

机械合金化合成 NiAl/HfB₂ 复合材料的组织与力学性能*

杨福宝^{1,2)} 郭建亭²⁾ 周继扬¹⁾

1) 大连理工大学材料工程系, 大连 116024

2) 中国科学院金属研究所, 沈阳 110016

摘 要 球磨 Ni, Al, Hf 和 B 元素粉末反应合成 NiAl/HfB₂ 复合材料, 形成机制归结为机械碰撞诱发的自蔓延反应. 采用热压和热等静压工艺将纳米双相复合粉末压制较密实的块体材料, 进而研究其微观组织与力学性能. 结果表明“反应球磨 + 热压”制备的 NiAl/HfB₂ 复合材料基体晶粒细小, 原位生成的弥散相颗粒主要分布于基体晶界, 其强化效果显著而对塑性的削弱作用较小; 不同温度下的压缩屈服强度均远高于铸态 NiAl, 且压缩变形量均超过 10%; 高温下材料的屈服强度依赖于应变速率, 用线性回归方法计算出的应力指数 n 和变形激活能 Q 高于单相 NiAl, 与含弥散相比例较高的 XD NiAl-20%TiB₂(体积分数) 复合材料相当.

关键词 机械合金化, NiAl, 复合材料, 力学性能

中图分类号 TF123, TG146.1 文献标识码 A 文章编号 0412-1961(2001)05-0483-05

MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF MECHANICALLY SYNTHESIZED NiAl/HfB₂ COMPOSITE

YANG Fubao^{1,2)}, GUO Jianting²⁾, ZHOU Jiyang¹⁾

1) Materials Department, Dalian University of Technology, Dalian 116024

2) Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

Correspondent: GUO Jianting, professor, Tel: (024)23843531-55493, Fax: (024)23891320,

E-mail: Jtguo@imr.ac.cn

Manuscript received 2000-10-11, in revised form 2001-01-11

ABSTRACT Mixed elemental powders of Ni, Al, Hf and B were ballmilled to reaction synthesize NiAl/HfB₂ composite. The formation mechanism can be attributed to self propagating reaction induced by mechanical collision. The microstructure and compressive properties of densified bulk prepared by hot pressing and isostatically pressing have been investigated. The results show that the fine HfB₂ reinforcing particles formed by *in situ* mode distributed mainly in matrix. The yield strength of NiAl/HfB₂ composite is much stronger than that of NiAl, furthermore, it also possess good compressive ductility at low temperature. The yield strength of NiAl/HfB₂ composite at high temperature is dependent on strain rate. The stress exponent n as well as activity energy Q calculated by standard power law are much higher than NiAl and similar to NiAl composite with a higher volume fraction of TiB₂ dispersoids.

KEY WORDS mechanical alloying, NiAl, composite, mechanical property

长程有序金属间化合物 NiAl 由于具有高熔点、低密度、抗氧化和导热性能优良等特点而成为制造未来航天发动机的首选材料, 然而铸造多晶、单相 NiAl 所呈现的严重室温脆性和高温蠕变强度不足制约了 NiAl 作为高温结构材料的应用^[1-3]. 围绕改善 NiAl 的抗高温蠕变性能,

人们采取多种手段对 NiAl 进行强化, 这些方法包括固溶强化、沉淀强化、制备单晶和多相复合等, 其中利用机械合金化制备 NiAl 复合材料被认为是提高 NiAl 高温性能最有希望的途径^[4,5], 并成为当前 NiAl 实用化研究的一个热点. 据报道, 液氮环境下反应球磨制备的 NiAl-AlN 复合材料蠕变性能已接近 Ni 基单晶高温合金 NASAIR100 的水平^[6].

通过第二相的强化作用可以有效地提高复合材料的高温强度; 同时, 第二相颗粒的弥散分布也可以阻碍晶界迁移, 抑制晶粒的长大, 从而, 提高材料的热稳定性, 使

* 国家 863 计划 863-715-005-0030 及国家自然科学基金 39895152 资助项目

收到初稿日期: 2000-10-11, 收到修改稿日期: 2001-01-11

作者简介: 杨福宝, 男, 1966 年生, 博士生

材料保持精细的组织结构. 迄今为止, 制备 NiAl 基复合材料大多采用外加强化相颗粒的方法. 反应球磨是近年来出现的一种新工艺^[6,7]. 其中, 通过反应球磨方法合成的复合材料中强化相颗粒属于原位内生, 与基体直接键合, 有利于高温强度的改善^[8]. 本文利用反应球磨、热压方法合成晶粒细小的 NiAl-HfB₂ 复合材料, 并对机械合金化 (MA) 过程中的粉体参量及热压块的组织与力学性能进行了研究, 同时考察了块体材料在不同应变速率下的高温流变行为.

1 实验方法

Ni, Al, Hf 和 B 元素粉末按 NiAl-10%HfB₂ (质量分数, 下同) 名义成分配比混合后在 GN-2 型高能球磨机上进行球磨, 并采用氩气气氛保护以防止粉末过氧化. 所选用的 Ni, Al, Hf 和 B 的粉末纯度分别为 98%, 98%, 96% 及 90%, 粒度分别为 10, 3, 100 及 1 μm , 球料重量比为 12:1. 球磨过程中粉末混合物的结构变化由 X 射线衍射测定. 球磨终产物经热压 (HIP, 1100 $^{\circ}\text{C}$, 45 MPa, 0.5 h) 和热等静压 (HIP, 1150 $^{\circ}\text{C}$, 200 MPa, 2 h) 制备成较密实的块体材料. 用扫描电镜 (SEM) 观察热压块的显微组织. 透射电镜 (TEM) 样品制备过程为: 线切割出 0.5 mm 厚的薄片, 机械减薄至 40 μm 以下, 最后离子减薄穿孔, 在 EM420 分析电子显微镜下观察. 材料的室温至高温压缩实验在 Gleeble 1500 热模拟机上进行, 试样尺寸为直径 4 mm \times 6 mm, 其长度方向平行于热压方向, 应变速率为 10^{-2} — 10^{-5} s^{-1} , 采用补偿法将工程应力-应变曲线转化为真应力-真应变曲线.

2 实验结果与讨论

2.1 Ni-Al-Hf-B 粉末体系的机械合金化

图 1 是 Ni-Al-Hf-B 元素粉末混合物在不同球磨时间的 X 射线衍射谱. 球磨至 2 h 时粉末的 XRD 谱中仍无合成相的衍射图, 只有各元素衍射峰的宽化和强度的降低, 表明粉末晶粒度的急剧减小及应力、应变的引入. 球磨至 2.1 h 时, 原位热分析记录仪上出现一个明显的放热峰, 温度 (球磨罐外壁) 升高约 25 $^{\circ}\text{C}$, 持续时间为 2 min. 表明粉体内部突然产生强烈的放热反应. 取放热反应刚刚结束的粉末进行 XRD 分析, 证实有大量的 NiAl 和 HfB₂ 化合物生成 (图 1c). 此时 XRD 谱上仍有各元素的衍射峰存在, 这可能是由于少量元素粉末尚未完全细化和充分接触. 随着球磨过程的继续, 剩余的少量元素粉末逐渐转化为 NiAl 和 HfB₂. 球磨至 8 h, 各元素的衍射峰已完全消失, 粉末全部转化为 NiAl 和 HfB₂. 随着球磨时间的延长, NiAl 和 HfB₂ 的衍射峰逐渐宽化, 并伴随着衍射强度的降低, 根据 Scherrer 公式计算球磨 20 h 后的粉末中 NiAl 和 HfB₂ 的晶粒度分别为 14 和 26 nm. 球磨终产物的粉末形貌见图 2 所示, 长时间球磨导致混合粉末的

韧性增加, 使颗粒尺寸增大, 但均匀性较差, 从不同球磨阶段 NiAl 和 HfB₂ 各自衍射峰强度及半高宽的变化幅度可以看出, NiAl 晶粒细化速度快于 HfB₂, 终产物粉末的 TEM 观察可看到晶粒尺寸呈双态分布, 其中较大的晶粒应该是 HfB₂ 相, 这说明软硬不同的两相球磨时相对较软的一相更容易细化. HfB₂ 硬度较高, 与 NiAl 混合球磨相当于磨球的作用, 起到对 NiAl 进一步球磨的作用, 类似的现象发生在两种化合物的混合体系, 如 NiAl-TiC, NiAl-TiB₂ 等^[9,10].

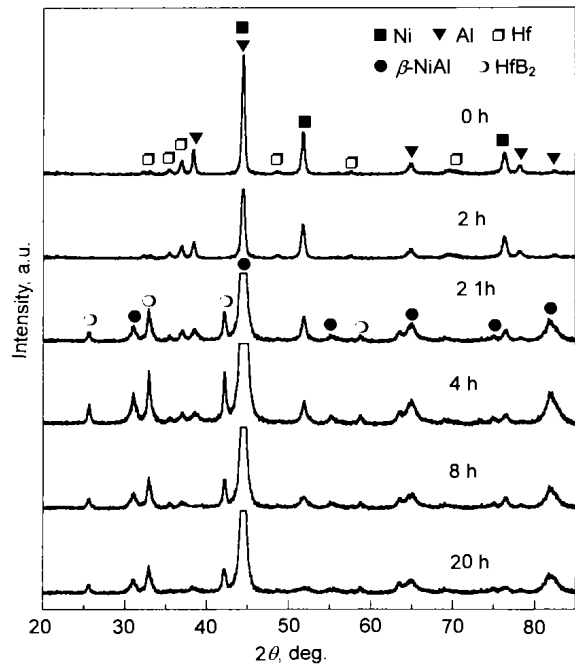


图 1 Ni-Al-Hf-B 元素粉末在不同球磨阶段的 X 射线衍射谱
Fig.1 XRD patterns of Ni-Al-Hf-B mixed powders at different milling times

机械合金化 (MA) 是加速燃烧自蔓延反应的非平衡材料制备手段, 高能球磨过程中粉体颗粒的反复冷焊、破碎以及磨球与粉末之间高频率的碰撞使得粉末颗粒表面的活性增强, 大大降低了元素间化学反应所需的温度条件, 使通常在高温下进行的合金化过程得以在室温下实现. 元素混合粉末细化至一定程度, 达到反应发生所需要的能量和结构临界状态, 便诱发了两个独立的放热反应 $\text{Ni} + \text{Al} \rightarrow \text{NiAl}$, $\text{Hf} + \text{B} \rightarrow \text{HfB}_2$. 由于粉体精细结构的形成, 一旦局部被“点燃”, 便会迅速蔓延至整个粉末体系, 强烈的放热反应在很短的瞬间完成, 所以也可以描述为“爆炸反应机制”.

2.2 热压块的显微组织

图 3 是 NiAl-HfB₂ 复合材料热等静压后的 XRD 谱, 可以看到, 除了 NiAl 和 HfB₂ 化合物的衍射峰外未见有其它相的衍射峰出现. 与球磨终产物粉末的 XRD 谱 (图 1f) 相比, 衍射峰变得尖锐、强度增加, 反映出晶粒在高温热压过程中发生了比较明显的长大. 压块材料的 SEM

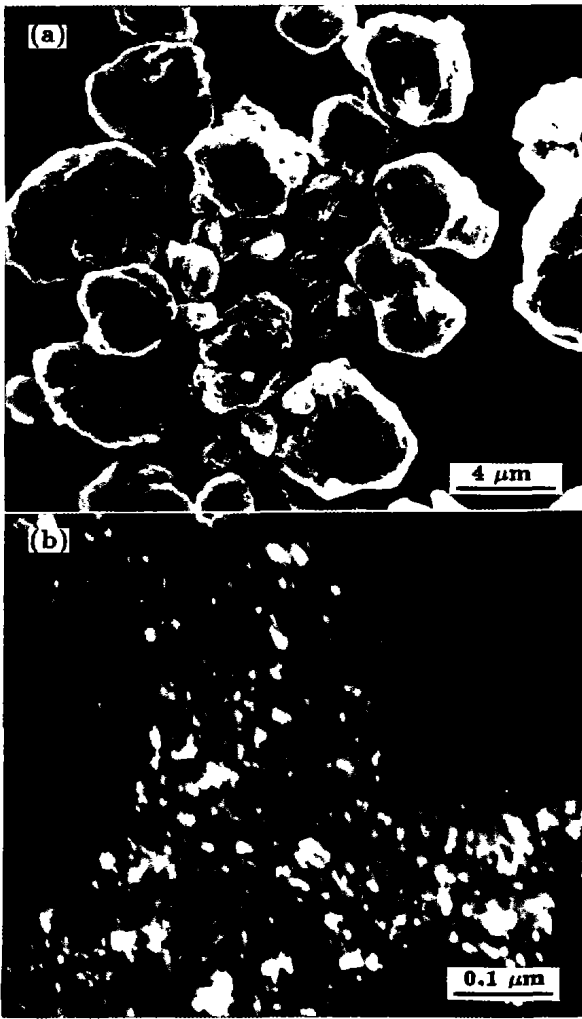


图 2 Ni-Al-Hf-B 粉末球磨 20 h 后的 SEM 和 TEM 形貌像

Fig.2 SEM(a) and TEM(b) images for the Ni-Al-Hf-B powders milled for 20 h

(<100 nm)、且均匀弥散分布于基体中。TEM 观察(图 4b)发现分布于晶粒内部的颗粒一般在 30 nm 以下,而较大的颗粒(50—100 nm)大多集聚在晶界。基体的晶粒度较小,大约在 200—500 nm 尺寸范围内。与 NiAl-TiC 复合材料中强化相(TiC)颗粒明显不同的是 HfB₂ 颗粒趋于圆形化,这种形状颗粒在提高强度的同时对塑性的削弱作用较小,因而更有利于改善材料的综合力学性能。而 TiC 和 TiB₂ 颗粒在热等静压后仍呈现方形化趋势^[8],这是由其各自独特的晶体结构不同所造成。

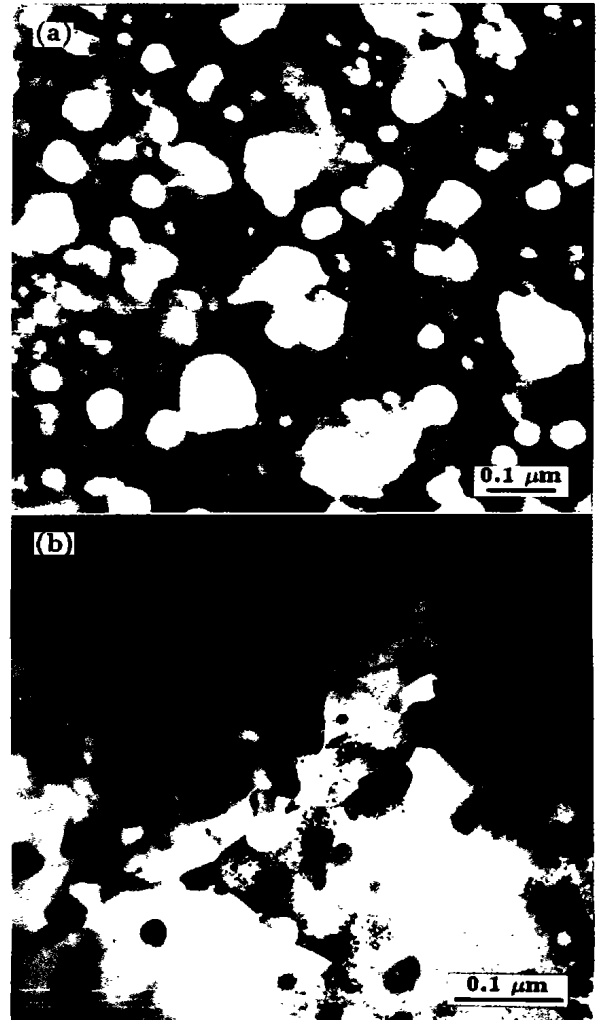


图 4 NiAl-HfB₂ 块体材料的 SEM 和 TEM 形貌像

Fig.4 SEM (a) and TEM (b) images for the NiAl-10%HfB₂ composite

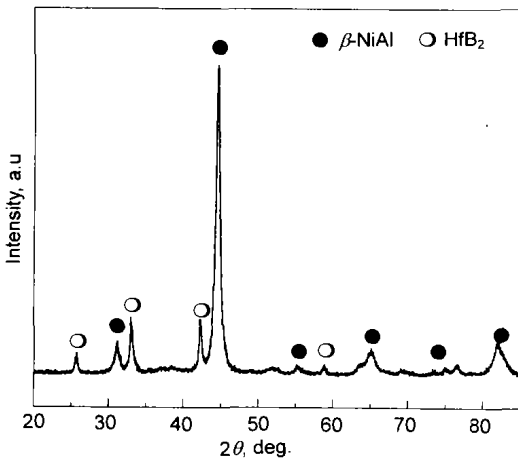


图 3 NiAl-HfB₂ 块体材料的 X 射线衍射谱

Fig.3 XRD pattern of NiAl-10%HfB₂ composite after HP and HIP treatment

形貌像见图 4a,高倍下观察可以看到强化相颗粒细小

2.3 材料的压缩力学性能

NiAl-10%HfB₂(质量分数,下同)复合材料在不同温度下的屈服强度如图 5 所示,同时列出了铸态 NiAl 和机械合金化 NiAl 的性能数据以资对比。由图 5 可以看出,在所测试温度范围内, NiAl-10%HfB₂ 复合材料的屈服强度均远高于铸态 NiAl 和机械合金化 NiAl。例如,室温下 NiAl-10%HfB₂ 复合材料的屈服强度为 1294 MPa,约是铸态 NiAl 的 4 倍,1000 °C 时 NiAl-10%HfB₂ 的

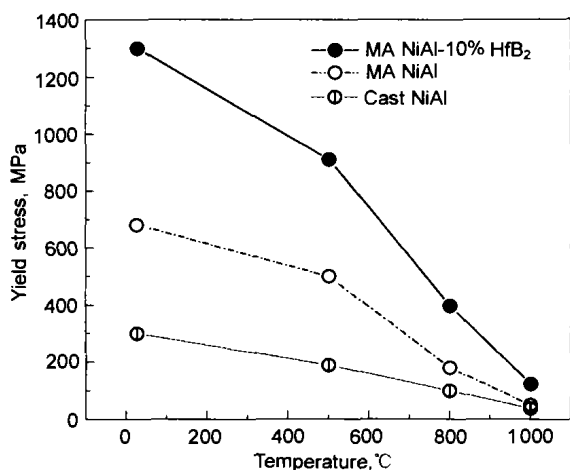


图5 NiAl-HfB₂ 复合材料的屈服强度与温度的关系曲线

Fig.5 Compressive yield stress as a function of temperature for the NiAl-HfB₂ composite

屈服强度为 122 MPa, 约相当于铸态 NiAl 和机械合金化 NiAl 的 3.5 和 2.5 倍. NiAl-10%HfB₂ 复合材料具有较好的抗变形能力归因于: 较大的强化相颗粒分布于晶界, 能够抑制基体晶粒间的滑动和转动并阻碍位错越过晶界, 从而强化基体晶界. 而基体晶粒内部弥散分布的较小的强化相也同样强烈地阻碍位错的运动, 从而有效地提高了基体的强度. NiAl-10%HfB₂ 复合材料在具有较高屈服强度的同时仍呈现较好的塑性, 应变速率为 $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 的室温压缩变形量达 12% 仍未出现应力下降现象, 肉眼观察也未发现有裂纹产生. NiAl-10%HfB₂ 复合材料所呈现的较高压缩塑性在于 HfB₂ 强化相的颗粒外形规则, 呈细小的球状, 在强化基体的同时并没有造成基体内部裂纹源的增加. 而且研究较多的 NiAl-TiC 复合材料弥散强化相 TiC 颗粒多趋于直角方形, 尖角部位往往成为裂纹萌生的薄弱环节. 而分布在基体中的球状 HfB₂ 强化相可以更有效地阻止基体内裂纹的扩展或增加裂纹扩展的途径, 起到延缓材料断裂的作用^[11], 所以, NiAl-10%HfB₂ 复合材料既具有较好的高温强化效果, 而且又未引起塑性的明显降低.

2.4 材料的高温流变行为

图 6 所示为 NiAl-10%HfB₂ 复合材料在 1000 °C, 不同应变速率下的压缩流变曲线. 从图上可以看出, 初始阶段不同压缩条件下均产生明显的加工硬化, 当应力到达最大值后即出现缓慢的加工软化现象, 亦出现 NiAl-AlN, NiAl-TiB₂^[6,7] 等复合材料类似的规律. 1000 °C 和 1100 °C 材料的高温强度依赖于应变速率. 随着应变速率的降低, 屈服强度也迅速降低, 例如 1000 °C 当应变速率由 10^{-2} s^{-1} 下降到 10^{-5} s^{-1} 时, NiAl-10%HfB₂ 复合材料的屈服强度从 168 MPa 下降到 74 MPa, 降低幅度达 56%.

利用恒应变速率慢速压缩代替恒载荷蠕变实验研究材料的高温流变行为虽然是一种近似, 但作为材料性能评价与变形规律研究却不失为一种简化易行的合理手段, 能较好地反映材料的高温蠕变行为, 所以一直被广泛采用^[6,7]. 根据真应力-真应变曲线, 取真应变为 1.5% 时的流变应力值可得到不同温度下流变应力与初始应变速率的关系. 图 7 所示为 1000 °C 下以对数坐标表示的流变应力-初始应变速率的关系, 两者呈线性关系. 运用线形拟合原理按幂指数规律和温度补偿规律进行拟合

$$\epsilon = A\sigma^n$$

$$\epsilon = B\sigma^n \exp(-Q/RT)$$

式中 A, B 为常数, n 为应力指数, Q 为表观激活能, R 为普适气体常数, T 为绝对温度, 线性拟合后的结果示于表 1 和 2.

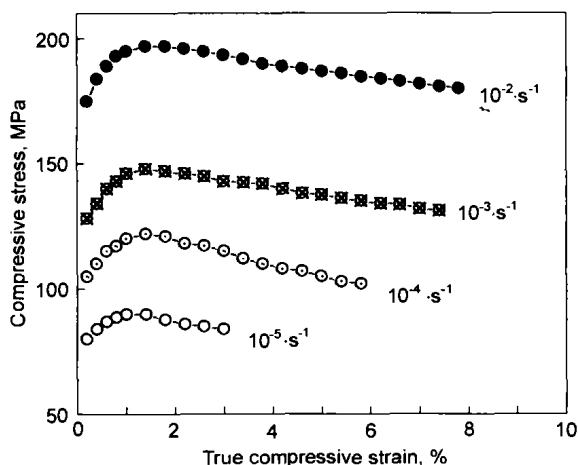


图6 NiAl-HfB₂ 复合材料 1000 °C 下压缩的真应力-真应变曲线

Fig.6 Compressive stress-strain rate curves at 1000° for the NiAl-HfB₂ composite under different strain rates

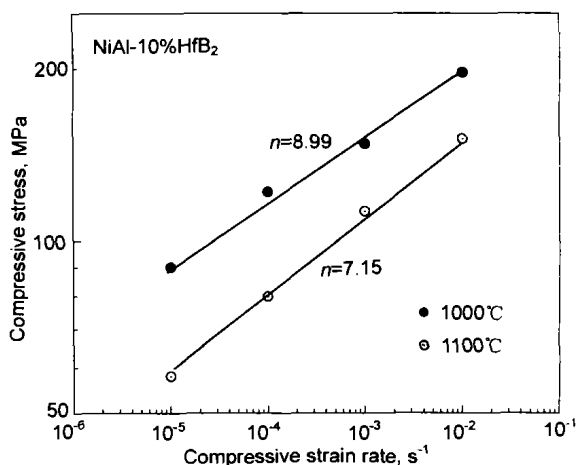


图7 NiAl-HfB₂ 复合材料的流变应力随应变速率的变化关系

Fig.7 True compressive stress strain diagram for the NiAl-HfB₂ composite

表 1 NiAl-10%HfB₂ 复合材料和对比材料的流变应力-应变速率的幂指数规律拟合结果
Table 1 Parameters in power-law fitting of true compressive flow stress-strain rate data for NiAl-10%HfB₂ composite and counterparts

Material	1000 °C			1100 °C		
	A	n	r	A	n	r
NiAl-10%HfB ₂	2.35×10^{-23}	8.99	0.997	2.38×10^{-18}	7.15	0.999
MA+HP+HIP NiAl-TiB ₂ ^[12]	692.8	9	0.995	454.6	8.2	0.9997
Ni-48.3Al at 1023 °C ^[13]	4.3×10^{-14}	5.68	0.993			
XD NiAl-20%TiB ₂ at 1023 °C ^[14]	5.08×10^{-34}	8.30	0.975			

表 2 NiAl-10%HfB₂ 复合材料和对比材料的流变应力-应变速率按温度补偿的幂指数规律拟合结果
Table 2 Parameters in temperature compensated power law fitting of true compressive flow stress-strain rate data for NiAl-10%HfB₂ composite and counterparts

Material	Temp. range, °C	B, s ⁻¹	n	Q, kJ/mol	R
NiAl-10%HfB ₂	1000—1100	1.44×10^{-4}	7.74	398	0.983
MA+HP+HIP NiAl-TiB ₂ ^[12]	1000—1100	20.8	8.7	635	0.99
Ni-48.3Al ^[13]	550—850	0.19	5.8	318.5	0.996
XDNiAl-20%TiB ₂ ^[14]	650—850	1.07×10^{-7}	8.87	397.5	0.989

从表中可看到 NiAl-10%HfB₂ 复合材料 1000 °C 缓慢压缩的应力指数 ($n=8.99$) 与燃烧合成 NiAl-20%TiB₂ 和机械合金化 NiAl-TiB₂ 相当, 但强化相所占体积分数却远低于后两者; 与单相 NiAl 相比, n 值增加了 60%, 这表明利用 HfB₂ 弥散强化可以显著提高 NiAl 合金抗高温蠕变能力. 随着温度进一步升高, 应力指数有所下降, 由 1000 °C 时的 $n=8.99$ 降为 1100 °C 的 7.15, 变化幅度相对较小. 按温度补偿的幂指数规律拟合 1000—1100 °C 温度区间的变形激活能 ($Q=398$ kJ/mol) 明显高于 NiAl ($Q=318.5$ kJ/mol)^[13], 与 XD NiAl-20%TiB₂^[14] ($Q=397.5$ kJ/mol) 相当, 但却显著低于 MA+HP+HIP NiAl-TiB₂ 合金 ($Q=635$ kJ/mol)^[12], 这一方面可能是由于强化相所占体积分数的显著不同 (MA+HP+HIP NiAl-TiB₂^[12] 和 NiAl-10%HfB₂ 复合材料的强化相体积分数分别为 20% 和 5.6%), 另外压块材料的密实程度也会直接影响高温强化效果, 本文热压条件下实验材料的密度为理论密度的 96%.

3 结论

(1) 球磨 Ni-Al-Hf-B 元素粉末体系可以反应合成 NiAl-10%HfB₂ 纳米复合材料粉末, 反应机制归结为机械碰撞诱发的自蔓延反应机制.

(2) 通过热压和热等静压可以制备出组织致密、晶粒细小的块体材料; 原位生成的 HfB₂ 强化相颗粒均匀分布于基体, 较大的颗粒 (50—100 nm) 主要沿晶界分布.

(3) 在 300—1273 K 温度范围内 NiAl-10%HfB₂ 复合材料的强度均显著高于 NiAl 合金, 同时又具有较好的

塑性.

(4) 高温下 NiAl-10 HfB₂ 复合材料的屈服强度随着应变速率的降低而降低, 线性拟合得出的应力指数 n 和蠕变激活能均明显高于 NiAl, 与 XD NiAl-20%TiB₂ 复合材料相当.

参考文献

- [1] Noebe R D, Bowman R R, Nathal M V. *Int Mater Rev*, 1993; 38: 193
- [2] Micacle D B. *Acta Metall Mater*, 1993; 41: 649
- [3] Darolia R. *JOM*, 1991; 3: 44
- [4] Nash P, Wn S-H, Ur S-C, Dollar M. *Mater Trans JIM*, 1995; 36: 351
- [5] Cheng T Y, McLean M. *Mater Lett*, 1995; 24: 377
- [6] Whittenberger J D, Arzt E, Luton M J. *J Mater Res*, 1990; 24: 271
- [7] Whittenberger J D, Arzt E, Luton M J. *J Mater Res*, 1990; 5: 2819
- [8] Xia D S, Li B, Li GS, Guo J T. *Acta Metall Sin*, 1999; 35(Suppl.2): 452
(夏冬生, 李 博, 李谷松, 郭建亭, 金属学报, 1999; 35(增刊 2): 452)
- [9] Zhou L Z, Guo J T, Fan G J. *Mater Sci Eng*, 1998; A249: 103
- [10] Atzmon M. *Phys Rev Lett*, 1990; 64: 487.
- [11] Kumar K S, Whittenberger J D. *Mater Sci Tech*, 1992; 8: 317
- [12] Zhou L Z, Guo J T. *J Mater Sci Tech*, 1999; 15(5): 427
- [13] Whittenberger J D. *J Mater Sci*, 1987; 22: 394
- [14] Whittenberger J D, Viswanadham R K, Mannan S K, Sprissler B. *J Mater Sci*, 1990; 25: 35.