

文章编号: 1004-0609(2003)04-0811-16

Fe-Al 金属间化合物基复合材料的研究进展^①

汤文明, 唐红军, 郑治祥, 丁厚福, 吕 强, 刘君武

(合肥工业大学 材料科学与工程学院, 合肥 230009)

摘 要: 对 Fe-Al 金属间化合物基复合材料及相关领域的研究现状进行了综合评述。着重介绍了增强相与基体界面的相容性、连续纤维及颗粒增强 Fe-Al 金属间化合物基复合材料的制备工艺和弥散强化 Fe-Al 金属间化合物基纳米复合材料的合成与烧结, 以及 Fe-Al 金属间化合物基复合材料的力学性能等方面取得的研究成果。并就目前研究的不足以及该研究领域的发展方向提出了一些看法。

关键词: Fe-Al 金属间化合物; 复合材料; 纳米材料; 机械合金化; 力学性能

中图分类号: TG 132

文献标识码: A

金属间化合物强度高, 抗氧化和抗硫化腐蚀性优良, 优于不锈钢和钴基、镍基合金等传统的高温合金, 而其韧性又高于普通的陶瓷材料, 因此金属间化合物被公认为是航空材料和高温结构材料领域内具有重要应用价值的新材料^[1-4]。富 Fe 的 Fe-Al 金属间化合物具有 DO₃ 和 B₂ 2 种有序结构, 其中室温下 Al 含量(摩尔分数)在 22.5%~33% 范围内为 DO₃ 结构, 即 Fe₃Al 结构; Al 含量在 33%~51% 范围内为 B₂ 结构, 即 FeAl 结构^[5]。尽管 Fe-Al 金属间化合物的研究起步较晚, 但因为 Fe-Al 金属间化合物包含 Fe, Al 2 种普通金属元素, 不含或少含战略性合金元素(如 Ni, Cr 等), 原料成本远低于 Ti-Al, Ni-Al 金属间化合物, 而其抗硫化腐蚀性又高于后者, 因此近年来受到了广泛的关注^[6]。但制约 Fe-Al 金属间化合物发展及应用的 2 个关键问题——室温脆性及 600 °C 以上强度和蠕变抗力急剧降低^[7], 至今仍没有得到很好的解决。

在 Fe-Al 金属间化合物基体中加入连续或非连续的增强相, 如 Al₂O₃、SiC、TiB₂ 等陶瓷或 W、Mo、Nb 等难熔金属的长(短)纤维、颗粒、晶须等, 制备 Fe-Al 金属间化合物基复合材料, 可望克服 Fe-Al 金属间化合物上述性能缺陷^[8, 9]。近年来, 人们在 Fe-Al 金属间化合物基复合材料及相关领域已取得了相当多的研究成果, 作者对此进行了综合评述。重点介绍在复合材料设计及制备技术、纳米复合材料及其力学性能等方面的最新研究成果, 并就目前该研究中存在的问题以及今后的发展方向提出了一些

看法。

1 增强相与基体界面的相容性

增强相与基体良好的物理和化学相容性是金属间化合物基复合材料设计的基本要求。由于金属间化合物基复合材料构件在使用过程中需经历从室温到服役温度很多次的循环往复, 因此增强相与基体之间热膨胀系数的良好匹配是必须的。金属间化合物基复合材料中的增强相主要是一些硬的陶瓷相, 陶瓷相的热膨胀系数普遍低于金属间化合物(见表 1)。增强相与基体之间热膨胀系数的失配对复合材

表 1 几种金属间化合物及陶瓷增强相的室温热膨胀系数^[10-12]

Table 1 Coefficients of thermal expansion (α) of several intermetallics and ceramic reinforcements at room temperature^[10-12]

Compound	$\alpha / (10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1})$	Compound	$\alpha / (10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1})$
Fe ₃ Al	12.5	TiN	9.3
FeAl	21.8	AlN	5.1
Ni ₃ Al	11.0	Si ₃ N ₄	2.7
NiAl	15.1	SiC	4.8
Ti ₃ Al	10.1	B ₄ C	4.5
TiAl	11.0	TiC	7.7
Al ₂ O ₃	9.4	ZrC	7.5
t-ZrO ₂	12.8	Cr ₃ C ₂	11.7
Y ₂ O ₃	9.3	VC	7.3
MgO	13.8	ZrB ₂	5.5
HfO ₂	5.8	TiB ₂	8.1

① 基金项目: 南京工业大学无机及其复合新材料重点实验室资助项目(KJS02066)

收稿日期: 2002-09-28; 修订日期: 2002-10-28

作者简介: 汤文明(1969-), 男, 博士, 副教授。

通讯联系人: 汤文明, 博士; 电话: 0551-2901372; E-mail: wmtang@hfut.edu.cn

料界面结构和性能影响明显。那些热膨胀系数相差很小的陶瓷/金属间化合物系统(如 $t\text{-ZrO}_2/\text{NiAl}$)有很高的物理相容性,相应地,这种金属间化合物基复合材料具有比较高的强度和韧性。含体积分数 15% $t\text{-ZrO}_2$ 颗粒的 NiAl 基复合材料的弯曲强度和断裂韧性分别高达 735 MPa 和 $11.3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ [13]。但当增强相与基体热膨胀系数失配较大时,环境温度的变化在增强相与基体界面产生较大的应力集中,有可能导致在基体中形成裂纹,甚至开裂。

由于金属间化合物基复合材料在使用过程中要经历长时间的高温处理过程,在高温状态下,增强相在基体中的大量溶解或与基体的激烈反应不仅会导致增强相的损失,同时也会造成复合材料成分的变化及性能的变化。因此增强相与基体界面的化学相容性是一个极为重要的问题。反应热力学理论计算通常被用于选择增强相,但这些计算通常仅局限于固相反应过程,而且是反应产物为二元化合物的简单反应(因为三元或多元化合物的热力学数据极其有限) [14]。为弥补热力学计算的局限性,适当的实验研究对于确定增强相与基体界面的化学相容性是必要的。由表 2 可知,增强相/Fe-Al 金属间化合物复合系统有不反应系统、弱反应系统和反应系统 3 种不同的类型。对于反应系统,强的界面反应形成大量的反应产物,往往降低增强相与基体界面结合强度;而在无反应系统中,增强相与基体界面结合很弱,增强相与基体界面结合强度也很低。只有在弱反应系统中,适度的界面反应使增强相与基体界面具有较强的结合力。因此,以增强相与基体良好的界面化学相容性为出发点,选择 TiC、TiB₂、TiN、ZrB₂ 等与基体发生弱化学反应的化合物作为制造 Fe-Al 金属间化合物基复合材料的增强相是合适的。值得注意的是,增强相与基体界面的化学相容性不仅与系统的组成有关,还与复合材料的成分及成形工艺参数(如温度,添加剂等)相关。例如,在热压条件下 Al₂O₃ 与 Fe-Al 金属间化合物不反应,属于不反应系统 [22],但在用熔铸法制备 Al₂O₃/Fe-Al 金属间化合物基复合材料时,Fe-Al 金属间化合物与 Al₂O₃ 发生微弱的反应,形成几个微米的界面过渡层,而且基体加入某些合金化元素(如 Nb, B)对这一反应起催化促进作用 [19],因此它又属于弱反应系统。Al₂O₃ 与 Fe-Al 金属间化合物有良好的界面物理、化学相容性,而且品种齐全、价格低、粒度等级齐全,是 Fe-Al 金属间化合物基复合材料研制中最常用的增强相材料。

表 2 陶瓷增强相与 Fe-Al 金属间化合物界面的化学相容性 [6, 13-21]

Table 2 Interfacial chemical stabilities of ceramic reinforcement/ Fe-Al intermetallic systems [6, 13-21]

System	Reinforcement
Reaction	SiC, B ₄ C, Si ₃ N ₄ , Sialon, B, C
Weak reaction	TiC, TiB ₂ , TiN, ZrB ₂ , VC, WC, Al ₂ O ₃
No reaction	Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , MgO, Y ₂ O ₃

2 复合材料制备技术

连续长纤维增强的金属间化合物基复合材料主要采用压力铸造、液体渗透等液态成形工艺和热压、箔-纤维-箔(箔叠法)及粉末布技术等固态成形工艺制备。非连续增强的金属间化合物基复合材料的制备工艺有很多种,主要包括熔铸、无压渗透等液态成形工艺以及粉末共混成形、机械合金化、反应固化等固态工艺。

2.1 连续纤维增强复合材料

由于金属间化合物的熔点很高,采用液态工艺成形有较大的难度,因此这方面的报道较少。Nourbakhsh 等 [23] 采用压力铸造工艺,将 Ni₃Al, NiAl, TiAl 等金属间化合物的熔体渗透入 Al₂O₃ 或 Al₂O₃-ZrO₂ 纤维中制造连续纤维增强金属间化合物基复合材料。Crimp [24] 采用独特的液态渗透工艺,首先将 FeAl, FeCrAlY 金属间化合物粉末填充在多股 Al₂O₃ 纤维束,加热熔化后金属液渗入纤维束中,制备连续纤维增强 FeAl 基复合材料。增强纤维均匀地分布于基体中,没有发生明显的损伤。

Hu 等 [25] 采用热压工艺制造 Al₂O₃ 纤维增强 Ni-Al 金属间化合物基复合材料。在热压过程中,发生 Ni 原子向纤维极弱的扩散,在界面的局部区域形成 5~20 nm 厚的薄膜。Draper 等 [22] 采用热压法制备 Al₂O₃ 纤维增强 Fe-40Al 基复合材料。经 1 227 °C, 20 h 热处理后,该复合材料界面平滑而“干净”,无任何反应发生。Inoue 等 [15] 先将纯 Fe, Al 粉按 Fe-40Al 的成分配制,混匀后在乙醇中制成料浆,再将连续 Al₂O₃ 纤维浸在料浆中,然后将纤维单向平铺于热压模中,在 2 层纤维之间注入料浆,如此堆叠制成预制件(图 1)。预制件干燥后热压成形,热压轴的方向与纤维方向垂直。在热压过程中,Fe 与 Al 反应形成晶粒细小的金属间化合物,并与体积分数 10% 的 Al₂O₃ 纤维构成复合材料。该复合材料有很

高的断裂强度(图 2)。

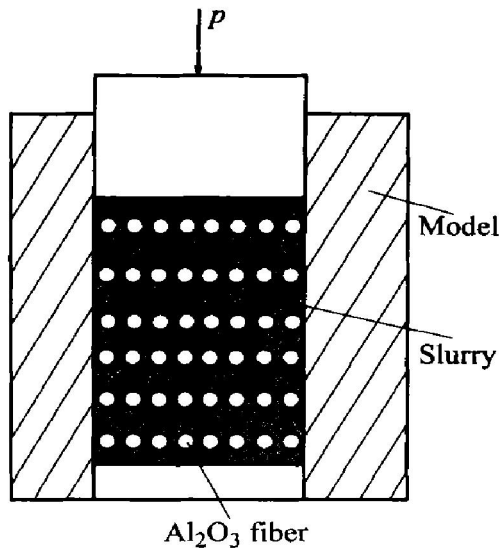


图 1 连续 Al₂O₃ 纤维/FeAl 基复合材料预
制件制备工艺示意图

Fig. 1 Schematic diagram of fabrication of
Al₂O₃ fiber reinforced FeAl
matrix composite perform

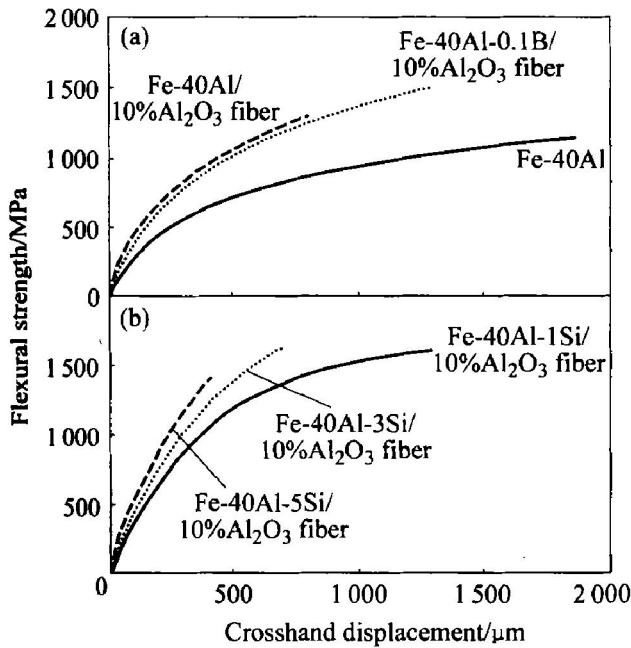


图 2 连续 Al₂O₃ 纤维/FeAl 基复合材料的断裂强度^[15]

Fig. 2 Fracture strength of Al₂O₃ fibre
reinforced FeAl matrix composite^[15]

箔-纤维-箔(箔叠法)是制造连续纤维增强金属基复合材料的一种常用工艺。美国 Textron 特种材料公司^[9]用箔叠法成功地制造出 SCS6-SiC 纤维/Ti-24Al-11Nb 金属间化合物基复合材料。在该复合材料制备过程中,金属间化合物首先被制成箔状,再在 2 层金属间化合物箔之间铺上连续纤维的编制物,最后采用热等静压工艺将其固化成形^[26]。何显

贵等^[27]采用类似箔叠法的工艺制备连续 Ti 纤维增强 TiAl 基复合材料。该复合材料采用真空热压工艺(1 200 ℃, 10 MPa, 2.5 h, 真空度 1.3×10^{-2} Pa)固化成形。为抑制热压成形过程中 Ti 与 TiAl 基体的反应,先采用物理气相沉积法在 Ti 纤维表面涂覆 2.5 μm 厚的 Al₂O₃ 或 Y₂O₃ 涂层。复合材料具有较高的弯曲强度,但弯曲挠度变化不大(表 3)。

表 3 TiAl 及连续 Ti 纤维增强 TiAl 基
复合材料的弯曲性能^[27]

Table 3 Bending properties of TiAl and
Ti continuous fiber reinforced
TiAl matrix composite^[27]

Material	Bending strength/ MPa	Bending deflection/ mm
TiAl	450	0.40
Ti/TiAl	449	
Ti(Y ₂ O ₃) _f /TiAl	562	0.35
Ti(Al ₂ O ₃) _f /TiAl	573	0.36

然而,除少数几种金属间化合物(如 Ti₃Al)外,大多数的金属间化合物由于塑性较差,箔的制造有相当大的难度。为解决这个问题,人们发明了一种金属间化合物箔的替代品,即粉末布。粉末布的制造是首先将预合金化的粉末和有机粘结剂及润湿剂混合,当绝大多数的润湿剂蒸发后,再将如同面团般粘稠的混合物压成薄膜(粉末布)^[9]。粉末布工艺最大的缺点是在复合材料的烧结固化过程中有机粘结剂难以完全排除。

不论是采用液态成形工艺还是固态成形工艺制造连续纤维增强金属间化合物基复合材料,纤维与基体热膨胀系数的不匹配、纤维与基体的润湿性及界面结合、纤维与纤维之间残留气孔以及纤维与基体的界面反应等,都是影响复合材料结构和性能的重要因素,必须引起足够的关注。

2.2 颗粒增强复合材料

液态成形工艺具有工艺简单、制造成本低且易于制备大尺寸零部件的优点,是制备非连续增强金属基复合材料最常采用的方法之一。薛烽等^[28]采用熔铸法制造了增强相分别为 SiC, Al₂O₃, TiB₂ 颗粒(摩尔分数为 5%)的 3 种 Fe-28Al-5Cr 基复合材料。Al₂O₃ 颗粒在 Fe₃Al 中有很好的化学稳定性, TiB₂ 颗粒与基体发生部分反应,而 SiC 颗粒与基体反应严重。复合材料的高温强度均比基体有较大幅度的提高,600 ℃屈服强度提高 30%~60%,700 ℃

屈服强度提高 20% ~ 40%。3 种复合材料的室温强度以 SiC、TiB₂ 颗粒增强复合材料的增幅最大(屈服强度比基体提高近 60%),但延伸率比基体略有降低(表 4)。孙扬善等^[21, 29-31]采用反应铸造工艺研制 VC、TiC 颗粒增强 Fe₃Al 基复合材料,并研究了颗粒增强相的加入对复合材料组织结构及力学性能的影响。研究表明,TiC 颗粒可以细化铸态组织,而 VC 颗粒作用不明显,但可以细化热加工后的再结晶组织。复合材料的室温、高温力学强度明显高于 Fe₃Al 基体(表 4)。对于 TiC_p/Fe₃Al 基复合材料而言,TiC 颗粒含量从 5% 增加到 15% (摩尔分数)时室温断裂强度降低而高温断裂强度却逐渐升高,而屈服强度不论是在室温还是在高温均随 TiC_p 含量的增大而增大。总的来说,复合材料的塑性(延伸率)比纯 Fe₃Al 基体低。孙康宁等^[32]采用溶渗烧结法制备了几种陶瓷颗粒增强的 Fe₃Al 基复合材料。实验证明:Al₂O₃ 与基体的亲和性优于 Si₃N₄, Sialon 以及 Al₂O₃ 基复相陶瓷;Al₂O₃ 颗粒增强 Fe₃Al 基复合材料的密度较基体低,但强度、硬度较高。在适当控制工艺参数的情况下,还可以采用该工艺制备梯度 Al₂O₃/

Fe₃Al 复合材料。Bruhn 等^[33]采用反应渗透工艺制备 Al₂O₃ 颗粒增强 FeAl 基复合材料,该复合材料不仅具有制造成本低、密度低、耐火度高的特点,而且具有高的抗弯强度。Subramanian 等^[34]采用液相烧结和一步无压渗透工艺(图 3)制备增强相含量为 20% ~ 80% (体积分数)的双连续相 WC(TiC, TiB₂, ZrB₂)/FeAl 基复合材料。

由于金属间化合物熔点很高,在金属间化合物基复合材料的液态成形过程中,多数增强相在熔融金属间化合物中的稳定性显著降低,导致增强相溶解,复合材料的成分发生变化。另外,含有大量增强相的熔体粘度较高,流动性低,成形性能差^[8]。因此,采用液态成形工艺制造非连续增强金属间化合物基复合材料受到一定的局限。相比之下,采用粉末固相成形工艺制备这类复合材料更为常见。

在所有的粉末固相成形工艺中,最简单的是共混法。它是将金属间化合物粉末与陶瓷增强相粉末按比例混合,然后固化成完全致密化的烧结体。它的主要缺点是需要事先制备金属间化合物粉末,且

表 4 颗粒增强 Fe₃Al 基复合材料的拉伸力学性能^[28-31]

Table 4 Tensile properties of particulate reinforced Fe₃Al matrix composites^[28-31]

Material	Room temperature			600 °C			700 °C		
	σ_b /MPa	$\sigma_{0.2}$ /MPa	δ /%	σ_b /MPa	$\sigma_{0.2}$ /MPa	δ /%	σ_b /MPa	$\sigma_{0.2}$ /MPa	δ /%
Fe ₃ Al	528	335	6.7	328	222	68.0	170	140	120
5SiC _p /Fe ₃ Al	730	530	4.3	472	358	70.0	213	168	108
5TiB _{2p} /Fe ₃ Al	728	520	4.6	368	290	49.0	209	193	119
5Al ₂ O _{3p} /Fe ₃ Al	540	380	4.5	350	300	57.0	197	177	160
1.0VC _p /Fe ₃ Al	516	367	6.0	423	313	35.5			
1.5 VC _p /Fe ₃ Al	525	382	6.0	429	315	24.0			
1.0TiC _p /Fe ₃ Al	571	388	5.1	431	318	31.6			
5 TiC _p /Fe ₃ Al	580	426	3.6	397	318	35.0	184	161	107
10TiC _p /Fe ₃ Al	532	459	3.6	414	340	42.0	197	170	130
15TiC _p /Fe ₃ Al	533	470	3.0	421	356	25.0	229	183	121

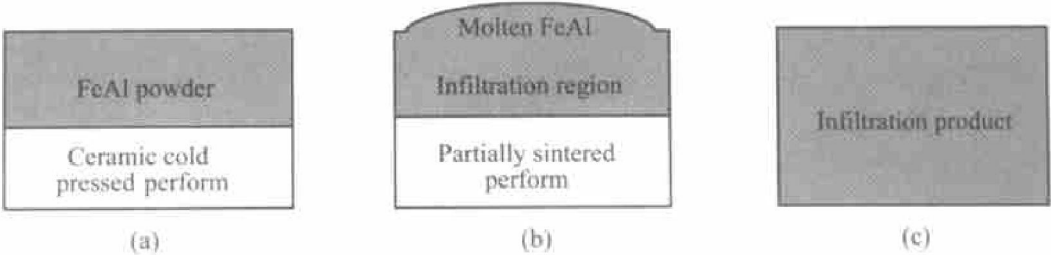


图 3 一步无压渗透工艺示意图^[34]

Fig. 3 Schematic of one-step pressureless melt infiltration technique^[34]

难以保证增强相在金属间化合物基体中均匀分布^[35]。

近年来, 机械合金化技术(Mechanical alloying, MA)迅速发展, 已广泛地用于制造、合成非平衡合金、金属间化合物、氧化物弥散强化金属基复合材料等新型材料^[8]。机械合金化法制备颗粒增强金属间化合物基复合材料的工艺流程如图 4 所示。Morris 等^[36]采用该技术制备 Al_2O_3 , TiB_2 颗粒增强 FeAl 金属间化合物基复合材料。Vedula 等^[37]采用机械合金化+ 热挤压的方法制造含 1% Y_2O_3 (体积分数)的 Fe-40Al 金属间化合物基复合材料。挤压后的复合材料晶粒尺寸为 4~6 μm , 大大小于相同工艺条件下制造的不含增强相的 Fe-40Al 合金晶粒度(19~25 μm)。高温压缩蠕变及拉伸实验表明该复合材料即使在 827 $^{\circ}\text{C}$ 时也表现明显的晶界强化效果。Schneibel 等^[38]采用机械合金化+ 热等静压的方法制造 Y_2O_3 颗粒增强 Fe-40Al 基复合材料, 并测定了温度为 927 $^{\circ}\text{C}$ 、真变速率为 $4 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 时该复合材料的蠕变强度。含 2% Y_2O_3 颗粒的 FeAl 基复合材料的蠕变强度为基体的 4 倍, 应力指数高达 25, 弥散强化效果突出(图 5)。Mukherjee 等^[16]采用机械合金化+ 热等静压的方法制备了 Fe_3Al 金属间化合物及 Al_2O_3 颗粒增强 Fe_3Al 基复合材料, 研究了它们的界面特性, 并采用超微压痕技术比较了这 2 种材料的力学性能。 Fe_3Al 基复合材料的硬度比高强钢高 50%, 而弹性模量相当。 Al_2O_3 颗粒择优占据 Fe_3Al 晶粒间界, 使其晶界硬度达到 9 GPa。除此之外, 机械合金化技术还是合成纳米金属间化合物及纳米金属间化合物基复合材料最重要的方法之一, 这将在下一节中进行介绍。

反应固化工艺, 主要包括反应热压、反应热等静压、自蔓延高温合成等, 也是制造金属间化合物基复合材料的常用方法^[39, 40]。在该工艺过程中, 金

属间化合物甚至增强相与金属间化合物均以元素粉末的形式加入, 金属元素粉末向金属间化合物的合成转变释放大量的热。反应释放的热量甚至会在金属间化合物中形成过渡液相, 从而加速致密化过程。因此, 反应固化工艺的完全致密化过程可在比普通烧结温度低的温度下进行, 而且还具有增强相的含量、形状等不受限制的优点。由于金属间化合物基体是在复合材料的固化过程中形成的, 因此增强相颗粒更可能存在于金属间化合物基体晶粒内部, 而不是分布于金属间化合物基体晶粒边界。张汉林等^[41]采用反应球磨工艺将金属间化合物的元素粉与 Al_2O_3 粉一同加入, 在球磨过程中获得增强相分布均匀的复合材料。Kakitsuji 等^[42]采用反应热等静压的方法, 以 Ti, Al, BN, Ti_2AlN , TiB_2 粉末为原料制备(TiB_2 + Ti_2AlN) 颗粒增强 TiAl 基复合材料。Bruhn 等^[32]采用反应烧结法制造 Al_2O_3 颗粒增强 FeAl, NiAl 基复合材料, 其中 FeAl 基复合材料的四点弯曲强度为 700 MPa, NiAl 基复合材料的强度为 500 MPa。Inoue 等^[15]采用反应热压工艺制造了 Al_2O_3 , SiC, TiC, TiB_2 颗粒增强 Fe-40Al 基复合材料。尽管 SiC 与 FeAl 有很强的反应性, 但 SiC 颗粒增强 Fe-40Al 基复合材料的强化效果最大, 主要原因是 SiC 分解产生的 Si 固溶于合金基体中起到固溶强化的效果。值得注意的是, 在 Fe-40Al 金属间化合物复合强化的同时, 也造成了 FeAl 基体断裂韧性的降低, 几种复合材料断裂韧性的降低呈现如下的秩序: SiC, Al_2O_3 , TiC, TiB_2 。SiC 颗粒增强 Fe-40Al 基复合材料的断裂韧性远低于其他几种复合材料(图 6, 7)。

Schicker 等^[43]采用 Al_2O_3 粉、Al 粉、Fe 粉为原料, 通过高能球磨合成 Al_2O_3 颗粒增强 Fe-Al 金属间化合物基复合材料。该复合材料也可以采用如下的方法制备: 在原料中用 Fe_2O_3 粉替代 Al_2O_3

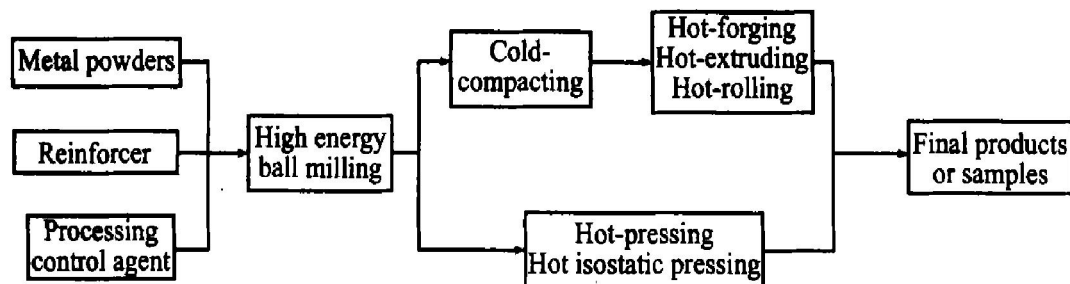
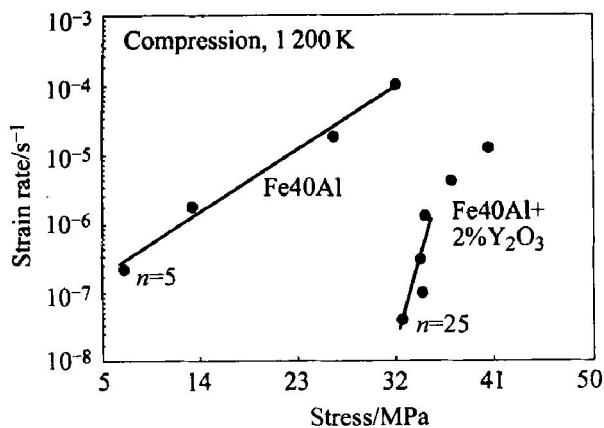
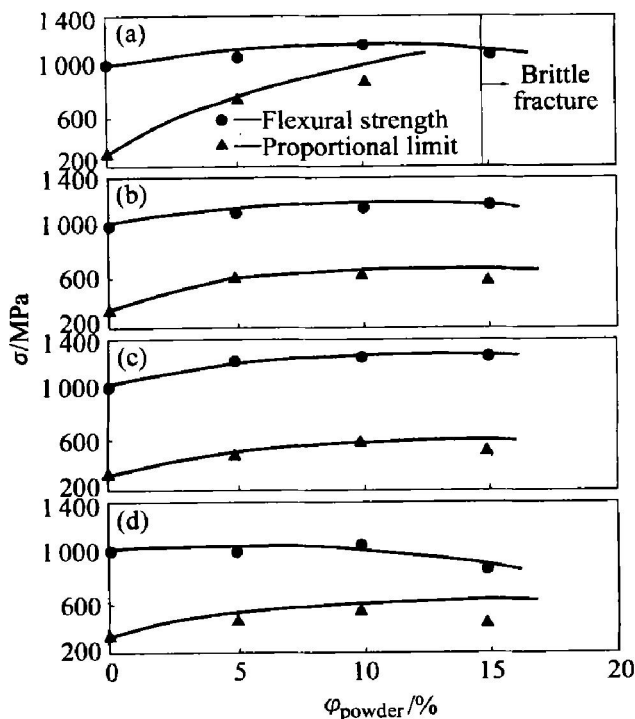
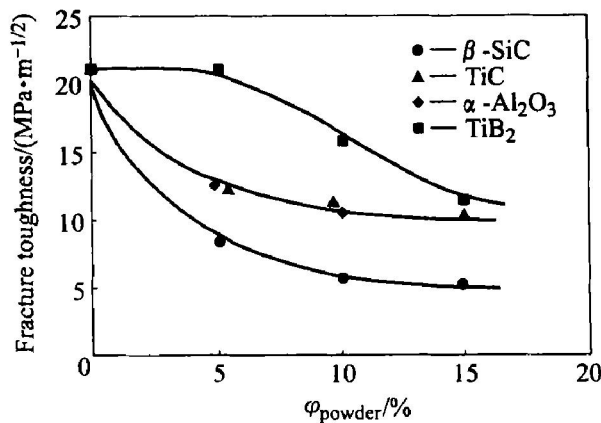


图 4 机械合金化法制备颗粒增强金属间化合物基复合材料的工艺流程

Fig. 4 Technological process for fabricating particulate reinforced intermetallic matrix composites by mechanical alloying technique

图 5 纯 Fe-40Al 基体和 Y₂O₃ 颗粒增强复合材料于 927 °C 的蠕变强度^[38]Fig. 5 Creep strength of pure Fe-40Al and Y₂O₃ strengthened material at 927 °C^[38]图 6 不同颗粒增强 Fe-40Al 基复合材料的抗弯强度和比例极限^[15]Fig. 6 Flexural strength and proportional limit of Fe-40Al matrix composites with different particles^[15]
(a) —β-SiC; (b) —TiC; (c) —TiB₂; (d) —Al₂O₃

粉, 通过高能球磨及球磨后在非氧化气氛中热处理, 使 Fe₂O₃ 被 Al 还原, 在形成 Fe-Al 金属间化合物的同时, 原位形成 Al₂O₃ 增强相颗粒。Doty 等^[44] 采用类似的方法以 NiO 粉、Al 粉、NiAl 预合金粉为原料, 采用高能球磨及球磨后在非氧化气氛中热处理, 再进行反应热压的工艺制备 Al₂O₃ 颗粒原位增强 NiAl 基复合材料。Al₂O₃ 颗粒与基体有良好的界

图 7 不同颗粒增强 Fe-40Al 基复合材料的断裂韧性^[15]Fig. 7 Fractural toughness of Fe-40Al matrix composites with different particles^[15]

面结合, 当 Al₂O₃ 的体积分数为 16% 时, 复合材料的断裂韧性高达 16 MPa·m^{1/2}。梅炳初等^[39] 将 Ti, C, Ni, Al 元素粉混合、冷等静压成形后放入自蔓延高温合成设备中进行反应合成与烧结, 从而制备了 TiC 颗粒增强 Ni₃Al 基复合材料; 王为民等^[45] 采用同样的技术制备 TiB₂ 颗粒(纤维)增强 NiAl 基复合材料。

3 纳米复合材料

纳米复合材料的概念最早是由 Rey 和 Komar-neni 在 20 世纪 80 年代初提出的, 它是特指组成相中至少有一相在一个维度上为纳米量级, 通常在微米或亚微米的基体中添加纳米第二相或在纳米基体中添加纳米第二相(纳米/纳米)的复合材料体系。纳米复合材料同时综合了纳米材料和复合材料的优点, 展现了极广阔的应用前景, 已成为当今世界的新材料研究的热点之一^[8, 46]。理论分析以及实验研究表明: 金属间化合物晶粒尺寸的减小有助于提高它的室温塑性; 如果晶粒尺寸进一步降低到某一临界值, 某些金属间化合物将出现室温拉伸塑性^[47]。细化晶粒是克服金属间化合物室温脆性、提高强度的一条十分有效的途径。

3.1 纳米复合材料的合成

纳米复合材料的制备技术是研究纳米复合材料性能及应用的基础, 也是纳米复合材料研究领域最重要的一个环节。除了传统的共混法外, 插层法、溶胶-凝胶法、内氧化法、共沉淀法和机械合金化等方法都常用来合成纳米复合材料, 但目前纳米金属间化合物基复合材料的合成主要还是采用高能球

磨的 MA 工艺。

王开阳等^[48]将 Ti, Al 粉密封在充入 N₂ 的球罐中进行高能球磨, 合成了 Ti₂AlN/ γ -TiAl 基纳米复合材料, 复合材料的平均晶粒尺寸小于 20 nm。采用同样的技术, 李义尧等^[49]用 Ni, Al, Ti, B 元素粉合成了 TiB₂/NiAl 基纳米复合材料; 周蓝章等^[50, 51]用 Ni, Al, Ti, C 元素粉合成了 TiC/NiAl 基纳米复合材料。Lu 等^[52]用 Ti, Al, B 粉末合成 TiB₂/TiAl 复合材料。Wu 等^[53]用 Ti, Al, C 粉末合成 TiC/TiAl 基复合材料。Kambara 等^[54]在 Al+ 50Ti 混合粉中加入体积分数为 10%TiB₂ 粉, 通过高能球磨的方法合成 TiB₂/TiAl 基纳米复合材料。Krasnowski 等^[55]采用机械合金化技术在 50Al-25Fe-25Ti 粉末混合物中加入甲醇或碳铵, 借助于高能球磨过程的晶粒细化和固相反应分别合成以 (Ti, Al)C 或 (Ti, Al)N 为第二相的 FeAl 金属间化合物基纳米复合材料。Perez 等^[56]采用冷冻球磨 Fe, Al 元素混合粉合成 Al₂O₃ 或 AlN/Fe₃Al 基纳米复合材料。Whittenberger 等^[49]采用反应球磨方法在液氮中球磨 Ni, Al 元素粉末合成的 AlN/NiAl 基纳米复合材料已达到目前最好的抗蠕变能力。

3.2 纳米复合材料的烧结

Averback 等^[57]建立了一个适用于超细颗粒烧结全过程的模型:

$$\partial \rho / \partial t = \gamma_s / (d^3 kT) (F_b r_b \delta_b / d + F_v r_v) \quad (1)$$

式中 ρ 为烧结密度; γ_s 为表面能; d 为晶粒直径; r_b , r_v 分别为晶界和体扩散系数; δ_b 为颗粒晶界宽化; F_b , F_v 为密度函数。

从该模型分析晶粒尺寸由微米尺度降低到纳米尺度, 致密化速率提高 12 个数量级。因为纳米粉体有着巨大的比表面积, 有很高的烧结活性, 烧结时原子扩散速率增大, 扩散路径变短, 粒子成长的速率很大。另外, 在纳米材料烧结过程中, 晶界扩散控制着晶粒生长和致密化的动力学, 晶粒生长和致密化同时进行。在烧结的开始阶段, 因为相互连气孔对晶界的钉扎作用, 晶粒尺寸的增长随密度的增长缓慢, 但当相对密度达到 90% 左右时, 晶粒生长将显著加速, 以至于烧结后材料的纳米特性丧失, 这也是纳米材料研究过程中面临的重大难题。在纳米基体中添加弥散第二相, 在纳米材料晶界起到隔离晶粒边界的作用, 抑制纳米晶粒的可动性, 可有效抑制烧结过程中晶粒的长大, 但具体的机理还不清楚(图 8)^[58, 59]。纳米材料烧结技术的关键是在使纳米粉体原有亚稳结构破坏最小的前提下实现

致密化, 加压、快速、低温是纳米材料烧结工艺的主要特点。目前, 纳米材料烧结技术的研究尚处于起步阶段, 压力烧结(热压、烧结-锻造、热等静压)、微波烧结、活化场烧结、放电等离子体烧结是常用的几种纳米材料烧结工艺^[59, 60]。

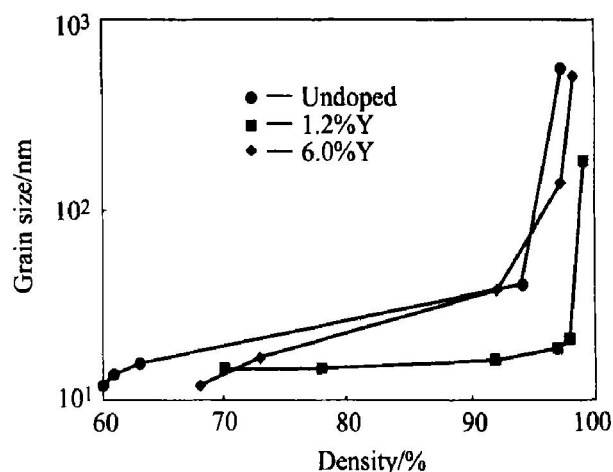


图 8 Y 在纳米 TiO₂ 致密化过程中的作用^[59]

Fig. 8 Effect of Y doping on consolidation of nano-TiO₂^[59]

近年来, 纳米金属间化合物烧结的研究较为活跃。He 等^[61]采用热压工艺烧结制备相对密度为 91% 的 Fe₃Al 和 Ni₃Al 纳米材料, 平均晶粒度保持在小于 20 nm 的水平。Zhu 等^[62]采用超高压(1 GPa)热等静压工艺制备纳米 Fe₃Al。700 °C 热等静压的 Fe₃Al 近似完全致密, 平均晶粒尺寸为 80 nm。该纳米材料的室温屈服强度很高(2.3 GPa), 但塑性低; 而 800 °C 热等静压的 Fe₃Al 不仅有很高的室温、高温强度, 而且塑性也比铸态有显著提高(图 9)。Varin 等^[63]采用爆炸冲击波方法制备 FeAl 及 TiAl₃ 金属间化合物, 晶粒尺寸仅为几个纳米。FeAl 纳米材料的维氏压痕断裂韧性较高, 20 N 压力下压痕棱角的裂纹也不扩展。Venkataswamy 等^[64]采用等离子体活化烧结工艺制备 Fe₃Al 纳米材料。在保持金属间化合物原始晶粒尺寸的基础上实现材料的完全致密化, 显微硬度达到 Hv 700。郭建亭等^[47]采用 1 000 °C, 23 MPa, 3 h 热压制备的纳米 NiAl 块体材料, 平均晶粒尺寸为 100 nm。纳米 NiAl 的显微硬度达到 Hv 470, 室温压缩屈服强度接近 700 MPa, 是铸态 NiAl 的 2 倍多, 室温压缩变形量为 5%, 比铸态经热压的 NiAl 的室温压缩变形量(2.8%) 高 80%。900 °C 时, 当应变速率由 10⁻² s⁻¹ 下降为 10⁻⁴ s⁻¹ 时, 压缩屈服强度由 95 MPa 下降到 55 MPa。纳米 NiAl 的高温强度依赖于变形速率说明该纳米材

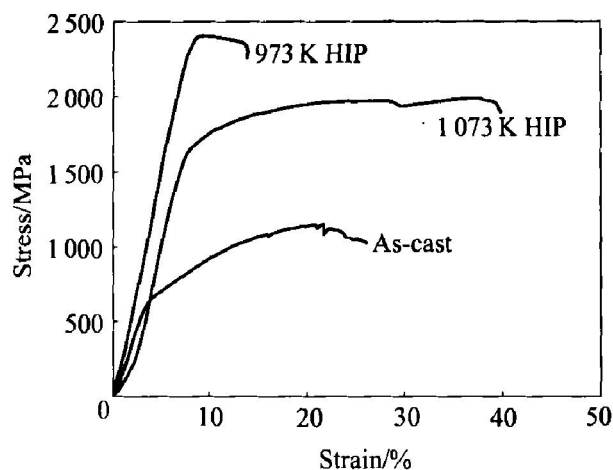


图 9 热等静压与铸态 Fe_3Al 的
室温压缩应力—应变曲线^[62]

Fig. 9 Room temperature compressive
stress—strain curves of HIP compacts
and as-cast counterpart^[62]

料的变形受扩散过程控制。

目前,金属间化合物基纳米复合材料烧结固化的研究尚处于起步阶段,相关的文献报道还非常少。但从这些为数不多的文献报道中不难发现,金属间化合物基纳米复合材料烧结过程中的纳米晶粒尺寸控制比较容易,烧结纳米块体材料也有更优异的力学性能。杨福宝等^[65]采用 Ni, Al, Hf, B 元素混合粉机械合金化合成 10% HfB_2/NiAl (质量分数) 纳米复合材料, HfB_2 和 NiAl 的晶粒尺寸分别为 26 和 14 nm。采用 1 150 °C, 200 MPa, 2 h 的热等静压工艺将该纳米复合材料烧结成形。在高温处理过程中,晶粒发生明显的长大, NiAl 晶粒尺寸在 200~500 nm 范围内, HfB_2 晶粒在基体中有 2 种分布状态: 分布于基体晶粒内部的 HfB_2 一般在 30 nm 以下, 而分布在基体晶界的 HfB_2 晶粒较大, 为 50~100 nm。 HfB_2/NiAl 纳米复合材料有优良的力学性能: 室温屈服强度为 1 294 MPa, 是铸态 NiAl 的 4 倍; 1 000 °C 的屈服强度为 122 MPa, 相当于铸态 NiAl 和机械合金化 NiAl 的 3.5 和 2.5 倍(图 10)。该纳米复合材料有较好的塑性, 应变速率为 $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 的室温压缩变形量达 12% 时仍未出现应力下降现象, 也未产生裂纹。该纳米复合材料还有良好的高温抗蠕变性能, 1 000~1 100 °C 温度范围内, 流变应力—应变速率关系中的应力指数为 $n = 7.74$, 蠕变激活能 $Q = 398 \text{ kJ/mol}$, 明显高于 NiAl ($n = 5.8$, $Q = 318.5 \text{ kJ/mol}$)。Pfullmann 和 Bohn 等^[8]采用机械合金化法合成了纳米 Ti_5Si_3 弥散分布于纳米 TiAl 基体的纳米复合材料。在 800 1 000 °C, 2 h 热等

静压成形后, 该纳米复合材料的平均晶粒尺寸为 45 nm, 气孔率 5%。该纳米复合材料的显微硬度正比于 $d^{-1/2}$ (d 为平均晶粒尺寸), 而且落在同成分的机械合金化、粉末冶金、铸造 TiAl 合金硬度数值外推的直线上(图 11)。

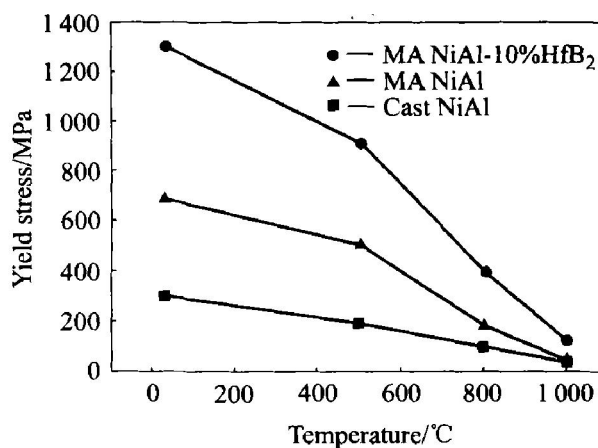


图 10 HfB_2/NiAl 纳米复合材料的
屈服强度与温度的关系^[65]

Fig. 10 Compressive yield stress as
function of temperature for HfB_2/NiAl
nanocomposites^[65]

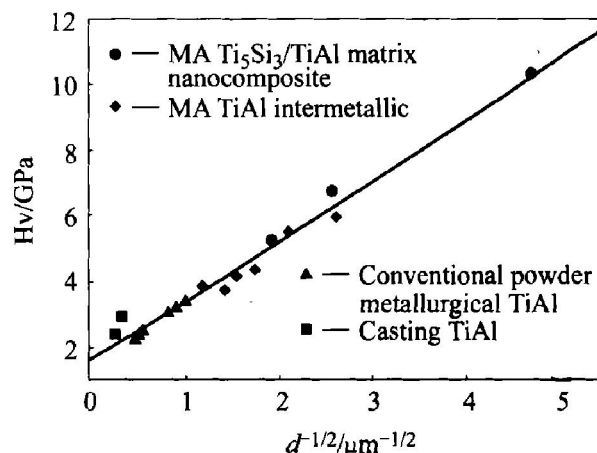


图 11 TiAl 合金及复合材料的显微硬度与 $d^{-1/2}$ 的关系^[8]

Fig. 11 Microhardness vs $d^{-1/2}$
of TiAl alloys and composites^[8]

4 力学性能

4.1 连续纤维增强复合材料

4.1.1 复合材料的断裂行为

在连续纤维增强复合材料中, 纤维承受相当一部分载荷, 因此该种复合材料与颗粒增强复合材料的力学行为有所不同。特别是当载荷与纤维轴平行时, 单向分布的连续纤维可望表现最大的增强效果。图 12 所示为当单向载荷平行于纤维轴而且基

体的拉伸应变远大于纤维拉伸应变时, 连续纤维增强复合材料的应力—应变曲线^[15]。根据 Cooper 等^[66]提出的复合材料断裂的经典模型, 当裂纹在基体中开始扩展时, 外加应力已经达到纤维的断裂强度, 纤维开始断裂成较长的几段, 但在持续的加载过程中, 当断裂的纤维尺寸仍大于其临界尺寸时, 纤维通过承载仍可以起到显著的增强作用。然而, 在增强纤维断裂后, 复合材料的断裂行为受基体的韧性控制。当基体的韧性很大时, 由于基体塑性变形的保护作用, 产生于纤维中的裂纹不能在基体中扩展。那么, 尽管纤维继续断裂成更短的部分(多重断裂), 断裂后的纤维段仍能承受载荷, 复合材料的断裂强度显著提高。相反, 当基体不具有足够的韧性时, 基体几乎与增强纤维同时断裂。因此, 基体为脆性的复合材料的断裂强度较低。由于纤维增强复合材料的断裂强度很大程度上取决于其断裂行为, 因此复合材料的强度并不总是遵守如下的简单混合定律:

$$\sigma_c = (1 - \varphi_f) \sigma_m + \varphi_f \sigma_f \quad (2)$$

式中 σ_c , σ_m , σ_f 分别为复合材料、基体和增强纤维的强度; φ_f 为纤维的体积分数。

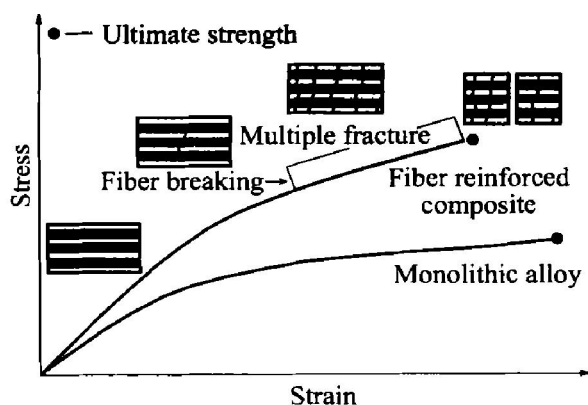


图 12 连续纤维增强复合材料的断裂行为^[15]

Fig. 12 Schematic illustration for fracture behavior of continuous fiber reinforced composite^[15]

4.1.2 连续纤维增强 Fe-Al 金属间化合物基复合材料的断裂行为

Inoue 等^[15]研究了体积分数为 10% 连续 Al_2O_3 纤维增强 FeAl 基复合材料的断裂行为。FeAl 基复合材料中的增强纤维呈现多重断裂状态。由于纤维的承载作用, 该复合材料比颗粒增强复合材料的断裂强度更高(图 2, 6)。纤维中的裂纹尖端应力集中因为基体的塑性变形而松弛^[15]。由于受环境效应(环境致脆)^[4]的影响, 在空气中 FeAl 的塑性和韧

性低于其在油浴中的数值。在基体中加入摩尔分数为 0.1% B 能抑制其环境脆性, 从而提高复合材料的断裂强度(图 6(a))。但基体中加入 Si 在强化基体的同时, 却降低了基体的韧性, 所以随着基体中 Si 含量的增加, 复合材料的断裂强度降低(图 6(b))。因此, 控制基体的韧性对于获得高性能的连续纤维增强 Fe-Al 金属间化合物基复合材料而言是十分必要的。

4.2 颗粒增强复合材料

4.2.1 复合材料的塑性流变行为

对于陶瓷相颗粒增强金属间化合物基复合材料而言, 因为颗粒的不规则外形和随机的尺寸、分布及取向, 界面脱粘和颗粒断裂经常发生, 因此, 确切的显微结构及复合材料的损伤不可能也没有必要精确地测量出来。实验测得的复合材料力学性能仅是一个平均值, 而在理想化的显微结构基础上建立的模型常可以提供相当精确的力学性能预测。Bao 等^[9]在前人研究的基础上建立了如下的颗粒增强金属间化合物基复合材料力学模型。

假设: 颗粒为椭圆形或圆柱形, 呈不变形、等尺寸、按列均匀分布, 且与基体有良好的结合状态(图 13), 而基体属于弹性-完全塑性或 Ramberg-Osgood 的幂指数应变硬化类型^[9], 则:

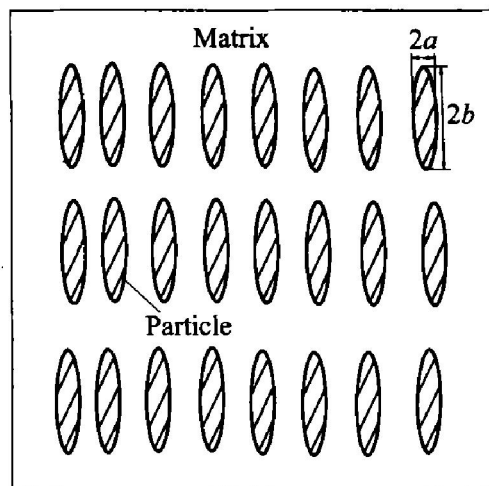


图 13 颗粒增强金属间化合物基复合材料模型^[9]

Fig. 13 Schematic of model of particles reinforced intermetallic matrix composites^[9]

模型 1 在 8% 误差范围内, 增强相为椭圆状的金属间化合物基复合材料与基体的极限流变应力之比

$$\begin{cases} \bar{\sigma}_0/\sigma_0 = 1 + (1.838\alpha - 0.710)\varphi^{3/2} (\alpha \geq 1) \\ \bar{\sigma}_0/\sigma_0 = 1 + (1.124/\alpha - 0.569)\varphi^{3/2} (\alpha < 1) \end{cases} \quad (3)$$

模型2 在10%误差范围内,增强相为圆柱状的金属间化合物基复合材料与基体的极限流变应力之比

$$\begin{cases} \bar{\sigma}_0/\sigma_0 = 1 + (2.371\alpha + 2.470)\varphi^{3/2} (\alpha \geq 1) \\ \bar{\sigma}_0/\sigma_0 = 1 + (2.565 + 1.421/\alpha)\varphi^{3/2} (\alpha < 1) \end{cases} \quad (4)$$

式中 α 为颗粒长径比(b/a),从0.1(盘状)到10(针状)之间变化; φ 为颗粒的体积分数(0~40%)。

模型1中 $\bar{\sigma}_0/\sigma_0$ 随 α 和 φ 变化的规律如图14所示。

当基体相当于 Ramberg-Osgood 的幂指数应变硬化类型时,基体的拉伸应变为

$$\varepsilon = \sigma/E + \beta(\sigma_0/E)(\sigma/\sigma_0)^n \quad (5)$$

复合材料的拉伸流变行为则为另外一个 Ramberg-Osgood 类型的等式:

$$\varepsilon = \sigma/\bar{E} + \beta(\sigma_0/\bar{E})(\bar{\sigma}/\bar{\sigma}_N)^n \quad (6)$$

式中 $E, \bar{E}$ 分别为基体和复合材料的弹性模量; n 为应力指数; β 为材料常数。

参考应力 $\bar{\sigma}_N$ 可表示为

$$\bar{\sigma}_N/\sigma_0 = \bar{\sigma}_0/\sigma_0 + cN(\bar{\sigma}_0/\sigma_0 - 1) \quad (7)$$

式中 $N = 1/n$; 一般情况下常数 $c = 2.5$, 球形颗粒则 $c = 4$ 或 5 。

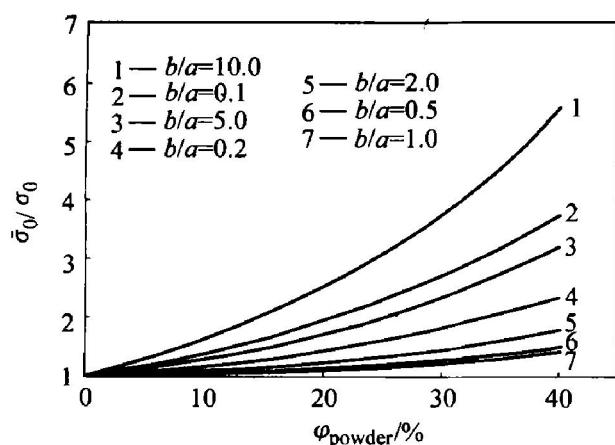


图14 椭圆状颗粒增强金属间化合物基复合材料的极限流变应力与增强相体积分数的关系^[9]

Fig. 14 Limiting flow stress as function of fraction of aligned ellipsoidal particles reinforced intermetallic composites^[9]

4.2.2 复合材料的蠕变抗力

由于幂指弹性和幂指蠕变的相似性,本文4.2.1中建立的模型可应用于简单拉伸的经历稳态蠕变的基体,即

$$\dot{\varepsilon}/\dot{\varepsilon}_0 = (\sigma/\sigma_0)^n \quad (8)$$

式中 $\dot{\varepsilon}_0$ 为参考应变速率; σ_0 为参考应力。

而复合材料有一个增强的稳态蠕变行为

$$\dot{\varepsilon}/\dot{\varepsilon}_0 = (\bar{\sigma}/\bar{\sigma}_N)^n \quad (9)$$

假定高温下的扩散松弛忽略不计,则 $\bar{\sigma}_N/\sigma_0 > 1$ 。

颗粒强化复合材料的一个重要特征是其向稳态蠕变转变时所需要的应变比基体高得多。这个转变形成了一个相当大的复合材料有效应变范围,如果抽样的应变范围正好落入该有效应变范围转变区内,复合材料出现硬化,而且具有和基体不同的 n 值(图5)。在高温下,由增强相颗粒引起的蠕变抗力的增大因为发生了从增强相的侧面向顶端的物质传输而减小。该扩散辅助流变受建立在增强相/基体界面的应力梯度的驱动,在低应变速率和小颗粒尺寸的情况下有较大的流变速率。该流变行为还取决于颗粒的形状,颗粒形状控制着应力梯度和扩散流的路径。对于稳态蠕变条件下的椭圆状颗粒增强复合材料而言,即使是等轴晶粒的大颗粒,一般对提高金属间化合物的塑性流变和蠕变行为都是有效的;对于中等尺寸的颗粒(1~10 μm),为了保持其蠕变强化,要求有大的长径比;对于很细的颗粒(<50 nm),通过颗粒与位错的相互作用,对位错产生钉扎作用,蠕变强化保持不变。但实际上,大颗粒增强复合材料的蠕变强度往往比基体的低,其中的原因现在还不清楚^[9]。

4.2.3 颗粒增强 Fe-Al 金属间化合物基复合材料的力学性能

颗粒增强金属间化合物基复合材料的强化机理主要分为2大类:1)间隔在几微米内的增强颗粒阻碍位错的移动。因为增强颗粒往往能阻碍烧结过程中基体的长大,使其晶粒尺寸小于单一金属间化合物的晶粒尺寸,因此增强颗粒对跨越基体晶界位错移动的阻碍作用以及颗粒对位错的钉扎作用是该类复合材料最主要的强化机制。2)复合材料的强度还受基体中的晶格缺陷(如反相畴、点缺陷)的影响^[8]。

从图6中可以看出颗粒增强 FeAl 基复合材料的比例极限比基体高约1.5倍。SiC 颗粒增强复合材料具有最大的强化效果,这是由于 Si 在基体中的溶解,使基体产生固溶强化的原因造成的。表明室温下的 FeAl 基复合材料的屈服强度取决于基体缺陷结构与位错移动的相互影响。与室温下 Fe-Al 金属间化合物基复合材料的屈服强度显著增加相比,高温下增强颗粒对于提高 Fe-Al 金属间化合物基复合材料屈服强度的贡献远没有其对蠕变抗力的提高那么明显,这是因为在高温下位错移动被显著活化,导致高温下复合材料屈服强度降低(表4)。如

图 7 所示, 几种类型的颗粒增强 FeAl 基复合材料的断裂韧性均随复合材料中颗粒含量的增大而降低。这是因为增强相颗粒对裂纹尖端的塑性变形产生了抑制作用, 使裂纹尖端塑性变形区的保护作用降低。即使增强相是短纤维和晶须, 也难以通过裂纹与增强相的相互作用来显著提高复合材料的韧性^[19]。SiC 颗粒增强复合材料的断裂韧性大大低于其他几种类型的复合材料, 这是因为 SiC 分解产生的 Si 固溶于合金基体, 在起到固溶强化效果的同时, 也造成基体的脆化。当增强相体积分数在 5% ~ 15% 时, FeAl 基复合材料的断裂韧性仍然在很大程度上受室温脆性的影响。TiB₂ 颗粒能有效抑制 FeAl 的环境脆性^[18], 因此在几种复合材料中 TiB₂ 颗粒增强复合材料具有最高的断裂韧性。

4.3 纳米复合强韧化复合材料

颗粒增强金属间化合物基复合材料在提高室温和高温强度的同时, 并不能使塑性、韧性也得到提高, 这不利于复合材料可靠性的提高。对机械合金化法合成的多种纳米金属间化合物进行压缩变形塑性测试证实, 通过细化金属间化合物的粒径可以提高其室温塑性^[8]。将纳米材料技术与复合强化技术相结合(纳米复合强韧化), 研制新型的金属间化合物基纳米复合材料是解决金属间化合物 2 大性能缺陷的有效途径。

4.3.1 纳米复合强化

Strudel 等^[67]指出: 细小颗粒(1~100 nm)对复合材料的屈服强度影响最强; 中等尺寸颗粒(0.1~1 μm)对再结晶和晶粒长大有强烈的抑制作用, 对高温蠕变抗力的影响比对低温屈服强度的影响更大; 粗颗粒(5~50 μm)易造成增强相/基体变形相容性差以及在增强相颗粒邻近产生大的应力集中和微裂纹, 因此, 它趋向于为一个弱化源, 而不是强化源。弥散强化复合材料的性能特征主要包括: 1) 在低温(<0.2 T_M)下的高屈服强度; 2) 高的加工硬化能力; 3) 在直到熔点的高温(0.9~0.95 T_M)下保持高的流变应力的能力。

细小颗粒弥散强化复合材料高的屈服强度可用 Orowan 机制来解释。外加应力 Δτ 促进位错移动, 并确保它们绕过不变形的弥散颗粒。

$$\Delta\tau = 2TbD_s \quad (10)$$

式中 T 为位错的线张力; D_s 为名义颗粒平面间隔; b 为柏氏矢量。

Brown 和 Ham^[68]发展了 Orowan 的理论, 并得到了以下公式:

$$\Delta\tau = 0.81[Gb/(2\pi)]/[1/(1-\nu)^{1/2}] \times [1/(D_s - d_s)] \ln(d_s/r_0) \quad (11)$$

式中 G 为剪切弹性模量; ν 为泊松比; d_s 为名义平面颗粒直径; r₀ 为位错线能量的内切半径。

在弥散强化复合材料中, 基体承担着主要的载荷, 弥散颗粒通过阻碍位错移动来强化基体, 弥散颗粒的平均尺寸及相对量决定着复合材料的力学性能。弥散强化复合材料的加工硬化机制主要是位错绕过颗粒以及切过复合材料中的高密度位错区。Ashby^[69]认为: 弥散强化复合材料具有能稳定到高温的加工硬化能力, 反映出弥散颗粒有很高的钉扎晶界位错的能力。弥散颗粒对复合材料高温(≥0.5 T_M)蠕变抗力的影响表现在 2 个方面: 1) 弥散相起到了位错移动障碍物的作用; 2) 在形变过程中弥散相产生了位错结构(如亚晶界), 这种位错结构对蠕变过程中的位错移动产生影响。

4.3.2 纳米复合初化

Niihara 等^[70]研究表明, 在纳米复合陶瓷材料中纳米粒子以 2 种形式存在: 1) 分布于基体晶界, 称为晶界型或晶间型; 2) 分布于基体晶粒内部, 称为晶内型或内晶型。它们具有不尽相同的纳米复合初化机制(图 15)。纳米复合材料强初化概括起来首先是由于纳米弥散相抑制了基体晶粒的生长和异常长大, 形成均匀的细晶粒显微结构, 并减少晶粒缺陷的数量; 其次, 由于基体与弥散相之间的热膨胀系数失配, 冷却期间在弥散相内或弥散相周围存在局部高应力区, 从而在复合材料中形成高密度位错区。纳米粒子钉扎或进入位错区, 一方面在晶粒内形成亚晶界, 造成基体晶粒再细化而起到增强作用; 另一方面, 在应力作用下, 复合材料内部产生微裂纹, 微裂纹的扩展将受到硬的陶瓷粒子的反射、阻碍或在亚晶界处产生裂纹分叉而消耗能量, 从而提高复合材料的断裂韧性^[71, 72]。肖永亮等^[73, 74]制备的纳米 SiC 颗粒增强 Al 基复合材料, 张昱等^[75]制备的纳米 Al₂O₃ 颗粒增强 Al 基复合材料都有显著的纳米复合强初化效果。在 Naser 等^[76]研制的纳米 Al₂O₃ 颗粒增强 Cu 基复合材料中, 纳米 Al₂O₃ 颗粒主要分布于基体晶界, 复合材料的室温硬度为 Hv₁₀ 91(基体 Hv₁₀ 60), 室温屈服强度为 165 MPa(基体 107 MPa)。

5 结束语

Fe-Al 金属间化合物具有优良的性能, 是航空材料 and 高温结构材料领域内具有重要应用前景的新

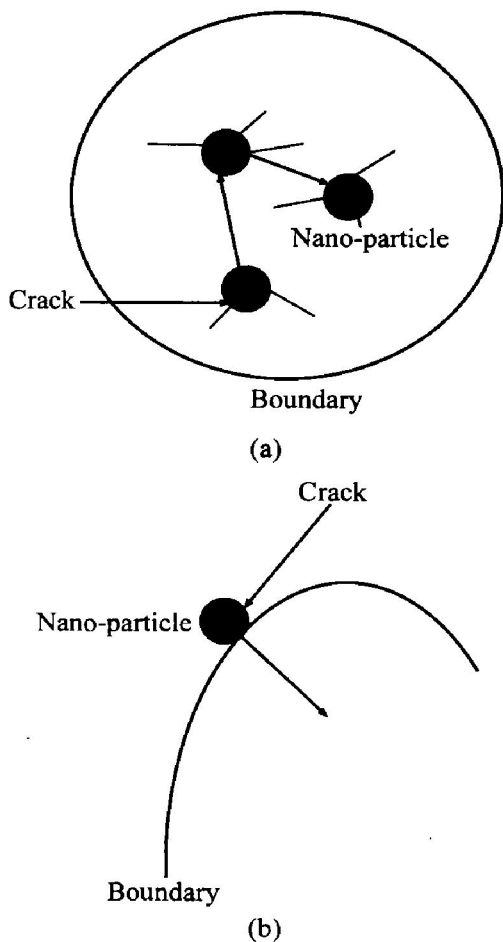


图 15 晶内型和晶间型结构增韧机理示意图^[71]

Fig. 15 Schematic of toughening mechanism of intragranular (a) and intergranular (b) structures^[71]

材料。 Fe-Al 金属间化合物基复合材料的研究开发, 是有效克服金属间化合物的性能缺陷, 促进 Fe-Al 金属间化合物实用化的重要途径。目前, Fe-Al 金属间化合物基复合材料及相关领域的研究已取得很大的进展, 但也存在某些不足和有待改进的地方, 这些在正文中已经作了评述。在此, 还要特别强调以下几点: 1) 合理选择增强相材料(种类、尺寸、形状等), 以改善增强相与基体界面的物理、化学及力学相容性。2) 将复合强化与 Fe-Al 金属间化合物的韧化相结合。 Fe-Al 金属间化合物的韧化可从基体合金化、优化热处理工艺等几个方面来进行^[6]。3) 优化复合材料制备工艺, 以便可重复制造低成本、完全致密的 Fe-Al 金属间化合物基复合材料。4) 加强复合材料力学性能的研究, 同时明确复合材料的成分、组织结构与性能的关系。

弥散强化 Fe-Al 金属间化合物基纳米复合材料具有显著的复合强韧化效果, 但金属间化合物基纳米复合材料的研究尚处于起步阶段, 很多问题都需要进行系统深入的研究。纳米复合材料的合成与烧

结是金属间化合物基纳米复合材料研究的基础, 机械合金化技术成功地用于合成纳米颗粒弥散金属间化合物基纳米复合材料, 热等静压、等离子体活化烧结等低温、快速、加压的烧结固化技术成功地用于金属间化合物基纳米复合材料的成形。但这些工艺本身仍在不断完善之中, 其中所包含的理论研究还很不足。此外, 对金属间化合物基纳米复合材料结构与性能表征、结构与性能及其相互关系(如考察 Hall-Petch 公式是否适用等)的研究也是十分重要的。

REFERENCES

- [1] 林栋梁. 高温金属间化合物研究的新进展[J]. 上海交通大学学报, 1998, 32(2): 95-109.
LIN Dong-liang. Recent advances in high temperature ordered intermetallic[J]. J Shanghai Jiaotong University, 1998, 32(2): 95-109.
- [2] Liu C T, Stiegler J O, Froes F H. Ordered Intermetallics, Metal Handbook, Vol. 2[M]. 10th ed. Materials Park, OH: ASM, 1990. 913-942.
- [3] Stoloff N S. Ordered alloys-physical metallurgy and structural application[J]. Int Met Rev, 1984, 29(3): 125-135.
- [4] 彭超群, 黄伯云, 贺跃辉. Ni-Al 系、 Fe-Al 系和 Ti_3Al 金属间化合物研究进展[J]. 特种铸造及有色合金, 2001(6): 27-29.
PENG Chao-qun, HUANG Bai-yun, HE Yue-hui. Progress in studies on Ni-Al , Fe-Al and Ti_3Al intermetallics[J]. Special Casting and Nonferrous Alloys, 2001(6): 27-29.
- [5] Kubaschewski O. Iron Binary Phase Diagrams[M]. Berlin: Springer-Verlag, 1982. 5-9.
- [6] 邢志强, 陆永浩. 高强韧性 B_2 结构铁铝金属间化合物的开发[J]. 北京工业大学学报, 1994, 20(3): 14-20.
XING Zhi-xiang, LU Yong-hao. Development of $\text{B}_2\text{-FeAl}$ intermetallics with high performance[J]. J Beijing Polytechnic University, 1994, 20(3): 14-20.
- [7] 陆永浩, 邢志强. Fe_3Al 金属间化合物的回顾与展望[J]. 北京工业大学学报, 1996, 22(3): 131-140.
LU Yong-hao, XING Zhi-xiang. A view on the development of intermetallic compound Fe_3Al [J]. J Beijing Polytechnic University, 1996, 22(3): 131-140.
- [8] Koch C C. Intermetallic matrix composites prepared by mechanical alloying-a review[J]. Mater Sci Eng A, 1998, 214: 39-48.

- [9] Kumar K S, Bao G. Intermetallic matrix composites: an review[J]. *Comp Sci Technol*, 1994, 52: 127 - 150.
- [10] 李荣久. 陶瓷-金属复合材料[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1995. 333 - 353.
LI Rong-jiu. *Ceramic-Metal Composites*[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1995. 333 - 353.
- [11] 申半文, 车云霞. 无机化学丛书, 第8卷——钛分族、钒分族、铬分族[M]. 北京: 科学出版社, 1998. 241 - 242.
SHEN Ban-weng, CHE Yun-xia. *Inorganic Chemistry Series, Vol. 8—Ti, V, Cr Section*[M]. Beijing: Science Press, 1998. 241 - 242.
- [12] 张永刚, 韩雅芳, 陈国良, 等. 金属间化合物结构材料[M]. 北京: 国防工业出版社, 2001.
ZHANG Yong-gang, HAN Ya-fang, CHEN Guo-liang, et al. *Intermetallic Structural Materials*[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2001.
- [13] Plazanet L, Tetard D. Effect of SiC and ZrO₂ particles on the mechanical properties of NiAl[J]. *Comp Sci Technol*, 1999, 59: 537 - 542.
- [14] 范润华, 尹衍升, 边秀房. Fe-Al 基复合材料化学相容性热力学分析[J]. *复合材料学报*, 1998, 15(1): 30 - 34.
FAN Run-hua, YIN Yan-sheng, BIAN Xiu-fang. Thermodynamic calculation of chemical compatibility for iron aluminide matrices composites[J]. *Acta Mater Comp Sinica*, 1998, 15(1): 30 - 34.
- [15] Inoue M, Nagao H, Suganuma K, et al. Fractural properties of Fe-40% Al matrix composites reinforced with ceramic particles and fibres[J]. *Mater Sci Eng A*, 1998, 258: 298 - 305.
- [16] Mukherjee S K, Bandyopadhyay S. Mechanical and interfacial characterization of Fe₃Al-Al₂O₃ intermetallic composite made by mechanical smearing and hot isostatic pressing[J]. *Composites B*, 1997, 28: 45 - 48.
- [17] Inoue M, Komatsu K I, Kudoh K, et al. Fabrication of discontinuous ceramic fibres/FeAl composites by reactive sintering[J]. *J Jpn Inst Metals*, 1995, 59: 1185 - 1191.
- [18] Inoue M, Suganuma K, Niihara K. Environmental effect mechanical properties of aluminide matrix composites[J]. *J Mater Eng Performance*, 2000, 9: 678 - 682.
- [19] Inoue M, Suganuma K, Niihara K. Fracture mechanism of FeAl matrix composites with discontinuous ceramic reinforcements[J]. *Mater Sci Eng A*, 1999, 265: 240 - 245.
- [20] 徐东, 汪德宁, 刘国庆, 等. Fe-40Al 合金与 Al₂O₃ 陶瓷的界面润湿现象[J]. *复合材料学报*, 1995, 12(3): 41 - 45.
XU Dong, WANG De-ning, LIU Guo-qing, et al. Interface wettability of Fe-40Al with Al₂O₃[J]. *Acta Mater Comp Sinica*, 1995, 12(3): 41 - 45.
- [21] 孙扬善, 余新泉, 薛烽, 等. Fe₃Al 金属间化合物的研究[J]. *材料导报*, 2000, 14(8): 66 - 67.
SUN Yang-shan, YU Xin-quan, XUE Feng, et al. Study of Fe₃Al intermetallics[J]. *Mater Rev*, 2000, 14(8): 66 - 67.
- [22] Draper S L, Gaydos D J, Nathal M V. Compatibility of Fe-40Al with various fibers[J]. *J Mater Res*, 1990, 5: 1976 - 1984.
- [23] Nourbakhsh S, Liang F L, Margolin H. Liu C T. High Temperature Ordered Intermetallic Alloys III[C]. Pittsburgh, PA: Mater Res Soc, 1989. 459.
- [24] Crimp M J. Novel approach to intermetallic matrix composite processing[J]. *Mater Sci Eng A*, 1994, 192: 633 - 639.
- [25] Hu W, Wunderlich W, Ponge D, et al. Interfacial chemical stability during diffusion bonding of Al₂O₃ fibres with Ni₃Al and NiAl matrices[J]. *Can Metall Quarterly*, 1995, 34: 231 - 236.
- [26] Bampton C C, Graves J A, Newell K J, et al. Intermetallic Matrix Composites II[C]. Pittsburgh, PA: Mater Res Soc, 1992. 365 - 372.
- [27] 何贵玉, 胡世平, 储双杰, 等. 两种不同涂层的 Ti 纤维增强 TiAl 基复合材料[J]. *中国有色金属学报*, 1996, 6(4): 110 - 118.
HE Gui-yu, HU Shi-ping, CHU Shuang-jie, et al. TiAl matrix composites reinforced by Ti fibre coated with Y₂O₃ or Al₂O₃[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 1996, 6(4): 110 - 118.
- [28] 薛烽, 孙扬善, 包益红, 等. 颗粒增强 Fe₃Al 基复合材料的制备和性能[J]. *材料研究学报*, 2000, 14(4): 344 - 348.
XUE Feng, SUN Yang-shan, BAO Yi-hong, et al. Melt processed Fe₃Al matrix composites reinforced with ceramic particles[J]. *Chin J Mater Res*, 2000, 14(4): 344 - 348.
- [29] Xu W L, Sun Y S, Ding S S. Microstructure and tensile properties of Fe₃Al-based alloys with VC and TiC additions[J]. *Acta Metall Sinica*, 2001, 14(4): 248 - 252.
- [30] 徐文雷, 孙扬善, 丁绍松. VC_p 和 TiC_p 颗粒增强 Fe₃Al

- 基合金的显微组织和力学性能[J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(S1): 150 - 153.
- XU Wen-lei, SUN Yang-shan, DING Shao-song. Effects of VC and TiC particles on mechanical properties and microstructure of Fe₃Al-based alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 11(S1): 150 - 153.
- [31] 薛 烽, 孙扬善, 包益红, 等. 颗粒增强 Fe₃Al 基复合材料的制备和性能[J]. 材料研究学报, 2000, 14(4): 344 - 348.
- XUE Feng, SUN Yang-shan, BAO Yi-hong, et al. Melt processed Fe₃Al matrix composites reinforced with ceramic particles[J]. Chin J Mater Res, 2000, 14(4): 344 - 348.
- [32] 孙康宁, 王 昕, 张玉军, 等. Fe₃Al/Al₂O₃ 复合材料制备工艺研究[J]. 复合材料学报, 1999, 16(4): 50 - 53.
- SUN Kang-ning, WANG Xin, ZHANG Yu-jun, et al. Fabricated process of Fe₃Al/Al₂O₃ composites[J]. Acta Mater Comp Sinica, 1999, 16(4): 50 - 53.
- [33] Bruhn J, Schicker S, Garcia D E, et al. Novel reaction-based processing of continuous ceramic-metal composites[J]. Key Eng Mater, 1997, 127 - 131: 73 - 80.
- [34] Subramanian R, Schneibel J H. Processing iron aluminide composites containing carbides or borides[J]. JOM, 1997, 49: 50 - 54.
- [35] Rigney J D, Khadkikar P S, Lewandowski J J, et al. High Temperature Ordered Intermetallic Alloy III[C]. Pittsburgh, PA: Mater Res Soc, 1989. 603 - 615.
- [36] Morris D G. Possibilities for high-temperature strengthening in iron aluminides[J]. Intermetallics, 1998, 49: 50 - 54.
- [37] Clauer A H, De Barbadillo J J. Solid State Powder Processing[C]. Warrendale, PA: TMS, 1990. 213 - 223.
- [38] Schneibel J H, Grahl P, Rösler J. Iron aluminide composites[J]. Mater Sci Eng A, 1992, 153: 684 - 688.
- [39] Stoloff N S, Alman D E. Intermetallic Matrix Composites [C]. Pittsburgh, PA: Mater Res Soc, 1990. 31 - 39.
- [40] 梅炳初, 袁润章. 自蔓延高温合成技术制备 TiC/Ni₃Al 复合材料的研究[J]. 硅酸盐学报, 1994, 22(2): 168 - 172.
- MEI Bing-chu, YUAN Run-zhang. Preparation of TiC-Ni₃Al matrix composites by means of SHS technique[J]. J Chin Ceram Soc, 1994, 22(2): 168 - 172.
- [41] 张汉林, 魏明坤. 新型的金属间化合物基复合材料[J]. 材料科学与工程, 1993, 44(4): 26 - 32.
- ZHANG Han-lin, WEI Ming-kun. Novel intermetallic matrix composites[J]. Mater Sci Eng, 1993, 44(4): 26 - 32.
- [42] Kakitsugi A, Miyamoto H. Synthesis of TiAl(TiB₂ + Ti₂AlN) composites by HIP reactive sintering[J]. Mater Trans JIM, 1999, 40: 942 - 945.
- [43] Schicker S, Garcia D E, Bruhn J, et al. Reaction synthesized Al₂O₃-based intermetallic composites[J]. 1998, 46: 2485 - 2492.
- [44] Doty H, Abbaschian R. Reactive hot compaction of NiAl with in situ alumina reinforcement[J]. Mater Sci Eng A, 1995, 195: 101 - 111.
- [45] 王为民, 傅正义, 袁润章. 自蔓延高温合成 TiB₂/NiAl 复合材料的显微结构分析[J]. 硅酸盐学报, 1996, 24(4): 470 - 475.
- WANG Wei-min, FU Zheng-yi, YUAN Run-zhang. Microstructural study of TiB₂/NiAl composites fabricated by SHS[J]. J Chin Ceram Soc, 1996, 24(4): 470 - 475.
- [46] 张 恒, 张 力. 纳米复合材料实用化技术前景[J]. 材料导报, 2001, 15(8): 20 - 22.
- ZHANG Heng, ZHANG Li. Potential for commercialization of nanocomposites[J]. Mater Rev, 2001, 15(8): 20 - 22.
- [47] 郭建亭, 周兰章, 李谷松. 纳米金属间化合物 NiAl 的机械合金化合成及性能[J]. 金属学报, 1999, 35(8): 846 - 850.
- GUO Jian-ting, ZHOU Lan-zhang, LI Gu-sun. Mechanically synthesis and mechanical properties of nanocrystalline intermetallics NiAl[J]. Acta Metall Sinica, 1999, 35(8): 846 - 850.
- [48] 王开阳, 王金国, 陈国良. 机械合金化制备 γ -TiAl+Ti₂AlN 纳米复合材料[J]. 北京科技大学学报, 1995, 17(1): 46 - 49.
- WANG Kai-yang, WANG Jin-guo, CHEN Guo-liang. γ -TiAl+Ti₂AlN nanocomposites fabricated by mechanical alloying technique[J]. J Beijing Sci Technol University, 1995, 17(1): 46 - 49.
- [49] 李义尧, 肖 璇, 孙 伟. NiAl/TiB₂ 纳米复合材料的机械合金化合成[J]. 材料科学与工艺, 1998, 16(2): 5 - 8.
- LI Yi-yao, XIAO Xuan, SUN Wei. NiAl/TiB₂ nanocomposites fabricated by mechanical alloying technique[J]. Mater Sci Technol, 1998, 16(2): 5 - 8.
- [50] 周兰章, 郭建亭, 全明秀. NiAl/TiC 纳米材料机械合金化合成机理[J]. 金属学报, 1997, 33(11): 1222 - 1226.

- ZHOU Lan-zhang, GUO Jiar-ting, QUAN Ming-xiu. Mechanism of synthesis of NiAl/TiC nano-material by mechanical alloying technique[J]. Acta Metall Sinica, 1997, 33(11): 1222 - 1226.
- [51] 肖 旋, 尹 涛, 陶 治, 等. 反应球磨合成 NiAl-TiC 复合材料的研究[J]. 材料研究学报, 2001, 15(4): 439 - 444.
- XIAO Xuan, YIN Tao, TAO Zhi, et al. Investigation on reactive milling of NiAl-TiC composite[J]. Chinese J Mater Res, 2001, 15(4): 439 - 444.
- [52] Lu L, Lai M O, Wang H Y. Synthesis of titanium diboride TiB₂ and TiAl-B metal matrix composites[J]. J Mater Sci, 2000, 35: 241 - 248.
- [53] Wu N Q, Wang G X, Li W, et al. Mechanically driven synthesis of nanophase TiC/TiAl composite powder[J]. Mater Letters, 1997, 32: 259 - 262.
- [54] Kambara M, Uenishi K, Kobayashi K F. Nanostructured intermetallic compound TiAl obtained by crystallization of mechanically alloyed amorphous TiAl, and its subsequent grain growth[J]. J Mater Sci, 2000, 35: 2897 - 2905.
- [55] Krasnowski M. Nanocomposites produced by mechanical alloying of the Al₅₀Fe₂₅Ti₂₅ powders mixture[J]. Nanostructured Mater, 1999, 12: 455 - 458.
- [56] Perez R J, Huang B, Sharie A A, et al. Synthesis and Processing of Nanocrystalline Powder[C]. Warrendale, PA: TMS, 1996. 273 - 280.
- [57] Averback R S, Höfler H J, Tao R. Processing of nano-grained materials[J]. Mater Sci Eng A, 1993, 166: 169 - 177.
- [58] Groza J R. Sintering of nanocrystalline powders[J]. Int J Powder Metall, 1999, 35: 59 - 66.
- [59] 李景新, 黄因慧, 沈以赴. 纳米材料的加工技术[J]. 材料科学与工程, 2001, 19(3): 117 - 121.
- LI Jing-xin, HUANG Yin-hui, SHEN Yifu. Processing of nanomaterials[J]. Mater Sci Eng, 2001, 19(3): 117 - 121.
- [60] Groza J R. Nanosintering[J]. Nanostructured Mater, 1999, 12: 987 - 992.
- [61] He L, Ma E. Nanophase metallic alloys consolidated from powders prepared by mechanical alloying[J]. Mater Sci Eng A, 1995, 201: 240 - 245.
- [62] Zhu S M, Iwasaki K. Microstructure and mechanical properties of mechanically alloyed and hot consolidated Fe₃Al[J]. Mater Trans JIM, 1999, 40: 1461 - 1466.
- [63] Varin R A, Zbroniec L, Czujko T, et al. Fractural toughness of intermetallic compacts consolidated from nanocrystalline powders[J]. Mater Sci Eng A, 2001, 300: 1 - 11.
- [64] Venkataswamy M A, Scheider J A, Groza J R, et al. Mechanical alloying processing and rapid plasma activated sintering consolidation of nanocrystalline iron-aluminides[J]. Mater Sci Eng A, 1996, 207: 153 - 158.
- [65] 杨福宝, 郭建亭, 周继扬. 机械合金化 NiAl/HfB₂ 复合材料的显微结构和力学性能[J]. 金属学报, 2001, 37(5): 483 - 487.
- YANG Fu-bao, GUO Jiar-ting, ZHOU Ji-yang. Microstructure and mechanical properties of mechanically synthesized NiAl/HfB₂ composite[J]. Acta Metall Sinica, 2001, 37(5): 483 - 487.
- [66] Broutman L J. Fracture and Fatigue, Composite Materials, Vol 5[M]. NY: Academic Press, 1974. 415 - 418.
- [67] Strudel J L. Mechanical Properties of Multiphase Alloys in Physical Metallurgy, 3rd ed[M]. North Holland, 1983. 1415 - 1416.
- [68] Kelly A, Nicholson R B. Strengthening Methods in Crystals [M]. NY: Wiley, 1971. 9 - 12.
- [69] Kelly A, Nicholson R B. Strengthening Methods in Crystals [M]. NY: Wiley, 1971. 30 - 35.
- [70] Niihara K. Design concepts of structured ceramics-matrix nanocomposites[J]. J Jpn Ceram Soc, 1991, 99(10): 947 - 982.
- [71] 王 昕, 谭训伟, 尹衍升, 等. 纳米复合陶瓷增韧机理分析[J]. 陶瓷学报, 2000, 21(2): 107 - 111.
- WANG Xin, TAN Xun-wei, YIN Yan-sheng, et al. Analysis on toughening mechanisms of ceramic nanocomposites[J]. J Ceram, 2000, 21(2): 107 - 111.
- [72] 陈大明. 纳米陶瓷复合材料进展[J]. 材料工程, 1996, 6(6): 8 - 14.
- CHEN Da-ming. Progress in ceramic matrix nanocomposites[J]. Mater Eng, 1996, 6(6): 8 - 14.
- [73] 肖永亮, 李亚利, 梁 勇, 等. 纳米 SiC 颗粒增强 Al 基复合材料研究[J]. 金属学报, 1996, 32(6): 628 - 632.
- XIAO Yong-liang, LI Ya-li, LIANG Yong, et al. Study of Al matrix composites reinforced by nano SiC powder[J]. Acta Metall Sinica, 1996, 32(6): 628 - 632.
- [74] 刘浩哲, 贺红亮, 王鲁红, 等. 高压下 SiC 增强 Al 基纳米复合材料[J]. 高压物理学报, 1999, 13(1): 1 -

6. LIU Hao-zhe, HE Hong-liang, WANG Lu-hong, et al. Study on SiC reinforced Al matrix nanocomposites under high pressure[J]. J High Pressure Physics, 1999, 13(1): 1 - 6.
- [75] 张 昱, 魏建峰, 单 玲, 等. 纳米 Al_2O_3 增强高温铝基复合材料的研究[J]. 有色金属, 1999, 51(1): 90 - 92.
- ZHANG Yu, WEI Jian-feng, SHAN Ling, et al. Study on nano- Al_2O_3 reinforced high-temperature Al matrix composites [J]. Nonferrous Metals, 1999, 51(1): 90 - 92.
- [76] Naser J, Ferkel H, Riehemann W. Grain stabilization of copper with nanoscaled Al_2O_3 powder[J]. Mater Sci Eng A, 1997, 234/236: 470 - 473.

Progresses in studies on Fe-Al intermetallic matrix composites

TANG Wen-ming, TANG Hong-jun, ZHENG Zhi-xiang, DING Hou-fu, LU Jun, LIU Jun-wu
(School of Materials Science and Engineering,
Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: The recent progresses in researches on Fe-Al intermetallic matrix composites and related research fields were reviewed. The review mainly includes the studies on the reinforcement/matrix interfacial stabilities, the fabricating processes of continuous fibers and particles reinforced Fe-Al intermetallic matrix composites, the synthesizing by mechanical alloying and sintering of particles dispersed Fe-Al intermetallic matrix nanocomposites, and the mechanical properties of Fe-Al intermetallic matrix composites. Finally, the shortcomings in these researches and the future research fields were pointed out.

Key words: Fe-Al intermetallics; composites; nano-material; mechanical alloying; mechanical properties

(编辑 陈爱华)