

文章编号: 1006-9941(2009)06-0731-09

多功能含能结构材料研究进展

张先锋, 赵晓宁

(南京理工大学 智能弹药技术国防重点学科实验室, 江苏 南京 210094)

摘要:多功能含能结构材料是化学能和动能综合利用的用于提高战斗部毁伤效能的新型功能材料。本研究着重介绍了多功能含能结构材料及其应用的国内外研究现状。对多功能含能结构材料作用特性的实验测试方法、作用机理和理论模型进行了简要的评述; 阐述了冲击诱发化学反应(shock induced chemical reactions, SICR)方法理论基础和数值仿真方法, 并对多功能含能材料的应用现状和前景进行了展望, 并给出了近期开展工作的建议。

关键词:爆炸力学; 多功能含能结构材料; 含能金属; 反应金属; 撞击释能; 分子动力学; 冲击化学

中图分类号: TJ55; O389

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2009.06.021

1 引 言

多功能含能结构材料(multifunctional energetic structural materials, MESM)又称含能金属材料(energetic metal materials)或反应金属材料(reactive metal materials)最早由 Hugh E.^[1]在其专利中以反应破片(reactive fragment)的形式提出,是指将一种金属或多种金属以一定的工艺方法组合,在一定条件下可产生放热化学反应的金属聚合物,这种金属聚合物可以是铝热剂(thermites)、金属间化合物(intermetallics)、金属聚合物(metal-polymer mixtures)、亚稳态分子化合物(metastable intermolecular composites, MICs)、矩阵材料(matrix materials)及氢化物(hydrides)等材料。MESM 以其在军事上的巨大应用前景而得到了广泛关注,利用 MESM 制备的新概念高效毁伤战斗部,在对目标毁伤过程中,不仅能有足够的动能击穿目标而且能产生附加的化学反应释放能量对目标产生更大的毁伤效果。要实现 MESM 在应用技术上的突破,必须解决其反应释能、惰性和密度等关键问题,即 MESM 在爆炸加速过程中足够钝感不发生反应、在撞击侵彻目标过程中具有较高的密度以保证其具有一定侵彻威力,并能发生化学反应释放能量增加毁伤目标能力。

国外学者在 MESM 材料的释能机理及控制方法上进行了较为深入的研究^[2-5]。其研究工作主要分为四类,第一类是 MESM 的材料制备、力学性能及撞击

释能过程的宏观实验观测。第二类是 MESM 在不同加载条件下的释能特性(撞击释能阈值条件、效率、剧烈程度等)研究。第三类是 MESM 的冲击反应释能过程的仿真方法研究。其中主要以冲击诱发化学反应方法及势函数经验分子动力学方法模拟 MESM 反应释能过程为典型代表。第四类为 MESM 在典型高效毁伤战斗部上的应用研究,主要是在含能破片与含能金属药形罩上的应用。在 MESM 冲击释能机理方面已达到的水平是:对其在撞击侵彻下的释放能量过程和起爆阈值取得了较大的进展,基本实现了 MESM 撞击释放能量,提高了毁伤威力。在利用分子动力学等先进方法描述了 MESM(典型材料为 Al + Fe₂O₃、Ni + Al)的细观反应行为方面取得了一定进展。在学术发展和国防应用的推动下,近几年来国内对 MESM 的撞击释能机理研究工作也已渐趋活跃。所开展的工作主要以跟踪国外研究为主^[6-11],主要集中于 MESM 应用于典型战斗部验证试验研究上。有关爆炸冲击下 MESM 作用性能的研究在学术界的交流几乎为空白。本文对 MESM 种类、配方、释放能量过程的国内外研究状况及 MESM 作用特性的相关实验测试方法、释放能量机理和理论模型进行了综述,并对 MESM 反应的冲击诱发化学反应(shock-induced chemical reactions, SICR)方法及 MESM 作用过程的数值模拟方法进行了介绍。

2 多功能含能结构材料种类及制备技术

2.1 多功能含能结构材料种类

目前常见的 MESM 材料主要有单质金属(铝热剂)、金属间化合物、金属高分子化合物、以及一些亚稳态的金属化合物^[12]。以反应过程是否需氧来分主要有厌氧反应类型(oxygen deficient energetic metal)、

收稿日期:2009-02-06; 修回日期:2009-05-31

基金项目:国家自然科学基金项目(10902053); 南京理工大学青年学者基金项目

作者简介:张先锋(1978-),男,博士,副教授,主要从事毁伤与防护技术、材料冲击损伤与破坏的研究工作。e-mail: lynx@mail.njust.edu.cn

氧平衡反应类型(oxygen balanced energetic metal)及富氧反应类型(oxygen rich energetic metal)^[13]。以反应过程类型来分 MESM 的反应主要可以分为金属氧化反应、铝热反应、金属合金化反应三种类型。

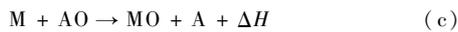
2.1.1 金属氧化反应类型

以活性金属为典型代表的可燃剂主要有: Al, Cr, Mg, Mn, Ti, W, Zr, Fe, Hf, Ta 等。常用氧化剂主要有含氧酸盐(如氯酸盐、高铝酸盐、硝酸盐、硫酸盐和铬酸盐),过氧化物和氧化物,如: KClO_3 , KClO_4 , BaCrO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, C_2Cl_6 , KNO_3 , Fe_2O_3 等。一般 MESM 中还有起黏结作用的黏结剂,如酚醛树脂、氯橡胶、聚氯乙烯、聚四氟乙烯等。如:



2.1.2 铝热反应类型

广义上的铝热反应是指由金属粉和金属氧化物组成的混合物相互反应的一类反应,狭义的主要指铝粉和氧化剂的反应。如铝粉和氧化铁的反应。反应类型为:



铝热反应的特点是燃烧温度很高,可以高达上千度,能释放出大量的热,而且没有气体反应生成物和火焰,燃烧能形成易流动的熔渣,且持续时间长。在弹药销毁及高热度燃烧弹等领域取得了较为广泛的应用^[14]。根据对反应热力学参数计算,单位质量的铝热反应释放总能量与 TNT 相当,但由于铝粉在反应过程中不彻底,导致其热量有限。可通过对铝等材料的改性处理达到提高能量释放效率的目的^[15-21]。

2.1.3 金属合金化反应类型

金属合金化反应主要是用氧化物和金属的混合物进行反应,这种反应可以通过燃烧的高温过程将混合物中的金属合金化,产生新的合金。这类反应以 Al、Ni 间的合金化反应最具代表性。



2.2 多功能含能结构材料制备技术

实现 MESM 工程应用的关键技术之一是必须形成具有一定强度的 MESM 试件,使其既具有一定的强度完成侵彻目标的功能,又具有一定的反应释放能量的能力,达到对目标的毁伤的目的。

根据 MESM 种类及反应类型,并结合传统粉末冶金方法, MESM 材料的制备方法主要有如下几种:

2.2.1 模压成型方法

和传统的粉末冶金方法一样, MESM 成型的最常用方法是模压成型的方法。这种方法适用于各种反应

类型的 MESM。为了尽可能提高其强度并获取尽可能大的金属致密度,一般在 MESM 粉末混炼时采用粘接剂及使用高强度模具。

压制压力与密度的关系由黄培云对数方程^[22]表示

$$m \lg \ln \frac{(\rho_m - \rho_0)\rho}{(\rho_m - \rho)\rho_0} = \lg p - \lg M \quad (1)$$

式中, p 为压制压强, ρ_m 为致密金属密度, ρ_0 为压坯的原始密度, ρ 为压坯密度, M 为压制模数, m 相当于硬化指数。

2.2.2 注射成型方法

粉末注射成形(powder injection molding, PIM)。与传统的金属精密铸造相比,不仅精度高、组织均匀、性能优异,而且其生产成本只有传统工艺的 20% ~ 60%。因此,被誉为“当今最热门的零部件成型技术”。结合 MESM 的可反应性特点,对氧平衡及富氧反应类型 MESM 不能进行烧结处理。对于厌氧类型的 MESM 可采用真空烧结方法,提高 MESM 的强度。

2.2.3 爆炸粉末烧结

爆炸粉末烧结是利用炸药爆轰产生的能量,以激波的形式作用于金属或非金属粉末,在瞬态、高温、高压下发生烧结的一种材料加工或合成的新技术,是爆炸加工领域的第三代研究对象。作为一种高能率加工的新技术,爆炸粉末烧结具有烧结时间短(一般为几十微秒左右)、作用压力大(可达 0.1 ~ 100 GPa)等特征^[23-26]。可利用该方法来进行金属氧化反应类型的 MESM 的烧结,可获取高强度、高致密性 MESM 试件。但这种爆炸烧结方法不适用于氧平衡及富氧反应类型,且爆炸烧结后,应进行相应热处理以提高 MESM 的韧性。

爆炸烧结过程 MESM 致密度与爆炸压力见式(2)^[27]:

$$p_D = \frac{12.5\sigma_s(1-\rho)[e^{-12.5(1-\rho)^2} + 2e^{-25(1-\rho)^2}]}{\sqrt{(1 - e^{-12.5(1-\rho)^2} - e^{-25(1-\rho)^2})^3}} \quad (2)$$

式中, p_D 为爆炸烧结所需的压力, σ_s 为材料的屈服强度, ρ 为烧结后材料的密度。

从式(2)可以看出,烧结后材料的致密度与爆炸烧结的压力紧密相关,为了尽可能提高爆炸烧结压力,可采用夹层装药(double charge)方式获取超压爆轰(overdriven detonation, ODD)来提高爆炸烧结压力^[28-29]。

3 多功能含能结构材料作用过程特性

MESM 具有独特的多功能复合特性,包括:

(1) 高强度、高密度特性。决定侵彻威力的主要因素除速度外,侵彻体还必须具备高强度、高密度特性,如常用的钨合金破片材料,其密度通常在 $18 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以

上、屈服限超过 1200 MPa。与传统的含能材料(炸药、发射药等)不同, MESM 的高强度与高密度特性是实现其工程应用的关键技术之一。主要通过调整组分配方与制备方法来保证上述特性。

(2) 反应释能特性。MESM 的最主要特色是其在撞击侵彻过程中能适时反应释放能量, 达到提高对目标毁伤的目的。MESM 反应释能特性主要包括释能效率、剧烈程度、反应释能阈值条件等, 这些反应特性是 MESM 作用性能的主要影响因素。对 MESM 的反应释能特性可通过对金属(如 Al、Cu、Ni、Ti 等)改性、包覆来达到改善 MESM 反应特性的目的。

(3) 钝感特性。MESM 通常是在高过载加速条件下使其达到较高的速度(破片速度一般在 $1500 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 、射流速度达到 $9000 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$), 如何保证 MESM 在爆炸加速条件下不反应或缓慢反应是实现其预期功能关键技术之一。通过添加高密度惰性金属粉末以及采用特殊工艺措施可有效地改善 MESM 的钝感特性。

3.1 多功能含能结构材料常规反应特性

MESM 常规反应特性是表征高速撞击下其反应释能过程的最直接方式。一般采用差示扫描量热法(differential scanning calorimeter, DSC)、X 射线衍射光谱法(X-ray diffraction, XRD)、扫描电子显微镜等分析方法, 研究不同反应类型 MESM(金属合金化类、单质金属氧化反应类、铝热反应类)在常规条件下的反应机制和能量释放特性。重点研究高密度 MESM 的能量释放域值条件、剧烈程度和放热量。为改善 MESM 反应特性提供参考依据。影响 MESM 反应释能特性因素主要有配方、材料粒度及工艺等, 其中以材料粒度影响最大。

近年来, 纳米复合材料特别是亚稳态铝热剂逐渐成为国内外材料界研究的重点^[30]。由于其具有很高的热效应、灵活的成分配比、较高的质量密度及其稳定性, 因此被广泛地应用于冶金、材料、焊接、烟火和军工等领域^[31]。这类亚稳态铝热剂中又以 Al-WO₃ 系列的反应速度较高, 达到了 $412 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 而 Al-Fe₂O₃ 的 v_{CFV} 仅为 $30 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 。



$$\Delta H = -851.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, T_{\text{ad}} = 3476 \text{ K}, v_{\text{CFV}} = 412 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

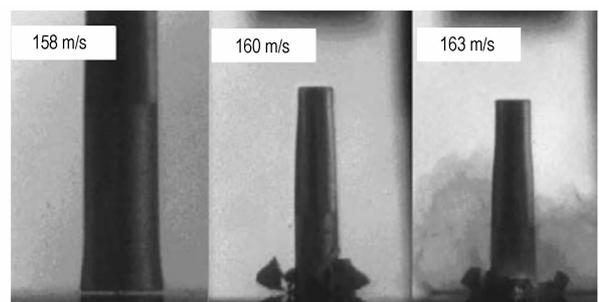
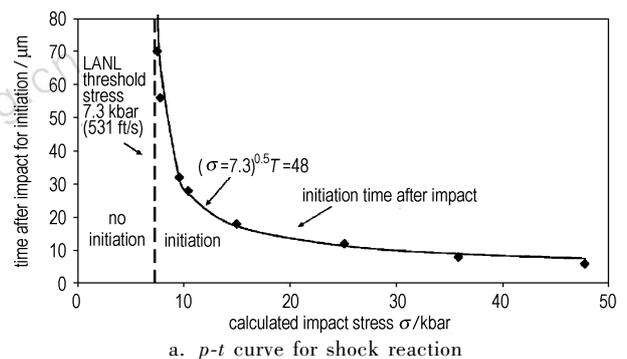
然而, 由于粒度大、易氧化、混合不均匀以及燃烧过程中氧化层积累等因素的影响, 传统微米级铝热剂的热反应性能受到很大程度的限制。与单分子含能材料不同, 铝热剂中燃料与氧化剂之间发生的是固-固相、固-液相或固-气相反应, 氧向燃料中的扩散是整个燃烧反应的控制步骤。因此, 减小反应物的粒径、增加比表面积、

增加氧化剂与还原剂之间的接触面积、提高分散性是改善燃烧反应性能的关键。国内外对该方面也做了较为系统的研究^[32]: (1) 使用或者级配纳米级 Al 粉; (2) 对传统微米级铝热剂进行高能球磨混粉, 使其粉碎至纳米级并达到临界反应的亚稳态状态; (3) 溶胶-凝胶法将纳米级氧化剂沉积在微米级铝粉表面, 从而达到增加接触面积以及提高分散性的目的。这些方法在一定程度上能明显提高反应性能, 但在大规模制造时受到价格、安全性、杂质过多等因素的制约。

3.2 多功能含能结构材料撞击变形行为

MESM 撞击过程中的变形行为主要基于 Taylor 实验原理^[33]来进行。将 MESM 试件制成柱形结构, 设计出特殊的弹托加速装置, 利用高速发射系统使含能试件加速。通过高速激光摄影装置分析不同撞击速度下, MESM 试件的变形行为及反应释能阈值条件, 观测 MESM 的释能过程。

M. E. Grudza^[34-36]、R. J. Lee^[37-40]、R. G. Ames^[41]、L. Ferranti^[41]、Turgutlu^[42]等对 MESM 试件在不同撞击条件下的变形行为进行了研究, 获取了撞击过程清晰实验照片和释能过程参数。R. G. Ames 基于 Taylor 实验原理对 Al + PTFE (26.5/73.5) 柱形 MESM 试件的撞击变形行为及反应过程进行了研究, 试件撞击应力及变形反应情况如图 1 所示。Al + PTFE (26.5/73.5) 在 $163 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 时开始反应。



b. photograph of Al + PTFE deformation

图 1 Al + PTFE 撞击变形及反应阈值条件^[40]

Fig. 1 Response of Al + PTFE under impact load and reaction threshold

Ferranti 等利用高速摄像机与 VISAR 测试系统研究了 Al + Fe₂O₃ + 30% 环氧树脂 MESM 试件的撞击变形行为。撞击速度为 80 ~ 200 m · s⁻¹, 主要观测 MESM 试件动态加载过程中的塑性变形过程及碎裂变化。从实验中观测到两个区别明显的变形过程 (two distinctive deformation behaviors)。孔隙度 (porosity levels) 大于 1% 的试件表现出双截面变形特点 (double-frustum deformation shape); 孔隙度小于大于 1% 的试件表现出明显较小的径向变形量 (less radial deformation), 并且产生了均匀增加的蘑菇头以吸收试件轴向的撞击能量。从试件的应力应变测试结果可以看出表面应变 (areal strain level) 超过 30%, 试件开始碎裂, 并产生反应。

3.3 多功能含能结构材料撞击反应释能特性研究

国外学者对 MESM 撞击释能特性的研究方法如图 2 所示。在密闭容器中一端设置较薄的金属钢板, 容器中央固定厚钢板, MESM 试件撞击薄金属板瞬间激发反应, 并进入密闭容器中撞击厚钢板继续反应释放能量。在密闭容器中利用瞬态压力测试系统和高速录像观测装置, 完成 MESM 材料释放能量特性的测试。

R. G. Ames^[44-51]、W. Mock^[52] 等对 Al-PTFE (Al-Polytetrafluoroethylene)、Zr-THV、Ta-THV、Hf-THV 等四种 MESM 材料的引爆、反应释能过程和反应效率进行了实验观测与测试。其中, THV 是由三种不同的含氟聚合物混合而成。三种聚合物分别为四氟乙烯 (TFE)、六氟丙烯 (HFP)、偏二氟乙烯 (VF)。THV 中三种氟化物以质量比 60/20/20 TFE/HFP/VF 混合。图 3 分别为密闭容器中传感器获取的压力曲线及不同撞击速度下四种 MESM 释能效率。MESM 的释能效率与撞击速度紧密相关, 诱发 MESM 试件反应的能量来源于试件的破碎过程, 随撞击速度的增加其释能效率提高。同时该研究结果还指出当撞击速度超过某一极限速度后, 随撞击速度增加其释能效率增加量较小。

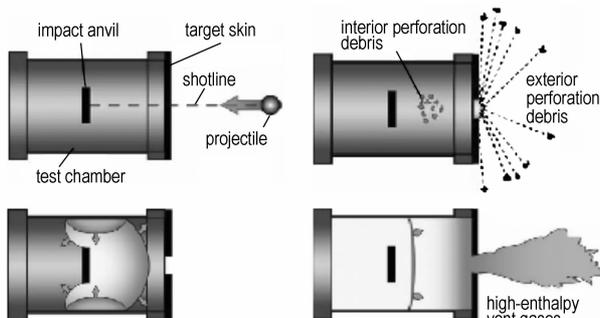
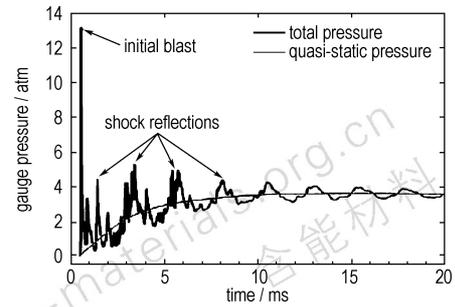
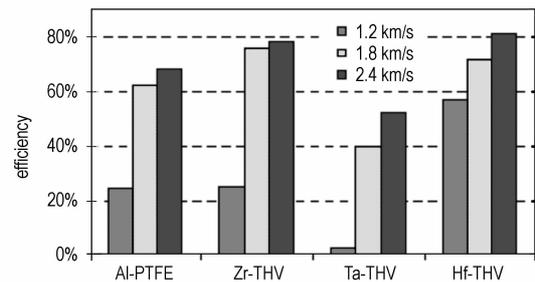


图 2 撞击释能特性测试装置示意图^[43]

Fig. 2 Set-up of impact reaction test chamber



a. pressure history of transducer



b. reaction efficiencies at different velocity

图 3 MESM 反应释放能量特性^[46]

Fig. 3 Reaction efficiencies of MESM

4 多功能含能结构材料反应过程数值仿真

4.1 冲击诱发化学反应方法

MESM 粉末在高强度、高应变率的冲击作用下将产生较大的塑性变形, 这种冲击作用除使 MESM 粉末进一步压实外, 还可能引起 MESM 粉产生如下变化: (1) 冲击引起化学反应, 并使金属结构发生改变形成非平衡化合物 (non-equilibrium compounds) 和亚稳相 (metastable phase); (2) 使粉末冲击压实活性增加 (shock-activated dense-packed state of power), 这将使冲击波后的动能增加, 并改变反应机制^[53]。上述变化使得金属粉末的冲击反应过程变得更为复杂。国内外学者建立了许多模型描述冲击作用下 MESM 反应过程, 如电子探针微量分析 (electron probe microanalysis, EPM)、X 射线衍射、微分热分析 (DTA) 等。

冲击诱发化学反应 (shock induced chemical reactions, SICR) 模型是一种金属粉末化学反应过程的唯象动能模型的数值模拟方法。在 SICR 方法中将强冲击作用下 MESM 粉末的反应过程描述为均相和非均相两个过程, 前者主要考虑冲击作用下粉末的混合形成亚稳态, 后者主要考虑 MESM 的反应过程。

国外学者开展了大量的 MESM 粉末的 SICR 方法研究, 其中 H. Yukie^[54]、J. B. David^[55-56]、Y. Yang^[57] 等

研究颇具代表性。David 等对中间尺度(meso-scale)惰性金属粉末和反应金属粉末的冲击压缩过程进行了有限元数值仿真研究,并在其计算中引入了 MESM 冲击引爆反应模型。图 4 为 J. B. David 开展非均质混合金属的 SICR 微观力学研究结果。

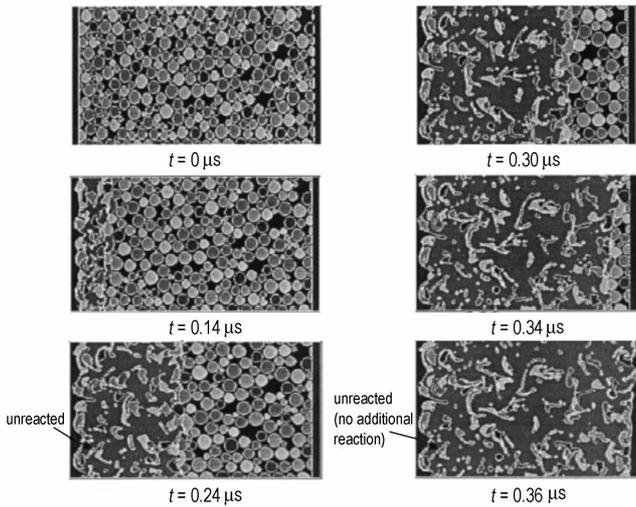


图 4 SICR 模拟 Al/Ni 反应过程^[54]

Fig. 4 Al/Ni reaction process simulated by SICR

4.2 分子动力学方法

传统模拟化学反应(如炸药的冲击起爆等)的数值仿真方法如有限元法、有限差分方法是以一系列的力学方程为基础。对相关模型进行简化,并采用一定算法对方程组进行求解。对传统含能材料的反应过程通常是基于已有的材料模型(如描述炸药冲击起爆过程的 JWL 方程、Lee-Tarver 模型及森林之火模型等等)进行的,但这些冲击反应模型不适用于描述 MESM 的反应释能过程及行为。

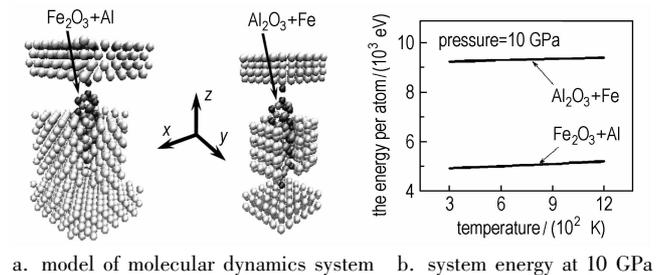
分子动力学模拟是利用计算机模拟原子核的运动过程,从而得到系统的结构和性质,然后通过经典统计物理的处理方法来联系微观与宏观,获得系统在任意时刻的温度、压强、能量、热容等信息。目前分子动力学已成功应用于研究晶格畸变、晶粒增长、孪变、应力应变关系等。对于利用分子动力学模拟 MESM 作用过程的文献,见于报道的主要是 George Institute of Technology 的 Min Zhou 所领导的研究小组所开展的研究工作。主要分为两类:一类为利用分子动力学研究以 Al + Fe₂O₃ 为代表的 MESM 的力学参数等;另一类为利用分子动力学方法模拟铝热剂的冲击诱发化学反应过程。分子动力学数学模型描述如下^[58],系统的总能量为:

$$E(r, q) = E_{\text{glue}}(q) + E_{\text{es}}(r, q) \quad (3)$$

式中, E_{es} 为静电势能 (electrostatic energy), E_{glue} 为群能 (cluster energy)。

$$\begin{cases} E_{\text{es}}(r, q) = \sum_i q_i \chi_i + \frac{1}{2} \sum_{i(i \neq j)} q_i q_j V_{ij} \\ E_{\text{glue}}(r) = \sum_i F_i(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum_{i(i \neq j)} \phi_{ij} \end{cases} \quad (4)$$

基于上述模型, Vikas Tomas 分别对两种压力 (10, 20 GPa) 下的不同温度 (300, 600, 900, 1200 K) 环境下 Al + Fe₂O₃ 铝热反应过程进行了分子动力学仿真^[59-63], 相类似的, 对 Fe + Al₂O₃ 在相同环境下的逆向反应过程进行了仿真。所建立的分子动力学模型及计算结果如图 5 所示, 计算结果显示在铝热剂发生反应之前, 能量随温度增加, 而且逆向反应过程能量增加幅度比正向反应过程的高。从中可以看出 Al + Fe₂O₃ 的正向反应过程较其逆向反应过程的高能特性更为明显。同时基于经典分子动力学分析其强度特性^[64-68], 图 6 为 Fe₂O₃、Al、Al/Fe₂O₃ (60/40) 及 Al/Fe₂O₃ (40/60) 在压缩与拉伸作用下的杨氏模量计算结果。



a. model of molecular dynamics system b. system energy at 10 GPa

图 5 分子动力学计算模型及系统能量计算结果对比^[58]

Fig. 5 Model of molecular dynamics system and calculated result of system energy

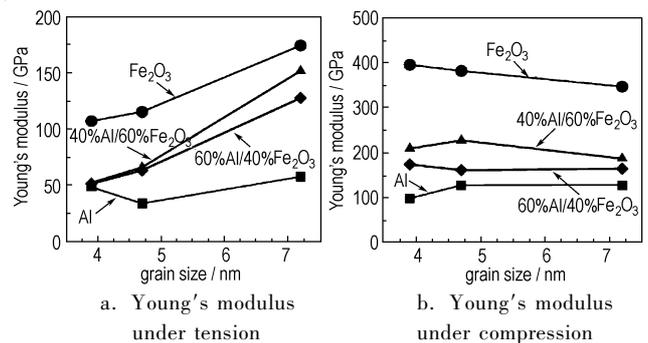


图 6 不同受力作用下的杨氏模量^[60]

Fig. 6 Young's modulus for the samples of SICR

5 多功能含能结构材料应用技术研究现状

由于 MESM 在提高对目标毁伤威力上有较大的优势, 其在军事上有较为广阔应用前景, 同时在民用技术(如石油射孔弹方面)也有较为广阔的应用前景。

E. Temal^[69]在其专利中提出一种复合结构的含能药型罩技术方案。该复合结构的含能药型罩聚能装药的作用原理是：在金属药型罩与装药间加入一层MESM药型罩。装药引爆后产生的冲击波经过含能药型罩传至药型罩，药型罩被压垮形成射流并穿透目标。爆炸产生的高压气体产物将MESM压入形成的“孔洞中”。射流侵彻的同时MESM材料不断地发生反应，起到对孔洞目标附加毁伤（如提高后效，进一步扩孔和消除药体残渣等）的目的。此处的MESM可以是聚合物、金属聚合物或金属/金属氧化物-聚合物混合物。

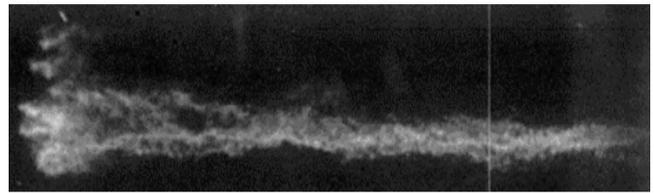
Laszlo J. Kecskes^[70]在其研究中对锆基组分为 $Zr_{57}Nb_5Cu_{15.4}Ni_{12.6}Al_{10}$ （下标为体积比）的含能药型罩（密度为 $6.7\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ）的聚能射流形态和破甲性能进行了实验研究。所获取的射流形态X光摄影照片及射流对多层钢板侵彻结果如图7所示。实验结果表明该含能药形罩形成射流为粒子流，与相同结构铜质药形罩侵彻结果相比，侵彻深度较浅，但从侵彻结果破孔界面可以看出含能药形罩具有较高的横向破坏特性。

E. L. Baker^[71-72]对含能金属药形罩聚能作用过程进行了研究，分别利用厌氧（oxygen deficient）、氧平衡（oxygen balanced energetic）及富氧（oxygen rich）MESM粉末制成金属药形罩对混凝土靶进行了静态破甲试验，并与相同结构的铝药型罩实验结果进行了对比，如图8所示。结果表明采用MESM材料的药型罩形成射流对混凝土目标的横向破坏较大，可用于对混凝土等硬目标形成大孔径穿深。

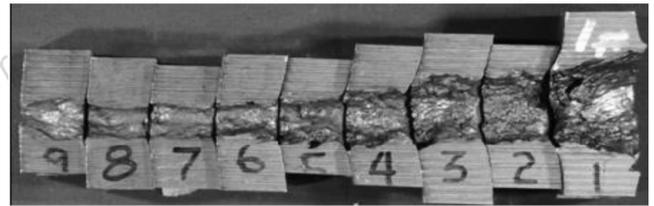
美国先进含能材料和加工技术委员会（CAEMMT）2004年的报告，在综合各个研究单位研究成果的基础上^[34-35]，对反应材料（reactive materials）的研究现状和应用前景进行了总结，特别对反应金属材料形成含能破片毁伤典型战斗部作用结果进行了介绍，如图9、图10所示。分析了以铝热剂（thermites）、金属间化合物（intermetallics）、金属聚合物（metal-polymer mixtures）、亚稳态金属分子化合物（metastable intermolecular composites, MICs）等为代表的MESM作用模式和应用前景，对MESM的研究方向、研究内容及研究中需要重点注意的问题提出了指导性建议。

(1) 开展MESM材料比较评定方法研究；(2) 进行MESM应用技术研究（如药型罩和装药壳体），并与其实际作用环境相结合；(3) 发展并完善评估MESM应用范围的分析工具；(4) 开展以热塑性材料作粘结剂的MESM成型工艺研究，以便可以在较低温度下使用的其它金属（如镁、锆等）；(5) 开展MESM材料设计方法研究，

发展对软硬目标均能有效毁伤的MESM类毁伤元。



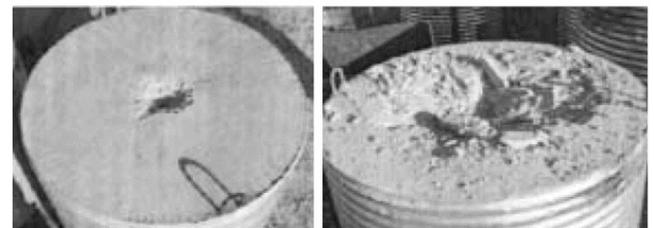
a. X-ray photograph of MESM jet



b. penetration result of MESM jet to steel target

图7 锆基含能药型罩聚能射流X光照片及其侵彻结果^[69]

Fig.7 X-ray photographs of jet of reactive metal liner and its penetration result to amour target



a. Al-1100

b. oxygen deficient

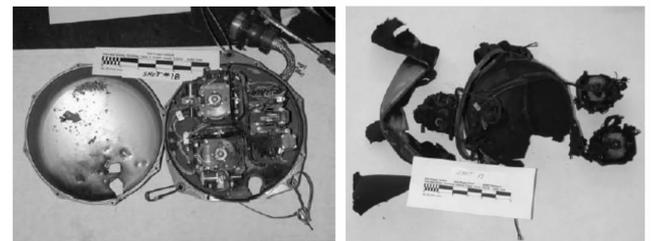


c. oxygen deficient

d. oxygen rich

图8 含能药型罩对混凝土靶毁伤结果^[71]

Fig.8 Experimental results of concrete attack test



a. inter fragment

b. reactive fragment

图9 含能破片对导弹制导部件侵彻毁伤结果^[33]

Fig.9 Damage of guidance components of missile by reactive fragments

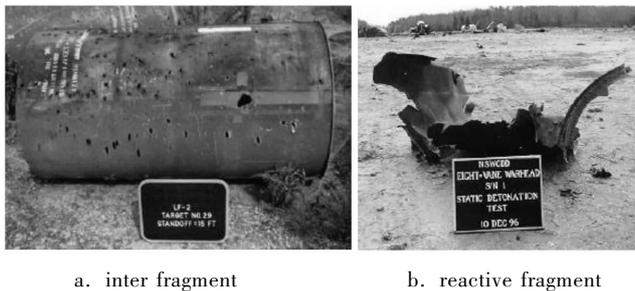


图 10 含能破片对导弹弹体毁伤结果^[33]

Fig. 10 Damage of missile body by reactive fragments

在学术发展和国防应用的推动下,近几年来国内对 MESM 的撞击反应释能机理研究工作也已渐趋活跃,南京理工大学、北京理工大学也相继开展了这类材料的研究工作。所开展的工作主要以跟踪国外研究为主,主要采用 MESM 材料形成破片式战斗部提高对目标毁伤能力的可行性进行了探讨,先后对铝粉、镁粉等单质金属及铝热剂制成含能破片的发射和撞击靶板过程进行了研究,力图在保持侵彻威力不变的情况下增加破片对目标的毁伤能力,取得了一定的进展^[8-11]。总体来说,目前国内的研究大多局限于 MESM 材料在典型毁伤元毁伤效果的实验验证上,较少涉及 MESM 冲击反应释能机理与控制方法研究,未见 MESM 冲击反应过程仿真研究的报道。

6 小 结

经过近 20 年(特别是近 5 年)国内外学者的共同努力,在 MESM 配方、动态力学特性及释能过程特性等材料特性方面,已有丰富的实验、理论和数值分析的研究成果可供参考,同时也要求国内同行在进行含能材料及相关材料研究时,应站在前沿的起点和高度,与国际同行的工作同步,以公开发表的文献和实验测试方法、数据为主要的技术基础,加强 MESM 作用过程的实验研究与释放能量过程的瞬态测试分析,并围绕 MESM 材料作用特性,进行更高层次更有创新的研究,为实现 MESM 的工程化应用奠定理论基础。根据对 MESM 研究现状的初步认识,我们认为近期可开展的研究工作有:

(1) 开展 MESM 撞击释能机理的研究,通过引入相应的含能材料冲击反应过程的本构关系,综合考虑 MESM 冲击变形与反应释能行为,并同时考虑 MESM 破碎特性,发展和完善 MESM 冲击诱发化学反应方法(SICR)的理论模型。

(2) MESM 冲击释能过程的数值仿真方法研究,

结合分子动力学等先进的数值仿真方法,以已有的 MESM 撞击释能特性实验数据为基础开展 MESM 作用过程仿真方法研究。借助数值实验,力图对 MESM 作用过程的特殊实验现象有进一步的新认识与发现。

(3) 开展高钝感、高密度、高强度 MESM 制备工艺研究,通过在传统 MESM 中添加惰性金属,增加 MESM 密度,同时结合 MESM 自身的特点(反应类型、反应温度等)进行 MESM 试件制备工艺方法的探索。

(4) MESM 撞击释能特性标准测试平台的设计与实验,基于二次撞击释能测试方法建立 MESM 撞击释能特性测试平台,为 MESM 的材料配方设计提供科学合理的评估方法,为 MESM 的工程应用奠定基础。

参考文献:

- [1] Hugh E. Reactive fragment: United States: 3961576[P],1976.
- [2] Daniel J Vavrick. Reinforced reactive material; US 20050067072A1 [P]. 2005.
- [3] Raafat H G. Reactively induced fragmenting explosives; US 6846372B1 [P]. 2005.
- [4] Reuben D R. Preparation and study of highly reactive metal powders [R]. ADA150026,1985.
- [5] Reuben D R. Highly reactive transition metal powder[J]. *J Am Chem Soc*,1977,99: 4159 - 4165.
- [6] 黄辉,王泽山,黄亨建,等. 新型含能材料的研究进展[J]. *火炸药学报*,2005,28(4): 9 - 13.
HUANG Hui, WANG Ze-shan, HAUNG Heng-jian, et al. Researches and progresses of novel energetic materials[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*,2005,28(4): 9 - 13.
- [7] 徐锦仁,何宝国. 含能反应式破片材料用于舰船反(高)超音速导弹的设想[J]. *水雷战与舰船防护*,2006(4): 69 - 72.
- [8] HE Yuan, PAN Xu-chao, HE Yong. Explosible fragment shock initiation investigation[C]//Proceedings of ICMEM2007 International Conference on Mechanical Engineering and mechanics, Wuxi, China, 2007: 1094 - 1098.
- [9] 张先锋,赵晓宁,乔良. 反应金属冲击反应过程研究[J]. *爆炸与冲击*,2009,待发表.
ZHANG Xian-feng, ZHAO Xiao-ning, QIAO Liang. Study on shock-induced chemical reaction of reactive metal[J]. *Explosion and Shock Waves*,2009, in press.
- [10] 李旭峰. 含能破片对模拟战斗部的引爆机理[D]. 南京: 南京理工大学,2005.6.
- [11] 李杰. 可爆破片式反导技术研究[D]. 南京: 南京理工大学,2006.6.
- [12] Committee on Advanced Energetic Materials and Manufacturing Technologies. Advanced Energetics Materials[R]. 2004: 20 - 23.
- [13] Baker E L. An application of variable metric nonlinear optimization to the parameterization of an extended thermodynamic equation of state [C]//Proceedings of the Tenth International Detonation Symposium, Boston, America,1993: 193 - 199.
- [14] 易建坤,贺五一,吴腾芳,等. 高热剂在弹药销毁领域应用初探[J]. *工程爆破*,2004,10(4): 21 - 25.
YI Jian-kun, HE Wu-yi, WU Teng-fang. Preliminary investigation into

- application of thermite in destruction of ammunition[J]. *Engineering Blasting*, 2004, 10(4): 21 – 25.
- [15] Nikolay U, Radoslav I. Aluminothermic powder boriding of steel[J]. *Applied Surface Science*, 2004, 225: 72 – 77.
- [16] Wiecek K C, Gamrat K, Sawlowicz Z. Characteristics of $\text{CuAl}_2\text{-Cu}_9\text{Al}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ nanocomposites synthesized by mechanical treatment[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2005, 80: 619 – 623.
- [17] XIAO Li-zhe, Dioka C A, Hendry A. Aluminothermic reduction of zirconia [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2005, 25: 695 – 702.
- [18] Ge C L, Ye R C. Research on self-propagating eutectic boriding[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2002, 124: 14 – 18.
- [19] Ross H P, Elizabeth A R. New combustion synthesis route to $\text{TiB}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ [J]. *Materials Research Bulletin*, 2001, 36: 1487 – 1493.
- [20] LIU Mu, SHENG Yin, WEI Yan-ping, et al. The characteristics of combustion in a centrifugal-thermite process[J]. *Journal of Materials Science*, 1997, 32: 4711 – 4713.
- [21] 王毅, 姜炜, 程志鹏, 等. 纳米 Cu/Al-WO_3 亚稳态复合材料热反应机理分析[J]. *物理化学学报*, 2007, 23(11): 1753 – 1759.
WANG-yi, JIANG-wei, CHENG Zhi-peng, et al. Thermal performance investigation of core-shell Cu/Al micron-nano composites with WO_3 [J]. *Acta Phys-Chim (Wuli Huaxue Xuebao)*, 2007, 23(11): 1753 – 1759.
- [22] 黄培云. 粉末冶金原理[M]. 第二版. 北京: 冶金工业出版社, 1997: 224 – 226.
- [23] 吴成义, 张丽英. 分体成形力学原理[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2003: 151 – 155.
- [24] 李晓杰, 王金相, 闫鸿浩. 爆炸粉末烧结机理的研究现状及其发展趋势[J]. *稀有金属材料与工程*, 2004, 33(6): 566 – 570.
LI Xiao-jie, WANG Jin-xiang, YAN Hong-hao. The survey and development trend of the research for the mechanism of explosive consolidation of powders[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2004, 33(6): 566 – 570.
- [25] 李晓杰, 王占磊, 李瑞勇. 爆炸粉末烧结法制备 WC/Cu 复合材料的研究[J]. *材料开发与应用*, 2006, 21(3): 16 – 17, 33.
LI Xiao-jie, WANG Zhan-lei, LI Rui-yong. Experimental study on WC/Cu composites produced by explosive powder compaction [J]. *Development and Application of Materials*, 2006, 21(3): 16 – 17, 33.
- [26] David J B, Ian D, Meyers M A. Computational modeling of shock compression of power [J]. *Shock compression of condensed matter*, 2001, 23: 1087 – 1092.
- [27] 李金平, 孟松鹤, 韩杰才, 等. 爆炸压实中爆轰压力与粉末致密度的关系[J]. *材料科学与工艺*, 2005, 13(4): 341 – 343.
LI Jin-ping, MENG Song-he, HAN Jie-cai, et al. Relationships of explosive press and powder density during explosive compaction [J]. *Materials Science and Technology*, 2005, 13(4): 341 – 343.
- [28] Stuvinga M, Verbeek H J, Carton E P. The double explosive layer cylindrical compaction method [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 1999, 85: 110 – 120.
- [29] LIU Zhi-yue, Katsumi T, Shigeru I. A method for producing extra-high dynamic pressure due to the efficient use of high explosive [J]. *Journal of Pressure Vessel Technology*, 2004, 126: 264 – 268.
- [30] Majumdar S, Kaleb G B, Sharma I G. A study on preparation of Mo-30W alloy by aluminothermic co-reduction of mixed oxides [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2005, 394: 168 – 175.
- [31] WANG Shuang-xi, LIANG Kai-ming, ZHANG Xian-hui, et al. Influence of heating-rate on DTA curve of the aluminothermic reaction [J]. *Journal of Materials Science Letters*, 2003, 22: 855 – 856.
- [32] Swati M U, Shoenitz M, Edward L Dreizin. Exothermic reactions in Al-CuO nanocomposites [J]. *Thermochimica Acta*, 2006, 451: 34 – 43.
- [33] M N Raftenberg, W Mock Jr, G C Kirby. Modeling the impact deformation of rods of a pressed PTFE/Al composite mixture [J]. *International Journal of Impact Engineering*, 2008, 35: 1735 – 1744.
- [34] Grudza M E, Jann D, Forsyth C, et al. Explosive launch studies for reactive material fragments [C] // 4th joint Classified Bombs/Warheads and Ballistics Symposium. Newport, 2001: 110 – 118.
- [35] Myrski B. Shear-driven reactive material combustion at high-speed impact [C] // 2005 Joint Classified Warheads and Ballistics Symposium, Colorado, America, 2005.
- [36] W Mock, Jr Holt W H. Impact initiation of rods of pressed polytetrafluoroethylene (PTFE) and aluminum powders [C] // 14th APS Topical Conference on Shock Compression of Condensed Matter, Baltimore, MD, 2005.
- [37] Ames R G, Brennan B P. Measurements of the effects of target skin thickness on the impact-initiated energy release from PTFE-Al projectiles [C] // 9th Warheads and Ballistics Classified Symposium, Monterey, Calif. America, June 2003.
- [38] Ames R G, Garrett R K. Measurements of the effects of impact-initiated energy release from moderate-density reactive materials [C] // 9th Warheads and Ballistics Classified Symposium, Monterey, Calif. America, June 2003.
- [39] Ames R G, Garrett R K, Brown L. Detonation-like energy release from high-speed impacts of polytetrafluoroethylene-aluminum projectiles [C] // 5th Joint Classified Bombs/Warheads and Ballistics Symposium, Newport, R. I., June 2002.
- [40] Joyce J A. Fracture toughness evaluation of polytetrafluoroethylene [C] // 14th US National Congress on Theoretical and Applied Mechanics, Blacksburg, Virginia, USA. June 23 – 28, 2002.
- [41] Lee R J, Mock W. Reactive material studies [C] // Shock compression of condensed matter. Baltimore, Maryland. 2005: 169 – 174.
- [42] Ferranti L, Thadhani N N. Dynamic impact characterization of $\text{Al} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + 30\%$ epoxy composites using time synchronized high-speed camera and VISAR measurements [C] // 2006 Materials Research Society. Triangle Park, North Carolina, 2006: 588 – 610.
- [43] Turgutlu A, Hassani A, Akyurt M. Impact deformation of polymeric projectiles [J]. *Int J Impact Engng*, 1996, 18(2): 119 – 127.
- [44] Ames R G. Energy release characteristics of impact-initiated energetic materials [C] // 2006 Materials Research Society, Triangle Park, North Carolina, 2006.
- [45] Ames R G, Garrett R K. Detonation-like energy release from high-speed impacts of polytetrafluoroethylene-aluminum projectiles [C] // 5th joint Classified Bombs/Warheads and Ballistics Symposium, Newport, R. I., 2002.
- [46] Ames R G. Vented chamber calorimetry for impact-initiated energetic materials [R]. 43rd AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit. AIAA2005 – 279: 2005.
- [47] Ames R G, Waggenger S S. Reaction efficiencies for impact-initiated energetic materials [C] // 32nd International Pyrotechnics Seminar,

- Karlsruhe, Germany, June 2005.
- [48] Ames R G, Lacy E W. Comparison of reactive material formulations, part one; Results from testing activities [C] // 9th Warheads and Ballistics Classified Symposium, Monterey, Calif. America, June 2003.
- [49] Waggner S S. Measurements of energy release of impacting reactive spheres [C] // Warheads and Ballistics Classified Symposium, Monterey, Calif. August 2004.
- [50] Waggner S S. Energy release of impacting reactive spheres [R]. Dahlgren Division Technical Report TR-04/9; 2004.
- [51] Brown L. Third reactive fragment target chamber test series [R]. Applied Research Associates Project Number 4592 and 4593, October 1998.
- [52] Mock W, Holt J W H. Impact initiation of rods of pressed polytetrafluoroethylene (PTFE) and aluminum powders [C] // 14th APS Topical Conference on Shock Compression of Condensed Matter. Baltimore, MD, 2005.
- [53] Naresh T, Tyrus R. Shock-induced and shock-assisted reaction synthesis of materials [R]. ARO 31123. 7-ms(19971215 090); 1995.
- [54] Meyers M A. A fundamental study of shock-induced chemical reactions [R]. ARO 32136. 2-ms. (19951023 011); 1995.
- [55] David J B, Ian D, Meyers M A. Computational modeling of shock compression of power [J]. *Shock Compression of Condensed Matter*, 2001, 25: 1087 – 1092.
- [56] Ian P H, David J B. Micromechanical modeling of shock-induced chemical reactions in heterogeneous multi-material powder mixtures [J]. *International Journal of Plasticity*, 2001, 17: 641 – 668.
- [57] Yang Y, Gould R D, Horie Y. Shock-induced chemical reactions in a Ni/Al powder mixture [J]. *Appl Phys Lett*, 1997, 70(25): 3365 – 3367.
- [58] Tomas V, Zhou M. Molecular dynamics simulation of shock induced detonation [J]. *Shock Compression of Condensed Matter*, 2003: 413 – 416.
- [59] Tomas V, Zhou M. An empirical molecular dynamics potential for an Al + Fe₂O₃ reactive metal powder mixture [C] // 45th AIAA/ASME/ASCE/AHS/ASC Structural dynamics & Materials conference. Toulouse, France, 2004.
- [60] Tomar V, Zhou M. Molecular dynamics simulations of shock-induced thermite reaction [J]. *Explosion, Shock Wave and Hypervelocity Phenomena in Materials*, 2006: 157 – 162.
- [61] Tomar V, Zhou M. A molecular dynamics simulation framework for an Al + Fe₂O₃ reactive metal powder mixture [J]. *Mat Res Soc Symp Proc*, 2007, 821: 3. 27. 1 – 3. 27. 7.
- [62] Tomar V, Zhou M. Molecular dynamics simulations of shock-induced thermite reaction [J]. *Materials Science Forum Vols*, 2004, 465-466: 157 – 162.
- [63] Tomar V. Atomistic modeling of the Al and Fe₂O₃ material system using classical molecular dynamics [D]. Georgia: Georgia Institute of Technology, 2005.
- [64] Ian P H D, Benson D J. Micromechanical modeling of shock-induced chemical reactions in heterogeneous multi-material powder mixtures [J]. *International Journal of Plasticity*, 2001: 641 – 668.
- [65] Tomar V, Zhou M. Molecular dynamics modeling of shock wave propagation in FCC-Al, α -Fe₂O₃, and their interfaces [J]. *Shock Compression of Condensed Matter*, 2005: 421 – 424.
- [66] Tomar V, Zhou M. Strength analyses of Fe₂O₃ + Al nanocomposites using classical molecular dynamics [C] // Proceeding of ASME IMECE2005, Orlando, Florida USA, 2005.
- [67] Tomar V, Zhou M. Characterization of defect nucleation and propagation in Fe₂O₃ + FCC Al nanocomposites during uniaxial tensile and compressive deformations [C] // Proceedings of IMECE 2006, Chicago, Illinois, USA, 2006.
- [68] Tomar V, Zhou M. Classical molecular-dynamics potential for the mechanical strength of nanocrystalline composite FCC Al + Fe₂O₃ [J]. *Physical Review B*, 2006, 73: 174 – 204.
- [69] Laszlo J K, William P W. Investigation of a bulk metallic glass as a shaped charge liner material [C] // 23rd International Symposium on Ballistics Tarragona, Tarragona, Spain 2007: 31 – 38.
- [70] Walters W P, Peregino P, Summers R, et al. A study of jets from unsintered-powder metal lined nonprecision small-caliber shaped charges [R]. ARL-TR-2391, 2001.
- [71] Baker E L, Daniels A S, Ng K W. Barnie: A unitary demolition warhead [C] // 19th International Symposium of Ballistics. Interlaken, Switzerland 2001: 569 – 574.
- [72] Daniels A S, Baker E L, DeFisher S E. BAM: Large scale unitary demolition warheads [C] // 23rd International Symposium on Ballistics Tarragona, Tarragona, Spain, 2007: 239 – 246.

Review on Multifunctional Energetic Structural Materials

ZHANG Xian-feng, ZHAO Xiao-ning

(Ministerial Key Laboratory of ZNDY, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: Multifunctional Energetic Structural Material (MESM) is a new type of functional material with comprehensive utilization of chemical and kinetic energy. The development of MESM and its application were introduced. The experimental techniques of MESM under shock load, reaction mechanism, and theoretical model were reviewed. The application of shock – induced chemical reactions (SICR) model and empirical molecular dynamic methods which were use to describe the reaction process of MESM were introduced. The current application and the prospects of MESM were reviewed.

Key words: explosion mechanics; multifunctional energetic structural materials (MESM); energetic metal; reactive metal; impact energy release; molecular dynamics; shock induced chemical reaction (SICR)