3): 505-510.
- [4] Robinson D G, Dietrich D. A New Nonparametric Growth Model [J]. IEEE Trans. on Reliability, 1987, 36(10): 411-418.
- [5] 王华伟. 液体火箭发动机可靠性增长分析与决策研究 [J]. 宇航学报, 2004, 25(6): 655-658.
- [6] 党晓玲. 柔性制造系统可靠性增长管理与分析技术研究 [D]. 长沙: 国防科技大学, 1999: 45-53.
- [7] 张金槐. Bayes 可靠性增长分析中验前分布的不同确定方法及其剖析 [J]. 质量与可靠性, 2004, 4: 1-10.
- [8] Pandey A, Singh A, Zimmer W J. Bayes Reliability Estimation Using Multiple Source of Prior Information: Binomial Sampling [J]. IEEE Trans. on Reliability, 1994, 43(1): 511-520.
- [9] 张士峰. Bayes 小子样理论及其在武器系统评估中的运用研究 [D]. 长沙: 国防科技大学, 2000: 27-36.