

含 Al 金属间化合物多孔材料的研究进展

刘亚南, 焦欣洋, 冯培忠

(中国矿业大学材料科学与工程学院, 江苏 徐州 221116)

摘要: 多孔金属间化合物兼备陶瓷和金属的优点, 具有低密度、高弹性模量、高导热系数、高比强度和比刚度、优异的高温抗氧化性能等优点, 是一种具有很大发展潜力的新型无机多孔材料。系统地总结了 Ti-Al、Fe-Al 和 Ni-Al 三大含 Al 金属间化合物多孔材料制备工艺与组织结构的国内外最新研究进展、目前存在的问题以及在过滤等领域的应用前景。对三种多孔材料的制备工艺进行了详细归纳, 包括元素反应法、造孔剂法、燃烧合成以及浸渍法等, 重点介绍了热爆反应快速制备高孔隙率多孔材料方面的最新成果与优势; 最后指出了金属间化合物多孔材料目前存在的问题以及未来的研究重点和发展趋势。

关键词: 金属间化合物; Fe-Al; Ti-Al; Ni-Al; 多孔材料; 制备

中图分类号: TG146 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2017)07-0532-09

Research Progress of Intermetallic Compounds Porous Materials

LIU Yanan, JIAO Xinyang, FENG Peizhong

(School of Materials Science and Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China)

Abstract: The intermetallic compounds based on the high aluminum activity have very attractive properties, such as low density, high melting temperature, high thermal conductivity, high elastic modulus, high specific strength, specific stiffness and good high-temperature oxidation resistance, which have been regarded as a novel inorganic porous material and been playing an active role for the application in high temperature and corrosive environments. Tremendous efforts have been devoted for the researches on innovative processing technologies of porous intermetallic compounds in recent years, resulting in better control of the porous structures and substantial improvements of the properties. This paper intends to give a comprehensive review about the most recent progresses in preparation, microstructure and properties of porous Fe-Al, Ti-Al and Ni-Al intermetallic compounds, as well as their potential applications in application prospect. The preparation methods for porous intermetallic compounds are discussed mainly including chemical element reaction synthesis, pore forming additive, combustion synthesis, and impregnation method. The fast-preparing highly porous intermetallic compounds with near-net-shape by thermal explosion reaction are particularly exposed in detail, which is a simultaneous reaction that involves a whole model of the combustion synthesis. Finally, to facilitate further research and development, the present problems and the technical challenges are discussed, and several future research directions are also suggested in this review.

Key words: intermetallic compound; Fe-Al; Ti-Al; Ni-Al; porous material; preparation

1 前言

多孔材料是指以一定体积分数的孔隙为有益组元,

孔隙与连续均质或异质基体复合而成的一类新型材料。多孔材料由于具有一定孔径范围分布的孔隙, 较大的比表面积, 吸附容量和许多特殊的性能, 可实现过滤、分离、催化、隔音、抗震、吸附等多种功能, 广泛应用于化工、冶金、医药、生物及环境保护等各个领域^[1-3]。特别是随着过程工业的飞速发展, 能源、资源短缺和环境污染等问题日趋严重, 多孔材料在过滤领域的应用对于控制污染, 提高工业生产效率、节约能源、保障环境友好和资源的再利用有着重大意义。目前国内外能够工业应用的多孔材料主要有无机和有机两种。有机多孔材

收稿日期: 2016-09-23

基金项目: 国家自然科学基金项目(51574241); 国家自然科学基金中瑞国际合作与交流项目(51611130064); 中国矿业大学第八批创新团队(2015QN004)

第一作者: 刘亚南, 女, 1989年生, 博士研究生

通讯作者: 冯培忠, 男, 1976年生, 教授, 博士生导师, Email: pzfeng@cumt.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2017.07.06

料存在抗高温高压性能差、不耐有机溶剂,以及抗环境腐蚀性能较差等缺陷,只能应用于环境较为友好的水处理和生物等领域。相对于有机多孔材料,无机多孔材料则更能体现其广泛的应用价值^[4,5]。无机多孔材料主要包括陶瓷和金属两大类,其中陶瓷多孔材料具有稳定性好、耐高温、耐腐蚀等优异性能,但是陶瓷脆性大,延展性、韧性差,不易组件化;金属多孔材料具有较高的力学性能和较优的抗热震性能,以及良好的机械加工和焊接性能,但高温强度较低,高温抗氧化和抗腐蚀性能较差。因此,难以应用于高温领域或腐蚀性环境。

金属间化合物多孔材料是当前正在发展的一种新型材料,其性能介于金属和陶瓷之间,由于金属间化合物除金属键外,还形成一部分共价键,因而具有优异的性能,如低密度,高弹性模量,高导热系数,高比强度和比刚度,优异的高温抗氧化性能,良好的抗各种强酸碱、盐雾、氯分子和氯离子腐蚀性能以及可加工性等。因此,金属间化合物多孔材料已引起越来越多的关注,成为金属-陶瓷材料交叉学科中一个十分活跃的前沿领域^[6,7]。

目前,金属间化合物多孔材料研究较多集中在含Al金属间化合物,主要包括:Ti-Al、Fe-Al和Ni-Al系。制备多孔材料的关键和难点在于形成多孔结构,但如何提高孔隙率,控制孔径分布及其形状,则需要优化制备工艺,揭示孔隙演化机制。另外,金属间化合物的低塑性、低断裂韧性阻碍了它们的工业应用,如何改善该多孔材料综合性能也是研究的重点。所以,金属间化合物多孔材料的研究内容主要集中在制备工艺的优化,成孔机理的探讨及材料性能的改善。因此,本文主要从以上三个方面对含Al金属间化合物多孔材料的研究现状与进展进行系统的评述与展望。

2 Ti-Al金属间化合物多孔材料的研究现状

Ti-Al基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,其密度仅为镍基合金的50%,也具有比钛基合金明显优越的高温性能,并且因Ti、Al元素大部分以共价键、少部分以金属键相结合,故兼有陶瓷和金属共同的性能优势,因而具有广泛的应用前景^[8-10]。Ti-Al基金属间化合物作为过滤、节流材料,能够很好地满足中高温环境过滤、分离材料的性能要求,也适合在较恶劣的环境下工作^[11],但目前对于制备高孔隙率Ti-Al基金属间化合物的研究涉及很少。

20世纪80年代初,美国Kubo利用Al在Ti元素中的偏扩散效应获得了孔隙率为30%的TiAl多孔材料,我国于80年代末采用该方法制取了孔隙率为21%~61%的Ti-Al系多孔材料^[12]。Yang等^[13]采用反应烧结和粉

末挤压的方法制备出单向多孔TiAl-Mn金属间化合物,具有层片状孔结构且孔隙率在25%~35%之间。近年来,有学者通过添加造孔剂的方法制备出具有分级孔结构的多孔Ti-Al基金属间化合物,其孔隙率高达80%^[14]。除此之外,李达人等^[15]通过在Ti、Al粉末中加入少量TiH₂发泡剂替代部分纯Ti粉,制备出具有高孔隙率特征的TiAl基多孔材料,坯料的孔隙率高达63.5%。由此可见,Ti-Al不仅可以作为潜在的高温结构和功能材料,并且在多孔材料领域也得到了广泛的应用。

目前,人们多采用元素粉末冶金技术制备多孔Ti-Al基金属间化合物。大量的研究表明^[16-19],当烧结温度在Al熔点(660℃)之前,由于Al原子的扩散系数远大于Ti,因而会首先发生一定程度的固相扩散反应,这样会在原来Al颗粒的位置形成少量Kirkendall孔隙。但当温度达到Al的熔点后,Al会发生熔化并迅速地铺展在Ti颗粒的周围并与其发生固液反应,放出大量的热,生成多种Ti-Al化合物。Liang等^[19]通过粉末冶金工艺制备了TiAl-Nb多孔材料,研究了不同烧结温度下孔的形成机制,最终形成了均匀的迷宫式网络结构。Novoseova和Sienkiewica等^[8,20]分别通过冷、热喷涂并结合后续热处理,制备了TiAl金属间化合物,但烧结工艺较为复杂,还需要专门的设备,并且后续的热处理时间较长,不利于降低生产成本。

造孔剂法是一种快速制备高孔隙率多孔材料的常用方法,是利用某些造孔剂的水溶性特征,或者在一定温度下能够燃烧或挥发,最终在原来造孔剂的位置留下大量的孔隙。通过造孔剂颗粒大小和形状可以对孔的形状、尺寸和孔隙率进行控制,但部分造孔剂(例如:尿素、碳酸氢铵)在挥发的过程中释放的气体会对空气造成污染,不利于环境的保护,此外,像NaCl造孔剂,如果移除不彻底就会对样品和坩埚造成腐蚀。Kobashi等^[14]利用NaCl作为造孔剂制备了具有开孔结构的TiAl材料,但NaCl颗粒是在烧结反应后移除,烧结过程中NaCl的熔化势必对最终的骨架结构造成腐蚀,对于样品的使用非常不利。Hao^[21]在粉末冶金烧结法的基础上,采用了球形尿素作为造孔剂制备出轻质TiAl多孔材料,孔隙率高达80%,所得TiAl多孔材料表现出双层的孔结构并均匀分布在基体和孔壁上,但总的烧结时间较长,持续了22h。

最近发展的一种新的制备Ti-Al多孔材料的方法是热爆法(Thermal Explosion,简称TE),该方法通过对样品进行整体加热并引燃试样,反应在整个压坯中同时进行^[22]。当达到样品的点燃温度时,试样的温度会急剧地升高到燃烧温度,像“爆炸”一样,合成时间在几秒到几十秒之间,如图1所示,反应后样品体积发生剧烈膨胀,孔隙率明显增加,通常在50%以上^[23-25]。最近

几年, 利用热爆法合成 Ti-Al 基多孔材料受到了很多研究者的青睐, 通过该方法合成的 Ti-Al 基多孔材料可以避免自蔓延等工艺因试样受热不均匀而引起的开裂变形等现象, 因而, TE 是一种简单、省时、节能的制备多孔 Ti-Al 基金属间化合物的新颖工艺。

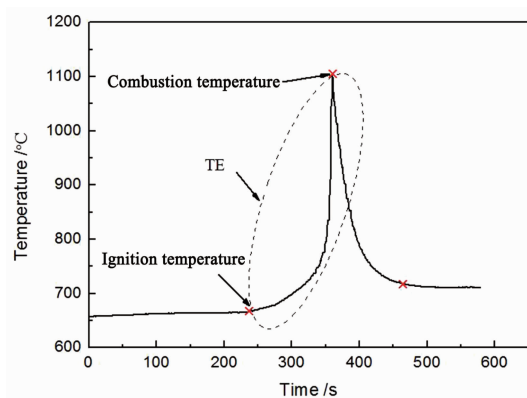


图 1 热爆反应 Ti/Al 多孔材料试样的温度-时间图^[23-25]

Fig. 1 Temperature-time profile of the Ti/Al compacts by thermal explosion^[23-25]

近期有不少学者对热爆工艺进行了深入研究, 并制备出具有高孔隙率的 Ti-Al 基金属间化合物。Shi 等^[25]采用热爆法成功制备出 Ti-Al 基多孔材料, 通过热爆曲线发现不同 Ti/Al 摩尔配比的样品在 Al 的熔点附近均出现了明显的温度急剧升高现象, XRD 表明合成了 Ti-Al 化合物, 最后制备的烧结坯的孔隙率可达 56%; 在此基础上, Wang 等^[26]进一步研究了 NaCl 造孔剂对孔结构的影响, NaCl 在烧结前采用去离子水完全浸出, 随后通过热爆反应获得了孔隙率最高达 84% 的 Ti-Al 泡沫材料, 其工艺流程如图 2 所示, 因此添加 NaCl 为造孔剂并提前浸出是一种经济而环保的工艺路线, 并且可以通过调节 NaCl 的含量和颗粒大小有效的控制产物的孔大小和孔隙率, 而基体骨架不会受到腐蚀。从图 3 的 SEM 图发现最后的孔结构表现为两种孔径分布且相互连通, 这种孔结构可以保证 Ti-Al 基多孔材料成为一种具有发展前景的过滤材料, 也可广泛应用于分离、隔热和催化等领域。

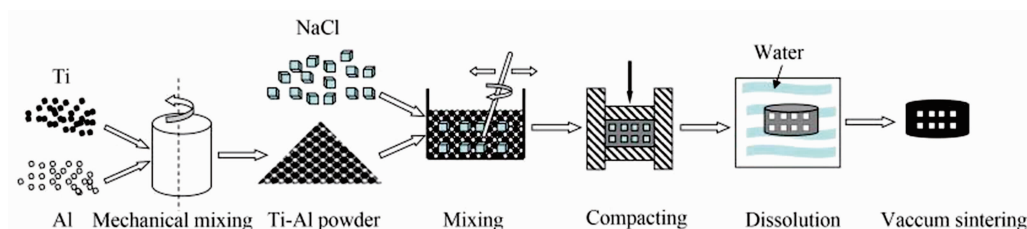


图 2 添加 NaCl 造孔剂制备 Ti-Al 多孔材料实验工艺流程图^[26]

Fig. 2 Experimental process illustration of porous Ti-Al materials with NaCl as soluble template^[26]

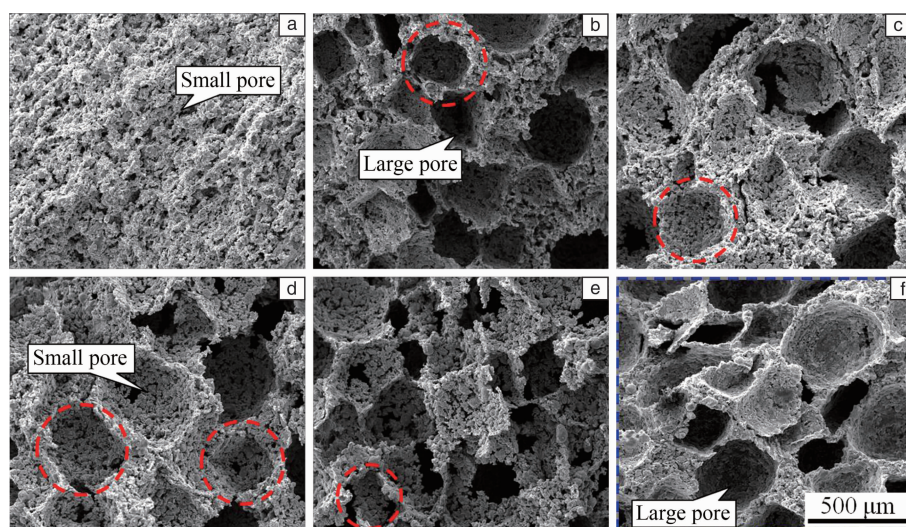


图 3 添加不同 NaCl 含量(0 vol% (a), 60 vol% (b), 70 vol% (c), 75 vol% (d), 80 vol% (e)) 的 Ti-Al 多孔材料和 60 vol% NaCl 坯体 (f) 的 SEM 图像^[26]

Fig. 3 SEM images of porous Ti-Al materials with 0 vol% (a), 60 vol% (b), 70 vol% (c), 75 vol% (d), 80 vol% (e) and green compact with 60 vol% NaCl after dissolution (f)^[26]

在 Ti-Al 合金体系中, 研究较多的三种物相分别为 γ -TiAl, α_2 -Ti₃Al 和 TiAl₃, 其中 TiAl₃ 金属间化合物具有相对密度较低, 产物较纯和抗氧化性较好等特征^[27,28], 传统观点认为 TiAl₃ 的力学性能较差, 不是一种非常具有前途的高温结构材料, 导致对其研究较少, 然而作为多孔材料考察的是功能特性, 因而对于多孔 TiAl₃ 的关注和研究更少。Sina 等^[10]研究了 Ti-75at% Al 生成物的相组成和孔结构, 发现烧结产物为单一的 TiAl₃ 相, 微观形貌表现为海绵状的多孔结构。Shi 等^[25]比较了不同配比 Ti-Al 基金属间化合物的抗氧化性能, 结果表明 TiAl₃ 在 650 °C 的空气气氛中抗氧化性能最好。Jiao 等^[29]结合热爆和造孔剂两种方法成功制备了开孔率达 86.3% 的 TiAl₃ 多孔材料, 从图 4 可以看出, 最终的产物只有单相 TiAl₃ 相, 并且 NaCl 造孔剂移除完全, 热爆反应过程中试样发生了不同程度的膨胀现象, 最高膨胀率可达 121.2%, 同时在孔壁和骨架上出现了不同大小和形状的孔隙, 如图 5 所示, 这些大小不一的孔隙可以形成相互连通的通道, 可在催化剂载体及生物材料的传输方面起到关键性作用。

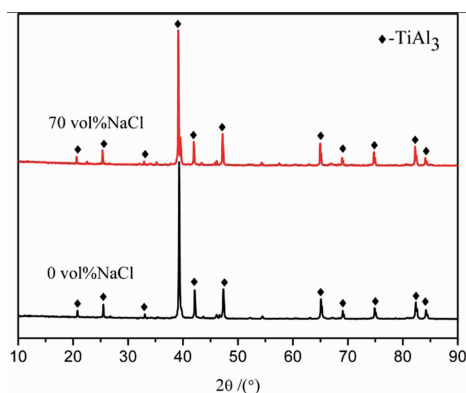


图 4 热爆合成 TiAl₃ 试样的 XRD 图谱^[29]

Fig. 4 XRD patterns of TiAl₃ materials by thermal explosion^[29]

由于 Ti-Al 基金属间化合物在多孔方面的性能优势, 可以根据应用条件的不同来调节多孔体的通量及孔径特征, 制备可控的多孔结构, 广泛应用于过滤、分离及净化领域。目前已经发展了一种简易、快速且无污染的制备 TiAl 多孔材料的工艺, 即热爆技术, 有望使该类金属间化合物多孔材料在工业化中得到快速应用。同时, 需要对孔结构的控制进行进一步的努力, 争取在达到高孔隙率的基础上保证结构的稳定性, 另外, 期望通过该工艺制备出具有复杂形状的新颖孔结构以满足不同过滤方面的需求。

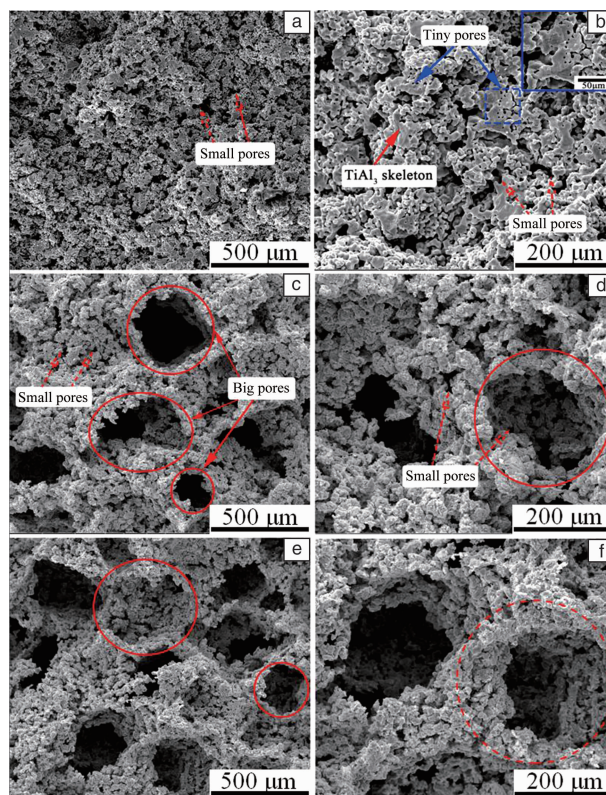


图 5 热爆合成 TiAl₃ 试样的 SEM 图: (a) 和 (b) 0 vol% NaCl; (c) 和 (d) 50 vol% NaCl; (e) 和 (f) 70 vol% NaCl^[29]

Fig. 5 SEM images of TiAl₃ materials of: (a) and (b) 0 vol% NaCl; (c) and (d) 50 vol% NaCl as well as (e) and (f) 70 vol% NaCl with different magnification by thermal explosion^[29]

3 Fe-Al 金属间化合物多孔材料的研究现状

Fe-Al 金属间化合物具有比强度高、高温抗氧化、抗熔盐腐蚀及抗渗碳等优异的性能。国际上, Andersons Research Team、Ames Laboratory、Oak Ridge National Laboratory、GKN 等机构对 Fe-Al 合金多孔材料进行了相关实验研究和产业化^[30]。在国内, 从 20 世纪 80 年代开始, 西北有色金属研究院、安泰科技股份有限公司等单位对 Fe-Al 合金多孔材料进行了一系列研究, 使其基础理论得到发展。目前, 很多研究人员开始关注工业实用化, 逐步在航天航空、汽车工业、气体净化等领域取得了一些重要成果^[31,32]。当前, 对 Fe-Al 金属间化合物多孔材料的研究主要集中在制备工艺的优化、成孔机理的探讨、梯度孔的制备、耐腐蚀性提高等方面。制备 Fe-Al 金属间化合物多孔材料的方法主要有: 元素粉末反应法、粉末预合金法、造孔剂法以及热爆法等, 在制备的过程中, 往往将两种或者多种方法结合在一起使用。

元素粉末反应法是制备 Fe-Al 金属间化合物多孔材料的常用方法之一,该方法工艺简单,成本低;孔结构的控制可通过调节成形和反应合成阶段的工艺参数得以实现。高海燕等^[33-36]采用 Fe、Al 元素粉末反应烧结制备了 Fe-Al 金属间化合物多孔材料,系统研究了 Al 含量、烧结温度、升温速率、粉末粒度和压制压力等因素对孔结构参数的影响,研究发现 Al 含量是决定孔隙率的主要因素之一,在 20 wt% ~ 45 wt% 的 Al 含量范围内,Fe-Al 金属间化合物多孔材料的孔隙率与 Al 含量之间遵循严格的直线递增规律;升温速率越大,体积膨胀越大,孔隙率越高,最大孔径越大;粉末粒度是影响最大孔径的主要因素;随着压制压力增大,开孔率、最大孔径以及渗透性呈下降趋势。成孔机理主要有:Fe 和 Al 元素在低温固态下的 Kirkendall 扩散效应造孔、中温液态 Al 的消耗与反应造孔和高温反应相变造孔。此外,Fe-Al 坯体在元素粉末反应合成过程中,表现出突出的烧结膨胀特性,这是孔隙形成的重要特征,且与孔结构性能密切相关。这也给研究者一个重要的启示,即可通过控制烧结膨胀特性来控制多孔材料的孔结构^[37]。但元素粉末反应合成法制备的 FeAl 多孔材料因为烧结工艺和造孔机制的局限,孔隙率和孔径较小。

刑毅等^[38]采用预合金粉末制备出了 Fe-Al 金属间化合物多孔材料,经冷等静压成型和真空/氢气烧结,制备出平均孔径为 7 ~ 20 μm 、气体渗透性大于 $2.25 \times 10^{-4} \text{ L}/(\text{cm}^2 \cdot \text{min} \cdot \text{Pa})$ 、抗压强度达到 120 MPa 以上的高性能 Fe_3Al 多孔材料,其成孔机理为颗粒堆积法,细骨料将粗骨料粘结,粗骨料间形成孔隙。但该方法工艺复杂、成本较高,不利于工业化生产。此外,陈斌^[39]采用机械合金化结合真空热处理工艺,用 Fe 粉和 Al 粉制备出性能稳定的 Fe_3Al 粉末,再利用具有三维网状结构的聚氨酯泡沫结合浆料浸渍的方法制备了孔隙率为 80.11% 的 Fe_3Al 多孔材料,重点考察了一次浸渍和多次离心浸渍工艺,发现多次离心浸渍工艺相比一次浸渍,堵孔大量减少,材料的均匀性和稳定性有明显提高,但工艺较为复杂。

造孔剂法工艺简单,通过改变造孔剂种类、形状、粒度及添加量,可以控制多孔材料孔隙的形状和大小,但会因造孔剂的分布不均造成材料孔隙分布不均匀。王世杰等^[40]以 Fe、Al 元素粉末为原料,通过添加造孔剂 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$,利用偏扩散/反应合成,制备出具有可控孔结构特征、高孔隙率的 FeAl 多孔材料。结果发现,随造孔剂添加量增加,FeAl 多孔材料的孔隙率升高,当造孔剂质量分数为 15% 时,孔隙率高达 60%;力学

性能随孔隙率增加而下降,抗弯强度与孔隙率呈指数递减关系。庞厚君等^[41]则利用机械合金化与造孔剂法相结合的工艺制备 Fe_3Al 粉末,得到开孔隙为 35%,且具有良好渗透性的多孔金属间化合物 Fe_3Al 。

热爆法作为制备 Fe-Al 多孔材料的一种新方法已应用于试验中,该方法制备周期短、耗能低,无需添加造孔剂就可制得高孔隙率多孔材料,减少环境污染。本课题组采用热爆合成法成功制备出了开孔隙率高达 62%、宏观形貌完整的 Fe-Al 多孔材料。以 Fe 粉和 Al 粉为原料,按一定比例均匀混合,压制成形后在管式炉中经加热至 1000 $^{\circ}\text{C}$,保温 2 h。在烧结过程中,当坯体温度达到 618.9 $^{\circ}\text{C}$ 左右时,试样发生热爆反应,并导致坯体温度迅速达到最大燃烧温度 1059.4 $^{\circ}\text{C}$,持续几秒后快速降温,其反应历程如图 6。该方法合成的 Fe-Al 多孔材料的孔隙由颗粒间的小孔、三维网状结构的通孔和骨架内部的闭孔三部分组成,孔隙主要来源于原始粉末压坯中的间隙孔、热爆反应 Al 耗散形成的大孔和高温均匀化过程中骨架内部的小孔,图 7 为成孔示意图。

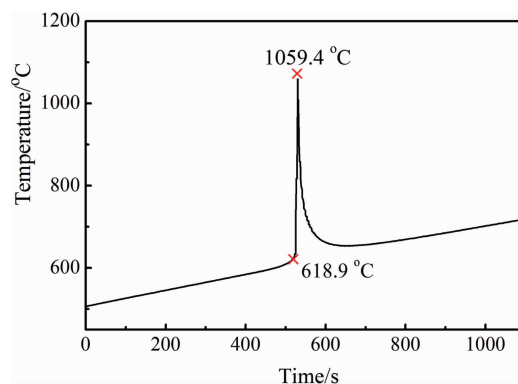


图 6 Fe-Al 试样热爆反应温度-时间曲线图

Fig. 6 Temperature-time curve of Fe-Al sample under thermal explosion

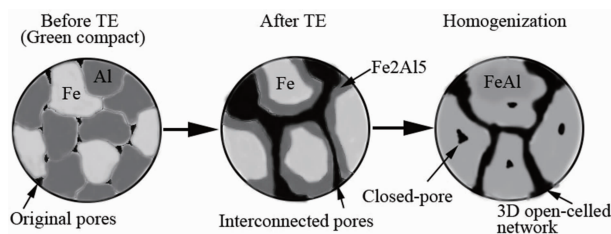


图 7 Fe-Al 试样孔隙形成过程示意图

Fig. 7 The pore formation schematic diagram of Fe-Al sample

根据使用目的和对材料性能的需求,科学家们发展了梯度多孔材料。梯度多孔材料是指孔结构在某个

取向上呈梯度变化的一类非对称的多孔材料,这种孔结构容易实现小孔径大透气,同时赋予梯度材料以其他均匀材料所不具备的条件和性能,进而可以通过优化其梯度属性起到提高材料应用范围和使用条件的作用。Magda等^[42]以NaCl为预成形体,通过烧结/溶解过程制备出孔隙率和相应力学性能可调的开孔FeAl金属间化合物多孔梯度材料。该多孔梯度材料由Fe、Al元素粉末混合物和不同颗粒大小的NaCl制备得到。所得多孔梯度材料以均匀的FeAl金属间化合物为基体,孔径在0.6~2 mm,孔隙率在40%~60%之间呈梯度分布。该方法通过选择NaCl的大小和形状,实现对最终FeAl烧结体孔隙率和孔形态的精确控制。而陈刚等^[43]以Fe、Al元素粉末为原料,采用偏扩散/反应合成烧结工艺制备FeAl多孔材料支撑体,再用粉末湿法喷涂技术将羰基Fe-25Al混合粉喷涂于支撑体表面,经过压制和真空烧结,获得具有梯度孔径的FeAl多孔材料。这对于制备孔结构可控的梯度孔径FeAl多孔材料以及满足过滤净化过程中的工业要求具有重要意义^[44]。

Fe-Al金属间化合物多孔材料具有优异的高温抗硫化性能和耐蚀性。沈培智等^[45]采用元素粉末反应法制备了FeAl多孔材料,并与316L不锈钢多孔材料和多孔Ni进行了循环硫化对比实验,结果表明,经预氧化的FeAl多孔材料的抗硫化性能和孔结构稳定性远优于未经预氧化的FeAl多孔材料、Ni多孔材料和316L多孔材料。同时,高温含硫烟气除尘净化实验结果表明FeAl金属间化合物多孔过滤管工作稳定性较高,除尘效果好。何元章^[46]通过反应烧结法制备的Fe-Al金属间化合物多孔材料具有良好的渗透性能和抗热盐酸腐蚀性能。

Fe-Al多孔材料具有比常规多孔材料更好的性能,将会成为过滤、分离、催化等领域的关键材料,但是Fe-Al在室温下易发生脆性断裂,室温延展性差。为了改善室温脆性和延展性差等基础问题,可在合金中加入第三元素,如Cr、Mn、Ni等。此外,近年来高孔隙率Fe-Al金属间化合物多孔材料的制备方法较少;并且面对复杂的工艺要求和大规模元件还没有完善的制备技术。因此,Fe-Al合金粉末成分的理论设计、工业化制备工艺的开发将是Fe-Al多孔材料的研究热点。

4 Ni-Al金属间化合物多孔材料的研究现状

Ni-Al金属间化合物具有低密度、高熔点、良好的热传导性和抗腐蚀性等特性,是另外一种新型高温合金,在航天飞船以及军工武器等环境得到青睐。Ni-Al金属间化合物多孔材料常用的制备方法主要有两大类:

反应合成法和燃烧合成。反应合成法是制备Ni-Al金属间化合物多孔材料的常用方法,该方法的基本流程为金属元素粉末均匀混料→压制成形→高温下烧结合成反应;燃烧合成是利用化学反应散出的热量来促进本身反应蔓延进行的工艺,所需的合成时间短。在点火温度下,Ni、Al元素之间发生反应,同时放出大量的热来维持体系后续反应,最后生成Ni-Al系合金。燃烧合成包括两种模式:自蔓延高温合成(SHS)和热爆合成(TE)。

采用反应合成法制备Ni-Al系金属间化合物多孔材料时,可以通过调整烧结温度、时间参数、成形参数对烧结过程进行控制,获得所需性能的材料^[47-49]。研究表明,在Ni、Al元素烧结合成过程中,温度达到Al熔点之前,在400℃左右时Ni、Al共存,表明此时并没有发生反应。在温度达到Al熔点以上,Al发生融化,会形成Ni₂Al₃、Ni₃Al、NiAl等多种产物。当温度逐渐升高到750℃以上时,Al完全消失,与Ni生成中间相,压坯的膨胀率甚至能达到30%,经研究Ni、Al在烧结过程中,由于Al元素的本征扩散系数远远大于Ni元素的本征扩散系数^[50],Al向Ni扩散的同时会导致在Al的原位形成空位,产生Kirkendall孔隙;Al元素散布到Ni颗粒之间,造成在原始Al粉和生成的中间相的地方产生孔隙;烧结过程中,在坯体中存在的气体以及附着在原料表面的气体和水的释放促进了试样体积进一步膨胀。Dong等^[51,52]研究了预热处理、Al含量对多孔NiAl的影响,结果表明,在低于Al熔点的温度下对压坯进行预热处理,压坯不发生变形,体积膨胀率、孔隙率和最大孔径都随预热时间的延长而增大,但预热时间越长,最终产品的最大孔径越小;NiAl合金的体积膨胀、最大孔径和透过性都随Al含量的上升而提高,其抗拉强度和抗弯强度均在5~80 MPa左右,且会随着Al含量的增加而减少。

自蔓延高温合成是另一种制备Ni-Al材料的重要方法,采用SHS制备Ni-Al金属间化合物多孔材料时,成孔机理有^[53,54]:粉末压坯颗粒之间存在的原始孔隙;随着温度升高,Al颗粒熔融,产生孔隙;试样内部气体体积基本不变,温度升高,压强增大,气体逸出,形成孔洞;SHS过程中因熔化析出作用形成的孔隙。Cui等^[55]采用SHS添加尿素作为造孔剂制备出单一NiAl相多孔材料,并提出其成孔机制为:在预热阶段由于造孔剂的分解形成大孔;融化的Al覆盖在Ni周围,在毛细作用下流动形成小孔;冷却阶段由固-液反应Kirkendall效应形成微孔。Wu等^[56]也以尿素为造孔剂,利用SHS技术制备出孔结构可调控的NiAl多孔材

料,通过调整尿素的体积分数和颗粒大小,孔隙率可控制在 57.57% ~ 84.58%,孔径大小可控在 0.1 ~ 2.0 mm。

热爆合成也是制备 Ni-Al 多孔材料的重要方法。本课题组结合热爆和造孔剂法成功合成了高孔隙的 NiAl 多孔材料,最高孔隙率可达 82.65%,图 8 为 NiAl 多孔材料的断口 SEM 形貌,可见孔隙由颗粒骨架、大孔隙和小孔隙构成,随着造孔剂 NaCl 含量的增加,产物的孔隙率从 36.48% 上升到 82.65%;产物相从单一的 NiAl 变为 Ni、Ni₂Al₃ 和 NiAl₃ 复合相;TE 引爆点从 631.5 °C 上升到 650.6 °C,最高反应温度从 1580 °C 下降到 706 °C,整个热爆放热峰后移且强度下降。因此,可以通过调节 NaCl 的添加量来控制孔隙率以及热爆程度。该方法不仅操作简单,且设备简单、污染少、成本低、节约能源、效率高,并且能实现制备工艺的可控。

Ni-Al 金属间化合物多孔材料具有优异的耐蚀性。吴靓等^[57]探究了 Ni₃Al 多孔材料的抗 HCl 侵蚀机能,

结果表明: Ni₃Al 多孔材料在盐酸中显示出优异且稳定的抗侵蚀的特点。Dong 等^[58]采用反应合成法制备的 NiAl 多孔材料的高温抗氧化性优于 316L 不锈钢,在环境条件更为苛刻的情况下可替代 316L 不锈钢。

NiAl 金属间化合物的塑性和韧性差,高温强度不足是其走向实用的一大障碍。如何改善 NiAl 的综合性能,成为探索研究的重点,如合金化、复合化和改变制备手段等。研究表明, NiAl 中添加 B 或 Cr、Mo、V、Fe、Ti、Nb 等合金元素或 B 与合金元素的组合,通过晶粒细化或形成多相组织,一定程度上可改善 NiAl 金属间化合物的室温脆性^[59,60]。另外,在 NiAl 基体中,通过原位合成或外加硼化物、碳化物或氧化物的颗粒、晶须或纤维,也可以使材料获得良好的力学性能^[61]。崔洪芝等^[62]研究了 NiAl 与陶瓷的多孔复合材料,陶瓷颗粒(Al₂O₃ + TiB₂) 在 NiAl 基质上相交,起到强化 NiAl 基体的作用,每个相界面都显示冶金结合,并改善了其自身性能。

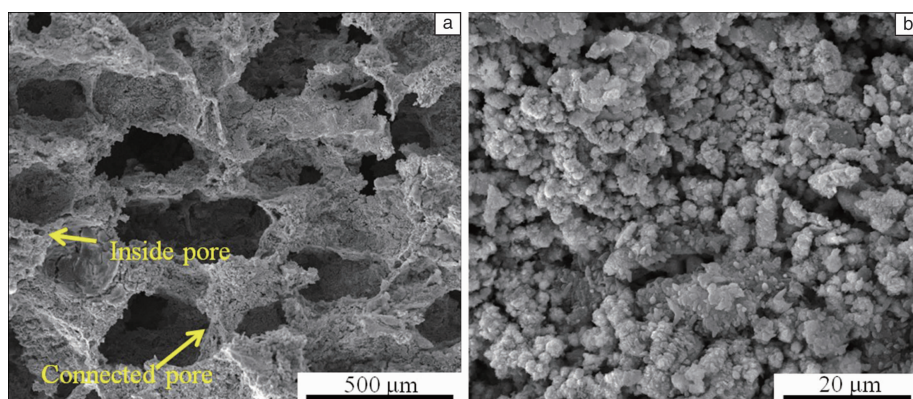


图 8 热爆反应 NiAl 试样 SEM 图像

Fig. 8 SEM image of NiAl porous materials prepared by thermal explosion

5 结 语

近年来,金属间化合物多孔材料的制备得到了很大发展,其研究向着系统化、理论化并将逐步转入工业化阶段。但仍存在一些急需解决的问题:如多孔金属间化合物材料制备过程中,孔径及孔隙率等微观结构的可控性并没有完全实现;对于复杂的工艺要求和大规模异型元件技术问题,没有可靠的工艺参数和完善的制备技术;相关理论模型研究滞后,仿真数字模型的建立不够完善。

因此,从材料制备及应用的角度看,以下几个方面将会是金属间化合物多孔材料的重点研究方向:①制备工艺的优化或探索。虽然金属间化合物多孔材

料的制备工艺在不断改进,但是面对环境及能源问题的压力,需要开发出高效、低成本、无污染,且能精确控制孔结构、孔径大小及其分布或具有特定取向孔结构的制备工艺;研究出适合工业推广应用的制备方法,完善材料制备和过滤净化系统的设计与评价。②多孔材料性能的优化及材质的复合化。深入开展多孔材料性能方面的基础研究,完善相关的理论模型,特别是孔结构与力学性能相联系模型的建立;同时,通过合金化、复合化方法改善金属间化合物的综合性能。③功能化多孔材料的开发。功能性多孔金属间化合物是拓展其应用领域的要求,并将成为今后的一个重要发展方向。

参考文献 References

- [1] Hong C Q, Zhang X H, Han J C. *Journal of Material Science*[J], 2006, 41(15): 4790-4794.
- [2] Yang F, Zhang L, Lin J, et al. *Intermetallics*[J], 2013, 33: 2.
- [3] Liu Q L, Subhash G, Gao X. *Journal of Porous Materials*[J], 2005, 12(3): 233-248.
- [4] Xi Benqiang(席本强). *Science and Technology Information*(科技信息)[J], 2007, 23: 316-329.
- [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] 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): 1-8.
- [7] Haraguchi T, Kogachi M. *Materials Science Engineering A*[J], 2002, 331(10): 402-407.
- [8] Sienkiewicz J, Kuroda S, Molak R M. *Intermetallics*[J], 2014, 49: 57-64.
- [9] Chen M R, Jiang Y, He Y H, et al. *Journal of Alloys & Compounds*[J], 2012, 521(16): 12-15.
- [10] Sina H, Iyengar S. *Journal of Thermal Analysis & Calorimetry*[J], 2015, 122(2): 689-698.
- [11] Tan Ping(谈萍), Ge Yuan(葛渊), Tang Huiping(汤慧萍). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007: 561-564.
- [12] Tang Huiping(汤慧萍), Zhang Zhengde(张正德). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 1997(1): 1-6.
- [13] Yang S H, Kim W Y, Kim M S. *Intermetallics*[J], 2003, 11(8): 849-855.
- [14] Kobashi M, Miyake S, Kanetake N. *Intermetallics*[J], 2013, 42(9): 32-34.
- [15] Li Daren(李达人), Cui Liqun(崔利群), Cai Yixiang(蔡一湘). *Powder Metallurgy Technology*(粉末冶金技术)[J], 2014, 32(2): 96-99.
- [16] Wang G X, Dahms M. *International Journal of Powder Metallurgy*[J], 1992, 24(4): 219-225.
- [17] Liu Yong(刘咏), Huang Boyun(黄伯云), He Yuehui(贺跃辉). *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*(粉末冶金材料科学与工程)[J], 1999(3): 189-194.
- [18] Xu L, Cui Y Y, Hao Y L. *Materials Science and Engineering A*[J], 2006, 435(4): 638-647.
- [19] Liang Y, Yang F, Zhang L. *Intermetallics*[J], 2014, 44(44): 1-7.
- [20] Novoselova T, Celotto S, Morgan R. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2007, 436(1-2): 69-77.
- [21] Hao G L, Wang H, Li X Y, et al. *Materials Letters*[J], 2015, 142: 11-14.
- [22] Li ZhiQiang(李志强), Han Jiecai(韩杰才), He Xiaodong(赫晓东). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2002, 31(1): 4-7.
- [23] Feng Peizhong(冯培忠), Su Jian(苏健), Zhou Yaguo(周亚国), et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015(11): 2721-2727.
- [24] Yu Jingyuan(于景媛), Li Qiang(李强), Mu Baichun(穆柏春). *Journal of Liaoning Institute of Technology*(辽宁工学院学报)[J], 2003, 23(3): 1-3.
- [25] Shi Q L, Qin B T, Feng P Z, et al. *Rsc Advances*[J], 2015, 5(57): 46339-46347.
- [26] Wang Z, Jiao X Y, Feng P Z, et al. *Intermetallics*[J], 2016, 68: 95-100.
- [27] Jiang Y, He Y H, Xu N P, et al. *Intermetallics*[J], 2008, 16(2): 327-332.
- [28] Peng Q, Yang B, Liu L. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2016, 656: 530-538.
- [29] Jiao X Y, Wang X H, Kang X Q, et al. *Materials Letters*[J], 2016, 181: 261-264.
- [30] Terpstra R L, Anderson I E. *International Conference on Powder Metallurgy and Particulate Materials*[C]. Tokyo: Powder Metallurgy of Japan, 2003.
- [31] Moisés M P, Viviane T, Kelly S, et al. *Materials Characterization*[J], 2012, 74: 64-76.
- [32] Senckova L, Palm M, Pesicka J. *Intermetallics*[J], 2016, 73: 58-66.
- [33] Gao Haiyan(高海燕), He Yuehui(贺跃辉), Shen Peizhi(沈培智), et al. *Chinese Journal of Materials Research*(材料研究学报)[J], 2008, 25(5): 485-489.
- [34] Gao Haiyan(高海燕), He Yuehui(贺跃辉), Shen Peizhi(沈培智), et al. *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*(粉末冶金材料科学与工程)[J], 2009, 14(4): 275-280.
- [35] Gao Haiyan(高海燕), He Yuehui(贺跃辉), Shen Peizhi(沈培智), et al. *Functional Materials*(功能材料)[J], 2009, 40(9): 1513-1515.
- [36] Gao Haiyan, He Yuehui, Shen Peizhi, et al. *Powder Metallurgy*[J], 2008, 52(2): 171-175.
- [37] Li Tingting(李婷婷), Peng Chaoqun(彭超群), Wang Richu(王日初), et al. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2011, 21(4): 784-795.
- [38] Xing Yi(邢毅), Ma Hongqiu(麻洪秋), Kuang Chunjiang(况春江). *Powder Metallurgy Technology*(粉末冶金技术)[J], 2005, 8(23): 263-267.
- [39] Chen Bin(陈斌). *Dissertation for Master*(硕士论文)[D]. Nanjing: East China University of Science and Technology, 2008: 41-46.
- [40] Wang Jiefeng(王杰丰), Gao Haiyan(高海燕), Jiang Yao(江珪), et al. *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*(粉末冶金材料科学与工程)[J], 2014, 8(19)4: 654-658.
- [41] Pang Houjun(庞厚军). *Dissertation for Master*(硕士论文)[D]. Nanjing: East China University of Science and Technology, 2008: 52-55.
- [42] Magda Ł, Tomasz D, Stanisław L, et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2015, 636: 407-414.

- [43] Chen Gang(陈 刚), Gao Haiyan(高海燕), He Yuehui(贺跃辉), *et al. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*(粉末冶金材料科学与工程)[J], 2011, 2(16)1: 44-49.
- [44] Zhang Fang(张 芳), Huang Zhiliang(黄志良). *Journal of Wuhan Institute of Technology*(武汉工程大学学报) [J], 2009, 31: 43-45.
- [45] Shen Peizhi(沈培智), Gao Lin(高 麟), Gao Haiyan(高海燕), *et al. Membrane Science and Technology*(膜科学与技术) [J], 2009: 130-135.
- [46] He Yuanzhang(何元章). *Dissertation for Master*(硕士论文)[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2012: 54.
- [47] Kanetaken A, Kobashi M. *Scripta Materialia*[J], 2006, 54: 521-525.
- [48] Wu Liang(吴 靓), He Yuehui(贺跃辉), Dong Hongxing(董虹星). *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*(粉末冶金材料科学与工程)[J], 2009, 14(1): 52-56.
- [49] Dong H X, Jiang Y, He Y H, *et al. Journal of Alloys and Compounds* [J], 2009, 484: 907-913.
- [50] Campbell C E, Boettinger W J, Kattner U R. *Acta Materialia* [J], 2002, 50: 775-792.
- [51] Dong H X, He Y H, Zou J, *et al. Journal of Alloys and Compounds* [J], 2010, 492: 219-225.
- [52] Dong H X, He Y H, Jiang Y, *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2011 (528) 4849-4855.
- [53] Yao Poyuan(姚坡元). *Dissertation for Master*(硕士论文)[D]. Jinan: Shandong University of Technology, 2004: 43-47.
- [54] Cui Hongzhi(崔洪芝). *Thesis for Doctorate*(博士论文) [D]. Qingdao: China University of Petroleum, 2009.
- [55] Cui hongzhi, Cao Lili, Chen Yunbo, *et al. Journal of Porous Materials* [J], 2012 (19): 415-422.
- [56] Wu Jie, Cui hongzhi, Cao Lili, *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2011 (21): 1750-1754.
- [57] Wu Liang(吴 靓), Dong Hongxing(董虹星), He Yuehui(贺跃辉). *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报) [J], 2010, 20 (8): 1558-1565.
- [58] Dong Hongxing, Jiang Yao, He Yuehui, *et al. Materials Chemistry and Physics*[J], 2010, 122(2/3): 417-423.
- [59] Bei H, George E P. *Acta Materialia*[J], 2005, 53: 69-77.
- [60] Chao Jiang, Brian G. *Scripta Materialia*[J], 2006, 55: 759-762.
- [61] Chen Y, Wang H M. *Intermetallics*[J], 2006, 14: 325-331.
- [62] Cui Hongzhi(崔洪芝), Hei Hongjun(黑鸿君), Xie Yanchun(谢艳春), *et al. Powder Metallurgy Technology*(粉末冶金技术)[J], 2009, 27(1): 33-35, 44.

(编辑 吴 琛)