

文章编号:1006-9941(2022)09-0877-09

空心结构的 Al/PTFE 基反应材料构筑及其燃烧性能

汪鑫,郑达伟,周旭,黄业明,王敦举

(四川省新型含能材料军民融合协同创新中心,西南科技大学国防科技学院,四川 绵阳 621010)

摘要: 为探究结构对铝/聚四氟乙烯(Al/PTFE)基反应材料燃烧性能的影响,提高氟基铝热剂燃烧性能,利用增材制造技术,制备了实心、空心、核壳结构和限域空心结构的 Al/PTFE 基反应材料以及限域空心结构的铝/氧化铜(Al/CuO)、铝/氧化铁(Al/Fe₂O₃)基反应材料,并采用扫描电子显微镜、差示扫描量热仪、高速摄影仪和恒容燃烧仪对其微观结构、热性能、燃烧速率以及产气性能进行了研究。结果表明:各样品结构完整,组分均匀;核壳结构和限域空心结构的样品放热量比同质量的实心结构和空心结构的样品低;空心、核壳结构和限域空心结构的样品的燃速分别为实心结构样品的 1.44、1.32 倍和 2.62 倍;空心结构和限域空心结构的样品的产气性能与增压速率获得明显提高,其中限域空心结构的样品提升最明显;Al/PTFE 基、Al/CuO 基和 Al/Fe₂O₃ 基的限域空心结构材料燃速比其实心结构均有着明显的提升,该结构对 Al/Fe₂O₃ 材料燃速提升最明显。制备空心结构材料来调控线条的燃烧性能有望对新型高性能武器的设计提供新思路。

关键词: 含氟铝热剂;3D 打印;微通道构筑;燃烧性能

中图分类号: TJ55; TJ45

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2022074

0 引言

纳米铝热剂(又称亚稳态分子间复合物, MICs), 相比于传统的铝热剂具有比表面积高、热释放速率快和反应猛烈等优点,广泛应用于微机电系统(MEMS)、爆破、航空航天等领域^[1]。氟聚合物中由于含有电负性极高的氟元素,在一定程度上可代替氧元素,在纳米铝热剂中作为一种优秀的氧化剂参与反应^[2-5]。研究发现,铝氟反应比铝氧反应会释放更多的热量^[6],同时铝氟反应比铝氧反应的摩尔能量密度高 2 倍^[7],含氟铝热剂展现出的高能量密度和出色的放热性能,在军工领域有着重要的使用价值^[8-12]。此外,铝氟反应产物 AlF₃ 在远低于 Al 燃烧温度(1276 °C)时即可升华,这使得铝表面可以一直暴露于氧化体系中,促进氧化反

应^[13]。该材料的上述优点,引起了人们的极大兴趣。

聚四氟乙烯(PTFE)在氟聚合物中的氟含量最高,铝/聚四氟乙烯(Al/PTFE)作为一种典型的纳米含能复合材料,在军事领域有很大的应用潜力,使得人们对 Al/PTFE 材料开展了大量研究。如 Wu 等^[14]研究了不同 PTFE 含量的固态含氟铝热剂,发现随着 PTFE 含量的增加,含氟铝热剂的强度提高,并发生剧烈放热反应;该团队还通过向 Al/PTFE 体系中引入 MoO₃ 和 MgH₂ 制备了多组分复合含能材料,实验发现 MoO₃ 和 MgH₂ 的加入明显改善 Al/PTFE 材料的点火性能和燃烧性能^[15-16]。Wang 等^[17]采用超声混合技术制备了碳纳米管和石墨烯复合的 Al/PTFE 复合材料,结果表明对于含碳纳米管的 Al/PTFE 复合材料,其能量输出和燃烧速度显著提高。目前对于纳米铝热剂的研究大多集中于配方的改良,对其新的技术路线亟待发展。

近年来,3D 打印技术的发展为含能材料作为功能性反应材料的应用提供了新的思路,有助于高能材料实现定制的性能和结构,从而有针对性地传递能量。增材制造技术,也被称为“3D 打印”,是先进制造领域提出的相对于“等材”和“减材”制造而言新的制造方法^[18]。3D 打印的优势主要表现在高精度、密度一致

收稿日期:2022-04-07;修回日期:2022-05-20

网络出版日期:2022-07-23

基金项目:国家自然科学基金(11872341,22005253)

作者简介:汪鑫(1998-),男,在读硕士生,主要从事含能材料 3D 打印及改性研究。e-mail:2532368410@qq.com

通信联系人:王敦举(1979-),男,副教授,主要从事含能材料改性及 3D 打印研究。e-mail:wangdunju@swust.edu.cn

引用本文:汪鑫,郑达伟,周旭,等. 空心结构的 Al/PTFE 基反应材料构筑及其燃烧性能[J]. 含能材料,2022,30(9):877-885.

WANG Xin, ZHENG Da-wei, ZHOU Xu, et al. Construction and Combustion Performance of Al/PTFE-based Reactive Materials with Hollow Structure[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2022, 30(9):877-885.

性和耗材低等方面,其独特的逐层打印成型方式可以用于多种复杂结构的塑造。相关报道有,Zhong等^[19-20]制备了Al/CuO/氟橡胶墨水,利用3D打印技术构筑了具有空心结构的线条,结果表明该结构下的MICs(Al/CuO/氟橡胶)反应比传统的MICs更剧烈。Mao等^[21]借助3D打印的方法,制备了微结构的Al/CuO纳米铝热剂,结果表明微结构加强了该纳米铝热剂的燃烧性能。

目前有关Al/PTFE基反应材料的研究主要集中于配方设计,基于三维空间结构调节其能量输出方面的研究鲜有报道。本研究采用3D打印技术,针对Al/PTFE基反应材料构筑了实心、空心、核壳和限域空心4种结构,同时对铝/氧化铜(Al/CuO)和铝/氧化铁(Al/Fe₂O₃)2种材料构筑了限域空心结构,并采用扫描电子显微镜、差示扫描量热仪、高速摄影仪和恒容燃烧仪系统地研究了其微观结构、热性能、燃烧速率以及产气性能,比较了相同材料不同结构的性能优势和相同结构不同材料的性能差异。这项研究为含能材料的小型化、功能化和结构化设计提供了可能,未来在微火箭、推进系统以及MEMS等需要精细化放热的领域具有潜在的应用价值。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

铝粉,50 nm,99.9%,上海水田材料科技有限公司;聚四氟乙烯,1 μm,99.7%,阿拉丁生化科技股份有限公司;氟橡胶(FR,型号F2311),晨光化工研究院;碳纤维(CF),1 μm,99.9%,阿拉丁生化科技股份有限公司;二氧化硅(SiO₂),100 nm,99.9%,阿拉丁生化科技股份有限公司;氧化铜(CuO),100 nm,99.9%,成都科隆化工有限公司;氧化铁(Fe₂O₃),100 nm,

99.9%,上海麦克林生化科技有限公司;乙酸乙酯,乙酸丁酯,分析纯,成都科隆化工有限公司。

机械搅拌器(WB2000-M),德国WIGGENS;磁力搅拌器(MSH-20D),广州泰通仪器有限公司;3D打印机(JR-V2000),美国NORDSON;场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, Ultra-55, Carl Zeiss, Germany);同步热分析仪STA449-F5(NETZSCH, Germany);高速摄影仪(Plantomv 12.0, UX50, Japan);直流电源加热器(MS-3010D, MAISHENG);德国哈克RS1(Thermo Haake, Germany)。

1.2 样品制备

1.2.1 墨水制备

Al/PTFE墨水制备:将纳米铝粉(1.5 g)和聚四氟乙烯(3 g)置于乙酸乙酯中,用磁力搅拌器预混2 h,将所得混合物烘干称重,将氟橡胶溶解于5倍质量的乙酸丁酯溶液中,完全溶解后得到凝胶状质量比为1:5的氟橡胶/乙酸丁酯黏结剂。配方中氟橡胶固相质量百分数为15%,铝粉和聚四氟乙烯固相质量百分数为85%,通过添加乙酸丁酯调节固液比,机械搅拌12 h后得到均匀稳定的Al/PTFE墨水。

碳纤维/二氧化硅墨水制备:将碳纤维微米粉末和二氧化硅进行预混分散处理,加入环氧树脂黏结剂和适量乙酸丁酯,搅拌均匀后加入聚酰胺固化剂,搅拌1 h后得到碳纤维/二氧化硅墨水。

其它墨水制备:Al/CuO(质量比为0.3)和Al/Fe₂O₃(质量比为0.35)墨水制备流程同Al/PTFE墨水。

1.2.2 3D结构打印

基于3D打印技术制备实心、空心、核壳结构和限域空心结构的Al/PTFE基反应材料,限域空心结构的Al/CuO基、Al/Fe₂O₃基反应材料,制备原理如图1所示。

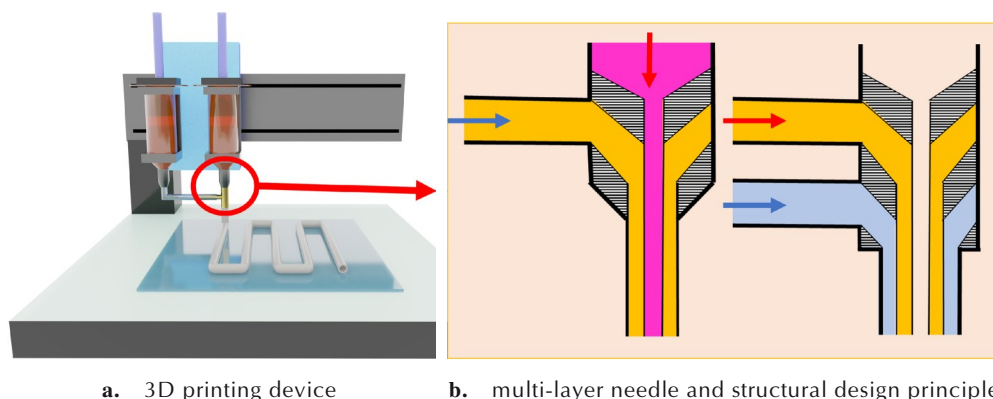


图1 3D打印装置及结构设计原理图

Fig.1 3D printing device and schematic diagram of structural design

将制备的墨水装入到一个 10 mL 注射器中,并将其加载到如图 1a 所示的 3D 打印机上,通过控制压力大小使其打印速度保持在 $\sim 3 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$,使用单通道针头将 Al/PTFE 墨水挤出得到其实心线条;使用双层针头将 Al/PTFE 墨水从外室挤出得到其空心线条(图 1b);使用双层针头将 Al/PTFE 墨水和 Al/CuO 墨水分别从外室和内室挤出得到其核壳结构线条(图 1b);使用三层针头将 CF/SiO₂ 墨水和 Al/PTFE 墨水分别从外室和中室挤出得到其限域空心结构线条(图 1b),将 Al/PTFE 墨水更换为 Al/CuO 和 Al/Fe₂O₃ 墨水即可得到相应的限域空心结构线条。改变针头直径实现线条粗细的改变,单通道针头直径 1.0 mm;双层针头外径 1.25 mm,内径 0.65 mm;2 个三层针头的 3 个直径分别为 0.5、1.0、1.5 mm 和 0.5、1.25、2.0 mm。

1.2.3 样品表征

墨水的流变性测试:德国哈克 RS1,转盘尺寸 20 mm,剪切速率范围 $0.1 \sim 100 \text{ s}^{-1}$,模量测试常数为 1 Hz。

线条的形貌表征:场发射扫描电子显微镜,加速电压为 10 kV,真空度 10^{-6} Pa 。

线条的热分解性能:同步热分析仪,氮气氛围(99.99%),温度范围为 $30 \sim 900 \text{ }^\circ\text{C}$,升温速率为 $20 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$,样品质量小于 1 mg。

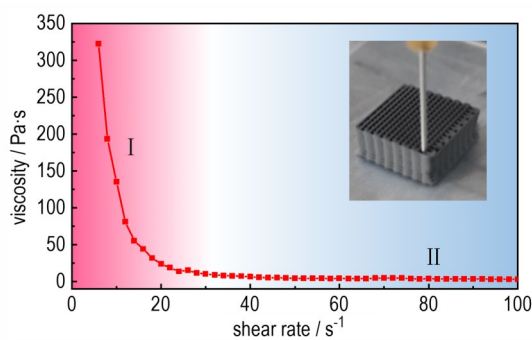
线条的燃烧速度测试:高速摄影仪,拍摄频率 5000 FPS(FPS:帧数/秒)。点火装置:直流电源加热器,电压 7.5 V,加热金属为电 Cr-Ni 合金丝(直径:0.4 mm,长度:3 cm,熔点:1200 $^\circ\text{C}$)。

线条的恒容燃烧测试:密闭爆发器:腔室体积 300 mL,药量 100 mg,使用直流电源加热器在 7.5 V 电压下用 Cr-Ni 合金丝(直径:0.4 mm,长度:3 cm,熔点:1200 $^\circ\text{C}$)将其在空气氛围下点燃,使用压阻式压力传感器来记录燃烧过程中气体产物的压力变化。

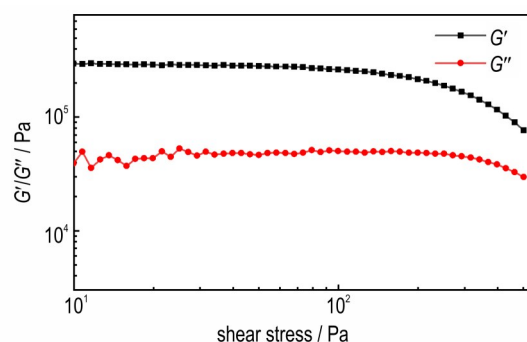
2 结果与讨论

2.1 Al/PTFE 墨水的流变特性

为了保证 3D 打印和固化过程中,打印的结构保持良好的成型性,墨水需要具有稳定的挤出速度和良好的自支撑性能,基于其它配方在结构成型稳定的基础上^[20],对 Al/PTFE 墨水流变特性进行了相关测试,结果如图 2 所示。从图 2a 中可以看出,当剪切速率小于 30 s^{-1} 时(区域 I),随着剪切速率的增加,Al/PTFE 墨水粘度急剧降低,当剪切速率大于 30 s^{-1} 时(区域 II),Al/PTFE 墨水粘度降至较低水平基本保持不变,表明



a. shear rate-viscosity



b. shear stress-G'/G''

图 2 氟橡胶质量分数为 15% 时 Al/PTFE 墨水的流变特性曲线
Fig. 2 Rheological characteristic curve of Al/PTFE ink with 15% FR

低剪切速率下,Al/PTFE 墨水粘度较大,不会轻易流动,高剪切速率下,Al/PTFE 墨水粘度下降利于稳定挤出。从图 2b 中可以看出,储能模量 G' 始终大于损耗模量 G'' ,说明 Al/PTFE 墨水在这个过程中更偏向于固体的特性,但随着剪切压力增大,两者越来越接近,高剪切压力下,Al/PTFE 墨水处在半固体的状态,这与墨水粘度的特性吻合。这种适应 3D 打印的流变特性能够使 Al/PTFE 墨水在不施加压力时不漏墨,有利于在针管中储存;在施加一定压力后又可以稳定匀速挤出,且其被挤出后具有一定的自支撑性,能够保持稳定的形状。

2.2 不同打印线条的结构测试

为了进一步说明 Al/PTFE 墨水具有较好的流变性能与自支撑性能,在 SEM 下观察了实心、空心、核壳结构和限域空心结构的 Al/PTFE 线条的结构,结果如图 3 所示。图 3a 为直径为 1 mm 的实心结构 Al/PTFE 线条的效果图。从线条横截面 SEM 图(图 3a1)中可以看出,该线条结构完整,线条粗细均匀;从线条横截面局部放大图(图 3a2)可以看出,纳米铝颗粒与微米聚四氟乙烯颗粒结合紧密,说明 FR 起到了较好的黏结作用。图 3b 为直径为 1.25 mm 的空心结构 Al/PTFE 线

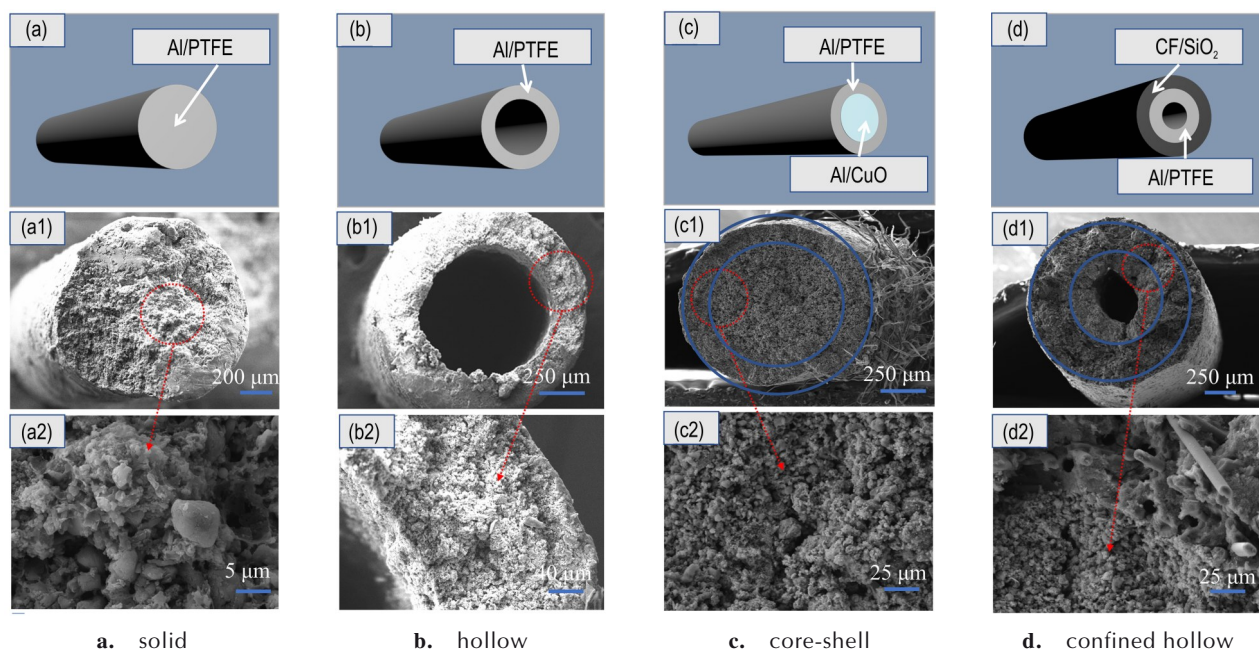


图3 不同Al/PTFE线条的结构模拟图和不同倍数下扫描电镜图

Fig.3 Structural simulations images and SEM images at different magnifications of various Al/PTFE lines

条的效果图。从线条横截面SEM图(图3b1)中可以看出,空心结构Al/PTFE线条结构完整,壁厚近乎一致,无坍塌变形等情况出现,说明Al/PTFE墨水具有良好的自支撑性;从线条横截面局部放大图(图3b2)可以看出,横截面无裂纹,粒子间结合紧密。图3c为直径为1.25 mm的核壳结构Al/PTFE-Al/CuO线条的效果图。从线条横截面SEM图(图3c1)中可以看出,样品的内外2层之间结合紧密,没有明显的空穴出现,说明2种配方相容性良好;从线条横截面局部放大图(图3c2)可以发现,内外层之间结合紧密,无空穴,进一步论证了图3c1所得结论,且粒子之间结合紧密,分布均匀,没有严重的团聚出现。图3d为直径为1.5 mm的限域空心结构Al/PTFE-CF/SiO₂线条的效果图。从线条横截面SEM图(图3d1)中可以看出,内外2层之间结合紧密,中心处的通道完整,无坍塌;从线条横截面局部放大图(图3d2)中可以看出,外壳的碳纤维交错分布于外层中的SiO₂基体中,内部的组分均匀,层间结合紧密。

为了更清晰地显示核壳结构和限域空心结构,对其该结构的样品进行了EDS-Mapping分析。图4为2种结构的样品元素分布图。图4a1为核壳结构样品的Al元素和F元素的总体分布图,图4a2和图4a3分别为其独立的Al元素和F元素分布图,从图4a1~图4a3中可以看出,核壳结构样品各组分均匀,构筑的核壳结

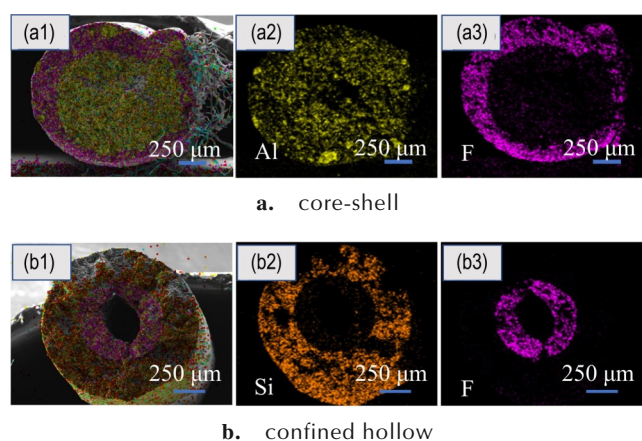


图4 核壳结构与限域空心结构Al/PTFE线条元素分布图

Fig.4 Element distribution of Al/PTFE lines with core-shell and confined hollow structures

构具有完整清晰的双层且每层的结构都比较完整,内外层结构具有明显的区域分布特征,层间没有空隙说明2种组分之间的相容性好,结合紧密。图4b1为限域空心结构样品的Si元素和F元素的总体分布图,图4b2和图4b3分别为其独立的Si元素和F元素分布图,从图4b1~图4b3中可以看出,限域空心结构与核壳结构有着类似的情况,层与层之间分布较好,层间结合紧密,中间孔洞成型好。上述结果表明,我们所制备的Al/PTFE基纳米铝热剂墨水具有良好的自支撑性,且组分均匀,挤出成型效果较好。故而,后续研究采用

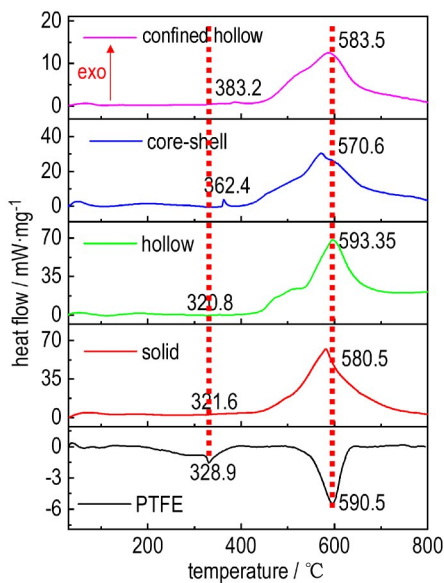
DSC、高速摄影仪和恒容燃烧仪研究其热性能、燃烧速率以及产气性能。

2.3 不同打印线条的热分解性能

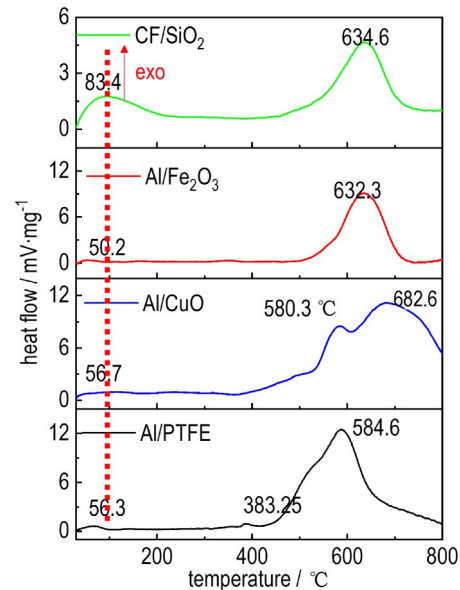
图 5 为不同结构线条的热分析测试图。图 5a 为实心、空心、核壳结构和限域空心结构的 Al/PTFE 线条与原料 PTFE 的热分解曲线图,从图 5a 中可以看出,PTFE 的分解峰对应了各个结构线条的反应峰,PTFE 在 320 °C 左右发生相变,随后在 500 °C 左右开始分解并释放出氟元素,然后与表面氧化铝发生预点火反应^[22-25](PIR);预反应发生后,裸露的铝粉参与到反应中与氟元素反应生成氟化铝并放出大量的热,这也是铝氟反应主要的放热方式。由于与预反应发生的温度接近,预反应的放热峰与主反应放热峰重叠。此外,还能从图 5a 中看出,实心结构与空心结构样品的反应过程与放热量区别不大,而核壳结构由于中心的 Al/CuO

墨水放热量低于 Al/PTFE 使得放热量低于前 2 种结构,但该结构下的反应初始温度提前,可能是由于 Al/CuO 反应的放热对 Al/PTFE 反应起到了促进作用,限域空心结构由于惰性外壳导致放热量最低。

为了进一步研究限域结构下内层材料的热分解行为,使用碳纤维/二氧化硅(CF/SiO₂)做外壳,测试了含 Al/PTFE、Al/CuO 和 Al/Fe₂O₃ 3 种铝热剂的限域空心线条,结果如图 5b 所示。由图 5b 可知,外壳放热性能极差,只有环氧树脂/聚酰胺固化体系在 83.4 °C 相变,然后在 634 °C 左右发生分解,碳纤维和二氧化硅只做力学强化材料,不发生反应。外壳中固化剂的分解对于内部反应影响不大,3 种内层结构的 DSC 曲线各不相同,主要是其中铝热剂的放热反应而形成的峰,这表现了外壳材料的反应惰性,达到了限域的作用却不参与内部反应。



a. Al/PTFE lines with different structures



b. different materials lines with confined hollow structures

图 5 不同结构线条的 DSC 曲线

Fig.5 DSC curves of different structural lines

2.4 Al/PTFE 墨水不同结构线条的燃烧性能对比

使用高速摄影仪对不同结构线条进行燃烧速度测试,结果如图 6 所示。从图 6 中可以看出,各个结构的燃烧过程都是匀速稳定的,表现出了配方的稳定;不同结构导致燃烧速度上的差异,表明相同配方的 Al/PTFE 铝热剂可以通过结构调控其燃烧速度。通过对比 4 种结构线条燃烧组图,可以看出,相比于实心线条的燃烧情况(图 6a),空心(图 6b)、核壳结构(图 6c)和限域空心结构(图 6d)线条的燃烧明显更剧烈且更

快速,空心结构线条燃烧面更大,使得燃烧速度快于实心线条,核壳结构线条的燃烧火焰能看到明显的推进作用,这可能是内部的 Al/CuO 材料燃烧速度快于 Al/PTFE,从而出现内部燃烧推动外部燃烧的行为,使得火焰细长,但是由于燃烧空间太小,从而使得燃烧速度不如空心结构线条但快于实心线条。限域实心结构下的核壳线条,燃烧产物无法迅速排出,导致燃烧无法传播,而在外壳限制的限域空心结构下,燃烧产物只能从中间空心部分排除,受限空间使得燃烧更为剧烈,燃烧速

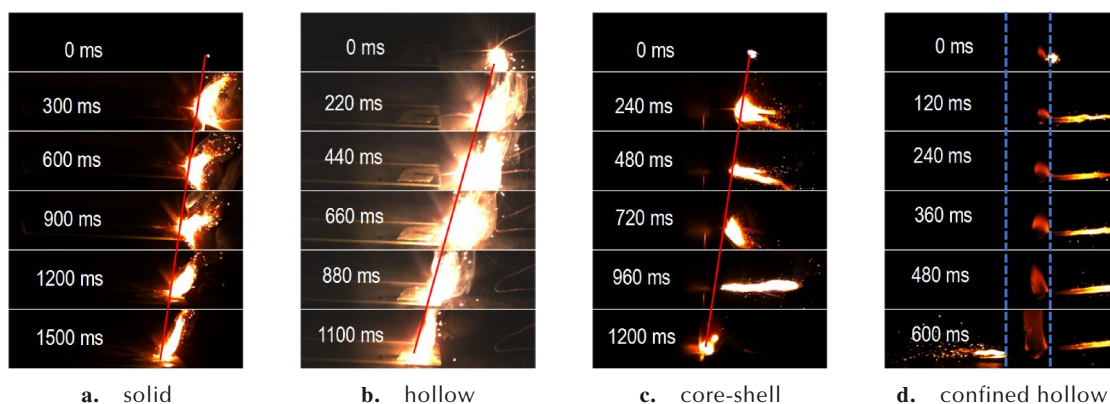


图6 5000 FPS下不同结构Al/PTFE线条不同时刻的燃烧快照

Fig.6 Burning snapshots of Al/PTFE lines with different structures at different times at 5000 FPS

度相比无外壳限制的空心结构明显更快,限域空心结构由于具有不透明且不易燃烧的外部材料,燃烧过程结束后外部材料基本保存还很完整,体现了外壳材料的高强度,虚线区域为外壳燃烧状态,高速摄影下无法看清内部的燃烧情况,只能通过燃烧的总时间来计算平均燃烧速度,燃烧过程相当剧烈,由于燃烧压力过大发生了爆燃现象。通过计算得到4种不同结构线条的平均燃烧速度,如图7所示。由图7可以看出,不同的结构燃烧速度不同,体现了结构对于燃烧性能有较大影响,改变结构后的燃烧速度都比实心线条更快,限域结构对于燃烧速度的提升最明显,相比于实心线条提高了2.6倍左右。

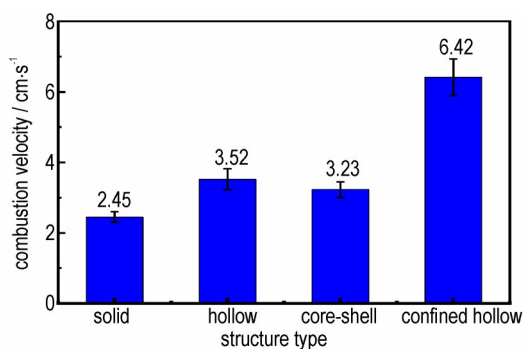


图7 不同结构Al/PTFE线条燃烧速度

Fig.7 Combustion velocity of Al/PTFE lines with different structures

恒容燃烧通常被用来研究含能材料燃烧或爆炸产生气体的能力,在体积恒定的燃烧室中将不同结构的Al/PTFE线条点燃,研究结构对产气性能及燃烧性能的影响,通常在燃烧过程中气体产物不断产生使得燃烧室内压力迅速上升达到峰值,而增压速率通过计算峰值压力(p_{\max})的10%到90%之间的斜率来确

定^[26-27],测试结果如图8所示,峰值压力与增压速率见表1。由表1可以看到,结构的改变对燃烧性能产生了有利影响,其中实心结构线条在恒容燃烧测试中的峰值压力与增压速率都是最低的,分别为233.52 kPa和593.88 kPa·s⁻¹,相同配方的空心结构峰值压力与增压速率提高到了254.70 kPa和681.74 kPa·s⁻¹,表明了燃烧面积的扩大有利于燃烧的进行,使燃烧进行的更彻底。相同质量的核壳结构线条与相同质量的实心结构和空心

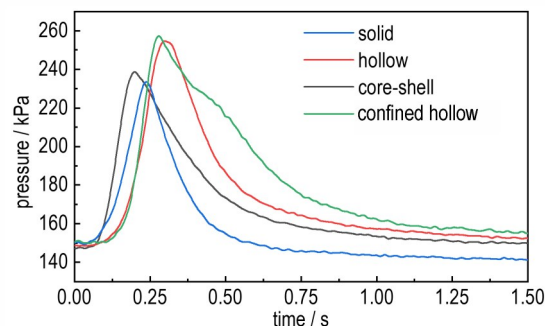


图8 不同结构下Al/PTFE线条恒容燃烧的压力-时间曲线

Fig.8 Pressure-time curves of constant volume combustion of Al/PTFE lines with different structures

表1 不同结构下Al/PTFE线条恒容燃烧的峰压(p_{\max})和增压速率

Table 1 Peak pressure (p_{\max}) and pressurization rate of constant volume combustion of Al/PTFE lines with different structures

structure	p_{\max} / kPa	pressurization rate / kPa·s ⁻¹
solid	233.52	593.88
hollow	254.70	681.74
core-shell	238.67	724.65
confined hollow	272.57	931.17

Note: p_{\max} is the peak pressure of constant volume combustion of Al/PTFE lines.

结构线条相比,由于使用了 Al/CuO 作内核,质量虽然相同,但在完全反应配比下 Al/CuO 物质的量是小于 Al/PTFE 的,这就导致了总体反应量更低,因此峰值压力并不高,为 238.67 kPa,但是借助于 Al/CuO 更快的反应速度,使得增压速率更快,达到了 $724.65 \text{ kPa}\cdot\text{s}^{-1}$ 。而限域空心结构的峰值压力与增压速率是最大的,分别达到了 272.57 kPa 和 $931.17 \text{ kPa}\cdot\text{s}^{-1}$,由于惰性外壳占据了部分质量,相同质量的限域空心结构线条实际燃烧组分质量低于其他 3 组,这突出了限域空心结构在提升含能材料燃烧性能方面具有良好的前景。通过高速摄影与恒容燃烧实验,可以发现结构确实对燃烧性能产生了巨大影响。

2.5 限域结构线条的燃烧性能

基于 2.4 部分的测试结果,可以发现限域空心结构对其燃烧速度的提升最明显。为此进一步研究了限域空心结构下内核材料以及直径对燃烧性能的影响,分别制备了 1.5 mm (孔洞直径 0.5 mm、中间层厚 0.25 mm、外层厚 0.25 mm) 和 2.0 mm (孔洞直径 0.25 mm、中间层厚 0.375 mm、外层厚 0.375 mm) 直径的限域空心结构线条,内部分别使用了 Al/PTFE (质量比 0.5)、Al/CuO (质量比 0.3) 和 Al/Fe₂O₃ (质量比 0.35) 3 种铝热剂墨水作内部能量材料,此质量比由铝粉过量 10% 左右时计算所得,进行燃烧速度测试,测试结果如图 9 所示。图 9a、9c 和 9e 分别为直径为 1.5 mm 的限域空心结构 Al/PTFE、Al/CuO 和 Al/Fe₂O₃ 线条燃烧图,从图 9a、9c 和 9e 中可以看出,燃烧过程中产物顺着一个方向喷出,使得火焰呈细长状,在惰性外壳限制

下,内部压力积聚,使得燃烧过程极其剧烈,因此,当点火后,火焰以极快的速度从点火处喷出,期间还伴随着音爆和强大的冲击作用。图 9b、9d 和 9f 分别为直径为 2.0 mm 的限域空心结构 Al/PTFE、Al/CuO 和 Al/Fe₂O₃ 线条燃烧图,从图 9b、9d 和 9f 中可以得出上述相同的结论。为了研究燃烧速度的提升,将 2 个直径的限域空心结构线条与对应的 1.0 mm 直径实心线条的燃烧速度进行对比,结果如图 10 所示。从图 10 中可以得到,Al/PTFE 配方 3 组燃烧速度分别为 2.45, 5.60 $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 6.42 $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$, Al/CuO 配方 3 组燃烧速度分别为 3.50, 4.89 $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 8.02 $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$, Al/Fe₂O₃ 配方 3 组燃烧速度分别为 6.32, 12.17 $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 29.44 $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$, 随着直径的增加,可以发现不同的铝热剂配方表现出了相同的趋势,所有配方 2.0 mm 的限域空心线条的燃烧速度均大于 1.5 mm 直径,从尺寸上可以发现,直径的增大引起了外层和中间层的厚度同时变大,基于热分析结论外壳只起限制作用且本身反应惰性,故此认为导致燃速增大的原因是由于中间层厚度的增大导致反应量的增大,且都大于实心 1.0 mm 直径线条。结果表明燃烧速度提升效果最强的是性能最好的 Al/Fe₂O₃ 材料,2.0 mm 直径限域结构线条的燃烧速度提升到了 1.0 mm 实心结构线条的 4.7 倍,1.5 mm 限域结构的 2.4 倍,在燃烧过程中也出现了燃烧转爆轰的现象,同时直径对线条的燃烧性能也产生了极大影响,体现了限域空心结构燃烧性能优势;而内核材料对此结构的燃烧速度也起到了至关重要作用,结构上带来的提升也是依赖于内部材料的燃烧性能。

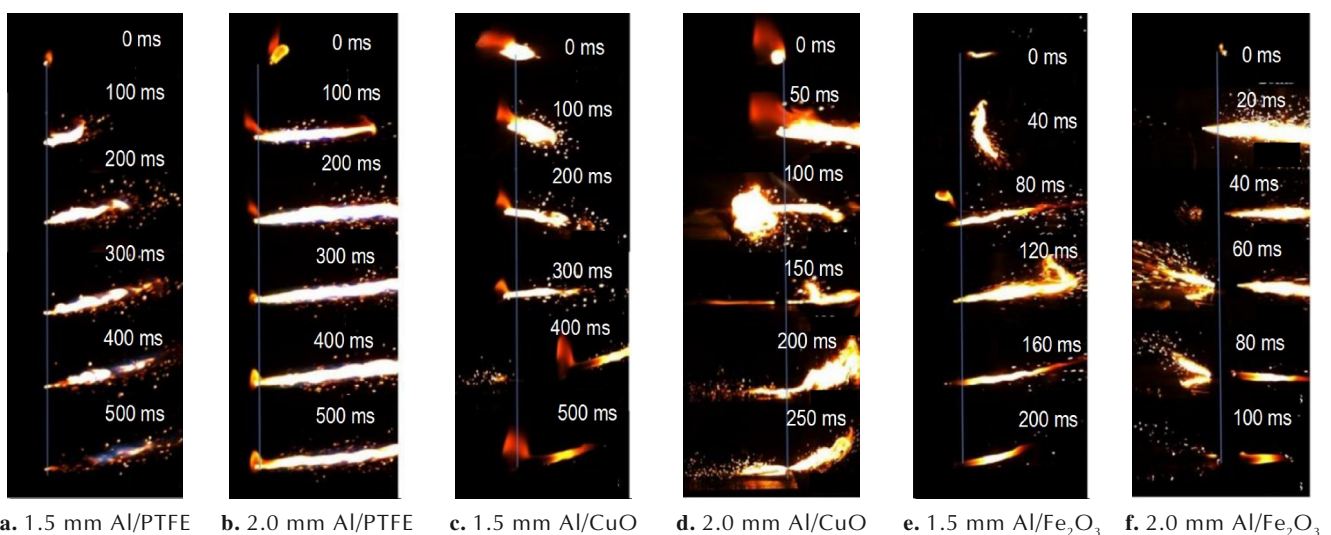


图 9 5000 FPS 下不同直径下和内层材料的限域空心线条不同时刻的燃烧快照

Fig.9 Burning snapshots of confined hollow lines with different diameters and inner cores at different times at 5000 FPS

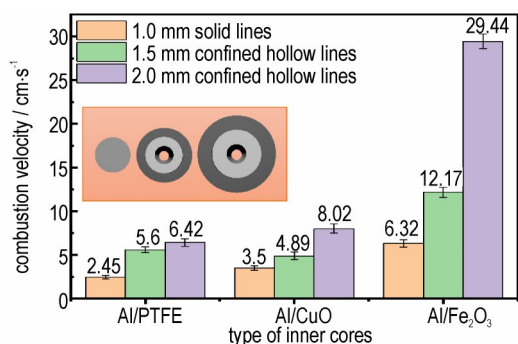


图10 与1.0 mm直径实心线条对比,1.5 mm和2.0 mm直径限域空心线条平均燃烧速度

Fig.10 Average combustion velocity of 1.5-mm-diameter and 2.0-mm-diameter confined hollow lines compared with 1.0-mm-diameter solid lines

3 结论

(1)制备的所有墨水都可以均匀挤出,压力固定时挤出速度稳定,打印的实心线条粗细均匀。Al/PTFE墨水具有合理的流变特性,能够满足更精细化结构的打印,打印出的线条结构完整,固化后无收缩塌陷,能够满足多层结构对于外壳的力学性能需求。

(2)实心结构和空心结构的样品的反应过程与放热量区别不大;核壳结构由于中心的Al/CuO配方的放热量低于Al/PTFE配方放热量,故其总放热量低于实心结构和空心结构;限域结构的样品中由于惰性外壳导致放热量最低。

(3)结构的调整对燃烧性能产生了有利的影响,首先是燃烧速度的提升,调整后的结构燃烧速度均优于简单的实心线条,限域空心结构对线条的燃速从实心结构的 $2.45 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ 提升到了 $6.42 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$,达到了2.6倍左右。通过对恒容燃烧压力的测试发现,此结构增压速率和峰值压力也最高,体现了限域空心结构对燃烧性能的巨大提升作用。

(4)除Al/PTFE铝热剂外,限域空心结构对Al/CuO和Al/Fe₂O₃铝热剂的燃烧速度提升同样明显,主要是受内部铝热剂的性能影响,相比于实心结构,Al/CuO燃速提升了2.3倍左右,Al/Fe₂O₃的燃烧速度从原来的 $6.32 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ 提升到了 $29.44 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$,提升达4.7倍。这种结构外部材料强度高,内部材料使用自由,使得这种结构适应性强,容易满足在复杂情况的应用。

参考文献:

[1] 安亭,赵风起,裴庆,等.超级铝热剂的制备、表征及其燃烧催

化作用[J].无机化学学报,2011,27(2):231-238.

- AN Ting, ZHAO Feng-qi, PEI Qing, et al. Preparation, characterization and combustion catalysis of super thermite [J]. *Journal of Inorganic Chemistry*, 2011, 27(2): 231-238.
- [2] WU Jia-xiang, LIU Qiang, FENG Bin, et al. A comparative study on the mechanical and reactive behavior of three fluorine-containing thermites [J]. *RSC Advances*, 2020, 10(10): 5533-5539.
- [3] VALLURI S K, SCHOENITZ M, DREIZIN E. Fluorine-containing oxidizers for metal fuels in energetic formulations [J]. *Defence Technology*, 2019, 15(1): 1-22.
- [4] ZHANG Jun, HUANG Jun-yi, FANG Xiang, et al. Thermal decomposition and thermal reaction process of PTFE/Al/MnO₂ fluorinated thermite [J]. *Materials*, 2018, 11(12): 2451.
- [5] VALLURI S K, MONK I, SCHOENITZ M, et al. Fuel-rich aluminum-metal fluoride thermites [J]. *International Journal of Energetic Materials and Chemical Propulsion*, 2017, 16(1): 81-101.
- [6] 杭思羽,徐闻婷,韩志伟,等.铝-氟聚合物含能亚稳态复合材料研究进展[J].材料导报,2019,33(S2):410-414.
HANG Si-yu, XU Wen-ting, HAN Zhi-wei, et al. Research progress of aluminum-fluoropolymer energetic metastable composites [J]. *Materials Review*, 2019, 33(S2): 410-414.
- [7] ZHENG Da-wei, HUANG Tian-wei, XU Bing, et al. 3D printing of n-Al/polytetrafluoroethylene-based energy composites with excellent combustion stability [J]. *Advanced Engineering Materials*, 2021, 23(5): 2001252.
- [8] BENCOMO J A, IACONO S T, MCCOLLUM J. 3D printing multifunctional fluorinated nanocomposites: tuning electroactivity, rheology and chemical reactivity [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(26): 12308-12315.
- [9] CROUSE C A, PIERCE C J, SPOWART J E. Synthesis and reactivity of aluminized fluorinated acrylic (AIFA) nanocomposites [J]. *Combustion & Flame*, 2012, 159(10): 3199-3207.
- [10] LIU Pan, LI Xiang-yu, CHENG Long, et al. Preparation and characterization of n-Al/Fe₃ nanothermite [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 331: 850-855.
- [11] AHN J Y, KIM S B, KIM J H, et al. A micro-chip initiator with controlled combustion reactivity realized by integrating Al/CuO nanothermite composites on a microhotplate platform [J]. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 2016, 26(1): 015002.
- [12] OHKURA Y, LIU S Y, RAO P M, et al. Synthesis and ignition of energetic CuO/Al core/shell nanowires [J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2011, 33(2): 1909-1915.
- [13] NIE Hong-qi, PISHARATH S, HNG H H. Reactivity of Al/CuO nanothermite composites with fluoropolymers [J]. *Combustion Science and Technology*, 2022, 194(7): 1378-1394.
- [14] WU Jia-xiang, LIU Qiang, FENG Bin, et al. A comparative study on the mechanical and reactive behavior of three fluorine-containing thermites [J]. *RSC advances*, 2020, 10(10): 5533-5539.
- [15] WU Jia-xiang, FENG Bin, GAO Zhen-ru, et al. Investigation on the thermal decomposition and thermal reaction process of PTFE/Al/MoO₃ fluorine-containing thermite [J]. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2021, 241: 109676.
- [16] WU Jia-xiang, LIU Qiang, FENG Bin, et al. Improving the energy release characteristics of PTFE/Al by doping magnesium

- hydride[J]. *Defence Technology*, 2022, 18(2): 219–228.
- [17] WANG Jun, ZENG Cheng-cheng, ZHAN Chun-hong, et al. Tuning the reactivity and combustion characteristics of PTFE/Al through carbon nanotubes and grapheme[J]. *Thermochimica Acta*, 2019, 676: 276–281.
- [18] 姜一帆, 赵凤起, 李辉, 等. 墨水直写增材制造技术及其在含能材料领域的研究进展[J]. 火炸药学报, 2022, 45(1): 1–19. JIANG Yi-fan, ZHAO Feng-qi, LI Hui, et al. Ink direct-writing additive manufacturing technology and its research progress in the field of energetic materials [J]. *Journal of Explosives*, 2022, 45(1): 1–19.
- [19] ZHONG Lin, MAO Yao-feng, ZHOU Xu, et al. 3D printing of hollow fiber nanothermites with cavity-mediated self-accelerating combustion[J]. *Journal of Applied Physics*, 2021, 129(10): 105105.
- [20] ZHONG Lin, ZHOU Xu, HUANG Xin-ying, et al. Combustion/decomposition characteristics of 3D-printed Al/CuO, Al/Fe₂O₃, Al/Bi₂O₃ and Al/PTFE hollow filaments[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2021, 271: 124874.
- [21] MAO Yao-feng, ZHONG Lin, ZHOU Xu, et al. 3D printing of micro-architected Al/CuO-based nanothermite for enhanced combustion performance[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2019, 21(12): 1900825.
- [22] PADHYE R, AQUINO A J A, TUNEGA D, et al. Fluorination of an alumina surface: Modeling aluminum-fluorine reaction mechanisms [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(28): 24290–24297.
- [23] MCCOLLUM J, MOREY A M, IACONO S T. Morphological and combustion study of interface effects in aluminum-poly(vinylidene fluoride) composites[J]. *Materials & Design*, 2017, 134: 64–70.
- [24] PRAKASH A, MCCORMICK A V, ZACHARIAH M R. Synthesis and reactivity of a super-reactive metastable intermolecular composite formulation of Al/KMnO₄ [J]. *Advanced Materials*, 2005, 17(7): 900–903.
- [25] 陶俊, 王晓峰, 韩仲熙, 等. 铝粉/聚四氟乙烯机械活化含能材料的制备及其微观性能研究[J]. 材料导报, 2018, 32(6): 894–898. TAO Jun, WANG Xiao-feng, HAN Zhong-xi, et al. Preparation and microscopic properties of aluminum powder/PTFE mechanically activated energetic materials [J]. *Materials Review*, 2018, 32(6): 894–898.
- [26] DAI Ji, XU Jian-bing, WANG Fei, et al. Facile formation of nitrocellulose-coated Al/Bi₂O₃ nanothermites with excellent energy output and improved electrostatic discharge safety [J]. *Materials & Design*, 2018, 143: 93–103.
- [27] ZHONG Lin, ZHOU Xu, HUANG Xin-ying, et al. Combustion/decomposition characteristics of 3D-printed Al/CuO, Al/Fe₂O₃, Al/Bi₂O₃ and Al/PTFE hollow filaments[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2021, 271: 124874.

Construction and Combustion Performance of Al/PTFE-based Reactive Materials with Hollow Structure

WANG Xin, ZHENG Da-wei, ZHOU Xu, HUANG Ye-ming, WANG Dun-ju

(Sichuan Co-Innovation Center for New Energetic Materials, School of National Defense Science and Technology, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

Abstract: In order to explore the effects of structure on combustion performance of aluminum/polytetrafluoroethylene (Al/PTFE)-based reactive materials and improve combustion performance of fluorine-based thermite, additive manufacturing technology (3D printing) was utilized to prepare Al/PTFE-based reactive materials with solid, hollow, core-shell, and confined hollow structures, as well as Al/CuO-based and Al/Fe₂O₃-based reactive materials with confined hollow structures. The microstructure, thermal performance, combustion rate, and gas production performance were assessed by scanning electron microscope (SEM), differential scanning calorimetry (DSC), high speed camera, and constant volume combustion chamber. The results show that each sample exhibits intact structure and uniform components. Under the circumstance of same mass, the samples with core-shell and confined hollow structures display lower heat release than that of samples with solid and hollow structures. The burning rate of samples with hollow, core-shell, and confined hollow structures is 1.44, 1.32, and 2.62 times higher than that of samples with solid structure, respectively. Obvious improvement in gas production performance and pressurization rate appears for samples with hollow and confined hollow structures, especially for samples with confined hollow structure. The burning rate of Al/PTFE, Al/CuO, and Al/Fe₂O₃ materials with confined hollow structure is significantly higher than that of corresponding samples with solid structure, particularly for Al/Fe₂O₃ materials. The approach to regulate combustion performance of lines by preparing materials with hollow structure is expected to provide a novel idea for designing new high-performance weapons.

Key words: fluorinated thermite; 3D printing; microchannel construction; combustion properties

CLC number: TJ55; TJ45

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2022074

Grant support: National Natural Science Foundation of China (No. 11872341, 22005253)

(责编:王馨逸)