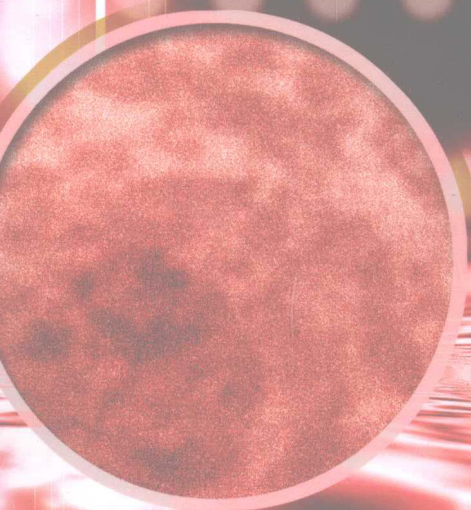


庞来学 著



铁铝基 纳米复相金属间 化合物材料

兵器工业出版社

铁铝基纳米 复相金属间化合物材料

庞来学 著

兵器工业出版社

内 容 简 介

本书系统介绍 CNT/Fe₃Al 纳米复相金属间化合物、TiC/Fe₃Al 纳米复相金属间化合物材料的设计、制备、组织结构、力学性能及相互关系等方面的研究成果。纳米复相金属间化合物材料的界面理论设计与实验研究相结合,突出理论设计在新材料研究中的重要作用。

本书内容全面,结构完整,可供从事金属间化合物结构材料研究和生产的科技人员使用,也可作为高等院校等有关专业师生的参考读物。

图书在版编目 (CIP) 数据

铁铝基纳米复相金属间化合物材料/庞来学著. —北京:
兵器工业出版社, 2008. 8

ISBN 978 - 7 - 80248 - 056 - 8

I. 铁... II. 庞... III. ①铁—金属互化物②铝—金属互化物③纳米材料—金属互化物 IV. 0614 TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 091741 号

出版发行: 兵器工业出版社

发行电话: 010 - 68962596, 68962591

邮 编: 100089

社 址: 北京市海淀区车道沟 10 号

经 销: 各地新华书店

印 刷: 北京市银祥福利印刷厂

版 次: 2008 年 8 月第 1 版第 1 次印刷

责任编辑: 陈红梅

封面设计: 李 晖

责任校对: 郭 芳

责任印制: 赵春云

开 本: 880 × 1230 1/32

印 张: 6.25

字 数: 182 千字

定 价: 20.00 元

(版权所有 翻印必究 印装有误 负责调换)

前 言

由于金属间化合物材料在航天航空等国防尖端技术领域和机械、冶金、化工等一般工业领域均有着广阔的应用前景，因此，世界上工业发达的国家都投入大量的人力和资金进行金属间化合物材料的研究。美国国防部关键技术计划和国家关键技术计划中均将金属间化合物材料列为关键材料之一。德国和日本等国也有相应的计划。美国是第一个对金属间化合物燃气轮机涡轮叶片进行试验的国家，在该技术领域居领先地位，而德国、法国和日本主要工作集中在金属间化合物的研究上，而不是应用上。我国在国家自然科学基金、国家“863”高新技术及国家科技攻关项目中都将金属间化合物结构材料列为重要的研究课题。

近年来，纳米技术为材料科学领域的发展注入了新的活力，世界各国材料科学工作者对此开展了大量的研究工作，获得了前所未有的突破，取得了许多成果。但是到目前为止，尚未见有从材料设计、制备、组织结构、物理性能及其相互关系等方面，系统介绍铁铝基纳米复相金属间化合物材料的专著和教材。因此无论从科研成果总结还是从教学角度，编写这样一部《铁铝基纳米复相金属间化合物材料》都是很有必要的。

笔者结合多年对纳米复相金属间化合物材料的研究，对其晶体结构、制备、物理和力学性能及其组织结构等方面进行了较为系统的研究和阐述。全书共分9章，内容包括金属间化合物的晶体学基础、性能、显微组织、制备技术、Fe-Al纳米复相金属间化合物材料的界面理论设计、制备、组织结构、物理性能及其相互关系等方面的研究成果，并对纳米复相金属间化合物的强韧化机制进行了分析总结。考虑到纳米复相金属间化合物材料研究尚属于一个崭新的领域，有些研究有待深入，所以书中难免存在不足或错误，在此敬请同行专家和读者批评指正。

在本书的撰写过程中，中科院化学所刘强博士为第9章拍摄和提供了许多高质量的照片，在此表示感谢。另外，非常感谢山东大学孙康宁教授、山东交通学院张金升教授、李浩教授给予的大力支持和帮助。书中参考大量文献资料，难以一一列出，在此向原作者表示感谢。

作 者

2008年4月于济南

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 纳米科技	1
1.2 纳米材料的特殊性质	2
1.2.1 原子的扩散行为	2
1.2.2 力学性能	2
1.2.3 纳米晶金属的磁性	4
1.2.4 电学性能	4
1.2.5 纳米化增韧	6
1.3 金属间化合物的基本特征	7
1.3.1 金属间化合物的特点	7
1.3.2 较高的弹性模量	9
1.3.3 有序结构	9
1.4 Ti-Al 金属间化合物研究现状	10
1.4.1 Ti-Al 金属间化合物的晶体结构	10
1.4.2 Ti-Al 金属间化合物的组织性能	14
1.4.3 Ti-Al 金属间化合物的微观结构特征	15
1.4.4 Ti-Al 力学性能	16
1.4.5 Ti-Al 金属间化合物的制备	20
1.4.6 Ti-Al 金属间化合物的研究现状	21
1.4.7 Ti-Al 基金属间化合物的应用	23
1.4.8 Ti-Al 金属间化合物的发展趋势	23
1.5 Ni-Al 金属间化合物的研究现状	24
1.5.1 Ni ₃ Al 和 NiAl 金属间化合物的晶体结构	25
1.5.2 Ni-Al 金属间化合物的组织结构与性能	26
1.5.3 Ni-Al 金属间化合物的发展趋势	31

1.6	过渡金属硅化物	32
1.6.1	MoSi ₂ 的晶体结构	32
1.6.2	MoSi ₂ 的基本性能	33
1.6.3	MoSi ₂ 的应用	39
1.7	小结	39
	参考文献	40
第2章 Fe - Al 金属间化合物		42
2.1	Fe - Al 金属间化合物	42
2.1.1	Fe - Al 金属间化合物结构	42
2.1.2	Fe - Al 金属间化合物性能	44
2.2	Fe - Al 基复相金属间化合物材料研究背景及现状	52
2.2.1	纤维增强	53
2.2.2	颗粒增强	53
2.3	Fe - Al 金属间化合物的发展趋势	56
2.4	纳米复相金属间化合物的发展趋势	57
	参考文献	59
第3章 纳米复相金属间化合物的理论研究方法与成型工艺		61
3.1	理论研究方法	61
3.2	复相合金界面价电子结构理论	63
3.3	Fe - Al 系复相金属间化合物材料的界面电子结构	66
3.3.1	CNT/Fe ₃ Al 纳米复相金属间化合物界面电子结构	66
3.3.2	TiC/Fe ₃ Al 复相金属间化合物界面电子结构	72
3.3.3	TiN/FeAl 复相金属间化合物界面电子结构	76
3.4	纳米复相金属间化合物的制备工艺	78
3.4.1	机械合金化 (MA)	79
3.4.2	放电等离子体烧结	80
3.4.3	自蔓延高温合成法	80
3.4.4	燃烧合成熔体制备	81

3.5 纳米复相金属间化合物材料的强韧化机制	83
3.6 小结	83
参考文献	84
第4章 CNT/Fe₃Al 复合粉体的制备	86
4.1 引言	86
4.2 实验过程	87
4.2.1 金属间化合物 Fe ₃ Al 粉体的制备	87
4.2.2 碳纳米管及其纯化	87
4.2.3 复合粉体的制备	88
4.2.4 测试与表征手段	88
4.3 结果与讨论	89
4.3.1 MA 过程中 Fe ₃ Al 粉体的典型形貌和反应机理	89
4.3.2 碳纳米管的成分和形貌表征	93
4.3.3 复合粉体的表征	95
4.4 小结	98
参考文献	98
第5章 CNT/Fe₃Al 纳米复相金属间化合物材料 制备与表征	100
5.1 引言	100
5.2 实验过程	100
5.2.1 原料和烧结	100
5.2.2 相对密度	101
5.3 实验结果	101
5.3.1 CNT/Fe ₃ Al 纳米复相金属间化合物材料的烧结性能	101
5.3.2 纳米复相金属间化合物的 XRD 表征及碳纳米管 的稳定性	108
5.4 小结	114
参考文献	115

第 6 章 CNT/Fe₃Al 纳米复相金属间化合物的力学性能	
.....	116
6.1 引言	116
6.2 实验过程	116
6.3 CNT/Fe ₃ Al 纳米复相金属间化合物材料的力学性能研究	
.....	118
6.4 CNT/Fe ₃ Al 纳米复相金属间化合物材料的增韧机理探索	
.....	119
6.4.1 碳纳米管长径比作用	119
6.4.2 复合材料的应力传递理论	120
6.4.3 残余应力强化	126
6.4.4 界面结合	129
6.4.5 显微结构	132
6.5 小结	135
参考文献	136
第 7 章 CNT/Fe₃Al 纳米复相金属间化合物材料的磁学	
性能研究	137
7.1 引言	137
7.2 实验过程	138
7.3 实验结果	138
7.4 讨论	142
7.4.1 Fe ₃ Al 金属间化合物的饱和磁化强度理论计算	142
7.4.2 CNT/Fe ₃ Al 纳米复相金属间化合物矫顽力理论计算	
.....	143
7.5 小结	154
参考文献	154

第 8 章 CNT/Fe₃Al 纳米复相金属间化合物材料电学性能研究	155
8.1 引言	155
8.2 实验过程	156
8.2.1 试样制备与性能测试	156
8.2.2 影响有序金属间化合物的导电性能的因素	156
8.3 实验结果和讨论	160
8.4 小结	164
参考文献	165
第 9 章 TiC/Fe₃Al 纳米复相金属间化合物材料	166
9.1 陶瓷/Fe-Al 纳米复相金属间化合物材料简介	166
9.2 TiC/Fe ₃ Al 纳米复相金属间化合物	167
9.2.1 TiC/Fe ₃ Al 纳米复相金属间化合物制备工艺	167
9.2.2 TiC/Fe ₃ Al 纳米复相金属间化合物的力学性能	168
9.2.3 TiC/Fe ₃ Al 纳米复相金属间化合物的微观组织	173
9.2.4 TiC/Fe ₃ Al 纳米复相金属间化合物材料的强化机理	180
9.3 讨论	185
9.4 小结	186
参考文献	187

第 1 章 绪 论

本章将结合有关文献就纳米科技、金属间化合物材料的研究现状及发展趋势作以下介绍。

1.1 纳米科技

纳米科学是关于在原子、分子和巨分子尺度上，研究材料的现象和改造的科学，而纳米技术是对在纳米尺度上的设计、表征、结构的制造和应用、可控制形状、尺寸的装置和系统相关的研究。科学家们之所以对纳米尺度感兴趣，是因为材料的特性在这个或者更小尺度上与大尺度上有很大的不同。纳米尺度下的材料特性变化是由于：①纳米材料具有较大的比表面积，能使它的化学反应更容易进行，并能影响它的强度和电特性；②量子效应在纳米尺度上开始对物质的性质起支配作用，这将影响材料的光、电和磁性质。纳米科学就是要研究尺寸依赖效应及它们对物质特性的影响。纳米技术的目的在于探索这些效应所产生的结构，具有新的尺寸特性和功能的器件及系统。

纳米科技是 21 世纪科技产业革命的重要内容之一，是可以与产业革命相比拟的，它是高度交叉的综合性学科，包括物理、化学、生物学、材料学和电子学。它不仅包含以观测、分析和研究为主线的基础学科，同时还有以纳米工程与加工学为主线的技术科学。

纳米在物理学中只是一个长度单位，但是在纳米科技中却有更深层次的意义，它不仅意味着其空间尺度，而且提供了一种全新的认识方法和实践方法。与以往的科技领域不同的是，纳米科学技术几乎涉及了现在所有的科学技术领域，并引发了纳米电子学、纳米生物学、纳米化学及纳米材料科学、纳米机械工程学、纳米天文学地质学等密切相关而又自成体系的科学新领域。

1.2 纳米材料的特殊性质

1.2.1 原子的扩散行为

原子扩散行为影响材料的许多性能, 诸如蠕变、超塑性、电性能和烧结性等。纳米晶 Co 的自扩散系数比 Cu 的体扩散系数大 14 ~ 16 个量级, 比 Cu 的晶界自扩散系数大 3 个量级。Wurshum 等人最近的工作表明: Fe 在纳米晶 N 中的扩散系数远低于早期报道的结果。纳米晶 Pd 的界面扩散数据类似于普通的晶界扩散, 这很可能是由于纳米粒子固结成的块状试样中的残留疏松结构的影响。他们还报道了 Fe 在非晶 FeSiBNbCu (Finemet) 晶化形成的复相纳米合金 (由 Fe₃Si 纳米金属间化合物和晶间的非晶合金相构成) 中的扩散要比在非晶合金中快 10 ~ 14 倍, 这是由于存在过剩的热平衡空位。Fe 在 Fe - Si 纳米晶中的扩散由空位调节控制。

1.2.2 力学性能

目前, 关于纳米材料的力学性能研究, 包括硬度、断裂韧性、压缩和拉伸的应力—应变行为、应变速率敏感性、疲劳和蠕变等已经相当广泛。所研究的材料涉及不同方法制备的纯金属、合金、金属间化合物、复合材料和陶瓷。研究纳米材料本征力学性能的关键是获得内部没有 (或很少) 孔隙、杂质或裂纹的块状试样。由于试样内有各种缺陷, 早期的许多研究结果已被最近取得的结果所否定。样品制备技术的日臻成熟与发展, 使人们对纳米材料本征力学性能的认识不断深入。

纳米晶体材料的超细晶粒及多界面特征使这类材料表现出一些与普通多晶材料不同的力学性能。当尺寸降到纳米量级时, 材料的强和硬度能够增加 4 ~ 5 倍, 如纳米晶 Pd (14nm) 的 0.2% 屈服强度达到 $250\text{MN} \cdot \text{m}^{-2}$, 而当晶粒尺寸为 $50\mu\text{m}$ 时, 其屈服强度只有 $52\text{MN} \cdot \text{m}^{-2}$, 类似的结果也发生在其他金属、金属间化合物和陶瓷材料上。但是降低晶粒尺寸有时导致材料的硬度随之降低, 人们在

纳米晶金属 Cu、Pd 和纳米晶 Ni - P 等样品中都观察到这种反常 Hall-Petch 关系的存在。

Hall-Petch 关系式 $\sigma = \sigma_0 + Kd^{-1/2}$ 是在多晶体位错塞积模型的基础上导出的。这个表达式具有几点局限性：首先，晶粒非常细小时，晶界处任何弛豫过程均可使强度下降；再者，如果晶粒小到不能容纳一个以上位错时，Hall-Petch 关系将不成立。此外，从极限角度讲，当晶粒尺寸趋近于零时，材料已变成非晶态，晶界强化效应消失。正因为这样，认为纳米材料的强化和软化机理有别于普通粗晶材料是有一定道理的。

解释反常 Hall-Petch 关系的模型主要有晶界蠕变模型、临界晶粒尺寸模型、改进的位错网模型和三晶粒结点模型。上述几种模型都存在各自的局限性。卢柯等人的研究结果表明，纳米晶材料的界面缺陷结构及界面过剩体积、界面过剩能也是影响材料强度和硬度的重要因素。此外影响材料力学性能的因素还有粉末表面污染、压实程度、大尺寸空洞等，材料中不同晶体相、相界面原子的偏聚及纳米晶粒的晶格结构等。

研究纳米晶金属间化合物的主要动机是探索改进金属间化合物的室温韧性的可能性。Bohn 等人首先提出纳米晶金属化合物几种潜在的优越性，其中包括提高强度和韧性。Haubold 及合作者研究了 IGC 法制备的 NiAl 的力学性能，但仅限于单一样品在不同温度退火后的硬度测量。Smith 通过球磨 NiAl 得到晶粒尺寸从微米级至纳米级的样品，进行了“微型盘弯曲试验”，观察到含碳量低的材料略表现出韧性，而含碳量多的材料没有韧性。最近 Choudry 等人用“双向盘弯曲试验”研究了纳米晶 NiAl，发现晶粒小于 10nm 时，屈服强度高于粗晶 NiAl，且在室温下有韧性，对形变的贡献主要源于由扩散控制的晶界滑移。室温压缩实验显示由球磨粉末固结成的纳米晶 Fe - 28Al - 2Cr 具有良好的塑性（真应变大于 1.4），且屈服强度高（是粗晶的 10 倍）。测量 TiAl（平均晶粒尺寸约 10nm）的压缩蠕变（高温下测量硬度随着恒载荷加载时间的变化）表明，在起始的快速蠕变之后，第二阶段蠕变非常缓慢，这意味着发生了扩散控制的形变过程。低温时（低于扩散蠕变开始温度），纳米晶的硬度变化很小。观察到

的硬度随着温度升高而下降，原因之一是压头载荷使样品进一步致密化，而主要是因为材料形变加快。Mishra 等报道，在 750 ~ 950℃、 $10^{-5} \sim 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 的应变速率范围，纳米晶 Ti-47.5Al-3Cr (γ -TiAl) 合金的形变应力指数约为 6，说明其形变机制为攀移位错控制。

值得注意的是，最近报道了用分子动力学计算机模拟研究纳米材料的致密化过程和形变。纳米 Cu 丝的模拟结果表明，高密度晶界对力学行为和塑性形变过程中的晶界迁移有显著影响。纳米晶 Ni (3 ~ 5nm) 在低温高载荷塑性形变的模拟结果显示，其塑性变形机制主要是界面的黏滞流动、晶界运动和晶界旋转，不发生开裂和位错发散，这与粗晶材料是截然不同的。

1.2.3 纳米晶金属的磁性

材料的磁学性能与其组分、结构和状态有关。一些磁学性能如磁化强度、磁化率等与材料的晶粒大小、形状、第二相分布及缺陷密切相关；另一些磁学性能如饱和磁化强度、居里温度等则与材料中的相及其数量等有关。

纳米材料与常规材料在结构上，特别是在磁结构上有很大差别，因此在磁性方面会有其独特的性能。常规磁性材料的磁结构是由许多磁畴构成的，磁化是通过畴壁运动实现的。纳米晶 Fe 中不存在这种磁畴，一个纳米晶粒即为一个单磁畴。磁化由两个因素控制：一是晶粒的各向异性，每个晶粒的磁化都趋向于排列在自己易磁化的方向；二是相邻晶粒间的磁交互作用，这种交互作用使得相邻晶粒朝向共同磁化方向磁化。除磁结构和磁化特点不同外，纳米晶材料颗粒组元小到纳米级，具有高的矫顽力，低的居里温度，颗粒尺寸小于某一临界值时，具有超顺磁性等。同时，纳米材料的界面组元与粗晶材料有很大差别，使界面组元本身磁性具有独特性能。例如，界面的磁各向异性小于晶内，居里温度低于常规 Fe 等。

1.2.4 电学性能

由于纳米材料中存在庞大体积分数的界面，使平移周期在一定范围内遭到严重破坏，颗粒愈小，电子平均自由程愈短，偏离理想

周期场愈严重。因此，纳米材料的电学性能（如电导、介电性、压电性等）与常规材料存在明显的差别。

Gleiter 等人对纳米晶 Cu、Pd、Fe 等块体的电阻与温度的关系，电阻温度系数与晶粒尺寸的关系进行了系统的研究。图 1-1 为不同晶粒尺寸的纳米晶 Pd 的电阻率与温度的关系。从中可见，纳米晶 Pd 的电阻率比常规材料高，电阻率随晶粒尺寸的减小而增大，随温度的升高而升高。图 1-2 为纳米晶 Pd 的电阻温度系数与晶粒尺寸的关系，很明显，随晶粒尺寸的减小，电阻温度系数下降。当晶粒小于某一临界尺寸（电子平均自由程）时，电阻温度系数还可能由正变负。

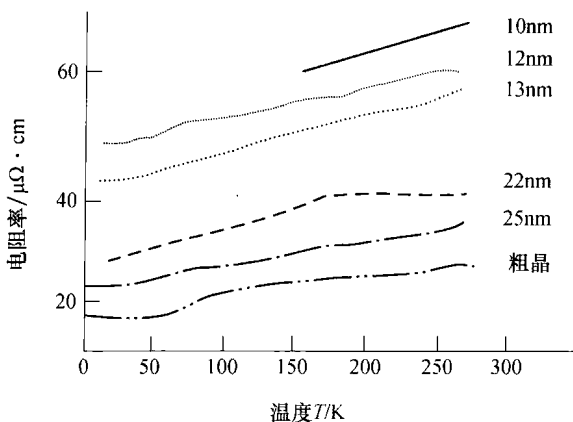


图 1-1 不同晶粒尺寸的纳米晶 Pd 的电阻率与温度的关系

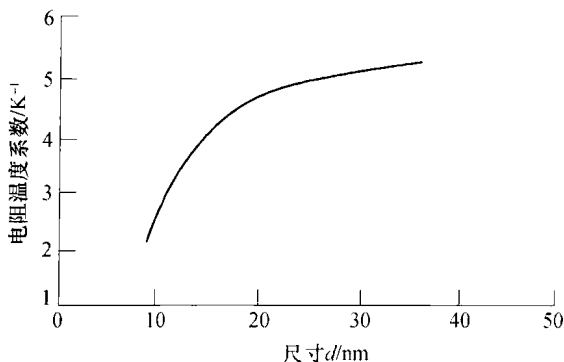


图 1-2 纳米晶 Pd 的电阻温度系数与晶粒尺寸的关系

1.2.5 纳米化增韧

因为纳米晶体材料中很大一部分原子位于晶界，大量的界面提供了高密度的扩散途径。高扩散速率意味着纳米晶体材料在室温下也会有相当的塑性，在扩散蠕变过程中，应变速率表达式如下：

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{\sigma\Omega}{d^2kT} \left(B_1D_v + \frac{B_2\Lambda D_b}{d} \right) \quad (1-1)$$

式中， σ 为外加应力， Ω 为原子体积， d 为晶粒尺寸， T 为温度， k 、 B_1 、 B_2 为常数， D_v 和 D_b 分别代表体扩散因子和晶界扩散因子， Λ 为晶界宽度。在低温下，晶界扩散占主导地位，上式改写为

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{B_2\sigma\Lambda\Omega D_b}{d^3kT} \quad (1-2)$$

从此式中可以看出降低晶粒尺寸 d 和增加晶界扩散因子 D_b 都能够增加材料的扩散蠕变速率。纳米材料的晶粒尺寸比普通粗晶材料低三个数量级（ $10\mu\text{m} \sim 100\text{nm}$ ），相应的晶界扩散速率也增加三个数量级，因而纳米材料的扩散蠕变速率将提高 12 个数量级。研究已发现纳米陶瓷能够在低温下塑性变形，如纳米 CaF_2 和纳米 TiO_2 分别在 80°C 和 180°C 出现塑性变形。但对纳米晶金属间化合物却未见类似的报道。

Jain 和 Christman 利用机械合金化和爆炸压实工艺制备完全致密的 $\text{Fe}-28\text{Al}-2\text{Cr}$ 纳米晶体材料（ 80nm ），样品在拉伸时很脆，断裂强度为 $0.65\text{GN}\cdot\text{m}^{-2}$ ，但与普通粗晶材料相比，纳米样品在室温压缩时表现出塑性变形，真应变达到 1.4 以上。Wang 等人对纳米晶（ 28nm ）和粗晶（ 257nm ） $\text{Ni}_{80}\text{P}_{20}$ 样品进行蠕变实验研究时，发现纳米晶样品在 280°C 时的蠕变速率比粗晶样品高 3.7 倍。然而，到目前为止还没有观察到纳米材料在室温下表现出超塑性。此外，纳米晶体材料晶界扩散蠕变的效果是否会像理论预测的那样大也值得考虑。Niemen 等人对纳米晶 Pd （ 10nm ）进行高温蠕变研究时，发现纳米材料在外加应力大于粗晶 Pd 的屈服应力下并没有表现出显著的高温蠕变性行为，蠕变速率甚至还略低于粗晶粒 Cu 的值，同时，观察到的蠕变至少比 Gleiter 等人预测的结果低三个数量级。

一个值得注意的问题是塑性增加通常是与强度和硬度降低联系在一起。既然纳米晶体材料的强度和硬度非常高，纳米晶体材料，特别是长程有序的金属间化合物的变形能力是否会大幅度提高是值得怀疑的，至少对拉伸塑性来说是这样。但也有这样的可能性存在，即纳米材料的变形机制不同于普通粗晶材料。细小的晶粒和成形能力增加是结构材料的一大优点，但晶粒过小又会影响材料的高温蠕变性能。Suryanarayana 认为解决这一困境的方法之一是利用纳米晶结构增加材料的成型能力，而终产品的晶粒尺寸通过适当的热处理来调整。

1.3 金属间化合物的基本特征

1.3.1 金属间化合物的特点

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。金属间化合物背离传统的化学价的概念，由金属键、共价键和离子键混合结合而成，并具有金属的特性，如金属光泽、金属导电性及导热性等。金属间化合物的结构与组成它的两种金属组元结构不同，而是形成有序的超点阵结构。两个组元原子各占据点阵的固定阵点，最大程度地形成异类原子之间结合。许多金属间化合物的成分偏离化学计量比时，仍能保持其结构的稳定性，在相图上形成固溶体相区。

金属间化合物种类很多，根据不同当量比，A、B 两种元素之间可以形成 AB 、 A_2B 、 A_3B 、 A_5B_3 、 A_7B_6 五大类，而对应于每一大类，又有不同的晶体结构类型，如表 1-1 所示。金属间化合物中的金属键不遵循化合物价规则，有许多因素可影响其晶体结构或对称性，其中最重要的因素有电子浓度（即化合物中的价电子数和原子之比）、几何因素（主要指原子尺寸，即组元的原子半径）和电化学性质（主要指组元之间的电负性差异）等。金属间化合物根据组成