

机械工业出版社高水平著作出版基金项目

# 金属间化合物/ 陶瓷基复合材料

孙康宁 尹衍升 李爱民 著

 机械工业出版社  
CHINA MACHINE PRESS





机械工业出版社高水平著作出版基金项目

# 金属间化合物/陶瓷基复合材料

孙康宁 尹衍升 李爱民 著

机械工业出版社

本书在综述国内外金属间化合物与陶瓷及其复合材料研究现状的基础上,从材料学的角度,分别阐述了典型金属间化合物与陶瓷的结构、性能和特点。并在此基础上结合作者多年的研究工作,较系统地介绍了 Fe-Al 金属间化合物/陶瓷基结构复合材料, Ti-Al 金属间化合物/陶瓷基结构复合材料, Ni-Al 金属间化合物/陶瓷基结构复合材料的设计、制备、组织结构、力学性能及其相互关系等方面的研究成果。并采用声像检测技术和热冲击方法研究了材料的失效机制和特征,对该类复合材料的强韧化机制进行了分析总结。本书内容全面,结构完整,并附加有英文图(表)件。本书可以作为有关材料专业研究生用教材或参考书,也可供从事陶瓷及其复合材料研究和生产的科技人员参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

金属间化合物/陶瓷基复合材料/孙康宁等著 —北京:机械工业出版社,2002.12

ISBN 7-111-11018-8

I 金… II 孙… III 金属互化物-陶瓷复合材料 IV TB333

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 075946 号

机械工业出版社(北京市百万庄大街 22 号 邮政编码 100037)

责任编辑 邓海平 版式设计:霍永明 责任校对:陈延翔

封面设计 鞠 杨 责任印制·付方敏

北京中信诚胶印厂印刷·新华书店北京发行所发行

2003 年 1 月第 1 版第 1 次印刷

787mm×1092mm<sup>1/16</sup>·15.5 印张·363 千字

0 001 - 2 000 册

定价·28.00 元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页,由本社发行部调换

本社购书热线电话(010)68993821、68326677-2527

封面无防伪标均为盗版

# 序

金属间化合物以其优异的耐高温、抗氧化、耐磨损等优良特性，受到材料界的青睐，并被誉为半陶瓷材料，它是介于高温合金和陶瓷之间的最有希望的高温结构材料之一。将其与陶瓷结合形成复合材料，不仅在一定程度上缓解了自身的脆性，拓宽了产业化途径和领域，而且使陶瓷在增韧的同时，又保持了陶瓷材料的高温性能优势。该领域的研究，已成为当今材料复合化探索的一个热点。目前，世界各工业发达国家均投入大量的人力与资金进行陶瓷及其复合材料的研究，我国也在国家自然科学基金、“863”等高新技术研究发展计划中，将金属间化合物及其陶瓷复合材料研究列为计划。同时，许多高校和科研单位相继为本科生、研究生开出了有关内容的课程；但是目前国内外尚未见到专门对金属间化合物/陶瓷复合材料从成分、结构、制备、性能及其应用等方面进行系统论述的专著或教材，无论从新材料研究还是从教学需要来看，都急需一部有关该研究的专门论著。

该书作者孙康宁教授、尹衍升教授等人结合多年来对金属间化合物和氧化铝陶瓷材料的研究，在对其晶体结构、制备工艺、物理和力学性能及其组织结构等方面进行了较系统探索的基础上完成了手稿，这也是他们多年来研究成果的一个总结。

孙康宁教授是哈尔滨工业大学工学博士，现为山东大学材料学学科教授、博士生导师，近年来主持了多项国家及省部级科研课题，获得国家发明三等奖1项，省部级奖励7项，是山东省专业技术拔尖人才，享受国务院特殊津贴。

尹衍升教授是东南大学博士，大连理工大学博士后，现为山东大学教授、博士生导师，先后获得国家发明二等奖1项，省部级奖励多项，是享受国务院特殊津贴的专家。

该书作者既从事理论研究，又注重应用开发，因而该书具有重要的理论参考价值和应用指导价值，相信他们的著作会得到广大材料科技工作者的欢迎。

我祝愿作者再接再厉，取得更好的研究成果。

中国科学院 院士  
山东大学 教授



2001.12



## 前 言



现代材料科学技术的发展,使金属、无机非金属和高分子材料之间的联系日益紧密,彼此之间通过不同方式进行复合,形成叠加或非线性等协同效用,给新材料的研究带来前所未有的发展机遇。金属间化合物/陶瓷基结构复合材料就是近年来迅速发展起来的一种新型复合材料,它的发展与金属间化合物和高技术陶瓷的发展密切相关。它不仅充分利用了金属间化合物比普通金属材料原子结合力强、高温强度高、耐腐蚀、抗氧化、弹性模量大、密度低等一系列优点,以及比陶瓷韧性高、比高温合金密度低的半陶瓷特性,而且还将陶瓷材料的坚硬、耐磨、耐高温、耐腐蚀、不老化等优良特性结合在一起,成为目前复合材料研究的热点之一。但是到目前为止,尚未见有从材料设计、制备、组织结构、力学性能及其相互关系等方面,系统介绍金属间化合物/陶瓷基结构复合材料的专著与教材,尤其是铝系金属间化合物/陶瓷基结构复合材料的专著与教材。因此无论从科研成果总结还是从教学角度,编写这样一部《金属间化合物/陶瓷基结构复合材料》都是很有必要的。

本书在写作过程中,在综述国内外金属间化合物与陶瓷及其复合材料研究现状的基础上,从材料学的角度,分别阐述了典型金属间化合物与陶瓷的结构、性能和特点。并在此基础上结合作者多年的研究工作系统介绍了 Fe-Al 金属间化合物/陶瓷基结构复合材料、Ti-Al 金属间化合物/陶瓷基结构复合材料、Ni-Al 金属间化合物/陶瓷基结构复合材料的设计、制备、组织结构、力学性能及其相互关系等方面的研究成果,并采用声像检测技术和热冲击方法研究了材料的失效机制和特征,对该类复合材料的强韧化机制进行了分析总结。考虑到该类复合材料的研究尚属于一个较新的领域,有些研究有待深入,所以书中难免存在不足或错误,在此也敬请广大同行批评指正。

全书共分9章,第3章、第5章的5.1节和附录由尹衍升完成,第6章、第9章的9.3、9.4节由李爱民完成,其余为孙康宁完成,全书由孙康宁统稿。

本书的主要研究工作是在山东省自然科学基金和国家自然科学基金的资助下完成的,该书的出版得到机械工业出版社高水平学术专著基金资助,在撰写期间得到中国科学院院士蒋民华教授、哈尔滨工业大学的安阁英教授、北京科技大学的刘国权教授、清华大学的傅水根教授的帮助和指导,并得到作者所在教育部材料液态结构及其遗传性重点实验室和山东省工程陶瓷重点实验室同事们提供的部分资料和图片,在此一并表示衷心感谢。

作者  
于山东大学



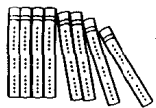
# 目 录

序

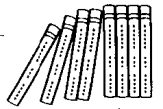
前言

<b>第 1 章 绪论</b> .....	1
1.1 金属间化合物的研究现状与趋势 .....	1
1.1.1 金属间化合物的特点及应用 .....	1
1.1.2 Fe-Al 金属间化合物的研究现状 .....	2
1.1.3 Ti-Al 金属间化合物的研究现状 .....	6
1.1.4 Ni-Al 金属间化合物的研究现状 .....	9
1.1.5 金属间化合物的发展趋势与存在的问题 .....	10
1.2 陶瓷及其复合材料的研究现状与发展趋势 .....	12
1.2.1 陶瓷材料的研究现状 .....	12
1.2.2 复合陶瓷的发展 .....	12
1.2.3 材料的剪裁与设计 .....	13
1.2.4 纳米陶瓷 .....	13
1.2.5 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 陶瓷材料的研究 .....	15
1.2.6 TiC 陶瓷及其复合材料的研究现状 .....	16
1.2.7 陶瓷基复合材料的强韧化研究 .....	17
1.2.8 陶瓷及其复合材料的发展趋势 .....	19
1.2.9 金属间化合物/陶瓷基复合材料 .....	21
1.3 对金属间化合物/陶瓷复合材料 (I/CMC) 发展趋势的几点认识 .....	22
参考文献 .....	22
<b>第 2 章 陶瓷材料的结构与性能</b> .....	28
2.1 固体材料的晶体结构 .....	28
2.2 陶瓷晶体结合类型与负电性 .....	29
2.2.1 晶体的结合能 .....	30
2.2.2 陶瓷晶体结合的基本类型及特性 .....	31
2.2.3 晶体的负电性 .....	33
2.3 氧化铝陶瓷的结构与性能 .....	34
2.3.1 结构 .....	34
2.3.2 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 陶瓷的性质 .....	37
2.4 氧化锆陶瓷 .....	38
2.4.1 单晶 ZrO <sub>2</sub> 的晶体结构、多型体 .....	39
2.4.2 氧化锆陶瓷的性能和应用 .....	40





2.5	TiC 陶瓷 .....	41
2.5.1	TiC 陶瓷的结构 .....	41
2.5.2	TiC 陶瓷的性能 .....	41
2.6	小结 .....	42
	参考文献 .....	42
<b>第 3 章</b>	<b>金属间化合物的结构及性能 .....</b>	<b>43</b>
3.1	金属间化合物结构材料的特点 .....	43
3.2	Fe-Al 金属间化合物的结构与性能 .....	44
3.2.1	Fe-Al 金属间化合物的结构 .....	44
3.2.2	Fe-Al 金属间化合物的性能 .....	45
3.3	Ti-Al 金属间化合物的结构与性能 .....	49
3.3.1	Ti Al 化合物 ( $\gamma$ ) 和 $Ti_3Al$ 化合物 ( $\alpha_2$ ) 的晶体结构 .....	50
3.3.2	Ti-Al 基合金的组织结构与性能 .....	50
3.4	Ni-Al 金属间化合物的结构与性能 .....	52
3.4.1	NiAl 和 $Ni_3Al$ 金属间化合物的晶体结构 .....	53
3.4.2	Ni-Al 金属间化合物的组织结构与性能 .....	53
3.5	过渡金属硅化物 .....	57
3.6	小结 .....	58
	参考文献 .....	58
<b>第 4 章</b>	<b>I/CMC 复合材料的研究方法与制备工艺 .....</b>	<b>61</b>
4.1	研究方法 .....	61
4.1.1	材料性能预测与设计 .....	61
4.1.2	复合材料的相容性分析 .....	64
4.1.3	复合材料的制备与性能研究方法 .....	65
4.2	金属间化合物/陶瓷复合材料的制备工艺方案 .....	66
4.2.1	熔渗烧结工艺 .....	67
4.2.2	粉末冶金制备工艺 .....	68
4.3	添加合金元素的 Fe-Al/ $Al_2O_3$ 复合材料设计 .....	70
4.4	$Fe_3Al/Al_2O_3$ 复合材料性能与微观组织检测 .....	70
4.5	复合材料失效研究方法 .....	71
4.5.1	承载条件下的复合材料声像失效研究 .....	71
4.5.2	抗热震实验方法 .....	72
4.6	材料专家系统设计 .....	74
4.7	小结 .....	75
	参考文献 .....	75
<b>第 5 章</b>	<b>Fe-Al/<math>Al_2O_3</math> 陶瓷复合材料 .....</b>	<b>78</b>
5.1	复合材料的性能预测与分析 .....	78
5.1.1	$Fe_3Al$ 金属间化合物的晶体结构 .....	78



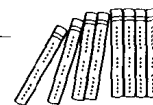
5.1.2	Fe <sub>3</sub> Al 相的价电子结构 .....	79
5.1.3	Fe <sub>3</sub> Al 键能计算 .....	85
5.1.4	合金化过程对 Fe <sub>3</sub> Al 合金价电子结构的影响 .....	88
5.1.5	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 陶瓷晶体晶胞电子结构 .....	89
5.1.6	Fe <sub>3</sub> Al/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 陶瓷复合材料的宏观性能预测 .....	91
5.2	Fe <sub>3</sub> Al/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 陶瓷复合材料的制备 .....	91
5.2.1	Fe <sub>3</sub> Al/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 复合材料的熔渗制备工艺 .....	91
5.2.2	复合材料的粉末冶金制备工艺 .....	93
5.2.3	试验结果分析 .....	96
5.2.4	复合材料的强韧化分析 .....	99
5.3	Fe <sub>3</sub> Al/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 复合材料的微观组织结构 .....	101
5.3.1	复合材料的金相组织 .....	101
5.3.2	复合材料的微观结构 .....	103
5.3.3	复合材料的界面特征 .....	113
5.4	小结 .....	117
	参考文献 .....	117
<b>第 6 章</b>	<b>合金化元素对 Fe-Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷复合材料的影响 .....</b>	<b>119</b>
6.1	合金元素对 Fe-Al 金属间化合物的作用 .....	119
6.2	含合金元素 Fe-Al/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 复合材料的设计与制备工艺方案 .....	120
6.2.1	材料设计 .....	120
6.2.2	制备工艺方案的确定及实施 .....	120
6.3	制备技术及合金化元素对复合材料性能的影响 .....	121
6.3.1	合金化元素对复合材料性能的影响 .....	121
6.3.2	制备技术对复合材料性能的影响与工艺参数的选择 .....	128
6.4	制备技术及合金元素对复合材料微观结构的影响 .....	131
6.4.1	复合材料的成分分析 .....	131
6.4.2	复合材料的组织结构 .....	135
6.5	小结 .....	145
	参考文献 .....	145
<b>第 7 章</b>	<b>I/CMC 复合材料的失效与强韧化机制 .....</b>	<b>147</b>
7.1	复合材料的声像特征与承载条件下失效机制 .....	147
7.1.1	复合材料的声学性能 .....	147
7.1.2	复合材料的声像特征 .....	150
7.1.3	承载时复合材料的失效特征 .....	156
7.1.4	材料的加载历史 .....	162
7.2	复合材料的抗热震性能 .....	163
7.2.1	薄试样热冲击试验与结果 .....	163







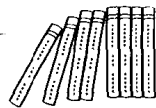
7.2.2	块体材料试样的热冲击特征	166
7.2.3	Fe-Al/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 复合材料和 ZTA 陶瓷断口形貌对比	175
7.2.4	热应力和残余强度	177
7.2.5	热震性能分析	178
7.3	复合材料的强韧化机制	179
7.3.1	复合材料微观组织结构	180
7.3.2	强韧化结果分析	182
7.4	小结	186
	参考文献	187
<b>第 8 章</b>	<b>Ti-Al 金属间化合物/陶瓷复合材料</b>	<b>188</b>
8.1	Ti-Al/TiC 陶瓷基复合材料	188
8.1.1	Ti-Al/TiC 陶瓷基复合材料的制备工艺	188
8.1.2	复合材料设计	190
8.1.3	性能与微观组织检测	190
8.1.4	结果分析	191
8.2	Ti <sub>3</sub> Al/TiC + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 复合材料	197
8.2.1	Ti <sub>3</sub> Al/TiC + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 复合材料的性能	197
8.2.2	Ti <sub>3</sub> Al/TiC + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 复合材料的微观组织结构	199
8.2.3	复合粉体的差热分析	200
8.3	Ti-Al/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 陶瓷基复合材料	203
8.3.1	主要研究内容	203
8.3.2	材料性能与结果分析	204
8.3.3	复合材料的微观结构	206
8.4	小结	209
	参考文献	209
<b>第 9 章</b>	<b>Ni-Al 金属间化合物/陶瓷基复合材料</b>	<b>210</b>
9.1	Ni-Al 金属间化合物/陶瓷基复合材料简介	210
9.2	Ni-Al/TiC 陶瓷基复合材料	210
9.2.1	NiAl/TiC 陶瓷基复合材料的制备	211
9.2.2	NiAl/TiC 陶瓷基复合材料的性能	211
9.2.3	微观组织结构分析	212
9.2.4	TiC-NiAl 金属间化合物基复合材料	218
9.3	NiAl-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 系列复合材料的研究	222
9.3.1	Ni-Al/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 复合材料的制备工艺研究	222
9.3.2	Ni-Al/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 复合材料的性能与微观结构	224
9.3.3	Ni-Al/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 复合材料的微观组织结构	228
9.4	其它 Ni-Al/陶瓷复合材料	230



9.4.1 NiAl-HfC 复合材料 .....	230
9.4.2 NiAl-TiB <sub>2</sub> 复合材料 .....	232
9.5 小结 .....	234
参考文献 .....	234
附录 材料设计专家系统部分框图 .....	236

目  
录





# 第1章 绪 论

金属间化合物/陶瓷复合材料是近年发展起来的一种新型复合材料,它的发展与金属间化合物和高技术陶瓷的发展密切相关。本章将结合有关文献就金属间化合物、陶瓷及其复合材料的研究现状与发展做以下简要介绍。

## 1.1 金属间化合物的研究现状与趋势

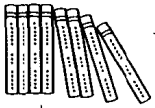
### 1.1.1 金属间化合物的特点及应用

金属间化合物简称 IMC (Intermetallics Compounds),主要是指金属元素间、金属元素与类金属元素间形成的化合物,其特点是各元素间既有化学计量的组分,而其成分又可在一定范围内变化从而形成以化合物为基体的固溶体。当两种金属以整数比(或在接近整数比的一定范围内)形成化合物时,由于其结构与构成它的两金属的结构不同,从而形成有序的超点阵结构。金属间化合物不仅有金属键,还具有共价键,共价键的出现,使得原子间的结合力增强,化学键趋于稳定,具有高熔点、高硬度的特性;此外由于结构中原子间的结合力强,扩散减慢,导致蠕变激活能提高,所以金属间化合物具有高的抗蠕变性能。金属间化合物高的疲劳寿命是由于其长程有序结构抑制了交滑移过程,减少了滑移系统,从而降低了循环加载过程中裂纹萌生的可能性。另外,有序金属间化合物在氧化气氛中能生成致密的氧化膜,因而具有良好的抗氧化性。

此外以金属间化合物为基体的合金或材料是一种全新的材料,普通的金属材料都是以相图中端际固溶体为基体。而金属间化合物材料则以相图中间部分的有序金属间化合物为基体。与传统的金属材料相比,其性能介于金属和陶瓷之间,所以也被誉为半陶瓷材料。正是金属间化合物材料具有这些突出特性,所以这是一类极具潜力的高温结构材料。

事实上,早在20世纪50年代就已发现金属间化合物作为高温结构材料具有特殊优点,许多金属间化合物的强度随温度升高不是连续下降,而是先升高后下降。这是一种反常的强度—温度关系。这一发现推动了金属间化合物的研究热潮,并陆续在金属间化合物形变特性和屈服强度反常温度关系方面提出了新的理论模型和机制。但是由于金属间化合物材料有严重的脆性,材料的实用研究一直没有突破。1979年,日本的 Izumi 发现加硼可以大大提高  $\text{Ni}_3\text{Al}$  金属间化合物的塑性,这一工作为解决金属间化合物的脆性问题提供了可能性。由此以美国为代表的先进工业国家,为了能在21世纪保持在航空和航天领域的优势,大力推动了这方面的研究工作,并希望发展出一种能耐更高温度、比强度更高的新型金属间化合物高温结构材料,给新一代航空和航天器的发展开辟一个新时代。

1980年后,美、日、欧洲诸国都组织实施了全国性的研究计划,提出了金属间化合物结构材料的长远发展目标:发展比 Ni 基高温合金具有更高的高温比强度的结构材料,



特别注重发展一种介于镍基高温合金和高温陶瓷材料之间的高温结构材料,从而充填镍基高温合金和先进高温陶瓷材料之间的空隙。这不仅是指其使用温度处于它们二者之间,而且其力学性能也介于它们二者之间,即比镍基高温合金具有更高的高温比强度,比先进高温陶瓷材料具有更高的塑性和韧性,并且在生产工艺和装备上更接近已有金属材料的生产装备。发展金属间化合物结构材料的近中期要求,是能取代一部分正在使用的比强度较差的结构材料,降低各种运载工具用引擎和运载工具本身的重量,提高比推力和效率。

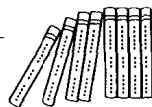
总之,作为新型材料的金属间化合物,其用途十分广泛。因其键合类型呈多样化,从而使其具有特殊的晶体结构、电子结构和能带结构。正是由于这些结构特点,使其具有了很多新的性能和用途。其中耐高温、抗腐蚀、抗氧化、耐磨损等特点使其可以成为航空、航天、交通运输、化工、机械等许多工业部门的重要结构材料;同样由于其具有声、光、电、磁等特殊物理性能,而成为极具潜力的功能材料,如半导体材料、超导材料、软磁材料等<sup>[1]</sup>。金属间化合物种类非常多,在结构材料领域人们研究较多的是 Ti-Al 系、Ni-Al 系和 Fe-Al 系金属间化合物。Ti-Al 系金属间化合物是潜在的航空航天材料,在国外已开始应用于军事领域。Ni-Al 系金属间化合物是研究较早的一类材料,研究比较深入,取得了许多成果,也有一些实际应用。Fe-Al 系金属间化合物与以上两类相比,除具有高强度、耐腐蚀等优点外,还具有低成本和低密度等优点,因此具有广泛的应用前景<sup>[2,3]</sup>。我国研究人员对它的研究比较深入,已经形成了一套较完整的理论体系,其中部分成果已得到了实际应用。但是,金属间化合物的共同缺点——室温塑性低和高温强度差(指超过 800℃ 或 1000℃)<sup>[4]</sup>一直没有得到很好的解决,也制约了它们在生产实践中的应用。

硅化物以  $\text{MoSi}_2$  为代表, $\text{MoSi}_2$  是能用于高温环境下的关键材料,其熔点为 2030℃,高温下具有优良的抗氧化性能,其抗氧化性能与机理类似于高温结构陶瓷  $\text{SiC}$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  等。 $\text{MoSi}_2$  在室温下表现为脆性材料,在 1000℃ 左右发生脆性—韧性转变,在此温度之上表现出类似于金属材料的韧性。

### 1.1.2 Fe-Al 金属间化合物的研究现状

Fe-Al 金属间化合物中最受关注的主要是  $\text{Fe}_3\text{Al}$  与 FeAl 合金<sup>[5,6]</sup>, $\text{Fe}_3\text{Al}$  合金一般是指铝的质量分数 25%~35% 的 Fe-Al 合金,其相组成包括:无序固溶体 ( $\text{A2}$  或  $\alpha$ ) 相,不完全 B2 结构的有序相, $\text{DO}_3$  结构的  $\text{Fe}_3\text{Al}$  有序相。

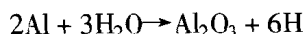
Fe-Al 金属间化合物合金的研究始于 20 世纪 30 年代,经历了几次研究热潮,在 70 年代末取得突破,到 80 年代,Fe-Al 合金作为一类结构材料面向应用得到广泛研究,到 90 年代研究人员进一步发现水汽是导致 Fe-Al 合金室温脆性的根本原因<sup>[7]</sup>。然后人们对 Fe-Al 合金的反常屈服行为<sup>[8]</sup>、室温脆性<sup>[9]</sup>、合金成分的理论设计<sup>[3,10]</sup>、微合金化对  $\text{Fe}_3\text{Al}$  性能的影响<sup>[11,12]</sup>、 $\text{Fe}_3\text{Al}$  合金的制备工艺<sup>[13,14]</sup> 等方面都进行了较全面的研究。比如由美国橡树岭国家实验室研究人员开发出的  $\text{Fe}_3\text{Al}$  合金不仅有良好的耐热、耐磨和耐腐蚀性能,其室温伸长率可达 12.8%<sup>[15]</sup>,采用快速凝固工艺制粉、热挤压固结的  $\text{Fe}_3\text{Al}$  合金,其室温伸长率高达 15%~20%,抗拉强度高达 960MPa<sup>[16]</sup>。因此材料学家认为,该材料预计将在航空、化工、核反应堆元件、熔炉高温装置、电磁元件等众多领域获得广泛应用<sup>[17]</sup>。在我国,从 20 世纪 80 年代末到 90 年代中期,国家科委和有关部门先后把 Fe-Al 金属间化合物



的研究列入“863”计划和一系列研究基金计划,使 Fe-Al 金属间化合物的基础性研究有了长足进展。但必须指出,Fe-Al 金属间化合物的应用研究远落后于基础理论研究,使这种性能优异的材料没能得到预期的开发利用,使推广应用受阻。从 20 世纪 90 年代中后期,很多研究人员开始关注实用化研究,探索实用化途径,并取得一些重要成果<sup>[18~21]</sup>。

### 1.1.2.1 Fe-Al 金属间化合物的微合金化及理论设计

Fe-Al 金属间化合物室温脆性大,塑性差,很多研究认为脆性是本质存在的,其理论依据是解理强度低<sup>[22,23]</sup>,此外有害的晶界偏聚或晶界上的无序化也容易造成弱晶界晶间断裂。1989 年,研究进一步发现,水汽与合金中的 Al 发生如下反应:



时,水汽与裂纹尖端发生作用,使原子态的 H 渗入金属内而导致裂纹,从而造成 Fe-Al 金属间化合物的室温脆性<sup>[24~26]</sup>。这一研究成果实际上否定了 Fe-Al 金属间化合物的本质脆性观点,使很多研究工作转向减少环境 H 脆上来<sup>[18,27]</sup>,使该材料的研究再次出现热潮。实际上,环境 H 脆已经得到很多实验证明,例如张忠铎、孙杨善等对 Fe<sub>3</sub>Al 进行了表面镀膜试验,发现经镀膜保护后,不仅强度有大幅提高,而且室温变形率可高达 18%,而镀前只有 6%<sup>[18]</sup>。微观结构研究表明,镀前合金断口形貌为纯解理断裂,镀膜后的断口形貌则出现表征延性断裂的韧窝。

根据上述分析,无论材料是本质脆性还是非本质脆性,改善其室温脆性,提高强度,都将是重要的研究方向。由国内外研究报道可知,Fe-Al 金属间化合物的微合金化将是其强韧化和改善室温脆性的有效手段之一<sup>[28]</sup>。通常认为,微合金化的强韧化机制主要是通过有序固溶强化和沉淀强化实现的。

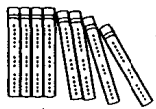
研究表明,Cr 是提高室温塑性最有效的元素<sup>[29]</sup>之一,加 Cr 后,能明显增强解理强度,使解理断裂伴随一定程度的沿晶断裂,重要的是,使形成超位错的空间增大,超位错的滑移将变得容易。此外 Cr 的合理占位,可减少晶界处的应力集中,防止晶间开裂<sup>[30]</sup>。Ti 的加入能改善 Fe<sub>3</sub>Al 合金的高温强度,但增加室温脆性。研究认为这是因为 Ti 将部分取代 Fe 的位置,使 Fe-Al 金属间化合物的  $\alpha + \text{DO}_3$  相向左向上移动的结果<sup>[31]</sup>。Si 具有与 Ti 相似的作用,可使 Fe<sub>3</sub>Al 合金在 600℃ 以上高温屈服强度大幅度提高,室温脆性严重<sup>[7]</sup>。Mo 的加入可改善高温强度,对热变形后的室温塑性同样不利,但可减少高温时晶界处的应力集中,防止晶间断裂。适量 Mg 可以大幅度提高 Fe<sub>3</sub>Al 在 530~850℃ 的高温塑性<sup>[32]</sup>。微量 B 对 Fe<sub>3</sub>Al 的塑性与解理断裂行为影响不大。Cu、Ni 的加入或多元合金,例如:2% Nb + 2% Ti (除特别说明外,本书的元素含量均为质量分数)的加入,会使 Fe<sub>3</sub>Al 出现沉淀相<sup>[33]</sup>,从而导致沉淀强化。此外 Mn、Zr、C 等元素对合金性能的影响也有研究报道<sup>[34~36]</sup>。以上是关于微量元素的加入,对 Fe<sub>3</sub>Al 合金性能影响的报道。

### 1.1.2.2 Fe-Al 金属间化合物的制备工艺及性能研究

Fe-Al 合金通常采用熔铸工艺制备,包括空气中感应熔炼、真空中熔炼、真空电弧重熔以及电渣重熔等方法。由于前述 H 脆问题,为避免水汽反应,应最好采用真空熔炼<sup>[29]</sup>。

熔炼工艺包括:用 Ar-O<sub>2</sub> 将 Fe 液脱 C、S,然后加入 Cr、Ni 等合金,此后将经处理后的 Fe 液加入已预热到 500℃ 的铝中,最后通入氩气使合金均匀化。该法成本低,Al 与炉衬反应也小。第二种工艺是同时将各合金元素加入炉中,显然此时 Al 首先熔化,然后 Fe





与其它元素溶解。熔铸组织会出现成分偏析，通常解决办法是进行均匀化处理<sup>[3]</sup>

熔炼工艺优点是成本低、效率高，但铸态组织晶粒粗大，成分偏析，室温塑性低，脆性大<sup>[35]</sup>。改善质量与性能的方法主要包括：通过合金化细化晶粒，改善组织。或采用热机械处理工艺，通过热形变细化晶粒，减缓 H 脆<sup>[13]</sup>。

熔炼工艺制备的 Fe-Al 合金性能较低，室温伸长率只有 1% 左右，屈服强度小于 300GPa，难以用于重要结构件。

改进制备工艺对提高 Fe-Al 合金性能有重要意义，采用粉末冶金工艺可有效的控制微观组织细化晶粒，从而有效提高材料的力学性能。例如采用该工艺制取的 B2 相 Fe-Al 合金，室温伸长率达到 12%，屈服强度达到 350MPa<sup>[14,37]</sup>。快速凝固工艺（RSP）可更有效的细化晶粒，增加化学均匀性，并可产生非平衡组织<sup>[16,38]</sup>，利用该工艺制粉，热压烧结的 Fe<sub>3</sub>Al 金属间化合物其室温伸长率可高达 20%，抗拉强度可达 960MPa，晶粒度为亚微米，是目前最高性能之一。此外，Fe-Al 合金的燃烧合成（Combustion Synthesis）或自蔓延高温合成（SHS）也是一种可行的制备方法，其中在压力下燃烧合成，晶粒度在 2~4μm，含有 Fe<sub>2</sub>Nb 相的 Fe<sub>3</sub>Al 金属间化合物还具有超塑性<sup>[8,39]</sup>。机械合金化（MA）是制备 Fe-Al 合金的一种新工艺，它是在高能球磨机中进行球磨，形成细微组织的合金，在固相状态下达到合金化的目的<sup>[37]</sup>，利用该技术合成了 B2 结构的 Fe-Al 合金，其最高抗拉强度达到 865MPa，伸长率达到 10%。

### 1.1.2.3 Fe-Al 合金的实用化技术

Fe-Al 合金的实用化技术除合金化外，还包括 Fe-Al 合金的热形变技术、铸造成型技术，以及与其它材料组成新的复合材料等。研究表明影响 Fe-Al 金属间化合物实用化因素主要包括：

- 1) 材料的加工成形。
- 2) 材料的脆性。
- 3) 材料的合适用途。
- 4) 材料高温时的综合性能。

材料的脆性大，高温（>800℃）综合性能低，使材料不适于强载荷、大冲击的场合；材料的塑性差，加工成形难，使材料难以获得复杂结构形状。上述影响因素限制了材料的使用，使材料的使用范围受到影响，从而限制了材料的实用化<sup>[2]</sup>。但是这些不足同时也为 Fe-Al 金属间化合物实用化指出了研究方向。总结有关研究成果，其实用化主攻方向主要应包括以下几个方面：

- 1) Fe-Al 金属间化合物的微合金化。通过微合金化来提高材料的塑性和韧性以及高温综合性能<sup>[40]</sup>。
- 2) Fe-Al 金属间化合物的铸造成型。通过铸造获取其它加工方法不能获取的所需形状。
- 3) Fe-Al 金属间化合物的热形变处理。通过形变，既获得所需要的形状，同时又细化晶粒，弥合缺陷，提高材料的塑性，改善材料的强韧性。
- 4) 开辟 Fe-Al 金属间化合物的新用途，扬长避短，利用 Fe-Al 金属间化合物的半陶瓷性能，设计新型复合材料（包括复合材料的理论设计、材料的制备、材料的失效分析）。



5) 材料的切削加工。解决材料加工硬化问题, 通过材料的冷加工, 获得材料的精确形状。

上述研究内容将是 Fe-Al 金属间化合物能否实用化的技术关键, 因此, 了解和深入研究上述技术, 对 Fe-Al 金属间化合物的推广应用具有重要的现实意义和显著的经济效益。

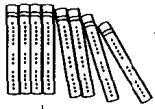
Fe-Al 合金热形变  $\text{Fe}_3\text{Al}$  金属间化合物的形变性能取决于自身的滑移系, 也与有序合金的反相畴结构、超点阵位错特征有关。从 20 世纪 60 年代开始, 对  $\text{Fe}_3\text{Al}$  的形变特性就做了大量的研究, Marcinkowski 等人的早期研究表明, 在室温下,  $\text{Fe}_3\text{Al}$  几乎没有任何塑性, 断口主要呈穿晶解理。后来发现,  $\text{Fe}_3\text{Al}$  并非本质脆性, 微观分析与形变机理的研究表明,  $\text{Fe}_3\text{Al}$  的主滑移系为  $\{110\} \langle 111 \rangle$ , 足以提供多晶滑移所需的五个以上独立的滑移系。进一步研究发现,  $\text{Fe}_3\text{Al}$  合金的形变性能与有序化临界温度  $T_c$  有关, 在  $T_c$  附近, 不论普通位错还是超点阵位错均难以运动, 因此形成屈服强度的峰值。此外, 从位错运动和理论研究发现, 在  $\{110\}$  和  $\{112\}$  面上,  $\text{Fe}_3\text{Al}$  的 APB 能较小, 且最稳定, 所以滑移可以发生在两晶面族的任何一个面上。在室温下滑移, 发现  $\{110\}$  面优先滑移, 但在 TEM 中还观察到了  $\{112\}$  面的滑移, 这表明滑移行为不仅与 APB 能量及其稳定性有关, 还可能与位错心结构有关, 也就是说, 晶面的 APB 能量最小只是产生滑移的重要条件。因为  $\text{Fe}_3\text{Al}$  中的次近邻反向畴 NNNAPB 能量很低, 故超点阵间的 APB 很宽, 这样宽的一个超点阵位错因为在交滑移时极易受钉扎, 故很难作为一个整体作独立运动。但是, 这只需较小的应力就能克服 APB 能量而使超点阵位错分解成为普通的  $\frac{1}{4} a'_0 \langle 111 \rangle$  位错运动, 在滑移面上留下 NNNAPB<sup>[29]</sup>。

除晶体结构决定  $\text{Fe}_3\text{Al}$  合金的形变特性外, 与其它材料一样, 变形条件、晶粒形貌等对形变性能也有很大影响。例如, 细晶的塑性较粗晶好, 但变形抗力大。单相状态下的形变性能较多相状态好, 变形抗力低。在多向压应力状态下变形比单向受压塑性好, 不易产生微裂纹。此外, 变形温度、变形速度以及晶界与位错处的有害杂质及偏析对  $\text{Fe}_3\text{Al}$  合金的形变影响也是明显的<sup>[41~43]</sup>。例如, 参考文献[19]证明  $\text{Fe}_3\text{Al}$  室温伸长率很低, 200℃以上开始升高(同时强度也相应增加, 300℃时达最大), 700℃以后迅速上升, 说明温度对热形变影响极大。

改善  $\text{Fe}_3\text{Al}$  合金的形变性能有很多途径, 行之有效的方法有:

- 1) 加入可固溶合金化元素, 增加滑移系的数量。
- 2) 通过微合金化和不同工艺, 改变晶体结构, 以获取更多的塑性结构<sup>[29]</sup>。例如, 与体心立方结构有关的  $\text{Fe}_3\text{Al} (\text{DO}_3)$  和  $\text{FeAl} (\text{B}_2)$  结构, 就不如与面心立方结构有关的  $\text{Li}_2$  结构塑性好<sup>[44]</sup>。
- 3) 通过掺杂控制晶界的组成和强度, 这些掺杂既可以通过掺入活性元素使之与有害元素(像 S) 结合成无害化合物而沉淀, 也可以加入像 B 元素这些有益的元素, 以增加键的结合能, 提高晶界的解理强度, 抑制晶间断裂<sup>[45]</sup>。

4) 细化晶粒。铁基合金的穿晶或沿晶脆断被认为与晶粒度有关, 因此在整个铸造、热加工、热处理组织控制中, 晶粒的大小都是很重要的, 对 NiAl 还发现有一临界晶粒尺寸 (20 $\mu\text{m}$ ), 小于该尺寸, 材料才呈现塑性, 这个临界晶粒度随温度下降及应变速度增加



而下降。快速凝固细化晶粒也可以提高材料的延性<sup>[37]</sup>。

5) 改进热形变工艺技术。

6) 精密控制有害物质和杂质<sup>[44]</sup>。

7) 在 NiAl 合金中形成一种薄膜, 减少滑移力, 这相当于在晶体与薄膜之间产生位错滑移源, 对增加延性也是有效的<sup>[46]</sup>。

8) 利用定向凝固等方法, 把脆性相置入延性好的组织, 形成原位生成复合结构, 从而获得好的综合强韧性。

9) 控制周围环境, 减少 H 脆, 改善塑性<sup>[19,42,47]</sup>。

利用上述方法, 材料研究工作者已取的一些重要成果, 例如: A. Bahadur 等<sup>[48]</sup>研究表明, 在  $\text{Fe}_3\text{Al}$  合金中加入 B、Ti 后, 在整数比和亚整数比  $\text{Fe}_3\text{Al}$  合金中的柱状晶变成等轴晶, 热轧或热锻后其微观组织更好, 其热形变率 (973K) 可以从 65% 增加到 85%, 抗拉强度增加到 800 ~ 900MPa, 伸长率增加到 3% ~ 5%, 不过, 过整数比  $\text{Fe}_3\text{Al}$  会出现枝状晶结构, 极易导致开裂, 即使加入 B、Ti 后也不能热形变。C. T. Liu 等人<sup>[38,42]</sup>的研究表明, 有序金属间化合物的延性不仅可以通过合金化、快速凝固工艺来改善, 还可以通过热形变处理 (例如物理冶金原理等) 来改善。作者的研究也表明<sup>[29]</sup>, 合金化对  $\text{Fe}_3\text{Al}$  合金热形变性能和室温性能影响显著, 其中 Mo 含量增加, 合金高温强度和持久寿命提高, 但高温塑性及室温拉伸强度及室温塑性均下降。Cr 的加入, 对高温性能不利, Cr 和 Ce 及 Ce 与 Mo、Nb、Zr 等元素的匹配使用, 有利于综合性能的提高。

以上研究分别对 Fe-Al 合金热形变性能的影响因素及改进措施进行了探讨, 但系统的研究 Fe-Al 合金热锻工艺过程及其影响因素的文献报道尚少。

Fe-Al 合金的铸造技术 参考文献 [29, 49] (注意, 本书带标号的文献, 均提每章之后的参考文献) 对 Fe-Al 合金的铸造性能进行过系统研究, 从流动性看,  $\text{Fe}_3\text{Al}$  合金是一种流动性较差的合金, 例如 Fe-28Al 在 1580℃ 砂型浇铸时测得螺旋线长度为 171mm, 热力学分析表明, 除结晶温度范围较窄因素外, 合金液中形成的高熔点颗粒相也是影响其流动性的重要原因。但是合适的合金化也会提高流动性, 例如 Fe-28Al-5.5Cr-0.5Mo-0.5Nb-0.1Zr 可使流动性提高到 215mm。合金化不仅可以提高流动性从而改善材料的充型能力, 而且还可以有效提高合金的压缩强度, 例如摩尔分数为 0.05% 的 Ce 的加入可使其抗压强度从 2070MPa 增加到 2415MPa。上述铸造技术的开发应用, 使铸态 Fe-Al 合金的开发应用看到了希望, 尤其是如能利用特种铸造技术实现材料的精密成型, 不仅可以大大提高材料的流动性 (压力铸造), 还可以有效的提高材料的尺寸精度和复杂程度 (熔模铸造), 作者开发研究的铸态炉蓖条、建筑机械用耐磨眼镜板、精密铸造不锈钢管件等产品证明<sup>[49]</sup>, 这种低廉而实用的材料将首先从铸态产品开发领域走向大规模实用化生产。

### 1.1.3 Ti-Al 金属间化合物的研究现状

#### 1.1.3.1 Ti-Al 金属间化合物的组织结构研究

Ti-Al 系金属间化合物主要有两种: TiAl 化合物 (用  $\gamma$  表示) 和  $\text{Ti}_3\text{Al}$  化合物 (用  $\alpha_2$  表示)。Chubb 和 Mehl 等运用第一原理计算了具有化学配比的 TiAl 化合物和  $\text{Ti}_3\text{Al}$  化合物在 0K 时的能量稳定性, 从而证实了 TiAl 化合物为  $\text{L1}_0$  型晶体结构,  $\text{Ti}_3\text{Al}$  化合物为  $\text{DO}_{19}$  型



晶体结构<sup>[50]</sup>。

由于单相 ( $\gamma$ ) 化合物的塑性和断裂韧性比两相 ( $\gamma + \alpha_2$ ) 化合物低得多, 因此人们目前的研究主要集中于两相化合物, 即以 TiAl ( $\gamma$ ) 为基体, 并含有少量  $\text{Ti}_3\text{Al}$  ( $\alpha_2$ ) 的孪晶形态层片状组织的合金。

就 TiAl 化合物的显微组织而言, 根据不同的热处理方式, 可以得到四种类型的典型组成<sup>[4]</sup>:

- 1) 非均匀的粗大  $\gamma$  晶粒并伴有少量的  $\alpha_2$  粒子的组织 (NG)。
- 2) 细小晶粒的等量  $\gamma$  和  $\alpha_2$  复合组织 (Duplex)。
- 3)  $\gamma + \alpha_2$  层片状组织晶粒 (NL)。
- 4) 全部是层片状组织晶粒 (FL)。

TiAl 金属间化合物的力学性能强烈地依赖于其显微结构<sup>[51]</sup>。通常复合组织 (Duplex) 具有最高的拉伸塑性 (伸长率为 2% ~ 4%) 及中等的强度水平 ( $YS = 420 \sim 460\text{MPa}$ ,  $UTS = 550 \sim 660\text{MPa}$ ), 但断裂韧性很低 ( $K_{IC} = 10 \sim 16\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ); FL 组织呈现出低的塑性 ( $\approx 1\%$ ), 但具有较高的断裂韧性 ( $K_{IC} = 20 \sim 32\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ); NL 组织强度最高 ( $YS \approx 510\text{MPa}$ ,  $UTS \approx 700\text{MPa}$ ), 而塑性中等 ( $\approx 3\%$ )。细化并弥散在 Duplex 组织中的  $\alpha_2$  可以提高强度但使塑性降低, 同样, 细化 FL 组织中的晶粒可以同时提高强度和塑性, 但断裂韧性值下降。因此, 绝大多数的研究都集中在 Duplex、NL、FL 三类组织的 TiAl 金属间化合物上。

$\text{Ti}_3\text{Al}$  ( $\alpha_2$  相) 金属间化合物为长程有序的六方结构 (空间群为  $P63/mmc$ ), 其有序特征可提高合金的高温强度、刚度和变形抗力。但由于该相结构中只有  $\{0001\}$   $\{11\bar{2}0\}$  两个独立的滑移系, 具有较低的室温塑性。通过添加  $\beta$  稳定元素 (主要是 Nb) 方法, 保留塑性较好的体心立方  $\beta$  相, 并激发  $\alpha_2$  相中 (c + a) 型位错以增加非基面滑移, 室温塑性已得到了很大改善。文献[5]对  $\text{Ti}_3\text{Al}$  基的合金疲劳变形显微组织的透射电镜研究表明: ①初生  $\alpha_2$  相晶粒中基面上的  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  a 型位错互相塞积可形成亚晶界, 把晶粒分割成具有一定取向差异的亚晶粒结构; 位错反应可以形成大量规则的六角位错网; ②初生  $\alpha_2$  晶粒除了晶内位错滑移和晶界运动产生和协调合金变形外, 晶内亚晶的形成和发展也是产生和协调变形的重要机制。

### 1.1.3.2 Ti-Al 金属间化合物的制备

熔炼铸造是 Ti-Al 系金属间化合物的主要制备方法, 此外目前文献中报道较多的 Ti-Al 系金属间化合物的制备工艺及过程还包括:

(1) 粉末冶金法 粉末冶金法是制备 TiAl 基合金比较常用的一种方法。近年来, 随着 TiAl 基合金粉末制备技术的发展, 人们已经能够制备出粒度小而且球形度好的 TiAl 基合金粉末。目前用于 TOT 基合金 (包括  $\text{Ti}_3\text{Al}$  在内) 的粉末冶金近净形状成形技术主要有热等静压技术和准热等静压技术。此外, 还有注射成形、粉末锻造、热挤压、粉末轧制、热爆成形等<sup>[52]</sup>。

热等静压工艺是制造全致密近净形零件, 尤其是形状复杂、大尺寸零件的一种非常有效的技术, 它能在高温下通过气体将高压传递给金属粉末或预成形坯, 并使其在高温高压下实现全致密化。最近, 美国 Orucible 公司还开发出了一种采用陶瓷模的热等静压近净形状成形工艺 (Ceramic Mold-HIP Process)。