文章编号:1003-1480(2024)04-0035-10

# 镁/聚四氟乙烯点火药研究进展

柏志力, 倪德彬, 于国强, 陈 丽, 付东晓

(陕西应用物理化学研究所,陕西西安,710061)

摘 要:镁/聚四氟乙烯(Mg/PTFE)是一种高能点火药,因其能量密度大、燃烧温度高、点火能力强,在含能材料 领域具有广阔的应用前景。综述了 Mg/PTFE 的研究进展,基于 Mg/PTFE 在点火、燃烧及红外辐射领域的应用,介绍了 原料配比、粒径、装药密度、制备工艺、气氛环境等因素对药剂性能的影响,并讨论了药剂的燃烧机理。以药剂的性能 提升为导向,详述了在基础配方 Mg/PTFE 中使用铝镁合金、添加无机非金属等材料对其性能的影响,并指出 Mg/PTFE 后续研究应该以新型配方探索、制备工艺优化以及燃烧机理的深入研究为主,以期为该药剂进一步发展提供参考。

关键词:高能点火药;镁/聚四氟乙烯(Mg/PTFE);燃烧机理;红外辐射;掺杂改性

中图分类号: TJ55; TQ560.7 文献标识码: A DOI: 10.3969/j.issn.1003-1480.2024.04.005

#### Research Progress of Magnesium/Polytetrafluoroethylene Ignition Powder

BAI Zhi-li, NI De-bin, YU Guo-qiang, CHEN Li, FU Dong-xiao (Shaanxi Applied Physics and Chemistry Research Institute, Xi'an, 710061)

**Abstract:** Magnesium/polytetrafluoroethylene (Mg/PTFE) is a high energy ignition powder with broad application prospects in the field of energetic materials due to its high energy density, high combustion temperature, and strong ignition ability. The research progress of Mg/PTFE was reviewed. Based on the application of Mg/PTFE in ignition, combustion and infrared radiation fields, the effects of raw material ratio, particle size, charge density, preparation process, atmosphere environment and other factors on the properties of the ignition powder were introduced. The combustion mechanism of the agent was also discussed. Guided by the improvement of the properties of the agent, the effects of its properties by using aluminum magnesium alloy and adding inorganic non-metallic materials in the basic formula of Mg/PTFE were detailed, and the subsequent research of Mg/PTFE was pointed out, which should mainly focus on exploring new formulas, optimizing preparation processes, and conducting in-depth research on combustion mechanisms, in order to provide reference for the further development of this ignition powder.

Key words: High energy ignition powder; Magnesium/polytetrafluoroethylene (Mg/PTFE); Combustion mechanism; Infrared radiation; Doping modification

复合点火药一般由氧化剂、可燃剂、黏合剂组成 <sup>[1]</sup>,因其燃烧产物中灼热固体颗粒多、燃烧热值高、 点火能力强且制备工艺简单,成为现代点火药发展的 主要方向。常见的复合点火药包括黑火药<sup>[2]</sup>、硼系点 火药<sup>[3]</sup>、锆系点火药<sup>[4]</sup>、镁系点火药<sup>[5]</sup>等。由于金属镁 具有活性高、点火难度小、热值高、燃速快等优点<sup>[6]</sup>, 镁系点火药得到迅速发展<sup>[7-8]</sup>。其中, Mg/PTFE 因其 热感度良好、发火点低、能量输出高、综合性能优异, 成为当下应用前景良好的主流点火药之一。

本文综述了 Mg/PTFE 点火药的研究历程,重点 介绍了原料粒径、配比、制备工艺、装药密度、作用 环境等因素对药剂点火燃烧及红外辐射性能的影响,

收稿日期: 2024-04-20 作者简介: 柏志力(1995

作者简介:柏志力(1995-),男,在读硕士研究生,主要从事先进火工药剂技术研究。 通讯作者:倪德彬(1987-),男,高级工程师,主要从事先进火工药剂技术研究。 基金项目:中国兵器工业集团公司科技开发费项目。

引用本文: 柏志力, 倪德彬, 于国强, 等. 镁/聚四氟乙烯点火药研究进展[J]. 火工品, 2024(4): 35-44.

讨论了掺杂改性对药剂性能的提升,并对该点火药后 续研究与发展做出了展望。

# 1 Mg/PTFE 燃烧及红外辐射性能研究

Mg/PTFE 点火药由可燃剂镁(Mg)、氧化剂聚四 氟乙烯(PTFE)、粘结剂氟橡胶(Viton)组成,简称 MTV 点火药。20世纪 50年代,美国 Dupont 公司<sup>[9]</sup> 最先研制出 PTFE,并用其制备出 MTV 点火药,但 其研究处于摸索阶段,未进行大规模报道与应用,直 至 1973年才进行了公开<sup>[10]</sup>。20世纪 80年代,我国 开始研究 MTV 点火药,并逐渐将其应用于推进剂点 火、诱饵剂等领域,取得了一系列研究成果。

1.1 Mg/PTFE 燃烧特性研究

## 1.1.1 Mg/PTFE 在不同气氛中的燃烧特性

MTV 点火药的燃烧特性与气氛环境密切相关。

Holy 等<sup>[11]</sup>研究了 Mg/PTFE 点火药在氮气气氛中 的点火阈值,结果表明其点火阈值与装药密度成正比, 与燃烧室压力成反比。当装药密度高时,药剂颗粒间 隙较小,传热能力下降,需要更大的初始刺激能量; 而环境压力增大则会加速气相反应速率。当点火光束 直径为 65 µm、脉宽为 20 ms 时,点火能量阈值约为 5.8~32 mJ。

Fetherolf 等<sup>[12]</sup>研究了氧气浓度对 Mg/PTFE 点火 延迟时间的影响,结果表明点火延迟时间随氧气浓度 的增大而延长。当环境氧气浓度由 0.8%增大至 25%, Mg/ PTFE 的点火延迟时间由 43 ms 延长至 52 ms。分 析认为 Mg/PTFE 配方大多为零氧平衡或轻微的负氧 平衡,药剂自身携带的氧化剂足够 Mg 粉反应所需, 不依赖于环境中的氧气。而当环境氧含量上升时,氧 气和 PTFE 同时与 Mg 粉作用,形成竞争机制,导致 反应速率下降,点火延迟增大。

Chen 等<sup>[13]</sup>研究了空气和氮气气氛中环境压力对 MTV 药剂燃速的影响。环境压力在 0.4 MPa 以下时, MTV 药剂在空气中的燃速比在氮气中慢约 10%;随 着压力增大至接近 1.0 MPa, 2 种气氛中的 MTV 药剂 燃速接近。分析认为 MTV 药剂在空气中燃烧时生成 氧化产物 MgO,其生成热低于氟化产物 MgF<sub>2</sub>,导致 药剂表面能量释放减小、燃速降低。但随着环境压力 增大,热量传递效率增加,反应速率得到一定补偿, 因此二者燃速又逐渐接近。

1.1.2 原料粒径及配比对 Mg/PTFE 燃烧特性的影响

王永寿<sup>[14]</sup>研究了 Mg/PTFE 点火药粒度、颗粒形 状及混合比例对燃速的影响。PTFE 平均粒径为 600 µm 时,当 Mg 粉平均粒径由 24 µm 提高到 60 µm, 点火药燃速由 7 mm·s<sup>-1</sup>下降至 1 mm·s<sup>-1</sup>; Mg 粉粒径 一致时,当 PTFE 平均粒径由 6 µm 上升至 600 µm, 点火药燃速由 1 mm·s<sup>-1</sup>提升至 2 mm·s<sup>-1</sup>; 配方原材料 粒径固定时,当 Mg 含量由 60%提高至 80%,点火药 燃速由 1 mm·s<sup>-1</sup>提升至 4 mm·s<sup>-1</sup>; 且相同条件下,鳞 片状镁粉点火药的燃速大于球形镁粉点火药。可以看 出药剂燃速主要取决于镁粉的粒径和比例,镁粉含量 越高、粒径越小,燃速越快,这是由于可燃剂的增多 使得药剂能量密度提高,而小粒径的镁粉具有更高的 比表面积和表面能,是点火药燃速提高的主要原因。

Gordon 等<sup>[15]</sup>使用 CAE 软件模拟了 MTV 点火药 燃烧时绝热火焰温度的分布情况。通过对二元 Mg/PTFE 和三元 Mg/PTFE/Viton 配方进行对比可见, 2 个配方均在 Mg 含量为 32%时达到最高燃烧温度, 约 3 300 K; Mg 含量处于 60%~80%时,三元配方燃 烧温度出现 1 000 K 低点,此时二元配方燃温仍在 2 000 K 以上,可能是镁含量过高时,三元配方自身的 氧化剂含量不足,导致燃烧不充分。但该模拟只能提 供理想绝热恒容环境的燃烧过程,未考虑实际的燃烧 动力学,忽略了环境气压及热量交换等因素对燃烧行 为的影响。

T.Kuwahara 等<sup>[16]</sup>研究了 Mg/PTFE 燃速与点火活 化能的关系,结果表明环境压力越大,燃速越高,且 二者呈线性关系。Mg 含量为 70%时,Mg/PTFE 燃速 最大,为13 mm·s<sup>-1</sup>; Mg 含量为 80%时,推进剂压强 指数最小,仅为 0.06,此时燃烧反应的压强波动值最 小,燃烧相对稳定。通过动力学拟合得到活化能(*E*) 与燃速(*r*)的关系为 *E*=-0.37*r*+6.6,即燃速越高,点 火所需的始发能量越高,对应的活化能越大。

N.kubota 等<sup>[17]</sup>测试了不同 Mg 粉粒径和不同 Mg 含量的 Mg/PTFE 的燃速特性及燃温。结果表明,当

Mg含量为33%时,绝热火焰温度最高可达3300 K, 这与文献[15]中模拟计算得到的结果较吻合; Mg含量在20%~70%的范围内与燃速大小呈正相关。当 Mg含量为60%时,采用22μm的Mg粉代替200μm 的Mg粉,燃速呈大幅度上升。

## 1.2 Mg/PTFE 红外辐射特性研究

红外诱饵剂是一种信号弹,燃烧后能产生与目标 光谱特征相似的红外辐射,以此为假目标对敌方的侦 察、制导、打击等进行干扰和诱骗。镁/氟型诱饵剂<sup>[18]</sup> 因其红外辐射强度高、制备工艺简单而得到广泛应用。

Koch 等<sup>[19]</sup>研究了 Mg 含量对 MTV(包含 5% Viton 紅外辐射强度的影响。当Mg含量为30%~65% 时, MTV 红外辐射强度随 Mg 含量的增加呈线性上升; 而 Mg 含量超过 67%后,辐射强度又开始下降。 药剂燃烧的光谱效率随 Mg 含量的增加呈指数上升, 在 Mg 含量为 60%左右时达到最大值。

陈明华等<sup>[20]</sup>研究了 Mg/PTFE 红外诱饵剂的装药 密度对其性能的影响,发现装药密度与药剂线燃烧速 度呈负相关。当密度由 1.4 g·cm<sup>-3</sup>提升至 1.8 g·cm<sup>-3</sup>时, 线燃烧速度由 1.21 mm·s<sup>-1</sup>下降至 0.89 mm·s<sup>-1</sup>,而质量 燃烧速度和辐射强度基本不随装药密度而变化。

陈明华等<sup>[21]</sup>研究了 Mg<sub>3</sub>Al<sub>4</sub>/PTFE 红外诱饵剂的 原料配比对其燃速、辐射强度等的影响。当 Mg<sub>3</sub>Al<sub>4</sub> 质量比为 70%时,红外辐射强度最大,为 254.8 W·cm<sup>-2</sup>·sr<sup>-1</sup>;当 Mg<sub>3</sub>Al<sub>4</sub>含量由 35%上升至 80%时,药 剂的燃速由 1.02 mm·s<sup>-1</sup>增大至 9.84 mm·s<sup>-1</sup>。

# 1.3 Mg/PTFE 的燃烧机理研究

Cudzilo 等<sup>[22]</sup>讨论了 Mg/PTFE 的燃烧机理,认为 Mg/PTFE 燃烧过程中,燃面下方为固相反应区,该区 域主要进行固态 Mg 颗粒的液化蒸发和 PTFE 分解, 为预点火反应做准备;燃烧表面上方为气相反应区, 该区域又分为无氧区和有氧区,在无氧区中,PTFE 分解产物与气态 Mg 发生均相反应,产物以 MgF<sub>2</sub>为 主,随后无氧区的产物进入有氧区继续反应生成 MgO, 进一步促进燃温上升。

陈明华等<sup>[23]</sup>给出了 Mg/PTFE 红外诱饵剂的燃烧 机理模型,如图1所示。其燃烧过程可分解为以下步 骤:(1)PTFE 受热分解;(2)Mg 外层熔融汽化;(3) 气态 Mg 与 PTFE 的分解产物 C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>反应生成 MgF<sub>2</sub>; (4) Mg 与 MgF<sub>2</sub>的气态物质排向气相区,继续进行 下一层的燃烧。实验得出药剂燃速受 Mg 粉粒度影响 较大,当 Mg 含量为 60%时,使用不同粒径镁粉的药 剂燃速测试结果如表 1 所示。由表 1 可见,药剂燃速 与 Mg 粉平均粒径成反比,当 Mg 粉粒径由 52 μm 增 大到 99 μm 时,燃速由 1.98 mm·s<sup>-1</sup>下降到 0.67 mm·s<sup>-1</sup>, 燃烧时间由 10.3 s 延长至 30.4 s。



Fig.1 Combustion model of infrared decoy Mg/PTFE表 1 不同粒度镁粉对药剂线燃烧速度的影响[23]Tab.1 Influence of magnesium powder with different particle

sizes on the combustion rate of infrared decoy

镁粉粒径/μm	比表面积 ×10 <sup>-4</sup> /(m <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	燃烧时间/s	燃烧速度/ ( mm·s <sup>-1</sup> )
52	66.12	10.3	1.98
61	56.37	12.6	1.63
74	46.46	15.2	1.34
96	35.82	19.7	1.04
99	23.08	30.4	0.67

林长津等<sup>[24]</sup>采用DSC法研究了Mg/PTFE 在高压 条件下的固相热分解性能,结果如表 2 所示。由表 2 可见,当环境压力从 0.1 MPa 上升至 3.0 MPa,药剂 分解温度从 582.26 ℃上升至 592.78 ℃,分解焓从 1 318.57 J·g<sup>-1</sup>上升至 2 706.47 J·g<sup>-1</sup>,分解焓与压强成正 比,表明压强的增大促进了药剂气相反应过程。燃烧 的中间反应发生在 600 ℃左右,而中间产物的分解发 生在 680~750 ℃,反应机理为:燃烧初始阶段 PTFE 先汽化,而后气态氟聚物与金属 Mg 发生格氏反应, 生成 R-MgX 结构的烷基卤化镁,释放出热量促进下 —层 PTFE 和 Mg 的反应。

表 2 Mg/PTFE 的热分解参数<sup>[24]</sup>

140.2	Ther	nai ueco	mpositi	on parai	neters of	Mg/FIFE
p/MPa	<i>m</i> /mg	t <sub>m</sub> /°C	$t_0/^{\circ}C$	t₀/°C	t <sub>p</sub> /°C	$\Delta H/(J \cdot g^{-1})$
0.1	0.85	324.50	445.43	582.26	551.00	1 318.57
1.0	1.05	324.17	426.55	593.48	554.33	2 039.80
3.0	0.90	324.33	420.48	592.78	564.80	2 706.47

注: p为环境压力, MPa; m为测试样品质量, mg;  $t_m$ 为熔融温度, °C;  $t_0$ 为分解起始温度, °C;  $t_c$ 为分解温度, °C;  $t_p$ 为分解峰温, °C;  $\Delta H$ 为分解 放热焓, J·g<sup>-1</sup>。 章康康等<sup>[25]</sup>对 Mg/PTFE/Viton 富燃烟火剂的燃烧产物进行了实验与模拟分析,采用 SEM-EDS 测试得出燃烧产物以MgF<sub>2</sub>和MgO为主,MgF<sub>2</sub>为主产物,分布在燃面核心的无氧区,呈3~5µm 的球形,MgO为白色絮状结构,分布在外围有氧区域,如图2所示。根据产物形貌推测其燃烧机理为:(1)PTFE 首先完成气化分解并生成 C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>单体,金属 Mg 颗粒同时从外层开始熔化、气化;(2)熔化、气化的 Mg 被排向气相反应区,首先发生氟化反应生成 MgF<sub>2</sub>;(3)过量的 Mg 在气相区继续燃烧,并与空气中的 O<sub>2</sub>反应生成 MgO,药柱进行下一层燃烧,与文献[23]和[24]的观点一致。燃烧机理示意图如图 3 所示。





Fig.3 The combustion mechanism of MTV pyrotechnic composition

## 1.4 Mg/PTFE 的应用研究

Koch<sup>[26]</sup>综述了 MTV 的发展及应用,指出 MTV 药剂主要应用在推进剂点火、诱饵剂、照明弹、制导、 跟踪等领域,在不同领域中药剂发挥的功能不同,其 配方也会进行相应调整。由于推进剂对力学性能要求 较高,因此 MTV 配方中氟橡胶(50%~60%)比例 高,镁粉(20%~30%)比例较低;而信号弹主要依 赖金属粉燃烧产生的明火来释放和传递信息,因此 MTV 配方以金属镁为主(70%~80%);而点火药的 配比则介于二者之间。

吕光珍等<sup>[27]</sup>报道了 MTV 在火箭发动机点火方面

的应用。结果表明,采用小粒度 PTFE(4 µm)时, 药柱点火困难,而大粒度 PTFE(375 µm)需要较大 压药密度才能保证药剂具有较好的抗压强度,将2种 粒度的 PTFE 按 50:50 配合,药剂表现出良好的燃 烧性能。在 200 MPa 的压药压力、常温和 0.8~2.4 MPa 环境压力下,燃速经验公式为 $r=1.69p^{0.22}(r$ 为燃速, cm·s<sup>-1</sup>; p为环境压力, MPa),压强指数随温度变化 不明显。在相对湿度为 94%和常温 30℃下存放 35 d 后质量增重仅为 0.31%,点火性能无明显变化,38 个 月后燃速略有减小,总体表现出良好的耐吸湿性。

美国 NASA<sup>[28]</sup>也报道了 MTV 在火箭发动机点火 中的应用。研究认为 MTV 具有吸湿率低、能量高、 燃速对温度和压力依赖性低等优点,表现出良好的环 境耐受性,且制备工艺简单、成本低,适合作为固体 火箭推进剂的点火药。根据 Mg 含量将药剂分为贫 Mg型和富 Mg型,贫 Mg型点火药镁含量通常在20% 以下,燃烧产物以 MgF<sub>2</sub>和 C 为主;富 Mg 型点火药 的 Mg 含量在20%~60%,当 Mg 含量超过 57.5 %时, 燃烧产物以 MgO、液态 MgF<sub>2</sub>和固态 C 凝相混合物为 主。

## 1.5 Mg/PTFE 的制备方法研究

传统复合点火药多采用机械混合的方式制备,均 匀性差、反应不充分,对药剂的点火燃烧及能量输出 存在较大影响,近年来研究人员采用多种新型的制备 方式,使药剂的燃烧效率和热值均有大幅度提高。

Wang J 等<sup>[29]</sup>报道了高活性纳米 Mg/PTFE 材料的 燃烧特性,采用磁控溅射在亚纳米尺度周期性堆叠 Mg 和 PTFE,该方法制备的复合物一致性好、层间距 小、传热传质距离短、反应活性高。DCS 图表明在 438 ℃开始分解,反应放热量可达到 2 632 J·g<sup>-1</sup>,如图 4 (a)所示。此外,通过调整溅射厚度可以实现燃速 调控,且燃速随纳米压层尺度减小而降低,压层尺度 为 20 µm×8 µm×10 µm 时,燃速为 1.12 mm·ms<sup>-1</sup>,燃 烧火焰结构见图 4 (b);压层尺度 20 µm×8 µm×4 µm 时,燃速为 0.23 mm·ms<sup>-1</sup>,燃烧火焰结构见图 4(c)。

谢晓等<sup>[30]</sup>使用高温电炉制备了 PTFE 包覆 Mg 粉的点火药,制备过程如图 5 所示。对样品进行热分析 及燃烧性能表征,表明该方法制备的药剂形成了 PTFE 包覆 Mg 粉的核壳结构,分解温度比单一 Mg 粉上升了 233.9 ℃。PTFE 包覆 Mg 粉的点火与燃烧过 程中如图 6 所示,外部氟聚物受热,壳层内的 Mg 达 到沸点后内部气压不断上升,直至壳层破裂,形成喷 射火焰,燃烧更为剧烈。





图 5 包覆镁粉的制备过程<sup>[30]</sup> Fig.5 Preparation process of coating magnesium powder



magnesium particles in air

综上所述, MTV 药剂性能研究的重点主要集中 在临界反应温度、燃速、能量输出、红外辐射强度和 燃烧机理等方面。MTV 的燃速与辐射强度主要依赖 于配方比例,在一定范围内 Mg 含量增加会使燃速上 升、辐射增强,但存在临界点,Mg 含量过高会导致 药剂燃烧不充分、性能下降;同时,小粒径的 Mg 粉 燃速更高,而 PTFE 粒径对燃速影响不大。与此类似, 装药密度也存在临界值,超过临界值后,药剂颗粒间 孔隙率减小,传热困难,燃烧性能下降。此外,新型 混药工艺能增大药剂各组分的接触面积、提高混药均 匀性、降低反应活化能、提高燃烧效率和能量输出。 在燃烧机理方面,目前被广泛认可的是药剂燃面两侧 存在固相反应区和气相反应区,燃烧中心区域为无氧 反应,而边缘位置为有氧反应,燃烧从药剂表面向核 心层层传递。

# 2 Mg/PTFE 的掺杂改性研究

# 2.1 铝镁合金掺杂改性研究

与单质 Mg 不同, Mg-Al 合金化学耐受性高、能量密度大,以 Mg-Al 合金取代 Mg 粉,可以大幅度提升 Mg/PTFE 药剂的燃烧性能及能量输出。

李玲琴等<sup>[31]</sup>对比了 Mg/PTFE(PM)和 Mg-Al/ PTFE(PAM)2种配方的爆炸性能。结果表明, Mg-Al/ PTFE 撞击感度钝感,撞击能量为 49 J 时仍不发火; 而 Mg/PTFE 在撞击能量为 4J 时即可发火,二者摩擦 感度的规律与撞击感度类似。分析认为二者燃烧机理 的区别在于 PM 的初始分解温度为 730~800 K,在 600~630 K 时 PTFE 开始熔化,PTFE 液相和固相 Mg 发生反应;而 PAM 熔点为 730 K,更能促进合金 与 PTFE 的反应。PAM 装药密度与燃速呈负相关(表 3),当装药密度由 0.5 g·cm<sup>-3</sup>提升至 2.11 g·cm<sup>-3</sup>,燃速 由 120 mm·s<sup>-1</sup>降低至 0.001 3 mm·s<sup>-1</sup>,这可能是由于装 药密度的提升导致药剂颗粒间孔隙率降低,阻碍了高 温气体的传热,导致燃速大幅度降低,这与传统的 Mg/PTFE 配方中的规律一致。

表 3 PTFE/PAM 装药密度与燃速关系<sup>[31]</sup> Tab.3 Relationship between PTFE/PAM charge density

		and	burning	rate		
$\rho/(g \cdot cm^{-3})$	0.5	1.1	1.29	1.50	1.80	2.11
$v/(\text{mm}\cdot\text{s}^{-1})$	120	0.02	0.003	0.002	0.001 6	0.001 3

Trung 等<sup>[32]</sup>对 Mg-Al/PTFE/Viton 燃烧及红外辐射 性能进行研究,主要讨论装药密度、Mg-Al 合金比例、 Mg-Al 与 PTFE 粒径比等因素对燃速的影响。研究结 果表明,在其他条件相同的情况下,燃速随装药密度 的增大而下降; Mg-Al 合金的含量越高,燃速越大; 当 Mg-Al/PTFE 的粒径比为 20/180 时,燃速最高。 Mg-Al 合金的粒度及百分比对红外辐射有明显影响 (表 4),使用平均粒径为 20 μm 的镁铝合金粉、配 比为 w<sub>Mg-Al</sub>: w<sub>PTFE</sub>: w<sub>Viton</sub> = 60:35:5 时红外辐射强 度最高,可达 21.00 W·cm<sup>-2</sup>·sr<sup>-1</sup>,红外辐射强度与可 燃剂含量成正比,但 Mg-Al 含量为 70 %时,辐射强 度略有下降,这可能是药剂燃烧不充分导致。

表 4 Mg-Al/PTFE 复合物平均辐射强度<sup>[32]</sup> Tab.4 Radiance average values of several Mg-Al/PTFE/ Viton mixtures

	辐射强度/	$W \cdot cm^{-2} \cdot sr^{-1}$
WMg-Al · WPTFE · WViton	20µm Mg-Al	120µm Mg-Al
30:60:5	12.06	9.90
40:55:5	14.99	12.58
50:45:5	19.06	16.20
60:35:5	21.00	17.70
70:25:5	19.68	16.60

# Nie H 等<sup>[33]</sup>对比了 Mg 和 Mg/Al 在 PTFE 包覆后

的燃烧特性。结果表明, Al-Mg 合金的燃烧速率高于 单一 Al 粉, 点火温度低于 Al 粉, 经 PTFE 包覆后起 始反应温度由 3 120 K 降低至 2 800 K, 燃速由 27 cm·s<sup>-1</sup>上升至 33 cm·s<sup>-1</sup>。表明 Mg/Al 合金自身的反应 活性明显高于 Al 粉, 且经 PTFE 包覆后, 金属粉和 氧化剂的接触面积提升、混合更均匀, 燃烧性能进一 步提高。

谢晓等<sup>[34]</sup>讨论了 PTFE 对 Mg 和 Al<sub>12</sub>Mg<sub>17</sub> 微爆反 应的影响,采用 TG-DSC 和高速摄影研究了其高温氧 化和热分解行为。热分析结果表明 PTFE 分别将 Mg 和 Al<sub>12</sub>Mg<sub>17</sub> 的起始分解温度提高了 283.3 ℃和 368.3 ℃。与单一的 Mg 相比, Mg/PTFE 的燃烧过程 出现了明显的微爆现象,而 Al<sub>12</sub>Mg<sub>17</sub>/PTFE 在燃烧前 颗粒表面会形成致密的氧化层以限制燃烧过程中层 内气态金属的扩散,随着燃烧温度提高,氧化层破碎 后形成多点喷射火焰,燃烧剧烈程度远高于 Mg/PTFE, 二者燃烧过程的火焰图像如图 7 所示。



(b) Mg-Al/PTFE 混合颗粒燃烧-微爆过程

图 7 Mg/PTFE 和 Mg-Al/PTFE 燃烧-微爆过程<sup>[34]</sup>

Fig.7 Mg/PTFE and MG-Al/PTFE combustion-microexplosion processes

## 2.2 其他掺杂改性研究

在传统 Mg/PTFE 配方的基础上,少量的添加剂 可以实现药剂性能的改善和调控,如燃速、感度、能 量输出、红外辐射强度等。常见的添加物以碳材料、 硼粉和无机非金属材料为主。

陈明华等<sup>[35]</sup>研究了添加碳纤维对 Mg/PTFE 燃速 和红外辐射强度的影响,结果如表 5 所示。由表 5 可 见,随着碳纤维添加量的提高,混合药剂的燃速和红 外辐射强度均大幅度提升,当 C 含量为 4%时,燃速 和辐射强度均达到最大。研究表明碳纤维的加入可以 提高药剂的导热系数,使热量向药柱内部扩散的速率

提高,是燃速和辐射强度提升的主要原因。

7	表 5	Mg/PTFE 掺杂碳纤维实验结果 <sup>[35]</sup>
Tab.5	Tes	t results of Mg/PTFE doped carbon fiber

		-	-		
··· /0/	线燃烧速度	质量燃烧速度	辐射强度/(W·sr <sup>-1</sup> )		
WC/ 70	/(mm·s <sup>-1</sup> )	/(g·s <sup>-1</sup> )	3 ~ 5 µm	8 ~ 14 μm	
0	0.95	0.74	116.4	12.13	
1	1.35	1.02	122.5	13.50	
2	1.85	1.43	158.8	17.31	
3	2.22	1.70	182.8	20.22	
4	2.69	2.02	183.2	20.50	

Koch<sup>[36]</sup>研究了Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si添加剂对MTV燃烧剂的燃速和辐射性能的影响。对原始配方和添加Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si

后的配方进行了对比表征,2组配方明细及其性能对 比分别如表 6~7 所示。由表 6~7 可见,在原配方的 基础上将 PTFE 的含量由 50%降低至 30%,其他组分 不变的情况下,加入 13%的 Si 和 7%的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,药剂 的燃烧热由 9.13 kJ·g<sup>-1</sup>上升至 13.62 kJ·g<sup>-1</sup>,线性燃速 和质量燃速均有下降,但变化幅度不大,光谱效率提 升明显,在 2~3  $\mu$ m 的波长范围内光谱效率由 155 J·g<sup>-1</sup>·sr<sup>-1</sup>上升至 212 J·g<sup>-1</sup>·sr<sup>-1</sup>,在 3~5  $\mu$ m 波长范围内 光谱效率由 112 J·g<sup>-1</sup>·sr<sup>-1</sup>上升至 139 J·g<sup>-1</sup>·sr<sup>-1</sup>。

此外, Koch 等<sup>[37]</sup>还以 MgB<sub>2</sub>和 Mg<sub>2</sub>Si 代替 Mg 粉,得到 2 种新型配方 MgB<sub>2</sub>/PTFE/Viton (MbTV)和 Mg<sub>2</sub>Si/PTFE/Viton (MsTV),见表 8。2 种新配方的反 应焓均高于原始配方。性能研究表明,MsTV 在 2~5  $\mu$ m 波长范围内产生的辐射强度略低于 MTV,但燃速 更高,随着 Mg<sub>2</sub>Si 的含量由 55%上升至 65%,线性燃 速由 5.08 mm·s<sup>-1</sup>上升至 11.3 mm·s<sup>-1</sup>,质量燃速由 0.899 g·s<sup>-1</sup>上升至 2.023 g·s<sup>-1</sup>,均远高于 MTV 配方;而 MbTV 的体积光谱效率高于 MTV,可以有效提高飞行器在 恶劣环境中的适应能力。2 类配方的性能优势不同, MsTV 的燃速和能量输出高,可以提高药剂点火传火 性能,而 MbTV 在飞行器的伪装、抗干扰方面的应用 更具优势。

	(%)	
Ta	b.6 Formula details	
	1*(原始配方)	2*(改进配方)
Mg	45	45
聚四氟乙烯	50	30
氟橡胶粘结剂	5	5
Si	-	13
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	7
理论密度/(g·cm <sup>-3</sup> )	2.130	2.198
实验密度/(g·cm <sup>-3</sup> )	1.900	1.989
	表 7 性能对比 <sup>[36]</sup>	
Tab.7	Performance compari	son
合业.	·# ( ET 1/ IT )·)	

参数	1 <sup>#</sup> (原始配方)	2 <sup>#</sup> (改进配方)
燃烧焓/(kJ·g <sup>-1</sup> )	9.13	13.62
线性燃速/(mm·s <sup>-1</sup> )	3.86	3.26
质量燃速/(g·s <sup>-1</sup> )	0.76	0.65
2~3 µm 光谱效率/(J·g <sup>-1</sup> ·sr <sup>-1</sup> )	155	212
3~5 µm 光谱效率/(J·g <sup>-1</sup> ·sr <sup>-1</sup> )	112	139

Tab.8	Comparison	of formulation	and reaction	enthalpy
	companison.			energy.

							<u> </u>		
配方	密度/(g·cm <sup>-3</sup> )	理论密度/(g·cm <sup>-3</sup> )	w <sub>Mg</sub> /%	$w_{MgB_2}/\%$	$w_{Mg_2Si}/\%$	wptfe/%	wviton/%	$\Delta_{\rm r} H/({\rm kJ}\cdot{\rm g}^{-1})$	$\Delta_r H/(kJ \cdot cm^{-3})$
MTV	1.79	1.83	60			35	5	-19.15	-34.26
MbTV-1	2.18	2.36		55		40	5	-26.55	-62.13
MbTV-2	2.16	2.37		60		35	5	-28.01	-66.10
MbTV-3	2.13	2.40		65		30	5	-29.47	-70.14
MsTV-1	1.77	2.05			55	40	5	-25.80	-52.12
MsTV-2	1.83	2.04			60	35	5	-27.19	-54.65
MsTV-3	1.79	2.04			65	30	5	-28.59	-57.18

魏永奇等<sup>[38]</sup>研究了不同粒度的硼粉在 Mg/PTFE 中的应用,并对其燃烧性能与发火感度进行了表征。 结果表明,硼粉可以明显提高混合药的燃烧温度,且 硼粉粒径越小,混合药的燃烧温度越高。未添加硼粉 的 Mg/PTFE 最高燃烧温度为 1 280.9 ℃;当硼粉添加 量为 4%,粒径由 71 µm 降低至 0.79 µm 时,混合药 最高燃烧温度由 1 299 ℃上升至 1 634.9 ℃,且硼粉的 加入对混合药的撞击感度和摩擦感度无明显影响。

刘厅等<sup>[39]</sup>分析了不同添加量的硼粉对 Mg/PTFE 药柱热分解、燃烧性能及感度的影响。结果表明,硼 粉的加入可以有效提升 Mg/PTFE 的综合性能。当硼 粉添加量为 15%时, Mg/PTFE 线燃速达到最高值 8.3 mm·s<sup>-1</sup>、质量燃速为 7.8 g·s<sup>-1</sup>; 当添加量超过 15%时, 对燃速有抑制作用; 添加量为 20%时,燃烧温度达到 最高值 1 380 K,之后急剧下滑。当硼粉添加量为 10% 时, Mg/PTFE 撞击感度和摩擦感度最敏感, 发火概率 均为 60%。

樊雪锋<sup>[40]</sup>利用正交设计法进行了MTV诱饵剂配 方优化研究,以30%Mg、25%PTFE、10%氟橡胶、 35%改性剂为基础配方,其中,改性剂分别选用Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与TiO<sub>2</sub>、陶瓷粉与SiC。正交实验表明以Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>与TiO<sub>2</sub> 作为改性剂时,改性剂和氟橡胶对配方整体性能指标 影响较大,其燃速、水下能力及辐射强度均随改性剂 含量的上升而降低;以陶瓷粉与SiC作为改性剂时, 在改性剂添加量超过10%时,其水下能力和燃速均有 大幅度提高,但红外辐射强度略有降低。

王冰等<sup>[41]</sup>设计了 11 种配方,通过实验研究了添加 Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 对 Mg/PTFE 诱饵剂性能的影响。结果表明: Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的加入会降低诱饵剂的最高反应温度,且添加量与反应温度呈负相关,当添加量由 0%增加至 50%, 最高反应温度从 2 768 ℃降低至 1 392 ℃;而辐射强度随 Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>添加量先提高后降低,在添加量为 35%时达到最大值,为 168.79 W·sr<sup>-1</sup>。

在此基础上, 王冰等<sup>[42]</sup>研究了在 Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Mg/PTFE 的基础上加入葱( $C_{14}H_{10}$ )对诱饵剂远红外辐射性能的影响,发现随着蔥添加量的提高,诱饵剂反应温度 先提高后降低,在添加量为3%时,反应温度达到最高 917°C;而燃速与蔥添加量成反比,添加量由1% 提高到6%时, 质量燃速由 4.3 g·s<sup>-1</sup>降低到 3.7 g·s<sup>-1</sup>,这可能是因为随着蔥含量的提高,燃烧反应核心区域 氧气消耗过快,在高速反应的情况下,无法进行及时补充,导致配方中过量镁和蔥没有反应或者反应不充分,从而使燃温降低、燃速下降。

为了降低诱饵剂辐射强度、提高辐射面积, Wang 等<sup>[43]</sup>进行了掺杂硝化棉(NC)的颗粒状 Mg/PTFE 药 剂红外辐射特性研究,发现等质量的颗粒药剂与粉状 药剂相比,其平均辐射面积提高了 60%,辐射强度降 低了 84%。颗粒状的诱饵剂辐射性能随粒径的增大而 提高,当平均粒径由 690.6 μm 增大至 1 048 μm 时, 平均辐射面积由 139.51 cm<sup>2</sup>提升至 172.83 cm<sup>2</sup>,辐射 强度由 2.89 W·sr<sup>-1</sup>提升至 4.56 W·sr<sup>-1</sup>;辐射性能与 Mg/PTFE 的含量相关,Mg/PTFE 的百分含量由 30% 增加至 70%时,辐射强度由 2.64 W·sr<sup>-1</sup>增加至 5.62 W·sr<sup>-1</sup>。

综上所述,在 MTV 的掺杂改性研究方面,使用 铝镁合金取代单一镁粉可以提高药剂的燃速和燃烧 温度,但会使药剂钝感,增大发火难度;而碳材料、 硼粉及其他无机物的添加可以在一定程度上提高药 剂的某些性能,但也会造成其他影响,如 Mg2Si 的添 加使药剂的燃速上升,但其辐射强度略有下降;而 Fe2O3/Si 的添加使药剂辐射强度提高,但其燃速略有 下降。因此,如何通过添加改性剂使药剂综合性能提 升并探索各类添加剂的最佳配比与作用机理是后续 研究的关键。

# 3 结论与展望

Mg/PTFE 作为高能金属点火药典型代表之一,自

问世以来经过多年研究与发展,在配方设计、制备工艺、燃烧机理研究等方面取得了显著成果。通过合金化应用及添加剂的掺杂改性,得到许多性能优异的衍生配方。在点火燃烧、红外诱饵剂等方面的应用中,Mg/PTFE表现出良好的化学耐受性、点火能力以及红外辐射能力。

目前国内外学者对 Mg/PTFE 的制备、性能、应 用等方面已经进行了较为深入的研究,但在应用中仍 凸显出一些问题亟待解决:

(1)新型配方的探索。Mg/PTFE 基础配方掺杂 改性得到的新配方在提升药剂某些性能的同时,会导 致其他性能下降,如碳纤维的添加会降低药剂远红外 区的比光能,Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si 的添加能提升红外辐射强度但 对燃速有影响,Al-Mg 合金能提高能量输出与化学耐 受性,但会提高初始刺激能量,增大点火难度。前文 中基础配方掺杂改性研究可以为今后的研究提供参 考,后续应不局限于单一掺杂而以多组元配方探索为 主,以期得到综合性能同步提升的药剂配方。

(2)制备工艺的优化。传统混合药制备方面最 大的问题在于混药的均匀度不足,目前批量生产的混 合药大都采取机械混合的方式,组分间均匀度难以保 证,这对药剂的可靠性及输出能力都有较大的影响。 当下研究中已有新型的制备方式,如化学包覆法、物 理沉积法得到核壳结构、层状结构药剂,可以大幅度 提升能量输出,但仅停留在实验阶段,尚未批量应用 于生产中。因此,新型制备工艺的放大化及连续生产 是未来应该解决的问题。

(3)燃烧机理的深入研究。目前人们对Mg/PTFE 系列药剂的基本燃烧机理已经形成共识,认为其燃烧 过程为 PTFE 汽化,Mg 蒸汽在核心无氧区与气态 PTFE 反应生成 MgF<sub>2</sub>,然后传递至有氧区进行层层反 应。该反应机理仅能从原料配比、粒径、混合方式等 宏观方面解释燃烧行为,对微观机理的研究仍有欠缺, 如金属的晶型、颗粒的球形度、颗粒表面的微观缺陷、 PTFE 的分子量、聚合度等对药剂燃烧性能的影响等 鲜有报道,也没有针对动力学反应建立 MTV 的点火 燃烧模型。今后的研究应将燃烧试验和分子动力学、 有限元仿真分析等手段相结合,进一步分析药剂燃烧

#### 43

## 机理。

### 参考文献:

- 劳允亮,盛涤伦.火工药剂学[M].北京:北京理工大学出版社,2011.
- [2] Shao-li C ,Yu S ,Jun J , et al. A new nitrate based energetic molecular perovskite as a modern edition of black powder [J]. Energetic Materials Frontiers, 2022, 3 (3): 122-127.
- [3] Sukeshni R, Dilip S K, Kumar P K. Studies on effect of nitrogen rich explosives on the morphology, thermal and combustion behaviour of B/KNO<sub>3</sub> composition[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2021, 47(1): 1-12.
- [4] Wang Q H, Deng J, Sun J G, et al. Flame propagation characteristics and combustion mechanism of FeOOH-coated zirconium particles[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2016, 126(2): 649-657.
- [5] Peyman M, Mehdi B. Particle trajectory and pulsation flame of magnesium combustion[J]. Fuel, 2023(338): 127 230.
- [6] Qiuping X, Zhiwei Z, Xiaobo S, et al. Combustion characteristics and reactions of stacked wet pulverized magnesium[J]. Energy, 2023(268): 126 742.
- [7] Pouretedal H R, M Ravanbod, et al. Kinetic study of ignition of Mg/NaNO<sub>3</sub> pyrotechnic using non-isothermal TG/DSC technique[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2015, 119(3): 2 281-2 288.
- [8] Gnedenkov S V, Sinebryukhov S L, Zavidnaya A G, et al. Composite hydroxyapatite-PTFE coatings on Mg-Mn Cealloy for resorbable implant applications via a plasma electrolytic oxidation based route[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2014, 45(6): 3 104-3 109.
- [9] Fifth quarterly interim development report on airborne infrared countermeasures[R]. Report Universal Match Corporation, Contract AF 33(616)-3857, 1958.
- [10] E C Julian, F G Crescenzo, R C Meyers. Fluorocarbon solid propellant with burning rate modifier: US, 3753811[P]. 1973.
- [11] Holy J A, Girmann T C. The effects of pressure on the laser

initiation of TiHx/KClO4 and other pyrotechnics[J]. 1987.

- [12] Fetherolf B L, Snyder T S, Bates M D, et al. Combusion characteristics and CO<sub>2</sub> laser ignition behaviour of boron/magnesium/PTFE pyrotechnics[C]//14th International Pyrotechnics Seminar. Jersey Channel Islands, UK, 1989.
- [13] Chen D M, Hsieh W H, Snyder T S, et al. Combustion behavior and thermophysical properties of metal based solid fuels[J]. Journal of Propulsion & Power, 2015, 7(2): 250-257.
- [14] 王永寿. 镁/聚四氟乙烯高能混合物的燃速[J].飞航导弹, 1994(07): 40-44.
- [15] Gordon S, Mcbride B J. Computer program for calculation of complex chemical equilibrium compositions and applications. part 1: analysis[R]. NASA Reference Publications, 1994.
- [16] Kuwahara T, Matsuo S, Shinozaki N. Combustion and sensitivity characteristics of Mg/TF pyrolants[J]. Propellants Explosives Pyrotechnics, 2010, 22(4): 198-202.
- [17] Kubota N, Serizawa C. Combustion of magnesium/polytetrafluoroethylene[J]. Journal of Propulsion & Power, 2012, 3(4): 303-307.
- [18] 金青君, 吴昱, 史红星, 等. Mg/αβ/PTFE 红外诱饵剂的辐射 性能表征与计算[J]. 火工品, 2020(3): 41-44.
- [19] Koch E C, Dochnahl A. IR emission behaviour of magnesium/ teflon/viton (MTV) compositions[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2000, 25(1): 37-40.
- [20] 陈明华, 焦清介, 常非, 等. 红外诱饵剂的装药密度对其辐射性能的影响[J]. 火工品, 2002(3): 4-8.
- [21] 陈明华, 焦清介, 温玉全, 等. Mg<sub>4</sub>Al<sub>3</sub>/PTFE 红外诱饵剂的 辐射性能研究[J]. 激光与红外, 2005(07): 500-503.
- [22] Cudzilo S. Studies of high energy composites containing polytetrafluoroethylene[J]. Archivum Combustion, 2000(20): 59-71.
- [23] 陈明华, 焦清介, 刘礼斌. 镁/聚四氟乙烯红外诱饵剂燃烧 速度的计算[J]. 火工品, 2004(3): 5-8.
- [24] 林长津,王浩,蒋淑园,等. DSC 法研究镁/聚四氟乙烯和镁 /聚四氟乙烯/氟橡胶烟火药在高压条件下的固相热分解性 能[J].火炸药学报,2016,39(02):32-35.
- [25] 章康康, 韩玉阁, 任登凤, 等. Mg/PTFE/Viton 富燃烟火剂 凝聚相燃烧产物的实验和数值分析[J]. 燃烧科学与技术,

2021, 027(005): 521-528.

- [26] Koch E C. Metal-fluorocarbon-pyrolants: III. development and application of Magnesium/Teflon/Viton (MTV)[J]. Ropellants Explosive Pyrotechnics, 2002, 27(5): 262-266.
- [27] 吕光珍,李随河.火箭发动机点火器 MTV 烟火药配方的研 究[J].飞航导弹, 1988(03): 32-35.
- [28] PERETZ A. Investigation of pyrotechnic MTV compositions for rocket motor igniters[J]. Journal of Spacecraft & Rockets, 2015, 21(2): 222-224.
- [29] Wang J, Zhang L, Shen J, et al. Highly reactive PTFE/Mg nanolaminates and its combustion performances[J]. Advanced Materials Interfaces, 2019: 14(6): 1 900 113.
- [30] 谢晓,朱晨光,赵凤起,等. 含氟层包覆镁粉的制备与燃烧 性能[J]. 燃烧科学与技术,2023,29(1):53-58.
- [31] 李玲琴, 武静博. Mg-Al/PTFE 混合物的爆炸性质[J]. 化工 中间体, 2014(5): 30-33.
- [32] Trung T N, Cam N N T. Effects of Mg Al alloy powder on the combustion and infrared emission characteristics of the Mg Al PTFE Viton composition[J]. Defence Science Journal, 2020(6): 590-595.
- [33] Nie H, Pisharath S, Hng H H. Combustion of fluoropolymer coated Al and Al-Mg alloy powders[J]. Combustion and Flame, 2020(220): 394-406.
- [34] 谢晓, 李海建, 张言, 等. PTFE 对 Mg 与 Al<sub>12</sub>Mg<sub>17</sub>微爆反应 特性的影响[J]. 火炸药学报, 2023, 46 (08): 733-740.

- [35] 陈明华,马桂海.碳纤维对镁/聚四氟乙烯燃烧速度和红外 辐射强度的影响[J].激光与红外,2008(10):1008-1010.
- [36] Koch E C. Metal fluorocarbon pyrolants: X. influence of ferric oxide/silicon additive on burn rate and radiometric performance of magnesium/teflon/viton (MTV)[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2010, 34(6): 472-474.
- [37] Ernst-Christian Koch, Hahma A, Weiser V, et al. Metal fluorocarbon pyrolants. XIII: high performance infrared decoy flare compositions based on MgB<sub>2</sub> and Mg<sub>2</sub>Si and polytetrafluoroethylene/viton[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2012, 37(4): 432-438.
- [38] 魏永奇, 陈昕, 胥会祥, 等. 不同粒度硼粉在Mg/PTFE烟火 药中的应用[J]. 火炸药学报, 2013, 36(04): 83-86.
- [39] 刘厅,陈昕,胥会祥,等. 硼粉含量对Mg/PTFE 富燃料推进 剂性能的影响[J]. 火炸药学报, 2015, 38(04): 71-75.
- [40] 樊雪锋. 镁/聚四氟乙烯/氟橡胶(MTV)红外诱饵剂的配方 优化研究[J]. 火工品, 2015(3): 38-41.
- [41] 王冰,陈宗胜,刘洋,等. Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>添加量对 Mg/PTFE 红外诱 饵剂特性的影响[J]. 火工品, 2018(3): 13-17.
- [42] 王冰,马冬晓,陈宗胜,等. 蔥对 Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Mg/PTFE 红外诱饵 剂远红外辐射性能的影响[J].火工品,2018(6):25-29.
- [43] Wang L, Ju J, Guan H. Study on infrared radiation characteristics of granular Mg/PTFE/NC agent[J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2020, 782(2): 022 007.