

文章编号:1006-9941(2022)03-0214-08

J积分法研究温度对 Al-PTFE 反应材料断裂韧性的影响

吴家祥¹,李裕春¹,刘 强¹,黄骏逸¹,张 军²,冯 彬³

(1. 陆军工程大学野战工程学院, 江苏 南京 210007; 2. 中国人民解放军 78102 部队, 四川 成都 610031; 3. 中国人民解放军 63870 部队, 陕西 华阴 714200)

摘 要: 为探究聚四氟乙烯(PTFE)的温度引发相变特性对铝-聚四氟乙烯(Al-PTFE)反应材料断裂韧性的影响,通过开展准静态拉伸实验和断裂韧性实验,使用 ASTM E1820 单试样法中的归一化数据简化技术,对 Al-PTFE 的弹塑性断裂韧性进行 J 积分分析,结合试样断面微观形貌分析,明确了温度对 Al-PTFE 断裂韧性的影响。结果表明:随着温度的升高,Al-PTFE 反应材料强度降低,断裂韧性增大,屈服强度和断裂韧性在跨越相变温度后呈现明显的突变变化,裂纹扩展模式由脆性断裂转变为延性断裂。当 PTFE 处于结晶相 II 状态时,能够拉伸形成的 PTFE 纤丝较少,而当温度升高,PTFE 晶相向 IV 和 I 状态转变时,稳定成形的 PTFE 纤丝能够通过局部塑性变形有效耗散外部能量,并依托缠绕桥接使裂纹尖端发生钝化,阻止裂纹扩展,从而提高材料断裂韧性。

关键词: 铝-聚四氟乙烯(Al-PTFE); J 积分; 断裂韧性; 相变特性; PTFE 纤丝

中图分类号: O341; O344

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2021141

1 引言

以铝-聚四氟乙烯(Al-PTFE)为代表的反应材料,兼具单分子含能材料能量释放快、金属燃料能量密度高的特点,在冲击载荷作用下,能够迅速发生剧烈放热反应,释放出大量能量^[1-2],产生动能打击、高温、超压和纵火等多重毁伤效应,可将其制成高能添加剂、活性碎片及含能药型罩,在新型战斗部毁伤领域具有较高的应用价值和发展前景^[3-4]。

一般认为,Al-PTFE 在准静态载荷下可视为惰性材料,其在危险品分类中仅列为 4.1 级易燃固体^[5]。然而,本课题组在前期研究中首次发现,经过特定烧结工艺处理的 Al-PTFE 在准静态压缩加载下能够发生剧烈放热反应^[6],反应必要条件是 Al-PTFE 试样在压缩过程中形成周向张开型裂纹^[7]。进一步研究发现该反应现

象由 PTFE 断裂过程引发,即裂纹的不稳定扩展和延性-脆性转变会引起断裂能的突然释放,在裂纹尖端形成足以激发反应的局部热点^[8-9]。断裂引发反应的发生会严重制约氟聚合物-金属反应材料的生产、使用安全性,为相关材料的应用带来潜在威胁。此外,PTFE 在 19 °C 和 30 °C 时会经历两次相变,分别对应晶相 II 转变为晶相 IV 和晶相 IV 转变为晶相 I^[10-11]。王怀玺^[12]和吴家祥^[13]等在研究环境温度对 Al-PTFE 准静态压缩和动态冲击条件下力学响应及反应特性的影响时,发现温度越高材料越容易发生反应,试样在不同温度下的断裂模式对 Al-PTFE 的点火特性具有显著影响,因此,开展温度对 Al-PTFE 反应材料断裂韧性的影响研究至关重要,然而,鲜有文献报道关于该方面的研究。

材料断裂韧性的测试方法主要包括 K_{Ic} 法、CTOD 法(Crack-tip opening displacement)和 J 积分法等^[14],其中 K_{Ic} 法适用于线弹性材料或仅发生小范围屈服的材料,PTFE 表现出典型的弹塑性行为,线弹性断裂力学显然不适合在此使用;而 CTOD 法虽满足弹塑性条件下使用,但每次测试所需试样个数较多,时间较长,且对加工一致性要求较高,因此选择兼顾适用条件和实验成本的 J 积分法来确定 Al-PTFE 的断裂韧性,根据 ASTM E1820 单试样法中的归一化数据简化技术,对

收稿日期:2021-06-01;修回日期:2021-06-27

网络出版日期:2022-01-04

基金项目:国家自然科学基金(51803235),国家自然科学基金(51673213)

作者简介:吴家祥(1995-),男,博士研究生,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:冯彬(1988-),男,工程师,主要从事含能战斗部设计及冲击毁伤研究。e-mail:fengbin.plaust@foxmail.com

引用本文:吴家祥,李裕春,刘强,等. J 积分法研究温度对 Al-PTFE 反应材料断裂韧性的影响[J]. 含能材料,2022,30(3):214-221.WU Jia-xiang, LI Yu-chun, LIU Qiang, et al. Effect of Temperature on the Fracture Toughness of Al-PTFE Reactive Material by J -integral Method[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2022, 30(3):214-221.

Al-PTFE 的非线性弹塑性应变能断裂韧性进行 J 积分分析^[15]。Joyce^[16]和 Brown^[17]等分别使用该方法研究了加载速率和断裂方向对 PTFE 断裂韧性的影响,结果均表明该方法测得的 J - R 曲线与多试样法结果具有良好的等效性。

本研究在不同温度下开展 Al-PTFE 的准静态拉伸实验和断裂韧性实验,基于准静态拉伸实验数据对断裂韧性实验载荷位移曲线进行归一化处理,得到了不同温度下材料的 J - R 曲线,结合试样断面微观形貌分析,明确了温度引发 PTFE 的相变特性对 Al-PTFE 反应材料断裂韧性的影响。该研究可为后续深入开展 Al-PTFE 断裂引发反应机理分析,定量确定断裂引发反应条件提供支撑。

2 实验部分

2.1 试样制备

原材料:Al 粉(平均粒径 $1\ \mu\text{m}$,纯度 $>99.0\%$,上海乃欧纳米科技有限公司);PTFE(平均粒径 $25\ \mu\text{m}$,纯度 $>99.0\%$,上海三爱富新材料股份有限公司)。试样制备过程包括混料、冷压和烧结,首先将 Al 和 PTFE 按照化学反应平衡比(26/74)进行称取混合,每次称取混料总重 200 g,在乙醇溶液中使用 JJ-300W 搅拌器机械搅拌 20 min 后置于真空烘箱干燥烘干,随后在 300 MPa 液压机压力下冷压成型,最后在真空炉内烧结 6 h,烧结温度 $360\ ^\circ\text{C}$,升温速率 $90\ ^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$,降温速率 $50\ ^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ 。对烧结后的试样胚体进行切割加工,制作成准静态拉伸实验和断裂韧性测试实验的标准试样。实验试样如图 1 所示。

2.2 实验过程

Al-PTFE 反应材料准静态拉伸实验参照 GB/T16421-1996《塑料拉伸性能小试样试验方法》,试样为 I 型哑铃状拉伸件,拉伸速率 $1\ \text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$,利用数字化温度控制器对试样进行温度调控,温度分别设定为 $-15, 10, 25, 35\ ^\circ\text{C}$ 和 $50\ ^\circ\text{C}$ 。实验前将试样置于相应温度下 2 h,使试样内外温度一致。

Al-PTFE 反应材料断裂韧性测试实验参照 ASTM E1820《Standard Test Method for Measurement of Fracture Toughness》标准中的归一化数据简化技术(Normalization Data Reduction Technique, NDRT)^[15],试样为 1/2T 紧凑拉伸试样(Compact tension, C(T)),并在试样规定处预制裂纹。将夹式电子引伸计连接万能试验机,校准引伸计满足 ASTM E1820 标准所要求

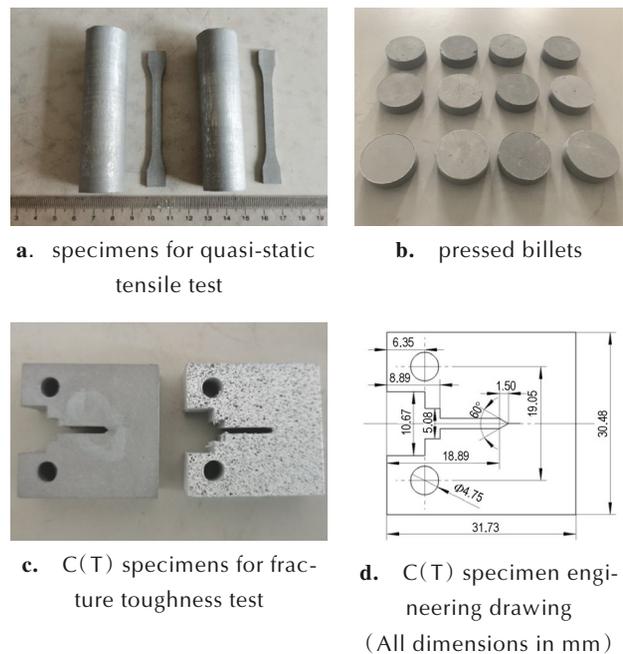


图 1 准静态拉伸实验和断裂韧性测试实验试样

Fig. 1 Specimens for quasi-static tensile test and fracture toughness test

的精度。设定 $0.1\ \text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 速率对 C(T) 试样进行断裂拉伸,实时记录载荷(Load, P)及裂纹张开位移数据(Crack opening displacement, COD)。测试温度为 $-15, 10, 25, 35, 50\ ^\circ\text{C}$ 。每种温度进行三次平行实验,以验证实验一致性。

在 $0.1\ \text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 的拉伸速率下,每组实验 C(T) 试样 COD 达到 6 mm 需耗时 60 s,由于实验未在恒温控制装置内进行,因此有必要评估拉伸过程中材料热传导效应对试样温度的影响。Al-PTFE 的导热系数近似为 $0.24\ \text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$,根据傅里叶热传导定律,计算得到 60 s 时试样温度变化均小于 $2\ ^\circ\text{C}$,可认为在误差允许范围内。

借助扫描电子显微镜(SEM)观察试样断面微观形貌,探究 PTFE 的温度引发相变特性对 Al-PTFE 反应材料断裂机理的影响。将断裂实验后的试样置入液氮中进行 10 min 低温处理,随后使用万能试验机将其拉伸脆断,保证终止时刻微观形貌不受破坏。

3 归一化数据简化技术

由于 Al-PTFE 呈弹塑性,无法使用加载-卸载法,考虑到实验数量和加工时长,选择单试样 J 积分法测试材料的断裂韧性。第 i 个数据对对应的 J 积分值计算如下:

$$J_i = J_{el_i} + J_{pl_i} = \frac{K_i^2(1-\nu^2)}{E} + \frac{\eta_{pl}A_i^{pl}}{b(w-a_0)} \quad (1)$$

式中, J_{el} 和 J_{pl} 分别表示可恢复弹性变形和永久塑性变形的能量值, $\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$; ν 表示泊松比; E 表示杨氏模量, MPa; w 和 b 表示 C(T) 试样宽度和厚度, mm; a_0 表示初始裂纹长度, mm; $\eta_{pl} = 2 + 0.522(w - a_{bi})/w$, 为无量纲常数; $a_{bi} = a_0 + J_i/2\sigma_y$, 表示第 i 个数据对所对应的钝化修正裂纹长度, mm; σ_y 表示通过准静态拉伸实验测得的屈服强度和极限拉伸强度的平均值, MPa; A_i^{pl} 表示 P -COD 曲线与 X 轴和初始斜率直线围成区域的面积, $\text{N}\cdot\text{mm}$, 如图 2 所示。对于裂纹长度为 a_i 的试样, 远场载荷的裂纹尖端应力分布的线弹性应力强度

$$K_i = \frac{P_i}{b\sqrt{w}} \left[\frac{\left(2 + \frac{a_0}{w}\right) \left(0.886 + 4.64\left(\frac{a_0}{w}\right) - 13.32\left(\frac{a_0}{w}\right)^2 + 14.72\left(\frac{a_0}{w}\right)^3 - 5.6\left(\frac{a_0}{w}\right)^4\right)}{\left(1 - \frac{a_0}{w}\right)^{3/2}} \right] \quad (2)$$

J_{IC} 定义为在裂纹稳定扩展开始之前, 材料在断裂失稳时的断裂韧性。由于裂纹扩展过程中的实时裂纹长度 a_i 无法测量, 故采用 NDRT 方法迭代计算 a_i 。初始输入数据包括 P -COD 数据对、初始裂纹长度 a_0 和最终裂纹长度 a_f , 由于 a_f 的测量精度要求较高, 所以借助数字图像相关技术 (DIC), 通过前期校准和位移计算, 过初始裂纹尖端和最终裂纹尖端分别取两条裂纹扩展面的法线, 精确测量两条法线的间距即可得到裂纹最终扩展长度, 测量过程如图 3 所示。

$$C_i = \frac{1}{Eb} \left(\frac{w+a_i}{w-a_i} \right)^2 \left[2.1630 + 12.219\left(\frac{a_i}{w}\right) - 20.065\left(\frac{a_i}{w}\right)^2 - 0.9925\left(\frac{a_i}{w}\right)^3 + 20.609\left(\frac{a_i}{w}\right)^4 - 9.9314\left(\frac{a_i}{w}\right)^5 \right] \quad (5)$$

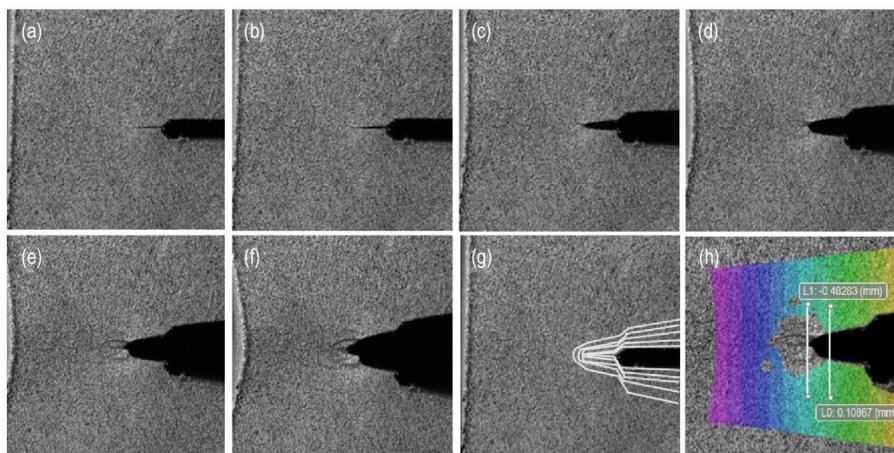


图 3 裂纹最终扩展长度测量示意图: (a)~(f) 裂纹扩展过程; (g) 裂纹扩展轨迹; (h) DIC 处理数据

Fig.3 Schematic diagram of measurement of final crack propagation length: (a)-(f) crack growth process, (g) crack growth trajectory, (h) data processed by DIC

因子 K_i 由 (2) 式计算:

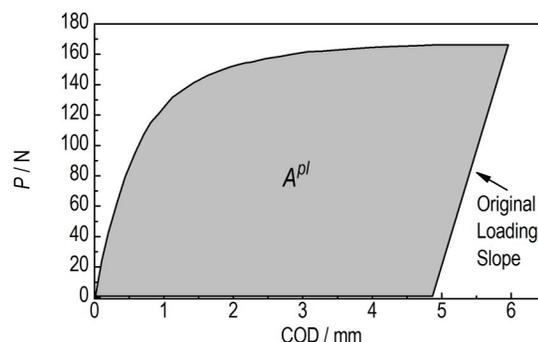


图 2 35 °C 下载荷-位移曲线和 A^{pl} 的计算定义

Fig.2 The load-displacement curve at 25 °C and calculation definition of A^{pl}

首先, 对最大载荷 P_{max} 之前的 P_i 进行归一化:

$$P_{Ni} = \frac{P_i}{wb \left(\frac{w - a_{bi}}{w} \right)^{\eta_{pl}}} \quad (3)$$

随后, 对载荷线位移的塑性分量进行归一化:

$$\text{COD}'_i = \frac{\text{COD}_i^{pl}}{w} = \frac{\text{COD}_i - P_i C_i}{w} \quad (4)$$

其中, C_i 是根据试样实时裂纹长度计算得到的弹性载荷线柔度, 可基于线弹性公式 (5) 计算:

最终的 P -COD 数据对使用最终裂纹长度 a_f 进行归一化。过最终归一化点对 P_{\max} 之前的归一化数据对曲线做切线,使用 Origin 软件将 $\text{COD}'_i > 0.001$ 的部分至切点同切线进行归一化拟合,拟合方程形式如(6)式:

$$P_N = \frac{a + b \times \text{COD}' + c \times \text{COD}'^2}{d + \text{COD}'} \quad (6)$$

其中, a 、 b 、 c 和 d 为拟合系数。图 4 展示了对图 2 中数据进行归一化处理及拟合的结果。根据确定的拟合方程对归一化处理时的搁置数据进行分析,利用 Matlab 软件迭代计算出 P -COD 数据对对应的实时裂纹长度 a_i ,使得每组数据对均满足归一化拟合方程,由此得到的 J 积分-裂纹长度数据对用来绘制 J - R 曲线。由于无法精确判定试样裂纹开始稳定传播的时刻,采用 ASTM E1820 临界断裂准则的偏置钝化线方法定义 J_{IC} ,偏置值取裂纹尖端钝化后 0.2 mm 裂纹扩展点,钝化线斜率取 $2\sigma_{ys}$, σ_{ys} 为室温环境准静态拉伸条件下的屈服强度。 J - R 曲线与偏置钝化线交点对应的 J 值即为 J_{IC} 。

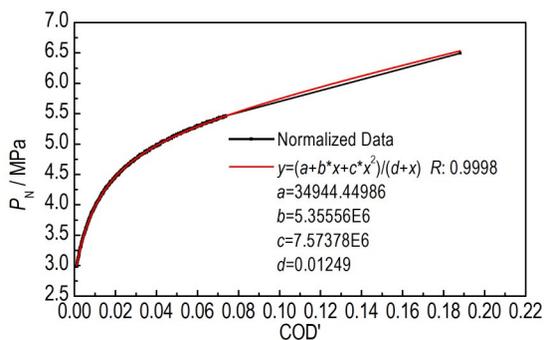


图 4 归一化处理载荷-位移曲线及归一化函数拟合结果
Fig.4 Normalized load-displacement curve and normalization function fitting result

4 结果与讨论

4.1 准静态拉伸力学性能分析

图 5 为不同温度下 Al-PTFE 试样的准静态拉伸应力-应变曲线,相应力学性能参数列于表 1。温度对 Al-PTFE 试样的拉伸力学性能具有显著影响,当温度为 $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,Al-PTFE 反应材料弹性模量、屈服强度和极限抗拉强度均为最大,高强度低延展性,表现为脆性;随着温度的升高,Al-PTFE 反应材料强度单调降低,失效应变单调增大,材料由脆性向延性转变。准静态拉伸实验获得数据用于后续断裂韧性实验载荷位移曲线的归一化处理。

表 1 不同温度下 Al-PTFE 试样准静态拉伸力学性能参数

Table 1 Quasi-static tensile mechanical property parameters of Al-PTFE specimens at different temperatures

temperature / $^{\circ}\text{C}$	elastic modulus/GPa	yield strength /MPa	ultimate tensile strength/MPa	failure strain
-15	1.78	16.2	16.6	0.07
10	1.57	13.8	14.0	0.21
25	1.38	12.3	13.7	0.43
35	1.23	9.4	9.5	0.52
50	0.91	8.1	8.9	0.55

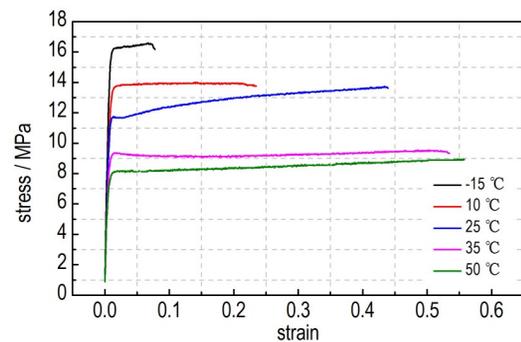


图 5 不同温度下 Al-PTFE 试样准静态拉伸应力-应变曲线

Fig.5 Quasi-static tensile stress-strain curves of Al-PTFE specimens at different temperatures

4.2 断裂韧性分析

为验证热传导效应对试样温度的影响可忽略不计,选取低温 ($-15\text{ }^{\circ}\text{C}$) 和高温 ($35\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$) 条件下 Al-PTFE 试样三次重复性实验的载荷-位移曲线进行分析,如图 6 所示。由图 6 可以看出,曲线吻合度较高,表明实验结果具有良好的一致性和可重复性。图 7 给出了不同温度下 Al-PTFE 试样的断裂韧性测试载荷-位移曲线。由图 7 可见,随着温度的升高,初始斜率和载荷极值单调降低,柔度单调增大,这一现象同准静态拉伸实验一致。当试样温度低于相变温度 $19\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时 ($-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$),PTFE 处于结晶相 II 状态,试样在达到最大载荷后,力值会出现一定幅度的下降,表明该阶段试样发生裂纹扩展,其中当温度为 $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,试样表现出最大初始斜率和最大载荷极值 271.1 N,在最大载荷之后出现显著的力值降低,表明该温度下 Al-PTFE 材料呈现典型的脆性断裂。

当温度升高至 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,PTFE 由结晶相 II 状态相变至 IV 状态,试样达到最大载荷后,力值出现小幅降低,该温度下裂纹依旧能够向前传播,Al-PTFE 材料由脆性向延性转变。随着温度的继续升高 ($35\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$),PTFE 由 IV 状态相变至 I 状态,曲线的初始斜率和载荷极值进一步下降,试样在最大载荷条件下达

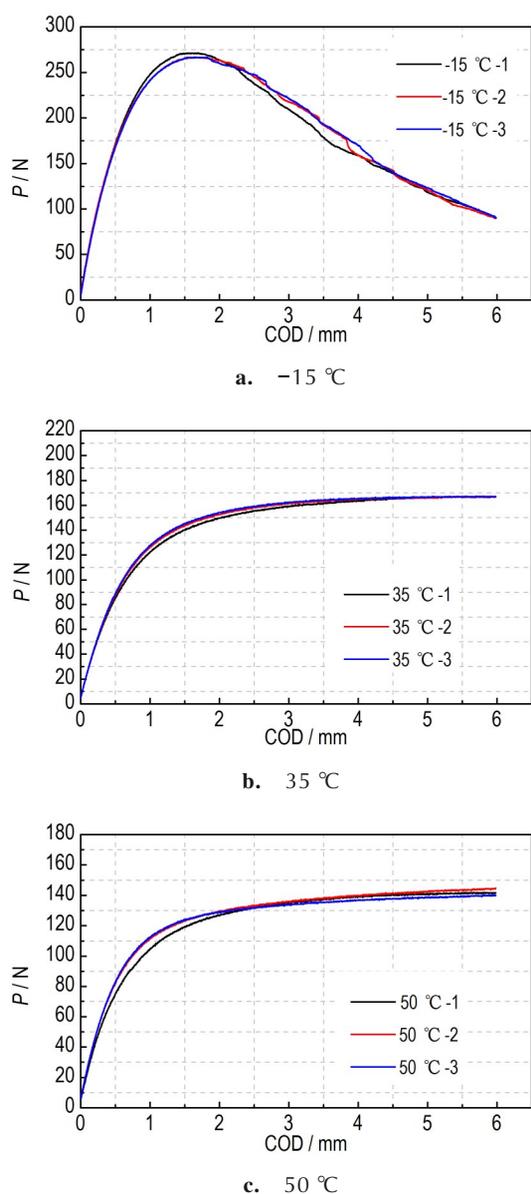


图6 Al-PTFE试样三次重复性实验载荷-位移曲线

Fig. 6 Load-displacement curves of Al-PTFE specimens in triplicate experiments:

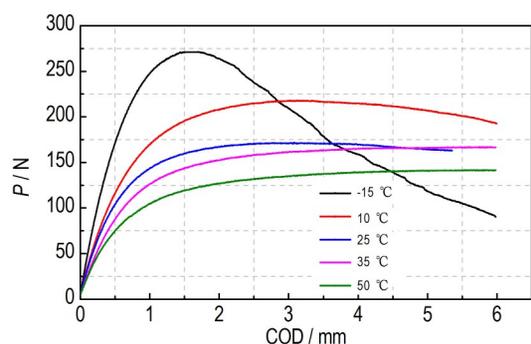


图7 不同温度下Al-PTFE试样载荷-位移曲线

Fig. 7 Load-displacement curves of Al-PTFE specimens at different temperatures

到平稳的载荷位移状态,力值未出现下降,此时对应裂纹尖端钝化,该温度区间内Al-PTFE材料呈现延性断裂。随着PTFE晶体结构在结晶相之间的转变,裂纹扩展模式由在裂纹扩展后具有稳定载荷下降的脆性转变为在裂纹扩展期间载荷保持恒定的延性。

4.3 J-R曲线

参照归一化数据简化技术,利用Matlab软件迭代计算出每组载荷-位移数据对对应的裂纹长度 a_i ,重新代入公式(1)可计算出相应 J 值,在得到的 $J-a_i$ 数据对基础上绘制 $J-R$ 曲线。根据准静态拉伸实验数据,室温下材料的屈服强度值取12.3 MPa,绘制出0.2 mm偏置钝化线,图8为不同温度下Al-PTFE试样的 $J-R$ 曲线,实验参数及结果列于表2。由图8可以看出, $J-R$ 曲线受温度影响明显,高温条件下试样的 $J-R$ 曲线位于低温条件下的上方,随着温度的升高,在裂纹张开位移COD均设定6 mm的情况下,裂纹扩展长度由-15 °C时的3.09 mm单调递减至50 °C时的0.77 mm,表明材料阻止裂纹扩展的能力随温度升高显著增加。

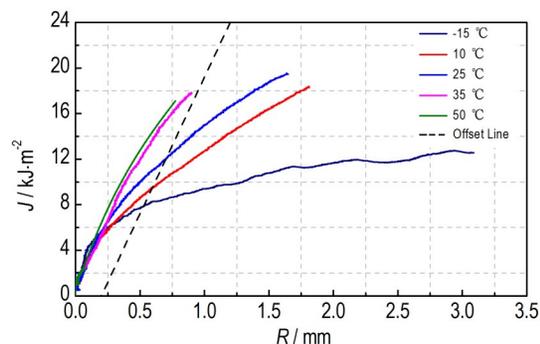


图8 不同温度下Al-PTFE试样的 $J-R$ 曲线

Fig. 8 $J-R$ curves of Al-PTFE specimens at different temperatures

表2 断裂韧性实验参数及结果

Table 2 Parameters and results of fracture toughness experiments

$T/^\circ\text{C}$	w/mm	b/mm	a_0/mm	$\Delta a/\text{mm}$	J_c / $\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$	J_{\max} / $\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$
-15	25.46	12.62	16.58	3.09	7.9	-
10	25.53	12.68	16.53	1.81	9.5	-
25	25.56	12.60	16.60	1.64	12.1	-
35	15.53	12.70	16.75	0.90	-	17.8
50	25.50	12.60	16.88	0.77	-	17.1

由图8可见,-15,10,25 °C温度下的三条曲线与钝化线交点值为 J_c ,分别为7.9,9.5 $\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$ 和12.1 $\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$,三条 $J-R$ 曲线走势呈现下凹状,表明扩展过程中试样抗裂性增加的趋势放缓。由于35 °C和50 °C温度下载荷-位移曲线在研究的裂纹扩展范围内未出现下降,裂

纹尖端钝化未发生稳定扩展,无法确定 J_{IC} ,用 J_{max} 表示与最终数据对相对应的 J 值,可以反映实验过程中输入试样的总弹塑性能量,代表断裂韧性值的下限值。该温度下的两条 $J-R$ 曲线近似呈线性,可认为材料抗裂性随裂纹扩展线性增大。

图 9 对比展示了 Al-PTFE 反应材料的断裂韧性 J_{IC} 和屈服强度随温度的变化趋势,图中箭头表示 35 °C 和 50 °C 温度下材料的 J_{IC} 值应高于 J_{max} ,曲线中使用 J_{max} 可大致窥探变化规律。从图 9 可以看出,在 19~30 °C,曲线存在独特的“pop-in”现象^[18],Al-PTFE 反应材料的屈服强度和断裂韧性在跨越相变温度后呈现明显的突跃变化,PTFE 的温度引发相变特性对 Al-PTFE 反应材料的力学性能具有显著影响。

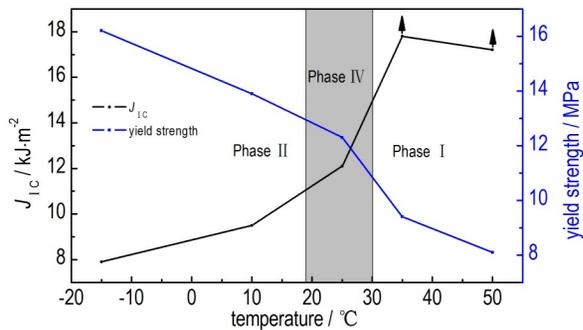


图 9 温度对 Al-PTFE 试样 J_{IC} 和屈服强度的影响
 Fig.9 Effect of temperature on J_{IC} and yield strength of Al-PTFE specimens

4.4 微观形貌分析

Al-PTFE 反应材料的力学响应与 PTFE 的结晶相紧密相关,温度通过改变 PTFE 的晶体结构,进而影响其力学性能。已知 PTFE 在 19 °C 和 30 °C 时会经历两次相变,分别对应晶相 II (三斜晶体, Triclinic crystal) 转变为 IV (六方晶体, Hexagonal crystal) 和晶相 IV 转变为 I (假六边晶体, Pseudo-hexagonal crystal)^[10-11]。为了探究不同温度下 Al-PTFE 试样微观结构与力学性能之间的关系,用 SEM 对不同温度下试样的裂纹断面进行分析表征。

图 10 为 PTFE 处于结晶相 II 状态下 (-15 °C 和 10 °C) Al-PTFE 试样断面在不同放大倍数下的微观形貌,裂纹在图中从右往左扩展,可观察到明显的裂纹前沿扩展轨迹。在 -15 °C 低温下,试样断面表现为伴随着微孔聚结的大面积脆性解理,裂纹扩展区存在少量非定向的 PTFE 纤丝,温度增加至 10 °C,脆性解理消失,裂纹扩展区中的 PTFE 纤丝相对增多,且沿主应力方向取向。PTFE 处于结晶相 IV 和 I 状态下 (25 °C 和 50 °C) 试样断面微观形貌如图 11 所示,材料在微孔附近发生局部变形,引发大量 PTFE 纤丝的稳定形成,表现为典型的延性断裂。温度为 25 °C 时,裂纹尖端的 PTFE 纤丝沿主应力方向取向,裂纹扩展区域的 PTFE 纤丝出现断裂并发生扭曲缠绕,温度为 50 °C 时,在裂

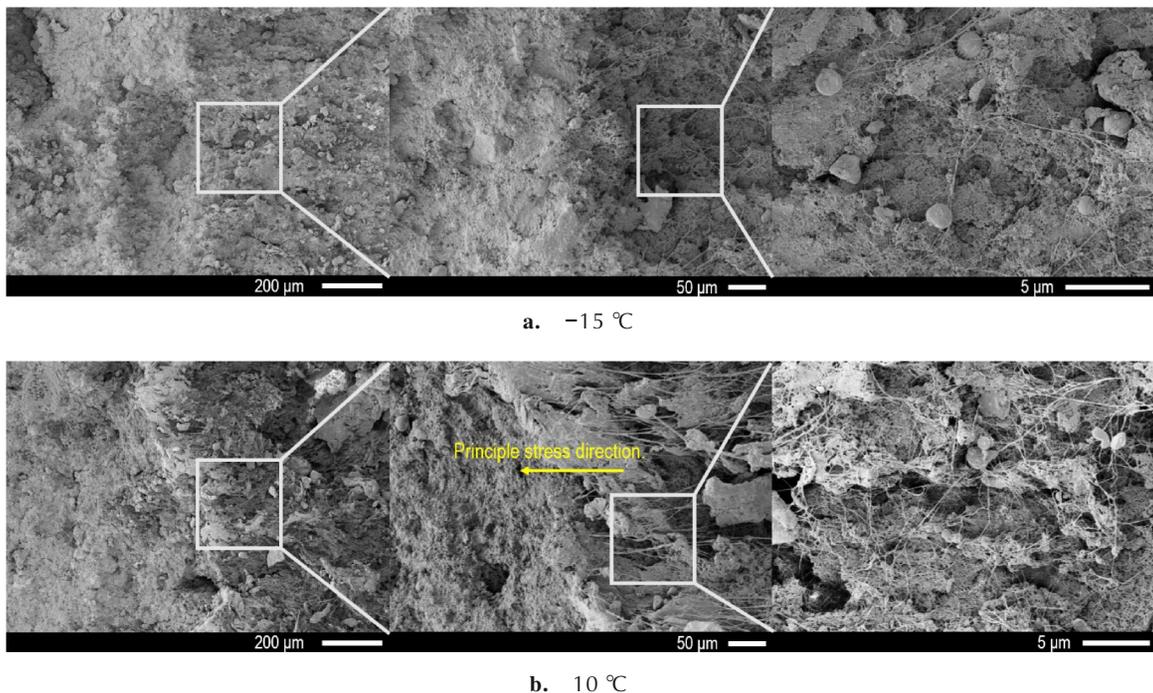


图 10 PTFE 处于结晶相 II 状态下 Al-PTFE 试样断面微观形貌
 Fig.10 Microstructures of fracture surfaces of Al-PTFE specimens with PTFE in phase II

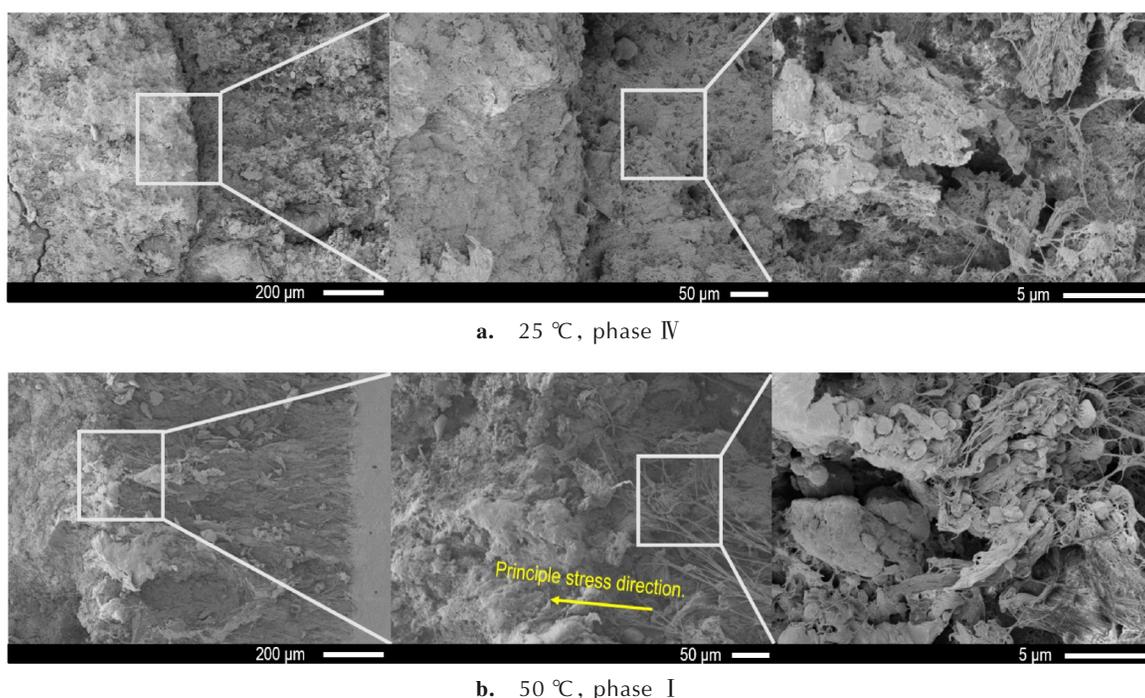


图 11 PTFE 处于结晶相 IV 和 I 状态下 Al-PTFE 试样断面微观形貌

Fig.11 Microstructures of fracture surfaces of Al-PTFE specimens with PTFE in phase IV and I

纹扩展区域观察到缠绕更为紧密且直径更大的 PTFE 纤丝。

由此可见,PTFE 纤丝从应力集中点成核并在主应力方向成形,具有取向性和不可恢复性,能够通过局部塑性变形有效耗散外部能量^[19],并依托缠绕桥接使裂纹尖端发生钝化^[20],阻止裂纹扩展,从而提高材料断裂韧性。当 PTFE 处于结晶相 II 状态时,能够拉伸形成的 PTFE 纤丝较少,而当 PTFE 晶相向 IV 和 I 状态转变时,稳定成形的 PTFE 纤丝则在试样抵抗断裂过程中充当重要载体,宏观表现为 Al-PTFE 反应材料断裂韧性增强。

5 结论

(1)随着温度由 $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 升高至 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$,PTFE 晶体结构在结晶相之间发生转变,Al-PTFE 反应材料的屈服强度由 16.2 MPa 降低至 8.1 MPa ,断裂韧性由 $7.9\text{ kJ}\cdot\text{m}^{-2}$ 增大至 $17.1\text{ kJ}\cdot\text{m}^{-2}$,屈服强度和断裂韧性在跨越相变温度后呈现明显的突跃变化,裂纹扩展模式由在裂纹扩展后具有稳定载荷下降的脆性断裂转变为在裂纹扩展期间载荷保持恒定的延性断裂,PTFE 的温度引发相变特性对 Al-PTFE 反应材料的力学性能具有显著影响。

(2)微观形貌分析结果表明,当 PTFE 处于结晶相 II

状态时,能够拉伸形成的 PTFE 纤丝较少,而当 PTFE 晶相向 IV 和 I 状态转变时,稳定成形的 PTFE 纤丝能够通过局部塑性变形有效耗散外部能量,并依托缠绕桥接使裂纹尖端发生钝化,阻止裂纹扩展,在试样抵抗断裂过程中充当重要载体,宏观表现为断裂韧性增强。

(3)ASTM E1820 单试样法中的归一化数据简化技术能够较好地评估不同温度下 Al-PTFE 的非线性弹塑性应变能断裂韧性。

参考文献:

- [1] Wei H, Liu P J, He G Q, et al. Highly reactive metastable intermixed composites (MICs): Preparation and characterization [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(41):1706293.
- [2] Lan J, Liu J X, Zhang S, et al. Influence of multi-oxidants on reaction characteristics of PTFE-Al-XmOY reactive material[J]. *Materials & Design*, 2020, 186: 108325.
- [3] Wang H F, Xie J W, Ge C, et al. Experimental investigation on enhanced damage to fuel tanks by reactive projectiles impact[J]. *Defence Technology*, 2021, 17(2): 599-608.
- [4] Zhou J, He Y, He Y, et al. Investigation on impact initiation characteristics of fluoropolymer-matrix reactive materials [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2017, 42(6): 603-615.
- [5] Ames R. Energy release characteristics of impact-initiated energetic materials [C]//Materials Research Society Symposium Proceedings, 2006: 123.
- [6] 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.
- [7] 吴家祥, 李裕春, 方向, 等. Al 粒径对 Al-PTFE 准静压反应和落锤撞击感度的影响[J]. 含能材料, 2018, 26(6):524-529.
WU Jia-xiang, LI Yu-chun, FANG Xiang, et al. Effect of Al particle size on the quasi-static compression reaction and drop hammer impact sensitivity of Al-PTFE [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2018, 26(6):524-529.
- [8] 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: 411-417.
- [9] Feng B, Li Y C, Hao H, et al. A mechanism of hot-spots formation at the crack tip of Al-PTFE under quasi-static compression [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2017, 42(12): 1366-1372.
- [10] Sperati C A, Starkweather H W. Fluorine-containing polymers. II. Polytetrafluoroethylene [J]. *Advances in Polymer Science*, 2006, 2(4): 465-495.
- [11] Brown E N, Trujillo C P, Gray G T, et al. Soft recovery of polytetrafluoroethylene shocked through the crystalline phase II-III transition[J]. *Journal of Applied Physics*, 2007, 101(2): 7615-7678.
- [12] 王怀玺, 方向, 李裕春, 等. 环境温度对 Al-PTFE 准静压压缩力学性能及反应特性的影响[J]. 含能材料, 2018, 26(7): 590-595.
WANG Huai-xi, FANG Xiang, LI Yu-chun, et al. Effect of environmental temperature on the mechanical properties and reaction characteristics of Al-PTFE under quasi-static compression[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2018, 26(7):590-595.
- [13] Wu J X, Wang H X, Feng B, et al. The effect of temperature-induced phase transition of PTFE on the dynamic mechanical behavior and impact-induced initiation characteristics of Al/PTFE[J]. *Polymer Testing*, 2020, 91(3): 106835.
- [14] 程靳, 赵树山. 断裂力学[M]. 北京: 科学出版社, 2006: 194-203.
CHENG Jin, ZHAO Shu-shan. Fracture mechanics [M]. Beijing: Science Press, 2006: 194-203.
- [15] ASTM E1820. Standard test method for measurement of fracture toughness[S]. United States: American Society of Testing and Materials, 2015.
- [16] Joyce J A. Fracture toughness evaluation of polytetrafluoroethylene [J]. *Polymer Engineering & Science*, 2003, 43(10): 1702-1714.
- [17] Brown E N, Dattelbaum D M. The role of crystalline phase on fracture and microstructure evolution of polytetrafluoroethylene (ptfe)[J]. *Polymer*, 2005, 46(9): 3056-3068.
- [18] Joyce P J, Joyce J A. Evaluation of the fracture toughness properties of polytetrafluoroethylene [J]. *International Journal of Fracture*, 2004, 127(4):361-385.
- [19] Joyce J A, Joyce P J. Toughness characterization of a metal filled polytetrafluoroethylene using the *J*-integral[J]. *Engineering Fracture Mechanics*, 2004, 71(16-17): 2513-2531.
- [20] Marissen R. Craze growth mechanics[J]. *Polymer*, 2000, 41(3): 119-1129.

Effect of Temperature on the Fracture Toughness of Al-PTFE Reactive Material by *J*-integral Method

WU Jia-xiang¹, LI Yu-chun¹, LIU Qiang¹, HUANG Jun-yi¹, ZHANG Jun², FENG Bin^{3*}

(1. College of Field Engineering, Army Engineering University of PLA, Nanjing 210007, China; 2. 78102 troop of PLA, Chengdu 610031, China; 3. 63870 troop of PLA, Huayin 714200, China)

Abstract: To investigate the influence of temperature-induced phase transition of polytetrafluoroethylene (PTFE) on the fracture toughness of Al-PTFE reactive material, the quasi-static tensile test and fracture toughness test were performed, and the normalization data reduction technique with single specimen in ASTM E1820 was applied for analyzing the elastic-plastic fracture toughness of Al-PTFE by *J*-integral method. Combined with the microstructures analysis of the fracture surface, the effect of temperature on the fracture toughness of Al-PTFE was revealed. The results show that the strength of Al-PTFE reactive material decreases with the increase of temperature, while the fracture toughness increases. Moreover, the yield strength and fracture toughness of this material change obviously after crossing the phase transition temperature. The crack propagation pattern changes from brittle fracture to ductile fracture. Furthermore, when PTFE is in phase II, less PTFE fibrils can be formed by stretching. However, increasing temperature can lead to the transform of the crystal phase for PTFE to phase IV and I. Besides, the stable formed PTFE fibrils can effectively dissipate the external energy in the form of local plastic deformation. The crack tip is passivated by winding bridging, so as to prevent the crack propagation and improve the fracture toughness of this material.

Key words: Al-PTFE; *J*-integral; fracture toughness; phase transition; PTFE fibrils

CLC number: O341; O344

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2021141

(责编: 王艳秀)