

不连续增强钛基复合材料的研究进展

冯 俊^{1,2,3)}, 姜中涛^{2,3)}✉, 韩骐璘^{2,3)}

1) 西南大学材料与能源学院, 重庆 400715 2) 重庆文理学院材料科学与工程学院, 重庆 402160

3) 材料表面科学重庆市重点实验室, 重庆 402160

✉通信作者, E-mail: jiangtao6364@163.com

摘 要 不连续增强相能有效改善钛基体的力学性能, 提高钛基体的耐磨性、高温强度和抗氧化性, 拓宽了钛合金的应用领域。陶瓷增强相具有硬度高、耐磨性好、热稳定、成本低廉等优点, 成为不连续增强钛基复合材料的首选增强相, 其中使用最为广泛的是 TiC 颗粒和 TiB 纤维。纳米碳材料因具有高弹性模量以及高抗拉强度等优异性能, 可有效改善复合材料的强度、塑性, 被用来制备高比强度的钛基复合材料, 近年来成为最具潜力增强体材料。本文从增强体材料的选择出发, 归纳总结了近十年不连续增强钛基复合材料的研究进展, 综述了不同增强体材料对钛基体组织与力学性能的影响以及强化机理, 提出进一步的研究方向, 为提高钛基复合材料的整体性能和扩大其应用范围提供一定的依据。

关键词 不连续增强; 钛基复合材料; 增强相; 强化机制

分类号 TG146.4

Research progress on discontinuous reinforced titanium matrix composites

FENG Jun^{1,2,3)}, JIANG Zhong-tao^{2,3)}✉, HAN Qi-lin^{2,3)}

1) School of Materials and Energy, Southwest University, Chongqing 400715, China

2) School of Material Science and Engineering, Chongqing University of Arts and Sciences, Chongqing 402160, China

3) Chongqing Key Laboratory of Materials Surface and Interface Science, Chongqing 402160, China

✉Corresponding author, E-mail: jiangtao6364@163.com

ABSTRACT The discontinuous reinforcements can effectively improve the mechanical properties, wear resistance, high temperature strength, and oxidation resistance of the titanium matrix, broadening the application fields of titanium materials. Ceramic reinforced phases have become the preferred reinforcements for the discontinuously reinforced titanium matrix composites because of the high hardness, good wear resistance, thermal stability, and low cost, and the TiC particles and TiB fibers are the most widely used. In addition, the nano-carbon materials have also become the most potential reinforcement materials of titanium matrix composites in recent years, due to the excellent properties such as high elastic modulus and high tensile strength, the nano-carbon materials can effectively improve the strength and plasticity of the titanium matrix. In this paper, based on the selection of reinforcements, the research progress of the discontinuously reinforced titanium matrix composites were summarized in the last decade, the effects of different reinforced materials on the microstructure and mechanical properties of titanium matrix and the strengthening mechanism

收稿日期: 2019-07-02

基金项目: 重庆市科委基础研究与前沿探索资助项目(cstc2018jcyjAX0472); 重庆市教育委员会科学技术研究项目(KJQN201801306)

DOI: 10.19591/j.cnki.cn11-1974/tf.2019070001; <http://journals.ustb.edu.cn>

were summarized, and the further research direction was put forward, which provided a certain basis for improving the overall properties of titanium matrix composites and expanding their application.

KEY WORDS discontinuous reinforcement; titanium matrix composites; reinforcements; strengthening mechanism

钛及钛合金具有优异的比强度、耐腐蚀性和生物相容性,在航天航空、汽车、船舶、化工、生物医疗等行业具有良好的应用前景,但钛及钛合金的硬度低、耐磨性差以及高温强度低等缺点限制了其应用范围^[1-2]。在钛及钛合金中加入增强相能有效改善其组织,提高钛材的强度、弹性模量、耐磨性及可加工性等性能,同时赋予材料新性能,拓宽其应用领域。钛基复合材料(titanium matrix composites, TMCs)中的连续纤维增强钛基复合材料由于方向性强、纤维成本高、制备繁琐,主要被应用于制备单向选择性增强部件。相比而言,不连续增强钛基复合材料(discontinuously reinforced titanium matrix composites, DRTMCs)具有各向同性、制备简单、易变形加工、成本低廉等优点,应用领域更为广泛。

通常对不连续增强钛基复合材料增强体的要求有:(1)高强度、高硬度、相近的线性热膨胀系数(coefficients of thermal expansion, CTEs);(2)与纯钛及钛合金基体有良好的相容性及润湿性,可以使增强体均匀分布在基体内部,且具有良好的界面结合状态;(3)增强体与基体不发生界面反应或产生不良反应产物,降低材料性能。目前,在DRTMCs增强体材料中,陶瓷增强材料因其所固有的高硬度、优异的耐磨性以及与钛相似的CTEs,能够与基体具有良好的相容性,而成为首选增强材料,其中TiC_p与TiB_w是最为常用的增强相。添加少量的TiB或TiC可以提高复合材料的强度和耐磨性^[3-6],但一般而言,复合材料强度提升的同时,塑性相对有所下降;通过对复合材料的微观组织结构设计,获得具有网状结构的DRTMCs,可有效改善其塑性、耐磨性、耐腐蚀性等性能^[7-9]。此外,具有优异力学性能的纳米碳材料(石墨烯和碳纳米管)可用于增强TMCs,复合材料表现出良好的强度、塑性、抗疲劳性等性能,符合航天航空材料对轻质高强的要求,是DRTMCs的潜力增强材料之一^[10-13]。

本文从增强体材料选择角度出发,综述近十年来增强体的种类、对钛基复合材料性能的影响以及相应的强化机制,为今后钛基复合材料增强体的选择提供参考。

1 陶瓷增强相

1.1 TiC

在陶瓷增强材料中,TiC因其具有密度低($4.93\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)、熔点高(3067 K)、杨氏模量高(410~450 GPa)、硬度高等特性,而且还具有与钛基体相近的CTEs、良好的相容性,能够有效提高DRTMCs的力学性能以及抗氧化性等性能,被认为是非常适合的钛基复合材料增强体。

TiC增强钛基复合材料的制备方法中,增材制造是目前较为新颖的方法,能够达到近净成形,并缩短前置时间,但是所制备的TiC增强钛基复合材料在强度提高的同时,几乎丧失延展性^[14]。Wang^[15]等通过直接激光制造法制备含有体积分数8%TiC的TiC/Ti6Al4V复合材料,其拉伸屈服强度为1041.7 MPa,而延伸率仅为0.3%。Liu和Shin^[16-17]研究发现TiC存在五种沉淀形态,如图1所示,即初生球状TiC、初生树枝状TiC、共晶TiC、共晶球状TiC以及未熔化的TiC颗粒,TiC形态影响DRTMCs的延展性,因此可以通过调节激光直接沉积的工艺参数对TiC熔化程度以及原位形成的TiC形态进行调控,从而控制DRTMCs的力学性能;研究得到含有体积分数15%TiC的TiC/Ti的压缩屈服强度为1636 MPa,且具有较为可观的14.2%延伸率。

较于外加法制备的钛基复合材料,原位增强钛基复合材料的界面结合状态良好,具有更高的拉伸强度及断裂韧度。目前,可通过原位反应生成的TiNC强化基体性能材料有石墨粉^[18]、过渡金属碳化物(VC^[19-20]、Mo₂C^[20-21])、烃类气体(CH₄^[5])以及B₄C^[8]等;此外,纳米碳材料(石墨烯^[22-23]、碳纳米管^[24-25])在晶界处有微量的TiC生成。

以石墨为原料制备的TiC/Ti复合材料中,TiC_x相为NaCl结构,能显著提高复合材料的耐磨性,改善切削加工性能。Li等^[26]发现石墨片能有效提高钛基复合材料拉伸性能,且细晶效果优于碳纳米管。TiC增强钛基复合材料的强化机理大致分为两种:一是TiC的承载作用能改变裂纹的扩展路径,增加裂纹扩展能量,提高材料强度;二是TiC增强相能细化基体组织,强化基体性能。

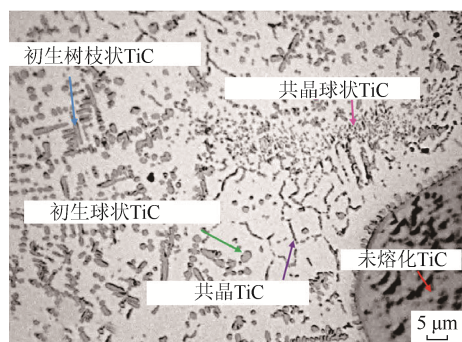


图 1 含有体积分数 15%TiC 的 TiC/Ti6Al4V 复合材料中 TiC 颗粒的形态^[17]

Fig.1 Morphologies of TiC in TiC/Ti6Al4V composites with 15% volume fraction TiC^[17]

与石墨相比,过渡金属碳化物(Mo_2C 、VC)可以提供碳源与 Ti 原位生成 TiC 相,强化基体性能;Mo、V 元素能稳定 β 相,改变基体组织,提高复合材料塑性、高温性能及断裂性能等。Liu 等^[19-20]研究对比了相同条件下 Mo_2C 和 VC 对钛基体力学性能的影响。结果表明,加入 Mo_2C 和 VC 均能有效提高钛基体拉伸强度、硬度及耐磨性,其中 Mo_2C 的强化效果优于 VC;在高温下, $\text{Ti} + x\%\text{Mo}_2\text{C}$ 复合材料具有致密的 TiO_2 外层以及富 Mo 的内部区域,能有效减少氧的进一步扩散及对 TiC 的氧化,具有优异的高温抗氧化性;同时, V 元素在高温下氧化生成较为稀松的 V_2O_5 层,该氧化层不具备保护性,抗氧化性相对较差^[21]。关于过渡金属碳化物增强钛基复合材料的强化机理主要以过渡金属元素 Mo、V 的固溶强化为主,其次为 TiC 相强化以及细晶强化。

高温下烃类气体(CH_4 气体)能在钛颗粒表面形成碳化钛层,复合材料具有更高的硬度和屈服强度^[27-28]。早前, Kim^[29]制备的含有体积分数 10%TiC 的 TiC/Ti6Al4V 复合材料具有高屈服强度 1100 MPa,但延展率不佳(小于 2%)。Zhang 等^[5]以 TiH_2 和 CH_4 为原料,结合气固反应和氢化脱氢工艺制备了 Ti/TiC 复合材料,由于间隙元素质量分数低($\text{O}<0.21\%$, $\text{N}<0.062\%$, $\text{H}<0.011\%$)且微观结构细小均匀,所得复合材料相对密度高($>98\%$),提高强度的同时,也具有较为可观的延伸率。如图 2 所示,含有体积分数 15%TiC 的 TiC/Ti 复合材料的拉伸屈服强度为 628 MPa,延伸率为 12.1%。关于 CH_4 增强钛基复合材料的强化机制主要为:(1) C/N/O 元素的固溶强化;(2) 原位 TiC_p 的第二相强化;(3) 细晶强化,其中复合材料的强化效果以间隙原子的固溶强化和 TiC_p 强化为主。

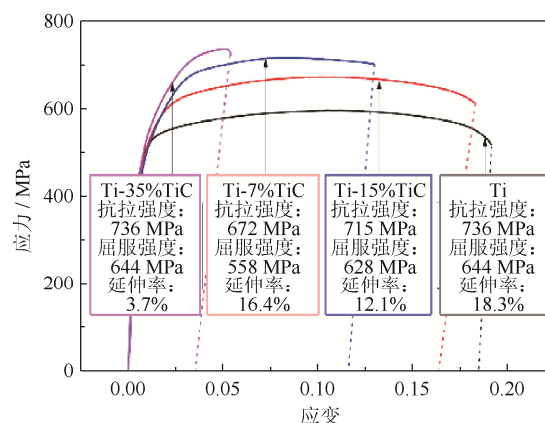


图 2 1300 °C 烧结的 Ti-x%TiC (体积分数) 复合材料的拉伸应力-应变曲线^[5]

Fig.2 Tensile stress-strain curves of the Ti-x%TiC composites (volume fraction) sintered at 1300 °C^[5]

1.2 TiB

TiB 熔点高、弹性模量高、硬度高、具有良好化学和热力学稳定性,在复合材料中呈短纤维状分布,与基体界面洁净且没有明显的界面反应,同样是钛基复合材料的有效增强体。

高温时 TiB₂ 能与 Ti 发生原位自生反应,生成 TiB_w 增强相。TiB_w 增强相能为动态再结晶提供丰富的成核位点,加快再结晶过程的成核速率,细化晶粒尺寸,降低稳态蠕变速率;高硬度的 TiB_w 能有效承载应力,小尺寸的 TiB_w 可引起 Orowan 强化,能显著提高复合材料的综合性能^[27]。Cai 等^[30]以纳米 TiB₂ 与 Ti6Al4V 为原料制备了纳米 TiB 增强钛基复合材料,其成品中没有任何裂缝且接近于全致密;复合材料中针状纳米 TiB 均匀分布在 α -Ti 基体中,含有体积分数 3%TiB 的 TiB/Ti6Al4V 复合材料的纳米硬度为 6.00 GPa,磨损量比基体减少 2 倍,耐磨性明显提高;但纳米 TiB₂ 陶瓷颗粒在强化钛基体强度的同时,会相应降低复合材料塑的性。Huang 等^[31-34]基于 Hashin-Shtrikman 理论和晶界强化理论,以钛合金粉末和 TiB₂ 为原料,开发了一系列 TiB_w 呈准连续网状分布的 TiB_w 增强钛基复合材料,强度提高的同时具备一定的塑性。图 3 为含有体积分数 3.5%TiB_w 的 TiB_w/TA15 复合材料的微观结构,晶界处 TiB_w 形成的网络结构可有效抑制高温状态下晶粒生长,进一步提高晶界强化效果,强化钛合金的室温和高温强度,而且 TiB_w 增强相能有效连接相邻基体颗粒,增加细小单元间的协调变形能力,有效抑制颈缩,改善塑性及变形能力。Huang 等^[31]采用热挤压法制备了含有体积分数 3.4%TiB_w 的

TiB_w/Ti60 复合材料,与基体相比,复合材料的强度和塑性分别从 1080 MPa 增加到 1377 MPa,延伸率从 1.5%增加至 5.0%。在对 TiB_w 增强 TMCs 的形变条件和热处理的研究中发现,高应变率会使网络单元趋于扁平,低应变率和高变形温度能减小热变形

带来的缺陷,有利于保持 TiB_w 网络特征和完整性;热处理时,当老化温度升高,马氏体 α' 含量逐渐增加,复合材料强度下降,但韧性有所提高,因此通过控制形变条件和调节热处理参数可对 TiB_w 增强钛基复合材料综合性能进行调控。

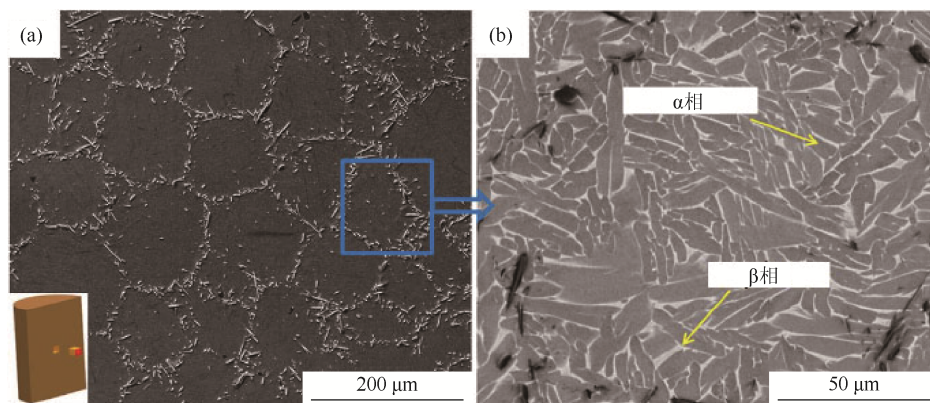


图 3 含有体积分数 3.5%TiB_w 的 TiB_w/TA15 复合材料网络分布显微形貌^[31]

Fig.3 Microstructure of TiB network distribution in the TiB_w/TA15 composites with the TiB_w volume fraction of 3.5%^[31]

1.3 TiB+TiC

B₄C 硬度高,具有优秀的耐磨性,可以同时原位生成 TiC_p 和 TiB_w 增强相,与钛基体形成良好的界面结合,强化基体性能,因此同样是制备高强度钛基复合材料的有效添加物^[35-36]。

以 B₄C 为原料制备的(TiB + TiC)/Ti 中,增强体沿晶界分布,TiC 主要呈等轴状或近等轴状,TiB 为针状,经过热挤压变形后,TiB 晶须平行于变形轴排列,而 TiC 颗粒则沿挤出方向略微伸长^[9,37]。复合材料主要是通过 TiB 和 TiC 的协同作用,提高钛基体强度,同时改善延展性。室温下,当复合材料断裂时,TiB 和 TiC 颗粒能使裂纹尖端钝化并在应力下有效阻止裂纹扩展,抑制位错运动,提高复合材料的强度;高温下,TiB 可以减小氧化物粗颗粒引起的负面影响,从而改善复合材料的延展性^[38]。Li 等^[36]采用粉末冶金和热挤压法制备了钛基复合材料,当 B₄C 的体积分数从 0 增加到 5.0%时,钛基复合材料的拉伸强度从 654 MPa 逐渐增加到 1138 MPa,但延伸率相应地从 32.4%下降到 2.6%。由于网状结构能在一定程度上改善延展性,Huang^[8,39]采用纳米级 B₄C,在 1000 °C 放电等离子烧结条件下,制备了具有 3D 准连续网状结构(TiB + TiC)/Ti 复合材料,其显微形貌如图 4 所示。由图可知,在含有体积分数 5%(TiB + TiC)的(TiB + TiC)/Ti6Al4V 复合材料中,TiB 纳米线形成网状结构,TiC 颗粒沿网络边界分布,复合材料强度提高,同时具有可观的

延展性。这是因为:(1)高纵横比的 TiB 纳米线载荷传递效率高,有效提高复合材料的强度,且弯曲时不会突然断裂,具有一定的可塑性;(2)TiB 纳米线形成的 3D 网络编织结构能使裂纹偏转,有助于保持良好的拉伸延展性。烧结后的(TiB + TiC)/Ti 纳米复合材料同时具有高拉伸强度(>800 MPa)和优异的拉伸延展性(>20%),但 TiB 纳米线受烧结温度影响,随着烧结温度的升高,TiB 纳米线沿其(100)平面发生粗化,成为微晶须,导致拉伸强度有所损失。

综上所述,陶瓷增强相增强钛基复合材料的力学性能如表 1 所示。

2 纳米碳材料

纳米碳材料包括石墨烯和碳纳米管,其碳原子采取 sp² 杂化,具有高抗拉强度及高模量等优异的力学性能,且比表面积高,能够与基体形成强界面结合,利于界面处的应力转移,可制备超高比强度的材料,因此是钛基复合材料的潜力增强体。但目前主要存在一些问题亟待解决:一是分散性,碳纳米材料的高比表面积、高表面能以及疏水性使得单体之间有较强的范德华力,具有团聚倾向,不易分散;二是界面反应不易控制,碳纳米管或石墨烯容易与 Ti 反应生成 TiC,TiC 在一定程度上可以增强复合材料的力学性能,但过度的界面反应反而破坏纳米碳材料本身的特殊结构,降低强化效果^[11-12,22]。

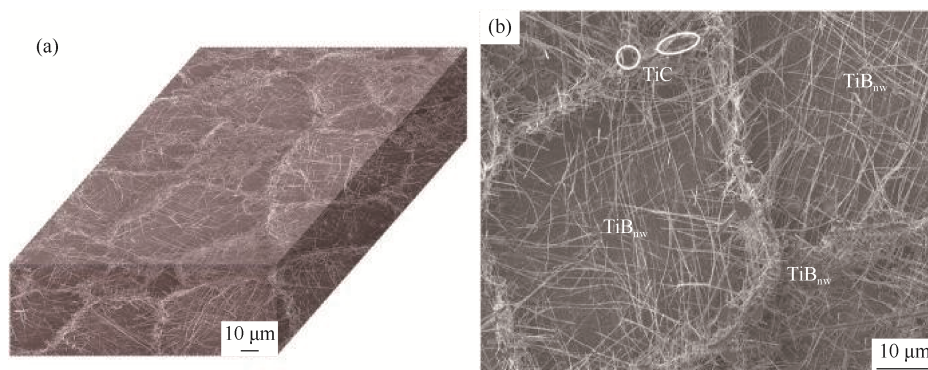


图 4 含有体积分数 5%(TiB + TiC)的(TiB + TiC)/Ti6Al4V 烧结样的微观结构形貌: (a) 烧结后 3D 网状结构; (b) 典型微观结构^[39]

Fig.4 Microstructure of the deep-etched as-sintered (TiB + TiC)/Ti6Al4V samples with the (TiB + TiC) volume fraction of 5%: (a) the 3D presentation of the as-sintered microstructure; (b) the typical microstructure^[39]

表 1 陶瓷增强钛基复合材料的力学性能

Table 1 Mechanical properties of the ceramic reinforced TMC

反应体系	增强相 (体积分数) / %	制备方法	烧结温度 / ℃	抗拉强度 / MPa	抗压强度 / MPa	屈服强度 / MPa	延伸率 / %	参考 文献
TiC-Ti64	15%TiC	激光直接沉积	—	—	1636 ± 23	1310 ± 22	14.1 ± 0.2	[17]
C-Ti	0.4% TiC	放电等离子烧结	800	638.0	—	504.6	28.0	[26]
Mo ₂ C-Ti	5%TiC	真空烧结	1300	834.5	—	827.8	4.6	[20]
VC-Ti	5%TiC	真空烧结	1300	596.7	—	590.9	5.3	[20]
CH ₄ -TiH ₂	15%TiC	气固反应	1300	715.0	—	615.0	12.1	[5]
TiB ₂ -TA15	5%TiB _w	真空烧结	1100	773.0	—	—	16.0	[6]
B ₄ C-Ti	5%(TiB + TiC)	放电等离子烧结	1000	808 ± 9	—	658 ± 11	20.2 ± 1.3	[8]
B ₄ C-Ti	10.93%TiB+ 2.81%TiC	放电等离子烧结	1000	916 ± 44	—	1138 ± 16	2.6 ± 0.7	[36]

2.1 石墨烯

石墨烯纳米片 (graphene nano flakes, GNFs) 由数十个二维碳层堆叠而成, 性质与单层石墨烯相似, 但制备工艺更为简单且价格低。GNFs 的高比表面积和纵横比能有效细化基体晶粒尺寸, 同时有效抑制轧制过程中边界处生成的薄片状晶粒和动态再结晶, 提高复合钛材的比强度、耐磨性等性能。Cao 等^[40]通过热等静压法制备的 GNFs/Ti6Al4V 复合材料热处理后相对密度达 99.1%。GNFs 在钛晶粒边界附近呈带状, 与钛基体存在 TiC 界面结合方式, 但由于 GNFs 化学性质的高稳定性, 一定程度上仍然保持其分层的微观结构, 层间距为 0.34 nm。结果表明, 含有质量分数 0.5%GNF 的 GNF/Ti 复合材料的弹性模量为 125 GPa, 极限抗拉强度为 1058 MPa, 屈服强度为 1021 MPa, 较于钛基体分别提高 12.3%、20.1%和 14.6%, 且 GNF/Ti 复合材料的伸长率与基体相当。纳米碳材料的分散性可通过超声处理得到有效改善, 但当纳米碳材料质量分数超过 1%时, 易

发生团聚, 导致复合材料力学性能下降; 通过化学官能化或附接适当的纳米结构, 能改善分散性同时缓解界面反应, 保留完整的 GNF 结构。Mu 等^[22]制备的 Ni-GNFs/Ti 复合材料中, Ni-GNFs 与基体之间存在以 Ti/Ti₂Ni/纳米 TiC_x/Ni-GNFs 模式相结合的特殊界面, 使得增强相均匀分散于基体中, 大大提高了载荷传输能力, 其拉伸应力-应变曲线如图 5 所示。由于 Ni-GNFs 与 Ti 间的特殊界面, GNF 保留较为完整的结构, 强化效果更好, 因此较于 GNFs/Ti 复合材料, Ni-GNFs/Ti 复合材料的拉伸强度更高, 具有更大的载荷传递作用。

氧化石墨烯 (graphene oxide, GO) 表面分布有丰富的官能团, 能优先与 Ti 发生反应, 保留石墨烯的特殊结构, 提高复合材料的强度。Dong 等^[41]以 GO 为原料, 利用放电等离子烧结工艺制备的 GO/Ti 复合材料中, GO 均匀分散于钛基体中, 并保持完整结构, 但在晶界处出现团聚, 其中含有质量分数 0.6%GO 的 GO/Ti 复合材料的 0.2%屈服强度为 446 MPa。

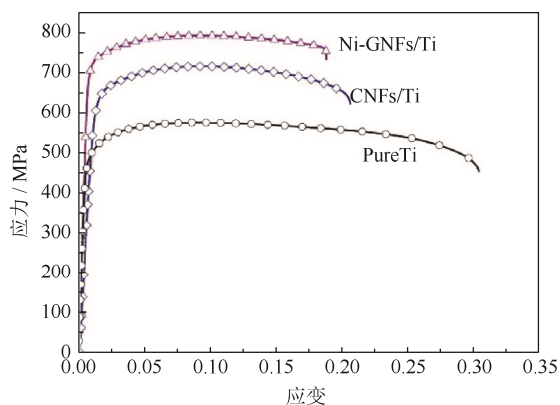


图 5 Ni-GNFs/Ti、GNFs/Ti 复合材料和纯 Ti 的拉伸应力-应变曲线^[40]

Fig.5 Tensile stress-strain curves of Ni-GNFs/Ti, GNFs/Ti composite, and pure Ti^[40]

关于 GNFs/Ti 的强化机制，早前普遍认为主要在于原位生成的 TiC 强界面可以有效的将负载转移。目前，大多数的文献研究表明，具有大面积二维结构的残余 GNF 能够抑制热处理过程中基体晶粒长大，阻碍位错运动和裂纹扩展，强化基体性能，而其多重褶皱结构能与基体良好结合，在塑性变形期 GNF 被拉直和变平，提高复合材料延展性。

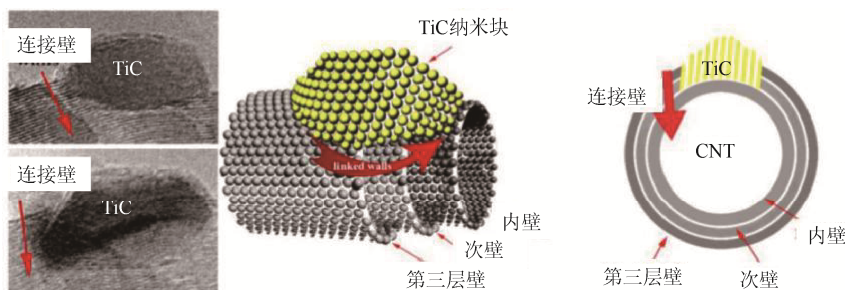


图 6 碳纳米管壁以 TiC 方式结合示意图^[43]

Fig.6 Schematic illustration of the CNT walls bonded together through the TiC formation^[43]

表 2 纳米碳材料增强钛基复合材料力学性能

Table 2 Mechanical properties of the nano-carbon reinforced TMCs

反应体系	增强相 (质量分数) / %	制备方法	烧结温度 / K	抗拉强度 / MPa	屈服强度 / MPa	延伸率 / %	参考 文献
Ti-GNF	0.10	放电等离子烧结	876	887	817.0	10.0	[23]
Ti-GNF	0.05	放电等离子烧结 + 热轧	823	722	651.0	19.0	[22]
Ti-Ni-GNF	0.05	放电等离子烧结 + 热轧	823	793	748.0	18.0	[22]
Ti-GO	0.60	放电等离子烧结	1273	535	446.0	11.0	[41]
Ti-MWCNT	0.50	放电等离子烧结	1073	—	1056.0 ± 14.0	27.0 ± 0.4	[45]
Ti-VGCF	0.40	放电等离子烧结	1073	696	542.2	27.3	[26]

VGCF 为气相生长碳纤维

2.2 碳纳米管

碳纳米管 (carbon nanotube, CNT) 可分为单壁、双壁和多壁，具有密度低 ($1.7 \sim 2.0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)、杨氏模量高 (最大可达到 1 TPa)、纵横比高，力学性能优良，导热、导电良好等优势^[13]。可与 Ti 反应生成纳米尺度的 TiC_x ，有利于提高复合材料的强度和硬度，残余的 CNT 能形成复合强化，改善复合材料的综合性能。

多壁碳纳米管 (multi-walled carbon nanotube, MWCNT)^[42-43]与 Ti 反应生成的纳米 TiC 颗粒，且存在 $\text{TiC}(200)/\text{MWCNT}(002)$ 的界面取向关系。如图 6 所示，碳纳米管壁之间通过 TiC 连接在一起，可实现壁间的有效载荷传递，提高力学性能，同时改善热稳定性。此外，均匀分布且具有高纵横比的 MWCNT 具有更有效的电子传导路径，与 Ti 基体电子隧穿距离更短，可有效提高材料的导电性^[24]。关于 CNT 增强钛基的强化机制，早期认为主要是原位生成的 TiC 弥散体能有效细化基体晶粒尺寸，增强主要为细晶强化和弥散强化，而目前认为 CNT 的强化效果更多来源于其独特的结构，过度界面反应及分散性差均会降低复合材料性能^[12,44]。纳米碳增强钛基复合材料的力学性能如表 2 所示。

3 结语与展望

在不连续增强钛基复合材料的增强材料中, 陶瓷增强相 (TiC 和 TiB) 能有效提高钛基复合材料的室温和高温力学强度、耐磨性等。在可通过原位反应生成 TiC 增强相的原料中, 相较于碳粉和石墨而言, 过渡金属碳化物及烃类气体的强化机理更为复杂, 但获得的复合材料综合性能更加优异。陶瓷相增强复合材料普遍存在强度-塑性平衡问题, 对于无后续热处理的不连续增强钛基复合材料, 可通过设计制备具有网状结构的钛基复合材料有效解决此类问题。另外, TiC 颗粒和 TiB 纤维的协同复合作用也可改善基体性能, 复合材料在具有高强度的同时, 保持一定的塑性。

纳米碳材料除了作为碳源, 原位反应生成 TiC 增强相之外, 其特殊的微观结构能更有效的提高不连续增强钛基复合材料的力学性能, 同时改善钛材的导热性及导电性; 其分散性差以及界面反应不易控制等问题, 可通过表面化学官能化或附接适当的纳米结构等方法得到缓解, 并进一步提高不连续增强钛基复合材料的力学性能。在现有的文献报道中, 关于原位反应生成 TiC 对复合材料界面状态影响的研究还不够深入, 对纳米碳材料特殊结构强化复合材料机制的研究观点不一。因此未来在钛基复合材料的研究方向应集中在以下几个方面:

(1) 增强材料的多样化以及复合化。开发新型增强材料以及设计制备具有多尺度复合强化的钛基复合材料, 优化复合材料的综合性能, 进一步推动钛基复合材料基础理论的发展。目前已有关于羟基磷灰石、 Ti_5Si_3 等材料用于增强钛基复合材料的研究, 表现出优异的综合性能, 在生物医疗和航海领域具有一定的应用前景。

(2) 纳米碳材料与钛基体的界面研究。

(3) 发展不连续增强钛基复合材料制备的新技术, 如增材制造和激光沉积等工艺在不连续增强钛基复合材料的应用及研究; 制备具有结构可设计性的钛基复合材料, 优化其力学性能。

参考文献

[1] Wu Q C, Ji Z, Jia C C, et al. Research progress on titanium and titanium alloys used as implant materials for human body. *Powder Metall Technol*, 2019, 37(3): 225
(武秋池, 纪箴, 贾成厂, 等. 钛及钛合金人体植入材料研究进展. 粉末冶金技术, 2019, 37(3): 225)

[2] Liu C, Kong X J, Wu S W, et al. Research progress on

metal injection molding of titanium and titanium alloys. *Powder Metall Technol*, 2017, 35(2): 150
(刘超, 孔祥吉, 吴胜文, 等. 钛及钛合金金属粉末注射成形技术的研究进展. 粉末冶金技术, 2017, 35(2): 150)

[3] Elkhateeb M G, Shin Y C. Molecular dynamics-based cohesive zone representation of Ti6Al4V/TiC composite interface. *Mater Des*, 2018, 155: 161

[4] Liu C, Kong X J, Wu S W, et al. Research on powder injection molding of Ti6Al4V alloys for biomedical application. *Powder Metall Technol*, 2018, 36(3): 217
(刘超, 孔祥吉, 吴胜文, 等. 生物医用 Ti6Al4V 合金粉末注射成形工艺研究. 粉末冶金技术, 2018, 36(3): 217)

[5] Zhang C, Guo Z M, Yang F, et al. *In situ* formation of low interstitials Ti-TiC composites by gas-solid reaction. *J Alloys Compd*, 2018, 769: 37

[6] Feng Y J, Cui G R, Zhang W C, et al. High temperature tensile fracture characteristics of the oriented TiB whisker reinforced TA15 matrix composites fabricated by pre-sintering and canned extrusion. *J Alloys Compd*, 2018, 738: 164

[7] Yi M, Zhang X Z, Liu G W, et al. Comparative investigation on microstructures and mechanical properties of (TiB + TiC)/Ti6Al4V composites from Ti-B₄C-C and Ti-TiB₂-TiC systems. *Mater Charact*, 2018, 140: 281

[8] Huang L Q, Ma Q, Liu Z M, et al. *In situ* preparation of TiB nanowires for high-performance Ti metal matrix nanocomposites. *J Alloys Compd*, 2018, 735: 2640

[9] Rielli V V, Amigó-Borrás V, Contieri R J. Microstructural evolution and mechanical properties of *in-situ* as-cast beta titanium matrix composites. *J Alloys Compd*, 2019, 778: 186

[10] Song Y, Chen Y, Liu W W, et al. Microscopic mechanical properties of titanium composites containing multi-layer graphene nanofillers. *Mater Des*, 2016, 109: 256

[11] Mu X N, Cai H N, Zhang H M, et al. Uniform dispersion of multi-layer graphene reinforced pure titanium matrix composites via flake powder metallurgy. *Mater Sci Eng A*, 2018, 725: 541

[12] Munir K S, Li Y C, Lin J X, et al. Interdependencies between graphitization of carbon nanotubes and strengthening mechanisms in titanium matrix composites. *Materialia*, 2018, 3: 122

[13] Munir K S, Zheng Y F, Zhang D L, et al. Improving the strengthening efficiency of carbon nanotubes in titanium metal matrix composites. *Mater Sci Eng A*, 2017, 696: 10

[14] Liu S Y, Shin Y C. Additive manufacturing of Ti6Al4V alloy: A review. *Mater Des*, 2019, 164: 107552

[15] Wang F, Mei J, Jiang H, et al. Laser fabrication of Ti6Al4V/TiC composites using simultaneous powder and wire feed. *Mater Sci Eng A*, 2007, 445: 461

[16] Liu S Y, Shin Y C. Simulation and experimental studies on microstructure evolution of resolidified dendritic TiC_x in laser direct deposited Ti-TiC composite. *Mater Des*, 2018, 159: 212

[17] Liu S Y, Shin Y C. The influences of melting degree of TiC reinforcements on microstructure and mechanical

- properties of laser direct deposited Ti6Al4V–TiC composites. *Mater Des*, 2017, 136: 185
- [18] Wang H W, Qi J Q, Zou C M, et al. High-temperature tensile strengths of *in situ* synthesized TiC/Ti-alloy composites. *Mater Sci Eng A*, 2012, 545: 209
- [19] Liu Y B, Liu Y, Tang H P, et al. Reactive sintering mechanism of Ti+Mo₂C and Ti+VC powder compacts. *J Mater Sci*, 2011, 46(4): 902
- [20] Liu Y B, Liu Y, Tang H P, et al. Fabrication and mechanical properties of *in situ* TiC/Ti metal matrix composites. *J Alloys Compd*, 2011, 509(8): 3592
- [21] Liu Y B, Liu Y, Zhao Z W, et al. Effect of addition of metal carbide on the oxidation behaviors of titanium matrix composites. *J Alloys Compd*, 2014, 599: 188
- [22] Mu X N, Cai H N, Zhang H M, et al. Uniform dispersion and interface analysis of nickel coated graphene nanoflakes/pure titanium matrix composites. *Carbon*, 2018, 137: 146
- [23] Mu X N, Zhang H M, Cai H N, et al. Microstructure evolution and superior tensile properties of low content graphene nanoplatelets reinforced pure Ti matrix composites. *Mater Sci Eng A*, 2018, 687: 164
- [24] Wang F C, Zhang Z H, Sun Y J, et al. Rapid and low temperature spark plasma sintering synthesis of novel carbon nanotube reinforced titanium matrix composites. *Carbon*, 2015, 95: 396
- [25] Srihalaji M, Mukherjee B, Bakshi S R, et al. *In-situ* formed graphene nanoribbon induced toughening and thermal shock resistance of spark plasma sintered carbon nanotube reinforced titanium carbide composite. *Composites Part B*, 2017, 123: 227
- [26] Li S F, Sun B, Imai H, et al. Powder metallurgy titanium metal matrix composites reinforced with carbon nanotubes and graphite. *Composites Part A*, 2013, 48: 57
- [27] Kim Y J, Chung H, Kang S J L. Processing and mechanical properties of Ti–6Al–4V/TiC *in situ* composite fabricated by gas-solid reaction. *Mater Sci Eng A*, 2002, 333: 343
- [28] You L, Yang F, Zhang C, et al. *In-situ* synthesized TiC particle-reinforced titanium matrix composites prepared by gas-solid reaction. *Powder Metall Technol*, 2019, 37(3): 196 (尤力, 杨芳, 张策, 等. 气固反应原位生成 TiC 颗粒增强钛基复合材料. 粉末冶金技术, 2019, 37(3): 196)
- [29] Kim Y J, Chung H, Kang S J L. *In situ* formation of titanium carbide in titanium powder compacts by gas-solid reaction. *Composites Part A*, 2001, 32(5): 731
- [30] Cai C, Radoslaw C, Zhang J L, et al. *In-situ* preparation and formation of TiB/Ti6Al4V nanocomposite via laser additive manufacturing: Microstructure evolution and tribological behavior. *Powder Technol*, 2019, 342: 73
- [31] Huang L J, Yang F Y, Hu H T, et al. TiB whiskers reinforced high temperature titanium Ti60 alloy composites with novel network microstructure. *Mater Des*, 2013, 51: 421
- [32] Huang L J, Wang S, Dong Y S, et al. Tailoring a novel network reinforcement architecture exploiting superior tensile properties of *in situ* TiB_w/Ti composites. *Mater Sci Eng A*, 2012, 545: 187
- [33] Huang L J, Geng L, Peng H X. Microstructurally inhomogeneous composites: Is a homogeneous reinforcement distribution optimal? *Prog Mater Sci*, 2015, 71: 93
- [34] Zhang R, Wang D J, Huang L J, et al. Deformation behaviors and microstructure evolution of TiB_w/TA15 composite with novel network architecture. *J Alloys Compd*, 2017, 722: 970
- [35] Tabrizi S G, Sajjadi S A, Babakhani A, et al. Influence of spark plasma sintering and subsequent hot rolling on microstructure and flexural behavior of *in-situ* TiB and TiC reinforced Ti6Al4V composite. *Mater Sci Eng A*, 2015, 624: 271
- [36] Li S F, Kondoh K, Imai H, et al. Strengthening behavior of *in situ*-synthesized (TiC–TiB)/Ti composites by powder metallurgy and hot extrusion. *Mater Des*, 2016, 95: 127
- [37] Choi B J, Kim I L Y, Lee Y Z, et al. Microstructure and friction/wear behavior of (TiB+TiC) particulate-reinforced titanium matrix composites. *Wear*, 2014, 318(1-2): 68
- [38] Hu Z Y, Cheng X W, Li S L, et al. Investigation on the microstructure, room and high temperature mechanical behaviors and strengthening mechanisms of the (TiB + TiC)/TC4 composites. *J Alloys Compd*, 2017, 726: 240
- [39] Huang L Q, Wang L H, Ma Q, et al. High tensile-strength and ductile titanium matrix composites strengthened by TiB nanowires. *Scripta Mater*, 2017, 141: 133
- [40] Cao Z, Wang X D, Li J L, et al. Reinforcement with graphene nanoflakes in titanium matrix composites. *J Alloys Compd*, 2017, 696: 498
- [41] Dong L L, Xiao B, Liu Y, et al. Sintering effect on microstructural evolution and mechanical properties of spark plasma sintered Ti matrix composites reinforced by reduced graphene oxides. *Ceram Int*, 2018, 44(15): 17835
- [42] Vasanthakumar K, Karthiselva N S, Chawake N M, et al. Formation of TiC_x during reactive spark plasma sintering of mechanically milled Ti/carbon nanotube mixtures. *J Alloys Compd*, 2017, 709: 829
- [43] Saba F, Sajjadi S A, Haddad-Sabzevar M, et al. Formation mechanism of nano titanium carbide on multi-walled carbon nanotube and influence of the nanocarbides on the load-bearing contribution of the nanotubes inner-walls in aluminum-matrix composites. *Carbon*, 2017, 115: 720
- [44] Kondoh K, Threrujirapong T, Umeda J, et al. High-temperature properties of extruded titanium composites fabricated from carbon nanotubes coated titanium powder by spark plasma sintering and hot extrusion. *Compos Sci Technol*, 2012, 72(11): 1291
- [45] Sun Q, Yang Y Q, Luo X. Interfacial fracture toughness of fiber reinforced titanium matrix composites by push out test. *Rare Met Mater Eng*, 2017, 46(10): 2794