

文章编号: 1006-9941 (2016)06-0599-05

10⁻² s⁻¹ 压缩应变率下 Al-Teflon 的反应现象

冯彬, 方向, 李裕春, 王怀玺, 毛益明

(解放军理工大学野战工程学院, 江苏 南京 210007)

摘要: 采用不同的热处理工艺,得到了 A 类(烧结温度 380 °C,降温速率 50 °C·h⁻¹)、B 类(烧结温度 350 °C,降温速率 70 °C·h⁻¹) 两类 Al-Teflon 反应材料。通过准静态压缩实验对两类试件反应现象进行了测试。得到了应力应变曲线。进行了试件密度测量,SEM 微观形貌分析及高速摄影观察。结果表明, B 类试件发生剧烈放热反应, A 类试件没有反应发生。B 类试件的应变硬化模量是 A 类试件的 5.3 倍,其在应力应变平面的反应区间为: 真实应变 1.2 ~ 2.2, 真实应力 60 ~ 80 MPa。A、B 两类试件结晶度分别为 63% 和 43%。在 A 类试件中发现大量纳米级聚四氟乙烯纤丝,可能对材料裂纹拓展起阻碍作用。B 类试件的反应现象与试件的强剪切作用及脆性开裂现象密切相关。

关键词: 反应材料; Al-Teflon; 准静态压缩; 结晶度

中图分类号: O341; O389

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.06.015

1 引言

Al-Teflon 等反应材料又被称为冲击引发反应的含能材料,是一种受冲击会发生强烈化学反应的新型含能材料,具有极高的军事应用价值。使用反应材料制成的战斗部壳体具有独特的撞击-反应两段毁伤作用,其在防空/反导、攻坚/破障、扫雷及主动防护方面均有良好的应用前景。当 Al-Teflon 反应材料制成的弹丸以 200 ~ 5000 m·s⁻¹ 与预定目标撞击时,弹丸内产生剧烈的塑性变形,与此相伴的塑性流动及裂纹拓展过程使复合材料中各反应组分充分混合并产生剧烈的燃烧甚至爆轰,其升温速率能够达到 10⁴ ~ 10⁸ K/s^[1]。

国内外学者对 Al-Teflon 的材料特性做了大量研究^[2-10],但 Al-Teflon 撞击反应机理仍不明晰,无法确定 Al-Teflon 的反应过程属于热化学反应(thermochemical reaction)抑或机械化学反应(mechanochemical reaction)。所谓机械化学反应,即机械力的作用在反应过程中起决定作用,其反应现象无法完全由热化学理论解释^[11]。对于含能材料,传统的热点理论^[12]描述的即是典型的热化学反应,而 Dremin 及 Breusov 提出的 ROLLER 模型^[13]则是一种简化的机械化学反应模型。Ames^[3]及 Lee 等^[4]观测到在撞击过

程中出现的塑性应变、剪切带及裂纹拓展现象对 Al-Teflon 的起爆有着重要作用。尽管 Ames 没有明确表示 Al-Teflon 的反应过程属于机械化学反应,但他仍然认为撞击温升的单独作用并不足以激发反应。同时,Ames^[2]观察到试件的初始反应区域存在高剪切,并以此认为该反应为剪切力引发的化学反应。另一方面,Hunt 等^[8]认为反应材料的撞击反应是由机械能转化为的热能直接引发的,而张先锋等^[10]认为诱发反应的主要因素是冲击温升。

由于 Al-Teflon 在准静态或静态载荷下通常被当做惰性材料,其在危险品分类中属于 4.1 级易燃固体^[2]。因此,之前的研究工作主要集中在 Al-Teflon 的力学特性及高应变率(4×10² ~ 2.5×10³ s⁻¹)动载条件下的反应特性上,鲜有极低应变率条件下(准静态)的研究报道。基于此,本研究经过不同热处理工艺(烧结温度和降温速率)制备了两类可以在极低应变率下(10⁻² s⁻¹)发生剧烈放热反应的 Al-Teflon 材料,分析了其反应特性、力学特性、微观结构及反应产物,以期为探明反应机理打下基础。

2 实验部分

2.1 试件制备

制备了 A 类及 B 类两类试件,试件所用粉末材料均为: 粒径为 6 ~ 7 μm 的 Al 粉(湖南金天铝厂)及粒径为 25 μm 的 Teflon 粉末(上海三爱富有限公司)。

收稿日期: 2015-09-15; 修回日期: 2015-10-28

作者简介: 冯彬(1988-),男,博士研究生,从事爆炸力学、反应材料研究。e-mail: fengbin.plaust@foxmail.com

配比为 26% 的 Al 及 74% 的 Teflon (质量分数)。两类试件的制备步骤相同: 将各组分悬浮于乙醇溶液中机械搅拌, 将混匀的液体在真空烘箱中干燥 24 h 后, 使用液压机在 30 MPa 压力下将干燥粉末压制成型, 最后将成型试件置于真空炉中烧结。不同之处在于 A 类试件的烧结温度为 380 °C, 降温速率为 50 °C · h⁻¹; 而 B 类试件烧结温度为 350 °C, 降温速率为 70 °C · h⁻¹。烧结后得到的两种试件尺寸均为 $\Phi 10 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$ 。

2.2 实验过程

使用 SFLS-30T 万能实验机对两种试件进行准静态压缩试验, 压头行进速率为 10 mm · min⁻¹, 对应应变率为 0.01 s⁻¹。准静态压缩最大加载力设置为 52 kN。试验环境温度为 25 °C。

采用 S-3400N II 型扫描电子显微镜 (SEM) 观测材料微观结构与其反应机理的关系。利用 S-3400N II 型扫描电子显微镜自带的能谱分析模块 (稳定性: 1000 ~ 100000 cps; 谱峰漂移 < 1 eV; 分辨率变化 < 1 eV;

48 h 内谱峰漂移 < 1 eV (Mn K_α); 峰背比 20000 : 1 (Fe 55, Mn K_α); 分析元素范围: Be4-Pu94) 对反应前的材料及反应残余物进行了能谱分析, 对比了反应前后材料中化学元素比例变化。

3 结果与讨论

3.1 准静态压缩下的反应现象及产物

图 1 为 B 类试件在准静态压缩下发生变形-反应的过程, 可见起始反应发生在试件被压缩至其五分之一原始高度时 (图 1b)。通过高速摄影观察可知, 起始反应点位于圆柱形试件接近外表面处剪切力最强的位置, 同时, 初始反应总是伴随着脆性裂纹的出现 (图 1c)。试件在 3 ~ 4 s 内发生剧烈的放热反应, 并伴随有爆声, 直至试件完全反应。在 30 个 B 类被测试件中, 27 个试件发生了以上反应现象。与此相反, 相同实验条件下没有观测到 A 类试件发生反应。

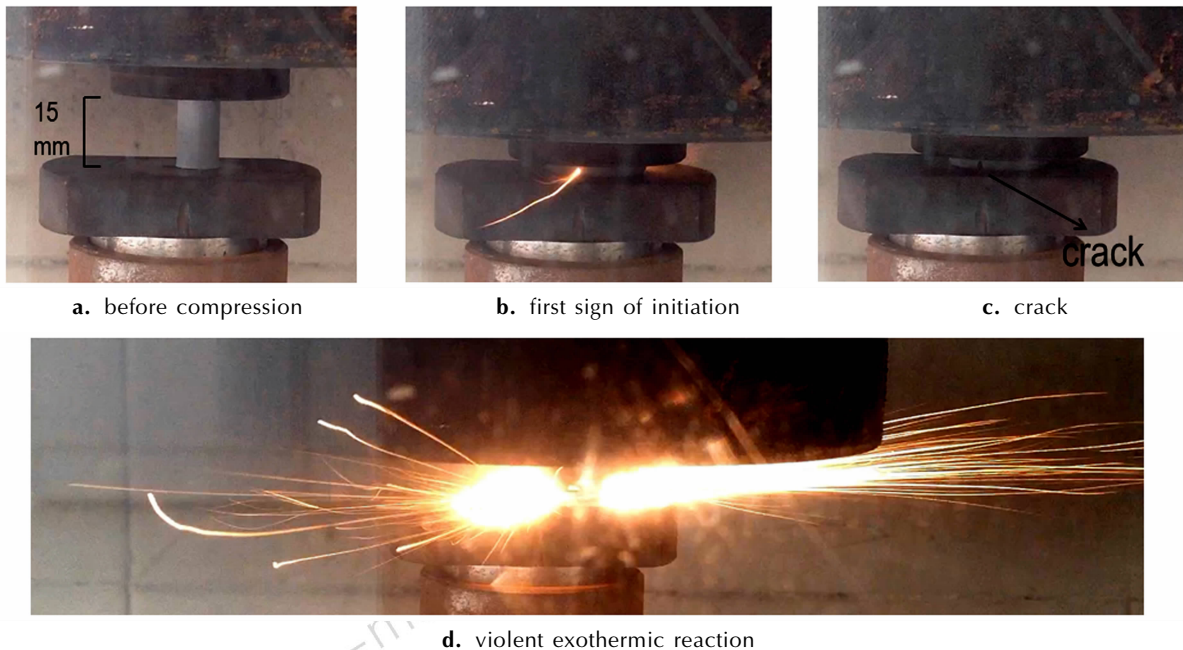


图 1 B 类试件准静态压缩反应过程

Fig.1 Reaction process of type B Al-Teflon specimen under quasi-static compression

在不考虑环境中氧气参与反应时, Al-Teflon 应发生如下化学反应:



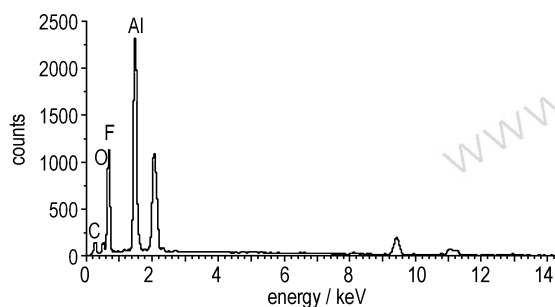
B 类试件准静态压缩后的反应残余物与反应前试件的能谱对比分析见图 2, 反应前后各元素在试件中的分布如表 1。由图 2 和表 1 可知, Teflon 在剧烈的放热反应中受热分解, 大量 F 元素以气态产物的形式

逸出, 仅有少部分 F 元素以 AlF₃ 的形式留存在固态产物中, 这与 Watson 及 Pantoya 等^[14] 的 Al-Teflon 燃烧实验结果一致。同时, 固态残留产物中质量分数及原子分数占比最多的元素为 C。此外, 由于试验在空气下进行, 必然有部分 Al 会与空气中的氧气在高温下反应形成 Al₂O₃, 导致产物中 O 元素增多。

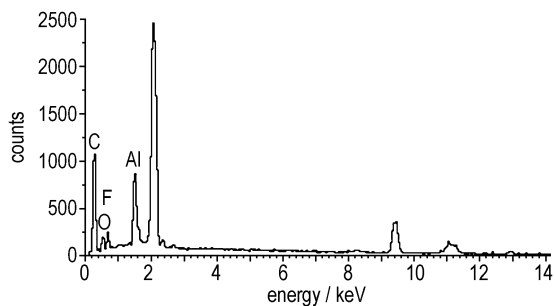
表 1 反应残余物中元素含量

Table 1 Content of element in reaction residue

element	relative mass percent/%		relative atomic percent/%	
	before reaction	after reaction	before reaction	after reaction
C	18.68	62.86	28.59	72.45
O	6.69	16.46	7.69	14.25
F	44.91	12.52	43.46	9.12
Al	29.72	8.15	20.26	4.18



a. before reaction



b. after reaction

图 2 B 类试件反应前后能谱图

Fig. 2 Energy spectra in type B Al-Teflon before and after reaction

3.2 力学响应分析

图 3 为两类 Al-Teflon 准静态压缩应力应变曲线。由图 3 可以看出,两类试件的在弹性段力学特性基本一致,且有着相近的屈服强度(20 ~ 25 MPa),但材料屈服后,B 类材料的应变硬化模量(32 MPa,由 0.1 应变至 1.6 应变间平均计算得出)5.3 倍于 A 类材料(6 MPa,由 0.1 应变至 2.0 应变间平均计算得出)。由此导致 B 类材料的韧性(应力应变曲线下方面积)远高于 A 类材料,即在相同应变时,B 类材料能够吸收更多能量,因此更易发生反应。

图 4 为 30 个 B 类试件最终反应或停止变形时应力应变状态。横向对比被测的 30 个 B 类试件,可见多数反应发生真实应变 1.2 ~ 2.2 之间,真实应力 60 ~ 80 MPa 之间。当被测试件的应变超过 2.6 之后,

试件达到最大变形,若试件未发生反应,继续增加压力直至试件内压力达到 910 MPa (万能实验机最大载荷),该试件也不会发生反应。由此可见,仅靠高压无法引发 Al-Teflon 反应,该材料的反应机理与其在高压条件下的变形过程密切相关。在 Ames^[2] 及 Lee 等^[4] 开展的准密闭反应装置实验中,只有在反应材料撞击到准密闭装置中的装甲钢后,在其变形破碎过程中反应材料的主要反应才会发生,这也和本研究结果相吻合。

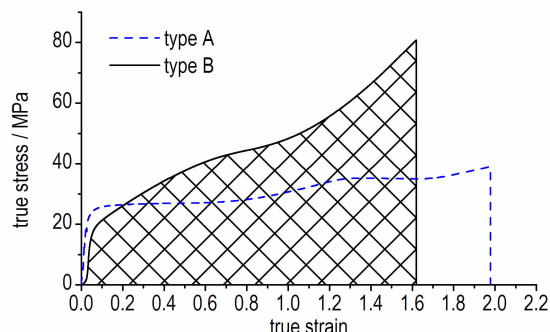


图 3 A 类与 B 类 Al-Teflon 准静态压缩应力应变曲线

Fig. 3 Stress-strain curves of quasi-static compression for type A and type B Al-Teflon

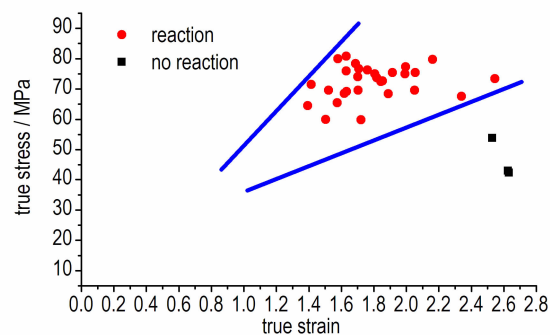


图 4 B 类试件最终反应或停止变形时应力应变状态

Fig. 4 Stress-strain states of type B Al-Teflon which reacted or ceased to deform

3.3 结晶度分析

很明显,A 类 Al-Teflon 与 B 类试件的力学特性及反应特性差异源于不同的热处理工艺,A 类试件的平均密度为 2.30 g · cm⁻³,B 类试件为 2.25 g · cm⁻³。两类试件的密度差异应当归因于复合材料中 Teflon 结晶度的差异(在烧结过程中,Teflon 的结晶度主要受到烧结温度及冷却速率的影响^[15]),而 Al 粉末在两种烧结工艺下都未达到其熔点(660 °C^[16]),因此性质相对一致。Teflon 的结晶度可以由公式(1)^[15]进行估算:

$$X_c = \frac{\rho_c \rho - \rho_a}{\rho \rho_c - \rho_a} \quad (1)$$

式中, X_c 为结晶度, ρ 为测得的 Teflon 试件密度, ρ_c 及 ρ_a 分别为纯结晶态 Teflon 及纯无定形态 Teflon 的密度。经计算, A 类试件的结晶度为 63%, 而 B 类材料结晶度为 43%。在基体材料的无定形区, 聚四氟乙烯分子链相互缠结扭转, 从而阻止分子链受力运动, 这解释了为何 B 类材料有着更高应变硬化模量及韧性。

3.4 微观形貌分析

图 5 为 A 类、B 类 Al-Teflon 的内部微观结构图。由图 5 可知, 球型的 Al 粒子 (直径 6 ~ 7 μm) 嵌在 Teflon 基体之中。放大观察 Teflon 基体表面发现, 因为有更多结晶态聚四氟乙烯分子的有序排列, A 类试件聚四氟乙烯基体表面较光滑, 相反, B 类聚四氟乙烯基体十分粗糙, 可观察到明显的缠结现象, 这和 3.3 部分关于聚四氟乙烯结晶度的计算结果吻合。

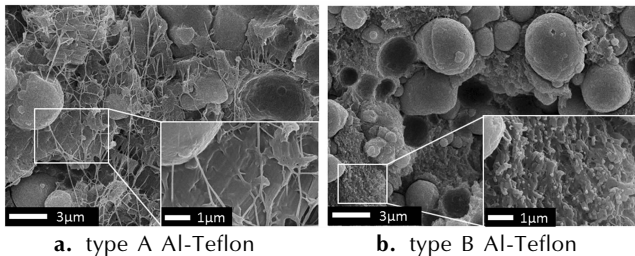


图 5 两类 Al-Teflon 试件的 SEM 图像

Fig. 5 SEM images of two types of Al-Teflon specimens

同时, 从图 5a 可见, A 类试件内部存在大量聚四氟乙烯纤丝, 其直径为 70 ~ 100 nm, 而在 B 类试件中没有发现纳米级纤丝的存在。根据 Brown 及 Battelbaum^[17] 的研究, 聚四氟乙烯纤丝一般在应力集中点成核并沿主应力方向延伸。据 Kitamura 等^[18] 报道, 聚四氟乙烯纤丝是结晶区在受载方向上展开形成的带状结晶结构。尽管聚四氟乙烯纤丝的具体形成机制尚无定论, 但根据实验结果, 其更容易在高结晶度区域成形。在材料变形时, 这些纳米级纤丝可以起到吸收能量的作用^[19], 并且通过桥接作用阻止裂纹拓展^[20-21]。这些纤丝像桥梁一样连接裂纹断面, 钝化裂纹的传播, 阻止材料快速开裂。因此, A 类试件更加难以像 B 类试件一样完成变形-开裂-反应的过程。

4 结论

(1) 控制不同的烧结温度及降温速率, 得到了 A 类、B 类两种力学性质及反应特性不同的 Al-Teflon,

在相同设置的准静态压缩测试中, B 类试件发生了剧烈的放热反应, 而 A 类试件没有反应现象发生。

(2) 应力应变数据显示, B 类试件的应变硬化模量为 A 类试件的 5.3 倍, 导致 B 类试件在屈服后相同应变下能够吸收更多能量。

(3) 经过 30 次重复实验, 确定了 B 类试件在应力应变平面的反应区间: 真实应变 1.2 ~ 2.2, 真实应力 60 ~ 80 MPa。

(4) 通过密度测量, 估算出了 A 类试件的结晶度为 63%, 而 B 类试件结晶度为 43%, 并通过 SEM 微观形貌分析证实了结晶度的差异。同时, 在形貌分析中发现 A 类试件中存在大量纳米级聚四氟乙烯纤丝, 可能对材料的裂纹拓展起阻碍作用。

综上, 热处理工艺 (烧结温度和降温速率) 对 Al-Teflon 的反应特性影响较大, 热处理工艺的差异导致了材料内部微观结构的差异, 使材料受压时力学响应不同, 从而造成了两类试件不同的反应特性。

参考文献:

- [1] Hunt E M, Pantoya M L. Impact sensitivity of intermetallic nano-composites: a study on compositional and bulk density[J]. *Intermetallics*, 2010, (8): 1612-1616.
- [2] Ames R G. Vented chamber calorimetry for impact-initiated energetic materials[C] // 43rd AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit, Reno, Nevada, 2005.
- [3] Ames R G: Energy release characteristics of impact-initiated energetic materials[J]. *MRS Online Proceeding Library*, 2004, 896: 0896-H03-08.
- [4] Lee R J, Mock W, Carney J R, et al. Reactive materials studies [C] // AIP Conference Proceedings, Baltimore, Maryland, 2006: 169-174.
- [5] Mock W, Holt W H. Impact initiation of rods of pressed polytetrafluoroethylene (PTFE) and aluminum powders [C] // Shock Compression of Condensed Matter-2005: Proceedings of the Conference of the American Physical Society Topical Group on Shock Compression of Condensed Matter, Baltimore, Maryland, 2006: 1097-1100.
- [6] Dolgoborodov A Y, Streletskii A N, Makhov M N, et al. Explosive compositions based on the mechanoactivated metal-oxidizer mixtures[J]. *Russian Journal of Physical Chemistry B*, 2007, 1 (6): 606-611.
- [7] Mock W, Tar J T. Effect of aluminum particle size on the impact initiation of pressed PTFE/Al composite rods [C] // Proceedings of the Conference of the American Physical Society Topical Group on Shock Compression of Condensed Matter, Waikoloa, Hawaii, 2007: 971-974.
- [8] Hunt E M, Malcolm S, Pantoya M L, et al. Impact ignition of nano and micron composite energetic materials[J]. *International Journal of Impact Engineering*, 2009, 36(6): 842-846.
- [9] Jenkins C M, Horie Y, Lindsay C M, et al. Cylindrical converging shock initiation of reactive materials [C] // Shock Compression of Condensed Matter -2011: Proceedings of the Conference

- of the American Physical Society Topical Group on Shock Compression of Condensed Matter, Chicago, Illinois, 2012: 197–200.
- [10] Zhang X, Shi A, Qiao L, et al. Experimental study on impact-initiated characters of multifunctional energetic structural materials [J]. *Journal of Applied Physics*, 2013, 113(8): 083508.
- [11] Takacs L. The historical development of mechanochemistry [J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42(18): 7649–59.
- [12] Field J E, Bourne N K, Palmer S J P, et al. Hot-spot ignition mechanisms for explosives and propellants [J]. *Royal Society of London Philosophical Transactions*, 1992, 339 (1654): 269–283.
- [13] Dremine A N, Breusov O N. Processes occurring in solids under the action of powerful shock waves [J]. *Russian Chemical Reviews*, 1968, 37(5): 898–915.
- [14] Watson K W, Pantoya M L, Levitas V I. Fast reactions with nano-and micrometer aluminum: a study on oxidation versus fluorination [J]. *Combustion and Flame*, 2008, 155(4): 619–634.
- [15] Brown E, Rae P, Orler E, et al. Fracture and damage evolution of fluorinated polymers [J]. *Computing in Science & Engineering*, 2004, 1(5): 32–38.
- [16] 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.
- [17] Brown E N, Dattelbaum D M. The role of crystalline phase on fracture and microstructure evolution of polytetrafluoroethylene (PTFE) [J]. *Polymer*, 2005, 46(9): 3056–3068.
- [18] Kitamura T, Okabe S, Tanigaki M, et al. Morphology change in polytetrafluoroethylene (PTFE), porous membrane caused by heat treatment [J]. *Polymer Engineering & Science*, 2000, 40(3): 809–817.
- [19] Jie M, Tang C, Li Y, et al. Damage evolution and energy dissipation of polymers with crazes [J]. *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, 1998, 28(3): 165–174.
- [20] Marissen R. Craze growth mechanics [J]. *Polymer*, 2000, 41(3): 1119–1129.
- [21] Sun B, Hsiao C. Nonlinear quasi-fracture behavior of polymers [J]. *Journal of Applied Physics*, 1985, 57(2): 170–174.

Reaction of Al-Teflon under 10⁻² s⁻¹ Compression Strain Rate

FENG Bin, FANG Xiang, LI Yu-chun, WANG Huai-xi, MAO Yi-ming

(College of Field Engineering, PLA University of Science and Technology, Nanjing 210007, China)

Abstract: Two types of Al-Teflon specimens were obtained by different heat treatment processes (type A: sintering temperature 380 °C, cooling rate 50 °C · h⁻¹; type B: sintering temperature 350 °C, cooling rate 70 °C · h⁻¹). The reaction phenomenon of two kinds of specimens was tested via quasi-static compression test. The stress-strain curves were obtained. The measurement of density, micro morphology analysis of SEM and observations of high speed photography of the specimens were performed. Results show that a violent exothermic reaction is occurred for type B specimen, while no reaction is occurred for type A specimen. The strain hardening modulus of type B specimen is 5.3 times higher than that of type A specimen. The reaction zone of type B specimen in the stress and strain plane is between true strain of 1.2 and 2.2 and true stress of 60 MPa and 80 MPa. The crystallinity of two types of specimens is 63% for type A and 43% for type B. The crystallinity of two types of Al-Teflon materials is different. A great deal of nanometer Teflon fibrils is found in type A specimen, which may hinder the crack propagation of materials. The reaction phenomenon of type B specimen is closely related to phenomenon of strong shear stress and brittle fractures of the specimen.

Key words: reactive material; Al-Teflon; quasi-static compression; crystallinity

CLC number: O341; O389

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.06.015