

(21) 883-888

NiAl(Cr) 系的机械合金化*

杨福宝^{1,2)} 郭建亭¹⁾ 李谷松¹⁾ 周继扬²⁾

1) 中国科学院金属研究所, 沈阳 110015

2) 大连理工大学材料工程系, 大连 116024

TF125.2/2
TG146.15

摘要 利用高能球磨机对不同 Cr 含量的 Ni₅₀-Al_{50-x}-Cr_x (x=5, 10, 15, 20, 25) 粉末进行机械合金化。采用 XRD, SEM, TEM 和 DTA 等手段系统研究了合金元素 Cr 替代 Al 后对 NiAl 机械合金化过程及产物的影响。结果表明, 高能球磨显著扩大了 Cr 在 β-NiAl 中的固溶度, Cr 含量的增加使反应机制发生变化, 得到逐渐趋于无序的 NiAl(Cr) 化合物。Ni₅₀Al_{50-x}Cr_x (x=5, 10, 15) 三种粉末球磨终产物具有较好的组织稳定性, 加热至 1000 °C 仍未发生相分解, 均保持 β-NiAl(Cr) 结构; 而 Ni₅₀-Al₃₀-Cr₂₀ 和 Ni₅₀-Al₂₅-Cr₂₅ 两种球磨产物在高温下发生分解, 形成 β 相, γ' 相和 α-Cr 多相组织。

关键词 机械合金化, 金属间化合物, NiAl(Cr), 纳米晶

中图分类号 TF123, TG146.1 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2000)08-0883-06

INVESTIGATION ON MECHANICAL ALLOYING OF NiAl(Cr)

YANG Fubao^{1,2)}, GUO Jianting¹⁾, LI Gusong¹⁾, ZHOU Jiyang²⁾

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

2) Department of Materials Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024

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

E-mail:jtguo@imr.ac.cn

Manuscript received 2000-01-28, in revised form 2000-03-27

ABSTRACT Five kinds of mixed elemental powders Ni₅₀-Al_{50-x}-Cr_x (x=5, 10, 15, 20, 25) have been mechanically alloyed in a high-energy ball mill. The effect of the alloying element Cr on both mechanical alloying process and the final products of Ni-rich NiAl intermetallics was systematically investigated by the methods of XRD, TEM, SEM and DTA. The results show that MA process can enhance solid solubility of Cr element in β-NiAl greatly. Adding 10% Cr or higher changes the reaction mechanism from explosive to interdiffusional. Adding 20% Cr or more results in the formation of the totally disorder NiAl(Cr) compound after 20 h milling. The end products (β-NiAl(Cr)) of three kind of powders Ni₅₀-Al_{50-x}-Cr_x (x=5, 10, 15) are stable below 1000 °C, but the end products of Ni₅₀-Al₃₀-Cr₂₀, Ni₅₀-Al₂₅-Cr₂₅ milled powders decompose into β-NiAl(Cr), γ'-Ni₃(Al, Cr) and α-Cr at the high temperature.

KEY WORDS mechanical alloying, intermetallics, NiAl(Cr), nanocrystal

NiAl 金属间化合物由于具有熔点高、密度低、抗氧化、导热性能好等优点而成为下一代高温结构材料的有力竞争者,但其严重的室温脆性和高温强度不足阻碍了 NiAl 的实用化^[1-3]。围绕改善 NiAl 的力学性能,人们进行了不懈的努力,从合金化、细化晶粒、制备单晶、启动新滑

移系等多方面进行了大量理论与工艺上的探索^[4]。

90 年代以来,纳米化增韧成为材料界的一个研究热点^[4,5],尤其是纳米陶瓷(TiO₂)实现低温下任意变形的成功范例^[6],为解决金属间化合物脆性问题提供了一条可供借鉴的途径。近年来,人们开始利用机械合金化方法制备 NiAl 纳米晶,同时加入 Ti, Fe 和 Co 等固溶强化元素来提高其高温强度^[7-9],虽已取得明显的实效,但却相应降低了 NiAl 的抗高温氧化性能。合金元素 Cr 可以降低 NiAl 有序能,增加 {111} 滑移系^[10],同时能够改善合金的抗高温热腐蚀性能,但由于 Cr 在 NiAl 中的溶解

* 国家 863 计划 715-005-0030 和国家重大基金 59895152 资助项目

收到初稿日期: 2000-01-28, 收到修改稿日期: 2000-03-27

作者简介: 杨福宝,男, 1966 年生, 博士生

度较低 (<2%)，使人们忽视了其显著的固溶强化作用而侧重研究其在铸造合金中的沉淀强化行为^[11]。所以有关 Ni-Al-Cr 三元系机械合金化的研究工作开展较少，尤其是关于 Cr 对 NiAl 纳米晶材料力学性能影响的研究更是未见报道。为达到改善 NiAl 合金力学性能的目的，本工作选择合金元素 Cr 替代 Al 采用机械合金化方法制备不同 Cr 含量的 NiAl(Cr) 纳米晶。本文报道了 Ni-Al-Cr 粉末体系的机械合金化。

1 实验方法

Ni-Al-Cr 粉末的机械合金化是在 GN-2 型高能球磨机上进行，选用经冷淬处理的工具钢球磨罐和 GCr15 轴承钢球作球磨介质，钢球有两种（直径分别为 7 和 12 mm），为保证球磨过程在室温下进行，采用风扇进行冷却。所选用的 Ni、Al 和 Cr 粉末的纯度和粒度分别为 Ni(99.5%，-200 目)，Al(99%，100—200 目)，Cr(99%，-200 目)。按 $\text{Ni}_{50}\text{-Al}_{50-x}\text{-Cr}_x$ ($x=5, 10, 15, 20, 25$) 成分配制，元素粉末混合均匀后放入球磨罐中，球料质量比 (BPR) 为 12:1。为防止球磨过程中样品被氧化，将球罐抽真空后再充入氩气。球磨过程中每隔 30 min 将球罐翻转 90°，使粘附在罐壁的粉末脱落。每隔一定时间取出少量粉末用 RIGAKU/Max-RA 型 X 射线衍射仪测定相结构的变化。应用 Sherrer 公式 $d = 0.91\lambda / (B \cos \theta)$ ，其中 d 为晶粒直径； λ 为入射 X 射线波长， $\lambda=0.15405$ nm； B 为衍射峰的半宽高，扣除仪器宽化及 $K_{\alpha 2}$ ； θ 为 Bragg 角，求得粉末的平均晶粒尺寸。在 Phillips EM-420 型透射电镜上进行晶粒度及结构分析，利用 Cambridge S-360 扫描电镜观察粉末颗粒形态，用 DTA 方法测定粉末球磨终产物的热稳定性（升温速率为 20 °C/min）。

2 实验结果与讨论

2.1 $\text{Ni}_{50}\text{-Al}_{45}\text{-Cr}_5$ 的机械合金化

图 1 为 $\text{Ni}_{50}\text{-Al}_{45}\text{-Cr}_5$ 混合粉末在不同球磨时间的 XRD 谱。球磨初期，Ni、Al 和 Cr 的衍射峰强度降低，而宽度增加，表明各组元晶粒的不断细化及应变的引入。球磨至 90 min 时，仍未出现 $\beta\text{-NiAl}$ 衍射峰，各元素衍射峰位置亦未发生明显移动。球磨至 110 min，原位监测仪记录下一个突发的放热峰，持续时间为 2 min。罐底外部温度升高约 20 °C，表明 NiAl 热爆炸自维持反应^[12] 仍然存在，取刚刚反应的粉末进行 XRD 分析，证实有大量的 $\beta\text{-NiAl}$ 化合物生成，但仍有少量剩余的 Ni、Al 和 Cr 存在。继续球磨，最后完全转变为 $\beta\text{-NiAl}(\text{Cr})$ 化合物。可见，5%Cr 的加入没有抑制 $\beta\text{-NiAl}$ 化合物的爆炸式反应生成机制， $\beta\text{-NiAl}(\text{Cr})$ 的形成机制仍遵循 Atzmon 等^[12] 提出的爆炸反应机制。

根据 Sherrer 公式计算表明， $\beta\text{-NiAl}(\text{Cr})$ 爆炸反应刚发生后，其平均晶粒尺寸在 80 nm 左右，继续球磨，

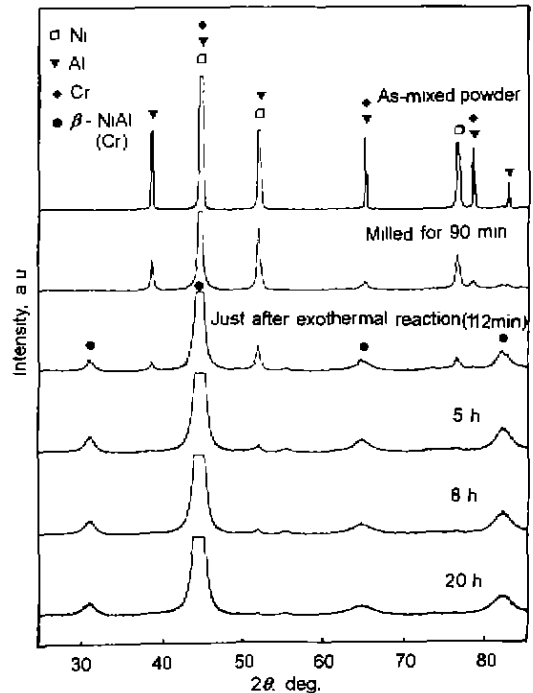


图 1 $\text{Ni}_{50}\text{Al}_{45}\text{Cr}_5$ 粉末在不同时间的 X 射线衍射谱

Fig.1 XRD patterns of $\text{Ni}_{50}\text{Al}_{45}\text{Cr}_5$ powder for different milling times

晶粒尺寸进一步减小，当球磨至 20 h 时，其晶粒尺寸为 20 nm 左右。TEM 观察结果（见图 2a）显示， $\beta\text{-NiAl}(\text{Cr})$ 化合物的晶粒尺寸约为 10—30 nm，与 XRD 计算结果基本一致。5%Cr 元素的加入未对 $\beta\text{-NiAl}$ 化合物的晶体结构产生较大影响，因为 $\beta\text{-NiAl}(\text{Cr})$ 的 XRD 谱峰位与 $\beta\text{-NiAl}$ 相比未有明显变化。

2.2 $\text{Ni}_{50}\text{-Al}_{50-x}\text{-Cr}_x$ ($x=10, 15, 20, 25$) 的机械合金化

当 Cr 含量（原子分数，下同）增至 10% 时，球磨过程中的原位监测未出现明显的放热峰，这说明 $\beta\text{-NiAl}(\text{Cr})$ 化合物的爆炸式反应生成机制发生改变，从球磨不同阶段的 XRD 衍射谱（见图 3）也可以得到进一步证实。球磨 1 h 时，没有 $\beta\text{-NiAl}$ 衍射峰出现，只是各元素衍射峰强度的降低和宽化；球磨 2 h 时，XRD 谱上出现较微弱的 $\beta\text{-NiAl}$ 衍射峰。球磨至 4 h 时， $\beta\text{-NiAl}$ 衍射峰强度略有增加，但明显宽化。继续球磨， $\beta\text{-NiAl}(\text{Cr})$ 衍射峰逐渐宽化，其中的超点阵有序峰 111 和 210 强度显著弱化。球磨至 20 h 时，其终产物粉末晶粒度达到 20 nm 左右。

Cr 含量分别为 15%、20% 和 25% 的三种 Ni-Al-Cr 粉末机械合金化过程与上述 $\text{Ni}_{50}\text{-Al}_{40}\text{-Cr}_{10}$ 粉末的过程相近，均以元素互扩散的方式逐渐形成 $\beta\text{-NiAl}(\text{Cr})$ 化合

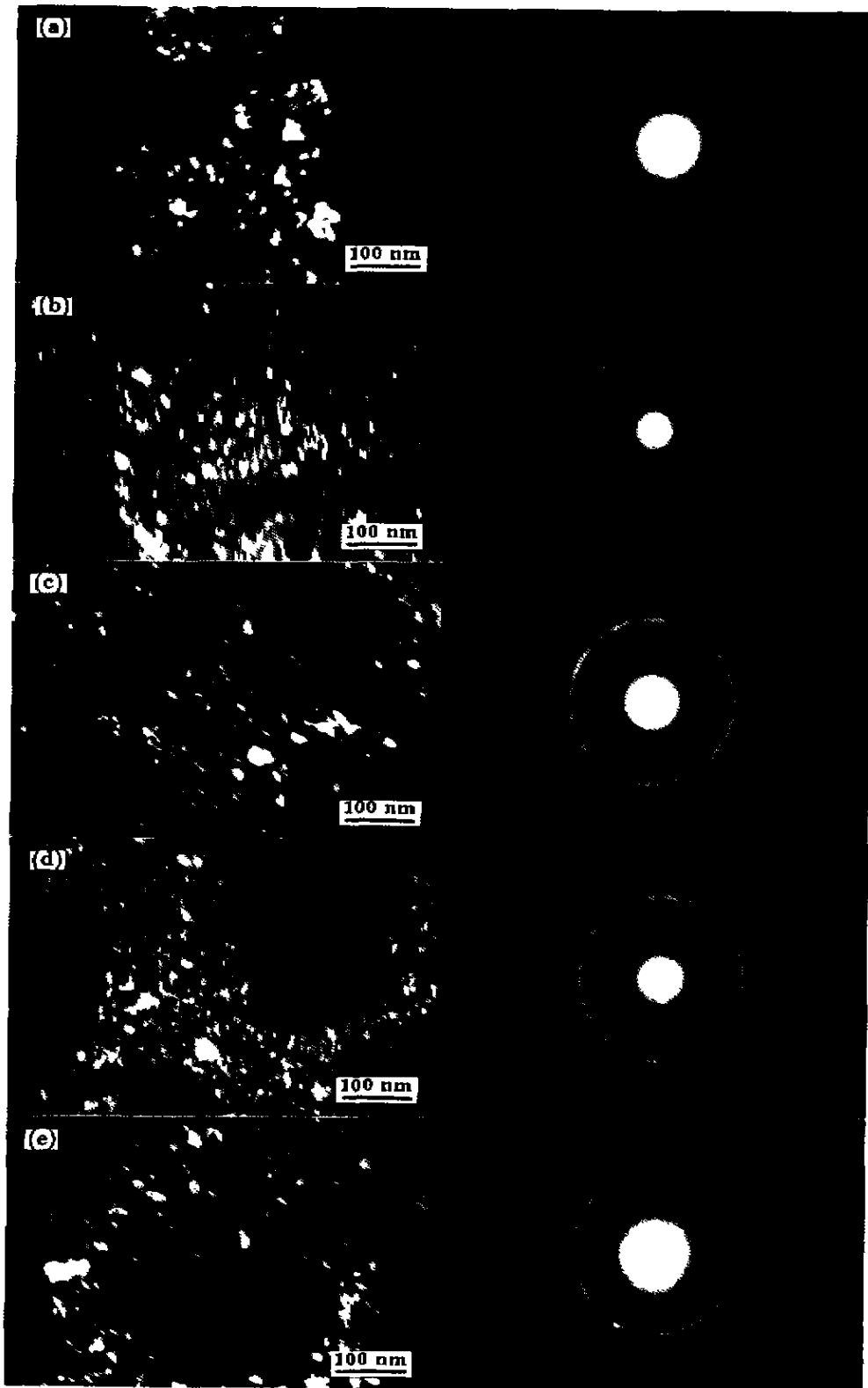


图 2 $Ni_{50}Al_{50-x}Cr_x$ 粉末球磨终产物的 TEM 形貌像和电子衍射图

Fig.2 TEM micrographs and electron diffraction patterns of the final products of $Ni_{50}Al_{50-x}Cr_x$

(a) $x=5$ (b) $x=10$ (c) $x=15$ (d) $x=20$ (e) $x=25$

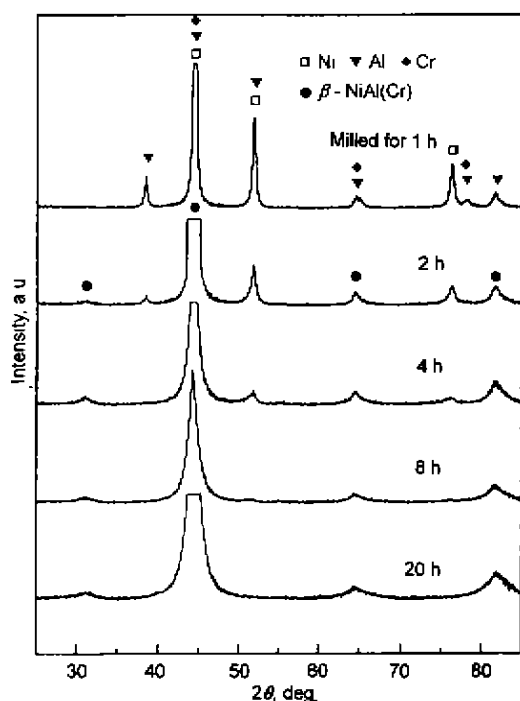


图3 $\text{Ni}_{50}\text{Al}_{40}\text{Cr}_{10}$ 粉末在不同时间的 X 射线衍射谱

Fig.3 XRD patterns of $\text{Ni}_{50}\text{Al}_{40}\text{Cr}_{10}$ powder for different milling times

物。随着 Cr 含量的增加, $\beta\text{-NiAl}(\text{Cr})$ 的生成速度减慢, 20%Cr 的 Ni-Al-Cr 粉末球磨 4 h, 其 XRD 谱上才有 $\beta\text{-NiAl}$ 衍射峰出现。比较不同含 Cr 量的 Ni-Al-Cr 粉末球磨终产物衍射谱(见图 4) 可以发现, 当 Cr 含量为 20% 时, 其终产物衍射谱上的 111 和 210 有序峰已完全消失, 说明 Cr 含量的增加与高能球磨导致的晶粒细化使 $\beta\text{-NiAl}(\text{Cr})$ 的有序度显著降低直至完全无序。Cr 含量为 25% 的 Ni-Al-Cr 粉末球磨 20 h 后的 XRD 谱上除了无序 $\text{NiAl}(\text{Cr})$ 化合物衍射峰外, 还有微弱的 Ni 固溶体衍射峰存在。

NiAl 化合物的较大生成热是化合物爆炸式反应生成的驱动力。随着 Cr 含量的增加, Ni 与 Al 愈加偏离等原子比成分含量, 导致 NiAl 的生成热降低, 从而使爆炸反应受到抑制, $\beta\text{-NiAl}(\text{Cr})$ 化合物以扩散反应机制生成。经过 20 h 球磨, 五种成分粉末的晶粒度均达到纳米量级, 从图 2 可以看出, 其晶粒尺寸均在 30 nm 以下。

2.3 球磨态粉末终产物的组织稳定性

利用差热分析法 (DTA) 研究了五种成分粉末球磨终产物的热行为。Cr 含量在 15% 以下的三种纳米晶 $\beta\text{-NiAl}(\text{Cr})$ 化合物是比较稳定的, 在 800 °C 以下没有任何热效应, 加热到 800 °C 才出现极缓慢的放热反应, 从 XRD 分析 DTA 加热到 1000 °C 后的粉末样品, 如图 5 所示。

可以看出, 这三种纳米晶 $\text{NiAl}(\text{Cr})$ 化合物没有发

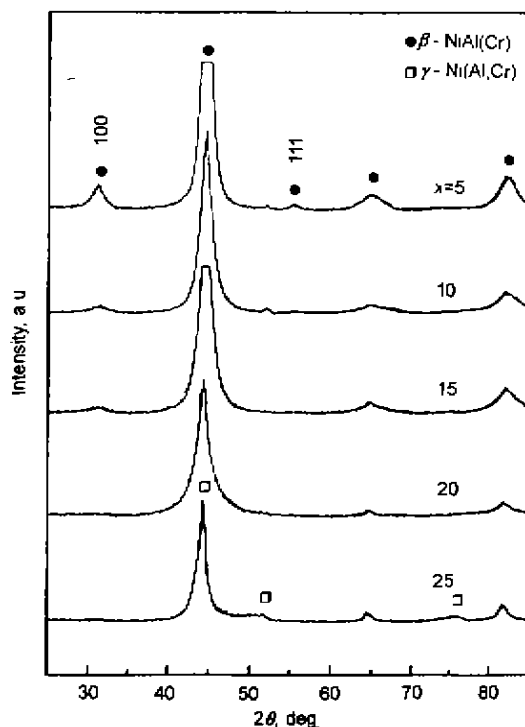


图4 $\text{Ni}_{50}\text{Al}_{50-x}\text{Cr}_x$ 粉末球磨终产物的 X 射线衍射谱

Fig.4 XRD patterns of final products of $\text{Ni}_{50}\text{Al}_{50-x}\text{Cr}_x$ powder for 20 h milling

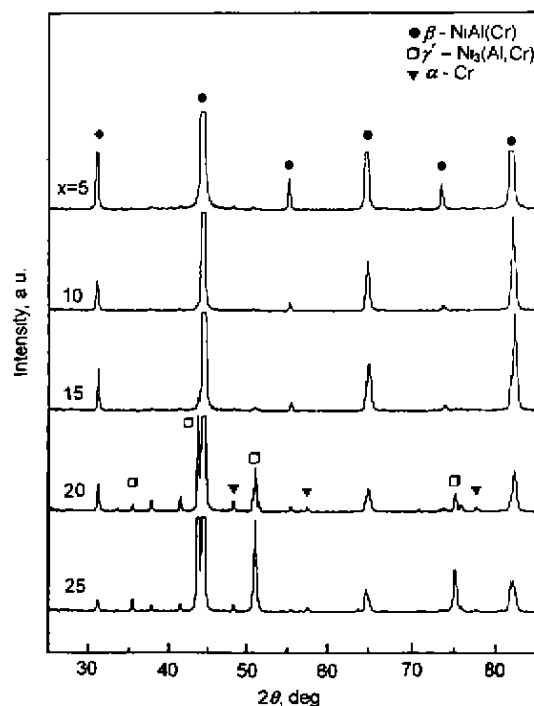


图5 差热分析 (DTA) 后粉末样品的 X 射线衍射谱

Fig.5 XRD patterns of final products of $\text{Ni}_{50}\text{Al}_{50-x}\text{Cr}_x$ powders after DTA analysis

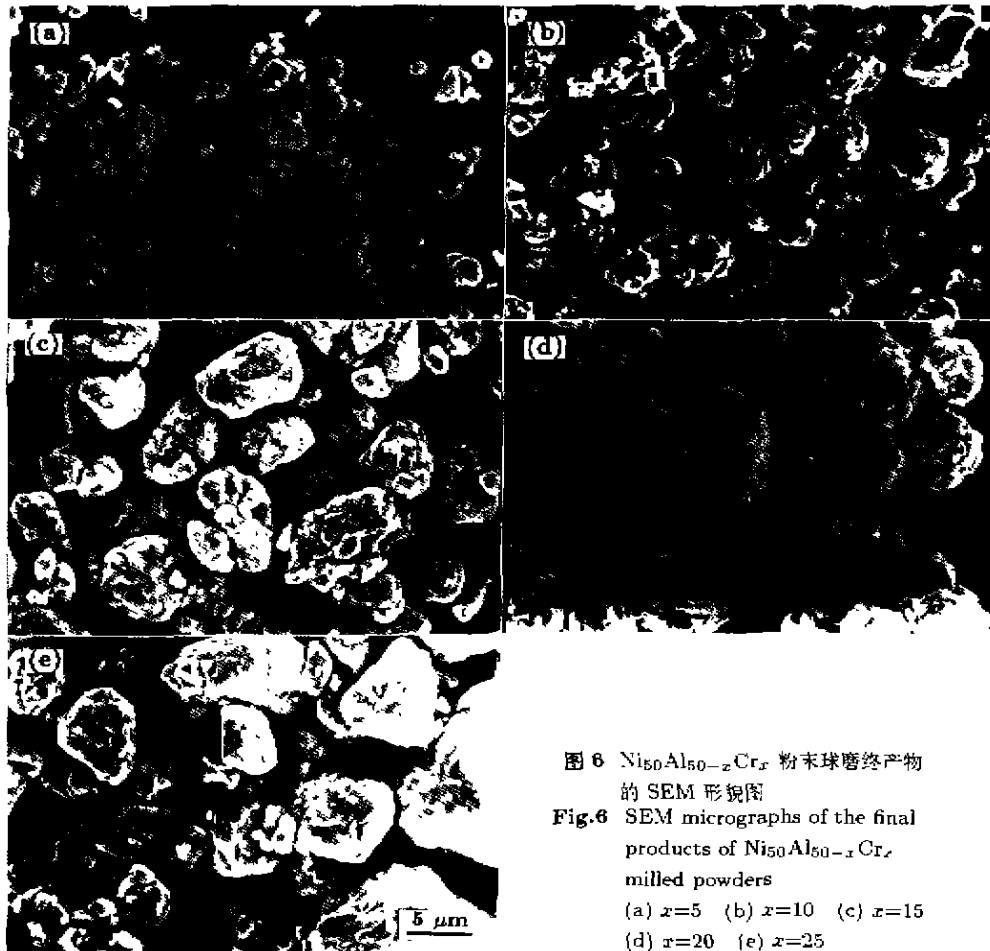


图 6 $Ni_{50}Al_{50-x}Cr_x$ 粉末球磨终产物的 SEM 形貌图

Fig.6 SEM micrographs of the final products of $Ni_{50}Al_{50-x}Cr_x$ milled powders

(a) $x=5$ (b) $x=10$ (c) $x=15$
(d) $x=20$ (e) $x=25$

生相变, 说明缓慢的放热可能与晶格内应力的释放和有序度的增加有关。Cr 含量在 20% 以上的两种纳米晶 NiAl(Cr) 化合物在 DTA 曲线的 650—800 °C 出现一放热峰。对加热后的这两种粉末样品进行 XRD 分析 (见图 5), 结果发现 NiAl(Cr) 发生了相分解, 分解为 β -NiAl, γ' -Ni₃Al 和 α -Cr 的多相组织。由于机械合金化所致的超固溶亚稳非平衡相在高温下具有向平衡态转变的自发趋势, 复相组织中 β -NiAl 和 γ' -Ni₃Al 相能够产生很好的协同形变效应, α -Cr 相的弥散析出可以有效地提高合金的高温强度。复相合金所体现的综合性能要优越于单相 β -NiAl 组织, 制备多相纳米晶将会为提高 NiAl 的性能开辟一条新的途径。

2.4 粉末终产物的 SEM 形貌观察与成分分析

对不同 Cr 含量的 Ni-Al-Cr 粉末的机械合金化终产物的颗粒形貌进行的 SEM 观察见图 6。从图可见, 当 Cr 含量为 5% 时, 其粉末颗粒最小 (约为 1—3 μm) 且较均匀。随着 Cr 含量的增加, 终产物粉末颗粒度明显增大。当 Cr 含量为 20% 时, 其粉末颗粒度已达 8—12 μm 。粉

末颗粒度的增大表明合金的塑性提高, 冷焊性增强, 粉末断裂倾向降低, 这与球磨过程中粉末粘罐程度随 Cr 含量增加而加重的现象相对应。

能谱成分分析结果 (见表 1) 显示, 经 20 h 球磨粉末的成分与原始配比成分基本一致。仅有少量 Fe 元素的引入, 这是由于球磨介质的磨损所导致。微量的 Fe 对 NiAl 合金的力学性能起到一定的有益作用。

表 1 $Ni_{50}Al_{50-x}Cr_x$ 粉末球磨终产物的化学成分 (能谱分析)

Table 1 Composition of the as-milled $Ni_{50}Al_{50-x}Cr_x$ powders for 20 h milling

Sample	(atomic fraction, %)			
	Ni	Al	Cr	Fe
$Ni_{50}Al_{45}Cr_5$	47.40	47.63	4.82	Bal.
$Ni_{50}Al_{40}Cr_{10}$	52.00	38.30	9.70	Bal.
$Ni_{50}Al_{35}Cr_{15}$	55.52	29.01	14.94	Bal.
$Ni_{50}Al_{30}Cr_{20}$	54.15	25.19	20.67	Bal.
$Ni_{50}Al_{25}Cr_{25}$	55.82	20.16	23.94	Bal.

3 结论

(1) $\text{Ni}_{50}\text{-Al}_{45}\text{-Cr}_5$ 混合粉末机械合金化的反应机制遵循爆炸反应生成机制。Cr 含量的增加 ($\geq 10\%$) 使爆炸反应受到抑制, $\beta\text{-NiAl}(\text{Cr})$ 化合物通过扩散反应机制逐渐形成。

(2) 随着 Cr 含量的增加, 球磨终产物的 $\beta\text{-NiAl}(\text{Cr})$ 有序度显著降低直至呈完全无序状态, 同时合金的塑性提高, 粉体冷焊倾向增强, 粉末颗粒尺寸增大。

(3) 当 Cr 含量增加到 25% 时, 球磨终产物除了 $\text{NiAl}(\text{Cr})$ 化合物以外, 尚有少量的 $\text{Ni}(\text{Al}, \text{Cr})$ 固溶体相存在。

(4) XRD 与 TEM 分析表明: 经过 20 h 球磨, 五种成分的 Ni-Al-Cr 粉末晶粒尺寸均达到纳米级。

(5) Cr 含量在 15% 以下的三种纳米晶 $\beta\text{-NiAl}(\text{Cr})$ 在 800 °C 以下比较稳定, 而 20%Cr 和 25%Cr 两种成分球磨终产物 (无序 $\text{NiAl}(\text{Cr})$ 化合物) 加热到 650 °C 发生分解, 形成了 $\beta\text{-NiAl}$, $\gamma'\text{-Ni}_3\text{Al}$ 和 $\alpha\text{-Cr}$ 的多相纳米晶

组织。

参考文献

- [1] Noebe R D, Bowman R R, Nathal M V. *Int Mater Rev*, 1993; 38: 193
- [2] Darolia R. *JOM*, 1991; 3: 44
- [3] Micale D B. *Acta Metall Mater*, 1993; 41: 649
- [4] Gleiter H. *Acta Mater*, 1997; 33: 165
- [5] Richard W S, Gretchen E F. *Nanostruct Mater*, 1995; 6: 205
- [6] Karch J, Birringer R, Gleiter H. *Nature*, 1987; 331: 556
- [7] Guo J T, Zhou L Z, Liu Z G, Yin W M. *Acta Mater*, 1996; 9: 515
- [8] Liu Z G, Guo J T. *J Alloys Compd*, 1996; 234: 106
- [9] Xia D S, Guo J T, Li B, Li G S. *Acta Metall Sin*, 1999; 35: 320
(夏冬生, 郭建亭, 李博, 李谷松. 金属学报, 1999; 35: 320)
- [10] Hong T, Freeman A. *J Phys Rev*, 1991; B43: 6446
- [11] Johnson D R, Chen X F, Oliver B F, Noebe R D, Whittenberoe J D. *Intermetallics*, 1995; 3: 99
- [12] Atzmon M. *Mater Sci Eng*, 1991; A134: 1326