

# 新型超轻 TiAl 多孔材料的制备及其力学性能

郝刚领<sup>1,2</sup>, 王 辉<sup>2</sup>, 李先雨<sup>1</sup>, 王伟国<sup>1</sup>

(1. 延安大学, 陕西 延安 716000)

(2. 北京科技大学 新金属材料国家重点实验室, 北京 100083)

**摘 要:** 基于化学反应造孔和物理占位造孔的联合作用, 发展了一种新型 TiAl 金属间化合物多孔材料的制备工艺, 具体可用均混、压制、脱溶、烧结 4 个阶段来描述。该工艺实现了毫/微米双孔结构 TiAl 多孔材料的制备, 其中微米孔由 Kirkendall 效应产生, 毫米孔由物理占位造孔颗粒实现。材料具有完全的通孔结构, 孔洞分布均匀, 且孔隙率、孔径、孔型、孔结构可控, 最高孔隙率可达 90%。准静态压缩力学性能测试表明, TiAl 多孔材料属于脆性多孔材料, 具有典型的脆性破坏断裂机制, 其屈服强度与相对密度的关系可通过 Gibson-Ashby 正六面体单胞模型来解释。

**关键词:** 多孔材料; TiAl 金属间化合物; 制备; 力学性能

**中图分类号:** TF125.6; TG146.2+3

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2016)09-2379-06

以高效能量吸收、高效热交换、高效减振降噪等为特征的超轻多孔材料在航空航天、探月、铁路运输、汽车、环保、国防等领域具有重大的应用背景, 成为金属材料研究最活跃的前沿领域之一<sup>[1]</sup>。普通的多孔金属材料, 如 Al 基、Mg 基、Ni 基、Fe 基、Ti 基等, 具有良好的力学性能、易焊接性能等, 但这类材料较差的耐酸碱腐蚀性能和抗高温氧化性能, 限制了此类材料在一些高端领域的应用。TiAl 基金属间化合物是一类新型轻质高温结构材料, 密度不到镍基合金的 50%。同时, 具有优异的物理和化学性能, 如高比强、高比刚、耐蚀、耐磨、耐高温、抗氧化等, 兼有陶瓷和金属共同的优点, 使用温度可达 700~1000 °C, 成为当代航空航天工业、兵器工业以及民用工业等领域优秀的高温结构材料之一, 得到了国内外的广泛关注和深入研究<sup>[2,3]</sup>。基于巨大的目标需求, 中国在 2010 年启动了以林均品教授为首席科学家的“973”建设项目“轻质高温 TiAl 金属间化合物合金及其制备加工的科学技术基础”。相应的, 兼有优良隔热性能、高温强度、高耐腐蚀性能、易加工组装的 TiAl 金属间化合物多孔材料亦成为新的研究热点。该材料可用作高温隔热材料、轻质结构材料、各种酸、碱、盐腐蚀环境下的过滤材料和节流材料, 这些都极大地拓展多孔金属材料的应用领域, 适应更加苛刻的服役条件<sup>[4]</sup>。根据 TiAl 合金中 Nb 含量的不同, 工程用 TiAl 合金可分为

两类, 普通 TiAl 合金和高温 TiAl 合金(又称高 Nb-TiAl 合金)<sup>[2,3]</sup>, 前者如 Ti-48at%Al-(0~2)at%Nb, 后者如 Ti-45at%Al(5~10)at%Nb, 因而, 相应的 TiAl 金属间化合物多孔材料也分为两类, 适应不同的服役环境。

中国中南大学是最早进行 TiAl 金属间化合物多孔材料研究的单位之一, Y. H. He 教授等人提出了以固相反应以及 Kirkendall 扩散为特征的 3 阶段粉末烧结工艺, 制备出具有纳米微孔结构的 TiAl 金属间化合物多孔材料, 最高孔隙率可达 60%, 并作为过滤材料成功应用于工业生产, 实现了 TiCl<sub>4</sub> 的固液分离<sup>[5]</sup>。韩国仁荷大学 M. S. Kim 等采用 Ti、Al 元素粉末挤压成型-反应烧结工艺, 制备出具有单向孔隙结构的 TiAl 金属间化合物多孔材料, 孔隙率在 25%~35%之间<sup>[6]</sup>。北京科技大学林均品教授等通过 Ti、Al 和 Nb 元素粉末反应合成了高 Nb-TiAl 微孔金属间化合物多孔材料, 孔隙率在 30%~60%<sup>[7,8]</sup>。西北有色金属研究院金属多孔材料国家重点实验室高级工程师谈萍等利用元素混合法以及反应烧结法, 制备出孔径在微米量级、孔隙率在 10%~50%之间的 TiAl 金属间化合物多孔材料<sup>[9]</sup>。日本 T. Ide 和 H. Nakajima 通过 Skull melting 方法(凝壳熔炼法)制备出藕状多孔  $\gamma$ -TiAl, 但工艺较复杂, 结构可控性较差<sup>[10]</sup>。目前的制备工艺为基于元素粉末烧结和 Al 原子偏扩散引发 Kirkendall 效应制备 TiAl 金属间化合物多孔材料, 通过化学反应造孔, 孔

收稿日期: 2015-09-13

基金项目: 国家自然科学基金(51301150); 新金属材料国家重点实验室开放基金(2012-Z01); 陕西省青年科技新星人才专项(2013KJXX-11); 陕西省高水平大学重点建设学科专项(2012SXTS05)

作者简介: 郝刚领, 男, 1979 年生, 博士, 副教授, 延安大学物电学院, 陕西 延安 716000, 电话: 0911-2332045, E-mail: glhao@issp.ac.cn

的微细观组织特征、结构特征可通过调整粉末粒度、Ti:Al 原子比、Nb 含量、压制压力、烧结温度等在一定范围内实现可控,制备出孔隙率在 20%~60%、孔径 <100 μm、开孔率 <60% 的 TiAl 多孔材料<sup>[9,11]</sup>。但目前最突出的问题是,受制于孔隙形成机制和工艺本身的局限性,难以获得高孔隙率(>60%)、大孔径(>100 μm)、高开孔率,孔型、孔结构多样的 TiAl 金属间化合物多孔材料,严重限制了在一些高端领域的应用,如超轻、高孔隙率、大孔径、高渗透性、高隔热环境等,因此,发展新的制备工艺或引入新的造孔源就显得非常必要和迫切。

### 1 实验

原料 Ti 粉和 Al 粉由 Aladdin 公司提供,纯度分别为 99.99% 和 99.95%。物理占位造孔颗粒尿素由中国国药化学试剂有限公司提供,纯度 99%,尿素颗粒极易溶于水,熔点和分解温度低,易于溶除,确保基

体材料不受污染。3 种颗粒形貌见图 1。可以看出, Ti 颗粒为不规则多边形,颗粒尺寸 10~30 μm, Al 颗粒为球形或近球形,平均颗粒尺寸 25 μm,尿素颗粒为白色球形,颗粒尺寸在毫米量级。为了获得不同粒径范围的尿素(0.5~0.8 mm, 0.8~1.2 mm, 1.2~1.5 mm, 1.5~2.0 mm),尿素颗粒要通过分样筛预先筛分。

实验选定的 TiAl 基体化学组分的目标为 Ti<sub>52</sub>Al<sub>48</sub> (at%)。TiAl 多孔材料的制备方法采用传统的粉末冶金工艺,制备工艺流程示意图见图 2。TiAl 多孔材料的制备过程主要由 4 个阶段组成,均混、压制、脱溶和烧结。

Ti, Al 粉体的均混在德国单罐行星式高能球磨机(FRITSCH-Pulverisette 6)中完成,球为 φ10 mm 不锈钢球,球料比 2:1,转速为 80~100 r/min,混料时间 5~6 h,过高的球料比和混料时间应当避免,以确保 Ti, Al 之间没有合金化。混料过程中,为了保证两相颗粒混合均匀,防止团聚的发生,粉体中加入适量硬

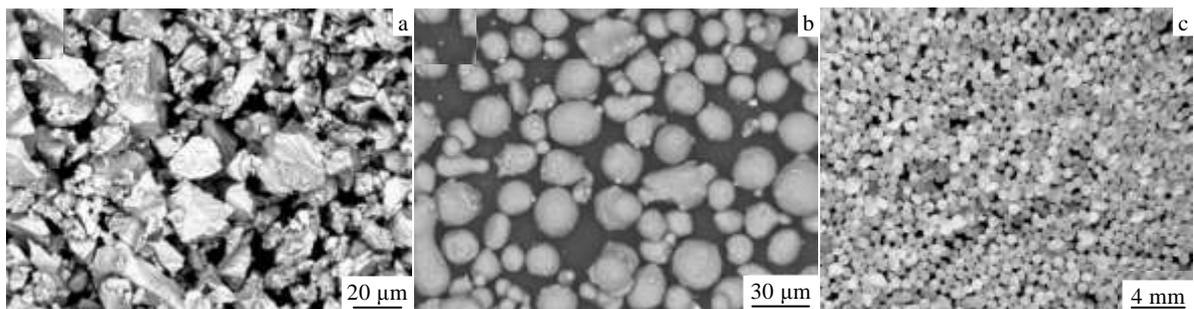


图 1 Ti, Al, 尿素的原始颗粒形貌

Fig.1 Morphologies of the parent materials: (a) Ti, (b) Al, and (c) carbamide

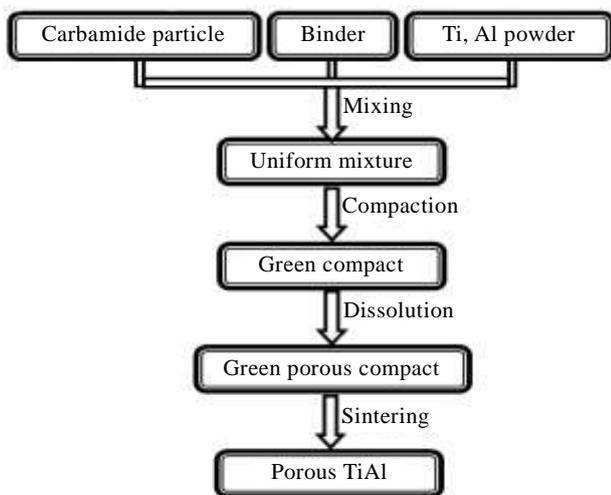


图 2 TiAl 多孔材料制备工艺示意图

Fig.2 Schematic graph of preparation procedure of TiAl intermetallic compound porous materials

脂酸钠,质量比 0.5%~1%。均混完成后,根据目标样品 TiAl 多孔材料的孔隙率、孔径和体积,选取所需尺寸的尿素颗粒,利用精度为 0.001 g 的电子天平称取配比所需的 TiAl 粉体和尿素颗粒。添加 1% 的无水乙醇进行混合,混合在滚筒式混料器中进行,若混料较少,也可以在器皿中手工混合,混合完成后, TiAl 粉末均匀粘结在尿素颗粒表面。

压制通过液压机单轴加压方式实现,模具为圆柱形 φ20 mm×80 mm 和方柱型 25 mm×25 mm×80 mm 2 种,压制压力 200~250 MPa,保压时间 1 min。压制压力对成型质量影响巨大,压力过低,不易成型且脱溶过程中粉体易分散粉化,压力过高,尿素颗粒形变严重,影响造孔质量和孔隙的均匀性,甚至烧结样品中出现裂纹。根据实验结果,200~250 MPa 的压制压力是合适的。

脱溶的目的在于去除预制块中的尿素颗粒,形成多孔预制块。具体包括 2 个步骤:水中溶解尿素和尿

素的融化以及受热分解。首先，配制弱碱性 NaOH 水溶液，浓度 0.001 mol/L，室温环境下，预制块浸置于溶液中。溶液的体积和浸泡时间由预制块的体积和尿素颗粒在预制块中的含量确定。预制块体积大，所需时间长，但尿素含量大，所需时间短，总体上浸泡时间 2~10 h。若尿素颗粒尺寸较小，则应适当延长浸泡时间。浸泡结束后，去离子水冲洗，自然晾干。该步骤实施的结果，可溶除预制块中 95% 以上尿素颗粒，具体可通过浸泡前后质量对比进行评估。要彻底去除预制块中的尿素颗粒，需实施第 2 个步骤。把晾干后的预制块置入真空干燥箱中，预抽真空（约 1~10 Pa），然后以 2 °C/min 加热直至 160 °C，并保温 1~2 h。加热过程中尿素颗粒融化，受热分解放出气体，需间断式抽气，确保真空度。随保温的进行，真空度趋于稳定，表明尿素颗粒受热分解完成，尿素脱溶结束。自然降温至室温，取出样品进行质量称量，确保尿素脱溶完全和随后的无污染烧结。此时，TiAl 预制块成为多孔预制块。

烧结过程对产品质量有决定性影响。TiAl 多孔预制块的烧结采用分段烧结方式，烧结流程参数包括：烧结段的段数，升温速率，保温时间，最终烧结温度。烧结在真空管式炉中进行，烧结环境为真空（真空度  $10^{-3} \sim 10^{-4}$  Pa），真空度通过复合真空机组（机械泵和扩散泵）来实现。烧结共分 4 段，分别为 250 °C/2 h，650 °C/2 h，1000 °C/2 h，1400 °C/1 h。其中 250~650 °C 升温速率 1 °C/min，较低的升温速率可有效保证固相扩散反应充分进行，避免 Ti、Al 自蔓延反应的发生，促使 Kirkendall 效应造孔的充分进行，其它升温段 2 °C/min。烧结完成后，随炉冷却至室温。为了获得实验所需样品尺寸，烧结后样品需经过数控电火花线切割机加工，然后清洗干燥。

TiAl 多孔材料准静态压缩力学性能测试用万能材料试验机 (MTS C43.504) 完成，应变率为 1 mm/min。试样为圆柱体，尺寸  $\phi 16 \text{ mm} \times 16 \text{ mm}$ ，截面直径比孔径大 1 个量级以上，确保准确反映材料的宏观力学性能。

采用光学数码相机 (Canon EOS 600D) 表征、宏观 TiAl 多孔材料形貌及其坍塌破坏演变过程。采用扫描电镜 (SEM, Hitachi TM3000) 表征 TiAl 多孔材料微观结构组织。

## 2 结果与讨论

图 3 为制备的 TiAl 多孔材料的 XRD 图谱。可以看出，多孔材料的基体由 TiAl 和  $\text{Ti}_3\text{Al}$  两种物相组成。图 4、图 5 和图 6 给出了 4 阶段粉末冶金技术路线制备的 TiAl 多孔材料宏观形貌图。从图中可以看到，孔

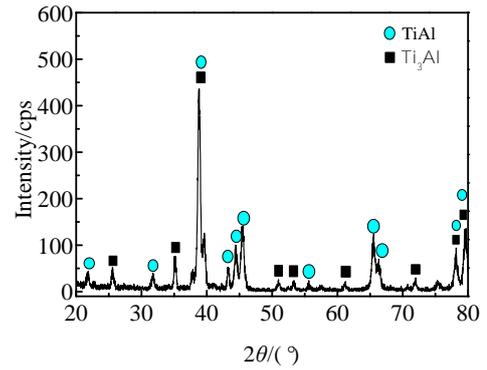


图 3 TiAl 多孔材料基体的 XRD 图谱

Fig.3 XRD pattern of the porous TiAl

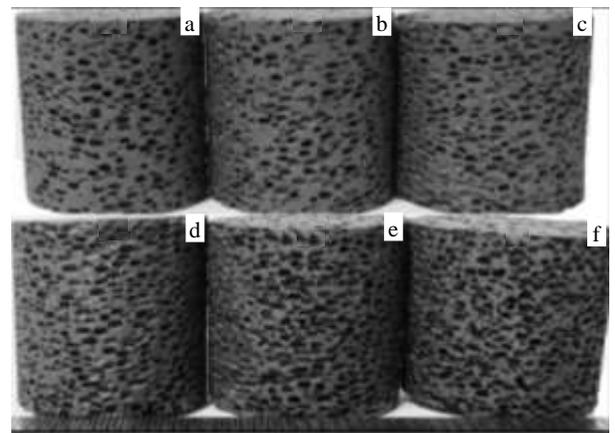


图 4 宏观孔径约 0.8 mm 的不同孔隙率 TiAl 多孔材料

Fig.4 TiAl porous materials with the same pore size of 0.8 mm and various porosities: (a) 60%, (b) 65%, (c) 70%, (d) 75%, (e) 80%, and (f) 85%

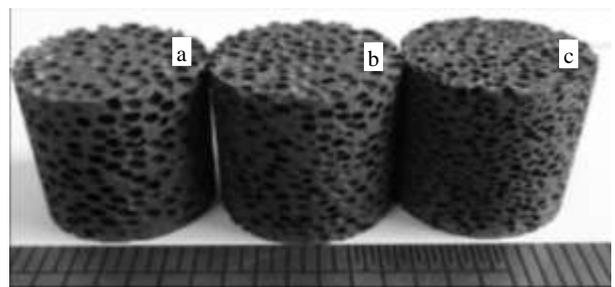


图 5 孔隙率 65% 的不同孔径 TiAl 多孔材料

Fig.5 TiAl porous materials with the same porosity of 65% and various pore sizes: (a) 1.25 mm, (b) 1.0 mm, and (c) 0.7 mm

径为毫米量级的宏观孔洞镶嵌分布。图 4 对应宏观孔径约 0.8 mm，孔隙率范围 60%~85% 的多孔材料；图 5 对应孔隙率 65%，宏观孔径范围 0.7~1.25 mm 的多孔

材料。图 6 给出了多样化孔隙结构的 TiAl 多孔材料形貌。图 6a 为三明治结构，图 6b 为梯度孔结构。从图 4~图 6 可以看出，孔洞的分布基本是均匀的，孔洞没有明显的畸形，表明了均混的充分和压制压力的选择是理想的；宏观孔的形状和尺寸与造孔剂尿素颗粒的结构参数基本一致，表明毫米孔可通过尿素颗粒粒径的选择进行调控。另外，通过配料中尿素含量的改变，可获得不同的毫米孔孔隙率；装料方式的改变，可获得多样化的孔隙结构。

图 7 给出了孔隙率为 75% 的 TiAl 多孔材料的 SEM 形貌。图 7b 是图 7a 的局部放大图。从图中可以发现，除宏观毫米孔外，还存在大量微米孔弥散于宏观孔之间的骨架，分布均匀，孔型多样，孔径从几微米至数十微米。计算表明，在本实验的制备工艺下，未添加造孔剂时，孔隙率为 38%。对图 7 所示的 TiAl 多孔材料而言，Ti/Al 混合粉体与尿素的体积配比为 30:70，计算可得微米孔对整体孔隙率的贡献约  $38\% \times 0.3 \approx 11\%$ ，毫米孔的贡献为 64%。显然，微米孔来源于 Kirkendall 效应，属于化学反应造孔。此外，图 7a 还清楚表明毫米孔之间除了通过宏观孔洞相连外，还通过微米孔组成的孔壁和孔架实现高度连通，确保了 TiAl 多孔材料整体完全的三维通孔结构。

多孔预制块烧结过程中，在铝的熔点附近发生 Ti 和 Al 的固相扩散反应，由于 Al 的偏扩散引起 Kirkendall 效应，形成微米孔。而造孔剂尿素颗粒脱落后形成的孔洞在随后烧结过程中被保留下来，形成毫米孔。毫米孔和微米孔的复合形成独特的双孔结构。结合 TiAl 多孔材料形貌图 4~图 7，充分表明，采用 4 阶段粉末冶金技术路线可成功制备高孔隙率，高通透性 TiAl 多孔材料，并实现结构参数如孔隙率、孔径、孔型、孔结构的可控。

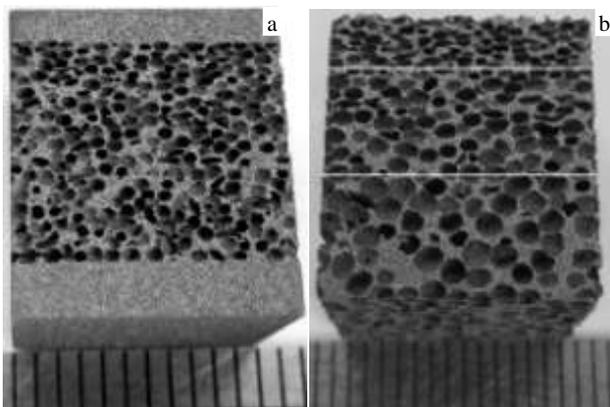


图 6 不同孔隙结构的 TiAl 多孔材料

Fig.6 TiAl porous materials with sandwichboard structure (a) and gradient pore structure (b)

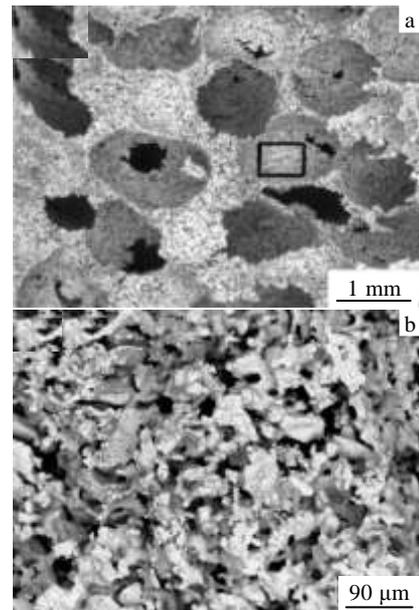


图 7 孔隙率 75% TiAl 多孔材料的微观形貌

Fig.7 Microscopic morphology of the TiAl porous materials with porosity of 75%

图 8 为 TiAl 多孔材料准静态压缩应力-应变曲线。与其它金属多孔材料类似，TiAl 多孔材料压缩曲线也由明显的 3 个区域组成：弹性区、平台区和致密化区。平台区典型的锯齿状波动，表明 TiAl 多孔材料属于典型的脆性多孔材料。若采用 Gibson-Ashby 正六面体单胞模型来模拟 TiAl 多孔材料，则屈服强度  $\sigma_{pl}$  与相对密度  $\rho/\rho_s$  之间的关系应满足以下关系<sup>[12]</sup>：

$$\frac{\sigma_{pl}}{\sigma_s} = C_1 \left( \frac{\rho}{\rho_s} \right)^{3/2} \tag{1}$$

$$\frac{\sigma_{pl}}{\sigma_s} = C_2 \left( \frac{\rho}{\rho_s} \right) \left( 1 + \left( \frac{\rho}{\rho_s} \right)^{1/2} \right) \tag{2}$$

其中， $C_1$  和  $C_2$  为与多孔材料结构参数相关的常数，

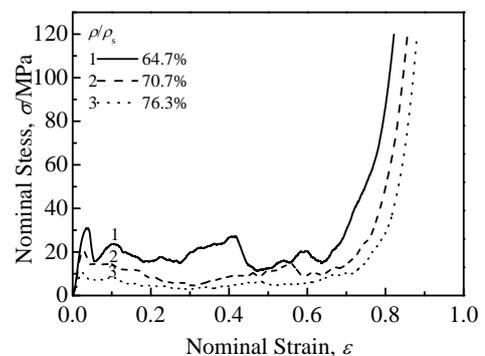


图 8 平均孔径 0.8 mm TiAl 多孔材料的压缩应力-应变曲线

Fig.8 Compressive stress-strain curves of the TiAl porous materials with an average pore size of 0.8 mm

$\sigma_s$  为致密基体的屈服强度。式 (1) 一般只适用于相对密度低于 0.3 的通孔多孔材料, 式 (2) 由于包含了对相对密度的修正项, 可适用于相对密度高于 0.3 的多孔材料。图 9 给出了 TiAl 多孔材料屈服强度与相对密度的依赖关系, 其中图内插图对应公式 (1)。可以看出, TiAl 多孔材料实验结果与式 (1) 和式 (2) 理论结果基本一致, 都能较好地反映该材料的力学本构关系。图 10 给出了 TiAl 多孔材料单轴准静态压缩过程中, 断裂破坏演变宏观形貌图。材料孔隙率 67.9%, 平均孔径 0.8 mm, 压力方向如图中箭头所示。从图中可以看出, 当压缩应力超过屈服点应力时, 材料首先发生局部膨胀, 如图 10a。压缩应力随即松弛下降, 继续增大应变, 应力重新升高, 但随后膨胀区发生局部破碎又促使应力下降, 如图 10b。随着应变的进一步增加, 破碎区扩展增大, 整个样品的破碎即以这种方式重复下去, 引起压缩应力-应变曲线出现锯齿状上下波动。此外, 由于基体较脆, 破坏断裂是爆炸式的, 可见四周溅落的破碎片和破碎颗粒, 如图 10c。当压

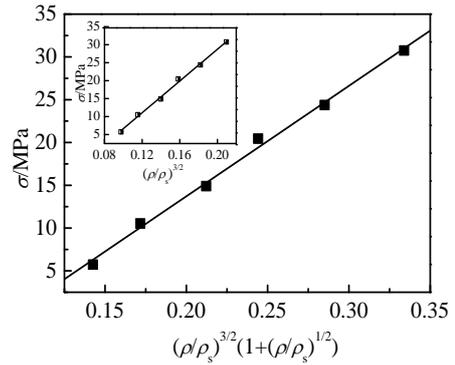


图 9 TiAl 多孔材料屈服强度与相对密度的依赖关系

(插图对应  $\frac{\sigma_{pl}}{\sigma_s} = C_1 \left(\frac{\rho}{\rho_s}\right)^{3/2}$ )

Fig.9 Dependence of the yield strength on the relative density of the TiAl porous materials (the inset corresponding to

$\frac{\sigma_{pl}}{\sigma_s} = C_1 \left(\frac{\rho}{\rho_s}\right)^{3/2}$ )

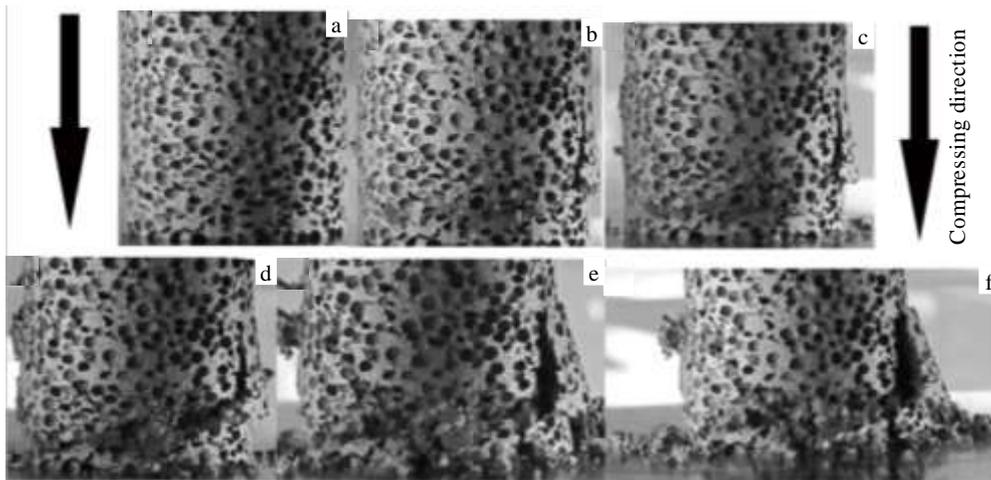


图 10 平均孔径 0.8 mm, 孔隙率 67.9% TiAl 多孔材料压缩断裂破坏演变过程

Fig.10 Evolution process of compression, fracture and damage for the TiAl porous material with an average pore size of 0.8 mm and a porosity of 67.9% at different compression deformation degrees: (a) 3%, (b) 5%, (c) 7.5%, (d) 10%, (e) 15%, and (f) 20%

缩应变达到 10% 和以上, 如图 10d~10f, 材料下部整体发生大面积坍塌破碎, 但上部相对完整。随着压缩的进行, 材料全部坍塌破碎, 最后进入致密化压实阶段。

### 3 结 论

1) 采用“均混-压制-脱溶-烧结”4 阶段粉末冶金工艺可成功制备双孔结构 TiAl 多孔材料, 实现毫米孔和微米孔的完美复合。

2) 毫米孔由造孔剂尿素颗粒实现, 微米孔来源于 Kirkendall 效应。孔隙率可通过尿素颗粒在混合粉体中

含量进行调整、孔径和孔型由尿素颗粒的尺寸和形状确定, 多样化孔结构由粉体在模具中不同的装料方式确定。

3) TiAl 多孔材料屈服强度和相对密度的关系满足 Gibson-Ashby 方程, 可通过正六面体单胞模型来解释。此外, 压缩坍塌破坏演变过程表明 TiAl 多孔材料属于典型的脆性多孔材料。

#### 参考文献 References

[1] Banhart J. *Prog Mater Sci*[J], 2001, 46 (2): 55

- [2] Lin Junpin(林均品), Chen Guoliang(陈国良). *Materials China* (中国材料进展)[J], 2009, 28(1): 31
- [3] Lin Junpin(林均品), Zhang Laiqi(张来启), Song Xiping(宋西平) *et al. Materials China*(中国材料进展)[J], 2009, 28(2): 1
- [4] Jiang Yao(江 焱), He Yuehui(贺跃辉), Huang Baiyun(黄伯云) *et al. Materials China*(中国材料进展)[J], 2010, 29(3): 18
- [5] He Y H, Jiang Y, Huang B Y *et al. Advanced Materials*[J], 2007, 19(16): 2102
- [6] Yanga S H, Kim W Y, Kim M S. *Intermetallics*[J], 2003, 11(8): 849
- [7] Wang Y H, Lin J P, He Y H *et al. J Alloy Compd*[J], 2008, 456(1-2): 297
- [8] Wang Y H, Lin J P, He Y H *et al. J Alloy Compd*[J], 2010, 492(1-2): 213
- [9] Tan Ping(谈 萍), Ge Yuan(葛 渊), Tang Huiping(汤慧萍) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(4): 561
- [10] Ide T, Tane M, Nakajima H. *Mater Sci Engi A*[J], 2009, 508(1-2): 220
- [11] Zhang Fengshou(张丰收), He Yuehui(贺跃辉), Jiang Yao(江焱) *et al. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy* (粉末冶金材料科学与工程)[J], 2006, 11(4): 214
- [12] Gibson L J, Ashby M F. *Cellular Solids: Structure and Properties*[M]. London: Cambridge University Press, 1997: 206

## Preparation and Mechanical Property of Novel Ultralight TiAl Materials with High Porosity

Hao Gangling<sup>1,2</sup>, Wang Hui<sup>2</sup>, Li Xianyu<sup>1</sup>, Wang Weiguo<sup>1</sup>

(1. Yan'an University, Yan'an 716000, China)

(2. State Key Laboratory for Advanced Metals and Materials, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

**Abstract:** A novel preparation process was developed to fabricate TiAl intermetallic compound porous materials based on the combination effect of making pores arising from the chemical reaction and physical space occupation. The technique mainly consisted of four stages including mixing, compacting, dissolution and sintering. The typical double pore structures of the TiAl porous materials are achieved, in which the micron pore is associated with the Kirkendall effect and the millimeter pore comes from the space holders. The TiAl porous materials exhibit a thorough open-cellular structure and a perfect homogeneous distribution. Moreover, the porosity, pore size, pore shape, and pore structure can be tailored as designed, and the maximal porosity even reaches 90%. The results of quasi-static compression tests indicate that the porous TiAl is typical brittle porous materials with corresponding brittle fracture failure mechanism. The relationship between yield strength and relative density can be understood in terms of the cube cell model and it accords with Gibson-Ashby equation.

**Key words:** porous materials; TiAl intermetallic compound; preparation; mechanical property

---

Corresponding author: Hao Gangling, Ph. D, Associate Professor, College of Physics and Electronic Information, Yan'an University, Yan'an 716000, P. R. China, Tel: 0086-911-2332045, E-mail: glhao@issp.ac.cn