

文章编号: 1006-9941(2016)12-1209-05

烧结温度、配比及粒径对 Al-Teflon 准静压反应的影响

冯彬¹, 方向¹, 李裕春¹, 王怀玺¹, 董文²

(1. 解放军理工大学野战工程学院, 江苏 南京 210007; 2. 火箭军装备研究院, 北京 100085)

摘要: 为确定烧结温度、材料配比及粒径对铝-特氟龙 (Al-Teflon) 准静压反应现象的影响, 利用万能实验机对 Al-Teflon 进行了准静态压缩试验。得到了烧结温度、配比及粒径影响下试件的应力应变曲线及反应率数据。利用扫描电子显微镜 (SEM) 进行了微观形貌分析。结果表明, 烧结温度、材料配比及粒径均影响材料的力学特性, 改变了材料的形变及裂纹形成模式, 进而影响准静压起始反应的激发; 同时, 材料配比影响反应完全度, 当材料配比偏离化学平衡配比时, 出现不完全反应现象; 而随粒径减小, 反应烈度及反应速率增加。Al-Teflon 能够发生准静压反应的材料-工艺范围为: 烧结温度 320 ~ 370 °C, Al 质量分数 16% ~ 36%, Al 粉粒径小于 12 ~ 14 μm。

关键词: 反应材料; 铝-特氟龙 (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.1006-9941.2016.12.014

1 引言

铝-特氟龙 (Al-Teflon) 等反应材料又称冲击引发反应的含能材料, 其受冲击后会发生剧烈放热反应, 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^[1]。

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]。然而, 冯彬等^[3]发现经过特定热处理工艺的 Al-Teflon 复合材料试件在准静态压缩下会发生剧烈放热反应。Al-Teflon 或与其类似的氟聚物基反应材料其生产、储存及使用时的安全性评估及检测都需要考虑到准静压条件下引发材料反应的可能性, 并采取相应对策降低或杜绝其不利影响, 这需要深入认识发生准静压反应的原因及机理。作为复合材料, 原料特性 (如材料配比、粒径大小、颗粒形状等) 及成型工艺参数 (混合方式、压制压力、烧结温度及冷却速度等) 均会影响

Al-Teflon 试件的机械性能及反应特性^[4]。国内外学者对 Al-Teflon 不同影响因素在不同作用方式下开展了大量研究。徐松林等^[5]研究了材料特性及成型工艺对 Al-Teflon 的准静态、动态力学响应的影响性; Osborne 等^[6]研究了 Al 粉粒径对 Al-Teflon 热分解过程的影响性; Willis 等^[7]及 Hunt 等^[1]研究了 Al 粉粒径对 Al-Teflon 冲击反应过程的影响性; Ames 等^[8]研究了粘合剂强度、材料密度及试件质量对 Al-Teflon 冲击反应能量释放率的影响。然而, 现有文献鲜有对 Al-Teflon 准静压反应的影响因素研究。

为此, 本课题组研究了烧结温度、材料配比及铝粉粒径对 Al-Teflon 准静压条件下力学特性及反应特性的影响, 并开展材料力学特性与反应现象的关联分析。

2 实验部分

2.1 试件制备

原料: Al 粉, 纯度 >99.5%, 平均粒径为 50 nm, 1 ~ 2 μm、3 ~ 6 μm、12 ~ 14 μm、22 ~ 24 μm、33 ~ 35 μm, 湖南金天铝业; Teflon, 纯度 >99.5%, 25 μm, 上海三爱富有限公司。Al 质量分数为 0、16%、26%、36%、46%。所有原料经粉末混合、压制、烧结制备, 得到尺寸为 $\Phi 10$ mm × 15 mm 的圆柱形试件 (图 1a)。烧结温度为未烧结, 310, 320, 330, 340, 350, 360, 370, 380 °C。

2.2 实验过程

使用 SFLS-30T 万能实验机对所有试件进行准静

收稿日期: 2016-04-25; 修回日期: 2016-07-25

基金项目: 国家自然科学基金 (51673213)

作者简介: 冯彬 (1988-), 男, 博士研究生, 研究方向为反应材料制备及反应机理。e-mail: fengbin.plaust@foxmail.com

通信联系人: 方向 (1965-) 男, 教授、博士生导师, 研究方向为反恐防排爆技术、智能雷场技术、反应材料毁伤。e-mail: 359449629@qq.com

态压缩试验, 压头行进速率 $10 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$, 应变率为 0.01 s^{-1} 。准静态压缩最大加载力 52 kN , 环境温度 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 。对每一类材料-工艺组合进行十次重复测试, 记录每个试件的应力应变曲线及反应试件占被测试件的百分比(简称为反应率)。对被测试件使用 S-3400N II 型扫描电子显微镜(SEM)进行了观测, 以研究材料微观结构与其反应现象的关系。

3 结果与讨论

3.1 Al-Teflon 失效模式及反应现象

改变烧结温度、材料配比及铝粉粒径, Al-Teflon 在准静态压缩下可能呈现三种不同的反应状态: 完全反应、部分反应、未反应, 如图 1 所示。

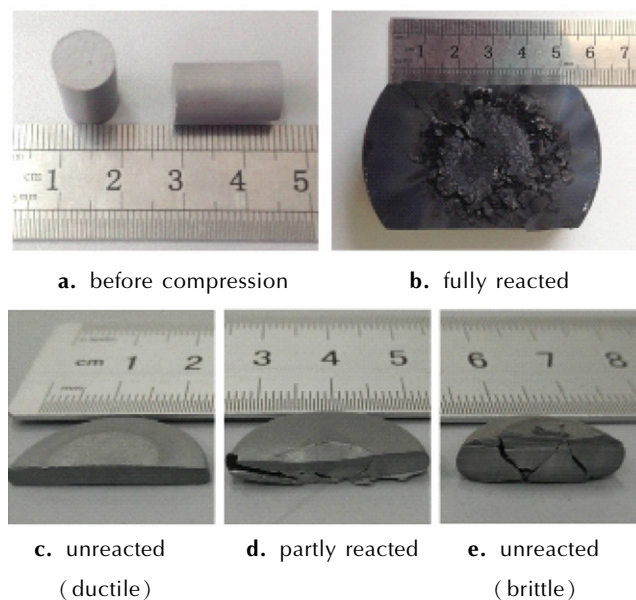


图 1 Al-Teflon 试件准静态压缩前后状态

Fig. 1 Al-Teflon specimens before and after quasi-static compression

完全反应: 当试件应变率接近 0.8 时, 其周向部分最先开裂, 随即发生剧烈放热反应, 反应过程持续 $3 \sim 4 \text{ s}$, 并伴有爆声。反应后(图 1b), 原试件位置仅余黑色反应残渣, 经能谱分析残渣中 C 含量占原子比 70% 以上, 推断其多为炭黑^[3]。

部分反应: 在试件周向的一个或多个裂口处发生起始反应并伴有火光, 但反应立即熄灭。周向裂口均为张开型裂口(I 型裂口), 其中可见黑色反应残余, 而试件其他部分完好, 无反应残余(图 1d)。

未反应: 随烧结温度不同, 试件呈现两类不同的形变-破坏过程: 一类为塑性变形, 试件受压屈服后均

匀变形, 达到试验机最大压力时, 试件高度压缩并沿径向延展, 但未观察到裂纹出现, 表现出较强的塑性变形能力(图 1c); 另一类为脆性断裂, 即试件如典型脆性材料般沿受压方向 45° 角(最大剪应力方向)产生剪切裂纹(图 1e)。值得注意的是, 两类变形过程中均未观察到周向张开型裂口, 其只在反应试件中出现, 即周向的裂纹形成过程同准静压反应明显相关。

3.2 烧结温度对 Al-Teflon 反应率及力学特性的影响

选择粒径为 $3 \sim 6 \text{ }\mu\text{m}$ 的铝粉, Al/Teflon 质量比为 26/74, 改变烧结温度, 对所制备试件进行准静压实验, 不同烧结温度下 Al-Teflon 的准静压反应率(反应试件占被测试件的百分比)及相应的真实应力-应变曲线见表 1 与图 2。能够发生准静压反应的试件, 在反应起始处用红色标记(下同)。

表 1 不同烧结温度下 Al-Teflon 准静压反应反应率

Table 1 The reaction ratio of Al-Teflon reaction under quasi-static compression at different sintering temperature

sintering temperature/ $^\circ\text{C}$	full reaction/%
unsintered	0
310	0
320	10
330	80
340	80
350	80
360	100
370	40
380	0

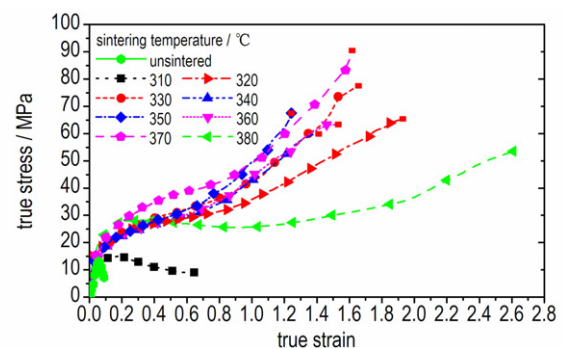


图 2 不同烧结温度下 Al-Teflon 真实应力-应变曲线

Fig. 2 True stress-strain curves of Al-Teflon at different sintering temperature

对比表 1 与图 2, 可观察到反应现象与材料的力学特性, 尤其是材料的应变硬化模量及韧性(应力-应变曲线下方面积)相关性明显, 准静压反应仅在高强度、高韧性的试件中发生(烧结温度 $330 \sim 370 \text{ }^\circ\text{C}$)。

当烧结温度在 310 °C 及以下时,试件屈服后很快出现脆性剪切断裂(图 1e)或应变软化效应,试件均无准静压反应发生;当烧结温度由 320 °C 开始上升,试件屈服后出现应变硬化,且应变硬化模量随温度上升而增加,同时准静压反应率增加;当烧结温度上升至 380 °C,材料延性增强而强度下降,应变硬化模量由 25 ~ 53 MPa 突降至 7.5 MPa 左右,失效真实应变由 1.1 ~ 1.9 增至 2.6,不再有准静压反应发生。

Al-Teflon 随烧结温度产生的力学特性变化由烧结过程中 Teflon 基体在晶态与非晶态之间的转化造成^[9]。烧结前,Teflon 的结晶度通常高达 90% 以上;烧结时,当温度高于 Teflon 熔点(320 °C),分散的 Teflon 逐渐由结晶态转变为非晶态并相互融合为具有更高强度的基体^[9];由烧结温度冷却时,Teflon 基体发生再结晶过程,但再结晶的基体结晶度通常只有 30% ~ 70%。Teflon 的结晶度可由密度进行估算^[10]:

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

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 及纯非晶态 Teflon 的密度。不同烧结温度对应试件的平均结晶度计算结果如表 2。

表 2 不同烧结温度下 Teflon 平均结晶度

Table 2 Average crystallinity of Teflon at different sintering temperature

sintering temperature/°C	crystallinity/%
310	62
320	57
330	35
340	40
350	43
360	46
370	52
380	63

因此,不同烧结温度造成的材料内部微观结构及晶相的差异可用以解释准静压过程中发生的现象。烧结温度低于 320 °C 的试件,由于分散的 Teflon 并未充分熔结成整体,导致基体强度不高,因此试件受载后呈图 1e 中的脆性破坏;随烧结温度升高,试件强度增加,屈服后出现应变硬化,同时 Teflon 结晶度逐渐升高,而结晶度又影响试件的断裂过程。结晶高分子材料时,裂纹尖端应力集中的同时会诱发链段的取向,使材料在应力方向的抗张强度显著增加,从而阻碍裂纹

进一步拓展。因此,裂纹拓展受发展受分子链的取向速度的影响。对于 Teflon 这类半晶高聚物,排列有序的晶区分散于无序的非晶区之间,非晶区中无序缠结的分子链会阻碍链段的取向^[11]。如图 3 所示,当 Teflon 基体中非晶区占主导(低结晶度试件)时,距裂纹尖端较远部分的链段运动受限于临近非晶区中的分子链缠结,材料只能发生局部取向,并在局部应力大于分子链抗拉强度后发生突然断裂。因此图 1d 表现出低结晶度聚合物具有的较高断裂韧性现象^[12-13]以及周向的张开型裂口(图 1d)。而对于高结晶度试件,链段及时取向阻止了裂纹拓展,使试件呈现明显塑性(图 1c)。

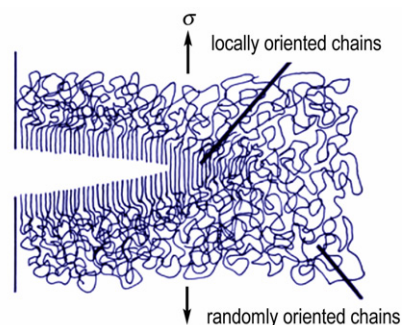


图 3 非晶区 Teflon 取向-断裂过程示意图
Fig. 3 Schematic diagram of the orientation-fracture process of Teflon in amorphous region

3.3 材料配比对 Al-Teflon 反应率及力学特性的影响

表 3、图 4 为不同配比 Al-Teflon 的准静压反应率及相应的真实应力-应变曲线。从表 3 中可以看到,材料配比不仅影响 Al-Teflon 起始反应的激发,同时影响反应完全度。Al 含量为 16% ~ 36% 时,试样能发生反应,纯 Teflon 及 Al 含量过高的试件则不会发生反应;当 Al 含量为 26% 时(化学平衡配比),发生反应的试件均为完全反应,而当 Al 含量由化学平衡配比升高或降低时(16% 及 36%),出现部分反应现象。

Al-Teflon 的力学特性同样受材料配比的影响(如图 4)。在 Al 含量较少时(小于 36%),Al 填料对材料起增强作用,材料屈服强度及屈服点附近的应变硬化模量高于纯 Teflon。但当 Al 含量高于 46% 时,材料屈服强度及应变硬化模量显著下降。图 5 为 Al 含量为分别为 26% 及 46% 的试件压缩后内部微观形貌对比,图 5b 中可明显观察到过量的 Al 粒子破坏了 Teflon 基体的连续性,导致整体强度下降。

对比材料反应率及应力-应变曲线变化,结合试验中观察到的反应现象,可作出如下推断:一方面,准静压下起始反应的激发依赖于 Teflon 基体的强度,具有

较高强度及韧性试件更易发生反应, Al 的存在为反应系统提供必不可少的还原剂, 但过多的 Al 会对基体强度产生不利影响。另一方面, 反应的完全度对传播路径上的材料配比敏感, 当还原剂过少或过量时会造成局部反应猝灭以至停止反应。

表 3 不同质量配比下 Al-Teflon 准静压反应率

Table 3 The reaction ratio of Al-Teflon with different mass ratio under quasi-static compression

Al mass fraction/%	0	16	26	36	46
full reaction/%	0	20	80	30	0
partly reaction/%	0	80	0	40	0

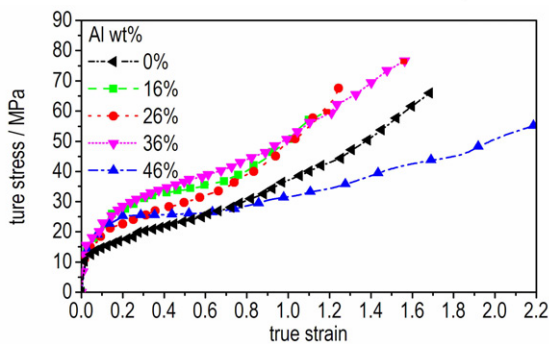
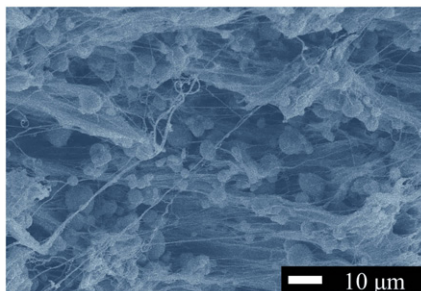
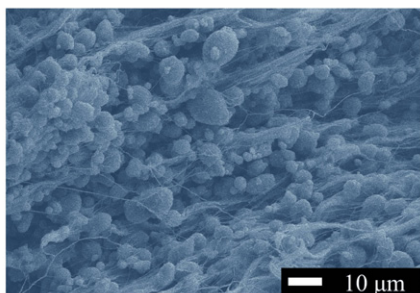


图 4 不同质量配比下 Al-Teflon 真实应力-应变曲线

Fig. 4 True stress-strain curves of Al-Teflon with different mass ratio



a. 26% Al



b. 46% Al

图 5 不同 Al 含量 Al-PTFE 试件压缩后内部微观形貌对比

Fig. 5 Comparison of the internal micro morphology of Al-Teflon specimen with different content of Al after compression

3.4 Al 粒径对 Al-Teflon 反应率及力学特性的影响

不同 Al 粒径的 Al-Teflon 的准静压反应率及相应的真实应力-应变曲线分别见

随 Al 粒径增加, 试件的强度及韧性逐渐降低 (图 6)。在填充复合材料中, 粒径更小的填料往往使得应力在试件中分布更均匀, 且利于力链形成^[14], 因此材料具有更高的强度。与 3.2、3.3 节一致, 发生准静压反应的试件韧性更高,

表 4 不同 Al 粒径下 Al-Teflon 准静压反应率

Table 4 The reaction ratio of Al-Teflon with different Al particle size under quasi-static compression

Al particle size/ μm	full reaction/%
0.05	100
1-2	90
3-6	80
12-14	10
22-24	0
33-35	0

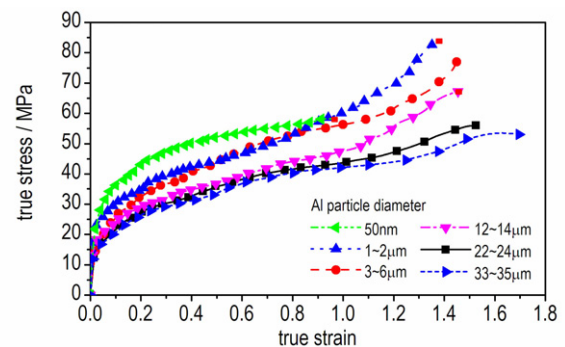


图 6 不同 Al 粒径下 Al-Teflon 真实应力-应变曲线

Fig. 6 True stress-strain curves of Al-Teflon with different Al particle size

4 结论

(1) 烧结温度决定 Teflon 基体的结晶度, 材料的破坏强度及韧性随结晶度降低而升高, 且仅有低结晶度试件存在周向张开型裂纹及准静压反应现象。

(2) 材料配比不仅影响准静压反应的感度, 还对影响反应的完全度, 当材料配比偏离化学平衡配比时, 出现不完全反应现象。在 Al 含量较少时 (小于 36%), Al 填料对材料起增强作用, 但过量的 Al 会破坏 Teflon 基体的连续性, 导致整体强度下降。

(3) 随 Al 粒径减小, 准静压反应活性及烈度增加, 材料强度及韧性增强。

(4) 烧结温度、材料配比及粒径均影响材料的力学特性,进而影响准静压反应感度,材料配比同时影响反应完全度,而粒径对反应烈度的影响明显。

(5) 在实验中 Al-Teflon 能够发生准静压反应的材料-工艺范围为: 烧结温度 320 至 370 °C, Al 质量分数 16% 至 36%, Al 粉粒径小于 12 ~ 14 μm。

参考文献:

- [1] Hunt E M, Pantoya M L. Impact sensitivity of intermetallic nanocomposites: A study on compositional and bulk density[J]. *Intermetallics*, 2010, (8): 1612-1616.
- [2] Ames R. Vented Chamber Calorimetry for Impact-Initiated Energetic Materials[C]//43rd AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit, Reno, Nevada, 2005.
- [3] 冯彬, 方向, 李裕春, 等. 10^{-2} s^{-1} 压缩应变率下 Al-Teflon 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 10^{-2} s^{-1} compression strain rate[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2016, 24(6): 599-603.
- [4] Eakins D, Thadhani N. Shock compression of reactive powder mixtures[J]. *International Materials Reviews*, 2009, 54(4): 181-213.
- [5] Xu S, Yang S, Zhang W. The mechanical behaviors of polytetrafluoroethylene/Al/W energetic composites[J]. *Journal of Physics Condens Matter*, 2009, 21(28): 285401.
- [6] 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.
- [7] 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, 2007.
- [8] Ames R. Energy release characteristics of impact-initiated energetic materials[J]. *MRS Online Proceeding Library*, 2004, 896(3): 321-333.
- [9] 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.
- [10] Hu T Y. Characterization of the crystallinity of polytetrafluoroethylene by X-ray and IR spectroscopy, differential scanning calorimetry, viscoelastic spectroscopy and the use of a density gradient tube[J]. *Wear*, 1982, 82(3): 369-376.
- [11] Flory P. Structural regularity and crystallinity in macromolecules [C]//Structural Order in Polymers: Lectures Presented at the International Symposium on Macromolecules, Florence, Italy, 1980.
- [12] Park S D, Todo M, Arakawa K, et al. Effect of crystallinity and loading-rate on mode I fracture behavior of poly(lactic acid) [J]. *Polymer*, 2006, 47(4): 1357-1363.
- [13] Gamez-Perez J, Nascimento L, Bou J J, et al. Influence of crystallinity on the fracture toughness of poly(lactic acid)/montmorillonite nanocomposites prepared by twin-screw extrusion[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, 120(2): 896-905.
- [14] Cai J, Nesterenko V, Vecchio K, et al. The influence of metallic particle size on the mechanical properties of polytetrafluoroethylene-Al-W powder composites[J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 92(3): 031903.

Effect of Sintering Temperature, Ratio and Particle Size on the Reaction of Al-Teflon under Quasi-static Compression

FENG Bin¹, FANG Xiang¹, LI Yu-chun¹, WANG Huai-xi¹, DONG Wen²

(1. College of Field Engineering, PLA University of Science and Technology, Nanjing 210007, China; 2. The Equipment Research Institute of the Rocket Force, Beijing 100085, China)

Abstract: To determine the effect of sintering temperature, ratio and particle size on the reaction phenomenon of Al-Teflon under quasi-static compression, the quasi-static compression test of Al-Teflon was conducted using an universal testing machine and the stress-strain curves and reaction ratio data of test specimen under the influence of sintering temperature, ratio and particle size were obtained. The micro morphology of Al-Teflon was analyzed by a scanning electron microscope (SEM). Results show that the sintering temperature, equivalence ratio and particle size can affect the mechanical behavior of Al-Teflon, change the deformation of material and crack formation mode and affect the excitation of the initial reaction under quasi-static compression. At the same time, the ratio affects the completeness of reaction, an incomplete reaction phenomenon happens when the ratio deviates from the chemical equilibrium ratio, and the reaction intensity and reaction ratio increase with decreasing the Al particle size. The material-process range of Al-Teflon reaction occurring under the quasi static compression is that the sintering temperature is between 320 °C and 370 °C, Al mass fraction is between 16% and 36%, and the particle size of Al powder is less than 12-14 μm.

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

CLC number: O341; O389

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.12.014