

# HfC 颗粒增强 NiAl 基纳米复合材料的机械合金化与力学性能

## Mechanically Synthesis and Mechanical Properties of Nanocrystalline NiAl Matrix Composite Reinforced by HfC Particles

杨福宝<sup>1,2</sup>, 郭建亭<sup>2</sup>, 周继扬<sup>1</sup> (1 大连理工大学材料工程系, 大连 116024;

2 中国科学院金属研究所, 沈阳 100016)

YANG Fu-bao<sup>1,2</sup>, GUO Jian-ting<sup>2</sup>, ZHOU Ji-yang<sup>1</sup>

(1 Materials Department, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;

2 Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

**摘要:** 球磨 Ni, Al, Hf, C 元素粉末反应合成 NiAl-HfC 复合材料, 形成机制归结为机械碰撞诱发的双爆炸反应 ( $\text{Ni} + \text{Al} \rightarrow \text{NiAl} + \text{H}_2$ ;  $\text{Hf} + \text{C} \rightarrow \text{HfC} + \text{H}_2$ )。采用热压和热等静压工艺将纳米粉末压制成较密实的块体材料, 进而研究其微观组织与力学性能。结果表明反应球磨制备的 NiAl-10HfC 复合材料中强化相细小弥散; 较大的颗粒 (50~100nm) 一般分布于晶界。恒应变速率压缩其室温至高温屈服强度均显著高于 NiAl, 且具备较好的高温塑性; 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:** 机械合金化; NiAl-HfC 复合材料; 力学性能

中图分类号: TG146.15 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381 (2001) 07-0007-04

**Abstract:** Reactive milling elemental mixed powders have been used to synthesize NiAl-HfC composite. The formation mechanism can be attributed to two explosive reaction,  $\text{Ni} + \text{Al} \rightarrow \text{NiAl} + \text{H}_2$ ;  $\text{Hf} + \text{C} \rightarrow \text{HfC} + \text{H}_2$ , aroused by mechanical collision. After densification by hot pressing and isostatically pressing, its microstructure and mechanical properties have been investigated. The results show that the reinforced HfC particles size is below 100nm, and coarse ones (50~100nm) are distributed mainly in grain boundaries of matrix. The yield strength of NiAl-10HfC composite is significantly stronger than that of NiAl. Furthermore, it also possesses good compressive ductility. The yield strength of NiAl-10HfC composite at high temperature is dependent on strain rate, and deformation is controlled by diffusion mechanism.

**Key words:** mechanical alloying; NiAl-HfC nanocrystalline composite; mechanical properties

NiAl 金属间化合物由于具有熔点高、密度低、抗氧化、导热性好等优点而成为下一代高温结构材料的有力竞争者, 然而铸造多晶 NiAl 所呈现严重的室温脆性和高温蠕变强度不足制约了 NiAl 的实际应用<sup>[1-3]</sup>。围绕改善 NiAl 的抗高温蠕变性能, 人们采取多种手段对 NiAl 进行强化, 包括宏观合金化、制备单晶、细化晶粒和多相复合等, 其中利用机械合金化制备 NiAl 复合材料被认为是提高 NiAl 高温性能最有希望的途径<sup>[4,5]</sup>, 并成为当前 NiAl 实用化研究的一个热点。据报道液氮环境下反应球磨制备的 NiAl-AlN 复合材料蠕变性能已达到镍基单晶高温合金 NA-SAIR100 的水平<sup>[6]</sup>。

反应球磨是制备 NiAl 基复合材料的一种较新工艺<sup>[6]</sup>。反应球磨合成的复合材料强化相颗粒属于原位

内生, 与基体直接键合, 有利于高温强度的改善<sup>[7]</sup>。本工作利用反应球磨, 热压合成晶粒细小的 NiAl-HfC 块体材料, 对机械合金化过程的粉体参量及热压块的组织与力学性能进行了研究, 考察了温度、应变速率对块体材料流变行为及断裂特征的影响。

## 1 实验方法

Ni、Al、Hf 和 C 元素粉末按 Ni<sub>50</sub>Al<sub>50</sub>-10wt% (Hf<sub>50</sub>-C<sub>50</sub>) 成分配比混合后在 GN-2 型高能球磨机上进行球磨, 并采用氩气气氛保护以防止粉末过氧化。所选用的 Ni、Al、Hf 和 C 的粉末纯度分别为 98%, 98%, 96% 和 95%, 粒度分别为 10 $\mu\text{m}$ , 3 $\mu\text{m}$ , 100 $\mu\text{m}$  及 1 $\mu\text{m}$ , 球料重量比为 12:1。球磨过程中粉末混合物的结构变化由 X 射线分析测定。球磨终产物

经热压 (1100 / 45MPa/0.5h) 和热等静压 (1150 / 200MPa/2h) 制备成较密实的块体材料。室温至高温压缩实验在 Gleeble1500 热模拟机上进行, 试样尺寸为  $\phi_{4\text{mm}} \times 6\text{mm}$ , 其长度方向平行于热压方向, 应变速率为  $10^{-2} \sim 10^{-5}/\text{s}$ , 采用补偿法将工程应力—应变曲线转变为真应力—真应变曲线。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 NiAl-HfC 的机械合金化

图 1 是 Ni-Al-Hf-C 元素粉末混合在不同球磨时间的 X 射线衍射谱。球磨至 2h 的 XRD 谱中出现的仍

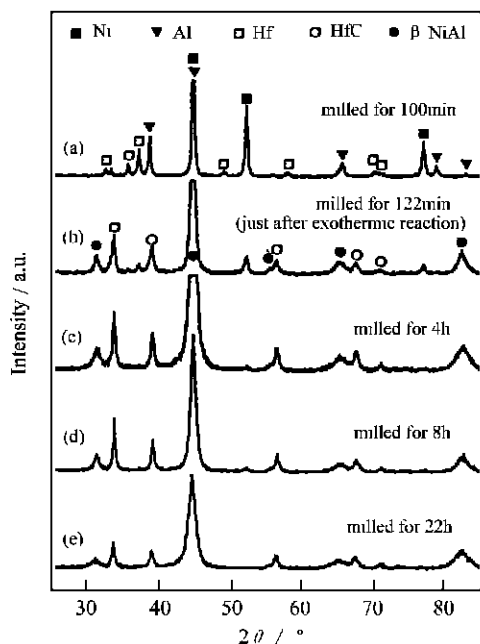


图 1 Ni-Al-Hf-C 粉末体系在不同球磨时间的 XRD 谱  
Fig. 1 XRD patterns of Ni-Al-Hf-C mixed powder at different milling times

是各元素的衍射峰, 没有其它新相的形成。当球磨至 122min 时, 原位热分析监测到球磨罐的温度突然升高, 持续时间大约 2min, 表明粉末体内部发生了放热反应。取反应刚刚结束的粉末进行 XRD 分析, 证明有大量的 NiAl 和 HfC 化合物瞬间生成。此时 XRD 谱上仍有各元素的衍射峰存在, 这可能是由于少量元素粉末尚未充分细化或接触而未发生界面反应。随着球磨过程的继续, 剩余的少量元素粉末逐渐转化为 NiAl 和 HfC, 球磨至 8h, 各元素的衍射峰已完全消失, 粉末全部转化为 NiAl 和 HfC。随着球磨时间的进一步延长, NiAl 和 HfC 的衍射峰逐渐宽化, 并伴随这衍射峰强度的降低, 根据 Scherrer 公式计算球磨 20h 后的粉末中 NiAl、HfC 的晶粒度分别为 15nm 和 28nm。球磨终产物的粉末形貌如图 2 所示, 粉末晶粒尺寸呈双

态分布, 长时间球磨导致混合粉末的韧性增加, 使颗粒尺寸增大。从不同球磨阶段 NiAl 和 HfC 各自衍射峰强度及占高宽的变化幅度可以看出, NiAl 较 HfC 更易于细化, 这说明软硬不同的两相球磨时相对较软的一相更容易细化。HfC 颗粒硬度较高, 与 NiAl 混合球磨相当于磨球的作用, 起到对 NiAl 进一步球磨的作用。类似的现象发生在两种化合物的混合体系, 如 NiAl-TiC、NiAl-TiB<sub>2</sub> 等<sup>[8,9]</sup>。

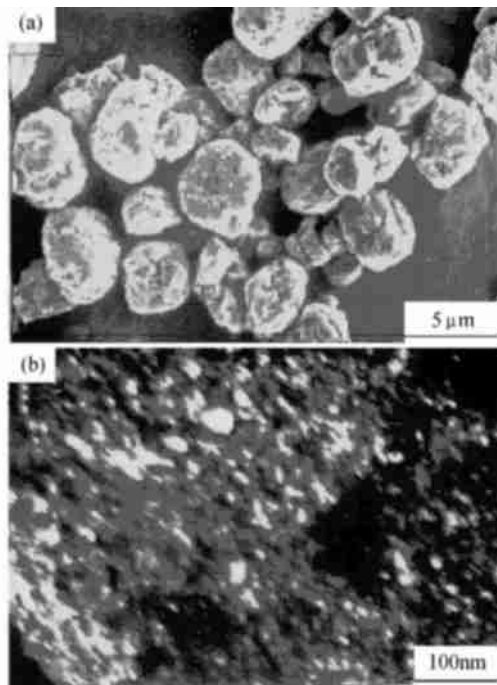


图 2 球磨终产物的 SEM (a) 与 TEM (b) 形貌像  
Fig. 2 SEM (a) and TEM (b) images of final milling products

高能球磨过程中粉末体颗粒的反复冷焊、破碎以及磨球与粉末之间高频率的碰撞使得粉末颗粒表面的活性大大增强, 从而降低了元素间化学反应所需的温度参数, 使通常需要在高温条件下才能进行的合金化过程得以在室温下实现。元素混合细化至一定程度, 达到反应发生所需要的能量和结构临界状态, 便诱发了两个独立的放热反应  $\text{Ni} + \text{Al} \rightarrow \text{NiAl}$  和  $\text{Hf} + \text{C} \rightarrow \text{HfC}$ 。一旦局部被“点燃”, 便会迅速蔓延至整个粉末体系, 强烈的放热反应在瞬间完成, 可以描述为爆炸反应机制<sup>[10]</sup>, 也被称之为反应机械合金化<sup>[11]</sup>。

### 2.2 热压块的显微组织

图 3 是 NiAl-10HfC 复合材料热等静压后的 XRD 谱, 除了 NiAl 和 HfC 化合物的衍射峰外未见有其它相的衍射峰出现。与热压前粉末的 XRD 谱 (图 1e) 相比, 衍射峰变得尖锐, 强度增加, 反映出晶粒在热压过程中明显长大。图 4 是压块材料的 SEM 形貌像, 高倍下观察可以看到强化相颗粒细小

(100nm), 且均匀弥散分布于基体中。TEM 观察发现分布于晶粒内部的颗粒一般在 50nm 以下, 而较大的颗粒 (50~100nm) 大多积聚在晶界。基体的晶粒度较小, 大约在 200~500nm 尺寸范围内。与 NiAl-TiC 复合材料中强化相 (TiC) 颗粒相比, HfC 颗粒趋于圆形化, 这种形状颗粒在提高强度的同时对塑性的削弱作用较小, 因而更有利于改善材料的综合性能。

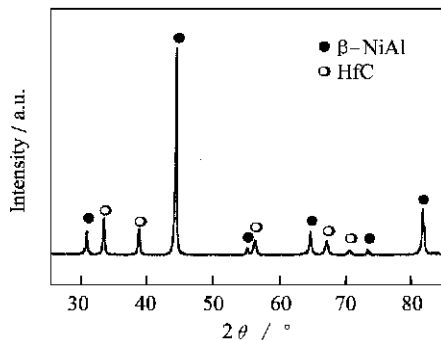


图3 NiAl-10HfC 复合材料热等静压后的 XRD 谱

Fig. 3 XRD pattern of NiAl-10HfC composite after HIP

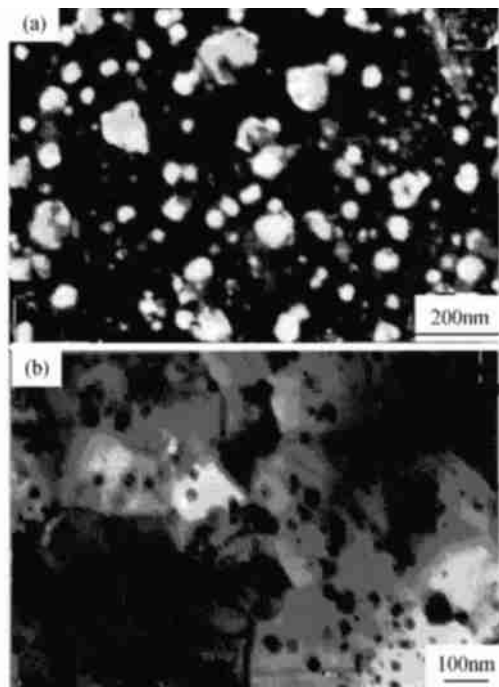


图4 NiAl-10HfC 压块材料的显微组织

Fig. 4 SEM (a) and TEM (b) images for the NiAl-10HfC compact

### 2.3 材料的压缩力学性能

NiAl-10HfC 复合材料室温至高温的压缩真应力—真应变曲线如图 5 所示, 其名义初始应变速率为  $1 \times 10^{-3}/s$ 。由图 5 可以看出, 实验温度范围内材料在屈服后均产生明显的加工硬化现象, 尤其是在低温条

件下加工硬化更为强烈。随着温度的提高, 加工硬化趋势减弱, 800 以上时在加工硬化后出现流变应力的平台然后产生应变软化现象。NiAl-10HfC 复合材料的屈服强度受温度的影响比较显著, 随温度的升高屈服强度迅速降低。不同温度下 NiAl-10HfC 的屈服强度如图 6 所示, 室温下 NiAl-10HfC 复合材料的屈

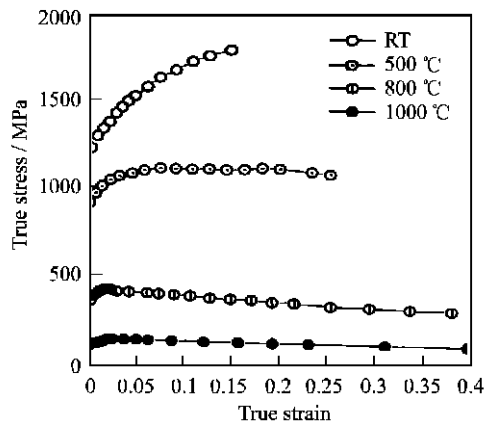


图5 NiAl-10HfC 复合材料的压缩真应力-应变曲线

Fig. 5 True compressive stress-strain curves for NiAl-10HfC composite

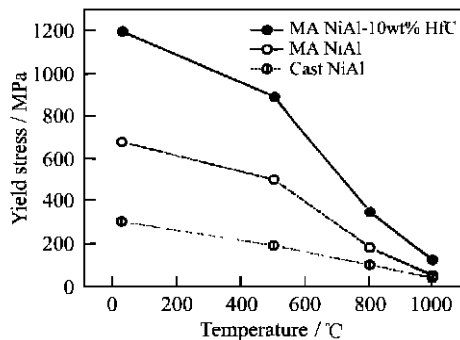


图6 NiAl-10HfC 复合材料不同温度下的压缩屈服强度

Fig. 6 Compressive yield stress at different temperatures for NiAl-10HfC composite

服强度为 1250MPa, 是铸态 NiAl 的 4 倍, 优于 NiAl-10TiB<sub>2</sub> (初始应变速率  $2.2 \times 10^{-3}/s$  条件下  $\sigma_{0.2}$  为 1210MPa); 1000 时 NiAl-10HfC 的屈服强度为 102MPa, 分别是铸态 NiAl 和 MA-NiAl 的 3 倍和 2 倍。NiAl-10HfC 复合材料具有较好的抗变形能力归因于较大的强化相颗粒分布于晶界, 能够抑制基体晶粒间的滑动和转动并阻碍位错越过晶界, 从而强化基体晶界。基体晶粒内部弥散分布的较小的强化相也同样强烈地阻碍位错的运动, 从而有效提高基体强度。

NiAl-10HfC 复合材料在应变速率为  $1 \times 10^{-3}s^{-1}$  的室温压缩过程中最大变形量达到 14%, 是铸态 NiAl 的 5 倍, 500 时压缩变形量达到 20%, 800 以

上时压缩量达到 40% 时仍未出现应力下降现象, 目视观察也未发现有裂纹产生。与相同工艺制备的 NiAl-TiC 复合材料对比<sup>[8]</sup>, NiAl-10HfC 所呈现的较高压缩塑性在于 HfC 强化相的颗粒外形规则, 呈细小的球状, 在强化基体的同时并没有造成基体内部裂纹源的增加。强化 NiAl 较为显著的 TiC 颗粒多趋于直角方形, 尖角部位往往成为裂纹萌生的薄弱环节。而分布在基体中的球状 HfC 强化相可以更有效地阻止基体内裂纹扩展或减少裂纹扩展的途径, 起到延缓材料断裂的作用<sup>[12]</sup>。所以 NiAl-10HfC 复合材料既具有较好的高温强化效果, 又未引起塑性的明显降低。

图 7 所示为 NiAl-10HfC 复合材料 0.2% 屈服强度随应变速率的变化规律, 从图上可以看出, 强度与应变速率 (对数坐标) 呈线性关系, 即高温强度依赖于应变速率。随着应变速率的降低, 屈服强度也迅速降低, 当应变速率由  $10^{-2} \text{ s}^{-1}$  下降到  $10^{-5} \text{ s}^{-1}$  时, NiAl-10HfC 复合材料的屈服强度从 152 MPa 下降到 60 MPa, 降低幅度达 60%。

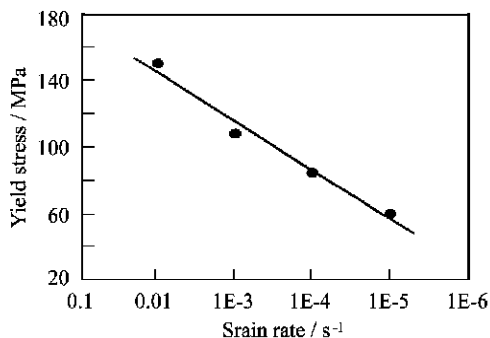


图 7 NiAl-10HfC 复合材料不同应变速率下的屈服强度  
Fig. 7 Compressive yield stress at different strain rate for NiAl-10HfC composite

图 8 是 NiAl-10HfC 复合材料典型的室温压缩断口, 低倍断口 (图 8a) 呈现一定的韧性断裂特征。进一步观察发现 (图 8b) 断裂是以穿晶解理方式为主, 高倍下可以看到细小的解理面, 另外还有部分晶界和相界以剥离方式断裂, 因为从断口上能看到晶粒拔出的痕迹, 说明基体晶粒间结合较弱, 使得裂纹易沿相界面扩展, 导致强化相颗粒的脱落。

### 3 结论

(1) 球磨 Ni-Al-Hf-C 元素粉末体系可以反应合成 NiAl-10HfC 纳米复合材料粉末, 反应机制归结为机械碰撞引发的爆炸反应机制。

(2) 通过热压和热等静压方法可以制备出较密实的块体材料, 基体晶粒细小, 较小的强化相颗粒弥散

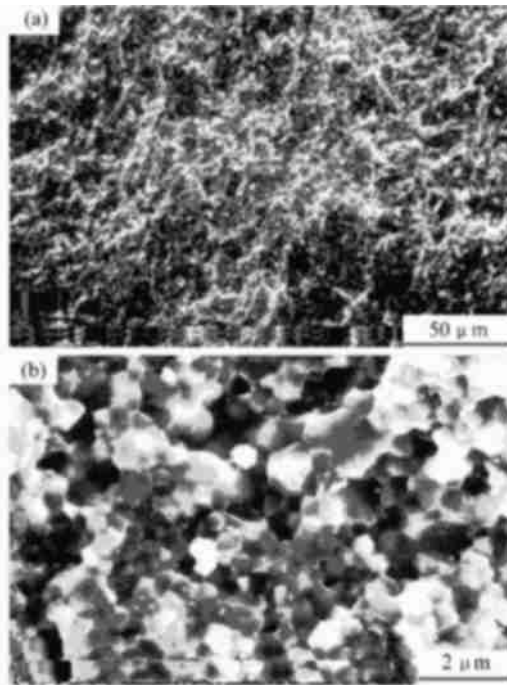


图 8 NiAl-10HfC 复合材料典型的室温压缩断口  
Fig. 8 Fracture surfaces at room temperature of NiAl-10HfC composite (a) low magnification; (b) high magnification

分布在晶内, 而较大的强化相主要沿晶界分布。

(3) 在 300K ~ 1273K 温度范围内 NiAl-10HfC 复合材料的强度均显著高于 NiAl 合金, 同时又具有较好的塑性。

(4) NiAl-10HfC 复合材料的高温强度依赖于应变速率, 变形受扩散机制控制。

### 参考文献

- [1] R Darolia. J Mater Sci Technol, 1994, 10: 157.
- [2] R B Miracle. Acta Metall Mater, 1993, 41: 649.
- [3] D Noebe, R R Bowman, et al. Int Mater 1993, 38 (4): 193.
- [4] L Wang, N Beck, et al. Mater Sci Eng, 1994, A177: 83.
- [5] Y X Lu, et al. Scripta Metal Mater, 1996, 35: 1243.
- [6] J D Whittenberger, et al. J Mater Res, 1990, 5: 271.
- [7] D S Xia, B Li, G S Li and J T Guo. Acta Metal Sinica, 1999, 35 (suppl): 452-454.
- [8] L Z Zhou, J T Guo, G J Fan. Mater Sci Eng, 1998, A249: 103.
- [9] L Z Zhou, J T Guo. J Mater Sci Technol, 1998, 14: 491.
- [10] M Atzmon. Phys Rev Lett, 1990, 64 (4): 487-490.
- [11] 刘长松, 殷声. 稀有金属, 1999, 23 (2): 137-140.
- [12] K S Kumar, et al. Mater Sci Tech, 1992, 8: 317.

收稿日期: 2000-10-18; 修订日期: 2001-03-28

作者简介: 杨福宝 (1966-), 男, 吉林人, 博士, 联系地址: 北京钢铁研究总院高温材料研究所, 北京市海淀区学院南路 76 号 (100081)