

文章编号: 1006-9941(2016)08-0781-06

Al/Fe₂O₃/PTFE 反应材料制备及性能

陶忠明, 方向, 李裕春, 冯彬, 王怀玺

(解放军理工大学野战工程学院, 江苏 南京 210007)

摘要: 采用模压烧结法制备 Al/Fe₂O₃/聚四氟乙烯(PTFE)反应材料。通过万能试验机、落锤仪以及高速摄影仪对不同配比及烧结温度下成型 Al/Fe₂O₃/PTFE 反应材料的准静态压缩力学特性及撞击感度进行了对比实验,对其发火性能进行了分析。结果显示,330 °C 烧结、PTFE 含量为 60% 和 70% 的试件强度最高,最大真实应力达到 46 MPa。350 °C 烧结、PTFE 含量为 40% 的试件撞击感度最高,其特性落高 H_{50} 为 95 cm。Al/Fe₂O₃/PTFE 反应材料在受撞击发火的条件下会出现高温金属熔渣喷射现象。

关键词: 铝热剂; 聚四氟乙烯(PTFE); 准静态压缩; 撞击感度**中图分类号:** TJ55; O341; O389**文献标志码:** A**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.08.010

1 引言

铝热剂是一种传统的含能材料,由铝粉与氧化性较强的金属氧化物或非金属氧化物混合而成^[1-6],在热或者机械力的作用下能够发生剧烈的氧化还原反应并释放大量的热,其能量密度高、安全性好,有着广阔的应用前景。在民用领域,铝热剂一般用于冶金、焊接、加热器、切割器、点火器、热电池^[7]及利用铝热-离心技术制备陶瓷内衬复合钢管^[8];在军用领域,由于其较高的能量密度和绝热火焰温度,被广泛应用于燃烧剂、点火药、高能装药、固体火箭推进剂的添加剂等^[9]。

目前国内外的研究方向主要是将铝热剂纳米化,制备超级铝热剂^[10]。超级铝热剂除了具有微米级尺寸铝热剂的性能外,还有其他的性能优势,如爆炸能量的释放更加完全、爆轰更接近于理想爆轰、更高的能量释放速率和燃烧(能量转化)效率、适中的感度、优良的力学性能等^[11-13]。因此,世界各国展开了对纳米含能材料的研究,主要集中在开发和探索纳米含能材料用作炸药和推进剂的潜能及效用^[14]。目前国内外对

铝热剂的研究和应用大多针对其粉末状混合物,但在其在成型条件下的相关性能研究不多。

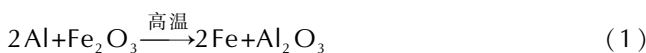
鉴于粉末状铝热剂发火时拥有较高的能量密度和绝热火焰温度,本研究主要探索固化铝热剂(Al/Fe₂O₃)的相关性能,以论证传统铝热剂能否以一种新的形态应用于现代含能材料领域。从提高强度和增加反应能量的双重角度来看,由于 PTFE 的熔体粘度很高,且其在 500 °C 以上高温下分解的产物能与 Al 发生放热反应^[15-16],故本文选用 PTFE 作为固化铝热剂的粘结剂,试验研究了 Al/Fe₂O₃/PTFE 反应材料的模压烧结制备过程,同时对比实验了不同配比及烧结温度下成型 Al/Fe₂O₃/PTFE 材料的准静态压缩力学特性及撞击感度。

2 实验部分

2.1 试件材料及配方

铝粉(湖南金天铝业科技股份有限公司,平均粒径 33~35 μm);氧化铁(上海实意化学试剂有限公司,分析纯 AR);聚四氟乙烯(上海三爱富新材料股份有限公司,平均粒径 25 μm)。

铝热反应方程式为:



由上式可得铝与氧化铁的化学平衡比(摩尔数比)为 2:1,相对应的铝与氧化铁的质量分数比为 26%:74%,考虑到会有 1%~2% 的铝粉被氧化^[17],故实验配比中采用的铝与氧化铁的质量分数比为

收稿日期: 2016-01-04; **修回日期:** 2016-02-28**基金项目:** 国家重点基础研究计划“973”课题(2011CB610305); 爆炸冲击防灾减灾重点实验室开放课题(DPMEIKF201306)**作者简介:** 陶忠明(1992-)男,硕士研究生,主要从事爆破技术研究。e-mail: 1532939948@qq.com**通信联系人:** 方向(1965-)男,教授,博导,主要从事地雷与爆破器材爆炸作用方面研究。e-mail: fxiang888888@126.com

28% : 72%。实验配方设 5 组, 进行分组混药时 PTFE 的含量分别占总质量的 30%、40%、50%、60%、70%, 每组剩余质量百分比中铝与氧化铁的质量分数按 28% : 72% 比例分配, 实验样品及配方如表 1 所示。

表 1 实验样品及配方

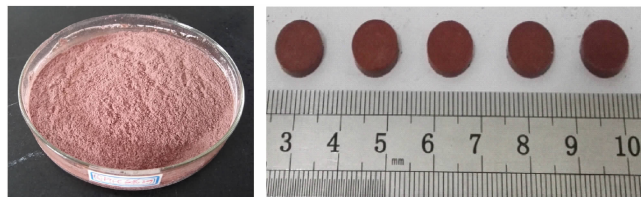
Table 1 The samples and formulation used for the experiment

No.	relative mass percent/%		
	Al	Fe ₂ O ₃	PTFE
1 [#]	19.6	50.4	30.0
2 [#]	16.8	43.2	40.0
3 [#]	14.0	36.0	50.0
4 [#]	11.2	28.8	60.0
5 [#]	8.4	21.6	70.0

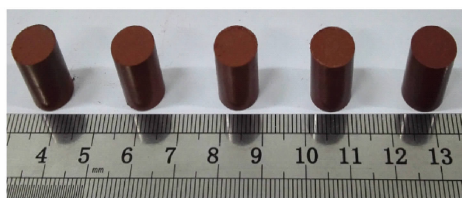
2.2 试件制备

试件制备过程分三步: 混药-模压-烧结。

混药过程为: 称取相应质量比的原料置于烧杯中, 加入适量无水乙醇浸没并机械搅拌 20 min, 再将搅拌后的原料置于真空烘箱中加热 5~6 h 直至烘干, 最后过筛得到均匀 Al/Fe₂O₃/PTFE 粉末(如图 1a)。



a. Al/Fe₂O₃/PTFE powder b. specimens for drop hammer experiment



c. specimens for quasi-static compression experiment

图 1 Al/Fe₂O₃/PTFE 粉末以及用于落锤和准静态压缩实验的试件

Fig. 1 Al/Fe₂O₃/PTFE powder and specimens used for drop hammer test and quasi-static compression experiment

利用成型模具及 FLS30T 液压机模压制备尺寸为 $\Phi 10$ mm \times 3 mm(用于落锤实验, 如图 1b)及 $\Phi 10$ mm \times 15 mm(用于准静态压缩实验, 如图 1c)的试件。

Al/Fe₂O₃ 材料成型能力较弱(实测模压试件从 0.5 m 高处自由下落可摔碎); 而 Al/Fe₂O₃/PTFE 材

料成型能力较强(实测模压试件向空中抛掷后落地无明显破损), 这说明试件的强度主要体现为 PTFE 的强度。由于 PTFE 烧结成型温度范围为 330~380 °C, 烧结后的强度与烧结过程中的温度控制有关系^[18], 为了探索制备高强度的试件, 对用于落锤和准静态压缩实验的试件进行烧结, 实验时烧结温度分三组: 330, 350, 370 °C。烧结温度控制过程曲线如图 2 所示。

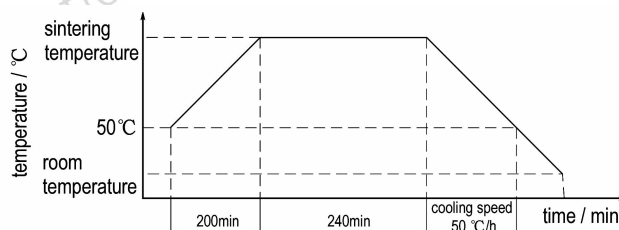


图 2 烧结温度控制示意图

Fig. 2 Schematic diagram for the control of sintering temperature

2.3 准静态压缩及落锤实验

参照 GB/T7314-2005《金属材料 室温压缩试验方法》标准使用 SFLS-30T 万能实验机进行压缩速度为 0.03 s⁻¹ 的准静态压缩实验。测试条件: 准静态压缩最大载荷设置为 52 kN, 实验环境温度为 25 °C。

参照 GJB772A-1997《炸药试验方法》中的撞击感度特性落高方法使用落锤仪测试试件的撞击感度。测试条件: 落锤仪质量为 10 kg, 落锤仪最大量程为 156 cm, 实验环境温度为 15 °C。由于部分试件受落锤冲击后通过肉眼观察难以辨别是否发火, 故实验中用高速摄影仪记录试件受冲击后的发火过程, 以便从其微弱的发火瞬间, 精确判断出试件发火情况。

3 结果与讨论

3.1 准静态压缩实验结果与分析

(1) 试件的变形形态

准静态压缩条件下, 不同烧结温度和配比的试件会在不同的工程应变下发生剪切破坏, 试件发生剪切破坏时的工程应变越大, 试件变形越明显。

以 330 °C 烧结试件为例, 330 °C 烧结的 1[#]~5[#] 试件发生剪切破坏时的形状如图 3 所示, 工程应变大小及破坏形式如表 2 所示。

由图 3 和表 2 可知, 330 °C 烧结的试件中, 随着试件中 PTFE 含量的提高, 试件发生剪切破坏时的工程应变逐渐增大, 试件变形也越明显。这说明 330 °C 烧

结的 5 种试件主要靠 PTFE 承受压力,且随着试件中 PTFE 含量的提高,试件抵抗变形的能力也逐渐增强,即试件强度提高。

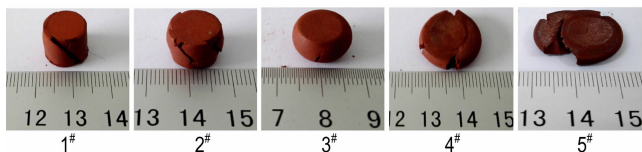


图 3 330 °C 烧结试件发生破坏时的形状

Fig. 3 The deformation of the specimens sintering at 330 °C

表 2 330 °C 烧结试件发生破坏时的工程应变大小及破坏形式

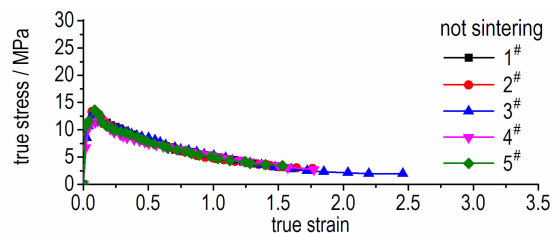
Table 2 The engineering strain and deformation results of the specimens sintering at 330 °C

No.	engineering strain	deformation results
1#	0.108	shear failure
2#	0.112	shear failure
3#	0.280	shear failure
4#	0.386	shear failure
5#	0.432	shear failure

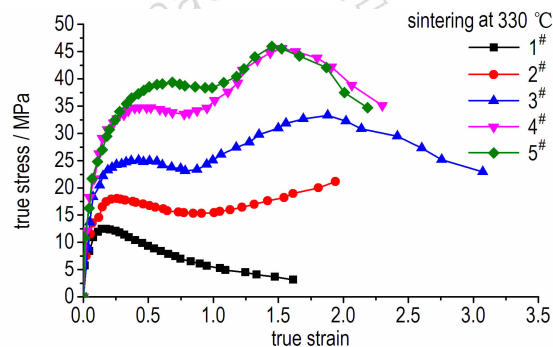
(2) 试件的真正应力-应变曲线

准静态压缩条件下,烧结前后 5 种试件受压过程的真正应力应变曲线如图 4 所示,对应各类试件所能承受的最大真正应力数值如表 3 所示。

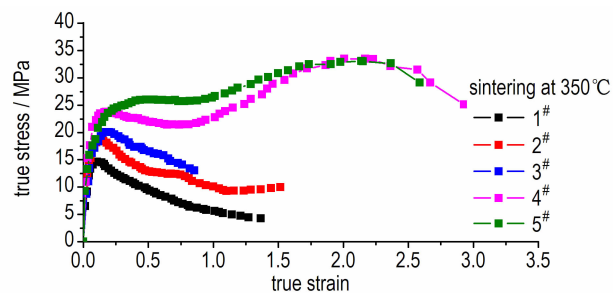
图 4 和表 3 的数据表明:(1)未烧结试件(图 4a)在真正应力达到 15 MPa (PTFE 的屈服应力)附近后就失去了抵抗变形的能力,并且当 PTFE 的含量不同时,曲线基本重叠,这表明未烧结试件基本靠 PTFE 承受压力,同时说明实验一致性较好。(2)烧结温度为 330 °C(图 4b),1#和 2#试件与未烧结试件相似,试件均在真正应力达到 15 MPa 附近即出现开裂;3#试件在经过屈服滑移后,重新呈现出了抵抗继续变形的能力,表现出了应变硬化现象,试件最大真正应力达到了 33 MPa;4#和 5#试件应变硬化效应更加明显。(3)烧结温度为 350 °C(图 4c),仅 4#和 5#试件具有应变硬化现象。(4)烧结温度为 370 °C(图 4d),烧结试件发生反应,生成难闻气体和白色粉末状物体,仅有 5#试件具有应变硬化现象,且应变硬化效应不明显,推断这是由于在烧结过程中出现的气体产物,使试件内部生成气孔,从而导致试件强度不高。(5)当烧结温度相同时,试件强度随试件 PTFE 含量的升高而增大。(6)当试件 PTFE 含量相同时,试件强度随烧结温度的升高而减小。



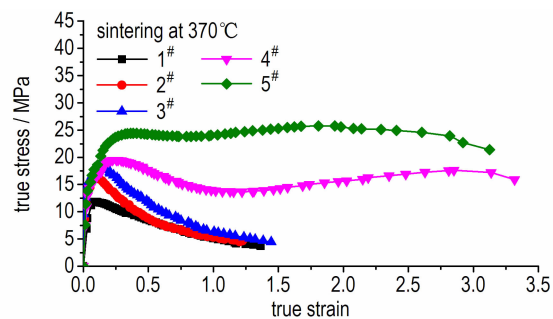
a. true stress-strain curves of the specimens (not sintering)



b. true stress-strain curves of the specimens (sintering at 330 °C)



c. true stress-strain curves of the specimens (sintering at 350 °C)



d. true stress-strain curves of the specimens (sintering at 370 °C)

图 4 烧结前后 5 种试件受压过程的真正应力应变曲线

Fig. 4 True stress-strain curves for the compression process of 5 kinds of specimens before and after the sintering process

表 3 5 种试件所能承受最大真正应力

Table 3 The maximum true stress endured for 5 kinds of specimens

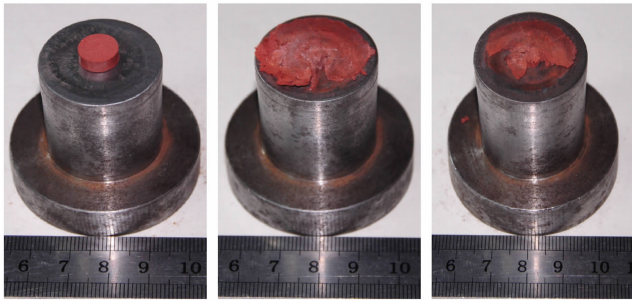
sintering temperature / °C	maximum true stress / MPa				
	1#	2#	3#	4#	5#
not sintering	13	13	13	12	13
330	12	18	33	46	46
350	15	18	20	34	34
370	12	17	18	20	25

370 °C 烧结温度下的 5 种试件均发生反应(生成难闻气体和白色粉末状物体),其他烧结温度下未出现反应现象。称量发现试件质量损耗与炉膛内石英管上的白色粉末质量相近,且在 370 °C 的烧结温度下,铝和氧化铁以及 PTFE 相互之间不会发生反应,推断 AR 纯氧化铁中的杂质发生了反应。故 AR 纯氧化铁中的杂质对 370 °C 烧结试件的强度产生了不利影响,以后的实验研究要注意避免杂质对实验结果的影响。

3.2 落锤实验结果及分析

(1) 试件撞击发火现象分析

350 °C 烧结 3[#] 试件落锤撞击前后状态如图 5 所示,高速摄影捕捉到的 3[#] 试件(350 °C 烧结)受撞击发火过程中出现的高温金属熔渣喷射现象如图 6 所示。



a. non-shock b. no ignition by shock c. ignition by shock
图 5 350 °C 烧结 3[#] 试件撞击前后状态

Fig. 5 States before and after impact for the 3[#] specimen sintering at 350 °C

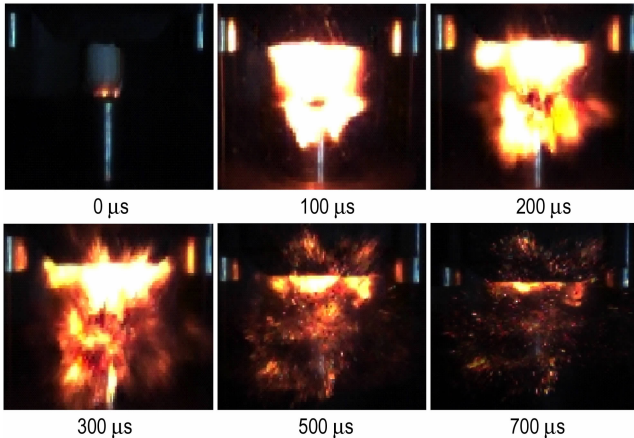


图 6 350 °C 烧结 3[#] 试件受撞击发火过程中出现的高温金属熔渣喷射现象

Fig. 6 The high temperature metal slag injection phenomenon occurred in ignition process caused by impact for the 3[#] specimen sintering at 350 °C

本实验采用高速摄影观察到试件在撞击发火过程中存在高温金属熔渣喷射现象,而 Al/PTFE 试件受撞

击发火过程中仅出现明亮耀眼火光,无金属熔渣喷射现象^[19]。所以高温金属熔渣喷射现象的出现必定是引发了试件的局部铝热反应,并且在落锤的撞击作用下,将生成的铁单质和部分未反应但受局部高温加热的金属熔渣喷射出去。试件撞击发火过程中出现的高温金属熔渣现象,表明该材料可应用于军事破甲领域,为该材料的应用指明了研究方向。

对于试件的发火机理,有三种可能性:(1) Al/PTFE 材料先反应,通过反应释放的高温引发铝热反应;(2) 铝热反应先发生,通过反应释放的高温同时引发 Al/PTFE 材料反应;(3) 两者同时都有反应。目前的实验手段无法给出是哪一种反应形式,有待寻求更高级的实验方法来分析这类反应材料的活化机理。

(2) 试件撞击感度及结果分析

采用 GJB772A-1997《炸药试验方法》中的撞击感度特性落高方法,测试烧结前后 5 种试件的特性落高 H_{50} (表征试件 50% 发火概率的特性落高值),结果见表 4。测试条件:落锤仪质量为 10 kg,落锤仪最大量程为 156 cm,实验环境温度为 15 °C。

表 4 实验试样的特性落高实测值

Table 4 Experimental values of the characteristic drop height H_{50} for testing specimen

sintering temperature/°C	H_{50} /cm				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
not sintering	>156	156	>156	>156	>156
330	131	104	110	104	125
350	114	95	99	104	109
370	115	105	109	112	>156

表 4 中数据表明:(1) 未烧结的 2[#] 试件的特性落高为 156 cm (落锤仪的最大量程),其他试件在 156 cm 的高度均未出现发火现象,所以未烧结试件较钝感。(2) 370 °C 烧结的 5[#] 试件最钝感(特性落高大于 156 cm),350 °C 烧结的 2[#] 试件最敏感(特性落高为 95 cm)。(3) 当试件烧结温度相同时,试件特性落高随试件 PTFE 含量的升高先减后增,即试件撞击感度随试件 PTFE 含量的升高先增后减。(4) 当试件中 PTFE 含量一定时,试件特性落高随试件烧结温度的升高先减后增,即试件撞击感度随烧结温度的升高先增后减。

4 结 论

针对铝热剂的成型固化问题,采用以 PTFE 为基

体搭载 Al-Fe₂O₃ 的方法探索其配比及制备工艺研究, 同时对比实验了不同配比及烧结温度下成型 Al/Fe₂O₃/PTFE 材料的准静态压缩力学特性及撞击感度。研究结果表明:

(1) 试件未烧结时的强度不超过 15 MPa, 烧结后试件的强度为 12~46 MPa。未烧结试件的特性落高大部分都高于 156 cm(仅 2[#]试件的特性落高为 156 cm), 而烧结试件的特性落高大部分为 95~131 cm(仅 370 °C 烧结的 5[#]试件的特性落高大于 156 cm)。故烧结后试件的强度和撞击感度较未烧结试件高。

(2) 当试件 PTFE 含量在 40% 以上时, 烧结后的试件才会出现应变硬化现象(370 °C 烧结的试件应变硬化效应不明显)。其中 330 °C 烧结、PTFE 含量为 60% 和 70% 的试件强度最高, 最大真实应力达到 46 MPa。且当烧结温度相同时, 试件强度随试件 PTFE 含量的升高而增大; 当试件 PTFE 含量相同时, 试件强度随烧结温度的升高而减小。

(3) 350 °C 烧结、PTFE 含量为 40% 的试件撞击感度最高, 其特性落高为 95 cm。且当烧结温度相同时, 试件撞击感度随试件 PTFE 含量的升高先增后减; 当试件 PTFE 含量相同时, 试件撞击感度随烧结温度的升高先增后减。

(4) 实验使用的 AR 纯氧化铁中的杂质对实验效果有一定影响, 370 °C 高温烧结时出现明显气体产物, 使试件强度降低。下一步将对高纯度微米 Al/Fe₂O₃/PTFE 材料开展进一步研究, 分析这类反应材料的活化机理。

参考文献:

- [1] Mei J, Halldean R D, Xiao P. Mechanisms of the aluminum-iron oxide thermite reaction[J]. *Scripta Materialia*, 1999, 41(5): 541-548.
- [2] Pamela J, Kaste B. Novel energetic materials for the future force: the army pursues the next generation of propellants and explosives[J]. *The Amptiac Newsletter*, 2004, 8(4): 85-89.
- [3] Andrzej W M. Nanoenergetics: an emerging technology area of national importance[J]. *The Amptiac Newsletter*, 2002, 6(1): 43-48.
- [4] Tappan A S. Micro Energetics; Combustion and Detonation at Sub-Millimeter Scales[C]//AIP Conference Proceedings. 2007: 997-1002.
- [5] Tappan AS, Long G T, Relend A M. Materials-Micro scale Energetic Material Processing and Testing, 41st AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit[C]//Micro Energetics, 2003.
- [6] Fernandez, Pella C. Micro-power generation using combustion: issues and approaches[J]. *Proceeding of the Combustion Institute*, 2003, 29(1): 883-899.
- [7] 王晓倩. 自组装制备两种铝热剂及其性能研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2013.
- [8] 严启志. 基于 SHS 技术制备陶瓷内衬复合钢管的研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2009.
- [9] 王毅. 纳米及纳米复合材料在铝热剂中的应用研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2008.
- [10] 安亭, 赵凤起, 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.
- [11] 安亭, 赵凤起, 肖立柏. 高反应活性纳米含能材料的研究进展[J]. *火炸药学报*, 2010, 33(3): 55-62.
- [12] 安亭, 赵凤起, 张鹏飞. 纳米含能材料制备研究的最新进展[J]. *纳米科技*, 2009, 6(6): 60-67.
- [13] 郑保辉, 王平胜, 罗观, 等. 超级铝热剂反应特性研究[J]. *含能材料*, 2015, 23(10): 1004-1009.
- [14] 莫红军, 赵凤起. 纳米含能材料的概念与实践[J]. *火炸药学报*, 2005, 28(3): 79-82.
- [15] 徐松林, 阳世清. 填充改性聚四氟乙烯的力学性能研究进展[J]. *化学推进剂与高分子材料*, 2008, 6(6): 8-12.
- [16] 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬. 物理化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1979: 481-482.
- [17] 卢红霞, 侯铁翠, 曾昭桓, 等. 纳米铝粉及微米铝粉的氧化特性研究[J]. *轻合金加工技术*, 2007, 35(10): 41-43.
- [18] 丁美平. 聚四氟乙烯改性及其性能研究[D]. 西安: 西北工业大学, 2006.

niversity, 2006.

[19] Feng B, Fang X, Li Y C, et al. An initiation phenomenon of Al-

PTFE under quasi-static compression[J]. *Chemical Physics Letters*, 2015, 637: 38-41.

Preparation and Performances of the Reactive Al/Fe₂O₃/PTFE Material

TAO Zhong-ming, FANG Xiang, LI Yu-chun, FENG Bin, WANG Huai-xi

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

Abstract: The reactive Al/Fe₂O₃/PTFE material was prepared by molding and sintering method. The quasi-static compression feature and impact sensitivity of Al/Fe₂O₃/PTFE material molded in different proportioning and at different sintering temperature were comparatively tested by universal testing machine, drop hammer machine and high-speed photography instrument. Its ignition performance was analyzed. Results show that: specimens with 60% and 70% polytetrafluoroethylene (refer to as PTFE) sintering at 330 °C have the highest strength and the maximum real stress is 46 MPa. Specimens with 40% PTFE sintering at 350 °C have the highest impact sensitivity, and its characteristic drop height H_{50} is 95 cm. The Al/Fe₂O₃/PTFE material under the impact ignition conditions will appear the high temperature metal slag jet phenomenon. The research results have raised the understanding of the deformation behavior and impact reaction of Al/Fe₂O₃/PTFE material, which has laid a good foundation for the following research.

Key words: thermit; polytetrafluoroethylene (PTFE); quasi-static compression; impact sensitivity

CLC number: TJ55; O341; O389

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.08.010