

特约专栏

NiAl 合金研究中的几个重要发现

郭建亭, 周兰章

(中国科学院金属研究所, 辽宁 沈阳 110016)

摘要: 综述了作者等从1988年至今, 在“七五”至“九五”国家“863”计划项目、国家自然科学基金面上项目、重点和重大项目(子课题)以及“九五”和“十五”重点项目支持下取得的最主要的科研成果, 重点介绍了 NiAl 合金研究中的几个重要发现: ① NiAl 及 NiAl 合金超塑性的发现及其机理研究。已发现 10 多种 NiAl 合金具有超塑性, 超塑性变形的最大延伸率在 160% ~ 480% 范围波动, 可以利用超塑性成型制成形状复杂的无余量 NiAl 合金零件。② 纳米晶 NiAl 合金的强化及其良好高温稳定性的发现。纳米晶 NiAl、NiAl 合金及 NiAl 复合材料与粗晶粒相应材料相比, 室温至高温的强度和塑性均有明显提高, 实现了强化。发现纳米晶 NiAl 经 1 000 °C 高温长时退火, 仍然保持纳米晶粒组织, 从而消除了人们对纳米晶 NiAl 材料在高温晶粒迅速长大从而失去一切优越性能的疑虑。③ 内生颗粒 NiAl 基复合材料的强化及界面非晶层的发现。已研究的 NiAl 基复合合金的强度和塑性同时获得提高, 实验发现在 NiAl 基体和增强颗粒界面存在一种合适的非晶层, 能有效吸收界面处残余热应力, 有利于改善塑性和韧性。④ NiAl 合金自润滑耐磨行为的发现及其机理研究。新近发现 NiAl 合金具有良好的自润性能, 这是由于在高温摩擦磨损过程中, 摩擦表面生成了 1 ~ 3 μm 厚的玻璃陶瓷润滑膜。⑤ NiAl 共晶中 Hf 的沉淀强化作用的发现及 JJ-3 合金的研制。发现 Hf 加入 NiAl 共晶合金在 NiAl 基体、晶界和相界析出弥散分布的 Ni₂AlHf 相, 起沉淀强化和界面强化作用。利用这一发现, 发展了一种综合性能良好的 JJ-3 合金, 它在 1 100 °C 高温强度超过几乎所有的等轴晶高温合金。

关键词: NiAl; NiAl 超塑性; 纳米晶 NiAl; 高温稳定性; 内生颗粒增强 NiAl; NiAl 自润滑; NiAl 共晶合金

中图分类号: TG132.3*2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2015)02-0097-14

Several Important Findings of Studies on NiAl Alloys

GUO Jianting, ZHOU Lanzhang

(Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

Abstract: Supported by state “863” projects from “7th Five-Year” to “9th Five-Year”, four general projects of the national natural science funds, one key program, one subproject of a major project, and key projects of national defense and military industry during “9th Five-Year” and “10th Five-year” since 1988, the five main findings were achieved and are introduced in this paper. ① The superplasticity and its mechanisms of the NiAl alloys. More than ten NiAl alloys exhibit superplasticity with the maximum elongation of 160% ~ 480%, which enables NiAl alloy to be used for fabricating allowance-free parts with complicated morphologies. ② Mechanisms of strengthening and toughening of nanocrystalline NiAl and its excellent high temperature stability. Compared with that of coarse grain materials, both the strength and ductility at room temperature and high temperature of nanocrystalline NiAl, NiAl alloy and NiAl composited materials are improved obviously. Moreover, nanocrystalline NiAl maintains nanocrystalline microstructure during long-term annealing at 1 000 °C, which eliminates the doubt that the grains will grow up rapidly when the alloy is exposed at high temperature and finally lose its excellent mechanical properties. ③ Strengthening and toughening of in-situ particle-reinforced NiAl composites and amorphous layer at interface. Existing at the interfaces of NiAl matrix and reinforced particle, the amorphous layer is beneficial to eliminating residual thermal stress, and future to improve the plasticity and ductility. ④ Self-lubrication wear-resistant behavior of NiAl alloys and its mechanism. NiAl alloy was found recently having good self-lubrication property because of the appearance of glass and ceramic lubricating film in thickness of 1 ~ 3 μm during high temperature friction and wear. ⑤ The effect of precipitate-strengthening of element Hf in NiAl eutectic alloy and development of JJ-3 alloy. Dispersion scattered Ni₂AlHf precipitates are found in matrix, at grain boundaries, and at phase interfaces in Hf-doped NiAl eutectic alloy, which contributes to precipitation strengthening and interface strengthening. Based on this finding, recently JJ-3 alloy was developed, which possesses excellent comprehensive properties and the strength at 1 100 °C is better than nearly all of the equal-axis crystal superalloys.

收稿日期: 2014-04-30

第一作者及通讯作者: 郭建亭, 男, 1938年生, 研究员, 博士生导师, Email: jtguo@imr.ac.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2015.02.01

Key words: NiAl alloy; superplasticity of NiAl alloy; nanocrystalline NiAl; self-lubrication of NiAl; in-situ particle-reinforced NiAl; NiAl eutectic alloy

1 前言

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1962年开始研究高温合金,从1988年开始,还同时研究高温结构金属间化合物,包括NiAl、Ni₃Al、FeAl、Fe₃Al、TiAl和Nb₅Si₃等。先后承担了“七五”至“九五”期间Ni₃Al及NiAl高技术新材料研究项目,是全国唯一获得“863”计划3个五年计划资助,从事研究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、1项重点项目、1项重大项目,研究NiAl合金的强韧化,是全国唯一获得6项国家自然科学基金项目资助,集中研究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。

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、对高温结构金属间化合物发表的学术论文最多,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。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^[1-5],本研究组已成为国内外知名的NiAl金属间化合物研究小组。以下介绍研究组在研究NiAl合金的过程中几个重要的发现。

2 NiAl及NiAl合金超塑性的发现及其机理研究

1998年作者等^[6-8]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^[9-10]和NiAl-30Fe-Y^[11-12]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^[13-14]。到目前为止,本研究组已发现具有超塑性的NiAl合金有10余种,结果见表1^[15]。本文中所有元素成分均为原子百分数,所有化合物的含量均为体积百分数。

表1 NiAl及其合金超塑性变形有关参数^[15]

Table 1 Test data of superplasticity of monophase NiAl and NiAl-based alloys^[15]

| Composition /% | Grain size /μm | Temperature /K | Strain rate /s ⁻¹ | m_{max} | Q_c /kJ·mol ⁻¹ | A/% | Ref. |
|-----------------------------------|-------------------|-------------------|---|-----------|--------------------------------|-----|------|
| Ni ₅₀ Al ₅₀ | 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] |

Note: m —strain rate sensitivity index, Q_c —volume diffusion activation energy, A—elongation, and DS—directional solidification

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1类为等轴晶,有晶粒直径在200 μm以上的粗晶,如NiAl和NiAl-P,也有晶粒直径在10 μm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2类为柱状晶,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。

2.1 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:

中等的超塑性延伸率 超塑性变形的最大延伸率在160%~480%范围内波动,与许多金属材料的超塑性在1000%以上有所不同。利用超塑成形工艺制备复杂零件仅需150%~300%的延伸率,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,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制成形状复杂的无余量零件, 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部件, 从而节省原材料, 提高零件的精度。

应变速率敏感指数 (m) 较小 m 值一般在 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)可以分为两类, 即等轴晶的 NiAl、NiAl-20Fe-Y, Ce、NiAl-30Fe-Y 以及柱状晶 NiAl-27Fe-3Nb、NiAl-25Cr 和 NiAl-15Cr 合金的 $Q_c = 216 \sim 730$ kJ/mol, 接近或大于 NiAl 的体扩散激活能 220 ~ 300 kJ/mol, 而细小等轴晶 NiAl-25Cr、NiAl-9Mo 及 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。

2.2 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粗晶合金、细晶和中等晶粒合金及定向凝固合金 3 大类。

2.2.1 粗晶合金

粗晶 NiAl 合金的超塑性变形机理, 为位错滑移和攀移同时作用下的动态回复和动态再结晶。实验观察表明, 变形前等轴晶 NiAl 的晶粒直径为 200 μm , 在 1100 $^{\circ}\text{C}$, 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 μm , 应变量为 0.92 时, 平均晶粒直径已细化为 40 μm ^[18]。TEM 观察显示, 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^[18]。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晶^[16]。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。B₂ 型长程有序金属间化合物 NiAl 一个重要特征

是在高温变形中, 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。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。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, 使变形呈现稳态流变, 并且合金在此变形条件下具有较高的抗颈缩的能力, 从而产生超塑性流变。因此, 等原子比多晶 NiAl 的超塑性是由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^[18]。

2.2.2 细晶和中等晶粒合金

细晶粒和中等晶粒 NiAl 合金的超塑性变形机理为晶界滑动, 同时伴随有抑制空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转的结果。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^[18], 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 β -NiAl 与 α -Cr 存在较小的晶格错配度, 相界上总是存在位错网^[18]。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, 从而避免晶界空洞形核与长大。

2.2.3 定向凝固合金

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 Ni₃Al 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。

2.3 NiAl 超塑性的人工神经网络预测

作者等^[21]最近利用人工神经网络研究了 NiAl 及添加 P, Mo, Fe, Y, Ce, Nb, Cr 和 Hf 的 NiAl 合金的超塑性, 建立了以化学成分, 应变速率和温度等为输入参数的神经网络, 用来预测 NiAl 合金的超塑延伸率和应变速率敏感指数, 预测并得出优化化学成分的 NiAl 合金及其所对应的最大延伸率以及最佳实验条件范围, 见表 2。

表 2 NiAl 合金超塑性延伸率预测和化学成分优化

Table 2 Predicted elongations and optimized chemical compositions of NiAl alloys

| Alloy | Optimized x | SR/ $0 \sim 0.1 \text{ s}^{-1}$ | $T/0 \sim 1500 \text{ K}$ | $E/\%$ | m |
|---|---------------|---------------------------------|---------------------------|-----------|--------|
| NiAl- x P ($x = 1 \sim 2.4$) | 1 | 0.06 ~ 0.1 | > 1 495 | 210 ~ 220 | > 0.42 |
| NiAl- x Mo ($x = 2 \sim 8$) | 2 | 0.012 ~ 0.1 | > 1 470 | 220 ~ 230 | > 0.30 |
| NiAl- x FeYCe ($x = 8.4 \sim 24.4$) | 20 | 0 ~ 0.1 | > 1 110 | 235 ~ 245 | > 0.45 |
| NiAl- x Fe ₃ Y ($x = 24 \sim 30$) | 30 | < 0.002 | > 1 400 | 500 ~ 550 | > 0.35 |
| NiAl | - | 0 ~ 0.1 | > 1 400 | 223 ~ 238 | > 0.30 |
| NiAl- x Cr ($x = 10 \sim 25$) | 25 | < 5.8×10^{-4} | > 1 490 | 460 ~ 470 | > 0.25 |
| NiAl- x Fe ₃ Nb ($x = 20 \sim 30$) | 30 | < 17×10^{-4} | > 1 480 | 230 ~ 240 | > 0.40 |
| NiAl- x Mo _{0.5} Hf ($x = 5 \sim 9$) | 8 | < 0.008, 0.08 ~ 0.1 | > 1 450 | 110 ~ 120 | > 0.35 |
| NiAl-7Mo _x Hf ($x = 0.1 \sim 0.5$) | 0.1 | 0.07 ~ 0.1 | > 1 470 | 125 ~ 130 | > 0.35 |

Note: SR—Strain rate, T —Temperature, E —Elongation, m —Strain rate sensitivity index

与表 1 结果比较, NiAl- x P、NiAl- x Mo、NiAl- x Fe₃Nb、NiAl- x Mo_{0.5}Hf 和 NiAl-7Mo_xHf 等合金成分得到了优化, 超塑性延伸率有明显提高, 一些合金如 NiAl、NiAl-20FeYCe, 获得超塑性的最佳温度和应变速率有很大提高。从表 2 还发现 NiAl 合金最大延伸率并不与最大应变速率敏感指数相对应; NiAl-30FeY 合金在尽可能低的应变速率及 1 400 K 以上的温度可以达到超过 500% 的拉伸延伸率。

3 纳米晶 NiAl 合金的强韧化及其良好高温稳定性的发现

3.1 纳米晶 NiAl 具有良好的强度与塑性

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 1 所示^[18]。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 α -Al₂O₃ 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

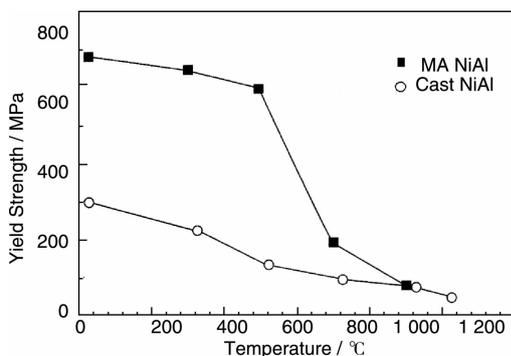
图 1 纳米晶 NiAl 的压缩屈服强度与温度的关系^[18]

Fig. 1 Relationship between compressive yield strength and temperature of the nanocrystalline NiAl^[18]

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^[18]。

3.2 纳米晶 NiAl 合金的良好强度与塑性

本研究组^[22-24]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 2^[18]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^[23]。由图 2 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, 都表现出屈服强度明显提高。这种强化趋势一直保持到 800 °C, 超过 800 °C, 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, 试验材料与铸态基本一致。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 Al₂O₃ 陶瓷颗粒的弥散强化。少量 γ' -Ni₃Al(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。

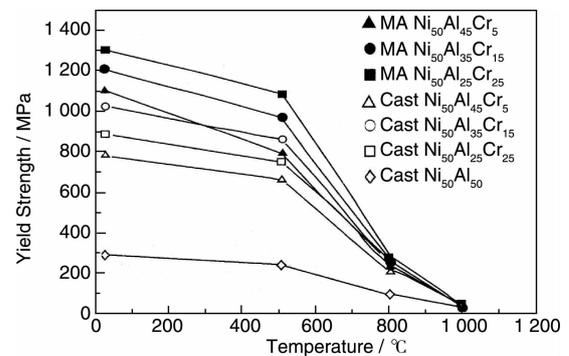
图 2 NiAl(Cr) 块体材料和铸态参比样的压缩屈服强度与温度的关系^[23]

Fig. 2 Relationship between compressive yield strength and temperature of the consolidated NiAl(Cr) and cast alloys^[23]

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^[18]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 Ni₅₀Al₂₅Cr₂₅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。

3.3 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。

用机械合金化(MA)方法已先后制备出纳米晶 NiAl-TiC^[25-26]、NiAl-HfC^[27-28]和 NiAl-HfB₂^[29-30]等 NiAl 纳米晶复合材料。NiAl-10HfC(10% HfC, 质量分数)不同温度下的屈服强度如图3所示^[28],可见,室温下, NiAl-10HfC 复合材料的屈服强度为铸态 NiAl 的4倍;1000℃时, NiAl-10HfC 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-10HfC 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。

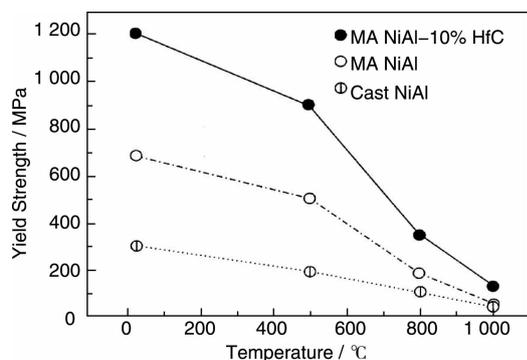


图3 NiAl-10HfC 复合材料在不同温度下的屈服强度^[28]

Fig. 3 Yield strength of the NiAl-10HfC composites as a function of temperature^[28]

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℃时压缩变形量达到20%，800℃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。

3.4 纳米晶 NiAl 晶粒组织良好高温稳定性的发现

作为高温结构材料由于在高温长期使用,因此,材料的组织稳定性是十分重要的,20世纪80年代,航空发动机涡轮叶片使用定向凝固高温合金,其使用温度达到980℃左右。正如前面所述,纳米晶 NiAl 合金可以实现强韧化,但人们担心 NiAl 纳米晶粒在高温要迅速长大,从而失去 NiAl 纳米材料的一切优越性。为此,我们选用高于 Ni 基定向合金在20世纪80年的使用温度(980℃)的1000℃,进行高温长期退火,以研究纳米晶 NiAl 的高温稳定性。结果,纳米晶 NiAl 经过1000℃长达100 h退火,材料的结构不发生变化,仍为 β -NiAl。图4为利用 Scherrer 公式测得的不同退火时间的晶粒直径的变化^[31]。由图4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,晶粒直径几乎不变,仍然保持在纳米级。

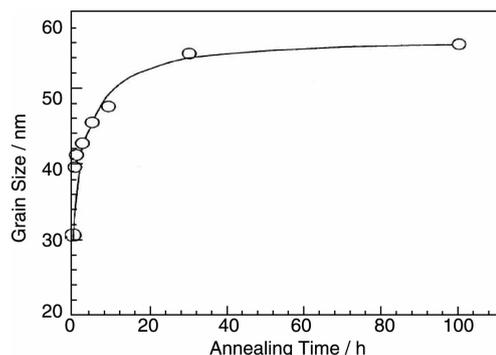


图4 纳米晶 NiAl 在1000℃退火的晶粒尺寸与退火时间的关系^[31]

Fig. 4 Relationship between grain size and annealing time for nanocrystalline NiAl annealed at 1000℃^[31]

纳米晶 NiAl 的平均晶粒尺寸与退火时间的关系可以表示为

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

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1000℃以下是稳定的。

本研究组^[31]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 , 并利用式(2)的关系可以求得晶粒长大激活能 Q 。

$$\ln(G) = \ln(G_0) - Q/(RT) \quad (2)$$

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_2O_3 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^[32]，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。

纳米晶 NiAl 在高达 1 000 °C 高温稳定性良好，从而消除了人们对纳米 NiAl 材料在高温晶粒迅速长大从而失去一切优越性的疑虑。

4 内生颗粒增强 NiAl 基复合材料的强韧化及界面非晶层的发现

采用自行研制的热压放热反应合成法 (HPES) 制备了 NiAl-TiB₂^[33]、NiAl-TiC^[34]、NiAl/Cr(Mo)-TiC^[35-36]、NiAl-Ni₂AlTi-TiC^[37]、NiAl-Al₂O₃-TiC^[38] 和 NiAl-30Fe-TiC^[18] 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% TiB₂ (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 4)，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% TiB₂ 综合性能，为国内外首创，已获中国发明专利证书^[39]，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-TiB₂ 为例进行介绍。

4.1 复合材料的力学性能与强韧化机理

4.1.1 室温压缩强度及塑性

表 3 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^[33-34]。由表 3 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% TiB₂ 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-TiB₂ 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-TiB₂ 的低。

表 3 NiAl 基复合材料在各种工艺条件下的室温压缩性能^[33-34]

Table 3 RT compressive properties of NiAl-based composites prepared by different technologies^[33-34]

| Alloy | HPES | | | HPES + HIP | | | HPES + HT | | |
|---------------------------|---------------|--------------------|--------|---------------|--------------------|--------|---------------|--------------------|--------|
| | R_m /MPa | $R_{p0.2}$ /MPa | $A/\%$ | R_m /MPa | $R_{p0.2}$ /MPa | $A/\%$ | R_m /MPa | $R_{p0.2}$ /MPa | $A/\%$ |
| NiAl | 632 | 429 | 4 | 1 050 | 465 | 10.5 | 906 | 420 | 10.8 |
| NiAl-10% TiB ₂ | 923 | 739 | 8.7 | | | | | | |
| NiAl-20% TiB ₂ | 1 365 | 897 | 9 | 2 045 | 1 409 | 11.8 | 2 051 | 1 374 | 18.2 |
| NiAl-20% TiC | 1 479 | 1 121 | 14.5 | 2 010 | 1 450 | 14.8 | 1 486 | 1 171 | 12.2 |

4.1.2 复合材料的高温拉伸行为

表 4 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 $1.67 \times 10^{-4} s^{-1}$ ^[33-34]。由表 4 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% TiB₂ 高温强度稍高，但塑性也稍下降。从表 4 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% TiB₂ 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，断面收缩率稍高一些。RHIP 法制备的 NiAl-TiB₂ 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，在塑性不变的情况下，强度比 RHIP 法制备的 NiAl-20% TiB₂ 提高得更为明显。因此，HPES 工艺相对于 RHIP 法具有明显的优势。

表4 NiAl 基复合材料的高温拉伸性能^[33-34]Table 4 High temperature tensile properties of the NiAl - based composites^[33-34]

| Materials | Conditions | T/°C | $R_{p0.2}$ /MPa | R_m /MPa | A/% | Z/% |
|--------------------------------|------------|------|-----------------|------------|------|------|
| Ni-50Al | HPES + HIP | 900 | 89 | 93 | 14.7 | 28.4 |
| | | 980 | 52 | 55 | 16.5 | 64.8 |
| Ni-49.5Al-20% TiB ₂ | 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 ₂ | RHIP | 800 | 190 | 207 | — | 12.5 |
| | | 900 | 86 | 99 | — | 9.4 |

4.2 复合材料的组织与界面

采用 HPES 工艺制备的 NiAl、NiAl-20% TiB₂ 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% TiB₂ 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 要细小得多。

TiB₂ 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, 但有少数情况, 尤其在含低体积分数 TiB₂ 的复合材料中, 有长条状结构存在。TiC 颗粒直径比 TiB₂ 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 TiB₂ 那样锋利。

尽管 TiC 或 TiB₂ 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 TiB₂ 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-TiB₂ 至少有 3 种取向关系:

$$(a) [0001]_{TiB_2} // [\bar{1}11]_{NiAl}; (01\bar{1}0)_{TiB_2} // (110)_{NiAl}$$

$$(b) [2\bar{1}\bar{1}0]_{TiB_2} // [001]_{NiAl}; (01\bar{1}0)_{TiB_2} // (010)_{NiAl}$$

$$(c) [2\bar{1}\bar{1}0]_{TiB_2} // [001]_{NiAl}; (0001)_{TiB_2} // (110)_{NiAl}$$

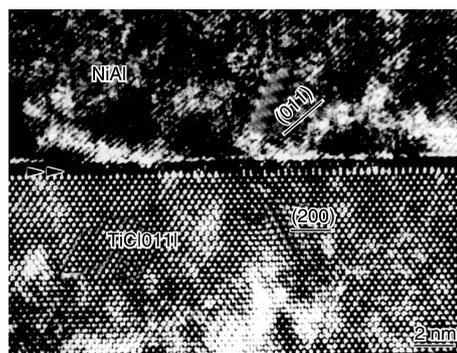
NiAl-TiC 也有 3 种取向关系:

$$(a) [011]_{TiC} // [\bar{1}11]_{NiAl}; (02\bar{2})_{TiC} // (01\bar{1})_{NiAl}$$

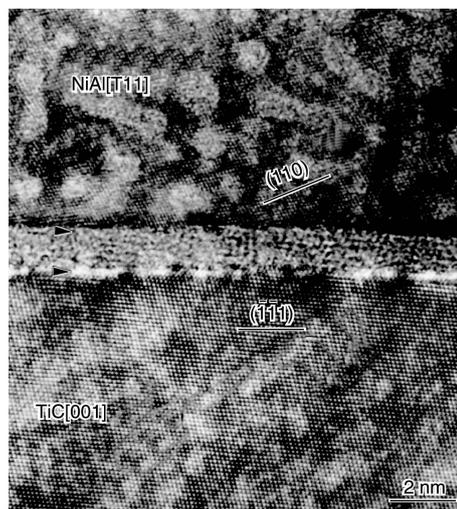
$$(b) [011]_{TiC} // [001]_{NiAl}; (200)_{TiC} // (100)_{NiAl}$$

$$(c) [100]_{TiC} // [100]_{NiAl}; (020)_{TiC} // (0\bar{1}1)_{NiAl}$$

要观察到两相以一定的取向关系存在, 需要同时满足下列条件: NiAl 和 TiB₂ 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 5^[18] 所示为一个半共格的 NiAl/TiC 界面的直观 HRTEM 像, 图中双箭头表示界面。可见, NiAl/TiC 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5 沿着[011]TiC方向观察的NiAl/TiC界面的HRTEM像^[18]Fig. 5 HRTEM image of NiAl/TiC interfaces viewed along [011]_{TiC}^[18]

大量的 HRTEM 电镜观察表明, TiC 与 NiAl 或 TiB₂ 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, 在少数场合我们发现 TiC 与 NiAl 或 TiB₂ 与 NiAl 界面存在有过渡层。图 6 给出了 NiAl/TiC 界面存有一个厚度约为 3 nm 的非晶层^[37], 比 NiAl/TiB₂ 界

图6 NiAl/TiC 界面非晶层的 HRTEM 像^[38]Fig. 6 HRTEM image of an amorphous layer between NiAl and TiC^[38]

面观察到的 1.5 nm 厚非晶层要厚一些, 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。

4.3 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有裂纹。

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。

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/TiB₂ 界面, 所以, 它对 NiAl/TiC 复合材料韧性提高的贡献也大于 NiAl/TiB₂。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。

5 NiAl 合金高温自润滑耐磨行为的发现及其机理研究

本课题组最近的研究结果发现, 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^[40-42]。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-Al₂O₃-TiC 复合材料与 Ni 基合金在不同温度下的摩擦磨损性能曲线如图 7 所示^[40], 由图 7 可见, 400~600 °C 下复合材料的摩擦系数和磨损率随实验温度的升高而增加, 600 °C 下摩擦系数和磨损率分别为 0.7 和 11.2 × 10⁻¹⁴ m³/m · N, 均高于 Ni 基合金的 0.27 和 3.6 × 10⁻¹⁴ m³/m · N; 随着磨损试验温度升高到 700 °C, 复合

材料的摩擦系数和磨损率急剧降低到 0.22 和 8.5 × 10⁻¹⁴ m³/m · N; 磨损试验温度继续升高到 800 °C 和 900 °C, 摩擦系数基本稳定在 0.22 附近。磨损率则随温度的升高而分别增加至 9.9 × 10⁻¹⁴ 和 20 × 10⁻¹⁴ m³/m · N。Ni 基合金在 700~900 °C 下的摩擦系数和磨损率分别为 0.30、0.26、0.25 和 9.0 × 10⁻¹⁴、18.1 × 10⁻¹⁴、31.5 × 10⁻¹⁴ m³/m · N。在 700~900 °C 下复合材料由于具有自润滑性能, 磨损率低于 Ni 基合金, 摩擦系数略低于 Ni 基合金。当然 Ni 基合金也具有较好自润滑性能。

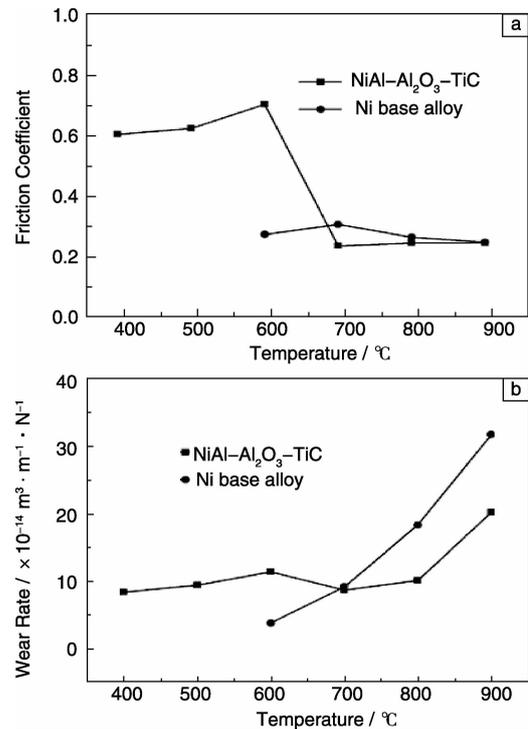


图 7 NiAl-Al₂O₃-TiC 复合材料及 Ni 基合金在不同温度下的摩擦磨损性能^[40]

Fig. 7 Friction coefficients (a) and wear rates (b) of NiAl-Al₂O₃-TiC composite and Ni-base superalloy at different temperatures^[40]

比较 700~900 °C 和 400~600 °C 下的摩擦磨损性能和摩擦表面形貌, 可以发现, 700~900 °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 (图 8^[41]), 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 (图 9) 表明, 润滑膜在 1 086 °C 有一个明显的放热峰, 说明润滑膜中含有非晶相^[40-41]。TEM 和 DSC 的实验结果证明, 润滑膜中存在一定比例的非晶相。NiAl-Al₂O₃-TiC 复合材料在 700~900 °C 下的磨损过程中, 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, 降低了摩擦系数。对比材料 Ni 基合金的摩擦系数在 700 ~ 900℃ 为 0.25 ~ 0.30, 仅略高于 NiAl 复合材料, 这是由于 Ni 基合金中所含的 Ni, Co, W 和 Mo 在高温下可以氧化生成 NiO、CoO、MoO₃ 和 WO₃ 等氧化物, 这些氧化物在高温下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、化学稳定性及热稳定性好、使用温度高及坚硬耐磨等优点, 故 NiAl-Al₂O₃-TiC 复合材料在 700 ~ 900℃ 下的磨损率低于 Ni 基合金。此外, 本研究组试验还表明, NiAl-28Cr-5.6Mo-0.15Hf-0.25Ho 共晶合金及 NiAl-28Cr-6Mo-2S 共晶合金有类似结果。

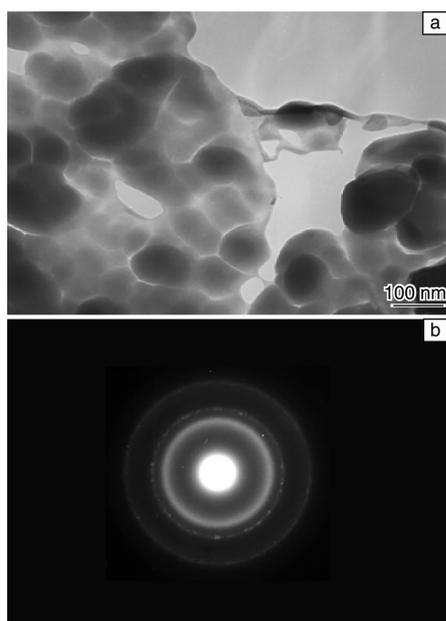


图8 NiAl-Al₂O₃-TiC 复合材料 800℃ 润滑膜的 TEM 照片(a)及选区电子衍射花样(b)^[41]

Fig. 8 TEM micrograph (a) and SAED pattern (b) of lubricant film formed on the surface of NiAl-Al₂O₃-TiC composite worn at 700℃^[41]

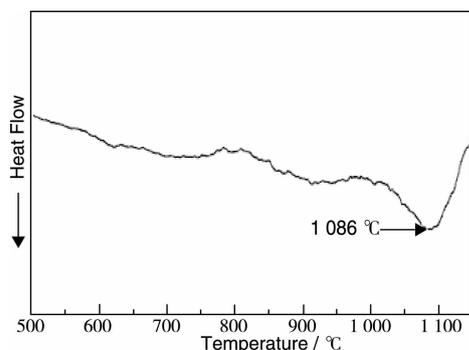


图9 NiAl-Al₂O₃-TiC 复合材料 800℃ 润滑膜的 DSC 曲线^[41]
Fig. 9 DSC curve of lubricant film formed on the surface of NiAl-Al₂O₃-TiC composite worn at 800℃^[41]

NiAl-Al₂O₃-TiC 复合材料的自润滑性能具有持久性, 由图 10^[41] 可以看到, 700℃ 下摩擦磨损初期, 复合材料的摩擦系数较高, 随着摩擦磨损的进行, 摩擦系数逐渐降低, 10 min 左右后, 摩擦系数降低至 0.22 附近, 此后, 随摩擦磨损实验的进行, 摩擦系数基本保持稳定。800℃ 和 900℃ 的摩擦系数变化趋势与 700℃ 类似, 不同的是, 摩擦系数降低至 0.22 附近后, 以 0.22 为中心上下波动。

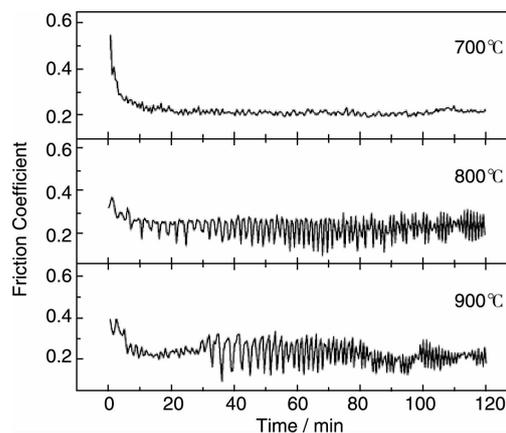


图10 不同温度下 NiAl-Al₂O₃-TiC 复合材料的摩擦系数随时间的变化^[41]

Fig. 10 Relationship between friction coefficient and time for NiAl-Al₂O₃-TiC composite at different temperatures^[41]

上述试验结果充分说明, NiAl-Al₂O₃-TiC 复合材料、NiAl-28Cr-5.6Mo-0.15Hf-0.25Ho^[42] 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, 产生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, 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 °C, SiC 微凸体压入润滑膜, 摩擦系数和磨损率均升高。

低于 700 °C 时, 在 SiC 微凸体或 Al, Cr 氧化物颗粒的犁削作用下, NiAl-Al₂O₃-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, 摩擦系数和磨损率较高。NiAl-28Cr-6Mo-2S 共晶合金中的 Cr_xS_y 型共晶体化合物相可变软或熔化, 在 200 ~ 400 °C 的磨损过程中, 形成由纳米 Cr_xS_y 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。110 °C 下, Cr_xS_y 型共晶体化合物成膜能力不足, 摩擦系数较高。500 °C 和 600 °C 下, Cr_xS_y 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-Al₂O₃-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(ZL200810012052.5)^[43]。

6 NiAl 共晶合金中 Hf 的沉淀强化作用的发现及 JJ-3 合金的研制

NiAl 共晶合金具有较好的蠕变强度与断裂韧性的平衡。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^[44], NiAl-Cr-Zr^[32], NiAl-Fe-Nb^[17] 和 NiAl-Mo-Nb^[18] 等。为了使制备工艺简化, 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 对力学性能的良好影响最佳, 下面重点介绍 NiAl-Cr(Mo)-Hf 合金的研究结果。

6.1 Hf 在 NiAl 共晶合金中的作用

6.1.1 NiAl-28Cr-5Mo-1Hf 合金的组织结构及 Ni₂AlHf 沉淀强化相

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, 在相界面处聚集白色 Ni₂AlHf(Heusler) 相, 见图 11 所示^[44]。Ni₂AlHf 的成分为: Al, 23.40%; Cr, 3.25%; Ni, 50.69% 和 Hf, 22.66%。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, 但经扫描电镜能谱分析可知, NiAl 和 Cr(Mo) 相界面处的 Ni₂AlHf 相数量明显减少, 而且已转变为 Hf 的固溶体, 其成分为: Hf, 87.18%; Ni, 7.49%; Cr, 4.15% 和 Al, 1.18%。经 HIP 处理后, 再进行时效处理, 在晶内、晶界和相界面析出非常细小的 Heusler 沉淀, 见图 12 所示 HRTEM 像^[18], 可以看出, NiAl/Cr 和

NiAl/Ni₂AlHf 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^[18]。这种界面有利于合金强度的提高。



图 11 NiAl-28Cr-5Mo-1Hf 合金铸态组织的背散射电子像^[44]

Fig. 11 SEM-BSE image of the as-cast NiAl-28Cr-5Mo-1Hf alloy^[44]

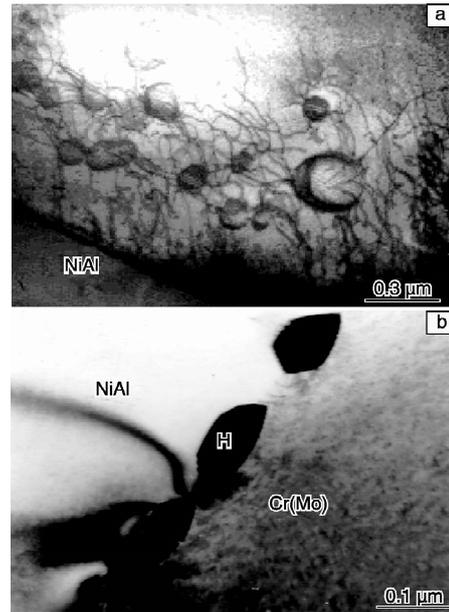


图 12 在 NiAl 基体中存在的大量 Heusler 相 (a) 和沉淀在 NiAl 晶界区域的 Heusler 颗粒 (b) 的 HRTEM 像^[18]

Fig. 12 HRTEM images of Heusler phase precipitated in the NiAl base (a) and on grain boundaries (b)^[18]

6.1.2 NiAl-28Cr-5Mo-1Hf 合金的力学性能与 Ni₂AlHf 的沉淀强化

合金室温至高温压缩性能测试结果示如图 13 所示^[44]。图 13 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, 以便比较。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更明显的提高, 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。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 Ni₂AlHf 相产生的沉淀强化作用，所以，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是由于 NiAl 基体、晶界和相界析出了弥散分布 Ni₂AlHf 相，起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。

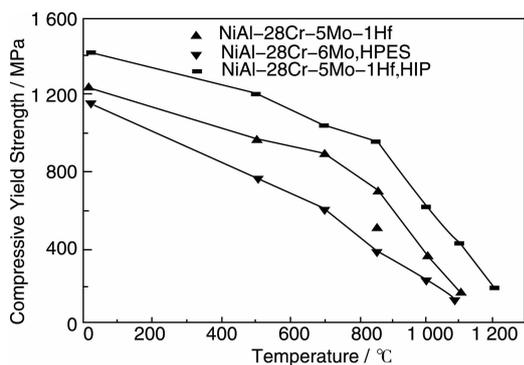


图 13 NiAl-28Cr-5Mo-1Hf 合金的室温至高温压缩性能^[44]

Fig. 13 Compressive properties of the NiAl-28Cr-5Mo-1Hf alloy as a function of temperature^[44]

6.2 JJ-3 合金研制与性能

由于加入 Hf 有利于提高合金力学性能，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，本研究组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^[45]。

合金成分 JJ-3 合金的化学成分列于表 5^[46]，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 5 JJ-3 合金的化学成分(原子百分数)^[46]

Table 5 Composition of the JJ-3 alloy (atomic percent)^[46]

| 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 |

化学性能 JJ-3 合金不同温度 100 h 氧化后的氧化速率见表 6^[46]。由表 6 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/m² · 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，则可进一步改善抗氧化性能，氧化增重降低一个数量级^[47]。

表 6 JJ-3 合金 100 h 氧化后的氧化速率^[46]

Table 6 Oxidation rate of the JJ-3 alloy after oxidation for 100 h^[46]

| Temperature/°C | 1 000 | 1 050 | 1 100 | 1 150 | 1 200 |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|
| Oxidizing rate/g · m ⁻² · h ⁻¹ | 0.19 | 0.66 | 0.91 | 0.54 | 0.27 |

力学性能 温度对 JJ-3 合金不同热处理状态压缩屈服强度和塑性的影响见表 7^[46] 和表 8^[11]，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 9^[47]。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 10^[46]。

表 7 JJ-3 合金压缩屈服强度和塑性与温度的关系^[46]

Table 7 Compressive yield strength and ductility as a function of temperature for JJ-3 alloy^[46]

| T/°C | RT | 500 | 700 | 850 | 1000 | 1 100 |
|------------------------|-------|------|------|------|------|-------|
| R _{p0.2} /MPa | 1 232 | 973 | 907 | 719 | 384 | 215 |
| A/% | 5.1 | > 30 | > 30 | > 30 | > 30 | > 30 |

Note: Sample is prepared by as-cast + heat treatment at 1 500 °C for 10 h

表 8 温度对 JJ-3 合金压缩屈服强度和塑性的影响^[46]

Table 8 Effect of temperature on compressive yield strength and ductility of the JJ-3^[46]

| T/°C | RT | 500 | 700 | 850 | 1000 | 1100 |
|-------------------|-------|-------|------|------|------|------|
| R _{p0.2} | 1 420 | 1 204 | - | 963 | 628 | 453 |
| A/% | 14.3 | > 30 | > 30 | > 30 | > 30 | > 30 |

Note: Sample is prepared by as-cast + HIP treatment at 1 250 °C, 200 MPa for 4.5 h

表 9 JJ-3 合金的高温拉伸性能^[46]

Table 9 High temperature tensile properties of the JJ-3 alloy^[46]

| T/°C | R _m /MPa | R _{p0.2} /MPa | A/% | Z/% |
|-------|---------------------|------------------------|------|------|
| 980 | 302 | 269 | 35.5 | 26.0 |
| 1 000 | 292 | 253 | 15.0 | 50.4 |
| 1 100 | 193 | 161 | 13.5 | 54.4 |

表 10 JJ-3 合金 1 100 °C 持久性能^[46]Table 10 Stress fracture properties of the JJ-3 alloy at 1 100 °C^[46]

| R_m /MPa | τ /h | A /% | Z /% |
|------------|-----------|--------|--------|
| 30 | 71.0 | 72.3 | 37.2 |
| 40 | 47.0 | 80.0 | 35.0 |
| 50 | 25.0 | 85.0 | 42.6 |

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 $3 \cdot 10^{[46]}$ 。

JJ-3 合金 1 100 °C 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都高, 只有 K4002 Ni 基铸造高温合金性能较 JJ-3 稍好, 这是一个例外。

组织稳定性 JJ-3 合金在 1 100 °C 长期时效 200 h, 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, 力学性能稳定^[46]。

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、杨氏模量、切变模量和泊松比, NiAl 合金 JJ-3 物理性能中对高温应用最有利的是密度、熔点和导热率。

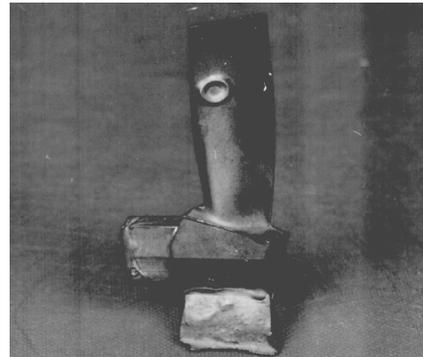
JJ-3 合金的密度为 6.271 g/cm^3 ^[46], 仅为 Ni 基高温合金密度的 2/3, NiAl 及其合金的密度很低, 对结构应用具有非常重要的意义。第 1, 可有效地提高比强度, 这对宇航结构件是非常重要的。第 2, 制作涡轮叶片可以减轻质量, 减少叶片自身质量引起的离心应力, 从而减小涡轮盘的尺寸, 可使整个涡轮转子的质量减少 30% ~ 40%。对于典型的燃气涡轮发动机, 每级转子降低质量可达 50 kg 左右。转子质量的降低, 还能减轻支承结构件的轴和轴承的质量。盘子和叶片质量的降低还可降低转子的惯性质量, 从而增加发动机的加速性。用 NiAl 制作涡轮导向叶片也可以减轻质量约 40%。第 3, 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 4, 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^[46], 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, Ni 基变形高温合金使用温度达 950 ~ 1 000 °C, Ni 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 Ni 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 还高 100 °C。可见, JJ-3 合金用作导向叶片具有明显的优越性。

热导率是涡轮叶片和导向叶片设计的一个非常重要的参数, 因为高的热导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, 提高使用寿命。JJ-3 合金的导热率大。在 20 ~ 1 200 °C, 为 29 ~ 47 W/m · K^[46], 是一般 Ni 基高温合金的 2 ~ 4 倍。JJ-3 合金大的导热率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, 因而热应力降低, 可以改善热疲劳性能。若用 JJ-3 合金制成空心涡轮叶片和导向叶片, 则表面温度可以降低, 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, 叶片的峰值温度可以降低 50 °C。

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 14 所示^[18]。

图 14 JJ-3 合金涡轮叶片毛坯宏观照片^[18]Fig. 14 Macrograph of turbine blade blank made of JJ-3 alloy^[18]

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, 同时伴随有抑制孔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) 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 °C 高温长期保温, 具有良好的晶粒尺寸稳定性, 这一发现为纳米晶 NiAl 在高温应用提供了依据。

(3) 用作者课题组研制的 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。

(4) 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。

(5) 发现 Hf 在 NiAl 共晶合金中的沉淀强化作用, 研制成功 NiAl/Cr(Mo)-Hf 合金, 在 1 100 °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。

参考文献 References

- [1] Guo J T, Du X H, Qi Y H, *et al.* 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 Process [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, *et al.* 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: 1 625 - 1 636.
- [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, *et al.* *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, *et al.*, *Proceedings of The 4th International Workshop on Ordered Intermetallic Compounds and Advanced Materials*. Changsha: Central South University Press, 2002, 15 - 20.
- [6] Chen Rongshi (陈荣石), Guo Jianting(郭建亭), Yin Weimin (殷为民), *et al.* NiAl 基多相金属间化合物的显微组织、超塑性研究 [J]. *Acta Metallurgica Sinica* (金属学报), 1998, 34(11): 1 121 - 1 125.
- [7] Chen R S, Guo J T, Yin W M, *et al.* Superplasticity of a Multi-phase 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, Technasrl, F. *Mass and Charge Transport in Inorganic Materials, Fundamentals to Devices, Part B, Venezia*: 2000: 1 191 - 1 197.
- [10] Zhou W L, Cuo J T, Chen R S, *et al.* 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 Ni₅₀Al₂₀Fe₃₀ Intermetallic Compound [J]. *Materials Letters*, 2001, 51: 342 - 346.
- [13] Du Xinghao (杜兴蒿), Guo Jianting(郭建亭), Zhou Bide(周彼德). 等原子比 NiAl 多晶合金的超塑性行为 [J]. *Acta Metallurgica Sinica* (金属学报), 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] Guo Jianting(郭建亭). 金属间化合物 NiAl 的研究进展 [J]. *J Cent South Univ: Science and Technology* (中南大学学报: 自然科学版), 2007, 38(6): 1 013 - 1 027.
- [16] Cuo J T, Du X H, Zhou L Z. Superplasticity in NiAl and Its alloys [J]. *Journal of Materials Research*, 2002, 17(9), 2 346 - 2 356.
- [17] Qi Y H, Cuo J T, Cui C Y, *et al.* Superplasticity of a Directionally Solidified NiAl-Fe(Nb) Alloy at High Temperature [J]. *Materials Letters*, 2002, 57: 552 - 557.
- [18] Guo Jianting(郭建亭). *Ordered Intermetallics NiAl Alloy*(有序金属间化合物镍铝合金)[M]. Beijing: Science Press, 2003.
- [19] Guo Jianting(郭建亭), Zhang Guangye(张光业), Zhou Jian(周健). 定向凝固 NiAl-15Cr 合金的微观组织与超塑性变形行为 [J]. *Acta Metallurgica Sinica* (金属学报), 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] Hou Jieshan(侯介山), Zhou Lanzhang(周兰章), Guo Jianting(郭建亭), *et al.* NiAl 合金超塑性的人工神经网络预测 [J].

- Acta Metallurgica Sinica* (金属学报), 2013, 49 (11): 1 333 - 1 338
- [22] Liu Z G, Guo J T, Hu Z Q. Mechanical Alloying of Ni-Al(M) (M = Ti, Fe) System [J]. *Mate Sci Eng A*, 1995, 192/193: 577 - 582.
- [23] Xia Dongsheng(夏东生), Guo jianting(郭建亭), Li Bo(李博), et al. NiAl(Co)系机械合金化的研究[J]. *Acta Metallurgica Sinica* (金属学报), 1999, 35(3): 320 - 324.
- [24] Yang Fubao(杨福宝), Guo Jianting(郭建亭), Li Gusong(李谷松), et al. NiAl(Cr)系的机械合金化[J]. *Acta Metallurgica Sinica* (金属学报), 2000, 36(8): 883 - 888
- [25] Guo Jianting(郭建亭), Zhou Lanzhang(周兰章), Li Gusong(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]. *Acta Metallurgica Sinica* (金属学报), 1999, 35(8): 846 - 850.
- [26] Zhou L Z, Cuo J T, Fan G J. Synthesis of NiAl-TiC Nanocomposite by Mechanical Alloying Elemental Powders [J]. *Material Science & Engineering A*, 1998, 249(1/2): 103 - 108.
- [27] Yang Fubao(杨福宝), Guo Jianting(郭建亭), Zhou Jiyang(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]. *Journal of Material Engineering* (材料工程), 2001, (7): 7 - 10.
- [28] 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.
- [29] Yang Fubao(杨福宝), Guo Jianting(郭建亭), Zhou Jiyang(周继扬). 机械合金化合成 NiAl/HfB₂ 复合材料的组织与力学性能[J]. *Acta Metallurgica Sinica* (金属学报), 2001, 37(5): 483 - 487.
- [30] Yang F B, Cuo J T, Li G S, et al. Mechanically Synthesis, Microstructure and Mechanical Properties of NiAl-based Composites [C]// Hanada S, Zhong. Z, Nam, S W. et al. *The Forth Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM-4)*. Sendai: The Japan Institute of Metals, 2001: 835 - 839.
- [31] Zhou L Z, Cuo J T. Grain Growth and Kinetics for Nanocrystalline NiAl [J]. *Scripta Metallurgica*, 1999, 42(2): 139 - 144.
- [32] Yang Xiaoyun(杨晓云), He Lianlong(贺连龙), Zhou Lanzhang(周兰章), et al. 热压 NiAl 纳米晶块体材料的 HREM 观察及 EDS 分析[J]. *Acta Metallurgica Sinica* (金属学报), 2000, 36(9): 907 - 912.
- [33] Cuo J T, Xiang Z P. Investigation of NiAl-TiB₂ in situ composites [J]. *J Mater Res*, 1997, 12: 1 083 - 1 090.
- [34] Xing Z P. Cuo J T, Han Y F, et al. Microstructure and Mechanical Behavior of the NiAl-TiC in Situ Composite [J]. *Metall Mater Trans*, 1997, 28An(4): 1 079 - 1 087.
- [35] 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.
- [36] Jiang Dongtao(姜东涛), Guo Jianting(郭建亭), Li Gusong(李谷松), et al. 原位内生多相复合材料 (NiAl-28Cr-6Mo)-TiC 的高温力学行为 [J]. *Acta Metallurgica Sinica* (金属学报), 1998. 34(11): 1 143 - 1 148.
- [37] Jiang D T, Cuo J T, Shi C X, et al, Microstructure and Compressive Properties of in Situ Composite (Ni-40Al-10Ti)-(0.20%) TiC [J]. *J Mater Sci Lett*, 2000, 19: 115 - 117.
- [38] Yu L G, Dai J Y, Xing Z P, et al, 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.
- [39] Guo Jianting(郭建亭), Xing Zhanping(邢占平), Wang Shuhe(王淑荷), et al. *A In-Situ TiC Dispersion Strengthened NiAl Based Alloy*(一种内生碳化钛弥散强化镍铝基合金): CN 96115292.3[P]. 1996 - 05 - 08
- [40] Guo J T, Wang Z S, Sheng L Y, et al. Wear Properties of NiAl Based Materials[J]. *Progress in Natural Science: Materials International*, 2012, 22(5): 414 - 415
- [41] Wang Zhensheng(王振生), Zhou Lanzhang(周兰章), Guo Jianting(郭建亭), et al. 原位内生 NiAl-A₂O₃-TiC 的高温磨损性能 [J]. *Tribology*(摩擦学报), 2008, 20(6): 497 - 501.
- [42] Wang Zhensheng(王振生), Guo Jianting(郭建亭), Zhou Lanzhang(周兰章), et al. NiAl-Cr(Mo)-Ho-Hf 共晶合金的高温磨损特性[J]. *Acta Metallurgica Sinica* (金属学报), 2009, 45(3): 297 - 301.
- [43] Zhou Lanzhang(周兰章), Wang Zhensheng(王振生), Guo Jianting(郭建亭), et al. *Application of NiAl Based Composite used as High Temperature Self-Lubrication Wear-Resisting Material* (一种镍铝基复合材料作为高温自润滑耐磨材料的应用): CNZL200810012052.5[P]. 2010 - 08 - 11
- [44] Cui Chuanyong(崔传勇), Guo Jianting(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]. *Acta Metallurgica Sinica* (金属学报), 1999, 35(5): 477 - 468.
- [45] Guo Jianting(郭建亭), Cui Chuanyong(崔传勇), Qi Yihui(齐义辉), et al. *A Heusler Phased Strengthened NiAl Eutectic Alloy and Its Preparation Process* (一种豪斯勒相强化的镍铝共晶合金及其制备方法): CN00114844.3[P]. 2006 - 02 - 15.
- [46] Guo Jianting(郭建亭), Zhou Lanzhang(周兰章). *Mechanical Properties of JJ-3 Alloy*(JJ-3 合金的力学性能)[R]. Shenyang: Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, 2003.
- [47] 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.

(编辑: 易毅刚)