

## NiAl(Co) 系机械合金化的研究 \*

夏冬生<sup>1,2)</sup> 郭建亭<sup>1)</sup> 李 博<sup>2)</sup> 李谷松<sup>1)</sup>

1) 中国科学院金属研究所, 沈阳 110015

2) 东北大学理学院, 沈阳 110006

**摘 要** 用高能球磨机分别对含三种成分的 Ni-Al<sub>50-x</sub>-Co<sub>x</sub>(x=5, 10, 20) 粉末进行机械合金化。Co 的加入对合金的机械合金化过程及产物有很大影响。Co 含量变化使反应机制发生明显改变, 并同时得到不同的反应产物。用 DTA 测定粉末最终产物的热稳定性, Ni-Al<sub>45</sub>-Co<sub>5</sub>, Ni-Al<sub>40</sub>-Co<sub>10</sub> 粉末在加热过程中未发生相分解, 仍保持  $\beta$ -NiAl(Co) 结构。而 Ni-Al<sub>30</sub>-Co<sub>20</sub> 球磨所得过饱和固溶体  $\gamma$ -Ni(Al,Co) 在高温下分解为  $\beta$  和  $\gamma'$  两相组织。

**关键词** 金属间化合物, 机械合金化, NiAl, 纳米晶材料

**中图法分类号** TF123, TG146.1

**文献标识码** A

**文章编号** 0412-1961(1999)03-0320-24

## INVESTIGATION ON MECHANICAL ALLOYING OF NiAl(Co)

XIA Dongsheng<sup>1,2)</sup>, GUO Jianting<sup>1)</sup>, LI Bo<sup>2)</sup>, LI Gusong<sup>1)</sup>

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

2) Science College, Northeastern University, Shenyang 110006

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

E-mail: jtguo@imr.ac.cn

Manuscript received 1998-06-26, in revised form 1998-08-28

**ABSTRACT** Three kinds of mixed elemental powders Ni-Al<sub>50-x</sub>-Co<sub>x</sub>(x=5, 10, 20) are mechanically alloyed in a high-energy ball mill. Adding Co element has a great effect on mechanical alloying process and the final products. Change in Co amounts makes reaction mechanism vary distinctly, meanwhile obtaining the different reaction products. The thermal stability of final powder products is determined by DTA. During heating process, no phase decomposition is observed in Ni-Al<sub>45</sub>-Co<sub>5</sub> and Ni-Al<sub>40</sub>-Co<sub>10</sub> powders, still keeping  $\beta$ -NiAl(Co) structure. However,  $\gamma$ -Ni(Al, Co) super saturation solid solution obtained through ball milling Ni-Al<sub>30</sub>-Co<sub>20</sub> powder was decomposed into two phases,  $\beta$  and  $\gamma'$ , at high temperature.

**KEY WORDS** intermetallics, mechanical alloying, NiAl, nanocrystalline material

有序金属间化合物 NiAl 被人们认为是在高温航空应用方面 Ni 基超合金的最具潜力的替代材料<sup>[1,2]</sup>。这是由于它具有熔点高、比重轻、抗氧化、热导率高等优点。然而, 室温脆性和高温强度低阻碍了它的实用化。

Co, Fe, Ti 元素在 NiAl 中有较高溶解度, 固溶强化显著<sup>[3]</sup>。含 5%(原子分数)Co 的铸态 NiAl 其室温屈服强度提高 2 倍, 压缩塑性达到 3—4%。但 Co 对 NiAl 性能的影响的研究相对 Fe, Ti, Cr, Mo 等合金元素的影响研究的

较少, 至今还没有一最佳 Co 含量成分。此外, 单靠固溶强化, 高温强化效果不理想。近年来, 纳米材料受到广泛关注。人们注意到晶粒细化既可有效提高高温强度, 同时也能改善 NiAl 的室温塑性<sup>[4]</sup>。制备含合金元素 Co 的 NiAl 纳米晶材料尚未有人报道。本文报道加入不同含量的合金元素 Co, 采用机械合金化方法制成 NiAl(Co) 纳米晶合金, 以期达到改善 NiAl 合金力学性能的目的, 并从中找出最优性能成分。

### 1 实验方法

试验用元素粉末为纯 Ni 粉 ( $\geq 99\%$ , 质量分数)、纯 Al 粉 ( $\geq 99\%$ ) 和纯 Co 粉 ( $\geq 99\%$ ), 颗粒度均为 200 目。将 Ni, Al, Co 粉制成 Ni-Al-Co 合金 No.1, 2, 3。三种样品, Ni 含量 (原子分数, % 下同) 均为 50%。Al 分别为 45, 40, 30, Co 分别为 5, 10, 20。每次称取混合粉末 10 g。

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

收到初稿日期: 1998-06-26, 收到修改稿日期: 1998-08-28

作者简介: 夏冬生, 男, 1973 年生, 硕士研究生

机械合金化在 GN-2 型高能球磨机上进行, 用 GCr15 钢制作球磨介质, 球料重量比 (BPR) 为 10:1. 为防止球磨过程中样品被氧化, 将球罐抽真空后再冲入氩气. 每隔 0.5h 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 RLGAVD/MAX-VA 型 X 射线衍射仪测定粉末在机械合金化过程中的相结构变化. 应用 Scherrer 公式<sup>[5]</sup> 求得粉末的平均晶粒尺寸 (扣除  $K\alpha_2$  并分离应变和晶粒细化引起的宽化). 在 Philips EM-420 型透射电镜上进行电镜观察. 利用 Cambrige S-360 扫描电镜观察粉末颗粒形态. 用 DTA 测定粉末最终产物的热稳定性, 升温速率 10 K/min.

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 Ni-Al(Co) 系的机械合金化

图 1 为 Ni-Al<sub>45</sub>-Co<sub>5</sub> 混合粉末在不同球磨时间的 XRD 谱. 初期的球磨导致 Ni, Al 和 Co 三种元素的 X 射线衍射峰强度降低, 宽度增加, 表明元素晶粒细化及应力、应变的引入<sup>[6]</sup>. 球磨至 45 min 时, 没有  $\beta$ -NiAl 峰出现, 各元素衍射峰位置未发生移动. 球磨 1 h 时, X 射线衍射分析表明突然有大量  $\beta$ -NiAl 生成, 同时原位热分析监测到大量生成热放出, 这说明 NiAl(Co) 化合物与 Ni<sub>50</sub>Al<sub>50</sub> 合金一样, 仍然以爆炸式自维持反应生成, 刚反应时有少量剩余的 Ni, Al, Co 元素存在. 继续球磨, 完全转变为 NiAl(Co) 化合物. 在 NiAl(Co) 化合物反应生成前没有中间相的生成. 因此, 该反应机制属于 Atzmon 等<sup>[7,8]</sup> 所认为的爆炸式反应机制.

由 Scherrer 公式计算表明, 含有 5%Co 的 NiAl(Co) 合金刚生成时, 其晶粒尺寸约为 60 nm 左右. 继续球磨, 晶粒尺寸进一步减小. 当球磨至 16 h 时, 其晶粒大小达到 10 nm 左右. 图 2 为 Ni-Al(Co) 机械合金化粉末最终产物的形貌像和电子衍射图. TEM 观察显示 (图 2a, b), NiAl(Co) 化合物的晶粒尺寸约为 10—20 nm, 与 XRD 结果基本一致. 同时, NiAl(Co) 终产物的 XRD 谱与 NiAl<sup>[9]</sup> 相差无几, 并未发生峰位的明显移动, 未对化合物的晶体结构产生大的影响.

当 Co 含量增加到 10% 时, NiAl(Co) 化合物的爆炸式反应生成消失了, 与此同时  $\beta$ -NiAl(Co) 化合物逐渐生成. 从图 3a Ni-Al<sub>40</sub>-Co<sub>10</sub> 混合粉末的 XRD 谱可看出, 球磨 1 h 时, 各元素衍射峰降低, 但没有  $\beta$ -NiAl 衍射峰出现. 磨至 2 h 时, XRD 谱上出现了较弱的 NiAl(Co) 化合物衍射峰. 球磨 4 h 时,  $\beta$ -NiAl(Co) 峰强度有所增加, 并宽化. 当球磨至 8 h 时, XRD 谱上只有  $\beta$ -NiAl(Co) 化合物的衍射峰. 但 NiAl(Co) 的有序峰 (111), (210) 已消失, 较强的有序峰 (100), 无序 (211) 及 (200) 衍射峰已十分宽化, 强度很低. 这些说明, 尽管通过 Ni、Al 和 Co 元素的互扩散作用, 元素已基本转变为 NiAl(Co) 化合物, 但

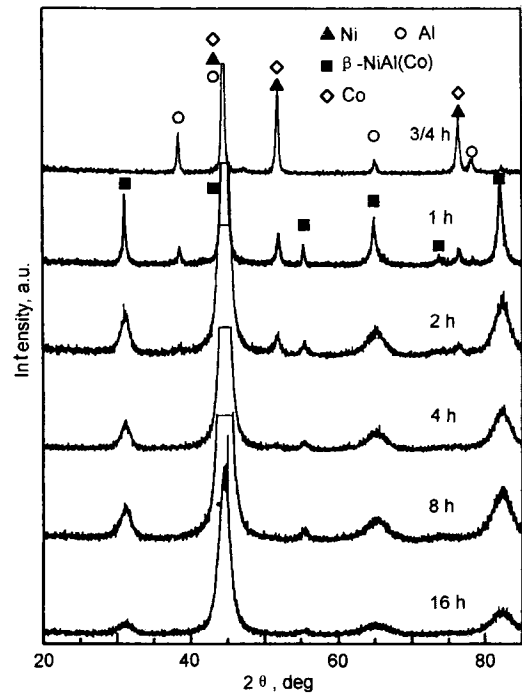


图 1 Ni<sub>50</sub>-Al<sub>45</sub>-Co<sub>5</sub> 粉末在不同球磨时间的 X 射线衍射谱

Fig.1 X-ray diffraction patterns of Ni<sub>50</sub>-Al<sub>45</sub>-Co<sub>5</sub> powders for different milling times

在此转变过程中, Co 元素含量增加和高能球磨使 NiAl(Co) 化合物的有序度大大降低, 这可从有序峰 (100), (111) 与最强衍射峰 (110) 强度比值减小清楚看出. 所生成的 NiAl(Co) 化合物晶粒尺寸也保持在十几个纳米左右. 继续球磨到 16 h,  $\beta$ -NiAl(Co) 化合物在长时间的高能球磨下, 除  $2\theta=44^\circ$  的衍射峰较尖锐外, 其它衍射峰已十分宽化, 这些表明样品中的晶粒已明显细化. 通过对粉末的 TEM 观察和衍射花样标定 (图 2c, d), 证明最终产物是晶粒度极细小的 B2 结构的 NiAl(Co) 化合物, 其晶粒大小为 5 nm 左右.

图 3b 为 Ni-Al<sub>30</sub>-Co<sub>20</sub> 混合粉末在球磨过程中的 XRD 谱. Ni-Al<sub>30</sub>-Co<sub>20</sub> 的机械合金化过程与前两种成分差别很大, 机械合金化过程又出现了新变化. 球磨至 2 h, XRD 谱上出现了微弱的 NiAl(Co) 化合物衍射峰. 球磨 4 h 后, Al 元素衍射峰消失, Co 由于和 Ni 衍射峰重叠, 因而无法判断其剩余量. 而 Ni 元素 (200) 衍射峰的存在则表明尚有单质 Ni 存在. NiAl(Co) 化合物衍射峰强度的增加, 说明 NiAl(Co) 化合物逐渐生成, 与此同时, Ni 峰位置稍微向低角度方向移动, 表明有较大半径的 Al 原子溶入 Ni 基体 ( $r_{Al}=0.1432$  nm,  $r_{Ni}=0.1248$  nm). 球磨至 8 h 后, Ni 峰位置进一步向低角度漂移, Ni 的衍射峰发生明显不对称, 说明不同 Ni 晶粒含 Co, Al 元素不相同. 当球磨至 16 h, 化合物 NiAl(Co) 峰完全消失, 此时已形成完全的  $\gamma$ -Ni(Al, Co) 过饱和固溶体 (Al 在 Ni 中的溶解度为 3.85%, 原子分

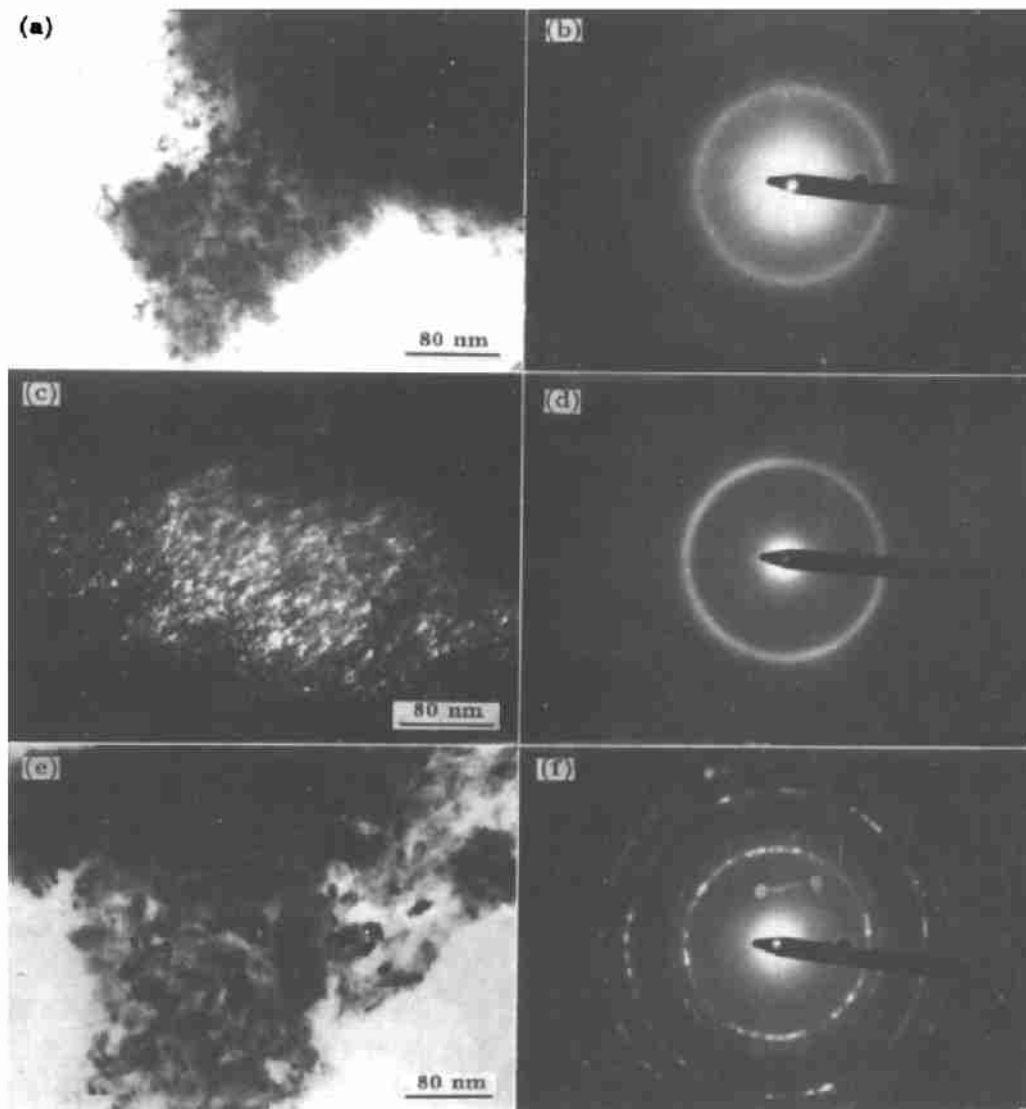


图2  $\text{Ni}_{50}\text{-Al}_{50-x}\text{-Co}_x$  粉末终产物的 TEM 形貌象和电子衍射图  
 Fig.2 TEM micrographs and the electron diffraction patterns of the final products of  $\text{Ni}_{50}\text{-Al}_{50-x}\text{-Co}_x$   
 (a), (b)  $x=5$  (c), (d)  $x=10$  (e), (f)  $x=20$

数, 773 K 平衡态). 可见, 机械合金化可扩大元素的溶解度, 形成亚稳态的过饱和固溶体. 经精确测定其点阵常数为 0.36382 nm, 比 Ni 的要大 3.2%.  $\text{Ni-Al}_{30}\text{-Co}_{20}$  机械合金化过程中,  $\text{NiAl}(\text{Co})$  化合物的爆炸式反应完全消失, 取而代之的是  $\text{NiAl}(\text{Co})$  化合物的逐渐生成并消失, 最终是 fcc 结构的  $\text{Ni}(\text{Al}, \text{Co})$  过饱和固溶体的扩散反应逐渐生成. 利用 TEM 观察最终粉末, 测得晶粒尺寸为 20—35 nm (如图 2e, f), 同时用 Scherrer 公式计算得到晶粒尺寸为 20 nm 左右, 两者相符.

## 2.2 反应机理

$\beta\text{-NiAl}$  化合物的生成热是化合物爆炸式生成的驱动力. 当它降低许多时, 化合物将不会在短时间内大量生成,

而只由元素互扩散逐渐生成.  $\text{NiAl}$  化合物的生成热是  $-72 \text{ kJ/mol}^{[10]}$ , 且随着 Ni 含量增加, Ni 与 Al 成分偏离, 其生成热将降低. 当 Co 含量从 5% 增加到 10% 时, Ni 与 Al 成分偏离加大,  $\text{NiAl}(\text{Co})$  化合物生成热进一步减少, 从而, 抑制化合物爆炸式反应生成而导致扩散反应发生. 当 Co 含量增加到 20%, 使  $\text{Ni}(\text{Co})$  固溶体形成的趋势增加, 同时机械合金化可显著扩大 Al 在 Ni 中溶解度, 可全部被固溶进去, 最终导致形成完全的  $\text{Ni}(\text{Al}, \text{Co})$  过饱和固溶体.

## 2.3 粉末最终产物的 SEM 形貌分析

对  $\text{Ni-Al-Co}$  合金机械合金化最终产物的形貌进行 SEM 观察 (图 4), 发现 Co 含量不同对产物的形貌有很大影响. 当 Co 含量为 5% 时, 反应机制是爆炸式反应, 生成

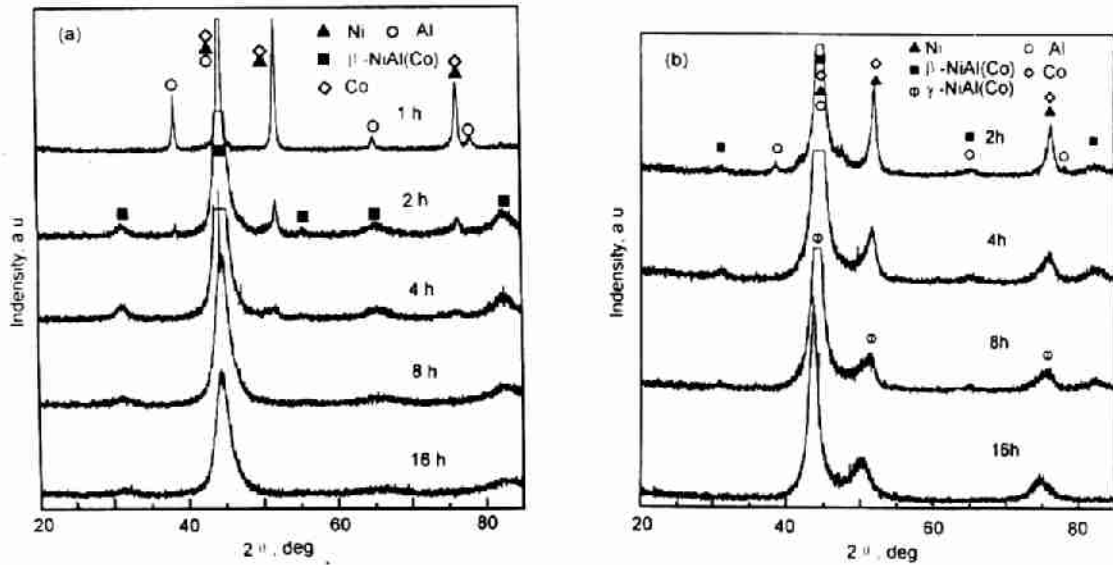


图 3  $\text{Ni}_{50}\text{-Al}_{40}\text{-Co}_{10}$  和  $\text{Ni}_{50}\text{Al}_{30}\text{Co}_{20}$  粉末在不同球磨时间的 X 射线衍射谱

Fig.3 X-ray diffraction patterns of  $\text{Ni}_{50}\text{-Al}_{40}\text{-Co}_{10}$  (a) and  $\text{Ni}_{50}\text{Al}_{30}\text{Co}_{20}$  (b) powders for different milling times

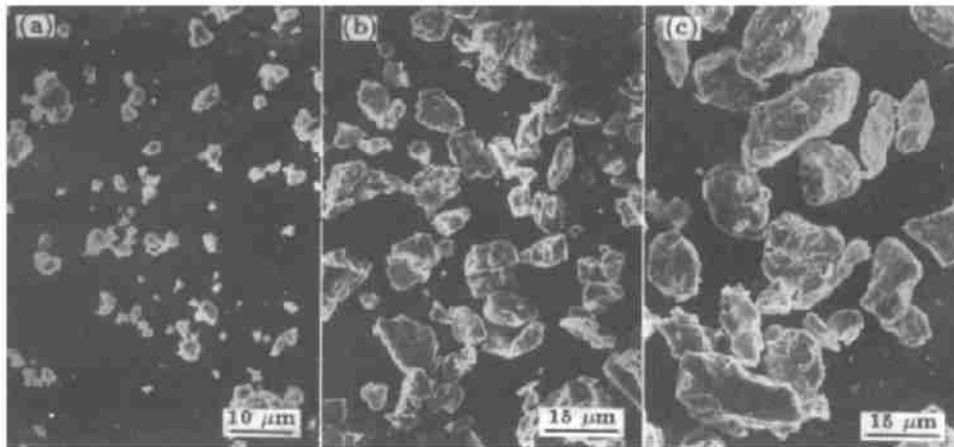


图 4  $\text{Ni}_{50}\text{-Al}_{50-x}\text{-Co}_x$  球磨粉末终产物的 SEM 形貌象

Fig.4 SEM micrographs of the final products of  $\text{Ni}_{50}\text{-Al}_{50-x}\text{-Co}_x$  milled powders

(a)  $x=5$  (b)  $x=10$  (c)  $x=20$

的 NiAl(Co) 化合物粉末颗粒小且均匀, 颗粒度为 2—6  $\mu\text{m}$ 。当 Co 含量增至 10% 时, 所得产物的颗粒稍大, 约为 5—9  $\mu\text{m}$ 。这可能由于 Co 含量增加导致合金塑性增加, 冷焊性增强, 断裂减少。从 20%Co 含量样品得到的过饱和固溶体粉末颗粒最大, 为 8—15  $\mu\text{m}$ , 且不均匀, 这反应了 Ni(Al,Co) 过饱和固溶体的表面塑性变形能力增强, 粉末的破碎趋势减小。

#### 2.4 粉末最终产物的热稳定性

用 DTA 研究了 Ni-Al-Co 三种成分的机械合金化最终产物的热行为 (图 5)。对含 5% 和 10%Co 的两种成分, 在

800  $^{\circ}\text{C}$  以下均没有任何热效应, 只有在 800  $^{\circ}\text{C}$  以上才表现出极缓慢放热反应, 这说明纳米晶 NiAl(Co) 化合物是较稳定的。缓慢的放热与晶格内应力的释放和应变的消除有关。为验证机械合金化产物在加热过程中的行为, 将这两种成分在 DTA 加热后的粉末进行 X 射线衍射分析 (图 6a,b), 结果表明产物在加热过程中未发生相分解, 仍保持为  $\beta\text{-NiAl(Co)}$  化合物。过饱和固溶体  $\gamma\text{-Ni(Al,Co)}$  的 DTA 曲线在 780—880  $^{\circ}\text{C}$  之间出现一个放热峰, 但未进行完全。随后对其粉末进行 X 射线衍射分析 (图 6c), 发现  $\gamma\text{-Ni(Al,Co)}$  发生了相分解, 分解为  $\beta$  相和  $\gamma'\text{-Ni}_3\text{Al}$  两相组织。这是由于机

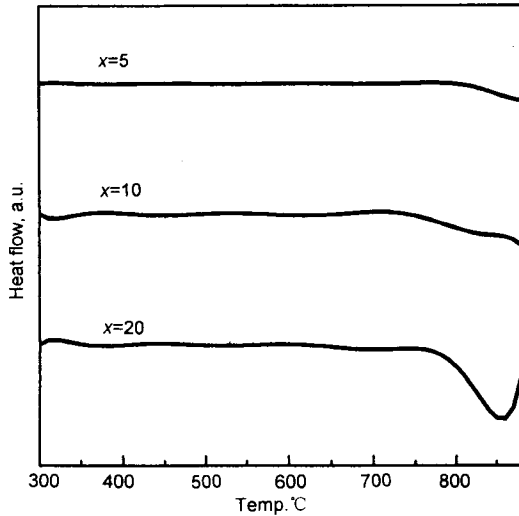


图5 球磨态  $\text{Ni}_{50}-\text{Al}_{50-x}-\text{Co}_x$  粉末的 DTA 曲线

Fig.5 DTA curves of the as-milled  $\text{Ni}_{50}-\text{Al}_{50-x}-\text{Co}_x$  powders

械合金化形成的亚稳非平衡相过饱和固溶体在高温下向自由能较低的平衡相转变的结果。由于  $\beta$  相和  $\gamma'$  相的双相组织在高温能够很好的协同形变，且  $\gamma'$  相的反常屈服效应会使  $\text{NiAl}-20\%\text{Co}$  合金具有良好的高温强度，因此，双相合金要比  $\beta$  单相合金的性能更优越<sup>[11]</sup>。 $\text{NiAl}(\text{Co})$  纳米晶密实块体材料力学性能的研究正在进行中。双相混合物纳米晶材料的出现将为改善  $\text{NiAl}$  的性能提供一条有利途径。

### 3 结论

(1)  $\text{Ni}-\text{Al}_{45}-\text{Co}_5$  混合粉末机械合金化的反应机制属于爆炸式自维持反应，所得  $\text{NiAl}(\text{Co})$  合金粉末颗粒细且均匀，晶粒度很小，仅 10 nm 左右。

(2) 10%Co 元素的加入抑制了爆炸反应，导致晶粒度极细小的  $\beta-\text{NiAl}(\text{Co})$  化合物以扩散反应机制逐渐生成，晶粒度仅 5 nm 左右。

(3)  $\text{Ni}-\text{Al}_{30}-\text{Co}_{20}$  的机械球磨导致了扩散反应，生成过饱和固溶体  $\gamma-\text{Ni}(\text{Al},\text{Co})$ ，粉末颗粒最大，均匀性较差，晶粒尺寸约 20 nm。

(4) Co 量为 5% 和 10% 时所得纳米晶  $\text{NiAl}(\text{Co})$  在 880 °C 以下较稳定，而  $\gamma-\text{Ni}(\text{Al},\text{Co})$  过饱和固溶体在 780

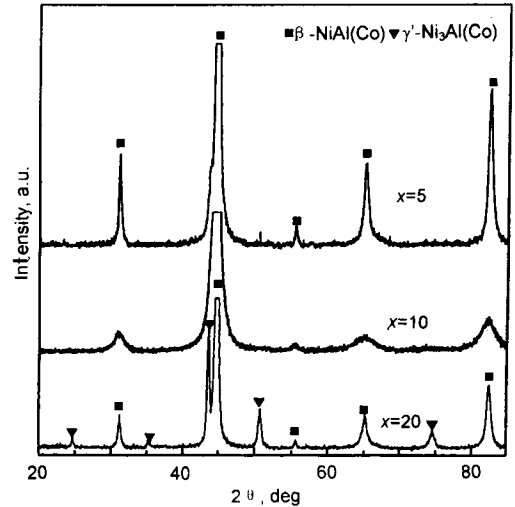


图6  $\text{Ni}_{50}-\text{Al}_{50-x}-\text{Co}_x$  DTA 实验粉末的 X 射线衍射谱

Fig.6 X-ray diffraction patterns of  $\text{Ni}_{50}-\text{Al}_{50-x}-\text{Co}_x$  powders after DTA

— 880 °C 分解为  $\beta$  和  $\gamma'$  两相组织。

### 参考文献

- [1] Miracle D B. *Acta Metall Mater*, 1993; 41: 649
- [2] Noebe R D, Bowman R R, Nathal M V. *Int Mater Rev*, 1993; 38: 193
- [3] Darolia R. *J Mat*, 1991; 43(3): 44
- [4] Bohn R, Hanbold T, Bininger R, Gleiter H. *Scr Metall Mater*, 1991; 25: 81
- [5] Guinier A. *X-ray Diffraction*. San Francisco: Freeman, 1963: 124
- [6] Malagelada J, Surinach S etc. *Mater Sci Forum*, 1992; 88 — 90: 497
- [7] Atzmon M. *Mater Sci Eng*, 1991; A134: 1326
- [8] Li G S, Ding B Z, Miao W F, Ye L L, Guo J T. *Acta Metall Sin*, 1994; 30B: 91  
(李谷松, 丁炳哲, 苗卫方, 叶荔蕾, 郭建亭. 金属学报, 1994; 30B: 91)
- [9] Liu Z G, Guo J T, He L L, Hu Z Q. *Nanostruct Mater*, 1994; 4,7: 787
- [10] Pabi S K, Joardar J, Manna I, Murty B S. *Nanostruct Mater*, 1997; 9: 149-152
- [11] Liu Z Y, Lin D L, Gu Y F, Cao P, Lei C M, Huang B Y. *Acta Metall Sin*, 1996; 32: 1139  
(刘震云, 林栋梁, 谷月峰, 曹鹏, 雷长明, 黄伯云. 金属学报, 1996; 32: 1139)