

Ni-Al 含能结构材料的制备和性能

张度宝, 汪涛, 鱼银虎, 潘剑锋, 王卫

(南京航空航天大学, 江苏 南京 211106)

摘要: 以 Ni 粉和 Al 粉 (摩尔比 1:1) 为原料, 采用冷压-烧结法制备了 Ni-Al 含能结构材料。研究了烧结温度对 Ni-Al 含能结构材料界面扩散、力学性能、起始反应温度和能量密度等的影响。结果表明: 烧结温度的提高, 增加了 Ni-Al 颗粒间界面扩散速率, 从而使含能结构材料界面粘合强度增大, 抗拉强度和压缩强度提高, 同时, 能量密度降低; 当烧结温度为 550 °C 时, 可获得强度和能量密度俱佳的含能结构材料, 其抗拉强度和压缩强度分别为 66.0 MPa 和 294.6 MPa, 能量密度为 436.1 J/g。

关键词: Ni-Al; 含能结构材料; 烧结; 力学性能; 能量密度

中图分类号: TB34

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)11-3469-05

含能结构材料 (energetic structural materials, ESM) 是指将一种金属或多种金属以一定的工艺方法组合, 形成具有一定强度、硬度和密度的结构材料, 这类材料在一定条件下 (特别是高速冲击作用下) 可发生反应生成新的产物并伴随强烈的放热过程, 被认为是防空反导战斗部构件的最佳材料^[1,2]。常见的含能结构材料包括: 铝热剂(Mg-Al^[3,4])、金属间化合物体系、金属-高分子体系以及一些亚稳态的金属化合物(如金属氢氧化物等)等。常见的金属间化合物体系含能结构材料有 W-Al、Ta-Al 和 Ni-Al 等。其中 W-Al 和 Ta-Al 体系具有较高的密度, 而 Ni-Al 体系则具有较高的反应热, 且在 Ni-Al 体系中摩尔比为 1:1 时具有最高的反应热, 如表 1^[5]所示。目前, 国内外学者对于 Ni-Al 含能结构材料的研究主要集中于冲击反应过程宏观现象的观测和冲击过程材料的反应机制。Eakins^[6-10]分别对微米级和纳米级 Ni-Al 混合物进行了冲击反应实验研究; Bacciochini^[11]等采用冷喷涂法制备 Ni-Al 含能结构材料涂层, 研究了冷喷涂过参数对涂层性能的影响; Church^[12]通过高速破片冲击试验研究了 Ni-Al 含能结构材料的冲击压缩行为。然而, 国内外研究者对于如何在一定的烧结工艺下获得能量密度和力学性能俱佳的 Ni-Al 含能结构材料则鲜少涉及。

实验通过对不同温度下烧结的 Ni-Al 含能结构材料进行 DSC 测试、XRD 物相分析和力学性能测试等, 探讨烧结工艺、能量密度和力学性能的关系, 并通过弹道枪实验验证其能量释放效应, 制备出了能量密度

表 1 不同摩尔配比 Ni-Al 体系含能结构材料的反应热
Table 1 Reaction heat of Ni-Al based energetic structural materials with different molar ratios

Composition	$\rho/\text{g cm}^{-3}$	$\Delta H/\text{J g}^{-1}$
1Ni+1Al	5.165	1386
3Ni+1Al	6.820	756
1Ta+1Al	9.952	238
1W+3Al	6.710	134

和力学性能俱佳的含能结构材料。以满足其发射、工作等工况下对其能量密度和力学性能的要求。

1 实验

将 Al 粉(40~50 μm , 纯度 99.99%)和 Ni 粉(40~50 μm , 纯度 99.99%)按摩尔比 1:1 均匀混合, 通过液压机缓慢加压至 400 MPa, 保压 2~3 min 后获得素坯。将素坯放入真空管式炉中(GSL-1300X, 合肥科晶材料技术有限公司), 以 10 °C/min 的升温速率分别升温至 510、520、530、540、550 和 560 °C, 等温 1 h 后随炉冷却至室温, 获得具有一定强度的 Ni-Al 含能结构材料烧结试样。

采用 X 射线衍射仪 (D8ADVANCE, 德国 Bruker 公司 1)、Quanta200 扫描电子显微镜 (美国 FEI 公司)、差示扫描量热仪 (STA409 DSC, 德国 NETZSCH 公司) 和 SANS 万能试验机对 Ni-Al 含能结构材料烧结试样进行物相、界面扩散、能量密度和力学性能分析, 探讨烧结温度对其能量密度、力学性能和起始反应温度的影响; 并通过弹道枪实验验证 Ni-Al 含能结构材料

收稿日期: 2016-11-15

基金项目: 中央高校基本科研业务费项目 (NP2012303); 江苏高校优势学科建设工程资助项目

作者简介: 张度宝, 男, 1989 年生, 硕士, 南京航空航天大学材料科学与技术学院, 江苏 南京 211106, E-mail: zdb15105160690@163.com

的释能行为。如图 1 所示，通过 $\Phi 14.5$ mm 口径弹道枪对试样进行加载。在距枪口一定位置放置测试靶，对试件的速度进行测定。目标靶为密闭容器，靶前端为 0.5 mm 的薄铁皮，靶内放置一厚钢板。试件通过撞击薄铁皮穿孔进入密闭容器内，然后撞击厚钢板产生剧烈化学反应。

2 结果与讨论

2.1 烧结温度

烧结温度是制备 Ni-Al 含能结构材料非常重要的参数，烧结温度过高则使 Ni 原子和 Al 原子发生化学反应，生成大量金属间化合物导致能量损失严重；烧结温度过低，Ni 粉和 Al 粉颗粒间扩散微弱，无法形成化学结合，力学性能较差。因此，为了确定合适的烧结温度对 Ni-Al 含能结构材料素坯分别进行了不同温度下等温 1 h 的 DSC 表征(图 2a)。由图 2 可知，烧结温度为 560 和 550 $^{\circ}\text{C}$ 时，DSC 曲线出现明显的放热峰，表明 Ni 颗粒和 Al 颗粒之间发生放热反应生成金属间化合物；烧结温度为 540 和 530 $^{\circ}\text{C}$ 时，DSC 曲线在等温期间呈现缓慢释能趋势；烧结温度为 520 和 510 $^{\circ}\text{C}$ 时，DSC 曲线几乎为一条直线，原子间扩散微弱。由于试样的烧结是在低于 Al 的熔点进行，烧结过程中颗粒的相互联接主要是通过颗粒表面层原子的扩散来完成的，低温下微弱的原子扩散无法在颗粒间形成较高的联接强度。因此，Ni-Al 能结构材料的烧结温度应高于 510 $^{\circ}\text{C}$ 。

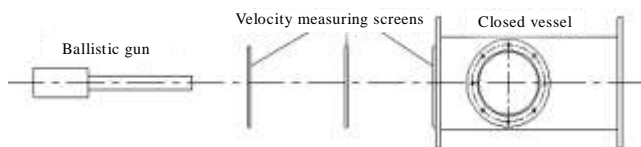


图 1 弹道枪试验装置示意图

Fig.1 Schematic of ballistic experimental setup

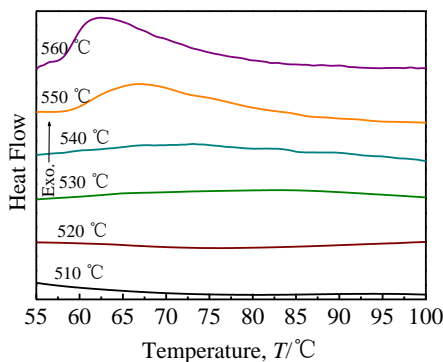


图 2 Ni-Al 含能结构材料等温 DSC 曲线

Fig.2 Isothermal DSC curves of Ni-Al ESM

为了进一步确定试样的烧结温度，对不同温度等温 1 h 的烧结试样进行 XRD 表征。由图 3 可知，510、520 和 530 $^{\circ}\text{C}$ 烧结的试样主要成分为 Ni 和 Al；540 $^{\circ}\text{C}$ 的烧结试样主要成分为 Ni、Al 和少量的 Al_3Ni ；550 $^{\circ}\text{C}$ 的烧结试样主要成分为 Ni、Al、 Al_3Ni 和 Ni_2Al_3 ；560 $^{\circ}\text{C}$ 的烧结试样主要成分为 Ni_2Al_3 金属间化合物及未完全反应的 Al 和 Ni。根据文献[13]的理论，550 $^{\circ}\text{C}$ 烧结时 Ni 粉和 Al 粉相互扩散后发生 Ni-Al 固-固反应生成 Al_3Ni ，随着保温时间的延长，部分 Al_3Ni 与 Ni 反应在颗粒界面处生成 Ni_2Al_3 ；560 $^{\circ}\text{C}$ 烧结时 Al 粉和 Ni 粉反应生成 Ni_2Al_3 ，大量 Ni_2Al_3 金属间化合物的生成会导致能量密度的严重损失。结合图 2 及 Ni-Al 含能结构材料对强度和能量密度的要求，确定烧结温度为 510~550 $^{\circ}\text{C}$ 。

2.2 力学性能分析

表 2 为不同温度下烧结的 Ni-Al 含能结构材料的力学性能。由表 2 可以看出，随着烧结温度的升高，抗拉强度 (σ_t) 和抗压缩强度 (σ_c) 表现出先升高后降低的趋势，烧结温度为 550 $^{\circ}\text{C}$ 时，抗拉强度和压缩强度达到最大值，分别为 66.0 MPa 和 294.6 MPa，相同条件下测得纯铝的抗拉强度为 57.0 MPa。图 4a 和 4b 分别为 550 和 560 $^{\circ}\text{C}$ 烧结试样的 SEM 照片和 EDS 线扫描图。由其可知，试样烧结时 Ni、Al 间发生相互扩散，根据文献[14]的理论，烧结温度由 510 $^{\circ}\text{C}$ 上升至 550 $^{\circ}\text{C}$ 时，Ni 和 Al 的扩散加快，颗粒黏结面增大，颗粒间的结合强度提高。

结合表 2、EDS 及 XRD 分析结果表明，烧结温度为 550 $^{\circ}\text{C}$ 时，在 Ni 和 Al 颗粒黏结面处生成少量 Al_3Ni 和 Ni_2Al_3 金属间化合物，使 Ni 和 Al 颗粒界面接触面积增大、结合强度提高，抗拉强度 (σ_t) 提高。同时，金属间化合物的形成能使 Ni-Al 含能结构材料承受外部载荷的能力提高，压缩强度 (σ_c) 提高。烧结温度为 560 $^{\circ}\text{C}$ 时，Ni 和 Al 固-固反应生成大量金属间化合物，

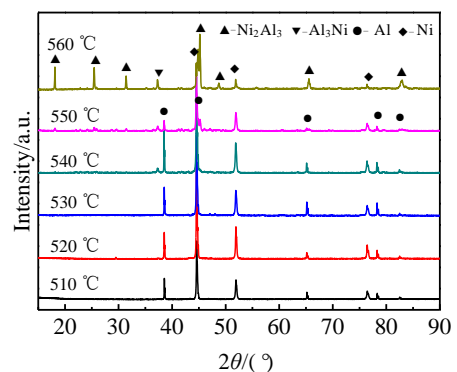


图 3 Ni-Al 含能结构材料 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of Ni-Al ESM

表 2 Ni-Al 含能结构材料力学性能

Table 2 Mechanical properties of Ni-Al ESM

T/°C	510	520	530	540	550	560	Al
σ_t /MPa	42.0	47.0	54.6	60.85	66.0	40.0	57
σ_c /MPa	150.0	175.8	179.4	288.9	294.6	141.2	-

σ_t -tensile strength; σ_c -compressive strength

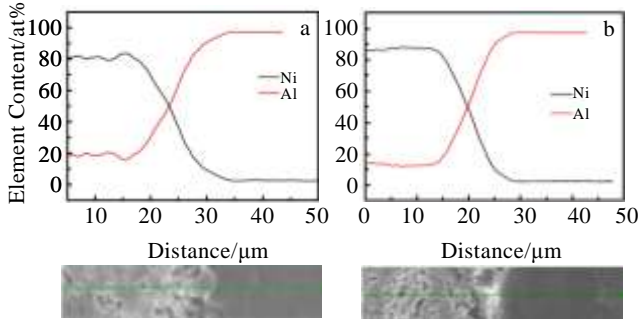


图 4 Ni-Al 含能结构材料 EDS 元素线扫描

Fig.4 EDS element line scanning of Ni-Al ESM: (a) 550 °C and (b) 560 °C

引起试样体积膨胀, 孔隙率增加, 综合力学性能降低。

2.3 起始反应温度及能量密度分析

根据非等温 DSC 临界温度判据, 在体系达到反应的临界状态时, 反应物温升由减速变为加速, 即由 $(d^2T)/(dt^2) < 0$ 变为 $(d^2T)/(dt^2) > 0$ 的拐点 $(d^2T)/(dt^2) = 0$ ^[15]。根据这一理论利用线性升温 DSC 曲线, 来估计 Ni-Al 含能结构材料的起始反应温度 T_i 。对 DSC 曲线 (放热率 dH/dt -温度 T 或时间 t 曲线) 进行二次求导, $(d^3H)/(dt^3) = 0$ 的点所对应的温度即为起始反应温度 T_i 。图 5 为 550 °C 烧结试样的 DSC 曲线对时间求一次和二次导数的结果。由图 5 可知, $(d^3H)/(dt^3) = 0$ 的 A、B

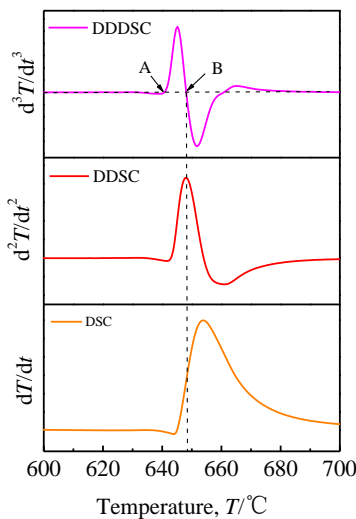


图 5 Ni-Al 含能结构材料 DSC 曲线一阶及二阶导数

Fig.5 DSC curves of Ni-Al ESM, its first order and second order derivatives

两点分别对应铝的熔融起始温度和 Al+Ni→AlNi 的起始反应温度。此时 Al 和 Ni 的起始反应温度为 648.2 °C, 采用同样的方法确定烧结温度为 510、520、530 和 540 °C 烧结试样的起始反应温度 (T) 分别为 651.9、645.2、653.5 和 645.5 °C, 如表 3 所示。非等温 DSC 分析表明, 随着烧结温度的提高, Ni-Al 含能结构材料烧结试样的起始反应温度变化不明显, 且在 645~655 °C 之间, 与 Al 的熔点相近。

图 6 为不同烧结温度的 Ni-Al 含能结构材料的 DSC 曲线。表 3 为不同烧结温度的 Ni-Al 含能结构材料的能量密度。由图 6 和表 3 可知, 当烧结温度为 510~550 °C 时, 烧结试样的 DSC 曲线在 Al 的熔点附近存在明显的放热峰, 且随着试样烧结温度的提高元素扩散速率增加, Ni 粉和 Al 粉颗粒间接触面积增大, 反应剧烈程度增加, DSC 曲线放热峰由平缓变得尖锐。同时, 由于烧结过程中部分金属间化合物的形成引起能量密度的小幅度降低; 烧结温度为 560 °C 时, 大量金属间化合物的形成导致 Ni-Al 含能结构材料能量损失严重, 烧结试样的 DSC 曲线放热峰消失。

由能量密度和力学性能分析可知, 烧结温度由 510 °C 上升至 550 °C Ni-Al 含能结构材料的能量密度呈现减小的趋势, 抗拉强度和压缩强度则明显提高。烧结温度为 540 和 550 °C 时, Ni-Al 含能结构材料的力学性能和能量密度显著高于其他烧结温度下的试样性能, 且烧结温度为 550 °C 时能够获得力学性能和能量密度俱佳的 Ni-Al 含能结构材料。

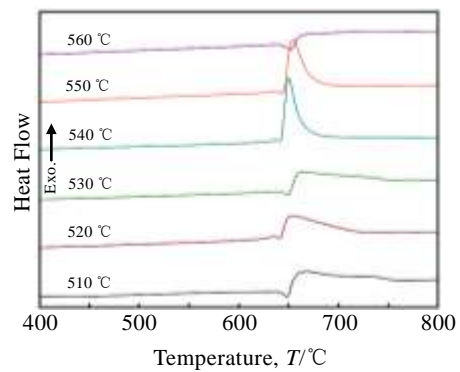


图 6 Ni-Al 含能结构材料 DSC 曲线

Fig.6 DSC curves of Ni-Al ESM

表 3 不同烧结温度的 Ni-Al 含能结构材料的能量密度
Table 3 Energy density of Ni-Al ESM at different sintering temperatures

T/°C	510	520	530	540	550
T_i /°C	651.9	644.2	653.5	645.5	648.2
E_d /J g ⁻¹	512.7	454.2	484.9	413.9	436.1

Note: T_i -initial reaction temperature; E_d -energy density

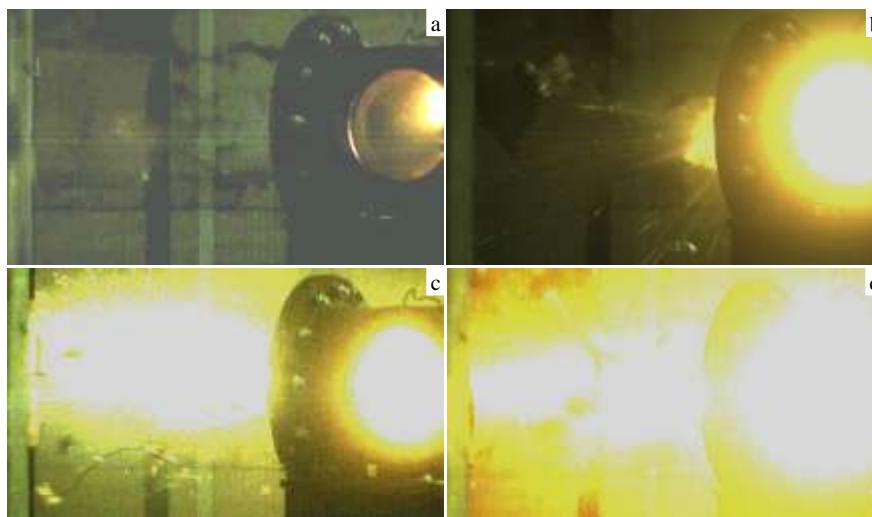


图 7 不同弹丸速度下 Ni-Al 含能结构材料碰撞靶标后在靶筒内发生剧烈化学反应情况

Fig.7 Impact initiated reaction of Ni-Al ESM with different projectiles speeds: (a) 879 m/s, (b) 974 m/s, (c) 1118 m/s, and (d) 1445 m/s

2.4 反应释能特性分析

采用烧结温度为 550 °C 的烧结试样作为弹丸。通过调整药筒装药量改变弹丸的初速，采用高速摄像以 10 000 帧每秒的拍摄速度拍摄含能结构材料在靶筒内部的反应情况，实验结果如图 7 所示。图 7a、7b、7c、7d 对应弹丸速度分别为 879、974、1118 和 1445 m/s。由图可知，弹丸以不同的速度贯穿 0.5 mm 的薄铁皮撞击靶板后，在靶筒内部发生不同程度的化学反应并伴随大量热量的释放，随着时间的延长靶筒内的温度和压力迅速上升，使得靶筒内火焰由薄铁皮弹孔处喷射而出，形成具有一定长度的火舌。且随着着靶速度的提高，Ni-Al 含能结构材料的能量输出率增大，反应剧烈程度增加。

3 结 论

1) 烧结温度由 510 °C 上升至 550 °C 原子扩散速率增加，Ni-Al 含能结构材料强度提高，能量密度降低。烧结温度为 550 °C 时，能够获得强度和能量密度俱佳的含能结构材料，抗拉强度和压缩强度分别为 66 MPa 和 294.6 MPa，能量密度为 436.1 J/g。

2) 随着烧结温度的提高，Ni-Al 含能结构材料烧结试样的起始反应温度变化不明显，且在 645~655 °C 之间，与 Al 的熔点相近。

3) Ni-Al 含能结构材料在高速冲击碰撞作用下能够发生剧烈化学反应并伴随大量的能量释放。

参考文献 References

[1] Montgomery Jr H E. *US Patent*, 3961576 A[P]. 1976

- [2] Zhang Xianfeng(张先锋), Zhao Xiaoning(赵晓宁), Qiao Liang(乔良). *Explosion and Shock Waves(爆炸与冲击)*[J], 2010, 30(2): 145
- [3] Wang Yi(王毅), Jiang Wei(姜炜), Liang Lixin(梁立新) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2012, 41(1): 9
- [4] Cheng Wei(陈伟), Jiang Wei(姜炜), Li Pingyun(李平云) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2013, 42(12): 2458
- [5] Fischer S H, Grubelich M C. *A Surrey of Combustible Metals, Thermites, and Intermetallics for Pyrotechnic Applications*[R]. Orlando: AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit, 1996
- [6] Eakins D, Thadhani N N. *AIP Conference Proceedings*[J], 2006, 845(1): 1153
- [7] Eakins D, Thadhani N N. *Applied Physics Letters*[J], 2008, 92(11): 1903
- [8] Eakins D, Thadhani N N. *Acta Materialia*[J], 2008, 56(7): 1496
- [9] Eakins D, Thadhani N N. *Journal of Applied Physics*[J], 2007, 101(4): 043 508
- [10] Eakins D, Thadhani N N. *Acta Materialia*[J], 2008, 56(7): 1496
- [11] Bacciocchini A, Bourdon-Lafleur S, Poupart C *et al. Journal of Thermal Spray Technology*[J], 2014, 23(7): 1142
- [12] Church P. *Journal of Applied Mechanics*[J], 2013, 80(3): 031 701
- [13] Wang Huabin(王华彬), Han Jiecai(韩杰才), Zhang Xinghong

- (张幸红) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2009, 45(9): 992
- [14] Xue Yang(薛 阳), Ni Song(倪 颂), Song Min(宋 旻) *et al. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*(粉末冶金材料科学与工程)[J], 2014, 19(6): 917
- [15] Wang Tao(汪 涛), Ji Shijun(季世军), Lu Yuxiang(鲁玉祥) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2001, 37(4): 377

Preparation and Properties of Ni-Al Energetic Structural Material

Zhang Dubao, Wang Tao, Yu Yinhu, Pan Jianfeng, Wang Wei
(Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 211106, China)

Abstract: Ni-Al (molar ratio 1:1) energetic structural material (ESM) was prepared by cold-pressing and sintering with Ni and Al elemental powders. The effects of sintering temperature on the interface diffusion, mechanical properties, initial reaction temperature and energy density of Ni-Al energetic structural materials were investigated. The results show that the rising sintering temperature increases the rate of diffusion, boundary adhesion strength and mechanical properties of Ni-Al ESM while it decreases the energy density. The ESM with excellent combination of both energy density and mechanical properties can be obtained by sintering Ni-Al green body at 550 °C, whose ultimate tensile strength and compressive strength are 66.0 and 294.6 MPa, respectively, and the energy density is 436.1 J/g.

Key words: Ni-Al; energetic structural material; sintering; mechanical properties; energy density

Corresponding author: Wang Tao, Professor, College of Materials Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 211106, P. R. China, E-mail: taowang@nuaa.edu.cn