

DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2019.08.024

B₂ 结构 FeAl 金属间化合物研究现状

周 瑾, 白亚平, 成 超, 罗佳佳, 刘萌萌, 杨 忠

(西安工业大学 材料与化工学院, 陕西 西安 710021)

摘 要: B₂ 结构的 FeAl 金属间化合物因其独特的优良性能成为一种在高温材料领域内极具潜力的材料, 但由于没有在改善其室温脆性方面取得重大突破, 未能得到大量生产运用。综述了 B₂ 结构的 FeAl 金属间化合物的特性和制备方法, 分析了引起室温脆性的原因和解决途径, 并对 B₂ 结构的 FeAl 金属间化合物未来的研究方向进行了展望。

关键词: FeAl 金属间化合物; B₂ 结构; 塑性; 室温脆性; 制备方法

中图分类号: TG146.21

文献标识码: A

文章编号: 1000-8365(2019)08-0858-04

Research Status of FeAl Intermetallic Compounds with B₂ Structure

ZHOU Jin, BAI Yaping, CHENG Chao, LUO Jiajia, LIU Mengmeng, YANG Zhong

(School of Materials and Chemical Engineering, Xi'an Technological University, Xi'an 710021, China)

Abstract: FeAl intermetallic compounds with B₂ structure had become a kind of potential materials in the field of high temperature materials due to its unique excellent properties. However, due to few significant breakthroughs in improving its room temperature brittleness, FeAl intermetallic compounds had not been widely used in production. The characteristics and preparation methods of FeAl intermetallic compounds with B₂ structure were reviewed. In addition, the causes and solutions for causing room temperature brittleness were analyzed. The future research direction of FeAl intermetallic compounds with B₂ structure was prospected.

Key words: FeAl intermetallic compounds; B₂ structure; Plastic toughness; Room temperature brittleness; Preparation method

金属间化合物是由两种金属原子按不同的比例形成与原来两种金属的晶格完全不同的化合物, 原子与原子之间的强度已经超过了金属键, 达到了共价键的强度^[1-3]。金属间化合物这一概念是在 1914 年被英国的科学家首次提出的, 但由于其室温塑性较差, 难以切削加工, 在当时的研究状况下, 并没有得到足够的重视, 而后随着科技的进步以及对其原理的深入研究, 金属间化合物逐步成为一个热门的研究话题, 1984 年第一次召开的高温有序金属间化合物的学术研讨会, 使得金属间化合物得到全世界科学家的瞩目^[4-6]。在之前的大部分研究中都是将相图两端的金属作为基体, 在其中添加金属间化合物

作为第二相强化, 但性能的提高是有一定局限的, 而金属间化合物作为基体的新材料与传统材料相比, 在物理和机械方面有独特的优良性能, 有着巨大的开发潜力, 目前有望成为新一代的耐高温材料^[7-9]。

1 B₂ 结构 FeAl 金属间化合物的特性

近年来, 对于金属间化合物的研究主要集中在 Ni₃Al、NiAl、Fe₃Al、FeAl、Ti₃Al、TiAl 等为基体的金属间化合物^[10,11], 其中铁铝金属间化合物受到极大的重视。由图 1 的 Fe-Al 系二元合金相图可知, 当 Al 含量(原子分数)在 22.5%~33% 范围内为 DO₃ 结构, 即 Fe₃Al (如图 2(a)所示)。当 Al 含量在 33%~51% 范

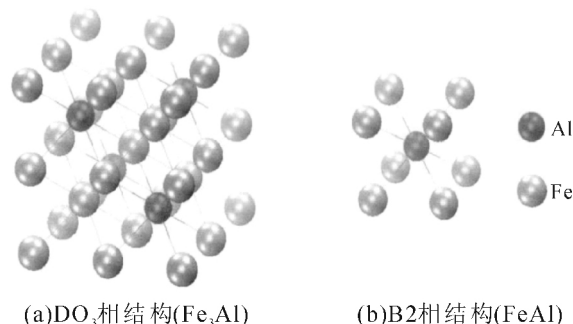


图 1 DO₃ 相结构(Fe₃Al) B₂ 相结构(FeAl)^[2]

Fig.1 DO₃ phase structure (Fe₃Al) B₂ phase structure (FeAl)

收稿日期: 2019-04-04

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51705391); 装备预研领域基金重点项目(6140922010301); 陕西省创新人才推进计划-科技创新团队(2017KCT-05)

作者简介: 周 瑾(1994-), 女, 陕西汉中, 硕士生。研究方向: Fe-Al 金属间化合物的制备及性能研究。

电话: 18706752776, E-mail: 2359142861@qq.com

通讯作者: 白亚平(1985-), 女, 回族, 河北保定人, 博士, 副教授。研究方向: 铝基复合材料与铸铁材料。

E-mail: jingpingxue2004@163.com

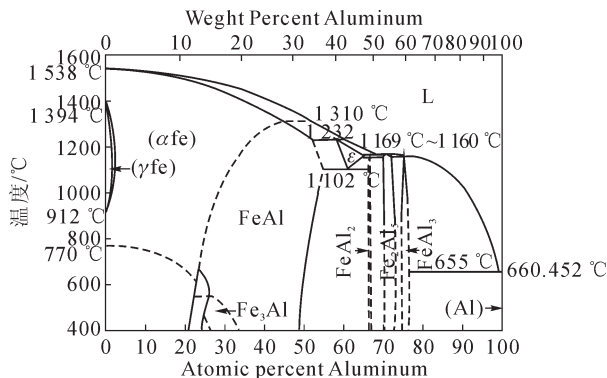
图2 Fe-Al系二元合金相图^[2]

Fig.2 Phase diagrams of Fe-Al binary alloys

围内为 B₂ 结构,即 FeAl^[12-16](如图 2(b)所示)。相较于传统的不锈钢,如钴基,镍基等合金,FeAl 金属间化合物质轻、强度高,且具有较好的高温强度、优良的抗氧化和抗硫化腐蚀性能、造价低等特点^[17-21]。相比于陶瓷材料,FeAl 金属间化合物又具有一定的韧性,所以 FeAl 金属间化合物又被认为是航空和耐高温材料界的又一种新材料^[22-26]。

2 B₂ 结构 FeAl 金属间化合物的制备方法

目前,对于 FeAl 金属间化合物的制造方法主要分为两类:

第一类,平衡制备法即传统的熔融法,依据相图通过控制合金成分比例,及其冷却速率得到我们所需的组织和性能。它具有严重的铸造缺陷,组织粗大成分偏析严重,室温塑性低,脆性大,液态金属间的流动性差,凝固时补缩困难,易产生缩孔,缩松。但它也具有很大的优势即成本低,效率高,适用于大型工件的成型加工。

第二类为非平衡制备法:粉末冶金,机械合金化,燃烧合成等^[27]。这些制备方法所形成的组织和性能均不能依据相图来判断了,粉末冶金是最早用于制作金属间化合物的一种方法。目前粉末冶金的方法已经发展的较为成熟,但由于受到加工设备和零件尺寸的限制,不能大批量的投入生产。机械合金化是在 20 世纪 70 年代发明的一种制备金属间化合物的方法,利用金属粉末与磨球在高速搅拌的过程中发生的相互碰撞发生塑性变形,增加晶格畸变,生成大量新界面,产生大量界面能,从而使粉末颗粒之间发生机械-化学反应。机械合金化有较大的局限性,在制造合金的过程中,元素的选择较为严格的受到金属元素能不能生成化合物等一系列因素的限制。燃烧合成法:在压力下燃烧合成(利用化学反应自身放热制备材料的新技术,分为自蔓延

模式和热爆模式)^[28-30]。

FeAl 合金在西方国家被称为是穷人用得起的不锈钢,要想将该合金大量运用于日常生活中,就必须改善 FeAl 合金的室温脆性。

3 影响 B₂ 结构 FeAl 金属间化合物室温脆性的原因

FeAl 合金在室温下延展性低并发生脆性断裂主要有以下原因。

(1)环境氢脆 B₂ 结构的 FeAl 金属间化合物在室温下塑韧性极低,除了由它的本征脆性所决定外,更多的是因为 FeAl 金属间化合物的环境氢脆引起的。表 1 列出了 FeAl 在不同测试条件的室温拉伸性能,FeAl 金属间化合物在空气、真空和干燥氧中的伸长率分别为 2%、5.4%和 17.6%^[31,32]。这是因为在界面反应的过程中,空气中的水蒸气与裂纹尖端重新裸露的 Al 发生了化学反应,产生了大量高活性的氢离子 $2\text{Al}+3\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{Al}_2\text{O}_3+6[\text{H}]$,这些高活性的氢进入金属间化合物,就大大增加了材料的脆性,使材料的塑韧性降低。而在干燥的氧气中伸长率较高的原因是氧气代替了氢和 Al 发生了反应: $4\text{Al}+3\text{O}_2\rightarrow2\text{Al}_2\text{O}_3$,一定程度上阻止了氢脆的发生^[33-37]。黄广棋通过对金属间化合物的氢行为的第一性原理的研究发现,当[H]进入合金中后,[H]与 Fe 的相互作用可削弱 Fe、Al 原子之间的金属键和共价键的作用,从而使氢脆更加严重^[2]。

表1 FeAl的室温拉伸性能^[32,33]

Tab.1 Tensile properties of FeAl at room temperature

测试条件	$\delta_s/\%$	σ_s/MPa	σ_b/MPa
空气	2.2	360	412
真空(<10 ⁻⁴ Pa)	5.4	352	501
Ar+4%H ₂ (110 Pa)	6.1	378	558
Ar+4%H ₂ (170 Pa)	5.5	375	533
水蒸气(67 Pa)	2.4	368	430
纯氧(6.7×10 ⁴ Pa)	11.3	373	677
油	5.6	356	524

(2)晶界强度 晶界处的原子排布极为混乱,杂质原子较多,存在许多空位,成分偏析和内吸附现象,导致晶界处的能量较高,所以晶界处更容易氧化,熔化和腐蚀,并且此处的原子扩散速率也相对较快。提高晶界强度,可以从一定程度上提高材料的塑韧性和强度。在室温下,B₂ 结构 FeAl 金属间化合物的维氏硬度和强度会随着 Al 的增加而提高,位错随着铝含量的增加而增加,当铝的含量达到 38%时,它的晶界强度就会急剧降低,合金的延展性急剧下

降,断裂方式也由穿晶断裂变为沿晶断裂^[38]。

(3)空位硬化和脆化 FeAl 合金在高温热处理的过程中会产生大量的热空位,它使合金的室温硬度显著增大,低温长时间退火可使过量空位形成位错环而得以消除,从而提高合金延展性。空位的存在影响材料的固有属性,但并不能消除环境氢脆。

(4)本征脆性 由于 FeAl 合金自身的结构的特殊性,它的位错过程不能像普通的位错一样发生交滑移,从而导致其室温塑性较差^[39]。

(5)FeAl 合金本身的晶粒尺寸 FeAl 合金本身的晶粒尺寸也是影响延展性的一个重要的因素,晶粒细小,则合金的延展性和硬度都会相对较高^[40]。

4 改善 B₂ 结构 FeAl 金属间化合物室温脆性的方法

解决室温脆性的方法主要有以下几种。

制备工艺的改进:主要是通过热处理手段(将 FeAl 合金晶粒进行细化)晶粒越细小,单位体积内的晶界就越多,界面可以有效地阻止位错的运动,单位体积内晶粒越多,材料发生变形时,形变量就可以被分散到更多的晶粒中,就会产生较为均匀的形变,而不会造成应力过度集中,从而导致裂纹的集中和迅速发展,细化晶粒不仅可以提高材料的塑韧性,还可以提高材料的硬度。例如王建等在 700 °C 的温度下保温 1 h 进行退火处理后获得的 B₂ 结构的 FeAl 金属间化合物,其室温伸长率可达到 12.3%^[34]。

合金化:目前合金化是运用最为广泛的提高 FeAl 金属间化合物室温脆性的途径,其主要原理就是固溶强化、析出强化、有序强化。有研究表明,在 B₂ 结构 FeAl 金属间化合物中加入 Cr 时,Cr 能完全固溶于该材料中,并且可以有效地细化晶粒,同时可以提高该材料室温到 500 °C 之间的塑性,室温到 700 °C 之间的屈服强度,对 700 °C 以上的屈服强度也有一定的提高^[41-43]。还有研究表明,B 元素也可以在一定程度上提高 B₂ 结构 FeAl 金属间化合物的室温塑性,这主要是因为 B 元素可以降低 B₂ 结构 FeAl 金属间化合物的表面活性,从而减少 Al 与空气中的水蒸气发生反应;同时,B 元素是一个晶界强化元素,它在晶界上的分布,使晶界得以强化,可以减少材料的沿晶脆断^[44,45]。

添加第二相形成复合材料:添加第二相增强相时,必须考虑基体与增强相界面之间的物理化学相容性,即基体与增强相之间的热膨胀系数是否相匹配,两者之间的热膨胀系数相差越小越好,否则工件在冷热交替的工况下工作时,基体与增强相之间

的界面上会产生较大的应力集中,使工件开裂。目前,第二相的添加主要分为两种:即颗粒增强相和连续纤维增强相。目前由于制备技术的限制,应用较为广泛的是颗粒增强相,颗粒增强相主要是通过控制第二相尺寸、分布状态和数量来改善材料的力学性能,细小的第二相颗粒更能有效地阻碍位错的运动,从而改善材料的室温脆性^[46,47]。纤维增强相的纤维主要起到了承载的作用,而基体起到了粘结纤维,传递载荷的作用,当材料受到外力作用时,会产生位错,而由于纤维在力学性能上的优势,会产生大量的位错塞积,从而产生位错强化,通过此方法可以同时提高材料的强度和韧性^[48-50]。

5 展望

B₂ 结构的 FeAl 金属间化合物具有很多的优良性能,如耐高温、耐腐蚀、原材料价格低廉等,在航空航天,汽车工业中有很大的应用空间,但是由于其室温脆性,限制了它的发展和应用。国内外对它的研究历史以长达几十年,但目前国内外尚未在解决其脆性方面取得重大突破,从而未能使其产业化,目前中国的大多数实验还是停留在重复国外的实验研究,基础研究的严重缺乏导致自主创新的分量极少。鉴于 B₂ 结构的 FeAl 金属间化合物的优异性能,我国目前需要进行大量创新研究,并取得重大突破,让这种成本低廉的材料进入寻常百姓家,具有极为重要的现实意义。

参考文献:

- [1] 王猛,周勇. 热喷涂 FeAl 金属间化合物涂层的综述[J]. 热加工工艺,2018,47(6):45-48.
- [2] 黄广棋. B₂-FeAl 金属间化合物中氢行为的第一性原理研究[D]. 中国工程物理研究院,2017.
- [3] 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,2001:857.
- [4] 张玉军,尹衍升,谭训彦,等. Fe-Al 金属间化合物粉末材料制备工艺研究[J]. 粉末冶金工业,1999(1):19-22.
- [5] 望斌,彭志方,张凡,等. 粉末冶金制备 Fe-Al 金属间化合物材料研究进展[J]. 材料导报,2007(1):75-78.
- [6] 高海燕,贺跃辉,沈培智,等. FeAl 金属间化合物多孔材料的制备[J]. 材料研究学报,2008(5):485-489.
- [7] 陈国良. 金属间化合物结构材料研究现状与发展[J]. 材料导报,2000(9):1-5.
- [8] Kratochvíl P, Málek P, Cieslar M, Hanus P, et al. High-temperature mechanical properties of Zr alloyed Fe₃Al-type iron aluminide [J]. Intermetallics, 2007, 15(3):333-337.
- [9] 马齐. FeAl 基复合材料的原位反应合成及其性能研究 [D]. 西安:陕西科技大学,2014.
- [10] 崔春娟,问亚岗,杨猛,等. Fe-Al 金属间化合物的研究进展[J].

材料保护,2017,50(9):82-89.

- [11] 李爱民,董维芳,孙康宁.金属间化合物的研究现状及其最新发展趋势[J].现代技术陶瓷,2004(2):27-30,34.
- [12] 张玉军,尹衍升,包志臣.Fe-Al 金属间化合物 /Al₂O₃ 陶瓷复合材料研究[J].硅酸盐通报,2000(4):39-42.
- [13] 江涛,吕巧飞,张维娜,等.Fe-Al 金属间化合物材料的制备工艺与研究发展趋势[J].装备制造技术,2014(7):260-261.
- [14] Kubaschewski O. Iron-Binary Phase Diagrams [M]. Berlin: Springer-Verlag, 1982.
- [15] 梁广川,刘文西.FeAl 合金研究进展评述[J].材料导报,1999(2):25-26.
- [16] 蓝春香.杂质原子在 B₂-FeAl 合金中扩散性质的理论研究[D].南宁:广西大学,2016.
- [17] 汤文明,唐红军,郑治祥,等.Fe-Al 金属间化合物强韧化研究进展[J].合肥工业大学学报(自然科学版),2005(2):129-134.
- [18] 望斌,彭志方,周元贵,等.Fe-Al 金属间化合物材料的强化机理及其高温性能研究现状[J].材料导报,2007(7):63-66,73.
- [19] Kim S H, Kim H, Kim N J. Brittle intermetallic compound makes ultrastrong low-density steel with large ductility[J]. Nature, 2015, 518(7537):77-79.
- [20] 王芬,郑义兵.Mn 掺杂对 FeAl 材料力学性能影响的第一性原理研究[J].陕西科技大学学报(自然科学版),2016,34(4):41-46.
- [21] 苏淑兰,饶秋华,贺跃辉.FeAl 金属间化合物多孔材料压缩力学性能[J].稀有金属材料与工程,2018,47(8):2453-2457.
- [22] 孙超,郭建亭,王淑荷,等.Fe₃Al 和 FeAl 合金的高温氧化行为[J].腐蚀科学与防护技术,1993(2):109-113.
- [23] 罗朝以,王锡胜,张桂凯,等.B₂相 FeAl 合金的电化学氢扩散行为[J].机械工程材料,2019,43(1):13-18.
- [24] 谈萍,陈金妹,汤慧萍,等.FeAl 系合金抗高温氧化性能研究进展[J].功能材料,2012,43(S1):29-32.
- [25] 高海燕,贺跃辉,沈培智.FeAl 金属间化合物研究现状[J].材料导报,2008(7):68-71.
- [26] 尹衍升,张金升,李嘉,等.新型半陶瓷材料——金属间化合物及其应用[J].中国陶瓷,2002(1):39-42.
- [27] 尹衍升,施忠良,刘俊友.铁铝金属间化合物——合金化与成分设计[M].上海交通大学出版社,1996.
- [28] 汤文明,唐红军,郑治祥,等.纳米(Ti,Ni,Fe)-Al 金属间化合物及其复合材料研究进展[J].金属功能材料,2003(6):34-41.
- [29] 王庆学,张联盟.机械合金化——新型固态非平衡加工技术[J].中国陶瓷,2002,38(2):36-39.
- [30] 李云峰.Fe-Al 系化合物合金的制备与组织性能研究 [D].兰州理工大学,2004.
- [31] 詹肇麟,郭丽娜,李莉,等.低温烧结制备超细晶 FeAl 合金及性能的研究[J].粉末冶金技术,2010,28(1):3-6,11.
- [32] Liu C T, George E P, Maziasz P J, et al. Recent advances in B₂ iron aluminide alloys: deformation, fracture and alloy design[J]. Materials Science & Engineering A, 1998, 258(1-2):84-98.
- [33] Liu C T, Mckamey C G, Lee E H. Environmental effects on room-temperature ductility and fracture in Fe₃Al[J]. Scripta Metallurgica et Materialia, 1990, 24(2):385-389.
- [34] 王建,汤慧萍,邢建东,等.Fe-Al 金属间化合物研究概况与发展方向[J].稀有金属材料与工程,2011,40(S2):545-549.
- [35] Zhu Y F, Liu C T, Chen C H. Direct evidence of hydrogen generation from the reaction of water with FeAl [J]. Scripta Materialia, 1996, 35(12):1435.
- [36] 黄广棋,张桂凯,罗朝以,等.Fe-Al 金属间化合物氢脆效应研究现状[J].材料导报,2018,32(11):1878-1883.
- [37] 罗朝以. B₂相 FeAl 的制备与电化学渗氢行为 [A].中国化学会、中国工程物理研究院表面物理与化学重点实验室.第二届中国氦科学与技术学术交流会论文集[C].中国化学会、中国工程物理研究院表面物理与化学重点实验室:中国化学会,2017:2.
- [38] 刘峰晓,黄伯云,周科朝,等.FeAl 合金研究进展与发展方向[J].粉末冶金材料科学与工程,2000(3):193-200.
- [39] 范润华,尹衍升,毕见强,等.Fe-25Al 铝化物的电子结构及其本质脆性[J].人工晶体学报,2002(5):468-471.
- [40] 杨剑赞,蔡勤,陈韶斌.金属间化合物及其强韧化方法研究现状[J].应用化工,2014(S1):165-167.
- [41] Munroe P R, Baker I. Microstructure and mechanical properties of Fe₄₀Al+Cr alloys[J]. Scripta Metallurgica et Materialia, 1990, 24: 12(12):2273-2278.
- [42] 酆定强,林栋梁.Cr 对 FeAl 合金组织结构和力学性能的影响[J].材料工程,1997(3):20-22.
- [43] 邢志强,陆永浩.高强度 B₂结构铁铝金属间化合物的开发[J].北京工业大学学报,1994(03):14-20.
- [44] 陈映川.Gr,B 元素对 B₂-FeAl 金属间化合物脆性的影响[J].上海电机学院学报,2001,4(2):30-35.
- [45] 钟夏平,邓文,唐郁生,等.合金元素钝化或脆化 FeAl 金属间化合物的微观机制[J].物理学报,1998(10):151-157.
- [46] Sundar R S, Deevi S C. High-temperature strength and creep resistance of FeAl[J]. Mater Sci& Eng A 2003, 357:124-133.
- [47] P. Kratochvíl, P. Málek, Cieslar M, et al. High-temperature mechanical properties of Zr alloyed Fe₃Al-type iron aluminide [J]. Intermetallics, 2007, 15(3):0-337.
- [48] 周涛,周细应,答建成,等.碳纤维增强金属基复合材料的研究进展[J].热加工工艺,2016,45(18):31-32,37.
- [49] 李佩桓,张勇,王涛,等.连续 SiC 纤维增强金属基复合材料研究进展[J].材料工程,2016,44(8):121-129.
- [50] 姜国庆,武高辉,刘艳梅.连续纤维增强钛铝金属间化合物基复合材料的研究进展[J].材料导报,2008,22(S1):404-408.

杭州文特机电有限公司

热处理炉、加热炉、工业自动化工程、环保节能工程、机电设备的设计、制造、加工、安装、技术开发、技术咨询、技术服务。工业自动化设备、仪器仪表、工业炉窑配件、计算机等的生产、批发、零售。



地址:杭州市西湖区万塘路 262 号 6 号楼 5-65 室

厂址:长兴县林城镇午山岗开发区

联系人:丁为兵

电话:15088362822

传真:0572-6087688

邮箱:dwb150@163.com

