

DOI: 10.11883/bzycj-2019-0023

激光烧蚀下不同颗粒度 Al-*teflon* 的反应行为*

丁 彤¹, 郭文灿¹, 张 旭¹, 王忠森¹, 郑贤旭¹, 刘仓理²

(1. 中国工程物理研究院流体物理研究所, 四川 绵阳 621999;

2. 中国工程物理研究院, 四川 绵阳 621999)

摘要: 为研究不同颗粒度对 Al-*teflon* 反应行为的影响, 以颗粒度 25 μm 、1 μm 和 20~200 nm 的 Al 粉和微米级 *Teflon* 粉混合制备的反应材料为研究对象, 基于脉冲激光烧蚀实验, 结合 ICCD 相机和光谱仪对反应过程中的自发光成像和发射光谱进行瞬态观测。研究表明, Al-*teflon* 反应材料在激光烧蚀下的反应行为体现出典型的二次反应特征, 具有持续燃烧特征和明显的后燃效应, 也具有较长的能量释放时间; 同时, 其反应行为与 Al 粉颗粒度密切相关: 初始阶段, 反应随 Al 粉颗粒度的降低加剧, 随着反应的进行, 纳米级 Al 粉对应的反应材料后续反应能力逐渐下降, 反应强度和反应时间都小于 1 μm 铝粉对应的反应材料。

关键词: 激光烧蚀; Al-*teflon*; 颗粒度; 反应行为

中图分类号: O381

国标学科代码: 13035

文献标志码: A

反应材料(reactive materials)是一类新型含能材料, 一般由两种或两种以上的非爆炸性固态材料复合而成, 具有一定的机械力学强度, 常态下保持惰性, 而在强冲击载荷作用下能迅速发生反应, 释放大化学能。由于反应材料独特的侵爆联合毁伤增强效应, 使其成为当前高效毁伤领域的前沿热点研究方向^[1]。其中, 铝与聚四氟乙烯复合反应材料(Al-*teflon*)是其中的典型代表, 其高能量水平吸引国内外学者进行了广泛而深入的研究。自 20 世纪 70 年代 Willis 等发现 Al-*teflon* 组合在高速撞击下可发生反应以来, Vasant^[2] 对其配方和工艺进行了完善, Daniel 等^[3] 在此基础上进一步改进了制备工艺, 以湿法工艺代替以前的干混工艺, 干燥后压制烧结, 并多步加压, 从而提高了产品密度, 增强了产品拉伸强度和延伸率。赵鹏铎等^[4]、徐松林等^[5] 对该材料在高应变率下的力学压缩性能与加载反应性能进行了研究, 发现其存在应变硬化效应和应变率效应, 并基于 Johnson-Cook 塑性模型建立了该材料的压缩本构方程。Ames^[6-7] 从能量释放的角度, 利用喷射容器装置进行二次撞击实验, 结合理论分析建立了准密闭容器内压差、撞击速度和释能效率三者之间的关系, 并研究了黏结强度、密度以及试样质量对材料能量释放率的影响。应用方面, 刘艳君等^[8]、肖艳文等^[9] 对 Al-*teflon* 含能药形罩及含能破片对靶板的侵彻和引燃油箱的能力进行了数值模拟和实验研究, 证明了该材料优于惰性材料的高效毁伤能力。

目前对该材料的研究已有长足进展, 但在其反应机理和反应行为方面的研究仍显不足。Zheng 等^[10] 等利用激光冲击系统研究了 *Teflon* 薄膜、*Teflon* 粉末以及 Al-*teflon* 混合粉末在冲击作用下的反应行为, 并对反应过程中辐射的光谱进行了采集。李金河等^[11] 采用组合式电磁粒子速度计测量了平面冲击波加载下 Al-*teflon* 反应材料的粒子速度历程和内部冲击波的传播轨迹, 发现其反应过程介于炸药与惰性材料之间。本文中采用脉冲激光系统, 对 3 种不同颗粒度复合的 Al-*teflon* 粉末进行聚焦烧蚀实验, 通过 ICCD 相机记录样品反应过程中的瞬态自发光图像, 并利用光谱仪对反应过程中发射的光谱进行采集, 以期更好地认识反应材料的瞬态反应行为, 并为优化反应材料的配方设计和工程应用提供参考。

* 收稿日期: 2019-01-21; 修回日期: 2019-03-18

基金项目: 科学挑战专题(TZ2018001); 国家自然科学基金(11802284); 国防基础科学研究计划(JSZL2016212C001); 冲击波物理与爆轰物理重点实验室稳定支持项目(LSD-KB1806)

第一作者: 丁 彤(1994—), 男, 博士研究生, dt1209@mail.ustc.edu.cn;

通信作者: 郭文灿(1984—), 男, 博士, 助理研究员, guowencan1984@163.com。

1 激光烧蚀实验

1.1 样品靶板的制备

靶板的结构如图 1 所示,材料为不锈钢,靶板上加工有 121 个用于样品装填和测试的圆柱形孔洞。样品为微米级 Teflon 粉末与三种不同颗粒度 (25 μm 、1 μm 和 20~200 nm) Al 粉的混合物。填装样品前,需要先将 Teflon 粉末和 Al 粉末按质量比 73.5 : 26.5 进行混合,再使用专用工具将样品逐一填充到各个孔洞中并压实。样品靶板将通过四周的通孔及螺纹孔固定在电动位移平台上。

1.2 实验光路布局

实验系统的基本光路布局如图 2 所示,该系统可以实现纳秒级脉冲激光烧蚀的产生及后续过程的瞬态自发光成像和发射光谱的采集等。烧蚀作用到样品上的激光能量为 (30 \pm 0.5) mJ,用于产生烧蚀的激光来自 Nd-Yag 脉冲激光器。为了获得最佳的能量输出稳定性,激光器在实验中将保持最大能量输出状态,激光能量将通过外部光路衰减至目标能量 30 mJ。衰减光路如图 2 中所示,使用偏振分光片得到线偏振光,然后再经过 1/2 波片结合偏振分光片进行进一步的能量衰减。

1.3 测量方法

1.3.1 瞬态自发光成像

利用 ICCD 相机 (intensify charge coupled device) 与成像镜头适配搭建具有时间分辨测量能力的成像设备,成像镜头离目标约 11 cm。ICCD 相机在单次实验中记录一幅图像,通过连续调整激光开始烧蚀样品到 ICCD 相机开始记录之间的延迟时间,并控制二维电动位移平台移动到新的样品孔洞位置,采集一系列激光烧蚀下随时间演化的自发光图像。实验选取激光器 Q 开关通道作为成像实验的外触发通道,并同步触发 DG645 数字延时发生器工作,数字延时发生器再输出一个延时后的 TTL 信号触发 ICCD 相机工作,整个延时系统的时间抖动小于 2 ns。

1.3.2 时间分辨发射光谱

如图 2 所示,发射光谱信号在样品侧方向进行采集,并经透镜耦合到光纤,光纤出口连接至光谱仪入口,经光栅色散为谱线分布并通过 ICCD 进行记录。收集发射光谱的透镜焦点在样品表面,与聚焦烧蚀用的物镜在样品表面上的聚焦点基本重合。为实现时间分辨测量,发射光谱采集时间同样需要与激光烧蚀时刻进行时间同步,同步方法与瞬态自发光成像采集时一样。

2 结果与讨论

2.1 瞬态自发光成像

在 (30 \pm 0.5) mJ 激光能量烧蚀作用下,观测了 3 种不同颗粒度 Al-teflon 反应材料粉末在 0~170 μs 时间范围的发光情况和部分发射光谱分布,聚焦点位置在样品表面附近。

图 3(a)、(b)、(c) 所示分别为 ICCD 相机记录的颗粒度为 25 μm 、1 μm 和 20~200 nm 的 Al 粉复合的反应材料在激光烧蚀后的发光情况,单次实验曝光时间为 1 μs ,为了突出燃烧和反应时的强度分布情况,

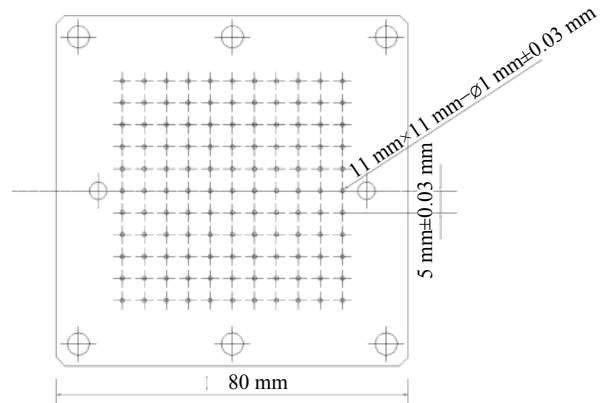


图 1 装载样品的靶板

Fig. 1 Geometric structure of the sample plate

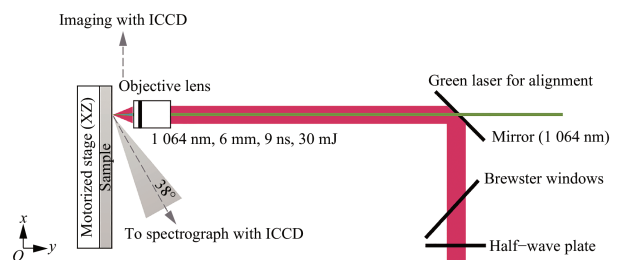


图 2 激光烧蚀实验系统的光路布局

Fig. 2 Optical arrangement of laser ablation experimental

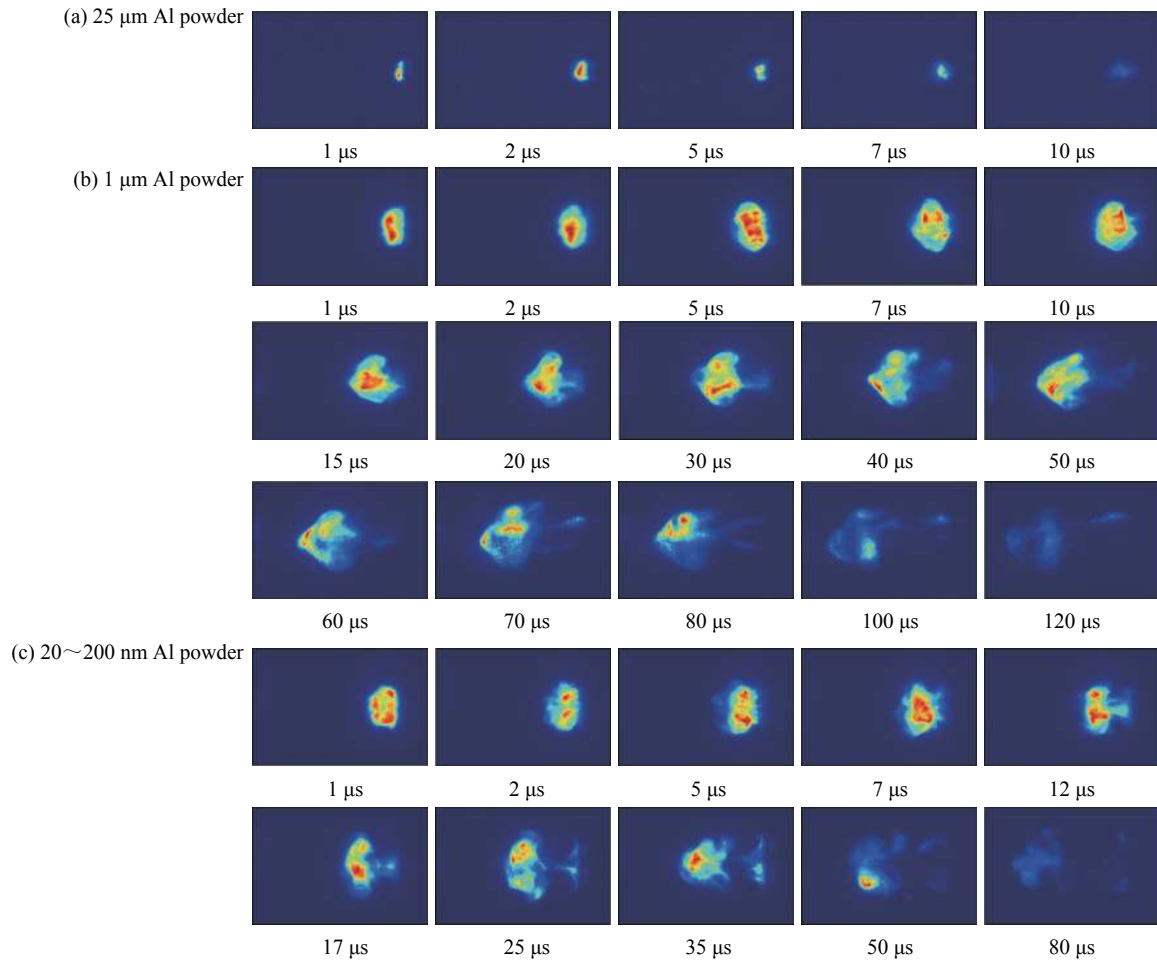


图 3 不同颗粒度 Al-TEFLON 反应材料的发光图像系列(激光从左侧入射)

Fig. 3 Illuminating images of Al-TEFLON reactive materials with different particle size (laser incident from the left)

本文中选取 jet 模式来进行图像显示。

从图 3(a) 可知, Al 粉颗粒度为 25 μm 时, 发光区域始终集中在激光聚焦击穿的区域, 无明显的向外膨胀扩张, 其发光亮度随时间发展迅速减弱, 在 7 μs 时发光体边缘已经开始趋于模糊, 呈现为独立的斑点, 组成发光体的光点逐渐离散化, 在 10 μs 后就很难获得边界清晰可辨的发光图像, 发光体整体斑点化, 发光强度相对于背底噪声的变化已经不明显。相比之下, Al 粉颗粒度为 1 μm 时, 发光可以持续到 120 μs 甚至更宽的时间范围, 并具有清晰的边界和连续的结构特征, 如图 3(b) 所示。其发光区域随时间发展向外膨胀, 并出现类似蘑菇状的结构, 发光区域集中于蘑菇状的头部, 尾部逐渐斑点化, 随着时间进一步发展, 发光区域整体趋于模糊, 并最终消失。Al 粉颗粒度为 20~200 nm 时的发光图像具有同样的发展趋势, 也有蘑菇状结构的出现(见图 3(c))。与 Al 粉颗粒度为 1 μm 时不一样的是, Al 粉颗粒度为 20~200 nm 时的发光图像初始强度高, 发光区域向外膨胀速度快, 蘑菇状结构出现得早, 但膨胀区域较小, 反应时长 80 μs , 也比前者要短。

实验中, 由于每次独立采集对应的收集角和收集范围一致, 所以可以通过对发光图像数据的处理得到实测自发光光强的统计累加值随时间的变化规律。ICCD 相机记录的原始图像数据本质上是一个 512×2 048 的二维数组, 数组中的数值代表实际测量得到的光强值。由于 ICCD 相机在没有光入射的情况下, 也会存在一定的背底噪声, 在实验条件下, 这个值在 520~540 之间, 统计平均值接近 530。因此, 在进行累加前, 需要对二维数组进行逐一减去背底噪声值的操作, 并进行数组的重赋值:

$$I_{ij}^1 = \begin{cases} 0 & I_{ij}^0 - 530 < 0 \\ I_{ij}^0 - 530 & I_{ij}^0 - 530 \geq 0 \end{cases} \quad (1)$$

总的光强值通过对同一时刻下数组值的逐一累加来得到, 图 4 给出了 3 种不同颗粒度的 Al-teflon 反应材料中总的自发光光强随时间变化的基本关系。

从图 4 中光强分布来看, 3 种不同颗粒度的 Al-teflon 反应材料的光强值均在 1 μs 位置附近达到最大。之后 Al 粉颗粒度为 25 μm 的反应材料的光强值持续下降, 并在 10 μs 附近趋于 0 点位置。Al 粉颗粒度为 1 μm 的反应材料自 1 μs 之后光强开始下降, 下降趋势持续到 12 μs 附近, 之后光强随时间变化出现上升的趋势, 在 25 μs 附近达到极值, 此后光强开始缓慢下降, 直到 120 μs 附近仍有一定的光强分布。Al 粉颗粒度为 20~200 nm 的反应材料光强的变化趋势与 Al 粉颗粒度为 1 μm 的反应材料光强的变化趋势大致相同, 区别在于 Al 粉颗粒度为 20~200 nm 的反应材料在 1 μs 时的光强较高, 约为 Al 粉颗粒度为 1 μm 的反应材料的 2 倍, 而后迅速下降, 到 5 μs 附近光强开始上升, 在 7 μs 附近达到极值, 此后又开始迅速下降, 在约 80 μs 附近光强趋近与 0。与 Al 粉颗粒度为 1 μm 的反应材料相比, Al 粉颗粒度为 20~200 nm 的反应材料光强开始上升的点出现得更早, 而上升时间要短得多, 达到极值后衰减速度更快, 总体发光时间较短。

2.2 发射光谱

实验对波长范围为 400~800 nm 的 3 种不同颗粒度的 Al-teflon 反应材料的发射光谱进行了观测。图 5 为典型的发射光谱对比信息, 其中 Al、AlO 和 C₂ 的发射光谱信息最为丰富, C₂ 来源于 Teflon 的受热分解, 这是 Al-teflon 反应材料发生反应的第一步, 而 AlO 则是 Al 粉参与反应的中间产物, 它们在 3 种不同颗粒度的 Al-teflon 反应材料中都有存在, 三者间的差别主要体现在强度方面: 在 2 μs 处, 发射光谱强度表现为 Al 粉颗粒度为 20~200 nm 的 Al-teflon 反应材料最强, 1 μm 的次之, 25 μm 的最弱; 而到 10 μs

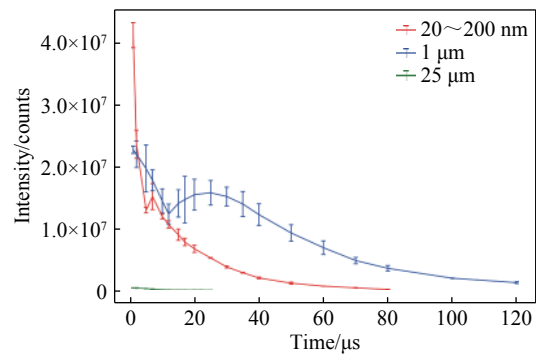


图 4 自发光光强随时间的变化趋势

Fig. 4 Trends of self-luminescence intensity with time

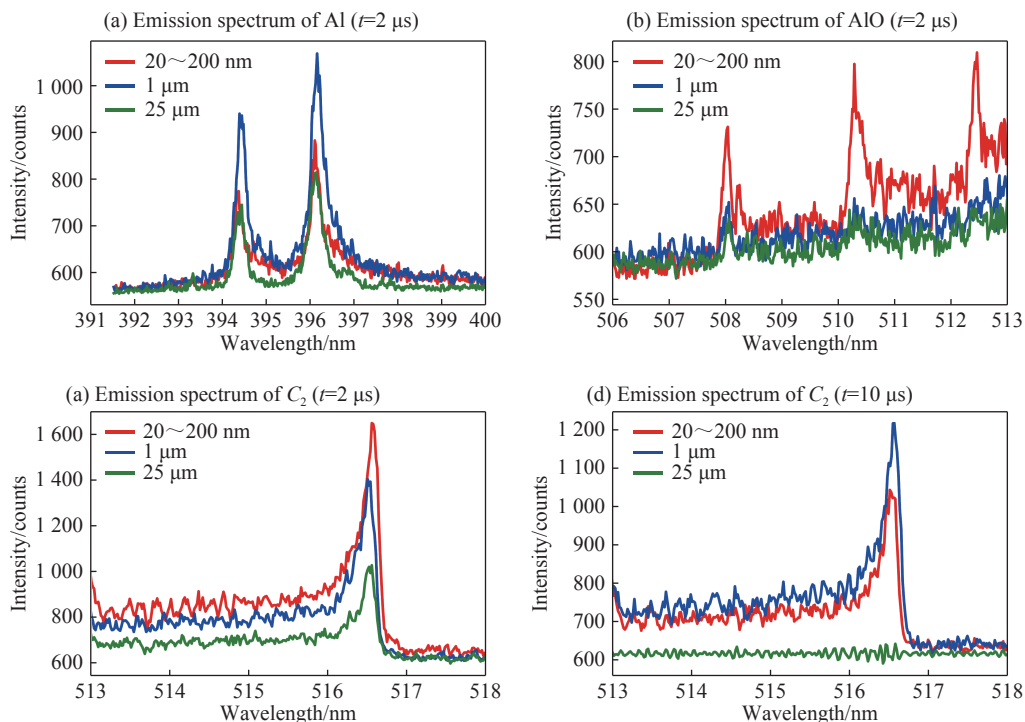


图 5 不同颗粒度的 Al-teflon 反应材料的发射光谱

Fig. 5 Emission spectra of Al-teflon reactive materials with different particle sizes

时, Al 粉颗粒度为 $1\ \mu\text{m}$ 的 Al-teflon 反应材料的发射光谱强度则高于 Al 粉颗粒度为 $20\sim 200\ \text{nm}$ 的 Al-teflon 反应材料, 这与上面得到的光强分布差异上的基本趋势是一致的。

2.3 反应行为机理

综合自发光光强和发射光谱的特征来看, Al-teflon 反应材料的反应行为与 Al 粉颗粒度的大小有密切的关系。在反应刚开始的阶段($2\ \mu\text{s}$ 以内), 光强和光谱强度都呈现出随 Al 粉颗粒度降低而增强的趋势, 主要原因在于 Al 粉颗粒度的降低, 使得 Al 粉和 Teflon 粉末混合得更为均匀, 彼此间接触的比表面积更大, 更有利于反应的发生和自持, 这也导致了 Al 粉颗粒度为 $1\ \mu\text{m}$ 和 $20\sim 200\ \text{nm}$ 的反应材料反应时长要远远高于 Al 粉颗粒度为 $25\ \mu\text{m}$ 的反应材料。

随着反应的进行($2\ \mu\text{s}$ 之后), Al 粉颗粒度为 $1\ \mu\text{m}$ 的反应材料在光强强度、光谱强度以及总的反应时长上都要优于 Al 粉颗粒度为 $20\sim 200\ \text{nm}$ 的反应材料, 呈现出与初始反应阶段相反的特征。初步推测其原因可能在于 Al 粉的氧化。当 Al 粉暴露于空气中时, 其表面会迅速生成一层 Al_2O_3 的氧化膜, 而这层膜的厚度与 Al 粉颗粒度的大小无关, 不同尺寸的 Al 粉生成的 Al_2O_3 膜的厚度是一样的, 如图 6 所示。因此, Al 粉颗粒越细, 比表面积越大, 相同质量

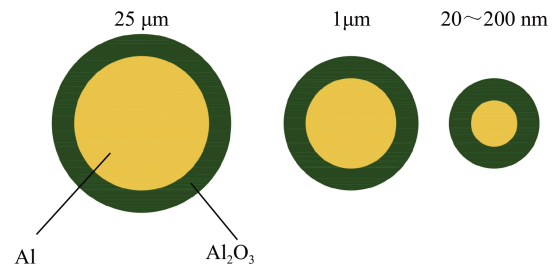


图 6 不同颗粒度的 Al 氧化模型

Fig. 6 Oxidation model of Al with different particle sizes

的 Al 粉中 Al_2O_3 膜的质量分数增加, 即 Al 粉的活度降低。由于 Al_2O_3 膜并不参与 Al-teflon 的反应, 导致颗粒度为 $20\sim 200\ \text{nm}$ 的 Al 粉实质上含有的能参与反应的 Al 比颗粒度为 $1\ \mu\text{m}$ 的 Al 粉要低很多, 宏观上表现为其对应的反应材料后续反应能力小于 Al 粉颗粒度为 $1\ \mu\text{m}$ 的反应材料。

3 结 论

(1) Al-teflon 反应材料的反应行为与 Al 粉颗粒度密切相关, 反应初期呈现出随 Al 粉颗粒度减少反应性能提高的趋势; 中后期在 Al 粉颗粒度为 $1\ \mu\text{m}$ 和 $20\sim 200\ \text{nm}$ 的反应材料中出现了相反的趋势, 这是因为 Al 粉颗粒越细, 比表面积越大, 相同质量的 Al 粉中 Al_2O_3 膜的质量分数增加, Al 粉活度降低。

(2) Al 粉颗粒度为 $1\ \mu\text{m}$ 和 $20\sim 200\ \text{nm}$ 的 Al-teflon 反应材料, 在激光烧蚀下的反应行为表现出典型的二次反应特征, 具有持续燃烧特征和明显的后燃效应, 也具有较长的能量释放时间, 充分说明 Al-teflon 反应材料作为新型含能材料, 具有较好的后效毁伤能力。

(3) 从实验方法角度看, 通过时间分辨发光成像和发射光谱技术实现了对整个反应过程的连续探测, 表明激光烧蚀的实验方法对于研究不同颗粒度 Al-teflon 的反应行为十分有用且高效, 可推广应用于其他反应材料。

参考文献:

- [1] 石永相, 李文钊. 活性材料的发展与应用 [J]. 飞航导弹, 2017(2): 93-96. DOI: 10.16338/j.issn.1009-1319.2017.02.18. SHI Yongxiang, LI Wenzhao. Development and application of reactive materials [J]. Aerodynamic Missile Journal, 2017(2): 93-96. DOI: 10.16338/j.issn.1009-1319.2017.02.18.
- [2] VASANT J S. Process for making polytetrafluoroethylene-aluminum composite and product made: 6547993[P]. US, 2003-4-15.
- [3] DANIEL N B, ASHCROFT B N, DOLL D W. Reactive material enhanced munition compositions and projectiles containing same: 12/127627 [P]. US, 2008-5-27.
- [4] 赵鹏铎, 卢芳云, 李俊玲, 等. 活性材料 PTFE/Al 动态压缩性能 [J]. 含能材料, 2009, 17(4): 459-462. DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2009.04.020. ZHAO Pengduo, LU Fangyun, LI Junling, et al. The dynamic compressive properties of PTFE/Al reactive materials [J].

- Chinese Journal of Energetic Materials*, 2009, 17(4): 459–462. DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2009.04.020.
- [5] 徐松林, 阳世清, 张玮, 等. PTFE/Al 含能复合物的本构关系 [J]. *爆炸与冲击*, 2010, 30(4): 439–444. DOI: 10.11883/1001-1455(2010)04-0439-06.
XU Songlin, YANG Shiqing, ZHANG Wei, et al. A constitutive relation for a pressed PTFE/Al energetic composite material [J]. *Explosion and Shock Waves*, 2010, 30(4): 439–444. DOI: 10.11883/1001-1455(2010)04-0439-06.
- [6] AMES R G. Vented chamber calorimetry for impact-initiated energetic materials [C] // The 43rd AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit. Reno, Nevada, United States, 2005: 275–279. DOI: 10.2514/6.2005-279.
- [7] AMES R G. Energy release characteristics of impact-initiated energetic materials [C] // Proceedings of Materials Research Society Symposium. Boston, Massachusetts, United States, 2005: 0896-H03-08.1-10. DOI: 10.1557/PROC-0896-H03-08
- [8] 刘艳君, 肖贵林, 陈军, 等. 活性药形罩毁伤性能仿真及实验研究 [J]. *火工品*, 2017(3): 18–21. DOI: 10.3969/j.issn.1003-1480.2017.03.005.
LIU Yanjun, XIAO Guilin, CHEN Jun, et al. Simulation and experimental study on the damage performance of reactive liner [J]. *Initiation & Pyrotechnics*, 2017(3): 18–21. DOI: 10.3969/j.issn.1003-1480.2017.03.005.
- [9] 肖艳文, 徐峰悦, 郑元枫, 等. 活性材料弹丸碰撞油箱引燃效应实验研究 [J]. *北京理工大学学报*, 2017, 37(6): 557–561. DOI: 10.15918/j.tbit1001-0645.2017.06.002.
XIAO Yanwen, XU Fengyue, ZHENG Yuanfeng, et al. Experimental study on ignition effects of fuel-filled tank impacted by reactive material projectile [J]. *Transactions of Beijing Institute of Technology*, 2017, 37(6): 557–561. DOI: 10.15918/j.tbit1001-0645.2017.06.002.
- [10] ZHENG X X, ALEXANDER D C, WILLIAM L S, et al. Shock initiation of nano-al+teflon: time-resolved emission studies [J]. *Journal of Physical Chemistry: C*, 2013, 117: 4866–4875. DOI: 10.1021/jp312637g.
- [11] 李星河, 瞿攀登, 张旭, 等. 用组合式电磁粒子速度计研究一种活性材料的反应特性 [J]. *高压物理学报*, 2017, 31(3): 309–314. DOI: 10.11858/gywlyxb.2017.03.013.
LI Jinhe, ZI Pandeng, ZHANG Xu, et al. Reaction characteristics of reactive material investigated by embedded electromagnetic velocity gauges [J]. *Chinese Journal of High Pressure Physics*, 2017, 31(3): 309–314. DOI: 10.11858/gywlyxb.2017.03.013.

Reaction properties of Al-teflon with different particle sizes under laser ablation

DING Tong¹, GUO Wencan¹, ZHANG Xu¹, WANG Zhongmiao¹, ZHENG Xianxu¹, LIU Cangli²

(1. Institute of Fluid Physics, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621999, Sichuan, China;

2. China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621999, Sichuan, China)

Abstract: In order to study reaction properties of Al-teflon with different particle sizes, we prepared Al-teflon reactive material powders by mixing Al powder with particle sizes of 25 μm , 1 μm , and 20–200 nm, where micron-sized teflon powder as raw materials. The laser ablation experiments of Al-teflon reactive material were performed by a pulsed laser system. The self-luminescence imaging and emission spectra in the reaction process were collected and analyzed by ICCD camera and spectrometer. The results show that the reaction properties of Al-teflon reactive material under laser ablation reflect the characteristics of typical secondary reactions, together with continuous combustion characteristics and obvious afterburning effects, and the total energy release time is long. At the same time, the reaction properties is closely related to the particle size of Al powder. As the particle size of Al powder decreases, the reaction becomes more violently in the initial reaction stage. As the reaction progresses, the subsequent reaction capability of the corresponding reactive material with nano-Al size powder gradually decreases, the reaction intensity and reaction time are not as good as the corresponding reaction materials of 1 μm size aluminum powder.

Keywords: laser ablation; Al-teflon; particle size; reaction properties

(责任编辑 曾月蓉)