

成分及烧结温度对 Fe-Al 反应材料 反应热的影响

王肖义¹, 王扬卫¹, 王在成², 姜春兰², 李强^{2,3}

(1. 北京理工大学 冲击环境材料技术重点实验室, 北京 100081)

(2. 北京理工大学 爆炸科学与技术国家重点实验室, 北京 100081)

(3. 中国人民解放军 96528 部队, 北京 102202)

摘要: 以微米级 Fe、Al 粉末为原料, 通过冷等静压制备了 Fe:Al 质量比分别为 3:7、4:6、5:5 的压坯, 并利用差示扫描量热仪研究了不同成分比对压坯反应热的影响, 确定出具有最大反应热的压坯成分; 采用无压烧结法将该配比压坯烧结成 Fe-Al 反应材料, 并研究了烧结温度对该材料组织结构与反应热的影响。结果表明, 质量比为 Fe:Al=4:6 的压坯具有最大的反应热, 达到-589.8 J/g; 该压坯在 540℃ 烧结时, 生成少量的金属间化合物 $Al_{13}Fe_4$ 、 Fe_2Al_5 , 使反应热降低, 且不利于扩散反应的进一步进行; 而在 530℃ 烧结时, 无明显金属间化合物生成, 反应热略有下降, 达到-538.5 J/g。

关键词: 反应材料; 反应热; 成分比; 烧结温度; 金属间化合物

中图分类号: TG115.6

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)10-3043-05

反应材料 (reactive materials, RMs) 通常是指由两种或多种非爆炸性固体物质组成的复合材料, 这类材料包括铝热剂、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等^[1-3]。高速撞击目标时, 在强机械冲击力的作用下, 反应材料被引发剧烈的化学反应, 发生“类爆轰现象”, 释放出大量的化学能^[4]。反应材料具有较高的强度、较高的反应热^[5,6]、一定的钝感和独特的能量释放特性, 且相比于传统材料, 反应材料用于毁伤战斗部, 兼具动能与化学能, 因此具有良好的应用前景, 成为毁伤材料领域的研究热点。

双金属反应材料是由两种金属的混合物通过一定的工艺制成, 该材料在强机械力或高温条件下发生金属合金化反应, 生成金属间化合物, 同时释放出巨大的热量, 以 Ni-Al、Fe-Al、Ti-Al 最具代表性^[2,7]。而 Fe-Al 反应材料成本低廉, 具有更高的使用价值。Fe-Al 反应材料可通过粉末冶金法近净成形, 同时具有较大的质量密度, 较高的强度和适当的塑性, 因此可制成尺寸精密的结构件。该材料在侵彻过程中, 通过发生化学反应, 起到对孔洞目标附加毁伤(如提高后效, 进一步扩孔和消除杵体残渣等)的目的^[2], 因此反应材料的反应热是影响其服役效能的关键参数。

反应热受到材料成分比和组织结构的影响。

Fe-Al 反应材料具有灵活的成分比, 可有效地控制合金化产物, 从而影响放热量的大小。材料的组织结构受到烧结工艺的直接影响。在烧结过程中, 烧结温度是影响 Fe/Al 之间的扩散和界面反应的关键参数^[8-10]。李强等人^[11]研究了富铝 Fe-Al 粉末在不同烧结压力和温度条件下, 烧结产物的组织形貌。结果表明, 10 MPa 压力下固态扩散生成 Fe_2Al_5 的临界温度为 550℃, 随着压力提高到 20 MPa, 该温度下转而生成 $FeAl_3$ 。然而无压烧结条件下, 有关成分比及烧结温度对 Fe-Al 反应材料反应热的影响研究尚未见报道。因此, 本实验采用热分析方法, 结合微观表征手段, 开展成分比及烧结温度对 Fe-Al 反应材料反应热的影响研究, 为高效 Fe-Al 反应材料的研制提供参考。

1 实验

以微米级羟基 Fe 粉和 Al 粉为原料, 利用混合机 (VH-5, 新昌县城关红利数控制造厂), 按照质量比分别为 Fe:Al = 3:7、4:6、5:5 均匀混粉。利用冷等静压机 (LDJ200/320-400YS, 太原市东龙机械有限公司制造) 将混合粉压制成型, 将 3 种压坯分别编号为 RM1(Fe:Al =3:7)、RM2(Fe:Al =4:6)、RM3(Fe:Al =5:5)。利用高温差示扫描量热仪 (DSC404F3, 耐驰), 在高纯氩气保护气氛中, 以 5 °C/min 的速率升温至

收稿日期: 2016-10-18

基金项目: 国防基础科研计划资助项目 (A2220110003)

作者简介: 王肖义, 女, 1990 年生, 硕士生, 北京理工大学冲击环境材料技术重点实验室, 北京 100081, 电话: 010-68911144, E-mail: 1074738344@qq.com

600 °C，测定 3 种压坯的反应热及反应温度，确定出具有最大反应热的压坯。利用真空气氛压力炉（R-C-ZKQY-07，上海辰荣电炉有限公司），在高纯氩气保护气氛中，将该压坯以 5 °C/min 速率升温至不同温度（低于反应温度）进行无压烧结，保温时间 2 h，制备出致密的 Fe-Al 反应材料。采用 DSC 测试烧结后试样的反应热，并利用扫描电子显微镜（SEM，S-4800，日本日立公司）和 X 射线衍射仪（XRD，D8advance，德国布鲁克公司）观测不同烧结温度下反应材料的组织结构。

2 结果与讨论

2.1 Fe/Al 成分配比对压坯反应热的影响

图 1 为不同压坯的 DSC 曲线，表 1 给出了各压坯 Fe-Al 反应的反应温度与反应热。由图 1 与表 1 可知，3 种压坯的反应峰值温度在 545~560 °C 之间，随着 Fe 含量从 30% 增加 50%，反应峰值温度逐渐提高，但增加不大；反应热由大到小的压坯依次为：RM2、RM3、RM1；RM2 具有最大反应热，达到 -589.8 J/g。

将 3 种不同配比的压坯以 5 °C/min 速率升温至 680 °C，随炉冷却。图 2 为 3 种压坯 680 °C 高温反应产物的 XRD 图谱。RM1 反应主要生成 Al₁₃Fe₄，剩余部分 Al；RM2 和 RM3 充分反应，RM2 反应主要生成 Al₁₃Fe₄ 和 Fe₂Al₅，RM3 反应主要生成 Fe₂Al₅ 和 FeAl₂。Al₁₃Fe₄ 为单斜结构，FeAl₂ 为复杂的底心单斜结构，

二者结构相近，均为 θ 相^[12]。表 2 给出了 Fe-Al 系常见金属间化合物的标准生成焓^[13]。由表 2 可知，Al₁₃Fe₄ 和 Fe₂Al₅ 标准生成焓最大，其次为 FeAl₂、FeAl。由图 2 中各压坯的反应产物可知，3 种压坯在 680 °C 的高温反应产物均主要为两相，结合压坯的成分配比，理论计算不同压坯的反应产物的含量，并根据表 2 中的标准生成焓，理论计算 3 种压坯的理论反应热，结果如表 3 所示。由表 3 可知，压坯 RM1 由于未充分反应，部分 Al 剩余，理论反应热最低。压坯 RM2 因反应生成大量 Al₁₃Fe₄，从而具有最大的理论反应热。由于压坯中具有一定的孔隙率，导致实际测量的反应热低于理论值，但 3 种压坯的反应热相对大小趋势不变。

2.2 烧结温度对材料反应热及微结构的影响

图 3 为压坯 RM2 分别在 530、540 °C 烧结后试样的 DSC 曲线。由图 3 可知，530 °C 烧结试样的反应热为 -538.5 J/g，是烧结前压坯的 91%。540 °C 烧结后，试样的热分析曲线较复杂。在高温段，试样处于缓慢放热过程，在 547.4 °C 附近有很小的放热峰，在 650.6 °C 有尖锐的放热峰，且放热量小。

烧结试样的反应热与组织结构密切相关。图 4 为压坯 RM2 分别在 530、540 °C 烧结后试样的组织。图中 A 区域为 Fe，B 区域为基体 Al，C 区域为中间过渡层。烧结温度为 530 °C 时，烧结试样 Fe、Al 界面清晰，结合良好，界面处无明显的反应产物存在。烧结温度

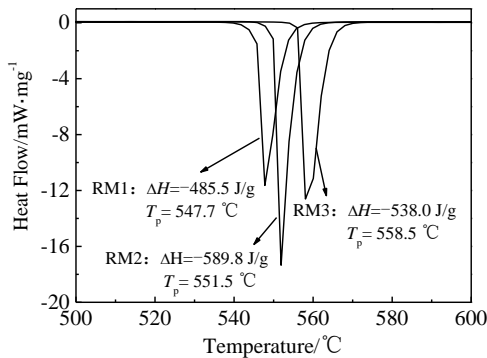


图 1 不同压坯的 DSC 曲线

Fig.1 DSC curves of different compacts

表 1 不同压坯的反应峰值温度及反应热

Table 1 Reaction peak temperatures and reaction heat of different compacts

Compact	Fe:Al	T _p /°C	ΔH/J g ⁻¹
RM1	3:7	547.7	-485.5
RM2	4:6	551.5	-589.8
RM3	5:5	558.5	-538.0

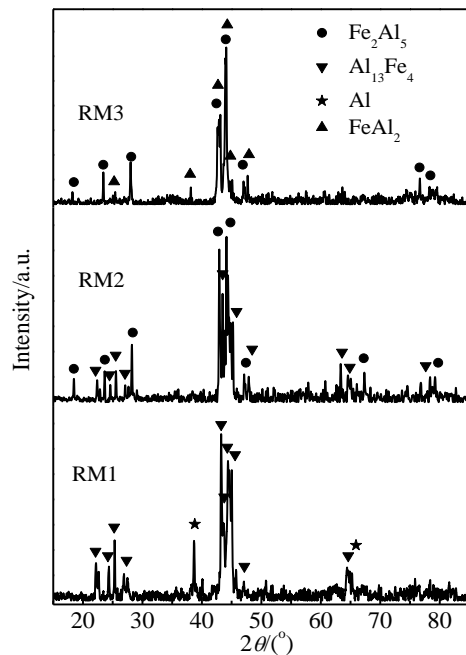


图 2 680 °C 高温处理的不同压坯的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of different compacts after 680 °C high temperature treatment

表 2 Fe-Al 金属间化合物标准生成焓

Table 2 Standard enthalpies of formation of Fe-Al intermetallic compounds

Product	FeAl	FeAl ₂	Fe ₂ Al ₅	Al ₁₃ Fe ₄
$\Delta H_{f, 298}^{\theta} / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	-605.9	-719.8	-760.1	-819.7

表 3 不同压坯反应产物及反应热

Table 3 Reaction products and reaction heat of different compacts

Compact	Reaction product	Reaction heat/ $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$
RM1	77.0% Al ₁₃ Fe ₄ + 23.0% Al	-631.2
RM2	81.5% Al ₁₃ Fe ₄ + 18.5% Fe ₂ Al ₅	-808.7
RM3	85.0% FeAl ₂ + 15.0% Fe ₂ Al ₅	-725.8

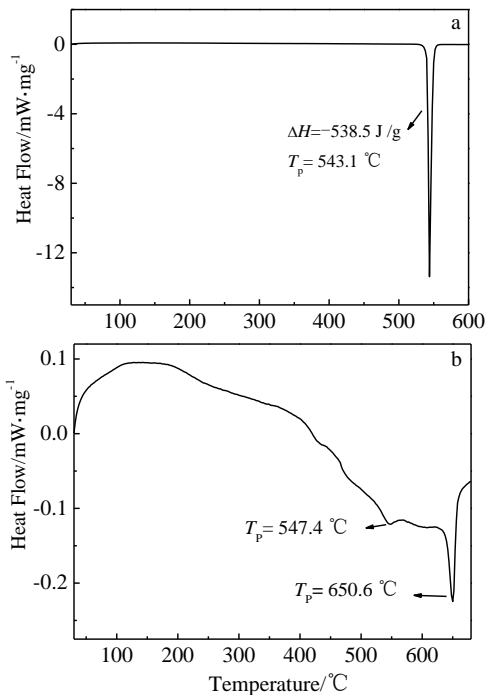


图 3 不同温度烧结 RM2 的 DSC 曲线

Fig.3 DSC curves of RM2 sintered at different temperatures: (a) 530 °C and (b) 540 °C

为 540 °C 时, Fe、Al 界面处出现新的过渡层。表 4 为 C 区域能谱分析结果。由表 4 可知, 该区域存在 Fe、Al 两种元素, 且质量比 Fe:Al 接近 4:6。

图 5 为压坯 RM2 分别在 530、540 °C 烧结后试样的 XRD 图谱。由图 5 可知, 530 °C 烧结后只有 Fe、Al, 并未检测到生成物; 而 540 °C 烧结后, 除 Fe、Al 外, 生成少量金属间化合物 Al₁₃Fe₄ 和 Fe₂Al₅。结合前述烧结后试样反应热测定结果可知, 压坯 RM2 在 530 °C 烧结后, 试样中仅微量 Fe、Al 发生扩散反

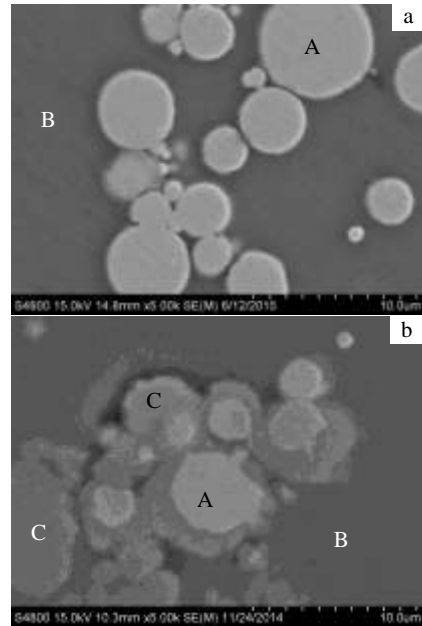


图 4 不同温度烧结 RM2 的组织照片

Fig.4 Microstructures of RM2 sintered at different temperatures: (a) 530 °C and (b) 540 °C

表 4 图 4b 中 C 区域能谱分析结果

Table 4 EDS results of area C in Fig.4b

Element	Al-K	Fe-K
$\omega/\%$	60.15	39.85
at/%	75.76	24.24

应, 无明显金属间化合物生成, 反应热略微降低; 而在 540 °C 烧结后, 部分 Fe、Al 发生扩散和反应, 在界面处形成明显的中间过渡层, 该过渡层由金属间化合物 Al₁₃Fe₄、Fe₂Al₅ 及扩散的 Fe-Al 固溶体构成, 生成的金属间化合物使烧结试样的反应热降低, 且阻碍了扩散反应的进一步进行, 不利于烧结试样的放热。因此, 为保证烧结后的 Fe-Al 反应材料具有最大的反应热, 质量比应选择为 Fe:Al=4:6, 烧结温度为 530 °C。

为了进一步分析压坯 RM2 在烧结过程中组织结构的变化, 将 540 °C 烧结试样以 5 °C/min 分别升温至 600、680 °C, 随炉冷却, 并对其反应后相组成进行测定。图 6 为 RM2 压坯的 540 °C 烧结试样及该烧结试样分别经 600、680 °C 高温处理的 XRD 图谱。由图 6 可知, 540 °C 烧结试样中有少量金属间化合物 Al₁₃Fe₄ 和 Fe₂Al₅, 以及剩余的大量 Fe、Al; 该试样经 600 °C 高温处理后, Fe 消失, Al 减少, 而金属间化合物 Al₁₃Fe₄、Fe₂Al₅ 增多; 而经 680 °C 高温处理, 产物中 Al 消失, 且与 600 °C 高温处理反应产物相比, Al₁₃Fe₄

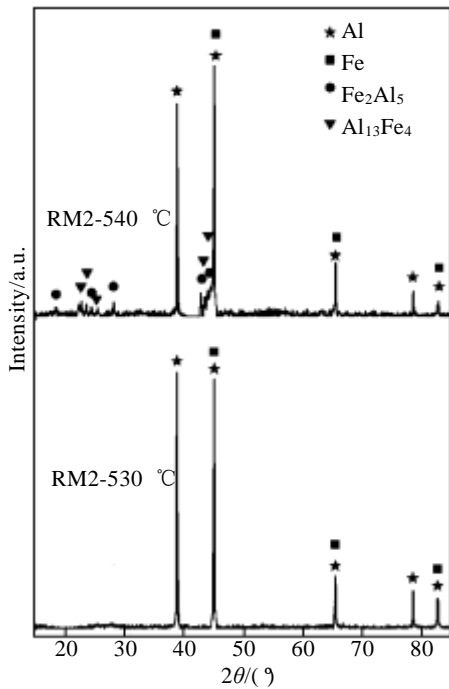


图 5 不同温度烧结 RM2 的 XRD 图谱

Fig.5 XRD patterns of RM2 sintered at different temperatures

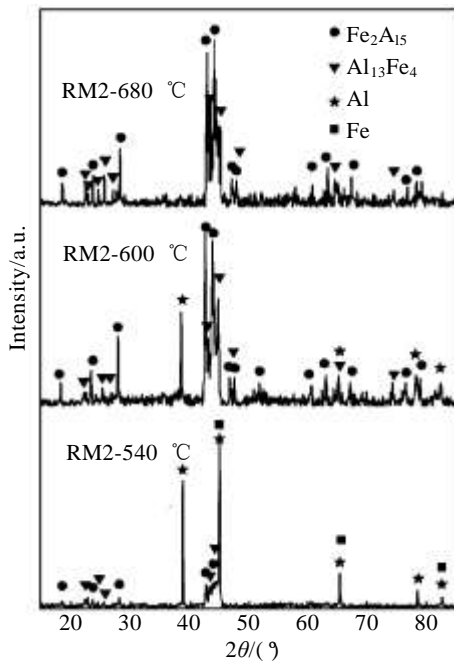


图 6 540 °C 烧结 RM2 及其在 600、680 °C 处理后的 XRD 图谱

Fig.6 XRD patterns of RM2 sintered at 540 °C and treated at 600, 680 °C

相增多而 Fe_2Al_5 相减少。由此可推测, 图 3b 中所示的 547.4 °C 的放热峰对应的反应过程为: 540 °C 烧结试样中剩余的 Fe、Al 的进一步反应, 生成 $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ 和 Fe_2Al_5 ; 而在 650.6 °C 的放热峰所对应的反应过程为: $3\text{Al} + 2\text{Fe}_2\text{Al}_5 = \text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ 。

2.3 Fe-Al 反应机理分析

根据反应热与组织结构分析, 可将 RM2 中的 Fe-Al 无压烧结反应过程用图 7 表示。经冷等静压后, 铁铝颗粒紧密排列, 且由于压力较大, 颗粒间由点接触转变为面接触。将接触处放大看做平面, 构成铁铝扩散偶。

(a) 第 1 阶段: 烧结温度在 530 °C 以下时, Fe-Al 扩散偶中 Fe、Al 原子发生自扩散及互扩散。当温度为 550 °C 时, Fe 原子在铝中的扩散系数达到了 $8.95 \times 10^{-11} \text{cm}^2/\text{s}$, 而 Al 原子在铁中的扩散系数仅为 $1.21 \times 10^{-16} \text{cm}^2/\text{s}$ ^[14], 因此在 Fe-Al 扩散偶加热过程中将有大量 Fe 原子越过 Fe-Al 原始界面, 扩散进入基体 Al 中。

(b) 第 2 阶段: 烧结温度升高至 540 °C, 随着扩散的进行, 在靠近 Fe 一侧的 Al 中, Fe 原子浓度不断升高, 反应生成金属间化合物 $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ 和 Fe_2Al_5 , 金属间化合物与界面处扩散的 Fe-Al 固溶体形成中间过渡层; 试样中仍剩余大量 Fe、Al, 此阶段对应图 4b 中 540 °C 烧结阶段。

(c) 第 3 阶段: 烧结温度升高至 547.4 °C, 剩余的 Fe、Al 进一步发生反应, 界面中间过渡层的厚度不断增加, 金属间化合物不断增多。金属间化合物仍为 $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ 和 Fe_2Al_5 , 试样中 Fe 消耗完, 剩余 Al 含量减少。

(d) 第 4 阶段: 烧结温度升高至 650.6 °C, 试样中剩余的少量 Al 与 Fe_2Al_5 反应生成 $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$, 最终试样中仅存在 $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ 、 Fe_2Al_5 两相, 至此 Fe-Al 反应材料的能量全部释放。

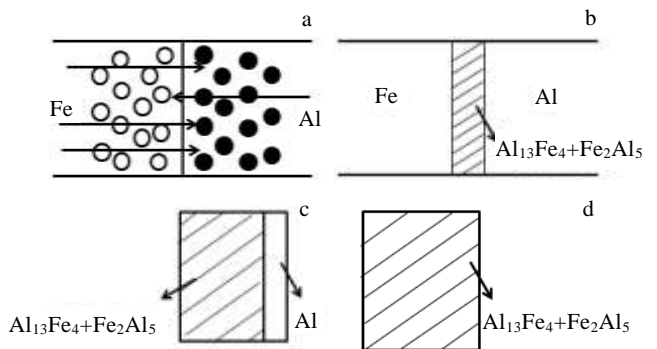


图 7 RM2 无压烧结反应模型

Fig.7 Pressureless sintering reaction model of RM2

3 结 论

1) 随着 Fe 质量分数从 30% 增加 50%, Fe-Al 反应材料的反应峰值温度逐渐提高, 但增加不大; 反应热由大到小的压坯 Fe:Al 质量比依次为: 4:6、5:5、3:7; Fe:Al 质量比为 4:6 的压坯具有最大反应热, 达到 -589.8 J/g。

2) Fe:Al 质量比为 4:6 的压坯在 540 °C 烧结时, Fe-Al 界面生成少量金属间化合物 $Al_{13}Fe_4$ 、 Fe_2Al_5 , 使反应热降低; 而在 530 °C 烧结时, 无明显金属间化合物生成, 反应热略有下降, 达到 -538.5 J/g。

3) 为保证烧结后的 Fe-Al 反应材料具有最大的反应热, 质量比应选择为 Fe:Al=4:6, 烧结温度为 530 °C。

参考文献 References

- [1] Peng Fei(彭 飞), Yu Daoqiang(余道强), Yang Shiqing(阳世清) et al. *Chinese Journal of Energetic Materials* (含能材料)[J], 2011, 19 (4): 450
- [2] Zhang Xianfeng(张先锋), Zhao Xiaoning(赵晓宁). *Chinese Journal of Energetic Materials* (含能材料) [J], 2009, 17(6): 731
- [3] Liu Zhihua(刘智华), *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2010
- [4] Yang Shiqing(阳世清), Xu Songlin(徐松林), Zhang Tong(张彤). *Journal of National University of Defense Technology*(国防科技大学学报)[J], 2008, 30 (6): 39
- [5] Kang Huizhen, Hu Chenti. *Materials Chemistry and Physics* [J], 2004, 88 (2-3): 264
- [6] Izadi S, Janghorban K, Akbari G H et al. *Journal of Alloys and Compounds* [J], 2010, 493 (1/2): 645
- [7] Yi Jiankun(易建坤), He Wuyi(贺五一), Wu Tengfang(吴腾芳) et al. *Engineering Blasting*(工程爆破)[J], 2004, 10(4): 21
- [8] Wang Bin(望 斌), Peng Zhifang(彭志方), Zhang Fan(张 凡) et al. *Materials Review*(材料导报)[J], 2007, 1(1): 75
- [9] Wang Xingqing(王兴庆), Sui Yongjiang(隋永江), Lv Haibo(吕海波). *Journal of Shanghai University, Natural Science Edition*(上海大学学报自然科学版)[J], 1998, 12(6): 661
- [10] Wang Xingqing(王兴庆), Lv Haibo(吕海波). *Journal of Shanghai University, Natural Science Edition*(上海大学学报自然科学版)[J], 2000, 14(6): 511
- [11] Li Qiang(李 强), Jiang Chunlan(姜春兰), Du Ye(杜 烨). *Journal of Functional Materials*(功能材料)[J], 2014, 20(45): 20 138
- [12] Xiao Yude(肖于德), Xie Yunan(谢允安), Li Songrui(李松瑞). *Aluminum Fabrication*(铝加工) [J], 1994, 17(4): 24
- [13] Gu Zhengzheng(谷征征). *Thesis for Master*(硕士论文) [D]. Qingdao: Shandong University of Science and Technology, 2011
- [14] Wu Mingfang(吴铭方), Si Naichao(司乃潮), Wang Jing(王敬) et al. *Transactions of the China Welding Institution*(焊接学报) [J], 2011, 32(5): 29

Effect of Composition and Sintering Temperature on Reaction Heat of Fe-Al Reactive Material

Wang Xiaoyi¹, Wang Yangwei¹, Wang Zaicheng², Jiang Chunlan², Li Qiang^{2,3}

(1. Key Laboratory of Science and Technology on Materials under Shock and Impact, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

(2. State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

(3. Unit 96528 of the PLA, Beijing 102202, China)

Abstract: Micron Al and Fe powders were used as raw materials to prepare compacts, in which the mass ratio of Fe: Al were 3:7, 4:6 and 5:5, by cold isostatic pressing. The effects of Fe-Al different composition proportion on reaction heat of compacts were studied by differential scanning calorimetry, in order to confirm the compact composition with maximum reaction heat. The Fe-Al reactive material with the above composition was prepared by pressureless sintering, and the influence of sintering temperature on the microstructure and reaction heat was also investigated. Results show that compact with the mass ratio of Fe: Al = 4:6 can release the maximum reaction heat, -589.8 J/g. When the sintering temperature is 540 °C, a small amount of intermetallic compounds $Al_{13}Fe_4$ and Fe_2Al_5 are generated, which reduces the reaction heat, and is not favorable to the further spread of the reaction. However, when the sintering temperature is 530 °C, no obvious intermetallic compound appears, and the reaction heat slightly decreases to -538.5 J/g.

Key words: reactive materials; reaction heat; composition proportion; sintering temperature; intermetallic compounds

Corresponding author: Wang Zaicheng, Lecturer, State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, P. R. China, Tel: 0086-10-68914558, E-mail: wangskyshark@bit.edu.cn