

## Ni/Al 复合材料的起始反应温度研究

陶玉强<sup>1,2</sup>, 白书欣<sup>2</sup>, 李 顺<sup>2</sup>

(1.南华大学 化学化工学院,湖南 衡阳 421001;2.国防科技大学 航天科学与工程学院,湖南 长沙 410073)

**摘 要:** Ni/Al 复合材料是制备 NiAl 金属间化合物的重要原料,同时也是一种典型的结构能源双功能材料.本文主要采用管式电阻炉测试了 Ni/Al 复合材料的起始反应温度,研究了样品状态、粉末粒径、Al/Ni 摩尔比、测试气氛、第三相等对材料起始反应温度的影响.结果表明:压制态的 Ni/Al 复合材料的起始反应温度比粉末态的要低;Ni/Al 复合材料的起始反应温度随粉末粒径的降低而降低,随 Al/Ni 摩尔比的增大先升高后降低;空气气氛下的起始反应温度高于惰性气氛下的;添加 W 可提高材料的起始反应温度,而添加 Mg 则降低材料的起始反应温度.

**关键词:** 结构能源双功能材料;金属间化合物;起始反应温度;Ni/Al 复合材料

**中图分类号:** TG13

**文献标识码:** B

## Research on the Initial Reaction Temperatures of Ni/Al Composites

TAO Yu-qiang<sup>1,2</sup>, BAI Shu-xin<sup>2</sup>, LI Shun<sup>2</sup>

(1.School of Chemistry and Chemical Engineering, University of South China, Hengyang, Hunan 421001, China; 2.College of Aerospace Science and Engineering, National University of Defense Technology, Changsha, Hunan 410073, China)

**Abstract:** Ni/Al composite is a typical dual functional structural energetic material, which is often used to prepare intermetallic compound. The initial reaction temperatures of Ni/Al composites were measured using tubular resistance furnace in this paper. And the effects of the sample status, particle size, molar ratio of Al to Ni, atmosphere and the third phase on the initial reaction temperature were studied. Results show that the initial reaction temperature of Ni/Al compact is lower than that of the Ni/Al mixture powders. The initial reaction temperature of Ni/Al composite decreases with the decrease of the particle size, and increases with the increase of molar ratio Al to Ni and then decreases after the first increased. The initial reaction temperature measured under inert atmosphere is higher than that measured under air

收稿日期:2016-04-24

基金项目:中国博士后科学基金资助项目(2014M562646);南华大学引进高层次人才启动基金资助项目(2015XQD09);湖南省教育厅优秀青年基金资助项目(16B221);衡阳市科技局应用基础研究计划基金资助项目(2016K153)

作者简介:陶玉强(1982-),男,广西桂林人,南华大学化学化工学院讲师,博士.主要研究方向:粉末冶金,复合材料.

atmosphere. Addition of W can increase the initial reaction temperature of the composite material, but the addition of Mg results in reducing of the initial reaction temperature.

**key words:** dual functional structural energetic materials; intermetallic compound; initial reaction temperature; Ni/Al composites

NiAl 金属间化合物具有熔点高、抗氧化、耐腐蚀等特点,是一种重要的高温结构材料和耐蚀涂层材料<sup>[1]</sup>.以 Ni、Al 混合粉末为原料,采用元素粉末反应法制备的 NiAl 金属间化合物多孔材料还可用作恶劣环境中的过滤材料<sup>[2]</sup>.Ni、Al 混合粉末在反应生成 NiAl 金属间化合物过程中释放大量的热量,如 NiAl 金属间化合物的生成热为  $7\,139\text{ J/cm}^3$ ,与 TNT 的燃烧热 ( $7\,106\text{ J/cm}^3$ ) 相当<sup>[3]</sup>.Ni/Al(指 Ni 和 Al 组成的复合材料体系,下文同)复合材料具有金属材料的特点,其强度可达  $370\text{ MPa}$ <sup>[4]</sup>,是一种重要的结构能源双功能材料,在国防<sup>[5]</sup>和民用领域<sup>[6-7]</sup>均有重要应用前景.

致密度是影响材料力学性能的一重要因素,为了获得良好力学性能的 Ni/Al 结构能源双功能复合材料,常需在一定温度和压力下使混合粉末致密化.如果温度过高、冲击波强度过强或摩擦热较大时,结构能源双功能材料会发生反应<sup>[8-9]</sup>,从而使材料失效甚至引起安全事故.掌握该材料的起始反应温度对指导材料的制备,以及材料的应用均具有重要的意义.

材料的起始反应温度与材料组成、粉末粒径、升温速度等相关.张维君和秦琳晶<sup>[10]</sup>采用高温热爆的方法测试了不同组成的 Ni/Al 压坯燃烧时的温度—时间曲线,对于 Ni/Al 摩尔比为 1~3 的样品,其起始温度在  $600\sim 700\text{ }^{\circ}\text{C}$  范围内变化.谷征征<sup>[11]</sup>采用 DSC 研究了 Al 粉粒度分别为  $75\text{ }\mu\text{m}$  和  $150\text{ }\mu\text{m}$ ,升温速率分别为  $5\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ 、 $10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$  的 Ni-Al(指 Ni、Al 摩尔比为 1:1,下文同)混合粉末的起始反应温度,研究表明 Al 粉细、升温速度快的样品,其起始反应温度低.粉末球磨活化处理对起始反应温度也有影响.Motlagh 等人<sup>[12]</sup>采用电阻炉测试了 Ni-14Al-2NiO-CuO 压坯的起始反应温度.由于混合粉末经过 5 h 的

球磨,材料的起始反应温度仅  $352\text{ }^{\circ}\text{C}$ .Ni/Al 复合材料的起始反应温度影响因素较多.

研究者所测 Ni/Al 复合材料的粉末粒径一般较粗,Ni/Al 摩尔比一般大于 1.本论文通过对管式电阻炉进行简易改装,测试了具有一定致密度的 Ni/Al 复合材料的起始反应温度,进一步研究了样品状态、粉末粒径、Ni/Al 摩尔比、测试气氛、第三相对 Ni/Al 复合材料起始反应温度的影响.

## 1 实验过程

将原料 Ni 粉(纯度  $\geq 99.7\%$ ,国药集团化学试剂有限公司)、Al 粉(纯度  $\geq 99\%$ ,湖南金天铝业高技术股份有限公司)、W 粉(纯度  $\geq 99\%$ , $200\text{ nm}$ ,湖南赛瑞科技材料公司)、Mg 粉(纯度  $99\%$ , $74\sim 149\text{ }\mu\text{m}$ ,国药集团化学试剂有限公司)按照一定摩尔比配制、混合均匀,然后在  $200\sim 600\text{ MPa}$  范围内压制成直径  $10\text{ mm}$  的小圆片,样品的压制压力相同,样品重约  $1\sim 10\text{ g}$ .将样品放入氧化铝坩埚内,如图 1 所示.热电偶穿过坩埚壁上小孔与坩埚一起固定,热电偶测试端与样品相距约  $10\text{ mm}$ .将坩埚与样品一起插入石英管恒温区内进行加热升温,石英管外放置一根热电偶控制炉温,升温速率  $1\sim 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ .反应后,温度不再上升时关闭加热电源,样品随炉冷却.还采用 DSC (NETZSCH STA 449F3) 测试了某一组成样品的起始反应温度,测试气氛为惰性气氛,升温速率为  $10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ .未特别说明的起始反应温度为管式电阻炉测试.反应产物采用 XRD 衍射仪 (D8Advance,德国 Bruker AXS 公司) 进行分析,扫描速度为  $6\text{ }^{\circ}/\text{min}$ .样品显微形貌采用扫描电子显微镜 (JSM6390LV, JEOL, Japan) 进行观察分析.

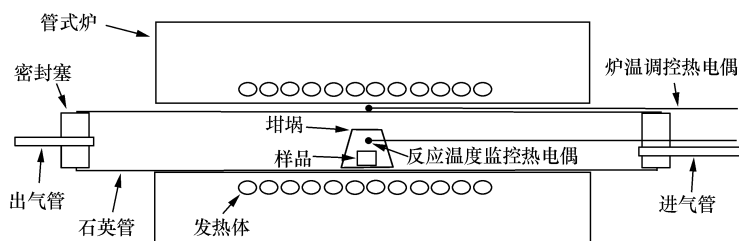


图 1 起始反应温度测试装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of the initial reaction temperature testing device

## 2 结果与分析

### 2.1 管式电阻炉与 DSC 的测试结果比较

分别采用管式电阻炉与 DSC 测试了 Ni-2Al 压坯的起始反应温度,气氛为惰性气氛.管式电阻炉测试的起始反应温度从温控仪上直接读出,即突然快速增大时的温度,如图 2 所示,所测得的起始反应温度约 527 °C. DSC 测试结果如图 3 所示.从图 3 可知,复合材料存在显著的放热峰,出现拐点变化的温度为 529 °C,即 DSC 测得的起始反应温度为 529 °C,比管式电阻炉所测得的起始反应温度高约 2 °C.由此可知,管式电阻炉虽然无法测量材料的反应热,但是,其所测得的起始反应温度与 DSC 测量值相差较小,具有较高的可信度.

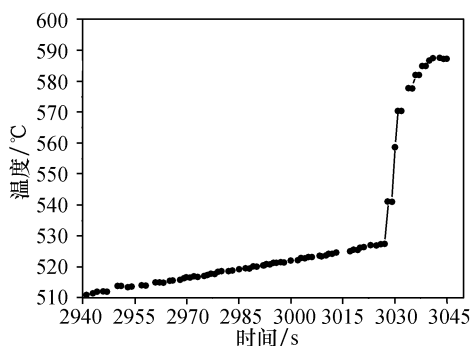


图 2 管式电阻炉测试 Ni-2Al 压坯起始反应温度时温度随时间的变化

Fig.2 Relationship of the temperature and time for Ni-2Al compact during heating

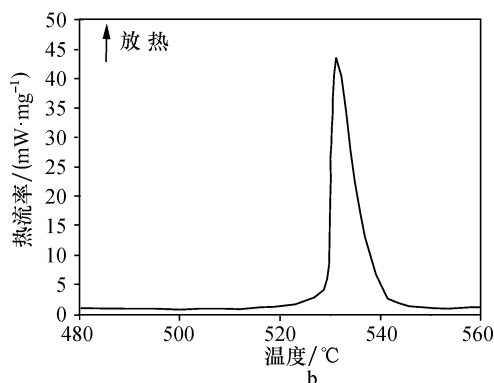
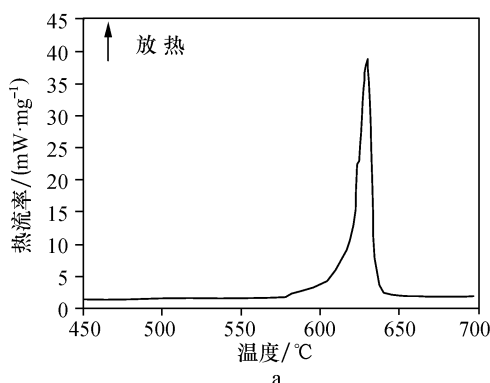


图 4 混合粉末态(a)和压制态(b) Ni-2Al 的 DSC

Fig.4 DSC of the mixing powders (a) and the compact of Ni-2Al

对于 Ni-2Al 复合材料,反应是在两组元间发生,反应受接触面积影响较大.通过压制,孔隙大幅下降,粉末间由点接触变成面接触,接触面积大幅

上升,从而反应时释放出的热量较多,有利于材料发生自蔓延.而粉末态样品,粉末多以搭桥方式接触,当达到某一温度时,反应的量较少,反应释放的

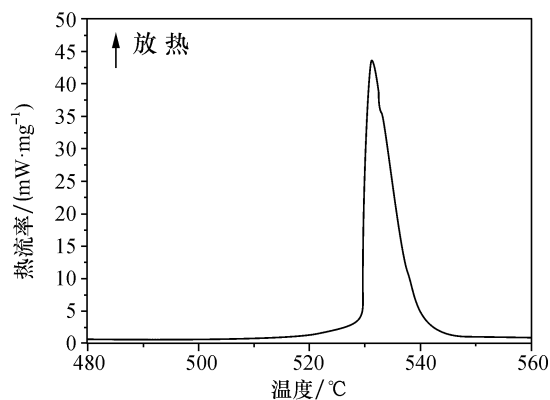


图 3 惰性气氛下 Ni-2Al 压坯的 DSC 测试结果

Fig.3 DSC of Ni-2Al compact tested under inert atmosphere

### 2.2 样品状态对起始反应温度的影响

采用 DSC 分别对 Ni-2Al 混合粉末和细小压坯碎块进行了起始反应温度测试,研究了样品的状态对起始反应温度的影响,其中压坯的致密度约 90%.

图 4 为混合粉末与压坯的 DSC 测试结果.通过对图形进行分析可知,混合粉末样品所测得的起始反应温度为 621 °C,而压坯的为 529 °C,混合粉末样品所测得的起始反应温度比压坯的高了 92 °C.可见,样品状态对起始反应温度的影响较大.

热量小,产生的热量易与周围环境平衡.从而,仅当温度进一步提高时,材料的反应才比较明显.因此,粉末状态样品的起始反应比压制态的更高.

2.3 元素摩尔比对起始反应温度的影响

表 1 为不同元素摩尔比的 Ni/Al 复合材料在 Ar 气氛下的起始反应温度.从表中可知,随着 Al 含量的升高,起始反应温度先降低后升高,M3 样品的起始反应温度最低,约 465 ℃,比起始反应温度较高的 M1 样品的低了 17 ℃.整体上,Al/Ni 摩尔比对起始反应温度的影响相对较小.

图 5 为 Ni-Al、Ni-2Al 两种复合材料反应后的 XRD 衍射图.从图中可知,Ni-Al 复合材料反应后的产物主要为 NiAl 金属间化合物,而 Ni-2Al 复合材料的反应产物包含  $\text{Al}_3\text{Ni}_2$ 、 $\text{Al}_3\text{Ni}$ 、 $\text{Al}_4\text{Ni}_3$  等物相.由 Ni-Al 二元合金相图<sup>[13]</sup>可知,Ni、Al 反应可生成  $\text{Al}_3\text{Ni}$ 、 $\text{Al}_3\text{Ni}_2$ 、 $\text{AlNi}$ 、 $\text{Al}_3\text{Ni}_5$ 、 $\text{AlNi}_3$  等金属间化合物,其中优先生成  $\text{Al}_3\text{Ni}$  相,然后为  $\text{Al}_3\text{Ni}_2$ 、 $\text{AlNi}$ 、 $\text{AlNi}_3$

相<sup>[14-16]</sup>.因此,随着 Al 含量的升高,有利于  $\text{Al}_3\text{Ni}$  相的生成,起始反应温度较低.但当 Al 含量较高时,Al 粉在压制过程中易发生冷焊而变粗,Al 粉粒径的增大又使起始反应温度升高.因此,随 Al/Ni 摩尔比增大,起始反应温度先降低后升高.

表 1 不同元素比例的 Ni/Al 复合材料在 Ar 气氛下的起始反应温度

Table 1 Initial reaction temperatures of Ni/Al composition with different element ratios, tested under Ar

| 样品编号 | Al/Ni 摩尔比 | 相对密度/% | 起始反应温度/℃ |
|------|-----------|--------|----------|
| M1   | 1         | 87.61  | 482      |
| M2   | 1.5       | 89.39  | 476      |
| M3   | 2         | 92.73  | 465      |
| M4   | 2.5       | 93.71  | 474      |

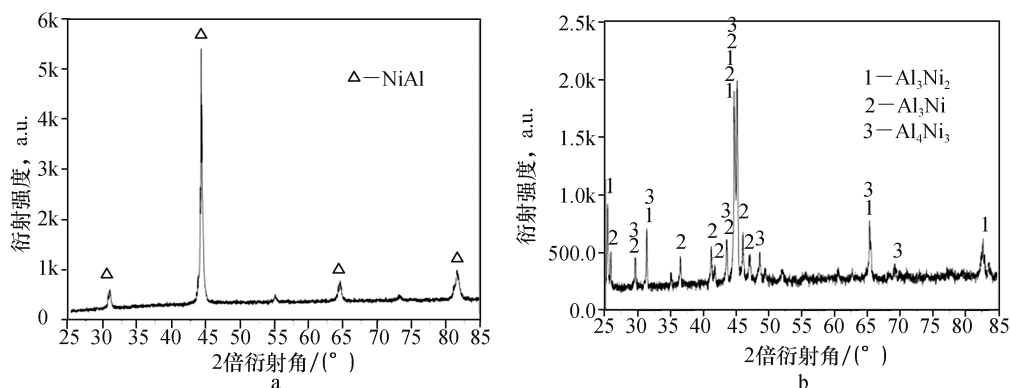


图 5 Ni-Al(a) 和 Ni-2Al(b) 复合材料反应后的 XRD 衍射图  
Fig.5 XRD of Ni-Al (a) and Ni-2Al composites after reaction

2.4 粉末粒度对起始反应温度的影响

表 2 为不同 Al、Ni 粒径的 Ni-Al 压坯在 Ar 气氛下的起始反应温度.

表 2 不同 Al、Ni 粒径的 Ni-Al 压坯在 Ar 气氛下的起始反应温度

Table 2 Initial reaction temperatures of Ni-Al compacts with different particle sizes of Al and Ni, tested under Ar

| 样品编号 | Al 平均粒径 / $\mu\text{m}$ | Ni 平均粒径 / $\mu\text{m}$ | 起始反应温度 /℃ |
|------|-------------------------|-------------------------|-----------|
| P1   | 30                      | 5                       | 510       |
| P2   | 7                       | 5                       | 482       |
| P3   | 2                       | 5                       | 480       |
| P4   | 30                      | 38                      | 540       |

从表 2 中可知,随着原料粉末粒度的降低,起始反应温度降低.Al 粉粒径为 30  $\mu\text{m}$  的压坯的起始反应温度比 2  $\mu\text{m}$  时的高 30 ℃,当 Al 粉的粒径降到 7  $\mu\text{m}$  后,反应温度下降较缓慢.Ni 粉粒径为 38  $\mu\text{m}$  的压坯的起始反应温度比 5  $\mu\text{m}$  时的高 30 ℃.

随着粉末粒径降低,粉末的表面积增大,活性增强,活化所需的能量减少.由 Arrhenius 公式可知,活化能降低,活化所需的温度将下降.因此,随着粒径的减小,起始反应温度将降低.但当粉末降低到一定程度时,尤其是活性金属粉末,如 Al,其表面易氧化生成一致密的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜.氧化薄膜对金属原子的扩散存在一定阻碍作用,反应较难进行,导致起始反应温度降低变缓.另外,在 Ni、Al

体积比一定的情况下,仅降低原料 Al 粉的粒度时,细 Al 粉比粗 Al 粉更易聚集在一起,这也使降低 Al 粉粒径对增大 Al 与 Ni 的接触面积的贡献变小。在表面能增大、金属表面氧化、Al 粉聚集的共同作用下,当粉末粒径小到一定程度时,粉末的起始反应温度降低不明显。

## 2.5 第三组元对 Ni-Al 起始反应温度的影响

Ni/Al/X(X 为 W 和 Mg)复合材料的起始反应温度如表 3 所示。从表中可知,在 Ni/Al 复合材料体系中加入一定量的 W 后,体系的起始反应温度比未添加样的高 78 °C,加入一定量的 Mg 后,体系的起始反应温度降低了 17 °C。

表 3 Ni/Al/X 复合材料的起始反应温度

Table 3 Initial reaction temperatures of Ni/Al/X compositions

| 组分          | 起始反应温度/°C |
|-------------|-----------|
| Ni-Al       | 482       |
| Ni-Al-0.4W  | 560       |
| Ni-Al-0.1Mg | 465       |

对于 Ni-Al-0.4W 复合材料,W 的体积分数达 18%。W 熔点较高,惰性气氛中的化学稳定性高,在低温下与其他物质较难反应或反应缓慢。W 加入到 Ni/Al 复合材料后,由于 W 粉较细,易分布于 Ni 与 Al 粉的界面处,如图 6 所示,这将减小 Ni 与 Al 的接触面积,提高 Ni 与 Al 的扩散距离,对 Ni、Al 间的反应起到阻碍作用,从而使材料的起始反应温度显著升高。

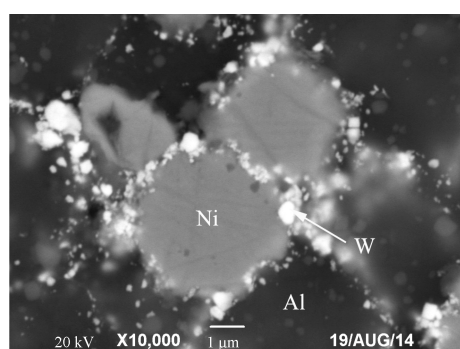


图 6 Ni-Al-0.4W 样品的 SEM

Fig.6 SEM of the Ni-Al-0.4W

对于 Ni-Al-0.1Mg 复合材料,从 Al-Mg 二元合金相图可知<sup>[13]</sup>,Al-Mg 可反应生成熔点仅 450 °C 的  $\text{Al}_3\text{Mg}_2$  金属间化合物。当温度达到  $\text{Al}_3\text{Mg}_2$  的

熔点时, $\text{Al}_3\text{Mg}_2$  熔化,其流动性增强,活性也大幅度提高。另外,Al-Mg-Ni 三元体系在 427 °C 可生成 15.5Al-49.5Mg-35Ni 相<sup>[17]</sup>。因此,添加 Mg 可降低 Ni/Al 复合材料的起始反应温度。

## 2.6 气氛对起始反应温度的影响

表 4 为 Ni/Al 复合材料和 Ni/Al/W 复合材料在不同气氛下的起始反应温度。从表中可知,材料在空气气氛中的起始反应温度比惰性气氛中高 30~70 °C。可见,该材料在空气中的热稳定性更高。空气气氛下的起始反应温度、两种气氛下的起始反应温度差随 Al 含量增多先升高后降低,空气气氛下 Al 含量对起始反应温度的影响与 Ar 气氛中相反。

表 4 Ni/Al 和 Ni/Al/W 复合材料在不同气氛下的起始反应温度

Table 4 Initial reaction temperatures of Ni/Al compositions and Ni/Al/W composition tested under Ar and air

| 材料         | 致密度/% | 起始反应温度/°C |     | 温差/°C |
|------------|-------|-----------|-----|-------|
|            |       | Ar        | 空气  |       |
| Ni-Al      | 87.61 | 480       | 520 | 40    |
| Ni-1.5Al   | 89.39 | 476       | 542 | 66    |
| Ni-2Al     | 92.73 | 465       | 532 | 67    |
| Ni-2.5Al   | 93.71 | 474       | 523 | 49    |
| Ni-Al-0.4W | 79.78 | 520       | 550 | 30    |

在空气气氛中,金属组元在升温过程中存在氧化,颗粒表面氧化膜增厚,使原子扩散困难,从而反应更难进行,起始反应温度更高。随着 Al 含量的增多,相同压力下,材料的致密度相对高些,样品受气氛的影响将降低。另外,当 Al 含量较多时,如 2.5Al-Ni,Al 的体积分数达 79%,Ni 的体积分数仅 21%,压制过程中,Al 变形而将多数 Ni 包裹,使 Ni 孤立镶嵌于 Al 中,使 Al 与 Ni 的界面受氧化影响减少,从而对于较高 Al 含量样品,起始反应温度反而出现降低。

另外也可以看出,加入 W 后,空气中的起始反应温度比惰性气氛中的高 30 °C,是表中所列材料中温差最小的。含 W 时,气氛对起始反应温度的影响比未加 W 的要弱。含 W 样品致密度较低,金属更容易氧化,两种气氛下的起始反应温度差理应更高。这应该这是由于 W 的空间位阻作用较大引起的,从而使得金属氧化对起始反应温度升高的贡献比例降低。

## 3 结 论

1) 管式电阻炉可用于 Ni/Al 复合材料的起始

反应温度测量,测量可信度较高.Ni-Al 压坯的起始反应温度明显低于 Ni-Al 混合粉末的,即材料的致密度对起始反应温度有较大影响.

2) Ni/Al 复合材料的起始反应温度随粉末粒度降低而降低,当粉末粒度降至一定程度后,粒度对起始反应温度的影响较小;起始反应温度随 Al 含量的升高先降低后升高.

3) Ni/Al 复合材料在空气中的起始反应温度比惰性气氛中的要高;加入 W 可提高 Ni-Al 复合材料的起始反应温度,而加入可生成低熔点相的 Mg 则降低 Ni-Al 复合材料的起始反应温度.

#### 参考文献:

- [1] Wu L, He Y H, Jiang Y, et al. Effect of pore structures on corrosion resistance of porous  $\text{Ni}_3\text{Al}$  intermetallics [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(11): 3509-3516.
- [2] 曾良良. 自蔓延高温合成多孔 NiAl 金属间化合物及其复合材料的研究[D]. 青岛: 山东科技大学, 2013.
- [3] 徐松林. PTFE/Al 含能反应材料力学性能研究[D]. 长沙: 国防科学技术大学, 2010.
- [4] Mozaffari A, Manesh H D, Janghorban K. Evaluation of mechanical properties and structure of multilayered Al/Ni composites produced by accumulative roll bonding (ARB) process [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 489(1): 103-109.
- [5] National Research Council Committee on Advanced Energetic Materials and Manufacturing Technologies. Advanced energetic materials [M]. Washington D.C., USA: The National Academies Press, 2004.
- [6] Morris C J, Wilkins P, May C, et al. Reactive conductors for increased efficiency of exploding foil initiators and other detonators; US, 8336437 [P]. 2013-05-30.
- [7] Piercey D G, Klapotke T M. Nanoscale aluminum-metal oxide (thermite) reactions for application in energetic materials [J]. Central European Journal of Energetic Materials, 2010, 7(2): 115-129.
- [8] Eakins D E, Thadhani N N. Shock compression of reactive powder mixture [J]. International Materials Reviews, 2009, 54(4): 181-213.
- [9] Bacciochini A, Bourdon-lafleur S, Poupart C, et al. Ni-Al nanoscale energetic materials: phenomena involved during the manufacturing of bulk samples by cold spray [J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2014, 23(7): 1142-1148.
- [10] 张维君, 秦琳晶. Ni-Al 粉末压坯的热爆合成 [J]. 中国科技纵横, 2011(1): 212-213.
- [11] 谷征征. 反应合成 Ni(Fe)-Al 金属间化合物的研究 [D]. 青岛: 山东科技大学, 2011.
- [12] Motlagh E B, Nasiri H, Khaki J V, et al. Formation of metal matrix composite reinforced with nano sized  $\text{Al}_2\text{O}_3$ +Ni-Al intermetallics during coating of Al substrate via combustion synthesis [J]. Surface & Coatings Technology, 2011, 205(23/24): 5515-5520.
- [13] Baker H. ASM handbook: Vol 03 Alloy phase diagrams [M]. London: ASM Publishing, 1992: 79.
- [14] Stover A K, Krywopusk N M, Fritz G M, et al. An analysis of the microstructure and properties of cold-rolled Ni/Al laminate foils [J]. Journal of Materials Science, 2013, 48(17): 5917-5929.
- [15] Srivastava V C, Singh T, Chowdhury S G, et al. Microstructural characteristics of accumulative roll-bonded Ni-Al-based metal-intermetallic laminate composite [J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2012, 21(9): 1912-1918.
- [16] Mozaffari A, Hosseini M, Manesh H D. Al/Ni metal intermetallic composite produced by accumulative roll bonding and reaction annealing [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509(41): 9938-9945.
- [17] He C Y, Du Y. Measurement of the isothermal sections at 700 and 427 °C in the Al-Mg-Ni system [J]. International Journal of Materials Research, 2008, 99(8): 907-911.