

层状 Al/Ni 含能结构材料的放热性能与毁伤效应

王明智¹, 王传婷², 何勇², 陶杰¹

(1. 南京航空航天大学, 江苏 南京 211106)

(2. 南京理工大学, 江苏 南京 210094)

摘要: 为了获得较高力学性能和释能密度, 采用电沉积及热压复合法制备了层状 Al/Ni 含能结构材料。研究了热压温度对 Al/Ni 含能结构材料放热性能的影响, 并通过打靶实验获得了不同发射速度下含能破片对双层靶板的毁伤效果。结果表明: 随着热压温度的升高, Al/Ni 界面反应扩散加剧, 导致放热量从 898 J/g 降低至 782 J/g。高速撞击作用下, Al/Ni 含能破片发生了剧烈的爆燃反应, 对双层靶板有显著的毁伤效应。当含能破片撞击速度从 1241 m/s 增加到 1478 m/s 时, 主靶板穿孔尺寸几乎不变, 后效靶板的毁伤区域明显增大。

关键词: 含能结构材料; Al/Ni; 放热性能; 双层靶板; 毁伤效应

中图分类号: TJ410.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)02-0627-06

含能结构材料(energetic structural material, ESM)是一种同时具有较高力学性能与良好能量释放特性的多功能复合材料。主要包括金属/氧化物、金属/聚合物、金属/金属、亚稳态分子间化合物等材料体系^[1-5]。在机械撞击(包括高速碰撞、低速冲击与高应变率压缩等形式)作用下, 含能结构材料可以发生显著的化学反应, 在此过程中迅速释放大量的热量并生成新的反应产物。在一些武器装备中, 含能结构材料的应用能够取得非常好的毁伤效果。此外, 含能结构材料在防护结构的应用中也取得了理想的效果^[6]。

Al/Ni 含能材料是一种典型的含能结构材料, 具有较高的结构强度与密度。近年来, 科研人员已经对 Al/Ni 含能结构材料进行了大量的研究。目前, 研究多以累积叠轧法^[7-9]和粉末模压烧结法^[10-13]进行材料的制备, 其优点是制备工艺简单, 成分配比容易调控, 成本较低。熊玮等人^[9]研究了多道次冷轧后 Al/Ni 层状复合材料的微观结构、抗压强度等。结果表明, 随着轧制次数的增加, 抗压强度持续上升, 然而材料的冲击诱发化学反应的能量密度却逐渐降低。张度宝等人^[12]制备了颗粒状 Al/Ni 含能结构材料。研究发现, 随着烧结温度的升高, Al/Ni 界面间元素扩散加剧, 促使材料的界面结合强度增大, 导致材料的抗拉强度和抗压强度升高, 而能量密度却明显减小。这 2 种方法制备的 Al/Ni 含能结构材料较传统的氟聚合物基的含能结构材料在密度和结构强度方面均有显著改善, 但是材料的塑性却明显不足。这是由于此 2 种材料内部都含有大量的组织缺陷(冷轧中金属层变形

不均匀产生的剪切断裂, 颗粒状含能结构材料内存在较多空隙), 在变形过程中容易引起裂纹的萌生和扩展, 导致材料过早断裂失效。这就在一定程度上限制了 Al/Ni 含能结构材料在某些武器壳体或内部结构件上的应用。

为了获得具有较高综合性能(包含密度、强度、塑性、能量密度)的 Al/Ni 含能结构材料, 作者提出采用电沉积与热压复合法来制备 Al、Ni 呈层状分布的含能结构材料^[14]。通过改变电沉积的时间可以达到控制 Al、Ni 元素比例的目的, 调节热压参数可以改变 Al/Ni 界面的结合强度与界面附近的组织。然而, 关于该方法制备的层状 Al/Ni 含能结构材料的研究报道尚不够系统完善。因此, 本实验制备了 4 种不同热压温度下的层状 Al/Ni 含能结构材料, 研究了热压温度对放热反应特性的影响, 并进行了含能破片对双层靶板的打靶实验, 研究了冲击速度对双层靶板的毁伤效果, 分析了 Al/Ni 含能结构材料破片对靶板的毁伤破坏机理。以期为新型武器装备或防护结构的设计与研制提供有益参考。

1 实验

试样制备采用的方法为电沉积与热压复合法, 具体步骤参见参考文献[14]。为了获得较高的能量密度, 复合材料内 Al、Ni 元素的原子比均控制为 1:1。最终制备出 4 种不同热压参数(温度分别为 250、300、350、400 °C, 热压力均为 280 MPa, 热压时间均为 4 h)下的层状 Al/Ni 含能结构材料。采用差示扫描量热仪(STA449C, NETZSCH)测试 Al/Ni 材料试样的放热性能, 测试条件

收稿日期: 2020-03-02

基金项目: 国家自然科学基金(51475231)

作者简介: 王明智, 男, 1990 年生, 博士生, 南京航空航天大学, 江苏 南京 211106, 电话: 025-52112911, E-mail: wmz@nuaa.edu.cn

为：高纯氩气保护，从室温以 20 °C/min 的速度升温到 950 °C。利用场发射扫描电镜(Hitachi S-4800，附能谱仪 Bruker Quantax 70)表征材料的微观组织，借助透射电镜 (FEI Tecnai G2 T20)进一步确认 Al/Ni 界面的物相。

Al/Ni 含能破片经与钢壳及弹托组合后装配到实验弹前端，如图 1 所示。其中，含能破片的尺寸为 $\Phi 10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ 。弹托壁上开有 2 条槽，发射之后在发射药的冲击下裂开成两半，能避免与含能破片一起碰撞到目标靶板而造成对实验结果的干扰。双层靶板的碰撞毁伤实验布置如图 2 所示。其中，破片是使用口径为 $\Phi 14.5\text{ mm}$ 的弹道枪来发射的，通过调节发射药筒内的装药量来改变破片的发射速度。在弹道枪与目标靶板之间放置一对测速铝箔，通过测定破片通过二者的时间间隔来计算碰撞速度。在前面的主靶板为 6 mm 厚的 Q235 钢板，后效靶板为 2 mm 厚的铝板，二者之间的间隔距离为 240 mm。并采用高速摄像机对含能破片碰撞双层靶板的毁伤过程进行图像采集。

2 结果与讨论

2.1 放热反应特性

由电沉积与热压复合法制备了 4 种热压温度(250、300、350、400 °C)的层状 Al/Ni 含能结构材料，各试样的 DSC 曲线如图 3 所示。可见 4 种试样均呈现明显的放热反应，3 个放热反应峰由低温到高温依次分别对应 Al_3Ni_2 、 Al_3Ni 、 AlNi 的物相生成反应^[14]。放热反应的结果如表 1 所示。可以看出，随着热压温度的增高，试样的放热量从 898 J/g 逐渐降低至 782 J/g。这是由于热压温度升高引起界面扩散反应加剧，导致部分能量提前释放。此外，还可以发现，随着热压温度的升高，反应初始温度从 478 °C 提早至 448 °C，反应温度范围变宽。这是由于较高热压温度制备的 Al/Ni 含能材料内部已经存在少量扩散反应生成的金属间化合物，在后续的 DSC 升温实验中，这些物相可以诱发或促进 Al、Ni 的合金化反应。

2.2 微观组织

为了确定制备的层状 Al/Ni 含能结构材料在 Al/Ni 界面的化合物生成情况，对热压温度为 400 °C 的含能材料进行表征，如图 4 所示。可见材料内部 Al、Ni 均呈层状分布，一个 Al/Ni 周期单元层的厚度约为 8 μm ，界面

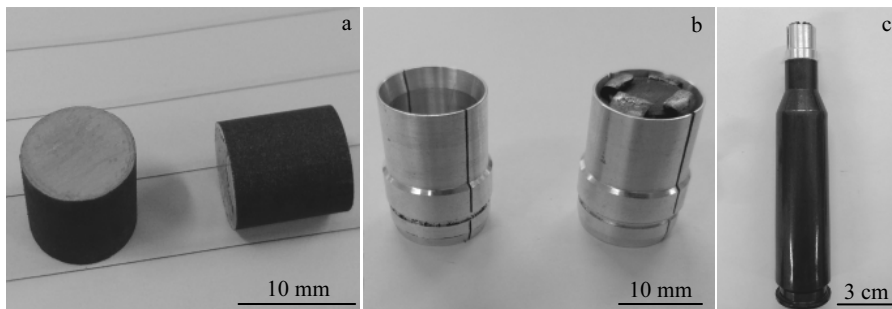


图 1 含能破片、弹托和实验弹的照片

Fig.1 Photographs of energetic fragments (a), sabots (b) and bullet (c)

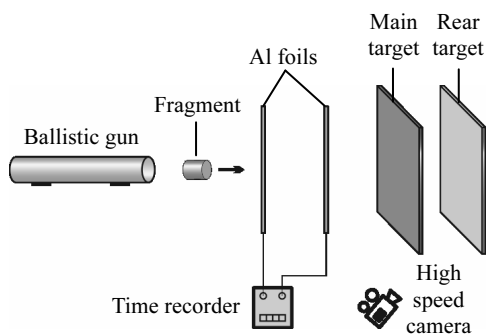


图 2 破片碰撞双层靶板实验布置原理图

Fig.2 Schematic experimental layout of the fragmented collision to double-layered target board

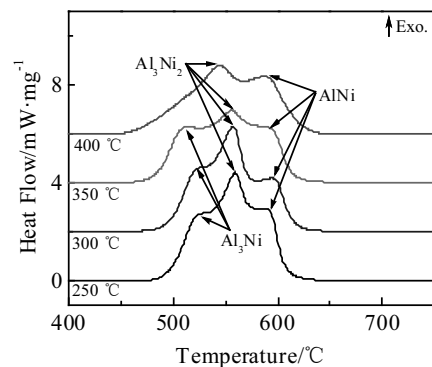


图 3 层状 Al/Ni 含能材料的 DSC 曲线

Fig.3 DSC curves of multilayered Al/Ni energetic materials

表 1 不同热压温度下 Al/Ni 含能材料的放热反应结果

Table 1 Results of exothermic reactions of Al/Ni ESMS at different hot pressing temperatures

Hot pressing temperature/°C	Initial reaction temperature/°C	Reaction temperature range/°C	Energy density/J·g ⁻¹
250	478	158	898
300	470	172	843
350	459	184	815
400	448	193	782

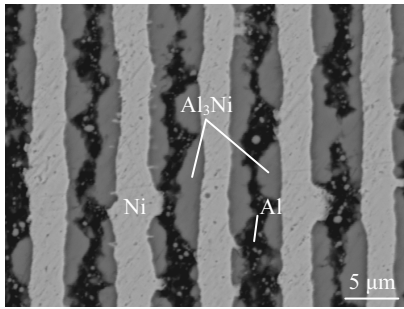


图 4 层状 Al/Ni 含能结构材料的 SEM 像

Fig.4 SEM image of multilayered Al/Ni energetic structural material

结合良好，无分层开裂或空隙等缺陷。通过能谱仪进行元素分析可知，暗黑色的金属层为 Al，浅灰色的金属层为 Ni，在 Al/Ni 界面处有部分金属间化合物生成。图 5 为 Al/Ni 界面的 TEM 像。通过选区电子衍射花样分析确定新生成的金属间化合物为多晶 Al₃Ni 相。

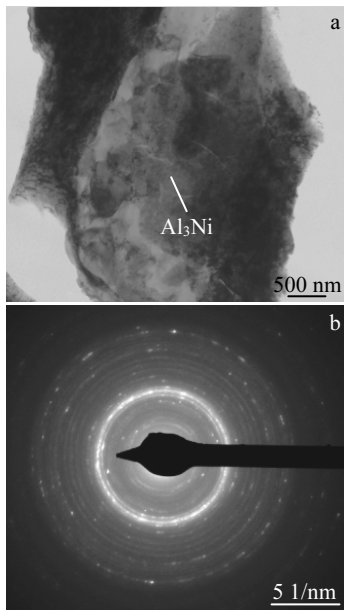


图 5 Al/Ni 含能材料的 TEM 明场像和选区电子衍射花样

Fig.5 TEM bright field image (a) and the SAED pattern (b) of Al/Ni energetic material

2.3 碰撞双层靶板的毁伤效果

在热压参数为 400 °C、4 h 的条件下制备出层状 Al/Ni 含能结构材料破片。当含能破片高速撞击靶板时，巨大的机械撞击作用将诱发 Al/Ni 含能材料产生剧烈的爆燃反应，释放大量的热量和冲击波。高强度的层状 Al/Ni 材料叠加了初始动能和反应产生的化学能，对双层靶板产生明显的毁伤效果。

实验中的高速摄像机记录下了层状 Al/Ni 含能结构材料破片碰撞双层靶板的毁伤过程。图 6 展示了几个时刻的破片反应与靶板毁伤情况。以含能破片撞击到主靶板时记为 0 ms，如图 6a 所示，可以看出，主靶板前侧发出白亮色的半球形火光，说明此时 Al/Ni 含能破片已经发生了爆燃反应，并有部分燃烧着的破片透过穿孔喷涌而出。当 0.4 ms 时，主靶板前侧的白亮火光区域达到最大，表明此时未穿透主靶板的破片达到最剧烈的反应程度；由图 6b 还可以看出，此时贯穿主靶板的部分破片已经撞击到后效靶板，并引发了未反应含能破片的二次撞击爆燃反应，在后效靶板后侧产生明亮的半球形火光。随后在 1.0 ms 时，主靶板前侧的火光区域扩大并变暗；后效靶板后侧的白亮火光区进一步扩大。当 2.2 ms 时，主靶板前侧的火光区域越来越暗，大量即将燃尽的破片向靶前四周飞溅更远的距离；后效靶板后侧出现的很多剧烈反应的破片形成的火球，继续向后飞行。

含能破片对主靶板、后效靶板的毁伤效果分别如图 7、图 8 所示。可以看出，Al/Ni 含能破片率先穿透厚钢板，在上面形成了一个尺寸较小的圆孔，随后在后效靶板上形成了一片较大面积的毁伤区。由图 7 可知，在不同撞击速度下，主靶板上的圆孔大小几乎不变，直径尺寸约为 $\Phi 22$ mm。Al/Ni 含能破片初始尺寸为 $\Phi 10$ mm × 10 mm，含能破片外铠装的钢壳壁厚为 1 mm，即破片外轮廓尺寸仅为 $\Phi 12$ mm，远小于穿孔尺寸。因此，含能破片对主靶板不仅有动能引发的冲塞破孔效应，而且还具有一定的扩孔效应。这应是含能破片动能与热能的耦合作用造成的，因为碰撞诱发化学反应产生的高温可能导致钢板局部软化甚至熔化。

当 Al/Ni 含能破片进入两层靶板的中间区域时，此时含能破片已经断裂破碎成大量的碎片。随着破片碰撞主靶板的速度不断增加，穿越主靶板后将形成数量更多飞散角度更大的含能碎片，进而可以对后效靶板带来更大范围内的穿孔毁伤效果，如图 8 所示。如果采用最小的椭圆形区域来覆盖后效靶板上所有遭受毁伤的区域，那么就可以在一定程度上进行定量评估 Al/Ni 含能破片的实际毁伤效果。双层靶板遭毁伤区域的面积如表 2 所示。可以看出，碰撞速度的增加对主靶板的毁伤效果影响不大，但是会对后效靶板的毁伤效果带来显著的影响。

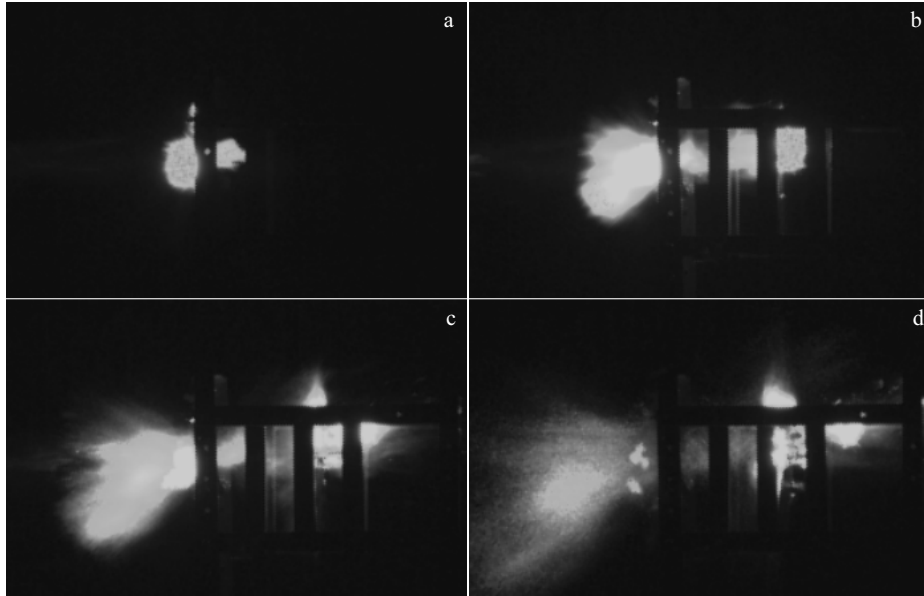


图 6 含能破片毁伤过程

Fig.6 Damage process of the energetic fragment: (a) 0 ms, (b) 0.4 ms, (c) 1.0 ms, and (d) 2.2 ms

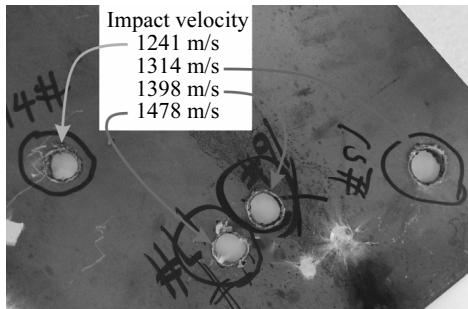


图 7 主靶板的毁伤效果图片

Fig.7 Damage effect picture of the main target board

当碰撞速度为 1241 m/s 时，后效靶板毁伤面积为 59.3 cm²；当速度为 1478 m/s 时，后效靶板毁伤区域面积最大，约为 314.3 cm²。此外，图 8d 中某些区域还存在明显的烧蚀痕迹，表明在此过程中还有一些未反应的 Al/Ni 含能破片可发生二次撞击反应释放能量，进一步提高了破片的毁伤效果。

含能破片速度为 1478 m/s 时，其碰撞毁伤后效靶板的背面如图 9 所示。可见后效靶板除了产生鼓包、裂缝和穿孔效应外，在某些破孔区域周围还存在一些翻边现象。这可能是由于 Al/Ni 含能破片发生了爆燃反应，周围的空气受热迅速膨胀，在局部产生的爆燃超压导致后效靶板在被穿孔后继续翻转变形，继续撕裂孔的周边并

扩展破孔尺寸，从而提高后效靶板的毁伤破坏效果。

2.4 碰撞毁伤机理

根据 Al/Ni 含能破片碰撞双层靶板的毁伤过程，可将毁伤效应分为以下 4 个阶段，示意图如图 10 所示。

(1) 一次爆燃：圆柱形 Al/Ni 含能破片撞击到主靶板时，块状试样发生严重的塑性变形，最终导致块体试样破裂成大量碎片。其中，某些变形较大的机械能集中点率先爆发了燃烧反应。由于主靶板为较厚的钢板，更多的含能破片碎片在侵入钢板的过程中被激活发生爆燃反应，因此在穿透钢板前激活的大量反应破片在主靶板前侧形成了明显的爆燃区。需要注意的是，含能破片对双层靶板的毁伤效果不仅与含能结构材料自身的力学性能和释能特性密切相关，而且还受到冲击速度、靶板材质、靶板厚度和两靶板间距的影响。对于金属/聚合物类含能结构材料碰撞铝靶板的情形，一次爆燃主要集中在主靶板后侧区域^[15]。

(2) 冲塞破孔：含能破片一方面由于动能作用对主靶板产生冲塞破孔效应，另一方面反应释放的高温对主靶板有软化或熔化效果，二者综合作用使主靶板产生了一定的扩孔效果。当主靶板被穿孔后，由主靶板冲塞碎片、高温反应产物和未反应破片组成的混合物涌入 2 层靶板的中间区域，主靶板冲塞碎片率先遭遇后效靶板，并在后效靶板上侵入形成一个尺寸相当的穿孔。

(3) 二次爆燃：大量已经反应和尚未发生反应的破片以较大范围的飞散角度撞击到后效靶板，其中那些未

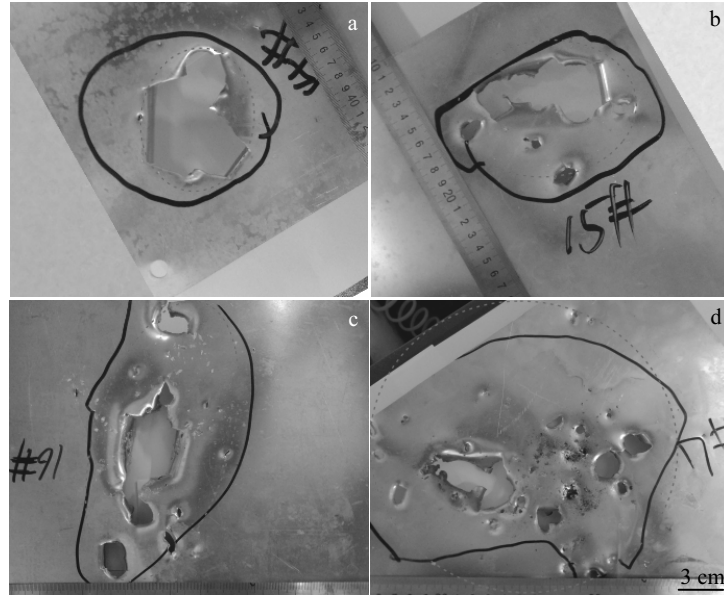


图 8 后效靶板的毁伤效果图片

Fig.8 Damage effect pictures of the rear target board at different impact velocities: (a) 1241 m/s, (b) 1314 m/s, (c) 1398 m/s, and (d) 1478 m/s

表 2 双层靶板遭毁伤区域的面积

Table 2 Area of damage regions of double-layered target boards

Impact velocity/m·s ⁻¹	Area of damage regions/cm ²	
	Main target	Rear target
1241	3.28	59.3
1314	3.78	81.4
1398	3.84	141.7
1478	3.80	314.3

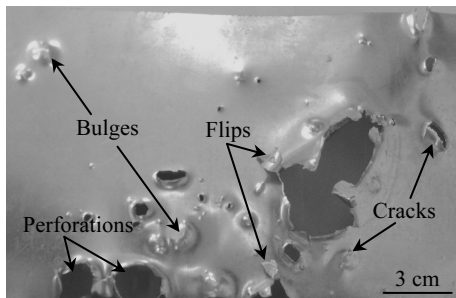


图 9 后效靶板的毁伤效果后视图

Fig.9 Back view of damage effect of the rear target (1478 m/s)

反应破片撞击到后效靶板后被激活发生二次爆燃反应。后效靶板为较薄的铝板，因此反应破片极易对铝板形成穿孔。带来的爆燃反应区随之发生在后效靶板后侧。需要注意的是，当含能破片初始冲击速度较小时，穿过主靶板后分裂成新破片的数量较少且飞散角度较小，其对后效靶板的毁伤面积较小。而且因破片剩余速度较低，

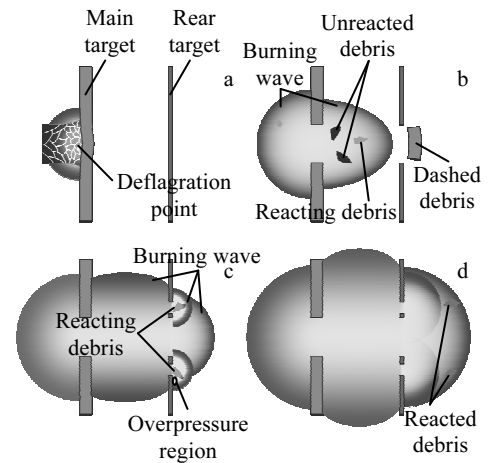


图 10 含能破片的碰撞毁伤机理：一次爆燃；冲塞破孔；二次爆燃；靶后毁伤

Fig.10 Collision damage mechanism of energetic fragments: (a) primary deflagration, (b) penetration, (c) secondary deflagration, and (d) damage after targets

因此在后效靶板上形成的分散穿孔数量较少。随着含能破片初始冲击速度的增大，使得主靶板后新形成的小破片数量更多、飞散角度更大，由此造成的毁伤面积更大，形成的分散穿孔数量增加。而且因破片的剩余速度较高，将更容易发生二次反应，其燃烧反应带来的高温使得空气受热迅速膨胀，在局部区域形成较大超压，导致某些破孔边缘产生撕裂或翻边现象。

(4) 靶后毁伤: 一段时间后, 主靶板前侧和两靶板之间区域的燃烧反应产物逐渐向外散射并迅速降温。后效靶板后侧存在很多爆燃反应的破片, 形成了兼具动能与热能的火球, 将对后续目标造成严重的毁伤效果。

3 结 论

1) 随着试样制备时热压温度的增高, 层状 Al/Ni 含能结构材料放热反应的初始温度从 478 °C 降低至 448 °C, 放热量从 898 J/g 逐渐减小至 782 J/g。这是由于热压温度升高引起界面扩散反应加剧, 导致部分能量提前释放。

2) Al/Ni 含能结构材料破片碰撞双层靶板时发生了爆燃反应。由于具有动能和化学能的双重作用, 破片对主靶板有一定的扩孔效果。含能破片的二次爆燃反应给后效靶板带来鼓包、裂缝、穿孔、翻边撕裂等显著的毁伤效应。

3) 含能破片的撞击速度对后效靶板的毁伤区域面积影响较大。当含能破片撞击速度从 1241 m/s 增加到 1478 m/s 时, 后效靶板的毁伤区域面积从 59.3 cm² 增至 314.3 cm²。

参考文献 References

- [1] Zhang Xianfeng(张先锋), Zhao Xiaoning(赵晓宁), *Chinese Journal of Energetic Materials*(含能材料)[J], 2009, 17(6): 731
- [2] Wang Haifu, Zheng Yuanfeng, Yu Qingbo *et al. Journal of Applied Physics*[J], 2011, 110(7): 74 904
- [3] Tao Yuqiang(陶玉强), Bai Shuxin(白书欣), Yang Shiqing(阳世清) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2017, 27(10): 2079
- [4] Wang Xiaoyi(王肖义), Wang Yangwei(王扬卫), Wang Zaicheng (王在成) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(10): 3043
- [5] Zhang X F, Zhang J, Qiao L *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2013, 581: 48
- [6] Wu Qiang, Zhang Qingming, Long Renrong *et al. Applied Physics Letters*[J], 2016, 108(10): 101 903
- [7] Battezzati L, Pappalepore P, Durbiano F *et al. Acta Materialia*[J], 1999, 47(6): 1901
- [8] Qiu X, Graeter J, Kecskes L *et al. Journal of Materials Research* [J], 2011, 23(2): 367
- [9] Xiong Wei(熊 玮), Zhang Xianfeng(张先锋), Chen Yaxu(陈亚旭) *et al. Explosion and Shock Waves*(爆炸与冲击)[J], 2019, 39(5): 130
- [10] Eakins D E, Thadhani N N. *Applied Physics Letters*[J], 2008, 92(11): 111 903
- [11] Chen Yuanjian(陈元建), Chen Jin(陈 进), Wang Jun(王 军) *et al. Ordnance Material Science and Engineering*(兵器材料科学与工程)[J], 2018, 41(4): 71
- [12] Zhang Dubao(张度宝), Wang Tao(汪 涛), Yu Yinhu(鱼银虎) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(11): 3469
- [13] Cao Zhaoxun(曹召勋), Wang Jun(王 军), Xu Yongdong(徐永东) *et al. Ordnance Material Science and Engineering*(兵器材料科学与工程)[J], 2018, 41(5): 90
- [14] Wang Mingzhi, Qiu Liangsheng, Zhao Xingjian *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2019, 757: 23
- [15] Xu F Y, Yu Q B, Zheng Y F *et al. International Journal of Impact Engineering*[J], 2017, 104: 13

Exothermic Properties and Damage Effects of Multilayered Al/Ni Energetic Structural Materials

Wang Mingzhi¹, Wang Chuanting², He Yong², Tao Jie¹

(1. Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 211106, China)

(2. Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: In order to obtain high mechanical properties and release energy density, multilayered Al/Ni energetic structural materials were prepared by electrodeposition and hot pressing method. The effect of hot pressing temperature on the exothermic properties of Al/Ni energetic structural materials was studied. The damage effect of the energetic fragment on double-layered target boards at various impact velocities was obtained through shooting experiments. The results show that with the increase of the hot pressing temperature, the diffusion reaction at Al/Ni interfaces becomes intense, leading to a decrease of exothermic heat from 898 J/g to 782 J/g. Under high-speed impact, the Al/Ni energetic fragment experiences a violent deflagration reaction, which has a significant damage effect on the double-layered target boards. When the impact velocity of the energetic fragment increases from 1241 m/s to 1478 m/s, the perforation size of the main target plate is almost unchanged, however the damage area of the rear target plate increases significantly.

Key words: energetic structural materials; Al/Ni; exothermic property; double-layered target boards; damage effect

Corresponding author: Tao Jie, Professor, College of Materials Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 211106, P. R. China, Tel: 0086-25-52112911, E-mail: taojie@nuaa.edu.cn