

文章编号: 1006-9941(2018)06-0524-06

Al 粒径对 Al-PTFE 准静压反应和落锤撞击感度的影响

吴家祥, 李裕春, 方向, 王怀玺, 冯彬, 武双章

(陆军工程大学野战工程学院, 江苏 南京 210007)

摘要: 为探究 Al 粉粒径对铝-聚四氟乙烯 (Al-PTFE) 准静态压缩反应和落锤撞击感度的影响, 采用模压烧结法制备了 6 类不同 Al 粒径的 Al-PTFE 反应材料试件, 利用万能试验机和落锤仪对 6 类试件进行了对比实验并用高速摄影观察, 得到了不同试件的应力应变曲线及撞击感度数据, 分析了 Al 粒径对 Al-PTFE 准静态压缩力学性能和落锤撞击感度的影响。结果表明, 准静压实验中, Al 粒径小于 10 μm 的 Al-PTFE 试件发生反应, Al 粒径大于 10 μm 的试件未发生反应, 落锤撞击实验中, 6 类试件均发生反应, 随 Al 粒径增大, 试件强度和感度随之减小, 试件韧性先增后减, 在 6~7 μm 最大。在较低应变率 ($10^{-2} \sim 10^2 \text{ s}^{-1}$) 范围内, 随 Al 粒径增大, Al-PTFE 反应材料发生活化由易变难。

关键词: 反应材料; 铝-聚四氟乙烯 (Al-PTFE); 准静态压缩; 力学性能; 撞击感度

中图分类号: TJ55; O341; O389

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2018.06.010

1 引言

铝-聚四氟乙烯 (Al-PTFE) 是一种典型的反应材料 (reactive materials, RM), 具有能量密度高、稳定性强、机械性能好、较易制备的特性, 在冲击作用下可发生剧烈化学反应生成新的物质并释放大热量, 又称为冲击引发反应的含能材料^[1-3]。在军事应用上, 可将其制成具有撞击-反应二次毁伤作用的战斗部壳体, 大幅提高毁伤效应, 也可用于防空、反导、破障及火箭推进系统等领域^[4], 因此具有极大的应用价值与发展前景, 是近几年含能材料领域新兴的研究热点。

Al-PTFE 反应材料既是复合材料又是含能材料, 因此其研究着重于两个方面: 一是材料的力学性能研究, 描述材料在不同应变率条件下的变形、屈服和破坏过程, 确定材料在不同应用环境下的本构关系、断裂特性和抗疲劳性等; 二是材料的反应特性研究, 描述材料在不同应变率载荷下的反应过程, 确定材料在不同应用环境下的抗过载能力、反应阈值和能量释放率等, 建立反应机理模型^[5]。目前, 国内外学者主要是对

Al-PTFE 在不同影响因素下的工程应变及加入不同填充剂后的性能变化情况开展实验研究^[6-7]。徐松林等^[8]研究了 Al 含量和应变率对 Al-PTFE 力学性能及反应特性的影响, 乔良等^[9]研究了粒径级配关系对 Al/W/PTFE 材料强度的影响, Osborne 等^[10]研究了 Al 粒径对 Al-PTFE 热分解过程的影响性, 冯彬等^[11-13]发现在准静态压缩下, 经过特殊热处理的 Al-PTFE 能够发生剧烈反应。结果表明, Al-PTFE 作为复合材料, 原材料特性的细微差异会对材料的力学性能及反应特性产生不同程度影响。

因此, 对 Al-PTFE 材料进行安全性评估时, 需考虑准静压条件下 Al 粒径对材料力学性能及反应特性的影响; 而材料在生产、加工、运输和储存过程中易受到撞击作用, 所以其撞击感度研究也极为重要。本研究通过准静态压缩实验和落锤撞击实验, 得到不同 Al 粒径试件的应力应变曲线及撞击感度数据, 研究了 Al 粒径对 Al-PTFE 准静态压缩力学性能和落锤撞击感度的影响, 并将其与观察到的反应现象进行关联分析。

2 实验部分

2.1 试件制备

材料: Al 粉 (平均粒径 50 nm、1~2 μm 、6~7 μm 、12~14 μm 、22~24 μm 、32~34 μm , 湖南金天铝业高科技股份有限公司); PTFE (平均粒径 25 μm , 纯度 >99.5%, 上海三爱富新材料股份有限公司)。Al 和 PTFE 在试件

收稿日期: 2017-07-02; 修回日期: 2017-08-28

基金项目: 国家自然科学基金 (51673213)

作者简介: 吴家祥 (1995-), 男, 硕士研究生, 主要从事反应材料制备及反应机理研究。e-mail: 1263439505@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

中的质量分数按照化学平衡比(26%/74%)进行配比,保证材料能够完全反应。实验试件共制备 6 组,按照 Al 粉粒径从小到大顺序分别标号为 1[#]~6[#]。

制备过程:将称取好的原料置于适量乙醇溶液中,机械搅拌 20 min 后放至真空烘箱中干燥烘干,将干燥后的粉末材料置于压制模具内,使用 FLS30T 液压机将粉末在 300 MPa 压力下压制成型,最后将试件置于真空炉内进行烧结,设定烧结温度 360 °C,升温速率 90 °C·h⁻¹,降温速率 50 °C·h⁻¹,烧结后得到用于准静态压缩实验(尺寸为 $\Phi 10$ mm×10 mm)和落锤撞击实验(尺寸为 $\Phi 10$ mm×3 mm)的圆柱形试件。

2.2 实验过程

使用 CMT5105 微机控制电子万能试验机对所制试件进行压缩速率为 6 mm·min⁻¹ 的准静态压缩实验,对应应变率为 10⁻² s⁻¹。万能试验机最大加载力为 100 kN,环境温度为 28 °C。对每一类试件进行三次重复性实验,以验证实验的一致性,并记录每个试件的应力应变数据。

参照 GJB772A-1997 方法 601.2 特性落高法测试试件撞击感度。落锤质量为 10 kg,量程为 0~156 cm,

最大输出能量为 152.9 J,应变率为 0~200 s⁻¹,环境温度为 21 °C。将试件置于落锤仪底座上,落锤释放后经自由落体与试件撞击,通过观测试件是否发生反应,得到试件 50%发火概率时的特性落高值 H_{50} ,从而对试件的撞击感度做出评判。为了更加精确地观察判断试件的发火情况,使用高速摄影仪观察并记录试件在准静态压缩实验和落锤撞击实验中的反应现象。

3 结果与讨论

3.1 准静态压缩实验结果及分析

通过高速摄影仪观察记录,试件反应状态及反应时间见表 1。由表 1 可见,1[#]、2[#]和 3[#]试件在准静态压缩下发生反应,其中 1[#]试件为完全反应,反应最为剧烈,且反应时间最短(100~150 ms),3[#]试件反应时间最长(1400~1800 ms),图 1 对比展示了 1[#]和 4[#]试件的实验结果。6 类试件准静态压缩后状态如图 2 所示,由图 2 可见,在 10⁻² s⁻¹ 应变率下,发生反应的试件(1[#]、2[#]、3[#])均会形成周向张开型裂纹,而未反应试件(4[#]、5[#]、6[#])因内部发育型裂纹的形成导致试件失效,并未形成周向张开型裂纹。

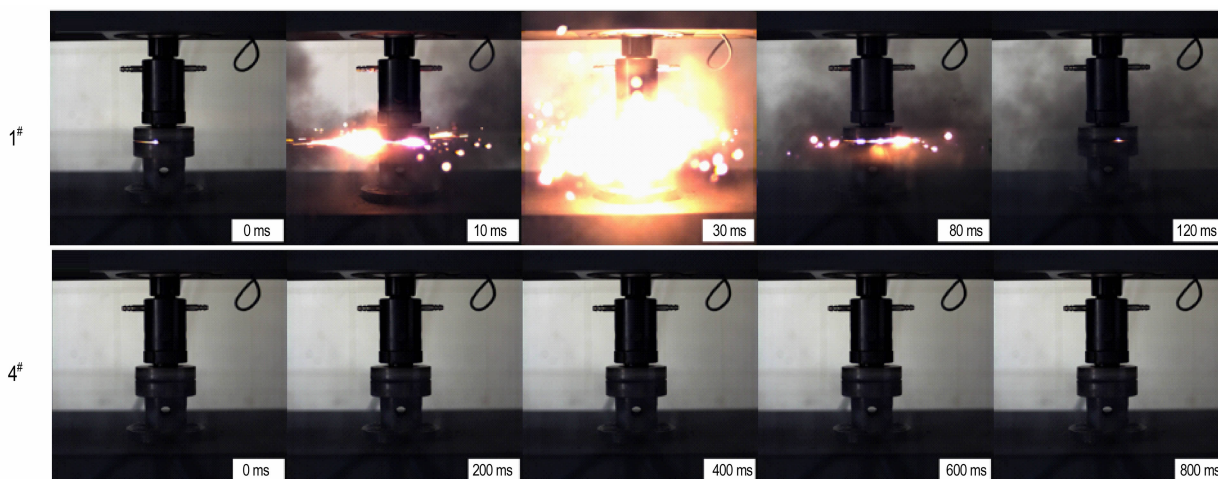


图 1 1[#]和 4[#]试件准静态压缩实验结果

Fig. 1 Experimental results of specimens 1[#] and 4[#] under quasi-static compression

表 1 准静态压缩下 6 类试件反应状态及反应时间

Table 1 The reaction state and reaction time of six types of specimens under quasi-static compression

No.	Al diameter/ μm	reaction state	reaction time/ms
1 [#]	0.05	fully reacted	100-150
2 [#]	1-2	partly reacted	600-800
3 [#]	6-7	partly reacted	1400-1800
4 [#]	12-14	unreacted	—
5 [#]	22-24	unreacted	—
6 [#]	32-34	unreacted	—

1[#]试件中 Al 颗粒具有最大的比表面积(表 2),在相同质量情况下颗粒间的接触面积相应最大,从而增大了准静态压缩过程中粒子间的摩擦面积,因此放出更多的热量,促使 1[#]试件更易发生反应且反应更为迅速。

6 类试件的真实应力应变曲线如图 3 所示,其中图 3a 为对 3[#]试件进行三次重复性实验得到的真实应力应变曲线,图 3b 为 6 类试件准静态压缩真实应力应变曲线。从图 3a 可以看出,对 3[#]试件进行三次实

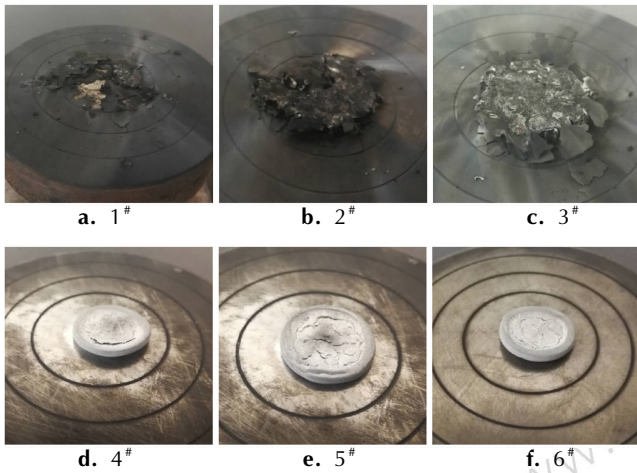
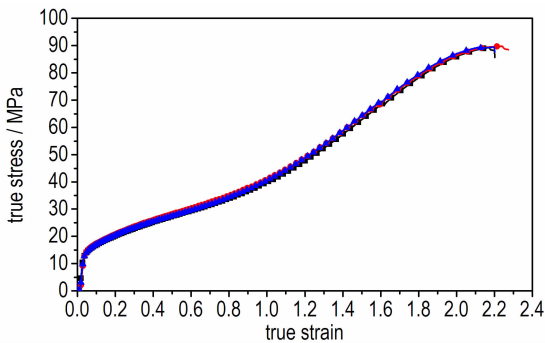


图2 准静态压缩后 1#~6# 试件的状态
Fig. 2 The states of specimens 1#-6# after quasi-static compression

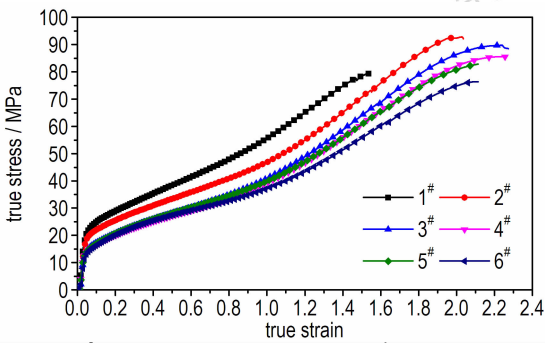
表2 6类试件中 Al 颗粒的比表面积

Table 2 Specific surface area of Al particles in six types of specimens

No.	specific surface area / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
1#	44.44
2#	2.22
3#	0.37
4#	0.19
5#	0.10
6#	0.07



a. true stress-strain curves of specimen 3# from the three experiments

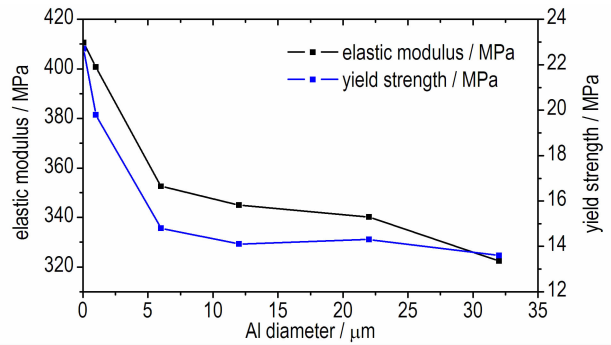


b. true stress-strain curves of specimens with different Al particle size

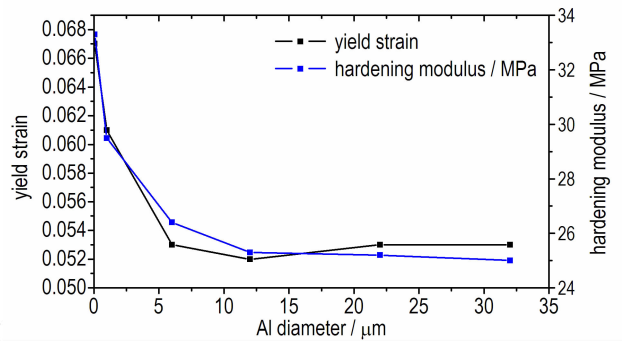
图3 试件真实应力应变曲线

Fig. 3 True stress-strain curves of six specimens

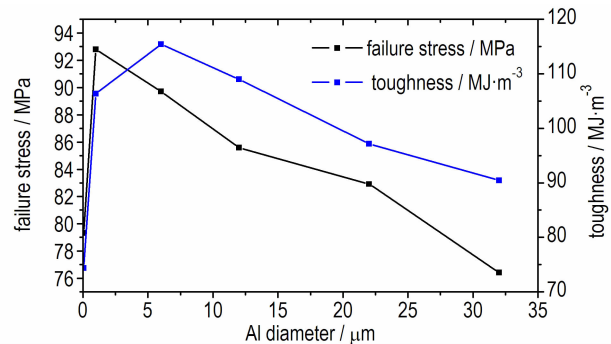
验所得的应力应变曲线吻合度较高,说明实验的一致性较好。从图 3b 可以看出,材料压缩应力应变曲线的整体形状受粒径的影响很大,且影响主要体现在应变硬化阶段。材料压缩力学性能与 Al 粒径的关系如图 4 所示。从图 4 可以看出,随着 Al 粒径增大,试件屈服强度和应变硬化模量等表示材料强度的参数随之降低,当 Al 粒径从 $0.05 \mu\text{m}$ 增大到 $32 \mu\text{m}$ 时,试件屈服强度从 22.7MPa 降低至 13.6MPa ,应变硬化模量(应变硬化阶段曲线的切线斜率)从 33.3MPa 下降至



a. effect of Al particle size on elastic modulus and yield strength



b. effect of Al particle size on yield strain and hardening modulus



c. effect of Al particle size on failure stress and toughness

图4 Al 粒径对试件力学性能参数的影响

Fig. 4 Effect of Al particle size on the mechanical properties of six specimens

25.0 MPa; 试件韧性(应力应变曲线下方面积)随 Al 粒径增大先增后减,在 6~7 μm 处最大,所对应韧性为 115.39 $\text{MJ} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

试件强度随 Al 粒径增大而减小这一现象可解释为:(1)金属颗粒在材料受压时会形成能够传递和承载应力的力链(force chain),在压缩过程中,力链会经历生成、破坏和再生三个过程^[14],粒径越小的金属颗粒其力链再生能力越强,相应能够承载应力的能力就越强,因此材料的抗压强度越高;(2)粒径越小意味着颗粒间的界面接触面积越大,进而界面间粘结力越强,导致材料强度提高。

试件韧性表示试件在失效前单位体积所吸收的能量,表征试件抵抗断裂的能力。对比不同试件力学性能参数变化,分析试件准静态压缩实验中的反应现象,可得到如下结论:一方面,对于准静态压缩下能够发生反应的 1[#]试件,虽然其韧性最差,但由于其强度最高,试件在准静态压缩下更易于形成周向张开型裂纹,并在裂纹尖端产生局部热点,从而激发试件反应。2[#]和 3[#]试件也形成了周向张开型裂纹,试件发生活化反应。另一方面,对于准静态压缩下未能发生反应的 4[#]、5[#]和 6[#]试件,虽然其韧性明显优于 1[#]试件,但由于其强度较低,在试件吸收能量尚未足以激发材料反应之前,试件内部便出现发育型裂纹,该裂纹不能产生激发活化反应的局部热点,因此试件未能发生活化反应。

3.2 落锤撞击实验结果及分析

6 类试件落锤撞击实验特性落高 H_{50} 测试结果见表 3。由表 3 可知,6 类试件在落锤撞击下均会发生反应,其中 1[#]试件特性落高最小,6[#]试件特性落高最大,可见,试件特性落高随 Al 粒径增大而增大,即撞击感度随 Al 粒径增大而减小,且粒径小于 10 μm 时(1[#], 2[#], 3[#]),该变化趋势较为显著,粒径大于 10 μm 时(4[#], 5[#], 6[#]),变化趋于平缓。同时,通过对比准静态压缩下 4[#]、5[#]和 6[#]试件均未发生反应的现象,可推论不同应变率下试件会呈现出不同的力学性能及反应特性,即存在应变率效应。

图 5 为落锤从特性落高处下落撞击后的试件状态,撞击反应过程如图 6 所示。从图 5 和图 6 可以看出,当落锤下落高度为特性落高时,1[#]、2[#]和 3[#]试件在落锤撞击后发生较为剧烈的放热反应,观察试件撞击后的状态(图 5a、图 5b、图 5c)可知,试件为完全反应。相比之下,4[#]、5[#]和 6[#]试件在落锤撞击后的反应现象并不剧烈,6[#]试件在落锤撞击后仅出现一丝微弱火光,反应即终止。分析试件撞击后的状态(图 5d、图 5e、

图 5f)可知,试件为部分反应。在 $0 \sim 10^2 \text{ s}^{-1}$ 应变率下,试件发生反应的部位为周向的张开型裂纹,同准静态压缩实验中的反应现象一致。

表 3 6 类试件落锤撞击实验特性落高实测值

Table 3 Measured values of the characteristic drop height H_{50} of drop hammer test for six types of specimens

No.	H_{50} /cm
1 [#]	33
2 [#]	45
3 [#]	67
4 [#]	75
5 [#]	80
6 [#]	85

从实验结果分析,试件撞击感度对 Al 粒径敏感,说明其反应机理具有明显的热扩散反应特征,即氧化剂与还原剂通过扩散效应由反应界面向周围传播^[15-16],Al 颗粒比表面积随粒径增大而减小,粒子间扩散距离缩短,摩擦面积增大,使材料反应活性增大。此外,Al 粒径为微米级时,试件特性落高值随粒径呈线性变化,Al 粒径为纳米级时却明显偏离这一趋势,该现象的产生同样是由于 PIR 反应对 Al-PTFE 反应起促进作用,降低了反应所需的激发能。

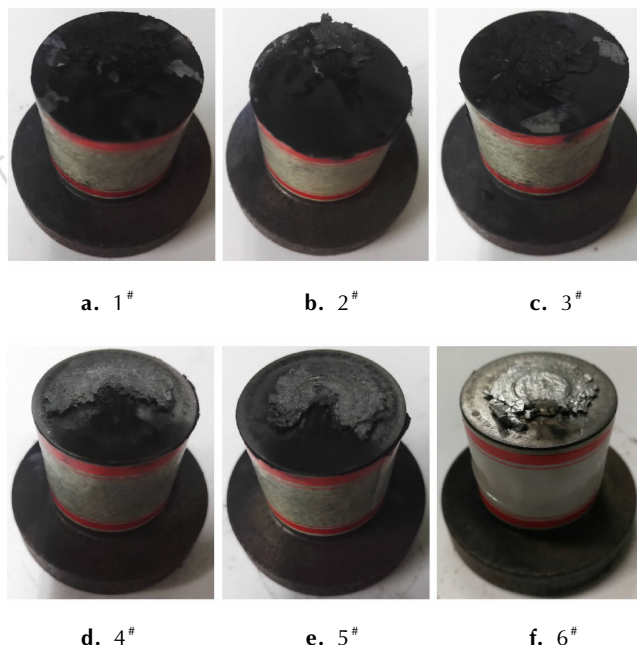


图 5 1[#]~6[#]试件落锤撞击后的状态

Fig. 5 The states of specimens 1[#]~6[#] after drop hammer impact

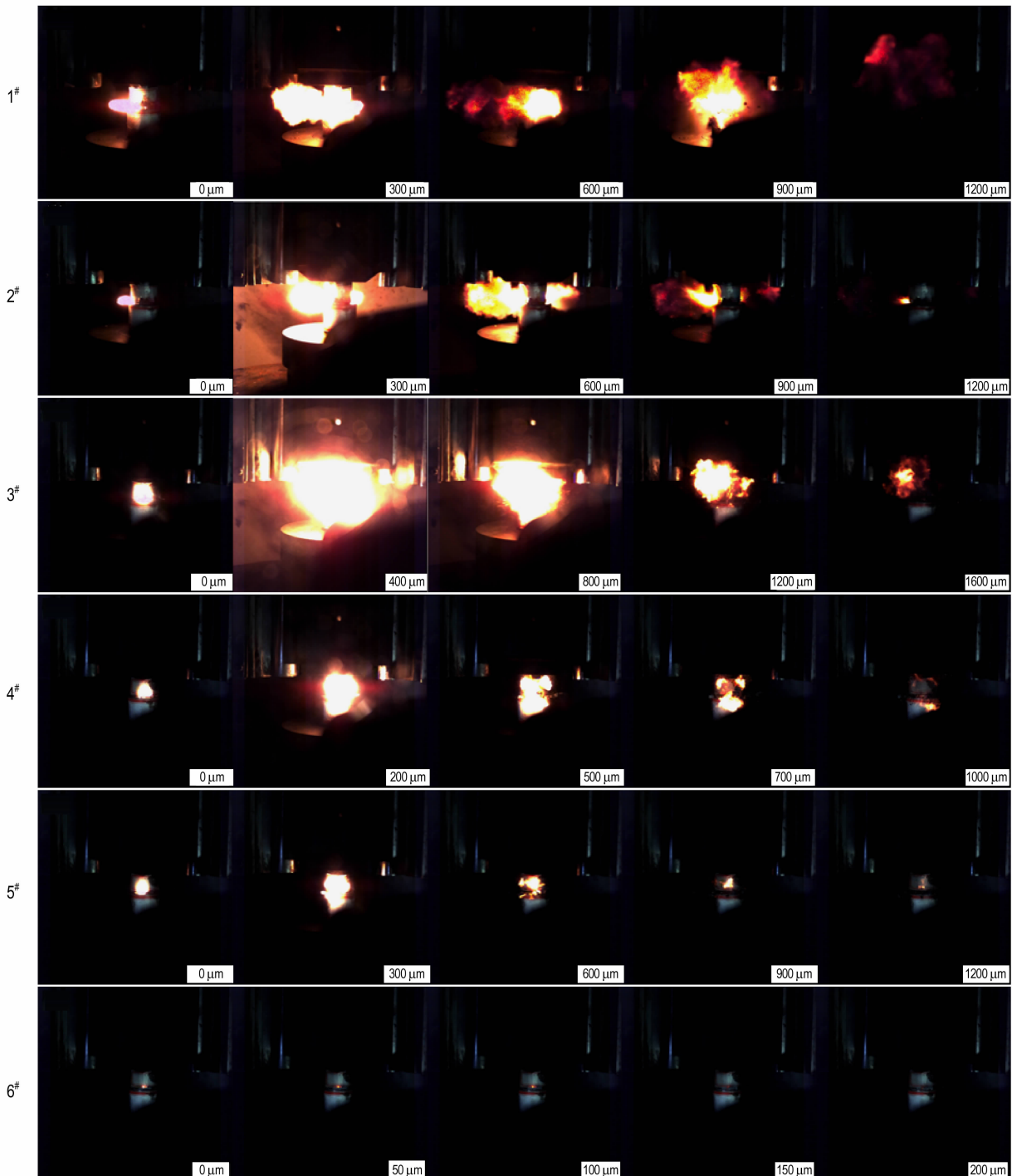


图6 落锤于特性落高处下落撞击试件的反应过程

Fig. 6 The reaction process of drop hammer impact specimen falling from characteristic drop height H_{50}

4 结论

(1) 准静态压缩实验中, Al 粒径大于 $10 \mu\text{m}$ 的 Al-PTFE 试件未发生反应, Al 粒径小于 $10 \mu\text{m}$ 试件发生反应, 且因存在表面效应, 试件反应剧烈程度与反应

速率随粒径增大而减小。

(2) 落锤撞击实验中, 6 类试件在落锤撞击下均发生反应。数据表明, 随 Al 粒径增大, Al-PTFE 试件特性落高值随之增大, 即试件撞击感度随 Al 粒径增大而降低, 且粒径小于 $10 \mu\text{m}$ 时, 该变化趋势较为显著, 粒径

大于 10 μm 时,该变化趋于平缓。

(3) 因存在应变率效应,Al-PTFE 试件在不同应变率下呈现出不同的力学性能及反应特性。在较低应变率 ($10^{-2} \sim 10^2 \text{ s}^{-1}$) 范围内,形成周向张开型裂纹是 Al-PTFE 材料发生活化反应的必要条件。随着 Al 粒径增大,试件越不易形成周向张开型裂纹,反应更难被激发。

参考文献:

- [1] Michael T R, Daniel W D, James R H, et al. Reactive material enhanced projectiles and related methods: United States, 20060011086[P]. 2006.
- [2] Mock, W, Holt W H. Impact Initiation of Rods of Pressed Polytetrafluoroethylene (PTFE) and Aluminum Powders[C]//American Institute of Physics, 2006: 1097-1100.
- [3] Wang H, Zheng Y, Yu Q, et al. Impact-induced initiation and energy release behavior of reactive materials[J]. *Journal of Applied Physics*, 2011, 110(7): 239-H03.
- [4] Hunt E M, Pantoya M L. Impact sensitivity of intermetallic nanocomposites: A study on compositional and bulk density [J]. *Intermetallics*, 2010, 18(8): 1612-1616.
- [5] Willis M J, Drotar J T. Effect of aluminum particle size on the impact initiation of pressed PTFE/Al composite rods [C]//Conference of the American Physical Society Topical Group on Shock Compression of Condensed Matter. American Institute of Physics, 2007: 971-974.
- [6] Herbold E, Cai J, Benson D, et al. Simulation of particle size effect on dynamic properties and fracture of PTFE-W-Al composites[C]//American Institute of Physics, 2007: 785-788.
- [7] Bogdan, ZYGMUNT. Explosive properties of the Mg-Al/PTFE composition [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(6): 592-596.
- [8] 徐松林, 阳世清, 赵鹏铎, 等. PTFE/Al 含能复合材料的压缩行为研究[J]. *力学学报*, 2009, 41(5): 708-712.
- XU Song-lin, YANG Shi-qing, ZHAO Peng-duo, et al. The Study on the compressive behavior of PTFE/Al energetic composite [J]. *Chinese Journal of Theoretical and Applied Mechanics*, 2009, 41(5): 708-712.
- [9] 乔良, 涂建, 赵利军, 等. Al/W/PTFE 粒径级配关系对材料强度影响的实验研究[J]. *兵器材料科学与工程*, 2014, 37(6): 17-21.
- QIAO Liang, TU Jian, ZHAO Li-jun, et al. Influence of particle size grading on strength of Al/W/PTFE composite[J]. *Ordnance Material Science and Engineering*, 2014, 37(6): 17-21.
- [10] Osborne D T, Pantoya M L. Effect of Al particle size on the thermal degradation of Al/Teflon mixtures[J]. *Combustion Science & Technology*, 2007, 179(8): 1467-1480.
- [11] 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(06): 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.
- [12] 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(15): 411-417.
- [13] 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(16): 38-41.
- [14] Herbold E B, Nesterenko V F, Benson D J, et al. Particle size effect on strength, failure, and shock behavior in polytetrafluoroethylene-Al-W granular composite materials[J]. *Journal of Applied Physics*, 2008, 104(10): 103903-1-103903-11.
- [15] Chowdhury S, Sullivan K, Piekielek N, et al. Diffusive vs explosive reaction at the nanoscale[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(20): 9191-9195.
- [16] Rai A, Park K, Zhou L, et al. Understanding the mechanism of aluminium nanoparticle oxidation [J]. *Combustion Theory & Modelling*, 2006, 10(5): 843-859.

Effect of Al Particle Size on the Quasi-static Compression Reaction and Drop Hammer Impact Sensitivity of Al-PTFE

WU Jia-xiang, LI Yu-chun, FANG Xiang, WANG Huai-xi, FENG Bin, WU Shuang-zhang

(College of Field Engineering, Arm Engineering University, Nanjing 210007, China)

Abstract: To investigate the effect of Al particle size on the quasi-static compression reaction and drop hammer impact sensitivity of aluminum-polytetrafluoroethylene (Al-PTFE), six types of Al-PTFE reactive material specimens with different Al particle size were prepared by molding sintering method and were comparatively tested by universal testing machine and drop hammer machine, and observed by high-speed photography instrument. The stress-strain curves and impact sensitivity data of different specimens were obtained, and the effect of Al particle size on the quasi-static compression mechanical properties and impact sensitivity of Al-PTFE was analyzed. Results show that in quasi-static compression test, the reaction of specimen with Al particle size less than 10 μm is occurred while the reaction of specimen with Al particle size larger than 10 μm does not occur. In drop hammer impact test, the reaction for six types of Al-PTFE specimens all is occurred. With the increase of Al particle size, the strength and sensitivity of specimens decrease, the toughness of specimens first increases and then decreases, reaching the maximum at 6-7 μm . The activation of Al-PTFE reactive material become more and more difficult to occur with the increase of Al particle size in lower strain rate range ($10^{-2} \sim 10^2 \text{ s}^{-1}$).

Key words: reactive material; aluminum-polytetrafluoroethylene (Al-PTFE); quasi-static compression; mechanical property; impact sensitivity

CLC number: TJ55; O341; O389

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2018.06.010