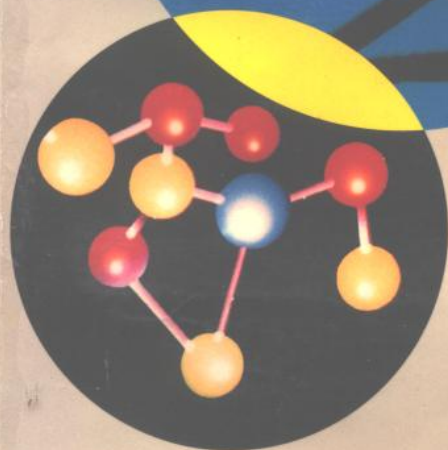
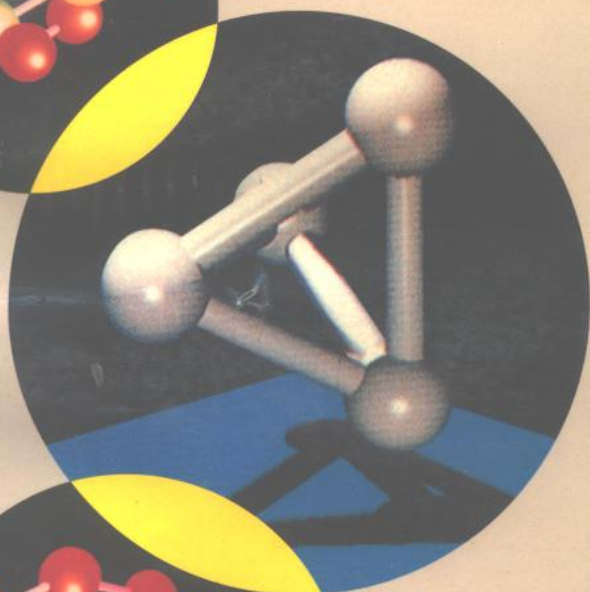
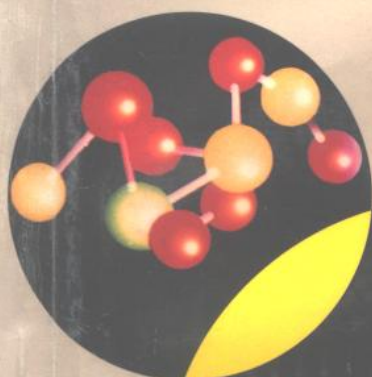


铁铝金属 间化合物

—合金化与成分设计

尹衍升 著
施忠良
刘俊友



上海交通大学出版社
TIELU JINSHUJIAN
HUAHEWU
HEJINHUA YU
CHENG FENSHEJI

71.22238
137

金属材料力学

铁铝金属间化合物

——合金化与成分设计

尹衍升
施忠良 著
刘俊友

上海交通大學出版社

内 容 简 介

金属间化合物材料的研究是金属材料领域根本性的、突破性的变化与发展,是金属材料发展的重大方向。铁铝基金属间化合物材料由于具有高强度、耐腐蚀、低密度和低成本等一系列优点,受到广泛重视。本书作者结合多年来对铁铝基金属间化合物的研究,对其晶体结构、物理和力学性能、合金脆性以及组织结构等方面进行了研究。本书在概括叙述铁铝基金属间化合物的物理性能后,大量运用实例来解释铁铝合金形变强化和脆性产生的由来。内容包括:铁铝基金属间化合物概述;铁铝基金属化合物的制备与加工;铁铝基金属间化合物的铸态组织及性能;铁铝基金属间化合物的断口形貌及位错组态;形变态铁铝基金属间化合物组织及断裂机制;固体与分子经验电子理论简介及 Fe_3Al 合金的价电子结构等。

本书可作为大专院校冶金、材料科学、机械类专业的教学参考书,也可供相关专业技术工作者参考。

铁铝金属间化合物

出版:上海交通大学出版社

(上海市华山路 1954 号 邮政编码:200030)

发行:新华书店上海发行所

印刷:上海交通大学印刷厂

开本:850×1168(毫米) 1/32

印张:5.25 字数:120000

版次:1996 年 1 月 第 1 版

印次:1996 年 1 月 第 1 次

印数:1~1250

ISBN7-313-01549-6/TG·026

定价 7.70 元

26547/11 前言

过去一百年来,金属材料的发展是研究以纯金属为主要基础的固溶体和以固溶体为基础的多相材料。近二、三十年来,金属材料领域发生了革命性的变化,发展了金属间化合物。

金属间化合物材料的研究是金属材料领域根本性的、突破性的变化与发展,是金属材料发展的重大方向。

与传统的固溶体材料相比,金属间化合物材料具有许多优良特性。例如,它的键合类型具有多样性,除了金属键外,还有共价键或离子键。它具有特殊的晶体结构、电子结构和能带结构。固溶体材料的强度随温度升高而降低,但某些金属间化合物的强度随温度升高而升高。这就使得金属间化合物具有作为高温高强度结构材料的基础。许多稀土金属间化合物具有异常大的因瓦效应、艾林瓦效应、霍尔效应、磁卡效应和磁光效应等。从金属间化合物中可以制造出一系列具有优异性能的功能材料和结构材料。金属间化合物既可以作为结构材料,也可作为功能材料。目前金属间化合物仅仅是潜在的高温结构材料,还没有得到实际应用。据不完全统计,目前已约有 250~300 种金属间化合物作为功能材料在高新技术中得到应用。这极大地促进了当代高新技术的进步和发展,提高了效率,降低了能耗,促进了结构与元件的小型化、轻量化、集成化和智能化。

近年来,铁铝基金属间化合物材料由于具有高强度、耐腐蚀、低密度和低成本等一系列优点,受到世界各国材料科学工作者的普遍重视,开展了大量的研究工作,获得了许多基本数据,取得了很多有规律的结果。尽管对铁铝基金属间化合物已作了大量的理论研究,但系统地论述其制备、形变和强化的理论著作,目前还未

见到过，作者结合数年来对铁铝基金属间化合物的研究，对其晶体结构、物理和力学性能、合金脆性以及组织结构等方面进行了探讨。本书在概括叙述铁铝基金属间化合物的物理性能后，大量地采用实例来解释铁铝合金形变强化和脆性产生的由来。因此，本书除了作为专门从事这方面研究和学习的科技人员参考外，还可作为金属间化合物的基础读物。

作者非常感谢科学院和工程院院士、西北工业大学教授周尧和先生热情地为本书作序。另外，本书的有关计算程序是由许立冬博士和殷红成博士编写，在此表示衷心的感谢。此外，作者谨对提供宝贵文献资料的各位同仁及一直关心和帮助本书出版的上海交通大学出版社编辑部的郁金豹先生和张泉宝先生表示深深的谢意。

一九九四年一月于大连

83283

序

在当代高技术迅速发展过程中,新材料的基础和先导作用日趋明显,新材料本身已成为当代高技术的重要组成部分,加速发展新材料是国际高技术激烈竞争夺取“制高点”的重要目标。金属间化合物的研究是金属材料领域具有突破性的创举,它是金属材料发展的重大方向之一。与传统的固溶体材料相比,金属间化合物具有许多独特特性,例如其多样化的键合类型、特殊的晶体结构、电子结构和能带结构,这就使得金属间化合物具有作为高温高强度结构材料的基础。金属间化合物材料的应用,促使结构件与元器件的小型化、轻量化和集成化,促进新一代元器件的出现。

与 Ni—Al 和 Ti—Al 系相比,Fe—Al 系的金属间化合物材料制备成本低廉,因而具有更广泛的工业应用价值。Fe₃Al 基金属间化合物与结构钢(包括不锈钢)相比,具有相当优良的抗氧化性、抗硫化介质侵蚀性能、耐酸腐蚀性能、较高的室温和高温强度及高温抗蠕变等性能,加之节省了大量贵重元素,而且密度小于不锈钢,故极有可能在不久的将来部分取代不锈钢而成为新一代高温结构材料。

《铁铝金属间化合物》一书,借助大量的实验研究结果,比较系统地介绍了 Fe₃Al 合金的熔炼和铸造成型、铸态及热形变态力学性能测试、微观组织的观测分析及合金化成分设计与合金化过程。该书紧紧围绕合金化对铸态 Fe₃Al 材料室温脆性的改善这一主线,从宏观和微观不同角度阐述了多元微合金化对 Fe₃Al 材料形变机制的影响。同时,作者利用经验电子理论,在材料的电子结构层次上,利用先进的测试和计算分析手段,从合金成分设计角度建立了二元和三元 Fe₃Al 合金的价电子结构模型,为揭示 Fe—Al 基

金属间化合物的价电子结构与材料物性之间的关系打下基础。毫无疑问,作者在材料成分设计领域里迈出了可喜的一步。

应特别强调的是该书着眼于这种新材料的铸态产品的开发和生产,在铸造工艺和力学性能方面做了大量创造性的工作,使我们能够从中感受到Fe—Al金属间化合物在工程应用领域研究前沿的脉搏跳动,这显然与尹衍升博士等多年的理论研究和实际探索工作是分不开的。

我祝愿作者再接再厉,取得进一步的科研成果,也祝愿更多的青年科技工作者脱颖而出,为繁荣我国的科技事业而奋斗。

科学院院士

工程院院士

西北工业大学教授

周尧和

1995年5月

目 录

序

前言

第 1 章	铁铝基金属间化合物概述	(1)
1.1	晶体结构	(1)
1.2	有序度	(4)
1.3	晶体滑移和位错	(6)
1.4	铁铝基金属间化合物性能概述	(20)
第 2 章	铁铝基金属间化合物的制备与加工	(39)
2.1	铁铝基金属间化合物的制备方式	(39)
2.2	加工方式	(60)
2.3	影响加工性能的因素	(65)
第 3 章	铁铝基金属间化合物的铸态组织及性能	(69)
3.1	合金的配制及检测方法	(70)
3.2	Fe_3Al 合金的熔铸工艺	(74)
3.3	Fe_3Al 合金成分的不均匀性及缺陷的控制	(75)
3.4	铸态 Fe_3Al 合金的金相显微组织及第二相	(82)
3.5	铸态 Fe_3Al 合金的硬度及压缩性能	(85)
3.6	Fe_3Al 合金液的流动性	(90)
第 4 章	铸态铁铝基金属间化合物的断口形貌 及位错组态	(98)
4.1	铸态 Fe_3Al 合金压缩断口形貌	(98)
4.2	合金化对铸态 Fe_3Al 断裂机制的影响	(103)
4.3	铸态 Fe_3Al 合金形变机制的晶体学分析	(105)
4.4	铸态 Fe_3Al 合金中的位错组态	(111)

4.5	铸态 Fe_3Al 合金的强化机制	(112)
第5章	形变态铁铝基金属间化合物组织及断裂机制.....	(117)
5.1	热形变工艺过程	(117)
5.2	轧制后铸态 Fe_3Al 合金的室温 和高温力学性能	(120)
5.3	断口分析	(126)
5.4	位错组态	(127)
第6章	固体与分子经验电子理论简介及 Fe_3Al 合金的 价电子结构.....	(130)
6.1	引言—在固体和分子中原子的状态	(130)
6.2	原子的状态杂化	(134)
6.3	等效价电子假设	(136)
6.4	共价键距	(139)
6.5	键距差(BLD)分析法	(140)
6.6	键距差分析中的几个问题	(146)
6.7	Fe_3Al 合金的价电子结构.....	(148)

第 1 章 铁铝基金属间化合物概述

不同的情况下,金属间化合物有时是指包含范围非常广泛的化合物,有时又是指严格按字面意义解释的金属与金属之间的化合物。

铁铝基金属间化合物属于玻色欧莱依德(Berthollide)型化合物⁽¹⁾,在其化学式规定成分两侧有一定成分范围,在其熔点以前或是相图上的反应分解以前它们的原子有序排列都是稳定的。在铁铝基金属间化合物中,研究最多的是 FeAl 和 Fe_3Al 。

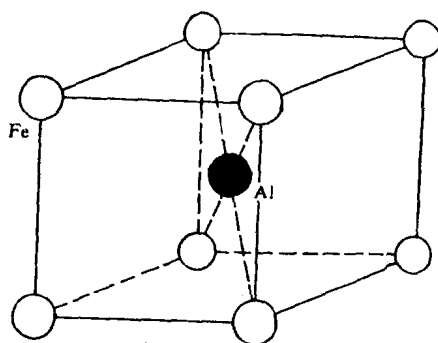
1.1 晶体结构

晶体结构相同的金属或合金,无论是其形变性能还是其他物理特性,都因晶体结构相同而具有共同特征。金属的晶体结构大致可分为面心立方(fcc)、体心立方(bcc)和密排六方(hcp)。铁铝基金属间化合物以体心立方为基本结构。

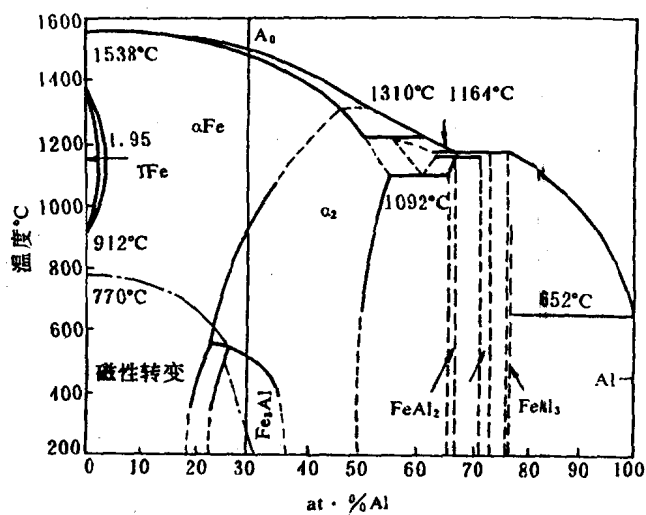
对体心立方基本点阵结构而言,因为点阵结构上的异类原子排列具有某种规律性,如果改变这种排列规律,就会产生以体心立方点阵为基本结构的各种不同结构。如果基本结构相同,金属间化合物的性质特征则具有基本结构保留下来的基本特征,但同时它又随着点阵原子排列规律性的改变,即随着结构的变化而变化,金属间化合物的性质特征也随之发生变化。因此,考察金属间化合物晶体结构时,要注意和分析其基本结构。

1.1.1 FeAl 合金

1932 年 Bradley 和 Jay 发现了 Fe-Al 合金中有 B2 和 DO_3 两种



(a) B2 结构超点阵的单位晶胞



(b) Fe-Al 二元相图

图 1.1 FeAl 的 B2 相结构和存在范围

有序结构。室温下含 33~51at%Al 的合金具有 B2 型的有序结构, 如图 1.1(a)所示。从图 1.1(b)可看出, B2 型 FeAl 存在的成分和温度范围都是比较宽的。其晶格常数为 0.2890nm。

1.1.2 Fe₃Al 合金

Fe₃Al 合金是 DO₃ 型有序结构, 其晶体结构如图 1.2 所示, 晶格常数为 0.5780nm, 当前可接受的相图是由 Allen 和 Cahn 根据前人的研究综合得到的^[2], 如图 1.3 所示。图中虚线表示的是亚稳相图, 实线表示的是平衡相图。室温下含 25~32at%Al 的合金具有 DO₃ 型的有序结构。

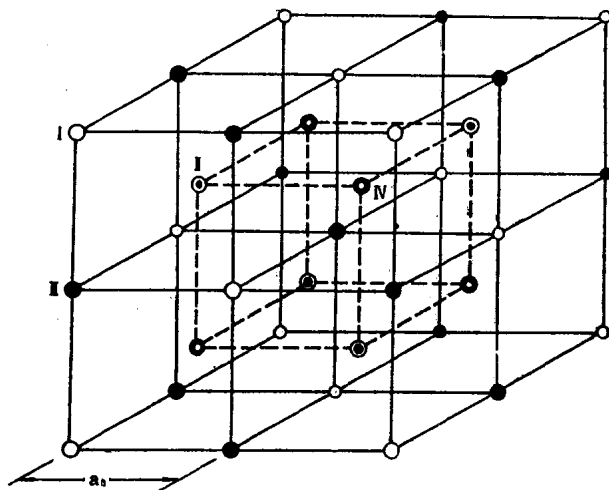


图-1.2 DO₃ 结构超点阵的单位晶胞

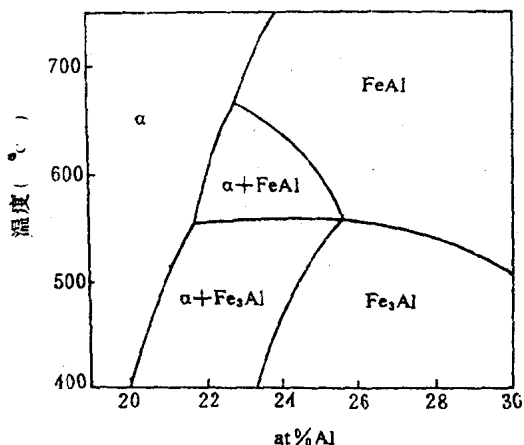


图 1.3 Fe_3Al 局部相图

1.2 有序度

铁铝基金属间化合物由于异类原子的规则排列随温度升高而混乱,所以本章还要极简单地讨论排列规则完整程度—有序度的定义。

有序度是描述不同种类原子排列规律性的参数,为简便起见,选用体心立方 B2 型结构扼要说明有序度的定义。首先,将图 1.1(a)中 B2 型结构的八个角点位置称为 α 点阵,并设由 A 原子所占据,而体心立方位置称为 β 点阵,并假设为 B 原子所占据。

在某一温度下,如果 A 原子在 α 点阵存在的平均几率为 γ_α , B 原子在 β 点阵出现的平均几率为 γ_β ,则长程有序参数(有序度) S 为:

$$S = \frac{\gamma_\alpha - \gamma_\alpha^0}{\gamma_\alpha - \gamma_\alpha^0}$$

$$= \frac{\gamma_{\beta} - \gamma_{\beta}^0}{\gamma_{\beta}' - \gamma_{\beta}^0} \quad (1-1)$$

式中 γ_{α}' , γ_{β}' 和 γ_{α}^0 , γ_{β}^0 分别为完全有序和完全无序时 γ_{α} , γ_{β} 的值, 在完全有序状态下 $\gamma_{\alpha} = \gamma_{\alpha}'$, $\gamma_{\beta} = \gamma_{\beta}'$, 故 $S=1$ 。在完全无序状态下, 由于, $\gamma_{\alpha} = \gamma_{\alpha}^0$, $\gamma_{\beta} = \gamma_{\beta}^0$, 故 $S=0$, 如果要求出化学式成分合金的 γ_{α} , γ_{β} 值, 则

$$\gamma_{\alpha} = \gamma_{\beta} = 1/2(1 + S) \quad (1-2)$$

还要注意, A 原子占错了位置而在 β 点阵上出现的平均几率 $1-\gamma_{\alpha}$ 即为 $1/2(1-S)$, 完全有序状态时 $S=1$, 则 A 原子在 β 点阵出现的几率为零; 完全无序状态的 $S=0$, 使 A 原子在 β 点阵存在的几率为 $1/2$, 并等于 γ_{α} 值。因此, 在完全无序状态下, A 原子在 α 点阵和 β 点阵上排列机会相等。这样, 有序度也可以说是在 α 和 β 亚点阵上的原子分配参数。

一般的合金结构多为无序的, 即溶质原子在晶体点阵中的排列位置是随机的, 呈统计性分布。当异类原子对的结合较同类原子对为强时, 则溶质原子在点阵中的位置趋向于按一定规律呈有序分布, 这种有序分布通常只在短距离小范围内存在, 称为短程有序。某些固溶体在较高温度下仍能保持短程有序, 当其成分接近一定化学配比, 且温度降至某一临界温度 T_c 以下时, 可能在整个晶体呈完全有序分布, 转为长程有序结构。长程有序的固溶体在其 X 射线衍射图上会产生外加的衍射线条, 称为超结构线, 所以长程有序结构也被称为超结构式超点阵。如 FeAl 合金从液相凝固成固相时就直接形成了有序结构。这时熔点 T_m 即为有序化转变温度 T_c 。而 Fe₃Al 合金的固相在高温时还是无序或部分有序的, 温度降到一定 T_c 后才发生无序-有序转变^(3~6)。在 Fe-Al 系中存在相当多的金属间化合物, 如 FeAl, Fe₃Al, FeAl₂, FeAl₃ 等, 如图 1.1(b) 所示。在 Fe₃Al 附近, 证实有下列平衡相, 无序固溶体 (α), 不完全有序的 B2 结构的 Fe₃Al, 有序的 DO₃ 型 Fe₃Al, 两相区 $\alpha + \text{DO}_3$ 和 $\alpha + \text{B2}$, 这已为热力学所证实, Fe₃Al 合金的有序化转变温度约为 550°C⁽⁷⁾。如图 1.3。

1.3 晶体滑移和位错

晶体受力而作塑性形变时,观察其表面则可看到许多的条纹花样,当受拉伸的是单晶体时,这种条纹花样是沿着晶体某一特定晶面的上下部分,并在某一特定方向上产生位移的,如图 1.4 所

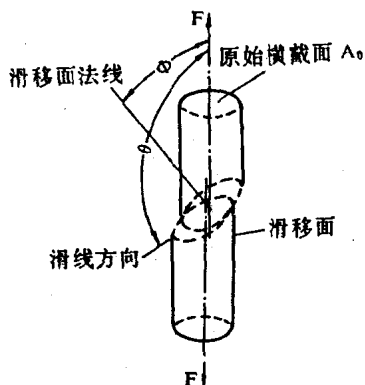


图 1.4 滑移面和滑移方向的几何关系

示。这种位移称为“滑移”,产生滑移的面和方向,分别称为“滑移面”和“滑移方向”(两者合起来称滑移系),由滑移引起的表面凸起称为“滑移线”或“滑移带”。通常,滑移方向是原子排列最密集的方向,滑移面则往往是包含滑移方向在内晶面的原子最密集堆集晶面。设塑性形变起始应力(屈服应力)为 $\sigma(=F/A_0)$,则由图 1.4 得知的角度关系,可以把 σ 分解到滑移面的滑移方向上,求出这种滑移位移所必需的最小剪切应力 τ ,即

$$\tau = \sigma \cos \theta \cos \varphi \quad (1-3)$$

式中： τ ——临界分切应力； $\cos\theta\cos\varphi$ ——施密特因子或取向因子。

如果对晶体所施加的力为单纯的拉伸或压缩，则 $\tau/\cos\theta\cos\varphi$ 是启动滑移系并开始塑性形变的最小应力值。

晶体塑性形变是上述滑移重叠堆集而成，滑移则是晶体中的位错运动引起的，如图 1.5 所示。位错是已滑移区和未滑移区边界产生的晶体结构缺陷。

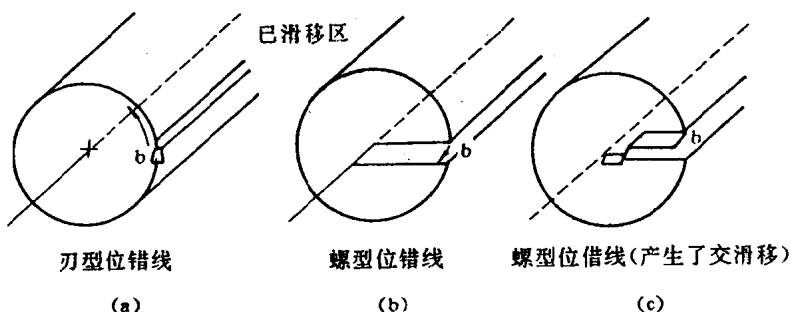


图 1.5 刃型位错和螺型位错

根据这种位错运动后所产生的晶体位移矢量(用 b 表示, b 称为布氏矢量)和位错线之间夹角 θ 关系, 分别有刃型位错 ($\theta=90^\circ$) 混合型位错 ($90^\circ>\theta>0^\circ$) 和螺型位错 ($\theta=0^\circ$)。图 1.5(a) 和 (b) 分别表示刃型位错和螺型位错滑移的情况, 螺型位错的滑移面可自由变换并产生锯齿状的曲折运动(交滑移), 如图 1.5(c) 所示。但是对于其他两种位错, 如果位错离开了原来的滑移面, 将使滑移面上下两侧的晶体或者重叠, 或者产生空隙, 而不能作这种交滑移。

将刚性球密集排列成密排面, 如图 1.6(a) 所示。再将这些密排面按 A 层、B 层、C 层, 再 A 层、B 层……的顺序堆集成晶体。沿 C 层和 B 层之间将该晶体切开, 让 C 层以上相对 B 层以下的两部分滑移, 如果这时要保持刚性球的堆集状态不发生紊乱, 则只须让 b 滑移, 为此有两种途径: 一种途径是 C 层以上晶体一次就滑移 b

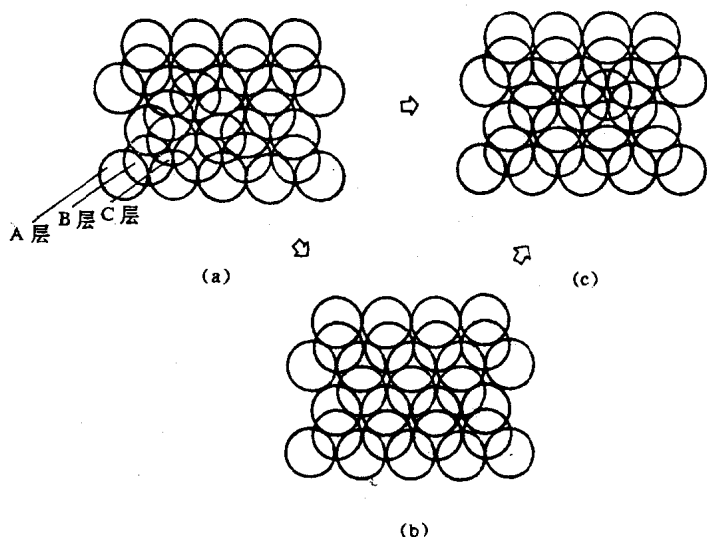


图 1.6 刚性球的堆垛方法和滑移

那么从图 1.6(a)→(c), 另一种途径是先滑移 b_1 (图 1.6(a)→(b)), 而后再进而滑移 b_2 (图 1.6(b)→(c)), 其滑移总和仍为 b 。采用位错概念来解释这种情况, 则上述第一种途径相同于布氏矢量 b 的全位错扫过之后所引起的滑移, 而后一途径则相当于布氏矢量 b_1 的位错先通过, 然后在同一滑移面上布氏矢量 b_2 的位错通过, 其总的位移量与布氏矢量 b 的位错产生的滑移量相同。也就是说, 布氏矢量 b 的位错分解(或扩张)为布氏矢量 b_1 和 b_2 两个位错的运动, 如图 1.7 所示。 b_1 和 b_2 的大小是在相应方向上保持晶体周期性所需之最小矢量, 即最小平移矢量的三分之一。例如, 当布氏矢量 b_1 的位错通过之后, 图 1.7(b) 的 C 层不应在其原来的位置上, 而移到原来 A 层所在位置(同一滑移面以上的 A 层、B 层分别移到 B 层、C 层的位置), 密排面的堆垛顺序由……ABCAB|CA……改变为……ABCAB|ABCA……, 从而使滑移面的堆垛顺序紊乱。这样的位错, 其布氏矢量小于该方向上晶体的最小位移矢量, 称为“不全位错”(或半位错)。两个不全位错的堆垛失配称为“堆垛