

FeAl 金属间化合物多孔材料的制备 *

高海燕¹ 贺跃辉¹ 沈培智¹ 江 焱¹ 黄伯云¹ 徐南平²

1. 中南大学粉末冶金国家重点实验室 长沙 410083

2. 南京工业大学膜科学技术研究所 南京 210009

摘要 以 Fe、Al 粉末为原料,用反应合成工艺制备 FeAl 金属间化合物多孔材料,表征了孔结构.结果表明,在 FeAl 金属间化合物多孔材料的制备过程中烧结坯发生明显的体积膨胀;在 1000 °C 以下,随着烧结温度的升高 FeAl 烧结坯的孔隙度和最大孔径增大;经 1000 °C 烧结后 FeAl 多孔材料的孔隙度为 35.3%,最大孔径为 2.0 μm;造孔机理是 Kirkendall 效应造孔、反应造孔以及粉末颗粒间隙孔的演变.

关键词 金属材料, FeAl, 金属间化合物, 多孔材料, Kirkendall 效应

分类号 TG146

文章编号 1005-3093(2008)05-0485-05

Preparation of porous FeAl material

GAO Haiyan¹ HE Yuehui^{1**} SHEN Peizhi¹ JIANG Yao¹ HUANG Baiyun¹ XU Nanping²

1.State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083

2.Membrane Science and Technology Research Center, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009

* Supported by National Natural Science Foundation of China No.20636020 and Hunan Provincial Natural Science Foundation of China No.05JJ30097.

Manuscript received December 5, 2007; in revised form June 6, 2008.

** To whom correspondence should be addressed, Tel:(0731)8836144, E-mail:yuehui@mail.csu.edu.cn

ABSTRACT Porous FeAl material has been prepared by reactive synthesis and the pore structure have been characterized. The results show that swelling is the main behavior during reactive synthesis process. When the sintering temperature is below 1000 °C, the open porosity and maximum pore size of porous FeAl material increase with the increasing of sintering temperature. After sintered at 1000 °C, the porous FeAl material has the porosity of 35.3%, maximum pore size of 2.0 μm. The main pore formation mechanisms were the Kirkendall effect, reaction and the evolvement of interparticle pores.

KEY WORDS metallic materials, FeAl, intermetallics, porous material, Kirkendall effect

无机多孔材料包括金属材料 and 陶瓷材料两大类,主要应用于过滤、节流、隔热、隔音以及催化等领域^[1,2]. 制备无机多孔材料的方法有造孔剂脱除法^[3]、发泡法^[4]、溶胶-凝胶法^[5]、有机泡沫浸渍法^[6]、铸造法和电沉积法^[7]等,其工艺大多比较复杂.因为这些工艺大多是宏观物理成孔机制,孔结构参数的可控性较差.同时,造孔剂的添加、脱除会对材料本身和环境造成污染^[2]. 虽然金属多孔材料具有较高的机械强度和抗热震性能及较好的机械加工性和焊接性能,但是高温强度较低,高温抗氧化和抗腐蚀性能较

差,难以应用于高温领域或腐蚀性环境.与金属多孔材料比较,陶瓷多孔材料虽然具有化学稳定好、热稳定性优异以及工作温度高的优点,但是室温力学性能和可焊接性能较差,不易组件化^[5].

FeAl 金属间化合物的特征是金属键与共价键共存,具有优异的高温抗氧化性,其抗氧化极限可达 1200 °C^[8-10]. FeAl 金属间化合物还具有优异的抗硫化性能^[11,12]、优良的抗酸碱和氯盐腐蚀性能^[13,14]和较好的可加工性能^[15]. 本文以 Fe、Al 粉末为原料,应用 Kirkendall 效应^[16-18]和反应造孔方法^[19,20]制备 FeAl 金属间化合物多孔材料.

1 实验方法

实验原料为铁粉和铝粉(纯度 99.8%,粒度 3-10 μm). 将成分配比为 Fe:Al=6:4(原子百分比)的铁粉和铝粉混合粉末在混料器中混合均匀. 用 200 MPa

* 国家自然科学基金重点项目 20636020, 湖南省自然科学基金 05JJ30097 资助项目.

2007 年 12 月 5 日收到初稿; 2008 年 6 月 6 日收到修改稿.

本文联系人: 贺跃辉, 教授

的压力将其冷压成直径 32 mm 厚 3 mm 的压坯, 并采用冷等静压制制成管状试样. 将管状压坯置于真空度为 10^{-3} Pa 的钨发热体真空烧结炉中进行分段无压反应烧结, 利用粉末压坯颗粒间隙、Kirkendall 效应和反应相变造孔机制, 制备出 FeAl 金属间化合物多孔材料. 烧结温度分别为 500, 550, 600, 650, 700, 750, 800, 850, 900, 1000, 1100 和 1200 °C.

用 Archimedes 定律法测定试样的孔隙度 (开孔隙度), 用泡压法测定最大孔径, 用 FBP-3 III 型多孔材料测试仪测定试样的最大孔径、透气度, 用 D/MAX-3A 型 X 射线衍射仪 (XRD) 分析 FeAl 多孔材料合成过程中的相变及相组成, 用 JSM-6360LV 型扫描电镜 (SEM) 观察 FeAl 多孔材料的孔形貌.

2 结果与讨论

2.1 Fe、Al 混合粉末的膨胀行为和 FeAl 多孔材料的孔结构

Fe、Al 混合粉末在反应合成 FeAl 多孔材料的过程中出现体积膨胀. 由于在 Fe 与 Al 的反应过程中释放大量的热, 在 FeAl 多孔材料的合成过程中很容易发生自蔓延反应 (SHS)^[21]. 在自蔓延和体积膨胀的共同作用下, FeAl 多孔材料的形状很难控制^[21]. 本实验通过分段烧结工艺, 可以在保证有较大体积膨胀率的情况下很好地控制 FeAl 多孔材料烧结坯形状. 图 1 给出了分别采用自蔓延反应和分段反应合成制备的 FeAl 多孔材料对比照片 (图 1a) 和管状试样 FeAl 多孔材料烧结前后的照片 (图 1b).

图 2 表明, 烧结温度低于 750 °C 时, 烧结坯的

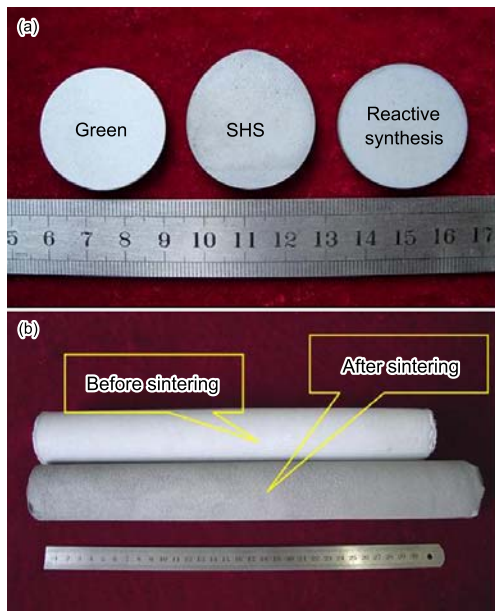


图 1 FeAl 金属间化合物多孔材料的宏观照片

Fig.1 Top View of porous FeAl compact discs: (a) die pressing, (b) cold isostatic pressing

最大膨胀率为 14.4%; 在 500–700 °C 期间体积急剧膨胀, 是 FeAl 多孔材料形状和孔结构控制的关键阶段; 在 700–750 °C 体积膨胀率增加缓慢, 经 750 °C 烧结后膨胀率变化不大; 经 1000 °C 烧结后体积膨胀率为 14.2%; 当烧结温度达到 1200 °C 时, 体积膨胀率出现较为明显的减小.

从图 3 可见, 在 500–1000 °C 温度区间 FeAl 多孔材料的孔隙度和最大孔径都随着烧结温度的升高而增大, 是孔隙不断生成与长大的过程; 在 1000 °C 烧结后, 孔隙度为 35.3%, 最大孔径为 2.0 μm ; 当烧结温度超过 1100 °C 后孔结构参数逐渐减小, 表明烧结温度过高使烧结坯致密.

2.2 FeAl 多孔材料反应合成引起的体积变化

由图 4 可知, 当烧结温度为 500 °C 时, 只有 Fe 和 Al 两相, 说明在此温度下没有反应发生; 温度升高到 700 °C, Fe、 Fe_2Al_5 、FeAl 三相共存, 生成了新相 Fe_2Al_5 和 FeAl, Al 相已不存在. 对此温度下存在的物相进行半定量成分 (质量分数) 分析, 结果表明: FeAl 8.1%, Fe_2Al_5 59.1%, Fe 32.8%. 其中

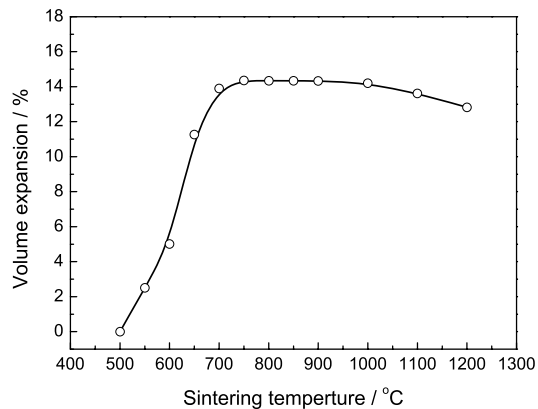


图 2 FeAl 多孔材料合成过程中体积膨胀与烧结温度的关系

Fig.2 Volume expansions of porous FeAl materials sintered at different temperatures

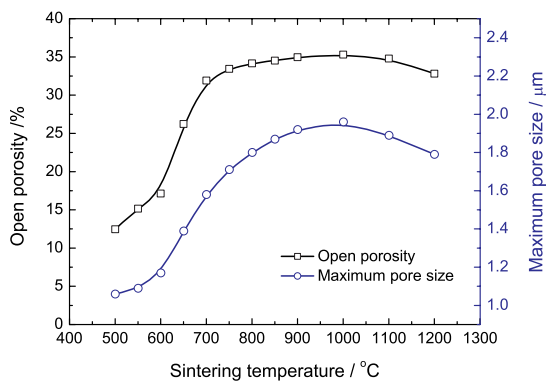


图 3 FeAl 金属间化合物多孔材料孔结构参数与烧结温度的关系

Fig.3 Pore structure parameters as a function of the sintering temperature

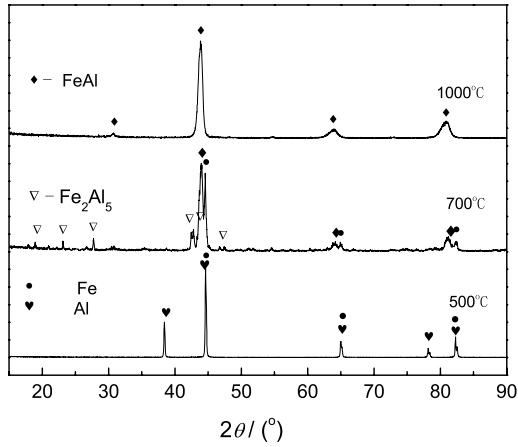


图 4 FeAl 金属间化合物合成过程中不同烧结温度的 XRD 图

Fig.4 XRD patterns of porous FeAl materials with different final sintering temperatures

Fe_2Al_5 为主要生成相, 说明在 500–700 °C 温度范围内, 发生了反应 $\text{Fe} + \text{Al} \rightarrow \text{Fe}_2\text{Al}_5$. 在 1000 °C 烧结后得到了单一的 FeAl 相, 说明在 700–1000 °C 温度范围内中间相 Fe_2Al_5 与 Fe 反应生成了 FeAl. 由此可见, 在 Fe、Al 粉末反应合成 FeAl 的过程中发生了 $2\text{Fe} + 5\text{Al} \rightarrow \text{Fe}_2\text{Al}_5$ 和 $\text{Fe}_2\text{Al}_5 + 3\text{Fe} \rightarrow \text{FeAl}$ 两个反应. 根据反应物与生成物的密度可计算出两个反应反应前后体积变化:



ΔV 为负值, 意味着相变引起体积收缩. 这表明, 在反应合成过程中发生的体积膨胀并不是由相变引起. 体积膨胀的原因, 是在反应合成过程中大量孔隙的产生.

2.3 FeAl 多孔材料的造孔机理

烧结前试样是 Fe 粉和 Al 粉的机械混合物, 并且粉末颗粒间有许多隙孔 (图 5a). 经 1000 °C 烧结后, 试样表面孔隙显著增多 (图 5b), 说明在烧结引起的反应合成过程中 Fe/Al 混合粉末压坯产生了大量的孔隙.

图 6 给出了反应合成过程中各种开孔隙形成的示意图. Fe、Al 粉末在压制过程中产生许多粉末间隙孔, 占最终得到的 FeAl 多孔材料开孔隙的 35.3%; 随着烧结温度的升高, 在固态下, Fe、Al 本征扩散系数的差异引起 Kirkendall 效应 (因不同元素间本征扩散系数的差异而导致物质原子与空位进行交换, 空位不断聚集生成孔隙的现象). 可以推断, 500–600 °C 体积迅速膨胀 (图 2) 是产生大量 Kirkendall 孔隙所导致的, 这种孔隙约占 FeAl 多孔材料开孔隙的 16.0%; 反

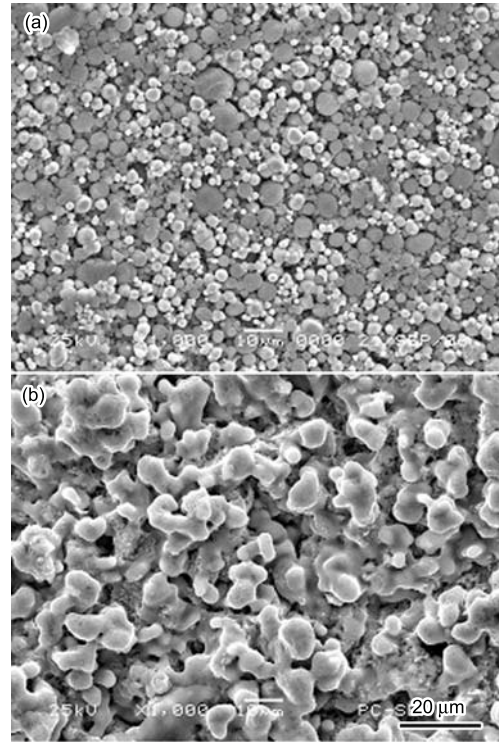


图 5 烧结前后 FeAl 金属间化合物多孔材料的表面形貌

Fig.5 Surface morphologies of porous FeAl materials (a) before sintering, (b) after sintering

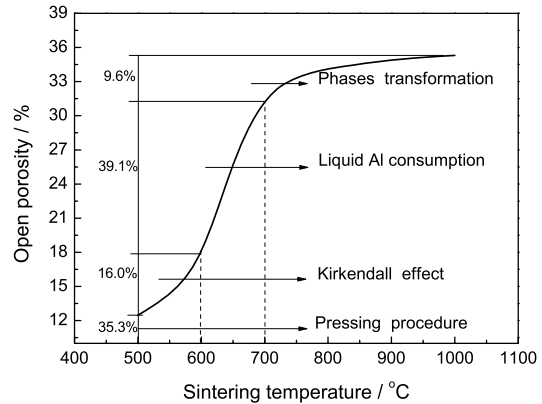


图 6 FeAl 多孔材料反应合成过程中孔隙的形成与分类

Fig.6 Pore formation and classify in the porous FeAl material fabrication procedure

应 $2\text{Fe} + 5\text{Al} \rightarrow \text{Fe}_2\text{Al}_5$ 为放热反应 [21], 释放的热量导致反应体系温度升高. 在本文实验条件下, 在炉温为 600 °C 左右时, 在靠近 Fe、Al 反应界面处 Al 便会发生局部熔化, 液态 Al 包裹 Fe 颗粒并与其发生反应. 因此, 液态 Al 的产生不但不会将此前产生的孔隙填充覆盖 [21], 反而会因 Al 的流走而在 Al 颗粒原有位置产生孔隙. 图 2 所示的烧结坯在反应合成过程中的体积变化也说明, 在此温度区间并没有出现因孔

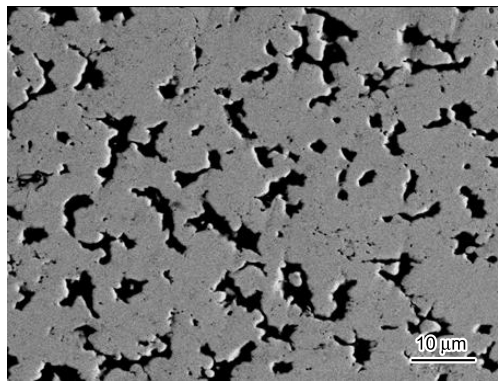


图7 FeAl 多孔材料的显微结构

Fig.7 The microstructure of porous FeAl material

隙被填充而导致的体积收缩。在此温度段体积不但没有收缩反而膨胀,因为液态 Al 出现后迅速包裹 Fe 并与其反应生成 Fe_2Al_5 。Fe 的密度远大于 Fe_2Al_5 的密度,所以 Fe_2Al_5 的生成使原颗粒体积迅速增大,增大的合金颗粒相互排斥导致烧结坯发生急剧膨胀,同时也产生了大量孔隙。在 600–700 °C 液态 Al 消耗产生的孔隙,约占开孔隙的 39.1%;随着烧结温度的继续升高和 Al 的耗尽, $\text{Fe}_2\text{Al}_5 + 3\text{Fe} \rightarrow \text{FeAl}$ 成为主要的反应。液态 Al 反应完成后,由于 Fe_2Al_5 、Fe 和 FeAl 的熔点均高于 1000 °C,体系又进入固相烧结阶段。根据反应前后体积的变化,反应 $\text{Fe}_2\text{Al}_5 + 3\text{Fe} \rightarrow \text{FeAl}$ 的出现导致体系发生 12.56% 的收缩。但是此时烧结坯并没有发生较明显的收缩(图 2),因为在该反应发生时体系的多孔骨架已基本形成,FeAl 相的生成不会使烧结坯发生明显的收缩而只是体系内的合金颗粒发生收缩。合金颗粒的收缩又导致烧结坯的孔结构发生变化,即孔隙的长大。因此,此阶段烧结坯的孔隙度和最大孔径值继续增大(图 3),因反应相变产生的孔隙约占开孔隙的 9.6%。综上所述,用反应合成法制备 FeAl 金属间化合物多孔材料的造孔机理是:压坯中粉末颗粒间隙孔的演变、Kirkendall 效应造孔以及反应造孔(液态铝的反应消耗和相变造孔)。由此得到的 FeAl 多孔材料的显微结构,如图 7 所示。

3 结 论

1. 以 Fe、Al 粉末为原料用反应合成工艺制备 FeAl 金属间化合物多孔材料,在 1000 °C 以下,孔隙度和最大孔径随烧结温度的升高而增大,烧结过程是孔隙不断生成与长大的过程;在 1000 °C 烧结制得的 FeAl 多孔材料孔隙度为 35.3%,最大孔径为 2.0 μm 。

2. 在 FeAl 金属间化合物多孔材料的制备过程中烧结坯发生明显的体积膨胀,在反应合成过程中有中间相 Fe_2Al_5 相生成。

3. FeAl 金属间化合物多孔材料的造孔机理为:低

温固态下的 Kirkendall 效应造孔,中温段液态铝的消耗与反应造孔,高温段的反应相变造孔和贯穿整个烧结过程的颗粒间隙孔的演变。

参 考 文 献

- 1 A.Julbe, D.Farrusseng, C.Guizard, Porous ceramic membranes for catalytic reaction-overview and new ideas, *J. Membr. Sci.*, **181**, 3(2001)
- 2 HUANG Hujun, HE Yuehui, JIANG Yao, HUANG Baiyun, XU Nanping, Preparation and characteristics of Ti-Al based alloy Porous Mterial, *Chinese Journal of Materials Research*, **21**(4), 337(2007)
(黄虎军, 贺跃辉, 江 垚, 黄伯云, 徐南平, Ti-Al 系金属间化合物多孔材料的制备与性能, *材料研究学报*, **21**(4), 337(2007))
- 3 H.T.Wang, X.Q.Liu, F.L.Chen, Kinetics and mechanism of a sintering process for macroporous alumina ceramics by extrusion, *Journal of the American Ceramic Society*, **81**(3), 781(1998)
- 4 X.Mao, S.Wang, S.Shimai, Porous ceramics with tri-modal pores prepared by foaming and starch consolidation, *Ceramics International*, **34**(1),107(2008)
- 5 YANG Hansong, ZHU Yongchang, LI Muqin, LV Ying, Current situation and development of porous ceramic material, *Journal of Jiamusi University*, **23**(1), 88(2005)
(杨涵崧, 朱永长, 李慕勤, 吕 迎, 多孔陶瓷材料的研究现状与进展, *佳木斯大学学报*, **23**(1), 88(2005))
- 6 X.Zhu, D.Jiang, S.Tan, Preparation of silicon carbide reticulated porous ceramics, *Materials Science and Engineering A*, **323**(1-2), 232(2002)
- 7 G.J.C.Carpenter, Z.S.Wronski, M.W.Phaneuf, TEM study of nanopores and the embrittlement of CVD nickel foam, *Materials Science and Technology*, **20**(11), 1421(2004)
- 8 David G. Morris, Maria A. Mun oz-Morris, Jesus Chao, Development of high strength, high ductility and high creep resistant iron aluminide, *Intermetallics*, **12**, 821(2004)
- 9 C.H.Xu, W.Gao, Y.D.He, High temperature oxidation behavior of FeAl intermetallics-oxide scales formed in ambient atmosphere, *Scripta Mater.*, **42**, 975(2000)
- 10 F.Q.Lang, Z.M.Yu, S.Gedevanishvili, C.D.Seetharama, A.Toshio, Isothermal oxidation behavior of a sheet alloy of Fe-40at.%Al at temperatures between 1073 and 1473 K, *Intermetallics*, **11**, 697(2003)
- 11 F.Q.Lang, Z.M.Yu, S.Gedevanishvili, Sulfidation behavior of Fe-40Al sheet in H_2 - H_2S mixtures at high temperatures, *Intermetallics*, **12**, 469(2004)
- 12 F.Q.Lang, Z.M.Yu, S.Gedevanishvili, Corrosion behavior of Fe-40Al sheet in N_2 -11.2 O_2 -7.5 CO_2 atmospheres with various SO_2 contents at 1273 K, *Intermetallics*, **11**, 135(2003)
- 13 D.N.Chan, C.Huvier, J.F.Dinhut, High temperature corrosion of some B_2 iron aluminides, *Intermetallics*, **9**, 817(2001)
- 14 M.Amaya, M.A.Espinosa-Medina, J.Porcayo-Calderon, L.Martinez, J.G. Gonzalez-Rodriguez, High temperature corrosion performance of FeAl intermetallic alloys in molten salts, *Mater. Sci. Eng., A*, **349**, 12(2003)

- 15 X.Amils, J.NogueÁ, S.SurinÁ, M.D.BaróÁ, M.A.MunÁoz-Morris, D.G.Morris, Hardening and softening of FeAl during milling and annealing, *Intermetallics*, **8**, 805(2000)
- 16 A.Paul, M.J.H.van Dal, A.A.Kodentsov, The Kirkendall effect in multiphase diffusion, *Acta Materialia*, **52**, 623(2004)
- 17 A.Bouayad, C.Gerometta, A.Belkebir, Kinetic interactions between solid iron and molten aluminium, *Mater. Sci. Eng. A*, **363**, 53(2003)
- 18 R.Nakamura, K.Takasawa, Y.Yamazaki, Single-phase interdiffusion in the B₂ type intermetallic compounds NiAl, CoAl and FeAl, *Intermetallics*, **10**, 195(2002)
- 19 Y.H.He, Y.Jiang, N.P.Xu, J.Zou, B.Y.Huang, C.T.Liu, P.K.Liaw, Fabrication of Ti-Al micro/nanometer-sized porous alloys through the Kirkendall effect, *Adv. Mater.*, **19**, 2102(2007)
- 20 H.Y.Gao, Y.H.He, P.Z.Shen, N.P.Xu, J.Zou, Y.Jiang, B.Y.Huang, C.T.Liu, Effect of heating rate on the pore structure of porous FeAl alloy, *Powder Metallurgy*, 2008, in press.
- 21 S.Gedevanishvili, S.C.Deevi, Processing of iron aluminides by pressureless sintering through Fe+Al elemental route, *Mater. Sci. Eng. A*, **325**, 163(2002)