

用机械合金化方法制备 Ni-Al 系 金属间化合物*

李谷松 丁炳哲 苗卫方 叶荔蕾 郭建亭

(中国科学院金属研究所, 快速凝固非平衡合金国家重点实验室)

摘 要 用球磨机分别对 Ni-50 at.-%Al 和 Ni-25 at.-%Al 混合粉末进行机械合金化, 并对 Ni₃Al 预合金粉末进行高能球磨, 观察了粉末的金相组织, 测定了粉末的硬度、平均直径和晶粒尺寸, 并作了 XRD 物相分析. 结果表明, 经 3 h 研磨, Ni-50 at.-%Al 混合粉末变成 NiAl 金属间化合物, 其晶粒直径约 5 nm; 经 5 h 机械球磨, Ni-25 at.-%Al 混合粉末成为无序的亚稳定 Ni 固溶体, 而 Ni₃Al 预合金粉末由 L1₂ 型长程有序金属间化合物转变为 fcc 无序固溶体; 球磨更长时间, 则形成纳米晶.

关键词 金属间化合物, 机械合金化, 纳米晶材料, Ni, Al, Ni₃Al, NiAl

晶粒细化是改善金属间化合物室温塑性和高温强度最有效的途径之一. 机械合金化方法已发展到制备非晶、微晶和纳米晶材料, 近年来有人用它制备金属间化合物^[1]. 本文试图探讨用机械合金化方法制备纳米晶 NiAl 和 Ni₃Al 的可能性, 并提供有关的工艺参数.

1 实 验 方 法

试验用原材料为纯 Ni 粉(99.95 wt.-%)和纯 Al 粉(99.5 wt.-%), 粒度均为 15 μm. Ni₃Al 预合金粉末由真空非自耗电弧炉熔炼重 100 g 钮扣锭经粉碎而成, 平均粒度约 200 μm. 机械合金化在 Spex 8000 球磨机上进行, 转速为 420 r/min. 用淬火态的工具钢制作球磨罐, 用 GCr15 钢制作研磨球, 球径 10 mm. 每次称取混合粉末或预合金粉末 10 g, 球料重量比为 6:1, 将盛有球和粉末的球罐降压至 133 MPa, 通入 Ar 气, 再减压-充气反复 2—3 次, 以防止样品在球磨时氧化. 每隔 1 h 将球罐翻转一次, 使粘附在罐壁的粉末脱落. 研磨一定时间后, 取出少量粉末, 用金相显微镜观察粉末大小和截面组织, 用 Micromet II 显微硬度计测定粉末的显微硬度(测量精度 ± 2—3%), 用 RLGAVD/Max-rA 型 X 射线衍射仪测定粉末的相结构.

2 实 验 结 果

2.1 粉末颗粒尺寸

用金相显微镜测定 Ni-50 at.-% Al 复合粉末的颗粒直径, 每种粉末测定 50 个颗粒, 求

* 国家自然科学基金及国家科委八六三项目资助

1993 年 6 月 30 日收到初稿; 1993 年 8 月 18 日收到修改稿.

本文通讯联系人: 李谷松, 工程师, 沈阳(110015)中国科学院金属研究所

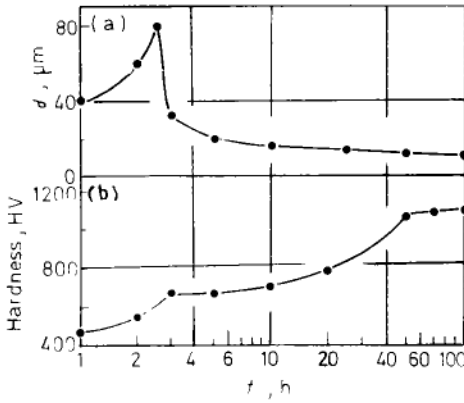


图 1 球磨时间对Ni-50 at.-%Al复合粉末平均直径和平均显微硬度的影响

Fig.1 Effect of milling time (t) on particle diameter (d) and microhardness (HV) of Ni-50 at.-%Al powder

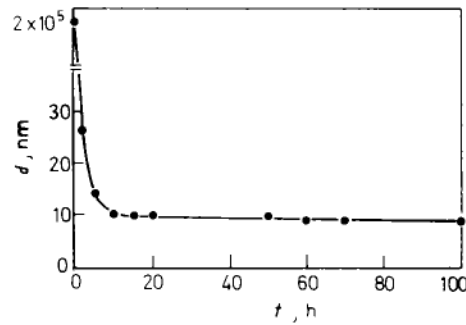


图 2 Ni_3Al 合金粉末晶粒尺寸随球磨时间的变化

Fig.2 Variation of grain size of Ni_3Al alloy powder with milling time

平均直径, 结果见图 1a, 可见经 1 h 球磨, Ni-50 at.-%Al 复合粉末的平均直径为 40 μm , 随研磨时间的延长, 平均直径增大, 在 2.5 h 达到最大值 80 μm , 然后急剧变小. 3 h 后为 32 μm , 10 h 降至 16 μm , 以后直到 100 h, 粉末平均直径趋于稳定. 根据球磨 70 和 100 h 粉末的 XRD 峰计算的晶粒尺寸约 5 nm. 由于 Ni_3Al 晶界非常弱, 机械制粉时, 很容易破坏, 粉末基本由单个晶粒组成, 随粉碎时间增加, 晶粒破裂, 粉末变细, 直到粉末平均直径为 200 μm . 高能球磨使晶粒进一步细化, 根据 Scherrer 式^[2]可求出晶粒度

$$L = k\lambda / (B \cos \theta) \quad (1)$$

这里 λ 为 X 射线波长, 本试验为 0.15 nm; k 为常数, 0.91^[3]; B 为衍射峰的半高宽; θ 为衍射峰的位置. 结果见图 2. 可见经 5 h 球磨, Ni_3Al 的晶粒尺寸由 200 μm 急剧下降至 14 nm, 经 10—50 h 球磨, 晶粒尺寸为 10 nm, 经 60—100 h, 稳定在 8.5 nm 左右.

2.2 粉末硬度

测量 20—30 个 Ni-50 at.-%Al 复合粉末的显微硬度, 取平均值, 结果见图 1b, 可以看出, 经 1 h 球磨, 复合粉末的平均硬度为 475 随球磨时间的延长, 硬度增加, 超过 50 h, 硬度增加趋于平稳. 硬度曲线在球磨 3 h 处出现转折, 是复合粉转变成 NiAl 金属间化合物所致.

2.3 粉末组织

将少量粉末与酚醛混合均匀, 热压成金相样品, 以观察粉末截面组织. 从图 3 可见, Ni-50at.-%Al 混合粉末经 1 h 球磨成为大小不等的球状复合粉末. 经 1 h 和 2.5 h 球磨后, 可见少量粉末边界, 电子探针分析表明, 边界两边分别为 Ni 和 Al, 说明此时尚未变成 NiAl 化合物, 经 3—100 h 研磨, 粉末组织中边界消失, 已成单相组织. 从图 3 还可以看出粉末尺寸随球磨时间的变化.

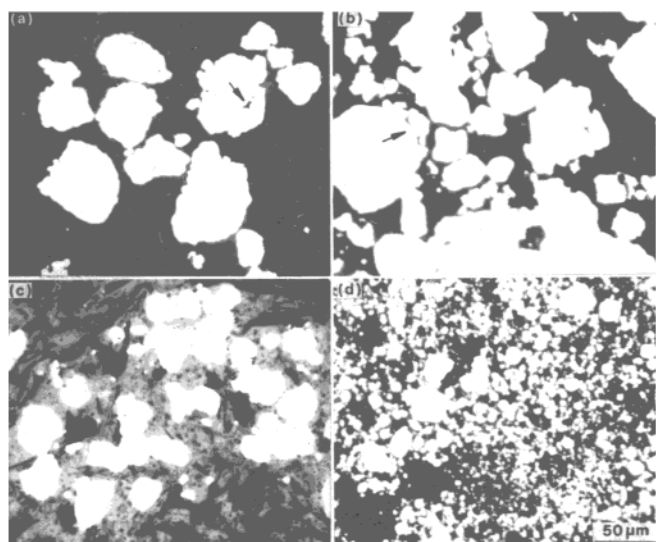


图 3 不同球磨时间 Ni-50 at.-%Al 复合粉末的金相组织
Fig.3 Metallographs of Ni-50 at.-%Al powder after different time of milling
(a) 1 h, (b) 2.5 h, (c) 3 h, (d) 50 h

2.4 X 射线衍射分析

图 4a 为 Ni-50 at.-%Al 粉末球磨后的 XRD 谱. 可见, 经 2.5 h 球磨, Ni 峰和 Al 峰明显宽化, 峰强减弱; 球磨 3 h 后, NiAl 金属间化合物的衍射峰成为主体, Ni 峰和 Al 峰很弱, 说明在 2.5—3 h 之间发生了相变, 球磨 5 h, 混合粉末全部转变为 NiAl 化合物, 以后, 随球磨时间延长到 100 h, XRD 峰不断宽化, 说明晶粒一直在变细, 内应力增加.

图 4b 为 Ni-25 at.-%Al 混合粉末球磨后的 XRD 谱. 经 1 h 球磨, Al 峰和 Ni 峰均明显可见, 经 5 h 球磨只剩下 Ni 峰, 与铸态 Ni₃Al 的 XRD 谱比较, 未发现 Ni₃Al 超点阵衍射峰, 继续球磨至 60 h, XRD 谱没有明显变化.

随球磨时间的增加, Ni₃Al 预合金粉末的超点阵衍射峰强度降低, 经 5 h 球磨后, Ni₃Al 衍射谱中的 [100], [110], [210] 等超点阵衍射峰已全部消失, 见图 4c, 说明已由有序态变为无序态. 随球磨时间的进一步延长, 衍射峰峰宽增加, 但在 10—100 h, 峰宽变化不大, 亦未见其它特征峰出现.

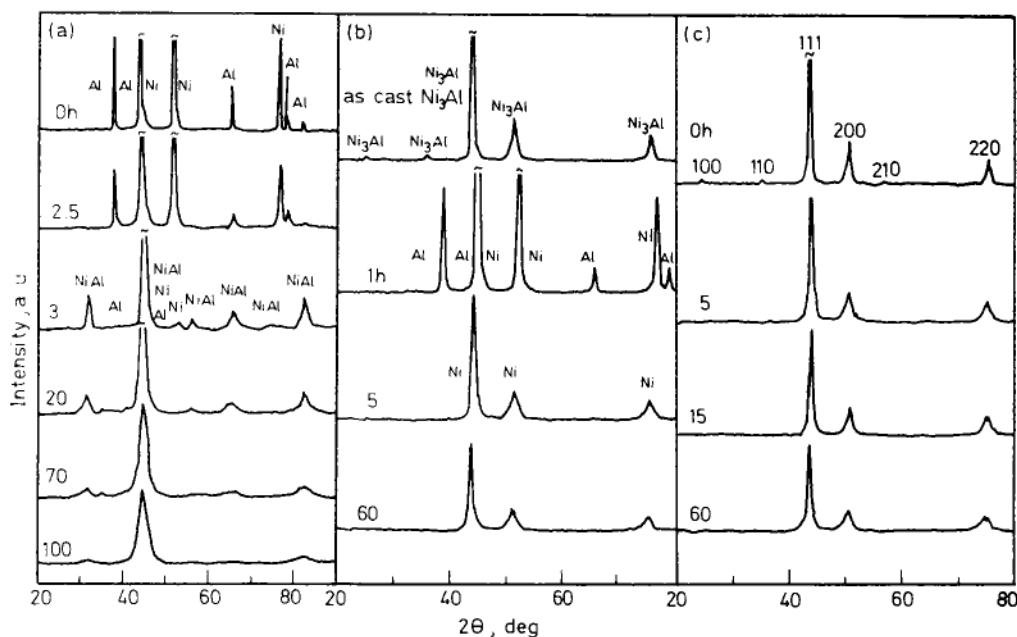


图 4 不同球磨时间复合粉末及预合金粉末的 X 射线衍射图

Fig.4 X-ray diffraction patterns of powders after different time of milling

(a) Ni-50 at.-%Al, (b) Ni-25 at.-%Al, (c) Ni₃Al alloy

3 讨 论

3.1 粉末合成与晶粒细化

Ni-50 at.-%Al 混合粉末球磨至 2.5 h 达到最大尺寸, 同时明显硬化, 硬度(HV)超过 600. 复合粉末由于高能球磨而严重变形, 引入了大量的位错等缺陷, 储存了很多冷加工所产生的能量^[4], 同时, 由于球磨引起的温升可达 100—200 K^[5]. 所以球磨至 2.5—3 h 之间的某一瞬间, 引起爆发式化学反应, 形成了 NiAl 金属间化合物(见图 4a). 继续球磨, 粉末内部由于位错亚结构导致晶粒细化, 经 70—100 h 球磨的粉末晶粒尺寸约 5 nm. 把 NiAl 晶粒度降低到某一临界尺寸以下, 会引起塑性的明显提高^[6]. 因此, 用机械合金化方法合成 NiAl 并得到纳米晶这一结果对于改善 NiAl 金属间化合物的塑性和强度将有十分重要的意义.

Ni-25 at.-%Al 混合粉末在高速球磨机中经 5 h 球磨后, 仅有 Ni 峰存在. 将此粉末进行电子探针分析, 10 个粉末的平均值为 Ni 含量 75.8 at.-%, Al 含量为 24.2 at.-%, 说明 Al 已全部溶入 Ni 中, 形成一种非平衡过饱和固溶体. 我们将此粉末在 600℃ 退火 10 min, X 射线衍射结果证明 Ni 固溶体已转变为 Ni₃Al 长程有序金属间化合物. 这是由于机械合金化可以扩大元素的溶解度, 形成新的亚稳相的结果^[7,8], 同时也说明仅仅用机械合金化由元素粉末合成金属间化合物有时是不行的, 而只能获得亚稳非平衡相.

3.2 有序无序转变与纳米晶

化学计量比 Ni₃Al 的长程有序可以保持到熔点温度, 从图 4c 可以看出, Ni₃Al 预合金

粉末经 5 h 高能球磨, X 射线图上超点阵衍射峰已全部消失, 转变为无序的 fcc 亚稳固溶体, 将这固溶体经 600℃, 10 min 退火, X 射线衍射分析表明已转变为平衡的 $L1_2$ 型 Ni_3Al 。以前有报道, Ni_3Al 经强烈塑性变形会诱发有序到无序的相转变^[9], Ni_3Al 预合金粉末在 高能球磨机中经反复强烈的冲击和滚轧作用, 发生冷焊、变形和破裂, 粉末内部由于 $(1/2)a_0 < 110 >$ 位错滑移产生反相畴界, 或由于 $(1/6)a_0 < 211 >$ 部分位错滑移形成复杂的堆垛层错^[10], 破坏了长程有序结构, 使 Ni_3Al 由 $L1_2$ 结构转变为无序的 fcc 结构。

从图 4c 的 X 射线衍射谱还可以看出, 经不同时间机械球磨, 衍射峰不断宽化。冷加工材料引起 X 射线衍射峰宽化的主要原因是晶粒细化和晶格内应变, 晶粒尺寸可从 Scherrer 式计算出。该式适用于 1—100 nm 晶粒尺寸范围。但计算的晶粒尺寸是包括应变在内的“有效晶粒尺寸”, 要比实际晶粒大些, 但在数量级上是相同的^[11]。从图 2 可以看出, Ni_3Al 预合金粉末经 10 h 以上机械球磨, 成为一种金属间化合物纳米材料。如果把它制成密实材料, 而保持纳米晶, 则其塑性和强度都将得到明显改善。

4 结 论

(1) Ni-50 at.-%Al 混合粉末, 在 Spex 8000 Mixer / Mill 球磨机中研磨 3 h 左右, 形成 NiAl 金属间化合物, 研磨时间至 50—100 h, NiAl 金属间化合物粉末的平均直径约 10 μm , 而其晶粒尺寸约 10 nm, 成为纳米金属间化合物。

(2) Ni-25 at.-%Al 混合粉末经 5 h 以上高能球磨, 形成亚稳态 Ni 固溶体, 经 600℃ 退火, 转变为长程有序 Ni_3Al 金属间化合物。

(3) Ni_3Al 预合金粉末经 5 h 以上机械球磨, 由长程有序 $L1_2$ 结构转变为无序状态的 fcc 结构, 研磨时间超过 10 h, 无序 fcc 亚稳相细化成纳米晶, 经 600℃ 退火, 又转变为长程有序 $L1_2$ 型 Ni_3Al 。

参 考 文 献

- 1 Hwang S J, Nash P, Dollar M, Dymek S. *Mater Sci Forum*, 1922; 80-90: 611
- 2 Guinier A. *X-ray Diffraction*. San Francisco, C A, Freeman, 1963: 124
- 3 Koch C C, Cavin D B, McKamey C G, Scarbrough J O. *Appl Phys Lett*, 1983; 43: 1017
- 4 Hellstern E, Schultz L, Fu Z, Johnson W L. *J Appl Phys*, 1989; 65: 305
- 5 Davis R M, McDermott B T, Koch C C. *Metall Trans*, 1988; 19A: 2867
- 6 Schulson E M, Baker D M. *Scri Mater*, 1983; 17: 519
- 7 Ivanov E, Grigorieva T, Golubkova G, Boldyrev V, Mikhailenko S D. *Mater Lett*, 1988; 7: 51
- 8 李谷松, 苗卫方, 李淑苓, 丁炳哲, 王景唐. 材料科学进展, 1992; 6: 195
- 9 Clark J P, Mohanty G P. *Scri Metall*, 1974; 8: 959
- 10 Baker I, Viens D V, Schulson E M. *J Mater Sci*, 1984; 19: 1799
- 11 Jang J S C, Koch C C. *J Mater Res*, 1990; 5: 498

PREPARATION OF Ni–Al INTERMETALLIC COMPOUNDS BY MECHANICAL ALLOYING

LI Gusong, DING Bingzhe, MIAO Weifang, YE Lilei, GUO Jianting (State Key Laboratory of RSA, Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang)

(Manuscript received 30 June, 1993; in revised form 18 August, 1993)

ABSTRACT The powder mixtures of Ni and Al with compositions of Ni–50 at.-% Al and Ni–25 at.-%Al as well as Ni₃Al alloy powder were milled in a Spex 8000 Mixer / Mill respectively. After 3 h of milling, Ni–50 at.-%Al mixture transforms into NiAl with grain size of about 5 nm, while after 5 h, Ni–25 at.-%Al mixture transforms into disordered metastable Ni solid solution. As to the Ni₃Al alloy powder, 5 h milling makes its structure change from L1₂-type intermetallic compound with long range order into fcc disordered solid solution; further milling results in the formation of nanocrystalline structure.

KEY WORDS intermetallic compound, mechanical alloying, nanocrystalline structure, Ni, Al, Ni₃Al, NiAl

Correspondent: LI Gusong, engineer, Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015