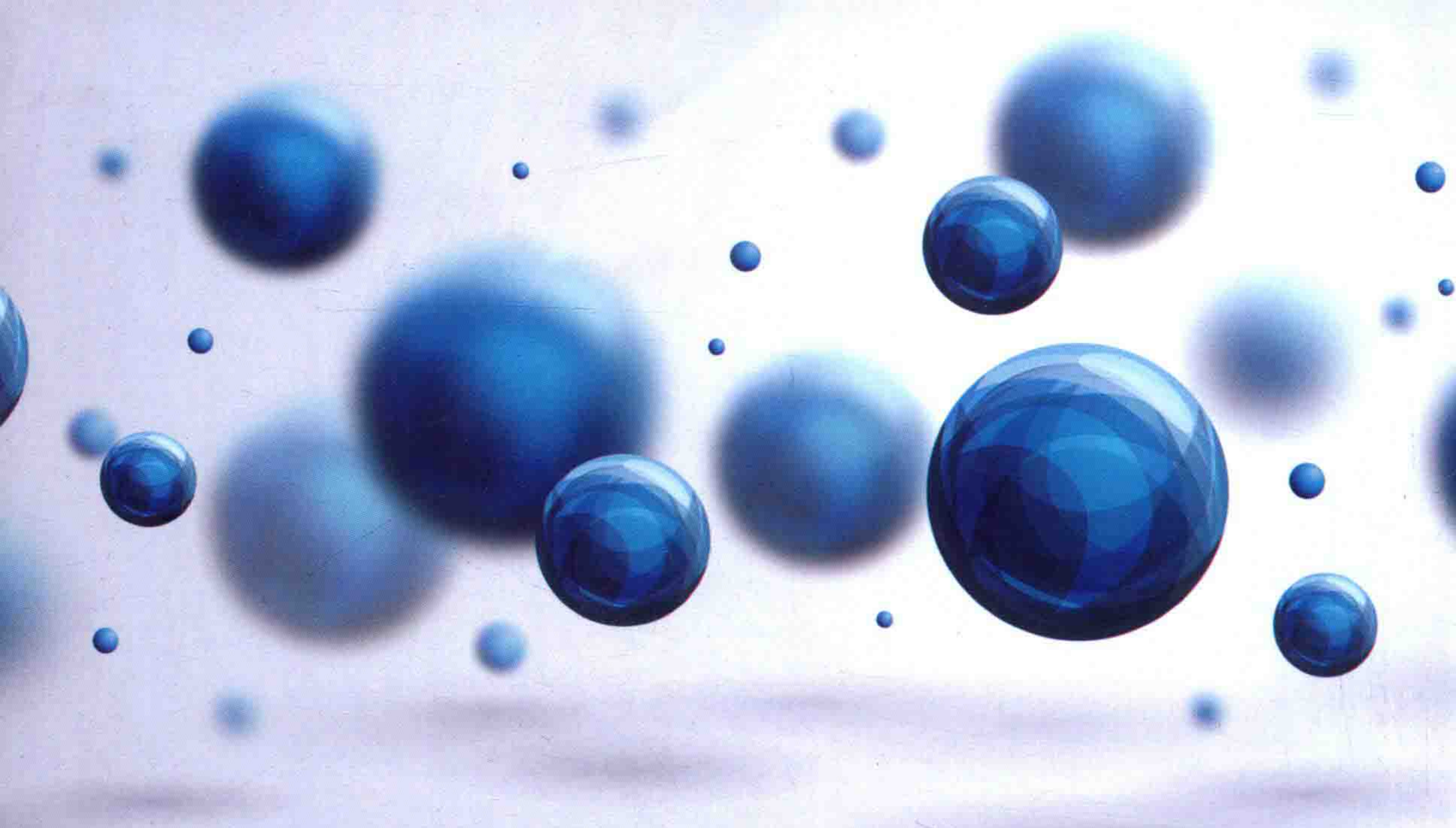




颗粒增强钛基 复合材料

——加工制备、性能与表征

宋卫东 王 成 毛小南 著

Particulate Reinforced Titanium
Matrix Composite

Fabrication, Properties and Characterization



科学出版社

颗粒增强钛基复合材料

——加工制备、性能与表征

**Particulate Reinforced Titanium Matrix Composite
Fabrication, Properties and Characterization**

宋卫东 王 成 毛小南 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

作为金属基复合材料中的佼佼者,钛基复合材料由于其比强度高、比模量大、耐高温、耐腐蚀等优良性能,引起了国内外研究者广泛的研究兴趣。对钛基复合材料的关注虽然不少,但针对钛基复合材料的研究分布比较零散,研究者对钛基复合材料的基本问题缺乏清晰的、结构完整的概念。本书针对这一现状,查阅大量文献,结合作者多年对钛基复合材料的研究经验,共用七章内容详尽地介绍了钛基复合材料的定义、特性及应用、分类、研究方法、研究现状、制备方法、微观结构、力学性能、数值模拟、损伤失效等,完成了钛基复合材料相关知识的体系架构。

本书可供使用钛基复合材料的企业工程技术人员参考应用,可作为高校、研究机构钛基复合材料方向研究人员的入门教程和后续研究参考,亦可供具有一定基础并对钛基复合材料方向感兴趣的读者业余阅读。

图书在版编目(CIP)数据

颗粒增强钛基复合材料:加工制备、性能与表征/宋卫东,王成,毛小南著. —北京:科学出版社,2017.5

ISBN 978-7-03-052336-5

I. ①颗… II. ①宋… ②王… ③毛… III. ①钛基合金-金属复合材料 IV. ①TG146.2②TB331

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017) 第 054143 号

责任编辑:刘信力/责任校对:彭 涛
责任印制:肖 兴/封面设计:无极书装

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

三河市骏杰印刷有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2017 年 5 月第 一 版 开本:720 × 1000 1/16

2017 年 5 月第一次印刷 印张:18 插页:4

字数:350 000

定价:128.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

随着科学技术的发展,人们对材料的要求越来越高,也越来越多样化。为了满足需求,新型的合成材料不断涌现。在这些人工制造的材料中,钛基复合材料具有轻质高强、耐高温耐腐蚀、生物相容性好的特点,在航空航天、生物医学等方面体现出了巨大的应用前景,也引发了国内外研究人员的研究热情。

本书是作者、同事及博士生多年从事钛基复合材料研究的总结与心得,并整理了大量国内外钛基复合材料相关文献,力求博采众家之长,反映钛基复合材料研究和发展的全景。本书的性质并非教科书,书中的一些结论主要是来源于我们的研究和认识。希望本书的出版能够引起国内专家的兴趣,促进学术交流和共同思考、探讨。虽然我们已经尽己所能,但是由于水平有限,书中出现一些错误是在所难免的,欢迎国内的同行对此进行批评指正。

本书的第1章介绍了钛基复合材料的一些基础知识和国内外的研究、发展现状。第2章对现有的钛基复合材料制造工艺进行了总结、梳理和简要的评述。第3章从微观尺度着手,对钛基复合材料的材料界面和微观结构进行了讨论,介绍了材料界面的定义、特征和表征,并着重讨论了几种钛基复合材料的制备以及微观结构。第4章讨论了室温、高温条件下钛基复合材料的力学性能及其本构模型。第5章介绍了均匀化理论,并利用均匀化理论和有限元方法,对钛基复合材料的力学性能进行了数值模拟研究。第6章关注钛基复合材料的损伤和失效,探讨了钛基复合材料损伤和失效的机制、本构关系、动力学计算。第7章着眼实际,放眼未来,对于钛基复合材料的应用和发展趋势做出了总结和展望。

在此,向本书参考文献的各位作者表示真诚的感谢,对在本书的编写和出版过程中提供了帮助和支持的单位与同志表示由衷的谢意。感谢北京理工大学爆炸科学与技术国家重点实验室及国家自然科学基金项目(11672043, 11521062, 11325209)的资助。

北京理工大学 爆炸科学与技术国家重点实验室

宋卫东 王 成 毛小南

2017年5月

目 录

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 钛基复合材料的定义与分类	4
1.2 钛基复合材料特性及其应用	4
1.3 增强体的分类	5
1.4 增强体材料的选择	7
1.4.1 复合材料中的 TiC	8
1.4.2 复合材料中的 TiB	8
1.4.3 复合材料中的稀土元素氧化物	9
1.5 钛基体材料的选择	9
1.6 钛基复合材料力学性能的研究	9
1.6.1 室温特性	10
1.6.2 高温特性	12
1.6.3 动态特性	14
1.7 颗粒增强复合材料理论分析研究现状	15
1.7.1 宏观力学理论研究	15
1.7.2 细观力学理论研究	17
1.7.3 宏细观结合力学理论研究	21
1.8 颗粒增强复合材料数值计算研究现状	23
参考文献	24
第 2 章 钛基复合材料的制备方法	27
2.1 熔铸法	27
2.2 粉末冶金法	27
2.3 机械合金化法	28
2.4 自蔓延高温合成法	28
2.5 XD TM 法	28
2.6 反应热压法	29
2.7 燃烧辅助铸造法	29
2.8 直接反应合成法 (DRS)	29
2.9 熔化辅助合成法	30

2.10	反应自发渗透法	30
2.11	直接金属/熔体氧化法	30
2.12	反应挤压铸造法	31
2.13	气-液合成技术法	31
2.14	快速凝固法	31
2.15	放电等离子烧结技术	32
2.16	增材制造技术法	32
2.17	金属注射成形法制备 Ti-6Al-4V	34
	参考文献	35
第 3 章	钛基复合材料的界面及微观结构	38
3.1	钛基复合材料界面的定义	38
3.2	钛基复合材料界面的特征	39
3.2.1	钛基复合材料界面的效应	39
3.2.2	钛基复合材料界面的结合机制	40
3.2.3	钛基复合材料界面的分类及界面模型	41
3.2.4	钛基复合材料界面微观结构及界面反应	43
3.2.5	钛基复合材料界面的稳定性	48
3.2.6	钛基复合材料界面的力学特性	49
3.2.7	钛基复合材料的界面设计	52
3.3	钛基复合材料界面的表征	53
3.3.1	钛基复合材料的界面组织结构表征	53
3.3.2	钛基复合材料的界面强度的表征	54
3.3.3	钛基复合材料的界面区位错分布	56
3.3.4	钛基复合材料的界面残余应力的测试	57
3.4	TiC/Ti 复合材料的制备及微观结构	58
3.4.1	TiC/Ti 复合材料的制备	58
3.4.2	TiC/Ti 复合材料的相分析和微观结构	60
3.4.3	凝固过程对复合材料微观结构的影响	66
3.4.4	Cr、Mo 和 TiC 组分对复合材料微观结构的影响	69
3.5	TiB/Ti 复合材料的制备及微观结构	71
3.5.1	TiB/Ti 复合材料的制备	71
3.5.2	TiB/Ti 复合材料的相分析和微观结构	72
3.6	(TiB+TiC)/Ti 复合材料的制备及微观结构	77
3.6.1	(TiB+TiC)/Ti 复合材料的制备	77
3.6.2	(TiB+TiC)/Ti 复合材料的相分析和微观结构	79

3.6.3 (TiB+TiC)/Ti 复合材料的成型过程与增强体形成机制	88
参考文献	90
第 4 章 钛基复合材料的力学性能	93
4.1 钛基复合材料的室温力学性能	93
4.1.1 颗粒增强钛基复合材料的室温力学性能	93
4.1.2 复合材料力学性能的强化机制、应变率效应和断裂机制	98
4.1.3 不同固溶处理温度下复合材料室温拉伸性能	103
4.1.4 不同冷却速度下复合材料的室温力学性能	105
4.1.5 复合材料的抗侵蚀性能	106
4.2 钛基复合材料的高温力学性能	109
4.2.1 颗粒钛基复合材料的高温力学性能	109
4.2.2 Cr、Mo 和 TiC 组分的颗粒增强钛基复合材料高温性能	113
4.2.3 不同热处理下颗粒增强钛基复合材料高温性能	117
4.2.4 TP-650 钛基复合材料的高温持久和蠕变性能	118
4.2.5 复合材料的高温性能和合金组织的关系	118
4.3 钛基复合材料的本构模型	120
4.3.1 Johnson-Cook 本构方程的建立	121
4.3.2 修正 Johnson-Cook 本构模型	128
4.3.3 钛基复合材料的细观本构模型	133
参考文献	155
第 5 章 钛基复合材料力学性能的数值模拟	158
5.1 均匀化理论的基本思想	158
5.2 均匀化理论的发展	159
5.3 均匀化方法在不同研究领域的应用	161
5.3.1 在传统领域的应用	161
5.3.2 在生物力学方面	161
5.3.3 在拓扑优化方面	162
5.3.4 在多孔介质渗流方面	162
5.4 均匀化理论与其他复合材料研究方法的比较	162
5.4.1 细观力学方法	162
5.4.2 分子动力学方法	163
5.5 均匀化理论的数学基础和误差估计	163
5.5.1 基本假设	163
5.5.2 数学描述	164
5.5.3 椭圆型微分算子的均匀化过程	165

5.5.4 椭圆型微分算子均匀化解的误差估计	167
5.6 弹性均匀化理论	168
5.7 弹塑性力学性能分析的均匀化方法	171
5.8 率相关的弹黏塑性均匀化理论	175
5.8.1 基本方程	175
5.8.2 均匀化过程的推导	176
5.9 基于不动点迭代方法的均匀化理论及数值模拟	178
5.9.1 不动点迭代方法	178
5.9.2 有限元分析模型	180
5.9.3 数值计算结果与分析	181
5.10 平面问题的弹塑性有限元理论及程序	195
5.10.1 平面问题的弹性理论	195
5.10.2 平面问题的塑性理论	198
5.10.3 有限元问题的离散化基本方程表达式	200
5.10.4 刚度矩阵和一致载荷矢量的计算方法及程序实现	204
5.10.5 二维弹塑性准静态有限元总程序	209
5.10.6 非线性动态瞬变问题的隐式-显式时间积分解法	212
5.10.7 二维弹塑性动态瞬变有限元总程序	216
5.10.8 颗粒增强钛基复合材料力学性能的数值计算结果及分析	222
参考文献	230
第 6 章 钛基复合材料的损伤与失效	232
6.1 金属基复合材料损伤基本理论	232
6.2 金属基复合材料的损伤和失效机制	234
6.2.1 金属基复合材料的损伤机制	234
6.2.2 复合材料的失效发展过程及概率方法	235
6.2.3 损伤统计累积时复合材料的承载能力	235
6.2.4 损伤累积函数和短纤维段的强度分布	238
6.2.5 复合材料的完全失效的过渡	239
6.2.6 组元物理化学相互作用的影响	243
6.3 钛基复合材料的损伤与失效	246
6.3.1 TiC 颗粒增强钛基复合材料中微裂纹的扩展规律	246
6.3.2 TiC 颗粒增强钛基复合材料的动态拉伸损伤机制	248
6.3.3 平面损伤本构关系	250
6.3.4 一维动态拉伸损伤本构	254
6.3.5 模型参数与计算结果讨论	256

6.4	冲击作用下基体材料的失效·····	262
6.5	Ti-6Al-4V 再结晶动力学计算·····	264
6.5.1	晶界迁移机制动力学计算·····	265
6.5.2	亚晶合并动力学计算·····	266
6.5.3	Ti-6Al-4V 绝热剪切带内组织演化机制·····	267
	参考文献·····	269
第 7 章	钛基复合材料的应用与发展趋势·····	272
7.1	钛基复合材料的应用·····	272
7.2	钛基复合材料的发展趋势·····	274
	参考文献·····	275

彩图

第1章 绪 论

航空工业的发展水平能够体现出一个国家经济和科技的综合实力,而航空航天工业的发展对飞机和航天器的发动机和主体材料的性能提出了更高的要求。下一代的燃气涡轮发动机与现役的相比将具有更高的转速、更高的工作温度和更高的推力,而改善发动机的工作效率、提高发动机的推重比的重要途径就是提高工作温度和减轻总体结构的重量,材料的结构效率问题也显得日益重要。在结构设计时遇到的关键问题就是所谓的平方-立方关系,即结构的强度和刚度随线尺寸的平方增加,重量随线尺寸的立方增加,这就要求材料有较高的比强度,而刚度和结构稳定性则要求材料有高的比模量,设计人员必须采用低比重材料并在不超重的前提下增加界面的构件尺寸来保证结构材料的挠曲刚度或弯曲刚度,这在常规材料中是不切实际的。传统的金属、陶瓷等材料难以满足上述工程要求,金属基复合材料(metal matrix composite, MMC)正是顺应这样的要求而出现的,并受到世界各国的重视。现代航空工业的发展,要求飞机发动机有更高的转速、更高的工作压力和温度,并减轻发动机自身的重量。第二次世界大战以来,经过几十年的努力,开发了一系列的高温合金,其中最典型的为镍基合金和钛基合金。镍基合金具有较高的高温强度,可作为涡轮发动机的结构用材在大于 600°C 的温度条件下使用。钛合金作为航空工业常规结构材料可在低于 600°C 的中低温下使用,为发展超音速飞行做出了贡献。但是从发展的角度来看,镍基超合金比重太大,并且熔点较低,目前的使用环境已经接近其极限,而钛合金即使是耐热钛合金,其高温抗氧化以及抗蠕变性能不足的问题,使其使用温度很难超过 600°C ,对现代航空航天工业发展来说两者都具有局限性。

随着新一代航空发动机的发展,其部件受到的应力越来越大,受热温度也越来越高,如图 1-1 所示为不同比强度的蒙皮材料在不同飞行马赫数的使用范围。当马赫数超过 3 时,只能选用高温合金、钛基复合材料(titanium matrix composite, TMC)及先进的碳/碳复合材料,而以金属基复合材料中的钛基复合材料为当前研究的重点。

金属基复合材料作为材料家族中的新体系,其发展历史仅有 30 多年,但是已显示出其强大的生命力。金属基复合材料具有导电性好、导热性好、线性膨胀系数小、组织结构稳定性好、抗腐蚀、可焊接,并且可局部强化的特点,被誉为 21 世纪的材料。其中短纤维和陶瓷颗粒增强金属基复合材料更具有吸引力。在基体材料

方面, 铝合金和镁合金是轻合金基体材料中较常用的, 而陶瓷颗粒因具有较高的强度和刚性倍受青睐。近年来, 在颗粒增强金属基复合材料的研究中, 以 Al_2O_3 、 SiC 的颗粒增强金属基复合材料的发展较快。 SiC 颗粒增强铝基复合材料是研究较多、比较成熟的一类金属基复合材料, 因 SiC 颗粒成本低廉, 来源广泛, 被认为是近期内最可能广泛应用的一种金属基复合材料。但一些复合材料由于制备工艺等原因, 存在一定的非均匀性从而有可能限制材料的应用。石墨粒子能显著提高材料的耐磨性和耐擦伤性, 同时大大改善了材料的吸振性和切削加工性能, 因此石墨增强铝基复合材料适合于制造活塞、轴承、轴瓦等抗磨零件, 但石墨粒子在铸件垂直方向有漂浮现象, 特别是在重力铸件中漂浮现象特别严重, 偏聚也较严重。钛基复合材料由于其激烈的界面反应, 发展相对滞后, 但是其具有高的比强度、比刚度, 以及能在 600°C 以上中温环境中使用的特点, 使研究者将其应用定位在航空航天工业应用领域中, 并得到了大量的关注。

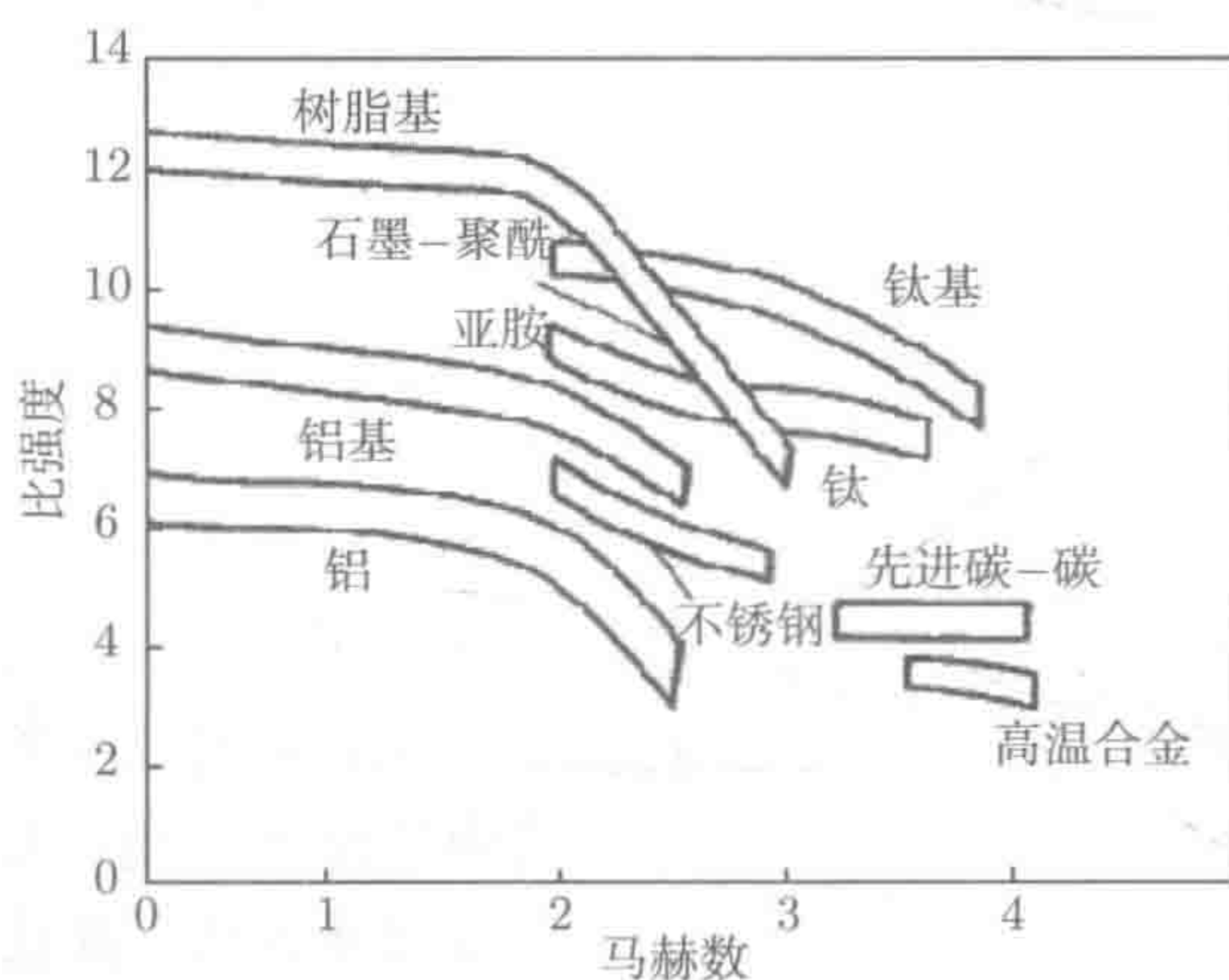


图 1-1 不同比强度蒙皮材料在不同马赫数时的使用范围

钛基复合材料具有较好的比强度、比刚度, 以及耐高温性能, 适合于超音速航空飞行器结构件的制造。该复合材料的研究始于 20 世纪 70 年代, 到了 80 年代, 美国国家航空航天计划及高性能涡轮机技术和其他相类似的计划, 给钛基复合材料的研究提供了较好的发展环境和资金技术支持, 使针对钛基复合材料的研究在 80 年代成为热点。不同工艺制备出的钛基复合材料具有不同的复合效果。钛基复合材料可简单地分为两类: 连续增强钛基复合材料和非连续增强钛基复合材料。两种材料各有优势, 大量的工作集中在钛基体和增强体的优化、制备方法和加工工艺、界面反应以及涂敷、性能评估和测试以及探索应用领域。

纤维增强复合材料的横向载荷强度主要是通过增强相与基体的复合界面传递的, 由于界面反应以及杂质缺陷等原因, 纤维增强钛基复合材料的横向弹性模量、拉伸强度和抗蠕变性能甚至低于基体钛合金材料, 由于纤维增强钛基复合材料自

身的不足以及价格高昂,到了 20 世纪 90 年代冷战结束后,军事和航空工业的支持减少,纤维增强钛基复合材料的发展速度减慢,人们纷纷开始发展成本更低的颗粒增强钛基复合材料。

颗粒增强钛基复合材料的增强效果虽然不如纤维增强钛基复合材料,但是其具有各向同性的性质,制备简单,成本低廉,并且可以采用传统的熔炼加工和粉末冶金方法进行制备加工,在 20 世纪 90 年代中期得到了较大的发展。

当前制备颗粒增强钛基复合材料的方法大致可以分为两类:熔炼法和粉末冶金法。1988 年,Alcoa 实验室和英国伯明翰大学首先公布了粉末冶金法制备的 Ti-6Al-4V-TiC 的研究结果。Dynamet 公司于 1989 年 7 月公布了 Ti-6Al-4V-TiC(TiB₂) 的 Cermet-Ti 系列复合材料,利用冷热等静压制备的 Cermet-10, 15 具有很高的强度和刚度,使用温度比 Ti-6Al-4V 高 110°C,但塑性较差。日本利用 BE 粉末冶金法制备出 10vol% 的 TiB 增强的 Ti-6Al-4V 及 Ti-5Al-12Cr-3.5V 的复合材料。自从 Martin 实验室开发了 XDTM 熔炼技术以及 Auburn 大学相继的 TiC 三维原位合成技术,日本金属技术材料研究所的内反应法使熔炼法制备颗粒增强钛基复合材料获得了较大发展,制成了界面干净的钛基复合材料。通过真空电弧无自耗熔炼技术,日本生产出了 300kg 的 Ti-5.7Al-3.5V-11Cr-1.3Cr 的耐磨材料铸锭。西北有色金属研究院利用预处理熔炼技术 (pre-treatment melt process, PTMP) 制备出 TiC 颗粒增强钛基复合材料 (TP-650),该材料在 650°C 时仍保持良好的高温性能。

随着当代高科技的发展以及钛基复合材料应用领域的不断拓宽,对钛基复合材料的结构和功能性已经不再局限于单一的高性能指标,而是要求复合材料在复杂服役条件下具有结构功能一体化的特性和较高的综合性能。期望能够在具备高比强度、高比模量、抗蠕变、尺寸稳定性和耐磨性的同时具有抗氧化、阻尼、耐热、导热优良和热膨胀系数低等性能。这势必需要通过在材料内部选择具有不同物理化学性质的物相进行优化组合,不同种类相和不同尺度的增强体之间取长补短,形成多效应响应,依靠相与相之间组分选择、剪裁、匹配和耦合使钛基复合材料具备结构功能一体化及多结构多功能集成化的特征,才能满足 21 世纪科学技术的发展对材料科学发展提出的要求。综合比较国内外金属及复合材料的发展历史和研究现状可以发现,迄今为止,多元强化金属及复合材料的研究已经分散和零星地开展了。原位自生 TiB₂ 增强铝基复合材料,在 Ti-Al-B 体系中容易形成有害的 Al₃Ti 脆性相,通过添加石墨或者利用 Ti-Al-B-O 体系反应生成带有金属氧化物的多元增强体可以抑制脆性的有害相的生成,并且可以提高增强体分布的均匀性。在 Al₂O₃/Al 复合材料中加入适量的 MgO 可有效地改善复合材料中界面的润湿性。在钛基复合材料中,在 SiC 长纤维增强钛基复合材料中原位合成 TiB 或 TiC 增强体可有效降低复合材料在总截面和横截面方向性能的各向异性,可以使典型的强度比值由 5:1 降到 3:1。

1.1 钛基复合材料的定义与分类

钛基复合材料按用途可以分为结构型钛基复合材料和功能型钛基复合材料, 结构型材料具有较高的强度和耐高温耐腐蚀性能, 主要用作结构的承重材料; 功能型材料一般具有复杂的结构, 形成特殊的功能, 具有吸能、降噪、隔热或者导热等特点。钛基复合材料按增强体不同主要分为两大类: 连续纤维增强钛基复合材料和非连续增强钛基复合材料。

连续纤维增强钛基复合材料为早期研究的热点, 增强体主要为各类低密度、高模量的长纤维, 通过基体连接纤维, 传递载荷, 主要的特点是具有良好的机械性能, 但是, 增强体纤维的排布具有方向性, 导致其性能具有各向异性特征, 在纤维延伸方向具有高模量、高强度而在横向上性能较差, 针对这一特点, 可根据不同需要在不同方向上合理地排布纤维从而改善材料各个方向的性能, 达到材料设计的要求。连续纤维的价格很高, 制备工艺复杂, 从而使连续纤维增强钛基复合材料的成本很高, 大大限制了连续纤维增强钛基复合材料的应用。

非连续增强钛基复合材料因其各向同性和易于加工成型的特点而被广泛关注。它是由短纤维、晶须或颗粒作为增强体的一类钛基复合材料, 增强体在基体中随机分布, 总体上材料性能呈现各向同性的特点, 并且具有良好的耐高温特性。根据增强体的来源, 非连续增强体可分为外加和原位两类。外加增强是指增强体是从外部加入并且均匀分布于基体中的, 原位增强则是通过基体内部的化学反应直接在基体中生成增强体。原位生成的增强体与基体相容性很好, 界面结合强度很高, 并且可直接制备成形状复杂的构件, 无需二次加工, 同时省去了增强相单独制备的环节, 节省成本, 简化工艺。因此, 原位生成的非连续增强钛基复合材料的研究成为目前最热的研究领域。非连续增强钛基复合材料的加工工艺和成本与钛合金材料相近, 相比于钛合金材料, 非连续增强钛基复合材料机械性能提升幅度较大, 能够广泛用于耐高温结构, 在军用和民用领域有很好的实际应用前景。

除了上述两种钛基复合材料, 还有一种层状钛基复合材料, 在钛合金基体中含有重复排列的片状增强体。这种钛基复合材料在增强平面的各个方向上具有良好的机械性能, 与纤维单向增强的钛基复合材料相比具有明显优势, 但是在另外一个方向上由于增强体中的较大的缺陷而使得其性能较差。

1.2 钛基复合材料特性及其应用

(1) 由于钛基复合材料中加入了高强度的增强体, 明显地提高了钛基复合材料的比强度和比模量。增强体承载了大部分的载荷, 相对于薄弱的钛合金基体, 钛基

复合材料能够承受更大的压力载荷,但是对于拉伸载荷,由于增强体与基体界面强度的限制,薄弱的界面首先开裂而影响其性能,因此对于外加增强的钛基复合材料,原位增强钛基复合材料应该具有更高的抗拉伸和压缩性能。

(2) 通常的钛基复合材料中钛合金的基体会占有很高的体积分数,因此仍然保持了金属所特有的良好导热和导电性,良好的导热性可使复合材料较快地达到热平衡和迅速地散热,可用于高集成度的电子器件和对尺寸稳定要求高的构件。良好的导电性可以避免在制造过程中产生静电聚集问题,提高生产安全。

(3) 增强体的热膨胀系数通常较小,因此,可以通过调整增强体的类型和含量生产出热膨胀系数为零的钛基复合材料,这类材料可用于生产要求不发生热变形的构件,是制造航天器的理想材料。

(4) 增强体通常都具有很好的高温性能,其强度在高温下几乎不发生变化,因此在低于钛合金熔点的温度下,钛基复合材料具有比钛合金更好的高温力学性能,可广泛用于航空发动机叶片的制造,能够大幅提升发动机的性能和寿命。

(5) 钛基复合材料中的增强体不仅具有高的比强度和比模量,还具有高硬度和高耐磨性,因而钛基复合材料相比于钛合金来说具有更好的耐磨性。

(6) 原位增强的钛基复合材料因其良好的界面结合状态而具有良好的疲劳性能和断裂韧度。

(7) 因为钛合金具有很好的耐腐蚀性,所以钛基复合材料也具有很高的耐腐蚀性能,同时因为钛合金良好的生物相容性,钛基复合材料也可用于生物学和医学领域。

1.3 增强体的分类

增强体是钛基复合材料的重要组成部分,增强体具有高比模量、高比强度、耐热性、耐腐蚀性、低热膨胀系数、高硬度、高耐磨性,在钛基复合材料中起到提高材料性能的作用。通常有高性能连续长纤维、短纤维、晶须、颗粒等。

1. 纤维类增强体

纤维类增强体分为连续长纤维和短纤维两种,连续长纤维分为单丝和束丝,单丝是指单独一根直径较大的纤维丝作为增强体,束丝是指大量直径较小的细纤维组成的一束纤维作为增强体。连续纤维的长度都在百米以上,性能具有方向性,延轴向具有很高的强度和模量。连续长纤维的制备工艺复杂,制造成本高昂,主要用于制备高性能钛基复合材料。

短纤维长度一般在毫米量级,总体上排列无方向性,因而各向同性。通常采用喷射方法制备,生产效率高,成本低。短纤维性能不及长纤维,但制成的钛基复合

材料各向同性。

2. 颗粒类增强体

颗粒增强体分为外加和原位生成两种，一般是具有高强度、高模量、耐高温、耐腐蚀、耐磨特性的碳化物和硼化物，如 TiC 和 TiB。增强体颗粒很细小，通常在微米量级，在钛合金中起到提高模量、强度、耐磨性和耐热性的作用。由于颗粒增强体的成本低廉以及颗粒增强钛基复合材料各向同性的特点，颗粒增强体在钛基复合材料中的应用发展很快。一些颗粒增强钛基复合材料中常用的增强体性能如表 1-1 所示。

表 1-1 增强体性能参数

颗粒	密度/(g·cm ⁻³)	熔点/K	热膨胀系数/10 ⁻⁶ K ⁻¹	线性模量/GPa
SiC	3.19	2970	4.63 (25~500°C)	430
TiC	4.99	3433	6.52~7.15 (25~500°C)	440
B ₄ C	2.51	2720	4.78 (25~500°C)	445
TiB ₂	4.52	3253	4.6~8.1	500
ZrB ₂	6.09	3373	5.69 (25~500°C)	503
TiB	4.05	2473	8.6	550
Al ₂ O ₃	4.00	2323	8.3	420
Si ₃ N ₄	3.20	2173	2.5	385

此外，近几十年来，钛及钛合金被看作可以作为氧化物尤其是稀土氧化物增强的有潜力的合金。和金属基体相比，氧化物弥散的合金可以显著提高合金的高温强度。过去的研究表明，在钛合金中加入一定量的稀土可以大大提高基体合金的高温瞬时强度和持久强度。

对于稀土的添加对钛合金的影响，也有一些初步的研究，添加的稀土元素 (RE) 有 La、Ce、Nd、Er、Gd、Dy、Y 等。Hiltz 等认为，由于 RE 在 α 钛中有一定的固溶度，稀土氧化物又是稳定的高熔点化合物，所以 RE 加入纯钛后，主要起内部氧化作用。稀土氧化物在钛的晶界上呈弥散发布，这些弥散的质点附近形成位错环，可以进一步强化基体。所以，RE 的加入能大大提高基体的高温瞬时强度和持久强度。一些研究结果表明：稀土元素与合金中的氧结合形成氧化物粒子，在细化晶粒、提高疲劳性能、改善热稳定性等方面都发挥了有益的作用。从以上研究结果可以看出：第一，稀土元素是一种强烈的脱氧剂，能有效夺取合金中的氧，改善合金的力学性能；第二，稀土氧化物是一种高熔点化合物，弥散分布时起强化作用，并可提高合金的高温瞬时强度及蠕变强度；第三，在一定程度上缓解了合金组织和表面的不稳定性问题，这正是当前高温钛合金所需要解决的问题之一。加上我国具有稀土资源优势，因此，稀土在高温钛合金中的研究将越来越受到重视。一些常用

稀土氧化物的物理性质如表 1-2 所示。

表 1-2 常用稀土氧化物物理性质

氧化物	密度/(g·cm ⁻³)	熔点/K	热膨胀系数/10 ⁻⁶ K ⁻¹
Y ₂ O ₃	5.01	2639	7.2 (20~1000℃)
La ₂ O ₃	6.51	2490	5.86~12.01 (100~1000℃)
Ce ₂ O ₃	6.86	2415	8.6 (25~1000℃)
Pr ₂ O ₃	7.07	2400	8.3 (25~1050℃)
Nd ₂ O ₃	7.24	2484	4.26~11.37 (150~1000℃)
Gd ₂ O ₃	7.41	2595	10.0 (30~850℃)
Dy ₂ O ₃	7.81	2625	8.3 (30~840℃)
Er ₂ O ₃	8.64	2660	5.7 (100~300℃)

3. 晶须类增强体

晶须是在人工条件下生长出的单晶，因单晶缺陷少，晶须具有很高的模量和强度，通常晶须的直径小于一微米，长度大概几微米。晶须的制备过程复杂，成本远高于颗粒增强体，晶须增强钛基复合材料的性能基本为各向同性。

4. 碳纳米管增强体

碳纳米管 (CNT) 因其高弹性模量及高抗拉强度等优异的力学性能，被认为是复合材料中特别有潜力的增强体。由于碳纳米管中碳原子采取 sp² 杂化，相比 sp³ 杂化，sp² 杂化中 s 轨道成分比较大，使碳纳米管具有高模量和高强度。碳纳米管具有良好的力学性能，CNT 抗拉强度达到 50~200GPa，是钢的 100 倍，密度却只有钢的 1/6，至少比常规石墨纤维高一个数量级；它的弹性模量可达 1TPa，与金刚石的弹性模量相当，约为钢的 5 倍。对于具有理想结构的单层壁的碳纳米管，其抗拉强度达到了 800GPa。碳纳米管的结构虽然与高分子材料的结构相似，但其结构却比高分子材料稳定得多。碳纳米管是目前可制备出的具有最高比强度的材料。若以其他工程材料为基体与碳纳米管制成复合材料，可使复合材料表现出良好的强度、弹性、抗疲劳性及各向同性，给复合材料的性能带来极大的改善。近年来，CNT 作为增强体在复合材料中已经显示了显著的特征，比如用来增强 Al、Mg、Cu 和 Ti 等。

1.4 增强体材料的选择

增强体材料通常选择具有高模量、高强度的碳化物、氧化物、硼化物，也可以是金属间化合物。但是由于钛的活性很高，这些化合物会在钛基体中扩散、化合和固溶，从而影响钛基复合材料的性能，因而所选的增强体材料必须与钛合金基体材

料具有良好的相容性并且在热力学上必须是稳定的。增强体与基体材料相容可以保证界面结合良好并且可以使增强体在基体中均匀分布,良好的化学稳定性保证了没有不理想界面产物的生成,不会降低材料的综合性能,不仅对使用时有这样的要求,在加工过程中也有这样的要求。

这里所讨论的是一些非连续增强钛基复合材料的增强体材料的选择,在一些常用的增强体材料中, TiC 在热力学上与钛及钛合金相容,密度和泊松比也很相近,热膨胀系数相差 50% 以内,而作为陶瓷材料,其模量和抗压强度远高于钛,是较为理想的增强体材料。相关的研究表明,在众多颗粒增强钛基复合材料中, Al_2O_3 陶瓷颗粒增强体与钛合金基体之间并不稳定,会在界面结合处产生降低界面结合度的反应产物,同样的, SiC 颗粒增强钛基复合材料也存在相同的问题。目前认为, TiB_2 是 $\gamma(\text{TiAl})$ 基非连续增强钛基复合材料的最佳增强体, TiB、TiC 适合作为 $\alpha_2(\text{Ti}_3\text{Al})$ 基和近 α 、 $\alpha + \beta$ 高温钛基体合金的增强体,而 TiC 也可作为耐磨非连续增强钛基复合材料的增强体,因而近年来,多数研究都选择 TiC 作为增强体材料。

1.4.1 复合材料中的 TiC

在 TiC 颗粒增强钛基复合材料中, TiC 存在两种形态:等轴及近等轴状和枝晶状。TiC 为对称的 NaCl 型晶体结构,导致 TiC 形核时,在对称晶面的生长速度相同,很容易形成中心对称的结构,即等轴的球形粒子,并且长成球形时其表面能最低,最易成核。但 TiC 的液相线非常陡,容易形成成分过冷,导致初晶 TiC 以树枝晶的形态生长,二元共晶 TiC 以等轴或近似等轴状生长,少量的 TiC 在形核与长大的过程中形成孪晶结构。调整合金元素或者后续的加工工艺,可以改善初生枝晶的状况。

TiC 的降解反应以及 C 原子向基体中扩散,在 TiC 粒子周围形成了非化学计量的反应界面层。采用透射电镜 (TEM)、EELS 测定出界面相为 Ti_2C ,根据电子衍射理论和晶体学理论可确定 Ti_2C 晶体的晶胞大小和晶胞中 Ti、C 原子坐标,并可给出 C 空位的有序排列规律。该界面反应层具有可逆的特征,界面厚度随工艺条件而变。加热温度越高,反应速度加快,界面变厚;加热后的缓慢冷却能够使 C 原子重新沉淀,界面变薄。

1.4.2 复合材料中的 TiB

TiB 在复合材料中呈短纤维状分布, TiB 与 Ti 基体界面洁净,没有明显的界面反应。利用凝固理论分析 TiB/Ti 界面微结构的形成机制,可较好地解释原位复合材料中 TiB/Ti 界面结合较好的原因:由于 TiB 的 BBC 结构, TiB 在基体中易于沿 $[010]$ 方向生长,柱面为 (100) 、 (101) 及 $(10\bar{1})$ 。利用透射电镜和高分辨率透射