

无压烧结 Ti-Al 多孔材料的组织结构与反应机制

冯培忠¹, 苏健¹, 周亚国¹, 王建忠², 葛渊², 刘章生¹, 王晓虹¹

(1. 中国矿业大学, 江苏 徐州 221116)

(2. 西北有色金属研究院 金属多孔材料国家重点实验室, 陕西 西安 710016)

摘要: 以 Ti 和 Al 2 种粉末为原料, 采用粉末压制-无压烧结技术制备了 TiAl 多孔材料, 并对其宏观形貌、相组成、孔结构、反应机制和孔隙形成机理进行了分析。结果表明: Ti-Al 粉末压坯在烧结过程中发生了明显的体积膨胀, 多孔材料的总孔隙率为 49.88%~57.53%, 开孔率为 47.60%~56.15%。多孔材料主要由连续的颗粒骨架、骨架之间的大孔隙和骨架内部的小孔隙构成, 孔隙主要来自粉末压坯颗粒之间存在的原始大孔隙、无压烧结过程中先熔化的 Al 颗粒在毛细作用下发生流动形成的原位大孔隙和析出过程在 Ti-Al 产物颗粒之间形成的小孔隙。Ti-Al 多孔材料主要由 TiAl₃ 单相构成, 无压烧结过程中 Ti-Al 之间发生了热爆反应。

关键词: 多孔材料; 金属间化合物; 无压烧结; TiAl

中图分类号: TQ174

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)11-2721-07

目前广泛应用的无机多孔材料主要有陶瓷和金属两大类, 其中陶瓷多孔材料以其良好的耐高温、耐腐蚀性能在高温过滤、洁净煤等领域具有广阔的前景, 但陶瓷材料存在热脆性差、热振性差、强度低等缺陷, 难以保证零部件的可靠性^[1-5]。因而, 金属多孔材料引起了国内外学界和产业界的广泛关注, 金属多孔材料具有精度高、强度高以及良好的抗热振性等优点, 但是金属材料耐高温和抗腐蚀能力较差, 其应用同样受到一定限制^[4-6]。

近年来发展起来的金属间化合物是一种性能介于金属与陶瓷之间的材料, 它同时具有金属键和共价键特征, 从而使得金属间化合物形成长程有序点阵结构。这种长程有序结构的存在赋予金属间化合物兼有金属与陶瓷的某些优点, 例如具有金属材料的光泽性、良好的导电和导热性、较高的硬度与强度, 同时具有陶瓷材料耐高温、抗氧化、耐腐蚀等优点。

TiAl 金属间化合物是目前研究较多的一类新型轻质高温结构材料, 其密度仅为传统镍基合金的 50%^[7-9], 具有密度低、比强度高、比刚度高、耐腐蚀、耐磨损、抗氧化等优点, 但严重的室温脆性和高温易蠕变的缺陷阻碍了它作为结构材料的实用化进程, 因而多孔 TiAl 材料的研究得到广泛关注^[7-14], Y. H. He 等发现 Kirkendall 效应是主要的造孔机理^[7], 但是在

本实验条件下却发现 Ti-Al 多孔材料存在不同的反应机制和造孔机理, 因而期望进一步澄清 Ti-Al 多孔材料的形成机制。

为了简化多孔材料的制备工艺, 本研究以 Ti 和 Al 2 种粉末为原料, 通过单向压制-无压烧结技术获得了 TiAl₃ 多孔材料, 并对其宏观形貌、膨胀行为、相组成、孔结构进行分析, 探讨了无压烧结反应机制和孔隙形成过程, 为轻质高性能多孔材料的研究与应用提供支持。

1 实验

以钛粉(纯度 99.5%, 粒度 ≤ 50 μm)、铝粉(纯度 99.0%, 粒度 ≤ 50 μm)为原料, 按 Ti:Al 摩尔比例 1:2 混合粉末。以乙醇为介质, 采用行星式球磨机混合 4 h, 然后干燥。通过冷压成型工艺将混合粉末压制为直径 16 mm, 厚度 3 mm 的圆片状试样, 压制压力分别为 25、50、100 和 150 MPa。随后将压坯放在铺有氧化铝的坩埚内, 在氩气气氛条件下, 分别于 650、750、850 和 950 °C 下在石英玻璃管式炉中进行无压烧结, 保温时间为 15 min, 具体升温工艺如图 1 所示。

选用 Bruker D8 Advance X 射线衍射仪分析产物的相组成, 采用 Cu 靶(λ=0.15406 nm), 工作电压 40 kV, 工作电流 30 mA。用 Olympus 金相显微镜及 Quanta 250

收稿日期: 2014-11-20

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(2012QNA02); 国家自然科学基金资助项目(51202289); 金属多孔材料国家重点实验室开放课题基金资助(PMM-SKL-3-2012); “青蓝工程”(苏教师(2012)39号)

作者简介: 冯培忠, 男, 1976年生, 博士, 教授, 中国矿业大学材料科学与工程学院, 江苏徐州 221116, 电话: 0516-83591939, E-mail: fengroad@163.com

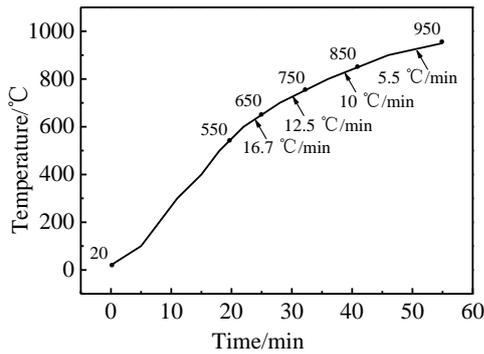


图 1 Ti-Al 多孔材料无压烧结升温工艺

Fig.1 Schematic diagram of heating of porous Ti-Al intermetallics prepared by pressureless sintering

环境扫描电子显微镜观察并分析微观结构、孔隙及其分布特征。根据阿基米德原理，采用真空浸渍法，以 HFV-高真空泵油为浸渍介质，测试试样的孔隙率和开孔率。采用体积膨胀率表征试样烧结前后的膨胀效应。

2 结果与讨论

2.1 宏观形貌

图 2 为无压烧结前后 Ti-Al 试样压坯的宏观形貌。由图 2 可见，烧结前试样呈现出金属般的光泽，随着压制压力的升高，试样的棱角更加明显，表明压制压力的增加有利于提升试样的保形性能。而烧结后试样产生了明显而均匀的膨胀效应，但其外形依然保持完整，没有发生变形、开裂、掉角等现象，仍呈圆片状，并具有一定强度，试样表面粗糙，呈深灰色或黑色。

2.2 膨胀行为

为了仔细研究烧结前后的膨胀效应，采用体积膨胀率 (η) 对 Ti-Al 多孔材料的膨胀行为进行表征，即通过测量圆片状试样烧结前后的直径和高度变化，计算试样的体积变化，具体计算如式 (1) 所示。根据膨胀公式计算出图 2 所有试样在烧结过程中的膨胀率如

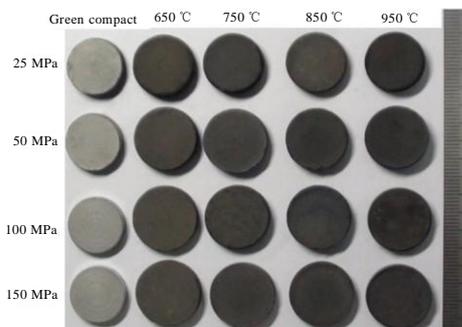


图 2 Ti-Al 多孔材料试样烧结前后宏观形貌

Fig.2 Macro morphology of Ti-Al intermetallics compacts

表 1 所示，和宏观形貌一致，Ti-Al 多孔材料在无压烧结过程中表现出明显的膨胀特性。在同一烧结温度下，随着压制压力的降低，烧结后试样的膨胀率逐渐减小，而且 4 个温度下表现出相同的变化规律，即 150 MPa 试样具有最大的膨胀率，而 25 MPa 试样具有最小的膨胀率。这种膨胀效应和压制过程密切相关，根据粉末压制基本原理^[15]，当对粉末施加压力后，粉末颗粒之间将发生靠近、分离、滑动、转动、粉碎等相对运动，甚至发生弹性、塑性和脆性变形，颗粒之间部分孔隙被填充，体积减小，密度上升。随着压制压力的升高，压坯相对密度升高，颗粒的运动和变形加剧，因而在粉末体内积聚的能量更高，在随后的烧结过程中，随着温度的升高，粉末体内原子的活动能力加剧，粉末体有从高能态向低能态转变的趋势，因而发生类似于弹性变形的恢复效应，烧结后表现出体积膨胀现象，压力愈高，粉末坯体内积聚的能量愈高，则体积膨胀效应愈明显。计算表明，压制压力为 150、100、50、25 MPa 时所得粉末压坯的相对密度分别为 70%、67%、59%、52%，即随着压力的降低粉末压坯中的孔隙逐渐增加，孔隙率分别为 30%、33%、41%、48%。由此说明随着压制压力的降低，粉末颗粒在压制过程中的相对运动和变形减少，粉末体内积聚的能量减少，因而在高温下的恢复特性减弱，表现出膨胀率减小。但是，针对同一压制压力，在不同温度下烧结却没有一致的规律性，当压制压力大于 50 MPa，在 650 °C 下烧结具有最高的膨胀效应，而当压制压力为 25 MPa，则在 750 °C 下烧结具有最高的膨胀效应，因而根据表 2 数据做出膨胀率变化趋势如图 3 所示，图 3 可以分为左右 2 个区域，在较低温度 (≤ 750 °C) 下烧结容易发生较大的膨胀效应，而在较高温度 (≥ 850 °C) 下烧结容易发生较小的膨胀效应。

$$\eta = (V_{\text{after sintering}} - V_{\text{before sintering}}) / V_{\text{before sintering}} \times 100\% \quad (1)$$

2.3 XRD 分析

图 4 为 25 MPa 压力压制的试样经不同温度烧结后的 XRD 图谱。由图可见，烧结温度对产物相组成没有影响，TiAl₃ 是烧结产物的主要相组成，除此之外，还可以鉴别出少量 Ti₃Al 和微量 TiAl₂ 化合物的存在。根据 Ti-Al 二元相图，从低温到高温 Ti-Al 之间首先发

表 1 Ti-Al 多孔材料试样烧结后的膨胀效应

Table 1 Swelling effect of porous Ti-Al intermetallics ($\eta/\%$)

Pressure/MPa	650 °C	750 °C	850 °C	950 °C
150	52.25	45.05	48.10	43.44
100	49.51	38.45	38.81	39.11
50	35.34	35.06	31.24	31.69
25	22.90	28.84	23.77	23.17

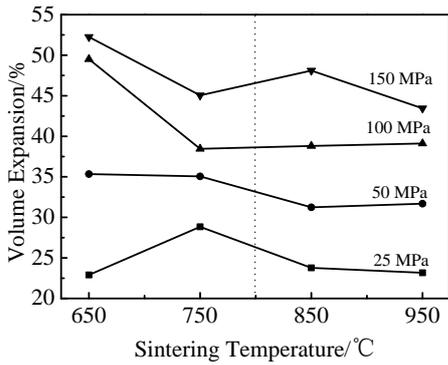


图 3 Ti-Al 多孔材料试样烧结后的膨胀效应
Fig.3 Swelling effect of porous Ti-Al intermetallics

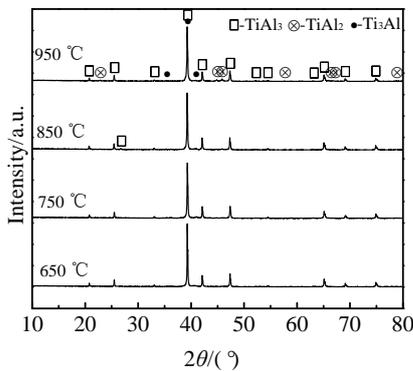


图 4 Ti-Al 多孔材料 XRD 图谱
Fig.4 XRD patterns of porous Ti-Al intermetallics

生生成 $TiAl_3$ 的反应，其次才是生成 Ti_3Al 、 $TiAl_2$ 和 $TiAl$ 的反应^[16]。另一方面还与后续讨论的非平衡热爆反应机制相关。

2.4 金相形貌

图 5 为 Ti-Al 多孔材料烧结试样的金相照片。由图可见，多孔材料主要由 3 种结构组成：骨架、骨架之间的大孔隙和骨架内的小孔隙。大孔隙之间互相连通或者通过小孔隙连通，因而大孔隙属于开孔，孔隙形貌主要为近球形孔或多个类球形聚集而成的大孔。金相照片全面显示了多孔材料内部的孔隙结构。

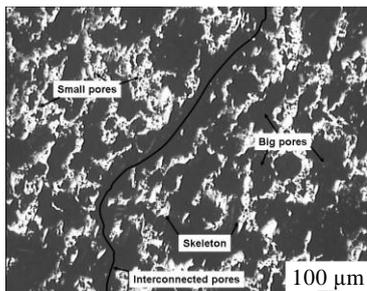


图 5 Ti-Al 多孔材料无压烧结后金相照片
Fig.5 Metallograph of porous Ti-Al Intermetallics

2.5 断口微观形貌

沿圆片状试样径向用冲击方式一次性折断获得断口。图 6 为采用 150 MPa 压制压力制备的 Ti-Al 试样在不同温度烧结后的断口 SEM 形貌。由图可见，试样并没有发生烧结致密化，而是存在大量孔隙，单个孔隙孔径主要分布在 20~80 μm 之间，孔隙之间由颗粒骨架相连。4 种烧结温度的断口形貌没有本质差别，都由颗粒骨架、大孔隙和小孔隙构成。以图 6a 为例进一步分析，图中椭圆所示部位呈现凹坑状，在凹坑底部分布着小孔洞，该凹坑在金相观察中则显示为一个清晰的大孔，而小孔洞为大孔洞之间的连通孔，这与图 5 金相观察形貌一致。

进一步对断口形貌进行放大（如图 7 所示），可以看到更为明显的孔隙和骨架特征，尤其可以观察到明显的颗粒特征，在生成物颗粒或晶粒之间存在大量孔隙，这种孔隙为颗粒间孔隙，大都具有开孔结构，并且孔隙之间立体交错、互相连通。此外，从图 7 中还可以看出随着烧结温度的提高，产物颗粒尺寸逐渐增加，650 $^{\circ}C$ 烧结产物颗粒最细小，颗粒大小在 3 μm 左右，但小颗粒不是独立存在，而是聚集成大颗粒形成骨架结构（图 7a），而 750 和 850 $^{\circ}C$ 烧结颗粒大小居中，为 5~10 μm ，其中 750 $^{\circ}C$ 烧结产物颗粒主要呈椭圆形或弯月形（图 7b），但是 850 $^{\circ}C$ 烧结产物颗粒主要呈球形或近球形（图 7c）；950 $^{\circ}C$ 烧结产物颗粒最大，为 10 μm 左右（图 7d）。同时还可以看出，所有颗粒之间的连接都是冶金结合，而不是机械结合，这对于提高多孔材料的性能十分有利。

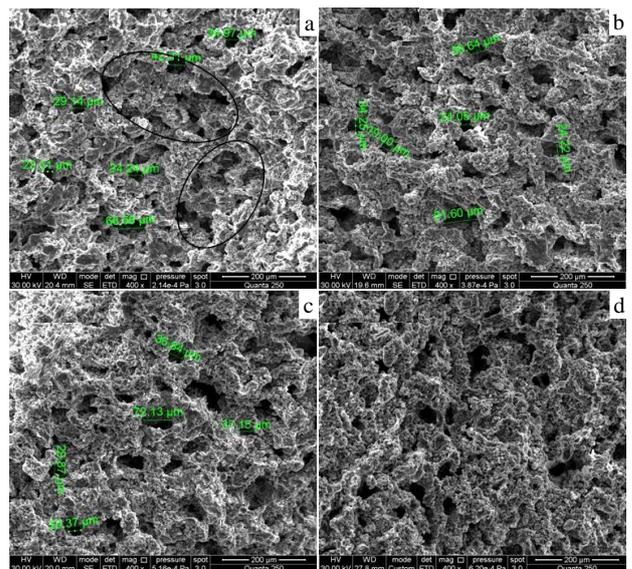


图 6 Ti-Al 多孔材料无压烧结后断口形貌
Fig.6 Fracture morphology of porous Ti-Al intermetallics prepared by pressureless sintering at different temperatures: (a) 650 $^{\circ}C$, (b) 750 $^{\circ}C$, (c) 850 $^{\circ}C$, and (d) 950 $^{\circ}C$

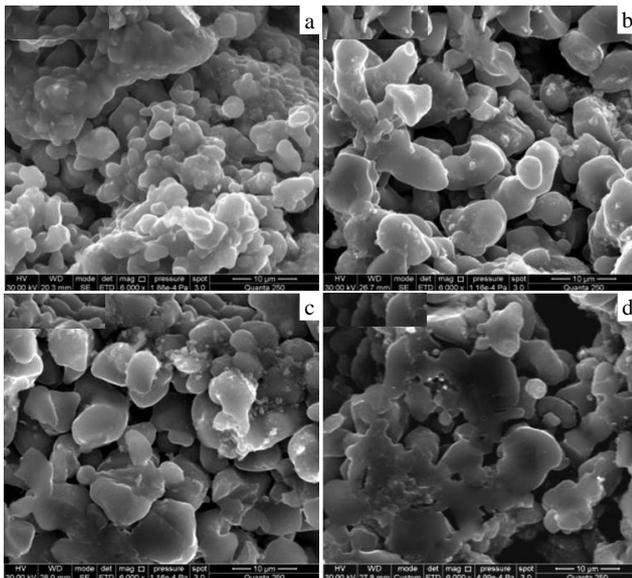


图 7 Ti-Al 多孔材料无压烧结后高倍断口形貌

Fig.7 Magnification morphology of fracture surface of porous Ti-Al intermetallics prepared by pressureless sintering at different temperatures: (a) 650 °C, (b) 750 °C, (c) 850 °C, and (d) 950 °C

2.6 孔隙率

图 8 为通过真空浸渍法测量得到的 Ti-Al 多孔材料试样的总孔隙率和开孔率。由图 8 可见，通过无压烧

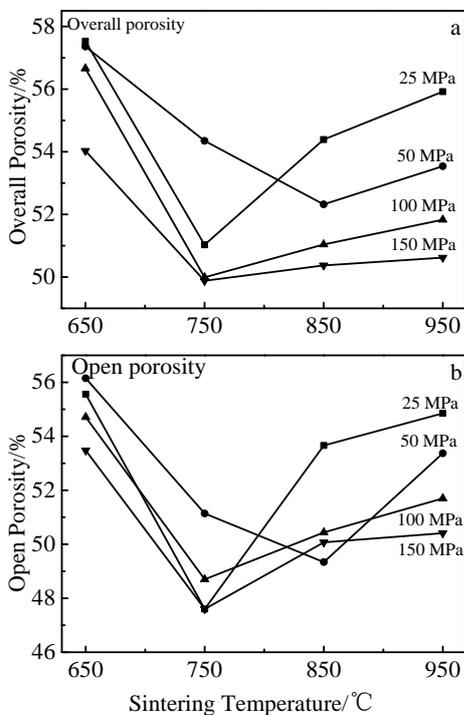


图 8 Ti-Al 多孔材料孔隙率特征

Fig.8 Porosity of porous Ti-Al intermetallics: (a) overall porosity and (b) open porosity

结制备的多孔材料具有较高的孔隙率和开孔率，其总孔隙率在 49.88%~57.53% 之间，开孔率在 47.60%~56.15% 之间，开孔在总孔隙中所占比例为 93.29%~99.74%。

对于所有压力压制的试样，当烧结温度从 650 °C 升高到 950 °C，开孔率和总孔隙率都呈现出先下降后升高的变化趋势，即多孔材料在 650 和 950 °C 具有较高的孔隙率，而在 750 和 850 °C 具有较低的孔隙率，尤其 650 °C 烧结温度最低，但孔隙率却最高。这和高倍断口形貌一致，由图 7 可见，650 °C 烧结形成的是由小颗粒聚集而成的大颗粒骨架，而 750 °C 以上温度烧结的多孔材料骨架由单个颗粒构成，并且随着烧结温度的升高，颗粒的球形度和尺寸增加，和椭圆形颗粒相比较，球形颗粒占用的立方空间最小，因而留下的空间愈大。而颗粒尺寸的增加是颗粒或晶粒长大合并收缩的过程，这种收缩导致颗粒内部的孔隙减少，但是颗粒外部的空间却逐渐增加，因而随着颗粒球形度和尺寸的增加，孔隙率增加。

由图 8 还可以看出，压制压力对开孔率和总孔隙率有较大影响，尤其在 950 °C，随着压制压力的升高，多孔材料的开孔率和总孔隙率都逐渐降低。这种变化趋势和粉末压制过程密切相关，前面计算表明，随着压制压力从 25 MPa 增加到 150 MPa，原始粉末压坯的孔隙率从 48% 降低到 30%，即压制压力愈高，粉末坯体内部颗粒间的原始孔隙愈少，而颗粒间的原始孔隙是多孔材料孔隙的重要来源，所以在反应机制相同的情况下，随着压制压力的升高，多孔材料的孔隙率逐渐降低。

2.7 反应和造孔机制

Ti-Al 多孔材料具有较高的孔隙率，而且多为连通孔隙，为了澄清相关反应机制，本实验在 Ti-Al 混合粉末中掺杂了直径为 0.18 mm 的铜丝，混合粉末装入模具后，在粉末上表面也撒上铜丝，图 9 为带有铜丝的试样无压烧结形貌，其中图 9a 是铜丝的宏观形貌，图 9b 为采用 100 MPa 压力压制的试样宏观形貌，在试样表面可以看到铜丝。图 9c 是经 650 °C 烧结后的宏观形貌，已经看不到铜丝的存在，但是可以看到铜丝留下的痕迹，同时试样发生了开裂。另外，本实验分别在 750、850 和 950 °C 进行了带有铜丝试样的烧结，产生同样的效果，即所有试样表面的铜丝都全部消失。在烧结多孔材料的过程中同时对多个单根铜丝进行烧结，发现独立于压坯之外的铜丝烧结之后保持完整，没有发生任何改变。因为铜的熔点为 1083 °C，远高于本实验的烧结温度。由此可以认为，实际压坯的温度高于实验电炉的设定温度，也高于铜的熔点 1083 °C，铜丝发生了熔化，因而无压烧结过程中原始压坯中的

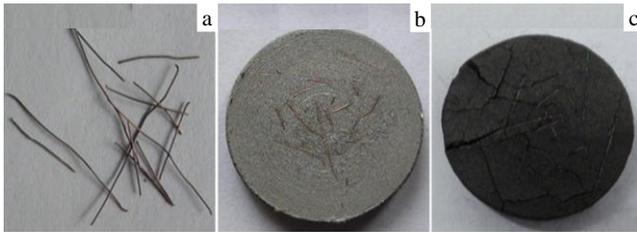


图 9 Ti-Al 粉末压坯和铜丝的宏观形貌

Fig.9 Macro morphology: (a) copper wire, (b) green compact, and (c) porous materials

Al 也发生了熔化,而这种压坯温度高于实验电炉温度的情况只有一种可能,在烧结过程中压坯自身放出大量热使得压坯自身温度急剧升高。

燃烧合成技术,也称作自蔓延高温合成技术,它是利用化学反应放出的热量使燃烧反应自发的进行下去,以获得具有指定成分和结构的产物,采用燃烧合成技术易获得表面积丰富的多孔骨架结构^[17],并且其孔隙大多互相连通,本实验无压烧结升温速度较快,因而其反应机制为类似于燃烧合成的化合反应。

要预测燃烧合成反应能否进行,需要对反应体系的理论绝热温度 T_{ad} 进行计算,理论绝热温度是忽略散热失以及反应放出的热量全部用来使反应产物温度升高的条件下,求出产物所达到的最高温度,它是描述燃烧合成反应特征的重要热力学参数, T_{ad} 的计算公式是:

$$-\Delta H_{f,298}^{\circ} = \int_{T_0}^{T_{ad}} C_p dT \quad (2)$$

式中: $\Delta H_{f,298}^{\circ}$ 为 298 K 下的标准摩尔生成焓, T_0 为合成反应的初始温度, C_p 为产物的摩尔恒压热容。

根据 Merzhanov 等人提出的判据,当 $T_0=298$ K 时只有计算结果 $T_{ad}>1800$ K,体系才可以在室温下诱发自蔓延反应^[17]。在现有热力学数据中,仅仅可以找到 Ti-Al 体系中 TiAl 和 $TiAl_3$ 2 种化合物的相关数据,以此为基础进行计算, TiAl 和 $TiAl_3$ 的理论绝热温度分别为 1518 和 1517 K,结果如表 2 所示,即在室温下 TiAl 和 $TiAl_3$ 2 种物质不能通过燃烧合成反应获得,否则必须对试样进行预热,也就是提高公式 (2) 中的 T_0 ,这种现象在 Yeh 等的研究中得到证实, Yeh 等认为 Ti:Al=1:1 试样只有预热到 200 °C 才能发生自蔓延燃烧合成反应,随着压坯致密度从 55% 提高到 65%,实测燃烧温度从 1080 °C 增加到 1220 °C^[18,19],接近或者超过铜的熔点 1083 °C,其产物主要由 TiAl 和 Ti_3Al 2 种物相组成。但是燃烧合成反应过程存在燃烧波蔓延特征,试样并不是一步完全发生反应,而是随着燃烧波前沿的蔓延从一端向另一端推进,因而可能发生

表 2 Ti-Al 化合物热力学数据及理论绝热燃烧温度
Table 2 Thermodynamic data and adiabatic combustion temperature of Ti-Al intermetallics

Alloys	$\Delta H_{f,298}^{\circ}/J \text{ mol}^{-1}$	$C_p/J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	T_{ad}/K
TiAl	-72802	$55.940+5.941 \times 10^{-3}T - 7.531 \times 10^5 T^{-2}$	1518
$TiAl_3$	-142256	$103.512+16.736 \times 10^{-3}T - 8.996 \times 10^5 T^{-2}$	1517

分层、掉渣、变形等缺陷,不利于精确控制试样的形状和尺寸。但是本实验和传统的燃烧合成反应又有所差别,本实验是在管式炉中快速均匀加热试样,不存在燃烧合成反应的局部点火过程,因而不属于自蔓延反应,而属于热爆反应,即整个试样在瞬间同步完成化合反应,合成最终产物,热爆反应最大的优点在于反应同步进行,可以保持完整的尺寸特征,前述宏观形貌显示生坯和烧结体具有同样的形状。

前述实验表明烧结后压坯中的铜丝消失,因而压坯的温度高于铜的熔点,而实测燃烧合成温度接近或高于铜的熔点,但是远低于钛的熔点^[18,19]。由此可以认为在 Ti-Al 多孔材料无压烧结过程中 Al 首先发生熔化,形成 Al 溶液,然后在毛细作用下 Al 溶液向 Ti 颗粒表面铺展,在 Ti 颗粒表面形成一个 Al 溶液包覆层,同时 Ti 元素向 Al 溶液中快速扩散,由于 Al 的含量过高,因为在 Ti 颗粒表面形成一个成分梯度,开始析出产物,所以其反应合成机制为当达到一定温度后,粉末压坯被整体引燃,发生熔化-析出的热爆反应,热爆反应是一种非平衡工艺,有利于获得非平衡产物。

金相、断口等分析结果表明无压烧结 Ti-Al 多孔材料多为通孔,孔隙主要由多孔体骨架间的大孔和多孔体骨架上的小孔组成,根据本实验工艺过程和上述反应机制,孔隙来源主要包括 3 部分:(1) 原始压坯颗粒之间的孔隙,计算表明原始坯体内部存在 30% 以上的孔隙;(2) 反应过程中 Al 元素熔化,在原 Al 颗粒存在的地方形成的原位孔隙;(3) 析出产物颗粒间的小孔隙,尽管 Al、Ti 和 $TiAl_3$ 的密度分别为 2.697、4.506 和 3.357 g/cm³,在生成 $TiAl_3$ 的过程中摩尔体积保持不变,但其反应过程属于熔化-析出过程,在析出的颗粒之间必然形成大量孔隙。由图 7 可见,产物颗粒尺寸最大 10 μm 左右,远小于原始的 Ti 和 Al 的颗粒尺寸,因而在析出过程中必然形成大量小孔隙,图 5 和图 6 同样证明在颗粒间存在大量小孔隙。此外,粉末表面会吸附少量气体,这些气体也可以看成孔隙,当试样加热到高温并发生剧烈化合反应时,这些孔隙及气体的膨胀和溢出同样会在材料中留下孔隙。

根据上述反应机制和孔隙来源分析,多孔材料反应过程和孔隙形成机制可以通过图 10 进行描述。图

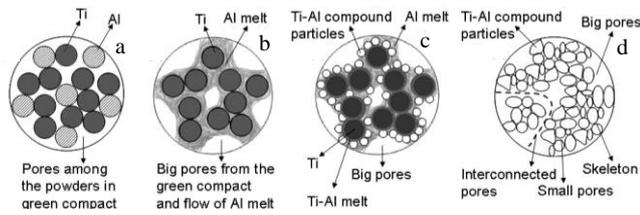


图 10 Ti-Al 多孔材料孔隙形成过程示意图

Fig.10 Schematic diagram of pore formation of porous Ti-Al intermetallics: (a) green compact, (b) reacting front, (c) reacting region, and (d) reactive products

10a 为原始粉末压坯, 在压坯颗粒之间存在大量孔隙, 这种孔隙是多孔材料孔隙最重要的来源; 图 10b 为反应前沿区域, Al 元素熔化后在毛细作用下发生流动, 铺展在 Ti 颗粒表面, 在原始 Al 颗粒处留下大量原位孔隙; 图 10c 是反应进行区, 即 Al 熔液的形成与流动大大增加了 Ti-Al 2 种元素的接触面积, 使 Ti 颗粒表面形成一个很薄的高温区, 加快了 Ti-Al 原子的互溶和扩散运动, 产生成分梯度, 开始析出细小的产物颗粒, 颗粒之间形成小孔隙; 图 10d 为最终产物示意图, 主要存在颗粒骨架、骨架之间的大孔隙和颗粒内部的小孔隙 3 种结构, 同时孔隙之间互相连接, 形成通孔。

上述分析可知 650 °C 烧结处于 Al 的熔点(660 °C) 以下, 因而在发生热爆反应过程中 Al 的熔化和 TiAl₃ 产物的析出同时进行, 即原位析出产物颗粒, 因而图 7a 看到的是小颗粒附着在大颗粒上的结构, 这样可以较好的保持原始压坯的骨架结构, 而原始压坯中的孔隙是多孔材料孔隙最重要的来源, 所以 650 °C 烧结多孔材料具有最高的孔隙率。而 750 °C 处于 Al 的熔点之上, 因而首先发生的是 Al 的熔化, 随后引发 Ti-Al 之间的热爆反应, Al 的熔化使得原始压坯的骨架结构部分发生塌陷, 原始压坯内部的部分孔隙被吸收, 因此孔隙率急剧下降, 多孔材料不再具备原始骨架特征, 同时在析出产物的过程中颗粒发生重排, 因而从图 7b~7d 中看不到原始粉末大颗粒特征。进一步提高烧结温度, 则有利于颗粒球形度的增加和颗粒尺寸的增加, 因而预留在骨架之外的孔隙增多, 所以超过 Al 的熔点之后, 多孔材料的孔隙率随着烧结温度的升高而增加。

另外, 式 (2) 计算结果表明, 如果试样所处的环境温度(炉温) 达到 650 °C, 则实际反应温度将超过 TiAl₃ 的熔点 1340 °C, 因而在形成多孔材料的过程中产物将经历短暂的液相到固相的转变, 根据金属凝固理论, 在液相凝结为固相的过程中过冷度(试样温度和炉温的差值) 和冷却速度越小, 越容易获得大尺寸

的颗粒或晶粒, 因而从 650 °C 升高到 950 °C, 过冷度和冷却速度都变小, 因而越容易获得大尺寸的颗粒或晶粒。

3 结 论

1) 通过元素粉末混合、单向压制、无压烧结工艺制备了 Ti-Al 多孔材料, 其反应机制为热爆合成, 主要相组成为 TiAl₃。多孔材料总孔隙率为 49.88%~57.53%, 开孔率在 47.60%~56.15% 之间, 开孔在总孔隙中的比例为 93.29%~99.74%, 因而通过无压烧结工艺获得了高开孔率 Ti-Al 多孔材料。

2) Ti-Al 多孔材料主要由连续的颗粒骨架、骨架之间的大孔隙和骨架内部的小孔隙 3 部分构成, 颗粒之间为冶金结合, 孔隙之间呈立体交错的连通孔, 孔隙形貌主要为类球形孔和多个类球形聚集而成的孔。孔隙来源主要包括: 压坯颗粒之间存在的原始大孔隙; 无压烧结过程中先熔化的 Al 颗粒在毛细作用下发生流动形成的原位大孔隙; 析出过程中在产物颗粒之间形成的小孔隙。

3) Ti-Al 多孔材料坯体在烧结过程中发生了明显的体积膨胀效应, 但仍完整的保持了原来的形状, 因而通过无压烧结工艺可以获得具有良好保形性的多孔材料。

参考文献 References

- [1] Zamani A, Maini B. *J Petrol Sci Eng*[J], 2009, 69: 71
- [2] Nakajima H. *Prog Mater Sci*[J], 2007, 52: 1091
- [3] Locs J, Zalite V, Berzina-Cimdina L *et al. J Euro Ceram Soc* [J], 2013, 33: 3437
- [4] Xi Zhengping(奚正平), Tang Huiping(汤慧萍). *Sintered Metal Porous Materials*(烧结金属多孔材料)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2008: 167
- [5] Zang Chunyong(臧纯勇), Tang Huiping(汤慧萍), Wang Jianyong(王建永). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(S1): 437
- [6] Abdel Halim K S. *Mater Lett*[J], 2012, 68: 478.
- [7] He Y H, Jiang Y, Xu N P *et al. Adv Mater*[J], 2007, 19(16): 2012
- [8] 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], 2010, 29(2): 1
- [9] Hsiung L M, Nieh T G. *Mater Sci Eng A*[J], 2004, 364: 1
- [10] Yang F, Zhang L, Lin J *et al. Intermetallics*[J], 2013, 33: 2
- [11] Kobashi M, Miyake S. *Intermetallics*[J], 2013, 42: 32
- [12] Liang Y, Yang F, Zhang L *et al. Intermetallics*[J], 2014, 44: 1
- [13] Ide T, Tane M, Nakajima H. *Mater Sci Eng A*[J], 2009, 508: 220
- [14] Jiang Yao(江 堃), He Yuehui(贺跃辉), Du Yong(杜 勇) *et al.*

- Materials China*(中国材料进展)[J], 2011, 30(70): 33
- [15] Huang Peiyun(黄培云). *Foundation of Powder Metallurgy*(粉末冶金原理)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1997: 169
- [16] Wang G X, Dahms M. *Powder Metall Int*[J], 1992, 24(4): 219
- [17] Moore J J, Feng H J. *Prog Mater Sci*[J], 1995, 39: 275
- [18] Yeh C L, Su S H. *J Alloy Compd*[J], 2006, 407: 150
- [19] Yeh C L, Li R F. *Intermetallics*[J], 2008, 16: 64

Microstructure and Formation Mechanism of Porous Ti-Al Intermetallics Prepared by Pressureless Sintering

Feng Peizhong¹, Su Jian¹, Zhou Yaguo¹, Wang Jianzhong², Ge Yuan², Liu Zhangsheng¹, Wang Xiaohong¹

(1. China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China)

(2. State Key Laboratory of Porous Metal Materials, Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

Abstract: Porous Ti-Al intermetallics materials were prepared from titanium and aluminum powders by pressureless sintering route, and the macro-morphology, phase composition, porosity, microstructure and formation mechanism of porous Ti-Al intermetallics were investigated. The results show that the volume expansion of the Ti-Al compacts is observed in all samples. The porosities of Ti-Al intermetallics are within the range of 49.88%~57.53%, and the open porosities are within the range of 47.60%~56.15%. The porous materials are made of interconnected skeleton, big pores among skeleton and small pores in the interior of skeleton. The interstitial pores in green powder compacts are the most important source of big pores of porous Ti-Al intermetallics, and the in-situ pores from the melting and flowing of aluminum powders is also significant to the formation of big pores. Small pores are from the precipitation of Ti-Al intermetallics particles in pressureless reactive sintering, and TiAl₃ is the main phase of porous materials, and porous Ti-Al intermetallics are formed by thermal explosion mechanism.

Key words: porous material; intermetallic; pressureless sintering; titanium aluminides

Corresponding author: Feng Peizhong, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, P. R. China, Tel: 0086-516-83591939, E-mail: fengroad@163.com