

多孔 NiAl 金属间化合物的造孔机理

董虹星¹, 刘秋平², 贺跃辉³, 吴 靛³

- (1. 杭州科技职业技术学院 机电工程学院, 杭州 311402;
2. 浙江工业大学 化学工程与材料学院, 杭州 310014;
3. 中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

摘 要: 以 Ni、Al 元素粉末为原料, 采用反应烧结工艺制备多孔 NiAl 金属间化合物材料, 表征各烧结温度所对应的孔结构, 研究 NiAl 烧结体的造孔机理。结果表明: 在多孔 NiAl 金属间化合物材料的制备过程中, 当温度在 1 100 °C 以下, 随着烧结温度的升高, NiAl 烧结体中的孔隙度和最大孔径呈现增大的趋势; 经 1 100 °C 烧结之后, 多孔 NiAl 的孔隙度为 53%, 最大孔径为 55 μm; 造孔机理为 Al 熔点附近的 Ni、Al 之间的剧烈扩散造孔形成大量的开孔孔隙度, 以及高温烧结阶段的 Ni 与中间相的扩散形成的多孔 NiAl 材料骨架中的孔洞。

关键词: 多孔 NiAl; 金属间化合物; 孔隙度; 造孔机理

中图分类号: TG15

文献标志码: A

Pore formation mechanism of porous NiAl intermetallics

DONG Hong-xing¹, LIU Qiu-ping², HE Yue-hui³, WU Liang³

- (1. College of Electromechanical Engineering, Hangzhou Polytechnic, Hangzhou 311402, China;
2. College of Chemical Engineering and Material Science, Zhejiang University of Technology, Zhejiang 310014, China;
3. State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The porous NiAl intermetallic was prepared using Ni, Al elemental powders as raw material through reaction sintering process, and the pore structures corresponding to the sintering temperature was also characterized. The results show that the porosity of porous NiAl intermetallic compounds during the preparation increases with the sintering temperature increasing. The porosity in the sintered body and the maximum pore size of porous NiAl are about 53% and 55 μm, respectively, at 1 100 °C. The pore formation mechanism of porous NiAl is that the large number of open porosity forms by the dramatic interdiffusion reaction between Ni and Al near the Al melting point temperature, and the porosity in the porous material skeletons forms by the interdiffusion reaction between the Ni and intermediates at high temperature.

Key words: porous NiAl; intermetallics; porosity; pore formation mechanism

多孔材料具有密度小、比表面积大、透气性好、吸附容量大等优点, 广泛应用于石化、冶金、医药、环保、机械等行业的过滤、消音、隔热、催化等工艺中^[1-5]。NiAl 金属间化合物做为 Al 系金属间化合物中的一种, 其具有突出的高温抗氧化性、抗碳化和抗氯化性能^[6-7]。多孔 NiAl 金属间化合物作为一种新型的

多孔材料, 其应用前景广阔, 可以在工业废水处理、汽车尾气净化等方面得到应用。

多孔 NiAl 金属间化合物的制备方法有多种, 传统制备方法得到的多孔 NiAl 金属间化合物, 孔隙由原始粉末堆垛间隙和造孔剂脱除过程空隙所构成^[8], 在制备过程中, 造孔剂的脱除对环境 and 试样都会造成污染。

基金项目: 国家重大基础研究发展计划资助项目(2009CB623406); 国家杰出青年基金资助项目(50285102); 国家自然科学基金资助项目(50721003)

收稿日期: 2012-03-12; **修订日期:** 2012-10-27

通信作者: 贺跃辉, 教授, 博士; 电话: 0731-88836144; E-mail: yuehui@mail.csu.edu.cn

采用自蔓延反应合成法制备的多孔 NiAl 金属间化合物,很难实现多孔材料的近净成形,其孔径和宏观形貌很难得到较好的控制^[9]。采用高压气体吹熔法制备的多孔 NiAl 金属间化合物,具有藕状孔结构,但是制备这种多孔材料需要高昂的设备,成品使用时需要切割,并且为了保持熔融金属的粘度,添加了其他颗粒,致使样品加工困难,并对样品的性能有一定的影响^[4]。DONG 等^[10-11]采用连续分段烧结法获取孔隙和宏观形貌可控的多孔 NiAl 烧结体。此外,采用不同的方法所制备的多孔 NiAl 金属间化合物的造孔机理也存在很大的差异。NiAl 多孔材料的造孔机理研究报道比较少,已有的报道也集中在自蔓延烧结造孔这一方面^[12],因此有必要对分段烧结造孔的机理进行研究。

本文作者以大颗粒的 Ni、Al 元素粉末为原料,采用反应烧结这一传统的粉末冶金方法制备了宏观形貌和孔隙可控的多孔 NiAl 金属间化合物,并对反应烧结多孔 NiAl 材料的孔隙形成机理进行研究,揭示多孔 NiAl 材料孔结构的形成过程及特征,为分段反应烧结多孔 NiAl 金属间化合物的孔隙形成提供理论依据。

1 实验

实验原料中 90% 的粉末粒径为 20~60 μm,纯度大于 99.9%,将原料按成分配比为 Ni-50%Al(摩尔分数)的配比在混料器中均匀混合。之后采用 200 MPa 的压力将混合粉末冷压成直径为 32 mm,厚为 2 mm 的压坯,将压坯置于真空度高于 5 MPa 的钨发热体真空烧结炉中进行分段反应烧结,烧结温度分别为 400、500、550、580、600、620、680、750、900 和 1 100 °C,每个温度段保温 1 h,烧结过程中的升温速率为 5 °C/min。当压坯在 1 100 °C 保温 1 h 之后,获取多孔 NiAl 材料。

采用排水法测定的烧结体的开孔隙度,用冒泡法测定烧结体的最大孔径,用 D/MAX-3A 型射线衍射仪分析多孔 NiAl 材料合成过程中的相变及相组成,用 JSM-6360LV 型扫描电镜观察多孔材料的孔形貌和成份能谱分析。

2 结果与讨论

2.1 烧结过程中烧结体中物相的演变

图 1 所示为 NiAl 多孔金属间化合物分段烧结过程

中不同烧结温度的 XRD 谱。由图 1 可知,当烧结温度为 400 °C 时,只有 Ni 和 Al 两相,说明在此温度以下没有发生反应。当温度升高到 620 °C 时,烧结体中 Ni、Al、Ni₂Al₃、Ni₃Al、NiAl 五相共存,生成的新的中间相为 Ni₂Al₃、Ni₃Al 和 NiAl。当温度继续升高至 750 °C 时,Al 相完全消失,有部分残余的 Ni 相未反应掉之外, Ni₂Al₃ 成了主要的中间相。经 1 100 °C 烧结后,得到了单一的 NiAl 相,说明在 750~1 100 °C 温度范围内中间相与 Ni 反应生成了 NiAl 相。由此可见,在分段烧结反应过程中发生了如下反应:



且反应过程中以反应(1)和(4)为主。本研究的样品在烧结过程中体积膨胀率为 60%,在此之前,研究者已经对烧结体的体积在烧结过程中的变化进行了研究,认为烧结过程中生成的 Ni₂Al₃ 中间相、大量的孔隙和反应过程中的放出的热是体积膨胀的主要原因^[10]。此外,本研究中的烧结体与已有报道的烧结体的体积膨胀相比偏大,主要原因在于本文作者所用的粉末粒度比较大,而粉末粒度大的体积膨胀更明显。

从反应烧结过程中的多孔 NiAl 金属间化合物的物相分析可知,多孔 NiAl 材料的物相形成过程可以分为 4 个阶段:1) Ni-Al 生坯中的初始 Ni、Al 单相;2) Al 元素发生固态偏扩散形成 Ni₂Al₃ 等中间相;3) Al 元素在熔点以上发生液固反应进一步生成中间相或平衡相,Al 单质消失;4) 成分均匀化和形成最终平衡相。

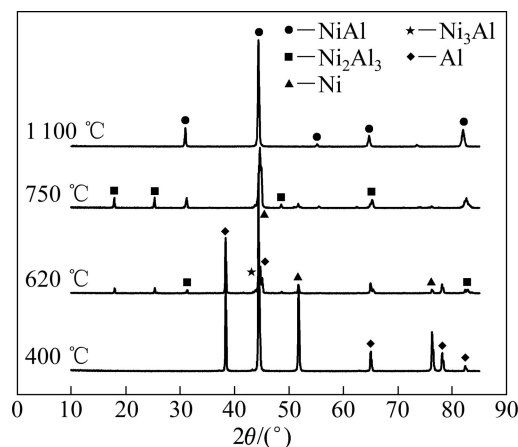


图 1 NiAl 多孔金属间化合物分段烧结过程中不同烧结温度的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of porous NiAl at different sintering temperatures

2.2 烧结过程中烧结体开孔隙度的演变

反应烧结过程中, 多孔 NiAl 金属间化合物的开孔隙度的变化如图 2 所示。从图 2 中可以看出, 随着烧结温度的逐步升高, 多孔 NiAl 材料开孔隙度呈现增大的趋势, 根据孔隙生成速率的不同, 可以分为 3 个主要阶段: 1) 孔隙缓慢形成阶段, 温度在 580 °C 以下, 开孔隙度缓慢增加; 2) 孔隙快速生成阶段, 温度在 600 °C~680 °C 之间, 开孔隙度的增长速度最快, 并在 680 °C 达到 45.5% 的开孔隙度, 表明开孔隙度在这一温度段出现了较大幅度的提高。由于这一阶段温度在 Al 熔点附近, Al 元素的扩散速率在固态下达到最大, 并且当温度超过 Al 熔点, Al 熔化并迅速在毛细管吸附力的作用下吸附在 Ni 骨架上, 开孔隙度急剧增加; 3) 孔隙缓慢增长时期, 温度高于 700 °C 以上, 开孔隙度随烧结温度的升高非常缓慢增加, 在 1 100 °C 达到 53% 的开孔隙度, 比 680 °C 时的开孔隙度增加了约 16.4%。

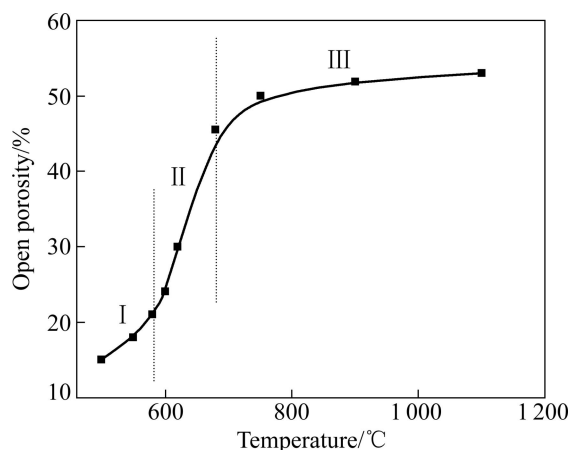


图 2 反应烧结过程中 Ni-Al 多孔材料开孔隙度与温度的关系

Fig. 2 Relationship between open porosity of porous Ni-Al and temperature during sintering procedure

2.3 烧结过程中孔隙演变过程及造孔机理模型分析

根据分段烧结过程中的物相转变过程, 结合多孔 NiAl 金属间化合物开孔隙度的演变的数据, 将反应烧结多孔 NiAl 金属间化合物的孔隙演变过程分为 4 个阶段:

1) 生坯间隙孔阶段, Ni/Al 混合粉末经一定压力成形为生坯后, 坯体中粉末颗粒之间存在细小的孔隙。Ni-Al 生坯中颗粒间隙孔径较细小, 一般小于 3 μm。这种间隙孔的孔隙度主要取决于粉末颗粒形状、粒径和压制压力, 本研究过程中的间隙孔一般不超过 15%。

2) Al 熔点以下的 Kirkendall 孔隙形成阶段, Ni-Al

生坯在随后的分段烧结过程中, 在低于 Al 熔点的温度保温时, Ni、Al 元素发生固相扩散反应。图 3(a)所示为 Ni-Al 坯体经过 620 °C 保温 60 min 后的显微形貌。从图中可以看出, Ni 颗粒的周围出现了一层厚度约为 10 μm 的灰色中间相。图中 1、2、3 区域的能谱成分分析分别为 100%Al、Ni-60.2%Al 和 100%Ni(详见表 1)。

根据 Ni-Al 二元相图, 3 处区域分别对应单质 Al 相、Ni₂Al₃ 相和单质 Ni 相, XRD 分析结果也证实这一点。富 Al 的 Ni₂Al₃ 相是 Ni、Al 发生固态偏扩散反应的产物。所形成的中间相起扩散阻隔的作用, 能吸收后续反应过程中产生的热, 抑制自蔓延反应的发生, 进而维持样品的宏观形貌。因此, 在 Al 熔点以下充

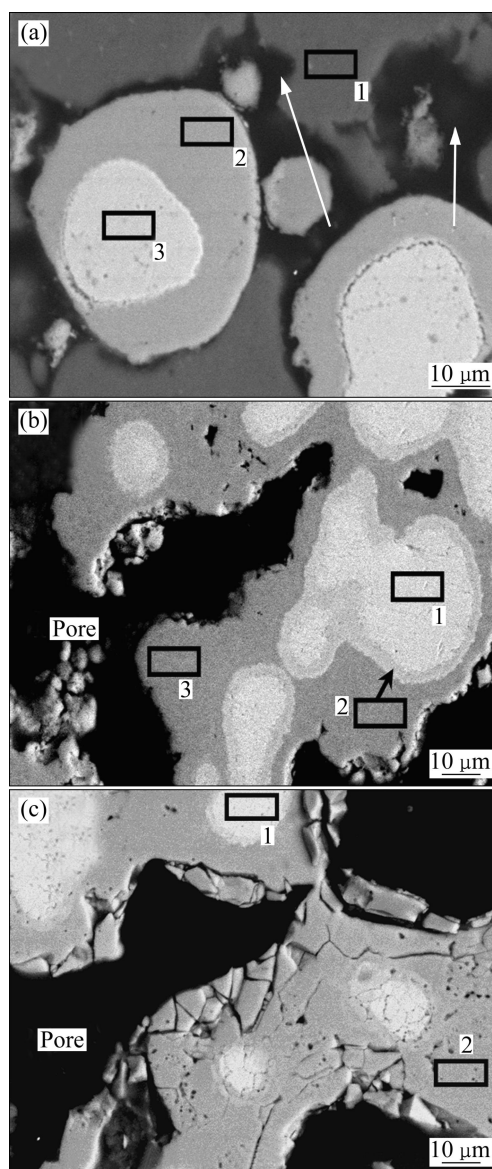


图 3 不同烧结温度下保温 1 h 后 Ni-Al 粉末压坯的 SEM 像
Fig. 3 SEM images of Ni-Al sintered compacts at different holding temperatures for 1 h: (a) 620 °C; (b) 680 °C; (c) 750 °C

表 1 图 3 中各区域的能谱分析结果

Table 1 EDS analysis results of area in Fig. 3

Figure	Element	Mole fraction/%		
		Area 1	Area 2	Area 3
3(a)	Ni	0	39.8	100
	Al	100	60.2	0
3(b)	Ni	100	75.7	40.7
	Al	0	24.3	59.3
3(c)	Ni	93.8	47	—
	Al	6.2	53	—

分保温生成足够厚度的中间相扩散层是非常有必要的。在 Ni 和 Al 发生固态偏扩散时, Al 向 Ni 的偏扩散物质流被方向相反的空位流平衡。随着 Al 元素的快速扩散, Al 颗粒边缘的空位浓度急剧增加, 过饱和浓度的空位将在 Al 颗粒边缘形成 Kirkendall 孔隙, 如图 3(a)中白色箭头所指之处。SEM 像分析验证开孔孔隙度在 Al 熔点以下随着温度的升高而增大的结果。

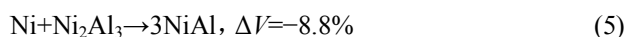
在扩散初始阶段, Ni, Al 坯体中所产生空位取决于 Ni 和 Al 两元素的本征扩散系数的差 $\Delta D = D_{\text{Al}} - D_{\text{Ni}}$ 的值。由于 Al 元素的本征扩散系数远远大于 Ni 元素的本征扩散系数^[13], Al 向 Ni 扩散的同时会导致在 Al 的原位形成空位。Kirkendall 孔隙越小, 受张应力的影响, 其附近区域空位浓度增量越大, 造成后序偏扩散过程中过饱和空位的塌陷更容易在孔隙外缘实现, 从而导致 Kirkendall 孔隙的长大。因此, 在固态扩散过程中, Ni-Al 体系中会在 Al 颗粒的边缘产生 Kirkendall 孔隙。这样首先为在 Al 颗粒边缘形成丰富的 Kirkendall 孔隙, 在连续分布的 Al 颗粒的基础上进一步实现在坯体中的孔隙整体连通, 提供了结构条件。这是偏扩散多孔 Ni-Al 烧结体中具有开孔孔隙率提高的主要原因。随着固态扩散的进行, Al 颗粒周围基本被所产生的 Kirkendall 孔隙包围, 降低了 Ni-Al 两组元的固态扩散, 因此, 在此阶段产生的孔隙和最大孔径的值都比较小。

3) Al 熔点附近的孔隙形成阶段, 图 3(b)所示为 Ni-Al 坯体经 680 °C 保温 1 h 后的孔隙结构形貌。从图 3(b)中可以清楚地看出, 在原来 Al 颗粒位置上出现了大孔洞。从背散射图片上可以明显看出此时的坯体中存在三个相, 图中的 EDS 定量分析结果表明, 区域 1、2、3 的成分分别为 100%Ni、Ni-24.3%Al 和 Ni-59.3%Al(详见表 1), 分别对应单质 Ni 相、Ni₃Al 相和 Ni₂Al₃ 相。温度高于 Al 熔点以上时, XRD 和 SEM 都没有检测到 Al 相的存在, 说明当温度高于 Al 熔点时, 固态下没有消耗掉的 Al 全部转化为液态, 在毛细

管力的作用下迅速包裹 Ni 颗粒并与之反应, 并在 Al 颗粒原位上留下了大量孔隙, 导致了图 2 中所示的开孔孔隙度大幅度提高。反应过程中适当的液相量能提高烧结体中的开孔孔隙度, 从而降低烧结体的致密度^[14]。多孔坯体基本上形成以 Ni 颗粒为中心的多孔合金骨架的孔结构特征。

4) 高温相变对孔结构的影响阶段, 图 3(c)所示为 Ni-Al 坯体经 750 °C 保温 1 h 后的孔隙形貌。图中只有明显的两个相区域, 对这两区域进行能谱定量分析结果表明, 区域 1、2 的成分分别为 Ni-6.2%Al、Ni-53%Al(详见表 1)。从表 1 中数据分析可知, 在 680~750 °C 温度范围以及 750 °C 保温过程中, 所发生的变化主要是在多孔骨架上, 多孔骨架上产生了许多裂纹和细小的孔隙。

在此阶段发生的主要的反应有



因为在相变过程中体积是收缩的, 而多孔骨架已经形成, 固态扩散被限制在微小的局部区域。同时在扩散过程中, Ni 颗粒中心部位也出现了空洞, 说明在高温均匀化的过程中, Ni 向外扩散的速度大于其外围向 Ni 颗粒内部扩散的速度, 从而在 Ni 颗粒内部产生了空洞。

当温度进一步升高到 1 100 °C, 并保温 1 h 使其达到最终相的显微结构如图 4 所示。从图 4 中可以看出, 微裂纹在高温成分均匀化的过程中消失, 多孔骨架中存在大量细小的孔洞。比较图 3(c)和图 4 可知, 存在最终相中的细小孔洞基本产生在图 3(c)中的富 Ni 相区域。从图 3(b)中可以观察到, 仅挨着 Ni 单质相存在的只有富 Ni 的 Ni₃Al 相。在 Ni₃Al 相中 Ni 元素的扩散系数远远大于 Al 元素的扩散系数, Ni₃Al 中 Ni 和 Al 的扩散速率在 1 400 K 时基本上满足

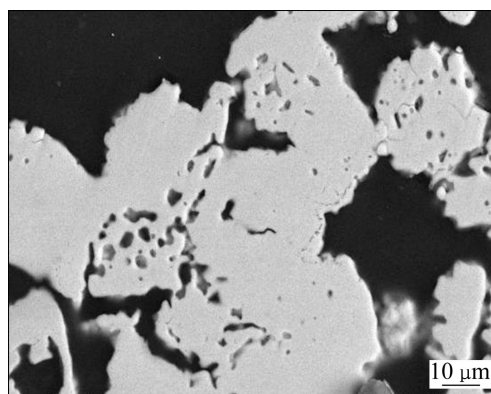


图 4 1 100 °C 烧结 Ni-Al 合金多孔材料的孔结构形貌

Fig. 4 Morphology of pore structures in Ni-Al porous alloy sintered at 1 100 °C

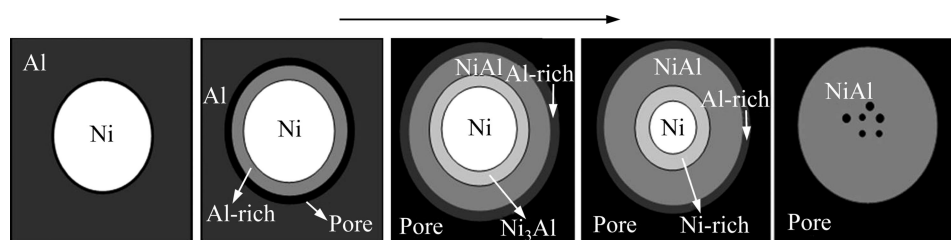


图 5 反应烧结多孔 NiAl 金属间化合物的孔隙形成和相变过程示意图

Fig. 5 Schematic graphs for pores evolution and phase transformation in reactively synthesized porous NiAl intermetallics

$D_{\text{Al}}^* = (0.25 - 0.38)D_{\text{Ni}}^*$ [15]。因此,在高温固态扩散时,造成单质 Ni 在 Ni_3Al 相中向外快速扩散,而在 Ni 原位形成 Kirkendall 孔隙。这是 Ni-Al 坯体中发生的第二次固态偏扩散,其结果是在核心 Ni 颗粒中形成大量的细小孔隙,这些细小的孔隙基本是在 NiAl 多孔骨架中。由反应(5)可知,在高温阶段的固态反应过程中可导致约 8.8% 的收缩,而伴随着该反应的发生烧结坯体只出现了约 4% 的收缩,因此,出现了在烧结坯体体积变化不大的情况下,坯体内开孔隙度进一步增大的现象。经测试可知,最终获得的 Ni-50%Al 多孔金属间化合物的开孔隙度为 53%。

图 5 所示为多孔 NiAl 金属间化合物反应烧结过程中孔隙形成和物相演变过程示意图。演变过程由左向右进行。由图 5 可看出,多孔 NiAl 金属间化合物的形成首先从 Ni-Al 生坯开始,反应烧结过程中, Ni、Al 首先通过固态扩散反应生成富铝相 Ni_2Al_3 , 经过 Al 元素第一次偏扩散并伴随中间相的生成,在 Al 颗粒周围产生了 Kirkendall 孔隙,随后液态 Al 反应造孔使孔隙长大,经过成分均匀化并伴随孔结构的进一步演变,最终生成具有较高开孔隙度的多孔 NiAl 金属间化合物。

经过分段烧结工艺,多孔 NiAl 金属间化合物表现出良好的孔结构形貌,多孔 NiAl 金属间化合物的孔隙在 Al 颗粒的位置上伴随着反应的进行逐渐形成,同时以 Al 颗粒的变形形状为模板进行连通,经烧结驱动力微观调整后随合金成分的均匀化而被稳定下来。高温均匀化的过程中,由于本征的相变体积变化引起多孔骨架的结构进行调整,骨架内部往往会形成细小的闭孔结构。

3 结论

1) 以大颗粒的 Ni 粉和 Al 粉为原料,采用分段反应烧结制备多孔 NiAl 金属间化合物材料。在 1 100 °C

以下,开孔隙度和最大孔径随烧结温度的升高而增大。经 1 100 °C 烧结制得的多孔 NiAl 材料孔隙度为 53%,最大孔径为 55 μm 。

2) 多孔 NiAl 金属间化合物的造孔机理为 Al 熔点温度附近 Ni、Al 通过固态扩散反应生成富铝相 Ni_2Al_3 , 经过 Al 元素偏扩散并伴随中间相的生成,在 Al 颗粒周围产生了 Kirkendall 孔隙, Ni 与 Al 之间的扩散形成大量的小孔隙;当温度升至 Al 熔点附近时, Al 以液相的形式迅速吸附在 Ni 颗粒和中间相上,初步形成 NiAl 多孔材料的骨架结构;高温段 Ni 与中间相扩散使骨架结构中的成分均匀化,并形成骨架结构中的小孔隙。

REFERENCES

- [1] MARK THOMAS K. Hydrogen adsorption and storage on porous materials[J]. Catalysis Today, 2007, 120: 389–398.
- [2] WANG Y H, LIN J P, HE Y H, ZU C K, CHEN G L. Pore structures and thermal insulating properties of high Nb containing TiAl porous alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 492(1/2): 213–218.
- [3] ZHANG Bo, CHEN Tian-ning. Calculation of sound absorption characteristics of porous sintered fiber metal[J]. Applied Acoustics, 2009, 70: 337–346.
- [4] NAKAJIMA H. Fabrication, properties and application of porous metals with directional pores[J]. Progress in Materials Science, 2007, 52: 1091–1173.
- [5] 邱克强, 赵宇航, 任英磊, 张式程, 张涛. Zr 基非晶合金多孔材料的制备与性能[J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(5): 900–903.
QIU Ke-qiang, ZHAO Yu-hang, REN Ying-lei, ZHANG Shi-cheng, ZHANG Tao. Fabrication and mechanical properties of porous Zr-based bulk metallic glass[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009, 19(5): 900–903.
- [6] 张学军, 吴维斐, 牛炎. Ag 对 β -NiAl 高温氧化膜 Al_2O_3 形貌的影响[J]. 金属学报, 2005, 41(4): 369–374.
ZHANG Xue-jun, WU Wei-tao, NIU Yan. Effect of silver

- addition on surface morphology of Al_2O_3 scales during oxidation of β -NiAl[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2005, 41(4): 369–374.
- [7] LATRECHE H, DOUBLET S, TEGEDER G, WOLF G, MASSET P, WEBER T, SCHÜTZE M. Behaviour of NiAl APS-coatings in chlorine-containing atmospheres[J]. *Materials and Corrosion*, 2008, 59(7): 573–583.
- [8] WU Jie, CUI Hong-zhi, CAO Li-li, GU Zheng-zheng. Open-celled porous NiAl intermetallics prepared by replication of carbamide space-holders[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2011, 21(8): 1750–1754.
- [9] BISWAS A, ROY S K, GURUMURTHY K R, PRABHU N, BANERJEE S. A study of self-propagating high-temperature synthesis of NiAl in thermal explosion mode[J]. *Acta Materialia*, 2002, 50(4): 757–773.
- [10] DONG H X, HE Y H, ZOU J, XU N P, HUANG B Y, LIU C T. Effect of preheating treatment at 575 °C of green compacts on porous NiAl[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, 492: 219–225.
- [11] DONG H X, JIANG Y, HE Y H, SONG M, ZOU J, XU N P, HUANG B Y, LIU C T, LIAW P K. Formation of porous Ni-Al intermetallics through pressureless reaction synthesis[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 484: 907–913.
- [12] CUI Hong-zhi, CAO Li-li, CHEN Yun-bo, WU Jie. Unique microstructure of porous NiAl intermetallic compound prepared by combustion synthesis[J]. *Journal of Porous Materials*, 2012, 19(4): 415–422.
- [13] CAMPBELL C E, BOETTINGER W J, KATTNER U R. Development of a diffusion mobility database for Ni-base superalloys[J]. *Acta Materialia*, 2002, 50: 775–792.
- [14] BOSE A, RABIN B H, GERMAN R M. Reactive sintering nickel-aluminide to near full density[J]. *Powder Metallurgy International*, 1988, 20: 25–30.
- [15] IKEDA T, ALMAZOUZI A, NUMAKURA H, KOIWA M, SPRENGEL W, NAKAJIMA H. Single-phase interdiffusion in Ni_3Al [J]. *Acta Materialia*, 1998, 46: 5369–5376.

(编辑 李艳红)