

③ 907-912

热压 NiAl 纳米晶块体材料的 HREM 观察及 EDS 分析*

杨晓云 贺连龙 周兰章 郭建亭 叶恒强

(中国科学院金属研究所固体原子像开放实验室, 沈阳 110015)

TG146.15

摘要 利用高分辨电镜 (HREM) 及场发射电镜纳米尺度成分分析技术 (EDS 分析) 研究了机械合金化和真空热压技术制备的纳米 NiAl 块体材料的微观结构。HREM 及 EDS 分析结果表明在球磨过程中形成第二相粒子 Al_2O_3 分布于 NiAl 晶粒内部或边界上, 分布于晶粒边界上的 Al_2O_3 对晶界起打扎作用, 有效地抑制晶粒长大; 此外, 观察到纳米晶粒间存在无序区, 这些无序区也是抑制晶粒长大的一个因素。

TG115.21

关键词 高分辨电子显微术, 纳米尺度成分分析, 纳米晶 NiAl, Al_2O_3

热压 NiAl 纳米晶块体材料

中图分类号 TG115.21, TB146 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2000)09-0907-06

HREM OBSERVATION AND EDS ANALYSIS OF NANOCRYSTALLINE BULK NiAl SYNTHESIZED BY MECHANICAL ALLOYING AND HOT PRESSING

HREM 观察
EDS 分析

YANG Xiaoyun, HE Lianlong, ZHOU Lanzhang, GUO Jianing, YE Hengqiang
Laboratory of Atomic Imaging of Solids, Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015
Correspondent: YANG Xiaoyun, Tel: (024)23843531-55243, Fax: (024)23891320,
E-mail: xyang@smr.ac.cn

Manuscript received 2000-05-25, in revised form 2000-06-25

ABSTRACT The microstructure of bulk nanocrystalline NiAl (NC-NiAl) synthesized by mechanical alloying (MA) and hot pressing has been revealed by high-resolution electronic microscopy (HREM) and the energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) analysis. Results show that the second phase particles, Al_2O_3 , formed during MA distribute within NiAl grains or at the boundaries of NiAl, which contributes to inhibiting the grain growth. In addition, disordered regions between NiAl grains have also been observed, which also contributes to inhibiting the grain growth.

KEY WORDS HREM, EDS, NC-NiAl, Al_2O_3

B2 结构 (体心立方) 的有序金属间化合物 NiAl 具有高熔点, 低密度, 良好的抗氧化性和类似金属的电导性和热导性, 但是因室温塑性差而限制了它的广泛应用。为了改善 NiAl 的低温塑性, 人们采取了各种措施, 如消除晶界 (单晶化), 微合金化, 加入韧性第二相及细化晶粒等。Schulson 和 Barker^[1] 的研究结果表明, 在 400 °C, NiAl 存在一个临界尺寸, 约为 20 μm 。当 NiAl 晶粒尺寸小于 20 μm 时, 表现为良好的塑性变形 ($\geq 40\%$), 并且其塑性随晶粒的减小而迅速增加。

最近, 周兰章等^[2] 利用 SPEX 8000 型球磨机, 球磨 Ni 和 Al 元素混合粉末 Ni50Al50 (Ni, Al 原子分数

为 1:1), 合成纳米晶 NiAl, 并利用高温热压工艺制备晶粒细小的 NiAl 块体材料。实验结果表明, 所获得的纳米晶 NiAl 块体材料的室温屈服强度和压缩变形量分别是铸态 + 挤压态的 2 倍多和 1.8 倍。对其纳米晶晶粒的稳定性研究表明^[3,4], 明显的晶粒长大发生在烧结初期, 当晶粒尺寸达 55 nm 时, 尽管继续烧结, 晶粒停止长大 (参见文献 [3] 中图 2), 推测是孔隙与 Al_2O_3 阻止了晶粒的长大。本文利用电子显微术从原子尺度对热压后的样品进行详细观察, 进一步证实了上述作者的推断。

1 实验方法

纳米晶 NiAl 的块体材料是通过机械合金化和真空热压制备而成的, 详细的制备过程请参见周兰章博士论文^[5]。本文选用在 200 MPa 1000 °C 真空热压 2 h 的样品进行高分辨电镜观察。高分辨电镜观察在 JEOL 2010 高分辨电镜上进行, 操作电压为 200 kV, 点分辨率为 0.19 nm。

* 国家自然科学基金 59895156 和 863 联合资助项目

收到初稿日期: 2000-05-25, 收到修改稿日期: 2000-06-25

作者简介: 杨晓云, 女, 1973 年生, 博士生

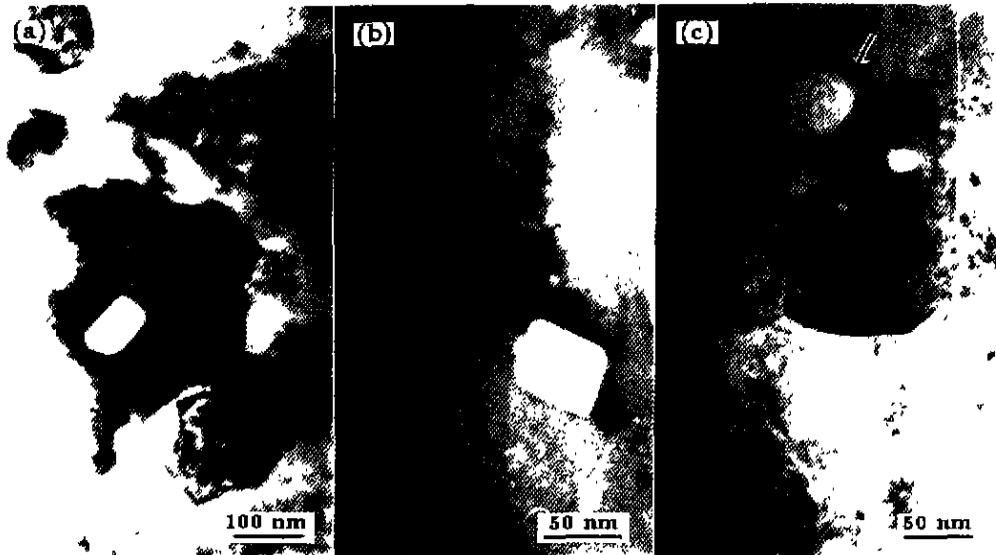


图 1 具有亮衬度的弥散粒子分布于晶粒内部与晶粒边界上

Fig.1 TEM morphologies showing the distribution of dispersoid with brighter contrast within NiAl grain (a) and along NiAl boundaries (b, c)

纳米尺度的成分分析 (EDS) 在 HF-2000 FEG TEM 上进行, 探针的直径大小约为 3 nm.

2 实验结果与讨论

2.1 第二相粒子 Al_2O_3

大量的 TEM 观察表明, 该样品的最明显特征是相当数量的与基体衬度明显不同的 (亮衬度) 的小粒子弥散地分布在 NiAl 晶粒内部或晶粒边界, 如图 1 所示. 该弥散粒子的晶粒尺寸不均匀, 在 10—50 nm 之间, 较大尺寸时常呈规则外形. 由于弥散粒子的尺寸小, 不易直接从电子衍射谱中确定该物质的属性. 因此首先对其做纳米尺度的成分分析, 以确定其化学成分.

选择具有上述亮衬度特征的弥散粒子作 EDS 分析.

图 2a 为典型的 EDS 谱, 测得的数据表明 (表 1), 该弥散粒子主要由 Al, O 组成, 并含有微量的 Ni. 从其成分测定可推断其为 Al 的氧化物 Al_2O_3 , 并固溶入微量的 Ni.

图 2b 为取自 NiAl 基体的典型 EDS 谱, 可以清楚地看到 NiAl 基体内, Ni, Al 的原子比约为 50:42 (表 1), 偏离了严格的化学比. 这与在球磨过程中, Al 氧化成 Al_2O_3 , 消耗掉少量 Al 有关. 图 2c 为取自 NiAl/NiAl 晶粒边界的 EDS 谱, 测得的数据表明 (表 1), 晶界处的 Ni, Al 原子比同基体内部 Ni, Al 原子比大体相同, 无明显溶质晶界偏聚或其他杂质元素晶界偏聚现象.

图 3 是与图 1b 相对应的高分辨像, 显示分布于 NiAl/NiAl 晶粒边界上的 Al_2O_3 . 可以清楚地看到界面干净. 在某些视场可以观察到, NiAl 与 Al_2O_3 存在一定的取向关系, 如图 4 所示. 图 4 是与图 1c 箭头所示处

相对应的高分辨像. 该区域 Al_2O_3 晶粒尺寸较大 (约为 50 nm), 在电子衍射谱中 (插图) 除基体 NiAl 沿 $[\bar{1}11]$ 的衍射斑点外, 还出现另外一套衍射斑点, 可标定为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 沿 $[121]$ 方向的衍射图. 相应的高分辨像表明, NiAl/ Al_2O_3 相界面匹配良好, 即 3 个 $(\bar{2}10)_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 面与 5 个 $(110)_{\text{NiAl}}$ 面匹配在一起, 错配度 3%, 很可能该 NiAl 晶粒是在 Al_2O_3 界面上形核长大的. 这些 Al_2O_3 对晶界迁移起钉扎作用.

在球磨过程中, 由于 Al 元素粉末表面的氧化物不断地被磨掉碎化, 新的 Al_2O_3 不断产生, 再被磨掉碎化, 使得 Al_2O_3 弥散地分布于 Ni, Al 粒子之间, 并作为异质形核促进 NiAl 相形成, 或者 NiAl 相初期快速长大时把 Al_2O_3 包围在晶粒内部或推挤在晶粒边界, 造成 Al_2O_3 既可分布在 NiAl 晶粒内部也可分布在晶粒边界上.

Zenderhe^[6] 和 Gladman^[7] 等人最先提出了第二相粒子钉扎晶界的概念, 当具有细小尺寸的杂质粒子分布于晶界时, 可起到稳定其微观结构的作用. 最近已在机械合金化的纳米材料 Cu-5%Zr^[8] 中得到应用, 钉扎粒子尺寸为 4—6 nm 时, 可使基体晶粒尺寸稳定在 40 nm. 类似的, Cheng 等人^[9,10] 提出了在机械合金化合成的 NiAl-TiB₂-Y₂O₃ 复合材料中, 陶瓷粒子的弥散分布, 尤其是分布于晶界上, 可有效地抑制晶界在高温的迁移.

2.2 NiAl 晶粒间的无序区

大量电镜观察表明, 一个大尺寸 NiAl 粒子内部常有許多小尺寸的 NiAl 存在, 它们尚未合并在一起, 如图 5 所示. 高分辨像表明这些小尺寸 NiAl 粒子取向各异, 如箭头示. 与图 3 中的晶界高分辨像完全不同, 粒子间存在

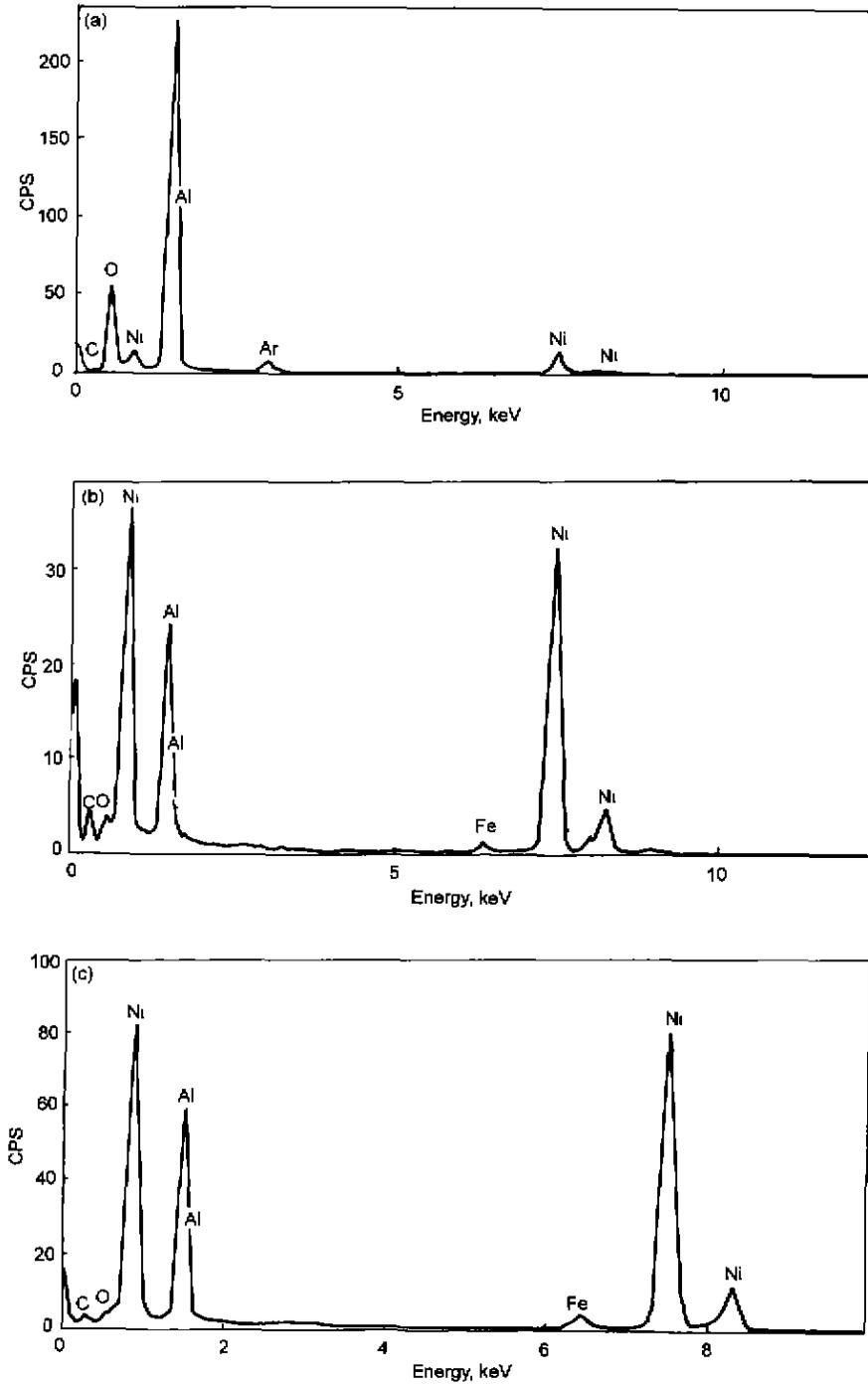


图 2 弥散粒子、NiAl 基体、NiAl/NiAl 边界处的 EDS 谱
 Fig.2 Typical EDS from dispersoid with brighter contrast (a), NiAl matrix (b) and NiAl/NiAl grain boundary (c)

表 1 图 2 EDS 谱线中各元素的原子分数
 Table 1 Atomic ratio of elements in EDS, as shown in Fig.2

	(atomic fraction,%)				
	Ni	Al	O	Fe	Ar
Fig.2a	2.80	58.77	37.15	0.09	1.20
Fig.2b	50.30	42.18	6.02	1.26	0.25
Fig.2c	51.39	42.73	3.63	1.83	0.43



图3 与图1b相对应的高分辨像,表明 Al_2O_3 分布于NiAl/NiAl界面

Fig.3 HREM image corresponding to Fig.1b, showing that Al_2O_3 distributes at NiAl/NiAl boundaries

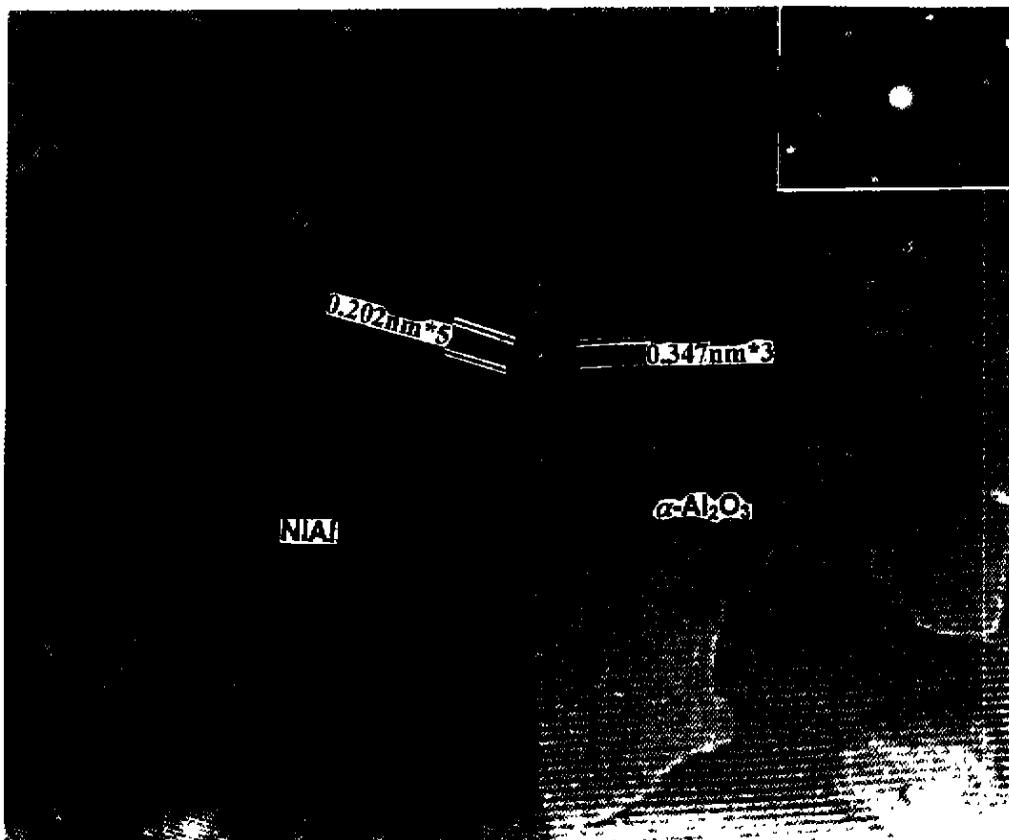


图4 图1c箭头所指处相对应的高分辨像,表明具有一定取向关系的 Al_2O_3 /NiAl界面

Fig.4 Corresponding HREM image of the arrowed region in Fig.1c, showing Al_2O_3 /NiAl interface with certain orientation relationship

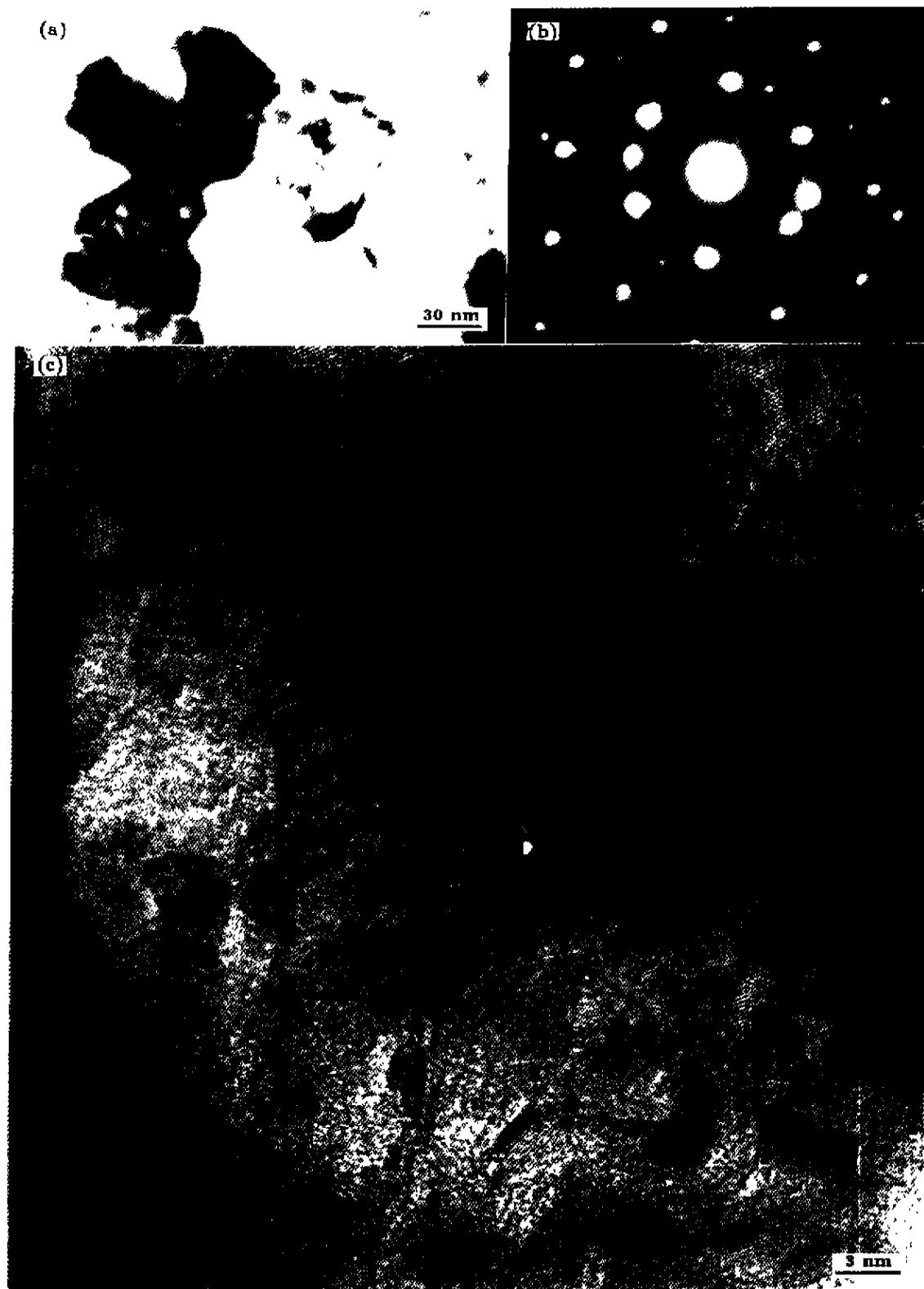


图 5 未完全充分长大的 NiAl 形貌像、衍射谱及高分辨像

Fig.5 Morphology (a), EDP (b) and HREM image (c) showing one NiAl grain and nanosized NiAl particles shown by arrows and disordered zones distributing between these nanoparticles

无序区。这些无序区阻止了小粒子与大粒子以及小粒子之间的合并。该样品已经过 1000 °C、2 h 的处理, 这种无序区很可能是原来的孔洞、在高温下周围晶体原子蒸发到该处形成原子簇。这一推测还有待于进一步研究证明。

3 结论

(1) 热压制备的 NiAl 纳米晶块体材料中未观察到晶界有溶质或其他杂质元素偏析现象。

(2) Al_2O_3 微粒分布在晶界处或晶粒内部, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}$ 界面干净, 可起异质核作用。晶界处 Al_2O_3 可抑制晶粒的长大。

(3) 高分辨像观察到在纳米级颗粒间, 大颗粒 / 纳米级小颗粒之间存在无序区, 这些无序区也是抑制晶粒长大的一种因素。

参考文献

- [1] Schulson B M, Barker D R. *Script Metall*, 1983; 17: 519
- [2] Guo J T, Zhou L Z, Li G S. *Acta Metall Sin*, 1999; 35: 846
(郭建亭, 周兰章, 李谷松. 金属学报, 1999; 35: 846)
- [3] Zhou L Z, Guo J T. *Script Mater*, 1999; 40: 139
- [4] Zhou L Z, Guo J T, Li G S, Xiong L Y, Wang S H, Li C G. *Materials Design*, 1997; 18: 373
- [5] Zhou L Z. Ph D Thesis, Institute of Metal Research, the Chinese Academy of Sciences, 1998; 28
(周兰章. 博士学位论文, 中国科学院金属研究所, 1998; 28)
- [6] Zender C. *Trans AIME*, 1948; 175: 15
- [7] Gladman T. *Pro Roy Soc*. 1966; 294A: 298
- [8] Morris D G, Morris M A. *Acta Metall*, 1991; 39: 1763
- [9] Cheng T Y. *Script Mater*, 1996; 34: 1377
- [10] Cheng T Y, Mclean M. *Material Letters*, 1995; 24: 377