

钛合金与钛基复合材料第二相强韧化

黄陆军^{1,2}, 耿林^{1,2}, 彭华新³

(1. 哈尔滨工业大学 先进焊接与连接国家重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150001)

(2. 哈尔滨工业大学材料科学与工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150001)

(3. 浙江大学材料科学与工程学院 功能复合材料与结构研究所, 浙江 杭州 310027)

摘要: 钛合金因具有比强度高、抗腐蚀性优两大突出优点, 在航空、航天、航海、交通运输等领域具有广泛的应用, 为进一步提高其耐热温度、弹性模量、耐磨性、强度以扩大应用范围, 采用合金化、复合化引入第二相来实现强化目的。合金化可以实现固溶强化、纳米第二相强化及其带来的组织细化强韧化, 通过变形还可以实现位错强化。复合化可以在钛合金中引入微米增强相, 有效提高强化效果, 但塑性大幅降低, 通过调控增强相分布设计则可以有效解决塑性大幅降低的问题。如单一级准连续网状结构、两级网状-网状结构、两级层状-网状结构都表现出优异的室温与高温综合性能, 在航空航天等领域具有广泛的应用前景, 对飞行器减重设计提供重要支撑。钛合金与钛基复合材料力学性能的大幅提升将依赖于多级结构与多尺度增强相的设计与优化, 与其相关的理论计算、数值模拟、高通量制备、强韧化机理、适用于多级多尺度结构的新理论、成形技术与应用将是研究重点。

关键词: 钛合金; 钛基复合材料; 第二相; 强韧化; 力学性能; 组织结构

中图分类号: TG146.23; TB33 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2019)03-0214-09

Strengthening and Toughening Mechanisms of the Second Phase in Titanium Alloys and Titanium Matrix Composites

HUANG Lujun^{1,2}, GENG Lin^{1,2}, PENG Huaxin³

(1. State Key Laboratory of Advanced Welding and Joining, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

(2. School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

(3. Institute of Composites Science Innovation, School of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: Titanium alloys have been extensively used in the fields of aerospace, sailing, transportation *et al.* due to their high specific strength and corrosion resistance. To further enhance their high temperature durability, modulus, wear resistance and strength for more application, the secondary phase was introduced into titanium alloys by alloying and composite methods. The alloying method can generate solid solution strengthening effect, the secondary phase strengthening effect and grain refinement toughening effect. In addition, dislocation strengthening effect can be obtained by deformation. The composite method can effectively enhance the strength but sacrifice their ductility by introducing micro-scale reinforcement. It is fortunate to find that the problem of the composite low ductility can be solved by tailoring reinforcement distribution. The prepared composites with quasi-continuous single network microstructure, two-scale network-network microstructure or laminate-network microstructure exhibited superior mechanical properties at both room temperature and high temperature. Therefore, the composites can effectively support weight loss design of aircraft, which will attract extensive application prospects in the

fields of aerospace *et al.* The mechanical properties of titanium alloys and titanium matrix composites will be remarkably enhanced based on multi-scale hierarchical microstructure design and optimization. The corresponding theory calculation, numerical simulation, high-flux fabrication technology, toughening mechanisms, the forming technique and application will be the next research points.

Key words: titanium alloys; titanium matrix composites; the second phase; toughening effect; mechanical property; microstructure

收稿日期: 2018-07-30 修回日期: 2018-09-03

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2017YFB0703100);
国家自然科学基金资助项目(51731009, 51671068,
51471063)

第一作者: 黄陆军, 男, 1983年生, 教授, 博士生导师,
Email: huanglujun@hit.edu.cn

通讯作者: 耿林, 男, 1964年生, 教授, 博士生导师,
Email: genglin@hit.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2019.03.03

1 前言

钛合金在金属结构材料中,具有比强度最高、抗腐蚀性最优两大突出优点,还具有生物相容性好、无磁性等诸多优点^[1,2]。自20世纪50年代以来,在航空、航天、国防、航海、电子、交通运输、医疗等诸多领域用量快速增长^[3]。然而,钛合金的应用量还远没有达到它应该达到的应用量,特别是在钛储量最为丰富的中国,主要归结为以下几个方面:钛合金本身价格高,钛合金冷热成形与加工成本高,钛合金性能仍需要进一步提高,钛合金牌号多但组织与性能数据不完善。钛合金性能不足主要体现在以下几个方面:①与高温合金比耐热性不高,由于晶界软化、相变、抗氧化能力下降使得钛合金最高使用温度难以逾越600℃“热障”;②与表面渗碳渗氮钢相比其硬度和耐磨性不高,20CrMnTi等表面碳氮共渗后硬度能达到HRC 60~65,摩擦系数约0.1,而钛合金硬度只有HRC 30~35,摩擦系数约0.5^[4];③与高温合金和合金钢比弹性模量不高,钛合金弹性模量只有110 GPa,在尺寸精度要求高、减震等构件上难以胜任。当然如果作为骨植入材料,钛合金弹性模量显得过高而容易产生“应力屏蔽”,不利于骨组织生长;④强度有待进一步提高,现有常规钛合金强度为900~1200 MPa,高强钛合金现有报道最高只有1500~1800 MPa,而高强钢的强度已经达到3500~4000 MPa。

为了进一步提高钛合金使用温度、弹性模量、强度、硬度与降低摩擦系数,最直接、最有效的办法就是采用合金化或者复合化的方法引入第二相进行强化^[5,6]。作为结构材料,强度的提高必须配合优异的塑韧性才能表现出高强度,也才具有广泛的应用前景,因此,在钛合金内部引入第二相以提高强度的同时,如何使其保持优

异的室温塑韧性是非常关键的。从金属材料强韧化的本质出发,强度、塑性与韧性都包含塑性变形,在金属材料中塑性变形主要是位错滑移。因此,要同时提高金属材料的强度与塑韧性,要保证足够多的位错可开动、足够大的空间供位错运动、且充分发挥出位错运动的阻碍作用,才能获得优异的强度与塑韧性配合。

2 钛合金与钛基复合材料强韧化设计基础

1954年美国研制出Ti6Al4V(TC4)以来,因其具有优异的室温强韧性与耐热性,成为了最为成功的钛合金,直至今日,其用量仍占有所有钛材用量的80%以上^[3]。其强韧化主要来源于以下几个方面:合适的 α 相和 β 相含量配比,Al元素和V元素的固溶强化,纳米TiAl/Ti₃Al/TiAl₃第二相强化及其带来的细化组织强韧化^[7,8]。对于后续开发的耐高温钛合金,也是类似的强韧化机制,只是固溶元素种类与含量不同带来的强化效果不同,以及纳米第二相种类不同,如Ti-Zr-Si体系的Ti60合金中,第二相主要是S1((TiZr)₅Si₃)和S2((TiZr)₆Si₃)相^[9]。另外,还有一些合金中存在孪晶强化。对于变形态钛合金,还存在变形强化/位错强化。

如图1所示,钛合金中,在原子尺度下存在固溶强化和位错强化,在纳米尺度下,存在位错切过与位错绕过的第二相强化。这几种强化机制对位错的阻碍作用逐渐增加,也就是说强化效果增加,另外,都是随含量的增加强化效果增加。但是当含量增加到过高水平时,则由于晶格畸变、应力场等作用,使得材料内部位错开动变得困难,位错不能开动也不能运动,也就没有强化可言。因此,固溶强化、位错强化、纳米第二相强化都有一定的上限。

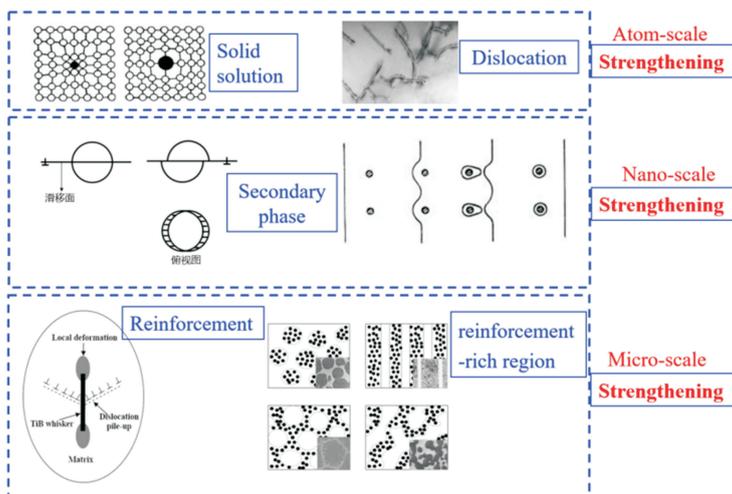


图1 钛合金中原子尺度、纳米尺度、微米尺度强化机理示意图^[3,11]

Fig. 1 Illustrations of strengthening mechanisms at atom-scale, nano-scale and micro-scale in titanium alloys^[3,11]

为了进一步提高强度与耐热温度,人们开始考虑向钛合金内引入微米第二相,制备钛基复合材料。钛基复合材料分为连续纤维增强钛基复合材料(continuously reinforced titanium matrix composites,简称CRTMCs)和非连续晶须或颗粒增强钛基复合材料(discontinuously reinforced titanium matrix composites,简称DRTMCs)^[3]。CRTMCs最大的难点就是纤维与钛基体的界面反应问题,国内中国科学院金属研究所、中国航空材料研究院(621所)、西北工业大学开展了一定的研究^[11]。

DRTMCs经过30多年的研究,虽然碳纳米管、石墨烯、纳米金刚石等作为新的增强相被追捧^[12,13],但原位自生反应形成的TiB晶须(TiB_w)和TiC颗粒(TiC_p)始终被认为是钛基复合材料最佳增强相^[2,6,14]。如图1所示,因为其尺寸大多是微米尺度,所以对位错很容易产生塞积作用,位错无法绕过也无法切过。另外,晶界、相界、增强相富集区对位错也都是起到塞积作用。增强相塞积很容易产生微裂纹,如果微裂纹之间间隙小,微裂纹就容易聚集长大直至扩展断裂。因此,钛基复合材料中,除了增强相种类、含量、尺寸对其力学性能具有重要影响之外,增强相的分布方式对位错的开动、运动、塞积都会产生较大影响,进而影响力学性能。增强相分布方式按照增强相富集区与贫化区的特征可以总结为以下4种形式^[2]:①增强相富集区呈离散分布(图2a);②增强相富集区呈棒状、层状分布(图2b);③增强相富集区分布在增强相贫化区周围,形成类似晶界一样的网状结构,增强相贫化区呈离散分布,如图2c所示;④增强相富集区与增强相贫化区以内连通三维网状结构形式形成双连通结构,如图2d所示。

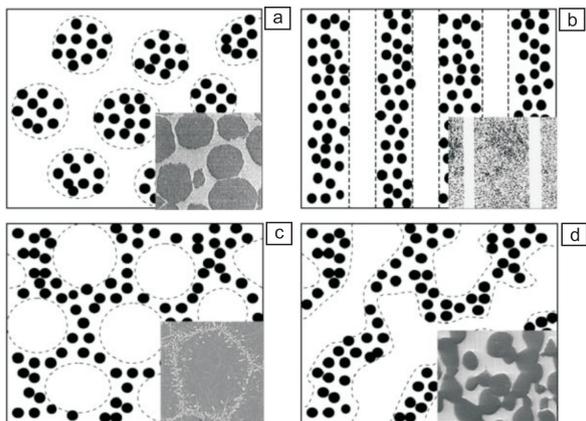


图2 增强相分布方式^[2]: (a) 团聚状, (b) 层状/棒状, (c) 网状, (d) 双连通

Fig. 2 Different distribution patterns of reinforcement^[2]: (a) clustering, (b) laminated/bar, (c) network, (d) bi-continuous

如上所述,钛合金与钛基复合材料中存在着多尺度第二相以及不同的强化相分布结构,事实上,自然界中的高性能物体大多是因为具有多级多尺度组织结构才表现出优异的综合性能,如贝壳结构(图3)^[15,16],从宏观看见贝壳呈层状组织结构,而在更微观的组织观察发现,贝壳内部存在着多级的组织和结构。另外,每一个层级的结构,包括层状结构,其性能比和含量比都是有严格限制的,这是大自然优化出来的最理想结构。

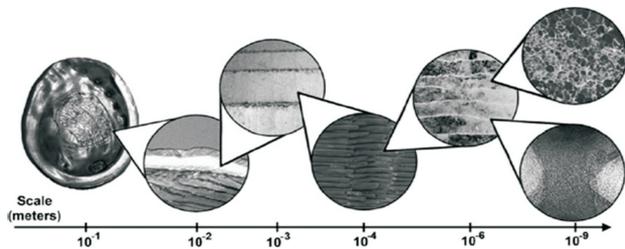


图3 贝壳的多级多尺度组织结构^[15,16]

Fig. 3 The structure of nacre over several length scales^[15,16]

基于以上分析,钛合金与钛基复合材料强韧化设计需要朝着多尺度强化相与多级结构方向进行努力,目前较为成功的包括单一级准连续网状结构、两级网状-网状结构与两级层状-网状结构。

3 钛合金与钛基复合材料组织结构

如前所述,钛合金强韧化机制主要包括固溶强化、纳米第二相弥散强化、位错强化、细晶强韧化等。这几种种强韧化机制在钛合金中都是越均匀越好,这主要是由于其与位错的交互作用有关,位错虽然受到阻碍,但都能通过。然而在钛基复合材料中,位错难以通过微米级增强相,只能发生位错塞积,直至增强相断裂出现微裂纹。另外,微米增强相在基体中均匀分布,会带来极大的割裂作用,造成在基体内部位错难以开动也难以运动,因此增强效果不佳且塑性大幅降低。因此,钛合金的纳米第二相弥散强化与钛基复合材料的微米增强相强化的本质存在区别,所以钛基复合材料中增强相的分布方式按照钛合金中纳米第二相均匀分布的方式设计不是最佳方案。事实证明,增强相均匀分布的钛基复合材料总是体现出增强效果不佳、塑性大幅降低,特别是粉末冶金法制备的钛基复合材料,室温脆性特别大。

如图4所示,Huang等^[2,17,18]基于组织结构设计思想、Hashin-Shtrikman(H-S)理论(图4a)与调控增强相空间分布新思路,围绕传统增强相均匀分布DRTMCs塑性低的问题,打破传统思维束缚,采用大尺寸钛粉为原料、低能球磨、固相烧结、原位自生技术,成功设计并制备出三维准连续网状结构DRTMCs(图4b)。较传统增强相均匀分布DRTMCs塑性提高约5倍^[19],较钛基体强

度最高提高 88%、使用温度提高约 200 °C^[17]、弹性模量和耐磨性更高^[20]，且密度、成形性、可焊性与钛合金相近。准连续网状结构、销钉状增强相与梯度界面的设计，突破了第二相网状分布致脆的挑战。等轴网状结构与梯度界面提高整体协调变形能力、增强相贫化区承载应变、钝化裂纹、阻碍裂纹扩展、降低增强相割裂作用，从而保证了优异的塑韧性，增强相富集区与梯度界面“提高界面室温强化、抑制界面高温弱化与滑移”实现了强度与耐热温度的大幅提升^[21]。

将网状结构单元近似为 H-S 理论上限的球形单元，建立了网状结构界面（宽度约 20 μm）处局部增强相含量（ V_L ）与复合材料平均增强相含量（ V_C ）和网状单元尺寸（ D ）之间定量关系（式（1）），实现了局部增强相含量与网状尺寸精确定量调控^[22]；进一步结合网状界面占整体复合材料体积分数（ V_N ）与 H-S 理论，建立了网状界面相

的弹性模量（ E_L ）与局部增强相含量之间的定量关系（式（2））；演绎出网状结构复合材料整体弹性模量与网状界面含量和网状界面弹性模量之间的定量关系（式（3）），解决了复合材料理论只考虑增强相均匀分布和平均含量的不足。

$$V_L = \frac{\frac{4}{3}\pi\left(\frac{D}{2}\right)^3 \cdot V_C}{\frac{4}{3}\pi\left(\frac{D}{2}\right)^3 - \frac{4}{3}\pi\left(\frac{D}{2} - \frac{20}{2}\right)^3} = \frac{D^3}{D^3 - (D - 20)^3} \cdot V_C \quad (1)$$

$$E_L = \frac{E_m [E_m(1 - V_L) + E_r(1 + V_L)]}{E_r(1 - V_L) + E_m(1 + V_L)} \cdot f\left(\frac{V_L}{V_C}\right) \quad (2)$$

$$E_C = \frac{E_L [E_L V_N + E_m(2 - V_N)]}{E_m V_N + E_L(2 - V_N)} \quad (3)$$

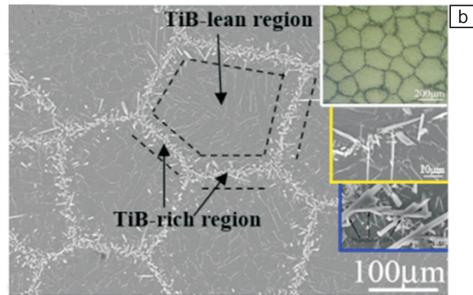
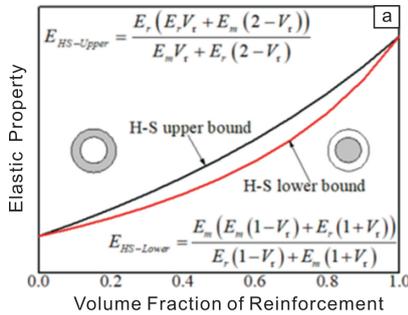


图 4 H-S 理论(a)与网状结构 TiB_n/Ti 复合材料组织照片(b) (插图分别显示等轴网状结构、增强相非连续特征、销钉状与树枝状晶须)^[2, 17]

Fig. 4 H-S theory (a) and the microstructure of network structured TiB_n/Ti composites (b)^[2, 17]

基于自然界多级多尺度结构的认识，Jiao 和 Huang 等^[23, 24]提出了利用钛合金高温 α/β 相变、固溶与脱溶相结合引入纳米增强相的方法，实现了在不破坏钛颗粒的情况下，在钛颗粒内部的 α/β 相界处靶向引入纳米增强相，在一级网状结构内部成功构建了微小二级网状结构，共同构成了两级网状-网状结构，如图 5 所示。较一级网状结构 DRTMCs 表现出更高的强塑性、特别优异的高温抗蠕变与抗氧化能力，较钛合金基体蠕变持久断裂时间

最长提高约 20 倍（550 °C/300 MPa），是现有报道最高水平。阐明了热压烧结条件下固溶与脱溶析出纳米针状 Ti₅Si₃，及其分布在近等轴 α 相周围形成二级网状结构的机理。揭示了通过提高协调变形能力进一步提高塑韧性的机理，以及一级网状结构抑制“晶界”滑动而二级网状结构抑制相界滑移实现大幅提高蠕变抗力的机理，发现了 Si 与 Al 元素共同形成 SiO₂+Al₂O₃致密氧化层被网状结构钉扎不脱落而提高高温抗氧化能力的机理^[25]。

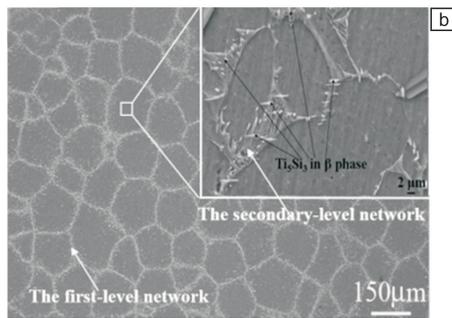
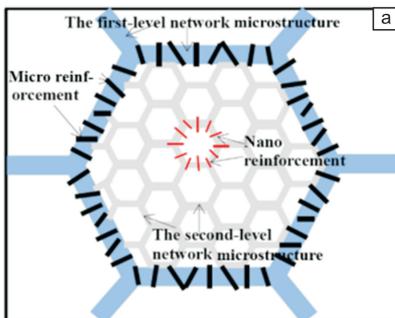


图 5 设计的双级网状结构钛基复合材料组织结构示意图(a)与组织照片(b)^[23, 25]

Fig. 5 Illustration (a) and microstructure (b) of the designed titanium matrix composites with two-scale network microstructure^[23, 25]

为进一步提高综合性能, Liu 和 Huang 等^[26, 27]提出了将具有优异强韧性的仿贝壳层状结构引入网状结构 DRTMCs 的思路, 构建了以纯 Ti/钛合金和网状结构 DRTMCs 为层状单元的两级层状-网状结构 DRTMCs, 其宏观呈层状结构, 微观呈网状结构, 如图 6 所示。与网状结构 DRTMCs 相比, 当强度相当时, 塑韧性提高约

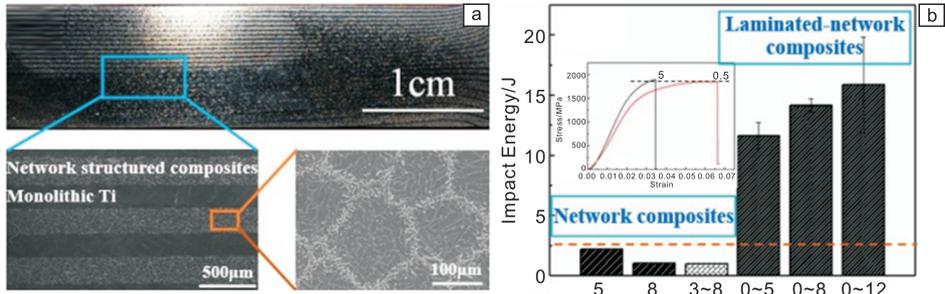


图 6 两级层状-网状 Ti-(TiB_w/Ti) 复合材料组织照片 (a) 与抗冲击性能对比 (b)^[28, 29]

Fig. 6 Microstructure (a) and impact performance comparison (b) of the titanium matrix composites two-scale laminated-network microstructure^[28, 29]

Huang 等^[30, 31]在前述热压烧结方法制备网状结构钛基复合材料的基础上, 采用放电等离子烧结 (SPS) 技术, 通过颗粒之间放电局部快速升温熔化、降低烧结温度、缩短烧结时间, 成功制备出 TiB 增强相呈纳米纤维状并分布在钛颗粒周围形成的网状结构, 如图 7 所示。有效提高了 TiB 增强相的强韧化效果。细小的纳米纤维状 TiB

1 倍, 抗冲击性能提高约 5 倍^[28], 实现了力学性能更大范围可调控。揭示了纯 Ti 层和梯度界面抑制 DRTMCs 层裂纹萌生与扩展, 宏观层状结构和微观网状结构抑制颈缩的作用机理, 并通过隧道裂纹、裂纹偏转和压应力增韧等方式, 降低裂纹尖端应力因子和三向应力集中水平, 从而大幅提高韧性和抗冲击性能的强韧化机理^[27, 29]。

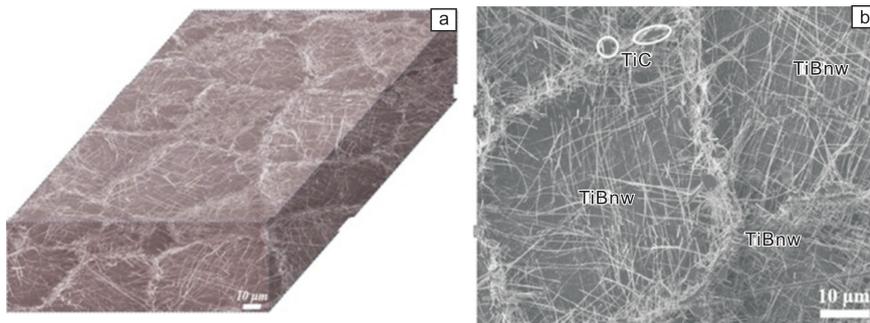


图 7 SPS 烧结制备的体积分数为 5% (TiB+TiC)/TC4 复合材料组织: (a) 组合相照片 3D 图, (b) 深腐蚀后网状单元 SEM 组织^[30]

Fig. 7 Microstructures of a deep-etched as-sintered 5vol% (TiB + TiC)/TC4 composites: (a) a pseudo-3D presentation of the as-sintered microstructure, (b) a focused view containing a typical cell^[30]

随着 3D 打印制备钛合金组织粗大塑韧性差的问题逐渐清晰, 以及钛基复合材料表现出的优异的综合性能, 人们开始考虑使用复合材料的思维, 希望在 3D 打印的钛合金中引入第二相, 不仅提高增强效果, 而且降低钛合金基体颗粒尺寸。Hu 等^[33, 34]采用激光 3D 打印, 以 TiB₂-Ti 混合粉末为原料, 成功制备了基体组织细小、TiB 呈细小晶须状且网状分布的 TiB/Ti 复合材料, 如图 8 所示。其中细小的 TiB 相是由共晶析出, 而其网状分布

增强相, 可能和 SPS 烧结时局部出现液相有关, 但是也可能是受烧结温度控制, 因为 SPS 烧结温度达到 1200 °C 时其不再是细长的纳米针状, 而是短棒状^[31]。然而采用热压烧结的方法, 当温度为 1000~1100 °C 时, 也能获得细长的纳米针状 TiB 相, 这可能是由于烧结温度控制着 TiB 增强相沿不同方向的生长速度比^[32]。

的主要原因是, B 原子含量较低呈亚共晶状态, 在凝固时钛基体优先形核并长大, 在形核长大的过程, B 原子/TiB 相受到钛基体晶核长大的推挤效应 (pushing effect), 直至钛凝固结束或者推挤效应不足以推动 TiB 运动为止, 因此形成网状结构。这种情况下, 网的大小必然随增强相含量的增加而减小, 直至呈均匀分布。熔化焊接^[35]或者钛基复合材料重熔^[36]之后的组织也是类似, 都属于熔化后快速凝固组织。

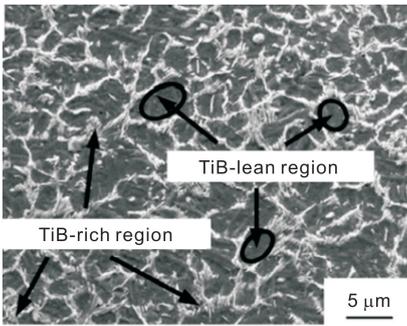


图8 激光3D打印制备的 TiB_w/Ti 复合材料网状组织^[33]

Fig. 8 Network microstructure of TiB_w/Ti composites fabricated by 3D laser adding manufacturing process^[33]

4 钛合金与钛基复合材料第二相强韧化

图9a为采用增强相分布调控技术,以Ti-SiC为原料体系制备的网状结构($\text{Ti}_5\text{Si}_3+\text{Ti}_2\text{C}$)/Ti复合材料与纯钛的应力-应变曲线^[37]。通过在网状界面处引入体积分数为1%,3%与5%的混杂增强相($\text{Ti}_5\text{Si}_3+\text{Ti}_2\text{C}$),制备的相应的复合材料的屈服强度从纯钛的436 MPa分别提高到了668,789与846 MPa,相当于分别提高了53.2%,81.0%与94.0%。抗拉强度分别提高到852,868与858 MPa,相对于纯钛的530 MPa,相当于分别提高了60.8%,63.8%与61.9%。如此优异的增强效果可以归结于以下几个方面^[2, 3, 37],即网状结构的形成、基体晶粒的细化和原位反应合成的混杂增强相,另外,SiC原料释放的Si和C原子可能发挥了固溶强化作用。增强相在网状界

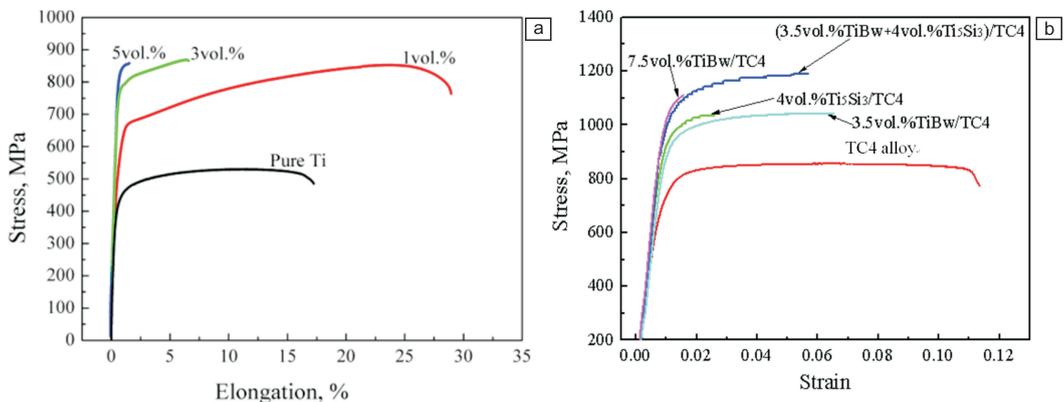


图9 单一级网状结构($\text{Ti}_5\text{Si}_3+\text{Ti}_2\text{C}$)/Ti复合材料(a)与两级网状结构($\text{Ti}_5\text{Si}_3+\text{TiB}_w$)/TC4复合材料(b)的拉伸应力-应变曲线^[23, 37]

Fig. 9 Stress-strain curves of ($\text{Ti}_5\text{Si}_3+\text{Ti}_2\text{C}$)/Ti composites with single network microstructure (a) and ($\text{Ti}_5\text{Si}_3+\text{TiB}_w$)/TC4 composites with two-scale network microstructure (b)^[23, 37]

为了更快地实现网状结构钛基复合材料的优化与可预测,采用有限元数值模拟,基于试验结果,建立了网状结构多级模型,如图10所示^[39]。从整体看,将网状界面看作是连续的硬质相(增强相富集区)与离散的基体

面处分布可以有效提高晶界强化效果,使位错塞积开动晶界变得更加困难,从而提高拉伸强度。混杂的增强相可以激发出优异的混杂增强效应^[38]。

1% ($\text{Ti}_5\text{Si}_3+\text{Ti}_2\text{C}$)/Ti复合材料的延伸率明显高于纯钛材料的延伸率,相对于纯钛材料的延伸率17.2%,复合材料的延伸率达到了28.9%,相当于提高了68%。在低含量 TiB_w/Ti 与 $\text{TiB}_w/\text{TC4}$ 两个复合材料体系中也都得到了相同的效果,并且 TiB_w/Ti 复合材料拉伸断裂延伸率最高达到39%。这一点与传统复合材料延伸率总是低于纯基体材料的延伸率是不同的。对于低体积分数网状结构复合材料表现出优异拉伸塑性的原因可以归结为如下几个方面^[2, 3, 21]: ①变形机理发生变化; ②原位自生反应改善基体/增强相界面; ③混杂增强; ④网状结构带来晶粒细化; ⑤增强相贫化区承担大的应变及降低裂纹扩展速度而提高复合材料塑性^[37]。

图9b所示为两级网状结构与单一级网状结构钛基复合材料体系拉伸应力-应变曲线对比^[23, 24],从图中可以看出,在3.5% $\text{TiB}_w/\text{TC4}$ 复合材料的基础上,进一步引入 Ti_5Si_3 纳米强化相,可以将抗拉强度从1035 MPa提高到1200 MPa,但塑性降低不多,保持在5%以上。而与7.5% $\text{TiB}_w/\text{TC4}$ 复合材料相比,当增强相总的含量相当时,形成两级网状结构可以获得更优异的塑性,从1%提高到5%以上。而对于只有 Ti_5Si_3 强化相的4% $\text{Ti}_5\text{Si}_3/\text{TC4}$ 复合材料,因为没有形成网状结构,组织呈粗大的魏氏组织,因此综合性能不佳。这些充分说明了多级多尺度结构设计对提高强塑性综合性能的重要性。

区构成的复合材料,为了获得硬质相的性能,再将增强相富集区从微观上看作是增强相含量较高的TiB增强相与钛基体构成的复合材料。通过模拟参数的优化,可以实现网状结构钛基复合材料数值模拟结果与试验结果一

致(图 10d), 并揭示了该类材料体系的强化机理, 初步实现了网状结构复合材料力学性能的可设计、可调控与可预测, 并为其它体系复合材料设计提供了理论支撑。

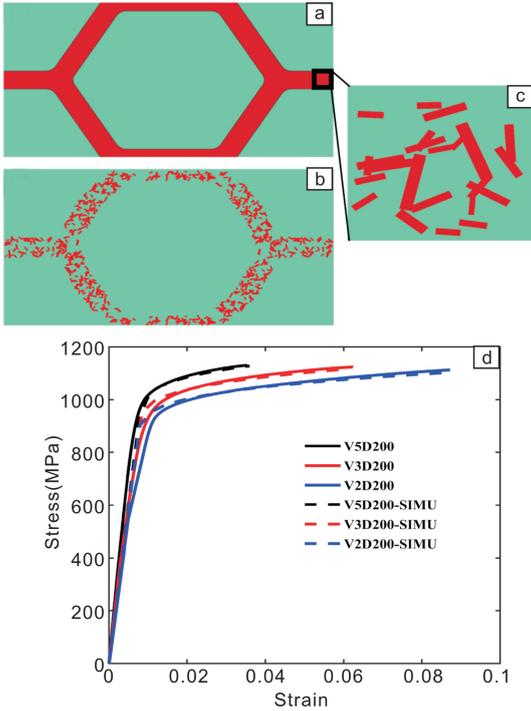


图 10 网状结构复合材料多尺度模型(a~c)与应力-应变曲线模拟和实测数据对比(d) (V 为增强相含量, D 为网状尺寸) [39]

Fig. 10 Multi-scale modes of network structured composites (a~c) and stress-strain curves comparison between experiment and numerical simulation (d) [39]

为了进一步分析具有优异综合性能的网状结构组织的强强化机理, 将 TiB_w/Ti 复合材料网状结构简化为等轴组织, 分别包括网状分布的增强相富集区(I相/phase I)与离散分布的增强相贫化区(II相/Phase II), 如图 11 所示[3]。不难发现, 强度及弹性模量较高的 I 相属于三维连通的, 对整体复合材料变形行为起主导作用, 因此网状分布可以更充分地发挥其增强效果。断裂过程中裂纹的扩展一般都要经历 3 个临界点: ① 在增强相内部裂纹形核; ② 裂纹穿过增强相与基体相界面发生增强相断裂; ③ 裂纹扩展穿过下一个阻碍点。在这种结构中可能出现 A 与 B 两种裂纹。然而无论是 A 裂纹还是 B 裂纹, 都伴有明显的界面处塑性变形。这种裂纹的形成阻力或者说 I 相的强度可以用史密方程(4)表示[3]:

$$\sigma_F = \sqrt{\frac{\pi E_I G_{I-II}}{2(1-\nu_1^2)d_1}} \quad (4)$$

式中 σ_F 为临界断裂应力; E 为弹性模量; G 为临界应变能释放速率; ν 为泊松比; d 为裂纹方向增强相尺寸。比较形成裂纹 A 与 B 的阻力, 可以发现, 形成裂纹 A 所需

要的应力较大。然而真正形成裂纹 A 与 B 所需要的能量与横截面积有较大关系, 可以用公式(5)表示:

$$\begin{aligned} Q &= \sigma_F S L = A L \sqrt{\frac{\pi E_I G_{I-II}}{2(1-\nu_1^2)d_1}} \cdot d_1^2 \\ &= A L \sqrt{\frac{\pi E_I G_{I-II}}{2(1-\nu_1^2)}} \cdot (d_1)^{\frac{3}{2}} \end{aligned} \quad (5)$$

式中 S 为裂纹处横截面积; A 为裂纹长度与面积之间系数; L 为裂纹张开距离。即形成裂纹的难易程度是与增强相的尺寸成正比的, 当然还与 II 相的力学性能及尺寸有关。裂纹 B 处的尺寸大致等同于 I 相网状单元边长 a , 且主要由基体颗粒尺寸决定, 因此, 降低基体颗粒尺寸, 必定降低 B 裂纹尺寸。因此基体颗粒尺寸越大形成 B 裂纹的难度越大, 越容易出现 A 裂纹, 因此微孔缩聚成分越多, 越有利于塑性的提高, 因此说保证 I 相中增强相含量不变的情况下, 基体颗粒尺寸越大, 复合材料塑性越高。另外, 如果把 II 相的力学性能考虑进来, 降低其强度, 则更容易形成裂纹 A, 甚至发生“穿晶”断裂(基体颗粒被撕裂), $\text{TiB}_w/\text{TC4}$ 与 TiB_w/Ti 复合材料对比可以说明这一点: 增加基体相强度, 则更容易形成裂纹 B, 而降低形成裂纹 A 的倾向, 热处理强化就起到了这个效果。

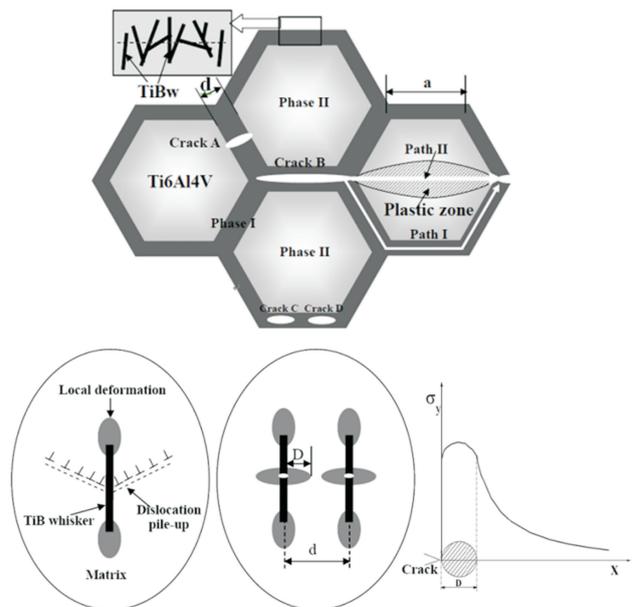


图 11 网状结构 TiB_w/Ti 复合材料宏观与微观强强化机理模型 [2, 3, 11]

Fig. 11 Strengthening and toughening mechanism models of network structured TiB_w/Ti composites [2, 3, 11]

在网状结构中, 裂纹形成后如何扩展, 要根据形成裂纹所消耗的能量来考虑。如图 11 所示, 将裂纹可能的扩展路径定义成路径 I 与路径 II, 由于以上 A 与 B 裂纹以穿晶方式扩展路径基本相同, 都是沿路径 II 的穿晶断

裂, 相比较而言形成裂纹 A 较形成裂纹 B 所需的能量小。因此 A 裂纹沿路径 II 形成穿晶断裂的倾向更小。因此裂纹 A 的进一步扩展只能与后续形成的类似裂纹发生聚结, 从而起到了较好的增强效果。甚至裂纹 B 沿路径 II 扩展的几率仍较小, 因此不必分析裂纹 A 沿路径 II 扩展的情况, 重点分析裂纹 B 沿路径 I 与路径 II 扩展的倾向。根据以上分析, 裂纹沿路径 I 与路径 II 扩展所需要能量分别可以表示为式(6)与式(7):

$$Q_I = ALB \sqrt{\frac{\pi E_I G_{I-I}}{2(1-\nu_I^2)}} \cdot (3a)^{\frac{3}{2}} \quad (6)$$

$$Q_{II} = AL \sqrt{\frac{\pi E_{II} G_{II-II}}{2(1-\nu_{II}^2)}} \cdot (2a)^{\frac{3}{2}} \quad (7)$$

式(6)中 B 为裂纹弯折难度系数。式中临界应变能释放速率 G 与增强相含量有较大关系, 增强相含量越多, G_I 与 G_{II} 相差越大。另外, 基体颗粒尺寸对裂纹沿路径 I 与路径 II 扩展所需要的载荷有一定影响, 即基体颗粒尺寸越大, 越有利于缩小 Q_I 与 Q_{II} 之间的差距。

综合以上分析, I 相中增强相含量越高, 裂纹沿路径 I 扩展的倾向越大, 相反降低增强相含量将增加裂纹沿路径 II 扩展的倾向。保持 I 相局部增强相含量不变, 降低基体颗粒尺寸, 将降低裂纹沿路径 II 扩展的倾向。

如前所述, I 相本身是一个复合材料相, 承担载荷时, 其中的基体首先发生位错滑移, 并在晶须处形成位错塞积(图 11), 直至晶须断裂。晶须断裂后, 在裂纹尖端会存在一个较高的应力场, 对于增强相含量较低的复合材料, 即 d>2D, 由于塑性区内应力重新分配, 使得裂纹不易扩展甚至被钝化, 进而形成“缺口强化”效果提高强度。而断裂后的晶须, 继续限制基体塑性变形, 阻碍位错运动, 再次起强化作用, 直到再次断裂, 因此形成了多次断裂的晶须。

5 结 语

对于已经成功研制的单一级网状结构和两级网状-网状结构钛基复合材料, 通过组织调控与优化, 已经实现了网状结构 DRTMCs 轻质、耐热(600~800℃)、高强度、可焊接与可加工性能突破, 满足了航天航空飞行器减重提速的迫切需求, 研制出的某新型航天飞行器发动机钛基复合材料气动格栅(Φ580 mm × 10 mm)已成功通过了地面例试(图 12), 最高温度为 720℃, 满足使用需求, 解决了无合适材料可选的瓶颈。在航天“克克计较”的情况下, 单件实现减重 5800 g(减重 46.9%)。现在正在研制钛基复合材料涡轮泵、中介机匣、叶片、整体叶盘、头部壳体、阴阳球等, 为航天飞行器减重设计形成重要支撑。

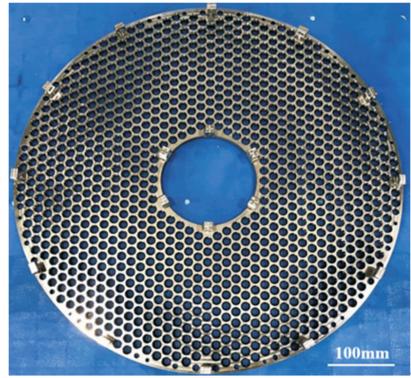


图 12 航天飞行器发动机用钛基复合材料气动格栅

Fig. 12 Component of aerospace fabricated using titanium matrix composites

为了快速优化粉末冶金钛合金与钛基复合材料等材料材料参数, 以及快速响应航天等领域对粉末冶金高性能钛合金与钛基复合材料小批量、多功能需求, 作者课题组提出了如图 13 所示的高通量制备技术, 层内采用石墨纸作为软格段, 以保证所有试样致密度一致。层间采用高强石墨垫隔开, 以获得高度一致、表面平整的试样。经过探索尝试, 已经攻克了层内软格段、层间硬格段粉末冶金高通量制备技术, 优化了软格段材质、尺寸与分布, 实现了单炉 72 件小尺寸试样同炉制备(图 13)。经过进一步优化, 可以实现单炉 100 件以上试样同炉制备, 可以快速优化材料的多个参数, 并避免不同炉制备工艺差异带来的组织和性能误差。

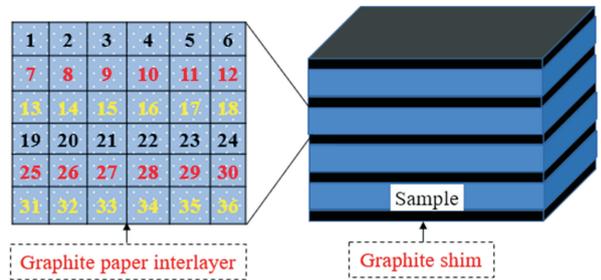


图 13 粉末冶金高通量制备模具设计示意图与高通量制备试样实物图

Fig. 13 Schematic illustration and macro photograph of high throughput fabrication by powder metallurgy

综合以上研究结果, 钛合金与钛基复合材料中多级结构与多尺度增强相设计, 将是大幅提高其综合性能的关键, 然而, 如何设计、设计成什么样的多级多尺度结构以及如何实现是实现突破的关键。与其相关的理论计算、数值模拟、高通量制备、强韧化机理、适用于多级多尺度结构的新理论、成形技术与应用将是研究重点。

参考文献 References

- [1] Jiao Y, Huang L J, Geng L. *Journal of Alloys and Compounds* [J], 2018, 767: 1196–1215.
- [2] Huang L J, Geng L, Peng H X. *Progress in Materials Science* [J], 2015, 71: 93–168.
- [3] HuangLujun(黄陆军), Geng Lin(耿林). *Titanium Matrix Composites with Network Microstructure* (网状结构钛基复合材料)[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2015.
- [4] Liu S N, Liu Z D, Wang Y, et al. *Science China-Technological Science* [J], 2014, 57: 1454–1461.
- [5] Kwasniak P, Garbacz H. *Acta Materialia* [J], 2017, 141: 405–418.
- [6] Tjong S C, Mai Y W. *Composite Science and Technology* [J], 2008, 68(3–4): 583–601.
- [7] Zou C X, Li J S, Wang W Y, et al. *Computational Materials Science* [J], 2018, 152: 169–177.
- [8] Wang B, Huang L J, Geng L, et al. *Journal of Alloys and Compounds* [J], 2017, 690: 424–430.
- [9] Wang B, Huang L J, Geng L, et al. *Materials and Design* [J], 2015, 85(15): 679–686.
- [10] Huang L J, Geng L, Wang B, et al. *Composites: Part A* [J], 2012, 43(3): 486–491.
- [11] Wang Yumin(王玉敏), Zhang Guoxing(张国兴), Zhang Xu(张旭), et al. *Acta Metallurgica Sinica* (金属学报)[J], 2016, 52: 1153–1170.
- [12] Saba F, Zhang F M, Liu S L, et al. *Composites Communications* [J], 2018, 10: 57–63.
- [13] Li S F, Sun B, Imai H, et al. *Carbon* [J], 2013, 61: 216–228.
- [14] Lv Weijie(吕维洁), Guo Xianglong(郭相龙), Wang Liqiang(王立强), et al. *Journal of Aeronautical Materials* (航空材料学报)[J], 2014, 34: 139–146.
- [15] Barthelat F. *Bioinspiration & Biomimetics* [J], 2010, 5: 35001–35008.
- [16] Barthelat F. *Philosophical Transactions of the Royal Society A* [J], 2007, 365: 2907–2919.
- [17] Huang L J, Geng L, Peng H X, et al. *Materials Science and Engineering A* [J], 2012, 534(1): 688–692.
- [18] Huang L J, Geng L, Li A B, et al. *Scripta Materialia* [J], 2009, 60(11): 996–999.
- [19] Huang L J, Wang S, Dong Y S, et al. *Materials Science and Engineering A* [J], 2012, 545: 187–193.
- [20] An Q, Huang L J, Bao Y, et al. *Tribology International* [J], 2018, 121: 252–259.
- [21] HuangLujun(黄陆军), Geng Lin(耿林). *Materials China* (中国材料进展)[J], 2016, 35(9): 674–685.
- [22] Huang L J, Geng L, Peng H X, et al. *Scripta Materialia* [J], 2011, 64(9): 844–847.
- [23] Jiao Y, Huang L J, Duan T B, et al. *Scientific Reports* [J], 2016, 6: 32991.
- [24] Jiao Y, Huang L J, Wang S, et al. *Journal of Alloys and Compounds* [J], 2017, 704: 269–281.
- [25] Jiao Y, Huang L J, Wei S L, et al. *Corrosion Science* [J], 2018, 140: 223–230.
- [26] Liu B X, Huang L J, Kaveendran B, et al. *Composites Part B* [J], 2017, 108: 377–385.
- [27] Liu B X, Huang L J, Rong X D, et al. *Composites Science and Technology* [J], 2016, 126: 94–105.
- [28] Wang S, Huang L J, An Q, et al. *Materials and Design* [J], 2018, 140: 163–171.
- [29] Liu B X, Huang L J, Geng L, et al. *Materials Science and Engineering A* [J], 2014, 611: 290–297.
- [30] Huang L Q, Wang L H, Qian M, et al. *Scripta Materialia* [J], 2017, 141: 133–137.
- [31] Huang L Q, Qian M, Liu Z M, et al. *Journal of Alloys and Compounds* [J], 2018, 735: 2640–2654.
- [32] Huang L J, Geng L, Peng H X, et al. *Materials and Design* [J], 2011, 32(6): 3347–3353.
- [33] Hu Y B, Zhao B, Ning F D, et al. *Materials Letters* [J], 2017, 195: 116–119.
- [34] Hu Y B, Cong W L, Wang X L, et al. *Composites Part B* [J], 2018, 133: 91–100.
- [35] Huang L J, Duan T B, An Q, et al. *Science and Technology of Welding and Joining* [J], 2018, 23(5): 357–364.
- [36] Tao X W, Yao Z J, Zhang S S. *Materials Letters* [J], 2018, 225: 13–16.
- [37] Huang L J, Wang S, Geng L, et al. *Composites Science and Technology* [J], 2013, 82: 23–28.
- [38] Huang L J, Geng L, Peng H X. *Materials Science and Engineering A* [J], 2010, 527(24–25): 6723–6727.
- [39] Wang P, Nian G D, Qu S X, et al. *International Journal of Applied Mechanics* [J], 2017, 9(5): 1750073.

(编辑 吴锐)