

中图分类号: TG146

论文编号: 110006BY0401133

①

北京航空航天大学
博士学位论文

Ti-Co-Si 三元金属间化合物
高温耐磨合金

作者姓名	薛 轶
学科专业	材料加工工程
指导教师	王华明 教授
培养学院	材料科学与工程学院

Ti-Co-Si Ternary Intermetallic High-Temperature Wear-Resistant Alloys

A Dissertation Submitted for the Degree of Doctor of Philosophy

Candidate: Xue Yi

Supervisor: Prof. Wang Huaming

School of Material Science & Engineering

Beihang University, Beijing, China

中图分类号: TG146

论文编号: 10006BY0401133

博 士 学 位 论 文

Ti-Co-Si 三元金属间化合物高温耐磨合金

作者姓名 薛轶

申请学位级别 博士

指导教师姓名 王华明

职 称 教授

学科专业 材料加工工程

研究方向 金属间化合物基高温耐磨合金

学习时间自 2004 年 9 月 11 日

起至 2009 年 6 月 24 日止

论文提交日期 2009 年 3 月 9 日

论文答辩日期 2009 年 6 月 24 日

学位授予单位 北京航空航天大学

学位授予日期 年 月 日

关于学位论文的独创性声明

本人郑重声明：所呈交的论文是本人在指导教师指导下独立进行研究工作所取得的成果，论文中有关资料和数据是实事求是的。尽我所知，除文中已经加以标注和致谢外，本论文不包含其他人已经发表或撰写的研究成果，也不包含本人或他人为获得北京航空航天大学或其它教育机构的学位或学历证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对研究所做的任何贡献均已在论文中作出了明确的说明。

若有不实之处，本人愿意承担相关法律责任。

学位论文作者签名： 薛轶

日期： 2009 年 9 月 9 日

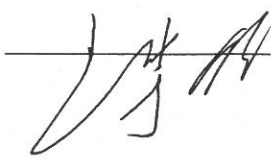
学位论文使用授权书

本人完全同意北京航空航天大学有权使用本学位论文（包括但不限于其印刷版和电子版），使用方式包括但不限于：保留学位论文，按规定向国家有关部门（机构）送交学位论文，以学术交流为目的赠送和交换学位论文，允许学位论文被查阅、借阅和复印，将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，采用影印、缩印或其他复制手段保存学位论文。

保密学位论文在解密后的使用授权同上。

学位论文作者签名： 薛轶

日期： 2009 年 9 月 9 日

指导教师签名： 

日期： 2009 年 9 月 9 日

摘 要

在航空、航天、石油、化工及钢铁、有色金属冶金等先进工业及国防现代化工业生产装备中,存在着大量在高温、腐蚀、高速、重载等恶劣环境条件下承受强烈摩擦磨损作用的耐磨运动零部件,由于其工作条件十分恶劣,对材料性能要求非常苛刻,要求其兼具优异的耐磨损性能、高温抗氧化性能、摩擦学相容性以及良好的强韧性配合,传统的合金材料很难同时满足上述使用要求。

难熔金属硅化物 Ti_5Si_3 具有密度低、熔点高、高温硬度高、高温稳定性好、高温抗氧化性能优异且在高温下具有较高的韧性以及原子间金属键与共价键共存的强键结合性质,表现出优异的高温耐磨料磨损、耐粘着磨损以及优异的高温抗氧化性能,有望成为一种具有发展前途的高温耐磨合金新材料,然而其本身固有的严重的室温脆性制约了它的应用。通过合金化方法引入韧性第二相是改善金属间化合物室温脆性最有效的方法之一。具有B2 体心立方晶体结构的金属间化合物CoTi室温具有相对较好的韧性与耐磨性能,且具有反常的强度与温度关系。据此,本文采用激光熔炼技术制备出了金属间化合物CoTi增韧难熔金属硅化物 Ti_5Si_3 新型高温耐磨合金,采用OM、SEM、XRD、EDS等方法分析了合金的显微组织及相组成,利用显微硬度压痕法评估了合金的弹性模量及断裂韧性,测试了合金的室温压缩性能、室温与高温耐磨性能、高温稳定性及高温抗氧化性能,并分析了它们的行为机理。

研究结果表明:

1. 利用激光熔炼技术制备出以难熔金属硅化物 Ti_5Si_3 作增强相、以金属间化合物CoTi作基体的Ti-Co-Si三元金属间化合物合金,其合金成分配比为:42.9Ti-57.1Co (wt. %) (合金A), 50Ti-43.8Co-6.2Si (wt. %) (合金A1), 55.7Ti-33.6Co-10.7Si (wt. %) (合金A2)和 58Ti-29.3Co-12.7Si (wt. %) (合金A3)。制得的合金显微组织致密均匀,且随增强相 Ti_5Si_3 体积分数的增加,合金显微组织由亚共晶向过共晶转变。其合金平均硬度分别为HV360、HV512、HV648 和HV725,密度分别为 5.92 g/cm^3 、 5.67 g/cm^3 、 5.33 g/cm^3 和 5.08 g/cm^3 ,可以看出,随着增强相 Ti_5Si_3 体积分数的增大,合金平均显微硬度增大,密度减小。

2. 利用显微硬度压痕法测试并估算了 Ti-Co-Si 三元金属间化合物合金 50Ti-43.8Co-6.2Si (wt. %)、55.7Ti-33.6Co-10.7Si (wt. %)和 58Ti-29.3Co-12.7Si (wt. %)的断裂韧性,并评估了合金韧性相CoTi的增韧作用。结果表明,随着韧性相CoTi体积分数的增大,合金的断裂韧性显著提高,韧性相CoTi可以对增强相Ti₅Si₃起到有效的韧化作用。

3. 室温单轴压缩实验结果表明,合金 50Ti-43.8Co-6.2Si (wt. %)、55.7Ti-33.6Co-10.7Si (wt. %)和 58Ti-29.3Co-12.7Si (wt. %)的抗压强度分别为 1410 MPa、1310 MPa 与 1220 MPa,随着增韧相 CoTi 体积分数的增加,合金抗压强度增大,极限压缩变形率也增大。

4. 室温干滑动磨损测试结果表明,激光熔炼Ti-Co-Si三元金属间化合物合金具有优异的耐磨损性能。增强相Ti₅Si₃的高硬度、基体CoTi相对优异的室温韧性、金属间化合物反常的强度温度关系以及在磨损过程中合金磨损表面形成的均匀致密的涂抹转移保护层是合金具有优异室温干滑动磨损性能的主要原因。对磨副种类、载荷、相对滑动速度、滑动行程以及合金增强相Ti₅Si₃的体积分数对合金的磨损性能影响较大。对磨副种类不同,增强相Ti₅Si₃的体积分数对合金耐磨性能的影响规律不同:当对磨副种类为抗高温回火软化能力较差的 45#钢时,Ti-Co-Si三元金属间化合物合金的耐磨性能随增强相Ti₅Si₃体积分数的增大而提高;当对磨副种类为WC/Co硬质合金对磨环时,Ti-Co-Si三元金属间化合物合金的耐磨性能随增强相Ti₅Si₃体积分数的增大而下降。同时,合金还表现出优异的对载荷不敏感性,在较高相对滑动速度下磨损失重较小,且随滑动行程的增加,磨损体积失重率下降等特性。

5. 高温滑动磨损测试结果表明,激光熔炼Ti-Co-Si三元金属间化合物合金具有优异的高温耐磨损性能,合金在高温下磨损表面形成较厚的涂抹保护层是其具有优异高温耐磨损性能的原因。随着增强相Ti₅Si₃体积分数的增大,合金高温耐磨损性能提高,且合金在严酷的高温环境下表现出优异的对温度变化的不敏感性。

6. 高温稳定性试验结果表明,Ti-Co-Si三元金属间化合物合金在较高温度下长时间保温不会发生组成相严重长大或生成有害相等现象,具有优异的高温组织稳定性。值得注意的是,经过 1000 °C/100 h高温时效处理,合金 50Ti-43.8Co-6.2Si (wt. %) CoTi初生相上弥散析出粒径约为 0.1-1 μm的细小均匀的Ti₅Si₃球状增强相,使得合金的强度与硬度

均得到一定程度的提高。

7. 恒温氧化测试结果表明, 在 800-1000 °C 温度范围内, Ti-Co-Si 三元金属间化合物合金具有较优异的高温抗氧化性能, 其氧化曲线满足抛物线氧化定律, 当温度达到 1100 °C 时, 合金高温抗氧化性能明显下降; 随着增强相 Ti_5Si_3 体积分数的增大, 合金高温抗氧化性能提高。Ti-Co-Si 三元金属间化合物合金高温下表面形成的氧化膜结构大致可分为三个区间, 最外层为 CoO 外氧化层, 中间层为 TiO_2 、CoO 及 Co_2TiO_4 混合氧化物层, 最内层为 TiO_2 内氧化层, 其中可能含有一定量的 SiO_2 氧化物, 此外, 合金基体与氧化膜交界处还存在一层富含 Co、Si 元素的无组织特征带状转变区, 能够有效地减缓 O 元素向合金基体扩散与合金 Co 元素向表面层扩散的速度, 且合金表面形成的氧化膜致密度较高、与基体结合相对紧密, TiO_2 内氧化层边缘起伏不大、不易对合金基体进行有效地“切入”加深氧化等因素均为 Ti-Co-Si 三元金属间化合物合金具有优异高温抗氧化性能的原因。

8. 经过高温时效处理的合金 50Ti-43.8Co-6.2Si (wt. %) 其显微硬度、室温压缩性能与耐磨损性能较原始合金均有一定程度的提高, 其显微硬度提高了约 HV100, 抗压强度提高了约 100 MPa, 室温干滑动磨损性能提高了约 1.5 倍, 高温滑动磨损性能提高了约 1.13 倍, 但高温抗氧化性能相对有所下降。实验表明, 将合金 50Ti-43.8Co-6.2Si (wt. %) 在 300 °C 下保温一段时间, 其后再进行高温时效处理, 合金 CoTi 初生相上不再有 Ti_5Si_3 颗粒增强相析出 (抑或在同等观察条件下观察不到 Ti_5Si_3 颗粒增强相析出), 应用此方法可有效减轻因高温时效相变引起的合金 50Ti-43.8Co-6.2Si (wt. %) 高温抗氧化性能下降的影响。

关键词: 激光熔炼, Ti-Co-Si 三元合金, 金属间化合物, 高温, 磨损

Abstract

In aeronautical, astronautical, petrochemical, chemical, iron and steel, nonferrous metals metallurgical, etc., advanced industry and defence equipment, there are many tribological moving components endured severe friction and wear working in aggressive conditions with high temperature, corrosion, high speed and heavy load. It thereby demands combinations of outstanding wear and high temperature oxidation resistance properties, excellent obdurability and tribological compatibility. Traditional metallic materials generally applied to one certain working condition and hardly satisfied all the aforementioned material properties. Therefore, it is very necessary to develop new wear and high temperature oxidation resistant materials.

The refractory titanium silicide Ti_5Si_3 is regarded as one of the alternative high-temperature structural materials because of its low density, high melting point and excellent high temperature strength, high temperature stability and high temperature oxidation resistance. It is anticipated to have outstanding abrasive and adhesive wear resistance because of its high hardness and strong covalent atomic bonds and high temperature oxidation resistance. Its serious room-temperature brittleness prevented Ti_5Si_3 from industrial applications as structural materials. Introduction of toughness phase through alloying is one of the most efficient means to improve the toughness for intermetallic alloys. The intermetallic CoTi having the simple and highly symmetric B2 crystal lattice was reported to have high strength, strong yield-anomaly and noticeable room- and high-temperature plasticity and toughness. In this paper, intermetallic CoTi toughening refractory metal silicide Ti_5Si_3 new high temperature wear-resistant alloys were designed and fabricated by laser melted process. Microstructures and constitution phases of the alloys were characterized with OM, SEM, XRD and EDS. Microhardness indentation method was used to evaluate the Young's modulus and fracture toughness (K_{IC}) of the alloys. The room-temperature compression property, room- and high-temperature sliding wear resistance, high-temperature stability and oxidation resistance of the alloys were studied and the corresponding mechanisms were analyzed.

Results show that:

1. Ti-Co-Si ternary intermetallic alloys with Ti_5Si_3 as the main reinforcing phase and intermetallic CoTi as the toughening matrix were fabricated by the laser-melting deposition (LMD) process. Their compositions were: 42.9Ti-57.1Co (wt. %) (alloy A), 50Ti-43.8Co-6.2Si (wt. %) (alloy A1), 55.7Ti-33.6Co-10.7Si (wt. %) (alloy A2) and 58Ti-29.3Co-12.7Si (wt. %) (alloy A3). The dense and uniform microstructure of the alloys transforms from hypoeutectic to hypereutectic as the Ti_5Si_3 content increases. The average hardness and density of the alloys were HV360, HV512, HV648, HV725 and 5.92 g/cm^3 , 5.67 g/cm^3 , 5.33 g/cm^3 , 5.08 g/cm^3 , respectively. It can be concluded that hardness of the alloys increases and density of the alloys decreases with the increasing Ti_5Si_3 content.

2. Fracture toughness of the Ti-Co-Si ternary intermetallic alloys and the toughening effect of intermetallic CoTi were evaluated by microhardness indentation methods. The results demonstrated that fracture toughness of the alloys increased as the content of toughness phase CoTi increased. The toughening effect of CoTi to Ti_5Si_3 is obvious.

3. The results of room-temperature monaxial compression test demonstrated compact strength of the alloys 50Ti-43.8Co-6.2Si (wt. %), 55.7Ti-33.6Co-10.7Si (wt. %) and 58Ti-29.3Co-12.7Si (wt. %) were 1410 MPa, 1310 MPa and 1220 MPa, respectively. It can be concluded that compact strength and fraction compress rate of the alloys all increase as the content of toughening phase CoTi increases.

4. Room-temperature dry sliding wear test results indicated that the Ti-Co-Si ternary intermetallic alloys had excellent wear resistance in comparison to the traditional wear resistant materials. The excellent wear resistance of the alloy is attributed to the combination of high hardness of Ti_5Si_3 , good toughness of CoTi, strong yield-anomaly of intermetallic and the formation of a smearing-layer on the worn surface of the alloys under room-temperature dry sliding wear test conditions. The influence of kinds of coupling wheel, load, sliding speed, sliding distance, content of strengthen phase Ti_5Si_3 to the wear resistance of alloys is notable. As the kind of coupling wheel is different, influence of strengthen phase Ti_5Si_3 content to the wear resistance of alloys is different. When material of the coupling wheel is 45# steel which

high-temperature temper-intenerated resistance is bad, wear resistance of the Ti-Co-Si ternary intermetallic alloys increases with increasing of the content of strengthen phase Ti_5Si_3 . When material of coupling wheel is WC/Co cemented carbide, wear resistance of the alloys decreases with increasing of the content of strengthen phase Ti_5Si_3 . The alloys also have other properties such as low load-sensitivity, loss-speed abnormality, decreasing of wear loss rate with increasing sliding distance.

5. High-temperature sliding wear test results indicated that the Ti-Co-Si ternary intermetallic alloys had excellent high-temperature wear resistance. The excellent high-temperature wear resistance of the alloys is attributed to the formation of a thick smearing-layer on the worn surface of the alloys under high-temperature sliding wear conditions. High-temperature wear resistance of the alloys increases with increasing of the strengthen phase Ti_5Si_3 content and exhibits excellent insensitivity to the temperature.

6. High-temperature stability test results indicated that the Ti-Co-Si ternary intermetallic alloys had excellent high-temperature microstructure stability. It didn't happen that component phase growing up seriously and harmful phase born in the alloys after a long time high-temperature aging. It is worth noting that thin Ti_5Si_3 spherical reinforcement with 0.1-1 μm size was born dispersedly in CoTi primary phase after the alloy 50Ti-43.8Co-6.2Si (wt. %) aging 100 h at 1000 °C and strength and hardness of the alloy increased in a certain extent.

7. Constant-temperature oxidation test results indicated that Ti-Co-Si ternary intermetallic alloys had excellent high-temperature oxidation resistance at 800-1000 °C and the oxidation kinetic curves are approximately parabolic. High-temperature oxidation resistance of the alloys decreased obviously when temperature increased to 1100 °C. Oxidation resistance of the alloys increased with increasing of Ti_5Si_3 reinforcement content. Ti-Co-Si ternary intermetallic alloys can form a scale with multilayer consisting of CoO outer layer, complicated-structure middle layer mixing TiO_2 , CoO and Co_2TiO_4 , TiO_2 inner layer and the featureless area containing abundant Co, Si elements between oxidation film and substrate of the alloys under high-temperature oxidation conditions. The excellent high-temperature oxidation resistance of the alloys is attributed to the combination of reduced

diffusion of O and Co elements because of the featureless area, dense oxidation film combined compactly with substrate of the alloys, edge of TiO_2 inner layer is unfluctuating so that oxidation of the alloys doesn't be deepen.

8. High-temperature aging alloy 50Ti-43.8Co-6.2Si (wt. %) had higher hardness, compact strength and more excellent wear resistance than the original alloy. Hardness of the alloy increased HV100 compared with the original alloy. Compact strength increased 100 MPa. Wear resistance is up to 1.5 times and 1.13 times under room- and high-temperature sliding wear conditions, respectively. Nevertheless, high-temperature oxidation resistance of the alloy decreased compared with the original alloy. Test results indicated that there is no Ti_5Si_3 spherical reinforcement dispersed in CoTi primary phase of the alloy 50Ti-43.8Co-6.2Si (wt. %) when aging at some high temperature after heating for many hours at 300 °C, and oxidation resistance of the alloy no more decrease.

Key Words: Laser melted, Ti-Co-Si ternary alloy, Intermetallic, High-temperature, Wear

目 录

第一章 绪论	1
1.1 研究背景及意义	1
1.2 常用耐磨材料	3
1.2.1 耐磨钢	3
1.2.2 耐磨铸铁	5
1.2.3 耐磨有色金属合金	6
1.2.4 钴基、镍基耐磨合金	7
1.2.5 硬质合金	8
1.3 耐高温合金材料	9
1.3.1 耐热钢	9
1.3.2 耐热合金	11
1.4 陶瓷材料	12
1.4.1 Al_2O_3 陶瓷	12
1.4.2 TiC 陶瓷	13
1.4.3 纳米陶瓷	13
1.4.4 多相复合陶瓷	13
1.5 金属间化合物合金材料	16
1.5.1 金属间化合物增韧研究	17
1.5.2 金属硅化物研究现状	35
1.6 Ti_5Si_3 难熔金属硅化物	38
1.6.1 Ti_5Si_3 的基本性质	38
1.6.2 Ti_5Si_3 的研究现状	41
1.7 研究目的及研究内容	48
1.7.1 研究目的	48
1.7.2 研究内容	53
第二章 实验方法	54

2.1	合金成分设计与激光熔炼工艺参数优化	54
2.2	合金成分优化与合金铸锭制备	56
2.3	合金显微组织分析	57
2.4	合金密度测量	58
2.5	合金力学性能测试	59
2.5.1	合金显微硬度测试及断裂韧性评估	60
2.5.2	合金室温单轴压缩性能测试	63
2.6	合金磨损性能测试	65
2.6.1	室温干滑动磨损性能测试	65
2.6.2	高温滑动磨损性能测试	67
2.7	合金高温性能测试	69
2.7.1	合金高温组织稳定性测试	69
2.7.2	合金高温抗氧化性能测试	70
第三章	实验结果	73
3.1	激光熔炼工艺参数优化	73
3.2	合金成分优化	74
3.2.1	合金显微组织及相组成确定	74
3.2.2	合金显微硬度测试及性能初评	83
3.3	合金力学性能测试	86
3.3.1	压痕法估测合金断裂韧性 K_{IC}	86
3.3.2	室温单轴压缩性能测试	88
3.4	合金磨损性能测试	90
3.4.1	室温干滑动磨损性能测试结果	90
3.4.2	高温滑动磨损性能测试结果	98
3.5	合金的高温组织稳定性与抗氧化性能	100
3.5.1	合金高温组织稳定性	100
3.5.2	合金高温抗氧化性能测试	105
第四章	讨论	108

4.1 合金相变点讨论及凝固过程分析	108
4.2 合金强韧化机理分析	114
4.3 合金室温单轴压缩性能分析	116
4.4 合金磨损机理分析	118
4.4.1 室温干滑动磨损机理分析	118
4.4.2 高温滑动磨损机理分析	149
4.5 合金高温氧化机理分析	157
4.5.1 CoTi 单相合金 (合金 A) 高温氧化机理分析	157
4.5.2 CoTi/Ti ₅ Si ₃ 双相合金 (合金 A1-A3) 高温氧化机理分析	170
4.6 CoTi 相中弥散析出 Ti ₅ Si ₃ 粒状相现象分析	180
第五章 结论	188
创新点	191
参考文献	192
致谢	209
攻读博士学位期间取得的研究成果	210
作者简介	211

插图清单

图 1.1	$\text{Ni}_3(\text{Si}, \text{Ti})$ 金属间化合物合金的屈服强度随温度变化曲线	2
图 1.2	Ti_5Si_3 D_{8h} 晶体结构	39
图 1.3	Ti_5Si_3 晶体中Ti八面体间隙(a)和Si八面体间隙(b)	40
图 1.4	Ti-Si 二元相图	42
图 1.5	Nb-Si (a) 与 Cr-Si (b)二元相图	42
图 1.6	Ti_5Si_3 基合金设计方法示意图	43
图 1.7	Ti-Co-Si 三元合金 800 °C 等温截面图	52
图 2.1	Ti-Co-Si 三元合金 1073 K 等温截面图	54
图 2.2	水冷铜模激光熔炼炉示意图	57
图 2.3	配备三轴联动四坐标数控激光加工机床的 8 kW横流 CO_2 激光材料加工成套系统	58
图 2.4	排水法测量合金密度示意图	59
图 2.5	径向/中位裂纹 (a) 和实测裂纹 (b) 示意图	61
图 2.6	维氏压痕产生的裂纹系统	62
图 2.7	材料压缩曲线示意图	64
图 2.8	合金室温单轴压缩性能测试原理示意图	64
图 2.9	室温干滑动磨损试验原理示意图	66
图 2.10	高温滑动磨损示意图	68
图 2.11	激光熔炼 Ti-Co-Si 三元金属间化合物合金 A1-A3 DSC 曲线	70
图 3.1	不同激光熔炼工艺参数条件下制备合金铸锭显微组织 OM 照片	73
图 3.2	不同激光熔炼工艺参数条件下制备合金铸锭显微组织 OM 照片	74
图 3.3	激光熔炼 Ti-Co-Si 三元金属间化合物合金铸锭宏观照片	75
图 3.4	激光熔炼 Ti-Co-Si 三元金属间化合物合金 XRD 分析结果	76
图 3.5	激光熔炼 Ti-Co-Si 三元金属间化合物合金显微组织 OM 照片	79
图 3.6	激光熔炼 Ti-Co-Si 三元金属间化合物合金显微组织高倍 SEM 照片	80
图 3.7	Ti-Co 二元合金相图	81

图 3.8	激光熔炼 Ti-Co-Si 三元金属间化合物合金室温干滑动磨损性能初评	84
图 3.9	激光熔炼 Ti-Co-Si 三元金属间化合物合金高温氧化性能初评	85
图 3.10	9# (a,c) 与 10# (b,d) 合金室温干滑动磨损表面及亚表面形貌 SEM 照片	85
图 3.11	优选出的激光熔炼 Ti-Co-Si 三元金属间化合物合金 A-A3 成分点	86
图 3.12	合金 A1-A3 在 1000 g 加载条件下的显微硬度压痕形貌图	87
图 3.13	合金 A1-A3 及标样司太立钴基合金室温单轴压缩加载随形变量的变化曲线 ..	88
图 3.14	合金 A1-A3 及标样司太立钴基合金室温单轴压缩工程应力-工程应变曲线 ..	89
图 3.15	所选测试材料在室温干滑动磨损条件下的相对耐磨性能	92
图 3.16	合金及与之相对磨的 45#钢环磨损失重随合金增强相 Ti_5Si_3 体积分数的变化曲线	92
图 3.17	Ti-Co-Si 三元金属间化合物合金及标样 GCr15 轴承钢、W18Cr4V 高速工具钢在室温干滑动磨损条件下分别与 45#钢环相对磨 (a-f) 及 WC/Co 硬质合金环相对磨 (g-l) 的摩擦系数曲线	93
图 3.18	所选试验材料磨损体积失重率随外加载荷的变化曲线	95
图 3.19	合金 A3 分别在 10 kg (a), 15 kg (b) 与 20 kg (c) 的外加载荷条件下摩擦系数曲线	95
图 3.20	所选测试材料在相对滑动速度分别为 0.46 m/s 和 0.92 m/s 的测试条件下磨损体积失重率直方图	96
图 3.21	合金 A3 在相对滑动速度分别为 0.46 m/s (a) 和 0.92 m/s (b) 的磨损条件下摩擦系数曲线	96
图 3.22	A3 合金与标样 GCr15 轴承钢磨损体积失重率随滑动行程变化曲线	97
图 3.23	合金 A-A3 与标样 1Cr18Ni9Ti 不锈钢高温滑动磨损相对耐磨性	99
图 3.24	所选实验材料及与之相对磨的 GH22 镍基高温合金对磨副磨损失重柱状直方图	99
图 3.25	合金 A-A3 与标样 1Cr18Ni9Ti 不锈钢在高温滑动磨损条件下磨损体积失重率随温度的变化曲线	100
图 3.26	合金 A1 (a,b) 与合金 A3 (c,d) 在 1000 °C 高温下经 100 h 时效处理前后 XRD 分析结果	101

图 3.27	合金 A1 在 1000 °C 高温下保温 0-100 h 显微组织 SEM 照片	102
图 3.28	合金 A2 在 1000 °C 高温下保温 0-100 h 显微组织 SEM 照片	103
图 3.29	合金 A3 在 1000 °C 高温下保温 0-100 h 显微组织 SEM 照片	104
图 3.30	所选测试材料在 800 °C 高温下加热 100 h 恒温氧化动力学曲线	106
图 3.31	合金 A2 在 800-1100 °C 范围内加热 100 h 恒温氧化动力学曲线	107
图 4.1	合金 A 在 400-1400 °C 温度范围内 DSC 升温曲线	108
图 4.2	合金 A 在 DSC 测试后显微组织形貌低倍 (a) 与高倍 (b) 照片	109
图 4.3	合金 A 经 1200 °C 与 1350 °C 真空条件下保温 1 h 后空冷与水冷处理显微组织 SEM 照片	110
图 4.4	激光熔敷 BT20 钛合金表面 50Ti50Co (at. %)合金涂层显微组织形貌 SEM 照片	111
图 4.5	合金 A 在 1100 °C 高温下保温 1 h 炉冷处理显微组织形貌 SEM 照片	112
图 4.6	合金 A1 (a) 与合金 A3 (b) 经 DSC 测试后显微组织形貌 SEM 照片	113
图 4.7	Ti ₅ Si ₃ /CoTi 双相准二元垂直截面模拟示意图	113
图 4.8	合金 A-A3 显微硬度压痕 OM 照片	114
图 4.9	合金 A1-A3 室温单轴压缩断口形貌图	115
图 4.10	合金 A2 (a) 与合金 A3 (b) 显微组织形貌 SEM 照片	116
图 4.11	试验材料室温压缩工程应力-工程应变曲线与真应力-真应变曲线示意图	118
图 4.12	合金 A3 (a,b) 及标样 GCr15 轴承钢 (c)、W18Cr4V 高速工具钢 (d) 室温干滑动磨损表面形貌 SEM 照片	120
图 4.13	经稀盐酸清洗后的合金 A3 磨损表面形貌 SEM 照片	121
图 4.14	与合金 A3 (a,b) 和标样 GCr15 轴承钢 (c,d) 相对磨的 45# 钢环磨损表面形貌 SEM 照片	122
图 4.15	合金 A3 (a) 与标样 GCr15 轴承钢 (b) 在室温干滑动磨损条件下产生的磨屑形貌 SEM 照片	122
图 4.16	合金 A3 (a) 与标样 GCr15 轴承钢 (b) 磨损亚表面形貌 SEM 照片	123
图 4.17	合金 A-A3 以及标样 GCr15 轴承钢、W18Cr4V 高速工具钢磨损表面形貌 SEM 照片	126

图 4.18	合金 A3 在磨损时间分别为 5 min (a), 15 min (b), 30 min (c) 与 60 min (d) 磨损条件下磨损表面形貌 SEM 照片	127
图 4.19	合金 A-A3 在室温干滑动磨损条件下产生的磨屑形貌 SEM 照片	128
图 4.20	经稀盐酸清洗后的合金 A1 磨损表面形貌 SEM 照片	130
图 4.21	经稀盐酸清洗后的合金 A2 磨损表面形貌 SEM 照片	131
图 4.22	合金 A-A3 磨损亚表面形貌 SEM 照片	132
图 4.23	合金 A 在室温干滑动磨损条件下与硬质合金环相对磨磨损表面形貌照片 ..	133
图 4.24	合金 A 与硬质合金环相对磨产生的磨屑形貌 SEM 照片	134
图 4.25	合金 A 磨损表面对磨环切入区 (a) 和切出区 (b) 形貌	135
图 4.26	标样 GCr15 轴承钢 (a,b) 与 W18Cr4V 高速工具钢 (c,d) 在室温干滑动磨损条件下与硬质合金环相对磨的磨损表面形貌	136
图 4.27	标样 GCr15 轴承钢 (a) 与 W18Cr4V 高速工具钢 (b) 在室温干滑动磨损条件下与硬质合金环相对磨的磨屑形貌	136
图 4.28	合金 A (a) 与标样 GCr15 轴承钢 (b)、W18Cr4V 高速工具钢 (c) 在室温干滑动磨损条件下与硬质合金环相对磨的磨损亚表面形貌照片	138
图 4.29	合金 A 与标样 GCr15 轴承钢、W18Cr4V 高速工具钢磨损亚表面硬度分布图	138
图 4.30	合金 A (a) 与 GCr15 轴承钢 (b) 磨损亚表面显微硬度压痕形貌图	139
图 4.31	合金 A 与硬质合金环相对磨时磨损失重 (a) 与磨损体积失重率 (b) 随滑动行程的变化曲线	139
图 4.32	合金 A1-A3 在室温干滑动磨损条件下与硬质合金环相对磨时磨损表面形貌 SEM 照片	141
图 4.33	合金 A1-A3 在室温干滑动磨损条件下与硬质合金环相对磨时磨损表面形貌 OM 照片	142
图 4.34	合金 A1-A3 与硬质合金环相对磨时产生的磨屑形貌 SEM 照片	143
图 4.35	合金 A1-A3 在室温干滑动磨损条件下与硬质合金环相对磨时磨损亚表面形貌照片	144
图 4.36	合金 A3 在载荷分别为 98 N (a,b), 147 N (c,d) 与 196 N (e,f) 的磨损条件下磨损	

表面形貌 SEM 照片	146
图 4.37 合金 A3 在载荷分别为 98 N (a), 147 N (b) 与 196 N (c) 的磨损条件下磨屑形貌 SEM 照片	147
图 4.38 合金 A3 在载荷分别为 98 N (a), 147 N (b) 与 196 N (c) 的磨损条件下磨损亚表面形貌 SEM 照片	148
图 4.39 合金 A3 在相对滑动速度分别为 0.46 m/s (a,b) 与 0.92 m/s (c,d) 的磨损条件下磨损表面形貌 SEM 照片	149
图 4.40 合金 A3 在相对滑动速度分别为 0.46 m/s (a) 与 0.92 m/s (b) 的磨损条件下磨损亚表面形貌 SEM 照片	149
图 4.41 合金 A-A3 与标样司太立钴基合金、1Cr18Ni9Ti 不锈钢高温滑动磨损表面形貌 SEM 照片	152
图 4.42 与合金 A-A3 (a-d)、标样 Stellite 钴基合金 (e)、1Cr18Ni9Ti 不锈钢 (f) 相对磨的 GH22 镍基高温合金环磨损表面形貌 SEM 照片	153
图 4.43 合金 A1 (a)与合金 A3 (b) 高温滑动磨损亚表面形貌	155
图 4.44 合金 A-A3 在高温滑动磨损过程中产生的磨屑形貌 SEM 照片	155
图 4.45 合金 A2 分别在 400 °C (a)、500 °C (b) 与 600 °C (c) 高温滑动磨损条件下磨损表面形貌 SEM 照片	156
图 4.46 合金 A 在 800 °C 高温下氧化 0.5-100 h 氧化亚表面形貌	158
图 4.47 合金 A 在 800 °C 高温下氧化 5 min-100 h 氧化表面形貌	160
图 4.48 合金 A 在 800 °C 高温下氧化 0.5-100 h 表面氧化膜 XRD 分析结果	163
图 4.49 合金 A 在 1100 °C 高温下分别氧化 15 min (a), 2 h (b), 50 h (c)与 100 h (d) 氧化亚表面形貌	164
图 4.50 合金 A 在 1100 °C 高温下分别氧化 15 min (a), 2 h (b) 与 50 h (c) 氧化亚表面元素分布	165
图 4.51 合金 A 在 1100 °C 高温下氧化 15 min-100 h 表面氧化膜 XRD 分析结果	166
图 4.52 合金 A 在 1100 °C 高温下分别氧化 5 min (a,b), 1 h (c-e), 25 h (f-h)与 100 h (i-l) 氧化膜形貌	168
图 4.53 合金 A 高温氧化机理示意图	170

图 4.54	合金 A2 在 800 °C 高温下氧化 1 min-100 h 氧化表面形貌·····	173
图 4.55	合金 A2 在 800 °C 高温下氧化 1 min-100 h 表面氧化膜 XRD 分析结果·····	173
图 4.56	合金 A2 在 800 °C 高温下分别氧化 1 h (a), 5 h (b), 10 h (c), 25 h (d), 50 h (e) 与 100 h (f) 氧化亚表面形貌·····	175
图 4.57	合金 A2 在 800 °C 高温下氧化 50 h 氧化亚表面元素分布·····	176
图 4.58	合金 A2 在 1100 °C 高温下分别氧化 15 min (a), 2 h (b), 25 h (c) 与 100 h (d) 氧化亚表面形貌·····	177
图 4.59	合金 A2 在 1100 °C 高温下氧化 15 min-100 h 表面氧化膜 XRD 分析结果··	178
图 4.60	合金 A2 高温氧化机理示意图·····	179
图 4.61	1#-4#合金经 1000 °C+100 h 时效处理前后显微组织 SEM 照片·····	181
图 4.62	4#合金经 1000 °C+100 h 时效处理后显微组织形貌高倍 SEM 照片·····	182
图 4.63	经过高温时效处理的合金 A1 室温单轴压缩应力-应变曲线·····	182
图 4.64	经过高温时效处理前后的合金 A1 在室温干滑动磨损条件下分别与 45#钢环 (a) 和 WC/Co 硬质合金环 (b) 相对磨时磨损体积失重率与相对耐磨性直方图·	184

表格清单

表 1.1	常见金属硅化物的物理及结构参数	2
表 1.2	高碳钴基和镍基合金的化学成分和硬度	8
表 2.1	Ti-Co-Si 三元金属间化合物耐磨合金化学分配比	55
表 2.2	实验设计激光熔炼工艺参数及合金铸锭制备成型性	56
表 2.3	维氏压痕裂纹系统计算 K_{IC} 值的方程	62
表 2.4	室温干滑动磨损试验参数	67
表 2.5	高温滑动磨损试验参数	69
表 3.1	激光熔炼 Ti-Co-Si 三元金属间化合物合金能谱分析结果	82
表 3.2	激光熔炼 Ti-Co-Si 三元金属间化合物合金显微硬度、室温干滑动磨损及高温氧化性能测试结果	84
表 3.3	合金 A1-A3 显微硬度压痕参数及 K_{IC} 计算结果	87
表 3.4	合金 A1-A3 及标样司太立钴基合金抗压强度	89
表 3.5	Ti-Co-Si 三元金属间化合物合金 A1-A3 及标样 GCr15 轴承钢与 W18Cr4V 高速工具钢室温干滑动磨损测试结果	91
表 3.6	Ti-Co-Si 三元金属间化合物合金 A1-A3 及标样 GCr15 轴承钢、W18Cr4V 高速工具钢在不同加载条件下的室温干滑动磨损测试结果	94
表 3.7	所选测试材料在相对滑动速度分别为 0.46 m/s 和 0.92 m/s 的测试条件下磨损失重情况	96
表 3.8	合金 A3 与标样 GCr15 轴承钢在不同滑动行程磨损条件下磨损失重情况	97
表 3.9	所选实验材料高温滑动磨损测试结果	98
表 3.10	合金 A-A3 与标样 1Cr18Ni9Ti 不锈钢在不同温度下的高温磨损失重	100
表 3.11	合金 A-A3 与标样 NiCoCrAlY 在 800 °C 高温下氧化 0-100 h 增重结果	105
表 3.12	合金 A2 在 800-1100 °C 范围内氧化 0-100 h 增重结果	106
表 4.1	金属间化合物 CoTi 合金在室温干滑动磨损条件下与硬质合金环相对磨产生的磨屑能谱分析结果	135
表 4.2	合金 A-A3 与标样 Stellite 钴基合金、1Cr18Ni9Ti 不锈钢高温滑动磨损表面 EDS	

分析结果	153
表 4.3 不同氧化时间条件下合金 A2 基体中形成的无组织特征带状转变层能谱分析结果	176
表 4.4 经过高温时效处理前后的合金 A1 与标样 GCr15 轴承钢、W18Cr4V 高速工具钢室温干滑动磨损失重结果	183
表 4.5 经过高温时效处理前后的合金 A1 与参比材料 1Cr18Ni9Ti 不锈钢高温滑动磨损失重结果	184
表 4.6 经过高温时效处理前后的合金 A1 在 800 °C 高温下氧化 0-100 h 合金氧化增重结果	185

第一章 绪论

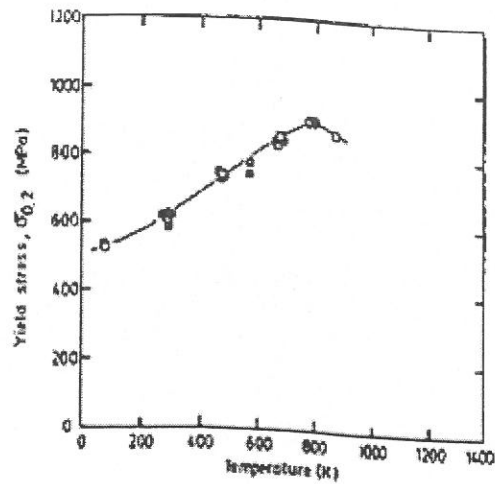
1.1 研究背景及意义

在航空、航天、石油、化工及钢铁、有色金属冶金等先进工业及国防现代化工业生产装备中,存在着大量在高温、腐蚀、高速、重载等恶劣环境条件下承受强烈摩擦磨损作用的耐磨运动零部件,由于其工作条件十分恶劣,对材料性能要求非常苛刻,要求其兼具优异的耐磨损性能、高温抗氧化性能、摩擦学相容性以及良好的强韧性配合,传统的合金材料很难同时满足上述使用要求。

传统的金属耐磨材料(如奥氏体高锰钢、合金工具钢和合金白口铸铁等)及硬质合金等耐磨材料,虽然其耐磨损性能优异但各种材料均有其使用局限性且往往使用温度不高^[1-2];传统的耐高温结构材料(如Fe基、Ni基、Co基高温合金等)其高温抗氧化性能良好,但耐磨性差,亦不能满足严苛工况的使用要求^[3-4]。另外,Al₂O₃、ZrO₂、SiC、Si₃N₄等陶瓷材料,虽然具有十分优异的高温抗氧化性能与耐磨损性能,但由于其严重的脆性,在使用过程中极易在外载荷、热应力、磨损接触应力等作用下发生严重的碎裂与剥落,无法承受严酷的摩擦磨损作用^[5-7]。因此,开发出在高温、腐蚀、高速、重载等恶劣服役条件下承受强烈摩擦磨损作用的高温耐磨合金新材料,无疑具有重要的理论意义和实际意义。

金属间化合物的物理和化学性质介于金属和陶瓷之间,其原子结合键除金属键外,还有较强的离子键和共价键成分;同时,金属间化合物还具备非常特殊的晶体结构、电子结构和能带结构,从而使其具有较高的化学稳定性、热稳定性、高温强度及较高的扩散蠕变抗力,在宏观性能方面可以兼顾金属材料高的强韧比和陶瓷材料高硬度、高稳定性的优点。许多金属间化合物的强度随温度的升高不是连续下降,而是先升高后下降(如图 1.1 所示),这种强度随温度的升高而提高是一种反常的强度-温度关系,其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,这赋予了金属间化合物作为高温结构材料的特殊优点。近二十年来,以Ni-Al、Ti-Al和Fe-Al系为主流的金属铝化物高温结构用金属间化合物得到广泛而深入的研究。目前 γ -TiAl和Ni₃Al基合金及其复合材料已开

始进入工程应用初期阶段^[8-9]。



Variations of the 0.2% yield stress of (□, ■) $\text{Ni}_3(\text{Si, Ti})$ alloys and (○, ●) boron-doped (50 p.p.m. B) $\text{Ni}_3(\text{Si, Ti})$ alloys with the test temperature. The tests were performed in (□, ○) vacuum and (■, ●) air.

图 1.1 $\text{Ni}_3(\text{Si, Ti})$ 金属间化合物合金的屈服强度随温度变化曲线^[9]

Fig. 1.1 Temperature dependence of the yield stress of $\text{Ni}_3(\text{Si, Ti})$ intermetallic alloys^[9].

与金属铝化物相比，过渡族金属硅化物（如表 1.1）具有更高的熔点与高温抗氧化性能。过渡族金属硅化物还具有较低的密度，较高的弹性模量、高温强度与蠕变抗力，这些优良的合金性能使得金属硅化物具有作为高温或超高温结构材料使用的潜力^[9]。

表 1.1 常见金属硅化物的物理及结构参数

Table 1.1 Physical and structure parameters of familiar metal silicides

System	Phase-diagram	Phase	Structure	T_m (K)	ρ (Mg/m ³)
Cr-Si	Solid soln.	Cr_3Si	A15	2043	6.5
Mo-Si	Line	Mo_3Si	A15	2293	8.4
	Solid soln.	Mo_5Si_3	D8 _m	2453	8.2
	Line	$\alpha\text{-MoSi}_2$	C11 _b	2293	6.3
Nb-Si	Solid soln.	$\beta\text{-Nb}_5\text{Si}_3$	D8b	2793	7.2
	Solid soln.(?)	$\alpha\text{-Nb}_5\text{Si}_3$	D8	2213	7.2

	Line	NbSi ₂	C40	2213	7.2
Ti-Si	Solid soln.	Ti ₅ Si ₃	D8 ₈	2403	4.4
	Line	Ti ₅ Si ₄	Zr ₅ Si ₄	2193	-
V-Si	Solid soln.	V ₃ Si	A15	2198	5.7
	Line	V ₅ Si ₃	D8 _m	2283	5.3
W-Si	Line	WSi ₂	C11 _b	2433	9.9
	Line(?)	W ₅ Si ₃	D8 _m	2593	-

难熔金属硅化物Ti₅Si₃具有密度低、熔点高、高温硬度高、高温稳定性好、高温抗氧化性能优异且在高温下具有较高的韧性以及原子间金属键与共价键共存的突出特点,预示着其合金可能表现出优异的高温耐磨料磨损、耐粘着磨损性能以及高温抗氧化性能,有望成为一种极具发展前途的高温耐磨合金新材料^[10-11],但其本身固有的严重的室温脆性制约了它的广泛应用。Co作为合金元素可以提高材料的高温强度与高温耐热性能^[12],与Ti元素以近等原子比形成硬度约HV400、熔点约 1325 °C的金属间化合物CoTi室温具有良好的韧性与耐磨性能,且具有反常的强度与温度关系^[13]。因此,以难熔金属硅化物Ti₅Si₃作主要增强相,以具有较好韧性与耐磨性能的金属间化合物CoTi作基体的Ti-Co-Si三元金属间化合物合金,有望成为一种兼具优良强韧性配合,同时具有优异耐磨性能、高温抗氧化性能以及优异摩擦学相容性的新型高温耐磨合金新材料。

1.2 常用耐磨材料

常用的耐磨材料通常包括耐磨铸钢、铸铁,耐磨有色金属合金,耐磨钴基、镍基合金与硬质合金五大类,这些材料各有特点,也有其应用的局限性。根据工作条件、磨损类型以及材料的破坏机理不同,耐磨材料的选用也不同^[1,2,14]。

1.2.1 耐磨钢

(1) 高锰钢

高锰钢又称高锰奥氏体钢,是一种具有高韧性、高冷作硬化能力的抗凿削磨损的工程材料,在高冲击负荷下使用,耐磨性好、安全可靠,因而广泛用于冶金、矿山、建材、

铁道、农机以及军工等工业部门。但高锰钢只有在外部冲击应力作用下迅速产生加工硬化形成硬而耐磨的表面层情况下才能表现出优良的耐磨性能，在低冲击应力磨损情况下，由于不能使其发生加工硬化，高锰钢的耐磨性能并不比同样硬度的其他钢种优异。

铸态高锰钢通常要进行水韧处理后才能使用，通过水韧处理，使碳化物溶解于奥氏体中而形成单一的奥氏体组织，这时高锰钢才具有良好的韧性与耐磨性能。但经过水韧处理的高锰钢重新加热至约 $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上时，碳化物会重新析出，形成屈氏体或回火马氏体，钢的韧性和塑性急剧下降，因此，高锰钢不宜在 $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上的环境中使用。

(2) 碳素钢与低合金钢

碳素钢与低合金钢广泛用于制造机械设备上的耐磨工件，这类耐磨工件用钢通常在正火或淬火回火状态下使用。此类耐磨材料成本较低，强度较高，耐磨性能较好，适用于在冲击载荷不大的磨损条件下使用。但其材料强度与硬度随温度升高迅速下降，因而不宜在较高温度情况下使用。

(3) 抗磨耐蚀不锈钢

常用不锈钢的耐磨性较差，磨损是其失效的主要方式之一。由于水力发电、海洋、船舶等工业的发展，国内外开发了抗磨耐蚀合金铸钢，其中典型的是用于制造水轮机转子和单桨叶片所用的铬镍钼马氏体不锈钢和析出硬化型铸造不锈钢。与常用的不锈钢以铬为主要添加元素一样，抗磨耐蚀不锈钢也是以铬为主要耐蚀合金元素，再添加镍和钼，在铬、镍、钼的联合作用下这种钢具有很高的淬透性，能在油淬或空冷的条件下，使大型厚壁铸件得到沿全断面厚度的马氏体组织；在析出硬化型不锈钢中，弥散硬化相在马氏体基体上析出，提高了钢的硬度和耐磨性能。为了使钢具有良好的耐蚀性与焊接性，这类钢的含碳量较低，一般在 0.1% 以下。

以马氏体为主要耐磨增强相的耐磨抗蚀不锈钢其高温组织稳定性较差，力学性能随温度变化很大，材料强度随温度升高显著降低，因此，抗磨耐蚀不锈钢亦不适于在较高温度下作为耐磨材料使用。

(4) 轴承钢

轴承钢以其良好的抗接触疲劳与滑动磨损特性被用来作为工程机械中轴承材料使用，按照其成分与使用条件可分为高碳铬轴承钢、高温轴承钢、不锈钢轴承钢和渗碳轴承钢。高碳铬轴承钢最高使用温度不超过 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，即使是高温轴承钢其使用温度最高不超

过 540 °C,而不锈钢轴承钢与渗碳轴承钢则分别用作在腐蚀环境与承受冲击载荷环境下工作的轴承,使用温度亦很低,均不适于在较高温度下承受磨擦磨损作用。

(5) 合金工具钢

合金工具钢(高速钢等)具有良好的韧性与高温抗软化能力,在 600 °C下仍具有较高的硬度与耐磨性能,被用来制造各种机床的切削工具、航空高温轴承及特殊耐热耐磨零部件。但当温度超过其回火温度时便会发生不可逆软化导致工具钢的强度与硬度降低,耐磨性下降,因此,合金工具钢仍然不能够作为高温耐磨材料使用。

可见,耐磨钢在超过回火温度时均会由于过回火导致硬度下降,发生回火软化现象,从而使其耐磨性下降。因此,耐磨钢不适于作为高温耐磨材料使用。

1.2.2 耐磨铸铁

(1) 减磨铸铁

减磨铸铁具有摩擦系数小、磨损少与抗咬合性能好等优点,适用于作为发动机缸套与活塞环,机床导轨与滑板、滑块,各种滑动轴承等材料使用。但其硬度较低(约 HV100),耐磨料磨损性能较差,不能在载荷较大的工况下作为耐磨材料使用。

(2) 冷硬铸铁

冷硬铸铁是通过激冷的工艺方法,使铸件激冷层的组织形成白口或麻口,铸件内部仍保持灰口的铸铁,它具有“外硬内韧”的特点,外表层具有高的耐磨性,整体铸件又能承受较高的工作应力而不断裂。常用于冶金、橡胶、造纸、面粉工业的轧辊、凸轮轴及犁铧的制造。

(3) 低合金铸铁

在普通白口铸铁基础上,加入少量铬、钼、锰、铜、钒、钛、硼等合金元素,就构成了低合金白口铸铁。普通白口铸铁生产工艺简单,成本低廉,但只适用于承受较低载荷和在磨损不强烈的工况下使用,添加合金元素后,铸铁的硬度与耐磨性能均得到进一步提高。

(4) 高铬钼白口铸铁与高铬铸铁

含铬量在 12%-20%,含钼量 1.5%-3.0%的白口铸铁称为高铬钼白口铸铁;含 Cr20%-28%与 Cr30%-35%,一般不含 Mo 的两类铸铁,称为高铬铸铁,20%-28%Cr 铸铁作耐磨耐蚀用,30%-35%Cr 铸铁作耐热耐蚀用。由于铸铁组织中含有大量高硬度的碳

化物,使其耐磨性能特别是耐磨料磨损性能十分优异;大量 Cr 元素的添加使得这两类铸铁的高温抗氧化性能相对于其它钢铁材料大大提高了,它们在高温或者腐蚀环境下作为耐磨材料表现得十分优越。但温度高于 800 °C 时铸铁组织的不稳定性以及基体硬度的急剧下降限制了其作为高温耐磨材料的使用温度不能超过 800 °C,通常仅在 500 °C 左右温度范围内使用。

可见除高铬铸铁以外的耐磨铸铁高温抗氧化性能不佳,高铬铸铁虽然高温抗氧化性能良好,但高温组织不稳定,且大部分铸铁基体组织(奥氏体、铁素体等)高温硬度较低,不能够有效支撑高硬度的碳化物增强相,因而耐磨铸铁不适于在较高温度下承受强烈的摩擦磨损作用。

1.2.3 耐磨有色金属合金

作为耐磨材料使用的有色金属合金,主要是指用来制造滑动轴承的材料,因此又称为轴承合金,包括锡基、铅基、铝基、铜基、锌基轴承合金。

(1) 锡基合金

锡基轴承合金是锡、锑和铜组成的合金,它的摩擦系数较低,有良好的韧性、导热性、耐蚀性、顺应性、嵌入性与咬合性,但它的疲劳强度低、熔点低、工作温度不得超过 150 °C,成本也较高。

(2) 铅基合金

铅基轴承合金生产成本低、抗疲劳性能高、塑性优异,工业上用其代替生产成本较高的锡基轴承合金。铅基轴承合金分为两类:铅-锑系合金,除含锑外,还含有锡、铜和其他元素;铅-钙-钠系合金,除含钙、钠外,还含有锡和其它元素。铅-钙-钠系合金从 19 世纪开始研制并应用,也曾在前苏联及我国铁路运输业中使用,但因该合金氧化倾向严重,熔炼工艺复杂,至今尚未能推广;铅-锑系合金具有塑性好、抗疲劳性能高、成本低等优点,在工业中得到广泛应用,主要用于低速低载荷或静载下中等载荷的轴承。

(3) 铝基合金

铝基轴承合金是近代随着汽车、拖拉机、内燃机、航海、航空发动机向高速、高压重载方向发展而应用的一种新型滑动轴承材料。具有密度小,导热性好,摩擦系数小,耐磨性及耐蚀性能好等优点。主要缺点是线膨胀系数较大,运转过程中容易与轴咬死,而且硬度较高,容易擦伤轴颈。

(4) 铜基合金

铜和铜合金是现代工业中广泛应用的主要材料之一,如各种机器上用的轴套、轴瓦、船舶上的螺旋桨、化工设备中的许多阀体等。铜合金又分为铸造铜合金与变形铜合金。上述轴套、螺旋桨等耐磨耐蚀件主要用铸造铜合金制造。铸造铜合金分为铸造青铜与黄铜,青铜又分为锡青铜与无锡青铜,无锡青铜包括铝青铜、铅青铜、铍青铜等。铜基轴承合金是各种轴承合金材料中使用温度最高的,可达约 400 °C。

(5) 锌基合金

以纯锌为基加入合金元素铝、铜、镁等可组成一系列锌基合金,锌基合金有一定的强度、足够的硬度、熔点低、流动性好,广泛地用作压铸合金,在仪表制造、汽车和拖拉机制造中应用很广。锌基合金的耐磨性好,与巴氏合金(锡、铅基合金)相比,具有价廉、质量较小、硬度高、容易成型、切削加工容易等优点;与某些锡青铜相比,摩擦系数略低,力学性能高;与铝青铜耐磨件相比,与润滑油的亲合力大,摩擦系数小,力学性能则略低。新型高铝、高强、锌基轴承合金使用较晚,与传统的砂型铸造耐磨锌基合金相比,力学性能明显提高,耐磨性更好,近年来发展很快。

可见,即使使用温度最高的铜基轴承合金,其最高使用温度也仅达到 400 °C,无法满足更高温度的使用要求,不能作为高温耐磨材料使用。

1.2.4 钴基、镍基耐磨合金

除有色金属合金外,工业生产中采用的耐磨合金,从主要化学成分来看大致可分为铁基合金、镍基合金和钴基合金三类。与铁基合金相比,钴基、镍基合金具有更好的耐高温、抗氧化、耐腐蚀性能。

(1) 钴基合金

与镍基合金相比,钴基合金具有更高的高温强度以及优良的生物学相容性,钴基耐磨合金一般可分为高碳与低碳钴基合金。

高碳钴基合金在很高温范围内,不仅具有良好的抗塑性变形能力,而且与其它合金在硬度相近的情况下相比,也具有较好的耐磨性与抗介质腐蚀能力。钴基司太立合金(Stellite alloys)广泛用于耐磨耐蚀工件,铬、钨和钼的合金碳化物分布于富钴的基体中以及部分铬、钨或钼的原子固溶于基体,使合金得到强化,从而改善耐磨性。

Triballoy 是由美国杜邦公司开发出来的另外一种广泛应用的耐磨合金，有钴基和镍基两种。与司太立合金相比，钴基 Triballoy 合金是一种低碳钴基合金，其主要组成元素为 Co-Mo-Cr-Si，利用坚硬的 CoMoSi Laves 相（1000-1300 Hv）与 Co 基固溶体基体（300-800 Hv）配合达到良好的耐磨性能。另外，对于 Cr 含量较高的 Triballoy 钴基合金，Laves 相和钴基固溶体还具有良好的耐蚀性能。Triballoy 系钴基合金都是由 CoMoSi Laves 相和钴基固溶体组成的亚共晶双相组织，共晶温度约为 1230 °C，Laves 相的熔点约为 1560 °C，合金可以在高达 1000 °C 的高温环境下使用。

(2) 镍基合金

钴基合金虽具有良好的耐磨性、耐蚀性与耐热能力，但含钴量高，而钴是一种稀少的金属，价格昂贵，因此，研究不含钴或少含钴的代用耐磨合金是一个日益引起人们注意的问题，镍基代用耐磨合金因此产生。但用镍代钴或部分代钴会提高钴合金的层错能并使面心立方结构稳定，以致合金硬度降低。例如，钴基合金中的钴全部用镍代替而碳和其它合金元素含量不变时，面心立方结构极为稳定，硬度明显降低，见表 1.2。虽然可以通过增加代用合金的碳化物量，改进碳化物类型及其分布状态，采用适当的金属间化合物或其他合金元素强化基体，但合金仍然难以在高速重载等严苛工矿条件下使用。

表 1.2 高碳钴基和镍基合金的化学成分和硬度

Table 1.2 Chemical composition and hardness of high carbon Co-based and Ni-based alloys

合金	化学成分							铸态室温硬度 (HV)
	C	Co	Ni	Fe	Cr	W	Si	
钴基	1.8	余量	—	2.2	29	9.0	1.0	500
镍基	2.0	—	余量	4.0	26	8.7	0.5	310

1.2.5 硬质合金

硬质合金是由过渡族金属的难熔碳化物，如碳化钨、碳化钛、碳化钽、碳化铌和碳化钒等以铁族金属钴或镍等作粘结金属所组成，用粉末冶金方法制造的合金材料。硬质合金的特点是：硬度高、耐磨性好，在较高的温度下仍能保持较高的硬度，具有很高的弹性模量，较小的热膨胀系数和良好的化学稳定性。在现代工业生产中，硬质合金应用

于金属切削加工、矿山采掘、油井钻进、地质勘探、模具、耐磨零件以及国防等方面，它已成为重要的金属耐磨材料。然而由于密度较大且高温易氧化，其最高使用温度不超过 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ^[15]，限制了硬质合金作为高温耐磨材料的应用。

可见，常用的耐磨材料普遍存在高温组织稳定性差、高温硬度低等缺点，最高可使用温度不够高，难以在高温腐蚀、高速重载等严苛磨损工况下作为耐磨材料使用。

1.3 耐高温合金材料

随着航空、动力等工业的迅猛发展以及各类在高温下使用的仪器设备、动力装置使用温度的不断提高，一些抗氧化性能良好、高温力学性能优异的合金材料也得到了飞速发展，其中耐热钢与耐热高温合金（钴基、镍基高温合金等）发展最快，已逐渐成为现代工业中最主要的耐高温合金材料^[3,4,16]。

1.3.1 耐热钢

耐热钢是指在高温下工作的钢材，由于使用温度与承受的应力不同，以及所处的环境各异，因此所采用的钢材种类也不相同。最早在锅炉和加热炉中使用的材料是低碳钢，使用温度一般为 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右，压力仅为 8 个大气压，后来发展成为锅炉钢，如 20G，使用温度也不超过 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，工作压力不超过 60 大气压。随着各类动力装置使用温度的不断提高，工作压力的迅速增加，现代耐热钢的使用温度已高达 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，使用环境也变得更加复杂与苛刻。由此可见，耐热钢的使用温度范围从 $200\text{--}800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，工作压力从几十个大气压到几百个大气压，工作环境从单纯的氧化气氛发展到硫化气氛、混合气氛以及熔盐和液态金属等更复杂的环境。为了适应上述工作条件的使用要求，耐热钢也在不断的发展，从最早期的低碳钢、低合金钢发展到成分复杂、多元合金化的高合金耐热钢，基本上满足了日益发展的动力工业的需要。

根据钢的组织状态可将耐热钢分为珠光体型耐热钢、奥氏体型耐热钢、铁素体型耐热钢与马氏体型耐热钢四类。由于组织结构不同，其使用性能与适用工况环境也有所不同，不同工况环境下，综合成本、制备及加工工艺等各方面影响因素选择不同种类的耐

热钢使用。

(1) 珠光体型耐热钢

珠光体型低合金耐热钢在以锅炉、汽轮机为代表的动力工业中获得了极广泛的应用, 该类钢的研究与发展与动力工业的进步息息相关。他们的使用温度一般在 $350-620\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间, 服役期间一般长达几万小时, 甚至十几万小时。一般在这类钢中含有少量的钒、钼、铬等合金元素, 合金元素的总含量不超过 5%, 退火状态下该类钢的组织为铁素体加珠光体。为充分发挥合金元素在钢中的作用, 均采用相应的热处理, 常用的热处理方式是正火或正火加回火。该类钢除在动力工业中获得应用外, 在石油化工等其他工业中也获得了广泛的应用。

(2) 奥氏体型耐热钢

奥氏体型耐热钢是指以铁为基, 以镍、铬、锰等主要元素合金化, 室温下组织为奥氏体的钢类。最著名的钢种是铬镍含量为 18-8、25-20, 以及在它们基础上发展起来的耐热钢。

i 18-8 型铬镍奥氏体型耐热钢

18-8 型奥氏体耐热钢是在该型不锈钢的基础上不断完善发展起来的, 由于它们具有优良的抗氧化性能、良好的高温力学性能以及优异的加工工艺性能, 因此在石化、化学、核能、能源等工业中获得了广泛的应用。但该类钢的使用温度有限, 一般不超过 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, 作为抗高温腐蚀的材料, 其使用温度可稍高些。

ii 25-20 高铬镍奥氏体型耐热钢

钢中铬、镍含量分别达到 25% 与 20% 左右, 均高于 18-8 耐热钢, 因此, 其热强性与耐高温腐蚀性能均显著高于 18-8 奥氏耐热钢, 在纯氧化条件下使用温度可高达 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上。该类钢具有良好的工艺性能, 除切削性能较差外, 一般焊接性能、塑性加工性能都很好, 易于加工成型各种部件和设备, 因此在工业中获得了广泛的应用。

iii 多元合金化的奥氏体型耐热钢

Cr18Ni9 与 Cr25Ni20 两个系列的铬镍奥氏体耐热钢高温下都具有良好的抗高温腐蚀

性能,但由于成分组织都比较简单,其热强性并不理想。为了进一步提高奥氏体耐热钢的热强性,根据高温强化原理,在钢中添加一些固溶强化元素(如钨、钼等)、一些碳化物或金属间化合物形成元素(如钒、铌、钛、铝等)以及一些晶界强化元素(如硼、稀土等)能显著提高钢的热强性。根据上述原则,发展起来以碳化物或金属间化合物为主要强化相的奥氏体型耐热钢。以碳化物为主要强化相的奥氏体型耐热钢碳化物强化受到一定限制,强化相的数量不够多,颗粒比较大,稳定性也较差,容易在高温下聚集长大或向其它相转变,所以合金强化效果差,使用温度不高;以金属间化合物为主要强化相的奥氏体型耐热钢具有较高的高温强度,使用温度可达 750 ℃左右,但由于钢中含铬量较低,其抗氧化性能并不理想,主要是用于在高温下承受负荷较高的部件或装置。

(3) 铁素体型耐热钢

铁素体耐热钢是指钢中铬含量高于 12%,室温下具有体心立方晶体结构铁素体组织的钢类。这类钢不含镍,只含有少量的硅、钛、钼、铌等元素,其价格低于铬镍奥氏体耐热钢。由于它含 12%以上的 Cr,具有优异的耐大气腐蚀、应力腐蚀性能,在一定的酸碱盐溶液中也有一定的耐腐蚀能力,因此实际上它们是一类优异的不锈钢,故在化学工业、石油化工、食品、医药工业中都获得了广泛的应用。同时它们在高温下又具有良好的抗氧化性能及一定的热强性,应此也可以作为耐热钢使用。

(4) 马氏体型耐热钢

鉴于纯铁素体耐热钢的热强性较低,不是理想的耐热钢,为了弥补这一缺陷,在 Cr13 钢的基础上适当地增加其中的碳含量和钼、钒、铌等合金元素,通过热处理改变其组织结构,获得马氏体组织,从而提高钢的热强性。在工程中这类马氏体型耐热钢较纯铁素体钢应用更为广泛。

1.3.2 耐热合金

耐热钢最高使用温度仅能达到 850 ℃左右,温度高于 850 ℃时,钢组织不稳定,热强性较差,无法满足航空燃气涡轮工作温度的不断提高与复杂应力的严酷要求,因此,随着航空工业的飞速发展,研制出了可以满足更高温度使用要求的镍基、钴基高温合金。

(1) 镍基高温合金

镍基高温合金广泛地应用于制造航空发动机、各类燃气轮机的最热端部件，如涡轮部分的工作叶片、导向叶片、涡轮盘、燃烧室等部件，因此，它在高温合金材料中占有重要地位。目前，镍基高温合金所能承受的最高温度约为 1100 °C，相比其它高温合金材料高出 150-250 °C 左右，其工作温度高、组织稳定、有害相少、抗氧化及热腐蚀性能优异，能在较高温度与应力下工作。在先进发动机上镍基高温合金已占总重量的一半左右，不仅涡轮叶片及燃烧室，而且涡轮盘甚至后几级压气机叶片也开始使用镍基高温合金。

(2) 钴基高温合金

钴基高温合金也是一种应用广泛的耐高温合金材料，与镍基高温合金相比，钴基高温合金具有以下几个特点：固溶体的高温强度高于镍基高温合金；耐热腐蚀性能优于镍基高温合金；使用温度相对镍基高温合金约可提高 55 °C。钴基高温合金的不足之处是：价格较高；低温（200-700 °C）的屈服强度较低；比重相对于镍基高温合金约大 10%，这些都在不同程度上影响了钴基高温合金的应用。

由此可见，耐高温合金材料虽具有优异的高温抗氧化性能，能在较高温度下使用，但其中耐热钢高温组织不稳定，热强性不足；镍基、钴基高温合金室温及高温硬度不高，耐磨性较差，均不能满足高温重载等严苛磨损工况的使用要求。

1.4 陶瓷材料

先进陶瓷研究始于氧化物陶瓷，例如：氧化铝陶瓷、氧化锆陶瓷、氧化铍陶瓷和氧化钙陶瓷，后又研制出 TiC、SiC 等非氧化物陶瓷，目前，研究范围已涉及纳米陶瓷、多相复合陶瓷以及陶瓷材料的剪裁与设计等前沿问题，陶瓷材料已逐渐成为电子工业与核工业不可或缺的重要材料^[17-20]。

1.4.1 Al₂O₃陶瓷

Al₂O₃主要是指 α -Al₂O₃陶瓷，它是目前生产量最大，应用面最广的陶瓷材料，不仅可以作为功能材料，用于集成电路的基片和包封，而且还可以作为结构材料用于陶瓷刀具、模具、轴承等耐高温、耐磨、耐腐蚀的结构材料。但其不足之处是抗弯强度低、脆性大、韧性差，属本质脆性材料^[19]。

1.4.2 TiC 陶瓷

碳化钛属于非氧化物无机材料中应用比较早的一种原料。由于其低密度、高硬度以及良好的高温强度、易加工性、易接合性,很多硬质工具材料和金属陶瓷材料都采用它。Ti(C,N)、TiC基金属陶瓷刀具在近几十年来得到很大发展,它具有很高的强度和断裂韧性以及较高的强度、宽的切削应用范围,在精加工或高速铣削钢件时尤为有效。由于它需要较多的金属如Mo、Ni作为烧结剂,所以它的硬度并不理想。为了提高它的硬度和耐磨性,可加入WC、TaC、VC、HfC、TiB₂等添加剂。碳化钛陶瓷因其力学性能优良,还可作为耐磨材料使用^[17-18]。

1.4.3 纳米陶瓷

当陶瓷从晶粒到晶界,以及相互之间的结合都是处于纳米尺度的水平时,称之为纳米陶瓷。纳米陶瓷的一个重要特点是尺寸效应,研究发现约200-300 nm晶粒尺寸的Y-TZP陶瓷,在1250 °C、 $3 \times 10^{-2} \text{ S}^{-1}$ 应变逆速率压缩实验中具有陶瓷的超塑性行为,它的形变达350%以上,文献[21]表明这种形变机理是由扩散引起晶界滑移所致。纳米陶瓷在室温下也表现出明显的超塑性,例如用120 nm晶粒尺寸的Y-TZP陶瓷进行常温下的抗拉疲劳试验,在断裂后,用原子力显微镜(AFM)观察断口,发现表面深度为1 μm的晶粒均形变伸长为长柱状的晶粒,而下部的晶粒仍然是等轴状。目前,纳米陶瓷的研究仍需要在降低制作成本、提高材料的可靠性、寿命稳定性等方面作进一步的努力。

1.4.4 多相复合陶瓷

相对而言,金属材料具有良好的延展性和可加工性,但其耐高温、耐磨损和耐腐蚀性能较差;陶瓷材料具有耐高温、耐腐蚀、耐磨损、硬度高和强度高等特点,但脆性大、韧性不足。由于陶瓷是由离子键或共价键的晶粒构成的多晶烧结材料,在室温下几乎不产生滑移或位错运动,材料一旦处于受力状态就难于通过滑移或位错所引起的塑性形变来松弛应力,而且裂纹的生成及扩张所需能量小,因此陶瓷材料多表现为脆性。所以在进行复合化时,除保持陶瓷好的性能外,还应力争获得其它方面的优异性能,最重要的一点是提高其室温韧性,陶瓷材料复合化的主要目的之一就是克服其脆性。

陶瓷基复合材料韧性的提高贯穿整个材料的全部发展过程。众所周知,由于陶瓷材料的室温下缺少独立的滑移系而表现出质脆的弱点,它不像金属材料那样在受力状态下

产生凹痕或形变,而且它还是对裂纹、气孔和夹杂物等极细微的缺陷都很敏感的脆性材料;在改善和提高韧性的过程中,材料工作者们向陶瓷基体内添加各种陶瓷颗粒、纤维及晶须或它们的复合,制备出各种陶瓷及复合材料,并且成功地应用于实际工业生产中。目前,虽然关于陶瓷基复合材料增韧的研究报道很多,一般认为增韧的方法大致有三种,即:1.相变增韧;2.纤维(晶须)增韧;3.颗粒弥散增韧。还有一种韧化方法可称之为以上几种方法的复合^[17-20]。

(1) 相变增韧

把相变作为陶瓷增韧的手段并取得显著效果的是从部分稳定 ZrO_2 提高抗热震性的研究开始的。由于 ZrO_2 在室温下为单斜晶系,当温度达到 1170°C 时,由单斜晶系转化为亚稳态的四方晶型,因此,加适量的 CaO 稳定剂能在高温下得到以立方 ZrO_2 为基、含少量四方 ZrO_2 弥散相的组织,快速冷却可将这种组织保留至室温。由于烧结块体内含许多显微裂纹,在外应力作用下裂纹尖端产生应力集中,附近的四方 ZrO_2 在应力作用下诱发相变重新转化为单斜晶型,此时伴随体积膨胀,导致微裂纹闭合,从而韧化陶瓷。在裂纹扩展中,弥散于陶瓷基体中的韧性相起着附加的能量吸收作用,从而使裂纹尖端区域高度集中的应力得以部分消除,抑制了原先可能到达的临界状态,提高了材料对裂纹扩展的抗力,相应改善了材料的韧性。典型相变增韧陶瓷 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 是1977年开发的。它是利用 ZrO_2 的相变后的体积变化使 Al_2O_3 强韧化。 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 陶瓷工具的耐磨性很好,在切削碳钢的实践中得到了证实,且由于工具表面存在的亚应力,使其耐冲击性能得到提高。

(2) 纤维增韧

纤维、晶须由于其长度远远大于径度的形状特征,具有突出的桥连、拔出作用机制,既能为基体分担大部分外加应力,又可阻碍裂纹的扩展,并能在局部纤维或晶须发生断裂时以“拔出功”的形式消耗部分能量,较大的提高了陶瓷的断裂韧性。其中晶须强化 Al_2O_3 基复合材料是由美国橡树岭实验室最先取得的专利,现在关于此材料的研究仍在进行。自Becher等发表了 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ 晶须强化复合材料以后,人们从理论、实验、技术三方面开展了大量有关纤维(晶须)增韧的研究工作。在制备中, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ 晶须复合材料的烧结一般比较困难,多采用热压法制造。此类材料由于硬度、强度、断裂韧性都很高,而且传导性好,所以可望在高温领域中得到应用。但现在主要还受到制备成本等方面的

限制,主要应用领域为小型、形状比较简单的切削工具等。特别是在高温合金等难切削材料中体现出其优越性,确立了其新切削工具的地位。但是晶须增韧陶瓷的效果目前仍比较有限。不过连续纤维陶瓷基复合材料(CFCC)因其独特的增韧机理,预期可以大幅度的提高陶瓷材料的断裂韧性。从目前的研究报道来看,CFCC的断裂韧性已高达 $36 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$,甚至更高,比现定陶瓷高一个数量级。目前已工业化的四类用于陶瓷基复合材料的增强纤维为:氧化铝系列(包括莫来石)纤维;碳化硅系列纤维;氮化硅系列纤维;碳纤维。纤维、晶须增强陶瓷基复合材料的以下问题尚需要进一步的探讨:1.纤维、晶须与基体的最佳结合界面;2.纤维、晶须在基体的分散性;3.最佳的晶须长径比;4.结晶完全的高强度晶须制品;5.制备工艺的简化。

(3) 颗粒弥散增韧

用颗粒作为增韧剂,制作颗粒增韧陶瓷基复合材料,其原料的均匀分散及烧结致密化都比短纤维及晶须复合材料简便易行。因此,尽管颗粒增韧效果不如晶须与纤维,但如颗粒种类、粒径、含量及基体材料选择得当,仍有一定的韧化效果,同时会带来高温强度、高温蠕变性能的改善。所以,颗粒增韧陶瓷基复合材料同样受到重视,并开展了有效的研究工作。颗粒增韧陶瓷基复合材料的韧化机理主要有细化基体晶粒、裂纹转向与分叉等。近年来,纳米颗粒增韧陶瓷基复合材料,已成为研究热点。1987年,德国的Karch等人首次报道了所研制的纳米陶瓷具有高韧性和低温超塑性行为。日本大阪大学新原皓一等人微米级的 Al_2O_3 基体中引入纳米SiC分散相,使材料的力学性能得到很大的提高,其强度比单组分 Al_2O_3 陶瓷提高近300%,断裂韧性也提高40%,除此之外,纳米复合也能对材料的硬度、弹性模量、热膨胀系数、导热率、抗热震性等产生影响。在 Al_2O_3 陶瓷的颗粒增韧工艺中,金属强化法即添加某些金属(例如Ni、Al、Cr、Ag等)颗粒可获得较明显效果。如重庆大学周正等在制备Al/ Al_2O_3 复合材料的新方法中指出,Al/ Al_2O_3 复合材料具有密度小、耐高温、耐磨损及抗热震性等特点。他们分别通过烧结、熔体浸渗、铝合金高温氧化三种工艺观察,研究了制成的Al/ Al_2O_3 复合材料的组织形貌与性能,得到了较好的效果。金属增韧的 Al_2O_3 复合陶瓷韧性的提高主要归功于金属颗粒的塑性变形。但是,由于金属的熔点一般较低,且与 Al_2O_3 陶瓷的润湿性差,金属颗粒的添加又会降低烧结体的密度和高温力学性能,因此可添加的金属的量会受到限制;

另外, 由于金属的抗氧化性和抗腐蚀性较差, Al_2O_3 陶瓷的化学稳定性会因金属的添加而降低。

(4) 协同增韧

复合协同增韧是两种或两种以上增韧补强剂共存, 而产生协同增韧的机制, 其效果远大于它们单独作用的总和。周洋等人研究了部分稳定 ZrO_2 增韧 Al_2O_3 (ZTA)、ZTA- SiC_w 和ZTA- SiC_p 复合材料。认为在三种增韧补强的方式中, 相变晶须复合增韧效果最好, 相变颗粒复合增韧的作用次之, 纯相变增韧的作用最小。

由此可见, 陶瓷材料虽具有耐高温、耐腐蚀、耐磨损、硬度高、强度高等许多优点, 但其脆性较大, 韧性不足, 在使用过程中极易在外载荷、热应力、磨损接触应力等作用下发生严重的碎裂与剥落, 即使是多相韧化复合陶瓷以及纳米陶瓷仍然无法很好地解决陶瓷脆性大这一关键问题, 且多相复合陶瓷结合界面问题、纳米陶瓷材料可靠性与寿命稳定性问题均有待进一步研究解决。因此, 陶瓷材料无法作为在高速重载等严苛磨损条件下承受强烈摩擦磨损作用的耐磨材料使用。

1.5 金属间化合物合金材料

金属间化合物是指金属元素之间、金属元素与类金属元素之间形成的化合物, 其特点是各元素之间既满足一定的化学剂量比, 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。金属间化合物的原子结合键除金属键外, 还有较强的离子键和共价键成分, 共价键的出现, 使得原子间的结合力增强, 化学键趋于稳定, 因而具有高熔点、高硬度的特性; 此外, 由于结构中原子间结合力较强, 扩散缓慢, 导致蠕变激活能提高, 因此金属间化合物普遍具有较高的抗蠕变性能; 同时, 金属间化合物长程有序晶体结构抑制了交滑移过程, 减少了滑移体系, 从而降低了循环加载过程中裂纹萌生的可能性, 使得大部分金属间化合物均具有较高的疲劳寿命。因此, 金属间化合物的物理和化学性质介于金属和陶瓷之间, 在宏观性能方面可以兼顾金属材料高强韧比和陶瓷材料高硬度、高稳定性的优点。许多金属间化合物的强度随温度的升高不是连续下降, 而是先升高后下降, 这种强度随温度的升高而提高是一种反常的强度-温度关系, 其完全不

同于传统金属材料的强度随温度升高不断下降的关系,这赋予了金属间化合物作为高温结构材料的特殊优点^[8-9]。

虽然金属间化合物相对陶瓷材料具有一定的塑性,但大部分金属间化合物在常温下脆性仍然比较严重,是阻碍其工程应用的关键问题。目前,大量研究集中在提高金属间化合物的各种韧性指标,如拉伸延展性、断裂韧性、缺口不敏感性及疲劳裂纹扩展抗力等。增韧的方法包括微合金化、合金化、合金微观结构控制、复合增韧、第二相增韧等,这些方法的提出与改进,为金属间化合物从实验室研究过渡到工程实际应用奠定了坚实的理论与实践基础。

1.5.1 金属间化合物增韧研究

(1) 微合金化

添加微量元素(百万分率),既不改变金属间化合物的相结构,也不形成第二相,仅是微量元素偏聚在晶界上,改变晶界不均匀环境,改善晶界条件,提高晶界强度,使晶界电荷分布均匀化,其方法是选择共有结合性弱的元素原子结成原子对,在电荷稀薄区增补电子。添加的微量元素可有间隙型元素和置换型元素两类。

i 间隙式元素的添加

1979年,日本东北大学金属材料研究所K. Aoki和O. Izumi首次报导了他们采用微合金化方法改善 Ni_3Al 多晶材料塑性的开创性工作^[9]。他们发现,在氩气电弧熔炼的 Ni_3Al 多晶体中加入500-1000 ppm(wt. %)的B后室温塑性有了明显的改善,延伸率可达35%,而且屈服强度也没有下降,而未添加B的二元 Ni_3Al 多晶体则根本没有塑性,其断裂方式是典型的晶间脆断,但添加微量B的合金则已变为穿晶断裂。关于B提高塑性的机制存在不同的观点,主流的观点是B可提高晶界结合力和使晶界区无序化,促进位错在晶界的吸收或放出,因而提高晶界区的塑性变形能力,较新的国内研究结果则指出,B抑制由水汽诱发的环境氢脆是韧化的因素之一^[22-24]。

目前,加B增韧的方法已用于许多金属间化合物。Takasugi等人^[25]对 Ni_3Si 有序合金添加微量元素B(0.19%)发现,B偏析到晶界上了,这一现象和Baker等人^[26]的研究结果相似,从而使 Ni_3Si 合金的室温延伸率由0上升到2~5%,但这一效果与B对 Ni_3Al 的韧化效果相差甚远。但是,同B对 Ni_3Al 的韧化相比较而言,当 Ni_3Al 合金中B的含量超过 5×10^{-4} 时,B将在该合金晶界处形成硼化物,从而使韧性反而下降;但B对 Ni_3Si 的韧化,即使B

含量超过 5×10^{-4} 后, 虽然也在晶界处形成硼化物, 但 Ni_3Si 合金的延伸率并没有像 Ni_3Al 合金那样有所下降, 其原因机理尚不十分清楚。研究表明, 添加 0.1 at. % 的 B 也可略微改善 Ni_3Ge 的韧性。文献^[27-28]用 B 来增韧 Fe-40Al, 发现 B 提高了晶界结合强度, Fe-40Al-0.1B 在空气和油浴中都表现为穿晶断裂。B 能有效抑制由于环境脆性导致的加载速率依赖性, 大大提高材料加载时的临界应力强度, 但 B 并不能改善本征脆性。此外, 微量 B 对 Fe_3Al 的塑性与解理断裂行为影响不大, 过量的 B 提高了高温强度, 但降低了室温和高温塑性。

Takasugi 等人^[29]对 $\text{Ni}_3(\text{Si}, \text{Ti})$ 合金用 C 和 Be 进行合金化, 以改善其脆性。研究发现, 在室温时, $\text{Ni}_3(\text{Si}, \text{Ti}) + \text{C}$ 合金并没有显示出脆性, 但是在高温时却出现了脆性, 原因在于 C 原子及碳化物在合金晶界的偏析使得 H 原子进入晶界的可能性被压制, 从而抑制了室温脆性。但是, 在高温时, 该合金的延伸率却随着温度的上升而连续下降, 并没有出现像 Ni_3Si 合金的高温时的延伸率先升高后下降的现象, 高温致脆可能是 O 原子进入到晶界而造成的, 由于 O 原子进入晶界可能是分多步进行的^[30], 而 C 的加入加速了 O 原子进入 $\text{Ni}_3(\text{Si}, \text{Ti})$ 合金晶界, 从而使合金的高温延伸率下降。文献^[31]研究表明, 如果将 C 的质量分数从 $500 \times 10^{-6} \%$ 降至 $50 \times 10^{-6} \%$, 可消除沉淀物, 且能有效抑制热裂纹的形成, 在屈服强度基本保持不变的前提下, 使塑性大大增加。

ii 置换式元素的添加

添加置换式元素可以改善晶界的结构。文献^[32]的研究表明, 在 Fe-28Al 中加入 0.15% Ce 可以细化晶粒尺寸, 起到表面改性作用, 抑制了合金产生氢脆倾向, 提高了合金的室温塑性。文献^[33]研究表明, 在 Al- Mg_2Si 中添加稀土元素 Re、Ce 可以使合金中初晶 Mg_2Si 得到明显细化, 当稀土元素加入量为 0.8 % 时, 初晶 Mg_2Si 最细小。Re 的加入, 降低了初晶 Mg_2Si 相的形核温度或生成更多细小的形核质点, 从而促进了形核。稀土元素的加入使 Al-20% Mg_2Si 合金的拉伸性能得到了很大提高, 抗拉强度由 225 MPa 提高到 260 MPa, 伸长率由 2.56% 提高到 4.4%。微量的 Si 能使 Fe_3Al 金属间化合物在 600 °C 以上的高温屈服强度和比例极限大幅度提高, 但室温脆化严重^[28]。Zr 和 C 复合添加在 FeAl 合金中析出 ZrC, 能提高 FeAl 金属间化合物的强度。

(2) 合金化

宏观合金化是指合金元素的添加量比较多, 一般超过 1 at. % 左右。这也是对金属间

化合物常用的一种韧化方法。其作用在于把对称性较低的晶体结构变为对称性较高的晶体结构或是单位晶胞变小,影响晶体中位错和孪晶的微观结构,促进位错或孪晶的开动,影响晶界附近的原子排列状态,促进位错在晶粒间的传播,增加可滑移系的数目,还可以通过宏观合金化生成有用的第二相或使合金对应力诱发相变变得敏感,通过这些途径来提高金属间化合物的塑性。

美国橡树岭国家实验室(ORNL)的C. T. Liu等人首次成功地应用宏观合金化方法把具有六方(DO_{19})结构的脆性 Co_3V 改变为具有室温塑性的高对称性立方($L1_2$)结构的化合物 $(Fe,Co)_3V$,材料的室温塑性由零提高到40%^[9]。六方的 DO_{19} 型 Co_3V 化合物,对应基面仅3个独立滑移系,不满足Von Mises条件,加入一定量铁代替钴后,其电子浓度由原来的8.00降到7.88,晶体结构转化为 $\{111\}<110>$,滑移系统变为 $\{111\}<110>$,其滑移系统个数足以满足Von Mises条件。

对 $L1_2$ 型金属间化合物 Ni_3X ($X=Fe, Mn, Ge, Al, Ga$ 等)宏合金化的研究表明,当合金晶界的电化学性能差异减小时, Ni_3X 型合金的晶界强度得以提高,脆性得以改善^[34]。用过渡金属元素来替代 Ni_3X 中 X 原子,可使合金的晶界强度有所改善,从而提高韧性。已有的试验表明,用 Fe 或 Mn 元素替代 Ni_3Al 合金中部分 Al 原子,可使 Ni_3Al 合金的塑性提高。当 Fe 或 Mn 的添加量超过5at.%时, Ni_3Al 合金的室温拉伸塑性超过5%,其原因可能是改变了原合金晶界附近的原子间位错传播的原故,此现象在 Co_3Ti 合金中也得到了验证。许多研究表明可利用过渡族金属元素宏合金化来改善 Ni_3Si 合金的塑性。Taub等人^[35]对 Ni_3Si 合金用 Ti 进行合金化发现, Ti 可以使 Ni_3Si 合金的室温脆性有所改善。另外,合金的延伸率随着合金中 Ni 含量的增加而增加。加上微合金化元素 B 的影响,可使 $Ni_3(Si,Ti)+B$ 合金的延伸率超过30%,而且高温延伸率并没有因为 B 的加入而下降^[36]。Liu等人^[37]在 Ni_3Si 合金中加入 $Ti(9.5\%)$ 后发现,合金在空气中室温延伸率由0上升到7%。当加入 $5\times 10^{-4}B$ 后, $Ni_3(Si,Ti)+5\times 10^{-4}B$ 合金在空气中的室温延伸率可以达到36%。 Ti 和 B 的加入使合金晶界强度上升,同时使 H 原子进入合金晶界从而偏析的可能性下降。Takasugi等人^[38]对 $Ni-Si-Cr$ 以及 $Ni-Si-Ti-Cr$ 合金的研究发现, $Ni-Si-Cr$ 合金的室温强度大幅度增加(主要原因是由于 Ni_5Si_2 相的存在),其延伸率在室温时可以达到35%左右,且随着温度的上升,延伸率也有所增加。而对 $Ni-Si-Ti-Cr$ 合金而言,其延伸率不论是在室温还是高温情况下都比 $Ni-Si-Cr$ 合金的延伸率要大,但是随着 Cr 含量的增加,

$\text{Ni}_{80.3}\text{Si}_{11.3}\text{Cr}_{5.6}\text{Ti}_3$ 合金的延伸率却比 $\text{Ni}_{80.3}\text{Si}_{11.3}\text{Cr}_{2.5}\text{Ti}_{6.1}$ 合金的要低。Cr对 Ni_3Si 合金韧化的原因在于：(1)Cr加强了合金的晶界强度；(2)高温时，适量的Cr元素可使合金表面形成保护膜从而阻止了氧致脆化的发生。Liu等人^[39]对Ni-18.9Si合金和Ni-18.9Si-4Cr-1Mo合金的研究表明，室温时，Ni-18.9Si合金的延伸率较Ni-18.9Si-4Cr-1Mo合金的要大，但温度超过 600 K之后，情况恰好相反。原因在于：高温时，Ni-18.9Si-4Cr-1Mo合金形成保护膜从而降低了O原子进入合金晶界的可能性。但低温时，Ni-18.9Si合金的延伸率比Ni-18.9Si-4Cr-1Mo合金的要高，而与Takasugi等人的试验结果即Ni-Si-Ti-Cr合金的延伸率比Ni-Si-Ti合金的延伸率要高相反。

文献[40-42]研究表明，合金化是用来改善NiAl合金力学性能的一种非常有效的方法。近年来发现，Fe元素的加入可促进 $\langle 111 \rangle$ 滑移，改善合金塑性，并使合金的高温蠕变抗力明显提高^[43]。文献[44]研究表明，在NiAl中添加适量Fe元素可形成塑性 γ 相，其可以传递应变，从而提高合金的塑性，最典型的合金为Ni-20Al-30Fe，其拉伸塑性可达 22 %左右。最近，Cammarota等人报导了通过反应烧结(Reactive Sintering)工艺制备单相NiAl(Fe)合金，其室温塑性的改善被认为是Fe溶入NiAl中降低了有序度，这可能与该工艺的非平衡本质有关，使Fe在NiAl中的溶解度大大提高。

合金化对 Fe_3Al 的力学性能有重大影响，因而国内外通过合金化对 Fe_3Al 进行强韧化做了大量系统的研究和论述。单元素的合金化方面，美国空军材料研究所及NASA刘易斯研究中心做了大量的工作，他们试验了整个元素周期表中几乎所有的过渡族金属元素^[45]。研究表明，固溶元素(Cr、Mn、Co、Ti等)和高熔点金属元素(W、Mo等)对 Fe_3Al 都有强化作用，而能形成第二相粒子的元素(B、Nb、Ta、Zr、Si、Hf、Re等)则大大地提高了合金的高温流变应力，其中以B的作用为最大。McKamey^[46]对Mo、Nb、Zr、C、B的研究部分地支持了这一观点。在这些元素中，B、Mg及Cr对 Fe_3Al 性能的影响最为深远。大量研究表明，B、Mg^[47]作为 Fe_3Al 的微量元素偏聚于晶界，起到强化晶界的作用，而Cr作为韧化元素是唯一可以提高 Fe_3Al 室温塑性的固溶元素，Cr不仅促使交滑移的发生，而且可改变 Fe_3Al 表面氧化膜的性质，从而减小了氢脆的影响^[48]。合金元素的组合加入（例如Cr、Ce、Nb的组合）能使材料的强塑性得到较好的配合^[49,50]。

MoSi_2 是一种C II_b型金属间化合物，日本Nagoya University的Harada等人最先报道了Cr、Zr、Ta、Nb等元素在 MoSi_2 中的软化效应，低于 900℃时，未合金化的多晶 MoSi_2 没

有任何塑性屈服即断裂, 而含 1 at. % Nb 的 MoSi_2 即使在室温也可以压缩变形。最近美国 Los Alamos National Laboratory 的 Sharif 和 Misra 等人进一步通过对变形后精细结构的研究揭示了塑性机制。TEM 观察指出, 1 at. % Nb 的加入降低了层错能, 因而增加了 $1/2\langle 111 \rangle$ 不全位错的宽度, 弱束暗场像观察表明层错宽度从 6.8 nm 增加到了 8 nm, 有利于 $1/2\langle 111 \rangle$ 位错在低温下滑移^[9]。文献[51]研究表明, 向 MoSi_2 合金中添加 W 元素可置换 MoSi_2 中的 Mo 原子, 并形成合金化合物 $(\text{Mo}, \text{W})\text{Si}_2$, 其蠕变速率低于 MoSi_2 , 从而提高了材料的高温强度; 而 Al、Ge 等合金元素则可以取代 MoSi_2 晶体中的 Si 原子, 并行成 $\text{Mo}(\text{Si}, \text{Al})_2$, 合金化提高了 MoSi_2 基化合物的室温韧性、高温抗氧化性能, 但可用作合金化元素与化合物的种类不是很多。

通过合金化, 可以改变 Laves 相铬化物的电子浓度、弹性模量, 形成空位, 引起晶格畸变, 改变堆垛层错能, 以致改变其位错组态、变形方式和提高韧性。通常认为, 合金元素可以改变 Laves 相本身的化合键特性和位错运动的阻力, 达到提高位错的滑移能力和增加 Laves 相铬化物韧性的目的。目前, 作为合金元素进行研究的有 Ti、Fe、Nb、Mo、V 等。如在 Laves 相 TiCr_2 中, 加入第三合金元素 Ni、Mo、V 可以提高 TiCr_2 的室温变形能力和断裂韧性。Chan 和 Davidson 的研究表明, 添加合金元素 Ti 后, 可使 Nb/NbCr₂ 两相合金的断裂韧性从 $4.9 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 提高到 $20.1 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, 但该研究者所研究的两相合金中, NbCr₂ 的含量仅约 25% (体积比), 如此低的含量不能充分发挥 NbCr₂ 优异的高温强度。Davidson 等人指出, 添加不同合金元素后, Nb/NbCr₂ 两相合金惰性气体壳外的 s+d 层电子浓度发生变化, 导致合金的韧性发生改变, 一般 s+d 层电子浓度降低有利于提高合金的韧性, 这为添加合适的合金元素来提高断裂韧性指明了方向。Cr 是提高室温韧性最有效的合金元素之一, Takeyama 等人指出 Cr 的加入也能起到增韧的效果。利用 XPS 方法研究 Cr 对 Fe_3Al 的强化机理, 研究发现, 在 Fe_3Al 中加入适量的 Cr, 在合金表面形成足够数量、致密的保护性氧化膜, 可以抑制或推迟 Al 和环境水汽的反应, 提高韧性。Okaniwa 研究发现, Mo、W、Ti 对 NbCr₂ 起着较好的增韧作用, 并且未产生硬化效果, 其原因是这些合金元素原子占据了 Nb 的位置。Liu 认为稀土元素比 Cr、Mo 和 W 更能有效地增加 NbCr₂ 的塑性。但 Grujicic 等人发现, 在 Nb-Cr 系统中加入 Fe 后, 使 Laves 相在较低温度下还保持为 C14 结构, 而且在亚稳态的 C14 到稳定态的 C15 的相变过程中会出现 C36 结构的过渡相。由此, Fe 元素对于 Nb-Cr 系的韧性是不利的^[52]。

通过宏观合金化使合金中发生应力诱发相变也是改善塑性的一种途径。例如,有序体心立方(B2)结构的ZiCo化合物,它在室温下几乎没有塑性,但添加Ni后可发生应力诱发马氏体相变,从而使其室温塑性有了明显的改善^[53]。

(3) 合金微观结构控制

细化晶粒有利于金属强度、塑性和韧性的提高,早在 50 年代就已经被人们所确认。尽管目前尚无任何完整的理论可用于定量估算晶粒尺寸对金属或合金强韧化的影响,但是,晶粒尺寸对各个滑移带上的应力集中特性产生影响的理论是成熟的,也是被实践证实了的。在任何一种以滑移带应力集中特性为基础的模型中,其剪切应力(外应力中的剪切应力分量) τ 与滑移带长度或平均晶粒直径 l 的关系为: $\tau=\tau_0+k_s l^{-1/2}$,式中 τ_0 为没有晶界阻力情况下导致滑移的剪切应力, τ_0 为发生在滑移带顶端的应力集中。对于整块材料宏观塑性变形的研究资料,也充分反映了大块的多晶体变形时流动应力几乎会作用于材料的所有晶粒上,也会作用于每个晶粒内相当多的变形系统上,这样就保持了晶粒间局部塑性流变的连续性。而晶粒越细小,则单位体积中的晶粒数量越多,晶界的总面积和晶粒间的位向差的作用也越大,因此细化晶粒可以提高金属的变形抗力。同时,晶粒细小,平面滑移由长变短,晶粒的变形受到晶界的影响较大,晶粒内部和晶界附近的变形量相差较小,晶粒的变形比较均匀。由于变形均匀,减小了应力集中,减少或推迟了显微裂纹的形成和发展,因此提高了塑性。另外,在强度和塑性同时增大的情况下,金属在断裂前要发生大量的塑性变形,消耗较大量的变形功,所以晶粒细化也有利于韧性的提高。

对于金属间化合物,用细化晶粒的方法克服脆性,也是建立在上述基础上的。观察加B的L1₂型Ni₃Al金属间化合物,由于细化了晶粒,在常温时的伸长率有很大的提高。金属间化合物的晶粒细化,目前可有三种方法:(1)利用热加工和高温再结晶相结合的工艺或利用动态再结晶的方法;(2)利用粉末冶金法制取后再进行热压加工的方法;(3)熔融金属的超速骤冷法。

文献[54]报导,热处理通过改变再结晶程度来改变晶粒形状、大小和残余应力的大小,影响Fe₃Al合金的力学性能。McKamey等^[55]认为,既能消除热机械加工的残余应力又具有最少再结晶程度的热处理工艺可使Fe₃Al具有较好的力学性能。孙祖庆等^[56]的研究也证明了这一点,孙祖庆等在DO₃成分下在B2相区采用多道次温轧,然后在低于再结晶温

度下退火以保持伸长晶粒组织, 并采用适当的热处理得到B2 结构, 使 $\text{Fe}_3\text{Al-CrZrB}$ 材料的室温延伸率达到 19.1%。

为了研究查明晶间裂纹产生和扩展状况, 对 Ni_3Al 、 $\text{Ni}_3(\text{Al,Ti})$ 再结晶板进行三点弯曲试验, 结果表明, 通过结晶方位的控制有可能达到改善延性使晶界不容易发生裂纹的目的。对 Ni_3Fe 立方体织构形成状态与延性化关系的研究结果也证实了这一点, 其中经 99 % 压下率冷轧后于 900 °C 进行再结晶织构形成处理和 470 °C 有序化处理的 Ni_3Fe 立方体织构的形成程度, 明显地不同于其它热处理条件相同但压下率为 88 % 的冷轧立方体织构, 前者仅在混杂有无规则方位晶粒的晶界处出现裂纹, 而后者则形成为数很多的大倾角晶界, 且晶间裂纹明显。因此, 控制织构的形成程度乃是改善延性的有效手段之一。文献[57]报导, 通过高温变形以及随后的热处理对合金的组织进行控制, 从而达到改善Ti-Al系金属间化合物的综合机械性能。在 α_2 基合金的研究中, 采用 $(\alpha+\beta)$ 相区锻造 $\rightarrow(\alpha+\beta)$ 相区固溶处理 $\rightarrow\alpha_2$ 相区时效的工艺, 最终得到的组织为等轴的 α_2 颗粒均匀分布于 β 基体上, 该类合金具有良好的室温拉伸性能。例如, 经该工艺处理的Ti-24Al-14Nb-3V-0.5Mo合金, 其 $\delta_{\text{Tr}}=9.8\%$, $\sigma_{0.2}=797\text{ MPa}$, $\sigma_b=1034\text{ MPa}$ ^[58]; 对于双相 γ 基合金, 则采用在 $(\alpha+\gamma)$ 相区恒温锻造 $\rightarrow(\alpha+\gamma)$ 相区热处理, 最终获得近片层(NL)及双态组织, 具有此种组织的合金均具有良好的综合机械性能; 而 δ -TiAl₃基合金的优化工艺是 $(\text{TiAl}_2+\delta)$ 双相区高温热压 $\rightarrow$ 再结晶退火, 最终形成等轴组织^[59]。

文献[60]报导, 利用快速凝固可以得到微晶或非晶态的金属间化合物, 可以有效抑制杂质元素在晶界上的偏聚。同时一定量的无序相甚至非晶态相可以承受较大的变形, 从而达到韧化的目的。目前用激冷法制得的Ni-Al-X (X=Cr、Mn、Fe、Co、Si等) 金属间化合物, 其断面收缩率可达 90%以上。 Ti_3Al 、FeAl等许多有序金属间化合物可通过采用快速凝固技术来获得极细小的晶粒而取得改善塑性的效果。研究表明, 对Ti-Al系化合物来说, 象添加 β 稳定化元素一样, 快速凝固也能细化马氏体片尺寸和缩短滑移长度, 从而可改善这些化合物的塑性。全面地说, 快速凝固工艺是通过细化晶粒和组织结构, 无序化及形成微细的弥散体颗粒等多种途径来提高这些Ti-Al系化合物的塑性的。如果微细的弥散体是氧化物, 由于基体的脱氧作用, 还能使塑性获得额外的提高。将快速凝固工艺和合金化方法结合起来, 还能取得更佳的塑化效果。例如, 在快速凝固条件下, 在 Ti_3Al 中添加Nb会形成一种亚稳的有序体心立方(B2)相, 因此在快速凝固条件下, Nb含量仅为

5 at. %的 $\text{Ti}_3\text{Al-Nb}$ 合金就会比不含Nb的合金显示出好得多的塑性。 Ni_3Al 合金中分别添加Cr、Fe等元素再进行快速凝固,室温塑性可达4-27%,表明塑性有了改善。据报导,添加Cr、Mn、V也可改善快速凝固的Ti-48at.%Al合金的塑性,其最大室温塑性为3.5%,比二元Ti-48at.%Al合金的不到1%有了较大幅度的提高。文献[53]报导,应用快速凝固方法制取的Ni-Al-Fe三元化合物,其塑性较正常凝固组织明显改善。如成分为Ni-30Al-20Fe合金形成的单相B2型(NiAl)化合物,室温塑性可达5%,Ni-20Al-30Fe合金形成的由 L1_2 型化合物(Ni_3Al)构成的复相组织,室温塑性可达17%,和正常凝固塑性为零比较,此塑化效应已非常显著,塑化的主要原因在于晶粒的细化。文献[57]报导,快速冷凝技术被认为是最有希望解决钛铝系化合物实际应用问题的技术之一^[61]。该技术与粉末冶金成型技术相结合,可以得到微细的合金组织,还可以实现近净成型,从而从根本上解决了钛铝系化合物的难加工成型问题。 $\text{Ti}_3\text{Al-Nb}$ 加入Er等稀土元素并进行快速冷凝可产生一种细小而弥散的 Er_2O_3 质点,使其室温塑性及高温性能均有提高。对于 γ 基合金,通常的工艺是采用自耗炉熔制TiAl母合金,在通过旋转电极法将其雾化成粉,然后用Ti-6Al-4V合金包套,热挤压成材(1350℃,挤压比26:1)。采用快凝技术制备的 γ -TiAl,其 $\delta_{\text{Ti}}=3.5\%$ 。

利用粉末冶金法可获得有较高塑性的金属间化合物。例如,用热等静压粉末冶金所制得的富Ni含B的 Ni_3Al ,其拉伸延伸率可达55%且出现明显颈缩^[60]。如果将快速凝固得到的合金,再经粉末冶金烧结成型可以得到更加显著的效果。

Schulson和Barker^[62]的研究结果表明,在400℃,NiAl存在一个临界尺寸,约为20 μm ,当NiAl尺寸小于20 μm 时,表现为良好的塑性变形($\geq 40\%$),并且其塑性随晶粒的减小而迅速增加,当晶粒尺寸由20 μm 下降到8 μm 时,拉伸延伸率由5%上升到40%。因此,用机械合金化方法合成NiAl并得到纳米晶,对于改善NiAl金属间化合物的塑性和强度将会有十分重要的意义。机械合金化(mechanical alloying, MA)方法是一种高能球磨过程,它可以在室温下直接通过固态反应合成材料,从而避开高温熔化、凝固过程,而且可以得到均匀的、具有精细微观结构的材料。郭建亭等研究了机械合金化制备的NiAl纳米晶从室温至1100℃的压缩实验性能,实验结果表明,室温下的断裂强度达1074 MPa,压缩塑性为7%,而铸态NiAl(晶粒尺寸50 μm)的压缩屈服强度仅为303 MPa,压缩塑性仅为2.8%。纳米晶NiAl块体材料的屈服强度和塑性较铸态NiAl分别

提高 80 %和 2.5 倍,此外,高温强度和韧性也得到了很大的改善^[63]。屈服强度的提高主要是由于晶粒细化引起的,晶界的增多对强度作出了决定性的作用,而塑性的改善除了晶粒细化外,机械合金化过程中强烈的变形可能导致了 $\langle 110 \rangle$ 的滑移^[64],从而提高了合金的塑性。由于纳米晶的诸多优点,将细化晶粒和其它方法结合制备NiAl也得到了较好的结果。例如采用机械合金化及真空热压方法制备的NiAl/ γ' 复合材料,纳米 γ' 相(10~30 nm)均匀分布在NiAl基体上,材料在室温下的压缩屈服强度达到 1200 MPa,比多晶NiAl高两倍。这主要是由于晶粒细化以及纳米 γ' 相颗粒对运动位错的阻碍造成的。复合材料室温压缩变形量达到 18 %,远高于铸态NiAl (2.8 %),也比Ni-30Al-20Fe铸态高。复合材料塑性显著提高的原因可能在于:(1) 晶粒细化导致裂纹形核所需的应力小于裂纹扩展所需的应力。而且晶粒细化可以增加基体抗力,从而启动新的滑移系;(2) 裂纹桥接机制起作用;(3) 塑性相对较好的 γ' 相的形变使相界面位错源开动,向难于形变的NiAl提供滑移位错,从而使材料增韧。鲁世强等人研究了机械合金化对Laves相NbCr₂固相热反应合成的影响,发现适当时间的机械合金化不但使粉末晶粒尺寸达到纳米级,而且还使固相热反应温度从原始 1200 °C降低到 900 °C。陈新亮等人研究机械球磨方法制备的Al-10%Ti(质量分数)混合粉末的组织 and 热稳定性发现,粉末颗粒尺寸得到有效的细化,并且随着球磨时间越长,生成金属间化合物所需的反应激活能也越低。何玉定等人运用机械活化热压合成Laves相TiCr₂,发现机械合金化 20h的Ti-Cr粉末体在 1400 °C热压后可得到成分、组织均匀的Laves相TiCr₂基合金,而且由于细化了晶粒,其室温抗压断裂强度高达 2308 MPa,抗压断裂塑性应变达到 1.42 %。Zr-Ni-V-Mn-Fe合金先经过机械合金化得到非晶态材料,然后在较高的温度下退火,可以形成晶粒非常细小的C14Laves相。微晶化后的Laves金属间化合物,由于大大提高了晶界的面积,可以改善变形过程中所产生的应力分布,从而提高塑性变形的能力。利用机械合金化、自蔓延高温合成和现代粉末冶金热致密化技术制备出成分和组织均匀,具有纳米晶或微晶结构以Laves相铬化物为基的MCr₂-M或M-Cr合金,利用纳米晶或微晶材料的良好热塑性特点,可以大大改善Laves铬化物的脆性。利用机械合金化方法制成超微细结构的TiAl合金(平均晶粒尺寸为 0.1 μm),如果把烧结体在 1200 °C真空中进行 10 小时的均匀化退火(此时晶粒尺寸为 1-2 μm),其实际变形量可达 20 %,并且压缩屈服强度可提高三倍。在添加 2 vol % Y₂O₃的情况下,用机械合金化方法比传统工艺方法制造的Ni35-Al20-Fe合金的断裂韧

性大 3 倍, 而且屈服强度也提高了 50 %。机械合金化制成的合金晶粒尺寸除个别较大(约 10 μm) 外, 一般的只有 2 μm 。由于裂纹在细晶粒中形核困难, 而较大晶粒形成的解理裂纹扩展又受到细晶粒的阻碍, 所以, 合金强度和韧性同时提高了^[65]。文献[66,67]系统地研究了富Fe和富Al的Fe-Al合金的机械合金化过程, 并采用低温机械合金化研究了纳米晶Fe-Al合金的晶粒长大过程。文献[68]用X射线衍射(XRD)分析了Fe-25Al的机械合金化过程。文献[69]研究了Fe-35Al的机械合金化过程。研究表明, 机械合金化一般形成固溶体, 必须结合后续的热处理工艺才能得到 Fe_3Al 、 FeAl 。文献[70]利用机械合金化结合等离子活性烧结(MAPAS), 制备出纳米晶Fe-Al金属间化合物。文献[71]利用机械合金化自蔓延高温合成工艺(MASHS), 成功制备出晶粒尺寸为 40 nm的 FeAl 金属间化合物, 在无压制的情况下材料的致密度达到 80 %。机械合金化降低了自蔓延高温合成的点燃温度, 并且经过机械合金化大大提高Fe-Al金属间化合物的延伸率。文献[72]采用机械合金化结合热等静压(HIP), 制备出 Fe_3Al 块体材料。XRD衍射球磨 100 h的Fe、Al原始混合粉, 发现形成了bcc结构的纳米晶 Fe(Al) 固溶体(12.6 nm)。在随后热等静压过程中 Fe(Al) 固溶体转变为有序结构的 Fe_3Al 。与铸态 Fe_3Al 相比, 由于热等静压抑制了晶粒的长大, 因而前者有更高的综合机械性能。尽管在 973 K热等静压具有更细的纳米晶(80 nm), 但由于空洞的存在没有形成完全致密的块体材料, 材料的韧性仍较低, 而且在 673 K以上材料的强度急剧下降。在 1073 K热等静压, 由于抑制空洞的形成得到完全致密的块体材料, 尽管晶粒有所长大(180 nm), 但材料具有良好的综合机械性能。

近年来, 大塑性变形 (Severe Plastic Deformation) 作为制备亚微米-纳米晶块体材料的方法研究很多, 对象大多是铜、镁等易变形材料, 不过对金属间化合物也有报道。美国 Johns Hopkins University 的科研人员发展了一种 3 步法制备块体纳米金属间化合物材料的方法。他们以 Hiperco 50HS 合金为母合金, 添加少量 V (<2 %) 和 Nb (<0.3 %) 作为试验材料, 这是一种 FeCo (B2 结构) 基的金属间化合物材料。其工艺过程分为 3 步: 铸造-冷轧-退火。首先, 铸造制备晶界无夹杂无污染致密的多晶材料; 第 2 步冷轧对材料进行大塑性变形, 引入高密度的晶体缺陷, 破坏了二元系统的原子间的长程有序; 最后一步退火提供热能发生回复和再结晶以及有序化, 从而消除冷轧工艺引入的高能量缺陷, 更为重要的是由于在较低温度下退火, 制备的纳米金属间化合物具有优异的力学性能。其抗拉伸屈服强度为 2.2 GPa, 塑性伸长为 1.3 %。

TiAl中层状的 γ 和 α_2 片层组织具有最高的韧性,通过定向凝固形成的接近理想配比的TiAl晶体具有 γ 和 α_2 两相组成的层状组织。在承受较大的塑性应变时,可在平行或交叉层界的方向发生剪切变形。这类晶体的拉伸延展性很高,轧制时厚度可减小 50 %,如果进行中间退火厚度还可进一步减小。对某些有序金属间化合物来说,还可以采用中子照射的方法来控制其显微组织,从而达到塑化目的。例如,多晶 Zr_3Al 合金在 300 °C 温度下经快中子(能量>1 MeV)照射后就可由晶间脆性断裂变为穿晶韧性断裂,同时缺口敏感性也有所下降。有研究人员认为照射可使晶界区发生无序化,使滑移过程容易得到调节,因而可改善塑性;如果照射的韧化原理确实如此,则许多金属间化合物均可利用适当的照射来改善其塑性。金属间化合物也可通过应变诱发相变的途径提高材料塑性。B2 型的形状记忆合金NiTi,室温时有非常良好的塑性,有学者认为,此种高塑性正是NiTi化合物具有应变诱发马氏体相变效应的结果。NiAl化合物中也发生马氏体相变,存在应变诱导相变的可能性。学者Lall认为,Ni₃Al化合物晶界结合力较弱,在应变诱到马氏体相变发生之前,晶界已萌生晶界裂纹,如果能提高晶界结合力将晶界裂纹萌生推迟到应变诱导马氏体相变之后,将有可能应用诱导相变效应塑化NiAl材料。对于Ti-Al系双相金属间化合物 γ 基合金,控制其凝固方式,形成 α 单晶(快冷) $\rightarrow \alpha_2[(\alpha_2+\gamma)$ 相区保温] $\rightarrow (\alpha_2+\gamma)$ 片层。最近的研究表明,单一取向的 α_2/γ 片层状合金能直接冷轧成型,表现出很好的塑性。Ti-48Al的PST晶体在片层取向合适时,可以承受 20 %的冷变形,室温塑性 δ_{Tr} 在 6 %以上,这很可能是消除了片层团域边界的影响^[53,57]。

NiAl单晶的断裂韧性很低,它主要取决于热处理、杂质元素、晶体取向和缺口的取向及几何尺寸。商业纯NiAl单晶,从 1300 °C 空冷至室温,材料的断裂韧性值为 16 MPa·m^{1/2},如果在 473 K 退火并缓慢冷却到室温,断裂韧性降到 3 MPa·m^{1/2}。高纯单晶NiAl不受热处理的影响,其断裂韧性通常在 10-12 MPa·m^{1/2}之间。研究人员采用Bridgman生长法制备的NiAl单晶,并将其力学性能与多晶NiAl进行了比较,得出NiAl-30Fe单晶合金经 1200 °C, 4 h 退火处理,室温拉伸延伸率可达 12 %,比多晶合金有了明显改善^[73]。Ni50Al30Fe20 多晶合金延伸率为 0,而单晶合金可达 1 %,且抗拉强度提高 1 倍。Ni50Al30Fe20 合金在凝固结晶时在树枝晶界面处有一薄层塑性的 γ 相析出^[74],这层层状 γ 相先发生塑性变形,并在相界上产生位错塞积,促进 β 相基体中的位错开动,使基体产生塑性变形,所以硬取向的Ni50Al30Fe20 也有 1 %的伸长。Ni50Al20Fe20 合金在多晶

铸态条件下塑性为 0, 呈完全脆性状态, 而铸态单晶合金, 延伸率提高到 15.7%, 将铸态单晶合金经 1200 °C, 4 h 退火后, 延伸率达 21.8%。Ni50Al20Fe20 单晶塑性的提高, 除了消除晶界的效果外, 还与应力诱发马氏体相变有关。脆性的 β 相发生马氏体相变, 可以协调 γ 相的变形, 有利合金塑性的改善。

(4) 复合增韧

在有序金属间化合物基体中加入连续(如长纤维)或非连续的增强相(如短纤维、晶须及颗粒等), 通过调节复合材料内的应力分布、阻止裂纹扩展、在裂纹前进方向的前方形成一个能使裂纹钝化的微弱界面和充分发挥增强相的作用, 能使有序金属间化合物基复合材料具有良好的综合性能。增强相是主要承载体, 界面起到有效传递载荷的作用, 复合材料的机械性能依赖于增强相的形状、体积分数、尺寸和分布状态。

i 连续增强相韧化

利用长纤维或晶须强韧化金属间化合物基体的机制称为连续增强相韧化机制, 增强纤维、晶须由于其长度远远大于直径的形状特征, 具有突出的桥接、拔出作用机制, 因此能在不牺牲或者稍微牺牲一些强度的前提下, 较大地提高有序金属间化合物复合材料的断裂韧性。纤维能部分地传递载荷, 因此当加载的方向平行纤维的轴向时, 有序金属间化合物基复合材料的机械性能最好。加载时在金属间化合物基体裂纹产生之前纤维发生断裂, 断裂的纤维碎片保持大于临界长度(L_c), 因此可以提供足够的强度。然而当纤维断裂后, 复合材料的断裂韧性由金属间化合物基体的韧性决定。常用的长纤维或晶须有高强度高弹性模量的 Al_2O_3 纤维和SiC长纤维以及塑性较好的金属W、Mo、Nb、Ta的丝或线^[75]。例如, 在金属间化合物粉末中加入石墨、SiC或 Al_2O_3 的细纤维, 经过适当的加工使其成为充分致密的材料; 以金属间化合物作为保护性基体, 加入难熔金属纤维(如NiAl中加入Cr纤维, Ni_3Al 中加入Mo纤维), 这时金属间化合物不仅可作为承载基体, 而且也具有抗氧化的作用; 在NiAl中析出的 Ni_3Al 针状物可认为是一种细纤维, 不仅可以起到阻止裂纹的作用, 而且能使合金的冲击强度提高一个数量级(NiAl为 0.012 m·kgf, 含 Ni_3Al 针状物的NiAl为 0.14~0.28 m·kgf)。Nourbakhsh等人^[76]采用压铸法制备的 Al_2O_3 -ZrO₂纤维强化TiAl基复合材料强韧性相对TiAl基体材料大大增加了。

晶须增强MoSi₂的研究始于 1985 年, Fitzer等研究Nb线/MoSi₂复合材料的部分实验结果表明Nb线添加后产生了明显的强化效果。但大多数研究结果同时指出, 金属Nb高温

时与 MoSi_2 基体之间发生显著的反应扩散,在Nb与 MoSi_2 间依次形成 Nb_5Si_3 、 $(\text{Mo}, \text{Nb})_5\text{Si}_3$ 、 Mo_5Si_3 等多层化合物,而且试验表面因Nb氧化而形成不断剥落的片状 Nb_2O_3 ,将新鲜界面不断暴露于空气中。为了阻止Nb/ MoSi_2 复合材料界面处的反应扩散,可采用 Al_2O_3 或 ZrO_2 涂覆Nb线的方法,试验证明对改善这种复合材料性能有一定作用,但利用氧化物涂覆Nb线不仅工艺复杂,而且使生产的复合材料成本急剧增加,客观上限制了这种工艺的广泛应用^[77]。最近也有关于添加少量 MoGe_2 或 Y_2O_3 抑制Nb/ MoSi_2 复合材料中界面反应的报导,但现在许多研究已将注意力转向采用扩散系数比较小和抗氧化能力比较强的金属Ta等长纤维^[78]。

ii 非连续增强相初化

短纤维或颗粒强初化金属间化合物基体的机制称为非连续增强相初化机制,短纤维、颗粒增强型复合材料因其制造工艺简单、具有各向同性等优点而被广泛采用,可用来作为非连续增强相的物质有氧化物、碳化物、氮化物、硼化物等物质。

颗粒增强Fe-Al金属间化合物基复合材料的初化机理主要有细化基体晶粒、裂纹转向和裂纹分叉。如果将纳米陶瓷颗粒作为弥散相引入微米级Fe-Al金属间化合物基体内制得内晶型复合材料,是Fe-Al金属间化合物增韧补强的重要方法之一。其初化机理是利用主晶相内部产生大量的次晶界和微裂纹,造成基体颗粒潜在的分化,从而使主晶相的作用有所减弱并诱发穿晶断裂。此外晶内与晶外的纳米颗粒使基体产生大量的位错群,位错群又被纳米颗粒“钉扎”,使裂纹扩张受到阻碍或发生偏折,提高了Fe-Al复合材料的断裂能^[17]。不同粒度的增强相颗粒的强初化效果各有不同:小颗粒(1~100 nm)弥散相强烈地影响屈服强度,为了减小表面能量一般为球形,中等尺寸颗粒(0.1~1 μm)弥散相能够有效阻止回复再结晶和颗粒长大,其中高温强化效果比低温更加明显;大颗粒(5~50 μm)增强相存在变形不一致性,在其附近存在压应力梯度的缺陷,因此它们成了弱化源,而不是强化源。文献[79]采用熔铸法制备了 Al_2O_3 、 TiB_2 及SiC颗粒(质量分数为5%)增强的Fe-28Al-5C基复合材料。研究表明, Al_2O_3 在 Fe_3Al 中的化学稳定性很好; TiB_2 发生部分反应;SiC与基体发生严重的反应。 Fe_3Al 基复合材料在室温和高温下的力学性能都有大幅度提高,但塑性有所下降。文献[80]还运用原位合成反应工艺制备了TiC颗粒增强 Fe_3Al 基复合材料,发现TiC颗粒可以有效细化材料的显微组织,改善材料的热变形加工工艺性能。在 Fe_3Al 中加入TiC颗粒后,材料的室温和高温强度和抗蠕变性能得到显著提

高,但在一定程度上降低了材料的室温塑性。近年来,人们开展了机械合金化合成、制备颗粒增强Fe-Al金属间化合物基复合材料的研究。文献[81]用该工艺成功制备了 Al_2O_3 、 TiB_2 增强FeAl金属间化合物基复合材料。文献[82]用机械合金化结合脉冲放电烧结(MA+PDS),研究了原位合成TiC颗粒增强Fe-28Al金属间化合物基复合材料。文献[83]采用该方法结合热压(MA+HP),制备了 Al_2O_3 、SiC、TiC和 TiB_2 增强FeAl(Fe-40Al)金属间化合物复合材料,复合材料的强度有明显提高,但韧性有所下降。

据文献[84]报导,通过 TiB_2 颗粒的弥散强化,NiAl的高温强度得到了较大提高,这种复合材料是经XD(exothermic dispersion,放热弥散)合成,再热压、热等静压(RHIP)或热挤压致密化后制成的。有人发展出热压放热合成(简称HPES)技术,使放热反应合成与致密化同步完成,也是用该工艺制备出内生TiC颗粒增强的NiAl基复合材料^[85]。郭建亭等人先后研制了内生颗粒增强的NiAl-TiC、NiAl- TiB_2 、NiAl-Fe-TiC、NiAl-Ti-TiC、NiAl/Cr(Mo)-TiC、NiAl- Ni_2AlTi -TiC 和 NiAl- Al_2O_3 -TiC等多种NiAl基复合材料。其高温强度提高 3~5 倍,韧性和塑性也得到了明显改善^[86]。其中NiAl-20%TiC(体积分数)的断裂韧性为 $8.9 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$,比同一工艺制备的等原子比NiAl提高 50%,比单晶合金AFN20和含 30%AlN(体积分数)的NiAl合金提高约 60%。与国外采用 25 vol % Al_2O_3 晶须增韧的NiAl基复合材料的 K_{IC} 值基本相当。这也是目前化学计量比NiAl基复合材料所获得的最高韧性值。韧性提高的原因是,位于扩展裂纹尖端的第二相颗粒,因为干扰了裂纹前沿的运动,导致裂纹尖端应力强度下降,颗粒的特征及其与裂纹的相互作用过程将影响应力强度下降的幅度。这里主要存在着的韧化机制即是裂纹偏转,尤其当增强颗粒发生一定程度的偏聚时,就会加大了裂纹偏转程度,韧化效果即会更明显。当然,偏聚程度太高易形成裂纹,反而使韧性下降。

利用塑性颗粒相在裂纹尖端附近发生塑性变形的过程区和架桥机制,可有效提高 MoSi_2 的强度和韧性。目前 MoSi_2 中大量采用的塑性颗粒增强相是金属铌。Evans在 20 Vol % Nb/ MoSi_2 中取得了比纯 MoSi_2 高 5 倍的断裂能^[87],Fitzer和Meschter等的研究结果也都证实了颗粒状金属铌对 MoSi_2 产生的明显的强韧化作用。但此种复合材料也因Nb与 MoSi_2 间的反应扩散限制了它的进一步发展和高温应用。在 MoSi_2 中引入高强度、高熔点增强相,裂纹在强化相周围容易产生弯曲、偏转、扭折和分叉现象,晶体结构对称性很低的强化相周围还容易出现微裂纹,这些都有利于 MoSi_2 基复合材料韧性的提高;同时

利用强化相的弥散强化和阻碍晶粒长大作用可提高这种复合材料的强度特别是蠕变强度。美国加州大学等研究机构开展了TiC增强MoSi₂材料的研究工作,认为TiC与MoSi₂间高温是热力学稳定的,其界面不存在任何化学反应^[88]。现已证实与TiC作用相似的还有TiB₂、HfB₂、Mo₂B₅、 β -SiC等颗粒状强化相,这些强化相的添加不仅产生明显的强化作用,而且韧性略有改善。据文献[89]报导, Sun等用热压的方法分别制备了相对密度达95 %左右的TiC颗粒、TiC晶须和SiC晶须增强的MoSi₂基复合材料,其室温断裂韧性分别达到了4.7 MPa·m^{1/2}、5.2 MPa·m^{1/2}和5.5 MPa·m^{1/2},比用同样工艺制备的单一MoSi₂分别提高了46.8 %、62.5 %和71.9 %,后两者在1200 °C时的弯曲强度分别为379 MPa和326 MPa,比纯MoSi₂分别提高了96 %和69 %。不同晶须增韧效果的差异可能源于晶须热膨胀系数以及晶格常数的差别。用30 %的Si₃N₄增强MoSi₂复合材料的室温断裂韧性达到5.2 MPa·m^{1/2},复合材料的断裂韧性随温度的升高而增加,在1300 °C时可以达到15 MPa·m^{1/2}。原位长入机体内部的 β -Si₃N₄增强MoSi₂可使材料室温断裂韧性达到15 MPa·m^{1/2}。MoSi₂增强Si₃N₄的工作也得到了开展, Petrovic等研究得出的结论为,用40 % MoSi₂增强Si₃N₄,可使复合材料的断裂韧性提高到8.5 MPa·m^{1/2},也就是说这两种材料有相互增韧作用。而Wang等用火花等离子烧结合成的20 % Si₃N₄圆棒增强MoSi₂复合材料,其相对密度达到95 %,增强相和基体之间没有化学反应发生,复合材料的室温韧性和1200 °C高温弯曲强度分别提高到5.1 MPa·m^{1/2}和428 MPa·m^{1/2}。Hsieh研究了Si₃N₄体积分数对Si₃N₄/MoSi₂复合材料CET的影响,发现随Si₃N₄体积分数的增加,复合材料的CET呈线性降低,40 % Si₃N₄可使复合材料的CET降到 $5.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 左右。这种复合材料和SiC具有较好的CET匹配性,用SiC纤维增强Si₃N₄-MoSi₂复合材料其室温断裂韧性达到了35 MPa·m^{1/2}。Aikin和Tiwari分别采用放热弥散和真空等离子喷射成型工艺合成了TiB₂、ZrB₂和HfB₂增强MoSi₂复合材料。TiB₂/MoSi₂复合材料的屈服应力随温度的升高和增强相含量的减少而降低,在同等情况下,TiB₂的高温强化作用比SiC好。通过添加适当量的MgO、CaO或Y₂O₃等稀土氧化物作为稳定剂或进行适当的热处理,能使高温稳定的四方ZrO₂相部分或全部亚稳定于室温下。亚稳定的四方ZrO₂相(简称PSZ)在应力诱发下将发生马氏体相变,并同时伴有约5 %的体积膨胀。利用裂纹尖端应力集中诱发ZrO₂马氏体相变(吸收能量和缓和应力集中)及相伴产生的微裂纹和裂纹偏转、弯曲、扭折和分叉等过程韧化陶瓷材料是近20年来材料科学与工程的重大进展。ZrO₂不仅熔点高,

密度低, 而且其热膨胀系数比 MoSi_2 略高, 采用PSZ增强增韧 MoSi_2 是近几年内出现的新方向。Petrovic等对 $\text{ZrO}_2/\text{MoSi}_2$ 复合材料进行了较多的研究工作, 结果证明温度低于 1500 $^{\circ}\text{C}$ 时, ZrO_2 与 MoSi_2 是热力学稳定的和界面相容的, 利用PSZ的低温韧化和高温弥散强化可明显改善 MoSi_2 的性能^[90]。 $\text{ZrO}_2/\text{MoSi}_2$ 虽是实现低温韧化和高温强化最好的成分和组织设计, 但这种复合材料有一些问题尚待探索。因为尽管 MoSi_2 所面临的是低温增韧问题, 但其应用环境往往是热循环, 经过多次升温降温以后, 由于导致约束力消失和稳定剂高温扩散及重新分配等现象, 势必会影响PSZ的数量以及分布等, 而一旦四方 ZrO_2 相减少或消失, PSZ的韧化效果将严重下降。另外, Petrovic的试验结果已证实, $\text{ZrO}_2/\text{MoSi}_2$ 复合材料虽然具有与 Si_3N_4 陶瓷相当的抗氧化能力, 但比纯 MoSi_2 抗氧化性能明显下降。因此考察PSZ韧化效果的时间效应和提高 $\text{ZrO}_2/\text{MoSi}_2$ 的抗氧化性能是这种复合材料研究的两大实际问题。

(5) 第二相增韧

制备多相合金是韧化金属间化合物的可行途径之一^[91-93]。这种韧化方式可以保持材料的高强度, 组成相的适当匹配可以使材料像高温合金那样具有优良的蠕变抗力。这种方法是通过向脆性金属间化合物基体中引入塑性第二相来达到韧化基体的目的, 是众多金属间化合物合金研究发展的趋势之一。近期关于 NiAl 的研究表明, 通过合金化使其产生复相组织后, 它不仅在室温下具有适当的韧性, 而且在高温下也有适当的强度。

在Laves相金属间化合物中, 设计一个具有较好的强度和韧性的第二相与一个高强度和高稳定性的金属间化合物的复合组织, 依靠韧性的第二相来吸收断裂前的变形能, 既可保留金属间化合物的高温性能, 又可以改善其低温脆性^[71]。第二相增韧的关键在于选择第二相的种类, 控制第二相的形态、数量、大小和分布, 要求第二相具有合适的强度和好的韧性。据文献[65]报导, 早在 1990 年, Anton等人就提出了第二相增韧Laves相的概念, 用Nb来钝化裂纹, 从而改善室温脆性。在Cr-Nb二元Laves相中, NbCr_2 -Nb, NbCr_2 -Cr共晶组织的断裂韧性值均比单相的 NbCr_2 高。在控制第二相方面, 用定向凝固技术在Nb-Cr, Nb-Si合金中可得到了均匀排列的金属相和高强度、高稳定性的金属间化合物相。通过定向凝固可提高材料的断裂韧性, 这种效果在Nb-Si合金中非常显著, 但在Cr-Nb合金中不显著。断口分析表明其原因是在Cr-Nb合金中第二相Cr固溶体或Nb固溶体都以解理方式断裂。Takeyama等人研究发现, Cr-Nb Cr_2 合金的室温韧性要好于单相Laves相

NbCr₂合金, 其拉伸应变达到了 5~11 %。而且硬度随着Cr含量的增加而下降, 软第二相起着钝化裂纹的作用。Bewlay也发现在Cr-NbCr₂合金中, 富Cr颗粒能有效地阻止Laves相NbCr₂中裂纹的扩展。

金属间化合物Mg₂Si相具有C1 立方晶体结构, 其密度约为 2 mg/m³, 仅为金属硅化物Ti₅Si₃相密度的一半, 它的熔点约为 1100 °C, 被誉为轻质合金材料中很有发展潜力的一种, 可作为汽车发动机候选材料使用。然而, 单相Mg₂Si由于其室温脆性限制了其作为工程材料的应用, 因此发展出双相Mg₂Si-Al合金。双相Mg₂Si-Al合金在 300 °C 以及更高的温度下强度相对于工业用Al合金有了明显的提高, 但变形能力有所下降^[94]。

NiAl可与Cr、Mo、W等难熔金属形成共晶合金, 其中, NiAl-Cr合金具有优异的高温强度, 且随Cr含量的增加, 合金中 α -Cr相体积分数增加, 强度亦随之明显提高; 具有较高熔点(约 1680 °C)的金属间化合物相Al₃Nb由于具有对性四方晶体结构而被预测具有相对Ni₃Al与NiAl更高的强度。其与具有B2 晶体结构的NiAl化合形成Al₃Nb-NiAl双相金属间化合物合金, 相对二元单相Al₃Nb合金仅在高于 1000 °C时具有较高的高温强度, 而低温下则无塑性; Al₃Nb-NiAl双相金属间化合物合金可明显改善低温塑性, 而高温强度仅有轻微降低, 仍可保持较高水平。NbNiAl是一种具有六方C14 晶体结构的含Al三元金属间化合物Laves相, 其被认为具有比Al₃Nb更高的强度, 与B2 结构NiAl形成双相NbNiAl-NiAl合金, 合金的流变应力随合金中NbNiAl的体积分数增加而提高, 同时也与第二相NbNiAl在合金中的分布状态以及制备工艺有关^[94]。

具有六方D8₈晶体结构的金属硅化物Ti₅Si₃以其较低的密度与较高的熔点被认为是一种很有潜力的高温结构材料, 然而, 室温脆性严重限制了它的工程化应用, 利用韧性第二相增韧Ti₅Si₃被认为是一种有效改善Ti₅Si₃室温脆性的方法。利用韧性金属Ti相增韧Ti₅Si₃制成Ti₅Si₃-Ti双相合金, 其强度与断裂韧性相比单相Ti₅Si₃合金均有较大幅度提高。研究表明, Ti₅Si₃金属硅化物不仅可以通过引入韧性金属相进行韧化, 还可以通过引入金属间化合物第二相来改善其室温脆性。Ti₃Al-Ti₅Si₃双相金属间化合物合金断裂韧性随合金成分与显微组织组成不同, 其数值在 8~13 MNm^{-3/2}范围内变化。目前研究工作集中于向上述合金中添加Nb元素, 研究其对合金显微组织、蠕变强度以及氧化性能的影响, 研究表明随着Nb原子含量从 0 增加到 20 %, 合金的组织形貌变化不大, 仅在Nb含量为 10 %时, 出现网篮状组织; 合金在室温下的断裂强度以及基体的显微硬度均随Nb含量

的增多而增大;加入 10 % Nb 的双相合金其综合性能最好^[95]。利用富 Al 的 Al_3Nb 增韧 Ti_5Si_3 金属硅化物,合金含 Al 量达 8 wt. % 时, Ti_5Si_3 - Al_3Nb 合金蠕变强度降低,韧性提高。 TiC 具有高的电导率和熔点,与 Ti_5Si_3 在高温化学相容,而且两者的热膨胀系数 (TiC , $7.7 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$) 与 (Ti_5Si_3 , $9.7 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$) 相近,对于 Ti_5Si_3 是一种较好的增强相。基于此,文献[96]采用 SiC 和 Ti 为原料,研究通过反应热压原位合成的 $\text{TiC}/\text{Ti}_5\text{Si}_3$ 复合材料的显微结构及形成机理。研究结果表明,以 SiC 和 Ti 为原料,通过反应热压工艺可以原位合成 $\text{TiC}/\text{Ti}_5\text{Si}_3$ 复合材料,其中大部分的 TiC 粒子为纳米粒子, TiC 晶粒与 Ti_5Si_3 晶粒的晶界上存在原子台阶。乌克兰科学院研制成功一种新的难熔合金,成分为 Ti-6Si-5Al-7Zr ,用 PREP 法获得该合金的球形粉末颗粒,平均粒度为 $350 \mu\text{m}$ 。颗粒有着树枝状的微观结构,由 3 相组成,无序的 α - Ti 、有序的 Ti_3Al 和有序的 Ti_5Si_3 。对该合金在 $20 \sim 800^\circ\text{C}$ 的拉伸性能研究表明,其拉伸强度和屈服强度比 γ - TiAl 基合金大。 $20 \sim 600^\circ\text{C}$ 时,断裂韧性值为 $17 \sim 20 \text{ MPa}$ 。抗氧化性也比传统的钛合金明显优越,与 950°C 下的 SiN 陶瓷相当。所获结果意味着该合金具有在 800°C 的高温发动机零件上应用的可能^[90]。

(6) 其它增韧方法

i 金属间化合物化学剂量配比

金属间化合物的理想比对韧性有很大影响,通常某一金属过量(如 Ni 加入 Ni_3Al 、 Ag 加入 AgMg 、 Co 加入 Co_3Ti 及 Fe 加入 FeAl) 可使韧性增加。但这个规律却不适用于 NiAl , NiAl 只在理想配比($\text{Ni}50\text{-Al}50$) 时,它才具有最低的韧脆转化温度。研究表明 NiAl 多晶体在理想配比时具有最低的晶格阻力和 Hall-Patch 斜率。

ii 材料的高纯化

材料的高度纯洁化可以降低材料的流变应力。实验研究表明,室温时很脆的 TiAl 合金使用高纯度原材料后,在不添加其它合金元素的情况下,延伸率可达到 2.7 %。

iii 强磁场改性^[97]

NiAl 基共晶合金 JJ-3 合金由中国科学院金属所郭建亭小组研制成功。该合金其铸态组织由 NiAl 与 $\text{Cr}(\text{Mo})$ 的共晶组织和大块状的 Heusler 相组成,由于 Heusler 相大都分布在共晶胞界和相界,使合金的韧性大大降低,因此,尽管该合金具有优异的高温性能,目前尚未应用于工程实际。大连理工大学周文龙等人利用强磁场对其进行改性,获得了显著的强韧化效果,最近在 JMR 杂志发表了他们的初步研究结果。该合金经强磁场处