

编者按: 先进高温合金是航空航天飞行器发动机的关键材料。我国高温合金的研究与生产始于 1956 年, 在受到西方国家科技信息严密封锁的不利条件下, 我国科研人员克服重重困难, 通过艰苦奋斗, 从无到有, 从仿制到创新, 先后研制和生产了近 200 个牌号的高温合金, 已形成具有中国特色的完整的高温合金体系。

中国科学院金属研究所高温合金和金属间化合物研究组(郭建亭研究组)从事高温结构材料和应用基础理论研究长达 50 年, 为我国高温合金体系的形成做出了重要贡献。该研究组组长郭建亭研究员, 先后主持研制成功 10 多种高温合金用于航空和燃气轮机工业, 获得国家级和省部级科研成果奖 10 余项; 在国内外公开发表关于高温合金和金属间化合物的学术论文 700 余篇, 其中被 SCI 和 EI 收录 300 余篇, 累计被引用 2000 余次; 以唯一作者身份出版专著 4 本, 即《长程有序金属间化合物镍铝合金》和《高温合金材料学》上、中、下三册, 共 500 万字。为了让广大读者了解我国高温合金材料的研制、生产和应用, 本刊编辑部选取该研究组作为典型代表, 邀请该研究组组长郭建亭研究员等撰文, 系统介绍他们取得的主要研究成果, 从一个侧面具体展现我国高温合金的发展历程和取得的辉煌成就。

本刊将从 2011 年第 1 期起陆续发表郭建亭研究员撰写的综述论文, 即《高温结构金属间化合物及其强韧化机理》, 《我国独创和独具特色的几种高温合金的组织与性能》, 《几种微量元素在高温合金中的作用与机理》, 《铁基和镍基高温合金中的相变规律与机理》和《高温合金的蠕变及疲劳-蠕变-环境交互作用规律和机理》, 以及 4 篇反映郭建亭研究组近期研究成果的学术论文。

文章编号: 1004-0609(2011)01-0001-34

## 高温结构金属间化合物及其强韧化机理

郭建亭, 周兰章, 李谷松

(中国科学院 金属研究所, 沈阳 100016)

**摘 要:** 综述了自 1988 年以来中国科学院高温合金和金属间化合物研究组(郭建亭研究组)在高温结构金属间化合物 NiAl 及其合金、Ni<sub>3</sub>Al 及其合金、FeAl 和 Fe<sub>3</sub>Al 及其合金、TiAl 合金以及金属间化合物环境脆性方面的主要研究成果: NiAl 合金超塑性的发现及其机理研究; 稀土元素改善 NiAl 合金的室温塑性和高温抗氧化性能; NiAl 合金的韧脆转变行为及其机理; 纳米晶 NiAl 合金及其复合材料的强韧化; 内生颗粒增强 NiAl 基复合材料及强韧化机制; NiAl 合金良好的耐高温摩擦磨损性能及自润滑机理的发现; NiAl 中合金元素的作用与 JJ-3 合金的发展; 在国际上首先发现适量 Zr 可韧化无硼 Ni<sub>3</sub>Al 合金; 为使 Ni<sub>3</sub>Al 强韧化硼含量应加至溶解度附近; FeAl 合金反常屈服峰的发现及其机理研究; 微量 Mg 可明显改善 FeAl 和 Fe<sub>3</sub>Al 合金的室温塑性; TiAl-W-Si 合金的组织、相转变和界面精细结构; 金属间化合物的环境脆性实质是氢致脆性; 在国际上首先用第一原理方法(DVM)研究了 L1<sub>2</sub>型 CO<sub>3</sub>Ti 的环境脆性。

**关键词:** 金属间化合物; NiAl; Ni<sub>3</sub>Al; FeAl; Fe<sub>3</sub>Al; TiAl 合金; 环境脆性

**中图分类号:** TG132.32

**文献标志码:** A

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(58971014, 59071017, 59271003, 5901010, 59331012, 59895152)

收稿日期: 2010-07-15; 修订日期: 2010-12-20

通信作者: 郭建亭, 研究员; 电话: 024-23971917; E-mail: Jtguo@imr.ac.cn

# High temperature structural intermetallics and their strengthening-softening mechanisms

GUO Jian-ting, ZHOU Lan-zhang, LI Gu-song

(Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shengyang 100016, China)

**Abstract:** This review summarizes the main research results of the studies on high temperature structural intermetallic NiAl and its alloys, Ni<sub>3</sub>Al and its alloys, FeAl and its alloys, Fe<sub>3</sub>Al and its alloys, TiAl alloys, and environmental embrittlement in intermetallics in the research group of superalloys and intermetallics (the author's group) in the past 20 years since 1988. This paper introduces discovery of the superplasticity and its mechanisms of the NiAl alloys, selective addition of rare earth to significantly improve room temperature ductility and high temperature oxidation resistance of NiAl alloys, Brittle to ductile transition (BDT) and its mechanisms of the NiAl alloys, mechanisms of strengthening and toughening of nanocrystalline NiAl and its nanocomposites, in-situ particle-reinforced NiAl composites and mechanisms of strengthening and toughening, discovery of excellent high temperature friction and wear property of NiAl alloy and self-lubrication mechanism, effect of alloying element and development of JJ-3 alloy, discovery of selective addition of Zr to improve ductility of B-free Ni<sub>3</sub>Al alloys firstly in the world, discovery of improvement of strengthening and toughening of Ni<sub>3</sub>Al with addition of B content to around solubility, discovery of anomalous yield peak in FeAl alloys and its mechanism, selective addition of Mg to significantly improve room temperature ductility and its mechanism, the microstructure, phase transition and interface microstructure of TiAl-W-Si alloy, discovery of environmental embrittlement of intermetallics with its essence being hydrogen induced embrittlement, and investigation of environmental embrittlement and its mechanism of L1<sub>2</sub>-type Co<sub>3</sub>Ti alloy with first principle method DVM firstly in the world.

**Key words:** intermetallics; NiAl; Ni<sub>3</sub>Al; FeAl; Fe<sub>3</sub>Al; TiAl alloys, environmental embrittlement

中国科学院金属研究所高温合金和金属间化合物研究组,从1988年开始,研究高温结构金属间化合物NiAl及其合金、Ni<sub>3</sub>Al及其合金、FeAl和Fe<sub>3</sub>Al及其合金、TiAl合金和Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>合金的力学性能与组织结构,先后承担了“七五”至“九五”期间Ni<sub>3</sub>Al及NiAl高技术新材料研究项目,是我国唯一连续15年获得“863”计划资助、研究NiAl金属间化合物的课题组。本研究组还先后承担了国家自然科学基金4项面上项目、一项重点项目、一项重大项目,是全国唯一获得6项国家自然科学基金项目资助,研究NiAl金属间化合物的科研小组。在“863”计划和国家自然科学基金资助下取得重大科研成果的基础上,获得了国防军工重点项目——“九五”和“十五”计划两项重大课题,开展NiAl导向叶片材料和工艺研究。此外,还获得国家面上基金资助,研究FeAl、Fe<sub>3</sub>Al和Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>合金的强化与韧化;并与意大利CNR-IENT研究所合作,研究TiAl合金的组织结构与相变。经过20多年的艰苦奋斗,对这些高温结构材料开展了全面、深入、系统

的研究工作,从电子结构、晶体结构到合金化与相变,从物理化学性能与力学性能到形变与断裂,从超塑性变形到蠕变行为与断裂,从内生颗粒增强合金、共晶合金到纳米材料,取得一系列重大理论和应用研究成果,其中多项属国际先进或领先和首创的研究成果,获国家发明专利5项,在国内外著名学术期刊和会议上发表关于金属间化合物的研究论文400余篇,以下将按高温结构金属间化合物种类分别进行介绍。

## 1 NiAl 及其合金

NiAl及其合金是本组研究课题最多、研究时间最长、研究工作最深、发表学术论文最多的高温结构金属间化合物,很多成果处于国际先进水平,NiAl超塑性的发现及其机理研究处于国际领先水平,该课题组长郭建亭研究员应邀在不同国际会议作NiAl超塑性特邀报告5次<sup>[1-5]</sup>,本研究组已成为国内外知名的NiAl

金属间化合物研究小组。

### 1.1 NiAl 及 NiAl 合金超塑性的发现及其机理

1998 年本文作者等<sup>[6-8]</sup>在国内外首先发现 NiAl-25Cr 合金具有超塑性, 以后又相继发现 NiAl-20Fe-Y, Ce<sup>[9-10]</sup>和 NiAl-30Fe-Y<sup>[11-12]</sup>合金也具有超塑性。2001 年进一步观察到等原子比 NiAl 的超塑性变形行为<sup>[13-14]</sup>。到目前为止, 本课题组已发现具有超塑性的 NiAl 合金共 10 余种, 结果如表 1 所列<sup>[15]</sup>。本实验中所有元素成分均为摩尔分数, 所有化合物的含量均为体积分数。

NiAl 及其合金的超塑性属于组织超塑性。可以按晶粒尺寸和形貌划分为两类: 第一类等轴晶, 有晶粒直径在 200  $\mu\text{m}$  以上的粗晶, 如 NiAl 和 NiAl-P, 也有晶粒直径在 10  $\mu\text{m}$  以下的细晶, 如 NiAl-25Cr, NiAl-31Cr-2.9Mo-0.1Dy 和 NiAl-9Mo, 以及晶粒直径介于两者之间的中等晶粒, 如 NiAl-20Fe-Y、Ce 和 NiAl-30Fe-Y; 第二类柱状晶, 即经定向凝固形成的晶粒沿生长方向伸长而彼此平行, 如 NiAl-27Fe、NiAl-25Cr、NiAl-Cr-Mo-Hf 和 NiAl-15Cr 等。

#### 1.1.1 NiAl 及其合金的超塑性变形特点

从表 1 数据可以看出, NiAl 及其合金超塑性变形具有如下特点。

1) 中等的超塑性伸长率。中等的超塑性变形的最大伸长率在 160%~480% 范围内波动(见表 1), 与许多金属材料的超塑性在 1 000% 以上有所不同。利用超塑性成形工艺制备复杂零件仅需 150%~300% 的伸长率, 而

且 NiAl 合金具有较低的流变应力, 通常在有利的温度和应变速率条件下, 其流变应力仅为 25~50 MPa。由于 NiAl 合金室温塑性极差, 目前所发现的高强度 NiAl 合金的塑性几乎都为零, 因此, 加工非常困难。NiAl 超塑性的发现为解决这一难题提供了最好的方法, 可以利用超塑性成形工艺制成形状复杂的零件, 如涡轮叶片等, 而不需要车削、磨削等加工工序, 而且利用超塑性成形工艺制备 NiAl 合金部件还可以减少材料加工过程中的能源消耗, 可以用较小的设备压制出复杂形状的零件, 从而节省原材料, 提高零件的精度。

2) 应变速率敏感指数( $m$ )较小。一般为 0.30~0.60 (见表 1), 比一些工业用超塑性合金的应变速率敏感指数(0.5~0.9)要小, 而且初始等轴晶晶粒直径越小, 最大  $m$  值越接近上限。超塑性变形的表观激活能( $Q_c$ )可以分为如下两类: 第一类为等轴晶的 NiAl、NiAl-20Fe-Y、Ce 和 NiAl-30Fe-Y 以及柱状晶 NiAl-27Fe-3Nb、NiAl-25Cr 和 NiAl-15Cr 合金的  $Q_c$  为 216~730 kJ/mol, 接近或大于 NiAl 的体扩散激活能 220~300 kJ/mol; 第二类为细小等轴晶 NiAl-25Cr、NiAl-9Mo 和 NiAl-31Cr-2.9Mo-0.1Dy 合金的  $Q_c$  为 110~180 kJ/mol, 即约为 NiAl 体扩散激活能的 1/3~2/3。说明前一类合金的超塑变形与晶格扩散有关, 而后一类合金的超塑变形受晶界扩散等短程扩散控制。

#### 1.1.2 NiAl 及其合金的超塑性变形机理

本研究组的研究结果表明, NiAl 及其合金的超塑性变形机理可分为如下 3 大类。

1) 粗晶 NiAl 合金的超塑性变形机理为位错滑移

表 1 NiAl 及其合金的超塑性变形有关参数<sup>[15]</sup>

Table 1 Test data of superplasticity of monophase NiAl and NiAl-based alloys<sup>[15]</sup>

Composition, $x/\%$	Grain size/ $\mu\text{m}$	Temperature/ K	Strain rate/ $\text{s}^{-1}$	$m_{\text{max}}$	$Q_c/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\delta_{\text{max}}/\%$	Ref.
Ni <sub>50</sub> Al <sub>50</sub>	200	1 273-1 373	$1.67\times 10^{-4}$ - $1.67\times 10^{-1}$	0.34	220	210	[14]
NiAl-25Cr	3-5	1 123-1 223	$2.2\times 10^{-4}$ - $3.3\times 10^{-2}$	0.60	131	480	[8]
NiAl-20Fe-Y, Ce	50-80	1 223-1 253	$1.04\times 10^{-4}$ - $1.04\times 10^{-2}$	0.45	216	233	[9]
NiAl-30Fe-Y	10-30	1 173-1 253	$1.67\times 10^{-4}$ - $3.34\times 10^{-3}$	0.52	224	467	[11]
NiAl-9Mo	3-5	1 323-1 373	$5.5\times 10^{-5}$ - $1.1\times 10^{-4}$	0.56	180	180	[16]
NiAl-27Fe-3Nb	DS	1 223-1 373	$5.2\times 10^{-4}$ - $1.04\times 10^{-2}$	0.45	390	260	[17]
NiAl-25Cr	DS	1 123-1 373	$1.67\times 10^{-4}$ - $1.67\times 10^{-2}$	0.27	397	170	[18]
NiAl-Cr-Mo-Hf	DS	1 323-1 373	$5.2\times 10^{-4}$ - $6.2\times 10^{-3}$	0.46	413	160	[18]
NiAl-15Cr	DS	1 123-1 373	$1.67\times 10^{-4}$ - $1.67\times 10^{-2}$	0.22	730	280	[19]
NiAl-31Cr-2.9Mo-0.1Dy	5	1 273-1 373	$5.2\times 10^{-4}$ - $1.04\times 10^{-2}$	0.79	113	387	[20]

$m$  is strain rate sensitivity;  $Q_c$  is volume activation energy;  $\delta$  is elongation; DS is directional solidification.

和攀移同时作用下的动态回复和动态再结晶。试验观察表明,变形前等轴晶 NiAl 的晶粒直径为 200  $\mu\text{m}$ ,在 1 100  $^{\circ}\text{C}$ 、初始应变速率为  $8.35 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  条件下进行超塑性变形,当应变量为 0.40 时,平均晶粒直径已减小至 100  $\mu\text{m}$ ;应变量为 0.92 时,平均晶粒直径已细化为 40  $\mu\text{m}$ <sup>[18]</sup>。在高温变形过程中,晶粒尺寸随应变变量增加而变细,这显然是动态再结晶的结果,TEM 观察证实了这一观点。在应变初期晶粒内部存在大量的位错,表明位错的滑移和增殖占主导地位,并提供试样的主要应变变量。位错密度的增加导致加工硬化,在真应力—真应变曲线上表现为应变初期应力的持续增加。局部形成位错胞亚结构表明在一定程度上发生了动态回复过程<sup>[18]</sup>。但在应变的后期,晶粒内部出现清晰的亚晶粒,在宏观形貌上表现为晶粒的细化,表明在变形过程中发生了动态再结晶<sup>[16]</sup>,从而导致应变软化。在变形过程中,晶粒内部并未发现位错缠结导致的位错密度局部增高,而发现一些位错的胞状亚结构,表明这种动态再结晶过程与传统的动态再结晶过程是不同的。 $\text{B}_2$  型长程有序金属间化合物 NiAl 具有一个重要特征,即在高温变形过程中,由于具有很高的层错能,被激活的位错在滑移过程中遇到障碍时并不分解成分位错,而是通过交滑移或攀移缓解应力集中,从而产生软化。攀移运动的结果使滑动位错形成短小的位错列,并随着变形的进行不断地吸收滑动位错,通过多边形化形成位错网络进而演化为小角度晶界甚至大角度晶界,因而进一步发生软化。这也是一种起源于动态回复的动态再结晶过程,是位错滑动与攀移共同作用的结果。这个过程吸收了高温变形产生的畸变能,使加工硬化与应变软化达到平衡,进而使变形呈现稳态流变,并且合金在此变形条件下不会产生颈缩,从而产生超塑性流变。因此,等原子比多晶 NiAl 的超塑性是通过变形过程中发生的动态回复与再结晶来实现的。从超塑性变形的激活能分析,粗晶 NiAl 合金的超塑性受晶格扩散控制,位错的攀移便是一种晶格扩散<sup>[18]</sup>。

2) 细晶粒和中等晶粒 NiAl 合金的超塑性变形机理为晶界滑动,同时伴随有抑制孔洞形核和长大的动态回复。对 NiAl-25Cr 合金的实验观察表明,在超塑性变形条件下,变形后拉长的共晶组织变为均匀分布的细晶组织,这是由于晶粒的滑动和转动,共晶条带组织在晶界处被打断发生扭折的结果。TEM 观察表明,在超塑性变形的应力—应变曲线的稳态阶段,位错密度很低,几乎所有视场都可以观察到由位错组成的位错墙,在其附近偶尔发现一些位错<sup>[18]</sup>,说明亚晶界与滑动位错发生了交互作用,因此,稳态流变的出现应

是由于变形过程中产生的位错与亚晶界位错墙吸收的位错在数量上相互抵消的结果。此外,由于  $\beta$ -NiAl 与  $\alpha$ -Cr 存在较小的晶格错配度,相界上总是存在位错网<sup>[18]</sup>。这些错配位错既可以吸收晶内滑动位错,也可向晶内发射位错,通过这种交互作用使形变过程中产生的应力得到松弛,从而避免晶界孔洞形核与长大。

3) 定向凝固 NiAl 合金的超塑性变形机理为晶内的位错滑移以及微弱的晶界和相界的滑动,同时伴随 NiAl 相的动态回复以及  $\text{Ni}_3\text{Al}$  相内的动态再结晶。

有关 NiAl 合金超塑性变形的机理还有待进一步的深入研究。

## 1.2 适量稀土元素对 NiAl 合金室温塑性和高温抗氧化性能的影响

NiAl 合金具有熔点高、密度低、抗氧化性好以及热导率优异等一系列特点,有望成为新一代高温结构材料,特别是涡轮导向叶片材料。然而,在中温以下 NiAl 合金的塑性差,限制了它的实际应用。为了改善其塑性,近几年来本研究组先后研究了不同稀土元素对 NiAl 合金组织和性能的影响。

稀土元素位于元素周期表中第 III 副族,包括 Sc、Y 和 15 个 La 系元素,而且 La 系元素处于周期表中同一格内,这种特殊位置使之具有许多优异性能。本研究组<sup>[21-33]</sup>先后发表了 Sc、Y、Ce、Nd、Dy、Ho 和 Gd 这 7 种稀土元素作为微合金化元素对 NiAl 合金组织结构、力学性能和化学性能影响的研究结果。

### 1.2.1 稀土元素作为微合金化元素对 NiAl 合金室温塑性和强度的影响

本研究组的研究结果表明<sup>[21-33]</sup>,适量的稀土元素对 NiAl 合金进行微合金化,可以明显改善 NiAl 合金的室温塑性,而且还可明显增加 NiAl 合金的室温强度。图 1 和图 2<sup>[33]</sup>所示分别为不同稀土元素含量对 NiAl 合金室温压缩塑性和屈服强度的影响。从图 1(a) 和图 2(a) 可以清楚看出,含适量稀土元素的 NiAl-28Cr-5.5Mo-0.5Hf 合金的室温塑性明显优于不加稀土元素合金的室温塑性。例如含有 0.05%Ce 合金的室温压缩率达 14.8%,而不加稀土的合金的室温压缩率仅为 9%;加入 0.34%Ho(质量分数,%)的 NiAl-28Cr-5.8Mo-0.2Hf 合金的室温压缩塑性最高,达 23%,较不加 Ho 的基体合金的室温压缩率提高 1 倍。加 0.05%Nd 的 NiAl-28Cr-5.5Mo-0.5Hf 合金的室温屈服强度达 1 531 MPa,明显高于无稀土合金的 1 316 MPa。对于所有含不同稀土元素的合金,当稀土元素含量低于(或等于)0.1%(Y、Ce、Nd、Dy)或 0.3%(Ho、Sc、Gd)时,室温压缩塑性和屈服强度都明显增加,

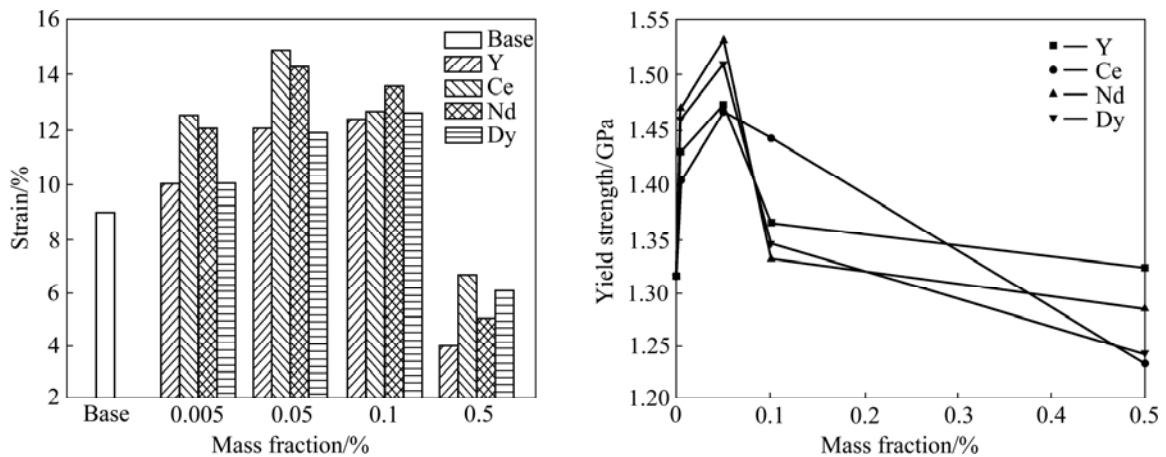


图 1 Y、Ce、Nd 和 Dy 含量对 NiAl-28Cr-5.5Mo-0.5Hf 合金室温压缩塑性和屈服强度的影响<sup>[33]</sup>  
**Fig.1** Effects of addition of Ce, Y, Nd and Dy on compressive ductility(a) and yield strength(b) of NiAl-28Cr-5.5Mo-0.5Hf alloys at room temperature<sup>[33]</sup>

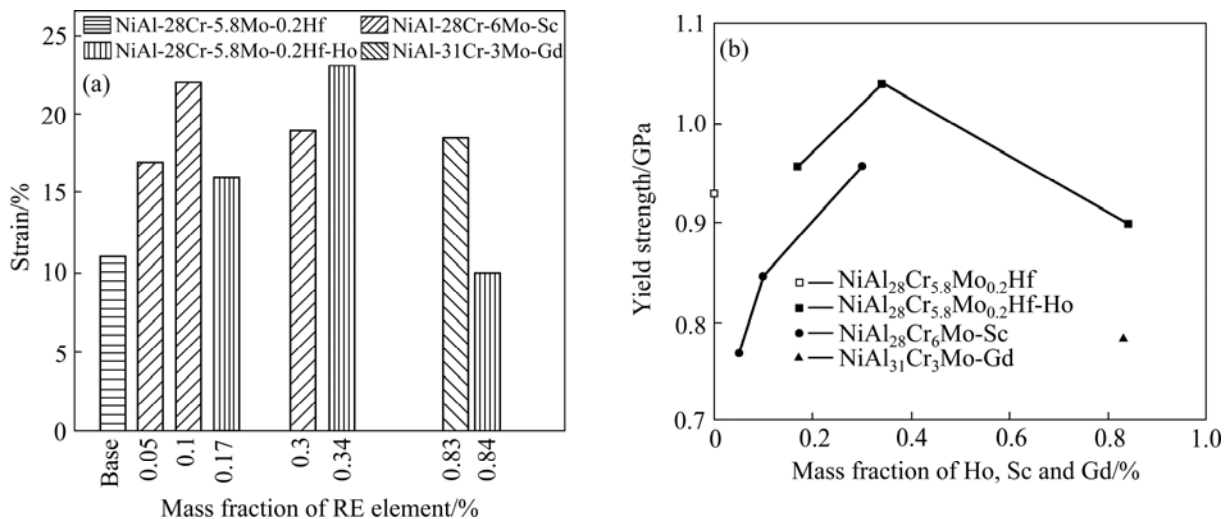


图 2 Ho、Sc 和 Gd 含量对 NiAl-28Cr-5.8Mo-0.2Hf 与 NiAl-Cr-Mo 共晶合金室温压缩塑性(a)和屈服强度(b)的影响<sup>[33]</sup>  
**Fig.2** Effects of additions of Ho, Sc and Gd on compressive ductility(a) and yield strength(b) of NiAl-28Cr-5.8Mo-0.2Hf and NiAl-Cr-Mo alloys at RT<sup>[33]</sup>

而高于这一含量时, 室温压缩塑性和强度都明显降低 (见图 1 和图 2), 其中含 0.05%Nd 合金的室温强度和塑性均很好。适量稀土元素同样还可以提高高温拉伸塑性和强度。

当稀土元素的含量(质量分数)在 0.05%~0.3% 范围时, 所有 NiAl 共晶合金室温压缩强度和塑性都得到了显著改善, 高温压缩强度和变形能力也都得到了提高。其原因有以下几点。

1) 共晶胞的细化和层片间距的减小是主要原因。NiAl 和 Cr(Mo)层片间距的减小使两者间界面增多, 参见文献[18]中图 4-16 和图 4-17。由于 Cr(Mo)和 NiAl 两相的晶格常数非常接近, 所以在两相界面处观察到

界面错配位错网, 如图 3 所示<sup>[33]</sup>。3 套互呈 120 °C 的规则位错网分布在 NiAl/Cr(Mo)的相界面上, 并交叉形成六角位错网络。这表明 Cr(Mo)和 NiAl 两相界面呈半共格状态。界面位错的出现, 是为了降低两相间由 1.88%的晶格错配而产生的弹性应力, 从而降低界面的能量<sup>[33]</sup>。合金中 Cr(Mo)相的硬度大于 NiAl 相的硬度, 所以在 NiAl 相中可观察到一定数量的位错, 而在 Cr(Mo)相中则很少发现位错。由于界面位错是不可动位错, 并被限制在 Cr(Mo)/NiAl 界面上, 所以它与 NiAl 相中可动位错的交互作用会吸引这些位错到界面附近(见图 4)<sup>[33]</sup>。这些位错被钉扎在相界面处, 并且排列很规则。由于界面位错网对基体中可动位错的钉

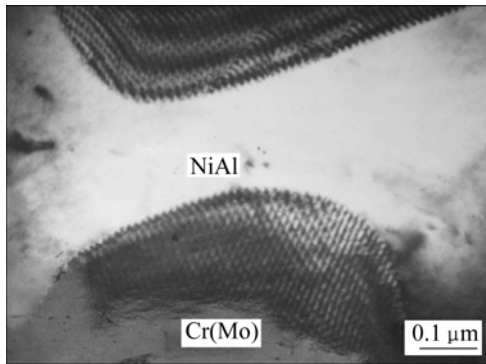


图3 NiAl/Cr(Mo)界面位错网<sup>[33]</sup>

Fig.3 Interface dislocation networks on NiAl/Cr(Mo) interface<sup>[33]</sup>

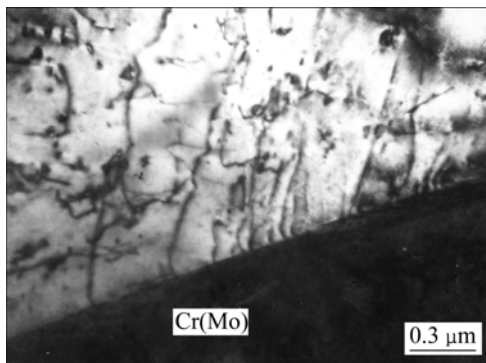


图4 NiAl中的位错被钉扎在相界面上<sup>[33]</sup>

Fig.4 Dislocations in NiAl phase pinned at interface<sup>[33]</sup>

扎作用会强化材料,提高合金的力学性能,因此适量稀土元素加入到NiAl-Cr(Mo)共晶合金中,可细化共晶胞,减小NiAl与Cr(Mo)相的层间距,增加界面数量,从而增加界面位错网,因而使含适量稀土的NiAl共晶合金强度增加。

2) 稀土元素偏聚于晶界和相界(见图5)<sup>[33]</sup>,可以消除晶界杂质,提高晶界结合力<sup>[18]</sup>,改善晶界强度与塑性。

3) 稀土元素的原子半径较大,偏聚于晶界,降低晶界的有序度,减少Ni-Ni、Al-Al和Ni-Al之间的共价键,从而增加塑性。

4) 稀土元素的原子代替Ni和Al原子,产生固溶强化。文献<sup>[33]</sup>指出,NiAl合金中从固溶原子到间隙原子的临界半径是0.1 nm,而稀土元素的原子半径都大于0.1 nm,所以都以置换方式溶于基体中,原子半径愈大,引起的长、短程应力场愈大,则固溶强化效果愈好。

过量稀土元素降低力学性能是由于稀土化合物的形成,它们在凝固过程中作为NiAl和Cr(Mo)共晶的

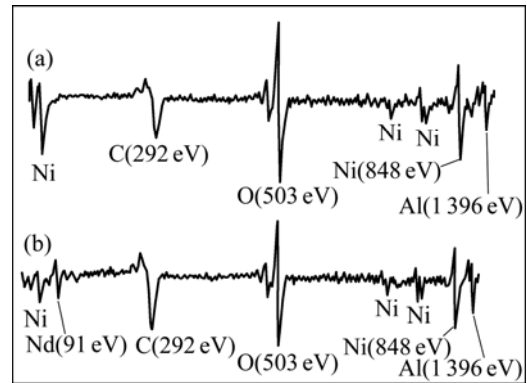


图5 NiAl(a)和NiAl+0.05%Nd(b)合金的原始晶界俄歇能谱<sup>[33]</sup>

Fig.5 Auger electron spectra from fresh grain boundaries of NiAl(a) and NiAl+0.05%Nd(b)<sup>[33]</sup>

核心,导致NiAl和Cr(Mo)棒的粗化,从而减少了NiAl和Cr(Mo)相界面面积,相应减少了界面位错网络,使合金的强度降低。同时,粗大的NiAl和Cr(Mo)棒对室温压缩塑性有害,而且无规则相的形成降低界面结合力,恶化了合金的力学性能。

### 1.2.2 稀土元素作为微合金化元素对NiAl合金抗氧化性能的影响

适量的稀土元素Y、Ce、Nd、Dy和Ho等都明显改善NiAl合金的抗氧化性,使氧化动力学曲线发生改变,导致氧化质量增加显著减小。

加入不同含量稀土元素Ce的NiAl合金在1100℃的恒温氧化动力学曲线表明,当Ce含量低于0.1%时,其氧化质量增加小于基体合金NiAl-28Cr-5.5Mo-0.5Hf的;当Ce含量大于0.1%时,其氧化质量增加大于不加稀土合金的;而当Ce含量等于0.5%时,氧化质量增加急剧增大。稀土元素Nd和Y等也有类似结果<sup>[33]</sup>。

本研究组的研究结果还表明<sup>[33]</sup>,不同Ce含量的NiAl-28Cr-5.5Mo-0.5Hf合金在1100℃的氧化动力学曲线都近似服从抛物线规律。氧化动力学曲线都具有两个抛物线速度常数。在初期氧化阶段,氧化膜生长速率较快,氧化膜中含有大量亚稳的 $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,对氧化过程起控制作用,所以抛物线速度常数较大;而氧化一定时间进入稳态氧化后,大部分 $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>转变为 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,它对离子的阻碍作用明显好于 $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,氧化速率降低,因而抛物线速度常数较小。稀土元素的加入显著降低抛物线速度常数,有些稀土元素使氧化动力学曲线不再服从抛物线规律,而是服从反映抗氧化性更好的立方规律,甚至5次方规律。

图 6 所示为 NiAl-30.9Cr-3Mo-0.1Dy 合金在不同温度下的恒温氧化动力学曲线<sup>[27]</sup>。由图 6 可见, NiAl-30.9Cr-3Mo-0.1Dy 合金的氧化质量增加随着温度的升高而增加。氧化初期, 氧化质量增加明显, 10 h 后, 合金的氧化质量增加平稳。NiAl-30.9Cr-3Mo-0.1Dy 合金的氧化质量增加远小于 NiAl-31Cr-3Mo 合金的氧化质量增加。在 1 027 °C 氧化 100 h 后, NiAl-31Cr-3Mo 合金的氧化质量增加速率为 0.199 g/(m<sup>2</sup>·h), 其氧化质量增加是 NiAl-30.9Cr-3Mo-0.1Dy 合金在同样试验条件下氧化质量增加的 4 倍左右。在 1 227 °C 下, Ni-33Al-30.9Cr-3Mo-0.1Dy 合金试样的氧化质量增加甚至低于 NiAl-28Cr-5Mo-1Hf 合金表面施加 NiAl 微晶涂层试样在 1 100 °C 的氧化质量增加<sup>[34]</sup>。

将图 7<sup>[33]</sup>中的曲线用指数方程进行拟合, 给出的指数  $n'$  如表 2 所列。由表 2 可见, 氧化温度为 1 227 °C, 合金的氧化动力学曲线遵循抛物线关系, 与其他温度

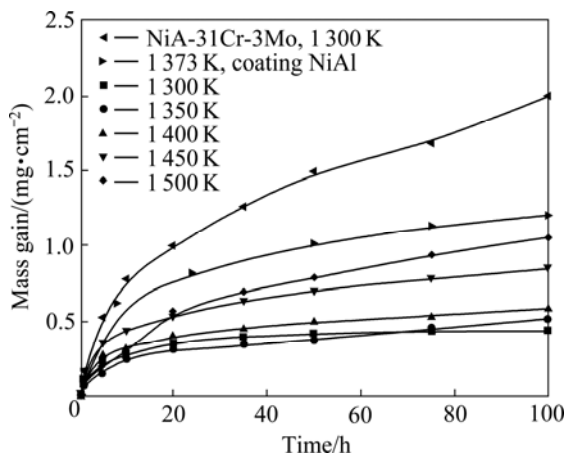


图 6 NiAl-30.9Cr-3Mo-0.1Dy 合金在不同温度下的氧化动力学曲线<sup>[33]</sup>

Fig.6 Isothermal oxidation kinetic curves of NiAl-30.9Cr-3Mo-0.1Dy at various temperatures<sup>[33]</sup>

表 2 在不同温度时 NiAl-30.9Cr-3Mo-0.1Dy 合金的氧化动力学方程指数  $n'$  和相关系数  $\gamma$ <sup>[33]</sup>

Table 2 Indexes of oxidation kinetics equation and correlation coefficient ( $\gamma$ ) for NiAl-30.9Cr-3Mo-0.1Dy<sup>[33]</sup>

Temperature/°C	$n'$	$\gamma$
1 027	0.224	0.967
1 077	0.330	0.996
1 127	0.353	0.967
1 177	0.346	0.991
1 227	0.530	0.992

$n'$  is rate exponent,  $\gamma$  is correlation coefficient

条件相比, 合金的抗氧化性能要差; 而氧化温度在 1 077~1 177 °C 之间, 氧化动力学曲线均符合立方抛物线关系; 当氧化温度为 1 027 °C 时, 氧化动力学曲线则符合 5 次方关系。从拟合相关系数  $\gamma$  可知, 所拟合的 NiAl-30.9Cr-3Mo-0.1Dy 合金的氧化指数有很高的可靠性。

添加稀土元素同样可以显著提高抗循环氧化能力。图 7 所示为稀土元素 Ho 和 Dy 含量(摩尔分数, %)对 NiAl-31Cr-3Mo 合金循环氧化影响的动力学曲线。与恒温氧化结果相似, 添加 Ho 和 Dy 后, 合金的抗循环氧化性能大幅度提高。在 1 127 °C 时, 添加 Ho 和 Dy 合金的循环氧化质量增加分别为 1.2 mg/cm<sup>2</sup> 和 0.48 mg/cm<sup>2</sup>, 与 NiAl-31Cr-3Mo 合金的氧化质量增加 (5.7 mg/cm<sup>2</sup>) 相比, 有显著改善。另外, 对比恒温氧化的结果, 与基体合金的高温循环氧化质量增加相比较, 添加稀土元素 Ho 的合金恒温氧化质量增加有明显的增加; 而添加了 Dy 元素的合金的高温循环氧化质量增加, 要比相同温度下基体合金恒温氧化质量增加有一定程度的降低。

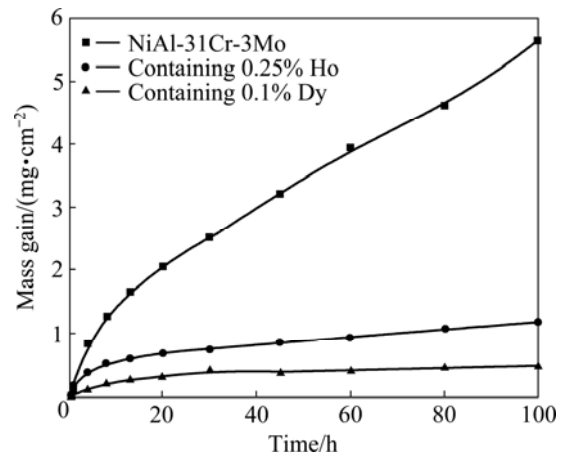


图 7 3 种合金在 1 127 °C 的循环氧化动力学曲线<sup>[33]</sup>

Fig.7 Cyclic oxidation kinetics of three alloys at 1 127 °C<sup>[33]</sup>

本研究组的研究结果表明<sup>[21-33]</sup>, 所研究的基体合金均为 NiAl 共晶合金, 组织为层片状的 Cr(Mo)相分布于 NiAl 基体中。经 1 000 °C 以上高温氧化后, 在初始阶段, NiAl 相上形成大量针状  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 而 Cr(Mo)相上则形成大量 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 瘤状物(见图 8)<sup>[33]</sup>; 进入稳态氧化阶段, NiAl 相上的  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 转变为  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 氧化膜的防护性能明显提高, 而 Cr(Mo)相上的 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 瘤状物在高温时会形成 CrO<sub>3</sub> 气态挥发物, 破坏表面的氧化膜, 表面逐渐变成疏松的蜂窝状, 并有少量剥落。当 NiAl 共晶合金中加入适量稀土元素后, 加速了  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 向  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的转变, 提高了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的生长速率, 降低了 Cr(Mo)相形成 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的临界浓度, 使低 Al 含量的

Cr(Mo)相能够形成  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。因此,在高温氧化过程中,共晶合金表面能形成完整而致密的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  保护膜。形成致密  $\text{Al}_2\text{O}_3$  保护膜的原因有以下几个方面。首先,稀土元素改善氧化膜的粘附性。稀土元素偏聚于氧化物的晶界,细化晶粒,提高氧化膜的塑性,改善氧化膜抗裂纹能力。其次,活性稀土元素的原子偏聚于晶界改变传质机制。在氧化过程中,不加稀土元素的合金中阳离子向外扩散为主要模式,使氧化膜与金属界面疏松多孔;含稀土元素的合金中氧离子向内扩散为主要模式,显著减少甚至消除氧化膜和金属界面上的空洞,增加了氧化膜与金属的结合力。最后,在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  氧化膜与基体界面形成富 Cr 层(见图 9)<sup>[33]</sup>。富 Cr 层的膨胀系数与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  在 1 027~1 227 °C 的膨胀系数基本相同,不会由于热应变而破坏氧化膜,同时富 Cr 层塑性较好,氧化膜可以通过富 Cr 层的塑性变形而有效地释放所产生的内应力,从而进一步改善氧化膜的附着力。

因此,适量稀土元素加入到 NiAl 共晶合金中,可明显细化 NiAl 合金的组织和晶粒尺寸,有效提高合金的室温塑性和室温至高温拉伸强度,显著改善高温抗氧化性能;而过量稀土元素可在合金中形成稀土化合物,降低 NiAl 合金的力学性能和抗氧化性能。本研究组研制成功的一种用稀土元素钬或镝合金化的镍铬钼共晶合金,其制备方法获得中国发明专利<sup>[35]</sup>。

### 1.3 NiAl 合金的韧脆转变行为及其机理

#### 1.3.1 NiAl 合金的韧脆转变行为

NiAl 及其合金在室温至某一温度拉伸塑性很低,非常脆,超过这一温度塑性明显增加,这种转变称为韧脆转变(BDT),这一温度叫做韧脆转变温度(Brittle to ductile transition temperature, BDTT)。本研究组<sup>[36-40]</sup>研究了定向凝固 NiAl-15Cr 和 NiAl-Cr(Mo)-Hf 以及等轴晶 NiAl-33.5Cr-0.5Zr 和 NiAl-9Mo 等共晶合金的韧脆转变及其机理。

定向凝固 NiAl-28Cr-5.5Mo-0.5Hf 合金,经 1 300 °C、100 MPa、2 h 热等静压(HIP)处理和 1 050 °C、40 h 时效处理,其拉伸塑性与温度和应变速率的关系曲线如图 10 所示<sup>[40]</sup>。由图 10 可见,韧脆转变温度随应变速率的增加而提高,表现出明显的应变速率依赖性。在韧脆转变温度附近,典型的真应力—真应变曲线如图 11 所示<sup>[40]</sup>。由图 11 可见,在韧脆转变温度以下,材料发生屈服后显著加工硬化,然后脆性断裂;在该温度以上,材料屈服后,经历加工硬化达到一个峰值应力,随后加工软化并经过较大的塑性变形,最后稍稍产生颈缩后断裂。

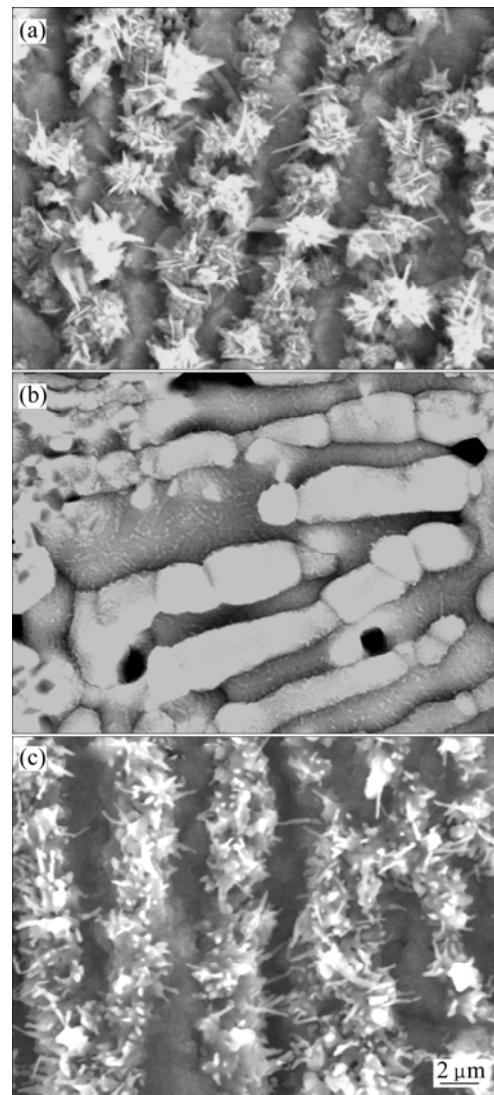


图 8 在不同温度氧化 1 h 后 NiAl-31Cr-3Mo 合金的表面氧化膜形貌<sup>[33]</sup>

Fig.8 Surface morphologies of scales for NiAl-31Cr-3Mo after 1 h at 1 027 °C(a), 1 077 °C(b) and 1 127 °C(c)<sup>[33]</sup>

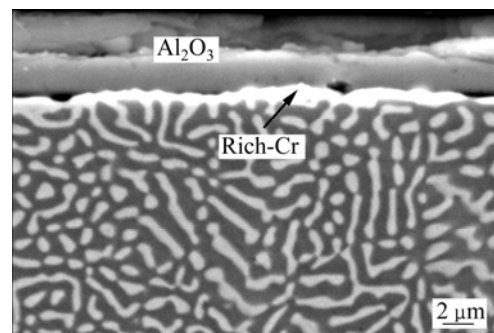


图 9 NiAl-30.9Cr-3Mo-0.1Dy 合金在 1 177 °C 氧化 100 h 后试样的截面组织<sup>[33]</sup>

Fig.9 Cross section microstructure of surface scale for NiAl-30.9Cr-3Mo-0.1Dy at 1 177 °C for 100 h<sup>[33]</sup>

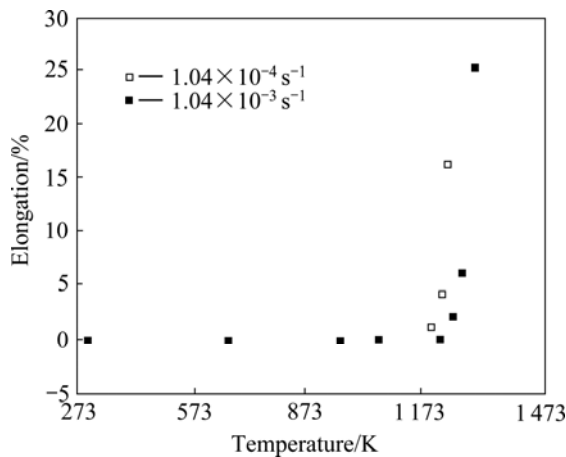


图 10 应变速率和温度对 NiAl-Cr(Mo)-Hf 合金拉伸塑性的影响<sup>[40]</sup>

Fig.10 Effect of strain rate and temperature on tensile ductility of NiAl-Cr(Mo)-Hf alloy<sup>[40]</sup>

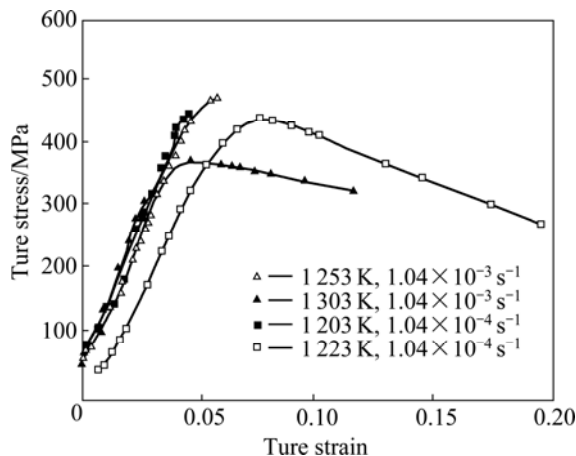


图 11 韧脆转变温度附近 NiAl-Cr(Mo)-Hf 合金的真应力—真应变曲线<sup>[40]</sup>

Fig.11 True strain—true stress curves of NiAl-Cr(Mo)-Hf alloy near BDTT<sup>[40]</sup>

4 种 NiAl 合金的韧脆转变温度如表 3 所列。由表 3 可见, NiAl 合金韧脆转变温度取决于化学成分、组织和应变速率等因素。以应变速率为  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$  条件下的韧脆转变温度为例, 4 种不同成分的合金在  $600\sim 930\text{ }^\circ\text{C}$  之间变化, 而等摩尔比 NiAl 的韧脆转变温度仅为  $600\text{ }^\circ\text{C}$ 。组织结构也影响韧脆转变温度, 例如, NiAl-Cr-(Mo)-Hf 合金在应变速率为  $10^{-2} \text{ s}^{-1}$  时, 铸态组织的韧脆转变温度为  $980\text{ }^\circ\text{C}$ , HIP+时效处理组织的韧脆转变温度为  $955\text{ }^\circ\text{C}$ 。此外, 应变速率的影响也很明显, 对于定向凝固 NiAl-15Cr、NiAl-Cr(Zr)和 NiAl-9Mo 合金, 应变速率提高 2 个数量级, 韧脆转变温度提高  $150\text{ }^\circ\text{C}$ , 而 NiAl-Cr(Mo)-Hf 合金的韧脆转变温度只提高  $50\text{ }^\circ\text{C}$ 。

表 3 NiAl 合金的韧脆转变温度

Table 3 BDTT of NiAl alloys

Alloy	Condition	BDTT/ $^\circ\text{C}$		
		$10^{-4} \text{ s}^{-1}$	$10^{-3} \text{ s}^{-1}$	$10^{-2} \text{ s}^{-1}$
DS NiAl-15Cr	As-cast	600	650	750
	As-cast	930	—	980
DS NiAl-Cr(Mo)-Hf	HIP+aging	905	—	955
	As-cast+HIP	927	1 072	1 077
NiAl-90Mo	As-cast+HIP	750	800	900
NiAl	Polycrystalline	—	400	—

在韧脆转变温度附近, 除塑性发生突变外, 断口形貌也发生显著变化。所有 4 种合金的断口特征, 在韧脆转变温度以下, 均为脆性的相界剥离, 有的还带有  $\beta$  相的解理特点; 而在韧脆转变温度以上, 断口均呈韧性断裂特点<sup>[18]</sup>。

### 1.3.2 NiAl 合金的韧脆转变机理分析

NiAl 合金发生韧脆转变意味着变形机理发生了变化。韧脆转变温度以下, 多晶 NiAl 开动的滑移系均为  $\langle 001 \rangle \{110\}$ , 可动位错密度较低, 只有 3 个独立滑移系, 相邻晶粒间形变不协调, 产生应力集中, 塑性很低。所研究的 4 种 NiAl 共晶合金除晶界外, 还有相界, 由于相界面偏聚有 C、O 和 N 等杂质元素或 Hf 原子等金属原子, 相界面结合较弱, 因此, 更易成为裂纹形核与扩展的通道, 造成相界剥离。韧脆转变温度以上, NiAl 合金的塑性很高, 其机理可从韧脆转变温度范围内的变形激活能进行分析。

在高温时, 合金经历明显的韧脆转变, 而 NiAl 合金的屈服强度随应变速率变化而变化, 这说明合金的变形过程是由热激活控制的。由于屈服强度 ( $\sigma_{ys}$ ) 明显依赖于应变速率, 韧脆转变的机理也一定与应变速率有关, 因此, 可用 Arrhenius 公式进行计算:

$$\sigma_{ys} = A \exp[Q_1 / (RT)] \quad (1)$$

式中:  $A$  为常数;  $R$  为摩尔气体常数;  $Q_1$  为激活能;  $T$  为绝对温度。在屈服应力的对数与温度的倒数关系曲线上, 直线斜率的改变意味着机理发生了变化。分析这些数据可以得到  $Q_1$ 。又由于合金的韧脆转变温度与应变速率有关, 因此, 韧脆转变机理也与应变速率有关, 即

$$\dot{\epsilon} = B \exp[-Q_2 / (RT_1)] \quad (2)$$

式中:  $\dot{\epsilon}$  是应变速率;  $Q_2$  是韧脆转变温度范围内的表观激活能;  $T_1$  为脆性向韧性转变的温度;  $B$  为常数。

通过线性拟合,可求出  $Q_2$  值。一般地,  $Q_2$  和  $Q_1$  大致相同,说明韧脆转变过程是一个热激活过程,并与应变速率有关。

按式(1)求得 NiAl-15Cr 合金表观激活能( $Q_a$ )值为 486 kJ/mol,按式(2)求得的  $Q_a$  值为 463 kJ/mol。其他合金按式(2)求出的  $Q_a$  值结果如表 4 所列。由表 4 可以看出, NiAl-15Cr 和 NiAl-9Mo 合金的韧脆转变激活能与 NiAl 的体扩散激活能 220~300 kJ/mol 相吻合。这意味着合金的韧脆转变来自于 NiAl 相中发生的晶格扩散,韧脆转变过程受 NiAl 体扩散所控制。而 NiAl-Cr(Mo)-Hf 和 NiAl-Cr(Zr)合金的韧脆转变激活能在 463~640 kJ/mol 范围,远远高于 NiAl 的体扩散激活能,这主要是由于 Cr、Mo 和 Hf 或 Zr 的固溶强化和 Heusler 相或富 Zr 相的沉淀强化,增大了位错运动的阻力,从而提高了变形激活能<sup>[18]</sup>。从图 11 可见,韧脆转变与应变软化相对应,而应变软化是由于在韧脆转变温度以上的高温,热激活控制的位错攀移过程容易进行,使晶界区域的独立滑移系由 3 个增加到 5 个,从而促进了动态回复和动态再结晶过程的发生。

#### 1.4 纳米晶 NiAl 合金及其复合材料的强韧化

现代材料科学显示出向两个极端方向发展的趋势。一方面,消除晶界,材料向单晶发展,如人们把涡轮叶片制备成单晶并成功地应用于先进航空航天发动机和燃气轮机上;而另一方面,增加晶界,晶粒直径向愈来愈细的方向发展。目前,通过显微组织细化已把结构与性能关系的范围扩展到纳米尺寸量级,使之成为冶金学研究的一个前沿课题。在纳米材料中,界面成为重要的组元,导致材料出现一些独特的物理、化学及力学现象。为了提高 NiAl 合金的塑性和韧性,从 1993 年开始,本研究组研究了纳米晶 NiAl 合金及其复合材料的制备工艺、组织结构与力学性能。

##### 1.4.1 纳米晶 NiAl 具有良好的力学性能与热稳定性

利用机械合金化(MA)方法,在高能球磨机中球磨按比例配制的 Ni 粉和 Al 粉混合粉末,通过爆炸反应生成纳米晶 NiAl 粉末,平均晶粒尺寸可达几个纳米<sup>[41]</sup>。然后,选择合适的热压条件将 NiAl 纳米晶粉末制成纳米块体材料。在 900~1 000 °C、23 MPa~

3 GPa、0.2~1 h 的热压条件下,纳米块体材料的晶粒尺寸在 25~40 nm 范围<sup>[42]</sup>。

纳米 NiAl 块体材料室温至高温的压缩屈服强度与温度的关系如图 12 所示<sup>[43]</sup>。由图 12 可见,纳米晶 NiAl 的室温屈服强度是普通粗晶铸造 NiAl 的 2 倍以上,至 500 °C 仍保持这种优势。700 °C 屈服强度明显降低,但较铸态 NiAl 仍然高一倍。纳米晶 NiAl 在室温下的压缩变形量为 5%,比铸态粗晶 NiAl(2.8%)要高 80%,高温塑性也有明显提高。纳米晶 NiAl 与铸态粗晶的 NiAl 相比,实现了强韧化。纳米块体材料 700 °C 以下屈服强度的提高来源于晶粒细化,偏离化学计量比以及  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷颗粒的存在,而塑性的改善也与晶粒的纳米化有关,因为细晶可增加变形的均匀性和晶界协调变形的能力;并可降低应力集中,推迟微坑和微裂纹的形成,增加裂纹扩展路径<sup>[18]</sup>。

纳米晶 NiAl 经过 1 000 °C 退火 100 h,材料的结构不发生变化,仍为  $\beta$ -NiAl。图 13 所示为利用 Scherrer 公式测得的不同退火时间的晶粒直径的变化<sup>[42]</sup>。由图 13 可以看出:在退火初期,晶粒直径迅速增大,然后长大趋势逐渐变小;当退火时间达到 30 h 时,晶粒直径从原来的 30 nm 增大到约 55 nm;进一步退火后,晶粒直径几乎不变,仍然保持在纳米级。

纳米晶 NiAl 的平均晶粒尺寸与退火时间的关系可以表示为

$$D - D_0 = kt^{1/5} \quad \text{或} \quad D^5 - D_0^5 = kt \quad (3)$$

式中:  $D_0$  为原始晶粒直径;  $D$  为  $t$  时刻的晶粒直径;  $k$  为常数;  $n$  为晶粒长大因子。长大因子  $n=5$ ,略低于普通粗晶 NiAl 的长大因子( $n=6$ ),但比纯金属的理想值( $n=2$ )高得多。这说明纳米晶 NiAl 在 1 000 °C 以下是稳定的。

本研究组<sup>[42]</sup>测量不同退火温度下的晶粒(平均晶粒或最大晶粒)长大速率  $G$ ,并利用下式的关系可以求得晶粒长大激活能  $Q$ :

$$\ln G = \ln G_0 - Q/(RT) \quad (4)$$

式中:  $G_0$  和  $R$  是常数;  $T$  为绝对温度。纳米晶 NiAl 材料的晶粒长大激活能为 166.7 kJ/mol。纳米晶 NiAl 的晶粒长大激活能与 NiAl 在 650~1 000 °C 的扩散激活

表 4 NiAl 合金在韧脆转变温度范围的表观激活能

Table 4 Activity energies of NiAl alloys within range of BDTT (kJ/mol)

NiAl-15Cr	NiAl-Cr(Mo)-Hf (As-cast)	NiAl-Cr(Mo)-Hf (HIP+aging)	NiAl-Cr(Zr)	NiAl-9Mo (As-cast)	NiAl-9Mo (HIP)	NiAl
253	463-486	596	640	263	327	118

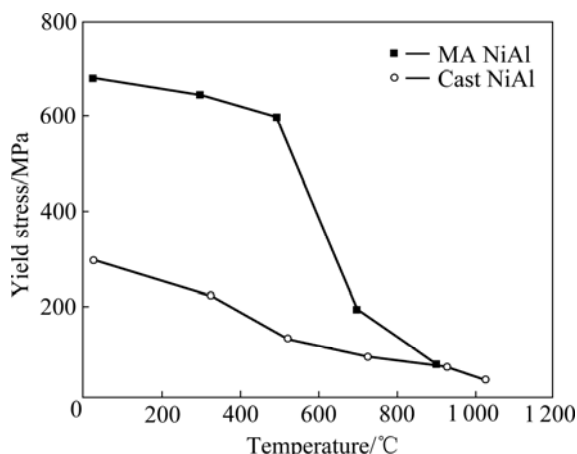


图 12 纳米晶 NiAl 的压缩屈服强度与温度的关系<sup>[43]</sup>

Fig.12 Relationship between compressive yield stress and temperature of nanocrystalline NiAl<sup>[43]</sup>

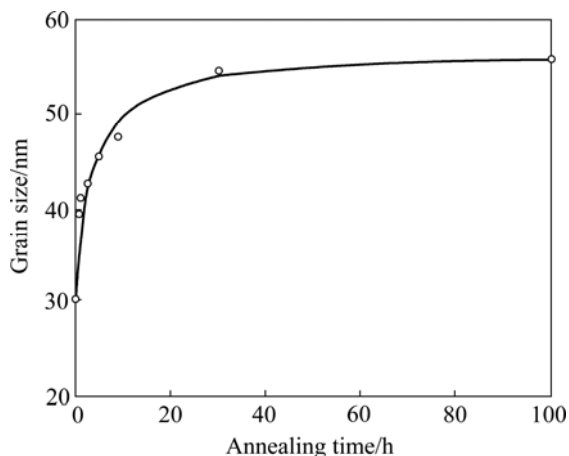


图 13 1 000 °C 时纳米晶 NiAl 的晶粒尺寸与退火时间的关系<sup>[42]</sup>

Fig.13 Relationship between grain size and annealing time of nanocrystalline NiAl at 1 000 °C<sup>[42]</sup>

能 171 kJ/mol 相近, 因而退火过程中晶粒长大是由界面扩散机制控制的。

纳米晶 NiAl 在高温退火过程中具有良好的晶粒尺寸稳定性, 其原因有两方面: 1) 在高能球磨过程中难于避免地要生成少量的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子, 分布于晶界或晶内, 从而有效地阻止晶粒在高温长大; 2) NiAl 晶粒内的无序区阻止晶粒长大。大量高分辨电镜观察表明<sup>[44]</sup>, 一个大直径 NiAl 粒子内部常存在许多小直径的 NiAl, 它们尚未合并在一起。这些小直径 NiAl 粒子取向各异, 而且粒子间存在无序区。这些无序区阻止了小粒子与大粒子以及小粒子之间的合并, 从而有利于晶粒在高温时稳定。

### 1.4.2 纳米晶 NiAl 合金的良好强度与塑性

本研究组<sup>[45-47]</sup>先后研究了不同含量的 Ti、Fe、Co、Cr 等合金元素对 NiAl 机械合金化过程、反应机理和反应产物的影响, 并测试了纳米块体材料的力学性能, 图 14<sup>[18]</sup>所示为纳米晶 NiAl(Cr)块体材料和铸态参比样的屈服强度与温度的关系曲线<sup>[46]</sup>。由图 14 可以看出, 低温和中温区随着 Cr 含量的增加, 无论是铸态, 还是纳米块体材料, 其屈服强度均明显提高。这种强化趋势一直保持到 800 °C, 超过 800 °C 时, 试验材料的屈服强度差别较小, 但仍明显高于铸态 NiAl 的屈服强度, 到 1 000 °C, 试验材料的屈服强度与铸态的基本一致。这说明 Cr 的固溶及沉淀强化作用随温度的升高而减弱, 同时也反映过小的晶粒使高温强度降低。NiAl(Cr)纳米块体材料表现出较高的室温及中温屈服强度, 其原因是: Cr 的固溶强化与沉淀强化, 晶粒细化提供的强化和粉末污染产生的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷颗粒的弥散强化。少量  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al(Cr)相存在所造成的反常屈服效应也会对中温强度的改善起到一定的作用。

表 5 所示为 NiAl(Cr)纳米块体材料与铸态参比样室温压缩塑性的比较结果<sup>[18]</sup>。实验结果表明, 机械合金化合成的纳米材料都显示了大于 10% 的室温压缩塑性, 试样表面较平坦。其中, 纳米晶 Ni<sub>50</sub>Al<sub>25</sub>Cr<sub>25</sub> 块体压缩至 20% 仍没有裂纹出现。铸态纯 NiAl 在压缩至 2.8% 后破碎。而 NiAl(Cr)铸态参比样的压缩塑性虽较铸态纯 NiAl 好, 但仍较低, 在 4%~7% 之间, 且在压缩过程中, 试样表面可发现有微小裂纹产生。可见, 纳米块体 NiAl(Cr)合金室温塑性良好, 变形均匀。强度和塑性同时提高。

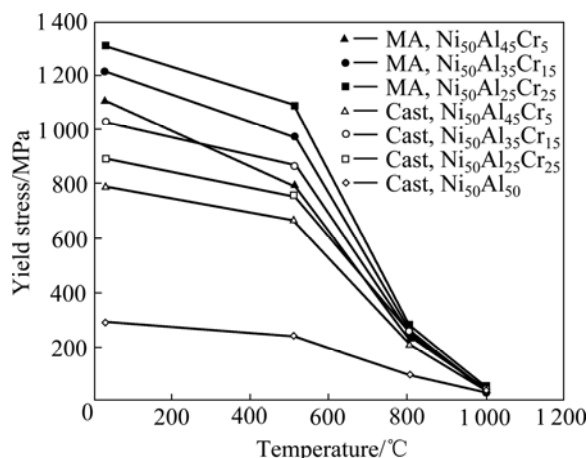


图 14 NiAl(Cr)块体材料和铸态样品的压缩屈服强度与温度的关系<sup>[46]</sup>

Fig.14 Relationship between compressive yield stress and temperature of consolidated NiAl(Cr) and cast alloys<sup>[46]</sup>

表5 Ni<sub>50</sub>Al<sub>50-x</sub>Cr<sub>x</sub>(x=5, 15, 25)纳米块体材料与铸态样品的室温压缩塑性对比<sup>[18]</sup>

Table 5 Comparison of room temperature compressive ductility of nanocomposites Ni<sub>50</sub>Al<sub>50-x</sub>Cr<sub>x</sub>(x=5, 15, 25) and cast alloys<sup>[18]</sup>

Technology	Alloy composition	Maximum strain/%	Sample condition and surface observation
Mechanical alloying+HIP	Ni <sub>50</sub> Al <sub>45</sub> Cr <sub>5</sub>	12	Broken
	Ni <sub>50</sub> Al <sub>35</sub> Cr <sub>15</sub>	>20	Small cracking
	Ni <sub>50</sub> Al <sub>25</sub> Cr <sub>25</sub>	>20	Small cracking
As-cast	Ni <sub>50</sub> Al <sub>45</sub> Cr <sub>5</sub>	4	Broken
	Ni <sub>50</sub> Al <sub>35</sub> Cr <sub>15</sub>	5.8	Broken
	Ni <sub>50</sub> Al <sub>25</sub> Cr <sub>25</sub>	6.4	Broken

### 1.4.3 NiAl 纳米晶复合材料的强韧化

通过第二相的强化作用制备复合材料,有助于增强 NiAl 材料的高温抗蠕变变形能力。此外,第二相颗粒的存在也可以阻碍晶界迁移,抑制晶粒的长大,提高材料的热稳定性,使材料保持精细的组织结构。制备 NiAl 基复合材料已成为提高 NiAl 性能最有希望的途径。目前,机械合金化工艺已用来制备 NiAl 基纳米复合材料。将元素粉末混合球磨,通过爆炸反应生成 NiAl 和强化相。在这种爆炸反应合成的复合材料中,强化相是原位反应生成的。这种原位生成的强化相由于比外加强化相具有更好的界面结构以及颗粒分布,将会给这种纳米复合材料提供更优越的性能。

用机械合金化方法已先后制备出纳米晶 NiAl-TiC<sup>[48-49]</sup>、NiAl-HfC<sup>[50-51]</sup>和 NiAl-HfB<sub>2</sub><sup>[52-53]</sup>等 NiAl 纳米晶复合材料。NiAl-10Hf(质量分数,%)不同温度下的屈服强度如图 15 所示<sup>[51]</sup>,可见,在室温下,NiAl-10HfC 复合材料的屈服强度为铸态 NiAl 的 4 倍;1000 °C 时,NiAl-10 HfC 的屈服强度分别是铸态 NiAl 和纳米晶 NiAl 块体材料的 3 倍和 2 倍。NiAl-10 HfC 复合材料具有较好的抗变形能力归因于较大的强化相颗粒分布于晶界,能够抑制基体晶粒间的滑动和转动并阻碍位错越过晶界,从而强化基体晶界。基体晶粒内部弥散分布的较小的强化相强烈地阻碍位错的运动,从而有效地提高了基体的强度。

NiAl-10HfC 复合材料在应变速率为  $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  的室温压缩过程中最大变形量达 14%,是铸态 NiAl 的 5 倍,500 °C 时压缩变形量达到 20%,800 °C 以上压缩量达到 40% 时仍未出现应力下降现象,肉眼观察也未发现有裂纹产生。分布在基体中的球状 HfC 强化相可以有效地阻止基体内裂纹的扩展或增加裂纹扩展的途

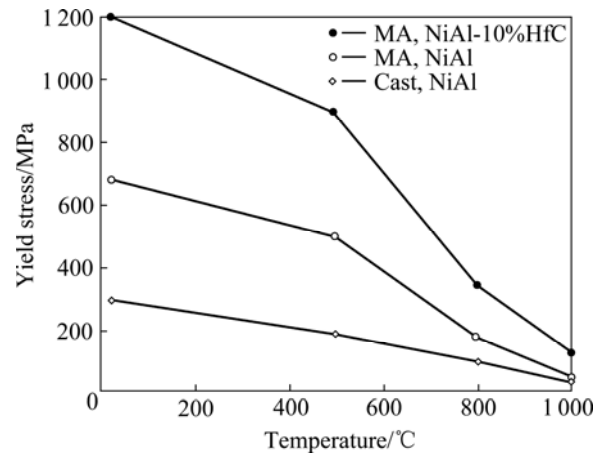


图 15 在不同温度下 NiAl-10HfC 复合材料的屈服强度<sup>[51]</sup>  
Fig.15 Yield strength of NiAl-10HfC composites at different temperatures<sup>[51]</sup>

径,起到延缓材料断裂的作用,所以,NiAl-10HfC 复合材料既具有较好的高温强化效果,又未引起塑性的明显降低。

### 1.4.4 NiAl 合金纳米复合材料的强化

图 16 所示为 NiAl(Co)-TiC 纳米复合材料和 NiAl(Co)纳米块体材料及铸态参比样的屈服强度随温度变化的关系<sup>[54]</sup>。由图 16 可见,随着温度的升高,材料的屈服强度普遍降低,但 NiAl(Co)合金纳米复合材料的屈服强度始终高于 NiAl(Co)合金纳米材料的屈服强度,而 NiAl(Co)合金纳米材料的屈服强度又明显高于铸态 NiAl(Co)合金的屈服强度。固溶强化、晶粒细化强化和 TiC 弥散强化综合作用导致 NiAl(Co)-TiC 纳米复合材料具有较高屈服强度。

### 1.5 内生颗粒增强 NiAl 基复合材料及其强韧化机制

采用自行研制的热压放热反应合成法(HPES)制备了 NiAl-TiB<sub>2</sub><sup>[55]</sup>、NiAl-TiC<sup>[56]</sup>、NiAl/Cr(Mo)-TiC<sup>[57-58]</sup>、NiAl-Ni<sub>2</sub>AlTi-TiC<sup>[59]</sup>、NiAl-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC<sup>[60]</sup>和 NiAl-30Fe-TiC<sup>[18]</sup>等内生颗粒增强复合材料,并系统地研究了它们的合成机理、组织结构、界面和力学性能。与 NiAl 比较,这些 NiAl 基复合材料实现了强度、塑性和韧性的同时提高。其中,NiAl-20%TiB<sub>2</sub>(体积分数)的高温力学性能已超过国外目前最好的同类材料的高温力学性能(见表 7),而用 HPES 法制备的 NiAl-20%TiC 的综合性能也优于用反应热等静压(RHIP)法制备的 NiAl-20%TiB<sub>2</sub> 综合性能,为国内外首创已获中国发明专利证书<sup>[61]</sup>。在 NiAl 基复合材料的实用化进程中走出了坚实的一步。下面将以 NiAl-TiC 和 NiAl-TiB<sub>2</sub> 为例进行介绍。

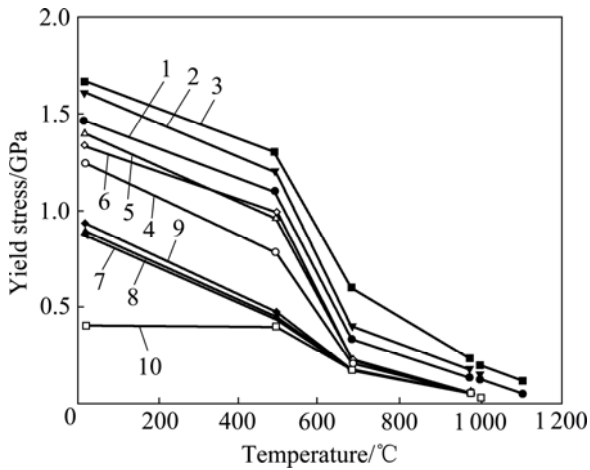


图 16 NiAl(Co)-TiC 纳米复合材料和 NiAl(Co)基纳米块体材料及铸态参比样的屈服强度与温度的关系<sup>[54]</sup>

**Fig.16** Relationship between Compressive yield stress and temperature of nanocomposites NiAl(Co)-TiC, consolidated NiAl(Co) alloys and cast alloy<sup>[54]</sup>: 1—Nano Ni<sub>50</sub>Al<sub>45</sub>Co<sub>5</sub>+10%TiC; 2—Nano Ni<sub>50</sub>Al<sub>40</sub>Co<sub>10</sub>+10%TiC; 3—Nano Ni<sub>50</sub>Al<sub>45</sub>Co<sub>5</sub>+20%TiC; 4—Nano Ni<sub>50</sub>Al<sub>45</sub>Co<sub>5</sub>; 5—Nano Ni<sub>50</sub>Al<sub>40</sub>Co<sub>10</sub>; 6—Nano Ni<sub>50</sub>Al<sub>30</sub>Co<sub>20</sub>; 7—As-cast Ni<sub>50</sub>Al<sub>45</sub>Co<sub>5</sub>; 8—As-cast Ni<sub>50</sub>Al<sub>40</sub>Co<sub>10</sub>; 9—As-cast Ni<sub>50</sub>Al<sub>30</sub>Co<sub>20</sub>; 10—As-cast NiAl

### 1.5.1 复合材料的组织与界面

采用 HPES 工艺制备的 NiAl、NiAl-20%TiB<sub>2</sub> 和 NiAl-20%TiC 这 3 种材料的金相组织表明, NiAl 的晶粒直径为 10~300 μm, 平均为 200 μm; NiAl-20%TiB<sub>2</sub> 晶粒直径为 10~40 μm, 平均为 20 μm; NiAl~20%TiC 晶粒直径为 5~30 μm, 平均为 15 μm。显然, 复合材料 NiAl 基体的晶粒比单相 NiAl 的晶粒要细小得多。

TiB<sub>2</sub> 颗粒尺寸大多在 0.5~3 μm 之间, 比较均匀地弥散分布于 NiAl 基体中, 在大多数情况下为立方形或六角形块状结构; 但在少数情况下, 尤其在含低体积分数的 TiB<sub>2</sub> 的复合材料中, 有长条状结构存在。TiC 颗粒直径比 TiB<sub>2</sub> 小, 大多在 0.2~1 μm 之间。TiC 多为立方形块状结构, 但它们的棱角不像 TiB<sub>2</sub> 那样锋利。

尽管 TiC 或 TiB<sub>2</sub> 颗粒与 NiAl 基体均为内生生成, 但二者结构差别很大, 因此, 在一般情况下, TiC 与 NiAl 或 TiB<sub>2</sub> 与 NiAl 之间不存在确定的晶体学取向关系。然而, 在某些特殊场合可偶尔观察到一些界面的取向关系。

实验观察结果表明, NiAl-TiB<sub>2</sub> 至少有 3 种取向关

系, 即  $[0001]_{\text{TiB}_2} // [\bar{1}11]_{\text{NiAl}}$ ,  $(01\bar{1}0)_{\text{TiB}_2} // (110)_{\text{NiAl}}$ ;  $[2\bar{1}\bar{1}0]_{\text{TiB}_2} // [001]_{\text{NiAl}}$ ,  $(01\bar{1}0)_{\text{TiB}_2} // (010)_{\text{NiAl}}$  和  $[2\bar{1}\bar{1}0]_{\text{TiB}_2} // [001]_{\text{NiAl}}$ ,  $(0001)_{\text{TiB}_2} // (110)_{\text{NiAl}}$ ; NiAl-TiC 也有 3 种取向关系, 即  $[011]_{\text{TiC}} // [\bar{1}11]_{\text{NiAl}}$ ,  $(02\bar{2})_{\text{TiC}} // (01\bar{1})_{\text{NiAl}}$ ;  $[011]_{\text{TiC}} // [001]_{\text{NiAl}}$ ,  $(200)_{\text{TiC}} // (100)_{\text{NiAl}}$  和  $[100]_{\text{TiC}} // [100]_{\text{NiAl}}$ ,  $(020)_{\text{TiC}} // (0\bar{1}1)_{\text{NiAl}}$ 。

在一般情况下, TiB<sub>2</sub> 和 NiAl 或 TiC 和 NiAl 之间不存在确定的取向关系, 但在某些特殊情况下, 也可同时在 NiAl 和 TiB<sub>2</sub> 界面两侧观察到直观的原子像, 且两相以一定的取向关系存在, 这需要同时满足下列条件: NiAl 和 TiB<sub>2</sub> 或 TiC 都处于有利于高分辨成像的低指数晶带轴方向, 并且界面平行于入射电子束方向。图 17<sup>[18]</sup>所示为一个半共格的 NiAl/TiC 界面的直观高分辨像, 图中双箭头表示界面。可见, NiAl/TiB<sub>2</sub> 界面十分平直、光滑, 为直接的原子结合, 无界面中间相存在。

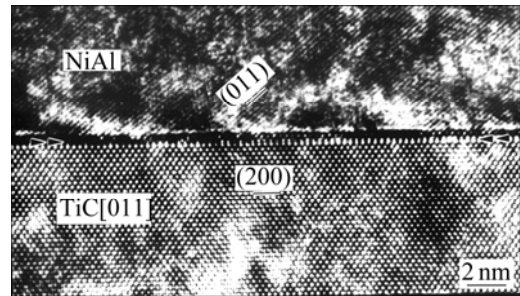


图 17 沿  $[011]_{\text{TiC}}$  方向观察的 NiAl/TiC 界面高分辨像<sup>[18]</sup>

**Fig.17** HREM image of NiAl/TiC interfaces viewed along  $[011]_{\text{TiC}}$ <sup>[18]</sup>

大量的高分辨电镜观察表明, TiC 与 NiAl 或 TiB<sub>2</sub> 与 NiAl 的界面大多数情况下都是光滑平直的, 没有界面中间相存在。然而, 在少数场合也可以发现 TiC 与 NiAl 或 TiB<sub>2</sub> 与 NiAl 界面存在有过渡层。图 18 给出了 NiAl/TiC 界面存有一个厚度约为 3 nm 的非晶层<sup>[59]</sup>, 比 NiAl/TiB<sub>2</sub> 界面观察到的 1.5 nm 厚非晶层要薄一些, 而且观察到的机会比后者更多一些。在界面处存有一个合适的界面过渡层, 能有效地吸收界面处的残余热应力, 从而有利于改善其低温塑性和韧性。但如果非晶层大量存在, 会降低界面结合强度, 使复合材料的强度降低。因此, 所研制的复合材料界面以光滑、平直, 无中间相的存在形式为主, 并存有一定数量的带有过渡相的界面, 这对提高复合材料的强韧性无疑是非常有利的。

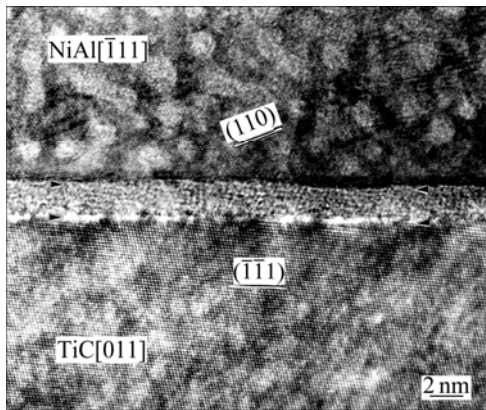


图 18 NiAl/TiC 界面非晶层的高分辨像<sup>[60]</sup>

Fig.18 HREM image of amorphous layer between NiAl and TiC<sup>[60]</sup>

## 1.5.2 复合材料的力学性能与强韧化机理

### 1.5.2.1 室温压缩强度及塑性

表 6 所列为 NiAl 基复合材料及基体在 HPES 制备态及经过 HIP 或高温退火处理后的室温压缩性能数据<sup>[55-56]</sup>。由表 6 可见,在同一种状态下,复合材料的室温屈服强度、抗压强度及压缩塑性均明显比 NiAl 的高。3 种材料经 HIP 处理后,屈服强度、抗压强度及压缩塑性也均好于处理前的。经过高温退火后, NiAl-20%TiC 复合材料的强度及塑性没有明显变化,而 NiAl-20%TiB<sub>2</sub> 复合材料的强度及塑性均得到了很大提高, NiAl 的强度虽没有明显变化,但压缩塑性却得到了明显提高。即使如此, NiAl 的压缩塑性仍然比 NiAl-20%TiC 的低。另外,在 HPES 状态, NiAl-TiC 复合材料的压缩强度及塑性要明显比 NiAl-TiB<sub>2</sub> 的高;而在 HPES+HIP 状态,二者压缩性能却相差不大,前者要略好于后者;在 HPES+HT 状态, NiAl-TiC 的压缩强度及塑性反而明显比 NiAl-TiB<sub>2</sub> 的低。

### 1.5.2.2 复合材料的高温拉伸行为

表 7 列出了 HIP 处理后的 NiAl 基内生复合材料的

高温拉伸性能数据,应变速率为  $1.67 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ <sup>[55-56]</sup>。由表 7 可见,两种复合材料的屈服强度和抗拉强度,在 900 °C 均比基体材料提高 1 倍左右,而在 980 °C 则比基体提高了 2 倍。另外, NiAl-20%TiC 比 NiAl-20%TiB<sub>2</sub> 高温强度稍高,但塑性也稍下降。从表 7 还可以看出,两种复合材料在 980 °C 时的强度要比在 900 °C 时提高更明显(相对于基体 NiAl 来说),因而具有优良的高温强化效果。HPES 工艺制备的 NiAl-20%TiB<sub>2</sub> 复合材料,与 RHIP 法制备的同种材料相比,在相同应变速率情况下,800 °C 屈服强度提高了 25%,900 °C 提高了近 1 倍,而且在两种温度情况下,面缩率稍高一些。RHIP 法制备的 NiAl-TiB<sub>2</sub> 在 900 °C 时的屈服强度基本上与 HPES 法制备的 Ni-50Al 强度相一致。另外,HPES 制备态 NiAl-20%TiC(体积分数),在塑性不变的情况下,强度比 RHIP 法制备的 NiAl-20%TiB<sub>2</sub>(体积分数)提高得更为明显。因此,HPES 工艺相对于 RHIP 法具有明显的优势。

### 1.5.2.3 复合材料界面与宏观力学性能的联系

HPES 法制备的复合材料,因增强剂在基体内内生形成,所以与基体在大多数情况下形成一个清洁、平直而无中间相的界面,而且一般以非共格或半共格的界面结合形式存在。从高分辨角度上看,界面两侧为直接的原子结合,界面至少有一侧为较密排面或低指数面,导致界面结合能量较低,因而很稳定,这种化学结合的界面的结合强度较高,能抵抗由于残余热应力而使界面裂开的倾向,所以在界面处未发现裂纹。

在高温拉伸试样断口上,很少看到颗粒/基体界面脱开现象,主要以基体的撕裂形式而使材料断裂。这除了 NiAl 的高温强度较低外,还与界面残余应力在高温时较小以及可以通过 NiAl 的滑移而得到一定程度的释放有关。因此,这种强的界面结合对提高复合材料的强度有重要贡献。

表 6 NiAl 基复合材料在各种工艺条件下的室温压缩性能<sup>[55-56]</sup>

Table 6 RT compressive ductility of NiAl-based composites prepared by different technique<sup>[55-56]</sup>

Alloy	HPES			HPES+HIP			HPES+HT		
	$\sigma_b$ /MPa	$\sigma_{0.2}$ /MPa	$\delta$ /%	$\sigma_b$ /MPa	$\sigma_{0.2}$ /MPa	$\delta$ /%	$\sigma_b$ /MPa	$\sigma_{0.2}$ /MPa	$\delta$ /%
NiAl	632	429	4	1050	465	10.5	906	420	10.8
NiAl-10vol.%TiB <sub>2</sub>	923	739	8.7						
NiAl-20vol.%TiB <sub>2</sub>	1365	897	9	2045	1409	11.8	2051	1374	18.2
NiAl-20vol.%TiC	1479	1121	14.5	2010	1452	14.8	1486	1171	12.2

Annealing technique is 1 400 °C, 48 h, in Ar.

表 7 HIP 处理后 NiAl 基复合材料的高温拉伸性能<sup>[55-56]</sup>Table 7 High temperature tensile properties of NiAl-based composites by HIP<sup>[55-56]</sup>

Alloy	Technique	$t/^\circ\text{C}$	$\sigma_{0.2}/\text{MPa}$	$\sigma_b/\text{MPa}$	$\delta/\%$	$\psi/\%$
Ni-50Al	HPES+HIP	900	89	93	14.7	28.4
		980	52	55	16.5	64.8
Ni-49.5Al-20%TiB <sub>2</sub>	HPES+HIP	800	241	262	7.1	14.1
		900	162	169	8.5	14.8
		980	152	169	11.1	16.9
Ni-49Al-20%TiC	HPES+HIP	900	178	201	5.3	9.0
		980	156	173	7.7	16.3
Ni-49Al-20%TiB <sub>2</sub>	RHIP	800	190	207	—	12.5
		900	86	99	—	9.4

在界面处存在非晶层, 可以缓和界面区域的残余应力, 因而对提高复合材料的塑性和韧性有利, 但会削弱复合材料的强度。因此, 合适的界面结合应以直接的半共格界面结合为主, 并存在一定量的非晶层, 这对提高复合材料的强韧性等综合性能大有益处。由于在 NiAl/TiC 界面上观察到非晶层的机会要多于 NiAl/TiB<sub>2</sub> 界面, 所以, 它对 NiAl/TiC 复合材料韧性提高的贡献也大于 NiAl/TiB<sub>2</sub>。但因非晶层的成分及形成机制不清楚, 所以尚不能人为地控制内生复合材料中非晶层的数量及厚度。

#### 1.5.2.4 复合材料的强韧化机制

对于化学计量比的单相二元 NiAl, 一般意义上的晶粒细化对其室温到高温强度及塑性均无明显影响, 这与普通的金属及高温合金明显不同。而对于非化学计量比的 NiAl, 晶粒直径细化却使其低温强度得到大幅度提高。两种复合材料的基体成分有些偏离化学计量比, 对 NiAl-20%TiB<sub>2</sub>(体积分数)而言为 Ni-(49.2±0.5)%Al(摩尔分数), 而对 NiAl-20%TiC(体积分数)而言为 Ni-(48.7±0.5)%Al(摩尔分数), 所以, 在界面结合良好的前提下, 其性能受晶粒尺寸影响很大。按 Hall-Petch 计算流变应力的公式:

$$\sigma = \sigma_0 + Kd^{-1/2} \quad (5)$$

式中:  $\sigma_0$  为晶格摩擦力;  $K$  为常数;  $d$  为晶粒平均直径。对于 NiAl-10%TiB<sub>2</sub> 和 NiAl-20%TiB<sub>2</sub>, 由于晶粒直径细化而产生的相对于基体的流变应力增加值为  $\Delta\sigma_1$  和  $\Delta\sigma_2$ , 可导出如下的算式:

$$\frac{\Delta\sigma_2}{\Delta\sigma_1} = \frac{d_2^{-1/2} - d_0^{-1/2}}{d_1^{-1/2} - d_0^{-1/2}} \quad (6)$$

因 HPES 制备的 NiAl、NiAl-10%TiB<sub>2</sub>(体积分数)

和 NiAl-20%TiB<sub>2</sub> 的晶粒直径  $d_0$ 、 $d_1$  和  $d_2$  分别为 200、40 和 20  $\mu\text{m}$ , 所以, 计算得到  $\Delta\sigma_2/\Delta\sigma_1 = 1.75$ , 这比实验观测到的结果略高一些。但因上述实测的两种体积分数的 NiAl-TiB<sub>2</sub> 复合材料均未完全密实, 而 NiAl 已完全致密, 所以, 孔隙率对复合材料强度的提高会有一些影响。试验结果表明, NiAl-20%TiB<sub>2</sub> 在 HIP 前只比基体强度提高 1 倍多, 但经过 HIP 后比基体强度提高了 2 倍<sup>[55]</sup>。

因此, 晶粒直径细化强化机制是 NiAl 基内生复合材料在室温的主要强化机制。这种强化机制可以维持到中温( $<0.5T_m$ )。当温度超过基体熔点的 50%(即  $>0.5T_m$ )后, 弥散强化机制成为复合材料的主要强化机制。

#### 1.6 NiAl 合金的耐高温摩擦磨损性能及自润滑机理

本研究组最新的研究结果发现 NiAl 合金在高温具有良好的自润滑耐磨性能, 并深入研究了其机理<sup>[62-63]</sup>。NiAl 合金在高温优异的自润滑耐磨性能使其能在航空航天领域找到新的应用, 如轴承等高温耐磨零件。

NiAl-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC 复合材料与镍基合金在不同温度下的摩擦磨损性能曲线如图 19 所示<sup>[62]</sup>。由图 19 可见, 400~600  $^\circ\text{C}$  下复合材料的摩擦因数和磨损率随实验温度的升高而增高, 600  $^\circ\text{C}$  下摩擦因数和磨损率分别为 0.7 和  $11.2 \times 10^{-14} \text{ m}^3/(\text{m}\cdot\text{N})$ , 均高于镍基合金的 0.27 和  $3.6 \times 10^{-14} \text{ m}^3/(\text{m}\cdot\text{N})$ ; 随着磨损试验温度升高到 700  $^\circ\text{C}$ , 复合材料的摩擦因数和磨损率急剧降低到 0.22 和  $8.5 \times 10^{-14} \text{ m}^3/(\text{m}\cdot\text{N})$ ; 磨损试验温度继续升高到 800  $^\circ\text{C}$  和 900  $^\circ\text{C}$ , 摩擦因数基本稳定在 0.22 附近。磨损率则随温度的升高而分别增高至  $9.9 \times 10^{-14}$  和  $20 \times 10^{-14} \text{ m}^3/(\text{m}\cdot\text{N})$ 。镍基合金在 700~900  $^\circ\text{C}$  下的摩擦因数和磨

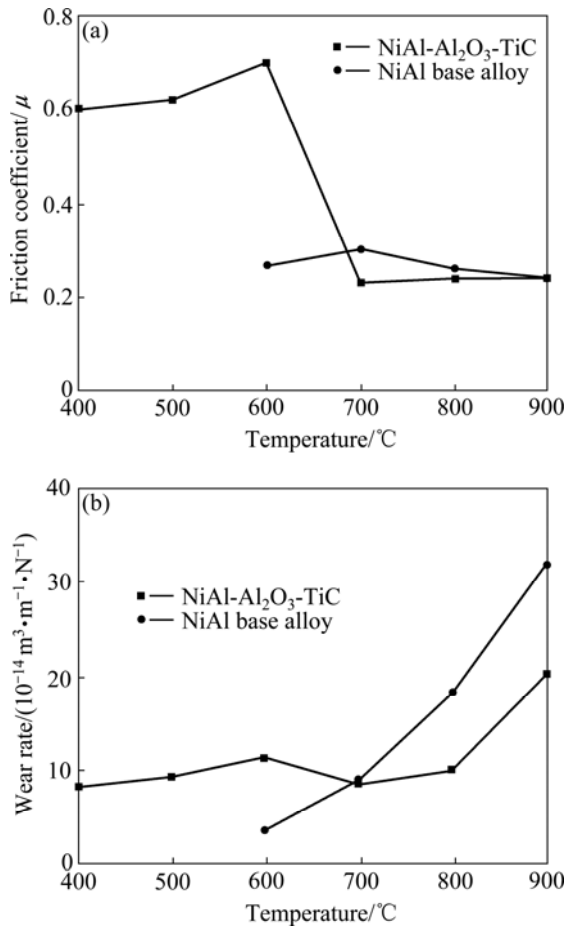


图 19 NiAl-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC 复合材料及镍基合金在不同温度下的摩擦磨损性能<sup>[62]</sup>

Fig.19 Friction coefficients (a) and wear rates (b) of NiAl-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC composite and Ni-base superalloy at different temperatures<sup>[62]</sup>

损率分别为 0.30、0.26、0.25 和  $9.0 \times 10^{-14}$ 、 $18.1 \times 10^{-14}$ 、 $31.5 \times 10^{-14} \text{ m}^3/(\text{m} \cdot \text{N})$ 。在 700~900  $^{\circ}\text{C}$  下复合材料由于具有自润滑性能，其磨损率低于镍基合金的，其摩擦因数略低于镍基合金的。当然镍基合金也具有较好自润滑性能。

比较复合材料在 700~900 和 400~600  $^{\circ}\text{C}$  下的摩擦磨损性能和摩擦表面形貌可以发现，在 700~900  $^{\circ}\text{C}$  下摩擦表面生成的润滑膜是复合材料产生自润滑耐磨性能的主要原因。TEM 观察表明，润滑膜中含有大量的纳米级晶粒(见图 20<sup>[62]</sup>)。电子衍射图分析表明，润滑膜中既有纳米晶体又有非晶相存在。DSC 曲线(如图 21 所示)表明，润滑膜在 1 086  $^{\circ}\text{C}$  有一个明显的放热峰，说明润滑膜中含有非晶相<sup>[62]</sup>。TEM 和 DSC 的实验结果证明润滑膜中存在一定比例的非晶相。在 700~900  $^{\circ}\text{C}$  下的磨损过程中，NiAl-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC 复合材

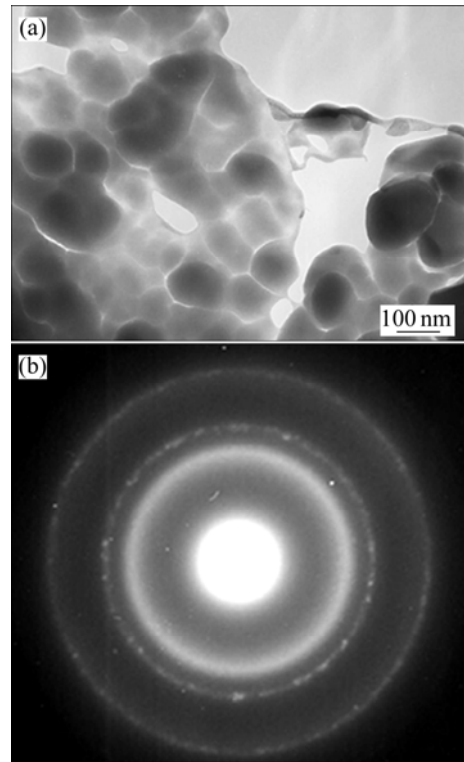


图 20 NiAl-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC 复合材料 800  $^{\circ}\text{C}$  润滑膜的 TEM 像<sup>[62]</sup>  
Fig.20 TEM micrograph (a) and EDS pattern (b) of lubricant film formed on surface of NiAl-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC composite worn at 800  $^{\circ}\text{C}$ <sup>[62]</sup>

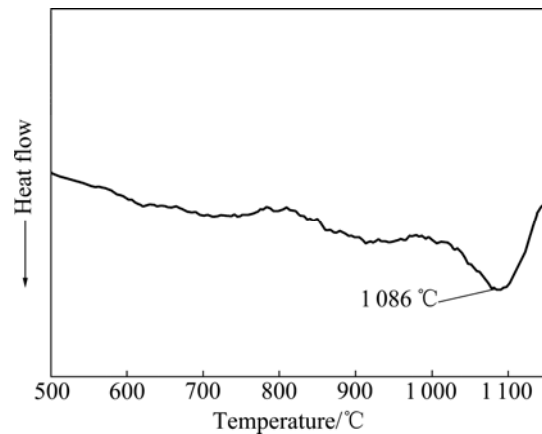


图 21 NiAl-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC 复合材料 800  $^{\circ}\text{C}$  润滑膜的 DSC 曲线<sup>[62]</sup>  
Fig.21 DSC curve of lubricant film formed on surface of NiAl-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC composite worn at 800  $^{\circ}\text{C}$ <sup>[62]</sup>

料摩擦表面生成的润滑膜是一种玻璃陶瓷材料。该玻璃陶瓷润滑膜在磨损过程中部分地转移到 SiC 表面，形成玻璃陶瓷/玻璃陶瓷的摩擦状态，降低了其摩擦因数。对比材料镍基合金的摩擦因数在 700~900  $^{\circ}\text{C}$  为 0.25~0.30，略高于 NiAl 复合材料。这是由于镍基合

金中所含的 Ni、Co、W 和 Mo 在高温下可以氧化生成 NiO、CoO、MoO<sub>3</sub> 和 WO<sub>3</sub> 等氧化物。这些氧化物在高温下因剪切强度低而产生润滑性能。由于玻璃陶瓷具有机械强度高、化学稳定性和热稳定性好、使用温度高及坚硬耐磨等优点, 因此 NiAl-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC 复合材料在 700~900℃ 下的磨损率低于镍基合金的。此外, 本研究组试验还表明, NiAl-28Cr-5.6Mo-0.15Hf-0.25Ho 共晶合金和 NiAl-28Cr-6Mo-2S 共晶合金有类似结果。

NiAl-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC 复合材料的自润滑性能具有持久性, 由图 22<sup>[62]</sup> 可以看到, 在 700℃ 下摩擦磨损初期, 复合材料的摩擦因数较高, 随着摩擦磨损的进行, 摩擦因数逐渐降低, 约 10 min 后, 摩擦因数降低至 0.22 附近, 此后, 随摩擦磨损实验的进行, 摩擦因数基本保持稳定。800 和 900℃ 时的摩擦因数变化趋势与 700℃ 时的类似, 不同的是, 前两个摩擦因数降低至 0.22 附近后, 以 0.22 为中心上下波动。

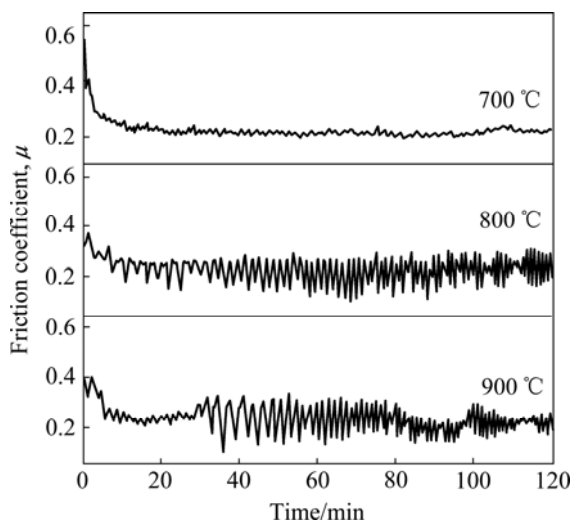


图 22 不同温度下 NiAl-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC 复合材料的摩擦因数随时间的变化趋势<sup>[62]</sup>

Fig.22 Changing curves of friction coefficient with time for NiAl-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC composite at different temperatures<sup>[62]</sup>

上述试验结果充分说明, NiAl-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC 复合材料、NiAl-28Cr-5.6Mo-0.15Hf-0.25Ho 以及 NiAl-28Cr-6Mo-2S 共晶合金在 700~900℃ 温度区间的高温摩擦磨损实验中, 摩擦表面生成了 1~3 μm 厚的玻璃陶瓷润滑膜, 形成了高温持久自润滑耐磨性能。该润滑膜可向 SiC 表面转移, 形成玻璃陶瓷/玻璃陶瓷的摩擦状态, 消除 NiAl 材料与 SiC 之间的直接接触。润滑膜的形成与摩擦表面温度有重要关系。当摩擦表面温度达到 Ni 的剧烈氧化温度时, 表面的 NiAl 材料生成 Ni、

Al 和 Cr 等氧化物颗粒, 而脱离表面的 NiAl 材料磨屑在 SiC 盘的反复碾压下, 也很快发生断裂、碎化和动态氧化而生成 Ni、Al、Cr 等氧化物粉末, 并通过摩擦化学反应形成玻璃陶瓷润滑膜覆盖在摩擦表面。随着温度的升高, NiAl 材料和润滑膜的强度降低, 润滑膜剥落加剧, 磨损率升高。润滑膜剥落后裸露出的新鲜 NiAl 材料在试验温度和瞬时闪温的共同作用下发生氧化, 生成的氧化物颗粒可以继续形成玻璃陶瓷; 剥落凹坑四周的玻璃陶瓷润滑膜在正压力和摩擦力的共同作用下发生塑性变形, 填补进剥落凹坑, 快速修复润滑膜, 保证了自润滑耐磨性能的持久性。超过 900℃ 时, SiC 微凸体压入润滑膜, 摩擦因数和磨损率均升高。

低于 700℃ 时, 在 SiC 微凸体或 Al、Cr 氧化物颗粒的犁削作用下, NiAl-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC 复合材料和 NiAl-28Cr-5.6Mo-0.15Hf-0.25Ho 共晶合金发生严重的磨粒磨损, 摩擦因数和磨损率较高。NiAl-28Cr-6Mo-2S 共晶合金中的 Cr<sub>x</sub>S<sub>y</sub> 型共晶体化合物相可变软或熔化, 在 200~400℃ 的磨损过程中, 形成由纳米 Cr<sub>x</sub>S<sub>y</sub> 型共晶体化合物晶粒构成的较完整的润滑膜覆盖在摩擦表面, 具有自润滑性能。该润滑膜也可向 SiC 表面转移, 消除共晶合金与 SiC 之间的直接接触。在 110℃ 时, Cr<sub>x</sub>S<sub>y</sub> 型共晶体化合物成膜能力不足, 摩擦因数较高。在 500℃ 和 600℃ 时, Cr<sub>x</sub>S<sub>y</sub> 型共晶体化合物变软, SiC 微凸体或 Al、Cr 氧化物颗粒的犁削作用导致磨损率和摩擦因数升高。

NiAl-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC 复合材料由于具有良好高温自润滑性能, 已获中国发明专利证书<sup>[64]</sup>。

## 1.7 合金元素的作用与 JJ-3 合金的发展

NiAl 共晶合金的蠕变强度与断裂韧性具有较好的平衡。为了进一步改善共晶合金的力学性能, 作者等试图通过加入 Hf、Zr 和 Nb 等合金元素改变已有共晶合金的化学成分, 实现固溶强化和沉淀强化。研究的共晶合金系统有 NiAl-Cr(Mo)-Hf<sup>[65]</sup>、NiAl-Cr-Zr<sup>[44]</sup>、NiAl-Fe-Nb<sup>[17]</sup> 和 NiAl-Mo-Nb<sup>[18]</sup> 等。为了简化制备工艺并降低成本, 所研究的 NiAl 共晶合金采用了普通精密铸造+热等静压处理工艺。由于 Hf 对力学性能的影响最佳, 下面重点介绍 NiAl-Cr(Mo)-Hf 合金的研究结果。

### 1.7.1 NiAl-28Cr-5Mo-1Hf 合金的组织结构

合金的铸态组织是由黑色的 NiAl(β)相和灰白色的 Cr(Mo)相组成的共晶合金, 在相界处聚集白色 Ni<sub>2</sub>AlHf(Heusler)相, 如图 23 所示<sup>[65]</sup>。Ni<sub>2</sub>AlHf 的成分如下: Al, 23.40%; Cr, 3.25%; Ni, 50.69%; Hf,

22.66%。共晶的长度一般在 5~100 μm 之间。合金经 HIP 处理后虽然共晶形貌没有发生明显变化，但由扫描电镜能谱分析可知，NiAl 和 Cr(Mo)相界处的 Ni<sub>2</sub>AlHf 相数量明显减少，而且已转变为 Hf 的固溶体，其成分如下：Hf, 87.18%; Ni, 7.49%; Cr, 4.15%; Al, 1.18%。合金经 HIP 处理后，再进行时效处理，在晶内、晶界和相界析出非常细小的 Heusler 沉淀，如图 24 所示<sup>[18]</sup>。高分辨电镜观察表明，NiAl/Cr 和 NiAl/Ni<sub>2</sub>AlTi 相界面呈原子间直接结合，不存在非晶层或第二相，沿界面方向可以看到界面错配位错<sup>[18]</sup>。这种界面有利于合金强度的提高。

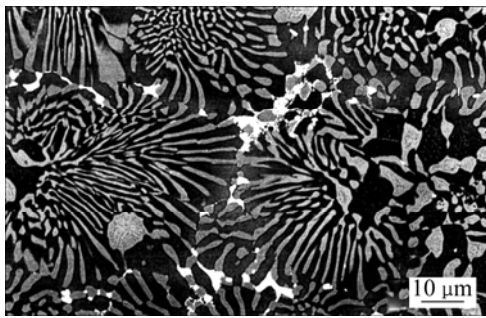


图 23 NiAl-28Cr-5Mo-1Hf 合金铸态组织的 SEM 像<sup>[65]</sup>  
 Fig.23 SEM image of cast NiAl-28Cr-5Mo-1Hf alloy<sup>[65]</sup>

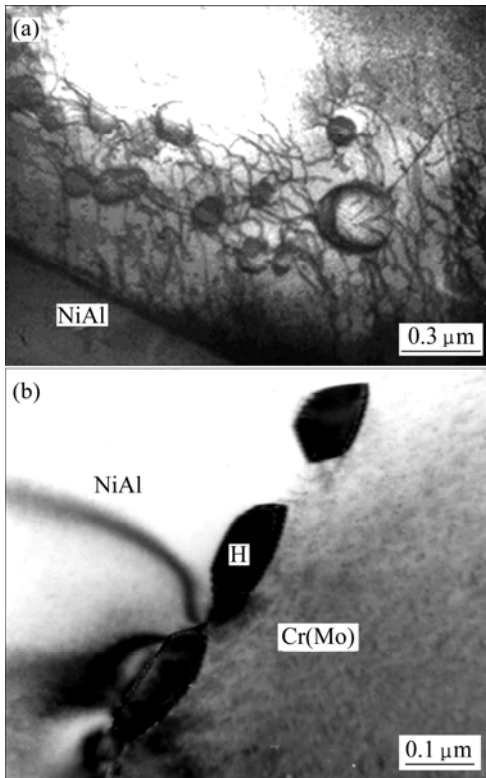


图 24 NiAl 基体中存在的 Heusler 相和沉淀在 NiAl 晶界区域的 Heusler 颗粒<sup>[18]</sup>  
 Fig.24 Heusler phase precipitated in NiAl base(a) and on grain boundaries(b)<sup>[18]</sup>

### 1.7.2 NiAl-28Cr-5Mo-1Hf 合金的力学性能

合金室温至高温压缩性能测试结果示如图 25 所示<sup>[65]</sup>。为便于比较，图 25 中同时给出了用热压放热反应合成(HPES)方法制备的 NiAl-28Cr-6Mo 合金的压缩强度。显然，Hf 的加入提高了 NiAl-Cr(Mo)合金的强度，经 HIP 处理后材料的强度有了明显提高，而且，在高温下经 HIP 处理后材料的强度更高。例如，未经 HIP 处理的 NiAl-28Cr-5Mo-1Hf 合金在 1 100 °C 的压缩屈服强度为 215 MPa，而经 HIP 处理后的材料压缩屈服强度为 453 MPa，比未经 HIP 处理的材料强度提高了 1 倍多。铸态 NiAl-28Cr-5Mo-1Hf 合金在整个试验温度范围内强度明显提高，一方面是由于 Hf 对 NiAl 基体的固溶强化作用，另一方面是由于加入 Hf 形成了聚集在 NiAl 和 Cr(Mo)相界上的 Ni<sub>2</sub>AlHf 相产生的沉淀强化作用。因此，含 Hf 的 NiAl/Cr(Mo)合金的强度优于 HPES 方法制备的 NiAl/Cr(Mo)合金；而经 HIP 处理后合金强度的进一步提高。这是由于 NiAl 基体、晶界和相界析出弥散分布 Ni<sub>2</sub>AlHf 相，起到沉淀强化和界面强化作用。另外，HIP 处理过程能有效地消除铸造缺陷，也有利于合金性能的提高。

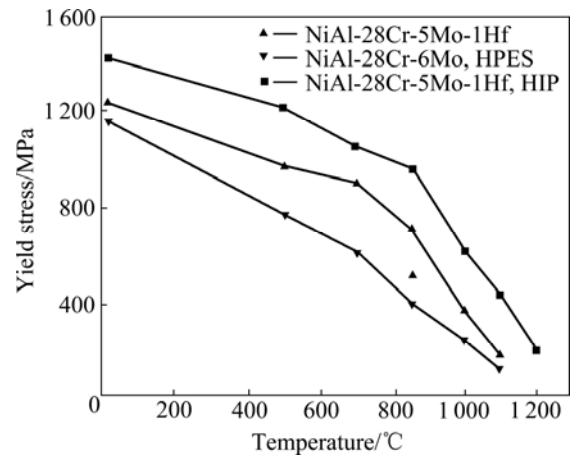


图 25 NiAl-28Cr-5Mo-1Hf 合金的压缩性能随温度的变化<sup>[65]</sup>  
 Fig.25 Compressive properties of NiAl-28Cr-5Mo-1Hf alloy as function of temperature<sup>[65]</sup>

### 1.7.3 JJ-3 合金的力学性能、物理性能和化学性能

由于加入 Hf 有利于提高合金力学性能，本研究组以后又相继研究了 0.2Hf 和 0.5Hf 等不同 Hf 含量对 NiAl- Cr(Mo)共晶合金组织结构和力学性能的影响，最终发展了一种高温力学性能优异的 NiAl 共晶合金，即 JJ-3 合金。该合金已获中国发明专利证书<sup>[66]</sup>。

#### 1.7.3.1 合金成分

JJ-3 合金的化学成分见表 8<sup>[67]</sup>。与高温合金比较，JJ-3 合金成分比较简单，不含有 Co、W、Nb 和 Ta 等价格昂贵的合金元素，合金成本低廉。

表 8 JJ-3 合金的化学成分<sup>[67]</sup>Table 8 Composition of JJ-3 alloy (mole fraction, %)<sup>[67]</sup>

Cr	Mo	Hf	Al	Ni	C	Si
27-29	5-5.8	0.2-1	32-34	Bal.	≤0.06	≤0.2
S	P	Pb	B	As	Sn	Sb
≤0.008	≤0.005	≤0.0005	<0.001	<0.005	<0.002	<0.001

## 1.7.3.2 化学性能

JJ-3 合金在不同温度下氧化 100 h 后的氧化速率见表 9<sup>[67]</sup>。由表 3 可见, JJ-3 合金在 1 000~1 200 °C 均属抗氧化级。与等原子比 NiAl 比较, 尽管 JJ-3 合金抗氧化性能有所降低, 但仍然可以与高温合金进行比较。作者查阅了中国航空材料手册所有高温合金在 1 100~1 200 °C 的氧化速率, 并与 JJ-3 合金的进行对比。发现 JJ-3 合金在 1 100 °C 的氧化速率比 GH4049、GH2130 和 GH2302 的氧化速率(分别为 1.07、1.13 和 1.21 g/(m<sup>2</sup>·h))低。这些合金抗氧化性能比 JJ-3 合金的抗氧化性能差, 属于次抗氧化级。JJ-3 合金与所有其他能查到氧化数据的高温合金一样, 都属于抗氧化级。若采用 NiAl 微晶涂层, 则可进一步改善 JJ-3 合金的抗氧化性能, 使氧化质量增加降低一个数量级<sup>[68]</sup>。

表 9 JJ-3 合金氧化 100 h 后的氧化速率<sup>[67]</sup>Table 9 Oxidation rate of JJ-3 alloy after being oxidized for 100 h<sup>[67]</sup>

Temperature/°C	1 000	1 050	1 100	1 150	1 200
Oxidation rate/(g·m <sup>-2</sup> ·h <sup>-1</sup> )	0.19	0.66	0.91	0.54	0.27

## 1.7.3.3 力学性能

温度对不同热处理状态 JJ-3 合金压缩屈服强度和塑性的影响见表 10 和 11<sup>[67]</sup>, 可见, JJ-3 合金高温屈服强度优异。JJ-3 合金在 980~1 100 °C 的高温拉伸性能见表 12<sup>[67]</sup>。JJ-3 合金经 HIP 处理后于 1 100 °C 的持久寿命和持久塑性见表 13<sup>[67]</sup>。

JJ-3 合金铸态在 1 000~1 100 °C 下的蠕变激活能为 248 kJ/mol, 蠕变应力指数  $n$  为 6.14, 经 HIP 处理后的蠕变激活能和蠕变应力指数分别为 307 kJ/mol 和 3.10<sup>[67]</sup>。

JJ-3 合金在 1 100 °C 下的高温拉伸性能和持久强度几乎比中国航空材料手册中所有等轴晶高温合金的都高, 只有 K4002 镍基铸造高温合金的性能较 JJ-3 合金的稍好, 这是一个例外。

表 10 压缩屈服强度和塑性与温度的关系<sup>[67]</sup>Table 10 Compressive yield strength and ductility as function of temperature<sup>[67]</sup>

$t/°C$	$\sigma_{0.2}/MPa$	$\epsilon/\%$
RT	1 232	5.1
500	973	>30
700	907	>30
850	719	>30
1 000	384	>30
1 100	215	>30

Treatment condition of sample is as-cast+(1 500 °C, 10 h).

表 11 温度对 JJ-3 合金压缩屈服强度和塑性的影响<sup>[67]</sup>Table 11 Effect of temperature on yield strength and ductility of JJ-3<sup>[67]</sup>

$t/°C$	$\sigma_{0.2}/MPa$	$\epsilon/\%$
RT	1 420	14.3
500	1 204	>30
700	-	>30
850	963	>30
1 000	628	>30
1 100	453	>30

Treatment condition of sample is as-cast +(1 250 °C, 200 MPa, 4.5 h) HIP.

表 12 JJ-3 合金的高温拉伸性能<sup>[67]</sup>Table 12 High temperature tensile properties of JJ-3 alloy<sup>[67]</sup>

$t/°C$	$\sigma_b/MPa$	$\sigma_{0.2}/MPa$	$\delta/\%$	$\varphi/\%$
980	302	269	35.5	26.0
1 000	292	253	15.0	50.4
1 100	193	161	13.5	54.4

表 13 JJ-3 合金 1 100 °C 持久性能<sup>[67]</sup>Table 13 Stress fracture properties of JJ-3 alloy at 1 100 °C<sup>[67]</sup>

$\sigma/MPa$	$\tau/h$	$\delta/\%$	$\varphi/\%$
30	71.0	72.3	37.2
40	47.0	80.0	35.0
50	25.0	85.0	42.6

## 1.7.3.4 稳定的组织

JJ-3 合金在 1 100 °C 长期时效 200 h 后, 合金中的 NiAl 相, Cr(Mo)相和 Heusler 相都未发生变化, 组织

稳定性良好, 没有发现任何有害相析出。980 °C瞬时拉伸试验结果表明, JJ-3 合金的力学性能稳定<sup>[67]</sup>。

### 1.7.3.5 物理性能

对 JJ-3 合金的全面物理性能进行测试, 内容包括密度、导热率、熔点、热膨胀系数、比热容、热扩散系数、弹性模量、切变模量和泊松比, JJ-3 合金的物理性能中对高温应用最有利的是密度、熔点和导热率。

JJ-3 合金的密度为 6.271 g/cm<sup>3</sup><sup>[67]</sup>, 仅为镍基高温合金密度的 2/3, NiAl 及其合金的密度很低, 对结构应用具有非常重要的意义。第一, 可有效地提高比强度, 这对宇航结构件是非常重要的。第二, 制作涡轮叶片可以降低质量, 减少叶片自身质量引起的离心应力, 从而减小涡轮盘的尺寸, 可使整个涡轮转子的质量减少 30%~40%。对于典型的燃气涡轮发动机, 每级转子降低质量可达 50kg 左右。转子质量的降低, 还能减轻支承结构件的轴和轴承的质量。盘子和叶片质量的降低还可降低转子的惯性质量, 从而增加发动机的加速性。用 NiAl 合金制作涡轮导向叶片也可以减轻质量约 40%。第三, 可以提高发动机叶片设计者设计的灵活性, 增加空心叶片的壁厚, 从而降低应力, 延长使用寿命。第四, 可以提供较高的叶片振动自然频率, 从而避免特定操作范围所激发的振动疲劳。因此, 低密度 NiAl 合金将在一系列方面改善高温结构件的性能。

JJ-3 合金的熔点达 1 440 °C<sup>[67]</sup>, 较一般 Ni 基高温合金高 100~150 °C。熔点高, 使用温度就可以提高。目前, 镍基变形高温合金使用温度达 950~1 000 °C, 镍基铸造高温合金的使用温度为 1 050~1 100 °C, 已达材料绝对熔点温度的 0.8 左右。如果 JJ-3 合金的使用温度也考虑在熔点的 0.8 倍, 其使用温度可望达到 1 150 °C, 可比现有高温合金提高 100~150 °C 左右。国内目前大量使用的镍基铸造高温合金导向叶片材料, 就是因为其熔点低, 常常出现叶片烧坏等故障。JJ-3 合金的熔点较目前熔点最高的 Co 基高温合金 K640 和单晶高温合金 DD-3 的还高 100 °C。可见, 采用 JJ-3 合金制造导向叶片具有明显的优越性。

导热率是涡轮叶片和导向叶片设计的一个非常重要的参数, 因为高的导热率可以使叶片产生均匀的温度分布, 并防止局部温度的过热, 提高叶片使用寿命。JJ-3 合金的导热率在 20~1 200 °C 时, 为 29~47 W/(m·°C)<sup>[67]</sup>, 是一般镍基高温合金的 2~4 倍。JJ-3 合金导热率大可使零件热量迅速传递, 降低零件温度梯度。由于零件所受的热应力与温度梯度成正比, 因此零件温度梯度降低时热应力也相应降低, 从而改善

零件的热疲劳性能。若用 JJ-3 合金制成空心涡轮叶片和导向叶片, 则其表面温度由此降低, 可以减少气冷叶片的冷却空气量。将 JJ-3 合金制成的典型涡轮叶片与高温合金涡轮叶片比较, 前者的峰值温度可以降低 50 °C。

### 1.7.3.6 零件制备

采用普通真空感应炉熔炼和精密铸造方法, 通过多次反复试验, 找出了合适的熔炼和精铸工艺, 制备出 JJ-3 合金涡轮叶片, 如图 26 所示<sup>[18]</sup>。

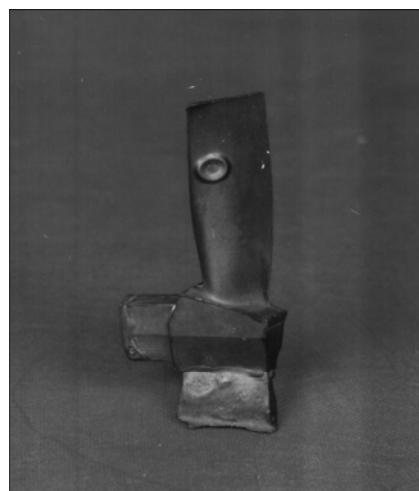


图 26 JJ-3 合金涡轮叶片毛坯<sup>[18]</sup>

Fig.26 Macrography of turbine blade made of JJ-3 alloy<sup>[18]</sup>

## 2 Ni<sub>3</sub>Al 及其合金

Ni<sub>3</sub>Al 具有 L<sub>2</sub> 结构, 与镍基高温合金相比, 具有高比强、抗蠕变、抗氧化和反常的屈服强度温度关系等优点, 是一种很有希望的高温结构材料, 但是, 多晶 Ni<sub>3</sub>Al 合金的脆性阻碍了它的应用。1979 年 AOKI 和 IZUM<sup>[69]</sup> 研究发现, 在多晶 Ni<sub>3</sub>Al 中加入少量 B 可使室温塑性大幅度提高, 但强化效果不好, 而且只在富 Ni 的 Ni<sub>3</sub>Al 中有效。从 1988 年开始, 本课题组先后研究了 Cr、Zr、Fe、Mo、Hf、B、Ce、Y 等多种合金元素对 Ni<sub>3</sub>Al 合金微观组织、力学性能和化学性能的影响。作者等的创新性研究结果主要有两项, 即 Zr 可韧化无硼 Ni<sub>3</sub>Al 合金和加入到 Ni<sub>3</sub>Al 中的 B 含量必须达到溶解度附近才能使强度和塑性同时获得明显提高。

### 2.1 在国际上首先发现适量 Zr 可韧化无硼 Ni<sub>3</sub>Al 合金

早在 1989 年本课题组就发现<sup>[70]</sup>, 适量的 Zr 以及 Zr+Cr 的综合作用可使 Ni<sub>3</sub>Al 合金的屈服强度在室温

~1 050℃温度范围显著提高, 使高温抗张强度和塑性明显改善。此后, 本研究组研究了 Zr 对无硼 Ni<sub>3</sub>Al 组织和性能的影响<sup>[71-72]</sup>。

本研究组采用 10 kg 真空感应炉熔炼并浇铸成 Ni<sub>3</sub>Al 合金精铸标准拉伸试棒, 室温拉伸结果见表 14<sup>[72]</sup>。由表 14 可见, Ni<sub>3</sub>Al 合金的伸长率已达 8.0%~11.2%。拉伸断口呈穿晶韧性断裂特征, 从同一炉号合金切取厚约 13mm 条块试样, 经多次冷轧, 多次退火, 最终轧成 2 mm 厚板材, 其室温拉伸性能  $\sigma_b$ 、 $\sigma_{0.2}$  和  $\delta$  分别为 530 MPa、460 MPa 和 10%。而不含 B 的 Ni<sub>3</sub>Al 室温塑性仅为 1%~2%。可见, 含有 1%Zr(摩尔分数)的 Ni<sub>3</sub>Al 合金, 无论铸态或变形态塑性都得到明显改善, 达到 10%左右。图 27 给出了 Zr 含量对 Ni<sub>3</sub>Al 轧制板材拉伸性能的影响<sup>[73]</sup>。由图 27 可见, 随着 Zr 含量增加至 1.2%, 抗张强度和屈服强度均不断增加, 而伸长率在 Zr 含量为 0.75%左右时最好, 在 Zr 含量为 1.2%时有所降低。因此, 适量 Zr 可使多晶 Ni<sub>3</sub>Al 合金的强度和塑性同时改善, 实现强韧化<sup>[73]</sup>, 这就为 Ni<sub>3</sub>Al 合金的韧化提供了一条新途径。

本研究组<sup>[71]</sup>还研究了适量 Zr 初化无硼 Ni<sub>3</sub>Al 的机理, 发现 Zr 原子偏聚于晶界。低温原位拉伸断口俄歇能谱分析结果表明, Zr 在晶界的偏聚因子约为 3, 偏聚层厚度约为 10 nm, 见图 28。由图 28 可见, 由于 Zr 加入到 Ni<sub>3</sub>Al 合金中, 产生晶界偏聚, 而导致晶界贫 Al、富 Ni, 改变晶界区域的化学有序度, 提高了晶界强度, 从而提高 Ni<sub>3</sub>Al 的塑性, 使无硼 Ni<sub>3</sub>Al 合金的室温塑性达 8%~11%。

本文作者等<sup>[74]</sup>采用正电子湮没实验所得结果表明, 对亚化学计量比和过化学计量比的 Ni<sub>3</sub>Al, 合金元素 Zr 对基体和缺陷态自由电子密度的影响规律相同。因此, 可以进一步从电子结构层次解释合金元素 Zr 的韧化机制。一方面, 当合金元素 Zr 取代 Al 后, 提供了更多的自由电子参与形成金属键, 即增加了合金中的金属键成分, 而共价键成分相对减少, 晶格中电荷分布的高度方向性在一定程度上受到破坏, 合金的有序能降低, 晶界上的原子易于弛豫, 晶界缺陷的

表 14 含 1%Zr 的无硼 Ni<sub>3</sub>Al 合金铸态试样室温瞬时拉伸性能<sup>[72]</sup>

Table 14 Tensile properties at room temperature of boron-free Ni<sub>3</sub>Al alloy containing 1%Zr<sup>[72]</sup>

$\sigma_b$ /MPa	$\sigma_{0.2}$ /MPa	$\delta$ %
588	366	11.2
576	377	8.0

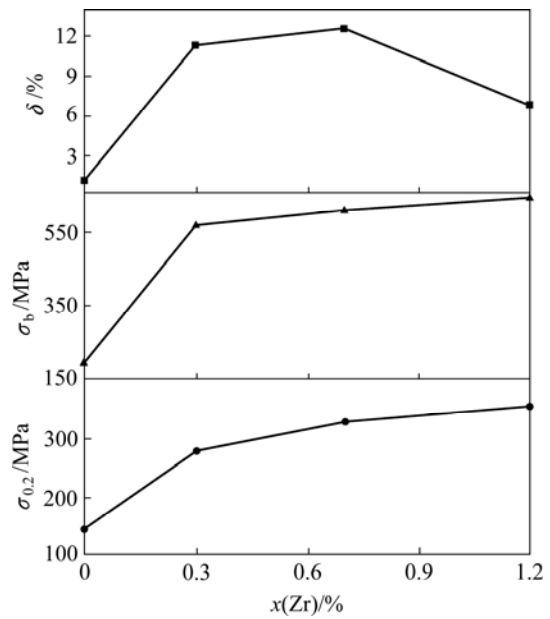


图 27 钇含量对轧制 Ni<sub>3</sub>Al 板材室温瞬时拉伸性能的影响<sup>[73]</sup>  
Fig.27 Effect of Zr content on tensile properties of Ni<sub>3</sub>Al plate at RT<sup>[73]</sup> (Heat treatment: 1 050 °C, 30 min, AC)

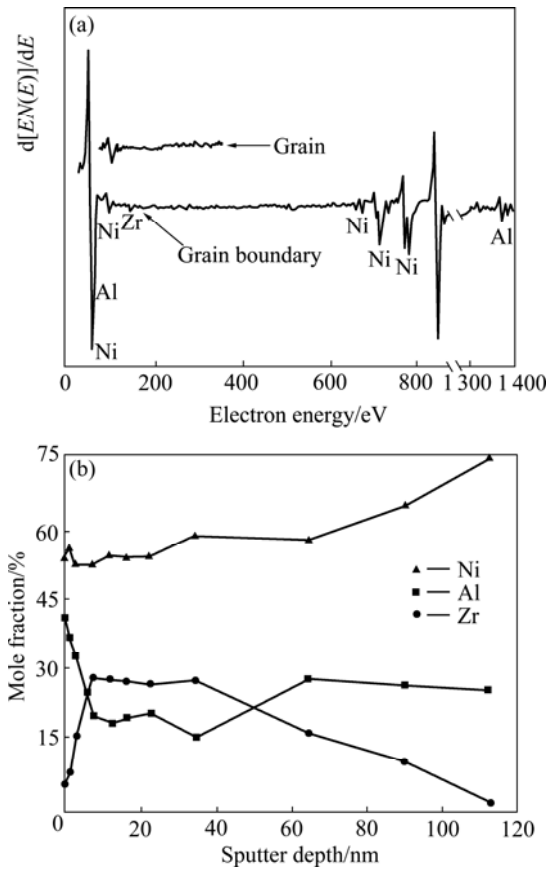


图 28 合金的低温原位断口断裂表面俄歇能谱和 Ni、Al、Zr 元素随剥离深度的分布<sup>[71]</sup>

Fig.28 Auger spectra of fracture surface at low temperature (a) and changing curves of Ni, Al, Zr content with sputter depth(b)<sup>[71]</sup>

开空间变小, 见图 29<sup>[75]</sup>, 这有利于合金韧性的提高。另一方面, 合金元素 Zr 偏聚到晶界, 提高了晶界处的自由电子密度, 增加了键合力。同时, Zr 在晶界的偏聚, 导致 Al 在晶界的贫化, 减少了 Ni-Al 和 Al-Al 共价键份额, 增加了 Ni-Ni 金属键份额, 有利于晶粒之间协调变形, 从而增加 Ni<sub>3</sub>Al 的塑性。

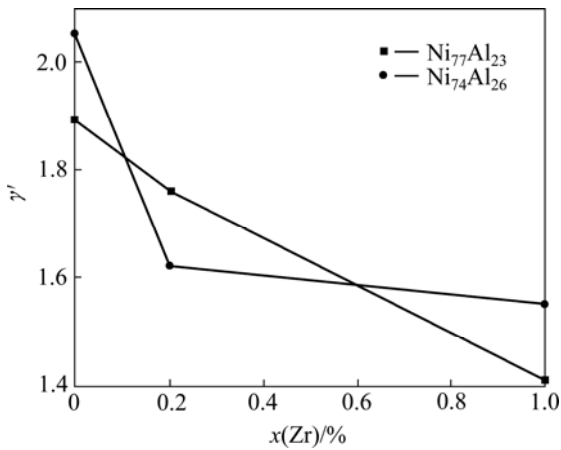


图 29 Ni<sub>77</sub>Al<sub>23</sub> 和 Ni<sub>74</sub>Al<sub>26</sub> 合金的开空间比  $\gamma'$  与 Zr 含量之间的关系<sup>[75]</sup>

Fig.29 Relationships among ratio of defect opening space to mono vacancy ( $\gamma'$ ) and Zr content in Ni<sub>77</sub>Al<sub>23</sub> and Ni<sub>74</sub>Al<sub>26</sub> alloys<sup>[75]</sup>

## 2.2 B 含量对 Ni<sub>3</sub>Al 强韧化的影响

### 2.2.1 B 含量对多晶、单晶和微晶 Ni<sub>3</sub>Al 力学性能的影响

本研究组深入研究了 B 含量对多晶、单晶和微晶 Ni<sub>3</sub>Al 合金力学性能和组织结构的影响。试验结果表明<sup>[76]</sup>(见图 30), 无论是多晶、单晶还是微晶 Ni<sub>3</sub>Al, 室温抗张强度和屈服强度均随 B 含量的提高而增加, 当 B 含量为 1.37%, 即接近 B 在 Ni<sub>3</sub>Al 中的溶解度(约 1.5%)时, 多晶和单晶 Ni<sub>3</sub>Al 室温强度均达到峰值, 进一步提高 B 含量直到 2.22%, 单晶 Ni<sub>3</sub>Al 的抗张强度和屈服强度略有降低, 约降低 6%左右, 然而, 多晶 Ni<sub>3</sub>Al 两者均显著降低, 分别降低 70%和 75%。只有微晶 Ni<sub>3</sub>Al 的强度随着 B 含量的增加继续单调增加。除 1.37%B 单晶 Ni<sub>3</sub>Al 抗张强度高于微晶条带外, 通常微晶 Ni<sub>3</sub>Al 的抗张强度最高, 单晶的次之, 多晶 Ni<sub>3</sub>Al 的最低。从图 30 还可以看出, 在峰值以下, 多晶和单晶 Ni<sub>3</sub>Al 的屈服强度基本一样, 很显然多晶和单晶 Ni<sub>3</sub>Al 中加入 1.37%B 的室温强化效果最好。

对于多晶和微晶 Ni<sub>3</sub>Al 材料的室温塑性, 在 B 含量为 0.52%时最好, 这与文献[69]中报道的结果是一致的。然而在 1.37%时多晶材料保持较高水平, 在 10%

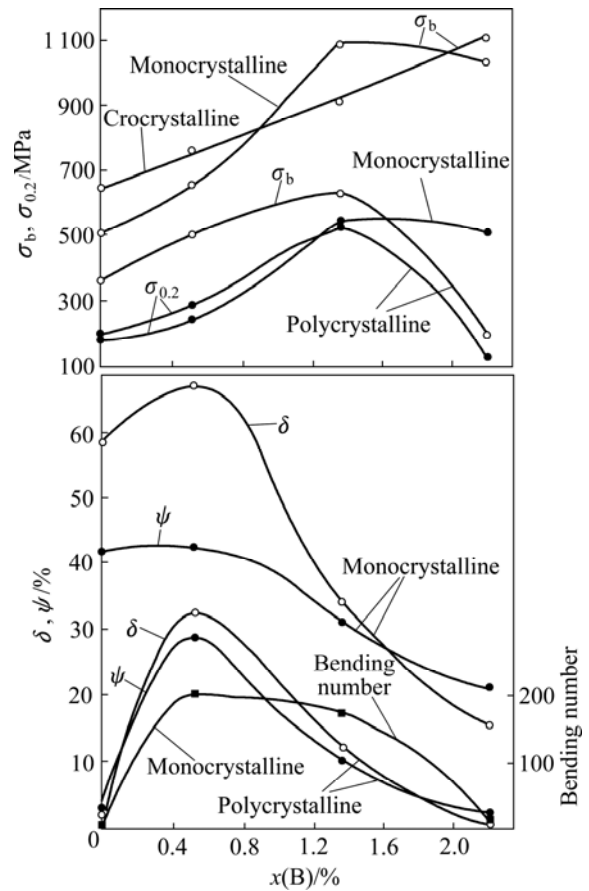


图 30 B 含量对多晶、单晶和微晶 Ni<sub>3</sub>Al 室温拉伸性能的影响<sup>[76]</sup>

Fig.30 Effects of B content on room-temperature tensile properties of poly-, mono- and microcrystalline Ni<sub>3</sub>Al alloys<sup>[76]</sup>

左右, 无硼和 2.22%B 合金的塑性均很低, 仅有 1%~2%。在所研究的 B 含量范围, 单晶 Ni<sub>3</sub>Al 塑性最好, 其中无硼和 0.52%B 合金的伸长率在 50%以上, 面缩率在 40%以上, 进一步提高 B 含量, 塑性降低明显, 但是, 即使是塑性最低的 B 含量为 2.22%的单晶 Ni<sub>3</sub>Al 合金, 其伸长率也保持在 15%左右, 面缩率在 20%左右。

从图 31<sup>[76]</sup>看出, 多晶和单晶 Ni<sub>3</sub>Al 在 800 °C 的抗张强度和屈服强度亦随 B 含量的提高而增加, 对多晶 Ni<sub>3</sub>Al 材料, 在 B 含量为 1.37%时达到最高值, 更高的 B 含量降低明显, 在 2.22%B 时约降低 83%。而对单晶 Ni<sub>3</sub>Al 材料, 在 B 含量为 0.52%时, 两者达到最高值, 进一步提高 B 含量, 略有降低, 在 B 含量高达 2.22%时, 分别降低 8%和 2%。在所研究的 B 含量范围, 单晶 Ni<sub>3</sub>Al 的屈服强度均高于相应 B 含量的多晶 Ni<sub>3</sub>Al 的, 抗张强度除 1.37%B 合金单晶低于多晶外, 其余 B 含量合金单晶均高于多晶材料。

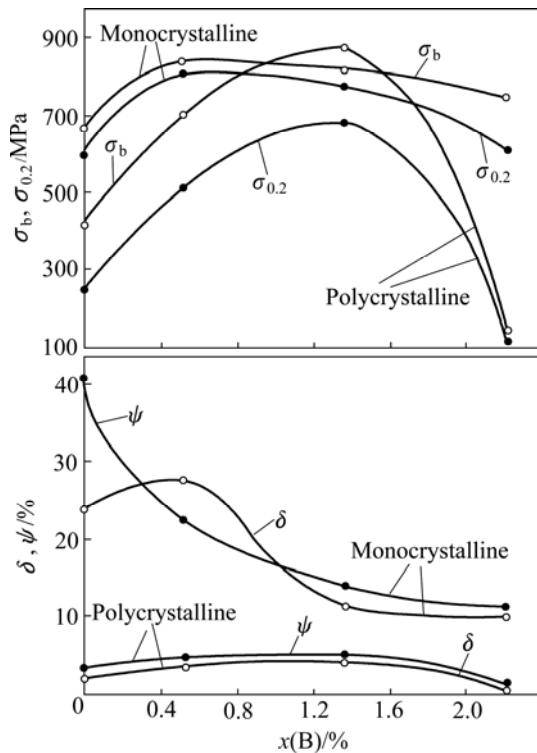


图 31 B 含量对多晶和单晶 Ni<sub>3</sub>Al 800 °C 瞬时拉伸性能的影响<sup>[76]</sup>

Fig.31 Effects of B content on tensile properties of poly-, monocrystalline Ni<sub>3</sub>Al at 800 °C<sup>[76]</sup>

无硼多晶 Ni<sub>3</sub>Al 在 800 °C 的塑性很低, B 含量为 0.52%~1.37% 时, 塑性有明显提高, 但提高的幅度不大, B 含量为 2.22% 时, 塑性显著降低, 低于无硼合金的相应值。而单晶 Ni<sub>3</sub>Al 在 B 含量为 0 和 0.52% 时塑性良好, 伸长率和面缩率均在 20% 以上, 提高 B 含量, 塑性指标明显下降。单晶合金高温伸长率和面缩率, 在所研究的 B 含量范围, 均远高于多晶合金, 即便是含 B 量达 2.22%, 其单晶材料的塑性也保持在 10% 以上。

在 850 °C 和 100 MPa 条件下的持久试验结果见图 32<sup>[71]</sup>。由图 32 可见, 不加 B 的多晶 Ni<sub>3</sub>Al 持久时间为零, 而不加 B 的单晶 Ni<sub>3</sub>Al 持久时间最长, 达 900 h 以上。随着 B 含量增加, 单晶 Ni<sub>3</sub>Al 持久时间不断减少, 到 2.22%B, 持久时间仍有近 200 h。然而, 多晶 Ni<sub>3</sub>Al 的持久时间随 B 含量增加逐渐增加, 但在 0.52%B 时, 增加很少, 只有 B 含量增加到溶解度附近, 即到 1.37% 时, 才达到最大值, 再提高 B 含量至 2.22%, 持久时间急剧降低。

从图 32<sup>[76]</sup> 还可看出, 多晶 Ni<sub>3</sub>Al 的持久塑性在 B 含量为 0.52% 时最好, 其数值在 4% 左右; 继续提高 B 含量时持久伸长率缓慢降低, 在 B 含量为 1.37% 时仍

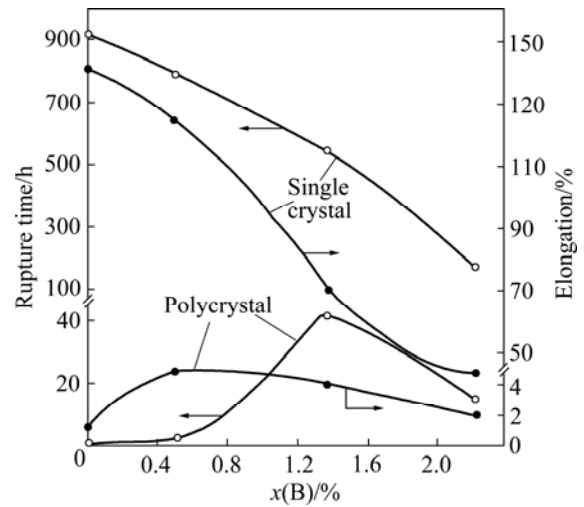


图 32 B 含量对多晶和单晶 Ni<sub>3</sub>Al 在 850 °C, 100 MPa 条件下持久时间和持久伸长率的影响<sup>[76]</sup>

Fig.32 Effects of B content on rupture time and elongation of poly- and monocrystalline Ni<sub>3</sub>Al alloys at 850 °C and 100 MPa<sup>[76]</sup>

保持在 3% 左右。而单晶 Ni<sub>3</sub>Al 在所研究的全部 B 含量范围, 其塑性均远高于多晶 Ni<sub>3</sub>Al 的。无硼单晶 Ni<sub>3</sub>Al 的持久伸长率最高, 达 140%; 继续提高 B 含量时, 单晶的持久伸长率明显降低, 即使是 B 含量最高的单晶合金, 其持久伸长率也在 40% 以上。

上述试验结果充分说明, 在 Ni<sub>3</sub>Al 中加入 0.5%B, 可使多晶、单晶和微晶合金在室温的拉伸塑性和 850 °C 的持久塑性最好, 然而, 其室温和 850 °C 的拉伸强度很低, 850 °C 的持久时间接近于零, 根本不可能用作高温结构材料。因此, 国内外广泛认为的 Ni<sub>3</sub>Al 韧化所需 B 含量为 0.1%~0.5%, 仅仅是从室温塑性考虑的。从综合性能考虑, Ni<sub>3</sub>Al 中 B 的加入量应达到溶解度附近(约 1.5%), 这样才能使强度(包括持久强度)和塑性达到综合平衡, 获得最好的强韧化效果。

我国研制成功的 Ni<sub>3</sub>Al 基高温合金 JG4006, 用于制作推重比为 6 的航空发动机导向叶片, 已装备百余台在外场使用。其化学成分中含 0.02%~0.06%B, 而 JG4006 合金中 B 的溶解度约为 0.03%, 所以其组织中有少量颗粒状硼化物 Mo<sub>2</sub>NiB<sub>2</sub>(M<sub>3</sub>B<sub>2</sub> 型), 再一次证明, Ni<sub>3</sub>Al 合金中 B 含量必须加入到溶解度附近, 强韧化效果才最好。

### 2.2.2 B 的强韧化机理

单晶 Ni<sub>3</sub>Al 合金中加入 B, 排除了 B 原子在 Ni<sub>3</sub>Al 晶界的偏聚, B 原子以间隙方式固溶在晶格中, 引起晶格畸变, 产生固溶强化作用。B 含量愈大, 使 Ni<sub>3</sub>Al

造成的点阵应变愈大,因而,B的强化作用愈明显,图30中单晶 $\text{Ni}_3\text{Al}$ 室温屈服强度和抗张强度随B含量的增加而提高就足以说明这一点。超过溶解度极限(约为1.5%),由于析出硼化物共晶组织,有利于裂纹的形核与扩展,而使单晶 $\text{Ni}_3\text{Al}$ 强度降低。B的固溶强化作用可以保持到800℃,在此温度进行高温拉伸有类似结果(见图31)。然而,固溶在 $\text{Ni}_3\text{Al}$ 晶格中的B原子,在更高温度(如850℃)且有应力作用的持久试验条件下,易于扩散,促进蠕变变形,加速持久断裂过程,因而,持久寿命随B含量增加而逐渐降低(见图32)。尽管如此,由于单晶合金消除了晶界对持久断裂的有害作用,其持久寿命均远高于B含量相同的多晶合金的持久寿命。

多晶和微晶 $\text{Ni}_3\text{Al}$ 合金加入B后,除了晶内B原子的固溶强化作用外,还有B的晶界强化作用。B原子往往偏聚在晶界上,含2.22%B的微晶 $\text{Ni}_3\text{Al}$ 的离子探针结果(见图33)证实了这一点<sup>[77]</sup>。这种偏聚属平衡偏聚,它降低晶界能,增加晶界结合力,从而增加晶界抵抗裂纹的能力。由于B原子的晶内和晶界强化作用,当B含量从0.5%增加到1.37%时,多晶和微晶材料的室温拉伸强度以及多晶材料的高温抗张强度和屈服强度均不断增加,而多晶材料的持久寿命也因晶界的明显强化而不断延长。但是,B含量超过溶解度后,由于多晶 $\text{Ni}_3\text{Al}$ 在晶界和晶内要析出 $\text{Ni}_{20}\text{Al}_3\text{B}_6$ 与 $\gamma'$ 的共晶组织,从而导致室温和高温瞬时拉伸强度明显降低,持久时间急剧缩短<sup>[77]</sup>。然而,微晶 $\text{Ni}_3\text{Al}$ 的B含量即使超过溶解度,由于快速凝固条件, $\text{Ni}_{20}\text{Al}_3\text{B}_6$ 不是以岛状或球状共晶组织析出,而是以弥散细小质

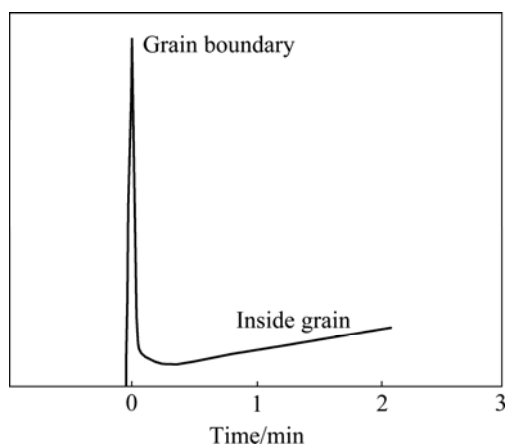


图33 离子探针测定的 $\text{Ni}_3\text{Al}+2.22\% \text{B}$ 合金中B在晶界和晶内的分布<sup>[77]</sup>

Fig.33 In-depth profile of B at grain boundary and inside grain<sup>[77]</sup>

点或块状呈亚稳态析出,这些细小质点可以起沉淀强化作用,因而强度仍然增加(见图30)。应该强调的是,从高温持久和高温拉伸断口性质证明,只有当B含量接近溶解度时,多晶 $\text{Ni}_3\text{Al}$ 的晶界才达到足够强化,断口具有穿晶和沿晶混合断裂性质,否则,断口呈沿晶断裂特征。

从图30可以看出,无硼的多晶 $\text{Ni}_3\text{Al}$ 和微晶 $\text{Ni}_3\text{Al}$ 的塑性都非常小,两者的室温拉伸断口都属沿晶脆性断裂;在多晶和微晶 $\text{Ni}_3\text{Al}$ 中加入少量的B后,B原子偏聚在晶界,增加晶界位错的开动性,促进晶界位错的产生,使滑移容易穿过晶界而扩展,使晶界局部应力得以消除,所以塑性增加。在B含量为0.52%时,多晶和微晶 $\text{Ni}_3\text{Al}$ 的塑性最大;B含量为1.37%时,两者的塑性也保持在较高水平。微晶合金的细晶粒以及晶内反相畸界的存在对塑性增加也有贡献<sup>[77]</sup>。继续提高B含量时,由于在晶界和晶内析出硼化物共晶或 $\text{Ni}_{20}\text{Al}_3\text{B}_6$ 相使晶界变弱,导致合金断口呈沿晶脆性断裂。单晶 $\text{Ni}_3\text{Al}$ 合金由于消除了本质上脆性的晶界,而使塑性明显提高。

场离子显微镜原子探针结果表明<sup>[78]</sup>,合金中的B含量低于溶解度极限时,B在合金中基本上是均匀分布;当B含量超过溶解度时,B在合金中呈不均匀分布,而且产生B的原子团及化合物,出现局部的富B层及贫B区。试样中原子蒸发顺序收集所得到的AP分析数据表明,当B含量不同时,合金中Ni原子最大分量的链长也不同。无硼 $\text{Ni}_3\text{Al}$ 中Ni原子最大分量的链长为5个Ni原子,加0.52%B的样品中相应的链长为4个Ni原子,加1.37%B的样品中相应的链长为3个Ni原子,加2.22%B的样品中相应的链长为4个Ni原子。同时,样品中Ni—Ni和Al—Al双原子链的最大分量也随着B含量不同而变化,说明B原子影响Ni和Al原子在点阵中所占据的位置,Ni—Ni和Al—Al双原子链最大分量的样品(1.37%B)正好是多晶 $\text{Ni}_3\text{Al}$ 屈服强度最高的样品,见图34<sup>[78]</sup>,说明Ni—Ni和Al—Al双原子之间最近邻键能的增加对材料的强度有很大的贡献。再一次解释了随B含量增加而屈服强度增加,并在B含量为1.37%时达到最高值的试验事实。

用正电子湮没技术研究不同B含量对 $\text{Ni}_3\text{Al}$ 合金中空位型缺陷影响。结果表明:对于单晶 $\text{Ni}_3\text{Al}$ 合金(见表15)<sup>[79]</sup>,当B含量小于1.37%时,平均寿命 $\tau$ 随B含量增加而减小;当B含量为1.37%时平均寿命 $\tau$ 达到最低值。这说明B原子填充到 $\text{Ni}_3\text{Al}$ 合金中的空位型缺陷上,产生了填充效应,并在当B含量为1.37%

时填充最充分。因此, 单晶  $\text{Ni}_3\text{Al}$  随着 B 含量增加, 屈服强度不断增加, 当 B 含量为 1.37% 时达到最高值。当 B 含量达到 2.22%, 平均寿命  $\tau$  增加, 这说明过量的 B 产生了更多的缺陷, 所以屈服强度明显降低。从寿命谱的第二寿命成分  $\tau_2$  进一步分析缺陷类型。文献 [80] 给出正电子在纯  $\text{Ni}_3\text{Al}$  单空位中的寿命为 180 ps 左右, 在位错上的寿命为 187 ps。从表 15 可以看出, 第二寿命各样品的  $\tau_2$  非常接近, 而且其值与正电子在  $\text{Ni}_3\text{Al}$  单空位或位错的寿命相近。因此, 单晶  $\text{Ni}_3\text{Al}$  中的缺陷主要是空位和位错, 把第二寿命  $\tau_2$  固定在 183 ps, 重新解谱得到第二寿命的强度  $I_2$  随 B 含量的变化曲线, 如图 35 所示<sup>[79]</sup>。 $I_2$  随 B 含量的变化规律和平均寿命  $\tau$  随 B 含量的变化规律相似, 进一步证实了前述的单晶  $\text{Ni}_3\text{Al}$  合金中缺陷随 B 含量的变化情况。对于多晶  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , 正电子的 S 参数和平均寿命  $\tau$  随 B 含量有相同的变化规律, 见图 36 及表 16<sup>[79]</sup>。当 B 含量小于 1.37% 时, 缺陷随 B 含量增加而减少; 当 B 含量达到 2.22% 时, 缺陷增多。从寿命谱的第二寿命成分

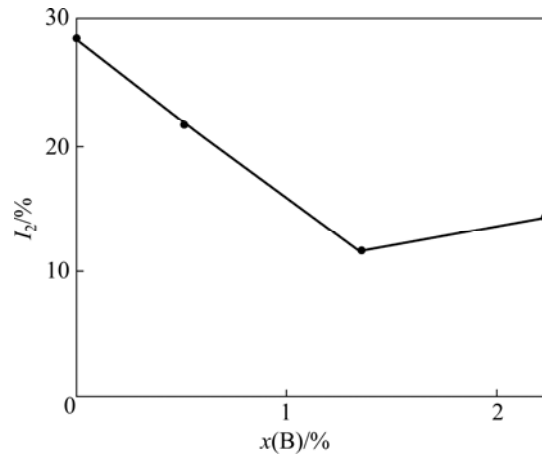


图 35 单晶  $\text{Ni}_3\text{Al}$  的  $I_2$  随 B 含量的变化<sup>[79]</sup>

Fig.35 Effect of B content on  $I_2$  of monocrystalline  $\text{Ni}_3\text{Al}$ <sup>[79]</sup>

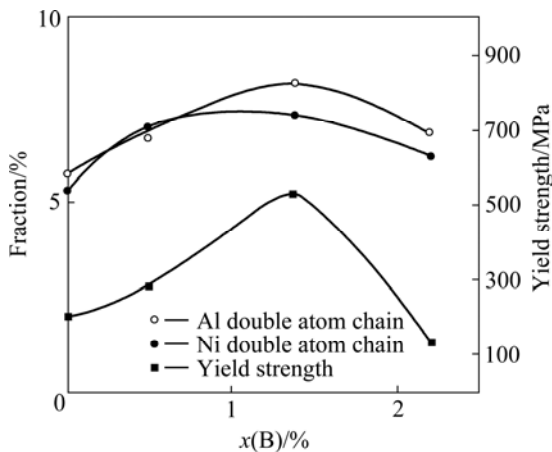


图 34 形成 Al-Al 和 Ni-Ni 双原子分数和室温屈服强度与硼含量的关系<sup>[78]</sup>

Fig.34 Effect of boron content on the fraction of Al-Al, Ni-Ni atom chains and yield strength of polycrystalline  $\text{Ni}_3\text{Al}$ <sup>[78]</sup>

表 15 单晶  $\text{Ni}_3\text{Al}$  试样正电子寿命谱的特征参数<sup>[79]</sup>

Table 15 Characteristic parameters of positron life spectrum of monocrystalline  $\text{Ni}_3\text{Al}$  specimens<sup>[79]</sup>

Sample No.	$\tau_1$ /ps	$\tau_2$ /ps	$\tau_3$ /ps	$I_1$ /%	$I_2$ /%	$\tau$ /ps	x(B)/%
2	102.5	185	146.5	70.9	27.8	143.2	0
3	104.6	180	146.4	77.5	21.1	139.1	0.52
4	110.3	184	183.6	87.9	11.6	127.1	1.37
6	110.0	181	145.6	84.8	13.9	137.7	2.22

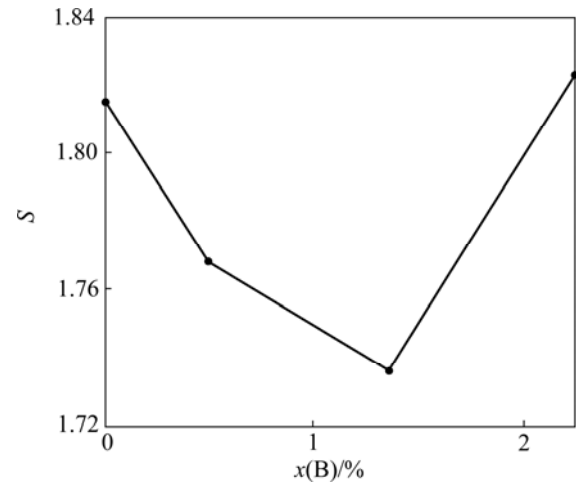


图 36 多晶  $\text{Ni}_3\text{Al}$  的 S 参数随 B 含量的变化<sup>[79]</sup>

Fig.36 S parameter as function of B content in polycrystalline  $\text{Ni}_3\text{Al}$ <sup>[79]</sup>

$\tau_2$  可以进一步分析缺陷类型, 对于 B 含量  $\leq 1.37\%$  的 2, 3, 4 号多晶  $\text{Ni}_3\text{Al}$  样品, 其第二寿命均比较接近, 说明这 3 个样品的缺陷类型相似, 而且它们的寿命值都大于文献 [79] 给出的正电子在纯  $\text{Ni}_3\text{Al}$  单晶合金中空位和位错的寿命值。因此, 在第二寿命成分中, 除了位错和空位的贡献外, 还有晶界的贡献。晶界的开空间比位错和空位大, 正电子在晶界的寿命较长。在这 3 组样品中,  $I_2$  随 B 含量增加而减少表明, 多晶  $\text{Ni}_3\text{Al}$  中 B 在晶界偏聚, 填充到晶界的缺陷内, 且随着 B 含量的增加, 填充效应愈显著, 晶界强化效果愈好。当 B 含量为 1.37% 时, 正电子 S 参数和平均寿命最低, B 原子偏聚在晶界最充分, 晶界强化效果最好, 持久断裂试样的断口组织已证实了这一点。

表 16 多晶 Ni<sub>3</sub>Al 样品的正电子寿命谱的特征参数<sup>[79]</sup>Table 16 Characteristic parameters of positron life spectrum of polycrystalline Ni<sub>3</sub>Al specimens<sup>[79]</sup>

Sample	$\tau_1/\text{ps}$	$\tau_2/\text{ps}$	$\tau_3/\text{ps}$	$I_1/\%$	$I_2/\%$	$\tau/\text{ps}$	$x(\text{B})/\%$
2	110.0	209.6	1 261	74.1	24.7	148.0	0
3	108.2	205.3	1 461	84.4	14.7	135.4	0.52
4	117.7	211.4	1 471	82.2	6.5	131.1	1.37
6	119	340.1	1 643	96.5	25.9	138.3	2.22

### 3 FeAl 和 Fe<sub>3</sub>Al 及其合金

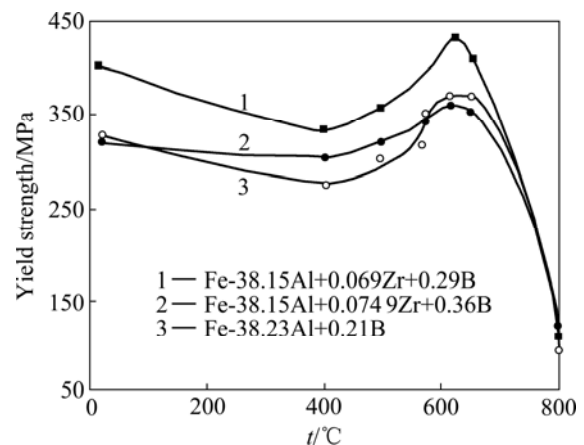
FeAl 和 Fe<sub>3</sub>Al 合金具有较低的密度、优异的抗氧化性能和良好的耐磨性, 在一些富氧环境中还有着很好的抗蚀能力, 可作为一种在中温和高温环境使用的新型结构材料。本研究组在国家自然科学基金资助下, 研究了 Cr、Nb、B、Zr、Mo、Si 和 Mg 等合金元素对 FeAl 和 Fe<sub>3</sub>Al 合金组织结构与力学性能的影响, 探讨了 FeAl 和 Fe<sub>3</sub>Al 合金的抗氧化与抗腐蚀性能及其机理, 用正电子湮没技术研究了合金中的微观缺陷。其中发现 FeAl 的反常屈服峰和采用适量 Mg 使 FeAl 和 Fe<sub>3</sub>Al 合金初化属国内外创新性研究成果。

#### 3.1 FeAl 合金反常屈服峰的发现及其机理研究

1990 年 2 月, 本文作者等<sup>[81]</sup>在国际上首次发现 FeAl 合金屈服强度从 400 °C 开始出现反常行为, 在 550 °C 出现峰值, 并且认为滑移方向的改变可能产生反常屈服峰。接着在 1990 年 11 月, CHANG<sup>[82]</sup>报道了定向凝固 Fe-40Al 在 600 °C 出现反常屈服峰<sup>[81]</sup>。随后许多文献<sup>[83-85]</sup>都报道了 FeAl 合金反常屈服峰的研究结果。

1993 年本文作者等<sup>[86]</sup>报道了 3 种 FeAl 合金在 620 °C 左右出现反常峰, 结果如图 37 所示<sup>[86]</sup>。本文作者用透射电镜研究了含 B 的 FeAl 合金高温拉伸时滑移系统的变化。根据位错 TEM 衍衬动力学理论, 若操作矢量  $\mathbf{g}$  与位错柏氏矢量  $\mathbf{b}$  满足  $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} = 0$  时, 位错的衬度消失或最弱。在 500 °C 拉伸试样中选择了 4 组位错进行柏氏矢量测定。这 4 组位错的柏氏矢量均为  $\langle 111 \rangle$ , 说明 500 °C 时 FeAl 合金中的滑移方向为  $\langle 111 \rangle$ , 滑移系为  $\{110\} \langle 111 \rangle$ 。对峰值温度为 620 °C 的拉伸样品也进行了 4 组柏氏矢量的测定, 其中只有 1 组为  $\langle 111 \rangle$  位错, 其余均为  $\langle 100 \rangle$  位错, 说明在此温度下样

品中的滑移方向大部分已转变成  $\langle 100 \rangle$ , 滑移面仍然为  $\{110\}$ 。因此, 屈服峰值的出现对应着滑移方向的改变。FeAl 晶体中  $\langle 111 \rangle$  为原子密排方向,  $\langle 001 \rangle$  虽不是密排方向, 但也处于密排面上。因此, 在一定外应力作用下,  $\langle 001 \rangle$  位错也有开动的可能。由于 FeAl 合金的长程有序性,  $\langle 111 \rangle$  方向的滑移必然会造成一定程度的原子错排, 使系统能量升高, 而  $\langle 001 \rangle$  方向的滑移不会造成这种结果。温度较低时, 由于  $\langle 111 \rangle$  位错能量较低, 因而只看到  $\langle 111 \rangle$  滑移。随着温度的升高,  $\langle 111 \rangle$  滑移将同时受到两个因素的作用: 一是原子的热激活过程使滑移容易进行; 另一是温度升高导致系统有序度降低, 并可能出现一些很小的无序区。由于这是一个趋向热力学平衡的自发过程, 而且只涉及到原子的近程扩散, 因此该自发过程可以很快完成。这些无序区与有序区之间形成畴界,  $\langle 111 \rangle$  滑移因而会改变这些畴界面而受到阻碍, 并且随着温度升高, 无序区增加, 阻碍增大。 $\langle 001 \rangle$  滑移因不改变无序区与有序区之间的畴界而不会受到阻碍, 只受热激活过程的影响,  $\langle 001 \rangle$  滑移随温度升高而变得容易。以上两个因素的综合作用, 便出现了屈服峰, 结果如图 38 所示。

图 37 3 种 FeAl 合金屈服强度与温度的关系<sup>[86]</sup>Fig.37 Relationship between yield strength and temperature in three FeAl alloys<sup>[86]</sup>

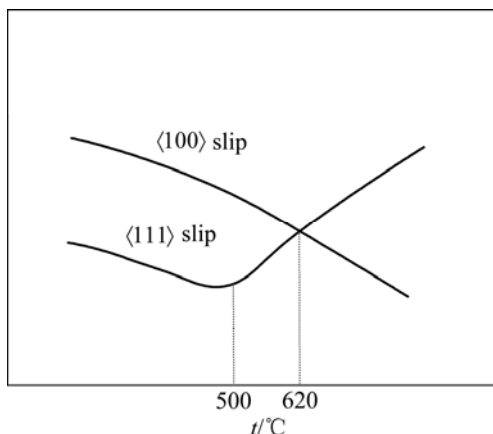


图 38 滑移方向的改变导致反常屈服峰的出现<sup>[86]</sup>  
**Fig.38** Sketch map showing transformation of slip direction leading to appearance of anomalous yield strength peak<sup>[86]</sup>

3.2 微量 Mg 可明显改善 FeAl 和 Fe<sub>3</sub>Al 合金室温塑性

研究不同合金元素对 FeAl 和 Fe<sub>3</sub>Al 合金组织结构和力学性能的影响时,发现微量 Mg 可使 FeAl 和 Fe<sub>3</sub>Al 合金室温塑性成倍提高。合金中的 Mg 偏聚于晶界,而聚集在晶界的位错可以穿过富 Mg 的晶界进入相邻晶粒内部继续滑移,从而提高塑性。这一成果已获中国发明专利证书<sup>[87]</sup>。

加入适量 Mg 可使 Fe<sub>3</sub>Al 室温伸长率和面缩率提高 1 倍,使抗张强度和屈服强度提高 21%~24%,同时可使 850 °C 时的伸长率由 53% 提高到 86%,但过量的 Mg 对力学性能有害, Mg 含量对 FeAl 力学性能有类似的影响。能谱分析表明, Mg 偏聚于晶界,见图 39<sup>[88]</sup>。俄歇能谱分析表明, 偏聚在晶界的 Mg 含量比晶内的

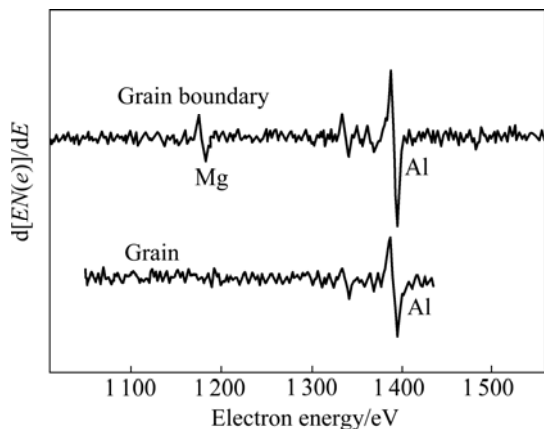


图 39 Mg 在晶界偏聚的俄歇能谱<sup>[88]</sup>  
**Fig.39** Auger spectra of fracture surface at low temperature showing Mg segregation on grain boundary<sup>[88]</sup>

高出约 200 倍, 可达 4.1%。Mg 偏聚在晶界附近约 10 nm 的区域内<sup>[89]</sup>。透射电镜位错组态观察发现, 加入适量 Mg 的 Fe<sub>3</sub>Al 合金中, 聚集在晶界的位错可以穿过晶界进入相邻晶粒内部继续滑移, 见图 40<sup>[88]</sup>。也就是说, 适量 Mg 可强化晶界, 提高晶界协调晶内变形的能力, 使解理裂纹不易萌生, 因而明显改善合金的力学性能。这一创新成果对于 FeAl 和 Fe<sub>3</sub>Al 合金的实际应用、热加工性能的改善以及基础理论研究都有重要意义。

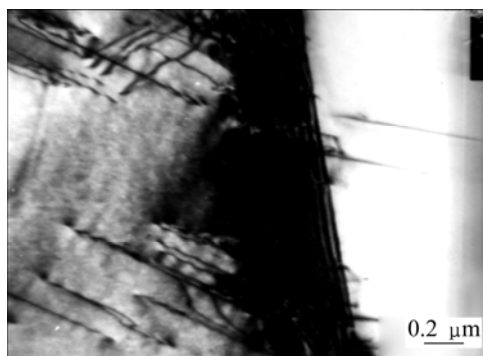


图 40 含 0.002%Mg 的 Fe<sub>3</sub>Al 合金晶界位错的 TEM 像<sup>[88]</sup>  
**Fig.40** Dislocation configuration near grain boundary in Fe<sub>3</sub>Al with 0.002%Mg<sup>[88]</sup>

4 TiAl 合金

TiAl 基金属间化合物具有低密度、较高弹性模量以及良好的高温强度、抗蠕变和抗氧化性能, 可用于汽车或航空发动机制作高温结构件, 但其室温塑性和断裂韧性较低, 裂纹扩展速率较高, 阻碍了它的实用化进程。为此, 全世界各国开展了广泛的研究。本研究组从 1995 年开始, 与意大利国家研究中心(CNR)米兰特种金属研究所(ITM)合作研究 TiAl-W-Si 合金。TiAl 合金从 20 世纪 50 年代初期开始研究, 到 1975~1982 年, 美国研制成功第一代 TiAl 合金, 即 Ti-48Al-1V-0.3C(%), 但该合金没有工程应用。20 世纪 80 年代末, 美国发展了第二代 TiAl 合金(Ti-48Al-2Cr-2Nb), 其综合性能良好, 从而引起了全世界材料科学工作者的广泛兴趣, 到目前已发展了第三代 TiAl 合金, 见表 17。1995 年欧洲刚研制成功 TiAl-W-Si 合金, 它与美国和中国等研制的 TiAl 基合金成分很不同, 加入了 W 和 Si 进行合金化, 蠕变强度良好, 明显优于其他 TiAl 基合金, 然而, 在当时其组织结构、相转变、界面精细结构等都不清楚。本文作者等<sup>[90-94]</sup>的研究结果如下。

表 17  $\gamma$ -TiAl 合金的发展过程Table 17 Development of  $\gamma$ -TiAl alloys

Era	Composition, mole fraction/%	Technique	Investigator
First	Ti-48Al-1V-0.3C	Laboratory	M.Blackman
Second	Ti-47Al-2(Cr,Mn)-2Nb	Cast alloy	GE
	Ti-(45-47)Al-2Nb-2Mo+0.8%(volume fraction)TiB <sub>2</sub>	Cast XD	Howmet
	Ti-47Al-3.5(Nb,Cr,Mn)-0.8(Si,B)	Cast alloy	CKSS
	Ti-47Al-2W-0.5Si	Cast alloy	ABB
Third	Ti-46.2Al-2Cr-3Nb-0.2W(K5)	Cast alloy	Y.W.Kim
	Ti-47Al-5(Cr,Nb,Ta)	Cast alloy	GE
	Ti-(45-47)Al-(1-2)Cr-(1-5Nb)-(0-2)(W,Ta,Hf,Mo,Zr)-(0-0.2)B-(0.03-0.3)C-(0.03-0.2)Si-(0.1-0.25)O	Cast alloy	Y.W.Kim

### 1) TiAl-W-Si 合金的组织

经 HIP 和热处理后的铸造 Ti-47Al-2W-0.5Si 合金主要是由等轴  $\gamma$  晶粒和  $\alpha_2/\gamma$  层片组织构成的双态显微组织。层片组织有两种形态：一种是典型的细层片，层片间距约为 0.6  $\mu\text{m}$ ， $\gamma$  层片具有以(111)为孪晶面的对称关系；另一种是不规则的粗层片，片间距约为 2  $\mu\text{m}$ 。无论是细层片还是粗层片组织，在层片的界面上都分布着细小的富 Si 相颗粒。

W 不但是一种强的  $\beta$  相稳定化元素，而且具有很强的有序化作用，使合金析出块状、棒状和细针状的 B2 结构  $\beta$ -Ti(Al, W)相。某些块状 Ti(Al, W)相中还析出  $\gamma$ -TiAl 相和细小颗粒状的  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  相。3 种相彼此具有共格关系。

$\xi$ - $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  颗粒相主要分布在合金的相界面上，包括层片状组织  $\alpha_2/\gamma$  界面和棒状有序  $\beta$  相界面。 $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  相主要位于富 Si 的  $\alpha_2$  和  $\beta$  相一侧，表明硅化物的生长消耗了富 Si 的  $\alpha_2$  和  $\beta$  相<sup>[90]</sup>。

### 2) TiAl-W-Si 合金的相转变

对 Ti-47Al-2W-0.5Si 合金的层片状组织与枝晶轴的取向分析表明，合金的凝固经过初生  $\beta$  相区，产生了多种取向的层片状组织晶团。

等温组织转变研究表明，合金在 1 400  $^\circ\text{C}$  为单相过饱和  $\alpha$  固溶体，650 和 800  $^\circ\text{C}$  长期时效后为含有  $\gamma$ 、 $\alpha_2$ 、B2 和  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  等相的双态组织。

在常温下，合金有分别与  $\gamma$  和  $\alpha_2$  相共存的块状、棒状和细针状 B2 有序相，说明在含 W 合金中，W 不但扩大了高温  $\beta$  相区，还产生了常温下的  $\gamma+\beta$ ， $\alpha_2+\gamma+\beta$ ，新相区。

合金凝固过程相转变的规律如下： $L \rightarrow L+\beta' \rightarrow \alpha+\beta' \rightarrow \alpha \rightarrow \alpha+\gamma+\beta''$ ，最终形成  $\alpha_2$ ， $\gamma$ ， $\beta''$  和  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  的组织<sup>[91]</sup>。

### 3) TiAl-W-Si 合金中的界面精细结构

①  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  与  $\gamma$ -TiAl 基体间存在两种固定的取向关系，即  $\text{OR1}([011]_\gamma // [41\bar{5}0]_\xi)$ 、 $(111)_\gamma // (0001)_\xi$  和  $\text{OR2}([011]_\gamma // [2\bar{1}\bar{1}0]_\xi)$  以及  $(111)_\gamma // (01\bar{1}0)_\xi$ 。其中，OR2 是一种新的取向关系。在这两种取向关系中， $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  都在 TiAl 的 {111} 面形核长大，但  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  分别以不同的晶面与 TiAl 相连，而且，OR1 中的颗粒/基体界面的匹配程度比 OR2 中的好。

② 进一步的计算表明，OR1 中的界面(即  $(111)_\gamma // (0001)_\xi$ )比 OR2 中的界面(即  $(111)_\gamma // (01\bar{1}0)_\xi$ )的界面能低，表明  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  更容易以(0001)面而不是以  $(01\bar{1}0)$  面在 TiAl 的(111)面形核长大，也说明了第二种取向关系在实验中较少被观察到的原因<sup>[92]</sup>。

③ 第一种取向关系的  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  颗粒与 TiAl 基体的界面高分辨像如图 41 所示<sup>[93]</sup>。图 41(b)中用单箭头标出了计算机模拟结果。尽管两相晶体结构有很大差别，但其界面是半共格的。这种界面的原子结构为  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  中的一个混合的 Ti+Si 原子面，代替一个纯 Ti 的原子面与  $\gamma$ -TiAl 晶格相结合。 $\text{Ti}_5\text{Si}_3/\gamma$  界面良好的匹配关系对增加合金的蠕变抗力而不降低断裂韧性十分有利。

此外，还研究了  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  与 B2 相的取向关系和界面结构<sup>[94]</sup>。

## 5 金属间化合物的环境脆性

### 5.1 金属间化合物环境脆性的实质

金属间化合物组元中有活泼元素(如 Al 和 Ti)，往往存在环境脆性，铝化物( $\text{FeAl}$ ， $\text{Fe}_3\text{Al}$  和  $\text{Ni}_3\text{Al}$  等)最易出现环境脆性。受 Al 合金启发，人们认为铝化物中 Al 原子与空气中水汽发生如下反应：



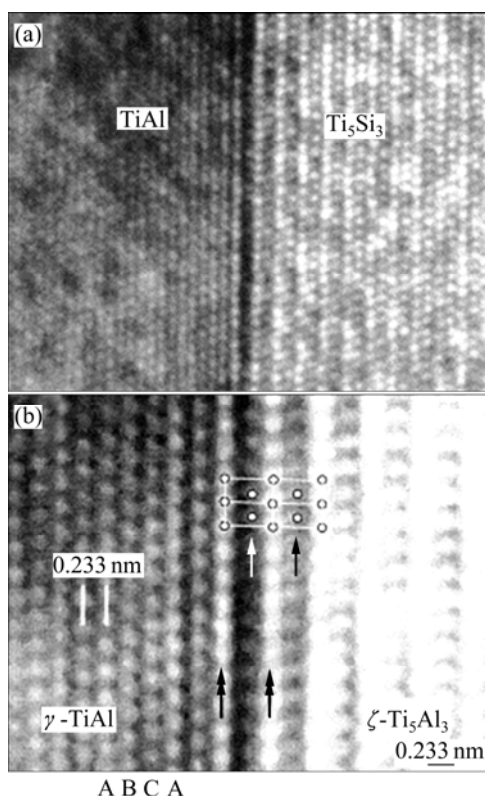


图 41 Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>/TiAl 界面的高分辨像(a)和放大的 Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>/TiAl 界面的高分辨像(b)<sup>[92]</sup>

Fig.41 HREM image of Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>/TiAl interface viewed along [41 $\bar{5}$ 0] $\xi$ // [0 $\bar{1}$ 1] $\eta$  (a) and higher magnification image of interface(b) (Image treated using Fourier filter method to reduce noise. Configuration of interface is labeled for subsequent comparison with simulated images<sup>[92]</sup>)

在试样表面生成高活性氢原子, 进入金属, 引起脆性。然而这只是一中合乎逻辑的推论, 没有直接证据。本文作者等<sup>[95]</sup>在 1991 年 6 月召开的第七届全国高温合金年会上就发表了“环境对金属间化合物 FeAl 室温塑性和断裂的影响”的学术论文, 并刊登在同年 10 月北京科技大学学报上。因此, 本研究组在国际上首先用不同环境中拉伸试验结果与高真空中拉伸试验结果对比的方法证明了 FeAl 和 Fe<sub>3</sub>Al 的环境脆性实质上是氢脆。此后, 1992 年国内高等学校的科技人员<sup>[96-97]</sup>用类似方法研究了 Ni<sub>3</sub>Al+B 合金的环境脆性, 证明其实质上也是氢脆。

试验环境对 Fe-40Al 力学性能的影响<sup>[95]</sup>如表 18 所列。由表 18 可见, 高真空环境中 FeAl 合金的伸长率为 2.24%, 面缩率为 3.17%。在纯氧气环境中有同样结果, 说明纯氧不会造成环境脆性。在空气环境中塑性降低 50%, 表现出明显的环境脆性, 而试样电解充氢后, FeAl 合金也明显降低室温塑性, 其值与空气中相同, 说明 H 是环境脆性的元凶, 空气中的水汽与

合金的 Al 原子反应产生 H 原子, 进入试样内部引起氢脆, 使室温拉伸塑性严重降低。这就从试验上直接证明了空气中 FeAl 的脆化实质上是氢致脆性。

表 18 试验环境对 Fe-40Al 力学性能的影响<sup>[95]</sup>

Table 18 Effect of testing environment on mechanical properties of Fe-40Al alloy<sup>[95]</sup>

Atmosphere	$\sigma_{0.2}$ /MPa	$\sigma_b$ /MPa	$\phi$ /%	$\delta$ /%
Air	498	518	1.60	1.20
High vacuum	495	544	3.17	2.24
H <sub>2</sub>	501	521	1.57	1.27
O <sub>2</sub>	494	533	3.17	2.32

由于充氢试样只是在试样表面下较浅的深度有着较高浓度的 H 原子, 故在此区域内晶粒的解理强度大大降低, 使得充氢试样的断口边缘大多为穿晶解理的晶粒。H 原子沿着晶间裂纹进入内部, 降低裂纹附近晶粒的解理强度, 使与断裂面成一定位向关系的晶粒发生[100]晶面的解理, 故在二次裂纹附近, 晶粒发生穿晶解理的比较多。在本试验中, 空气环境拉伸断口上解理破坏的晶粒比真空和氧气环境的少。这可能是由于应变时, 在裂纹尖端产生张应力场, 沿晶裂纹尖端氢浓度高, 直接降低晶界结合强度, 有利于沿晶断裂所致。

### 5.2 在国际上首先用第一原理方法(DVM)研究 Ll<sub>2</sub>型 Co<sub>3</sub>Ti 环境脆性

本文作者等<sup>[98]</sup>用第一原理方法(DVM)研究了合金元素 Fe、Al 和 B 对 Ll<sub>2</sub> Co<sub>3</sub>Ti 环境脆性的影响, 计算和分析了键能、费米能、键级、成键的方向性、态密度。结果表明, B 增加晶界结合能, H 降低晶界结合能(见图 42), 从理论上证明 Co<sub>3</sub>Ti 的环境脆性也是

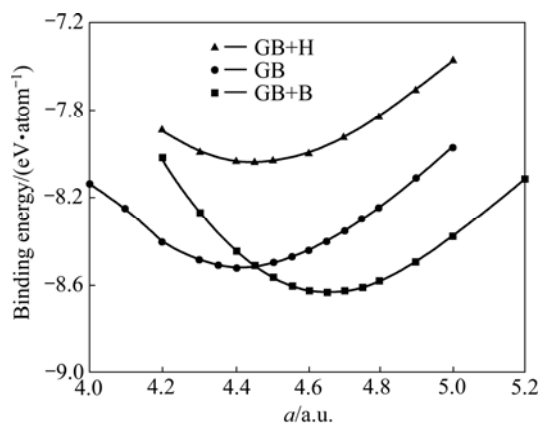


图 42 B 和 H 对 Co<sub>3</sub>Ti 晶界结合能的影响<sup>[98]</sup>

Fig.42 Binding energy curves of GB, GB doped with B (GB+B) and doped with H (GB+H)<sup>[98]</sup>

由于氢引起的氢致脆性；Fe 和 Al 加入  $\text{Co}_3\text{Ti}$  中，可降低晶界费米能，在晶界产生比较均匀的电子分布，使晶界与水反应不活泼(见图 43)；Co—B 反键的存在说明 B 对改善塑性几乎没有影响(见表 19)。

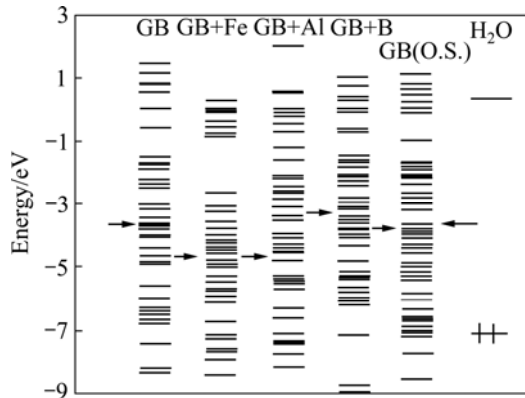


图 43 Fe、Al、B、Co 及  $\text{H}_2\text{O}$  对晶界费米能的影响<sup>[98]</sup>

**Fig.43** Energy levels diagram of GB, GB doped with Fe (GB+Fe), Al (GB+Al), B (GB+B), Co(OS) and  $\text{H}_2\text{O}$  molecule (Fermi levels are designated by arrows. For case of  $\text{H}_2\text{O}$  molecule, only LUMO and HOMO are shown in figure, arrow between two levels designates Fermi level<sup>[98]</sup>)

表 19  $\text{Co}_6\text{Ti}_3\text{B}$  的键级<sup>[98]</sup>

**Table 19** Bond order results of  $\text{Co}_6\text{Ti}_3\text{B}$ <sup>[98]</sup>

Orbital	Bond order
Co-Ti	3.89
Co-Ti4s	0.44
Co-Ti4p	0.61
Co-Ti3d	2.84
Co-B	-0.21
Co-B2s	-0.36
Co-B2p	0.41
Co-B3s	-0.26
Ti-B	0.97
Ti-B2s	0.28
Ti-B2p	0.59
Ti-B3s	0.09

## 7 结语

1) 在国际上首先发现脆性 NiAl 合金具有超塑性。目前已发现 10 多种不同成分的 NiAl 合金具有超塑性，这些合金的超塑性变形机理已发现 3 种，即位错滑移和攀移同时作用下的动态回复和再结晶；晶界

滑动，同时伴有抑制空洞形核和长大的动态回复；晶内位错滑移及微弱的晶界和相界滑动。

2) 适量的稀土元素对 NiAl 合金进行微合金化，可明显改善 NiAl 合金的室温塑性，而且还可明显提高 NiAl 合金的室温强度，主要原因为适量稀土元素微合金化使 NiAl 共晶合金中共晶胞细化，层片间距减小，界面增多；稀土元素偏聚于晶界和相界，提高晶界结合力；降低晶界有序度，减少共价键。

3) NiAl 合金韧脆转变取决于化学成分、组织和应变速率等因素。在韧脆转变温度以下，多晶 NiAl 开动的滑移系均为  $\langle 001 \rangle \{110\}$ ，可动位错密度较低，只有 3 个独立滑移系，相邻晶粒间形变不协调，产生应力集中，塑性很低。在韧脆转变温度以上，由热激活控制的位错攀移容易进行，晶界区域的独立滑移系由 3 个增加到 5 个，促进了动态回复和动态再结晶过程的发生。

4) 研制成功 NiAl 纳米晶及其复合材料，NiAl 纳米晶块体材料强度和塑性同时明显提高，达到了强韧化目的。NiAl 纳米复合材料与 NiAl 纳米材料比较，强度和塑性又进一步提高。纳米晶 NiAl 块体材料在  $1\ 000\ ^\circ\text{C}$  高温长期保温，具有良好的晶粒尺寸稳定性，为纳米晶 NiAl 在高温应用提供了依据。

5) 用自行研制的 HPES 法成功制备出内生颗粒增强 NiAl 基复合材料，其强度和塑性同时获得提高，获中国发明专利证书，并对强韧化机理进行了深入研究，首次发现晶界上存在对改善塑性有利的非晶相。

6) 在国际上首先发现 NiAl 合金在高温具有优异的自润滑耐磨性能，并对其机理进行了深入研究。

7) 研制成功 NiAl/Cr(Mo)-Hf 合金，在  $1\ 100\ ^\circ\text{C}$  的高温强度超过几乎所有的等轴晶高温合金，并已获中国发明专利证书(200114844.3)。

8) 在国际上首先发现适量 Zr 可钝化无硼  $\text{Ni}_3\text{Al}$  合金，并深入研究了 Zr 的钝化机理。系统研究了 B 含量对多晶、单晶和微晶  $\text{Ni}_3\text{Al}$  组织结构和力学性能的影响。研究发现，从综合力学性能考虑， $\text{Ni}_3\text{Al}$  合金中的 B 含量应加到溶解度附近(约为 1.5%)。

9) 在国际上首先发现 FeAl 合金具有反常屈服峰，并用透射电镜研究结果解释了反常屈服峰的出现是滑移方向改变的结果。发现适量 Mg 可使 FeAl 和  $\text{Fe}_3\text{Al}$  室温塑性成倍提高，研究表明，Mg 偏聚于晶界，有利于位错穿过晶界滑移，从而提塑性，已获中国发明专利证书。

10) 深入研究并揭示了 TiAl(W, Si)和 TiAl(W, Si, B)合金的组织、界面结构和力学性能的关系。

11) 在国际上首次用电解充氢法证明了铝化物的

环境脆性实质上是氢脆, 并首先用第一原理研究了合金元素对环境脆性的影响。

## REFERENCES

- [1] GUO J T, DU X H, QI Y H, LI G S. The investigation of superplasticity in NiAl intermetallic compounds[C]//TANTAWY M S. Abstract Book of Fifth International Scientific Conference. Cairo Egypt: Al-Azhar University, 2003: 27.
- [2] GUO J T, LI G S, DU X H. Continuous dynamic recrystallization of extruded NiAl polycrystals during superplastic deformation press[C]//MALAYAPPAN S. Proceedings of International Conference on Recent Advances in Material Processing Technology. New Delhi: Allied Publishers PVT. LTD, 2005: 529-539.
- [3] GUO J T, DU Y H, QI Y H, LI G S. The investigation of superplasticity in NiAl intermetallic compounds[C]//CHANDRA T, TORRALBA J M, SAKAI T. Proceedings of International Conference on Processing & Manufacturing of Advanced Materials. Switzerland: Trans Tech Publications LTD, 2003: 1625-1636.
- [4] GUO J T, DU Y H. Large tensile elongation behavior of extruded NiAl Polycrystals with stoichiometric composition[C]//CHEN G L, LIU C T, YANG R, HAN Y F, SASS S L. Proceedings of International workshop on ordered Intermetallics and Advanced Metallic Materials, namely, Intermetallics, 2005, 13: 257-261.
- [5] GUO J T, DU X H. Superplasticity of stoichiometric NiAl and NiAl-base Intermetallic Alloys[C]//HUANG B Y, LIU C T, SASS S, YAMAGUCHI M. Proceedings of The 4th International Workshop on Ordered Intermetallic Compounds and Advanced Materials. Changsha: Central South University Press, 2002: 15-20.
- [6] 陈荣石, 郭建亭, 殷为民, 周继扬. NiAl 基多相金属间化合物的显微组织、超塑性研究[J]. 金属学报, 1998, 34(11): 1121-1125.  
CHEN Rong-shi, GUO Jian-ting, YIN Wei-min, ZHOU Ji-yang. Investigation on microstructure and superplasticity of a NiAl-based multiphase alloy[J]. Acta Metallurgica Sinica, 1998, 34(11): 1121-1125.
- [7] CHEN R S, GUO J T, YIN W M, ZHOU J Y. Superplasticity of a multiphase Ni-25Al-25Cr Intermetallic alloy[J]. Scripta Mater, 1999, 40: 209-215.
- [8] GUO J T, CHEN R S, ZHOU W L. Superplasticity of NiAl-based Intermetallic alloys[C]//The Fifth IUMRS International Conference on Advanced Materials, Beijing, 1999: 13-18.
- [9] CUO J T, ZHOU W L, LI G S, et al. Superplastic deformation of NiAl Intermetallic compound macroalloyed with Fe[C]//VINCENZINI P, BUSCAGLIA V, TECHNARSL F. Mass and Charge Transport in Inorganic Materials, Fundamentals to Devices, Part B, Venezia, 2000: 1191-1197.
- [10] ZHOU W L, CUO J T, CHEN R S, LI G S, ZHOU J Y. Superplasticity in NiAl Intermetallic macroalloyed with Iron[J]. Materials Letters, 2001, 47: 30-34.
- [11] CUO J T, ZHOU W L, LI G S, et al. Superplastic behavior of multi-phase Ni-20at.%Al-30at.%Fe[C]//ZHANG D L, PICKERING K L, XIONG X Y. Proceedings of 1st International Conference on Advanced Materials Processing. Rotorua: Institute of Materials Engineering Australasia Ltd, 2000: 495-499.
- [12] ZHOU W L, CUO J T, CHEN R S, et al. Investigation of superplasticity in a Ni<sub>50</sub>Al<sub>20</sub>Fe<sub>30</sub> Intermetallic compound[J]. Materials Letters, 2001, 51: 342-346.
- [13] 杜兴蒿, 郭建亭, 周彼德. 等原子比 NiAl 多晶合金的超塑性行为[J]. 金属学报, 2001, 37(2): 144-146.  
DU Xing-hao, GUO Jian-ting, ZHOU Bi-de. Superplastic behavior of polycrystalline stoichiometric NiAl[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2001, 37(2): 144-146.
- [14] DU X H, CUO J T, ZHOU B D. Superplasticity of stoichiometric NiAl with large grains[J]. Scripta Mater, 2001, 45: 69-74.
- [15] 郭建亭. 金属间化合物 NiAl 的研究进展[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2007, 38(6): 1013-1027.  
GUO Jian-ting. Research progress of intermetallic NiAl alloys[J]. J Cent South Univ: Science and Technology, 2007, 38(6): 1013-1027.
- [16] CUO J T, DU X H, ZHOU L Z. Superplasticity in NiAl and its alloys[J]. Journal of Materials Research, 2002, 17(9): 2346-2356.
- [17] QI Y H, CUO J T, CUI C Y, LI G S. Superplasticity of a directionally solidified NiAl-Fe(Nb) alloy at high temperature[J]. Materials Letters, 2002, 57: 552-557.
- [18] 郭建亭. 有序金属间化合物镍铝合金[M]. 北京: 科学出版社, 2003.  
GUO Jian-ting. Ordered intermetallic compound NiAl alloy[M]. Beijing: Science Press, 2003.
- [19] 郭建亭, 张光业, 周健. 定向凝固 NiAl-15Cr 合金的微观组织与超塑性变形行为[J]. 金属学报, 2004, 40(5): 494-499.  
GUO Jian-ting, ZHANG Guang-ye, ZHOU Jian. Microstructure and superplastic behaviors of DS NiAl-15Cr alloy[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2004, 40(5): 494-499.
- [20] GUO J T, DU X H, LI G S. Superplastic deformation and mechanism of extruded eutectic NiAl/Cr(Mo) alloy doped with Dy[C]//Proceedings of the 8th Liège Conference Part II Materials for Advanced Power Engineering. Liège: Forschungszentrum Jülich GmbH, 2006: 819-828.
- [21] GUO J T, HUAI K W, GAO Q, REN W L, LI G S. Effect of rare earth elements on the microstructure and mechanical properties of NiAl-based eutectic alloy[J]. Intermetallics, 2007, 15: 727-733.
- [22] GUO J T, DU X H, LI G S. Superplastic deformation and mechanism of extruded eutectic NiAl/Cr(Mo) alloy doped with Dy[C]//LECOMTE-BECKERS J, CARTON M, et al. Materials for Advanced Power Engineering, 2006, Jülich: Forschungszentrum Jülich GmbH, 2006: 819-828.
- [23] REN W L, GUO J T, ZHOU J Y. Influences of yttrium on microstructure and mechanical properties of NiAl-28Cr-5.5Mo-0.5Hf alloy[J]. J Rare Earths, 2002, 20(4): 295-298.
- [24] REN W L, GUO J T, LI G S, ZHOU J Y. Effect of Nd on microstructure and mechanical properties of NiAl-based intermetallic alloy[J]. Materials Letters, 2003, 57: 1374-1379.
- [25] REN W L, GUO J T, LI G S, ZHOU J Y. The role of Nd solid-solution and grain-boundary segregation in binary NiAl intermetallic compound[J]. Journal of Material Science and Technology, 2004, 20: 163-165.

- [26] 张光业, 郭建亭, 叶恒强. NiAl-30.75Cr-3Mo-0.25Ho 的高温氧化行为[J]. 中国稀土学报, 2005, 23(1): 75-80.  
ZHANG Guang-ye, GUO Jian-ting, YE Heng-qiang. Oxidation behavior of NiAl-30.75Cr-3Mo-0.25Ho alloy at high temperature[J]. J Chin Rare Earths, 2005, 23(1): 75-80.
- [27] 张光业, 郭建亭, 叶恒强. NiAl-30.9Cr-3Mo-0.1Dy 合金的微观结构与高温氧化行为[J]. 航空材料学报, 2005, 25(2): 6-10.  
ZHANG Guang-ye, GUO Jian-ting, YE Heng-qiang. The microstructure and oxidation behavior for NiAl-30.9Cr-3Mo-0.1Dy alloy at high temperature[J]. J Aeronaut Mater, 2005, 25(2): 6-10.
- [28] GAO Q, GUO J T, HUAI K W, LI H T, ZHANG J S. Effect of Nb on the microstructure and mechanical properties of cast NiAl-Cr(Mo) eutectic alloy[J]. J Mater Sci Technol, 2006, 22(2): 179-182.
- [29] 高 强, 郭建亭. 微量 B 和 Dy 对铸造 NiAl-Cr(Mo)共晶合金组织和力学性能的影响[C]//中国金属学会高温材料分会. 动力与能源用高温结构材料. 北京: 冶金工业出版社, 2007: 573-576.  
GAO Qiang, GUO Jian-ting. Effect of trace B and Dy on microstructure and mechanical behavior of NiAl-Cr(Mo) eutectic alloy[C]//The High Temperature Society, The Chinese Society for Metals. High Temperature Structural Materials for Power and Energy Application. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2007: 573-576.
- [30] 谢 亿, 郭建亭, 周兰章, 梁永纯, 叶恒强. 微量 Sc 对 NiAl 二元合金及 NiAl-28Cr-6Mo 共晶合金显微组织和力学性能的影响[J]. 金属学报, 2008, 44(5): 529-534.  
XIE Yi, GUO Jian-ting, ZHOU Lan-zhang, LIANG Yong-chun, YE Heng-qiang. Microstructure and mechanical properties of the alloys NiAl and NiAl-28Cr-6Mo doped with rare-earth Sc[J]. Acta Metall Sin, 2008, 44(5): 529-534.
- [31] 梁永纯, 郭建亭, 周兰章, 谢 亿, 胡壮麒. 稀土元素 Gd 对 NiAl 合金显微组织和力学性能的影响[J]. 金属学报, 2008, 44(5): 535-539.  
LIANG Yong-chun, GUO Jian-ting, ZHOU Lan-zhang, XIE Yi, HU Zhuang-qi. Effect of Gd on the microstructures and properties of NiAl intermetallics[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2008, 44(5): 535-539.
- [32] GAO Q, GUO J T, HUAI K W, ZHANG J S. The microstructure and compressive properties of as-cast NiAl-28Cr-5.8Mo-0.2Hf containing minor Dy[J]. Materials Letters, 2005, 59: 2859-2862.
- [33] 郭建亭, 袁 超, 侯介山. 稀土元素在 NiAl 合金中的作用[J]. 金属学报, 2008, 44(5): 513-520.  
GUO Jian-ting, YUAN Chao, HOU Jie-shan. Effects of rare earth elements on NiAl-based alloy[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2008, 44(5): 513-520.
- [34] GUO J T, XU C M. Effect of NiAl microcrystalline coating on the high temperature oxidation behavior of NiAl-28Cr-5Mo-1Hf[J]. Oxid Met, 2002, 58(5/6): 457-468.
- [35] 郭建亭, 张光业, 周兰章. 一种用稀土元素钆或铈合金化的镍铝铬钼共晶合金及其制备方法: 中国专利 ZL200410028828.4[P]. 2009-01-18.  
GUO Jian-ting, ZHANG Guang-ye, ZHOU Lan-zhang. A NiAl-Cr(Mo) eutectic alloy with rare earth elements alloying: CN ZL200410028828.4[P]. 2009-01-18.
- [36] CHEN R S, GUO J T, ZHOU W L, ZHOU J Y. Brittle-to-ductile transition of multiphase intermetallic alloy based on NiAl[J]. Intermetallics, 2002, 8(5/6): 663-667.
- [37] CUI C Y, CHEN Y X, CUO J T, et al. Brittle-to-ductile transition in multiphase NiAl alloy[J]. Materials Science and Engineering A, 2002, 325: 186-193.
- [38] 齐义辉, 郭建亭, 崔传勇. NiAl-Cr(Zr)合金的高温力学行为与韧脆转变[J]. 材料研究学报, 2001, 15(2): 209-214.  
QI Yi-hui, GUO Jian-ting, CUI Chuan-yong. Brittle-to-ductile transition of NiAl-Cr(Zr)[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2001, 15(2): 209-214.
- [39] REN W L, GUO J T, LI G S. The critical temperature for brittle-to-ductile transition of intermetallic compound based on NiAl[J]. Materials Letters, 2004, 58: 1272-1276.
- [40] 郭建亭, 崔传勇, 李谷松, 等. 定向凝固 NiAl 合金的微观组织和高温力学性能: (I) 微观组织和韧脆转变[J]. 金属学报, 2000, 36(11): 1139-1143.  
GUO Jian-ting, CUI Cuang-yong, LI Gu-song, et al. Study on microstructure and elevated temperature mechanical properties of DS NiAl alloy: (I) Microstructure and brittle-to-ductile transition temperature[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2002, 36(11): 1139-1143.
- [41] 李谷松, 丁炳哲, 苗卫方, 叶荔蕾, 郭建亭. 用机械合金化方法制备 Ni-Al 系金属间化合物[J]. 金属学报, 1994, 30(2): B91-96.  
LI Gu-song, DING Bing-zhe, MIAO Wei-fang, YE Li-lei, GUO Jian-ting. Preparation of Ni-Al intermetallics compounds by mechanical alloying[J]. Acta Metallurgica Sinica, 1994, 30(2): B91-96.
- [42] ZHOU L Z, CUO J T. Grain growth and kinetics for nanocrystalline NiAl[J]. Script Metallurgica, 1999, 42(2): 139-144.
- [43] ZHOU L Z, CUO J T. Microstructure and compressive properties of reaction-milled NiAl-10%TiC composite[J]. Acta Metallurgica Sinica: English Letters, 1998, 11(4): 281-285.
- [44] 杨晓云, 贺连龙, 周兰章, 郭建亭, 叶恒强. 热压 NiAl 纳米晶块体材料的 HREM 观察及 EDS 分析[J]. 金属学报, 2000, 36(9): 907-912.  
YANG Xiao-yun, HE Lian-long, ZHOU Lan-zhang, GUO Jian-ting, YE Heng-Qiang. HREM observation and EDS analysis of bulk NiAl synthesized by mechanical alloying and hot pressing[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2000, 36(9): 907-912.
- [45] LIU Z G, GUO J T, HU Z Q. Mechanical alloying of Ni-Al(M)(M=Ti, Fe) system[J]. Mater Sci Eng A, 1995, 192/193: 577-582.
- [46] 夏东生, 郭建亭, 李 博, 李谷松. NiAl(Co)系机械合金化的研究[J]. 金属学报, 1999, 35(3): 320-324.  
XIA Dong-sheng, GUO Jian-ting, LI Bo, LI Gu-Song. Investigation on mechanical alloying of NiAl(Co) alloy[J]. Acta Metallurgica Sinica, 1999, 35(3): 320-324.
- [47] 杨福宝, 郭建亭, 李谷松, 周继扬. NiAl(Cr)系的机械合金化[J]. 金属学报, 2000, 36(8): 883-888  
YANG Fu-bao, GUO Jian-ting, LI Gu-song, ZHOU Ji-yang. Investigation on mechanical alloying of NiAl(Cr)[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2002, 36(8): 883-888.
- [48] 郭建亭, 周兰章, 李谷松. 机械合金化制备 NiAl-TiC 复合材料的组织和力学性能[J]. 金属学报, 1999, 35(8): 846-850.  
GUO Jian-ting, ZHOU Lan-zhang, LI Gu-song. Mechanically synthesis and mechanical properties of nanocrystalline intermetallics NiAl[J]. Acta Metallurgica Sinica, 1999, 35(8):

- 846-850.
- [49] ZHOU L Z, CUO J T, FAN G J. Synthesis of NiAl-TiC nanocomposite by mechanical alloying elemental powders[J]. *Material Science and Engineering A*, 1998, 249(1/2): 103-108.
- [50] 杨福宝, 郭建亭, 周继扬. HfC 颗粒增强 NiAl 基纳米复合材料的机械合金化与力学性能[J]. *材料工程*, 2001(7): 7-10.  
YANG Fu-bao, GUO Jian-ting, ZHOU Ji-yang. NiAl matrix composite reinforced by HfC particles[J]. *Journal of Material Engineering*, 2001(7): 7-10.
- [51] YANG F B, CUO J T, ZHOU J Y. Reactive milling and mechanical properties of NiAl composite With HfC dispersoids[J]. *J Mater Sci Technol*, 2002, 19(1): 59-62.
- [52] 杨福宝, 郭建亭, 周继扬. 机械合金化合成 NiAl/HfB<sub>2</sub> 复合材料的组织与力学性能[J]. *金属学报*, 2001, 37(5): 483-487.  
YANG Fu-bao, GUO Jian-ting, ZHOU Ji-yang. Microstructure and mechanical properties of mechanically synthesized NiAl/HfB<sub>2</sub> composites[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2001, 37(5): 483-487.
- [53] YANG F B, CUO J T, LI G S, ZHOU J Y. Mechanically synthesis, microstructure and mechanical properties of NiAl-based composites[C]//HANADA S, ZHONG Z, NAM S W. The Forth Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM-4). Sendai: The Japan Institute of Metals, 2001: 835-839.
- [54] CUO J T, XIA D S, LI B, LI G S. Fatigue and fracture[C]//ELLYIN F, PROKOVAN J W. Proceedings of ICM8. Victoria, 1999: 858-863.
- [55] CUO J T, XING Z P. Investigation of NiAl-TiB<sub>2</sub> in situ composites[J]. *J Mater Res*, 1997, 12: 1083-1090.
- [56] XING Z P, CUO J T, HAN Y F, YU L G. Microstructure and mechanical behavior of the NiAl-TiC in situ composite[J]. *Metall Mater Trans*, 1997, 28A(4): 1079-1087.
- [57] JIANG D T, CUO J T. Elevated temperature compressive behavior of in-situ multiphase composites NiAl/Cr(Mo)-TiC[J]. *Mater Sci Eng A*, 1998, 255: 154-161.
- [58] 姜东涛, 郭建亭, 李谷松, 师昌绪. 原位内生多相复合材料 (NiAl-28Cr-6Mo)-TiC 的高温力学行为[J]. *金属学报*, 1998, 34(11): 1143-1148.  
JIANG Dong-tao, GUO Jian-ting, LI Gu-song, SHI Chang-xu. Elevated temperature deformation behavior of in-situ multiphase composite (NiAl-28Cr-6Mo)-TiC[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 1998, 34(11): 1143-1148.
- [59] JIANG D T, CUO J T, SHI C X, LIN D L. Microstructure and compressive properties of in situ composite (Ni-40Al-10Ti)-(0.20%)TiC[J]. *J Mater Sci Lett*, 2000, 19: 115-117.
- [60] YU L G, DAI J Y, XING Z P, LI D X, GUO J T, YE H Q. High resolution electron microscopy observation of interfacial structures in NiAl-matrix in situ composites reinforced by TiC Particulate[J]. *J Mater Res*, 1997, 12: 1790-1795.
- [61] 郭建亭, 邢占平, 王淑荷, 李辉, 李谷松, 殷为民, 谭明晖, 赖万慧. 一种内生碳化钛弥散强化镍铝基合金: 中国专利 96115292.3[P]. 1996-05-08.  
GUO Jian-ting, XIANG Zhan-ping, WANG Shu-he, LI Hui, LI Gu-song, YIN Wei-min, TAN Min-hui, LAI Wan-hui. A in-site TiC dispersion strengthening NiAl-base alloy: CN 96115292.3[P]. 1996-05-08.
- [62] 王振生, 周兰章, 郭建亭, 胡壮麒. 原位内生 NiAl-A<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC 的高温磨损性能[J]. *摩擦学报*, 2008, 20(6): 497-501.  
WANG Zhen-sheng, ZHOU Lan-zhang, GUO Jian-ting, HU Zhuang-qi. Wear behavior of in situ composite NiAl-A<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC at high temperature[J]. *Tribology*, 2008, 28(6): 497-502.
- [63] 王振生, 郭建亭, 周兰章, 盛立远, 胡壮麒. NiAl-Cr(Mo)-Ho-Hf 共晶合金的高温磨损特性[J]. *金属学报*, 2009, 45(3): 297-301.  
WANG Zhen-sheng, GUO Jian-ting, ZHOU Lan-zhang, SHENG Li-yuan, HU Zhuang-qi. High temperature wear behavior of NiAl-Cr(Mo)-Ho-Hf eutectic alloy[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2009, 45(3): 297-301.
- [64] 周兰章, 王振生, 郭建亭, 谢亿, 胡壮麒. 一种镍铝基复合材料作为高温自润滑耐磨材料的应用: 中国专利 ZL200810012052.5[P]. 2010-08-11.  
ZHOU Lan-zhang, WANG Zhen-shen, GUO Jian-ting, XIE Yi, HU Zhang-qi. A NiAl-base composite as high temperature self-lubricating material: CN ZL200810012052.5[P]. 2010-08-11.
- [65] 崔传勇, 郭建亭. NiAl-28Cr-5Mo-1Hf 多相金属间化合物的显微组织及力学性能研究[J]. *金属学报*, 1999, 35(5): 477-468.  
CUI Chuan-yong, GUO Jian-ting. Investigation on microstructure and mechanical properties of NiAl-28Cr-5Mo-1Hf alloy[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 1999, 35(5): 477-468.
- [66] 郭建亭, 崔传勇, 齐义辉, 周健, 李辉, 王淑荷. 一种毫斯勒相强化的镍铝共晶合金及其制备方法: 中国专利 00114844.3[P]. 2006-02-15.  
GUO Jian-ting, CUI Chuan-yong, QI Yi-hui, ZHOU Jian, LI Hui, WANG Shu-he. A Heccsler phase strengthening NiAl eutectic alloy and its preparation method: CN 00114844.3[P]. 2006-02-15.
- [67] 郭建亭, 周兰章. JJ-3 合金的力学性能[R]. 沈阳: 中国科学院金属所, 2003.  
GUO Jian-ting, ZHOU Lan-zhang. Mechanical test data of JJ-3 alloy[R]. Shenyang: Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, 2003.
- [68] GUO J T, XU C M. Effect of NiAl microcrystalline coating on the high temperature oxidation behavior of NiAl-28Cr-15Mo-1Hf alloy[J]. *Oxidation of Metals*, 2002, 58(5/6): 457-468.
- [69] AOKI K, IZUMI. Improvemene in room temperature ductility of the LI<sub>2</sub> type intermetallic compound Ni<sub>3</sub>Al by boron addition[J]. *J Jpn Inst Met*, 1979, 43(12): 1190-1196. (in Japanese)
- [70] 郭建亭, 李辉, 孙超, 朱耀宵. Zr, Cr 和 B 对 Ni<sub>3</sub>Al 合金组织和力学性能的影响[J]. *金属学报*, 1989, 25(6): A406-A412.  
GUO Jian-ting, LI Hui, SUN Chao, ZHU Yao-xiao. Effect of Cr, Cr and B additives of micro structure and mechanica properties of Ni<sub>3</sub>Al alloys[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 1989, 25(6): A406-A412.
- [71] GUO J T, ZHENG Z, WU W W, SUN C, ZHU Y X. Effect of zirconium on the strength and the ductility of boron-free Ni<sub>3</sub>Al alloy[C]//SHI C X, LI H D, ALEXANDER S. The pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing. Warrendale Pennsylvania: TMS, 1989: 805-810.
- [72] 郑志, 吴维文, 郭建亭, 朱耀宵. Zr 对铸造 Ni<sub>3</sub>Al 合金塑性的影响[J]. *金属学报: 英文版*, 1992, 28(5): A202-A206.  
ZHENG Zhi, WU Wei-wen, GUO Jian-ting, ZHU Yao-xiao. Effect of Zr on ductility of cast Ni<sub>3</sub>Al-base alloys[J]. *Acta Metallurgica Sinica: English Edition*, 1992, 5(6): 409-631.
- [73] 郭建亭, 谷月峰, 林栋梁. Zr 对 Ni<sub>3</sub>Al 晶界和力学性能的影响[J]. *金属学报*, 1995, 31(3): A120-A124.

- GUO Jian-ting, GU Yue-feng, LIN Dong-liang. Effect of Zr on grain boundary and mechanical properties in Ni<sub>3</sub>Al alloys[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 1995, 3(3): A120-A124.
- [74] 谷月峰, 邓文, 郭建亭, 熊良铨, 林栋梁. 用正电子湮没技术研究 Zr 对 Ni<sub>3</sub>Al 缺陷态的影响[J]. *金属学报*, 1995, 31(5): B238-B240.
- GU Yue-feng, DENG Wen, GUO Jian-ting, XIONG Liang-yue, LIN Dong-liang. PAT study of effect of Zr on defects in Ni<sub>3</sub>Al alloy[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 1995, 3(5): B238-240.
- [75] 郭建亭. 几种金属间化合物的强韧化及其机理研究[R]. 沈阳: 中国科学院金属研究所, 2005.
- GUO Jian-ting. Investigation of strengthening and toughening and its mechanism of some intermetallics[R]. Shenyang: Institute of Metal Research Chinese Academy of Sciences, 2005.
- [76] GUO J T, ZHU Y X, LI H, SUN C, WANG S H, HU Z Q. The relationship between the mechanical properties of poly-, mono- and microcrystalline Ni<sub>3</sub>Al and the boron content[C]/HAN Y F. *Advanced structural Materials (2)* Amsterdam: Elsevier Science Publishers BV, 1991: 651-656.
- [77] LI Hui, LIU Xiang, GUO Jian-ting, HU Zhuang-qi. Influence of boron on microstructure and mechanical properties of rapidly solidified Ni<sub>3</sub>Al[J]. *Acta Metallurgica Sinica: English Edition*, 1989, 2(4): 256-261.
- [78] REN D G, WANG Q, GUO J T. The study of atom distribution of Ni, Al and B in Ni<sub>3</sub>Al alloys by AP-FIM[C]/HAN Y F. *Advanced structural Materials(2)*, Amsterdam: Elsevier Science Publishers BV, 1991: 657-661.
- [79] GUO J T, LI H, SUN C, WANG S H, REN D G, XIONG L Y, JIAN J. Behaviour of boron in poly- and monocrystalline Ni<sub>3</sub>Al and its effect on strength at room and high temperature[J]. *Materials Science and Engineering A*, 1992, 152: 120-125.
- [80] WANG T M, et al. *J Phys F Met Phys*, 1984, 14: 37.
- [81] 郭建亭, 孙超, 谭明晖, 李辉, 赖万慧. 合金元素对 Fe<sub>3</sub>Al 和 FeAl 合金力学性能的影响[J]. *金属学报*, 1990, 26(1): A20-A25.
- GUO Jian-ting, SUN Chao, TAN Ming-hui, LI Hui, LAI Wan-hui. Effect of alloying elements on mechanical properties of Fe<sub>3</sub>Al and FeAl alloys[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 1990, 26(1): A20-A25.
- [82] CHANG K M. Tensile and impact properties of directionally solidified Fe-40Al intermetallic[J]. *Metall Trans A*, 1990, 21(11): 3027-3028.
- [83] XIAO H, BAKER L. The temperature dependence of the flow and fracture of Fe-40Al. *Scripta Metal Mater*, 1993, 28: 1411-1416.
- [84] YOSHIMI K, HANADA S. Positive temperature dependence of yield stress in B2 FeAl[C]/DAROLIA R, LEWANDOWSKI J J, LIU C T, et al. *Structural Intermetallics*, Pennsylvania, Metallurgical Society of AIME, 1993: 475.
- [85] KLEIN O, BAKER I. The effect of boron on the temperature dependence of the flow and fracture of Fe-45Al[J]. *Scripta Metall Mater*, 1994, 30: 1413.
- [86] GUO J T, JIN O, YIN W M, WANG T M. Discovery and study of anomalous yield strength peak in FeAl alloy[J]. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 1993, 29(6): 783-785.
- [87] 郭建亭, 殷为民, 王淑荷, 孙超, 李辉, 谭明晖, 赖万慧. 良好塑性的含镁铁铝合金: 中国专利 ZL93110083.6[P]. 1993-02-13.
- GUO Jian-ting, YIN Wei-min, WANG Shu-he, SUN Chao, LI Hui, TANG Min-hui, LAI Wan-hui. Fe-Al alloy containing Mg with good ductility: CN ZL93110083.6[P]. 1993-02-13.
- [88] 郭建亭, 殷为民, 金瓯. 微量镁对长程有序金属间化合物 Fe<sub>3</sub>Al 和 FeAl 力学性能的影响[J]. *材料工程*, 1992(7/9): 42-44.
- GUO Jian-ting, YIN Wei-min, JIN Ou. Minor Mg on the mechanical properties of long-range ordered intermetallics Fe<sub>3</sub>Al and FeAl[J]. *Journal of Materials Engineering*, 1992(7/9): 42-44.
- [89] YIN Wei-min, GUO Jian-ting, HU Zhuang-qi. Behavior of Mg and its effect on mechanical properties of cast Fe<sub>3</sub>Al alloy[J]. *Acta Metallurgica Sinica: English Edition*, 1993, 6(6): 353-357.
- [90] 殷为民, 郭建亭, LUPINC V. 一种新型抗蠕变 TiAl 合金的显微组织分析[J]. *金属学报*, 1999, 35(1): 37-40.
- YIN Wei-min, GUO Jian-ting, LUPINC V. Analysis of precipitates in a novel creep-resistant TiAl alloy[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 1999, 35(1): 37-40.
- [91] 殷为民, 郭建亭, LUPINC V. 铸造 TiAl-W-Si 合金的组织转变[J]. *金属学报*, 1999, 35(1): 32-36.
- YIN Wei-min, GUO Jian-ting, LUPINC V. Microstructure transformation in cast TiAl-W-Si alloy[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 1999, 35(1): 32-36.
- [92] 于荣, 贺连龙, 郭建亭, LUPINC V, 叶恒强. Ti-Al-W-Si 合金中基体  $\gamma$ -TiAl 与析出相 Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 的取向关系与惯习面[J]. *金属学报*, 1999, 35(增刊): S317-S319.
- YU Rong, HE Lian-long, GUO Jian-ting, LUPINC V, YE Heng-qiang. Orientation relationships and habit planes of Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> precipitation and  $\gamma$ -TiAl in Ti-Al-W-Si alloy[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 1999, 35(Suppl.1): S317-S319.
- [93] YU R, HE L L, GUO J T, YE H Q, LUPINC V. Orientation relationships and interfacial structure between  $\xi$ -Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> precipitates and  $\gamma$ -TiAl intermetallics[J]. *Acta Metallurgica et Materialia*, 2000, 48: 3701-3710.
- [94] YU R, HE L L, YE H Q, GUO J T. on the orientation relationships between  $\alpha_2$  precipitates and B2 phase in a Ti-47at%Al-2at%W-0.5at%Si alloy[J]. *Philosophical Magazine Letters*, 2001, 81(2): 71-76.
- [95] 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[J]. *北京科技大学学报*, 1991, 13(增刊): 102-105.
- YIN Wei-min, GUO Jian-ting, HU Zhuang-qi. The influence of testing environment on deformation and Fracture behaviour in intermetallics FeAl and Fe<sub>3</sub>Al[J]. *Journal of University of Science and Technology Beijing*, 1991, 13(Suppl): 102-105.
- [96] WAN X J, ZHU J H, JING K L. Environmental embrittlement in Ni<sub>3</sub>Al+B[J]. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 1992, 26: 473-477.
- [97] WAN X J, ZHU J H, JING K L. Hydrogen effect on the deformation and fracture behaviors of a Ni<sub>3</sub>Al+B alloy[J]. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 1992, 26: 479-484.
- [98] LU G, GUO J T, CHEN K Y, HU Z Q. A first principles investigation of environmental embrittlement of Co<sub>3</sub>Ti alloy[J]. *Acta Mater*, 1996, 44(10): 4016-4026.

(编辑 龙怀中)