

新型复合材料

323 苏] Э.Г.斯皮里多诺夫 著

桦 柯 斌 译

冶金工业出版社

新型复合材料

[苏] О.Г. 斯皮里多诺夫 著

史桦 柯斌 译

冶金工业出版社

内 容 提 要

本书译自苏联“知识出版社”1980年出版的《НОВЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ》一书。作者Э.Г.斯皮里多诺夫用通俗的科学语言或比喻阐述了苏联最新复合材料的物理化学原理、合成技术及性能；探讨了金属一氧化物、氧化物一氧化物、氧化物一难熔无机粘合剂系的高温复合材料。

本书系科普读物，文理深入浅出，语言活泼生动，适于广大尚未受过专门训练的科学爱好者和青少年阅读。亦可供有关专业人员参考。

新 型 复 合 材 料

〔苏〕Э.Г.斯皮里多诺夫 著

史 桦 柯 斌 译

*

冶金工业出版社出版

（北京灯市口74号）

新华书店北京发行所发行

冶金工业出版社印刷厂印刷

*

787×1092 1/32 印张 21/4 字数 46 千字

1982年2月第一版 1982年2月第一次印刷

印数 00,001~2,800 册

统一书号：15062·3801 定价0.20元

目 录

一、高温与材料·····	1
二、亚铬酸盐的不稳定性和稳定性·····	18
三、由化学键相近的组分构成的复合材料·····	32
四、高温下获得的难熔复合材料·····	42
五、新型复合材料的应用及合成原则的可用性·····	50

一、高温与材料

还在人类的初期，穿兽皮的“科学家”就创造了第一种材料，这应当认为是人类文明史上最杰出的成就之一。但是，为什么要在科学家三字上加引号呢？正是为了强调这位古代的才智者应该同当代的任何一个天才并列，而且是平等地并列。当然，这不是指知识，而是指这一创造的推动力，因为知识主要在书本里。大家知道，这种材料就是青铜。它并非取自大自然，而是由人制造出来的！用现在的说法就是“合成的”，即用原料人工制造出来的。

继之而来的时代是充满了紧张研究工作的时代。随着人驾驭物质能力的增长，人工合成、加工和使用材料的数量也增多了。成千上万不知名的科学家、对我们如今称之为材料科学的这一领域都做出了各自的贡献。该领域甚至现在仍是科学，也在某种程度上包含着艺术和手工艺性。

然而，金属的胜利进军似乎暂时停止下来了。原来，金属不能做到一切。它的性能还不足以满足社会的需要。尽管有些合金大约在三千度的高温下才熔化，而另一些合金简直是放到开水杯里就会熔化；在硬度方面，有些合金大致相当于金刚石，而另一些则在室温下便成为液体。但是，世界上实验室里研制出来的几千种合金不能解决新技术所提出的任务。

技术、生产和工程设想都在力求创造效率最高的操作法、装置，以及体积尽可能小，而运转速度快、产量高的机器和机组。这在实践中就意味着工作环境的温度、压力和腐蚀

性等的提高。

总之，我们知道需要做什么（如提高效率），知道怎样来做到这一点（如提高温度）。最后，我们也知道应当用什么来做。当然是用金属来做，因为金属难熔、结实、耐侵蚀介质。然而，正是在这方面开始出现了某些不完全明白的现象。不错，金属是耐氧化作用的，这类合金，如康塔尔铁铬铝合金可在 $1,600\text{K}$ 以上的空气中长时间地工作。可是，所有这些性能，看来似乎都是“分散地”、独立地起作用的。比如，一种金属合金难熔，但易氧化，另一种金属合金耐氧化，但在 $1,100\text{K}$ 时便没有任何强度，在赤热时坚固，而在常温下松脆等等。

而技术设备所需要的恰恰是那些能在必要条件下表现出自己优点的材料；甚至还要求这些材料具备通常为金属所不具备的某些性能。要求同一种“理想”的材料既有难熔性，同时又有耐氧化性；能抵抗温度剧烈变化而又没有脆性；既有硬度，又有导电性和导热性。而且要求材料的某些参数可以随设计师的意愿来改变，而与此同时别的参数则要固定不变。然而，这还不是对材料的全部要求！还应当易于加工，也就是说应当具有工艺性能。此外，还要求材料的强度不因温度变化而急剧下降。

上述这些要求，一般来说是没有道理的。也就是说，即使不是物理学家也懂得，这些要求当中有许多是互相抵触的，不能在同一块材料上同时体现。例如，要使可塑性和硬度这样的特性并存在同一块材料中，就好比要求化学结合力，同时既有减弱，又有增强一样。

那么金属怎样呢？金属更为难办，因为金属在高温下强度不高。而且，我们现在处处用“金属”这个词只是为了简

便，实际上这些“金属”都是指的合金。合金是怎样获得的呢？

所谓合金，即部分金属的正离子“置换”另一金属的正离子，或“潜入”基体金属正离子之间*，因为新正离子的电子终归不难进入电子云，不过这些新正离子的大小要与基体金属的正离子差别不大才行。上述金属正离子的“置换”或“潜入”，均将形成所谓“固溶体”。前者叫“置换式”固溶体，后者称“间隙式”固溶体——即“潜入”的正离子居于基体金属离子之间的空隙位置，而不是代替式的“置换”。

对我们来说重要的只是，这种固溶体中的结晶场、能本身和结合强度改变了。利用这种结合力的变化原理就可制取各种不同性能的合金。制取合金的方法也用来提高热强性。当然，有许多合金是在高温下工作的。缺点是这种方法在最好的情况下只是在 900K 以下最有效。而现代的高温技术早已超过了这个限度。

那么怎么办呢？回到“石头”，也就是说回到非金属材料，或者象通常所说的，回到陶瓷上去吗？可以，不过这使我们遇到的问题更为复杂——制造不易破碎的陶瓷。

在现阶段，看来最好还是不放弃金属。

现在有制造硬质合金（称作“弥散一硬化”合金）的方法，该法利用了下述现象：在复杂的金属系统中，在一定的温度下开始有某些组分析出。这些多余的掺杂物由于溶解度的下降而生成连成一片的微粒悬浮体。合金的硬化程度主要取决于这种颗粒的大小、在母体合金中的含量和物理特

* 本段原文可能有误，已作适当编译。——编辑注

性。改变掺杂物的含量、温度、冷却制度，可以在一定的限度内控制这些微粒的大小和比例，这也意味着可以控制材料的性能。

如今这样的合金是高温技术设备的基础。它们往往用作燃气轮机的叶片、化学反应器及要求材料在高温下具有足够强度的一切地方。为此当然要选择极难熔的“母材”，即母体金属本身。

这一原理极为有效：如在负荷达8~10公斤/毫米²时工作温度升到1,100K，甚至1,200K，这很不低了。

温度升高了，我们还是落个一场空，结果硬化的微粒粘结到一起，硬化效果消失了，材料甚至变得不如“简单”合金坚固。

专家们确认，如果能找到强度比普通化合物高得多的新物质，热强材料是可以制造出来的。

人们早就知道这样一个饶有趣味的事情：如把试样表面加工得足以排除其任何缺陷造成的影响，材料的强度便随着试样横截面的缩小而增加。原来，材料强度最大的是丝，或者是单晶“须”。当然，制造这样的材料是不容易的，因为它们的强度是普通材料的100倍，甚至是1,000倍。这种强度接近于在完全“理想”结构状况下的理论强度。但是，要利用的材料不象晶“须”那样小、而强度又有晶“须”那样高，则是不容易的。然而，难题解决了。这样做的先决条件是简单的。

众所周知，“须”的长是粗的100倍。如果把许多“须”平行地摆放，那么要使它们能共同工作，得有两个条件。第一，涂上多多少少与其“母材”材料相结合的某种物质。第二，“须”要比“母材”材料硬。这意味着，弹性模量不

应高于材料。如果给这种材料加一个顺着“须”方向的拉力，那么全部的力都将为“须”所承受。起码直到丝开始相对于基体——母材滑动为止。

这类材料甚至有一个专名，这就是复合材料。人们曾对这种材料寄以很大的希望，以至各工业发达国家都已开始了刻不容缓地研制这种复合材料，其成果也是很大的。例如，用碳丝和人造树脂制成的超强而质轻的构架梁，用玻璃纤维和树脂制成的超强“条材”，非常适用于体育运动、航空、造船、火箭制造业等等。但是，无论多么奇特，“胜利之歌”不是属于高温技术的。

第一，能经受高温的只能是无机物。第二，不是任何一种无机物，只能是难熔无机物。但由于难熔化合物变化规律难以掌握，这就给合成问题带来了一系列问题。诸如怎样制取“须”，并且不是制取几克而是几吨，如何选择基体材料（即“母材”），怎样使这个母材同“须”结合，一根根的“须”都涂以金属薄层，“须”分层排列，就像士兵排队一样。但是，往往一到高温，一切都前功尽弃了。复合材料也像其它材料一样，在高温下无所作为。

这样一来，一切都完了吗？金属不起作用，陶瓷也是如此，复合材料辜负了初期人们对它的期望。准确地说，弥散硬化型合金也是如此，这种金属虽在极限温度内能可靠地工作。但是，很显然是用了“最后的一把力气”。

怎么办呢？我们在这本书里就要试图探讨这个问题。还是先从概念开始吧！何谓“高温”？此乃是这样一种温度，即在其作用下，材料中会出现被打出自己正常晶格位置的离子。即在高温下，材料的平衡不是静态的，而是动态的。也就是说，所有“位于”晶格中的离子、固溶进来的杂质元素

的离子、从自己位置中被打出的离子、空位(或称“空穴”)等,均处于动态中,掺混中——进行高温迁移。很明显,我们用现有的工艺方法是不能排除这种迁移的。可是,我们可尽力制止迁移产生的有害后果。怎么做呢?大概可以提出几个方法,然而最简单的办法是把这种迁移限制在构成我们理想材料的最小晶体的范围内。为此需要使迁移离子从同一晶粒的表面原子折回。那么,如何能做到使表面原子不参与那种迁移呢?只须把它们结合起来,使之不游离即可。所以它们应该是成分和晶格不同的另一种晶粒、另一种化合物的表面原子。如果我们能在两个相邻晶粒的表面原子之间得到一种化合物,那么,那时候就会制造出那种可用以大大增加漂移离子反射系数的镜面。也就是可以设计出一种耐高温的新材料。因为无论怎样来加热这种材料,也无论其中的迁移多么强烈,迁移原子都不能跃出自己晶粒的范围。在晶粒内部所有的原子想怎样游荡就怎样游荡,但都不可能跃出所限范围。

当然,对于原子不能跃出这个范围,可以表示怀疑,或许会有某一个能量特别大的原子能突破各个障碍?在这个原子的后面一个跟着一个,终于开始了雪崩反应。但是,毕竟存在着不可克服的障碍,这就是界面层,它使两个晶粒结合成一体。这个界面层是在相当高的温度时生成的。所以,这种表面保护层一经生成,它就能在只要比生成温度低的情况下长时间地工作。

假设我们已经制出了一种极好的高温材料。不过也只能说,这还是纸上的东西,是一种“想象的模型”。现在剩下的任务是制成它并给它起名。自然,名称应该能反映出材料的主要特征。一般来说,我们的这种材料有两个特点。第

一，它不是由一种化合物，起码是由两种化合物构成的。或者更准确地说，起码由两个相构成。也就是说，称它是多相或复相更好。但是，另一方面，它的主要特征在于各相是彼此间“粘合”在一起并在复合状态中共同工作的。所以应当把它称作是“复合”材料。但是必须注意到目前材料学中出现的概念混乱现象。我们所说的：“复合”材料与混合材料没有丝毫共同之处，混合材料是由“须”或者纤维和母材构成的。顺便说一下，这种材料在英文文献中称作“纤维复合材料”。在苏联文献中为了简便起见，把它简称作“复合材料”，这当然是不准确的。所以，如果我们能实际制造出这种材料的话，把“复合材料”这个术语留给材料学使用才是比较正确的。因为材料的一个主要特点就是材料各相之间形成紧密的结合。而另一个特征，即第二相微粒的形状或长度也完全是同等重要的。

陶瓷—金属复合材料。

总之，在高温下由于金属原子的蠕动，或换言之，由于原子迁移而不能工作。而陶瓷则蠕动较少，但不能耐热“冲击”。甚至连普通的冲击也承受不了。所以，很自然地想到把金属和陶瓷结合起来，以期这种“结合物”具有比金属和陶瓷都更好的性能。可是怎样把它们结合在一起呢？怎样获得金属和陶瓷颗粒之间的中间粘合层呢，我们在前面已经谈过了。要知道，我们已经把它们想出来了，而大自然却完全没有义务遵循我们的设想。

让我们来回顾一下历史吧！这种材料不管怎样奇特，它早已为人们所知，即叫做“金属陶瓷”。这是在本世纪二十年代出现的。首批使用至今的材料是 C-Co 金属陶瓷。从此开始在刀具、钻具和其它工具上采用硬质合金焊接块。并由此

发展出现代的硬质合金薄片、熔接片等等。这种材料的确使金属加工发生了革命。然而，材料学本身却没有发生任何革命。选择“配偶”是一件很简单的事。随意配合不中用，没有相的结合。事先预料“配偶”的情况也很难。没有弄清楚现象的实质本身，所以对金属陶瓷的兴趣也暂时下降了。

“金属一氧化物”的配合，吸引了许多研究者。因为如果能制出氧化物构架，充填以难熔金属，那就会制出一种材料，它能在很高的温度下保持强度同时没有脆性。考虑的依据是，这种材料的功能不过是在它的一些相之间分配：在低温下，工作的是韧性和非脆性金属，且保持强度；在高温下，工作的是陶瓷构架，它不蠕变，不丧失强度。而且这种金属陶瓷在高温下、在氧化介质中很少氧化，它们的表面生成一层保护膜。当然在每一个金属颗粒上也单独地生成一层膜，而在整个金属陶瓷表面保护膜则连成一片，就好像用许多小钉子——氧化相的夹杂物把保护层箍紧似的。这当然就使保护层很牢固了。

研究发现，金属不愿同异类氧化物结合。当然不是所有金属都如此，恰恰是那些高温技术所需要的金属是这样。这首先是铬、镍或它们的合金等一类重要金属。最不幸的是，金属这种不愿同氧化物结合的特性，是完全合乎规律的，同时也是可以理解的。因为金属和氧化物的化学键的性质有极大的差别。所以由金属和氧化物的处于这些相表面的非自由原子的表面化合是不可能的。这种不愿结合的外表特征也很清楚：熔融金属不浸润氧化物，不沿它的表面漫流，而凝结成珠状。

所有这一切都是可以理解的；而不可理解的是在某些情

况下取得了所需要的结果。在第二次世界大战期间，德国生产发动机用的合金钢短缺。后来发现，德国人成功地用金属陶瓷 FeAl_2O_4 来代替，这种材料由铁和氧化物构成。而且，这种金属陶瓷曾用于地对地火箭上，这样做显然不是因为不可能找到合金钢，而是因为材料本身的性能。战争结束了，这种材料也就被遗忘了，可是很快就制出了性能更好的氧化铝和铬构成的金属陶瓷。铬是坚硬的，有光泽和极难熔的金属，在3,000K下熔化。于是这种难熔而且不会氧化的金属就同难熔且坚固的氧化铝配成一对。制出了极佳的、坚固的、不会氧化的金属陶瓷。这种材料根本不怕热冲击。出炉后可以随意地把这种热到白炽状态的材料立刻放入水中。金属陶瓷表面甚至连微小的裂缝都不出。

可是，这种材料怕冲击。它从“父母”那里带来了讨厌而有害的特性——脆性。的确，铬性脆，起码工业纯度是如此。所以避免在技术设备中使用它。它只用作镀层或用来配制合金，不适宜用作结构材料。脆性断送了金属陶瓷在技术设备中的前途。用它做的燃气轮机叶片，工作时由于掉入一颗小砂子或一小块金属而受到轻微的损伤，就会立刻毁坏。于是人们对金属陶瓷出现的兴趣再度大为降低了。

在怎样的条件和情况下，氧化物能同金属结合得足够坚固呢？一般地说，能办得到吗？回答是肯定的，可以办到。比如，电炉中镍铬合金电炉丝便覆有结实的氧化皮层。氧化皮成分复杂，由铬镍合金尖晶石添加氧化物制成。薄膜牢固地同基底结合着，氧透不过去。对我们大家来说，只有一点是重要的：即氧化物能够同金属牢固地结合在一起。我们已经谈到过的那些例子证实了这一点。

在这些例子中不仅仅是有某一种共同点，而且它们可以

作出一个对我们来说极为重要的结论。在金属同氧化物牢固地结合的情况下，这些氧化物不是简单而是复杂氧化物。即这种氧化物中的氧不是同一种而是同两种、甚至更多种的阳离子结合。自然，这些氧化物的特性不同于普通氧化物。

还可以做出一个同样重要的结论，尽管观察不太明确：在两种情况下这些复杂氧化物同基体金属相结合，基体金属以阳离子形式进入氧化物。结果与铁化合生成氧化物 FeAl_2O_4 ，同镍铬合金结合生成 NiCr_2O_4 。

检验我们的观察是很有趣的事。就拿铬来说，它有许多优点；如果用它做结构材料，它无疑会在高温下表现不错。我们将给它选择生成“金属陶瓷”的配偶。我们知道，这是一种复杂氧化物。而且我们也知道它的化学式为 $\text{Me}_x\text{Cr}_y\text{O}_z$ 。当然，化学式只是通式。具体地说是几个某种金属原子和几个铬原子，我们不知道，因此，标上了 x ， y ， z 。自然，逐一查阅整个周期表是不需要的。因为通式中相应化合物的类是非常清楚的。这是尖晶石，更准确些说，是尖晶岩。比如，大家都知道“贵重”的尖晶石——成分为 MgAl_2O_4 的宝石。因而我们把相当难熔的尖晶岩作选择对象以检验我们的设想。如果使用某种三价金属，那么化合物的形式是 MeCrO_3 。这类化合物是存在的。如稀土元素的亚铬酸盐便是。

诚然，亚铬酸盐没有实际使用，因为它被认为在高温下是不很稳定的。这对我们并不重要，我们现在感兴趣的是事情的纯科学方面。因此我们把亚铬酸盐和铬粉末掺混起来。为了简便起见，我们以序列第一的亚铬酸镧为例。因为认为它是其中最难熔的，2,800K才熔化。我们往混合物中加入少量某种粘合溶液，并用混合物挤压成小棒。干燥后我们手中

就是一种其化学成分符合设想的制品了。

但这并不是材料，也不是金属陶瓷。它还没有合成，铬和亚铬酸盐之间还没有结合。

如何做到这种结合，如何获得不明成分物质的薄膜呢？应将这些金属和亚铬酸盐细屑结合成一种统一的材料。可以加热，也可求助于任何一种化学试剂，此外，如果有某种胶的话，还可人工注入这种“胶”。我们最习惯的是简单地加热到高温。然而，须知金属陶瓷是由烧结温度约为1,200K的铬和烧结温度为2,900K的亚铬酸盐构成的。亚铬酸盐可以在空气中进行热处理，而铬则不行。况且以前所知的金属陶瓷的热处理通常是在复杂的气氛中，（比如在添加有氢和5%水蒸气的氢介质中），在1,800K下进行。这一过程本身时间长而危险。工艺师立即提出一个问题：这种炉子里的热丝应该是怎样的呢？因为这种气氛是有氧化作用的。问题在于水蒸气在这样的温度下是活性氧化剂。然而……

我们把压制而成的制品放到真空炉里，在1,900K下处理一昼夜。

一昼夜过去了，从炉中取出坩埚。坩埚里是一堆灰绿色的粉末。这就是我们合成的成果。铬在真空中简直是跑掉了，蒸发了。但是，在粉末堆里发现有一小块暗绿色的固体物质。这块重而坚固的东西用压力机压不断。这不是铬，它的断面和颜色与铬都不一样，也根本不是金属，而是金属陶瓷。那么我们的合成没有失败，是胜利了。这一切清楚地表明：在真空中由于铬的挥发性没有发生合成，必须有中性的介质。

初步的研究结果表明，新的金属陶瓷不只名称上是新的，其耐热冲击性是惊人的。它不怕温度的剧变。圆片焊在铜基上，转瞬间放入温度达3,000K的热流中，只一秒钟的时间

对着热流的一面便加热到2,300K。另一面却是室温。这对金属陶瓷没有丝毫影响。

金属陶瓷在高温下、在空气中的抗氧化能力看来是惊人的。抛光的试样放进温度达1,700K的炉内。为了观察质量的增加，不能简单地把它放在支架上，而要挂在铂丝上。质量开始增加——金属陶瓷在氧化。但是，几小时后这个过程便停止了。在这以后，当氧化薄膜的厚度达到了1~2微米，它完全能防护金属陶瓷不被氧化。

这种材料可以出色地在车床和铣床上加工，并可以钻孔，当然，这得用硬质合金刀具。这种材料上可以车螺纹、制成螺栓或螺母。然而，这一切总的来说是可以理解的，并没有惊人之处。而当试验其强度时，一些非常不理解的现象便开始出现了。

自然，这种由极脆的金属（铬）和不那么脆的氧化物（亚铬酸盐）制得的金属陶瓷，就脆性机理来说，应当是能破裂的。但是，给试件加了40、50吨力之后，它并没有断裂和破碎。而试件是在某一限度之内“流动”。可见金属陶瓷是可塑的。

于是便产生了一个谜：脆性铬和脆性亚铬酸盐以怎样的方式能产生可塑的金属陶瓷呢？金属陶瓷强度值的本身并不惊人，因为铬是一种强度很大的金属，然而塑性呢？这是金属陶瓷的第一个难以理解的谜之一。这个谜看来是在金属陶瓷诞生的本身。准确些说，难以理解的是合成的强度。结合的形式是很奇特的，只需把金属陶瓷混合物加热到2,000K，一眨眼间便大功告成——材料合成了。若把我们的金属陶瓷同由铬和简单氧化物构成的其它金属陶瓷进行比较，便可很容易地了解到亚铬酸盐中发生了什么样的意外的事和它的特

性是怎样的。

如果谈到研究新物质或新现象的话，那么一些起初我们并不了解其意义的细微事实，往往有着重要的作用。在这种情况下，研究金属陶瓷合成也会发现乍一看是奇怪而意义不大的现象。如果亚铬酸盐在中性介质中经高温预处理，那么它便丧失与铬生成良好的金属陶瓷的能力。材料成了疏松而不结实了的。现在看看在氩内进行预处理会有什么样的作用吧！

曾经发现了一种耐人寻味的事情：如果亚铬酸盐在氩内烧红，那么它的导电性下降，而且下降得相当的多，导电性大约降低为千分之一！但是，如果这种绝缘的亚铬酸盐哪怕是在空气中重新加热到不高的温度，它又成为导体了。可以使导电性开始增加的温度没有搞清楚，但在600K氧化加热的温度下效果就已经很明显了。

重要之点是在于亚铬酸盐能够重新同铬生成金属陶瓷。这何以解释呢？很明显，亚铬酸盐的这种性能跃变与氧有关。更正确地说，同晶格对氧的吸收有关。氧可以为晶格所丢失，这种现象对于某些其它氧化物来说也是十分清楚的。但是，氧化物在此情况下分解。然而，氧能够是可逆的，离开亚铬酸盐晶格，重新为晶格所吸收，这种现象则是新的。而且此时亚铬酸盐不分解。

经极为仔细地检验证明：氧的确能为亚铬酸盐晶格所吸收，反之，又能被它释放出来。在此情况下，发生变化的不仅是亚铬酸盐的电子特性——导电性、它对温度的相依性，而且还有其它的特性。甚至包括试样的体积和质量。光学性能、热膨胀系数也会变化。尽管需要相当长的时间，事情的实质终于显露出来了。原来，亚铬酸盐不仅复杂，而且 RCrO_3 分子很大，它的单位晶体是立方体。如果设想这个立