文章编号：1000-5773(2009)05-0384-05

PTFE/Al 反应材料的力学性能研究*

徐松林，阳世清，徐文涛，张 炜

（国防科技大学航天与材料工程学院，湖南长沙 410073）

摘要：反应材料是一种由冲击引发的新型含能材料，对其力学性能的研究是其广泛应用的一个重要前提。在室温下，利用万能试验机和改进的摆锤冲击试验机对聚四氟乙烯/铝(PTFE/Al)系列反应材料的拉伸和冲击性能进行了实验研究。随着 Al 含量的增加，反应材料的密度和燃烧热升高，拉伸强度呈先升高后降低的趋势，在 Al 含量为 6%左右时达到最大值 36.1 MPa，与计算结果较符合。推测反应材料的损伤过程为变形、开裂和反应 3 步。Al 含量的增加导致反应材料试样的冲击韧性先升高后降低，在 Al 含量为 40%左右时达到最大值 72.06 J/cm^2。随着 Al 含量的增加，材料的反应难度增加，反应自持性降低。

关键词：反应材料；含能材料；拉伸；冲击；损伤

中图分类号：O341；TJ55 **文献标识码**：A

1 引 言

金属-氟聚物含能复合材料是一类新型的高级含能材料，也是国外含能材料的一个重要新分支，被称为“反应材料”(Reactive Materials)，又称“撞击引发的含能材料”(Impact-Initiated Energetic Materials)。该材料可发展成一种新的高效毁伤单元，从而大幅度增加防空和反轻型装甲能力；可作为火箭的推进系统或太空卫星的微推进系统；在石油工业方面，它还可以用于射孔弹以增加石油开采效率[1-2]。

含能反应材料能否获得较好的应用，亟需解决的关键问题是如何既能保证有足够的强度以承受爆炸加载，又能确保在穿透目标时强度“足够低”以发生反应并释放化学潜能[3]。与国外相比，国内在反应材料的制备研究方面才刚刚起步，对于材料在各种载荷下的响应研究还几乎是个空白。因此，研究反应材料的力学性能具有重要的基础意义和现实意义。本研究利用万能试验机和改进的摆锤冲击试验机，测试了聚四氟乙烯/铝(PTFE/Al)系列反应材料在室温下的拉伸和冲击性能，考察了 Al 含量对其力学性能的影响。

2 材料制备与试验方法

2.1 材料制备

采用冷压烧结成型工艺，制备了 PTFE/Al(代号 PA)反应材料[4-6]，样品的相关参数列于表 1。

2.2 实验方法

反应材料试样密度采用阿基米德法进行精确测量。随机选取 10 个圆柱样品。拉伸试验在青山牌 WDW-100B 微机控制万能材料实验机上进行，拉伸试样的有效拉伸长度为 15 mm，拉伸速度为 10 mm/min。

冲击试验在改进的摆锤式冲击试验机上进行。试样为立方体非标试样。摆锤直接作用于反应材料试样的表面，通过调整摆锤高度来改变施加在试样上的冲击能量。研究的冲击性能参量包括试样开裂

* **收稿日期**：2009-01-09；**修回日期**：2009-03-20

作者简介：徐松林(1983－)，男，博士研究生，主要从事反应材料的制备和应用研究. E-mail：nudt_xsl@sina.com

前的压缩比(压缩后高度与原始高度的比值)、开裂阈值(试样出现微裂缝时的单位面积最小冲击能量)、解体阈值(试样整体结构被破坏时的单位面积最小冲击能量)和反应阈值(试样出现黑色反应产物或剧烈燃烧时的单位面积最小冲击能量)。

表 1　PTFE/Al 试样的参数

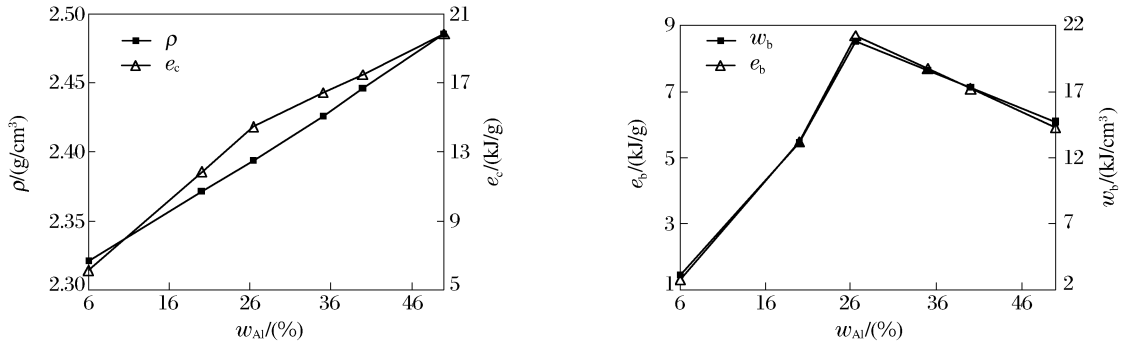
Table 1　The parameters of PTFE/Al samples

Sample	w_{PTFE}/w_{Al}	$\rho_{actual}/(g/cm^3)$	$\rho_{actual}/\rho_{theoretic}/(\%)$	Sample	w_{PTFE}/w_{Al}	$\rho_{actual}/(g/cm^3)$	$\rho_{actual}/\rho_{theoretic}/(\%)$
PA0	1/0	2.125	92.4	PA40	0.6/0.4	2.357	95.5
PA26.5	0.735/0.265	2.294	95.2	PA50	0.5/0.5	2.373	94.4
PA35	0.65/0.35	2.327	95.4				

3　实验结果与分析

3.1　能量计算

计算燃烧热时,Al 首先被 PTFE 中的 F 氧化,富余的 Al 再与空气中的 O_2 发生反应,C 和 H 分别被氧化成 CO_2 和 H_2O,此计算准则适合于反应材料作用于内部有足够空气的目标中。计算爆热时,Al 首先被氧化,富余的 C、H 元素均转换成相应的单质。计算结果如图 1 所示。从图 1(a)可以看出:随着 Al 含量的升高,反应材料的密度 ρ 和单位质量燃烧热 e_c 呈线性增加;当 Al 含量从 6%升高至 50%时,密度和燃烧热分别增加了7.1%和 224.6%。由图 1(b)可知,爆热在 Al 含量为 26.5%时(零氧平衡)达到最大,单位质量能量 e_b 和单位体积能量 ω_b 分别为 8.7 kJ/g 和 20.8 kJ/cm³。



(a) Density and combustion heat　　(b) Burst heat

图 1　Al 含量对材料能量性能的影响

Fig. 1　The influence of Al content on energy performance

3.2　相容性

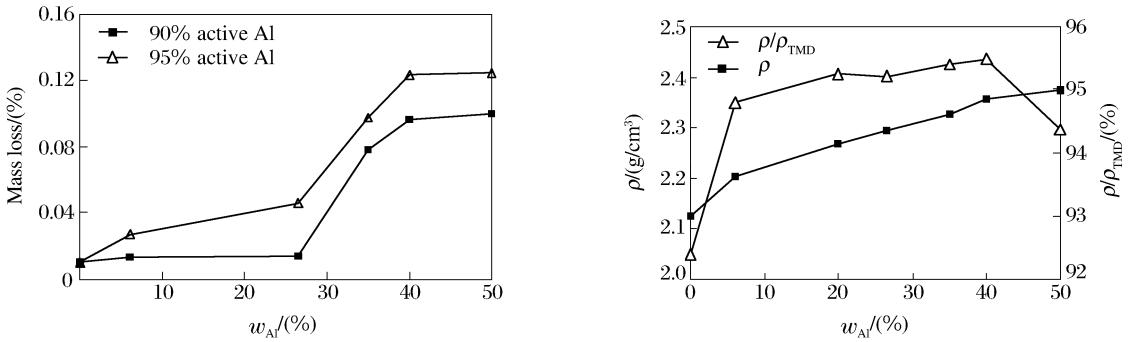
在烧结过程中,发现烧结前后反应材料的质量会有一定程度的降低(失重),并且降低幅度因配方的不同而有所差异。利用此特点可以较简便地评价组分的相容性。不同 Al 含量下反应材料的密度及失重情况如图 2 所示。虽然 PTFE 放热峰的温度高达 500 ℃,但是当温度超过熔融温度(晶体化温度 327 ℃)时,PTFE 就会有微量的分解,释放的 F 会与 Al 发生反应,生成的高温产物瞬间挥发导致材料失重。活性 Al 的含量或组分中 Al 的含量越高,失重就越明显。随着 Al 组分的不断增加,烧结后反应材料的密度 ρ 普遍升高至理论最大密度 ρ_{TMD} 的 95%左右。

3.3　拉伸性能

反应材料中 Al 含量的升高可提高其能量性能,密度的增加又可提高穿甲性,因此有必要研究 Al 含量对反应材料力学性能的影响。PA 系列反应材料的拉伸应力应变曲线和性能参数如图 3 所示。从图中可以看出:随着 Al 含量的升高,反应材料的拉伸强度先增大后减小,在 Al 含量为 6%时达到最大,为 36.1 MPa;断裂伸长率则随 Al 含量的升高逐渐降低。这主要是因为开始时 Al 填料起到了物理交联

点的作用，加强了 PTFE 分子间的相互作用。但随着 Al 含量的增加，PTFE 基体的连接增强相和传递应力的能力下降，加入过多的 Al 会破坏 PTFE 基复合材料的完整性，复合材料内部的缺陷也会增多，如图 4 所示。另一方面，由于 Al 颗粒与 PTFE 的结合主要为机械结合（存在少量氢键），基体与填料的界面粘结性能很差，当受到张力时填料与基体容易脱粘，产生微小空洞，导致拉伸性能下降。

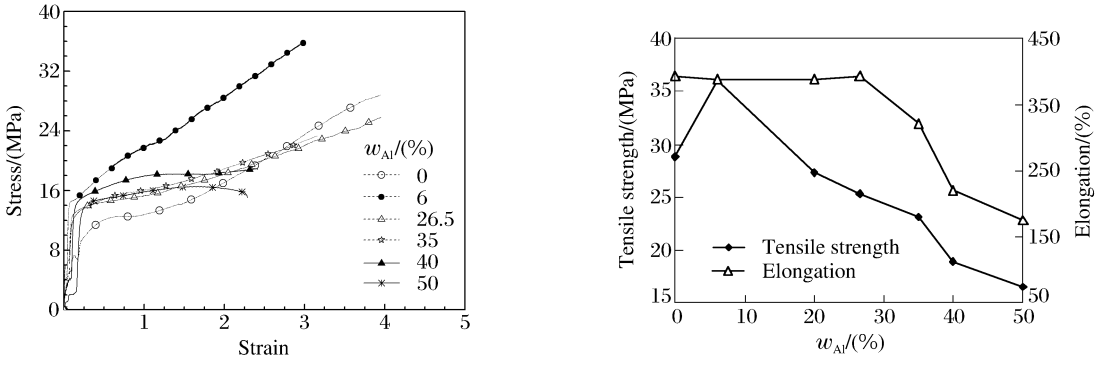
A. K. Пуячев 认为[7]填充 PTFE 复合材料的综合性能与基体材料和填料的表面积之比有一一对应关系，其填充 PTFE 模型的计算结果表明：对于球形与球形的体系，要达到最佳性能，PTFE 与填料的表面积之比应在 4～8 之间。对于本研究制备的 PA 系列反应材料，采用该模型计算得到的最佳 Al 含量为4.17%～8.1%，与上述试验值 6%符合较好。



(a) Mass loss (b) Density

图 2 Al 含量对材料理化性能的影响

Fig. 2 The influence of Al content on physicochemical performance



(a) Stree-strain curves (b) Tensile values

图 3 Al 含量对材料拉伸性能的影响

Fig. 3 The influence of Al content on tensile performance

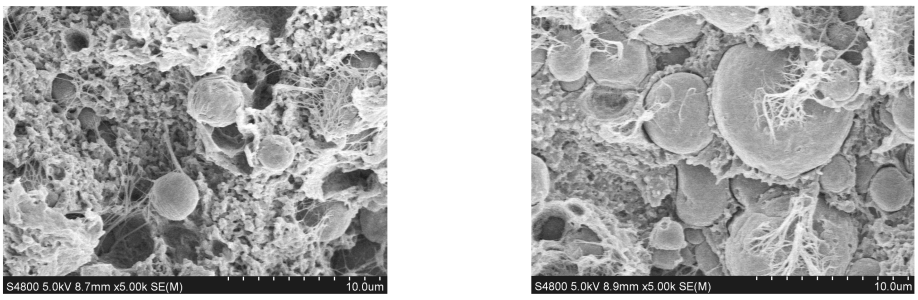


图 4 PA26.5 和 PA50 试样拉伸断面的扫描电镜照片

Fig. 4 Scanning electronic microscope photograghs of PA26.5 and PA50 samples after tensile test

3.4　冲击性能

反应材料试样的冲击过程与其实际使用过程相似,研究试样的冲击性能有助于分析实际情况中反应材料的性能和可用性。因此,结合实际应用情况对摆锤式冲击试验装置进行了改进,从而可较完全地表征 PA 系列反应材料各阶段的响应阈值,将不同配方材料的性能作横向比较,如图 5 所示。

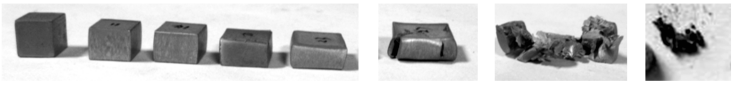


图 5　反应材料试样的初始变形、开裂、解体和反应

Fig. 5　The deformation, ductile crack, disorganization and reaction of PA samples after impact test

在冲击压缩过程中 Al 含量对反应材料试样的冲击性能影响见图 6。可以看出,随着反应材料中 Al 含量的增加,试样的开裂阈值先增加后减小,在 Al 含量为 40%时达到最大,由 53.39 J/cm^2 升高到 72.06 J/cm^2,增加了 35.0%。试样在开裂前的压缩比随 Al 含量的变化不大,基本在 37%左右,说明反应材料中承载变形的主要是 PTFE 基体。

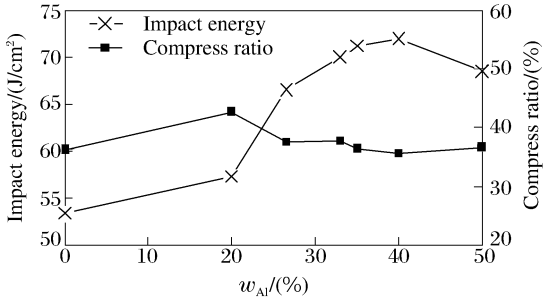


图 6　Al 含量对试样冲击性能的影响

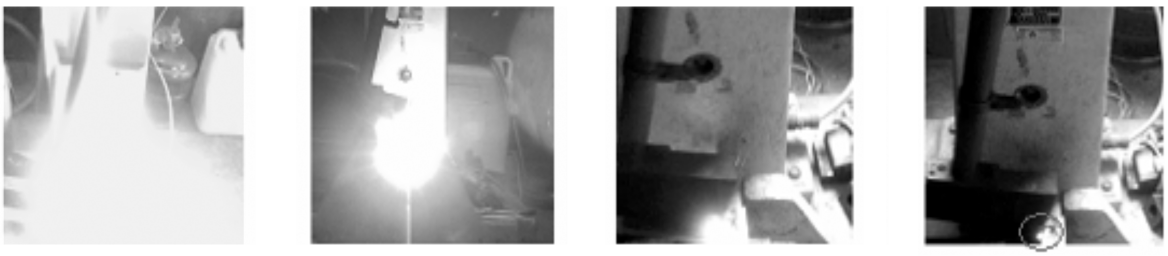
Fig. 6　The influence of Al content on impact performance

PA 系列反应材料的相关阈值见表 2。Al 含量从 26.5%增加至 35%时,材料开裂、解体和反应阈值分别升高了 7.1%、12.6%和 3.8%。Al 含量的升高导致反应难度增加,需要更高的冲击能量才能引发反应,且反应越来越不完全。从图 7 可以看出:PA26.5 火光明显,几乎完全反应;PA35 大部分发生反应;而 PA50 只有局部出现微弱火光。

表 2　PA26.5 和 PA35 的冲击性能参数

Table 2　The impact performance of PA26.5 and PA35

Material	Ductile crack/(J/cm^2)	Disorganization/(J/cm^2)	Reaction/(J/cm^2)
PA26.5	66.5	71.6	91.6
PA35	71.2	80.6	95.1



PA26.5　PA35　PA40　PA50

图 7　PA 系列试样的反应性比较

Fig. 7　The reaction of different PA samples

4　结　论

Al 含量对 PTFE/Al 反应材料的能量性能和相容性影响很大。随着 Al 含量的升高,反应材料的密度和燃烧热呈线性增加,而爆热在 Al 含量为 26.5%时达到最大,单位质量能量和单位体积能量分别为

8.7 kJ/g 和 20.8 kJ/cm^3。反应材料在烧结过程中会有微量的失重，且随着材料中活性 Al 含量或组分中 Al 含量的升高，失重越来越明显，但失重维持在 0.1%左右；烧结后反应材料的密度普遍为理论最大密度的 95%左右。

Al 含量对 PTFE/Al 反应材料的拉伸和冲击性能影响也很大。Al 含量的增加导致反应材料的拉伸强度先升高后降低，当 Al 含量为 6%左右时达到最大值 36.1 MPa，在理论计算范围(4.17%～8.1%)内。改进后的摆锤冲击试验机可较好地模拟 PTFE/Al 系列反应材料试样的实际应用过程，其损伤主要包括变形、开裂和反应 3 步。随着 Al 含量的升高，反应材料试样的冲击韧性先升高后降低，在 Al 含量为 40%左右时达到最大值 72.06 J/cm^2，材料发生反应的难度增加，反应自持性降低。

References:

[1] Leslie R B, Brian B. Oil Well Perforators: United States, 20070056462 [P]. 2007-3-15.

[2] Daniel B N, Richard M T, Benjamin N A. Reactive Material Enhanced Projectiles and Related Methods: United States, 20080035007 [P]. 2008-2-14.

[3] Willis M J, Jason T D. Effect of Aluminum Particle Size on the Impact Initiation of Pressed PTFE-Al Composite Rods [J]. Shock Compression of Condensed Matter, 2007, 955: 971-974.

[4] Zhang T. Preparation of Energetic Fragment Materials and Study on the Destruction Performance [D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2006. (in Chinese)
张 彤. 含能破片材料的制备及毁伤性研究 [D]. 长沙：国防科学技术大学，2006.

[5] Yang S Q, Xu S L, Zhang T. Preparation and Performance of PTEF/Al Reactive Materials [J]. Journal of National University of Defense Technology, 2008, 30(6): 39-42. (in Chinese)
阳世清，徐松林，张 彤. PTFE/Al 反应材料制备工艺及性能 [J]. 国防科技大学学报，2008，30(6)：39-42.

[6] Huang H J, Huang H, Yang S Q, et al. Preliminary Research on Damage Enhanced Fragment [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2007, 15(6): 566-569. (in Chinese)
黄亨建，黄 辉，阳世清，等. 毁伤增强型破片探索研究 [J]. 含能材料，2007，15(6)：566-569.

[7] Пуячев А К. The Machining Method of Fluoro-Plastic Production [J]. Organic Fluorine Industry, 1990, 11(3): 52-56.

Research on the Mechanical Performance of PTFE/Al Reactive Materials

XU Song-Lin, YANG Shi-Qing, XU Wen-Tao, ZHANG Wei

(*College of Aeronautic and Material Engineering, National University of Defense Technology, Changsha* 410073, *China*)

Abstract: Reactive material is a kind of novel impact-initiated energetic material. Understanding the mechanical property of reactive material is an important premise for its application. The tensile and impact properties of polytetrafluorethylene (PTFE)/Al series reactive materials were investigated experimentally using a universal materials testing machine and an improved pendulum impact tester at room temperature. Experimental results show that with the increasing of Al content in PTFE/Al, the tensile strength increases firstly and then decreases. When the Al content is 6%, the tensile strength achieves 36.1 MPa, which is in good agreement with the calculated result. The damage behavior of PTFE/Al is in three steps, including deformation, ductile crack and reaction. With the increasing of Al content, the toughness of PTFE/Al increases firstly, then decreases subsequently. It reaches the maximum of 72.06 J/cm^2 when Al content is 40%. At the same condition, the difficulty to reaction is also enhanced and the self-sustaining reaction is suppressed.

Key words: reactive materials; energetic material; tension; impact; damage