

机械合金化制备 NiAl(Cr, Nb) 粉体

温雨, 李嘉, 王宁, 李洪峰, 王俊

(济南大学材料科学与工程学院, 山东 济南 250022)

摘要:采用机械合金化的方法制备 NiAl(Cr, Nb) 金属间化合物粉末。以 Ni、Al、Cr 和 Nb 的粉末为原料, 按原子分数 Ni-38Al-5Nb-5Cr 配比, 研究其机械合金化过程, 并采用 XRD, SEM, DSC 等分析手段对粉末的结构、颗粒形貌及热稳定性等进行表征。结果表明: 复合粉末在球磨 10 h 后初步合成了 NiAl(Cr, Nb), 随球磨时间的延长, 粉末有细化的趋势, 最终产物多为规则的近球形。

关键词:机械合金化; NiAl(Cr, Nb) 金属间化合物; 热稳定性

中图分类号: TF123.7¹ 文献标识码: A

文章编号: 1008-5548(2008)01-0005-03

Synthesis of NiAl(Cr, Nb) Powder by Mechanical Alloying

WEN Yu, LI Jia, WANG Ning, LI Hong-Feng,
WANG Jun

(School of Materials Science and Engineering, University of Jinan,
Jinan 250022, China)

Abstract: The intermetallic powder of NiAl(Cr, Nb) was synthesized by mechanical alloying. The mechanical alloying process of the elemental powder of Ni-38Al-5Nb-5Cr was studied. The structure characteristics and the thermal stability of the powder were characterized by means of the XRD, SEM, DTA. The results showed that the NiAl(Cr, Nb) intermetallic powder can be obtained through 10 h milling time. With continuous ball grinding, the powder particle gradually decreased. The shape of the most particles is spheroid.

Key words: mechanical alloying; NiAl(Cr, Nb) intermetallic; thermal stability

金属间化合物 NiAl 以其高熔点、低密度、良好的导电性及优良的高温氧化性能等优点, 成为一类极具潜力的高温结构材料。然而, 室温脆性和高温强度低阻碍了其进一步的实用化。近年来理论研究表明, 第二相强化可以改善金属间化合物 NiAl 的高温机械性能, 而塑性的提高也可以通过晶粒细化来实

以实现。这样得到的 NiAl 就可以取代已用于商业上的镍基超合金^[1,2]。

在紧束缚框架下运用 Recursion 方法^[3]从镍基合金中合金原子局域态密度和合金间的相互作用能分析得出, 溶质 Al、Nb 的存在使合金原子相互作用具有强烈的有序化倾向, 有序化形成第二相粒子可以提高合金强度。而基于密度泛函理论的离散变分法的分析结果也表明了元素 Nb、Cr 可以通过合金化来提高 NiAl 的塑性^[4]。

用机械合金化法制备金属间化合物, 使之具有超细组织, 也可以克服其室温脆性, 改善室温加工性能。另一方面, 机械合金化法可使强化相弥散地分布, 达到更好的强化效果。此外, 对于组元熔点差异较大的合金系, 用机械合金化法制备金属间化合物可以克服铸造法的不足^[5,6]。

基于以上的研究分析, 本文中采用添加合金元素 Nb、Cr 粉, 对复合粉体进行机械球磨的方法来制备金属间化合物 NiAl(Cr, Nb), 以期达到改善其力学性能的目的。

1 实验方法

将市售粒度均为 74 μm 的 Ni 粉(纯度 ≥ 99.5%)、Al 粉(纯度 ≥ 99.0%)、Cr 粉(纯度 ≥ 99.0%)和 Nb 粉(纯度 ≥ 99.5%)按照 Ni-38Al-5Nb-5Cr 合金成分(原子分数, %)配料后, 采用 QM-1SP2 型行星式高能球磨机、镀铬不锈钢真空球磨罐及硬质合金球对混合粉末进行球磨。真空球磨罐容积为 250 mL, 氮气气氛, 采用“O”形橡胶圈密封。球料质量比为 7:1, 行星式球磨机的转速设置为 451 r/min, 常温下球磨。

球磨过程中每 5 h 取一次料, 为了防止粉料氧化, 等球磨罐自然冷却后方开罐取料。取料完成后重新冲入氮气、密封、球磨, 如此再重复 4 次直至最后一次取料止。然后, 重新称取相同配比、质量的初始粉料, 连续球磨 30 h。最后, 将得到的粉料分置于广口瓶中封存。

收稿日期: 2007-04-06, 修回日期: 2007-05-31。

基金项目: 国家自然科学基金项目, 编号: 50573034; 山东省博士基金项目, 编号: 2006BS04028。

第一作者简介: 温雨(1981-), 男, 硕士研究生。E-mail: wone_21@163.com

将每 5 h 取一次、共取了 5 次的粉料和连续球磨 30 h 的粉料,用 X 射线衍射分析仪(D/max-ra 型)测定相结构变化。应用 Sherrer 公式 $d=0.9\lambda/(B\cos\theta)$,其中 d 为晶粒直径; λ 为入射 X 射线波长, $\lambda=0.15406$ nm; B 为修正后的半高宽; θ 为 Bragg 角,求得粉末的平均晶粒尺寸,并运用 MDI jade 软件对计算结果进行验证。在扫描电镜(H-800 型)上观察粉末颗粒形态。用差热分析仪(Netzsch DSC404 型)测定粉末球磨产物的热稳定性。

2 实验结果与讨论

3.1 复合粉体的相组成和晶粒大小的变化

图 1 为粉末经过不同时间球磨后的 XRD 谱图。球磨初期,Ni、Al 的衍射强度降低,衍射峰宽度增加。这是由于球磨过程中镍、铝等粉末逐渐变形,长程有序结构逐渐变为短程有序甚至无序结构,从而使衍射强度不断降低。同时由于在球磨过程中,各粉末不断与磨球碰撞而被碾压、破碎,粉末中各相的晶粒尺寸也随之减小(见表 1),导致合金粉末的衍射峰宽度随球磨时间延长而增加。

球磨 10 h 后,NiAl(Cr,Nb)新相开始形成,但反应还不完全,Ni、Al 衍射峰仍然存在,随着球磨时间的延长,NiAl(Cr,Nb)新相不断增多,而 Ni、Al 衍射强度开始减弱,Ni、NiAl(Cr,Nb)的平均晶粒直径也不断减小。球磨 20 h 后,NiAl(Cr,Nb)的晶粒直径随球磨时间的延长而减小的幅度变得很小。

这是因为 Ni-Al-Nb-Cr 粉末在球磨过程中的微观应变与晶粒尺寸是相对应的,微观应变越大,晶粒

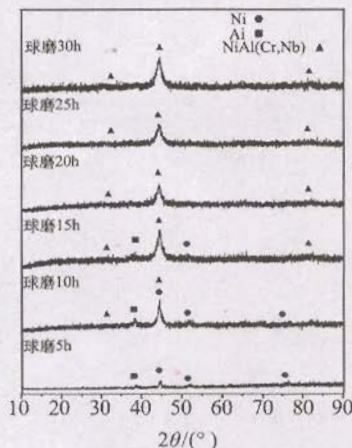


图 1 Ni-Al-Nb-Cr 粉末在不同时间的 X 射线衍射谱图

Fig.1 XRD patterns of Ni-Al-Nb-Cr powder for different milling times

表 1 粉末经过不同球磨时间后的平均晶粒直径

Tab.1 The average grain size of powder for different milling times

球磨时间/h	d_{Ni} /nm	$d_{NiAl(Cr,Nb)}$ /nm
5	13.9	
10	11.1	
20		6.9
25		6.8
30		6.5

尺寸就越小。在球磨初期,微观应变增加迅速,可以认为这是由于机械碰撞引起的塑性变形(包括位错等缺陷的形成)及原子相互扩散、异类 Al 原子溶入 Ni 原子晶格所引起的晶格畸变所致。到球磨后期,晶粒细化机制是通过晶界滑动,速度较慢,因而微观应变增加的速度变缓,但由于晶粒表面形成的严重畸变层变厚,应变仍会增加。此时微观应变主要通过晶界畸变层厚度的增加而增加^[7,8]。当球磨至 20 h 以后,粉末晶粒度变得很小,所以随着球磨时间的延长,储存在粉末颗粒内部的应力不断释放,最终导致微观应变逐渐下降,颗粒直径减小的幅度也随之降低。当球磨 25 h 后,Ni、Al 相的衍射峰已消失,此时固相反应已完成。

3.2 复合粉体的形貌分析及 DSC 分析

对 Ni-Al-Nb-Cr 粉末机械合金化产物的形貌进行 SEM 观察(图 2)。发现球磨至 5 h,由于粉末被反复折叠、压延使其断韧几率减小,粉末发生冷焊,产物呈层状结构,颗粒度增大(见图 2(a))。当复合粉末的颗粒度由于冷焊增加到一定程度之后,继续球磨,随着晶格畸变增大,硬度上升,破碎的几率超过冷焊,粉末颗粒度再度减小,而层间距离随球磨时间的延长而单调减小。球磨 10 h 后,粉末的粒度随球磨时间的延长而减小的幅度逐渐变小,产物结构也随球磨时间的延长,层片取向逐渐分散,外形近于球形(见图 2(c)、(d)、(e)、(f))。

从球磨 30 h 后的球磨产物中所选取 4 点的能谱分析(图 3)可以看出:4 个点上 Al 和 Ni 的峰值都很高,其他元素的峰值都很低。这说明球磨 30 h 后,复合粉体主要由 Al、Ni 两种元素组成,另外从 4 点的能谱分析中还可以看出粉体中 Al、Ni 两种元素的摩尔比大约为 1:1,这与 XRD 分析结果(最终形成了 NiAl(Cr,Nb)金属间化合物)是一致的。

图 4 为原始粉末经过 30 h 的机械球磨后的 DSC 曲线,图中未出现明显的放热峰或吸热峰。这说

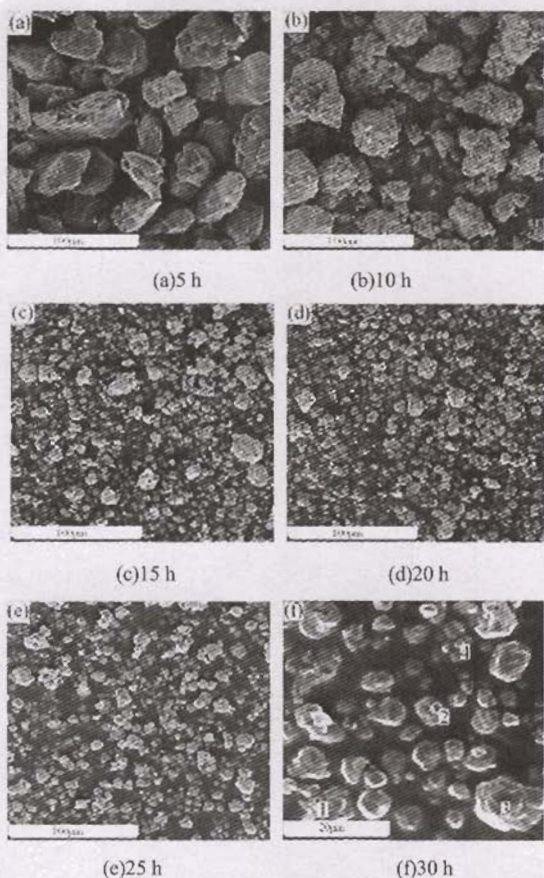


图2 Ni-Al-Nb-Cr 粉末在不同球磨时间的 SEM 图像
Fig.2 SEM images of Ni-Al-Nb-Cr powder for different milling times

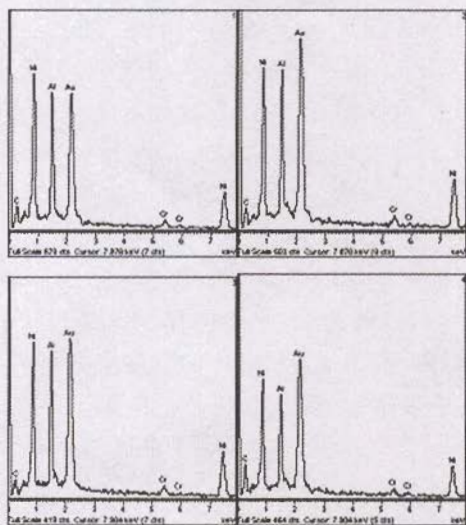


图3 Ni-Al-Nb-Cr 粉末球磨 30 h 后的能谱分析
Fig.3 EDS of Ni-Al-Nb-Cr powder through 30 h milling time

明:经过 30 h 的机械球磨,固相反应早已完成,复合粉体中已形成了热稳定性良好的新相,这种新相在 25~975 °C 时无相变发生,具有良好的热稳定性。

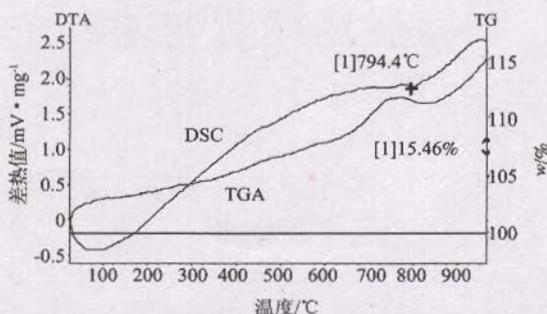


图4 Ni-Al-Nb-Cr 粉末经 30 h 机械球磨后的 DSC-TG 曲线
Fig.4 DSC-TG curves of Ni-Al-Nb-Cr powder through 30 h milling time

3 结论

(1) Ni、Al、Nb、Cr 粉末以 Ni-38Al-5Nb-5Cr 合金成分进行配料,经高能球磨,可以合成熟稳定性良好的 NiAl(Cr、Nb)金属间化合物。

(2) 随球磨时间的增加, NiAl(Cr、Nb)金属间化合物有进一步细化的趋势,球磨后期,细化的趋势将减缓。

(3) Ni-Al-Nb-Cr 复合粉末在球磨阶段为层状结构,层间距随球磨时间的延长而单调减少。球磨初期,层片取向基本一致,粉末外形为片状颗粒。随着球磨时间延长,层片取向逐渐分散,外形近于球形。

参考文献(References):

[1] ALBITER A, SALAZAR M, BEDOLLA E. Improvement of the mechanical properties in a nanocrystalline NiAl intermetallic alloy with Fe, Ga and Mo additions[J]. Materials Science and Engineering, 2003, 347:154-164.

[2] 孟杰,贾成厂,王开明. 机械合金化金属间化合物 Ni₃Al 研究现状[J]. 粉末冶金技术, 2006, 24(4):299-303

[3] 周永军,郝利华,李昱材,等. Ni 基高温合金中有序化和电子结构的计算[J]. 沈阳师范大学学报, 2006, 24(1):31-33.

[4] 杨峰,赵栋梁. NiAl 合金缺陷电子结构及能量学研究[J]. 金属功能材料, 2004, 11(4):29-33.

[5] 杨福宝,郭建亭,李谷松,等. NiAl(Cr)系的机械合金化[J]. 金属学报, 2000, 36(8):883-888.

[6] 徐安莲,刘守平,周上祺,等. 机械合金化的研究进展[J]. 重庆大学学报, 2005, 28(11):84-87.

[7] 陈新亮,吴萍,姜恩永. 新型的固态加工技术—机械合金化(MA)[J]. 材料导报, 2004, 18(9):60-62.

[8] SURYANARAYANA C, IVANOV B E, BOLDYREV V V. The science and technology of mechanical alloying[J]. Materials Science and Engineering, 2001, 304-306:151-158.