

NiAl (Co) -TiC 纳米复合材料的 制备及力学性能

Synthesis Mechanical Property of NiAl (Co) -TiC Nano-Composite

李 博 (东北大学理学院, 沈阳 110006)

夏冬生 (大连海事大学, 大连 116000)

郭建亭, 李谷松 (中国科学院金属研究所, 沈阳 110015)

LI Bo (Science college, Northeastern University, Shenyang 11004, Chian)

XIA Dong-sheng (Dalian Maritime University, Dalian 116000, China)

GUO Jian-ting, Li Gu-song

(Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015, China)

摘要: 将 Ni, Al, Co, Ti, C 各元素, 按 $\text{Ni}_{50}\text{Al}_{45}\text{Co}_5 + 10\% \text{TiC}$ 和 $\text{Ni}_{50}\text{Al}_{45}\text{Co}_5 + 20\% \text{TiC}$ 名义成分配比混合, 在高能球磨机内进行机械合金化 (MA)。纳米晶粉末经过热压 (HP) 和热等静压 (HIP) 处理, 制备出晶粒大小为 $80 \sim 250 \text{nm}$ 原位内生 TiC 颗粒, 晶粒为 $100 \sim 350 \text{nm}$ NiAl (Co) 基体的块体复合材料, 其室温屈服强度达 $1394 \sim 1660 \text{MPa}$, 具有 $12\% \sim 13\%$ 压缩形变。NiAl (Co) -20% TiC 纳米晶复合材料, 在 700°C 压缩形变至 30% 时, 表面光滑没有裂纹, 在 1100°C 下, 高温屈服强度为 136MPa , 是铸态纯 NiAl 的 4 倍。

关键词: 金属间化合物; 机械合金化; NiAl; 纳米材料; 复合材料

中图分类号: TF123; TG146.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381 (2002) 03-0014-03

Abstract: Ni, Al, Co, Ti and C was mixed with $\text{Ni}_{50}\text{Al}_{45}\text{Co}_5 + 10\% \text{TiC}$ and $\text{Ni}_{50}\text{Al}_{45}\text{Co}_5 + 20\% \text{TiC}$ ratio and processed with mechanical alloying in high energy balling. After the nano-composite powder was treated by hot pressing (HP) and hot isostatically pressing (HIP), the bulk nano-composite with the grain from $100 \sim 350 \text{nm}$ and embedded TiC nanoparticles from $80 \sim 250 \text{nm}$ was obtained. At room temperature, the yield strength and compressibility was $1394 \sim 1660 \text{MPa}$ and $12\% \sim 13\%$, respectively. The surface of NiAl(Co) -20TiC nano-composite with 30% compressibility was smooth without crack in 700°C . In 1100°C , the yield strength of bulk nano-material was 136MPa , which was 4 times than that of the cast NiAl.

Key words: intermetallics; mechanical alloying; NiAl; nano-material; composite

目前人们已尝试用机械合金化制备 NiAl 化合物和添加弥散粒子, 并结合热压和热挤压等成型工艺来改善金属间化合物的性能。Dumck 等^[1]人首先报道了 MA 合成的氧化物弥散强化 NiAl 化合物, 并对挤压样品在不同温度下的压缩性能作了测试。铸态 NiAl 的室温延伸率仅为 2.8% , 而 MA NiAl 的室温延伸塑性可达 11.5% 以上。温度再升高, 塑性也随之升高。其室温屈服强度也大大提高, 由铸态的 303MPa 上升到纳米块体的 1275MPa 。即使到 1100K 后可达到 234MPa 。对变形 2% 样品的 TEM 观察表明, MA NiAl 中出现了 $\langle 110 \rangle$ 滑移。这被认为是 NiAl 室温塑性增强的原因: 细小的弥散颗粒对位错的钉扎作用以及细晶强化作用则是 MA NiAl 屈服强度提高的主要原因。大量工作已表明, 在合金中加进稳定的、均

匀分布的弥散第二相颗粒作为增强相, 被认为是增加材料高温强度和室温韧性的有效方法^[2]。

本工作球磨 Ni-Al-Co-Ti-C 元素粉末, 合成了纳米复合粉末, 制备出 NiAl (Co) -TiC 纳米复合块体材料, 测量其力学性能。

1 实验方法

纳米粉末热压在 YP600 真空可控气氛热压炉内进行, 纯氩气作为气氛保护。当温度达到 1200°C 后, 进行保温保压 0.5h 。粉末热压成块体材料后, 为进一步提高纳米复合材料的密实度, 将 NiAl (Co) -TiC 纳米复合材料在 $1130^\circ\text{C} / 1300$ 个大气压下进行 3h 的热等静压处理 (HIP)。用 X 射线衍射和扫描电镜 (SEM)。对 NiAl (Co) -TiC 纳米复合材料进行相测定和显微组

织形貌观察。用透射电镜 (TEM) 进行晶粒度和显微组织观察。在 MICROMET II 型显微硬度计上测量纳米复合材料的显微硬度。在 Gleeble1500 热模拟机上进行压缩实验。压缩应变速率分别为 $2 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, $3.16 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 和 $5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 。

2 实验结果与讨论

2.1 NiAl (Co) -TiC 纳米复合材料的密度

利用阿基米德法测量了粉末热压后 NiAl (Co) -TiC 块体的实际密度, 复合材料的理论密度可根据下式计算: $\rho = \sum V_i (\rho \text{ 和 } V_i \text{ 分别是第 } i \text{ 相的理论密度和体积分数})$, NiAl (Co) -TiC 纳米复合材料的密度测量值和理论计算值如表 1。

表 1 NiAl (Co) -TiC 纳米复合材料的密度测量值和理论计算值

Table 1 Measured and calculated density of NiAl (Co) -TiC nano-composite

纳米复合材料	实际测量密度 / (g · cm ⁻³)	理论计算密度 / (g · cm ⁻³)	致密度 / %
Ni ₅₀ Al ₄₅ - 10% TiC	5. 91	6. 07	97. 3
Ni ₅₀ Al ₄₅ - 20% TiC	5. 76	5. 94	97. 0

较硬的 TiC 第二相粉末的引入, 会影响纳米复合材料块体致密度的提高。但是, 从表 1 可见, NiAl (Co) -TiC 纳米复合块体材料的致密度均达 97% 以上, 要比 NiAl (Co) 纳米块体材料致密。两种材料的热压制度相同, 热等静压时间长、压强大促使纳米复合材料更致密。

2.2 纳米块体材料的显微组织形貌

分别对热压后的 Ni₅₀Al₄₅Co₅-10% TiC 和 Ni₅₀Al₄₅Co₅-20% TiC 纳米复合块体进行 X 射线衍射相组成分析和 SEM、TEM 显微组织观察并结合 EDX 对各相区进行成分分析。

通过 X 射线衍射的相测定和成分能谱分析, 可以断定基体为 NiAl 相, TiC 主要集中在灰色区和黑色区内。

观察表明原位内生 TiC 直接与基体键合, 且均匀弥散分布在 NiAl (Co) 基体中。TiC 形状为直角正方形或者长方形, 其晶粒大小约为 80 ~ 250nm。Ni₅₀Al₄₅Co₅-10% TiC 纳米复合材料的 NiAl (Co) 基体晶粒为 100 ~ 350nm, 比 NiAl (Co) 纳米块体材料的晶粒 (300 ~ 480nm) 细小, 这是由于 Ni₅₀Al₄₅Co₅-10% TiC 纳米复合粉末在热压和热等静压过程中 TiC 对 NiAl 晶界迁移的钉扎作用。同时还发现一些 Al₂O₃ 颗粒在 NiAl 晶内和晶界处存在。

2.3 NiAl (Co) -TiC 纳米块体的显微硬度

对 NiAl (Co) -TiC 纳米复合块体材料进行了显微硬度的测量, 其显微硬度结果示于表 2 中。为便于比较与 NiAl (Co) -TiC 基纳米块体材料和 NiAl (Co) 铸态参比的显微硬度也列于同一表中 (NiAl (Co) 为 Ni₅₀Al₄₅Co₅)。

表 2 NiAl (Co) /TiC 纳米复合块体材料的显微硬度
Table 2 Micro-hardness of NiAl (Co) /TiC nano-composite

样品	HV / M Pa
Cast NiAL (Co)	448
Nano-NiAl (Co)	642
Nano-NiAl (Co) -10% TiC	708
Nano-NiAl (Co) -20% TiC	788

从表 2 中可看出 Ni₅₀Al₄₅Co₅-20% TiC 纳米复合材料的显微硬度最高, 达 788, 比铸态参比样的 Ni₅₀Al₄₅Co₅ 的显微硬度 (448) 提高了 76%, 是铸态纯 NiAl (386) 的 2 倍。显然, 固溶强化、晶粒细化强化和 TiC 弥散强化使 NiAl (Co) -TiC 纳米复合块体材料的显微硬度普遍较高。NiAl (Co) -TiC 纳米复合材料的显微硬度比无 TiC 的 NiAl (Co) 纳米材料的显微硬度要高, 这是较硬 TiC 颗粒弥散强化的结果。

2.4 NiAl (Co) -TiC 纳米复合材料的力学性能

表 3 列出了对 NiAl (Co) -TiC 纳米复合材料测量的屈服强度和压缩性能。可见, NiAl (Co) -TiC 纳米复合材料的室温压缩塑性, 较无 TiC 强化相的 NiAl (Co) 纳米材料有所下降, 但仍具有 12% ~ 13% 的压缩形变量, 而铸态 NiAl 仅为 2.8%。在 700 压缩形变至 30% 时, NiAl (Co) -TiC 纳米复合材料均没有断裂, 而且表面光滑, 没有小裂纹。Ni₅₀Al₄₅Co₅-20% TiC 纳米复合块体材料的室温断裂形变为 12%。分析 NiAl (Co) -TiC 纳米复合材料塑性有所下降的原因, 是由于 TiC 颗粒较硬不易变形。它的引入虽然起到颗粒弥散强化的作用, 但同时也易使强化相与 NiAl 基体之间的界面形成裂纹源。这种裂纹源是导致塑性下降的主要原因。

表 3 NiAl (Co) -TiC 纳米复合材料的屈服强度及压缩性能

Table 3 Yield strength and compressive property of NiAl (Co) -TiC nano-compoiste

纳米复合材料	室温屈服强度 / GPa	1000 屈服强度 / GPa	室温压缩率 / %
Ni ₅₀ Al ₄₅ Co ₅ -10% TiC	1463	132	13
Ni ₅₀ Al ₄₅ Co ₅ -20% TiC	1660	200	12

NiAl (Co) -TiC 纳米复合材料的室温屈服强度为 1463 ~ 1660 MPa, 铸态纯 NiAl 为 400 MPa, 铸态参比样 NiAl (Co) 为 875 ~ 938 MPa。固溶强化、晶粒细化强化和 TiC 弥散强化综合作用导致了 NiAl (Co) -TiC 纳米复合材料具有较高室温屈服强度。

图 1 为 NiAl (Co) -TiC 纳米复合材料和 NiAl (Co) 纳米块体材料及铸态参比样的屈服强度随温度变化的关系。如图所示, 尽管随着温度的升高, 材料的屈服强度普遍降低, 但 NiAl (Co) -TiC 纳米复合材料仍在高温下显示了较高屈服强度, 特别是 Ni₅₀Al₄₅Co₅-20%TiC 纳米复合材料, 它的 1100 °C 高温屈服强度 136 MPa 是铸态纯 NiAl 的 4 倍。

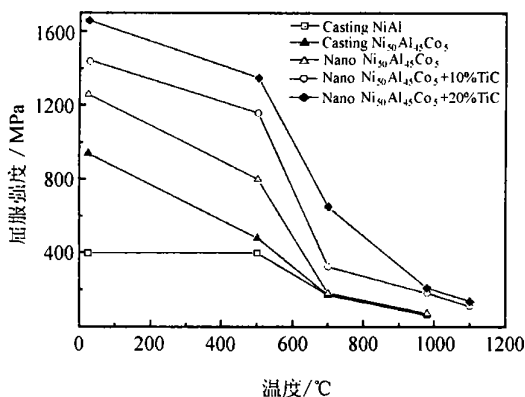


图 1 NiAl (Co) -TiC 纳米复合材料
屈服强度与温度的关系

Fig. 1 Relation of NiAl (Co) -TiC nano-composite between
yield strength and temperature

对 Ni₅₀Al₄₅Co₅-20%TiC 纳米复合材料在 1000 °C 压缩变形至 30% 后的压缩样品进行观察, 发现在 TiC 附近有细小的位错塞积, 由于 TiC 具有较高的强度, 很少观察到 TiC 内有位错存在。

3 结论

(1) 通过 MA+ HP+ HIP 方法成功制备出原位内生 TiC 颗粒弥散强化 NiAl (Co) 基纳米复合材料块体。Ni₅₀Al₄₅Co₅-10%TiC 纳米复合块体材料的 NiAl (Co) 基体晶粒为 100 ~ 350 nm, 比 NiAl (Co) 纳米块体材料的晶粒细小, TiC 对 NiAl 晶界迁移的钉扎作用阻碍了晶粒的长大。TEM 观察表明原位内生 TiC 为直角方形, 直接与基体键合, 且均匀弥散分布。

(2) NiAl (Co) -TiC 纳米复合块体材料的显微硬度较高, 特别 Ni₅₀Al₄₅Co₅-20%TiC 纳米复合材料的显微硬度是铸态纯 NiAl 的 2 倍。

(3) 在室温 NiAl (Co) -TiC 纳米复合材料仍具有 12% ~ 13% 的压缩形变量, 约为铸态 NiAl (2.8%)

的 4 倍。NiAl (Co) -TiC 纳米复合材料的室温屈服强度达到 1660 MPa。

(4) NiAl (Co) -TiC 纳米复合材料在高温下显示了较高屈服强度, 特别是 Ni₅₀Al₄₅Co₅-20%TiC 纳米复合材料, 它的 1100 °C 高温屈服强度为 136 MPa, 是铸态纯 NiAl 的 4 倍。

参考文献

- [1] S Dumek, M Dikkay, SJ Hwang and P Nash. Deformation Mechanisms and Ductility of Mechanically alloyed NiAl. Mater Sci Eng, 1992, 152A: 160.
- [2] KS Kumar and JD Whittenberger, . Discontinuously Reinforced Intermetallic Matrix Composites via Synthesis Mater Sci Tech, 1992, 8: 137.

基金项目: 国家重大基金资助项目 (59895152) 和 “八六三” 计划资助项目 (715-005-0030)

收稿日期: 2001-10-05; 修订日期: 2002-01-05

作者简介: 李博 (1942-), 女, 山东蓬莱人, 教授, 主要从事材料的结构和物理性能方面的研究, 联系地址: 东北大学 326 信箱 (110004)。

* * * * *

2002 年全国粉体设备-技术- 产品交流会暨 第八届全国粉体工程学术会议 首届中日粉体工业交流大会

一、会议日期及地点

日期: 2002 年 4 月 19 日 ~ 21 日

地点: 北京石景山路 29 号北京京燕饭店

二、注意事项

1、凡参加本次会议者均吸收加入 “中国粉体工业技术协会 (筹备会)”, 在一年内免费提供 “中国粉体技术” 杂志和 “中国粉体工业信息” 资料, 并在中国粉体工业信息网上免费发布信息, 赠送中国粉体工业信息网域名下的电子信箱一个 (* * * @ chinapowder. edu. cn);

2、为了扩大交流, 请会议代表多带样本和宣传资料, 会议免费提供散发服务;

三、组委会联系方式

地址: 北京清华大学逸夫技术科学楼 2713 室
中国粉体工业信息网

邮编: 100084 电话: 010- 62772725 (兼传真)

网址: <http://www.chinapowder.edu.cn>

电子信箱: box@chinapowder.edu.cn

联系人: 付信涛