

- Geochim. Cosmochim. Acta, 1995, **59**: 3 273—3 283.
- [21] Duan Z H, Moller N, Weare J H. Monte Carlo Gibbs ensemble simulation of phase equilibria of the system $\text{CO}_2\text{-CH}_4\text{-N}_2$. *Chemical Geology*, 1997, **134**: 158—164.
- [22] Wasserman E, Wood B, Brodholt J. The static dielectric constant of water at pressures up to 20 kbar and temperatures to 1273 K: experiment, simulations, and empirical equations. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1995, **59**: 1—6.
- [23] Belonoshko A B. *Molecular dynamics of silica at high pressures: equation of state, structure, and phase transitions*. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1994, **58**: 1 557—1 566.

COMPUTER MODELING AND MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION OF THERMODYNAMIC PROPERTIES OF GEOLOGICAL FLUIDS

Duan Zhenhao^{†‡} Lü Wanjun[‡] Li Sitian[‡] Zhang Wenhui[‡] Xie Xinong[‡]

([†]Department of Chemistry University of California, San Diego La Jolla, CA 92093-0340;

[‡]Faculty of Earth Resources, China University of Geosciences, Wuhan 430074)

Key words geological fluids, thermal dynamics, computer modeling, EOS

·成果简介·

高性能金属间化合物结构材料的关键基础性问题

叶恒强* 郭建亭

(中国科学院金属研究所, 沈阳 110015)

[关键词] 金属间化合物, 强韧化机理与途径, TiAl, NiAl

1998 年国家自然科学基金委员会在组织全国有关专家论证的基础上通过了中国科学院金属研究所等单位联合申请的重大项目“高性能金属间化合物结构材料的关键基础性问题研究”的立项审查。以使用前景最好的 TiAl 和 NiAl 为重点, 进行联合攻关, 力争在 4 年左右的时间为 TiAl 和 NiAl 合金的强韧化机理和途径提供实验和理论依据。

1 高温结构用金属间化合物的发展与面临的中心研究课题

长程有序金属间化合物原子间排列有序、结合力强、兼有金属键和共价键特征, 表现出高温结构材料所期望的优异性能, 如强度高、弹性模量大、形变硬化率低、自扩散慢和组织结构稳定性好等特点, 有些还具有屈服强度的反常温度关系和良好的抗氧化

腐蚀性能。铝化物 TiAl、Ti₃Al、NiAl、Ni₃Al、FeAl 和 Fe₃Al 是其中的典型代表。通常它们的比重轻, 熔点高, 兼有金属材料较好的塑性和陶瓷材料较高的高温强度, 其使用温度可介于高温钛合金与高温结构陶瓷材料之间。然而, 室温脆性和高温强度低阻碍了它们的实用化。

自从 1979 年日本学者发现微量硼可使 Ni₃Al 的室温塑性明显提高以来, 在全世界范围内逐渐形成了高温结构用金属间化合物的研究热潮。近 10 年来, 许多材料科学工作者对 TiAl 和 NiAl 合金开展了大量系统的研究, 在应用研究方面已取得一些突破性进展。

γ -TiAl 合金作为先进燃气涡轮发动机零件, 具有 3 个重要的特点: (1) 比杨氏模量 (E/ρ) 比燃气涡轮发动机通常使用的结构材料大 50%, 这可使零件

* 中国科学院院士。
本文于 1999 年 7 月 29 日收到。

的激振频率提高,对涡轮动叶片十分有利;(2)先进的 γ -TiAl在600—750℃范围具有良好的比蠕变强度,可以代替这一温度范围使用的高温合金;(3)良好的阻燃性能,可以代替那些价格昂贵而且比重大的阻燃钛合金零件。

国外比较成功的铸造TiAl合金有美国通用电器公司发展的48-2-2合金^[1]。经过10年的研究,已基本掌握了合金成分-加工-组织-力学性能之间的关系,并测试了该合金的全面性能,包括物理性能,力学性能和化学性能。1996年9月,中国高温合金代表团在参加了第八届国际高温合金年会后访问了GE公司,该公司介绍了TiAl叶片生产试车情况,并声称在次年要投入商业使用。然而48-2-2 TiAl合金尽管室温拉伸塑性较其他TiAl合金好,可达到2%左右,但作为工程材料仍显不够,室温断裂韧性也仅为15—25 MPa \sqrt{m} ,而且高温蠕变变形太大,比蠕变强度低于IN100或René77合金。

与此同时,美国PWA公司也发展了一种铸造TiAl合金47XD^[2]。用于制作F119发动机的高压压气机动叶片,并已完成整套工艺试验。该合金的特点是疲劳裂纹扩展抗力良好,650℃蠕变强度超过IN100。但47XD TiAl合金的室温拉伸延伸率只有1.2%^[1]。

根据COST501 Round III计划,西欧发展了抗蠕变性能良好的TiAl合金,即Ti-47Al-2W-0.5Si^[3],其比蠕变强度超过铸造镍基高温合金IN738LC。这是为提高发电用燃气涡轮发动机效率而发展的低压涡轮叶片材料。为了提高发动机效率,必须增加低压涡轮的通道面积,因而也就必须采用很长的涡轮叶片,如采用IN738LC制造长叶片必然要增加涡轮盘的载荷。而新发展的TiAl合金的比重仅为4.12 g/cm³,约为IN738LC的50%,用TiAl合金代替IN738LC作叶片,叶片可减轻50%的重量。另一方面,由于叶片长度增加,叶片的自然频率要降低,从而降低叶片对振动的容限能力。但是, γ -TiAl合金的比杨氏模量高,可使叶片激振频率提高。因此,这种 γ -TiAl合金是目前唯一可以解决以上两大难题的材料。因而新的欧共体COST522计划中,将该合金制作长达1 m的低压涡轮叶片,以进行试车考核并用于实际生产。然而Ti-47Al-2W-0.5Si合金的塑性太低,室温拉伸延伸率仅0.5%左右^[3],尚有待进一步改善。

NiAl由于其熔点高(1638℃,比一般Ni基高温合金高300℃,比Ni₃Al高250℃),密度低(仅及高温

合金的2/3),导热率大(是高温合金的4—8倍),而且抗氧化腐蚀性能优秀,多年来一直用作高温合金零件的表面防护涂层。GE公司经过多年的系统研究,发展了2种性能优异的单晶NiAl合金^[4]。全面性能测试结果表明,AFN-20合金的持久强度,抗蠕变性能,疲劳强度和高温拉伸强度已达到第二代镍基单晶高温合金René N4的水平,比持久强度达到第三代镍基单晶高温合金René 6的水平。其高的强度主要来自热处理产生的细小而均匀的Heusler(12₁, β')相沉淀强化。

1998年10月在比利时烈日市召开的第六届先进动力工程材料国际会议上,德国科学家在“21世纪能源材料”的大会邀请报告中指出,NiAl基金属间化合物的应用是COST 522计划中要解决的3个关键材料之一。并给出了用NiAl基复合材料制成的涡轮动叶片的照片。

尽管金属间化合物,特别是TiAl和NiAl,在应用研究方面已取得了一些令人可喜的进展。但室温塑性和韧性的改善仍很有限,很难加工成型,有的还有较敏感的环境脆性,不利于在高温环境中使用。对于高温强度,特别是蠕变强度,目前世界各国研制的TiAl合金大多数不能满足工程要求。蠕变变形速率快,特别是加载后的初始蠕变阶段,在通常的应力和温度下(~200 MPa, ~800℃)只需10 h左右即可达到0.5%蠕变量,超过工程设计要求。TiAl合金的这一问题已引起世界很多研究机构的极大重视,许多国家组织专门人员开展对TiAl合金蠕变方面的研究工作。因此,深入了解这类金属间化合物的脆性本质,寻找有效的强韧化途径,提高抗蠕变性能,探讨金属间化合物在环境条件下性能变异的原因和合理的防护措施,已成为发展高温结构用金属间化合物的中心研究课题。

2 高温结构金属间化合物的强韧化机理和途径的研究进展与存在的问题

对金属间化合物强韧化的研究已成为近10年来国际材料界的研究热点之一。美国的MRS秋季会议每2年就有该领域的专题,ASM组织的高温金属间化合物国际会议已召开了4次,TMS组织的结构金属间化合物国际会议也已召开了2届,近年来还专门组织了国际TiAl金属间化合物国际会议,这些会议都出版了会议专集,反映了金属间化合物领域的最新进展。国内有关的专著也反映了我国“七五”和“八五”期间在“863”计划新材料领域支持下对

Ni₃Al、Ti₃Al、TiAl、NiAl 和 Fe₃Al 等具体合金系所取得的成果。此外,还有 2 本在中国召开的金属间化合物国际学术研讨会文集,即 Ordered Intermetallics (I-WOI'92)和 Acta Metall. Sinica (English Letters), Vol. 18, No. 4—6。广泛地交流了当时国内外金属间化合物方面的研究成果。

2.1 微合金化的增塑效应

作为高温结构材料用金属间化合物的模型合金 Ni₃Al,单晶室温塑性良好,而多晶塑性很差。中国科学院金属研究所的研究人员发现,微量硼不仅可以改善室温塑性,而且非常有效地强化合金。硼含量加入到溶解度附近可使持久强度达到峰值^[5]。我国科学家还发现,NiAl 中加入微量 Mg 和稀土元素,可以明显改善高温延伸率,热加工塑性和持久寿命,其原因为 Mg 和稀土元素偏聚于晶界,增加晶界结合力,阻止晶界裂纹的产生与扩展^[6]。同样,微量 Mg 也可使 FeAl 和 Fe₃Al 合金的室温拉伸塑性获得明显改善^[7]。美国科学家发现,NiAl 单晶体中加入微量 Fe、Ga 和 Mo 可有效改善室温塑性,其中尤以 Fe 的效果最明显^[4]。

间隙原子硼微合金化在 Ni₃Al 中的增塑效应十分明显,然而,对其他金属间化合物没有普适效应。Mg、Fe、Ga、Mo 和稀土元素等的微合金化也仅适用于某些化合物,并且效果有限。到目前为止,还没有更多的试验结果能说明用微合金化可使其他金属间化合物大幅度增加塑性,而且已发现的微合金元素的增塑机理也并未完全弄清。

2.2 宏合金化的强韧化效应

加入合金元素进行宏合金化的一个重要目的是调整合金或引入塑性相以期达到优良的综合性能,这方面对不同合金系都已有了大量的研究工作。中国科学院金属研究所金属间化合物研究小组首先发现,适量锆(1 at%—1.5 at%)可使无硼 Ni₃Al 韧化,其室温拉伸塑性可达 10%,并可由铸态直接冷轧成 2 mm 厚的薄板。其韧化机理与硼不一样,因为 Zr 在晶界只有少量偏聚^[8],其机理尚需进一步研究。北京科技大学陈国良教授领导的研究小组通过对 Ti-Al-Nb 三元系的系统探索,初步找到了一些具有熔点高和抗氧化性能良好的,高 Nb 的 TiAl 合金,并有望发展出使用温度在 900℃ 以上的 TiAl 金属间化合物^[9]。

2.3 显微组织细化与相组成的搭配

80 年代后期的研究表明,改善单相金属间化合物强韧化的潜力有限,而采用两相或多相组织

则效果显著。北京钢铁研究总院的金属间化合物研究小组研制出室温塑性大于 4% (单项性能),以及室温塑性在 ~2%,同时断裂韧性大于 20 MPa·√m, (综合性能)的 TiAl 合金^[10]。然而,这些处理技术对改善塑性和韧性的进一步潜力如何,对其他一些金属间化合物适用性怎么样,还需要深入研究。

2.4 制备、加工、热处理技术的新发展

金属间化合物由于塑性低及热加工性能差,使零件成型困难。美国空间实验室的科学家对 Ti₃Al 和 TiAl 合金采用粉末冶金工艺,使金属间化合物 TiAl 和 Ti₃Al 的制备工艺有了新的发展。中南工业大学黄伯云教授的研究小组用粉末冶金制备了 TiAl 合金,其室温塑性也超过 4%,并达到当时的世界先进水平^[11]。

在热加工领域,人们已经在细晶 Ti₃Al、TiAl、Ni₃Al 和 Ni₃Si 中获得超塑性。但对许多金属间化合物难于热加工,此途径难以实现。上海交通大学林栋梁领导的研究组在非细晶的 FeAl (500—600 μm) 和 Fe₃Al (60—100 μm) 中分别得到 620% 和 297% 的超塑性,应变速率敏感指数 m 值分别为 0.4 和 0.34^[12]。至此,6 个重要的铝化物,即 NiAl、Ni₃Al、TiAl、Ti₃Al、FeAl 和 Fe₃Al,除 NiAl 外,都发现具有超塑性。最近,中国科学院金属研究所金属间化合物研究组在研究加 Cr 的 NiAl 合金细晶粒 (3—5 μm) 试样的拉伸性能时,获得了高达 480% 的超塑性^[13]。这些结果为金属间化合物的热加工和复杂零件的成型开拓了新的途径,上述研究工作处于世界领先水平。

用快速凝固技术和机械合金化方法制备微晶,纳米晶以及复合化技术也应用于金属间化合物。中国科学院金属研究所金属间化合物研究组采用内生复合制备 TiC 或 TiB₂ 颗粒强韧化的 NiAl 合金,使室温、高温强度和塑性同时提高 2—3 倍^[14]。他们用机械合金化制备纳米晶 NiAl 块体材料,使其室温塑性提高 2.5 倍,屈服强度提高 56%,强度和韧性都有很大改善。这种纳米晶 NiAl 块体材料经 1 000℃ 保温 100 h 后,晶粒尺寸从 30 nm 仅仅缓慢长大到 56 nm,而且在 30 h 时,晶粒尺寸已基本稳定^[15]。这说明 NiAl 纳米晶组织是比较稳定的。北京科技大学和东南大学的研究小组利用热机械处理,获得伸长的晶粒组织,使 Fe₃Al 合金力学性能明显改善。

2.5 金属间化合物脆性本质与环境影响研究的深化

金属间化合物在不同环境下室温和高温力学性

能具有很大差异,这使人们联想起其脆性本质与环境影响的关系。美国科学家首先认识到这个问题。1991年中国科学院金属研究所金属间化合物研究小组首先用充氢试样室温拉伸试验直接证明了空气中 FeAl 的脆化,实质上是氢致脆性^[16]。上海大学万晓景教授的研究小组系统地研究了加入不同硼含量 Ni₃Al 的环境脆性,得出了硼主要通过抑制 Ni₃Al 的氢脆来改善多晶 Ni₃Al 塑性的结论^[17],得到了国内外同行的普遍关注。

2.6 在纳米-原子-电子结构的层次研究脆性本质

金属间化合物是长程有序相,原子间键合有部分共价键的性质,这是理解它的行为的本质所在。然而由于二元化合物的计算难度大,过去在实验上又缺乏定量测量原子键合性质的手段,所以这方面的工作起步迟缓。进入 90 年代,随着计算设备的发展和实验技术的改进,通过测定由电荷密度分布来检验金属间化合物原子键合特征的工作逐步开展起来。目前国际上有 2 个小组在做这方面的工作:一个是美国 Arizona State Univ. 的 Spence 和左建民与挪威科学家的联合研究组,着重在微衍射物理的探讨;另一个是清华大学朱静教授的研究组,着重于方法的改进及对宏、微合金化对金属间化合物电荷密度的分布与键合特征的影响^[18]。这一课题的前沿特征是很明显的。

由于金属间化合物单晶与多晶(如 Ni₃Al、NiAl)性能差异颇大,所以具有较好综合性能的合金往往都是通过物理冶金或粉末冶金制成双相或多相结构材料,因此金属间化合物的晶界与相界结构对其强韧化的影响早就受到人们的关注。美国宾州州立大学的 Vitek 研究组和上海交通大学陈达研究组对能量弛豫后 Ni₃Al 晶界结构进行了系统的研究,认为加入硼后晶界结构对位错的运动有影响,这在一个侧面解释了硼偏聚在晶界改善塑性的原因。

中国科学院固体原子像实验室曾对 TiAl 合金不同孪晶变体的界面、 γ 与 α_2 相界面结构在原子尺度上进行细致的观察^[19],为进一步的理论计算提供了可供对比验证的实验图像。当前,在原子尺度上将理论模拟与实验观察相互印证的时机已逐渐成熟,在 Ti 的[0001]晶界及 NiAl 金属间化合物的晶界研究方面,也已取得初步结果^[20]。该实验室还在内生颗粒增强 NiAl-TiC 和 NiAl-TiB₂ 界面首先发现存在少量非晶层,这对于吸收界面位错从而改善塑性有重要贡献^[14]。

除了界面结构对金属间化合物的性能有重要影

响外,金属间化合物在纳米尺度的不均匀性,如合金元素的偏聚,合金有序度的变化,应变场不均匀分布等等,也起很大作用。因此,在纳米尺度对其组织结构进行原子种类及排布方式的综合分析,将是深入研究合金强韧化机理的有力手段。我国兼有场发射枪扫描和透射电镜的 2 个实验室,即中国科学院固体原子像实验室和清华大学纳米结构实验室,具有纳米尺度综合分析的有关设备和较丰富的经验,将能对本项目研究的深入开展作出应有的贡献。

3 我国金属间化合物重点要解决的科学问题

本项目重点要解决的科学问题是:

(1)对目前已接近应用的 TiAl 合金探索出加工工艺-组织结构控制-良好综合性能之间的规律;

(2)研究提高 TiAl 基金属蠕变性能的途径,以满足工程设计要求;

(3)对新一代高 Nb 的 TiAl 合金,研究使拉伸延伸率超过 1%的物理冶金规律;

(4)对合金化,复合化及纳米晶高性能 NiAl 合金的强韧化机理开展深入研究,在已有前景的 NiAl 制备方法中确定可稳定的工艺并探索有较好实用性的途径;

(5)对影响金属间化合物超塑性的主要因素、控制条件及微观机制开展深入研究,寻找金属间化合物获得超塑性的最佳条件;

(6)开展宏、微观合金化对金属间化合物成键特征的影响,成份与热处理对金属间化合物有序度的影响和 TiAl、NiAl 合金中晶界、相界的原子构型等方面的研究,并对实验测定电荷密度分布中电子晶体学的最优算法进行改进;

(7)特定合金晶界结构模拟中原子相互作用势的建立与选取;

(8)不同温度金属间化合物中氢扩散系数的测定与环境脆性认识的深化;

(9)MoSi₂ 新型高温结构金属间化合物的探索研究。

4 本项目预期成果与可能达到的水平

通过 4 年的系统研究,预期可以为已显露出应用前景的 TiAl 合金强韧化途径提供实验和理论依据,为 TiAl 合金在中国实用化作出贡献;提供金属间化合物新的制备和加工工艺,加快凝微晶化、复合强韧化和纳米强韧化的规律性和超塑性的最佳条

件,在亚微米、微米多层次阐述金属间化合物的脆性本质与可能改善的途径;总结出 TiAl、NiAl 合金与环境交互作用的特点与规律;为发展新一代使用温度在 900℃—1 000℃ 以上的高 Nb 的 TiAl 合金及 NiAl 合金提供实验和理论依据;并探索在更高温度使用 MoSi₂ 材料的组织与性能的关系。

参 考 文 献

- [1] Austin C M, Kelly T J. Gas turbine engine implementation of gamma titanium aluminide. *Superalloys*, Pennsylvania, TMS, 1996, 539.
- [2] Davidson, D E. Designing with gamma titanium CAESAR program titanium aluminide component application. *Superalloys*, Pennsylvania, TMS, 1996, 545.
- [3] Nazmy M, Lupinc V. Gamma TiAl intermetallic for gas turbine applications. *Materials for Advanced Power Engineering*, 1998, 933.
- [4] Darolia R, Walston W S. Development and characterization of high strength NiAl single crystal alloys. *Structural Intermetallics*, Pennsylvania, TMS, 1997, 585.
- [5] Guo J T, Li H, Sun C et al. Behaviour of boron in poly- and monocrytalline Ni₃Al and its effect on strength at room and high temperature. *Mater. Sci. Eng.*, 1992, A152:120.
- [6] Li H, Guo J T, Sun C et al. Effect of yttrium and cerium on compression properties of Ni₃Al-base alloys. *Journal of Rare Earths*, 1992, 10:44.
- [7] Yin W M, Guo J T, Wang S H et al. Tensile and fracture behaviour of Fe₃Al doped and undoped with magnesium. *Materials for Advanced Power Engineering, Part II*. Netherland: Kluwer Academic Publishers, 1994, 1007.
- [8] Guo J T, Zheng Z, Wu W W et al. Effect of zirconium on the strength and the ductility of boron-free Ni₃Al alloys, *Proceedings of the First Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing*. Pennsylvania, TMS, 1992, 805.
- [9] Chen G L, Sun Z Q, Zhou X. Oxidation and mechanical behaviour of intermetallic alloy in Ti-Al-Nb ternary system, *Mater. Sci. Eng.*, 1992, A153:597.
- [10] Pu Z J, Shi J D, Zou D X et al. Microstruture and mechanical properties of TiAl-base alloy. *J. Mater. Sci. Technol.*, 1993, 9:449.
- [11] Huang B Y, He Y H, Zhou K C et al. Conf. on High-Temperature Intermetallics. Hyatt Istandia, San Diego, CA, U. S. A. 1997, April 27—May 1.
- [12] Lin D. Superplastic behavior of iron aluminides. *Proceedings of International Symposium on Nickel and Iron Aluminides: Preprocessing, Properties, and Applications*. Ohio, ASM, 1996, 187.
- [13] Chen R S, Guo J T, Zhou J Y. Superplasticity of a multiphase Ni-25Al-25Cr intermetallic alloy. *Scripta Metall.*, 1999, 40:209.
- [14] Guo J T, Xing Z P. Investigation of NiAl-TiB₂ in-situ composites. *J. Mater. Res.*, 1997, 12:1083.
- [15] Zhou L Z, Guo J T. Grain growth and kinetics for nanocrystalline NiAl. *Scripta Materialia*, 1999, 40:139.
- [16] 殷为民,郭建亭,胡壮麒.环境对金属间化合物 FeAl 室温塑性和断裂的影响. *北京科技大学学报(增刊)*, 1991, 13:102.
- [17] Wan X J, Zhu J H, Huang S H. Surface reaction, hydrogen diffusivity and environmental embrittlement of intermetallic compounds Ni₃Al and Fe₃Al. *Acta metall. Sinica*, 1995, 8:299.
- [18] Zhu J, Miao Y, Guo J T. The effect of boron on charge density distribution in Ni₃Al. *Acta metall*, 1997, 45:1989.
- [19] He L L, Ye H Q, Ning X G et al. The study of interfaces between TiAl and Ti₃Al phases in the intermetallic compound Ti_{30.7}Al₄₈Mn_{1.3}. *Phil. Mag.*, 1993, A67:1161.
- [20] Wang Y C, Ye H Q. On the tile grain boundaries in HCP Ti with [0001] orientation. *Phil. Mag.*, 1997, 75:261.

KEY BASIC PROBLEMS OF HIGH PERFORMANCE INTERMETALLIC STRUCTURAL MATERIALS

Ye Hengqiang Guo Jianting

(*Institute of Metals, Research, CAS, Shenyang 110015*)

Key words intermetallics, strengthening and toughening mechanisms and methods, TiAl, NiAl