

分类号: TG146.21
密 级: 公开

学校代码: 10363
学 号: 2210220128

SPS 制备网络结构 $\text{Ti}_2\text{AlC}/\text{TiAl}$ 复合材料及其组织和力学性能研究

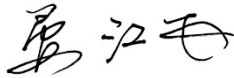
**Study of the Microstructure and Mechanical Properties of
 $\text{Ti}_2\text{AlC}/\text{TiAl}$ Composites with Network Structure
Prepared by SPS**

学生姓名: 晏 江 飞
指导教师: 朱 冬 冬
专 业: 材料与化工
研究方向: 金属基复合材料

论文答辩日期: 2024 年 5 月 29 日

安徽工程大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

学位论文作者签名：
日期： 2024 年 5 月 29 日

安徽工程大学学位论文版权使用授权书

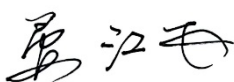
学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权安徽工程大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密 ☐，在 _____ 年解密后适用本版权书。

本学位论文属于

不保密 ☒。

学位论文作者签名：



日期：2024 年 5 月 29 日

指导教师签名：



日期：2024 年 5 月 29 日

SPS 制备网络结构 $\text{Ti}_2\text{AlC}/\text{TiAl}$ 复合材料及其组织和力学性能研究

摘 要

TiAl 基合金因具有高比强度、优异的抗蠕变性、抗氧化性和密度低等特点在航空发动机领域有着巨大的应用潜力,是目前高温结构材料的热点研究对象之一。然而,室温塑性差、高温强度不足等问题,使得 TiAl 基合金的应用还面临着一定挑战。近年来,材料复合设计成为改善上述问题的有效方法。本文从材料结构设计角度出发,采用放电等离子烧结技术,通过添加碳纳米管引入网络结构 Ti_2AlC 增强体,制备了具备优异性能的网络结构 TiAl 基复合材料,揭示了复合材料的组织合成机理、强韧化机制和摩擦磨损机制。

采用行星式球磨机将分散后的碳纳米管和 Ti-45Al-8Nb 预合金粉末进行均匀混合(工艺: 300 r/min , 6 小时),球磨后的预合金粉末仍保持球形,且碳纳米管均匀分散在粉末表面。研究了烧结温度对复合材料显微组织演变的影响。烧结温度从 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 升高至 $1350\text{ }^\circ\text{C}$,复合材料组织由双态结构逐渐向 $(\alpha_2+\gamma)$ 全片层结构转变,平均片层团尺寸从 $44.93\text{ }\mu\text{m}$ 增长至 $106.5\text{ }\mu\text{m}$,平均片层间距无明显变化。 Ti_2AlC 相呈连续网络状分布在基体中,当烧结温度为 $1350\text{ }^\circ\text{C}$ 时, Ti_2AlC 网络变得不连续。复合材料的室温压缩和高温拉伸性能随烧结温度升高

呈现先增加后降低的趋势，其中 1300 °C 烧结的复合材料具有最优的力学性能。室温抗压强度和应变分别为 1921.9 MPa 和 26.4%，900 °C 时的抗拉强度和拉伸应变为 537 MPa 和 3.1%。网络结构 Ti_2AlC 的强韧化机制为载荷传递强化、晶界强化和裂纹偏转增韧。

以 1300 °C 为烧结温度，开展了碳纳米管添加量对 TiAl 复合材料组织和性能影响的研究。结果显示，TiAl 基体组织均为 $(\alpha_2+\gamma)$ 全片层结构，碳纳米管添加量为 0.6 wt.% 时即可生成网络互穿的 Ti_2AlC 增强相。随着碳纳米管添加量从 0 增加到 1.0 wt.%, Ti_2AlC 相体积分数从 0 增加到 9.2 vol.%, 平均片层团尺寸从 359 μm 减小到 76 μm 。TiAl-0.6C 复合材料的室温抗压强度 (1921.9 MPa) 相比于 TiAl-0C (1709.2 MPa) 合金提高了 12.4%，网络结构 Ti_2AlC 的强化机制为细晶强化、阻碍裂纹扩展及偏转裂纹；TiAl-0.6C 复合材料的 900 °C 高温拉伸强度 (537 MPa) 比 TiAl-0C (456.8 MPa) 合金提高了 14.9%，但是延伸率却大大降低，这是因为添加碳纳米管提高了 TiAl 合金的脆韧转变温度。

细小全片层组织的复合材料具有最好的高温压缩强度，高温压缩真压力-应变曲线包括加工硬化和动态回复过程。通过对压缩后的组织形貌观察可知， $(\alpha_2+\gamma)$ 片层团和 Ti_2AlC 相在变形过程中均承载载荷，产生了较大的变形。 Ti_2AlC 网络发生断裂，表明在变形过程中 Ti_2AlC 相承担了基体转移的应力，阻碍位错运动和滑移。

通过对不同碳纳米管添加量的 TiAl 复合材料进行摩擦磨损试验，添加碳纳米管的复合材料相比于 TiAl 基体合金来说具有更优异的耐

磨性。室温下, TiAl 复合材料的磨损机制主要是磨粒磨损和犁沟磨损, TiAl-0.6C 复合材料的摩擦系数和磨损率最优分别为 0.45 和 $1.45 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{N m}$, 相比于未添加碳纳米管的样品摩擦系数和磨损率分别降低%。600 °C条件下磨损时, 复合材料的磨损机制由犁沟磨损转变为粘着磨损和氧化磨损。TiAl-0.6C 复合材料的摩擦系数和磨损率最优分别为 0.28 和 $1.13 (10^{-4} \text{ mm}^3/\text{N m})$ 。网状结构 Ti_2AlC 在摩擦过程起到承载效应和促进氧化作用, 有利于降低摩擦系数和磨损率。

关键词: TiAl 复合材料; 网络结构; Ti_2AlC 增强; 组织演变; 力学性能; 摩擦性能

Study of Microstructure and Mechanical Properties of Situ Ti₂AlC/TiAl Composites with Network Structure Prepared by SPS

ABSTRACT

TiAl-based alloys have great potential for application in the manufacture of aero-engine materials due to their high specific strength, excellent creep resistance and oxidation resistance, and low density. At present, TiAl-based alloys are one of the hot research objects of high-temperature structural materials. However, the wide application of TiAl-based alloys still faces certain challenges, such as poor plasticity at room temperature, difficult processing, and high temperature strength act. The concept of composite material design becomes an effective method to improve the above problems. In this study, from the point of view of material structure design, TiAl-based composites with excellent properties were successfully prepared by adding carbon nanotubes to introduce

network-structured Ti_2AlC reinforcement using spark plasma sintering technology. The microstructure evolution mechanism, mechanical properties, and tribological behavior of the composites were systematically investigated.

The carbon nanotubes and Ti-45Al-8Nb pre-alloyed powder were fully mixed by a planetary ball mill (300 r/min, 6 h). After ball milling, the pre-alloy powder remained spherical and the carbon nanotubes were evenly dispersed on its surface. The effect of sintering temperature on the microstructure of the composites was investigated. When the sintering temperature increased from 1200 °C to 1350 °C, the microstructure of the composites changes from duplex to fully lamellar, and the average lamellar colony size increases from 44.93 μm to 106.5 μm , with no significant change in the average lamellar spacing. When the sintering temperature is 1350 °C, the Ti_2AlC network becomes discontinuous. The room-temperature compression and high-temperature tensile properties of the composites increase first and then decrease with the increase of sintering temperature. The composites sintered at 1300 °C have the best mechanical properties, and the compressive strength and strain at room temperature are 1921.9 MPa and 26.4%, respectively, and the tensile strength and tensile strain at 900 °C are 537 MPa and 3.1%. The toughening mechanisms of network structured $\text{Ti}_2\text{AlC}/\text{TiAl}$ composites are load transfer strengthening, grain boundary strengthening, and crack deflection toughening.

The study on the effect of carbon nanotube addition on the structure and properties of TiAl composites was carried out at 1300 °C. The results show that the TiAl matrix microstructure is fully lamellar structure, and the addition of 0.6 wt.% carbon nanotubes could generate the network interpenetrating Ti_2AlC reinforced phase. As the carbon nanotube content increases from 0 to 1.0 wt.%, the volume fraction of the Ti_2AlC phase increases from 0 to 9.2 vol.%, and the average lamellar colony size decreases from 359 μm to 76 μm . The compressive strength at room temperature of the TiAl-0.6C (1921.9 MPa) composite increases by 12.4% compared to TiAl-0C (1709.2 MPa) alloy. The strengthening mechanism of the network structure Ti_2AlC is fine grain strengthening, inhibition of crack extension and deflection cracking. The tensile strength of TiAl-0.6C (537 MPa) composite at 900 °C is 14.9% higher than that of TiAl-0C (456.8 MPa) alloy, but the elongation is greatly reduce, because the addition of carbon nanotubes increases the brittle-toughness transition temperature of TiAl alloy.

The composite with fine full-lamellar microstructure has the best compressive strength at high temperature. The true stress-strain curve of high temperature compression includes work hardening and dynamic recovery processes. By observing the microstructure morphologies after compression, it can be seen that both the lamellar colony and the Ti_2AlC phase carry loads during deformation, which results in large deformations.

The Ti_2AlC network breaks, indicating that the Ti_2AlC phase bears the stress transferred from the matrix during deformation, which hinders dislocation motion and slip.

Friction and wear tests on TiAl composites with different carbon nanotube contents reveal that all the composites with added CNTs have better wear resistance than the TiAl alloy matrix. At room temperature, the wear mechanisms of TiAl composites are mainly abrasive and groove wear, and the friction coefficient and wear rate of TiAl-0.6C composites are best of 0.45 and $1.45 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{N m}$, respectively. At 600 °C, the wear mechanism of the composite changes from groove wear to adhesive wear and oxidation wear. The optimum coefficient of friction and wear rate of the TiAl-0.6C composites are 0.28 and $1.13 (10^{-4} \text{ mm}^3/\text{N m})$, respectively. The network structure Ti_2AlC plays a load-bearing effect and promotes oxidation in the friction process, which is conducive to the reduction of the friction coefficient and wear rate.

Yan Jiangfei (Materials Science and Engineering)

Supervised by Zhu Dongdong

KEYWORDS: TiAl composites; network structure; Ti_2AlC reinforcement; microstructure revolution; mechanical properties; wear property

目录

摘 要	IV
ABSTRACT	VII
第 1 章 绪论	1
1.1 研究背景及意义	1
1.2 TiAl 合金概述	2
1.2.1 TiAl 合金的基本性质	2
1.2.2 TiAl 合金的发展过程及趋势	5
1.3 TiAl 基复合材料研究现状	6
1.3.1 TiAl 复合材料制备技术	7
1.3.2 增强相的选择	10
1.4 TiAl 基复合材料的性能	12
1.4.1 TiAl 复合材料的压缩性能	12
1.4.2 TiAl 复合材料的拉伸性能	13
1.4.3 TiAl 复合材料的摩擦磨损性能	14
1.5 课题主要研究内容	14
第 2 章 实验材料与方案	15
2.1 实验原材料	15
2.2 技术路线与复合材料制备工艺	16
2.2.1 技术路线	16
2.2.2 复合材料制备相关设备	17
2.2.3 球磨混粉	18
2.2.4 烧结工艺	18
2.3 微观组织表征	19
2.3.1 金相分析	19
2.3.2 相及微观结构分析	19
2.4 复合材料性能测试	20
2.4.1 维氏硬度测试	20
2.4.2 室温压缩测试	21

2.4.3 高温压缩测试	21
2.4.4 高温拉伸测试	21
2.4.5 摩擦磨损测试	22
第 3 章 网络结构 $\text{Ti}_2\text{AlC}/\text{TiAl}$ 复合材料的组织演变规律	23
3.1 引言	23
3.2 烧结温度对网络结构 $\text{Ti}_2\text{AlC}/\text{TiAl}$ 复合材料组织结构的影响	23
3.2.1 物相分析	23
3.2.2 不同烧结温度下复合材料的显微组织分析	24
3.3 CNTs 添加量对网络结构 $\text{Ti}_2\text{AlC}/\text{TiAl}$ 复合材料组织结构的影响	29
3.3.1 复合材料物相组成	29
3.3.2 不同 CNTs 添加量复合材料的显微组织	30
3.4 网络组织形成机制	32
3.5 本章小结	33
第 4 章 网络结构 $\text{Ti}_2\text{AlC}/\text{TiAl}$ 复合材料的力学性能	35
4.1 引言	35
4.2 复合材料维氏硬度分析	35
4.3 复合材料室温压缩性能	36
4.3.1 烧结温度对复合材料室温压缩性能的影响	36
4.3.2 CNTs 添加量对复合材料室温压缩性能的影响	37
4.4 复合材料高温压缩性能	39
4.4.1 烧结温度对复合材料高温压缩性能的影响	39
4.4.2 CNTs 添加量对复合材料高温压缩性能的影响	41
4.5 复合材料高温拉伸性能	43
4.5.1 烧结温度对 TiAl 复合材料高温拉伸性能的影响	43
4.5.2 CNTs 添加量对 TiAl 复合材料高温拉伸性能的影响	47
4.6 复合材料强韧化机制	50
4.7 本章小节	52
第 5 章 网络结构 $\text{Ti}_2\text{AlC}/\text{TiAl}$ 复合材料的摩擦学性能	53
5.1 引言	53
5.2 不同 CNTs 添加量复合材料的室温摩擦学性能	53

5.2.1 摩擦系数与磨损率	53
5.2.2 TiAl 复合材料的室温磨损机制.....	55
5.3 不同 CNTs 添加量复合材料的高温摩擦学性能	58
5.3.1 摩擦系数与磨损率	58
5.3.2 TiAl 复合材料的高温磨损机制.....	60
5.4 本章小节.....	62
结论.....	63
参考文献.....	65
攻读硕士学位期间发表的学术论文目录.....	71
致 谢.....	72

第 1 章 绪论

1.1 研究背景及意义

随着国家对能源的转化和利用率要求越来越高,飞行器具备更高的使用温度、飞行速度和更低的重量的设计理念倍受关注^[1]。如飞机发动机或燃气涡轮发动机的运转效率随着涡轮入口温度每升高 10 °C 而提高 1%, 所以使用耐高温材料或轻质的零部件, 可以显著提高燃料的利用率^[2]。如今, 传统金属体系的发展已经接近瓶颈, 若需要取得进一步进展, 就需要开发新的材料类别。

TiAl 金属间化合物合金具有质量轻、比强度高、良好的阻燃能力、优异的抗高温氧化性和抗蠕变性能等特点, 被认为具有满足上述要求的潜力^[3-5]。毋庸置疑, TiAl 体系的材料发展对于高温结构产品和整体经济都有重要意义。例如, 上世纪 80 年代末, 美国 GE 公司开发的 Ti-48Al-2Cr-2Nb 合金材料用于制造 GEnxTM-2B 发动机的低压涡轮叶片, 在 TiAl 合金的发展历程上是一个重要的里程碑^[6]。近 30 年, 相继有 Ti-(45-47)Al-2Nb-2Mn-0.8 vol%TiB₂/45XD/Ti-47Al-2W-0.5Si 合金应用于工业燃气轮机和汽车发动机部件, 使发动机重量约减少了 72.5 Kg, 大大地提高了飞机燃料利用率, 降低了能源损耗, 证明 TiAl 合金具备良好的应用前景^[7-9]。

TiAl 合金组织中主要包含两种金属间化合物, 即 α_2 -Ti₃Al 和 γ -TiAl^[10]。 α_2 -Ti₃Al 具有密排六方、DO₁₉ 型有序超点阵结构, 滑移系很难开动, 因而其室温脆性大。 γ -TiAl 相是面心立方、L1₀ 型有序超点阵结构, Ti 和 Al 原子之间的键合力强, 使 γ 相可以保持良好的高温强度和刚度, 同时也造成了 TiAl 合金室温塑性和断裂韧性较低。TiAl 合金的室温塑性低、高温强度不足成为了阻碍其广泛应用的障碍^[11]。此外, 提高其耐磨性也是一个亟待解决的问题。复合技术是改善 TiAl 合金在室温和高温下机械性能的一种新策略。尤其是陶瓷颗粒增强的 TiAl 复合材料, 因其制备工艺简单、成本低廉、性能可控而被广泛研究^[12]。Liu 等人^[13]通过放电等离子烧结 (SPS) 成功制备了具有全片状结构的 Ti₂AlC/TiAl 复合材料, 且 Ti₂AlC 微纳米颗粒分散均匀。复合材料在 850 °C 下的极限压缩强度与其他 TiAl 合金在 800 °C 下的极限压缩强度相当。最近, Liu 等人^[14]成功设计了一种具有生

物启发的微纳米层状结构的 $\text{Ti}_2\text{AlC}/\text{TiAl}$ 复合材料，在室温下表现出优异的压缩性能。由此可以得出结论，增强相的分布形式会显著影响 TiAl 复合材料的性能。黄陆军等人^[15]的研究表明，连续的网络增强分布可以提高强度，而不会造成严重的塑性破坏。王大群^[16]研究了原位合成的 $\text{Ti}_2\text{AlN}/\text{TiAl}$ 基复合材料的摩擦学性能。结果表明，具有网状分布的 Ti_2AlN 颗粒显著提高了复合材料的硬度和模量以及耐磨性。鉴于上述文献， TiAl 复合材料的结构设计可以从增强相呈连续网络分布方面进行考虑。

本文以碳纳米管（CNTs）为碳源添加到 Ti-45Al-8Nb 预合金粉末中，引入了 Ti_2AlC 相，采用 SPS 技术制备了 Ti_2AlC 网络分布增强 TiAl 复合材料。研究了复合材料显微组织和增强体组织的形成过程，揭示了烧结温度对 TiAl 基复合材料的组织及增强相分布规律的影响，讨论网络结构 $\text{Ti}_2\text{AlC}/\text{TiAl}$ 复合材料的室温和高温强韧化机制，同时对复合材料的室温及高温摩擦磨损性能进行研究，总结了网络 Ti_2AlC 相对磨损性能的影响。本研究对 TiAl 复合材料的组织结构设计以及高温力学性能强化理论提供实验依据和指导意义。

1.2 TiAl 合金概述

1.2.1 TiAl 合金的基本性质

科研工作者通过实验数据评估和热力学模拟分析，建立了一个较为完整的 Ti-Al 二元合金相图^[17-19]。目前，得到广泛使用和认可的 Ti-Al 合金相图如图 1-1 所示^[20]。从图中可知， Ti-Al 合金相图中主要存在的金属间化合物有 $\delta\text{-Ti}$ 置换固溶体、 $\beta\text{-Ti}$ 固溶体、 $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ 相和 $\gamma\text{-TiAl}$ 以及 $\delta\text{-TiAl}_3$ 相。其中， $\delta\text{-Ti}$ 置换固溶体、 $\beta\text{-Ti}$ 固溶体属于 Ti 基合金， $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ 相和 $\gamma\text{-TiAl}$ 以及 $\delta\text{-TiAl}_3$ 相属于 TiAl 基合金^[21]。 TiAl 基合金根据 Al 含量的高低可以分为 γ 单相合金（ Al 含量高于 49 at.%）和 $\gamma+\alpha_2$ 双相合金（ Al 含量低于 49 at.%）。表 1-1 中给出了双相 TiAl 合金中典型的两种金属间化合物的成分区间和晶体结构参数^[22]。

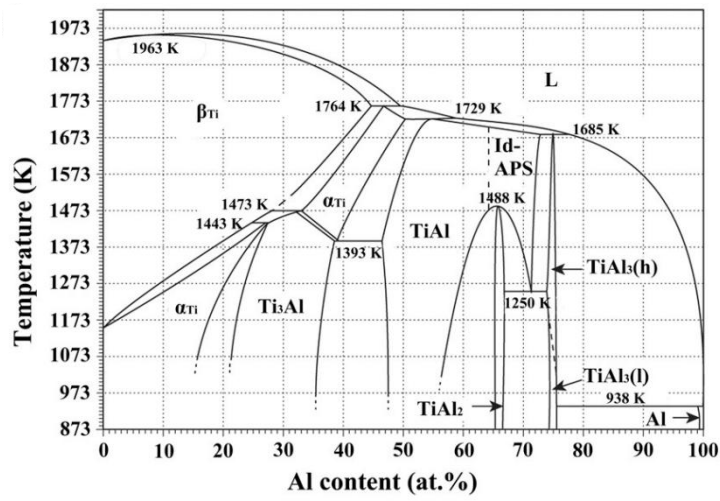


图 1-1 TiAl 合金二元相图^[20]

表 1-1 Ti-Al 二元合金经典金属化合物主要参数^[21]

金属间化合物	Al 含量 (at.%)	晶系	空间群	密度 (g/cm ³)	熔点 (K)	硬度 (HV ₁₀₀)
Ti ₃ Al	22~39	六方	P6/mmc	4.183	1933	260~380
TiAl	48~69.5	四方	P4/mmm	3.87	1753	240~260

γ -TiAl 和 α_2 -Ti₃Al 相的晶体结构如图 1-2 所示。 γ -TiAl 相属于四方晶系，是 L1₀ 晶体结构，空间群为 P4/mmm，晶格常数分别为 $a=b=0.3976\text{ nm}$ ， $c=0.4049\text{ nm}$ ，通常 c/a 值会受 Al 含量的影响在 1.01~1.03 之间波动^[23]。其化学成分存在较宽的区间，约 48~69 at.% Al。 γ 相的密度约为 $3.7\sim3.9\text{ g/cm}^3$ ，熔点约为 $1480\text{ }^\circ\text{C}$ 。Ti 和 Al 原子成键时，Al 原子 P 轨道电子极化，引发强的键合力， γ 相中各原子扩散所需的激活能被提高，使得 γ 相在高温下可以维持较高的高温强度和蠕变性能。但 γ 相内部可开动的滑移系少，室温下脆性较大^[24-25]。

α_2 -Ti₃Al 相是六方晶系、DO₁₉ 型晶体结构，晶格参数为： $a=b=0.5782\text{ nm}$ ， $c=0.4629\text{ nm}$ ，空间群为 P6/mmc。在平衡稳定状态下， α_2 相通常以片层状与 γ 相平行交替排列分布。 α_2 相在冷却过程中会发生无序-有序相的转变，一般认为 α_2 相转变温度在 $1125\sim1150\text{ }^\circ\text{C}$ 之间，低于这个温度的 α_2 相为 DO₁₉ 有序结构，高于这个温度范围时 α_2 相为具有密排六方结构 (hcp) 的无序 α -Ti₃Al 固溶体。 α_2 -Ti₃Al 主要通过三个滑移系来进行变形：即 $\langle a \rangle$ 型 $\langle 11\bar{2}0 \rangle (0001)$ 和 $\langle 11\bar{2}0 \rangle (10\bar{1}0)$ 滑移系

及 $\langle 2c+a \rangle$ 型 $\langle 11\bar{2}6 \rangle$ ($11\bar{2}\bar{1}$)滑移系。 $\langle 2c+a \rangle$ 型滑移系很难被开动, 因此 α_2 相可开动滑移系少, 具有本征脆性^[26-28]。

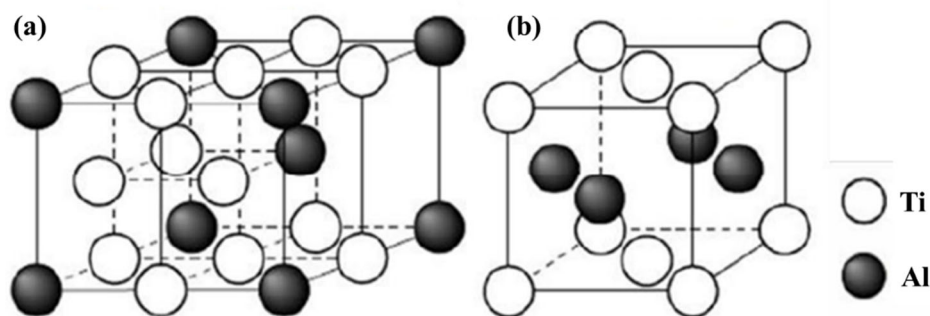


图 1-2 经典 TiAl 金属间化合物晶体结构示意图 (a) α_2 -Ti₃Al; (b) γ -TiAl

对于双相 TiAl 合金, 其热处理工艺或加工方式不同所获得的显微组织也不同, 其中四种组织最具有代表性, 即等轴近 γ 组织 (Nearly)、双态组织 (Duplex)、近片层组织 (Near lamellar)、全片层组织 (Fully lamellar), 其显微组织图如图 1-3 所示^[29-30]。等轴近 γ 组织是在共析转变温度 T_e (1125°C) 附近退火得到, 其退火组织主要是等轴 γ 晶粒, γ 相晶界处分布少量的 α_2 相; 双态组织由 $\gamma+\alpha_2$ 片层团和等轴 γ 晶粒组成, 在 γ 和 α 两相区热处理可以得到; 近片层组织和双态组织略微相似, 二者区别于 γ 相和片层团的体积分数不同, 退火温度在 T_α 以下 20°C 左右即可获得, 主要有 $\gamma+\alpha_2$ 片层团组成, 在片层团边界有少量粗化和等轴的 γ 相; 全片层组织是在 T_α 以上退火得到, 但值得注意的是, 需要严格控制热处理温度和保温时间, 在此过程中 α 相会迅速长大, 最终可能使组织粗化。

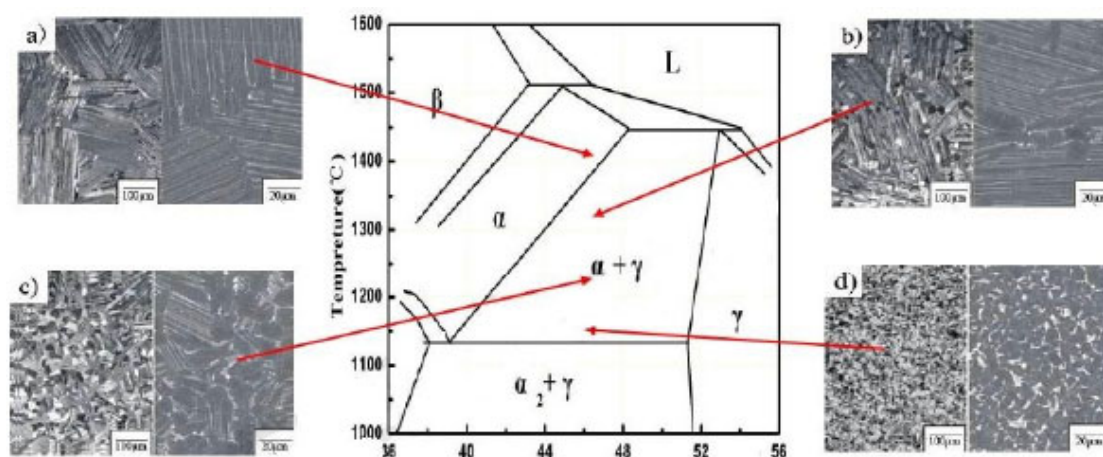


图 1-3 TiAl 合金典型的四种显微组织: (a) 全片层组织; (b) 近片层组织; (c) 双态组织; (d) 近 γ 组织^[31]

1.2.2 TiAl 合金的发展过程及趋势

TiAl 系二元合金于 20 世纪 50 年代初被美国材料学家报道,并测定了 TiAl 相的晶体结构、晶格参数、固溶范围^[32]。1965 年,美国科学家报道该合金在高温(950℃)下具有良好的高温抗蠕变和抗氧化能力,然而,这种合金的室温塑性极差,不能满足应用要求而未受到广泛关注^[33]。直到 1980 年左右,Pratt and Whitney 公司和美国 Wright-Paterson 空军基地航空航天材料研究室等科研人员通过添加合金元素改性对 TiAl 合金进行系统研究,研究发现添加钒可以将 Ti-48Al-1V-0.3C(at.%)合金的室温延展性提高至 1.5%,该成分合金也作为第一代 TiAl 合金的代表,这一研究结果给 TiAl 合金的应用带来了希望^[34-35]。

虽然第一代 TiAl 合金室温塑性得到一定改善,当仍未能满足工程应用需求。直至 80 年代末,人们集中于通过添加合金元素提高 TiAl 合金的综合性能。美国 GE 公司成功研发了第二代 TiAl 合金,代表成分为 Ti-48Al-2Cr-2Nb,Cr、Nb 元素的加入使 TiAl 合金的室温强度、塑性、高温抗氧化性能被提高^[36]。在上世纪 90 年代初,Ti-48Al-2Cr-2Nb 合金作为压气机低压叶片通过了台架测试要求,从而又掀起了 TiAl 合金的研究热潮。经过二十多年的研究,研究人员发现在第二代 TiAl 合金的基础上增加 Nb 元素含量,可以提升 TiAl 合金的高温强度、抗蠕变性和抗氧化性能^[37]。通过在高 Nb 含量的 TiAl 合金中加入难熔元素(Mo, W, Ta 等)发展出了第三代 TiAl 合金,简称 TNM 合金,具有代表性的成分有:陈国良院士开发的高 Nb-TiAl 合金、国外学者提出的 TNB(Ti-45Al-8Nb-0.2C)合金^[38-41]。添加微量的 B、C、Si、N 等元素作为晶粒细化剂对第三代 TiAl 合金进行改良,即可获得第四代 TiAl 合金^[42]。

随着航空航天工业的迅速发展,飞行器轻量化、快速化、节能化等要求发动机需具备更好的性能^[43]。TiAl 基合金具有较低的密度和高比强度,具有良好的高温抗蠕变性能和热稳定性,可以替代部分高密度的 Ni 基合金^[44-46]。TiAl 合金因同时具备金属和陶瓷性能^[47],以及其导热系数高和热膨胀率低,可以取代部分高温合金。TiAl 合金的上述优点充分符合新材料轻质高强度的要求,使得其不仅在飞机发动机应用领域展现出巨大的作用,而且在生物医学、化工产业、能源工业中的应用也逐渐增多。因此,TiAl 基合金被视为最具潜力的待开发的高温轻质结构材料。它与其他高温合金的性能对比如表 1-2 所示^[48]。

表 1-2 TiAl 基合金、Ti 基合金、Ti₃Al 基合金、Ni 基合金的性能^[48]

性能	TiAl 基合金	Ti 基合金	Ti ₃ Al 基合金	Ni 基合金
晶体结构	L1 ₀	Hcp/Bcc	DO ₁₉	Fcc/L ₁₂
弹性模量 (GPa)	160-180	95-115	100-145	190-210
断裂强度 (MPa)	450-700	480-1200	800-1140	1250-1450
屈服强度 (MPa)	400-630	380-1150	700-990	800-1200
室温塑性 (%)	1-4	10-25	2-10	3-25
高温塑性 (%)	10-20	12-50	10-40	20-80
密度 (g/cm ⁻³)	3.7-4.1	4.5-4.6	4.1-4.7	7.9-9.5
蠕变极限 (°C)	750-950	600	750	800-1090
抗氧化极限 (°C)	800-950	600	650	870-1090

TiAl 基合金虽具有大量的优点,但是其相组成是金属间化合物,原子排列长程有序,所以该合金仍有不足之处。TiAl 合金的室温塑性较低和 800 °C 以上的高温强度仍需要提高,以扩大其工程应用范围^[49]。根据固溶强化、细晶强化、加工硬化和第二相沉淀强化等理论,可以通过微量元素合金化、变形热处理和循环热处理等方法调控组织,从而提升合金室温塑性和强度^[50]。但是,单一的金属间化合物的高温强度和热稳定性及抗蠕变性能很难满足航空航天应用要求。而复合材料技术利用增强体与基体协同作用特点,制备的复合材料既有金属间化合物的优点,又保留了增强相的特性,弥补了单一金属间化合物的不足^[51]。所以,通过复合技术获得综合性能优异的 TiAl 复合材料将成为 TiAl 合金研究的热点。

1.3 TiAl 基复合材料研究现状

复合技术是改善 TiAl 合金性能的一个有效途径,通过引入第二相复合化来实合金的强化和韧化,以推动 TiAl 合金在飞行器发动机等高温结构材料中的应用。自 20 世纪 70 年代以来,材料设计理念开始被人们关注,随后在复合材料技术迎来了飞速的发展^[52-54]。目前,TiAl 基复合材料的研究大多集中在通过原位自生法制备,原位生成的增强相与基体之间的界面不会产生反应物,界面存在共格关系,保障了基体与增强相界面强的结合力。采用原位合成法制备的 TiAl 复合材料时,增强相的分布方式、体积分数、尺寸等对复合材料的性能都有关键的影

响^[55]。TiAl 复合材料制备常用的方法有铸造冶金法、自蔓延高温合成法、粉末冶金法等。

1.3.1 TiAl 复合材料制备技术

TiAl 复合材料制备常用的方法有铸造冶金法、自蔓延高温合成法、粉末冶金法等。

(1) 铸造冶金法

铸造工艺在我国有着悠久的历史，具有可以直接形成、生产成本低等优点。铸造冶金根据加热方式不同主要分为电子束熔炼、真空电弧熔炼、等离子电弧熔炼、凝壳感应熔炼四种，再搭配熔模精密铸造或金属模铸造^[56-58]。TiAl 基复合材料制备使用最为广泛的工艺是真空电弧熔炼配备熔模浇注。采用铸造冶金技术制备 TiAl 基复合材料虽具有一定的优点，但其缺点也非常显著，因为在凝固过程中会形成成分偏析和粗大的组织结构，从而会恶化材料的室温延展性。通常还需要通过热处理工艺来对微观组织进行改善和调控。

真空电弧熔炼是在密闭的炉体中，炉体内抽成真空或者充入惰性气体，然后通过炉顶通入的电极产生电弧，这种电弧的温度很高（约 5000 K），电弧产生的热量使金属原料加热至其熔点以上，从而实现金属的熔炼。在熔炼过程中通常是采用水冷铜坩埚技术对炉体进行保护，并使熔体凝固。熔炼过程中可能会有熔体温度分布不均匀、低熔点易挥发元素挥发导致化学成分不均匀等问题，通常采用多次重熔的办法以保证获得质量更高的铸锭。Fang 等人^[59]采用单质金属为原料，通过非自耗真空电弧熔炼制备了不同碳含量的 TiAl 复合材料。重复熔融五次得到成分均匀的样品。结果表明：碳化物溶解了部分合金元素提高了组织的均匀性，压缩测试表明，室温下，1.5 wt.%含量的 TiAl 合金抗压强度最高可达 2324.3 MPa，压缩应变为 26.5%。当测试温度从 750 °C 升高到 850 °C 时，合金的抗压强度从 398 MPa 增加到 541 MPa，压缩应变从 6.1% 增加到 12.2%。

凝壳感应熔炼是在水冷铜坩埚中熔炼金属时，金属熔体凝固时会产生一层固体壳层存在坩埚与金属熔体之间，可以避免金属受到坩埚的污染，即称之为凝壳^[60]。在熔炼时坩埚外部的弧形线圈形成一个强磁场，磁力线通过冷坩埚聚集到坩埚内的原料上，随着功率增加，强化磁场促进金属原料熔化并产生强烈的搅拌作

用,从而获得成分均匀的合金。北京科技大学李书江、林均品等人^[61]通过感应凝壳熔炼与真空自耗熔炼工艺结合以克服高 Nb-TiAl 合金在凝固过程中由 Nb 元素扩散不均匀引起的严重偏析。并且得出结论,感应凝壳熔炼制备的合金收得率要远小于真空自耗熔炼制备的合金收得率,其重量损失主要是有凝壳大小和合金熔液挥发共同影响。

等离子电弧熔炼是以电流通过惰性气体时使气体电离产生弧光,利用弧光放出的热量对反应性金属或合金进行熔融。等离子熔炼具有功率大、效率高、工作稳定、噪音小、可减少元素损失并能去除杂质元素等特点。其等离子电弧属于压缩电弧,能量集中,电离度高,具有高温可控性,因而更适合熔炼难熔金属、活泼金属或合金。国外学者 Kin 等人^[62]在 Ar 气氛下,采用等离子电弧炉熔炼了 Ti-48Al-2W 金属间化合物。显微组织中观察到平均晶粒粒度约 75 μm ,且存在枝晶偏析。比较了不同 Al 含量的 TiAl-W 金属间化合物的高温压缩性能,结果表明:TiAl 基金属间化合物中 Al 含量越低,高温变形过程中的流动软化激活能越高。

电子束熔炼是在真空条件下,阴极在高压电场下被加热发射出流动电子束,电子束轰击到坩埚内的物料上,其动能被转化为热能使物料被熔化形成熔池。这种熔炼技术具有温度高功率和加热速率可调控、产品质量好等特点,但是也存在比耗电较大、对真空环境要求高等问题。

(2) 自蔓延高温合成法

自蔓延高温合成法是利用原料之间相互反应释放出热量使合成反应自发进行,完成材料的制备。该方法极大地简化了工艺,具有合成速度快、生产效率高特点,多用于制备梯度功能材料、金属间化合物、陶瓷材料和复合材料等^[63]。但是该技术也存在缺点,即制备的材料中含氧量较高并且存在较大的空隙率,因此不能很好地满足使用需求。

(3) 粉末冶金法

TiAl 基复合材料的粉末冶金制备工艺是指以 Ti、Al、和其他单质元素粉末或 TiAl 预合金粉末为原料,将其装入模具中,经压实且在一定温度下进行烧结固化成近成形零件。该方法是一种经典且具有前沿性的先进材料制备成形工艺,

常用于生产金属基复合材料与陶瓷制品。相比于上述提到的铸造冶金和自蔓延高温合成法，粉末冶金工艺的优点可以总结如下^[64]：

- (1) 复合材料的物相组成和晶粒尺寸容易控制。
- (2) 减少合金宏观成分偏析、组织粗大不均、缩孔等缺陷。
- (3) 是一种近净成形技术，可以制备出复杂形状的零件。
- (4) 生产效率高。

粉末冶金法又可以分为预合金粉末法和元素粉末法。这两类制备方法区别于粉末状态的不同，在实际生产工艺中各有优缺点。

预合金粉末法是利用合金化的 TiAl 基合金粉末为原料，随后进行压制成形、烧结固化，最后制备出 TiAl 基合金的工艺方法。预合金粉末冶金法还可以细分为两个过程，即预合金粉末的制备和致密化过程。

TiAl 基预合金粉末的制备难度较大、成本高。因为 TiAl 基合金熔点较高（1450℃），并且熔体活性较高，极易吸附碳、氢、氧等杂质，与坩埚材料也会发生反应。因此，只能采用水冷坩埚或无坩埚技术，其制备工艺难度大，设备较昂贵。但是采用预合金粉末冶金制备的 TiAl 基复合材料的化学成分均匀、组织细小、力学性能优异，远比其他工艺要好。目前，预合金粉末的制备方法主要有惰性气体雾化法（GA）和等离子旋转电极雾化法（PREP），其次还有机械合金化（MA）、转盘雾化法（CA）、熔盐电解法、自蔓延高温合成法^[65]。

元素粉末法冶金法是将 Ti、Al 和其他元素粉末（如 Nb，Mo，Y，C 等）通过混粉装置在保护气氛下按一定比例进行均匀混合后，在模具中冷压成形，然后在真空烧结炉中，烧结固化反应得到致密的合金块。该工艺使用的原料粉末尺寸可以更细，也便于添加其他微量元素烧结后获得的组织细小均匀，相比于铸造冶金和预合金冶金工艺，元素粉末冶金的成本更低。但是，该工艺也存在两个主要缺点：一是元素混粉后胚料中氧含量相对较高，二是在烧结过程中 Ti、Al 元素活性差异大，容易形成孔洞。为了保证获得致密的烧结体，必须施加一定压力或者对烧结后的胚料进行热等静压处理。粉末冶金 TiAl 复合材料制备的致密化手段较为多样化，如真空烧结、热等静压烧结、热压烧结、无压烧结、放电等离子烧结等^[66]。

放电等离子烧结 (SPS) 又称场辅助烧结和脉冲电流烧结, 是近代新兴的一种先进成形技术。SPS 技术是通过施加单轴压力和高能直流脉冲电流作用于胚料粉末, 粉末颗粒之间产生电场, 激发高温等离子体使相邻的粉末颗粒之间产生放电引起高温, 实现粉末的快速烧结致密化。相比于其他致密化技术, SPS 可以在合适的温度下短时间内实现快速致密化。北京科技大学路新等人^[67]以高 Nb-TiAl 预合金粉末为原料, 采用 SPS 技术制备了具有细小微观组织和优异室温力学性能的高 Nb-TiAl。在 1100 °C 烧结的样品组织均匀, 室温下抗拉强度为 1024 MPa, 延伸率为 1.16%。

1.3.2 增强相的选择

在 TiAl 基体中添加增强相复合化调控组织与性能时, 增强相除了要具备优异的硬度、强度和刚度等机械性能以外, 其与基体的化学相容性也不容忽视, 如热稳定性、弹性模量、热膨胀系数、热失配率是否匹配等^[68-70]; 此外, 增强相与基体应不会反应生成对界面有害的产物而导致材料性能降低。根据增强相在基体中存在形式不同, 可以分为连续增强 (纤维增强) 和非连续增强。

目前常用于 TiAl 基复合材料的纤维型增强相主要包括 W、Ti、Mo、TiNb 金属纤维, SiC、Al₂O₃、TiB₂ 等陶瓷纤维^[71-73]。连续纤维增强 TiAl 基复合材料制备工艺相对复杂, 且很难避免纤维增强相与基体之间界面应力集中、热膨胀系数不匹配等问题, 从而导致复合材料力学性能受损、强化效果降低。

非连续增强相通常包括二元陶瓷相 TiC、TiB₂、Ti₅Si₃、SiC 以及三元层状化合物 MAX 相系列。非连续短纤维、颗粒及晶须增强相的制备工艺简单、价格低廉, 增强 TiAl 基复合材料时具有各向同性特征, 是目前 TiAl 基复合材料的研究热点。在非连续增强 TiAl 复合材料的增强相中, 颗粒增强相与 TiAl 基体的化学相容性较好, 因而, 颗粒增强 TiAl 复合材料近年来被广泛研究。表 1-3 列出了颗粒增强 TiAl 基复合材料采用的增强体的性能特点^[74]。其中 TiC、TiB、TiB₂、Ti₂AlC、Ti₂AlN 与 TiAl 基体的一些基本性质相似, 密度、泊松比均与 TiAl 基体相近, 热膨胀系数相差一倍左右, 是较为合适的几类颗粒增强相。其中 Ti₂AlC 可以由 TiC 或 C 与 TiAl 反应生成, 是 MAX 相中比较具有代表性的一种陶瓷增强相。

表 1-3 颗粒增强 TiAl 基复合材料常用的增强体的性能特点^[74]

增强相	密度 (g/cm ⁻³)	熔点 (K)	导热系数 (J.CM ⁻¹ .S ⁻¹ .K ⁻¹)	热膨胀系数 (10 ⁻⁶ °C ⁻¹)	泊松比	弹性模 量 (GPa)
TiC	4.99	3433	0.172-0.311	7.4-8.8	0.180	440
TiB	4.57	2473	--	8.6	--	550
SiC	3.19	2973	0.168	4.63	0.183- 0.152	430
TiB ₂	4.52	3253	0.244-0.260	4.6-8.1	0.09- 0.28	500
B ₄ C	2.51	2720	0.273-0.290	4.78	0.207	445
Al ₂ O ₃	3.97	2323	--	8.3	--	420
ZrB ₂	6.09	3373	0.231	5.368	0.144	503
Ti ₂ AlC	4.1	--	--	8.2	0.170	278
Ti ₂ AlN	4.3	--	--	8.3	0.180	276

MAX 相最初由 W.Jeitschko 和 H.Nowotny 等人^[75]在上世纪 60 年代研究氮化物和碳化物时发现的, 属于一种三元层状金属陶瓷。MAX 相是一类化合物的总称, 在二十世纪初被确定其表达通式为 $M_{n+1}AX_n$ 。其中 $n=1,2,3$, M 表示 IIIB, IVB, VB, VIB 族过渡元素。A 代表 III, IV 主族元素, X 代表 C 或 N。MAX 相属于密排六方晶体结构, 空间群为 P63/mmc, 结构示意图如图 1-4 所示。MAX 相同时具有金属和陶瓷的某些优异的性能: 在室温下具有低密度、高弹性模量、良好的导电和导热能力, 可进行机械加工; 在高温下具有较高的高温稳定性和高温抗氧化性能, 且具有一定的高温可塑性。典型的几种 MAX 相如 Ti₂AlN、Ti₂AlC、Ti₃SiC₂ 等。

Ti₂AlC 是一种三元层状化合物, 属六方晶系, 空间群为 P63/mmc, 其密度为 4.1 g/cm⁻³, 热膨胀系数为 $8.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 。由于 Ti₂AlC 的高熔点、低密度、抗氧化性和耐腐蚀性, 研究员正努力将其与 TiAl 等金属间化合物复合改善其力学性能。Ramasehana 等人^[76]采用反应烧结制备了 TiAl/Ti₂AlC 复合材料, 在常温和 900 °C 下的复合材料的强度分别为 800 和 400 MPa, 且复合材料的断裂韧性值达到 17.8

MPa m^{1/2}。近年来,有报道将碳纳米管(CNTs)作为碳源合成具有高力学性能的 Ti₂AlC/TiAl 复合材料。Kulkarni 等人^[77]以 CNTs 和 TiAl 粉末为原料,采用 SPS 合成了 Ti₂AlC,获得的 Ti₂AlC 样品的密度提高及硬度增强(5.08 GPa)。近十年来,CNTs 被用作陶瓷增强材料提升强度、刚性和韧性等性能。Lei 等人^[78]采用 SPS 制备了以 CNTs 为添加剂, Ti-48Al-2Cr-8Nb 为原始粉末的 TiAl 复合材料。CNTs 与 TiAl 反应生成 TiC 和 Ti₂AlC 相。当 CNTs 含量为 0.4 wt.%时,复合材料在室温下的力学性能最好,维氏硬度和弯曲强度分别为 377 HV 和 879 MPa,压缩强度和应变分别为 2554 MPa 和 31.86%。

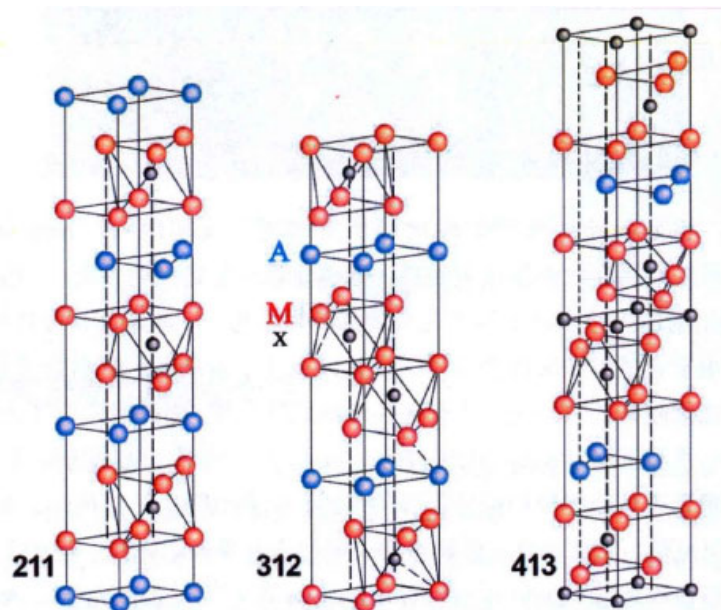


图 1-4 MAX 相的晶体结构示意图 (M₂AX, M₃AX₂, M₄AX₃)

1.4 TiAl 基复合材料的性能

1.4.1 TiAl 复合材料的压缩性能

压缩测试是一种常用的材料力学性能测试方法,用来评估材料在受压力作用时的性能和行为。压缩测试可以获得材料的抗压强度、压缩率、压缩模量等性能参数。TiAl 基复合材料结构件在服役过程中起到承受载荷、抵抗变形的作用,深入研究其承压和负载情况对复合材料的工程应用具有指导意义。因此选择压缩测试对 TiAl 复合材料的室温及高温抗压性能进行评估。

Zhou 等人^[79]采用 SPS 制备了含微量多层石墨烯的 TiAl 复合材料,并对其室温压缩性能进行评估。结果显示 TiAl 预合金粉末和石墨烯在烧结过程中反应生

成 Ti_2AlC 相, 可以细化组织和提升性能。基体合金室温下的抗压强度和压缩应变分别为 2001 MPa 和 35%, 添加石墨烯含量为 0.8 wt.% 的 TiAl 复合材料的室温抗压强度和应变分别为 2347 MPa 和 33%, 强度提升了约 15%。此外, Wang 等人^[80]使用 TiAl 预合金粉末添加石墨烯原位合成 Ti_2AlC 增强颗粒, 并对 TiAl 复合材料的高温压缩变形过程及其变形机制进行探讨。结果显示石墨烯含量增加, 基体组织从全片层转变为近片层; 石墨烯添加量为 0.3 wt.% 时复合材料的流变应力值最大, 微纳米 Ti_2AlC 颗粒通过细化晶粒和阻碍位错形成位错堆积促进动态再结晶, 产生软化效应。

1.4.2 TiAl 复合材料的拉伸性能

静态拉伸测试是材料力学性能测试中常见的试验方法之一。它可以用来评估材料受轴向拉伸载荷时的力学性能, 可以获得材料的塑性变形能力、断裂强度、延伸率、屈服强度、弹性模量等重要性能指标。在实际工程应用中, 零件的设计往往需要拉伸性能指标作为指导, 如零件的刚度设计时主要考虑弹性模量; 零件的强度设计需要考虑材料的屈服强度和抗压强度, 并且抗拉强度与弯曲疲劳强度存在一定的比例关系, 这为设计在交变载荷下使用的零件提供了参考价值。材料的强度和塑性等重要参数是帮助工程师确定材料是否适用与特定的应用场景的理论依据。因此, 有必要提供拉伸测试来评估 TiAl 基复合材料的抗拉性能。Wu 等人^[81]采用等离子弧熔炼研究了一种成分为 Ti-45Al-8.5Nb-(W, B, Y) 的高 Nb-TiAl 合金的静态拉伸和疲劳断裂行为, 并结合显微组织进行讨论。结果显示所获得的合金组织为接近片层组织, 具有均匀的、较细小的片层团。同时, 无规则分布的硼化物的是导致实验合金细化的主要原因之一。试验合金的极限抗拉强度为 710 MPa。Li 等人^[82]研究了硼 (B) 对 TiAl 合金组织演变和高温性能的影响。随着 B 含量增加, 合金的高温极限抗拉强度显著提高, 含 1.0 at.% B 的 TiAl 合金在 800--900 °C 时的高温极限抗拉强度随着测试温度升高而降低, 800 °C 时为 656.12 ± 20.54 MPa, 硼的加入可以使合金的高温抗拉强度稳定在 500-700 MPa。B 元素固溶强化、TiB 阻碍位错塞积和对片层团的钉扎作用使 TiAl 合金性能显著提高。

1.4.3 TiAl 复合材料的摩擦磨损性能

TiAl 合金作为高温结构件应用于发动机或涡轮增压器中,其耐磨性是影响材料使用寿命的重要因素。提高 TiAl 合金的耐磨性能常用的方法有表面改性(表面渗碳、激光表面合金化等)、复合材料改性法。研究表明 TiAl 合金的自摩擦系数在 0.4~0.8 范围内波动,磨损率(W)在 $2.2 \times 10^{-3} \sim 2.8 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{N m}$ 之间,其磨损机制主要有犁沟磨损、磨粒磨损、粘着磨损和氧化磨损^[83]。Wang 等人^[84]采用粉末冶金法制备了 15 vol.%Ti₂AlN/TiAl 复合材料,并研究其室温和高温摩擦学性能。结果显示复合材料的摩擦系数和磨损率均低于 TiAl 合金。随着测试温度升高,复合材料磨损机制由磨粒磨损向粘着磨损转变,并且在高温下复合材料表面会形成具有保护作用的氧化膜。Ti₂AlN 相起到承载载荷、抑制磨粒滑移以及细化组织的作用。Wang 等人^[85]通过添加镀铜石墨实现了 TiAl 金属间化合物良好的润滑性和低磨损性。摩擦系数降低 50%以上,磨损率降低一个数量级以上。其优异的摩擦学性能归因于软质摩擦膜的形成和原位生成较硬的 TiC 增强相的协同作用。

1.5 课题主要研究内容

本文拟通过在 Ti-45Al-8Nb 合金粉末中添加碳纳米管,采用放电等离子烧结合制备出增强体呈网络结构分布的 Ti₂AlC 增强 TiAl 基复合材料,然后,对复合材料的组织形成规律、组织结构对力学性能的影响、摩擦磨损行为和磨损机制进行研究,主要研究内容包括:

(1) 设计合理的机械球磨参数和烧结工艺,制备出力学性能优异的网络结构 TiAl 复合材料。

(2) 研究不同烧结温度制备的网络结构 Ti₂AlC/TiAl 基复合材料的组织合成过程、演变机制及组织特征。

(3) 通过室温压缩和高温拉伸性能测试,研究碳纳米管添加量和烧结温度对 Ti₂AlC/TiAl 基复合材料综合力学性能的影响。

(4) 揭示网络分布 Ti₂AlC 增强相在复合材料变形过程中的增强增韧机制。

(5) 研究不同碳纳米管添加量复合材料的室温和高温摩擦学行为,对其磨损过程和机制进行分析。

第 2 章 实验材料与方案

2.1 实验原材料

本研究选用碳纳米管(CNTs)和 Ti-45Al-8Nb 预合金粉末为原材料,以制备网络结构 Ti₂AlC/TiAl 复合材料。CNTs 购自中科时代纳米有限公司,直径 10-20 nm,长度 10-30 μm ,如图 2-1 所示。

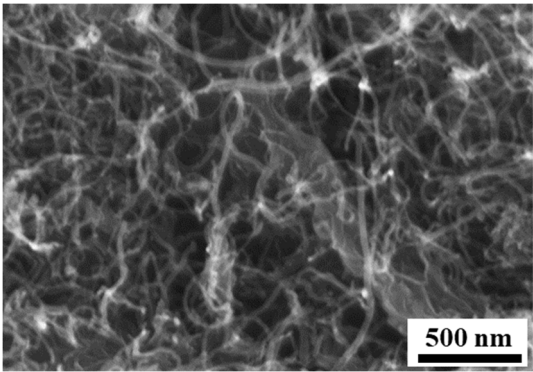


图 2-1 碳纳米管(CNTs)形貌图

Ti-45Al-8Nb 粉末购自西安塞隆金属材料有限公司,粒径范围 45-150 μm ,通过旋转电极离心雾化法制备, Ti-45Al-8Nb 粉末如图 2-2 (a) 所示。图 2-2 (b) 显示了通过机械混合后的复合粉末形貌,可以看出,混合后 Ti-45Al-8Nb 粉末大多数仍保持球形,NTs 均匀粘附在其表面,通过 EDS 检测得以证实。

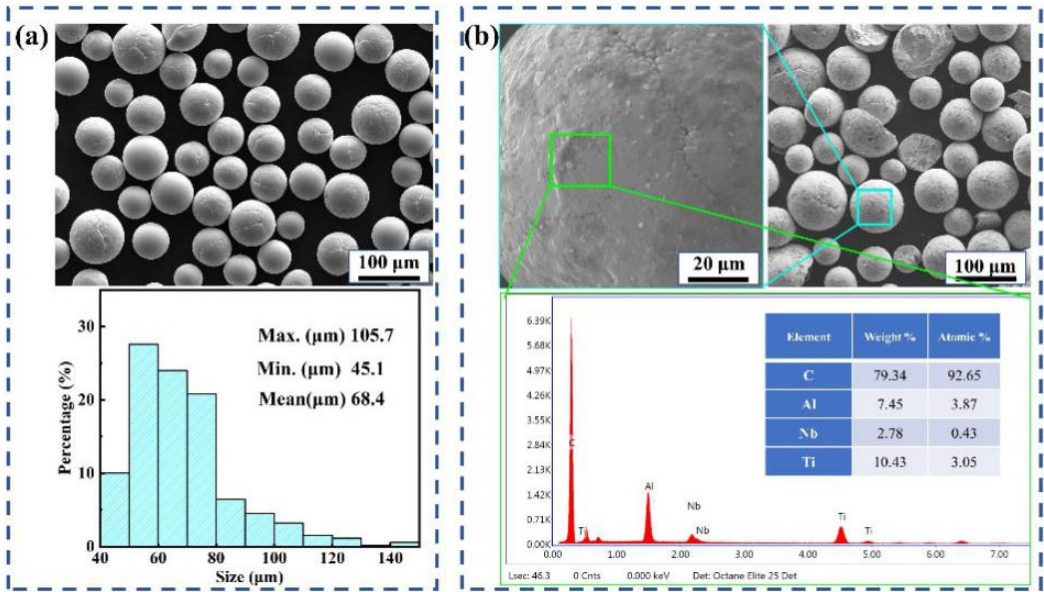


图 2-2 混合前后的 Ti-45Al-8Nb 粉末

所用 Ti-45Al-8Nb 合金粉末和 CNTs 的化学成分列于表 2-1，由表可知，所购的 CNTs 和 Ti-45Al-8Nb 粉末纯度很高。

表 2-1 Ti-45Al-8Nb 合金粉末和 CNTs 的化学成分

Powder	Element (at.%)					
	Ti	Al	Nb	O	H	C
Ti-45Al-8Nb	Bal.	44.896	7.943	0.024	0.018	0.020
CNTs	--	--	--	0.006	0.008	99.986

2.2 技术路线与复合材料制备工艺

2.2.1 技术路线

本实验是在本课题组以往的实验基础上，查阅国内外研究文献，结合 TiAl 与 C 的反应，以及 TiAl 合金相图制定了合理的球磨混粉和烧结工艺。研究技术路线如图 2-3 所示：

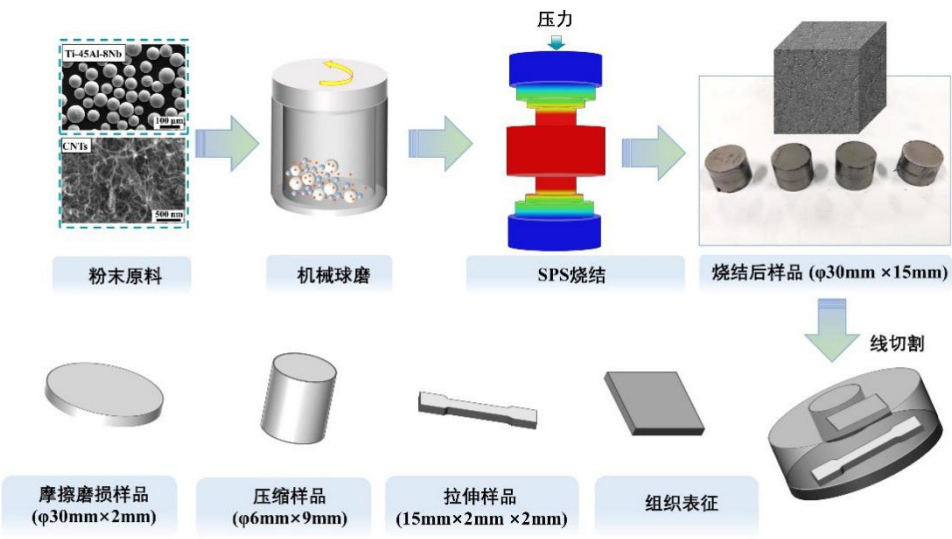


图 2-3 本文技术路线图

- (1) 根据设计称量所需的原料；
- (2) 将称量好的 CNTs 和 Ti-45Al-8Nb 合金粉末进行球磨混粉；
- (3) 混合得到不同质量分数 CNTs 的 TiAl 粉末装入石墨模具中，放入 SPS 烧结炉中进行真空烧结；

- (4) 将烧结得到的复合材料进行电火花线切割，切取组织表征，高温拉伸、压缩，摩擦磨损所需的试样；
- (5) 复合材料分别进行 SEM、EBSD、TEM、EDS、压缩、拉伸、摩擦磨损试验。

2.2.2 复合材料制备相关设备

(1) 电子天平：分为常量电子天平和微量电子天平。常量电子天平称量范围在 100-200 g，灵敏度为 0.1 g。微量电子天平称量范围 0-50 g，灵敏度为 0.00001 g 在称量过程中需使用称量纸以避免原料被污染，并使天平保持水平。

(2) 行星式球磨机 QM-3SP4L：行星式球磨机通常是在同一转盘上装置四个球磨罐，当转盘转动时，球磨罐绕转盘轴作行星式运动。球磨罐内的磨球在高速运转中分散混合样品。在使用时填料应少于罐容积的 2/3，转速在 100-600 R/min 以内。

(3) 放电等离子烧结炉 LABOX-650F：放电等离子烧结炉具有升温速度快、烧结时间短、晶粒均匀、获得材料的致密度高等优点。该技术利用脉冲能、放电脉冲压力和焦耳热产生的瞬时高温场来实现烧结过程。该设备包括烧结仓、冷却塔和控制室。烧结时通过上下压头实现传热和加压，可以实现 2500 °C 高温和 50 MPa 压力。



图 2-4 放电等离子烧结炉

2.2.3 球磨混粉

欲制备增强体呈网络结构分布的 TiAl 复合材料, TiAl 粉末需要保持球形, 通过球磨使碳纳米管均匀粘附在其表面, 所以采用低能球磨即可。高能球磨会导致 TiAl 合金球形粉体破碎, 而且可能产生高温氧化。

按照成分设计, 采用微量天平(精度 0.00001 g)分别称取相应质量的 CNTs 和 Ti-45Al-8Nb 粉末, 其中 CNTs 质量分数(wt.%)分别为 0%, 0.2%, 0.6%, 1.0%。不同成分的复合粉末分别装入不锈钢球墨罐中密封, 混合所使用的不锈钢球与粉末原料的质量比为 3:1, 磨球直径为 $\Phi 3$ mm 和 $\Phi 6$ mm, 比例为 3:2, 球磨转速 300 r/min, 总混合时长 6 h。球磨结束后使用滤筛将磨球与复合粉末分离。最后得到混合均匀的复合粉末分别命名为 TiAl-0C, TiAl-0.2C, TiAl-0.6C, TiAl-1.0C。

2.2.4 烧结工艺

众所周知, 烧结压力、温度和时间对烧结样品的质量具有重要影响。从理论上来说, 烧结压力越大, 所制备的样品致密度也会越高。然而在实际烧结过程中, 需要考虑所使用的石墨模具的承受压力。本文所使用的石墨模具理论上可以承受 45 MPa 压力, 但考虑到烧结过程中粉体会受热膨胀, 最终选择 30 MPa 恒定压力作为实验压力参数, 以为的致密度良好的烧结体。

本文选用的预合金粉末作为原料, 如果烧结温度过低会导致粉末之间不能很好的结合而造成大量孔洞。实验使用的原料是 Ti-45Al-8Nb 粉末和 CNTs, 文献研究表明^[86-87], C 与 TiAl 在 750 °C 就开始发生反应, 到 1200 °C 反应能彻底进行。参考 TiAl-Nb 合金相图^[88]可知, 1200 °C 位于合金相图 $\gamma+\alpha$ 相区。且 TiAl 在不同温度下烧结可以获得四种典型的显微组织 (Nearly、Duplex、Near lamellar、Fully lamellar)。其中细小全片层组织具有最佳的强度、断裂韧性和高温抗蠕变性。为了避免温度过高引起晶粒粗化, 所以选择了 1200 °C 至 1350 °C (α 相区) 进行烧结, 探索烧结温度对复合材料组织的影响。烧结时间相比于烧结温度对于组织的影响要小得多, 但是烧结时间过短可能会导致粉末不能完全反应结合而产生孔洞, 时间过长又可能导致晶粒粗化, 影响力学性能。不同烧结温度得到的样品命名为 TiAl-1200, TiAl-1250, TiAl-1300, TiAl-1350。

结合文献调研和课题组的实验经验^[5,80]，最终确定的烧结参数总结如表 2-2 烧结过程中保持恒定压力 30 MPa 直至冷却到室温。

表 2-2 SPS 烧结工艺参数

名称	参数设置
烧结温度	1200~1350 °C
升温速率	100 °C/min
保温时间	5 min
烧结压力	30 MPa
真空度	<10 Pa

2.3 微观组织表征

2.3.1 金相分析

将烧结后的块体试样使用线切割沿中间部位割取小尺寸块体，用碳化硅砂纸打磨（#180, #400, #800, #1200, #1500, #2000 目），然后进行机械抛光，样品通过超声波清洗后进行蚀刻，所使用腐蚀液的配比为：氢氟酸：硝酸：水的体积比为 1：1：3。最后使用倒置金相显微镜（型号 IE500M-T/R）对复合材料宏观组织进行观察拍摄，目的是研究增强相分布和片层团尺寸。

2.3.2 相及微观结构分析

（1）XRD 物相分析

经抛光后的样品的物相检测在 Bruke D8 的 X 射线衍射仪上进行，X 射线源为 Cu 靶辐射。仪器工作电压和电流分别为 40 kV 和 40 mA，扫描角度 20°~90°，扫描速率 4°/min。利用 MDI Jade 6.5 软件对扫描后得到的衍射图谱进行分析，并与 PDF-2004 标准卡片对比确定物相组成。

（2）扫描电子显微分析

采用日立 SU 8010 冷场发射扫描电子显微镜（SEM）对粉末原料及混合后的复合粉末进行观察。烧结复合材料在进行 SEM 观察前的制样方式与金相制样相同。加速 15 KV，电流 10 μ A。

(3) EDS 能谱分析

相的化学成分通过 SEM 配套的能谱分析仪完成, 产自英国 EDAX 公司, 结果可精确至小数点后两位。利用聚焦电子束照射到样品表面激发出电子, 从而产生特征 X 射线, X 射线经探测器处理后通过对 X 射线能量分布的分析确定样品中元素的种类和含量。

(4) EBSD 电子背散射衍射分析

复合材料的相分布、晶体取向和位错密度等特征通过电子背散射衍射仪 (EBSD) 进行分析, 该设备探头型号为 CNANO。通过机械抛光和震动抛光结合制备用于 EBSD 检测的样品, 机械抛光后使用标乐 VibroMet2 震动抛光机抛光 10 h, SiO₂ 抛光悬浮液的粒度为 0.05 μm 。

(5) 透射电子显微镜 (TEM) 分析

针对基体、增强相和晶界界面研究, 研究相的晶体结构特征, 需使用透射电子显微镜 (型号 TECNAI G2 F30-TEM) 来完成。使用线切割切取尺寸为 $\Phi 4\text{ mm}$ 的圆片, 经过砂纸打磨至 80 μm 厚, 然后利用离子减薄技术进行减薄。

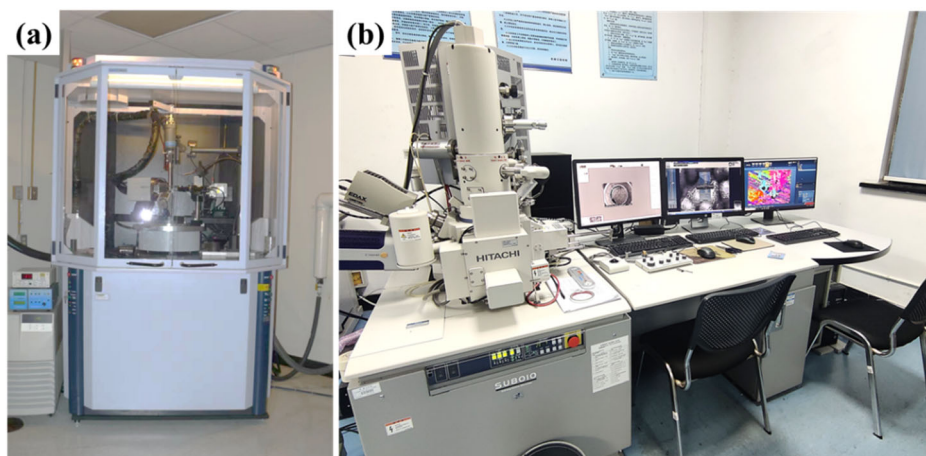


图 2-5 复合材料分析仪器

(a) XRD 射线衍射仪; (b) SEM、EDS 和 EBSD 设备

2.4 复合材料性能测试

2.4.1 维氏硬度测试

采用 HYHVS-1000 T 型数显维氏硬度计对烧结复合材料进行硬度测试。进行测试前, 试样需用碳化硅砂纸打磨至 2000 目, 然后进行机械抛光, 并确保两

个平面平行。加载载荷为 300 g，保载时间 10 s，对不同制备参数的实验均测试 10 点，去掉最大值和最小值后计算其平均值。

2.4.2 室温压缩测试

根据国标金属材料压缩试验标准，压缩测试样品为圆柱形，长度和直径为之比（长径比）1.5，所以本文制备的压缩样品尺寸为 $\Phi 6 \times 9$ mm。压缩前需要用砂纸打磨处理。在 MTS-370.10 万能材料试验机上进行室温压缩试验，压缩速率设定为 0.35 mm/min，每个试样直至压断后停止压缩。每个成分的试样以相同条件测试三次。

2.4.3 高温压缩测试

同室温相似，取 $\Phi 6 \times 9$ mm 的圆柱形试样进行高温压缩性能测试。试验通过外加加热炉实现高温。待炉体温度达到 900 °C 后，将试样装入加热炉中，保温 15 分钟后开始压缩，压缩速率设定为 0.5 mm/min，直至样品屈服后再次应力上升时停止压缩。压缩结束后立即将被压后的试样进行水淬，用于后续的组织分析。

2.4.4 高温拉伸测试

本文通过对不同烧结温度和不同 CNTs 添加量的复合材料分别在 900 和 950 °C 进行高温拉伸测试，对制备的网络结构 TiAl 复合材料进行力学性能评价。高温拉伸试样根据拉伸试验机实验能力确定尺寸及形状如图 2-6 所示。试样表面磨光后，在 MTS-370.10 万能电子试验机上进行拉伸试验，拉伸实验的温度为 900 和 950 °C。初始拉伸应变速率为 0.001 s^{-1} （0.5 mm/min）。先将加热炉升温至实验设置温度，然后将试样装夹好，等待炉内温度平稳后，再保温 10 分钟后进行拉伸，拉伸断裂后的试样立即水淬，保留高温组织。

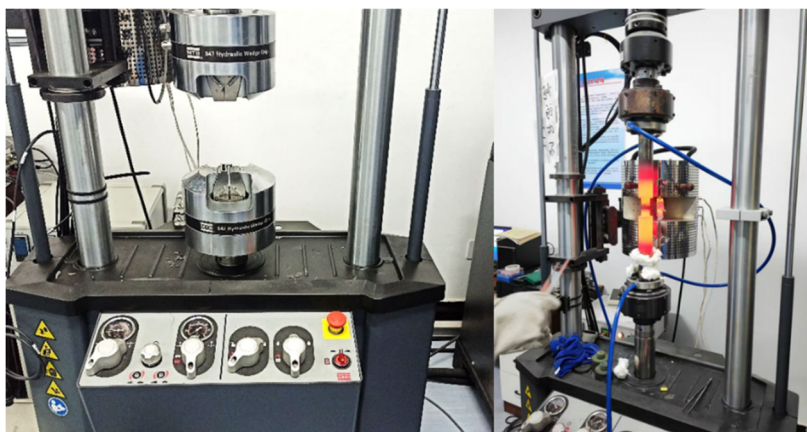


图 2-6 复合材料力学性能测试仪器

2.4.5 摩擦磨损测试

室温摩擦学行为研究在 HT-1000 型摩擦磨损试验机上进行（图 2-7（a））。测试样品的尺寸为 $\Phi 30 \times 2 \text{ mm}^3$ 。摩擦副由 TiAl 合金和直径为 4 mm 的 Si_3N_4 球组成。在外加载荷 8 N 条件下，磨痕半径 3 mm，以 300 r/min 滑动速率摩擦 30 min。摩擦系数通过配备的电脑自动记录。磨损宏观表面形貌和磨痕轮廓使用三维形貌仪（CHOTEST）获得（图 2-7（b））。磨损体积可以通过具体的摩擦参数与形貌图数据计算。磨损率根据公式 $W=V/FS$ 计算，其中 V 是磨损体积， F 是施加载荷， S 是滑动距离。对磨材料为 Si_3N_4 球,其直径约为 4 mm。试验前，试样依次使用 180#、400#、800#和 1500#砂纸打磨处理。考虑到实际应用，实验环境不做真空处理。测试温度为室温（25 °C）及高温（600 °C），试样随炉升温，到达设定温度后保温 2 min，开始测试。

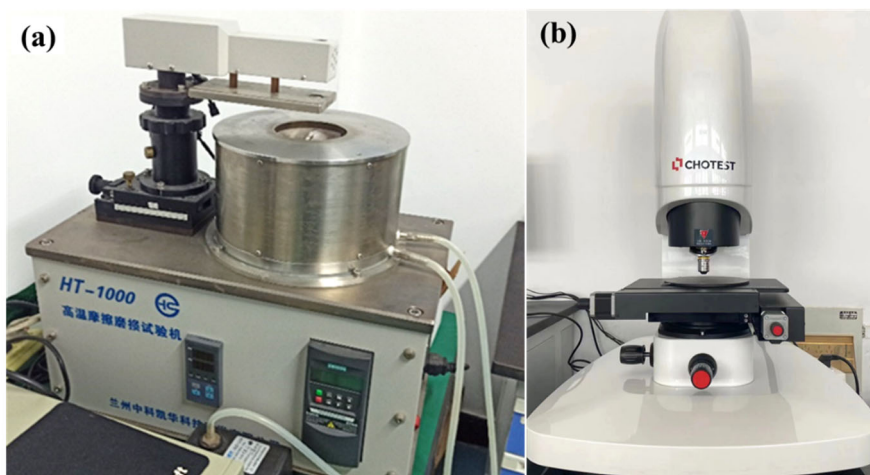


图 2-7（a）高温摩擦磨损试验机；（b）三维形貌仪（CHOTEST）

第 3 章 网络结构 $\text{Ti}_2\text{AlC}/\text{TiAl}$ 复合材料的组织演变规律

3.1 引言

TiAl 合金因其轻质、低密度、高比强度及优异的高温抗蠕变等特点,成为新一代极具发展潜力的高温结构材料,有望在 $600\text{-}800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 服役温度范围内代替 Ni 基高温合金。但其仍然存在室温塑性差和高温强度不足的缺点。近年来,人们一直致力于平衡室温塑性和强度的研究,以期打破 TiAl 合金的应用局限性。研究结果显示,原位自生增强体对 TiAl 合金的力学性能可以起到强化作用。值得注意的是,增强体在基体中均匀分布的方式虽然提高了合金的力学性能,然而却降低了塑性。鉴于多晶合金材料晶界强化理论和基体变形协调机制,增强体以一种独特的网络结构形式分布为复合材料的结构设计提供了可行的思路。 $\text{Huang}^{[89]}$ 研究了增强体呈网络分布的 Ti 基复合材料,结果表明,网络结构增强不仅可以有效改善 Ti 基复合材料塑性,还能提高其室温及高温强度。

本章选用 Ti-45Al-8Nb 预合金粉末和碳纳米管为原料,采用机械球磨与放电等离子烧结技术制备了网络结构 Ti_2AlC 增强 TiAl 复合材料。探索烧结温度和碳纳米管添加量对网络结构 Ti_2AlC 增强 TiAl 复合材料组织、结构演变规律的影响。利用 X 射线衍射 (XRD)、金相显微镜 (OM)、扫描电子显微镜 (SEM)、电子背散射衍射 (EBSD) 和透射电子显微镜 (TEM) 等设备对复合材料进行微观表征,对其组织合成机理进行分析。

3.2 烧结温度对网络结构 $\text{Ti}_2\text{AlC}/\text{TiAl}$ 复合材料组织结构的影响

3.2.1 物相分析

图 3-1 显示了网络结构 $\text{Ti}_2\text{AlC}/\text{TiAl}$ 复合材料在 $1200\text{-}1350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度范围内烧结的 XRD 图谱。由图可知,复合材料在不同烧结温度下的衍射图谱相似,均包含三种相,分别为 Ti_2AlC 相、 γ 相和 α_2 相,未检测到杂质相,说明复合材料在烧结过程中反应完全。其中 $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烧结的复合材料中 γ 相和 Ti_2AlC 相的衍射峰强度相对较高,这是因为 $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 位于 $\gamma+\alpha$ 相区,冷却后形成的双态组织中 γ 相

体积分数较多，并且 C 原子在 γ 相中的溶解度低于在 α_2 相中的溶解度^[59]，所以析出的 Ti_2AlC 相较多。随温度进一步升高，相和衍射峰没有显著变化，说明该温度下反应已完全进行。

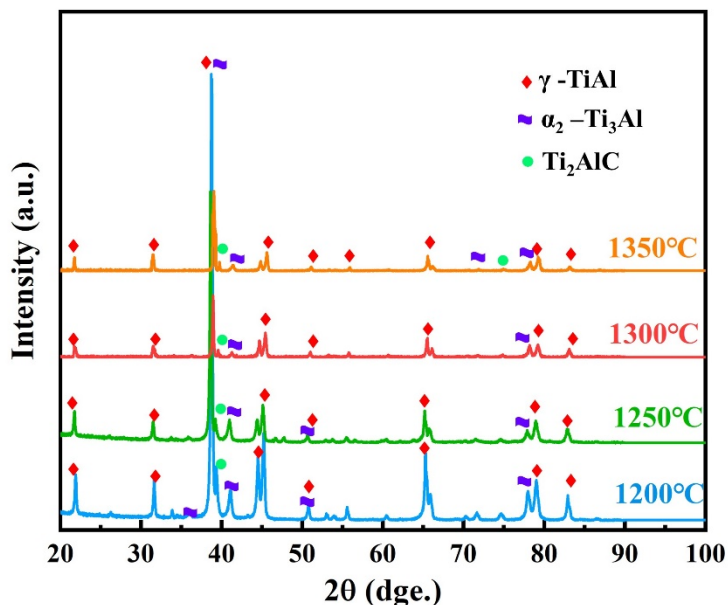


图 3-1 CNTs 添加量为 0.6 wt.% 的 TiAl 复合材料在不同温度下烧结的 XRD 图谱

3.2.2 不同烧结温度下复合材料的显微组织分析

图 3-2 所示为不同烧结温度的 TiAl 复合材料的金相组织图。在图中能直观地看到，随着烧结温度的升高，复合材料的显微组织有着显著变化。如图 3-2(a) 所示，在 1200 °C 烧结温度时复合材料的显微组织为双态组织，说明此时烧结温度位于 $\alpha+\gamma$ 相区，冷却后， α 相转变为有序的 α_2 相， γ 相保留下来进而形成细小等轴 γ 晶粒，最终形成 $(\alpha_2+\gamma)$ 双态组织。当温度升高至 1250 °C 时，复合材料组织中等轴 γ 相减少， $(\alpha_2+\gamma)$ 片层团数量增多，为近片层组织（图 3-2 (b)）。随着温度升高至 1300 °C 和 1350 °C 时，复合材料均为全片层组织（图 3-2 (c)），说明烧结温度高于 1300 °C 时位于 α 单相区，在降温过程中发生 $\alpha \rightarrow \alpha+\gamma \rightarrow (\alpha_2+\gamma)$ 片层转变。此外，在图 3-2 中还可以观察到，在片层团边界分布有亮白色析出相，疑似碳化物沉淀，具体成分将借助扫描电子显微镜进行分析。

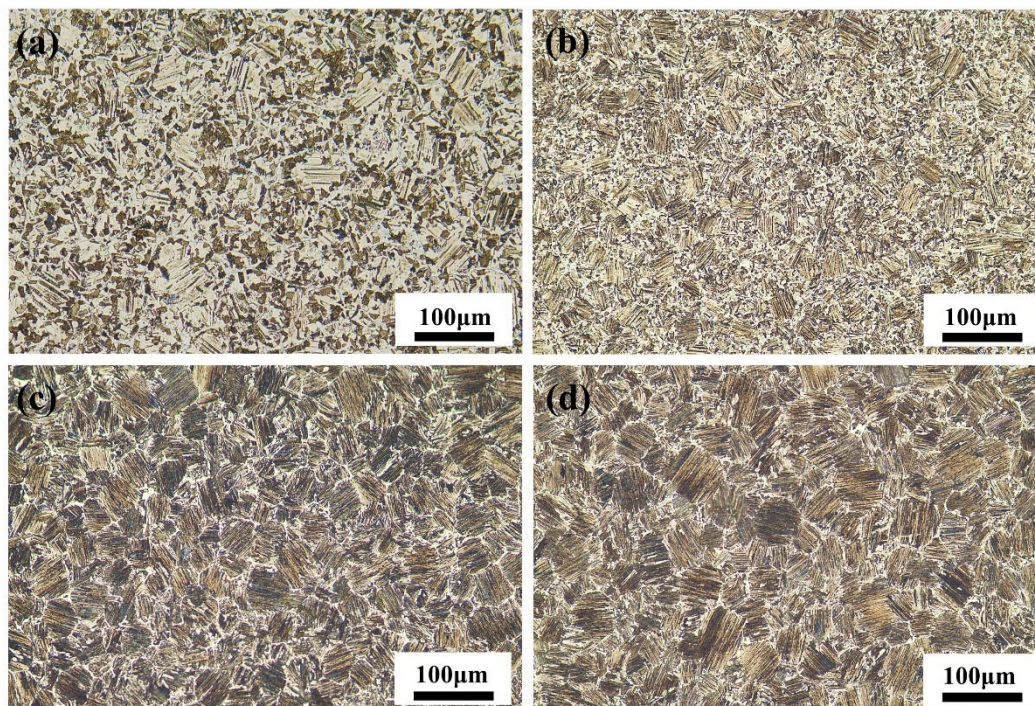


图 3-2 不同烧结温度 TiAl 复合材料的金相组织图：(a) 1200 °C；(b) 1250 °C；(c) 1300 °C；(d) 1350 °C

为了进一步观察不同烧结温度的 TiAl 复合材料的微观形貌，采用扫描电子显微镜对腐蚀后的样品进行分析。结果如图 3-3 显示，从图中可以观察到，样品的微观结构不存在任何缺陷或孔洞，说明烧结样品的致密性良好。从图中还可以观察到有三维网络结构沉淀相析出，初步推断是 Ti_2AlC 增强相。这归因于机械球磨后，碳纳米管弥散分布在 TiAl 预合金粉末表面，在烧结过程中原位反应生成网络状碳化物。据文献报道^[78]碳化物在高于 1000 °C 下以 Ti_2AlC 形式存在。烧结温度低于 1300 °C 时（图 3-3 (a,b)）， Ti_2AlC 相呈连续的网络状分布。当温度超过 1300 °C，网状结构出现不连续化，并且在 γ 板条和 α_2 板条间有少量细小的颗粒 Ti_2AlC 析出，如图 3-3 (c) 中放大图。这可能是由于 C 在 TiAl 基体中较低的溶解度导致 C 原子析出 Ti_2AlC 颗粒。

图 3-4 统计了复合材料的平均片层团尺寸和片层间距。可以发现随着烧结温度从 1200 °C 升高至 1350 °C，平均片层团尺寸从 44.93 μm 增长至 106.5 μm 。这可以解释为，原始 α/α_2 晶粒的尺寸对片层团尺寸具有重要影响，在 1200 °C 时 γ 晶粒会在 α 晶粒界面形核生长从而阻碍 α 晶粒长大，导致获得的片层团较小。而 1350 °C 时，温度完全进入 α 相区， α 相迅速长大，造成粗大的片层团。此外，平

均片层间距变化不明显, 大约 $0.6\ \mu\text{m}$ 。这归结于片层间距由冷却速率决定, 在本实验中, 试样冷却条件一致, 无太大差异。

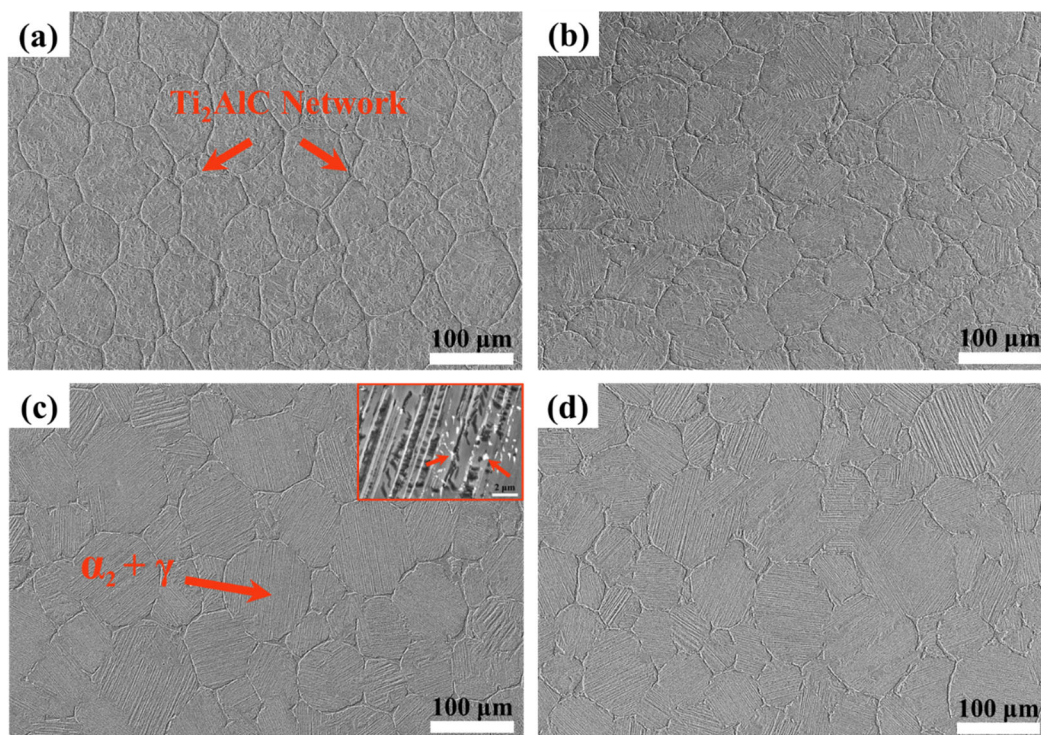


图 3-3 不同烧结温度 TiAl 复合材料的 SEM 图: (a) 1200 °C; (b) 1250 °C; (c) 1300 °C; (d) 1350 °C

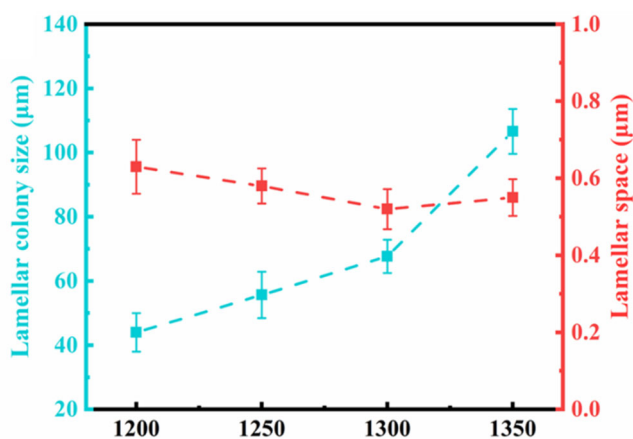


图 3-4 TiAl 复合材料的平均片层间距和片层团尺寸统计

为了进一步确定相的化学成分和元素分布, 对在 1300 °C 烧结的 TiAl 复合材料进行了 EDS 分析, 如图 3-5 所示。图 3-5 (b-e) 分别显示了 Ti、C、Al、Nb 的

元素分布图,结果表明,分布在片层团边界上的析出相中富含 Ti、C 元素,相反, Al、Nb 原子在该位置贫乏。析出相中各原子比例为: Ti: Al: C: Nb = 43.15: 26.73: 26.18: 3.94 (at.%), 结合图 3-1 的 XRD 分析,推测图 3-3 中复合材料的网状结构相为 Ti_2AlC 相,这些网状结构陶瓷相在晶粒边界上形核生长,抑制了晶粒长大,起到细晶强化的作用,也是提高合金力学性能的重要因素。

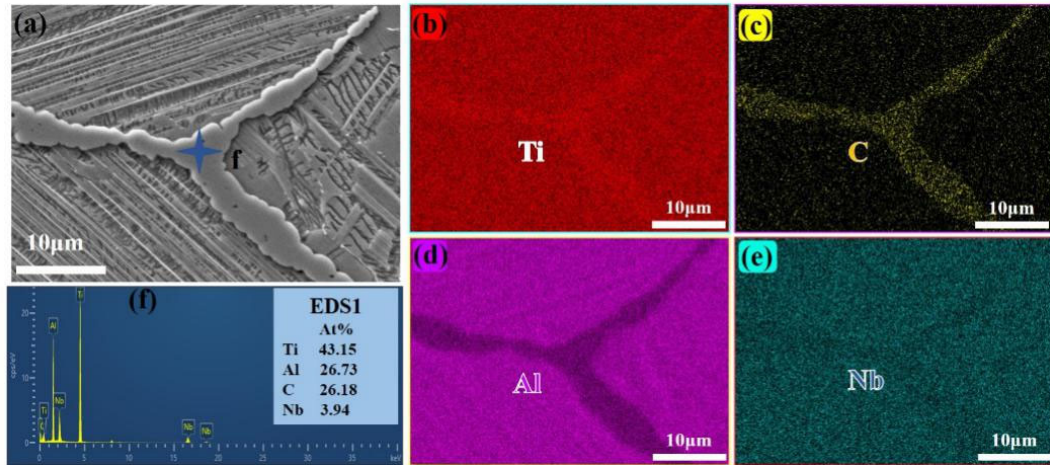


图 3-5 1300 °C 烧结 TiAl 复合材料的 SEM 图和对应的 EDS 面扫描元素分布图: (a) SEM 图, (b) Ti, (c) C, (d) Al, (e) Nb; (f) 图 (a) 中点 f 处的能谱

采用电子背散射衍射 (EBSD) 对 TiAl-1300 复合材料的相分布、相体积分数和晶粒取向进行分析,结果如图 3-6 所示。如图 3-6 (a) 所示的相分布图表明 TiAl-1300 复合材料主要有 ($\alpha_2 + \gamma$) 片层团和网络状 Ti_2AlC 相组成。其中,红色表示 α_2 相,绿色表示 γ 相,蓝色表示 Ti_2AlC 相,它们的体积分数分别为 1.45%、89.1%、9.45%。反极图 3-6 (b) 中同一片层团内可以观察到多个片层取向。这归因于在固相转变过程中,当 γ 板条从 α 相中析出时, γ 片层可以获得 6 种不同的变体。由图 3-6 (c) 可以观察到 α_2 与 γ 对应的极点图中存在重叠位置,说明 α_2 与 γ 之间存在相同的取向关系。众所周知,片层结构是由 α 相有序转变形成的。 γ 相先在 α 晶粒中形核,然后沿 (0001) α_2 习惯面通过台阶机制扩展生长,最终形成片层结构。同一晶粒内 α_2 与 γ 片层呈 Blackburn 取向关系,即 (0001) α_2 // (111) γ , $[11\bar{2}0]\alpha_2$ // $[1\bar{1}0]\gamma$ 。原位合成的 Ti_2AlC 颗粒与 γ -TiAl 界面的取向关系满足 (0001) Ti_2AlC // (111) γ 。

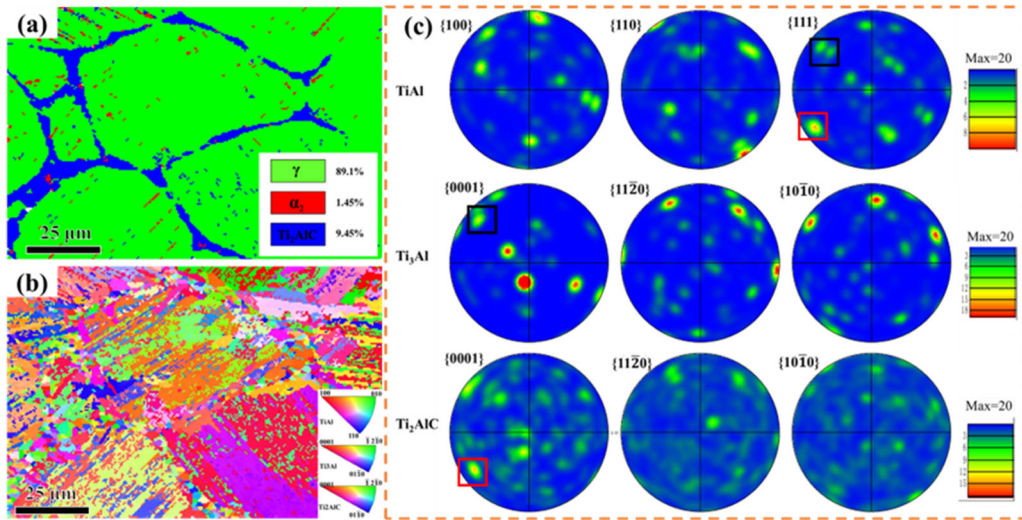


图 3-6 1300 °C 烧结 TiAl 复合材料的 EBSD 结果：(a) 相分布图, (b) 反极图, (c) 极点图

使用 TEM 对 TA-1300 复合材料的相组成和取向关系进行了研究，如图 3-7 所示。从图 3-7 (a, b) 中可以观察到平行分布的 γ 和 α_2 片层以及 Ti_2AlC 颗粒相。图 3-7 (c) 分别显示了 $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ 和 $\gamma\text{-TiAl}$ 界面的快速傅立叶变换 (FFT) 和高分辨率 TEM (HRTEM) 图像。图 3-7 (d) 中显示的选区电子衍射 (SAED) 图案表明， γ 和 α_2 薄片符合取向关系： $(0001) \alpha_2 // (111) \gamma$ ， $[11\bar{2}0] \alpha_2 // [1\bar{1}0] \gamma$ 。对图 3-7(a) 中标记的颗粒进行 SAED 分析，确定该颗粒为空间群为 P63/mmc 的 Ti_2AlC 相 (图 3-7 (e))。图 3-7 (f-j) 中的 STEM-EDS 结果显示，灰色颗粒相富含 Ti 和 C 元素，而 Al 元素相对较少，这进一步证明了图 3-7(a) 中的灰色颗粒相是 Ti_2AlC 。

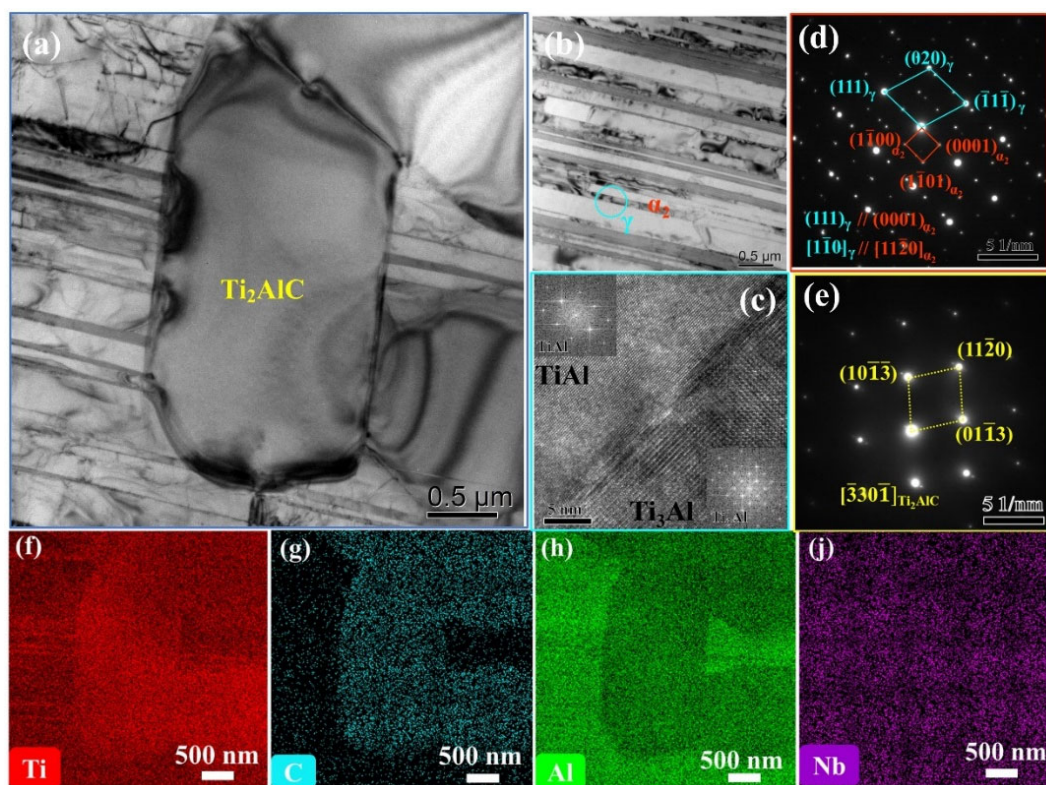


图 3-7 TA-1300 复合材料的 TEM 图像：(a, b) 微观结构的明场 TEM 图像；(c) α_2/γ 界面的 HRTEM 图像；(d) Ti_2AlC 的 SAED 图；(f-j) 图 3-6(a) 的 STEM-EDS 图

3.3 CNTs 添加量对网络结构 $\text{Ti}_2\text{AlC}/\text{TiAl}$ 复合材料组织结构的影响

上一节的实验结果表明，烧结温度对基体组织影响显著，在 1300 °C 烧结的复合材料可获得全片层组织。此外，CNT 作为唯一碳源添加，生成了网络分布的增强相，然而 CNTs 添加量对网络结构的影响是未知的，所以本节通过添加不同添加量的 CNTs 在 1300 °C 下进行烧结，研究增强相分布规律。

3.3.1 复合材料物相组成

如图 3-8 显示了 1300 °C 下 SPS 烧结 TiAl 复合材料的 XRD 谱图。TiAl-0C 合金主要由 γ -TiAl 相和 α_2 - Ti_3Al 相组成，其余相均未检测到。而 TiAl-0.6C 和 TiAl-1.0C 复合材料由 γ -TiAl、 α_2 - Ti_3Al 和 Ti_2AlC 相组成，说明在烧结过程中 CNTs 与 TiAl 发生反应析出 Ti_2AlC 相。由于 TiAl-0.2C 复合材料中 Ti_2AlC 的含量较低，因此 XRD 仪器无法检测到 Ti_2AlC 相。此外，与 TiAl-0C 合金相比，TiAl-0.6C 和 TiAl-1.0C 复合材料的 γ (111) 衍射峰位置向低角度方向偏移。这表明晶格常数

增加和发生了晶格畸变。根据布拉格定律 $2d \sin \theta = \lambda$, γ (111) 衍射峰位置的移动主要是由 C 原子的固溶到 γ 和 α_2 相中引起的, 导致晶胞体积增大^[91]。

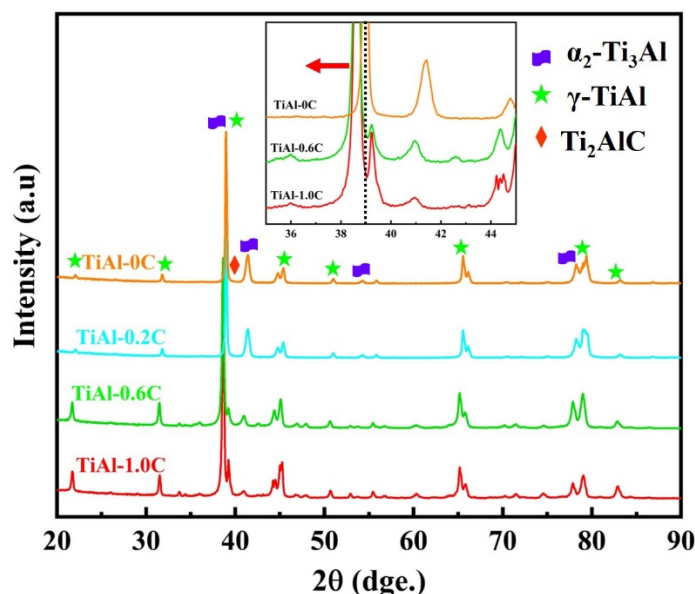


图 3-8 不同 CNTs 添加量 TiAl 复合材料的 XRD 图谱

3.3.2 不同 CNTs 添加量复合材料的显微组织

为了研究 CNTs 添加量对复合材料的组织结构影响, 利用 OM 和 SEM 对其微观组织进行分析, 结果如图 3-9 和图 3-10 所示。同时还显示了平均片层团尺寸、 Ti_2AlC 相体积分数和维氏硬度统计结果。如图 3-9 所示, 烧结后的 TiAl 复合材料组织属于全片层结构, CNTs 的加入显著细化了复合材料的微观组织。图 3-9 (a) 所示 TiAl-0C 合金由清晰可见的粗大片层团组成。当 CNTs 添加量为 0.2 wt.% 时, 复合材料片层组织减小。当 CNTs 添加量增加至 0.6 wt.% 时, 复合材料片层团尺寸明显细化。此外, 值得注意的是, 在 TiAl-0.6C 和 TiAl-1.0C 复合材料的片层团边界处存在互穿的网络状第二相。

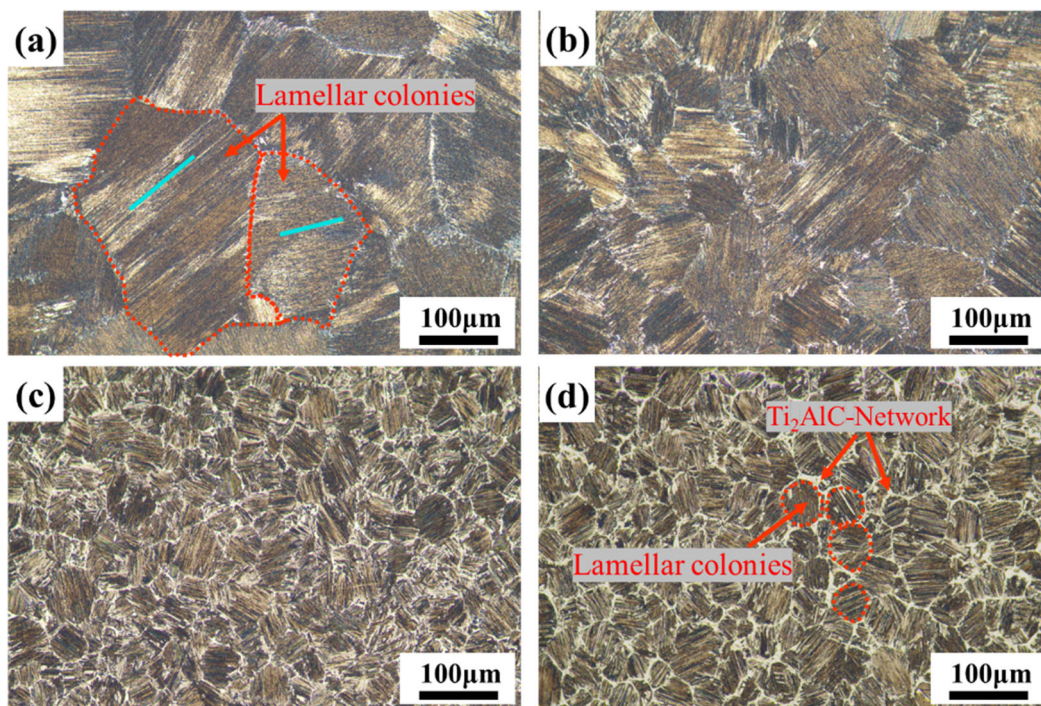


图 3-9 不同 CNTs 添加量 TiAl 复合材料的金相显微图：(a) 0 wt%；(b) 0.2 wt%；(c) 0.6 wt%；(d) 1.0 wt%

可以从图 3-10 不同 CNTs 添加量的 TiAl 复合材料 SEM 图像中看出，TiAl 复合材料的微观组织干净整洁，没有明显的孔隙或缺陷，表明烧结样品的致密性良好。烧结态 TiAl 复合材料主要由全片层结构组成。当 CNTs 添加量为 0.2 wt.% 时，增强相以小颗粒形式分布在层状团边界（图 3-10 (b)）。当 CNTs 添加量达到 0.6 wt.% 时，可以清楚地观察到准连续网络结构相分布在 ($\alpha_2 + \gamma$) 片层团边界（图 3-10 (c)）。如图 3-10 (d) 所示，随着 CNTs 添加量的进一步增加，片层团边界析出相的宽度增加。如图 3-10 (f) 结果所示，为添加 CNTs 时，TiAl 合金的平均片层团尺寸约为 359 μm 。当 CNTs 添加量从 0 wt.% 增加到 0.6 wt.% 时，平均片层团尺寸从 359 μm 急剧减小到 78 μm 。然而，随着 CNTs 添加量的进一步增加，平均片层团大小细化并不明显。图 3-10 (f) 显示了不同 CNTs 添加量下增强相的体积分数。随着 CNTs 添加量从 0.2 wt.% 增加到 1.0 wt.%，其体积分数从 0.49 vol.% 增加到 9.2 vol.%。此外，复合材料的维氏硬度随着碳纳米管的添加而增加。随着 CNT 添加量从 0% 增加到 1.0%，复合材料的硬度从 360.4 HV 增加到 439.1 HV（图 3-10 (f)）。与 TiAl-0C 合金相比，网络结构 $\text{Ti}_2\text{AlC}/\text{TiAl}$ 复合材料硬度的提高归因于微观结构的细化和网络分布的 Ti_2AlC 强化。

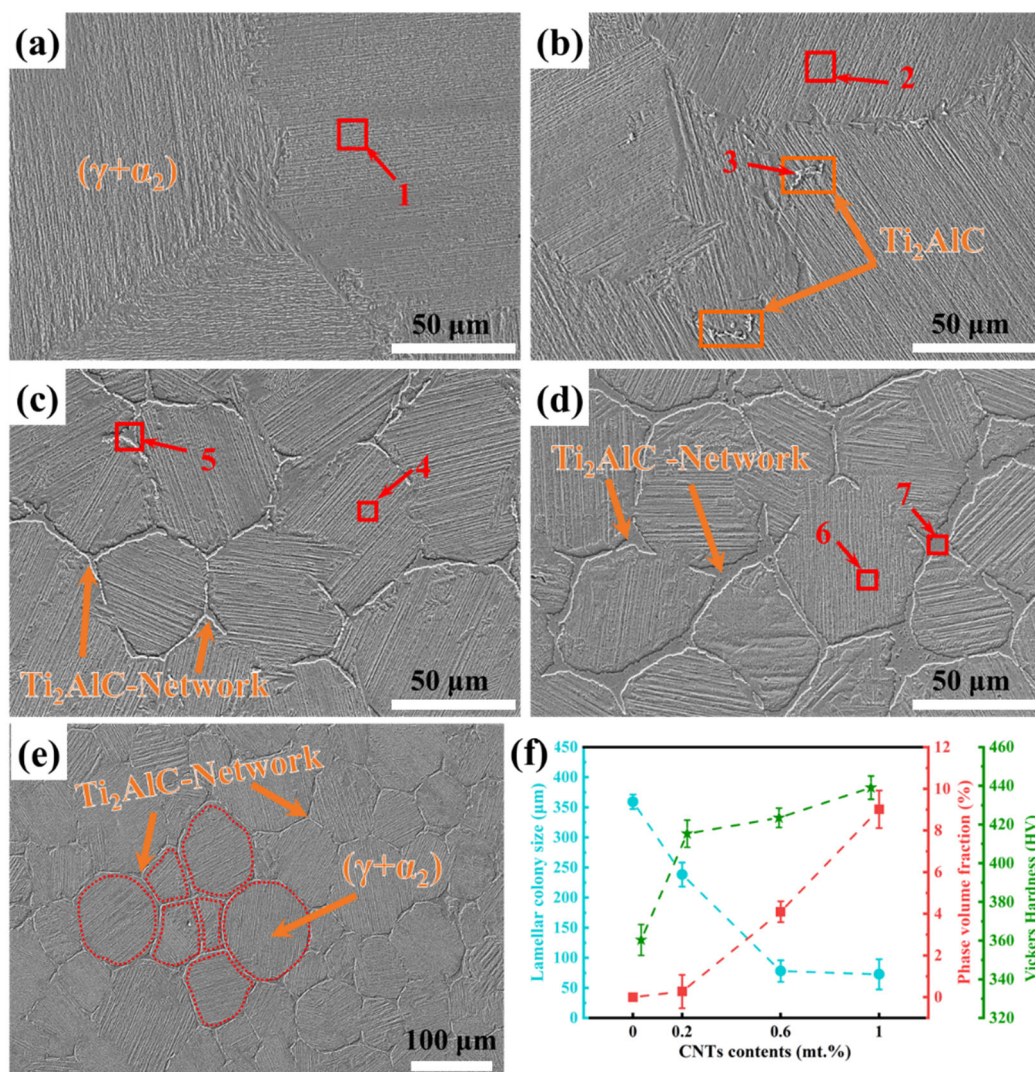


图 3-10 不同 CNTs 添加量 TiAl 复合材料的 SEM 显微图：(a) 0 wt%；(b) 0.2 wt%；
(c) 0.6 wt%；(d) 1.0 wt%；(e) 平均片层团尺寸、相体积分数、维氏硬度统计

3.4 网络组织形成机制

根据 $\text{Ti}_2\text{AlC}/\text{TiAl}$ 复合材料在不同温度下的微观组织演变分析，推理了网络 $\text{Ti}_2\text{AlC}/\text{TiAl}$ 复合材料的组织合成机理，如图 3-10 所示。机械球磨后，CNTs 均匀的粘附在 TiAl 粉末表面，大部分粉末颗粒仍为球形。烧结过程中，在高脉冲电流的作用下，粉末颗粒之间会产生等离子体造成局部瞬间高温。在初始反应阶段，CNTs 参与 Ti 的扩散反应，形成 TiC 。然后， TiC 与 TiAl 反应生成 Ti_2AlC （在 $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ 即开始反应 Ti_2AlC ，直至 $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 即可完全反应）。原位合成的 Ti_2AlC 相可阻碍晶界迁移并细化晶粒^[81]。根据 Ti-Al-Nb 三元相图^[31]， Ti-45-Al-8Nb 合金

的 $\alpha+\gamma$ 相区约为 $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，表明在 $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时基体相由 α 和 γ 相组成。在随后的冷却过程中， α 相转变为 $(\alpha_2+\gamma)$ 片层， γ 相被保留下来，最终形成双态组织。在 $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时，温度接近 α 相转变温度 (T_α)，微观组织主要由 α 相和少量 γ 相组成。冷却后，可获得由被 γ 包围的片层组成的近片层组织。当温度进一步升高到 $1300\text{--}1350\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，即进入 α 单相区时，基体完全由 α 相组成。在随后的冷却过程中，发生了 $\alpha \rightarrow \alpha + \gamma \rightarrow \alpha_2 + \gamma$ 相变，形成了全片层组织。

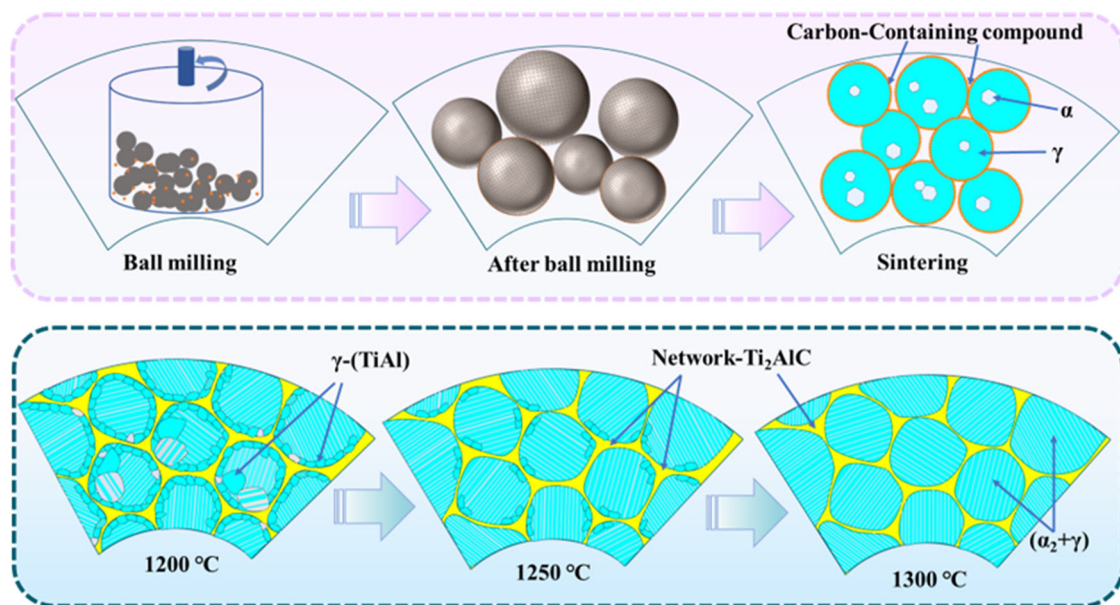


图 3-10 SPS 烧结过程中网络结构 $\text{Ti}_2\text{AlC}/\text{TiAl}$ 复合材料组织演变机理图

3.5 本章小结

本章利用 SPS 技术制备了网络结构 $\text{Ti}_2\text{AlC}/\text{TiAl}$ 复合材料，并研究了烧结温度和碳纳米管 (CNTs) 添加量对复合材料显微组织演变的影响，揭示了复合材料网络结构增强相的合成机理，得出以下结论：

(1) $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烧结时，复合材料组织为片层团和 γ 等轴晶粒组成的双态组织；当温度升高至 $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，复合材料组织转变为近片层组织；烧结温度升高至 $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，组织为全片层结构，进一步升高烧结温度片层团尺寸开始粗化。

(2) 添加 CNTs 后，原位反应形成网络状 Ti_2AlC 相。随着 CNTs 添加量增加，形成的 Ti_2AlC 相体积分数增加，在基体中形成网络互穿的 Ti_2AlC 网络。

当烧结温度为 1200-1300 °C 时，连续 Ti_2AlC 网络分布在基体中，当烧结温度进一步升高， Ti_2AlC 网络变得不连续。

(3) 原位析出的 Ti_2AlC 相对 TiAl 复合材料的组织起到细化作用。 Ti_2AlC 网络包裹了片层团并抑制其增长。 TiAl-0C 合金的平均片层团尺寸为 359 μm ， TiAl-0.6C 复合材料的平均片层团尺寸减小到 78 μm 。

第 4 章 网络结构 $\text{Ti}_2\text{AlC}/\text{TiAl}$ 复合材料的力学性能

4.1 引言

在上一章中,介绍了混合后的复合粉未经放电等离子烧结后形成了增强相呈网络分布的 $\text{Ti}_2\text{AlC}/\text{TiAl}$ 复合材料,且不同工艺参数的样品均具有良好的致密性。通过结构设计和成分优化来提高 TiAl 合金的性能是我们的研究目标之一,因此,本章节通过压缩和拉伸测试来评估网络结构 $\text{Ti}_2\text{AlC}/\text{TiAl}$ 复合材料力学性能。讨论烧结温度和 CNTs 添加量对复合材料压缩和拉伸性能的影响规律,采用 SEM 对断口形貌和裂纹扩展进行表征,深入分析复合材料的断裂机理,揭示网络结构 Ti_2AlC 相在断裂过程中的强韧化机制。

4.2 复合材料维氏硬度分析

从图 4-1(a)中可以看出,复合材料的维氏硬度随着碳纳米管的添加而增加。烧结的纯 TiAl-0C 合金的硬度最低,硬度为 360.4 HV。随着 CNT 添加量从 0 wt.% 增加到 1.0 wt.%,复合材料的硬度从 360.4 HV 增加到 439.1 HV,与 TiAl-0C 合金相比, $\text{Ti}_2\text{AlC}/\text{TiAl}$ 复合材料硬度的提高归因于微观组织被细化和硬质的 Ti_2AlC 相网络结构增强。随着烧结温度从 1200 °C 升高到 1350 °C,复合材料的硬度从 370.1 HV 增加到 448.9 HV,这是由于全片层组织中 α_2/γ 片层更好的阻碍位错运动。

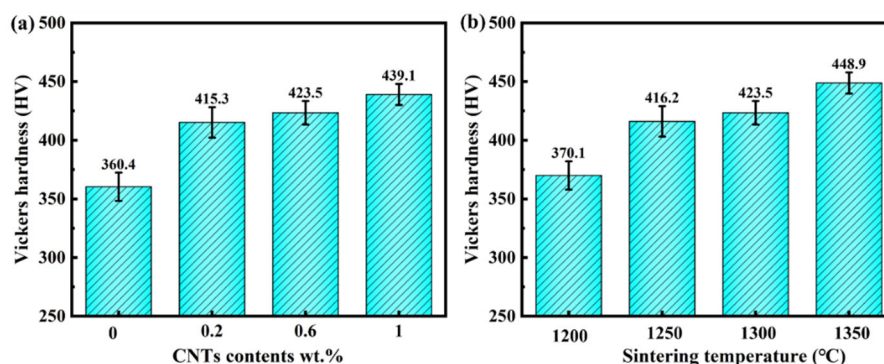


图 4-1 网络结构 TiAl 复合材料的维氏硬度: (a) 不同 CNTs 添加量 (0-1.0 wt.%); (b) 不同烧结温度 1200-1350°C

4.3 复合材料室温压缩性能

4.3.1 烧结温度对复合材料室温压缩性能的影响

为了研究 TiAl 复合材料的机械性能，通过室温压缩试验对复合材料性能进行评估。如图 4-2 显示了相应的工程应力-应变曲线和压缩性能，可以看出复合材料在断裂前表现出明显的塑性变形。变形过程包括三个阶段：（1）应变小于 8% 的弹性变形阶段。（2）从 8% 到断裂前的塑性变形阶段。（3）断裂阶段。随着烧结温度的升高，复合材料的抗压强度和断裂应变先增大后减小。TiAl-1300 复合材料的抗压强度和断裂应变最大，分别约 1921 MPa 和 26.4%。TiAl-1350 复合材料的强度和应变分别降至 1803 MPa 和 22.5%。与其他复合材料相比，TiAl-1300 复合材料具有最优力学性能归功于其均匀且更细小的全片层结构。

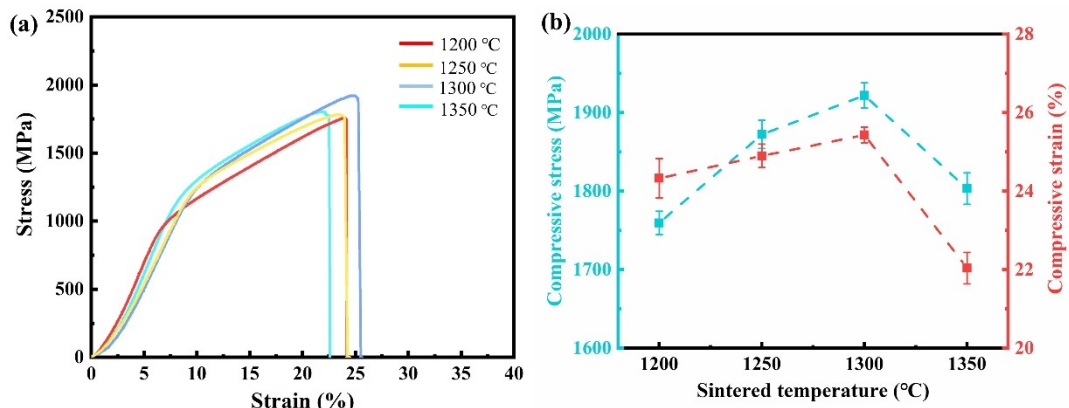


图 4-2 不同烧结温度制备的 TiAl 复合材料的室温压缩性能：（a）室温压缩应力应变曲线；（b）对应的断裂强度和断裂应变

图 4-3 显示了 TiAl 复合材料在压缩失效后的断口形貌。TiAl 复合材料表现出典型的脆性断裂，主要包括穿片层断裂和沿片层断裂。穿片层断裂是由于剪应力垂直于片层方向或与之形成小角度而形成的，断口形态呈现出撕裂脊的特征。沿片层断裂是由于微裂纹在 α_2 和 γ 层界面处成核，并沿片层界面扩展形成光滑平面。TiAl-1200 复合材料的断裂模式为晶间断裂，在图 4-3（a）中可观察到二次裂纹和少量撕裂脊。TiAl-1250 和 TiAl-1300 复合材料的断裂模式主要是穿片层断裂，裂纹需要更大的载荷才能穿过层状结构。TiAl-1350 复合材料的断裂形态如图 4-3（d）所示，表明沿片层断裂是主要的断裂形态。微裂纹在 α_2/γ 界面成核并沿界面扩展。断裂面形成大量平面，这可能是 TiAl 合金塑性差的原因^[89]。

值得注意的是,如图 4-3 (c) 中虚线框的标记区域所示, Ti_2AlC 相周围出现了弯曲的撕裂脊。这表明 Ti_2AlC 在压缩变形过程中起到了载荷承载作用。

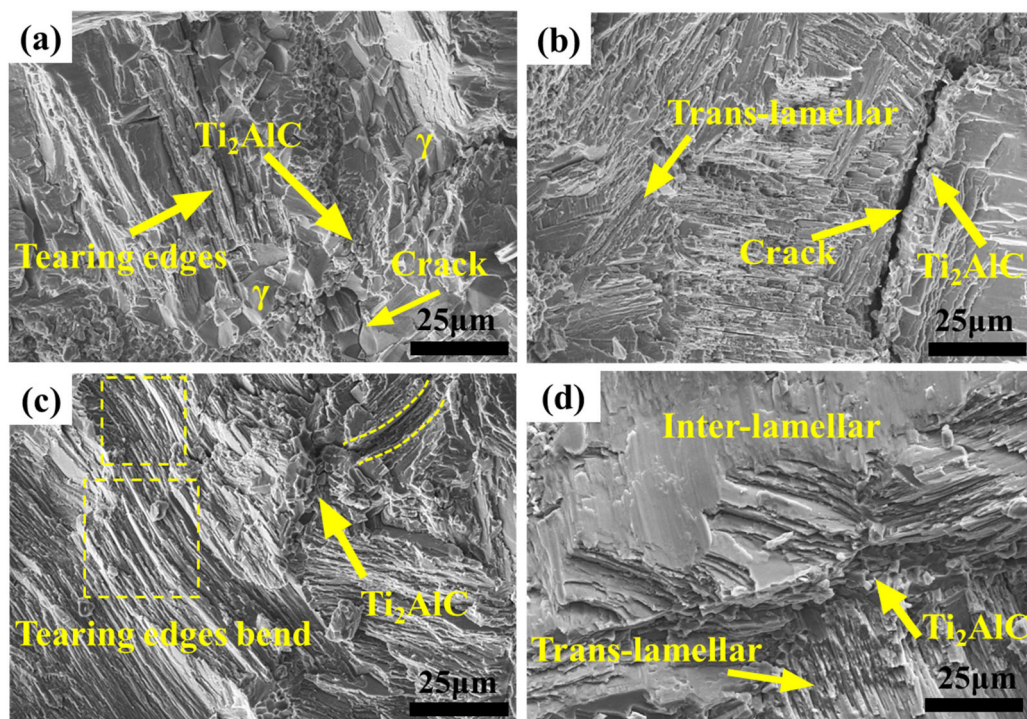


图 4-3 不同烧结温度制备的 TiAl 复合材料的室温压缩断裂形貌; (a) 1200 °C; (b) 1250 °C; (c) 1300 °C; (d) 1350 °C

4.3.2 CNTs 添加量对复合材料室温压缩性能的影响

图 4-4 显示了不同 CNTs 添加量的 TiAl 复合材料的工程应力-应变曲线和相应的抗压性能。复合材料的抗压性能随 CNTs 添加先增高后降低。与纯 TiAl 合金相比,三组复合材料都表现出优异的极限抗压强度 (UCS)。当 CNTs 添加量从 0% 增加到 0.6% 时, UCS 从 1709.2 MPa 增加到 1921.9 MPa, 提高了 12.4%。然而,当 CNTs 增加到 1.0% 时,复合材料的 UCS 和断裂应变(FS)分别下降到 1783.7 MPa 和 24.7%。值得注意的是,添加 CNTs 的复合材料的屈服强度 (YS) 远高于纯 TiAl 合金。具体而言,随着 CNTs 添加量从 0% 增加到 1.0%,复合材料的屈服强度从 746.8 MPa 增加到 1170.9 MPa。

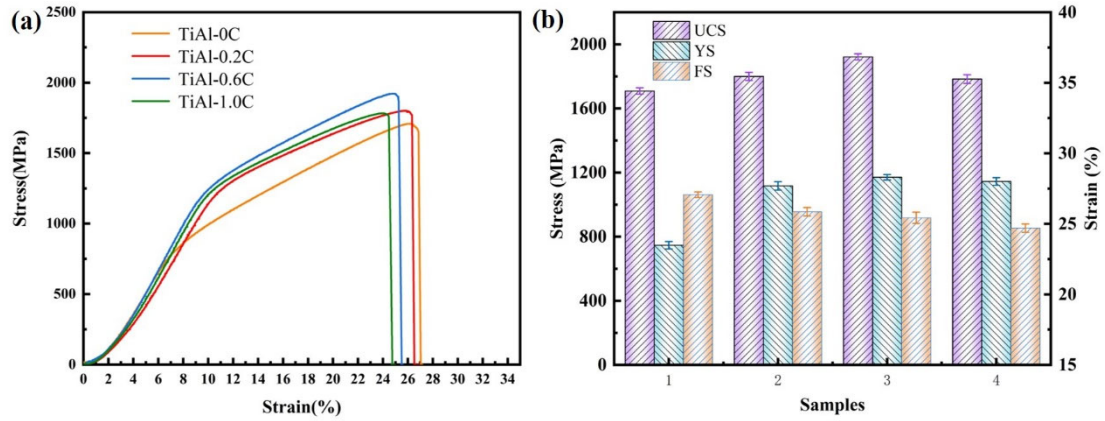


图 4-4 不同 CNTs 添加量 TiAl 复合材料的室温压缩性能：(a) 室温压缩应力应变曲线；
(b) 对应的力学性能 UCS; YS; FS

不同 CNTs 添加量的烧结 TiAl 复合材料在室温下进行压缩测试后的断裂形态如图 4-5 所示。所有复合材料的断裂面都表现出穿片层和沿片层的混合断裂模式，属于典型的脆性断裂。在 TiAl-0C 合金的断口形貌（图 4-5(a)）中可以观察到大面积的解理平面和台阶。在复合材料的断口表面可以明显看到阶梯结构（图 4-5(b-d)）。对于具有全片层结构的 TiAl 复合材料，在外力作用下，微裂纹倾向于在薄弱界面处成核。当剪切力方向与薄片方向平行或略有夹角时，就会发生沿片层断裂，断裂面呈现光滑平面（如图 4-5(a, b) 所示）。相反，当薄片方向垂直于压应力或与压应力成约 45° 角时，则会发生穿片层断裂，其典型特征是形成阶梯状断口（如图 4-5(c, d) 所示）。此外，在图 4-5(c, d) 中，TiAl-0.6C 和 TiAl-1.0C 复合材料的断裂面上可以观察到 Ti_2AlC 残留、脱粘和分层，这可能是 Ti_2AlC 的增强机制。

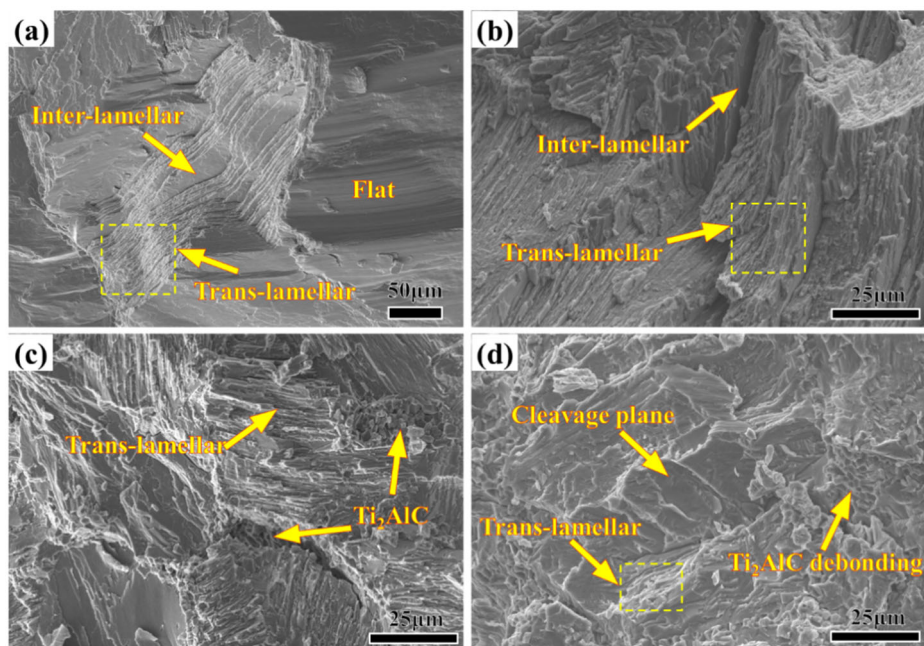


图 4-5 不同 CNTs 添加量 TiAl 复合材料室温压缩断口形貌：(a) 0 wt%；(b) 0.2 wt%；
(c) 0.6 wt%；(d) 1.0 wt%

4.4 复合材料高温压缩性能

4.4.1 烧结温度对复合材料高温压缩性能的影响

图 4-6 所示为不同温度烧结的 TiAl 复合材料在 $900\text{ }^{\circ}\text{C}/0.001\text{ s}^{-1}$ 条件下的高温压缩应力-应变曲线。可见，不同组织 TiAl 复合材料的曲线呈现相似的趋势。显然，在 $900\text{ }^{\circ}\text{C}/0.001\text{ s}^{-1}$ 条件下，几种复合材料的压缩流变曲线包括加工硬化和动态回复过程。在曲线初始阶段，压缩应力随应变增加而迅速增大，这是合金在变形过程中产生加工硬化所致。在压缩起始阶段，样品内部组织随着变形导致位错增值和位错运动速度增加，位错塞积在晶界和增强相边界等位置，致使应力快速增加。随着变形继续进行，材料出现动态软化现象，但还是加工硬化占主导作用，此时应力缓慢增加。达到峰值后缓慢减小，此时动态软化程度超过加工硬化，合金内部位错塞积处发生动态回复，导致应力数值降低。当流变应力降低后，曲线又有轻微程度的上升，这可能是因为发生动态软化过程中大量能量被释放，导致加工硬化作用又大于动态软化作用，以及圆柱试样非均匀变形加剧，导致合金再次发生加工硬化而使压力曲线上升。

此外,不同烧结温度下制备的复合材料的在相同条件下表现出的高温抗压强度不同。随着烧结温度增加,复合材料抗压强度和真应变先升高后降低。在 1300 °C 烧结的复合材料具有细小的全片层组织表现出最优的高温压缩性能, TiAl-1300 最大峰值应力为 1215 MPa, 对应的真应变为 46%。在 1200 °C 烧结的双态组织样品的抗压强度和真应变为 1134 MPa 和 45%。相比之下, 细小全片层组织的高温压缩性能最好, 近片层组织次之, 双态组织最差。田世伟^[92]研究发现, γ -TiAl 合金的峰值应力的改变与 α_2/γ 片层团的尺寸及占比有关。当组织中 α_2/γ 片层团尺寸越小, 则相界和晶界含量越多, 合金在变形过程中大量位错会发生塞积和纠缠, 合金加工硬化现象更明显, 峰值应力相应增加。

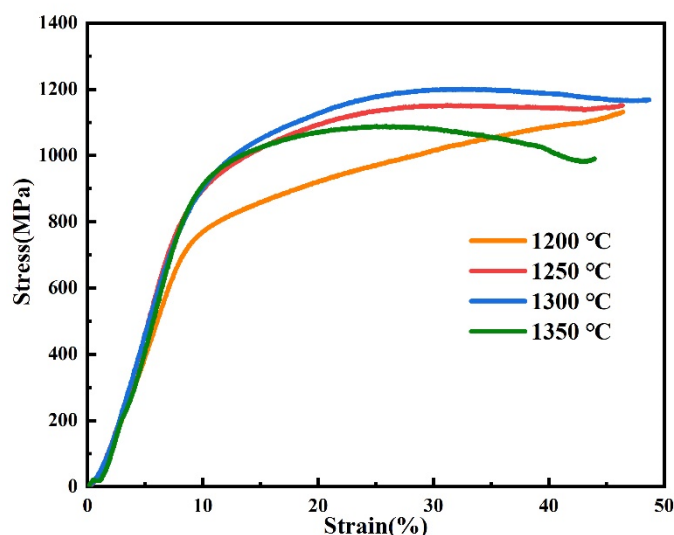


图 4-6 不同烧结温度复合材料 900 °C 的高温压缩应力-应变曲线

由上结果可知, 在 900 °C/0.001 s⁻¹ 条件下, 不同烧结温度制备的复合材料流变峰值应力存在差异, 因此, 对 900 °C 高温压缩后的变形组织进行观察。试样在高温压缩后立即淬火, 可以认为所观察的组织保留了高温变形后微观组织特征。

从图中可以观察到, 复合材料经高温变形后的组织中存在裂纹, ($\alpha_2+\gamma$) 片层团在垂直与压缩方向上发生曲折变形, 室温下连续的网络增强体被挤压后发生断裂。如图 4-7 (a) 所示, 在变形过程中, 等轴 γ 相中位错密度增加, 但滑移系较少, 随着应变增加, 位错塞积在晶界处, 在晶界处由于位错滑移引起的应力集中得不到释放, 则会引发裂纹萌生, 造成较低的抗压强度。原来基本呈等轴状的网络结构在应力作用下被拉长, Ti₂AlC 相出现碎裂现象, 说明在变形过程中 Ti₂AlC 相承担了基体转移的应力。此外, 由于高硬度 Ti₂AlC 相分布在片层团边界上,

随着应变逐渐增加，片层团间的变形会受到 Ti_2AlC 相的阻碍，将有利于复合材料压缩性能的提升。然而，由于增强相与基体之间存在变形不协调性，会导致增强体与基体界面产生裂纹。尤其是在增强体断裂后，在断裂断点处无法得到基体的填充，则会形成孔洞，限制了复合材料高温抗压强度的进一步提升。

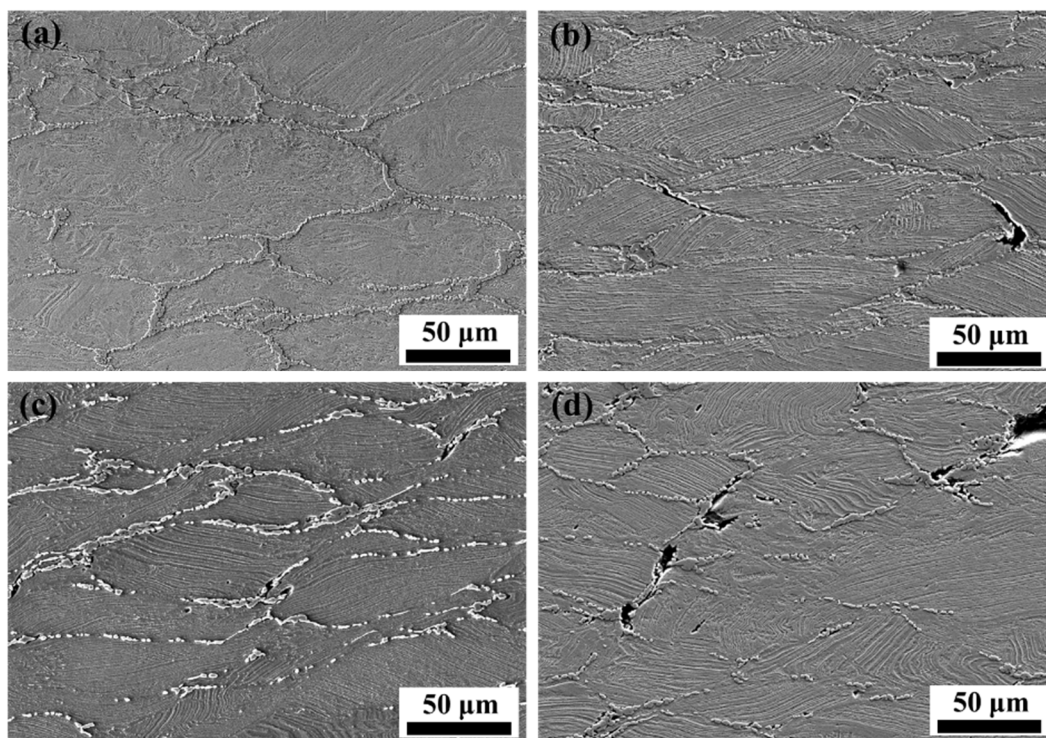


图 4-7 不同烧结温度 TiAl 复合材料在 900 °C 时高温压缩变形组织：(a) 1200 °C；(b) 1250 °C；(c) 1300 °C；(d) 1350 °C

4.4.2 CNTs 添加量对复合材料高温压缩性能的影响

CNTs 添加量分别为 0%、0.2%、0.6%、1.0% (wt.%) 的四种合金在 900 °C/0.001 s^{-1} 条件下进行高温压缩测试，其真应力-应变曲线如图 4-8 所示。可见，在曲线初始阶段，合金的加工硬化效应起到主要作用，流变应力随应变增加而迅速增大，之后逐渐发生动态软化效应，流变应力增加速率缓慢，当动态软化与加工硬化效应相互抵消达到平衡时，流变应力达到峰值。随着变形继续进行，此时动态软化程度超过加工硬化，位错密度降低，合金内部位错塞积处发生动态回复，导致应力数值降低。峰值流变应力降低后，曲线又有轻微程度的上升，这与圆柱试样非均匀变形加剧而再次发生加工硬化有关。

从图 4-8 可以看出，四种复合材料表现出不同的峰值应力，其抗压强度随着 CNT 添加量增加呈现先增加后降低的趋势。表明 CNTs 添加显著提高了 TiAl 复

合材料的高温压缩性能。其中 TiAl-0C 合金的峰值应力和应变最低，分别为 955 MPa，38.4%。TiAl-0.6C 复合材料的峰值应力和应变最优，分别为 1215 MPa，45%。对比未添加 CNTs 时，TiAl-0.6C 复合材料抗压强度提高了 27.4%。

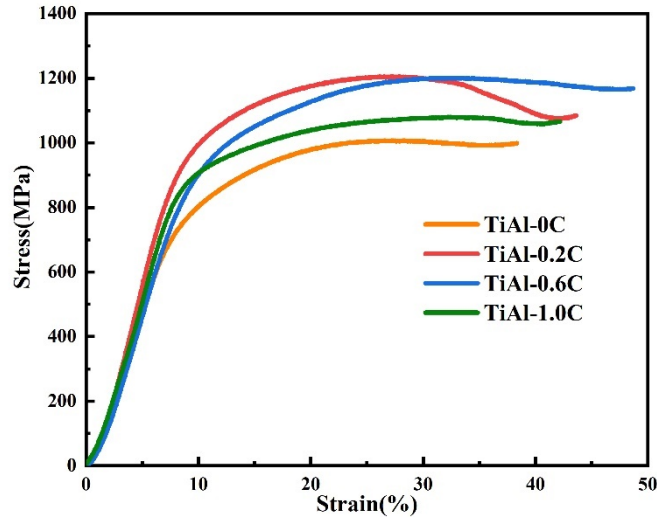


图 4-8 不同碳添加量 TiAl 复合材料 900°C 的高温压缩应力-应变曲线

高温压缩后的实验，采用电火花线切割机沿样品中间割开，制备金相试样，用于观察压缩变形后合金内部组织特征。由图 3-9 可知，合金原始组织由近等轴状的片层团组成。图 4-9 (a) 中观察到合金高温压缩后片层组织发生弯曲，沿垂直于压力方向呈流线型分布，在片层界面上观察到大量的微孔。TiAl-0.2C 复合材料高温压缩后的组织中基本没有裂纹 (图 4-9 (a))，少量的 Ti_2AlC 颗粒被观察到，片层团也发生了严重的变形。图 4-9 (c, d) 中可以看出，高温压缩后，等轴的片层团被压缩成流线型，网络 Ti_2AlC 发生断裂。压缩变形后片层团弯曲变形是合金承受压力发生塑性变形的主要方式，当变形到达一定程度时，位错塞积在晶界和相界处，容易发生应力集中现象，则会导致晶界处产生微小的孔洞。随着变形继续进行，应力集中得不到位错调节和释放，会使微孔继续长大，甚至发展成裂纹。

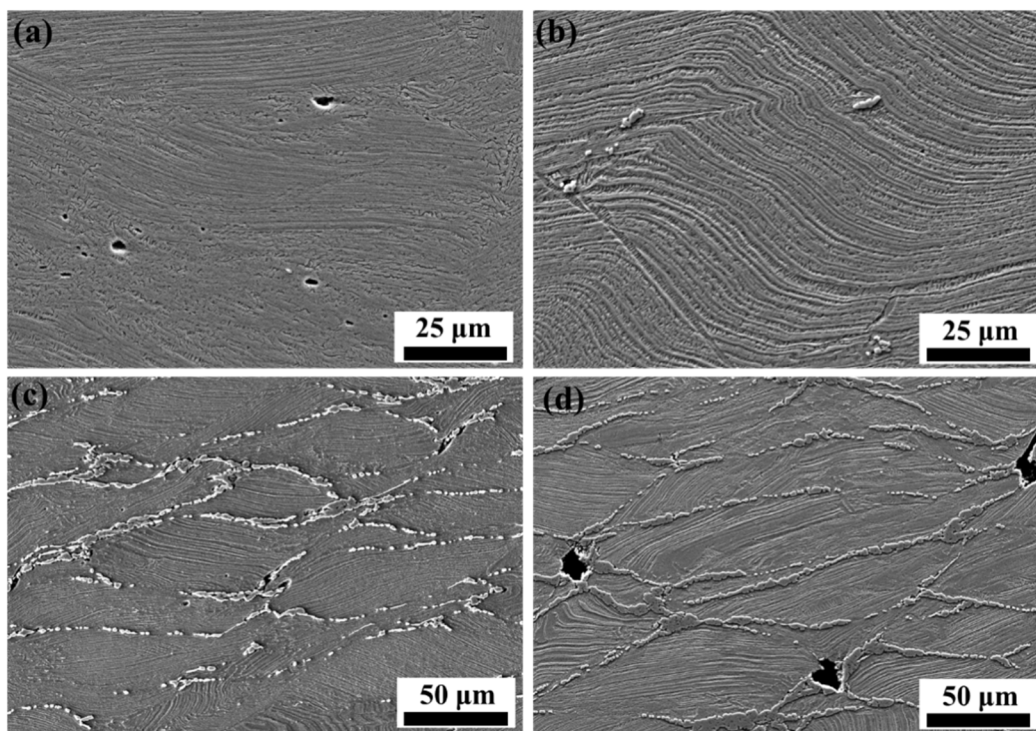


图 4-9 不同碳添加量 TiAl 复合材料在 900 °C 时高温压缩变形组织: (a) 0 wt%; (b) 0.2 wt%; (c) 0.6 wt%; (d) 1.0 wt%

4.5 复合材料高温拉伸性能

4.5.1 烧结温度对 TiAl 复合材料高温拉伸性能的影响

添加 CNTs 的 TiAl 基复合材料在不同烧结温度下获得了三种不同的显微组织。为了研究烧结温度对力学性能的影响,分别在 900 和 950 °C 时进行高温拉伸实验,其相应的工程应力-应变曲线如图 4-10 所示。图 4-10 中 900 和 950 °C 下的拉伸试验曲线表明,随着烧结温度的升高,复合材料极限抗拉强度均随烧结温度上升呈现先增高后降低的趋势。烧结温度为 1200 °C 时,复合材料的极限拉伸强度和断裂应变最低,分别约为 461 MPa 和 2.5%。1300 °C 烧结的复合材料具有精细全层组织表现出最大抗拉强度为 537 MPa。然而,当温度升至 1350 °C 时,复合材料的极限拉伸强度和断裂应变分别降至 496 MPa 和 2.9%。图 11 (b) 显示了 950 °C 时的拉伸试验结果。与 900 °C 相比,复合材料断裂前的工程应力-应变曲线断裂前变得平缓,断裂强度下降。值得注意的是,在 950 °C 下进行拉伸测试时,TA-1300 复合材料仍然保持了 485 MPa 高极限断裂强度。下文将结合断裂形态进一步讨论和揭示断裂机制。

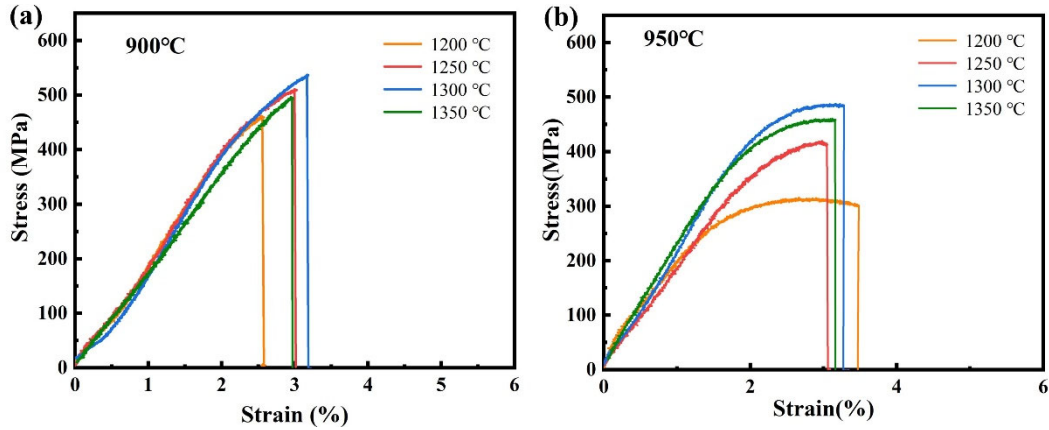


图 4-10 不同烧结温度制备的 TiAl 复合材料高温拉伸应力应变曲线图

(a) 900 °C; (b) 950 °C

图 4-11 显示了本研究中的网络结构 $\text{Ti}_2\text{AlC}/\text{TiAl}$ 复合材料与其他技术手段制备的 TiAl 合金（铸造或粉末冶金）在不同温度下的拉伸性能对比图^[93-100]。Sun 等人^[101]研究了用 Ti_2AlC 颗粒增强烧结和锻造的 Ti-45Al-10Nb 复合材料的微观结构和性能。复合材料在 900 °C 时的拉伸断裂强度仅为 410 MPa（本研究中 900 °C 时的断裂强度为 537 MPa）。J. Lapin 等人^[102]通过真空感应熔炼制备了碳化物颗粒原位增强 TiAl 基复合材料，并研究了其高温变形行为。TiAl 基复合材料在 950 °C 时的拉伸断裂强度接近 300 MPa（本研究中 950 °C 时的断裂强度为 485 MPa）。由此看来，本研究中的复合材料强度优于其他采用不同优化方法和传统铸造法制备的 TiAl 合金。总之，我们的研究提高了复合材料的高温强度和使用温度，同时降低了塑性损失。

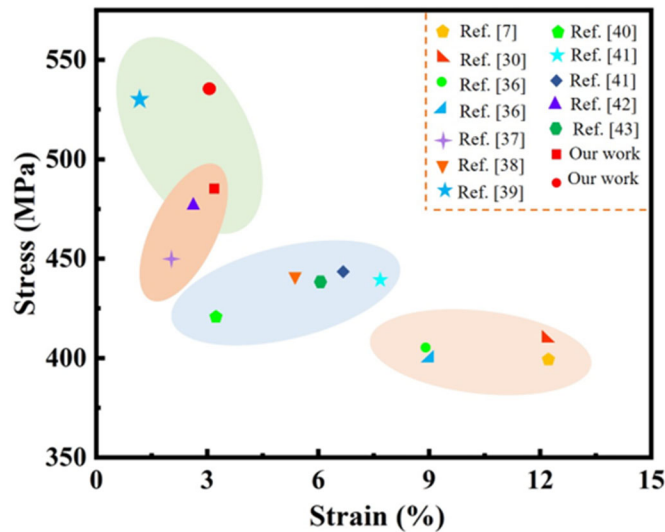


图 4-11 TiAl 复合材料与其他 TiAl 合金在 900 °C 和 950 °C 下的拉伸性能比较

图 4-12 显示了 TiAl 复合材料在 900 和 950 °C 拉伸断裂后的断口形貌。在 TiAl-1200 复合材料中可以观察到明显的阶梯状、河流状和冰糖状形态（图 4-12 (a, b)）。它属于穿片层断裂和晶间断裂的混合断裂模式。对于 TiAl-1250 复合材料，在其断口表面可观察到阶梯形态和一些光滑的解理面（图 4-12 (c, d)）。TiAl-1300 和 TiAl-1350 复合材料则表现出典型的穿片层断裂和沿片层断裂混合模式（图 4-12 (e-h)）。复合材料在 900 和 950 °C 下拉伸断裂后的断裂形貌均由穿晶和沿晶断裂组成，相似的断裂形态表明，复合材料的断裂机制在不同的测试温度下没有明显变化。此外，在断口处还可以观察到韧窝，韧窝的形成主要是由于变形过程中 Ti_2AlC 颗粒从基体中剥落造成的，这是 TiAl 复合材料的主要增强和增韧机理。

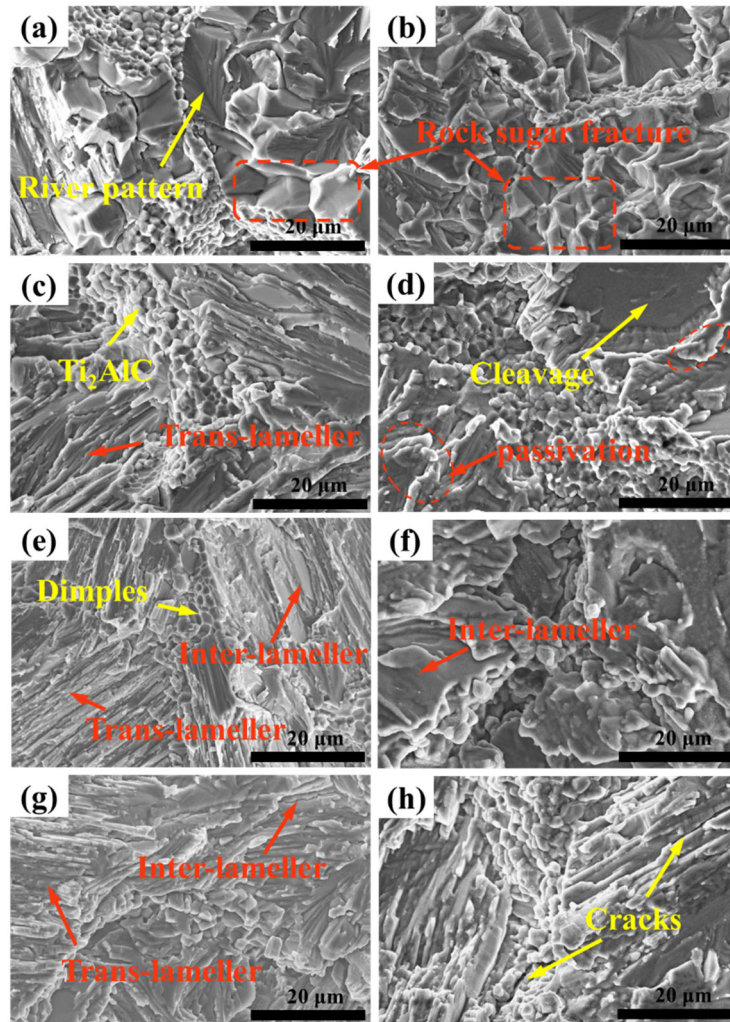


图 4-12 TiAl 复合材料高温拉伸断口形貌：(a, b) TiAl-1200；(c, d) TiAl-1250；(e, f) TiAl-1300；(g, h) TiAl-1350；(a, c, e, g) 900 °C；(b, d, f, h) 950 °C

一般来说, TiAl 合金的塑性变形机制主要是位错活动, 如滑移体系中的位错倍增、位错堆积和位错相互作用。从图 4-13 中可以观察到, 微裂纹在片层团边界和 α_2/γ 层状界面处萌生, 并沿 Ti_2AlC /基体界面可扩展, Ti_2AlC 相部分被撕裂。这表明 Ti_2AlC 在变形过程中能阻碍位错滑移并强化晶界, 从而阻止裂纹直接穿过相邻晶粒, 并使裂纹方向发生多次偏转。在断裂过程中, 裂纹扩展所需的能量被消耗掉, 从而提高了复合材料的断裂强度。与 900 °C 时相比 (图 4-12 (b、d、f、h)), 950 °C 时在失效样品一侧观察到更多裂纹。这是因为热活化促进了位错运动和较高的界面滑动驱动力, 从而促进了 950 °C 时裂纹的产生。

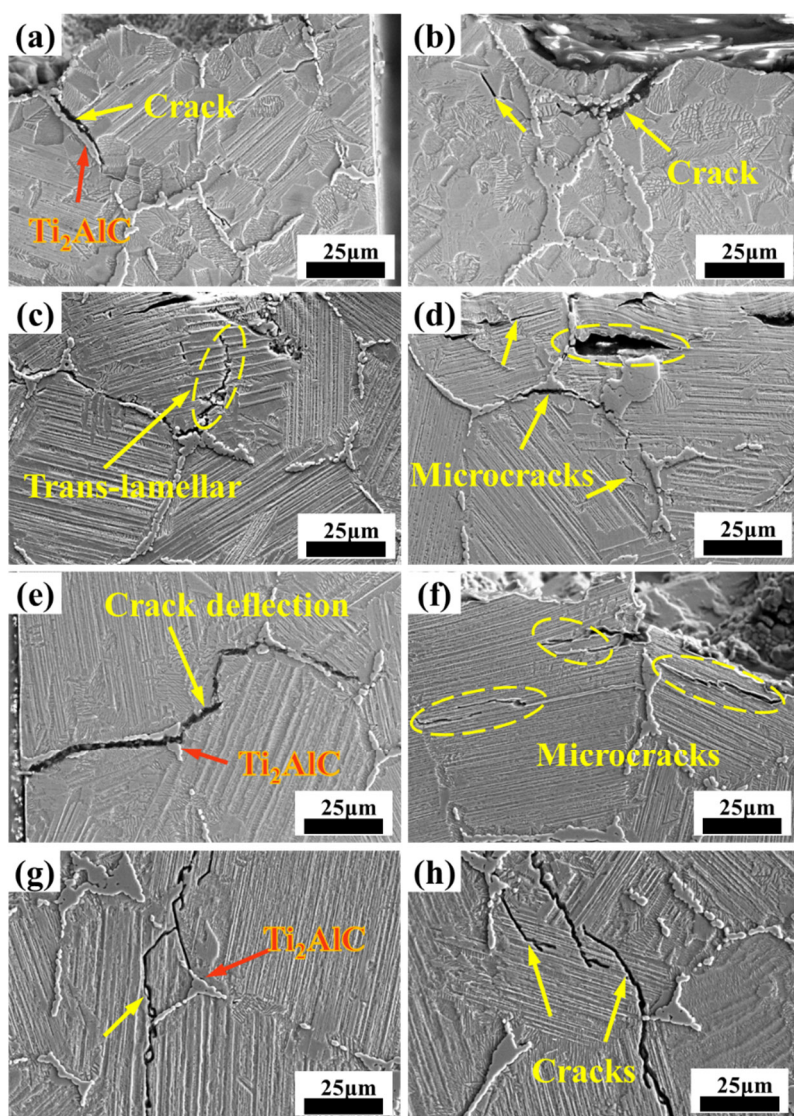


图 4-13 TiAl 复合材料高温拉伸断裂裂纹扩展图: (a, b) TiAl-1200; (c, d) TiAl-1250; (e, f) TiAl-1300; (g, h) TiAl-1350; (a, c, e, g) 900 °C; (b, d, f, h) 950 °C

4.5.2 CNTs 添加量对 TiAl 复合材料高温拉伸性能的影响

前面的研究发现, CNTs 添加量对复合材料的组织和室温及高温压缩性能都有显著影响。这里对不同 CNTs 添加量的 TiAl 复合材料进行 900 和 950 °C 高温拉伸性能测试, 其高温拉伸真应力-应变曲线图如图 4-14 所示。可以看出, 在两个温度下, 抗拉强度变化趋势相同。添加了 CNTs 的复合材料在拉应力作用下, 很早就发生断裂, 没有明显的屈服现象, 只表现处加工硬化。随着 CNTs 添加量从 0 wt.% 增加到 1.0 wt.%, 抗拉强度先升高后降低。图 4-14 (a) 所示, 当 CNTs 从 0 wt.% 增加到 0.2 wt.%, 抗拉强度从 456.8 MPa 提高到 517.1 MPa, 提升了 13.2%; 当 CNTs 添加量为 0.6 wt.% 时性能最好, 抗拉强度达到 537.3 MPa, 而随着 CNTs 添加量增加至 1.0 wt.%, 可以强度大幅降低。相比于在 900 °C 下, 复合材料在 950 °C 时的抗拉强度虽有小幅度降低, 但 0.6 wt.% CNTs 添加量的复合材料依然保持较高强度, 即 485.2 MPa。

添加 CNTs 后强度得到显著的提高, 但是塑性损失较大。文献研究表明高 Nb-TiAl 合金的脆韧转变温度在 800-850 °C^[102]。说明 900 °C 已经超过了 Ti-45Al-8Nb 合金的脆-韧转变温度。在 900-950 °C 拉伸时, 基体合金拉伸曲线具有较为明显的屈服现象。与网络结构复合材料相比, 基体合金组织由粗大的片层组成, 缺少增强相在晶界处的强化作用, 在高温变形过程中, 位错滑移和攀移不受增强相钉扎限制, 更容易产生变形。相反, 具有网络结构增强相的复合材料强度提高, 主要归因于添加 CNTs 后细晶强化和第二相强化, 细小的片层组织可以有效的阻止裂纹的扩展, 同时分布在片层边界处的 Ti_2AlC 相可以成为位错运动的有效障碍, 进而提升性能。但也降低了合金塑性变形的能力。

合金高温变形的主要软化机制是动态再结晶, 可以吸收应变能, 降低位错密度, 从而降低应力集中。合金脆-韧性转变是晶界和晶内的热激活弛豫过程控制的延展性增加。动态回复过程是由位错滑移和攀升控制, Ti_2AlC 可以影响变形过程, 成为位错运动的有效障碍。

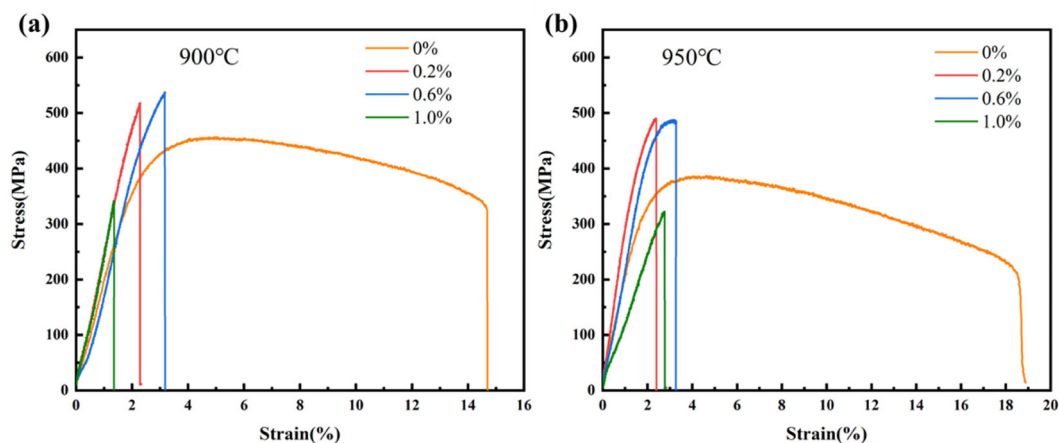


图 4-14 不同 CNTs 添加量复合材料的高温拉伸应力应变曲线：(a) 900 °C; (b) 950 °C

对拉伸断裂后的样品进行断口分析，以研究 TiAl 复合材料的断裂机理，其断口形貌如图 4-15 所示。结合图 1-14 中的拉伸曲线来看，图 4-14 (a,b) 显示 TiAl-0C 合金高温拉伸断裂形貌属于塑性断裂特征。图中明显观察到大量的韧窝，并且随着拉伸温度升高，韧窝数量增加，这与上图中 TiAl-0C 合金具有较好的应变对应。三种复合材料的拉伸断口则呈脆性断裂特征（图 4-15 (c-h)），有穿片层、沿片层和沿晶断裂混合模式。TiAl-0.2C 和 TiAl-0.6C 复合材料断口主要是穿片层断裂，裂纹扩展穿过片层形成，裂纹呈现阶梯状，这种情况裂纹需要克服更大的阻力才能发生断裂，所以其对应的抗拉强度也比较高。TiAl-1.0C 复合材料以沿晶断裂为主，断口观察到许多光滑平面，裂纹沿着片层界面快速扩展，遇到阻力小，使得复合材料强度变差。

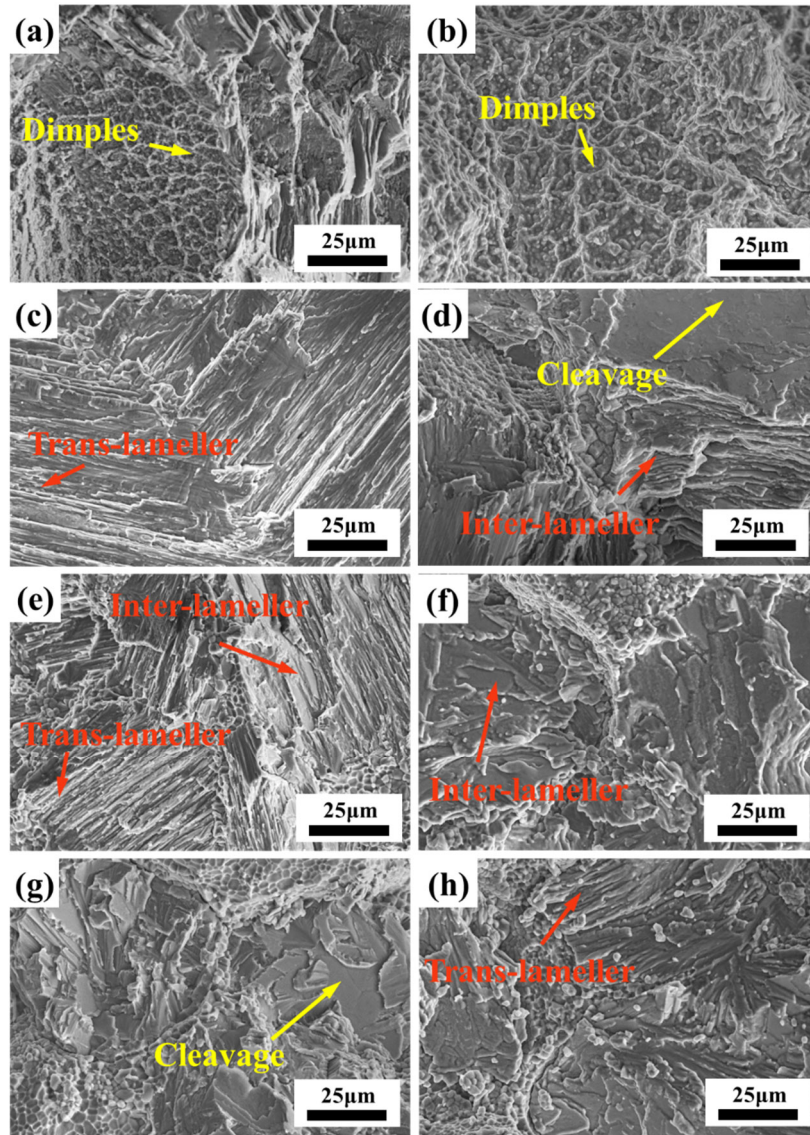


图 4-15 不同 CNTs 添加量复合材料高温拉伸断口形貌：(a, b) TiAl-0C；(c, d) TiAl-0.2C；
(e, f) TiAl-0.6C；(g, h) TiAl-1.0C；(a, c, e, g) 900 °C；(b, d, f, h) 950 °C

进一步观察了高温拉伸断口侧面的裂纹扩展形貌，如图 4-16 所示。图 (a,b) 中在片层团边界处观察到许多微小的孔洞，这是由于片层三角晶界处最容易压力集中，在变形过程中裂纹更容易在此处萌生。对于 TiAl-0.2C 复合材料， Ti_2AlC 相体积分数较少，依然是以全片层组织为主，在断口附近观察到裂纹横跨片层断裂和沿着 α_2/γ 片层界面断裂特征，与断面表现出的台阶和光滑平面形貌对应。在图 (e-h) 中观察到弯折的裂纹沿着网络 Ti_2AlC 相扩展，有些裂纹受到 Ti_2AlC 相阻碍转向扩展到片层中。微裂纹在片层团边界和 α_2/γ 层状界面处成核，并沿 Ti_2AlC /基体界面传播， Ti_2AlC 相部分撕裂。这表明 Ti_2AlC 在变形过

程中能阻碍位错滑移并强化晶界，从而阻止裂纹直接穿过相邻晶粒，并使裂纹方向发生多次偏转。在断裂过程中，裂纹扩展所需的能量被消耗掉，从而提高了复合材料的断裂强度。

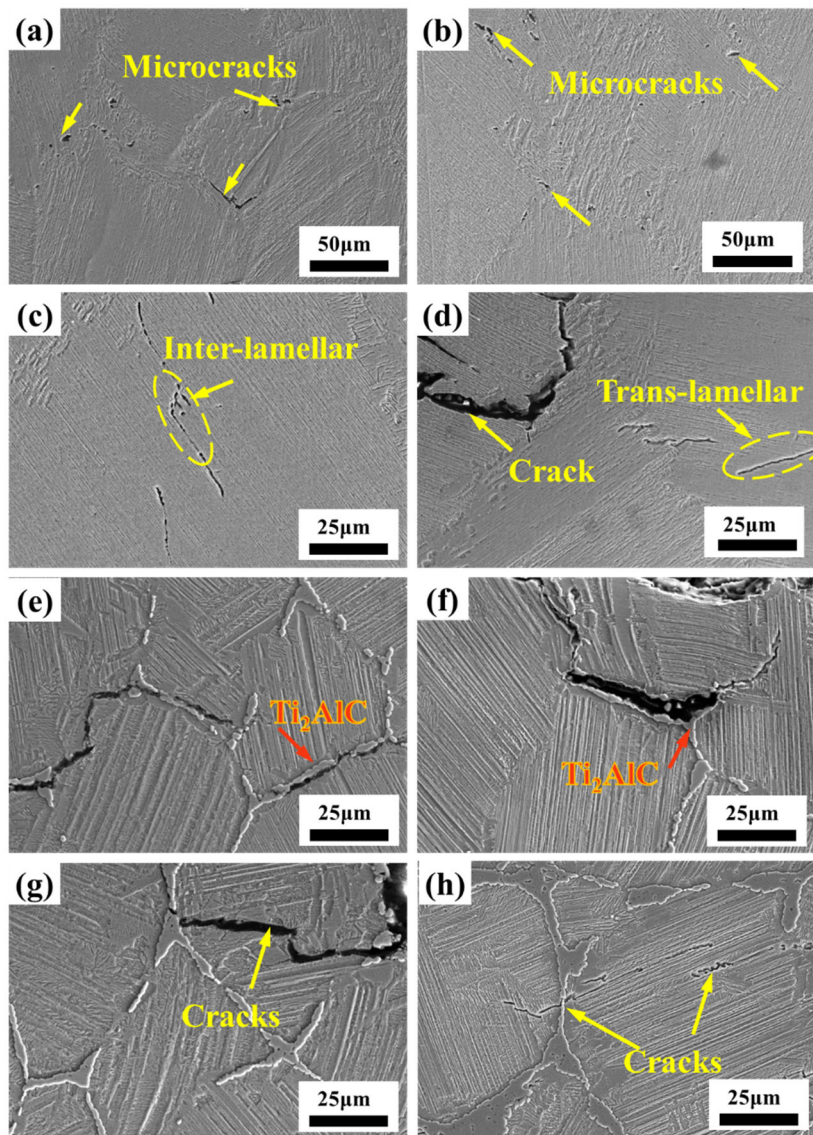


图 4-16 不同 CNTs 添加量复合材料高温拉伸断口侧面裂纹扩展：(a, b) TiAl-0C；(c, d) TiAl-0.2C；(e, f) TiAl-0.6C；(g, h) TiAl-1.0C；(a, c, e, g) 900 °C；(b, d, f, h) 950 °C

4.6 复合材料强韧化机制

图 4-17 显示了 TA-1300 复合材料在 900 °C 拉伸断裂后断口附近的 EBSD 结果。图 4-16 (a) 显示了带对比图，揭示了裂纹沿着 Ti_2AlC 晶粒的边缘扩展和偏转。裂纹附近的 $\alpha_2+\gamma$ 片层团弯曲，表明片层团在拉伸过程中发生了较大变形。

如图 4-16 (b) 所示, 裂纹扩展受到网络结构 Ti_2AlC 相的阻碍, 导致裂纹附近的片层发生严重变形, 并在相应位置出现高度位错集中。这表明在拉伸变形过程中片层团发生了严重变形, 晶粒内部应力集中。

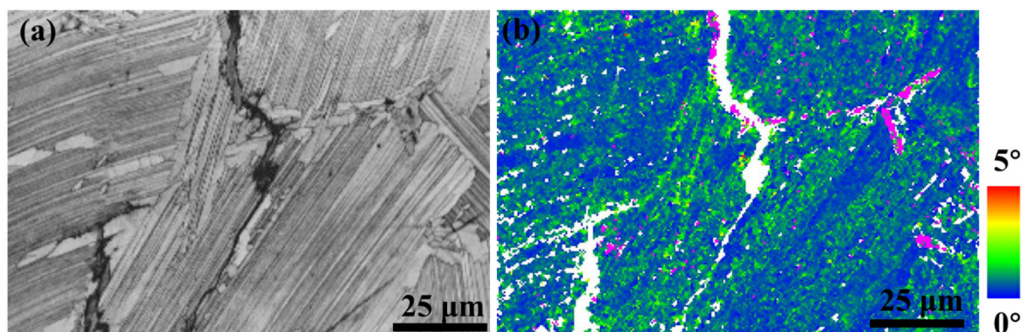


图 4-17 (a) TA-1300 复合材料的 EBSD 带状对比图和 (b) 裂纹断口附近的局部取向差

总的来说, $\text{Ti}_2\text{AlC}/\text{TiAl}$ 复合材料的断裂机理可概括为图 4-18。由于应力集中, 微裂纹优先在三角晶界和 α_2/γ 片层界面处产生, 然后裂纹沿着 $\text{Ti}_2\text{AlC}/\text{TiAl}$ 基体和 α_2/γ 片层界面扩展。在拉伸过程中, Ti_2AlC 作为硬质相承受了部分载荷, Fang 等人^[95]测得 Ti_2AlC 相的纳米压痕硬度为 11.4 GPa。此外, Ti_2AlC 在变形过程中起到阻碍作用, 使裂纹扩展方向发生偏移, 从而提高了强度和延展性。当裂纹扩展到不连续的 Ti_2AlC 相时, 它们会以“之”字形模式穿过 Ti_2AlC 相延伸到 $\alpha_2+\gamma$ 片层中。当裂纹延伸方向与片层方向相同时, 裂纹很容易穿透整个片层团。从以上分析可以得出结论, Ti_2AlC 相的连续网络可以在测试过程中阻碍位错源的滑动, 偏转裂纹扩展方向, 消耗裂纹扩展所需的能量, 从而提高 TiAl 合金的高温强度和延展性。

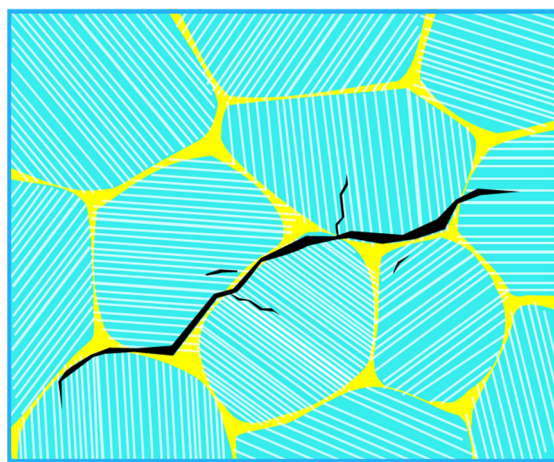


图 4-18 TiAl 复合材料断裂机制

4.7 本章小节

本章研究了不同烧结温度和 CNTs 添加量对网络结构 TiAl 复合材料室温及高温力学性能的影响。测试了其室温压缩、高温压缩和拉伸性能，对其力学性能和断口形貌进行分析，揭示了 Ti_2AlC 相对复合材料力学性能的作用机制，得出以下主要结论：

(1) 随着烧结温度升高，室温和高温压缩性能保持相似的规律，复合材料抗压强度先升高后降低，在 $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结的复合材料具有细小全片组织表现出最优的抗压性能。

(2) 添加 CNTs 后，生成了网络状 Ti_2AlC 相，提高了复合材料的室温压缩性能，未添加 CNTs 的 TiAl 合金室温抗压强度为 1709.2 MPa ， $0.6\text{ wt.}\%$ 添加量的 TiAl-0.6C 复合材料具有最大抗压强度为 1921.9 MPa ，相比于 TiAl-0C 合金提高了 12.4% 。

(3) $900\text{ }^\circ\text{C}$ 高温压缩结果表明，随着 CNTs 添加量增加，复合材料的高温抗压强度先升高后降低。压缩后，原来呈近等轴的片层团弯曲变形，沿垂直与压力方向拉伸， Ti_2AlC 网络发生断裂。

(4) 900 和 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 高温拉伸结果表明，随着烧结温度升高，复合材料的高温抗拉强度先升高后降低。其中，在 $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结的复合材料在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 测试温度下展示出最大的抗拉强度和应变，分别为 537 MPa 和 3.1% 。此外，添加 CNTs 不仅提升了复合材料的屈服强度，其脆韧转变温度至少提升 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 。

(5) 强韧化机制： Ti_2AlC 在变形过程中能阻碍位错滑移并强化晶界，从而阻止裂纹直接穿过相邻晶粒，并使裂纹方向发生多次偏转， Ti_2AlC 颗粒剥落、拔出、变形可以提高断裂吸收功从而起到强韧化效果。

第 5 章 网络结构 $\text{Ti}_2\text{AlC}/\text{TiAl}$ 复合材料的摩擦学性能

5.1 引言

TiAl 合金作为一种高温结构材料,可用于制作飞机发动机样品,汽车涡轮增压器等。 TiAl 合金作为运动零部件在苛刻的环境下服役,耐磨性是影响其使用寿命的关键因素,所以有必要对 TiAl 合金的磨损机制进行分析,并且有必要提出新的思路改善 TiAl 合金的耐磨性能。

基于 TiAl 合金的应用背景,第二相强化复合材料设计被认为是改善 TiAl 合金耐磨性的有效途径之一。在 3、4 章的研究结论得出,添加 CNTs 生成了网络状 Ti_2AlC 相,可以提升 TiAl 合金的力学性能。其中具有细小片层组织基体组织的网络结构复合材料具有最优的力学性能。本章将探讨 Ti_2AlC 体积分数对复合材料耐磨性的影响以及复合材料在室温、高温下的摩擦磨损过程和磨损机制。

5.2 不同 CNTs 添加量复合材料的室温摩擦学性能

5.2.1 摩擦系数与磨损率

烧结 TiAl 复合材料的摩擦系数曲线和磨损率如图 5-1 所示。可以发现,随着 CNTs 添加量的增加,摩擦系数先减小后增大。值得注意的是,与 TiAl-0.6C 复合材料相比, TiAl-1.0C 复合材料的摩擦系数略有增加,但仍低于 TiAl-0C 合金。图 5-1 (a) 显示,随着滑动时间的增加,复合材料的摩擦系数略有下降,这可能是由于摩擦表面氧化膜的形成和增强颗粒的剥离。如图 5-1 (b) 所示,复合材料的平均摩擦系数 0.45 至 0.55 之间,磨损率在 1.45 至 2.37 ($10^{-4} \text{ mm}^3/\text{N m}$) 之间变化。 TiAl-0.6C 复合材料的摩擦系数和磨损率最低,分别为 0.45 和 1.45 ($10^{-4} \text{ mm}^3/\text{N m}$),同样的 TiAl-0.6C 复合材料具有高抗压强度 1921.9 MPa。上述结果表明,网状 Ti_2AlC 相的引入降低了 TiAl 合金的摩擦系数和磨损率。

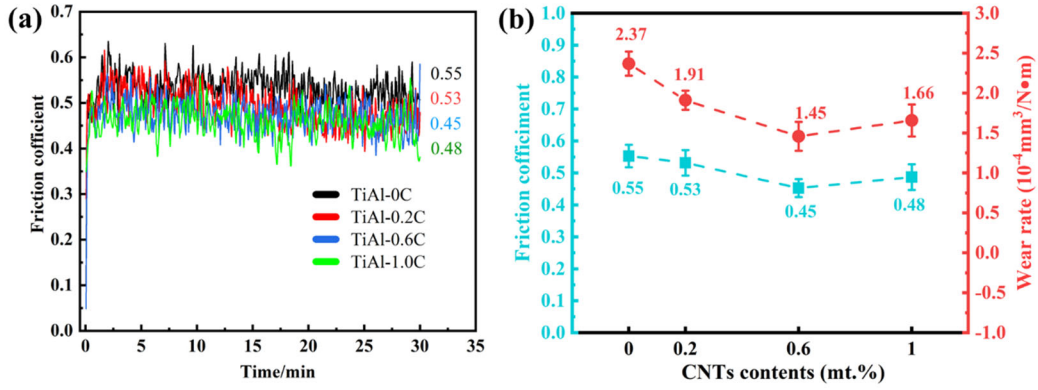


图 5-1 (a) TiAl 复合材料的室温摩擦系数曲线；(b) 平均摩擦系数和磨损率结果

图 5-2 显示了 TiAl 复合材料的三维磨损轨迹轮廓图。复合材料在磨损后发生塑性变形，导致磨痕轨迹边缘形成堆积效应。TiAl-0C 合金的最大磨损轨迹深度为 $33.7 \mu\text{m}$ ，磨痕宽度 $1000 \mu\text{m}$ ，轮廓面积约 0.022 mm^2 ，如图 5-3 所示。添加了 CNTs 的 TiAl 复合材料的轮廓尺寸和面积均小于 TiAl-0C 合金。特别是 TiAl-0.6C，最大磨损轨迹深度为 $26.8 \mu\text{m}$ ，磨痕宽度 $820 \mu\text{m}$ ，轮廓面积 0.014 mm^2 ，上述结果表明添加 CNTs 可以显著改善 TiAl 合金的耐磨性。如图 5-3。造成磨损轨迹差异的原因是含 Ti_2AlC 的复合材料的硬度比 TiAl-0C 合金高。在摩擦过程中，网络状 Ti_2AlC 相作为支撑体，可避免球与较软的基体直接接触而产生的破坏。为了揭示相应的摩擦机理，有必要对磨损表面形貌进行分析。

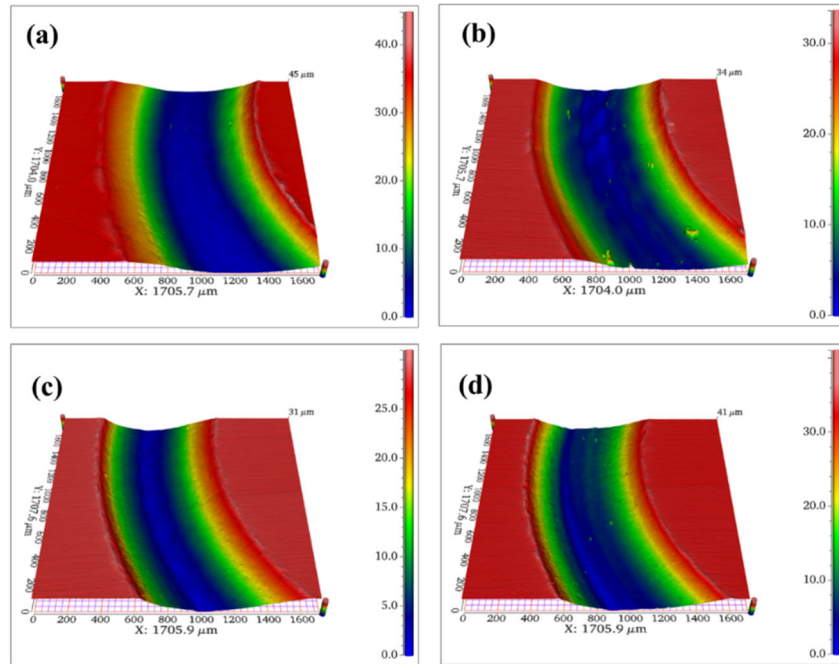


图 5-2 不同 CNTs 添加量的复合材料的室温宏观磨损轨迹形貌：(a) 0 wt%；(b) 0.2 wt%；
(c) 0.6 wt%；(d) 1.0 wt%

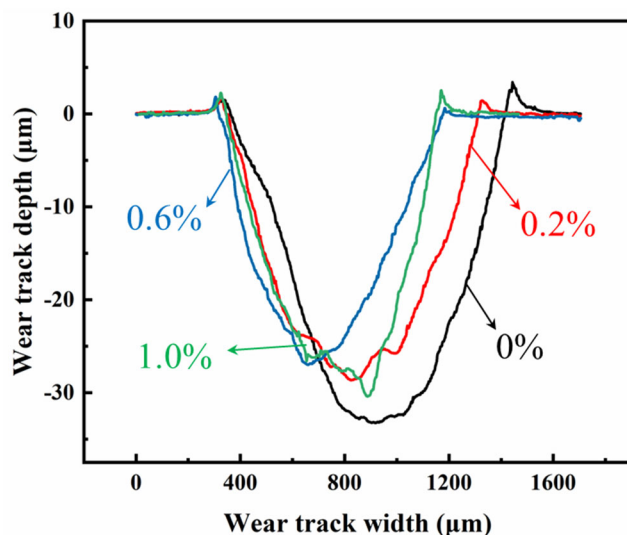


图 5-3 复合材料的室温磨损轨迹截面轮廓

5.2.2 TiAl 复合材料的室温磨损机制

图 5-4 显示了不同 CNTs 添加量的 TiAl 复合材料在室温下的磨损形貌的 SEM 图像。从图 5-4 (a) 中可以观察到, TiAl-0C 合金的磨损轨迹表面有宽而短的沟槽和少量磨屑。这表明磨损机制是犁沟磨损和轻微的磨料磨损。TiAl-0.2C 复合材料的磨损表面变得光滑, 磨屑增多 (图 5-4 (b))。如图 5-4 (b) 所示, 由于 Ti_2AlC 的含量较低, 剥离和分层现象并不明显。与 TiAl-0C 合金相比, TiAl-0.6C 和 TiAl-1.0C 复合材料表面出现了更多的磨屑和剥离坑, 犁沟也减少了 (图 5-4 (b))。这表明主要的磨损机制是磨料磨损和剥离。使用 EDS 分析了磨损表面磨屑的化学成分, 如表 5-1 所示。可以看出, 一些磨屑的含碳量高达 8.36%, 这证明 Ti_2AlC 颗粒存在剥落现象。在摩擦过程中, 由于 Ti_2AlC 硬颗粒邻近区域的局部瞬时高温, 形成了自润滑氧化物磨损颗粒, 有利于降低复合材料的摩擦系数和磨损率^[103]。然而, 当 CNTs 的添加量达到 1.0 wt.% 时, 摩擦学性能开始恶化, 这是由于高 Ti_2AlC 含量导致 Ti_2AlC 颗粒与基体之间的界面出现应力集中, 导致大量 Ti_2AlC 脱落, 从而导致磨损率增加。此外, 磨损碎片中含有少量 Si, 这表明 Si_3N_4 摩擦副受到严重磨损, 导致 Si 转移到磨损轨道表面。值得注意的是, 与 TiAl-0C 合金相比, 含 CNT 的 TiAl 复合材料磨损碎片中的 Si 含量更高。这是由于添加了 CNT 的复合材料硬度大于 TiAl-0C 合金, 与 Si_3N_4 球接触时磨损严重, 导致反面材料转移到磨损表面。

表 5-1 TiAl-0C 和 TiAl-0.6C 基体和磨屑 EDS 结果

Regions	Element content (at.%)					
	Ti	Al	Nb	C	O	Si
A	33.50	34.48	3.79	0	27.74	0.46
B	31.42	34.11	3.52	0	30.09	0.45
C	30.80	27.85	3.08	0.94	36.68	0.64
D	31.05	23.34	2.72	5.35	36.88	0.65
E	29.78	25.09	3.16	3.98	37.88	1.10
F	25.63	23.97	2.98	8.36	37.14	1.91
G	25.74	23.84	3.07	6.37	39.49	1.49
H	20.51	23.24	2.57	8.59	42.58	2.51

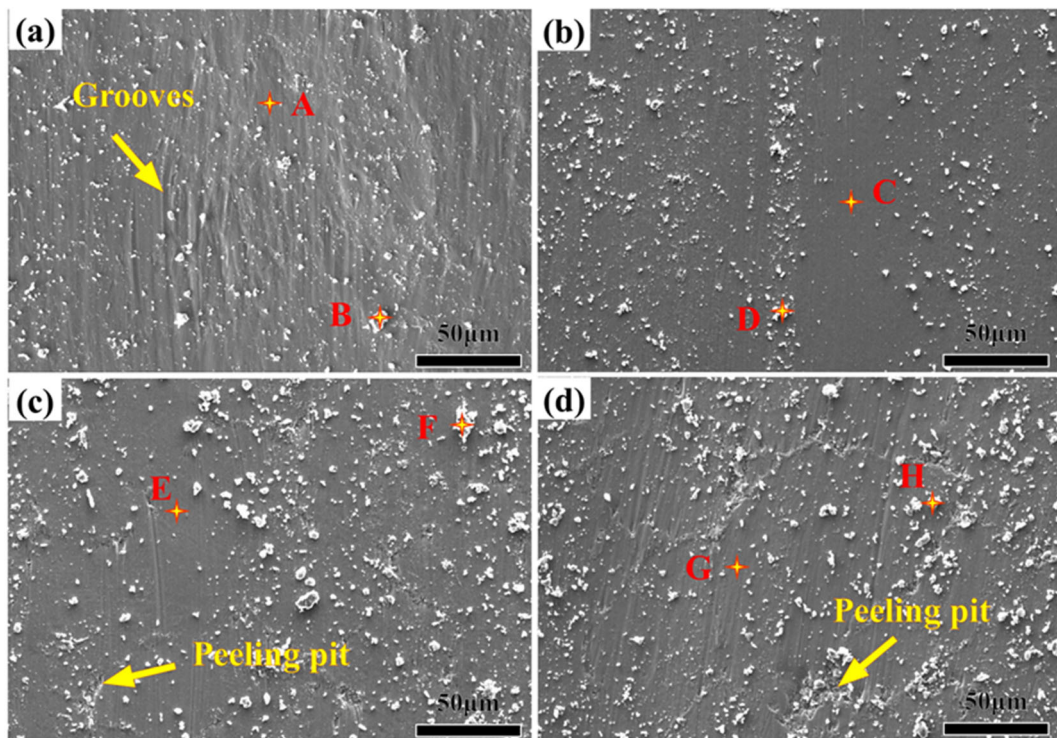


图 5-4 不同 CNTs 添加量 TiAl 复合材料磨损形貌 SEM: (a) 0 wt%; (b) 0.2 wt%; (c) 0.6 wt%; (d) 1.0 wt%

图 5-5 显示了在室温下进行磨损测试后, 复合材料磨损表面的 EDS 元素分布图。这些发现表明, 磨屑中不仅含有基体元素 Ti 和 Al, 还含有丰富的 O、C 和 Si。此外, 随着 CNT 添加量的增加, 磨屑中的氧化物含量更高。由此可以推断, 试样磨损表面产生的磨损碎屑在摩擦热的作用下被氧化, 形成混合氧化物^[85]。正如文献^[103,104]所示, 在磨损表面形成的 TiO_2 可通过润滑和支撑作用阻止磨损对与 TiAl 基体之间的直接接触, 从而降低摩擦系数和磨损率。换句话说, 网络状

的 Ti_2AlC 相能显著提高耐磨性。在滑动摩擦过程中, Si_3N_4 球会撞击柔软的 TiAl 基底, 从而产生网状的 Ti_2AlC 突起, 并具有很高的抗磨损承载能力。众所周知, 在干滑动过程中, 摩擦表面会产生瞬时高温。结合表 5-1 中的 EDS 结果和磨损碎片中氧原子的质量比, 可以得出结论: 含有 Ti_2AlC 的复合材料更容易被氧化, 形成大量 TiO_2 和少量 Al_2O_3 氧化物。Zhang 等人^[103]也报告了类似的结果, TiO_2 可用作润滑剂以降低摩擦系数。因此, $\text{Ti}_2\text{AlC}/\text{TiAl}$ 复合材料因含有 Ti_2AlC 颗粒而表现出优异的摩擦学特性。

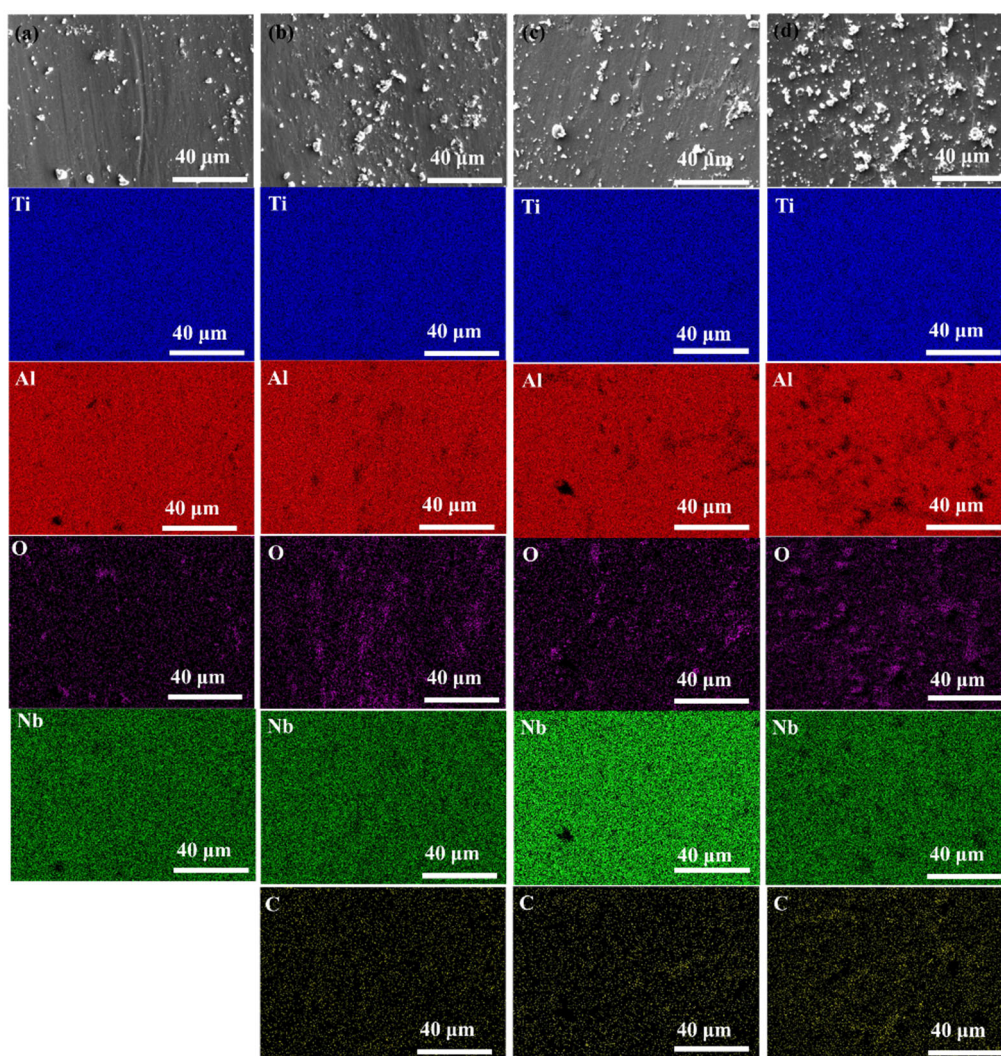


图 5-5 不同 CNTs 添加量的 TiAl 复合材料磨损测试后的 SEM 图和相应的 EDS 元素分布

图: (a) 0 wt%; (b) 0.2 wt%; (c) 0.6 wt%; (d) 1.0 wt%

5.3 不同 CNTs 添加量复合材料的高温摩擦学性能

5.3.1 摩擦系数与磨损率

本节研究了温度条件对复合材料摩擦磨损性能的影响,讨论了其高温磨损机制。图 5-6 为不同 CNTs 添加量的 TiAl 复合材料在 600 °C环境下的摩擦系数和磨损率结果。从图 5-6 (a) 可以看到,高温下,复合材料的摩擦系数相比于室温下要低,随着 CNTs 添加量的增加,复合材料的摩擦系数逐渐降低,但是当 CNTs 增加至 1.0 wt.%时,摩擦系数又略微上升。在摩擦前期,材料的摩擦系数起始较低,之后逐渐升高,直至 5 分钟左右保持平稳。这是因为在起始阶段, Si₃N₄ 球与金属表面接触时,摩擦副表面较为光滑,且摩擦接触面积小,在外加载荷的作用下,磨损逐渐严重,致使磨损接触面积增大,摩擦系数保持稳定。在 10-30 分钟期间,摩擦系数曲线有小单位波动,这可能是由于在磨损过程中产生的磨损脱落和摩擦层脱落和粘附造成的。图 5-6 (b) 显示的摩擦系数是通过高温磨损机配备计算机记录得到,然后取平均值。磨损率是通过公式 $W=V/FS$ 计算,其中的磨损轨道截面积是通过三维形貌仪测算。显然, CNTs 添加后,降低了 TiAl 复合材料的高温摩擦系数和磨损率,含 0.6 wt.%CNTs 的 TiAl 复合材料的摩擦系数和磨损率最小,分别为 0.28 和 1.13 ($10^{-4} \text{ mm}^3/\text{N m}$),而未添加 CNTs 时 TiAl 合金的摩擦系数和磨损率分别为 0.41 和 1.58 ($10^{-4} \text{ mm}^3/\text{N m}$),相比之下摩擦系数和磨损率分别降低了 31.7%和 28.5%。

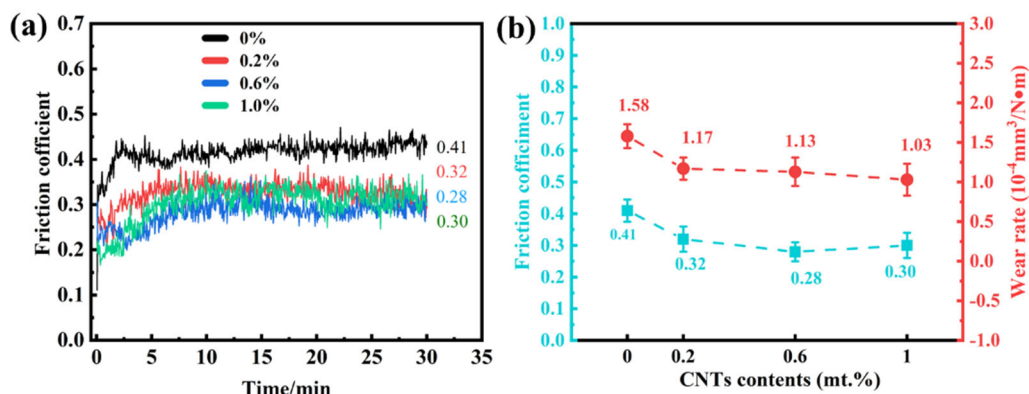


图 5-6 600°C条件下高温摩擦性能: (a) TiAl 复合材料的室温摩擦系数曲线; (b) 平均摩擦系数和磨损率结果

采用三维形貌仪 (CHOTEST) 分析了高温磨损后的磨痕形貌, 如图 5-7 所示。明显看出, 所有实验的磨损轨迹边缘均有明显的堆积, 这是由于金属发生塑

性变形导致的。从图 5-7 (a) 可以看出, TiAl-0C 合金的沟槽内较为光滑平整, 粘附有少量的摩擦产物。随着 CNTs 增加, 磨损沟槽内粘着的磨损产物逐渐增多, 而 TiAl-1.0C 复合材料材料的黏着物主要分布在沟槽两侧。图 5-8 是磨损沟槽的界面轮廓曲线图。通过与图 5-3 对比可知, 高温下复合材料的磨损程度比室温下要轻, 磨痕沟槽的深度和宽度都比室温下要小, 这是因为在高温磨损过程中, 产生了具有润滑性的摩擦产物, 并且受摩擦力挤压粘附在磨痕表面, 可以有效抵抗磨球对金属基体的磨削, 从而减小磨损率。复合材料的磨损沟槽深度和宽度也随 CNTs 添加量的增加逐渐变小, 其中 TiAl-0C 合金的磨痕深度和宽度分别为 $30.6\text{ }\mu\text{m}$ 和 $720\text{ }\mu\text{m}$ 。TiAl-0.6C 复合材料磨痕深度和宽度分别为 $24.3\text{ }\mu\text{m}$ 和 $700\text{ }\mu\text{m}$ 。

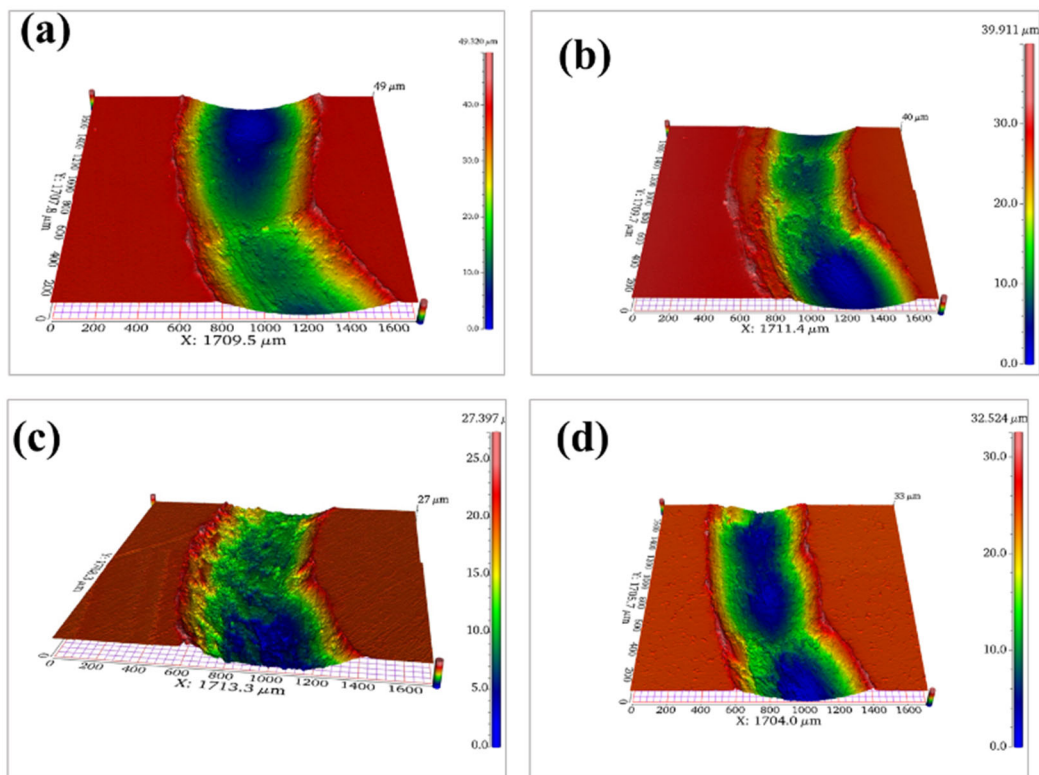


图 5-7 不同 CNTs 添加量的复合材料的高温宏观磨损轨迹形貌: (a) 0 wt%; (b) 0.2 wt%;
(c) 0.6 wt%; (d) 1.0 wt%

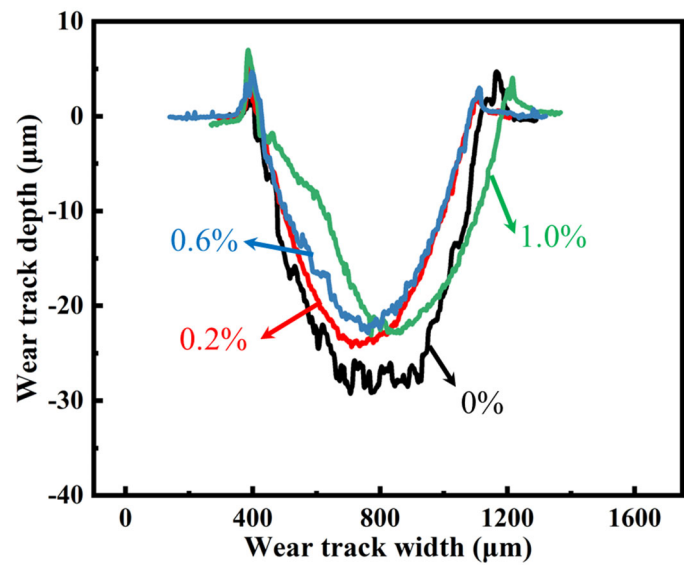


图 5-8 600℃条件下 TiAl 复合材料磨损轮廓图

5.3.2 TiAl 复合材料的高温磨损机制

上一节的磨损结果显示，TiAl-0.6C 复合材料的耐磨性能最好，通过对其磨损表面进行 EDS 分析，其 EDS 点扫描结果和面扫图分别如表 5-2 和图 5-9 所示。表 5-2 中列出了图 5-9(a) 中几个特征点的化学成分，粘着物中主要含有 Ti、Al、O、C 等元素，未检测到 Si、N 元素，这可能是由于粘着物较软，不能够对硬质 Si₃N₄ 球造成损伤。其中氧含量较高，并且三个区域的氧含量差异不大，说明磨损表面均被氧化，A 区域氧化物成分为 Ti_{15.77}Al_{16.64}O_{65.35}C_{2.24}，可推断在高温磨损过程中，摩擦产物发生氧化形成 TiO₂ 和 Al₂O₃ 氧化物，被挤压粘着在磨损表面。在 Zhang^[103]和 Wang^[104]等人的研究中有相似的结果，高温摩擦过程中形成了 TiO₂ 和 Al₂O₃ 混合氧化物，其中 TiO₂ 具有润滑性有益与提高合金耐磨性。证明复合材料在高温下磨损机制为氧化磨损和粘着磨损。

表 5-2 TiAl-0.6C 磨损表面 EDS 结果

点	元素含量 (at.%)			
	Ti	Al	O	C
A	15.77	16.64	65.35	2.24
B	14.02	14.00	69.05	3.93
C	15.22	16.53	66.35	1.90

图 5-9 显示了氧化层的元素分布情况。由于 A 区域与 C 区域氧化层存在高度差，其边缘部分未能被检测到，所以在元素分布图中呈现黑色。可以看出氧化层富含 Ti、Al、O 元素，说明氧化产出主要发生在磨损过程中从基体中剥落下来的碎屑中，C 含量较少，说明磨损表面被形成的氧化层覆盖，阻止了磨球与 TiAl 基体及 Ti_2AlC 的直接接触。

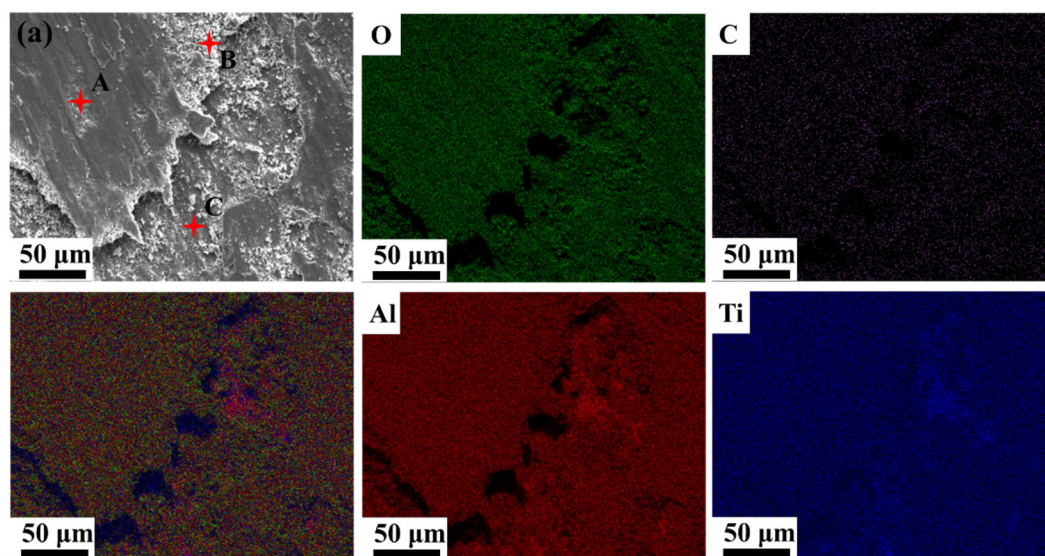


图 5-9 TiAl-0.6C 复合材料高温磨损氧化层 EDS 面扫图

为了揭示复合材料的磨损机理，分别对其在 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下磨损后的磨损轨迹形貌进行 SEM 扫描分析，结果如图 5-10 所示。图 5-10 (a) 显示 TiAl-0C 合金的磨损轨迹表面较干净，布满了大量的犁沟和少量的磨损氧化层，其磨损机制主要是犁沟磨损，其次是粘着磨损。随着 CNTs 增加，复合材料磨痕表面的氧化物覆盖面积增加，犁沟减少，其中 TiAl-0.6C 和 TiAl-1.0C 复合材料磨痕表面几乎布满了氧化物，磨损机制以粘着磨损和氧化磨损为主导。正因为这些粘着磨损产物的存在，有效地抵抗摩擦球对金属表面的磨削作用，而且大面积的粘附层会对磨屑运动产生阻碍作用，降低磨粒和磨球对金属表面的磨削程度，所以摩擦系数和磨损率降低。然而，过多的氧化物混合层起到粘附作用，会阻碍磨球的运转，致使系数上升。

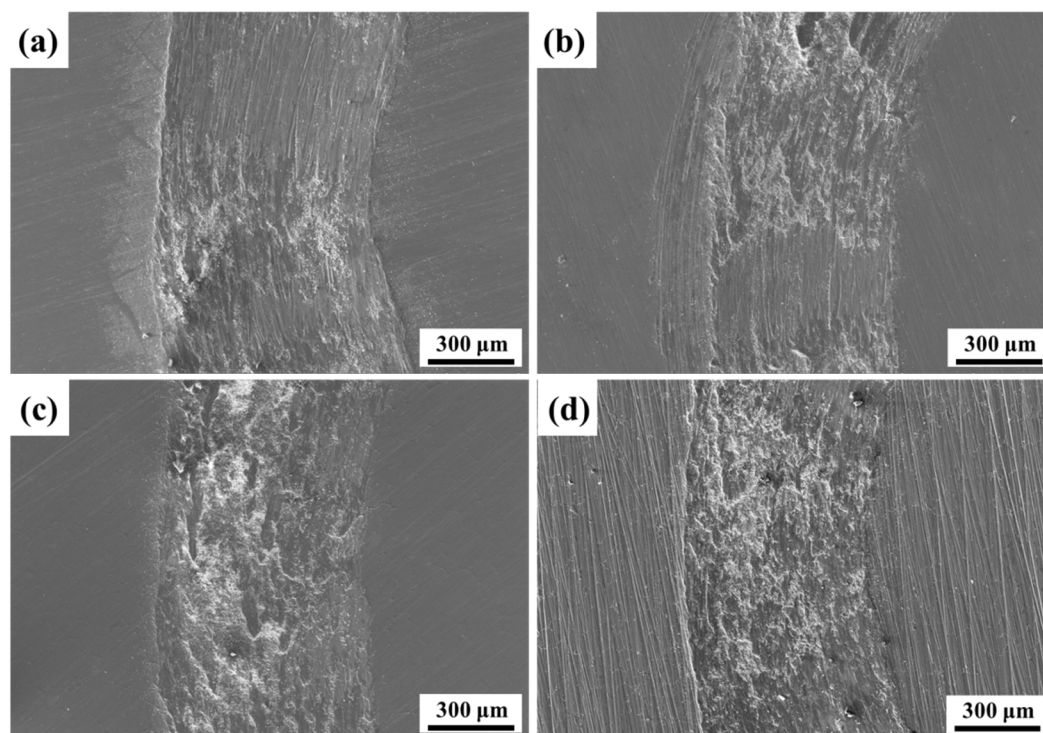


图 5-10 不同 CNTs 添加量的 TiAl 复合材料高温磨损轨迹微观形貌：(a) 0 wt%；(b) 0.2 wt%；(c) 0.6 wt%；(d) 1.0 wt%

5.4 本章小节

本章通过对不同 CNTs 添加量（0、0.2、0.6、1.0 wt.%）的 $\text{Ti}_2\text{AlC}/\text{TiAl}$ 复合材料进行了室温及高温摩擦磨损实验，讨论了 CNTs 对复合材料室温及高温耐磨性能的影响，揭示其室温及高温下的磨损机制，得出如下结论：

（1）添加 CNTs 的复合材料的耐磨性能均优于 TiAl 合金基体。室温摩擦系数和磨损率分别降低了 22.2% 和 38.8%；高温摩擦系数和磨损率分别降低了 31.7% 和 28.5%。

（2）室温下，TiAl 复合材料的磨损机制主要是磨粒磨损和犁沟磨损； Ti_2AlC 在磨损过程中起到支撑作用，同时磨球与硬质 Ti_2AlC 往复摩擦也会产生瞬时高温促进氧化物形成，有利于降低摩擦系数和磨损率。

（3）600 °C 时，TiAl 复合材料的磨损机制由犁沟磨损转变为粘着磨损和氧化磨损；随着 CNTs 添加量的增加，样品磨损表面氧化层覆盖面积也增加，氧化物覆盖在磨损表面阻碍了磨球与基体直接接触，有利于改善材料的耐磨性。

结论

本文采用机械混粉和放电等离子烧结技术成功制备了网络结构 $\text{Ti}_2\text{AlC}/\text{TiAl}$ 复合材料。通过调节烧结温度和碳纳米管添加量获得制备力学性能最优的复合材料制备工艺，并分析了复合材料组织演变机理，系统研究了烧结温度和增强相结构对复合材料力学性能的影响规律，揭示其强韧化机制；研究了增强相对复合材料摩擦磨损性能的影响，揭示室温及高温磨损机制，主要研究结论如下：

(1) 烧结温度从 $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 升高至 $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，复合材料组织由双态组织逐渐向全片层组织转变。CNTs 添加量为 $0.6\text{ wt.}\%$ 即可原位反应生成网络状 Ti_2AlC ，当烧结温度为 $1200\text{--}1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时，连续 Ti_2AlC 网络分布在基体中，当烧结温度为 $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时， Ti_2AlC 网络变得不连续。

(2) 随着 CNTs 添加量增加，形成的 Ti_2AlC 相体积分数增加，在基体中形成网络互穿的 Ti_2AlC 网络。原位析出的 Ti_2AlC 相对 TiAl 复合材料的组织起到细化作用。 TiAl-0C 合金的平均片层团尺寸为 $359\text{ }\mu\text{m}$ ， TiAl-0.6C 复合材料的平均片层团尺寸减小到 $78\text{ }\mu\text{m}$ 。

(3) 添加 CNTs 后，生成了网络状 Ti_2AlC 相，提高了复合材料的力学性能，其中 $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烧结的复合材料具有最优的力学性能，室温最大抗压强度为 1921.9 MPa ，相比于 TiAl-0C 合金提高了 12.4% ； $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 高温压缩时，网络结构 Ti_2AlC 相发生变形并断裂，说明在变形过程中 Ti_2AlC 相承担了基体转移的应力，阻碍位错运动和滑移。

(4) 900 和 $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ 高温拉伸结果表明，随着烧结温度升高，复合材料的高温抗拉强度先升高后降低。其中，在 $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烧结的复合材料在 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 测试温度下展示出最大的抗拉强度和应变，分别为 537 MPa 和 3.1% 。 Ti_2AlC 阻碍裂纹扩展，并使裂纹方向发生多次偏转，从而起到强韧化效果。此外，添加 CNTs 不仅提升了复合材料的屈服强度，且使得脆韧转变温度至少提升 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

(5) 添加 CNTs 的复合材料的耐磨性能均优于 TiAl 合金基体。 TiAl-0.6C 复合材料的摩擦系数和磨损率分别为 0.45 和 $1.45\text{ (}\times 10^{-4}\text{ mm}^3/\text{N m}\text{)}$ 。 Ti_2AlC 在磨损过程中起到支撑作用，同时磨球与硬质 Ti_2AlC 往复摩擦也会产生瞬时高温促进氧化物形成，有利于降低摩擦系数和磨损率。

(6) 室温下, TiAl 复合材料的磨损机制主要是磨粒磨损和犁沟磨损; 600 °C 时, TiAl 复合材料的磨损表面形成大量氧化物覆盖层, 磨损机制由磨粒磨损转变为粘着磨损和氧化磨损。

参考文献

- [1] 甄珍. 几种金属间化合物中超位错偶演化的原子尺度模拟[D]. 中国科学技术大学, 2021.
- [2] Zhang X, Chen Y, Hu J. Recent Advances in the Development of Aerospace Materials[J]. *Progress in Aerospace Sciences*, 2018, 97: 22-34.
- [3] 李金山, 张铁邦, 常辉. TiAl 基金属间化合物的研究现状与发展趋势[J]. *中国材料进展*, 2010, 29(3): 1-5.
- [4] Li Q, Huang S, Zhao Y, et al. Simultaneous Enhancements of Strength, Ductility, and Toughness in a Tib Reinforced Titanium Matrix Composite[J]. *Acta Materialia*, 2023, 254: 118995.
- [5] Zhu D, Liu L, Dong D, et al. Microstructure and Compression Behavior of In-situ Synthesized Ti_2AlC Reinforced Ti-48Al-2Cr Alloy with Carbon Nanotubes Addition[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 862: 158646.
- [6] Raji S, Popoola A, Pityana S, et al. Characteristic Effects of Alloying Elements on β Solidifying Titanium Aluminides: A Review[J]. *Heliyon*, 2020, 6: e04463.
- [7] Sauthoff G. Multiphase intermetallic alloys for structural applications[J]. *Intermetallics*, 2000, 8: 1101-1109.
- [8] Luo Y, Zhao Y, Lu Y, et al. Microstructure and damping characteristics of $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{24.9}\text{Cu}_{25}\text{Y}_{0.1}$ shape memory alloy[J]. *Materials Letters*, 2013, 95: 125-127.
- [9] Clemens H, Wallgram W, Kremmer S. Design of novel β -solidifying TiAl alloys with adjustable $\beta/\text{B2}$ -Phase fraction and excellent hot-workability[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2008, 10(8): 707-713.
- [10] 孙涛. 原位自生 $\text{Ti}_2\text{AlN}/\text{TiAl}$ 复合材料制备与高温性能研究[D]. 哈尔滨工业大学, 2012.
- [11] 田博. 变形 TiAl 合金力学性能研究[D]. 南京理工大学, 2021.
- [12] 舒世立. 过渡族金属元素和内生陶瓷颗粒对 TiAl 压缩性能的影响规律及机制[D]. 吉林大学, 2013.
- [13] Liu C, Wang Y, Han W, et al. Achieving Superior High-temperature Strength and Oxidation Resistance of Tial Nanocomposite Through in Situ Semicoherent Max Phase Precipitation[J]. *Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14: 8394-8403.
- [14] Liu P, Hou B, Wang A, et al. Balancing the Strength and Ductility of $\text{Ti}_2\text{AlC}/\text{TiAl}$ Composite with a Bioinspired Micro-nano Laminated Architecture[J]. *Materials & Design*, 2022, 220: 110851.
- [15] 黄陆军. 增强体准连续网状分布钛基复合材料研究[D]. 哈尔滨工业大学, 2010.
- [16] 王大群. 网络分布 Ti_2AlN 增强 TiAl 复合材料制备与力学及摩擦磨损行为[D]. 哈尔滨工业大学, 2019.
- [17] Schuster J, Palm M. Reassessment of the binary aluminum-titanium phase diagram[J]. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 2006, 27(3): 255-277.
- [18] Ohnuma I, Fujita Y, Mitsui H, et al. Phase equilibria in the Ti-Al binary system[J]. *Acta Materialia*, 2000, 48: 3113-3123.
- [19] Okamoto H. Al-Ti (Aluminum-Titanium) [J]. *Journal of Phase Equilibria*, 1993, 14(1): 120-121.
- [20] Tetsui T. Manufacturing technology for gamma-TiAl alloy in current and future applications

- [J]. *Rare Metals*, 2011, 30: 294~299.
- [21] 彭小敏,夏长清,王志辉,等. TiAl 基合金高温氧化及防护的研究进展[J]. *中国有色金属学报*, 2010, 20(06): 1116-1130.
- [22] Djanarthany S, Viala J, Bouix J. An overview of monolithic titanium aluminides based on Ti₃Al and TiAl[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2009, 72: 301-319.
- [23] Asahashi M, Mizuhara M, Apfim Y. Study of β and γ microduplex TiAl intermetallic alloy[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 1997, 223(1): 29-35.
- [24] Kim Y. Intermetallic alloys based on gamma titanium aluminide[J]. *Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, 1989, 41(7): 24-30.
- [25] Appel F, Clemens F, Fischer F. Modeling concepts for intermetallic titanium aluminides[J]. *Progress in Materials Science*, 2016, 81: 55-124.
- [26] Clemens H, Smarsly W. Light-Weight Intermetallic Titanium Aluminides - Status of Research and Development[J]. *Advanced Materials Research*, 2011, 278: 551-556.
- [27] Gebauer K. Performance, Tolerance and Cost of TiAl Passenger Car Valves[J]. *Intermetallics*, 2006, 16: 355-360.
- [28] Shih D, Amato R. Interface Reaction between Gamma Titanium Aluminide Alloys and Reinforcements[J]. *Scripta Metall*, 1990, 24(11): 2053-2058.
- [29] 陈国良,林均品. 有序金属间化合物结构材料物理金属学基础[M]. 冶金工业出版社, 1999: 371.
- [30] Appel F, Wagner R. Microstructure and deformation of two-phase γ -titanium aluminides[J]. *Materials Science and Engineering R*, 1998, 22(5): 187-268.
- [31] 李学问. Ti-45Al-10Nb 合金粉末冶金法制备与组织性能研究 [D]. 哈尔滨工业大学, 2015.
- [32] Duwez P, Taylor J. The structure of intermediate phases in alloys of titanium with iron, cobalt, and nickel[J]. *Transaction of American Institute of Mining*, 1950, 188: 1173-1176.
- [33] Lipsitt H, Shechtman D, Schafrik R. The deformation and fracture of TiAl at elevated temperatures[J]. *Metallurgical Transactions A*, 1975, 6(11): 1991-1996.
- [34] Tetsui T, Shindo K, Skaji S, et al. Fabrication of TiAl Composites by means of Hot Forging and Machining[J]. *Intermetallics*, 2005, 13: 971-978.
- [35] Liu C, Stigler J. Ductile ordered intermetallic alloys[J]. *Science*, 1984, 226(4675): 636-642.
- [36] Bartolotta P, Barrett J, Kelly T, et al. The use of cast Ti-48Al-2Cr-2Nb in jet engines[J]. *Journal of metals*, 1997, 49(5): 48-50.
- [37] Appel F, Oehring M, Wagner R. Novel design concepts for gamma-base titanium aluminide alloys[J]. *Intermetallics*, 2000, 8(9): 1283-1312.
- [38] Wu X. Review of alloy and process development of TiAl alloys[J]. *Intermetallics*, 2006, 14: 1114-1122.
- [39] 林均品,张来启,宋西平. 轻质 γ -TiAl 金属间化合物的研究进展[J]. *中国材料进展*, 2010, 29(2): 1-8.
- [40] Loria E. Quo vadis gamma titanium aluminide[J]. *Intermetallics*, 2001, 9(12): 997-1001.
- [41] 索德军. 钛铝合金将用于制造 LEAP 发动机低压涡轮转子叶片[J]. *航空发动机*, 2014, 40(03): 84.
- [42] Kim Y. Wrought TiAl Alloy Design[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 1999, 9: 298-308.
- [43] 李莹,田淑侠,樊江磊,等. 高 Nb-TiAl 合金在等温过程中相变动力学研究[J]. *钢铁钒钛*, 2022, 43(05): 59-64.

-
- [44] Dong D, Shi K, Zhu D, et al. Microstructure Evolution and Mechanical Properties of High Nb Nb-TiAl alloy/GH4169 Joints Brazed using CuTiZrNi Amorphous Filler alloy[J]. Intermetallics, 2021, 139: 107351.
 - [45] 仲增墉. 金属间化合物高温结构材料[J]. 材料科学进展, 1990, 4(2): 132-142.
 - [46] Zhu D, Yan J, Jin Y, et al. Pressure-induced Excellent Corrosion Resistance of Ti-45Al-8Nb Alloy[J]. Materials Letters, 2024, 355: 135446.
 - [47] Lasalmonie A. Intermetallics: Why is it so difficult to introduce them in gas turbine engines[J]. Intemmetallics, 2006, 14(10-11): 1123-1129.
 - [48] 赵晓丽. Fe 对 Ti-46Al-6Nb,基合金组织和性能的影响[D]. 哈尔滨工业大学, 2014.
 - [49] Kawabata T, Tadano M, Izumi O. Effect of purity and second phase on ductility of TiAl[J]. Scripta Metallurgica, 1988, 22(11): 1725-1730.
 - [50] Brotzu A, Felli F, Pilone D. Effect of Alloying Elements on the Behaviour of TiAl-Based Alloys[J]. Intermetallics, 2014, 54: 176-180.
 - [51] Djanarthany S, Viala J, Bouix J. Development of SiC/TiAl Composites: Processing and Interfacial Phenomena[J]. Materials Science and Engineering A, 2001, 300: 211-218.
 - [52] Wang G, Mao X. Preparation of TiAl/Mo and TiAl/NiAl Composites by Powder Processing[J]. Journal of Materials Science, 1997, 32: 6325-6329.
 - [53] TsunekawaY, Gotob K, Okumiya M, et al. Synthesis and High-Temperature Stability of Titanium Aluminide Matrix in situ Composites[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 1992, 1(2): 223-229.
 - [54] Rawers C, Wrzesinski R, Roub K, et al. TiAl/SiC Composites Prepared by High Temperature Synthesis[J]. Materials Science and Technology, 1990, 6(2): 187-191.
 - [55] 方虹泽. 原位自生 Ti_2AlC 增强 TiAl 合金的凝固组织演变与力学性能 [D].哈尔滨工业大学, 2018.
 - [56] 贺跃辉,黄伯云. TiAl 基合金显微组织对高温拉伸力学性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 1997, 7(1): 75-79.
 - [57] Semiatin S, Frey N, Elsoudani S, et al. Flow softening and microstructure evolution during hot working of wrought near-gamma titanium aluminides[J]. Metallurgical Transactions A, 1992, 23(6): 1719-1735.
 - [58] Kim Y, Dimiduk D. Progress in the understanding of gamma titanium aluminides[J]. Journal of metals, 1991, 43(8): 40-47.
 - [59] Fang H, Wang S, Chen R, et al. The Effects of the Formation of a Multi-scale Reinforcing Phase on the Microstructure Evolution and Mechanical Properties of a Ti_2AlC / TiAl Alloy[J]. Nanoscale, 2021, 13: 12565-12576.
 - [60] 贾均. 钛铝合金及其熔炼技术[J]. 特种铸造及有色合金, 1998, 6(04): 8-13.
 - [61] 李书江,王艳丽,林均品,等. 高铌钛铝合金的制备工艺 [J]. 航空材料学报, 2004, 24(01): 12-16.
 - [62] Kim Y, Soon W, Hong S. High Temperature Deformation of Ti-(46-48)Al-2W Intermetallic Compounds[J]. Materials Science and Engineering A, 1998, 251: 216-225.
 - [63] 黄锋,孙书刚,倪红军,等. SHS 技术制备复合材料的研究进展 [J]. 热加工工艺, 2011, 40(14): 70-73.
 - [64] 贺卫卫,贾文鹏,杨广宇,等. TiAl 预合金粉末制备的研究进展 [J]. 钛工业进展, 2012, 29(04): 1-6.
 - [65] 闫梦婕. 粉末冶金 TiAl 金属间化合物的制备与组织性能研究 [D].北京科技大学, 2023.

- [66] 段振鑫. 粉末冶金 Ti-6Al-4V/Ti-48Al-2Cr-2Nb 复合材料的结构调控与性能研究[D]. 长春工业大学, 2021.
- [67] Lu X, He X, Zhang B, et al. Microstructure and Mechanical Properties of a Spark Plasma Sintered Ti-45Al-8.5Nb-0.2W-0.2B-0.1Y Alloy[J]. *Intermetallics*, 2009, 17: 840-846.
- [68] Wang X, Zhou Y. Stability and Selective Oxidation of Aluminum in Nano-Laminated Ti₂AlC, upon Heating in Argon[J]. *Chemistry of Materials*, 2003, 15(19): 3716-3720.
- [69] Barsoum M, ElRaghy T, Ogbuji L. Oxidation of Ti₃SiC₂ in Air[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1997, 144(7): 2508-2516.
- [70] Hug G, Jaouen M, Barsoum M. X-ray Absorption Spectroscopy, EELS, and Full-Potential Augmented Plane Wave Study of the Electronic Structure of Ti₂AlC, TiAlN, Nb₂AlC, and (Ti_{0.5}Nb_{0.5})₂AlC[J]. *Physical Review B*, 2005, 71(2): 024105.
- [71] Mizuuchi K, Inoue K, Sugioka M, et al. Microstructure and Mechanical Properties of Boron-Fiber-Reinforced Titanium-Matrix Composites Produced by Pulsed Current Hot Pressing (PCHP)[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2006, 428(1): 175-179.
- [72] Zhou Y, Sun D, Wang Q, et al. Effect of Fabrication Parameters on the Microstructure and Mechanical[J]. *Materials Science and Engineering: a*, 2013, 575: 21-29.
- [73] 张迪,孙彦波,赵业青,等. SiC 纤维增强 TiAl 基金属间化合物基复合材料的界面反应 [J]. *中国有色金属学报*, 2010, 20(S1): 1055-1059.
- [74] Ranganath S. A review on particulate-reinforced titanium matrix composites[J]. *Journal of Materials Science*, 1997, 32(1): 1-16.
- [75] Jeitschko W, Nowoty H, Benesovsky F. Die H-phasen: Ti₂CdC, Ti₂GaN, Ti₂GaN, Ti₂InN, Zr₂InN und Nb₂GaV[J]. *Monatshefte Fur Chemie Und Verwandte Teile Anderer Wissenschaften*, 1964, 95(1): 178-9.
- [76] Ramaseshana R, Kakitsujib A, Seshadri S, Nair N. Microstructure and some properties of TiAl-Ti₂AlC composites produced by reactive processing[J]. *Intermetallics*, 1999, 7: 571-577.
- [77] Shrinivas R. Kulkarni I, Amit V, et al. Synthesis of Ti₂AlC by Spark Plasma Sintering of TiAl-carbon Nanotube Powder Mixture[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, 490: 155-159.
- [78] Huang L, Liu B, Wang Z, et al. Effect of Carbon Nanotube Content on the Microstructure and Mechanical Properties of CNTs/TiAl Alloys[J]. *Ceramics International*, 2023, 49: 8196-8203.
- [79] Zhou H, Su Y, Liu N, et al. Modification of Microstructure and Properties of Ti-47Al-2Cr-4Nb-0.3W Alloys Fabricated by SPS with Trace Multilayer Graphene Addition[J]. *Materials Characterization*, 2018, 138: 1-10.
- [80] Wang Y, Ma T, Li L, et al. The Influence of Micro-nano Ti₂AlC on the Hot Deformation Behavior of TiAl Alloys[J]. *Intermetallics*, 2022, 149: 107676.
- [81] Wu Z, Hu R, Zhang T, et al. Microstructure Determined Fracture Behavior of a High Nb Containing TiAl Alloy[J]. *Materials Science and Engineering: a*, 2016, 666: 297-304.
- [82] Li M, Xiao S, Chen Y, et al. The Effect of Boron Addition on the High-temperature Properties and Microstructure Evolution of High Nb Containing TiAl Alloys[J]. *Materials Science and Engineering: a*, 2018, 733: 190-198.
- [83] Rastkar A, Bloyce A, Bell T. Sliding Wear Behaviour of Two Gamma-Based Titanium Aluminides[J]. *Wear*, 2000, 240(1-2): 19-26.
- [84] Wang D, Sun D, Han X, et al. Investigation on Tribological Behavior of Ti₂AlN/TiAl Composite at Room and Elevated Temperature[J]. *Tribology Letters*, 2018, 66:52.
- [85] Wang L, Tieu A, Zhu Q, et al. Achieving the Excellent Self-lubricity and Low Wear of TiAl

- Intermetallics Through the Addition of Copper Coated Graphite[J]. Composites Part B: Engineering, 2020, 198: 108223.
- [86] Yang F, Kong F, Chen Y, et al. Effect of Spark Plasma Sintering Temperature on the Microstructure and Mechanical Properties of a $\text{Ti}_2\text{AlC}/\text{TiAl}$ Composite[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 496: 462-466.
- [87] Wang Z, Liu P, Hou B, et al. Investigation on the In-situ Reaction Mechanism of $\text{Ti}_2\text{AlC}/\text{TiAl}$ Composite Prepared by Spark Plasma Sintering[J]. Materials Characterization, 2022, 194: 112417.
- [88] Wang Y, Lin J, He Y, et al. Microstructures and Mechanical Properties of Ti-45Al-8.5Nb-(W,B,Y) Alloy By SPS-hip Route[J]. Materials Science and Engineering: A, 2008, 489: 55-61.
- [89] Huang L, Wang S, Dong Y, et al. Tailoring a Novel Network Reinforcement Architecture Exploiting Superior Tensile Properties of in Situ TiBw/Ti Composites[J]. Materials Science and Engineering: a, 2012, 545: 187-193.
- [90] Gao Y, Kou S, Dai J, et al. Microstructural Configuration and Compressive Deformation Behavior of a TiAl Composite Reinforced by Mn and in Situ Ti_2AlC Particles[J]. Materials Science and Engineering: A, 2021, 823: 141772.
- [91] 田世伟. β - γ -TiAl 合金高温热变形及热暴露行为研究 [D]. 北京科技大学, 2020.
- [92] Xu X, Ding H, Huang H, et al. Effect of V on the Microstructure and Brittle-to-ductile Transition of Directionally Solidified High-Nb TiAl Alloy[J]. Intermetallics, 2022, 142: 107455.
- [93] Li M, Xiao S, Chen Y, et al. The Effect of Boron Addition on the High-temperature Properties and Microstructure Evolution of High Nb Containing TiAl Alloys[J]. Materials Science and Engineering: a, 2018, 733: 190-198.
- [94] Liu Y, Zheng W, Fang H, et al. Effect of cyclic DHT on microstructural evolution and mechanical properties of Ti44Al6Nb1Cr2V alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 936: 168173.
- [95] Fang H, Chen R, Liu Y, et al. Effects of Niobium on Phase Composition and Improving Mechanical Properties in TiAl Alloy Reinforced by Ti_2AlC [J]. Intermetallics, 2019, 115: 106630.
- [96] Cheng L, Zhang S, Yang G, et al. Tailoring Microstructure and Mechanical Performance of a β -solidifying TiAl Alloy Via Martensitic Transformation[J]. Materials Characterization, 2021, 173: 110970.
- [97] Park J, Yang G, Kim S. A High Tensile Strength Above 900 °C in β -solidified TiAl Alloy Through Alloy Design and Microstructure Optimization[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 947: 169676.
- [98] Wang H, Wang Q, Ding H, et al. High-temperature Tensile Behaviors and Microstructural Evolutions of a Directionally Solidified Ti-45Al-5Nb-2Mn Alloy[J]. Materials Science and Engineering: A, 2021, 825: 141904.
- [99] Fang H, Yang X, Zhou L, et al. Exploration of Homologous Substitution Element on Phase Ratio and High Temperature Properties in High Nb-containing TiAl Alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 918: 165782.
- [100] Sun H, Li X, Zhang P, et al. The Microstructure and Tensile Properties of the Ti_2AlC Reinforced TiAl Composites Fabricated by Powder Metallurgy[J]. Materials Science and Engineering: A, 2014, 611: 257-262.
- [101] Lapin J, Pelachová T, Bajana O. High Temperature Deformation Behaviour and

- Microstructure of Cast In-situ TiAl Matrix Composite Reinforced with Carbide Particles[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 797: 754-765.
- [102] Zou Q, Bu L, Li Y, et al. Effects of Ti_3SiC_2 on Microstructure and Properties of TiC0.4 Enhanced TiAl Matrix Composites[J]. Materials Chemistry and Physics, 2023, 297: 127330.
- [103] Zhang N, Sun D, Han X, et al. Dry-Sliding Tribological Properties of TiAl Alloys and $\text{Ti}_2\text{AlN/TiAl}$ Composites at High Temperature[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2018, 27: 6107-6117.
- [104] Ma T, Li Q, Wang Y, et al. Microstructure and mechanical properties of micro-nano Ti_2AlC -reinforced TiAl composites[J]. Intermetallics, 2022, 146: 107563.

攻读硕士学位期间发表的学术论文目录

1. Zhu D.D, **Yan J.F**, Jin Y.L, Dong D, Wang X.H, Ma T.F. Pressure-induced excellent corrosion resistance of Ti-45Al-8Nb alloy[J]. *Materials letters*. 2023, 335: 135446.(导师一作)
2. Zhu D.D, **Yan J.F**, Wan Y.P, Dong D, Wang X.H, Ma T.F. Microstructure evolution and mechanical properties of network structure Ti₂AlC/TiAl composites prepared by spark plasma sintering[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 已接收(导师一作)
3. Zhu D.D, **Yan J.F**, Jin Y.L, Wan Y.P, Dong D, Wang X.H, Ma T.F. Enhancing the mechanical and tribological properties of TiAl alloy by network structured Ti₂AlC. *Journal of Materials Science*. 2024, 59: 5399-5413. (导师一作)
4. 晏江飞, 朱冬冬, 董多等. W 含量对 Ti-48Al 合金组织及力学性能影响[J]. *特种铸造及有色合金*, 2023, 43(04):549-553.

致 谢

三载时光，如梦忽醒。闭上眼，仿佛 21 年的那个秋天还停留在上一秒。这三年中的点点滴滴，数不尽、道不完。行文至此，也意味着美好的硕士研究生生活即将结束。此时此刻，我的心情是喜悦的、激动的、复杂的，我想，有必要对这三年来坚持奋斗的自己 and 所遇的良师益友们道一句感谢！

首先，非常感谢我的导师朱冬冬教授。有幸从本科开始就加入了朱老师的课题组，朱老师渊博的学识、严谨的治学态度和诲人不倦的高尚师德都对我产生了深远的影响。感谢朱老师不嫌我资质愚钝，仍给了我一个宝贵的机会加入课题组，这期间我学到了很多专业知识和人生哲理。感谢老师这些年里对我的栽培与信任，让我能顺利地完成学业，即将迈上人生中一个新的台阶。其次要感谢课题组马腾飞老师、董多老师和王晓红老师，各位老师的关心如冬日里的阳光般暖心，每次与各位老师请教完科研问题都会醍醐灌顶，萌生新的科研思路。还要感谢王刚老师及其课题组的几位老师，各位老师在生活上给了我许多的帮助，并让我多次参与他们的组内团建活动，使我的生活更加充实且有温度。

感谢徐海涛、王琪斌、王玉鹏、刘莉、史康桥、陈志鹏、金玉亮、薛阳等师兄师姐给与我的帮助，感谢你们的经验分享和实验指导，让我少走了许多弯路。感谢朋辈朱凯涛、唐傅浩、邓玉磊、陆杰波以及组内在读的所有同学，我们相互倾诉各自的焦虑与困难，在实验上互帮互助，正因为有了你们，我的研究生生活变得有趣且精彩。此外，还要感谢朋辈蒋建、万杰、王荣沛、丁慕晗，虽然我们的共同度过的时光是短暂的，但我们的友谊是长久的，很怀念我们一起干饭的日子，祝你们未来前程似锦、一帆风顺。

感谢我的父母、家人和关心我的亲朋好友，感恩我的父母对我无条件的付出和支持，是你们的支持与信任鼓励着我奋进前行。

最后，衷心感谢在百忙之中评阅论文和参加答辩的各位专家和教授！