

# 机械合金化制备 NiAl - TiC 复合材料的组织和力学性能\*

郭建亭 周兰章

(中国科学院金属研究所, 沈阳 110015)

**摘要** 研究了反应球磨方法制备的 NiAl - TiC 复合材料的组织和力学性能. 结果表明, 强化相呈两态分布. 1000 °C 长期退火对材料的组织和显微硬度影响不大. NiAl - TiC 复合材料的强度远高于铸态 NiAl 的强度, 也比 XD NiAl - TiB<sub>2</sub> 复合材料的强度高. 高温热等静压后, 该复合材料的室温和高温屈服强度都明显下降. 材料的高温强度依赖于应变速率, 变形受扩散机制控制.

**关键词** 金属间化合物, NiAl 基复合材料, 组织和力学性能

中图法分类号 TB331, TG113

文献标识码 A

文章编号 0412 - 1961(1999)01 - 0089 - 92

## MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF MECHANICALLY ALLOYED NiAl - TiC COMPOSITE

GUO Jianting, ZHOU Lanzhang

Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015

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

E-mail: jtguo@imr.ac.cn

Manuscript received 1998 - 08 - 06

**ABSTRACT** Microstructure and mechanical properties of mechanically alloyed NiAl - TiC composite have been investigated. The results show reinforced TiC particle is bimodally distributed. Microstructure and microhardness of NiAl - TiC composite have no significant change after annealed at 1000 °C for a long time. The strength of NiAl - TiC composite is higher than these of and extruded NiAl as well as XD NiAl - TiB<sub>2</sub> composite. Yield stresses at both RT and high temperature drop obviously after HIP. Strength at high temperature is dependant on strain rate, and deformation is controlled by diffusion mechanism.

**KEY WORDS** intermetallics, NiAl based composite, microstructure and mechanical property

金属间化合物 NiAl 在高温下的低强度是其走向实用化的一大障碍. 制备 NiAl 基复合材料已成为提高 NiAl 性能最有希望的途径<sup>[1]</sup>. 制备复合材料, 通过第二相的强化作用有助于增强材料的高温抗蠕变能力. 此外, 第二相颗粒的存在也可以阻碍晶界迁移, 抑制晶粒的长大, 提高材料的热稳定性. 目前, 机械合金化工艺已用来制备 NiAl 基复合材料. 通过反应球磨方法制备的 NiAl - AlN 复合材料的抗蠕变强度已达到 Ni 基单晶高温合金 NASA IR 100 水平<sup>[2,3]</sup>. 这种复合材料是通过在液氮环境下球磨 NiAl 合金粉末得到的, 强化相 AlN 是反应生成的, 而不是外加的. 在块体材料中, 强化相 AlN 分布不均匀, 主要沿晶界团聚. 为考察反应球磨方法制备的复合材料是否具有独特的显微

组织和力学性能, 本文对球磨元素粉末反应合成的 NiAl - TiC 复合材料的组织和力学性能进行了研究.

### 1 实验方法

Ni, Al, Ti 和 C 元素粉末按 Ni<sub>50</sub>Al<sub>50</sub> + (10, 20) Ti<sub>50</sub>C<sub>50</sub> 名义成分(质量分数, %, 下同)配比后在 GN - 2 型高能球磨机上进行球磨. 球磨 30 h 后, 元素粉末全部转变为 NiAl 和 TiC 化合物<sup>[4]</sup>. 粉末终产物经高温热压工艺制备成块体材料. 热压制度为 1200 °C, 42 MPa, 0.5 h, 采用氩气气氛保护以防粉末过氧氧化. 热等静压条件为 1350 °C, 200 MPa, 3 h. 压缩实验是在 Geeble 1500 电液伺服热模拟试验机上进行的. 试样尺寸为 3 mm × 3 mm × 6 mm, 试样长度方向平行于热压方向. 显微硬度是在 MVK - H3 型显微硬度计上测定的, 载荷为 100 g, 加载时间为 10 s. 热压块密度采用 Archimedes 法测量.

### 2 实验结果及讨论

#### 2.1 压块组织

图 1 是 NiAl - 10TiC 热压块的 XRD 谱. 可看到除主要

\*国家 863 计划资助项目 863 - 715 - 005 - 0030 及国家自然科学基金资助项目 59895152

收稿日期: 1998 - 08 - 06

作者简介: 郭建亭, 男, 1938 年生, 研究员

的NiAl和TiC衍射峰外,还有一些细小的 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>峰的出现.利用衍射峰峰位测得NiAl的晶格常数为0.2881 nm.对照NiAl晶格常数-成分的关系<sup>[5]</sup>,可大体推知基体NiAl的成分为Ni-48Al(原子分数,%).这是由于 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的生成消耗了一部分Al原子,使得基体成分偏离了化学计量比. TiC的晶格常数为0.4382 nm,成分对应于TiC<sub>0.95</sub>.

图2是NiAl-10TiC热压块的SEM形貌像.强化相TiC(黑色)比较均匀地分布在基体NiAl上,尺寸在0.3 μm以下.按照Archimedes法测得块体材料的密度为理论密度的95%.考虑到压块中密度较小的 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的生成以及成分偏离化学计量比,实际密度应略高于测量值.

图3a是NiAl-10TiC压块的TEM显微组织.强化相颗粒主要分布在晶界上,尺寸约为50—100 nm.实际上,还有许多细小的颗粒(<10 nm)均匀地分布于晶粒内.基体NiAl的晶粒度较小,约为0.2—0.5 μm. NiAl-20TiC复合材料的组织与NiAl-10TiC相似,只不过强化相更多一些.

图3b为NiAl-10TiC复合材料经1000 °C, 30 h退火处理后的显微组织.强化相的大小和基体晶粒度与热压态相

比变化不大,保持较好的热稳定性.

图4为NiAl-10TiC复合材料经1350 °C, 200 MPa, 3 h热等静压处理后的显微组织.热等静压处理后,复合材料的晶粒度和颗粒尺寸稍有增大,方形TiC的数量比热压态时稍有增多.

## 2.2 力学性能

图5为NiAl-10TiC和NiAl-20TiC复合材料的0.2%压缩屈服强度与温度的关系曲线,应变速率为 $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ .室温下, NiAl-10TiC的压缩屈服强度达到1600 MPa, NiAl-20TiC的压缩屈服强度为1700 MPa,是铸态挤压NiAl<sup>[6]</sup>屈服强度(约300 MPa)的5倍多.随着温度的升高, NiAl-TiC复合材料的压缩屈服强度迅速下降,但均比NiAl的屈服强度高.如在1000 °C时, NiAl-10TiC的屈服强度为180 MPa, NiAl-20TiC的屈服强度为200 MPa,远超过NiAl合金的屈服强度(40—50 MPa,  $d/dt = 2.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ )<sup>[6]</sup>,也比XD NiAl-20%TiB<sub>2</sub>(体积分数)<sup>[7]</sup>的屈服强度(约150 MPa,  $d/dt = 2.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ )要高.

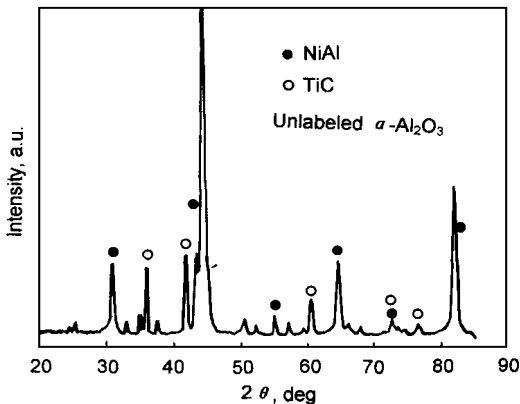


图1 NiAl-10TiC块体材料的XRD谱

Fig. 1 XRD pattern of NiAl-10TiC compact

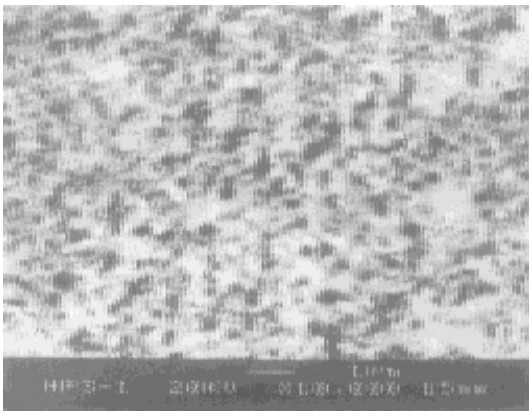


图2 NiAl-10TiC复合材料的SEM组织

Fig. 2 SEM micrograph of NiAl-10TiC composite

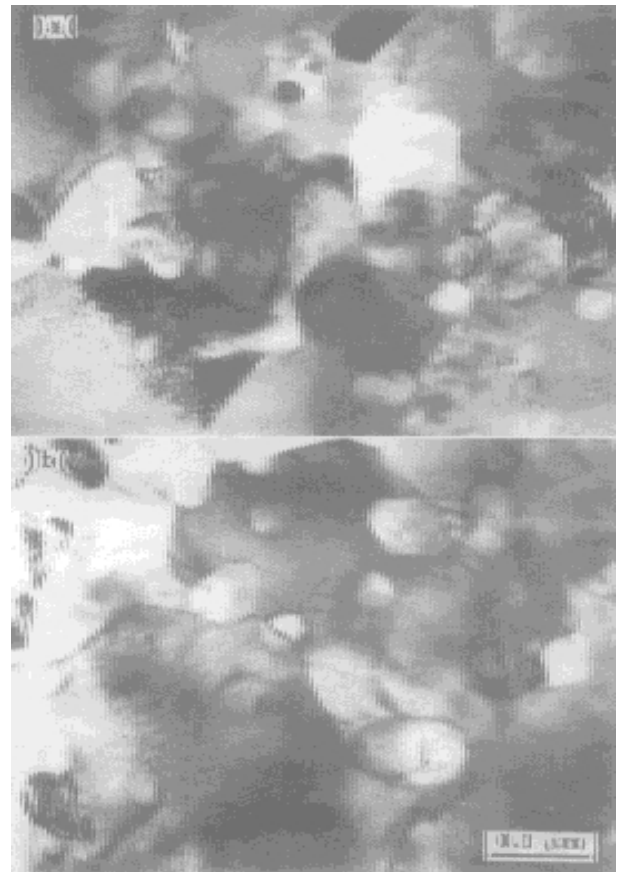


图3 NiAl-10TiC复合材料的TEM组织

Fig. 3 TEM micrographs of NiAl-10TiC composite in as-HPed state (a) and after annealing at 1000 °C for 30 h (b)

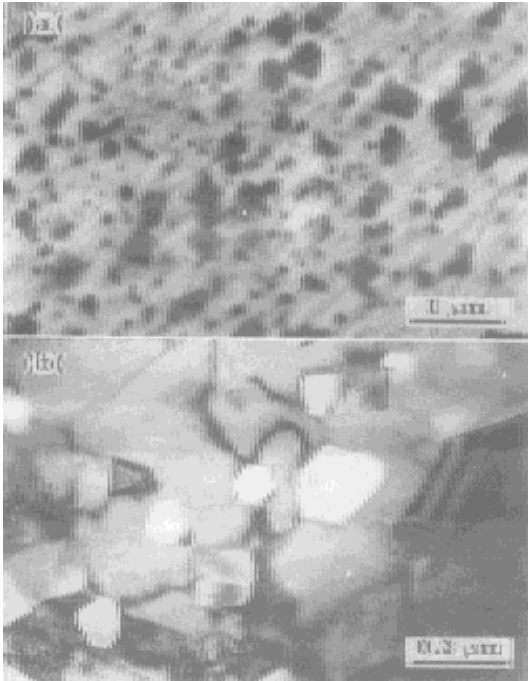


图 4 NiAl - 10TiC 复合材料热等静压处理后的 SEM 和 TEM 组织

Fig. 4 SEM (a) and TEM (b) images of NiAl - 10TiC composite after HIPing at 1350 (200 MPa, 3 h)

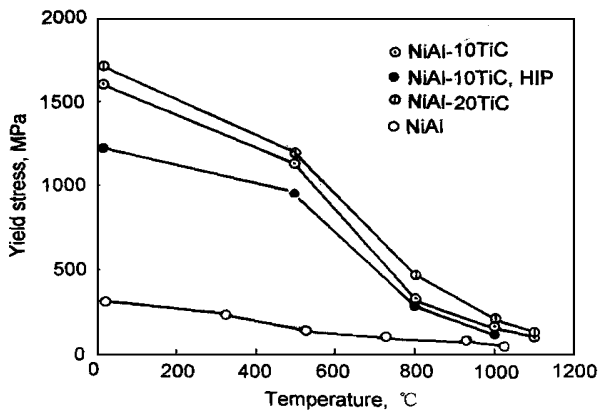


图 5 NiAl - TiC 复合材料的压缩屈服强度与温度的关系曲线

Fig. 5 Compressive yield stress vs temperature for NiAl - TiC composites

NiAl - TiC 复合材料的高强度在于：较大的 TiC 颗粒 (50—100 nm) 主要分布在基体的晶界上，能够抑制基体晶粒间的滑动和转动，同时也能阻碍位错越过晶界；较小的 TiC 颗粒 (约为 10 nm) 均匀分布于晶内，能够阻碍位错的运动，提高基体的强度。

NiAl - 10TiC 复合材料在室温下的压缩变形量达到 7%，约为铸态 NiAl (2.8%) 的 2.5 倍；500 时，压缩变形量增加到 10%；800 以上变形时，压缩变形量超过 20%，而没有出现裂纹。NiAl - 20TiC 复合材料在室温下的压缩变形量为 5%，低于 NiAl - 10TiC 复合材料的室温变形量。

强化相颗粒存在于基体中具有双重作用<sup>[8-13]</sup>：一方面强化相可以反射裂纹，增加裂纹扩展路径，延缓材料的断裂；另一方面强化相与基体之间的界面容易成为裂纹形核和扩展的发源地，使材料容易过早断裂。在 NiAl - 20TiC 复合材料中，过多第二相的存在增加了裂纹形核和扩展的机会，导致材料压缩塑性的下降。

由图 5 还可以看到，热等静压处理后，复合材料的屈服强度从室温到高温都低于热压态材料的屈服强度，如 1000 时约下降了 30%。这种情形与 HPES NiAl - TiC 复合材料<sup>[14,15]</sup>在热等静压前后的变化有所区别。在 HPES NiAl - TiC 复合材料中，热等静压处理后，低温的压缩强度下降，而高温时的压缩强度增加，并把低温时强度下降的原因归结于晶粒长大，高温强度增加归结于强化相的球化。然而在机械合金化 (MA) NiAl - 10TiC 复合材料中，并没有观察到热等静压使强化相球化的现象。与 MA NiAl - 10TiC 类似的力学行为也发生在 NiAl - AlN 复合材料<sup>[3]</sup>中，但作者没有给出任何解释。Margevicius 等人<sup>[16-18]</sup>研究高压处理对 NiAl 性能的影响发现，NiAl 合金经过 500 MPa 压力处理后，在晶粒内部夹杂以及晶界处产生可动位错，造成塑性增加，流变应力下降。在 MA NiAl - 10TiC 复合材料中，热等静压处理后材料变脆，室温压缩变形量只有 3%，小于热压态时的室温变形量 (7%)，这说明可动位错的产生不是屈服强度明显下降的重要因素。强化相 TiC 方形化有可能是屈服强度降低的一个重要因素，因为强化相 TiC 方形化后容易引起应力集中，导致其与基体脱落，降低强化效果。此外，TiC 颗粒的长大也可能是屈服强度降低的另一个因素。

实验证明，NiAl - 10TiC 复合材料在 1000 下退火时，退火时间对样品的显微硬度影响不大，原因在于 NiAl - 10TiC 块体材料是 1200 下压实的，材料的组织结构已经发生了很大变化，再经较低温度退火时，其组织不会再有明显变化。

NiAl - TiC 复合材料的高温强度依赖于应变速率。随着应变速率的降低，屈服强度也随着迅速下降。当应变速率由  $10^{-2} \text{ s}^{-1}$  下降到  $10^{-5} \text{ s}^{-1}$  时，NiAl - 20TiC 复合材料 1000 屈服强度由 228 MPa 下降到 145 MPa，下降幅度达到 36%。

图 6 为 NiAl - TiC 复合材料的室温压缩断口。从图可以看到材料是以穿晶解理方式断裂的 (图 6a)，解理面非常细小 ( $< 1 \mu\text{m}$ )，这在一定程度上也反映出 NiAl 基体的晶粒度非常细小。此外，在断面 (图 6b) 上可以看到许多细小的颗粒，从其尺寸上看应该是 TiC 强化相颗粒。断面上颗粒的存在表明强化相 - 基体之间的相界面结合力较弱，使得裂纹沿相界面扩展，并导致强化相颗粒的脱落。

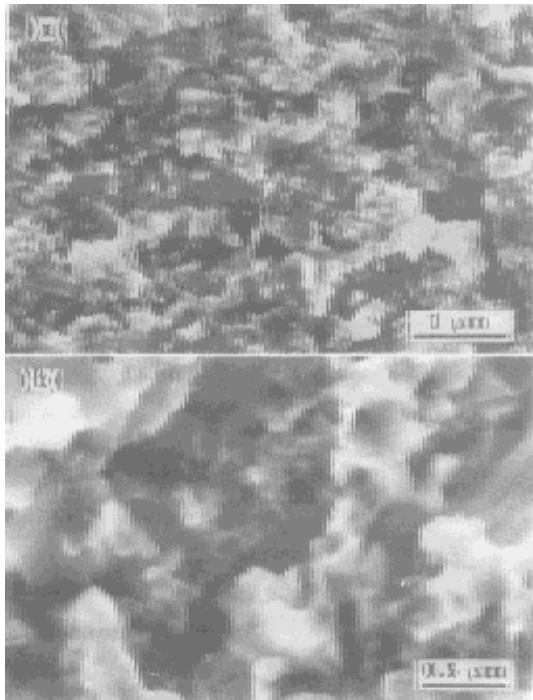


图6 NiAl - TiC 复合材料的室温压缩断口

Fig. 6 Fracture surfaces of NiAl - TiC composite at room temperature

(a) low magnification (b) high magnification

### 3 结论

(1) 较大的强化相颗粒主要分别在晶界上, 较小的颗粒均匀地分布于晶粒内.

(2) 反应球磨方法制备的 NiAl - TiC 复合材料的强度远高于 NiAl 合金的强度, 也比 XD NiAl - TiB<sub>2</sub> 复合材料的强度高.

(3) 高温热等静压后, NiAl - TiC 复合材料的室温和高温屈服强度都明显下降.

(4) 1000 长期退火对 NiAl - TiC 复合材料的组织和显微硬度影响不大.

(5) NiAl - TiC 复合材料 1000 屈服强度依赖于应变速率, 变形受扩散机制控制.

### 参考文献

- [1] Darolia R, Walston W S, Nathal M V. In: Kissinger R D, Deye D J, Cetel A D, Nathal M V, Pollock T M, Woodford D A eds. *Superalloys 1996*, TMS, 1996: 561
- [2] Whittenberger J D, Arzt E, Luton M J. *J Mater Res*, 1990; 5: 271
- [3] Whittenberger J D, Arzt E, Luton M J. *J Mater Res*, 1990; 5: 2819
- [4] Zhou L Z, Guo J T, Quan M X. *Acta Metall Sin*, 1997; 33: 1222  
(周兰章, 郭建亭, 全明秀. 金属学报, 1997; 33: 1222)
- [5] Noebe R D, Bowman R R, Nathal N V. *Int Mater Rev*, 1993; 38: 193
- [6] Pascoe R T, Newey C W A. *Met Sci J*, 1968; 2: 138
- [7] Wang L, Arsenault R J. *Mater Sci Eng*, 1990; A127: 91
- [8] Kumar K S, Whittenberger J D. *Mater Sci Technol*, 1992; 8: 317
- [9] Lange F F. *Philos Mag*, 1970; 22: 983
- [10] Evans A G. *Philos Mag*, 1972; 26: 1327
- [11] Faber K T, Evans A G. *Acta Metall*, 1983; 31: 565
- [12] Faber K T, Evans A G. *Acta Metall*, 1983; 31: 577
- [13] Li J M S, Sanday S C. *Acta Metall*, 1986; 34: 537
- [14] Guo J T, Xing Z P. *J Mater Res*, 1997; 12: 1083
- [15] Xing Z P, Guo J T, Han Y F, Yu L G. *Metall Mater Trans*, 1997; 28A: 1079
- [16] Margevicius R W, Lewandowski J J. *Scr Metall Mater*, 1991; 25: 2017
- [17] Margevicius R W, Lewandowski J J. *Acta Metall Mater*, 1993; 41: 485
- [18] Margevicius R W, Lewandowski J J. *Metall Trans*, 1994; 25A: 1457