

金属间化合物的微、细观结构和力学性能

傅 敏 洪友士

(中国科学院力学研究所 非线性连续介质力学开放研究实验室(LNM))
北京 100080

摘要 针对金属间化合物的延性,强度,韧性,疲劳和蠕变力学性能,结合材料微结构和材料的力学行为,阐述了它们之间的关系和提高力学性能的机理。通过系统的讨论,指出了该材料的主要问题和今后的研究方向。

关键词 金属间化合物,力学性能,微结构,延性,强度,韧性,疲劳,蠕变

1 引言

由于工业领域,特别是航空工业的发展,对材料的要求越来越高,而常用的材料如Ni基,Al基,Ti基合金难以适应高超音速飞行器(五倍于声速)的性能要求^[1]。在发展新材料过程中,至少有两点值得注意,一是材料的高温抗力,二是新材料制备、加工和使用所要求的力学性能,尤其是室温延性和室温韧性。近10年来,人们在为了提高燃机效率而提高工作温度的时候,逐渐注意到了陶瓷和金属间化合物。

金属间化合物又称有序合金,其结构特征是不同的金属原子在空间上构成有序的排列,主要有面心立方系、体心立方系和密排六方系。根据不同原子的堆垛位置,面心立方系又分为L1₀、L1₂、D0₂₂型;体心立方分为B₂、D0₃、L2₁、C11_b等;密排六方分为D0₁₉型和Cu₃Ti型等典型空间排列(图1)。由于原子间既存在金属键,又存在共价键,因此,该种材料不同于一般金属,也有别于一般陶瓷材料。一些有应用前景的金属间化合物和传统材料相比在高温比刚度,比强度,抗氧化性,抗蠕变性都较优越,而明显的缺

陷是室温下塑性和韧性不足。主要原因是晶体结构的长程有序,大的位错柏氏矢量,大的单位晶胞,较低的对称性等因素造成^[2],因而多年来对这种材料的研究工作大多是针对于这些问题的。不过,仍有一些金属间化合物有着足够的延性和韧性,而且通过研究工作者的努力,使一些原本脆性的金属间化合物材料的延性和韧性得以提高,如B致多晶Ni₃Al韧化—这一突出成果^[2]。然而一些关键的材料,如Ti-Al系航空航天材料还需要进一步地改善综合力学性能。

许多金属间化合物作为结构材料在高温下(800—900℃)和其它合金材料相比有着显著优越的性能,极具应用潜力。如Ni₃Al不但可作为高温材料,也可作为耐磨、耐空蚀材料。Fe₃Al能代不锈钢用作耐蚀和高温抗氧化材料,Zr₃Al可作为原子能领域的结构材料^[3],MoSi₂在1400℃仍具有600MPa的强度,是未来的超高温材料。表1列出了典型高温合金和金属间化合物主要力学性能^[1,2,4,5,6]。

由于多数金属间化合物延、韧性不足,一些金属间化合物仍处在实验室的研究阶段。为了避免盲目的开发所造成的财力和物

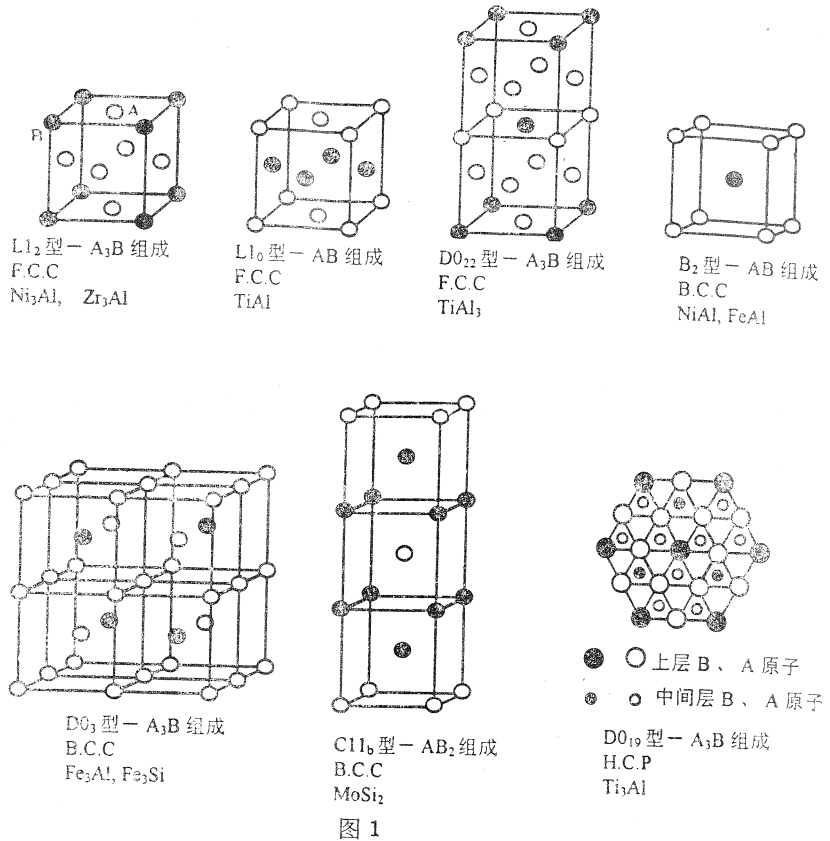


图 1

表-1 典型高温合金和金属间化合物主要力学性能

| 性能 材料 | 密度 g/cm ³ | 杨氏模量 GPa | 室温韧性 MPa√m | 拉伸蠕变 极限温度℃ | 氧化极限 温度℃ | 室温伸长 % | 抗张强度 MPa |
|---------------------|-------------------------|--------------------|---------------|---------------|-------------|-----------|-------------|
| Ti基合金 | 4.5 | 95~115 | 12~50 | 600 | 600 | 10~25 | 480~1200 |
| Ni基合金 | 8.3 | 206 | 30~100 | 800~1090 | 870~1090 | 3~25 | 1250~1450 |
| Ti ₃ Al基 | 4.3 | 110~145 | 13~30 | 800 | 650 | 2~10 | 800~1140 |
| TiAl ₃ 基 | 3.8 | 160~180 | 12~35 | 750~950 | 800~950 | 1~5 | 440~700 |
| NiAl | 5.9 | 297 ^[5] | 12~15 | 1100 | / | 2 | / |
| MoSi ₂ | 6.5 | 379 | 4~5 | / | >1700 | / | / |

力损耗，根据开发 Ti₃Al 的经验，美国正在鼓励其它种类金属间化合物物理本质^[1]的基础性研究，力争开发高性能，经济性，高可靠性的产品，显示出研究和制备高性能的金属间化合物是新材料发展的一个重要趋势。

涉及到金属间化合物冶金制备、加工技

术，除熔铸法、粉末冶金法^[7]、定向凝固法等常规冶金方法以外，还包括了一些新的技术^[8]，如：快速凝固法^[9,10]，自燃烧高温合成法^[11,12]，元素粉末法，冲击波成型技术，附加侧压的挤压技术，包套复合锻技术^[13]，超塑性成型技术^[8]，材料复合技术等。一些技术在改善材料微结构，进而提高

性能方面,确实起到了明显的作用。如保证TiAl组织致密性和晶粒细化的包套复合锻技术;利用非晶粉制备TiAl超微晶粒度的机械合金化方法^[14];另外,采用热等静压处理^[10](HIP)、自蔓延合成法(如TiB/Ti₃Al^[12])、压铸法(如Al₂O₃/Ni₃Al^[15]、SiC/Ti₃Al^[16])等技术可制备金属间化合物基复合材料。研究证明,金属间化合物基复合材料^[17]对进一步增强韧性、强度和高温蠕变性有比较好的前景。

以往关于金属间化合物的综述性文章往往侧重于材料的制备,材料的结构,力学性能数据,而较系统地阐述力学性能和微结构关系的却很少。本文力求在这一方面作一尝试。

2 延伸性

2.1 基于微观结构尺度的考虑

基于金属间化合物的微观结构,长程有序的晶体结构具有对称性低,单位晶胞大,位错柏氏矢量大,这些都导致材料的低塑性。塑性变形过程中,其位错的组态也和一般金属材料有大的差异,除了包含有和一般金属材料相近的堆垛层错外—超点阵内禀层错(SISF),还有带有APB(反向畴界)的超点阵位错和其中分位错分解的复合层错(CSF)^[18],故而有序合金中反相畴界能和堆垛层错能的高低对合金的塑性有很大的影响。

Rice等^[19]用位错和能量的观点分析了材料的断裂特点,并采用G(剪切模量)、b(位错柏氏矢量的模)、γ(裂纹表面能)三个参量来判别断裂模式。当式

$$G \cdot b / \gamma > 10 \quad (1)$$

满足时,发生脆性断裂;当式

$$G \cdot b / \gamma < 7.5 \quad (2)$$

满足时,则为塑性断裂。从物理本质上我们也可以对式(1)、(2)进行理解:提高塑性,从宏观力学响应曲线来看,实际上就是

延长流变区间,从另一个角度来看降低屈服应力和断裂应力的比值,大都可以改善塑性。上式中抗断裂能力和γ参数相关;抗屈服能力和G、b参数相关,三个参数均由原子键价结构,原子排列的微观结构所决定。

根据弹塑性基本理论,发生协调的塑性变形需要有5个独立滑移系,但多数有序合金滑移系很少,如六方晶体DO₁₀的Ti₃Al在室温时只有一个滑移系,六方Co₃V有三个滑移系,因而在改善塑性的材料选择上倾向于采用面心和体心立方结构的金属间化合物。

改善有序结构的合金化是近年来比较活跃的一个领域,有人^[20]用“簇”计算法提出DO₂₂转变为L₁₂的电子结构模型,其主要目的就是设计电子云重叠区域的球化程度,降低键的方向性,从而提高塑性。孟长功^[21]计算得出,Ni₃Al中的Ni-Ni键与Ni-Al键为相似键。因此可以预计,单晶Ni₃Al的塑性将优于Al₃Ti,这已得到实验的证实。在试验研究方面用Fe, Ni加入六方结构Co₃V^[22]中取代部分Co后,六方结构转变成面心立方结构,材料的室温塑性得到显著提高,室温拉伸率由原来的~0提高至35%。Fe和Mn加入到Ni₃Al中;从V, Cr, Mn, Nb, Mo, B等合金元素中选一种或几种加入到Ti-Al合金以提高塑性等方法都有报道。

一般认为金属间化合物有序化程度的提高会造成塑性下降。然而,文[18]指出Mg₃Cd在无序状态下,主要是通过基面产生滑移,而在其它晶面上几乎观察不到滑移。有序化后,则除{0001}基面外,诸如{10 $\bar{1}$ 0}, {10 $\bar{1}$ 1}及{10 $\bar{1}$ 2}之类的柱面及锥面也可成为新的滑移面,从而显著改善加工性能。对于单晶金属间化合物,选取适当的应力取向,即使在室温下也呈现明显的塑性。

2.2 基于细观结构尺度的考虑

从细观结构考虑,有些材料虽然有足够的滑移系,如面心立方的Ni₃Al,单晶有很好的塑性,但其多晶体在室温时仍很脆,这是

晶界脆性造成的。这种材料通过提高纯度以减少晶界偏聚^[22],其在室温下的韧性仍无改善,这只能归咎于晶界本质脆性。一个可能的原因是晶界附近电荷不均匀分布,导致晶界结合力降低。Frost^[22]用重合点阵模型对L1₂型结构的晶界进行了模拟计算,结果指出,有序结构的晶界滑移、晶界吸收和发出空位、位错的能力要比无序结构的低。

新近的观测、分析研究^[23]发现,由相邻晶粒取向引起的变形协调程度严重地影响塑性变形行为,分析中引入几何协调因子 m' 来考察双晶粒的协调性:

$$m' = \cos\varphi \cdot \cos\lambda \quad (3)$$

式中 λ 为相邻晶粒的滑移方向的夹角, φ 为相应滑移面的夹角。故位错可动性除了考察施密特因子 m 外,还要考察几何协调因子(m' 的取值范围为0~1),该值可根据两晶粒间的变换矩阵(\bar{R})而确定。容易看出,施密特因子 m 反映分解剪切应力的比例,而 m' 反映的是两晶粒滑移中甲晶粒分解到乙晶粒的应变率。文献[23]的试验考察了Ti-47.5Al-2.5Cr合金的变形行为,该合金的组织中存在着 γ/γ 和 γ/α_2 界面,结果指出120°的 γ/γ 位向关系具有最好的协调性。对于TiAl基合金的层状组织,其中的 γ 晶粒间的转动关系为180°。而等轴 γ 组织则取向任意,故而具有较多的120°角的转动关系,从而具有较高的延性。实验中还注意到层状结构的层片厚度对变形也有影响,大于1 μ m的 γ 片层将激发更多的滑移系。

另外一个值得注意的变形行为是许多多晶金属间化合物^[3],如Zr₃Al、Ni₃Fe、Ni₃Mn、Cu₃Au和Ni₃Al等在屈服阶段呈现应力—应变曲线的起伏。低于600℃,且低应变率 $<10^{-4}S^{-1}$ 的情况下,Zr₃Al呈现这一现象,而在同样的应变率,更高的温度则不出现这一现象。屈服阶段的变形 ε_L 表达式为:

$$\varepsilon_L = \frac{k_y}{\theta} \cdot d^{-\frac{1}{2}} \quad (4)$$

式中强度因子 k_y 为Hall-Petch关系斜率, θ 为应变硬化率。因而环境因素,如温度的影响就在于它们对 k_y 和 θ 的影响,晶粒尺度 d 也影响着这一关系。文[3]作者认为存在一个晶粒临界尺寸: d_c ,当 $d < d_c$ 时材料表现足够的延性,即:

$$d_c = \left(\frac{y \cdot K_{Ic} - k_y}{\sigma_0} \right)^2 \quad (5)$$

式中 y 为有序单元几何因子, K_{Ic} 为平面应变断裂韧性。按式(5)估计,Zr₃Al临界值 d_c 可达35mm,因而即使粗大晶粒的Zr₃Al也有很大的延性。文[24]认为,在TiAl中,细化的亚双态组织结构可以减少晶内位错塞积程度,界面有利于激发孪晶,同时又进一步促进位错滑移,结果使塑性大幅度提高。

对于化合物而言,另一个特别值得注意的是其缺口敏感性。文[3]中Zr₃Al的表面,如用车削和磨削,则室温延伸率只有1.5%,断裂模式也从穿晶到晶间转化,用180号SiC砂纸打磨后室温延伸率为15%,经电解抛光的试样,室温延伸率可达30%左右。

3 强度 (屈服、断裂)

许多金属间化合物的屈服强度随温度升高而提高,直至一个峰值温度然后下降。温度—强度正关系阶段称为反常强化,而且多数在单晶和粗晶中明显表现出这种行为。显然,这种现象和材料本身的微观结构有某种关联。高温下的反常强化普遍的解释是高温下其它滑移系的启动引起交滑移,形成位错割阶起到阻碍位错运动的作用;还有一种解释^[18]是根据比较热平衡、非热平衡状态的运动位错对反相畴界上有序度分布不同来说明强化的原因,如图3所示。

未达到热平衡的AA' (新生成APB)和BB'的APB的能量存在差异,由此得出需额外切应力 $\Delta\tau = (\gamma_{AA'} - \gamma_{BB'}) / 2b$,经过一些近似,推导得出:

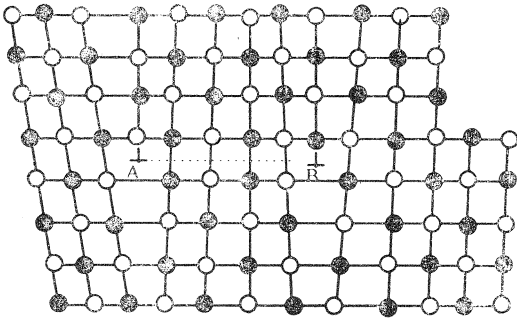


图2.有序点阵不全位错A, B;
反相畴界APB (AB虚线);

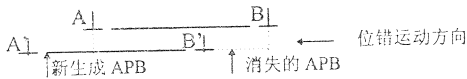


图3.位错组态滑移运动示意 (AB: 热平衡态,
A₁B₁: 非平衡态)

$$\Delta\tau = N \cdot k \cdot T \cdot S_0^2 / 4b \quad (6)$$

式中N为滑移面的原子密度, k为玻尔兹曼常数, S₀为晶体有序度, 对于CuZn合金, 根据各个温度求出S₀, 由该值得求τ, 表明峰值温度为248℃, τ与温度变化的关系也和实验结果较吻合^[18]。

从细观范畴来考察金属间化合物, 首先我们描述一下Kurnakov型化合物所呈现的强度特征现象^[18], 这种类型的化合物在非热稳定状态下固相呈现有序化程度逐渐变化过程, 在有序化过程中形成反相畴(有序排列小区), 反相畴的界面形成反相畴界APB, 对应于这样的微观结构, 有序点阵扫过反相畴APD之后, 反相畴被剪切, 使反相畴界面面积增加, 据此导出分切应力为:

$$\tau = \frac{\gamma}{d_A} \left(1 - \frac{3\omega}{d_A} \right), \text{ 当 } d_A \gg \omega \quad (7)$$

式中γ为反相畴界APB能, d_A为APD尺寸, ω为APB宽度, 由上式可以得到 d_A = 6ω时τ最大, 即有序化过程中反相畴达到某种尺寸时具有最大强度。

从许多研究工作来看, 晶粒尺度对强度

的影响仍较好地符合Hall-Petch关系, 即:

$$\sigma_y = \sigma_0 + k_y \cdot d^{-\frac{1}{2}} \quad (8)$$

公式中 k_y 反映了晶界阻止滑移位错的程度^[25]:

$$k_y = \tilde{m} \cdot \left(\frac{\tau^* G b}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (9)$$

式中 \tilde{m} : 泰勒方向参数; τ*: 位错穿越晶界或启动晶界位错源所需切应力。

一方面, 温度的升高引起剪切模量G和 \tilde{m} 的减小, 从而k_y降低, 式(8)的σ_y有减小的趋势; 另一方面, 反映晶格和缺陷对滑移位错的阻力参数σ₀ (σ₀ = σ₁ + σ_d) 却随温度的升高而增大 (和一般金属材料不同), σ_y又有增大的趋势。由于后者在某一温度阶段的主导作用, 金属间化合物呈现反常温度关系。

高温环境下金属间化合物强度随着温度升高而升高, 另外可以减小流变阶段应变硬化率下降的程度。应变率和温度对强度的影响, 从理论上推知可能存在着一一定的对应性。确实, 在高温下, 某些金属间化合物在低的应变率情况下可以激发多系滑移和高温下再结晶的软化过程。在多系滑移主导下, 可使强度进一步升高, 这种反常关系(图4)在高温、粗晶粒^[8]情形下表现得愈加明显。虽然如此, 强度对应变率的敏感性大大低于

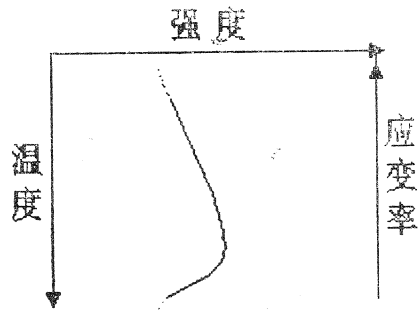


图4.温度和应变率对强度的反常关系示意图

温度的影响。有些金属间化合物只在短暂的某一阶段才呈现应变率的反常强化效应^{〔26〕}（见图5中圈起的部分），这也反映了化合物内部存在着软化和硬化并存的竞争机制。

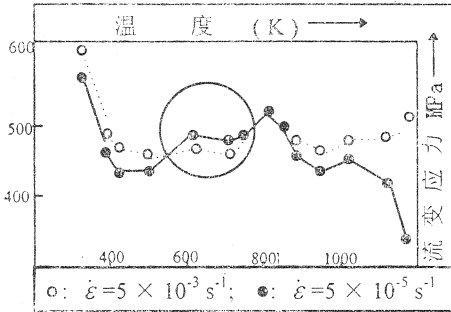


图5.一种TiAl-V合金不同应变率条件下流变应力与温度的关系^{〔25〕}（图中圈起部分为应变率主导下的反常强化效应）

综上所述，有许多因素影响强度性能，因而本构方程的建立要考察不同材料中各因素的敏感性，而且诸因素间往往是耦合的，以致于难以构建一般表达，因此很少有这方面工作的文献报道。

对于TiAl这一金属间化合物研究来看，虽然其呈现不同的组织形态，许多研究工作都表明其强度仍较好地符合 Hall-Petch 关系，对于组织结构为粗大层状的，其 k_y 约为 $5\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ ，双态结构为 $1\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ ^{〔27〕}，有人^{〔28〕}得到Ti-48Al-xMn经不同热处理的不同 σ_0 和 k_y 值。

对于存在增强相的金属间化合物基复合材料，其强度仍满足混合法则，即：

$$\sigma_c = f \cdot \sigma_r + (1 - f) \cdot \sigma_m \quad (10)$$

式中 f 为增强相体积百分数、 σ_r 为增强相强度、 σ_m 为基体强度，考虑材料复合后仍存在着基体和增强相的界面，将式(10)写为：

$$\sigma_c = (1 - \sum_1^Z f_i - f) \cdot \sigma_m + \sum_1^Z f_i \sigma_i + f \cdot \sigma_r \quad (11)$$

式中 f_i 和 σ_i 分别为界面体积百分数和强度， Z 为各种界面数目。由于界面性能参数不易

得到，现行研究仍使用式(10)。

4 韧性

为了保证金属间化合物材料使用可靠性，提高该材料韧性是近年来的热门课题。大量研究表明材料的显微结构对断裂韧性及其机理会产生重大影响。Ritchie^{〔28〕}等人认为韧化过程分为内禀和外禀两种机制，内禀韧化过程和组织形成有关，包括常规合金化，微合金化，韧性相致钝化和变形协调；外禀韧化过程与降低裂尖应力强度因子有关，包括韧性相桥接，韧带增韧，微裂纹屏蔽增韧等。下面对主要的几种机理及其相关力学模型进行探讨。

4.1 钝化

在脆性基体(α)里分布着连续的韧性第二相(β)，则由于韧性第二相的多滑系系统可以协调或包容脆性相的变形，并使裂尖钝化(示意图6)。这一机制的增韧可以用下式^{〔29〕}表示(由裂尖场推导)：

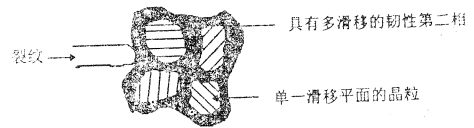


图6.韧性第二相钝化增韧机制示意

$$K_{Ic} = K_m \left[1 + V_\beta \left(\frac{\sigma_\beta^f}{\sigma_\alpha^f} \right) \right]^{\frac{n-1}{2n}}$$

$$\left[1 + V_\beta \left(\frac{\epsilon_\beta^f}{\epsilon_\alpha^f} - 1 \right) \right]^{\frac{n+1}{2n}} \cdot \left[\frac{E_c}{E_m} \right]^{\frac{n+1}{2n}} \quad (12)$$

式中 K_m 为脆性基体的断裂韧性值， n 为应变硬化指数的倒数， V_β 为韧性相的体积百分数， ϵ_α^f 和 ϵ_β^f 分别为 α 和 β 相的有效断裂应变，这一模型计算得到了Ti₃Al基($\alpha_2 + \beta$)的实验验证，而且模型和实验的结果都指出随着 β 相的增加，韧性增大。

4.2 桥接

另外一种增强断裂韧性的方法是普遍使

用的将韧性第二相弥散到脆性材料中，这些分散的颗粒在已形成的两裂纹面间形成桥接（图7），从而减小裂纹张开位移和裂纹尖



图7. 裂纹桥接示意

端的应力强度因子。Budiansky 等^[30]利用理想弹塑性模型（桥接颗粒）得到复合材料增韧效果为：

$$K_c = K_m \left[(1 - c) \frac{E(1 - v_m^2)}{E_m(1 - v^2)} + \frac{C \cdot E \cdot \sigma_p(2V_p)}{K_m^2(1 - V^2)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (13)$$

式中C为增强相浓度， σ_p 和 V_p 分别为颗粒承受的应力和位移。另外公式中括号里的首项表示基体的应变能释放率，后一项则与韧性第二相的塑性功相关。基于接桥长度L的另外一种表达^[30]：

$$K_c = K_m \sqrt{(1 - C) \frac{E(1 - v_m^2)}{E_m(1 - v^2)} + 2C\sigma_p \sqrt{\frac{2L}{\pi}}} \quad (14)$$

在实验观测中，桥接长度L随着裂纹总长的增加而增加到一定值后保持恒定（动态恒定），为此，文[31]给出：

$$K_c = \sqrt{K_m^2 + \frac{E}{1 - v^2} \cdot f \cdot t \cdot \sigma_0} \cdot \int_0^{U^*/t} \left[\frac{\sigma(u)}{\sigma_0} \right] d\left(\frac{u}{t}\right) \quad (15)$$

式中 σ_0 , f , t 分别为桥接相的屈服应力，体积百分数，特征尺度， $\sigma(u)$ 为桥接相随变形的应力响应； U^* 为增强相断裂点的临界裂

纹张开位移。

在实验观察中，由于 Ti_3Al 有 β 韧性相，很容易想到其有桥接增强作用，但实际这种效果不到12%，而外加Nb或TiNb颗粒却对它有明显的桥接增韧作用^[29]。通过Frastra断裂过程追溯再现^[32]——这一计算机断面分析新技术，发现TiNb(20%)增强 $\gamma-TiAl$ 的最大增强可达 $40 MPa\sqrt{m}$ 。而且在 Ti_3Nb 浓度较高的区域，裂纹发展明显滞后于浓度低的区域，并存在桥接区域。

4.3 剪切韧带增韧

许多的实验观察发现裂纹在发展过程中于裂尖前沿存在着非共面的裂纹，在这些裂纹之间存在着未发生破坏的区域——我们称为韧带，示意图如图8所示。主裂纹的扩展势必破坏这些韧带区域，势必提供更多的破坏能，利用J积分进行分析，我们有^[29]：

$$J = J_m + J_1 \quad (16)$$

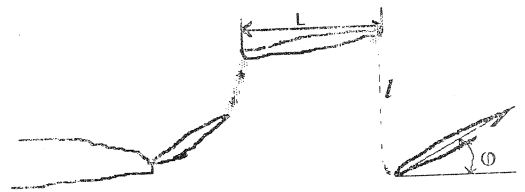


图8. 剪切韧带区域几何示意

这里J是总的J积分值， J_m 和 J_1 分别为基体和韧带断裂扩展所必需的J积分值。根据示意图的几何关系，不难得出：

$$J_1 = V_1 \cdot \tau_1 \cdot \gamma^* \cdot \bar{l} \quad (17)$$

式中 V_1 为裂尖前沿韧带区域韧带的断裂面积百分数； τ_1 为韧带剪切应力； γ^* 为剪切应变； $\bar{l} = l[1 + (L/l)\text{tg}\phi]$ 表示平均韧长。进一步，则有：

$$\frac{(1 - v^2)K^2}{E} = \frac{(1 - V_1)(1 - v_m^2)K_m^2}{E_m} + V_1 \cdot \tau_1 \cdot \gamma^* \cdot \bar{l} \quad (18)$$

或

$$\left\{ \begin{aligned} K_c &= K_m \{ (1 - V_1)w + V_1 T_1 (1/D) \\ &\quad [1 + (L/l) \operatorname{tg} \phi] \}^{\frac{1}{2}} \\ w &= \frac{E(1 - v_m^2)}{E_m - (1 - v^2)}, \\ T_1 &= \frac{E \tau_1 \gamma^* D}{(1 - v^2) K_m^2} \end{aligned} \right. \quad (19)$$

式(19)中D为平均晶粒尺寸, 可以把 T_1 看成是韧带和基体的断裂功之比。注意到, 式(19)和(13)存在着相似性, 只是换了几个参数, 如 σ_p 取代 $\sqrt{3}\tau$, C取代 V_1 , 位移 $2V_p$ 取代 $\gamma^*l/\sqrt{3}$, 这样我们还可以把 T_1 一般化为:

$$T_1 = \frac{E w^* D}{\tau (1 - v^2) K_m^2} \quad (20)$$

其中 w^* 可以用反映其物理本质的多种形式表达的断裂功。

根据文献[29], 我们可以按照测定的 R_s (断口真实面积与投影面积之比), 即由 $R_s = (4/\pi)(R_L - 1) + 1$ 和 $R_L = l/L + 1/\cos \phi$, 可得:

$$\left\{ \begin{aligned} K_c/K_m &= \{ (1 - V_1)w + V_1 T_1 (1/D) \\ &\quad [1 + \psi(\phi, R_s)] \}^{\frac{1}{2}} \\ \psi(\phi, R_s) &= \sin \phi / \{ [1 + \frac{\pi}{4}(R_s \\ &\quad - 1)] \cos \phi - 1 \} \end{aligned} \right. \quad (21)$$

Chan等^[29]对TiAl金属间化合物的研究结果指出层状结构的断口 $R_s = 1.2$, 等轴状组织的断口 $R_s = 1$, 故而层状组织的 γ -TiAl具有最好的断裂韧性。

Paris^[33]提出了一个较简化的表达:

$$\Delta K_b = 2V_1 \sigma_f \sqrt{2L/\pi} \quad (22)$$

式中 σ_f 为断裂应力临界值, L为韧带桥接区域总长:

事实上, 真正的零部件或力学实验用的试样, 具有一定的尺寸形状。当裂纹、韧带桥接区域尺度和上述的尺寸具有可比性时, 韧性增加可采用Tada的表达^[34]:

$$F = \frac{3.52 \frac{x}{a} - 4.35 - 5.28 \left(1 - \frac{x}{a}\right)}{\left(1 - \frac{a}{w}\right)^{3/2} - \left(1 - \frac{a}{w}\right)^{1/2}}$$

$$\left. \begin{aligned} &+ \frac{1.3 - 0.3 \left(1 - \frac{x}{a}\right)^{3/2}}{\left(1 - \left(1 - \frac{x}{a}\right)^2\right)^{1/2}} + 0.83 \\ &- 1.76 \left(1 - \frac{x}{a}\right) \cdot \left\{ 1 - \left(\frac{x}{a}\right) \left(\frac{a}{w}\right) \right\} \end{aligned} \right\}$$

$$\Delta K = \frac{2}{\sqrt{\pi a}} \int_0^L \sigma(x) F\left(\frac{x}{a}, \frac{a}{w}\right) dx \quad (23)$$

当 $L/a \rightarrow 0$, 且 $L/(w-a) \rightarrow 0$, 则:

$$F = \sqrt{a/2x} \quad (24)$$

进一步, 若 $\sigma(x)$ 近似为常数, 则式(23)为:

$$\Delta K = 2\sigma \sqrt{\frac{2L}{\pi}} \quad (25)$$

式(23)常用来评价大尺度桥接增韧, 式(25)称为小尺度桥接增韧, Ritchie^[35]对Nb(层片状)增韧Nb₃Al的 $K - \Delta a$ 阻力曲线描述为两个阶段, 前段曲线符合式(23)、(25), 误差不大, 式(23)描述的理论曲线能较好地反映实验曲线的趋势。从机理上看, 式(23)表达了裂尖前沿和裂纹尾迹的应力状态的转变, 即由平面应变占主导转向平面应力占主导, 以致塑性区增大, 耗能增

加, 故而从实验曲线和理论曲线上看阻力曲线的后段K增加得很快(图9)。

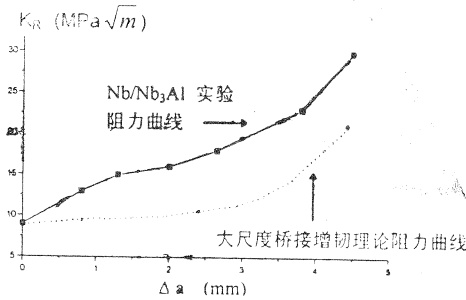


图9. Nb增韧Nb₃Al复合材料的实验和理论阻力曲线示意^[31]

4.3 孪生增韧

作为滑移变形的补充, 有些金属间化合物在塑性变形中出现变形孪晶, 许多研究发现双相 TiAl 合金随着温度的升高, 除 $\frac{1}{2}\langle 110 \rangle$ 位错滑移外, 出现了 $\langle 112 \rangle$ 型孪晶位错。Deven等人^[36]观察到出现孪晶从而具有 $16\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ 韧性, 然而 Ti-51Al-2Ta 无孪晶, 断裂韧性只有 $8.5\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ 。许多的实验结果都表明韧带引接和孪晶是 γ -TiAl 合金的主要增韧途径。

根据孪生引起的断裂功的增加, 文献 [36] 得出如下的增强关系:

$$\begin{cases} \lambda = K_{\infty}/K_0 = \sqrt{1 + V_t \cdot E \cdot \Delta G_{SS} / K_0^2} \\ \Delta G_{SS} = \{ \alpha^2 \sigma_y^2 / H - \sigma_y^2 (1/H - 1/E) \} h \end{cases} \quad (26)$$

式中 V_t 为孪晶区域 (TPZ) 变形孪晶的体积百分数; ΔG_{SS} 为产生 TPZ 区域的耗能; H 为应变硬化系数 (定义 $\epsilon = \sigma/H$); 由于在 TPZ 中应变硬化, 实际平均应力 $\sigma = \alpha \cdot \sigma_y$; h 为 TPZ 区域离断裂面的深度 (可通过光干涉显微像予以确定)。 γ -TiAl-Mn 材料^[37]研究工作表明, 不同组织对应的增强系数 $\lambda = 1.2$ 和 2.12 , 所得数值和实验结果基本吻合。

除了自身组织引起的孪生外, 文 [5] 采

用氧化锆增韧金属间化合物基复合材料的纤维相也有报道。事实上, 近年来利用纤维或颗粒增强金属间化合物基复合材料的研究工作越来越多。文献^[38]利用颗粒 Nb 增强 Nb₃Al, 其断裂机制为 Nb 韧性第二相桥接和 Nb₃Al 基体韧带增韧的叠加, 即利用式 (15) 和式 (22) 得到和实际结果一致的结论。另外裂纹尖端一定范围内的微裂纹的萌生对缓解主裂纹尖端应力强度因子也能产生增韧效果^[38]。

5 疲劳

一般认为^[2]金属间化合物的长程有序结构抑制了交滑移过程和减少了有效的滑移系统, 从而降低了循环加载过程中裂纹萌生的可能性, 使有序合金的高周疲劳寿命高于无序合金。然而相比较而言疲劳方面的工作并不多, 尤其是高温和低周疲劳方面。

在数学模型方面, 普通的 Paris 公式一直是比较实用的分析工具。然而由于复合材料的出现和工件复杂的工作环境, 人们试图用某些物理、数学参数来表征上述的影响, 并对 Paris 公式进行修正。这里值得一提的是近年来提出的双参数^[39]判据及其对应的物理机理。

双参数判据指的是除了裂尖区域循环载荷引起裂纹扩展的疲劳应力强度因子阈值 ΔK^*_{th} 以外, 还有一个静态参数临界值, 即 K^*_{max} , 疲劳裂纹的扩展要同时满足 ΔK^*_{th} 和 K^*_{max} 条件, 故有:

$$\Delta K^*_{th} = \Delta K^*_{max} (1 - R^*) \quad (27)$$

式为 R^* 为临界应力比。有趣的现象是 R^* 取决于工作环境的变化, 一旦环境确定, 不管材料的成分、滑移方式、强度 (弹性模量、试样取向、疲劳机构如何, $\Delta K^*_{th} - K^*_{max}$ 的实验数据均落在同一条直线上, 即和式 (27) 吻合得很好 (R^* 为定值), 文 [39] 的实验比较了多种铝基复合材料的上述关系, 得出 $R^* = 0.6$ 。

式 (27) 可以这样理解, 在确定的工况和实验条件下有:

$$\Delta K = K_{max} (1 - R) \quad (28)$$

当 $R < R^*$, 令 $\Delta K = \Delta K_{th}^*$, 则由式 (27)、(28), 得:

$$K_{max} < K_{max}^* \quad (29)$$

这时裂尖扩展取决于 K_{max}^* ; 同理, 当 $R > R^*$ 时是 ΔK_{th}^* 控制, 在工作环境恶劣的情况下 (如应力腐蚀疲劳), R^* 增大, 则 K_{max}^* 的作用增加, $K_{max}^* - \Delta K_{th}^*$ 直线倾向于 K_{max}^* , K_{max}^* 控制区域增大 (图10)。双参

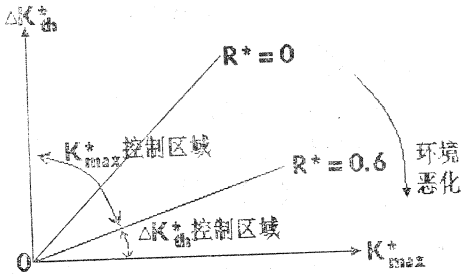


图10. 双参数控制区域及环境对R*影响示意

数对应的物理意义可以看成: ΔK_{th}^* 提供裂纹尖端前沿必要的疲劳塑性损伤, 而 K_{max}^* 提供足够的力分开裂尖结合。从这个理论出发, 我们可以推知, 脆性材料的 R^* 较大, ΔK_{th}^* 较小, 因而裂尖扩展判据主要依据 K_{max}^* 。

根据实验结果 ΔK_{th}^* 受微结构的影响很小, 因此微结构主要影响的是 K_{max}^* 。对于基体材料来讲受晶粒尺度的影响较大, 当晶粒尺寸大时, 变形主要依靠在同一平面内的滑移, 这时裂纹在扩展过程中于晶界附近转折, 从而提高 K_{max}^* 。而小晶粒的均匀滑移不能提供该过程, 而只有塑性钝化。另一方面, 在恶劣环境下 (如高温), 粗颗粒材料的晶界将为扩散提供便利的通道, 而使 K_{max}^* 下降, 另外裂纹生长速率 (da/dN) 越低, 环境的影响越敏感。

从物理本质上来看 K_{max}^* 和 K_I 很相似,

然而提高 K_I 并不都能够提高循环载荷下的 K_{max}^* , 文[28]的工作考察了由李晶增韧 (γ -TiAl) 的金属间化合物, 由于裂纹尖端的李晶在循环载荷下的不可逆性, 特别是由于 Mn 的加入而使应变李晶的不可逆性增加, 从而加速疲劳裂纹生成速率, 机理示意如图11。

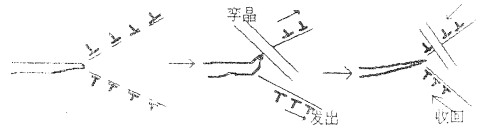


图11. 裂纹尖端位错 (包括李晶) 在循环应力作用下运动示意

这种现象可以启发我们如果添加某种可逆性强的强化相, 则可能既增韧, 又可使材料疲劳强度提高。不过至今未看到在这方面的研究报道。

Ritchie等^[40]用修正的Paris公式来对 Nb 层增韧 Nb₃Al 进行描述, 通过控制 Nb 层厚度和排布方向得到不同的微结构, 从而影响式 (30) 中 q 和 p 的数值 (如: 50 μ mNb/200 μ mNb₃Al, q = 3, p = 7; 125 μ mNb/500 μ mNb₃Al, q = 3, p = 8; 250 μ mNb/1000 μ mNb₃Al, q = 10, p = 13)。

$$\begin{aligned} \frac{da}{dN} &= C \cdot (\Delta K)^q \cdot K_{max}^p \\ &= \frac{C}{(1-R)^p} \cdot (\Delta K)^{q+p} \\ &= C' \cdot \Delta K \xi \end{aligned} \quad (30)$$

一般来讲, 对于延性材料, 疲劳破坏取决于裂尖的疲劳塑性损伤, 这反映在式 (30) 中的指数 q 和 p, 即有 $q > p$ (如 Ni 基合金: $q \sim 3$; $p \sim 0.4$), 而脆性材料 $q \gg p$ (如 Si₃N₄: $q \sim 3$; $p \sim 29$)。金属间化合物由于韧性相增韧, q/p 数居于延性和脆性陶瓷材料之间^[41, 42]。

目前对疲劳的研究工作大多是在含有韧性增强相的金属间化合物材料来进行, 这也反映了研究工作方向的发展趋势, 但从一些

结果来看^{〔43〕}化合物增韧(Ti-48Al+20v%TiNb)并不一定能提高疲劳裂纹扩展抗力。而通过加入第二相(Nd)使裂纹发生周期性转折(图12),以及循环应力引起的裂纹闭

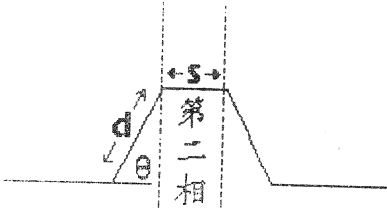


图12. 疲劳裂纹曲折扩展并通过第二相示意

合效应,的确可以减小裂尖的 ΔK_{tip} 和降低疲劳裂纹生长速率,即^{〔41〕}:

$$\Delta K_{tip} = \Delta K_{eff} \left[\hat{d} \cos^2 \left(\frac{\theta}{2} \right) + (1 - \hat{d}) \right]$$

$$\frac{da}{dN} = \left(\frac{da}{dN} \right)_L [\hat{d} \cos \theta + (1 - d)] \quad (31)$$

$$d = \frac{d}{d+s}$$

式中 $K_{eff} = K_{max} - K_{cl}$; $(da/dN)_L$ 为没有转折的裂纹扩展速率。式(31)的描述已在Nb/MoSi₂^{〔41〕}和Nb/Nb₃Al^{〔35〕}中得到证实。虽然如此,和化合物增韧相比,抗蠕变能力将会有所下降。

观察疲劳断裂的断口,还可以注意到,韧性相并不呈静态加载条件破坏时的韧窝型,而呈穿晶型,这说明循环加载条件下韧性相的增韧机制明显地受到抑制^{〔42〕}。

和长裂纹的疲劳特性不同,短裂纹的疲劳抗力更取决于材料的内禀性能。文〔44〕针对于TiAl的两种微结构(双态和层状组织结构)进行了短裂纹(<300 μ m)疲劳试验,结果表明虽然层状组织的TiAl断裂韧性、长纹韧的疲劳抗力较大,而在短裂纹试验中,由于缺乏桥接增韧等外禀机制,其疲劳抗力和双态结构相比不显优越性,甚至低于双态结构的短裂纹扩展抗力。

对于高温疲劳试验,有限的工作^{〔42〕}表

明,随着温度的升高,塑变能力增强,即内禀抗力增大;而韧性第二相(桥接相)强度降低,即外禀抗力下降,两种机制竞争的综合结果是:对于TiNb/TiAl复合材料,在25~800 $^{\circ}$ C温度范围内, $\Delta K-da/dN$ 曲线相近;而在高温下的非复合TiAl材料,由于内禀抗力而使 ΔK^*_{th} 比室温高一个数量级。

若依据式(30)积分估计寿命的话,对于金属化合物材料 $\xi \sim 20$,故而

$$N_f = \frac{2}{(\xi - 2)C'(Y \cdot \Delta \sigma)^2} \cdot \left[a_0^{\frac{2-\xi}{2}} - a_f^{\frac{2-\xi}{2}} \right] \quad (32)$$

N_f 将对 $\Delta \sigma$ 和 a_0 异常敏感。事实上,对于脆性材料,一般小于 ΔK^*_{th} ,则寿命无限长,反之则相反^{〔42〕}。因此对于该种材料的疲劳破坏最好依据式(27)的判据或实际的S-N曲线。

另外,高温疲劳方面系统的复杂(如伴随着蠕变、再结晶等)性给材料和力学工作者设置了一个需要攻克的难关。

6 蠕变

由于有序合金中原子间结合力强,活动性减小,扩散减慢,导致蠕变激活能提高,从而改善蠕变性能。大多数金属间化合物蠕变研究的工作是基于位错控制这一蠕变机制,因此如何降低位错的可动性是提高蠕变抗力的有效手段。这样一来塑性好的材料往往表现低的蠕变抗力。反映蠕变性能的参数一般为应变率 $\dot{\epsilon}$,其和位错的关联可以用Orowan关系予以表达:

$$\dot{\epsilon} = \varphi_i \cdot \rho_m \cdot b \cdot v \quad (33)$$

式中 b 为位错的柏氏矢量, ρ_m 为可动位错密度, v 为位错滑移和攀移的平均速度, φ_i 为常数(一般取1)。

反映位错可动性最小蠕变率的影响可以用下式来表达^{〔45〕}:

$$\dot{\epsilon}_{\text{min}} = \left(\frac{32\pi^3}{2\pi + 1} \right) \frac{G_T b D_0}{KT} \exp \left(- \frac{3F_K + Q_V}{KT} \right) \left(\frac{\sigma}{G} \right)^3 \quad (34)$$

式中 F_K 为位错弯折形成能(对于 γ -TiAl来讲 $F_K \sim 33\text{kJ/mol}$), G_T 为温度 T 时的剪切模量, Q_V 和 D_0 分别是自扩散激活能和扩散常数。式(34)的计算和实验结果相当吻合^[46]。

式(33), (34)由于其中参数难以确定, 一般作理论分析或估计, 事实上金属间化合物仍满足幂次律蠕变表达, 即:

$$\dot{\epsilon}_{\text{min}} = A\sigma^n \exp(-Q/RT) \quad (35)$$

按照上式, 文[46]对 γ -TiAl所有组织形态在760℃和815℃, 应力87.5MPa下测得 η 的变化范围为3~5, 这一数据表明蠕变机制是位错蠕变, 具体来讲是通过位错的滑移和攀移。而在文献[47]中对 γ -TiAl加入间隙原子C后, 双态和近 γ 组织的应力指数降到2~3, 文献[48]用N固溶也使应力指数降到2.4。应力指数的降低表明由攀移控制的蠕变机制转变为溶质拖曳控制的位错滑动机制。金属间化合物的这种固溶处理对于保持该种材料的室温延性, 并大幅度地提高高温蠕变抗力看来是行之有效的。手段。

对于TiAl合金来讲^[47], 层状组织表现出最佳的蠕变抗力, 其次是近 γ 组织, 双态组织表现最弱。可以看出蠕变抗力并不和含 α_2 相成正比关系。相反, 对于双态组织中由于 α_2 相能吸收 γ 相中的氧, 而使 γ (等轴)的位错可动性增强, 双态组织中出现的位错胞亚结构就是例证, 室温塑性也符合上述机理。当加入间隙原子后, 近 γ 组织和双态组织的抗蠕变性增强, 而对层状组织没有明显效果。

一般认为溶质原子引起的堆垛层错能的降低, 会导致位错可动性减小, 提高蠕变抗力。而对于实际观测中不出现孪晶或数量很

少的情况下, 就没多大影响了。正因为主要是微观缺陷(位错)结构这一蠕变机理, TiAl基合金中晶粒尺寸以及碳化物都对蠕变不构成什么影响^[47]。

因而蠕变性能首先主要取决于组织形态, 而不是尺寸, 换句话说, 蠕变性能对组织形态较敏感。文献[49]对TiAl层状组织在高温下(980, 1080, 1130K), 应力为100~700MPa下进行实验。发现层状组织逐渐球化, 蠕变机制由位错蠕变机制向扩散蠕变机制转化, 应力指数从5.5到1, $\dot{\epsilon}_{\text{min}}$ 增大, 蠕变抗力下降。

7 展望

7.1 高温问题

许多金属间化合物具有较高的高温强度, 这是众所周知的。作为结构材料, 将来的应用领域是高温环境, 因此高温性能至关重要。除了上面提到的机械力学性能外, 热力学效应, 特别是氧化反应将对材料的劣化产生严重影响。因而对有些材料的表面改性技术可能会给高温性能带来好处。

TiAl基合金的金属间化合物随着脆性机理和初化技术研究不断取得进展, 室温延性得到较大幅度的提高, 已接近实用化要求, 但该种合金^[50]在850℃以上却表现出抗高温氧化能力不足的缺陷。

采用渗碳热处理^[51]对TiAl基合金表面改性, 表层形成(由外至里: TiC/(Al₃Ti)C_{1-x}/碳化物/(Ti₃Al)C_{1-x}/碳化物/基体)的复杂结构, 阻碍电荷的迁移和离子的扩散, 从而提高抗氧化性5倍。在合金化方面, 对于提高室温延伸性来讲, V, Mn, Nb, Cr, W常作为第三组元, 实际上近年来的研究工作表明^[52]Mo元素不仅能提高延伸性, 而且不降低抗氧化性, 高温强度, 蠕变强度等高温性能。对于第二相增韧的复合材料, 一般认为相界面提供扩散通道, 而降低抗氧化性。然而针对具体材料选择合适的增强相,

特别是化学相容性好的增强相,则对抗蚀性不造成什么影响(如 $^{52}\text{TiNb/Ti-48Al}$ 复合材料),而 53 氧化锆增韧氧化铝纤维增强NiAl基复合材料,由于相界面和晶体界面提供的氧扩散通道,而加速氧化腐蚀。氢脆也是不容忽视的问题,但这方面工作很缺乏。

在高温环境下,由于原子易运动而导致位错组态,微观微结构的变化,例如动态再结晶、球化 49 ,由于氧化近表层微孔洞(Kirkendall效应)形成等等都对使用性能造成影响。我国对于该材料高温性能,特别是蠕变,疲劳等还刚起步,应迎头赶上。

7.2 综合性能问题

目前许多的研究工作都偏向于某一方面,但是使用上要求满足上面所述的几种力学性能,显然就有些力不从心。因此没有对该材料在各种工艺下所呈现的物理现象、力学性能给以充分认识,盲目开发必遭财力和物力 11 的损耗。

文章 53 在总结了改善金属间化合物室温脆性研究工作后,认为利用复相组织以求增韧,通过细化晶粒以增塑。然而,在有些性能的提高之间确实存在着抵触,如增加大量的韧性第二相,很可能导致蠕变抗力下降;许多TiAl 29 合金的断裂韧性和延性存在着反关系,而且它们和晶粒尺度的关系正好相反(由于剪切韧带增韧,一般韧性随晶粒的增加而增加)。另外,韧性第二相增强的复合材料并不一定对疲劳性能有好处 48 。不过,根据开发高温合金材料的经验,作者认为开发和研究金属间化合物的纳米晶、微晶、单晶、定向排列多晶、复合材料等都是比较好的思路。

从以上情况来看,确实需要有新思路,新工艺来进一步推动该材料走向工业化。文献 54 的工作在提高延伸性方面能兼顾抗氧化性、高温强度和蠕变强度就是一个很好的方法。这就启发我们除了兼顾各方面折中思路外,通过某种工艺在不同的性能方面分

别对应不同的增强机理而达到最佳的综合性能,也是一种值得考虑的方法。

参考文献

- 1 D.M.Dimiduk, D.B.Miracle, and C.H. Ward. *Materials Science and Technology*, 1992, V8, P367—375
- 2 仲增墉,材料科学进展,1990年,第4卷,第2期。
- 3 E.M.Schulson. *International Metals Reviews*, 1984, V29, N03, 195—209
- 4 郝士明,材料导报,1993, No3, 11—15
- 5 S. Nourbakhsh, O.Sahin, and H.Margolin. *Metall. and Mater. Trans.A*, V25, 1994, 1291—1299
- 6 C. P. Blankenship. *Acta Metall. Mater.* V43, No4, 1995, P1549—1558
- 7 Wen—Chih Chiou, and Chen—Ti Hu. *Metall. Mater.*1994, V25A, P985—993
- 8 曹阳,李国俊,材料导报,1994, No4,14—18
- 9 李清泉,欧阳通,麻润海,粉末冶金技术,1996, 8, V14, No3, P180—188
- 10 Jonathan C. Beddos, Williauw Wallace and Michael C. Demalherbe. *Int. J. P/M*, 1992, 28 (3), 313
- 11 果世驹,赖和怡,兵器材料科学工程,1994, 17(1), 56
- 12 W. Y. yang, H. C. Yi and A. Petric. *Metall. mater.*, V26A,1995, 3037—3043
- 13 陈伶俐,黄伯云,曲选辉,贺耀辉,硕士论文,中南工业大学材料科学与工程系,1995
- 14 C. Suryarrarayana, R. Sundaresan and F.H.Froes. *Mater. Sci. Eng.A*, 1992, A150 (1), 117—121
- 15 S. Nourbakhsh, W.H. Rhee, O.Sahin, and H. Margolin. *Metall. Mater.* 1994, V25A, 1259—1265
- 16 P. R. Smith, J. A. Graves, and C. G. Rhodes. *metall.mater.*1994, V25A, 1267—1283
- 17 张沙林,魏明坤,材料科学与工程,1993, A11, No4, P26—32

- 18 山口正治, “金属间化合物” 丁树深译, 科学出版社, 1991
- 19 Rice J.R., Thomson R. *Phil. Mag.*, 1974, 29: 73
- 20 M.E.Eberhart, K.S.Kumar, and J.M. Mac Laren. *Phil.Mag.B*, 1990, V61, No6, P943—956
- 21 孟长功, 徐东生, 郭建亭, 胡壮麒, 金属学报, 1993, 29, A56
- 22 Frost H.J. *Acta Metall.*, 1998, 36: 2199
- 23 J.Luster, and M.A.Morris. *Metall. Mater.* 1995, V26A, 1745—1756
- 24 陈小群, 黄伯云, 贺耀辉, 曲选辉, 金属学报, 1997, No7, P683—689
- 25 J.D.Eshelby, F.C.Frank, and F.R.N. Nabarro. *Phil.Mag.*, 1951, 42: 351—364
- 26 王理明, 祝东, 姚枚, 蔡其巩, 邹敦叙, 金属学报, 1992, V28, No.4, A182—186
- 27 W.O. Soboyejo. *Proc. Symp. on “The Fatigue and Fracture of Intermetallics and Composites”*, 1994, P171—224
- 28 R.O. Ritchie; Report No. LBL-20256, Lawrence Berkeley Laboratory, Univ. of Cali, Berkeley, CA, 1985
- 29 K.S.Chan. *Metall. Mater. V24A*, March 1993: 569—582
- 30 B.Budiansky, John C. Amazigo, and Anthony G.Evans. *J.Mech. Phys.Solids*, 1988, V36, 167—187
- 31 G.R.Odette, B.L.Chao, J.W.Sheckherd and G.E. Lucas. *Acta Metall. Mater.*, 1992, V40, 2381
- 32 Takao Kobayashi and Donald A.Shockley. *Metall.Mater.*, 1993, V24A, : 883—894
- 33 H. Tada. *Del Corp./Paris., Inc. St. Louis, Mo*, 1985
- 34 H.Tada, P.C.Paris, and C. R. Irwin. *Del Research Corp., Pennsylvania*, 1973
- 35 D.R.Bloyer, K. T. Venkateswara Rao, R.O.Ritchie. *Mater.Sci.Eng.* 1996, A216, P80—90
- 36 H.E.Deven, and A.C.Evens. *Acta metall.*, 1991, V39, 1171—1176
- 37 W.O.Soboyejo, C.Mercer, K.Lou, and S.Heath. *Metall. mater.*, 1995, V26A, P2275—2291
- 38 C.C.Bencher, A.Sakaida, K.T. Venkateswara Rao, and R.O. Ritchie. *Metall. Mater.*, 1995, V26A, 2027—2033
- 39 A.K.Vasudevan and K.Sadananda. *Metall.Mater.* 1995, V26A, 3199—3210
- 40 D.R.Bloyer, K.T.Venkateswara Rao, and R.O.Ritchie. “Layered Materials for Structural Applications”, *MRS Symposium Proceedings*, J.J. Lewandowski, C.H.Ward, T.F.Broderick, and W. H. Hunt, Jr., eds., vol.434, Materials Research Society, Pittsburgh, PA, 1996, P243—8
- 41 K.Badriinarayanan, A.L. Mckelvey, K. T. Venkateswara Rao, and R.O. Ritchie. *Metall.Mater.Trans.A*, 1996, V27, 3781—3792
- 42 R.O. Ritchie and K. T. Venkateswara Rao. *Proceedings of the 11th Biennial European Conference on Fracture-ECF11—held in Poitiers—Futurescope, France*, 1996, P53—69
- 43 W.O.Soboyejo, K.T.Venkateswara Rao, S.M.L.Sastry, and R.O.Ritchie. *Metall. Mater.* 1993, V24A, 585—600
- 44 J.P.Campbell, J.J.Kruzic, S. Lillibrige, K.T.Venkateswara Rao, and R.O. Ritchie. “On the Growth of Small Fatigue Cracks in r—Based Titanium Aluminides”, Report No.VCB/R/97/A1123, 1997(submitted to *Scripta Materialia*).
- 45 B.Burton. *Phil.Mag.A*, 1982, V45, No4, P657—675
- 46 Braian D. Worth, J. Wayne Jones and John E.Allison. *Metall. Mater.*, 1995, V26A, 2947—2959
- 47 Braian D.Worth, J.Wayne Jones and John E.Allison. *metall.mater*, 1995, V26A, 2995, 2961—2972
- 48 P.L.Martin. *Proc. 4th Int. Conf. on Creep and Fracture of Engineering Materials and Structures*, 1990, P265—275
- 49 J.A. Wert, and M. F. Bartholomeusz. *Metall.Mater.*, 1996, V27A, 127—134
- 50 Y.Umakoshi, M.Yamaguchi, T.Sakagami and T. Yamane. *J.of Mater. Sci.*, 1989, 24, P1599
- 51 贺跃辉, 曲选辉, 黄伯云, 材料工程, 1995年 第5期
- 52 S.A. Kekare, J. B. Toney, and P. B. Aswath. *Metall.mater.* 1995, V26A, 1835—1845
- 53 “金属材料科学”——自然科学学科发展战略调研报告, 国家自然科学基金委员会, 科学出版社, 1995, P72
- 54 T.Maeda, M.Okada, and Y.Shida. *Mar. Res.Soc.Symp.* 1991, V213, P190