

# 原位合成钛基复合材料的最新进展

肖代红\* 黄伯云

(中南大学粉末冶金国家重点实验室,长沙 410083)

**摘要:** 原位合成钛基复合材料以其高比强、高比模量引起了人们的广泛关注,尤其是如何提高其高温性能成为近年来钛基复合材料研究的热点。本文综合评述了原位合成钛基复合材料的最新进展,包括各种制备方法、增强体与钛基体的选择、各种增强体的反应体系以及原位合成钛基复合材料显微组织与力学性能,指出了原位合成钛基复合材料今后的发展方向。

**关键词:** 钛基复合材料;原位合成;制备方法;力学性能

## New progress on in situ titanium matrix composites

Xiao Daihong, Huang Boyun

(State Key Laboratory for Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** In-situ titanium matrix composites attracted more and more attention because of their high ratios of strength and elastic module to their weight, especially their good mechanical properties at elevated temperature. New research progress on in situ titanium matrix composites has been summarized. The characterizations of in situ titanium composites are reviewed in detail including materials processing, the choice of reinforcement and matrix alloy, the reaction system of different reinforcements, and the microstructure and mechanical properties of matrix composites. Moreover, the further research fields of the in situ titanium matrix composites are also discussed.

**Key words:** titanium matrix composites; in situ composite; processing; mechanical properties

钛基复合材料具有高的比强度、比刚度和耐高温特性,有望成为超高音速宇航飞行器和下一代先进航空发动机的候选材料,它主要分为连续纤维增强和非连续增强钛基复合材料。传统制备非连续增强复合材料的方法有粉末冶金、喷射沉积、机械合金化和各种铸造方法。这些方法都是通过在熔融或粉末基体材料中添加陶瓷增强相制得,而增强相是事先制成的,可视为是外加法。增强相的尺寸由开始添加的陶瓷增强物的尺寸所决定,一般为几十微米。由于钛及其合金性质活泼,还必须要解决增强体和基体合金的润湿、反应界面等一系列问题。与普通铸造材料相比,制造成本高,价格昂贵。

近年来发展出了一种新型的复合材料制备技术——原位合成,其中的增强相是通过外加元素之间发生化学反应而生成<sup>[1-3]</sup>。与传统外加法制得的

复合材料相比,原位合成钛基复合材料有以下优点:制备工艺简单,可以用传统的钛合金熔炼和加工加工工艺制备大尺寸的钛基复合材料,如:挤压、锻造、轧制等,大大降低了成本;增强体和基体在热力学上稳定,因此在高温工作时,性能不易退化;增强物和基体的界面干净,没有界面反应物;原位生成的增强相在基体中分布均匀,表现出优良的力学性能。

### 1 原位合成钛基复合材料的主要制备方法

十几年来已经发展了多种制备技术来优化原位合成复合材料的结构和性能。主要方法如下:

#### 1.1 高温自蔓延合成法(SHS)

高温自蔓延合成法是由前苏联学者 Merzhanov 在上世纪 60 年代末期发明的,它是利用放热反应使混和体系的反应自发地持续进行,而生成金属陶瓷

\* 肖代红(1971-),男,副研究员,博士后。E-mail:daihongx@mail.csu.edu.cn

收稿日期:2006-09-20

或金属间化合物的一种方法<sup>[4]</sup>。Nakane等<sup>[5-7]</sup>用Ti和B的粉末压制体,通过SHS和随后的密实过程,合成了含TiB晶须的钛基复合材料。其密度接近材料的理论密度,表现出高的硬度和抗断裂性。Kunrath<sup>[8-9]</sup>制备了含(TiC+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)>50%(体积分数)的钛基复合材料,显示出较好的高温耐热性能。

### 1.2 放热扩散法(EXD)

热扩散法是在上世纪80年代由美国Martin Marietta实验室开发的<sup>[10]</sup>。该方法是把含高温相(X,Y)元素的粉末和基体金属粉末(A)在一起加热,在一定温度下,通常是高于A相的熔点,但低于XY相的生成温度,元素X和元素Y相互之间发生放热反应,在A的基体中形成增强相粒子。Zhang与Yang等<sup>[11-12]</sup>用该方法制备了TiC增强的钛基复合材料,发现添加合金元素Al以后,TiC的形貌发生很大的变化。而Ma等<sup>[13]</sup>用此方法制备了TiB晶须及TiC颗粒增强的钛复合材料,并研究了其高温蠕变性能,发现其蠕变性能明显超过钛基体。

### 1.3 熔铸法(IM)

熔铸法是采用传统的钛合金熔炼工艺,直接将所需的反应物和钛合金基体一起熔炼,在熔炼过程中发生反应,生成原位合成的增强相。采用普通的熔铸法,在不改变原钛合金熔炼工艺和设备的条件下,制备钛合金复合材料,可以大大降低成本。上海交通大学张荻等<sup>[14-17]</sup>利用传统的非自耗电弧熔炼钛合金的方法制得了TiC/Ti、TiB/Ti、(TiC+TiB)/Ti、(TiB+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/Ti、(TiB+Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/Ti及(TiC+TiB+Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/Ti-6.6Al复合材料。Soboyejo等<sup>[18-20]</sup>采用感应凝壳熔炼技术,制备出TiB晶须增强的钛基复合材料,并研究了其力学性能。孙巧艳等<sup>[21]</sup>采用熔铸法合成了Ti<sub>2</sub>Cu/Ti复合材料,并对其力学性能及强韧化机制进行了详细研究。

### 1.4 燃烧辅助铸造法(CAC)

该方法也被称为燃烧辅助合成(CAS),是将燃烧合成和传统的熔铸方法结合起来,制备原位合成复合材料<sup>[13]</sup>。通常是将粉末混和并压成坯料,再将坯料和基体金属熔化,倒入石墨模中。在熔化过程中,通过反应物之间的放热反应生成陶瓷增强相。

目前,已利用此方法制备出以TiC、TiB、TiB<sub>2</sub>、TiN等为增强体的复合材料。Lin、Yoon以及Tsang等<sup>[22-24]</sup>分别用CAC方法制备出了TiC增强Ti基复合材料。Taneoka、Lu、Ma及Lü等<sup>[25-28]</sup>制备了

TiB增强的钛基复合材料,TiB呈晶须状,含量从10%到30%(体积分数),直径为0.1~0.3μm。Ma、Ranganath以及Nagayama等<sup>[13, 29-30]</sup>分别将B<sub>4</sub>C粉末和Ti粉混和,结合传统的熔化和燃烧反应,制备了(TiB<sub>2</sub>+TiC)增强的钛基复合材料,其中TiB为晶须,TiC为等轴颗粒,该材料具有优良的综合力学性能。到目前为止,利用CAC方法,从Ti-C、Ti-B、Ti-B<sub>4</sub>C、Ti-BN体系中,已成功制备了TiC/Ti、TiB/Ti、(TiB+TiC)/Ti、(TiB+TiN)/Ti等多种钛基复合材料。

### 1.5 快速凝固法(RSP)

该方法是将传统的熔铸工艺和快速凝固技术结合起来制备原位合成钛基复合材料。如:通过对Ti-B和Ti-Si体系进行大过冷、高冷却速率的快速凝固,可制备含高体积分数增强相的钛基复合材料。增强相或者在凝固前生成,或者在随后的时效过程中从过饱和固溶体中析出形成<sup>[31-35]</sup>。先用等离子电弧熔化/离心喷射技术制备含Si或B的钛合金粉末,再将粉末压实、热挤成形。最终材料中的增强相为:长约4μm,长径比为5~10的TiB晶须或直径约为1μm的TiSi<sub>2</sub>颗粒。梁亚静等<sup>[36]</sup>利用激光快速成形法制备不同比例的TiC+TiB/Ti复合材料,发现TiC主要以树枝状和等轴状或近似等轴状存在,TiB主要以针状或短纤维状存在。

### 1.6 机械合金化法(MA)

该方法是将两种或两种以上的金属与金属,或金属与非金属的粉末混合物进行研磨,最终形成具有微细组织的合金。近年来,该方法广泛地用于制备原位合成陶瓷颗粒增强的金属基复合材料,目前在制备钛基复合材料方面也有了一些研究。Lu等<sup>[37]</sup>把原始粉末Ti和B,以及Ti、Al、B通过机械合金化方法,制备出TiB和TiB<sub>2</sub>增强的TiAl复合材料。蔡海斌等<sup>[38]</sup>采用高能球磨工艺对TiB<sub>2</sub>和Ti粉末进行机械混合,再通过真空热压的方法制备出TiB增强的钛基复合材料,TiB增强体呈晶须状,晶须直径为0.5μm、长度在60μm左右,增强相在基体中分布较均匀,与基体之间界面平整、干净。

### 1.7 反应热压法(RHP)

反应热压法是在EXD的技术上发展起来的。它将放热发应生成增强体和随后的热固结工艺合二为一,制备出致密的原位增强复合材料<sup>[39]</sup>。Liu与Zhen等<sup>[40-41]</sup>将Ti粉和C粉混和后在高温、高压条

件下合成了纳米级 TiC 增强的钛基复合材料。Gorsse 与 Kobayashi 等<sup>[42-43]</sup>将 TiB<sub>2</sub> 和 Ti 或 Ti 合金粉末在一定压力、温度下进行热压,在此过程中, TiB<sub>2</sub> 和 Ti 自发发生反应生成 TiB。生长出的 TiB 晶须呈针状,横截面呈六角状,在 Ti 或 Ti 合金基体中分散均匀。和基体合金相比,钛基复合材料具有很高的抗拉强度、弹性模量和耐磨性。Ma 等<sup>[27, 44]</sup>研究了用 RHP 方法在 Ti 基体中可能原位生成 TiB 的 4 种体系:Ti-B、Ti-TiB<sub>2</sub>、Ti-B<sub>4</sub>C 和 Ti-BN,结果表明都有 TiB 生成,而在 Ti-B<sub>4</sub>C 体系中有 TiC 相的生成;在 Ti-TiB<sub>2</sub> 体系中还有部分 TiB<sub>2</sub>;在 Ti-TiN 体系中没有发现 Ti 的氮化物生成。Ni 等<sup>[45]</sup>采用 B<sub>4</sub>C 粉和钛粉通过 RHP 法合成了 TiB/Ti 复合材料,发现 TiB 呈晶须状。

## 2 原位合成钛基复合材料的增强体和钛基体选择

金属基复合材料的增强体一般有纤维、晶须和颗粒几种形态。在原位合成钛基复合材料中,增强相主要为颗粒和晶须。由于钛合金在实际应用中大多是在高温环境下,而在高温下钛合金性质活泼,因此,增强体和钛合金基体必须具有良好的相容性。相容性差的体系,在材料的使用过程中,增强体会和基体脱落而导致整个复合材料失效。另外,选择的增强体和钛合金基体在热力学上必须是稳定的。

一些常用的增强体性能如表 1 所示。其中 TiB 和钛及钛合金在热力学上相容,密度与钛合金相近,泊松比相同,热膨胀系数和钛合金相差在 50% 以内,而 TiB 的杨氏弹性模量为 550GPa,是钛合金的 5 倍,抗拉强度比钛大了许多,因此,最近很多研究者将 TiB 作为增强体<sup>[46-48]</sup>。另一方面,对 SiC 颗粒增强钛基复合材料的研究发现,存在降低界面强度的反应产物。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与基体钛合金之间也不稳定<sup>[49]</sup>。综合分析认为 TiB 是最适合作为高温钛基复合材料的增强体之一,而 TiC 也可用来做耐磨非连续增强钛基复合材料的增强体。

氧化物、尤其是稀土氧化物也可作为钛基复合材料的增强体。和基体金属相比,氧化物弥散的合金可以显著提高合金的高温强度。研究表明,在钛合金中加入一定量的稀土,如 La、Ce、Nd、Er、Gd、Dy、Y 等<sup>[50-52]</sup>,可以大大提高基体的高温瞬时强度

和持久强度。这是由于稀土元素在  $\alpha$  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,所以稀土元素加入纯钛后,主要起内部氧化作用。稀土氧化物在钛的晶界上呈弥散分布,这些弥散的质点附近形成位错环,可以进一步强化基体。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。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;其次,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。

表 1 钛基复合材料中基体合金及常用增强体的性能<sup>[53]</sup>

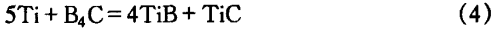
Table 1 Properties of ceramic reinforcements commonly used in titanium matrix composites<sup>[53]</sup>

增强体	密度/ (g·cm <sup>-3</sup> )	熔点 /K	热膨胀系数/ (×10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> )	弹性模量 /GPa
基体合金	4.5	1 953	6.8~8.2	96~100
SiC	3.19	2 970	4.63(25~500℃)	430
TiC	4.99	3 433	6.52~7.15(25~500℃)	440
B <sub>4</sub> C	2.51	2 720	4.78(25℃)	445
TiB <sub>2</sub>	4.52	3 253	4.6~8.1	500
ZrB <sub>2</sub>	6.09	3 373	5.69(25~500℃)	503
TiB	4.50	2 473	8.6	550
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.00	2 323	8.3	420
TiN	5.43	2 950	9.4	590
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	3.20	2 173	2.5	385

非连续增强的钛基复合材料基体成分的选择,对于保持增强体与基体间界面的稳定性和复合材料力学性能的优化至关重要。基体材料的选择依照使用和加工性能来决定。用量最大、综合性能最好的 Ti-6Al-4V 合金,被广泛地用作非连续增强钛基复合材料的基体合金。工业纯钛和 Ti-32Mo 等耐蚀合金是既耐蚀又耐磨的钛基复合材料的基体材料。在航空、航天领域中,要求钛合金具有良好的高温强度和抗蠕变性能,因此常选用近  $\alpha$ 、 $\alpha+\beta$  型合金、 $\alpha_2$  型的 Ti<sub>3</sub>Al 基合金, $\gamma$  型的 TiAl 基合金作为基体材料。在实际应用中,根据压力加工工艺的需要,常选用 Ti10-2-3、Ti-15-3 等易加工、成形性好的合金作为基体材料。

## 3 原位合成钛基复合材料的反应体系

目前,制备原位合成钛基复合材料主要是利用以下几个反应式:



由于对钛合金原位合成研究开展的较晚,因此对于上述化学反应的热力学研究也还未有全面深入进行。目前,仅对 Ti-C、Ti-B<sub>4</sub>C 及 Ti-TiB<sub>2</sub> 有些初步研究。

### 3.1 Ti-C 体系

现在已经通过反应式(3)制备出了 TiC 增强的钛基复合材料。吕维洁等<sup>[54]</sup>计算了体系的反应生成焓  $\Delta H$  和 Gibbs 自由能  $\Delta G$ , 研究表明:在研究的温度范围内, $\Delta G$  是负的,表明生成 TiC 的反应在热力学上是可行的,可以自发进行;而且  $\Delta H$  的值很大,表明在反应过程中,有大量的热放出。

### 3.2 Ti-B<sub>4</sub>C 体系

吕维洁等<sup>[14]</sup>用熔铸法,Ranganath 等<sup>[29]</sup>通过 CAC 的方法, Ma 等<sup>[27]</sup>用 RHP 法,分别制备了 TiB 和 TiC 混和增强的钛基复合材料。一般认为在 Ti-B<sub>4</sub>C 系中,发生的反应式为(4)和(5)。根据文献的热力学数据<sup>[55]</sup>,计算这两个反应的  $\Delta H$  和  $\Delta G$ ,见图 1 和图 2。反应(4)的  $\Delta G$  低于反应(5) (图 1),表明反应(4)更容易进行,在 1 200~2 000K 温度范围内,更易形成 TiB。2 个反应的  $\Delta H$  都很大 (图 2),表明在反应过程中会放出大量的热。

### 3.3 Ti-TiB<sub>2</sub> 系

Ti-TiB<sub>2</sub> 系最先由 Lu 等<sup>[56]</sup>提出,最近 Ma、Sahay 和 Wang 等<sup>[27,57-58]</sup>也各自制备了原位合成的 TiB 增强的钛基复合材料。根据计算,当有过量的 Ti 存在时,在 Ti-TiB<sub>2</sub> 系中 TiB<sub>2</sub> 是不稳定的,将通过反应式(6)生成 TiB。体系的反应生成焓  $\Delta H$  和 Gibbs 自由能  $\Delta G$  见图 3。从图中可以看出, $\Delta G$  为负,表明反应(6)可以发生;而且  $\Delta H$  也是负的,表明反应是放热反应。另外,Cai 等<sup>[59]</sup>也对 Ti-BN 体系进行了计算,表明在原位合成钛基复合材料中,反应式(7)和(8)也能进行。

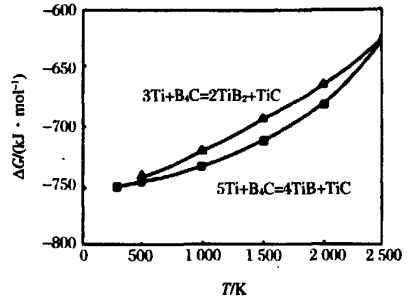


图 1 反应式(4)和(5)的 Gibbs  $\Delta G$  自由能 对温度的变化曲线<sup>[54]</sup>

Fig.1 Change of Gibbs free energy  $\Delta G$  with temperature for the reaction (4) and (5)<sup>[54]</sup>

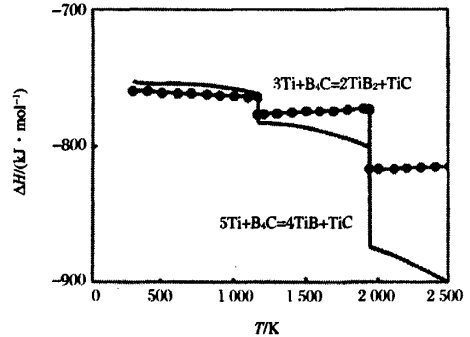


图 2 反应式(4)和(5)的生成焓  $\Delta H$  对 温度的变化曲线<sup>[54]</sup>

Fig.2 Change of formation enthalpy  $\Delta H$  with temperature for the reaction (4) and (5)<sup>[54]</sup>

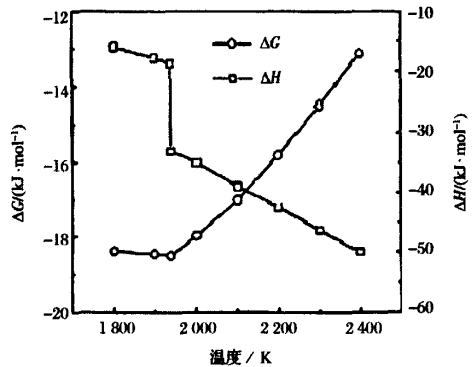


图 3 反应式(6)的生成焓  $\Delta H$  和 Gibbs 自由能  $\Delta G$  对温度的变化曲线<sup>[60]</sup>

Fig.3 Change of formation enthalpy  $\Delta H$  and Gibbs free energy  $\Delta G$  with temperature for the reaction (6)<sup>[60]</sup>

#### 4 原位合成钛基复合材料的组织结构

从前人的研究工作可知,CAC法制备的钛基复合材料中,TiC在基体中通常呈三维的树枝晶分布。在熔铸法制备钛基复合材料的过程中,形成树枝状的TiC主要是因为凝固过程中的成分过冷。熔体的冷却速率是影响增强相形貌的主要因素,一般来说,快的冷却速率产生的枝晶较小<sup>[14, 54]</sup>。Li等<sup>[61]</sup>用反应热压法(RHP)制备了TiB增强的钛基复合材料,结果发现,生成的是针状的TiB晶须,横截面呈六角状。横截面尺寸为1~2 $\mu\text{m}$ ,长径比大于20。在TiB晶须的(100)TiB存在堆垛层错。TiB晶须和钛合金基体结合良好,界面光滑,没有界面产物。TiB晶须和 $\alpha$ -Ti及 $\beta$ -Ti存在以下位向关系<sup>[62]</sup>:

(100)TiB//[(100) $\beta$ -Ti, [010]TiB//[010] $\beta$ -Ti  
(100)TiB//[(110) $\beta$ -Ti, [010]TiB//[001] $\beta$ -Ti  
(100)TiB//[(11-2) $\beta$ -Ti, [010]TiB//[111] $\beta$ -Ti  
(001)TiB//[(0001) $\alpha$ -Ti, [010]TiB//[11-20] $\alpha$ -Ti

Ranganath等<sup>[63]</sup>在用CAC法制备(TiB+TiC)/Ti的钛基复合材料时,也发现了针状的TiB晶须,横截面呈六角形,长度约为2~6 $\mu\text{m}$ ,他们认为这是由于TiB在[010]方向上的生长速度大于在(101)和(100)面的生长速度,因此使TiB成为针状。

Ma等<sup>[27]</sup>用RHP方法,研究了Ti-B、Ti-TiB<sub>2</sub>、Ti-B<sub>4</sub>C和Ti-BN体系。在各个体系中,TiB均以针状的晶须形态存在;在(TiC+TiB)/Ti中,TiC相呈球形,细小、弥散,TiB晶须比TiB/Ti的更小。在TiB/Ti中,TiB直径约为10 $\mu\text{m}$ ,长40~400 $\mu\text{m}$ ;而(TiB+TiC)/Ti中的TiB直径约为6 $\mu\text{m}$ ,长25~250 $\mu\text{m}$ 。

目前,对于稀土氧化物在钛合金中存在的形态,报导的还比较少。在钛合金中添加少量(<1%,质量分数)的稀土元素,生成的RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>一般为球状。李亚国等<sup>[51]</sup>在Ti-5Al-5Mo-2Sn-0.25Si中添加0.02%~0.3%Ce(质量分数),生成弥散的、球状的Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;李四清等<sup>[52]</sup>在Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>增强的Ti-6Al-4.5Sn-3.5Zr-0.5Mo-0.7Nd-0.35Si-0.06C复合材料中发现,颗粒为球状或椭球状,平均颗粒大小为7 $\mu\text{m}$ ,间距为40 $\mu\text{m}$ ,在基体上均匀分布。Karal等<sup>[64]</sup>用快速凝固方法研究了3种加入稀土的钛合金,在Ti-1.4%(原子数分数)和Ti-1.7%Er(原

子数分数)合金中CeO<sub>2</sub>和Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>呈片状分布在 $\alpha$ 钛合金的基体中,而在Ti-1.5%La(原子数分数)合金中,La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>仍然是球状。耿珂等<sup>[16]</sup>通过熔炼法合成了Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>颗粒增强的钛基复合材料,分析显示,Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>颗粒呈纳米级,均匀分布在基体中。

#### 5 原位合成钛基复合材料的力学性能

在金属基复合材料中,增强体的均匀分布,对材料的性能至关重要。增强体分布不均匀将导致复合材料的性能恶化。在外加法制备的复合材料中,性能的稳定较差,主要是因为增强体在基体中的分布不均匀。在铸造过程中,由于熔体的表面能、增强体和基体的密度不同等因素,导致增强体在基体中团聚;同样,在粉末冶金方法制备复合材料过程中,细小的增强颗粒在混合过程中,容易发生团聚。而在原位合成复合材料中,原位生成的增强体细小,在基体中分布得更加均匀,因此大大提高了材料的屈服强度、硬度、抗蠕变和抗摩擦性能。典型的原位合成的TiC颗粒和TiB晶须增强的钛基复合材料的性能见表2。与未增强的钛相比,复合材料的强度和弹性模量都有明显提高,并且随着增强体含量的增加而增加,同时,塑性明显下降,但当增强体的含量达到25%(体积分数)时,复合材料的强度反而降低。与TiC颗粒相比,TiB晶须增强的效果更好。

李四清等<sup>[52]</sup>测定了Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>增强的Ti-6Al-4.5Sn-3.5Zr-0.5Mo-0.7Nd-0.35Si-0.06C复合材料的高温拉伸性能。材料经过1065 $^{\circ}\text{C}$ /0.5h/FAC+1000 $^{\circ}\text{C}$ /1h/AC热处理后,具有较好的力学性能。拉伸和持久断口均属于典型的塑性断裂。一些颗粒的内部存在裂纹,未发现裂纹由颗粒向基体传播。

Yang等<sup>[17]</sup>用熔铸法制备4%(体积分数)(TiC+TiB+Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/Ti-6.6Al-4.6Sn复合材料,在10<sup>-3</sup>s<sup>-1</sup>应变速率及高温下的拉伸性能见表3,高温拉伸性能得到了提高,而应变量降低并不明显。

Ma等<sup>[27]</sup>研究了用RHP方法制备的15%(体积分数)TiB/Ti和15%(体积分数)(TiB+TiC)/Ti原位合成钛基复合材料和未增强的钛的压缩性能,从623K至923K,复合材料的压缩强度明显高于纯钛的强度。用Ti-B<sub>4</sub>C制备的(TiC+TiB)/Ti的强度明显高于用Ti-TiB<sub>2</sub>制备的TiB/Ti的强度。

表2 原位钛基复合材料的室温拉伸性能

Table 2 Tensile properties of in situ synthesized titanium matrix composites at room temperature

材料组成(体积分数)	抗拉强度/MPa	屈服强度/MPa	伸长率/%	弹性模量 E/GPa	参考文献
纯钛	467	393	20.7	109	[23]
10% TiC/Ti	697	651	3.7		[23]
5% TiB/Ti	787	639	12.5	121	[7]
10% TiB/Ti	902	706	5.6	131	[7]
15% TiB/Ti	903	842	0.4	139	[7]
15% (TiB + Ti <sub>2</sub> C)/Ti	757	690	2		[56]
25% (TiB + Ti <sub>2</sub> C)/Ti	680	635	<0.2		[56]
8% (TiB + TiC)/Ti6264 V(TiB): V(TiC) = 1:1	1 329.8	1 243.7	2.74	131.2	[15]
8% (TiB + TiC)/Ti6264 V(TiB): V(TiC) = 4:1	1 234.0	1 160.6	1.35	130.5	[15,65,66]
22.5% (TiB + TiC)/Ti	635	471	1.2		[26]
10% (TiB + TiC)/Ti	817		0.55	140	[45]

表3 (TiC + TiB + Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) /Ti 原位合成复合材料和钛基体在高温下的拉伸性能<sup>[17]</sup>Fig.3 Tensile properties of matrix alloy and TMCs at elevated temperature<sup>[17]</sup>

试样	抗拉强度/MPa			伸长率/%		
	873K	923K	973K	873K	923K	973K
钛基体	724	646	593	16.1	15.7	24.0
复合材料	823	748	607	12.2	13.4	21.9

## 6 结语

原位合成钛基复合材料是目前钛基复合材料的研究热点,今后的发展方向主要有以下几个方面:

1)进一步降低原位合成钛基复合材料的成本,探索低成本的反应体系和工艺。

2)基体合金的重新设计,针对不同条件,设计不同成分的基体合金和不同配比、不同含量的增强相的复合材料,满足其实际使用要求。

3)拓展应用领域,目前原位合成钛基复合材料主要应用在航空航天等领域,通过开发低成本的原位合成钛基复合材料,推广其在民用工业上的应用。

### 参考文献

- [1]Tjong S C, Ma Z Y. Microstructure and mechanical characteristics of in situ metal matrix composites. *Materials Science and Engineering, Reports*, 2000, 29: 49-113
- [2]Maity Y P C, Panigrahi S C. Metal and intermetallic matrix in situ particle composites. *Key Engineering Materials*, 1995, 108-110: 313-328
- [3]Srivatsan T S. Tensile deformation and fracture behaviour of a titanium-alloy metal-matrix composite. *Composites Part A*, 1997, 28A: 365-376
- [4]Merzhanov A G, Borovinskaya I P. New class of combustion processes. *Combustion Science and Technology*, 1975, 10(5/6): 195-201
- [5]Nakane S, Yamada O, Miyamoto Y, et al. Simultaneous synthesis and densification of TiB/ $\alpha$ -Ti(N) composite material by self-propagating combustion under nitrogen pressure. *Solid State Communications*, 1999, 110: 447-450
- [6]Yamamoto T, Otsuki A, Ishikara K, et al. Synthesis of net shape high density TiB/Ti composite. *Materials Science and Engineering*, 1997, A239/240: 647-651
- [7]Tsang H T, Chao C G, Ma C Y. Effects of volume fraction of reinforcement on tensile and creep properties of in-situ TiB/Ti MMC. *Scripta Materialia*, 1997, 37(9): 1359-1365
- [8]Kunrath A O, Strohaecker T R, Moore J J. Combustion synthesis of metal-matrix composites: Part I, the Ti-TiC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system. *Scripta Materialia*, 1996, 34(2):175-181
- [9]Kunrath A O, Strohaecker T R, Moore J J. Combustion synthesis of metal-matrix composites: Part II, the Ti-TiC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system. *Scripta Materialia*, 1996, 34(2):183-188
- [10]Christodoulou L, Nagle D C, Brupbacher J M. Process for forming metal-second phase composites and product thereof. US Patent, 4751048, 1988
- [11]Zhang E, Zeng S, Zhu Z. Microstructure of XDTM Ti-6Al/TiC composites. *Journal of Materials Science*, 2000, 35: 5989-5994
- [12]Yang B, Zhang E, Jin Y, et al. Microstructure characteristic of in-situ Ti/TiC composites. *Journal of Materials Science and Technology*, 2001, 17(1): 103-104
- [13]Ma Z Y, Tjong S C, Meng X M. Creep behavior of in situ dual-scale particles TiB whiskers and TiC-particulate-reinforced titanium composites. *Journal of Materials Research*, 2002, 17: 2307-2313
- [14]吕维洁, 张小农, 张荻, 等. 原位合成 TiC 和 TiB 增强钛基复合材料微结构与力学性能. *中国有色金属学报*, 2000, 10(2): 163-169
- [15]Lü W J, Zhang D, Zhang X N, et al. Microstructural characterization of TiB in situ synthesized titanium matrix composites prepared by common casting technique. *Journal of*

- Alloys and Compounds, 2001, 327 (1/2): 240-247
- [16] Geng K, Lü W J, Zhang D. In situ synthesized (TiB + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/Ti composites. *Journal of Materials Science Letters*. 2003, 22: 877-879
- [17] Yang Z F, Liu W J, Qin J N, et al. Microstructure and tensile properties of in situ synthesized (TiC + TiB + Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/Ti - alloy composites at elevated temperature. *Materials Science and Engineering A*, 2006, 425 (1/2): 185-191
- [18] Soboyejo W O, Lederich R J, Sastry S M L. Mechanical behavior of damage tolerant TiB whisker - reinforced in situ titanium matrix composites. *Acta Metallurgica et Materialia*, 1994, 42 (8): 2579 - 2591
- [19] Srivatsan T S, Soboyejo W O, Ledertich R J. Tensile deformation and fracture behaviour of a titanium - alloy metal - matrix composite. *Composite Part A*, 1997, 28A: 365-376
- [20] Dubey Y S, Li Y, Reece K, et al. Fatigue crack growth in an in - situ titanium matrix composite. *Materials Science and Engineering A*, 1999, A266: 303-309
- [21] 孙巧艳. 抗冲击颗粒增强钛基复合材料的力学性能及强韧化机制. 西安: 西安交通大学, 2001
- [22] Lin Y, Zee R H, Chin B A. In situ formation of three - dimensional TiC reinforcements in Ti - TiC composites. *Metallurgical Transactions A*, 1991, 22A(4): 859-865
- [23] Yoon C, Rhee S W. Effect of aluminium addition on the combustion reaction of titanium and carbon to form TiC. *Journal of Materials Science*, 1993, 28: 6669-6675
- [24] Tsang H, Chao C G, Ma C Y. In situ fracture observation of a TiC/Ti MMC produced by combustion synthesis. *Scripta Materialia*, 1996, 35(8): 1007-1012
- [25] Taneoka Y, Odawara O. Combustion synthesis of the titanium - aluminum - boron system. *Journal of the American Ceramic Society*, 1989, 72(6): 1047-1049
- [26] Lu Y, Li D, Ping D. Microstructure of TiB whisker reinforced Ti matrix composite. *Journal of Materials Science and Technology*, 1997, 13: 41-44
- [27] Ma Z Y, Tjong S C, Gen L. In - situ Ti - TiB metal - matrix composite prepared by a reactive pressing process. *Scripta Materialia*, 2000, 42: 367-373
- [28] Lü W J, Zhang D, Zhang X N, et al. Microstructure and mechanical properties of in situ synthesized TiB/Ti composites. *Journal of Shanghai Jiaotong University*, 2000, 34(12): 1606-1609
- [29] Ranganath S, Vijayakumar M, Suvrahmanyam J. Combustion - assisted synthesis of Ti - TiB - TiC composite via the casting. *Materials Science and Engineering A*, 1992, A149: 253-257
- [30] Nagayama H, Ramaseshan R, Mabuchi H, et al. Microstructure and mechanical properties of L12 - (Al,Cr)3Ti/TiB2 + Ti2AlC composites produced by reactive arc - melting. *Materials Transactions, JIM*, 2000, 41 (8): 1064-1067
- [31] Soboyejo W O, Lederich R J, Sastry S M L. Mechanical behavior of damage tolerant TiB whisker - reinforced in situ titanium matrix composites. *Acta Metallurgica et Materialia*, 1994, 42(8): 2579-2591
- [32] Rangarajan S, Aswath P B, Soboyejo W O. Microstructure development and fracture of in - situ reinforced Ti - 8.5Al - 1B - 1Si. *Scripta Materialia*, 1996, 35(2): 239-245
- [33] Duby S, Soboyejo W O, Srivatsan T S. Deformation and fracture properties of damage tolerant in - situ titanium matrix composites. *Applied Composite Materials*, 1997, 4(6): 361-374
- [34] Banerjee R, Collins P C, Genc A, et al. Direct laser deposition of in situ Ti - 6Al - 4V - TiB composites. *Materials Science and Engineering A*, 2003, 358 (1/2): 343-349
- [35] Banerjee R, Genc A, Hill D, et al. Nanoscale TiB precipitates in laser deposited Ti - matrix composites. *Scripta Materialia*, 2005, 53 (12): 1433-1437
- [36] 梁亚静. 激光原位合成 TiC 和 TiB 增强钛基复合材料的研究. 北京: 北京科技大学, 2006
- [37] Lu L, Lai M O, Wang H Y. Synthesis of titanium diboride TiB<sub>2</sub> and Ti - Al - B metal matrix composites. *Journal of Materials Science*, 2000, 35: 241-248
- [38] 蔡海斌. 颗粒增强钛基复合材料微观组织及力学性能的研究. 北京: 北京科技大学, 2006
- [39] Ronald T M F. An overview of NASP materials and structures program. in NASP - CP 10082, 1991: 3-10
- [40] Liu H, Yao B, Wang L, et al. In situ formation of nanometer size TiC reinforcement in Ti matrix composites. *Materials Letters*, 1996, 27: 183-186
- [41] 郑镇洙, 陈刚, 耿林. 原位合成钛基复合材料高温挤压变形显微组织和力学性能//第十三届全国复合材料学术会议论文集. 成都, 2004: 665-669
- [42] Gorsse S, Chaminade J P. In situ preparation of titanium base composites reinforced by TiB single crystals using a powder metallurgy technique. *Composites Part A*, 1998, 29: 1229-1234
- [43] Kobayashi M, Funami K, Suzuki S, et al. Manufacturing process and mechanical properties of fine TiB dispersed Ti - 6Al - 4V alloy composites obtained by reaction sintering. *Materials Science and Engineering A*, 1998, A243: 279-284
- [44] Ma Z Y, Tjong S C, Li S X. Creep behavior of TiBw/Ti in - situ composite fabricated by reactive hot pressing. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2001, 32 (4): 1019-1022
- [45] Ni D R, Geng L, Zhang J, et al. Effect of B<sub>4</sub>C particle size on microstructure of in situ titanium matrix composites prepared by reactive processing of Ti - B<sub>4</sub>C system. *Scripta Materialia*, 2006, 55 (5): 429-432
- [46] Loretto M H, Konitze D G. The effect of matrix reinforcement reaction on fracture in Ti - 6Al - 4V base composites. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1990, 21A(6): 1579-1587

(下转第229页)

- the wettability of  $\alpha$ -SiC by non-reactive Cu-Si alloys. *Journal of Materials Science Letters*, 1996, 15(18): 1630-1632
- [24] 陈建, 潘复生, 顾明元. 活性金属陶瓷润湿机理研究. *上海交通大学学报*, 2001, 35(3): 364-367
- [25] Park J S, Landry K, Perepezko J H. Kinetic control of silicon carbide/metal reactions. *Materials Science & Engineering A*, 1999, 259(2): 279-286
- [26] Aksay I A, Hoge C E, Pask J A. Wetting under chemical equilibrium and nonequilibrium conditions. *The Journal of Physical Chemistry*, 1974, 78(12): 1178-1183
- [27] Kalogeropoulou S, Baud L, Eustathopoulos N. Relationship between wettability and reactivity in Fe/SiC system. *Acta Metallurgica et Materialia*, 1995, 43(3): 907-912
- [28] Rado C, Kalogeropoulou S, Eustathopoulos N. Wetting and bonding of Ni-Si alloys on silicon carbide. *Acta Materialia*, 1999, 47(2): 461-473
- [29] Eustathopoulos N. Dynamics of wetting in reactive metal/ceramic systems. *Acta Materialia*, 1998, 46(7): 2319-2327
- [30] Nishino Toshitsugu, Urai Shigeo, Okamoto Ikuo, et al. Wetting and reaction products formed at the interface between SiC and Cu-Ti alloys. *Journal of the Japan Welding Society*, 1991, 9(4): 55-61
- [31] Sundberg G. Identification and characterization of diffusion barriers for Cu/SiC systems. *Journal of Materials Science*, 2005, 40(13): 3383-3393
- [32] Zhan Y Z, Zhang G D. The effect of interfacial modifying on the mechanical and wear properties of SiC<sub>p</sub>/Cu composites. *Materials Letters*, 2003, 57: 4583-4591

(上接第 223 页)

- [47] Konitzer D G, Loretto M H. Microstructure assessment of Ti-6Al-4V-TiC metal-matrix composites. *Acta Metallurgica et Materialia*, 1989, 37(2): 397-406
- [48] Choi S K, Chandrosekaran M, Brabers M J. Interaction between titanium and SiC. *Journal of Materials Science*, 1990, 25(4): 1957-1964
- [49] Lu Y C, Sass S L, Bai Q. The influence of interfacial reactions on the fracture toughness of Ti-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> interfaces. *Acta Metallurgica et Materialia*, 1995, 43(1): 31-41
- [50] 李亚国, 张少卿, 李春志, 等. RE 铸造 Ti 合金显微组织的研究. *金属学报*, 1984, 20(2): A131-A137
- [51] 李四清, 刘瑞民, 马济民, 等. 钎化物颗粒增强钛基复合材料的组织和性能. *航空材料学报*, 1997, 17(3): 51-56
- [52] Li G P, Li D, Liu Y Y, et al. Interaction between Nd-Rich phase particles and liquid-solid interface in as-cast Ti-5Al-4Sn-2Zr-1Mo-0.25Si-1Nd titanium alloy. *Scripta Metallurgica et Materials*, 1995, 33(4): 547-551
- [53] Johnson A M, Wright P K. Applications of advanced materials to aircraft gas turbine engines. AIAA, 1990: 90-2281
- [54] 吕维洁, 张小农, 张荻, 等. 原位合成 TiB 和 TiC 增强钛基复合材料热力学. *中国有色金属学报*, 1999, 9(2): 220-225
- [55] Knache O, Kubaschewski O, Hesselman R. Thermodynamical properties of inorganic substances. 2nd Edition Springer, Berlin, 1991: 200-205
- [56] Lu Y X, Bi J, Li D X. Proceeding of the second international symposium on composite materials and structures. Peking University Press, Beijing, 1993: 882-890
- [57] Wang L, Ninomi M, Takahashi S, et al. Relationship between fracture toughness and microstructure of Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo alloy reinforced with TiB particles. *Materials Science and Engineering A*, 1999, A263: 319-325
- [58] Sahay S S, Ravichandran K S, Atri R. Evolution of microstructure and phase in in situ processed Ti-TiB composites containing high volume fractions of TiB whiskers. *Journal of Material Research*, 1999, 14(11): 4214-4223
- [59] Cai L F, Zhang Y Z, Shi L K, et al. Research on development of in situ titanium matrix composites and in situ reaction thermodynamics of the reaction systems. *Journal of University of Science of Science and Technology Beijing*, 2006, 13(6): 551-557
- [60] 吕维洁, 张小农, 张荻, 等. 原位合成 TiC/Ti 基复合材料增强体的生长机制. *金属学报*, 1999, 34(5): 536
- [61] Li D X, Ping D H, Lu Y X, et al. Characterization of the microstructure in TiB-whisker reinforced Ti alloy matrix composites. *Materials Letters*, 1993, 16: 322-326
- [62] 吕维洁, 卞玉君. 原位(TiB+TiC)/Ti 复合材料中 TiB/Ti 界面的微结构研究. *电子显微学报*, 2001, 20(1): 56-62
- [63] Ranganath S, Roy T, Mishra R S. Microstructure and deformation of TiB+Ti<sub>2</sub>C reinforced titanium matrix composites. *Materials Science and Technology*, 1996, 12: 219-224
- [64] Kral M V, Hofmeister W H, Witting J E. Undercooled rapidly solidified titanium-rare alloys//TMS Annual Meeting Feb 13-16, 1995: 27-42
- [65] 杨志峰, 吕维洁, 盛险峰, 等. 原位合成钛基复合材料的高温力学性能. *机械工程材料*, 2004, 28(3): 17-24
- [66] 杨志峰, 吕维洁, 覃业霞, 等. 石墨添加对原位合成钛基复合材料高温力学性能的影响. *复合材料学报*, 2004, 21(5): 1-6