

NiAl 合金基原位复合材料的反应 热压法制备和拉伸性能

鲁玉祥¹ 陶春虎² 杨德庄³ 张俊善¹

(1.大连理工大学,大连 116024; 2.北京航空材料研究院,北京 100095; 3.哈尔滨工业大学,哈尔滨 150001)

摘要:研究了反应热压技术(包括反应轴向热压(RHP)和反应热等静压(RHIP)法)制备的 Ni₅₀Al₂₀Fe₃₀(NiAl(Fe)) 基原位复合材料的微观组织和拉伸性能。结果表明,反应热压技术制备的 NiAl(Fe) 基复合材料中原位合成的 TiC 颗粒细小,分布均匀、弥散,但复合材料不完全致密,孔隙的存在损害了其拉伸性能。二次加工工艺可提高 NiAl(Fe) 基原位复合材料的致密性和组织均匀性,从而显著改善其力学性能。

关键词:金属间化合物基复合材料; NiAl(Fe); 制备工艺; 拉伸性能

中图分类号: TG113.25 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-5053(1999)02-0035-08

NiAl 基金属间化合物由于具有熔点高、比重轻(约为镍基高温合金的三分之二)、热导率高(约为镍基高温合金的4~8倍)、抗氧化性能好等一系列的优异性能,很有希望成为航空航天领域下一代优良的高温结构材料^[1~2],但差的室温塑性和低的高温强度严重地限制了其在高温结构材料领域发挥潜力^[3]。世界各国针对 NiAl 的这两个缺点进行了大量的研究^[1~6],发现采用合金化的方法(如加入合金元素 Fe 等)可显著改善其室温塑性,但其高温强度仍然较低^[4];采用合金化的方法或第二相强化的方法虽然可改善其高温强度,但其室温塑性仍然较低,例如,加入适量的钛可在 NiAl 基体中析出有序度更高的 β (Ni₂AlTi) 相,使其高温强度达到甚至超过了现用的高温合金;或者,采用第二相原位陶瓷颗粒的增强作用,使其高温强度成倍增加,但这些合金在室温下几乎表现不出拉伸塑性^[1~3,5]。NiAl 及其合金存在的这些问题一直阻碍着其实际应用,研究既具有较高高温强度又具有一定室温塑性的 NiAl 金属间化合物成了目前的当务之急。采用合金化的方法改善其室温塑性,同时采用陶瓷第二相强化的方法提高其高温强度是提高 NiAl 合金综合力学性能的有效途径之一^[6]。本文就是基于这一思想,采用 RHP 和 RHIP 工艺制备了 TiC_p/Ni₅₀Al₂₀Fe₃₀ 复合材料,并研究了其微观组织和拉伸性能。

1 实验方法

将 Ni、Al、Fe、Ti 和 C 元素粉末按 20 vol. % TiC_p/Ni₅₀Al₂₀Fe₃₀ 复合材料的名义成分配

收稿日期: 1998-12-02; 修订日期: 1999-03-12

作者简介: 鲁玉祥(1968-),男,博士

料,混合均匀。采用反应热压技术制备复合材料。其中,反应轴向热压(RHP)工艺过程是:把装有混合粉末的高强石墨模具放入真空热压炉(真空度为 10^{-5} T_{orr})内,充入氩气,以 $10 / \text{min}$ 的升温速率加热,并保持液压压力为10吨,加热到1250,保持2小时后,随炉冷至室温,最终得到 $\phi 60 \times 20\text{mm}$ 的坯块。反应热等静压(RHIP)工艺过程是:把混合粉末装入 $\phi 70 \times 50\text{mm}$ 的不锈钢包套里,加热到200后抽真空。真空度达到 10^{-5} T_{orr}后保持4小时,然后焊接密封,再采用RHIP工艺^[7]制备成坯块,升温速率为 $10 / \text{min}$ 。材料的实际密度采用水浸法测量^[8],天平精度为 1.0×10^{-4} g。拉伸试验在Garten1500热模拟机上进行,拉伸试验的初始应变速率为 10^{-3}s^{-1} 。金相试样用95mlCH₃CH₂OH+1.5mlHF+3.5mlHNO₃溶液进行化学腐蚀,拉伸断口形貌的观察在S-570扫描电镜上进行。微观组织的TEM分析在带冷阱的H-800型透射电镜上进行。

2 试验结果及分析

2.1 微观组织

图1为采用反应热压技术(RHIP)制备的TiC_p/NiAl(Fe)复合材料的金相组织。由图可见,在NiAl(Fe)基复合材料中原位合成的TiC颗粒粒径差别不大,大多数颗粒都集中分布在晶界附近。由于基体合金的晶粒尺寸十分细小(平均晶粒尺寸约为 $20 \mu\text{m}$),从整体上看,颗粒的分布较均匀、弥散。另外,采用RHIP工艺制备的复合材料比较致密,如图1(a)所示。在采用RHP工艺制备的复合材料中孔隙较多,原位合成的颗粒大多呈块状的多面体,且尺寸差别较大;从整体上看,颗粒分布比较均匀,但从局部来看,很多颗粒聚集成团,如图1(b)所示。为了改善复合材料的致密性,将采用RHP工艺制备的复合材料进行热轧加工,所得到的复合材料的组织示于图1(c)中。可见,复合材料中的孔隙经二次加工处理后基本消除,同时颗粒分布和基体组织变得更均匀,而且颗粒粒径没有发生明显的变化。

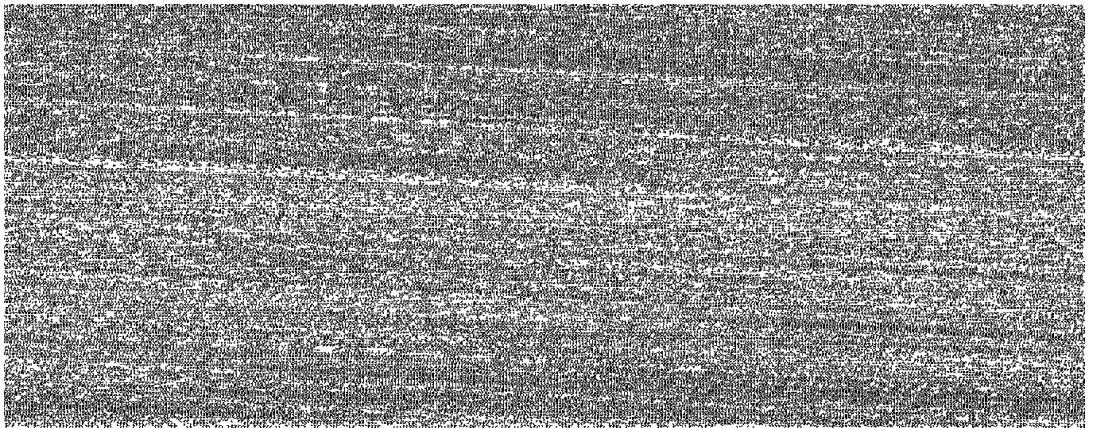


图1 不同的反应热压技术制备的20vol.%TiC_p/NiAl(Fe)复合材料的金相组织

Fig.1 Optical micrographs of 20vol.%TiC_p/NiAl(Fe) composites fabricated by different reactive hot pressing processes (a) RHIP; (b) RHP and (c) RHP + HR

采用反应热压技术制备的 NiAl(Fe) 基原位复合材料的致密性用孔隙率来定量表征, 其孔隙率用下式求出^[9]:

$$V_0 = \frac{\rho_{th} - \rho_r}{\rho_m} \times 100\% \quad (1)$$

式中, ρ_{th} 、 ρ_r 分别为复合材料的理论密度和实际密度, ρ_m 为铸态 Ni₅₀Al₂₀Fe₃₀ 合金的密度。由式(1)求出的结果如表 1 所示。由于 RHP 工艺的温度及压强不够高, 采用该工艺制成的 NiAl(Fe) 基复合材料中孔隙较多, 孔隙率高达 4.4% 左右。即使在 RHIP 工艺过程中施加了高温、高压, 所制备的 NiAl(Fe) 基复合材料也不完全致密, 其中的孔隙仍有 2.1%。附加的二次加工工艺(热轧)较有效地消除了复合材料的不致密性, 采用 RHP 工艺制成的 NiAl(Fe) 基复合材料, 经热轧工艺处理后, 孔隙率从 4.4% 降到了不足 1%。

采用反应热压技术原位合成 TiC 颗粒的 TEM 形貌如图 2 所示。由图可见, 采用 RHP 工艺原位合成的颗粒形状有多角的块状和圆球状, 颗粒粒径一般较小, 但有时也会出现极个别的, 粒径约为 3 μ m 的粗大颗粒, 如图 2(a) 所示。在采用 RHIP 工艺制备的复合材料中, 颗粒粒径相差不大, 且颗粒多呈圆球化, 如图 2(b) 所示。图 2(c)、(d) 分别是 TiC 颗粒的选区电子衍射及其标定结果。

表 1 不同的反应热压技术制备的 20vol.% TiC_p/NiAl(Fe) 复合材料的密度及孔隙率

Table 1 Density and porosity of NiAl(Fe) matrix composites fabricated by reactive hot pressing processes

Process	RHIP	RHP	RHP+ HR
$\rho_r / \text{g cm}^{-3}$	6.11	5.95	6.18
$V_0 / \%$	2.1	4.4	0.90

采用反应热压技术制备的 TiC_p/NiAl(Fe) 复合材料中 TiC 颗粒粒径分布范围示于图 3 中。利用 RHP 工艺原位合成的 TiC 颗粒的平均粒径为 0.7 μ m, 80% 以上的颗粒尺寸不超过 1.0 μ m。采用 RHIP 工艺原位合成的 TiC 颗粒粒径分布均匀, 大多数颗粒分布在 0.5~2 μ m 范围内, 平均颗粒粒径为 0.9 μ m。

2.2 拉伸性能及分析

2.2.1 拉伸性能 采用反应热压技术制备的 20vol.% TiC/NiAl(Fe) 复合材料的室温拉伸性能如表 2 所示。可见, 采用 RHP 工艺制得的 NiAl(Fe) 基复合材料没有表现出任何室温塑性, 但经过热轧工艺处理后, 塑性有明显的提高, 拉伸延伸率达到了 1%。采用 RHIP 工艺制得的 TiC_p/NiAl(Fe) 复合材料的室温拉伸延伸率也不高, 仅为 0.6% 两种工艺拉伸塑性均不高。正因为采用 RHP 工艺制得的 NiAl(Fe) 基复合材料的塑性更差一些, 致使试样在出现屈服之前就过早地发生了断裂, 因此, 其抗拉强度较低。随后的热轧工艺降低了复合材料的孔隙率, 从而改善了材料的拉伸延伸率, 也使其抗拉强度得到提高。采用 RHIP 工艺制得的复合材料也是在刚出现屈服就发生了断裂, 因此, 其抗拉强度也不高。采用不同反应热压工艺制得的复合材料的弹性模量相差也较大, 其中, 采用 RHIP 工艺制备的复合材料的弹性模

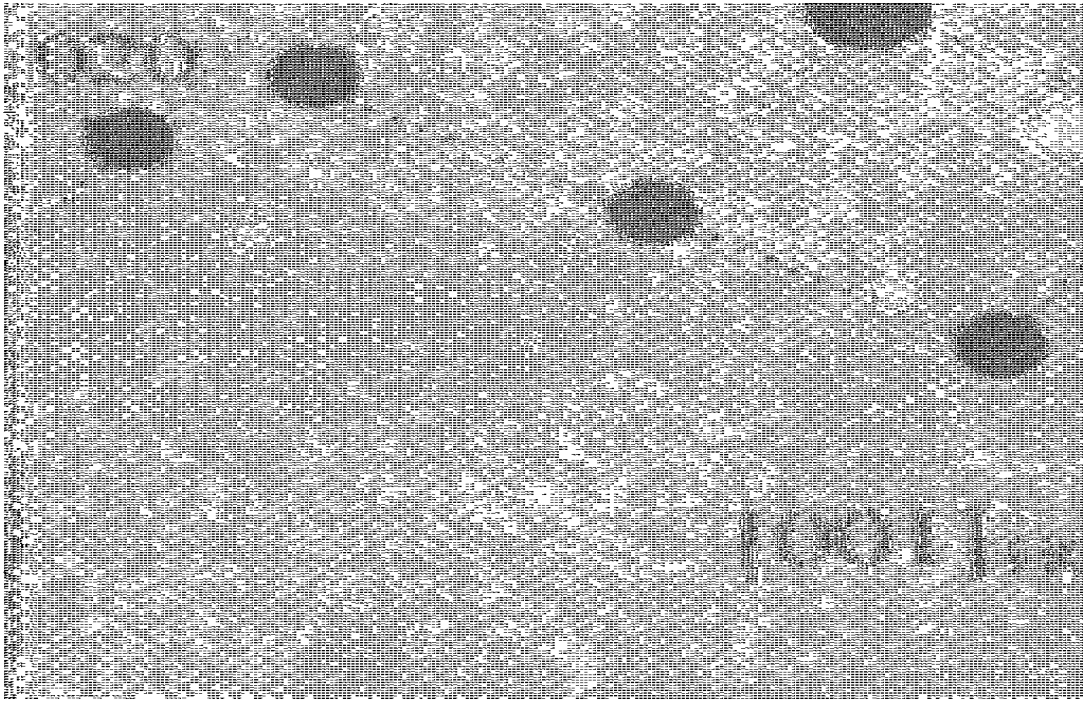


图2 不同反应热压工艺原位合成 TiC 颗粒的典型 TEM 形貌

Fig 2 Typical TEM micrographs of TiC particles fabricated by different reactive hot pressing processes

(a) RHIP; (b) RHP; (c) SADP of the TiC phase; (d) index of the TiC phase

量较高,采用 RHP 工艺制备的复合材料的弹性模量较低。其原因可能是:由于采用了不同的反应热压工艺,所制备成复合材料的致密度、增强颗粒尺寸、组织均匀性等存在差异,最终决定了力学性能的差异。表 1 和 2 的结果表明, NiAl(Fe) 基复合材料的孔隙率以 RHP、RHIP、RHP+HR 工艺的顺序依次递减,正好与其拉伸性能的变化趋势相反,这说明采用反应热压工艺制备的 $\text{TiC}_p/\text{NiAl}(\text{Fe})$ 原位复合材料的力学性能与孔隙率之间可能存在着内在的联系。

由于多晶 NiAl 的室温塑性一般在 0%~2% 范围内^[1],复合陶瓷颗粒后,其室温塑性更低,室温拉伸几乎没有塑性变形^[10],因此,很少有人测试二元 NiAl 基原位复合材料的室温塑性,大多数研究工作集中在室温压缩性能或高温拉伸性能方面^[12]。20vol% $\text{TiC}_p/$

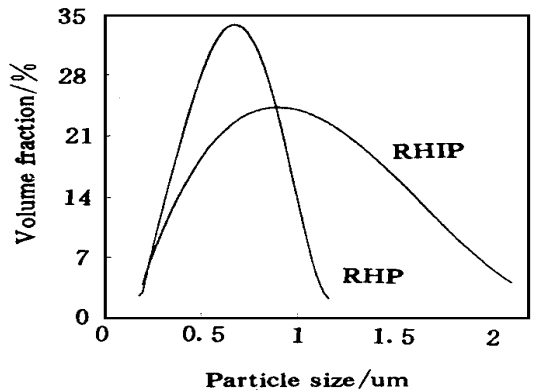


图3 反应热压技术原位合成的 TiC 颗粒尺寸分布图

Fig. 3 Size distribution of in-situ TiC particles synthesized by reactive hot pressing processes

NiAl(Fe) 原位复合材料在致密度得到进一步改善后, 室温拉伸延伸率可超过 1%, 这比多晶 NiAl 的室温塑性差, 比二元 NiAl 基原位复合材料的室温塑性有很大改善, 所以, 反应热压法制备的致密的 NiAl(Fe) 原位复合材料较二元 NiAl 基原位复合材料具有更诱人的应用前景。

表 2 不同反应热压技术制备的 20vol. % TiCp/NiAl(Fe) 复合材料的室温拉伸性能

Table 2 The tensile properties of NiAl(Fe) matrix composites fabricated by different reactive hot pressing processes

Process	RHIP	RHP	RHP+ HR
UTS/ MPa	1000	840	1200
0. 2% YS/ M Pa	930	-	1050
EL/ %	0. 6	0	1. 0
E/ GPa	181	168	176

2. 2. 2 断口观察 图 4 是反应热压技术制备的 20vol. % TiCp/ NiAl(Fe) 复合材料室温拉伸断口的 SEM 形貌。对 RHIP 工艺制备的 NiAl(Fe) 基复合材料, 其拉伸断口主要呈穿晶断裂形貌, 断口表面有许多浅韧窝存在, 表明在拉伸断裂过程中发生过塑性变形。另外, 表面还有一些以解理台阶为特征的解理断裂形貌。整个断口表面的孔隙较多, 分布较均匀, 如图 4(a) 所示。采用 RHP 工艺制备的 NiAl(Fe) 基复合材料的断裂方式属于穿晶脆断, 没有显现出明显的塑性变形特征。断裂面上晶粒尺寸较大, 约为 $50\mu\text{m}$ 。另外, 断裂面上存在着较多孔隙, 且分布不均匀, 大部分集中在晶界上, 如图 4(b) 所示。这种复合材料经过热轧工艺处理之后, 不仅致密度得到了显著改善, 在低倍下几乎观察不到孔隙存在, 而且组织大大细化。在高倍下观察发现, 这种复合材料中仍有细小的孔隙存在, 其拉伸断口形貌为准解理特征, 断裂面上分布有较多的细小浅韧窝, 而且在拉伸过程中复合材料发生过塑性变形, 如图 4(c) 所示。

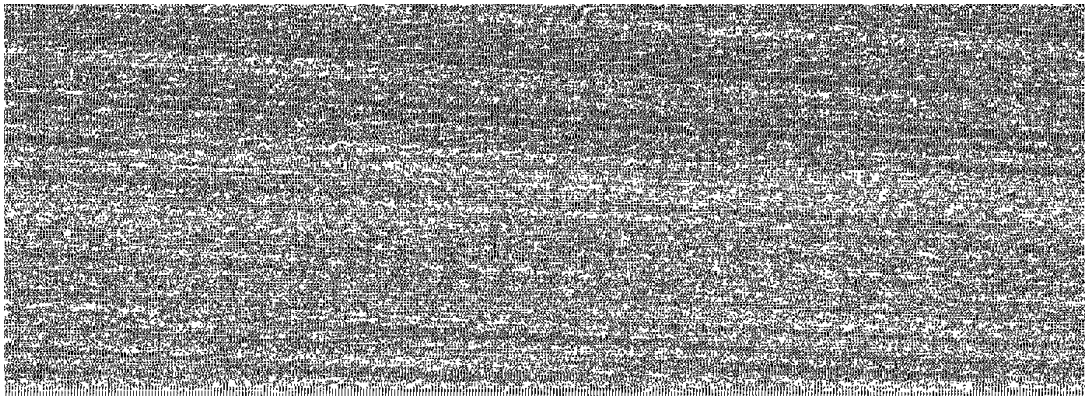


图 4 反应热压技术制备的 TiCp/ NiAl(Fe) 复合材料拉伸断口的 SEM 形貌

Fig. 4 SEM fractographs of 20vol. % TiCp/ NiAl(Fe) composites by different reactive hot pressing processes (a) RHIP; (b) RHP; (c) RHP + HR

2.2.3 分析与讨论 过去的研究表明, 铸造 $\text{Ni}_{50}\text{Al}_{20}\text{Fe}_{30}$ 合金具有良好的室温塑性^[4, 12]。若用室温塑性较好的 $\text{Ni}_{50}\text{Al}_{20}\text{Fe}_{30}$ 合金作为 NiAl 基复合材料的基体, 可望使 NiAl 基复合材料低的室温塑性得到改善, 因为改善基体的塑韧性是提高金属基复合材料塑韧性的主要手段之一^[9, 13]。尽管与采用常规工艺制备的复合材料相比, 原位合成的复合材料具有更多的优点, 尤其是解决了界面问题, 但与采用其它粉末冶金工艺制备的复合材料一样, 采用反应热压工艺制备的 $\text{TiC}_p/\text{NiAl}(\text{Fe})$ 原位复合材料也存在不完全致密的问题, 其力学性能受孔隙率的影响很大。当然, 原位合成的 TiC 颗粒粒径以及基体合金的晶粒尺寸也会对复合材料的力学性能产生影响。与采用 RHP 工艺合成的 TiC 颗粒相比, RHIP 工艺合成的 TiC 颗粒的平均尺寸较小, 在 $\text{TiC}_p/\text{NiAl}(\text{Fe})$ 复合材料中 TiC 颗粒的增强效果应该更显著一些。由于再结晶细化晶粒以及残存位错的作用, 采用热轧工艺处理后, RHP 工艺制备的 $\text{TiC}_p/\text{NiAl}(\text{Fe})$ 复合材料的力学性能也能有一定的提高。由于采用各种反应热压工艺原位合成的颗粒尺寸相差不大, 与其它影响因素相比, 颗粒尺寸对 $\text{TiC}_p/\text{NiAl}(\text{Fe})$ 复合材料室温力学性能的影响不显著。这可以通过计算来说明。由于 TiC 陶瓷颗粒的室温强度较基体合金高得多, 可以认为在 $\text{TiC}_p/\text{NiAl}(\text{Fe})$ 复合材料的室温变形过程中, TiC 陶瓷颗粒是不可变形的硬颗粒, 可通过阻碍位错滑移而导致材料的强化, 故可用 Orowan^[10] 模型来描述 TiC 颗粒的作用机制, 即

$$\tau = \frac{Gb}{L} \quad (2)$$

式中, τ^* 为临界切应力, G 为基体的切变模量, b 为基体中位错的柏氏矢量, L 为硬颗粒间的间距。当颗粒尺寸较小、数目较多时, 要考虑颗粒尺寸对 L 的影响, 此时, 可取有效间距 $L_e = L - D$, D 为颗粒的直径。对采用 RHIP 及 RHP 工艺制备的 20% vol. $\text{TiC}_p/\text{NiAl}(\text{Fe})$ 复合材料, 根据式(1)可得:

$$\frac{\tau_{RHIP}^*}{\tau_{RHP}^*} = \frac{L_{eRHP}}{L_{eRHIP}} \quad (3)$$

由于采用 RHIP 及 RHP 工艺原位合成的 TiC 颗粒平均尺寸分别是 $0.9\mu\text{m}$ 和 $0.7\mu\text{m}$, 其平均间距分别约为 $4\mu\text{m}$ 和 $5\mu\text{m}$, 因此, 它们的有效间距分别约为 $3.6\mu\text{m}$ 和 $4.1\mu\text{m}$, 则 $\tau_{RHP}^*/\tau_{RHIP}^* = 1.14$ 。可见, 当采用不同工艺原位合成的增强颗粒尺寸都很细小时, 如果粒径相差不大, 则由工艺造成的颗粒粒径的差异对复合材料室温力学性能影响程度的差别是不明显的。

但是, 采用不同工艺制备的 $\text{TiC}_p/\text{NiAl}(\text{Fe})$ 复合材料的致密度对其力学性能影响程度的差异是十分显著的。致密度对复合材料性能的影响机理表现为: 孔隙在材料的拉伸过程中容易引起应力集中, 充当了材料断裂过程的裂纹源, 使材料几乎不发生塑性变形就过早地出现断裂。因此, 孔隙会严重地损害其力学性能。这就说明, 对原位合成的 $\text{NiAl}(\text{Fe})$ 基复合材料来说, 在保证增强颗粒尺寸变化不大的前提下, 提高致密度是改善其室温力学性能最重要的途径之一。

一般地, 弹性模量是材料的本质物性, 几乎不受加工工艺的影响^[11]。但若采用测量应力-应变曲线弹性变形部分的斜率的方法来测定材料的弹性模量, 不同致密度的同种材料则具有不同的弹性模量测量值。制备工艺通过影响材料的致密度而影响材料的弹性模量测量

值。对致密的材料, 所测得的弹性模量真实值为:

$$E_t = \frac{P_1 - P_2}{S(\delta_1 - \delta_2)} \quad (4)$$

对不完全致密的材料, 实际所测得的弹性模量为:

$$E_f = \frac{\zeta(P_1 - P_2)}{S(\delta_1 - \delta_2)} \quad (5)$$

在以上两式中, E_t 、 E_f 分别为材料弹性模量的真实值和实际测量值, P_1 、 P_2 及 δ_1 、 δ_2 分别为应力-应变曲线弹性变形部分任意两点所对应的载荷和应变, S 及 V_0 分别为试样的有效面积和孔隙率, 致密度 $\zeta = 1 - V_0$ 。由式(4)、(5)可得:

$$E_f = \zeta E_t \quad (6)$$

可见, 采用测量应力-应变曲线的方法测量弹性模量时, 孔隙的存在降低了所测得的弹性模量值。由式(6)可求出采用不同反应热压工艺制得的复合材料的真实弹性模量值, 即 $E_{RHIP} = 185\text{GPa}$, $E_{RHP} = 176\text{GPa}$, $E_{RHP} = 178\text{GPa}$ 。比较可以发现, 采用反应热压技术制备的 NiAl(Fe) 基复合材料的弹性模量相差不大, 而且, 附加的热轧工艺对复合材料的弹性模量几乎没有影响。

3 结 论

(1) 在采用 RHP 和 RHIP 工艺制备的 NiAl(Fe) 基复合材料中原位合成的 TiC 颗粒细小, 分布均匀弥散。

(2) 反应热压技术制备的 TiCp/NiAl(Fe) 原位复合材料不完全致密, 孔隙的存在损害了其力学性能, 提高致密性是改善其室温力学性能的重要手段。

(3) 二次加工工艺能提高 RHP 工艺制备的 NiAl(Fe) 基原位复合材料的组织均匀性和致密性, 从而使其室温拉伸性能得到明显改善。

参考文献:

- [1] MICACLE D B. Overview No 104: The physical and mechanical properties of NiAl. Acta Metall, Mater, 1993, 41 (3): 649~684
- [2] NOEBE R D, et al. Physical and mechanical properties of the B2 compound NiAl. Inter Mater Rev, 1993, 38 (4): 193~232
- [3] DAROLIA RAM. NiAl alloys for high temperature structural applications. JOM, 1991(3): 44~49
- [4] INOUE A, MASUMOTO. Microstructure and mechanical properties of rapidly quenched L20 and L20+L12 alloys in Ni-Al-Fe and Ni-Al-Co System. J Mater Sci, 1984, 19: 3097~3106
- [5] KUMAR K S. Fracture toughness of NiAl and NiAl-based composites. Acta Metall Mater, 1992, 40(6): 1201~1222
- [6] LU Yu-xiang, TAO Chun-hu, YANG De-zhuang. Improvement in mechanical properties of NiAl matrix composites fabricated reactive compocasting. Scripta Metall, 1996, 35(10): 1243~1246
- [7] MISIOLEK W, GERMAN R M. Reactive sintering and reactive hot isostatic composites of aluminate matrix composites. Mater Sci Eng. 1991, A144: 1~10

- [8] 陈洪荪. 金属材料物理性能检测. 北京: 冶金工业出版社, 1991, 11
- [9] 鲁玉祥. NiAl(Fe)基复合材料的反应铸造原位合成及力学行为: [博士论文]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 1997
- [10] 杨德庄. 位错与金属强化机制. 哈尔滨: 哈工大出版社, 1991: 107 ~ 198
- [11] KUMUR K S, WHITENBERGER J D. Discontinuously reinforced intermetallic matrix composites via Synthesis XD. Mater Sci Tech. 1992, 4(8): 317 ~ 330
- [12] 鲁玉祥, 陶春虎, 杨德庄. 金属间化合物 NiAl(Fe)的组织 and 拉伸性能研究. 材料科学与工艺. 1997 (4): 44 ~ 48
- [13] WEBSTER D. Advances in composite materials: 2ed edition. Oxford, Pergemon Press, 1980: 1165 ~ 1178

Tensile properties of NiAl alloy matrix in-situ composites fabricated by reactive hot pressing techniques

LU Yu-xiang¹ TAO Chun-hu² YANG De-zhuang³ ZHANG Jun-shan¹

(1. Dalian University of Technology Dalian 116024, China; 2. Institute Aeronautical Materials, Beijing 100095, China; 3. Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: The room tensile properties and microstructure are investigated in 20vol.%TiCp/Ni50Al20Fe30 in-situ composites fabricated by reactive hot pressing processes (including reactive hot axial direction pressing (RHP) and reactive hot isostatic pressing (RHIP) techniques). Results show that TiC in-situ particles are fine and even, however, it is difficult for the composites to be densely fabricated by reactive hot pressing processes, Existence of porosity seriously decreases the tensile properties of the composites. The evenness of microstructure and density of composites are improved by an additional hot-rolling process, which obviously increases their room temperature mechanical properties.

Key words: intermetallic compound matrix composite; NiAl(Fe); fabricating process; tensile property