

反应烧结制备 FeAl 金属间化合物多孔材料

曹柏亮^{1,2}, 吴引江^{1,2}, 周济^{1,2}, 梁永仁^{1,2}

(1. 西北有色金属研究院 西安宝德粉末冶金有限责任公司, 陕西 西安 710016;

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:通过铁粉与铝粉直接反应, 制备出孔隙度达 40% 的 FeAl 金属间化合物, 其孔隙形成是基于 Kirkendall 效应的反致密化反应合成机理。结果表明: 采用反应烧结的办法, 抑制了 FeAl 烧结过程中因体积变化导致的坯料变形, 同时对控制 FeAl 孔隙度作用明显。

关键词:反应烧结; FeAl 金属间化合物; 孔隙; 反应合成

中图分类号: TG172; TQ51

文献标识码: A

文章编号: 1006-6772(2011)03-0041-03

FeAl 金属间化合物多孔材料具有优异的高温力学性能, 高温抗氧化性, 抗氧化极限可达 1200 °C^[1], 优异的抗硫化性能^[2], 作为新一代中高温结构材料和功能材料而具有广泛的应用前景。烧结过程分为反应烧结, 强化烧结(包括活化烧结和液相烧结), 加压烧结 3 种类型。反应烧结是在烧结过程中增加约束力, 以期达到预设的坯料形状和组织的烧结方法。反应烧结制备 FeAl 包括反应烧结和强化烧结 2 个过程。

笔者旨在对反应生成 FeAl 金属间化合物的反应烧结机理进行研究, 制备出高孔隙的 FeAl 金属间化合物多孔材料。

1 实验方法

将 0.08255/0.05503 mm 铁粉与 -0.04128 mm 铝粉混合均匀, 加入质量分数为 3% 的聚乙烯醇, 混合均匀后, 用 6000 t 冷等静压机, 压制压力 150~200 MPa, 1000 °C 烧结保温 3 h, 升温速度 5 °C/min。对试样进行孔隙度测试, 用扫描电镜对试样孔隙进行形貌观察分析。

2 结果分析

2.1 反应烧结制备 FeAl 过程中压力的影响

粉末粒度一定的情况下, 坯料的孔隙度主要由压制压力决定。压制压力越大, 坯料孔隙度越大, 颗粒系统过剩的表面能越大, 烧结活性就越大, FeAl 反应烧结释放的能量就越大, 需要的约束能就越大。

混合粉末在压制过程中, 粉末颗粒之间会形成间隙孔, 压力越大间隙孔越小, 随着压力的增大, 粉末颗粒间的距离进一步减小, 压力增加到一定程度铁粉和铝粉颗粒发生变形, 多孔骨架收缩, 但是总的孔隙率并不会随着成型压力的增加而急剧下降, 图 1 为压制压力对 FeAl 孔隙度的影响。

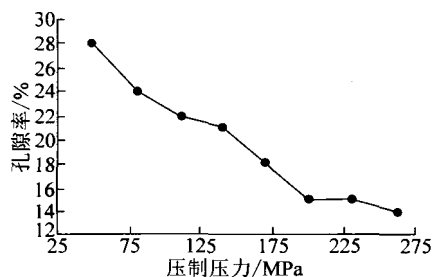


图 1 压制压力对 FeAl 孔隙度的影响

收稿日期: 2011-02-22

基金项目: 科技部《科技型中小企业技术创新基金项目》(09C26216105632)

作者简介: 曹柏亮(1979—), 男, 陕西汉中, 工程师, 研究方向为粉末冶金多孔材料。E-mail: caobailiang@126.com

由图1可以看出孔隙度减少50%,压制压力却增大到5倍。

Savitskili等^[3-4]的研究表明,当溶解度比值大时,可以用液相体积分数 V ,固相溶解在液相的分数 V_L 和压坯起始相对孔隙度 θ_0 来表示收缩后的孔隙度。

$$\theta = \theta_0 - \frac{VV_L(1-\theta_0)}{1-V-V_L} \quad (1)$$

当溶解度比值小时,膨胀也可以用下式表示:

$$\theta = fV + \theta_0(1-fV) \quad (2)$$

式中, f 为固液相反应分数。

由式(2)可以看出压坯起始孔隙度和液相分数对最终孔隙度有增大作用。

2.2 反应烧结对FeAl合金Kirkendall孔影响

根据Fe-Al二元相图可以发现,600℃下的Fe在固体Al中的溶解度很低,此温度下Fe与Al的相互扩散主要是Al向Fe的扩散。由于Al的本征扩散系数远大于Fe的本征扩散系数^[5],Al元素向Fe中的扩散导致Al原位产生大量孔隙,孔隙的不断积聚便产生孔洞,如图2所示。A点所示即为Kirkendall孔。

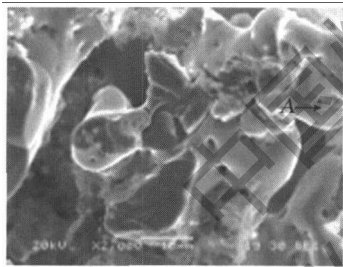


图2 Kirkendall孔隙SEM图

研究表明,Kirkendall孔隙初期呈现弥散分布的闭合状态,孔隙的产生对基体产生一种表面张力 σ ,其数值满足式(3):

$$\sigma = -\frac{\gamma}{\zeta} \quad (3)$$

式中, γ 为材料的表面张力; ζ 为孔隙的曲率半径;负号表明应力 σ 是张力,其方向指向孔隙中心^[6]。Al向Fe中的扩散使得生成 Fe_2Al_5 造成体积膨胀,对烧结填料产生压应力 F_1 ,压应力受填料约束力 F_2 而平衡,系统的合力指向孔隙中心,材料空位生成能减少,使得无应力区空位浓度低于应力区,高的空位浓度又使得Kirkendall孔隙进一步长大,从而形成孔洞。

2.3 烧结填料对反应烧结的作用

烧结填料是约束力的施加者,也是FeAl烧结过

程中防止其变形的支撑体。Fe与Al反应的产物 Fe_2Al_5 的密度较小,造成体积膨胀^[7]。这是因为温度超过Al的熔点,Al与Fe发生剧烈的自蔓延反应,造成体积急剧膨胀,从本质上讲这是一种不等量扩散造成的反致密化现象^[8]。此时烧结填料抑制其体积膨胀,同时低热导率的烧结填料,使能量不至于瞬间释放,保证自蔓延反应的彻底性,对FeAl坯料外观形貌的保持也有积极的作用。

Bouehe K等^[9]研究了固相铁和液相铝之间的反应,发现金属化合物层在形成接触面的过程中,反应主要受扩散控制,反应速度方程可以表示为:

$$V = \left[\frac{D}{\delta} \right] A(C - C_i) \quad (4)$$

式中, V 为反应速度; D 为扩散系数; δ 为扩散层厚度; A 为反应接触面积; C 为反应剂浓度; C_i 为铁铁的浓度。

取 $C_i = 0$,则式(4)表明铁铝反应速度取决于扩散层的厚度、接触面积、铝原子的扩散系数,而烧结反应,增加了反应接触面积,从而增大了扩散速度。

2.4 反应烧结温度的影响

根据Fe-Al相图,在200~1400℃范围内,Al在Fe中的溶解度大于Fe在Al中的溶解度。600℃以前反应烧结使得FeAl金属间化合物的Kirkendall孔隙进一步长大,从而形成孔洞。650℃左右的自蔓延反应是一种反致密化的过程,孔隙度剧烈增加,反应烧结使得FeAl多孔材料的孔隙得到有效控制,防止因剧烈反应生成局部大孔。高温阶段,反应烧结使得金属间化合物体积变化得到约束,是制备近净成型FeAl金属间化合物的重要条件。经过1000℃的烧结得到较单一相的FeAl金属间化合物,图3为1000℃烧结,保温3h条件下的FeAl的XRD图。

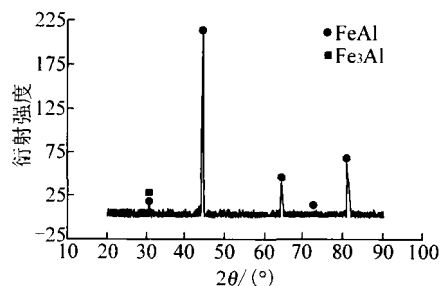


图3 FeAl的XRD图

此时烧结颈还不明显,FeAl金属间化合物的强度还很低,库金斯基对体积扩散而引起管状孔的收

缩方程进行了推导,结果如下:

$$r = \left[r_0^3 - \frac{3\sigma Vd}{RT} t \right]^{\frac{1}{3}} \quad (5)$$

式中, r_0, r 分别为 $t=0, t=t$; V 为材料的摩尔体积; d 为材料的自扩散系数; σ 为表面张力系数; t 为时间; R, T 分别为气体常数和绝对温度。

由式(5)可以看出,当松装的粉末或在一定压力下成型的压坯烧结时,可以通过温度和时间的变化来控制孔隙的变化。在较高温度下烧结时,通常认为收缩过程主要是扩散和蠕变引起的,扩散和蠕变的速度取决于晶体结构的缺陷和浓度。缺陷浓度越高,粉末活性越大,烧结时密度变化越剧烈,约束力越大。温度进一步升高,反应生成的 FeAl 金属间化合物颗粒之间烧结颈进一步发育,变得光滑,孔隙进一步连通,反应生成的孔道也变得光滑。图 4(a), (b) 分别为经过 1000, 800 °C 烧结保温 3 h 的 SEM 图,由(b)可以看出,烧结颈未发育,烧结不完全。900 °C 烧结,保温 2 h,孔隙度为 32.6%; 1000 °C 烧结,保温 3 h,测得 FeAl 金属间化合物孔隙度为 42.3%。

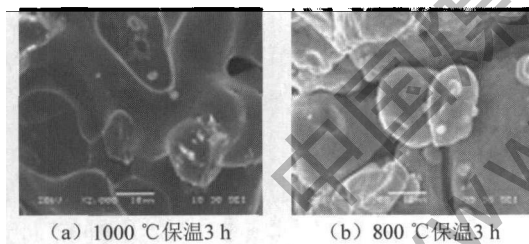


图 4 不同烧结温度的 SEM 图

3 结 论

(1) 反应烧结有利于抑制 FeAl 金属间化合物的膨胀行为。

(2) 反应烧结法能制备出孔隙度为 42.3% 的 FeAl 金属间化合物多孔材料。

(3) 1000 °C 烧结能够制备出孔隙度较大的 FeAl 金属间化合物多孔材料。

参考文献:

- [1] C. H. Xu, W. Gao, Y. D. He. High temperature Oxidation behavior of FeAl intermetallics-oxide scales formed in ambient atmosphere[J]. Scripta Mater., 2000, 42(10): 975-980.
- [2] F. Q. Lang, Z. M. Yu, S. Gedevisishvili, et al. Sulfidation behavior of Fe-40Al sheet in H₂-H₂S mixtures at high temperatures[J], Intermetallics, 2004, 12(5): 469-475.
- [3] A. Ya. Artamonov. Residual macrostresses in the machining of porous sintered material [J]. Soviet Powder Metal Ceram, 1964, 4(7): 560-563.
- [4] D. Z. Yurchenko. Microhardness of porous iron in a stressed-strained state[J]. Powder Metall Metal Cerams, 1966, 5(6): 443-445.
- [5] Simon Dorfinan. Non-empirical study of energy parameters in B2 and DO3 phases of Fe-Al alloy[J]. Computational Materials Science, 2000, 17(2-4): 186-190.
- [6] 刘江. 搅拌反应合成 Al-Fe 金属间化合物强化铝基复合材料[D]. 重庆: 重庆大学, 2003: 10-12.
- [7] P. Y. Hou, T. Moskito. Sulfur segregation to Al₂O₃-FeAl interfaces studied by field emission-auger electron spectroscopy[J]. Oxidation of Metals, 2003, 59(5-6): 559-574.
- [8] Yin Sheng. Combustion Synthesis [M]. Beijing: Metallurgy Industry Press, 1999: 373.
- [9] Bouehe K., Barbier F., Coulet A.. Intermetallic compound layer growth between solid iron and molten aluminium [J]. Materials Science and Engineering, 1998, 249(1-2): 167-175.

Constrained sintering of porous materials Fe-Al intermetallic

CAO Bai-liang^{1,2}, WU Yin-jiang^{1,2}, ZHOU Ji^{1,2}, LIANG Yong-ren^{1,2}

(1. Xi'an Baode Power Metallurgy Co., Ltd., Northwest Institute for Non-Ferrous Metal Research, Xi'an 710016, China;
2. State Key Laboratory of Porous Metal Materials, Northwest Institute for Non-Ferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

Abstract: Fe-Al intermetallic is obtained whose porosity is up to 40% according to the direct reaction of iron and aluminum. The pore formation mechanism is based on the effect of kirkendall and the anti-densification of reaction mechanism. The results show that add support for packing constraints inhibiting the volume change of deformation caused by Fe-Al sintering, while the porosity of Fe-Al is controlled obviously.

Key words: constrained sintering; Fe-Al intermetallics; porosity; reactive synthesis