

Ni₃Al 金属间化合物多孔材料的制备及抗腐蚀性能*

吴 靓 董虹星 贺跃辉

(中南大学粉末冶金国家重点实验室 长沙 410083)

摘 要 使用粉末冶金模压成形和无压反应烧结方法制备出 Ni₃Al 金属间化合物多孔材料,研究了反应过程中 Ni₃Al 金属间化合物多孔材料的体积膨胀、孔结构参数、组织形貌,以及在 KOH 溶液中的抗腐蚀性能。结果表明:烧结后 Ni₃Al 金属间化合物多孔材料发生了显著膨胀,最大孔径和开孔孔隙度都随着温度的升高而升高,当温度到达 750 °C 时体积膨胀受到限制,最大孔径出现下降趋势; Kirkendall 效应导致的镍铝偏扩散反应是体积膨胀和孔隙形成的主要原因。在碱溶液中 Ni₃Al 金属间化合物多孔材料的腐蚀电位偏正、质量稳定,表现出优异的抗腐蚀性能。

关键词 金属材料, Ni₃Al 金属间化合物, 多孔材料, Kirkendall 效应, 抗碱腐蚀性能

分类号 TG172

文章编号 1005-3093(2011)02-0118-06

Preparation and Corrosion Resistance in KOH Solution of Porous Ni₃Al Intermetallics

WU Liang Dong Hongxing HE Yuehui**

(State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083)

* Supported by the National Science Foundation for Distinguished Young Scholars of China No.50285102, National Nature Science Foundation of China Nos. 20636020 & 50721003 and Key Basic Research and Development Program of China No. 2009CB623406.

Manuscript received April 15, 2010; in revised form December 7, 2010.

** To whom correspondence should be addressed, Tel:(0731)88836144, E-mail: yuehui@mail.csu.edu.cn

ABSTRACT Porous Ni₃Al alloys were fabricated by cold pressing and pressureless sintering of Ni/Al elemental powder mixtures. The swelling behavior, pore structure parameters and microstructure of porous Ni₃Al during synthesis procedure have been systematically investigated. The results show that swelling effect take place after sintering. The maximum pore size and open porosity increase with increasing of temperature, but when temperature exceeds 750 °C the swelling begins to suppress and the maximum pore size begins to decrease. The prime reason of the pore formation can be attributed to the Kirkendall effect in the process of reactive synthesis. The corrosion potential of porous Ni₃Al in KOH solution is more positive than the other two porous compacts, and its weight is stable.

KEY WORDS metallic materials, Ni₃Al intermetallics, porous materials, Kirkendall effect, corrosion resistance in KOH solution

多孔材料具有优良的渗透性,主要用于固体颗粒或悬浮物的过滤和分离。例如,湿法冶金对铜、铅、锌熔炼炉浮渣进行碱浸出,用多孔材料滤除杂质以提取金属^[1]。无机过滤材料主要有陶瓷和普通金属两大类^[2,3],其中陶瓷材料具有优良的高温抗氧化能力和较高的高温强度。但是,陶瓷有脆性大、弹性小、抗碱腐蚀性能差、加工工艺性能低等缺点^[4,5];金属多孔

材料具有较高的强度并利于反冲再生,但是抗腐蚀性差且难以制备成微滤级多孔体^[6]。多孔 Ni₃Al 金属间化合物具有高熔点、低密度、高强度以及优异的抗腐蚀和氧化性能等^[7-10],受到广泛的关注^[11-14]。

制备无机多孔材料的造孔剂脱除法^[15]、有机泡沫浸渍法^[16]、铸造法和电沉积法^[17]等,工艺比较复杂,孔结构参数的可控性差。本文采用 Ni、Al 元素粉末无压反应扩散的方法制备 Ni₃Al 金属间化合物多孔材料,研究反应过程中 Ni₃Al 金属间化合物多孔材料的体积膨胀,孔结构参数和组织形貌,以及在 6 mol/L 的 KOH 溶液中的抗腐蚀性能。

* 国家自然科学基金杰出青年基金 50285102、国家自然科学基金和国家重大基础研究发展计划 2009CB623406 资助项目。

2010 年 4 月 15 日收到初稿;2010 年 12 月 7 日收到修改稿。

本文联系人:贺跃辉,教授

1 实验方法

实验用 Ni 粉和 Al 粉的纯度高于 99%, Ni 粉的颗粒尺寸为 -300 目, Al 粉为 -200 目。将原子比为 3 : 1 的两种粉末放在 V 型混料机中混合 8 h, 球料质量比为 3:1。将混合粉末冷压 (200 MPa) 成直径 26 mm 厚 2 mm 的试样, 在真空炉 (真空度为 2.0×10^{-3}) 中烧结, 在 550、600、640、680、750、900、1100 和 1250 °C 保温 60 min。为了抑制自蔓延反应以实现净静成型, 升温速率小于 5 °C/min。

用 BTP-3 III 多孔材料性能检测仪测试 Ni₃Al 金属间化合物多孔材料的最大孔径和透气度; 用 Archimedes 法测定样品的密度和孔隙度。用 JSM-6360LV 型扫描电镜 (SEM) 观察合金的显微组织和孔的分布。用 RIGAKU/MAX-3A 型 X 射线衍射仪 (XRD) 分析 Ni₃Al 金属间化合物的相变和相组成。

将直径 10 mm 厚 1.5 mm 的 Ni₃Al 金属间化合物多孔材料试样浸泡在 6 mol/L 的 KOH 溶液中 1000 h, 测量其腐蚀动力学曲线并观察其孔结构变化, 在 CHI660C 型电化学工作站进行电化学扫描, 得到 Tafel 曲线图。用相同尺寸的 Ti 金属多孔材料和 Ni 金属多孔材料试样进行上述实验。

2 结果与讨论

2.1 反应过程中的物相变化和元素扩散

由图 1 可以看出, 在 550 °C 烧结的 Ni₃Al 金属间化合物多孔材料只有 Ni 峰和 Al 峰, 表明 Ni 与 Al 还没有发生反应。当烧结温度升至 640 °C 时, 出现了 Ni₂Al₃, NiAl 和少量的 Ni₃Al 峰, Al 峰减弱。在 Al 的熔点以前, 随着烧结温度的升高, 固相扩散速率的提高 Al 向 Ni 中扩散, 在 Ni 颗粒周围形成 Ni₂Al₃ 的扩散层。由于 Ni 与 Al 的原子比为 3 : 1, Ni 颗粒的数量远远大于 Al, 所以富余的 Ni 与 Ni₂Al₃ 进一步反应生成 NiAl。在扩散剧烈的地方, Ni 还与 NiAl 反应生成少量的 Ni₃Al。因此在此温度下烧结, 除了少量未反应完全的 Al 和大量的 Ni 之外, 还生成了 Ni₂Al₃、NiAl、Ni₃Al 共存的扩散层。当烧结温度达到 750 °C 时, Al 相和 Ni₂Al₃ 相消失, Ni 峰减弱, 有大量的 Ni₃Al 相生成。这表明, Al 颗粒完全参与反应, Ni₂Al₃ 全部转化为 NiAl 和 Ni₃Al。当烧结温度升至 1250 °C 时, 生产的样品中只有 Ni₃Al 相。

图 2a 中亮的部分为 Ni 颗粒, Ni 颗粒周围包裹着一层灰色的物质为 Ni 和 Al 的扩散层 (图 2b), 厚度为 10-30 μm。根据 XRD 分析, 扩散层由 Ni₂Al₃、NiAl 和 Ni₃Al 共同组成。越靠近 Ni 颗粒, Ni 的含量越高, 是 Al 向 Ni 中的扩散引起的。由此可见, 在反应过程中扩散层有效地阻止了 Ni 颗粒与 Al 颗粒之

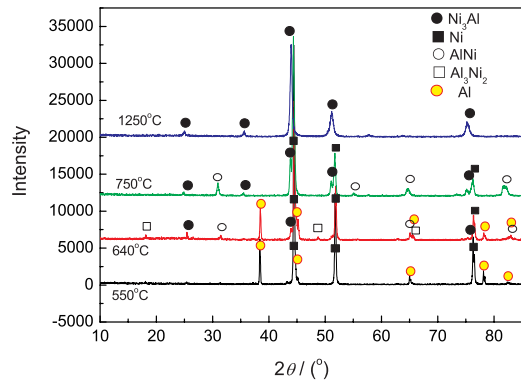


图 1 不同烧结温度 Ni₃Al 金属间化合物多孔材料的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of porous Ni₃Al with different final sintering temperature

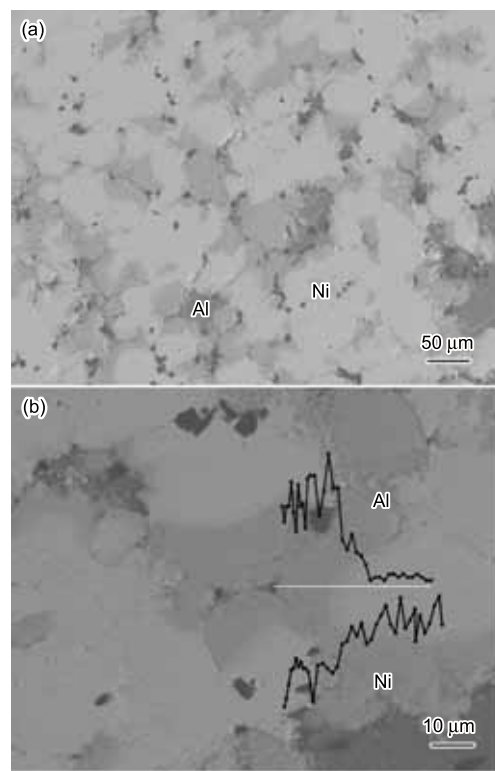


图 2 在 640 °C 烧结的 Ni₃Al 金属间化合物多孔材料的背散射照片和能谱

Fig.2 SEM-BSE images and EDS analysis of porous Ni₃Al at 640 °C

间的自蔓延反应。因此, 必须在烧结的低温扩散阶段逐渐升温, 以生成足够的扩散层。

2.2 反应过程中的体积膨胀

图 3 表明, 在 550 到 750 °C 之间, 特别是在 650 到 750 °C 之间, 随着烧结温度的升高体积膨胀增大, 因此在这个温度段控制反应对于实现样品的净静成型尤为重要。同时, 样品在 Al 的熔点 (660 °C) 附近膨胀最为严重。其原因是, 在 Al 的熔点, Al 扩散速

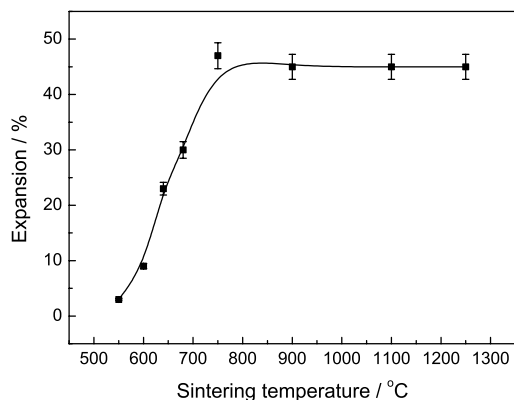


图3 Ni₃Al 金属间化合物多孔材料体积膨胀与烧结温度之间的关系

Fig.3 volume expansion of porous Ni₃Al sintered at different temperature

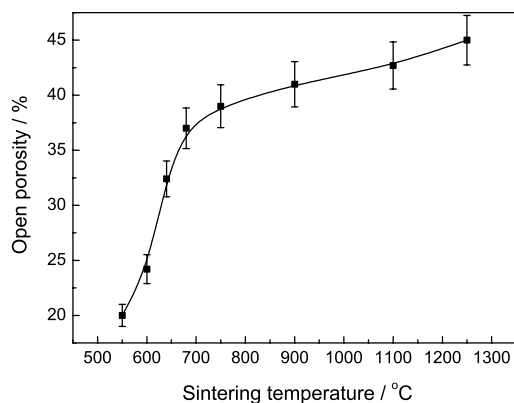


图4 Ni₃Al 金属间化合物多孔材料的开孔隙度与烧结温度之间的关系

Fig.4 The open porosity of porous Ni₃Al sintered at different temperature

率的增大使 Al 原子与 Ni 原子的偏扩散达到最大值;另一方面,有少量的液相 Al 迅速形成了大孔。此后,随着 Al 液的消耗,样品的体积膨胀不再增加。甚至温度的进一步升高,间隙孔洞因高温烧结致密化而产生一定程度的收缩。

2.3 在反应过程中孔结构的变化

由图 4 可见,随着温度的升高,样品的开孔隙度逐渐增大。在 750 °C 之前,随着温度的升高开孔隙度的增大比较迅速,高于 750 °C 后增大的速度有所减慢。对于 Ni₃Al 金属间化合物多孔材料,镍和铝的偏扩散效应导致烧结坯孔隙的形成。温度升高使 Al 的扩散速率增大,孔隙增多^[18]。在 640 °C,固相阶段反应少量剩余的 Al 熔化包裹 Ni 颗粒,因此产生孔隙。而此时生成的 Ni₂Al₃ 和 NiAl, Ni₃Al 密度比 Ni 的低,使合金颗粒的体积增大,颗粒之间的斥力增大而使孔隙迅速增多。随着烧结温度的进一步升高,在 750 °C

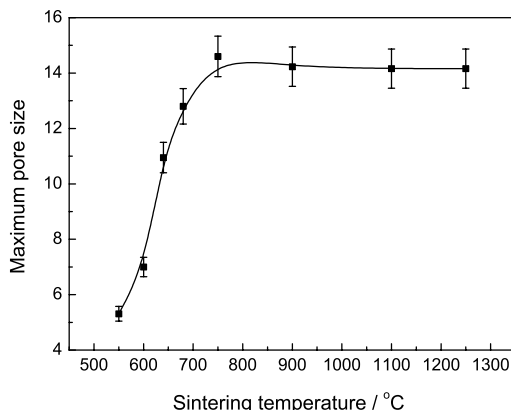


图5 Ni₃Al 金属间化合物多孔材料最大孔径与烧结温度之间的关系

Fig.5 The maximum pore size of porous Ni₃Al sintered at different temperature

Al 颗粒反应完全,转变为化合物与 Ni 颗粒的反应,即 $2\text{Ni} + \text{NiAl} \rightarrow \text{Ni}_3\text{Al}$ 。这时扩散反应在 Ni 颗粒与有序结构的 NiAl 金属间化合物之间进行,扩散速度降低^[19]使孔隙度的增大也有所减慢。

将图 5 与图 1 相比可以看出,在烧结过程中最大孔径与体积膨胀的变化规律相同。烧结 750 °C 低于时,随着体积和开孔隙度的增大,烧结坯的最大孔径也增大。高于 750 °C,烧结坯开始致密化,体积膨胀有所减小,而开孔隙度仍由于扩散造孔进一步增大,从而导致最大孔径减小。

2.4 在反应过程中的孔形貌的变化

图 6 表明,烧结前在样品中有少量压制时遗留的间隙孔。随着温度的升高 Al 的扩散速率增大,Al 扩散后留下的孔隙增多, Ni 颗粒周围逐渐生成扩散层。当温度达到 750 °C 时 Al 相的扩散完全,因 Kirkendall 效应而产生丰富的孔隙。在 Al 颗粒原位留下与原始颗粒尺寸大小相近的大孔隙,最大孔隙也达到峰值。随着烧结温度的进一步升高,粉末颗粒逐渐形成连续的骨架,在物相骨架之间生成了许多连通的孔隙。在 1250 °C 形成完全的 Ni₃Al 单相的骨架结构,扩散的继续进行使孔隙度进一步增大。

2.5 Ni₃Al 金属间化合物多孔材料的抗碱腐蚀性能

图 7 显示了 Ni₃Al 金属间化合物多孔材料及 Ni 金属多孔材料和 Ti 金属多孔材料在 6 mol/L 的 KOH 溶液中的 Tafel 极化曲线,表 1 给出了对应的电化学参数。由图 7 和表 1 可以看出,几种材料腐蚀电流的数量级都为 10^{-8} 。而 Ni₃Al 金属间化合物多孔材料的腐蚀电位只有 -0.265 V,与另两种材料相比偏正,腐蚀倾向性更小。图 8 表明,在腐蚀的前 400 h,多孔 Ti 的质量增加比较明显,迅速生成钝化膜,而后质量

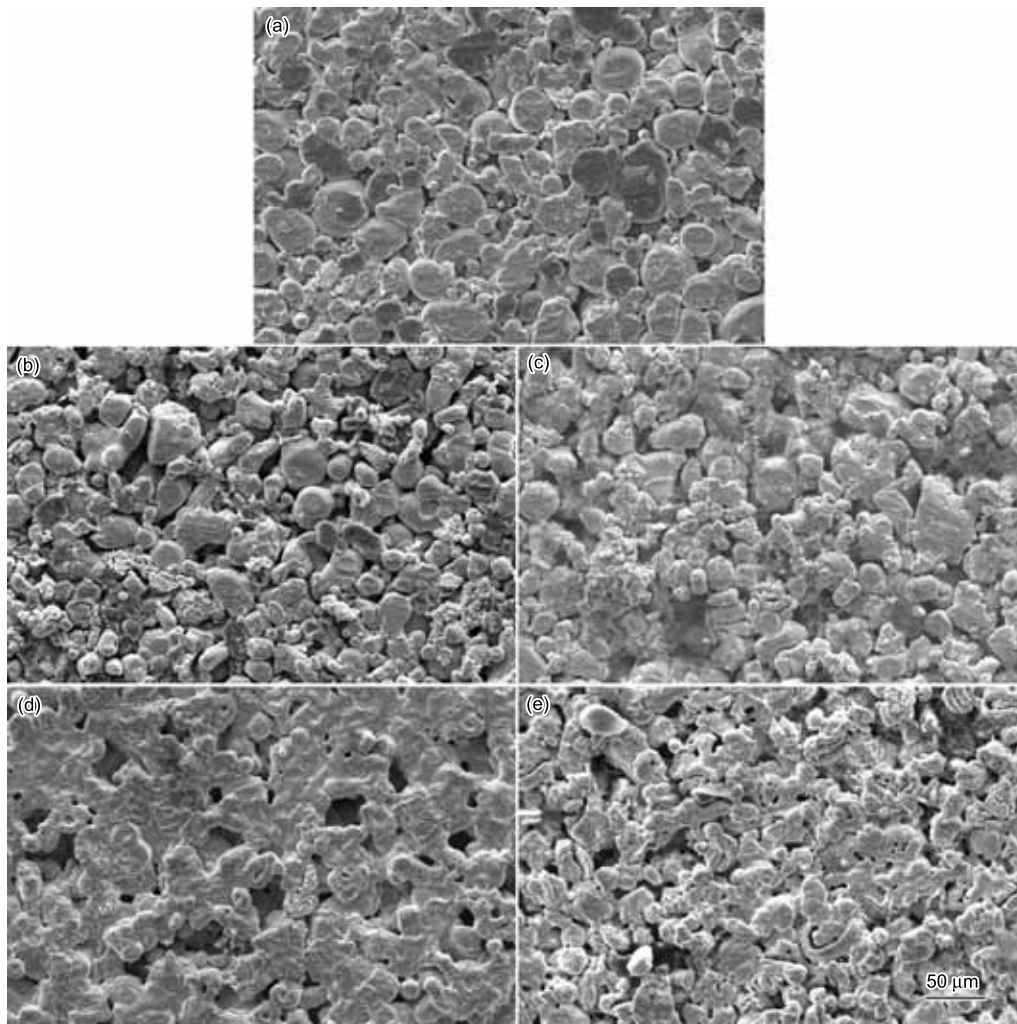


图 6 Ni_3Al 金属间化合物多孔材料烧结过程中的微观组织 (a) 生坯 (b) 640 °C (c) 750 °C (d) 1100 °C (e) 1250 °C

Fig.6 SEM micrographs of porous Ni_3Al during the sintering procedure (a) as-pressed (b) 640 °C (c) 750 °C (d) 1100 °C (e) 1250 °C

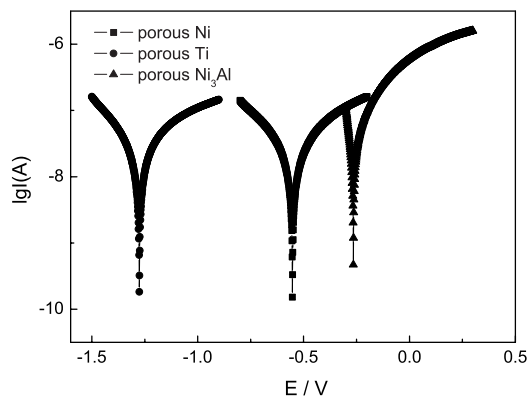


图 7 几种多孔材料在 6 mol/L 的 KOH 溶液中的 Tafel 极化曲线

Fig.7 Tafel polarization curves of some porous materials in 6 mol/L KOH

表 1 几种多孔材料在 6 mol/L 的 KOH 溶液中的电化学参数

Table 1 Electrochemical parameters for some porous materials in 6 mol/L KOH

| sample | E_{corr}/V | I_{corr}/A |
|-------------------------------|----------------------------|----------------------------|
| Porous Ni | -0.553 | 1.84×10^{-8} |
| Porous Ti | -1.276 | 2.04×10^{-8} |
| Porous Ni_3Al | -0.265 | 2.50×10^{-8} |

保持稳定。随着时间的推移, 多孔 Ni 的质量损失比较缓慢, 生成的钝化层因过于疏松而易于剥落。而多孔 Ni_3Al 金属间化合物的质量稳定, 表现出优异的抗碱腐蚀性能。

图 9 给出了 Ni_3Al 金属间化合物多孔材料腐蚀前和在浓度为 6 mol/L 的 KOH 中腐蚀 1000 h 后的电镜照片。可以看出, 腐蚀后样品的孔结构没有明显变化。从右上角的高倍照片可见, 样品的表面粗糙, 并出现轻微点蚀。这些缺陷对样品的危害程度很小, 不影响样品的使用。

Ni_3Al 金属间化合物中原子的键合结构, 包括主要的共价键和一小部分金属键。共价键束缚了 Ni、Al 原子中的自由电子, 阻碍其与碱溶液的反应, 使 Ni_3Al 金属间化合物表现出优异的抗碱腐蚀性能。

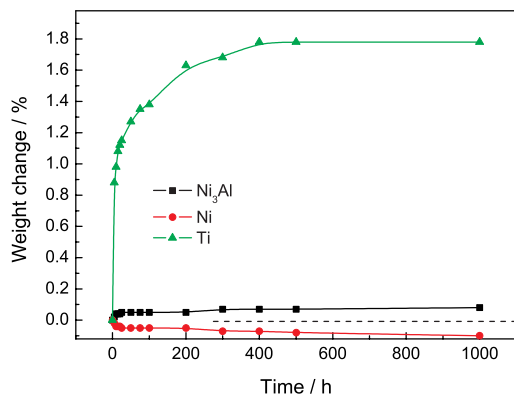


图 8 几种多孔材料在 6 mol/L 的 KOH 溶液中的腐蚀动力学曲线

Fig.8 Corrosion kinetic curves of some porous materials in 6 mol/L 的 KOH

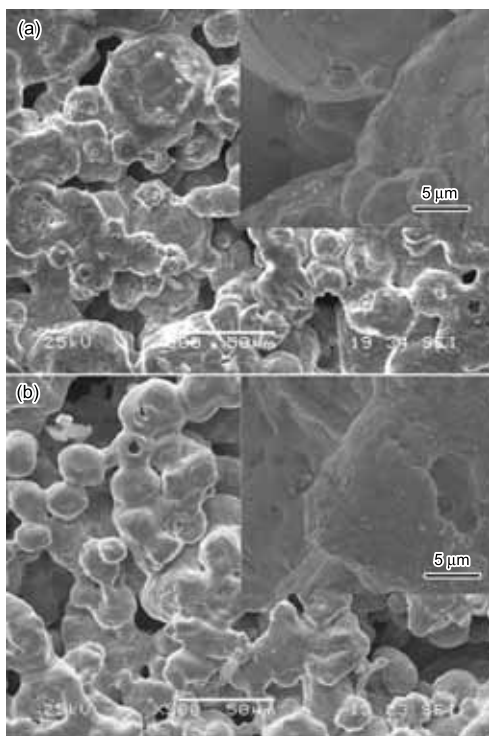


图 9 Ni_3Al 金属间化合物多孔材料腐蚀前后的电镜照片

Fig.9 SEM images of porous Ni_3Al before corrosion (a) and after corrosion (b)

3 结 论

1. 以 Ni、Al 粉末为原料用反应合成工艺制备 Ni_3Al 金属间化合物多孔材料, 烧结温度低于 1250 °C 时, 开孔隙度随着温度的升高而升高, 最大孔径和体积膨胀在 750 °C 时达到最大值; 在 1250 °C 烧结制备的 Ni_3Al 多孔材料开孔隙度为 45%, 最大孔径为 14 μm 。

2. Ni_3Al 金属间化合物多孔材料中的孔隙属于反应造孔, 是 Al 扩散后留下的空位和少量间隙孔随着反应过程的进行经过重新分布而形成的。

3. 在 6 mol/L 的 KOH 溶液中, Ni_3Al 金属间化合物多孔材料的自腐蚀电位偏正, 质量稳定, 表现出良好的抗碱腐蚀性能。

参 考 文 献

- 1 S.M.Abdel basir, M A.Rabah. Hydrometallurgical recovery of metal values from brass melting slag, Hydrometallurgy, **53**, 31-44(1999)
- 2 A.Julbe, D.Farrusseng, C.Guizard, Porous ceramic membranes for catalytic reaction-overview and new idea, J. Membr. Sci., **181**(1), 3(2001)
- 3 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))
- 4 P.A.Terry, M.Aerson, I.Tejedor, Catalytic dehydrogenation of cyclohexane using coated silica oxide ceramics membrane, Journal of Porous Materials, **6**(4), 267(1999)
- 5 LIAO Chuanghua, 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))
- 6 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)
- 7 Noebe R D, Bowman R R, Nathal M V, Physical and mechanical property of B2 compound NiAl, Mater Rev, **38**(4), 193-232(1993)
- 8 Miracle D B, The physics and mechanical properties of NiAl, Acta Metal Mater, **41**(3), 649-678(1993)
- 9 CHEN Guoxiang, WANG Doudou, ZHANG Jianmin, Self-diffusion of Ni in the intermetallic compound Ni_3Al , Physica B; Condensed Matter, **403**(19/20), 3538-3542(2008)
- 10 WANG Rongshan, HOU Huaiyu, NI Xiaodong, Molecular dynamics simulation of Ni_3Al melting, Journal of University of Science and Technology Beijing: Mineral, Metallurgy, Material, **15**(4), 425-429(2008)
- 11 O.Ozdemir, S.Zeytin, C.Bindal, Tribological properties of NiAl produced by pressure-assisted combustion synthesis, Wear, **7-8**(265), 979-985(2008)

- 12 M.M.Moshksar, M.Mirzaee, Formation of NiAl intermetallic by gradual and explosive exothermic reaction mechanism during ball milling, *Intermetallics*, **12**(12), 1361–1366(2004)
- 13 Y.L.Hao, R.Yang, Y.Song, Y.Y.Cui, D.Li, M.Niinomi, Formation of point defects in TiAl and NiAl, *Intermetallics*, **7–9**(12), 951–956(2004)
- 14 P.M.Hazzledine, Y.Q.Sun, The interaction and concentration of vacancies in NiAl, *Intermetallics*, **7–9**(12), 899–902(2004)
- 15 X.Mao, S.Shimai, Porous ceramics with tri-modal pores prepared by foaming and starch consolidation, *Ceramics International*, **34**(1), 107(2008)
- 16 X.Zhu, D.Jiang, S.Tan, Preparation of silicon carbide reticulated porous ceramics, *Materials Science and Engineering A*, **323**(1–2), 232(2002)
- 17 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)
- 18 D.F.Susan, A.R.Marder, Ni-Al composite coatings: diffusion analysis and coating lifetime estimation, *Acta Materialia*, **49**(7), 1153–1163(2001)
- 19 St.Frank, S.V.Divinski, U.Sodervall, Chr.Herzig, Ni tracer diffusion in the B2-compound NiAl: influence of temperature and composition, *Acta Materialia*, **49**(8), 1399–1411(2001)