

文章编号:1006-9941(2018)08-0720-05

TiH₂含量对 Al/PTFE 准静态压缩力学性能和反应特性的影响

于钟深,方向,高振儒,罗先南,吴家祥,张军,李裕春

(陆军工程大学野战工程学院,江苏 南京 210007)

摘要: 为了研究铝/氢化钛/聚四氟乙烯(Al/TiH₂/PTFE)反应材料的力学性能和反应特性,采用冷等静压和真空烧结工艺制备了四种不同 TiH₂ 含量(0%,5%,10%,20%)的试件,同时制备了不含活性 Al 颗粒的 TiH₂/PTFE 试件作为对照组,对所有试件开展了准静态压缩实验。得到了不同 TiH₂ 含量下试件的应力应变曲线及反应率数据,并记录下了试件的反应现象。对反应残渣进行了 X 射线衍射(XRD)物相分析,讨论了材料的反应机理。结果表明,TiH₂ 含量对材料性能和反应率影响显著,当 TiH₂ 含量为 5% 时,反应率达到 90%,材料强度达到最大值 108MPa,比 Al/PTFE 类材料强度高 15.1%;在 TiH₂ 和 Al 含量相同时,TiH₂ 颗粒对 PTFE 基体增强作用大于 Al 颗粒;与 Al/PTFE 相比,含 TiH₂ 的试件反应时出现了特殊的燃烧火苗现象,且该现象随 TiH₂ 含量增加逐渐明显;材料断裂尖端高温引发 Al 与 PTFE 反应,使 TiH₂ 活化,释放出氢,生成 TiC,能量释放充分,达到其作为高能添加剂的目的。

关键词: 反应材料;铝/氢化钛/聚四氟乙烯(Al/TiH₂/PTFE);准静态压缩;力学性能;反应特性

中图分类号: TJ55; O341; O389

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2017387

1 引言

近年来,反应材料(RMs)以其高能量密度以及在受到冲击时高能量释放速率的优越性能,被越来越多的学者关注。铝/聚四氟乙烯(Al/PTFE)便是其中较为典型的一类含能材料,这种材料经过粉末压实,真空烧结等工艺处理后,可以形成具有一定强度、硬度和质量密度特性的块状结构,在冲击作用下会发生剧烈的化学反应并释放出大量热量。在完全配比的条件下,Al/PTFE(质量比为 26.5/73.5)复合材料完全反应时单位质量热值能达到 8.53 MJ·kg⁻¹,是 TNT 反应热值(4.18 MJ·kg⁻¹)的 2 倍,绝热反应温度甚至超过 4000 K。采用这种材料制作的各种常规战斗部毁伤元,如活性破片、药型罩及战斗部壳体等,具有独特的撞击-反应两段式毁伤效果,应用价值极高。对 Al/PTFE 类反应材料的材料性能,国内外学者开展了大量研究,并取得

了显著的成果^[1-12]。

氢化钛(TiH₂)是一种拥有广阔应用前景的新型含能材料,氢以极高的浓度存在于金属中,具有很高的能量密度。含氢量为 3.9% 的 TiH₂,其能量完全释放时单位质量热值可达 21.5 MJ·kg⁻¹^[13],远远高于 TNT 和 Al/PTFE(质量比为 26.5/73.5)。因此,该材料是含能材料领域极具潜力的高能添加剂。目前,许多学者将 TiH₂ 引入到炸药、推进剂及烟火剂中,并进行了一系列研究。薛斌^[14]等研究了 RDX/TiH₂ 混合炸药的空中爆炸特性,发现当 TiH₂ 含量为 20% 时,爆炸产生的冲击波峰值压力、正压作用时间以及比冲量分别增加了 6%、9%、23%;程扬帆^[15]等将 TiH₂ 加入到乳化炸药中,进行了水下爆炸实验研究,结果表明混合炸药爆炸产生的总能量以及比冲量都显著增加,且炸药猛度实验表明混合炸药铅柱压缩距离比不含 TiH₂ 乳化炸药增加了 37%;Sorensen^[16]等研究了 TiH₂ 和 KClO₄ 混合物的相容性,结果表明混合物在贮存 20 年后仅有 0.011% 的 TiH₂ 发生分解,TiH₂ 与强氧化剂有很好的相容性。然而,尚未发现将 TiH₂ 引入到 Al/PTFE 反应材料中的报道。

为此,本课题组首次将 TiH₂ 加入到 Al/PTFE 反应材料体系中,采用准静态压缩实验对不同 TiH₂ 含量的反应材料力学性能及反应特性进行研究,并分析了材料反应机理。

收稿日期:2017-12-20;修回日期:2018-02-14

网络出版日期:2018-05-04

基金项目:国家自然科学基金(51673213);青年科学基金(51704302)

作者简介:于钟深(1991-),男,博士生,主要从事反应材料制备及性能研究。e-mail:chunweiyu@qq.com

通信联系人:李裕春(1974-),男,副教授,主要从事战斗部设计及冲击毁伤研究。e-mail:65107840@qq.com

引用本文:于钟深,方向,高振儒,等. TiH₂ 含量对 Al/PTFE 准静态压缩力学性能和反应特性的影响[J]. 含能材料,2018,26(8):720-724.

YU Zhong-shen, FANG Xiang, GAO Zhen-ru, et al. Effect of TiH₂ Content on Mechanical Properties and Reaction Characteristics of Al/PTFE Under Quasi-Static Compression[J]. Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao), 2018, 26(8):720-724.

2 实验部分

2.1 试件制备

制备了五种不同 TiH₂ 含量的 Al/TiH₂/PTFE 试件, 各组分质量分数如表 1 所示。试件所用粉末材料为: Al 粉, 平均粒径为 6~7 μm, 湖南金天铝厂; TiH₂ 粉, 4~6 μm, 株洲润峰新材料有限公司; PTFE 粉末, 25 μm, 上海三爱富有限公司。

所有试件制备步骤均相同: 按表 1 中配方将各组分称重并混合, 向其中加入无水乙醇制成悬浮液, 采用机械搅拌方式充分混合 30 min 后, 将混合溶液放入 60 °C 真空烘箱中干燥 24 h。利用成型模具及液压机将干燥粉末压制尺寸为 $\Phi 10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 的圆柱状试件用于准静态压缩实验。将压制好的试件放置在真空烧结炉中, 在 360 °C 条件下烧结 4 h, 升温及降温速率均为 50 °C·h⁻¹。

表 1 Al/TiH₂/PTFE 反应材料各组分分配比和理论密度

Table 1 Component ratios and theoretical density of the Al/TiH₂/PTFE reactive material

type	mass ratio /%			ρ_{TMD} /g·cm ⁻³
	Al	TiH ₂	PTFE	
A	0	26.5	73.5	2.49
B	26.5	0	73.5	2.31
C	24.7	5	70.3	2.36
D	23.4	10	66.6	2.41
E	20.8	20	59.2	2.52

Notes: ρ_{TMD} : theoretical mass density of Al/TiH₂/PTFE composites.

2.2 实验过程

用 CSS-44100 万能材料试验机对各组试件进行准静态压缩实验, 压头下压速度为 6 mm·min⁻¹, 对应的应变率为 0.01 s⁻¹。测试条件: 准静态压缩最大加载力为 80 kN, 实验环境温度为 28 °C。对每种材料配方的试件进行 10 次重复实验, 为减少端部摩擦的影响, 实验时在试件两端涂抹适量凡士林。

采用德国 Bruker D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪 (X-ray diffraction, XRD) 对准静态压缩后反应产物物相进行检测, 分析生成产物成分。仪器参数设置为: 管电压 40 kV, 电流 40 mA, Cu K α 辐射 ($\lambda=0.15406 \text{ nm}$), 扫描范围 2θ 为 10°~90°, 扫描速度 5 °·min⁻¹。

3 结果与讨论

3.1 准静态压缩下材料的力学特性

图 1 为不同配方 Al/TiH₂/PTFE 材料真实应力-应

变曲线, 表 2 为相应材料的力学性能参数。图 1 与表 2 表明, 五种材料均为弹塑性材料, 具有明显的屈服点, 且在塑性阶段表现出应变硬化现象; 当在 Al/PTFE 材料中添加 TiH₂ 时, 材料强度随着 TiH₂ 含量增加先增大后减小, 添加量为 5% (C 类试件) 时达到最大值 108 MPa; TiH₂ 含量达到 20% 时 (E), 材料强度低于 Al/PTFE 材料 (B) 的强度。另外, 与 B 类材料相比, A 类材料强度明显较高, 表明在 TiH₂ 和 Al 含量相同时, TiH₂ 颗粒对 PTFE 基体的增强作用大于 Al 颗粒, 这可能是由于 TiH₂ 颗粒不规则形状有利于 PTFE 基体和颗粒的粘合。分析认为: 在 TiH₂ 含量较少时 (小于 10%), TiH₂ 颗粒与 Al 填料共同作用增加了材料强度; 当 TiH₂ 含量高于 20% 时, 过量的 TiH₂ 与 Al 颗粒会对 PTFE 基体的整体性造成破坏, 导致材料强度下降。

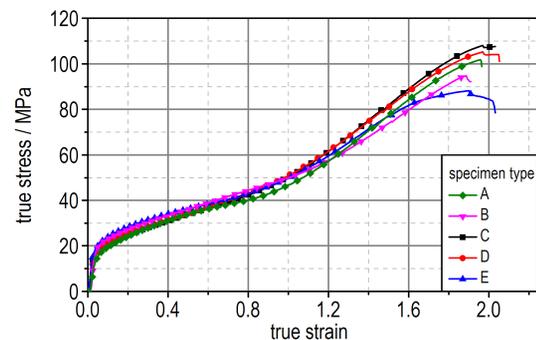


图 1 准静态压缩下不同配方 Al/TiH₂/PTFE 真实应力-应变曲线
Fig. 1 True stress-strain curves of Al/TiH₂/PTFE with different formulation under quasi-static compression

表 2 Al/TiH₂/PTFE 反应材料力学性能参数

Table 2 Mechanical properties of Al/TiH₂/PTFE reactive materials

type	yield strength /MPa	compressive strength /MPa	failure strain
A	14.8	101.2	1.93
B	19.1	93.8	1.87
C	16.9	108.0	1.97
D	17.6	104.2	1.93
E	19.6	88.2	1.89

3.2 准静态压缩下材料的反应率及反应现象

在准静态压缩实验条件下, 部分试件发生了剧烈的化学反应, 并伴随释放大量热量和黑烟。冯彬等^[4]在 Al/PTFE 试件的准静态压缩实验中也观察到类似的反应现象, 并发现了产物中有 AlF₃ 和 C (炭黑) 生成。

表3所示为不同类型试件的准静态压缩反应率。从表3可以看出,反应结果有不反应和完全反应两种,其中,不含Al的试件(A)均未发生反应,而含Al试件(B、C、D、E)均有反应现象发生,表明活性Al颗粒在反应中起到重要作用;对于含Al试件, TiH_2 含量小于20%时(B、C、D)试件的韧性较高,准静态压缩时吸收更多的能量,在突然断裂时更容易发生反应现象,因此试件反应率较高,均大于80%;而 TiH_2 含量为20%时(E)材料整体性被破坏,试件韧性降低,相应的试件准静态压缩下反应率也下降, TiH_2 含量为20%时反应率仅为30%。

图2所示为准静态压缩时不同类型试件的反应过程。由图2可知,当压应力达到试件断裂强度时,试件突然发生剧烈的化学反应。在反应后期,含有 TiH_2 试

件出现了类似气体燃烧产生的火苗这一特殊现象,而B类试件则无此现象,而且随着 TiH_2 含量增加,这一现象愈发显著。分析认为这是由于 TiH_2 受热释放出的氢气高温下燃烧的结果。B、C、D、E四种类型试件反应持续时间分别为1.37,1.67,1.94,3.12 s,即随 TiH_2 含量增加能量释放持续时间相应增加。

表3 准静压缩下不同类型试件的反应率

Table 3 The reaction ratio of different types of specimens under quasi-static compression

type	total reaction/%	unreacted/%
A	0	100
B	80	20
C	90	10
D	80	20
E	30	70



图2 准静态压缩下不同类型试件反应过程

Fig.2 Reaction processes of different types of specimens under quasi-static compression

3.3 反应机理讨论

为了探明材料的反应机理,对准静态压缩后反应产物进行了XRD物相检测,结果如图3所示。图3表明,四种试件反应产物中均有 AlF_3 生成,同时C、D、E类试件中有 TiC 产生,且 TiH_2 反应完全,图3中无与之

对应的衍射峰。由于在相同准静态压缩实验条件下,A类试件均未发生反应,表明该条件下 TiH_2 不能和PTFE发生初始反应,B、C、D、E类试件的反应是由Al和PTFE之间的初始反应引发的。冯彬等^[17]提出了准静态压缩条件下Al/PTFE材料断裂引发反应机理,该

理论同样可以用来解释Al/TiH₂/PTFE材料的反应现象。即:在准静态压缩实验条件下,当应力达到材料断裂强度时,材料瞬间发生断裂,断裂尖端温度急剧升高引发Al和PTFE组分之间反应,并释放大热量,进而使TiH₂活化并释放出氢气,在高温作用下发生燃烧作用。由于不同类型材料氢化钛含量不同,氢气释放量也不同,所以随氢化钛含量增加反应持续时间也逐渐增加。通过分析可知反应过程中可能发生的反应有:

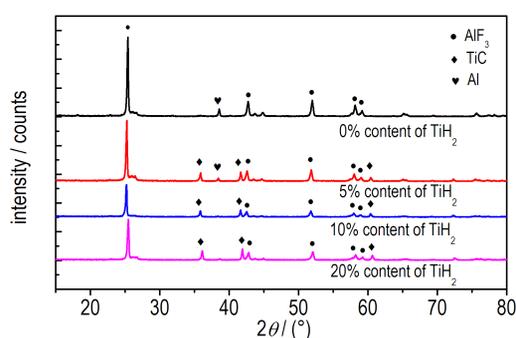
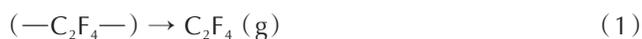


图3 反应残渣XRD检测结果

Fig.3 Results of reaction residues detected by XRD

4 结论

(1)五种配方Al/TiH₂/PTFE反应材料均为弹塑性材料,随着TiH₂含量的增加,材料强度先增加后减小,当TiH₂含量为5%时,材料强度达到最大值108 MPa,比B类材料强度高15.1%;TiH₂含量大于20%时,推测分析认为过量TiH₂和Al颗粒会破坏PTFE基体整体性,导致材料强度下降;在TiH₂和Al含量相同时,TiH₂颗粒对基体的增强作用大于Al颗粒。

(2)准静态压缩实验条件下,A类试件均未发生反应,B、C、D、E四类试件均有不反应和完全反应两种结果。随着TiH₂含量增加,试件反应率先增加后减小;TiH₂含量较低时(小于20%),试件反应率在80%以上,而TiH₂含量为20%时,反应率仅为30%。

(3)对于C、D、E类试件,反应时出现了类似气体燃烧产生的火苗这一特殊现象,而B类试件则无此现象,且随着TiH₂含量增加,产生火苗现象也逐渐明显,反应持续时间随之增加,材料能量释放持续时间增加。

(4)反应机理分析结果表明,材料断裂时断裂尖端处产生高温,引发Al和PTFE组分之间的反应,释放出大量热量,导致TiH₂被活化释放出氢气,其在高温作用下发生燃烧作用;反应产物XRD检测结果表明材料中TiH₂反应完全,能量释放充分,达到了其作为高能添加剂的目的。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] Willis M Jr, Drotar J T. Effect of aluminum particle size on the impact initiation of pressed PTFE / Al composite rods [C]// *Shock Compression of Condensed Matter*, 2007.
- [3] 冯彬,方向,李裕春,等.烧结温度、配比及粒径对Al/Teflon准静态反应的影响[J]. *含能材料*, 2016, 24(12): 1209-1213. FENG Bin, FANG Xiang, LI Yu-chun, et al. Effect of sintering temperature, ratio and particle size on the reaction of Al/Teflon under quasi-static compression[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2016, 24(12): 1209-1213.
- [4] 冯彬,方向,李裕春,等.10⁻² s⁻¹压缩应变率下的反应现象[J]. *含能材料*, 2016, 24(6): 599-603. FENG Bin, FANG Xiang, LI Yu-chun, et al. Reaction of Al/Teflon under compression strain rate [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2016, 24(6): 599-603.
- [5] 徐松林,阳世清,徐文涛,等.PTFE/Al反应材料的力学性能研究[J]. *高压物理学报*, 2009, 23(5): 384-388. XU Song-lin, YANG Shi-qin, XU Wen-tao, et al. Research on the mechanical performance of PTFE/Al reactive materials [J]. *Chinese Journal of High Pressure Physics*, 2009, 23(5): 384-388.
- [6] Ge C, Dong Y, Maimaitituersun W. Microscale simulation on mechanical properties of Al/PTFE composite based on real microstructures [J]. *Materials*, 2016, 9(7): 590-605.
- [7] 任会兰,李蔚,刘晓俊,等.钨颗粒增强铝/聚四氟乙烯材料的冲击反应特性[J]. *兵工学报*, 2016, 37(5): 872-879. REN Hui-lan, LI Wei, LIU Xiao-jun, et al. Reaction behaviors of Al/PTFE materials enhanced by W particles [J]. *Acta Armamentarii*, 2016, 37(5): 872-879.
- [8] Zhang X, Zhang J, Qiao L, et al. Experimental study on compression properties of Al/W/PTFE granular composites at elevated strain rates [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(19): 6366-6376.
- [9] 周杰,何勇,何源,等.AI/PTFE/W反应材料的准静态压缩性能与冲击释能特性[J]. *含能材料*, 2017, 25(11): 903-912. ZHOU Jie, HE Yong, HE Yuan, et al. Quasi-static compression and impact energy release characteristics of reactive materials [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2017, 25(11): 903-912.
- [10] Xu F Y, Liu S B, Zheng Y F, et al. Quasi-static compression properties and failure of PTFE/Al/W reactive materials [J]. *Advanced Engineering Materials*, 2016, 19(1): 1600350.
- [11] Ge C, Maimaitituersun W, Dong Y, et al. A study on the mechanical properties and impact-induced initiation characteristics of brittle PTFE / Al / W reactive materials [J]. *Materials*, 2017, 10(5): 452-467.
- [12] Cai J, Walley S M, Hunt R J A, et al. High-strain, high-strain-

- rate flow and failure in PTFE/Al/W granular composites[J]. *Materials Science & Engineering A*, 2008, 472(1):308-315.
- [13] 李辰芳. 用氢化钛提高固体推进剂燃速的研究[J]. *飞航导弹*, 1997, 9(6): 34-37.
- LI Chen-fang, Research of raise solid propellant burning rate by using titanium hydride[J]. *Winged Missiles*, 1997, 9(6): 34-37.
- [14] Xue B, Ma H H, Shen Z W. Air explosion characteristics of a novel TiH₂/RDX composite explosive[J]. *Combustion Explosion & Shock Waves*, 2015, 51(4): 488-494.
- [15] Cheng Y F, Meng X R, Feng C T, et al. The effect of the hydrogen containing material TiH₂ on the detonation characteristics of emulsion explosives[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2017, 42(6): 585-591.
- [16] Sorensen D N, Quebral A P, Baroody E E, et al. Investigation of the thermal degradation of the aged pyrotechnic titanium hydride/potassium perchlorate[J]. *Journal of Thermal Analysis & Calorimetry*, 2006, 85(1): 151-156.
- [17] Feng B, Li Y C, Wu S Z, et al. A crack-induced initiation mechanism of Al-PTFE under quasi-static compression and the investigation of influencing factors[J]. *Materials & Design*, 2016, 108: 411-417.

Effect of TiH₂ Content on Mechanical Properties and Reaction Characteristics of Al/PTFE Under Quasi-Static Compression

YU Zhong-shen, FANG Xiang, GAO Zhen-ru, LUO Xian-nan, WU Jia-xiang, ZHANG Jun, LI Yu-chun

(Field Engineering Institute, PLA Army Engineering University, Nanjing 210007, China)

Abstract: To study the mechanical properties and reaction characteristics of aluminum / titanium hydride / polytetrafluoroethylene (Al/TiH₂/PTFE) reaction materials, four kinds of specimens with different content of TiH₂ (0%, 5%, 10%, 20%) were prepared by cold isostatic pressing and vacuum sintering process. At the same time, TiH₂ / PTFE specimens without active Al particles were also prepared as the control group, then all the specimens were subjected to quasi-static compression experiments. The stress-strain curves and the reaction rate data of the specimens with different TiH₂ content were obtained, and the reaction phenomena of the specimens were recorded. Moreover, the phase analyses of reaction residues were performed by XRD and the reaction mechanism of the materials was discussed. Results show that the content of TiH₂ has a significant effect on the material properties and the reaction rate. When the content of TiH₂ is 5%, the reaction rate is 90% and the material strength reaches the maximum value of 108 MPa, which is 15.1% higher than that of Al/PTFE type material. When the content of TiH₂ and Al is the same, the reinforcing effect of TiH₂ particles on PTFE matrix is greater than that of Al particles. Compared with Al/PTFE material, a special combustion flaming phenomenon appears in the reaction of TiH₂-containing samples, and the phenomenon gradually is obvious with the increasing of TiH₂ content. The high temperature of the crack tip of materials causes the reaction between Al and PTFE, which makes TiH₂ activate, hydrogen release and TiC generate, the energy of TiH₂ fully release and the purpose of using as a high-energy additive reach.

Key words: reactive materials; aluminum / titanium hydride / polytetrafluoroethylene (Al/TiH₂/PTFE); quasi-static compression; mechanical properties; reaction characteristics

CLC number: TJ55; O341; O389

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2017387