

金属间化合物

〔日〕山口正治 马越佑吉 著

科学出版社

金属间化合物

〔日〕山口正治 马越佑吉 著

丁树深 译

科学出版社

1991

(京)新登字 092 号

内 容 简 介

本书叙述了金属间化合物的一般特性,采用大量实例解释了金属间化合物变形的产生以及脆性和强度的由来,列举了多种金属间化合物的制作方法和加工方法,并介绍了金属间化合物在高技术领域中的应用。

本书可供材料科学与工程方面的科技人员参考;也可作为高等院校相应专业的本科生及研究生教材或参考书。

山口正治 馬越佑吉

金属間化合物

日刊工業新聞社, 1984

金 属 间 化 合 物

〔日〕山口正治 馬越佑吉 著

丁树深 译

责任编辑: 杨家福 何舒民

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码: 100707

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1991年12月第 一 版 开本: 850×1168 1/32

1991年12月第一次印刷 印张: 6 1/8

印数: 0001—1 100 字数: 156 000

ISBN 7-03-002447-8/TB·79

定价: 7.40 元

译 者 的 话

作为新型材料的金属间化合物，在近一二十年中得到了飞速发展。它以其耐高温、抗腐蚀和耐冲刷等特点而成为航空、航天、交通运输、化工、机械等许多工业部门的重要结构材料，同时它也是具有声、光、电、磁等特殊物理性能的功能材料，如倍受大家关注的半导体材料、贮氢材料和超导材料。与普通金属相比，金属间化合物是相当难于加工的材料。近年来，随着科学技术的发展，人们对金属间化合物的力学性能和加工成形特性的研究已取得很大进展，这对金属间化合物的应用产生了积极的影响。

目前，我们了解与应用的金属间化合物只是存在的金属间化合物中的一小部分，其它的有待于我们进一步研究与开发，鉴于国内有关论述金属间化合物的专著较少，为了满足广大材料工作者的需要，特翻译了本书。书中基本上概括了金属间化合物的分类、性能、结构及加工特性。全书着重理论与实际相结合，对一些较新技术的原理和方法作了详尽叙述，并介绍了金属间化合物应用于不同领域的典型实例。

冶金工业部钢铁研究总院高级工程师黄乾尧同志仔细阅读了全部译稿，提出了不少修改意见，并为本书的最后定稿做了有益的工作。在此谨致深切谢意。

前 言

自 1947 年晶体管问世以来,在不到 40 年的时间里,在与电子学相关的领域中,已经取得了引人注目的技术革新成就。不言而喻,这种技术革新的基础是以硅为中心的优质半导体材料。近年来,由于几乎无缺陷的大块砷化镓单晶的生产技术日趋成熟,因此在不久的将来砷化镓将会取代硅,作为制作集成电路和大规模集成电路的基体材料,一定会给超大型电子计算机、光通信和激光等新技术领域带来新的变革。

这样,在日新月异的现代技术体系的发展中,势必要出现许多新型材料。例如,只有当超导和超高温材料等领域真正出现实用的新型材料时,开拓人类崭新未来的热核聚变发电和超导电力输送系统以及高效率燃汽涡轮发动机等才有可能得到实用性开发。

新型材料将会带来一场技术革新,但它们不是纯金属或其简单合金之类的传统型材料。在多数情况下,它们是金属与金属或金属与类金属之间的化合物,即属于通常称之为金属间化合物的一类物质。实际上,只要注意到这种化合物所显示出的多种出色性能,一些新型材料的相继出现也就不足为奇了。但是,有实用价值的新型材料,当前仍然寥寥无几。这一事实告诫人们,把一种新材料从理论研究推向实际应用,开发稳定而廉价地制造出高质量材料及使材料成形的技术,乃是关键。

因此,即使有了利用电学或磁学性能的金属间化合物的想法,但只要考虑到这种金属间化合物的制造和成形过程,也就不能忽视它的加工形变和强度等力学性能了。特别是由于金属间化合物通常比普通金属及合金硬而脆,因此充分弄清楚金属间化合物的力学性能,研制出合适的成形方法,为其实用化开辟道路就特别重要。作线材使用的超导材料和作薄片使用的软磁材料可说是这方

面的典型。如果回顾一下超导化合物 Nb_3Sn 和 V_3Ga 细丝的加工历史,以及高导磁率铁铝硅软磁合金轧制可能性的研究历程,则这种新型材料加工成形的障碍之大,也就可想而知了。值得庆幸的是,目前已经多次创造了超过这种障碍的记录。

为了迎接上述障碍的挑战,或在不久的将来冲出上述困境,作者从金属间化合物形变能力及强度着眼,专门为从事这方面研究和学习的技术人员及大学生们编写了本书。虽然目前有许多介绍金属间化合物物理性能的书,特别是关于电学和磁学特性方面的参考书,但据笔者所知,集中论述金属间化合物形变和强度的基础读物,目前却还没有。

本书在概括地叙述了金属间化合物的一般物理性能后,尽量采用实际例子通俗地解释金属间化合物形变的产生及脆性和强度的由来。同时,书中列举出各种金属间化合物的制作方法及材料加工的具体实例,用以说明它们与化合物的物性、形变能力和强度的关系。因此,本书可作为金属间化合物的基础读物。

本书内容的编写和审阅定稿,由我们两位作者分担,第一、二、三章,第四章的 4.1, 4.2, 4.5 节,第五章的 5.3, 5.4 节,第六章的 6.2, 6.3, 6.4 节,第七章的 7.4, 7.5 节主要由山口执笔;第四章的 4.3, 4.4 节,第五章的 5.1, 5.2 节,第六章的 6.1 节,第七章的 7.1, 7.2, 7.3, 7.6 节主要由马越执笔。关于参考文献,涉及本书全部内容的参考书及解说之类,分项目、按年代顺序整理列于书后,在各章末还列出直接涉及该章内容的文献。由于篇幅所限,书中没有涉及半导体的形变,对此作者深感遗憾。

最后,作为本书的执笔者,我们对提供宝贵文献、资料及照片的各位先生和一直关照本书编写出版的“日刊工业新闻社”辻总一郎先生深表谢忱。

山口正治

马越佑吉

1984 年 3 月

目 录

译者的话

前言

第一章 金属间化合物的含意及分类	1
第二章 金属间化合物的晶体结构	5
2.1 晶体结构	5
2.1.1 面心立方基结构	5
2.1.2 体心立方基结构	7
2.1.3 密排六方基结构	8
2.1.4 Laves 相和 σ 相结构	9
2.1.5 A15 型结构	10
2.1.6 碳化物结构	11
2.2 有序度	11
第三章 金属间化合物的特性	13
3.1 结构材料及其辅助增强材料	13
3.1.1 力学性能	13
3.1.2 抗氧化、耐腐蚀性能	14
3.2 功能材料	15
3.2.1 半导体特性	15
3.2.2 超导性	16
3.2.3 磁性	17
3.2.4 其它功能特性	20
第四章 金属间化合物的形变与强度	21
4.1 形变基础	21
4.1.1 晶体滑移和位错	21
4.1.2 位错分解	23
4.1.3 金属间化合物中的位错	25

4.2	面心立方结构的金属间化合物	27
4.2.1	L1 ₂ 型金属间化合物	27
4.2.2	L1 ₀ 型金属间化合物	36
4.2.3	DO ₁₉ 型金属间化合物	42
4.2.4	其它面心立方型结构的金属间化合物	45
4.3	体心立方型结构的金属间化合物	45
4.3.1	B2 型金属间化合物	46
4.3.2	DO ₃ 型及 L2 ₁ 型金属间化合物	61
4.4	密排六方 (hcp) 型结构的金属间化合物	67
4.4.1	DO ₁₈ 型金属间化合物	67
4.4.2	Cu ₃ Ti 型金属间化合物	72
4.5	其它金属间化合物	73
4.5.1	Laves 相化合物	74
4.5.2	硅化物	74
4.5.3	碳化物	77
4.5.4	铝合金中的金属间化合物	80
4.6	小结	81
第五章	金属间化合物的制作方法	83
5.1	熔炼法	83
5.1.1	热源种类	83
5.1.2	单晶的制备	88
5.1.3	定向凝固	90
5.1.4	金属间化合物细丝的制备	93
5.2	扩散法	94
5.2.1	扩散法制备超导化合物	94
5.2.2	扩散渗透法	96
5.3	气相沉积法	97
5.3.1	化学气相沉积法 (CVD 法)	97
5.3.2	物理气相沉积法 (PVD 法)	100
5.4	喷镀法	105
第六章	金属间化合物的加工性能及加工方法	107

6.1 影响加工性能的重要因素	107
6.1.1 加工条件	107
6.1.2 晶界	111
6.1.3 晶体取向	114
6.1.4 晶粒细化	114
6.2 难加工材料的加工方法	115
6.2.1 轧制加工	115
6.2.2 挤压加工	117
6.2.3 等温锻造	118
6.2.4 热等静压加工 (HIP)	120
6.3 粉末冶金法	120
6.4 利用非平衡相进行间接加工法	121
第七章 实用的金属间化合物材料	123
7.1 单相金属间化合物的应用	123
7.1.1 电、磁和光功能材料	123
7.1.2 形状记忆合金	123
7.1.3 贮氢用金属间化合物	133
7.2 金属间化合物作复合材料强化相的应用	136
7.2.1 定向纤维强化	136
7.2.2 定向凝固复合材料	138
7.2.3 加工及热处理的复合材料	145
7.3 金属间化合物作高温合金中强化相的应用	146
7.3.1 高温合金的种类和用途	146
7.3.2 $\text{Ni}_3\text{Al}(\gamma')$ 强化相	149
7.3.3 $\text{Ni}_3\text{Al}(\gamma')$ 相的强度各向异性	152
7.4 金属间化合物涂层	155
7.4.1 涂层种类	156
7.4.2 高温材料的涂层	157
7.4.3 耐磨涂层	166
7.5 硬质合金刀具材料	168

7.6 牙科材料	170
后记	173
引用文献	176
参考文献	183

第一章 金属间化合物的含意及分类

金属间化合物种类繁多,众说纷纭,至今还没有完全统一而确切的定义。不同情况下,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。最近, GaAs,

Bi₂Te₃, CdS 之类的半导体化合物也包括在金属间化合物之中,并且扩大到元素周期表中硫(S)左侧的类金属和非金属元素,即表 1.1 中实线左侧诸元素(氢除外)之间所构成的二元及多元系内出现的所谓中间相。例如,以图 1.1 的镍-铝二元系为例,金属间化合物多指 NiAl₃ 相、Ni₂Al₃ 相、NiAl 相和 Ni₃Al 相。

因此,不能确切地定义金属间化合物。例如,镉(Cd)和 VIB 族元素形成的化合物 CdTe, CdSe, CdS, 尽管这些化合物的性质彼此十分相似,但将 CdTe, CdSe 归结为金属间化合物,而 CdS 则是金属与非金属化合物。与其这样毫无意

表 1.1 周期表中的金属和类金属

			III B	IV B	V B	VI B	VII B	He
					N	O	F	Ne
B	II B	Al				S	Cl	Ar
Cu	Zn	Ga					Br	Kr
Ag	Cd	In	Sn				I	X
Au	Hg	Tl	Pb					Rn

阴影中的元素代表半导体或类金属

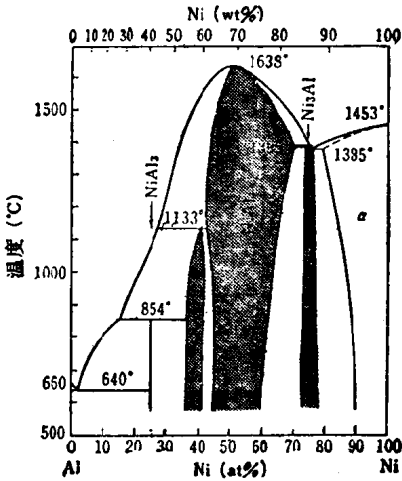


图 1.1 镍-铝二元相图

1106781

义的划分，倒不如按表 1.1，其实线左侧元素大部分是金属元素，它们所形成的大多数化合物按字面意义也属金属间化合物，这种称谓似乎更合理。

此外，氢、碳、氮的化合物多作为氢化物、碳化物和氮化物处理，其理由之一是它们与金属元素构成化合物时，氢、碳、氮在该化合物晶格中不占据与金属元素等同的点阵，它们通常位于金属原子的点阵间隙处，从而形成间隙型化合物。可是，从晶体生长过程所见到的差别来看，间隙型化合物的性质与上面所述的金属间化合物并不存在截然的区别。例如，铌、钽、钨等碳化物或氮化物的导电性与金属相同，而铌的碳化物或氢化物与含铌的金属间化合物 Nb_3Sn , Nb_3Al , Nb_3Ga , Nb_3Ge 一样，也都是超导体。在这种情况下，干脆将碳化物和氮化物也包括在金属间化合物内。于是这样做就很难为金属间化合物规定统一的定义。倒不如按先前所述从现实情况考虑，金属间化合物是指以金属元素或类金属元素为主要组成的二元系或多元系中出现的中间相。

下面按照这种考虑来对金属间化合物进行分类。

相图中出现的金属间化合物有三种类型。第一种类型为常见的有序合金，如图 1.2 铜-金二元合金中的 $CuAu$ 和 Cu_3Au 等即是典型的金属间化合物。它在化学式规定成分

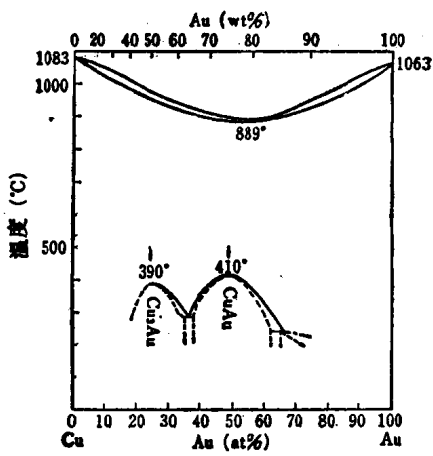


图 1.2 铜-金二元相图

两侧有个成分范围，在低于熔点的某一温度以上，该组成原子的有序排列消失，从而组成原子在合金中呈无序混合排列。这种变化称为有序-无序相变。产生这种相变的温度通常以 T_c 表示。这类

金属间化合物称为库尔纳柯夫 (Kurnakov) 型金属间化合物^[1]。第二种类型的金属间化合物, 在其化学式规定成分两侧有个成分范围, 但是熔点以前或是相图上的反应分解以前其原子有序排列都是稳定的。例如, 在图 1.1 的镍-铝二元系相图中, NiAl 相就是其典型范例。 Ni_2Al_3 和 Ni_3Al 都是在其包晶反应分解之前结构稳定的化合物, 同属于这一类。这类金属间化合物被称为玻色欧莱依德 (Berthollide) 型化合物^[1]。第三种类型的金属间化合物, 如图 1.3 铂-硅二元相图中的 Pt_2Si , PtSi ^[1] 之类的金属间化合物, 其化学式规定成分两侧不再有成分范围。这种类型称为达尔丹乃德 (Daltanide) 型金属间化合物^[1]。通常, 第一种类型金属间化合物具有金属键结合, 随着金属间化合物往第二类、第三类金属间化合物的移动, 其离子键、共价键变得愈来愈强。如果从特性方面来考虑, 与强度和形变性能相关的并有实用价值的化合物只限于第一类及第二类中具有金属键的化合物, 而电学、磁学或其它功能特性的金属间化合物, 则包括于全部第一到第三类之中。此外, 制备金属间化合物时, 制备方法

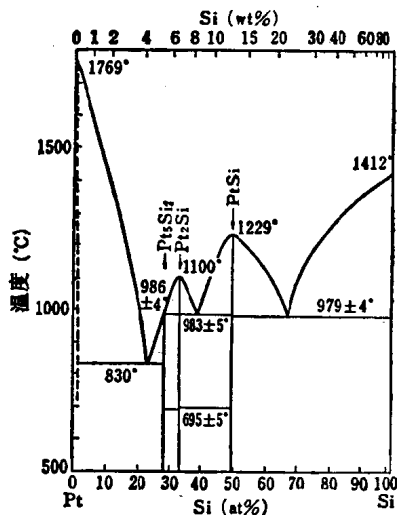


图 1.3 铂-硅二元相图

及其难易程度等, 往往可以根据金属间化合物在相图上存在的状态来决定。因此, 从制备金属间化合物的角度出发, 金属间化合物属于第一到第三类中的哪种类型也是个重要问题。当然, 成分范围越小, 单独制取化合物就越困难, 为此有必要采用特殊制备方法。

1) PtSi 等铂和硅的化合物是晶体管电极的重要材料。

除了根据相图进行分类之外,按晶体结构也能有效地对金属间化合物分类.在为 Laves 相晶体结构的约 1300 种金属间化合物中,已知其中有 807 种化合物是按 13 种典型晶体结构中的某一种结晶的,这是采用晶体结构分类的有利标志^[1].例如,在这 807 种化合物之中,具有比较简单的面心立方 (fcc) 型、密排六方 (hcp) 型结构和体心立方 (bcc) 型结构的,占全体金属间化合物的 41%,是最多的.其次较多的是总称为 Laves 相,而化学式为 AB_2 的金属间化合物,占全体的 29%. Laves 相结构为大小稍许不同的 A, B 原子能够尽量密集时的结构,即属于四面体密堆结构中的一种^{b-1, b-2}). 上述结构占 Laves 相金属间化合物总体的 70%, Laves 相还表示可把其余 30% 的金属间化合物进一步分成 6 类结构^[1].

除此之外,还有根据决定金属间化合物晶体结构的主要因素、键合方式、组成元素的种类及周期表中元素族号等进行分类的.但是,金属间化合物的分类法也同其定义一样,没有统一的方法,通常是根据所关注的性能来分类的.还有,如 Berthollide 型的 $L1_2$ 型化合物 (具有 $L1_2$ 型结构的化合物在低于熔点时,结构是稳定的而且有一定成分范围)、Kurnakov 型的 $L1_2$ 型化合物 ($L1_2$ 型结构的有序合金) 或离子键的 B2 型化合物及金属键的 B2 型化合物等等,常采用二种以上的分类方法来表示,这样,每种化合物的成分范围就缩小了.

第二章 金属间化合物的晶体结构

晶体结构相同的金属或合金，无论是其变形性能还是其它物理性能，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）。有关金属间化合物的情况，我们在第一章中已经叙述了以面心立方为基本结构（以下略称面心立方基）和体心立方为基本结构（以下略称体心立方基）的分类。例如对体心立方基点阵结构而言，因为体心立方点阵结点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的基本特征，但同时又随着规律性的改变，即随着结构的变化，金属间化合物的性质特征也发生变化。因此，考察金属间化合物晶体结构的时候，重要的是先要注意其基本结构并且予以系统掌握。从第三章起将要提及的金属间化合物的结构，我们在这一章里尽量系统地说明。此外，Kurnakov 型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。

2.1 晶体结构

2.1.1 面心立方基结构

图 2.1(a—d) 是面心立方晶胞及以它为基础的典型单胞。图 2.1(b) 是 $L1_2$ 型结构，其化学式为 A_3B 。面心立方晶胞[图 2.1(a)]的面心位置由 A 原子占有，而其顶角位置则由 B 原子占据。许多 $L1_2$ 型金属间化合物已为大家所知，其中包括 Ni_3Al , Ni_3Mn , Ni_3Fe , Zr_3Al 等一些具有重要实用价值的金属间化合物。图 2.1(c) 为

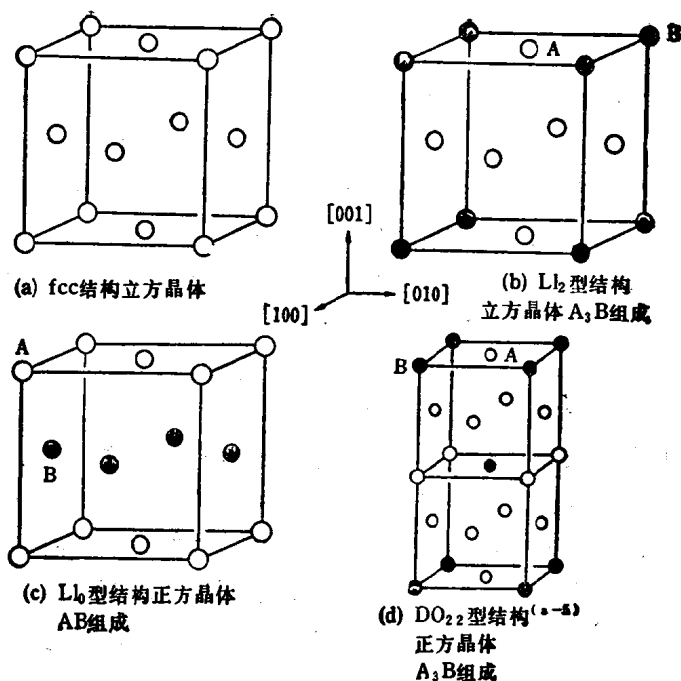


图 2.1 面心立方晶胞及以它为基础的有序结构

L_{10} 型结构 (化学式成分为 AB)。因为 $[001]$ 方向上仅由 A 原子组成的原子面与仅由 B 原子组成的原子面交互重叠堆积而成, 所以 $[100]$, $[010]$ 方向的点阵常数与 $[001]$ 方向的不一样, 因此这种结构是面心正方晶系的。把 $[001]$ 轴视为 c 轴, 这个方向的点阵常数用 c 表示, 其它两个轴的方向用 a 表示。 c/a 称之为轴比。 $CuAu$ 和 $TiAl$ 为具有这种结构的典型化合物。 图 2.1(d) 同样是面心正方晶系 DO_{22} 型结构 (化学式为 A_3B)。 这是将 L_{12} 型结构单胞沿 $[001]$ 方向移动 $a/2[110]$ 并由 2 个单胞组成的重叠堆积结构。 例如, Al_2Ti , Ni_3V 可属 L_{10} 型结构。 两个以上, 例如四个 L_{12} 型结构的单胞重叠堆积可形成 DO_{22} 型结构。 此外, 面心立方基的结构还有 L_{11} 型、 Ni_4Mo 型和 Ni_2Cr 型等。

2.1.2 体心立方基结构

图 2.2(a) 所示为体心立方晶胞, (b—d) 是以体心立方晶胞为基础的典型 $B2$, DO_3 以及 $L2_1$ 型结构, 其化学式分别为 AB , A_3B 及 A_2B . 图 2.2(e) 所示为 $C11_b$ (或 $MoSi_2$) 型结构^{a-3)} (化学式为 AB_2), 这种结构是三个体心立方晶胞沿 c 轴方向连接之后, 使 A 原子座落其中心及八个角上*, 而 B 原子占据单胞其余结点位置, 从而构成稍许特殊的体心正方结构。正如以后章节中所述, $MoSi_2$ 是非常重要的工业材料, 所以特将它收录在本书中。

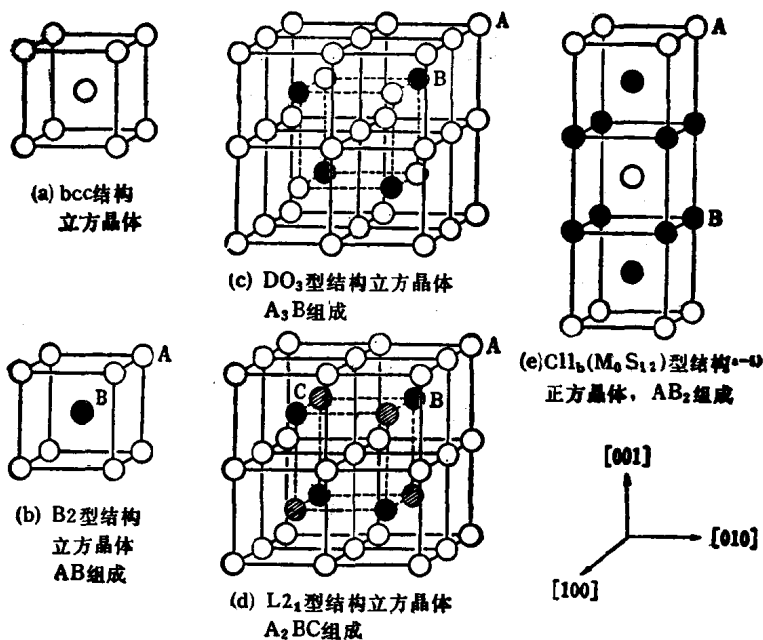


图 2.2 体心立方晶胞及以它为基础的有序结构

$B2$ 型结构中 B 原子通常位于体心位置, 连接体心和各角顶的最近邻原子常为 A-B 关系而形成 A 原子和 B 原子的有序排列。尤

* 原文误为四个角上。——译者注