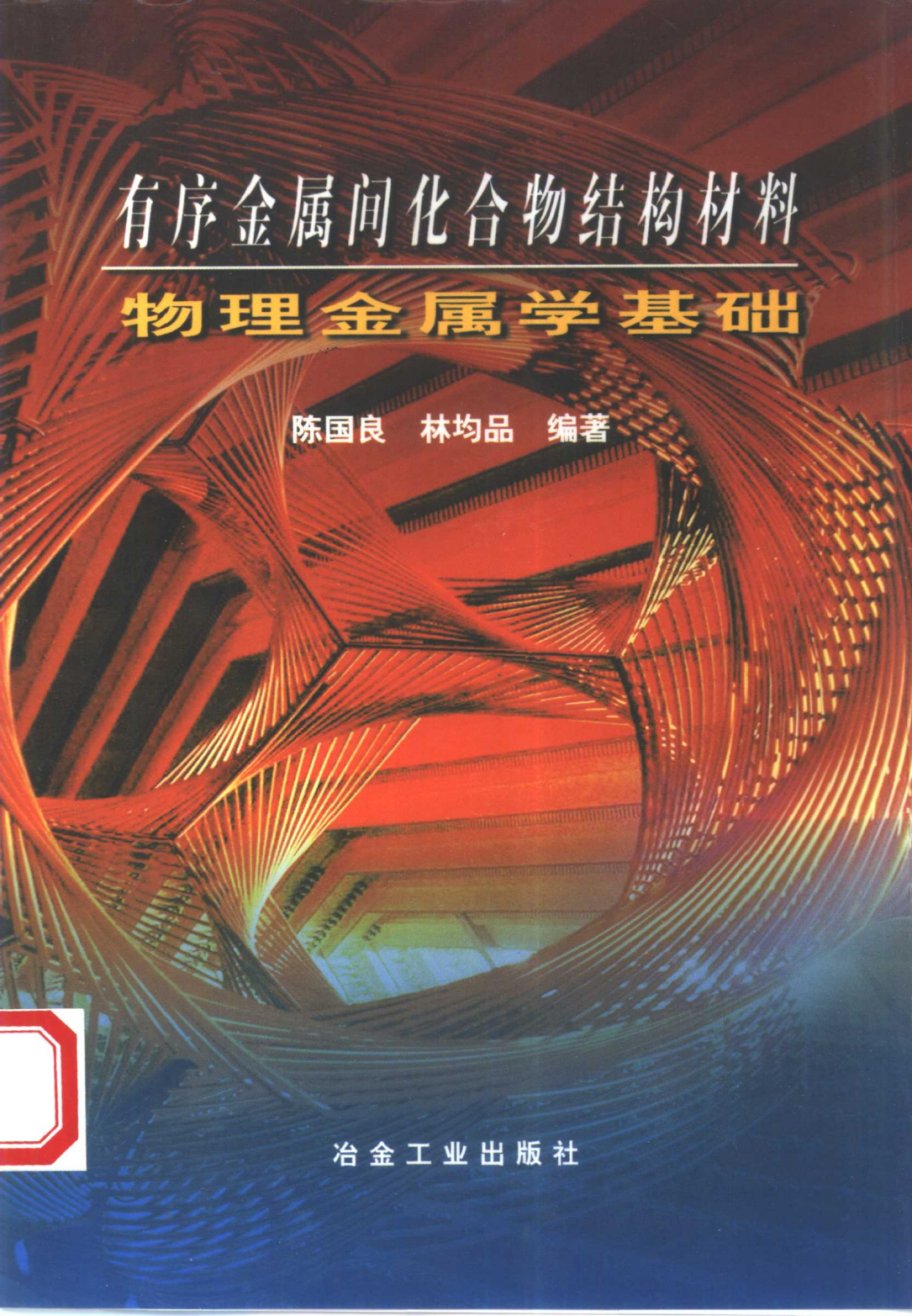




有序金属间化合物结构材料

物理金属学基础

陈国良 林均品 编著



冶金工业出版社

有序金属间化合物结构 材料物理金属学基础

陈国良 林均品 编著

北 京
冶金工业出版社
1999

内 容 简 介

金属间化合物是指由两个或更多的金属组元按比例组成的具有不同于其组成元素的长程有序晶体结构和金属基本特性的化合物。以金属间化合物为基体的合金或材料是当前正在发展的一种新型金属材料。目前,人们已研制出许多有希望工业化的金属间化合物合金材料。对金属间化合物结构材料的研究推动了金属间化合物结构材料的物理金属学的形成与发展。

本书系统介绍了金属间化合物结构材料的物理金属学诸方面的基本进展,同时简略介绍目前发展的各类新型金属间化合物结构材料。本书共分14章,1~9章讲述了金属间化合物的物理金属学基础,包括含有金属间化合物的相图、金属间化合物的结构和缺陷、金属间化合物的相稳定性等内容;10~14章简单介绍了金属间化合物结构材料,包括Ni₃Al基合金、NiAl基合金、铁铝金属间化合物等内容。

本书可供从事新材料研究和开发的工程技术人员、研究人员阅读,也可作为高等院校材料专业师生的教学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

有序金属间化合物结构材料物理金属学基础/陈国良,林均品
编著. —北京:冶金工业出版社,1999.10

ISBN 7-5024-2432-6

I. 有… I. ①陈… ②林… III. 金属复合材料-物理学:
金属学 N. TB331

中国版本图书馆 CIP 数据核字(1999)第 39315 号

出版人 卿启云(北京沙滩嵩祝院北巷 39 号,邮编 100009)

责任编辑 张 卫 李 梅 责任校对 栾雅谦 责任印制 牛晓波

北京源海印刷厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

1999 年 10 月第 1 版, 1999 年 10 月第 1 次印刷

850mm×1168mm 1/32; 11.875 印张; 318 千字; 371 页; 1-2000 册

28.00 元

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64013877

冶金书店 地址:北京东四西大街 46 号(100711) 电话:(010)65289081

(本社图书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

序 言

金属间化合物作为结构材料具有潜在的高熔点及高温强度和室温脆性的矛盾。过去二十多年中,为尝试解决这一矛盾,通过调整合金成分、晶体结构、金相组织,研究晶体缺陷和晶界等实验性的、机理性的乃至摸索性的观察,以及对合金电子理论,包括赝势法的探索所取得的丰富资料,推进了对合金的理解和理论(当然也花费了不少有效的和无效的人力和物力),充实了前沿的合金研究,集中在合金相图近固溶体区域两端的不足,发现了许多具有突出性能(物理的、化学的和力学的,工艺性乃至生物医学应用的)新合金材料。较系统地学习掌握这一部分新知识,将有助于我们更全面地理解金属学这一门丰富的科学和技术,更好更快更省地推进“旧”材料的提高和新材料发展的创新性研究,为增强国力,创造财富,丰富和改善人类的生命与生活做出金属学工作者应有的贡献,以报答国家和劳动人民为培养和支持我们所付出的一切。

陈国良教授及其合作者长期从事高温合金和金属间化合物的研究和发展工作,具有颇多贡献和创见,是我国在这一重要领域的知名专家。他经过长期辛勤的劳动,刻苦钻研,如今将浩如烟海的金属间化合物文献资料去粗取精,以学科系统为纲,综合成书,既是金属学或物理金属学深入学习的很好的参考资料,也是为从事这一方面工作者了解学科概况,深入思考,改进工作,系统钻研,发展创新的优秀的再创作。

这本书的内容和写作方式提供了应用当代金属学及金属物理尝试或实际解决某类材料中出现的问题的思路和途径。它既是金属间化合物结构材料的一本专著,也是一本深入实际,加强实践的应用物理金属学书籍。它以在金属间化合物的探索中的成果,引导启发我们更明了在过去的半个世纪中发展起来的金属物理、固体

物理与物理金属学如何具体地和抽象地与生产相结合。它不只是供专业人员的参考书或手册,它更是有利于教学改革,有利于自学和终身学习的教材。

愿此书能有效地帮助材料工作者缩短“炒菜”的征程,减少犹豫和彷徨,更经济更快地奔向和创造前程。

柯俊

国庆五十周年华诞于北京科技大学

目 录

绪论	1
1 含有金属间化合物的相图	6
1.1 含有金属间化合物的二元相图	6
1.2 含有金属间化合物的三元相图	14
1.3 金属间化合物的伪二元及伪三元相图	20
2 金属间化合物的结构和缺陷	26
2.1 金属间化合物的特性与分类	26
2.2 金属间化合物的晶体结构与缺陷	32
2.3 金属间化合物的电子结构及其键性	56
2.4 金属间化合物的晶界结构	65
3 金属间化合物的相稳定性	75
3.1 金属间化合物的相形成图和结构图	75
3.2 合金化诱导金属间化合物相结构变化	85
3.3 形变诱导相结构变化	90
3.4 亚稳相分析	96
4 有序相的有序无序转变	100
4.1 有序无序转变理论基础	100
4.2 多体势作用下的二元系有序无序转变	101
4.3 连续有序化与合金元素的作用	107
4.4 有序无序转变过程动力学	111
5 金属间化合物相中的扩散	116
5.1 金属间化合物相中的扩散特点	116
5.2 扩散与金属间化合物相的形成	118
5.3 理论模型与试验数据的对比	121

6	金属间化合物的固态相变	125
6.1	马氏体相变与形状记忆效应	125
6.2	贝氏体相变	129
6.3	片层状组织和魏氏组织的形成	134
6.4	块状组织的形成	136
7	有序合金的形变与再结晶	139
7.1	形变和回复过程力学性能变化	139
7.2	冷变形有序合金中有序恢复和位错回复再结晶的 相互影响	144
7.3	有序合金再结晶动力学	146
7.4	动态回复与超塑性	149
8	金属间化合物的强度和塑性	153
8.1	金属间化合物的屈服强度反常温度关系	153
8.2	金属间化合物的本征脆性	169
8.3	金属间化合物的室温环境脆性	174
9	有序金属间化合物的蠕变和疲劳	185
9.1	有序金属间化合物的高温蠕变行为	185
9.2	金属间化合物的疲劳特性	200
10	Ni ₃ Al 基合金	212
10.1	Ni ₃ Al 基本特性和位错运动特点	212
10.2	合金元素的作用	215
10.3	多相 Ni ₃ Al 合金	221
10.4	Ni ₃ Al 合金的制备特点	227
10.5	Ni ₃ Al 合金的应用	229
11	NiAl 基合金	231
11.1	NiAl 合金力学特性和屈服强度	232
11.2	NiAl 合金的脆性	234
11.3	合金强化方法和 NiAl 合金发展	238
11.4	NiAl 合金的制备工艺和应用	249
12	铁铝金属间化合物	251

12.1	富铁的 Fe-Al 合金的有序结构、缺陷和基本 变形特点.....	251
12.2	富铁 Fe-Al 有序合金的强度和脆性	257
12.3	富铁的 Fe-Al 有序合金发展	262
12.4	Fe_3Al 和 FeAl 合金的制备和应用	268
13	Ti-Al 系 Ti 基金属间化合物	270
13.1	Ti_3Al 基结构材料	271
13.2	TiAl 基合金	285
14	其他金属间化合物结构材料.....	343
14.1	Al_3Ti 结构材料	343
14.2	MoSi_2 结构材料	348
14.3	M_5Si_3 相及其他硅化物材料	351
14.4	Nb_3Al 和 Laves 相为基结构材料.....	353
	参考文献.....	359

绪 论

1914 年英国冶金学家首次提出“金属间化合物”一词,开始把这类化合物从正常化合物中区分出来。金属间化合物是指由两个或更多的金属组元按比例组成的具有不同于其组成元素的长程有序晶体结构和金属基本特性的化合物。Villars1991 年编著的《Person's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases, 2nd edition》中包含了自 1913 年到 1989 年发现的 25000 种金属间化合物的数据。以金属间化合物为基体的合金或材料是当前正在发展的一种新型金属材料,以前所有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。因此,这是一种完全新的材料,与传统的金属材料相比,有其特点和特殊规律。

早在 20 世纪 50 年代人们就已发现金属间化合物具有作为高温结构材料的特殊优点,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。这种强度随温度升高而提高是一种反常强度-温度关系,完全不同于传统金属材料的强度随温度升高不断下降的关系。这一发现推动了一轮研究金属间化合物的热潮,探索其强度随温度升高而提高的物理本质。由此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,材料研究工作没有突破。1979 年,日本的 Izumi 发现加硼可以大大提高 Ni_3Al 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工业发达国家,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,希望能开发出一种能耐更高温度、比强度更高的新型

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。因而,具有低密度、高熔点,并具有塑性的金属间化合物结构材料就具有了很大吸引力。

近十多年来,工业发达国家,如美、日、欧洲诸国都组织了全国性的研究计划。目前,研究工作已取得重大进展,每年都有多次学术会议讨论交流这方面的研究发展。发展金属间化合物结构材料的长远目标是发展比 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 Ni 基高温合金和高温陶瓷材料之间的高温结构材料。如图 1 所示,目标是要充填 Ni 基高温合金和先进高温陶瓷材料之间的空隙。不仅是指使用温度在它们二者之间,而且是指其力学性能也存在它们二者之间,即比 Ni 基高温合金具有更高的高温比强度,又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,以降低各种运载工具用引擎和运载工具本身的质量,提高比推力和效率。

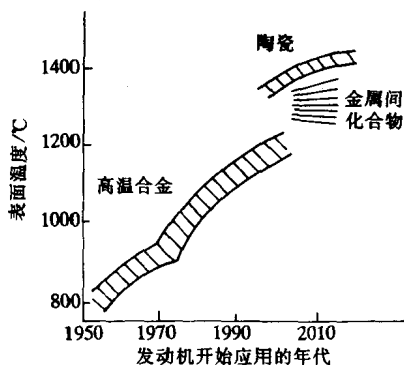


图 1 各类结构材料发展的示意图

目前人们已研制出许多有希望工业化的金属间化合物合金。

(1) 在接近端际固溶体的 A_3B 化合物中温, Ni_3Al 基合金的研究已

经成熟,但相对于 Ni 基高温合金,比强度的优势不大,比较容易应用的方向主要是民用工业,特别是要发挥其抗氧化和防渗碳、耐磨等优越性。 Ti_3Al 基合金的研究也已成熟,但与 Ti 基合金相比,仅高 Nb 含较多 O 相的合金有一定优势,看来,只有航空航天重要领域也许能用。 Fe_3Al 基合金研究已经成熟,力求在耐硫蚀、抗氧化领域应用。 Al_3Ti 研究已趋于停止,脆性问题尚未解决。(2) 在 AB 化合物中温区, TiAl 合金已被肯定为最有希望的金属间化合物合金,铸造合金已进入工业应用,而变形合金正在大力发展,是当前研究的重点。NiAl 合金的研究高峰已过,人们正集中研究有希望的多相 NiAl (单晶和多晶) 结构材料,但在脆性和高温强度方面均尚需努力。近来 FeAl 合金的研究已趋于深入,正在探索工业应用方向。(3) 正在探索能在更高温度使用的高熔点金属间化合物材料,如 Mo_5Si_3 、MoSi、Laves 相等,但其晶体结构和变形机制复杂,脆性不易解决。目前,虽然某些新型金属间化合物结构材料确实具有比 Ni 基高温合金更高的比强度,有的已经做成各种模型零件,经受实际使用考验,有的已经在航空科技领域、汽车工业及其他民用工业中应用,但是在使用温度上,还达不到充填 Ni 基高温合金和先进高温陶瓷之间空隙的目标。因此,当前的研究要更加注重于发展更高温度更好综合性能的金属间化合物系,同时使已发展的新型金属间化合物结构材料实用化。

对金属间化合物结构材料的研究,推动了金属间化合物结构材料的物理金属学的形成与发展。现正在形成比较系统的金属间化合物结构材料的物理金属学。它包含了区别于无序金属材料物理金属学的一些特殊规律和进展:

(1) 金属间化合物溶解度规律和含有金属间化合物的多元相图的测定和计算,符合 Gibbs 相律的金属间化合物之间的伪二元和伪三元相图的规律和建立。发展紧靠端际固溶体的 A_3B 基金属间化合物材料,比较容易借助端际固溶体及其规律,进一步发展离端际固溶体较远的 AB、 A_2B 等化合物,金属间化合物之间的伪二元和伪三元相图的规律将更值得重视。

(2)金属间化合物电子结构的研究、计算和表征,主要是第一原理计算。金属间化合物虽然都具有金属键,但键性特点大不相同,例如, TiAl 键性的各向异性、NiAl 键力的短程性、三铝化合物的低泊松比等。特别是合金化能否增强某些金属间化合物(例如硅化物)的金属键性等都是要研究的问题。

(3)金属间化合物晶体结构稳定性计算和经验规律。复杂晶体结构的研究成果。合金化、形变、辐照、快冷等外加因素诱导的结构变化和亚稳相、非晶态、纳米晶形成。金属间化合物的晶体结构与各类晶体缺陷密切相关,金属间化合物晶体结构、层错、缺陷的控制是发展材料的基本因素。

(4)有序金属间化合物的晶界结构不同于无序合金,有序能对晶界结构有重要影响。当量成分(以 AB 化合物为例,当 A 元素占 50%原子分数时,其成分为当量成分;A 元素大于 50%时,为过当量;A 元素小于 50%时,为亚当量)、缺陷、间隙原子、温度都对晶界结构有重要作用。晶界结构的研究已不仅涉及晶界原子排列规律,而且还有晶界原子种类交换、平均成分的变化。晶界模拟方法、晶界位错和晶界能的计算都要考虑这些变化。

(5)有序合金和复杂晶体结构合金的位错核心结构的平面性和非平面性,超位错分解和位错运动的钉扎,超位错运动的被锁和解锁机制,形变孪晶与交截特征。复杂晶体结构中的形变孪晶和层错。

(6)有序合金的扩散和相变。有序无序相变的发展。合金化、形变、辐照、快冷等外加因素诱导相变,形变过程中的无序化及回复过程中的有序化。

(7)金属间化合物具有反常屈服强度、本征脆性和水汽环境脆性。

(8)金属间化合物中温不符合 Dorn 蠕变规律,具有反蠕变特征过度蠕变的变形量较大。具有疲劳裂纹扩展速率的环境效应和金属间化合物疲劳的短裂纹。金属间化合物具有超塑性。

(9)金属间化合物结构材料的合金化原理和热强韧化原理,尽

管与固溶强化、时效强化、弥散强化等合金强化的基本原理一样，但也有其特点，还有空位强化、半有序强化、片层组织强化等，这是合金化增韧技术的发展。

(10)金属间化合物结构材料的合成技术、放热反应在冶炼和材料合成中应用等。

本书系统介绍金属间化合物结构材料的物理金属学诸方面的基本进展，同时简略介绍目前发展的各类新型金属间化合物结构材料。大部分材料选自近期文献，有一部分是作者研究组的工作。本书可供有关工程技术人员、大学生、研究生、研究人员参考。

本书共分14章，1~9章讲述金属间化合物物理金属学基础，10~14章简单介绍金属间化合物结构材料。第5、6两章由林均品编写，其余各章由陈国良编写。限于作者知识水平，书中难免有不妥之处，敬请指正。

另外，感谢柯俊院士为本书写的序言。段先进同志、梁平同志、刘自成同志等人都曾帮助我们做了很多具体工作，作者在此表示感谢。

1 含有金属间化合物的相图

金属间化合物是由两个或更多的组元组成的，即使是一个简单的二元金属间化合物，由于存在某些杂质及其偏聚，有时也不能简单地以二元合金对待。金属间化合物研究总是涉及多组元系统。因此，二元和多元相图是研究和发展金属间化合物材料的基本工具。金属间化合物在接近平衡条件下的基本特征和各相之间的关系都可以在相图上表示出来。本章概要介绍金属间化合物相关的二元及多元相图特征。

1.1 含有金属间化合物的二元相图

含有金属间化合物的二元相图有三种不同类型：

(1) 熔解式金属间化合物 (congruent compound) 相在相图上有明显的熔化温度，并生成成分相同的液相。具有熔解式金属间化合物相的二元相图通常具有共晶反应或包晶反应。图 1-1 示意具有共晶反应的自由能曲线随温度变化的情况。当温度从液相区下降时，先在某个温度下发生液相 (L) 的自由能曲线与金属间化合物相 (β 相) 的曲线相切，这个温度就是熔解式金属间化合物 (β 相) 的熔点。随温度 (T_2) 下降，该两个自由能曲线相交，产生 β 相单相区及两个 $L+\beta$ 双相区。在共晶温度 L 相的曲线与端际固溶体 α 相及 β 相的曲线相切，产生 $L\rightleftharpoons\alpha+\beta$ 共晶反应。同样，L 还可以发生另一个 $L\rightleftharpoons\beta+\gamma$ 共晶反应，得到 β 相和另一个端际固溶体 γ 相。这样就得到在金属间化合物 β 相两边形成两个共晶的相图 (图 1-1f)。应该指出，共晶反应可能被包晶反应替代，这时 γ 相的曲线应与 L 相及 β 相曲线的公切线相切，从而发生 $L+\beta\rightleftharpoons\gamma$ 的包晶反应。

具有熔解式金属间化合物的相图中，液相线通常为 S 形状，具

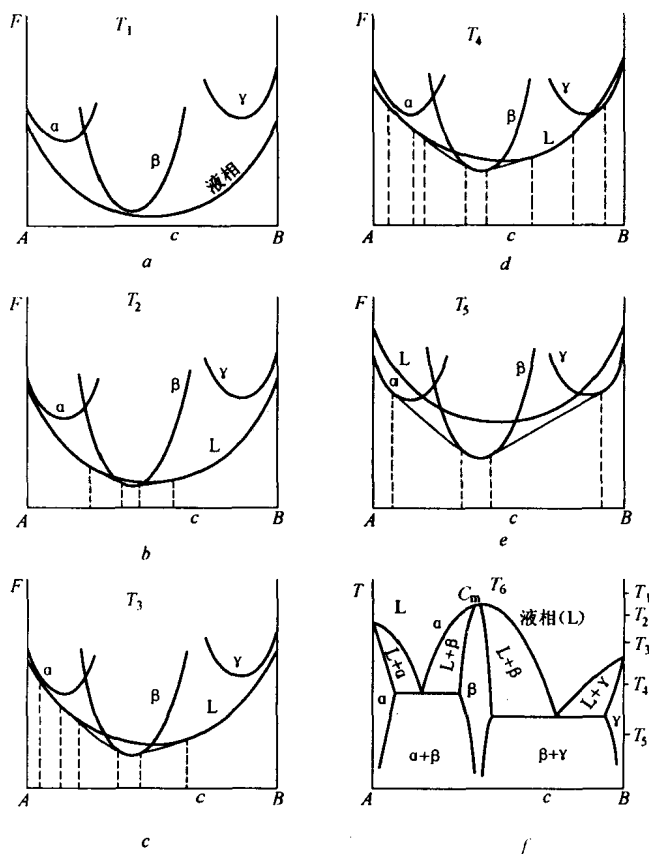


图 1-1 金属间化合物相自液相形成的相图

$a \sim e$ —不同温度的自由能曲线； f —相对应的二元相图

有最大值，它位于液相线和固相线相交的成分处 (C_m)。这个成分不一定是金属间化合物相自由能曲线上最小值的成分，热力学分析不能证明液相线最大值必须处于化合物的当量成分处。它与金属间化合物相及液相的自由能曲线的形状，以及公切线是否正好是水平线等因素有关。

当金属间化合物相的自由能曲线十分尖锐时（如图 1-2 的

Na_3Bi 相), 金属间化合物相区的成分区间极窄, 或者说其组元元素的溶解度接近于零, 这类金属间化合物相可以称为线性金属间化合物。此时液相线上的最大值可认为处于当量成分位置 (图 1-2 中的 Q_1 和 Q_2 点接近重合)。

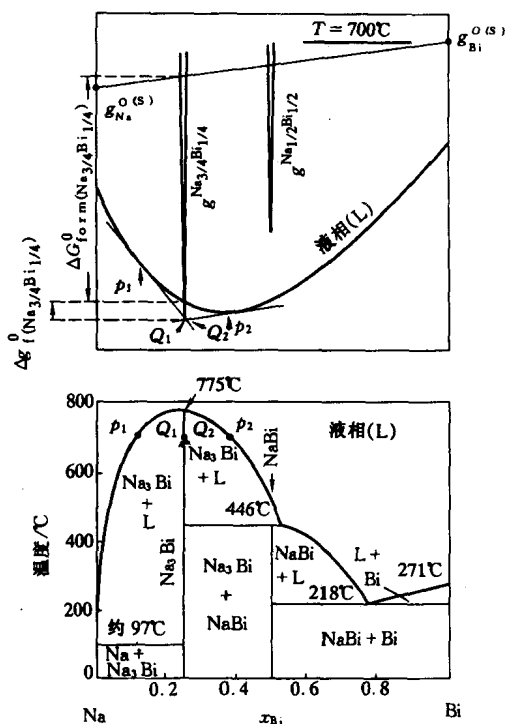


图 1-2 Na-Bi 相图及 700°C 自由能曲线 (Massalski 1990)

(2) 分解式金属间化合物 (incongruent compound) 相在相图上没有明确的熔化温度, 当温度升高达到分解温度时会发生分解反应, 即 $\beta \rightleftharpoons L + \alpha$ (图 1-3)。其可逆反应是当冷却时, 该化合物是由液相及一个固相 (固溶体或另一个化合物相) 发生包晶反应生成 ($L + \alpha \rightleftharpoons \beta$)。此时液相成分与该化合物成分明显不同。图 1-3 表示当温度不断冷却时 (从 T_1 到 T_5) 的各相自由能曲线的变化及各个相区的形成。由图 1-3f 看出, β 相也可以由另一成分液相发生

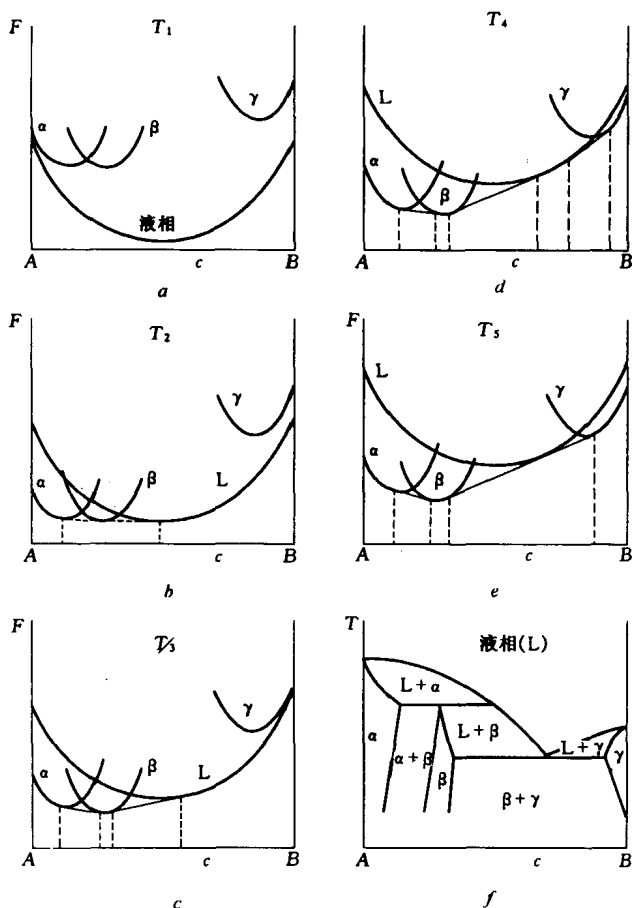


图 1-3 分解式金属间化合物的相图

$a \sim e$ —不同温度的自由能曲线； f —相对应的二元相图

共晶反应生成。不过发生共晶反应的温度总是低于包晶反应，所以应该说常见的分解式金属间化合物是由包晶反应先生成的。

在含有熔解式金属间化合物的二元相图中，化合物的熔点往往高于纯组元。而在含有分解式金属间化合物的相图中，该化合物的熔点没有出现。这是由于液相的自由能曲线首先与端际固溶