

文章编号: 1006-9941(2016)06-0582-05

# 非平衡态 Al/PTFE 反应材料制备及其热性能

潘剑锋, 汪涛, 鱼银虎, 张度宝

(南京航空航天大学材料科学与技术学院, 江苏 南京 211106)

**摘要:** 用机械合金化方法制备了 Al-Ni-Ti-Zr 非平衡态合金粉末。将制备的 Al 基非平衡态合金粉末与聚四氟乙烯(PTFE)微米粉混合压制制备了非平衡态 Al-Ni-Ti-Zr/PTFE 反应材料。采用 X 射线衍射仪(XRD)和扫描电镜(SEM)表征了球磨过程中粉末的相组成和形貌特征。利用高分辨透射电子显微镜(HRTEM)和选区电子衍射(SAED)分析了球磨后合金粉末的相结构。利用差示扫描量热法(DSC)分析了非平衡态 Al/PTFE 反应材料的热行为。结果表明: 通过机械合金化方法可以制备出 Al 基非平衡态合金粉末。存在弥散在 Al 基非晶基体中的纳米级微晶岛状区域。在升温速率  $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 、空气气氛下, 非平衡态 Al/PTFE 反应材料的反应峰值温度为  $495 \text{ }^\circ\text{C}$ , 放热峰面积为  $1775 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。连续升温条件下, 非平衡态 Al/PTFE 反应材料的放热反应具有典型的动力学特征, 通过 Kissinger 法计算的反应活化能  $E_c$  为  $309.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

**关键词:** 反应材料; 机械合金化; 非平衡态; 铝; 聚四氟乙烯(PTFE)

**中图分类号:** TJ55; TF123

**文献标志码:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.06.012

## 1 引言

反应材料(reactive materials)通常是由两种或两种以上非爆炸性固体组成, 其中以高氟含量的氟聚物(如聚四氟乙烯等)为基体, 金属或金属氧化物(如 Al、Ti、 $\text{WO}_3$  等)为添加物的氟聚物基反应材料, 由于其高的能量释放水平、足够的钝感及优异的冲击引发特性, 近年来国外进行了大量的研究<sup>[1-5]</sup>。以这类材料制备的毁伤破片在对目标进行打击时, 不仅可以其动能穿透目标, 还可以通过冲击引发氟聚物/金属的化学反应释放化学能, 引起纵火、高温和高压, 实现多重毁伤<sup>[6]</sup>。其中, 针对 Al/PTFE 反应材料应用的研究最为广泛<sup>[7-11]</sup>。

机械合金化(mechanical alloying)是一种制备固态非平衡态材料的技术, 最早由美国的 Benjamin 提出<sup>[12]</sup>。通过机械球磨, 晶格缺陷不断在粉末颗粒内部产生, 随着磨球不断冲击、剪切、挤压, 颗粒不断细化, 组元间相互扩散, 长程有序的原子排列被打乱, 最终获得长程无序的完全非晶或者非晶加纳米晶的非平衡态

粉末。与平衡态的金属相比, 非平衡态粉末处于热力学的不稳定状态, 具有更大的活性。

目前对氟聚物基反应材料的研究中, 还原剂均为晶态结构的金属或金属氧化物, 而对采用非平衡态金属或者合金粉为还原剂的 PTFE 基反应材料的研究较少。本研究采用机械合金化的方法制备了 Al-Ni-Ti-Zr 非平衡态合金粉末, 分析非平衡态粉末形成机理, 并将其用作 PTFE 基反应材料的还原剂。对比分析微米铝粉、纳米铝粉和非平衡态 Al 基合金粉对 PTFE 基反应材料热效应的影响。

## 2 实验部分

### 2.1 试剂与仪器

市售 Al、Ni、Ti、Zr 粉末, 粒径  $<74 \mu\text{m}$ 、纯度  $>99.97\%$ ; 市售 Al 粉, 粒径  $1 \mu\text{m}$  和  $150 \text{ nm}$ 、纯度  $>99.97\%$ ; 聚四氟乙烯(PTFE)粉, 粒径  $1 \mu\text{m}$ ; 硬脂酸, 分析纯; 无水乙醇, 分析纯。

DT100A 电子秤; QM-3SP4L 型行星式球磨机; 500 mL 不锈钢真空球磨罐及磨球; JMS-2 型真空手套箱; IKA T18 digital 型数显高速分散机; FY-401 II 型微型压片机; DHG9070A 电热恒温鼓风干燥箱; D8ADVANCE 型 X 射线衍射仪; SU8010 型场发射扫描电镜; JEM2100 型高分辨透射电镜; STA409PC 型热分析仪。

收稿日期: 2015-09-07; 修回日期: 2015-09-28

基金项目: 中央高校基本科研业务项目(NP2012303); 江苏高校优势学科建设工程资助项目

作者简介: 潘剑锋(1992-), 男, 硕士研究生, 主要从事高性能复合材料研究。e-mail: jipanblove@sina.com

通信联系人: 汪涛(1971-), 男, 教授、博士生导师, 主要从事含能材料研究。e-mail: taowang@nuaa.edu.cn

## 2.2 实验过程

采用市售 Al、Ni、Ti、Zr 粉末(粒径 $<74\ \mu\text{m}$ 、纯度 $>99.97\%$ )作为原材料,按照原子个数百分比配制名义成分为  $\text{Al}_{70}\text{Ni}_{15}\text{Ti}_{10}\text{Zr}_5$  的粉末混合物。将四种金属粉末精确称量后,加入占混合粉末总质量 2% 的硬脂酸作为过程控制剂,混合均匀后放入不锈钢真空球磨罐中密封,置于球磨机上进行机械合金化。具体球磨参数为:球料比 30:1,球磨转速  $400\ \text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 。球磨每隔 20 h,取出少量样品用来分析粉末的相转变过程。粉末的称量与取出均在真空手套箱、Ar 气保护条件下进行。

本实验中不同 PTFE 基反应材料的组成(质量比)见表 1,其中非平衡态 Al 合金粉按 Al 元素与 PTFE 完全反应配比。将表 1 中 3 组混合粉末分别置于无水乙醇中高速剪切混合均匀,抽滤后置于  $50\ ^\circ\text{C}$  真空干燥箱中干燥 48 h。分别称取 1.5 g 干燥完全的混合粉体,装入直径 10 mm 的模具中,置于压片机上压力 300 MPa、保压 10 min 压制成型,制得反应材料试样。

表 1 不同填料 PTFE 基反应材料的组成

Table 1 Components of PTFE based reactive materials with different filler

No.	filler	$m(\text{filler})/m(\text{PTFE})$
1	1 $\mu\text{m}$ Al	26/74
2	150 nmAl	26/74
3	non-equilibrium Al	40.8/59.2

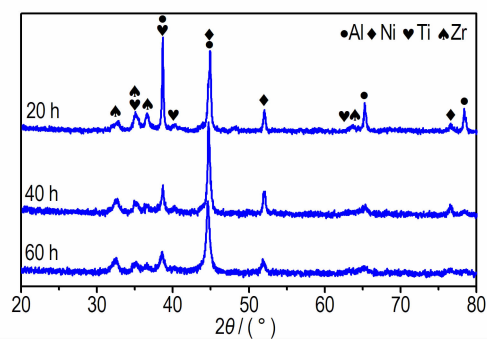
分别通过 XRD 与 SEM 表征不同球磨时间粉末的相组成与组织形貌特征。利用 HRTEM 和 SAED 分析球磨后的粉末相结构。通过 DSC 测试分析 PTFE 基反应材料的热行为。热分析实验参数:样品质量 6 mg,升温速率 10, 20, 30, 40  $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ ,温度范围  $25\sim 700\ ^\circ\text{C}$ ,空气流速  $80\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

## 3 结果与讨论

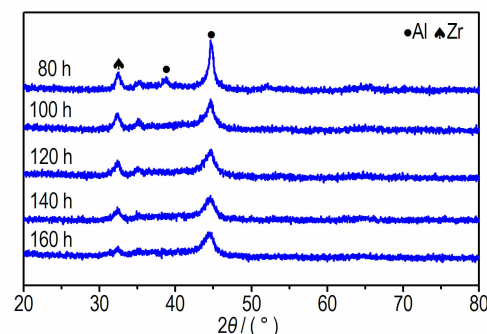
### 3.1 混合粉末的物相组成和表观形貌

图 1 是  $\text{Al}_{70}\text{Ni}_{15}\text{Ti}_{10}\text{Zr}_5$  混合粉末不同球磨时间的 XRD 衍射图。由图 1a 中可知,球磨 20 h 后,各元素基本保持单质状态。随着球磨时间的延长,磨球的不断挤压、冲击使得粉末内部晶体结构产生畸变,促进了组元间的相互扩散形成固溶体,这也导致了各元素衍射峰位置相对各自标准衍射峰位置有所偏移。球磨

40 h 后,Al 元素的(111)面衍射峰强度下降最为明显,这是由于 Al 是面心立方(FCC)结构,(111)面是其唯一的易滑移面,球磨过程中(111)面上原子错排最为严重。继续球磨,晶粒逐渐细化,晶态相的衍射峰有较为明显的宽化。随着球磨时间积累到 120 h,由图 1b 可以发现,明显的宽泛的漫反射峰,表明球磨过程产生的纳米晶开始发生非晶化转变,形成非晶态结构。继续球磨至 140 h,Al 的衍射峰强度有所降低,宽度增加。延长球磨时间至 160 h,衍射峰并无明显的变化,表明球磨制备的非平衡态粉末具有较强的稳定性。



a. 100 MPa



b. 100 MPa

图 1 不同球磨时间  $\text{Al}_{70}\text{Ni}_{15}\text{Ti}_{10}\text{Zr}_5$  混合粉末 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of mechanically alloyed  $\text{Al}_{70}\text{Ni}_{15}\text{Ti}_{10}\text{Zr}_5$  powder mixtures milled for different times

图 2 是不同球磨时间的  $\text{Al}_{70}\text{Ni}_{15}\text{Ti}_{10}\text{Zr}_5$  混合粉末的 SEM 照片。由图 2a 可知,初始粉末颗粒较大。图 2b 中,球磨 20 h 后,粉末颗粒的形貌发生明显的变化,在磨球的不断冲击挤压下,颗粒由球状和棒状变成片层结构。磨球的剧烈冲击,使得片层结构层间距减小,促进了组元原子之间的相互扩散而形成固溶体。球磨 80 h 后,反复的塑性变形造成颗粒表面与内部产生大量的位错等缺陷,大量的塑性变形使得颗粒产生加工硬化,颗粒脆性增加而容易破碎,尺寸减小,如图 2c 所示。球磨过程中磨球的剧烈冲击使得原子间扩散速度积累到一定程度时,原来长程有序的晶态结构被打乱,形成无序

状态,当无序体系自由能积累到高于非晶态自由能时,便发生非晶化转变成非晶结构。图2d中,随着球磨时间延长至160 h,颗粒尺寸达到纳米或亚微米级别,表面能增加使其更容易团聚形成较大的颗粒。

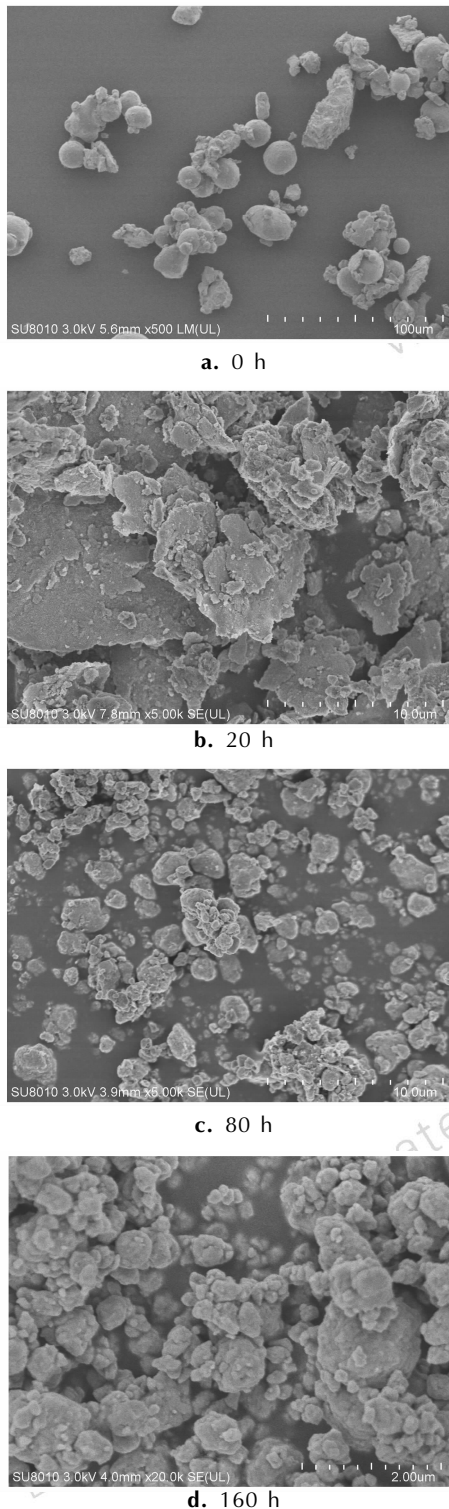


图2 不同球磨时间  $\text{Al}_{70}\text{Ni}_{15}\text{Ti}_{10}\text{Zr}_5$  混合粉末的 SEM 照片  
Fig.2 SEM images of mechanically alloyed  $\text{Al}_{70}\text{Ni}_{15}\text{Ti}_{10}\text{Zr}_5$  powder mixtures milled for different times

### 3.2 HRTEM 相结构分析

图3是球磨160 h后,粉末颗粒的高分辨透射电子显微镜(HRTEM)照片和选区电子衍射(SAED)花样及标定。由图3a中可以看出,球磨160 h后,颗粒中存在一些颜色较暗的区域比较均匀地分散在浅色的基体上。浅色的基体并无明显的衬度区别,表明基体成分比较均匀。大部分的浅色区域中无明显的晶格条纹,区域中原子的排列为长程无序排列,观察到非晶结构特有的所谓“无序的点状衬度”,表明这些区域为完全的Al基非晶态结构。与此同时,在浅色均匀的Al基非晶基体当中,存在一些尺寸约为5 nm左右、取向不一的岛状区域可以观察到明显的晶格条纹,表明这些区域仍保持着有序的原子排列。通过测量计算,这些结晶区中原子晶面间距约为0.2031 nm,对应着Al元素的(200)晶面,标定如图3b所示。从图3b中可以看出,衍射花样中除了极少量的衍射斑点外,还存在着明锐的反射环和弥散的光晕。该反射环是由样品颗粒中各种取向的Al微晶产生的衍射点的集合,而弥散的光晕是典型的非晶态结构的电子衍射花样。综上分析可知,球磨160 h后的粉末主要是非晶态结构,同时存在着纳米级别的Al微晶弥散分布在Al基非晶基体当中。

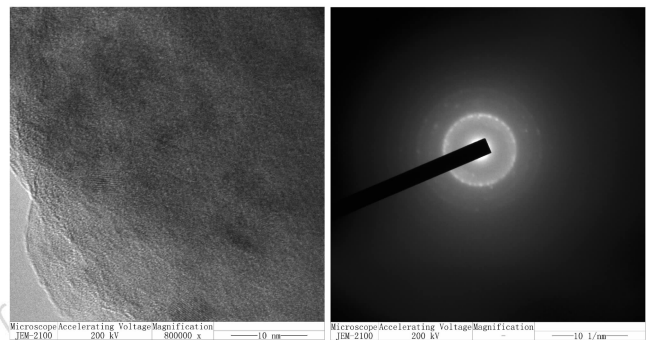


图3 球磨160 h粉末颗粒的HRTEM照片和选区电子衍射(SAED)图及标定

Fig.3 HRTEM micrograph and SAED pattern and calibration of powder mixtures milled for 160 h

### 3.3 DSC 分析

图4为采用不同填料的PTFE基反应材料在升温速率为  $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 、空气气氛下的DSC曲线。从图4可知,PTFE基反应材料在连续升温条件下的反应过程大致为:随着温度上升温度升高到  $340 \text{ }^\circ\text{C}$  左右时,PTFE熔化,对应图中  $340 \text{ }^\circ\text{C}$  左右的吸热峰。温度继续升高,PTFE开始分解,达到一定温度时,反应材料中活性金属原子与PTFE的分解产物和空气中氧气发

生剧烈反应,释放热量,对应图中明显放热峰;温度继续升高,除了微米 Al/PTFE 反应材料的 DSC 曲线在 660 °C 左右还有未反应的 Al 的熔化吸热峰外,其余 DSC 曲线并无明显变化。表 2 为不同填料的 PTFE 基反应材料热分析的具体热力学参数。

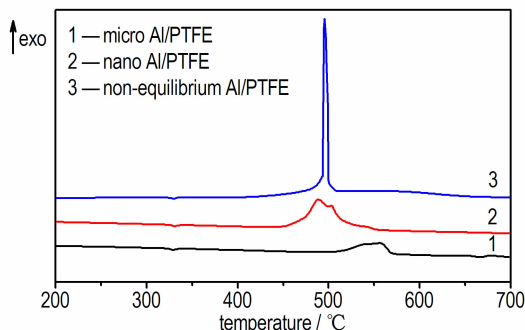


图 4 升温速率 10 K·min<sup>-1</sup>、空气气氛中不同填料的 PTFE 基反应材料的 DSC 曲线

Fig. 4 DSC curves of PTFE based reactive materials with different filler at a heating rate of 10 K·min<sup>-1</sup> in air

表 2 DSC 曲线的热力学参数

Table 2 Thermodynamic parameters of DSC curves

type	$T_x$ / °C	$T_p$ / °C	exothermic peak area/J·g <sup>-1</sup> /mW·mg <sup>-1</sup>	peak height
microAl/PTFE	513.3	556.5	1086.8	6.372
nano Al/PTFE	471.6	487.9	2561.2	14.15
non-equilibrium Al/PTFE	492	495	1775.0	92.30

Note:  $T_x$  is initial reaction temperature;  $T_p$  is peak reaction temperature.

图 4 中,对比曲线 1 与曲线 2,纳米 Al/PTFE 反应材料反应开始温度与峰值温度均早于微米 Al/PTFE 反应材料;同时纳米 Al/PTFE 反应放热峰比微米 Al/PTFE 反应材料放热峰尖锐,放热峰高度增加 122%,放热峰积分面积增加 136%。这充分说明,在 PTFE 基反应材料中,还原剂的粒径显著影响材料能量释放性能。Al 粉粒径越小,Al 粉与 PTFE 粉的接触面积就越大,随着温度的升高,Al 与 PTFE 分解产物的接触面积也就越大,反应越剧烈。对比曲线 2 与曲线 3,明显可以观察到非平衡态 Al/PTFE 反应材料的放热峰高而窄,纳米 Al/PTFE 反应材料的放热峰低而宽。非平衡态 Al/PTFE 反应材料的放热峰高度为 92.30 mW·mg<sup>-1</sup>,与纳米 Al/PTFE 反应材料相比,放热峰高度增加 552%。但是,非平衡态 Al/PTFE 反应材料的放热峰积分面积为 1775 J·g<sup>-1</sup>,小于纳米 Al/PTFE 反应材料。这是由于球磨过后的每一个粉末颗粒都不是单一的原子组成,在非平衡态 Al 基合金粉末颗粒中,大部分 Al、Ni、Ti、

Zr 原子都处于均匀分布的状态,在与 PTFE 分解产物发生反应时,体系中除了 PTFE-Al 反应体系外,还有 PTFE-Ti、PTFE-Zr 等反应体系,每一个反应体系的反应速率、剧烈程度均不一样,反应速率快的体系产生的高温同样可以促进反应速率慢的体系,这就使得整个反应以一种较快的反应速率进行,体现在 DSC 曲线上就是放热峰很尖锐。同时,球磨过后的非平衡态 Al 基合金粉末粒径虽然达到纳米级别,但仍然超过了 150 nm。由前文分析可知粒径越大,放热量越小。

图 5 是空气气氛下,不同升温速率的非平衡态 Al/PTFE 反应材料的 DSC 曲线。从图 5 中可观察到,随着升温速率的增大,非平衡态 Al/PTFE 反应材料的反应峰不断向高温区移动,反应峰的强度也随升温速率的增加而增大,表现出典型的动力学特征。不同升温速率条件下非平衡态 Al/PTFE 反应材料的热力学参数值见表 3。

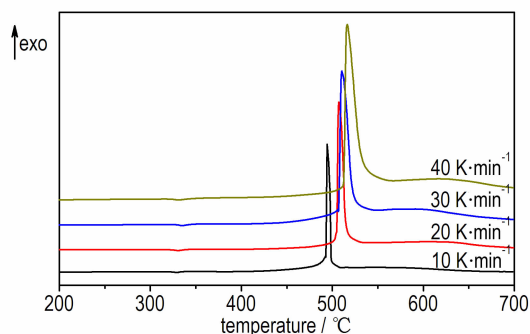


图 5 非平衡态 Al/PTFE 反应材料不同升温速率下的 DSC 曲线  
Fig. 5 DSC curves of non-equilibrium Al/PTFE reactive materials at different heating rates

表 3 不同升温速率下非平衡态 Al/PTFE 反应材料的热力学参数

Table 3 Thermodynamic parameters of non-equilibrium Al/PTFE reactive materials at different heating rates

$\beta$ /K·min <sup>-1</sup>	10	20	30	40
$T_p$ /°C	495	507.8	511.6	517.1

Note:  $\beta$  is heating rate.

反应的活化能可以由 Kissinger 法<sup>[13]</sup> 确定。

Kissinger 方程表达式为:  $\ln \frac{\beta}{T^2} = -\frac{E}{RT} + C$

式中, $\beta$  为升温速率, K·min<sup>-1</sup>;  $T$  为特征温度, K;  $E$  为反应活化能, J·mol<sup>-1</sup>;  $R$  为摩尔气体常数, 8.314 J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>;  $C$  为常数。

图 6 为非平衡态 Al/PTFE 反应材料反应峰值温度的 Kissinger 关系拟合曲线。从图 6 中可知,  $\ln(\beta/T^2)$  与  $1/T$  有着很好的线性关系。根据线性拟合得到直线的斜率值等于  $-E/R$ , 即可计算得到反应活化能  $E_c$  为

309.1 kJ · mol<sup>-1</sup>。

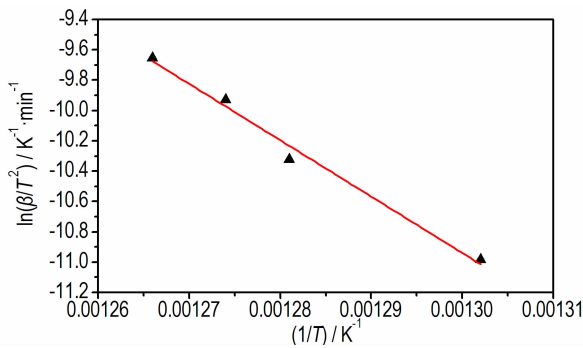


图6 非平衡态 Al/PTFE 反应材料特征温度的 Kissinger 曲线

Fig. 6 Kissinger's plot of non-equilibrium Al/PTFE reactive material

## 4 结论

(1) 在球料比 30 : 1, 球磨转速为 400 转 · min<sup>-1</sup>, 球磨 160 h 的条件下, 通过机械合金化的方法可以制备 Al<sub>70</sub>Ni<sub>15</sub>Ti<sub>10</sub>Zr<sub>5</sub> 非平衡态合金粉末; 随着球磨时间的增加, 粉末颗粒的尺寸逐渐减小, 最终达到纳米或亚微米级尺寸; 球磨最后获得的粉末主要为非晶态结构, 同时还存在尺寸约为 5 nm 左右的 Al 微晶岛状区域弥散分散在 Al 基非晶基体中。

(2) 升温速率 10 K · min<sup>-1</sup>、空气气氛下, 非平衡态 Al/PTFE 反应材料的反应峰值温度为 495 °C, 放热峰面积为 1775 J · g<sup>-1</sup>。

(3) 非平衡态 Al/PTFE 反应材料的反应具有典型的动力学特征, 随着升温速率的增大, 反应峰不断向高温区移动。通过 Kissinger 法拟合计算的反应活化能  $E_c$  为 309.1 kJ · mol<sup>-1</sup>。

## Preparation and Thermal Properties of Non-equilibrium Al/PTFE Reactive Materials

PAN Jian-feng, WANG Tao, YU Yin-hu, ZHANG Du-bao

(College of Material Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 211106, China)

**Abstract:** The Al-Ni-Ti-Zr non-equilibrium alloy powder was prepared by mechanical alloying method. The Al-Ni-Ti-Zr non-equilibrium alloy powder/polytetrafluoroethylene (PTFE) reactive materials were prepared via mixing/pressing using Al-based non-equilibrium alloy powders and PTFE micro powders. The phase composition and morphology characteristics of the powders during ball milling were characterized by X ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The phase structure of the milled alloy powders was analyzed by high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) and selected area electron diffraction (SAED). The thermal behaviors of non-equilibrium Al/PTFE reactive materials were examined by differential scanning calorimetry (DSC). The results show that the Al-based non-equilibrium alloy powders can be prepared by mechanical alloying method. There is a nano scale micro-crystalline island area dispersed in amorphous phase matrix. The peak temperature and exothermic peak area of non-equilibrium Al/PTFE reactive materials at a heating rate of 10 K · min<sup>-1</sup> in air are 495 °C and 1775 J · g<sup>-1</sup>, respectively. Under the continuous heating condition, the exothermic reaction of the non-equilibrium Al/PTFE reactive materials has the typical kinetic characteristics, and the activation energy  $E_c$  of the reaction is calculated as 309.1 kJ · mol<sup>-1</sup> by Kissinger method.

**Key words:** reactive materials; mechanical alloying; non-equilibrium; aluminum; polytetrafluoroethylene (PTFE)

**CLC number:** TJ55; TF123

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.06.012

## 参考文献:

- [1] Davis J J, Lindfors A J, Miller P J, et al. Detonation like phenomena in metal-polymer and metal/metal oxide-polymer mixtures [R]. USNavy Air Warfare Center, 1998.
- [2] Nielson D B, Tanner R L, Lund G K. High strength reactive materials: US, 2003/0096897 A1 [P]. 2003-5-22.
- [3] Nielson D B, Truitt R M. Low temperature, extrudable, high density reactive materials; US, 6962634 B2 [P]. 2005-11-8.
- [4] Nielson D B, Ashcroft B N, Doll D W. Reactive material enhanced munition compositions and projectiles containing same: US, 2008/0229963 A1 [P]. 2008-9-25.
- [5] Vavrick D J. Reinforced reactive material: US, 2005/0067072 A1 [P]. 2005-3-31.
- [6] 叶文君, 汪涛, 鱼银虎. 氟聚合物基含能反应材料研究进展[J]. 宇航材料工艺, 2012(6): 19-23.  
YE Wen-jun, WANG Tao, YU Yin-hu. Research progress offluoropolymer-matrix energetic reactive materials [J]. *Aerospace Materials & Technology*, 2012(6): 19-23.
- [7] 阳世清, 徐松林, 张彤. PTFE/Al 反应材料制备工艺及性能[J]. 国防科技大学学报, 2008, 30(6): 39-42.  
YANG Shi-qing, XU Song-lin, ZHANG Tong. Preparation and performance of PTFE/Al reactive materials [J]. *Journal of National University of Defense Technology*, 2008, 30(6): 39-42.
- [8] 赵鹏铎, 卢芳云, 李俊玲, 等. 活性材料 PTFE/Al 动态压缩性能 [J]. 含能材料, 2009, 17(4): 459-462.  
ZHAO Peng-duo, LU Fang-yun, LI Jun-ling, et al. The dynamic compressive properties of PTFE/Al reactive materials [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2009, 17(4): 459-462.
- [9] 徐松林. PTFE/Al 含能反应材料力学性能研究 [D]. 长沙: 国防科技大学, 2010.  
XU Song-lin. Study on the mechanical performance of polytetrafluoroethylene/Alenergetic reactive materials [D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2010.
- [10] Osborne D T. The effect of fuel particle size on the reaction of Al/Teflon mixtures [D]. Texas: Texas Tech University, 2006.
- [11] Osborne D T, Pantoya M L. Effect of Al particle size on the thermal degradation of Al/Teflon mixtures [J]. *Combustion Science and Technology*, 2007, 179(8): 1467-1480.
- [12] Benjamin J S. Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying [J]. *Metall Trans*, 1970 (1): 2943-2951.
- [13] Kissinger H E. Variation of peak temperature with heating rate in different thermal analysis [J]. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 1956, 57(4): 217-221.