湖南大學

HUNAN UNIVERSITY

工程材料的性能及应用结课报告

976-1926

报告题目: 钛基复合材料的性能及应用

学生姓名: 胡洋洋

学生学号: S2302W0240

专业班级: 机械2303

学院名称: 机械与运载工程学院

指导老师: 李洛星

2024 年 6 月 14 日

钛基复合材料的性能及应用

摘要

钛合金以其高比强度、高比刚度以及耐高温性能备受航天航空等领域的青睐。合金化手段已无法使钛合金突破 600℃服役温度瓶颈,无法满足超高速飞行器及新型航空发动机等航空航天装备更高服役温度需求。向高温钛合金中原位引入多元多尺度的陶瓷增强相,精准控制其形成特定构型结构是实现更为优异高温性能的有效途径之一。这种新型材料也被称为钛基复合材料,其使用温度较传统钛合金可提高 50~200℃,受到广泛关注。本文针对钛基复合材料的研制,从复合材料的成分、结构设计、制备、成形加工技术(传统热加工、精密加工)及高温力学性能等方面,详细介绍相关研究进展及应用现状。

关键词: 钛基复合材料;制备; 力学性能; 航天应用

Abstract

Titanium alloy is favored by aerospace and other fields for its high specific strength, high specific stiffness and high temperature resistance. Alloying means have been unable to make titanium alloy break through the service temperature bottleneck of 600 °C, and can not meet the higher service temperature requirements of aerospace equipment such as ultra-high-speed aircraft and new aero engines. One of the effective ways to achieve better high temperature performance is to introduce multi-component and multi-scale ceramic reinforcement phase into the original location of high temperature titanium alloy and accurately control its formation of a specific configuration. This new material is also known as titanium matrix composites, and its use temperature can be increased by 50 to 200 °C compared with traditional titanium alloys, which has attracted wide attention. For the development of titanium matrix composites, this report comprehensively introduces the above research progress and application status from the aspects of composition, structural design, preparation, forming processing technology (traditional hot processing, precision processing) and high temperature mechanical properties of composite materials.

Key Words: Titanium matrix composites; Preparation; Mechanical properties; Aerospace application..

目录

摘	要		
Αł	stract		
1.	引言.		1
2. 钛基复合材料(TMCs)		复合材料(TMCs)	2
	2.1	成分	2
	2.2	结构	4
	2.3	制备	9
	2.4	加工技术	17
	2.5	性能	20
	2.6	应用	24
3.	结论	与研究展望	27
	3.1	总结	27
	3.2	研究展望	28
4	参考	文 南(30

1. 引言

导弹、运载火箭和卫星等各类航天器往往在超高温、超低温、高真空、高应力、强磨损等极端条件下工作,使得航天材料需具有轻质高强、耐高温、耐低温和耐磨损等优异性能。钛合金比强度高,且耐高温及耐低温性能优越,能在 600℃高温及-250℃低温下长期服役,倍受航空工业的青睐,有"空间金属"、"太空金属"的美誉。

随着探索太空步伐的逐渐加快,人们对高速大运力航天飞行器的需求愈加迫切,而复合化是钛合金实现高性能化的有效途径之一。在钛合金基体中引入 B、TiB₂、B₄C、C、Si 和 LaB₆等反应剂原位反应生成 TiB、TiC、和稀土氧化物 (La₂O₃等)等陶瓷颗粒或晶须增强体,最终可获得原位自生钛基复合材料。原位自生钛基复合材料在充分利用基体及增强体本征性能的同时,还可以通过设计成分结构和多样形变加工调控等方式发挥不同组分间的协同耦合作用,显著改善材料的综合性能,从而满足不同应用环境的服役需求,使其具有更加广阔的航天应用前景和发展潜力。

由于具有高比强度、高比模量、耐磨、耐热等优良特性,目前 TMCs 已成为各个国家争夺高技术优势的热点之一,并将作为先进复合材料逐步取代部分传统金属材料应用于航天工业等战略领域。20世纪80年代,随着美国航天飞机(NASP)和整体高性能涡轮发动机技术(IHPTET)的发展,以及欧洲、日本同类发展计划的实施,给 TMCs 发展提供了良好的机遇,并促进了该材料的长足发展。国内诸多研究机构和公司也已相继开展了高性能 TMCs 的研发。

近年来,TMCs 的相关研究逐渐从制备工艺探索、均匀化控制、形变加工及组织性能调控等转为耐 700°C以上高温 TMCs 的研制、复合构型的设计制备、近净成形加工工艺(如等温锻造、精密铸造和增材制造等)以及构件应用的探索等。因此,本文对 TMCs 的研制,详细介绍其在成分\构型设计、制备技术、形变加工以及高温力学性能等方面的相关研究及在各类航天器上的应用现状。

2. 钛基复合材料(TMCs)

钛基复合材料(TMCs)是指以钛或其合金作为连续的基体相,以另一类材料,一般为高模量、高强度的陶瓷相作为第二相,构成的复合材料;按照第二相特征分为纤维增强 TMCs 和颗粒增强 TMCs。纤维增强 TMCs 是利用无机纤维或金属纤维等增强钛合金得到的材料。由于连续纤维价格昂贵、该类复合材料的加工工艺复杂、各向异性等因素导致其应用受到限制。颗粒增强 TMCs 主要是指钛合金中加入一种或者几种陶瓷晶须、短纤维或颗粒作为第二相的一类复合材料,与纤维增强 TMCs 相比,其生产成形方法简单、材料各向同性,力学性能(尤其高温力学性能)提升幅度大,加工方式与常用钛合金加工方式相似,与钛合金制作成本相差不大,从而获得了迅速的发展和大量的实际应用。

2.1 成分

颗粒增强 TMCs 是一种单元或多元、多相结构材料,主要由陶瓷增强体和金属基体材料组成,可以按照设计要求选择不同的增强体材料和金属材料,通过改变其含量、分布等特征,能够实现不同性能的各种复合材料的原位自生制备,给颗粒增强 TMCs 的制备提供了更大的自由度。近几十年来,科研人员采用不同的方法制备了多种多样的颗粒增强 TMCs,包括单元增强以及多元混杂增强,而由于陶瓷颗粒 TiC 和 TiB 与钛合金基体结合稳定,热力学匹配性高,被广泛用作颗粒增强钛基复合材料的增强体。

2.1.1 基体的选择

根据相关研究可知,颗粒增强 TMCs 通常表现出高强度、低密度、高耐热性能等优良特征,其主要原因与基体钛合金的良好性能密不可分,有时金属基体材料的选择直接决定复合材料的综合性能。根据相组成,基体钛合金可分为: α 型、近 α 型、近 β 型和 β 型钛合金[1]。 α 型和近 α 型钛合金合金化低,具有高塑性、高韧性和良好的高温性能,(α + β)型钛合金具有较高的高温拉伸强度和室温拉伸塑性、较好的室温低周疲劳强度,综合性能优异, β 型钛合金具有较高的室温强度,但是热稳定性差、脆性大,不能在高温下使用。此外,当在钛合金中加入大量 Al 后会形成金属间化合物型钛合金,如: α 2 合金(Ti₃Al 型)、 γ 合金(TiAl 型)以及 O 相合金(Ti₂AlNb 型)等,这类合金具有高比强度、高耐热性以及良好的抗蠕变和抗氧化性能,强度可达到 1300MPa,使用温度可达

700℃以上,但其室温塑性低,成形困难^[2]。在设计 TMCs 基体材料时,应根据 TMCs 基体材料的使用目的和性能要求综合考虑。

α型纯钛塑性好,若要获得具有高弹性模量的 TMCs,可以将其为基体制备增强体含量较高的 TMCs^[3]。(α+β)型钛合金综合力学好,特别是 TC4 合金,是应用最为广泛的钛合金,用其制备 TMCs 可以获得优异的综合力学性能。如果单纯为了获得较高的室温强度,可以设计 β 型钛合金作为基体,如 TB8、TB19、TB20 等^[4]。β 型钛合金可热处理强化,通过粉末冶金法或熔铸法制备 TMCs,并辅以适当的热处理可以获得超高强度 TMCs。但由于其热稳定性差,使用温度低。对于航空发动机用结构材料需具备较高的高温力学性能和使用温度,可以选用某些近 α 型钛合金,如中国 Ti60、Ti600、美国 Ti1100、英国 IMI834、俄罗斯 BT36等,以其为基体制备 TMCs 有望进一步提高使用温度及其高温性能。此外,对于金属间化合物型钛合金,如 Ti₃Al、Ti₂AlNb 等合金使用温度可达 700~850℃,在航空发动机上具有良好的应用前景。

2.2.2 增强体的选择

TMCs 材料增强体除了需要具备高强度、高硬度外,还要与钛合金基体具有良好的物理和化学相溶性。缺少相容性将导致结合不良或增强体分布不均,直接降低材料性能。同时复合材料要提高其耐热性能,增强体与基体因物性差异会产生高的残余应力,因此,减小物性差异而带来的热残余应力也是考虑的重点内容之一。此外,还应该避免高温促使界面发生反应,生成金属间化合物或其他化合物,损害材料最终性能。

通过科研人员长期的研究,目前较为理想的增强体主要为 TiB、 TiB_2 、TiC。 其中 TiB、TiC 的热膨胀系数与 Ti 的($(9.41~10.03)\times10^{-6}/K$)相差在 50%以下,可以有效降低复合材料制备时产生的热残余应力。而 TiB_2 会与 Ti 基体原位反应生成 TiB,且此类增强体弹性模量是 Ti 基体的 4~5 倍,能明显提高钛的力学性能。

上海交通大学吕维洁等在 TMCs 中引入稀土元素,生成稀土氧化物,如 La_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Y_2O_3 等,不仅能够起到弥散强化的作用,而且可以有效与基体氧元素结合达到净化基体的作用,从而明显提高 TMCs 的高温瞬时强度和持久强度。通过设计增强体的组合,如(TiB_w+TiC_p)混合增强、($TiB_w+La_2O_3$)、($TiB_w+TiC_p+La_2O_3$)

等,发挥增强体之间协同作用,(TiB_w+TiC_p)共生效应、稀土氧化物弥散强化和 TiB_w 、 TiC_p 的协同增强作用,调节不同增强体体积分数比,获得满足不同需求的 综合性能。

近年来,其它诸如碳纳米管(CNTs)、石墨烯(Gr)、纳米金刚石(NDs)和纳米硅化物(Ti_5Si_3)等也逐渐被采用作为 TMCs 的增强体,相应的 TMCs 也表现出了优良的室温和高温力学性能。

2.2 结构

2.2.1 增强体的分布设计

20 世纪 90 年代以前,增强体的均匀分布常是材料学家制备 TMCs 所追求的,但是随着金属基复合材料的发展,更多的研究结果表明,增强体的均匀分布虽然提高了复合材料的强度,但塑韧性也下降较多,导致材料的综合力学性能较差。

为了深入挖掘复合材料的性能潜力,提高复合材料的强度和塑韧性的配合,国内外许多学者通过调控增强体微观空间非均匀分布制备金属基复合材料,其中由于铝(Al)自 20 世纪末以来应用广泛,研究最为深入,相继制备出了增强体棒状富集、网络互穿、离散富集分布的铝基复合材料。此外,在镁基、钛基、铜基、铁基复合材料中,除了制备出与铝基复合材料增强体类似分布状态之外,还成功制备出了增强体环状富集增强镁基复合材料、三维准连续网状增强 TMCs、双连通 Al₂O₃-TiAl 复合材料。与传统增强体均匀分布的金属基复合材料相比,这种调控增强体空间非均匀分布制备的金属基复合材料具有更佳的综合力学性能。

增强体非均匀分布形式主要包括如图 1^[5]所示的 4 类:增强体局部富集,富集区均匀分布于贫化区内部,增强体贫化区是相互连通的,增强体富集区相互隔离(图 1-a);增强体富集区呈带状分布,在一维或者二维上形成连通(图 1-b);增强体呈三维网状分布,在三维上相互连通,增强体贫化区相互隔离(图 1-c);增强体富集区和贫化区在三维上都形成连通(图 1-d)。

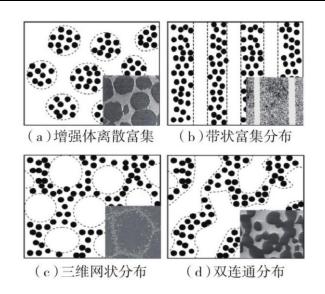


图 14 类增强体非均匀分布形式示意图及相应典型 SEM 图

增强体的多种非均匀分布形式及其组合为复合材料的可设计性提供了更多的可能性,为改善以往颗粒增强 TMCs 强度和塑韧性严重不协调的缺陷拓展了新思路。

哈尔滨工业大学黄陆军等^[6]以 Hashin-Shtrikma 晶界理论为基础,利用反应 热压烧结法原位自生制备三维准连续网状分布 TiB_w/Ti 复合材料,如图 2 所示。与传统的增强体均匀分布的 TMCs 相比,该复合材料相对于基体合金不仅在屈服强度和抗拉强度上有大幅度的提升,且塑性降低的幅度也小,证明了其优异的力学性能。随后,在此基础之上,改变不同增强体种类,如 TiC_p 增强、(TiB_w+TiC_p)混合增强、($Ti_2C_p+Ti_5Si_{3p}$)混合增强等三维准连续网状分布增强 TMCs。综合分析发现,这种三维准连续网状分布均能够使复合材料具有优异的综合力学性能。

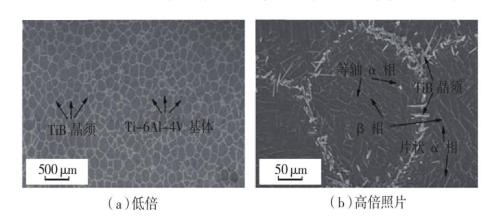


图 2 增强体准连续网状分布 TiBw/TC4 复合材料 SEM 图

2.2.2 复合材料仿生构型设计

以原位自生颗粒增强的 TMCs 为例,在提高材料比强度和比刚度的同时,不可避免使材料的塑性和韧性发生了降低,严重阻碍了该材料在航空航天等国家重大领域的发展与应用。因此,提高 TMCs 强韧性是材料研究学者关心的研究重点。

在自然界中,多种生物经过长期的自然筛选以最适合自身生存的材料来构建自身防御,如竹、木、骨骼、贝壳等,这些天然生物材料往往具有优异的力学性能。随着对生物材料研究的不断深入,研究学者开始逐渐意识到这种具有优异性能的生物材料对现代材料的制备具有借鉴和启发作用,于是产生了材料科学新的研究领域——仿生材料。其中贝壳类生物中的珍珠层因具有杰出的力学性能而备受关注,其宏观到微观结构如图 3 所示[7]。研究者发现贝壳材料具有极高的强度和韧性,主要与其内部微观结构相关,有层状、凸起、砖瓦、桥搭和网状等结构组成。在其变形和断裂过程中这些微观组织特征协同作用可达到提高材料强韧性的目的。

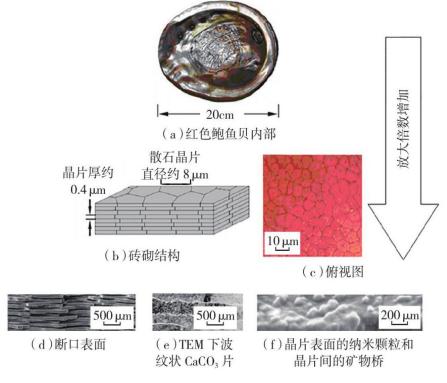
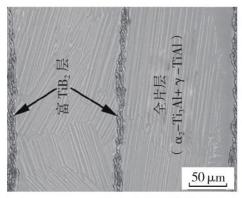


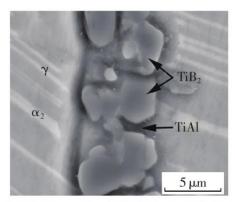
图 3 不同尺度下珍珠层结构

从此, 仿生构型的设计思想为材料科学家铺设了一条崭新的道路, 在材料制备科学中掀起了一场热潮, 各种仿生结构材料应运而生。同时, 开展关于金属基

复合材料的仿生构型设计也相继涌现。目前,关于颗粒增强 TMCs 仿生构型设计基本是仿贝壳珍珠层层状结构。哈尔滨工业大学 Cui 等以纯 Ti 箔片和 TiB₂/Al 复合材料箔片为原料,采用真空热压、热轧制和多步反应退火的方法成功制备出了完全致密的 TiB₂-TiAl 层状复合材料,如图 4 所示。最终的层状结构由 TiB₂ 层、α₂-Ti₃Al 层和 γ-TiAl 层交替组成,其中具有几微米厚的富 TiB₂ 层有效阻碍了叠层结构的晶粒粗化过程。在性能上,具有与多孪晶 γ-TiAl 相同的纳米硬度,且在屈服强度比 γ-TiAl 合金高出 20%的同时,具有更好的塑性,随后的研究还发现^[8],TiB₂含量为 2.6%的 TiB₂-TiAl 复合材料与 α₂-Ti₃Al 相比,抗拉强度和延伸率均提高了 1 倍以上。2015 年之后,Cui 和 Wu 等采用同样的方法,以纯 Al 箔片和TiB_w/Ti 复合材料箔片为原料又制备了 TiB_w/Ti-TiAl 层状复合材料,并且表现出了比其他金属基复合材料更好的塑性和高温性能。



(a) TiB2-TiAl 层状复合材料背散射照片



(b)富 TiB2 层和完全片层 TiAl 层界面

图 4 TiB2-TiAl 层状复合材料

Liu 等^[9]采用热压烧结法制备出包含三维网状结构 TiB_w/Ti 复合材料层和纯 Ti 层的双尺度层状 TMCs,如图 5 所示,在宏观尺度上,TMCs 为层状结构,在 微观尺度上增强体为三维准连续网状分布。经室温力学性能测试,该层状 TMCs 表现出了超高的塑性变形行为,相比基体纯钛,其屈服强度和抗拉强度分别达到了 496MPa 和 617MPa,远高于纯钛的 431MPa 和 546MPa,此外,其延伸率达到了 19.4%,高于基体纯钛延伸率值 16.9%。

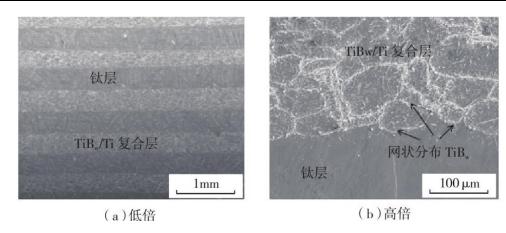


图 5 热压烧结法制备的层状 TiBw/Ti-Ti 复合材料 SEM 照片

由于热压烧结法难以精确控制层厚,从而无法精确设计层状 TMCs 性能。因此,Liu^[10]等又通过扩散连接法制备层状 TMCs。通过精确调控层厚、层厚比以及增强体体积分数,制备得到的层状 TMCs 弹性模量、屈服强度和抗拉强度均较纯Ti 有明显提高,同时延伸率最大可达 26.6%。复合材料具有超高塑性原因可能是由于扩散颈缩推迟效应、多重隧道裂纹增韧和脱层屏蔽效应。

Han 等[11]以纯 Ti 粉和 LaB6粉末,结合粉末冶金法和热轧制法,原位自生制备出(TiBw+La2O3)/Ti-Ti 层状复合材料,如图 6 所示。与同样增强体含量的(TiBw+La2O3)/Ti 复合材料相比,其抗拉强度下降幅度不大,但延伸率则由 13%大幅提高到了 17%,表现出优异的综合力学性能。初步研究结果表明,该层状TMCs 延伸率提高主要是由于: (1)热轧制过程的晶粒细化效应; (2)轧制变形能够有效改善TiBw和 La2O3的分散性;(3)高塑性纯 Ti 层和高强(TiBw+La2O3)/Ti 复合材料层的综合作用。裂纹的萌生首先发生在复合材料层中,当裂纹扩展至纯 Ti 层时,纯 Ti 层的大量塑性变形能有效抑制裂纹的扩展,同时复合材料层还能延缓纯 Ti 层的颈缩过程,从而使层状 TMCs 具备优异的塑性。

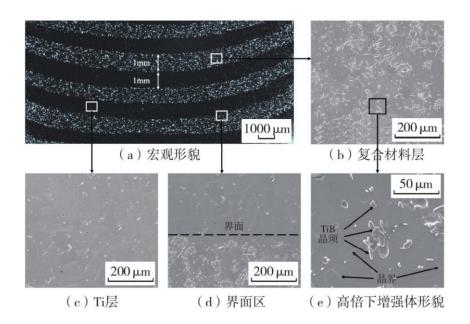


图 6 叠层 Ti-(TiB+La₂O₃)/Ti 复合材料烧结后显微组织

2.3 制备

TMCs 早期研究以碳化硅纤维为增强体来提高基体合金的力学性能^[12]。但纤维增强的 TMCs 的发展受到成本高、加工工艺复杂等因素的限制^[13]。颗粒增强的 TMCs 因性能提升显著、制备工艺简单且各向同性成为研究热点。

颗粒增强 TMCs 的制备方法分为外加法和原位合成法,而增强体尺寸,制备过程复杂且成本昂贵限制了传统外加法的应用^[14]。因此,目前主流方法采用原位合成工艺制备颗粒增强 TMCs,制得的复合材料中增强颗粒与基体的相容性好,避免了外加增强颗粒的污染和增强颗粒与基体的界面之间产生化学反应,使得增强体和基体界面结合良好,在热力学上稳定^[15]。主要制备技术有:粉末冶金法、熔铸法、自蔓延高温合成法等。

2.3.1 粉末冶金法

粉末冶金法^[19]是目前制备颗粒增强 TMCs 采用较多的一种方法, 也是 TMCs 最早应用的制备方法, 该制备工艺通常包括粉末的制备、增强体与基体粉末的混合、成型、烧结等步骤。使用粉末冶金方法制备 TiC/GR-TC4 复合材料的工艺过程步骤示意图如图 7 所示。

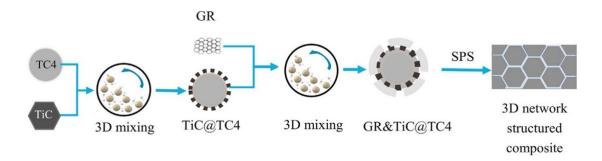


图 7 3D 网络结构的 TiC/GR-TC4 复合材料的制备过程示意图

(1) 粉末制备

常见的粉末制备方法有:氢化脱氢法、气雾化法和旋转电极法等。为平衡生坯的压制强度和杂质含量,研究者会使用两种粉末按照一定比例混合使用,Hayata^[20]使用不规则的氢化脱氢粉和球形的气雾化粉按照 50:50 的比例进行混合,之后添加 Si₃N₄和 TiB₂进行复合制备 TMCs,如图 8 所示,气雾化粉通常呈球形,不易压制成生坯,间隙元素含量较低(图 8-a);氢化脱氢法制备的钛粉呈不规则形状,有利于压制成生坯,但间隙元素如 O 含量一般较高(图 8-b)。

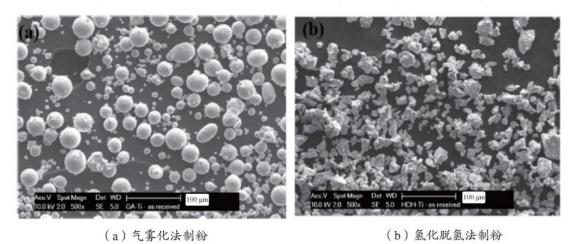
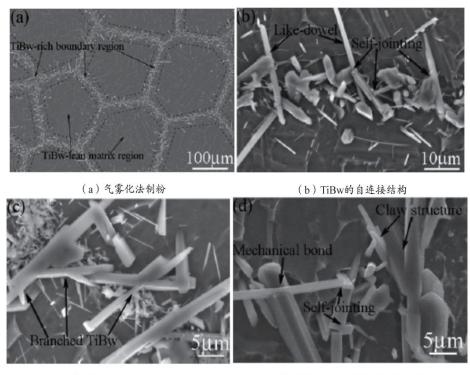


图 8 TMCs 粉末微观形貌

此外,粉末与增强相的粒径配比也很关键,直接决定 TMCs 微观组织构型。Huang^[21]等人提出了一种网络状 TiB 的 TMCs 组织,如图 9 所示,由晶界处的 TiB_w-rich 区和基体晶粒的 TiB_w-lean 区组成,为了实现这种结构,需要使用较粗大的粒径 200 μ m 的 Ti-6Al-4V 粉末和较细的粒径 3 μ m 的 TiB₂ 粉末进行复合,从而生成晶界的网络状 TiB 结构。



(c) TiBw的分支结构

(d) 机械结合, 自连接和爪状结构

图 9 网络状 TiB 组织的 TiB_w/Ti-6Al-4V 复合材料

(2) 增强体与基体粉末的混合

增强体与基体粉末的混合均匀性一直是金属基复合材料的研究热点和难点,因为增强体与金属粉末的润湿性差、难混匀,而粉末混合均匀性直接影响烧结后材料的组织均匀性和性能稳定性。为了提高增强相在钛基体粉末中的均匀性,通常使用的方法有湿法球磨^[22]、高能球磨、振动球磨^[23]、增加过程控制剂、表面改性等方法。Cao^[24]等人制备石墨烯增强的 TC4 复合材料混合工艺为: 先使用石墨烯与酒精混合,再超声振动 40min,随后加入 Ti 合金粉末以 500r/min 的转速混合,得到 Ti 和石墨烯的悬浮液,之后在 60°C水浴下搅拌 0.5h,最后干燥。以上制备的粉末通过 HIP 烧结得到的材料组织均匀,密度接近完全致密。Lu^[25]采用类似的湿法球磨工艺制备石墨烯和 Ti-3Al-3Zr-1Mo 的复合材料,最终制得的材料组织均匀,缺陷极少。由于增强相通常为无机材料,与金属颗粒表面斥力较大,因此,有学者提出使用在无机材料表面镀金属层,如电镀 Ni 的方法,降低其和金属的排斥力,促进分散均匀。Ge^[26]使用电沉积方法在 GNFs 表面沉积 Ni 形成Ni-GNFs,并分散于酒精中,超声分散之后与 Ti 粉和酒精制成浆料进行球磨,再对浆料真空干燥后使用 SPS 烧结制备 Ni-GNF/Ti 复合材料,其制备工艺过程如图 10 所示。

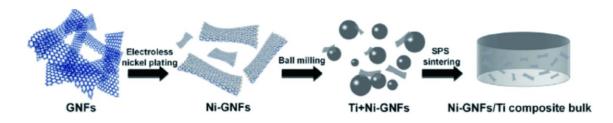


图 10 Ni-GNFs/Ti 复合材料的制备工艺过程

由于 Ni 的加入,改善了 GNFs 的分散性,也减小了与 Ti 粉的斥力,最终复合材料组织均匀、致密,消除了团聚体,材料的强度较纯钛强度提高了 30.1%,如图 11 所示。

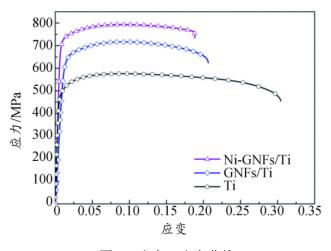


图 11 应力一应变曲线

此外,为了改善分散性,较多学者采用了增加过程控制剂(PCA)的方法,常见的有酒精、四氯化碳、石墨、硬脂酸等。Munir^[27]使用 0.5%(w)硬脂酸作为过程控制剂,制备了 MWCNTs/Ti 复合材料。具体步骤为: 先将 Ti 粉与硬脂酸混合球磨,再将 MWCNTs 分散在酒精中超声,最后将 Ti 粉和分散好的 MWCNTs混合、干燥后制得混合粉。过程控制剂硬脂酸的作用是避免粉末球磨过程中的冷焊和降低粉末的表面自由能,促进 MWCNTs 在混合粉中的分散性。此外,Munir^[28]发现经过预先超声分散处理的 CNTs/Ti 粉末在相同工艺下,其分散性能明显提高。

(3) 成型

粉末的成型方法包括模压法、冷等静压法以及注射成型法(MIM)等。模压和冷等静压是使用较多的方法,样品形状通常较为简单。注射成型^[29]是将粉末和黏结剂通过混炼混合之后注射进模具,从而形成一定的形状,通常用于制备复杂

形状的 TMCs,目前已经应用于医用钛合金材料领域。王家惠等^[30]研究了 Ti-6Al-4V 装载量及流变特性,发现加入 70%PW+25%LDPE+5%SA(w)的黏结剂系时,最佳粉末体积占比分数范围为 65%~70%。目前,对于注射成型 TMCs 的研究主要集中在黏结剂的配比选择、混炼工艺优化、脱脂工艺研究、烧结和性能研究等。

(4) 烧结

粉末冶金常用的烧结工艺包括:放电等离子烧结(SPS)、热压烧结(RHP)、 热等静压烧结(HIP)、真空烧结以及微波烧结等。放电等离子烧结是利用直流 脉冲电流直接通电烧结的加压方法,通过调节电流大小来控制升温速率和温度, 具有升温快、时间短、晶粒均匀等特点。冯海波等[31]采用 SPS 法制备了 TiB 增 强的 TMCs,与热压法制备的材料相对比发现,SPS 工艺可提高材料的致密度、 弯曲强度以及断裂韧性。SPS 烧结的温度范围普遍在 700℃~1200℃之间,根据 成分和压力等工艺改变。SPS 的主要缺点在于,受到模具限制,烧结的样品一般 尺寸较小,形状简单。HIP 的特点在于可以烧结相对大尺寸的试样,温度均匀性 好,但是烧结时间较长。Hu等[32]使用HIP方法烧结了TiC/Ti-6Al-4V复合材料, 烧结温度为 900℃和 950℃, 压强为 100MPa, 烧结时间为 4h。Cao^[33]使用 HIP 方 法烧结了石墨烯增强的 Ti-6Al-4V 复合材料,烧结温度为 700℃,压强为 150MPa, 并在 970℃下进行恒温锻造。最终 0.5%GNFs/Ti-6Al-4V 材料的屈服强度高达 1021MPa, 抗拉强度高达 1058MPa, 伸长率为 9.3%, 与未复合的材料伸长率相 当。有研究者采用真空热压和热锻工艺制造了原位 TiB 和 TiC 增强的层状 TMCs, 真空热压烧结温度 1200℃, 压强为 35MPa, 时间为 30min, 最终制备的复合材料 的抗拉强度达 773MPa, 伸长率为 12.1%, 综合力学性能表现优异。采用热压法 的烧结温度一般较 SPS 和 HIP 法的略高,与材料性能与成分等因素关系较大。 真空烧结也是比较常用的一种烧结方法,可以烧结较大尺寸的坯体,但是烧结后 容易存在较多气孔、密度不均匀等缺陷,需要结合热挤压、轧制或锻造等热加工 消除气孔等缺陷。

2.3.2 熔铸法

熔铸法是将反应混合物与钛合金基体原料一起熔炼,利用熔炼过程的热能促进原位反应,形成 TMCs 的方法,其制备装置图如图 12 所示。以真空自耗电弧熔炼技术(VAR)和感应凝壳熔炼技术(ISM)为代表的熔铸法具有工艺简单、

成本低廉以及易于制造大型复杂结构件等优点,已成为主流的制备技术和方法之一

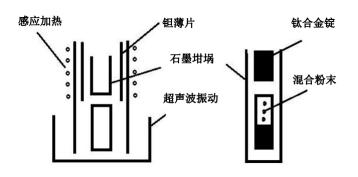


图 12 熔铸法制备钛基复合材料装置示意图

吕维洁等^[34]利用真空自耗电弧炉熔炼制得了 TiC、TiB 和 La₂O₃等一元或多元增强的 TMCs,并分析了不同增强体的形貌特点和力学性能。Chandravanshi V.K.^[35]研究发现 B 的添加有助于细化 TMCs 的铸态组织,而对铸态力学性能影响不大,但是通过轧制和热处理之后,与基体合金相比,屈服强度和断裂强度显著得到提升,而塑性并未降低。Choi B.J.,Sung S.Y.,Kim I.Y.等人利用真空感应熔炼的方式制备了 TiB 和 TiC 增强的 TMCs,并研究了 TMCs 的组织和力学性能变化。Choi B.J.^[36]研究发现制备复合材料的 B₄C 粉末粒径不同,对制备出的复合材料具有很大的影响。利用细小粒径的 B₄C 粉末制备的 TMCs 中 TiC 和 TiB 更加细小,分布也更均匀,延伸率和强度比用粗粒径 B₄C 粉末制备的 TMCs 都有所提高。Sung S.Y.^[37]利用感应熔炼结合精密铸造工艺研究了高效成形 TMCs 的方法,研究发现通过在 SKK 模壳材料中加入一些特殊粉末如 TiO₂、TiAl、Ti₃Al、ZrO₂ 和 Y₂O₃ 可以阻止 TMCs 熔液-模型反应,从而成功精密铸造成形 TMCs。Kim I.Y.^[38]通过对熔铸法获得的 TMCs 耐磨性能的分析,发现磨损量与增强体含量导单调递减关系。

2.3.3 自蔓延法

自蔓延高温合成法利用体系中放热反应所释放的热能,使合成反应自动进行,形成金属间化合物或陶瓷相的一种制备方法。该方法生产过程简单,反应迅速,但反应过程无法控制,且产品的孔隙率较高,必须在制备后采用致密手段消除孔隙率。Nakane S.^[39], Yamamoto T.^[40]等人用 Ti 和 B 粉压制成型后利用该法制备了 TiB 增强的 TMCs,制备的 TMCs 经热等静压后具有较高的断裂强度、硬度和耐磨性。

2.3.4 激光增材制造

激光增材制造,又叫 3D 打印技术或激光选区融化技术,是通过层层堆积的方法将材料的制造和构件设计集中于一体的技术,通常可以制造多功能、多组分以及功能分级的材料。目前,成功应用于 TMCs 的增材制造技术主要有两种:激光直接沉积(direct laser deposition,DLD)和选区激光熔化沉积(selective laser melting,SLM)。采用 SLM 技术可避免常规制备方法的缺陷,同时有利于细化复合材料的组织结构,减少传统制备方法的二次加工。

Traxel^[41]使用激光增材技术制备了 Ti/B₄C+BN 复合材料,发现 B₄C 和 BN 混合增强的 Ti 基复合材料强度和耐磨性得到提升,如图 13 所示。

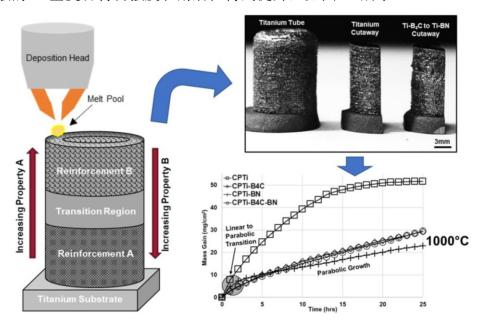


图 13 激光增材制造钛基复合材料的示意图、实物图以及高温氧化性能结果

Yan^[42]使用激光选区融化技术制备了 0.5%GNFs/Ti-6Al-4V 复合材料,如图 14 所示,组织中呈现出较多的柱状初生 β 相,从 IPF 上可以看到,从顶层和 Z-Y 视角,α 片层倾向于沿(0110)和(0001)生长。激光选区融化技术制备的 GNFs/Ti-6Al-4V 复合材料组织中容易存在一些闭气孔、裂纹和 GNSs 团聚体。最终的 0.5%GNFs/Ti-6Al-4V 复合材料屈服强度高达 1512MPa,几乎是 SPS 方法制备的复合材料屈服强度的 2 倍,但是塑韧性下降极为明显,其伸长率仅为 1.3%。

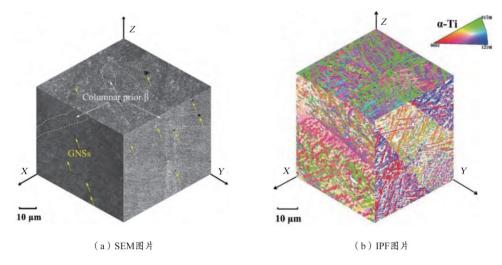


图 14 激光选区融化制备的 GNSs/Ti64 复合材料

Wang^[43]采用激光选区融化沉积技术制备了 TiC 含量从 5%~30%的 Ti-6Al-4V 复合材料,如图 15 所示,并研究了其组织结构和拉伸性能。结果表明,用该方法可以避免裂纹、气孔和其他缺陷的产生。在所有的组织中均发现了较多未融化的 TiC 颗粒,并且 TiC 含量为 5%~15%时,在组织中呈现均匀分布;当 TiC 含量为 20%~30%时,TiC 倾向于聚集形成团聚体。5%TiC/Ti-6Al-4V 的抗拉强度高达 1220MPa,与纯 Ti-6Al-4V 相比提高了 12.3%。

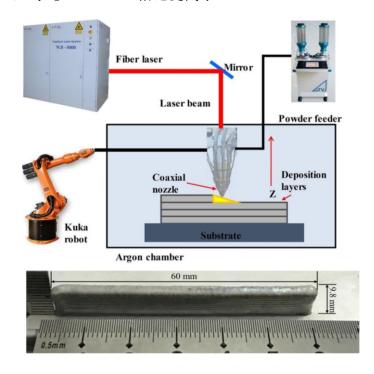


图 15 激光熔化沉积过程示意图及沉积后的试样实物图

2.3.5 其他制备技术

TMCs 的其他制备方法还包括机械合金化法、放热扩散法、气相沉积法、熔体浸渗法等。

(1) 机械合金化法

机械合金化法是利用混合粉末在球磨机中受到磨球的撞击和研磨发生固态合成反应,再经过成型和烧结等工序制备 TMCs 的方法。利用高能球磨可以将混合粉末细化甚至接近纳米尺寸,粉末表面活化,相互扩散加强,且产生大量的晶格畸变,使其热力学和动力学过程与普通固态不同,制备出的 TMCs 具有普通制备手段难以获得的性能,如增强体细小且弥散、界面干净、体积含量范围大、与基体结合牢固等,但该法效率低、工艺复杂、易带入杂质、不易工业化产业化生产。冯海波等[44]利用该法结合等离子烧结制备了 TiB 增强的 TMCs,并研究了TiB 的分布和晶体结构以及对 TMCs 性能的影响,研究发现原位自生的针状 TiB 分布均匀,TMCs 强度达到了 1007MPa,弹性模量达到了 146GPa,断口分析表明所有复合材料都表现为脆性的解离断裂。

(2) 放热扩散法 (XDTM)

本来的发明是用于铸、锻、挤压等热加工工序的前期准备过程,后来开发应用于制备 TMCs。首先将形成增强体的反应物粉末和基体合金通过一定方式混合均匀并压制成型,然后加热到体系固液共存的状态,通过原位反应形成增强体。原位生成的增强体界面干净,与基体结合牢固,有助于载荷传递,可以大大提升材料的各项力学性能。张二林等[45]用该法制备了 TiC 强的 MCs,研究了 TiC 的形貌演变和分布形式,研究发现生成的 TiC 主要由树枝状和等轴状两种不同的形貌构成,TiC 颗粒宏观整体上在基体内均匀分布,但显微组织中等轴状 TiC 主要在晶界上分布。

2.4 加工技术

2.4.1 传统热加工

采用单一的制备工艺得到的 TMCs 性能提高有限,需要辅助以二次成型加工,如挤压、锻造、轧制等。由于增强体的存在,TMCs 的热加工窗口极为狭窄,脆性增强体的加入更会使变形抗力大,使得复合材料的热变形加工具有一定的难度。目前,对于 TMCs 热变形的研究并不多,且主要集中在 TiB_w 和 TiC_p 两种增

强体增强的 TMCs 上,研究内容主要包括热变形过程中的应力应变关系、组织演变分析、热加工图的绘制等。

通常认为传统形变加工具有以下几个作用: (1)消除熔铸法制备 TMCs 的铸造缺陷,提高粉末冶金法制备 TMCs 的致密度,破坏钛粉表面氧化物惰性层,提高增强体与基体界面结合强度; (2)细化基体显微组织,产生热形变强化,显著改善材料性能; (3)提高增强体分布均匀性,使得增强体沿着变形流向分布,短纤维或晶须状增强体沿着变形方向定向排布。

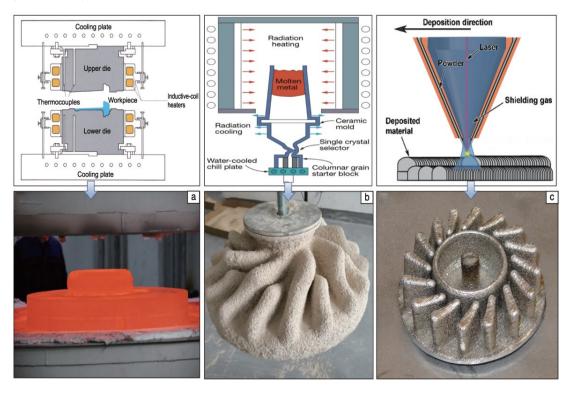
梁爽采用高温压缩变形实验模拟热连轧过程,对 TC4 合金的高温热变形行为和显微组织演变规律进行了研究,构建了 TC4 合金在不同相区的热轧抗力模型,绘制了 TC4 合金加工图并对加工有害区进行分析,指出合金的变形抗力与温度和变形速率有关,既要避免在较高温度的 β 相区变形以防止得到粗大组织,又要避免在低温高应变条件下发生局部塑性流动而引起绝热剪切。卢俊强对(TiB+TiC)/Ti-6Al-4V 置氢 TMCs 的热加工性能开展研究,发现置氢降低了TMCs 的流变应力,能够减小加工图中的失稳区。张长江等人^[46]研究了(TiB+TiC)/Ti 复合材料的热变形行为,表明复合材料的变形机制是组织相变、动态回复、动态再结晶综合作用的结果,并定量讨论了增强相阻碍基体变形能力随着基体 α 相含量的升高而增强。

TMCs 的热处理对于调控基体的组织形貌,改善材料的综合力学性能具有重要作用。常用的热处理方法有退火、固溶、时效处理等。目前对于 TMCs 热处理方面的研究报道相对较少,主要集中在对基体、增强体显微组织的影响和对材料性能的改善两个方面。Gorsse 等人 $^{[47]}$ 研究了 TiBw/T6Al4V 复合材料的热处理行为,认为热处理过程中 TiB 限制原始晶粒的长大。王沛培等人 $^{[47]}$ 研究了 TiB、TiC和 La₂O₃ 混合增强的 7715D 基复合材料在 β 相区和 α + β 相区的热处理,发现热处理后分别获得层片状组织和等轴组织,层片状组织的复合材料较等轴组织的复合材料具有更好的室温延伸率和高温抗拉强度。

2.4.2 精密加工

为了克服传统加工方法成材率低、难以实现大型化、批量化生产等缺点,基于"近净成形"思想的 TMCs 精密加工技术备受关注。目前,常用于 TMCs 的精密加工技术主要有 3 种,分别是:等温超塑性变形加工技术,精密铸造技术,增

材制造技术加工,如图 16 所示。



(a) 等温超塑性成形, (b) 精密铸造成形, (c) 增材制造成形

图 16 原位自生 TMCs 精密加工技术

等温超塑性变形加工技术是一种基于金属超塑性原理发展起来的高效近净成形技术。该技术既可以节约原材料,又能够大幅度降低材料加工成本,并且成形尺寸精度高,对促进 TMCs 的工程化应用具有重要的现实意义。Dunand 等率先证实了 TiB 和 TiC 增强的 TMCs 在精密锻造过程中具有相变超塑性,最大延伸率达到了 260%,并认为 α/β 两相应力的不匹配是 TMCs 精密锻造超塑性变形的主要机制。上海交通大学 Lu 等研究了原位自生(TiB+TiC)/Ti-1100、TiC/7715D和 TiB/IMI834 复合材料的超塑性变形行为,发现这些复合材料分别在 800°C/10°3 s⁻¹、1050°C/10°3 s⁻¹以及 950°C/10°3 s⁻¹获得 659%,802%和 682%的最大延伸率,证实了增强体的引入有利于降低 TMCs 的超塑性变形温度,细小增强体更有利于改善 TMCs 的超塑性。

精密铸造成形技术避免了复合材料形变加工难等问题,能够实现 TMCs 复杂构件的一次成形,因此成为航天用 TMCs 极富前景的加工方式之一。然而,国内外关于 TMCs 精密铸造工艺的研究,尤其是关于多元增强 TMCs 的流动性、凝固

结晶机制等的研究仍然比较少,目前国内部分单位已相继开展此类研究。哈尔滨工业大学尚俊玲利用自蔓延感应熔炼熔铸成形工艺制备了 TiB 增强 TMCs 薄壁结构飞机发动机叶片。研究结果证明,尽管增强体会使熔模精密铸造中熔体的流动性下降 30%,但仍然满足成形薄壁复杂形状构件的要求,能够成形出壁厚为 0.975~2.46 mm 的薄壁构件。上海交通大学王冀恒等^[50]开展的 TMCs 精密铸造研究发现增强体影响了复合材料的凝固结晶路径,抑制了粗大晶粒的长大。进一步采用精密铸造结合热等静压技术成功制备了航天用 TMCs 精密铸件,实现了 75%~90%的原材料利用率。

2.5 性能

航天极端苛刻环境要求 TMCs 不仅拥有超高室温强韧性,还必须具备优异的高温力学性能。因此,室温比强度、比刚度以及高温强度、热稳定、抗蠕变等性能指标皆是该材料能否在航天结构件中得以应用的重要检验标准。以往研究表明,影响 TMCs 力学性能的因素主要包括 3 个方面: (1) 基体合金成分及显微组织; (2) 增强体的体积分数、形状及分布等; (3) 基体与增强体间的界面特性。因此,设计基体和增强体,优化材料制备及加工工艺,是获得高性能 TMCs 以满足航天极端苛刻环境服役需求最有效的途径。本报告将以耐热 TMCs 为主,从室温及高温拉伸性能、蠕变性能和断裂韧性 3 方面综述和对比分析 TMCs 的力学性能。

2.5.1 拉伸性能

向钛合金基体中引入硬质陶瓷相的颗粒或晶须,相较于未增强的高温钛合金基体,耐热 TMCs 室温及高温拉伸强度和弹性模量均有显著提高。随着增强体体积分数的提高,复合材料的强度也随之增加。TiB 晶须是耐热 TMCs 最常用的增强体,其强化效果与晶须的长径比及取向密切相关,长径比越大,强化效果越好,沿轴向加载时,强化效果最佳。TiC 及稀土氧化物(如 La₂O₃、Y₂O₃等颗粒)也可以显著改善 TMCs 的高温力学性能。这类颗粒增强体的强化效果受到颗粒尺寸的影响,同等体积分数下,颗粒尺寸越小强度效果越高。因此,纳米尺寸稀土氧化物对复合材料强度的贡献高于微米尺寸 TiC 颗粒增强体。随着服役温度的提高,TMCs 的强度衰减,但仍表现出优异的高温性能,绝大部分复合材料 650℃时的抗拉强度显著优于传统高温钛合金 600℃时的抗拉强度,甚至部分复合材料

700℃时的抗拉强度也与传统高温钛合金 600℃时的抗拉强度相当。因此耐热 TMCs 有望取代传统钛合金应用于服役温度为 650℃,甚至 700℃的航天高温构件中。部分高温钛合金及其复合材料的室温及高温拉伸性能如图 17 所示。

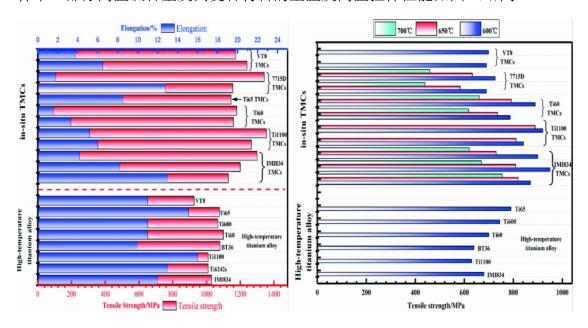


图 17 部分高温钛合金和耐热 TMCs 室温和高温拉伸性能

添加微量增强体细化了基体的微观组织,不仅提高了耐热 TMCs 的强度,也改善了其延伸率。但随着增强体含量的增加,复合材料的塑性下降明显。这是由于在变形时刚性的陶瓷相与弹塑性钛基体间变形不协调,在二者界面处形成应力集中,成为初期裂纹源。TiB 晶须在变形过程中起承载强化作用,当长径比大于临界长径比时,TiB 晶须所承载的应力大于 TiB 极限抗拉强度,发生断裂失效;而长径比小于临界长径比时,界面处切应力大于界面结合强度而发生脱粘失效。TiB 晶须的断裂或脱粘以及团聚,极易在钛合金基体中引起局部应力集中,导致复合材料塑性降低。

此外,基体显微组织对 TMCs 力学性能的影响也十分显著。不同的钛合金显微组织间在力学性能方面各有优劣。目前,TMCs 更多地呈现为片层组织,这是由于片状组织的断裂韧性、裂纹扩展速率、蠕变性能、持久性能等比等轴组织、双态组织要好。增强体可以有效阻碍 β 晶粒长大,从而使得 TMCs 在 β 相区加工及 β 热处理过程的加工窗口更大,这也是 TMCs 的一大优势。此外,通过调控增强相分布状态,可制备出构型结构 TMCs,使其室温及高温强度较钛合金有明显改善。但后续的热加工过程会严重破坏这种特殊构型,使得在相同增强体含量下,

相较于增强体均匀分布的 TMCs,其高温强度并无明显的优势。密排六方结构的 α-Ti 基体具有本征各向异性,因此基体织构对于 TMCs 性能的影响也不容忽视。 在 β 相区挤压的 TiB/Ti-6Al-4V 中,由于基体存在强的<0001>//ED 丝织构,使 得该复合材料的轴向强度显著高于横向强度,且随着增强体含量的增加,基体织构弱化,这种强度的各向异性也逐渐减弱。经 β 相区挤压后 TiB/Ti60 的基体形成了强的<0001>//ED 织构,且 TiB 晶须沿着挤压轴向定向排布,因此该复合材料在轴向上取得了优异的高温拉伸强度。但目前关于基体织构和定向排布对复合材料力学性能各向异性影响的相关研究还较少。

2.5.2 蠕变性能

抗蠕变性是评价 TMCs 能否在长期服役的高温构件中得以应用的先决条件。由于高温下钛合金基体会发生蠕变,而陶瓷增强体则不会,因此与传统金属类似,TMCs 蠕变可以分为 3 个阶段:初始蠕变阶段、稳态蠕变阶段及蠕变速率加快直至断裂阶段。稳态蠕变阶段的稳态蠕变速率是评价材料蠕变抗力的重要指标,材料的稳态蠕变速率越低,蠕变抗力越高。与固溶合金不同,TMCs 的蠕变行为存在如下特征; (1) TMCs 稳态蠕变速率远比基体稳态蠕变速率低,与增强体含量、分布及形状密切相关; (2) TMCs 稳态蠕变速率与应力间仍符合幂律关系,但应力指数更大; (3) TMCs 蠕变激活能高于基体的自扩散激活能; (4) TMCs存在蠕变门槛应力。对于原位自生 TMCs,增强体类型及含量对其稳态蠕变速率有着显著的影响,在基体组织基本相同的条件下,复合材料的稳态蠕变速率比基体合金的稳态蠕变速率低了 1~2 个数量级,增强体的加入有效提高了复合材料的蠕变抗力,如图 18 所示。

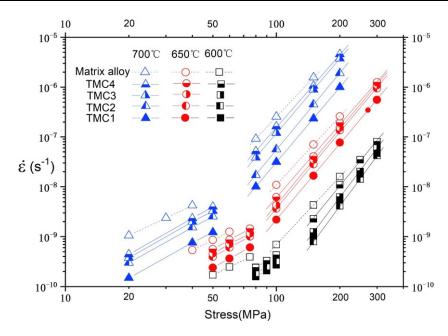


图 18 IMI834 合金及其复合材料不同温度下稳态蠕变速率与应力双对数关系

通常认为复合材料蠕变抗力的强化主要来自门槛应力和应力传递效应。门槛应力值取决于增强体之间的平均间距,与增强体体积分数和弥散程度有关。La₂O₃颗粒对门槛应力的提高作用主要体现在高应力区。而应力传递效应与增强体的含量、取向分布及形态有关。应力传递效应随着增强体含量增加单调递减,且低应力区的传递因子显著高于高应力区,应力传递效应随温度上升而提高。具有大的长径比且沿主应力排布的 TiB 晶须的应力传递效应更突出。另外,TMCs 的高温蠕变变形主要由晶内位错滑移、攀移以及晶界滑移引起,所以基体组织形态对复合材料蠕变性能的影响要远甚于增强体对复合材料蠕变性能的影响。片层组织的蠕变性能优于双态组织及等轴组织,并且β晶粒及α片层越粗大,复合材料蠕变抗力越好。

2.5.3 断裂韧性

断裂韧性体现了材料抵抗裂纹扩展的能力,是评价材料韧性好坏的一个重要指标。部分耐高温钛合金及其复合材料的断裂韧性如图 19 所示。

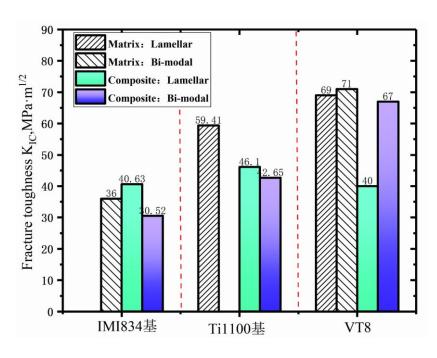


图 19 高温钛合金及其复合材料断裂韧性

从上图可知,以美国 Ti1100 和俄罗斯 VT8(Ti-6.5Al-3.3Mo-0.3Si)为基体的 TMCs 的断裂韧性明显低于其基体合金,IMI834 为基体的 TMCs 断裂韧性与其基体接近,但低于前两种高温钛合金及其复合材料。这是因为在变形过程中,增强体的尖端与基体界面处形成应力集中,增强体与基体脱粘为裂纹扩展提供了快速通道,而这对于裂纹扩展路径增加作用很微小,从而增强体的加入对复合材料的断裂韧性不利。此外,TiB 晶须取向对于复合材料的断裂韧性也有显著影响,垂直于晶须轴向 TMCs 的断裂韧性高于平行于晶须轴向的 TMCs。从图中亦可知,除了增强体对复合材料断裂韧性的影响,基体的微观组织类型对复合材料的断裂韧性也有显著的影响。在 β 相区变形或经 β 热处理得到的片层组织的断裂韧性高于经两相区热变形或热处理得到的等轴或双态组织。断裂韧性与材料的屈强差(β 6- β 0.2)呈正相关,屈强差越大,即屈强比越低,断裂韧性越高。

2.6 应用

随着航天技术的发展,飞行器对超高速度及大运力要求加大,飞行器的服役环境更加恶劣,TMCs 突出的性能是其能得以在航天飞行器上应用的主要原因。新型 TMCs 以其高比强度、高比刚度和优异的高温性能等特性有望成为未来航天飞行器主要结构材料之一。

2.6.1 战术导弹零部件

战术导弹由于自由飞行时间短,体积效应非常重要,使得 TMCs 在其中的应用具有明显的优势。 TMCs 高的比强度和比刚度,可以使导弹采用较薄的弹体,实现减重,从而提升飞行速度。 TMCs 用作导弹尾翼或者弹翼,其较高的比刚度可以减少导弹颤动和弹头偏转,提高导弹的制导精度。因此, TMCs 适用于制造弹体、尾翼、弹翼、导引头组件、发射管和排气管等导弹零部件。

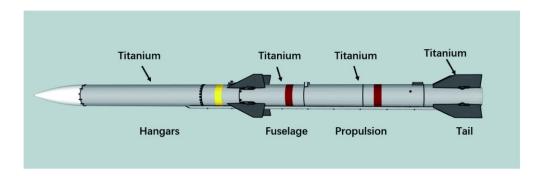


图 20 波音 767 飞机上的 C/C 制动器

2.6.2 火箭发动机零部件

美国国防部和航空航天局提出了一项改进航天推进系统性能计划(IHPRPT), 欲使得发动机推重比提高 60%,成本降低 20%。采用轻质高强钛及 TMCs 正是其重要改进措施之一。在低温工作环境下,TMCs 可用于制作部分泵体、叶轮、导流轮和导流片等,代替目前锻造的钛合金和高密度镍基合金; 在中温工作环境下,可应用高刚度 TMCs 制造法兰盘、夹套、支撑结构以及固体火箭助推器箱等,如图 21 所示; 在较高温度工作环境下,TMCs 可用于制造涡轮转子、定子、外壳等。



图 21 钛合金材料骨架结构

目前,欧洲航天局已经成功将 TMCs 应用于织女星(VEGA) 小型运载火箭

及阿里亚娜 6型(A6 Avionics)火箭,并计划进一步拓展其使用领域,如航空中需要高刚度的起落架结构及需要高耐磨性的刹车构件,以及利用搅拌摩擦焊加工将 TMCs 用于航天构件连接,如图 22 所示。

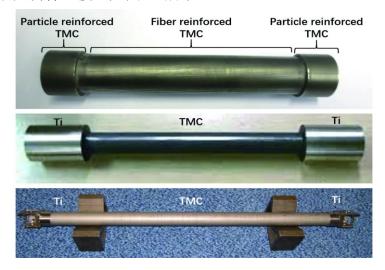


图 22 欧洲航天局及日本住友成功应用钛基复合材料作支撑杆结构件

2.6.3 卫星、载人航天器、空间站等空间飞行器部件

为减轻卫星的结构重量,增加有效载荷,提高功能比,要求空间飞行器部件材料具有较高的比强度,TMCs 较高的比强度使其可应用于新型通信卫星的承力简锥段,采用 TMCs 制备大口径双波纹壳结构,可减重 50%,抗载能力提高 80%。 TMCs 还可以用于制造星箭连接包、燃料储箱、数传卫星天线支架以及空间机器人的机械臂及关节结构等,在空间机器人结构轻量化设计中发挥了重要作用。如以色列拉斐尔先进防御系统有限公司采用 Ti6Al4V 钛基合金研制了航天器储箱。 TMCs 以其更高的比强度和比模量,有望替代现有中强钛合金燃料储箱,实现航天器有效减重。

2.6.4 航天飞行器防热系统部件

近年来,超高速航天飞行器的金属热防护发展趋势为以新型钛合金和钛铝基复合材料作为机体机构和以其为基的复合材料作为蒙皮,这类可重复多次使用的耐高温轻质高强材料已成为未来空天飞机的主要备选结构材料。目前,服役温度在500~900℃的金属防热材料主要选用铁钴镍为基体的高温合金,而耐热 TMCs服役温度在650℃以上,甚至可以短时应用于800℃以上,因此有望作为防热材料替代高温合金,实现大幅度减重的目标。德国航天中心指出,未来航天器表面将大部分采用钛铝合金蜂窝复合结构防热系统。美国第一代超高声速载人飞行器,

航天飞机热防护系统部分采用 Ti1100 高温钛合金作为防热瓦,第二代空天飞机 防热系统也采用 Ti1100 钛合金,亚轨道单级入轨火箭运载器 X-33 也是采用 Ti1100 高温钛合金作为其机身背风面大面积防热系统材料,X-33 防热隔热板照 片如图 23 所示。我国航天材料及工艺研究所也研制 出钛合金多层壁防热瓦件及 钛合金与高温合金蜂窝复合结构,可以实现结构/防热一体化。未来 TMCs 制备的热防护构件将进一步提高热防护效率。



图 23 亚轨道单级入轨火箭运载器 X-33 防热隔热板

3. 结论与研究展望

3.1 总结

随着科学技术的迅猛发展,航空航天、海工等国防装备对在极端服役环境条件下的结构材料性能提出了更加苛刻的要求,不仅需要满足轻量化要求,还必须同时具有更优异的室/高温综合力学性能。在众多结构材料中,钛基复合材料引入高性能陶瓷增强体,既能保持轻量化钛合金基体的优良特性,又展现出更加优异的比强度、比刚度和高温性能等特性,已经成为国防装备应用的重要金属结构材料之一。

在国家重大需求牵引下,TMCs 的制备及精密成形技术在获得长足进步的同时,也遇到了许多技术难题,如工艺复杂、制造成本高。多元多尺度混杂强化、纳米增强体改性、构型设计及保持,以及发展先进的等温超塑成形、精密铸造和金属激光增材制造技术,是未来制备更高性能、功能结构一体化 TMCs 的重要研究方向。另外,TMCs 除了需要具备良好的室温强韧性,还必须具备优异的高温力学性能、蠕变性能和断裂韧性等。因此,未来在开发新型 TMCs 时,不仅要深入拓展高性能材料的基础研究,也要持续扩大材料在高端装备的应用探索,从而

形成"研发——应用——发展"的良性循环。

3.2 研究展望

由于本人的研究方向为"分布式生产调度优化及算法研究",不涉及材料的性能及应用。因此,基于本人的研究兴趣,查阅相关文献,对钛基复合材料的研究现状进行总结,并结合本课程中所学知识,提出一个简要的关于 TMCs 的研究计划:

1. 题目: 钛基复合材料微观结构设计与加工技术优化研究

2. 引言:

- 1) 简述 TMCs 在高端装备的重要性,特别强调它们在高温性能方面超越传统钛合金的潜力。
- 2) 讨论当前 TMCs 在极端环境应用中面临的制备与优化难题。
- 3) 阐明研究目标,重点在于深化对微观结构控制和加工工艺的理解, 以改进室温和高温力学性能。

3. 文献综述:

- 1) 概括 TMCs 的成分研究现状,重点讨论陶瓷增强相(如 TiB、TiC 及稀土氧化物)对材料性能的影响。
- 2) 分析各种加工技术(如等温超塑性成形、精密铸造和增材制造)在 实现近净成形组件和提升材料性能中的作用。
- 3) 探讨热处理对微观组织演变及复合材料整体性能影响的已有研究成果。

4. 研究方法:

- 1) 微观结构设计: 开发计算模型, 预测在 Ti-1100 基体中, (TiB+TiC)及稀土氧化物(如 La₂O₃)增强相的最佳分布与配置,旨在最大化性能提升。
- 2) 加工技术优化:研究先进制造工艺(如选择性激光熔化 SLM、放电等离子烧结 SPS 及精密铸造结合热等静压 HIP)的协同效应,以形成细晶结构并减少缺陷。
- 3) 热处理策略:设计并执行一套系统的热处理程序,以细化微观结构 并优化增强相与基体之间的界面稳定性。

5. 实验工作:

- 1) 样品制备:利用选定的加工方法,依据计算模型设计的微观结构制备 TMC 样品。
- 2) 微观结构表征:运用扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM) 及 X 射线衍射(XRD)等技术分析复合材料的微观结构和相组成。
- 3) 力学性能测试: 执行全面的力学性能测试,包括室温和高温下的拉伸试验、蠕变测试及断裂韧性评估,以验证设计微观结构和加工策略的有效性。

6. 结果与讨论

- 1) 呈现并解释实验结果,与理论预测进行对比,讨论任何差异及其可能原因。
- 2) 分析微观结构、工艺参数与观察到的力学性能之间的关系。

7. 结论与展望

- 1) 概括主要发现及其对高端装备的意义,强调在 TMCs 微观结构工程与加工技术方面的进步。
- 2) 指出未来研究方向,比如探索新的增强材料或开发更高效经济的制备方法。

4. 参考文献

- [1] Banerjee D, Williams J C. Perspectives on titanium science and technology[J]. Acta Materialia, 2013, 61(3): 844-879.
- [2] 朱知寿. 航空结构用新型高性能钛合金材料技术研究与发展[J]. 航空科学技术, 2012 (1): 5-9.
- [3] 黄陆军. 增强体准连续网状分布 TMCs 研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2010.
- [4] 商国强, 朱知寿, 常辉, 等. 超高强度钛合金研究进展[J]. 稀有金属, 2011, 35(2): 286-291.
- [5] Huang L J, Geng L, Peng H X. Microstructurally inhomogeneous composites: is a homogeneous reinforcement distribution optimal[J]. Progress in Materials Science, 2015, 71: 93-168.
- [6] Huang L J, Geng L, Li A B, et al. In situ TiBw/Ti-6Al-4V composites with novel reinforcement architecture fabricated by reaction hot pressing[J]. Scripta materialia, 2009, 60(11): 996-999.
- [7] Wegst U G K, Bai H, Saiz E, et al. Bioinspired structural materials[J]. Nature materials, 2015, 14(1): 23-36.
- [8] Cui X, Fan G, Geng L, et al. Fabrication of fully dense TiAl-based composite sheets with a novel microlaminated microstructure [J]. Scripta Materialia, 2012, 66(5): 276-279.
- [9] Liu B X, Huang L J, Geng L, et al. Microstructure and tensile behavior of novel laminated Ti–TiBw/Ti composites by reaction hot pressing[J]. Materials Science and Engineering: A, 2013, 583: 182-187.
- [10] Liu B X, Huang L J, Geng L, et al. Fabrication and superior ductility of laminated Ti–TiBw/Ti composites by diffusion welding[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 602: 187-192.
- [11] Duan H, Han Y, Lu W, et al. Configuration design and fabrication of laminated titanium matrix composites[J]. Materials & Design, 2016, 99: 219-224.
- [12] 曾立英, 邓炬. 连续纤维增主基复合材料研究概况[J]. 稀有金属材料与工程, 2000, 29(3): 211-215.
- [13] 王玉敏, 张国兴, 张旭, 等. 连续 SiC 纤维增强 TMCs 研究进展[J]. 金属学报, 2016, 52(10): 1153-1170.
- [14] 韩远飞, 邱培坤, 孙相龙, 等. 非连续颗粒增强 TMCs 制备技术与研究进展[J]. 航空制造技术, 2016, 59(15): 62-74.
- [15] Hayat M D, Singh H, He Z, et al. Titanium metal matrix composites: An overview[J].

- Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2019, 121: 418-438.
- [16] Wang D, Li H, Zheng W. Oxidation behaviors of TA15 titanium alloy and TiBw reinforced TA15 matrix composites prepared by spark plasma sintering[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2020, 37: 46-54.
- [17] Lagos M A, Agote I, Atxaga G, et al. Fabrication and characterisation of titanium matrix composites obtained using a combination of self propagating high temperature synthesis and spark plasma sintering[J]. Materials Science and Engineering: A, 2016, 655: 44-49.
- [18] Sun X, Han Y, Cao S, et al. Rapid in-situ reaction synthesis of novel TiC and carbon nanotubes reinforced titanium matrix composites[J]. Journal of materials science & technology, 2017, 33(10): 1165-1171.
- [19] Jiao Y, Huang L, Geng L. Progress on discontinuously reinforced titanium matrix composites[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 767: 1196-1215.
- [20] Hayat M D, Singh H, Miodowski A, et al. Fabrication, microstructure and mechanical properties of in situ formed particle reinforced titanium matrix composite[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2020, 92: 105257.
- [21] Huang L J, Geng L, Peng H X, et al. High temperature tensile properties of in situ TiBw/Ti6Al4V composites with a novel network reinforcement architecture[J]. Materials Science and Engineering: A, 2012, 534: 688-692.
- [22] Lu J, Dong L, Liu Y, et al. Simultaneously enhancing the strength and ductility in titanium matrix composites via discontinuous network structure[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2020, 136: 105971.
- [23] Hayat M D, Singh H, He Z, et al. Titanium metal matrix composites: An overview[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2019, 121: 418-438.
- [24] Barboza M J R, Perez E A C, Medeiros M M, et al. Creep behavior of Ti-6Al-4V and a comparison with titanium matrix composites[J]. Materials Science and Engineering: A, 2006, 428(1-2): 319-326.
- [25] Lu J, Dong L, Liu Y, et al. Simultaneously enhancing the strength and ductility in titanium matrix composites via discontinuous network structure[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2020, 136: 105971.
- [26] Ge Y X, Zhang H M, Cheng X W, et al. Interface evolution and mechanical properties of nickel

- coated graphene nanoflakes/pure titanium matrix composites[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 853: 157157.
- [27] Yang W Z, Huang W M, Wang Z F, et al. Thermal and mechanical properties of graphene—titanium composites synthesized by microwave sintering[J]. Acta Metallurgica Sinica (English Letters), 2016, 29: 707-713.
- [28] Munir K S, Li Y, Liang D, et al. Effect of dispersion method on the deterioration, interfacial interactions and re-agglomeration of carbon nanotubes in titanium metal matrix composites[J]. Materials & Design, 2015, 88: 138-148.
- [29] 杨伟, 张崇才, 涂铭旌. 钛及钛合金粉末注射成型研究近况及应用前景[J]. 材料导报, 2015, 29(9): 123-128.
- [30] 王家惠, 席健, 史庆南. 注射成形钛合金喂料装载量及流变特性研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2012 (S2): 827-830.
- [31] 冯海波. SPS 原位 TiB 增强 Ti 基复合材料的组织结构与 TiB 生长机制[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2005.
- [32] Hu D, Johnson T P, Loretto M H. Tensile Properties of Gas Atomised Ti6Al4V-TiC Composite[J]. BOOK-INSTITUTE OF MATERIALS, 1996, 620: 2867-2873.
- [33] Cao Z, Wang X, Li J, et al. Reinforcement with graphene nanoflakes in titanium matrix composites[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 696: 498-502.
- [34] Wang M, Lu W, Qin J, et al. The effect of reinforcements on superplasticity of in situ synthesized (TiB+ TiC)/Ti matrix composite[J]. Scripta materialia, 2006, 54(11): 1955-1959.
- [35] Chandravanshi V K, Sarkar R, Kamat S V, et al. Effect of boron on microstructure and mechanical properties of thermomechanically processed near alpha titanium alloy Ti-1100[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509(18): 5506-5514.
- [36] Choi B J, Kim Y J. In-Situ (TiB+TiC) particulate reinforced titanium matrix composites: effect of B 4 C size and content[J]. Metals and Materials International, 2013, 19: 1301-1307.
- [37] Sung S Y, Kim Y J. Net-shaping of in-situ synthesized (TiC+ TiB) hybrid titanium matrix composites[J]. Materials transactions, 2005, 46(3): 726-729.
- [38] Kim I Y, Choi B J, Kim Y J, et al. Friction and wear behavior of titanium matrix (TiB+ TiC) composites[J]. Wear, 2011, 271(9-10): 1962-1965.
- [39] Nakane S, Yamada O, Miyamoto Y, et al. Simultaneous synthesis and densification of TiB/α-

- Ti (N) composite material by self-propagating combustion under nitrogen pressure[J]. Solid state communications, 1999, 110(8): 447-450.
- [40] Yamamoto T, Otsuki A, Ishihara K, et al. Synthesis of near net shape high density TiB/Ti composite[J]. Materials Science and Engineering: A, 1997, 239: 647-651.
- [41] Traxel K D, Bandyopadhyay A. Influence of in situ ceramic reinforcement towards tailoring titanium matrix composites using laser-based additive manufacturing[J]. Additive manufacturing, 2020, 31: 101004.
- [42] Yan Q, Chen B, Li J S. Super-high-strength graphene/titanium composites fabricated by selective laser melting[J]. Carbon, 2021, 174: 451-462.
- [43] Wang J, Li L, Tan C, et al. Microstructure and tensile properties of TiCp/Ti6Al4V titanium matrix composites manufactured by laser melting deposition[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2018, 252: 524-536.
- [44] Feng H, Jia D, Zhou Y. Spark plasma sintering reaction synthesized TiB reinforced titanium matrix composites[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2005, 36(5): 558-563.
- [45] Zhang E, Wang H, Zeng S. Microstructure characteristics of in situ carbide reinforced titanium aluminide (Ti3Al) matrix composites[J]. Journal of materials science letters, 2001, 20: 1733-1735. [46] 张长江, (TiB+TiC)/Ti 复合材料高温变形行为及组织性能研究[D]. 2013, 哈尔滨工业大学.
- [47] Gorsse, S, D.B. Miracle, Mechanical properties of Ti-6Al-4V/TiB composites with randomly oriented and aligned TiB reinforcements[J]. Acta Materialia, 2003. 51(9): p. 2427-2442.
- [48] 王沛培, 吕维洁, 覃继宁,等. 热处理对原位自生 7715D TMCs 力学性能的影响[C]. 华东三省一市真空学术交流会. 2009.
- [49] DUNAND D C, BEDELL C M. Acta Materialia [J]. 1996. 44(3): 1063 1076.
- [50] 王冀恒. 原位自生 TMCs 的铸造, 组织和性能研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2015.