

文章编号:1006-9941(2025)10-1165-11

高燃烧热 Ti/B/PTFE 活性材料动态力学性能及释能特性

彭 喆¹, 刘 睿¹, 陈鹏万²

(1. 北京理工大学机电学院, 北京 100081; 2. 北京理工大学材料学院, 北京 100081)

摘 要: 为了研究 Ti/B/PTFE 活性材料的释能特性, 设计制备了具有高释能效率的 Ti/B/PTFE 活性材料, 开展了燃烧热测试, 动态力学性能实验和弹道枪实验。采用氧弹量热仪和分离式霍普金森压杆(Split Hopkinson Pressure Bar)装置, 获得了 Ti/B/PTFE 活性材料的燃烧热和动态力学性能。通过密闭罐体冲击释能实验, 分析了 PTFE 含量以及环境气氛对 Ti/B/PTFE 活性材料释能特性的影响。根据密闭罐体压力曲线, 计算了 Ti/B/PTFE 活性材料不同工况条件下的能量释放效率。研究表明, 10% 和 15% PTFE 含量的 Ti/B/PTFE 活性材料燃烧热分别为 $26.15 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $26.47 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$, 明显高于传统活性材料 Al/PTFE 的 $13.89 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Ti/B/PTFE 活性材料具有应变率效应, 随着应变率的增加, Ti/B/10%PTFE 试样屈服强度从 28.3 MPa 提高到 34.2 MPa。而 Ti/B/15%PTFE 试样屈服强度从 47.1 MPa 提高到 51.1 MPa。Ti/B/PTFE 活性材料在密闭容器中冲击释能过程可分为材料破坏、热点形成、燃烧释能和泄压四个阶段。Ti/B/PTFE 活性材料能量释放效率依赖于冲击速度, 随着冲击速度增加, 能量释放效率显著提高。由于活性元素与空气中氧气发生了氧化反应, 相比惰性气氛条件, Ti/B/PTFE 活性材料在空气环境下释能更为剧烈。研究显示, Ti/B/PTFE 活性材料具备高释能特性, 能量释放效率受冲击速度调控, 在有氧环境中与氧气剧烈反应, 可有效提升其毁伤能力。

关键词: 活性材料; 动态力学性能; 燃烧性能; 释能特性; 释能效率

中图分类号: TJ55; O389

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2025148

0 引言

活性材料是由两种或者两种以上组分构成的含能复合材料, 主要包括铝热剂、金属间化合物、金属聚合物、亚稳态分子化合物等^[1-3]。活性材料具有常态下惰性, 强冲击条件下体系组分之间发生反应并快速释放能量的特点, 在对目标进行高速撞击时不仅产生动能穿透毁伤, 而且在撞击目标后会发生爆燃反应, 对目标产生二次毁伤^[4-5]。因此, 活性材料受到了工业领域极大关注^[6]。

金属聚合物类活性材料因具有较高的能量释放能力而被广泛的研究^[7-8]。目前, 以铝/聚四氟乙烯(Al/PTFE)

活性材料为代表的金属聚合物类活性材料已获得了应用^[9-10]。为了满足能量释放能力提高的要求, 需要设计更高能量密度的金属聚合物类活性材料。而 Ti/B 二元体系反应热高达 $5.52 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$, 表现出良好的能量释放潜力^[11]。但是, Ti 粉与 B 粉的反应依赖于固态扩散机制, 导致其持续反应较为困难。此外, Ti 粉与 B 粉单独混合成的混合物成型效果差, 难以作为结构件承受外界载荷。研究人员发现通过引入氟聚物可以明显提升 Ti/B 反应效率, 且 PTFE 可作为黏结剂将 Ti/B 粘结成型^[12-13]。Daniel B 等^[14]将 PTFE、TFE 等氟聚物加入 Ti/B 体系制备了相应的活性材料。研究表明, 氟聚物中高活性 F 元素在冲击载荷下能够有效降低 Ti 和 B 表面的反应活化能, 同时, Ti 和氟聚物反应能够释放热量, 并促进 Ti-B 间反应。全远等^[15]研究了 Ti/W/PTFE 活性材料对双层金属靶的毁伤效应, 分析了冲击速度对活性材料毁伤效应的影响, 证实了 PTFE 对金属活性材料能量释放能力提升作用。廖秋平^[16]研究了 Ti/B/PTFE 燃烧性能, 研究表明, Ti/B/PTFE 具有较高的燃烧热。

收稿日期: 2025-07-07; 修回日期: 2025-08-27

网络出版日期: 2025-09-28

基金项目: 国家自然科学基金资助(12272051)

作者简介: 彭喆(2001-), 男, 硕士, 主要从事含能结构材料点火及反应研究。e-mail: 3120230212@bit.edu.cn

通信联系人: 刘睿(1985-), 男, 副教授, 主要从事含能复合材料动态力学行为及安全性研究。e-mail: liurui1985@bit.edu.cn

引用本文: 彭喆, 刘睿, 陈鹏万. 高燃烧热 Ti/B/PTFE 活性材料动态力学性能及释能特性[J]. 含能材料, 2025, 33(10):1165-1175.

PENG Zhe, LIU Rui, CHEN Peng-wan. Dynamic Mechanical Properties and Energy Release Characteristics of High Combustion Heat Ti/B/PTFE Reactive Materials[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2025, 33(10):1165-1175.

为了评估活性材料释能特性,通常研究人员采用弹道枪实验量化活性材料在冲击载荷下的释能行为^[17-19]。目前,广泛采用的实验方法主要包括逆向弹道实验和直接弹道实验^[20-21]。Ames^[22-23]首先提出了一种密闭容器反应释能评估方法,建立了活性材料释放能量和准静态压力的函数关系,进而量化了活性材料冲击反应释放的能量。王海福等^[24]改进了密闭容器反应装置,研究了Al/PTFE活性材料破片冲击反应过程和能量释放行为,获得了金属聚合物类活性材料反应效率和冲击压力的关系。张度宝等^[25]研究了不同冲击速度下Ni/Al金属间化合物类活性材料的反应效率,获得了冲击反应的临界速度。上述方法为研究Ti/B/PTFE活性材料在冲击载荷下的释能特性提供了技术支持。

因此,为了研究高燃烧热Ti/B/PTFE活性材料性能,本研究设计并制备了不同PTFE含量的Ti/B/PTFE活性材料,采用氧弹量热仪测试其燃烧热。采用分离式霍普金森压杆(Split Hopkinson Pressure Bar)装置,分析了不同PTFE含量Ti/B/PTFE活性材料的动态力学性能,并利用弹道枪实验,系统研究了PTFE含量以及环境气氛对Ti/B/PTFE活性材料冲击释能的影响,计算了Ti/B/PTFE活性材料在不同工况下的能量释放效率。开展了样品回收产物分析研究,探讨Ti/B/PTFE活性材料在冲击载荷下反应机理。

1 实验部分

1.1 原料与设备

原料:Ti粉,粒径5~25 μm ,纯度大于99%,上海联田材料科技有限公司。B粉,粒径0.6~2 μm ,纯度大于99%,辽宁硼达科技有限公司。PTFE粉末,粒径1~2 μm ,纯度

大于99%,江西晨光新材料股份有限公司。

设备:Gemini SEM 300扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope),德国ZEISS公司。Parr 6100自动氧弹量热仪,美国Parr Instrument Company公司。CY/YD/205型压电式传感器,江苏联能电子科技有限公司。Empyrean Alpha/1 X射线衍射仪,英国Malvern Panalytical公司。

1.2 样品制备

Ti/B/PTFE活性材料制备:质量分数PTFE(10%),Ti(63.3%)和B(26.7%)制备得到10%PTFE含量的Ti/B/PTFE活性材料,其密度为 $2.82\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,样品命名为Ti/B/10%PTFE。质量分数PTFE(15%),Ti(60.6%)和B(24.4%)制备得到15%PTFE含量的Ti/B/PTFE活性材料,其密度为 $2.77\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,样品命名为Ti/B/15%PTFE。在制备过程中,将Ti/B/PTFE粉末按照指定比例装入V型混料机中充分混合。混合均匀后,将Ti/B/PTFE粉末放入钢制模具内,通过冷压成型技术,压制材料试样。其中,成型压力为1 GPa。同时,制备了 $\Phi 5\times 5\text{ mm}$ 和 $\Phi 10\times 10\text{ mm}$ 的Ti/B/PTFE活性材料圆柱形试样,分别用于动态力学性能测试和冲击释能测试。

1.3 性能表征

采用SEM/EDS对Ti/B/PTFE活性材料进行形貌观察及表面元素分析,测试电压5 kV,测试时样品提前进行喷金处理。

使用自动氧弹量热仪测试其燃烧热,测试样品质量1 g,充足氧气后调整气压至2.8~3.0 MPa。启动实验后系统自动记录初始水温及燃烧后温度变化,根据温度变化及系统热容量计算样品热值。

采用SHPB装置测试Ti/B/PTFE活性材料的动态力学性能。SHPB装置如图1所示,由高压气室、撞击杆、入射杆、透射杆和吸能装置组成,其中,撞击杆尺寸为

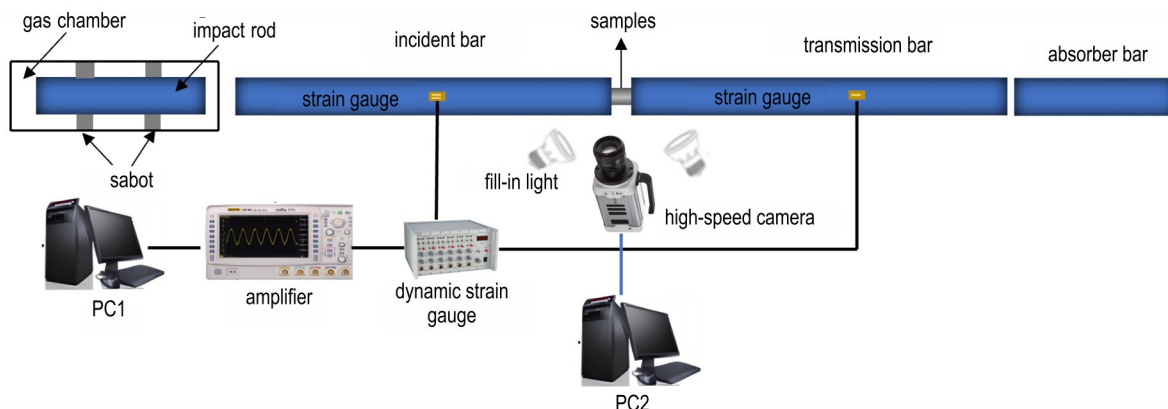


图1 SHPB实验装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of the SHPB experimental setup

$\Phi 14\text{ mm}\times 200\text{ mm}$,入射杆尺寸为 $\Phi 14\text{ mm}\times 1200\text{ mm}$ 以及透射杆尺寸为 $\Phi 14\text{ mm}\times 1200\text{ mm}$ 。为了保证在 SHPB 实验中,在撞击作用下,入射杆和透射杆内仅产生弹性波,满足 SHPB 实验要求。同时,确保入射杆端部在较高速度撞击下不发生塑性变形,因此,入射杆和透射杆材料选择为高强度钢。实验过程中,由高压气体驱动撞击杆撞击入射杆,在入射杆内产生弹性波,弹性波作用于入射杆和透射杆之间的样品,发生反射和透射。采用应变片记录入射波、反射波和透射波信号。通过改变高压气室的压力调节撞击杆的撞击速度,获得不同的应变率加载条件。

采用弹道枪实验测试 Ti/B/PTFE 活性材料的释能特性。冲击释能测试系统由弹道枪、密闭反应舱、压力传感器、数据采集设备、信号放大器、高速摄像机和同步触发系统等组成,示意图如图 2 所示。通过氢氧反应产生高压气体,驱动 Ti/B/PTFE 活性材料试样,撞击密闭反应舱钢板。通过高速摄影,记录试样飞行过程,获得试样飞行速度。同时,记录 Ti/B/PTFE 活性材料在密闭反应舱内的反应及释能过程。采用传感器测量密闭反应舱内压力变化情况。而且,对密闭反应容器内残留物进行收集后进行 XRD 分析,确定反应产物中存在的物相。此外,通过调节氢氧反应,可以获得不同的试样撞击速度。

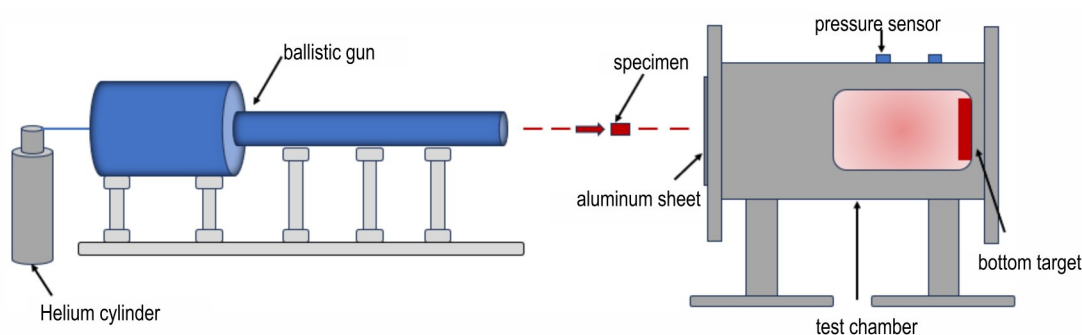


图 2 冲击释能测试系统

Fig.2 Impact energy release experiment schematic representation

2 结果与讨论

2.1 基础理化性能

2.1.1 微观结构

为了评价试样成型质量,对 Ti/B/PTFE 活性材料圆柱形试样微观结构和元素分布进行表征,得到的结果如图 3 所示。结果表明,两种 Ti/B/PTFE 活性材料试样

表面无明显孔隙等缺陷,各元素分布较为均匀。这说明 PTFE 作为黏结剂较好地粘接了 Ti 和 B 颗粒,使其具备一定强度。

2.1.2 燃烧热

为了将获得的燃烧热作为冲击释能实验中 Ti/B/PTFE 活性材料试样完全反应释放能量数值,采用自动氧弹量热仪对 Ti/B/10%PTFE 和 Ti/B/15%PTFE 活性材料在富氧条件下的完全燃烧反应放热进行测量。

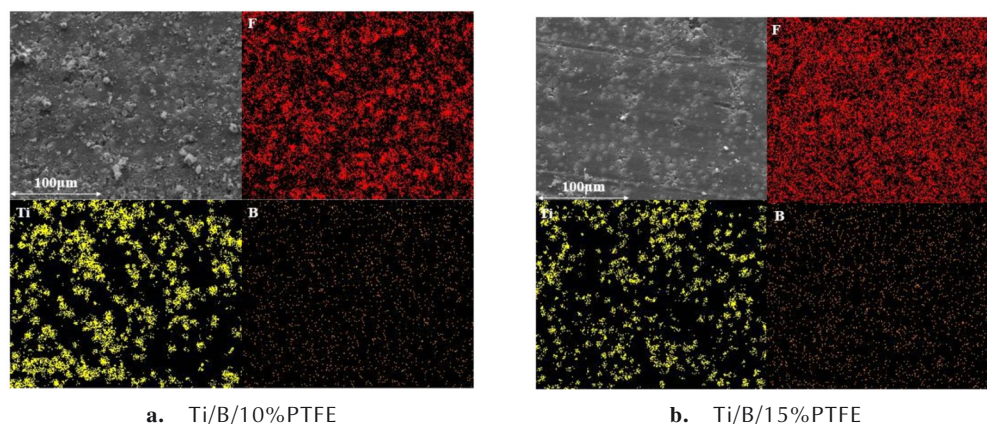


图 3 不同 PTFE 含量的 Ti/B/PTFE 活性材料微观结构及元素分布

Fig.3 Microstructure and element distribution of Ti/B/PTFE reactive material with different content of PTFE

图4给出了Ti/B/PTFE活性材料以及典型活性材料燃烧热^[26-28]。实验结果表明,Ti/B/10%PTFE和Ti/B/15%PTFE活性材料燃烧热分别为 $26.15 \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $26.47 \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$,明显高于Al/PTFE,Al/TiH₂/PTFE等传统活性材料。这证明了Ti/B/PTFE活性材料能量密度高,具备提升毁伤的能力。

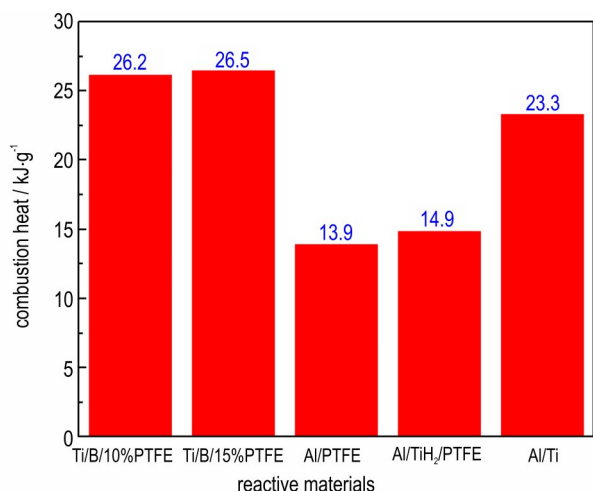


图4 活性材料燃烧热

Fig.4 Combustion heat of reactive materials

2.2 动态力学性能

活性材料动态力学性能决定了其在撞击作用下破碎程度。研究表明,活性材料破碎程度越高,其释能反应程度越高,产生超压越大^[29]。因此,开展Ti/B/PTFE动态力学性能研究,分析不同PTFE含量对其力学性能的影响。图5给出了Ti/B/10%PTFE和Ti/B/15%PTFE活性材料的真应力-真应变曲线。结果表明,Ti/B/PTFE活性材料存在明显的应变率效应,即屈服强度随着应变率的增加而增加。对于Ti/B/10%PTFE活性材料,当应变率从 1478 s^{-1} 增加到 1801 s^{-1} 时,材料抗压强度从 28.3 MPa 提高到 34.2 MPa 。而对于Ti/B/15%PTFE活性材料,当应变率从 1450 s^{-1} 增加到 1833 s^{-1} 时,材料抗压强度从 47.1 MPa 提高到 51.1 MPa 。表1给出了不同应变率下Ti/B/PTFE活性材料的断裂应变和断裂强度。由表1可以得出,在相同应变率条件下,材料中PTFE含量越高,其抗压强度越高。这是由于在Ti/B/PTFE活性材料体系中,PTFE发挥着关键的粘结剂功能。PTFE含量的增加意味着PTFE与Ti、B颗粒之间的接触面积及相互作用程度显著增加,使得各颗粒之间的结合更为紧密,进而导致Ti/B/PTFE活性材料展现出更高的抗压强度。

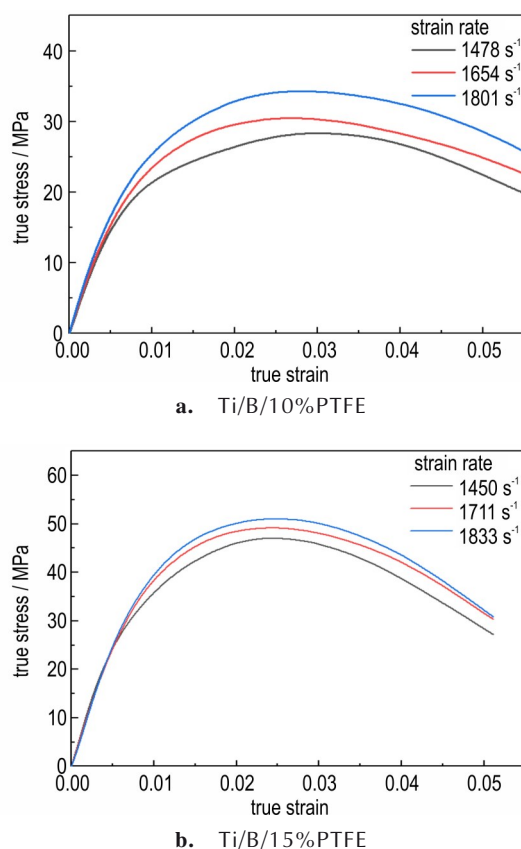


图5 不同PTFE含量Ti/B/PTFE活性材料真应力-真应变曲线

Fig.5 The true stress-true strain curves of Ti/B/PTFE reactive materials with different content of PTFE

表1 不同应变率下Ti/B/PTFE活性材料的断裂应变与抗压强度

Table1 Fracture strain and fracture strength of Ti/B/PTFE reactive materials under different strain rates

formula	strain rates / s^{-1}	fracture strain	compressive strength / MPa
Ti/B/10%PTFE	1478	0.0198	26.9
	1654	0.02013	29.2
	1801	0.01718	33.1
Ti/B/15%PTFE	1450	0.02411	42.8
	1711	0.02526	46.3
	1833	0.02618	49.2

2.3 冲击释能特性

2.3.1 PTFE含量对Ti/B/PTFE活性材料冲击释能影响

本研究设计了不同PTFE含量和环境气氛条件下Ti/B/PTFE活性材料冲击释能实验,实验条件及结果如表2所示,Ti/B/10%PTFE活性材料未发生点火。Ti/B/15%PTFE活性材料存在明显点火阈值,达到特定条件时发生点火。

图6为Ti/B/10%PTFE活性材料试样弹道枪实验

表 2 Ti/B/PTFE 活性材料冲击释能实验

Table 2 Impact energy release test of Ti/B/PTFE reactive materials

number	material	atmosphere	pressure / MPa	velocity / $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	ignition or not
1	Ti/B/10%PTFE	air	8.0	307	not ignition
2			11.0	340	not ignition
3			4.5	617	not ignition
4	Ti/B/15%PTFE	air	6.5	652	ignition
5			8.0	715	ignition
6			11.0	837	ignition
7			4.0	598	not ignition
8		helium	6.0	622	ignition
9			8.0	723	ignition
10			11.0	815	ignition

高速摄影结果。由于动态力学测试中测得的材料强度较低,难以承受发射过载,Ti/B/10%PTFE 活性材料试

样在弹道枪发射过程中发生破碎,破碎颗粒之间产生摩擦,内部温度升高,在 0.67 ms 时引发碎片云局部形成高温区域出现火光。在 6.66 ms 时进行观察,试样并未完整进入密闭反应舱,能量释放未能发生在舱体内,舱体内部并未有明显超压。

结合动态力学测试和燃烧热测试的结果, Ti/B/15%PTFE 活性材料的强度和能量密度均高于 Ti/B/10%PTFE 活性材料,主要对其冲击释能过程和释能机理进行研究。图 7 给出了 Ti/B/15%PTFE 活性材料试样在空气气氛下的冲击释能过程。相比于 Ti/B/10%PTFE 活性材料试样,该试样发射过程保持了材料结构完整性。在 0.27 ms 时,试样进入密闭反应舱,并在 0.67 ms 时撞击到舱内钢板。撞击钢板过程中, Ti/B/PTFE 活性材料受到冲击压缩,局部形成热点。随着试样逐步破碎,碎片温度逐渐升高,并形成了高温碎片云。较小碎片首先发生点火,引起局部剧烈反应。

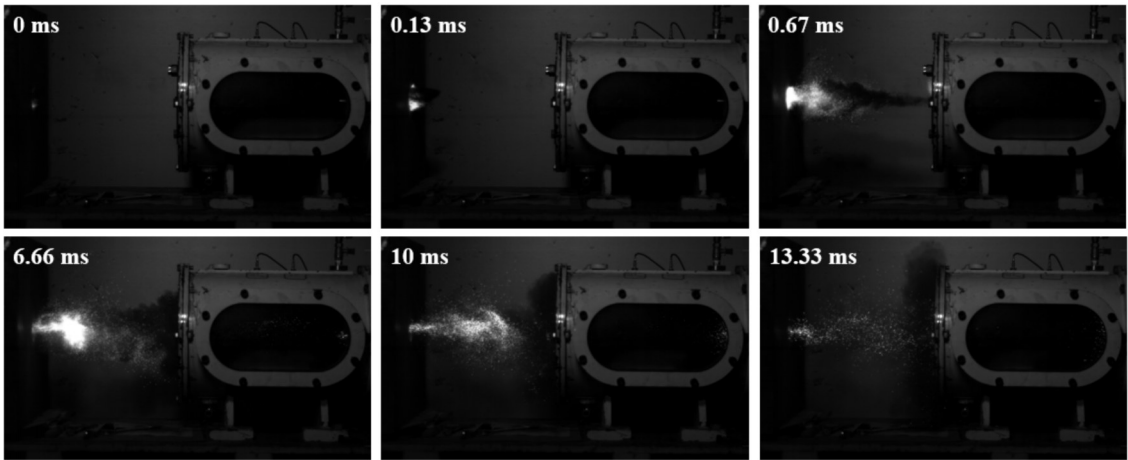


图 6 空气气氛下 Ti/B/10%PTFE 试样破碎过程($340\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$)

Fig.6 The fragmentation process of Ti/B/10%PTFE specimen in air atmosphere ($340\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$)

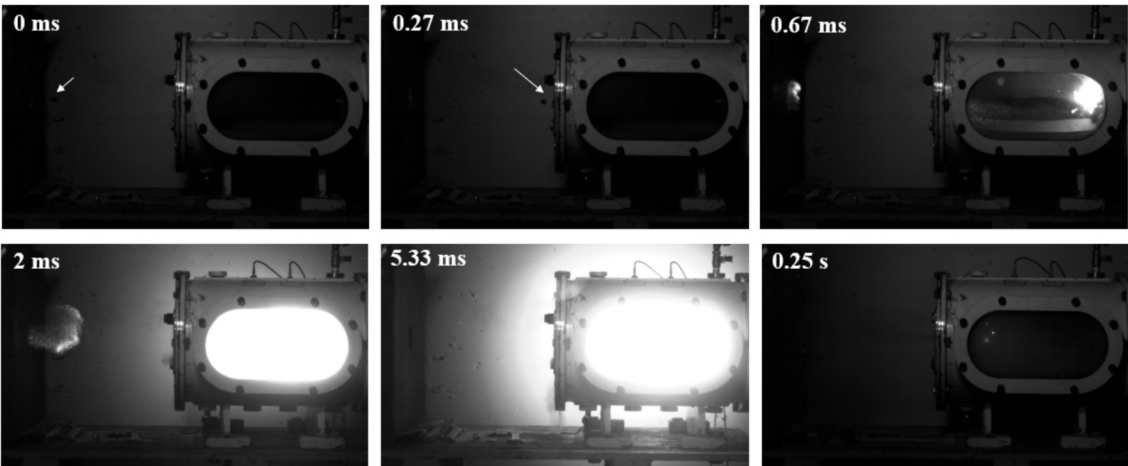


图 7 空气气氛下 Ti/B/15%PTFE 试样冲击释能过程($837\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$)

Fig.7 Impact reaction process of Ti/B/15%PTFE specimen in air atmosphere ($837\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$)

进一步在 2 ms 时,剧烈反应的较小碎片释放能量,环境迅速升温,激发剩余碎片在高温环境下与密闭反应舱内空气中的氧气发生氧化反应,导致剧烈的爆燃现象。舱体内部气体快速升温膨胀以及碎片爆燃效应,使密闭反应舱内部压力迅速增加。随着反应的进行,在 0.25 s 时 Ti/B/PTFE 活性材料反应结束,在热传导和内部气体泄压作用下,内部压力逐渐降低^[20]。Ti/B/15%PTFE 活性材料在密闭反应舱内冲击释能过程可分为材料破坏、热点形成、燃烧释能和泄压四个阶段。

2.3.2 环境气氛对 Ti/B/PTFE 活性材料冲击释能影响

针对 Ti/B/15%PTFE 试样,开展了惰性气体(He 气)环境下的冲击释能实验。图 8 给出了 He 气气氛下

Ti/B/15%PTFE 试样冲击释能过程。与空气气氛条件相比,尽管 Ti/B/PTFE 活性材料试样撞击到钢靶时仍然发生了点火反应,但并未在密闭反应舱内形成剧烈爆燃反应,进而未产生明显压力。这进一步证明了 Ti/B/PTFE 活性材料在密闭反应舱内冲击释能主要来源于 Ti 和 B 与氧气发生氧化反应,放出大量的热。He 气条件下, Ti/B/PTFE 的点火反应仅仅来源于材料元素自身的反应,而自身内部局部反应并不完全,难以释放大量的能量,无法产生明显的压力。需要强调的是,早期撞击过程 Ti/B/PTFE 在高压下的自身反应导致热点形成,对随后的氧化反应至关重要。此外,对于 Ti/B/PTFE 金属聚合物类活性材料,其应用环境为有氧环境,这将有效地提升其毁伤能力。

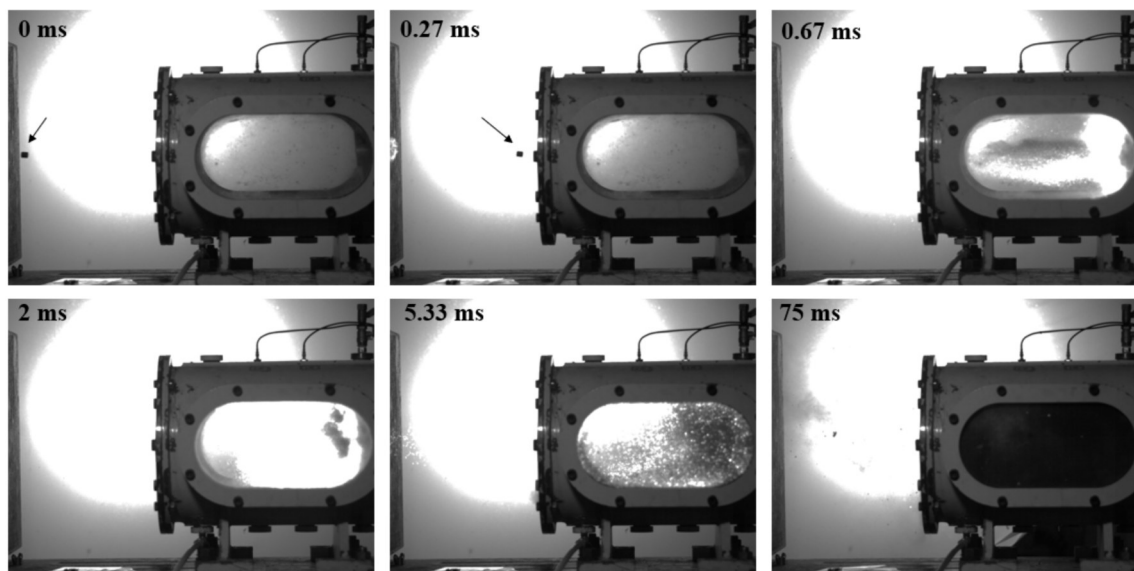


图 8 He 气气氛下 Ti/B/15%PTFE 试样冲击释能过程(815 m·s⁻¹)

Fig.8 Impact reaction process of Ti/B/15% PTFE specimen in helium atmosphere (815 m·s⁻¹)

图 9 给出了空气气氛和 He 气气氛下 Ti/B/15%PTFE 活性材料在不同冲击速度下超压曲线。压力曲线表明其经历压力快速增长与压力缓慢降低两个阶段,且随着冲击速度增加,压力峰值明显增加。空气气氛下(图 9a),当冲击速度从 652 m·s⁻¹ 增加到 837 m·s⁻¹, Ti/B/PTFE 活性材料样品压力峰值从 0.44 MPa 增加到 0.90 MPa。而在 He 气气氛下(图 9b),当冲击速度从 622 m·s⁻¹ 增加到 815 m·s⁻¹, Ti/B/PTFE 活性材料样品压力峰值从 0.007 MPa 增加到 0.021 MPa。图 9c 给出了不同环境气氛下峰值压力随冲击速度的变化规律。在空气气氛下, Ti/B/PTFE 活性材料峰值压力呈非线性增长。且随着冲击速度增加,峰值压力趋于常数,表明能量释放接近完全释放。在 He 气气氛下, Ti/B/PTFE 活性材料峰值压力近似呈线性增长,但压力增长并不

明显。由此可见,与空中氧气发生氧化反应是该类材料能量释放主要来源。冲击速度越高,材料动态断裂越剧烈,碎片尺寸越小,比表面积更大,有利于与氧气充分反应。当材料发生局部点火后,高比表面积的细小碎片群能够显著加速氧化反应,达到爆燃水平,提高材料的反应程度。

为了进一步量化 Ti/B/PTFE 活性材料在冲击条件下反应程度,根据 Ames 的研究工作^[22-23],反应罐体超压 ΔP 和反应热 ΔQ 关系如公式(1)所示:

$$\Delta P = \frac{(\gamma - 1)}{V} \Delta Q \quad (1)$$

式中, γ 是多方指数,一般取 1.4; V 是反应罐容积, m³。

Ti/B/PTFE 活性材料的反应效率 γ 由公式(2)确定:

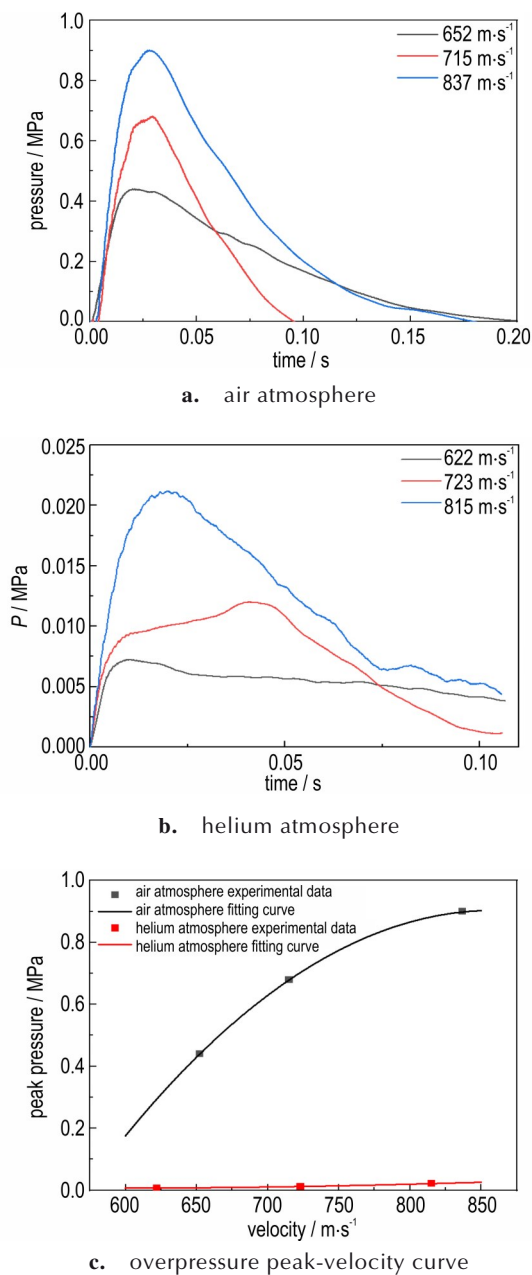


图9 Ti/B/15%PTFE 活性材料超压曲线
Fig.9 Overpressure curve of Ti/B/15%PTFE reactive materials

表4 Ti/B/15%PTFE 活性材料冲击条件下反应效率
Table 4 Impact reaction energy and reaction efficiency of Ti/B/15%PTFE reactive material

material	atmosphere	velocity / $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	pressure / MPa	impact reaction energy / kJ	E_k / kJ	chemical energy / kJ	reaction efficiency / %
Ti/B/PTFE	air	652	0.44	20.46	0.43	66.18	30.9
		715	0.68	31.62	0.51	66.18	47.8
		837	0.90	41.85	0.70	66.18	63.2
	helium	622	0.0072	0.33	0.39	8.68	3.4
		723	0.0121	0.56	0.52	8.68	5.9
		815	0.0212	0.99	0.66	8.68	10.6

$$y = \frac{\Delta Q - E_k}{Q_t} \quad (2)$$

式中, E_k 为材料动能, kJ; Q_t 为试样完全反应时释放的能量, kJ。

为了获得 Q_t , 假设所有组分都完全反应, He 气氛下 Ti/B/PTFE 活性材料完全反应时, Ti 与 PTFE 发生反应, 反应热为 $5.50 \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$, Ti 与 B 发生反应, 反应热为 $4.02 \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$, 具体情况如表 3 所示。通过计算得到在 He 气氛下 Ti/B/PTFE 活性材料试样完全释放的能量为 8.68 kJ。本研究开展了富氧条件下的完全燃烧反应放热测量, 得出 Ti/B/15%PTFE 活性材料燃烧热为 $26.47 \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$ 。计算得到在空气气氛下 Ti/B/PTFE 活性材料试样完全释放的能量为 66.18 kJ。

表3 化学反应方程式和反应焓

Atmosphere	chemical reaction equations	reaction enthalpies / $\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$
helium	$1/n(-\text{C}_2\text{F}_4)_n + \text{Ti} \rightarrow \text{TiF}_4 + 2\text{C}$	5.50
atmosphere	$\text{Ti} + 2\text{B} \rightarrow \text{TiB}_2$	4.02

根据公式(1)、(2)可以计算得到 Ti/B/15%PTFE 活性材料冲击释能反应效率, 其中, 由于动能产生的压力按照 10% 动能转化而成^[22-23]。表 4 给出了不同工况条件下 Ti/B/PTFE 活性材料冲击释能反应效率计算情况。在空气气氛下, 当冲击速度从 $652 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 提升到 $837 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, Ti/B/PTFE 活性材料的反应效率从 42.5% 增加到 87.2%。在 He 气氛下, 当冲击速度从 $622 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 提升到 $815 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, Ti/B/PTFE 活性材料的反应效率从 3.4% 增加到 10.6%。由此可见, 活性材料自身反应释能仅占其总能量释放 8%~12%。图 10 为不同活性材料反应效率随冲击速度变化情况。与传统 Al/PTFE^[30-31]、Al/PTFE/W^[32-33] 等活性材料相比, Ti/B/PTFE 活性材料的反应效率和释能效率明显更

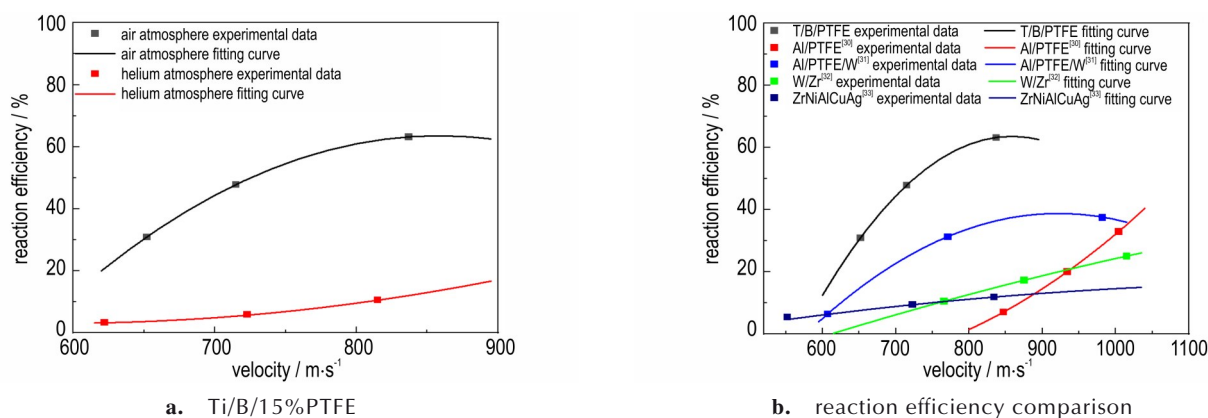


图10 活性材料反应效率随冲击速度变化曲线

Fig.10 Reaction efficiency of reactive material versus velocity

高,这是由于Ti/B/PTFE材料具有高燃烧热,反应放热导致环境温度快速升高,氧化反应迅速进行,导致材料反应效率增加。

2.3.3 Ti/B/PTFE活性材料冲击释能反应机理

为了进一步分析Ti/B/15%PTFE活性材料的冲击释能反应机理,对空气气氛和He气气氛下冲击释能实验后残留物进行收集,通过XRD对产物进行物相分

析。图11给出了在空气气氛下Ti/B/PTFE活性材料残留物的XRD分析结果。不同冲击速度下,Ti/B/PTFE活性材料反应产物衍射峰相似,表明产物基本相同,其中,反应产物主要包括氧化物 TiO_2 、 B_2O_3 和Ti-B化合物 TiB_2 、 TiB 。这表明冲击条件下Ti/B/PTFE活性材料反应类型包括氧化反应和Ti-B自身化合反应。

图12在He气气氛中不同撞击厚度下Ti/B/PTFE

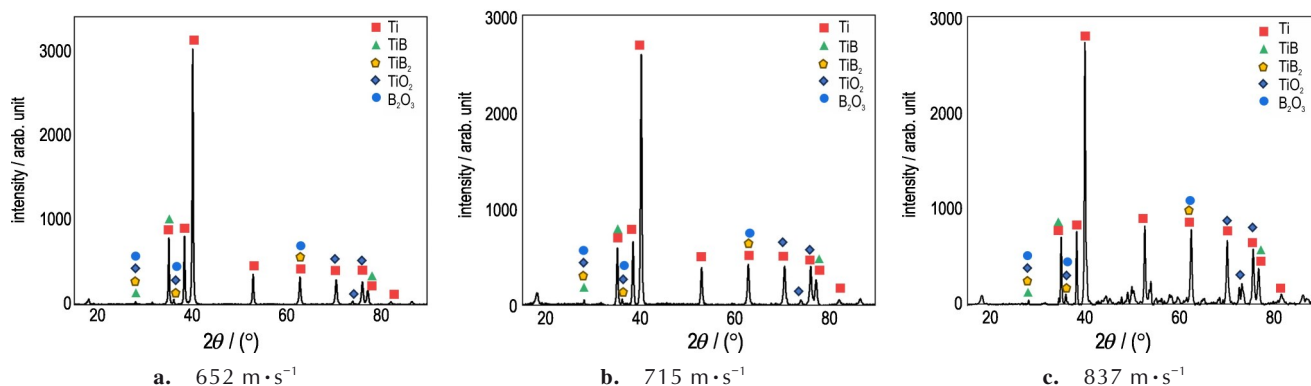


图11 空气气氛下Ti/B/PTFE活性材料冲击释能实验产物XRD图

Fig.11 XRD pattern of the experimental products from impact energy release of Ti/B/PTFE reactive material in air atmosphere

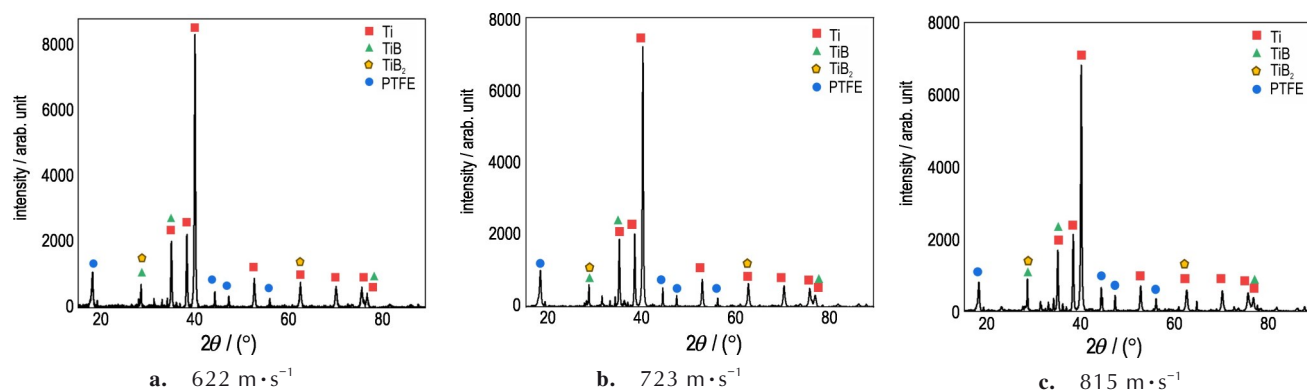


图12 He气气氛下Ti/B/PTFE活性材料冲击释能实验产物XRD图

Fig.12 XRD pattern of the experimental products from impact energy release of Ti/B/PTFE reactive material in helium atmosphere

活性材料残留物的 XRD 分析结果。结果表明, He 气氛下, 仅存在 Ti/B/PTFE 活性材料内部反应, 即反应产物包括 Ti-B 化合物 TiB_2 和 TiB 。需要强调的是, 不同气氛环境下, 反应产物中存在部分未反应完全的 Ti 和 PTFE。反应产物中未发现 Ti-PTFE 反应产物, 这可能是由于其含量太少的原因。

总体而言, 当 Ti/B/PTFE 活性材料试样撞击钢靶时, 材料变形破坏的能量耗散诱导 PTFE 与 Ti、Ti 与 B 发生化学反应, 形成局部热点^[16]。热点进一步诱导细小碎片与空气中氧气发生燃烧反应, 释放大量能量, 使罐体内温度迅速上升, 最终形成超压。

3 结论

本研究设计并制备了 Ti/B/PTFE 活性材料, 系统地研究了其基础理化性能、动态力学性能和释能特性, 获得了不同气氛下 Ti/B/PTFE 活性材料的冲击释能过程和压力变化规律, 量化了不同气氛下 Ti/B/PTFE 活性材料的能量释放效率, 揭示了 Ti/B/PTFE 活性材料的冲击反应释能机理。具体结论如下:

(1) 设计并制备了高燃烧热的 Ti/B/PTFE 活性材料, 其中, Ti/B/10%PTFE 活性材料燃烧热为 $26.15 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$, Ti/B/15%PTFE 活性材料燃烧热为 $26.47 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$, 明显高于传统的活性材料。这说明 Ti/B/PTFE 活性材料能量密度高, 具有良好的释能潜能。

(2) Ti/B/PTFE 活性材料具有应变率效应, 随着应变速率的增加, 10%PTFE 试样屈服强度从 28.3 MPa 提高到 34.2 MPa, 15%PTFE 试样屈服强度从 47.1 MPa 提高到 51.1 MPa。Ti/B/PTFE 活性材料动态断裂应变明显低于传统的活性材料, 在冲击条件下容易发生破碎, 有利于能量释放。

(3) Ti/B/PTFE 活性材料在密闭反应舱内冲击反应过程可分为材料破坏、热点形成、燃烧释能和泄压四个阶段。Ti/B/PTFE 活性材料能量释放效率依赖于冲击速度, 随着冲击速度增加, 能量释放效率显著提高。材料自身反应是热点形成的关键, 随后的与空气中的氧气反应是能量释放主要因素。

参考文献:

[1] GUO X G, LIANG T T, LABU M I, et al. Highly reactive thermite energetic materials: preparation, characterization, and applications: a review[J]. *Molecules*, 2023, 28(6): 2520.

[2] AYDELOTTE B, THADHANI N N. A comparison of different Ni/Al structural energetic materials[J]. *MRS Online Proceeding Library Archive*, 2013, 1521: 1215210802.

[3] REN X, LIU J, WU J, et al. A wide range of strain rate sensitivity and impact/induced behavior of Al/PTFE reactive materials: Experimental and numerical investigation[J]. *Composites Part A*, 2025, 192: 108797.

[4] YUAN Y, LIU Z Y, HE S, et al. Shock/induced reaction behaviors of functionally graded reactive material[J]. *Defence Technology*, 2021, 17(5): 1687-1698.

[5] WANGH F, XIE J W, GE C, et al. Experimental investigation on enhanced damage to fuel tanks by reactive projectiles impact[J]. *Defence Technology*, 2021, 17(2): 599-608.

[6] 王海福, 向镜安. 活性毁伤材料及其应用技术研究进展[J]. 中国科学: 技术科学, 2023, 3(9): 1434-1448.

WANG Hai-fu, XIANG Jing-an. Research progress on reactive damage materials and their application technologies [J]. *Science China: Technological Sciences*, 2023, 3(9): 1434-1448.

[7] 石永相, 李文钊. 活性材料的发展及应用[J]. 飞航导弹, 2017, (02): 93-96.

SHI Yong-xiang, LI Wen-zhao. Development and application of active materials [J]. *Aerodynamic Missile Journal*, 2017, (02): 93-96.

[8] 谢志渊. 氟聚物基活性材料冲击反应特性研究[D]. 太原: 中北大学, 2023.

XIE Zhi-yuan. Study on impact reaction characteristics of fluoropolymer-based active materials[D]. Taiyuan: North University of China, 2023.

[9] 张为鹏, 郭惠丽, 付改侠, 等. 铝/聚四氟乙烯复合材料的研究进展[J]. 化工新型材料, 2024, 52(11): 1-6+13.

ZHANG Wei-peng, GUO Hui-li, FU Gai-xia, et al. Research progress of aluminum/polytetrafluoroethylene composites [J]. *New Chemical Materials*, 2024, 52(11): 1-6+13.

[10] 李鑫, 王伟力, 梁争峰, 等. 复合结构活性破片对双层靶标毁伤效应[J]. 兵工学报, 2021, 42(4): 764-772.

LI Xin, WANG Wei-li, LIANG Zheng-feng, et al. Damage effect of composite structure active fragments on double-layer targets[J]. *Acta Armamentarii*, 2021, 42(4): 764-772.

[11] FISCHER S.H, GRUBELICH M. Theoretical energy release of thermites, intermetallics, and combustible metals [C]. The 24th International Pyrotechnics Seminar, Monterey, CA. July 1998.

[12] 丁建, 朱顺官. 氟聚物基活性材料释能及毁伤特性研究进展[J]. 含能材料, 2023, 31(8): 844-856.

DING Jian, ZHU Shun-guan. Research progress on energy release and damage characteristics of fluoropolymer-based reactive materials [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2023, 31(8): 844-856.

[13] 叶文君, 汪涛, 鱼银虎. 氟聚物基含能反应材料研究进展[J]. 宇航材料工艺, 2012, 42(6): 19-23.

YE Wen-jun, WANG Tao, YU Yin-hu. Research progress on fluoropolymer-based energetic reactive materials [J]. *Aerospace Materials & Technology*, 2012, 42(6): 19-23.

[14] NIELSON D B, TRUITT R M, RASMUSSEN Nikki. High-density reactive material extrudable at low temperature: JP2003091538[P].

- [15] 仝远,王在成,蔡尚晔,等. Ti/W/PTFE 含能破片对金属靶毁伤研究[J]. 兵器装备工程学报, 2019, 40(9): 1-6.
TONG Yuan, WANG Zai-cheng, CAI Shang-ye, et al. Study on damage of Ti/W/PTFE energetic fragments to metal targets[J]. *Journal of Ordnance Equipment Engineering*, 2019, 40(9): 1-6.
- [16] 廖秋平. PTFE 引发 Ti/B 体系低温燃烧合成研究[D]. 南京:南京航空航天大学, 2014.
LIAO Qiu-ping. Study on low-temperature combustion synthesis of Ti/B system initiated by PTFE[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2014.
- [17] 何勇,杨岩松,何源,等. 反应合金材料冲击释能机理研究进展[J]. 科学通报, 2024, 69(9): 1211-1222.
HE Yong, YANG Yan-song, HE Yuan, et al. Research progress on impact energy release mechanism of reactive alloy materials[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2024, 69(9): 1211-1222.
- [18] 卢冠成,刘振扬,袁盈,等. Al/PTFE 活性材料冲击释能行为及数值计算方法研究[J]. 北京理工大学学报, 2023, 43(10): 1059-1067.
LU Guan-cheng, LIU Zhen-yang, YUAN Ying, et al. Study on impact energy release behavior and numerical calculation method of Al/PTFE reactive material[J]. *Transactions of Beijing Institute of Technology*, 2023, 43(10): 1059-1067.
- [19] 侯先苇,熊玮,陈海华,等. 两种典型高熵合金冲击释能及毁伤特性研究[J]. 力学学报, 2021, 53(9): 2528-2540.
HOU Xian-wei, XIONG Wei, CHEN Haihua, et al. Study on impact energy release and damage characteristics of two typical high-entropy alloys[J]. *Acta Mechanica Sinica*, 2021, 53(9): 2528-2540.
- [20] 汪德武,任柯融,江增荣,等. 活性材料冲击释能行为研究进展[J]. 爆炸与冲击, 2021, 41(3): 86-102.
WANG De-wu, REN Ke-rong, JIANG Zeng-rong, et al. Research progress on impact energy release behavior of reactive materials[J]. *Explosion and Shock Waves*, 2021, 41(3): 86-102.
- [21] 王海福,刘宗伟,俞为民,等. 活性破片能量输出特性实验研究[J]. 北京理工大学学报, 2009, 29(8): 663-666.
WANG Hai-fu, LIU Zong-wei, YU Wei-min, et al. Experimental study on energy output characteristics of reactive fragments[J]. *Transactions of Beijing Institute of Technology*, 2009, 29(8): 663-666.
- [22] AMES R G. Energy release characteristics of impact/initiated energetic materials[C]. MRS Online Proceeding Library. UK: Cambridge University Press, 2005: 0896/H03/08.
- [23] AMES R G. Vented chamber calorimetry for impact/initiated energetic materials[C]. Proceedings of the 43rd AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit. Reno, USA: AIAA, 2005: 1013.
- [24] WANG H F, ZHENG Y F, Yu Y Q, et al. Impact/induced initiation and energy release behavior of reactive materials[J]. *Journal of Applied Physics*, 2011, 110: 074904.
- [25] 张度宝,汪涛,鱼银虎,等. Ni-Al 含能结构材料冲击释能行为研究[J]. 稀有金属, 2017, 41(1): 40-44.
ZHANG Du-bao, WANG Tao, YU Yin-hu, et al. Study on impact energy release behavior of Ni-Al energetic structural materials[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2017, 41(1): 40-44.
- [26] 伍雨. PTFE/Al 含能反应材料反应热测试及能量输出特性研究[D]. 长沙:国防科学技术大学, 2015.
WU Yu. Study on reaction heat measurement and energy output characteristics of PTFE/Al energetic reactive materials[D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2015.
- [27] 曹林,于钟深,方向,等. Al/TiH₂/PTFE 三元活性材料的热行为研究[J]. 火炸药学报, 2019, 42(6): 583-588+596
CAO Lin, YU Zhong-shen, FANG Xiang, et al. Study on thermal behavior of Al/TiH₂/PTFE ternary reactive material[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2019, 42(6): 583-588+596.
- [28] 杨素兰,张皓瑞,聂洪奇,等. Al/Ti 基纳米复合燃料热反应性及燃烧性能[J]. 兵工学报, 2023, 44(4): 1118-1125.
YANG Su-lan, ZHANG Hao-rui, NIE Hong-qi, et al. Thermal reactivity and combustion performance of Al/Ti-based nano-composite fuels[J]. *Acta Armamentarii*, 2023, 44(4): 1118-1125.
- [29] 姬文苏,尹肖云,邹强,等. Nb₁Zr₂Ti₁W₂ 高熵合金的冲击释能与破碎行为[J]. 火炸药学报, 2025, 48(3): 230-237.
JI Wen-su, YIN Xiao-yun, ZOU Qiang, et al. Impact energy release and fragmentation behavior of Nb₁Zr₂Ti₁W₂ high-entropy alloy[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2025, 48(3): 230-237.
- [30] 史安顺. 多功能含能结构材料冲击压缩特性及其反应行为研究[D]. 南京:南京理工大学, 2013.
SHI An-sun. Study on shock compression properties and reaction behavior of multifunctional energetic structural materials[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2013.
- [31] ZHOU J, HE Y, et al. Investigation on impact initiation characteristics of fluoropolymer matrix reactive materials[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2017, 42(6): 603-615.
- [32] 张云峰,刘国庆,李晨,等. 新型亚稳态合金材料冲击释能特性[J]. 含能材料, 2019, 27(8): 692-697.
ZHANG Yun-feng, LIU Guo-qing, LI Chen, et al. Shock energy release characteristics of novel metastable alloy materials[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2019, 27(8): 692-697.
- [33] 张云峰,罗兴柏,刘国庆,等. W 骨架/Zr 基非晶合金复合材料破片的冲击释能特性(英文)[J]. 稀有金属材料与工程, 2020, 49(8): 2549-2556.
ZHANG Yun-feng, LUO Xing-bai, LIU Guo-qing, et al. Shock-induced reaction characteristics of porous W/Zr based metallic glass composite fragments[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2020, 49(8): 2549-2556.

Dynamic Mechanical Properties and Energy Release Characteristics of High Combustion Heat Ti/B/PTFE Reactive Materials

PENG Zhe¹, LIU Rui¹, CHEN Peng-wan²

(1. School of Mechatronics Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: Based on the high calorific value of the Ti/B binary system, this study designed and fabricated the Ti/B/PTFE reactive materials with high energy release efficiency. The materials exhibited practical application prospects in the industrial field. To investigate the energy release characteristics of the Ti/B/PTFE reactive materials, the study conducted combustion tests, dynamic mechanical property experiments and ballistic gun experiments. By employing the oxygen bomb calorimeter and the Split Hopkinson Pressure Bar (SHPB) apparatus, the combustion and dynamic mechanical properties of the Ti/B/PTFE reactive materials were obtained. The influences of PTFE content and ambient atmosphere on the energy release characteristics of Ti/B/PTFE reactive materials were analyzed through the confined vessel impact energy release experiments. The study further calculated the energy release efficiency of the Ti/B/PTFE reactive materials under different operating conditions based on the closed tank pressure curves. Results indicate the energy density of Ti/B/10%PTFE reactive materials ($26.15 \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$) and Ti/B/15%PTFE reactive materials ($26.47 \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$) is high than traditional reactive material Al/PTFE ($13.89 \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$). Ti/B/PTFE reactive materials exhibit strain rate effect. With the increase of strain rate, the yield strength of the 10% PTFE specimen increases from 28.3 MPa to 34.2 MPa and that of the 15% PTFE specimen increases from 47.1 MPa to 51.1 MPa. The impact energy release process of Ti/B/PTFE reactive materials in confined vessel can be divided into four stages: material destruction, hot spot formation, combustion energy release and pressure relief. The reaction efficiency of Ti/B/PTFE reactive materials depends on the impact velocity. As the impact velocity increases, the reaction efficiency improves significantly. Compared with the inert atmosphere, the energy release of Ti/B/PTFE reactive materials is more intense in air. This is attributed to the oxidation reaction between reactive elements and oxygen in the air.

Key words: reactive material; dynamic mechanical property; combustion performance; energy release characteristic; energy release efficiency

CLC number: TJ55;O389

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2025148

Grant support: National Natural Science Foundation of China (No. 12272051)

(责编: 高毅)