

基于 CO₂ 连续激光器模拟的氮化物填充聚四氟乙烯复合材料耐烧蚀性能

陈卓¹, 张晖¹, 袁端鹏², 郝留成², 张忠^{*1}

(1. 国家纳米科学中心 纳米制造与应用基础研究室, 北京 100190;

2. 平高集团有限公司 国家电网公司高压开关设备绝缘材料实验室, 平顶山 467001)

摘要: 通过在聚四氟乙烯(PTFE)基体中添加不同比例微米、纳米尺度氮化硼(BN)或氮化铝(AlN), 以提高高压断路器 PTFE 喷口复合材料的耐电弧烧蚀性能。利用 CO₂ 连续激光器烧蚀 PTFE 喷口材料来模拟电弧烧蚀过程, 分析了光反射率、热导率以及相对介电常数对烧蚀量的影响。通过比较复合材料烧蚀量大小和数值分析结果可知, 材料热学参数(热导率和热扩散系数)对烧蚀量起主要作用, BN/PTFE 复合材料的耐烧蚀能力优于 AlN/PTFE 复合材料, 10.0% BN/PTFE 复合材料的热导率可以达到 0.46 W/(m·K), 比纯 PTFE 的提高了 92%, 相应烧蚀过程中的质量损失为 21.8 mg, 比 3.0% AlN/PTFE 复合材料的质量损失降低了 47%, 有效提高了喷口复合材料的耐烧蚀能力。

关键词: 聚四氟乙烯; 氮化物; 耐烧蚀; 激光烧蚀; 热导率

中图分类号: TB332

文献标志码: A

文章编号: 1000-3851(2015)05-1279-07

耐弧喷口是高压断路器灭弧装置中控制电弧、创造高速气吹条件的核心部件。当断路器在开断短路电流时, 电弧在喷口内炽燃, 与喷口发生能量交换, 引起喷口表面烧蚀和内部分解, 喷口复合材料的性能直接影响着高压断路器的开断能力和使用寿命^[1-3]。目前, 喷口材料多采用耐高温、耐电弧性能优异的聚四氟乙烯(PTFE), PTFE 还具有高的光反射率、化学稳定性和优异的电气绝缘性能^[4-6]。但是纯 PTFE 在电弧作用下, 会发生显著的表面分解和破坏, 这源于对电弧巨大能量的吸收^[7-9]。在 PTFE 中加入无机填料所组成的复合材料能规范电弧能量的吸收, 减少喷口的分解和破裂^[10-12]。

BN、Al₂O₃ 和 MoS₂ 具有良好的理化性能, 作为填料加入到 PTFE 中有效提高了 PTFE 复合材料的耐电弧烧蚀能力。BN 和 MoS₂ 价格昂贵, 成本较高, 但是添加量比较小, 通常质量分数分别为 1%~5% 和 0.5%。Al₂O₃ 价格便宜, 但是添加量比较高, 通常高于 15%。虽然这 3 种填料对 PTFE 耐电弧喷口复合材料的烧蚀能力都有所提高, 但是

随着大电流、高开关次数断路器需求的逐步提高, 以上产品已经很难满足高压断路器的需求。提高耐电弧喷口耐烧蚀能力的首要任务是对耐烧蚀能力机制进行有效探索, 国内外早期工作都是基于研究喷口复合材料的电气性能, 比如利用体积电阻率和介电常数来表征喷口的耐烧蚀能力。但是材料的烧蚀性能不只与电气性能相关, 在烧蚀的短暂过程中往往伴随着强烈的光学(电弧产生的强光)、热学(热能的吸收与传递)、电学(高电压大电流)以及力学(喷口材料在气吹条件下的分解与移除)作用。所以综合评估材料各性能参数, 并研究各性能参数对耐弧烧蚀能力的影响, 是喷口耐烧蚀机制的研究方向。文献中有报道采用高功率激光模拟聚四氟乙烯的电弧烧蚀实验, 得到了很好的烧蚀结果^[13]。其中使用的激光为 3 kW 功率的 CO₂ 激光器, 作用时间为 20 ms。这种高功率激光和喷口材料作用时间极短, 对材料的移除量比较小, 容易产生实验误差, 对烧蚀量的比较也不明显。同时缺乏烧蚀量与材料性能参数的对比, 没有得到提高材料参数、改

收稿日期: 2014-11-24; 录用日期: 2015-03-12; 网络出版时间: 2015-03-27 16:51

网络出版地址: www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20150327.1651.002.html

基金项目: 国家电网公司科技项目(JSKF[2013]42)

通讯作者: 张忠, 博士, 研究员, 博士生导师, 研究方向为纳米复合材料。 E-mail: zhong.zhang@nanoctr.cn

引用格式: 陈卓, 张晖, 袁端鹏, 等. 基于 CO₂ 连续激光器模拟的氮化物填充聚四氟乙烯复合材料耐烧蚀性能[J]. 复合材料学报, 2015, 32(5): 1279-1285. Chen Z, Zhang H, Yuan D P, et al. Ablation resistance property of nitride filled polytetrafluoroethylene composites based on CO₂ continuous laser simulation[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2015, 32(5): 1279-1285.

进耐烧蚀结果的改进方案。

本文利用连续 CO₂ 激光，模拟电弧烧蚀过程中的高热量和高光强情况，对 BN/PTFE 和 AlN/PTFE 复合材料进行烧蚀，探索烧蚀机理和提高材料耐电弧烧蚀性能的方法和途径。

1 实验材料及方法

微米 BN 为国产，粒径为 14 μm 左右。纳米 BN 购于上海水田材料有限公司，直径为 500 nm 左右。微米 AlN 直径为 1 μm 左右。BN/PTFE、Al₂O₃/PTFE 和 MoS₂/PTFE 混合喷口为平高电气集团有限公司提供。高速混合时采用 1 500 r/min 转速的上海宾沃西亚数控自动化技术有限公司混合机。低速混合时采用 300 r/min 转速的江苏德尔特混合设备有限公司混合机。复合材料加工采用冷压成型以及烧结工艺，为传统聚四氟乙烯加工成型工艺。激光器采用 60 W 连续 CO₂ 激光器，功率连续可调，焦距为 26 mm，聚焦直径约为 1 mm，激光作用时间为 10 s。

为了选取合适的激光功率并得到合适的烧蚀量，同时为了对应真正烧蚀过程中的现有喷口产品的性能，选择已经有烧蚀结果的 3 种现有产品进行激光烧蚀实验。复合材料分别为 BN/PTFE、Al₂O₃/PTFE 和 MoS₂/PTFE 混合喷口复合材料，耐烧蚀性能排序为 BN/PTFE > Al₂O₃/PTFE > MoS₂/PTFE。不同填料质量分数下，0.5% MoS₂/PTFE、3.0% BN/PTFE 和 15.0% Al₂O₃/PTFE 复合材料激光烧蚀质量损失与激光功率的关系如图 1 所示。

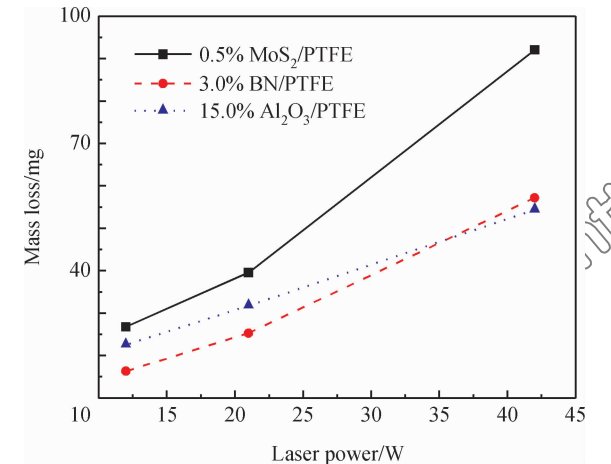


图 1 0.5% MoS₂/PTFE、3.0% BN/PTFE 和 15.0% Al₂O₃/PTFE 复合材料激光烧蚀质量损失与激光功率的关系
Fig. 1 Relationship between mass loss of laser ablation and laser powers for 0.5% MoS₂/PTFE, 3.0% BN/PTFE and 15.0% Al₂O₃/PTFE composites

当激光功率为 12 W 和 21 W 时，激光照射复合材料后烧蚀量的排序为 MoS₂/PTFE > Al₂O₃/PTFE > BN/PTFE，这与已知的电弧烧蚀的排序一致，说明激光功率在较低功率和中等强度功率下可以模拟电弧放电情况下喷口材料的耐烧蚀能力。而在较高激光功率下，填充 15.0% 高含量 Al₂O₃ 的 Al₂O₃/PTFE 复合材料在激光的照射下产生了大量黑色烟雾，烧蚀表面也呈现黑色烧蚀痕迹，这些黑色物质在空气中吸收了部分激光能量，阻挡了激光继续照射 Al₂O₃/PTFE 表面，因此得到的烧蚀量甚至低于 BN/PTFE 复合材料的。说明对于高含量 Al₂O₃ 来讲，42 W 的功率过高，已经产生了过度烧蚀，不能代表其本身耐烧蚀能力的强弱。相对于 12 W 低功率照射，21 W 的激光功率产生的烧蚀量较大，有利于不同复合材料之间的比较，因此选择 21 W 作为激光功率，以方便不同复合材料之间的比较。

2 结果与讨论

表 1 为不同 BN/PTFE 和 AlN/PTFE 复合材料的加工方法。图 2 为 7 种不同 BN/PTFE 和 AlN/PTFE 复合材料激光烧蚀后烧蚀量的比较。其中耐烧蚀能力的强弱依次为 10.0% HS-BN/PTFE、10.0% nano BN/PTFE、10.0% LS-BN/PTFE、5.0% mix BN/PTFE、10.0% AlN/PTFE、5.0% AlN/PTFE、3.0% AlN/PTFE。从烧蚀结果中可以看出，添加 BN 复合材料的耐烧蚀能力优于添加 AlN 复合材料的。而对于添加 BN 的复合材料，10.0% 的添加量要优于 5.0% 的添加量。而高速混合的分散均匀性要优于低速混合的均匀性，因此高速混合 BN 可以得到热导率更高的混合喷口复

表 1 不同 BN/PTFE 和 AlN/PTFE 复合材料的加工方法
Table 1 Fabricating methods for different BN/PTFE and AlN/PTFE composites

Sample	Fabricating methods
10.0% HS-BN/PTFE	High-speed mixer for 10.0% micro BN
10.0% nano BN/PTFE	Jet mill manufacture for 10.0% nano BN
10.0% LS-BN/PTFE	Low-speed mixer for 10.0% micro BN
5.0% mix BN/PTFE	Jet mill manufacture for 3.0% micro and 2.0% nano BN
10.0% AlN/PTFE	Jet mill manufacture for 10.0% micro AlN
5.0% AlN/PTFE	Jet mill manufacture for 5.0% micro AlN
3.0% AlN/PTFE	Jet mill manufacture for 3.0% micro AlN

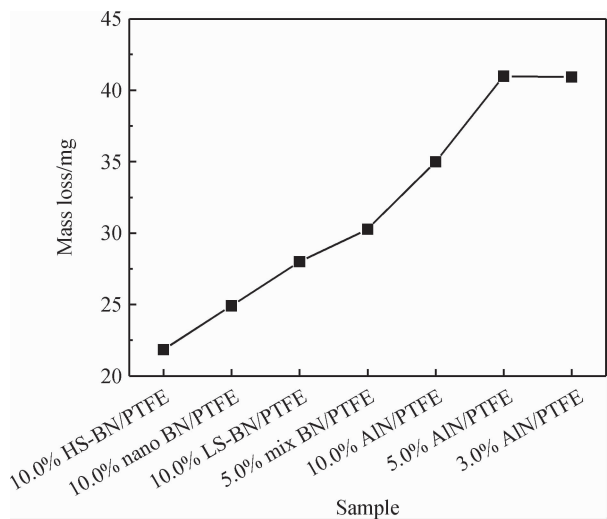


图 2 7 种不同 BN/PTFE 与 AlN/PTFE 复合材料激光烧蚀后烧蚀量的比较

Fig. 2 Comparison of ablation amount about seven different BN/PTFE and AlN/PTFE composites after laser ablation

合材料, 其耐烧蚀能力也最强。添加纳米 BN 从激光烧蚀实验中没有看到明显效果, 原因可能是现有的分散手段多是针对于微米 BN, 而纳米 BN 在现有分散手段下并不能均匀分散, 颗粒间团聚比较明显, 因此起不到增加比表面积、均匀温度场的作用。或者由于添加比例太小, 还没有形成有效导热网络, 对热导率提高不明显, 因此耐烧蚀性能没有明显提高。而对于添加 3.0% 和 5.0% AlN 的复合材料, 烧蚀量基本相同, 只有当添加量提高到 10.0% 的时候, 才表现出更好的耐烧蚀效果。

因为电弧烧蚀过程中会产生强光, 同样在激光烧蚀过程中也伴随吸收激光能量并燃烧放热的反应, 所以研究复合材料的光反射率和光吸收率, 可以规范其对电弧或激光能量的反射或吸收, 减小能量穿透深度, 改善喷嘴耐烧蚀能力。

图 3 为 4 种不同 BN/PTFE 复合材料的光反射率曲线。波长范围为从可见光到红外线波段 400~2 200 nm。可以看出, 因为 PTFE 和 BN 本身都是白色, 所以两种材料本身对光的反射都应该很强。但是由于 300 r/min 低速混合使得 BN 分散不均匀, 并且在混合分散过程中没有对温度有很好的控制, 可能使得温度升高比较明显, 造成复合材料表面颜色较暗, 在红外波段对光的反射率由 95% 降低到 90% 左右。但从这 4 个复合材料可以看出, 光反射率的不同并没有和烧蚀量的大小有明显的对应关系, 所以光反射率的大小并不是反映材料烧蚀量大

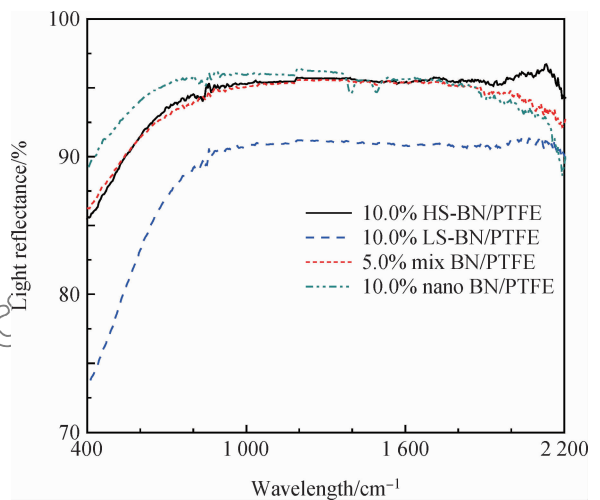


图 3 4 种不同 BN/PTFE 复合材料的光反射率曲线

Fig. 3 Light reflectance curves of four different BN/PTFE composites

小的唯一原因。

图 4 为 3 种不同 AlN/PTFE 和 10.0% HS-BN/PTFE 复合材料的光反射率曲线。由于 AlN 本身是灰色的, 添加入 PTFE 中就呈现出低的光反射率。和 BN/PTFE 复合材料 95% 的高反射率比较, 添加 AlN 复合材料的反射率在 1 250 cm⁻¹ 时只有约 75%~78%。并且随着添加量的增加, 反射率逐步减小, 说明其对光的吸收逐步增强。如果单从两种不同添加种类颗粒来讲, AlN 的光反射率低, 对光吸收强烈, 正好对应于烧蚀量的增加, 但是对于具体不同添加量 AlN 来讲, 5.0% 添加量时的光反射率要低于 3.0% 添加量时, 但是两者的烧蚀量基本相

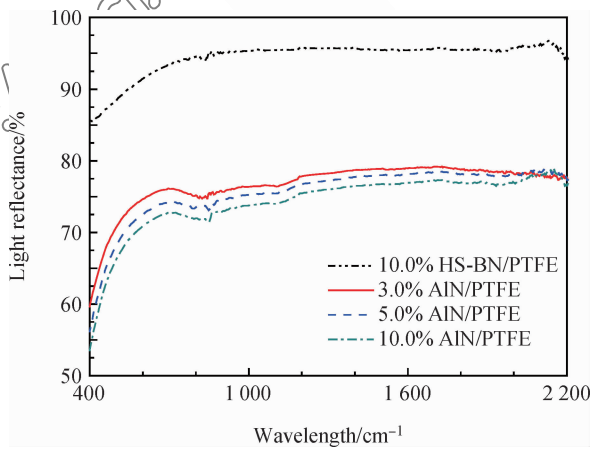


图 4 3 种不同 AlN/PTFE 和 10.0% HS-BN/PTFE 复合材料的光反射率曲线

Fig. 4 Light reflectance curves of three different AlN/PTFE and 10.0% HS-BN/PTFE composites

同,所以两者之间也没有明显的对应关系,光反射率的大小并不能直接反映材料烧蚀量的大小。

图 5 为 7 种 BN/PTFE 与 AlN/PTFE 复合材料相对介电常数比较。由于 BN 的相对介电常数为 4.0, AlN 的相对介电常数为 4.5, 而 PTFE 的相对介电常数通常为 2.1~2.2 之间。所以通过添加适当的无机颗粒可以使得复合材料的相对介电常数有一定提高。从图 5 中可以看到,基本上添加 10.0% BN 的复合材料的相对介电常数在 2.2~2.4 之间,要比添加 5.0% BN 的复合材料的相对介电常数 2.156 有一定提高。而添加 AlN 的复合材料的相对介电常数随着添加量的提高而增大,从 3.0% AlN 时的 2.14 增加到 5.0% AlN 时的 2.20,最后增加到 10.0% 时的 2.39。并且添加 10.0% AlN 时的相对介电常数比添加 10.0% BN 时的相对介电常数要大。从复合材料相对介电常数的比较可以看出,相对介电常数基本上是与添加无机材料的种类与添加量相关,而与烧蚀量之间并没有明显的对应关系。

无论是激光烧蚀还是电弧烧蚀 PTFE 复合喷口材料,都是强烈的放热反应,伴随着 PTFE 长链的断裂以及重排,甚至是质量的移除。因此,研究混合喷口材料的热学特性,比如热扩散系数和导热系数,对了解 PTFE 复合材料耐烧蚀机制非常重要。图 6 为 7 种不同 BN/PTFE 与 AlN/PTFE 复合材料热扩散系数与导热系数的对比。

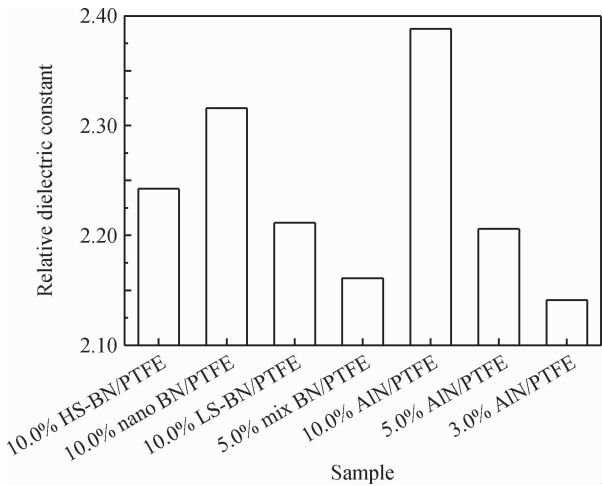


图 5 7 种不同 BN/PTFE 与 AlN/PTFE 复合材料相对介电常数比较

Fig. 5 Comparison of relative dielectric constants of seven different BN/PTFE and AlN/PTFE composites

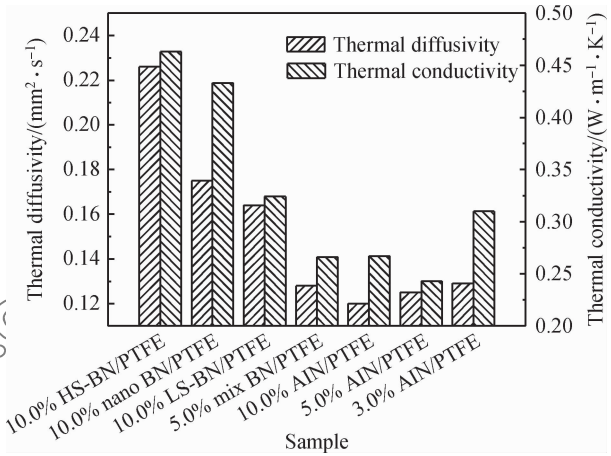


图 6 7 种不同 BN/PTFE 与 AlN/PTFE 复合材料热扩散系数和导热系数的对比

Fig. 6 Thermal diffusivity and thermal conductivity comparison of seven different BN/PTFE and AlN/PTFE composites

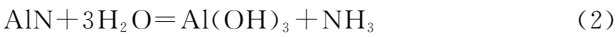
对复合材料的热扩散系数进行测量,由 DSC 测试得到各复合材料的比热容,再测算出复合材料的体积密度,导热系数计算公式为

$$\lambda = \alpha \rho c \tag{1}$$

式中: α 为热扩散系数; c 为定压比热容; ρ 为复合材料密度。比较复合材料的激光烧蚀结果及热扩散系数和导热系数的关系,可以粗略看出,导热系数低的复合材料,激光烧蚀量比较大,而导热系数高的复合材料,往往激光烧蚀量都比较小,烧蚀量的大小与复合材料的热学性能有直接的相关性。这是容易理解的,由于无论是电弧烧蚀还是激光烧蚀,瞬间注入强大的能力使得 PTFE 喷口材料温度急剧升高,这时候导热系数高的复合材料可以快速把热量导走,使得温度上升不是很明显,质量移除效应相应减小,而导热系数低的复合材料相应温升明显,材料被破坏,烧蚀量就相应提高。

选择添加微米、纳米 BN 以及 AlN 的目的都是希望通过添加高导热系数的填料提高 PTFE 本身的导热系数,从而提高其耐烧蚀能力。BN 与 AlN 的理想热导率可以分别达到 25 和 70 W/(m·K),而 PTFE 的热导率只有 0.24 W/(m·K)。同时,BN 和 AlN 都有极高的熔点(>2300℃)、很低的热膨胀系数(<6.5×10⁻⁶℃⁻¹)、高的体积电阻率(>1.0×10⁸Ω·cm)和击穿强度(>15 kV/mm)。但是从实验结果可以看出,对于 BN,添加量和分散均匀度还是决定其热导率的最直接因素,纳米

BN 相对于微米 BN 并没有很大的优势, 原因是分散手段还是使用常规的微米颗粒分散手段, 因此纳米颗粒多是以团聚形式存在, 不能形成有效的导热通路, 对热导率的贡献有限。而添加 AlN 的热导率还没有添加 BN 的热导率高, 原因可能是 AlN 容易在空气中发生水解反应:



因此严重影响了 AlN 本身的热学性质, 使得混合喷口材料的热导率没有达到预期的目的。

激光照射到材料表面时, 把热能和冲击波能量传递给材料, 能够引起材料力学、物理及化学效应的变化, 从而影响材料表面形貌、粗糙度、组织结构及成分分布状态, 实现对材料表面性能的改变。假设激光与 PTFE 材料的相互作用符合一维热传导方程^[14-15]:

$$\frac{\partial T(z,t)}{\partial t} = \alpha \frac{\partial^2 T(z,t)}{\partial z^2} \quad (3)$$

式中: T 为温度; t 为时间; z 为材料表面的垂直深度。初始条件为 $T(z, 0) = T_0, 0 \leq z < \infty, t = 0$ 。

假设材料表面吸收的激光能量与传导进入材料内部的能量相等, 表面处的边界条件可以写为

$$-\lambda \frac{\partial T(0,t)}{\partial z} = \delta H \quad (4)$$

式中: H 为输入的能量; δH 为能量的变量; λ 为导热系数, 式(4)的解为

$$T(z,t) = \frac{H}{\lambda} (4\alpha t)^{\frac{1}{2}} \text{ierfc} \left[\frac{z}{(4\alpha t)^{\frac{1}{2}}} \right] \quad 0 < t < t_p \quad (5)$$

式中: t_p 为激光作用结束时间。互补误差函数为

$$\text{ierfc} \left[\frac{z}{(4\alpha t)^{\frac{1}{2}}} \right] = \frac{1}{\sqrt{\pi}} [\exp(-x^2) - x(1 - \text{erf}(x))]$$

误差函数为

$$\text{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-\theta^2} d\theta$$

式中: x 为变量; θ 为积分时间。令 $z=0$, 可以得到激光烧蚀过程中材料表面的温度分布为

$$T(0,t) = \frac{H}{\lambda} \left(\frac{4\alpha t}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

由于温度接近 PTFE 分解点 635 K 的时候, 局域烧蚀深度达到最大值 z_{max} , 因此式(6)的解为

$$\frac{T_m}{T_b} = \sqrt{\pi} \text{ierfc} \frac{z_{\text{max}}}{\sqrt{4\alpha t}} \quad (7)$$

式中: T_b 为 PTFE 分解温度 635 K; T_m 为最高分解温度。

再根据能量守恒求解, 单位时间内烧蚀掉的材料质量为

$$m = V_s \rho = \frac{H}{cT_b + L_v} \quad (8)$$

式中: V_s 为单位时间内烧蚀材料的体积; L_v 为 PTFE 分解焓; c 为定压比热容。由图 7 BN/PTFE 复合材料的 TGA 谱图得到, 分解焓 $L_v = 545 \text{ J/g}$ 。而烧蚀引起的质量损失 cT_b 计算得到大致为 4 186~5 187 J/g 之间, 约为分解焓 L_v 的 10 倍。图 8 为 7 种不同 BN/PTFE 和 AlN/PTFE 复合材料实验烧蚀量与理论烧蚀量的对比。

虽然激光烧蚀 PTFE 喷口烧蚀量实验值和理论计算值数值上相差较大, 但是趋势是一致的, 计算值大于实际值的原因可能为: 激光烧蚀 PTFE 产生的分解物质(各种 C-F 化合物)阻挡了激光的继续烧蚀作用, 表层产生的积碳和空气中的分解物质

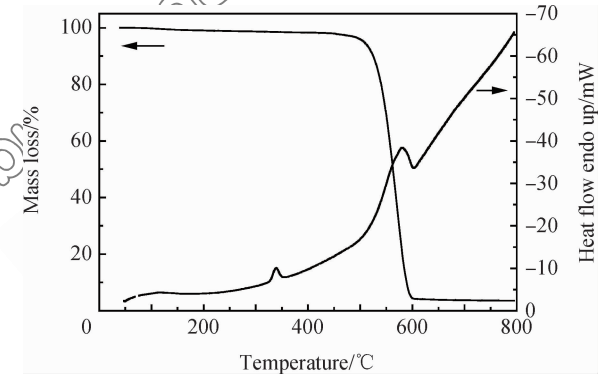


图 7 BN/PTFE 复合材料的 TGA 谱图
Fig. 7 TGA spectra of BN/PTFE composites

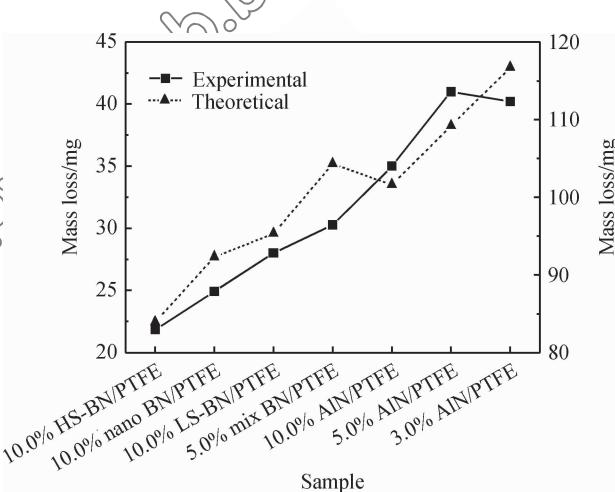


图 8 7 种不同 BN/PTFE 和 AlN/PTFE 复合材料
实验烧蚀量与理论烧蚀量的对比

Fig. 8 Comparison of experimental ablation amount and theoretical ablation amount of seven different BN/PTFE and AlN/PTFE composites

吸收了部分光能,使得激光照射材料本身的能量有所降低,所以导致了烧蚀量的减少。但是从烧蚀量理论和实验值趋势的比较可以看出,基本上材料本身的热力学参数可以体现烧蚀量变化的趋势,也可以定性判断各复合材料烧蚀量的大小。

3 结 论

(1) 数值计算表明材料热学参数(热导率和热扩散系数)可以有效模拟 CO_2 激光烧蚀量的大小,符合热传导方程理论,提高复合材料热导率可以有效提高其耐电弧烧蚀能力。

(2) 通过比较不同 BN 和 AlN 添加量的复合材料激光烧蚀量的大小,得到添加 BN 复合材料的耐烧蚀能力明显优于添加 AlN 的复合材料的耐烧蚀能力。对于添加 BN 的复合材料,10.0% 添加量的复合材料热导率可以达到 $0.46 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$,比纯 PTFE 热导率($0.24 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$)提高 92%,相应烧蚀过程的质量损失为 21.8 mg,比 3.0% AlN/PTFE 的质量损失降低 47%,有效提高了喷口复合材料的耐烧蚀性能。热导率和光反射率对耐烧蚀性能的提高都有不同程度的贡献。

(3) BN/PTFE 和 AlN/PTFE 复合材料的混合工艺影响很大,高速混合的分散均匀性明显要优于低速混合的分散均匀性。高速混合 BN/PTFE 得到的热导率更高,为低速混合时的 0.4 倍,其耐烧蚀能力更强。添加 3.0% 和 5.0% AlN 的复合材料的烧蚀量基本相同,只有当添加量提高到 10.0% 的时候,才表现出较好的耐烧蚀效果。在现有喷口复合材料工艺条件下,无机颗粒填充比率在 10.0% 及以下的时候,BN 或者 AlN 的添加量越多,分散程度越好,复合材料导热率越高,耐烧蚀效果越好。

参考文献:

[1] Li Y P, Zhang J H. Experimental study of nozzle materials of high voltage circuit breaker[J]. High Voltage Apparatus, 2002, 38(4): 19-21 (in Chinese).
李仰平,张建宏. 高压断路器喷口材料的试验研究[J]. 高压电器, 2002, 38(4): 19-21.

[2] Xie T, Yang H P, Jiang K. Numerical simulation of influence of filler content on tribological properties of Cu/PTFE composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2015, 32(1): 39-46 (in Chinese).
解挺,杨华平,江凯. 数值模拟填料含量对 Cu/PTFE 复合材料摩擦性能的影响[J]. 复合材料学报, 2015, 32(1): 39-46.

[3] Li Y P, Zhou Q, Liu X. Experimental study on arc ablation resistance and dielectric property of PTFE composites[J]. Insulating Materials, 2006, 39(2): 36-38 (in Chinese).
李仰平,周庆,刘翔. 复合聚四氟乙烯耐电弧烧蚀及其介电性能的试验研究[J]. 绝缘材料, 2006, 39(2): 36-38.

[4] Li Y P, Geng B, Liu Z X, et al. Research on the electric properties of PTFE composite used in nozzle of SF₆ circuit breaker[J]. High Voltage Apparatus, 2006, 42(2): 122-124 (in Chinese).
李仰平,耿波,刘泽响,等. SF₆ 断路器喷口用复合 PTFE 电气性能的研究[J]. 高压电器, 2006, 42(2): 122-124.

[5] Yan X Y, Yuan Y, Zhang S R, et al. Fabrication and thermal expansion behavior of SiO₂-TiO₂ ceramic filled PTFE composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2013, 30(6): 108-113 (in Chinese).
闫翔宇,袁颖,张树人,等. SiO₂-TiO₂/聚四氟乙烯复合材料的制备及热膨胀性能[J]. 复合材料学报, 2013, 30(6): 108-113.

[6] Gao S Z, Wei H Z, Li D Y, et al. Review on ablative materials[J]. New Chemical Materials, 2009, 37(2): 19-21 (in Chinese).
高守臻,魏化震,李大勇,等. 烧蚀材料综述[J]. 化工新型材料, 2009, 37(2): 19-21.

[7] Wang F Z, Qin Y, Huang Z X, et al. Recent studies on the modification of resin matrix ablative material by nano-materials[J]. Materials Review A, 2012, 26(7): 93-96 (in Chinese).
王富忠,秦岩,黄志雄,等. 纳米材料改性树枝基耐烧蚀材料研究新进展[J]. 材料导报 A, 2012, 26(7): 93-96.

[8] Zhu Y L, Pei J Y. Study on PTFE composite modified by inorganic nanometer material [J]. China Plastics Industry, 2005, 33(5): 8-10 (in Chinese).
朱友良,裴建云. 无机纳米粒子填充改性聚四氟乙烯复合材料的研究[J]. 塑料工业, 2005, 33(5): 8-11.

[9] Wang L L, Tao G L. Research on PTFE matrix composite with high thermal conductivity[J]. China Plastics, 2004, 18(4): 26-28 (in Chinese).
王亮亮,陶国良. 高导热聚四氟乙烯复合材料的研究[J]. 中国塑料, 2004, 18(4): 26-28.

[10] Ou D B, Chen L Z, Qu D J, et al. Investigation of aeroheating ablation/erosion experiment of composite materials in arc-heater[J]. Aerospace Materials & Technology, 2010(4): 68-71 (in Chinese).
欧东斌,陈连忠,曲德军,等. 电弧加热器驻点烧蚀/侵蚀试验技术[J]. 宇航材料工艺, 2010(4): 68-71.

[11] Park H Y, Kang D P, Han D H, et al. Arc resistant properties of PTFE composites[C]//Proceedings of the 5th International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials. Piscataway, NJ: IEEE Press, 1997: 859-862.

[12] Park H Y, Kang D P, Ahn M S, et al. Light reflectance and

arc resistance of nozzle for circuit breaker[C]//International Conference on Solid Dielectrics. Piscataway, NJ: IEEE Press, 2004: 435-438.

[13] Zhu X W, Huang J, Liu Y, et al. Study of calcium fluoride contained PTFE ablated by high power laser beam as electric arc[J]. Insulating Materials, 2013, 46(2): 16-21 (in Chinese).

朱晓雯, 黄坚, 刘宇, 等. 高功率激光模拟电弧烧蚀含氟化钙聚四氟乙烯的研究[J]. 绝缘材料, 2013, 46(2): 16-21.

[14] Yan Y H, Zhong M L. The application of high power laser processing [M]. Tianjin: Tianjin Technology Publishing House, 1994: 74-78 (in Chinese).

闫毓禾, 钟敏霖. 高功率激光加工及其应用[M]. 天津: 天津技术科学出版社, 1994: 74-78.

[15] Chen Q H. Simulation of interaction between material and thermal field[M]. Yunnan: Yunnan Technology Publishing House, 2001: 92-95 (in Chinese).

陈庆华. 激光与材料相互作用及热场模拟[M]. 云南: 云南科学技术出版社, 2001: 92-95.

Ablation resistance property of nitride filled polytetrafluoroethylene composites based on CO₂ continuous laser simulation

CHEN Zhuo¹, ZHANG Jun¹, YUAN Duanpeng², HAO Liucheng², ZHANG Zhong^{*1}

(1. Laboratory for Nanomanufacture and Applications, National Center for Nanoscience and Technology, Beijing 100190, China; 2. High Voltage Switch Insulating Materials Laboratory of State Grid, Pinggao Group Co., Ltd., Pingdingshan 467001, China)

Abstract: In order to improve the arc-resistance ablation property of polytetrafluoroethylene (PTFE) nozzle composites of high voltage circuit breaker, micro or nano size boron nitride (BN) or aluminium nitride (AlN) with different ratios were dispersed into PTFE matrix. CO₂ continuous laser was used for ablating PTFE nozzle material to simulate electric arc ablation process. The effects of light reflectance, thermal conductivity and relative dielectric constants on ablation amount were analyzed. By comparing ablation amount of composites and numerical analytical results, the key factors affecting ablation amount are thermal parameters of materials (thermal conductivity and thermal diffusion coefficient). BN/PTFE composites have higher ablation resistance property compared with AlN/PTFE composites. The thermal conductivity of 10.0% BN/PTFE composites is up to 0.46 W/(m·K) which is 92% higher than that of pure PTFE. The mass loss of 10.0% BN/PTFE composites in ablation process is 21.8 mg, which is 47% less than that of 33.0% AlN/PTFE composites. The ablation resistance property of nozzle composites is effectively improved.

Keywords: polytetrafluoroethylene; nitride; ablation resistance; laser ablation; thermal conductivity