

Ti-Al 系金属间化合物多孔材料的制备和性能 *

黄虎军¹ 贺跃辉¹ 江 圭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 使用粉末冶金模压成形和无压反应烧结方法, 制备出 Ti-Al 系金属间化合物多孔材料, 研究了铝含量对其孔隙形成机理以及孔结构性能的影响. 结果表明: 烧结后 Ti-Al 合金坯块发生了显著的体积膨胀; 最大孔径和开孔率都随着铝含量的增加而增大, 当铝含量(质量分数)超过 60% 时, 总孔隙率出现下降趋势; Kirkendall 效应导致的钛铝元素偏扩散反应是体积膨胀和孔隙形成的主要原因.

关键词 金属材料, Ti-Al 金属间化合物, 多孔材料, Kirkendall 效应, 膨胀行为

分类号 TG146

文章编号 1005-3093(2007)04-0337-06

Preparation and characteristics of Ti-Al based alloy porous material

HUANG Hujun¹ HE Yuehui^{1**} 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.20476106.

Manuscript received July 28, 2006, in revised form November 30, 2006.

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

ABSTRACT Ti-Al based alloy porous materials were fabricated through cold pressing and pressureless sintering of Ti/Al elemental powder mixtures. The influence of Al content on the swelling behavior, pore structure properties and pore formation mechanism were investigated in detail. The results show that swelling effect and pore formation take place because of the different diffusivities of Ti and Al during reaction sintering. The swelling and porosity increase with increasing of the Al content, but when the Al content(mass fraction)exceeds 60 %, the swelling begins to suppress and the porosity begins to decrease. The prime reason for the pore formation is considered to be the existence of the porosity in green compacts and Kirkendall effect in the process of reactive synthesis.

KEY WORDS metallic materials, Ti-Al alloy, porous material, Kirkendall effect, swelling behavior

目前广泛用于工业生产的无机过滤材料主要有陶瓷和普通金属两大类^[1,2], 其中陶瓷材料具有优良的高温抗氧化性能和高的强度等优点. 但是, 陶瓷有脆性大、弹性小、抗碱腐蚀性能差、加工工艺性能低以及陶瓷膜不易组装等缺点^[3~8]. 用金属材料制作的多孔体虽然易于组件化, 具有较高的强度, 并利于反冲再生, 但是其抗腐蚀性能差, 高温抗氧化能力不足, 而且难以制备成微米级多孔体^[2,9]. 在 Ti-Al 金属间化合物中, Ti、Al 元素大部分以共价键少部分

以金属键相结合^[10], 因而 Ti-Al 金属间化合物兼有陶瓷和金属共同的优点^[11], 表现出优异的物理性能、力学性能、优良的高温抗氧化性能^[12] 和抗多种强/弱酸碱盐雾腐蚀性能^[13], 而且 Ti、Al 元素粉末在反应烧结时很容易因为 Kirkendall 效应生成孔隙^[14]. 因此, Ti-Al 金属间化合物是一种潜在的优良过滤材料.

国内外 Ti-Al 金属间化合物的研究主要是将其用作轻质高温结构材料^[15], 但是其严重的室温脆性和低的高温强度阻碍了它的应用^[16]. 本文采用 Ti、Al 元素粉末无压反应扩散的方法制备不同成分的 Ti-Al 金属间化合物多孔过滤材料, 研究铝含量对其孔隙形成机理、相变过程、膨胀行为以及孔结构性

* 国家自然科学基金 20476106 资助项目.

2006 年 7 月 28 日收到初稿; 2006 年 11 月 30 日收到修改稿.

本文联系人: 贺跃辉, 教授

表 1 不同铝含量试样的成分 (质量分数, %)

Table 1 Composition of the samples with different Al content (mass fraction, %)

Sample No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Al content	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65
Ti content	80	75	70	65	60	55	50	45	40	35

能的影响.

1 实验方法

用标准泰勒筛将纯度为 99.7% 的片状 Ti 粉与纯度为 99.8% 的近球形 Al 粉精细筛分, 选取颗粒尺寸为 20~30 μm 的 Ti、Al 粉末, 配制铝含量 (质量分数) 为 20%~70% 的 10 种成分粉末样品, 各样品的成分组成及其编号列于表 1. 将配制出的粉末在 V 型混料机中充分混合, 然后在 60 吨油压机上用 250 MPa 的压力模压成直径 32 mm 厚度 3 mm 的圆片状压坯试样. 将压坯试样在高真空 (真空度为 10^{-4}Pa) 钼丝炉内进行无压反应烧结, 在 620~640 $^{\circ}\text{C}$ 温度范围内保温 2 h, 最终烧结温度为 1300 $^{\circ}\text{C}$, 保温 60 min.

采用 BTP-3 III 多孔材料性能检测仪测试 Ti-Al 过滤材料的最大孔径、透气度以及孔径分布; 采用 Archimedes 法测定样品的密度和孔隙率. 用 JSM-6360LV 型扫描电镜 (SEM) 观察合金的显微组织、孔及其孔分布. 用 RIGAKU D/MAX-3A 型 X 射线衍射仪 (XRD) 分析 TiAl 多孔材料相变及其相组成.

2 结果与讨论

2.1 孔隙率与铝含量之间的关系

图 1 给出了成分为 Ti-35%Al 试样的原料粉末和压坯试样烧结前后的显微组织形貌. 可以看出, 粉末中的片状钛粉和球形铝粉 (图 1a) 模压成压坯 (图 1b) 后再经过高温烧结, 钛与铝粉末间发生了反应扩散, 粉末颗粒间形成了连续的骨架, 在物相骨架之间生成了许多连通的孔隙 (图 1c).

从图 2 可以看出, 随着铝含量的增加, 孔隙率逐渐增大, 当铝含量 (质量分数) 为 60% 时, 开孔隙率达到最大, 高达 58.7%. 但是铝含量进一步增加, 孔隙率有下降的趋势. 对于 Ti-Al 金属间化合物多孔材料, 烧结坯会因为钛和铝的偏扩散效应^[14] 而导致体积膨胀和孔隙形成, 铝含量越高, 这种钛铝元素的偏扩散效应越明显, 孔隙率也越高. 但是当铝含量超过 60% 后, 钛粉的量相对不足, 钛与铝反应扩散的程度较小, 使生成的孔隙减少; 在高温阶段, 反应过剩的铝液使坯块内的 TiAl_3 晶粒骨架产生经典的液相烧结效果而趋于致密化^[17], 使一部分孔隙发生闭合, 从而导致烧结坯块孔隙率下降.

2.2 铝含量对膨胀行为和最大孔径的影响

经过高温烧结后, 不同铝含量的压坯发生了不同程度的体积膨胀. 图 3 表明, 当铝含量小于 60% 时, 随着铝含量的增大, 膨胀几乎线性增加, 最大膨胀量高达 136.82%; 当铝含量大于 60% 时, 膨胀随铝含量

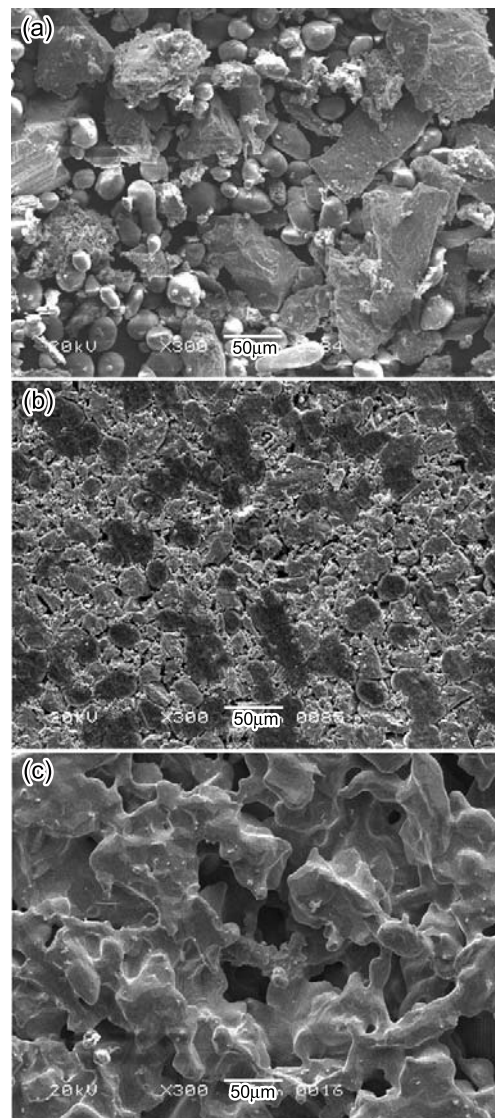


图 1 Ti-35%Al 粉末和压坯试样烧结前后的显微组织

Fig.1 SEM micrographs of the powers and billet samples with the composition of Ti-35%Al before and after sintering (a) Ti-35%Al powders, (b) before sintering, (c) after sintering

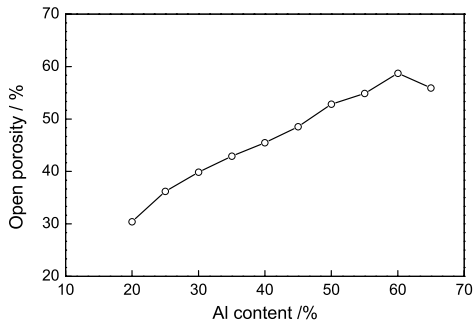


图2 铝含量对钛铝合金多孔材料开孔隙率的影响

Fig.2 Effects of raw material composition on the open porosity of porous Ti-Al alloy filters

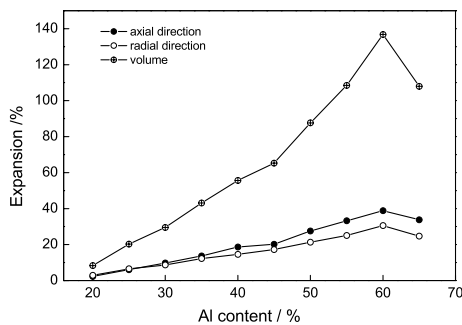


图3 铝含量与坯块膨胀行为之间的关系

Fig.3 Effects of raw material composition on the expansion of porous Ti-Al alloy filters

增加有减小的趋势, 当铝含量为 65% 时膨胀减小为 108.01%。坯块轴向和径向膨胀行为与体积膨胀行为相似, 它们也在铝含量为 60% 时膨胀量达到最大, 分别为 33.24% 和 25.08%。

Ti、Al 元素粉末烧结时的膨胀现象主要归因于 Ti 和 Al 发生偏扩散效应^[14]。在高温下铝原子扩散迁移进入 Ti 的晶格内, 在铝颗粒原位形成孔隙, 并在靠近 Ti 颗粒原位发生反应生成多孔的 $TiAl_3$ 相。每个 Ti 颗粒都因为铝原子的迁入发生相变产生体积膨胀, 众多颗粒整体聚集产生的强烈相变应力使整个坯块产生非常明显的体积膨胀现象。因此, 在一定的成分范围内, 铝含量越高, 这种体积膨胀现象也越显著。在铝含量为 20% 时, 体积膨胀仅为 8.33%, 而当铝含量为 60% 时, 体积膨胀高达 136.82%。体积膨胀达到最大后, 随着铝含量的继续升高, 膨胀有减小的趋势, 因为钛和铝发生偏扩散反应时的成分组成有一个临界值, 高于这个值, 则由于铝含量偏高, 在一定程度上发生液相烧结而导致坯块膨胀程度的减小。坯块的膨胀行为在铝的熔点以下就发生了, 到了 700 °C 坯

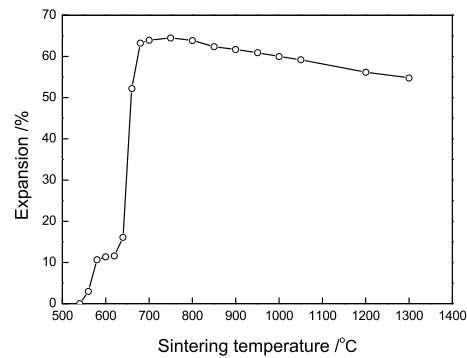


图4 名义成分为 Ti-35%Al 的坯块体积膨胀与烧结温度之间的关系

Fig.4 The evolution of volume expansion of the compacts with the nominal composition of Ti-35%Al during the whole pressureless sintering procedure

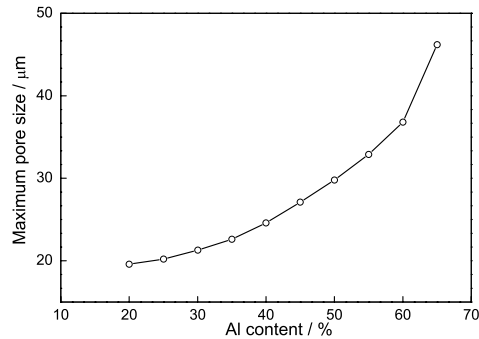


图5 铝含量与最大孔径之间的关系

Fig.5 Effects of raw material composition on the maximum pore size of porous Ti-Al alloy filters by the same fabrication process

块就已经达到了整个烧结过程中的最大体积膨胀量, 体积在随后的高温阶段将会有一定程度的收缩。

对名义成分为 Ti-35%Al 的试样在整个烧结过程中的膨胀行为的跟踪测定结果表明, 坯块从 660 °C 开始出现了明显的膨胀加速现象(图 4); 在 660~720 °C, 由于 Al 液消耗完毕, 坯块的体积膨胀和总孔隙率将不再增加, 随着温度的继续升高, 体积会产生一定的收缩。其原因是, 间隙孔洞因经典的高温烧结致密化而产生一定的收缩^[17]。但是内面大孔较多, 颗粒之间的接触面积不大, 并且生成的 Ti-Al 金属间化合物大部分是由共价键连接, 不像单质金属那样易于因烧结时的各种扩散机制而导致致密化, 因而体积收缩的程度不太明显。

采用气体泡压法测试了 TiAl 过滤材料的最大孔径。计算过程所用公式如下:

最大孔径 d 与最小出泡压力 ΔP 的关系为

$$\Delta P = \frac{4\sigma \cos\theta}{d} \quad (1)$$

其中 θ 为接触角, σ 为润湿液体的表面张力. 由图 5 可以看出, 随着铝含量的增加, Ti-Al 烧结坯的最大孔径逐渐增大, 即使铝含量达到 60% 以上也没有下降的趋势, 说明最大孔径与孔隙率没有明显的相关性. 坯块中的最大孔洞, 是铝颗粒扩散迁移后在其原位留下的孔洞与压制坯块中的间隙孔的连通. 这种孔洞在烧结坯块内形成四通八达的网状连通孔隙, 大孔尺寸越大, 则通过仪器测量的最大孔径也越大. 铝含量越高, 由于混粉不均匀而导致的铝粉团聚现象越严重, 则铝颗粒扩散反应后在其原位留下的孔洞也越大, 其最大孔径也越大. 由此可见, 铝含量越高, 最大孔径也越大.

2.3 孔隙形成机制及其与铝含量的关系

Ti-Al 合金多孔材料的造孔机制主要为 Ti、Al 元素偏扩散所产生的 Kirkendall 效应^[14]. 由于 Al 在中间相 TiAl_3 中的扩散速率远大于钛在中间相中的扩散速率^[18], Al 会通过晶界扩散迁移到 Ti 晶粒内, 而钛原子中心几乎保持不变^[19]. 这种偏扩散效应导致在铝颗粒原位生成大孔隙, 并在钛颗粒原位生成中间相, 使得钛颗粒发生体积膨胀. 在中间相中会产生很多细小的 Frankel 孔隙以及在铝颗粒原位留下较大的孔洞, 这属于反应造孔, 其形态不同于由一般金属粉末烧结制备多孔材料时颗粒之间的间隙孔. 因此, 经过高温烧结后的钛铝合金多孔材料内的孔隙主要为反应造孔, 同时含有一部分原压制坯块中烧结残留下来的间隙孔.

从 550 °C 开始, 单质铝就与单质钛发生固相扩散反应, 在钛颗粒原位生成 TiAl_3 ^[19], 新相内由于 Ti、Al 元素的 Kirkendall 效应而产生了众多细小的 Frenkel 孔隙.

图 6 为 Ti、Al 致密块体在 600 °C 退火 48 h 后的扩散偶能谱线扫描分析图, 可以看出中间扩散层生成了很多细小的孔隙, 并且中间层是单一的合金相. 当温度高于铝的熔点时, 剩下没反应充分的铝将会熔化, 液态铝与钛之间的扩散反应速度迅速增加. 铝液消耗完毕并在其原位留下与原始颗粒尺寸大小相近的大孔隙, 这些大孔隙与压坯中的间隙孔相连而增加大孔的尺寸.

当铝含量较低时, 烧结坯块内的孔隙主要来源于铝颗粒通过扩散与钛发生反应, 由于偏扩散效应在铝颗粒原位留下的大孔隙^[14], 铝含量低的试样烧结后晶粒比较粗大, 只在平衡相骨架间隙位置发现与原始颗粒尺寸相近的平滑的大孔隙, 即铝颗粒单

元的尺寸越大, 则大孔尺寸也越大 (图 7a). 随着铝含量的提高, 在高于铝的熔点时, 固相阶段反应过剩的单质铝熔化, 并由于液态铝与钛颗粒之间的润湿性能很好^[20], 过多的铝液在毛细管力的作用下渗透到钛颗粒中, 与钛粉颗粒发生偏扩散反应生成蜂窝

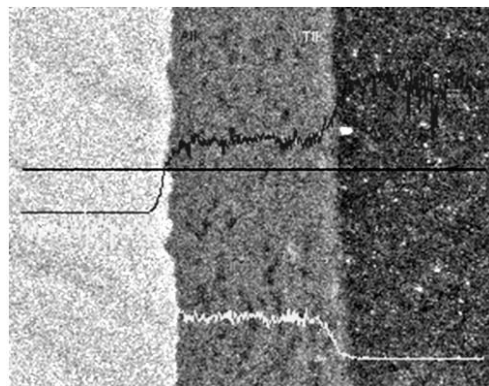


图 6 钛铝扩散偶试样 600 °C 退火 48 h 后横断面 SEM 线扫描分析图

Fig.6 SEM image of longitudinal section of Ti/Al diffusion couple annealed at 600 °C for 48 h

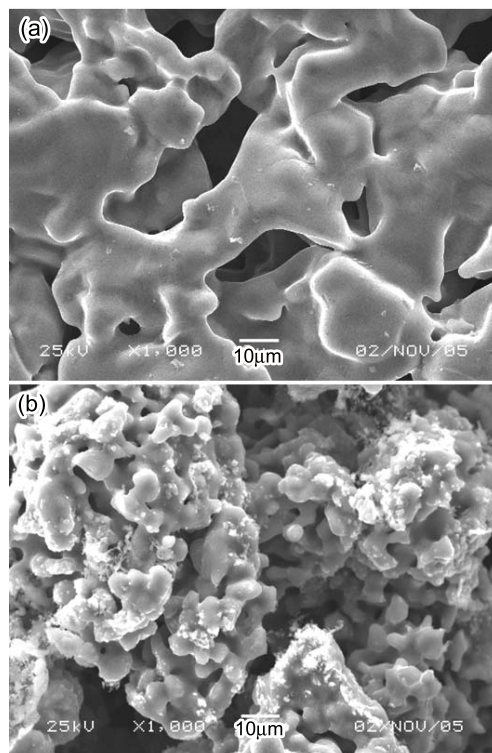


图 7 成分为 20%Al 和 60%Al 的坯块经 1300 °C 保温 1 h 后表面孔隙微观形貌

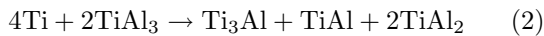
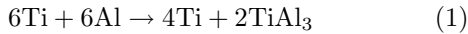
Fig.7 SEM image of porous 20%Al and 60%Al alloy after reactive synthesis at 1300 °C for 1 h (a) 20% Al, (b) 60% Al

的连通细小孔隙, 铝含量高的试样烧结后, 晶粒比较细小, 孔洞比较发达(图 7b)。铝含量为 20% 的坯块的体积膨胀仅为 8.33%, 而铝含量为 60% 的体积膨胀则高达 136.82%。低铝含量和高铝含量的烧结坯块内都含有比较大的平滑间隙孔, 只是高铝含量的坯块内含有许多连通的蜂窝状的细孔。

总之, 孔隙的形成归因于低温阶段的固相偏扩散反应生成多孔的新相, 以及高温阶段铝液在毛细管力作用下沿钛颗粒铺展并与之反应在界面留下丰富的细孔, 属于反应造孔; 而一般金属粉末与陶瓷烧结制备多孔材料的孔隙大部分属于颗粒之间的间隙孔, 有的甚至属于造孔剂造孔。

2.4 烧结坯块的相变与相组成

原料粉末成分组成与烧结坯最终平衡相组成之间的关系 XRD 图谱如图 8 所示, 图 8a 到图 8d 所对应的成分分别为 Ti-20%Al, Ti-30%Al, Ti-40%Al 和 Ti-60%Al, 最终的相组成分别为 Ti_3Al , $Ti_3Al+TiAl$, $TiAl$ 和 $TiAl_3$ 。钛铝合金多孔材料最终相组成随着铝含量变化而变化, 可以从 Ti-Al 合金二元相图得以解释。Ti 与 Al 从低温到高温扩散反应的方程式为^[21]:



只有在足够长的时间内使组织均匀化, 才能得到相平衡中的相。从 XRD 图谱可见, 当坯块铝含量较低(例如 20%Al)时, 烧结坯块最终的相为 Ti_3Al ; 而

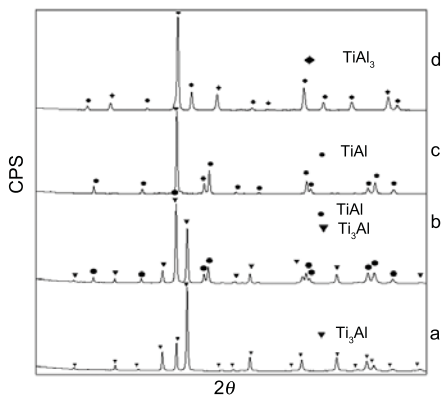


图 8 原料组成对钛铝合金多孔材料最终相组成的影响的 X 射线衍射图谱

Fig.8 XRD patterns indicating the effect of raw material composition on the final phase composition of these porous Ti-Al alloy filters (a) Ti-20%Al, (b) Ti-30%Al, (c) Ti-40%Al, (d) Ti-60%Al

当铝含量足够高时, 铝过量使 $TiAl_3$ 后续的扩散反应生成 $TiAl$ 和 Ti_3Al 只在局部存在, 但最终又被剩余的液相铝在高温阶段扩散平衡为 $TiAl_3$, 最终的平衡相组成便为 $TiAl_3$ 。当铝含量为中间数值时, 烧结坯块最终的平衡相为 Ti_3Al 和 $TiAl$ 的混合相或者全为 $TiAl$ 相。

3 结 论

1. 采用元素粉末无压反应烧结方法可制备出铝含量从 20%Al 到 70%Al 的 $TiAl$ 金属间化合物多孔过滤材料, 其开孔率与最大孔径都随着铝含量的增加而增大, 当铝含量超过 60% 时, 总孔隙率出现下降趋势。

2. $TiAl$ 金属间化合物多孔材料中孔隙是 Al 扩散后留下的空位、少量间隙孔随着反应过程的进行经过重新分布而形成的, 属于反应造孔机制; 孔隙大小不一、均匀分布, 呈蜂窝状复杂结构。

3. 孔隙形成机制随着铝含量的不同而不同, 而 Ti 与 Al 发生偏扩散反应是形成孔隙与发生体积膨胀现象的主要原因。

参 考 文 献

- 1 A.Julbe, D.Farrusseng, C.Guizard, Porous ceramic membranes for catalytic reaction—overview and new idea, *J. Membr. Sci.*, **181**(1), 3(2001)
- 2 LI Fayong, LI Yangchu, KONG Ying, Status and development of inorganic membranes and inorganic membrane reactors, *Membrane Science and Technology*, **22**(6), 48(2002)
(李发永, 李阳初, 孔 瑛, 无机膜及无机膜反应器研究进展, *膜科学与技术*, **22**(6), 48(2002))
- 3 P.A.Terry, M.Aderson, I.Tejedor, Catalytic dehydrogenation of cyclohexane using coated silica oxide ceramic membrane, *Journal of Porous Materials*, **6**(4), 267(1999)
- 4 LIAO Chuanhua, XU Nanping, SHI Jun, Researching progress and application of inorganic membrane in gas separation, *China Ceramics*, **39**(2), 15(2003)
(廖传华, 徐南平, 时 钧, 气体分离无机膜的应用及研究进展, *中国陶瓷*, **39**(2), 15(2003))
- 5 R.J.R.Uhlhorn, M.H.B.J., H.I.Veld, K.Keizer, High permselectivities of microporous silicamodined γ -alumina membranes, *Journal of Materials Science Letters*, **8**(10), 1135(1989)
- 6 C.Y.Tsai, S.Y.Tam, Y.Lu, C.J.Brinker, Dual-layer asymmetric microporous silica membranes, *J. Membr. Sci.*, **169**(2), 255(2000)
- 7 G.P.Fotou, Y.S.Lin, S.E.Pratsinis, Hydrothermal stability of pure and modified microporous silica membranes, *J. Mater. Sci.*, **30**(11), 803(1995)
- 8 J.Dong, Y.S.Lin, M.Z.Hu, R.A.Peascoe, E.A.Payzant, Template removal associated microstructural development of ceramic supported MFI zeolite membranes, *Microporous and Mesoporous Materials*, **34**(3), 241(2000)

- 9 M.S.A.Heikkinen, N.H.Harley, Heikkinen, Naomi H.Harky, Experimental investigation of sintered porous metal filters, *J. Aerosol Sci.*, **31**(6), 721(2000)
- 10 D.Nguyen-Manh, M.J.Cawkwell, R.Gröger, M.Mrovec, R.Porizek, D.G.Pettifor, V.Vitek, Dislocations in materials with mixed covalent and metallic bonding, *Materials Science and Engineering A*, **401**(25), 68(2005)
- 11 K.S.Chan, P.Wang, N.Bhate, K.S.Kumar, Intrinsic and extrinsic fracture resistance in lamellar TiAl alloys, *Acta Materialia.*, **52**(15), 4601(2004)
- 12 S.A.Kekare, P.B.Aswath, Oxidation of TiAl based intermetallics, *Journal of Materials Science*, **9**, 2485(1997)
- 13 Q.Gao, R.Y.Liu, J.S.Zhang, J.T.Guo, Corrosion behavior of intermetallic compound of TiAl-5Nb in molten LiCl-Li₂O, *Materials Letters*, **59**(16), 2052(2005)
- 14 T.K.Lee, E.I.Mosunov, S.K.Hwang, Consolidation of a gamma TiAl-Mn-Mo alloy by elemental powder metallurgy, *Materials Science and Engineering A*, **239**, 540(1997)
- 15 S.Zghal, M.Thomas, S.Naka, A.Finel, A.Couret, Phase transformations in TiAl based alloys, *Acta Materialia*, **53**(9), 2653(2005)
- 16 H.Gilbert, G.Anne-Lise, Fatigue properties of TiAl alloys, *Intermetallic*, **13**(5), 543(2005)
- 17 HUANG Peiyun, *The Principle on Powder Metallurgy*, 2nd edition, (Beijing, Metallurgical Industry Press, 1997) p.232
(黄培云, 粉末冶金原理, 第二版(北京, 冶金工业出版社, 1997) p.232)
- 18 F.J.J.Van Loo, G.D.Rieck, Diffusion in the titanium-aluminium system, part 2: interdiffusion in the composition range between 25 and 100 at% Ti, *Acta Met.*, **21**(1), 73(1973)
- 19 F.J.J.Van Loo, G.D.Rieck, Diffusion in the titanium-aluminium system, part 1: interdiffusion between solid Al and Ti or Ti-Al Alloys, *Acta Met.*, **21**(1), 61(1973)
- 20 G.X.Wang, M.Dahms, An effective method for reducing porosity in the titanium aluminide alloy Ti52Al48 prepared by elemental powder metallurgy, *Scripta, Met.Mater.*, **26**(9), 1469(1992)
- 21 G.X.Wang, M.Dahms, TiAl-based alloys prepared by elemental powder metallurgy, *Powder Metallurgy International*, **24**(4), 219(1992)