

# 航空航天材料

AEROSPACE MATERIALS

李成功 傅恒志 于翹 等编著

國防工業出版社

· 北京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

航空航天材料/李成功等编著. —北京:国防工业出版社 2002.1

ISBN 7 - 118 - 02597 - 6

I. 航... II. 李... III. ①航空材料 ②航天材料 IV. V25

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2001) 第 042312 号

国防工业出版社出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号)

(邮政编码 100044)

北京奥隆印刷厂印刷

新华书店经售

\*

开本 787 × 1092 1/16 印张 22½ 插页 2 499 千字

2002 年 1 月第 1 版 2002 年 1 月北京第 1 次印刷

印数 1—4000 册 定价 49.00 元

---

(本书如有印装错误,我社负责调换)

# 致 读 者

本书由国防科技图书出版基金资助出版。

国防科技图书出版工作是国防科技事业的一个重要方面。优秀的国防科技图书既是国防科技成果的一部分,又是国防科技水平的重要标志。为了促进国防科技和武器装备建设事业的发展,加强社会主义物质文明和精神文明建设,培养优秀科技人才,确保国防科技优秀图书的出版,原国防科工委于1988年初决定每年拨出专款,设立国防科技图书出版基金,成立评审委员会,扶持、审定出版国防科技优秀图书。

国防科技图书出版基金资助的对象是:

1. 在国防科学技术领域中,学术水平高,内容有创见,在学科上居领先地位的基础科学理论图书,在工程技术理论方面有突破的应用科学专著。
2. 学术思想新颖,内容具体、实用,对国防科技和武器装备发展具有较大推动作用的专著,密切结合国防现代化和武器装备现代化需要的高新技术内容的专著。
3. 有重要发展前景和有重大开拓使用价值,密切结合国防现代化和武器装备现代化需要的新工艺、新材料内容的专著。
4. 填补目前我国科技领域空白并具有军事应用前景的薄弱学科和边缘学科的科技图书。

国防科技图书出版基金评审委员会在总装备部的领导下开展工作,负责掌握出版基金的使用方向,评审受理的图书选题,决定资助的图书选题和资助金额,以及决定中断或取消资助等。经评审给予资助的图书,由总装备部国防工业出版社列选出版。

国防科技事业已经取得了举世瞩目的成就。国防科技图书承担着记载和弘扬这些成就,积累和传播科技知识的使命。在改革开放的新形势下,原国防科工委率先设立出版基金,扶持出版科技图书,这是一项具有深远意义的创举。此举势必促使国防科技图书的出版随着国防科技事业的发展更加兴旺。

设立出版基金是一件新生事物,是对出版工作的一项改革。因而,评审工作需要不断地摸索、认真地总结和及时地改进,这样,才能使有限的基金发挥出巨大的效能。评审工作更需要国防科技和武器装备建设战线广大科技工作者、专家、教授,以及社会各界朋友的热情支持。

让我们携起手来,为祖国昌盛、科技腾飞、出版繁荣而共同奋斗!

国防科技图书出版基金  
评审委员会

国防科技图书出版基金  
第三届评审委员会组成人员

名誉主任委员 怀国模

主任委员 黄 宁

副主任委员 殷鹤龄 高景德 陈芳允 曾 铎

秘 书 长 崔士义

委 员 于景元 王小谟 尤子平 冯允成

(以姓氏笔划为序) 刘 仁 朱森元 朵英贤 宋家树

杨星豪 吴有生 何庆芝 何国伟

何新贵 张立同 张汝果 张均武

张涵信 陈火旺 范学虹 柯有安

侯正明 莫梧生 崔尔杰

“中国材料发展现状及迈入新世纪对策”咨询项目  
执行委员会名单

顾	问	朱丽兰	王淀佐	侯祥麟	林兰英
		严东生	白春礼		
主	任	师昌绪			
常	务副	李恒德	殷瑞钰		
常	务委	师昌绪	李恒德	殷瑞钰	左铁镛
		袁晴棠	干福熹	宋家树	
委	员	师昌绪	李恒德	殷瑞钰	左铁镛
		袁晴棠	干福熹	宋家树	翁宇庆
		张寿荣	仲增镛	李尚诣	潘家柱
		周 廉	黄伯云	李成功	于 翹
		傅恒志	杨元一	张德义	胡炳镛
		黄书谋	龚方田	王媛俐	郑敏政
		陈小筑	袁 桐	马德秀	李 健
		袁海波	李克健	王建曾	才鸿年
		吴世平	高志强	张 力	邹祖烨
		屠海令	干 勇	刘伯操	欧阳世翕
		石力开			
秘	书 组	徐世江	马春来	高战军	

“中国材料发展现状及迈入新世纪对策”咨询项目  
《航空航天材料发展现状及迈入新世纪对策》  
咨询研究组名单

组 长	李成功			
副组长	傅恒志	于 翹		
成 员	李成功	傅恒志	于 翹	周利珊
	陈昌麒	陈祥宝	周瑞发	张立同
	巫世杰	林德春	唐其庆	李金桂
	赵连城	钱 冰	曾凡昌	黄雨祝
秘书组	王乐安	李凤梅	黄立群	

# 序

航空航天材料是航空航天高技术发展的重要物质基础,许多先进材料及材料科学技术都是首先从航空航天高技术领域的需求推动而发展起来的,例如先进复合材料、高温结构材料、信息功能材料、智能材料等。但迄今为止国内外尚缺少综合全面阐述航空航天材料科学技术的专著,在世纪之交本书的出版,无疑对推动航空航天材料科学技术乃至整个材料科学技术的发展都具有重要的作用。本书是在中国工程院《中国材料发展现状及迈入新世纪对策》总咨询报告的《航空航天材料发展现状及迈入新世纪对策》分咨询报告出版的基础上,另外组织编写的专著。这本航空航天材料科技著作的作者,都是航空航天部门的生产、研究、教学领域中工作多年的有丰富经验的材料科技专家,其中有两位院士。他们在总结整理国内航空航天材料研究发展经验的同时,参照国外航空航天材料的发展和演化规律,对航空航天材料综合发展趋势、轻质高强金属材料、高温金属结构材料、聚合物基复合材料、金属基、陶瓷基及碳/碳复合材料和航空航天功能材料等作了较为深入系统的论述。全书的信息量丰富,图文并茂,将材料科学论述与材料工程应用密切相结合,在国内是第一本综合论述航空航天材料的科技图书,具有新颖性和实用性,学术水平较高。对广大材料科研、生产和教学领域的多方面人士都将具有很好的学习参考和应用的价值。

傅昌绪  
李应林  
殷瑞钰

# 前 言

航空航天材料是航空航天产品发展的重要物质基础,目前航空航天材料正朝着高性能化、高功能化、多功能化、结构功能一体化、复合化、智能化、低成本化以及环境相容化的方向发展。本书是航空航天材料科学与工程在 21 世纪初出版的一本专著,其主要内容包括:航空航天高技术产业的发展概况及航空航天材料的重要作用与发展方向;铝、镁、钛轻合金及超高强度钢;高温钛合金、镍基高温合金、金属间化合物及难熔金属及合金;聚合物基复合材料;金属基复合材料;陶瓷基复合材料及碳/碳复合材料;航空航天功能材料等。

目前国内尚无综合论述航空航天材料的专著,只有两部分别论述航空材料及航天材料的著作:《航空材料学》(1985 年出版),《导弹和航天丛书·材料工艺》(1989 年),均为 10 年以前所出版。检索到国外有一本论述航空航天材料的著作是德国宇航院 1992 年出版的《先进宇航材料》,但重点是描述各类复合材料及其力学性能评价,其涵盖范围远不及本书广泛,完全不包括功能材料的描述。本书力图反映世纪之交国内外航空航天材料的发展趋势和规律,并从学科的高度给予理论结合实际的描述,并尽量使全书的数据和信息量丰富,图文并重,内容具有新颖性、科学性和实用性,具有较为广泛的理论和实用价值。

本书由中国材料研究学会副理事长、原中国航空工业总公司科技委常委李成功研究员、西北工业大学前任校长傅恒志院士以及中国复合材料学会前任副理事长、原中国航天工业总公司一院科技委副主任于翹研究员负责主编。各章执笔人为:第一章李成功研究员、于翹研究员及曾凡昌研究员,第二章陈昌麒教授,第三章傅恒志院士,第四章林德春研究员、于翹研究员、兰立文教授,第五章张立同院士、成来飞教授和杨德庄教授,第六章赵连城教授、钱冰研究员及周利珊研究员。

本书是在中国工程院及中国科学院“中国材料发展现状及迈入新世纪对策”咨询项目执行委员会常务委员会主任师昌绪院士、常务副主任李恒德院士以及副主任殷瑞钰院士的关心、支持与指导下完成的,同时《航空航天材料发展现状及迈入新世纪对策》咨询研究组的专家参与编写、审稿、统稿及有关组织工作的有:李成功、傅恒志、于翹、周利珊、陈昌麒、陈祥宝、周瑞发、张立同、巫世杰、林德春、唐其庆、李金桂、赵连城、钱冰、曾凡昌、王乐安及李凤梅。本书获得了国防科技图书出版基金的资助,由国防工业出版社杜豪年编审担任责任编辑。在编著过程中还获得了航天材料及工艺研究所、航空材料研究院与法尔胜集团公司的赞助,并得到了王占国院士等有关材料科技界专家们的具体帮助与指导,北京航空航天大学、航天科技集团公司 703 所、四院及航空材料研究院等单位的专家提供了部分素材,同时还参考了国内外有关资料,由于篇幅有限,不能一一列出,我们在此一并表示衷心感谢。本书如有错误和不当之处,敬请指正。

李成功、傅恒志、于翹 2001年9月

# 目 录

第一章 绪 论	1
1.1 航空航天高技术产业	1
1.1.1 航空航天高技术产业的概况	1
1.1.2 航空航天高技术产业的特点	3
1.2 航空航天材料的重要作用与发展方向	4
1.2.1 航空航天材料的重要作用	4
1.2.2 航空航天材料的发展方向	7
1.3 航空材料	9
1.3.1 飞机机体材料	9
1.3.2 发动机材料	11
1.3.3 机载设备材料	13
1.4 航天材料	14
1.4.1 运载火箭及导弹(含火箭发动机)材料	14
1.4.2 航天飞行器材料	20
1.4.3 航天功能材料	25
参考文献	27
第二章 轻合金及超高强度钢	28
2.1 引言	28
2.2 铝合金	28
2.2.1 铝合金的基本特点,分类及其在航空航天上的应用	28
2.2.2 合金化和沉淀强化基本原理	29
2.2.3 变形铝合金	30
2.2.4 铸造铝合金	36
2.2.5 含锂铝合金	38
2.2.6 粉末铝合金	39
2.3 钛合金	41
2.3.1 钛合金的合金化原理和合金分类	42
2.3.2 变形钛合金	43
2.3.3 铸造钛合金	47
2.3.4 粉末钛合金	49
2.3.5 国外常用钛合金	50
2.4 镁合金	51
2.4.1 镁合金的特点和合金化	51
2.4.2 铸造镁合金	52
2.4.3 变形镁合金	54

2.4.4	快速凝固粉末镁合金 .....	56
2.4.5	国外常用镁合金 .....	56
2.5	超高强度钢 .....	57
2.5.1	低合金超高强度钢 .....	58
2.5.2	中合金超高强度钢 .....	58
2.5.3	高合金超高强度钢 .....	59
	参考文献 .....	62
第三章	高温金属结构材料 .....	64
3.1	引言 .....	64
3.2	航空航天高温结构部件的工作特点及对材料的要求 .....	65
3.2.1	高温结构部件的使用特点 .....	65
3.2.2	先进高温结构材料的设计原则 .....	73
3.3	高温钛合金 .....	77
3.3.1	高温钛合金应用概况 .....	79
3.3.2	高温钛合金合金化历程 .....	82
3.3.3	新型高温钛合金的发展思路 .....	84
3.3.4	阻燃钛合金 .....	85
3.3.5	铸造热强钛合金 .....	86
3.4	镍基高温合金 .....	87
3.4.1	镍基高温合金和合金化原则 .....	87
3.4.2	变形及粉末冶金高温合金 .....	90
3.4.3	弥散强化高温合金 .....	93
3.4.4	定向及单晶高温合金 .....	94
3.4.5	镍基高温合金在航天工业中的应用 .....	99
3.5	金属间化合物 .....	100
3.5.1	Ti - Al 系金属间化合物 .....	100
3.5.2	Ni - Al 金属间化合物 .....	109
3.5.3	钼硅系金属间化合物 .....	114
3.6	难熔金属及其合金 .....	116
3.6.1	钼及其合金 .....	116
3.6.2	钽合金 .....	116
3.6.3	铌基合金 .....	117
3.6.4	钨合金 .....	118
3.7	高温金属结构材料的发展趋向 .....	118
3.7.1	传统高温金属材料仍有巨大的潜力 在挖潜提高的基础上 将会有持续发展 .....	118
3.7.2	瞄准高温高强需求 新材料体系的开发将进一步加强 .....	119
3.7.3	制备成型及数值模拟是金属高温材料发展的关键环节 将受到更大的重视 .....	119
3.7.4	加强应用基础研究 深化材料的科学设计 .....	120
	参考文献 .....	122
第四章	先进聚合物基复合材料 .....	123
4.1	引言 .....	123

4.1.1	聚合物基复合材料 (PMC) 的分类和特点	124
4.1.2	先进聚合物基复合材料在航空航天上的应用	127
4.2	复合材料增强体材料	128
4.2.1	玻璃纤维	129
4.2.2	碳纤维	130
4.2.3	芳酰胺纤维	134
4.2.4	芳杂环纤维	138
4.2.5	超高模量聚乙烯纤维	139
4.2.6	增强织物	141
4.3	复合材料聚合物基体材料	142
4.3.1	环氧树脂	143
4.3.2	双马来酰亚胺树脂	150
4.3.3	热固性聚酰亚胺树脂	155
4.3.4	酚醛树脂	160
4.3.5	氰酸酯树脂	160
4.3.6	聚芳基乙炔树脂 (PAA)	162
4.3.7	热塑性树脂	162
4.4	聚合物基复合材料制件的基本成型方法	165
4.4.1	概述	165
4.4.2	预浸料制备	165
4.4.3	热压罐成型	166
4.4.4	连续纤维缠绕成型	167
4.4.5	树脂传递模塑成型 (RTM)	169
4.4.6	热塑性树脂基复合材料的成型	171
4.5	功能聚合物基复合材料	172
4.5.1	电磁波功能复合材料	172
4.5.2	防热烧蚀复合材料	174
4.5.3	推进剂复合材料 (含能复合材料)	178
4.5.4	多功能复合材料	182
	参考文献	184
	第五章 先进金属基及无机非金属基复合材料	186
5.1	引言	186
5.1.1	先进金属基及无机非金属基复合材料的概念	186
5.1.2	先进金属基及无机非金属基复合材料在航空和航天系统发展中的作用	187
5.1.3	航空和航天用先进金属基及无机非金属基复合材料的研究与应用	188
5.2	复合材料的界面设计与增强材料	190
5.2.1	复合材料界面设计基础	190
5.2.2	主要增强材料	197
5.3	先进复合材料的制造技术	198
5.3.1	制造技术在复合材料发展中的地位	198
5.3.2	纤维预制体	198
5.3.3	复合技术	199

5.3.4	界面层的制造技术	200
5.4	先进金属基复合材料	201
5.4.1	金属基复合材料的性能特征	201
5.4.2	金属基复合材料在航空航天领域的研究与应用	202
5.4.3	铝基复合材料的体系和性能	207
5.4.4	钛基复合材料的体系和性能	208
5.4.5	其他先进金属基复合材料	213
5.5	先进金属间化合物基复合材料	213
5.5.1	金属间化合物的应用研究进展	213
5.5.2	金属间化合物基复合材料的性能特征	215
5.5.3	镍铝系复合材料及其性能	217
5.5.4	钛铝系复合材料及其性能	221
5.5.5	其他先进金属间化合物基复合材料的研究概况	223
5.5.6	金属间化合物基复合材料的发展动向	225
5.6	先进陶瓷基复合材料	226
5.6.1	应用背景	226
5.6.2	陶瓷材料的韧化	227
5.6.3	陶瓷基复合材料体系、制备方法和性能	232
5.6.4	非氧化物陶瓷基复合材料的氧化及防护	234
5.6.5	发展动向	235
5.7	先进碳/碳复合材料	235
5.7.1	先进碳/碳复合材料在航空和航天领域的研究应用	235
5.7.2	碳/碳复合材料的性能特征	237
5.7.3	碳/碳复合材料的制备方法	238
5.7.4	碳/碳复合材料的氧化行为	239
5.7.5	碳/碳复合材料的防氧化	240
5.7.6	防氧化碳/碳复合材料性能的评价体系	245
5.7.7	发展方向	246
	参考文献	246
第六章	先进功能材料	249
6.1	引言	249
6.2	微电子材料	249
6.2.1	硅半导体材料	249
6.2.2	化合物半导体材料	260
6.3	光电子材料	273
6.3.1	半导体光电子材料	274
6.3.2	激光材料	276
6.3.3	红外探测器材料	280
6.3.4	红外光学材料和光学薄膜材料	288
6.4	信息显示、存储与传输材料	293
6.4.1	信息显示材料	294
6.4.2	信息存储材料	299

6.4.3	光纤材料 .....	305
6.4.4	光导纤维在传感器中的应用 .....	309
6.5	功能陶瓷与敏感材料 .....	310
6.5.1	功能陶瓷 .....	310
6.5.2	敏感材料 .....	317
6.6	隐身材料 .....	320
6.6.1	雷达吸波材料的吸波机理和电性能优化设计 .....	320
6.6.2	雷达吸波材料的电磁性能表征 .....	323
6.6.3	涂敷型雷达吸波材料 .....	325
6.6.4	结构型雷达吸波材料和吸波 - 承载复合材料结构 .....	327
6.6.5	红外隐身材料 .....	329
6.6.6	多频谱兼容隐身材料 .....	330
6.7	智能结构材料 .....	331
6.7.1	智能结构传感元件材料 .....	331
6.7.2	智能结构驱动元件材料 .....	333
	参考文献 .....	335

# contents

Chapter1	Introduction	1
1.1	Aerospace high-tech industry	1
1.1.1	General situation of aerospace industry	1
1.1.2	Characteristics of aerospace high-tech industry	3
1.2	Important role and development trends of aerospace materials	4
1.2.1	Important role of aerospace materials	4
1.2.2	Development trends of aerospace materials	7
1.3	Aeronautical materials	9
1.3.1	Aeroframe materials	9
1.3.2	Aeroengine materials	11
1.3.3	Avionics materials	13
1.4	Space materials	14
1.4.1	Rocket and missile materials	14
1.4.2	Space vehicles materials	20
1.4.3	Space functional materials	25
	References	27
Chapter 2	Light metals and ultrahigh-strength steels	28
2.1	Introduction	28
2.2	Aluminum alloys	28
2.2.1	General characteristics ,classification and aerospace application of aluminum alloys	28
2.2.2	General principles of alloying and precipitation hardening	29
2.2.3	Wrought aluminum alloys	30
2.2.4	Cast aluminum alloys	36
2.2.5	Li containing alloys	38
2.2.6	Powder metallurgy products	39
2.3	Titanium alloys	41
2.3.1	Principle of alloying and classification of titanium alloys	42
2.3.2	Wrought titanium alloys	43
2.3.3	Cast titanium alloys	47
2.3.4	Powder metallurgy products	49
2.3.5	Foreign titanium alloys	50
2.4	Magnesium alloys	51
2.4.1	Characteristics and alloying of magnesium alloys	51
2.4.2	Cast magnesium alloys	52
2.4.3	Wrought magnesium alloys	54

2.4.4	Rapid solidified powder metallurgy products .....	56
2.4.5	Foreign magnesium alloys .....	56
2.5	Ultrahigh-strength steels .....	57
2.5.1	Low-alloy ultrahigh-strength steels .....	58
2.5.2	Medium-alloy ultrahigh-strength steels .....	58
2.5.3	High-alloy ultrahigh-strength steels .....	59
	References .....	62
Chapter 3 High temperature metallic structure materials .....		64
3.1	Introduction .....	64
3.2	Performance of high temperature structure parts and their requirements to materials .....	65
3.2.1	Performance of high temperature structure parts .....	65
3.2.2	Design principles of advanced structure materials at high temperature .....	73
3.3	High temperature titanium alloys .....	77
3.3.1	Application of high temperature titanium alloys .....	79
3.3.2	Alloying progress of high temperature titanium alloys .....	82
3.3.3	New approaches for development of advanced high temperature titanium alloys .....	84
3.3.4	Burn-resistance titanium alloys .....	85
3.3.5	Cast titanium alloys .....	86
3.4	Nickel-base Superalloys .....	87
3.4.1	Nickel-base superalloys and their alloying principle .....	87
3.4.2	Wrought and powder metallurgy superalloys .....	90
3.4.3	Dispersed strengthening superalloys .....	93
3.4.4	Directionally solidified and single crystal superalloys .....	94
3.4.5	Application of Nickel-base superalloys in aerospace industries .....	99
3.5	Intermetallic compounds .....	100
3.5.1	Ti-Al intermetallic compounds .....	100
3.5.2	Ni-Al intermetallic compounds .....	109
3.5.3	Mo-Si intermetallic compounds .....	114
3.6	Refractory metals and alloys .....	116
3.6.1	Mo and its alloys .....	116
3.6.2	Ta and its alloys .....	116
3.6.3	Nb and its alloys .....	117
3.6.4	W and its alloys .....	118
3.7	Development trends of high temperature metallic structure materials .....	118
3.7.1	Traditional high temperature materials still behave great potential for use .....	118
3.7.2	Focusing to the requirements of high temperature and strength new material systems should be developed .....	119
3.7.3	More attention will be given to fabrication and forming technology and their numerical simulation .....	119
3.7.4	Strengthen applied basic research and deepen scientific design of materials .....	120
	References .....	122

Chapter 4	Advanced polymer matrix composites .....	123
4.1	Intruduction .....	123
4.1.1	Class and characteristic of advanced polymer matrix composites .....	124
4.1.2	Advanced polymer matrix composites in aerospace application .....	127
4.2	Reinforcement materials .....	128
4.2.1	Glass fiber .....	129
4.2.2	Carbon fiber .....	130
4.2.3	Aramid fiber .....	134
4.2.4	P-phenylene benzobisoxazole fiber .....	138
4.2.5	Upper high module polyethylene fiber .....	139
4.2.6	Reinforcement fabric .....	141
4.3	Polymer matrix materials .....	142
4.3.1	Epoxy resins .....	143
4.3.2	Bismaleimide resins .....	150
4.3.3	Polyimide resins .....	155
4.3.4	Phenolic resins .....	160
4.3.5	Aromatic cyanate esters resins .....	160
4.3.6	Polyarylacetylene resins .....	162
4.3.7	Thermoplastic resins .....	162
4.4	Manufacturing techrique of polymer matrix composite .....	165
4.4.1	Introduction .....	165
4.4.2	Prepreg manufacture .....	165
4.4.3	Autoclave curing .....	166
4.4.4	Filament winding .....	167
4.4.5	Resin transfer molding (RTM) .....	169
4.4.6	Thermoforming of thermoplastic composites .....	171
4.5	Functional polymer composites .....	172
4.5.1	Electromagnetic wave functional composites .....	172
4.5.2	Ablative thermal protection composites .....	174
4.5.3	Propellant composites .....	178
4.5.4	Multifunctional composites .....	182
	References .....	184
Chapter 5	Advanced metal matrix and inorganic non-metal matrix composites .....	186
5.1	Introduction .....	186
5.1.1	Concepts of advanced metal matrix and inorganic non-metal matrix composites .....	186
5.1.2	Roles of advanced metal matrix and inorganic non-metal matrix composites in development of aero space systems .....	187
5.1.3	Research and applications of advanced metal matrix and inorganic non-metal matrix composites for aero space systems .....	188
5.2	Interface design and reinforcement materials for advanced composites .....	190
5.2.1	Basis of interface design for advanced composites .....	190
5.2.2	Main reinforcement materials .....	197

5.3	Fabrication techniques of advanced composites .....	198
5.3.1	Position of fabrication techniques in composites .....	198
5.3.2	Fiber preform .....	198
5.3.3	Fabrication techniques of composites .....	199
5.3.4	Fabrication techniques of interface coatings for composites .....	200
5.4	Advanced metal matrix composites .....	201
5.4.1	Property characteristics of metal matrix composites .....	201
5.4.2	Research and applications of metal matrix composites in area of aero space .....	202
5.4.3	Aluminum matrix composites and properties .....	207
5.4.4	Titanium matrix composites and properties .....	208
5.4.5	Other advanced metal matrix composites .....	213
5.5	Advanced intermetallic compound matrix composites .....	213
5.5.1	Progress of intermetallic compound matrix composites .....	213
5.5.2	Property characteristics of advanced intermetal compound matrix composites .....	215
5.5.3	Nickel-aluminum intermetallic compound matrix composites and properties .....	217
5.5.4	Titanium-aluminum intermetallic compound matrix composites and properties .....	221
5.5.5	Other advanced intermetallic compound matrix composites .....	223
5.5.6	Future work of intermetallic compound matrix composites .....	225
5.6	Advanced ceramic matrix composites .....	226
5.6.1	Application background for advanced ceramic matrix composites .....	226
5.6.2	Toughening of ceramics .....	227
5.6.3	Systems fabrication and properties of ceramic matrix composites .....	232
5.6.4	Oxidation behavior of non-oxide composites .....	234
5.6.5	Future work of ceramic matrix composites .....	235
5.7	Advanced carbon/carbon composites .....	235
5.7.1	Research and applications of carbon/carbon composites for area of aero space .....	235
5.7.2	Property characteristics of carbon/carbon composites .....	237
5.7.3	Fabrication of carbon/carbon composites .....	238
5.7.4	Oxidation behavior of carbon/carbon composites .....	239
5.7.5	Oxidation protection for carbon/carbon composites .....	240
5.7.6	Evaluation of properties for anti-oxidation carbon/carbon composites .....	245
5.7.7	Future work of carbon/carbon composites .....	246
	References .....	246
Chapter 6	Advanced functional materials .....	249
6.1	Introduction .....	249
6.2	Microelectronic materials .....	249
6.2.1	Silicon semiconductor materials .....	249
6.2.2	Compound semiconductor materials .....	260
6.3	Optoelectronic materials .....	273
6.3.1	Semiconductor optoelectronic materials .....	274
6.3.2	Laser materials .....	276
6.3.3	Infrared detector materials .....	280

6.3.4	Infrared optical materials .....	288
6.4	Information display ,storage and transmission materials .....	293
6.4.1	Information display materials .....	294
6.4.2	Information storage materials .....	299
6.4.3	Fiber materials .....	305
6.4.4	Applications of fiber to sensor .....	309
6.5	Functional ceramics and sensory materials .....	310
6.5.1	Functional ceramics .....	310
6.5.2	Sensory materials .....	317
6.6	Stealth materials .....	320
6.6.1	Absorbing mechanism of radar wave absorbing materials and optimization design of electrical characteristics .....	320
6.6.2	Electromagnetism characteristics of radar wave absorbing materials .....	323
6.6.3	Coating radar wave absorbing materials .....	325
6.6.4	Structural radar wave absorbing materials and the structure of wave absorbing-bearing composite materials .....	327
6.6.5	Infrared stealth materials .....	329
6.6.6	Multifrequency spectrum compatible stealth materials .....	330
6.7	Intelligent structural materials .....	331
6.7.1	Intelligent structural sensor materials .....	331
6.7.2	Intelligent structural actuator materials .....	333
	References .....	335

# 第一章 绪 论

## 1.1 航空航天高技术产业

### 1.1.1 航空航天高技术产业的概况

自古以来,人类就怀有翱翔天空、遨游宇宙的愿望。在生产力和科学技术低下的时代,这种愿望只能停留在幻想的阶段。

1903年12月17日美国的莱特兄弟首次把有动力、可操纵和可持续飞行的飞机送上天空,1957年10月4日苏联发射了世界上第一颗人造卫星并于1961年4月12日发射了世界上第一艘载人飞船,标志着航空航天科学技术获得了巨大的成功,揭开了人类航空航天事业的新纪元。

航空是指飞行器在地球大气层内的航行活动,航天是指飞行器在大气层外宇宙空间的航行活动。实现航空航天飞行器的航行活动,是人类认识自然和改造自然、开拓新天地、扩大社会生产活动空间的追求和必然,也是人类文明高度发展的重要标志。20世纪是人类历史进程中社会生产力和科学技术突飞猛进的世纪,正是集中应用了20世纪基础科学和技术科学的最新成果,以及许多工程技术的最新成就,才形成为20世纪以来发展最快和最具影响力的航空航天高技术产业。

飞机是一种极其重要的交通运输工具,也是一种现代战争中不可替代的重要常规武器,同时又在工、农、林、牧、渔等国民经济建设的各行各业中有着广泛的应用。迄今为止,全世界已经生产了数十万架各类军用飞机和民用飞机以及上百万台各类航空发动机。根据预测,21世纪的头15年内,全世界民用航空需要上万架各类干线运输机,其总价值将逾万亿美元。在航天高技术产业方面,在军用和民用两个领域的需求牵引下,特别是信息和通信高技术产业的崛起,大大促进了航天产业的发展。在迄今为止的近半个世纪内,全世界已制造和发射了包括行星探测、人造卫星、飞船、航天飞机和空间站等约5000个各类航天飞行器。

航空航天高技术产业的发展虽然与军事应用密切相关,但更重要的是人类在这个产业部门所取得的巨大进展,对国民经济的众多部门和社会生活的许多方面都产生了重大而深远的影响,推动并改变着世界的面貌。全世界从事航空航天产业的科技人员和工人,总数逾千万。作为拥有最新科学技术装备、高素质人才和先进软件的工业部门,航空航天产业的发达程度,已经成为衡量一个国家科学技术、国防建设和国民经济现代化水平的重要标志之一。可以预料,进入21世纪之后,航空航天高技术产业的更大发展将为人类认识自然和驾驭自然注入新的强大的动力,航空航天活动的作用将远远超出科学技术领域,对政治、经济、军事以至人类社会生活都会产生更加广泛而深远的影响,并将不断地创造出崭新的科技成果和巨大的经济效益。

我国的航空航天工业是在 20 世纪 50 年代开始建立的,它是和新中国一起成长、壮大起来的。早在 1951 年中央军委、政务院就颁发了《关于航空工业建设的决定》,成立了直属军委领导的航空工业委员会,并在国家重工业部设立航空工业局,以后陆续演变为第三机械工业部、航空工业部、航空航天工业部、中国航空工业总公司及中国航空工业第一集团公司、中国航空工业第二集团公司。中国的航空工业建立以来,从修理飞机到制造飞机,从仿制苏联航空产品到自行设计研制航空产品,四十余年来共生产交付了 60 多种型号飞机 14000 余架(见书末插图 1-1),其中有近 2000 架飞机出口国外;各种类型航空发动机 54000 余台,机载设备定型产品 5000 多种。军用飞机已从仿制走上改进改型和自行设计研制的道路,目前已能批生产综合性能优良的军用飞机,正在研制相当于国际水平的新型军用飞机并开展了军用飞机的预先研究工作。在民用飞机方面,支线客机 Y7-200A、Y12 和新舟 60 等均已获得适航证;干线飞机通过国际合作转包生产零部件奠定了较为坚实的可持续发展的技术基础,其中 MD-90 干线飞机国产化率达到 70%。航空发动机方面也已走上自行设计研制的道路,目前已能自行设计和生产包括涡扇、涡喷、涡桨和涡轴在内的各型航空发动机,为新型军用飞机相配套的航空发动机和更高性能的航空发动机正在研制及预研之中。

1956 年中国开始筹建航天工业,并命名为国防部第五研究院,以后陆续演变为第七机械工业部、航天工业部、航空航天工业部、中国航天工业总公司及中国航天科技集团公司和中国航天机电集团公司。我国航天工业在创业初期曾仿制苏联产品,随后不断改进改型,坚持走自立更生、独立自主的发展道路。40 余年来,统计到 2000 年 1 月为止,我国已研制出 11 种长征系列火箭并成功地进行了 60 次发射(见图 1-2),包括近地轨道(LEO)、地球同步转移轨道(GTO)和太阳同步轨道(SSO)。从 1970 年 4 月 24 日我国成功地发射了第一颗人造卫星——东方红一号算起,到 2000 年 1 月为止,我国已把 56 颗卫星送上蓝天,其中外星 23 颗,内含 2 颗铱星模拟星。这些卫星中包括通信卫星、气象卫星、科学试验卫星及国际商业卫星等,其中返回式卫星共发射了 17 颗,成功回收了 16 颗,回收成功率达 94%,目前世界上能掌握卫星回收技术的只有俄罗斯、美国和中国三个国

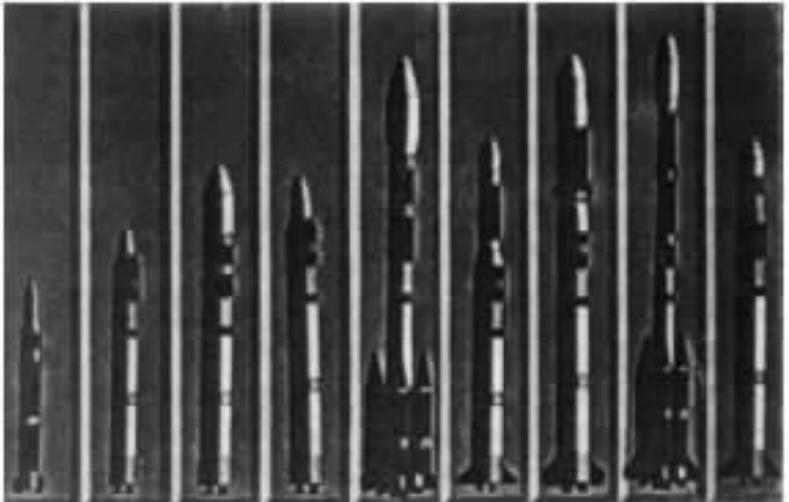


图 1-2 中国长征系列运载火箭示意图

家。1999年11月20日我国成功地发射了“神舟1号”试验飞船并成功地回收了返回舱，为进一步的载人航天发射奠定了坚实的基础。

新中国的航空航天工业在原来极其薄弱的基础上，发展成今天门类比较齐全、专业基本配套、具有相当规模和技术基础的高科技工业体系，从业人员逾60万，其中科技人员约占1/6。中国航空航天工业在为国民经济建设、国防建设和推动科学技术发展等方面所取得的丰硕成果令世人瞩目，已经成为世界航空航天产业家族中的重要一员。

### 1.1.2 航空航天高技术产业的特点

#### 1.1.2.1 当代科学技术的高度密集

航空航天技术是当代科学技术最新成果的高度密集，它是空气动力学、飞行控制、结构强度、推进系统、固体力学、热物理学、物理化学、材料科学、微电子学、光电子学、激光技术、真空技术、计算机技术、制造技术等众多学科和技术的综合，可以说与从数、理、化、天、地、生等基础学科到工业、农业、医学等国民经济领域都有着十分密切的关系。材料科学与工程是发展航空航天高技术产业的一个重要基础。

#### 1.1.2.2 高度复杂的系统工程

航空航天工程是一种极其复杂的系统工程，涉及大规模复杂社会劳动的组织协调和管理，需要有一套严密而科学的组织管理方法，即系统工程方法。例如一架飞机要由机体、发动机、机载设备等主要分系统构成；一枚多级运载火箭要由箭体结构、动力系统、控制系统、遥测系统及地面测试、发射、控制系统等众多分系统构成，它们都涉及到上千种材料和数以十万计的零部件、百万计的元器件。各分系统之间要很好地协调配合，实行系统工程管理，才能确保飞行器最终研制成功并正常使用。

#### 1.1.2.3 高可靠性和高风险度

由于航空航天产品是一种要“上天”的飞行器，它们的设计、研制、使用和维修都有极其严格的质量控制要求，首当其冲的是必须确保产品的高可靠性。同时，由于高技术密集、复杂系统的合成以及苛刻的使用条件，航空航天飞行器又是一种高风险度的产品。在世界航空航天工业发展史上发生过多次机（箭）毁人亡的惨痛教训，其起因可以小到一个铆钉的脱落或者一个密封圈的失效。1988年美国挑战者号航天飞机曾因密封破损而发生机毁人亡的严重事故，导致七名航天员牺牲和数十亿美元的经济损失。这一血的教训告诉我们，在发展航空航天高技术产业时“质量第一”的极度重要性。

#### 1.1.2.4 产品的多样性和小批量

航空航天高技术产业与大规模批量生产的汽车工业有很大的不同之处，这就是它的产品属于小批量生产而且品种繁多。以飞机为例，有军用飞机和民用飞机，军用飞机又有歼击机、轰炸机、强击机、侦察机、武装直升机、预警机、加油机、教练机、无人机等，民用飞机有大、中、小型客机，有货机、直升机、通用飞机等。如美国波音公司的B747这样的大型宽体客机月产也只有几架。航天工业产品中如火箭、导弹、卫星、飞船等都是属于多型号小批量生产。航空航天产品的多样性和小批量生产，导致了航空航天材料研制和生产上的多品种、多规格、小批量、技术质量要求高等特点。

#### 1.1.2.5 昂贵的成本和价格

航空航天产品成本极为昂贵,如一架 B777 客机售价高达 1 亿多美元,相当于近万辆轿车的价格。又如一颗卫星,仅其一次发射费用就高达数千万美元。航空航天材料在航空航天产品的成本和价格构成中占有相当份额,科学地选材和努力发展低成本材料技术是航空航天材料发展的重要方向。

#### 1.1.2.6 要求富于创新、高度熟练的科学技术人才

航空航天高技术产业的发展强烈依赖于富于创新精神和高度熟练的科学家、工程师以及技师和工人配合的科技人才群体,使设计、研究、试验、生产、使用、维修等多个环节都有优秀人才把关。航空航天高技术产业中高科技人才的密度高于一般产业部门,这是保证航空航天产品的高可靠性、高技术含量、高附加值和完成其特定使命的必要条件。

#### 1.1.2.7 军民结合,对国防建设和国民经济建设的双重贡献

航空航天高技术产业是亦军亦民、军民结合的产业。航空工业本身就有军用飞机和民用飞机,航天工业本身也有战略战术导弹和卫星及飞船等。军用飞机和战略导弹对于保障国家安全和振奋国威、军威起到了极其重要的作用,民用飞机和卫星、飞船等对于增强国家实力同样具有极其重要的价值。此外,航空航天工业是典型的知识和技术密集型产业,在一些发达国家中,航空航天工业不仅是国民经济中重要的产业部门,而且其所拥有的“知本”对国民经济其他部门也具有很高的应用价值。美国航空航天局(NASA)一直将航空航天技术向国计民生推广应用的程度作为申请国家经费的重要依据。我国自 20 世纪 80 年代以来所推行的“军转民”方针亦已收到了很好的效果,航空航天产业系统的民品生产产值已达到其总产值的 2/3 以上,中国航空航天工业在为国防、国民经济和科学技术直接服务的同时,还努力地将其所拥有的科技成果推广应用到其他工业部门,取得了显著的效益,其中也包括不少新材料技术。

#### 1.1.2.8 在科技发展中的牵引和辐射作用

从航空航天高技术产业的诸多特点可以看出,航空航天高技术当代科学技术的发展中具有很强的牵引和辐射作用。美国、俄罗斯和西欧是当今世界航空航天高技术主导国家和地区,中国已占有一席之地。近期,日本、韩国、巴西、印度及中国台湾地区等纷纷强化航空航天高技术的投入,人们都抱着同一个目的,企图通过发展航空航天高技术,来增强实力并推动其他高科技和产业的发展。21 世纪将是人类社会大跨度向前发展的世纪,航空航天活动在军事上的应用会进一步强化,并且将最终导致为解决人类面临的能源、生态、环境、人口等造福于人类的问题开辟多种途径并做出突破性的贡献,航空航天高技术产业的发展势头会变得更加强劲,其在科学技术发展中的牵引和辐射作用将会变得更加突出。

## 1.2 航空航天材料的重要作用与发展方向

### 1.2.1 航空航天材料的重要作用

航空航天材料包括金属材料、无机非金属材料、高分子材料和先进复合材料四大类,按其使用功能又可分为结构材料和功能材料两大类。航空航天材料既是研制生产航空航

天产品的物质保障,又是推动航空航天产品更新换代的技术基础。

航空航天产品受其使用条件和环境的制约,对材料提出了严格的要求。对结构材料而言,其中最关键的要求是轻质高强和高温耐蚀。从这一点上可以说,航空航天产业把结构材料的能力提高到了它的极限水平。飞行器的设计准则已经从原始的静强度设计发展到今天的损伤容限设计,设计选材时的重要决定因素是寿命期成本、强度重量比、疲劳寿命、断裂韧性、储存期及可靠性、可维修性等。对于航天产品来说,还要考虑材料更高的比刚度和比强度、低的热膨胀系数,耐超高温和超低温能力,以及在空间环境中的耐久性。如为了提高航天器燃料燃烧时的效率和保证重返大气层时的防护,需要有耐高温防热材料。为了保存低温推进剂如液氢、液氧,需要有耐低温和超低温材料及绝热材料。空间用高效能源也提出了许多关键性的材料问题。环境问题还包括外层空间的高真空状态、宇宙射线辐照和低地球轨道上原子氧的影响等问题。航空航天飞行器在超高温、超低温、高真空、高应力、强腐蚀等极端条件下工作,除了依靠优化的结构设计之外,还有赖于材料所具有的优异特性和功能。由此可见,航空航天材料在航空航天产品发展中的极其重要的地位和作用。

航空航天产品在追求轻质和减重方面可以说是“克克计较”,图1-3为飞行器每减重1kg所取得的经济效益与飞行速度的关系。由图可见,对航天飞机来说,每减重1kg的经济效益将逾万美元。轻质高强可用比强度的概念来衡量,各种材料比强度与飞行器马赫数的关系见图1-4。新型材料及改型材料在军机结构减重中的重要性及发展趋势见图1-5,从图可见,新型材料和改进型材料与主动载荷控制、颤振抑制、自动化设计以及先进结构概念等相比,在飞行器结构减重中占有主导地位。

高温材料是制约航空航天产品性能的另一类关键材料。飞机和发动机的发展对工作

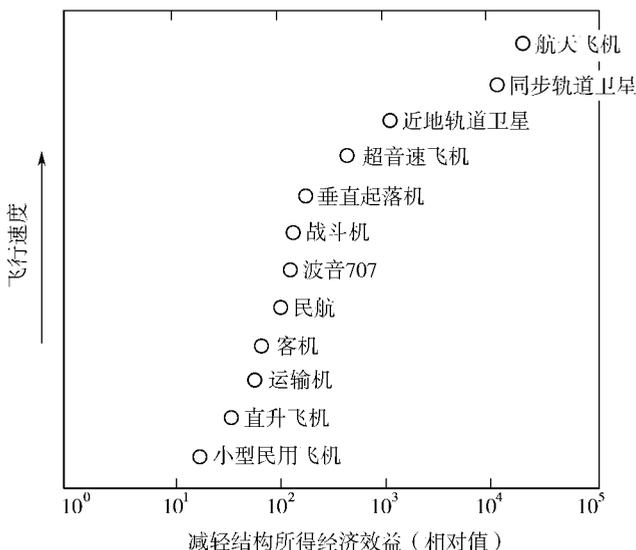


图1-3 飞行器每减重1kg所取得的经济效益  
与飞行速度的关系

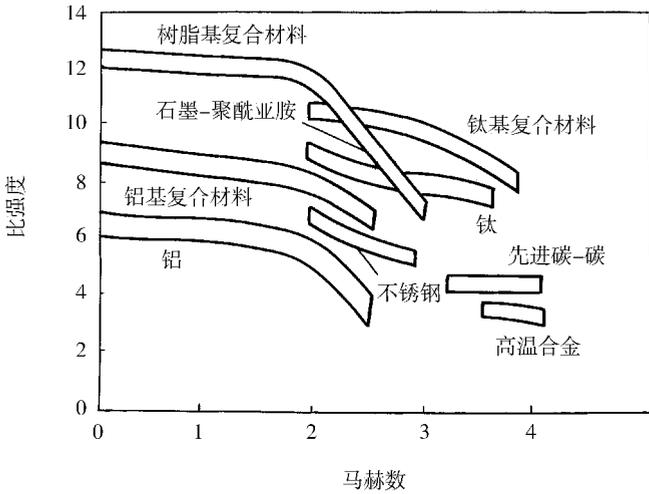


图 1 - 4 各种材料比强度与飞行马赫数的关系

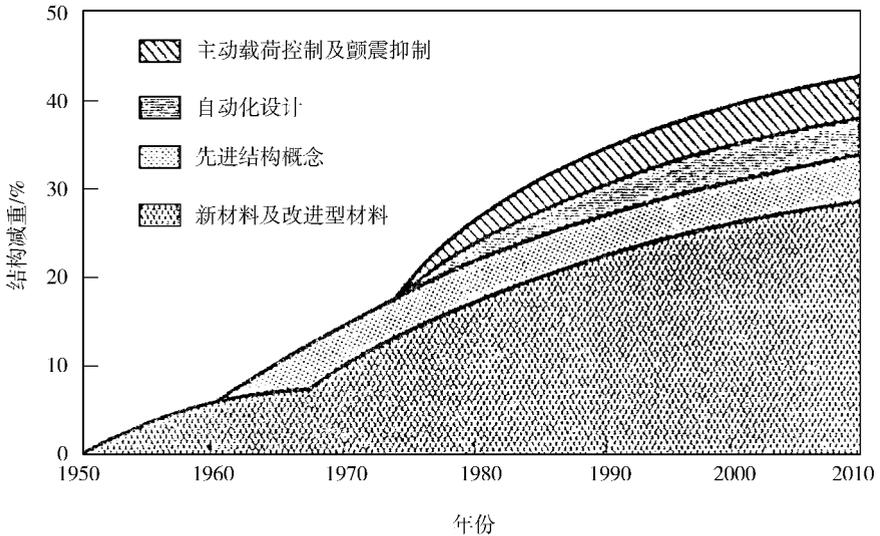


图 1 - 5 新型材料及改型材料在军机结构减重中的重要性及发展趋势

温度的影响见图 1 - 6 ,从图可见目前飞机蒙皮的最高温度可达 1000 以上 ,而发动机的工作温度则高达近 2000 。航空航天材料的耐温性见图 1 - 7 ,由图可见 ,为了支撑航空航天产品提高工作温度的要求 ,许多新型材料如金属间化合物、陶瓷、碳/碳及各种复合材料正在加速发展之中。

除结构材料外 ,功能材料在航空航天产品的发展中同样具有重要的作用 ,如微电子和光电子材料、传感器敏感元件材料、功能陶瓷材料、光纤材料、信息显示与存储材料、隐身材料以及智能材料等。

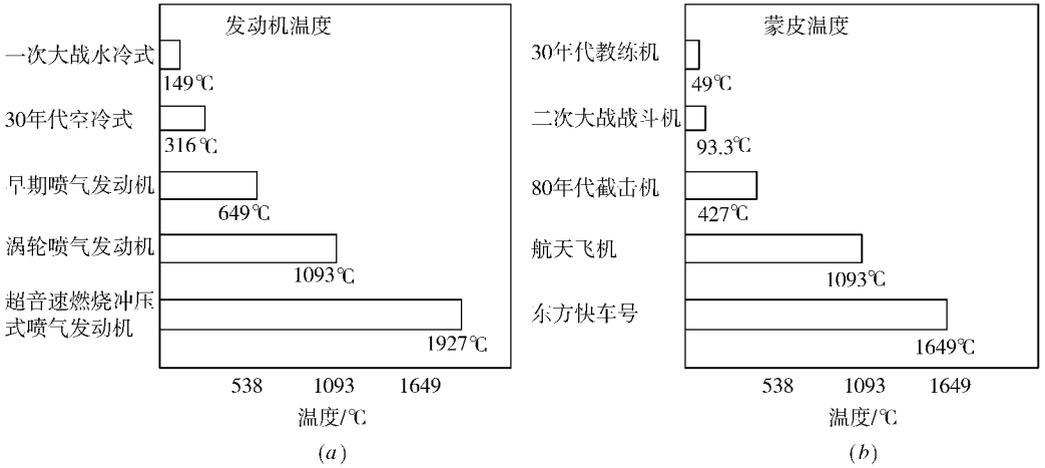


图 1 - 6 飞机和发动机的发展对工作温度的影响

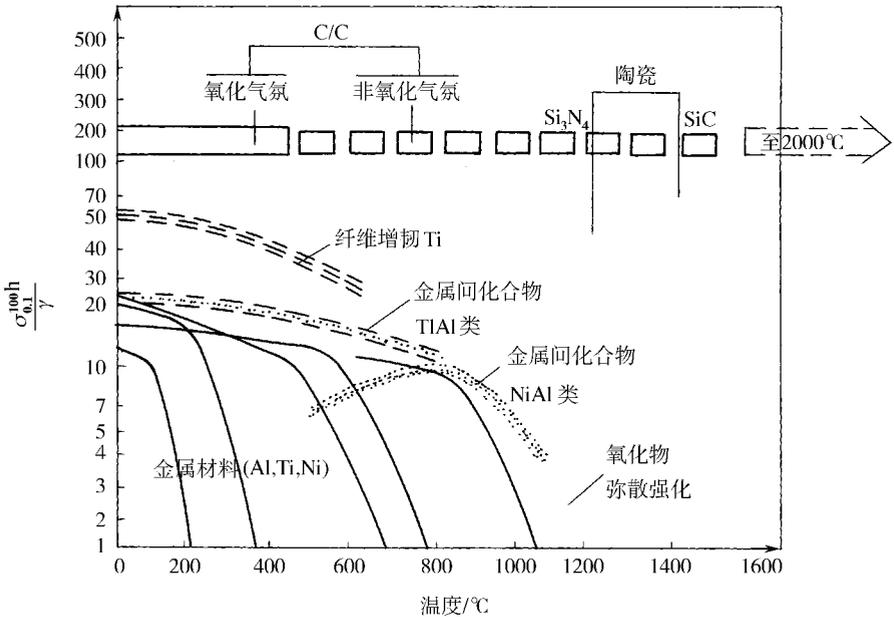


图 1 - 7 航空、航天材料的耐温性

## 1.2.2 航空航天材料的发展方向

### 1.2.2.1 高性能

高性能航空航天结构材料对于降低结构重量和提高飞行器的结构效率、服役可靠性及延长寿命具有极为重要的作用，是航空航天材料的主要发展趋势。航空航天结构材料的高性能主要是：轻质、高强、高模、高韧、耐高温、耐低温、抗氧化、耐腐蚀等性

能。航空航天飞行器极力追求低重量，这对于提高飞行器的性能和降低成本具有重要的作用。除了结构设计的因素外，发展低密度材料是追求的目标，当然在低密度的同时还要有高的比强度和比模量。近来在航空航天产品设计中引入损伤容限设计的概念，意味着对材料的韧性要求更高了，有时宁可牺牲一点强度，也要确保韧性的要求，这是由于航空航天产品已发展到高可靠性、高耐久性和长寿命的要求。对于航空航天飞行器的动力装置来说，特别重要的是耐高温、耐低温、抗氧化、耐腐蚀等性能要求，这几乎是结构材料中最高的性能要求。新一代飞行器动力装置性能的改善，高性能材料起到了关键性的作用，如航空发动机中的单晶涡轮叶片材料和航天固体发动机中的高能推进剂材料等。

#### 1.2.2.2 高性能及多功能

功能材料在航空航天飞行器中的作用越来越重要，如飞机的雷达火控设备和隐身结构、火箭导弹的制导和测控都要求有高性能的光、电、声、热、磁材料，高性能和多功能是其重要发展方向。例如，航空航天飞行器的隐身材料，美国发展了 F117 隐身飞机、B2 隐身轰炸机，其雷达散射截面积仅为  $0.1 \sim 0.4 \text{ m}^2$ ，而且隐身材料进一步向结构隐身方向发展，要求承载与隐身结构一体化，要求发展能同时兼顾雷达、红外线、可见光的多频谱兼容的隐身材料。

#### 1.2.2.3 复合化

各类复合材料在航空航天飞行器上的应用具有举足轻重的作用，这在飞行器的结构应用上更为突出。复合材料可以明显减轻结构重量和提高结构效率，这是航空航天材料的重要发展趋势。例如美国最新研制成功的第四代军用歼击机上树脂基复合材料的结构重量已占整机重量的 24%，国外卫星、战略导弹及固体火箭发动机的关键结构材料几乎已经复合化。未来的高推比航空发动机上的结构材料中，高温树脂基复合材料、金属基复合材料、陶瓷基复合材料和碳/碳复合材料将占有重要地位。

#### 1.2.2.4 智能化

材料智能化是材料科学领域重要的发展方向之一，也是智能材料及结构通过自身的感知与驱动，实行自诊断、自适应和自修复等功能，赋予工程结构件或元器件以智能，可以大大增加航空航天飞行器的敏捷性、安全性和可靠性。如未来飞机的智能机翼能适应最佳空气动力特性，这就要求智能材料及结构的支撑，未来航天飞行器的安全检测及多功能化也有赖于智能材料的贡献。因此智能化是航空航天材料跨世纪发展的一个重要方向，对未来航空航天飞行器性能的改善和提高具有很大的潜力。从材料科学与工程的范围来看，智能化应包括功能材料及结构材料的制备加工、性能的检测控制等。

#### 1.2.2.5 低成本

20 世纪 90 年代以来，由于两极对抗的世界格局的变化，包括美国在内的世界强国都在强调军民结合和军民转化，航空航天产品同样在追求低成本化，所以航空航天材料的低成本是一个重要发展趋势。例如我国卫星发射的低成本服务在国际上就占有十分有利的地位。材料的低成本目标应该包括原材料、制备加工、检测评价和维修等全过程。从目前的发展趋势看碳纤维增强树脂基复合材料在航空航天结构上更广泛的应用强烈地依赖于降低碳纤维成本方面的突破性进展。

### 1.2.2.6 高环境相容性

可持续发展是人类在地球上赖以生存的重要前题,在大气层内和大气层外的航空航天飞行器所用的材料及其制备加工和回收,必须具有高度的环境相容性,无污染,易回收。航空航天飞行器上所用的金属材料、无机非金属材料 and 有机高分子材料都不同程度地存在环境污染问题,有待进一步解决,如飞机内舱装饰材料主要是工程塑料,对它们就有无毒、阻燃、低烟雾等严格要求,除此之外,还有关于材料和部件的循环回收及再生利用等问题。

### 1.2.2.7 材料的计算设计和模拟仿真

航空航天技术日新月异地飞速发展,飞行器关键零部件的工况和环境条件更加苛刻,这就对材料提出了新的更高的要求,在研究开发这些极端条件下工作的材料的同时,为适应材料科学的创新,发展了材料的计算设计和数值模拟技术。

材料设计可以从微观水平上分为不同层次,进而从不同层次上了解材料的真实本质,实现现实生活中用实验方法难于达到的目标。

新材料研究的计算机设计和模拟仿真是以量子力学、分子动力学、微观力学等为理论基础,以材料的固有性能、使用性能、静态和动态力学的和物理的各种参量为依据的数据库,以计算机为工具,在数学和物理建模的基础上开展的。当然模拟和简化边界条件的验证性的科学实验亦是完全必要的。

材料的计算设计和模拟仿真尚处于研究开发阶段,但其潜在的技术经济效益和诱人的应用价值已引起材料科学与工程界的注意,是研究发展新型航空航天材料的一条途径。

## 1.3 航空材料

### 1.3.1 飞机机体材料

20世纪90年代国际上最先进的第四代战斗机以美国的F22为代表,最先进的民用飞机以波音公司的B777为代表。机体结构用材料的主要特点是大量采用高比强度和高比模量的轻质、高强、高模材料,从而提高飞机的结构效率,降低飞机结构重量系数。具体来说就是树脂基复合材料和钛合金用量的增加,传统铝合金和钢材的用量相应减少。以F22战斗机为例,树脂基复合材料的用量已达到整机结构重量的24%,而钛合金的用量则达到整机结构重量的41%,与此同时铝合金的用量下降为占整机结构重量的15%,而且主要是高纯、高强、高韧先进铝合金,钢的用量则下降为只占整机结构重量的5%;先进民用飞机以B777为例,树脂基复合材料的用量已占整机结构重量的11%,而钛合金的用量则占整机结构重量的7%。与此同时,铝合金的用量降为占整机结构重量的70%,而且大量采用了高纯、高强、高韧先进铝合金,钢的用量下降为只占整机结构重量的11%;先进军用飞机机体结构用材料的主要特点和重点见表1-1,先进民用飞机机体结构用材料的主要特点见表1-2,军用飞机和民用飞机结构材料用量对比见表1-3和表1-4。几种直升机复合材料用量百分比见图1-8,先进材料在空中客车飞机上的典型应用见图1-9,先进材料在B777飞机上的典型应用实例见图1-10(见书末彩插)。

表 1 - 1 军用飞机对航空材料发展需求目标和重点

特 点	对材料要求	重点发展的材料
1. 具有超音速机动和超音速巡航能力 2. 具备一定的隐身能力 3. 超视距攻击能力和夜战能力 4. 高可靠性、可维修性及高耐久性	1. 大量采用轻质/高比强/高比模材料 2. 某些部位的材料需要具有对电磁波和红外隐身特性 3. 大量采用损伤容限型材料 4. 材料环境适应性强 5. 高压液压系统要求高	1. 树脂基复合材料 2. 先进铝合金包括铝锂合金 3. 各类钛合金 4. 隐身材料 5. 新型超高强度钢 6. 高性能透明材料 7. 新型功能材料

表 1 - 2 民用飞机对航空材料发展的需求目标和重点

特 点	对材料要求	重点发展的材料
1. 安全性、可靠性要求高 2. 采用损伤容限设计 3. 耐久性要求高 4. 舒适性 5. 经济性和竞争力	1. 重要材料必须经过适航认证 2. 要求材料具有轻质/高强/高温/耐久等特性 3. 高可靠性要求材料性能实验数据满足民机设计数据的统计要求 4. 耐腐蚀性和环境适应性强 5. 消声阻尼减振的要求高 6. 舱内材料要求阻燃、无毒、低烟雾密度、高热释放速率 7. 材料价格有竞争力	1. 适航条件与技术 2. 损伤容限型高纯铝合金 3. 损伤容限型钛合金 4. 超高强度钢 5. 内装饰材料 6. 减振阻尼材料(金属、非金属) 7. 材料损伤容限数据测试及方法研究 8. 低成本材料与技术 9. 先进复合材料

表 1 - 3 军用飞机结构材料用量对比 (结构重量百分数)

飞机型号	设计年代	钛合金	复合材料	铝合金	结构钢
F14	1969	24	1	39	17
幻影 2000	1969	23	12	—	—
Cy27	1969	18	1	60	8
F15	1972	27	2	36	6
F18	1978	13	12	49	17
AV8B	1982	9	26	44	8
F117	1983	25	10	20	5
B2	1988	26	50	19	6
A12	1989	20		20	15
YF22	1989	24	23	35	5
F22	1989	41	24	11	5

表 1-4 波音 - 麦道飞机公司大型客机的选材对比 (结构重量百分数)

材料 飞机型号	铝合金	钢	钛合金	复合材料	其他
B747	81	13	4	1	1
B757	78	12	6	3	1
B767	80	14	2	3	1
B777	70	11	7	11	1
DC10	78	14	5	1	2
MD11	76	9	5	8	2

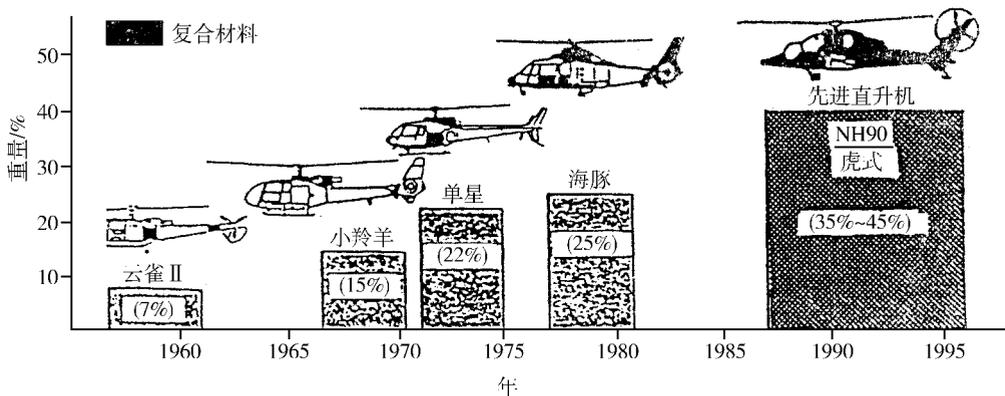


图 1-8 几种直升机复合材料用量百分比

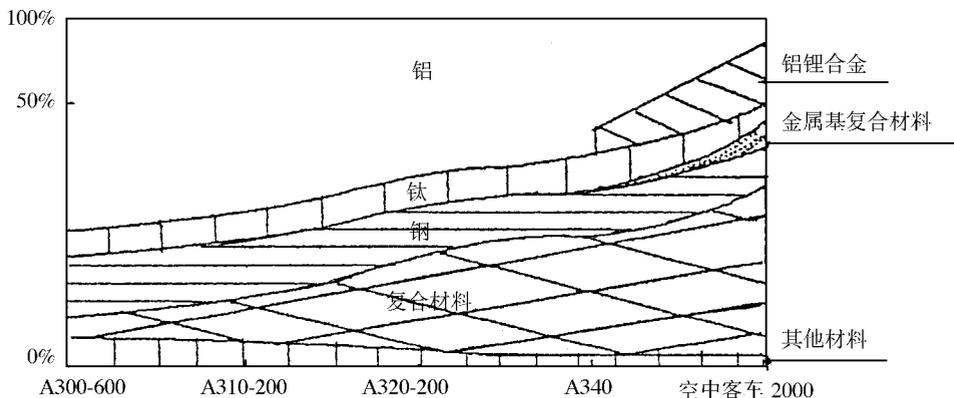


图 1-9 空中客车飞机材料应用发展

### 1.3.2 发动机材料

航空发动机相当于飞机的心脏，是确保飞机使用性能、可靠性和经济性的决定因素。

第四代战斗机配套的推重比 10 发动机已投入使用,如美国的 F119 发动机已装备了 F22 战斗机。民用大推力涡轮风扇发动机如 GE90、PW4073/4084、Trent800 等为 B777、A330 等大型宽体客机所选用。提高推力重量比或功率重量比、提高涡轮前进口温度、提高压气机平均级压比和降低油耗是高性能军用发动机的发展方向。与军用发动机相比,民用发动机的推重比增加不大,但其涡轮前温度、涵道比和总增压比增加,耗油率大幅度下降,仅为军用发动机的 1/3 ~ 1/4。发达国家航空发动机的产值已占整个航空工业产值的 25% ~ 30%。航空发动机的性能水平很大程度上依赖于高温材料的性能水平,如发动机推重比的提高有赖于涡轮前进口温度的提高,而涡轮前进口温度的提高又有赖于涡轮转子部件设计结构的改进和材料的更新,所以单晶叶片材料和粉末高温合金涡轮盘材料是发动机的关键材料。在一台先进发动机上,高温合金和钛合金的用量分别要占发动机总结构重量的 55% ~ 65% 和 25% ~ 40%,并对许多新型高温材料提出了更高的要求,如新型高温合金和高温钛合金、高温树脂基复合材料、金属间化合物及其复合材料、热障涂层材料、金属基复合材料、陶瓷基和碳/碳复合材料等。

航空发动机对航空材料发展的需求是以高推重比发动机(推重比 10)为代表来进行描述的,是以军用航空发动机的需求为主,主要是对各种高温材料的发展需求,尤其是发动机核心机转动部件所需的关键材料,即压气机盘和叶片所需的 550 ~ 600 高温钛合金,燃烧室所需高温合金板材,涡轮部分所需的 650 ~ 750 粉末涡轮盘材料及 1050 ~ 1100 单晶叶片材料等。发动机材料的发展目标和重点详见表 1 - 5,各类材料在发动机上的应用发展趋势见图 1 - 11 (罗·罗公司)和图 1 - 12 (NASA)。

表 1 - 5 航空发动机对航空材料发展的需求目标和重点

特 点	对材料要求	重点发展的材料
1. 发动机主要特征参数压气机出口温度 908K (635 ) 高压涡轮进口温度: 1988K (1715 ) 加力燃烧室温度 2050K (1777 ) 压气机总增压比 25 2. 寿命要求: 冷端部件 4000h 热端部件 2000h 3. 采用推力矢量喷管	1. 某些部件必须采用轻质超高温材料 2. 大量采用高温/轻质/高比强/高比模材料 3. 需要大量各类钛合金 4. 材料抗氧化能力要求更高 5. 密封、隔热、润滑、轴承要求更高	1. 单晶叶片材料 2. 粉末涡轮盘材料 3. 金属基复合材料 4. 高温高分子材料及其复合材料 5. 高温、高强钛合金 6. 金属间化合物及其复合材料 7. 高温无机材料 8. 高温密封材料、润滑材料、隔热材料 9. 超高温结构复合材料(陶瓷、C/C)及难熔金属材料 10. 高温材料损伤容限数据测试及方法 11. 材料无损检测技术

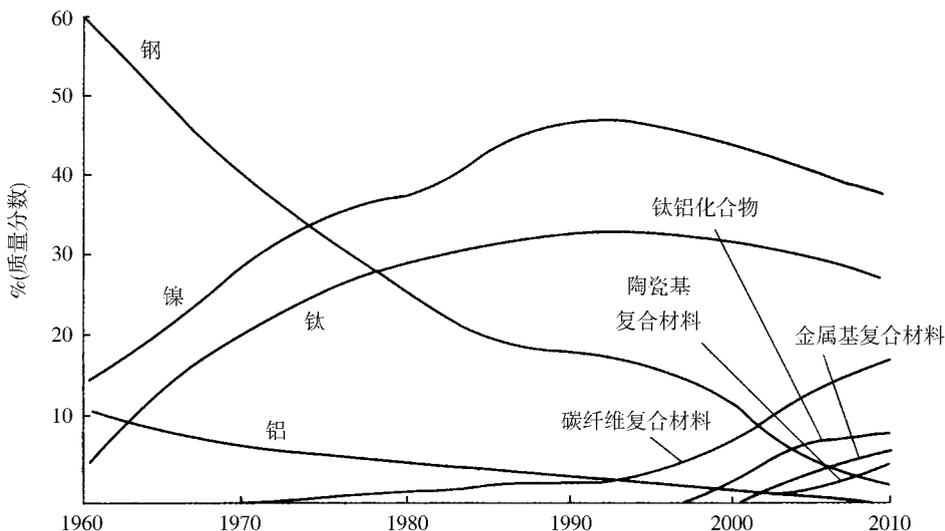


图 1 - 11 发动机用材料的发展趋势 (英国罗·罗公司提供)

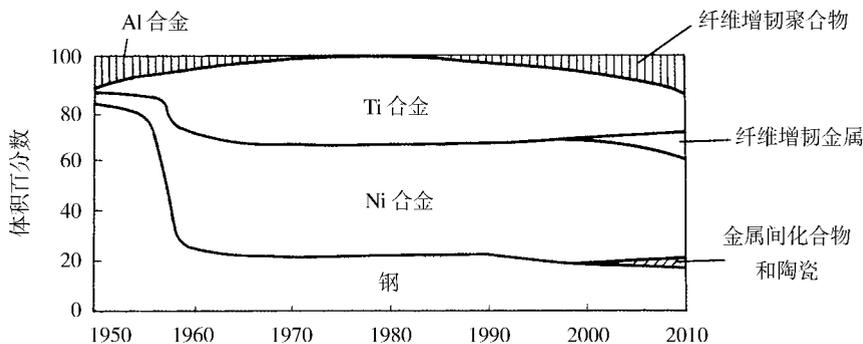


图 1 - 12 NASA 对当前和未来发动机材料的选择

### 1.3.3 机载设备材料

机载设备是保证飞机正常工作及完成各项飞行和作战任务的机上各系统及设备的总称,它包括飞行保障设备、辅助动力装置设备、电子设备和武器设备四大类。机载设备品种繁多、组成复杂,人们俗称雷达是飞机的眼睛、电台是耳朵、计算机是大脑、电缆是神经、油管是血管。总之机载设备是飞机一个极为重要的组成部分,其性能的优劣已成为现代飞机先进性的决定性因素。机载设备目前正朝着综合化、小型化、模块化、智能化的方向发展,其成本费用也不断增加。一架先进军用飞机的机载设备费用已占到整架飞机费用的30%~40%。第四代战斗机上机载设备的特点是航空电子发展迅速,已由联合式发展到综合式,所有电子设备均是统一设计、综合集成,而机电系统则朝着公共管理系统的方向发展,即采用公用计算机来管理控制电气、液压、燃油、环控、生命保障、辅助动力、刹车、起落架、综合显示、监视等系统。机载设备中的关键材料主要是各种微电子、光电子、传感器等光、声、电、磁、热的高功能及多功能材料。机载设备材料的发展目标要求及重点见表 1 - 6。

表 1 - 6 机载设备对航空材料发展的需求目标和重点

	特 点	对材料要求	重点发展的材料
机 载 设 备 ( 雷 达 导 弹 吊 舱 惯 导 )	1. 超视距攻击能力 2. 近距格斗能力 3. 精确性高 4. 灵敏反应 5. 抗干扰能力强	1. 缺陷密度极低 2. 针对不同用途对其物理性能(光、声、电、磁、热)要求高 3. 加工、成型、连接涂覆等技术不能对材料物理性能和装备功能产生有害影响	1. 高灵敏度红外探测材料 2. 高透过率红外头罩材料 3. 电致伸缩和磁致伸缩陶瓷材料 4. 双脉冲点火发动机舱隔板材料 5. 激光倍频材料 6. 高强度激光材料 7. 双模制导头罩材料 8. 零膨胀微晶玻璃材料 9. 极高反射率镀膜材料及技术

## 1.4 航 天 材 料

### 1.4.1 运载火箭及导弹(含火箭发动机)材料

#### 1.4.1.1 运载火箭箭体材料

第二次世界大战后,美苏两国分别接收了德国研制成功的 V - 2 导弹的部分产品、专家、设备和资料,为这两个国家迅速发展导弹技术创造了有利条件。在当时冷战的形势下,美苏在 V - 2 导弹的基础上,开始了大规模的军备竞赛,研制成功了各类导弹武器,并形成了各种射程和不同制导精度的导弹武器系列,同时两国将导弹武器的技术转移发展为运载火箭技术。1957 年苏联首先把第一颗人造地球卫星送入太空,震撼了世界,揭开了人类探索太空的序幕。自 20 世纪 60 年代开始,我国自主研制成功了中近程、中程、中远程和洲际导弹并在 1970 年用长征一号运载火箭把第一颗人造地球卫星“东方红”送入太空,我国走的是一条先武器后运载的发展航天飞行器的道路。后来发展起来的欧洲、日本的航天技术则是借助他人经验从直接研制运载火箭开始的。

世界各国运载火箭一般都是在研制导弹武器的基础上发展起来的。以发展空间技术和商业服务为目的,各国都研制多级火箭,包括发射在近地轨道(LEO)、太阳同步轨道(SSO)、地球同步转移轨道(GTO)以及星际航行等运行的航天器的各种多级运载火箭。高性能大型运载火箭在结构上的特征是:以捆绑模块式或积木式将火箭进行组合。

随着空间活动增多,推进剂的毒性、空间垃圾、大气污染、发射成本等问题必须加以研究解决。研究发展高性能、低成本、可重复使用、无污染的航天运载火箭技术成为这一发展阶段的特征。美国在 1981 年将可部分回收的第一代航天飞机“哥伦比亚”送上天,苏联也于 1988 年将“暴风雪”航天飞机送入轨道,表明已经向这一方面前进了重要的一步。

长征三号系列是我国自行研制的三级运载火箭,长征三号甲(CZ - 3A)是其中的典型代表,它具有新的大推力的液氢液氧火箭发动机的第三子级,具有运载能力大(有效载荷质量为 2500kg)、适用性强(可发射单星、双星、可变轨、可大姿态角运动),有空中二次点火能力等特点,长征三号甲的起飞质量为 241t,起飞推力为 2962kN,第一、二级发动机推进剂用四氧化二氮和偏二甲肼,采用全惯性飞行控制系统,整流罩直径为 3.35m。

长征三号甲运载火箭箭体及整流罩所用结构材料见图 1 - 13,火箭的第一子级与第

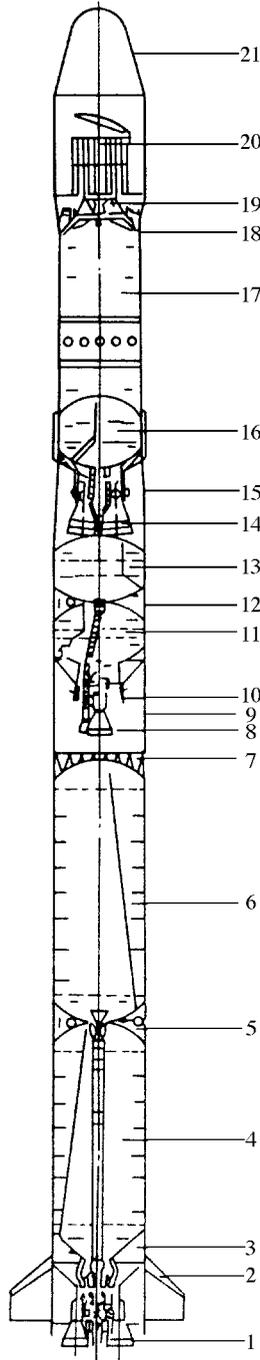


图 1 - 13 CZ - 3A 运载火箭箭体及整流罩所用结构材料示意图

- 1—一级发动机 2—一级尾翼 2A12 (LY12) 3—后裙部 2A12 (LY12) 7A04 (LC4) 4—一级燃料箱 2A14 (LD10) ;  
 5—一级箱间段 2A12 7A04 6—一级氧化剂箱 2A14 7—一二级级间杆系 30CrMnSi 8—二级发动机主机 ;  
 9—级间壳段 2A12 7A09 (LC9) ;10—二级发动机游机 ;11—二级燃料箱 2A14 ;12—二级箱间段 7A09 ;  
 13—二级氧化剂箱 2A14 ;14—三级发动机 ;15—二三级级间段 2A12 7A09 ;16—液氧箱 2A14 ;  
 17—液氢箱 2A14 ;18—仪器舱 2A12 ;19—卫星支架 2A14 铝蜂窝 C/E 20—有效载荷卫星 ;  
 21—整流罩玻璃钢 铝合金 蜂窝 2A12 面板。

二子级的分离采用热分离方式,即第二子级发动机点火后才发出指令,使一、二子级火箭连接结构解锁,在第二子级发动机高温燃气流的作用下,实现级间分离,二、三子级火箭采用冷分离方式,即第二子级发动机关机后,先发指令,使二、三子级间连接结构解锁,然后点燃装在第二子级上的固体反推火箭,将第二子级反向推开,实现可靠分离,这些技术问题解决都有相当的难度,在材料的选择上也有所优化。

与运载火箭配套使用的整流罩是一重要部件,它是将有效载荷(卫星,或其他航天器)安全地送入预定轨道上的保护装置,对整流罩的一般要求是要有足够的强度,质量要轻,刚度要大。

发展新一代大型运载火箭,有赖于新材料技术的支撑,其主要需求可归纳如下:

新型高强轻质箭体结构材料,新型高强轻质液体推进剂贮箱结构材料,大推力的液氢/液氧火箭发动机关键结构材料,大推力液氧/煤油火箭发动机关键结构材料,液氢/液氧,液氧/煤油火箭发动机密封件、厌氧胶、阻尼材料等高分子材料。同时还要力图从选材方面应用新材料,以减轻仪器框架和地面设备质量,并掌握金属、非金属蜂窝结构的设计及其新工艺以及性能评价技术。

新一代运载火箭对新材料和工艺的需求见表 1 - 7。

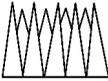
表 1 - 7 新一代运载火箭对新材料和工艺的需求

应用部位	材 料	技 术 要 求
箭体结构	1. 高强轻质铝合金材料 2. 高性能碳/环氧复合材料 3. 碳/双马来酰亚胺复合材料 4. 碳/聚酰亚胺复合材料	实现弹体结构轻质化,减轻结构质量
推进剂贮箱	1. 高强可焊铝锂合金材料 2. 高性能碳/环氧复合材料	使液氢和液氧贮箱比用常规铝合金减轻结构质量
整流罩	1. 蜂窝夹层结构材料技术 2. 大型整流罩成形新工艺技术	整流罩刚度的优化设计 减少整流罩的弯曲变形
仪器框架	1. 高性能环氧树脂材料 2. 高强轻质合金材料	使设备小型化、轻质化,减轻结构质量
地面设备	1. 碳/环氧复合材料 2. 高性能轻质金属结构材料	地面设备轻质化,减轻地面设备如发射筒等结构质量

#### 1.4.1.2 战略导弹弹头材料

弹头是弹道导弹的有效载荷,是导弹武器的关键部件,其防护材料是材料界研究的重点。弹头的组成一般包括壳体、战斗部装药、引信、保险装置以及保证弹头在贮存、运输、发射和飞行过程中完成各种规定功能的装置。弹道导弹弹头有各种分类方法,如按弹头数量分类有单弹头和多弹头,多弹头还可分为集束式多弹头、分导式多弹头和机动式多弹头。表 1 - 8 列出美、苏几种典型战略导弹弹头端头外形和所采用的材料工艺简况。

表 1 - 8 美苏几种典型弹道导弹弹头端头外形和材料工艺简况

弹头名称	弹头型号	弹头主要特点	端头外形	防热方式	防热材料简况
MK - 6	大力神 - III	钝锥、有突防设备		烧蚀式	无增强环氧型材料
MK - 17	——	单 - 大弹头,有突防措施		烧蚀式	高硅氧/酚醛复合材料
MK - 12A	民兵 - III 侏儒	尖锥、三个子头分导式飞行,有突防措施		烧蚀式	细编穿刺三向碳/碳复合材料
——	海神	尖锥、10 个子弹头		烧蚀式	高硅氧/酚醛复合材料
——	SS - 9	面目标,集束式多弹头,无机动飞行		烧蚀式	碳/酚醛、碳/碳复合材料
——	SS - 25	三个子弹头,面目标		烧蚀式	平面四向碳/碳复合材料

从该表可以看出几个带有规律性的特点:弹道导弹弹头的防热方式均采用烧蚀式,使用的防热材料是高硅氧/酚醛、碳/酚醛和碳基的复合材料;端头的外形,由单弹头演变为多弹头,钝头演化为尖头,都带有突防措施。由此,给防热和突防所用的材料提出了新的要求。

弹道导弹弹头的结构质量问题至关重要,在满足再入环境和工况要求的前提下,尽量减轻质量意义重大。对洲际导弹来讲,弹头如能减轻 1kg 质量,可增加 15km 的射程,或相当于减少起飞质量 50kg。由此可见,研究发展轻质高效的弹头防热材料是材料技术的主攻方向。

近半个世纪,弹道导弹得到飞速的发展,主要表现在提高射程、弹头威力和防护、突防技术以及弹头的命中精度等方面都有突破性的进展。其中与材料工艺有密切关系的是弹头的防护和突防技术,这是弹头设计、气动力学和新材料领域共同关注的“热点”问题,也是研究新材料的一大难题。弹道导弹弹头高速再入大气层,由于气动力、气动热的作用和

粒子云的侵蚀,使弹头处在非常苛刻的环境条件下,归纳起来有再入热防护、抗粒子云侵蚀、等离子鞘、减小弹头电子尾流和再入姿态等一系列关键技术问题。其中涉及材料的技术问题及相关对策大体是:

弹道导弹的弹头再入大气层瞬间,弹头的驻点大气压可达十几兆帕(百个大气压),弹头表面温度可达到上万度,再入过程中弹头的轴向载荷很大。这是任何传统材料和简单的结构设计难以解决的课题,通常称为“热障”问题。因此,必须在设计上采取在弹头壳体承力结构的外层覆盖隔热层、加强壳体的承力结构和使弹头内部的装药处于允许的条件下。近几十年来,弹头的隔热层采用烧蚀材料,如玻璃/酚醛、高硅氧/酚醛、碳/酚醛、碳/碳等复合材料。

粒子云侵蚀问题是指弹道导弹弹头再入大气层时,可能遇到雨滴、雪晶、冰雹等水凝结的自然物质或遇到大气层中的灰尘、核尘埃、人工施放的反导漂浮物等云团,当弹头高速再入与粒子云碰撞时,弹头的热烧蚀与粒子云侵蚀将会产生非线性耦合效应,使弹头表面的后退量成倍地增长,直接影响弹头的命中精度,损伤严重的可使弹头破裂失踪。科学家们已就解决这个问题提出了半经验的物理模型。

弹头高速再入大气层时,急剧的气动加热使弹头表面周围的空气分子及烧蚀材料产物发生电离,分解形成等离子体,造成两个后果:其一,弹头被等离子体包围,使弹头与地面无线电通信中断,这种现象统称为“黑障”。解决办法之一,是提高隔热材料的纯度,使其碱金属或碱土金属含量少于百万分之几十以下,以改善等离子鞘的环境。其二,产生类似流星坠落一样的“亮尾巴”,一般称为“弹头尾流”。对洲际导弹而言“弹头尾流”的长度很长,极易被对方预警雷达系统发现,增加了突防的困难。解决问题的途径之一仍然是从隔热材料的纯度上想办法,或在隔热材料中加入少量的亲电子材料。

表 1-9 概括了洲际导弹和弹头对主要关键材料的需求,涉及洲际导弹弹头突破再入自然环境和突防技术中有关材料方面的关键技术问题。

表 1-9 洲际导弹弹头对材料的需求

材 料	技 术 要 求
1. 先进碳/碳复合材料 2. 高性能碳/酚醛材料 3. 新型陶瓷基复合材料 4. 高强轻质铝合金材料 5. 抗核爆 X 射线防护材料 6. 红外、雷达隐身材料 7. 多功能诱饵材料	实现弹头小型化、轻质化、高性能、全天候、强突防,减轻结构质量

### 1.4.1.3 火箭发动机材料

#### 1. 液体火箭发动机

液体火箭发动机由于比冲高,能多次启动,推力可调节和适应性强等特点,而被广泛地用于火箭的动力装置,可以作为主发动机、助推发动机、高空发动机、姿态控制发动机等等,液体火箭发动机是现代航天技术发展的重要基础。

液体火箭发动机通常由推力室、涡轮泵、燃气发生器、火药起动机、喷管、各种阀门和调节器、机架及各种装置和管路组成。推力室有两种冷却方式:再生式和辐射式,前者应用于大型发动机,内外壁材料均以不锈钢为主,后者应用于姿态控制发动机和小推力发动机,以不锈钢、高温合金、难熔金属及合金加抗氧化涂层或者碳/碳复合材料加涂层材料为主。涡轮泵是液体火箭发动机的关键部件,其中涡轮盘和叶片工作条件苛刻,早期曾采用不锈钢,后来发展演化为铁基、镍基、钴基的高温合金,如 GH1040、GH2028A、GH4169、GH4141、GH4586 等。

大型运载火箭,需要有高性能、大推力、无污染的火箭发动机,如高压补燃液氢/液氧火箭发动机,其真空比冲 442s,是液体火箭发动机能量最高的,另一种是高压补燃液氧/煤油火箭发动机,其比冲为 265s。这两种火箭发动机的推进剂无腐蚀,无污染,沸点很低,液氢 - 253,液氧 - 183,对超低温结构材料、密封材料等的设计选材和材料应用均有苛刻的要求。使用这种先进的发动机可提高运载能力,无污染,降低发射成本。

## 2. 固体火箭发动机

与液体火箭发动机相比,固体火箭发动机的优点是结构简单、使用操作方便、不需要贮箱、阀门、泵、管路等复杂装置,固体推进剂装药成型后,可以放在发动机壳体中长期贮存,随时处于待命状态,只需要简单的操作即可发射;缺点是发动机的比冲性能比较低。

固体火箭发动机通常由固体推进剂药柱、燃烧室绝热壳体、喷管和点火装置四个主要部件构成,其中起主导作用的是前三个部件,当代高性能固体火箭发动机的主要特征是“高能 - 轻质 - 可控”,三者互相关联,而且是以材料和工艺技术为基础集成起来。例如提高发动机的质量比需要采用先进的复合材料,提高发动机的能量则需要采用高能量的推进剂,同时还要求增大工作压力,这就要求燃烧室承压能力提高,而且要求喷管使用更耐烧蚀的复合材料或者石墨材料,实现发动机向量控制和推力终止,也需要选用先进的复合材料和先进的工艺方法。由此不难看出,先进的材料及新工艺的全面应用是提高固体火箭发动机性能的一项决定性因素。

固体火箭发动机壳体材料已由早期的超高强度钢、钛合金,过渡到以玻璃纤维、Kevlar - 49 纤维、F - 15 芳纶纤维、碳纤维为增强体,以环氧树脂为基体的复合材料。前几年有人提出利用超分子量的聚乙烯纤维和一种新型芳杂环类耐热纤维聚苯并双噁唑(PBO)纤维作为增强材料,不可忽视。大型缠绕壳体所用树脂,国际上开发的重点是合成含氟环氧及刚性稠环类苜形结构的环氧。另外,高性能热塑性树脂的优点是十分引人注目的,尤其是其高损伤容限、可修复性和可回收性,因此美国十多年来将高性能热塑性树脂应用于固体火箭发动机的探索性试验一直未间断。

在喷管材料方面,研制低烧蚀率的超薄型大尺寸的二维、三维碳/碳扩张段和可延伸出口锥是一个方向。为此,需掌握多向编织预制增强体及其编织技术,新基体前驱体(如芳基乙炔 PAA 高残碳树脂)快速致密化 RDT 工艺,产品性能测试及无损评价应用等技术。此外,发展难熔金属碳化物(HfC、TaC)在碳/碳材料中沉积和表面涂层的工艺技术、陶瓷基复合材料(C/SiC、SiC/SiC 等)以及以碳纤维为增强体、以 HfC、TaC 和 SiC 为基体的碳/陶瓷复合材料等亦是一个值得注意的研究方向。表 1 - 10 列出液体和固体火箭发动机对材料的需求。

表 1 - 10 液体和固体火箭发动机材料的需求

应用部位	材 料	技 术 要 求
液氢/液氧 火箭发动机	1. 电铸材料及电铸工艺技术 2. 新型高温合金材料及成形工艺技术 3. 超低温 (-253 ) 钛合金材料及成形技术 4. 高强钛合金薄壁管材技术 5. 金属间化合物及以其为基的复合材料与成形技术	满足泵壳体及涡轮壳体成形性能要求, 满足高压氧泵组件要求 满足液氢泵诱导轮成形及性能要求 使发动机机架减轻结构质量 比传统高温合金涡轮盘减轻质量
液氧/煤油 火箭发动机	1. 新型不锈钢材料技术 2. 新型铸造不锈钢材料及工艺技术 3. 新型高温合金及特种工艺技术	满足不锈钢制成品的性能要求 满足导管、涡轮泵轴杆、低温紧固件等要求 满足涡轮泵壳、液氧泵叶轮要求
固体火箭 发动机	1. 新型芳纶/环氧复合材料技术 2. 高强中模碳/环氧复合材料技术 3. 四向碳/碳喉衬材料和工艺技术 4. 碳/碳喷管材料和工艺技术	发动机质量比达到高水平

## 1.4.2 航天飞行器材料

### 1.4.2.1 卫星和空间站材料

航天飞行器在空间环境运行时所遇到的自然环境和人为环境是严峻的,它包括高真空、高层大气、电离层、地磁场、地球辐射带、宇宙线、太阳电磁辐射、微流星和空间垃圾等等。其中以高层大气、地球辐射带、微流星和空间垃圾的影响最为突出。

卫星在空间飞行,所使用的材料包括结构材料和功能材料都要经受上述空间环境的考验,对某些润滑剂、涂层、塑料、复合材料有严格的技术要求,这些材料技术问题的解决,属于卫星技术中的基础技术。

卫星的发展方向是根据各国的需要,研制新一代通信、资源、气象、侦察、中继、科学实验等卫星,技术进步主要表现在:实现较大跨度的大容量、长寿命、高可靠、小型化、轻型化、高精度。大容量通常是指通信卫星转发器发展成 48 个以上。长寿命通常是指通信卫星寿命提高到 15 年以上。小型化是指应用微电子、光电子技术突飞猛进的成果,使集成化程度越来越高,实现电子元器件小型化。卫星的小型化国际上向两个方向发展,一是功能容量大,二是卫星本体的质量轻,轻到几十公斤甚至几公斤。轻型化是指卫星的结构质量占整个卫星质量的百分比,一般要小于 7%,目前一些先进国家已达到 4%~5%;高精度是指传输地面分辨率达到 0.5m 以下。

#### 1. 大容量卫星

通信卫星将转发器提高到 48 个以上并延长其使用寿命,是降低卫星成本的有效措施。随着转发器的增加,星上的电源功率也要增加,因此太阳电池阵的尺寸也将增大。影响卫星寿命的因素很多,主要决定于姿态控制所带的燃料,寿命延长,燃料要增加,卫星的星体结构将增大,天线系统也要有较大的改善。

星体结构对材料有更高技术要求的几个关键部件是:

展开式天线:抛物面天线的尺寸增大至 6m 左右,发射前收拢,入轨后展开;

大型太阳电池阵:电池阵基板的尺寸和数量都有发展,须选用超高模量碳纤维增强体

复合材料作连接架和网格面板,以进一步减轻结构质量,增大有效载荷;

大型承力筒:新的结构承力筒,采用碳/环氧材料面板铝蜂窝夹层结构;

可展开式辐射器:航天飞行器的热辐射器都放在壳体上,随着航天器热功耗的不断增加,由于航天器的外壳面积有限,一方面采用太阳吸收比很低的二次表面镜,另一方面采用可展开式热辐射器,以便散热。

## 2. 小卫星

所谓小卫星是指质量通常不超过 1000kg、功能密度高、成本低、制造周期短卫星。小卫星不但在通信、遥感、科学研究等领域有广泛的用途,在军事上还能适应快速研制和应急发射的特殊要求。小卫星又很适合卫星新技术的试验和验证,是促进卫星技术快速发展的理想平台,国内外都把小卫星作为发展的方向。

由于卫星体积小,质量轻,空间震动在小卫星中将成为一个突出的问题。为解决此问题,一般研究认为,采用折叠式结构和智能结构是最有希望的。卫星结构所依托的材料也是小卫星发展的关键,如高强轻质铝合金、高聚物基复合材料、金属基复合材料、碳/碳复合材料等。

## 3. 空间站

空间站是一种可供多名航天员巡访、长期工作和居住的载人航天器,又称航天站或轨道站。1971年苏联第一个发射成功“礼炮”号空间站,到1983年共发射7个“礼炮”号空间站,它们的任务是完成天体物理学、航天医学、生物学方面的科研计划,观察地球资源和失重条件下的科学实验。

“礼炮号”空间站由对接舱、轨道舱和服务舱三部分组成,总质量约 18000kg,总长约 14m。对接舱有一个供“联盟号”载人飞船对接的舱口,航天员由此舱口进出航天站。轨道舱由两个圆筒组成,它是航天员工作、生活、休息的场所,舱内的小气候保持与地面一样。服务舱内设置有机动变轨的发动机。“礼炮号”空间站大约在离地面 200~250km 高的轨道上运行,航天员乘“联盟号”飞船与“礼炮号”对接后进入空间站(见图 1-14)。在“礼炮-6”上先后停靠过 12 艘“进步”号无人货船,16 艘“联盟”号飞船共 16 批 33 名航天员进入空间站内,这些航天员进行了多次科学实验,拍摄了万余张照片。“礼炮-6”在轨道上运行了 4 年 10 个月后,于 1982 年 7 月再入大气层正常烧毁,于 1982 年底又发射“礼炮-7”继续工作。

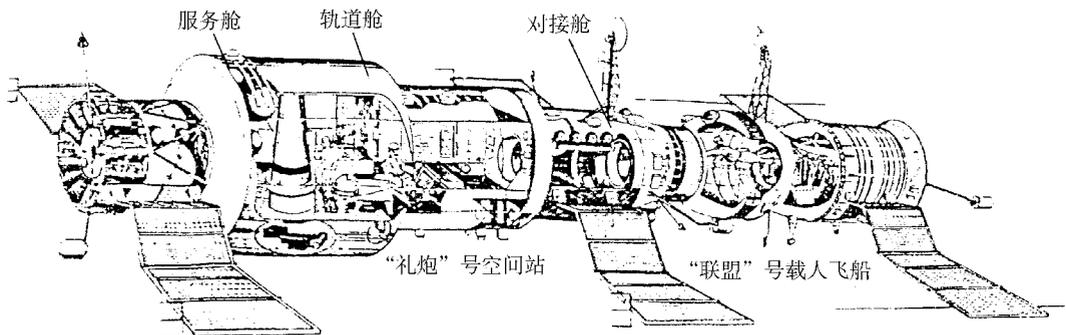


图 1-14 “礼炮”号航天站与“联盟”号飞船对接

空间站要提供足够的输出功率,电源系统要求太阳能电池阵每翼的面积至少为  $30\text{m}^2$  以上。总之,低轨道运行的空间站的重要材料,有太阳能电池阵的柔性材料、高可靠和长寿命的密封材料、温控材料、防原子氧的防护层材料、特殊规格的铝合金材料和高强高模碳纤维复合材料等。

#### 1.4.2.2 载人飞船及可重复使用航天飞行器材料

##### 1. 载人飞船

载人飞船是一种载人进入太空一次使用的小型航天飞行器,又称宇宙飞船,其结构要比一般的人造卫星的结构复杂得多,除了有类似人造卫星的结构系统,如姿态控制、无线电信息传输和电源等设施外,为了保证航天员在飞行过程中正常的工作和生活设立有专用设施,飞船的座舱里有手控装置、飞行显示仪表,以及与地面站联系的通信设备,座舱的氧气、压力、温度都要适应航天员的要求,还有食物和水供给航天员使用。图 1-15 为苏联“联盟”号载人飞船的结构示意图。

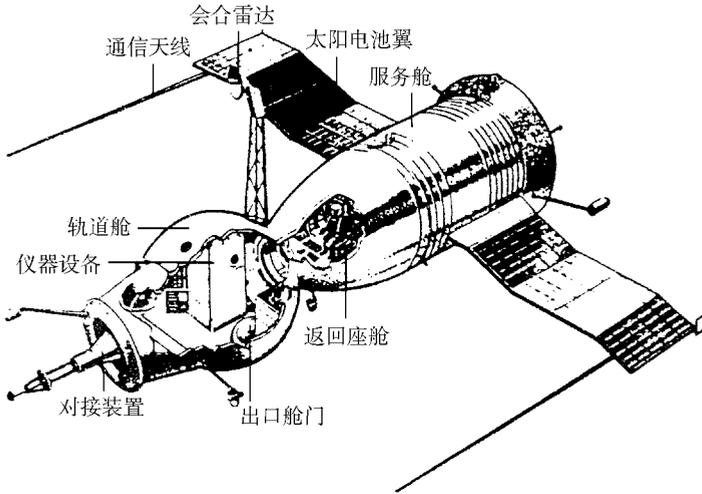


图 1-15 “联盟”号载人飞船

##### 2. 可重复使用航天飞行器

地球与空间站或航天站之间天地往返的运输系统的运载工具可以分为两大类,美国将航空技术和航天技术特点结合起来发展航天飞机,它是垂直起飞,水平降落,部分多次重复使用,飞行次数有 100 次,苏联优先发展一次性使用的载人飞船,其结构较简单,可靠性高,费效比高。他们代表着 20 世纪 70~80 年代发展航天运输系统的两种技术途径,当然也是由于两国当时型号设计、工业基础、科学技术能力和材料工艺水平所决定的。但是无论哪种方案(航天飞机和载人飞船),防热问题是重要的技术关键。迄今为止,世界上只有美国和苏联成功地实现了航天飞机和载人飞船的运行,其防热系统材料与结构经受了使用考验。实验证明,航天飞机和载人飞船所采用的防热—结构分开设计的思想(即冷结构外部加防热系统的思想)是正确的,所选用的防热材料代表了 20 世纪 70 年代材料发展水平,实现了 30 多次的成功飞行。后来法国航天飞机“HERMES”号、日本航天飞机“HOPE”号的防热方案都参照了美国和苏联经验,沿续了他们的设计思想。图 1-16 为

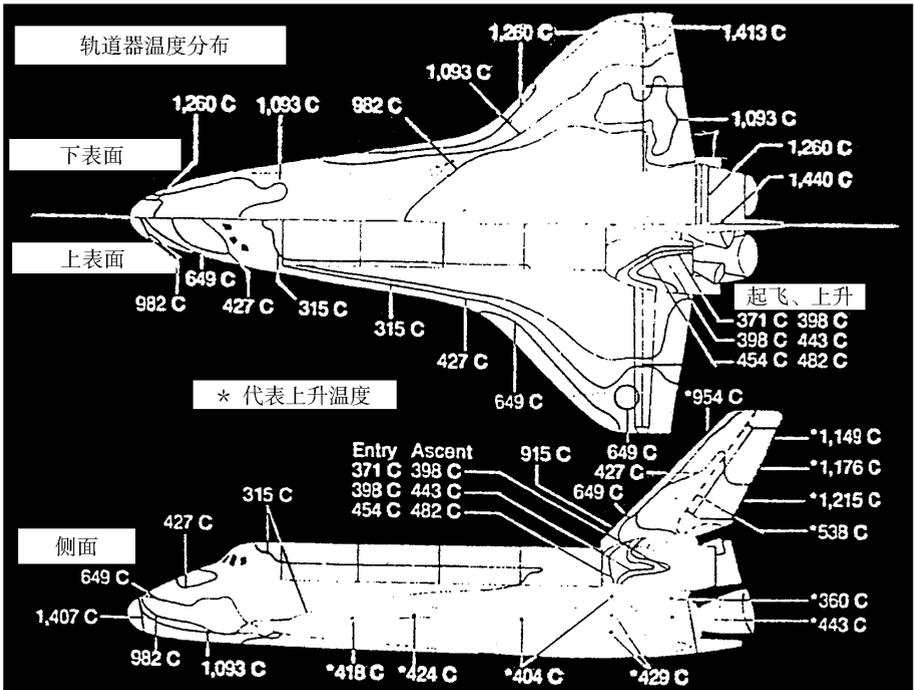


图 1 - 16 美国航天飞机轨道器表面温度分布

美国航天飞机轨道器表面温度分布图。表 1 - 11 列出美国航天飞机热防护系统所用材料情况。

表 1 - 11 美国航天飞机热防护系统所用材料情况

应用部位	材 料	适用范围	备 注
头锥帽 机翼前缘	抗氧化碳/碳	>1260	已实用
机身 机翼下表面	刚性陶瓷瓦	650 ~ 1260	已实用
机身 机翼上表面	柔性陶瓷隔热毡	370 ~ 650	已实用
固体火箭助推器	MSA - 1 和 MSA - 2		已实用
外贮箱	SLA - 501 和 MA - 25S	低密度烧蚀材料	已实用

飞船上所用结构材料基本上类同于返回式卫星,主要是铝合金。服务舱、轨道舱和返回舱选用可焊铝合金,框用锻铝,推进舱选用高强度铝合金铆接结构。返回舱烧蚀材料不同于返回式卫星,采用了先进的低密度烧蚀材料,成型工艺方法是在玻璃钢蜂窝中填充硅橡胶烧蚀材料。返回舱返回地面时,利用反推火箭和降落伞,使航天员安全着陆,图 1 - 17 为“联盟号”返回舱示意图。

1988 年美国“挑战者”号固体火箭发动机的助推器密封圈失灵爆炸后,又制造了“奋进”号航天飞机投入使用,在这之前美国已有“哥伦比亚”号、“发现者”号、“挑战者”号和“亚特兰蒂斯”号投入使用,它们的防热系统方案是相同的,只是在飞行实验中局部防热

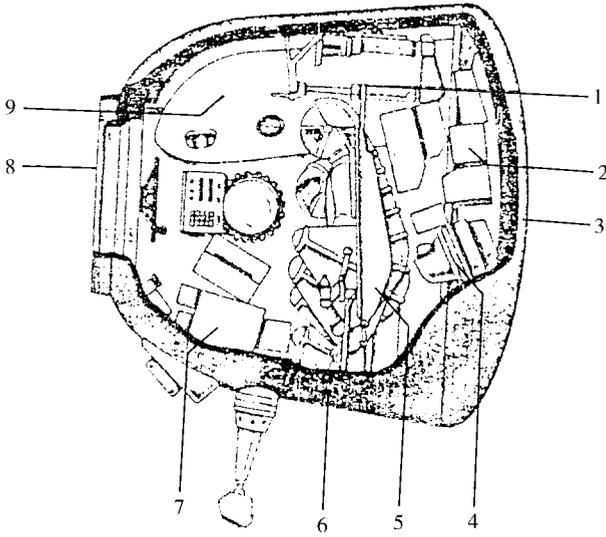


图 1-17 “联盟”号返回舱示意图

- 1—床支架 2—电子仪器盘 3—绝热层 4—废弃物管理系统 5—航天员床；  
6—光学观测系统 7—仪表配电盘 8—对接口 9—主降落伞容器。

材料方面作了某些改进和修补。80年代后,从美国研制成功航天飞机和苏联广泛开展天地往返的太空活动中,人们认识到了航天技术的迅速发展对人类社会的巨大贡献。各国在航空工业的基础上借助新技术革命第三次浪潮的东风,竞相发展航天计划,提出了雄心勃勃的发展目标:英国提出“HOTOL”空天飞机、德国提出“SANGER”航天飞机、日本提出“HOPE”航天飞机、法国提出“HERMES”航天飞机、美国提出“NASP”空天飞机,发达国家对太空空间的争夺日趋激烈。

这里提出的空天飞机的特点是全机采用热结构设计并达到完全重复使用的要求,水平起飞,单级入轨。以HOTOL为例,动力装置采用液氢空气涡轮喷气冲压/火箭复合式发动机,取名为吸气式发动机,它工作到高度26km,飞行速度为 $Ma=5$ 后,转入火箭发动机工作模式,垂直上升入轨,对结构的质量和防热要求极其严格,热结构只占其结构质量的10%。第二代航天飞机的结构设计特点是以部分热结构设计为主和冷结构+热防护系统相结合,达到部分重复使用的要求,水平起飞,两级入轨。以SANGER为例,一级用超音速飞机把二级飞行器(HORUS)用火箭发动机送入空间轨道,飞机返回地面。要实现这一壮举,困难很大,到90年代初各国研制空天飞机和航天飞机的热情有所下降。其主要原因是在技术上遇到了一时难以克服的困难和研制经费耗资太大,于是各国纷纷采取取消计划或缩减计划或合并计划的行动,有的变成了单项技术攻关,但在关键技术上的攻关工作并没有停止。近年来,美、日、欧洲时常公布一些有关第二代航天飞机研究工作的信息和初步性研究成果,如在结构和防热的设计上提出了一种新的设计思想,就是把空天飞机的承载的结构设计和热防护的隔热防热设计结合在一起,取名为热结构设计。这种新型设计对减轻质量,扩大选材品种,更新传统的结构框架,推广新的工艺技术等方面都有所创新,如选用抗氧化碳/碳复合材料、钛合金和高温合金多层蜂窝壁板材料与结

构等。

第二代航天飞机和空天飞机热防护拟采用的防热材料见表 1 - 12。

表 1 - 12 第二代航天飞机和空天飞机热防护系统拟采用的防热材料

国 别	防热材料	拟使用部位	工作温度 /	
美国 NASP 空天飞机	抗氧化碳 / 碳	机翼前缘面板、控制舱	1371 ~ 1927	试验
	碳化硅 / 碳化硅		816 ~ 1371	
	快速凝固钛合金	机身	593 ~ 837	
	高温先进柔性隔热毡	机身	1093	
	先进柔性隔热毡	机身	650	
英国 HOTOL 空天飞机	碳化硅 / 碳化硅	机头锥帽、舵面、机翼前缘	1477 ~ 1727	试验 方案
	钛合金多层壁结构	机身	927	
	碳 / PEEK	贮箱结构材料		
法国 HERMES 航天飞机	抗氧化碳 / 碳	机头锥帽、机翼前缘	1700	试验
	碳 / 碳化硅、碳化硅 / 碳化硅	盖板等	1300	
	柔性陶瓷隔热毡 RSI			
德国 SANGER 航天飞机	抗氧化碳 / 碳	机头锥帽、机翼前缘	900 ~ 1335	试验 方案
	碳 / 碳化硅	机头锥帽、机翼前缘	1000 (盖板) ≥1300 (热结构)	
	多层壁钛基、镍基合金	机身	300 ~ 1000	
	柔性隔热毡	机身	约 500	
日本 HOPE 航天飞机	抗氧化碳 / 碳	头锥、机翼前缘	1000 (盖板) 1560 (头锥)	试验
	陶瓷防热瓦	机身	550 ~ 1200	
	柔性陶瓷隔热毡 RSI	机身		

### 1.4.3 航天功能材料

航天系统 (包括运载火箭、各种战略、战术导弹、应用卫星等航天器及各类地面、舰载设备等)用于控制、跟踪、制导、侦察、预警、探测、信号捕获、信号转换与传输、信息反馈与处理以及电子对抗等所需的功能元器件各种各样,用于制备功能元器件的功能材料品种、规格十分繁多,其中关键的功能材料集中于五大类:微电子元器件材料;光电子元器件材料;信息传输、存储、显示元器件材料;传感器敏感元件材料;隐身和智能结构材料。下面仅以控制系统、卫星的遥测、遥控和跟踪为例,说明航天功能材料在实现航天飞行器航行目标中的重要作用。

#### 1.4.3.1 控制系统

控制系统是运载火箭和导弹的重要组成部分,是指挥航天飞行器飞行的“中枢”。在运载火箭和导弹发射及飞行的过程中,控制系统的功能有三,其一是控制弹(箭)按预定轨道运行,使有效载荷精确入轨或使弹头准确命中目标;功能之二,是对弹(箭)实行姿态控制,以保证在各种干扰条件下稳定飞行;功能之三是控制飞行过程中各分系统工作状态

变化和传递信息,发射前对弹(箭)进行地面检查测试,并实施发射控制演示。

控制系统除上面提到的制导系统和姿态控制系统外,还有电源配电系统和测试发控系统(放在地面部分),电源配电系统负责完成控制仪器设备的供电配电和按飞行的“工作程序”发出时序指令,控制工作状态的变化。测试发控系统除检查控制系统的性能参数外,还对弹体、发动机的电气部分进行检查,弹(箭)的发射是通过测试发控系统完成的。以上四个系统构成一个整体,控制弹(箭)的正常飞行。

构成控制系统的硬件设备,弹(箭)上部分由测量仪表、中间装置、执行机构和电源配电装置组成,地面部分由测量和发控两部分组成。惯性制导的测量仪表主要应用惯性仪表,以测量弹(箭)体的运动参数,也可应用星光敏感器、图像匹配器等多种设备进行复合制导。中间装置的功能是根据测量的弹(箭)体运动参数进行计算和综合处理,之后发出控制指令,控制执行机构工作,通过推力矢量的变化,控制弹(箭)体的姿态和运动轨迹。执行机构系统是指舵机、摇摆发动机和姿控喷管,执行机构的执行元件是电磁阀门和电爆器件。测试发控系统是发射前人与弹(箭)对话的主要接口,通过弹(箭)地通信可以掌握设备的工作情况和各种参数,并可将飞行参数向弹(箭)上的设备装订,最后控制弹(箭)发射。

控制系统的仪器设备种类繁多,使用大量的由功能材料制成的微电子元件、器件、传感器和电子线路。弹(箭)的可靠性要求高,而飞行的环境又极端恶劣,微电子元件的品种与质量直接关系到弹(箭)飞行的成功或失败。

#### 1.4.3.2 卫星的遥测、遥控和跟踪

卫星的无线电遥测、遥控和跟踪系统使用了众多的微电子、光电子元件器件,对保证卫星的正常运行起到至关重要的作用。无线电遥测系统是一个信息传输系统,卫星在轨道飞行时,必须把各部件的工作情况,如姿态是否符合要求、电源供给是否适当、仪器工作是否正常、星体内部温度是否合适等的测试数据,通过无线电遥测设备及时地传输给地面站,以便对卫星实施遥测遥控。

卫星在轨道上运行时,地面站往往要求它完成某些动作,如磁记录器的记录和放出,自旋稳定卫星的起旋,返回式卫星的返回动作等等,地面站也是通过无线电遥测设备来发送这些指令的。

当卫星的控制系统受到各种干扰力的作用而不可能完全精确地进入预定轨道时,地面站要测出它的实际轨迹并发出修正指令,使其恢复到正常轨道,测定卫星轨道参数等工作由跟踪设备来完成。

卫星和地面站之间的信息传输涉及到深空远程无线通信问题,提出了不少新的理论和技术课题,如频率选择、气象影响预测、干扰防护等需要研究解决。

从上面列举的控制系统的功能和卫星与地面站的信息传输的简要说明中,可以清楚地看出微电子元件、器件和电子线路的设计对航天器的发射成败以及在轨道上是否正常运行起到了“一两拨千斤”的极端重要的作用,在航天材料中,功能材料及其元器件的研究发展亦当属于重中之重。随着航天技术的发展,对微电子、光电子等产业部门提出了新的要求,如超大规模集成电路、微型芯片、超小型星载计算机、毫米级大功率微波器件、小型多种功能精密传感器等等。

根据各国研制发展电子元件器件的规律,为适应航天技术发展的需要,加快研究开发

应用的关键功能材料包括：

- 微电子器件材料锗/硅材料 (GeSi)；
- 微电子射频元件材料铁氧体和稀土永磁材料；
- 光电子器件量子阱材料；
- 光电子光学晶体材料；
- 传感器用功能陶瓷材料；
- 信息显示发光材料；
- 信息显示液晶材料；
- 智能结构传感元件材料；
- 智能结构驱动元件材料。

## 参 考 文 献

- 1 美国国家研究委员会著. 90 年代的材料科学与材料工程. 航空材料研究院及航空信息中心译. 北京: 航空工业出版社, 1992
- 2 曾汉民, 李成功等主编. 高技术新材料要览. 北京: 中国科学技术出版社, 1993
- 3 王道荫主编. 迈向 21 世纪的航空科学技术. 北京: 航空工业出版社, 1994
- 4 于翹. 航天材料与工艺在导弹武器研制中的地位与作用. 导弹与火箭技术, 1985, (3. 1)
- 5 H. Buhl. Advanced Aerospace Materials. Spinger—Verlag, 1992
- 6 中国大百科全书总编辑委员会. 中国大百科全书 航空航天. 北京: 中国大百科全书出版社, 1985
- 7 钱振业. 航天技术概论. 北京: 宇航出版社, 1991
- 8 于翹. 导弹与航天丛书 材料工艺卷. 北京: 宇航出版社, 1989
- 9 Gahand C K. The Illustrated Encyclopedia of space Technology, 1985

## 第二章 轻合金及超高强度钢

### 2.1 引言

轻合金和超高强度钢都是航空航天飞行器的主要结构材料。轻合金和超高强度钢的主要特点都是比强度高,综合性能好。因此,特别适合于制造航空航天飞行器。

铝合金密度小、塑性好、耐腐蚀、易加工、价格低,因此长期以来就是航空航天工业的主要结构材料,至今仍被大量用于制造飞机机体和运载火箭箭体结构。钛合金比强度高、热强性好,它的发展一开始就和在航空工业中的应用联系在一起,目前越来越多地被用于制造飞机机体和发动机中温度较高的部位,也在航天工业中有一定的应用。镁合金比铝合金和钛合金的密度更低,曾在航空和火箭上有较多的应用,但由于其耐腐蚀性较差和一些其他问题,目前在航空和航天工业中应用不多。近几年来,由于镁合金性能的改进,它在航空和航天上的应用有上升趋势。超高强度钢用于制造飞机机体和导弹弹体或运载火箭箭体上的重要承力件,也是航空航天的关键结构材料。有关轻合金和超高强度钢在航空、航天工业中应用的详细情况,可参见本书第一章 1.3.1 节飞机机体材料和 1.3.2 节发动机材料,以及 1.4.1 节运载火箭及导弹材料和 1.4.2 节航天飞行器材料。

### 2.2 铝合金

铝合金密度小、延性好、耐腐蚀、易加工、价格便宜。因此,几乎从三十年代开始,人们就企图用铝合金建造飞机。长期以来,铝合金一直被大量用于制造飞机机体和运载火箭箭体结构。近年来,纤维增强树脂基复合材料在飞机机体和运载火箭箭体结构的应用日益增多,但是铝合金至今仍是飞机机体和运载火箭箭体结构的主要结构材料。铝合金在目前的民用飞机结构上的用量约为 70% ~ 80%,在军用飞机结构上的用量约为 40% ~ 60%。在最新型的 B777 客机上,铝合金占机体结构重量的 70%。一些最新型的军用飞机 (F22, B2) 结构上大量应用纤维增强树脂基复合材料和钛合金,铝合金用量已降到 20% 以下。

#### 2.2.1 铝合金的基本特点,分类及其在航空航天上的应用

铝合金一般按其生产和加工方法分为变形铝合金和铸造铝合金两大类。此外,变形铝合金还按其能否通过热处理来进行沉淀强化,而分成不能热处理强化的铝合金和可以

热处理强化的铝合金两大类。

航空航天飞行器主要应用变形铝合金的各种半成品加工成各种零部件,或用铸造铝合金直接生产零部件。用粉末冶金技术也可生产半成品和零部件,但成本较高。用各种方法生产的以铝为基体的复合材料,通过添加颗粒、晶须及纤维等来强化,近几年来发展很快,有关复合材料的内容将在本书第五章中介绍。

### 2.2.2 合金化和沉淀强化基本原理

纯铝的强度很低,不适合作为结构材料使用。作为结构材料使用的铝合金都必须通过合金化或其他手段来提高其强度。比强度高是铝合金应用于航空航天结构的首要条件。铝合金的主要强化机理有固溶强化、沉淀强化、亚结构强化、晶粒细化强化及弥散强化等。在这些强化机理中,对铝合金而言,沉淀强化最重要,作用最大。高强度的铝合金都是沉淀强化的。

很多元素都能与铝形成合金。那些在高温时在铝中固溶度较大,而在室温时在铝中固溶度较小的合金元素,会形成各种形式的沉淀物(原子偏聚,亚稳相或稳定相)使铝强化。它们是铝合金中最主要的合金元素。室温时在铝中固溶度较大的合金元素能产生较大的固溶强化作用,也是铝合金中重要的合金元素。

在航空航天工业中使用的主要是可以热处理强化的铝合金。所谓可以热处理强化,就是可以沉淀强化。沉淀强化是铝合金成分设计以及铝合金半成品和零部件生产工艺中最重要和最有特色之处。由于沉淀强化在铝合金中的突出重要性,在这里简单地讨论一下其基本原理。

以最简单和最典型的 Al - Cu 二元系为例。图 2 - 1 为 Al - Cu 二元系的富 Al 端状态图。

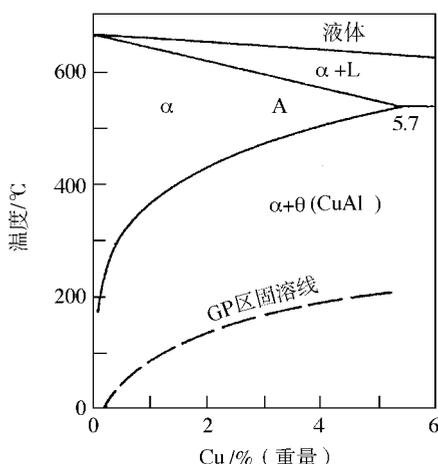


图 2 - 1 Al - Cu 二元系的富 Al 端状态图

由图中可见,Cu 在铝中固溶度在高温时较大,而在室温时 Cu 在铝中固溶度较小。因此,较多的 Cu 在高温时会固溶在 Al 中,在 500℃ 约有 4% 的 Cu 可固溶在 Al 中。如将此

含 4% 的 Cu 的合金冷却到室温,绝大部分 Cu 会以 GP 区和过渡相等形式析出。

含铜 4% 的 Al - Cu 合金在时效过程中的硬度变化曲线 (时效曲线)见图 2 - 2。

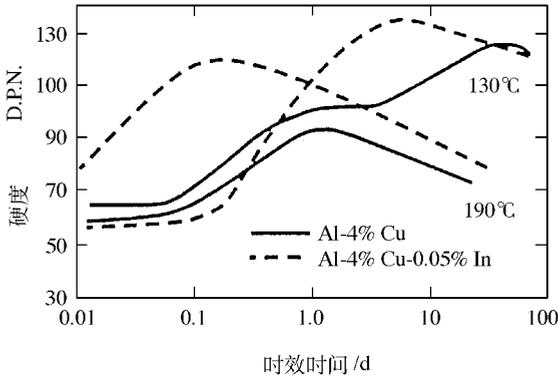


图 2 - 2 Al - 4% Cu 的时效曲线

由此图中可见,合金的强度(硬度)在时效过程中有明显的提高。这是由于在时效过程中有 GP 区和过渡相析出,而 GP 区和过渡相都会阻碍位错运动。在一些多元的复杂铝合金中,强度在时效过程中的变化更为明显。由此图中也可看到,不同时效温度对时效过程中的硬度变化有很大的影响。这是因为在不同温度下,析出物和析出过程均不同。由此图中也可看到,第三组元(在这里是 0.05% In)对时效过程有时有很大的影响。因为有些第三组元改变了原来的时效过程。

因此,铝合金的热处理是控制性能的重要手段。同一成分的合金,通过不同的热处理,可以得到相差很大的性能。对一些工业合金来说,一种新的热处理制度的研究成功,相当于开发一种新合金。

除了为强化合金而加入的元素外,铝合金中还加入一些起其他作用的元素。一些过渡族元素(Cr, Mn, Ti, Zr 等)在铝中的固溶度很小,没有多少强化作用。但是它们与铝形成一些金属间化合物,这些化合物对控制铝合金的晶粒结构有重要的作用。因此,在工业铝合金中一般都加入少量的过渡族元素。

铝合金中的杂质元素主要为 Fe, Si, K, Na 等。由于航空航天飞行器采用损伤容限设计方法,因此铝合金的断裂韧性问题受到很大的重视。研究表明,提高铝合金的纯度是改善铝合金断裂韧性的一项有效措施。这包括降低合金中的 Fe 和 Si 量,控制合金中粗大质点,以及在熔炼过程中采用除气、过滤等技术。

## 2.2.3 变形铝合金

### 2.2.3.1 变形铝合金及其状态的标记和命名

国际上,变形铝合金是按其主要合金元素来标记和命名的。这种标记法用四位数字,其第一位数字表示主要合金系,第二位数字表示合金的改型,第三和第四位数字表示合金的编号。见表 2 - 1。

表 2 - 1 国际变形铝合金的标记法

合金系	四位数字标记	合金系	四位数字标记
>99.00% 铝	1 × × ×	铝镁硅	6 × × ×
铝铜	2 × × ×	铝锌	7 × × ×
铝锰	3 × × ×	其他	8 × × ×
铝硅	4 × × ×	备用	9 × × ×
铝镁	5 × × ×		

我国变形铝及铝合金牌号表示方法从 1997 年 1 月 1 日开始使用新标准。我国变形铝及铝合金牌号表示方法的新标准,按变形铝及铝合金国际牌号注册协议组织推荐的,国际四位数字体系牌号命名方法制定。它包括国际四位数字体系牌号和四位字符体系牌号两种牌号命名方法。按化学成分,凡是已经在变形铝及铝合金国际牌号注册协议组织注册命名的铝及铝合金,直接采用国际四位字符体系牌号。按化学成分,凡是变形铝及铝合金国际牌号注册协议组织未命名的铝及铝合金,则按四位字符体系牌号的规定命名。在过渡期间,过去使用的牌号仍可继续使用,自然过渡,暂不限定过渡时间。

四位字符体系牌号命名方法类似国际四位数字体系牌号命名方法。第 1、3 和 4 位为数字,其意义与在国际四位数字体系牌号命名方法中的相同。第 2 位用英文大写字母,表示合金的改型。

变形铝及铝合金状态代号我国也已制订新国家标准,自 1997 年 1 月 1 日起实行。新国家标准接近国际通用的状态代号命名方法。合金的基础状态分为 5 种,见表 2 - 2。

T 状态细分为 TX、TXX 及 TXXX,还有消除应力状态。常见的 TX、TXX 状态见表 2 - 3 和表 2 - 4。

表 2 - 2 变形铝及铝合金状态代号

代 号	名 称
F	自由加工状态
O	退火状态
H	加工硬化状态
W	固溶热处理状态
T	热处理状态 (不同于 F、O、H 状态)

表 2 - 3 常见的 TX 状态

状态代号	热处理状态
T3	固溶、冷作、自然时效
T4	固溶、自然时效
T6	固溶、人工时效
T7	固溶、过时效
T8	固溶、冷作、人工时效

表 2 - 4 常见的 TXX 状态

状态代号	说明与应用
T73	固溶及时效以达到规定的力学性能和抗应力腐蚀性能
T74	与 T73 状态定义相同。抗拉强度大于 T73,小于 T76
T76	与 T73 状态定义相同。抗拉强度大于 T73、T74,抗应力腐蚀性能低于 T73、T74,但其抗剥落腐蚀性能仍较好

在主要状态标记符号后常带有附加符号,表示变形产品的消除应力情况。常见的有:  
51—通过拉伸消除应力。52—通过压缩消除应力。

### 2.2.3.2 航空航天工业中常用的变形铝合金

变形铝合金在飞机各部位的典型应用情况见表 2 - 5。

表 2 - 5 变形铝合金在飞机各部位的典型应用

应用部位	应用的铝合金
机身蒙皮	2024 - T3 ,7075 - T6 ,7475 - T6
机身桁条	7075 - T6 ,7075 - T73 ,7475 - T76 ,7150 - T77
机身框架/隔框	2024 - T3 ,7075 - T6 ,7050 - T6
机翼上蒙皮	7075 - T6 ,7150 - T6 ,7055 - T77
机翼上桁条	7075 - T6 ,7150 - T6 ,7055 - T77 ,7150 - T77
机翼下蒙皮	2024 - T3 ,7475 - T73
机翼下桁条	2024 - T3 ,7075 - T6 ,2224 - T39
机翼下壁板	2024 - T3 ,7075 - T6 ,7175 - T73
翼肋和翼梁	2024 - T3 ,7010 - T76 ,7150 - T77
尾翼	2024 - T3 ,7075 - T6 ,7050 - T76

在航天工业中主要应用的铝合金有 2A12 ,2A14 ,2219、6A02 ,7A04 ,7A09 ,以及 5000 系的 5A03 ,5A06 等合金。

在航空航天工业中应用较多的变形铝合金的名义成分见表 2 - 6。部分铝合金的新旧牌号对照见表 2 - 7。

表 2 - 6 航空航天常用的变形铝合金的名义成分 / %

合金	Zn	Mg	Cu	Mn	Cr	Zr	其 他
2014	—	0.5	4.4	0.8	—	—	Si0.8 ,Fe0.7 <sup>①</sup>
2017	—	0.6	4.0	0.7	—	—	Si0.5 ,Fe0.7 <sup>①</sup>
2024	—	1.5	4.4	0.6	—	—	Si0.5 <sup>①</sup> ,Fe0.5 <sup>①</sup>
2219	—	—	6.3	0.3	V0.1	0.18	Si0.2 <sup>①</sup> ,Fe0.3 <sup>①</sup>
2224	—	1.5	4.1	0.6	—	—	Si0.12 <sup>①</sup> ,Fe0.15 <sup>①</sup>
2324	—	1.5	4.1	0.6	—	—	Si0.10 <sup>①</sup> ,Fe0.12 <sup>①</sup>
2524	—	1.4	4.25	0.6	—	—	Si0.06 <sup>①</sup> ,Fe0.12 <sup>①</sup>
2519	—	0.25	5.8	0.3	V0.1	0.18	Si0.2 <sup>①</sup> ,Fe0.3 <sup>①</sup>
6013	—	1.0	0.8	0.35	—	—	Si0.8 ,Fe0.30 <sup>①</sup>
7010	6.2	2.35	1.7	—	—	0.1	Si0.12 <sup>①</sup> ,Fe0.15 <sup>①</sup>
7049	7.7	2.45	1.6	—	0.15	—	Si0.25 <sup>①</sup> ,Fe0.35 <sup>①</sup>

(续)

合金	Zn	Mg	Cu	Mn	Cr	Zr	其他
7050	6.2	2.25	2.3	—	—	0.1	Si0.12 <sup>①</sup> Fe0.15 <sup>①</sup>
7055	8.0	2.05	2.3	—	—	0.1	Si0.1 <sup>①</sup> Fe0.15 <sup>①</sup>
7075	5.6	2.5	1.6	—	0.23	—	Si0.4 <sup>①</sup> Fe0.4 <sup>①</sup>
7079	4.3	3.2	0.6	0.2	0.15	—	Si0.3 <sup>①</sup> Fe0.4 <sup>①</sup>
7150	6.4	2.35	2.2	—	—	0.1	Si0.12 <sup>①</sup> Fe0.15 <sup>①</sup>
7178	6.8	2.8	2.2	—	0.23	—	Si0.4 <sup>①</sup> Fe0.5 <sup>①</sup>
7475	5.7	2.25	1.6	—	0.21	—	Si0.10 <sup>①</sup> Fe0.12 <sup>①</sup>
①最大值。							
注：大部分铸锭法生产的铝合金含有约 0.05% ~ 0.1% Ti 以细化铸锭晶粒。							

表 2 - 7 部分铝合金的新旧牌号对照

旧牌号	新牌号	旧牌号	新牌号	旧牌号	新牌号
LF21	3A21	LY10	2A10	LD2	6A02
LF2	5A02	LY11	2A11	LD5	2A50
LF3	5A03	LY12	2A12	LD6	2B50
LF6	5A06	LY16	2A16	LD7	2A70
LY1	2A01	LC3	7A03	LD8	2A80
LY2	2A02	LC4	7A04	LD9	2A90
LY6	2A06	LC9	7A09	LD10	2A14

### 2.2.3.3 不能热处理强化的铝合金

不能热处理强化的铝合金也称为热处理不强化铝合金。这类合金主要靠加工硬化、固溶强化 (Al - Mg)、弥散强化 (Al - Mn) 或几种方式 (Al - Mg - Mn) 共同作用。但是, 这类合金的强度相对较低, 在航空航天上应用不是太多。主要有:

Al - Mn 系合金 (3000 系列)。我国常用的有 3A21 等。

Al - Mg 系合金 (5000 系列)。我国常用的有 5A02、5A03、5A06 等。

### 2.2.3.4 可以热处理强化的铝合金

可以热处理强化的铝合金的强度高, 是在航空航天上主要应用的铝合金。主要有: Al - Cu - Mg 和 Al - Cu - Mn 系合金 (2000 系列), Al - Mg - Si 系合金 (6000 系列), Al - Zn - Mg - Cu 系合金 (7000 系列) 等。

航空航天应用最多的变形铝合金是 2000 系和 7000 系合金。近来, 6000 系和含 Li 的 8000 系合金也有一定的应用。

航空航天用 2000 系合金的代表是 2024, 其名义成分是 Al - 4.4Cu - 1.5Mg - 0.6Mn。

2024 广泛用于各种航空航天结构,属中强度的热处理强化合金。它在 T3 状态下断裂韧性高,疲劳裂纹扩展速率低。但 2024 合金的抗蚀性不够好,有时会产生晶间腐蚀,薄板一般包铝后使用。如果 2024 合金需要用于 120 ~ 150 ,应在 T8 状态,此时合金的抗蚀性较好。2024 系列中目前最新的、性能最好的合金是 2524。其韧性和抗疲劳性能均较 2024 有重大的改进。2524 已成功用于 B777 客机。2000 系中的 2219 合金的耐热性较高,其低温性能和焊接性能也很好,常用于液体推进剂贮箱。

航空航天用 7000 系合金的代表是 7075,其名义成分是 Al - 5.6Zn - 2.5Mg - 1.6Cu - 0.26Cr。7075 在 T6 状态强度最高,但合金的抗蚀性差,断裂韧性也不高。7075 合金早在 1943 年就已研究成功,但由于其应力腐蚀倾向严重而无法广泛应用。1960 年发明了 T73 处理,解决了应力腐蚀问题,使合金得到了广泛的应用。不过 T73 处理使合金强度下降约 15%。后来还研究了 T76 处理,使合金强度有所提高。7475 是 7075 系列中损伤容限性能最好的合金。7000 系合金中的 7050 合金用 Zr 代 Cr 来控制合金再结晶,合金淬透性好,可用于大规格厚截面半成品。7055 是目前铝合金中合金化程度最高,强度也最高的铝合金。近期研究成功的 T77 热处理工艺,使此合金在高强度下仍能保持较高的断裂韧性和良好的应力腐蚀抗力。7055 - T77 已成功用于 B777 客机的主结构。

2024 和 7075 合金都是 20 世纪 30 ~ 40 年代研制成功的合金,至今仍在大量使用。当然,这些合金已经过改进和改型。特别是,发展了各种高纯合金,使合金的综合性能有很大提高。

2024 系列和 7075、7050 系列的高纯合金的主要成分和杂质含量见表 2 - 8 与表 2 - 9。

表 2 - 8 2024 系列主要成分和杂质含量 / %

合金	Cu	Mg	Mn	Si	Fe
2024	3.8 ~ 4.9	1.2 ~ 1.8	0.3 ~ 0.9	0.5	0.5
2124	3.8 ~ 4.9	1.2 ~ 1.8	0.3 ~ 0.9	0.2	0.3
2224	3.8 ~ 4.4	1.2 ~ 1.8	0.3 ~ 0.9	0.12	0.15
2324	3.8 ~ 4.4	1.2 ~ 1.8	0.3 ~ 0.9	0.10	0.12
2524	4.0 ~ 4.5	1.2 ~ 1.6	0.45 ~ 0.7	0.06	0.12

表 2 - 9 7075、7050 系列主要成分和杂质含量 / %

合金	Zn	Mg	Cu	Cr	Zr	Si	Fe
7075	5.1 ~ 6.1	2.1 ~ 2.9	1.2 ~ 2.0	0.18 ~ 0.28		0.40	0.50
7175	5.1 ~ 6.1	2.1 ~ 2.9	1.2 ~ 2.0	0.18 ~ 0.28		0.15	0.20
7475	5.2 ~ 6.2	1.9 ~ 2.6	1.2 ~ 1.9	0.18 ~ 0.25		0.10	0.12
7050	5.7 ~ 6.7	1.9 ~ 2.6	2.0 ~ 2.6	0.04	0.08 ~ 0.15	0.12	0.15
7150	5.9 ~ 6.9	2.0 ~ 2.7	1.9 ~ 2.5	0.04	0.08 ~ 0.15	0.12	0.15

合金	Zn	Mg	Cu	Cr	Zr	Si	Fe
7055	7.6~8.4	1.8~2.3	2.0~2.6	0.04	0.08~0.25	0.10	0.15

一般地说,7000系合金的强度较高,适合用于需要高强度的部位。2000系合金的损伤容限性能较好,适合用于需要高损伤容限性能的部位。

2000系合金和7000系合金的性能特点比较见图2-3与图2-4。

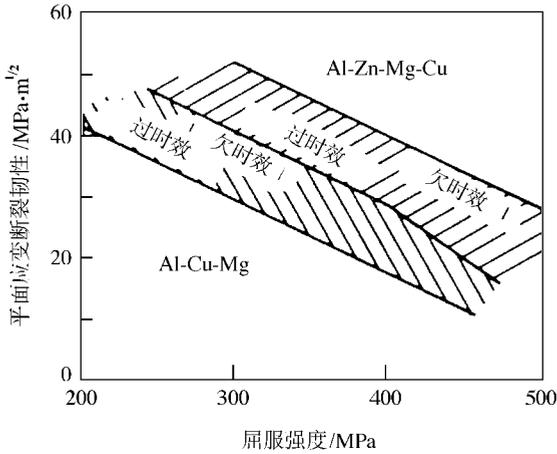


图 2-3 2000系合金和7000系合金的断裂韧性比较

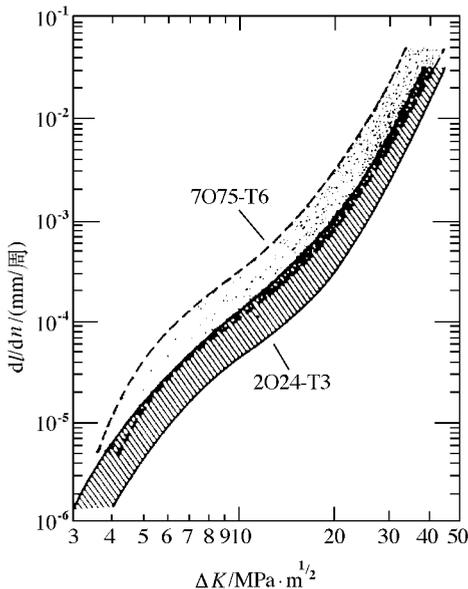


图 2-4 2000系合金和7000系合金的疲劳裂纹扩展速率比较

除2000系和7000系合金外,6000系合金也在飞机机体上使用。6000系合金的密度

比 2000 系合金小,有很好的抗蚀性。近年发展的 6013 合金,其强度接近 2024 薄板,不包铝使用。近年来 Sc 在铝合金中的作用受到较多关注,特别是 Al - Mg - Sc 系合金。俄罗斯对 Sc 在铝合金中的作用研究较多,西方也在发展加 Sc 的铝合金。

## 2.2.4 铸造铝合金

### 2.2.4.1 铸造铝合金及其状态的标记和命名

我国铸造铝合金牌号由 ZAl、主要合金化元素符号以及表明合金化元素名义百分含量的数字组成。当合金元素多于两个时,合金牌号中应列出足以表明合金主要特性的元素符号及其名义百分含量的数字。合金元素符号按其名义百分含量递减的次序排列。除基体元素的名义百分含量不标注外,其他合金化元素的名义百分含量均标注于该元素符号之后。对那些杂质含量要求严,性能高的优质合金,在牌号后面标注大写字母“A”以表示优质。如 ZAlSi7MgA 等。

我国铸造铝合金代号由字母 ZL 及其后面的三个阿拉伯数字组成。ZL 后面第一个数字表示合金系列。其中 1、2、3、4 分别表示铝硅、铝铜、铝镁、铝锌系列合金,ZL 后面第二、三两位数字表示顺序号。优质合金,在代号后面标注大写字母“A”。如 ZAlSi7MgA 牌号的优质铸造铝合金的代号是 ZL101A。

国际上铸造铝合金牌号也是用主要合金化元素符号以及表明合金化元素名义百分含量的数字组成的。如与我国的 ZAlSi7MgA 牌号的优质铸造铝合金(代号是 ZL101A)相近的是 Al - Si7Mg。

美国铸造铝合金牌号是四位数字标记法。第一位数字代表合金系,如 3XX, X 代表最常用的 Al - Si - Mg, Al - Si - Cu, Al - Si - Cu - Mg 系, 2XX, X 代表 Al - Cu 系等。中间两位数字表示不同合金。小数点后的数字表示产品形式, 0 为铸件, 1 为铸锭。四位数字前的字母表示合金改型。如与我国的 ZAlSi7MgA 牌号的优质铸造铝合金(代号是 ZL101A)相近的是 A356. 0。

我国铸造铝合金的铸造方法、变质处理代号为：

S——砂型铸造

J——金属型铸造

R——熔模铸造

K——壳型铸造

B——变质处理

铸造铝合金的状态代号为：

F——铸态

T1——人工时效

T2——退火

T4——固溶处理加自然时效

T5——固溶处理加不完全人工时效

T6——固溶处理加完全人工时效

T7——固溶处理加稳定化处理

T8——固溶处理加软化处理

### 2.2.4.2 铸造铝合金的合金化特点

铸造铝合金中的主要合金元素为 Si、Cu、Mg、Zn 及稀土等。

Si 是铸造铝合金中最常用的合金元素。在这类合金中由于存在大量 Al - Si 共晶体而具有很好的流动性,铸造性能优异。这类合金一般为亚共晶或共晶成分,须经变质处理以细化组织。在 Al - Si 系中加入 Mg 和 Cu 而形成的合金可以通过沉淀强化提高强度。如 356 合金 (Al - 7Si - 0.3Mg),通过  $Mg_2Si$  的沉淀强化产生较大的强化效果,在航空和汽车工业中有广泛的应用。此外,这类合金的抗蚀性和焊接性均较好。在各工业部门应用的铸造铝合金中,Al - Si 系合金占绝大部分。

Al - Cu 系铸造铝合金具有高的强度和耐热性。在 Al - Cu 系中加入过渡族元素可以进一步提高这类合金的耐热性。多年来用于柴油机活塞和飞机发动机气冷汽缸头的 242 合金 (Al - 4Cu - 2Ni - 1.5Mg)就是这类合金。在 Al - Cu 系中加入少量 Ag 可以明显提高沉淀强化效果,提高合金强度,如 201.0 合金 (Al - 4.7Cu - 0.7Ag - 0.35Mg)。在这类合金中加入稀土元素能进一步提高合金的耐热性。

Al - Mg 系铸造铝合金具有良好的抗蚀性和切削加工性,但其铸造性能较差。

Al - Zn 系铸造铝合金可以不进行热处理,但其抗蚀性差、密度高、铸造热裂倾向性大,故应用较少。

铸造铝合金的发展方向是高强、耐高温以及耐磨等。提高原材料纯度,复杂合金化,改进热处理工艺,采用优质熔铸技术,应用热等静压技术 (HIP) 等均为提高铸造铝合金性能的重要手段。

### 2.2.4.3 航空航天常用铸造铝合金

航空航天常用铸造铝合金见表 2 - 10。

表 2 - 10 航空航天常用铸造铝合金

合金牌号	代号	合金牌号	代号	合金牌号	代号
ZAlSi7Mg	ZL101	ZAlSi8MgBe	ZL116	ZAlCu5MnCdVA	ZL205A
ZAlSi7MgA	ZL101A	ZAlSi20Cu2RE1	ZL117	ZAlRE5Cu3Si2	ZL207
ZAlSi12	ZL102	ZAlCu5Mn	ZL201	ZAlCu5Ni2CoZr	ZL208
ZAlSi9Mg	ZL104	ZAlCu5MnA	ZL201A	ZAlMg10	ZL301
ZAlSi5Cu1Mg	ZL105	ZAlCu4	ZL203	ZAlMg5Si1	ZL303
ZAlSi7Mg1A	ZL114A	ZAlCu5MnCdA	ZL204A	ZAlZn10Si7	ZL401

国外航空航天最常用于优质铸件的两个铝合金是 A357 - T6 与 A201 - T7。其名义成分见表 2 - 11。

表 2 - 11 A357 与 A201 的名义成分 / %

合金	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Ti	Be	Ag
A201.0	0.1 <sup>①</sup>	0.15 <sup>①</sup>	4.6	0.35	0.35	0.25	—	0.7

合金	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Ti	Be	Ag
A357.0	7.0	0.2 <sup>①</sup>	0.2 <sup>①</sup>	0.1 <sup>①</sup>	0.55	0.15	0.05	—
①最大值。								

### 2.2.5 含锂铝合金

习惯上将含锂的铝合金称为铝锂合金,但这不大合理。因为这些合金中的锂经常并不是含量最多的合金元素。

锂是最轻的金属元素。它的密度为  $0.53\text{g/cm}^3$ ,只有水的密度的一半,仅有铝的五分之一。显然,铝合金中加入锂,将使其密度降低。而且,含锂铝合金在淬火和时效时析出大量的  $\delta'$  相,使合金的强度提高。含锂铝合金的比强度超过传统的铝合金的比强度。含锂铝合金的另一优点是其弹性模量高,其比刚度超过传统的铝合金的比刚度。合金中每加入 1% 的 Li,约降低密度 3%,提高弹性模量 5%。因此,航空航天工业对含锂铝合金的发展一直有极大的兴趣。目前含锂铝合金没有得到广泛应用的原因,除了技术方面之外,价格较高也是重要因素。含锂铝合金的价格一般要比常规铝合金高 2 到 4 倍,应用部门还不能接受此价位。目前含锂铝合金在航空航天工业上的应用还不多,在我国也只有少量应用。

#### 2.2.5.1 含锂的工业铝合金在西方国家的发展

第一个含锂的工业铝合金是美国铝业公司 (Alcoa) 在 1958 年研制出的 2020 合金。2020 合金的名义成分为  $\text{Al} - 4.5\text{Cu} - 1.1\text{Li} - 0.5\text{Mn} - 0.2\text{Cd}$ 。2020 合金具有高的比强度和比刚度,优良的耐蚀性和疲劳性能,曾被用于一种军用飞机的主结构。但后来发现 2020 合金的断裂韧性很低,不能满足飞机结构的损伤容限要求。因此 2020 合金在 70 年代就停止生产了。在 70~80 年代西方国家发展了  $\text{Al} - \text{Li} - \text{Cu} - \text{Mg} - \text{Zr}$  系的几个含锂的工业铝合金 2090, 2091, 8090 等。这些合金的技术现在已经相当成熟,已可生产各种类型和规格的半成品,并获得了一定的应用。但是这一代合金的性能没有达到预期的目标,还不能大量地代替 2000 系和 7000 系合金作为航空航天的主体结构材料。近年来在  $\text{Al} - \text{Cu} - \text{Li}$  系的 049 基础上发展起来的 2195, 2197 等合金的性能有很大的改进,已经基本克服了 2090, 2091, 8090 等含锂的铝合金存在的问题,并已开始有重要的应用。2197 合金已用于 F16 的改型,用于机身尾部隔框。2195 合金已成功地用于航天飞机的外推进剂贮箱,据报道能减轻质量达 3400kg 之多。

几种西方国家的工业含锂铝合金见表 2 - 12。

表 2 - 12 几种西方国家的工业含锂铝合金的名义成分 / %

合金	Li	Cu	Mg	Mn	Zr	其他
2020	1.3	4.5	—	0.55	—	0.25Cd
2090	2.2	2.7	—	—	0.1	—
2091	2.0	2.1	1.5	—	0.1	—

合金	Li	Cu	Mg	Mn	Zr	其他
2095	1.3	4.2	0.4	0.25	0.10	0.4Ag
2195	1.0	4.0	0.4	0.25	0.10	0.4Ag
2197	1.5	2.8	0.25	0.3	0.12	—
8090	2.4	1.3	0.9	—	0.1	—

### 2.2.5.2 含锂的工业铝合金在苏联和俄罗斯的发展

在 50 ~ 60 年代 苏联发展了 Al - Mg - Li 系合金 1420。1420 的名义成分是 Al - 5Mg - 2Li - 0.1Zr (或 0.4Mn)。此合金密度低,焊接性好,但其强度较低。1420 合金在苏联和俄罗斯的航空航天工业中得到了大量应用,但至今未在西方国家获得应用。近年来在 1420 中加入 Sc (称 1421 合金)强度明显地提高,焊接性能进一步改善。苏联和俄罗斯发展了一系列的含锂铝合金,见表 2 - 13。与西方不同,含锂铝合金在苏联和俄罗斯的航空航天工业中已有大量应用。

表 2 - 13 几种苏联和俄罗斯的工业含锂铝合金的名义成分 / %

合金	Li	Cu	Mg	Sc	Zr
1420	2.0	—	5.2	—	0.12
1421	2.0	—	5.2	0.15	0.12
1423	2.0	—	3.7	0.15	0.08
1430	1.7	1.6	2.7	—	0.11
1440	2.4	1.6	0.9	—	0.11
1450	2.1	3.0	—	—	0.12

### 2.2.6 粉末铝合金

用快速凝固技术 (RS)和机械合金化技术 (MA)可以获得远离平衡态的组分和结构,可扩大元素的固溶度,大大细化晶粒和第二相,大大减轻甚至消除偏析,以及形成非平衡的晶态或准晶态金属间化合物相,甚至形成金属玻璃。RS 法可以获得合金粉、箔、丝及薄带等,而 MA 法只能获得合金粉末。然后采用粉末冶金技术 (PM)制备块状材料。

用 RS 法生产的较成熟的合金有 7090 及 7091 等。其名义成分见表 2 - 14。合金含 Co 还含 O。这两种合金的挤压型材和模锻件的典型性能列于表 2 - 15。

表 2 - 14 7090 及 7091 名义成分 / %

合金	Zn	Mg	Cu	Co	O	Al
7090	8.2	2.5	1.0	1.4	0.35	余量
7091	6.5	2.5	1.5	0.4	0.35	余量

表 2 - 15 7090 和 7091 合金的挤压型材和模锻件的典型性能

合金	7090 型材		7090 锻件		7091 型材		7091 锻件	
	纵向	横向	纵向	横向	纵向	横向	纵向	横向
$\sigma_y$ /MPa	586	538	579	545	545	510	531	496
$\sigma_b$ /MPa	627	593	614	579	593	552	579	545
$\delta$ /%	10	6	10	4	12	8	13	9

7090 和 7091 合金强度很高,并具有较高的应力腐蚀抗力。其韧性也比传统的铸锭法生产的合金为优。在疲劳性能方面,光滑试样和缺口试样的 S - N 曲线均较高,但疲劳裂纹扩展速率在低  $\Delta K$  范围内较高。这是由于超细晶粒的原因,可通过特殊工艺使晶粒长大而得到改善。

用 RS 法生产的较成熟的高强铝合金还有 MR61 (Al - 8.5Zn - 2.5Mg - 1.5Cu - 0.6Co - 0.2Zr), MR64 (Al - 7.4Zn - 2.4Mg - 2.1Cu - 0.3Co - 0.2Zr) 及 CW67 (Al - 9.0Zn - 2.5Mg - 1.5Cu - 0.14Zr - 0.1Ni) 等合金,性能均十分优异。

用 MA 法生产的铝合金较成熟的有 IN - 9052 及 IN - 9021。其名义成分见表 2 - 16。合金含有相当多的 C 和 O。

表 2 - 16 IN - 9052 及 IN - 9021 的名义成分 /%

合金	Cu	Mg	O	C	Al
IN - 9052		4	0.8	1.1	余量
IN - 9021	4	1.5	0.8	1.1	余量

IN - 9052 合金具有 MA 法生产的合金的特有的超细晶粒和亚结构强化效应,它以 Mg 固溶强化,用  $Al_2O_3$  和  $Al_3O_4$  弥散强化。合金组织非常均匀,不需要热处理,具有极好的一般腐蚀和应力腐蚀抗力。IN - 9021 是用 MA 法生产的 2000 系铝合金,在 T4 状态使用,强度更高,合金的弹性模量也有所提高。合金具有很好的一般腐蚀和应力腐蚀抗力,疲劳裂纹扩展速率比 7075 合金还低。在表 2 - 17 中对 IN - 9052、IN - 9021 合金锻件与 7075 合金锻件的性能进行了比较。IN - 9052、IN - 9021 合金锻件的性能明显地高于 7075 合金锻件的性能,特别是短横向性能的改善十分突出。

表 2 - 17 IN - 9052、IN - 9021 锻件与 7075 锻件性能比较

合金	位向	$\sigma_y$ /MPa	$\sigma_b$ /MPa	$\delta$ /%
IN - 9052	纵向	560	595	6
	短横向	550	568	2.5
IN - 9021 (T4)	纵向	597	625	14
	短横向	585	597	11

合 金	位 向	$\sigma_y$ /MPa	$\sigma_b$ /MPa	$\delta$ /%
7075 (T7)	纵向	407	483	8
	短横向	372	448	4

传统铝合金的使用温度在 200℃ 以下,温度较高时组织不稳定,导致性能下降。用快速凝固技术和机械合金化技术可以获得远离平衡态的组分和结构,可扩大合金元素的固溶度,大大细化晶粒和第二相,但同样在温度较高时组织不稳定。要防止铝合金在温度较高时组织不稳定,原则上要求添加的合金元素在铝中的平衡固溶度很低和扩散速率很低。Fe、Ni、Co、Cr、Ti、V、Ce 等满足这些要求,这些元素与铝形成各种金属间化合物。此外,还可以加入碳化物和氧化物。这些化合物在高温下均较稳定。近年来对 Al - Fe - Ce 和 Al - Fe - V - Si 系列耐热铝合金的研究有较大进展。采用快速凝固技术和机械合金化技术可以适量加入这些元素。用机械合金化技术比用快速凝固技术可以获得更有效的弥散强化。机械合金化技术的制品晶粒极细,弥散物更细,分布也更均匀。引入的氧化物和碳化物在高温时很稳定。用快速凝固技术得到的粉末再用机械合金化技术,就能更有效地提高合金的耐热性。

## 2.3 钛合金

钛合金是航空、航天器的关键结构材料。钛合金的密度小、强度高、耐腐蚀性好、热强度高,在航空、航天工业中得到越来越多的应用,特别是用于飞机机体和发动机中要求强度高及热强度好的部位。钛合金在新型战斗机的机体结构上的用量已经超过了铝合金,在美国的 F - 22 新型战斗机中钛合金用量已达整机结构重量的 41%。钛合金在新型民用飞机的机体结构上的用量也在增长,在 B777 飞机中钛合金用量已达整机结构重量的 7%。B777 飞机使用的各种钛合金可见表 2 - 18。在先进发动机上钛合金用量一般要占发动机结构重量的 25% ~ 40%。在航天工业中钛合金主要用于制造运载火箭的各种压力容器,部分卫星结构零部件,以及战术导弹弹体中要求强度高及热强度好的部位,如空气舵舵体等构件。有关钛合金在航空、航天工业中应用的详细情况,可参见本书第一章

表 2 - 18 B777 飞机中使用的钛合金

合 金	条 件	抗拉强度 /MPa	材料类型
工业纯钛	退火	345 ~ 550	薄板,厚板,棒
Ti - 3Al - 2.5V	CWSR <sup>①</sup>	860	液体管道
	退火	690	蜂窝芯
Ti - 6Al - 4V	退火	895	所有形式产品
	退火	895	锻件
	STA <sup>②</sup>	1100	紧固件

合金	条件	抗拉强度/MPa	材料类型
Ti - 10V - 2Fe - 3Al	STA	1190	锻件
Ti - 15v - 3Cr - 3Al - 3Sn	STA	1035	薄板
	STA	1140	铸件
Ti - 3Al - 8V - 6Cr - 4Mo - 4Zr	冷拔 + 时效	1240 ~ 1450	弹簧
Beta - 21S	STA	860 或更高	发动机短舱部位

①CWSR——冷加工加消除应力。  
②STA——固溶处理加退火。

1.3.1 节飞机机体材料和 1.3.2 节发动机材料,以及 1.4.1 节运载火箭及导弹材料和 1.4.2 节航天飞行器材料。

### 2.3.1 钛合金的合金化原理和合金分类

#### 2.3.1.1 钛合金的合金化原理

钛在 882 有同素异构转变。在 882 以下温度是密排六方结构 ( $\alpha$ ),在 882 以上是体心立方结构 ( $\beta$ )。这种相变使得钛合金可以具有  $\alpha$ 、 $\beta$  或  $\alpha + \beta$  双相混合显微组织,使得钛合金可以通过热处理在较大范围内控制显微组织,从而控制合金性能。

钛的合金化,主要取决于加入的合金元素是稳定  $\alpha$  相的,还是稳定  $\beta$  相的。而这又决定于键合电子数。电子/原子的比值低于 4 的合金元素稳定  $\alpha$  相,比值大于 4 的合金元素稳定  $\beta$  相,比值等于 4 的合金元素为中性。

钛合金的相图有多种不同类型,有的相图十分复杂。习惯上常利用伪二元系的富钛截面将钛合金的相图分成三种类型,见图 2-5。

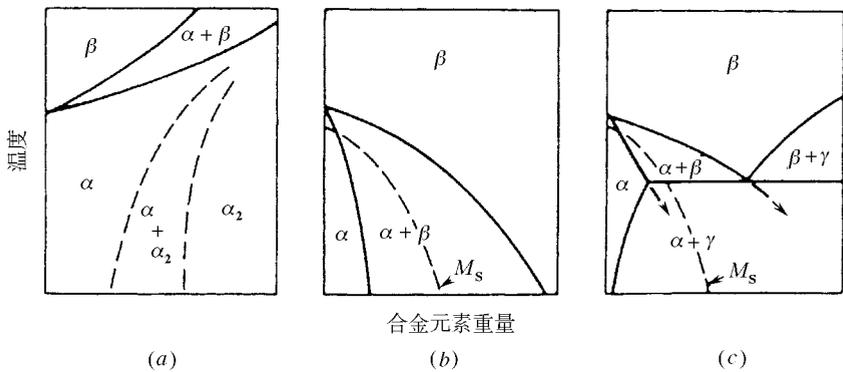


图 2-5 三种类型的钛合金相图

图中的点线在 (a) 中是参考用的 Ti - Al 系,在 (b) 中和 (c) 中表示马氏体开始转变温度 ( $M_s$ )。

稳定  $\alpha$  相的元素扩大  $\alpha$  相区,提高  $\alpha/\beta$  转变点。这类元素较少,其中最重要的是铝和氧(图 2-5 (a))。锆、锡和硅对  $\alpha$  和  $\beta$  都是中性的。稳定  $\beta$  相的元素可分成两类:形

成与  $\beta$  同晶型的 (图 2-5 (b)) 和形成与  $\beta$  共析的 (图 2-5 (c))。但是,许多合金中的共析反应非常慢,以致实际上合金的表现就如没有这种反应一样。稳定  $\beta$  相的置换元素中钼和钨的作用最大。但是很少用钨,因为它的密度大,在合金制备过程中又容易发生偏析。钒是另一种常用的  $\beta$  稳定元素,但在高温时其效果不如钼。

### 2.3.1.2 钛合金分类及其主要特征

钛合金一般分成三大类:  $\alpha$  型合金、 $\alpha + \beta$  型合金、 $\beta$  型合金。这三类钛合金的主要特征可见图 2-6。

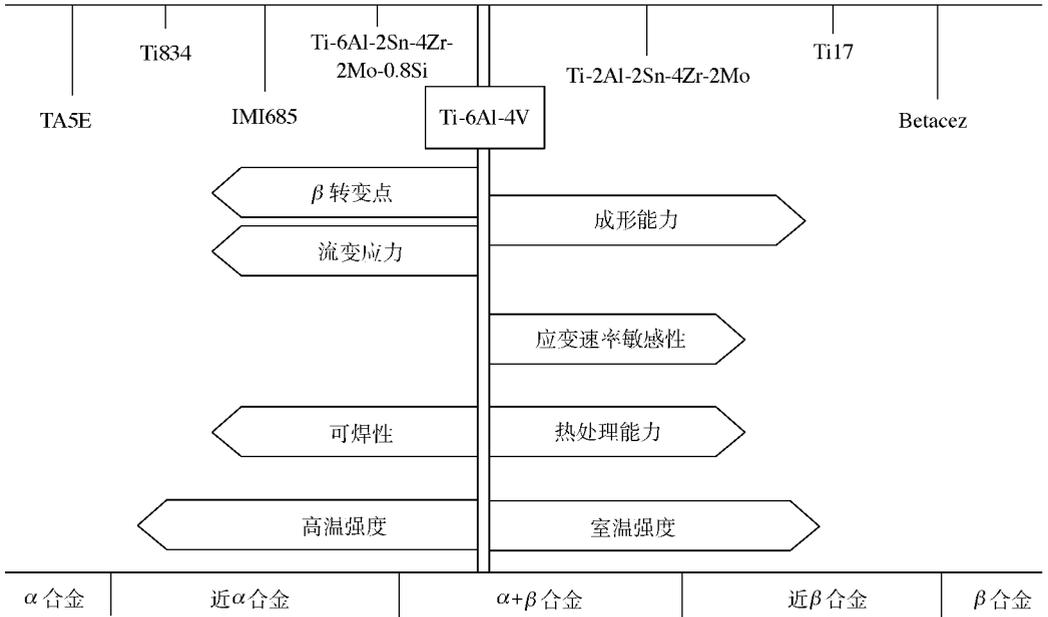


图 2-6  $\alpha$  型合金、 $\alpha + \beta$  型合金、 $\beta$  型合金的主要特征

一般地说  $\alpha$  型合金热强性好、可焊,但热加工困难。 $\beta$  型合金室温强度高,成型容易,可热处理。而  $\alpha + \beta$  型合金介于两者之间,可以通过热加工和热处理较大范围地调整其显微组织和性能。

### 2.3.2 变形钛合金

我国变形钛合金的牌号有二十多个,这些合金的名义化学成分组可见表 2-19。表中钛合金牌号中的 ABC 分别表示  $\alpha$  型、 $\beta$  型和  $\alpha + \beta$  型合金,数字为顺序号。

表 2-19 我国变形钛合金的牌号和名义化学成分组

牌号	化学成分组	牌号	化学成分组
TAD	碘法钛	TB2	Ti - 5Mo - 5V - 8Cr - 3Al
TA0	工业纯钛	TB3	Ti - 3.5Al - 10Mo - 8V - 1Fe
TA1	工业纯钛	TB4	Ti - 4Al - 7Mo - 10V - 2Fe - 1Zr
TA2	工业纯钛	TC1	Ti - 2Al - 1.5Mn
TA3	工业纯钛	TC2	Ti - 4Al - 1.5Mn

牌号	化学成分组	牌号	化学成分组
TA4	Ti - 3Al	TC3	Ti - 5Al - 4V
TA5	Ti - 4Al - 0.005B	TC4	Ti - 6Al - 4V
TA6	Ti - 5Al	TC6	Ti - 1.5Cr - 2.5Mo - 0.5Fe - 0.3Si
TA7	Ti - 5Al - 2.5Sn	TC9	Ti - 6.5Al - 3.5Mo - 2.5Sn - 0.3Si
TA7ELI <sup>①</sup>	Ti - 5Al - 2.5Sn (ELI)	TC10	Ti - 6Al - 6V - 2Sn - 0.5Cu - 0.5Fe
TA9	Ti - 0.2Pd	TC11	Ti - 6.5Al - 3.5Mo - 1.5Zr - 0.3Si
TA10	Ti - 0.3Mo - 0.8Ni	TC12	Ti - 4Mo - 4Cr - 2Zr - 2Sn - 1Nb
① ELI 表示超低间隙。			

除表内所列的合金外,我国还在高温钛合金和高强钛合金方面作过很多研究,研制了几种合金,如 Ti - 55, Ti - 60 和 Ti - 600 等,有的已获得一定应用。有关高温用的钛合金的详细情况可参见本书第三章 3.3 节高温钛合金。

### 2.3.2.1 $\alpha$ 钛合金

$\alpha$  钛合金的主要合金元素是 Al, 还有中性元素 Sn 和 Zr。这些元素均产生固溶强化。间隙元素 O、N 起间隙强化作用。 $\alpha$  钛合金还含有一些其他合金元素。 $\alpha$  钛合金可以细分为三大类:全  $\alpha$  钛合金、近  $\alpha$  钛合金和时效强化钛合金。

加入钛中的  $\alpha$  稳定元素总量是有限制的,“铝当量”超过 9% 后钛合金会发生一种有序反应而脆化。铝当量可按下面的经验公式计算:

$$\text{Al} + 1/3\text{Sn} + 1/6\text{Zr} + 10(\text{O} + \text{C} + 2\text{N})$$

#### (1) 全 $\alpha$ 钛合金

这类合金主要有工业纯钛(实际上是 Ti - O 合金)和 Ti - 5Al - 2.5Sn。合金强度不高,但其热稳定性好,蠕变强度较高。这类合金在很低温度下仍有良好的延性,而且容易焊接。工业纯钛是应用非常广泛的工业钛合金。可以通过控制氧含量来得到不同强度级别的工业纯钛。

#### (2) 近 $\alpha$ 钛合金

这类合金是为高温使用的,主要应用于航空发动机中工作温度低于 600 的零部件。近  $\alpha$  钛合金中有高达 2% 的  $\beta$  稳定化元素,其组织中有少量  $\beta$  相,锻造性能有所改善。但由于  $\beta$  相的数量太少,合金不可能通过  $\beta$  相的分解来强化。这类合金的机械性能可通过马氏体的形成和  $\alpha/\alpha'$  显微组织的控制来调整。大多数这类合金是在  $\alpha + \beta$  相区进行锻造和热处理的,在其显微组织内总有初生  $\alpha$  相。如在  $\beta$  相区处理可以进一步改善合金的蠕变性能。这类合金中的重要合金有 Ti - 11Sn - 2.25Al - 5Zr - 1Mo - 0.2Si (IMI679), Ti - 8Al - 1Mo - 1V (Ti - 811), Ti - 6Al - 2Sn - 4Zr - 2Mo - 0.1Si (Ti - 6242), Ti - 6Al - 5Zr - 0.5Mo - 0.25Si (IMI685) ( $\beta$  相区进行锻造和热处理的合金)和 Ti - 5.5Al - 3.5Sn - 3Zr - 0.25Mo - 1Nb - 0.3Si (IMI829) ( $\beta$  相区进行锻造和热处理的合金,可应用于 600 )等。有关高温用的钛合金的详细情况可参见本书第三章 3.3 节高温钛合金。

(3) Ti - Cu 时效强化合金

Ti - 2.5Cu (IMI230)合金是可以热处理强化的薄板材料。通过 805 固溶处理、空冷或油淬、400 和 475 两次时效, Ti<sub>2</sub>Cu 相以亚稳形式沉淀而使合金得以强化。如果合金在时效前冷变形,其强化效果还能进一步提高。此合金可以焊接,焊后采用双重时效处理可以恢复其强度。

2.3.2.2 α+β 钛合金

这类合金可以通过热处理在很大范围内控制其显微组织,从而改变其性能。这类合金的典型代表是 Ti - 6Al - 4V (IMI318)。Ti - 6Al - 4V 研制成功很早,应用非常广泛,其产量几乎达钛合金总产量的一半。此合金具有较高的强度和较好的成型性。

α+β 型钛合金通常用于退火状态。合金由 β 相区或 α+β 相区缓慢冷却可以在厚截面上得到均匀的组织。β 相区退火后的显微组织是 α 相在 β 基体内形成魏氏板条,板条尺寸取决于冷却速率,而 β 本身可能转变成马氏体 α',在冷却速率低时合金具有网篮组织。α+β 相区退火通常在 700 左右进行,这一处理能消除应力,形成由 α 晶粒和转变后的 β 晶粒组成的等轴组织,β 晶粒转变成魏氏 α。适当地调整加工和退火过程可以控制晶粒大小。合金常常采用二次退火,使合金元素在两相间重新分配,其目的是增加 β 相的合金元素浓度从而增加合金在高温时的稳定性。

α+β 型钛合金的退火后的组织和性能与合金在退火前是在 β 相区还是在 α+β 相区变形有关。表 2 - 20 列出了在 β 相区及在 α+β 相区锻造的 Ti - 6Al - 4V 合金的力学性能。

表 2 - 20 在 β 相区及在 α+β 相区锻造的 Ti - 6Al - 4V 合金的性能

锻造工艺	σ <sub>b</sub> /MPa	σ <sub>0.2</sub> /MPa	δ <sub>5</sub> /%	ψ /%	K <sub>IC</sub> /MPa · m <sup>1/2</sup>	疲劳极限 10 <sup>7</sup>
α+β 相区锻造	978	940	16	45	52	±494
β 相区锻造	991	912	12	22	79	±744

从表中可以看到,虽然两者的强度接近,但是在 α+β 相区锻造的(等轴晶粒)的延性较好,而在 β 相区锻造和退火的(针状魏氏组织)的断裂韧性和疲劳强度要高得多,这是由于在针状魏氏组织中裂纹扩展分叉的原因。

在 β 相区及在 α+β 相区退火的 Ti - 6Al - 4V 合金的低周疲劳性能比较可见图 2 - 7。可见在 α+β 相区退火的合金的低周疲劳性能较高。

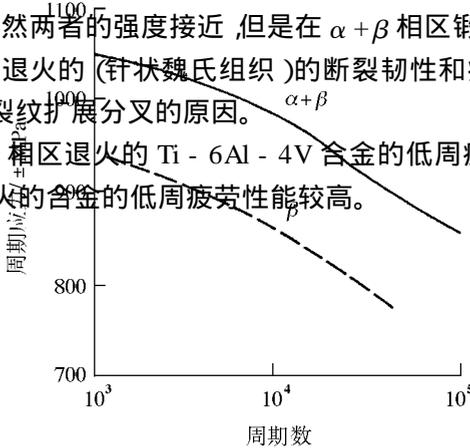


图 2 - 7 β 相区及在 α+β 相区退火的 Ti - 6Al - 4V 合金的低周疲劳性能比较

大部分  $\alpha+\beta$  型钛合金含有  $\alpha$  稳定元素和 4% ~ 6% 的  $\beta$  稳定元素。因此,从  $\beta$  相区或从  $\alpha+\beta$  相区淬火可以形成几种不同类型的马氏体和亚稳  $\beta$  相,并在随后的回火或时效处理时使其强度提高。 $\alpha+\beta$  型钛合金的组织与性能间关系十分复杂,这里不可能详细说明。我们只在  $\beta$  同晶型的二元系示意图中讨论一下  $\alpha+\beta$  型钛合金热处理的基本原理,见图 2-8。在此图中还包括了不同热处理引起的强度随  $\beta$  稳定元素含量变化的示意图。

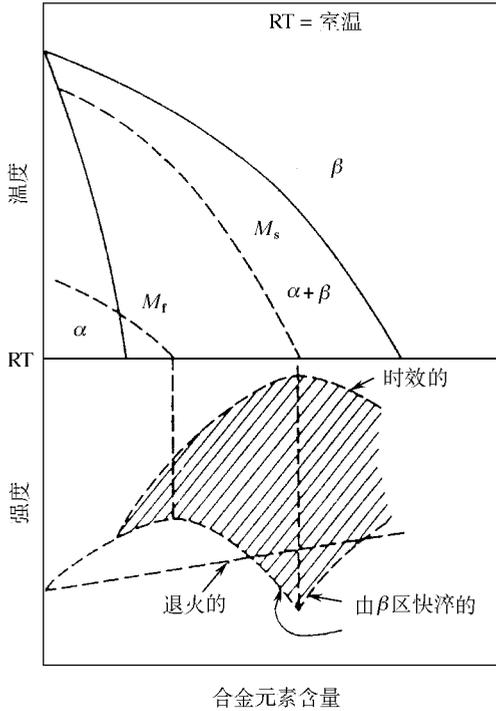


图 2-8  $\beta$  同晶型的二元系热处理的基本原理示意图

图中可见,退火处理的合金的强度随元素含量的增加而线性地增加。而从  $\beta$  相区淬火的合金的强度与成分的关系十分复杂,取决于  $\beta$  到  $\alpha$  的马氏体相变。在合金元素含量低时,马氏体相变的强化作用不大。合金淬火后的强度随元素含量的增加而逐渐增加,直至马氏体相变完成温度 ( $M_r$ ) 正好是室温的那个成分,此时其淬火后的强度达最大值。此后合金在淬火后的强度就随元素含量的增加而逐渐减小,直至马氏体相变起始温度 ( $M_s$ ) 正好是室温的那个成分,此时其淬火后的强度达最小值。这种现象可以从淬火时保留下来的  $\beta$  相的数量来说明。马氏体相变起始温度 ( $M_s$ ) 正好是室温的那个成分,在淬火时保留 100% 的亚稳  $\beta$  相。如果淬火合金进行时效以分解亚稳  $\beta$  相,则此成分时的强度最高。其他情况可以类似地由淬火时保留下来的  $\beta$  相的数量和在随后进行时效时的分解来进行讨论。

Ti - 6Al - 4V 合金虽然通常在退火状态下使用,但当需要应用于强度较高的情况时,合金应在  $\alpha+\beta$  相区进行固溶处理和淬火,然后时效,或在 700 下退火。Ti - 6Al - 4V 是 1954 年就已研制成功的合金。Ti - 6Al - 4V 合金生产工艺成熟,性能优良,最新型的飞机

仍在大量使用此合金。如美国的 F - 22 ,使用的 Ti - 6Al - 4V 合金占机体重量 36% 之多。现在已研究出来一些强度更高的  $\alpha + \beta$  型钛合金 ,如 Ti - 6Al - 6V - 2Zr - 0.7 (Fe ,Cu ) (Ti - 662 ) ,Ti - 6Al - 2Sn - 4Zr - 6Mo (Ti - 6246 ) ,Ti - 6Al - 2Sn - 2Zr - 2Mo - 2Cr - 0.25Si (6 - 22 - 22 ) ,Ti - 4Al - 4Sn - 4Mo - 0.5Si (IMI551 )和 Ti - 4.5Al - 5Mo - 1.5Cr (Corona - 5 )等。Ti - 6Al - 2Sn - 2Zr - 2Mo - 2Cr - 0.25Si (6 - 22 - 22 )在 F - 22 获得了较多的应用 约占机体重量的 3% 。这些合金通常在  $\alpha + \beta$  相区进行固溶处理和淬火 ,然后时效。如果合金从  $\beta$  相区冷却 ,就能得到较高的断裂韧性。

### 2.3.2.3 $\beta$ 钛合金

全  $\beta$  合金的组织是体心立方 ,其变形性能较好。特别是这类合金可以在较软状态下进行冷变形 ,然后再时效强化 ,成型比较容易。这类合金由于合金元素含量较多 ,其淬透性较高。合金强度很高 ,但是密度较大。

较早的  $\beta$  合金有 Ti - 13V - 11Cr - 3Al (Ti 13 - 11 - 3 )及 Ti - 15Mo (IMI205 )。其他  $\beta$  合金还有 Ti - 8Mo - 8V - 2Fe - 3Al (Ti 8823 ) ,Ti - 15V - 3Sn - 3Cr - 3Al (Ti 15 - 3 - 3 - 3 )和 Ti - 11.5Mo - 6Zr - 4.5Sn (Beta III )等。Ti - 15V - 3Sn - 3Cr - 3Al (Ti 15 - 3 - 3 - 3 )和 Ti - 10V - 2Fe - 3Al (Ti 10 - 2 - 3 )合金热加工时 ,在很大的应变速率范围内的流变应力较低。这两种合金与  $\alpha + \beta$  型钛合金 Ti - 6Al - 4V 的流变应力比较见图 2 - 9。这类合金在航空上有很多应用。

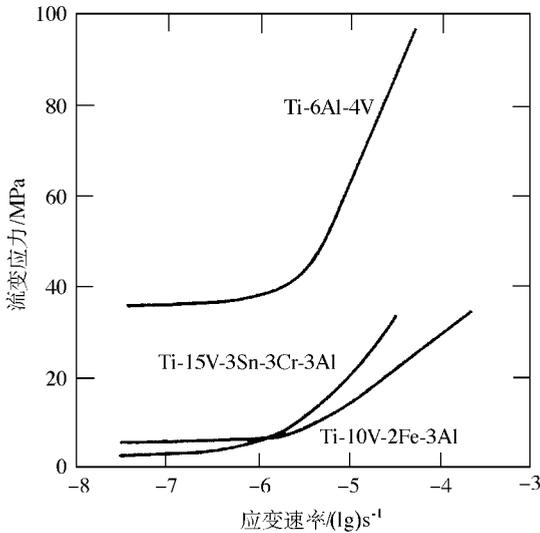


图 2 - 9 在 810 °C 时几种钛合金的流变应力和应变速率的关系

### 2.3.3 铸造钛合金

我国铸造钛合金牌号也是由主要合金化元素符号以及表明合金化元素名义百分含量的数字组成的。铸造钛合金代号由字母 ZT 加 A、B 或 C (分别表示  $\alpha$  型、 $\beta$  型和  $\alpha + \beta$  型) 及顺序号组成。顺序号与同类型的变形钛合金的表示方法相同。

我国铸造钛合金的主要成分见表 2 - 21 ,其铸态的基本性能见表 2 - 22。

表 2 - 21 我国铸造钛合金的主要成分

牌 号	代号	主要成分 / %					
		Al	Sn	Mo	V	Nb	Ti
ZTi1	ZTA1	—	—	—	—	—	余量
ZTi2	ZTA2	—	—	—	—	—	余量
ZTi3	ZTA3	—	—	—	—	—	余量
ZTiAl4	ZTA5	3.3 ~ 4.7	—	—	—	—	余量
ZTiAl5Sn2.5	ZTA7	4.0 ~ 6.0	2.0 ~ 3.0	—	—	—	余量
ZTiMo32	ZTB32	—	—	30.0 ~ 34.0	—	—	余量
ZTiAl6V4	ZTC4	5.5 ~ 6.8	—	—	3.5 ~ 4.5	—	余量
ZTiAl6Sn4.5Nb2Mo1.5	ZTC21	5.5 ~ 6.5	4.0 ~ 5.0	1.0 ~ 2.0	—	1.5 ~ 2.0	余量

表 2 - 22 我国铸造钛合金铸态的基本性能

牌 号	代号	$\sigma_b$ /MPa 不小于	$\sigma_{0.2}$ /MPa 不小于	$\delta_5$ / % 不小于	HB 不大于
ZTi1	ZTA1	345	275	20	210
ZTi2	ZTA2	440	370	13	235
ZTi3	ZTA3	540	470	12	245
ZTiAl4	ZTA5	590	490	10	270
ZTiAl5Sn2.5	ZTA7	795	725	8	335
ZTiMo32	ZTB32	895	825	6	365
ZTiAl6V4	ZTC4	795	—	2	260
ZTiAl6Sn4.5Nb2Mo1.5	ZTC21	980	850	5	350

铸造 Ti - 6Al - 4V 合金的强度、断裂韧性、疲劳裂纹扩展速率和蠕变强度相对较高，但其延性和 S - N 曲线低于变形产品。热等静压 (HIP) 能较大地改善这些性能。图 2 - 10 给出了三种不同状态的 Ti - 6Al - 4V 的疲劳性能比较。

钛合金精铸件经过热等静压 (HIP) ,可以达到变形钛合金的性能 ,能大大地降低钛合

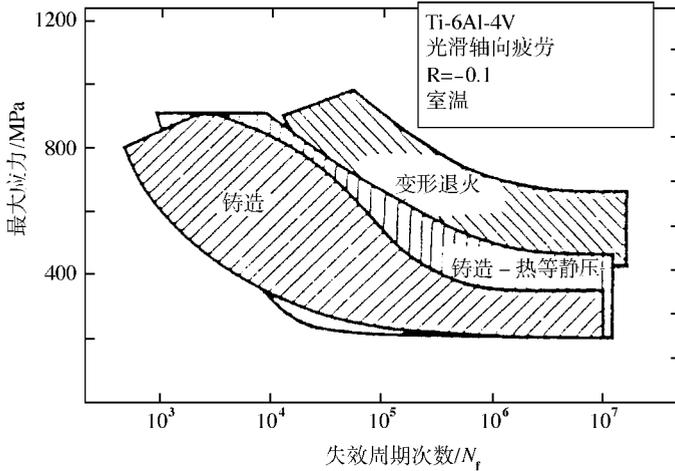


图 2 - 10 铸态与变形态 Ti - 6Al - 4V 合金的室温疲劳性能比较  
金零部件的制造成本 ,是目前很重要的一个发展方向。

### 2.3.4 粉末钛合金

粉末冶金技术生产钛合金是十分复杂和昂贵的。但是应用粉末冶金技术可以生产接近最终尺寸的钛合金零部件 ,能节省大量的材料费用和后续加工费用。此外 ,粉末冶金技术生产钛合金的优点还有成分均匀 ,没有各向异性等。合金粉末预压成型后在  $\beta$  相区烧结 ,随后在  $\alpha + \beta$  相区锻造或挤压。也可用热等静压来进一步改善性能。

粉末冶金技术生产的和一般变形的 Ti - 6Al - 4V 合金的性能比较可见表 2 - 23。由表中数据可见 (元素混合)粉末冶金技术生产的合金的性能不如变形的 ,但仍能满足最低性能要求。

表 2 - 23 粉末冶金技术生产的和变形的 Ti - 6Al - 4V 合金的性能比较

材 料	$\sigma_y$ /MPa	$\sigma_b$ /MPa	$\delta$ /%	$\psi$ /%
CIP <sup>①</sup> + HIP	827	917	13	26
预压成型 + 烧结 (无 HIP)	868	945	15	25
变形制品退火	923	978	16	44
最低性能 (MIL - T - 9047)	827	896	10	25

① CIP——冷等静压。

(预合金粉末)粉末冶金技术生产的 Ti - 6Al - 4V 合金的性能可与变形制品相当 ,见表 2 - 24。

表 2 - 24 (预合金粉末)粉末冶金技术生产的 Ti - 6Al - 4V 合金的性能

$\sigma_y$ /MPa	$\sigma_b$ /MPa	$\delta$ /%	$\psi$ /%	$K_{IC}$ / MPa · m <sup>1/2</sup>
930	992	15	33	77

用快速凝固技术生产的含稀土元素的钛合金具有优良的蠕变性能。也可用快速凝固技术生产无偏析的高强钛合金。用机械合金化技术生产钛合金也在研究中。

### 2.3.5 国外常用钛合金

为参考用,一些国外常用钛合金及其名义成分列在表 2 - 25。

表 2 - 25 一些国外常用的钛合金及其名义成分 / %

合 金	Al	Sn	Zr	Mo	V	Si	其 他
<b><math>\alpha</math> 型合金</b>							
CPT99.5%							
IMI115							
Ti - 35A							
CPT99.0%							
IMI155							
Ti - 75A							
IMI260							0.2Pd
IMI317	5	2.5					
IMI230							2.5Cu
<b>近 <math>\alpha</math> 型合金</b>							
8 - 1 - 1	8			1	1		
IMI679	2.25	11	5	1		0.25	
IMI685	6		5	0.5		0.25	
6 - 2 - 4 - 2 - S	6	2	4	2		0.2	
Ti - 11	6	2	1.5	1		0.1	0.35Bi
IMI829	5.5	3.5	3	0.3		0.3	1Nb
Ti1100	6	2.75	4	0.4		0.45	
IMI834	6	4	3.5	0.5		0.35	0.7Nb 0.06C
<b><math>\alpha + \beta</math> 型合金</b>							
IMI318 $\beta$ - 4	6				4		
IMI550	4	2		4		0.5	
IMI680	2.25	11		4		0.2	
6 - 6 - 2	6	2			6		0.7 (Fe, Cu)
6 - 2 - 4 - 6	6	2	4	6			
6 - 22 - 22	6	2	2	2		0.25	2Cr
IMI551	4	4		4		0.5	
Ti8Mn							8Mn
<b><math>\beta</math> 型合金</b>							
13 - 11 - 3	3				13		11Cr
BetaIII		4.5	6	11.5			
8 - 8 - 2 - 3	3			8	8		2Fe
Transage129	2	2	11		11		
Beta C	3		4	4	8		6Cr
10 - 2 - 3	3				10		2Fe
Timetal 21S	3			15		0.2	2.7Nb
Ti - 15 - 3	3	3			15		3Cr

一些国外工业钛合金的蠕变曲线示于图 2 - 11 中。

钛合金为基体的复合材料,通过添加颗粒、晶须及纤维等来强化,近几年来有相当的发展,并已在开展发动机方面的应用研究。有关复合材料的内容将在本书第五章中介绍。由于一般的钛合金可能在一定条件下燃烧,阻燃钛合金的研究也有相当的开展。

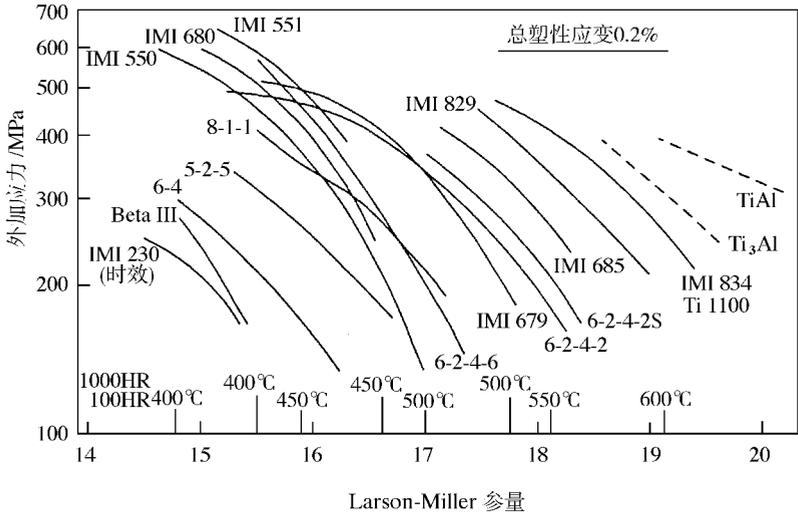


图 2 - 11 一些国外工业钛合金的蠕变曲线

## 2.4 镁合金

镁合金的密度比铝合金和钛合金的密度低得多。镁合金曾在航空航天和其他工业部门中有较多的应用。但是由于其耐腐蚀性差和一些其他问题,后来在航空航天上的应用大大地减少了。近几年来,由于合金生产技术和性能的改进,镁合金在航空航天和其他领域上的应用有上升趋势。

### 2.4.1 镁合金的特点和合金化

镁合金主要采用固溶强化。与镁形成固溶体的合金元素很多,主要有 Al, Zn, Li, Ce, Zr, Th, Ag 等。Mg - Al - Zn 系和 Mg - Zn - Zr 系是最常用的合金系。Mg - Zn - Zr 系中常加入少量 Mn 来改善其抗蚀性。Zr 对镁合金有强烈的细化晶粒的作用。含 Zr 的镁合金的室温和高温性能都比其他镁合金高得多。有些镁合金有沉淀强化效应,但其作用比在铝合金中要小得多,而且镁合金中的沉淀过程十分复杂。

镁合金容易形成不均匀的大晶粒,后来发现 Zr 在镁合金固溶体中有强烈的细化晶粒作用。于是发展了一系列的含 Zr 的铸造和变形镁合金。但是 Zr 与 Al 和 Mn 形成稳定的化合物,会导致 Zr 在 Mg 固溶体中的含量减少。

镁合金具有良好的铸造性能,铸造镁合金应用十分广泛。镁的晶体结构是六方结构,其变形性能不是很好,比立方结构的金属差。

用各种方法生产的以镁为基体的复合材料,通过添加颗粒、晶须及纤维等来强化,近几年来有一定的发展,有关复合材料的内容将在本书第五章中介绍。

### 2.4.2 铸造镁合金

#### 2.4.2.1 铸造镁合金牌号、代号和状态代号

我国铸造镁合金牌号由 ZMg、主要合金化元素符号以及表明合金化元素名义百分含量的数字组成。当合金元素多于两个时,合金牌号中应列出足以表明合金主要特性的元素符号及其名义百分含量的数字。合金元素符号按其名义百分含量递减的次序排列。除基体元素的名义百分含量不加标注外,其他合金化元素的名义百分含量均需标注于该元素符号之后,如 ZMgZn4RE1Zr 等。

我国铸造镁合金代号由字母 ZM 及其后面的数字组成,数字表示合金的顺序号,如 ZMgZn4RE1Zr 牌号的铸造镁合金的代号是 ZM2 等。

我国铸造镁合金状态代号有:F——铸态;T1——人工时效;T2——退火;T4——固溶处理;T6——固溶处理加完全人工时效。

国际上镁合金牌号也是用主要合金化元素符号以及表明合金化元素名义百分含量的数字组成的。应用颇广的美国的镁合金牌号命名方法如下:前两个字母表示主要合金元素,A-Al;B-Bi;C-Cu;D-Cd;E-稀土;F-Fe;G-Mg;H-Th;K-Zr;L-Li;M-Mn;N-Ni;P-Pb;Q-Ag;R-Cr;S-Si;T-Sn;Y-Sb;Z-Zn。代表合金中含量较高的元素的字母放在前面,如果两个主要合金元素的含量相等,这两个字母就以字母顺序排列。两个(或一个)字母后面是数字,它们表示这些主要合金元素的名义成分(%重量),四舍五入为最接近的整数。例如 AZ91 合金是 Mg-9Al-1Zn 合金,其实际成分范围是 8.3~9.7Al 和 0.4~1.0Zn。A、B、C 等尾标字母表示合金成分在特定范围内的改变,X 表示此合金是试验合金。合金的冷作和热处理状态表示方法与铝合金相同。并且对铸造合金和变形合金不加区分。

#### 2.4.2.2 我国铸造镁合金的化学成分和力学性能

我国铸造镁合金的化学成分见表 2-26,力学性能见表 2-27。

表 2-26 铸造镁合金的主要化学成分

合金牌号	合金代号	化学成分 / %						
		Zn	Al	Zr	RE	Mn	Ag	杂质总量
ZMgZn5Zr	ZM1	3.5~5.5	—	0.5~1.0	—	—	—	0.30
ZMgZn4RE1Zr	ZM2	3.5~5.0	—	0.5~1.0	0.75~1.75	—	—	0.30
ZMgRE3ZnZr	ZM3	0.2~0.7	—	0.4~1.0	2.5~4.0	—	—	0.30
ZMgRE3Zn2Zr	ZM4	2.0~3.0	—	0.5~1.0	2.5~4.0	—	—	0.30
ZMgAl8Zn	ZM5	0.2~0.8	7.5~9.0	—	—	0.15~0.5	—	0.50
ZMgRE2ZnZr	ZM6	0.2~0.7	—	0.4~1.0	2.0~2.8	—	—	0.30
ZMgZn8AgZr	ZM7	7.5~9.0	—	0.5~1.0	—	—	0.6~1.2	0.30
ZMgAl10Zn	ZM10	0.6~1.2	9.0~10.2	—	—	0.1~0.5	—	0.50

表 2-27 铸造镁合金的力学性能

合金牌号	合金代号	热处理状态	力学性能 不小于		
			$\sigma_b$ / MPa	$\sigma_{0.2}$ / MPa	$\delta_5$ / %

合金牌号	合金代号	热处理状态	力学性能 不小于		
			$\sigma_b$ /MPa	$\sigma_{0.2}$ /MPa	$\delta_5$ /%
ZMgZn5Zr	ZM1	T1	235	140	5
ZMgZn4RE1Zr	ZM2	T1	200	135	2
ZMgRE3ZnZr	ZM3	F	120	85	1.5
		T2	120	85	1.5
ZMgRE3Zn2Zr	ZM4	T1	140	95	2
ZMgAl8Zn	ZM5	F	145	75	2
		T4	230	75	6
		T6	230	100	2
ZMgRE2ZnZr	ZM6	T6	230	135	3
ZMgZn8AgZr	ZM7	T4	265	—	6
		T6	275	—	4
ZMgAl10Zn	ZM10	F	145	85	1
		T4	230	85	4
		T6	230	130	1

国外的铸造镁合金将在本章第 2.4.5 节中介绍。

#### 2.4.2.3 不含 Zr 的铸造镁合金

##### 1. Mg - Al 系铸造合金

这类合金使用十分广泛。一般含有 8% ~ 9% 的 Al ,少量 Zn (以提高强度) ,少量 Mn (以改善抗蚀性) 。这类合金具有良好的铸造性能和抗蚀性。

##### 2. Mg - Al - Zn 系铸造合金

合金中的 Zn 能产生一定的强化作用 ,但会增加热裂倾向。Mg - Al - Zn 系合金的应用比二元 Mg - Al 系合金广泛。含 Zn 量较高的 Mg - Al - Zn 系合金压铸性能很好。

##### 3. Mg - Zn 系铸造合金

这类合金能时效强化 ,但是其晶粒粗大 ,显微疏松敏感。没有在工业上得到应用。

ZM5 和 ZM10 合金为不含 Zr 的铸造镁合金。

#### 2.4.2.4 含 Zr 的铸造镁合金

Zr 在镁合金中有强烈的细化晶粒的作用。但是 Zr 与 Al 和 Mn 形成稳定的化合物 ,导致 Zr 在 Mg 固溶体的含量减少。因此含 Zr 的铸造镁合金中不含 Al 和 Mn。

##### 1. Mg - Zn - Zr 系铸造合金

我国有 ZM1 合金。国际上常用的有 ZK51 (Mg - 4.5Zn - 0.7Zr )和 ZK61 (Mg - 6Zn - 0.7Zr ) ,在 T6 状态下使用。但是这类合金具有显微疏松敏感性 ,而且不能焊接。这些缺点严重地限制了它们的实际应用。

##### 2. Mg - RE - Zn - Zr 系铸造合金

稀土元素与镁的相图的富镁端都是简单共晶。镁 - 稀土合金具有很好的铸造性能。在这类合金中 ,熔点较低的共晶在晶界形成网络 ,这有利于抑制显微疏松。合金中加入

Zn 以提高其强度。Zr 在这类合金中起细化晶粒的作用。我国的 ZM2、ZM3、ZM4 与 ZM6 等属这类合金。国际上典型的合金有 EZ33 (Mg - 3RE - 2.5Zn - 0.6Zr) 和 ZE41 (Mg - 4.2Zn - 1.3RE - 0.7Zr)。这两种合金在 250 时的蠕变性能仍很好,其原因主要是晶内沉淀物的强化效应,也可能晶界相阻碍了晶界滑动。这类合金广泛应用于高温工作的铸件。不同稀土元素对镁合金性能的影响不尽相同,但从混合稀土中分离单个元素是很昂贵的,因此一般均用混合稀土。

几种我国的 Mg - RE - Zn - Zr 系铸造合金的高温性能见表 2 - 28。

表 2 - 28 几种 Mg - RE - Zn - Zr 系铸造合金的高温性能

合金牌号	合金代号	热处理状态	$\sigma_b$ /MPa 不小于		$\sigma_{0.2}^{100h}$ /MPa 不小于	
			200	250	200	250
ZMgZn4RE1Zr	ZM2	T1	110	—	—	—
ZMgRE3ZnZr	ZM3	F	—	110	50	25
ZMgRE3Zn2Zr	ZM4	T1	—	100	50	25
ZMgRE2ZnZr	ZM6	T6	—	145	—	30

### 3. Mg - Th 系合金

加钍能提高镁合金的蠕变抗力,也改善镁合金的铸造性能。同时, Mg - Th 系合金可以焊接。工业 Mg - Th 系合金能应用于高达 350 的铸件和变形材料。HK31A (Mg - 3Th - 0.7Zr) 合金通常在 T6 状态使用。合金中的各种相在高达 350 的温度下仍能阻止显微组织粗化。加 Zn 的含 Th 合金性能更高。例如 HZ32A (Mg - 3Th - 2.2Zn - 0.7Zr) 和 ZH62A (Mg - 5.7Zn - 1.8Th - 0.7Zr)。Zn 进一步提高了合金的蠕变强度。但钍是放射性元素,因此近年来研究用含 Ag 和 Nd 等元素的合金来代替含钍的合金。

### 4. Mg - Ag 系合金

人们发现加入 Ag 可以显著地提高 Mg - RE - Zr 系合金的拉伸性能。用钕 (Nd) 镨 (Pr) 混合稀土来代替富钍的混合稀土,可以进一步提高合金强度。这类合金在 250 的拉伸性能超过所有其他镁合金,可以与高强铸造铝合金相比。这类合金在我国有 ZM7 合金。在国际上最广泛应用的这类合金是 QE22 (Mg - 2.5Ag - 2RE (Nd) - 0.7Zr), 而 QE22 (Mg - 2.5Ag - 1Th - 1RE (Nd) - 0.7Zr) 合金的性能更好。

## 2.4.3 变形镁合金

### 2.4.3.1 我国变形镁合金的特点、代号和合金系

镁合金变形性能不很好,特别是在低温条件下。当温度高于 250 时,变形就容易多了。因此通常通过热加工生产变形镁合金产品。一般在 300 ~ 500 温度范围内进行轧制、挤压和锻造。

我国变形镁合金代号由字母 MB 及其后面的数字组成。数字表示合金的顺序号。如 Mg - Al - Zn - Mn 系的变形镁合金的代号有 MB2、MB5、MB7 等。

变形镁合金有 Mg - Mn 系、Mg - Al - Zn 系、Mg - Zn - Zr 系、Mg - RE 系、Mg - Th 系、

Mg - Li 系等。

### 2.4.3.2 我国的变形镁合金

我国变形镁合金的牌号和主要成分见表 2 - 29。

表 2 - 29 我国变形镁合金的牌号和主要成分

合金代号	主要成分 /%					
	Al	Mn	Zn	Ce	Zr	Mg
MB1	—	1.3 ~ 2.5	—	—	—	余量
MB2	3.0 ~ 4.0	0.15 ~ 0.5	0.2 ~ 0.8	—	—	余量
MB3	3.7 ~ 4.7	0.3 ~ 0.6	0.8 ~ 1.4	—	—	余量
MB5	5.5 ~ 7.0	0.15 ~ 0.5	0.5 ~ 1.5	—	—	余量
MB6	5.0 ~ 7.0	0.2 ~ 0.5	2.0 ~ 3.0	—	—	余量
MB7	7.8 ~ 9.2	0.15 ~ 0.5	0.2 ~ 0.8	—	—	余量
MB8	—	1.3 ~ 2.2	—	0.15 ~ 0.35	—	余量
MB15	—	—	5.0 ~ 6.0	—	0.3 ~ 0.9	余量

变形镁合金有各种半成品,包括板材、棒材、型材、带材、管材及线材、模锻件和锻件。有些合金能热处理强化(如 MB7, MB15 等),有些合金不能热处理强化(如 MB1, MB2, MB3, MB5, MB8 等)。

我国的变形镁合金的各种半成品的基本性能可查阅有关手册。

国外的变形镁合金将在本章第 2.4.5 节中介绍。

### 2.4.3.3 含锂和含钽的镁合金

Mg - Li 合金几乎是最轻的合金。Mg - Li 相图见图 2 - 12。由此图可以看到 Li 在 Mg

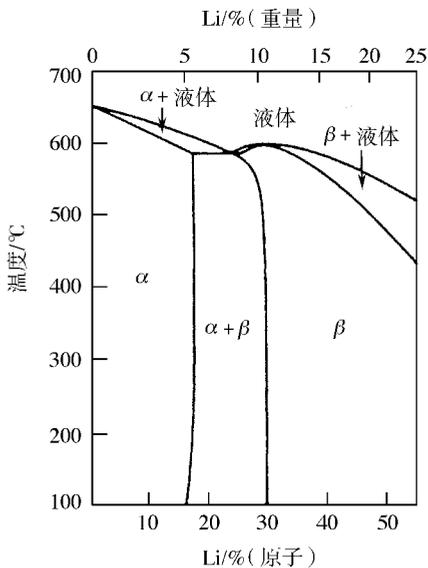


图 2 - 12 Mg - Li 相图

中的固溶度很大。更为重要的是, Mg 中含约 11% 的 Li 就形成新相—— $\beta$  相。这种相是体心立方结构, 具有较高的形变能力。

国外常用的含钍的合金有 HK31 (Mg - 3Th - 0.6Zr), T6 状态使用。还有 HM21 (Mg - 2Th - 0.6Mn), T8 状态时 350 下的强度较高。HZ11 (Mg - 0.75Th - 0.5Zn - 0.6Zr) 的蠕变性能与 HK31 及 HM21 差不多, 但不需进行热处理。这三种合金均可焊。含钍的 HK31 和 HMB1 (Mg - 3Th - 1Mn) 可用于 350 的温度下抗蠕变的部件, HMB1 合金可短时应用于 425 下。

#### 2.4.4 快速凝固粉末镁合金

近年来报道, 利用快速凝固 (RS) 技术研制的新型镁合金具有非常突出的性能。一些合金的强度, 特别是比强度, 以及耐蚀性均已与通常的铝合金相当。快速凝固的新型镁合金虽然具有非常突出的性能, 但是这些合金的生产工艺复杂, 价格昂贵。实际进行使用还有很长的路要走。

#### 2.4.5 国外常用镁合金

国外常用镁合金的名义成分见表 2 - 30。

表 2 - 30 国外常用镁合金的名义成分 / %

合 金	Al	Mn	Th	Zn	Zr	其他
砂模和硬模铸件						
AM100A	10.0	0.1				
AZ63A	6.0	0.15		3.0		
AZ81A	7.6	0.13		0.7		
AZ91C, E	8.7	0.13		0.7		
AZ92A	9.0	0.10		2.0		
EQ21A					0.7	1.5Ag, 2.1Di
EZ33A				2.7	0.6	3.3RE
HK31A			3.3		0.7	
HZ32A			3.3	2.1	0.7	
K1A					0.7	
QE22A					0.7	2.5Ag, 2.1Di
QH21A			1.0		0.7	2.5Ag, 1.0Di
WE43A					0.7	4.0Y, 3.4RE
WE54A					0.7	5.2Y, 3.0RE
ZC63A		0.25 ~ 0.75		6.0	0.7	2.7Cu
ZE41A				4.2	0.7	1.2RE
ZE63A				5.8	0.7	2.6RE
ZH62A			1.8	5.7	0.7	

(续)

合金	Al	Mn	Th	Zn	Zr	其他
ZK51A				4.6	0.7	
ZK61A				6.0	0.7	
压铸件						
AM60A ,B - F	6.0	0.13				
AS21X1	1.7	0.4				1.1Si
AS41A - F	4.3	0.35				1.0Si
AZ91A ,B ,D - F	9.0	0.13		0.7		
挤压棒和型材						
AZ10A - F	1.2	0.2				
AZ21X1 - F	1.8	0.002				
AZ31B ,C - F	3.0					
AZ61A - F	6.5					
AZ80A	8.5					
HMB1A - F		1.2	3.0			
M1A - F		1.2				
ZC71 - F		0.5~1.0		6.5		1.2Cu
ZK21A - F				2.3	0.45	
ZK40A				4.0	0.45	
ZK60A				5.5	0.45	
薄板和厚板						
AZ31B	3.0			1.0		
HK31A			3.0		0.6	
HM21A		0.6	2.0			
PE	3.3			0.7		

## 2.5 超高强度钢

超高强度钢具有极高的比强度和良好的韧性,是航空航天的关键结构材料,用于航空航天结构的重要承力件。例如飞机上高负荷的承力构件,如起落架、大梁等,以及战术导弹固体火箭发动机壳体等,仍主要应用超高强度钢制造。

随着结构钢的发展,称为超高强度钢的强度级别会逐步提高。目前一般将最低屈服强度超过 1380MPa (200ksi) 的结构钢称为超高强度钢。

超高强度钢可以按合金元素含量分为三大类:

1. 低合金超高强度钢 (合金元素含量 <5%)

重要的有 30CrMnSiNi2A、40CrMnSiMoVA、AISI4340、300M 钢等。

## 2. 中合金超高强度钢 (合金元素含量 5% ~ 10% )

典型的有 H11mod ,H13 (Cr - Mo - Si - V 系)等。

## 3. 高合金超高强度钢 (合金元素含量 > 10% )

其中有二次硬化马氏体钢系列 ,包括 9Ni - 4Co ,9Ni - 5Co ,10Ni - 8Co (HY180) ,10Ni - 14Co (AF1410 ,AerMet100 等) ;18Ni 马氏体时效钢系列 (18Ni (250) ,18Ni (300) ,18Ni (350) ) ;以及沉淀硬化不锈钢系列 (如 PH13 - 8Mo)等。

### 2.5.1 低合金超高强度钢

这类超高强度钢含合金元素量少 ,经济性好 ,强度高 ,屈强比低。但其韧性相对较低。一些重要的低合金超高强度钢的名义成分和典型性能见表 2 - 31。

表 2 - 31 一些低合金超高强度钢的名义成分和典型性能

牌 号	化学成分 / %							$\sigma_b$ /MPa	$K_{IC}$ /MPa · m <sup>1/2</sup>
	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	V		
AISI4340	0.4	0.3	0.7	1.8	0.8	0.25	—	1800 ~ 2100	57
300M	0.4	1.6	0.8	0.8	0.8	0.4	0.08	1900 ~ 2100	74
35NCD16	0.35	—	0.15	4.0	1.8	0.5	—	1860	91
D6AC	0.4	0.3	0.9	0.7	1.2	1.1	0.1	1900 ~ 2100	68
30CrMnSiNi2A	0.3	1.0	1.2	1.6	1.0	-	-	1760	64
40CrMnSiMoVA	0.4	1.4	1.0	-	1.4	0.5	0.1	1800 ~ 2000	71

30CrMnSiNi2A 钢曾在航空工业中广泛应用 ,如用于制造飞机起落架和梁等 ,但其韧性相对较低。40CrMnSiMoVA 钢是在 30CrMnSiNi2A 钢成分的基础上改进发展的 ,其强度和韧性均有所改进。

AISI4340 钢的研究成功是低合金超高强度钢发展史上的重要一步。4340 钢不仅具有高强度和高延性 ,而且具有高的疲劳和蠕变抗力。它已被当作其他超高强度钢的比较标准。曾应用于制造波音 707 民用客机和 F - 104 飞机的起落架。但 4340 钢在强度达到 1800 ~ 2100MPa 时的断裂韧性仅为 57MPa · m<sup>1/2</sup>。在 4340 钢的基础上加入 1.6% Si 和少量 V ,并略为提高 C 和 Mo 的含量 ,发展了 300M 钢 ,其韧性比 4340 钢有较大的提高。

D6AC 钢的屈强比很高 ,延性很好 ,具有很好的缺口韧性和冲击韧性 ,可焊 ,特别适合于飞机和导弹结构。

### 2.5.2 中合金超高强度钢

中合金超高强度钢中典型的有 H - 11mod ,H - 13 等 ,是二次硬化钢。它们是常用的含 5% Cr 的热作模具钢 ,也广泛用作结构材料。但是它们现在已经没有那么广泛地应用于结构了。因为已经有一些价格与之相当 ,而在相同强度时断裂韧性更高的材料。然而 H - 11mod 和 H - 13 具有某些特点 ,它们在大截面时也可空冷强化。

H - 11mod 和 H - 13 钢的名义成分见表 2 - 32。

表 2 - 32 H - 11mod 和 H - 13 钢的名义成分

牌 号	化学成分 /%					
	C	Si	Mn	Cr	Mo	V
H - 11 mod	0.40	0.90	0.30	5.0	1.30	0.50
H - 13	0.38	1.0	0.35	5.1	1.4	1.0

H - 11mod 钢和 H - 13 钢在 510 左右回火获得最佳性能 ,但其断裂韧性不高 ,其典型性能见表 2 - 33。

表 2 - 33 H - 11mod 和 H - 13 钢的室温典型性能

牌 号	力学性能				
	$\sigma_b$ /MPa	$\sigma_{0.2}$ /MPa	$\delta_5$ /%	$\psi$ /%	$A_{KV}$ /J
H - 11mod <sup>①</sup>	2120	1710	5.9	29.5	13.6
H - 13 <sup>②</sup>	1960	1570	13	46.2	16
① 510 回火。					
② 527 回火。					

H - 11mod 的典型应用包括飞机起落架部件 ,机体部件 ,蒸汽和燃气轮机内部部件 ,热作模具等。H - 13 不如 H - 11mod 应用广泛。

### 2.5.3 高合金超高强度钢

高合金超高强度钢中有二次硬化马氏体钢系列 ,其中包括 9Ni - 4Co ,9Ni - 5Co ,10Ni - 8Co (HY180) ,10Ni - 14Co (AF1410) ,AerMet100 等 ;18Ni 马氏体时效钢系列 ,18Ni Q250) ,18Ni (300) ,18Ni (350)等 ;以及沉淀硬化不锈钢系列 ,如 PH13 - 8Mo 等。其中以二次硬化马氏体钢系列 ,其中包括 10Ni - 8Co (HY180) ,10Ni - 14Co (AF1410) ,AerMet100 等的综合性能最好。

在航空和航天上应用较多的高合金超高强度钢的成分见表 2 - 34。Fe - C - Mo - Cr - Ni - Co 系合金是在 9Ni - 4Co 钢的基础上发展起来的。10Ni - 8Co 的 HY180 钢应用于深海舰艇壳体 ,海底石油勘探装置等。但其强度还较低。进一步发展出来的 10Ni - 14Co 的 AF1410 和 AerMet100 等具有极其优秀的综合性能。在 AerMet100 基础上发展的 AerMet310 具有更高的强度。其名义成分为 0.25C - 2.4Cr - 1.4Mo - 11Ni - 15Co。与 AerMet100 相比 ,C 和 Mo 含量提高 ,而 Cr 含量降低。其强度可达 2170MPa。一些高合金二次硬化马氏体超高强度钢的性能见表 2 - 35。

表 2 - 34 一些高合金二次硬化马氏体超高强度钢的名义成分

牌 号	化学成分 /%				
	C	Ni	Cr	Mo	Co
HY180	0.11	10.0	2.0	1.0	8.0
AF1410	0.16	10.0	2.0	1.0	14.0
AerMet100	0.24	11.5	2.9	1.2	13.4

表 2 - 35 一些高合金二次硬化马氏体超高强度钢的室温性能典型值

牌 号	机 械 性 能				
	$\sigma_b$ /MPa	$\sigma_{0.2}$ /MPa	$\delta_5$ /%	$\psi$ /%	$K_{IC}$ /MPa · m <sup>1/2</sup>
HY180	1413	1345	16	75	—
AF1410	1750	1545	16	69	154
AerMet100	1965	1758	14	65	115

AF1410 的性能和试验温度的关系见图 2 - 13。

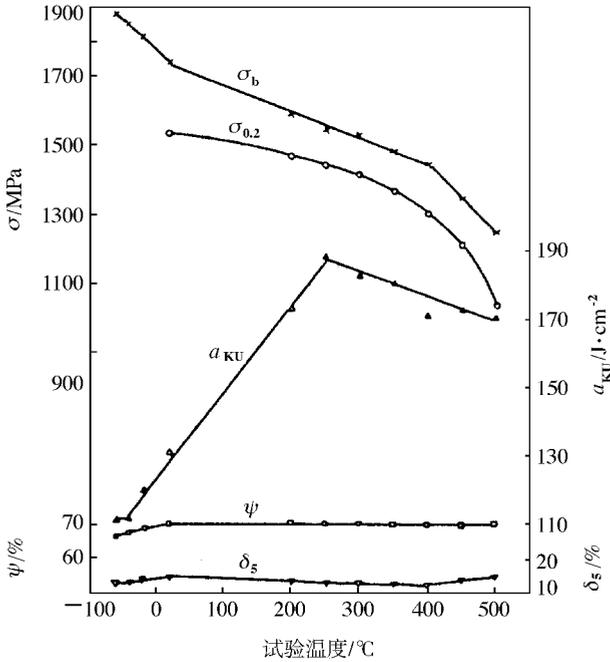


图 2 - 13 AF1410 的性能和试验温度的关系

AerMet100 的性能和试验温度的关系见图 2 - 14。

18Ni 马氏体时效钢系列, 18Ni (250), 18Ni (300), 18Ni (350) 等, 也是一类重要的超高强度钢。它们具有很好的强韧性配合。但是它们的形变硬化率低, 屈强比高, 在高速碰撞时抗剪切失稳能力差。标准的 18Ni 马氏体时效钢系列的名义成分见表 2 - 36。

表 2 - 36 标准的 18Ni 马氏体时效钢系列的名义成分

合 金	成 分 /%				
	Ni	Mo	Co	Ti	Al
18Ni (200)	18	3.3	8.5	0.2	0.1
18Ni (250)	18	5.0	8.5	0.4	0.1
18Ni (300)	18	5.0	9.0	0.7	0.1
18Ni (350)	18	4.2	12.5	1.6	0.1
18Ni (Cast)	17	4.6	10.0	0.3	0.1

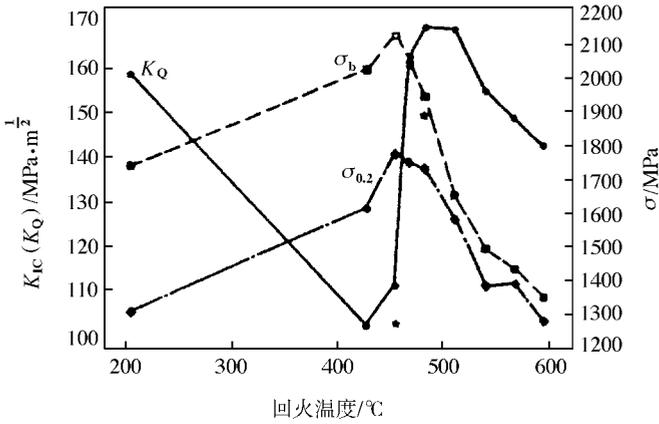


图 2 - 14 AerMet100 的性能和回火温度的关系

标准的 18Ni 马氏体时效钢系列的典型性能见表 2 - 37。

表 2 - 37 标准的 18Ni 马氏体时效钢系列的典型性能

合金	热处理	力学性能				
		$\sigma_b$ /MPa	$\sigma_{0.2}$ /MPa	$\delta_5$ /%	$\psi$ /%	$K_{IC}$ /MPa·m <sup>1/2</sup>
18Ni (200)	A	1500	1400	10	60	155 ~ 240
18Ni (250)	A	1800	1700	8	55	110
18Ni (300)	A	2050	2000	7	40	73
18Ni (350)	B	2450	2400	6	25	32 ~ 45
18Ni (Cast)	C	1750	1650	8	35	95

热处理 A 固溶 820 /1h 时效 480 /3h。  
 热处理 B 固溶 820 /1h 时效 480 /12h。  
 热处理 C 退火 1150 /1h 固溶 820 /1h 时效 480 /3h。

一些超高强度钢的屈服强度和断裂韧性比较见图 2 - 15。

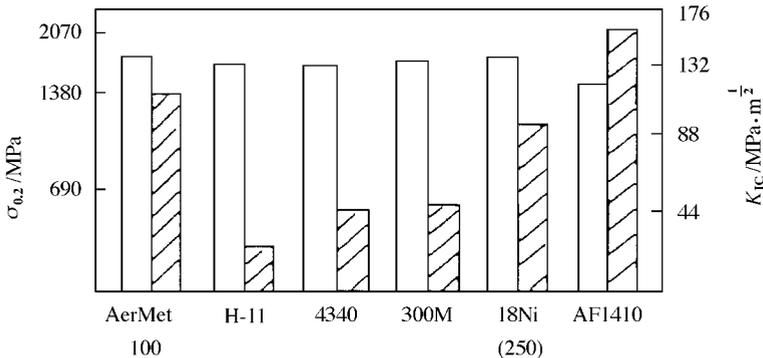


图 2 - 15 一些超高强度钢的屈服强度和断裂韧性比较  
 空白方框标示屈服强度, 影线方框标示断裂韧性。

由图中的数据可以看出,在屈服强度相当的情况下,AF1410 和 AerMet100 的断裂韧性要比 4340 和 300M 高得多,更不用说比 H - 11 高了。

一些超高强度钢的  $K_{ISCC}$  值比较见图 2 - 16。比较起来,超高强度钢的  $K_{ISCC}$  值也是以 AF1410 为最高, AerMet100 居其次。一些超高强度钢的疲劳性能比较见图 2 - 17。

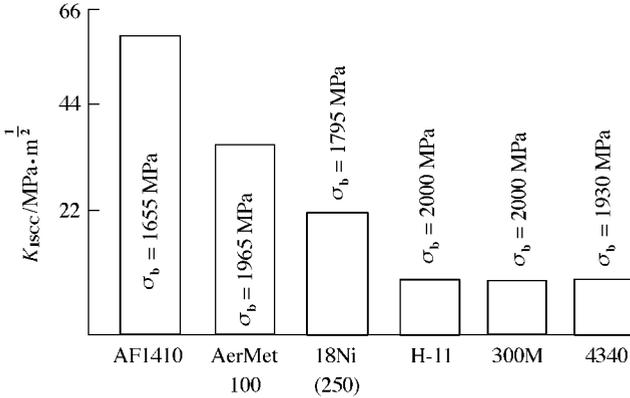


图 2 - 16 一些超高强度钢的  $K_{ISCC}$  值比较 (3.5% NaCl 纵向)

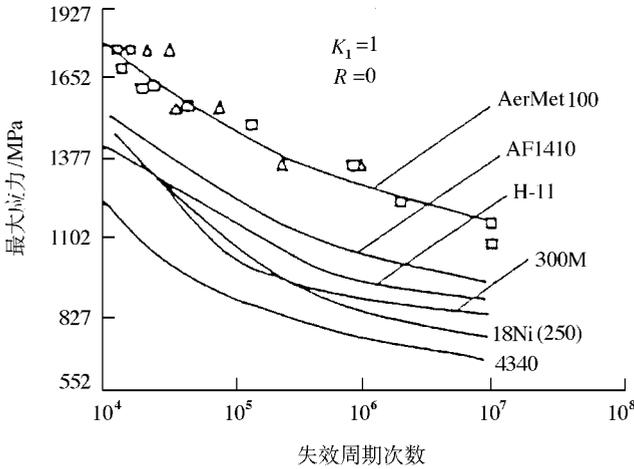


图 2 - 17 一些超高强度钢的疲劳性能比较

就 S - N 曲线的比较来看, AerMet100 远远地超过其余几种合金。AF1410 居其次,但也超过其余几种合金。

目前已有的工业生产的超高强度钢中, AerMet100 具有最佳的综合性能。在航空航天工业中将会获得越来越多的应用。

### 参 考 文 献

- 1 ASM Handbook. vol.1 ,ASM. 1990
- 2 ASM Handbook. vol.2 ,ASM. 1990

- 3 Bever M B. Editor-in-Chief. Encyclopedia of Materials Science and Engineering. 1986
- 4 Polmear I J. Light Alloys-Metallurgy of the Light Metals. Third edition. ARNOLD ,1995
- 5 Matucha K H. Edited. Structure and properties of Nonferrous Alloys. Vol. 8 of Materials Science and Technology-A Comprehensive Treatment. Cahn R W ,Hassen P ,E. J. Kramer E J. Eds. VCH ,1996
- 6 曾汉民 ,李成功等主编. 高技术新材料要览. 北京 :中国科学技术出版社 ,1993
- 7 Davis J R. Edited. Aluminum and Aluminum Alloys. ASM Specialty Handbook. ASM. 1993
- 8 Hatch J E. Edited. Aluminum-Properties and Physical Metallurgy. ASM. 1984
- 9 Zhou L and Deng J. Current development of Titanium Science & Technology in China. Titanium98. Eds. Zhou L et al. . IAP. 1999. 52 ~ 64
- 10 Ma J. M. and Chen C. Q. Present State of Research and Development of Titanium Alloys in the Aerospace Industry of China. Titanium98. Eds. Zhou L et al. . IAP. 1999. 104 ~ 112
- 11 赵振业. 合金钢设计. 北京 :国防工业出版社 ,1999
- 12 Guide to Engineering materials-Nonferrous Metals. Advanced Materials & Processes. Vol. 156 , No. 6 ,1999. 89 ~ 136

## 第三章 高温金属结构材料

### 3.1 引言

航空航天材料服役的环境大大区别于一般机械或地面及水面的运载工具。地面车辆零部件损坏,可以停下来修理或更换。航行中的船舶出了故障,可以就地采取补救的办法。而飞行器或航天器在飞行中既不能停下来修理,也难以更换零部件。历史经验表明,材料在服役中出现的毛病往往引起结构零件的损坏,导致严重的飞行事故,甚至机毁人亡。因此在航空航天飞行中,任何一个零部件的可靠性都提高到了非常重要的地位,从而必然要求构成零部件的材料必须具有近于绝对的可靠性。

空中或空间的飞行器与一般机械差异的另一个重要特点是要千方百计减轻重量。航空航天工业中最为独特的一句口号是“为减轻每一克重量而奋斗”。可见,对航空航天结构材料不但要求强度高,刚度好,而且要求重量轻,从而产生了所谓比强度和比刚度的概念,即要求材料不但强度、刚度高而且密度小,这是由航行条件所决定的。图 1 - 3 表示不同的飞行器或航天器每减重 1kg 可取得的飞行速度和经济效益的对比。

航空航天飞行器的工作条件十分复杂。大部分构件在高复合应力、高温及环境侵蚀下服役。所以对航空航天材料的主要要求是耐高温、高比强度、高比刚度、抗疲劳、耐腐蚀、长寿命和低成本。从图 1 - 6 中可见当代最新研制中的空天飞机“东方快车”号蒙皮温度高达 1649<sup>o</sup>。而最新式的超音速燃烧冲压式喷气发动机的燃气温度达 1927<sup>o</sup>。

当代航空发动机的设计和制造是按照结构完整性大纲来进行的。高推重比、低耗油率发动机的关键是高温结构材料,90 年代新型军用发动机的推重比达 10,涡轮前燃气温度达到 2000K (1727<sup>o</sup>) ,这就需要研究发展更新一代的高温材料,例如新一代单晶叶片材料,快速凝固粉末高温合金涡轮盘材料以及多孔层板燃烧室材料等。液体火箭发动机的涡轮泵在高温燃气推动下作高速旋转,每分钟可达几万转,这就要求涡轮盘、叶片在高温下有足够的强度、抗高温介质腐蚀、抗侵蚀、高的热导率、低膨胀系数、良好的工艺性能等。它们一般是由镍基、铁基高温合金制成的。

航空航天飞行器虽然都是在空间运行,它们之间有许多相同或相似的地方,但由于工作条件和环境的差异,对材料的要求也有许多不同之处。比如说,歼击机的寿命一般都在几百到几千小时,民用飞机寿命在几万小时,火箭、导弹的工作时间只有几十分钟,航天飞机的寿命很长,而俄罗斯的“和平号”空间站已运行十余年之久,因此在设计、选用材料时应兼顾航空航天服役环境的异同。

## 3.2 航空航天高温结构部件的工作特点及对材料的要求

### 3.2.1 高温结构部件的使用特点

无论军用或民用飞机的性能相当大的程度上取决于发动机的水平。表 3 - 1 为军用发动机性能的发展趋势。第三、四代军用飞机所选用的典型发动机如表 3 - 2 所列。美国国防部要求新一代航空发动机除保证超音速巡航和超低空突防等能力外,还要求发动机:

- 推重比增加 20% ;
- 零件数目减少 40% ~ 60% ;
- 零件寿命增加 150% ;
- 寿命循环成本至少降低 25% ;
- 耐久性增加 2 倍。

表 3 - 1 军用发动机性能的发展趋势

阶段	典型发动机 定型年份	单位推力 /daN · s · kg <sup>-1</sup>	推重比	涡轮前温度 /	总增 压比	平均 级压比	涵道比	加力耗油率 /kg · daN <sup>-1</sup> · h <sup>-1</sup>
II	1960 ~ 1976	≤100	≤7	≤1250	≤20		0.6 ~ 2.2	2.1 ~ 2.6
III	1977 ~ 1997	100 ~ 110	7 ~ 9	1350 ~ 1500	20 ~ 30	1.32	0.3 ~ 1.1	1.9 ~ 2.25
IV	1993 ~ 2010	110 ~ 125	9 ~ 11	1550 ~ 1750	20 ~ 30	1.44	0.2 ~ 0.4	1.7 ~ 1.9
V	2010 ~	125 ~ 135	15 ~ 20	1800 ~ 2100	20 ~ 30	1.85	0.15 ~ 0.35	<1.7

表 3 - 2 国外现役发动机的主要性能

发动机代号	最大推力 /kN	耗油率 /kg · daN <sup>-1</sup> · h <sup>-1</sup>	增压比	涡轮前温度 /K	推重比	用途
PIJ33	81.4	2.14	22	1540	7.7 *	MI29
AI31Φ	122.6	1.920	23	1650	8.0 *	SU27
F404 - GE - 400	71.7	1.651	25	1589	7.8	F/18A
F110 - GE - 100	121.64	2.038	30	1644	6.7	F15 F16
F100 - PW - 200	105.7		25	1700	7.2	F15 F16
F100 - PW - 229	129	2.09	32		7.7	F15 F16
RB199	73.07	2.293	23	1603	7.3	狂风
M88 - 2	73.37	1.896	24	1850	8.15	Rafale
EJ200	90	1.73	25	1803	10	EF2000
F119	177.92		28	2050	10	F22

注 苏联发动机的重量计算方法与美英的有所不同,推重比可能略大。

F119 就是在这种背景条件下研制成功的第一台全新设计的西方第四代航空涡扇发动机。

航空航天高温结构材料应用最集中的部分是它们的动力装置。航空发动机处于高转速、高负荷(高压力)和高温环境下工作,本身结构非常复杂,工作情况及外部使用环境(尤其军机)都十分苛刻。推重比的提高是基于涡轮前温度的增加,推重比 10 的 F119 的涡轮前温度已接近 1800,任何在此条件下服役的部件均面临严酷的考验。无论军机、民机,除性能外,飞行安全亦是绝对重要的,对现代发动机的要求除去已陈述的高推重比、高温、高压比等性能外,还有严格的可靠性、耐久性、维修性要求。例如,由于下一代战斗机的任务对发动机的要求更苛刻,航空发动机面临新的挑战。随推重比和涡轮前温度的不断提高,以及压气机和涡轮的级数逐渐减少,单级负荷不断增大,零件的应力水平越来越高,工况越趋恶劣,叶片等关键零件的结构也越趋复杂,必须寻求更先进、更可靠的材料和工艺才能满足发动机的设计要求。

我们以燃气涡轮发动机的涡轮叶片为例,无论就其工作时所承受的高温 and 机械载荷来说,还是从所经受的热交变和振动来说,条件都是涡轮机中最苛刻的。因此从设计上对制造航空燃气涡轮发动机涡轮叶片用的材料,就提出了非常严格的要求:高的抗氧化能力,即高的热稳定性;足够的热强性,即能在更高的温度下具有抗蠕变和断裂的能力;满意的塑性和韧性;更高的热疲劳性能,即对能引起热应力的热交换的敏感性要低;足够高的低循环疲劳强度;良好的抗腐蚀能力,以保持叶片的空气动力性能;高的导热性和低的热膨胀系数;良好的工艺性能,即良好的焊接性能、锻造性能及铸造性能等。

疲劳也是航空材料一个很突出的问题。飞机在起飞、降落、作战格斗或特技飞行训练时,各零部件所经历的承载变化非常急剧,因此,制造零、部件的材料就存在一个随机加载和过载疲劳强度的问题。而发动机在点火、停车以及在不同飞行频谱中,其主要零、部件的材料的抗热疲劳也是一个很重要的问题。这一点在上面谈及对叶片材料的技术要求中已经有所述及。事实说明,在飞机、发动机发生的失效事故中,无论是热学的原因,还是机械原因,所造成的零、部件疲劳损伤是最常见的,也是最主要的失效形式。在失效事故中,它所占的比例约在 80% 以上,所以航空材料的抗疲劳性能是关系到航空零、部件的可靠性和使用寿命的一项非常重要的性能要求。表 3-3 是国外涡喷/涡扇发动机典型部件用材料比较。

表 3-3 国外军用涡喷/涡扇航空发动机典型部件用材比较

	项 目	现役机种	在研机种	预研机种
整 机	推重比	7~8	9~10	15~20
	代表型号	F100 ,F110 , F404 ,RB199 , AL-31F ,RD-33	F119 ,EJ200 ,M88 ,R-2000	
压 气 机	平均级压比	1.32	1.44	1.85
	绝热效率	0.83	0.86	0.9
	典型结构	整体转子	整体叶盘	无盘转子
	关键材料	钛合金	钛铝合金	金属基复合材料

(续)

	项 目	现役机种	在研机种	预研机种
燃 烧 室	温升/	800	1050 ~ 1150	1250 ~ 1350
	典型结构	短环形	浮壁瓦片式	多头部
	关键材料	镍基合金 850	镍基铸造高温合金 1100 陶瓷涂层	陶瓷基复合材料, 1538 多空层板
高 压 涡 轮	进气温度/K	1600	1850 ~ 1950	2250 ~ 2350
	绝热效率	0.86	0.89 ~ 0.90	0.92
	冷却	复合冷却	高效冷却	气膜冷却
	关键材料	定向凝固 单晶叶片 1100	镍铝金属间化合物 1200 , 粉末冶金盘, 隔热涂层	多孔层板, 镍铝化合物基复合材料, 碳/碳复合材料

国外在追求高性能的研制思想指导下,从60年代开始研制的航空燃气涡轮发动机突出了高推重比、高压比和高涡轮前温度的要求。如美国在1963—1978年的15年期间,军用发动机从J75发展到F100,推重比增加了一倍,涡轮前温度提高了430,燃油消耗率降低了15%。与此相适应,涡轮部件的平均周向应力提高了92%。民用发动机从J74发展到JT9D,推重比提高了70%,涡轮部件的平均周向应力增大了95%。“三高”的结果突出了一个矛盾,即一方面高增压比和高涡轮前温度使气动负荷、热负荷及转子的切线速度,亦即离心负荷大幅度提高,另一方面高推比要求提高构件的工作应力,减轻构件重量和增大刚度,大量采用新的复杂的合金和新工艺,从而使发动机的结构故障显著增加。据统计1963—1978年中,美空军战斗机共发生了3824起飞行事故,其中由于发动机原因引起的有1664起,占43.5%,而其中由于与材料有关的结构强度和疲劳寿命方面问题导致的事占90%以上。如TF30燃烧室机匣出现严重裂纹,450架F-111战斗机不得不停飞检查,号称推重比8的F100尽管达到了空军规定的三项主要性能指标,但在耐久性和可靠性方面并未满足规定要求,在地面试验中陆续发生整机爆炸、压气机失速、叶片断裂等问题,在空军使用过程中仅涡轮和导向叶片损坏即达47次。图3-1是近年发动机结构故障示例。

过去的经验教训表明:

- 过去发动机研制发展中均认为构件、部件是安全无缺陷的。这与实际情况不符,从原材料到冷热加工成形均会存在缺陷,使用过程中也会发生故障,这些缺陷将使构件的承载能力降低。

- 对发动机受载及热的振动环境的耦合作用及材料组织结构对此种耦合作用的响应认识不够清楚,难以作出精确的分析和预测。

- 要根据使用的特点和可能存在的缺陷情况确定表征材料及其相应工艺的特性及数据,特别是裂纹萌生与扩展的特性和断裂塑性。

60年代以来,发动机部件的结构设计经历了由强度估算到损伤容限设计的发展阶

### 发动机结构故障

F100发动机投产使用5年间的故障

- 47次涡轮工作叶片和导向叶片的损坏
- 60次主燃油泵故障
- 10次加力燃油泵轴承故障
- 8次4号主轴承故障
- 其他故障

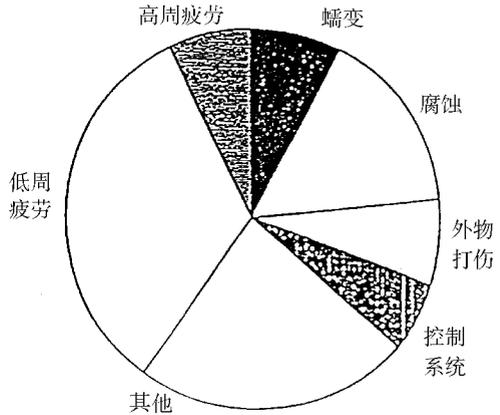


图 3-1 1664 起发动机故障

段。航空发动机设计在断裂力学发展的基础上,开始运用损伤容限设计方法来处理关键零件的寿命,使大批按有限寿命设计的零件,经过延寿,可以继续使用。应用损伤容限设计技术对材料要求有一整套适用于断裂力学计算分析和材料损伤的大量性能数据。总之,航空发动机研制技术不断发展,对材料数据所要求的种类和数量愈来愈多,并愈加复杂。取得材料数据的紧迫感,已经与发动机研制的先进性、可靠性和安全性紧紧地连在一起。

事故的教训和结构设计方法的改进促使对研制新发动机指导思想的变革,主要表现为:①从突出强调发动机性能到可靠性、耐久性、工艺性及性能的综合平衡;②从单纯追求减重到保证可靠性、耐久性、维修性基础上的重量优化;③在研制中强调将先进的结构概念和材料概念统一于先进发动机的整体,把材料及相应成形工艺的研究纳入整个发动机发展之中,使材料及工艺与设计及结构紧密联系起来。美国在总结 F100 - PW - 100 过份强调性能,忽视可靠性、耐久性的教训之后,在 F404 和 F119 发动机研制中已采用平衡设计的研制观念,将重量和性能与成本、可靠性、工艺性及维修性统一起来综合考虑。

执行空间研究首先应对机械和热的高载荷进行分析。选择最小的重量,除新的设计及加工概念外,还需要最优选择耐高温材料。空间运输系统创造性的设计目标是发展高效的、安全的结构。如长距离的超音速航行,航天飞机本体在再入和下降阶段大部分温度可达 700 ,局部短时间可偏高至 1100 ,空气热力学作用可产生 1600 或更高的高温。图 3-2 给出了航天飞机穿越大气层时各部位的温度分布。

材料的选择,很大程度上依赖于是否使材料在无热防护的高温环境下工作,还是需采用屏蔽装置。这通常涉及是采用“热”的还是“冷”的设计概念。如对于金属,它们的力学性能,由于缺陷的存在,只可能低于其理论可能值的 30%,而碳纤维有吸引力的原因是可达到其理论强度的 70%,然而,材料的抗温能力是比强度更重要的因素。

空间飞行器对材料和结构的要求是对材料研究人员提出的最大挑战;虽然改进的金属结构仍会有相当的需求,纤维增强的金属基或陶瓷基复合材料似将成为下一代发动机系统的主要待用材料,图 3-3 列举了航天器及发动机部件准备使用的材料中的一部分。

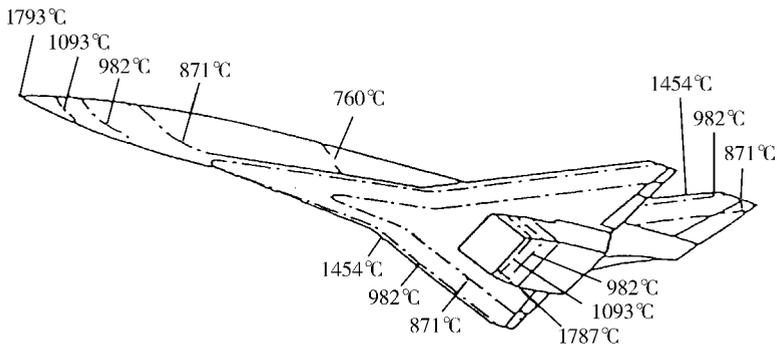
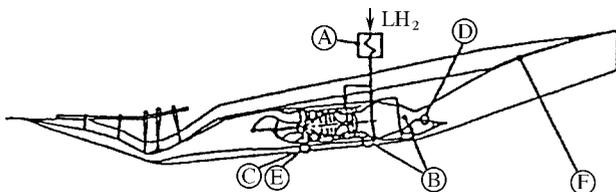


图 3 - 2 航天飞机穿越大气层各部位的温度分析



结 构	候选材料	材料表面温度
(A) 热交换器	C/Cu 合金	600°C
(B) 喷嘴箱	SiC/Ti 合金	700°C
推杆管箱	SiC/Ti <sub>3</sub> Al	800°C
(C) 热支撑壳体	TiAl (抗氧化涂层)	900°C
(D) 喷嘴活片	高温合金	700~1200°C
喷嘴冷却结构		
(E) 热支撑壳体	SiC/SiC, SSiC	1250°C
推杆管热结构	C/SiC (抗氧化涂层)	1700°C
(F) 膨胀斜角	C/C (抗氧化涂层)	2000°C

图 3 - 3 航天器材料的候选材料

分。

俄、美为了提高整个武器系统的综合作战能力,提出进一步解决下一代固体洲际导弹小型化、轻质化、高性能和全天候作战的能力等问题。为此,对今后新材料的研究,提出了多方面的需求,比如:

- 实现弹头结构小型化、轻质化,将弹头结构质量进一步减轻,弹头单位侧表面积结构质量进一步降低;
- 实现弹体结构轻质化,减轻弹体结构质量;
- 实现弹上仪器设备小型化,减轻结构质量 40% ~ 50%。

这些要求不仅应体现在对弹体、弹头材料的选择上,而且是整体各部件材料选择中应予充分考虑的,如用于固体火药燃气高压综合能源装置的超高速涡轮转子,是固体远程战略导弹伺服机构的关键部件之一。涡轮转子在 850 ~ 950 火药燃气流中,以 100 ~

200kr/min的速度运转,要求转子材料在 950℃、应力为 580MPa 的条件下,断裂时间大于 40min。高温火药燃气导管是连接火药燃气发生器和涡轮的高温高压燃气通道,燃气温度为 1200℃,压力为 10~12MPa,流速为 100m/s,为满足这种技术要求必须研制更新一代,性能优于现用的 Rene41、Udimet500 和 HS-21 等的镍基和钴基合金。

飞船为一次性使用的用于天地往返运输系统的航天器。为了降低发射成本,人们研制了可部分重复使用的天地往返运输系统——航天飞机。航天飞机轨道器再入大气时所经受的最大热流为  $79.55\text{kJ/m}^2$ ,表面最低温度为 300℃,高温区为 1300℃以上,鼻锥和前缘超过 1260℃。它还要经受起飞阶段助推火箭的脉冲力、气动力、声激和再入返回地面时的颤动、抖振和起落架的摆动等许多不定因素,这样防热系统要经受住上述条件的考验,保证防热层的物理外形和轨道器内部乘员、仪器的特定环境的要求。

第二代航天飞机及空天飞机的总体设计,将防热系统的主体结构 and 防热材料向一体化方向发展,即一种特殊的结构材料,它既是结构材料又是防热材料,既承载又防热。NASA 将这种材料称为热结构材料(TSM),如钛合金蜂窝、钛合金夹层板、碳/碳化硅夹层板、碳/碳材料渗硅及先进碳/碳材料(ACC)等都属于这类材料。热结构材料能减轻重量,可以多次重复使用,提高了可靠性和降低了造价。美国航天飞机不同部位表面所使用的防热材料如表 1-12 所列。可以看出,美国航天飞机热防护系统使用的防热材料虽然也使用钛合金和镍基合金,但主要是抗氧化的碳/碳复合材料、刚性陶瓷防热瓦、柔性陶瓷隔热毡和硅橡胶基低密度烧蚀材料。

研制航天飞机的原来意思是降低成本,比一次性使用的运载火箭和载人飞船更具竞争力。但完成结果表明并非如此。因此许多国家目前致力于研制可完全重复使用的第二代航天飞机或空天飞机。它能像一般飞机那样,可水平起飞和着陆,可实现完全重复使用。这样它再入的热环境又比第一代航天飞机复杂和苛刻得多,对材料的要求也就更高。

在运载火箭及航天飞机上,高温金属结构材料的使用是有限的,从承受高温能力及比强度来看,远次于 C/C 及陶瓷材料,如图 3-4 所示。表 3-4 是国外运载火箭及航天飞机上应用高温合金的情况。

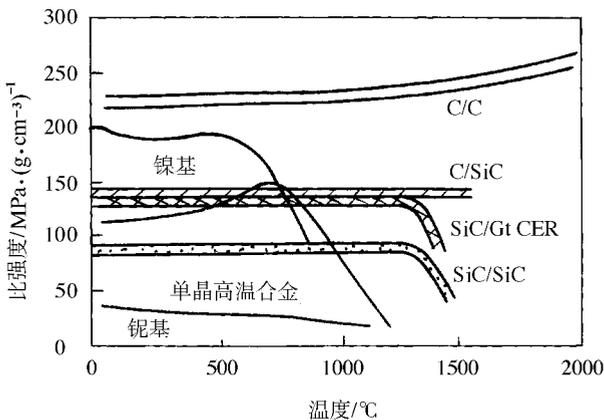


图 3-4 不同材料相对比强度

表 3 - 4 国外高温合金在运载火箭及航天飞机上应用

合金牌号	国别	应用情况
16 - 25 - 6	美国	H - 1、J - 1 涡轮盘
Hastelloy	美国	H - 1、MA - 5 导向叶片及喷嘴
Inconel X	美国	核火箭发动机 Mark9 转子, Mark25 静子, MH - 7 转子和轴, F - 1、J - 2 推力室 (管束式)
A286	美国	大力神发动机涡轮盘, 宇宙神主发动机涡轮盘, 航天飞机主发动机延伸喷管
Alloy713C	美国	F - 1、J - 2 涡轮叶片
Udimet500	美国	J - 75、J - 79 涡轮叶片
Rene41	美国	F - 1、奥林普斯涡轮盘, 水星、双子座座舱内蒙皮, 宇宙神主发动机涡轮叶片, 航天飞机主发动机螺栓、螺钉, 航天飞机飞行器上表面, F - 1 涡轮导管, Mark - 48 - F 涡轮导管
Inconel 718	美国	J - 2、J - 2X 轮盘和叶片, 水星、双子座气瓶, 航天飞机主发动机活门、歧管、结构壳体、膜盒组件、涡壳、弹簧等, 航天飞机飞行器上表面, 航天飞机预燃室壳体、燃料输入管、喷注器本体、燃烧室、延伸段外壳、阀门球体等
Astroloy	美国	Mark - 48 - F 轮盘和叶片
In100	美国	J - 58、奥林普斯涡轮叶片
Mar - M246	美国	航天收音机主发动机涡轮叶片 (定向结晶)、涡轮喷管 (普通铸造)
Nimonic80	英国	兰光 R2 涡轮叶片
Inconel 713C	英国	兰光 R2 涡轮叶片
HastelloyX	美国	Phoe bus - 2 燃烧室 (管束式)
HS - 21	美国	H - 1 涡轮叶片、LR - 87 涡轮叶片、MA - 2LR105 涡轮叶片
N - 155	美国	LR - 87 涡轮叶片
Inconel 625	美国	航天飞机主发动机喷注器面板、叶片、消声环、火花塞座, 航天飞机主发动机推进剂隔板、导管、内衬套
Inconel 600	欧共体	HM - 7 燃烧室 (螺旋管束式)
Waspaloy	美国	航天飞机主发动机涡轮盘和轴
Haynes188	美国	航天飞机预燃室内衬
Inconel 903	美国	航天飞机涡轮进口套筒支柱环、Mark-48 - F 导衬套和涡轮盖

随着航天技术的迅速发展,火箭推进技术面临更加艰巨的任务。以液体火箭发动机为例,其发展的趋势,诸如采用高新、高密度推进剂,发展闭式动力循环系统,提高燃烧效率和稳定性;发展超高转速涡轮泵及提高可靠性和寿命等,都带来对材料,尤其是对在高温下工作的材料的更苛刻的要求。

推力室是液体火箭发动机的核心,推力室除要经受发动机其他高温部件所经受的工作环境,同时还要经受高温、高压和高速燃气流的冲刷。推力室喉部的燃气温度可达 3000 ~ 3600,平均壁温为 1040。所使用的燃料和氧化剂都可能具有腐蚀性,高温高压及高速燃气对材料的侵蚀也极为严重。火箭涡轮与航空发动机涡轮及其他涡轮主要不同之点是:火箭涡轮从零载到满载的时间很短,一般只需 0.2 ~ 0.5s,这就要求充分考虑材料的热冲击和热膨胀等问题。由于常规火箭涡轮系一次性使用,所以一般对材料的持久强度和热疲劳强度要求较低。

与上面叙述相应,早期的近程火箭发动机涡轮工作温度较低,涡轮的轮盘和工作叶片采用有一定中温热强性的 1Cr18Ni9Ti 不锈钢,远程、洲际导弹发动机由于工作温度的提高逐渐过渡为采用热强性、成形性及焊接性均较高的铁、镍基高温合金,如 A286 及 Astroloy。以后由于发动机推重比的增大,转而采用 Inconel718 合金。这是一种属于固溶及时效强化型的高温合金,在  $-269 \sim 700$  广阔温度之间具有良好的综合性能。除 Inconel718 外,美国在早期的运载火箭发动机中还广泛采用 HastelloyX 作为燃烧室材料,采用 In713C 和 Udimet500 作为发动机涡轮叶片材料。

一般发动机推力室采用内、外壁钎焊连接而成的夹壁式结构。内壁材料为 1Cr18Ni9Ti 不锈钢,外壁材料采用了一种专门研制的双相不锈钢,它既具有双相钢的良好钎焊性能,同时又具有奥氏体不锈钢在超低温条件下的良好韧性。发动机还采用新型多孔发散冷却材料作燃烧室喷注器面板,面板一侧是  $-150$  的低温氢,另一侧是  $3000$  以上的高温燃气。这种高温和两侧温差很大的工作条件,是一般高温材料难以承受的,国外大多采用多孔发散冷却材料来制作面板,或用镍基高温合金丝编制的席型网为材料,将  $17 \sim 18$  层丝网重叠在一起轧制,并经真空烧结而成。用于导弹或运载火箭姿态控制的小型液体火箭发动机的材料,一般用高温性能很好的铌基难熔合金制造,并在表面喷涂抗氧化涂层。这种带抗氧化涂层的推力室或喷管延伸段,使用温度范围为  $1100 \sim 1600$  或更高。

近期美国研制成功了双组元姿控发动机的铼铱燃烧室。用金属铼 (Re) 作为制造燃烧室的基本材料,金属铱 (Ir) 作为抗氧化涂层。选用铼是因为它有较好的低温塑性和高的熔点 ( $3180$ ) ,用铱作涂层是因为它有好的抗氧化性能和较高的熔点 ( $2454$ ) ,并且铱的热膨胀系数与铼接近。据资料介绍,美国已相继研制成功推力为  $22\text{N}$ 、 $66\text{N}$  和  $445\text{N}$  的铼铱姿控发动机燃烧室,投入使用后,使卫星和飞船的有效载荷增加了  $20 \sim 100\text{kg}$ 。

固体发动机不能像液体发动机那样用液体冷却,因而它必须选用高性能、高效率、功能强的先进材料,以承受高温、高压、高速和化学气氛下各种复杂载荷的作用。固体发动机的壳体既是推进剂贮箱又是燃烧室,同时还是火箭或导弹的箭体或导弹的主要组成部分,壳体常用的材料主要是超高强度合金钢、钛合金及树脂基结构复合材料。美国“民兵 II”导弹第二级和数十种“星”发动机都用 Ti-6Al-4V 壳体。日本的上面级发动机也采用钛合金壳体。

固体火箭发动机的喷管是非冷却喷管,工作环境极其恶劣,尤其是喉部要承受高温、高压、高速的二相流燃气的机械冲刷、化学侵蚀和热冲击,因此材料的选择也是发展现代固体火箭推进的重大技术关键。50 年代,采用耐热钢喷管,50 年代后期和 60 年代,复合推进剂的能量不断提高,燃气温度上升到  $3500\text{K}$ ,当时的各种新材料,如难熔金属 (钨、钼等)、碳素材料 (多晶石墨、热解石墨)、烧蚀材料 (高硅氧玻纤/酚醛、粘胶丝碳纤维/酚醛) 和特种陶瓷 (烧结氧化物、碳化物) 等单独使用都无法满足要求,因此只能在喷管设计上做文章。根据工作环境、烧蚀因素和材料特点,实行合理设计,使得各种材料能在不同部位扬长避短,各尽其能。这就是复合结构的设计概念。根据这种概念,选用金属或高强度增强塑料作承力的结构材料,用高熔点金属或优质石墨作耐热 (亦称热障) —热沉 (吸热) 材料,而用烧蚀型增强塑料作为绝热材料。美国“民兵”导弹第三级发动机喷管就是用锻造钨作热障材料、石墨作热沉材料组合的喉衬银嵌件,耐烧蚀热固性增强塑料作为收敛和

扩散段的刚性绝热层 4130 钢作为外壳 装配而成的复合喷管。

为了降低运载火箭的发射成本 美国正在发展可重复使用的单级入轨火箭的研制 对火箭的质量比、发动机的推力质量比都提出了更高要求。正在研究一种耐氢的高强合金 NASA - 23 用来代替广泛使用的 Incone1718。在抗氧化合金方面 正在研究一种能耐氧化又不需要涂层的镍基合金 以及用纳米相 (nanophase) 铝合金代替钛合金 可使重量减轻。

总之 航天飞机主发动机各种部件有其特殊工作条件要求 迄今在主发动机的结构中就使用了数十种优质材料。液体火箭发动机主要由涡轮、推进剂输送系统和推力室组成。涡轮材料主要是镍基、钴基合金。泵壳体采用高强度、高致密性的铝合金铸件或钢铸件。燃烧室的工作环境最为严酷 室内燃烧温度高达 3000 以上。某些大型液氧—液氢发动机燃烧室内壁用铜 - 银 - 钨合金制造 以增加冷却效果 外壁用金属镍电铸成形。辐射冷却燃烧室用钼、铌等难熔金属制造 延伸喷管则用铌、钴、钛合金制造。航天飞机主发动机燃烧室内壁材料为铜银钨合金 Narloy - Z 外壁电铸镍加 Incone1718 钢套。喷管由 A286 管子组成。高压涡轮泵及涡轮采用 Waspaloy 镍基高温合金。燃气集合器、喷管外套、主喷注器壳体、活门壳体等采用 Incone1718 合金。

### 3.2.2 先进高温结构材料的设计原则

根据航空发动机的发展趋势 预计未来发动机的主要技术指标可能为：

#### 推重比 10 发动机

- 涡轮进口温度 (平均)      1850K    峰值温度    1988K
- 总增压比                              25
- 加力及喷口温度 (平均)    2050K    峰值温度    2100K
- 热端部件寿命                      2000h

#### 推重比 15 发动机

- 涡轮进口温度 (平均)      >2000K
- 总增压比                              >30
- 加力及喷口温度 (平均)    >2200K

#### 推重比 20 发动机

- 涡轮进口温度                      2400 ~ 2500K
- 总增压比                              约 60
- 加力及喷口温度                      约 2700K

根据先进发动机发展的要求 据有关方面预测 在实现航空发动机高推重比的道路上 50% 以上的技术要依靠新材料和与之相应的新结构、新工艺来支撑。由于燃烧室温度大幅度提高 出口温度可达 2200 ~ 2500K 且由于设计与结构上的原因 可用于冷却的空气很少 据称 综合高性能发动机技术计划 IHPTET 的实现 70% ~ 80% 要靠材料的改进。而且 21 世纪先进航空发动机性能对材料的要求将不满足于传统材料的渐进式提高 要求开辟新的材料系统及工艺领域。图 3 - 5 表示 2000 年在执行综合高性能发动机技术 (IHPTET) 中 由于材料的革命性发展 发动机性能将有飞跃的提高。英国罗·罗公司对 21 世纪发动机材料可能发生的变化进行了预估 如图 1 - 11。按此预测 传统的铝合金及

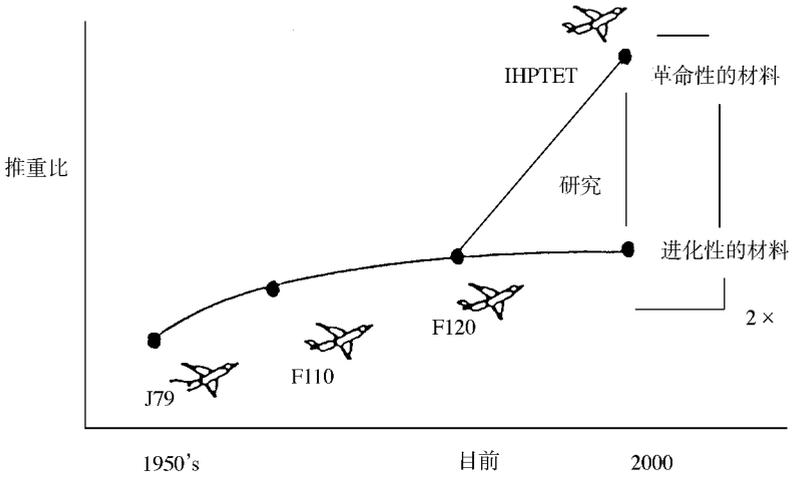


图 3-5 “金属”与 IHPTET 发动机的推重比

结构钢,在发动机中的用量会进一步减少,高温合金、钛合金等特种金属材料到 21 世纪初叶也会有所降低,代之而来的将是陶瓷基和金属基复合材料。美国一些发动机公司对下一代发动机用材提出的设想也认为未来先进发动机中占主导地位的将是各种耐高温基体的复合材料。

在航空及航天发动机用材料中,高温材料无疑占有关键地位,压气机、机匣、涡轮、喷嘴、燃烧室各系统中的主导部件均在高温下工作,尤其是后三大系统承受着发动机工作状态的最高温度。如先进发动机涡轮叶片的工作温度约在 1850~2500K,所受负荷极大,应力状态甚为复杂,工作条件非常恶劣。低周疲劳、热疲劳、高温蠕变及它们之间耦合造成的复杂型损伤,常常是致命的,加上高温氧化与腐蚀的作用,使得对材料的要求极为严苛。图 3-6 是涡轮元件服役情况下,各种负载的环境作用对元件寿命的影响,可以看出,在较低温度,主要影响寿命的因素是热腐蚀(硫化)及热疲劳,而在 1000 以上,元件寿命则主

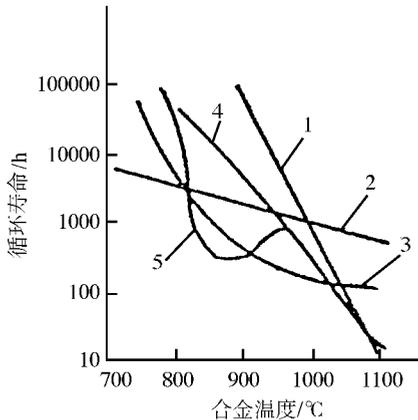


图 3-6 影响涡轮元件的寿命图

1—蠕变 2—机械疲劳 3—热疲劳 4—氧化 5—硫化。

要受蠕变及氧化的制约。据对发动机一级叶片所载荷与温度的变化记载,其热差势、机械冲击以及温度与应力既在高频又在低频条件下随时间的激变对材料的复杂作用最终导致热机械疲劳 (TMF) 和失效。又如涡轮盘的工作温度虽稍低 (从推比 10 的 1023K 到推比 20 的 1280K), 但其受载极大, 应力复杂且温度不均, 轮缘与轮心往往相差 500K 以上, 造成热应力与离心应力耦合引起的裂纹急速扩展和弯曲变形以及复合应力与温度的双重作用下造成的累积蠕变变形。

还应特别提及的,就是在高温及应力作用下,材料的组织结构会不断发生变化。比如在高温合金中发生的显微结构的不稳定性,包括①金属间相的析出 ( $\sigma$ ,  $\mu$ , Laves), ②相的分解 (碳化物、硼化物、氮化物), ③相的聚集和粗化 ( $\gamma'$ ), ④相的溶入和再析出 ( $\gamma'$ ), ⑤有序-无序的转变, ⑥材料氧化, ⑦应力-腐蚀裂纹, 它们均是时间的函数。因此,材料的力学性能也必然随服役时间的延长而降低。例如 IN939 合金  $\gamma'$  尺寸随时间的变率是温度的函数,当温度由 850 升到 1000,其粗化速率将增长 5~10 倍。航空发动机与航天动力系统的区别之一就在于它有长寿命的要求。图 3-7 是航空动力系统的设计寿命与航天的对比。为了保证足够的寿命,对材料组织稳定性的估计必须放在非常可靠的基础上。

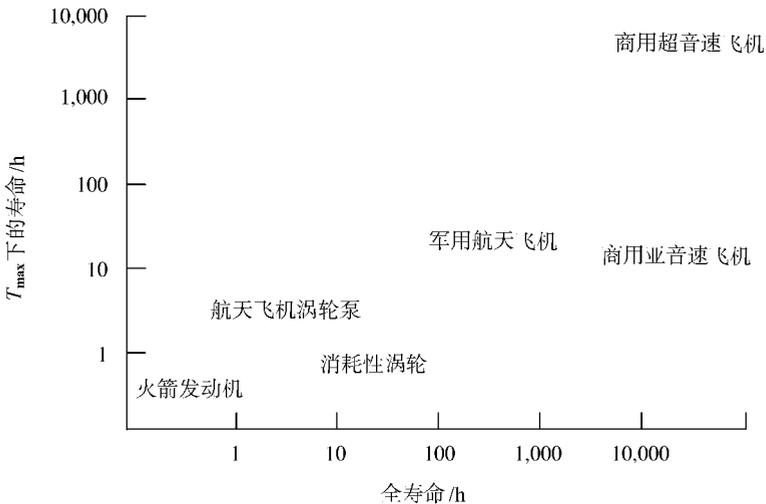


图 3-7 各类飞行器发动机的寿命

图 1-7 是在统计用于航天及空间材料方面各类材料的比持久强度与温度的示意关系。该图显示在 1000 上下,陶瓷材料的比持久强度大约是 NiAl 及高温合金的 10~20 倍,而在 1400 实际上只有 SiC 陶瓷可能满足应用。

我们认为,先进发动机材料的选择、研究、开发及使用应当建立在充分认识发动机材料服役的基本环境与要求的基础上,它们的基本特点是:高温,高载荷,高氧化腐蚀,高性能重量比,高可靠性与长寿命。针对服役的特点,以下基本性能应是选择材料的出发点:

- 可承受的最高温度;
- 高温比强度与比寿命;
- 高温抗氧化能力;
- 韧性;

- 导热性；
- 加工性。

图 3 - 8 是各类材料系统在六个基本性能方面所显示的特征。该图以六个坐标轴代表相应的基本性能,将各类材料进行对比,显示各自的优势和缺点。可以看出,作为高温结构材料的超合金是具有耐高温、高强度、抗氧化、易于加工成形和良好导热性的材料,具有较全面的综合性能。但随发动机涡轮进口温度的不断提高,超合金由于熔点的限制可能的最高使用温度已不能满足需要。与超合金相比,金属间化合物与陶瓷可以在更高的温度下工作。图 (a) 还显示,金属间化合物虽然最高耐温性低于陶瓷,但其韧性、可加工性与导热性远优于陶瓷材料,总体来看,有可能比陶瓷更早的用于发动机承动载荷的关键部件。图 (b) 是各类金属间化合物及其复合材料之间的对比,显示了各自的长处及不足。显然,从使用温度的要求看, NiAl 基优于 TiAl 基,而  $\text{MoSi}_2$  基又远优于前两者。此图虽仅粗略地描述了各材料系统的性能特征,其方向性的参考价值还是值得重视。图 3 - 9 是各类结构复合材料体系特性的对比,图中第一行是四种常用的基体,以颗粒、晶须或长纤维增强。复合材料性能由第一组元随时间保留它自身特性的程度来控制。温度—时间引起的界面反应是复合材料中大多数承载基体不能发挥最佳性能的主要原因之一。图中每种基体下面指的是目前应注意的问题,通过这些问题的解决就能实现性能上特定的最佳增强。对作为承受动载荷,以热机械疲劳为主要损伤型式的材料必须特别注意其裂纹扩展的特性。一般来说,材料抗裂纹扩展的能力往往随材料的强化而降低,例如 Ni 基高温合金从 INCO901 到 IN100,强度指标提高了一倍,而阻抗裂纹扩展的能力却降低了一倍。此类情况在规划先进发动机的替换材料时更须充分考虑。图 3 - 10 是不同材料的强度与断裂韧性关系图,它表示工程合金的断裂临界裂纹尺寸是结构陶瓷的 100 ~ 1000 倍,表明结构陶瓷对缺陷及裂纹敏感性极强,  $0.1 \sim 0.001\text{mm}$  的裂纹就可能造成灾难性的断裂。

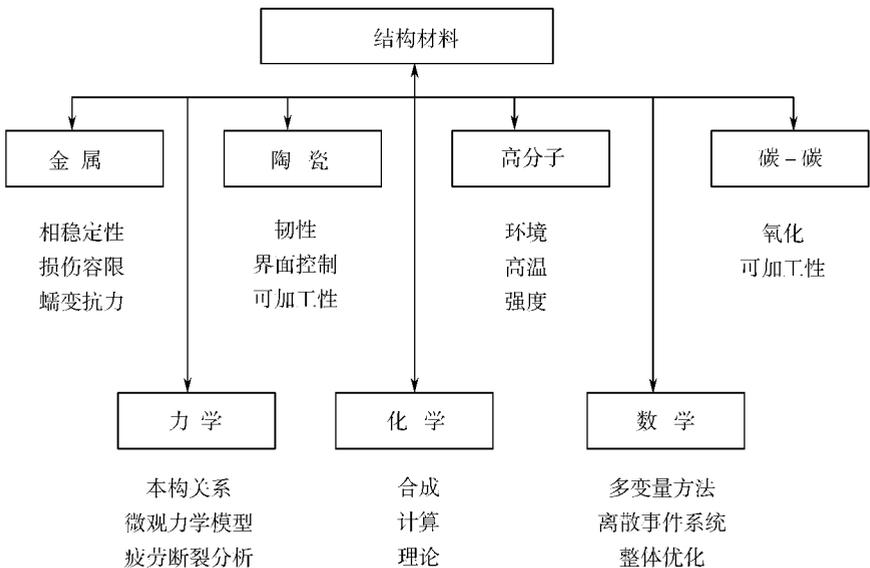


图 3 - 9 结构复合材料体系

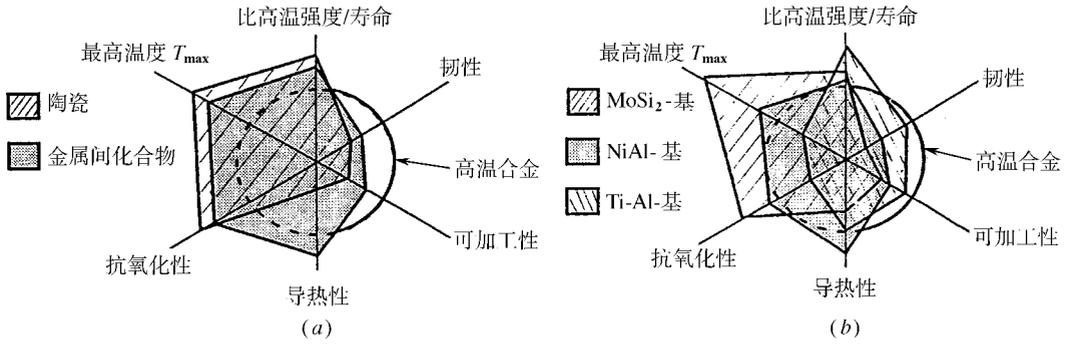


图 3 - 8 涡轮发动机用材所需性能六坐标平衡图及替换材料与高温合金性能的对比

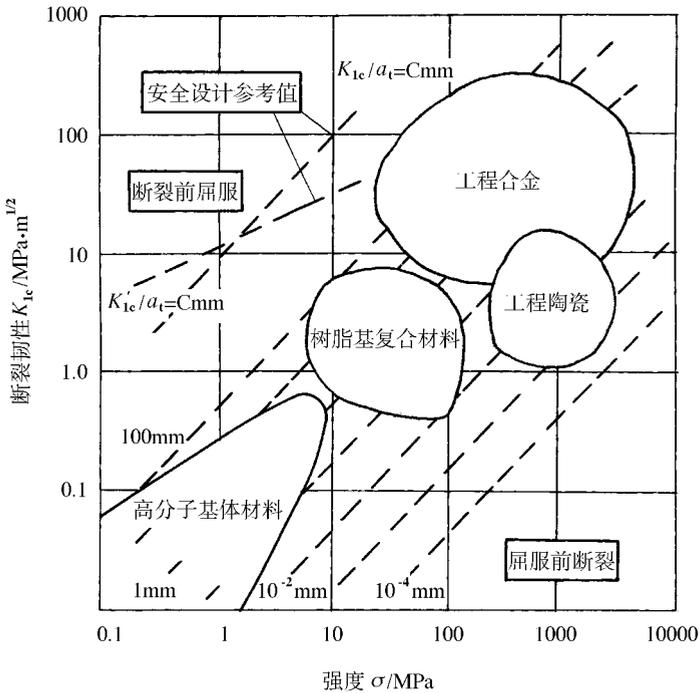


图 3 - 10 不同工程材料的强度与韧性关系示意图

### 3.3 高温钛合金

钛合金有密度小、强度高、耐高温、抗腐蚀等优点。50年代初美国即将双相钛合金 (Ti - 6Al - 4V) 用于制造喷气发动机转子盘和叶片,目前在 F100、TF39 和 V2500 发动机上的用量已分别达 25%、33% 和 31%。在 F14 和 F15 飞机上的用量也已占其结构重量的 25%,在 F22 飞机上已超过 41%。俄罗斯近年开发的 BT35β 型钛合金已准备用作先进发动机低压压气机大尺寸盘件,钛合金的熔模铸造技术也取得广泛应用,钛铸件与热等静压结合处理可获得与钛锻件可相比的性能并可铸造出壁厚 1mm,重量从 10g 到上百公斤的

形状复杂的铸件。

进入 80 年代以来,飞行速度为 Ma2.3 的 B1B 轰炸机和航天飞机的研制成功,标志着钛合金材料和工艺技术发展到更高的水平。一架 B1B 飞机约需要 90t 钛材。与此同时,合金的改型和新工艺获得了进一步的发展。例如,B1B 飞机的机翼支承梁是按照损伤容限原则设计的,要求材料的断裂韧性大于  $77\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ ,而标准成分的 Ti - 6Al - 4V 合金断裂韧性只有  $45 \sim 65\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ ,必须选用超低间隙元素级的 Ti - 6Al - 4VELI (Extra Low Interstitial),该结构采用超塑成型和扩散连接工艺制造,每件重 5400kg。在美国的航天飞机上采用了一个用 Ti - 6Al - 4V 合金制造的重量为 3000kg 的传力结构件。另一方面,一些高强度  $\beta$  型钛合金也获得了实际应用。例如,在 B1B 飞机上大量采用了 70 年代末期发展的高强度高韧近  $\beta$  型 Ti - 10 - 2 - 3 钛合金模锻件和 250 多件可冷成形高强度  $\beta$  型 Ti - 15 - 3 钛合金薄板结构件。

通常 Ti 合金按其主要合金化元素可分为  $\alpha$ 、近  $\alpha$ 、 $\alpha + \beta$ 、亚稳  $\beta$  和  $\beta$  合金。国外部分商业用钛合金见表 3 - 5。钛合金中 Al 是最重要的元素,它不仅在 Ti 中有高的溶解度,且有高的强化作用,而且其密度只有 Ti 的一半,可以起到提高材料强度,减轻重量的作用。然而必须注意,Al 加入量不宜超过 9%,否则将容易形成有序化合物  $\text{Ti}_3\text{Al}$ ,导致增大合金

表 3 - 5 国外部分商业用钛合金

合金	化学成分	$T_{\beta}/$	年份
$\alpha$ 合金			
	Ti - 5Al - 2.5Sn	1040	1953
近 $\alpha$ 合金			
IMI 685	Ti - 6Al - 5Zr - 0.5Mo - 0.25Si	1020	1969
Ti - 6242S	Ti - 6Al - 2Sn - 4Zr - 2Mo - 0.1Si	1000	1970
IMI 829	Ti - 5.5Al - 3.5Sn - 3Zr - 1Nb - 0.25Mo - 0.3Si	1015	1976
IMI 834	Ti - 5.8Al - 4Sn - 3.5Zr - 0.7Nb - 0.5Mo - 0.35Si - 0.06C	1045	1984
Ti - 1100	Ti - 6Al - 2.75Sn - 4Zr - 0.4Zr - 0.45Si	1020	1987
$(\alpha + \beta)$ 合金			
Ti - 6 - 4	Ti - 6Al - 4V	995	1954
IMI 550	Ti - 4Al4Mo - 2Sn	975	1956
Half 6 - 4	Ti - 3Al - 2.5V	935	1958
Ti - 6 - 6 - 2	Ti - 6Al - 6V - 2Sn	945	1962
Ti - 6 - 2 - 4 - 6	Ti - 6Al - 2Sn - 4Zr - 6Mo	930	1966
亚稳 $\beta$ 合金			
Beta III	Ti - 11.5Mo - 6Zr - 4.5Sn	760	1969
Beta C	Ti - 3Al - 8V - 6Cr - 4Zr - 4Mo	795	1969
Ti - 17	Ti - 5Al - 2Sn - 4Mo - 2Zr - 4Cr	890	1972
Ti - 10 - 2 - 3	Ti - 10V - 2Fe - 3Al	795	1976
Ti - 15 - 3	Ti - 15V - 3Cr - 3Al - 3Sn	760	1981

合金	化学成分	$T_{\beta}/$	年份
$\beta$ - CEZ	Ti - 5Al - 2Sn - 4Mo - 4Zr - 2Cr - 1Fe	890	1988
Beta - 21S	Ti - 15Mo - 2.7Nb - 3Al - 0.2Si	815	1990

脆性。80年代以来,为满足发动机用材的需要,600 高温钛合金相继问世,典型代表是英国的 IMI834、美国的 Ti - 1100 和俄罗斯的 BT36 合金,三种合金均在相应的发动机上得到了应用。表 3 - 6 列出了美国、英国和俄罗斯的主要高温钛合金及其使用温度和化学成分。

表 3 - 6 高温钛合金的使用温度及化学成分

研制国家	合金牌号	问世年代	最高使用温度/ $^{\circ}$ C	化学成分 /%						
				Al	Sn	Zr	Mo	Nb	Si	其他
美国	Ti - 64	1954	300	6				4V		
	Ti - 6246	1966	450	6	2	4	6			
	Ti - 6242	1967	450	6	2	4	6			
	Ti - 6242S	1974	520	6	2	4	2		0.1	
	Ti - 1100		600	6	2.7	4	0.4		0.45	
英国	IMI 550	1956	425	6	2		4		0.5	
	IMI 679	1961	450	2	11	5	1		0.2	
	IMI 685	1969	520	6		5	0.5		0.25	
	IMI 829	1976	580	5.5	3.5	3	0.3	1	0.3	
	IMI 834	1984	590	5.5	4	4	0.3	1	0.5	0.06C
俄罗斯	BT3 - 1	1957	400 ~ 450	6.5			2.5	0.5Fe	0.3	1.5Cr
	BT8 <sup>①</sup>	1958	500	6.5			3.5		0.2	
	BT9 <sup>①</sup>	1958	500 ~ 550	6.5	2		3.5		0.3	
	BT18 <sup>①</sup>	1963	550 ~ 600	8.0		8	0.6	1	0.22	0.15Fe
	BT18Y <sup>①</sup>		550 ~ 600	6.5	2.5	4	0.7	1	0.25	
	BT25	1971	500 ~ 550	6.8	2	1.7	2		0.2	0.7W
	BT25Y			6.5	2	4	4		0.2	1.0W
BT36		600	6.2	2	3.6	0.7		0.15	5.0W	

①指合金问世时标准成分的中限。

### 3.3.1 高温钛合金应用概况

$\alpha$  钛合金仅含有稳定  $\alpha$  相和强化合金的元素。由于强度水平较低,且存在易受腐蚀的问题,故少有应用。现有钛合金中工作温度最高的是近  $\alpha$  钛合金,一般含有 5% ~ 6% 的 Al,并以 Zr、Sn 稳定组织和强化,并加入少量  $\beta$  相稳定元素。此类合金是目前在中温下获得广泛应用的材料,具有好的抗蠕变及抗氧化性能。合金中普遍加入少量 Si,它可以细小的硅化物沉淀析出,阻碍位错攀移,而提高抗蠕变性能。如美国的 Ti - 1100 和英国的 IMI834 合金,它们的最高工作温度都是 600,后者在 Trent700 发动机上用作压气机转子,结果比镍基高温合金减轻了 50kg 重量。日本在 IMI834 的基础上根据电子理论分析,

以 Ta 代替 Nb 使其蠕变强度、低周疲劳强度均明显改善。英国罗·罗公司开发出的钛合金及其成形技术已可以在 RB211 - 535 和 Trent700 发动机上制成全钛的压气机。

不断地提高钛合金的工作温度和强度,以代替较重的镍基高温合金,提高发动机的推重比,应是新型钛合金研究的重点。高强韧且具有一定工作温度的  $\beta$  型高强钛合金和钛铝化合物为基的钛合金的发展应该与快速凝固、复合工艺、近无余量锻造与熔模精铸等先进工艺技术结合起来。表 3 - 7 是高温钛及钛基合金与镍基高温合金的比较。又如 F119 发动机为减轻重量,提高性能,其三级风扇,六级压气机采用了整体叶盘结构,钛合金整体叶盘结构采用把叶片环与轮毂对准并进行振动,直到它们融合在一起,即惯性摩擦焊技术。高强钛合金转子近来广泛应用的成形工艺是  $\beta$  锻造,该项工艺可在最小降低低周疲劳强度的情况下,有效改善材料的损伤容限性能,如  $da/dN$  和  $K_{IC}$  等。为了提高 Ti 合金转子的质量,美国 60 年代起集中采用三联真空冶炼技术铸造钛锭并经上百次工艺改进,使铸锭质量明显提高。1992 年起又发展了冷膛熔炼技术,可以完全去除长期存在难以解决的高密度夹杂问题。GE 公司拟将用于压气机盘片的钛材,全部采用该项技术生产。图 3 - 11 是冷膛加真空自耗与 3 次 VAR 效果的对比,可以看出随 HM + VAR 工艺的改进,缺陷生成率明显降低。

表 3 - 7  $Ti_3Al$  基、TiAl 基、Ti 基及镍基高温合金的综合力学性能

性能	Ti 基	$Ti_3Al$ 基	TiAl 基	镍基
结构	hcp/bcc	$DO_{19}$	$L1_0$	fcc/ $L1_2$
密度/ $g \cdot cm^{-3}$	4.5	4.1 ~ 4.7	3.7 ~ 3.9	8.3
模量/GPa	95 ~ 115	110 ~ 145	160 ~ 180	206
$\sigma_{0.2}$ /MPa	380 ~ 1150	700 ~ 990	400 ~ 650	...
$\sigma_b$ /MPa	480 ~ 1200	800 ~ 1140	450 ~ 800	...
室温塑性/%	10 ~ 25	2 ~ 10	1 ~ 4	3 ~ 5
高温塑性/%	12 ~ 50	10 ~ 20	10 ~ 60	10 ~ 20
断裂韧性/ $MPa \cdot m^{1/2}$	高	13 ~ 30	10 ~ 20	25
蠕变极限/	600	760	1000	1090
氧化温度/	600	650	900	1090

在先进航空发动机上钛合金的发展目标是除高温涡轮部分的零部件外,用在所有中、高温及高负载的构件上,代替高强合金钢及高温合金。因此对钛合金成分组织结构与服役性能间的关系的研究,成形工艺与缺陷形成和分布的研究,高温、高应力下组织稳定性与性能变化的研究必须给予高度的重视。

在高温钛合金中,除  $\alpha$  合金外,所加入的合金元素比较多,保证获得相应的组织结构。各元素对相结构的影响规律,按其对各类相稳定性的影响,可定性的表示如图 3 - 12 所示。

$\alpha + \beta$  合金代表钛合金系中具有最高综合性能的一类材料,Ti - 6Al - 4V 虽是 50 年代

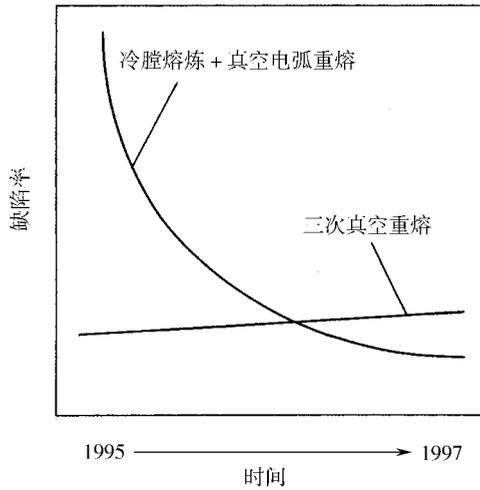


图 3 - 11 冷膛熔炼完全消除高密度夹杂

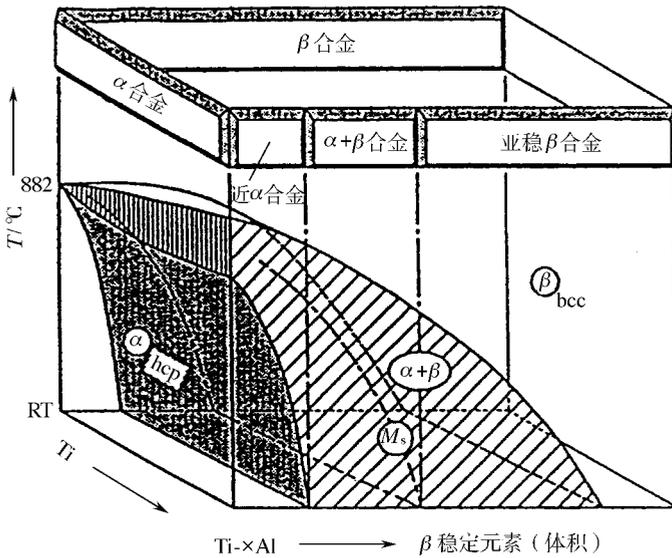


图 3 - 12 钛合金分类的示意三维相图

的合金,迄今与 Ti - 6Al - 2Sn - 4Zr - 2Mo (Ti6242) 高温钛合金仍属于应用最广泛的钛合金, Ti - 6Al - 4V 用于制造工作温度不超过 400 的各种飞机结构和发动机零部件, Ti6424 合金用于制造工作温度在 500 以下的高压压气机零部件。Ti - 6Al - 4V 合金具有最好的综合性能,至今仍占钛合金总量约 50%。近  $\beta$  合金亦称亚稳  $\beta$  合金,它含有相当数量的  $\beta$  相稳定元素,以至在适当冷却下,在室温亦可得到  $\beta$  组织。由于它系立方晶体结构,近  $\beta$  合金可在比近  $\alpha$  和  $(\alpha + \beta)$  合金低得多的温度下加工成形,实际上某些合金甚至可在室温下成形。近  $\beta$  合金可硬化至 Ti 合金中最高强度水平而同时保留相当高的韧性。它的主要缺点是由于含有较高量的 Mo、Ta、V、Nb 等而使密度加大,在高强水平时塑性较低及焊接性能受偏析而制约。由合金组织形态分类来看,  $\alpha$  及近  $\alpha$  型合金具有抗

蠕变的高温性能,而 $\beta$ 及近 $\beta$ 型合金具有室温高强韧化的特点,图2-6表示各种类型钛合金的主要特征。

对压气机材料而言,先进发动机要求材料具有在高温和恶劣环境下承受高静动载荷的能力,同时考虑减轻重量。在第一级压气机中力图发展具有较高比强度的钛合金,要从使用重的特种钢和高温合金转向抗高温氧化的钛合金,制成全钛压气机。

用先进的Ti和Ni基金属代替传统的耐热钢和铝合金是过去几十年的发展趋势,Ti和Ni合金长时间在发动机材料中占据统治地位,近年金属基复合材料(MMC)作为新一代压气机盘和叶片的材料正在引起人们的注意。

图1-12对当前和未来金属和陶瓷材料给予了评估。对压气机部件而言钛合金仍占优势。压气机低压段已较早成功地应用钛合金,现高压段也已由采用合金钢转向采用先进钛合金,使用温度可达600。

按IHPTET计划到2000年将使用钛金属基复合材料制作空心风扇叶片,采用超塑成型与扩散连接,重量可减轻14%。表3-8是常用的Ti基复合材料基体的化学成分与某些基体性能。当前人们广泛注意的仍然是Cermert Ti系列,这是美国开发的以TiC颗粒增强的钛基合金,加10%~25%TiC颗粒于钛合金粉,采用冷热等静压工艺制成。由于高温性能与刚度的改善,使用温度较原基体合金Ti-6Al-4V提高110左右。

表3-8 常用钛基复合材料基体合金的成分及性能

合金	显微组织	Al	Cr	Sn	Mo	Nb	V	Si	Zr	$\rho$ / g·cm <sup>-3</sup>	$\alpha_1$ /K <sup>-1</sup>	$\sigma_s$ /MPa	$K_{IC}$ /MPa·m <sup>1/2</sup>	温度极限(无 防护)/
Ti-6-4	( $\alpha+\beta$ )	6					4			4.4	9.2	800	50	350
Ti-15-3-3-3	( $\beta$ )	3	3	3			15			4.7	9.5	1100	45	475
Timet21S	( $\beta$ )	3			15	2.7		0.2		4.9	8.5	1300	75	650
IMI-834	( $\beta$ 近 $\alpha$ )	6		3.5	0.5	0.7		0.3	3.5	4.6	11	1000	70	590
Ti-6-2-4-2-S	( $\beta$ 近 $\alpha$ )	6	2	0.1		2			4	4.5	9.1	900	70	520
TiAl	( $\alpha$ )	25								3.9		540	8	800
Ti-24-11	$\beta+\alpha_2$	24				11				4.7		790	12	760

### 3.3.2 高温钛合金合金化历程

美国于1954年研制成功的钛合金Ti-6Al-4V,奠定了高温钛合金发展的基础,该合金可在350~400工作,由于兼具 $\alpha$ 、 $\beta$ 两相特征,因此,作为高温结构合金,得到了广泛的应用。之后,人们研究发现合金中加Mo可有效提高材料的高温性能,遂在60年代,开发了Mo含量较高的Ti-6246和Ti-6242合金,将使用温度提高到450~500左右。Ti-6246合金的 $\beta$ 稳定化程度进一步提高,固溶时效和双重退火后的低周疲劳强度明显高于相应的Ti-64(Ti-6Al-4V)合金,同时具有较高高温蠕变强度和瞬时强度。由于认识到Si对合金蠕变性能的重要作用,70年代,通过添加Si元素,开发了使用温度超过500的Ti-6242S合金,Si的加入提高了合金的蠕变性能,其组织是转变 $\beta$ 基体加等轴 $\alpha$ 相,通常 $\alpha$ 相的比例在80%以上,采用细化 $\beta$ 晶粒控制针状组织的方法,实现了合金疲

劳强度和蠕变强度兼顾,使之在 565 °C 下具有高强度、高刚度、抗蠕变和好的热稳定性,广泛应用于涡轮发动机部件。实际上对 Si 的有效作用的认识始于英国,他们发现 Si 元素的加入有效地提高了蠕变强度,在此基础上,他们研制开发了 IMI679 和 IMI685 合金。两者均具有较低的 Mo 含量,IMI679 有 11% Sn 元素,其使用温度为 450 °C,抗拉强度与 Ti - 6242 合金相当,蠕变强度优于美国的 Ti - 64 和 Ti - 811 合金。IMI685 合金是高 Al、低 Mo、中 Zr 的近  $\alpha$  型钛合金,合金通过控制针状组织来提高高温蠕变强度,使用温度在 500 °C 以上,是一种专门为航空发动机设计的,同时具有良好蠕变性能、加工性能和焊接性能的合金。

70 ~ 80 年代期间,英美分别研究开发了以改善疲劳强度为主的 IMI829、IMI834 和 Ti - 1100 合金,前者属于 Ti - Al - Sn - Zr - Mo - Nb - Si 合金系,IMI834 还含有 0.06% C。这样的成分使合金的抗氧化能力和抗蠕变性能大大提高,而且有效地细化了宏观和微观组织,工作温度可望达到近 600 °C。IMI829 合金经  $\beta$  处理的组织是针状  $\alpha$  + 少量转变  $\beta$ ,使合金具有最好的抗蠕变性能和断裂韧性;IMI834 合金是  $\alpha + \beta$  处理的近  $\alpha$  合金,其组织是针状转变  $\beta$  + 少量的初生  $\alpha$ 。Neal 认为:当组织为 5%  $\alpha$  相 + 95% 针状转变  $\beta$  时,合金具有高温蠕变性能和疲劳性能的最佳结合,并预测了 IMI829 和 IMI834 合金可望达到的性能。两合金均是英帝国金属工业公司 (IMI) 开发出的接近 600 °C 使用,且有良好焊接性能的合金,已分别在 RB211 - 535E4 和 Trent600 - 800、EJ200 和 PW350 等发动机上得到了应用。Ti - 1100 是钼含量较低的 Ti - 6Al - 2.75Sn - 4.0Zr - 0.4Mo - 0.45Si - 0.07O<sub>2</sub> - 0.02Fe 合金。该合金的成分具有合金元素的最佳平衡,既具有最大的蠕变抗力,又具有满意的强度和蠕变后的复原性,预期使用温度可达 600 °C,在许多方面优于 Ti - 6242S 合金。目前,已用于莱康明公司的 T55 - 712 改型发动机。

俄罗斯早期应用最广泛的合金是 BT3 - 1 合金,合金中除了美、英合金常用的 Al、Mo、Si 元素外,还有 Cr 和 Fe。这两种都是共析型  $\beta$  稳定元素,能有效强化  $\alpha$  和  $\beta$  相,并能提高中温强度和热强性。该合金可在 400 ~ 500 °C 下工作,是俄罗斯高温钛合金的基础。

为进一步提高耐热性,俄罗斯于 1958 年研制成功两个  $\alpha + \beta$  型马氏体合金。BT8 是 Ti - Al - Mo - Si 系合金,在 450 - 500 °C 的热强性能优于 BT3 - 1,在 500 °C 时具有较好的热稳定性。因此,BT8 合金可在不用保护层的情况下长时间工作。BT9 则是在 BT8 基础上加 Sn 固溶强化而得到的,500 °C 下热强性最好的合金,但其热稳定性不如 BT8。以后发现以 Zr 代 Sn,可进一步提高合金的持久强度和蠕变强度。BT9 主要用于制造压气机零件,还可作为铸造合金使用。

BT18T 和 BT18Y 是典型的近  $\alpha$  型钛合金。发展这类钛合金的思路是:采用高含 Al 量、高合金化作为热强合金的基础,在 Ti - Al (6% ~ 8%) 基体合金的基础上以提高热强性为目标,综合合金化。这些合金中,与 Al 同时加入的有 Sn 和 Zr,Sn 提高抗蠕变性能,并且有与  $\alpha$  - Ti 形成有序固溶体的倾向,Zr 与 Ti 形成  $\alpha$  无限固溶体,它们与 Al 共同对热强性发挥有利作用,BT18 属于金属间化合物强化的近  $\alpha$  合金,几乎不含  $\beta$  相,蠕变强度不是很高,塑性略低于其他同类合金,用于 550 ~ 600 °C 长时间工作或 800 °C 短时工作的零件。由 BT18 改型的 BT18Y 合金,属于 Ti - Al - Sn - Zr - Mo - Nb - Si 系的近  $\alpha$  合金,在成分上降低了铝的含量,并以 (2 ~ 3)Sn 代替 4Zr,从而提高了热稳定性、抗蠕变性能和冲击韧性,塑性也有所改善,但在工作温度下的瞬时拉伸性能略有降低;工作条件与 BT18

合金相同,已在 Cy - 27CK 战斗机上得到了应用。

BT36 合金是俄罗斯目前耐热温度最高的高温钛合金,可在 600 工作。与 BT18Y 合金在成分上的差别在于用 5% W 代替了 1% Nb,钨的熔点 (3410 )和蠕变极限 (95MPa) 都比铌要高得多 (2000 ,43MPa),W 的加入有利于提高合金的室温强度、持久强度和抗蠕变性能,尤其在 550 ~ 600 时更加明显。因此,该合金比 BT18Y 更具竞争力,已在某发动机上得到了应用。在多元合金系基础上添加 W 元素 (0.7% ~ 5.0%) 是俄罗斯高温钛合金发展的新的特点。

### 3.3.3 新型高温钛合金的发展思路

材料的热强性很大程度上关联于它们的熔点,纯钛的熔点为 1682 ,比镍的熔点 1455 高出 227 ,镍基耐热合金的使用温度高达 900 ~ 1000 ,而高温钛合金的使用温度最高只有 600 左右。因此,仅就熔点而言,钛合金的耐热温度还有可提高的潜力。

发展高温钛合金的主要问题是如何解决热强性和热稳定性之间的矛盾,而在 600 ~ 650 以上温度,双优几乎难以兼顾,尤其是热稳定性不够理想导致组织和性能的不稳定。其原因在于:首先,追求强度而采取的高合金化,促使生成非平衡亚稳组织,合金长时间工作后脆性相析出,导致不稳定;高温下氧的渗入,在合金表面形成一个富氧层,导致了合金表面的不稳定。这两种不稳定因素是高温钛合金发展的严重障碍。因此,提高基体蠕变抗力,稳定性和表面抗氧化能力是高温钛合金向更高使用温度发展的基本原则。

从各国高温钛合金的发展历程中可以看出,合金化的多元复合与合金化优化是新型高温钛合金的发展趋势。近  $\alpha$  合金由于具有较好的高温强度和接近于  $\alpha + \beta$  合金的塑性,对于高温用途最为合适,因而在高温钛合金中一直占主导地位。而在近  $\alpha$  高温钛合金中,Ti - Al - Sn - Zr - Mo - Si 系合金又占有主导地位。该合金系最具代表性的合金是美国的 Ti - 6242S、Ti - 1100,英国的 IMI829、IMI834 合金,以及俄罗斯的 BT18Y、BT36 合金,它们都是 Ti - Al - Sn - Zr - Mo - Si 系合金的延伸。值得注意的是,这些合金几乎都达到了目前钛合金的最高耐热温度。Bania 的研究表明:Ti - 6% Al 中 Mo、Sn、Si 元素的含量优化配比约为 0.5%、3.0%、0.45% 时,Ti - 1100 合金的综合性能最佳。这里还应着重指出, Si 在高温钛合金中的特殊作用。加少量 Si (0.1% ~ 0.5%) 可大大提高合金的高温抗蠕变性能,并能提高任何温度下的强度。弥散分布的 Si 化物颗粒对位错的运动有阻隔作用,这一位错滑移受阻机制的认识使一系列新型高温钛合金的设计获得成功,这些合金中通常都含有 0.1% ~ 0.5% Si,另外,加少量的高熔点、易加工的 Nb 元素 (如 IMI829、IMI834、BT18Y) 和 W 元素 (如 BT25、BT25Y、BT36) 是高温钛合金发展的一个新趋势。

Hiltz 等认为,由于 RE (稀土) 在  $\alpha$  钛中有一定的固溶度,REO<sub>2</sub> 又是稳定的高熔点化合物,所以 RE 加入纯钛后,主要起内部氧化作用。REO<sub>2</sub> 在钛的晶界上呈弥散分布,这些弥散质点与基体的热胀系数不同,冷却时在弥散质点附近形成位错环,可进一步强化基体。所以,RE 的加入能大大提高基体的高温瞬时强度和持久强度。中科院金属研究所在研究 Ti - 55 合金时发现,稀土元素 Nd 在强化合金基体的同时,还可有效地细化合金表面氧化膜晶粒,使氧化膜在冷热循环产生应力情况下不易破裂。另外,稀土元素 Nd 可促进 ZrO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub> 在氧化膜中的选择性析出,使氧化膜基体的结合力得以改善。同时也发现,稀土元素与合金中的氧结合形成氧化物粒子,在细化晶粒、提高疲劳性能、改善热稳定

性等方面都发挥了有益的作用,如对 IMI829 合金加入不同含量 Gd 的实验表明,在加入 0.2% Gd 时,合金具有强度、塑性和蠕变性能的最佳配合。在 Ti-1100 合金中加入 0.1% Y,也发现明显改善了热稳定性和抗蠕变性能。Y 的氧化物使原始  $\beta$  晶粒尺寸明显细化,抑制  $\alpha$  相的析出长大并阻碍基体中的位错运动,从而减小了蠕变变形。

为了使高温钛合金的使用温度突破 600~650 的极限,人们一直在探索新的添加元素以进一步提高其耐热性。新的合金元素必须具备这样的条件:在  $\alpha$ -Ti 中应该具有较大的溶解度,并有较好的强化作用,但形成  $Ti_3X$  相的倾向要比 Al、Sn 小得多,尽可能避免带来组织不稳定。目前,探索到的新合金元素有 Ga、In、Pb、Sb 等,其中对 Ga 的研究最多,Ga 和 Al 属同族元素,对合金强度和蠕变强度的贡献约为 Al 的 80%,而对热不稳定性的影响仅为 50%。意即 Ga 对合金的“强化系数”大于“热不稳定系数”,这是 Ga 得到应用的基础。在 Ti-Al-Sn-Zr-Mo-Si 系基础上加 Ga 得到的 CI 合金 (Ti-4.5Al-2Sn-3Zr-3Ga-1Mo-0.45Si) 的确具有较高的室温强度、高温瞬时强度及蠕变强度。

提高钛合金的蠕变强度,除加入  $\alpha$  稳定元素外,还可加入某些具有强化作用的  $\beta$  稳定元素,Bi 即属于这类元素。实践证明,在 Ti-11 合金中加入 0.35% Bi (Ti-6Al-2Sn-1.5Zr-1Mo-0.1Si-0.35Bi) 能有效提高合金的蠕变强度,且不损失合金的热稳定性。Bi 的强化作用可能来源于合金中形成的  $Ti_2Bi$  一类的化合物。到目前为止,Bi 在高温钛合金中的存在形态、Bi 化物的析出条件及结构等方面的报道还不多见。Ga、Zn、Bi 等均属低熔点合金元素,有专家质疑,如果这些元素部分固溶于基体,是否会由于偏聚(如在晶界)而恶化其他高温性能。

更高温度下钛合金的使用必须注意合金抗氧化涂层的研究和发展,因钛及其合金活性大,在高温极易氧化,所以,高温钛合金抗氧化性能与高温防护涂层的研究成为合金应用的技术关键之一。俄罗斯专家认为,如果不用高温抗氧化涂层,钛合金的长期工作温度要突破 600~650 是不大可能的。因此,除冶金因素外,高温涂层的研究也刻不容缓,按照涂层的作用机理,已有的研究成果有:渗 Al 涂层,在高温下形成致密  $Al_2O_3$  氧化膜,形成氧的扩散障,阻止氧进一步向基体内的扩散;Pt、Au 涂层,金属本身抗氧化能力强,且具有较好的塑性,应力作用下能与基体金属很好地结合,不易开裂; $Al_2O_3$ 、ZrO 陶瓷涂层,不但提高基体抗氧化性,而且形成热障,使合金表面温度降低,目前,正在对陶瓷涂层的结构设计和涂覆工艺进行研究。

### 3.3.4 阻燃钛合金

高性能飞机发动机的盘件、叶片和机匣等零部件都希望采用高温钛合金。但常规钛合金在一定的空气压力和高温条件下会发生燃烧。飞机性能的提高对发动机提出了更高的要求,应用于发动机中的钛合金,其工作环境的温度、压力和气流速度越来越高,在这种情况下,钛合金的自燃特性在很大程度上限制了钛及其合金的应用。针对这种情况,西方和苏联积极地开展了阻燃钛合金的研制,取得重大成果,并得到了成功应用。美国研制出 ALLOYC (Ti-35V-15Cr) 也称作 Ti-1270 或 Tiabyne3515,为 Ti-V-Cr 系,可制成板材、带材、棒材以及锻件等,已用于 F119 发动机;BTT-1 和 BTT-3 是俄罗斯研制的阻燃钛合金,也为 Ti-V-Cr 系,前者可制成棒材和锻件,具有良好的热加工性能,也可制成形状复杂的发动机零件,工作温度可达 450,其典型零件已在发动机上试车。BTT-3 合

金的工艺塑性比 BTT - 1 合金的还好 ,特别适合于制造各种板材和箔材零件。我国在 90 年代初也研究阻燃钛合金 ,所研制的 Ti - 40 阻燃钛合金 ,名义成分为 Ti - 25V - 15Cr - 0.2Si ,是一种全  $\beta$  型的阻燃钛合金。它具有较好的力学性能和阻燃性能 ,但是热开坯加工很困难 ,不能像常规钛合金那样自由锻。另有资料报导 ,我国自研的 Ti - 14 (Ti - Al - 13Cu - 0.25Si) 阻燃钛合金也已日趋成熟。

经合金元素抗氧化性分析 ,Cr 是极为引人注意的元素 ,在 Alloy C 和 Ti40 中 ,Cr 对材料的阻燃起了重要作用。资料报导 ,合金元素 Cr 含量大于 11% ,钛合金的阻燃性能明显改善 ,大于 15% 效果更明显 ,如图 3 - 13 所示。但应指出的是 ,小于 10% Cr 的 Ti - Cr 二元合金并不具有阻燃性能 ,原因在于 Ti - Cr 合金燃烧产物表面 ,由于  $\alpha$  相与  $TiCr_2$  相热膨胀系数的差异导致生成的氧化物之间的膨胀 ,使氧化层疏松开裂。较高 Cr 量的加入 (大于 10% ) ,生成的氧化物比较致密 ,可减低开裂倾向。在 Ti - Cr 二元基础上进一步合金化可有效提高合金的阻燃能力。对 Ti - Cr - V 与 Ti - Cr - Mo 合金系及燃烧产物的分析研究表明 ,纯钛的绝热燃烧温度很高。钛分别与铬、钒、钼形成的二元合金的绝热燃烧温度与钛比有所降低。钛与铬钒、铬钼形成的三元合金的绝热燃烧具有更低的绝热燃烧温度。钛燃烧生成的气相产物主要为  $TiO_2$  ,生成此产物要放出大量的热 ,而铬、钼与钒的气相燃烧产物主要为  $CrO$ 、 $MoO_2$  和  $VO$  ,生成这些产物的反应有的吸热 ,有的少量放热 ,因此纯钛的绝热燃烧温度明显比铬、钼和钒的高 ,这就解释了为什么钛比这些金属容易燃烧。合金化的钛燃烧时 ,其他的元素生成的氧化物在高温下首先进入气相 ,在达到其饱和蒸气压后才凝聚析出 ,在钛中分别添加这三种合金元素后 ,生成的气相产物是降低绝热燃烧温度 ,抑制燃烧蔓延的主要原因。

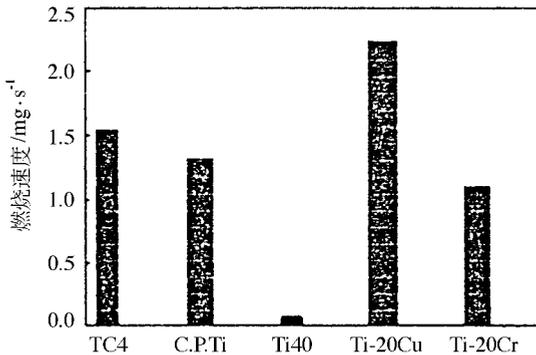


图 3 - 13 几种钛合金的燃烧速度比较

阻燃钛合金是近年发展起来的一种新型结构功能材料 ,对它的合金化机理 ,成形加工特性与服役环境和要求 ,都还需要有进一步的认识 ,才能比较全面地发展这类合金系列。

### 3.3.5 铸造热强钛合金

近 20 年 ,美国的铸钛合金产量以每年 15% ~ 25% 的增长率增加 ,90 年代初已超过 1000t。钛合金铸件主要用于形状复杂的发动机零件和飞机结构件 ,有人预测先进航空发动机中结构重量的 16% 将会是钛合金铸件。目前应用最多的是 Ti - 6Al - 4V、Ti - 6Al - 2Sn - 4Zr - 6Mo 和 Ti - 6Al - 2Sn - 4Zr - 2Mo 铸造钛合金 ,前两种合金的工作温度不超过

400 °C,后一种合金的最高工作温度可以达到 500 °C。

目前在钛合金熔模铸造过程中一般采用三种型壳系统,即纯石墨型壳系统、钨面层型壳系统和氧化物陶瓷型壳系统。第一种型壳系统导热率高,易产生流痕和浇不足等缺陷,第二种型壳系统的原材料昂贵,来源困难、生产周期长,第三种即氧化物陶瓷型壳系统的原材料来源丰富、制壳工艺简单,特别是型壳导热率低,能够浇注形状十分复杂、壁厚小到 1.5mm 的薄壁钛合金铸件。钛合金铸件的热等静压处理已经被视为必不可少的工艺,其目的是愈合内部缺陷、改善塑性和减少疲劳性能的分散性。然而,细化  $\alpha$  相颗粒是提高钛合金铸件拉伸和疲劳性能的最有效途径。目前广泛采用的铸造 Ti - 6Al - 4V 合金的室温拉伸强度约为 900MPa,不能用来等截面地代替发动机和飞机中常用的不锈钢和结构钢。最近的研究结果表明,铸造  $\beta$  钛合金具有更高的强度和优异的铸造性能,其中,铸造 Ti153 合金 (Ti - 15V - 3Sn - 3Cr - 3Al) 被认为是最有前途的。Ti153 合金在热等静压处理后冷却过程中的转变非常慢,因此,不需要进行固溶处理就可获得极好的时效效果,这在 Ti - 6Al - 4V 合金中是不可能的。铸造 Ti153 合金在 480 °C 时效 8h 后的室温拉伸强度达到 1330MPa,超过了 AMS6355 中对 H900 状态的 17 - 4PH 不锈钢规定的  $\geq 1240$ MPa 的要求,相应的延伸率为 5%。在拉伸强度比 Ti - 6Al - 4V 高 30% 的情况下,Ti153 合金具有相同的断裂韧性和更好的疲劳性能。据称,在 ATF (Advanced Tactical Fighter) 战斗机中,铸造 Ti153 合金有可能用于代替变形钛合金或 17 - 4PH 不锈钢制造近 300 个飞机零件,例如发动机安装架、机翼转轴、隔框和翼助等。

## 3.4 镍基高温合金

### 3.4.1 镍基高温合金和合金化原则

现代燃气涡轮发动机有 50% 以上的重量采用高温合金,正如前述,高温合金在中、高温 (700 °C 以上) 具有综合优异性能,适合长时间工作,能够抗腐蚀和磨蚀。由于其优异的高温力学特性,故名“超合金”。依合金基体分类,有铁基、钴基、镍基之分,其中,镍基高温合金是迄今性能最为优越,用途最广泛的。该合金使用温度的上限已接近于合金的熔点,但仍是目前先进发动机中承受温度最高,应力载荷最大的关键部件的首选材料。如图 1 - 11 所示,到 2000 年前后,镍基高温合金在发动机材料中所占比重仍可能占约 40%。

目前,虽然镍基高温合金的潜力已得到相当充分的发挥,而且所要求承受的工作温度已接近其初熔温度,但由于该合金难以比拟的综合性能的均衡优势,人们仍在进行大量的研究工作以挖掘可能的潜在能力。比如更系统地研究其合金设计的规律,利用 d - 电子概念,借助分子轨道计算和原子间键序 (bond order) 进行合金成分及宏微观组织结构的设计以获得高的综合性能,提高初熔温度、抗氧化性能、降低成本以及采用先进成形工艺,严格控制加工过程,最大限度的避免或减小缺陷等。

决定镍基高温合金优异性能的是其显微组织特征,关键的强化作用来自有序面心立方金属间化合物相  $\gamma'$  Ni<sub>3</sub> (Al, Ti)。  $\gamma'$  相为高温合金中的主要强化相,是 Cu<sub>3</sub>Au 型面心立方有序结构,铝原子位于角上,镍原子位于中心。它的有效强化作用主要在于:

- 它们在基体中的固溶度随温度的改变有显著变化,经恰当的热处理后,可以大量析出。

- 以均匀的高度弥散状态析出 ,且与基体共格。

- 过去认为作为金属间化合物的  $\gamma'$  也是脆性相。近年的研究表明 ,它与碳化物及其他金属间化合物相比并不是硬而脆的相 ,而具有一定塑性。尤其可贵的是该相在高温下硬度降低很少。表明  $\gamma'$  相在高温仍能保持其强化效果。

- 具有较高的高温稳定性 ,在高温长时作用下 ,粗化和凝聚现象较小。

$\gamma'$  相的成分对其强化能力有很大影响。许多元素既可溶于  $\gamma'$  相也可溶于  $\gamma$  相。钴、铜可替代镍 ,钛、硅、钒、锰可替代铝 ,铁、铬、钼对两者均可替代。铝、钛、铌、钽、钒均优先进入  $\gamma'$  相 ,而钴、铬优先进入  $\gamma$  基体 ,钨大致平均分配在两相中。此外 ,铁是优先进入  $\gamma$  基体的元素 ,钆是能进入  $\gamma'$  相的元素。当  $\gamma'$  相中含铌、钽、钨、钼等难熔元素数量增加时 ,  $\gamma'$  相的强度及稳定性也不断提高。

$\gamma'$  相的尺寸大小对合金性能有很大影响。当合金中  $\gamma'$  相含量较少时 ,  $\gamma'$  相的尺寸对合金强度的影响十分敏感 ,通常认为小于 50nm ,较为合适。但  $\gamma'$  相数量超过 40% ,其对合金性能的影响就不那么敏感 ,但仍有相当作用。应该指出 ,  $\gamma'$  相的体积百分数是一个强化合金的基本因素 ,一般而言 ,随  $\gamma'$  相的体积百分数的增高 ,合金强度有所提高。铸造合金  $\gamma'$  相的体积分数通常达 60%。但过多的  $\gamma'$  相的析出意味着  $(\gamma + \gamma')$  共晶数量不断增加 ,过多的  $(\gamma + \gamma')$  共晶会给合金高温强度带来不利影响。

镍基高温合金随温度升高至 600 ~ 800 ,常会出现强度的颠峰 ,这是由于  $\gamma'$  的有序特性 ,迫使位错以成对方式移动导致额外反相界的硬化。镍基合金的  $\gamma$  基体通常多以高熔点金属 W、Ta、Mo 固溶强化 ,并存在有各类的碳化物的强化作用 ,同时以 B、Zr 等元素进行晶界强化。图 3 - 14 是相对早期的高温合金的发展历程。表 3 - 9 给出商业上广泛应用及新开发的镍基高温合金的化学成分。早期多为变形合金 ,由于合金化及 50 年代真空技术和设备的局限 ,  $\gamma'$  体积分数超过 45% 即难以锻造成形 ,故强化也受到限制。因而

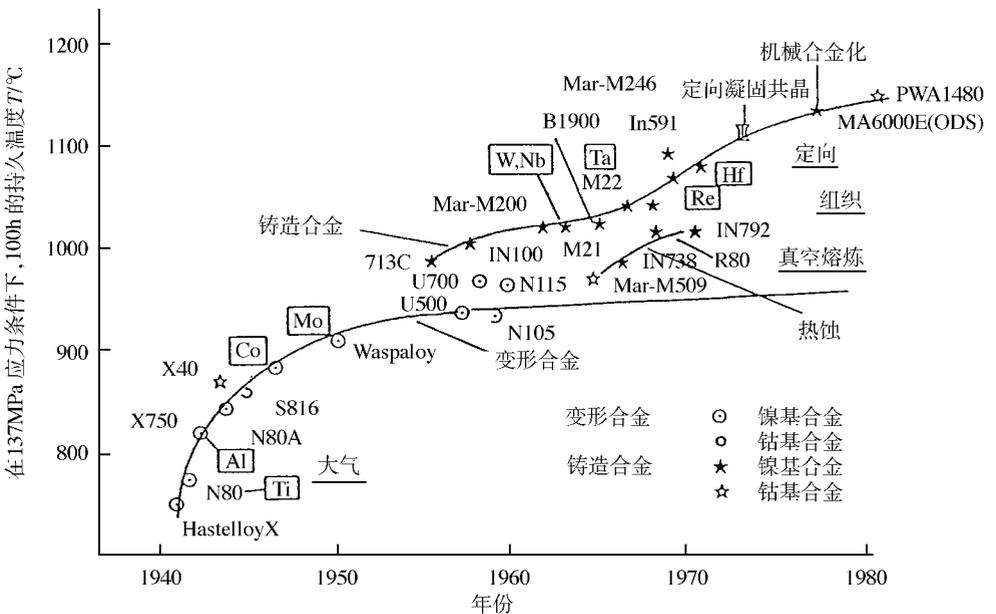


图 3 - 14 高温合金的发展历程

变形合金被广泛应用于中温,即 650 ~ 800 。以后铸造镍基合金由于提高了 Al 及 Ti 的含量,增大了  $\gamma'$  的体积分数,同时,减低 Cr 含量,增加 Co 和难熔元素 W、Ta、Hf、Re 等含量,提高了  $\gamma'$  的溶解温度,从而开发出可用于更高温度的材料。较粗的铸造组织可进一步改善材料的抗蠕变能力,但会导致增加脆性。

表 3 - 9 镍基高温合金的化学成分

	Ni	Cr	Co	Mo	W	Nb	Ti	Al	Fe	C	Zr	Ta	Hf	B	其他
变形镍基合金															
Astroloy	余量	15	17	5	—	—	3.5	4	—	0.03	0.04	—	—	0.02	
Hastelloy X	余量	22	1.5	9	0.6	—	—	2	15.8	0.15	—	—	—	—	
Inconel 718	余量	19	—	3	—	5.1	0.9	0.5	18.5	0.08	—	—	—	—	0.15Cu
Nimonic 80A	余量	19.5	1	—	—	—	2.25	1.4	1.5	0.05	—	—	—	—	0.1Cu
René41	余量	19	11	10	—	—	3.1	1.5	<0.3	0.09	—	—	—	0.01	
René95	余量	14	8	3.5	3.5	3.5	2.5	3.5	<0.3	0.16	0.05	—	—	0.01	
Udimet500	余量	19	19	4	—	—	3	3	4	0.08	—	—	—	0.01	
Udimet 700	余量	15	18.5	5	—	—	3.4	4.3	<1	0.07	—	—	—	0.03	
Waspaloy	余量	19.5	13.5	4.3	—	—	3	1.4	2	0.07	0.09	—	—	0.01	
铸造镍基合金															
B1900	余量	8	10	6	—	—	1	6	—	—	0.05	4.3	1.3	0.01	
IN - 100	余量	10	15	3	—	—	4.7	5.5	<0.6	0.15	0.06	—	—	0.01	1V
IN - 713LC	余量	12	—	4.5	—	2	0.6	6	—	0.05	0.1	—	—	0.01	
IN - 738LC	余量	16	8.5	1.75	2.6	0.9	3.4	3.4	—	0.11	0.05	1.75	—	0.01	
定向/单晶镍基高温合金															
AMI	余量	7.5	6.5	2	5.5	—	1.2	5.3	—	—	—	8	—	—	
CMSX - 2	余量	8	4.6	0.6	7.9	—	0.9	5.6	—	—	—	5.8	—	—	
CMSX - 3	余量	7.5	4	0.5	7.5	—	0.9	5.5	—	—	—	6	0.1	—	
CMSX - 4	余量	6.5	9.5	0.6	6.4	—	1	5.6	—	—	—	6.5	0.1	—	3Re
CMSX - 6	余量	10	5	3	—	—	4.7	4.8	—	—	—	2	0.1	—	
MC2	余量	8	5	2	8	—	2	5	—	—	—	6	—	—	
MERL 76	余量	12	19	2.8	—	1.2	4.2	4.9	—	0.01	0.04	—	0.3	0.02	
NASA IR100	余量	9	—	1	10.5	—	1.2	5.75	—	—	—	3.3	—	—	
René N4	余量	9	7.5	1.5	6	0.5	4.2	3.7	—	—	—	4	—	—	
SRR99	余量	8.5	5	—	9.5	—	2.2	5.5	—	—	—	2.8	—	—	
MAR - M002	余量	8	10	—	10	—	1.5	5.5	—	0.15	0.03	2.6	1.5	0.02	
MAR - M200	余量	9	10	—	12.5	1	2	5	—	—	0.05	—	2	0.01	
MAR - M246	余量	9	10	2.5	10	—	1.5	5.5	—	—	0.05	1.5	—	0.01	
MAR - M247	余量	8.3	10	0.7	10	—	1.0	5.5	—	0.15	0.05	3.0	1.5	0.02	
PWA1444	余量	10	5	—	4	—	1.5	5.0	—	—	—	12	—	—	
PWA1480	余量	10	5	—	4	—	1.5	5	—	—	—	12	—	—	
PWA1484	余量	5	10	2	6	—	—	5.6	—	—	—	8.7	0.1	—	3Re

	Ni	Cr	Co	Mo	W	Nb	Ti	Al	Fe	C	Zr	Ta	Hf	B	其他
粉冶/氧化物弥散强化镍基合金															
N 18	余量	11.5	15.7	6.5	—	—	4.35	4.35	—	0.02	0.03	—	0.5	0.02	
MA754	余量	20	—	—	—	—	0.5	0.3	—	0.05	—	—	—	—	0.6Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
MA 6000	余量	15	—	2	4	—	2.5	4.5	—	0.05	0.15	2	—	0.01	1.1Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

镍基铸造高温合金通常加入少量 Hf 提高合金的中温塑性。一般还采用热等静压来减少铸造组织中的疏松并增高抗蠕变和疲劳强度。但 Cr 的减低有损于热腐蚀抗力,因而需要开发防护涂层以满足高温工作的需要。

高温服役的失效通常发生于晶界,故而力促形成碳化物以强化晶界。然而长期使用会形成脆的沿晶析出相,损害持久性能。所以研究者提出可采用两种途径,第一,在 50 年代后期将大气熔炼改变为真空熔炼,减低损害合金性能的化学偏析、脆性金属间化合物或低熔点共晶的数量,采用新的真空熔炼技术,如电子束冷床精炼或者离子束电弧熔炼正在不断发展以进一步提高高温合金的洁净度。其次,发展定向凝固技术以形成柱晶的高温合金而消除弱的横向晶界。随后进一步发展了叶片材料的单晶技术,于 80 年代形成。该技术不仅可进一步提高蠕变强度、消除不需要的晶界强化元素,如 C、Hf、B、Zr,而且显著提高了合金的初熔点,从而提高了强化相的溶解温度,同时相应提高了合金使用的温度范围。目前已能使大部分先进单晶合金用在 1100℃,而最新的第三代单晶甚至接近 1200℃。

### 3.4.2 变形及粉末冶金高温合金

过去制作涡轮盘件的高温合金一直采用铸锭加锻造的方法。表 3-9 上部是美国常用变形高温合金。较早的合金考虑成形的工艺性,Al、Ti 含量限制较严, $\gamma'$ 相一般不超过 15%~20%。70 年代后,为适应发动机高温高推重比的要求,大大提高了涡轮盘的工作温度和应力,导致开发出某些高强合金,如 MERL76 和 Rene95,它们含有较多的  $\gamma'$ 相数量。这些先进合金的高合金化及高  $\gamma'$ 体积分数量虽然大大提高了力学性能,却造成材料锻造变形的困难和产生严重的偏析,往往导致锻造困难,容易产生裂纹。

用粉末冶金方法生产高温合金,是 70 年代已臻成熟的一项技术。现代高推重比发动机的发展,对高温合金材料性能的要求越来越高。传统的铸—锻高温合金,由于合金化程度的提高,铸锭偏析严重,压力加工成型困难,已难以满足要求。与钛合金相反,粉末冶金(PM)加工技术是作为通用技术生产高温合金零部件。与常规铸锭冶金技术相比,PM 技术具有一系列优点。除可获得近终形零部件外,还容许提高合金元素的含量,导致较高的合金强度,该技术可使合金具有均匀的显微组织和化学成分,可以避免宏观偏析及随之而来的铸坯开裂的危险。但是,必须注意生产的粉末的洁净度,因为,缺陷和夹杂均是潜在裂纹的形核源,降低疲劳断裂强度。此外,还需注意控制粒度分布范围以及采用新的成形技术,诸如喷射沉积成形(Spray Deposition)。

用粉末冶金制取的高温合金由于粉末细小,冷速极快( $\approx 10^5$  K/s),合金成分均匀,无宏观偏析,因而制件性能稳定,热加工变形性能较好,合金化程度可以提高,尤其是合金的屈服强度和疲劳性能有较大提高,被认为是取代变形合金制作高性能涡轮盘和压气机盘

的良好材料。60年代初美国就以高合金化  $\gamma'$  相量达 70% 的 In - 100 铸造合金制作粉末冶金涡轮盘并取得成功,开辟了一条路子。粉末冶金现在已有多种合金材料及多种制粉方法出现,极大地推动了高温合金粉末冶金成形技术的发展。表 3 - 10 是迄今常用的粉末高温合金。高温合金粉末冶金技术的发展开辟了铸造高温合金的合金化与变形合金发展的桥梁,使铸造合金高合金化的某些理论可以更直接地嫁接于粉末冶金高温合金。像 APK - 6 粉末高温合金即是由抗腐蚀铸造合金 In - 792 改型的,铸造 In - 738 高温合金也正被采用作粉末冶金涡轮盘材料。快凝粉末经热挤压及超塑性轧制成薄片再采用定向再结晶及扩散连接可制成叠层叶片。用快凝粉末高温合金制成的导向叶片,证明其工作温度可提高 200 。

表 3 - 10 应用较广的几种粉冶高温合金的化学成分

合金牌号	合金成分 / %													
	C	Cr	Co	W	Mo	Al	Ti	Nb	V	Hf	Zr	B	Ni	备注
IN100	<0.1	10	14	—	3.5	5.5	4.5	—	1.0	—	0.05	0.01	余	
Astroloy	0.023	15.1	17	—	5.2	4	3.5	—	—	—	<0.01	0.024	余	
APK - 6	0.03	12.5	9	3.9	2	3.4	4.6	—	—	—	0.1	0.01	余	Ta 3
Rene95	<0.1	14	8	3.5	3.5	3.5	2.5	5.5	—	—	0.05	0.01	余	
MERL76	0.025	12.5	18.5	—	3.0	5.0	4.3	1.4	—	0.4	0.06	0.02	余	
AF115	0.05	10.7	15	5.9	2.8	3.8	3.9	1.7	—	0.75	0.05	0.02	余	
Rene88DT	0.03	16	13	4	4	2.1	3.7	0.7	—	—	0.03	0.015	余	
ЭП741НН	0.05	9.0	16	5.3	3.7	5.0	1.8	2.6	—	0.25	≤0.015	≤0.015	余	

粉末冶金作为减低偏析的工艺方法,起始是采用热等静压工艺 (HIP),可获得近终形制品。然而 PM+HIP 工艺所制涡轮盘虽具有高强度和长蠕变寿命,低周疲劳却低于预期水平。原因在于制粉过程的有机和无机物污染。此类陶瓷夹杂通过 PM+HIP 途径难以去除或消除其有害作用,于是粉末加热挤压和等温锻又成为较为有效的、广泛使用的工艺途径,缓解了粉末污染的影响。在此基础上开发出了 Rene88DT,提供了优良的蠕变持久性能,同时保持了很好的抗低周疲劳性。该合金含有 42.5%  $\gamma'$ ,通过粉末冶金及热处理工艺途径可以得到细晶组织及粗、细相结合均匀分布的两类  $\gamma'$ ,使合金具有较 Rene95 优异的损伤容限 (DT)。作为盘材的另一有代表性的合金是 U - 720,它是当前美国极为重视的材料,GE 公司认为是高温强度、蠕变强度、长期稳定性、材质均匀性与损伤容限均上佳的盘材。与其他盘材合金在成分设计上的区别是其特低的铝、钛比 (Al/Ti),达 1/2。该合金既可通过铸、锻成形也可通过粉末冶金制备轮盘。

在粉冶高温合金领域中,美、俄处于领先地位。美国 Pratt & Whitney 公司首先于 1972 年研制成功粉末冶金 IN100 合金,用作 F100 发动机的压气机盘和涡轮盘等 11 个部件,装在 F15 和 F16 飞机上。该公司又于 1976 年完成了 JT8D - 7R 发动机用粉末冶金

Astroloy 合金涡轮盘的研制,以取代原来的变形 Waspaloy 合金。80 年代初,该公司又研制成功粉末冶金 MERL76 合金涡轮盘,用于 JT9D 和 JT10D 发动机。美国 GE 公司于 1972 年开始研制粉末冶金 Rene 95 合金盘件,首先成功地用在军用直升机的 T-700 发动机上,1978 年又完成了 F404 发动机的压气机盘、涡轮盘和涡轮轴的研制,装在 F/A-18 型飞机上。为了提高 Rene95 合金的抗裂纹扩展速率,提高发动机的耐用性,GE 公司根据空军的要求,于 1983 年开始研制 Rene 88DT 合金。研究工作于 1988 年完成,用于 GE-80E、CFM56-5C2 和 GE90 发动机上。

第一代粉末盘合金在军民用发动机上已使用多年,通用电气公司已有上万台发动机用了粉末盘。第二代粉末盘合金 MERL76 (高强度型)、AF115 (高温抗蠕变型,且适于制造双性能盘)及 Rene88DT (损伤容限型)合金的研制成功,使涡轮盘的使用温度由 650 提高到 760。尤其前面提到的 Rene88DT 合金具有优异的抗蠕变性能、损伤容限、抗拉强度、抗裂纹扩展速度,在 649、20r/min 条件下的疲劳裂纹扩展速率只相当于 Rene 95 合金的 1/2。从蠕变性能看,它比 IN718 高出 110,损伤容限也高于 Rene95。该合金是通过计算机模拟设计,从 120 种成分中筛选出 50 种,再经生产试验而制取的。由超纯粉末经挤压成坯、等温锻并热处理而成。因为采用了超纯粉末,所以损伤容限较高,是适用于损伤容限设计的第二代粉末盘合金。这原是普惠公司的方案,与通用电气公司原来采用的热等静压加等温锻不相同。通用电气公司一度力主直接用热等静压成形粉末盘,然而并不成功,除了 T700 小涡轮盘之外,都改成热等静压加等温锻,如今又改成挤压加等温锻,这样做显然也是为了提高盘材的可靠性。该合金自 1988 年用于制造 CF6-80E、CFM56-5C2 等发动机涡轮盘投入使用以来,现已扩大到 GE90 等发动机上(用作 GE90 发动机高压压气机第九级盘及高压涡轮盘的材料)。

俄罗斯也拥有一系列粉末盘高温镍合金,除 ЭП741 已用于生产之外,比较成熟的还有 ЭП962,它相当于 Rene95,同时还研制成功 ЭП975,它相当于美国 AF115 型合金,使用温度在 750 以上。目前,ЭП741 合金粉末盘已用于米格-29、米格-31 等飞机上。

西方国家从 70 年代开始从事双性能粉末盘的研制,现已在 F119 发动机上采用。其轮缘部分为粗晶,有利于提高抗蠕变性能,轮心为细晶,有利于提高强度及疲劳性能,满足了涡轮盘不同部位对材料性能的不同要求,从而使涡轮盘的使用温度提高,重量减轻。

总之,各国研制成功的粉末高温合金有 10 余种牌号,其中应用较广的有 IN100、Rene 95、MERL76、Rene88DT、ЭП741 等。按其化学成分,都属于沉淀强化型镍基高温合金(见表 3-10)。

西方国家一般采用氩气雾化制粉,热等静压或热挤压制预坯,最后利用等温锻造成型盘件的工艺。一般说来,变形加工是目前重要盘件必不可少的工艺,不加变形的直接热等静压盘件仅限于负荷比较小的情况。而苏联采用等离子旋转电极制粉并直接热等静压成型的工艺。粉末盘的应用使发动机取得了显著的减重、降油耗的效果,如普惠公司的 F100 发动机 1~4 级涡轮盘采用粉末盘后,比普通盘各减重 30% 左右,共减重 58.5kg。

粉冶高温合金生产的基本工艺流程为:



制粉工艺多种多样,其中较有代表性且应用广泛的是氩气雾化法及旋转电极法。

粉末冶金高温合金对粉末质量要求十分严格。气体含量要低,其中氧含量  $< 100 \times 10^{-6}$ ,氮含量  $< 50 \times 10^{-6}$ ,氢含量  $< 10 \times 10^{-6}$ 。要求粉末粒度在  $50 \sim 150 \mu\text{m}$  范围内,夹杂物含量  $< 20$  粒/kg 粉。因此,制出的粉末必须经过系列处理才能使用。

我国自“六五”开始,先后研究了 FGH100 (In - 100) 和 FGH95 (René 95) 两个粉末冶金高温合金。在制粉、粉末处理、热等静压、锻造和热处理等工艺方面,进行了大量的研究工作。1984 年底,模锻出  $\phi 420\text{mm}$  的全尺寸涡轮盘。盘件的性能基本达到了美国同类合金 René95 技术条件的要求。存在的问题是粉末中的陶瓷夹杂含量较高,致使材料性能不太稳定。在美国,粉末冶金 IN100 合金涡轮盘是采用热挤压 + 超塑性锻造工艺制造的。为进一步降低成本,后来又发展了直接热等静压成型技术,大量的粉末冶金 René95 涡轮盘是用这种工艺制造的。但直接热等静压的 René95 涡轮盘曾发生过几起断裂事故。据报导,这与热等静压材料组织中存在的原始颗粒边界 (PPB) 和陶瓷夹杂有关。为了消除 PPB 并改善夹杂物的形态和分布,增加盘件的安全可靠性,采用热挤压或锻造成型是有效的。为此,研究了热等静压、热等静压 + 等温锻造、热挤压 + 等温锻造三种成型工艺对 FGH95 合金组织和性能的影响。三种材料显微组织的差别是,热等静压材料中存在大量的枝晶组织和原始颗粒边界 PPB,没有明显的塑性变形。经过锻造的材料,大多数枝晶组织和 PPB 被破碎,还有少量保留下来。挤压材料 (挤压比  $> 6: 1$ ),由于粉末颗粒受到了强烈的剪切变形,是完全再结晶的细晶组织,已观察不到枝晶组织和 PPB。反映在断口组织上,热等静压材料是沿 PPB 断裂的,为脆性断裂,而经过锻造或热挤压的材料,是穿晶断裂,呈韧窝状,为韧性断裂。

### 3.4.3 弥散强化高温合金

弥散强化 (ODS) 是一种将超细、稳定的第二相质点,十分均匀地引入合金中使其强化的方法。弥散强化高温合金系指在高温合金中引入超细氧化物质点使其在更高的温度下仍维持较高的强度,使用温度可提高  $150^\circ\text{C}$  的超强高温材料。在各种强化方法中,氧化物弥散强化 (ODS) 属第二相强化的一种,但至今并未严格地划分 ODS 和其他第二相强化的界限。实际上 ODS 的强化相在相量、性质和作用方面和一般的沉淀硬化有很多差异。普通高温合金常用从基体中析出  $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$  来强化,这种金属间化合物的热稳定性在高温下仍是不够的,  $1050^\circ\text{C}$  以上容易长大甚至溶入基体,因而强度陡落。相反,作为强化相的氧化物具有很好的热力学和化学稳定性,极小的尺寸和恒定的相量。这种经过精制的氧化物质点几乎在接近基体熔点时也不溶入基体,因而在更高的温度下仍不失其强化作用。此外,弥散强化还有不降低基体熔点和细化晶粒等间接强化的优点。

一种新构思的实现有赖于制备技术的进步。ODS 合金的诞生正是如此。其所以有更好的高温性能,完全取决于引入超细稳定的氧化物质点,然而欲将少量超细的密度相对小的氧化物十分均匀地添加到金属基体中,用熔炼法几乎是不可能的。50 年代以探索为

目的的弥散强化镍 (TD - Ni) 是在 Ni 中加 2% (体积) 的  $\text{ThO}_2$ , 广泛地探索了包括机械、物理和化学在内的各种制备方法。如传统的机械混合法、内氧化法直至获得实用的共同沉淀法和最先进的机械合金化 (MA) 工艺。实践表明, 机械混合法和内氧化法均不能达到所要求的目标。

1970 年美国发明了机械合金化 (MA) 方法, 成功地研制了多元 ODS 高温合金, 成分范围扩大到现有高温合金的所有元素。机械合金化工艺的发明使 ODS 高温合金首次实现固溶、时效和弥散强化的一体化, 为其进入实用提供先决条件, 被誉为弥散强化的工艺突破。机械合金化是将两种以上的金属粉末或金属粉末与中间合金粉置入高能球磨机中球磨一定时间后制成合金粉末的方法。这种合金化的方法不同于一般的熔炼、粉末烧结, 其原理基于冷焊, 即两种极平的纯净金属表面在冷态压力下可焊接在一起, 冷焊时两种金属原子间不仅有互相作用而且伴随有原子扩散, 因而能形成永久联结, 这意味着联结点或局部表面的合金化。机械合金化的过程正是依靠球磨对金属粉末的碾压, 塑性粉末发生形变并以十分纯净的表面彼此接近到原子作用力的距离, 于是在球表面产生冷焊层, 脆性粉末被破碎并同氧化物质点一起被挤进冷焊层。一定厚度的冷焊层由于不断的加工硬化而被磨落、破碎, 接着又被冷焊, 如此反复并伴随扩散过程, 最终达到均匀合金化。而扩散激活能非常高的氧化物不能与金属互扩散, 只能机械地镶嵌在基体中。因为球磨时间较长以及磨球在机内的循环运动, 所以氧化物分布十分均匀, 弥散质点间距在  $1\mu\text{m}$  以下。如机械合金化高温合金是用小于  $100\text{nm}$  的  $\text{Y}_2\text{O}_3$  粉末, 通过机械合金化和铸轧方法可制成板材、锻件、型材、棒材。美国发展和商品化的典型合金有 MA956、754 和 6000E, 主要用于制造燃烧室、导向叶片、涡轮叶片。特点是在  $850 \sim 1200^\circ\text{C}$  较传统镍基合金的持久强度高得多。MA956 和 MA754 合金, 在  $1149^\circ\text{C}$ 、 $100\text{h}$  持久强度 (纵向) 分别可达到 39 和  $90\text{MPa}$ 。MA6000 合金在  $1093^\circ\text{C}$ 、 $138\text{MPa}$  持久寿命 (纵向) 可达到  $420\text{h}$ , 其在  $850 \sim 1100^\circ\text{C}$ 、 $1000\text{h}$  的持久强度远高于 MAR - M200 + Hf 和 PWA1480 合金。MA956 可用于制作  $1300^\circ\text{C}$  使用的多孔层板燃烧室。MA6000 和 MA754 可用于制作由多层薄片组成的维夫叶片。

经过多年深入细致研究, 我国在纳米  $\text{Y}_2\text{O}_3$  粉制造技术和 MA 设备、工艺方面已达到较高的水平。同时对热挤压、加工成型工艺也配套进行了相应研究, 目前已找到制造 ODS 高温合金的完整工艺: MA 制粉 → 装套除气 → 热挤压固化 → 变形加工 → 再结晶处理。1985 年完成 MGH956 合金的研究, 全面性能达到美国同类合金水平。

#### 3.4.4 定向及单晶高温合金

涡轮叶片是直接利用高温、高速燃气作功的关键零件, 温度高、负荷大、应力复杂、工作环境非常恶劣, 要求材料具有足够的热强性、冲击性、抗疲劳性、耐腐蚀能力及损伤容限特性。涡轮叶片早期是用变形高温合金, 采用锻造方法制造的, 如 Inconel 718、Nimonic115、Inco901、Rene125 等。由于发动机设计与精铸技术的发展, 发动机涡轮叶片从变形合金发展为铸造合金, 从实心发展为空心, 从多晶发展为单晶。从而大大提高了叶片的耐高温性能, 使发动机涡轮前温度由 60 年代的  $1000^\circ\text{C}$  左右提高到目前的  $1650^\circ\text{C}$ 。

精密铸造定向凝固及单晶高温合金零件是国外航空工业 60 年代发展的先进技术, 美国普惠公司首先研制成功可提高燃气涡轮叶片约 50% 的高温合金定向凝固工艺标志着

叶片合金的发展进入了一个新的阶段。大量研究与实验结果表明定向凝固能大幅度提高材料或零件的综合性能,延长使用寿命。70年代,美国已将定向凝固涡轮叶片、导向叶片广泛投入了航线使用,例如TF-30-100发动机以及Ma=3的YF-12、SR-71飞机的J-58发动机,并已累积了数万小时的飞行时间,JT9D采用定向凝固的PWA1422合金以使发动机寿命延长9600h以上。80年代以来单晶叶片的发展更为迅速,现在几乎所有先进的军用、民用飞机发动机的涡轮叶片均已采用单晶合金,大幅度地提高了发动机的进口温度及承受载荷。

涡轮叶片采用定向柱晶组织的基本设想是尽可能地消除横向晶界。高温合金涡轮叶片在高温下工作时,由于晶界与晶体在应力作用下的不同特性,晶界,特别是垂直于主应力轴的横向晶界是薄弱环节,在温度和应力作用下,裂纹首先在垂直于应力轴的横向晶界上萌生,然后发展直至断裂。定向凝固基本上消除了垂直于主应力轴的横向晶界,且柱状晶在凝固过程中以 $[001]$ 方向择优顺序生成,这就大大提高了高温合金的纵向力学性能。合金通过定向凝固制成定向或单晶即消除了横向晶界或消除了晶界,分别可提高使用温度一个台阶( $\approx 30$ ),从而使涡轮进口温度提高 $30\sim 60$ 左右。表3-11是三种铸造形态的蠕变和持久性能的比较。由表中可以看出,单晶和定向有较长的持久寿命、显著提高的持久塑性及较低的最小蠕变速率。显然,三种铸造形态的不同在于晶界及晶体择优取向的影响和热工艺过程的不同。航空发动机材料需要具有优良的疲劳性能。三种铸造形态的M-M200合金的疲劳寿命的比较表明,在两个温度下定向柱晶和单晶材料显示出近似的疲劳寿命,而多晶M-M200的疲劳寿命比定向凝固材料低 $1\sim 2$ 个数量级。高温裂纹开始产生于晶界并沿晶界发展,在同样的试验条件下,晶界裂纹产生和扩展的速度比穿晶裂纹要快得多,故在高温下单晶材料比多晶材料有更高的高应变疲劳寿命。M-M200合金采用普通铸造与定向凝固工艺制造的涡轮叶片经长期试验后的比较。结果表明,试验进行了70h以后,定向凝固叶片没有损坏,普通铸造叶片有50%以上出现裂纹,这就确定了在这样的试验条件下这种材料的实际寿命,而定向凝固材料仍可有效地继续进行发动机试验。

表3-11 普通铸造、定向及单晶M-M200的蠕变和持久性能

铸造类型	760 689.5MPa			871 345MPa			982 209MPa		
	持久寿命 /h	$\delta$ /%	最小蠕变速率 /mm·mm <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup>	持久寿命 /h	$\delta$ /%	最小蠕变速率 /mm·mm <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup>	持久寿命 /h	$\delta$ /%	最小蠕变速率 /mm·mm <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup>
普通铸造	4.9	0.45	$70.0 \times 10^{-5}$	245.9	2.2	$3.4 \times 10^{-5}$	35.6	2.6	$23.8 \times 10^{-5}$
定向凝固	366.0	12.5	$14.5 \times 10^{-5}$	280.0	35.8	$7.7 \times 10^{-5}$	67.0	23.6	$25.6 \times 10^{-5}$
单晶	1914.0	14.5	$2.2 \times 10^{-5}$	848.0	18.1	$1.4 \times 10^{-5}$	107.0	23.3	$16.1 \times 10^{-5}$

综上所述,用定向凝固技术生产的定向柱晶及单晶涡轮零件,显示了巨大的优越性,主要有:优越的高温蠕变强度,抗热疲劳性能;较长的疲劳寿命,较长的蠕变寿命;中温塑性优异,好的薄壁性能。

单晶高温合金是迄今在先进发动机中用作涡轮叶片的最重要材料,承受着最苛刻的

工作条件,从 F100 - PW - 220 发动机用 PWA1480 第一代单晶合金到 EJ200 和 F119 采用的 RR3000 和 CMSX - 10 (或 ReneN6) 的第三代单晶,使涡轮进口温度提高了近 80,接近材料的初熔温度。表 3 - 12 是某些单晶合金的应用实例。1993 年进入服役的第二代单晶 CMSX - 4 与即将使用的第三代 CMSX - 10 比较,后者在 982 /248MPa,蠕变至 1% 的时间较前者长 4.6 倍。单晶叶片发展的历史表明,满足发动机涡轮进口温度不断提高的要求,不仅要提高材料本身性能考虑,还要改善叶片的冷却条件。近年美国 Allison 公司发展的 castcool 和发散冷却技术可使叶片承受的温度降低至 1100。

表 3 - 12 典型单晶高温合金的成分及应用实例

	合金	国别	合金成分 /% (重量)										密度 /g · cm <sup>-3</sup>	发动机中的 应用实例	
			Cr	Co	Mo	W	Ta	Re	Hf	Al	Ti	Ni			其他
第一代	PWA1480	美	10	5	—	4	12	—	—	5	1.5	余		8.70	F100 - PW - 220 PW2037 J79D - 7R4 PW1130
	ReneN4	美	9	8	2	6	4	—	—	3.7	4.2	余	0.5Nb	8.56	F110 - 129 CFM56 - 5
	SRR99	英	8	5	—	10	3	—	—	5.5	2.2	余		5.86	RB211 RB199
	RR2000	英	10	15	3	—	—	—	—	5.5	4	余	1V	7.87	RB199
	AMI	法	8	6	2	6	9	—	—	5.2	1.2	余		8.59	M88 - 2
	AMB	法	8	6	2	5	4	—	—	6	2	余		8.25	
	CMSX - 2	美	8	5	6	8	6	—	—	5.6	1	余		8.56	Arriel
	CMSX - 3	美	8	5	6	8	6	—	0.1	5.6	1	余		8.56	GMA2100
	CMSX - 6	美	10	5	3	—	2	—	0.1	4.8	4.7	余		7.98	
	SC - 16	法	16	—	2.8	—	3.5	—	—	3.5	3.5	余		—	Siemens KWU
	AF56	美	12	8	2	4	5	—	—	3.4	4.2	余		8.25	
	ЖС32	俄	5	9	1.1	8.5	4	4	—	6	—	余	0.15C 1.6Nb 0.015B	8.76	АИ - 31Φ
	CNK7	俄	14.8	8.8	0.4	6.9	—	—	—	4.1	3.9	余	0.08C 0.01B 0.02Ce		
	DD3	中	9.5	5	3.8	5.2	—	—	—	5.9	2.1	余		8.20	某涡轴发动机
DD8	中	16	8.5	—	6	—	—	—	3.9	3.8	余		8.25	某舰载发动机	

	合金	国别	合金成分 /% (重量)										密度 /g · cm <sup>-3</sup>	发动机中的 应用实例	
			Cr	Co	Mo	W	Ta	Re	Hf	Al	Ti	Ni			其他
第二代	PWA1484	美	5	10	2	6	9	3	0.1	5.6	—	余		8.95	PW4000 系列 PW5000 系列 V2500
	ReneN5	美	7	8	2	5	7	3	0.15	6.2	—	余	0.05C 0.004B 0.01Y	—	GE90
	CMSX4	美	6.5	9	0.6	6	6.5	3	0.1	5.6	1	余		8.70	F402 - RR - 408 EJ200 RB211 CT - 800
	SC180	美	5	10	2	5	8.5	3	0.1	5.2	1	余		8.84	
	MC2	法	8	5	2	8	6	—	—	5	1.5	余		8.63	
	ЖС36	俄	4.2	8.7	1	12	—	2	—	6	1.2	余	1Nb, Re	—	
第三代	ReneN6	美	4.25 ~ 6	10 ~ 15	0.5 ~ 2	5 ~ 6.5	7 ~ 8.25	5.1 ~ 5.6	0.1 ~ 0.5	5 ~ 6.25	—	余	0.02 ~ 0.07C 0.003 ~ 0.01B	—	
	CMSX - 10	美	1.8 ~ 4	1.5 ~ 9	0.2 ~ 2	8.5 ~ 7.5	7 ~ 10	5 ~ 7	0 ~ 0.15	5 ~ 7	0.1 ~ 1.2	余	0.02C	9.05	

单晶高温合金是在定向高温合金的基础上发展而来的,其特征之一是无晶界,因而不需要加入晶界强化元素 B、C、Zr、Hf 等;特征之二是 Mo、Ta、W、Cr、Co 等难熔元素含量增加,因而高温性能提高,与相近成分的定向合金相比,工作温度提高 30 以上,高温持久寿命和疲劳寿命提高二倍以上,抗高温氧化和腐蚀性能明显改善。

单晶合金的研究从 1975 年 Jackson 研究 M - M200 合金起步,在研究过程中,发现蠕变强度受细小  $\gamma'$  体积百分数支配,而最大限度提高  $\gamma'$  体积百分数的关键是提高合金的初熔温度和固溶热处理温度,因而确定  $\gamma'$  合金化的基本思路是提高合金初熔温度和增加合金中  $\gamma'$  相体积百分数,从而使单晶高温合金得到迅速发展。

第一代单晶合金以 PWA1480 为代表,其化学成分的重要特点是:与定向合金相比,去除了晶界强化元素,另外添加了大量的高熔点元素 Ta 等,因而提高了合金的初熔温度和蠕变强度。继 PW1480 之后,美国 Canon 等公司及英国罗·罗公司又相继研究出 CMSX - 2、ReneN4、SR99 等具有较好综合性能的合金。使用温度在 1040 左右,在 70 年代末就开始用于高涵道比涡扇发动机,如 JT9D7R4 系列、PW2000 等系列发动机。

第二代单晶合金以 PWA1484 为代表,其化学成分重要特点是在第一代合金中加入了 3% 左右的铼元素,进行  $\gamma$  基体固溶强化,阻止  $\gamma'$  相粗化。第二代单晶合金的使用温度在 1070 左右,合金牌号除 PWA1484 外,还有 PWA1487、CMSX - 4、ЖС36、Rene N5 等。其中 PWA1487 和 ReneN5 的另一特点是加入了钇元素,从而使合金的抗氧化性能得以大幅度提高,用于 PW4000 系列、EJ2000、RB211 等发动机。

第三代单晶合金以 Rene N6 和 CMSX - 10 为代表,美国专利于 1992 年 12 月和 1994 年 11 月分别以 USP5270123 和 USP5366695 予以公布。这两个合金的性能水平分别比相应系列的第二代单晶合金 Rene N5 和 CMSX - 4 高出 30,工作温度达到 1100。第三

代单晶合金化学成分的重要特点之一是铼 (Re) 含量提高到 6% , 大大抑制了  $\gamma'$  强化相的粗化 , 并起到了强化  $\gamma'$  相的作用 ; 特点之二是难熔合金元素 (Ta、W、Mo) 总量高达 20% 以上 , 比第一、二代合金要高很多 , 并且调整了相互配比 , 从而使合金具有更高的高温蠕变强度。国外自 80 年代初以来已经大量生产单晶合金叶片 , 用于军、民用航空发动机。

在国外单晶合金的研究和应用处于蓬勃发展的十多年间 , 国内有关单位也对单晶合金和工艺进行了广泛的研究 , 研制成功一系列单晶合金 , 并初步获得应用。DZ4 是我国第一个用于现役发动机投入航线使用的定向凝固高温合金。DD3 合金是我国第一个用于航空发动机的单晶合金。它是在 80 年代初 , 根据 M Gell 等人提出并实行的新单晶合金发展设想 (去除 C、B、Hf、Zr 等晶界强化元素、提高固溶温度、增加细小  $\gamma'$  相的量) , 采用先进的合金设计法发展起来的。该合金成分较简单 , 密度较低 , 不含贵重元素 , 因此价格较低 , 其强度水平与美国 PWA1480 合金相当。IC - 6 是我国第一个进入工程化应用阶段的金属间化合物 ( $\text{Ni}_3\text{Al}$ ) 基定向凝固高温合金 , 属 “863” 高科技成果 , 可用于制造航空发动机涡轮导向叶片。该合金的初熔点高达 1315 , 抗蠕变性能高 , 密度较低 ( $7.90\text{g}/\text{cm}^3$ ) , 不含贵重元素 , 故价格较低。其 1100 /100h 的持久强度比美国的 EX - 7 和俄国的 BK-MA - 2Y 合金分别高 20 ~ 25MPa , 可用于温度为 1000 ~ 1100 的导向叶片。DZ38G 和 DD8 也是我国研制的定向合金和单晶合金 , 特点是抗腐蚀性能好 , 适用作船用或舰载发动机的涡轮叶片。

与国外情况相比 , 我国定向与单晶合金与技术的理论研究比较落后 , 合金成分设计与凝固控制理论在工程化的单晶材料研究上 , 尚未得到很好的运用 ; 配套的工艺及材料技术 , 如型芯、型壳、热处理、焊接等研究较少 ; 单晶合金的性能水平还比较低 , 需要有大的突破和发展。

在镍基高温合金的发展中定向共晶自生技术及合金的超纯化一直是人们关注的焦点。定向共晶高温合金是定向凝固条件下合金与纤维或层片状强化相从合金熔体中同时生长并在凝固后保持规则排列的合金。由于强化相与基体相在凝固过程中同时形成 , 故又称 “原生复合材料”。定向共晶高温合金的基体相是镍基或钴基合金  $\gamma + \gamma'$  固溶体 , 强化相则有 TaC、NbC、 $\text{Cr}_3\text{C}_2$  等碳化物纤维  $\alpha - \text{Mo}$  纤维及  $\text{Ni}_3\text{Nb}$  层片。定向共晶高温合金的使用温度高出高温合金约 40 ~ 110 。其中 NbC 或 TaC 纤维强化的定向共晶高温合金的综合性能最佳。NiTaC - 14B 合金曾在美国制成空心叶片并装机试车成功 , 空气流量比定向凝固铸造合金 Rene150 减少 15% , 相应使用温度提高 38 。采用在高温下具有高强度、高模量的纤维作增强剂 , 高温镍基或铁基高温合金为基体 , 可制成在更高温度下具有更高强度和模量的新材料 , 是发展燃气涡轮叶片、燃烧室等高温部件材料的重要方向。

美国巴氏研究院曾研制一种用 50%  $\text{B}_4\text{C}$  纤维增强铁基合金 , 其在 871 、462MPa 持久寿命较 CMSX - 2 单晶合金高 30% , 比强度高一倍 , 制造涡轮叶片重量可减轻 40%。还研制一种用钨丝增强 Fe - Cr - Al - Y 合金 , 可在 1000 以上用以制造涡轮叶片。采用 40% W -  $\text{ThO}_2$ 、W - Hf - C 纤维增强 Fe - Cr - Al 合金 , 在 1093 持久寿命比最好的高温合金提高 3 ~ 5 倍 , 使用温度可提高 150 ~ 200 , 导热性能提高 2 ~ 4 倍。

目前 , 先进高流量比涡扇发动机选材中的一个明显倾向 , 是把美国空军在发动机结构完整性大纲中对军机选材适航性要求移植到民用发动机上 , 特别是 1988 年 DC - 10 飞机在美国苏城上空失事后 , 美国 FAA 对航空材料规范进行了重新审查 , 提出了 24 条对策性

建议,其中包括采用超纯合金的意见。因当时 DC - 10 事故正是由于 CF6 - 60 的一级风扇盘用钛合金的成分不纯引起的。另外,FAA 在对 1964 ~ 1984 年的 25 个民机风扇盘事故的分析中发现,其中 4 次是由于高铝,21 次由于高氮及氧引起。

合金提纯方面,主要是采用先进熔炼工艺。对于高温合金主要采用真空感应/电渣/电弧重熔的 3 次熔炼工艺,钛合金主要采用电子束和等离子束冷膛熔炼,然后采用真空电弧重熔。高温合金也在研究采用冷膛熔炼技术。目前,美国 Howmet 公司规定定向凝固铸件的材料必须是高纯度的,例如电解铬及羧基镍的  $O < 50 \times 10^{-6}$ ,  $S < 25 \times 10^{-6}$ ,  $N < 15 \times 10^{-6}$ ,并在进一步真空熔炼时将 O、S 分别降至  $20 \times 10^{-6}$  及  $15 \times 10^{-6}$ 。Canon - Muskegon 公司生产的合金中  $O < 1 \times 10^{-6}$ ,  $S < 4 \times 10^{-6}$ ,而在 70 年代的标准中,O、N 不作规定,只报告数据,S、P 容许含量也比现在高出几十倍。目前,电子束熔炼的钛锭纯度可达到 5 个 9,比真空熔炼的高得多。IN718 合金通过电子束熔炼纯度显著提高,低循环疲劳寿命提高近 1 倍。

在采用高纯合金方面,通用电气公司首先在 F110 - GE - 129 上采用了高纯的 Ti - 6Al - 4V 及 Ti - 17 合金。从 1988 ~ 1991 年开始使用高纯钛合金及高温合金。普惠公司、罗·罗公司及斯奈克玛公司均在研究将冷膛熔炼合金用于燃气涡轮,但他们对什么部件要采用这种新熔炼工艺尚有异议,估计不久电子束熔炼将可能成为材料的常规工艺。

现代民用航空发动机已非常注意用材的纯度,表 3 - 13 为 GE90 涡扇发动机主要部件用材一览。可以看出,除镍基高温合金所用原材料应遵循高纯度的要求外,所用各类钛合金系也明确规定了高纯的要求。

表 3 - 13 GE90 主要部件用材一览表

部 件	材 料	部 件	材 料
风扇叶片	IM - 7 石墨/8551 - 7 环氧复合材料	高压涡轮盘	René 88DT
风扇包容环	铝机匣上缠绕多层 kevlar 编织带	高压涡轮叶片	René N5
高压压气机盘 1 级	钢	高压涡轮机匣	René 220
2 ~ 4 级	高纯钛	低压涡轮盘	Udimet 720
5 ~ 6 级	高纯高温钛合金	低压涡轮叶片	René N5 及 René 142
7 级	高纯钛	燃烧室内外衬	GTD - 222
8 级	IN 718		
9 级	René 88DT		
10 级	Udimet 720		

#### 3.4.5 镍基高温合金在航天工业中的应用

40 年来,为航天工业系统研制、生产的主要高温合金有制造发动机涡轮盘用的 GH1040、GH2038A、GH4141、GH4169 合金;制造发动机轴用的 GH2038A、GH4169 合金;制造燃烧室隔板、涡轮进气导管的 GH1131 合金;制造喷管用的 GH600 合金。随着发动机推力的逐步提高和新型号发动机研制的要求,航天产品中使用高温合金的品种、规格越来越多,对合金性能的要求也越来越高。60 年代研制的 GH1131 合金已成为当前国内各型号火箭发动机的必用材料,经过 20 余年的努力,我国生产的 GH4169 合金达到优质合

金技术条件的要求,已成为盘、饼、板、带、超薄壁管等生产品种最多、应用最广的高温合金。GH4141 合金塑性低的难点攻克后,成功地完成了三次远程运载火箭的飞行试验,继续为达到  $100000\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$  的超高速整体涡轮转子的成功应用而努力。与此同时,为满足航天工业继续发展的需要,从“八五”起开展了高性能饼材、锥型管、燃气导管等新型高温合金的研制。

GH4169 合金是 Fe - Ni - Cr 基材料,不含我国稀缺的钼成分,在  $-253 \sim 700$  间广泛适用。合金中 Nb 的含量居高温合金首位,通过  $\gamma''$  和  $\gamma'$  的弥散分布来强化基体。 $650$  温度下的  $\sigma_{0.2}$  居高温合金榜首,并有良好的热加工性和焊接性能,是宇航领域的适用材料。由于远程火箭发动机设计指标的提高, GH40 涡轮转子在试车时出现较大变形,不能满足使用要求。推荐选用 GH4169 合金作为远程火箭发动机涡轮泵的一、二级涡轮转子材料。远程火箭工程用该合金涡轮转子经受了多种长程运载火箭全程试验。制成的涡轮转子通过了发射通信卫星的使用考验。此外,现已试制出优质、精化、高筋条的 GH4169 合金涡轮模锻件,成功地应用于长征运载火箭。其最大的特点是 Nb 偏析, Nb 偏析程度是材质优劣的重要判据,也是零件使用可靠性和安全性的关键因素,还有待充分认识。要获得优质合金,必须经过均匀化工艺使 Nb 原子充分扩散来消除偏析。研究发现 GH4169 合金铸锭中曾出现 Laves 相的初熔现象,阻碍了 Nb 原子的扩散,导致形成无法消除的 Nb 偏析条带;采用  $1160$  和  $1180 \sim 1200$  的二阶段均匀化制度,可使材质均匀性发生明显的改善。美国自 1959 年发明 Inconel 718 合金以来,对均匀化工艺参数始终保密,直到 1989 年才在国际会议上首次公布。其热处理参数与我国的研究结果完全吻合。

### 3.5 金属间化合物

美国 IHPTET 计划指出,推重比 20 发动机涡轮进口温度将达到  $2000 \sim 2200$ 。为此,提出采用 TiAl 复合材料制造鼓筒式无盘结构压气机转子,减重 70%;采用陶瓷基复合材料代替高温合金,制造出口温度均匀、变流量结构火焰筒;用钛基复合材料制造燃烧室机匣;采用陶瓷基复合材料或 C/C 复合材料制造叶片盘整体结构的涡轮,减重 30%;加力燃烧室筒由 C/C 复合材料制造;尾喷管采用加涂层的 C/C 复合材料,在  $2200$  无需冷却使用。表 3 - 14 是 IHPTET 提出的推重比 15 ~ 20 发动机主要部件的用材设想。可以看出,涡轮部件承受的最高温度已达  $2270 \sim 2470\text{K}$ ,并要求大幅度减重,这给新型发动机用材提出了严重的挑战。

表 3 - 14 推重比 15 ~ 20 发动机主要部件用材料

部 件	主 要 特 性	材 料
风扇	后掠空心风扇叶片,3 级变 1 级,减重 50%	钛合金 + 聚合物基复合材料
压气机	鼓筒式叶环转子,减重 70%	704 ~ 982 钛基复合材料
燃烧室	变几何结构,减小出口温度分布系数	陶瓷基复合材料
涡轮	整体叶盘结构,减重 30% $2270 \sim 2470\text{K}$	陶瓷基复合材料,减量、80%
	超冷涡轮叶片 F119 温度为 $1997\text{K}$	$1922\text{K}$ 涡轮无需冷却
加力燃烧室	单位推力比 F100 高 70% ~ 80%	1204 陶瓷火焰稳定器/喷嘴环
		1538 陶瓷加力燃烧室/喷嘴

部 件	主 要 特 性	材 料
尾喷管	全方位矢量喷管	982 TiAl 复合材料 >1538 陶瓷、C/C 复合材料
飞机特点	H = 21 000m ,Ma = 3 ~ 4 ,作战半径 1850km ,隐身 ,载弹 1t	

TiAl、NiAl 及难熔金属硅化物等金属间化合物,由于晶体中金属键与共价键共存,使其有可能同时兼有金属的韧性和陶瓷的高温性能,但金属间化合物比陶瓷具有更多的优势,其中两个重要特点是金属间化合物具有较好的热传导性,因而作为高温结构材料使用其冷却效率较高而热应力较小,其次,某些金属间化合物(如 TiAl、NiAl)可以采用常规的冶金方法进行生产,这是与其他新型材料进行成本竞争的一个重要条件。所有这些,特别是近十几年来在韧化方面的巨大进展,预示着金属间化合物作为高温结构材料使用具有广阔的前景。

### 3.5.1 Ti - Al 系金属间化合物

为了发展比镍基高温合金更轻并具有相同力学性能和抗氧化能力的新型钛基合金,在 80 年代对以钛铝化合物为基的高温钛合金的研究取得了重大突破。它们的主要特点是高温性能好、抗氧化能力强、耐腐蚀和重量轻,是制造高压压气机和低压涡轮零件的理想材料。表 3 - 7 是钛铝化合物基合金与镍基合金的对比。

Ti - Al 系金属间化合物特别是  $Ti_3Al$  为基的  $\alpha_2$  型合金和以 TiAl 为基的  $\gamma$  型合金,由于它们的密度小,高温强度高,抗氧化性强和刚性好,成为当前国内外广泛重视和迅速发展的一类新型材料,在未来的航空航天产品中占有十分重要的地位。早在 50 年代后期和 60 年代前期,Ti - Al 化合物就成为苏、美等国热衷研究的对象。但由于脆性问题迟迟未能解决逐渐转入低潮。70 年代后期,美国在 Ti - Al 化合物的室温塑性方面有所突破,于是重新引起人们的兴趣,进入了新的发展时期。近 10 多年来,国内外重点研究的、作为结构材料应用的 Ti - Al 系金属间化合物也主要是  $DO_{19}$  结构的  $\alpha_2 - Ti_3Al$  和  $L1_0$  结构的  $\gamma - TiAl$ 。各国在改善 Ti - Al 化合物室温塑性的同时,还注意了强度的良好配合。当前  $Ti_3Al$  基合金的室温延伸率已达 2% ~ 5%,这一关键性成就使它有可能转入生产应用, $Ti_3Al$  基合金的优良拉伸强度又使它有可能广泛地应用于一些承力构件。

#### 3.5.1.1 $Ti_3Al$ 系

一般认为, $Ti_3Al$  为基的高温钛合金的蠕变强度可以与 Inconel713 合金相当,最高工作温度可达 815 $^{\circ}C$ 。目前已经有 2 个以  $Ti_3Al$  为基的高温钛合金在美国开始批量生产,它们的成分是 Ti - 21Nb - 14Al 和 Ti - 21Nb - 14Al - 3.5V - 2Mo。

美国航空航天企业非常重视  $Ti_3Al$  的发展,一些厂家已可提供由  $Ti_3Al$  基合金铸锭加工而成的各种商业性产品(包括薄板)。美国钛金属公司的 Timet 分公司在 1987 年春就生产了一个 3.2t 重的铸锭。由  $Ti_3Al$  基合金制成的新型航空发动机的高压涡轮支承压环、加力燃烧室的一些零件以及高压压气机机匣已在美国成功地经受了试车考验。用  $Ti_3Al$  制成的发动机尾喷燃烧器具有高刚性和高温性能,与镍基合金比较可减重 40%。

目前发展的  $\alpha_2$  合金是双相 ( $\alpha_2 + \beta$ ) 合金,具有工程意义的合金成分有 Ti - 24Al - 11Nb、Ti - 23.5Al - 24Nb、Ti - 25Al - 17Nb - 1Mo 和 Ti - 25Al - 10Nb - 3V - 1Mo 等,其室

温力学性能和高温蠕变破断寿命见表 3 - 15。Ti - 24Al - 11Nb 合金具有很高的断裂韧性,但在很多场合下应用时,表现很低的强度,为了提高其强度,往其中加入 Mo、V,发展了超  $\alpha_2$  合金:Ti - 25Al - 10Nb - 3V - 1Mo。不过这时又引起了韧性的下降。现在已研究出一种新型  $\alpha_2 + \beta$  合金,成分为 Ti - 24Al - 14Nb - 3V - 0.5Mo。该合金通过热机械处理(TMP)可获得强度、塑性均良好的综合机械性能。

表 3 - 15  $\alpha_2$  合金典型的室温力学性能和高温持久寿命

合 金	屈服强度 /MPa	拉伸强度 /MPa	延伸率 /%	断裂韧性 $K_{IC}$ /MPa · m <sup>1/2</sup>	650 °C 380MPa 的 持久寿命 /h
Ti - 25Al	538	538	0.3		
Ti - 24Al - 11Nb	787	824	0.7		44.7
	761	967	4.8		
Ti - 24Al - 14Nb	831	977	2.1		59.5
Ti - 24Al - 14Nb - 3V - 0.5Mo	738	893	26.0		
Ti - 25Al - 10Nb - 3V - 1Mo	825	1042	2.2	13.5	360
Ti - 24.5Al - 17Nb	952	1010	5.8	28.3	62
	705	940	10.0		
Ti - 25Al - 17Nb - 1Mo	989	1133	3.4	20.9	476
Ti - 15Al - 22.5Nb	860	963	6.7	42.3	0.9
Ti - 23.5Al - 24Nb	960				

热机械处理(TMP)可以使  $Ti_3Al$  的一些显微组织特征得到改变,如  $\beta$  晶粒的形貌及分布、初生  $\alpha_2$  的晶粒尺寸和体积百分数、次生  $\alpha_2$  片的形貌及厚度等等都可得到改变,由于  $\alpha_2$  相的有序结构仍为脆性相,在室温下的断裂仍属于解理性质。通常等轴的  $\alpha_2 + \beta$  组织被认为是合理的,因为该组织可以使室温塑性和高温性能间达到良好平衡。要在保证高温性能的基础上提高室温塑性,最好从以下两方面着手:①通过改变化学成分及热处理调整  $\beta$  相的数量;②改变  $\alpha_2$  相  $DO_{19}$  点阵的基体变形机理。

对于  $\alpha_2$  基合金,增加 Nb 含量可导致材料大部分性能的提高,但蠕变性能除外。取代 Ti 原子和增加滑移系统的 Nb 可用以下不同元素来取代以获得所需的性能,Mo、Ta、Cr、V 可提高强度,Mo 可提高蠕变抗力,Ta、Mo、Cr 可提高抗氧化性。良好的高温强度、蠕变抗力和环境抗力相结合的优化成分是高 Al、适度的  $\beta$  稳定元素(Mo、V、Ta、Nb、Cr、Mn、Fe、Si、Cu 等)加入量和低 V,同时要十分注意氧含量,因为它影响钛合金的韧 - 脆转化温度(DBTT)。例如,氧含量从 0.186% (重量)降至 0.081% (重量)导致 Ti - 24Al - 11Nb 合金的室温塑性  $\delta = 1.1\%$  增至 4.8%。这也许是由于随氧含量的减少导致了基体滑移面的增加。另外,Y 和 B (到 0.5% (原子)为止)的加入可以用来控制晶粒尺寸。

归纳起来, $Ti_3Al$  呈现室温脆性的主要原因是有序六方的  $DO_{19}$  晶体结构不能提供足够的滑移系和其室温变形机制是平面滑移。改善其室温塑性的主要途径首先是细化晶粒。这可以减少滑移长度,从而延缓裂纹的起始,并把裂纹扩展长度控制在临界尺寸之内而不致于过早地穿晶解理断裂,直到众多的细小晶粒均匀地获得一定变形后才最终破断。细化晶粒的具体方法是:①添加 Nb 等  $\beta$  稳定元素,降低马氏体转变的开始温度,抑制片状  $\alpha$  的长大;②在  $\alpha_2 + \beta$  区热变形和热处理,再结晶成细小等轴组织。改善  $Ti_3Al$  基合金

室温塑性的第二个途径是产生塑性第二相。具体方法是添加 Nb、Mo、V 等  $\beta$  稳定元素,使  $Ti_3Al$  基合金从原来的单相  $\alpha_2$  改变为  $\alpha_2 + \beta$  (有序或无序)。其三,通过添加 Nb 实现激活非基面的滑移。其四为减少成分偏析。 $Ti_3Al$  基合金含有高 Al 量,并通常含有大量熔点和密度高的  $\beta$  稳定元素,成分均匀性问题较为突出。 $Ti_3Al$  基合金的室温塑性等性能又颇敏感于合金元素和杂质的偏析,因而更不容忽视其成分的均匀性。采用真空自耗电弧炉与真空铸造凝壳炉相结合的熔铸工艺,可有效地减少成分偏析和提高合金成分的均匀性。

尽管目前已在 Ti - Al 系金属间化合物的综合机械性能、尤其室温塑性方面有了新的进展,但室温塑性指标仍未达到实用化的要求。因而,为了使其能获得良好的综合机械性能,达到商业推广的目的,人们从不同角度对 Ti - Al 系化合物进行了深入的工艺及理论研究。纵观这 10 多年的研究成果,主要是采取添加合金元素,控制组织,采用特殊加工工艺等措施。除了前面提到的在  $\alpha_2$  基合金中加入 Nb、Mo、Ta、Cr、V、Zr、Y 和 B 等以提高该系合金的高温性能,改善室温塑性,消除合金中有害元素的影响,改善合金的加工性能外,通过高温变形以及随后的热处理对合金的组织进行控制,从而达到改善 Ti - Al 系金属间化合物的综合机械性能。在  $\alpha_2$  基合金的研究中,采用  $(\alpha + \beta)$  相区锻造  $\rightarrow (\alpha + \beta)$  相区固溶处理  $\rightarrow \alpha_2$  相区时效的工艺,最终得到的组织为等轴的  $\alpha_2$  颗粒均匀分布于  $\beta$  基体上,该类合金具备很好的室温拉伸性能,例如,经该工艺处理的 Ti - 24Al - 14Nb - 3V - 0.5Mo 合金,其  $\delta = 9.8\%$ ,  $\sigma_{0.2} = 797\text{MPa}$ ,  $\sigma_b = 1034\text{MPa}$ 。高超音速航空航天飞机等先进飞行器的发展,使蒙皮及发动机叶片(包括风扇叶片)等零件的工作温度急剧上升。由于 Ti - Al 化合物为基的合金具有镍基超高温合金的高温强度和抗磨损性,而重量又相当于钛或甚至低于钛,于是用  $Ti_3Al$  化合物为基体的复合材料得到了迅速发展。以 SiC 纤维增强的合金 Ti - 14Al - 21Nb 基合金在 1100 以下的比强度明显高于镍基超合金(包括单晶)。Ti - 14Al - 21Nb 合金具有独特的冷轧性能,Texax 仪器公司已为高超音速航空航天飞机轧制出 0.09mm 厚的 Ti - 14Al - 21Nb 箔材,制造以它为基的复合材料用于飞机蒙皮及喷气发动机风扇、压气机叶片。该箔材的强度为 810MPa,延伸率为 2.8%。Chem - Tronic 公司也能制造出这种  $Ti_3Al$  化合物箔材,其规格和公差已达相当高的水平。据报道,用  $Ti_3Al$  基合金为基体的复合材料制成的涡轮导向叶片和工作叶片已进行了台架试车。

### 3.5.1.2 TiAl 系

在众多的金属间化合物中,TiAl 特别是  $\gamma$  - TiAl 基合金不仅具有良好的耐高温、抗氧化性能和小的密度,而且弹性模量、抗蠕变性能均比钛合金好得多,甚至优于  $Ti_3Al$  基合金而与 Ni 基高温合金相当,但其密度还不到 Ni 基合金的一半,在航空发动机上的使用将显著地降低发动机的重量并改善其性能。TiAl 的使用温度可望达到 900,甚至更高,室温弹性模量可达 176GPa,且随温度升高而缓慢下降。这些特征使它们在航空航天用的材料中展现出令人瞩目的发展前景,极有可能取代现役的 Ni 基高温合金而成为未来航空航天领域重要的高温结构材料。

按照 IHPTET 和高速民航机计划(HSCT)及未来可重复使用的航天飞机要求, $\gamma$  - TiAl 可使燃烧室及高温蒙皮结构使用的工作温度大增而无需用镍基高温合金,它还可使喷气发动机推重比提高 50% 以上。军用涡轮发动机热端的屏蔽件及喷管段也已采用大

型  $\gamma$ -TiAl 刚性结构。一项高超音速技术计划已证明  $\gamma$ -TiAl 壁板结构能承受高的热机械载荷。GE90 发动机的连接管采用  $\gamma$ -TiAl 已成功进行了试车,是民用发动机上第一个用  $\gamma$ -TiAl 代替高温合金的零件。

$\gamma$ -TiAl 相的结构具有  $L1_0$  型,不同于面心和体心立方结构的是其中的位错可同时以普通位错和超位错形态存在(由于  $c > a$ )。在室温下普通位错不能交滑移,往往以面滑移方式进行,因而极易出现低压力下的解理,导致室温塑性低。在高温下,普通位错的交滑移容易实现,表现出较好的塑性和高温强度。

$\gamma$ -TiAl 基合金可分为单相  $\gamma$  和双相 ( $\alpha_2 + \gamma$ ) 合金。由于双相  $\gamma$ -TiAl 的机械性能明显优于单相  $\alpha_2$  或  $\gamma$ ,故目前对双相  $\gamma$ -TiAl 进行了广泛的研究。实际上,最初单相合金由于优异的抗环境侵蚀的能力而受到注意,以后则因为在克服其低塑性方面无明显进展而被搁置。近年人们注意于以 Ti-(45-49)Al 为基的双相合金,并加入适量的合金元素。钛铝合金中合金元素的作用可归纳为三类:

- $X_1$ : V、Mn、Cr,这类合金元素提高合金的塑性,但对抗氧化能力有害;
- $X_2$ : W、Nb、Ta、Mo、Sb,这类合金元素对合金的塑性没有明显影响,但可以提高合金的抗氧化能力;
- $X_3$ : Si、B、N、P、Se、Te、Ni、Mo、Fe,这类合金元素作用比较复杂。C、N 有利于提高抗蠕变强度, Si、B、Ni、Fe 降低合金的粘度, Si 还可以提高合金的抗氧化能力、塑性,少量的 P、Te、Se 就可以显著提高合金的抗氧化能力,少量的 B、Si 还可以细化显微组织。

第一类 ( $X_1$ ) 可提高双相合金的塑性,如在 Ti-48Al 中加入 1% ~ 3% 的 V、Cr、Cr + Mn 或 V + Cr,可提高材料的室温塑性近两倍。最近的解释是由于  $X_1$  合金元素将 ( $\alpha_2 + \gamma$ )/ $\gamma$  相界移向钛侧,因此降低了  $\gamma$  相中的铝含量  $C_{Al}(\gamma)$ ,可能减少共价键或减少 Peievs 应力和各向同性,因而增强了普通  $1/2 [110]$  位错的活动性,并可能减少堆垛层错能,促进位错的分解 ( $b = 101 \rightarrow 1/2 [110] + [110]$ ),增强滑移的活动性。另一方面,V、Cr、Mn 占据钛铝相中铝的亚点阵,提高 Ti 原子电子云分布的对称性,有利于提高合金塑性。Cr 取代 TiAl 中的 Al,获得低铝的 TiAl 相,降低 TiAl 相的稳定性,使片状变成粒状,降低层错能,促进孪晶生成,细化合金组织。Mn 可以促进钛铝的孪生变形。稀土元素对钛铝合金组织有明显的细化作用。Sn 使钛合金细化,片层尺寸均匀,减小晶胞体积,提高合金塑性。此外,无论  $X_1$  或  $X_2$  元素的加入均可起固溶强化作用,以 Cr 最强,锰较弱。

但  $X_1$  这类元素降低  $\gamma$  合金的氧化抗力,而  $X_2$  类元素可改善抗氧化能力。少量  $X_3$  类元素的加入,如碳和氢可改善蠕变抗力,如在钛铝合金中加入 C、N 后由于晶粒细化、固溶强化、弥散强化作用而使合金的屈服强度、断裂强度提高。添加 C 使单相  $\gamma$  合金的塑性提高,而使双相合金的塑性降低。氧在 TiAl 相中的固溶极限为  $300 \times 10^{-6}$  (原子),过多的氧在单相合金中形成氧化物,而在双相合金中被  $Ti_3Al$  相吸收。钛铝合金中氧含量增加强度略有增加,但塑性显著降低。硅可提高抗氧化性及室温塑性,P、Te 和 Se 也可提高合金抗氧化能力,少量的 B、Si 还可以细化显微组织。

Si 在钛铝合金中有一定的固溶度,而且过量的 Si 与 Ti 形成  $Ti_5Si_3$  相,它提高合金的屈服强度和高温蠕变强度。对于铸态  $\gamma$  钛铝合金,添加 0.5% ~ 1% (原子) Si 可以显著提高合金的抗蠕变强度,但过多的 Si 不仅降低合金的抗蠕变强度还降低合金的断裂韧性。添加 Nb 可以提高合金的抗氧化能力。铸态 Ti-Al-Nb-Si 四元合金在 1200K 时抗氧化

能力、比蠕变强度优于镍基超合金,其室温断裂韧性可达  $32.5 \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。Sb 可以促进钛合金表面形成  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜,提高合金抗氧化性。

经不同的热处理后  $\gamma$ -TiAl 基合金的室温显微结构有 4 类,即:全层片 (FL)、近全层片 (NL)、近等轴晶  $\gamma$  (NG) 和等轴晶/层片结构的混合组织 (DP) (图 3-15)。可见,NG 具有细小的等轴晶粒,粒径为  $5 \sim 20 \mu\text{m}$ ,FL 和 NL 的平均粒径为  $560 \mu\text{m}$ ,而 DP 亦属于等轴晶结构,平均粒径为  $100 \mu\text{m}$ ,值得指出的是,NL 结构十分特别:在较大的层片状晶粒内镶嵌着弥散分布的等轴  $\gamma$  晶粒,其粒径为  $20 \mu\text{m}$  左右,在层片状晶粒内占  $15\% \sim 20\%$  (体积)。

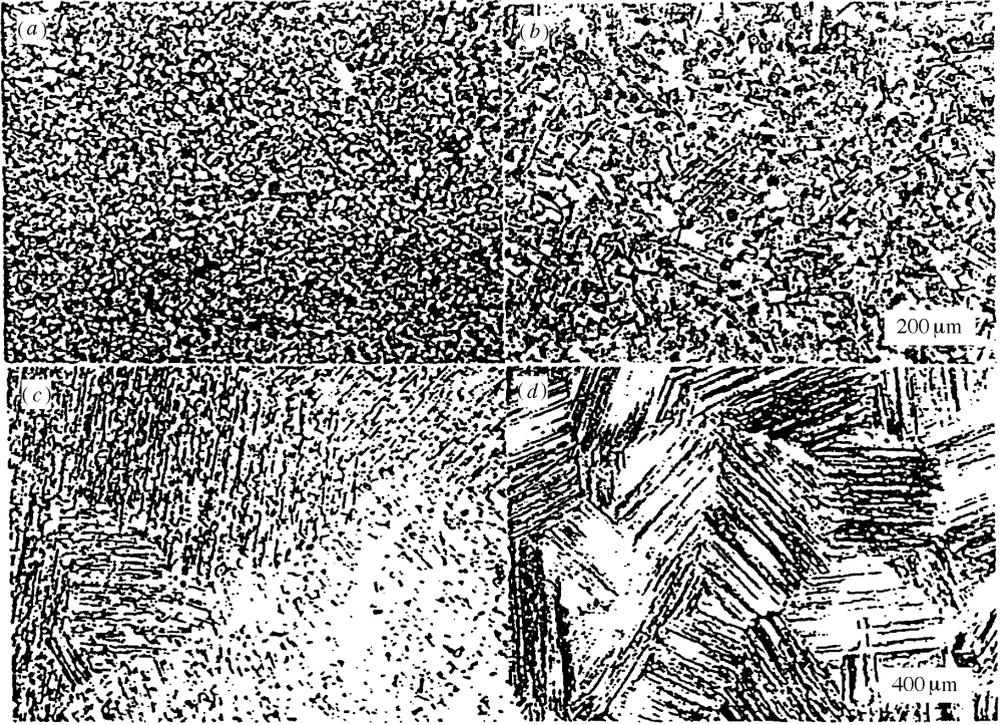


图 3-15 Ti-48Al-2Mn-2Nb 合金的典型室温显微结构

(a) 近 Gamma 等轴晶; (b) 混合组织; (c) 近似层片状组织; (d) 全层片状组织。

TiAl 合金的机械性能对显微组织和温度非常敏感,典型的各类组织的性能有相当大的差别。NG 和 DP 的塑性和强度比 FL 和 NL 高。对 Ti-48Al-2Mn-2Nb 来说,NG 和 DP 的室温屈服强度为  $400 \text{MPa}$  左右,抗拉强度为  $450 \sim 480 \text{MPa}$ ,塑性值为  $1.0\% \sim 1.5\%$ ,而 FL 和 NL 的屈服强度和抗拉强度分别为  $360$  和  $380 \text{MPa}$ ,塑性值仅  $0.2\% \sim 0.4\%$ 。对 Ti (45~49)Al (0~3)Cr/Mn/V (0~5)Nb 加某些微量元素的研究表明,这种特点符合 Hall-Petch 关系。对于细晶粒的 DP 结构,其 Hall-Petch 斜率约为  $1 \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ ,而粗晶粒的 FL 约为  $2.3 \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$  或更高,取决于  $\alpha_2/\gamma$  层片的层片厚度。

对于航空发动机中高温工作的零部件,如高压压气机叶片、低压涡轮叶片、压缩机叶轮等,它们的工作状态大多是旋转的,承受高温气流冲刷,异物冲击,因此,它们的高温性

能,如高温强度、刚度、疲劳和裂纹抗力显得特别重要。蠕变抗力也是一个重要性能指标,但可放为第二位的。韧性和塑性虽也是重要指标,但可不过分强调。据此,一般认为应严格控制  $\gamma$ -TiAl 合金的层片状的平均晶粒尺寸和层片厚度以保证高温强度和疲劳强度,针对  $\gamma$  合金疲劳裂纹及生长速率较高的问题,全层片组织宁可稍大而不宜过细。

断裂韧性和疲劳裂纹扩展抗力的关系有时正好相反:Ti-48Al-2Mn-2Nb 的 NG, DP, NL 和 FL 在室温时的断裂韧性  $K_{IC}$  值分别为 5.1, 5.2, 7.5 和 13.3MPa $\cdot$ m<sup>1/2</sup>。当粗晶粒的 FL 和 NL 层片状结构中的裂纹扩展时,由于裂纹尖端的明显的塑性变形和其他外部原因,比 DP 和 NG 组织能吸收更多的能量,因而显得断裂韧性和疲劳裂纹扩展抗力较高。但值得注意的是,对层片状型组织而言,粒径并非越大越好。实验表明:当层片状晶粒大于 500~600 $\mu$ m 时,断裂韧性反而降低。

$\gamma$ -TiAl 的高周疲劳行为极为有趣。在温度低于 600 $^{\circ}$ C 时,FL 比 DP 的 10<sup>7</sup> 周次疲劳强度要低,但在大于等于 800 $^{\circ}$ C 时,情况刚好相反。此外,降低层片状的晶粒尺寸和层片厚度对提高其高周疲劳强度有利。总的来说,在各个温度上,FL 和 NL 的第二阶段蠕变性能都比 DP 和 ND 要好,且温度越高其差距越大。值得注意的是降低层片状的晶粒尺寸和层片厚度对蠕变抗力不利。有实验显示细小的层片长期在高温中会自行分解和转变。

综上所述,FL 组织的综合性能较好。但是,粉冶 Ti-48Al-2Mn-2Nb 的 FL 结构室温塑性极有限,强度不太高,疲劳裂纹扩展门槛值也低。进一步优化 TiAl 的性能需要合理地优化显微结构。大量工作表明,要使 TiAl 合金具有良好的综合性能,仅依赖热处理和热机械处理显然不够,必须调整成分、严格控制工艺参数以获得理想的组织。因此,发展新一代的 TiAl 合金,必须结合生产和热处理工艺设计显微结构。图 3-16 表示不同工艺和组织条件下各种  $\gamma$  合金拉伸性能随温度的变化。

上述事实表明,TiAl 合金的力学性能对显微组织和温度极为敏感。决定不同力学性能的显微结构机制是不相同的,有些甚至是相互矛盾的。因此,应根据具体工况进行成分设计,并据此开展相应的显微结构设计,是发展 TiAl 合金的关键。

根据前述化学成分对显微组织和力学性能的影响可将 Ti-Al 合金系按其发展特点分为三代。

第一代是 Ti-48Al-1V-(0.1)C 变形合金,其性能较低,未得到工程应用。

80 年代初开发出的第二代合金,如 Ti-48Al-2Nb-2Cr 及其系列。以铸造及热等静压成形,用在燃气轮机上,可达 750 $^{\circ}$ C,也可用变形或粉末冶金方式制备。显微组织基本上是全片层的粗大组织,变形成形更是如此,具有较差的抗拉性能。加入少量硼或钨可有效的改变或控制变形合金的全片层显微组织。适量的 B、Si 和 N 可有效地细化其组织, Si 和 C 可增强抗蠕变性能,但 Si 有减低断裂韧性的趋势。

第三代合金发展的目标是改善性能,及在层片组织基础上通过合金设计获得优化显微组织及提高高温能力综合平衡。早期的指标是使此类合金呈细化的全片层组织,具有相应的晶粒尺寸和片层间距以改善性能,合金以固溶强化及加入合金元素形成弥散硬化提高强度而不影响塑性和韧性。铸态 Ti-Al-Nb-Zr-Ta-Hf-Cr-B 合金的室温塑性可达 2%,屈服、拉伸、室温疲劳分别达 600~700,700~800 和 550MPa,其高温性能也相应改善。它的发展主要集中在优化层片状组织上。FL 组织的综合性能比 DP,NG 和 NL 好,

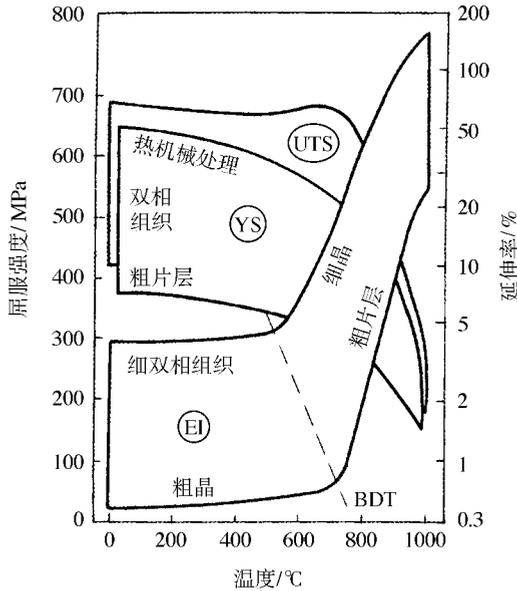


图 3-16 不同工艺和组织条件下各种  $\gamma$  合金  
拉伸性能随温度的变化

尽管其室温塑性要差一些。这是由层片状的  $\alpha_2/\gamma$  和  $\gamma/\gamma$  层片交替重叠形成的特有组织结构决定的。当承受外力时  $\alpha_2$  和  $\gamma$  两相及相界面均出现位错和孪生等变形模式,而  $\alpha_2/\gamma$  和  $\gamma/\gamma$  相界面则会阻碍位错和孪生的发展,阻碍灾难性的、共面滑移导致解理裂纹的形成,这是等轴晶的 DP、NG 结构所不具备的。当承受交变载荷时,FL 结构显示出明显的塑性变形能力,能够比 DP、NG 结构吸收更多的能量。

Ti - Al 合金的制备可采用铸造、铸锭冶金、粉末冶金及其他新的方法。熔炼工艺包括感应凝壳熔炼、真空电弧及离子束熔炼等。制造航空航天部件可采用近终形成形,诸如压气机、涡轮叶片、涡轮增压器等,已广泛采用精铸和压铸方法,与热等静压结合可消除疏松,改善材料性能。定向凝固现已引起更大的关注,由于它可形成柱状的结构组织,利用片层结构各向异性的特性,强度和塑性均有明显增高。在铸锭 (IM) 加工中一般首先将铸锭热等静压,然后进行热成形,如等温锻、挤压或热模锻。在某些情况下高温挤压可产生热机械加工形成的片层显微组织,是一类有重要工程应用潜力的工艺。近终形塑性变形成形,对压气机叶片等部件,常采用热模锻方法及高速形变温热挤压技术。粉冶金成形加工的显微组织,远比铸冶均匀和细密。由于细密的组织,粉末冶金的  $\gamma$  合金的损伤容限较低,即韧性及裂纹扩展抗力较差,同时也缺乏足够的高温蠕变抗力。另外,由于在熔炼及制粉中难以控制间隙元素的浓度,应用曾受到限制。近年发展了清洁制粉方法及改善了固化技术,粉末  $\gamma$  合金获得发展及应用。

经合金成分、加工方法、组织和晶粒尺寸的控制,  $\gamma$  - TiAl 合金的室温延伸率在 0.3% ~ 4% 之间变化,屈服强度和抗拉强度分别在 250 ~ 600MPa 和 300 ~ 700MPa 之间。均匀细小双态组织的材料拉伸塑性最好,加工状态的断裂应变为 2% ~ 4%。不论是变形合金或是铸造合金,全片层组织通常都表现出低的塑性和室温强度。减小片层晶粒尺寸可以

增加合金的强度和塑性。拉伸塑性以脆韧转变温度 (BDTT) 为转折,如图 3-16 所示依合金成分和组织不同, BDTT 可在 600 到 820 之间变化。双态组织 BDTT 较低,而全片层组织较高,高于 BDTT 孪生和滑移系可动性增加,塑性迅速提高,大应变时产生动态再结晶。强度随温度的变化也与组织有关,全片层比双态组织影响更甚。

铸造合金的性能与全片层组织的变形合金性能类似,即断裂韧性值高,而强度和塑性低。但铸造合金试样断裂韧性值波动较大,这是由于晶粒尺寸大且组织不均匀造成的。人们更为感兴趣的是在保持较高断裂韧性不变的条件下,改良铸态组织使其拉伸塑性改善,这导致了铸造粗晶双态组织的发展,将使性能达到较好的配合。片层间距减小断裂韧性也可得到改善。韧性随温度升高而增加,而增加的快慢则取决于加载速度。

经密度归一化后,在 700 ~ 950 温度范围内具有双态组织的  $\gamma$  合金蠕变性能优于 Inconel718 超合金。两相合金中增加铝含量、单相合金中增大晶粒尺寸以及提高片层组织的体积百分比均可有效地改善蠕变性能。片层组织 (不论是 FL 或是 RFL) 抗蠕变性能均优于双态组织。具有大晶粒特点的全片层组织较双态组织有较高的蠕变抗力。如 Ti-48Al-2Cr-2Nb 合金,在 760、105MPa 的稳态蠕变速度,双态组织为  $3.3 \times 10^{-5}$  /h; 大晶粒全片层组织为  $4.0 \times 10^{-7}$  /h。片层组织蠕变抗力的增大归因于  $\alpha_2$  条带的增强作用。金属齿状晶界形态对全片层组织的蠕变抗力有重要的贡献。对具有交错晶界的全片层组织,其初始蠕变量很小。在 650 以下,双态组织的蠕变破断强度则较高,而高于此温度片层组织表现出较高的破断强度。在片层组织晶界附近存在  $\gamma$  或  $\beta$  相 (颗粒或细晶状),可增加蠕变速率。

850 以下,双态组织的低周疲劳寿命高于全片层组织。对于高周疲劳来说,低温下双态组织疲劳性好。高温下全片层组织疲劳寿命长。变形和断裂过程与低断裂应变的拉伸试样相似。低于 BDTT 材料变形以平面/片层间变形为主,断裂以穿晶断裂为主。高于 BDTT 随着片层劈裂,穿晶解理断裂增加。双态组织材料裂纹经常起源于试样表面,全片层组织材料则起源于试样内部,且伴随一缓慢的裂纹长大过程。

在更高的温度,断裂寿命对环境就非常敏感。合金 Ti-47-Al-1Cr-1V-2.5Nb,是全片层组织,在 900、159MPa,其断裂寿命在真空下,至少为 300h,而在空气中则仅有 2h,表明蠕变断裂特性在 900 以上对氧的分压极度敏感。

图 3-17 是 TiAl 合金各种力学性能与显微组织关系的示意图,可以看出,除强度外,几乎所有性能,对于全片层组织都有明显提高。强度在宽范围内变化也表明,需要更好地控制加工成型过程。

依据上面的讨论, TiAl 金属间化合物全层片组织的结构应为:

- 层片的平均晶粒尺寸为 50 ~ 350  $\mu\text{m}$  ;
- $\alpha_2/\gamma$  层片的平均体积分数为 5% ~ 25% ;
- $\gamma$  中的  $\alpha_2$  相分布应该均匀 ;
- 层片状的层片厚度应小于 1  $\mu\text{m}$ , 应控制最小值以保证该结构在高温长期工作时的稳定性 ;
- 晶界应呈不规范形状且处于稳定的低能量态 ;
- 层片状晶粒内不含细小的  $\gamma$  等轴晶粒。

需要指出的是,应针对具体工况设计  $\gamma$ -TiAl 合金的显微结构。比如,当主要要求高

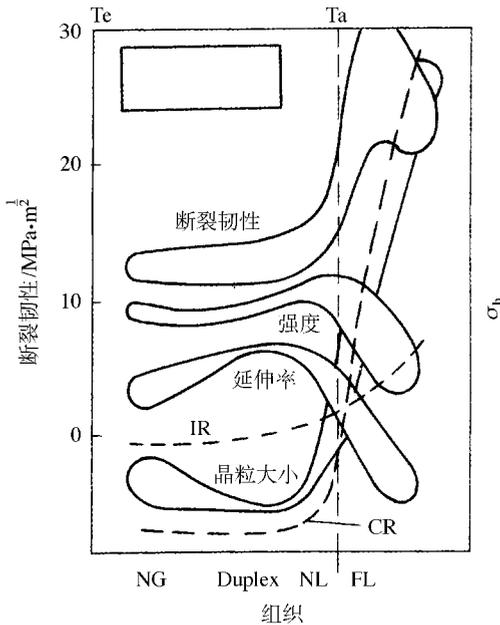


图 3 - 17 显微组织与晶粒尺寸和力学性能关系 包括断裂韧性、强度、延伸率 (EI)、冲击抗力 (IR)、蠕变抗力 (CR)

温强度和疲劳强度时,应严格控制层片状的平均晶粒尺寸和层片厚度,而为了获得高的蠕变抗力或低的疲劳缺口敏感性时,应获取较大的层片状晶粒。其次,有时需要的性能参数是相互矛盾的。例如,当既需要高的强度和疲劳强度又需要高的蠕变抗力和低的疲劳缺口敏感性时,当既需要高的疲劳强度又需要高的疲劳裂纹扩展抗力时,则必须进行具体分析,以作出平衡和妥协的结构设计。第三,应清楚地认识到 FL 结构的塑性和强度的确比 DP 和 NG 低,但可用细化层片状晶粒弥补。而细化晶粒可以通过调整成分和优化工艺来达到。

在发展铸造  $\gamma$ -TiAl 合金时,用适量硼与钛在高温形成硼化钛细化层片状晶粒并控制层片厚度的 XD 工艺得到充分发展。在  $\alpha$  单相区温度,微量的细小硼化物能限制  $\alpha$  晶粒的生长。0.05% B 就能细化晶粒。0.2% B 可使晶粒细化到  $100\mu\text{m}$ 。但过多的硼化物对断裂韧性和疲劳裂纹扩展抗力不利。这是因为呈点/条状弥散分布的硼化物会限制裂纹尖端的塑性变形,其作用与层片状晶粒内的  $\gamma$  等轴晶粒相似。因此,硼的加入量必须限制。另一方面,在大规模生产中,如硼的加入量太低,则很难使其均匀地分布在合金中。实际上,硼的加入量和具体零部件以及采用的工艺关系极大,也与铸锭尺寸和铸造规模有关。

Ti - Al 金属间化合物以其优异的高温强度 - 重量比,已经成为发动机和压气机常规材料的更高层次的代换材料。它们在较低温度下的低塑性和低韧性正在得到改善。目前  $\text{Ti}_3\text{Al}$  已经商业化, TiAl 正在进行深入地研究和开发。近日的研究工作部分地综合了超级  $\alpha_2$ -TiAl 金属间化合物 (TMT) 的高温性能的最新结果,并与钛合金进行比较,表明几乎在所有试验的温度范围, TMT 超级  $\alpha_2$  的强度指标都两倍于 IM834 和 Ti - 1100。

### 3.5.2 Ni - Al 金属间化合物

Ni - Al 金属间化合物由于其特殊的成键特性和原子长程有序排列状态, 以及与高温合金相比较低的密度, 在航空航天发动机的应用上作为置换材料备受瞩目。Ni - Al 系中现在集中研究开发的有 NiAl 和 Ni<sub>3</sub>Al 类合金。

#### 3.5.2.1 Ni<sub>3</sub>Al 系

人们从高温合金中首先了解到 Ni<sub>3</sub>Al ( $\gamma'$ 相) 是最有前途作为高温结构材料使用。实际上 In - 100 高温合金中  $\gamma'$  相的体积百分数已占整个高温合金的 70% , 它是构成 In - 100 合金承受高温负载的主要强化相。由于其很高的脆性, 限制了它的实际应用。70 年代有两方面的突破推动了 Ni<sub>3</sub>Al 的发展。一个是 1979 年, 日本 Izumi 首先发现添加微量硼显著提高 Ni<sub>3</sub>Al 的高温塑性, 另一个是发现单晶 Ni<sub>3</sub>Al 的本征高塑性。

在金属间化合物中 Ni<sub>3</sub>Al 是最受人瞩目的材料之一。虽然 Ni<sub>3</sub>Al 单晶具有很高塑性, 但 Ni<sub>3</sub>Al 多晶材料却很脆, 在室温下表现出强烈的沿晶断裂倾向。硼能有效地改善 Al 含量低于标准化学计量 25% (原子) Ni<sub>3</sub>Al 的室温塑性和有效地抑制沿晶断裂。例如含硼 0.02% ~ 0.12% (重量) 的 Ni - 24% (原子) Al 合金具有很高塑性。除硼微合金化改善 Ni<sub>3</sub>Al 塑性外, 加锰和铁也能改善 Ni<sub>3</sub>Al 的室温塑性, 加 9% Mn 或 15% Fe 效果最佳, 但提高塑性同时具有损害 Ni<sub>3</sub>Al 强度与温度的反常关系特性。Ni<sub>3</sub>Al 添加 Cr 则大大改善合金的中温塑性。美国研制的接近工程应用的五种 Ni<sub>3</sub>Al 基材料的化学成分见表 3 - 16。

表 3 - 16 美国研制的 Ni<sub>3</sub>Al 基合金 /% (原子)

IC - 50	Ni - 23Al - 0.5Zr - 0.1B
IC - 218	Ni - 16.7Al - 8Cr - 0.5Zr - 0.1B
IC - 328	Ni - 17Al - 8Cr - 0.2Zr - 0.3Ti - 0.1B
IC - 396	Ni - 16.1Al - 8Cr - 0.25Zr - 1.7Mo - 0.1B
IC - 405	Ni - 18Al - 8Cr - 0.2Zr - 12Fe - 0.1B - 0.05C

铸造 Ni<sub>3</sub>Al 基合金是 Ni<sub>3</sub>Al 基高温结构材料发展的一个重要方向。我国新近研究成功的定向凝固 Ni<sub>3</sub>Al 基合金, 具有密度小、强度高、塑性好, 有优异高温抗蠕变性能等特点, 是一个具有广泛应用前景的高温结构材料。该合金适合于在 950 ~ 1100 温度范围内使用, 可用作航空发动机的涡轮导向叶片材料。其工作温度比 K3 铸造高温合金提高 50 ~ 100 , 在 1100 持久强度超过美国 EX - 7 合金, 在 1100 、100h 的持久断裂强度达到 90MPa, 室温拉伸强度为 1200MPa, 屈服强度为 800MPa, 室温延伸率达到 14%。现已用该合金生产航空发动机 2 级涡轮导向叶片。该合金可用于下一代高性能高推比发动机 1 级导向叶片材料。

Ni<sub>3</sub>Al 在高温下具有良好超塑成型性能, 但需控制合金成分和晶粒组织。经冷轧 + 中间退火的晶粒组织在 950 具有延伸率达 660% 的超塑拉伸性能。采用超塑成型工艺制造成功微型涡轮盘毛坯, 通过冷旋压制作成功  $\phi 100 \sim 200 \times 1$ mm 厚的管材, 通过线材水平连铸工艺拉制成功  $\phi 5$ mm Ni<sub>3</sub>Al 基丝材, 制成 Ni<sub>3</sub>Al 焊条, 该工艺手段为 Ni<sub>3</sub>Al 推广应用创造良好条件。Ni<sub>3</sub>Al 基合金具有铝化物的优异抗高温氧化性, 耐高温腐蚀的优点, 一般说来在 1000 以上温度抗氧化性能优于含铬的高温合金, 又因合金有序带来的耐疲劳, 高

温耐磨,加工硬化率高,应用前景越来越宽。

就强化而言,以含硼  $\text{Ni}_3\text{Al}$  为基础加入适量的合金元素,通过固溶强化效应可以进一步提高其常温和高温强度。各种置换固溶的合金元素可分为三类。Si、Ge、Ti、V、Hf 等元素可以置换 Al 亚点阵位置而固溶;Cu、Co 和 Pt 可置换 Ni 亚点阵位置而固溶;而 Fe、Mn 和 Cr 可以同时置换 Al 和 Ni 而固溶。

已经发现,常温固溶强化效果依赖于合金元素的行为,原子尺寸错配度和合金的偏离化学计量的程度等。通常,只有那些置换 Al 原子的合金元素才产生有效的固溶强化,添加过渡金属元素 Ti、Mo、W、Nb、Ta、Zr 等及非金属元素 Si 等都可提高  $\text{Ni}_3\text{Al}$  的常温和高温强度,其中 Hf、Ta 和 Nb 的强化效果最显著,B 和 C 是最有效的常温固溶强化元素。图 3-18 表示以 B 和 Hf 强化  $\text{Ni}_3\text{Al}$  高温性能的效果及与某些典型合金的比较。可明显看出,加适量 B 和 Hf 可大大提高  $\sigma_b$  并将其  $\sigma_b$  的最大值引向更高的温度。

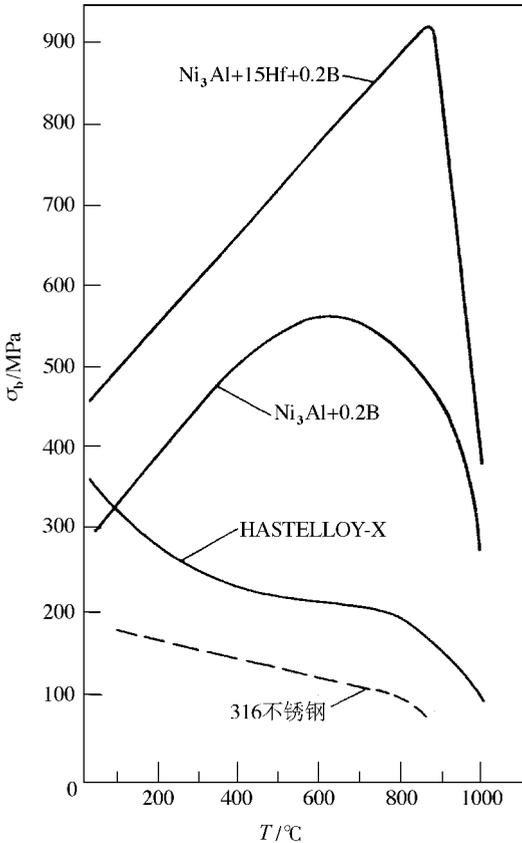


图 3-18  $\text{Ni}_3\text{Al}$  含 Hf 合金的屈服强度与试验温度的关系

在  $\text{Ni}_3\text{Al}$  的合金化方面,我国科技工作者也着重研究了在  $\text{Ni}_3\text{Al}$  中添加微量硼合金化的微观机理,发现硼对  $\text{Ni}_3\text{Al}$  的韧化首先是由于硼在晶界处的偏聚增加了晶界的结合强度,并使位错易穿过晶界,这种双重作用的结果韧化了晶界。此外也系统地研究了 Zr、Ti、Cr、Hf、Si、Nb、Fe、Mn 和 V 等元素对  $\text{Ni}_3\text{Al}$  强度和塑性的影响。经研究首次发现微量 Zr 可显著提高  $\text{Ni}_3\text{Al}$  的室温塑性,可替代硼的作用,加 Zr 韧化还有另外的作用,即不降低合

金的初熔温度,有利于提高高温强度,当 Zr 的加入量为 1% (原子),铸造  $\text{Ni}_3\text{Al}$  室温拉伸塑性可达 10%,并可冷轧成薄板,这为  $\text{Ni}_3\text{Al}$  的塑化提供一条新途径。

为了进一步提高  $\text{Ni}_3\text{Al}$  基合金的硬度、屈服强度和高温耐磨性能,研制成功了 TiC 分布弥散颗粒强化的  $\text{Ni}_3\text{Al}$  基合金 (MX - 246)。经过反复变形和退火,晶粒细化及 TiC 呈弥散分布,稳定性好,提高了室温强度和硬度及 850 高温强度。加 TiC 质点的 MX - 246 合金在大幅度提高强度的同时,也保持较高的塑性,该合金已用于线材轧机导卫板、小围盘、导向棒及燃煤流化床百叶叶片等,效果良好。

### 3.5.2.2 NiAl 系

Ni - Al 系中另一个重要金属间化合物 NiAl 具有高熔点和高抗氧化能力,并以其密度、热导率、氧化抗力而优于高温合金。与 Ni 基高温合金相比,NiAl 拥有更高的熔点 (1638 )、较低的密度、极高的结构稳定性、良好的热传导性、出色的抗氧化性等。与高温合金相比,NiAl 由于合金元素加入量一般小于 5% (原子),对密度的影响不大,而与陶瓷材料比较起来,NiAl 还具有能够使用传统冶炼加工工艺的特点。此外,NiAl 的塑性向脆性的转变温度在所有金属间化合物中是最低的,约为 400 。NiAl 的蠕变抗力与高温合金相差不多,但节约重量可使发动机重量减轻。多晶 NiAl 在低温变形时,只提供 3 个独立的滑移系,难以满足进行范性形变的条件,因此 NiAl 的室温塑性很低。其次是高于 500 强度很低,然而 NiAl 有很宽的比成分范围,可以通过合金化以改善和提高其力学性能。另外通过细化晶粒和改善显微组织以提高塑性,但存在一个临界晶粒尺寸,只有晶粒度小于这一临界尺寸时,其塑性才可以得到明显的改善。在室温时,其临界直径仅为  $3\mu\text{m}$ ,虽然通过快速凝固或引进弥散强化技术可以得到低于临界直径的晶粒度,但这种细晶材料蠕变抗力明显降低。NiAl 化合物获得塑性的另一途径是制造单晶。添加少量 Mo, Ga 或 Fe 可在 [110] 方向获得 6% 的拉伸塑性。目前美国正在进行单晶 NiAl 叶片的试验研究。

作为高温结构材料热膨胀系数及导热系数是非常重要的。NiAl 合金的热膨胀系数非常接近于单晶高温合金。而它的导热系数又远高于单晶高温合金。在 1000 ,NiAl 二元合金的导热性是单晶高温合金的 5 倍,虽然合金化会降低二元 NiAl 的导热性,但在 1000 会超过单晶合金 3 倍以上。单晶 NiAl 有高度各向异性,其沿  $\langle 111 \rangle$  晶向的模量为  $\langle 100 \rangle$  的三倍。取向为  $\langle 100 \rangle$  的单晶叶片如采用 NiAl 合金,则由于温度不均引起的热应力和变形可能是最小的。

同 NiAl 多晶一样,随温度升高,NiAl 单晶的屈服应力表现出减小的趋势。软取向单晶的屈服强度与温度的关系曲线与低屈服强度的多晶 NiAl 相似。其屈服强度在低温就小于硬取向单晶,且随温度升高而持续降低。对于软取向单晶,其初脆转变温度 (DBTT) 约为 200 ,而硬取向则为 400 。在 400 以上的温度二元 NiAl 单晶显示出较好的塑性,延伸率可达 20%。然而,合金化的 NiAl 单晶却只有远低于二元 NiAl 单晶的塑性,其 DBTT 温度也较高,即使加入少量合金元素,其 DBTT 温度也会增高。如前所述,像多数金属间化合物一样,二元 NiAl 的断裂韧性很低。

NiAl 单晶的断裂韧性近似或稍大于 NiAl 多晶的值,但具有各向异性。当缺口垂直于 [001] 单晶取向时,断裂韧性值大约在  $7 \sim 10\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$  之间,当缺口垂直于 [110] 单晶取向时,其值在  $4 \sim 6\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$  之间。单晶的断裂行为比较特殊,即裂纹的扩展最先沿着高

指数晶面如  $\{115\}$  或  $\{117\}$  晶面进行, 随后转移到  $\{110\}$  晶面上进行, 裂纹扩展面的转变原因目前还不清楚。Darolia 研究得出, Fe、Ga 和 Mo 使得 NiAl 单晶具有更大室温塑性的同时, 也增加了 NiAl 单晶的断裂韧性。如加入 Fe 和 Ga 可提高  $[110]$  单晶的室温塑性, 同时可将室温断裂韧性提高 20%。然而, 高度强化的 NiAl 合金, 其断裂韧性迄今终归是很低的, 约为  $3.3 \sim 5.5 \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ , 所以, 高强化的 NiAl 单晶合金的高韧脆转变温度和低断裂韧性始终是 NiAl 合金发展中必须予以重点解决的难题。通过热处理来消除应变时效能够把  $[110]$  单晶的断裂韧性  $K_{Ic}$  从  $4 \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$  提高到  $16.7 \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。

合金元素的加入对 NiAl 单晶的拉伸性能也有影响。Darolia 报告, 以 Fe、Ga 或 Mo 进行微合金化的  $[110]$  NiAl 单晶, 室温下的拉伸塑性为 1% ~ 6%, 塑性应变的峰值处于非常低的合金元素含量水平, 一旦添加量超过 0.5% (原子), 则对塑性的有益作用就消失了。提高拉伸塑性的作用与某种捕获机制或与某种类型的均匀滑移过程相关, 但是真正的原因目前还不清楚。

NiAl 合金的高温强度也是借助于固溶强化、沉淀强化、弥散强化和消除晶界而取得的。NiAl 在 40% ~ 60% Ni 的范围为均匀单相, 此特点有别于许多具有很窄相区的其他金属间化合物。NiAl 的有序度很高, 使得位错的移动甚为困难。合金元素如 Co、Fe 和 Ti 在 NiAl 中有较大的溶解度, 可以提供显著的固溶强化, 即使加入量较低也有明显作用, 特别是加入 IVB 和 VB 族元素, 如 Ti、Hf、Zr、V 和 Ta。如加 0.2% Hf 于 NiAl 中可使  $[110]$  取向的试样的室温强度由 210MPa 增至 600MPa。另一类如 Cr、Mo 和 Re, 它们在 NiAl 中固溶度很低 ( $<1\%$ ), 当加入量超过时, 这些元素将以无序的 bcc 相沉淀析出, 而强化 NiAl。如果 IVB 和 VB 元素的加入量超过 NiAl 的固溶极限, 将会出现某些三元金属间化合物, 包括  $L2_1$ 、Heusler 相 ( $\beta$ - $\text{Ni}_2\text{AlX}$ ) 和六面 Laves 相 ( $\text{NiAlX}$ )。此处 X 可能是 Hf、Ti、Ta、Zr 和 Nb。这些相对强化 NiAl 合金也有明显作用。将上述几种强化机制综合应用, 可以显著改善单晶 NiAl 合金的高温强度, 达到与单晶高温合金 N4 的水平。图 3-19 表示单晶 NiAl 合金的比持久强度与 Larson-Miller 的关系。可以看出, 合金化的单晶 NiAl 合金的强度指标相当于第一代单晶高温合金 N4。如果以比强度为纵坐标进行比较, 其持久性能已与第三代单晶高温合金相当。

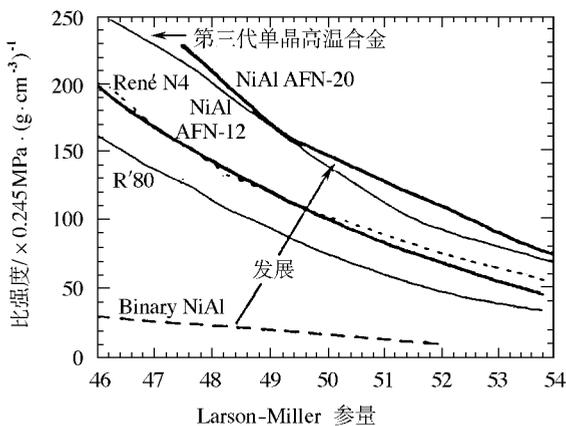


图 3-19 NiAl 合金的比持久强度相当于最新的单晶超合金 René N6

需要指出的是,迄今尚未建立起对涡轮叶片或导向叶片设计中应用金属间化合物材料所需的确切塑性及韧性水平。现在对低塑及低韧性材料制造的零部件只有很少的经验。然而从成形、加工、装配、部件可靠性和与高温合金接触配合方面来看,确实需要一定的塑性和韧性。如叶片和涡轮盘之间在接触的区域,特别是燕尾槽圆弧处,塑性变形对缓解高接触应力是有效的。一般,1%的室温延伸率对松弛点载荷已经足够。同样,由于NiAl 部件常与镍基高温合金部件配合,它们有不同的热膨胀特性,也需约2%的塑性延伸率以避免过早破坏。在发动机的现代设计中接触应力的问题应予重视,一般而言,镍基高温合金典型的室温断裂韧性约  $44 \sim 55 \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ ,要求 NiAl 新材料应至少有  $16.5 \sim 22 \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$  的韧性。

NiAl 合金由于低的断裂韧性,其缺陷容量也很低,内部缺陷,如夹杂和疏松,可能在制备中产生,而机加工可能导致疤痕、磨痕和裂纹。基于 NiAl 材料典型的强度和断裂韧性,缺陷尺寸需控制在不超过  $25 \mu\text{m}$ 。设计应选用建立在部件断裂韧性和典型缺陷及其尺寸基础上的允许应力。同样,应发展建立在概率论而非决定论基础上的设计方法。该方法现在 GE 航空发动机和 NASA 路易斯研究中心按照美空军部门的要求已开始执行。部件的设计要求采用最低的性能数据,而非平均性能。

发展铸造 NiAl 基合金,尤其是单晶或定向凝固 NiAl 基合金是发展 NiAl 合金的一个重要方向。目前的主要障碍是合金化途径和凝固工艺所需的高温壳型问题。

改善 NiAl 高温强度另一有效途径是研制用 TiC 或  $\text{TiB}_2$  颗粒弥散强化的 NiAl 基复合材料。NiAl - 20% (体积)  $\text{TiB}_2$  和 NiAl - 20% (体积) TiC 的室温断裂韧性和高温拉伸屈服强度都比单相 NiAl 有大幅度提高,特别是 1000 的拉伸屈服强度提高两倍,是有希望的高温结构材料。另一重要方向是在液氮中利用高能碾磨自生技术制成 AlN 强化的 NiAl 复合材料,称作 Cryomilling。AlN 颗粒为纳米尺度,不仅强化作用明显,而且有韧化效果,并有相当低的韧脆转变温度。该复合材料的断裂韧性甚至优于单晶 NiAl 合金。

对下一代航空航天发动机压气机与涡轮而言,金属间化合物和金属基复合材料是最有希望取代超合金的代用材料。虽然涉及长时间使用的许多问题有待解决,但继续扩展它们的应用以积累经验 and 数据,不断提高组织结构对使用环境的适用性和稳定它们的性能,则是必然的趋势。比如当前美国空军的研究发展计划正试图不仅以 NiAl 金属间化合物来置换 Ni 基、Co 基合金,而且准备以金属与陶瓷组合制成涡轮导向叶片装置。图 3-20 示出一组组合的涡轮叶片。试验装配的数据表明,金属陶瓷组合的概念对制备涡轮叶片、导向器和压气机部件是可行的。

### 3.5.3 钼硅系金属间化合物

从近期发展来看,  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , NiAl 及  $\text{MoSi}_2$  是发展 1200 ~ 1300 涡轮叶片和导向叶片的有前景的材料。特别引人注意的高温金属化合物是  $\text{MoSi}_2$ , 它有最好的环境抗力,特别是在 1400 的强度和抗氧化能力。近年,由于将材料中的  $\text{SiO}_2$  含量减低,其韧性和强度都有所改善。

硅系金属间化合物与镍和钛基合金的对比表明,其熔点平均比镍基单晶合金高约 40%,密度约低 30%,而它们的热膨胀系数比镍基合金小约 23%,这就决定了从材料固有性能上,  $\text{MoSi}_2$  可能具有小于或相当于镍基高温合金的热机械疲劳性能 (TMF)。而从导

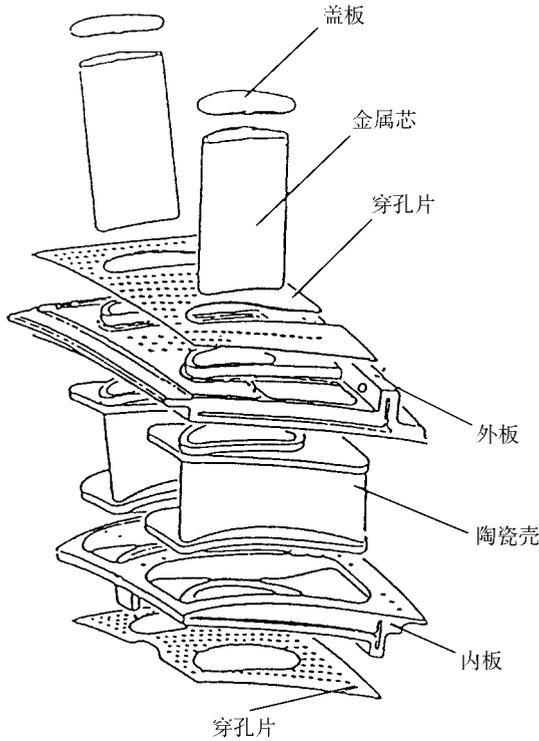


图 3 - 20 试验中的金属 - 陶瓷组合涡轮叶片

热性来讲,  $\text{MoSi}_2$  也优于高温合金。

虽然硅金属化合物系脆性材料,但在高温仍呈现一定塑性。强度对显微组织和成形加工极敏感。近年已证实单晶硅化物确有变形的余地并具有滑移系。图 3 - 21 是  $\text{MoSi}_2$  单晶与 PWA1480 高温屈服强度的对比。可以看出,像单晶高温合金一样,单晶  $\text{MoSi}_2$  也存在各向异性。1300℃, [001] 取向的单晶  $\text{MoSi}_2$  的强度约为 500MPa,大体上相当于单晶高温合金 1000℃ 的强度。

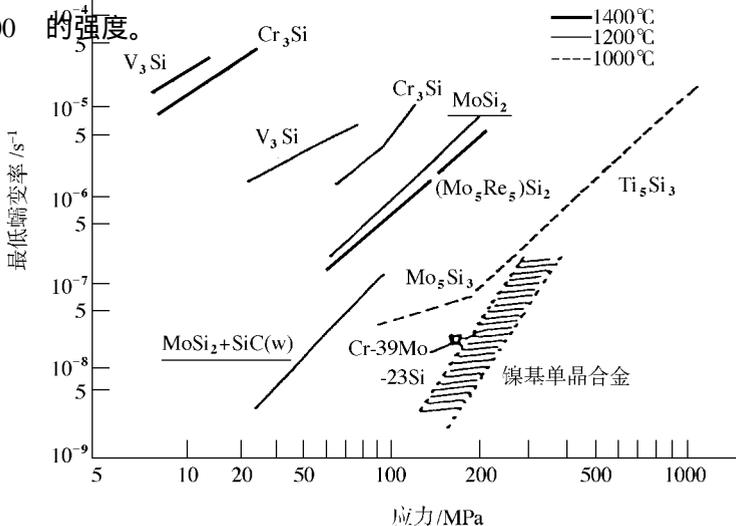


图 3 - 22 某些硅化物及合金的最小蠕变速率的比较

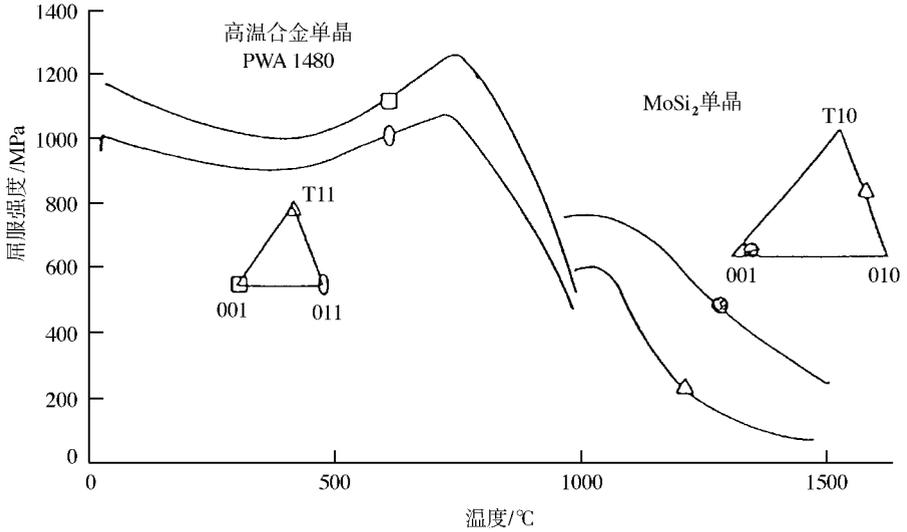


图 3 - 21 高温合金与  $\text{MoSi}_2$  单晶屈服强度与温度关系的对比

图 3 - 22 是  $\text{MoSi}_2$  与其他高温硅化物抗蠕变性能的比较。图中还给出当前镍基单晶高温合金在 1000 最小蠕变速率范围。比较可知,虽然  $\text{Cr}_3\text{Si}$  和  $\text{MoSi}_2$  的蠕变速率均高于单晶高温合金,但前两者是在高出 200 的试验条件下。如果以  $\text{SiC}$  纤维增强  $\text{MoSi}_2$ , 则其在 1200 的最小蠕变速率已接近单晶高温合金。如果以  $\text{Re}$  对  $\text{MoSi}_2$  给予合金化, 可以看出,它的最小蠕变速率还可以再提高 200, 达 1400, 是镍基单晶合金不能比拟的。至于抗高温氧化性  $\text{MoSi}_2$  比高温合金具有更大的优势,特别是在温度达 1400 以内其强度和抗氧化性均佳。

### 3.6 难熔金属及其合金

高熔点金属及其合金主要有钨、钼、钽、铌、锆及其合金,具有高的高温强度和良好的耐热性及电导性能,在航空航天领域有着重要的应用。60 年代中期,由于电子技术、原子能及航天技术的发展,加之新的冶金技术(如真空自耗冶炼,电子束熔炼)的出现,在主要发达国家国防部有关计划的支持下,难熔金属有了很大的发展,研制出能在 1100 ~ 2400 或更高温度下应用的耐高温材料。

#### 3.6.1 钼及其合金

钼及其合金有良好的导热、导电性和低的膨胀系数,在 1100 ~ 1650 的高温下有高的比强度。与钨相比,易加工且塑性好,因而在航天工业中得到应用。

钼合金的主要强化途径可通过加工硬化,固溶强化(添加  $\text{W}$ 、 $\text{Re}$ )和沉淀强化( $\text{Hf}$ 、 $\text{Zr}$ 、 $\text{Ti}$ )。工业生产的钼合金可分为  $\text{Mo}-\text{Ti}-\text{Zr}$  系( $\text{Mo}-0.5\text{Ti}$ 、 $\text{Mo}-0.5\text{Ti}-0.1\text{Zr}-0.02\text{C}$ 、 $\text{Mo}-1\text{Ti}-0.34\text{Zr}-0.05\text{C}$ )、 $\text{Mo}-\text{W}$  系( $\text{Mo}-30\text{W}$ )和  $\text{Mo}-\text{Re}$  系( $\text{Mo}-5\text{Re}$ 、 $\text{Mo}-41\text{Re}$ )。其中 TZM( $\text{Mo}-0.5\text{Ti}-0.1\text{Zr}-0.02\text{C}$ )合金具有优异综合性能,是应用最广的钼合金。

Mo - Re 系合金具有好的塑性 ,大量 Re 元素的加入合金不仅改善了塑性 ,而且其高温强度也很高 ,如 1650 ℃ 时其抗拉强度可达 420MPa。

70 年代后研制出两种钼合金 ,并得到应用 ,其一为高温钼 ,又称掺杂钼 ,即在钼粉中加适量硅、铝和钾的氧化物。高温钼最大的优点就是将纯钼的再结晶温度由 1000 ℃ 左右提高到 1700 ℃ 以上 ,因而可保持高温时的强度和塑性。在 1650 ℃ 时 ,其高温强度可保持 210MPa ,而纯钼此时强度约为 40MPa。由于高的再结晶温度 ,因而可保持加工硬化的能力 ,不会因过早出现再结晶而使塑性变差 ,特别适宜制做耐高温部件。由于 Re 可改善 Mo 的脆性 ,提高热加工性能 ,已开始研制 Mo - Re 合金中添加 Si、Al、K 元素制成的高温钼合金。

Mo - 1.1Hf - 0.06C (又称 HCM 合金 )是用 HfC 沉淀质点强化的一种合金。由于 HfC 具有高温稳定性 ,因而高温强化能力更好。如综合性能优异的 TZM 合金在 1315 ℃ 下抗拉强度为 315MPa ,而 HCM 合金在 1315 ℃ 下抗拉强度则为 455MPa ,远远高于 TZM 合金 ,而低温塑性相似。因而该合金可以代替 TZM 合金 ,可在更高温度下使用。

### 3.6.2 钽合金

在难熔金属中钽具有最低韧脆性转变温度 ,在 -196 ℃ 的温度下依然保持塑性。钽系合金具有较高的高温强度 ,易变形加工和良好的焊接性 ,在航天航空工业中作为高温结构材料得到应用。纯钽塑性好 ,屈服强度约 150MPa。实际应用要求材料具有更高的强度。提高钽的强度必须考虑保持其优异的低温塑性 ,有的还要考虑耐蚀性。在周期表中 ,钽与毗邻元素固溶度很大 ,有利于钽的固溶强化 ,少数合金采用固溶和沉淀强化相结合的方式。

工业应用的典型钽合金主要有 Ta - W 系 (如 Ta - 2.5W - 0.15Nb ,Ta - 7.5W 和 Ta - 10W)。还有些是在 Ta - W 系合金中添加其他组元 (Ta - 8W - 2Hf ,Ta - 8W - 1Re - 1Hf - 0.02C)的合金。其中 Ta - 10W 合金具有良好的高温强度和适宜的综合性能在航天工业中获得应用。

钽及其合金铸锭制备方法主要采用真空自耗电弧和电子束熔炼工艺制取。电子束熔炼主要用于提纯 ,而真空电弧炉则为了得到成分均匀、晶粒细、截面尺寸大的铸锭。由于钽及其合金塑性好 ,变形抗力小 ,加工硬化系数小 ,故各种型材和异型零件都可采用塑性变形加工获得。

### 3.6.3 铌基合金

在钨、钼、钽和铌中 ,铌的密度 ( $8.6\text{g}/\text{cm}^3$ )最小 ,熔点 (2467 ℃)最低 ,在 1100 ~ 1250 ℃ 温度下 ,铌具有最高的比强度及较低的韧性 - 脆性转变温度 ,较好的焊接性能和耐腐蚀性能 ,高温下与氧反应 ,故作高温结构材料使用需加防护层。

早期发展具有优异抗氧化性能和具有高强度的铌合金 ,主要目的是开发用于制作航空发动机叶片。由于抗氧化的可靠性难以解决 ,加之高强铌合金加工困难 ,后期开发应用主要在塑性加工和焊接性能好的低强和某些中强铌合金方面。低强铌合金有 :Nb - 1Zr , Nb - 10Hf - 0.7Zr - 1Ti ; 中强铌合金有 :Nb - 10W - 10Ta , Nb - 10W - 2.5Zr ; 高

强合金有： $\text{Nb} - 30\text{W} - 1\text{Zr}$ ， $\text{Nb} - 17\text{W} - 4\text{Hf} - 0.1\text{C}$ 。低强和中强铌合金多采用固溶强化，高强合金除采用更多的置换元素固溶强化外，还采用沉淀强化提高合金强度。元素 W 和 Ta 是铌的固溶强化最有效的元素，而沉淀强化元素主要为 Ti、Zr、Hf 的碳化物。

铌合金 ( $\text{Nb} - 10\text{Hf} - 0.7\text{Zr} - 1\text{Ti}$ ) 由于有良好加工性和焊接性的综合性能，已用于先进的军用喷气发动机加力燃烧室风门及航天器的辐射冷却姿控发动机推力室及延伸喷管等零部件。

近年来发现，铌合金依然是宇宙飞船推进系统用高温结构材料的有力竞争者。在 1100 ~ 1250 使用，它比单晶或氧化物弥散强化的镍基合金好得多。近期目标是开发能经受住高性能涡轮发动机热冲击环境和热循环状态的涂层。

采用复合技术可以进一步提高铌合金强度和改善其他性能。研究的结果表明，钨纤维增强复合材料比 PWC - 11 合金 ( $\text{Nb} - 0.1\text{Zr} - 0.1\text{C}$ ) 强度高 3 ~ 5 倍，表明复合材料有可能大大减轻结构重量。

主要采用电子束和真空自耗电弧熔炼双联工艺制取纯度高，成分均匀的铌合金坯料。采用挤压、轧制、锻造等常规加工方法可获得各种铌合金型材、板材、锻件。高强铌合金用常规熔炼加工工艺较为困难，一般采用粉末冶金工艺制备较高强度的 WC - 3009 ( $\text{Nb} - 30\text{Hf} - 9\text{W}$ ) 铌合金，能保证材料的高温蠕变和抗拉强度，有更好的经济性。

### 3.6.4 钨合金

60 年代中期，由于固体火箭的发展，燃气的理论温度和压强分别达到 3593 和 7.03MPa，喷口材料开始用 W - Ag 合金代替纯 W。80 年代研制出 W - Cu 合金，具有良好的抗烧蚀性和抗热震性，被用于喷管喉衬和导弹的燃气舵等。主要牌号有 W - 10Ag、W - 7Cu、W - 10Cu 和 W - 15Cu。由于 W 熔点与 Ag、Cu 的熔点分别为 3410、960.8、1083，不发生合金化作用，只能用粉末冶金法制造。可采用元素粉末混合烧结法和熔渗法，后者制得产品密度高、性能好，适于工业生产应用。熔渗法程序为：钨粉—压制—烧结（预烧）—骨架—熔渗 Cu 或 Ag。

## 3.7 高温金属结构材料的发展趋向

3.7.1 传统高温金属材料仍有巨大的潜力，在挖潜提高的基础上，将会有持续发展

高温合金及钛合金有良好的综合性能及与长期积累的在研制与服役中的成熟经验，传统材料仍将在航空航天高温材料中占有主要地位。随军民结合及军转民的发展，传统高温金属材料在民用发动机、地面燃气涡轮、化工设备领域会占有重要地位。因此，传统材料的研究开发，仍应予以足够重视，最大限度地挖掘传统材料的潜力。70 年代先进发动机涡轮叶片工作温度已接近定向高温合金的初熔温度，由于单晶高温合金的发展提高了材料固溶窗口温度下限，RR3010 合金比 DS - M002 的工作温度提高了 110。通过合金设计与熔模精铸等制造技术的发展，叶片由等轴晶的辐射冷却演展为单晶的发散和铸造冷却 (castcool)，使叶片承受温度由 1100 (2000°F) 提高至 2210 (4000°F)，图 3 - 23 给出了此工艺的发展历程。

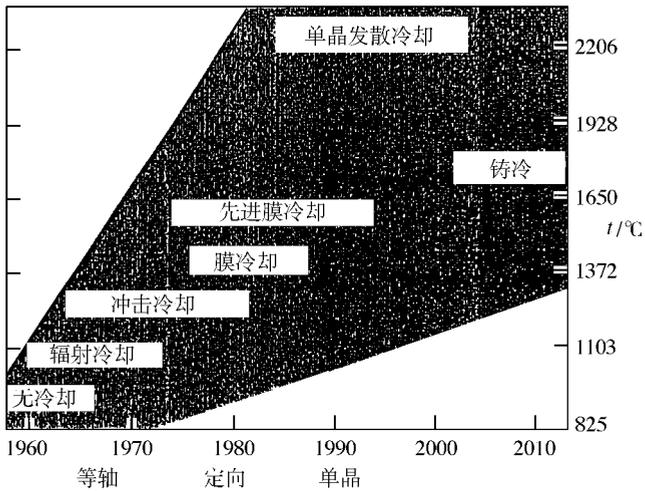


图 3 - 23 叶片工艺的演进

钛合金的工作温度正努力向 800 攀登。Rene88DT 合金粉末涡轮盘,其蠕变性能高于 In718 110,其  $\sigma_{100h}^{750} \geq 650\text{MPa}$ 。英国罗·罗公司开发的钛合金及其成形技术已使 RB211 - 535 和 Trent700 发动机上采用全钛的压气机。据罗·罗公司报导,2000 年先进发动机中仍有约 50% 的结构材料使用高温合金,有 25% ~ 30% 使用钛合金。这些都表明传统材料仍有相当大的潜力,可以继续完善和提高,向减轻重量,延长使用寿命和降低价格方向发展。

### 3.7.2 瞄准高温高强需求,新材料体系的开发将进一步加强

航空航天器及先进发动机的发展不能完全满足于传统材料的渐进提高,它要求材料与工艺有革命性的变革,要求开辟新的材料体系。作为在更高温度工况下服役的结构材料,引起人们注意的主要有金属间化合物或以其为基的复合材料、金属基复合材料及陶瓷基复合材料。国外高推比发动机中压气机、燃烧室及涡轮部件,如无盘转子、多孔层板、涡轮盘等有许多已计划采用金属基复合材料、金属间化合物及陶瓷基复合材料。这些均表明新材料体系开始应用的必然性与迫切性。美国“发动机热部件研制计划”(HOST)提出了 21 世纪初高温先进材料的设想如表 5 - 5。金属间化合物由于具有金属键特性,一般有良好的导热性和一定的可加工性与韧性,又由于它还有一部分共价键且结构比较复杂,滑移系较少,塑性变形比较困难,因而常温塑性、韧性均较低。一般讲,金属间化合物的温度潜力不如陶瓷,但在使用温度下的塑性、高导热性和良好成形性是其优势。作为高温承载材料人们的注意力主要集中于 Ni - Al (包括  $\text{Ni}_3\text{Al}$ ) 和 Ti - Al 体系。

作为高温工作的结构材料,热疲劳始终是一个需要关注的问题。由于陶瓷及陶瓷基复合材料优异的耐高温及高抗氧化和高比强特性及近年来在韧化与成形技术方面的进展,未来发动机中的高温部件多数计划采用陶瓷材料,如喷管、涡轮及燃烧系统中工作温度高于 1400 以上的部件,几乎全部采用陶瓷材料。对于服役温度高于 1650 以上的部件,采用 C/C 复合材料已为大家认识。火焰筒、内锥体、调节片等超高温部件美国已决定

采用抗氧化的 C/C 复合材料。同时美国 IHPTET 拟至 2005 年演示验证 C/C 叶盘结构, 达到 1650 长期抗氧化并将成本降低 50% 的目标。

以上列举的一些典型事例充分表明, 新材料体系的使用直接关系到先进发动机的研制。例如, 美国对超级内外涵发动机提出的先进材料使用的设想, 几乎所有的重要零部件均规划采用各种类型的复合材料, 以大幅度减轻重量, 提高性能。这方面我国与世界先进水平仍有相当差距, 研制条件还相当差, 因此新材料体系研究开发的任务艰巨。但是, 正如前面所指出的, 此类材料虽然近年得到快速发展, 在使用上也已取得某些突破性进展, 并正在积累服役经验, 然而, 应该注意的是, 此类材料作为结构件使用有其本征弱点, 如低韧低塑、加工性差等, 必须在合金设计、成型与加工技术中, 给予全面考虑, 特别是掌握此类材料的宏微观组织结构性能特征及服役过程中的缺陷行为, 积累使用中材料损伤及结构故障的有关经验教训, 提高材料的可靠性与成熟性。

### 3.7.3 制备成型及数值模拟是金属高温材料发展的关键环节, 将受到更大的重视

材料的制备与成形过程对组织结构与使用性能影响的重要作用不亚于成分的设计与调整。近年来随着科技新概念在材料制备与成形领域的实现, 一大批新技术与新装置涌现出来, 如在航空航天领域引起广泛注意的超塑成形、定向单晶、超纯技术、快速凝固、超重力或微重力加工、喷射成形、铸冷 (castcool) 技术、惯性摩擦焊接、热障涂层、双晶热成形等, 就是航空航天先进材料特定制备工艺的产物。航空航天用高温结构材料服役的特殊性, 客观要求不断改进原有的工艺技术, 更多地采用先进的制备与成形工艺, 以提高材料力学性能及可靠性。如摩擦搅动焊接是通过工件工具转动摩擦产生的热量将工件连接在一起。它使金属“塑化”, 而不熔化, 使表面氧化物破坏而进行的分子间的结合, 是一种固相连接获得变形组织的过程。这种焊接无火焰、无电弧、不需要保护气体, 很少产生焊接裂纹, 使材料疲劳性能的波动极小。洛克希德公司采用该技术的结果使拉伸强度提高 15% ~ 20%, 塑性提高一倍, 断裂韧性提高 30%。焊缝收缩小, 残余应力极微, 焊缝显微组织很细, 几乎无任何缺陷。

70 年代以来得到广泛应用的粉末盘制备工艺仍在不断改进, 已发展为超纯粉末盘, 性能及性能稳定性大幅度提高。近年由于喷射成形技术的发展, 许多发动机零部件可进行快速低成本制造, 尤其最近出现的喷射铸造 X 技术 (spray castX) 可进一步成型优质环形件或机匣。喷射铸造 X 技术成型产品的纯度高, 偏析少, 组织均匀, 无宏观偏析, 喷射制成具有无枝晶组织的细晶部件, 晶粒可达 ASTM5 ~ 8 级。美国普惠公司已用该技术制备了高压涡轮机匣。

据美国对发动机某些典型零件的统计表明, 材料组织性能的波动中有 85% 是由于制备成型工艺过程的波动造成的。我们过去由于对材料的制备与成型重视不够, 预研工作零散、粗放, 导致在试制及生产过程中, 材料组织与性能有很大的波动, 是值得引为教训的。对同一材料, 选用不同的成型工艺路线可以得到相差极大的结果。美国 GE 公司对涡轮盘寿命的计算方法就因成型工艺的不同而异。当高温合金由铸、锻转为粉末冶金成形, 寿命的确定就由决定性方法 (Deterministic) 转为概率性 (probabilistic) 方法, 相应要求给出材料中陶瓷夹杂的含量及分布等数据。

航空航天高温金属材料对性能的高要求及高可靠性及材料本身的高熔点、难变形和

易污染的特点,导致对材料成形加工技术有很高的要求,必须相应要求:

- 采用许多新的及极端条件下的成型技术
- 成型过程与环境条件的精确控制
- 昂贵的成型设备,掌握先进的制备工艺技术

这些特定条件对材料加工成型过程的模拟与仿真工作具有重要的意义。通过试验可以更仔细地帮助分析和掌握成型过程中各个参量的变化与影响规律,促进整个过程的全面、协调发展、完善,使成型过程趋向成熟,可以节约大量试验工作量,减低材料开发的成本。目前在热成型技术中对温度场、应力场的建模与仿真工作已有相当好的结果,正在发展组织性能模拟技术中的建模工作。

### 3.7.4 加强应用基础研究,深化材料的科学设计

材料的成分与组织设计必须建立在对材料、其加工过程及使用环境的正确认识的基础上。

高温金属材料的成分与组织设计现已较多地建立在各组分热力学计算、原子构型和键合力的基础上,积累越来越多的性能数据。目前已有的一些软件辅助进行材料的设计,如MIDATA的有关热力学软件可以对铝、铁及镍合金相的性质进行计算,预测 $\sigma$ 相及多种高温性能。虽然这些计算包含着不少假设和经验修正,但毕竟正在走向理论指导的科学设计。

对压机盘片、涡轮盘片及其他高温关键零部件所用材料高温下组织结构的渐变性,以及它们的成型工艺的基本规律有深刻认识,才能对材料实施科学的设计,严格控制和掌握成型技术,如:

- 成形过程中物理场(应力场、流变场、温度场、溶质场等)的变化规律及它们间的耦合效应;
- 相应过程中的热力学与动力学效应;
- 从微米及纳米尺度及原位观察将物理场、相变与动力学效应与宏微观组织结构变化结合,并从电子轨道与化学键的深度研究相的形成及变化规律;

另一方面对材料在服役或开发过程中呈现出的组织与性能变化及损伤与失效分析与预先设计及计算进行验证、修正和补充。应特别注意的有:

- 结构的服役特点与材料的力学性能的科学表征相结合;
- 零部件的可靠性与材料组织控制、缺陷控制相结合;
- 材料和工艺与结构和设计相结合;
- 针对服役特点科学确定材料的力学性能测试内容及测试步骤以及数据表征的内涵与可置信度;
- 重视材料断裂力学行为和损伤容限表征的内容。

图3-24是合金设计的方框图。在理论和积累指导下的材料设计,再经过修正和再测试的反馈,有可能取得有重大实用价值的结果。

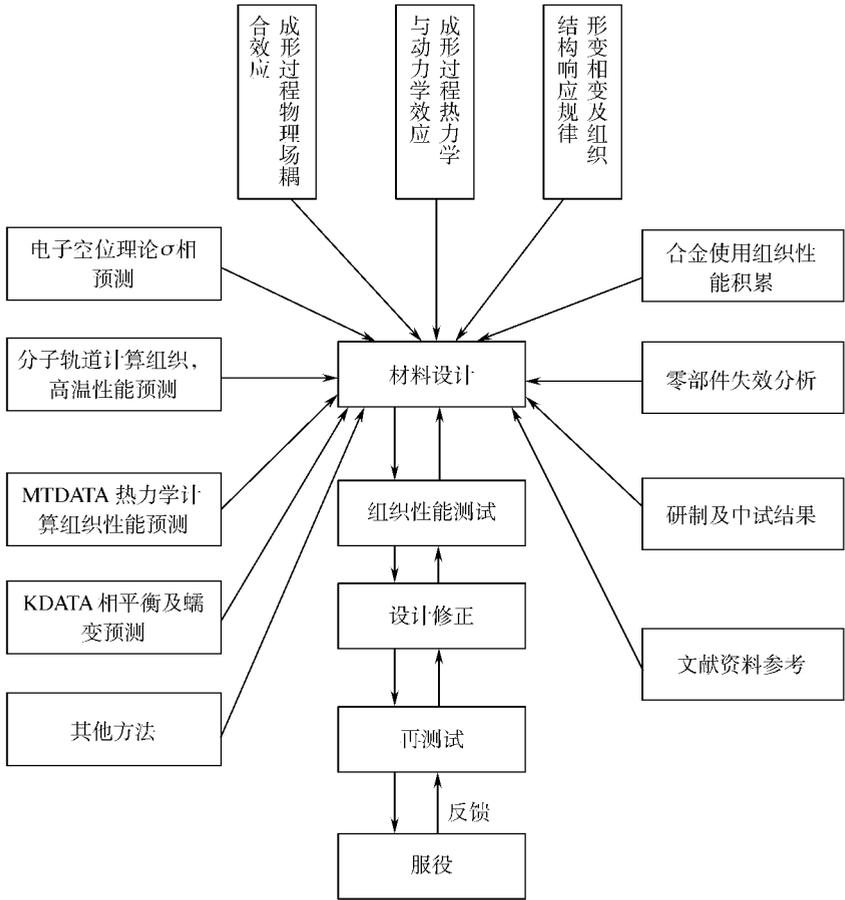


图 3 - 24 合金设计方框图

## 参 考 文 献

- 1 崔德刚, 郭建平. 航空武器系统的发展趋势. 航空周刊. 1995 (46) :1 ~ 3
- 2 沈丙炎. 航空发动机结构完整性理论. 航空发动机结构完整性情报研究论文集. 1992 ,12
- 3 Bold. S. E. Lectures in NPU. 1997
- 4 方昌德. 1996 年航空发动机发展回顾. 航空周刊 ,1997. 24 :1 ~ 2
- 5 李志广. 国外第四代歼击机发动机的特点和我们应如何发展的意见. 航空发动机. 1996 (3) :1 ~ 4
- 6 S James , Petty. Moving Ahead to the IHPDET era. Global Gas Turbine News. Nov. 1990
- 7 Sweetman Bill. IHPDET Spawns Engines for 21st Century. Interavia ,11 ,1989
- 8 Jeal Bob. Moving towards the Nonmetallic Aeroengine. The Rolls Royce Magazine ,March ,1988
- 9 Nathal M V and Levine S R. Development of alternative engine materials. Superalloys 1992 , ed. by S. D. Antolovich et al. TMS. 329 ~ 347
- 10 Schmid T E. Ceramic composites for advanced gas turbine engines. Superalloys ,1992 ed. by Antolovich et al 401 ~ 408
- 11 Shah D M.  $MoSi_2$  and other silicides as high temperature materials. Ibid 409 ~ 422
- 12 Thomas M M. Cast Superalloys and Superalloys Application in Aero - engines. Sino America Symp on Advanced Superalloys and processing ,1998 ,Beijing

- 13 傅恒志. 未来航空发动机材料面临的挑战与发展趋势. 航空材料学报. 1998 (18) 52 ~ 61
- 14 Buhl H. Advanced Aerospace Materials. German :Spring - Verlag ,1992
- 15 傅恒志. 铸钢及铸造高温合金及其熔炼. 西安 :西北工业大学出版社 ,1985
- 16 师昌绪等. 中国高温合金 40 年. 北京 :中国科学技术出版社 ,1996
- 17 曹春晓等.  $Ti_3Al$  基合金进展. 材料工程. 1991 (2) 32 ~ 35
- 18 Boyer R. New Titanium Applications on the Boeing 777 Airplane. JOM ,1992 23 ~ 25
- 19 秦高悟 郝士明. Ti - Al 系金属间化合物. 稀有金属材料与工程. 1995 (24) 1 ~ 7
- 20 Kim Y W and Dimiduk D M. Progress in the Understanding of Gamma Titanium Aluminides. JOM ,1991 :Aug. 40 ~ 47
- 21 Kim Y W. Ordered intermetallic alloys. Part XGamma titanium Aluminides. JOM ,1994 ,July 30 ~ 39
- 22 彭艳萍. 单晶和粉末冶金高温合金的发展及其在航空发动机上的应用. 材料研究学报. 1995 (9) :180 ~ 184
- 23 Darolia R. et al. NiAl alloys for turbine airfoils. Superalloys ,1996 ed. by. Kissinger et al.
- 24 陈亚莉. 波音 777 及其候选动力装置的选材. 航空制造工程. 1995 (3) :11 ~ 14
- 25 黄泽文.  $\gamma$  - TiAl 基高温合金显微结构设计和性能学术. 材料研究学报 ,1998 ,12 增刊 :12 ~ 20
- 26 朱玉斌. Ti - Al 基复合材料的界面研究. 东北大学博士论文. 1998
- 27 曾汉民 李成功. 高技术新材料要览. 北京 :中国科学技术出版社. 1994
- 28 Walton W S. Rene 6 :Third Generation Single Crystal Superalloy. Superalloy ed. by Kisseuger et al. 1996
- 29 Margart H. Composite Materials. Materials Engineering ,1989 ,April 53 ~ 56
- 30 肖金声 许国栋. 提高高温钛合金性能的途径. 中国有色金属学报. 1997 (7) 97 ~ 105
- 31 Eylon D J. Metals ,1984 ,Nov. 55 ~ 62

## 第四章 先进聚合物基复合材料

### 4.1 引言

复合材料是一类成分复杂的多相体系,目前还很难准确全面地予以定义。70年代曾概括地定义为复合材料是由两个或两个以上独立的物理相,包括粘结材料(基体)和颗粒、片状材料、纤维等增强材料组成的一类固体产物。此后随着复合材料的广泛应用和人们在原材料、复合工艺、界面理论、复合效应等方面的实践和理论研究的深入,使人们对复合材料有了更全面的认识。现在人们可以更能动地选择不同的增强材料(颗粒、片状物、纤维及其织物)和基体进行合理的性能(功能和力学)设计(如宏观的铺层设计、微观的界面设计等),再采用多种特殊的工艺使其复合或交叉结合,从而制造出高于原先单一材料的性能或开发出单一材料所不具备的性质和使用性能,如优异的力学性能、物理—化学多功能(电、热、磁、光、耐烧蚀等)或生物效应的各类高级复合材料。因此,“复合”涵盖的范围将更广。

以上只是从较直观的角度定义了复合材料,实质上所有复合材料均由三种基本的物理相组成,即增强材料构成的分散相,基体构成的连续相以及增强材料与基体相互作用形成的界面相(Interphase)。这三种相的结构和性能,它们的配置方式和相互作用以及相对含量决定了复合材料的性能,正是这种新材料开拓了材料科学的新领域,它已成为现代航空航天必不可少的结构材料和功能材料。

众所周知,在航空航天工业发展过程中,设计师一直在追求如何减轻飞行器的质量,因为飞行器的减重可带来极其可观的收益。例如,对一枚小型的洲际导弹弹头,减重1kg,在有效载荷不变的条件下可增加射程15km;又如,卫星结构质量降低可增加卫星有效载荷,从而获得更大利润。以国际通信卫星V号为例,其中心承力筒铝合金改为复合材料结构,可减轻9kg,仅此一项可使卫星增加2000条通信线路,运行期间可增加赢利3000万美元,相当于330万美元/kg的收益。所以为了获得最高的收益,高速飞行器要求所用材料愈轻愈好。由于现代复合材料有高的比刚度和比强度,自然成为现代飞行器首选的结构材料之一。另一方面,同样重要的是,为了保证飞行器在天空和宇宙间飞行执行任务时有强的生存能力和更多的功能,除了结构材料之外,还应用了各种功能材料,如吸波隐身材料、透波材料、含能材料、防热烧蚀材料等。由于现代复合材料具有可设计性、易于实现结构承载和功能一体化的优点,因此出现了许多功能/结构一体化的复合材料。其中最突出的例子是近年来作为飞机隐身材料、导弹弹头多功能防热材料和全复合材料固体火箭发动机结构的各类复合材料。

从上述可见,现代复合材料发展的主要驱动力来自航空航天等工业的需要和组成它

的有关材料科学和工艺技术的最新发展和支持,如高聚材料科学与材料工程学的发展对聚合物基复合材料的支撑和促进,反过来,复合材料技术的发展也促进了航空航天等工业和材料科学的进步,两者相辅相成、密不可分。

#### 4.1.1 聚合物基复合材料 (PMC) 的分类和特点

现代复合材料按基体材料类型可分为:有机高分子的聚合物基、金属基和无机非金属基三大类。PMC 又可分为树脂基体和橡胶弹性基体。树脂基体处于玻璃态,因此树脂基复合材料具有高的模量、强度和尺寸稳定性,可作为承力结构材料;而橡胶弹性体处于高弹态,可用作阻尼、隔音、含能(固体推进剂)等功能复合材料的基体。由于目前复合材料的优势在于用作结构材料,因此树脂基复合材料更为重要,以至可认为它是聚合物基复合材料的代表。

PMC 是从聚合物(高分子)材料学科中分流出来,并以聚合物科学和工程学为基础、融合其他相关学科发展起来的一门独立的学科。因此,高分子材料科学的发展必然促进和推动 PMC 的发展。事实上,近廿年来聚合物化学和物理及其加工工艺方面的成就,促进了棒状刚性链的聚芳酰胺(PPTA)和聚对苯撑苯并双噁唑(PBO)等的合成并以液晶纺丝制得高强高模耐热纤维;以及对柔性链超高分子量聚乙烯的冻胶纺丝,使处于折叠状态的分子链伸直而得到的接近纤维理论模量值的高强度纤维,他们都是 PMC 的重要增强材料。另外,由热固性网状高分子与热塑性线性高分子形成半互穿网络结构对脆性的环氧和 BMI(双马来酰亚胺)等热固性树脂基体的增韧改性成功,也是对树脂基体的一大贡献。此外,聚合物加工成型方面的进展,如集反应与加工于一体的反应加工、反应复合、反应共混等技术对 PMC 重要成型技术之一的 RTM(树脂传递模塑成型)系列复合工艺也是很大的促进。总之上述这些进展对 PMC 的增强材料、基体和复合工艺等方面都起到互相促进的作用。

同样对复合材料界面工程的深入研究,也对 PMC 的界面形成和界面效应有了新认识,认识到界面所起应力传递作用,当复合材料受力时,树脂基体所受的应力通过界面传递给纤维,因此,纤维是主要的承载体,是决定复合材料力学性能(如模量和强度)的主要因素,上述情况只有当纤维和树脂形成足够强的界面粘结时才出现,如果界面粘结较弱时,界面将在低应力下断裂,其传递应力作用也就终止,因而不能充分发挥纤维的增强作用。由此可见,控制好界面的结构与性能才能获得最佳的复合效应。

复合材料界面的结构取决于纤维的表面性质和基体的性质。基体起着粘结纤维的作用,它和纤维表面的物理和化学作用构成了界面结构。此外,基体还是复合材料的连续相,因此在设计和制造复合材料时,选择好树脂基体是很关键的。

结构复合材料基本的特点是具有高的比模量、比强度和韧性,高的尺寸稳定性。因此需选择高性能的增强纤维和与之匹配的高性能树脂基体,并优化其复合工艺,才能得到预期性能的结构复合材料。

和其他基体的复合材料一样,聚合物基复合材料还可以按不同的原则分类,如表 4-1 所示。其中,功能复合材料是指除了具有良好的力学性能之外,还兼有物理性能(电、磁、光、热等)、化学性能(能源、分离等)和生物性能的复合材料。

表 4 - 1 聚合物基复合材料分类

分类方式	名称
按纤维种类分	碳纤维复合材料 有机纤维复合材料 玻璃纤维复合材料 混杂纤维复合材料
按增强物的外形分	连续纤维复合材料 短纤维复合材料 纤维织物或片状料复合材料 粒状填料复合材料
按使用性能分	结构复合材料 功能复合材料

聚合物基复合材料是在二次世界大战后开始发展起来的,它的第一代是玻璃纤维/树脂基复合材料(俗称玻璃钢),第二代是以高强度高模量为特征的碳纤维、硼纤维、芳纶纤维、超高分子量聚乙烯等纤维增强的复合材料,其性能明显优于第一代,被称为先进聚合物基复合材料(APMC),这类复合材料具有一系列的特征和优点。

#### 1. 聚合物基复合材料的特征和优点

##### (1) 比强度、比模量高

纤维/聚合物复合材料最突出的优点是比强度和比模量高于其他结构材料。例如高模量碳纤维复合材料的密度约  $1.6\text{g}/\text{cm}^3$ ,只有钢的  $1/5$ 、铝的  $3/5$ ,其比强度为钢的 5 倍、铝合金的 4 倍、钛合金的 3.5 倍以上。其比模量是钢、铝、钛的 4 倍甚至更高,各种纤维树脂基、金属基复合材料和金属材料的比强度与比模量示于图 4 - 1。

##### (2) 耐疲劳性能好

金属材料的疲劳破坏常常是没有明显预兆性的破坏,而 PMC 中纤维与基体界面能阻止裂纹的扩展。因此,其疲劳破坏总是从纤维的薄弱环节开始,逐渐扩展到界面上,破坏前有明显的预兆。大多数金属材料的疲劳极限强度是其拉伸强度的 30% ~ 50%,而碳纤维/树脂基复合材料的疲劳极限强度可达到其拉伸强度的 70% ~ 80%。

##### (3) 减震性能好

受力结构的自振频率除与结构形状有关外,还与结构材料比模量的平方根成正比。由于复合材料的比模量高,因此,其结构件具有高的自振频率。同时,复合材料中的聚合物基体和界面,尤其是高韧性的树脂和橡胶基体,具有显著的震动阻尼特性,高的自振频率和阻尼决定了复合材料有很强的吸振能力,对相同形状和尺寸的梁进行振动试验表明,轻合金梁需 9s 才能停止振动,而碳纤维复合材料量只需 2.5s 就停止了同样大小的震动。

##### (4) 具有多种功能性

选择适当的基体和纤维,可使复合材料具有某种或多种功能性,例如选择具有高比热、熔融热和汽化热的聚合物基体(如酚醛树脂)制成的复合材料,在很高的温度下可以吸收大量的热能,这种具有防热功能的复合材料可作为航天飞行器的烧蚀防热材料。多

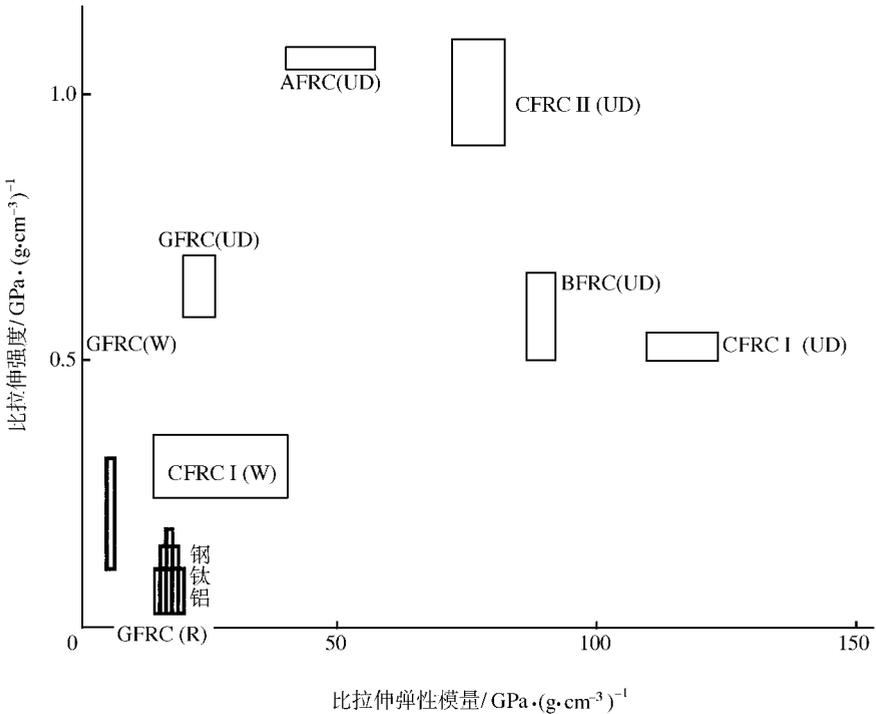


图 4 - 1 各种工程材料的比强度及比模量  
 (UD)—单向;(W)—织物;(R)—无序纤维;  
 I—高模量纤维;II—高强度纤维;  
 G—玻璃纤维;A—芳纶;C—碳纤维;B—硼纤维。

功能聚合物基复合材料是当代航空航天材料发展的重点之一,将在后面详细评述。

### (5) 各向异性及性能可设计性

纤维/聚合物复合材料的另一突出特点是各向异性以及与之相关的性能可设计性。纤维复合材料的性能除了与纤维、树脂的种类及体积含量有关之外,还与纤维的排列方向、铺层次序和层数密度以及编织、针织方式等有关,因此可根据结构件的载荷分布及使用条件的不同,选取相应的材料铺层设计和各种编织方式来满足预定的要求,实现构件的优化设计。

### (6) 材料与结构的同一性

与一般工程材料不同,复合材料制造与制品成型是同时进行的,可实现制品的一次成型,适合于大面积、结构形状复杂的构件的精确整体成型。这对于提高生产效率和制品的质量是很有利的。

### (7) 热膨胀系数小

在冷热交变时,尺寸稳定性好。

## 2. 聚合物基复合材料的缺点和问题

### (1) 耐湿热性较差

大多数聚合物基复合材料最高工作温度为 230 以下。例如广泛使用的环氧树脂基

复合材料,在干态工作温度大约 180 ,但在湿态,工作温度降至 120 ,因此,开发湿热稳定性高的树脂基体一直是聚合物基复合材料研究的重点之一。

### (2) 材料性能的分散性较大

这与复合材料原材料的选择,制造过程中所发生的一系列复杂的化学反应和物理变化以及文明生产、厂房环境等有关。实际上,复合材料制造的全过程都必须严格控制和检验,以保证制品质量的稳定性。

### (3) 价格过高

与其他工程材料相比,复合材料存在着价格过高的问题,这阻碍了它的应用,尤其是在民品中大量应用。这一问题已引起国际复合材料界的高度重视,并已开展了许多降低制品造价的研究,如降低原材料的成本,使用大丝束纤维、规范制造工艺,开发高效的制造技术等。

#### 4.1.2 先进聚合物基复合材料在航空航天上的应用

PMC 从 50 年代末即用于航空航天部门,并在 70 年代后期迅速发展成为继铝、钢和钛之后的又一类结构材料。与此同时,还开发了许多具有重要功能的 PMC,成为航空航天部门不可代替的功能材料,可以认为,复合材料在飞行器的用量及其性能水平已成为飞行器先进性的重要标志之一。

复合材料在飞机结构中已大量采用,以战斗机为例,已应用部位几乎遍布飞机的机体,包括垂直尾翼、水平尾翼、机身蒙皮以及机翼的壁板和蒙皮等等。图 4-2 示出国际上不同年代的飞机机体结构所用材料的变化情况,我国机体结构用材的差距主要表现在钛合金和复合材料的用量上。先进的 F-22 战斗机树脂基复合材料的用量为 24%。民用飞机的应用部位以次结构(如整流罩、固定翼和尾翼口盖壁板、发动机罩)以及飞机控制面(如副翼、升降舵、方向舵和扰流片)为主。在主结构方面,目前主要是高强中模 IM7 和 T800H 以上的碳纤维/高性能增韧 PMC 应用于尾翼、机身等部件上。典型民用客机复合材料用量如表 4-2 所示。

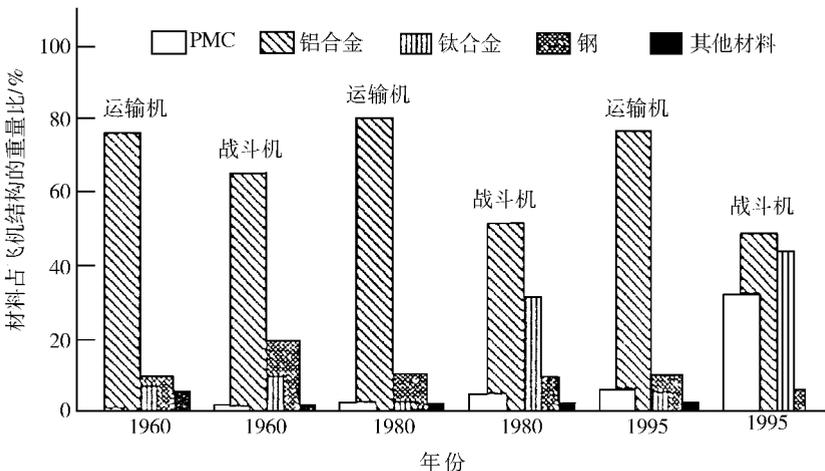


图 4-2 飞机结构材料用量比变化 (含起落架)

表 4 - 2 典型民用飞机复合材料用量

机 型 类 别	图 - 204	伊尔 - 96 - 300	A300 - 600	A310 - 300	A320	A340	B777
	复 材 用 量	近—中程 150 ~ 186 座 窄机身	中—远程 187 ~ 250 座 宽机身	中—远程 251 ~ 350 座 宽机身	中—远程 187 ~ 250 座 宽机身	近—中程 150 ~ 186 座 窄机身	中—远程 251 ~ 350 座 宽机身
最大起飞重量/t	93.5	230	165	150	72	235	263
结构重量/t	29.4	65	51	44.7	20.8	76	73
复合材料用量/t	3.2	4.02	6.2	6.2	4.5	11	9.9

复合材料在直升机结构中应用更广、用量更大,不仅机身结构,而且由桨叶和桨毂组成的升力系统、传动系统也大量采用树脂基复合材料。80 年代生产的海豚直升机,复合材料用量占结构重量的 25%。80 年代后期生产的虎式先进直升机和 90 年代开始原型机演示/验证的第五代直升机 RAH - 66 “卡曼其”,其复合材料的用量更大。

PMC 在航天领域的导弹、运载火箭、航天器等重大工程系统以及其地面设备配套件中都获得广泛应用,主要有下述几方面:

① 液体导弹的弹体和运载火箭箭体材料有推进剂贮箱(如最新的“冒险星”X - 33 液氢贮箱)、导弹级间段、高压气瓶等。

② 固体导弹和运载火箭助推器的结构材料和功能材料,如仪器舱、级间段、弹体主结构(多级发动机的内外多功能绝热壳体)、固体发动机喷管的结构和绝热部件。如美国“MX”“三叉戟”“潘兴”“侏儒”等导弹和法国“阿里安 - 5”火箭助推器的各级芳纶和碳纤维环氧树脂复合材料壳体及碳/酚醛、高硅氧/酚醛的喷管防热件。

③ 各类战术战略导弹的弹头材料,如战术导弹的弹头端头帽,战略远程和洲际导弹弹头的锥体防热材料,弹头天线窗的局部防热材料。

④ 机动式固体战略导弹(陆基和潜艇水下发射)和各种战术火箭弹的发射筒。

⑤ 卫星整流罩的结构材料(如端头、前锥、柱段、倒锥等)和返回式航天器(人造卫星、载人飞船)再入时的低密度烧蚀防热材料。

⑥ 返回式卫星和通信卫星用的复合材料构件有太阳能电池基板、支撑架;天线反射器、支架、馈源;卫星本体结构外壳、桁架结构、中心承力筒、蜂窝夹层板;卫星气瓶和卫星接口支架等。

⑦ 含能复合材料(固体火箭复合推进剂),所有的固体火箭发动机都采用不同能量级别的推进剂,他们是由热塑性或热固性高分子粘合剂为基体,其中添加氧化剂和金属燃料粉末(增强相)经高分子交联反应形成的复杂多界面相的填充弹性体的功能复合材料。

## 4.2 复合材料增强体材料

前面已指出,特别对飞行器而言,材料的密度尤为重要,因此要应用轻质高模高强度纤

纤维,由于材料的理论密度是其组分原子的原子序数和晶体结构等参数的函数,因而轻质纤维通常由低原子序数的元素或其基团组成,其中包括 C、N、O、B 和 Si。B 纤维已研制成功并得到了应用,但由于价格高应用受限制。现在树脂基复合材料中应用的纤维主要是碳纤维、有机纤维和玻璃纤维。

#### 4.2.1 玻璃纤维

玻璃纤维是由二氧化硅和铝、钙、硼等元素的氧化物以及少量的加工助剂氧化钠和氧化钾等原料经熔炼成玻璃球,然后在坩埚内将玻璃球熔融拉丝而成。从坩埚中拉出的每一根线称为单丝,一个坩埚拉出的所有单丝,经浸润槽后,集合成一根原纱(又称丝束)。原纱是构成商品纤维和织物的最基本单位。

在制造玻璃纤维(原纱)过程中,浸润剂对纤维的质量有重大影响。它的作用主要是:作为粘合剂把单丝粘结在一起;作为润滑剂减少单丝间的摩擦系数,避免因摩擦作用导致纤维损伤;作为偶联剂提高纤维和基体之间的粘结强度;作为润湿剂促进树脂浸润。很明显,后三点对改善复合材料的界面性能起着重要的作用。

由于原材料的纯度和组成、配比的不同,可制得不同性能的玻璃纤维。其性能列于表 4-3。从表 4-3 可以看出,玻璃纤维的性能特点是高强、低模、高伸长率、低线胀系数、低热导。玻璃纤维的拉伸强度远远超出各类钢材的强度(1010~1815MPa),其中强度最高的

表 4-3 玻璃纤维的性能

		有碱 A	耐酸 C	低介电 D	无碱 E	高强 S	粗纤维 R	高模 M
密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$		2.46	2.46	2.14	2.55	2.5	2.55	2.89
力学性能	拉伸强度/MPa	3100	3100	2500	3400	4580	4400	3500
	拉伸模量/GPa	73	74	50	71	85	86	110
	伸长率/%	3.6	-	-	3.37	4.6	5.2	-
	比强度/GPa ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) <sup>-1</sup>	1.29	1.29	1.19	1.36	1.87	1.76	1.23
	比模量/GPa ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) <sup>-1</sup>	30	31	24	28	35	34	39

		有碱 A	耐酸 C	低介电 D	无碱 E	高强 S	粗纤维 R	高模 M
热物理性能	线膨胀系数/ $10^{-6} \cdot K^{-1}$	-	8	2~3	5.0	5.6	4	-
	导热系数/ $W \cdot (m \cdot K^{-1})$	-	-	-	~1.0	~1.0	-	-
	比热容/ $kJ \cdot (kg \cdot K^{-1})$	-	-	-	0.8	0.74	-	-
	软化点/K	-	-	-	1119	1243	-	-
	应变点/K	-	-	-	889	1033	-	-

是高强 S 纤维 无碱 E 纤维 (碱金属氧化物含量低于 2% )也有较高的强度。在航空航天中,主要应用这二种纤维。

与碳纤维和有机纤维相比,玻璃纤维有优良的氧化稳定性,但其强度随温度升高而降低,玻璃纤维在 200~250 强度无明显变化,超过 250 ,强度显著下降,在 400 经 24h 后,强度下降一半。由于玻璃纤维熔融温度高达 1200 ,所以它具有短期耐高温性。

由于 S 纤维具有高的强度、低的导热系数和高的短期耐热性,特别适宜作为耐烧蚀和绝热的结构复合材料,而 E 纤维和低介电 D 纤维由于有极低的介电损耗正切角,适宜作为透波结构复合材料。

玻璃纤维的主要缺点是模量低和密度大,其比模量远低于碳纤维和芳纶纤维。因此,在飞行器结构复合材料中,玻璃纤维应用相对要少。

另一种耐高温的高硅氧玻璃纤维,也是航天工程弹头和固体发动机中常用的耐烧蚀增强剂,它含有 96%~99% 的  $SiO_2$ ,它可以由 E 玻璃纤维制品(纱或织物)经热处理玻璃分相后,再经盐酸缓冲液浸出处理,溶出  $SiO_2$  以外的组分,形成  $SiO_2$  达 96%~99% 的高硅氧纤维。用它增强的酚醛基复合材料是优良的烧蚀防热材料。

#### 4.2.2 碳纤维

碳纤维是一种含碳量在 90% 以上不完全石墨结晶化的纤维状碳素材料,它既具有一般碳素材料低密度、耐高温、耐腐蚀、导电、导热等特点,又具各向异性、轴向拉伸强度和模量高、成丝状柔软可制造加工的特点。如对碳纤维 2500 以上高温处理可得到碳含量 99% 以上、由乱层结构向三维有序结构转向的更高模量的高性能石墨纤维。

##### 1. 碳纤维的制造

近代碳纤维的制造方法有两大类:有机纤维法和气相生长法。应用于聚合物基复合材料的碳纤维以有机纤维法制造的为主。

有机纤维法制造的碳纤维(石墨纤维)有三种:聚丙烯腈基(PAN)碳纤维、粘胶丝基碳纤维和沥青基碳纤维。目前航空航天大都采用 PAN 和粘胶丝法制造的碳纤维,前者主要用于结构材料,后者用于烧蚀防热材料。

##### (1) PAN (聚丙烯腈)基碳纤维

PAN 制造碳纤维的工艺可分为三个阶段：

第一阶段称为预氧化。在这一阶段将一束 1000 根 ~ 10000 根或更多根的 PAN 原丝在施加张力的条件下于 200 ~ 300 进行受控氧化。此时 PAN 线型分子发生脱氢、氧化和环化等复杂的化学反应而形成取向的梯形结构的高分子。

第二阶段为碳化阶段。预氧化后的纤维在氮气保护下通过温度为 1000 ~ 1500 的多级炉，除去原纤维中大部分的非碳原子（这时有  $\text{CO}_2$ 、 $\text{HCN}$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{H}_2$  和  $\text{N}_2$  等气体排出）获得含碳量为 80% ~ 95% 的、六元碳环叠层结构的碳纤维。

为了制得高模量的碳纤维，可将碳纤维进行第三阶段的石墨化。石墨化是在 2000 ~ 3000 的炉子中并对纤维施加较大的张力下进行的。这时非碳原子进一步被排除。随着后处理温度的提高，含碳量逐渐提高，碳纤维的密度和模量也不断提高。最终形成的碳纤维（有时称为石墨纤维）含碳量可高达 99%，并且具有石墨的结晶结构。

必须指出，碳纤维的性能取决于原丝的质量和生产工艺。原丝中的裂纹和缺陷的数量和大小对纤维的强度有明显的影响。经多年的研究，现已较好地掌握了碳纤维的生产工艺，可控制工艺参数来使纤维的强度或模量最佳，从而制得高强度（HS 或 II 型）或高模量（HM 或 I 型）的碳纤维。用上述工艺制得的碳纤维，也需要涂敷浸润剂，常用的浸润剂是环氧树脂溶液，有时也用环氧树脂/固化剂体系。

研究表明，碳纤维尤其是石墨纤维，其表面惰性较大，与树脂基体的粘结较弱，不能充分发挥其增强作用。为此，发展了许多碳纤维的表面处理方法，常用的有氧化法，包括气相和液相氧化法，所用氧化剂包括氧（气相法）、硝酸和次氯酸等等。后来，又开发了碳纤维的表面电解聚合涂层法和表面等离子处理法，这些表面处理法不同程度地提高了碳纤维与树脂的粘结，改进了复合材料界面，但是，由于表面处理工艺大多比较复杂，有的还会引起纤维强度的降低，同时还需要控制纤维的处理程度以获得最佳的复合材料界面，这一切均导致纤维成本的进一步增加。

### (2) 粘胶基碳纤维

首先由含纤维素的原料制成浆粕提取  $\alpha$ -纤维素，用  $\text{NaOH}$ 、 $\text{CS}_2$  处理后得纤维素黄原酸钠，再溶解在稀  $\text{NaOH}$  中，成为粘稠的纺丝原液（粘胶），再经过滤、熟成、脱泡后进行湿法纺丝获得粘胶纤维。粘胶纤维经 400 低温热解，1500 碳化得碳纤维，再经张力下 2800 高温石墨化即制成粘胶基石墨纤维。

粘胶碳纤维的密度低 ( $1.78\text{g}/\text{cm}^3$ )、导热率低 ( $1.26\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ )、纯度高（碱金属杂质含量低于  $50\times 10^{-6}$ ）、工艺性能好，它不熔化、强度保持率高、有效烧蚀热大，常用于导弹弹头再入时高比容、高热流密度下的烧蚀耐热材料的增强剂。

### (3) 沥青基碳纤维

以煤沥青、石油沥青经热致或溶致改性，脱除杂质和轻组分，经轻度缩聚得软化点为 220 ~ 280  $^{\circ}\text{C}$ /H 原子数比接近 1.70 的煤沥青、原子数比为 1.17 的石油沥青或合成沥青，调制至呈现一定的流变性，并使其化学组分和结构满足碳化和石墨化性能的要求。沥青有各向同性和中间相（或液晶相）两种，经熔融纺丝成沥青纤维，其中以中间相沥青纤维发展较快。将沥青纤维经过预氧化（200 ~ 400），纤维内部发生氧化脱氢、交联、环化和缩聚等化学反应，形成不熔化纤维，然后再送入碳化炉。

在纯氮保护下，于 1000 ~ 1600 处理成沥青碳纤维，如再进石墨化炉，在 2500 以上

温度处理成沥青石墨纤维。沥青基碳纤维的优势在于较经济以及较高的模量,但加工性和其他性能不如 PAN 碳纤维。故近年来,发展速度有所放慢。

## 2. 碳纤维的性能

碳纤维最突出的特点是其比模量和比强度高。表 4 - 4 列出国外碳纤维的力学性能。其中 T300 是最先商业化的普通碳纤维,T300/树脂基复合材料已在飞行器上广泛作为结构材料使用。但是,随着飞行器性能的提高以及复合材料在飞行器上应用部位的扩大(从应用于次承力结构到主承力结构),设计师们很快发现,T300 这一级的碳纤维某些性能(主要是拉伸强度和断裂应变)偏低,不能满足现代飞行器的减重和提高性能的要求,尤其是对机翼、机身等主承力结构更是如此。因此,在 80 年代,国外又开发了高强中模量碳纤维。

高强中模量碳纤维的拉伸强度一般  $\geq 5000\text{MPa}$ ,拉伸模量为  $230 \sim 310\text{GPa}$  (其牌号可

表 4 - 4 国外典型碳纤维的力学性能

纤维	单丝数 /根	拉伸强度 /MPa	拉伸模量 /GPa	断裂伸长 /%	单位长度质量 /tex (g/1000m)	密度 /g · cm <sup>-3</sup>
T300	1000	3530	230	1.5	66	1.76
	3000				198	
	6000				396	
	12000				800	
T400H	3000	4410	280	1.8	198	1.80
	6000				396	
T700S	12000	4800	230	2.1	800	1.80
T800H	6000	5490	294	1.9	222	1.81
	12000				445	
T1000G	12000	6370	294	2.1	485	1.80
T1000	12000	7060	294	2.4	448	1.82
M35J	6000	4700	343	1.4	225	1.75
	12000				450	
M40J	6000	4410	377	1.2	225	1.77
	12000				450	
M46J	6000	4210	436	1.0	223	1.84
	12000				445	
M50J	6000	3920	475	0.8	216	1.88
M55J	3000	3920	540	0.7	212	1.93
M60J	3000	3920	588	0.7	100	1.94
	6000				200	
M30	1000	3920	294	1.3	56	1.70
	3000				160	
	6000				320	
	12000				640	

纤维	单丝数 /根	拉伸强度 /MPa	拉伸模量 /GPa	断裂伸长 /%	单位长度质量 /tex (g/1000m)	密度 /g · cm <sup>-3</sup>
M40	1000	2740	392	0.6	61	1.81
	3000				182	
	6000				364	
	12000				728	
M46	6000	2550	451	0.6	360	1.88
M50	1000	2450	490	0.5	60	1.91
	3000				180	
UM55	6000	4020	540	0.7	360	1.91
UM68	6000	3300	650	0.5	360	1.93

参阅表 4-4)。它具有如下特点:①很高的强度,强度值高于 T300 50% ~ 100%;②断裂应变较高,如目前应用较多的 IM7 和 T800H,其断裂应变高出 T300 约 25%;③与此同时,模量也比 T300 高 30%。美国的“三叉戟-2”导弹,“侏儒导弹”、“飞马座”火箭以及“大力神-4”火箭的直径高达 3.10m 的助推器,日本的“M-5”火箭第三级,法国的“阿里安-5”火箭改型都是用高强中模碳纤维复合材料。当前宇航级碳纤维价格在 60 ~ 300 美元/kg。已开发的碳纤维中强度最高的是 T1000,抗拉强度达 7.06GPa,而固体发动机中实际使用的性能最高的是美国 STARS 靶箭第三级(Orbus 1 发动机)所用的是 T800 纤维,纤维强度转变率 87.4%,壳体的容器特性系数(以  $\frac{PV}{W}$  表示,其中 P 为破坏压力、V 为容积、W 为容器质量)为 490MPa/(g · cm<sup>-3</sup>)。比同样尺寸的凯夫拉壳体轻 37.5%,比钛合金壳体轻 83%。但是,由于 T1000 价格昂贵,尚未被大量采用。而在卫星结构设计中,主要是在满足强度的条件下解决刚度问题,所以主要选用高模或超高模碳纤维,如 M60J 和 M46J 等。

碳纤维的热性能也具有显著的特点。其中最突出的是具有极高的潜在耐热性,当温度高于 400 时,碳纤维出现明显的氧化反应。但在惰性空气中,即使温度超过 2000,碳纤维仍具有承载能力,最高工作温度大于 2500,远高于已知的其他纤维。为了提高碳纤维在空气中高温的工作寿命,常常采用在碳纤维表面上涂敷抗氧化涂层。由于碳纤维有很高的耐热性并在高温下表面逐渐被氧化放出 CO、CO<sub>2</sub> 等气体,故有优异的耐烧蚀性,可作为航天器的热防护复合材料的增强材料。

碳纤维的导热性呈各向异性,即平行于纤维轴方向的导热系数远大于垂直于纤维轴方向的导热系数。各种碳纤维的导热系数也不同。一般说来,高模量碳纤维的导热系数远远大于高强碳纤维,如 T300 为 6.5W/(m · K),而 M40(高模)高达 85W/(m · K)。

碳纤维的线膨胀系数也呈现显著的各向异性。其横向线膨胀系数为正值,约为 (23 ~ 32) × 10<sup>-6</sup>/K。但平行于纤维轴方向(纵向)的线膨胀系数(α)存在着负值温区(α < 0)和正值温区(α > 0)。如对 T300,其负值温区的上限约在 100,高于 100,转变为正值温区。高模量碳纤维的负值温区大于高强碳纤维,而且前者的纵向膨胀系数小于后者,如 M40 和 T300 的常温纵向膨胀系数分别为 0.12 × 10<sup>-6</sup>/K 和 -0.80 × 10<sup>-6</sup>/K。

碳纤维的另一特点是具有导电性。在常温下,高模量碳纤维的比电阻为 775μΩ ·

cm, 小于高强度碳纤维的  $1500\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 。碳纤维的电动势为正值, 而铝合金的电动势为负值。因此当碳纤维复合材料与铝合金组合应用时会发生电化学腐蚀, 应采取措施予以避免。

碳纤维具有一定的导电性还意味着它对电磁波具有反射和吸收双重作用。研究表明, 改变碳纤维的成分降低其电导率可以获得吸波(隐身)功能的纤维(如碳化硅纤维); 或者通过与其他纤维(玻璃纤维、芳纶纤维)的适当混杂, 可制得具有吸波功能的混杂复合材料。因此, 可以认为碳纤维/树脂基复合材料有可能发展成为隐身—结构双功能复合材料。

碳纤维除了具有耐高温性能之外, 还具有极好的耐低温性能, 如在液氮温度下也不脆化。此外, 它还耐水、耐油、抗辐射、吸收有毒气体和减速中子等特性。

碳纤维存在的问题是价格较高。目前价格较低的沥青碳纤维已研制成功, 但其强度低于 PAN 碳纤维。

新世纪初, 碳纤维正向着扩大生产、降低价格的方向发展, 其中主要措施之一是采用 48K 以上大丝束(LT)的纺织品级 PAN 作为原丝制造碳纤维, 目前常规级(CT)和 LT 级两种纤维在产品性能和价格平衡之间的竞争相当激烈。另一措施是扩大碳纤维在航空航天以外产业的应用, 扩大市场。

#### 4.2.3 芳酰胺纤维

凡聚合物大分子的主链由芳香环和酰胺键构成, 且其中至少 85% 的酰胺基直接键合在芳香环上, 每个重复单元的酰胺基中的氮原子和羰基均直接与芳香环中的碳原子相连接并置换其中的一个氢原子的聚合物称为芳香族聚酰胺树脂, 由它纺成的纤维总称为芳香族聚酰胺纤维(简称芳酰胺纤维), 我国定名为芳纶纤维。

芳酰胺纤维有两大类: 全芳族聚酰胺纤维和杂环芳族聚酰胺纤维。

全芳族聚酰胺纤维按美国联邦贸易委员会所定的用词为 Aramid。它主要包括对位的聚对苯二甲酰对苯二胺和聚对苯甲酰胺纤维、间位的聚间苯二甲酰间苯二胺和聚间苯甲酰胺纤维、共聚芳酰胺纤维以及如引入折叠基、巨型侧基的其他芳族聚酰胺纤维。

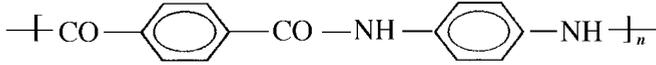
杂环芳族聚酰胺纤维是指含有氮、氧、硫等杂原子的二胺和二酰氯缩聚而成的芳酰胺纤维, 如有序结构的杂环聚酰胺纤维等。虽然可合成的高性能芳酰胺品种很多, 但目前可供复合材料产业界实际应用的品种主要是聚对苯二甲酰对苯二胺(PPTA)、聚间苯二甲酰间苯二胺(MPIA)、聚对苯甲酰胺(PBA)和共聚芳酰胺纤维(含二氨基二苯醚的三元共聚及含杂环二胺的三元共聚或多元共聚纤维)等。其中 MPIA(即国产芳纶 1313、美国杜邦公司的 Nomex、日本帝人公司的 Conex)在复合材料中主要用作蜂窝结构用纸、绝缘纸和防火织物等, 很少用作基体的增强材料, 故不作重点讨论。

##### 1. 聚对苯二甲酰对苯二胺(PPTA)纤维

PPTA 纤维(Polyparaphenylene Terephthalamide)是芳纶在复合材料中应用最为普遍的一个品种, 美国杜邦公司于 1972 年推出 Kevlar 系列纤维后, 荷兰 AKZO 公司的 Twaron 纤维系列、俄罗斯的 Terlon 等纤维相继投入市场, 中国于 80 年代中期试生产此纤维, 定名为芳纶 1414(芳纶 II)。

##### (1) 树脂和纤维制备

PPTA 分子的化学结构式为：



分子量高、分子量分布又窄的 PPTA 聚合物是由严格等摩尔比的高纯度对苯二甲酰氯 (TDC) 或对苯二甲酸和对苯二胺 (PPD) 单体在强极性溶剂 (如含有 LiCl 或 CaCl<sub>2</sub> 增溶剂的 N-甲基吡咯烷酮即 NMP 体系) 中, 通过低温溶液缩聚法或直接缩聚反应而得, 然后溶于浓硫酸中配成临界浓度以上的向列型溶致液晶纺丝液, 采取干-湿法纺丝。最后经洗涤、干燥或热处理, 可以制得各种规格、不同性能、呈金黄色的纤维或着色纤维。

### (2) 结构与性能的关系

芳纶纤维具有的优异力学、化学、热学、电学等性能是和其化学和物理结构密切关联的, 而这些结构的形成又与聚合物合成和成纤的工艺过程有关。决定聚合物纤维性能的因素很多, 既与化学组成、键接方式、分子质量等有关; 又与链的聚集状态 (例如晶区中分子链的构象、结晶度等) 有关, 也与更高层次的纤维形态结构有关。

从化学结构看, PPTA 的分子链是由苯环和酰胺基按一定规律有序排列组成的, 酰胺基的位置接在苯环的对位上, 构成一种链节难于内旋转的大共轭体系, 所以大分子链具有线型刚性伸直链 (棒状) 构型, 从而使纤维具有高强度和高模量以及高的耐热性。而大分子间由于酰胺基上的氢能够和相邻分子链酰胺基团中可供电子的羰基 (—CO—) 结合成氢键, 构成准梯形聚合物。这种聚合物具有良好的规整性, 因而具有高度的结晶性。在纺丝过程中, PPTA 在临界浓度的浓硫酸中形成向列型液晶态, 大分子呈一维取向有序排列, 成纤时在剪切力作用下极易沿作用力方向取向。采取干喷湿纺法液晶纺丝工艺可抑制卷曲或折叠链产生, 更使分子链沿轴向高度取向, 形成几乎为 100% 的次晶结构。

PPTA 的晶体结构为单斜晶系, 在每个单胞中含有两个大分子链。纤维中分子在纵向具有近乎平行于纤维轴的取向, 而在横向是平行于氢键片层的辐射状取向。

PPTA 纤维还有微纤结构、皮芯结构、空洞结构等不同形态结构的超分子结构。纤维的这种更高层次的有序微纤形态的形成, 以及微纤聚集成束和相互间条状微纤的相连也有利于纤维承担更大载荷, 这些结构特点是形成各类 PPTA 纤维的不同强度、不同模量性能的基础。

### (3) 品种和性能

PPTA 纤维具有高拉伸强度、高拉伸模量、低密度、吸能性和减震性好、耐磨、耐冲击、抗疲劳、尺寸稳定等优异的力学和动态性能, 良好的耐化学腐蚀性、高耐热、低膨胀、低导热、不燃、不熔等突出的热性能以及优良的介电性能。

美国杜邦公司生产的 PPTA 纤维, 注册商标为 Kevlar 系列。早期曾用名 PRD-49 和 B 纤维等, 70 年代中期后定名为 Kevlar 系列。Kevlar 纤维的第一代产品有 RI 型、29 型和 49 型, 第二代 Kevlar Hx 系列纱有 Ha (高粘接型)、Ht (129, 高强型)、Hc (100, 原液着色型)、Hp (68, 高性能中模型)、Hm (149, 高模型) 和 He (119, 高伸长型)。表 4-5 列出了这些 Kevlar 纤维的物理性能。

此外, 还有短切纤维、短切纱、浆粕料等产品。

表 4-5 各种 Kevlar 纤维的物理性能表

	Hevlar RI 和 Kevlar 29	Kevlar Ht (129)	Kevlar He (119)	Kevlar Hp (68)	Kevlar 49	Kevlar Hm (149)
韧性/ $\text{cN} \cdot \text{tex}^{-1}$	205	235	205	205	205	170
拉伸强度/MPa	2900	3320	2900	2900	2900	2400
拉伸模量/GPa	60	75	45	90	120	160
断裂应变/%	3.6	3.6	4.5	3.1	1.9	1.5
吸水率/%	7	7	7	4.2	3.5	1.2
密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.44	1.44	1.44	1.44	1.45	1.47
分解温度/	~500	~500	~500	~500	~500	~500

## 2. 聚对苯甲酸胺 (PBA) 纤维

PBA 分子的化学结构式为：



中国于 80 年代初期曾试生产此纤维,定名为芳纶 14 (芳纶 I)。

芳纶 I 纤维和芳纶 II 纤维的力学性能对比列于表 4 - 6。

表 4 - 6 芳纶 I 与其他纤维的力学性能

纤维名称		密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	拉伸强度/ $\text{cN} \cdot \text{dtex}$	初始模量/ $\text{cN} \cdot \text{dtex}$	延伸率/%
芳纶 I	原 丝	1.42	8.8 ~ 10.1	340 ~ 400	5.5 ~ 6.5
	热丝处理	1.46	16.0 ~ 17.7	903 ~ 1062	1.5 ~ 2.0
芳纶 II	原 丝	1.44	19.5 ~ 21.2	354 ~ 400	3.5 ~ 5.5
	热丝处理	1.45	19.5 ~ 21.2	624 ~ 703	2.5 ~ 3.5

虽然芳纶 I 的拉伸强度比芳纶 II 低约 20% ,但拉伸模量却高出 50% 以上 ,接近于 Kevlar - 149 的水平。芳纶 I 的起始分解温度 474 比 Kevlar - 49 的 520 低 ,但分解终点相近。芳纶 I 在高温下的强度保持率优于 Kevlar - 49 ,热老化性能也好。这些性能用作某些复合材料的增强剂是很有利的。

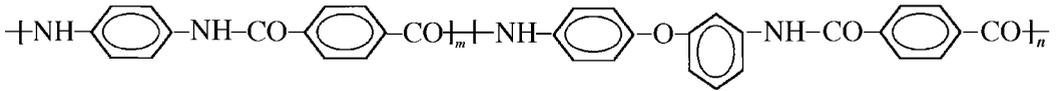
## 3. 芳纶共聚纤维

采用新的二胺或第三单体合成新的芳纶是提高芳纶纤维性能的重要途径。加入第三共聚组分的对位芳酰胺共聚纤维 ,目前的主要品种有日本帝人公司的 Technora 和俄罗斯的 CBM 及 APMOC 纤维。

### (1) 对位芳酰胺共聚纤维 Technora

分子结构式为：

它是由对苯二甲酰氯与对苯二胺及第三单体 3,4'-二氨基二苯醚在 N,N'-二甲基乙酰胺等溶剂中低温缩聚而成 ,共聚物溶液中和后直接进行湿法纺丝和后处理而得各种

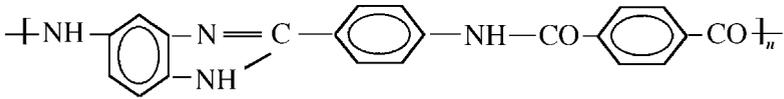


产品。纤维密度  $1.39\text{g/cm}^3$ 、拉伸强度  $2.46\text{N/tex}$  ( $3.4\text{GPa}$ )、拉伸模量  $51.9\text{N/tex}$  ( $64\text{GPa}$ )、断裂应变  $4.6\%$ 、吸水率  $2\%$ 、热分解温度  $500$  以上。

### (2) 聚对芳酰胺苯并咪唑纤维

俄罗斯商品牌号为 CBM 的芳纶纤维属芳杂环共聚芳纶,一般认为它们是在原 PPTA 的基础上引入对苯撑苯并咪唑类杂环二胺,经低温缩聚而成的三元共聚芳酰胺体系,纺丝后再经高温热拉伸而成。

CBM 的分子结构式为:



APMOC 则是 PPTA 溶液和 CBM 溶液以一定比例混合抽丝而得到的一种“过渡结构”。通过纤维结构的改变和后处理工艺的调整,可得到一系列性能不同的 APMOC 纤维。

据介绍, CBM 结构中含有苯并咪唑环,形成更为稳定的化学结构,它是一种非晶形的高分子结构,因此, APMOC 兼有结晶形刚性分子和非晶形分子的某些特征。APMOC 纤维的性能明显高于以 Kevlar - 49 为代表的 PPTA 纤维,并且由于其分子链中的叔胺和亚胺原子易于与基体中的环氧官能团作用,故纤维/基体界面可能形成比较牢固的网状结构。据介绍 APMOC 复合材料的层间剪切强度比 Kevlar - 49 复合材料要高出  $25\%$  以上。APMOC 纤维是目前世界上性能最高的芳酰胺纤维之一,它的高比强度、高比模量和优异的热性能,使它在先进复合材料领域获得广泛应用。

表 4 - 7 列出了三种俄罗斯的主要芳纶纤维的性能。

表 4 - 7 三种俄罗斯主要芳纶纤维性能表

性能	单位	Terlon	CBM	Apmoc	Kevlar - 49
丝数/束	$10^3$	40	70	50	
杨氏模量	GPa	98 ~ 147	122 ~ 132	142 ~ 147	
极限拉伸强度	GPa	2.94 ~ 3.53 3.2 ~ 3.5	3.72 ~ 4.12 3.08 ~ 4.02	4.4 ~ 4.9 4.5 ~ 5.2	2.76 3.62 (预浸)
断裂延伸率	%	2 ~ 4	3.5 ~ 4.5	3 ~ 3.5	1.9 2.5 (预浸)
密度	$\text{kg/m}^3$	1450 (CB) 1320 (CBK)	1420 ~ 1430	1450	1450
纤维直径	$\mu\text{m}$	10 ~ 12 (11)	12 ~ 15 (13.5)	14 ~ 17 (15.5)	11.9
单位长质量	g/km	6	14.3	14.3	21.5

性能	单位	Terlon	CBM	Apmoc	Kevlar - 49
热导率	W/ (m · K)	0.040 0.050	0.045		0.048
热膨胀系数	$10^{-6} \text{K}^{-1}$	-1 ~ -2	±1		-2
比模量	GPa (g · cm <sup>-3</sup> ) <sup>-1</sup>	74 ~ 111	86 ~ 93	98 ~ 101	82.7
比强度	GPa (g · cm <sup>-3</sup> ) <sup>-1</sup>	2.2 ~ 2.7	2.6 ~ 2.9	3 ~ 3.4	2.5
玻璃化温度		345 ~ 400	230 ~ 250	160 ~ 520	
分解温度		500	450 ~ 520	500 ~ 520	
点燃温度		445	580 ~ 605	495	
灰化温度		404	380 ~ 400	400	
吸湿率 (RH = 65%)	%	2.0 ~ 3.5	4 ~ 7	3.5 ~ 5.0	

#### 4. 芳纶纤维的新发展

尽管以 PPTA 为代表的芳纶纤维因其特殊结构而具有许多优良的力学、热学、化学等性能,然而由于结构和成形方法等方面的原因,该纤维也存在耐光性较差、溶解性差、抗压性能低、吸湿性较高等缺点,为弥补缺陷,赋予芳纶纤维新的优良性能,目前正在进行:

① 继续对 PPTA 引入第三组分进行共聚(接枝共聚、嵌段共聚)、共混等改性研究。

② 新型芳纶纤维的合成。采用新的二胺或二甲酰氯单体合成新型芳纶、在分子主链结构上引入柔性、庞大体型的基团,合成含有联苯基和联萘基等结构的芳纶。

在对纤维结构和断裂模式深入研究的基础上合成出新型芳纶,向获得接近理论强度和刚性的方向发展。

③ 功能型芳纶的开发。如 PPTA/聚苯胺(PAn)导电纤维、间位芳纶和对位芳纶混纺阻燃防护纤维、舒适性着色纤维等,拓广芳纶的应用领域。

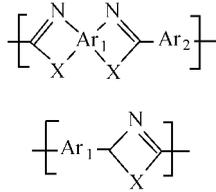
##### 4.2.4 芳杂环纤维

芳族纤维除前面所述的芳纶(聚芳酰胺)外,还包括聚芳酰肼、聚芳酯、聚芳甲亚胺、聚芳酰亚胺、聚芳杂环等。近年来由于分子设计和工艺技术的突飞猛进,新型高性能芳族纤维层出不穷,成为材料领域中十分活跃的一个分支,通常称为 21 世纪超级纤维。这些纤维都是典型的液晶高聚物,尽管开发程度不等,但已呈现高强、高模、高耐热性能的共同特点。其中开发程度较高的是聚芳酯、聚芳酰亚胺和聚芳杂环纤维。聚芳酯纤维强度、模量、热稳定性和凯夫拉相当,耐辐射和耐酸、碱性能更优,成本亦和凯夫拉相同,已呈普及应用之势。聚芳酰亚胺耐热性能优异,强度和模量也相当优良,和聚酰亚胺树脂复合时将是优良的高温结构材料,但成本很高。

考虑到 PPTA 及 PBA 等芳酰胺分子中的酰胺键具有较柔软的键角变化,对应较大的分子变形未能充分发挥苯环的刚直性,所以又发展了 PBO 系列的新一代聚芳杂环高强高模纤维。

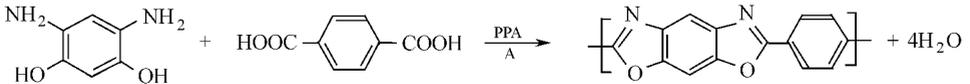
聚芳杂环是芳族纤维中力学性能最优的,其分子结构主要特征是其主链由芳杂环和

亚芳基组成,常见的分子通式为:



式中  $\text{Ar}_1$  和  $\text{Ar}_2$  均为芳环,可以相同也可以各异。 $\text{X}$  是杂环元素,当  $\text{X} = \text{N}$  时即为咪唑系列, $\text{X} = \text{S}$  时为噻唑系列, $\text{X} = \text{O}$  时为噁唑系列。现已开发的品种中,以 PBZT 和 PBO 为最优,尤以 PBO 性能最为突出,受到各国普遍重视。这些纤维由于杂环亚芳基的化学结构确保了它们的硬棒状轴对称分子结构,加上极高分子量、液晶纺丝和高温处理使得在各方面性能特别优异。目前的主要问题是单体原材料尚未上批量,聚合和纺丝等工艺也比较困难,因而成本较高。

PBO 正式名称是聚对苯撑苯并双噁唑,简称为聚苯并双噁唑。由 4,6-二氨基间苯二酚和对苯二甲酸在多磷酸 (PPA) 和五氧化二磷溶液中经多步缩聚而成:



缩合反应需数十小时,工艺条件相当复杂,最后得到纺丝所需高分子量的各向异性液晶聚合物溶液,再经干喷湿纺制成常规型初丝 (AS 型),或再在 600℃、强张力 (150~200MPa) 下进行热处理制成高模量丝 (HM)。电子衍射数据表明,经热处理后纤维结构呈现较高的三维结晶有序性。

PBO 纤维起初由美国斯坦福研究所 (SRI) 在空军资助下研制成,后来道氏 (DOW) 化学公司取得许可证。并进一步开发了新的单体合成路线和聚合技术,继后又和日本东洋纺公司合作于 1994 年共同开发了一种独特的纺丝技术,1995 年完成试生产,纤维强度已达到 5.8GPa,模量 280GPa。表 4-8 列出 PBO 纤维性能。PBO 纤维已于 1998 年开始商品生产,商品名“基纶”(Zylon),生产量 400t/a,价格大约为 1~2 万日元/kg (100~200 美元/kg),从而打开了工业生产之路,目前东洋纺公司已得到进一步开发的许可证。据最新资料表明,PBO 纤维抗拉强度现已达到 7GPa,杨氏模量 300~400GPa,成为当今比强度和比模量最高的增强纤维,已指明的用途有 20 多种。在固体火箭发动机壳体方面,美国布伦斯维克 (Brunswick) 公司已用 5.8GPa 级 PBO 纤维进行缠绕容器的综合研究,共缠绕 6 台内径 250mm 的球型高压容器,实测平均爆破压强 91MPa,纤维应力 4.73GPa,纤维强度转换率 86%。复合材料特性系数 (PV/Wc) 650MPa/(g·cm<sup>-3</sup>),与同样的抗拉强度 5.65GPa 的 T-40 碳纤维参比容器相比 (PV/Wc 值仅 457MPa/(g·cm<sup>-3</sup>)),PBO 性能要高出碳纤维 31%。此外,由于 PBO 纤维在高温、高压和严酷化学环境下卓越的稳定性,耐烧蚀性能优异,残炭强度高,因而亦已考虑作为绝热层候选材料,这种新型超级纤维的成功应用将给火箭发动机性能产生重大影响。PBO 的缺点是压缩强度低,与树脂基体粘结性能差,目前正在改进,下步成本也会有明显降低,PBO 在新世纪初将会有更大规模的开发。

表 4 - 8 PBO 纤维性能

性能	常规型 (AS)	高模量型 (HM)
抗拉强度/GPa	5.8	5.8
比强度/GPa (g · cm <sup>-3</sup> ) <sup>-1</sup>	3.7	3.7
杨氏模量/GPa	180	280
比模量/GPa/ (g · cm <sup>-3</sup> ) <sup>-1</sup>	115	180
断裂伸长/%	3.5	2.5
吸水率/%	2.0	<0.5
压缩强度/MPa	58.8	
密度/g · cm <sup>-3</sup>	1.56	
氧指数/%	68	
热膨胀系数/10 <sup>-6</sup> × °C <sup>-1</sup>	-6	
热分解温度/	650	
370 下失重/% · h <sup>-1</sup>	0.06	

#### 4.2.5 超高模量聚乙烯纤维

普通聚乙烯是具有柔性链层间结构的半结晶聚合物,分子质量通常为  $0.5 \sim 5 \times 10^5$ , 高分子链存在大量对强度无贡献的弯折链,因而强度很低。80 年代初人们采用分子质量极大 ( $(1 \sim 5) \times 10^6$ ) 的聚乙烯通过高拉伸率凝胶纺丝法或拉挤法,制成高分子链有序取向的伸直链聚乙烯纤维,取得巨大成功,称为超高分子质量或超高模量聚乙烯 (UHMPE)。图 4 - 3 示出 UHMPE 和普通聚乙烯结构比较。在拉伸初始阶段,高聚物结晶层破坏成为小结晶块,它们沿着拉伸方向与无定形区交替形成原纤。连接着不同层晶的分子变成晶块间的连接分子,位于原纤的边界层。进一步拉伸时原纤产生剪切变形,同时完全伸直的链节分子数增加,在较高的拉伸温度下排列整齐的链节分子结晶成长为伸直链结晶,其分子结晶间是  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  链节,具有碳—碳主链化学键,结合强度很高,且结晶取向度接近 100%。

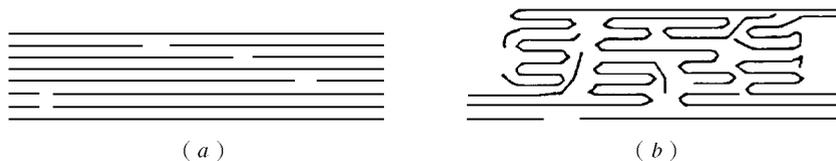


图 4 - 3 超高模量聚乙烯和普通聚乙烯结构比较

(a) 超高模量聚乙烯结构示意图; (b) 普通聚乙烯结构示意图。

影响 UHMPE 纤维性能的主要因素是分子量和制造时的拉伸比,此外还要严格控制拉伸阶段和工艺温度。一般情况下,拉伸比越大分子取向度就越高,纤维强度和模量也就越高。通常采用的凝胶纺丝法是将分子量为  $10^6$  量级的聚乙烯,在拉丝前溶于溶剂以减少分子链的缠结,提高取向度。拉伸比为 200 时,纤维抗拉强度为 3GPa、杨氏模量

172GPa。据半经验公式估算,分子量为  $1.5 \times 10^6$  的聚乙烯纤维,其拉伸强度理论值为 7.4 ~ 8.5GPa。当前已商品化的品种主要是美国 Allied Signal 公司生产的 Spectra 系列,荷兰 DSM 公司和日本东洋纺联合生产的 Dyneema 系列(表 4 - 9),抗拉强度最高的 SK - 77 已达到 4GPa。据报导,苏联在实验室条件下制成了强度为 7GPa,模量 200GPa 的聚乙烯纤维,已接近理论值。

表 4 - 9 超高模量聚乙烯纤维性能

性能	Spectra 900	Spectra 1000	Dyneema SK - 66	Ddyneema SK - 77
直径/ $\mu\text{m}$	38	27	20	
密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	0.97	0.97	0.97	0.97
抗拉强度/GPa	2.59	3.0	3.3	4.0
比强度/ $\text{GPa} \cdot (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})^{-1}$	2.67	3.09	3.46	4.20
杨氏模量/GPa	121	172	101	140
比模量/ $\text{GPa} \cdot (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})^{-1}$	121	177	106	147

超高模量聚乙烯纤维最大优点是密度低 ( $0.97\text{g}/\text{cm}^3$ ) ,约为碳纤维的 1/2 ,因而它的比强度已超过当前在用的最高档碳纤维 T800。目前主要应用于绳索和防弹制品,同时也考虑将其用于纤维缠绕固体发动机壳体和高压容器。

超高模量聚乙烯纤维用于复合材料的关键问题是要提高与树脂基体的粘接强度,因为聚乙烯属于非极性聚合物,表面能低,树脂的浸润性很差。通常采用纤维表面处理方法解决,目的是清除或强化弱边界层,在纤维表面引入羧基、羰基、羟基等极性基团,使惰性表面层活化。已使用的表面处理方法有:化学试剂浸蚀法、等离子处理改性、辐射接枝处理(紫外线、 $\gamma$ 射线、电子束)、电晕放电处理、光氧化处理、光致交联处理等,都已获得不同程度的进展。同时各国还都在努力采用新型催化聚合技术和控制分子取向度技术来促进它的高强度化,采用高浓度化技术、无溶剂化技术、高速纺丝和拉伸技术来降低成本,开发提高耐热性和抗蠕变性能的技术。我国近年来也在开发这种纤维,并已建成年产近 1000t 的生产线,预计在几年内将有重大发展。

#### 4.2.6 增强织物

目前除连续纤维及短切纤维直接用作增强材料外,为了克服上述复合材料横向性能差、层间剪切强度低和不耐冲击等弱点,在先进 PMC 制造中大量采用二维和三维结构的织造物作为增强材料。图 4 - 4 为编织及纤维结构分类图。

结构增强织物大致分为二类:

第一类是二维 (2 - D) 结构的各种二轴向和三轴相的机织、针织和编织的布和以短切纤维或连续纤维制成的各种毡(包括编织毡、混杂毡等)。

第二类是近期在航空航天复合材料领域中愈来愈受重视的整体织物(立体织物),包括三维 (3 - D) 机织、针织、编织和非织造制品以及由第一类二维织物用穿刺、缝纫等方法将上述布或毡裁剪而成的组件组合在一起形成组合式增强织物和整体毡等。

这类三维编织物的概念是 20 世纪 60 年代后期提出的,70 年代美国曾发展全向编织

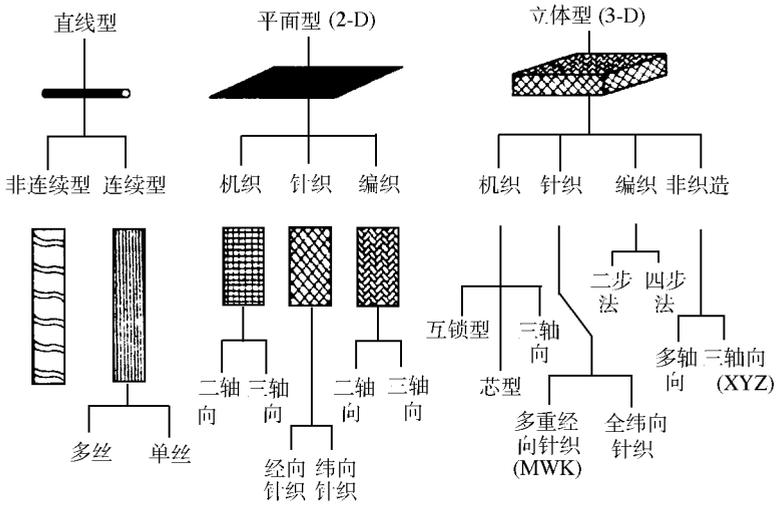


图 4-4 编织及纤维结构分类

法 (Omniweave) 80 年代初又发展了磁导编织法 (Magnaweave) 和磁旋缠法, 此后新的编织方式不断探索不断发展。当前是三维四步编织法和二步编织法为主流。四步法结构是四根纱束以对角线方向交织在一起, 并以对角线方向从一个单元进入另一单元。四步编织法其纱线的一个运动循环中分为四步: 第一步是不同行的纱线交替地以不同的方向向左或向右运动一个纱线位置; 第二步是不同列的纱线交替地以不同方向向上或向下运动一个纱线位置; 第三步和第四步运动与第一步和第二步对应, 方向相反。纱线不断反复上述四个运动, 再加上打紧运动和织物输出运动就可完成编织过程。两步编织法采用两组基本纱线, 一组固定不动的轴向纱线, 另一组是编织纱线。

三维编织能获得各种规则形状及异形实心的、无缝的完整结构, 并且能织成由不同纤维 (如有机、无机和金属) 构成的多层整体构件, 可以作为航空航天多功能复合材料预成型体。

另外, 以名为“全自动织造机”织造的机织物也是近几年航天导弹弹头和固体火箭机喷管喉衬常用的 3D 编织物。它是由碳纤维通过拉挤法制成的刚性塑料细棒插在圆筒形芯模上成为径向, 轴向为直布纱线, 周向为呈螺旋卷缠纱从而构成软硬混编的 3D 织物。也可以由经纱、纬纱、垂纱立体正交形成全软编织物; 以及三向全由刚性棒有规律地装配而成的全硬编织物。

还有用其他方法制造增强织物预成型体, 如美国 ARC 公司利用 4 轴微机控制的双绕丝嘴 (两台相对小车) 纤维缠绕机进行独特的纤维铺层, 形成层内锁 (layer interlock) 的三维整体增强织物。最近美国 Storage Tek 复合材料公司也介绍一种结合纤维缠绕和 RTM 技术制造增强织物的方法。这种织物纤维含量高、纤维排布精确, 并可直接利用缠绕芯模装入 RTM 模腔内成型。

实际上, 在当前先进的 PMC 成型工艺中 (如 RTM 系列和拉挤成型等), 应用最多的是第一类平面织物和第二类 2D 织物铺叠一定厚度后用芳纶线在专用的能缝厚料的快速、

或多头的链式或锁式缝纫机上缝合成 2.5D 和 3D 立体织物。这是一种既立足于现有成熟原材料,又能满足高性能使用要求的经济实用的预成型件制造工艺,在大型飞机结构件上获得成功的应用。

### 4.3 复合材料聚合物基体材料

原则上,所有聚合物都可作为复合材料基体。但对航空航天用的先进复合材料而言,选用的聚合物基体都应该是高性能的,即除了具有良好的工艺性能之外,还应具有优良的力学性能(强度、模量和韧性)和环境稳定性(其中最重要的是湿热稳定性)。此外,在许多情况下,还要求聚合物基体具有某种功能性。这样一来,高性能树脂基体的种类就要少得多。

树脂基体按其在成型中的行为可分为热固性树脂和热塑性树脂。

热固性树脂实际上是含有多官能基的小分子化合物(有时称为预聚体),具有可溶和可熔性质。将它加热至某一温度范围时,树脂熔融和流动而被塑化,在塑化过程中,树脂分子链上的官能基起固化反应从而使分子链扩链、支化(分子质量增加)和交联,最终形成交联(体形)结构的大分子。

相反,热塑性树脂是一种高分子量的聚合物,具有高的熔点和熔融粘度,将它加热至熔点以上而流动塑化,冷却后重新形成固体状态的聚合物。因此,它在成型过程中,基本上不发生化学反应,只发生物理状态的转变。

这两类树脂作为复合材料的基体各具有特点:

热固性树脂的特点是易于浸渍纤维以制造预浸料(通常采用溶液法和热熔法),固化温度和固化压力较低,复合材料具有高的强度、模量和尺寸稳定性及高的耐热性;主要缺点是材料不能反复成型、成型周期长、材料的脆性大及很难回收再利用。

热塑性树脂作为高性能基体发展较晚。其最大的优点是复合材料的韧性高,挥发份、可凝物少,材料可反复成型,制造工艺周期短和容易回收再利用。但存在着预浸料制造困难、成型温度很高、成型压力大的缺点。

由于热固性树脂基体研究较早,性能数据积累较完整,制造工艺较为成熟,是目前应用最为广泛的树脂基体,其主要品种有环氧树脂、酚醛树脂、双马来酰亚胺树脂、聚酰亚胺树脂和氰酸酯树脂,本文将重点介绍这些树脂。

#### 4.3.1 环氧树脂

环氧树脂是开发最早、应用最广的高性能树脂基体。它具有优良的工艺性和与增强纤维的粘结性,固化树脂具有高的强度和模量。此外,环氧树脂还具有品种多、适应面广和价格低的特点,不仅在航空航天而且在其他部门均获得了广泛的应用。

环氧树脂基体主要由环氧树脂、固化剂以及其他改性剂组成。在设计环氧树脂基体时,首先要选好环氧树脂和固化剂。

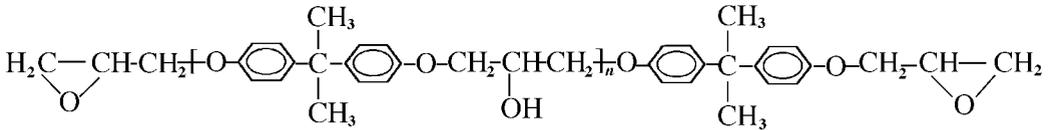
##### 1. 环氧树脂

环氧树脂是指分子中含有两个或两个以上环氧基团的有机化合物。除个别之外,他们的分子质量都不高。环氧基是活泼的基团,可以位于环氧树脂分子链的末端、中间。环

氧树脂正是通过其环氧基与多种固化剂发生交联反应而形成体形结构的高聚物。

(1) 二缩水甘油醚树脂

这是一类多品种的环氧树脂。其中最常见的是双酚 A 二缩水甘油醚 (俗称为双酚 A 型环氧树脂) , 是一类通用性环氧树脂 , 其结构式为 :



式中聚合度 n 是一平均值。通常 n < 2 时环氧树脂呈液体状态 , 其粘度随 n 值的增加而增加。

双酚 A 型环氧树脂具有低粘度、力学性能高、价格低等优点。它只有与一些特殊的固化剂 (如芳香二胺) 配合之后才能作为高性能树脂基体 , 但耐热性不高 , 其工作温度低于 100 。为了提高二缩水甘油醚树脂的耐热性 , 可在其分子结构上引入更多的芳香环 , 以提高分子链的刚性。以此为思路 , 国外合成了许多不同结构的高性能二缩水甘油醚树脂 , 已实际应用。

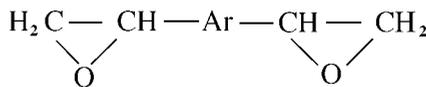
(2) 多缩水甘油醚树脂

这是一类多官能团的环氧树脂。其中典型品种为线性酚醛环氧树脂 , 其结构式为商品酚醛环氧树脂随聚合度 n 不同处于液体至固体状态。具有低的软化点 (24 ~ 45 ) , 其官能度约 2.3 ~ 6.0。因此固化物的交联密度大 , 具有优良的热稳定性、力学强度、电绝缘性和耐腐蚀性。

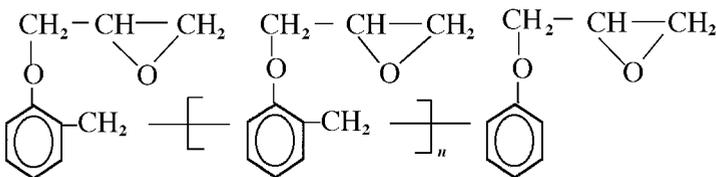
除了酚醛环氧树脂之外 , 还开发了一系列的多缩水甘油醚树脂。这些树脂大多具有较高的软化点、更高的耐热性或者较小的吸水性、或者较为柔韧。例如 , 双酚 A 酚醛环氧树脂与普通酚醛环氧树脂相比 , 不仅固化物的耐热性更高 (与 4,4'-二胺基二苯砜 DDS 固化后 , T<sub>g</sub> 达 224 ) , 并且具有良好的综合性能。又如二环二烯酚醛型 , 由于其分子骨架中导入了环戊二烯而具有较好的韧性。

(3) 缩水甘油胺树脂

这是一类高性能复合材料常用的环氧树脂。它具有流动性好、耐热性高的特点 , 但由于其分子中含有 -N- 基 , 使树脂的吸湿率较大。其通式为 :



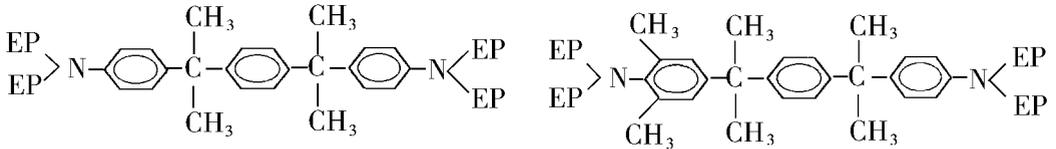
缩水甘油胺树脂系列中最典型的是 - Ar - 为  $\text{>N-C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}<$  的 4,4'



二胺基二苯甲烷四缩水甘油胺 (TGDDM) 其商品有 Ciba 公司的 Araldire My720、721 和国产商品 AG-80。TGDDM 与适当的固化剂如 DDS 配合, 所得树脂基体普遍应用于航空航天复合材料。这种树脂基体具有高的耐热性, 其  $T_g$  最高达 265。

缩水甘油胺树脂另一代表是 - Ar - 为  $\text{>N}-\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle-\text{O}-$  的对氨基苯三缩水甘油胺 (TGAP) 其商品有 Ciba 公司 Aradite MY 0500、0510 和国产 AFG-90。这种树脂的特点是它的粘度小, 固化速度非常快, 常常作为降低粘度和提高固化反应活性的改性剂和其他环氧树脂混用。

为了降低缩水甘油胺的吸湿率, 可采用加长 - Ar - 和在 - Ar - 基上引入卤素基团的方法。据此合成了一系列吸湿率比 TGDDM 小的环氧树脂。如 Shell 公司的 HPT 1071 和 1072, 其结构式分别为:



式中 EP 为环氧基  $\begin{array}{c} \text{—CH—CH}_2 \\ \quad \quad \quad \backslash / \\ \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$ 。这二种树脂与该公司开发的特殊固化剂配合

后, 可得到吸湿率极低的树脂 (参见下面固化剂部分)。

## 2. 环氧树脂的固化剂

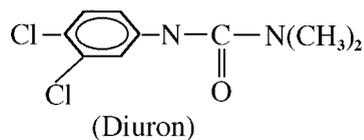
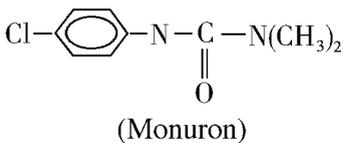
环氧树脂分子上的环氧基可在固化剂作用下通过不同的聚合机理形成体形高聚物。其中环氧基与固化剂的逐步加成聚合在实际应用中更为重要。作为这类固化剂的化合物都含有活泼氢, 其种类有多元胺、多元硫醇、多元酸和酸酐以及多元酚等。上述固化反应可被酸或碱催化。选择与之匹配的固化剂及其用量, 是决定环氧树脂基体性能的基本因素。下面介绍一些高性能环氧树脂基体常用的固化剂。

### (1) 双氰胺

双氰胺是一种应用很广的固化剂, 它对含羟基的分子量较高的双酚 A 型环氧树脂特别适宜。它的特点是, 与环氧树脂组成的体系有很长的贮存期 (在室温下贮存期半年以上)。当加热到 145 ~ 165 时快速固化, 因此是一种很好的固化剂。

双氰胺的熔点较高 (208), 且不溶解在环氧树脂中, 通常以粉末形式与环氧树脂混合, 形成两相体系, 这是双氰胺固化剂的缺点。为了解决双氰胺不溶于环氧树脂的问题, 研制了一些改性双氰胺, 但尚未普遍应用。

双氰胺和作为催化剂的一些脲衍生物配合, 可使环氧树脂的固化温度降至 125 左右。所用的脲衍生物有:



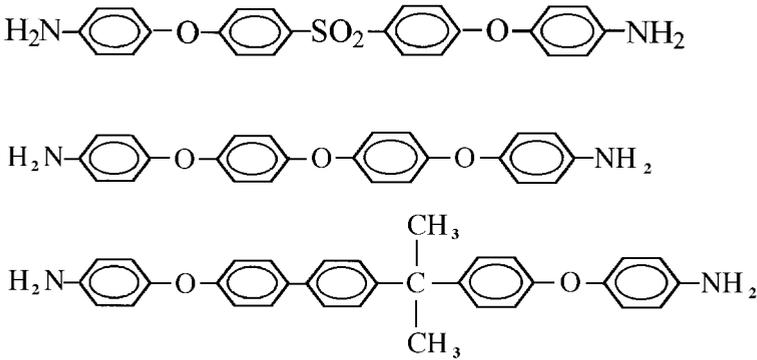
以双氰胺/脲衍生物固化体系和双酚 A 型环氧树脂组成的中温固化树脂体系广泛用于复合材料,这种复合材料的工作温度较低(80 ),可应用于飞行器的结构件。

(2)芳香族二胺

芳香族二胺是环氧树脂的常用固化剂。典型的有 4,4 - 二胺基二苯甲烷 (DDM)和 4,4 - 二胺基二苯砒 (DDS)。这类固化剂的主要优点是固化后环氧树脂具有较高的耐热性。

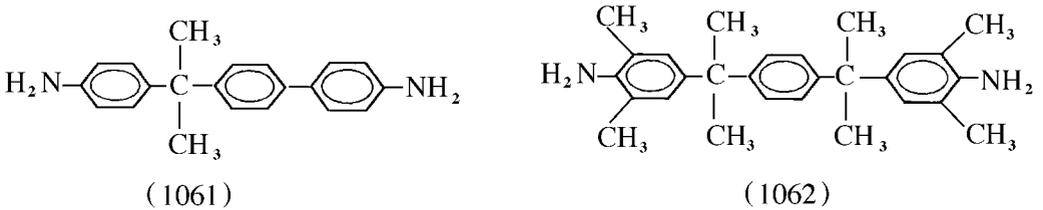
DDM 和 DDS 属于环氧树脂高温 (150 ~ 180 )固化剂,特别是用于固化耐热的环氧树脂 (如 TGDDM 酚醛环氧等)。DDM 的主要缺点是树脂体系的贮存期短 (室温下经 8 ~ 12h 会凝胶)。相反,DDS 具有较好的潜伏性,而且毒性小,因而应用更广。由 TGDDM/DDS 组成的树脂基体广泛应用于航空航天飞行器的结构件,这种复合材料的工作温度,干态为 177 ,湿态为 130 。

为了改善环氧树脂基体的韧性和湿热性,近年来开发了一些多苯醚二胺固化剂,如:



由于多苯醚二胺的疏水分子链较长以及会有较多醚键,使固化树脂的吸湿率减少而韧性增加,吸湿率减少缓解了湿态  $T_g$  的下降。

如果在芳香二胺分子上增长疏水部分的分子链同时又引入大量疏水甲基,也能得到使环氧树脂基体吸湿率减少的固化剂。如 Shell 公司开发的 Epon HPT 1061 和 1062 固化剂:



在 Epon 1070 和 1072 树脂中分别配合 1061 和 1062 固化剂,其干态  $T_g$  仅比 DDS 降低 10 ,为 250 ~ 241 ,但吸湿率仅有 1.6% ~ 1.4%。

3. 环氧树脂的增韧剂

作为复合材料基体,仅由环氧树脂/固化剂组成的树脂体系脆性较大,在冲击下易开

裂,为此,必须对其进行增韧,才能作为高性能复合材料基体。

过去常用的增韧方法是在环氧树脂中加入适量的含活性基的液体橡胶,如端羧基丁腈橡胶。这类橡胶增韧虽能大幅度提高树脂的韧性,但同时导致树脂的耐热性和模量显著降低。有报道推荐核壳橡胶作增韧剂可消除这一弊端。近年来多采用高性能热塑性树脂增韧的方法。这种方法较为理想,克服了耐热性和模量显著下降的弊端。用于环氧树脂增韧剂的高性能热塑性树脂主要有聚醚砜(PES)、聚醚酰亚胺(PEI)和聚芳醚酮(PEK)。这些树脂可以是高聚物或者是低分子质量的含活性端基的齐聚物。采用前者作增韧剂的缺点是树脂体系的粘度较大,流动性差,导致复合材料的固化成型工艺性不佳。因此发展的趋势是采用含活性端基的齐聚物,它不仅具有较低的粘度,而且由于其端基能参与环氧树脂的反应而使两者键接强度增加,从而提高树脂体系的力学性能。

环氧树脂的增韧效果取决于热塑性树脂的结构、分子质量。选取合适的热塑性树脂,可达到树脂增韧的同时又不降低其模量和耐热性( $T_g$ )。例如,可分别用 PES 和 PEI 增韧 TGDDM/DDS 树脂体系以获得高韧性的环氧树脂基体,用含端胺基的 PEK 增韧双酚 A 型环氧/DDS 也可获得显著的效果。

必须指出,含热塑性树脂的环氧树脂体系一般不溶解于常用的低毒性溶剂如丙酮中,其他溶剂(如二氯乙烷)通常有较大的毒性。因此在制作预浸料时推荐使用热熔法。

#### 4. 高性能环氧树脂基复合材料

综上所述,环氧树脂基体的改进可从两个方面着手,一是通过合成新型结构的环氧树脂及其固化剂,以改善其湿热性能;另一方面主要靠选择增韧剂来提高其韧性,这样可获得高性能的碳纤维/环氧复合材料。表 4-10 和表 4-11 列出部分高性能环氧树脂及其复合材料的性能。这些复合材料均可应用于主受力结构件(见表 4-12)。从表 4-10 可看出,环氧树脂基体使用温度不高,大部分在 130 以下。

表 4-10 高性能环氧树脂体系

树脂代号	CAI/MPa	使用温度/	公 司	树脂代号	CAI/MPa	使用温度/	公 司
977-1	324~345	82	ICI	SP500-2	303	149	3M
977-2	276~289	93	ICI	F-3900	324~345		Hexcel
977-3	241	132	ICI	8551-7	345	93	Hercules
8552	220~240	121	Hercules	3900-2	368		Toray
R6376	230	130	Ciba	Cycon1849	345	71	Cyanamlde
E7T1-2	303	100	B. P.				

表 4-11 高性能环氧树脂复合材料性能

项 目	977-2/IM7	8552/IM7	R6376/T300	5228/T800
0°拉伸强度/MPa	2690~3030	2650	2700	2400
0°拉伸模量/GPa	165~179	168	175	155
0°压缩强度/MPa	1360~1650	1690	1630	1800
0°压缩模量/GPa	152~165	150		150
0°弯曲强度/MPa				

项 目	977 - 2/IM7	8552/IM7	R6376/T300	5228/T800
室温	1380 ~ 1650		1870	1600
82	1310 ~ 1590			
121			1360	
130				1250 <sup>③</sup>
湿态 82 ①	1240 ~ 1520		1500	
湿态 130				1130 <sup>③</sup>
0°弯曲模量/GPa				
室温			155	154
121			152	
130				137 <sup>③</sup>
湿态 82			157	
湿态 130				113 <sup>③</sup>
0°层剪强度/GPa				
室温	103 ~ 131	128	131	100
82	97 ~ 124			
121			88	
130				63 <sup>③</sup>
湿态 82	83 ~ 110			
湿态 121			57	
湿态 130				50 <sup>③</sup>
CAI/MPa <sup>②</sup>	262 ~ 290	234	230	230
注：① 湿态条件 977 - 2/IM7 为 74 水浸 1 周 ,R6376/IM6 5228/T300 为沸水浸 48h。 ② 冲击水平 5228/T800 为 4.45J/mm 其他为 6.67J/mm。 ③ 为 5228/T300。				

表 4 - 12 高性能环氧基复合材料在航空上的应用

复合材料	公 司	使用机型	使用部位
977 - 3/IM7	ICI	F/A - 18	机翼、蒙皮
8552/IM7	Hercules	RAH - 66	主承力结构
R6376/HTA	Ciba	A330/A340	中央翼盒
8552/As4	Hercules	A330/A340	
8551 - 7/IM7	Hercules	V - 22	机翼壁板、尾翼
3900 - 2/T800	Toray	B777	地板、尾翼

固体火箭发动机高性能纤维缠绕壳体常用热固性环氧树脂系统,按其浇注体力学性能可分为刚性和柔性树脂两类。刚性树脂强度和模量较高,柔性树脂模量低,而延伸率较高。国外在研制芳纶纤维所用的树脂配方时,经历了一个刚性—柔性—刚性的螺旋前进过程。二十多年前,一般认为复合材料应采用强度和模量高、粘结性能好的基体,但 70 年代后期有人根据小容器试验的结果,提出在缠绕高压容器和固体发动机壳体时,采用高延

伸率 (20% ~ 60%) 和低粘结强度的体系 (如采用硅油作松粘剂), 可使容器中纤维强度转化率由 65% 提高到 80% 以上, 尔后美国发动机研制部门和杜邦公司则认为柔性树脂降低了壳体的刚性, 而松粘剂会导致壳体分层, 这是固体发动机所不容许的, 因此还是采用刚性树脂好。美国一些固体发动机壳体所用典型树脂情况见表 4 - 13。

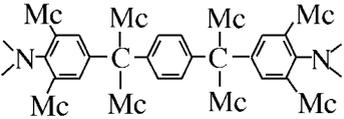
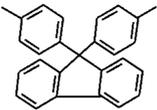
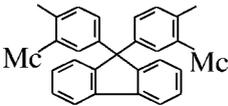
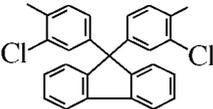
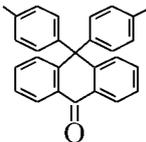
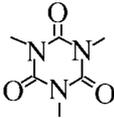
表 4 - 13 固体发动机壳体用典型环氧树脂体系

配方代号	类型与组分	型号应用情况
LRF - 092	(刚性双酚 A - 酸酐体系) 双酚 A 环氧 Epon828 , 纳鞣克甲基酸酐 NMA 苄基二甲胺 BDMA	100 北极星 A3 90 民兵 II 1
HBRF - 55A	(刚性双酚 A - 芳香胺体系) 双酚 A 环氧 Epon828 , 1,4-丁二醇二缩水甘油醚 RD - 2 40% 间苯二胺 + 60% 二氨基二苯基甲烷 : (Tonox60 - 40)	100 25 三叉戟 I 29
ERLA 2256 / Tonox60 - 40	(刚性脂环族环氧 - 双酚 A - 芳香胺体系) ERLA2256 (63% 双酚 A 环氧 ERL2774 + 37% 二氧化双环戊基醚 ER-LA0400) Tonox60 - 40	100 海神 27
EPON828 / ERL4206	(刚性双酚 A 环氧 - 胺体系) 双酚 A 环氧 Epon828 , 二氧化 - 四乙烯环己烯 ERL 4206 4,4'-二氨基二苯基甲烷 MDA	惯性顶级

环氧树脂的固有缺点是耐冲击损伤能力差, 因而壳体设计时的应变极限常取得较小以保障安全, 其次是耐热性低于 170, 在湿热环境下力学性能通常会明显下降。为避免发动机在高速飞行下由于气动加热而失强, 需要采用外绝热层, 从而加大了惰性质量。因此多年来各国一直在寻找一批耐热性高、韧性好的环氧树脂。提高韧性通常采用引进柔性单元的途径, 例如业已提出将端羧基丁腈橡胶预先溶解在双酚 A 环氧树脂中, 固化后形成分散相粒子。可以在不明显影响强度和耐热性前提下提高韧性, 近年来还采用韧性热塑性树脂和链端基活性的热塑性齐聚物来增韧。提高耐热性除常见的胺类环氧外, 主要途径是采用新的刚性链单元结构, 例如稠环类苄形结构, 表 4 - 14 列出几种耐热性能优良的环氧树脂主链结构。其中 1 和 2 是四官能度缩水甘油胺, 具有很好的耐湿热性能, 3、4、5 均为苄形刚性链单元结构, 主要用于先进复合材料和结构型粘合剂, 在 177 下有极

表 4 - 14 几种耐热环氧树脂主链结构

序号	名称	缩号	熔点/	结构式
1	二异丙苄撑型 四缩水甘油胺	TGBAP	50	

序号	名称	缩号	熔点/	结构式
2	四甲基异丙叉苯撑 四缩水甘油醚	TGMBAP	65	
3	双酚基芬二缩水 甘油醚	DGEBF	132	
4	二甲基双酚基芬 二缩水甘油醚	DGEBF - DiMc	85 ~ 98	
5	二氯双酚基芬 二缩水甘油醚	DGEBF - DiCl	198	
6	双酚基蒽酮 二缩水甘油醚	DGEA	163	
7	异氰酸脂型 三官能环氧	TGIC	102	

好的湿热强保持率。这五种环氧长期 (14 天) 湿热 (93 热水) 试验的模量保持率均达 89%。其中 5 采用两个氯原子邻位取代, 可以提高树脂的玻璃化温度和模量。美国陆军也拟用另一种含卤素取代基的环氧树脂——四溴双酚 A 二缩水甘油醚来提高发动机壳体耐热性能, 同时加一种可膨胀组分 (降冰片烯氧代螺十一烷) 来消除树脂固化时产生的气泡。表中的 7 具有极佳的耐候性, 还具有优异的粘附性和高的热分解温度。此外, 使用芴型芳香胺固化剂对于提高环氧树脂耐高温性能、韧性和抗吸湿性亦有良好效果, 也可以采用碳氢主链结构的线型酚醛环氧树脂。由此可见, 环氧树脂性能改进的潜力是很大的。

#### 4.3.2 双马来酰亚胺树脂

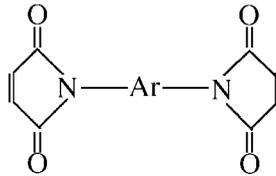
双马来酰亚胺 (BMI) 树脂是以 BMI 单体为基础经各种改性而成的一类树脂。BMI 树脂的主要特点是耐高温、耐湿热 (吸湿率小)、耐辐射和电绝缘性优良, 而且可用与环氧树脂相似的一般方法固化成形。但 BMI 树脂存在的主要问题是脆性大。因此从 60 年代末期法国 Rhone - Poulence 公司首次研究出 M-33BMI 树脂以来, 国内外研究者针对 BMI 树脂的增韧和改进其工艺性进行了大量研究, 开发出一系列高性能的 BMI 树脂及其复合材料, 应用于航空航天等高新技术领域。我国从 1980 年起才开始研制高性能 BMI 基体,

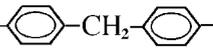
如 QY8911、5405、4501、4503 等等,已应用于航空航天领域。

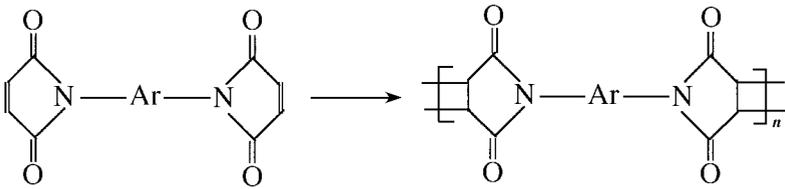
迄今为止,国内外研制的 BMI 树脂基体,工作温度为 150 ~ 230 ,个别可达 250 。其耐热性介于环氧和聚酰亚胺之间。但必须指出,BMI 树脂的工艺性虽远优于聚酰亚胺树脂,但比环氧树脂差。例如,BMI 树脂的后处理温度大都高达 220 ~ 250 ,因此 BMI 树脂基复合材料不仅原材料价格而且加工费用均比环氧树脂基复合材料高。

### 1. BMI 树脂的改性

BMI 单体的通式为:



其中芳香基 - Ar - 为  的 4,4 双马来酰亚胺基二苯甲烷 (MBMI) 是应用最广的单体。由于 BMI 单体两端的酰亚胺基上含有二个双键,在加热至 150 以上即可较快聚合形成体形结构的高聚物:

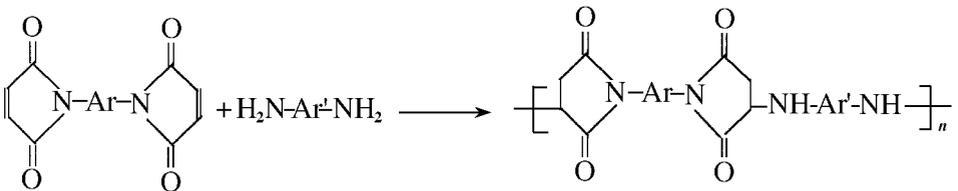


这是一种具有高交联密度的似梯形的刚性高聚物。因此具有高的耐热性、抗辐照、电绝缘性、尺寸稳定性和脆性。BMI 树脂除了脆性大之外,其单体的熔点均很高,熔融后即聚合,适用期很短。因此一般都不能直接用作树脂,只有经过适当改性后才能作为树脂使用。

BMI 树脂改性的依据是其分子上的酰亚胺基的双键可与多种单体共聚,从而形成了许多改性方法,主要的有如下几种:

#### (1) 与二元胺共聚改性

这是一种改进 BMI 脆性和工艺性的较早发展的一种基本改性方法。二元胺(一般采用芳香二元胺,如 DDM)可与 BMI 单体首先发生 Michael 加成反应,即进行链增长反应,从而改性树脂的韧性,并使其软化点下降:



上述预聚体在进一步加热时,可发生预聚体和 BMI 键的聚合以及仲胺上的氢原子与预聚体和 BMI 上双键的加成,形成体形结构的高聚物。法国 Rhone - Poulence 公司首次研制的 BMI 树脂 Kerimid601 树脂就是由 MBMI 和 DDM 按摩尔比 2: 1 制成的,其熔点为

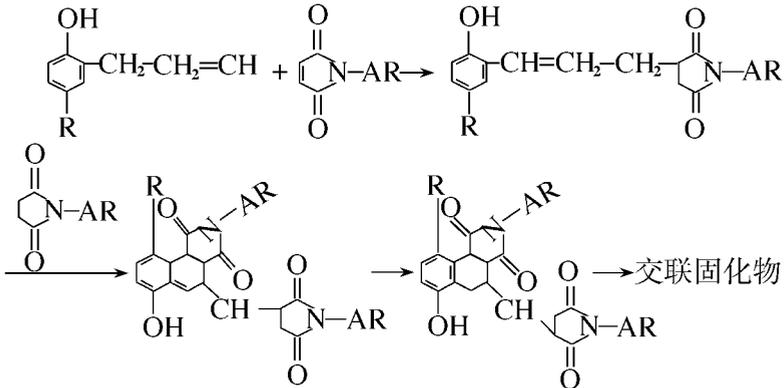
40 ~ 110 固化温度为 150 ~ 250 ,并制成了复合材料。这种复合材料在 250 有较高的强度保持率,但韧性不高。

在 BMI/芳香二胺配合的基础上,还可进一步发展改性 BMI 树脂。其中,BMI/芳香二胺/环氧树脂体系以具有良好的工艺性和较好的韧性而引人注目。我国于 80 年代开发的 5405 树脂基体就是这类改性树脂的代表。

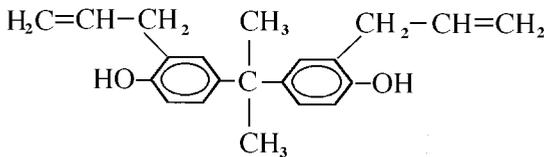
(2)与链烯基化合物共聚改性

可与 BMI 共聚的链烯基化合物很多,其中以烯丙基化合物最为典型。用烯丙基化合物与 BMI 共聚,所得预聚体(树脂)具有贮存稳定、低软化点、易溶以及易被纤维浸渍等优点,其固化物具有高的耐湿热性、优良的力学性能、低介电损耗和较好的韧性,适用于先进复合材料基体、胶粘剂和涂料等。

烯丙基化合物与 BMI 单体的共聚反应机理较为复杂。一般认为是 BMI 中的双键与烯丙基先进行“烯”加成反应,生成 1: 1 的中间体。而后在高温下 BMI 中的双键与中间体进行 Diels - Alder 反应和阴离子酰亚胺齐聚反应生成高交联度的韧性高聚物:



烯丙基化合物改性剂中,综合效果较佳的首推 2,2 - 二烯丙基双酚 A (DABPA):



用 DABPA 改性 BMIM 的代表是 Ciba - Geigy 公司于 1984 年研制的 XU29Z 树脂体系。它由 BMIM 和 DABPA 按不同的摩尔比 (1: 1, 1: 0.87 和 1: 1.2) 共聚而成。其预聚体具有优良的工艺性,很长的贮存期(室温下贮存半年以上)、低的熔点(30 左右)和良好的流动性,且可溶于丙酮中。XU29Z 树脂基碳纤维复合材料,具有优良的力学性能和耐热性,干态工作温度可达 230 ,湿态工作温度为 177 。但复合材料的成形温度较高:固化温度 180 ,后处理温度 250 。

DABPA/BMI 树脂虽然有较高的韧性——其 T300 碳纤维复合材料的 CAI 值在 140 ~ 170MPa 之间,但未达到高韧性的水平。尽管如此,由于这种树脂体系具有优良的工艺性,常常作为进一步增韧改性的基本树脂。

(3)高性能热塑性树脂改性 BMI

用热塑性树脂改性 BMI 树脂,一般不能直接采用 BMI 单体与之共混。而是应用诸如链烯基化合物/BMI 的预聚体(如 BMIM/DABPA 预聚体)与之共混。共混的方法有溶剂法和热溶法。所用热塑性树脂有聚砜(PSP)、聚醚砜(PES)、聚醚酰亚胺(PEI)和改性聚醚酮(PEK-C)等非晶态聚合物。这些热塑性树脂改性 BMI 树脂的效果取决于前者的主链结构、端基结构、分子量和含量等等。上述结构因素通过下述宏观性能影响增韧效果并归纳出如下的结果:热塑性树脂与 BMI 树脂应有适当的溶解性;热塑性树脂应有足够高的  $T_g$ ;热塑性树脂的粘度(分子量)和用量应适中;含有活性端基的热塑性树脂增韧效果更好。选择好的热塑性树脂可以制得高韧性而模量和耐热性下降幅度较少的 BMI 树脂基体。

最近的研究表明,用高分子量的热塑性树脂改性 BMI 虽然可获得高韧性,但由于树脂体系的粘度较大而使流动性变差,这样不能充分发挥复合效果。由于热塑性树脂的分子量对粘度的影响大于对韧性的影响,因此推荐采用分子量较低的含有活性端基的热塑性齐聚物作为增韧剂能获得更佳的效果。

#### (4)其他的改性方法

在提高 BMI 树脂的韧性和工艺性的改性研究中,还发展了许多其他的改性方法。其中,值得注意的有:

- 合成自身具有韧性的 BMI 树脂,其基本思路是:在二个酰亚胺环中间的芳香链 Ar 中引入柔性链节并将其链长加长和不规则化,这种 BMI 单体在自聚或与 BMIM 共聚之后,由于交联密度减少而且网链具有柔顺性而使树脂呈现较高的韧性。具有上述结构特征的 BMI 单体为数不少,这里不一一列举。但是这种单体价格和性能缺乏竞争性,大多未在实际中应用。

- 氰酸酯树脂也可用于改型 BMI。这种改型树脂具有独特的性能和使用价值。

#### 2. 高性能双马来酰亚胺树脂基复合材料

目前,研制成功的 BMI 树脂体系多达几十个。表 4-15 列出一些主要的商品化 BMI 树脂。实际上,商品 BMI 树脂按其用途可分为两类,即结构复合材料基体和透波/结构复合材料基体,虽然已经研制成功了多种高性能 BMI 树脂基体,但真正用于飞行器结构的 BMI 树脂并不多。表 4-16 列出部分 BMI 树脂基结构复合材料的主要性能及在飞行器中的应用情况。近年来,又相继开发了高韧性(CAI > 250MPa)的 BMI 树脂,如 BASF/Narmco 公司的 IM7/5260 基复合材料,其 CAI 为 340MPa,我国有关单位研究的 T700/5428 和 T700/5240 复合材料,其 CAI 值分别为 260MPa 和 296MPa。

表 4-15 BMI 树脂牌号与特性

树脂牌号	公司	基本组成	主要性能或应用
Kerimid 601	Rhone - Poulenc [法]	二苯甲烷型 BMI 与二苯甲烷型二胺(DDM)	$T_m = 40 \sim 110$ , 成型工艺性好
Kerimid 353	同上	二苯甲烷型 BMI, 甲苯 BMI 和三甲基六亚甲基 BMI 的低共熔物	$T_m = 70 \sim 125$ , 120 熔体粘度为 0.15Pa·s, 适于熔融浸渍纤维和热缠绕成型, 固化树脂热氧稳定性较差

树脂牌号	公司	基本组成	主要性能或应用
FE7003 和 FE7006 (Kerimid 改良型)	同上	二苯基硅烷二醇改性 BMI 树脂	无胺无溶剂体系,耐热 250 ,湿热性能好,电性能优异,复合材料可用于飞机构件上
Compimide - 183 , - 353 , - 795 , - 796 , - 800 , - 65FWR	Boots Technochemic [德]	低共熔 BMI 或添加间氨基苯甲酰肼和各种改性剂	无溶剂低共熔树脂,固化物 250 下强度高,耐湿热性和尺寸稳定性好,热膨胀系数小
Compimide 453	同上	Compimide 353 中加端羧基丁腈橡胶 (CT-BN)	无溶剂热熔性树脂
F - 178	Hexcel [美]	BMI ,DDM 及少量三烯丙基氰尿酸酯的共聚物	$T_m = 24$ ,可热熔或丁酮溶液中浸渍纤维,130 ~ 232 固化,固化物 $T_g = 260$ ~ 275 吸湿率 3.7% 较脆
V378 - A	Polymeric [美]	二乙烯基化合物改性 BMI 树脂	工艺性与环氧相近,固化物分为 230 、315 和 371 三个耐热等级,复合材料湿热强度高,适于作飞机壳体材料
V391	同上	改性 BMI 树脂	韧性、耐热性和机械性能好
R6451	Ciba - Geigy [美]	改性 BMI 预浸料	该预浸料粘着性、覆盖性和耐湿性均优异,适用于自动缠绕大型复杂结构,300 保持率为 35%
XU292	同上	二苯甲烷 BMI 与二烯丙基双酚 A 的共聚物	预聚树脂在 100 粘度低且很稳定,180 ~ 250 固化后 $T_g = 273 \sim 287$ ,最高使用温度 256 ,湿热性能优异
RD85 - 101	同上	由二氨基苯胺与马来酸酐合成的新型 BMI 与烯丙基苯基化合物的共聚物。	90 ~ 100 时粘度低,溶于丙酮,加工性好,204 拉伸强度保持率为 97%
RX130 - 9	同上	新型 BMI 树脂	冲击韧性优异
X5245C	Narmco [美]	二氰酸酯和环氧改性 BMI 树脂	易加工,固化温度 180 ,固化物韧性较好, $T_g = 228$ ,适合与高应变 (1.8%) 碳纤维复合,用作飞机主承力件

(续)

树脂牌号	公司	基本组成	主要性能或应用
X5250	同上	X5245C 改良型	贮存寿命长,与不同纤维匹配性好,耐湿热、抗冲击性和高温机械性能均优异,可作耐热 205 结构件
Araldite MY720 改性 BMI	[美]	氨基四官能团环氧改性由 6F 酐与二胺衍生的 BMI	耐湿热性能好,吸湿率比环氧低,韧性较好
HG9107		半互穿网络 BMI	177 固化,227 后处理,固化物韧性优良,吸湿少,预浸料粘性和铺覆性好,复合材料在干态 (260 )和湿态 (177 )机械性能优异

树脂牌号	公司	基本组成	主要性能或应用
QY8911 - 1	[中]		适于湿法制备预浸料,固化物耐热性、韧性、抗氧化性优良,复合材料能在 230 使用
5405	[中]	改性 BMI 树脂	成型工艺性好,复合材料可在 130 湿热条件下长期使用
4501A	[中]	改性 BMI 树脂	树脂软化点低,溶于丙酮,固化物介电性能优异,适于高性能复合材料树脂基体
4501B	[中]	改性 BMI 树脂	预浸料具有优异的粘性和铺覆性,复合材料介电性能优良,可低温成型
6421	[中]	改性 BMI 树脂	RTM 用改性 BMI 树脂,固化物耐热性和韧性均优良,可在 180 湿热条件下长期使用
5428	[中]	改性 BMI 树脂	具有优异的韧性和耐湿热性能,5428/T700 复合材料的 CAI 值为 260MPa,可在 170 湿热条件下长期使用,成型工艺性良好,可用作飞机的承力、非承力构件
5429	[中]	改性 BMI 树脂	5429/T700 复合材料具有突出的高韧性(CAI 高达 296MPa),长期使用温度为 150,可应用于飞机的承力、非承力构件

表 4 - 16 几种 BMI 树脂复合材料的性能和在飞行器中的应用

材料	CAI/MPa	工作温度/	应用
T300/QY8911 - 1	156	150	机翼、前机身、尾翼
T300/5405	173	150	机翼
IM7/52502	179	230 (干态)194 (湿态)	F - 22 中机身、管道、骨架
IM7/5250 - 4	208	同上	F - 22 机翼蒙皮、安定面等
T300/GM - 300	-	237	航天构件

#### 4.3.3 热固性聚酰亚胺树脂

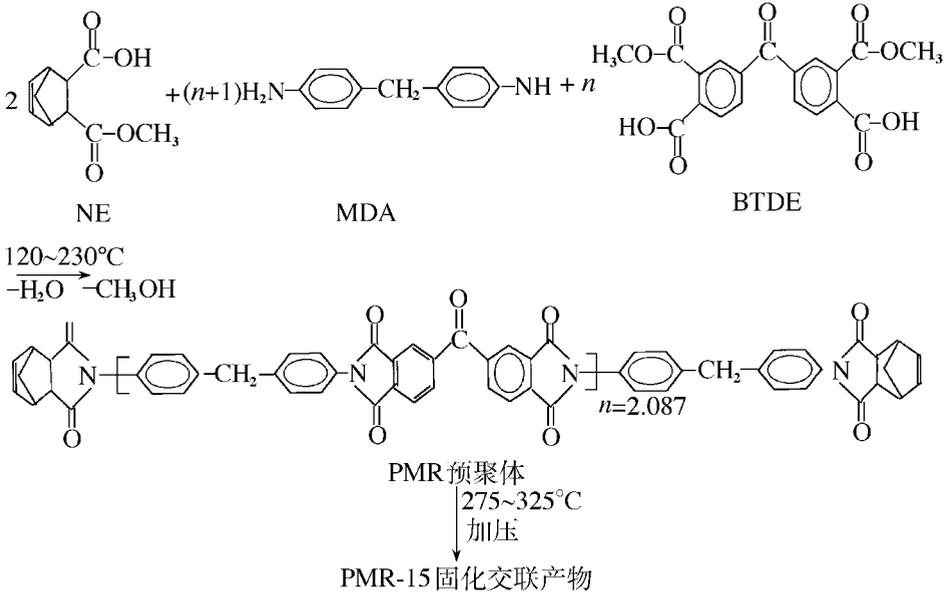
聚酰亚胺 (PI)树脂可分为热固性和热塑性二类,后者将在热塑性树脂基体中论述。

热固性 PI 可分为三种,即 BMI 树脂、PMR 型 PI 树脂和乙炔基封端的 PI 树脂(如 Thermid600 系列)。但作为复合材料基体使用的主要是 PMR 型树脂,这种 PI 树脂是目前已广泛应用的树脂基体中耐热性最高的一种,其工作温度可达 316 以上。此外,PI 树脂还具有优良的力学性能、电绝缘性、耐磨性、耐辐射性等,在航空航天、电子电工和其他机械行业中均有重要的应用。但是,PI 树脂的工艺性差、成形条件苛刻、价格高,为了获得合格的制品,需要在深入了解其固化反应的基础上严格控制成型条件。

1. PMR - 15 树脂

PMR 是单体就地聚合 (in suit polymerization of monomeric reactant )的英文缩写。采用单体作为树脂的形式 ,目的是为了使其预浸料的制作与一般树脂相同 ,即以单体的溶液浸渍纤维 ,制成预浸料。在预浸料固化时 ,这些单体经缩聚和聚合之后形成体形结构的 PI。

最早 (1972 年)由 NASA Lewis 研究中心开发的也是最常应用的 PMR 型 PI 称为 PMR - 15。它是由 3,3',4,4'-二苯甲酮四酸二甲酯 (BTDE)、4,4'-二氨基二苯甲烷 (MDA) 和 Nadic 二酸单甲酯 (NE) 的混合物组成的溶液 (甲醇为溶剂) ,其反应如下所示 :



改变单体摩尔比可以制备不同分子质量的预聚体。经研究发现 ,当  $n = 2.087$  时 , PMR 预聚体具有最佳的工艺性和热氧化稳定性的平衡 ,此时 ,预聚体的平均分子质量为 1500 ,故称为 PMR - 15。

PMR - 15 的固化反应相当复杂 ,它可能有几种固化反应。当单体在 120 ~ 230 进行亚胺化反应时 ,形成 PMR 预聚体并放出甲醇和水 ,形成的预聚体在高温下由于 Nadic 烯端基的聚合而生成体形 PI ,由于不同反应温度下 PI 分子成分会发生变化 ,因此 ,为了获得最佳性能的 PI ,必须严格控制固化工艺参数。

中国科学院在 80 年代研制成功了与 PMR - 15 相似的 PMR 树脂 ,其牌号为 KH - 304。它和 PMR - 15 的区别是 ,单体 NE 和 3,3',4,4'-二苯甲酮四酸二乙酯采用的是乙酯 ,溶剂则是乙醇。从树脂的成分和基本性能评定 ,KH - 304 与 PMR - 15 相当。

试验表明 ,不同碳纤维增强的 PMR - 15 复合材料的热氧化稳定性是不同的 (见图 4 - 5 和图 4 - 6) 。其中以未上浆的 Celion 6K 纤维和未上浆的 T - 40R 纤维增强复合材料在 316 的老化试验中失重最少。这可能是由于界面结构不同所致。不过 ,这些复合材料在 316 老化 1000h 后 ,重量损失仍小于 10% (见图 4 - 5) 。因此 ,一般认为 PMR - 15 复合材料的最高工作温度为 316 。

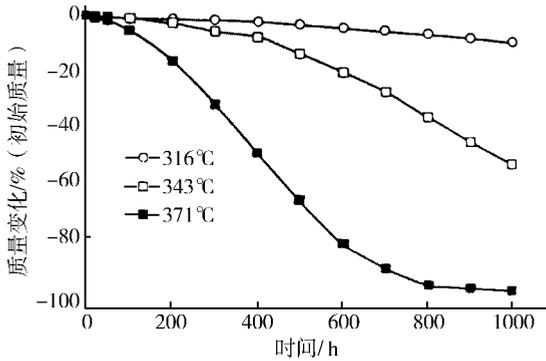


图 4 - 5 不同温度热老化 PMR - 15/G30 - 500 复合材料重量的变化

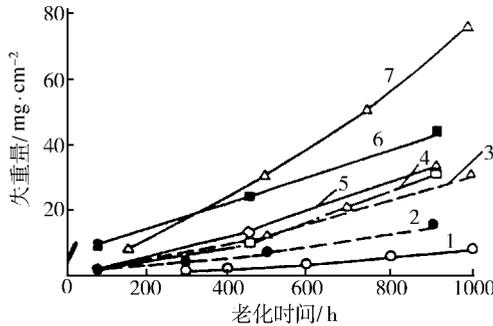
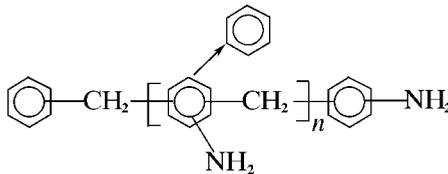


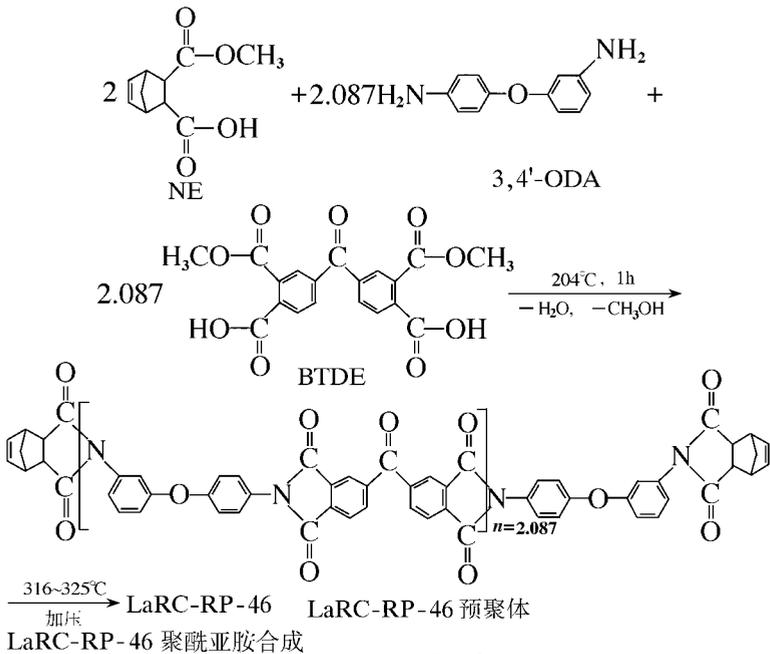
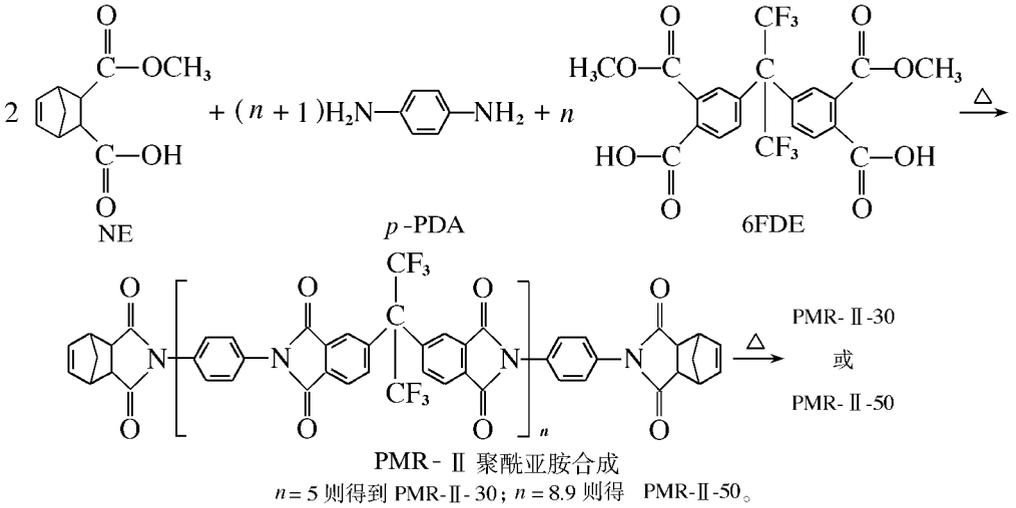
图 4 - 6 不同 PMR - 15 复合材料在 316 热老化中重量变化

1—未上浆 Celion 6K 纤维 2—未上浆 T - 40R 纤维 3—含 60% 纤维的混合规律 4—PIC 上浆 Nextel 312 纤维；  
5—未上浆 Nicalon 纤维 6—PVA 上浆 Nicalon 纤维 7—PMR - 15 树脂。

与 PMR - 15 耐热性相似的 PMR 树脂有 NASA Lanley 研究中心开发的 LARC - 160 和中国开发的 LP - 15。前者以聚甲撑苯胺 (Jefflamine AP - 22) 替代 PMR - 15 中的 MDA 的 PMR 树脂, LARC - 160 由于采用了呈粘性液体、分子结构不规整的多胺, 制成的预浸料具有比 PMR - 15 较好的粘性, 复合材料的韧性也较高。而 LP - 15 由于采用 4,4'-二苯醚二胺, 解决了 PMR - 15 使用 MDA 给健康和安全使用带来的问题, 且复合材料韧性和成型工艺性也得到明显的改善。



如下列各式所示：



实验表明,上述 PMR 树脂基复合材料有很高的热老化性能。图 4 - 7 和图 4 - 8 比较了 PMR II 和 PMR - 15 复合材料在 343 老化后性能变化的情况。在热老化过程中,PI 分子可发生进一步交联反应和热氧降解反应,在热老化初期,主要发生交联反应,结果导致材料的耐热性( $T_g$ )提高,表现为材料力学性能的提高。相反,当热老化进行一段时间后,氧化降解占优势,材料的力学性能下降。从图中可以看出,PMR II 复合材料比 PMR - 15 有更好的热氧化稳定性。

### 3. 聚酰亚胺复合材料的性能

表 4 - 17 和 4 - 18 分别列出了各种 PMR 型 PI 树脂基体的最高工作温度和复合材料



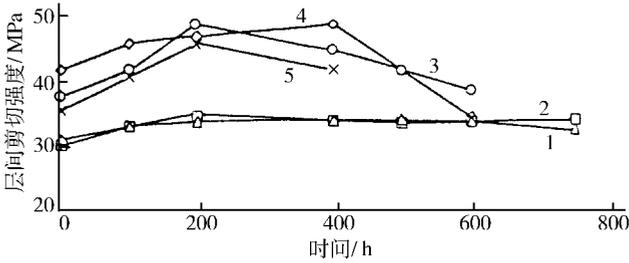


图 4 - 7 PMR 复合材料 343 热老化后层间剪切强度

1—PMR - II - 50/T40R 2—PMR - II - 30/T40R 3—PMR - II - 50/C - 6 ;  
4—PMR - II - 30/C - 6 5—PMR - 15/C - 6。

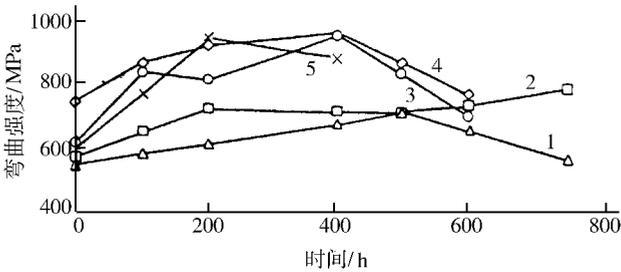


图 4 - 8 PMR 复合材料 343 热老化后弯曲强度

1—PMR - II - 50/T40R 2—PMR - II - 30/T40R 3—PMR - II - 50/C - 6 ;  
4—PMR - II - 30/C - 6 5—PMR - 15/C - 6。

体 Avimid N 在 400 有良好的热氧化稳定性 ;布伦斯威克复合材料公司研制的 PI 在 470 仍有较好的性能保持率。

表 4 - 17 聚酰亚胺树脂的工作温度

树脂代号	玻璃化温度/	最高工作温度/
PMR - 15	335	316
LaRC - 160	330	316
PMR - II	371	340
VCAP - 75	371	357
LaRC - RP46	397	370
AFR700B	399	370

表 4 - 18 PMR 聚酰亚胺单向复合材料性能

复合材料	弯曲强度/MPa			层间剪切强度/MPa		
	RT	316	371	RT	316	371
Celion6K/PMR - 15	1,750	710	317	120	45	21.4
HT - S/LaRC - 160	2,130	-	-	96	-	-

复合材料	弯曲强度 /MPa			层间剪切强度 /MPa		
	RT	316	371	RT	316	371
T40R/PMR - II	-	-	320	-	-	20.0
T40R/V - CAP - 50	-	-	190	-	-	20
QuaHZ/AFR - 700B	848	-	420	59	-	51
Celion6K/LaRCTMRP46	1 724	917	793	131	51	32.4

乙炔封端聚酰亚胺和聚酰亚胺同时发展的高性能热固性树脂,主要有 Thermid 和 Thermco 两系列产品,通用的商品牌号有 Thermid MC - 600, Thermid LR - 600, Thermid AL - 600 和 Thermid FA - 700,可作为模压料和复合材料基体使用,具有优异的热氧化稳定性和介电性能。

聚酰亚胺复合材料可应用于制造航空发动机压气机叶片和机匣、中介机匣、外涵道、进气口锥形帽罩,发动机喷管等。此外,还可用作导弹鼻锥、航天飞机机翼等。

#### 4.3.4 酚醛树脂

酚类和醛类化合物的缩聚产物称为酚醛树脂,以苯酚和甲醛合成的酚醛树脂最为普遍,采用不同结构的原材料、不同的合成条件(如酸值、酚和醛的摩尔比)以及不同的催化剂可以获得不同品种的酚醛树脂:热塑性的线性酚醛、热固性酚醛、高分子量线性酚醛等。

由于它的原料易得,合成方便,价格低廉,固化产物具有较高的力学性能,耐热性和绝缘性好,耐酸、碱、油的侵蚀,尤其是瞬时耐高温烧蚀性能优异,所以虽是古老的产品,但仍广泛应用于制造增强塑料。特别是碳纤维增强复合材料,更是火箭、卫星、导弹必不可少的耐烧蚀耐热功能材料。

常用于烧蚀材料的酚醛主要是能制成高纯度,能减少导弹弹头再入尾流电子密度,以氢氧化氨为催化剂的氨酚醛,和能在较低成型压力下固化的以氢氧化钡为催化剂的钡酚醛。但酚醛树脂较脆、韧性差、成型压力高,故需改性以提高使用性能。主要是通过封端酚羟基和引进其他组分的途径,如聚乙烯缩丁醛、聚酰胺、环氧、有机硅等改性以及在酚醛树脂分子结构中引入硼元素或重金属元素(钼和钨)等。

#### 4.3.5 氰酸酯树脂

氰酸酯树脂是指含有两个或两个以上氰酸酯官能团的酚的衍生物,它在热和催化剂作用下发生三环化反应,生成含有三嗪环网络和含有醚键结构的芳香族聚合物。经固化氰酸酯树脂具有低介电系数(2.8~3.2)和极小的介电损耗正切值(0.002~0.008),高玻璃化温度(240C~290),低收缩率、低吸湿率(<1.5%),优良的力学性能和粘接性能等,还具有与环氧树脂相似的加工工艺性,可在177℃固化,并在固化过程中无挥发性小分子产生。这些分子结构自身的优点使得它适于作APMC的基体,尤其适合于RTM、拉

挤和纤维缠绕等工艺。并且基体的许多优异性能也在 PMC 中保持相应的性能,如较高的力学性能、耐热性、耐湿热、高抗冲击和高频率范围内低介电损耗性能等,是一种优良的航空航天用结构/功能性树脂基体。氰酸酯树脂性能及其应用情况列于表 4 - 19。

表 4 - 19 氰酸酯树脂及其应用情况

供应商及树脂体系	未增韧(U)增韧剂	固化温度/ (工作温度/ )	T <sub>g</sub> /	吸湿率 /%	介电 损耗	介电 常数	应用情况
Rhone - Poulenc B - 10 M - 10 F - 10 L - 10 (液体) RTX - 366 (液体)	U    (TP <sup>①</sup> 或环氧树脂)	177 (177) 177 (177) 177 (177) 177 (177) 121 (121)	290 270 290 260 192	2.5 1.3 1.8 2.4 0.6	0.003 0.003 0.003  2.6 ~ 2.8	2.9 2.75 2.66 2.98  	高速电路 一次/二次航空结构 雷达罩/天线
Dow - Plastics XU 71787.02 XU 71787.07 XU71787.09L	U 橡胶 TP	177 (177) 177 (177) 177 (177)	252 265 220 ~ 250	1.2 1.2 0.6	0.002 0.002 0.002	2.8 2.9 3.1	雷达罩,天线,结构 航天,雷达罩,低温 177 湿热应用
ICI Fiberite 954 - 1 954 - 2 954 - 3	TP TP TP	177 (177) 177 (177) 177 (177)	266 240 258	0.4 0.5 0.4	   	   	雷达罩,天线 高抗冲击结构 航天应用
BASF 5245C 5575 - 2 X6555 X6555 - 1	  TP  	177 (177) 177 (177) 177 (177) 177 (177)	216 232 250 250	 1.0   	 0.005 0.005 0.005	 3.25 1.8 1.6	主承力结构,雷达罩, 航天应用 雷达罩,天线, 一次结构(F22)
Amoco ERL - 1939 - 3 ERL - 1999	TP U	177 (177) 177 (177)	240 201	1.6 0.99	0.004  	3.4  	雷达罩,天线 航天应用
Hexcel HX 1566 HX1553 HX1548 - 3	U TP U	177 (177) 177 (177) 177 (177)	240 180 210	0.5 0.8 0.3	0.005  0.004	2.74  2.74	军机,天线 航天结构,低温

(续)

供应商及树脂体系	未增韧(U)增韧剂	固化温度/ (工作温度/ )	T <sub>g</sub> /	吸湿率 /%	介电 损耗	介电 常数	应用情况
YLA Lnc. RS - 3	U	177 (177)	254	1.45	0.005	2.6	卫星机构,飞机骨架, 导弹结构,雷达罩
Bryte Techn. BTCY - 1	U	177 (177)	270	1.0	0.003	2.7~2.8	高温雷达罩/天线
BTCY - 2	U	177 (177)	190	0.6	0.004	2.6	超低损耗雷达罩,
BTCY - 3	U	121 (163)	166	0.6	0.004	2.7	天线,喇叭及棱镜
EX1515 (增韧)		121 (135)					的低损耗浇铸体
EX1505	U	177 (260)	330		0.007	2.8	空间应用

① TP 为热塑性树脂。

由于氰酸酯树脂具有一些其他热固性树脂不具备的优异使用性能和工艺性能,因此除了用于制作各种 PMC 外,还利用它来改性酚醛、环氧和 BMI 等热固性树脂,例如典型酚醛树脂的固化属于缩聚反应,会产生小分子挥发物,固化产物发脆,力学性能偏低,热氧化稳定性也差。采用氰酸酯改性后,以加聚反应取代缩聚反应,固化过程避免了挥发物的形成,改善了酚醛树脂的脆性,也提高了树脂耐热性和耐热氧化性。

#### 4.3.6 聚芳基乙炔树脂 (PAA)

聚芳基乙炔树脂是一类由乙炔基芳烃为单体聚合而成的高性能聚合物,它的聚合过程是一种加聚反应,固化时无挥发物和低分子量副产品逸出;固化后呈高度交联结构,耐高温性能十分优异,在 -100~500 范围内力学性能无明显变化,由于分子结构中仅含 H 和 C 两种元素,含碳量达 90% 以上,热解成碳率极高;可制成预聚体溶液,适宜于浸胶和缠绕等工艺。

这种树脂除了可用作碳/碳复合材料的浸渍树脂以外也可用以制造 PMC,既可用于代替酚醛树脂做烧蚀防热功能材料(有关细述,见本章 4.3.2)也可用作结构材料。作为结构复合材料主要在两个方向发展:①高温结构材料,可在 460 下保持稳定,有望用于航空发动机材料;②用作航天器结构材料,出发点是吸水性低,逸出挥发性气体极少,不会由于环境温度变化而产生尺寸变化;也不会污染空间太阳能镜面和空间元器件,且有优良的空间环境适应能力,是一种新世纪极有前途的耐高温树脂基体。

#### 4.3.7 热塑性树脂

热塑性树脂是由线性高分子量聚合物组成,能够溶解和熔融,航空航天工程常用的是高性能热塑性树脂,它们的分子链中含有大量的芳杂环基团,这些基团的存在使其链段的刚性较大,因而具有高的玻璃化转变温度、良好的耐热性和高温性能保持率,聚合物中大量芳杂环结构热分解需大量的热量,从而使它们具有较高的热分解温度和低的可燃性。

热塑性树脂作为纤维复合材料的基体和热固性树脂相比之下有下列优点:工艺成型

是一种熔融—造型—冷却过程,制造周期短,生产效率高;产品的力学性能好,零部件之间的连接可以采用各种焊接方法,简易可靠,容易回收废品和再生利用。表 4 - 20 给出热塑性树脂层压板和环氧树脂层压板性能比较。

表 4 - 20 热塑性树脂层压板、环氧树脂层压板性能数据

树脂	层间剪切强度 /MPa	层间剪切断裂韧性 $G_{IC}$ /kJ · m <sup>-2</sup>	冲击性能 <sup>①</sup>			
			厚度 /mm	最大承冲重量 /kg	冲击能量 /J	剩余压缩强度 /MPa
尼龙 6	49	>0.88	-	-	-	-
聚醚砜	58	-	5.03	949	33.9	171
聚醚醚酮 (15P)	64	1.4 ~ 2.1	5.05	962	45.4	195
聚醚醚酮 (45P)	72	1.4 ~ 2.1	-	-	-	-
丙烯腈/苯乙烯共聚物	43	-	5.31	940	19.1	155
聚苯硫醚	28	1.3	-	-	-	-
环氧 3620	58	0.30	4.64	676	16.7	169

① 落锤穿透冲击试验 (非标准, 仅供对比)。

热塑性树脂可与短纤维或长纤维及其织物复合后提高其力学强度、弹性模量及其热变形温度,降低其线膨胀系数和增加尺寸稳定性,改善其蠕变性能和提高抗摩擦磨损性能。表 4 - 21 以 PSP、聚酯、PPS 为例,给出热塑性树脂基体短纤维复合材料性能。

表 4 - 21 热塑性聚合物基体短纤维复合材料性能

性能	聚砜 (PSP)			热塑性聚酯			聚苯硫醚 (PPS)		
	纯聚砜	加 30% 玻璃纤维	加 30% 碳纤维	纯聚酯	加 30% 玻璃纤维	加 30% 碳纤维	纯 PPS	加 30% 玻璃纤维	加 30% 碳纤维
密度 /g · cm <sup>-3</sup>	12.4	1.52	1.47	1.32	1.52	1.47	1.34	1.56	1.45
24 小时吸水率 /%	0.20	0.20	0.15	0.08	0.06	0.04	0.20	0.04	0.04
模塑收缩率 3.18mm 试样	0.007 ~ 0.008	0.02 ~ 0.003	0.001 ~ 0.002	0.02	0.035	0.0015	0.01	0.002	0.001
拉伸强度 /MPa	717	1270	1620	562	1370	1410	759	1410	1900
断裂伸长率 /%	50 ~ 100	3 ~ 4	2 ~ 3	10	3 ~ 4	2 ~ 3	3 ~ 4	3 ~ 4	2 ~ 3
弯曲强度 /MPa	106	165	207	89.6	138	200	138	200	234
剪切强度 /MPa	62	65	65	48	55	55	-	-	-
弯曲模量 / × 10 <sup>4</sup> GPa	2.65	8.27	16.6	2.25	9.30	14.31	4.14	11.89	16.9
Izod 冲击强度 (缺口) /N · cm · cm <sup>-1</sup>	65.3	98.0	65.3	16.3	87.1	65.3	16.3	76.2	59.9
热扭曲温度 /	174	185	185	67.2	221	221	137	260	260
热膨胀系数 / °C <sup>-1</sup>	5.58	2.58	1.08	9.53	2.16	0.89	5.40	2.34	1.08

新型热塑性树脂基体发展很快,和环氧类热固性树脂相比,它除了具有高疲劳强度、

优异的韧性、抗湿热性能、抗冲击性能和耐高温性能外,还具有热塑性树脂损伤容限高、可修补等固有优点,因此人们普遍重视这类材料的开发,在航空航天工业上曾于 80~90 年代成为复合材料一个热点。航天曾试图用于缠绕固体发动机和火箭壳体材料,它的发展对发动机壳体材料实现低成本展示出良好前景。目前已有不少品种实现了商品生产,最典型的品种及其商品名称是:聚醚酰亚胺 PEI (Ultem),聚苯硫醚 PPS (Ryton),聚砜 PSP (Udel P—1700),聚芳砜 PASF (Radel),聚酰胺酰亚胺 PAI (Torlon),聚醚砜 PES (Vitrex),聚酰亚胺 PI (Aramid),以及聚醚醚酮 PEEK 和聚醚酮酮 PEKK 等。这些树脂都是芳族结构,玻璃化温度和熔点都很高,且在 200℃ 以下几乎不溶于任何溶剂,因此成型工艺有别于传统的热固性树脂。通常先采用熔融浸渍法、悬浮法、薄膜镶嵌法、原位聚合法、纤维混杂法、静电粉末法等方法制备预浸料,然后再复合材料成型,其成型工艺主要由热固性树脂复合材料和金属成型技术移植而来,一般有模压成型、隔膜成型、热压罐成型、纤维缠绕、拉挤成型、橡胶垫压制成型、压延成型等工艺。

高性能热塑性树脂基复合材料已开始航空工业上进行部件研制,以验证其性能和发展成型技术。如用于直升机水平安定面、翼上肋、机翼蒙皮、副翼前缘、发动机整流罩、雷达罩、舱门、壁板等。在航天工业美国航空喷气公司 (Aetjet) 曾于 1987 年试缠过 AS—4 碳纤维/PPS 复合材料容器,壳体直径 150mm;美国空军于 1989 年用 IM—7 碳纤维/Aramid N 聚酰亚胺缠绕过  $\phi 150\text{mm}$  容器;锡奥科尔公司也曾用多种热塑性树脂和碳纤维复合,缠绕  $\phi 460\text{mm}$  壳体,取得了一定收获。但总的来说工艺上难度较大,尤其是“热压头”缠绕设备要求高。美国空军最初设想在第四代 F-22 战斗机上热塑性复合材料部件占结构质量的 41.4%,但由于工艺性差、性能不稳、价格贵等原因最终降为 1%,目前还在继续努力。

热塑性树脂中有一批属于热致液晶聚合物,目前多数是芳族均聚聚酯和共聚酯,典型的牌号有美国 Celanese 公司的 Vectra 树脂,Carborundum 公司的 Ekonol 树脂,Dartco 公司的 Xydar 等。这些液晶聚合物是热塑性树脂中的佼佼者。它们的高分子主链是由刚性或半刚性棒状单元链段和柔性链段通过分子剪裁设计而成,刚性链提供高强度和高模量,柔性链提供加工性和柔顺性。它们在熔融状态呈液晶态,分子呈单向或双向定向排列,在冷却过程中这些有序性可保留下来,使材料获得优异力学性能,是一种自增强复合材料,称为原位复合材料,它们复合线度在超分子水平,故也有称为分子复合材料或分子复合物。但实际上这些体系都未真正实现分子复合,而是微纤状,所以称为原位复合材料更确切些。它们可以作为树脂基体与增强材料复合使用,也可以单独制成带状、薄膜状材料缠绕成型,或注塑成型制作发动机壳体。这类材料还具有在某个高温点 (500℃ 左右) 显著失强的特点。这正是钝感武器所需要的特性,因此非常适宜于制作战术导弹发动机壳体。美国空军于 90 年代曾针对“响尾蛇 AIM-9”空空导弹工作特性,对液晶聚合物应用可能性进行了一系列探索研究,制作了大量推进剂弹道评估用的小发动机壳体,装药进行了试验,取得阶段成果,但尚不成熟。原位复合材料尚有许多理论和技术问题需解决,但这种有别于传统复合概念和方法的新材料除了性能优异外,也可降低价格,应该予以重视。

## 4.4 聚合物基复合材料制件的基本成型方法

### 4.4.1 概述

前面已指出,聚合物基复合材料的特点之一是其制件可以整体成型,而且复合材料的制造实际上是在其制品成型过程中完成的。成型时可以采用不同形式的原材料或中间材料,如预浸料、预成型坯等,其中最常见的是纤维浸渍树脂(或聚合物)形成的预浸料。

复合材料的成型是过程中树脂基体发生化学反应和物理变化的结果。对热固性树脂基复合材料,其成型过程主要是树脂分子链增长和交联反应,最终形成纤维增强的体形高聚物。相反,热塑性树脂基复合材料在形成过程中,树脂主要发生热熔塑化(流动)和冷却硬化的物理状态转变或相转变,结果形成纤维增强的线型高聚物(热塑性树脂)。由于这两类复合材料成型原理不同,其预浸料的制造和成型方法也不同,本节主要讨论热固性树脂基复合材料的基本成型方法,至于热塑性树脂基复合材料的成型方法将在本节最后讨论。

复合材料制件的成型方法,一般是依据制件的形状、结构和使用要求,结合材料的工艺性能来确定的。目前已应用的成型方法很多,如手糊成型、喷射成型、模压成型、挤压成型、层压成型、缠绕成型、以及正在迅速发展的 RTM(树脂传递模塑)系列成型等。各种成型方法都有它的特点和应用范围。在航空航天复合材料制件中,常采用的成型方法主要有热压罐层压法、RTM法和缠绕法。

热压罐层压法是成型外形结构复杂的先进复合材料的典型方法,而缠绕法则适宜于制造回转构件。RTM法也适宜于成型外形结构复杂的制件,只是它的成型方法与热压罐法根本不同。本节只扼要介绍这三种成型方法。

必须指出,在复合材料成型中不管采用何种方法,增强纤维的排列(即铺层方法)和固化工艺的控制是制件质量的二个关键步骤。纤维增强本质上是一种一维增强方法。因为大多数构件承受不止一个方向的应力,所以成型过程中的一个主要步骤是把基体中的纤维按适当的方向和比例排列,以获得所需的力学性能。接下来的关键步骤是根据复合材料中间材料(如预浸料)的工艺性能,严格控制工艺因子,使复合材料制品整件均匀地固化完全,达到材料固有的最佳性能。

### 4.4.2 预浸料制备

预浸料是指将树脂体系浸渍到纤维或纤维织物中,并通过一定的处理制得的复合材料中间材料。根据纤维的纺织形成,预浸料可分为单向预浸料和织物预浸料两大类,前者由单向纤维组成,后者由纤维织物组成。如何选择预浸料的种类,主要由复合材料制件的设计和制造需要而定。

对先进复合材料而言,预浸料的纤维和织物有碳纤维、芳纶和高强玻璃纤维等,树脂基体有环氧树脂和双马来酰亚胺树脂等。根据树脂状态不同,预浸料的制备方法可分为溶液法和热熔法。溶液法是先将树脂组分溶于溶剂中配制成一定浓度的溶液(胶液),纤维从溶液槽中通过而浸上胶,然后烘干收卷成预浸料。溶液法适用于树脂配方组分可溶解于低毒和低沸点的有机溶液中。湿法操作简便,但含胶量一般不易精确控制。热熔法

可分为直接热熔法和二步胶膜法两种。因不含溶剂、预浸料中树脂含量可精确控制,也节省资源且有利于环境保护。热熔树脂体系是将各组分混炼配置而成,此时并非要求各组分都有良好的溶解性,故适用于绝大部分预浸料的制造。但树脂槽的温度需严格控制,以保证树脂有足够小的粘度和化学稳定性,热熔胶膜浸胶装置见图 4-9,一般预浸料的贮存和运输都需低温箱。最近国外在纤维缠绕成型中已开始应用可室温(24℃以下)贮存一年以上的预浸料粗纱,细节于本章纤维缠绕工艺部分予以说明。

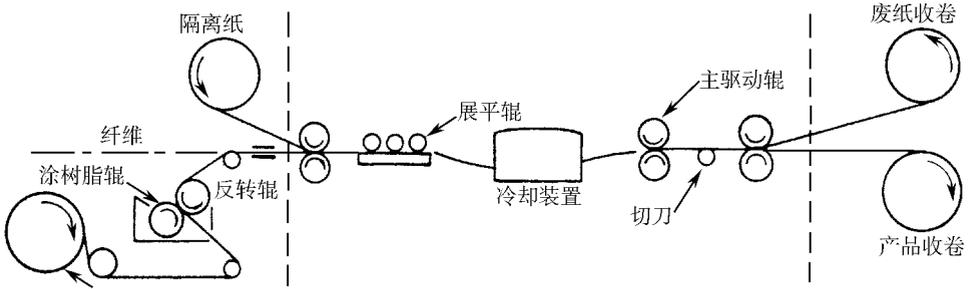


图 4-9 制备预浸料的热熔工艺设备系统

评价预浸料的质量已有一整套检测项目和标准。这些项目和指标在商品预浸料中有说明。

#### 4.4.3 热压罐成型

飞行器的复合材料结构件通常用热压罐法来制造,即把预浸无纬布按纤维的各种规定角度在模具上铺层至规定的厚度,然后经覆盖薄膜、形成真空袋再送入热压罐中加热、加压固化而成。

铺层应按制件的形状和铺层设计要求进行,最常用的有 $0^\circ$ 、 $\pm 45^\circ$ 和 $90^\circ$ 。其中角度相对于主载荷轴,例如对机翼为翼展方向。基本上, $0^\circ$ 纤维主要承受主方向的正载荷,每个方向上所用各种角度铺层的比例同具体用途有关。例如,用作扭力盒的飞机翼段夹层壁板蒙皮主要由 $0^\circ$ 和 $\pm 45^\circ$ 层组成,而 $90^\circ$ 层较少,然而用于地板梁的夹层板面板则包含等量的 $0^\circ$ 和 $90^\circ$ 层。为了避免翘曲,铺层通常相对于层压板中性面对称铺设,且 $+45^\circ$ 和 $-45^\circ$ 的层数相等。

铺层方法是一种用途很广的制造方法。例如,可使蒙皮厚度有很大的变化,可进行局部加强,嵌入用于接头的金属加强片,形成加筋件和蜂窝芯区等等。

热压罐成型采用开口阴模和闭口合模铺层方法。开口阴模铺层方法应用极为广泛,特别适用于诸如机翼和尾翼的蒙皮、舱门、机身段和梁这样的大型构件。对模铺层方法适用于长期生产的少量零部件以及尺寸要求非常高的相当大的复杂构件,如螺旋桨和直升机桨叶。

热压罐实际上是一个大的压力容器(用空气或氮气增压),如图 4-10 所示。罐内有加热元件,典型的温度为 $200 \sim 250^\circ\text{C}$ ,压力为 $1 \sim 1.5\text{MPa}$ 。铺贴层和模具置于真空袋中,其目的是排除空气和挥发物,并使铺贴层紧压在模具表面上定位,在施加气压之前,气袋要保持真空。当达到中等温度时,真空袋与大气相通,然后再提高温度和压力以实现固

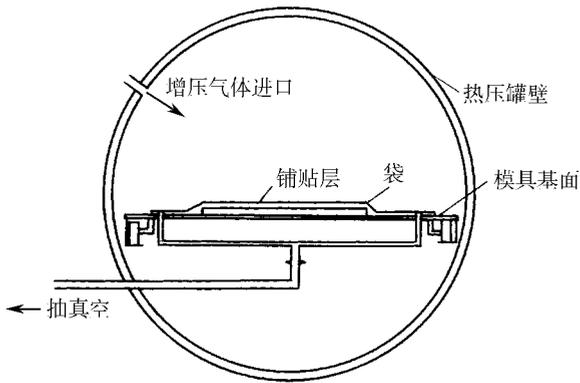


图 4 - 10 热压罐布置图

化。对每种牌号的预浸料,其固化工艺均有推荐的典型固化工艺。

热压罐由于采用气体加压,可保证复杂制品表面均匀受压,而且其升温 and 保温以及加压和保压等程序均可自动控制,保证固化工艺按设置的程序进行。

#### 4.4.4 连续纤维缠绕成型

##### 1. 缠绕设备

纤维缠绕成型是用专门的缠绕机,把浸渍过树脂的连续纤维或布带,在严格的张力控制下,按照预定的线型,有规律地在旋转芯模上进行缠绕铺层,然后固化和卸除芯模,获得制品。

缠绕成型的关键设备是不同类型的连续纤维缠绕机和布带缠绕机,卧式缠绕机较为常见。图 4 - 11 是缠绕机的运动示意图。其基本运动系统是芯模旋转轴和位于小车上的

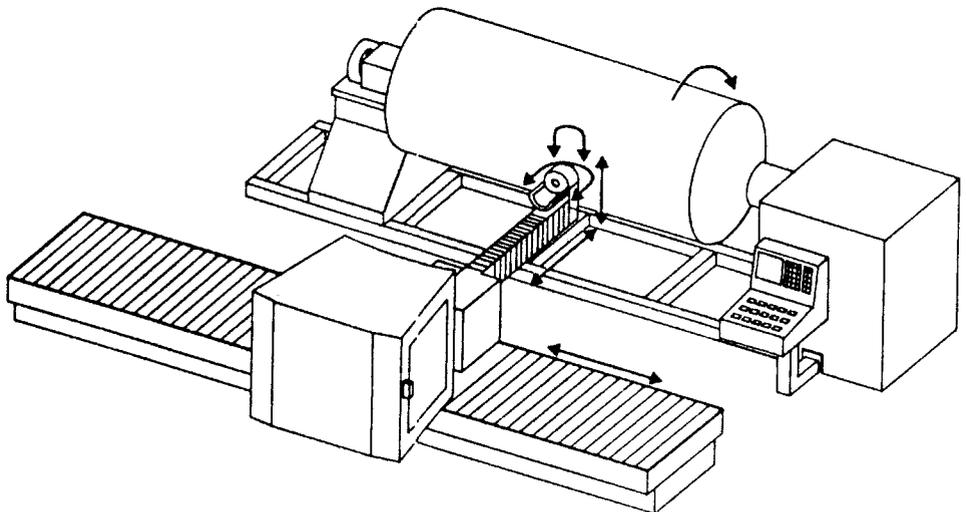


图 4 - 11 缠绕机的运动示意图

绕丝头驱动两大部分。除了芯模旋转和小车纵向运动外,为了在容器封头上精确布纱,保持稳定张力和防止松纱,还应具有垂直于芯模的横向伸臂功能;以及为了保持纱带展开和防止纱带拧折,配置了绕丝嘴的回转和摆动功能。

航空航天用的缠绕机主要是新的第四代微机控制的缠绕机,根据构件的性能、结构配置缠绕机运动的轴数,一般都在3轴以上,个别的需要5轴或6轴。这类缠绕机功能广,可存储100个以上的不同的缠绕程序。缠绕机的精度高,小车和伸臂的位移精度可达0.02mm,绕丝嘴的回转精度可达1',甚至更高。

## 2. 缠绕工艺

理想的纤维缠绕规律应满足力学上的载荷平衡和工艺上的纤维稳定两个基本要求,从而使纤维布满芯模表面并使纤维强度得到最佳的发挥。纤维缠绕通常归纳为螺旋缠绕、纵向平面缠绕和环向缠绕三种类型。纤维缠绕技术和其他成型方法相比具有纤维伸直、纱带排列整齐和精度高的特点,由于纤维排布方向、层次、层数能实现设计所要求的强度和刚度,制得的容器效率(以容器特性系数 $\frac{PV}{W}$ 表示)特别高,故适用于缠绕航空航天固体火箭发动机壳体、各种高压容器、导弹发射筒、燃料贮箱、飞机副油箱、飞机发动机短舱等。布带缠绕特别适用于导弹弹头烧蚀部件的制造,控制布带的方向顺高温燃气流向排列,以避免高速燃气流冲刷引起的机械剥蚀和分层以提高抗冲刷能力。按照布带缠绕时布层方向可分为平行缠绕、重叠缠绕和倾斜缠绕三类,其中以斜缠制品性能较好。

纤维缠绕成型按工艺特点通常分为三种:湿法、干法和半干法。湿法缠绕是直接将纤维纱束浸渍树脂液后缠绕在芯模上再固化成型。干法是用处于B阶段树脂的预浸纱带进行缠绕,由于预浸料的含胶量较低且可严格控制,因此制品质量较高。如果在纤维束浸胶后通过加热炉烘去溶剂等挥发物后再进行缠绕就是半干法。

比较干法和湿法缠绕则各有千秋。湿法工艺简单、较便宜,但质量较难控制,且操作环境差一些。干法缠绕则工艺和质量均好控制、产品性能高,但价格较贵。航空航天产品采用预浸胶带缠绕的较多,布带缠绕用裁成一定宽度的预浸布带,连续纤维缠绕除了溶液浸渍预浸带外,目前采用一步成型的直接热熔法制备的预浸粗纱或窄带预浸料品种逐渐增多,这种预浸粗纱的含胶量可控在 $23 \pm 1\%$ ,其料无需低温箱可室温运输、贮存和使用。在低于24℃下,可保存12月而性能无变化。如国外有一种T1000碳纤维用的高性能树脂,用直接热熔预浸渍纱所缠绕的高压容器其强度转化率可达92.8%, $\phi 457\text{mm}$ 标准容器的“零”时(即未存放)爆破后纤维发挥强度为5712MPa,相应短梁法层间剪切强度为68.6MPa,经室温贮存12个月后,对应强度为5678MPa和68MPa;甚至20个月的相应强度也无明显变化。而且这种预浸料对环境无污染,产品固化时可旋转亦可不旋转。估计这种以往用于军品的预浸料会逐步推广到民用产品。当然,目前的价格还比较高,约比湿法配方高出一倍左右。

## 3. CAD/CAM应用于纤维缠绕技术

目前已开发的缠绕线型计算机辅助设计(CAD)应用软件可以进行离线式缠绕线型生成。除了能实现螺旋缠绕、环向缠绕、平面缠绕、对称/锥形缠绕等多种轨迹外,还具有将多种线型自动连接成一个连续线型,并可按任意顺序组合缠绕线型和过渡线型,软件还可以用列表或图解方法将线型缠绕速度和加速度显示出来,以便观察、编辑和修整。CAD

软件还可采用计算机模型预测纤维缠绕部件的特性,进行系统设计和分析;可采用有限元分析在计算机上完成部件的初次设计和分析工作,有限元软件功能先进,在一台 PC 机上就可进行缠绕部件的常规分析。软件还能简易构建纤维缠绕部件的模型,可自动将缠绕层布设在芯模上,同时将纤维缠绕角和纤维缠绕层厚度的变化也显示出来,达到线型仿真和计算机上试缠绕的目的。

为了生成有限元分析模型,程序可采用三维 CAD 式预处理器生成三维模型,并可根据需要更正或修改模型网格单元。CAD 软件还可根据 Hill 或蔡维伦的破坏准则进行破坏分析以及多层复合壳面网格单元分析,可以用来预测网格单元铺层强度;显示最终分析结果时,可采用变形/未变形几何图形和彩绘等应力线。最后,CAD 软件具有将纤维路径的有关信息转化为机器运行方式文件,并通过接口和计算机辅助制造 (CAM) 系统相连接。

目前先进的纤维缠绕 CAM 控制系统可控制 16 个以上独立轴向运动,能解决极复杂的缠绕问题,可控制全部工艺过程,实现了纤维缠绕机和辅助功能与相关工艺过程的联合控制,是实现复合材料制造完全自动化的重要环节,包括精确纤维布局,可直接进行前述的 CAD 程序所制定的线型,可控制张力,可控制含胶量,可控制固化温度等。只要将高压容器的几何参数、设计要求的爆破强度以及纤维束的许用值、纱带宽度、树脂含量以及张力控制范围等有关参数通过键盘输入系统,机内计算机 CAD 软件就能进行自动编程,再输入命令即可自动完成缠绕程序。缠绕仿真技术就是在 CAD/CAM 程序系统的帮助下通过计算和图形对纤维缠绕产品的材料结构设计和生产过程进行全过程的模拟。最近纤维缠绕仿真技术不仅可以模拟容器的制造过程,而且还可以对缠绕容器的耐久性(疲劳性能)和多次疲劳过程的损伤积累及损伤容限进行累进破坏分析(PFA),从而可模拟出缠绕容器的破坏压力、损伤累积、破坏位置和破坏模式。

近几年来复合材料成型工艺方法向“复合”组合化、多效化发展,如纤维缠绕和布带缠绕、热固性树脂缠绕和热塑性缠绕、带缠和铺放、缠绕和编织等工艺的相结合以及高分子加工领域的许多工艺相互渗透都将有利于现代材料科学与工程一体化发展,作为信息产业领域的 CAD/CAM 加盟于复合材料工程,无疑会为 PCM 发展开拓崭新局面。

#### 4.4.5 树脂传递模塑成型 (RTM)

##### 1. RTM 技术

作为复合材料液体成型工艺 (LCM——Liquid Composite Molding) 技术之一,RTM 是一种低压液体闭模成型技术,是从湿法手糊成型和注射成型相结合而演化过来的一种新型成型技术。它最早是用于制造飞机雷达天线罩成功而得以推广的。它的典型工艺是:在模具的模腔内预先放置增强预成体材料和镶嵌件,闭模后将树脂通过注射泵传输到模具中浸渍增强纤维,并加以固化,最后脱模制得成品。

其主要装备是树脂压注机(包括树脂泵和注射枪)和模具两大部分。

RTM 工艺原理见图 4-12。

主要原材料为预成型的增强材料和符合产品性能要求及适用于 RTM 工艺要求的各种低粘度树脂(包括不饱和聚酯、乙烯基酯树脂、双组分混杂树脂、环氧树脂及 BMI 树脂)。

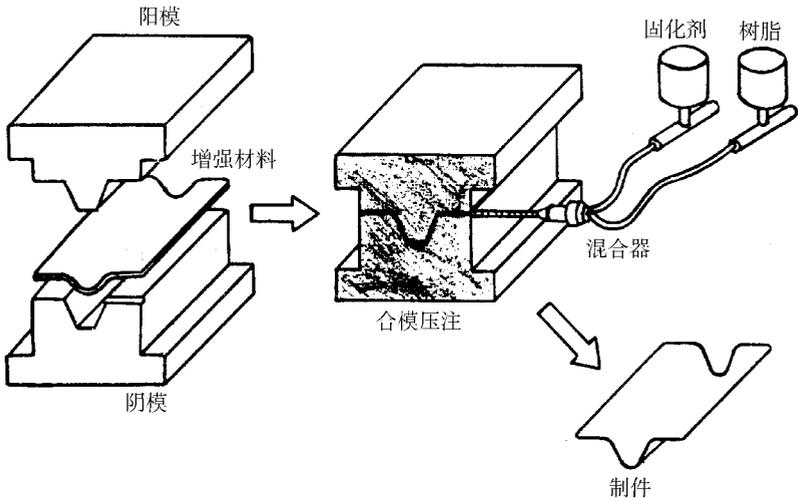


图 4 - 12 RTM 工艺原理图

RTM 工艺主要优点在于：

- ① 能够不用价格较高的预浸料,又不采用昂贵的热压罐和高压装置而制造出高质量、高精度、低孔隙率、高纤维含量的复杂构件；
- ② 构件易于实现局部加厚增强,便于制造带芯材和金属连接嵌件的大型整体组合件并一次成型；
- ③ 模具和产品可采用 CAD 进行设计,模具选材面广,制造容易,价格较其他工艺的模具为低；
- ④ 成型过程挥发份少,有利于劳动保护和环境保护。

近几年来 RTM 工艺又广泛接纳其他成型工艺的特点,如真空或压力袋成型、热膨胀膜成型、树脂反应注射成型、缠绕成型、模压成型等技术,发展成为 RTM 系列:VRTM(真空辅助)、RLI(树脂液体渗透)、RFI(树脂渗透膜)、TERTM(热膨胀树脂传递)、CIRTM(共注射)、UVRTM(紫外固化)、HSRTM(高速)以及结构复合材料反应注射工艺 SCRIM 等树脂注射或渗透传递模塑成型系列。它们之间虽然工艺有所不同,但实质上它们都包含“树脂向增强预成型体的移动并充分将其渗透,最终固化成复合材料构件”的基本内容,可以视为 RTM 系列的衍生工艺,国外统称为液体复合材料成型(LCM)。

RTM 系列这十多年发展很迅速,其中以 Bill Seeman 开发的复合材料反应注射工艺(SCRIM)和树脂渗透膜工艺(RFI)更引人注目。

SCRIM 工艺的特点是其模具的一半边模是硬模,以控制产品的形状和尺寸,另一半边模是特殊的真空袋“软模”,在真空吸力下可获得树脂渗透的驱动力,以加速液体树脂沿产品表面快速穿过预成型体的厚度,均匀分布达到充分渗透浸渍,再完成产品固化工序。

树脂渗透膜工艺(RFI)的主要特点是利用经过充分表征的预浸料的胶膜(如 Hexcel 公司的 3501 - 6 3502 等树脂膜)替代液体树脂,将胶膜铺在模腔底部,再将结构预成型体放置在胶膜上面,像铺层成型一样,将预成型体、胶膜、模具、工装夹具等都压力袋封装

起来,然后抽真空或装进热压罐加热固化。在加热时首先胶膜熔化,增加流动性,浸润性,使液体渗入纤维织物内部,最后固化成型。

在 RFT 成型中采用缝编成型的预制体特别适合于制造大型飞机部件,这种具有改进复合材料损伤容限和疲劳性能的技术是 RFI 工艺的支撑技术。

性能和价格的优势,使 RTM 技术的发展得到建筑、汽车、船舶、通信、卫生和航空航天各领域的广泛应用。航空领域应用于制造机身和机翼结构、机载雷达天线罩、发动机吊架尾部整流锥、T 型机身、T 型隔框及增强梁等。

航天领域可用于制造导弹发射舱、导弹机翼、火箭发动机壳体、导弹弹头多功能复合材料和火箭发动机喷管耐热烧蚀材料等。

## 2. 电子束固化应用于 RTM 技术

在 PMC 制造中,固化工序是不可缺的,并且是“瓶颈”,在生产成本中占很大的比例,对 RTM 也是如此,一是热固化耗能大,二是耐热的金属模具造价高,如果采用辐射能的非热固化技术,如电子束固化,就可选择较经济的真空袋、塑料模、木材等模具,并且节约能源。

近几年电子束固化技术在 LCM 领域逐步获得应用。这种技术是在紫外线 (UV) 固化的基础上发展起来的,也属于辐射固化范畴。基本原理是通过电子束的照射引发树脂基体聚合和交联反应,交联机理主要是自由基聚合和阳离子聚合,因此本质上和常规固化是有区别的。

电子束固化的优点在于:①节省能源,仅是加热固化的  $1/10 \sim 1/20$ ;②固化迅速,速率是热压罐的 10 倍左右;③工装简易、工艺灵活;④工艺匹配好,除可用于 RTM 外,还适用于其他 PMC 工艺,如缠绕、拉挤、铺层、编织预成型体等;⑤挥发物份排放极少,有利于环保及健康。

当然,电子束固化的一次性设备投资大,这几年正在发展的低能量电子束固化将有可能大幅度降低设备投资。

电子束固化的树脂配方是专用的,大多为保密或专利。初期阶段多采用自由基聚合机制,以后更多注意开发阳离子聚合树脂,阳离子聚合要适量添加光引发剂,多系二芳基碘、三芳基硫和亲核阳离子六氟化锡、六氟化砷等盐类。

电子束固化技术的应用还有大量工作要做,但发展趋势是明朗的。国际上,1998 年的 SAMPE 年会及 2000 年 3 月 SAMPE 杂志有多篇文章发表,说明此技术的发展趋势。

### 4.4.6 热塑性树脂基复合材料的成型

热塑性树脂基复合材料可分为短纤维增强和连续纤维增强二类。短纤维的成形方法与热塑性工程塑料相同,可采用注射成型和挤出成型,然而,对连续纤维高性能热塑性树脂基复合材料,普遍采用的则是预浸料模压成型。

热塑性树脂 (TP) 预浸料的制造是其制品制造的关键。由于 TP 在低沸点和低毒性有机溶剂中的溶解极有限或根本不溶解,难以用传统的溶液浸渍法制造预浸料。另一方面,TP 的熔点很高(例如 PEEK 熔点高达 343 $^{\circ}\text{C}$ ),熔体粘度很大,也不能用常规的热熔法制造预浸料。因此,TP 预浸料的制造不能采用热固性树脂预浸料的制造方法,必须另辟途径,为此,开发了一些 TP 预浸料的制造方法。其中最成功的就是粉末法。

粉末法的基本过程是将粉状树脂以不同方式施加到纤维体上,然后在高温下使树脂熔融,从而形成预浸料。取决于粉状树脂施加于纤维体的方法不同以及树脂基体和增强体结合状态的差异,粉末预浸法又可分为悬浮法、流态化床浸渍法和静电流态床浸渍法。

悬浮法是将树脂粉末悬浮于具有要求特性的液体介质中,使之形成稳定的悬浮液,然后用类似于溶液浸渍法的工艺和设备制取,这种方法的优点是设备较为简单,但在浸渍后需除去大量的液体介质。

较为先进的是流态化床浸渍法。其主要过程为,使纤维束或织物通过一个充有树脂粉末且有压缩空气造成的流态化床。其中树脂粉末悬浮于一股或多股气流中,在控制的压力下穿过纤维,并使所带的树脂沉积在纤维表面上,随后经过熔融炉使树脂熔化并粘结在纤维上,再经辊压和冷却后收卷。这种浸渍方法的设备较简单,可以连续生产,不仅适用于热塑性树脂,也可应用于热固性树脂,已制备出聚砜、聚醚砜、聚醚酰亚胺、环氧树脂等预浸料。

如果在流态化床中增加静电发生器,使空气电离,形成电离区,在离子作用下使树脂粉末和纤维带上相反符号的电荷,则可实现树脂粉末在纤维上沉积,这种方法称为静电流态化床浸渍法。

TP 预浸料经裁剪和铺层后,在液压机上加热加压,制成制品,由于高性能 TP 的熔点高,熔体粘度大,通常需要在高温 ( $> 300$ ) 和高压下成型。同时 TP 在成型过程中仅发生熔体的流变,故成型时间很短。但 TP 熔体在成型结束的冷却过程中,即从熔体转变为固体过程中将发生分子聚集态结构的变化,从而影响复合材料的性能。因此,热塑性复合材料的成型同样需要严格控制工艺参数。

此外,热塑性树脂复合材料还可采用热压罐成型、膜片成型等热成型工艺以及前述的带有“热压头”的缠绕工艺进行成型。

## 4.5 功能聚合物基复合材料

功能复合材料是指具有除力学性能以外其他物理性能的工程材料,即指在电、磁、声、热、光等方面具有特殊性质,或者在其作用下表现出二次特殊功能的材料,例如磁性材料(永磁、软磁、磁致伸缩等)、光学材料(发光、感光、光质变色)、电子材料(半导体、绝缘、超导等)、热学材料(隔热、传热、吸热、热化学反应等)。

人们可以通过结构复合度、零维至三维体型的增强剂、相组分复合效应和借鉴仿生概念进行功能复合材料的设计和制造。这种材料在高科技领域应用前景令人瞩目,其中聚合物基功能复合材料最为现实。

聚合物基功能复合材料实质上是复合型功能高分子材料,这种功能复合材料在航空航天工程领域获得广泛应用。例如电磁波功能复合材料(透波雷达罩材料和吸波隐身材料)、烧蚀型耐热复合材料和热化学反应含能复合材料(复合固体推进剂)等。

考虑到有些功能复合材料已较成熟且已有较多的专业著作(如摩擦材料、阻尼减震材料),以及智能复合材料在航空航天材料已由专业论述,故本章不予重述。

#### 4.5.1 电磁波功能复合材料

电磁波功能复合材料包括两大类,一类是透波复合材料,另一类是吸波(隐身)材料。实质上,前者是具有极小介电损耗的结构材料,相反,后者则是具有强电磁损耗的结构材料。这两类功能复合材料在现代飞行器中有极重要的用途,尤其是吸波复合材料,是目前军事大国竞相研制和应用的尖端材料。

##### 1. 透波复合材料

透波复合材料已有悠久的历史,在飞行器中主要用作雷达天线罩和天线窗。罩体的透波性能取决于结构设计、材料设计和材料的介电性能。一般说来,作为罩体复合材料,其介电损耗正切角( $\tan\delta$ )愈小,电磁波在介质传输过程中能量的损耗就愈小,而雷达天线罩的透波率就愈高。因此,透波复合材料应选择高介电性能的增强材料和树脂基体。

作为透波复合材料的增强纤维有 E-玻璃纤维、S-玻璃纤维、石英纤维、芳纶和超高强聚乙烯(UHSPE)纤维等,其介电性能如表 4-22 所示。

表 4-22 增强纤维的介电性能

纤维	介电常数 $\varepsilon/F \cdot m^{-1}$	介电损耗角正切值/ $\tan\delta$
E-玻璃	4.5~6.0	0.004~0.006
S-玻璃	5.21	0.0028
石英玻璃	3.78	0.001~0.0002
芳纶	3.85	0.0100
UNSPPE	2.0~2.3	0.0002~0.0004

可作为透波复合材料的树脂基体较多。表 4-23 列出主要树脂基体的介电性能。其中,环氧树脂、双马来酰亚胺(BMI)树脂、聚酰亚胺树脂(PI)和氰酸酯树脂广泛应用于机载雷达天线罩,由于 BMI、PI 和氰酸酯具有较高的耐热性和优良的介电性能,应用范围要比环氧树脂广,可作为高性能雷达天线罩应用于高速飞机和低速导弹,其复合材料的性能如表 4-24 所示。

表 4-23 树脂基体的介电性能(10Hz 20 )

树脂基体	介电常数 $\varepsilon/F \cdot m^{-1}$	介电损耗角正切值 $\tan\delta$
环氧	3.0~3.4	0.010~0.030
BMI	2.8~3.2	0.005~0.012
PI	3.1	0.004
氰酸酯	2.8~3.2	0.002~0.008
硅橡胶	2.85	0.006
PPS	3.3	0.013
PEEK	3.2	0.003

表 4-24 某些透波复合材料的介电性能(10Hz 20 )

复合材料	介电常数 $\varepsilon/F \cdot m^{-1}$	介电损耗角正切值 $\tan\delta$
------	-----------------------------------	-----------------------

复合材料	介电常数 $\varepsilon/F \cdot m^{-1}$	介电损耗角正切值 $\tan\delta$
玻璃纤维/环氧树脂	4.2 ~ 4.7	0.007 ~ 0.014
玻璃纤维/BMI 树脂	4.0 ~ 4.4	0.006 ~ 0.012
石英纤维/BMI 树脂	2.5 ~ 3.3	0.004 ~ 0.009
石英纤维/氰酸酯树脂	2.8 ~ 3.2	0.005

以上透波复合材料耐温有限,不能应用于航天高速飞行器雷达天线罩。能应用于这一领域的是石英玻璃纤维和高硅氧玻璃纤维增强的有机硅树脂复合材料。由于有机硅树脂在高温下 Si - C 键先断裂,在分解出气体的同时形成高耐热和低介电损耗的  $SiO_2/SiO_2$  同质复合材料,因此可在高温下和短时间内(1500 ,按秒计)工作。已广泛用于各种火箭、导弹和航天飞机的天线罩。

## 2. 吸波复合材料

由于有机聚合物绝大多数是绝缘体,不具有较强的电磁损耗性能,因此,现今开发和应用的吸波材料都是由聚合物和电磁损耗介质复合而成。根据吸波机理的不同,雷达吸波材料(RAM)中的损耗介质可分为电损耗型和磁损耗型两大类。前者如各种导电性石墨粉、碳化硅粉末或碳化硅纤维、特种碳纤维、碳粒、金属短纤维、钛酸钡陶瓷体和各种导电性聚合物(如聚苯胺),其主要特点是具有高的介电损耗正切角( $\tan\delta$ ),通过介质的各种极化作用吸收电磁波;后者包括各种铁氧体粉、羰基铁粉、超细金属粉或纳米相材料等,这些材料具有高的磁损耗正切角( $\tan\delta$ ),通过各种磁极化作用吸收电磁波。

RAM 一般有两种型式:一是涂层,它只有吸波功能,另一种是结构型,即吸波/结构复合材料。

但是不管是涂层型或结构型 RAM,都要求它们具有质轻和宽频带高吸收率的特性。这些特性主要取决于吸收介质,作为结构型吸波材料或吸波结构件,则同时依赖于材料及其结构件的设计,因此,吸收介质就成为 RAM 的关键材料。

吸波复合材料由具有吸波功能的增强纤维和树脂基体构成或将其设计成吸波结构,通常用的商品增强碳纤维由于其高的电导率,而主要呈现反射电磁波(吸波功能小),如果设法降低碳纤维的电导率,使其电导率在半导体范围( $10^{-6} \sim 10^3 \Omega \cdot cm$ )内,并经电结构设计,则可具有良好的吸波性能。为此,可制成具有半导体性的碳化硅纤维,也可采取在较低温度(500 ~ 1000 )范围内碳化聚丙烯腈纤维制取半导性的碳纤维。此外,通过碳纤维的表面改性和改变其截面形状也可望获得较佳的吸波性能。表面改性方法有:在碳纤维上沉积一层有微小空穴的碳粒或 Si - C 膜;表面喷涂一层金属镍等。将碳纤维制成腰子形、三角形、四方形截面,据称 B - 2 等隐形飞机上就采用了这些特殊截面的碳纤维。

实际上,吸波复合材料多采用多层结构。一般最外层为透波层,由低介电损耗的树脂和玻璃纤维或芳纶纤维编织物制成,其外表面接近于自由空间阻抗,有助于阻抗匹配并减少表面反射,中间层为电磁波吸收层,由特殊碳纤维、碳化硅纤维/树脂或混杂纤维/掺有吸收介质的树脂的多层复合层组成。底层则应具有反射电磁波的特性,可由普通碳纤维复合材料或金属基底(薄片)构成。

必须指出,中间吸收层还可设计成波纹形或角锥形蜂窝夹芯或泡沫塑料夹芯,从而制

成夹芯结构吸波复合材料,为增加夹芯的吸波性能,可在制作蜂窝芯的树脂中或在泡沫塑料中掺入吸收介质。

吸波结构材料已应用于隐身飞机(如 F-22)和导弹的结构上,它和吸波涂层一起构成了隐身飞行器的基本吸波材料。

#### 4.5.2 防热烧蚀复合材料

防热技术是航天器的关键技术之一,包括烧蚀防热、辐射防热、隔热、热管主动冷却、热沉和发汗冷却等多种方法。

烧蚀防热是利用表面烧蚀材料在烧蚀过程中的热解吸热、热解气体的质量引射效应以及表面碳层的再辐射等一系列物理化学反应带走大量的热来保护构件的,其优点是防热效率高、工作可靠。随外部热流变化的适应性强,几乎能用于任何温度或加热条件,是研究较为深入的防热技术,广泛用于各种航天器的高热流部位的热防护,如导弹头部、航天器返回舱外表面、固体火箭发动机的壳体及喷管等。

烧蚀材料在高热流作用下,由于发生化学、物理状态和结构的变化而吸收热量,材料在贫氧条件下热解生成的多孔碳质残留物具有良好的隔热性能,且在赤热状态时具有很高的表面红外辐射系数,可通过辐射作用将大部分热量辐射出去,从而延缓热能向内部传导,保护了构件在工作过程中不至受到热损伤。

烧蚀复合材料是满足烧蚀热防护所必需的,但又是航天器消极质量的重要部分。其性能的优劣,对航天器的性能有着举足轻重影响。烧蚀复合材料应当是一种低密度、耐烧蚀、低热导、有良好的力学性能与工艺性能,与周边材料相容性好且具较高抗老化性能的材料,为了极大地减少航天器的消极质量,通常特别注重密度与线烧蚀率两项指标。所以,在选择其基体、增强材料时,除了密度外,首先要考虑的是材料的碳产率和碳层结构,热分解温度及有效烧蚀热。复合材料的线烧蚀率极大地取决于这些因素。当然,在进行配方设计和确定增强方式时,各种组分间的协同效应和增强方式对烧蚀率的影响也不容忽视。

##### 1. 树脂基防热烧蚀复合材料

对防热烧蚀复合材料而言,其组分主要为基体与填料。基体树脂除了将材料中的各种组分结合成型外,对复合材料的性能有着重要影响。选择一种基体,主要考虑其力学性能、密度、热稳定性、成碳特性、工艺性能、对环境的适应性及抗老化性能等。其中最为重要的是成碳特性,即碳产率的高低与碳化层的坚实程度,因为耐烧蚀材料在富含粒子(液滴)的高温燃气高速冲刷的工作环境中,其烧蚀往往不是碳化层单纯的吸收热量而汽化、消融,多数是在未来得及消融前已被气流剥蚀冲走。因此,要提高材料的耐烧蚀性能,主要应着眼于增加碳化层本身的坚实程度及增加碳化层与基材结合的牢固性,这比选用热分解温度和静态烧蚀热高的材料更有意义。当所用填料为无机材料时,碳化层主要由基体提供,所以,树脂的碳产率是一项极其重要的因素。表 4-25 列出了部分高分子材料的碳产率。

表 4 - 25 部分高分子材料的碳产率

材 料	苯酚甲醛	间苯二酚甲醛	二羟基二苯基酚甲醛	双 - (二羟基苯基)酚甲醛	
碳产率/%	60.4	56.9	64.5	56.5	
材 料	环 氧	聚 砜	聚氯乙烯	聚酰亚胺	聚 酯
碳产率/%	3 ~ 50	48	23.9	49.2	2.3

由表 4 - 25 可见, 酚醛树脂的碳产率较高, 为 57% ~ 65%, 且一些新问世的改性酚醛树脂已达 70% 以上。酚醛树脂在热解时, 可生成一种具有环形结构的、烧蚀性能优异的中间产物, 完全碳化后的碳化层坚硬、气孔均匀, 所以, 这种问世最早的合成树脂, 不仅是最早用于喷管的烧蚀材料, 迄今仍在耐烧蚀材料领域扮演着重要的角色。新树脂基体的开发主要侧重于提高其耐温性及碳产率, 除了引入各种侧基及重金属元素的改性酚醛树脂外, 在本章前面 4. 2. 2 聚合物基体中所介绍的聚芳基乙炔是一个“新热点”。

增强材料起着调节各种物理机械性能、提高抗烧蚀能力的作用, 多为与基体树脂亲和性好、耐热性高的纤维, 如石棉纤维、玻璃纤维、高硅氧纤维、碳纤维(石墨纤维)等及其织物, 石英纤维、碳化硅纤维、氧化铝纤维及有机纤维等也有少量应用。

树脂基隔热烧蚀复合材料的成型工艺多为模压及布带缠绕, 层压及花瓣铺展也有少量应用, 近年来, 在 RTM 工艺方面的研究也有很大的进展, 模压工艺多用纤维模压与碎布模压, 由于模具造价昂贵, 加之受压机能力的制约, 不宜制作大型部件; 布带缠绕工艺则由于技术成熟、工艺简单、生产周期短、成本低廉而得到了广泛的应用。各国也很重视带缠技术的研究, 美国开发了后编织工艺, 即先将纤维热处理后用胶液预浸, 然后编织, 从而改善了浸胶的均匀性, 减少了织物变形, 且有可能制得连续斜带, 通过充填中空微球可获得密度仅为  $0.95 \sim 1.05\text{g/cm}^3$  的碳/酚醛带缠材料, 不仅可有效地减少喷管的消极质量, 且有利于提高隔热性能, 俄罗斯则为大尺寸防热材料的斜缠工艺专门研制了针织变密度的粘胶基碳布, 可满足斜缠时对预浸带变形的要求, 缠绕角可达  $20^\circ \sim 50^\circ$ , 且可进一步对斜缠后的坯件进行法向穿刺, 从而显著提高了层间强度、抗剥蚀性能及耐烧蚀性能。

树脂基防热烧蚀复合材料用于制作喷管部件时, 为了提高总体效益, 降低成本, 经常采用“复合模压”、“复合缠绕”工艺, 在燃气冲刷严重的部位使用耐烧蚀性能优异的材料, 如碳(石墨)/酚醛, 而在烧蚀较缓和及需隔热的部位使用耐烧蚀性能稍逊而隔热性能较好的材料, 如高硅氧/酚醛、石棉/酚醛甚至玻璃/酚醛等。

## 2. 弹性体基防热烧蚀复合材料

弹性体基防热烧蚀复合材料主要用于固体火箭发动机的壳体内、外热防护及喷管的某些特殊部位(如柔性喷管的柔性防热套), 其基体主要为各种橡胶及其共混物, 填料可分为增强纤维与特种填料两大类, 所用增强纤维的范围很广, 无论是玻璃纤维、石棉纤维、碳素纤维、金属氧化物或金属盐类制得的晶须等无机纤维以及芳纶、酚醛、尼龙等有机纤维均有应用。其中特别值得一提的是碳素纤维与芳纶, 用碳素纤维增强的弹性体基防热烧蚀复合材料拥有优异的耐烧蚀、抗冲刷性能, 但导热系数较高, 通常须与隔热性能良好的柔性隔热材料复合使用, 用于固体火箭发动机壳体的烧蚀严重部位, 如前后封头, 效果

极为良好。芳纶纤维增强的材料具有优良的综合性能,近年来备受重视,增强形式除混乱态的短切纤维或浆粕外,长纤维也有应用。

弹性体基防热烧蚀复合材料的基体,就已商品化并已成功应用的材料而言,几乎遍及天然橡胶和各种合成橡胶。三元乙丙橡胶(EPDM),由于其密度低( $0.87\text{g}/\text{cm}^3$ ),充填系数大,热解温度高,耐烧蚀性能及与周边材料的相容性、抗老化性能良好等原因而备受青睐,以它为基体制得的防热烧蚀复合材料是近年来各国固体火箭发动机壳体内绝热层的主要品种。

弹性体基防热烧蚀复合材料的原始形态,除常规的胶片外,还常以厚浆涂料的形式出现,用喷涂、涂抹、泵挤出与浇铸等方式施工,用于发动机的外部防热及大型短时发动机的壳体内部防热,根据需要这类材料的密度经特殊填充后可以很低,甚至低于 $0.5\text{g}/\text{cm}^3$ 。

近年来,以多轴纤维缠绕机缠绕成型的壳体内绝热材料,由于具有施工精度高、省时省力、成本相对低廉、厚度可调、在设计人员修改设计时很容易调整程序来满足设计要求等优点而崭露头角,材质主要为芳纶/EPDM。使用这种绝热层,可在完成内绝热层施工和壳体缠绕后,形成芳纶/EPDM+芳纶/环氧的整体复合绝热壳体结构,对改善绝热层、壳体的界面状态十分有利。

由于EPDM分子链易于断链的倾向,美国军方提出用聚二甲基硅氧烷(PDMS)来代替EPDM。PDMS是硅氧烷中最重要的品种,以其高性能而著称,它的基本链节是 $-\text{Si}-\text{O}-$ ,分子结构和天然橡胶相似,玻璃化温度极低( $-125$ ),密度低,无空洞,高温下相当稳定,热辐射降解率低,发气量小。试验表明,在 $-80\sim+260$ 范围内其邵氏A硬度和模量基本保持恒定,在200空气中老化60天,抗拉强度、延伸率、硬度均无明显变化,这种材料过去曾在火箭发动机外绝热层和防热烧蚀涂料中应用过,美国军方认为它也是一种有前途的内绝热层材料,需要加强推广研究。

PDMS的固有缺点是常温力学性能差,常用的增强方法是在PDMS交联成网状结构前机械地加入 $\text{SiO}_2$ 一类填料,该方法的缺点是 $\text{SiO}_2$ 粒子很难均匀分散,因而往往要耗费大量工时。近年来由于溶胶—凝胶(Sol-gel)法的发展,美国正在开发一种新的自增强(in situ reinforcement)技术,在PDMS内自行生成 $\text{SiO}_2$ 等氧化物增强颗粒,它们与PDMS可以产生化学键交联,同时又可起填料的作用。溶胶—凝胶法主要用在陶瓷基复合材料。PDMS自增强的原理与之相同,所用的前驱体通常是正硅酸乙酯( $\text{TEOS}$ )— $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$ ,以二丁基锡二月桂酸酯为催化剂。以一定比例和PDMS混合,生成的 $\text{SiO}_2$ 颗粒度为数十纳米,是纳米增强体,分布均匀性好,无团聚现象。增强后拉伸、剪切、扭转强度显著增高,而且耐热性也大为改善,热降解起始温度从原来的350提高到450,增强效果与机械添加增强颗粒时相同。后来又开始用 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 等氧化物前驱体(如正丁氧基钛,异丁氧基铝,正丙氧基锆)与TEOS共用,生成 $\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ 等混合型原位增强体,效果更好,预计PDMS在21世纪中将有较快的发展。

### 3. 防热烧蚀材料应用概况

固体火箭发动机是应用聚合物基防热烧蚀复合材料最多的航天器之一,应用的部位有壳体的内外壁、喷管的入口锥、出口锥、喉部背衬甚至喉衬。所用材料除树脂基复合材料外,也用到相当数量的弹性体基复合材料。

天地往返运输系统(火箭动力垂直起降单级入轨运输器、火箭发射的小型航天飞机、

火箭发射的载人飞船和返回卫星、两级入轨及单级入轨的航天飞机和空天飞机)、大型运载火箭及卫星等,均需采取严格的防热措施,以防护飞行器壳体在高速飞行时不受热流直接冲刷与烧蚀,并保护仪器舱内的电子器件不致热损伤。

用于这些航天器上的防热材料除了碳/碳及陶瓷基复合材料外,也大量采用聚合物基防热烧蚀复合材料。如“水星号”飞船用了玻璃/酚醛,“双子座号”飞船用了低密度甲基硅橡胶基的弹性烧蚀材料,“阿波罗”飞船用了(石英纤维+酚醛微球)/(酚醛+环氧)的低密度烧蚀材料,“联盟号”飞船用了含氟树脂升华型烧蚀材料及石棉玻璃布/酚醛烧蚀材料等。

为尽可能保持洲际导弹弹头在再入过程中的原设计气动外形,要求其防热材料有良好的抗烧蚀、机械剥蚀及抗应力性能,烧蚀率应低且均匀。洲际导弹弹头的端头采用的主要烧蚀材料已逐步让位于碳/碳复合材料,弹头的锥体部分采用碳/酚醛材料由于具有良好的综合性能,不仅已在“民兵Ⅲ”、“三叉戟 C4”等导弹上得到了成功的应用,且其性能还在不断得到提高,在导弹高热流区域的防热技术中仍在发挥着重要的作用。

在卫星、飞船等航天器的高焓低热流区域,应用的聚合物基防热烧蚀材料多为充填有中空微球的有机硅一类弹性体材料。这类材料密度低,有良好的隔热性能、耐环境性能和抗烧蚀能力,用作固体火箭壳体外绝热层的材料也属此类。

树脂基防热烧蚀复合材料也用于壳体的热防护,但由于缺乏足够的延伸率来满足壳体应变所提出的要求,除了在一些小型的战术发动机局部有所应用外已趋于淘汰,让位于弹性体基防热烧蚀复合材料。

#### 4.5.3 推进剂复合材料(含能复合材料)

固体推进剂是固体火箭发动机的动力源,它为固体火箭发动机提供能量和工质,是将化学能转变为动能的一种含能材料。复合固体推进剂以预聚合高分子粘合剂为弹性基体,添加氧化剂和金属燃料粉末(或丝)为填料,混料后浇注成型,经交联固化反应形成一个复杂相、多界面的填充弹性体。固体推进剂必须具备固体火箭发动机工作特性所要求的各种性能,例如能量性能、力学性能、燃烧性能、耐老化性能、加工性能和安全性能。这些特性无一不与聚合物本体和各种填料的性质有关,犹如聚合物基复合材料的性能与树脂及增强剂相关一样。复合固体推进剂的研究方法和手段,许多基础理论研究、力学分析、表征方法,多界面理论以及成型工艺都和复合材料相似,技术上有参比性和互补性,是一种典型的聚合物基功能复合材料。

复合推进剂对固体火箭发动机有举足轻重的作用,不仅它的性能优劣决定了发动机的总体性能(如推力)从而对固体导弹的射程等战术指标也起了制约作用,而且推进剂占发动机总质量的90%以上,在整个固体导弹结构中也占有50%以上的总质量,在大型发动机中,推进剂占总成本的27%左右。

复合推进剂可按高分子粘合剂种类、氧化剂种类和性能特点来分类,在研究配方时往往是以研究高分子粘合剂为主线,推进剂品种的发展也以粘合剂体系演变为标志。所采用的粘合剂有热塑性和热固性两类,其发展过程如下:

在推进剂的诸多性能要求中,能量性能决定了发动机能量高低,通常以比冲和密度为标志,其乘积称为体积比冲。体积比冲越高,则能量性能越好,图4-13示出各类固体火

箭推进剂的能量水平。力学性能也是一项至关重要的使用性能,这是由于固体推进剂药柱在整个寿命和工作周期内要经受多种载荷作用,如固化降温、运输振动、温度交变、点火冲击等,必须保证其结构完整性,因此要求推进剂在高、中、低各种温度环境下具有足够的抗拉强度和伸长率,以保障发动机可靠工作。燃速特性是要求在各种压强、温度条件下推进剂可以有控制地燃烧,通常用压强指数和温度敏感系数来表示。在某些特殊场合下还需要采用特高或特低燃速的推进剂。安全性能和使用寿命是指对摩擦、热、静电、冲击的感度、燃烧转爆轰的临界条件以及安定性,对含能材料来说这无疑是个十分敏感的问题。羽烟信号特征主要对战术导弹而言,要求燃气对相应频率制导波束的吸收率低,因此尽量减少羽烟中电离物质的浓度,并要求减少可见烟,提高导弹生存能力。

按基体分类,固体推进剂有热塑型和热固型两类:

热塑型:沥青推进剂

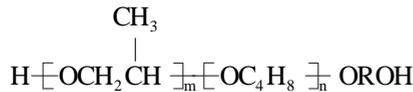
聚氯乙烯推进剂 (PVC)



热固型:聚硫推进剂 (PS)



聚醚推进剂 (PE)



羧基型聚丁二烯推进剂

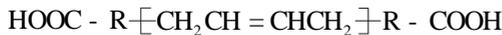
PBAA



PBAN



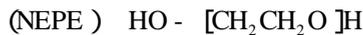
CTPB



端羟基聚丁二烯推进剂



硝酸酯增塑聚醚推进剂



各类推进剂的能量水平见图 4 - 13。

目前应用于固体火箭发动机的推进剂主要有以下四种类型:

### 1. 双基推进剂

双基推进剂起源于枪炮药,二次大战时用于火箭发动机,它是一类由硝化甘油和硝化纤维素组成的无相分面的固体溶胶,多采用挤压成型 (EDB),后又发展成了药粒式浇注成型工艺 (CDB)。其主要优点是工艺成熟,药柱质量均匀,各种性能再现性好,贮存寿命长,发射无烟,因而又称无烟药,缺点是能量低,比冲约为  $2000 \sim 2250 \text{N} \cdot \text{s}/\text{kg}$ ,密度  $1.54 \sim 1.65 \text{g}/\text{cm}^3$ ,且高、低温力学性能差,因而仅限于小型战术导弹。50 年代中期,国外在浇注双基药中加入无机氧化剂的金属燃料,开发了复合改性双基推进剂 (CMDB),能量性能大幅度提高,比冲达  $2400 \sim 2500 \text{N} \cdot \text{s}/\text{kg}$ ,密度  $1.75 \sim 1.85 \text{g}/\text{cm}^3$ ,燃速范围  $10 \sim 30 \text{mm}/\text{s}$ ,压强指数  $0.34 \sim 0.39$ ,因而在许多弹道导弹上面级中应用成功,典型型号有“民兵 - II”

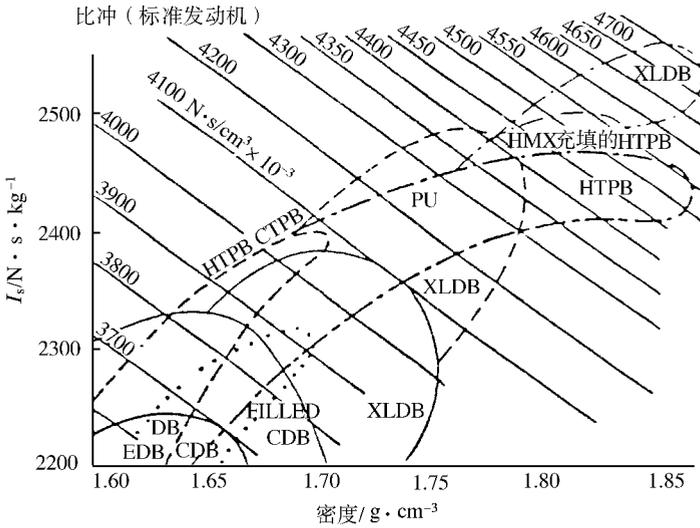


图 4-13 各类固体火箭推进剂的能量水平

HMX—硝胺 HTPB—丁羟；XLDB—交联双基；PU—聚氨酯；  
EDB—挤压成型双基推进剂；DB—双基推进剂；CTPB—丁羧。

导弹第三级，“北极星 A2、A3”导弹第二级，“海神”导弹第二级，单台发动机装药量已达数吨。但由于其粘合剂中硝化纤维素分子链柔顺性差的原因，低温延伸率一般不超过 10%，且安全性能差（1.1 级），属于爆轰品，局限性仍较大。

### 2. 复合推进剂

这是一类以高聚物粘合剂为弹性基体，以氧化剂和金属燃料为填料的多相混合物，是一种典型的聚合物基复合材料，工艺上采用浇注成型，推进剂经交联固化后和发动机壳体粘成一体，可制成直径很大的发动机，现有型号中最大直径达 6.6m。复合推进剂比冲较高，约为 2400~2500N·s/kg，密度 1.80g/cm³，常称中能推进剂。使用温度范围很宽，具有优良的强度和伸长率，燃烧临界压强低，仅 1.0~1.5MPa，燃速可调范围宽，压强指数低，安全性能优良，通常是 1.3 级（易燃品）。50 年代中期以来，正是由于新型复合推进剂的出现，使大型固体战略导弹得到迅速发展，后来又大量应用于各种运载火箭助推器和空间发动机，表 4-26 列出各国典型固体发动机的复合推进剂。

表 4-26 典型固体发动机用的复合推进剂

国别	发动机名称	推进剂品种	用途
美国	“MX”第一、二级	HTPB	地地洲际导弹
美国	“民兵-III”第一级	PBAN	地地洲际导弹
美国	“海神”第一级	PBAN	潜地导弹
美国	“北极星 A3”第一级	PU	潜地导弹
美国	“潘兴-II”第一、二级	HTPB	地地中程导弹
美国	“爱国者”发动机	HTPB	地空导弹

国别	发动机名称	推进剂品种	用途
美国	航天飞机助推器	PBAN	运载火箭
美国	大力神 - 4 SRMU 助推器	HTPB	运载火箭
法国	"M - 4" 第一、二、三级	CTPB	潜地导弹
法国	"S - 3" 第一、二级	PU	地地战略导弹
日本	"H - 2" 助推器	HTPB	运载火箭
中国	FG - 15	HTPB	远地点发动机

各国习惯于按高聚物粘合剂类型将复合推进剂分为无规丁羧 (PBAA), 聚氨酯 (PU), 聚硫 (PS), 丁腈羧 (PBAN), 丁羧 (CTPB), 丁羟 (HTPB) 等类型。按总生产量计使用最多的是 PBAN 型, 就美国而言至 1997 年已为 25 种固体发动机生产 25.5 万 t PBAN 推进剂, 其中两种大型火箭助推器 (航天飞机助推器, 单台装药 503t, 大力神 - III 助推器, 每台装药 190t) 和两种战略导弹 ("民兵" 导弹, "海神" 导弹) 占了 97.5%。HTPB 出现较晚, 至 70 年代才实际飞行, 但一出现即以优异的能量特性、弹道特性、力学性能和老化性能得到各国重视, 并逐步取代其他类型推进剂, 当前世界各国无论是战略战术导弹, 还是航天发动机通常都优先选用 HTPB 推进剂, 美国 39 种发动机至 1997 年已生产 11.7 万 t HTPB, 其他国家如法、意、日、印、以色列等技术上亦均已成熟。当前典型的 HTPB 配方总固体含量 88%, 理论比冲  $2590\text{N} \cdot \text{s}/\text{kg}$ , 密度  $1.82\text{g}/\text{cm}^3$ 。HTPB 推进剂在添加高能炸药组分 HMX 后, 比冲还可进一步提高, 俄罗斯多用这种推进剂, 而其他国家则应用不够广泛。

### 3. 高能推进剂

高能推进剂相对于中能推进剂而言, 理论比冲通常大于  $2650\text{N} \cdot \text{s}/\text{kg}$ , 目前已应用于固体发动机的主要是交联双基 (XLDB) 和硝酸酯增塑聚醚 (NEPE) 两种。各国在研的高能组分品种很多, 主要有叠氮类 (GAP、BMMO、NMMO 等), 多硝基多环硝胺酚类 (CL - 20, TNAZ 等), 硝仿肼 (NHF), 氟二硝基缩醛 (FEFO), 二硝酸胺盐类 (ADN), 三氯化铝 ( $\text{AlH}_3$ ), 硼粉, 二氟胺类 ( $\text{NF}_2$ ) 等, 发展比较快。

XLDB 和 NEPE 类高能推进剂实际上是双基推进剂和复合推进剂两大系列的结合, 它综合了双基推进剂含有大剂量硝酸酯增塑剂的特点, 又像复合推进剂那样通过硫化交联而具有优异力学性能, 并采用了复合推进剂那样的浇注生产工艺, 使之成为当前实际应用的性能最高的推进剂, 它通常含有大剂量硝胺炸药组分, 比冲要比中能推进剂高  $70 \sim 80\text{N} \cdot \text{s}/\text{kg}$ , 推进剂固体含量可达 75% ~ 80%, 密度达  $1.84\text{g}/\text{m}^3$ 。70 年代末美国首先将 XLDB 用于 "三叉戟 - I" 潜地导弹各级, 加上其他改进措施, 导弹射程提高约 40%。80 年代初美国又用硝酸酯增塑的聚醚和乙酸丁酸纤维素取代 XLDB 中的硝化纤维素粘合剂, 研制成 NEPE 推进剂, 使推进剂力学性能显著改进, 并成功地用于 "MX" 导弹第三级发动机, 继后又相继用于 "三叉戟 - II" 导弹和 "侏儒" 导弹的各级发动机, 表 4 - 27 示出 NEPE 推进剂和 HTPB 推进剂性能相比。这类推进剂的主要问题是成本高, 其次是安全等级高。

表 4 - 27 典型 NEPE 和 HTPB 推进剂性能比较

性能		HTPB		NEPE	
理论比冲/ $N \cdot s \cdot kg^{-1}$		2591		2661	
燃速/ $mm \cdot s^{-1}$		11.50		11.26	
压强指数		0.33		0.60	
密度/ $g \cdot cm^{-3}$		1.80		1.82	
玻璃化温度/		- 54 ~ - 63		- 52	
力学性能	温度/	抗拉强度/MPa	伸长率/%	抗拉强度/MPa	伸长率/%
	+ 25	1.21	38	0.53	140
	+ 70	0.73	45	0.33	120
	- 40	2.64	46	5.99	12 ~ 18

#### 4. 特种推进剂

特种推进剂指需要具备某种特殊性能或在特定场合应用的推进剂,主要指少烟微烟推进剂、燃气发生剂和富燃料推进剂。其中最重要的是少烟微烟推进剂。

双基推进剂通常是无烟的,但能量太低。而复合改性双基、复合推进剂虽然能量较高,但均是有烟的。近 20 年来,人们积极研制了多种类型的战术导弹用少烟、微烟推进剂。这类推进剂通常不含铝粉,高氯酸铵含量也限制在 20% 以下,代之以硝胺(HMX、RDX)类氧化剂,可以比较有效地减少一次烟和二次烟的产生,在可见光区和红外光区呈现很高的透射率。为降低燃气中电离物质浓度,已研究出在配方中引入电子捕捉剂和二次燃烧抑制剂等方法来控制燃气对电磁波的衰减。当今许多先进的战术导弹都已重视使用少烟微烟推进剂,如美国“先进中程空空导弹”AIM-120,“高速反辐射导弹”AGM-88A,英国的“超高速”反坦克导弹都使用这类推进剂。今后研究工作的重点将是 NEPE、GAP 类高能微烟、无烟推进剂。燃气发生剂主要用于各种用途的燃气发生器,特点是燃烧温度低(800~1900,最低达 500),燃气少烟而洁净、发气量大、燃速较低。其品种很多,通常按所用的氧化剂分类,有硝酸铵(AN)型、高氯酸铵(AP)、硝胺(HMX、RDX)型、二羟基乙二肟(DHG)型等,用得最多的是 AN 型和 AP 型。如“民兵”导弹、“三叉戟-I、II”导弹、MX 导弹的伺服机构,“百舌鸟”、“响尾蛇”导弹的舵机等。AN 型燃气发生剂的关键技术问题是控制硝酸铵的吸湿和保持其相稳定。AP 型发生剂燃气温度高,关键技术是引入降温剂,如草酸铵、草酰胺等。硝胺型和 DHG 型也都是优良的燃气发生剂,已分别用于“海神”导弹被动段控制和“MX”导弹的发射装置。富燃料推进剂又称贫氧推进剂,主要用于固体冲压火箭发动机,其燃烧产生的热等离子体进入二次燃烧室中,和来自进气道的空气混合后进一步燃烧,再由喷管排出。富燃料推进剂由粘合剂、氧化剂、催化剂和添加剂组成。目前应用最多的粘合剂是 HTPB,并常常用有机含能添加剂取代一部分粘合剂来提高能量,无机填料集中于硼、碳、铝、锆等,当前已有不少战术导弹使用这种固体冲压发动机,如德国的“先进舰舰导弹 ASSM II”和“轻型反舰导弹 ANL”、法国的“玛特拉 ANL”导弹。

#### 4.5.4 多功能复合材料

多功能复合材料广义地是指根据产品使用要求,有意识设计成具有预期的两种或两种以上功能的复合材料,它是应运多功能一体化和结构—功能一体化的趋势而发展的,它是在具有高性能的功能纤维和树脂、全新复合材料综合设计概念和复合新工艺的基础上使复合材料应用达到崭新水平的一种新时代材料。当前,随着武器系统攻防技术及航空航天技术的发展,新技术武器系统和航天飞行器对多功能化的要求日趋迫切,尤其是战略导弹弹头再入环境因素的多样化要求更显突出。战略核弹头要求材料具有耐热结构承载、被动滚控、抗粒子云侵蚀、隐身、抗核、抗动能和抗激光等多功能。为提高武器系统的可靠性、实现核弹头小型化、轻质化、强突防、全天候、机动飞行、高再入精度等目标,必须充分利用多功能复合材料取代多种单一功能材料组合设计方案。此外,战略军机也需要结构承载、隐身和抗冲击损伤的功能一体化材料,精确制导武器需要结构承载、耐热、透波功能一体化材料,战略导弹发动机和空间飞行器需要结构承载、抗流星、抗超高速撞击等多功能材料,战术导弹和火箭(弹箭)以及复合装甲也都需要多功能复合材料。

作为弹头多功能材料,首先要保证其耐热功能,然后再结合结构承载、隐身、抗冲击、抗核、抗激光和其他功能综合设计。为保持弹头均匀烧蚀的外形面,通常都采用整体编织体作为增强骨架,这种纤维分布均匀的编织物具有优异的各向强度,其可靠性和损伤容限都很高。编织多功能复合材料所用纤维可分为结构纤维和功能纤维两类,主结构纤维为耐高温的高强度高模量纤维(如碳纤维及石英、碳化硅等特种陶瓷纤维),可以单独编织,也可以用具有特种功能的纤维(如有机纤维、金属纤维)予以纤维混编。整体编织工艺可以是3D正交、三维编织或其他编织工艺。多功能复合材料的基体材料是多种混杂的,根据特种功能的需要,可以是聚合物、陶瓷、碳和金属基体。相应的复合工艺也会是几种基体复合材料成型方法的混杂;成型中除了液相成型外,也会涉及气相、固相的渗透、浸渍,以及各种物理态变化和化学反应。增强体除了基本骨架的三维材料外,也会遇到二维平面、一维线型,甚至“零”维的颗粒(如纳米级功能材料)增强,此外还可功能梯度复合。美国研制的一种3D双基复合材料就是碳纤维整体编织物为基本骨架的碳基和树脂基混杂基体的简单型多功能复合材料,其中的碳基体可以用酚醛树脂直接热解或气相沉积方式获得,并浸以酚醛树脂,形成碳/碳—酚醛双基多功能复合材料。它具有碳/碳和碳/酚醛二种复合材料优良性能的综合平衡,即比碳/酚醛更好的耐烧蚀性能,并具有与碳/酚醛相近的、较低的热导率并可改变碳基体和树脂基体的比例来调节材料的性能。

一般多功能复合材料的研究程序如图4-14。

多功能复合材料的发展是近几年的事,历史很短,应用面尚较窄,只限于国防的航天、航空、武器等尖端领域,所以实践经验积累较少,其功能设计、材料设计(含编织体设计)、结构设计、复合成型工艺设计、多功能条件下基本性能的测试方法、多功能应用性能研究、评估和表征,材料结构与性能的关系等理论问题和涉及物理、化学、力学、计算机应用等方面的理论有待深化。我们深信,在新世纪多功能复合材料必将获得包括航空航天、兵器、交通以及医学、生物工程及其他民用工业的广泛应用。

先进复合材料在现代航空航天工业中的作用与重要性已是无可争辩的事实,以航空

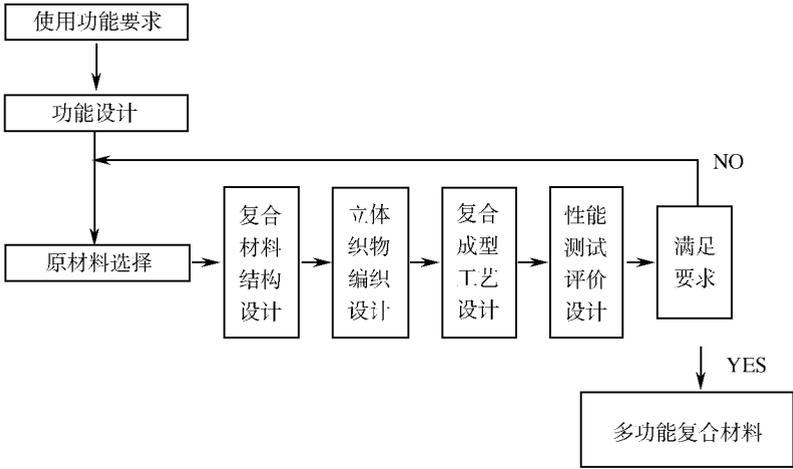


图 4 - 14 多功能复合材料研究程序

工业中的法、德联合研制的“虎”式武装直升机为例,其复合材料用量达到结构质量的45%,航天工业中大型固体火箭发动机所用结构和功能复合材料质量占总质量的90%以上。未来的发展,其比例将更高。目前聚合物基复合材料在复合材料领域又占据主要地位,可见聚合物基复合材料与航空航天工业之间的不解之缘,由此可毫不夸大地说,没有先进聚合物基复合材料就不可能有现代的航空航天工业。

当前阻碍复合材料在军民产品上拓广应用的最大问题是复合材料价格问题,目前复合材料结构的成本约为同类产品金属结构的2倍,在美国金属结构为150~300美元/磅,而复合材料结构为350~500美元/磅。为此,必须使复合材料低成本化,才能适应航空航天工业的持续发展。

### 1. 首先是降低原材料的成本

如采用48K、320K等大丝束碳纤维可使原材料成本成倍下降;树脂采用低温固化高温使用型(如固化温度50~80℃,  $T_g > 200$  的增韧环氧等);预浸料采用不需低温贮存的长寿命预浸料以及采用织物预成型体等。

### 2. 同时发展低成本的制造技术

① 改进热固型复合材料的传统工艺方法、提高效率、采用无余量或接近无余量成型的技术。包括:

- 三维预成型体/液体成型技术(LCM),如RTM系列技术(VARTM、LIRTM、CRTM、ARTM、TERTM等)和RFI(树脂膜熔融浸渍)等。
- 采用兼有纤维缠绕成型、自动单向带铺层和多轴机器人功能的自动丝束铺设备。
- 高能非热压罐固化技术:电子束、微波、X射线等高能固化技术的应用。

② 热塑性复合材料新型材料和成型工艺:原位成型法、直接压实、膜片成型、粉末涂覆、混杂纤维预浸带、网状纤维预成型体等。

③ CAD/CAM和仿真技术的应用。

④ 保养修理技术的低成本等。

除降低成本外,聚合物基复合材料的环境保护和废料再生处理问题也应综合考虑,以

达到既降低成本又改善环境的目的。这样就完全有可能在新世纪初期使航空航天用聚合物基复合材料在使用性能上再跃台阶,并得到越来越广泛的应用。

## 参 考 文 献

- 1 师昌绪. 材料大辞典. 北京: 化学工业出版社, 1994
- 2 吴人洁. 下世纪我国复合材料的发展机遇与挑战. 复合材料学报, 2000, 17 (1) : 1 ~ 4
- 3 于翹. 工程材料研究中科学问题的思考. 中国工程科学, 1999, 1 (3) : 1 ~ 4
- 4 曾汉民等. 高科技新材料要览. 北京: 中国科技出版社, 1993
- 5 林德春. 先进复合材料在航天领域应用的新进展. 复合材料进展 (第八届全国复合材料会议文集), 北京: 航空工业出版社, 1994 : 1 ~ 4
- 6 林德春. 复合材料应用于空间固体火箭发动机. 第一届海峡两岸复合材料研讨会文集, 1996, 新竹: 463 ~ 468
- 7 林德春等. 固体火箭发动机材料现状和前景展望. 宇航材料工艺, 1999, 29 (4 - 5) : 1 ~ 5
- 8 蓝立文. 高分子物理. 西安: 西北工业大学出版社, 1993
- 9 陈祥宝. 高性能树脂基体. 北京: 化学工业出版社, 1999
- 10 郭正. 宇航复合材料. 北京: 宇航出版社, 1999
- 11 沃丁柱. 复合材料大全. 北京: 化学工业出版社, 2000
- 12 (法)达维纳. 固体火箭推进剂技术. 张德雄等译. 北京: 宇航出版社, 1997
- 13 航空材料研究院等单位编译. 用于下一代民用运输机的新材料. 美国国家学术出版社, 1996
- 14 Wilson B. Filament Winding-the Jump from Aerospace to Commercial Fame. SAMPE J. ,1997, Vol33 No. 3 : 29 ~ 32
- 15 Baldwin D. et al. High Pressure Composite Accumulator Bottles. SAMPE J. ,1998, Vol34 No. 4 : 26 ~ 32
- 16 Beckwith S. et al. Resin Transfer Molding :A Decade of Technology Advances. SAMPE J. ,1998, Vol34 No. 6 : 7 ~ 19
- 17 Palsvle S. Molecular Comp :Potential 3<sup>rd</sup> Generation polymers for Aerospace Application. ESA, Vol17 :133 ~ 145
- 18 Cochran R. Advanced Composite Processes for Aerospace Applications. 42<sup>nd</sup> Intl. SAMPE Sym. ,1997 :635 ~ 640
- 19 Howell D. Filament Wound Preforms for RTM. SAMPE J. ,2000, Vol36 No. 2 :41 ~ 45
- 20 Guasti F. Pressure Vessels :A Possible Application of Low Energy E-Beam Curing. SAMPE J. ,2000, Vol36 No. 2 :25 ~ 30
- 21 Shekhar K. et al. Filament Winding Simulation of A Composite Overwrapped Pressure Vessels. 46<sup>th</sup> Intl. SAMPE Sym. 2001 :1393 ~ 1401

# 第五章 先进金属基及无机非金属基复合材料

## 5.1 引言

### 5.1.1 先进金属基及无机非金属基复合材料的概念

复合材料是由两种或两种以上材料通过一定的制造技术复合而成。构成复合材料的组元有增强(韧)体、基体和界面层。增强体是承载组元,均匀分布在基体中并对基体产生增强(韧)作用;基体连接着增强体,使复合材料获得一定形状并保护增强体;界面层是包敷在增强体外面的涂层,其功能是传力,同时防止基体对增强(韧)体的损伤并调节基体与增强体之间的物理、化学结合状态,确保增强体作用的发挥。通过界面层产生的复合效应可以使复合材料超越原来各组元的性能,达到大幅度改善强度或韧性的目的。如在脆性陶瓷纤维和脆性陶瓷基体之间设计适当的界面层,可以使陶瓷基复合材料具有类似金属的韧性断裂行为。

先进复合材料主要指连续纤维增强(韧)的聚合物、金属、金属间化合物以及无机非金属材料等复合的复合材料,目前主要用于航空、航天等高科技领域。图 1-7 和图 5-1 示出航空、航天复合材料的比强度和使用温度,表 5-1 是美国 NASA 的高温发动机材料计划(HITEMP)对连续纤维增强(韧)先进复合材料工作温度范围的划分。可见,先进复

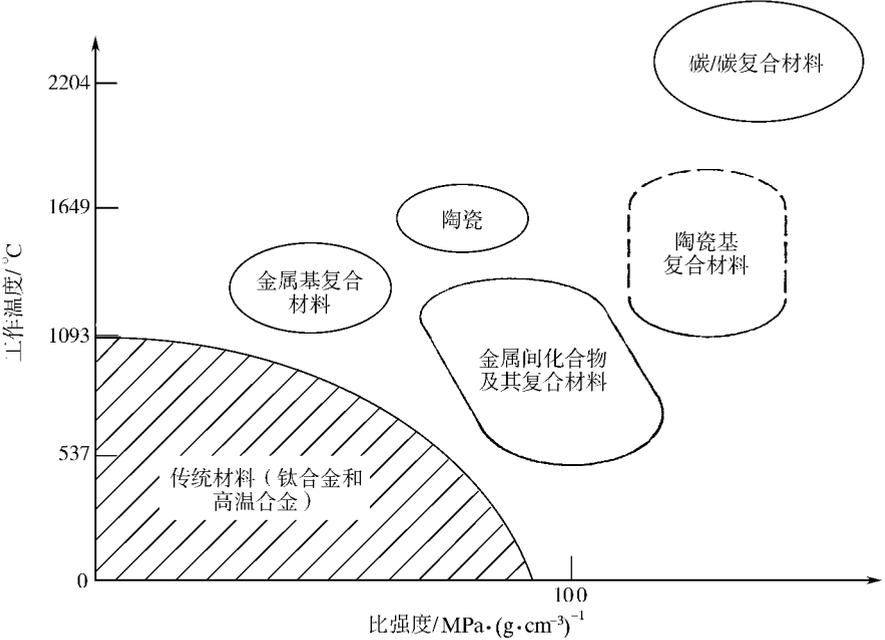


图 5-1 各类发动机材料的比强度与使用温度对比

合材料具有高比强和耐高温等突出特点。本章主要介绍航空、航天结构用先进铝、钛金属基和钛铝、镍铝金属间化合物基、陶瓷基和碳基复合材料的性能特点及其应用,同时也介绍一些在航空航天领域有应用背景的其他复合材料,如晶须和颗粒增强的复合材料。

表 5 - 1 NASA 对纤维增强 ( 韧 ) 复合材料工作温度的划分

复合材料类别	工作温度/
PMC	<425
MMC (Al、Ti 和 TiAl )	425 ~ 980
IMC	650 ~ 1260
CMC	1100 ~ 1650

### 5.1.2 先进金属基及无机非金属基复合材料在航空和航天系统发展中的作用

现代战争要求未来航空器在不增重的前提下进一步增加航程,提高超音速巡航能力,降低起飞重量,降低采购和保障费,延长寿命等。如一些发达国家提出 2010 年战斗机要在现有水平上增加航程 35%,增加有效承载能力 35%,减轻起飞重量 20%,降低成本 30%,延长寿命一倍。激烈的市场竞争促使民机朝着高速、低噪声、低  $\text{NO}_x$  排放、低油耗、低全寿命成本、长寿命和高可靠性的方向发展。未来航天技术进一步要求航天器小型化,提高有效载荷,降低发射成本和具有更远的射程。如有计划提出航天器到 2010 年要使有效载荷能力提高 22%,发射成本降低 42%,卫星结构质量减轻 40%,成本降低 10% 等。与之相对应,对航空航天器的动力系统也提出更高的要求,提高军用航空发动机的推重比(发动机的推力与其重量之比)和火箭发动机的质量比(发动机中推进剂质量与发动机质量之比)是确保航空航天器达到上述目标的关键,很大程度取决于先进的轻质、低成本、高性能材料技术的发展。美国在发展推重比 15 ~ 20 的高性能涡轮发动机的 IHPDET 计划、国家空天飞机计划 (NASP) 和高速民用运输机 (HSCT) 计划中,都把发展先进高温复合材料列为重点。发展耐高温、低密度、高比强、高比模、抗氧化和高可靠性的先进金属基和无机非金属基复合材料是实现上述目标的基础。表 5 - 2 反映了先进航天航空动力和推进系统对材料性能的需求。

表 5 - 2 先进航天航空动力和推进系统对材料性能的需求

要 求	空间动力系统	航天推进系统	航空推进系统
寿 命	>7 年		几千小时
循 环 次 数	多次	>50 次	几千次
环 境	真空	低氧化分压	氧化腐蚀
温 度	高温	爆发高温、超低温	高温
重 量	低	低	低
控制寿命的应力	蠕变	疲劳	蠕变 - 疲劳

### 5.1.3 航空和航天用先进金属基及无机非金属基复合材料的研究与应用

“HITEMP”的核心是发展连续纤维增强(韧)的各类基体复合材料。表5-3和表5-4是传统结构材料与先进复合材料工作温度和应用背景的对比。

可以看出,先进复合材料与相应基体的传统材料相比,在相同密度下的使用温度显著提高。可用密度仅为 $1.66\text{g}/\text{cm}^3$ 的树脂基复合材料代替密度为 $4.43\text{g}/\text{cm}^3$ 的钛合金作进气机匣;用钛基或密度为 $5.26\sim 5.54\text{g}/\text{cm}^3$ 的金属间化合物基复合材料代替密度为 $8.03\text{g}/\text{cm}^3$ 镍基高温合金作风扇和高压压气机的零部件;用密度仅为 $3.32\text{g}/\text{cm}^3$ 的陶瓷基复合材料代替密度为 $8.03\sim 8.86\text{g}/\text{cm}^3$ 的镍或单晶镍合金作燃烧室、高压涡轮、低压涡轮和尾喷管零部件。若实现上述目标,提高发动机工作温度和减重的效果是可观的,这也是推重比 $10\sim 20$ 发动机结构材料发展的奋斗目标。对于推重比 $15\sim 20$ 的发动机,要求在推重比 $10$ 的基础上再减重 $50\%$ 。

表5-3 传统结构材料

材 料	密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	最高工作温度/	应 用 部 位
树脂基复合材料	1.66	270	
铝合金	2.77	316	
钛合金	4.43	600	进气机匣、风扇
镍基高温合金	8.03	1000	高压压气机、燃烧室、喷管
单晶镍基合金	8.86	1127	高压涡轮、低压涡轮

表5-4 先进复合材料

材 料	密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	最高工作温度/	应 用 部 位
PMC	1.66	427	进气机匣
MMC (Al)	2.77	538	
MMC (Ti, TiAl)	4.43	871	高压压气机、风扇
IMMC (NiAl)	5.26	1371	高压压气机
IMMC (FeAl)	5.54	1371	高压压气机
CMC	3.32	1760	燃烧室、喷管、高压涡轮、低压涡轮

图5-2示出在先进发动机上各类高温复合材料的应用年代预测。图5-2、图1-9和图1-12反映空中客车飞机和发动机的各类复合材料用量发展预测。不难看出,在飞机和发动机上,目前仍以传统结构材料为主,在新型号民用飞机上,金属基复合材料逐步得到应用。2000年以后,纤维增强的金属基复合材料、金属间化合物和陶瓷基复合材料开始用于发动机上。表5-5说明在2010年以后,随着高速飞机的发展,金属基、金属间化合物基和陶瓷基复合材料将成为发动机的主体材料,军用发动机的选材情况也大致如此。图3-3示出备选的航天飞机用复合材料。

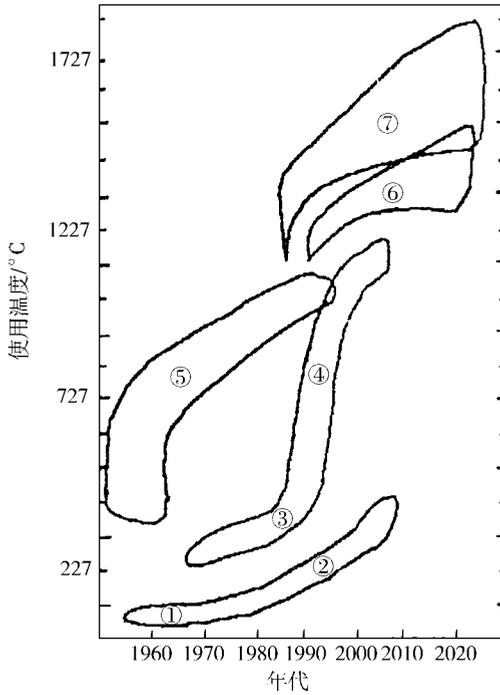


图 5.2 在先进发动机上各类高温复合材料的应用年代预测

- ① 纤维增韧聚合物 ;② 纤维增韧聚合物 (高温) ;③ 低温 MMC ;④ 高温 MMC ;  
⑤ 金属/超耐热合金 ;⑥ CMC ;⑦ C/C。

表 5 - 5 未来高速民机用先进材料

年 代	发动机部件	应用材料
1989 水平	风扇	镍基合金
	高压压气机	镍基合金
	燃烧室	镍基合金
	低压涡轮	镍基合金
	高压涡轮	镍基合金
	喷管	镍基合金
	2010 先进水平 (高温)	风扇
高压压气机		NiAl - IMMC
燃烧室		NiAl - IMMC ,CMC
高压涡轮		CMC
低压涡轮		CMC
喷管		Ti - MMC ,CMC
2010 先进水平 (降低温度)		风扇
	高压压气机	Ti - MMC
	燃烧室	Ti - MMC ,CMC
	高压涡轮	CMC
	低压涡轮	CMC
	喷管	Ti - MMC ,CMC

## 5.2 复合材料的界面设计与增强材料

### 5.2.1 复合材料界面设计基础

基体、增强体和界面是复合材料的三大组元。在先进复合材料中,增强体的作用是承载,基体使复合材料成型并可保护纤维,界面的作用是传力,即将基体承受的载荷转移到纤维上。先进复合材料要求增强体具有高体积分数(30%~50%)、高模量(>200GPa)、小直径(减小裂纹敏感性)和高长径比(连续纤维),因而复合材料中的界面面积巨大,界面设计成为复合材料研究的关键环节。

#### 5.2.1.1 界面结合强度

界面结合强度是界面设计的一个主要指标,直接影响着复合材料的断裂行为。由于产生界面结合的机制不同,各种复合材料的界面结合强度也不同(图5-3)。化学结合无疑是最强的,物理结合一般最弱,机械结合强度有时可能很高。在MMC和CMC中,由于制备温度高使得基体和纤维的热失配程度大,同时由于基体和增强体之间的分子体积和晶格间距相近,因而MMC和CMC有着强烈的界面结合倾向。

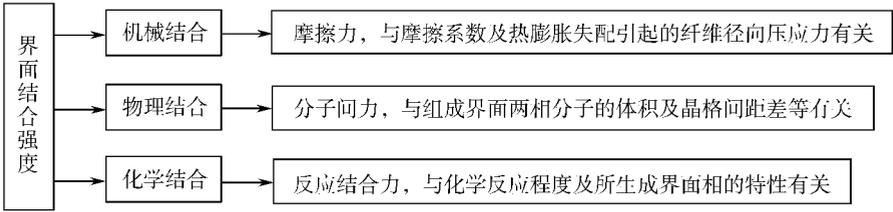


图 5-3 复合材料的界面结合强度

#### 5.2.1.2 界面结合与纤维和界面的应力分布

根据界面剪切强度与基体极限剪切应力、纤维脱粘强度的关系,可以将界面分为弹性界面、滑移界面和屈服界面。图5-4示出形成各类界面状态时纤维中张应力和界面剪切应力的分布。

##### 1. 弹性界面

当界面剪切强度  $\tau_i$  大于基体的极限剪切应力  $\tau_m$  时形成弹性界面:

$$\tau_i > \tau_m \quad (5-1)$$

由于陶瓷基复合材料的增强体和基体均具有高模量特点,所形成的界面是典型的弹性界面,界面结合强度高。纤维中张应力和界面剪切应力的分布如图5-4弹性曲线所示。可以看出:①纤维的长度大于临界长度  $l_c$  时,纤维可以最大限度承载。当载荷  $P$  使复合材料的应变达到最大时,纤维的应力也达到极限强度  $\sigma_m$ 。②在纤维两端界面处的剪切应力最大。在剪切应力的作用下,纤维两端的基体首先产生裂纹。由于界面结合强,裂纹不能沿界面扩展因而也不会产生纤维拔出;同时,高模量的基体裂纹尖端也不能产生塑性变形而使应力松弛,因此复合材料表现出脆性断裂的特征,见图5-4的弹性曲线。

##### 2. 滑移界面

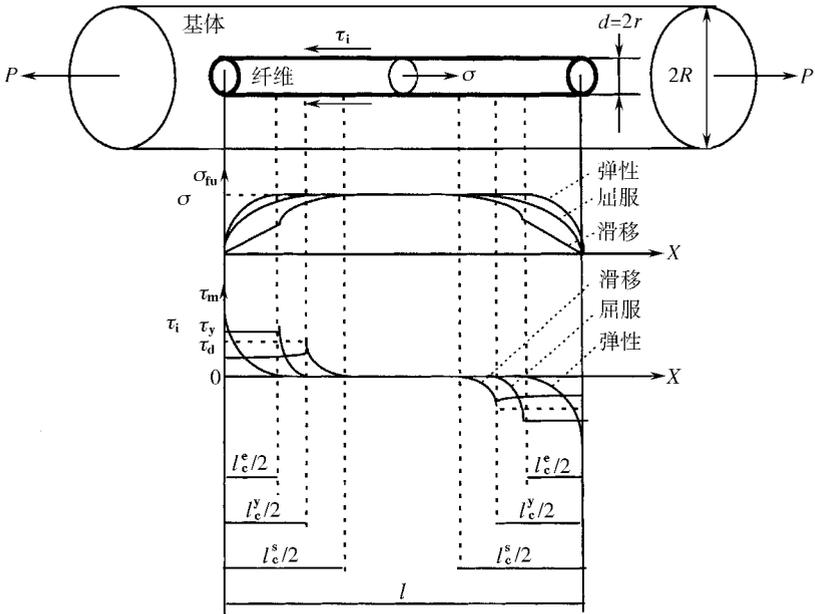


图 5-4 界面类型和界面结合强度对纤维和界面应力分布的影响

界面剪切强度若小于基体的极限剪切应力,纤维的两端将出现界面滑移。当界面剪切强度小于基体的极限剪切强度而大于增强体的脱粘强度  $\tau_d$  时形成滑移界面

$$\tau_m > \tau_i > \tau_d \quad (5-2)$$

界面和纤维的应力分布如图 5-4 滑移曲线所示。可以看出:①尽管纤维的两端出现了界面滑移,但纤维仍可以有效承载,不过临界纤维长度  $l_c$  比弹性界面的增加了。纤维的临界长度计算见式 (5-3)。②界面滑移必须克服界面脱粘的静摩擦力  $\tau_d$ ,它与静摩擦系数和径向压力有关。③界面滑移的阻力为动摩擦力,与动摩擦系数和径向压力有关。

$$\frac{l_c}{d} = \frac{\sigma_{fu}}{2\tau_i} \quad (5-3)$$

随着载荷增加纤维不断发生脱粘和断裂,当断裂的纤维小于临界长度时则被拔出,这一过程就是断裂应变、断裂功和断裂韧性增加的过程(图 5-4 的滑移曲线)。因此,只有在界面剪切强度小于基体的极限剪切应力时,CMC 才能实现由脆性断裂向韧性断裂的转变,达到增韧的目的。如果  $\tau_d$  过低,纤维的临界长度和界面滑移长度过长,将产生太大的断裂应变使复合材料发生层间破坏,这不仅会牺牲太多的强度,而且也降低了断裂功。

### 3. 屈服界面

当界面剪切应力大于基体的屈服剪切强度  $\tau_y$  时,基体一侧发生屈服变形,形成屈服界面

$$\tau_i > \tau_y \quad (5-4)$$

金属基体与增强体相比,可以看作典型的塑性体,因此 MMC 一般形成典型的屈服界面。屈服界面和纤维的应力分布见图 5-4 的屈服曲线。可以看出:尽管纤维的两端出现了界面屈服,纤维仍可以有效承载。如果将基体看作理想的塑性体,纤维的临界长度见式 (5-5)。纤维两端的屈服和界面破坏过程可以归纳为图 5-5。

$$\frac{l_c}{d} = \frac{\sigma_{fu}}{2\tau_y} \quad (5-5)$$

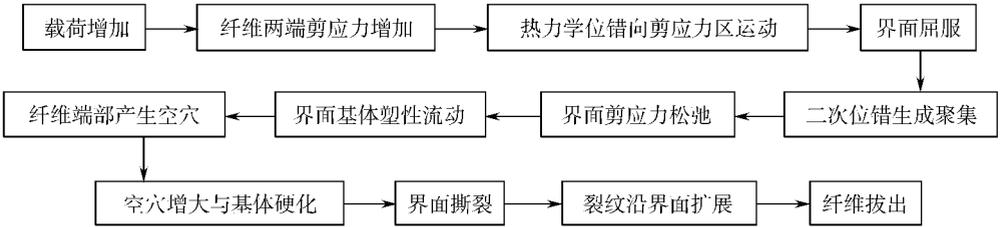


图 5-5 屈服界面的破坏过程

综上所述得知,CMC 要求弱界面结合,而 MMC 要求强界面结合。前者以增韧为目的,也可以补强;后者以增强为目的,提高复合材料的比强度、高温强度和模量。CMC 与 MMC 的断口都有纤维拔出,不同的是 MMC 在纤维拔出之前基体发生大量屈服变形和塑性流动,使得 MMC 出现稳态裂纹扩展过程,因而比 CMC 具有更大的断裂应变。各类界面的应力—应变特征曲线见图 5-6。

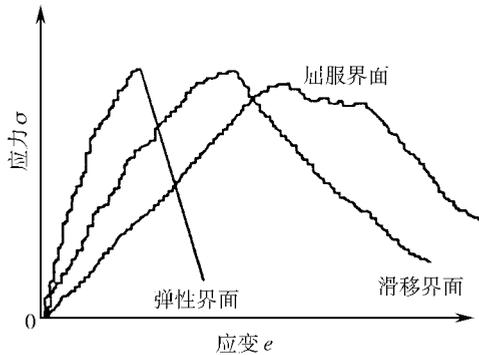


图 5-6 界面类型与复合材料的应力 - 应变

复合材料的裂纹稳态扩展要求裂纹沿界面稳态扩展。如果界面被撕开后,裂纹扩展是非稳态的,会造成纤维迅速脱粘的脆性破坏。只有当界面剪切强度满足式(5-6)关系时,裂纹沿界面的扩展才会持续一段时间后发生纤维拔出,即出现稳态裂纹扩展过程,以增强为主要目的的 MMC 才不至于牺牲过多的韧性。

$$\tau_i > \tau_d > \tau_y \quad (5-6)$$

界面是否发生脆性破坏取决于界面系统的能量释放,而不是界面裂纹尖端的应力。根据这一原理,不难得出界面脆性破坏的临界应力条件

$$\tau_d = \beta \sqrt{E_f G_f / r_f} \quad (5-7)$$

其中  $\beta$  为常数,  $G_f$  为单位面积的断裂功,  $r_f$  为纤维半径,  $l$  为纤维长度。在裂纹扩展的最后阶段将转变为非稳态扩展,这时复合材料的应变最大。因此界面脆性破坏时复合材料的临界应变条件

$$e = 2\sqrt{G_f / E_f r_f} \coth(\beta l / 2) \quad (5-8)$$

可以看出,  $G_i$  对界面的破坏行为影响很大,  $G_i$  与界面润湿情况有关, 润湿角越小, 界面能越低,  $G_i$  越大。显然, 润湿角还影响着液态法成型 MMC 的充型过程。改善界面润湿性有两条途径: 一是在纤维表面制备涂层, 使涂层与熔体润湿; 二是改变合金成分, 加入活性元素使其富集在界面上, 以降低界面能。

聚合物基复合材料 (PMC) 容易出现界面裂纹的非稳态扩展, 这是因为一方面 PMC 界面一般不存在界面反应, 界面结合强度不高, 另一方面因为基体固化收缩很大又会使界面结合强度过高, 由此产生的界面应力将导致界面脱粘。由于基体的模量很低, PMC 在界面脆性破坏前仍具有很大的断裂应变。

### 5.2.1.3 界面层与界面反应

界面反应后形成具有一定厚度的界面区, 其中包括一个界面相区, 两个界面区和两个梯度过渡区 (图 5-7)。界面反应不仅实现了基体与纤维的强结合, 而且缓解了界面热失配引起的界面应力。但是纤维与基体的直接反应不仅降低纤维的强度, 而且取向生长的粗大界面相将导致界面的脆性破坏, 必须在纤维表面制备界面层取代界面相。从图 5-8 可以看出, 作为反应阻挡层, 界面层最好与纤维具有相同的组元, 以降低扩散系数, 提高阻挡能力。

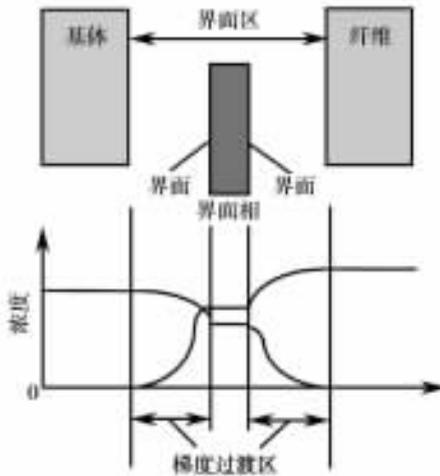


图 5-7 界面反应与界面相

用 C 纤维增强 Al 合金时, 由于  $Al_2O_3$  膜的影响, 使 Al 合金液与 C 纤维之间不润湿。 $Al_2O_3$  膜在 900 以上消失, 使 C 纤维与 Al 合金具有良好的润湿性, 从而加速了取向生成粗大针状的  $Al_4C_3$  脆性相。为了防止该脆性相的产生, 可以制备 SiC 界面层。但是由于 SiC 与 Al 基体之间不发生界面反应而不能形成强结合界面, 因此在 SiC 表面制备  $SiO_2$  层, 可通过控制  $SiO_2$  层的厚度来控制与基体的反应程度, 防止界面脆性相产生。用于 MMC 的 SiC 纤维都预制了一定厚度的 C 表面层, 使界面既有适量反应又可防止粗大  $Al_4C_3$  脆性相的生成, 因此在 MMC 中希望存在可控的界面反应。此外界面层在金属熔体中会有一定的溶蚀, 在液态法成型过程中应该考虑这一点。

由于 MMC 通常具有强界面结合, 要降低界面结合强度只能依靠界面层。降低界面结合强度的途径有二, 一是造成增强体和界面层之间的界面滑移, 二是使界面层出现假塑性

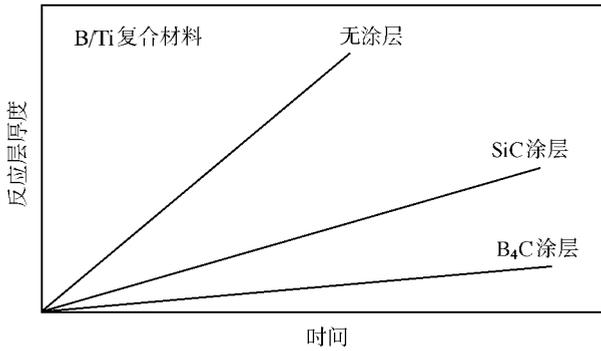


图 5 - 8 涂层对纤维的保护作用

而发生剪切变形。因此对于 CMC 的界面层,一方面要求不产生界面反应,另一方面要求具有较低的剪切强度,以便在剪应力的作用下发生滑移,表现出类似屈服界面的假塑性行为。上述苛刻要求使得 CMC 界面层材料的选择受到很大限制,用于非氧化物界面层的只有 C 和 BN 两种。界面层厚度对界面断裂行为的影响很大(图 5 - 9),界面层太薄,界面结合过强,发生脆性断裂,断裂功小;界面层太厚,界面结合太弱,强度降低,适当厚度的界面层才具有适中的界面结合强度,强度和韧性才能达到最佳匹配。这一结果表明,C 界面层是依靠本身的剪切变形和界面裂纹扩展而不是依靠界面滑移来提高韧性,因此拔出纤维的表面粗糙。C 界面层的致命弱点是抗氧化性能差,加入 B 可以提高抗氧化性(见表 5 - 6)。但是 C 和 B 之间的反应提高了界面剪切强度,因而增加了复合材料脆性断裂的倾向,不发生脆性断裂的 B 加入量应该是很少的。BN 界面层结合强,因而复合材料的强度更高,但断裂位移更小(图 5 - 10)。这表明 BN 界面层更多地依靠滑移,而 C 界面层更多依靠剪切变形来降低界面结合强度,BN 界面层具有更好的抗氧化性。与 C 中加入 B 一样,加入 BN 也不能达到既改善 C 的抗氧化性又保持 C 的界面结合特征的目的,原因是形成了 BC(图 5 - 10)。制备复合界面层可以克服这一缺点,如 C/SiC/B 或 C/SiC/BN 等。

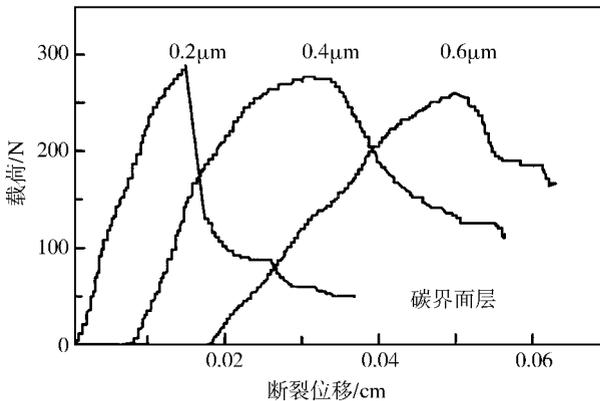


图 5 - 9 界面层厚度对复合材料断裂行为的影响

表 5 - 6 B 量对 C 界面层  
抗氧化性的影响/MPa

C: B 比率*	原始	1273 24h, 空气中
—	404 ± 67	108 ± 14
37.5	430 ± 46	366 ± 63
15	496 ± 50	433 ± 58
7.5	496 ± 49	426 ± 69
3.8	426 ± 63	431 ± 69
2.4	265 ± 42	342 ± 62
1.2	380 ± 38	294 ± 56
0.6	299 ± 46	259 ± 39

\* 在输入气体混合物中 C: B 比率。

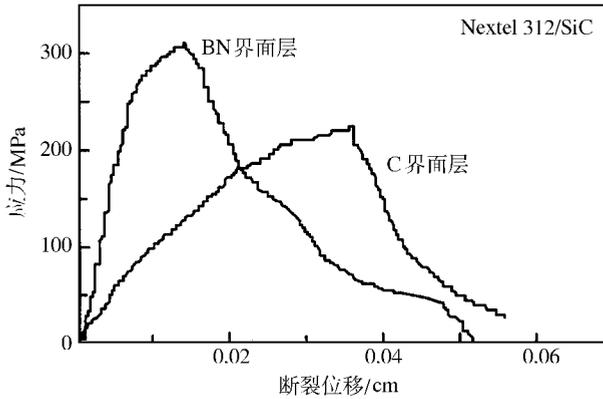


图 5 - 10 C 和 BN 界面层对复合材料断裂行为的影响

此外,由于 CMC 的基体和纤维的模量都很高,热膨胀失配引起的界面应力成为 CMC 界面设计中不容忽视的问题。制备梯度界面层将会比 C 和 BN 更有效地缓解热膨胀失配,如在 C/SiC 中制备 C - SiC 梯度界面层。当然梯度界面层的制备是很困难的,可以用多层复合且成分阶梯变化的界面层代替,这将使界面层的制备非常复杂。

降低氧化物/氧化物复合材料界面结合强度的方法可归纳为三种:①减小界面接触面积,如利用 W、Mo、C 等的氧化逸出气相留下一定间隙,产生界面滑移;②制备滑移界面层,如在纤维表面制备不润湿的  $\text{LaPO}_4$  等界面层,界面层与纤维间发生滑移;③制备假塑性界面,包括层状氧化物(如氧化铝铁等)和难烧结氧化物如  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  等。

#### 5.2.1.4 增强材料与界面设计

##### 1. 对增强材料的要求

增强材料的长径比对界面行为的影响很大(图 5 - 11)。长径比小于临界值,增强体不能有效承载,只能起到强化作用。如颗粒或晶须由于长径比小于临界值,增强体不能有效承载,也不能实现最大限度的拔出,因而远不及连续纤维的增强和增韧效果。

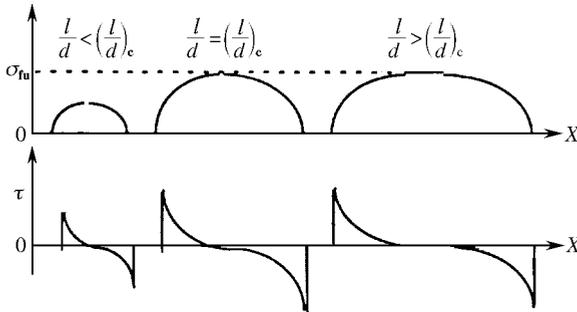


图 5 - 11 增强体长径比对界面应力分布的影响

在 CMC 中,虽然长径比大于临界值的纤维就可以有效承载,但由于纤维端部的界面剪切应力最大,如果基体的剪切强度较低会首先开裂,基体中裂纹尖端的应力集中会使裂纹迅速扩展导致纤维提前断裂,从而降低 CMC 的强度和韧性。当纤维越长端部越少,基

体裂纹也越少,相对长的纤维不断达到断裂强度而断裂,直至接近临界值导致裂纹扩展、纤维拔出的过程变长。这一过程实际上就是断裂韧性增加的过程,因此只有连续纤维才能从根本上解决 CMC 的脆性问题。对 MMC 也存在同样的问题,但由于塑性基体中裂纹尖端的应力集中不如 CMC 突出,因而 MMC 对连续纤维的要求也不如 CMC 迫切。

纤维的性能也影响界面特性,从而影响复合材料的断裂行为(图 5-12)。由式(5-5)得知,随着纤维性能提高,纤维的临界长径比也随之增加,这意味着复合材料断裂时有更多纤维拔出,从而使复合材料的断裂位移大幅度增加,强度也有提高。从理论上讲,纤维的模量越高,基体越不容易产生裂纹,纤维的增韧和补强效果越好。但实际上,纤维的模量越高,损伤越严重,特别是热膨胀失配引起的纤维损伤对 CMC 是不容忽视的。因此,先进复合材料一般选用高强高模增强纤维,有时也要视具体情况而定。

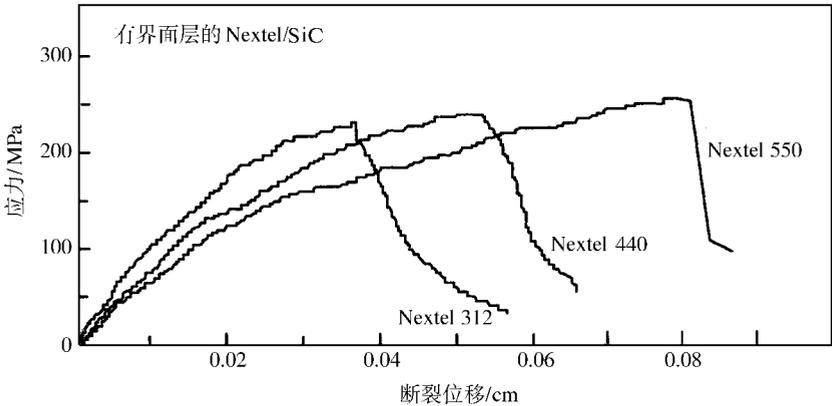


图 5-12 纤维对复合材料断裂行为的影响

## 2. 对各类复合材料的界面的要求

综上所述,对各类复合材料界面的要求归纳如下:

- 理想的 MMC 界面应该是: ①制备界面层防止纤维与基体反应受损; ②界面层与基体发生化学反应获得强界面结合; ③控制界面层厚度获得连续、均匀和晶粒细小的界面相; ④降低金属熔体与界面层的润湿角,增加界面裂纹扩展的阻力。

- 理想的 CMC 界面应该是: ①制备界面层防止热膨胀失配及纤维反应受损; ②降低界面结合强度,实现复合材料的韧性破坏。降低界面结合强度有两种方式:界面层与基体或与纤维之间产生滑移界面;界面层与基体和纤维的界面剪切强度大于界面层的极限剪切强度,界面层发生剪切变形,在纤维与界面层之间产生屈服(假塑性)界面,该界面可以使 CMC 获得更高的断裂功和剪切强度。

- 在 C/C 复合材料中,由于基体的剪切强度低,在剪应力作用下可以表现出一定的假塑性而具有较理想的界面,从而使其具有良好的韧性。但随着 C/C 密度增加和石墨化程度提高,C 基体的剪切强度增加,界面结合强度也增加,致使 C/C 复合材料的断裂韧性下降,因此也需要设计适当的界面层。

- 金属间化合物的模量介于金属基体和陶瓷基体之间,因此 IMMC 的界面结合强度也应介于 CMC 和 MMC 之间。非氧化物增强体与金属间化合物之间存在着非常强烈的界面化学反应,容易形成强界面结合。为了保护增强体,必须制备界面层。C 界面层同样

容易与金属间化合物反应,因而不适合做 IMMC 的界面层,BN 不容易与金属间化合物反应,是较理想的界面层。氧化物增强体不容易与金属间化合物反应,因而比非氧化物更适合做 IMMC 的增强体。

### 5.2.2 主要增强材料

表 5 - 7、5 - 8、5 - 9 和 5 - 10 分别列出 MMC、IMMC、CMC 和 C/C 用连续陶瓷纤维、陶瓷颗粒和陶瓷晶须的性能。

表 5 - 7 MMC、IMMC、CMC 和 C/C 用连续纤维

类型	牌 号	直径 μm	密度 /g · cm <sup>-3</sup>	拉伸模量 /GPa	拉伸强度 /MPa	断裂应变 /%	纵向膨胀系数 /10 <sup>-6</sup> · °C <sup>-1</sup>
硼 纤 维	B (钨芯)	100	2.59	410	3570	0.9	
	B (碳芯)	100	2.58	360	3280		
	B <sub>4</sub> C - B/W	145	2.27	370	4000		
碳 化 硅 纤 维	Nicalon	10 ~ 15	2.55	200	2500 ~ 3000	0.5	3.1
	Hi - Nicalon	14	2.73	273	3020	1.0	
	Hi - Nicalon (s)	12	3.2	390	2450	0.6	
	Tyrano (Ti)	10 ~ 15	2.3	120		2.2	
	SCS - 2	140	3.05	407	2500	0.8	
	SCS - 6	142	3.44	420	3450		
碳 纤 维	T300	7	1.76	230	3530	1.5	0.3
	T800	7	1.81	294	5590	1.9	
	T1000	5.3	1.82	294	7060	2.4	
石 墨 纤 维	M40J		1.77	377	4400	1.2	0 ~ 0.9
	M60J		1.94	588	3820	0.7	
	M40	8.0	1.81	392	2740	0.6	
氧 化 铝 纤 维	FP	20	3.95	379	1380 ~ 2100	0.4	6.8
	Nextel 312	10 ~ 12	2.7	152	1700	1.35	3.0
	Nextel 610	10 ~ 12	3.96	370	2930		7.9
	Nextel 720	10 ~ 12	3.40	260	2130		6.0

表 5 - 8 增强陶瓷颗粒用原材料的主要性能

名 称	熔点/	密度/g · cm <sup>-3</sup>	弹性模量/GPa	抗压强度/MPa	膨胀系数/10 <sup>-6</sup> · °C <sup>-1</sup>
石墨	3727 升华	2.3	910	700	2.57
SiC	2220 分解	3.2	400 ~ 600	600	3.5 ~ 5.5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2050	3.8 ~ 3.9	350 ~ 400	280	6 ~ 8
TiC	3140 分解	4.25 ~ 4.94	300 ~ 400	760	7.4
TiB <sub>2</sub>	2980	4.7	550		6.39
B <sub>4</sub> C	2450 分解	2.5	480	2900	4.5
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	1900 分解	3.17	300 ~ 400	500	2 ~ 3
BN	2450 升华	2.27	50	70	1.5 ~ 3

名称	熔点/	密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	弹性模量/GPa	抗压强度/MPa	膨胀系数/ $10^{-6} \cdot ^{-1}$
WC	2600 分解	15.6	700	2700	4 ~ 6.2

表 5 - 9 不同厂家生产 SiC 晶须的晶型和尺寸

生产厂家	ARCO	TATEMO	TOKAI	LOS ALAMOS	NACASAKI VNIV
晶型	$\alpha + \beta$	$\alpha + \beta$	$\beta$	$\beta$	$\beta$
直径/ $\mu\text{m}$	0.5 ~ 0.7	0.05 ~ 0.2	0.2 ~ 1.10	5 ~ 6	< 1.0
长度/ $\mu\text{m}$	40 ~ 60	10 ~ 40	30 ~ 200	5000	2000 ~ 5000

表 5 - 10 SiC 晶须的主要性能

晶须型号	TWS - 100	TWS - 200	TWS - 300	TWS - 400
晶型	$\beta$	$\beta$	$\alpha + \beta$	$\beta$
直径/ $\mu\text{m}$	0.3 ~ 0.6	0.3 ~ 0.6	0.3 ~ 0.6	1.0 ~ 1.4
长度/ $\mu\text{m}$	5 ~ 15	5 ~ 15	5 ~ 15	20 ~ 30
长径比	10 ~ 40	10 ~ 40	10 ~ 40	20 ~ 30
密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	3.20	3.20	3.20	3.20
体积密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	2.4	2.4	2.4	1.2
热膨胀系数/ $10^{-6} \cdot ^{-1}$	5.0	5.0	5.0	5.0
SiC 含量/% (重量)	99	99	99	99
耐热温度/	1600	1600	1600	1600
颗粒含量/% (重量)	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0

## 5.3 先进复合材料的制造技术

### 5.3.1 制造技术在复合材料发展中的地位

复合材料是一种可设计的新型材料,其特点是材料设计和构件的成形融为一体。一定的制造技术是实现两者融合的手段,往往需要通过特定设备来保证。因此各国都十分重视发展复合材料的先进制造技术与设备。

在复合材料的组成确定后,制造技术是决定复合材料性能和显微结构的主要因素。复合方法的选择显然要根据基体、增强体和界面层材料、复合材料结构以及对复合材料性能的要求来确定。复合材料制造技术主要包括纤维预制体制造,界面层(纤维涂层)的制造和基体材料的复合等三大部分。

### 5.3.2 纤维预制体

纤维往往以预制体的形式存在于复合材料中,纤维编织技术的发展更能充分发挥复合材料性能可设计性的优势。适当的编织结构不仅能大幅度提高复合材料的性能,而且大大提高材料的可靠性,还特别适合制造异型薄壁近尺寸构件,因而在航空航天用 CMC、C/C 复合材料构件的制造中占据越来越重要的地位。按照纤维的排列形式,预制体可分为非连续的、连续的、平面交织(二维)、整体结构(三维)等四类。表 5-11 和图 4-4 分别示出复合材料的编织物结构特征和分类,图 5-13 示出线性、平面和三维编织物结构。

表 5-11 复合材料的纤维织物

水平	增强系统	纺织品结构	纤维长度	纤维方向性	纤维缠结
I	非连续	短切纤维	非连续	不控制	无
II	线性	单丝束	连续的	线性	无
III	层状	简单织物	连续的	平面	平面
IV	整体	先进纤维编织体	连续的	三维	三维

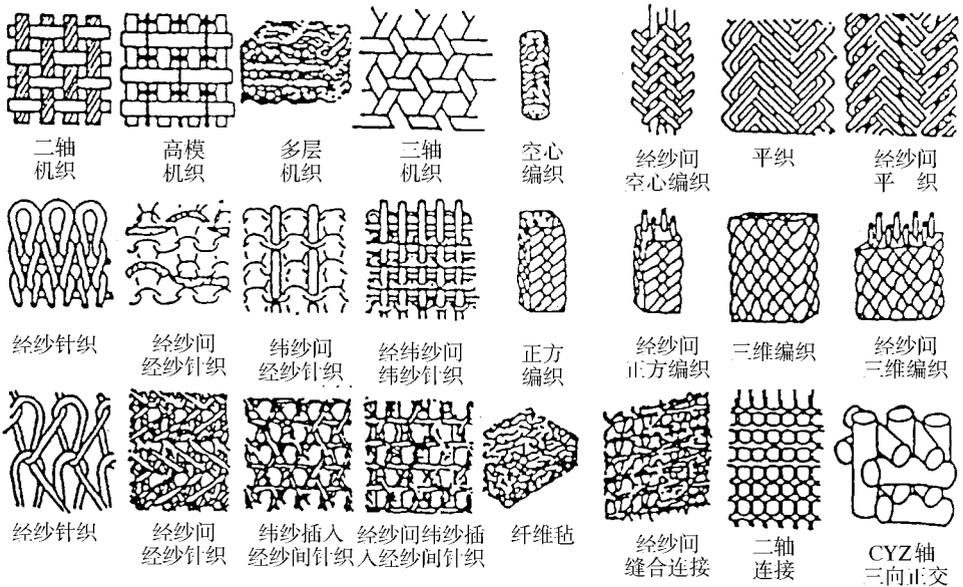


图 5-13 线性、平面和三维纤维结构

### 5.3.3 复合技术

复合材料的复合技术是指按照材料的设计要求将基体与增强体均匀复合成一体的方

法,其中包括复合材料线材、板材和构件。根据基体成形时的物理状态,可分为固相法、液相法和气相法等基础方法(表 5 - 12)。在实际应用中往往根据需要选择几种方法联合使用。

表 5 - 12 复合材料的基本复合技术

分类	复合技术	方法内容和特点	适用材料范围
固相法	热压烧结(粉末冶金或粉末布叠层热压)	基体粉和增强剂均匀混合后热压,涂敷基体浆料的纤维经缠绕、叠层后热压,制成粉末布的基体与纤维布交替叠层后热压	MMC、IMMC、CMC
	热等静压	多作为后处理工艺	P 或 W 增强 MMC 和 IMMC
	热挤压		MMC <sub>p</sub> <sup>①</sup> 或 MMC <sub>w</sub> <sup>②</sup> 棒材
	放热弥散(XD)	在 M 或 IM 中的增强相组元间放热反应形成弥散增强相	MMC <sub>p</sub> 、IMMC <sub>p</sub>
	球磨反应法	如 NiAl + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + N <sub>2</sub> 系统在球磨中生成 AlN 增强相	NiAl + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + AlN
	热轧或爆炸	板间复合	MMC 板材
液相法	熔体浸渗	在压力下熔体浸渗入纤维、晶须或颗粒的预制体中	MMC、IMMC 的复杂构件
	反应熔体浸渗	在压力下熔体浸渗入涂敷反应物的预制体中,反应形成基体	CMC <sub>f</sub> <sup>③</sup> 、IMMC
	等离子溶化	如制备 TiB <sub>2</sub> /TiAl	IMMC <sub>p</sub>
	先驱体热解	如聚碳硅烷和沥青分别热解成 SiC 和 C	CMC <sub>f</sub> 、C/C <sub>f</sub>
	喷雾沉积	通过喷雾将熔融基体金属沉积在颗粒增强剂上,形成复合粉	MMC <sub>p</sub>
	熔体搅拌	将晶须或颗粒在金属熔体中搅拌混合后铸成锭或铸件	MMC <sub>w</sub> 、MMC <sub>p</sub>
	电镀和化学镀	获得金属基体或 CMC 基体的反应组元	MMC <sub>f</sub> 、CMC <sub>f</sub>
	定向凝固	特别适用于定向自生共晶复合材料	MMC、IMMC、CMC
	快速凝固	将基体熔体和增强颗粒混合均匀后,快速凝固成 20 ~ 50 μm 丝再磨成粉	MMC <sub>p</sub> 、IMMC <sub>p</sub>
	溶胶 - 凝胶		CMC
气相法	化学气相沉积		CMC <sub>f</sub> 、C/C <sub>f</sub>
	物理气相沉积		MMC
	磁控溅射		MMC
① P—颗粒。 ② W—晶须。 ③ f—纤维。			

### 5.3.4 界面层的制造技术

界面层的制造方法见表 5 - 13。

表 5 - 13 界面层的制备方法

涂层方法	适用范围
化学气相沉积(CVD)	各类增强体的金属和陶瓷涂层如 C、BN、SiC、TiC、TiN、Ta、Si 等
物理气相沉积(PVD)	各类增强体的金属或陶瓷涂层如 Au 等
电镀	各类增强体的金属涂层如 Ni、Co、Cu、Cr 等

涂层方法	适用范围
化学镀	各类增强体的金属涂层如 Ni, Co, Ag 等
溶胶凝胶 (Sol - Gel)	各类增强体的氧化物陶瓷涂层如 $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $ZrO_2$ 等
液态金属转移法	各类增强体的复合陶瓷涂层如 $Nb_2C$ 、 $Ta_2C$ 、 $TiC$ - $Ti_4SiN_2C_2$ 、 $ZrC$ - $Zr_4SN_2C_2$ 等

## 5.4 先进金属基复合材料

### 5.4.1 金属基复合材料的性能特征

金属基复合材料与一般金属相比,具有耐高温、高比强、高比模、热膨胀系数小和抗磨损等优点(见图 5-14 ~ 图 5-17)。与聚合物基复合材料相比,不仅剪切强度高、对缺口不敏感,而且物理和化学性能更稳定,如不吸湿、不放气、不老化、抗原子氧侵蚀、抗核、抗电磁脉冲、抗阻尼,膨胀系数低、导电和导热性好。由于上述特点,使金属基复合材料更适用于空间环境使用,是理想的航天器材料,在航空器上也有潜在的应用前景。

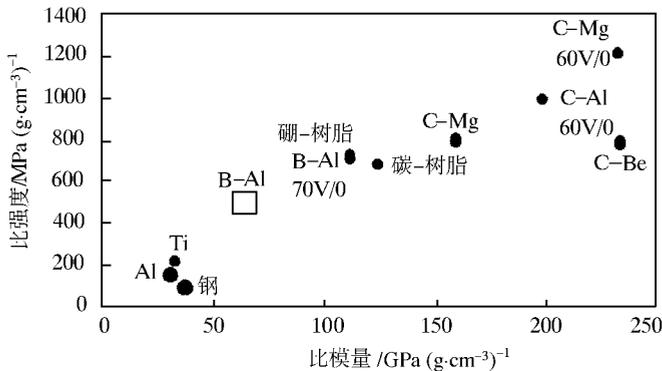


图 5-14 MMC 性能与金属的比较

### 5.4.2 金属基复合材料在航空航天领域的研究与应用

表 5-14 ~ 5-15 简要概括了各类金属基复合材料在航空航天领域的应用概况,图 5-18 ~ 图 5-23 为应用实例。金属基复合材料(MMC)的研究始于 60 年代,美国和俄罗斯在航天器用金属基复合材料的研究应用方面处于领先地位。早在 70 年代,美国就把 B/Al 复合材料用到航天飞机轨道器上,该轨道器的主骨架是用 89 种 243 根重 150kg 的 B/Al 管材制成,比原设计的铝合金主骨架减重 145kg,相当于降低结构质量 44%。美国还用 B/Al 复合材料制造了 J-79 和 F-100 发动机的风扇和压气机叶片,制造了 F-106、F-111 飞机和卫星构件,并通过了试验,其减重效果达 20% ~ 66%。苏联的 B/Al 复合材料于 80 年代达到实用阶段,研制了多种带有接头的管材和其他型材,并成功地制造

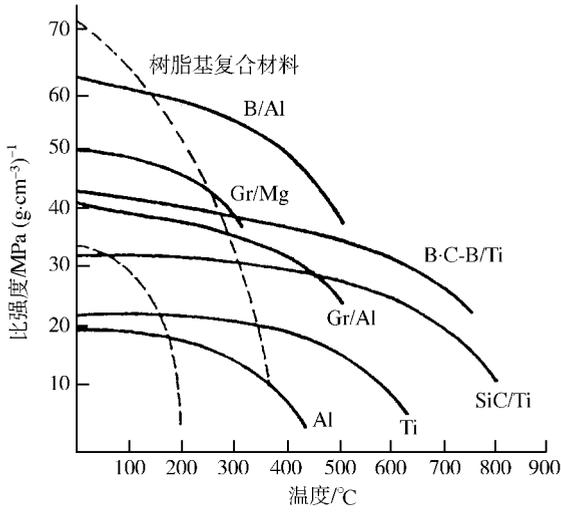


图 5 - 15 MMC 比强度 - 温度关系

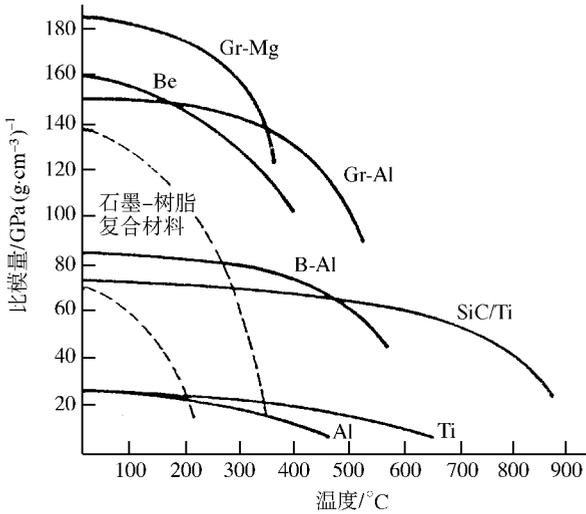


图 5 - 16 MMC 比模量 - 温度关系

出能安装三颗卫星的支架。由于 B 纤维的成本高,因此自 70 年代中期美国和苏联又先后开展 C/Al 复合材料的研究,在解决了碳纤维与铝之间不润湿的问题以后,C/Al 复合材料得到应用。美国用 C/Al 制造的卫星用波导管具有良好的刚性和极低的热膨胀系数,比原 C/环氧复合材料轻 30%。随着 SiC 纤维和  $Al_2O_3$  纤维的出现,连续纤维增强的金属基复合材料得到进一步发展,其中研究和应用比较多的是 SiC/Al 复合材料。连续纤维增强金属基复合材料的制造工艺复杂、成本高,因此美国又率先研究发展晶须和颗粒增强的金属基复合材料,主要用于对刚度和精度要求高的航天构件上。如美国海军武器中心研制的  $SiC_p/Al$  复合材料导弹翼面已进行了发射试验,卫星的抛物面天线、太空望远镜的光学系统支架也采用了  $SiC_p/Al$  等复合材料,其刚度比铝合金大 70%,显著提高了构件的工作精度。

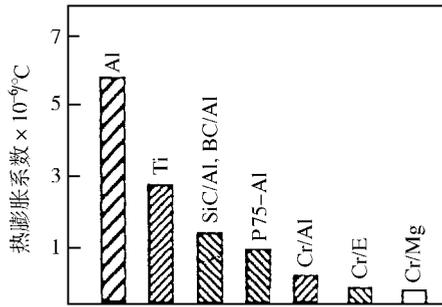


图 5 - 17 MMC 的热膨胀系数

表 5 - 14 B/Al 复合材料的应用

构件名称	所属飞行器	重量/kg	构件特点
转接壳	Atlas 导弹	13.6	$\phi 1.22\text{m} \times 2.14\text{m}$ 的加筋圆柱壳
推进器箱 (方案)	Atlas 导弹	590	长椭圆型
姿态控制系统的下壁板 (方案)	Apollo 飞船的服务舱		四层单向 B/Al 板
卫星天线桁架 (方案)		373	B/Al 管组成桁架式天线 $\phi 30.5\text{m} \times 1.66\text{m}$
中机身框构件	航天飞机	141	243 根 B/Al 管和钛接头组成
中机身上翼板 (方案)	航天飞机	136	B/Al 板加筋与铝蒙皮铆接
中机身上侧壁板 (方案)	航天飞机	364	同上
主起落架柱杆 (方案)	航天飞机	33.2	B/Al 管和钛接头组成
受压缩壁板 (试件)	航天飞机	95.91	$1.2\text{m} \times \sim 1.8\text{m}$ 多条桁条组成的多件构件
压力容器 (方案)	空间站		$\phi 5.6\text{m} \times 4.06\text{m}$ 圆柱壳

表 5 - 15 其他 MMC 的应用背景

复合材料名称	增强体	应用背景
C/Al C/Mg	石墨纤维	人造卫星支架、L 频段平面天线、空间望远镜和照相机波导和镜筒、红外反射镜、人造卫星抛物面天线、航天飞机大面积蜂窝结构蒙皮和动力回收系统构件
SiC <sub>f</sub> /Al	SiC 纤维	导弹弹体及垂直尾翼
SCS - 6/Ti	SCS - 6 纤维	压气机整体叶环结构转子和静子、火箭发动机箱体等
SCS - 6/Cu	SCS - 6 纤维	火箭的高温部件
W/Cu	W 纤维	火箭喷管
W/Ni、W/Fe	W 纤维	用于火箭发动机

复合材料名称	增强体	应用背景
$\text{SiC}_w/\text{Al}$	SiC 晶须	导弹平衡翼和制导元件,如仪表壳、框架、加速度表、光学反射镜,航天器结构件和发动机部件
$\text{SiC}_p/\text{Al}$	SiC 颗粒	卫星支架、连接件,金属镜光学系统如红外探测器、空间激光镜、高速旋转扫描镜,导弹翼面等
$\text{TiC}_p/\text{Ti} - 6\text{Al} - 4\text{V}$	TiC 颗粒	导弹壳体、导弹尾翼,发动机部件

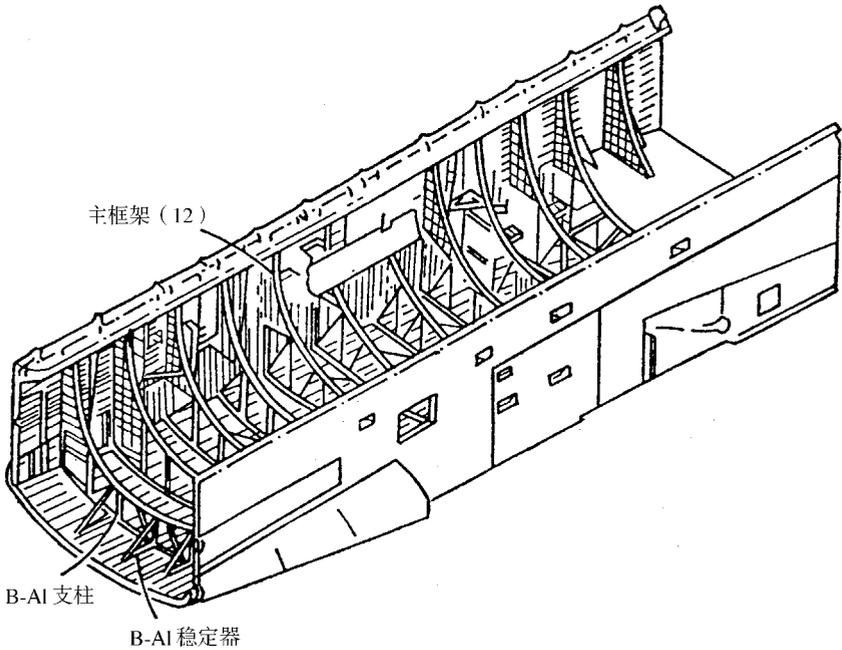


图 5 - 18 B<sub>r</sub>/Al 机身框架在航天飞机上的应用

早在 1981 年美国国防部的专家就预言 MMC 用作结构材料将使工程设计发生一场革命,导致构件大幅度减轻重量、提高强度和刚度,因此美国国防部从 60 年代末至 90 年代,对 MMC 技术的研究发展资金逐年增加。MMC 对轻质化、小型化和高性能化航天器的发展将发挥愈来愈重要的作用。与此同时,MMC 在航空器上的应用潜力也受到重视,英国罗·罗公司研制了 SCS - 6/Ti 的发动机叶片构件(见图 5 - 21)。实践证明大幅度提高其承载能力和刚度,并优化了气动载荷下的翼型。对 MMC 在发动机上的应用前景预测表明,用 SCS - 6/Ti 代替耐热钢制成 RB211 发动机的压气机静子,减重 40% (见图 5 - 22);用 SCS - 6/Ti 做成压气机叶环结构的转子代替 Ni 基高温合金叶盘结构转子,减重 80% (见图 5 - 23); $\text{SiC}_r/\text{Ti}$  活塞杆可望替代不锈钢用在 F - 22 第五架试验型飞机上。我国航空航天 MMC 也得到迅速发展,并开始步入实用阶段,如研制了卫星天线、火箭发动机壳体、导弹构件等。

#### 5.4.3 铝基复合材料的体系和性能

表 5 - 16、表 5 - 17、图 5 - 24 和图 5 - 25 列出铝基复合材料的主要体系及其性能。

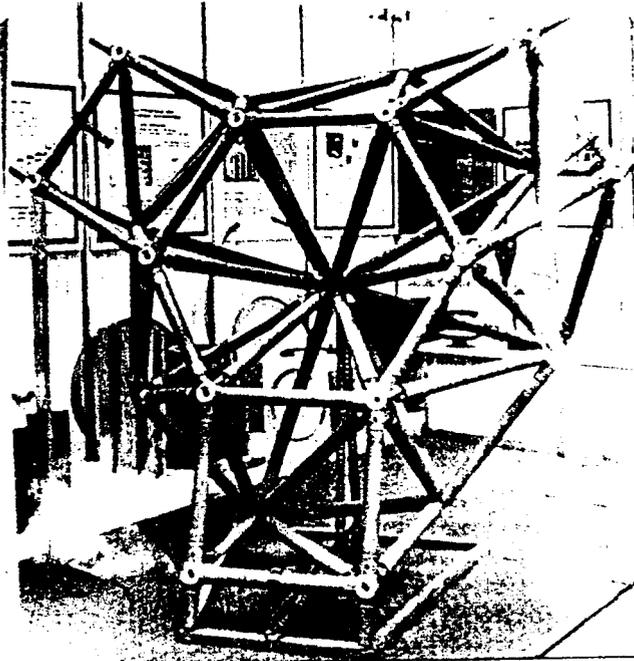


图 5 - 19 ‘暴风雪’航天飞机用安装三颗卫星的 B/AI 管支架

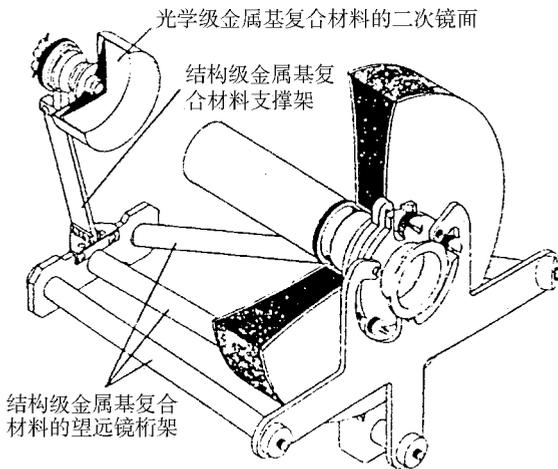


图 5 - 20 太空超轻型望远镜用 MMC

表 5 - 16 连续纤维增强 Al 基复合材料的体系和性能

材料名称 或牌号	材料 状态	纤维体积含量 /%	密度 /g · cm <sup>-3</sup>	拉伸强度 /MPa	拉伸模量 /GPa	断裂应变 /%	热膨胀系数 /10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>
B <sub>r</sub> /2024 Al		47		1420	222	0.795	
B <sub>r</sub> /2024 Al	T6	46		1458	220.7	0.81	
B <sub>r</sub> /6061 Al		50	2.491	1343	217	0.695	
B <sub>r</sub> /6061 Al	T6	51		1417	231.7	0.735	

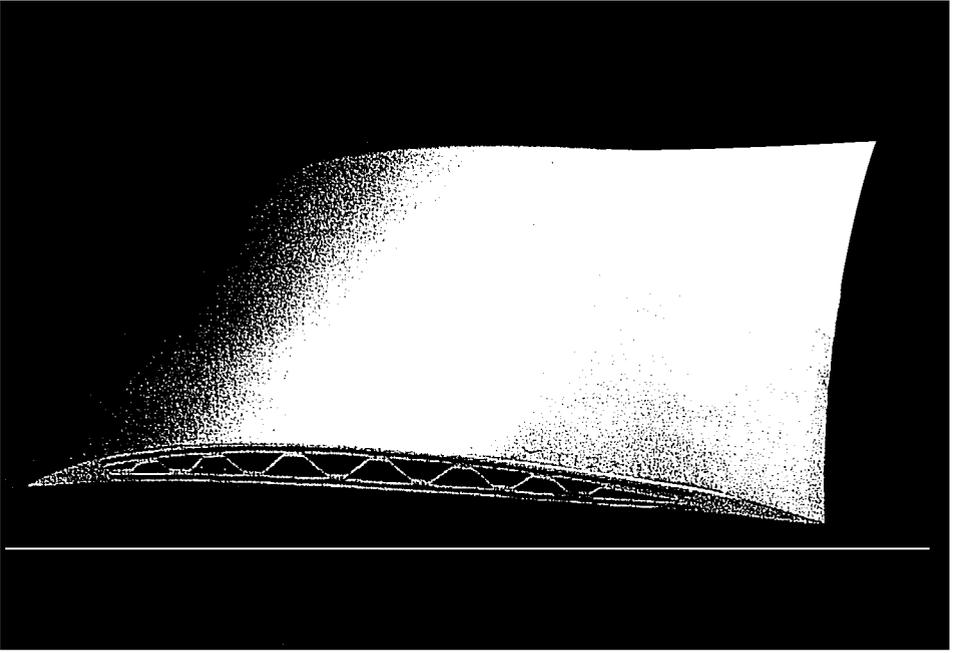


图 5 - 21 钛基复合材料的叶片

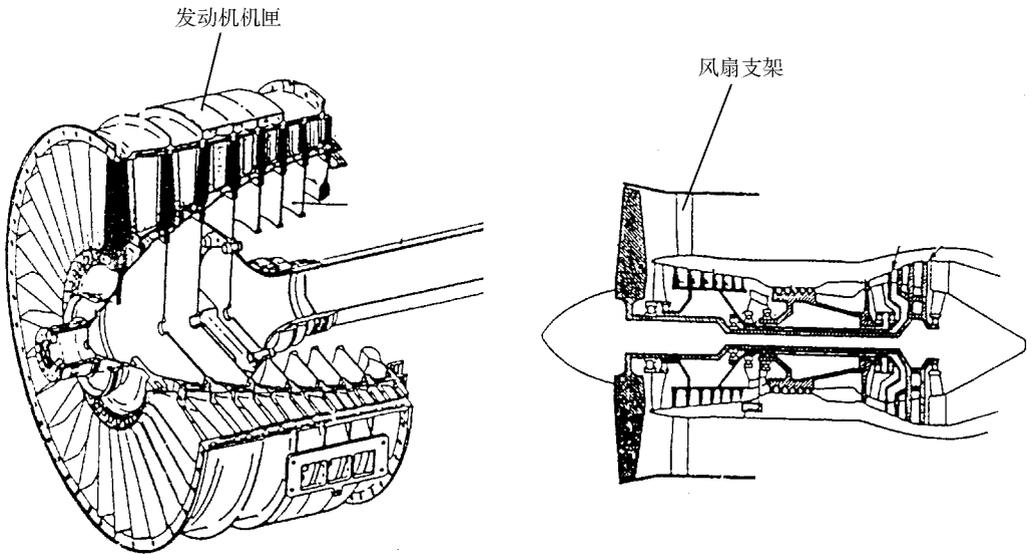


图 5 - 22 钛基复合材料作发动机静子件的潜在应用

材料名称 或牌号	材料 状态	纤维体积含量 /%	密度 / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	拉伸强度 /MPa	拉伸模量 /GPa	断裂应变 /%	热膨胀系数 / $10^{-6} \text{K}^{-1}$
$\text{C}_f/6061\text{Al}$		43 (石墨 T50)	2.436	641	215	0.83	
$\text{SiC}_f/\text{Al}$		47 (SCS - 2)	2.934	1462	204	0.89	6.6

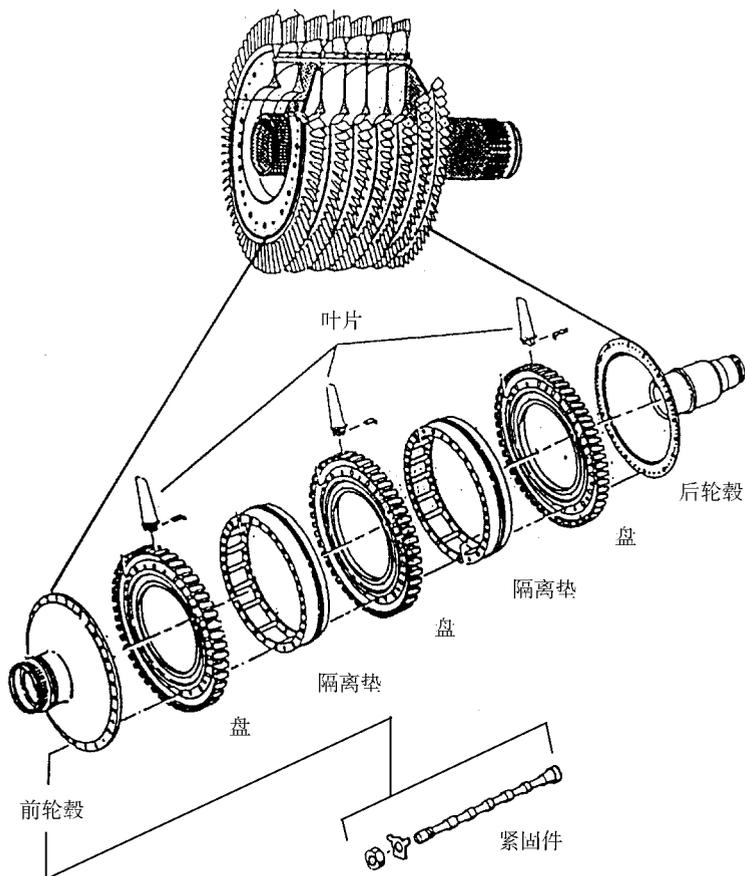


图 5 - 23 MMC 在发动机转子件上的潜在应用及其减重效果

材料名称或牌号	材料状态	纤维体积含量 / %	密度 / $g \cdot cm^{-3}$	拉伸强度 / MPa	拉伸模量 / GPa	断裂应变 / %	热膨胀系数 / $10^{-6} K^{-1}$
SiC <sub>f</sub> /Al	熔模铸造	34 (SCS - 2)		1034	172		
SiC <sub>f</sub> /Al		35 (Nicalon)		800 ~ 900	100 ~ 110		3.2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /201Al		50 (FP)	3.598	1170	210		7.2

表 5 - 17 晶须或颗粒增强 Al 基复合材料的体系和性能

材料名称或牌号	材料状态	增强剂规格和数量 / %	密度 / $g \cdot cm^{-3}$	拉伸强度 / MPa	拉伸模量 / GPa	屈服强度 / MPa	断裂应变 / %	热膨胀系数 / $10^{-6} K^{-1}$
SiC <sub>w</sub> /2024Al		20	2.796	384	111	298		16
	T6	20	2.86	496		351		16
SiC <sub>p</sub> /6061Al		20		496	103	414	5.5	
		40		586	145	448	2	

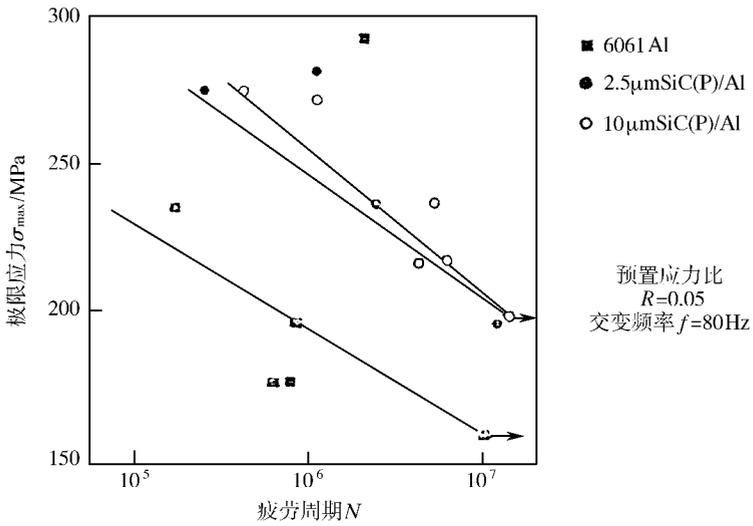


图 5 - 24 SiC<sub>p</sub>/6061Al 的疲劳强度

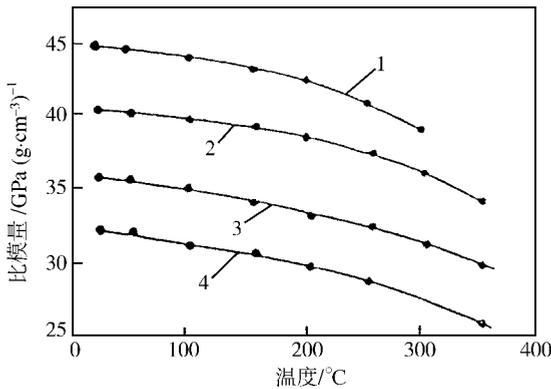


图 5 - 25 SiC<sub>p</sub>/6061Al 的比模量与温度的关系

1—SiC (p) /AlLi 2—SiC (p) /LY12 ;  
3—SiC (p) /LD2 4—Al - Li.

5.4.4 钛基复合材料的体系和性能

钛基复合材料与钛合金相比,比强度和热稳定性高(见图 5 - 26 和图 5 - 27)、弹性模量高(见图 5 - 28)、抗蠕变性能高、耐热温度高(比钛合金基体高 100 ~ 200 °C)、纤维增强钛基复合材料的耐热温度可达 760 °C)、耐磨性能好,如 10% TiC/TiMC 的耐磨性能比钛合金基体高 3 倍。

5.4.4.1 连续纤维增强的钛基复合材料

表 5 - 18 和表 5 - 19 列出 SCS - 6 SiC 纤维增强钛基复合材料的性能。

表 5 - 18 SCS - 6 纤维增强钛基复合材料的纵向拉伸性能

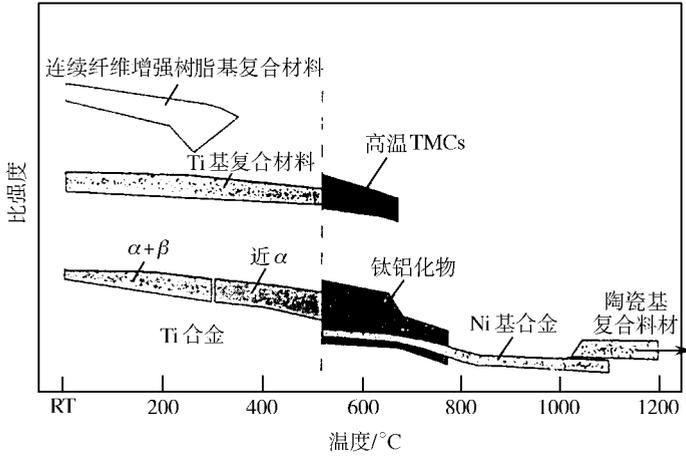


图 5 - 26 钛基复合材料与钛合金基体的比强度对比

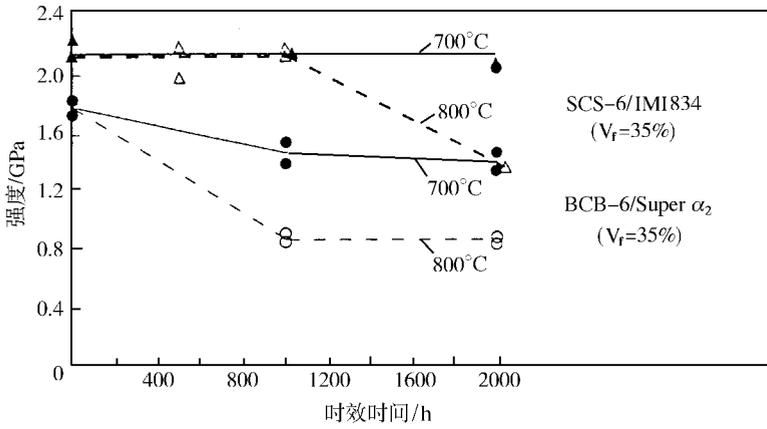


图 5 - 27 钛基复合材料的热稳定性

材料性能	温度/	SCS - 6/Ti - 6Al - 4V	SCS - 6/Ti - 1100	SCS - 6/Ti - 25 - 10 - 3 - 1
拉伸强度 $\sigma_b$ /MPa	23	1932	1219	1517
	538	1370	1004	1472
	650	1221	971	1360
弹性模量 E/GPa	23	202	198	217
	538	183	178	200
	650	167	166	188
延伸率 $\delta$ /%	23	1.09	0.73	0.79
	538	0.87	0.65	0.85
	650	0.86	0.68	0.82

表 5 - 19 SCS - 6 纤维增强钛基复合材料的 538 和 650 蠕变性能

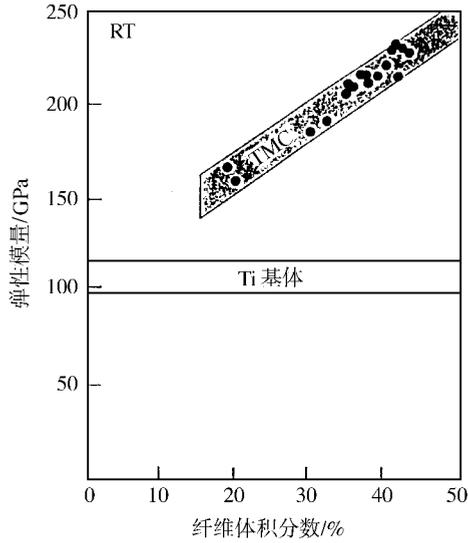


图 5 - 28 钛基复合材料及其基体的弹性模量

材 料	温度 /	应力 /MPa	0.1% 时间 /h	0.2% 时间 /h	断裂时间 /h	蠕变应变 /%	总应变 /%
SCS - 6/Ti - 6Al - 4V	538	965	1.6	26	932	0.38	0.85
		1103	0.3	11	252	0.36	0.91
	650	758	0.4	258	>500	-	-
SCS - 6/Ti - 1100	538	689	33	482	>500	-	-
		927	8	-	16	<0.1	0.56
	650	758	0.5	6	6.5	0.20	0.65
SCS - 6/Ti - 25 - 10 - 3 - 1	538	689	4.2	-	>600	-	-
		827	9	-	>500	-	-
	650	758	2.3	284	591	0.25	0.66
		827	1.3	-	54	0.19	0.58

#### 5.4.4.2 颗粒增强钛基复合材料

美国 1989 年报道的 Cerme Ti 系列复合材料是采用 CHIP 工艺 (冷等静压 + 烧结 + 热等静压) 制造, 具有不同含量 TiC、TiB<sub>2</sub> 颗粒增强 Ti - 6Al - 4V 复合材料。该系列复合材料可进行锻造、轧制和挤压等各种后续变形加工。

10% (重量) TiC/Ti - 6Al - 4V 复合材料与 Ti - 6Al - 4V 相比, 从室温到 650 的屈服断裂强度和弹性模量分别提高了 15%。20% (重量) TiC/Ti - 6Al - 4V 的弹性模量可再提高 10%。15% (重量) TiC/Ti - 6Al - 4V 复合材料的 538 蠕变速率可以降低一个数量级左右, 而 538 持久寿命增加一个数量级。由于高温性能和刚度改善, Cerme Ti 复合材料的使用温度可比 Ti - 6Al - 4V 提高 110 左右。

Cerme Ti 复合材料不足之处是室温塑性和断裂韧性偏低。但 Cerme Ti 和 Ti - 6Al - 4V 的 650 塑性相差不大, 且其断裂韧性 K<sub>IC</sub> 值仍有 28MPa · m<sup>1/2</sup>, 与航空常用的 2014 -

T6 铝合金相当。此外 Cerme Ti 复合材料具有较高的硬度、较好的耐磨性和抗疲劳性能。

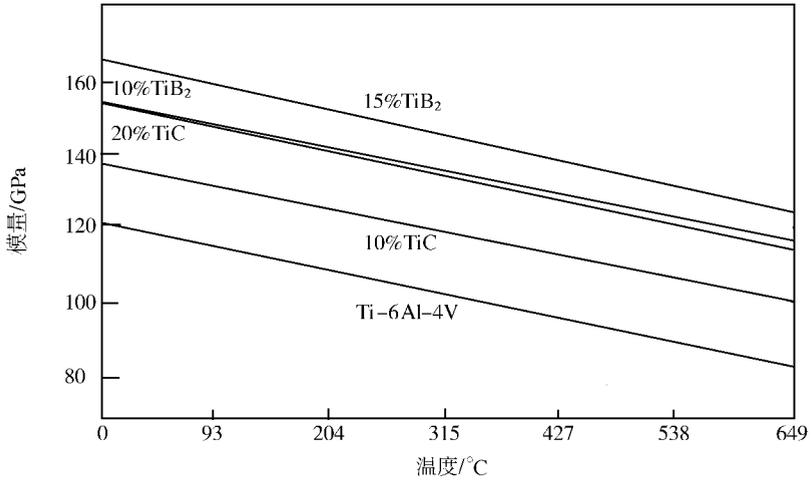


图 5-30 Cerme Ti 复合材料的弹性模量

Cerme Ti 复合材料屈服强度、弹性模量分别见图 5-29、图 5-30。其他技术研制的颗粒增强钛基复合材料性能见表 5-20。

表 5-20 颗粒增强钛基复合材料的拉伸性能

材 料	T/	$\sigma_b$ /MPa	$\sigma_{0.2}$ /MPa	$\sigma$ /%	$\psi$ /%	E/GPa
Ti-6Al-4V		950	868	9.6		
10% (重量) TiAl/ Ti-6Al-4V	室温	1280 ~ 1290	1250 ~ 1270	1.8 ~ 2.3	5.2 ~ 7.3	—
	538	520	471	2.0	6.9	95.8
5% (重量) TiB <sub>2</sub> / Ti-6Al-4V	室温	836	775	—	—	131.7

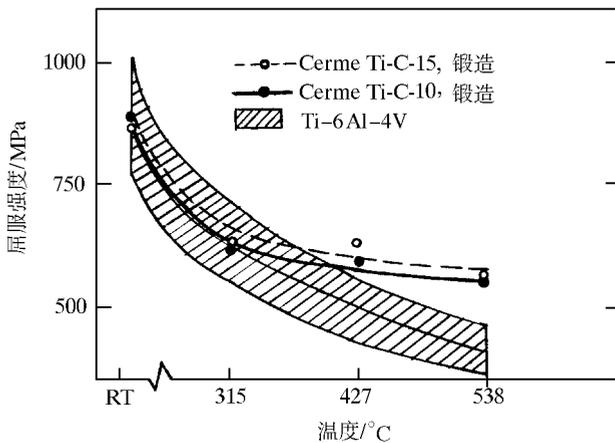


图 5-29 Cerme Ti 复合材料的屈服强度

材 料	T/	$\sigma_b$ /MPa	$\sigma_{0.2}$ /MPa	$\sigma$ /%	$\psi$ /%	E/GPa
10% (体积) $Y_2O_3$ / Ti - 6Al - 4V	室温	1040.5	995	2.4	2.2	121.4
	538	504	461	4	7	—
	650	376	311	6.8	13.5	—
AF2 - 0.55Er <sup>①</sup>	室温	966	926	0.9	—	130
	650	644	520	8.7	—	—
RS <sup>②</sup> Ti - 6Al - 4V - 0.5B	室温	1107	1000	7	—	121
RSTi - 6Al - 0.5B	室温	1107	1054	8.1	—	135
TiC <sub>p</sub> /Ti - 15S	室温	1280	1300	6.9	12	136
	600	/	742	20	33	—
	700	/	512	36	47	—
钹化物颗粒 增强钛基 复合材料	室温	1009 ~ 1045	1086 ~ 1115	9.2 ~ 11.3	15.7 ~ 19.4	—
	600	580 ~ 593	694 ~ 703	13 ~ 20.7	24.3 ~ 37.5	—
	650	556 ~ 613	657 ~ 726	12 ~ 28.4	30.1 ~ 57.7	—

① 基体成分 Ti - 11.5 Al - 1.3 Sn - 1.6 Zr - 0.7 Hf - 0.5 Nb - 0.15 Ru - 0.25 Si - 0.22 Ge。  
② RS :快速凝固技术。

我国采用预处理工艺研制的 TiC 颗粒增强钛基复合材料,其强度和塑性得到了较好的匹配,特别是经 600 /100h 热曝露后,复合材料的性能仍基本稳定,表现出良好的冶金稳定性和表面稳定性,其典型的力学性能列于表 5 - 20。而当采用原位生成工艺制备的稀土钹化物颗粒增强钛基复合材料时,则具有较好的室温、600 拉伸、持久、蠕变和热稳定等性能。其典型性能列于表 5 - 20。

#### 5.4.4.3 钛基复合材料的界面设计与制造

图 5 - 31 示意界面对于复合材料性能的作用。复合材料的界面特征决定了其在变形过程中载荷传递和抗开裂能力,即决定了复合材料的性能。增强体与基体的结合强度和化学反应程度是决定复合材料界面特征的重要因素。界面优化的目的是形成可有效传递载荷、调节应力分布、阻止裂纹扩展的稳定界面结构。对于钛基复合材料,促进增强体与基体之间的润湿、增大界面结合强度、控制界面化学反应的界面层,可以有效提高复合材料性能。

##### 1. 增强体的表面改性和涂层

通过对增强体的表面氧化改性或制备涂层可以有效地改善浸润性和阻止过度的界面反应。用化学气相沉积和溶胶 - 凝胶法在增强体表面涂覆 Ti - B、SiC、B<sub>4</sub>C、TiC、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub> 等陶瓷涂层,Cu、Ni 等金属涂层,以及 C/SiC、C/SiC/Si 复合涂层,能明显改善浸润性和阻止界面反应,涂层的厚度为几十纳米到一微米。其中效果较好的是 Ti - B、SiC、B<sub>4</sub>C、C/SiC、SiO<sub>2</sub> 等涂层。特别是化学气相沉积法能获得界面结构最佳的梯度复合涂层,有利于制备出高性能的 SiC/Ti 复合材料。

##### 2. 基体合金化

在液态基体中加入适当的合金元素,也可以有效改善基体与增强体的浸润性、阻止有害的界面反应、形成稳定的界面结构。为了减轻界面化学反应,加入元素的固溶度、固态

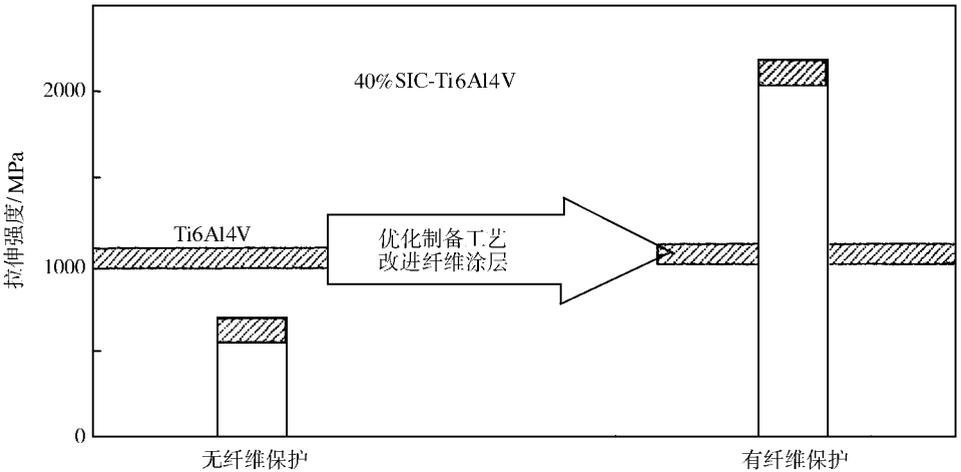


图 5 - 31 优化工艺和界面涂层对  $\text{SiC}_f/\text{Ti} - 6\text{Al} - 4\text{V}$  的作用

扩散性和界面能都应该尽量小。可以降低钛活性的元素和低扩散性元素有 Al、Mo、V 等，这些元素可以降低 Ti - MMC 的界面反应速度，缩小反应区和降低界面层厚度。

### 3. 优化制备方法和工艺参数

界面反应程度与制备方法及其工艺参数有关，因此优化和严格控制工艺参数是控制界面结构的重要途径。一般温度越高、在高温停留时间越长，界面反应越激烈，因此要合理选择制备温度、高温停留时间和冷却速度。

#### 5.4.4.4 钛基复合材料的发展动向

##### 1. 研制钛基复合材料的高温防氧化涂层

虽然钛基复合材料的使用温度可高于 650℃，但是目前尚没有一种钛合金基体在 650℃ 以上具有良好的抗氧化性能，因此需要研制使用温度在 650℃ 以上的表面防护涂层，迄今为止，尚未见到 650℃ 以上的表面防护涂层的报道。

##### 2. 重视界面结构与性能表征的研究

目前对界面结构分析的工作（如高分辨电镜、分析透射电镜、扫描电镜和俄歇能谱和扩展 X 射线吸收精细结构谱等）虽然取得不少成果，但是对界面结构与性能的性能的表征研究还不能满足要求，特别应该加强纤维与钛合金基体（包括钛基金属间化合物）的界面结构、性能及其设计等方面的理论和应用研究。

##### 3. 发展低成本、高质量和高可靠性的钛基复合材料制造工艺

目前钛基复合材料的复合工艺还比较复杂，生产率和制品质量尚待改进。在进一步完善当前制造工艺的同时，探索低成本高可靠性的新复合工艺十分重要。

##### 4. 积极开展钛基复合材料的回收再生研究

复合材料的回收再生是降低钛基复合材料成本的重要方面，目前正在进行探索研究。初步的研究结果表明，颗粒增强钛基复合材料较容易进行回收，应尽快实用化。

#### 5.4.5 其他先进金属基复合材料

镁、铜等其他先进金属基复合材料的主要体系与性能见表 5 - 21。

表 5 - 21 其他先进金属基复合材料

材料名称或 牌号	材料 状态	基体 材料	增强体体积 百分数 /%	密度 / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	拉伸强度 /MPa		拉伸模量 /GPa		屈服强度 /MPa		断裂 应变 /%	热膨胀 系数 / $10^{-6} \text{K}^{-1}$
					纵向	横向	纵向	横向	纵向	横向		
$\text{C}_f/\text{Mg}$	缠绕棒	Mg	35 (P100)		720		248					
$\text{SiC}_f/\text{ZE4}$		Mg	34 (SCS - 2)		1000		170				0.83	
ZK60A		Mg	0	1.83	365		45		303		11	24.3
$\text{SiC}_w/\text{ZK60A}$	T5	Mg	20	2.11	613		97		517		1.2	14.4
$\text{SiC}_p/\text{ZK60A}$	T6 (挤压棒)	Mg	20		462	406	69	23	399	347		
$\text{SiC}_w/\text{ZK60A}$	T6 (挤压棒)	Mg	20		579	342	70	59	448	271		
$\text{SiC}_f/\text{Cu}$		Cu	33 (SCS - 2)		965		202					

## 5.5 先进金属间化合物基复合材料

### 5.5.1 金属间化合物的应用研究进展

美国 IHPTET、NASP 和 HSCT 计划的实施,涉及到发展一系列轻质、高温结构材料。高温合金的使用温度已接近极限,铝基和钛基复合材料工作温度还不能满足使用需求,因此近十余年来,铝化物、硅化物和铌化物等金属间化合物的特性引起人们关注。金属间化合物与相应的金属材料相比,具有更高的熔点、高温强度、抗氧化、抗腐蚀能力和比较低的密度,其比强度和耐高温特性仅次于陶瓷基复合材料和碳/碳复合材料,有望成为接替耐热合金的新型高温结构材料。美国、日本、德国、英国和中国都投入了大量的人力和物力进行系统研究和开发,美国 IHPTET、NASP 和 HSCT 计划均要求发展使用温度高于 1000 的金属间化合物复合材料。应用背景是作 NASP 机身的结构件,如桁条、端头帽的加强筋;HSCT 的喷嘴鱼鳞片;在 IHPTET 中,作先进喷气发动机的环形部件、结构杆和轴。目前国外已有几种金属间化合物体系接近工程实用,并制造出实物样件,其中的许多部件已经过地面试车考核,但无一经过实际飞行,这大概与单一金属间化合物的性能可靠性有关。金属间化合物及金属间化合物基复合材料在火箭、导弹及卫星上应用研究还不多,其潜在的应用背景也是推进系统。

目前研究最多的是铝化物基金属间化合物,如  $\text{TiAl}$ 、 $\text{Ti}_3\text{Al}$ 、 $\text{Ti}_2\text{AlNb}$ 、 $\text{NiAl}$ 、 $\text{Ni}_3\text{Al}$ 、 $\text{FeAl}$ 、 $\text{Fe}_3\text{Al}$ 、 $\text{Nb}_3\text{Al}$  此外还有  $\text{MoSi}_2$  等。与美国 IHPTET 和 HSCT 计划相配套的 HITEMP 计划中, $\text{TiAl}$ 、 $\text{Ti}_3\text{Al}$ 、 $\text{NiAl}$ 、 $\text{FeAl}$  基复合材料也是发展重点。单一金属间化合物的损伤容限和高温强度较低,从而导致金属间化合物复合材料和复相合金的发展,通过控制复合材料的组成和结构,有可能达到强度和韧性的平衡。

钛铝金属间化合物基复合材料的应用背景是作 NASP 和其他高速交通器的结构件如桁条、加强筋,涡轮发动机喷嘴鱼鳞片的平板、轴、管、杆和环,压气机的整体静子和转子。图 5 - 32 是以钛铝金属间化合物基复合材料替代高温合金的减重效果,图 5 - 33 是与高温合金的性能对比。

在铝化物基复合材料中,镍铝基复合材料是研究较多的一种,美国 GE 公司在  $\text{NiAl}$

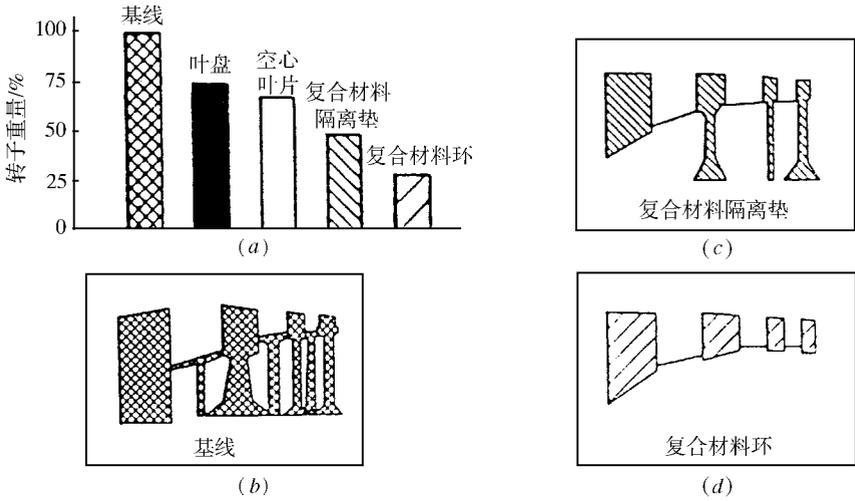


图 5 - 32 纤维增强钛铝金属间化合物基复合材料构件减重效果示意图

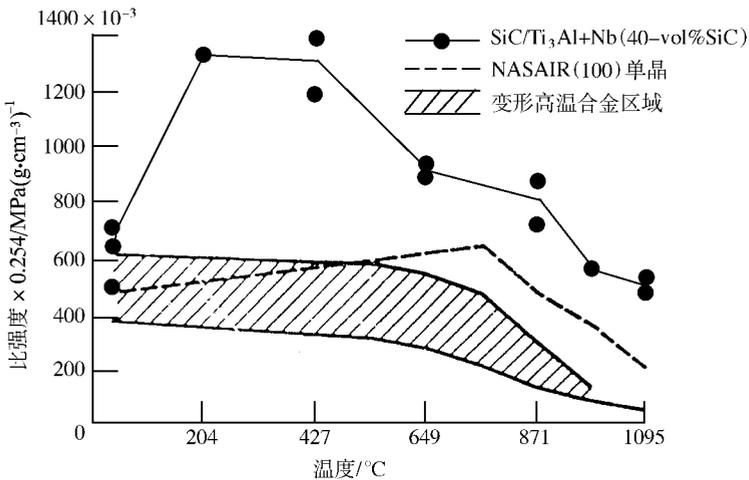


图 5 - 33 SiC/Ti<sub>3</sub>Al - Nb 复合材料与现有高温合金性能的对比

的研究及应用开发上处于领先地位。该公司在成功制备 NiAl 单晶涡轮叶片的基础上，1992 年前后又启动了 NiAl 基复合材料的研究工作，以期继续保持优势。除 GE 公司外，美国空军和能源部也出资支持 NiAl 基复合材料的研究和开发。英国、日本乃至印度等国也在进行这方面的研究。从国外大量发表的文献看，研究工作主要集中在 TiB<sub>2</sub>/NiAl 方面。

硅化物基金属间化合物复合材料近年来引起普遍关注。典型代表是美国 Florida 大学的 Kaufman 教授在美国海军实验室资助下，用原位位移反应合成法 (in - situ displacement reactions) 制备金属间化合物基复合材料的研究工作。对 SiC + MoSi<sub>2</sub> (Mo - Si - C)、MoSi<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Mo - Si - Al)、MoSi<sub>2</sub> + Mo<sub>2</sub>B<sub>5</sub> (Mo - Si - B)、MoSi<sub>2</sub> + Mo<sub>2</sub>B<sub>5</sub> (Mo - Si - B) 和 NiAl + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (NiAl - Al) 等四种体系复合材料的研究已经完成。

我国也开展了以铝化物及其复合材料的研究工作,  $Ni_3Al$  定向柱晶叶片已成功用于发动机上, 铝化物基复合材料的研究尚处于起步阶段, 重点是研究  $TiB_{2p}/NiAl$  复合材料。

### 5.5.2 金属间化合物基复合材料的性能特征

#### 5.5.2.1 金属间化合物的性能特征

表 5-22 和表 5-23 为几种典型金属间化合物的特性。金属间化合物与相应的金属

表 5-22 典型金属间化合物的性能特性

金属间化合物	晶体结构	熔点/	密度/ $g \cdot cm^{-3}$	弹性模量/GPa
$Ni_3Al$	面心立方	1390	7.50	178.5
$NiAl$	体心立方	1640	5.86	294.2
$Fe_3Al$	体心立方	1540	6.72	140.0
$FeAl$	体心立方	1250	5.56	260.4
$Ti_3Al$	密排六方	1600	4.20	144.7
$TiAl$	四方晶系	1460	3.91	175.6
$Al_3Ti$	四方晶系	1350	3.40	
$Nb_2Be_{17}$	六面体	1705	3.28	296.3
$Al_3Nb$	四方晶系	1600	4.54	

表 5-23 金属间化合物及其常用合金的物理和力学性能比较

金属间化合物的材料型号和化学组成 /% (原子)	晶体结构	熔点 /	密度 / $g \cdot cm^{-3}$	拉伸强度 /MPa	屈服强度 /MPa	断裂延伸率 /%	弹性模量 /GPa	热膨胀系数 / $10^{-6} \cdot ^{-1}$	D. B. T. $T^{\text{①}}$ /
$Ni_3Al$ (IC221) Al 15.97, Cr 7.93, Zr 1.03, B 0.09, Ni 余	$L1_2$	1390	7.65	1525	690	34	214	12.5	700
$NiAl$	B2	1640	5.9		380		200	14.5	500
$\alpha_2$ (14 Al, 21 Nb, Ti 余)	$DO_{19}$	1600	4.62	600	380	18	150	10.6	600
超 $\alpha_2$ (15 Al, 20 Nb, 3.2 V, 2 Mo, Ti 余)			4.74	880	685	5	150	10	600
$TiAl$ Ti 48.4 Al, 1 V	$L1_0$	1460	3.9	600	400	3	176	10	700
$FeAl$ Fe 36.88 Al 2.22 Ni 0.23 Mo	B2	1330	5.6	700	500	3	260	16.5	430
$Fe_3Al$ Fe 28 Al 2 Cr, 1 Ti	$DO_3$	1540	6.7		400	4	140	16.5	550
$MoSi_2$	$C11_b$	2030	6.24	300	300	0.5	400	8.1	1100
$Ti_5Si_3$	六方	2130	4.32	1500	1500	0.64	235		

金属间化合物的材料型号和 化学组成 /% (原子)	晶体 结构	熔点 /	密度 /g · cm <sup>-3</sup>	拉伸 强度 /MPa	屈服 强度 /MPa	断裂 延伸率 /%	弹性 模量 /GPa	热膨胀 系数 /10 <sup>-6</sup> · °C <sup>-1</sup>	D. B. T. T <sup>①</sup> /
Ti - 6 - 4		1650	4.5	900	815	17	115	10.2	
18Cr/8Ni		1527	7.9	600	230	60	200	16	

① D. B. T. T. —材料由延性向脆性转变的温度。

材料相比,具有更高的熔点、高温强度、抗氧化、抗腐蚀能力和比较低的密度,而断裂延伸率显著降低。

大多数金属间化合物在室温下的塑性低,难于成形。如果金属间化合物基体具有一个适当的延性向脆性的转变温度(D. B. T. T.)就有可能改善材料在制造温度下的损伤容限,获得类似金属的制造过程,低于这个温度,其破坏形式与陶瓷相同。

### 5.5.2.2 金属间化合物复合材料的界面问题

在发展金属间化合物复合材料中,基体与增强体之间的界面起着关键作用。该界面不仅要像在金属基复合材料那样起到转移载荷的作用,而且要类似于CMC的界面起到增韧作用。因此要求界面具有优良的高温化学稳定性,以避免损伤增强体和形成脆性反应产物。热膨胀系数的失配、金属间化合物的高模量以及高的加工温度,常会引起相当大的残余应力,界面应该能降低残余应力。由于大多数金属间化合物存在环境脆化的问题,因此提高IMMC的抗环境能力也是一个重要课题。表5-24列出金属间化合物与增强体的相容性,可以作为增强体的选择和界面设计的参考。

表5-24 增强体/金属间化合物基体相容性的研究

增强剂 \ 基体	Ni <sub>3</sub> Al	NiAl	Ti <sub>3</sub> Al	TiAl
SiC 纤维单丝	I. C. R. B	I. C. R. B	I. C. R. I. C. B	I. C. R. I. C.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 纤维单丝 (saphikon TM)	N. R. D	N. R.		W. C. R.
FP Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 纤维	N. R. D	N. R.	W. C. R.	
TiB <sub>2</sub> 颗粒	I. C. R.	W. C. R.	I. C. R.	W. C. R.
TiC 颗粒	I. C. R.	W. C. R.	I. C. R.	I. C. R.

注: I. C. R. —重要化学反应; W. C. R. —弱化学反应; N. R. —没有化学反应;  
D—纤维与基体脱粘; B—纤维与基体强结合; I. C. —基体重要裂纹。

### 5.5.3 镍铝系复合材料及其性能

NiAl 熔点高 (1640 )、密度较低 (5.9g/cm<sup>3</sup> )、导热性好 (75W/m · )、模量高

(190GPa)、D. B. T. T. 比较低 (约 400 ) ,并有优良的环境抗力 ,是一种有发展前景的复合材料基体 ,为了改善 NiAl 的脆性 ,发展了 NiAl 基复合材料。

非连续增强剂包括弥散体、金属析出物 (包括共晶合金)、金属间化合物的析出物、陶瓷颗粒和陶瓷晶须等。弥散体包括  $TiB_2$ 、TiC、W、HfC 和 AlN 等 ,弥散强化促进了 NiAl 高温强度的改善 ,析出物如  $Ni_2AlTi$  和  $NiAlNb$  显著提高蠕变强度和抗拉强度。

连续纤维增韧 NiAl 是通过两个途径获得复合材料。一是通过定向凝固获得自生共晶 NiAl 复合材料 ;二是通过复合纤维得到连续纤维增韧的 NiAl 复合材料。在 304 不锈钢丝/NiAl +  $B_4C$  复合材料中 ,不锈钢丝增强剂大幅度提高了复合材料的抗冲击性能 ,即室温损伤容限 ,但同时降低了高温性能。研究一种类似不锈钢丝的韧性和化学相容的耐热金属丝是有价值的 , $Al_2O_3$  纤维也有应用前景。非连续增韧的途径对改善韧性的效果还不能满足要求。同时改善室温损伤容限和高温强度的 NiAl 复合材料还待研究。

基体与增强体界面结合强度的大小和界面反应程度对 NiAl 复合材料的性能起着重要作用。 $Al_2O_3$ 、TiC 和 W、Mo 对 NiAl 是稳定的 ,而 SiC、 $Si_3N_4$  和  $Y_2O_3$  与 NiAl 之间产生一些反应 ,因此通过改善 NiAl 复合材料的界面性能来提高复合材料的室温损伤容限、高温强度和抗蠕变性是研究 NiAl 复合材料的重要内容。

#### 5.5.3.1 短纤维和颗粒增强镍铝基复合材料

表 5 - 25 列出短纤维或颗粒增强  $Ni_3Al$  基复合材料的力学性能。表 5 - 26 列出 NiAl 基复合材料的压缩性能。用 RHIP (反应热等静压)法合成的 20% (体积)  $TiB_{2p}$ /NiAl 复合材料 ,其室温到高温的压缩强度比基体提高 50% 以上。XD 法制备的  $TiB_{2p}$ /NiAl 复合材料 ,高温强度在多数情况下都比基体有较大幅度的提高 ,其中提高幅度最大的是 Ni - 50Al - 30% (体积)  $TiB_2$  复合材料 ,它在 1027 °C 时的压缩屈服强度比基体提高近三倍。表 5 - 27 列出 NiAl 基复合材料高温拉伸性能 ,其中温和高温拉伸强度都比基体有较大提高 ,但随着温度的升高 ,提高的幅度逐渐减少。用 RS 技术制造的  $TiB_{2p}$ /NiAl 的拉伸强度随  $TiB_2$  颗粒含量的增加而上升 ,而且塑性没有损失。当  $TiB_2$  颗粒量为 2.0% (重量)时 ,在 760 °C 的屈服强度要比纯 NiAl 铸造合金提高 1.5 倍。

表 5 - 25 短纤维或颗粒增强  $Ni_3Al$  基复合材料的力学性能

性能	IC221	IC221 $TiC_p$ 25% (体积)	IC221 $Al_2O_{3p}$ 25% (体积)	IC218	IC218 FP $Al_2O_{3f}$ 25% (体积)	$\alpha_2$
拉伸强度/MPa	1525	790	470	1350	415	940
屈服强度/MPa	690	780	450	520	330	380
弹性模量/GPa	214	230	200	178		125
断裂延伸率/%	34	0.5	0.5	53	3.6	18

表 5 - 26 NiAl 基复合材料的压缩性能

材料	制造方法	温度 /	压缩应变速率 / $s^{-1}$	压缩屈服强度 /MPa
----	------	---------	----------------------	----------------

材 料	制造方法	温度 /	压缩应变速率 /s <sup>-1</sup>	压缩屈服强度 /MPa
Ni - 49Al	RHIP	RT.	4 × 10 <sup>-4</sup>	890
		700		234
		950		62
Ni - 49Al - 20% (体积)TiB <sub>2</sub>	RHIP	RT.	4 × 10 <sup>-4</sup>	1350
		700		406
		950		80
Ni - 50Al	XD + 热挤压	1000	10 <sup>-4</sup>	45
Ni - 48Al	XD + 热压	1000	2 × 10 <sup>-3</sup>	60
Ni - 50Al	XD + 热压	1027	2 × 10 <sup>-6</sup>	25
Ni - 50Al - 27% (体积)TiB <sub>2</sub>	XD + 热挤压	1000	10 <sup>-4</sup>	80
Ni - 48Al - 20% (体积)TiB <sub>2</sub>	XD + 热压	1000	2 × 10 <sup>-3</sup>	158
Ni - 50Al - 30% (体积)TiB <sub>2</sub>	XD + 热压	1027	2 × 10 <sup>-6</sup>	95
Ni - 47Al - 30% (体积)AlN	低温轧制	1000	10 <sup>-4</sup>	110

表 5 - 27 NiAl 基复合材料高温拉伸性能

材 料	制造方法	温度 /	应变速率 /s <sup>-1</sup>	拉伸屈服强度 /MPa	拉伸强度 /MPa	断裂延伸率 /%	断面收缩率 /%
NiAl	RS + 挤压	760	8.4 × 10 <sup>-5</sup>	85	128	25	
NiAl - 0.25% (重量)TiB <sub>2</sub>		760		127	162	27	76
NiAl - 2% (重量)TiB <sub>2</sub>		760		209	251	34	65
Ni - 49Al	RHIP	700	1.67 × 10 <sup>-4</sup>	173	191		3
		800		135	154		14
Ni - 49Al + 20% (体积)TiB <sub>2</sub>	RHIP	700	1.67 × 10 <sup>-4</sup>	344	344		0
		750		310	360		6.5
		800		190	207		12.5
		900		89	99		9.4

对断裂韧性的研究表明,用 XD 法制备的 TiB<sub>2p</sub>/NiAl 复合材料,断裂韧性没有得到提高。采用热压技术制备的 10% (体积)TiB<sub>2p</sub>/NiAl 和 25% (体积)Al<sub>2</sub>O<sub>3p</sub>/NiAl,其断裂韧性分别比基体提高 20% 和 50%。

#### 5.5.3.2 Mo 颗粒和 Mo 纤维增强的 NiAl 复合材料

NiAl 粉末与 Mo 颗粒按一定比例混合球磨后,在氩气保护下经 HP (1093 /103MPa/0.5h)或 HIP (1260 /138MPa/4h)成形。Mo 纤维增强 NiAl 复合材料用传统的粉末布法制备,Mo 纤维的直径为 150μm,体积分数为 24%。显微结构的分析表明,NiAl 晶粒的平均直径为 25 ~ 30μm,且在 NiAl 和 Mo 颗粒或纤维的界面处均可观察到 Mo<sub>3</sub>Al 的反应层。

表 5 - 28 示出了 Mo 颗粒与 Mo 纤维增韧 NiAl 的断裂韧性。由表可见复合材料的断裂韧性明显高于 NiAl 基体,但并不随 Mo 颗粒体积分数的增高而单调增高。NiAl - Mo<sub>r</sub> 的断裂韧性值最高  $K_{Qc} = 16.7\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。

表 5 - 28 Mo 颗粒与 Mo 纤维增强 NiAl 复合材料的断裂韧性

材 料	断裂韧性 $K_{Ic}$ /MPa · m <sup>1/2</sup>	缺口裂纹状态	平均断裂韧性 $K_{Ic}$ /MPa · m <sup>1/2</sup>
NiAl	5.4	钝缺口	5.3 ± 0.1
	5.2	钝缺口	
NiAl - 10Mo <sub>p</sub> <sup>①</sup>	12.0	钝缺口	12.3 ± 0.8
	13.3	钝缺口	
	11.5	尖裂纹	
NiAl - 20Mo <sub>p</sub>	16.7	钝缺口	14.4 ± 2.2
	12.2	钝缺口	
NiAl - 30Mo <sub>p</sub>	14.8	钝缺口	14.0 ± 0.6
	13.4	钝缺口	
	13.7	尖裂纹	
NiAl - Mo <sub>f</sub> <sup>②</sup>	17.0	钝缺口	16.7 ± 0.4
	16.9	钝缺口	
	16.2	尖裂纹	
① 颗粒 Mo <sub>p</sub> 。			
② 纤维 Mo <sub>f</sub> 。			

表 5 - 29 示出了 Mo 颗粒增韧 NiAl 的室温拉伸性能。可见 ,复合材料几乎没有延伸率。也就是说 ,尽管 NiAl 的断裂韧性由于 Mo 颗粒的加入而显著提高 ,但拉伸延伸率仍然很低。

表 5 - 29 Mo 颗粒复合材料的室温拉伸性能

材 料	拉伸延伸率 / %	断裂应力 / MPa
NiAl	1.4	257
NiAl - 20Mo <sub>p</sub>	0.3	250
NiAl - 30Mo <sub>p</sub>	0.3	275

### 5.5.3.3 AlN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 增强 NiAl 复合材料

在氮气氛下将 Ni 和 Al 粉末进行机械合金化 ,得到含 5.6% (体积) AlN 的 NiAl 粉末 ,然后分别加入 0、5、15 或 30% (体积)的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 短纤维 (d = 12 μm ,L = 3.2mm) ,在氩气保护下 1200 /120MPa 热压得到复合材料。显微分析表明 ,AlN 粒子均匀分布于 NiAl 基体中 ,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纤维与基体结合良好 ,看不到任何裂纹。

图 5 - 34 示出 1027 °C 时不同应变速率下复合材料屈服强度与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纤维体积分数之间的关系。可见 ,在所有应变速率下 ,复合材料的强度随纤维体积分数的增加而增加。

### 5.5.3.4 塑性相增强 NiAl 基复合材料

表 5 - 30 为几种塑性相增强 NiAl 基复合材料的断裂韧性。

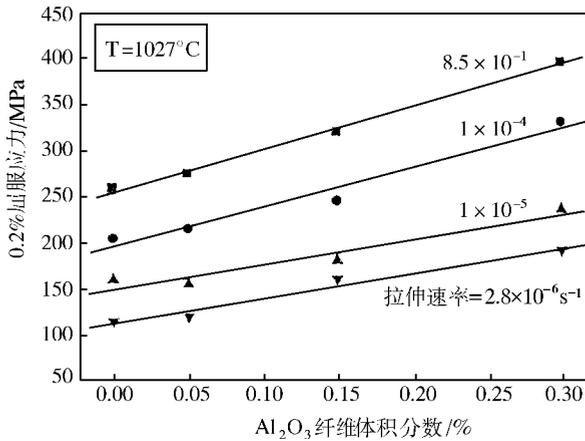


图 5 - 34 不同拉伸速率下钛铝复合材料屈服强度与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纤维体积分数的关系

表 5 - 30 几种塑性相增强 NiAl 基复合材料的断裂韧性

合金	结构与性能	显微结构	$K_Q/K_{Ic}^{①}$ /MPa · m <sup>1/2</sup>	$V_f$ /%
NiAl 9Mo (共晶)	铸态 + HIP + HT	NiAl 和 0.3 μm Mo 纤维的共晶群	9.4	11
NiAl 9Mo (共晶)	铸态 + 锻造 + HT	粗大 NiAl 和 Mo 纤维的共晶	13.6	11
NiAl 12Mo	铸态 + HIP + HT	初生枝状 α - Mo + NiAl 和 φ0.3 μm Mo 纤维的共晶	13.8	16
NiAl 12Mo	铸态 + 挤压 + HT	初生枝状 α - Mo + 粗大 '共晶' Mo 纤维	16.6	16
NiAl 23Mo	铸态 + HIP + HT	初生枝状 α - Mo + NiAl 和直径 0.3 μm Mo 纤维的共晶群	11.3	44
NiAl 38Mo	铸态 + HIP + HT	初生 α - Mo + NiAl 基体	11.7	50
NiAl 36Mo 2Ti	铸态 + HIP + HT	初生 α - Mo + NiAl 基体	17.1	50
NiAl 9Mo DS		细小棒状 Mo (直径 < 1 μm) 在 NiAl 基体	15.2	/
NiAl 12Mo DS		细小棒状 Mo (直径 < 1 μm) 在 NiAl 基体	15.5	/
NiAl 15Mo DS		细小棒状 Mo (直径 < 1 μm) 在 NiAl 基体	13.2	/

(续)

合金	结构与性能	显微结构	$K_Q/K_{Ic}^{①}$ /MPa · m <sup>1/2</sup>	$V_f$ /%
NiAl 40V DS		细小棒状 V 在 NiAl 基体	30.7	/
NiAl Mo DS		直径 0.6 μm Mo 棒排列在 NiAl 基体中	$K_Q = 10$ $K_S = 15$	0.12
NiAl Cr (Mo) DS		交替叠层的 0.35 μm 厚 Cr (Mo) 和 0.75 μm 厚 NiAl	$K_Q = 17$ $K_S = 22$	0.30
NiAl 11Mo DS		蜂窝结构—在网格里成行排列的共晶 Mo 纤维 (r = 0.6 μm)	$K_Q = 11$ $K_S = 17$	17

合金	结构与性能	显微结构	$K_{Ic}/K_{Ic}^{(1)}$ /MPa · m <sup>1/2</sup>	$V_f$ /%
NiAl 34Cr :DS12.7mmh <sup>-1</sup>		成行排列的 Cr 纤维 (直径 1μm)	11	34
NiAl 34Cr :DS254mmh <sup>-1</sup>		蜂窝状结构,在网格边界上排列不好的纤维 (直径 0.2μm)	4.4	34
NiAl - 28Cr 6Mo :DS		交替叠层的 1μm 厚的 NiAl 和 Cr (Mo)	21	/

注①:  $K_{Ic}$  裂纹初始韧性;  $K_{Ic}$  稳态韧性。

5.5.4 钛铝系复合材料及其性能

5.5.4.1 连续纤维增强钛铝系复合材料

为了满足 650 以上工作的要求,对 SCS - 6 纤维增强的钛铝复合材料进行了较多的研究。在 SCS - 6/Ti<sub>3</sub>Al 复合材料系统中,研究和开发了 SCS - 6/Ti - 24Al - 11Nb 复合材料 (密度 4.07g/cm<sup>3</sup>) 因为在 α<sub>2</sub> (Ti<sub>3</sub>Al) 合金中,Ti - 24Al - 11Nb 组分具有均衡的力学性能。主要研究了复合材料界面反应区的特性、力学性能的衰减及其机理、衰减过程建模和寿命预测等。基体与 SiC 纤维及其表面富 C 层具有化学不相容性,一个由钛的硅化物和碳化物组成的脆性反应产物层在制造过程中形成,而且该层的发展符合抛物线规律 (见图 5 - 35)。另外,C 扩散进 α 相中,形成脆性贫 β 区。C 层和 SiC 纤维之间形成弱结合,导致很差的横向性能和蠕变性能 (见图 5 - 36)。其中 Larson - Miller 参量可表示为:T (20 + log t)/1000。T 为温度,单位为 K,t 为时间,单位为 h。Ti - 24Al - 11Nb 基体经过 150 ~ 815 空气中 500 次热循环后,室温强度衰减 85% (见图 5 - 37),而在惰性气氛下进行同样的试验,拉伸强度没有明显的衰减。显然,基体的环境脆化是导致强度下降的主要原因。由上述研究不难看出,增加 Nb 含量导致形成斜方 Ti<sub>2</sub>AlNb 相,可以改善 α<sub>2</sub> 的强度和界面化学稳定性、适当改善延性,同时由于改善了空气介质中的抗环境性能,因而斜方基体降低了对氧污染的敏感性,容易加工成箔。应用背景要求该复合材料应该具有长期稳定的显微结构和相组成、环境抗力和可通过热处理改善基体的柔韧性。

5.5.4.2 颗粒增强 TiAl 基复合材料

采用商用等离子熔化制备金属间化合物基复合材料,Ti - 34% (重量)Al 的基体组织为层片状,TiB<sub>2</sub> 使其晶粒细化。但是随 TiB<sub>2</sub> 体积分数增大,粒子分布的不均匀性增加。

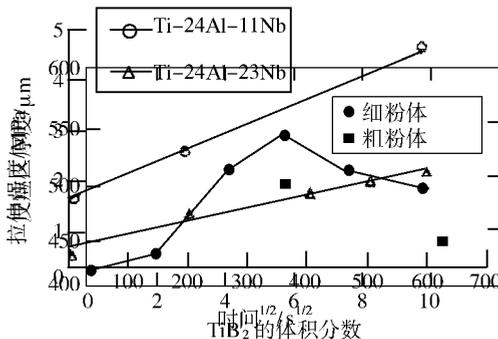


图 5 - 35 SCS - 6 纤维增强钛铝系复合材料的拉伸强度与 TiB<sub>2</sub> 体积分数的关系

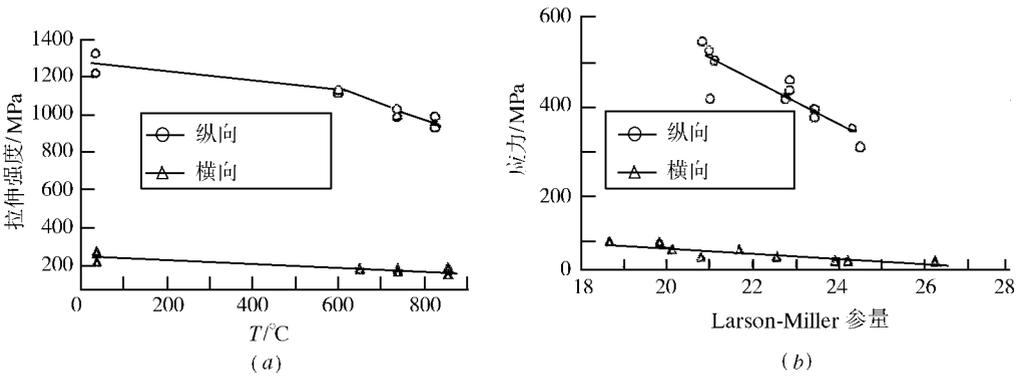


图 5 - 36 SCS - 6/Ti - 24Al - 11Nb (密度 4.07g/cm<sup>3</sup>) 的拉伸强度和蠕变强度 (a) 拉伸强度; (b) 蠕变强度。

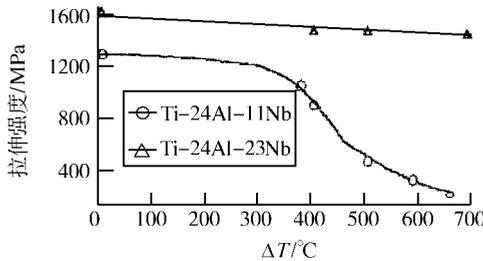


图 5 - 37 35% (体积) SCS - 6/Ti - 24Al - 11Nb 和 35% (体积) SCS - 6/Ti - 24Al - 23Nb (密度 4.21g/cm<sup>3</sup>) 在空气中 815 ~ 1500 次循环后拉伸强度的衰减

图 5 - 38 示出 TiB<sub>2</sub> 增强 TiAl 基复合材料的拉伸性能。可见 ,复合材料的拉伸强度在 6% (体积) TiB<sub>2</sub> 时达到最大值 550MPa ,粗粒子复合材料的强度比细粒子的低 50MPa 左右 ;复合材料的延伸率很低 ,屈服后马上断裂。6% (体积) TiB<sub>2</sub> 以后拉伸强度的下降被认为是 TiB<sub>2</sub> 粒子分布不均匀性增加的结果。

TiAl 和 TiB<sub>2</sub>/TiAl 在不同温度下的屈服强度见图 5 - 39。可见 ,在 900 ℃ ,TiAl 金属间化合物基复合材料的屈服强度比 TiAl 基体高 45 ~ 65MPa ;在 1000 ℃ ,比 TiAl 基体高 55 ~ 70MPa ;在 1000 ℃ ,TiB<sub>2</sub> 体积分数对强度的影响变小。图 5 - 40 示出 TiAl 和 TiB<sub>2</sub>/TiAl 的高温延伸率 ,表明 TiAl 复合材料的高温延伸率都比 TiAl 基体好 ,这可能是由于 TiB<sub>2</sub> 使基体细化所致。

### 5.5.5 其他先进金属间化合物基复合材料的研究概况

#### 5.5.5.1 层状 Nb/Nb<sub>3</sub>Al 复合材料

在 Nb 薄膜之间放上不同厚度的 Nb<sub>3</sub>Al 粉末 ,冷压后再于 1500 ~ 1680 ℃ 氩气保护下烧结 ,得到密实的复合材料块体 ,其中 Nb 的体积分数为 20% (体积)。

该复合材料的韧性比 Nb<sub>3</sub>Al 基体增加 10 ~ 20 倍 ,比颗粒增强 Nb<sub>3</sub>Al 复合材料高 2 ~ 3 倍。疲劳门槛值比基体高 4 ~ 7 倍 ,比颗粒增强 Nb<sub>3</sub>Al 复合材料高 1.3 ~ 2.3 倍。

#### 5.5.5.2 原位反应 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeAl 复合材料

原位反应指的是两种或多种元素或化合物之间的反应 ,这种反应所形成的新化合物

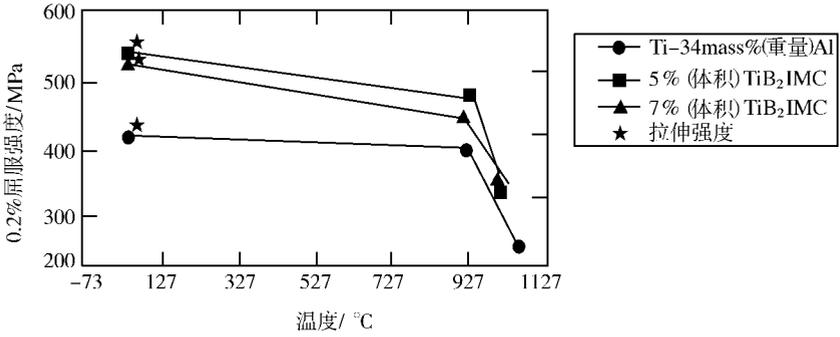


图 5-39 不同温度下三种材料的屈服强度

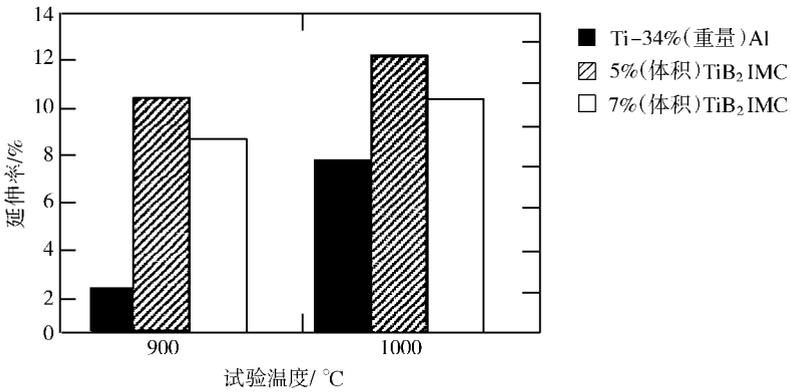


图 5-40 不同温度下三种材料的延伸率

在热力学上比原始反应物更稳定。如采用 Fe - 40% (原子) Al 粉末和  $Al_2O_3$  粉末, 通过混合、成型、适当的烧结和高温处理, 可以获得  $Al_2O_3/FeAl$  复合材料。

表 5-31 给出了 Fe - 28% (原子) Al 基体及其复合材料的力学性能。可见, 氧化物粒子的存在导致屈服强度显著下降。这可能是由于粒子与基体界面结合较弱造成的。

表 5-31 Fe - 28% (原子) Al 基体及其复合材料的力学性能

基体组分	$Al_2O_3$ 含量 / %	硬度 / HV	屈服应力 / MPa	断裂应力 / MPa
Fe - 28% (原子) Al (铸态)	0	308	463	896
Fe - 32% (原子) Al (ID1)	7	260	370	465
Fe - 20% (原子) Al (ID2)	20	222	73	107

### 5.5.5.3 共晶金属间化合物复合材料

大多数金属间化合物共晶体系提供了探索具有高度热化学稳定性的两相复合材料的机遇。在制造过程中, 通过控制凝固速度可以制成自生共晶复合材料, 其中一相是基体, 另一相是增强相。增强相可以是另一种金属间化合物, 该金属间化合物可以提高高温强度和抗蠕变性, 但是限制了损伤容限。增强相也可以是具有延性的金属固溶相, 以改善韧性。对 Cr -  $Cr_2Zr$ 、Cr -  $Cr_2Hf$ 、Cr -  $Cr_3Si$ 、Cr -  $Cr_2Ta$ 、Ta -  $Cr_2Ta$ 、Ta -  $Ta_3Si$  等共晶体系进

行筛选表明,除了 Cr - Cr<sub>2</sub>Ta、Ta - Cr<sub>2</sub>Ta 以外,其余每个共晶合金都展示了金属相脆化脆性基体的潜力。此外, Cr - Cr<sub>3</sub>Si、Cr - Cr<sub>2</sub>Hf 在 800 和 1200 还具有一定的抗氧化能力。人们还系统研究了 Nb - Si 系所形成的 Nb - Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 复合材料的显微结构与力学性能、断裂行为的关系。表明该合金具有提高高低温韧性和 1400 高温强度的潜力,但是高温抗环境能力还很差,因而需要研制抗环境的涂层。

70 年代对定向共晶合金的研究为镍铝化物的发展奠定了基础,Ni<sub>3</sub>Al - Mo 系统受到关注。以后的研究集中在与 NiAl 的共晶反应方面,NiAl 可与 Ni<sub>3</sub>Al - Mo、(Ni,Al)<sub>2</sub>Hf<sub>2</sub> 以及一个很宽范围耐热金属,包括 Cr、Mo、V、Re、W 发生共晶反应。NiAl 共晶复合材料显示了很吸引人的拉伸强度和应力断裂性能,表明改善室温断裂韧性的可能性很大。进一步的研究是优化组成,使材料同时具有足够环境抗力和优良力学性能。

#### 5.5.5.4 MoSi<sub>2</sub> 基复合材料

MoSi<sub>2</sub> 化合物具有高熔点 (2010 ) ,密度 (6.05g/cm<sup>3</sup>) 比镍基高温合金低 25% ~ 30% ,室温弹性模量高 (379GPa) ,导热性好 (在 1000 ~ 2000 范围,约 145Wm<sup>-1</sup> · °C<sup>-1</sup>) ,可电加工,还具有优异的抗氧化性和抗热腐蚀性。在 1000 ~ 1700 形成防护能力很强的 SiO<sub>2</sub> 外壳。但是,它也像其他金属间化合物一样具有脆性,在 1000 以下的 K<sub>1c</sub> 仅有 4MPa · m<sup>1/2</sup>。MoSi<sub>2</sub> 延性向脆性转变的温度为 1000 ,在 1000 以上,其抗拉强度和抗蠕变性随着温度升高而迅速下降。为了解决上述问题,发展了多种 MoSi<sub>2</sub> 基复合材料。这些复合材料可分成两类,一类是复合材料中包含脆性增强相或增韧剂;另一类是包含有延性的耐热金属相,以改善韧性。潜在的陶瓷增强剂有 SiC、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiB<sub>2</sub>、TiC、ZrO<sub>2</sub>、ZrB<sub>2</sub> 等。其中, SiC 晶须增强 (韧) 的 MoSi<sub>2</sub> 已引起关注, SiC<sub>w</sub>/MoSi<sub>2</sub> 的 1400 强度是 MoSi<sub>2</sub> 的三倍,室温断裂韧性从 5MPa · m<sup>1/2</sup> 增加到 8MPa · m<sup>1/2</sup>。研究表明在高温下没有一种耐热金属与 MoSi<sub>2</sub> 在化学上相容,在 1400 以下 Nb 是在 MoSi<sub>2</sub> 中反应活性最小的耐热金属, Ta 比 Nb 在动力学上更稳定。

##### 1. 制备方法

MoSi<sub>2</sub> 基体的复合可通过多种方法,如机械合金化、自蔓延高温合成、低压等离子喷涂沉积、固态置换反应、放热扩散 (XD) 等。

##### 2. 力学性能

表 5 - 32 示出了不同合成方法制备的 MoSi<sub>2</sub> 基复合材料的力学性能。可见,复合材料的弯曲强度和断裂韧性都高于单相 MoSi<sub>2</sub> 材料,通过选择增强剂和制备方法来提高 MoSi<sub>2</sub> 基复合材料的力学性能是行之有效的途径。

表 5 - 32 不同合成方法制备的 MoSi<sub>2</sub> 基复合材料的力学性能

复合材料	合成条件	弯曲强度 /MPa	维氏硬度 /GPa	断裂韧性 /MPa · m <sup>1/2</sup>
单相 MoSi <sub>2</sub>	热压	250	8 ~ 10	2.5 ~ 3
20% (体积)Ta + MoSi <sub>2</sub>	I, PPD	—	0.66	6.9 (SD) / 44 (PSD)
2% (重量)C + MoSi <sub>2</sub>	1830 空气中热压	—	12.74	5.5 (800 ) 11.5 (1400 )
20% (体积)ZrO + MoSi <sub>2</sub>	1700 热压, 32MPa	—	—	7.80

复合材料	合成条件	弯曲强度 /MPa	维氏硬度 /GPa	断裂韧性 /MPa·m <sup>1/2</sup>
30% (体积) PSZ + MoSi <sub>2</sub>	1700 热压 30MPa	—	8.49	6.56
20% (体积) SiC + MoSi <sub>2</sub>	惰性气氛 1700 热压 35MPa	263	—	6.37
30% (体积) SiC + MoSi <sub>2</sub>	热压及固态反应 1350 及 1700	—	14.2	8.70
20% (体积) TiB <sub>2</sub> + MoSi <sub>2</sub>	等离子喷涂	380	10.37	6.10

### 5.5.6 金属间化合物基复合材料的发展动向

#### 1. 加强界面研究,提高材料性能的可靠性和稳定性

对于长纤维增强的金属间化合物基复合材料,基体与纤维间的化学相容性(界面反应)、基体与纤维热膨胀特性的差异及其在材料制备和使用过程中的控制,仍是影响纤维增强复合材料性能可靠性的关键;反应合成过程及其产物的有效控制,以及自生相在高温下的组织稳定性是影响短纤维或颗粒增强复合材料性能的主导因素。

#### 2. 改善材料后续成形加工性

材料后续成形加工性是制造全尺寸构件的关键,后续成形加工性差已成为制约金属间化合物基复合材料应用的重要因素。应该在对材料低水平“宽容度”的深入认识基础上,引入全新的材料制备加工观念,发展新型加工工艺。

#### 3. 提高材料(构件)的性能价格比

材料的成本直接影响到其竞争力和应用推广,应该降低制造成本,提高材料性能,延长构件的使用寿命。

#### 4. 材料性能数据库的建立和优化

这是构造完整金属间化合物基复合材料体系的坚实基础,也是向工程界展示材料性能潜力,增强设计者选用信心的有效途径。

#### 5. 环境问题

包括材料在使用过程中表现出来的环境效应,材料在制备加工过程中对环境的影响,以及将来废物的回收与利用。

## 5.6 先进陶瓷基复合材料

### 5.6.1 应用背景

#### 5.6.1.1 航空领域

新一代飞机的超音速巡航、非常规机动性、低环境污染、低油耗、低全寿命成本等性能,极大程度上是靠发动机性能的改善来实现。提高发动机的推重比和平均级压比,降低油耗是军用航空发动机发展的主要方向,提高发动机的总增压比,涵道比和降低油耗是民用发动机的发展方向。增加航空发动机的涡轮进口温度和降低结构重量是提高推重比和降低油耗的主要途径。如当推重比为 10 时,涡轮前进口温度为 1550 ~ 1750,当推重比为 15 ~ 20 时,涡轮前进口温度高达 1800 ~ 2100,与之相适应,发动机的平均级压比也由 1.44 提高到 1.85。这意味着发动机构件要在更高的温度和压力下工作,由于发动机

的重量反比于推重比,在不增加推力的情况下,若重量降低 50%,可使推重比提高一倍。陶瓷基复合材料(CMC)的密度仅为高温合金的 1/3~1/4,最高使用温度为 1650。其“耐高温和低密度”特性是金属和金属间化合物无法比拟的,因而美、英、法、日等发达国家一直把 CMC 列为新一代航空发动机材料的发展重点,并投入巨资进行研究。

目前航空发动机用连续纤维增韧 CMC 已在推重比 9~10 一级的多种型号军用发动机和民用发动机的中等载荷静止件上试验成功,主要试验应用的部位有燃烧室、燃烧室浮壁、涡轮外环、火焰稳定器、尾喷管(矢量喷管)调节片等(见表 5-33)。

表 5-33 CMC 在航空发动机上的演示验证情况

飞机型号/发动机型号	推重比	应用部位和效果
F-22/F-119(美)	10	矢量喷管采用 CMC(内壁板)和钛合金(外壁板)的复合结构代替高温合金,有效地减重,从而解决了飞机重心后移问题
EF-2000/EJ-200(欧)	10	CMC 燃烧室、火焰稳定器、尾喷管调节片分别通过了军用发动机试验台、军用验证发动机的严格审定,证明 CMC 未受高温高压的损伤
阵风/M88-III(法)	9~10	CMC 作尾喷管调节片试验成功
F-118F/F-414(美)	9~10	成功地应用了 CMC 燃烧室
B-777/Trend(端达)800(美/英)	民用	CMC 用作扇形涡轮外环试验成功,实践表明使用 CMC 构件大大节约了冷却气量,提高了工作温度,降低结构重量并提高使用寿命

上述构件采用了 SiC/SiC、C/SiC 和 SiC/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等连续纤维增韧的 CMC。综合当前商业化 SiC 纤维和 CMC 的性能水平,绝大部分报道认为, SiC/SiC 是目前使用温度最高和寿命最长的 CMC,由于受当前纤维和界面性能水平的限制,目前在发动机环境下长时间工作达 1000h 的最高温度为 1300。

美、英、法各国在推重比 15~20 发动机的研制计划中,CMC 更成为不可缺少的材料,应用部位显著增加,目前已进行了大批试验。

另外,美国“IHPTET”还开发了发动机用自增韧氮化硅陶瓷轴承,要求工作温度为 980。国际上自 90 年代以来,自增韧氮化硅轴承已成功地用于飞机上,如 B777 环控系统的蝶阀,从 C-17 军用运输机的 3 号轴承, F117-PW-100 飞机轴承,此外还用在“发现者”号航天飞机动力装置和响尾蛇导弹上。应用表明,大幅度提高了轴承的寿命和可靠性,节省了巨额维修费。

#### 5.6.1.2 航天领域

导弹向小型化、轻型化、高性能的方向发展,提高火箭发动机的质量比是实现上述目标的关键。因此发展低密度、耐高温、高比强、高比模、抗热震、抗烧蚀的各种连续纤维增韧 CMC 对提高射程、改善导弹命中精度和提高卫星远地点姿控、轨控发动机的工作寿命都至关重要。发达国家已成功地 will CMC 用于导弹和卫星中,如作为高质量比全 C/C 喷管的结构支撑隔热材料,小推力液体火箭发动机的燃烧室-喷管材料等。这些 CMC 构件大大提高了火箭发动机的质量比,简化了构件结构并提高了可靠性。此外,C/SiC 头锥和机翼前缘还成功地提高了航天飞机的热防护性能。熔融石英基复合材料是一种优良的防热—介电透波材料,作为导弹的天线窗(罩)在中远程导弹上具有不可取代的地位。对于上述瞬时或有限寿命使用的 CMC,其服役温度可达到 2000~2200 左右。未来火箭发动

机技术对 CMC 性能的要求见表 5 - 34。

表 5 - 34 未来火箭发动机技术对 CMC 性能的要求

材料类型	密度 /g · cm <sup>-3</sup>	最高使用温度 /	拉伸强度 /MPa	剪切强度 /MPa	断裂韧性 /MPa · m <sup>1/2</sup>	径向线烧蚀率 /mm · s <sup>-1</sup>	径向导热系数 /W · m <sup>-1</sup> · s <sup>-1</sup>
烧蚀耐热材料	2.5 ~ 4	3500 ~ 3800	100 ~ 150	≥50	10 ~ 30	0.1 ~ 0.2	≥10
热结构支撑材料	2 ~ 2.5	1450 ~ 1900	100 ~ 300	50 ~ 100	>30		
绝热防护材料	1 ~ 2	1500 ~ 2000	10 ~ 30	2.5 ~ 10			0.5 ~ 1.5

由于在航空和航天领域中,CMC 的服役环境和条件不同,可将 CMC 分为超高温有限寿命、超高温瞬时寿命和高温长寿命 CMC。前者主要用于战略和战术导弹的雷达天线罩、连接裙、燃烧室、喷管;后者用于航空发动机热端部件;至于航天飞机头部、机翼前缘,以及卫星发动机姿态控制系统燃烧室、喷管均属于短时多次重复使用(或多次点火)的有限寿命 CMC 构件,对材料性能的要求介于上述两者之间。

航空发动机用 CMC 的长寿命要求使其工作环境更苛刻,研究难度也更大。本章将重点介绍高温长寿命的连续纤维增韧 CMC。

### 5.6.2 陶瓷材料的韧化

陶瓷材料具有耐高温、低密度、高强度、高模量、耐磨损、抗腐蚀等优异性能,使其作为热结构材料在航空航天领域具有广泛的应用前景。但是陶瓷的脆性大和可靠性差等致命弱点,长期阻碍其广泛应用,因此多年来人们一直在探索陶瓷的增韧途径,近年来取得了重大突破。CMC 在航空航天热结构件的应用证明,发展连续纤维增韧的 CMC 是改善陶瓷脆性和可靠性的有效途径,可以使 CMC 具有类似金属的断裂行为,对裂纹不敏感,没有灾难性损毁。因此美国 NASA Lewis 研究中心制定的高温发动机材料计划(HITEMP)明确发展连续纤维增韧的 CMC,这一点在国际上已达成共识。

高性能的连续纤维只为陶瓷增韧提供了必要条件,能否有效发挥纤维的增韧作用而使 CMC 在承载破坏时具有韧性断裂特征,还取决于界面状态。表 5 - 35 示出 C 界面层对 C/SiC 力学性能的影响。图 5 - 41 示出 C 界面层对 C/SiC 断裂行为和断口形貌的影响。可见,适当的 C 界面层是提高 C/SiC 韧性和力学性能的关键。

表 5 - 35 C 界面层对 C/SiC 力学性能的影响

C/SiC 的性能	无界面层	0.2μm C 界面层
气孔率/%	16	16.5
体积密度/g · cm <sup>-3</sup>	2.05	2.01
弯曲强度/MPa	157	459
断裂韧性/MPa · m <sup>1/2</sup>	4.6	20
断裂功/J · m <sup>-2</sup>	462	25170

#### 5.6.2.1 CMC 用连续纤维的发展与应用

近十年来,以发展长寿命高温 CMC 为目的,如何提高陶瓷纤维性能和解决界面问题成为研究热点。因为 CMC 的使用温度比 MMC 和 IMMC 更高,对纤维和界面的要求也更

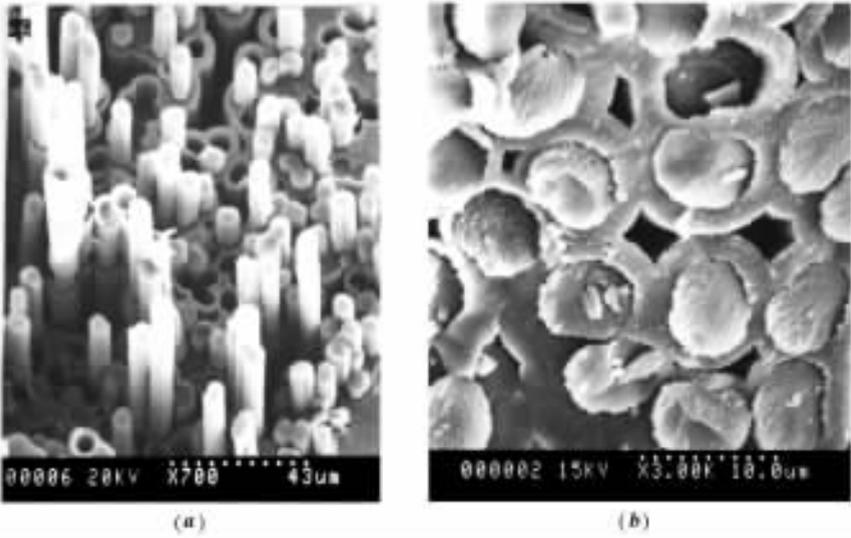


图 5 - 41 C 界面层对 C/SiC 断裂行为和断口特征的影响

(a)有碳界面层(纤维拔出);(b)无界面层(纤维脆断);(c)应力 - 位移曲线。

高。在这个前提下,陶瓷纤维得到迅速发展。

作为长寿命结构件使用的连续纤维,要求在 10000h 内持久强度  $\sigma_{SR} > 1\text{GPa}$ ,在 0.5GPa 的应力作用下蠕变量  $\varepsilon_C < 1\%$ ,同时还应具有小直径、抗氧化和耐腐蚀等特点。实践证明有发展前景的陶瓷纤维有碳化硅纤维和氧化铝基纤维,两者分属于非氧化物和氧化物。制约非氧化物纤维长寿命的因素是高温氧化,也一定程度存在蠕变问题,制约氧化物纤维长寿命的是高温蠕变,近十年的研究一直集中在解决上述问题方面,目前已并取得了实质性进展。

目前发展的 SiC 纤维主要由三种方法制备:树脂先驱体热解法、CVD 法和烧结法。实践证明,采用树脂先驱体热解法制造 SiC 纤维,可以通过降低氧含量和增加  $\beta$ -SiC 纳米晶的晶粒尺寸来提高纤维的抗蠕变性和抗氧化性,从而提高使用温度。具有化学剂量的 Hi-Nicalon (S)SiC 纤维是目前使用温度最高的非氧化物纤维,由于其含氧量仅为 0.3% (重量),使用温度可达 1400~1600,但尚未商品化。含氧量为 0.6% (重量)的 Hi

- Nicalon SiC 纤维是唯一已商品化的高温高性能纤维,使用温度约为 1300 ~ 1400 ,目前价格还十分昂贵。Tyrano LOX 族 SiC 纤维,其中引入微量 Ti 或 Zr ,Tyrano SA 型是在 SiC 纤维中引入微量 Al ,有资料认为 SA 纤维的使用温度可高达 2200 。美国 Dow Corning 公司研制的 Sylramic SiC 纤维也是近化学剂量的  $\beta$ -SiC 纤维,其中加入的少量硼和钛,提高了纤维强度和组织稳定性,较大的晶粒(40 ~ 60nm)有助于提高抗蠕变性。预计该纤维的 1200 寿命以千小时计,1400 寿命以百小时计,美国著名的陶瓷专家 Tressler 教授认为这是目前最好的 SiC 纤维。美国 Bayer 发展了一种无定形结构的 Si - B - N - C 纤维,该纤维具有优良的热稳定性和抗氧化性,令人感兴趣的是该纤维可原位自生成六方氮化硼(h - BN)界面层和 SiO<sub>2</sub> 外层。采用烧结法制造的 Carborundum  $\alpha$ -SiC 纤维具有优良高温性能,1400 的强度保持率为 90% ,其抗蠕变性与 Hi - Nicalon 相当,但是难以实用化。具有碳芯的 CVD SiC 大直径纤维(SCS - 6) ,其蠕变速率是 Hi - Nicalon 的 10 ~ 100 倍,在高温循环载荷和有温度梯度的情况下,纤维对裂纹十分敏感而导致碳芯氧化烧蚀,从而使纤维性能下降。小直径 CVD SiC 纤维还在研究,表明具有极其优良的高温强度和蠕变性。综上所述,采用树脂先驱体热解法(PCS)制造的  $\beta$ -SiC 纤维是目前高温性能优良又可实现商品化的纤维,目前虽然还很昂贵,但是其价格的下降幅度比较大,相信不久的将来会降到可接受的程度。CMC 用典型 SiC 纤维的性能见表 5 - 36。

在氧化铝基纤维系列中,采用激光区域熔融处理的单晶 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纤维虽然具有优良的抗蠕变性,但是由于纤维直径太大又十分昂贵,使发展受阻。多晶 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纤维的晶粒高温长大是导致蠕变的主要原因,因此发展复相多晶 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基纤维是提高其抗蠕变性的有效途径。尽管 Tressler 通过测试认为 Nextel 720 是目前最好的氧化物纤维,但是,其力学性能仍待进一步提高。Nextel 720 是一种莫来石 - 氧化铝纤维,其中 55% (体积)的莫来石和 45% (体积)的氧化铝。针状莫来石环绕细晶氧化铝,若以 1000h 的断裂应变不大于 1% 为标准,其使用温度为 1100 ,若略降低要求使用温度可达 1200 。

碳纤维作为一种比较价廉的纤维目前仍用作 CMC 的增强纤维,但是其高温易氧化的特性使其对 CMC 的裂纹十分敏感,任何裂纹都会成为氧化源导致碳纤维全部被烧掉,特别当 CMC 处于 700 ~ 800 的中温循环载荷或有温度梯度的情况下更会加剧上述过程,因此普遍认为碳纤维难以作为航空发动机的长寿命 CMC 的增韧纤维,但是在航天 CMC 中却成功得到应用。在缺乏优质 SiC 纤维的情况下,在航空 CMC 的研究中,仍可将 C 纤维作为一种过渡性材料使用,一方面可以用来进行 CMC 制备工艺和抗氧化涂层的探讨,另一方面可以用来作试验件进行较短期环境考核。

#### 5.6.2.2 CMC 的界面研究进展

纤维与基体的界面必须是利于裂纹扩展的低能(弱结合)面,以提供一个具有损伤容限的界面使基体裂纹的扩展在界面进行,从而产生纤维与基体脱粘以达到增韧目的,对理想界面的要求在 5.2.1.4 中已经详细论述。特别要强调的是界面还应具有优良的长时高温抗氧化性,因为 CMC 的氧化总是从界面开始。当然,界面长时高温工作的组织性能稳定性也是人们关注的问题。界面问题一直是制约 CMC 发展的重要因素,上述问题目前仍在研究发展中。

##### 1. 非氧化物 CMC 的界面

在 5.2.1.3 中叙述了 C、BN 界面层对 CMC 断裂行为的影响,下面再从抑制氧化和

封填裂纹的角度来讨论它们的作用。

- C 界面层 :众所周知具有碳界面相的 SiC/C/SiC 在 700 ~ 800 °C 中温区由于 C 层的气化(氧化成 CO 或 CO<sub>2</sub>)而产生‘脆性’,研究表明在基体中加入 B 使其在中温区迅速生成 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 来封填基体裂纹可抑制 C 界面的氧化,硼硅酸盐玻璃在高温下能防止 O<sub>2</sub> 的渗透,从而使基体有裂纹的 CMC 具有有效的寿命。

- BN 界面层 :目前替代热解 C 的 BN 涂层正在深入研究,CVI 法是制备 BN 涂层的有效方法。最近,在 SiC 纤维上沉积 BN 的试验表明,该涂层很有希望成为一种满足力学性能要求的抗氧化涂层。实验证明了在 SiC/BN/SiC 中,通过适当热处理而生成的硼酸盐可以封填基体裂纹。

近期 Sun 等人以 BN 作为 SiC 纤维增强玻璃陶瓷界面层的试验表明,基体裂纹能够有效封填。该试样在 1100 °C 的空气介质和 138MPa 的静应力条件下(基体产生裂纹的应力为 88MPa)长达 1.7 年,试样的残余强度与未氧化试样相似。

- 多层复合界面层 :对于 SiC 纤维增强的复合材料,层化的界面如 BN/C/BN, BN/C/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, SiC/C/SiC, BN/SiC 以及重复这些涂层单元的复合层的试验初步说明,非氧化物复合材料的氧化问题得到改善。美国 Bayer 在 Si - B - N - C 纤维中发展的原位自生 BN 界面层和抗氧化 SiO<sub>2</sub> 外保护层,是很有吸引力的途径。另外,由于 CVD 法制造 BN 涂层的成本比较高,又发展了氮化含 B 的 SiC 纤维获得 BN 界面层的新途径,这一途径值得进一步探索。

Luthra 认为欲获得完全抗氧化的复合材料必须有更好的纤维涂层和快速封填基体裂纹的技术。

## 2. 氧化物 CMC 的界面

随着对非氧化物复合材料局限性的深入认识,氧化物系 CMC (如 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)的研究十分活跃,虽然已经发展了抗蠕变性更好的氧化物纤维,但是由于氧化物纤维与氧化物基体之间更容易形成强界面结合,能有效引起裂纹扩展的界面尚在研究之中。研究氧化物/氧化物界面的途径在 5.2.1.3 中已叙述,下面介绍目前的研究进展:

- 逸出型界面 :采用 C 作为 Nextel 720 纤维/CaO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SiO<sub>2</sub> 玻璃陶瓷复合材料的界面层,在 1000 °C 空气介质中热处理 500h 后,虽然纤维的 C 涂层已氧化逸出,但是该复合材料仍具有良好的强度保持率。

- 层状氧化物界面 :对 A<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/A<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系统,层状氧化物具有类似于 C 的层状结构,被认为是一种更有希望的界面相。在这类氧化物中,主要研究了 β - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、氧化铝钙 (CaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>) 和钛钙矿 (KCa<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub>) 的结构。研究表明,分别存在于 β - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 CaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub> 中的 Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup> 碱金属离子和碱土金属离子,其迁移率和挥发率都很低,不会损伤氧化物纤维, KCa<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub> 在 1250 °C 对 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 也是稳定的。

- 不润湿氧化物 :与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纤维和基体不润湿的高界面能的复合氧化物受到重视,对具有 ABO<sub>4</sub> 通式化合物的研究表明,LaPO<sub>4</sub> 容易与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 脱粘,该化合物对 Nextel 720 纤维是稳定的。在以高熔点 CaWO<sub>4</sub> 为界面相的 Nextel 610/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合材料中,复合材料的强度为 50MPa 并有纤维拔出,CaWO<sub>4</sub> 涂层对 Nextel 720 纤维也有类似行为。确保上述化合物的化学剂量是很重要的,以避免对纤维的损伤。

氧化物/氧化物的界面研究虽然取得很大进展,但是发展具有稳定界面的长寿命氧化

物复合材料的研究尚未取得突破性进展,还有大量深入工作需要进行。氧化物界面层通常用溶胶-凝胶法制备。

5.6.3 陶瓷基复合材料体系、制备方法和性能

与上述纤维相适应,发展了一系列基体材料。其中,对于航空发动机 CMC 的非氧化物基体有碳化硅 (SiC)、氮化硅 (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) ,氧化物基体有氧化铝 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、莫来石 (M)和钡长石玻璃陶瓷 (BAS)等。对于航天应用的 CMC ,按其应用功能分为四个类型,航天超高温抗烧蚀 CMC 的基体有 SiC、ZrC、HfC、TaC 等;航天热结构 CMC 基体有 SiC、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>;航天绝热 CMC 基体有 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub> 等;电透波防热 CMC 的基体主要是 SiO<sub>2</sub>。

5.6.3.1 主要 CMC 材料体系及其相关制造技术

航空和航天 CMC 以发展多维编织复合材料为主,材料体系和制造方法见表 5-37。目前制造技术的发展趋势是各种方法相互渗透取长补短,从而形成一系列复合新方法,以提高材料性能和可靠性,并缩短生产周期。

表 5-37 连续纤维增韧 CMC 体系及其制造方法

制造方法	方法实质	材料体系	应用范围
化学气相沉积 CVI	气相法	SiC/SiC C/SiC SiC/Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> SiC/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SiC/M/C/C - ZrC - ZrO <sub>2</sub> + 渗 Cu	2D 以上
热压烧结 HP	固相法	SiC/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SiC/M SiC/BAS C/M C/BAS Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ZrO <sub>2</sub>	1D 和 2D
高聚物浸渗热解 PIP	液相法	C/SiO <sub>2</sub> SiC/SiC C/SiC	2D 以上
反应熔体浸渗 RMI	液相法	SiC/SiC C/SiC SiC/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2D 以上
反应结合氮化硅 RBSN	气固相法	SiC/Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	2D 以上
CVI - PIP	气 - 液复合法	SiC/SiC C/SiC	2D 以上
CVI - RMI	气 - 液复合法	SiC/SiC C/SiC SiC/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SiC/M	2D 以上
PIP - HP	液 - 固复合法	SiC/SiC C/SiC	1D 和 2D

5.6.3.2 主要 CMC 的性能

表 5-38 列出连续纤维增韧 SiC 基复合材料的力学性能,表 5-39 列出自增韧 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的性能。该自增韧是在热压工艺中,通过对 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 晶体生长过程的控制,获得一定数量类似晶须的长柱状 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 以达到增韧的目的。表 5-40 列出主要 C/SiO<sub>2</sub> 的性能。表 5-41 列出西方国家航天绝热 CMC 的性能。

表 5-39 热压自增韧 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的性能

材料制造者	室温抗弯强度 /MPa	1350 抗弯强度 /MPa	室温断裂韧性 /MPa · m <sup>1/2</sup>	1000 断裂韧性 /MPa · m <sup>1/2</sup>	1350 断裂韧性 /MPa · m <sup>1/2</sup>	Weibull 模数
L. Pyzik	920 ~ 1250		8 ~ 14			
中国 NWPU	880 ~ 940	720 ~ 780	11.7 ~ 12.3	12 ~ 14.2	22 ~ 24	32.5 ~ 38

表 5 - 40 C/熔融 SiO<sub>2</sub> 复合材料的性能

材料类型	碳纤维含量 /% (体积)	抗弯强度 /MPa	抗拉强度 /MPa	弹性模量 /GPa	断裂韧性 /MPa · m <sup>1/2</sup>	断裂功 /J · m <sup>-2</sup>	断裂应变 /%	膨胀系数 × 10 <sup>-6</sup> /K <sup>-1</sup>
熔融 SiO <sub>2</sub>	0	50 ~ 60				5.94 ~ 11.3	0.03	0.54
C/熔融 SiO <sub>2</sub>	连续正交 30	294	52.9				0.32	
C/熔融 SiO <sub>2</sub>	连续端头帽 25	轴向 8 ~ 10 径向 15 ~ 25	轴向 3.6 径向 6.3				轴向 0.36 径向 0.32	2.75
C/熔融 SiO <sub>2</sub>	短切纤维 20	42.6 ± 7.3		弯曲 60	0.76			

表 5 - 41 国外航天绝热 CMC 的性能

性 能	C/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /C	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /C/C	C/ZrO <sub>2</sub>	C/C	C/酚醛
密度/g · cm <sup>-3</sup>	2.3	1.7	1.55	2.3	1.6	1.5 ~ 1.6
最高使用温度/	1800	1500	≥2000	2000	≥2000	
环向拉伸强度/MPa	100	50	70		100	
热扩散率 × 10 <sup>-6</sup> /m <sup>2</sup> · s <sup>-1</sup>	1.8	0.5	0.7	1.1	3	0.7 ~ 0.8

#### 5.6.4 非氧化物陶瓷基复合材料的氧化及防护

表 5 - 42 为 CVI C/SiC 与 CVI Hi - Nicalon SiC/SiC 在静止空气和高温风洞燃气中的抗氧化性能比较,表 5 - 43 为具有防氧化涂层的 CVI C/SiC 在空气中的抗氧化性。由上述表可知, SiC/SiC 具有优良的抗氧化性,涂层 C/SiC 能否在航空发动机条件下使用尚有争议,因为涂层对温度梯度敏感。

表 5 - 42 在燃气和空气中的抗氧化性能对比

材料性能	试验条件	CVI Hi - Nicalon SiC/SiC	CVI C/SiC
失重率/%	试验前	0	0
	1250 空气	- 0.44	- 7.93
	1250 燃气	- 0.39	- 8.93
抗弯强度/MPa	试验前	590	238
	1250 空气	563	135
	1250 燃气	581	204
断裂位移/mm	试验前	0.58	0.54

表 5 - 43 涂层<sup>①</sup>C/SiC 在静止空气中的抗氧化性

试验条件	抗弯强度/MPa	重量变化/%
试验前	475	0
1550 50h 后	425	+3.5
1550↔100 热震 50 次	425	

① :RMI 法制造的 Si + MoSi<sub>2</sub> 复合涂层 ,增重说明涂层生成抗氧化的 SiO<sub>2</sub>。

### 5.6.5 发展动向

提高纤维的工作温度并改善其力学性能 ,发展抗氧化长寿命界面层和表面抗氧化涂层仍然是航空发动机用 CMC 的研究重点。进一步加强氧化物/氧化物 CMC 的研制是发展廉价 CMC 的一条重要途径。加强 CMC 环境性能演变和性能表征的研究是正确设计 CMC 的基础。

## 5.7 先进碳/碳复合材料

碳/碳复合材料 (C/C)是碳纤维增强碳基体的复合材料 ,具有耐高温、低密度、高比模、高比强度、抗热震、耐腐蚀、摩擦性能好、吸振性好和热膨胀系数小等一系列优异性能。碳/碳复合材料自从在美国 NASA 的 Apollo 登月计划问世以来 ,在航空航天领域获得了越来越广泛的应用。

### 5.7.1 先进碳/碳复合材料在航空和航天领域的研究应用

从 70 年代开始 ,碳/碳首先作为抗烧蚀材料用于航天领域 ,如导弹鼻锥 ,火箭、导弹发动机的喷管的喉衬、扩展段、延伸出口锥和导弹空气舵等。在随后的近 30 年间 ,为了提高中远程战略弹道导弹的精度和运载火箭的推力 ,人们一直在发展各种制备技术和改性技术 ,以进一步提高碳/碳复合材料的抗烧蚀、抗雨水、粒子云侵蚀以及抗核辐射等性能 ,并降低材料成本。特别是多维编织的整体结构 C/C 制造技术的发展 ,根本改善了 C/C 构件的整体性能。碳/碳作为防热结构材料 ,早在 70 年代末 80 年代初已成功用于航天飞机的鼻锥帽和机翼前缘。由于发展了有限寿命的防氧化技术 ,使碳/碳复合材料能够在 1650 保持足够的强度和刚度 ,以抵抗鼻锥帽和机翼前缘所承受的起飞载荷和再入大气的高温梯度 ,满足了航天飞机多次往返飞行的需求。对于上述瞬时或有限寿命使用的 C/C ,其服役温度可达到 3000 左右。表 5 - 44 为 C/C 在导弹上的应用。

表 5 - 44 C/C 在导弹上的应用

序号	导弹型号	使用部位	材料结构
1	战斧巡航导弹	助推器喷管	4D C/C
2	近程攻击导弹	助推器喷管	3D C/C、4D C/C
3	希神导弹	助推器喷管	4D C/C

序号	导弹型号	使用部位	材料结构
4	反潜艇导弹	助推器喷管	4D C/C
5	ASAT 导弹	助推器喷管	4D C/C
6	RECOM 导弹	助推器喷管	4D C/C
7	民兵 III 导弹	鼻锥	细编穿刺 C/C
8	MX 导弹	鼻锥	细编穿刺 C/C 或 3D C/C
9	SICBM 导弹	鼻锥	细编穿刺 C/C 或 3D C/C
10	三叉戟导弹	鼻锥	3D C/C
11	SDI 导弹	鼻锥	3D C/C
12	卫兵导弹	鼻锥	3D C/C

碳/碳在航空领域应用的最成功范例是作为摩擦材料用于飞机刹车盘。1973 年英国首次将碳/碳刹车装置用于 VC - 10 飞机,1976 年又在“协和号”超音速飞机上使用,至 80 年代中后期已广泛用于高速军用飞机和大型民用客机,形成了成熟的市场,用于刹车盘的碳/碳占到世界碳/碳年产量的 63%。目前世界上已有六十余种飞机采用了碳/碳刹车装置,欧美公司生产的民航飞机的刹车系统已基本用碳/碳盘取代钢盘,如空中客车公司的所有飞机都采用了碳/碳刹车装置,波音公司出售 B757 和 B767 飞机可任选刹车盘,B747 - 400 以及 B777 则只提供碳/碳盘,军用飞机基本都采用碳/碳刹车装置。碳/碳刹车片具有低密度、耐高温、寿命长和良好的摩擦性能。使用碳/碳盘后可以大大减轻飞机重量,如 B - 1 轰炸机采用碳/碳盘后,刹车盘重量由 1406kg 降至 725kg,空中客车 A - 310 减重 499kg,A - 300 - 600 减重 590kg,A - 330 及 A - 340 各减重 998kg。碳/碳优异的高温性能更引人注目,飞机刹车时摩擦引起的温升高达 500 以上,最苛刻的是中止起飞紧急刹车引起的温升超过 1000,此时一架 B747 - 400 的刹车系统所作功高达 1.755GJ,瞬间转变的热能会使一些钢刹车片迅速达到熔点,而 C/C 的耐高温性能显示了极大的优越性。此外,碳/碳刹车盘具有合适的摩擦系数和很好的耐磨性,不仅提高了刹车的可靠性而且大幅度提高了使用寿命。钢刹车盘一个周期仅可 300 次着陆,而碳/碳可以达到 1500 ~ 2000 个起落,寿命提高 5 ~ 6 倍。

作为热结构材料,碳/碳在航空领域的应用目标是航空发动机的热端部件,如涡轮盘和叶片、燃烧室、喷油杆、内锥体和尾喷管调节片等。当航空发动机推重比达到 15 ~ 20 时,其工作温度高达 2000,要求材料的比强度比目前高五倍,而发动机的重量在推重比 10 的基础上再降低 50%。如此苛刻的条件,目前除碳/碳外的其他材料都已无能为力,因此世界各发达国家在发展新一代高推重比航空发动机中,无一不是把碳/碳作为关键材料来竞相发展,国际上称之为“黑色争夺战”。早在 80 年代初美国就开始研制碳/碳涡轮盘和涡轮叶片,以后又先后进行了 F100 飞机发动机的燃烧室和喷管试验,JTD 验证机低压整体涡轮盘及叶片试验(运转温度为 1649,比高温合金涡轮盘高出 555),还进行了 1760 地面超速试验。德国、俄罗斯和日本已相继成功研制涡轮外环和整体涡轮,但至今

均未投入应用。根本原因是在发动机工作环境下的碳/碳长寿命抗氧化技术尚未取得突破。

此外 90 年代初,美国已在实施将碳/碳用于超高速飞行器的飞机结构材料的计划,以实现飞行器全碳/碳主结构的设计与制造。

### 5.7.2 碳/碳复合材料的性能特征

碳原子间的典型共价键结构,使碳/碳在惰性气氛下直到 2000℃ 以上均保持着非常优异的高温力学和物理性能,因此其长时的工作温度可达 2000℃。随温度升高,除导热系数略有下降外,抗拉、抗压、抗弯性能和比热容均增加,这些性能是其他结构材料所不具备的。

虽然组成碳/碳复合材料的基体和纤维都是脆性的,但是其失效模式却表现为具有很大大断裂功的非脆性断裂,其断裂机制是载荷转移、纤维拔出和裂纹偏转,赋予复合材料高的断裂韧性。一般认为碳/碳复合材料在一定载荷下,呈现假塑性的破坏行为,在高温下尤为明显。由于碳/碳的强度被基体很低的断裂应变所控制(0.6%),所以应选择模量较高的纤维。

碳/碳复合材料的力学性能随纤维预制体的编织与排布和承载方向的不同而有较大变化。表 5-45 为 2D-C/C 的抗热震因子,表 5-46 为 C/C 复合材料的力学性能,表 5-47 列出几种美国报道的碳/碳复合材料的性能数据。

表 5-45 2D-C/C 的抗热震因子

热震因子	2D-C/C	石墨	钢
$K/W \cdot m^{-1} K^{-1}$	80	100	40
$\sigma/MPa$	400	35	900
$\alpha / \times 10^{-6} K^{-1}$	1	2	12
$E/GPa$	90	10	200
$TSRI^{\text{①}}/kW \cdot m^{-1}$	355	175	15
$TSRI(C/C)/TSRI(钢)$	24	12	1

①:  $TSRI = K\sigma/\alpha E_0$

表 5-46 C/C 复合材料的力学性能

	PAN 基 单向纤维		PAN 基 纤维编织体		PAN 基 3D-C/C 石墨化		Rayon 基 纤维编织体
	碳化	石墨化	碳化	石墨化	Z 方向	X, Y 方向	碳化
拉伸强度/MPa	850		350		300		60~65
拉伸模量/GPa	180		105		140	100	15
弯曲强度/MPa	1350	1100	350	250			190~200

	PAN 基 单向纤维		PAN 基 纤维编织体		PAN 基 3D- C/C 石墨化		Rayon 基 纤维编织体
弯曲模量/GPa	140	270	55	65			20 ~ 25
压缩强度/MPa	400	375	160		120		180 ~ 190
压缩模量/GPa			140		140		30 ~ 35
断裂功/kJm <sup>-2</sup>	80	40	20	13			5
密度/g · cm <sup>-3</sup>	1.55	1.75	1.5	1.6	1.9	1.9	1.4

表 5 - 47 几种美国碳/碳复合材料的性能

牌 号	纤维编织方式	$\rho/g \cdot cm^{-3}$	$\sigma_b/MPa$	E/GPa	$\alpha \times 10^{-6} / ^\circ C^{-1}$
3Dmod3	3D	1.65	103.4	41.3	1.9
T50 - 221 - 44	3D	1.9	137.2	57.9	1.45
G. E. 2 - 2 - 3	3D	1.88	302	96.1	2.69
AS4	4D	1.92	208	79.9	
	2D	1.65	254.8		

### 5.7.3 碳/碳复合材料的制备方法

碳/碳复合材料的主要制备工序是预制体的成型、致密化、石墨化等。其中致密化是制备碳/碳复合材料的关键技术。致密化方法主要分为两大类：树脂、沥青的液相浸渍工艺 (LPI) 及碳氢化合物的气相渗透工艺 (CVI)。

#### 5.7.3.1 CVI 致密化工艺

化学气相浸渗 (CVI) 工艺是以丙烯或甲烷为原料,在预制体内部发生多相化学反应的致密化过程。气体输送与热解沉积之间的关系决定了产物的质量和性能,沉积速率过快会因瓶颈效应导致形成很大的密度梯度而降低材料性能,过慢则使致密化时间过长而降低生成效率。在保证均匀致密化的同时尽可能提高沉积速率是 CVI 工艺改进的核心问题,因此发展了如等温压力梯度 CVI、强制对流热梯度 CVI 和低温低压等离子 CVI 等多种工艺。

CVI 工艺的优点是材料性能优异、工艺简单、致密化程度能够精确控制,缺点是制备周期太长 (500 ~ 600h 甚至上千小时),生产效率很低。通过改变 CVI 工艺参数,可以得到不同结构、不同性能的碳/碳复合材料。英国 Dunlop 公司制备碳/碳复合材料刹车盘时,采用直径为 2.74m 的大容量炉和大批量一次投入 2000 片毛坯的方法,以弥补 CVI 生产周期长的缺点。

CVI 工艺可与液相浸渍工艺结合使用,提高致密化效率和性能。美国 Textron 公司研究了一种快速致密化的 RDT。主要过程是把碳纤维预制体浸渍于液态烃内并加热至沸点,液态烃不断汽化并从预制体表面蒸发,从而使预制体表面温度下降而芯部保持高温,

从而实现预制体内液态烃从内向外的逐渐裂解沉积,仅 8h 可制得密度高达  $1.7 \sim 1.8 \text{ g/cm}^3$  的 C/C 刹车盘构件。我国目前也完成了液 - 气化学浸渍工艺的实验研究。

### 5.7.3.2 液相浸渍工艺

液相浸渍 (LPI) 工艺是将碳纤维预制体置于浸渍罐中,抽真空后充惰性气体加压使浸渍剂向预制体内部渗透,然后进行固化或直接在高温下进行碳化,一般需重复浸渍和碳化 5~6 次而完成致密化过程,因而生产周期也很长。

液相浸渍剂应该具有产碳率高、粘度适宜、流变性好等特点。许多热固性树脂,如酚醛、聚酰亚胺和聚苯撑都具有较高的产碳率。某些热塑性树脂也可作为基体碳的前驱体,可有效减少浸渍次数,但需要在固化过程中施压以保持构件的几何结构。与树脂碳相比,沥青碳较易石墨化,最常用的是石油沥青 A-240。在常压下沥青的产碳率为 50% 左右,而在 100MPa 压力和 550℃ 下产碳率可高达 90%,因此发展了高压浸渍碳化工艺,大大提高致密化效率。压力还会影响碳的微观结构,低压下产生针状碳,高压下碳组织均匀粗大,高压压力一般选择 100MPa。

沥青的热解过程十分复杂,包括低分子化合物挥发、缩聚反应、分子结构的解理与重排 ( $<400 \text{ \AA}$ ),碳的形核和长大 ( $>400 \text{ \AA}$ ),最后形成基体碳。在热解过程中,具有芳香族结构的沥青小分子在液态下缩聚成大分子。由于液态环境中分子的自由运动,大的芳香族平面分子在范德华力作用下形成一定取向,而且层与层开始叠加,出现一个个类似液晶的小球体,这就是被称为中间相的液晶状态。由于反应历程的差异,一些分子不呈现取向性而形成玻璃态碳,如交联剂可使沥青分子在转变为中间相之前就发生交联反应而形成乱层结构状态。是否经过中间相状态通常决定着 C 基体的微结构。一般说来,液态沥青经过中间相 - 液晶态后所得 C/C 的基体,经高温处理能够得到三维有序的石墨化组织。

C/C 成本的 50% 来自致密化过程的高温 and 惰性保护气体所需要的复杂设备和冗长的工艺时间,因此研究新型先驱体以降低热解温度和减少残碳率是液相法的发展方向。

### 5.7.4 碳/碳复合材料的氧化行为

C/C 在空气中使用时,极易发生氧化反应  $2\text{C}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} \rightarrow 2\text{CO}_{(g)}$ ,即使在非常低的氧分压下,上述反应也有很大的反应驱动力。Walker 等人将 C/C 的氧化分为三个区:在温度较低的 I 区,氧化速度控制环节是氧与碳表面活性源发生的化学反应;在温度较高的 II 区,氧化速度控制环节是氧通过碳材料的扩散;在温度更高的 III 区,氧化速度控制环节是氧通过碳材料表面边界层的扩散。后人证实了氧化的三个区,并得出三个区的氧化活化能分别为 42.6、20.8 和 20.9 kJ/mol。上述由低温到高温氧化机制的转变温度并没有明确的定义和精确的测定,一般认为在 600~800℃ 之间。

C/C 的氧化受结构缺陷及碳化收缩在基体内引起的应力集中所制约。氧化一般随碳化温度增加而增加,随高温处理温度 (HTT) 增加而减少。HTT 对氧化的抑制是由于残留质量的降低、碳化应力的释放及反应活化源的减少,尽管 HTT 增加了开口孔隙率。但在不同的氧化条件下,并不总是遵循这一氧化模式。在高速烧蚀的情况下,纤维有可能比基体更容易氧化。压应力对氧化没有明显的影响,张应力由于增加了孔隙率和微裂纹密

度,因而增加了氧化速度。

在 650~850 范围内,碳纤维/均质碳基体复合材料的氧化速度比热解石墨和未增强的均质碳都要快,原因是纤维/基体界面存在大量的边界点和孔隙而处于高能状态,因而成为优先氧化区域。随后氧化的区域依次是层间、非均质碳基体、均质碳基体、纤维轴向表面、纤维末端,最后是纤维芯。

C/C 失效的原因有两种:未氧化 C/C 的失效是由层间及层内纤维束间的剥裂引起的突发性破坏,氧化首先损伤纤维与基体的界面和削弱纤维束,使 C/C 的失效具有较少层间剥裂和较多穿纤维束裂纹的特征,这说明氧化引起纤维束内的损伤比纤维束之间界面上的损伤更加严重。

### 5.7.5 碳/碳复合材料的防氧化

氧化对 C/C 的性能影响非常显著,氧化重量损失 10%,弹性模量和弯曲强度分别降低 30% 和 50%,因此防氧化成为 C/C 应用的关键。C/C 的防氧化有材料改性和涂层保护两种途径,材料改性是提高 C/C 本身的抗氧化能力,涂层防氧化是利用涂层使 C/C 与氧隔离。

#### 5.7.5.1 C/C 改性抗氧化

通过对 C/C 改性来提高抗氧化性能,改性的方法有纤维改性和基体改性两种,纤维改性是在纤维表面制备各种涂层,基体改性是改变基体的组成以提高基体的抗氧化能力,但是改性的结果必然使抗氧化温度和寿命显著降低。

##### 1. C/C 纤维改性

在纤维表面制备涂层不仅能防止纤维的氧化,而且能改变纤维/基体界面特性,提高 C/C 首先氧化的界面区域的抗氧化能力。碳纤维表面涂层的制备方法很多(表 5-48)。

表 5-48 碳纤维表面的涂层及其制备方法

涂层方法	涂层材料	涂层厚度/ $\mu\text{m}$
CVD	TiB, TiC, TiN, SiC, BN, Si, Ta, C	0.1~1.0
溅射	SiC	0.05~0.5
离子镀	Al	2.5~4.0
电镀	Ni, Co, Cu	0.2~0.6
液态先驱体	SiO <sub>2</sub>	0.07~0.15
液态金属转移法	Nb <sub>2</sub> C, Ta <sub>2</sub> C, TiC - Ti <sub>4</sub> SN <sub>2</sub> C <sub>2</sub> , ZrC - Zr <sub>4</sub> SN <sub>2</sub> C <sub>2</sub>	0.05~2.0

纤维改性的缺点是降低了纤维本身的强度,同时影响纤维的柔性,不利于纤维的编织。由于基体没有得到保护,因此纤维改性的抗氧化寿命是很有限的。

##### 2. C/C 基体改性

基体是继纤维/基体界面氧化之后的主要氧化区域,因此基体改性是 C/C 改性的主要手段。基体改性有液相氧化(LPO)、固相复合、液相浸渍(LPI)和化学气相渗透(CVI)四种方法。

利用液相对 C/C 进行氧化, 不仅能降低基体碳氧化的活性源, 使基体得到钝化, 还能在基体碳表面形成石墨氧化物层。液相氧化虽然工艺简单, 但该 C/C 只能在 600 以下使用, 因为高温下表面的官能团 ( $-C-OH$ 、 $-CO_2H$  和  $-C=O$ ) 将会消失。固相复合是将抗氧化剂 (如 Si、Ti、B、BC、SiC、TiB<sub>2</sub> 和 ZrB<sub>2</sub>、MoSi<sub>2</sub> 等) 以固相颗粒的形式引入 C/C 基体。在氧化过程中能形成玻璃的抗氧化剂称为玻璃形成剂, 其作用是对碳基体进行部分封填, 不能形成玻璃的抗氧化剂称为聚氧剂, 其作用是吸收扩散入碳基体中的氧。抗氧化剂是在浸渍碳化过程中以颗粒填料的形式掺入树脂或沥青而引入 C/C 基体。

液相浸渍是在制备结束后将抗氧化剂以先驱体的形式引入 C/C 基体, 通过加热转化得到抗氧化剂, 抗氧化剂可能是氧化物玻璃或非氧化物。形成氧化物玻璃的先驱体主要有硼酸、硼酸盐、磷酸盐、正硅酸乙酯等, 形成非氧化物的先驱体主要是有机金属烷类。

在 C/C 制备的致密化阶段用 CVI 引入部分陶瓷基体, 可以显著提高 C/C 的抗氧化性能。通常引入的陶瓷基体是 SiC, 而引入部分 SiC 基体后 C/C 已经成为 C/C - SiC。因此, 所谓抗氧化 C/C 实际上包含了介于 C/C 和 C/SiC 之间的广泛一族。SiC 含量增加, C/C - SiC 的剪切强度和抗氧化性能提高, 韧性和使用温度下降。

#### 5.7.5.2 C/C 的涂层抗氧化

基体改性抗氧化不仅寿命有限, 而且工作温度一般不超过 1000, 对基体的性能影响也很大。在更高温度下工作的 C/C 必须依靠涂层抗氧化, 因此涂层是 C/C 最有效的抗氧化手段。

作为航天飞机耐热结构材料和飞机刹车盘摩擦材料的 C/C, 其抗氧化涂层研究始于 70 年代初, 前者的抗氧化涂层寿命达 1650 ~ 30h, 后者达 1100 以下 300 个起落架次, 这些都称为有限寿命的抗氧化涂层。80 年代以来, 高推重比航空发动机热结构 C/C 的长寿命抗氧化涂层成为研究热点, 但是至今尚未取得突破性进展。

#### 1. C/C 抗氧化涂层制备的基本问题

制备 C/C 抗氧化涂层必须同时考虑涂层挥发、涂层缺陷、涂层与基体的界面结合强

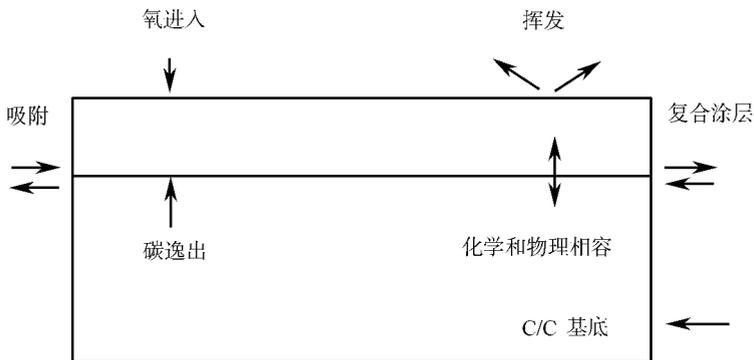


图 5 - 42 影响 C/C 抗氧化涂层性能的因素

度、界面物理和化学相容性、氧扩散、碳逸出等诸多基本问题(图 5 - 42),正是这些基本问题决定了涂层一般都具有两层以上的复合结构。首先涂层必须具有低的氧渗透率和尽可能少的缺陷,以便有效阻止氧扩散。其次涂层必须具有低的挥发速度,以防止高速气流引起的过量冲蚀。再次涂层与基体必须具有足够的结合强度,以防止热震环境引起的剥落。涂层还必须有效阻止碳的扩散逸出,以防止碳热还原反应对最外层氧化物的破坏。最后涂层中的各种界面都必须具有良好的界面物理和化学相容性,以减小热膨胀失配引起的裂纹和防止界面扩散和界面反应。

## 2. 涂层 C/C 的一般氧化特征

涂层 C/C 具有明显不同于 C/C 的氧化特征(图 5 - 43)。涂层 C/C 氧化的门槛温度( $T_T$ )与 C/C 一样,均为 370。涂层一般都是在一定的高温下制备,该温度称为涂层制备温度( $T_F$ )。涂层的极限使用温度( $T_L$ )不但与涂层材料的性质有关,而且与涂层的寿命要求有关。在制备温度以下,涂层因与基体热膨胀失配而产生裂纹的温度称为裂纹生成温度( $T_C$ )。裂纹生成温度到极限使用温度为本质抗氧化温度区间,在这一温度区间涂层 C/C 与涂层的氧化行为一致。门槛温度到裂纹生成温度区间除了氧化的活化源减少以外,涂层 C/C 与 C/C 的氧化行为也没有本质区别。

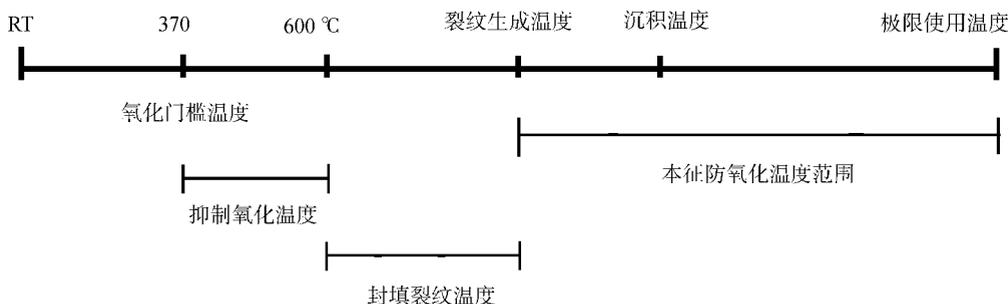


图 5 - 43 涂层 C/C 的一般氧化行为

## 3. C/C 全温度范围的抗氧化

缩短经过门槛温度到裂纹生成温度区间的时间可以有效地防止 C/C 在这一温度区间的氧化,但根本的办法应该是在裂纹温度以下采取抗氧化措施,以实现 C/C 的全温度范围抗氧化。实现全温度范围氧化的主要途径有裂纹封填、基体改性和无裂纹涂层等三种。

用来进行裂纹封填的玻璃主要有三类： $B_2O_3$ 、 $P_2O_5$  和  $SiO_2$  玻璃。一般玻璃封填的最低温度为 600，玻璃有效工作范围为 600 ~ 900，而且还要具有合适的粘度和足够的表面张力。

由于玻璃不能同时兼顾低温和高温,1650 以上 C/C 的全温度范围抗氧化只能依靠基体改性和裂纹愈合。基体改性与涂层联合抗氧化时,只有在引入部分非氧化物陶瓷基体才不至于对涂层 C/C 的使用温度产生太大的影响。

涂层裂纹是在冷却中受拉应力而产生的,因而消除裂纹可以从三方面入手:一是使涂层在受拉应力时能发生塑性变形而避免裂纹产生,用 Pt 和其他一些延性较好的金属制备

涂层就是基于这样的考虑。二是提高基体的热膨胀系数 (CTE) 使其与涂层匹配, 引入部分陶瓷基体能提高 C/C 的 CTE。三是提高 C/C 表面的退让性, 在涂层与基体界面上增加软质过渡层能缓解涂层所受的热应力。

#### 4. 环境对防氧化涂层性能的影响

涂层材料在不同的氧分压条件下具有不同的氧化行为, 因而具有不同的防氧化性能。当界面气相总压力大于环境氧分压时, 涂层材料在氧化过程中总是失重的, 这种氧化称为主动氧化。反之, 涂层材料在氧化过程有增重, 则称为被动氧化。显然, 长寿命涂层材料本身的氧化应该是被动的。温度越高, 界面气相压力越高, 被动氧化的氧分压也越高。也就是说, 氧化介质的氧分压越低, 涂层材料的防氧化温度越低。Si 在空气介质中的防氧化温度可达 1650 以上, 但在氧分压为  $10^3 \text{ Pa}$  的氧化介质中, 防氧化温度降低到 1400 以下 (图 5-44)。SiC 的氧化也是如此, 只是 Si 氧化时界面气相产物是  $\text{SiO}$ , 而 SiC 氧化时界面气相产物是 CO 和  $\text{SiO}$ 。

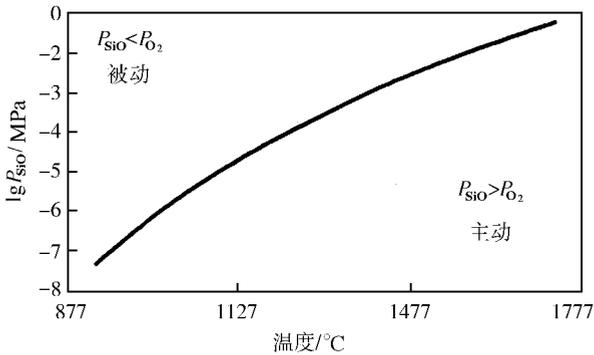


图 5-44 Si 的被动氧化和主动氧化的热力学关系

#### 5. 不同工作温度的防氧化涂层

1500 以下工作的防氧化涂层种类很多, 但一般都具有简单的双层结构。典型的涂层有两种, 一种由玻璃封填外层与陶瓷内层组成, 另一种由陶瓷外层与玻璃或能形成玻璃的内层组成。第一种涂层中陶瓷内层最常用的是 SiC 和  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , 而封填玻璃通常使用  $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$  或  $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Li}_2\text{O}$  等经过改性的硅基玻璃。第二种涂层中的外层最常用的也是 SiC 和  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , 内层玻璃通常也是硅玻璃, 能形成玻璃的内层是 BN。当然, 将内层和外层材料混合也可以制备低膨胀系数、具有裂纹封填能力的单层结构涂层。

1500 以上由于玻璃与 C/C 的界面气相压力大于 0.1 MPa, 玻璃不能直接与 C/C 接触而需要碳化物内层。1500 ~ 1800 工作的防氧化涂层的外层材料主要是硅化物, 涂层结构可能有三种。第一种具有 SiC 过渡层和致密 SiC、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  外层的双层结构, 第二种具有 SiC 过渡层和致密 SiC、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  外层及玻璃封填的三层结构, 第三种具有致密 SiC、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  内层和玻璃封填层及致密 SiC、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  外层的三层结构。SiC 过渡层可以用固渗、反应烧结及有机硅烷浸渍热解等方法制备, 致密的 SiC、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  层通常是用 CVD 工艺制备的。在 SiC 和  $\text{Si}_3\text{N}_4$  表面可以用  $\text{SiO}_2$  玻璃封填, 航天飞机 C/C 防热系统的防氧化涂层就是用固渗 SiC 加上 TEOS 封填得到的。

在 1800 以上短时间 (2h 左右) 工作的涂层是由  $\text{HfB}_2$ 、 $\text{ZrB}_2$  等硼化物与 SiC 组成的

复合涂层。1800 以上长寿命抗氧化涂层有两种设想的涂层结构。第一种是高熔点氧化



图 5 - 45 1800 以上长寿命 C/C 抗氧化涂层的理想涂层系统

物/ $\text{SiO}_2$  玻璃/高熔点氧化物/碳化物 (图 5 - 45)。外层氧化物防止腐蚀和冲蚀; $\text{SiO}_2$  玻璃封填裂纹和阻止氧扩散,碳化物保证 C/C 与氧化物的化学相容性;内层氧化物提高碳化物与玻璃的化学相容性。制备这种涂层的主要难点是发展满足各层之间化学相容的制备工艺和协调各层之间的热膨胀匹配关系。第二种是 Rh/Ir/碳化物。Rh 是阻止氧扩散能力很强的氧阻挡层;Ir 是 Rh 与碳化物的隔离层,碳化物是 Ir 与 C/C 的隔离层。制备这种涂层的成本非常高,工艺条件也很苛刻。

#### 6. C/C 抗氧化涂层的制备方法

C/C 抗氧化涂层的制备方法很多,主要有包埋(pack cementation)、化学气相沉积(CVD)、等离子喷涂(plasma spray)、溅射(sputtering)和电沉积(electro-deposition)等,其中最常用的是包埋和 CVD 法。

制备多层结构的复合涂层,需要根据每一层的材料特性和功能选择最佳制备方法,不同结构的涂层需要不同的制备方法组合。包埋法制备的涂层由于具有成分和孔隙率梯度,因而特别适合制备过渡层和界面层。CVD 制备的涂层均匀且致密度高,一般用于制备碳阻挡层和氧阻挡层。用  $\text{ZrO}_2$  等高熔点氧化物制备致密度要求高的氧阻挡层时,只能采用溅射等能在短时间内使涂层材料熔融的方法。

#### 7. 高温长寿命涂层的结构与性能

表 5 - 49、表 5 - 50 和图 5 - 46 示出一种涂层 C/C 的特征寿命、强度变化和微结构。

表 5 - 49 涂层对 C/C 强度的影响

性能	试样	1	2	3	4	平均	强度保持率/%
强度/MPa	无涂层	83.6	94.1	66.7	109.3	88.4	
	有涂层	77.4	89.2	96.0	80.3	85.7	96.9

表 5 - 50 1650 长寿命涂层的特征寿命

氧化方式	氧化条件/	特征寿命/h
恒温氧化	1600	168
	1650	50
	1700	4

氧化方式	氧化条件 /	特征寿命 /h
热震氧化	1500↔100 (沸水)	>50 次循环
热循环氧化	1550→400	>30

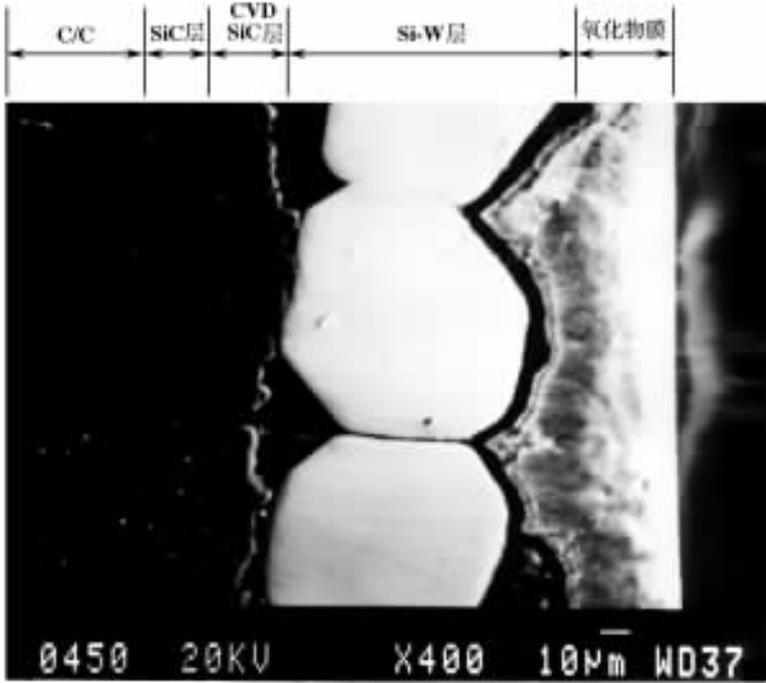


图 5 - 46 涂层的典型微结构

### 5.7.6 防氧化碳/碳复合材料性能的评价体系

有关防氧化性能的研究很少,既没有完整的评价体系,也没有统一的测试方法和标准。目前防氧化性能的评价主要有三种方式,即用恒温氧化或阶梯升温氧化或热循环氧化时的重量变化  $\Delta W$  与时间  $t$  的关系来衡量涂层的防氧化性能。在其他一些性能测试方法的研究中,有的用重量相对变化与时间的关系  $\Delta W/W - t$ ,有的用涂层单位面积上重量变化与时间的关系  $\Delta W/S - t$ 。显然,对 C/C 防氧化性能仅进行上述几方面的描述还是不够的,全面性能评价体系应该包括三个方面:涂层 C/C 在不同的氧化条件下的特征温度;涂层 C/C 氧化的特征寿命;涂层对 C/C 强度的影响等。

除了氧化门槛温度外,涂层 C/C 的特征温度还包括涂层制备温度、裂纹生成温度、涂层处理温度和极限使用温度。涂层 C/C 的特征寿命应该包括恒温氧化寿命、热震氧化寿命、热循环氧化寿命和应力氧化寿命。无论涂层在何种条件下工作,其防氧化寿命都与涂层 C/C 重量变化的设计许用值有关。表 5 - 51 为一种 1650 涂层的特征温度,图 5 - 47 为不同温度下涂层 C/C 的恒温氧化特征。

表 5 - 51 1650 长寿命防氧化涂层的特征温度

特征温度	制备温度	裂纹温度	极限温度	处理温度
	1450	1250	1700	1550

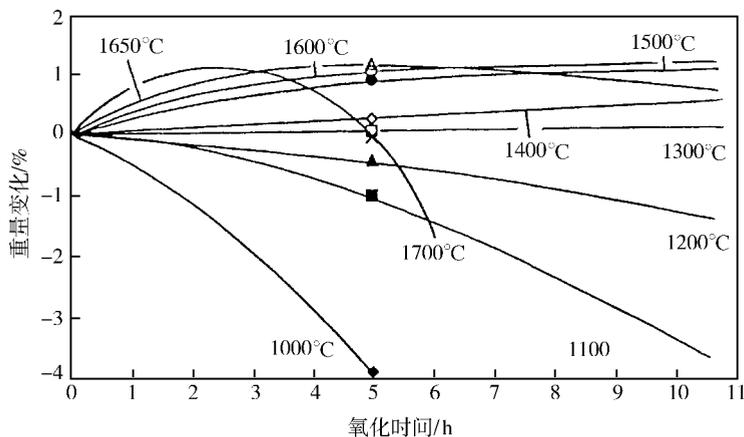


图 5 - 47 不同温度下涂层 C/C 的恒温氧化特征

### 5.7.7 发展方向

#### 1. 发展 C/C 的低成本快速致密化工艺

C/C 的生产周期过长和致密化不均匀是影响其成本和性能的主要因素,应该重视发展高效、高性能的致密化技术。

#### 2. 加强涂层 C/C 在发动机工作环境下的试验考核研究

目前适用于航空发动机工作环境的长寿命抗氧化涂层尚未取得突破,因此 C/C 在高推重比航空发动机上的应用前景尚难确定。总结国内外对 C/C 涂层近二十年的研究历程不难发现,人们在涂层材料体系上研究多,而对评价环境和评价方法的研究少,致使涂层的研究走了很大弯路,高温空气介质下性能极好的涂层在高温燃气风洞中却得到完全不同的结果,风洞中低的氧分压、温度梯度和应力环境均对涂层 C/C 的氧化行为有决定性影响。

### 参 考 文 献

- 1 Brindley P K. Development of New Generation of High-Temperature Composite Materials in Aeropropulsion 1987. Session I : Aeropropulsion Materials Research , NASA TM-100212 ,1987 :8
- 2 NASA Lewis Research Center. Hi-Temp. Review ,1989
- 3 韩鸿硕. 国外先进载人航天系统所用材料. 宇航材料工艺 ,1996 2 :1 ~6
- 4 Buhl H. Advanced Aerospace Materials. Springer-Verlag ,1992
- 5 Strong B A. Fundamentals of Composites Manufacturing :Materials. Methods and Applications. SME Publisher ,Michigan : 1989

- 6 Chawla K K. Composite Materials. Springer-Verlag World Publishing Corporation , New York :1987
- 7 Vigo T L , Kinzig B J. Composite Applications : The Role of Matrix , Fiber and Interface. VCH Publisher , Inc. , New York :1992
- 8 Piggott M R. Control of Interfaces in Metal and Ceramic Composites. Elsevier Applied Science , London and New York : 1991
- 9 Naslain R. , Lamon J. , Doumeingts D. High Temperature Ceramic Matrix Composites. 6th European Conference on Composite Materials , 20 ~ 24 Sep. 1993 , Bordeaux , Woodhead Publishing Limited , Cambridge : 1993
- 10 Thomas C R. Essentials of Carbon-Carbon. Composites , Redwood Books , Wiltshire : 1993
- 11 Ko F K. Fiber Architecture for Ceramic-Matrix Composites. Ceram. Bull , vol. 68. No. 2 , 1989
- 12 Sterphens J R. Temperature Metal Matrix Composites for Future Aerospace Systems. NASA TM-100212 , 1987 : 8
- 13 Clyne T W. An Introduction to metal matrix Composites. Cambridge University Press , 11 , 1995
- 14 Whittenberger J D , J. Mater. Res. , 1990 5 ( 2 ) 271
- 15 Hirose A , Hasegawa M , Kobayashi K F. Microstructures and Mechanical Properties of TiB<sub>2</sub> Particle Reinforced TiAl Composites by Plasma Arc Melting Process. Mater. Sci. Eng. , 1997 , A239 - 240 : 46
- 16 Jha S C , Ray R. Dispersion Strengthened NiAl Alloys Produced by Rapid Solidification Processing. J. Mater. Sci. Lett. , 1988 , 7 285
- 17 Jha S C , Ray R , Whittenberger J D. Carbide-Dispersion-Strengthened B<sub>2</sub> NiAl , Mater. Sci. Eng. , 1989 , A119 : 103
- 18 Whittenberger J D , Ray R , Jha S C. Influence of Grain Size on the Creep Behavior of HfC-Dispersed NiAl. Mater. Sci. Eng. , 1992 , A151 : 137
- 19 李成功译 钛铝金属间化合物的生产、表征和商品化 材料工程 , 1991 4 8
- 20 Saunders N T. Impact and Promise of NASA Aeropropulsion Technology in Aeropropulsion , 1987
- 21 Hansen N. Metal Matrix Composites-Processing , Microstructure and Properties. Proceedings of the 12th International Symposium on Materials Science 2 - 6 Sept. 1991
- 22 邢占平. 颗粒增强复合材料的界面结构及力学性能. 哈尔滨工业大学博士学位论文 , 1995 , 14
- 23 Alman D E , Stoloff N S. Powder Fabrication of Monolithic and composite NiAl. Int. J. Powder Metall. , 1991 , 27 ( 1 ) : 29
- 24 Choo H , Nash P , Dollar M. Mechanical Properties of NiAl-AlN-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composites. Mater. Sci. Eng. , 1997 , A239 - 240 : 464
- 25 林栋梁. 有序金属间化合物研究的新进展. 材料科学与工程 , 1994 , 18 ( 1 ) 8
- 26 The materials Information Society. Materials Properties Handbook : Titanium Alloy , ASM , 1996 : 1011
- 27 Lewis D. In situ Reinforcement of MMC in "Metallic Matrix Composites : Processing and Interfaces". Academic Press , Boston , U. S. A. , 1991 , 127
- 28 Miracle D B. Intermetallic Composites. Intermetallic Compounds : Vol. 2 , 1994
- 29 Bloyer K R , Venkateswara K T. Laminated Nb/Nb<sub>3</sub>Al Composites : Effect of Layer Thickness on Fatigue and Fracture Behavior. Mater. Sci. Eng. , 1997 , A239 - 240 : 393
- 30 Subramanian R , Mckamey C G. Synthesis of Iron Aluminide-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composites by In-Situ Displacement Reactions. Mater. Sci. Eng. , 1997 , A239 - 240 : 640
- 31 王德志 左铁镛. MoSi<sub>2</sub> 基高温结构材料的研究现状和发展趋势. 材料导报 , 1997 , 11 ( 4 ) : 53
- 32 Tressler R E. High temperature Mechanical Properties of Advanced Ceramic Fiber. HT-CMC-I , eds. Naslain R. , Cambridge , England , 1993 , 33 ~ 49
- 33 Tressler R E. Ceramic Fibers. and Coatings. Advanced Materials for the Twenty-First Century , U. S. National Academy Press , 1998
- 34 Jamet J F. et al. , Composite thermostructures : an overview of the French experience. Proc. HT-CMCI , Bordeaux 1993
- 35 Voorde M H. et al. , CMCs research in Europe and the future potential of CMCs in industry. Ceram. Eng. Sci. Proc. , 17 ( 4 ) ( 1996 ) : 3 ~ 21
- 36 Kameda T et al. Fabrication and mechanical properties of reaction sintered silicon carbide matrix composite. Proc. HT-

CMC3 , Osaka 1998

- 37 Kohyama A et al. Progress in the development of SiC/SiC composites for advanced energy systems. SiC/SiC Ceramic Composites for Fusion Applications , Sendai :1997
- 38 罗学涛. 自增韧  $\text{Si}_3\text{N}_4$  的显微结构控制与性能. 西北工业大学博士学位论文 ,1996 年 3 月
- 39 吕杰. 自增韧  $\text{Si}_3\text{N}_4$  的晶体生长及其对显微结构和性能的影响. 西北工业大学博士学位论文 ,1997 年 7 月
- 40 Benson P M. Ceram. Eng. Sci. ,1998 ,9 :663
- 41 严东升, 郭景坤. 中国科学院研究报告 ,1980
- 42 Buckley J D , Edie D. D. Carbon-Carbon Materials and Composites. Noyes Publications ,1993
- 43 Thomas C R. Essentials of Carbon-Carbon Composites. Redwood Books , Great Britain :1993
- 44 Bruneton E , Narcy B , Oberlin A. Carbon ,1997 ,35 (10 ~ 11 ) :1593
- 45 Xu Y D , Cheng L F , Zhang L T. Oxidation Behavior and Mechanical Properties of C/SiC composites with Si-MoSi<sub>2</sub>. Oxidation Protection Coating. J. Mater. Sci. , in Press ,1999
- 46 Glime W H , Cawley J D. Oxidation of carbon fibers and films in ceramic matrix composites : a weak link process. Carbon ,1995 ;33 (8 ) :1053 - 60
- 47 Wu T M. On the Oxidation Kinetics and Mechanisms of Various SiC-Coated Carbon-Carbon Composites. Carbon ,1991 ;29 (8 ) :1257 - 64
- 48 成来飞, 张立同, 韩金探. 碳 - 碳抗氧化涂层发展概况. 高技术通讯 ,1992 ;2 (9 ) :30 ~ 33
- 49 Strife J R , Sheehan J E. Ceramic Coatings for Carbon-Carbon Composites. Ceramic Bulletin ,1988 ,67 (2 ) :369 ~ 374
- 50 成来飞, 张立同, 徐永东, 李明军. 碳 - 碳复合材料复合抗氧化涂层材料及其制备方法. 西北工业大学学报 ,1998 ;16 (1 )
- 51 成来飞, 张立同, 徐永东. 一种碳 - 碳复合材料抗氧化涂层的界面物理相容性研究. 西北工业大学学报 ,1996 ;14 (增刊) :1 ~ 4
- 52 成来飞, 张立同, 徐永东. 一种碳 - 碳复合材料长寿命抗氧化涂层中的失效机制. 材料研究学报 ,1996 ;10 (6 ) :65 ~ 68
- 53 成来飞, 张立同, 徐永东. 液相法制备碳 - 碳复合材料 Si - W 抗氧化涂层氧化层的结构. 硅酸盐学报 ,1997 ;25 (5 ) :537 ~ 541
- 54 成来飞, 张立同. 碳 - 碳复合材料的性能评价. 高技术通讯 ,1992 ;2 (11 ) :22 ~ 25
- 55 宗宫重行编, 池文俊. 近代陶瓷. 上海 :同济大学出版社 ,1988 5
- 56 于春田. 金属基复合材料. 北京 :冶金工业出版社 ,1995 5
- 57 3M. Nextel™ Ceramic Textiles Technical Notebook. 2001 ,11

## 第六章 先进功能材料

### 6.1 引言

在工程材料中,具有特殊物理性能、化学性能和生物性能的一类材料称为功能材料。这类材料能将光、声、磁、热、压力、位移、角度、加速度、化学变化、生化过程等转化为电信号,或将某一种性质的能量转化为另一种性质的能量,或按照预定目的和要求将多种能量的转化集成在一整体材料上,从而实现对能量和信号的传感、转换、传送、储存、控制、处理、集成和显示。用功能材料制作的各种各样的传感器、换能器、信息显示与处理器等在航空航天工程系统中得到广泛的应用,是飞机、火箭、导弹、卫星等航空航天器的决策系统、控制系统、战斗系统、情报系统的“五官”和“头脑”,是航空航天工程的关键基础技术,也是所谓力量倍增(用最少的人力物力达到最大的战果与战绩)的关键。因此,功能材料在航空航天工程中占有非常重要的地位,已成为现代航空航天工程先进性的决定因素之一。

在航空航天工程应用中,除了结构材料以外,还大量使用了品种繁多的功能材料,这里不可能都加以论述,只能依据性能、质量、通用和经济四原则,重点对某些先进功能材料进行论述,其中包括:微电子材料,光电子材料,信息显示、存储与传输材料,功能陶瓷与敏感材料,隐身材料,智能结构材料等。

### 6.2 微电子材料

微电子材料是微电子技术发展的物质基础,微电子材料的发展与先进的微细加工技术相结合,便构成现代集成电路技术,是微电子技术发展的关键,是电子系统向小型化和高速度发展的基础。以集成电路为主的微电子器件制造业已成为持续、迅速发展、影响越来越大的高科技产业。微电子材料工业已成为现代信息产业发展的重要基础。

微电子材料主要包括芯片材料、基板材料、封装材料、光刻材料和多种电子化学材料等。其中最为重要的是作为集成电路芯片材料的半导体单晶圆片,到目前为止,虽然已经发现了多种半导体材料,但是在电子工业中占优势的仍然是硅。硅半导体技术得到高度发展,至今仍为传统集成电路及高功率器件的主体,其支配地位在可预见的将来仍不会改变。下面就常用半导体微电子材料作一简要介绍。

#### 6.2.1 硅半导体材料

##### 6.2.1.1 硅材料概况

硅是当前最重要、产量最大、发展最快、用途最广的半导体材料,95%以上的半导体器

件是使用硅材料制作的。

硅晶体具有灰色金属光泽,硬而脆,熔点 1420 ,室温下本征电阻率为  $2.3 \times 10^5 \Omega\text{cm}$ 。常温下硅的化学性质稳定,升温时,很容易同氧、氯等多种物质发生反应,高温下极为活泼。硅不溶于盐酸、硫酸、硝酸及王水,但容易溶于  $\text{HF} - \text{HNO}_3$  混合液,后者常用来作为硅的腐蚀液,硅容易与碱反应,可用来显示晶体缺陷,硅与金属作用能生成多种硅化物,可用来制作大规模和超大规模集成电路内部引线、电阻等。

硅的能带结构是典型的多能谷半导体,谷间具有电子转移效应。由于硅是间接跃迁型半导体材料,难以用来制作发光器件和激光器件,但可用来制作压阻元件、磁阻元件。

硅的室温禁带宽度为 1.12eV,电子迁移率为  $1800\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ ,本征载流子浓度为  $1.5 \times 10^{10}\text{cm}^{-3}$ ,因此制备本征硅材料,提纯需达到 12 个“9”以上,杂质少于  $1 \times 10^{-12}$ ,一般要求硅纯度达 6~7 个“9”,高纯硅要求 9~10 个“9”即可。制作半导体器件时需要掺杂,可分为三档:轻掺杂——适用于大功率整流级单晶;中掺杂——适用于晶体管级单晶;重掺杂——适用于外延衬底级单晶。本征载流子浓度  $n_i$  随温度上升而增加,在 250 时达到  $10^{14}\text{cm}^{-3}$  数量级,接近杂质浓度,器件性能开始变坏,所以硅器件工作温度上限为 250 左右。

多晶硅是制造单晶硅的原材料,人们以基硼浓度和基磷含量来标志多晶硅的纯度,一般还对氧、碳、重金属杂质浓度等提出要求。

硅单晶的生长方法有直拉法 (CZ) (图 6-1)、磁控控制法 (MCZ) (图 6-2)、悬浮区熔法 (FZ) (图 6-3) 和气相外延 (CVD) (图 6-4)。直拉法是目前最主要的方法,工艺成熟,适于生产中、低阻大直径单晶;悬浮区熔法不用坩埚,能生产高阻单晶,可用于制作高压整流器、可控硅、探测器;磁控控制法是在常规 CZ 工艺中附加一个稳定的强磁场,抑制热对流,可拉出氧含量约为  $5 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$  的无对流条纹的均匀单晶;气相外延适用于生产硅外延片,硅外延片占整个硅片生产的 35%,可以在硅抛光片上直接外延,也可以先作埋层再外延,还可以在蓝宝石、尖晶石等绝缘材料上进行异质外延 (SOS),近年来发展了在非晶态绝缘衬底上外延生长硅单晶的技术 (SOI),目前 SOI 材料中发展较快的两大类是硅注氧隔离 (SIMOX) 和键合硅片 (Bonded wafer)。SOI 材料在提高电路集成度和抗辐射能力,减小漏电流方面明显优于传统的硅材料,并已制成了三维集成电路。

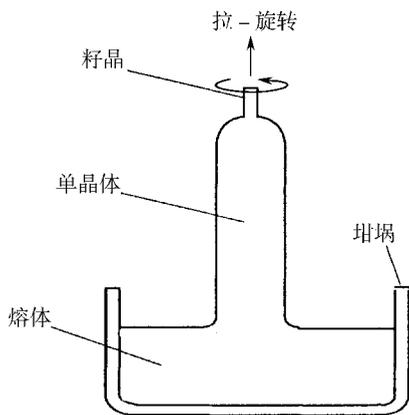


图 6-1 用直拉法制备晶锭示意图

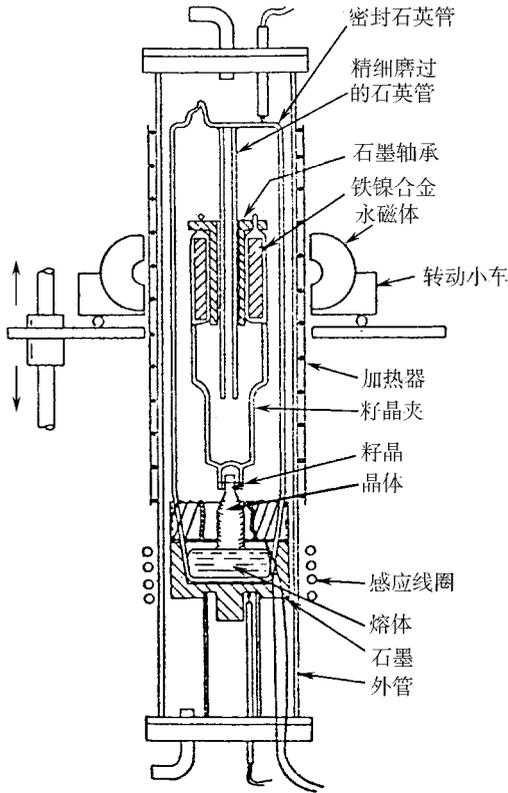


图 6-2 磁控拉晶装置图

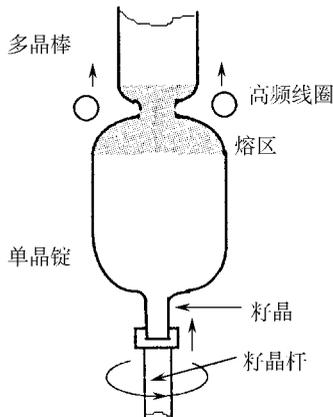


图 6-3 区熔法制备晶锭示意图

硅有许多令人瞩目的性能,其中包括高的力学性能、高度完善的结晶、能够长出大直径晶体、自然资源丰富、其天然氧化物具有很多优异的性能以及成本低等。这些特性使得它的电路集成度达到了很高的水平。硅单晶的直径、长度、纯度和完整性都在不断提高。目前已制备出 300mm 直径的直拉硅单晶,集成电路 (IC) 生产线主流产品采用  $\phi 200\text{mm}$  硅晶片,并且正在向  $\phi 300\text{mm}$  的硅晶片过渡。硅集成电路技术竞争的焦点是动态存储器

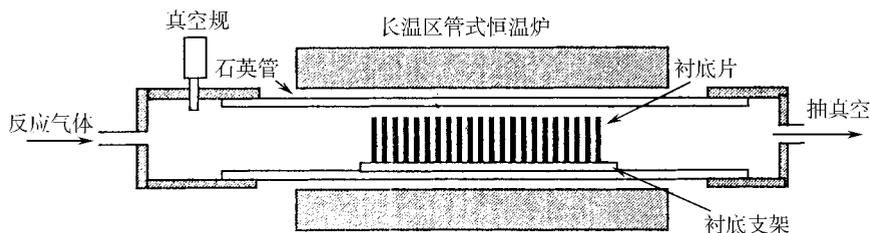


图 6-4 热壁低压 CVD 装置示意图

(DRAM)芯片,提高它的密度可使成本降低,并使数据处理速度增加,小型系统的容量增大。自 70 年代至今,IC 芯片的集成度(每个微电子芯片上集成的器件数)大体每 18 个月翻一番(Moore 定律),其特征尺寸大体每 3 年缩小 $\sqrt{2}$ 倍,一般认为,在一个硅圆片上集成 250 个以上的芯片时,从性能价格比角度看,在经济上才能合理,因此随着 IC 集成度的提高,管芯面积增大,要求晶片直径也越来越大(表 6-1)。

表 6-1 集成电路与硅单晶的发展

年份	1958	1965	1973	1978	1987	1995	1998	2001	2007
集成度	SSI $10^1 \sim 10^2$	MSI $10^2 \sim 10^3$	LSI $10^3 \sim 10^5$	VLSI $10^5 \sim 10^6$	ULSI $> 10^6$	$10^9 \sim 10^{10}$			
存储器/Mb						64	256	1000 (1G)	16G
特征尺寸/ $\mu\text{m}$		10	7	2~3	0.8~1	0.35	0.25	0.18	0.10
硅单晶直径/mm	25	50	100	127	178	200	300	>300	457

一般以动态存储器 (DRAM) 芯片的存储容量来代表 IC 芯片的集成度,用微处理器 (MPU) 芯片的主频来衡量 IC 芯片能达到的速度。目前  $0.25\mu\text{m}$  的 CMOS (互补型金属氧化物半导体) 技术已经开始进入大生产,生产 256 兆 DRAM 开始采用 300mm 的硅片。此外,随着特征尺寸的缩小,集成度的提高以及芯片面积的增大,对硅单晶的完整性提出了更高的要求,这是因为硅材料中缺陷的平均密度和 IC 成品率是一个倒指数的关系;对硅片局域平整度的要求也越来越高,如  $0.35\mu\text{m}$  工艺中,要求  $22 \times 22\text{mm}^2$  区域内不平整度小于  $0.23\mu\text{m}$ ,而  $0.18\mu\text{m}$  工艺要求在  $22 \times 32\text{mm}^2$  内的不平整度小于  $0.12\mu\text{m}$ 。

硅在半导体工业中获得广泛应用,在很大程度上得益于二氧化硅的特殊性质。首先,二氧化硅薄层能有效地掩蔽大多数最重要的受主和施主杂质的扩散,从而为器件制造工艺中的选择扩散提供了最理想的掩膜,使器件的几何图形可以得到精确控制;其次,有氧化膜覆盖的硅表面比自由表面有更好的电特性,因而硅器件比较容易解决表面的钝化问题,容易使器件特性获得良好的重复性和稳定性;此外,由于二氧化硅是一种性能很稳定的绝缘体,将它夹在硅与金属之间构成的金属氧化物—半导体结构,是 MOS 型场效应晶体管 (MOSFET) 的基础。这是一种只利用多数载流子工作的单极型器件。由于通常的化合物半导体材料的氧化物都存在一些尚难克服的缺点,因此硅 MOSFET 是目前唯一能够普遍应用的 MOS 器件。

随着硅材料制备技术的日臻完美和集成技术的长足进步,集成电路已从 60 年代初期

每电路包含数十个元器件的小规模水平,发展到目前每电路包含数百万个元器件的超大规模水平,进入了一块硅片就是一个微处理器的高技术时代。超大规模集成电路技术对半导体材料从两个极端提出十分苛刻的要求:一是单晶片尺寸要大,二是均匀性要好。不但不允许有位错等缺陷,就连空位复合体等微缺陷也会对成品率带来极其严重的影响,因为一个元件的尺寸已缩小到微米甚至亚微米的大小。硅材料的制备技术目前已能完全适应这一需要,无层错的大直径( $\geq 250\text{mm}$ )硅锭在几个主要的半导体工业发达国家都能生产。我国目前也能控制直径 $200\text{mm}$ 以上的优质单晶硅。

电力半导体器件,包括正在快速发展起来的功率集成电路,要求其制作材料有相当高的纯度,相当好的纵向和径向均匀性以及相当大的尺寸。目前,尽管碳化硅和金刚石等已被证实是比硅更优越的制作电力电子器件的材料,但由于其制备技术还很不成熟,在实际应用中的这类器件目前还都是用硅单晶,主要是区熔硅单晶来制作的。功率器件的电压承受能力首先决定于材料的电阻率,用直拉法很难获得电阻率能够满足 $1000\text{V}$ 以上器件要求的硅材料。同时,硅材料中的氧、碳含量对大功率器件的特性还有不良影响,而直拉硅单晶不仅纯度不够高,氧、碳含量也不易控制,因而制造电力电子器件要用氧、碳含量较低(小于 $10^{17}$ 原子/ $\text{cm}^3$ )的区熔硅。目前,最高功率水平的晶闸管所采用的区熔单晶硅片的直径已超过 $100\text{mm}$ ,其正反向阻断电压高达 $6000\text{V}$ 以上(高压整流器的单管耐压能力可高达 $10000\text{V}$ ),电流容量可超过 $3000\text{A}$ 。不过,随着容量要求的进一步提高,要用区熔法提供更大直径硅单晶也比较困难。于是,采用在直拉单晶炉的热场内施加横向或纵向磁场的所谓磁场拉晶技术。这种方法是利用外加磁场阻止硅熔体的流动,增加其运动粘滞系数,从而削弱坩埚壁在晶体生长过程中对熔体的污染。这样就可以降低直拉单晶的氧、碳含量,极大的改善掺杂均匀性。而且,采用直拉法还易于生产大直径的硅单晶。

材料工艺的进步,同样是功率集成电路开发和发展的基础。实现功率集成,首先要解决功率器件与微电子电路的隔离问题。目前使用的隔离方法主要有pn结隔离、自隔离和介质隔离三种。采用前两种隔离方法的功率集成电路的高温特性都不够好,因为隔离结的反向漏电流会随着结温的升高而增大,使各隔离器件在高温下的相互干扰加重。介质隔离是指用氧化硅或氮化硅进行的隔离。由于这些材料有很好的热稳定性,介质隔离是功率集成电路特别是高压集成电路的优选方式。硅在绝缘衬底上的外延生长技术(SOI)和硅片直接键合技术(SDB)的开发和应用,使这个问题得到了比较完满的解决。

### 6.2.1.2 硅材料的基本特性参数及其影响因素

最重要的半导体材料参数通常包括:禁带宽度、临界雪崩击穿电场强度、介电常数、载流子饱和速度以及载流子迁移率、载流子密度、少数载流子寿命等。其中,前四个参数对一种选定的半导体材料而言,在器件制造过程和器件运用过程中不会变化或变化不大,但在不同材料之间有较大差异,可称之为半导体的基本属性参数。这些参数是我们在根据器件特性的需要进行材料优选时重点考虑的因素。利用其中的一个或几个,可以表示某些器件特性的材料限度,即构成所谓材料品质因子(figure of merit)。我们可以利用材料品质因子来评价不同材料对某一种或某一类器件的适用程度,从而达到优选材料的目的。载流子密度、迁移率和寿命这三个参数的特点是易变,且变化范围很大,对一种确定的半导体材料而言也无确定大小。而且,这三个参数不仅会随着材料制备条件而变,也会在器件制造过程乃至器件运用过程中发生很大变化。因而在不考虑材料优化问题的前提

下,对于一种选定的材料,例如硅这种目前广泛用来制造各种电子器件和集成电路的材料,这三个参数的选择和控制,是决定器件工作特性的关键。我们称之为半导体的基本参数。对于这些参数的深刻认识,是正确设计器件及其制造工艺的基础,也是精确模拟器件特性的基础。

硅是最典型的半导体材料,也是最容易制备的材料,半导体硅目前仍然是制造各种电子器件和集成电路的主要材料,下面论述将主要针对硅。

### 1. 迁移率

迁移率  $\mu$  定义为自由载流子在单位电场作用下的平均漂移速度。在非强电场范围,半导体中无论电子或空穴,其迁移率皆为常数,大小与电场无关。但在强电场下,自由载流子的平均漂移速度随电场变化的关系偏离线性,并在电场足够强时逐渐趋于饱和。这时,迁移率不再是常数,而是随着电场的增高而减小。与电场大小有关的迁移率被称作微分迁移率。因而微分迁移率可作为区分电场强弱的标志。微分迁移率可正可负。砷化镓中的电子在  $3 \times 10^5 \sim 2 \times 10^6 \text{ V/m}$  的电场范围内具有负微分迁移率。这时,其平均漂移速度随着电场的增高而减小。但是,硅、锗等大多数常用半导体的电子和空穴,以及砷化镓的空穴,在甚至更高一些的电场范围内也未发现具有负微分迁移率。

载流子迁移率  $\mu$  是决定半导体材料电阻率  $\rho$  大小的两个重要参数之一。当一种导电材料具有密度可相比拟的电子和空穴时,其电阻率

$$\rho = \frac{1}{q(n\mu_n + p\mu_p)} \quad (6-1)$$

式中  $q$  是电子的电荷量,  $n$  和  $p$  分别是电子和空穴的密度,  $\mu_n$  和  $\mu_p$  分别是电子和空穴的迁移率。对于电子和空穴的密度有数量级以上差别材料,上式的分母只保留密度较高的一项,即多数载流子项。室温下,轻掺杂硅中的电子迁移率为  $1350 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$ ,而空穴迁移率仅有  $480 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$ 。其他常用半导体材料也基本上都是电子迁移率高于空穴迁移率。因此,功率 MOSFET 通常采用 n 沟道结构而不采用 p 沟道结构。

载流子迁移率是决定半导体器件工作特性的一个非常重要的基本特性参数。众所周知,在非零温度和零电场条件下,半导体的自由载流子作无规则热运动,尽管其热速度可能很高,但其宏观位移为零;当外加一非零电场于半导体之上时,其中的载流子将从电场获得沿电场方向或反电场方向的加速度,但其漂移速度并不会随着时间的推移而无限累积,而是保持在一个与电场大小有关的定值。这里,散射对载流子的运动方式起着重要的作用。在电场不是很强的情况下,载流子的平均漂移速度与电场大小成正比。其比例常数即迁移率。

室温下硅中电子和空穴的迁移率随掺杂浓度的变化规律曲线,如图 6-5 所示。图中可见,硅中电子和空穴的迁移率在室温下都有一个对掺杂浓度十分敏感的区域,这个区域大约在  $10^5 \sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  范围。在此范围之外,无论是掺杂浓度更低还是更高的区域,两种载流子的迁移率都基本不随杂质浓度的变化而变化。图中还可看到,电子和空穴的迁移率在重掺杂区域的差别逐渐缩小。

### 2. 载流子密度和电阻率

电阻率是半导体材料最主要的特征参数之一,是由载流子密度和迁移率这两个基本

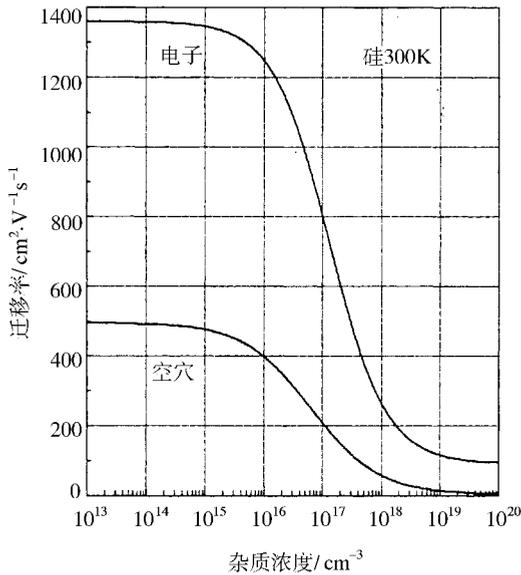


图 6 - 5 轻掺杂硅中电子和空穴的迁移率随掺杂浓度的变化

参数共同决定的,在迁移率不变的情况下,则完全由载流子密度决定。对于掺杂浓度较低的硅,室温下杂质完全电离,载流子迁移率也基本保持为常数,其电阻率也就完全由掺杂浓度决定。因此,电阻率常被看作材料纯度的反映,高阻材料通常具有较高的纯度。

从理论上说,半导体具有电子和空穴这样两种电荷极性相反的自由载流子。这是半导体与金属的主要区别之一。纯净的、晶格完整无缺的半导体都可具有等量的电子和空穴,但杂质和缺陷可使其变成仅由一种极性载流子占压倒多数的半导体。绝大多数半导体都既可成为以电子为多数载流子的 n 型半导体,也可成为以空穴为多数载流子的 p 型半导体。但也有少数化合物半导体,如 CdS 和 ZnS 只有 n 型,很难由掺受主杂质的方法使空穴成为其中的多数载流子。ZnTe 则正好相反,只能空穴导电。

对于未被掺杂的半导体,其电阻率被称为本征电阻率,相应的载流子密度被称作本征载流子密度。

对于硅,在  $T < 700\text{K}$  温度范围内,其本征载流子密度与温度成指数函数关系,如图 6 - 6 所示。这种变化规律对其他半导体材料也一样。室温下硅的本征电阻率值为  $2.5 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

对于室温下的硅,其本征载流子密度随掺杂浓度的改变规律如图 6 - 7 所示。可见掺杂条件对硅本征载流子密度的影响是不可忽视的。

### 3. 少数载流子寿命

少数载流子寿命(少子寿命)系指半导体中因外界激励引起载流子密度偏离平衡状态,并当这种激励被取消之后,恢复到热平衡状态的弛豫过程所需的时间。在恢复过程中,过剩载流子密度随时间的变化表示为:

$$\left. \begin{aligned} \Delta n_t &= \Delta n_0 e^{-t/\tau_n} \\ \Delta p_t &= \Delta p_0 e^{-t/\tau_p} \end{aligned} \right\} \quad (6 - 2)$$

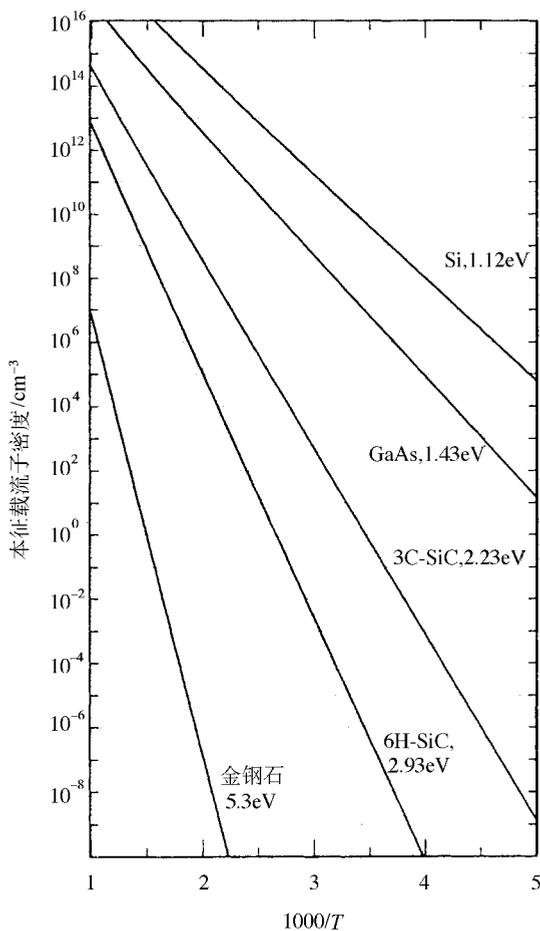


图 6 - 6 本征载流子密度与温度的关系 (材料名称后面的数据为室温下的禁带宽度)

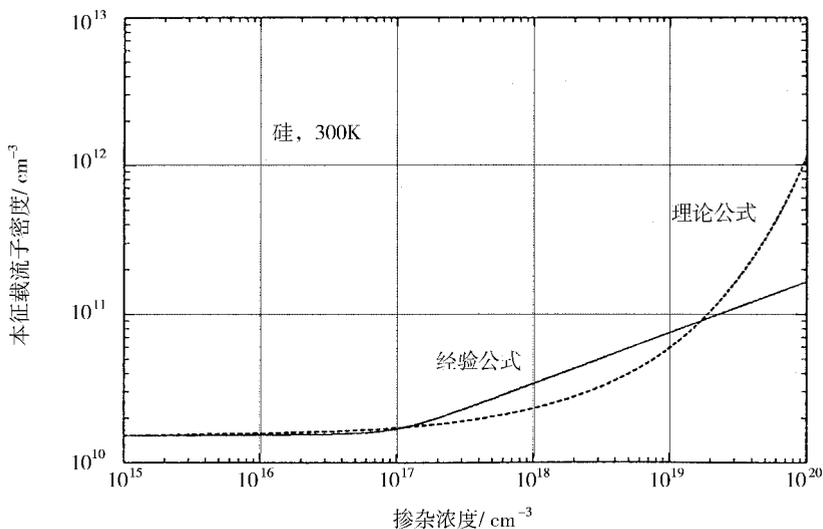


图 6 - 7 硅在室温下本征载流子密度随掺杂浓度的变化

式中  $\Delta n_0$  ( $\Delta p_0$ ) 为  $t=0$  时的过剩载流子(空穴)密度,  $\Delta n_t$  ( $\Delta p_t$ ) 为  $t$  时刻的过剩载流子(空穴)密度  $\tau$  为弛豫的时间常数, 可以证明  $\tau$  即为过剩载流子的平均存在时间, 即少数载流子寿命。式 6-2 表明, 当恢复过程进行到  $\tau_p$  或  $\tau_n$  时刻, 过剩载流子密度仅为稳定激励时的  $1/e$  (常数  $e \approx 2.73$ )。

晶体内的过剩少子可以直接复合, 也可以通过复合中心(杂质和缺陷)实现间接复合, 在大多数半导体中, 后者在复合过程中处支配地位。因此, 少子寿命对半导体材料的纯度和晶体结构的完整性异常灵敏, 是可以用于表征材料纯度和结构完整性的重要参数。利用少子寿命测量可感知密度低至  $10^{11}/\text{cm}^3$  量级的杂质或缺陷, 因而在半导体器件和集成电路工艺中, 少子寿命测量已成为生产线工艺水平及净化程度的测试手段。

另一方面, 少数载流子寿命又是决定器件工作特性的重要材料参数, 材料中的缺陷和杂质对器件特性的影响在许多方面是通过少子寿命反映出来的, 因此, 在器件设计和制造工艺中对少数载流子寿命的控制已成为优化器件特性的重要手段。

少子寿命也是一个对晶体结构的完整性异常灵敏的参数。原始区熔硅中的少子寿命通常可高达  $1 \sim 3\text{ms}$ , 而辐照后尚未退火的硅中少子寿命却会短到难以测量。在高温热处理过程中, 随着辐照缺陷的消失, 少子寿命会不断地得到恢复, 但不能恢复到原始材料的寿命值。退火后最终能达到的寿命值与晶体辐照之前的结构完整性关系很大, 而与辐照剂量的关系不大。对于无位错的原始单晶来说, 具有生长微缺陷的区域, 其少子寿命在退火后的恢复值与原始值相差较大, 而没有微缺陷的区域, 差别较小。在微缺陷被显示后呈小丘状的单晶中, 少子寿命在中子嬗变掺杂 (NTD) 前后的变化较大。这些小丘状微结构可能是金属杂质的沉淀。同一块 NTD 硅中, 不同部位的少子寿命最高值和最低值可相差 30 倍。使用吸除气氛, 并将退火温度适当提高, 采用适当的冷却速率以不致产生残留的退火效应。譬如, 以  $20^\circ\text{C}/\text{h}$  的速率把已在  $1000^\circ\text{C}$  退火 1h 的 NTD 硅缓慢降温到  $650^\circ\text{C}$ , 以消除其中的辐照缺陷, 然后从  $650^\circ\text{C}$  快速冷却到室温, 以避免在  $450^\circ\text{C}$  附近形成与氧相关的热施主。用这种方法通常可获得较高的少子寿命。

根据经验, 在电阻率不是特别高的情况下, NTD 硅最终能达到的少子寿命在数值上大体是其电阻率值的  $1 \sim 5$  倍 (分别以  $\mu\text{s}$  和  $\Omega \cdot \text{cm}$  为单位)。在电阻率很高时, 少子寿命往往不能按比例增长, 目前, NTD 硅的电阻率最高已达  $30000\Omega \cdot \text{cm}$ , 相应的少子寿命只有  $1000\mu\text{s}$ 。

表 6-2 列出了用不同方法得到的三组硅样品的电阻率均匀性测试结果。比较一下可以看出, NTD 硅的均匀性通常要比用常规方法制备的单晶硅好  $2 \sim 3$  倍。

总而言之, 同常规掺杂相比, 中子嬗变掺杂可以极大地改善材料的电阻率均匀性, 只要退火工艺掌握得好, 使用 NTD 硅制造功率器件会带来如下好处:

- ① 以较高的精度控制器件的雪崩击穿电压;
- ② 使雪崩击穿在结的各处处趋于一致, 从而使器件获得更大的承受浪涌电压的能力;
- ③ 不必考虑基区宽度的裕度, 以最窄的基区满足击穿电压的设计要求, 从而降低了通态压降;
- ④ 正向导通时, 电流分布均匀, 也对提高器件承受浪涌电流的能力有利。

正是由于这些原因, NTD 硅才在制造功率器件的材料中占了优势, 并因此大大推动了半导体 NTD 技术的发展。

表 6-2 NTD 硅与常规方法制备的硅在电阻率均匀性方面的比较

组别	制备方法	平均电阻率/ $\Omega \cdot \text{cm}$	电阻率波动( $\pm\%$ )
1	区熔单晶,NTD	30	4.5
	直拉单晶,常规掺杂	30	16.0
2	区熔单晶,NTD	70	6.0
	区熔单晶,常规掺杂	80	17.0
3	区熔单晶,NTD	155	5.2
	区熔单晶,常规掺杂	160	17.0

### 6.2.1.3 硅单晶中的微缺陷及氧和碳

在硅材料的发展过程中,人们曾把拉制无位错单晶作为提高材料性能和器件成品率的最高要求,但在实践应用中发现无位错单晶硅中存在微缺陷。其中有一类称为旋涡缺陷,人们对它们研究得比较深入广泛,下面要讨论此类微缺陷。

区熔单晶中微缺陷研究开展得较早,文献较多,对其分类及特征大致如表 6-3 所示,但对其形成原因和本质的研究又提出多种模型,如早期迪考克的“空位团模型”,后来较为流行的有“非平衡间隙原子模型”和“平衡间隙原子模型”,还有人提出“液滴模型”、“ $\text{Si}_4\text{C}_4$  复合体”、“纯空位模型”等,目前还没有统一的理论解释微缺陷的形成。直拉单晶中微缺陷和区熔单晶中微缺陷在成因和性质上又很不相同。

表 6-3 硅单晶中的微缺陷

缺陷类型	单晶生长速率/ $\text{mm} \cdot \text{min}^{-1}$	缺陷分布位置	缺陷浓度/ $\text{cm}^{-3}$		蚀坑直径/ $\mu\text{m}$
			腐蚀法	缀饰法	
A	2.40~4.5	沿生长条纹	$10^8 \sim 10^9$	$10^6 \sim 10^7$	30~120
B	5.0	沿生长条纹	$10^9 \sim 10^{10}$	$\sim 10^9$	3~18
C	6.0	B 区和无位错区之间	$10^{10} \sim 10^{11}$	$\sim 10^7$	0.3~3.0
D	>6.0	中央随机分布	$10^{10} \sim 10^{11}$	$\sim 10^{10}$ 不易缀饰	0.9~1.0

微缺陷的存在引起人们的极大重视。在微缺陷上会产生微沉淀及层错,使器件性能变坏,如导致 p-n 结漏电流增大,载流子迁移率降低,对大规模集成电路会带来更大的危害,所以微缺陷已成为影响器件成品率的重要因素。

由于原材料和生长时气氛和环境玷污的影响,硅单晶中一般都有一定数量的氧和碳。如 CZ-Si 中氧含量可达  $10^{18} \text{cm}^{-3}$ , 碳  $10^{16} \text{cm}^{-3}$ , FZ-Si 中氧可达  $10^{15} \sim 10^{16} \text{cm}^{-3}$ , 碳  $10^{15} \text{cm}^{-3}$ , 因此硅中氧、碳一直是人们研究的重要课题。

氧在硅中大部分处于间隙位置,形成 Si-O-Si 键,在  $1106 \text{cm}^{-1}$  处产生红外吸收带,它与空位复合还产生  $836 \text{cm}^{-1}$  红外吸收带,氧在硅中一般认为有二个施主能级,三个受主能级,扩散系数为  $D = 0.23 \exp(-2.561 \pm 0.005/k_B T)$ 。氧在硅中的作用有害也有利,因此应综合考虑其含量与作用。

对氧含量较高的 CZ-Si,热处理时会产生热施主(450 左右)或新施主(550~800

长时间处理) ,在 1000 以上氧以  $\beta$ - $\text{SiO}_2$  微沉积形式析出 ,高于 1300 热处理氧重新处于分散的间隙位置。关于新施主的结构和产生机理至今还不很清楚。

施主的出现和消失 ,使材料电阻率变化 ,器件电参数不稳定 , $\text{SiO}_2$  沉淀会影响器件特性 ,氧还有助于形成微沉淀、氧化层错和外延层错。另一方面氧达到  $4.5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$  以上 ,有钉扎作用 ,增强硅单晶的机械强度 ,而氧沉淀可以吸除其他杂质和缺陷 ,成为制备硅片完整层的有益缺陷。

碳在硅中为替位式 ,是非电活性杂质 ,高碳样品在  $830 \text{cm}^{-1}$  处有 Si - C 吸收峰 ,热处理时在 450 析出沉淀物 SiC ,700 时溶质碳开始消失。其在硅中扩散系数为  $D = 0.33 \exp\left(-\frac{2.9 \pm 0.25}{k_B T}\right)$ 。

碳对硅器件有害 ,应尽量减少其含量。

为了消除缺陷给材料和器件带来的危害 ,人们一直是从如下两个方面去努力 :

### 1. 消除缺陷

通过提高原材料的纯度 ,改善多晶、籽晶、衬底的质量 ,改进材料加工技术、单晶制备、热处理和器件制造工艺 ,控制氧、碳、氮和其他杂质含量和均匀分布 ,改善超净条件 ,减少玷污等措施来消除缺陷 ,制备高度完整的晶体。

### 2. 利用缺陷

实践证明 ,完全消除缺陷是难于实现的 ,人们就通过控制并利用在拉制和加工过程中产生的缺陷 ,来保证和提高集成电路的性能 ,有人称之为“缺陷工程” ,具体方法很多 ,可分为两类。

① 内吸除 ,又称“本征吸除”(IG)。主要用于间隙氧含量较高的硅片 ,具体做法是用 CZ 硅片在一定热处理制度下 ,使硅片内部生成氧沉淀、位错、层错等缺陷复合体 ,而在距表面的一定深度内形成无氧层 ,硅片内部缺陷通过和表面层内杂质、缺陷交互作用 ,对表面吸除 ,获得表面完整层(DZ)的优质硅片。

② 外吸除 ,利用外部因素来处理硅片 ,减少硅片表面活性层(有源区)的污染和防止缺陷的产生。常用的外吸除方法有在背面制造划伤或研磨伤痕 ,离子注入 ,扩磷、硼 ,引入错配位错 ,附一层  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜 ,激光照射 ,声波冲击等产生畸变场 ,以及通过热处理吸除表面区的杂质和缺陷 ,从而获得 DZ。

试验表明 ,内吸除和外吸除工艺配合还可以产生更好的作用 ,而且适用于低氧含量硅片。

应用硅材料制作的半导体器件主要有晶体二极管、三极管 ,集成电路(利用整流效应、少子注入) ,热敏电阻(利用热电效应) ,霍尔器件(利用霍尔效应) ,变容二极管(利用 p - n 结电容效应) ,混频二极管(利用肖特基势垒效应) ,光敏电阻(利用光电效应) ,光电二极管(利用光电导和光伏效应) ,雪崩光电二极管(同上) ,雪崩渡越二极管(利用 p - n 结雪崩倍增效应) ,半导体探测器(利用内光电效应) ,核辐射探测器(利用本征激发和杂质电离) ,晶闸管(利用整流效应) ,太阳能电池(利用光生伏特效应的)。近来稀土掺杂硅材料也取得重要进展 ,如掺钕硅有发光现象 ,并成功研制出发光二极管 ,标志光电子研究与应用中的重大突破。1990 年首次在室温下观测到多孔硅的可见光光致发光 ,又开始了对硅光电子集成电路的探索。

## 6.2.2 化合物半导体材料

化合物半导体大多是由元素周期表中间部分的某两种或两种以上元素化合而成的,而且最主要的两类化合物半导体的组成元素是关于IV族元素对称的III、V族和II、VI族。我们知道,大多数化合物半导体与元素半导体一样靠共价键把原子结合在一起,但含有程度不同的离子键成分,而离子键的比例则随其组成元素在周期表中距离的拉开而增大,即II-VI族化合物的离子键成分比III-V族化合物大。因此化合物半导体的许多物理性质都与它们的组成元素在周期表中的位置有关,并且有一定的规律。譬如所有完全由IV族元素组成的元素半导体和化合物半导体的能带结构都是间接跃迁型,III-V族化合物以砷化镓为界,平均原子序数比它小的才是间接跃迁型,而II-VI族化合物全都是直接跃迁型。

### 6.2.2.1 GaAs、InP 材料

GaAs 和 InP 是微电子和光电子的基础材料,为直接带隙,具有电子饱和漂移速度高,耐高温,抗辐照等特点,在超高速、超高频、低功耗、低噪声器件和电路,特别是在光电子器件和光电集成方面占有独特的优势。目前世界 GaAs 的生产量约为 50 吨,其中以低位错密度的 VGF 和 HB 方法生长的  $\phi 2'' \sim 3''$  的 GaAs 衬底为主,近年来,为满足高速移动通信的迫切需求,大直径(4"和6")的 SI-GaAs 发展很快,美国摩托罗拉公司正在筹建  $\phi 6''$  SI-GaAs 集成电路生产线。InP 具有比 GaAs 更优越的高频性能,然而遗憾的是研制  $\phi 3''$  以上大直径 InP 单晶的关键技术至今尚未突破,以至价格居高不下。

GaAs、InP 单晶的发展趋势是:1)增大晶体直径,目前  $\phi 3'' \sim 4''$  的 SI-GaAs 已用于大生产,预计 21 世纪初的头几年  $\phi 6''$  的 SI-GaAs 也将投入工业应用;2)提高材料的电学和光学微区均匀性;3)降低单晶的缺陷密度,特别是位错;4)GaAs 和 InP 单晶的 VGF 生长技术发展很快。

#### 1. GaAs

化合物半导体中,以砷化镓研究得最为深入、应用也最广泛。与硅相比,砷化镓的禁带稍宽一点,有利于制作需要在较高温度下工作的器件,但其热导率较低,不适合于制作电力电子器件。砷化镓的另一特长是其电子迁移率很高,约为硅中电子迁移率的 5 倍(表 6-4)。因此,砷化镓晶体管必然有较高的工作频率,用砷化镓集成电路装备起来的计算机,在运算速度上必然比用硅集成电路装备起来的计算机快得多。目前,砷化镓集成电路已开始应用于军事设施。由于砷化镓比较能够全面满足军事应用对整机小型化、高速化和抗辐射的要求,军事应用成为砷化镓材料研究和开发的巨大动力。激光器、探测器、高速器件和微波二极管是砷化镓在当前最成熟的一些应用。

表 6-4 Si、Ge 和 GaAs 有关数据比较

	Ge	Si	GaAs
能隙/eV	0.67	1.12	1.43
电子迁移率/ $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	4000	1800	9000

GaAs 为闪锌矿结构,密度为  $5.307 \text{g/cm}^3$ ,主要键合形式为共价键,还有离子键,键长  $2.44 \times 10^{-10} \text{m}$ ,熔点较高为 1238,具有非中心对称性,对晶体的解理性、表面腐蚀和晶

体生长都有影响。GaAs 的能带结构为直接跃迁型, 有较高的发光效率, 是制作半导体激光器和发光二极管优先选用的材料; 利用 GaAs 的双能谷及其所特有的负微分迁移率特性, 可用来制作耿氏二极管和耿氏功能器件。

GaAs 在室温下禁带宽度为  $1.43\text{eV}$ , 比 Si、Ge 宽得多, 器件工作温度达到  $450^\circ\text{C}$ , 可用作高温、大功率器件。室温下电子迁移率为  $9000\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ , 也比 Si、Ge 高, 所以 GaAs 器件具有高频、高速特性。

GaAs 禁带中浅杂质电离能小, 器件有良好的低温特性, 也易于制成简并半导体, 宜于制作隧道二极管。

通常在 GaAs 中掺 Te、Sn 或 Si 制备 n 型半导体, 掺 Zn 制备 p 型半导体, 掺 Cr、Fe 制备半绝缘的高阻 GaAs, 而半绝缘 GaAs 是场效应晶体管集成电路的基底材料。

GaAs 单晶的制备有两个需要解决的重要问题, 一是 GaAs 的合成, 二是砷蒸气压的控制, 当前主要方法有: 水平舟生长法 (HB) (图 6-8) 和液封直拉法 (LEC)。HB 法又称横拉法, 它与锗的水平区熔法相似, 可控制掺杂低位错 GaAs 的单晶。LEC 法用  $\text{B}_2\text{O}_3$  覆盖, 可在高压下大批量生产大直径定向单晶, 用于集成电路。80 年代, 国际上应用 LEC 法研制成功不掺杂的半绝缘砷化镓 (SI-GaAs) 单晶, 其热稳定性好, 直径大, 而且可控, 基本上可满足现有微电子器件和电路的需要, 但在位错密度、均匀性方面还有待提高。GaAs 的外延生长主要用气相外延、液相外延、分子束外延 (MBE) 和金属有机化合物气相淀积 (MOCVD) 等, 外延材料质量大大提高, 而且可以制备异质结构、多层、超薄层超晶格等多种结构。

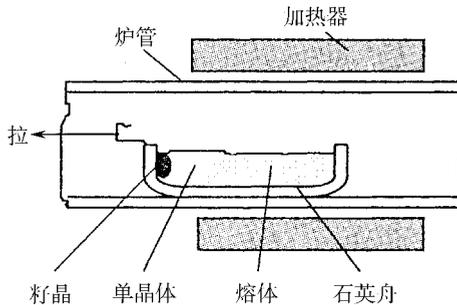


图 6-8 水平舟生长法实验装置示意图

制备 GaAs 这样含有高蒸气压成分的晶体时, 原料须置于密封容器, 譬如真空密封的石英管中。否则, 易挥发组分在高温下挥发散失后, 无法生长出结构完美的理想晶体。此外, 为了保持晶体生长过程中易挥发组分的化学配比, 往往采用两段温区式的装置, 即将易挥发组分的原料置于独立温区加以控制, 让与之连通的另一温区中熔体在其饱和蒸气压下缓慢凝结为晶体。

在使用密封容器的时候, 可以将炉子和容器都竖起来。这就是立式布里奇曼法。

从长远的观点看, GaAs 可望成为硅微电子技术的竞争对手, 并具有比相应硅器件明显的优势。GaAs 及其他化合物半导体 (InP、InSb、HgCdTe) 将在微波和毫米波器件、电路器件及其他波段 (如红外和可见光) 器件、电路制备上发挥重要作用。虽然 GaAs 集成电路制造技术目前有了进展, 但与硅技术相比, 还有差距。2000 年硅半导体器件达到

0.12 $\mu\text{m}$  线宽, 1Gb 静态随机存储器, 产业规模数千亿美元, 而砷化镓等化合物半导体的产业规模约低两个数量级, 集成度较硅也有比较大的差距。国外用于制备超高速集成电路的 4 英寸 GaAs 晶体已商品化, 6 英寸的已研制成功。在海湾战争中, 美国已将 GaAs 材料用于卫星和雷达的微波器件 (如微波输出用的 GaAs 功率场效应晶体管、低噪声 GaAs 场效应晶体管、微波双极晶体管等)。在米粒般大小的 GaAs 芯片上集成微波功能电路, 使低空导弹未制导收发机系统的体积减小上百倍, 使战略导弹可放出无数微型干扰器, 达到隐身目的, 大大增强突防能力; 在电子对抗中实现脉间干扰使敌方雷达失效 (需要 100MHz 以上的 A/D 转换器); 做成宽带接收机, 提高电子侦察卫星能力, 增加电视广播卫星容量和频段及导航定位卫星能力; GaAs 超高速数字集成电路、GaAs 超高速智能计算机在航空、航天领域的三维图像处理和数据处理中均有十分重要的作用。

## 2. InP

InP 是另一种重要的化合物半导体材料, 其性能优于 GaAs, InP 器件耐高压, 电子速度更快, 并有较高的功率处理能力。InP 单晶材料由于具有电子极限漂移速度高 (工作频率高)、耐辐照性能好、导热好以及可进行光化学反应刻蚀等优点, 受到了高度重视。InP 单晶生长和工艺技术几乎与 GaAs 同时开始, 发展很快。目前采用的 InP 晶体生长方法列于表 6-5。与 GaAs 晶体的生长技术类似, 主要包括: LEC 法, 全覆盖液封直拉技术 (FEC), 垂直梯度凝固技术 (VGF) 和气压控制 (无覆盖剂) 直拉法 (VCZ) 等。表 6-5 中比较了几种生长方法的优缺点。其中 LEC 法已广泛用于工业生产, 其余方法还在发展之中。

表 6-5 InP 晶体生长方法优缺点比较

生长方法	生长速度	位错密度/cm <sup>2</sup>	直径/英寸	产量
LEC	快	10 <sup>4</sup> ~ 10 <sup>5</sup>	2 ~ 3	高
VCZ	慢	10 <sup>2</sup> ~ 10 <sup>3</sup>	2 ~ 3	中
VGF	慢	10	0 ~ 2	低
FEC	慢	10	0 ~ 2	低

InP 亦为闪锌矿结构, 禁带宽度为 1.33eV, 比 GaAs 窄, 能带性质为直接跃迁型, 磷化铟以其能带结构方面的特色, 作为比砷化镓更优越的耿氏二极管材料而受到极大关注, 主要用于研制微波和毫米波器件, 同时还被大量用作异质结激光器的衬底。

### 6.2.2.2 SiC、GaN 等高温半导体材料

军事工业、飞机发动机和宇航等产业要求研制可在 500 ~ 600 温度范围内工作的电子器件。目前广泛使用的半导体硅器件, 其工作温度一般不超过 200。半导体器件在高温工作时, 存在多种破坏器件的因素, 例如, 二极管的反向热击穿、功率晶体管的二次击穿和整流二极管的正向烧损等。p-n 结区载流子输运过程所产生的热量, 除部分耗散外, 其余部分均将提高结区的温度。其结果导致本征激发载流子的进一步增多, 该部分电流又产生更多的热量。半导体器件在低温工作时, 产生和耗散的热量一般可达到动态平衡, 而仅仅使结区的工作温度略高于环境温度而已。但是在高温工作时, 上述产热机制加剧, 产生和耗散的热量无法达到平衡, 在半导体器件内产生不可恢复的破坏。无源半导体

器件的工作温度一般可高于有源半导体器件,主要是受本征激发的限制。当本征激发产生的载流子浓度接近材料的掺杂浓度时,半导体材料电学性能的热稳定性极差,从而无法正常工作。半导体材料中本征激发的载流子数量,近似地正比于  $\exp(-E_g/kT)$ ;  $E_g$  为禁带宽度,  $k$  为玻耳兹曼常量,  $T$  为半导体的工作温度。综合上述分析,为提高半导体器件的工作温度,不论是有源器件还是无源器件,都应该选  $E_g$  大、高温性能稳定的半导体材料。表 6-6 给出目前深入研究的两种主要的高温半导体材料(金刚石和  $\beta$ -SiC)与硅和砷化镓半导体材料特性的比较。

表 6-6 不同半导体材料的性能比较 (在 300K)

性能	金刚石	$\beta$ -SiC	Si	GaAs
禁带宽度/eV	5.45	2.3	1.11	1.43
饱和电子速度/ $10^7 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$	2.7	2.5	1.0	2.0
载流子迁移率 / $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$	电子 2200 空穴 1600	1000 50	1350 480	8500 400
击穿场强/MV $\cdot$ cm	10	4.0	0.5	0.6
介电常数	5.7	9.7	11.9	12.5
热导率/ $\text{W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	20	5.0	1.45	0.5
约翰逊品质因数(对 Si 的比率)	8206.0	1137.8	1.0	6.9

### 1. SiC

碳化硅是最早研究的高温半导体材料,晶格结构有密排六方( $\alpha$ )和体心立方( $\beta$ )两类,六方  $\alpha$ -SiC 有多种异形体,是由密排面(基面)排列程序的改变而形成的,立方  $\beta$ -SiC 具有闪锌矿结构,是低温的稳定相,立方  $\beta$ -SiC 向六方  $\alpha$ -SiC 转变的温度是 2000。事实上在高温时,六方  $\alpha$ -SiC 结构和立方  $\beta$ -SiC 结构的自由能差别不大,在相当的温度范围内  $\alpha$ -SiC 和  $\beta$ -SiC 可以同时存在。例如,当温度高至 2700 时,在一定的工艺条件下,仍可形成立方  $\beta$ -SiC 结构,而另一方面,在 1400~1500 的温度范围,也可以得到六方  $\alpha$ -SiC 结构的晶体。

两种晶体结构的碳化硅均属半导体材料,其能隙宽度随结构而变化,根据热和光学测量结果,碳化硅材料的能隙宽度在 2.39eV(立方)至 3.33eV(六方 2H)的范围内变化,具体数据见表 6-7。碳化硅经掺杂可以分别得到 n 型和 p 型材料,与硅、锗半导体材料相似,三族元素起受主作用,而五族元素起施主作用。在通常的掺杂半导体碳化硅材料中,铝、硼和氮分别是 p 型和 n 型掺杂元素。高纯碳化硅晶粒是无色的,含有大量铝杂质的 p 型碳化硅晶粒是黑色的,通过氮扩散而呈 n 型导电特性的晶粒是绿色的。根据载流子浓度随温度变化的关系,推导得碳化硅材料中氮施主的活化能是 0.08eV,而铝和硼受主的活化能却高达 0.25eV。硅、锗半导体中的掺杂元素在室温条件下已基本电离,但碳化硅半导体材料的情况却不尽相同,在 300K 的温度范围, p 型材料电导随温度的变化仍相当剧烈,该现象对碳化硅器件的设计有着重要的影响。

生长高纯、结构完整并可控制掺杂浓度的碳化硅单晶,是制备高质量碳化硅器件的基础。在常压下,碳化硅不存在液体相,因此无法采用通常拉制半导体硅、锗单晶的方法,除非单晶炉内压力高于 10 万个大气压。生长半导体碳化硅晶体,主要有三种方法:①升华法。碳化硅在惰性气体气氛下加热至 2500 范围进行升华,并在预先放置的碳化硅籽晶上沉积、长大。利用该方法,在晶体生长的同时,材料也得到纯化,因此适用于电子级碳化硅晶体生长。②气体热解法。在生长室内通入混合的反应气体,例如  $\text{SiCl}_4 + \text{C}_7\text{H}_8 + \text{H}_2$  或  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3 + \text{H}_2$ ,在 1400 ~ 2200 温度范围内,气体经热解而反应生成碳化硅晶体。该方法的特点是,生长温度较低,且反应气体先经纯化后,可生长高纯晶体。③过饱和溶体法。在熔融的硅溶剂中(约 1700 )溶入过量的碳原子,在适当的温度梯度环境下,碳化硅将在插入熔体中的籽晶上沉积而长大。鉴于上述方法生长得到的碳化硅晶粒尺寸通常在毫米级尺度,为制备可加工器件的衬底,材料的切割和表面制备等加工工艺相当困难。为此发展了异质外延技术,成功地在大面积的抛光硅片表面沉积单晶薄膜。 $\beta$ -SiC 和 Si 虽然具有相同的立方结构,但是点阵常数分别为 4.36Å 和 5.43Å,晶格失配度高达 20%。因此,在硅衬底上直接生长的 SiC 单晶薄层中有大量的线缺陷和面缺陷,大大影响了器件的质量,在相当一段时间内成为碳化硅器件发展缓慢的原因之一。直至 1983 年才掌握了生长高质量外延层的工艺,采用生长极薄的缓冲层(约 20nm),以降低碳化硅晶体薄层与硅衬底间的失配应力,使气相沉积的碳化硅薄层晶体完整性得到显著改善,从而促进了高质量碳化硅器件的发展。目前,硅衬底上异质外延碳化硅单晶薄膜的直径已达 7.6cm。

表 6 - 7 SiC 多形体的晶格常数和能隙宽度

结 构		晶格常数/Å		能隙宽度/eV
		a	c	
六方	2H	3.09	5.048	3.33
	4H	3.09	10.05	3.26
	6H	3.0817	15.1183	3.02
	33R			3.01
	15R	3.079	37.78	2.986
	21R	3.079	52.88	2.86
	8H			2.80 ~ 2.90
立方	- 3C	4.359		2.39

此外, SiC 多型体与宽带隙材料 AlN 具有极好的晶化相容性(晶格常数偏差  $\approx 1\%$ ), 可以与其人工合成异质多型结构, 从而形成性能独特的新材料群, 这种材料包括 SiC 与宽带隙 AlN (6.2eV) 和 GaN (3.44eV) 等形成的异质多型体。

## 2. GaN

GaN 基 III - V 族氮化物宽带隙半导体通常是指 GaN、AlN 和 InN 等材料, 它们在蓝光和紫外光电子学技术领域占有重要地位, 也是制作高温、大功率半导体器件的理想材料。

Ⅲ - V 族氮化物也像 SiC 那样,在结构上具有多型性,GaN、AlN 和 InN 通常都观察到纤锌矿 2H 型结构,它们也可以形成亚稳态闪锌矿 3C 结构。通常,纤锌矿结构薄膜生长在六方结构衬底上而闪锌矿结构薄膜生长在立方结构衬底上。

为了获得高质量的薄膜需要有一种理想的衬底材料,它应该与 GaN 有着完美的晶格匹配和热匹配。SiC、MgO 和 ZnO 等是与氮化物匹配性较好的衬底材料。表 6 - 8 比较了 GaN 和 AlN 与最常用衬底材料的相关性质。

表 6 - 8 Ⅲ - V 族氮化物与几种衬底材料的性质比较

衬底材料	晶格常数/A	热导率/W · (cm <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup> )	热膨胀系数/K <sup>-1</sup>
GaN	a = 3.189 c = 5.185	1.3	5.59 × 10 <sup>-6</sup> 3.17 × 10 <sup>-6</sup>
AlN	a = 3.112 c = 4.982	2.0	4.2 × 10 <sup>-6</sup> 5.3 × 10 <sup>-6</sup>
6H - SiC	a = 3.08 c = 15.12	4.9	4.2 × 10 <sup>-6</sup> 4.68 × 10 <sup>-6</sup>
蓝宝石	a = 4.758 c = 12.99	0.5	7.5 × 10 <sup>-6</sup> 8.5 × 10 <sup>-6</sup>
ZnO	a = 3.252 c = 5.213		2.9 × 10 <sup>-6</sup> 4.75 × 10 <sup>-6</sup>
Si	a = 5.4301	1.5	3.59 × 10 <sup>-6</sup>
GaAs	a = 5.6533	0.5	6 × 10 <sup>-6</sup>
3C - SiC	a = 4.36	4.9	
MgO	a = 4.216		10.5 × 10 <sup>-6</sup>

蓝宝石衬底之所以引起重视是由于它具有六角对称性、容易加工、简单的预淀积清洗要求,以及在氮化物 MOVPE 所要求的高温下的稳定性,但是,就像在表 6 - 8 中看到的那样,蓝宝石和 GaN 间的晶格失配很大,导致在加速生长冷却后存在显著的应力。然而,采用适当的缓冲层的蓝宝石衬底可以有效地改善薄膜质量。在蓝宝石衬底上已制造出目前最好的 GaN 材料和器件。

缓冲层有 GaN 和 AlN 两种。在外延生长时用 AlN 作为缓冲层使薄膜质量得到显著提高。AlN 缓冲层在低生长温度下为无定形,AlN 膜均匀地覆盖衬底。当加热到 GaN 通常生长的温度以上时,AlN 发生晶化并为外延提供了良好的基底。在 AlN 缓冲层上生长的 GaN,其迁移率增大了 10 倍而且背景载流子浓度下降了 2 个数量级,薄膜结晶质量有了显著提高。

采用低温 GaN 缓冲层生长 GaN 薄膜同样使质量得到了很大改善。电子衍射图证实当以 1000 °C 退火模拟生长条件时,非晶 GaN 缓冲层也可以转化为单晶体。晶膜质量受缓冲层厚度影响很大,GaN 和 AlN 缓冲层的最佳厚度分别为 25nm 和 50nm。

近年来,金刚石薄膜作为高温半导体材料的研究工作得到迅速发展。金刚石是最理想的高温半导体材料,禁带宽度是 5.45eV,电子和空穴迁移率均高,是自然界热导率最高

的材料,抗电场击穿强度大。金刚石半导体材料在高温、高功率器件领域有着极大的潜在应用前景。迄今为止,世界各国学者对金刚石半导体器件的前景,仍持有对立的两种观点。英国学者持极为谨慎的态度,他们认为,初看起来,金刚石材料的半导体特性虽然优越,且实验室已研制出多种金刚石半导体器件,但商业前景渺茫。尽管金刚石薄膜的生长技术已取得飞跃发展,但其作为高温半导体材料应用于电子学器件,仍有很多基本问题没有解决,如掺杂原子在禁带中的能级往往较深,以至室温掺杂不能完全电离等。与此相反,美国和日本学者对金刚石半导体器件的前景充满信心,认为作为半导体材料,除电子迁移率低于砷化镓材料外,其他特性均属前列;金刚石是理想的高温半导体材料,可以制作喷气发动机和核反应堆工作状态的在线检测高温器件;金刚石是自然界中热导率最高的材料,在高功率电子器件的应用领域,可望优于半导体硅和砷化镓材料;用金刚石材料制作微波功率器件的品质因素是砷化镓材料的900倍,比硅材料高8000倍,所以金刚石材料的研究开发仍在进行中。

### 6.2.2.3 半导体薄膜材料

半导体薄膜材料可简单分为薄层和超薄层微结构两大类。所谓薄层半导体材料是指厚度为几个微米到亚微米之间的材料,可用常规的液相外延(LPE)和气相外延(VPE)方法制备。超薄层微结构(超晶格、量子阱、异质结构)半导体材料是指这种微结构材料中的势阱宽度等一些特征尺寸已缩短到小于电子平均自由程或可和电子德布罗意波长相比的程度,这时整个电子体系将进入一个维度减小而具有近于理想异质界面的量子区域。它只能用薄膜沉积设备中最先进的技术如分子束外延(MBE)(如图6-9所示),以及金属有机化合物气相沉积(MOCVD)和化学束外延(CBE)等来实现。下面着重叙述超薄层微结构材料。

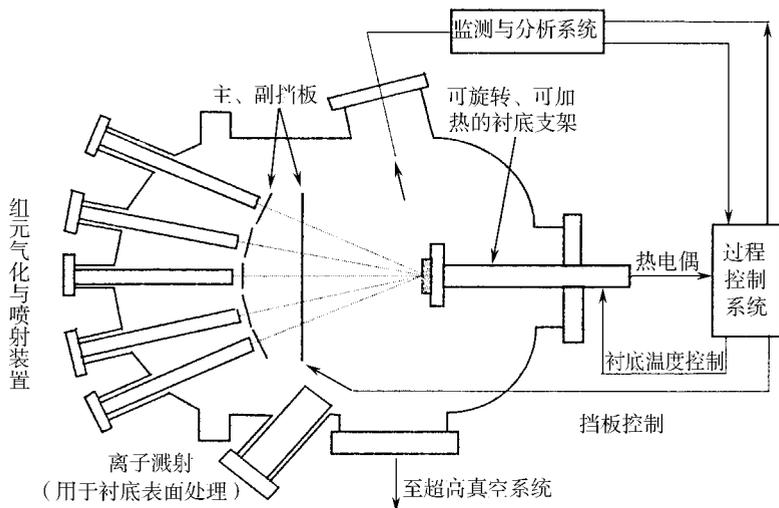


图6-9 分子束外延系统示意图

### 1. III - V 族半导体超晶格、量子阱材料

在量子力学中,能够对电子的运动产生某种约束并使其能量量子化的势场,即被称为量子阱。原子或分子的势场是一种量子阱,在这种量子阱中的电子具有离散的能级。用

两种禁带宽度不同的材料 A 和 B 构成两个距离很近的背靠背异质结 B/A/B。若材料 A 是窄带半导体,且其导带底低于材料 B 的导带底,则当其厚度,亦即这两个背靠背异质结的距离小于电子的平均自由程(约 100nm)时,电子即被约束在材料 A 中,形成以材料 B 为电子势垒、材料 A 为电子势阱的量子阱。若材料 A 的价带顶也高于材料 B 的价带顶,则该结构同时也是以材料 B 为空穴势垒、材料 A 为空穴势阱的量子阱。如图 6-10(a)所示。由于这种量子阱只让载流子在异质结平面的法线方向 Z 上受到约束,电子在垂直于 Z 方向的 x-y 平面内的运动不受限制,因而这种量子阱结构通常也被称为二维半导体结构。在实际情况下,由于界面偏离于完美的理想状态,加上材料掺杂的影响,异质结的导带底和价带顶能级不会正好在两种材料的界面上形成台阶,因而实际量子阱的几何形状都比较复杂。不过,随着薄层材料现代生长技术的发展并日臻完善,大量的实验和理论研究都已表明,图 6-10(a)所示的一维方势阱在大多数场合是对非掺杂量子阱的一个很好的近似。

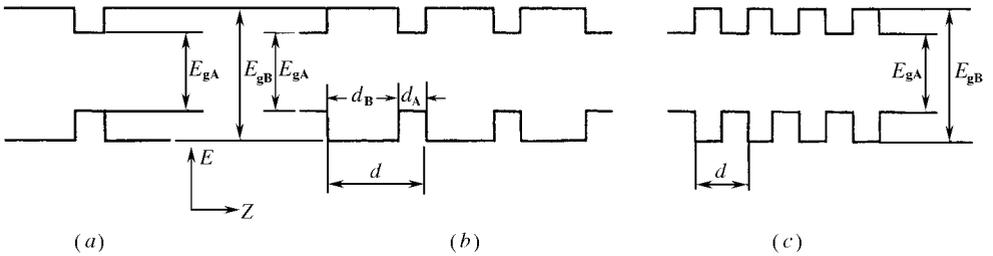


图 6-10 半导体量子阱 (a)、多量子阱 (b) 及超晶格 (c) 结构示意图

如果以各自不变的厚度将上述 A、B 两种薄层材料周期性地交替叠合在一起,即连续地重复生长多个量子阱,形成 B/A/B/A... 结构,且 A 层厚度  $d_A$  远小于 B 层厚度  $d_B$ ,如图 6-10(b) 所示,则该结构即为所谓多量子阱。在多量子阱结构中,势垒层的厚度  $d_B$  必须足够大,以保证一个势阱中的电子不能穿透势垒层进入另一个势阱,亦即须保证相邻势阱中的电子波函数相互之间没有重叠。

半导体超晶格的结构与多量子阱结构有些相似,也是由 A、B 两种材料以各自不变的厚度周期性地交替叠合在一起而形成的,但与多量子阱有所不同的是,超晶格结构中的势垒层较薄,如图 6-10(c) 所示。在半导体超晶格中,势垒层要薄到足以使相邻势阱层中电子的波函数能够相互重叠。这样,超晶格中电子的运动就不仅要受材料晶格周期势的影响,同时也要受到一个沿薄层生长方向 Z 展开的人工附加周期势场的影响。这个周期势场的周期  $d = d_A + d_B$ ,显然比晶格周期势的周期大。但是,由于  $d_A$  和  $d_B$  分别受电子自由程和电子波函数重叠的限制,其和  $d$  不会比晶格周期势的周期大很多,仍然是一个以纳米 (nm) 为单位的微小量。

量子阱和超晶格能带结构,特别是能带在异质结处的形状,对其量子效应起着决定性的作用,而能带结构又取决于组成材料的物理化学性能以及界面附近的晶体结构。一般说来,高质量的界面对量子阱和超晶格的生长条件要求很高,对生长源的材料纯度、衬底温度以及生长速率的控制等等,都有很高的要求。然而,影响界面特性的最基本因素还是

其组成材料的晶格匹配情况。如果两种材料的晶格常数完全一样或非常接近,则薄层 A 中的原子可以很容易地与薄层 B 中的相应原子一一对应地排列起来,形成完整的界面,获得高质量的异质结。但是,自然界中极少有晶格常数没有差别材料,晶格常数差别不大的自然材料也不多。在异质结物理中,一般将组成材料的晶格常数失配度小于 0.5% 时的搭配称为晶格匹配,失配度大于 0.5% 时则视为晶格失配。图 6-11 中,以 4.2K 低温状态下的禁带宽度和晶格常数为坐标,定位列出了一些具有金刚石或闪锌矿晶体结构的半导体材料。定位于图中同一阴影区内的一组材料基本符合晶格匹配的标准。原则上,同一组中任意两种禁带宽度不同的材料都可以形成晶格匹配的异质结,并进而构成具有特定能带结构的量子阱或超晶格。

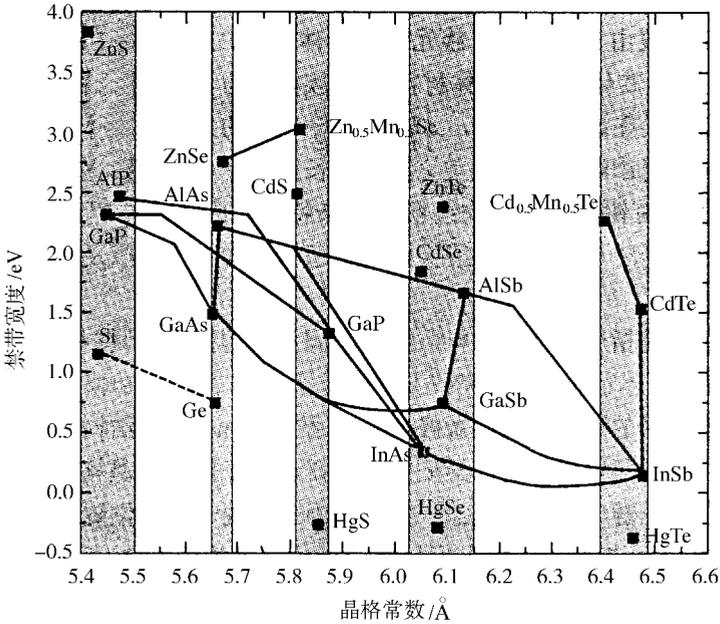


图 6-11 能带工程常用半导体材料的禁带宽度与晶格常数

不过,图中可见,若全凭自然条件,能用来组成晶格匹配的量子阱或超晶格结构材料非常有限。借助于固溶体技术调整晶格常数,可以在每一组材料中增加一些合金成员。图中,除了已经标出的两种合金材料  $Zn_{0.5}Mn_{0.5}Se$  和  $Cd_{0.5}Mn_{0.5}Te$  外,凡有线条相连的两种材料皆可形成组份稳定的合金,其连线正表示这种合金的禁带宽度与其平均晶格常数的函数关系。因此,由连线在阴影区内的部分定位的合金也就与同一区内的材料晶格匹配。由于合金材料的晶格常数随组分比例而变化,根据需要确定好组分比例,就可以生长出更多种类具有特定能带结构且晶格匹配的量子阱和半导体超晶格。

其实,晶格常数不匹配的两种半导体材料也可以在一定条件下形成量子阱和超晶格,即应变量子阱和应变超晶格。这种量子阱或超晶格的两种组成材料的晶格失配度可高达 7%,是通过结构薄层双方或其中之一的晶格常数的有限改变来补偿晶格失配的应力。 $Si/GeSi$  量子阱和超晶格即是其中的典型。当然,应变层的厚度十分有限。当应变层的厚度超过其临界值时,失配位错就会在界面产生,使晶格的完整性遭到破坏。不过,对一些

常用的半导体体系,如 Si/GeSi、InGaAs/GaAs 等,其应变层的临界厚度对构成量子阱和超晶格而言,已完全够用。与晶格匹配的量子阱和超晶格相比,应变量子阱和应变超晶格的特别之处在于,其能带结构不仅取决于组成材料的物理化学性能及其掺杂状态,还取决于应变层的应变状态,亦即比晶格匹配量子阱和超晶格多一个调制特性的参数,使半导体能带工程的范围进一步扩大。

根据以上所述,若按组成材料的晶格匹配程度来分,可分为晶格匹配量子阱与超晶格和应变量子阱与超晶格。

半导体超晶格一般由 IV 族与 IV 族元素半导体材料、III - V 族与 III - V 族化合物半导体材料、II - VI 族与 II - VI 族化合物半导体材料、IV 族材料与 II - VI 族材料,以及 III - V 族材料与 II - VI 族材料等组成。在这些材料中,既包括单一组分的元素半导体或化合物半导体也包括多组分的固溶体。对固溶体薄层而言,在其生长过程中令组分比逐渐改变可使量子阱与超晶格的能带结构具有锯齿形或抛物线形等复杂特征。因此,按照组成材料的成分来区分,则有固定组分子阱与超晶格、组分比渐变超晶格与量子阱以及调制掺杂的量子阱与超晶格。所谓调制掺杂,是指用同一种材料,通过不同类型的掺杂来调制其能带结构,形成量子阱或超晶格。

除了由半导体薄层构成的量子阱和超晶格,还有由半导体细线或点构成的量子阱和超晶格,这种细线和点分别称为量子线和量子点,统称低维量子阱和低维超晶格。对于由半导体薄层构成的量子阱和超晶格,载流子的运动只在薄层的生长方向上有约束,即一维约束,因而也有人称之为—维量子阱和—维超晶格。当直径很小的窄禁带半导体细线被一种宽禁带材料包裹起来时,该细线即成为量子阱;当有多条这样的细线并列,且相互之间通过极薄的宽带材料相耦合,则构成量子线超晶格。在量子线阱和量子线超晶格中,载流子只在沿量子线运动时不受约束,受约束的维数为 2,因而亦称二维量子阱和二维超晶格。类似地,三维量子阱和三维超晶格由量子点组成,即尺度极小的由窄禁带材料形成的精细点处于宽禁带材料的包围之中,成为令载流子在三维空间的运动都受到约束的量子阱。大量的这种量子点阱集中在一起,但相互之间有极薄的宽禁带材料使之相互耦合,这时即构成量子点超晶格。

GaAlAs/GaAs, GaInAs/GaAs, AlGaInP/GaAs, GaInAs/InP, AlInAs/InP, InGaAsP/InP 等 GaAs、InP 基晶格匹配和应变补偿材料体系已发展得相当成熟,已成功地用来制造超高速、超高频微电子器件和单片集成电路。HEMT, P - HEMT 器件最好水平已达  $f_{\max} = 600\text{GHz}$ , 输出功率 58mW, 功率增益 6.4dB; HBTs 最高频率  $f_{\max}$  也已高达 500GHz, HEMT 逻辑 LSI 电路研究也达很高水平。基于上述材料体系的光通信用 1.3, 1.5 $\mu\text{m}$  的量子阱激光器和探测器, 红、黄、橙光发光二极管和红光激光器以及大功率半导体量子阱激光器已商品化, 表面光发射器件和光双稳器件等也已达到或接近达到实用化水平。目前, 研制高质量的 1.5 $\mu\text{m}$  分布反馈 (DFB) 激光器和电吸收 (EA) 调制器单片集成 InP 基多量子阱材料和超高速驱动电路所需的低维结构材料是解决光纤通信瓶颈问题的关键, 在实验室西门子公司已完成了 (80 $\times$ 40Gb/s) 传输 40km 的实验。另外, 用于制造准连续兆瓦级大功率激光阵列的高质量量子阱材料也受到人们的重视。

虽然常规量子阱结构端面发射激光器是目前光电子领域占统治地位的有源器件, 但由于其有源区极薄 ( $\approx 0.01\mu\text{m}$ ) 端面光电灾变损伤, 大电流电热烧毁和光束质量差一直是

此类激光器的性能改善和功率提高的难题。采用多有源区量子级联耦合是解决此难题的有效途径之一,具有诱人前景。法国汤姆逊公司1999年新研制出三有源区带间级联量子阱激光器。2000年初,在美国召开的SPIE会议上,报道了单个激光器准连续输出功率超过10W的好结果。我国早在70年代就提出,随后又从理论上证明多有源区带间逐穿级联、光子耦合激光器与中远红外探测器的优越性能,并从1993年开始了此类新型红外探测器和激光器的实验研究。1999年初,980nm InGaAs新型激光器输出功率已达5W以上,包括量子效率、斜率效率等均达当时国际最好水平。最近,又提出并开展了多有源纵向光耦合垂直腔面发射激光器研究,这是一种具有高增益、极低阈值、高功率和高光束质量的新型激光器,在未来光通信、光互联与光电信息处理方面有着良好的应用前景。

为克服p-n结半导体激光器的能隙对激光器波长范围的限制,基于能带设计和对半导体微结构子带能级的研究,1994年美国贝尔实验室发明了基于量子阱内子带跃迁和阱间共振隧穿的量子级联激光器,突破了半导体能隙对波长的限制,成功地获得了3.5~17 $\mu\text{m}$ 波长可调的红外激光器,为半导体激光器向中红外波段的发展以及在大气质量监控、国防、天地通信等应用方面开辟了一个新领域。1998年我国研制成功120K 5 $\mu\text{m}$ 和250K 8 $\mu\text{m}$ 的量子级联激光器,最近,又研制成功3.7 $\mu\text{m}$ 室温准连续量子级联激光器,使我国成为能研制这类高质量激光器材料为数不多的几个国家之一。

目前,III-V族超晶格、量子阱材料作为超薄层微结构材料发展的主流方向,正由 $\phi^3$ "向 $\phi^4$ "过渡,生产型的MBE(每炉可生产 $\phi^4$ " $\times$ 3或 $\phi^2$ " $\times$ 45)和MOCVD设备( $\phi^4$ " $\times$ 3~5 $\phi^2$ " $\times$ 35)已研究成功,并已投入使用。外延片的质量已达到很高水平。以 $\phi^3$ 英寸的材料为例,就缺陷密度而言,常规片子已 $<50\text{cm}^{-2}$ ,最好结果为 $10\text{cm}^{-2}$ ,掺杂均匀性 $\leq \pm 1\%$ ,厚度均匀性 $\leq \pm 1\%$ ,背景杂质浓度 $\leq 7 \times 10^{14}\text{cm}^{-3}$ ,电子迁移率 $\mu_{77\text{K}} = 7 \times 10^4\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ (器件型结构超高电子迁移率材料, $\mu_{77\text{K}} = 8.5 \times 10^4\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ )。这些材料主要用来研制高电子迁移率晶格管(HEMT)、异质结双极晶体管(HBT)、量子阱激光器。光双稳态器件(SEED)以及长波长光源和探测器等新一代微电子、光电子器件。

## 2. IV-IV族 GeSi/Si 材料

锗硅材料具有载流子迁移率高、能带可调、禁带宽度易于通过改变组分加以精确调节,具有许多独特的物理性质和重要的应用价值。而且在制造技术上与目前比较成熟的硅平面工艺相容,因此引起了微电子产业的高度重视,被称为“第二代硅微电子技术”。GeSi材料通过层厚、组分、应变等,可自由调节材料的光电性能,开辟了硅材料人工设计和能带工程的新纪元,形成了国际性研究热潮。GeSi材料在调制掺杂场效应晶体管(MODFET)、高速异质结双极型晶体管(HBT)、量子阱金属氧化物半导体场效应晶体管(MOSFET)等器件中获得应用,特别是异质结HBT、MODFET是当前研究的热门。

GeSi材料兼具Si和GaAs两种材料的优点:高的载流子迁移率,在高速领域可与GaAs相媲美,在制造工艺上又与目前比较成熟的硅平面工艺相容,其发展前景甚好。

Si和GeSi存在能隙差,由于其窄带基区减少了注入到基区的电子势垒,故可得到很高的电流增益。这为我们对基区进行高掺杂提供了条件,从而可以设计具有很薄基区的器件,以获得器件的高频性能。

Si/GeSi异质结材料还有一个显著的优点,和III-V族材料比较,它的禁带偏移只限于价带上,在低频下,禁带偏移在导带还是价带上无关紧要。但对于高频行为,则要求禁

带偏移只影响空穴从基区的回流,而对电子从发射区注入基区不发生影响,这就要求禁带偏移只限于价带,而 Si/GeSi 异质结材料恰具有这种性质。因此它不必像 III - V 族材料那样,为了消除导带偏移引起的不利影响,而不得不采用界面组分渐变等特殊措施。

从 1988 年第一个 Si/GeSi 异质结晶体管问世以来,高速 Si/GeSi 异质结晶体管有了很大发展,现已报道在 Ge 含量为 20% ~ 25%、厚度为 20nm 的 HBT,截至频率  $f_t$  达 100GHz。在 Si/GeSi 异质结系统中,由于 Si 中的电子和 Ge 中的空穴具有一致的迁移率,从而在高频器件应用和双极互补型金属氧化物半导体场效应晶体管 (CMOSFET) 中有很大的发展前途。

利用组分渐变的 GeSi 缓冲层可以生长高 Ge 含量的 GeSi 材料 (直到 100% Ge),从而允许生长含有 Ge 沟道的 p 型量子阱结构。然而,随 Ge 含量的提高,晶格失配增大,使生长条件更为苛刻。但如利用组分渐变的降温生长可以解决这些问题。最近已在 Si 基上生长了含 Ge 沟道的 P - MODQW 结构,它们的室温迁移率达  $13000\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ ,这是传统的 p 沟道结构无法比拟的。

硅基光电子器件集成一直是人们所追求的目标。但由于硅是间接带隙,如何提高硅基材料发光效率就成为一个亟待解决的问题。然而,虽经多年研究,但进展缓慢。人们目前正致力于探索硅基纳米材料 (纳米 Si/SiO<sub>2</sub>)、硅基 SiGeC 体系的 Si<sub>1-y</sub>C<sub>y</sub>/Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> 低维结构,Ge/Si 量子点和量子点超晶格材料,Si/SiC 量子点材料,GaN/AlN/Si 以及 GaN/Si 材料。最近,在 GaN/Si 上成功地研制出 LED 发光器件的报道,使人们看到了一线希望。

另一方面,GeSi/Si 应变层超晶格材料,因其在新一代移动通信上的重要应用前景,而成为目前硅基材料研究的主流。GeSi/Si 2DEG 材料 77K 电子迁移率已达  $1.7 \times 10^5\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ 。Si/GeSi MODFET 和 MOSFET 的最高截止频率已达 200GHz,HBT 最高振荡频率为 160GHz,噪声在 10GHz 下为 0.9dB,其性能可与 GaAs 器件相媲美,进一步的发展还有赖于同 Si 和 GaAs 的竞争结果!

GeSi 材料生长方法主要有 Si - MBE,CBE 和超低压 CVD 三种,从发展趋势看,UHV/CVD (超低压 CVD)方法有较大优势,目前这种淀积系统已经具备工业生产能力。

尽管 GaAs/Si 和 InP/Si 是实现光电子集成最理想的材料体系,但由于晶格失配和热膨胀系数等不同造成的高密度失配位错而导致器件性能退化和失效是在该材料实用化前必需克服的难题。

### 3. II - VI 族半导体超晶格、量子阱材料

II - VI 族化合物半导体通常指的是 II 族元素中的锌 (Zn)、镉 (Cd)、汞 (Hg) 和 VI 族元素中的硫 (S)、硒 (Se)、碲 (Te) 组成的 6 种化合物。这些化合物皆具有纤锌矿型的晶体结构,离子键的成分较大,因而禁带较宽,且皆为直接跃迁型。II - VI 族化合物半导体的禁带宽度也基本上服从于平均原子序数的增加而变窄的规律,只有 HgS 是一个例外,如表 6 - 9 所示。由于能带结构上的这个特点,II - VI 族化合物半导体大多数是理想的光电子材料,有的是荧光体,有的是场致发光或光敏感材料,因而在固体发光、激光和红外探测等应用领域受到极大重视。

人们对 II - VI 族化合物半导体的研究和应用,比对元素半导体和 III - V 族化合物半导体都早,但却远不如它们深入。到目前为止,还有很多不够清楚或未能解决的问题。我们知道,大多数 II - VI 族化合物的熔点都比较高,而且其两个组成元素又往往具有不相等

的蒸气压,因此制备符合化学计量比的完美单晶体十分困难。

表 6 - 9 纤锌矿型 II - VI 族化合物的能带结构

化合物	平均原子序数	禁带宽度 /eV	能带性质
ZnS	23	3.7	直接
ZnSe	32	2.6	直接
CdS	32	2.4	直接
ZnTe	41	2.1	直接
CdSe	41	1.7	直接
HgS	48	2.0	直接
CdTe	50	1.5	直接
HgSe	57	0.6	直接
HgTe	66	0.02	直接

宽禁带 II - VI 族化合物在室温下的吸收端附近,具有非常大的非线性光学特性,动态速度可达到  $f_s$  ( $10^{-15}$  s) 级。在可见光波段制造非线性光学器件方面,II - VI 族化合物是非常适合的材料,可以将其光学双稳态特性用于全光学开关与光学逻辑器件。利用光电现象同光学双稳态相结合,可以构成更复杂的工作模式的光学器件。有可能成为未来光学计算机的核心部件。为了使材料的吸收边正好处于激光谱线上,可采用超晶格材料。例如改变 ZnSe/ZnTe, ZnS/ZnSe 以及 ZnTe/CdTe 等超晶格的层厚,可以使吸收边接近各种可见光激光器的谱线。ZnSe、ZnTe、CdTe 与 ZnS 之间晶格常数相差很大,因此各层之间的厚度超过临界厚度就会在超晶格中产生大量的失配位错,破坏超晶格晶体的完整性。利用原子层外延技术,生长成短周期超晶格 CdTe - ZnTe 作为量子阱, ZnTe 为势垒。这样量子阱中就不会出现失配位错。常规的量子阱 CdTe/ZnTe 材料,在 65K 以上的温度下就测不到光致发光信号,但用 CdTe/ZnTe 短周期超晶格作势阱的量子阱材料,在 90K 的温度下也能测到很强的光致发光信号,其半峰宽为 13meV。这种结构可以扩展到其他应变层超晶格中去。

到目前为止,已初步完成了可见光激光器、光学双稳态器件以及光波导的各种集成光学所需要的部件,并且都是生长在 GaAs 衬底上的薄膜材料。因此,可以利用 III - V 族化合物半导体的光电器件与 II - VI 族可见光器件进行组合,形成 II - VI / III - V 族化合物半导体的光电子集成电路,其前景甚佳。

#### 6.2.2.4 一维量子线、零维量子点半导体微结构材料

基于量子尺寸效应、量子干涉效应、量子隧穿效应和库仑阻效应以及非线性光学效应等的低维半导体材料是一种人工可改性(通过能带工程实施)的新型半导体材料,是新一代量子器件的基础。它的应用,极有可能触发新的技术革命。这类量子固态器件以其固有的超高速 ( $10^{-12} \sim 10^{-13}$  s)、超高频(1000GHz)、高集成度 ( $10^{10}$  电子器件/cm<sup>2</sup>) 高效低功耗和极低阈值电流(亚微安)、极高量子效率、极高增益、极高调制带宽、极窄线宽和高的

特征温度以及皮焦耳功等特点在未来的纳米电子学、光子学和新一代 VLSI 等方面有着极其重要的应用背景,得到世界各国科学家和有远见的高技术企业家的高度重视。

目前低维半导体材料的生长与制备主要集中在几个比较成熟的材料体系上,如 GaAlAs/GaAs, In(Ga)As/GaAs, InGaAs/InAlAs/GaAs, InGaAs/InP, In(Ga)As/InAlAs/InP, InGaAsP/InAlAs/InP 以及 GeSi/Si 等,并在量子点激光器、量子线共振隧穿、量子线场效应晶体管,以及单电子晶体管和存储器研制方面,特别是量子点激光器研制取得了重大突破。应变自组装量子点材料与量子点激光器的研制已成为近年来国际研究的热点。1994 年俄德联合小组首先研制成功 InAs/GaAs 量子点材料,1996 年量子点激光器室温连续输出功率达 1W,阈值电流密度为  $290\text{A}/\text{cm}^2$ ,1998 年达 1.5W,1999 年 InAlAs/InAs 量子点激光器 283K 温度下最大连续输出功率(双面)高达 3.5W。中科院半导体所在继 1996 年研制成功量子点材料,1997 年研制成功的量子点激光器后,1998 年初,三层垂直耦合 InAs/GaAs 量子点有源区的量子点激光室温度连续输出功率超过 1W,阈值电流密度仅为  $218\text{A}/\text{cm}^2$ 。0.61W 工作 3000h 后,功率仅下降 0.83dB。其综合指标,特别是器件寿命这一关键参数,处于国际领先水平。最近,该实验室又研制成功室温双面 CW 输出 3.62W 的最好成绩。

在单电子晶体管和单电子存储器及其电路的研制方面也获得了重大进展,1994 年日本 NTT 就研制成功沟道长度为 30nm 的单电子晶体管,并在 150K 观察到栅控源-漏电流振荡,1997 年美国又报道了可在室温工作的单电子开关器件,1998 年 Yauo 等人采用  $0.25\mu\text{m}$  工艺技术实现了 128Mb 的单电子存储器原型样机的制造,这是单电子器件在高密度存储电路的应用方面迈出的关键一步。目前,这方面的研究正在深入地进行中。

低维半导体结构制备的方法很多,主要有:微结构材料生长和精细加工工艺相结合的方法,应变自组装量子线、量子点材料生长技术,图形化衬底和不同取向晶面选择生长技术,单原子操纵和加工技术,纳米结构的辐照制备技术,及其在沸石的笼子中、纳米碳管和溶液中等,通过物理或化学方法制备量子点和量子线的技术。目前发展的主要趋势是寻找原子级无损伤加工方法和应变自组装生长技术,以求获得无边墙损伤的量子线,以及大小、形状均匀、密度可控的量子点材料。

### 6.3 光电子材料

光电子材料指光电子技术中所用的材料。光电子技术发展的重要趋势是和微电子技术相结合,进行光、电结合的信息传输与处理,充分开发和利用化合物半导体等各种材料的优异性能,制作激光器、光探测器、光开关、光逻辑功能器件、大容量光波导以及高速电子器件等等,以发展新一代集成光电子器件与技术,光电子技术是现代信息科学技术的重要组成部分。

光电子材料品种很多。一个光电子信息系统包括光载波源、光控制与信号加载、光信号传输、处理与接受等基本技术单元所需的多种不同功能光电子器件。制成这些器件的材料多种多样,从无机到有机,从单晶到非晶,从半导体到绝缘体,可列出数十种之多。所以,无论从光电子功能或从材料属性全面介绍光电子材料很困难,下面仅结合航空航天应用,侧重介绍半导体光电子材料、激光材料、红外探测器材料、红外光学材料和光学薄膜材

料等。

### 6.3.1 半导体光电子材料

硅是理想的电子材料,但其间接带隙性质使之不易用来制备发光器件。与半导体硅相比,以砷化镓为代表的化合物半导体具有直接带隙,其导带底和价带顶之间的光跃迁可以垂直进行。因此发光效率高,此外还具有高速、耐高温、抗辐射和对磁敏感等特点,在红外、激光、微波等器件方面显示出很大的优越性。化合物半导体由于其能带结构上的特点,可以通过改变组分来调节带隙,即所谓“带隙工程”。例如利用 III - V 族化合物及其固溶体能隙和晶格参数的关系来选择合适的发光二极管(LED)结构以产生需要的波长(图6 - 12)。

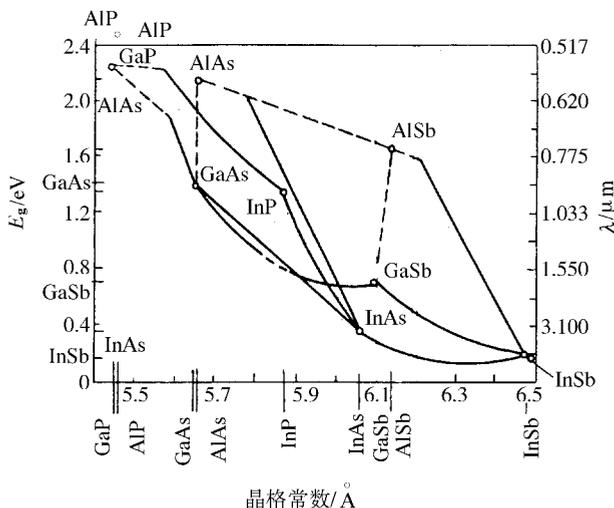


图6 - 12 禁带宽度  $E_g$  和发射波长  $\lambda$  之间的关系及其晶格常数

GaAs、InP、InAs 及其固溶体常常被称为第二代电子材料,也是一类重要的光电子材料,它是随着光电子技术的兴起而发展起来的,一般按其功能可分为以下7类:①发光(包括激光)材料;②光存储材料;③光电显示材料;④光电探测器材料;⑤光学功能材料;⑥光电转换材料;⑦光电集成材料。

红、绿、蓝发光器件(LED和LD)具有体积小、耗电少、寿命长及可靠性高等特点,广泛应用于全色显示、高密度信息存储、仪器、仪表指示等方面,市场容量巨大。

发光管经过20年的发展,在红、黄色(AlGaAs、AlGaInP)和普红、普绿色(GaP)方面已相当成熟,发光效率不断提高(图6 - 13),目前主要研究方向是向蓝绿光扩展。蓝绿光LED和LD如能实现产业化,则红绿蓝全色显示就可以实现,以高效节能、长寿命的固体发光器件照明技术取代传统的爱迪生灯泡的照明革命将成为现实。蓝光激光还可用于高密度记录的光盘,提高存储容量。总之,蓝绿光材料与器件的研究与开发已成为当前光电子技术的热点。

要获得蓝光就要求跃迁是在较宽能级间发生,因此要从 III - V 族、II - VI 族和 IV 族宽禁带材料中选取。直到1990年以后这方面的努力才取得了突破,找到了 GaN (3.4eV)和

ZnSe (2.7eV) 这两类最有希望的蓝绿光材料。

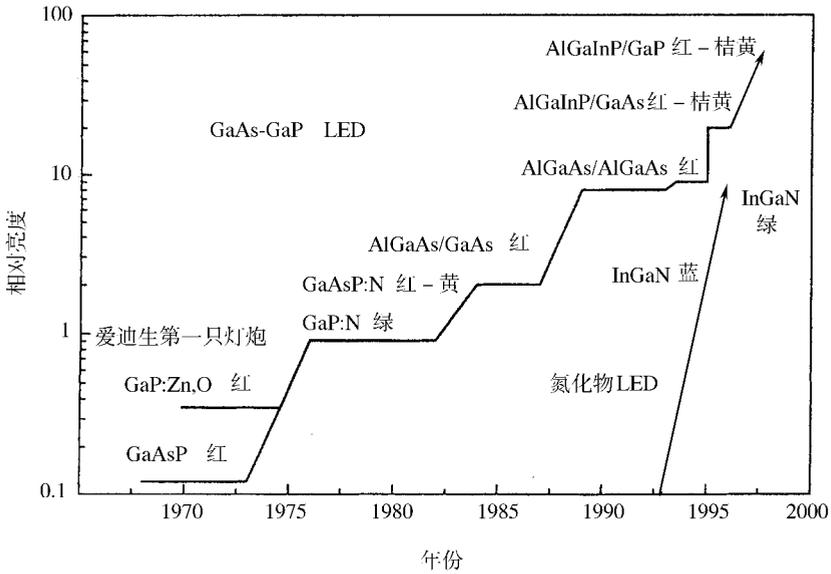


图 6-13 半导体发光二极管的发展历程

在 1990 年 ZnSe P 型掺杂成功后,1991 年首次出光。经过不断研究改进,ZnSe/GaAs 寿命逐步延长。从开始时的几分钟达到了 1997 年的 400h。GaN 后来居上,在蓝宝石衬底上生长 GaN LED,1997 年底其寿命已超过 10000h。LD 蓝光寿命也已超过 10000h。

ZnSe 和 GaN 在产生蓝光方面所遇到的共同问题是难以获得 p 型以及材料缺陷和衬底问题,当然它们都还有各自独特的问题。

半导体光电子技术主要包含发光技术、光敏感技术和太阳能电池技术三个方面。半导体发光的实际应用主要指利用某些半导体材料的优良电致发光特性制造发光二极管(LED)和半导体激光器。这些发光器件与日常生活中使用的热辐射或白炽光源的主要差别在于光谱的覆盖面大小不同。半导体发光器件的单色性较强。LED 的光谱宽度一般在 10~50nm 范围,激光器的单色性更好,可窄到 0.1nm 以下。最早发现的具有电致发光特性的半导体材料是碳化硅,但最早进入实用化的却是砷化镓和磷化镓等 III-V 族材料。1962 年砷化镓激光二极管的问世,拉开了对 III-V 族材料特别是砷化镓、磷化镓和磷化铟以及它们的固溶体等研究开发的序幕。这些材料被称之为继锗、硅之后的第二代半导体。第三代半导体是指氮化铝、氮化镓以及金刚石和碳化硅之类的宽禁带化合物,这些材料在短波光电器件、高频大功率器件和耐高温器件方面具有远胜于硅与砷化镓的优势,目前正在形成研究与开发的热点。其中,氮化镓已经从材料研究阶段进入器件研究阶段。氮化镓二极管、氮化镓 MESFET 以及氮化镓 LED 等新器件已经面世。

图 6-13 是半导体发光二极管发展历程的一个大致记录,也比较清楚地反映了 GaAs 和 GaP 等第二代半导体材料和 GaN 等第三代半导体材料的关系。图中,以爱迪生发明的第一只灯泡作为亮度比较标准,以帮助我们了解半导体发光二极管的水平。

砷化镓材料的应用不仅开创了硕果累累的光电子时代,还将固体电子器件的工作频

率扩展到毫米波和微波频段,而以碲镉汞 II - VI 族固溶体等为代表的所谓第四代半导体材料则进一步将器件的工作频率扩展到红外波段,使信息的处理与传递由电发展到光,为光子技术的发展创造了条件;同时,磷化铟等光电特性兼优材料在制备技术上的成熟,使得光电集成成为现实,极大地促进了现代通信技术和信息产业的发展。

光电集成是半导体科学与技术发展的必然产物。其典型产品是光电子单片集成电路(OEIC),主要应用于光通信和光计算机。OEIC 是半导体发光器件(光源)、光波导与光检测器以及电子电路的集成系统。除了光 - 电信号相互转换功能以外,OEIC 还具有光电子逻辑、光开关、光电信号存储等多种全新的器件功能,并能同时处理多路信号,因而采用 OEIC 的信号接收机和发射机具有很高的信号处理能力,其响应速率在 1995 年左右即已达到 10Gb/s。OEIC 材料以砷化镓、磷化铟等 III - V 族化合物及其固溶体材料为主。在微电子和电力电子领域获得巨大成功的硅,因其光量子效率不高而一直被认为不是一种理想的光电子材料,但它对 1.3 ~ 1.6 $\mu\text{m}$  红外光的高度透明性及其加工工艺的高度成熟,对光电子集成的研究者们仍具有很大的吸引力,特别是在锗硅合金及其应变量子阱的光电可调制性以及多孔硅的高效可见发光能力被发现之后,硅材料在光电子学领域的应用研究遂受到重视。

### 6.3.2 激光材料

自从 1960 年美国的梅曼(Maiman)研制成功世界第一台激光器以后,激光所具有的高亮度、良好的方向性、单色性和相干性,受到了人们的广泛重视和研究。到目前为止,已研制成功上百种的固体激光、气体激光和液体(化学)激光器材料,各种各样的激光系统在军事和国民经济各个领域内得到应用,特别是激光技术在军事上的应用,其中包括:战术激光射束武器、激光制导、激光测距、激光陀螺、激光模拟训练以及光电对抗等。到 90 年代初,随着半导体激光技术的发展,研制成功半导体激光泵浦固体激光器,平均输出功率达到 1000W 以上,适用于激光二极管泵浦的激光晶体材料研制,成为固体激光材料研究的重点。同时,有关气体激光器仍以  $\text{CO}_2$ 、CO、He - Ne 等为主体,研制的重点是小型化、长寿命、大功率。到 90 年代末期,化学激光器研究取得了突破性进展,特别是大功率射束武器的研制成功,为激光武器带来变革性的发展。

#### 6.3.2.1 大功率激光武器材料

到目前为止,战术激光防空武器已形成多个品种,其中包括:车载、机载、舰载等战术激光器,主要用于:破坏和摧毁来袭的飞机、战术导弹、巡航导弹等目标。从美国、法国、独联体等国家的发展看,用于大功率激光武器制备的材料主要有:氟化氢(HF)、氟化氙(XeF)、 $\text{CO}_2$  和化学氧碘(COI)等,制备的高能化学激光器主要有两大类:燃烧驱动的氟化氢/氟化氙化学激光器(HF/DFCL)和化学氧碘激光器(COIL),其中 HF/DFCL 可以通过改变化学反应原料的供给方式和光控反射镜,在同一种装置上选择四种工作模式:

1. 氟化氢激光器 波长 2.6 ~ 2.8 $\mu\text{m}$
2. 氟化氙激光器 波长 3.6 ~ 4.0 $\mu\text{m}$
3. 氟化氙 -  $\text{CO}_2$  转移型激光器 波长 10.6 $\mu\text{m}$
4. 氟化氙倍频激光器 波长 1.3 ~ 1.4 $\mu\text{m}$

其中三种模式的激光器美国已达到很高的水平,90 年代初,美国人在第四种模式即短波

长化学激光器的研究上取得了很大进展,连续波输出功率达到 17kW,效率达到 HF 基频激光模式的 50% 以上,从而成为 COIL 的竞争对手。

COIL 的工作原理是:将氯气、氢氧化钾和过氧化氢等物质放在一起发生反应,产生的氧气将能量传递给碘分子,相互作用产生一束不可见的红外能量,这束能量通过光学系统聚焦发射出去,足可以摧毁飞行的导弹和卫星,每次发射成本不高,比发射上百万美元的拦截弹要便宜得多。美国研制的 COIL 系统重为 45.4 吨,可以装在改装的 B747 飞机和 B-52 轰炸机上,据报道,美国销毁过期卫星一事就是由这种 COIL 实施的。预计到 2006 年这种机载 COIL 系统将供实战使用。

### 6.3.2.2 固体激光器材料

从 1960 年世界第一台用红宝石激光晶体 ( $\text{Cr}^{+3}:\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 制备的固体激光器问世以来,已发展了包括:激光晶体、激光玻璃、半导体激光材料等近百种激光材料,而代表当今固体激光材料发展方向的是半导体激光泵浦的固体激光材料。随着半导体激光器 (LD) 技术的发展和日益成熟的材料和器件制备工艺,特别是列阵式半导体激光器的研制成功,为半导体激光泵浦的应用创造了条件。与汞灯、氙灯泵浦相比,LD 泵浦的优点是:高空间亮度、高光电转换效率、输出辐射波形可变、结构简单、体积小和长寿命。一般 LD 的发光波长在可见光至近红外 ( $0.808 \sim 0.98\mu\text{m}$ ),因此研制吸收光谱与 LD 发射光谱相匹配的晶体结构材料成为研究的重点。

#### 1. 掺钕钇铝石榴石 ( $\text{Nd}^{+3}:\text{YAG}$ ) 晶体材料

$\text{Nd}^{+3}:\text{YAG}$  材料具有高的转换效率、机械性能、化学稳定性好、热导率大,易获得均匀性好的大直径单晶体,是目前应用最多的激光晶体材料。用 LD 泵浦  $4\text{mm} \times 16\text{mm} \times 90\text{mm}$  的  $\text{Nd}^{+3}:\text{YAG}$  晶体得到了 1000W 输出,与泵灯相比晶体尺寸明显减少,这种尺寸对大多数激光晶体都可以做到。

#### 2. 掺钕氟化钇锂 ( $\text{Nd}^{+3}:\text{YLF}$ ) 晶体材料

同  $\text{Nd}^{+3}:\text{YAG}$  材料相比, $\text{Nd}^{+3}:\text{YLF}$  材料能级寿命长达  $480\mu\text{s}$  以上,获得相同储存能量所用的 LD 较少,在低能输出范围内,两者的吸收效率和损耗相同时, $\text{Nd}^{+3}:\text{YLF}$  材料有更高的斜效率。在高能输出范围内,偏振跃迁允许使用更高的泵浦源,从而能在放大自发辐射以前存更多的能量。但是, $\text{Nd}^{+3}:\text{YLF}$  的激光输出强烈依赖 LD 晶体的结晶变化,用 LD 泵浦  $\text{Nd}^{+3}:\text{YLF}$  时,对器件的温控有较高的要求,给应用带来困难。

#### 3. 掺钕钡酸镧 ( $\text{Nd}^{+3}:\text{BEL}$ ) 晶体材料

$\text{Nd}^{+3}:\text{BEL}$  晶体有强而宽的吸收带,激光输出比  $\text{Nd}^{+3}:\text{YAG}$  高 3 倍,斜效率高,物化性能稳定,有较高的吸收效率、抽取效率和高损伤阈值,并且  $\text{Nd}^{+3}$  掺杂浓度比  $\text{Nd}^{+3}:\text{YAG}$  材料高 40%。其缺点是发射截面积较小。

#### 4. 掺镱钇铝石榴石 ( $\text{Yb}^{+3}:\text{YAG}$ ) 晶体材料

$\text{Yb}^{+3}:\text{YAG}$  由于  $\text{Yb}^{+3}$  的外层电子为  $4f^{13}$  缺一个 4f 电子,因此表现出与  $\text{Nd}^{+3}$  不同的特性,粒子数反转和激发态的吸收均对激光特性无影响。 $\text{Yb}^{+3}:\text{YAG}$  晶体物理化学性质稳定,可以实现高掺杂而不产生荧光淬灭,是一种很有前途的 LD 泵浦的高效率激光材料。

#### 5. 掺镱氟磷酸钙 ( $\text{Yb}^{+3}:\text{FAP}$ ) 和掺镱氟磷酸锶 ( $\text{Yb}^{+3}:\text{S-FAP}$ )

这两种晶体材料结构完全相同,适用 LD 泵浦。用  $\text{Sr}^{+2}$  离子取代 FAP [ $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ]

中的  $\text{Ca}^{+2}$  离子,就可得到 S - FAP [ $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ] 晶体。1995 年 Lawrence 国家实验室 M. A. Emanuel 等人用发射波长 900nm、3kW 的 LD 经聚焦后得到大于  $10\text{W}/\text{cm}^2$  的高强 LD,用来泵浦  $\text{Yb}^{+3}$  S - FAP 晶体,结果表明  $\text{Yb}^{+3}$  S - FAP 晶体承受高功率密度光束的能力明显高于掺  $\text{Nd}^{+3}$  和  $\text{Yb}^{+3}$  离子的其他激光晶体材料,可以用来制备大功率 LD 泵浦固体激光器,成为当前国内外激光晶体材料研究的重点之一。

### 6.3.2.3 非线性光学晶体材料

非线性光学晶体的一个主要应用是激光频率转换。激光频率转换晶体通常按其转换频率种类分为倍频晶体,频率上转换晶体,频率下转换晶体,参量放大或参量振荡晶体。按激光特性分为强激光频率转换晶体、中功率激光频率转换晶体、低功率激光频率转换晶体、参量振荡晶体和超短脉冲激光频率转换晶体。按材料性质分为无机(氧化物)晶体、半导体晶体和有机(包括半有机)晶体,由于常用的无机激光频率转换晶体品种较多,又可按其化学组分划分为磷(砷)酸盐、硼酸盐、铌酸盐以及半导体晶体材料等。

磷酸盐(砷酸盐)晶体以磷酸盐、磷酸二氢钾(KDP)和磷酸钛氧钾(KTP)为典型,包括砷酸盐 KDA 和 KTA 以及它们的阳离子被铵、钾、铷、铯、铊等取代后的一系列同族化合物晶体。

这一类晶体的共同特点是含有  $\text{PO}_4$  基团,P 原子和 O 原子间以共价键组合成  $\text{PO}_4$  四面体,而 KTP 晶体中除  $\text{PO}_4$  外还存在着  $\text{TiO}_6$  八面体基团。二类晶体的非线性光学性质主要起源于  $(\text{H}_2\text{PO}_4)^{-1}$  和  $\text{TiO}_6$  基团这一类畸变的多面体。

硼酸盐晶体一般具有较好的紫外透光特征。适用于激光频率转换的材料主要有偏硼酸钡(BBO)、三硼酸锂(LBO)、五硼酸钾(KB5)等。硼酸盐的阴离子基团由  $\text{BO}_3$  平面三角形或  $\text{BO}_4$  四面体及其组合构成,往往由硼酸根离子形成共轭体系从而使这一类材料具有很强的非线性效应。

我国学者提出的晶体非线性光学阳离子基团理论,在预示和计算氧化物非线性光学晶体的倍频系数方面取得了很大成功,它精确地预示了 LBO、CBO、KBBF、SBBO、TBO、BABO 和 KABO 等非线性光学晶体的倍频系数大小,从而对这些新型非线性光学晶体的发现起了重大作用。

铌酸盐晶体是一类中功率和低功率激光频率转换用的材料。具有与 KTP 晶体相同量级的二次非线性光学系数,化学性能稳定,力学性能更好。由于光折变效应,其光损伤阈值较低。这类晶体典型的有铌酸锂(LN)、掺镁铌酸锂( $\text{Mg:LN}$ )、铌酸钾(KN)和铌酸钡钠(BNN)。这类晶体的非线性效应主要来自畸变的  $\text{NbO}_6$  八面体。

通过频率转换器件可得到高转换效率、高功率的激光,其波长范围从红外至紫外,可连续或脉冲方式工作。由于器件简单、紧凑、可靠,已经广泛应用于各种类型的激光系统中,如高平均功率的器件用于水下通信、光学雷达、医用器械、材料加工,X 射线光刻技术、激光核聚变,低平均功率器件用于光信息处理、全息术、静电印刷、光盘等。一般来说,理想的晶体材料应具有如下条件:①可用于相位匹配的非线性光学系数大;②相位匹配容许角度和容许温度宽;③高激光损伤阈值;④低转换阈值功率;⑤使用波长透射范围宽,吸收尽可能低;⑥良好的化学稳定性,特别是抗潮湿度;要有适宜的机械强度,好的传热性,易于器件的光学加工;⑦容易生长出高光学质量大单晶等。要全面满足上述条件的晶体是没有的,只能作折衷的选择,以达到最佳满足使用要求。下面简要介绍无机的和有机的非

线性光学晶体。

### 1. 高功率激光频率转换用的无机晶体

#### (1) KTP (磷酸氧钛钾 : $\text{KTiOPO}_4$ )

KTP 晶体是 70 年代开始发展起来的晶体材料,具有大的非线性光学系数,约为 KDP 的 15 倍,容许温度和容许角度都大,激光损伤阈值较高,化学性质稳定,不溶于水,抗热冲击性能好,机械强度适中,易于进行光学加工,是一种优质的晶体材料。它的主要缺点是  $1\mu\text{m}$  以下波段不能实现二次阶波产生的相位匹配,短波透过限到  $0.35\mu\text{m}$ ,它是  $1\mu\text{m}$  以上近红外激光倍频应用的优选材料,它可以作高、中、低功率器件,特别是作中等功率水平的近红外激光倍频器件的最佳材料,也是作低功率,蓝、绿激光源的重要材料。KTP 晶体还可作为参量振荡器件,由此可得到宽的可调谐激光源。另外,由于该晶体电光系数大,介电常量小,在电光应用方面很有吸引力,特别是作光波导器件方面具有良好的前景。

#### (2) KDP (磷酸二氢钾 : $\text{KH}_2\text{PO}_4$ )

KDP 晶体透光范围  $0.2 \sim 1.5\mu\text{m}$ ,具有较高的抗激光损伤阈值。它从水溶液中生长,可以得到大尺寸、高光学质量的单晶体,其价格相对地说比较便宜,虽然晶体易受潮解,温度变化时易破裂,但它还是作为激光核聚变实验用的频率转换元件的首选晶体材料。

适用于强激光频率转换的候选晶体材料不多,比较理想的材料只有磷酸二氢钾晶体,其他的候选材料有 LAP、LBO 和 CLBO 晶体。

为了进一步提高 KDP 的倍频效率和减少吸收,目前也考虑采用在重水 ( $\text{D}_2\text{O}$ ) 中培育大尺寸磷酸氘钾 (DKDP) 晶体用于 ICF 实验。氘化 KDP 晶体的结构类型虽然与 KDP 晶体相同,但其性能有很大改善,晶体的居里点 ( $T_c$ ) 提高,电光系数增大。

### 2. 低功率激光频率转换晶体

低功率激光频率转换晶体在这里主要是指对低功率半导体激光器进行直接频率转换,或对半导体泵浦的钕激光器进行频率转换的晶体材料。这类激光源多为连续激光,其功率在几十毫瓦到瓦级的水平,发散角约  $20^\circ \sim 30^\circ$ ,上述激光器频率转换材料可制作小型、长寿命的可见光激光源,用于高密度光盘存储、彩色显示等领域。

低功率激光频率转换的技术关键是提高转换效率,通常转换效率达 10% 才有实用意义。为此,对材料性能要求有高二次非线性系数、位相匹配条件和透过波段。

### 3. 用于光频率转换的有机晶体

作为非线性光学晶体材料,有机化合物具有一些优点:①一些结构类型的有机化合物具有很大的光学非线性;②它们的非线性主要是由于电子的贡献,因此,具有很快的非线性响应;③具有较高的光损伤阈值;④有机物的数量很多,可以根据非线性光学效应的要求,利用有机结构合成的知识进行分子设计和筛选。另外,有机物的低频介电常量较小,可以在较低温度下生长、成形等。但是它还存在许多重要缺点和未知的因素,如光的透过范围较窄,在短波边,已知的具有大非线性的晶体截止波长都落在  $0.4 \sim 0.5\mu\text{m}$  范围内,在长波边,在近红外区往往有强的吸收峰,它们主要是振动谱的泛音和组合音的吸收。有机晶体的物理和化学性质往往随温度的变化大,在强光长期作用下,物理化学性能的稳定尚不清楚。另一方面,生长高光学质量、大尺寸的有机晶体及其加工等都存在困难。二十多年的研制,仅有少数几种有机晶体供选用。目前,它无法与无机非线性晶体材料竞

争,这种情况短期内不会改变。今后,除继续寻求综合性能好的材料外,应重视有机晶体的生长和光学加工等问题的研究。要针对有机分子的特点(如容易结晶于衬底上成薄膜状结晶,可定向排列于有机聚合物上等),开拓有机非线性材料的使用,特别作光波导等方面的研究。此外,要重视作参量振荡器件用的低阈值材料的研制,重视用于紫外波段,特别是 $0.15 \sim 0.3 \mu\text{m}$ 波段的晶体的研制。由于微型化激光器件有广泛的应用,要重视用于短波长微小型器件,包括光波导、光纤的非线性晶体的研制。

### 6.3.3 红外探测器材料

目前,在 $0 \sim 25 \mu\text{m}$ 红外波段的三个主要军用大气窗口(即 $0 \sim 3 \mu\text{m}$ 、 $3 \sim 5 \mu\text{m}$ 和 $8 \sim 14 \mu\text{m}$ ),各种类型、高可靠、长寿命、能适应空间特殊环境的红外探测器,在航空航天领域中已广泛使用,它在导弹精确制导、飞机夜航、夜视、目标识别、跟踪、瞄准、应用卫星、航空航天遥感、遥测、光电通信及光电对抗等系统中起着十分重要的作用。红外探测器材料作为探测器制备的基础和保证,长期是人们研究的重点,从40年代末期至今长盛不衰,红外探测器材料种类繁多,生长工艺五花八门,特别是80年代以后,超晶格、应变超晶格、量子阱等新物理概念的出现,以及分子束外延(MBE)金属有机化合物化学气相淀积(MOCVD)和液相外延(LPE)等新技术的出现,都极大地推动了人工改性红外探测器材料的研究和发展。CCD技术、VLSI工艺,使红外探测器研制进入了红外焦平面时代(IRFPA)。表6-10列出了红外探测器材料和器件的发展历史。

表6-10 红外探测器材料和器件发展史

年代	微电子	红外光电材料	红外探测器材料	红外焦平面(IRFPA)
40年代末	晶体管	铅盐族化合物	PbS、PbSe、PbTe	
50年代末	集成电路 MIS电路	InSb Ge、Hg LPEIII-V化合物 HgCdTe	Ge、Hg InSb HgCdTe	
60年代中	CMOS	PbSnTe Si X(掺杂)	PbSnTe	可见光 CCD
70年代初	CCD	MBE 超晶格	Si X	PtSi CCD InSb CCD
70年代中	VLSI	PtSi/Si LPE HgCdTe	线列 HgCdTe 工程化 Sprite 器件	Si X CCD 热电 CCD
80年代初	GaAs IC	MOCVD HgCdTe MBE HgCdTe	InSb/InAsSb SL GaAlAs/GaAs QW	HgCdTe CCD HgCdTe CIM
80年代末	神经网络 IC	HgTe - CdTe 超晶格		异质外延 HgCdTe/Si
90年代初	整晶片级 IC	高温超导	高温超导测温计	中、短红外工程化
90年代中	光电集成	GaAlAs/GaAs GaAs/InP 等	光电子集成器件	长波 IRFPA 过渡

近年来,红外成像已由光机扫描加多元线列探测器的第一代,发展到扫描加工 IRFPA 和复杂背景目标识别技术的第二代成像系统,图像处理速度达 $5 \times 10^8$ 次/秒,信号处理的运算速度达 $5 \times 10^7$ 次/秒,极大的提高了武器系统的作战精度、距离和可靠性。表6-11

列出了国外的一些主要红外探测器材料、器件的应用情况。

表 6 - 11 国外红外探测器材料和器件应用概况

研制单位	国别	探测器材料	探测器种类	应用方向
圣巴巴拉研究中心	美国	长波 MCT 中波 MCT 中波 InSb	6464 元凝视阵列 240 × 1 元扫描阵列 480 × 4 元扫描阵列 46 × 16 元扫描阵列 128 × 128 元凝视阵列 640 × 480 元凝视阵列	“标枪”反坦克导弹寻的头 坦克夜视仪 (夜间瞄具) 第二代坦克瞄具、远程火炮瞄准系统 AN/PAS - 13 武器瞄具 ARSAAM 空-空导弹寻的头
罗拉尔红外与成像系统公司	美国	长波 MCT	480 × 4 元扫描阵列 128 × 128 元凝视阵列	RAH - 66 “科曼奇”直升机红外前视、夜视飞行改进型预警系统 陆基拦截导弹 (MBI)
洛克韦尔国际公司电光中心	美国	长波 MCT 中波 MCT	256 × 256 元凝视阵列 256 × 256 元凝视阵列	“海法尔”导弹寻的头 AGM—130 导弹寻的头
通用电气航空航天公司	美国	中波 MCT	256 × 1 元扫描阵列	美国海军 F - 14D 飞机夜视飞行系统
德克萨斯仪器公司	美国	长波 MCT	240 × 1 元扫描阵列 240 × 4 元扫描阵列 480 × 4 元扫描阵列 960 × 4 元扫描阵列	坦克夜视仪 陶式导弹瞄具 (反坦克系统)
索夫拉蒂公司	法国	长波 MCT	188 × 1 元扫描阵列 288 × 4 元扫描阵列 32 × 1 元扫描阵列	地面机载反坦克瞄具 远程反坦克导弹寻的头
索夫拉蒂公司	法国	中波 MCT	480 × 4 元扫描阵列 64 × 64 元凝视阵列 288 × 4 元扫描阵列 64 × 1 元扫描阵列 128 × 128 元凝视阵列	LOSAT 超高速反坦克前视 未来型红外寻的头 “玛特拉”空 - 空导弹寻的头 未来型寻的头
马可尼雷达与控制系统公司	英国	长波 MCT	1024 × 1 元扫描阵列 128 × 128 元凝视阵列	战车夜视仪 未来型红外寻的头
辛辛那提电子系统公司	美国	中波 InSb	160 × 160 元凝视阵列 256 × 256 元凝视阵列	IRC - 160ST 红外热像仪 演示样品
安伯工程公司	美国	中波 InSb	1281 × 28 元凝视阵列 256 × 256 元凝视阵列 512 × 512 元凝视阵列	“光辉”1 型手提式热像仪 演示样品
半导体公司 (SBF)	以色列	中波 InSb	1281 × 28 元凝视阵列	空 - 空导弹寻的头红外热像仪
圣巴巴拉焦平面公司 (SBF)	美国	中波 InSb	1281 × 28 元凝视阵列 256 × 256 元凝视阵列 320 × 256 元凝视阵列	ImagIR 热摄像机系统 ImagIR 备用器件
罗拉尔仙童系统公司	美国	PtSi	640 × 640 元阵列	取代 AN - AAQQ 前视红外改装在 B - 52G/H 飞机导航与瞄准 取代装甲车 (LAV - 25 )M32、M35、M36 潜望镜、罗拉尔炮长瞄具
罗拉尔航空电子公司 (前者的子公司)	美国	PtSi	256 × 256 元阵列	导弹寻的头机载监视吊舱 武器热瞄具
三菱电气公司	日本	PtSi	256 × 256 元阵列 512 × 512 元阵列 1024 × 1024 元阵列 通用组件	IR - M300 热像仪 IR - M500 热像仪 机载、地面和舰载红外热像仪系统

研制单位	国别	探测器材料	探测器种类	应用方向
注 第一代红外热像仪用通用组件 (如 PC MCT32 元、60 元、120 元等) 在此表中未予列出。				

### 6.3.3.1 碲镉汞化合物半导体

红外探测器材料碲镉汞 ( $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ , MCT) 是一种窄带宽三元化合物半导体, 是 HgTe 和 CdTe 二元化合物以任何配比形成的连续固溶体。1959 年英国皇家雷达研究所首次报道了 MCT 晶体生长研究, 1962 年报道了 MCT 晶体的红外敏感特性。作为一种红外材料, MCT 晶体的主要优点是: 当  $x$  值从零变化到 1 时, 材料的禁带宽度从 0.3eV (HgTe) 变化到 1.6eV (CdTe), 因此, 可以通过调整  $x$  值制备出所要求的禁带宽度的本征型半导体, 制作  $1 \sim 30\mu\text{m}$  响应波段内所需的特定响应波长的红外探测器 (图 6-14); 同时, MCT 红外探测器比锗 (Ge)、硅 (Si) 掺杂型红外探测器有更高的工作温度、响应速度快、可用于外差接收; MCT 晶体的热膨胀系数与 Si 匹配, 适合制作混成或单片 IRCCD 等, 这些优点决定了 MCT 晶体用于红外领域的广阔前景。近四十年来 MCT 晶体一直是最受重视的红外探测器材料。国外在 60 年代末期, 用 MCT 晶体材料制备的单元探测器性能即达到了理论值; 70 年代末多元线列探测器以及 Sprite 探测器达到了工程化应用, 多元线列组件已商品化; 到了 80 年代, 随 MCT 薄膜生长工艺, 如 LPE、MBE、MOCVD 等工艺日渐成熟, 优质 MCT 薄膜材料, 加上先进微电子集成电路工艺和平面离子注入工艺, 使得 MCT IRFPA 研究得到了迅速发展。表 6-12 给出了国外 MCT IRFPA 应用概况。表 6-13 给出了这种材

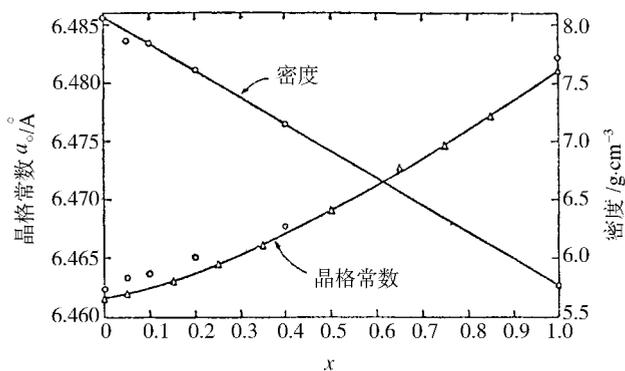


图 6-14  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  的晶格常数及密度与组分  $x$  的关系

表 6-12 国外 MCT IRFPA 研究概况

响应波段	基体材料	IRFPA 类型	工作温度	研制国别和公司
1.25 ~ 2.5 $\mu\text{m}$	LPE MCT 薄膜 MCT 薄膜	128 × 128 元	77K	美国洛克威克公司, 已用于地面天文实验。英国, 用于机载成像光谱仪中
		256 × 256 元		
		128 × 1024 元	120K	
3.0 ~ 5.0 $\mu\text{m}$	LPE MCT 薄膜	64 × 64 元	77K	美国洛克威克公司生产, 已用于“单标枪”反坦克导弹。德国、法国、英国已实用化。美国洛克威克公司的工艺难度大, 成品率低
4.0 ~ 4.8 $\mu\text{m}$	LPE MCT 薄膜	128 × 128 元	77K	
		256 × 256 元	200K	
		512 × 512 元	77K	

响应波段	基体材料	IRFPA 类型	工作温度	研制国别和公司
9 ~ 12 $\mu\text{m}$	LPE MCT	64 $\times$ 64 元	77K	美国、英国、法国 美国圣巴巴拉中心
	MOVCD MCT	128 $\times$ 128 元	77K	
	MBE MCT	490 $\times$ 640 元	77K	日本富士、三菱、东芝、电气
		64 $\times$ 64 元		

表 6 - 13 MCT 材料主要特性参数

特征参数	数 值				
	0.19	0.20	0.30	0.40	0.55
组分	0.19	0.20	0.30	0.40	0.55
温度/K	77	77	77	300	300
禁带宽度/eV	0.079	0.094	0.251	0.422	0.656
截止波长/ $\mu\text{m}$	15.8	13.2	4.9	2.9	1.9
峰值波长/ $\mu\text{m}$	14.4	12.0	4.4	2.6	1.7
本征载流子浓度/ $\text{cm}^{-3}$	$2 \times 10^{14}$	$9 \times 10^{13}$	$1 \times 10^9$	$6 \times 10^{14}$	$1 \times 10^{13}$
n 型电子迁移率/ $\text{cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$	$2 \times 10^5$	$2 \times 10^5$	$5 \times 10^4$	$3 \times 10^3$	$2 \times 10^3$
p 型空穴迁移率/ $\text{cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$	1400	800	500	100	20
静态介电常数	17	17	16	15	14
高频介电常数	12.5	12.5	12	11	10

料的主要特性参数。

就 MCT 晶体生长而言,受其固有特性所限,一般采用从溶体中生长的方法,通常的直拉法和区熔法,都不适用于 MCT 晶体生长,这是因为:

① HgTe - CdTe 二元系相图固 - 液相线明显分离,从熔体冷凝生长时,会出现 CdTe 相对 HgTe 的明显分凝,很难得到纵向组分均匀的 MCT 晶体(图 6 - 15);

② 试料合成时,熔体上存在有 2 ~ 3MPa 的汞(Hg)的离解压,因此,很难保证熔体的化学计量配比,同时高 Hg 离解压的存在往往引起反应安瓿的炸裂;

③ 晶体的径向组分均匀性明显依赖于固 - 液界面的形状,不平坦的固 - 液界面往往引起晶体的径向组分不均匀,同时也限制了晶体生长直径的增加;

④ 熔体化学计量配比的偏离,容易引起 Te 组元过剩,2% Te 的过剩,将引起“组分过冷”,从而破坏晶体生长的正常进行。

从以上几点可以看出,消除或减少 CdTe 相对 HgTe 的分凝,控制反应安瓿中 Hg 的离解,建立平坦固 - 液界面是获得优质 MCT 晶体材料的工艺关键。多年来发展了许多晶体生长工艺,从不同角度解决 MCT 晶体生长的工艺难点,同 Si 单晶相比,MCT 晶体生长工艺还不能说已成熟,只能说在解决器件及材料上取得了很大进步。

为了满足 MCT 探测器发展的要求,需要研制大面积、组分均匀的 MCT 材料,特别是薄膜材料。到 70 年代中期,随着薄膜工艺设备的发展而逐步成为可能。目前使用的 MCT 薄膜材料生长工艺主要有 LPE、VPE、MBE 和 MOVCD 法。如何解决长波 MCT IRFPA 高成本、低效率等难点,寄希望于替代材料和超晶格结构 MCT 薄膜的研究上。

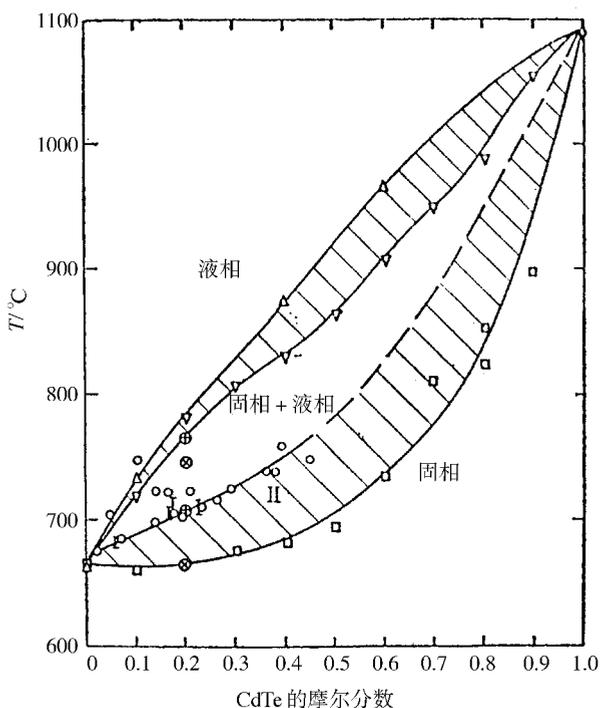


图 6 - 15  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  的  $(T, x)$  相图

### 6.3.3.2 铟化铋 ( $\text{InSb}$ ) 化合物半导体

铟化铋 ( $\text{InSb}$ ) 是一种直接跃迁型窄带宽度化合物半导体, 自 1952 年报道其红外光电特性以后, 在全世界范围内引起了广泛的重视, 使其成为 50 年代研究的主要红外探测器材料, 到目前为止,  $\text{InSb}$  仍然是  $3 \sim 5\mu\text{m}$  大气窗口比较理想的红外探测器材料。  $\text{InSb}$  材料主要特性参数见表 6 - 14。与 MCT 晶体生长工艺相比,  $\text{InSb}$  晶体生长工艺要容易得多, 采用

一般半导体生长工艺即可获得  $\text{InSb}$  单晶体。通用  $\text{InSb}$  单晶生长工艺是直拉法和区域均

表 6 - 14  $\text{InSb}$  材料特性参数

分子量	237	
密度/ $10^{-3} \cdot \text{cm}^{-3}$	5.7751	
晶体结构	立方体闪锌矿	
晶格常数/ $\text{\AA}$	6.4787	
熔点/K	796	
热导率/ $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	293K	35.58
比热容/ $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	237K	207.7
	1050K	235.3

分子量	237	
膨胀系数 $\times 10^{-6}/K^{-1}$	50K	- 0.33
	70K	0.89
	190K	4.53
	300K	5.04
德拜温度/K	200	
折射率	4.22	
截止波长/ $\mu\text{m}$	80K	5.5
	190K	6.1
	300K	7.0

(续)

介电常数	300K	15.7
本征电阻率/ $\Omega \cdot \text{cm}$	0.06	
电子迁移率/ $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$1 \times 10^5$	
空穴迁移率/ $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$1.7 \times 10^3$	
电子有效质量/ $m_0$	0.0135	
空穴有效质量/ $m_0$	20K	(mp)l 0.016
	20K	(mp)h 0.44
少子寿命/ $\mu\text{s}$	$2 \times 10^2$	
禁带宽度/eV	293K	0.17
禁带宽度温度系数/ $\times 10^{-4} \text{eV} \cdot \text{K}^{-1}$	- 2.9	
电子亲和能/eV	4.59	
功函数/eV	4.77	
硬度/MPa	2250	
弹性模量	刚性/GPa	$C_{11} = 64.72$ $C_{12} = 32.65$ $C_{44} = 30.71$
	柔性/ $\text{TPa}^{-1}$	$S_{11} = 24.6$ $S_{12} = - 8.64$ $S_{44} = 33.2$
	杨氏模量/GPa	42.79
	体积模量/GPa	43.27
溶解度	不溶于水	

平法。

随着元素材料提纯工艺和单晶制备技术的发展,到50年代末期,用优质InSb单晶制备单元光电探测器已达到背景限,并达到商品化,60年代末期多元线列探测器也进入了工程化应用。

InSb红外探测器的研究同样经历了从单元到多元,从多元线列向IRFPA发展的过程。到目前为止,适于InSb IRFPA器件要求的InSb薄膜材料已经取得了重大的发展,美国Amdar公司和休斯公司研制的 $128 \times 128$ CMOS混成组件,已成熟生产,同时 $256 \times 256$ 、

512 × 512 元 FPA 器件也进入工程化应用阶段。近年来,国外为了避免长波(8 ~ 12 μm) MCT IRFPA 制作的工艺困难和昂贵的成本,探索研究了各种可能的替代材料,其中 In-AsSb/InSb 应变超晶格材料受到了人们极大的关注。InSb 材料虽然具有较高的电子迁移率,但机械强度低,用于大面积 FPA 制作难度大,通常采用 GaAs 衬底和 MBE 技术可实现大面积 InSb 薄膜制备,为了克服 GaAs 和 InSb 两种材料近 14% 晶格失配对外延层质量的影响,多采用先 MBE 生长缓冲层,再 MBE 生长 InSb 材料的办法,获得用于 FPA 的 InSb 材料。采用这种工艺生长的 InAsSb/InSb 应变超晶格和 n-i-p-i 掺杂超晶格红外探测器截止波长已达到 10 μm。

### 6.3.3.3 硅化铂材料

硅化铂 (PtSi) 是 80 年代初发展起来的 1 ~ 5 μm 波段红外探测器材料,它主要的优点是在 Si 衬底上容易生长成 PtSi/Si 材料。由于 Si 材料是成熟的半导体材料,并能提供大直径单晶衬底,采用先进的 MBE 生长工艺,能够生长大面积的 PtSi/Si 材料,材料均匀性好,响应均匀,面积大,信噪比不均匀性小于 5%,没有识别目标时,1/f 噪声关系比较简单,适于制作大面积单片红外焦平面阵列 (SIRFPA),PtSi/Si 已成为工业生产用红外探测器的主要材料之一。国外用 PtSi/Si 制作的 FPA 阵列主要有:

0.8 ~ 2.6 μm 波段 (PtSi FPA)	512 × 512 元 512 × 488 元 640 × 480 元
3.0 ~ 5.0 μm 波段 (PtSi/Si CMOS)	256 × 256 元 512 × 512 1024 × 1024

然而与 MCT IRFPA 相比,PtSi/Si 制作的 FPA 分辨率要低得多,前者的噪声等效温差 (NETD) 达到 0.009K,而 PtSi FPA 器件的 NETD 仅为 0.1 ~ 0.5K。从应用看,工业摄像机已达到 640 × 480 分辨率,美国西屋电气公司 3.4 ~ 5.0 μm 波段轻型监视用红外前视系统,NETD < 0.15K,已在 B-52 轰炸机红外前视系统中使用,计划中的 BND 高空拦截系统 (THAAD) 也将加以使用。总之,相对 MCT、InSb 等薄膜材料,PtSi 更容易获得,是它得以应用的主要优势所在。

图 6-16 示出红外探测器材料的像素或芯片元素发展历史。

### 6.3.3.4 半导体超晶格、量子阱材料

目前,国外取得较大进展的量子阱材料是铝镓砷/砷化镓 (AlGaAs/GaAs) 多量子阱材料。到 1991 年美国贝尔实验室报道了峰值波长 ≈ 9 μm, 128 × 128 FPA 量子阱探测器,在 60K 时,光敏元间的均匀性达到 0.1% 水平,噪声等效温差低于 0.01K,量子效率达到 0.3。最近又演示了一种峰值波长 ≈ 10 μm, 4 × 4 元多量子阱光伏探测器,显示了这种新型红外探测器的生命力。但是,与 MCT 材料相比,III-V 族化合物半导体虽然具有容易生长和组分均匀等优点,就探测器的制备工艺和器件使用上还是不能与 MCT FPA 相比,以光伏型器件为例,MCT FPA 的工作温度是 77K,而 AlGaAs/GaAs FPA 的工作温度低于 5K,显然给系统带来相当大的困难。

国外较早研究的应变超晶格材料是铟镓锑/砷化铟 (InGaSb/InAs),美国利用 MBE 技术生长了每层厚度 20 ~ 30 Å, 40 ~ 50 层的 InGaSb/InAs 超晶格材料,并试图制备 14 ~

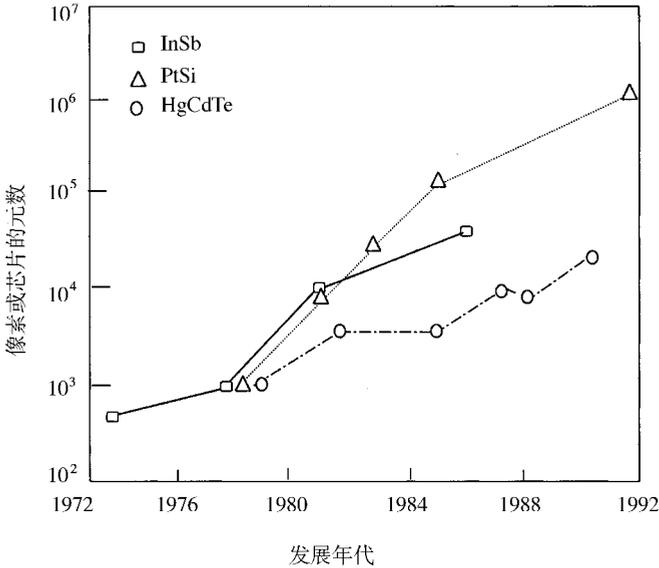


图 6-16 红外探测器材料的像素或芯片元素发展历史

20 $\mu\text{m}$  波段的红外光电探测器,这种超长波段红外探测器材料与另一种正在研究的超长波段材料碲锌汞 ( $\text{HgZnTe}$ ) 相比,谁能在未来占据超长波段的主导地位还需今后的实践确定。

在较厚的衬底上生长一层晶格常数较大或较小的合金层作为缓冲层,缓冲层最后组分的晶格常数应是需要生长的超晶格层的平均晶格常数。在缓冲层上分别生长大于或小于平均晶格常数的两种材料,依靠应变来调节,使一层膨胀,另一层压缩,如果每层足够薄,则可保持均匀应变。

1984年,奥斯波恩 (Osbourm) 发表了对各种  $\text{InAs}_{0.39}\text{Sb}_{0.61} - \text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  ( $x > 0.61$ ) 的应变超晶格理论的研究结果。结果表明, $x \geq 0.73$  的超晶格材料通过应变可使其波长在 77K 时扩展至 12 $\mu\text{m}$ 。应变会在  $\text{InAs}_{0.39}\text{Sb}_{0.61}$  层中产生均匀的张应力和单轴压应力,使  $E_g$  减小,材料的截止波长  $\lambda_c$  与组分  $x$  和层的厚度比有关。

已报道用分子束外延 (MBE) 在半绝缘的 GaAs 衬底上生长  $\text{InAs}_{0.32}\text{Sb}_{0.68}$ , 并制备出光电导型探测器。也有用金属有机化合物化学气相沉积 (MOCVD) 技术制备  $\text{InAs}_{0.11}\text{Sb}_{0.89}$  和 InSb 超晶格结构以及  $\text{InAs}_{0.11}\text{Sb}_{0.89} - \text{InAs}_{0.07}\text{Sb}_{0.93}$  的 4 层交替结构,最高探测率大于  $1 \times 10^{10} \text{cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} \cdot \text{W}^{-1}$ 。

应变超晶格材料有如下特点:

① 键强度高,结构稳定。InSb 与 InAs 的显微硬度分别为 2200MPa, 而 HgCdTe 材料只有 370MPa, 因此材料的成品率与抗辐射特性优于 HgCdTe;

② 均匀性好;

③ 波长易控制;

④ 有效质量比 HgCdTe 大一个数量级,隧道电流比 HgCdTe 小。

国外对量子阱超晶格材料和器件进行了较广泛的研究,并有可能开辟一条制造

$\approx 12\mu\text{m}$ 波段红外焦平面器件的新途径。

### 6.3.3.5 薄膜外延衬底材料

碲化镉 ( $\text{CdTe}$ )和碲锌镉 ( $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ , CZT)两种晶体材料是 MCT 薄膜外延生长的主要衬底材料,随着 MCTFPA 的发展,生长优质  $\text{CdTe}$  和 CZT 单晶材料衬底也受到了重视。

#### 1. $\text{CdTe}$ 晶体材料

对  $\text{CdTe}$  晶体的研究工作已有较长的历史,关于 MCT 薄膜外延生长衬底材料的研究大约从 70 年代中期开始。至今,  $\text{CdTe}$  单晶材料仍然作为主要的衬底材料进行更为深入的研究。重点解决:大直径、高质量  $\text{CdTe}$  单晶制备和无损伤(低损伤)衬底工艺。常规的半导体生长工艺已不适于  $\text{CdTe}$  晶体生长,多年来人们发展了许多  $\text{CdTe}$  晶体生长方法,其中主要有:

改进的 Bridgman (布里奇曼)法、高压釜布里奇曼工艺和改进的控制蒸发技术。

#### 2. CZT 晶体材料

$\text{CdTe}$  晶体用作 MCT 薄膜衬底材料遇到两大难点:

① 大面积、高质量  $\text{CdTe}$  单晶衬底获得困难;

② 当外延生长  $x \approx 0.2$  MCT 薄膜材料时(对应响应波段  $8 \sim 14\mu\text{m}$ ),  $\text{CdTe}$  衬底材料相对 MCT 薄膜材料晶格失配  $\approx 2\%$ , 较大的晶格失配不仅使过渡层的缺陷增多而且影响外延层表面质量。

为了克服以上难点,人们一直在寻找可以替代  $\text{CdTe}$  材料的适于 MCT 薄膜外延生长的晶体材料,其中 CZT 晶体以其固有的优点成为近几年研究较多的衬底材料之一。

研究结果表明,用 CZT 材料作衬底外延 MCT 薄膜材料的优点是:

① CZT 晶格常数随 Zn 的含量由 0 变化到 1 时,晶格常数由  $\text{CdTe}$  的  $6.484\text{\AA}$  变化到  $\text{ZnTe}$  的  $6.103\text{\AA}$ 。若 Zn 含量为 0.04 时,晶格常数为  $\approx 6.464\text{\AA}$ ,基本与  $x \approx 0.2$  的 MCT 晶格常数相吻合,衬底材料与外延材料达到晶格“零失配”,有利优质薄膜的生长;

② CZT 晶体材料的位错密度比  $\text{CdTe}$  晶体低一个数量级,而电阻率(P型)达到  $10^6\Omega \cdot \text{cm}$ ,是一种半绝缘衬底材料;

③ 同  $\text{CdTe}$  材料相比,采用 CZT 衬底制备工艺要容易些。一般  $\text{CdTe}$  衬底的晶向偏离不大于  $1^\circ$ ,而 CZT 晶向偏  $1^\circ \sim 2^\circ$  也可以外延生长 MCT 薄膜。

#### 3. $\text{CdTe}$ 和 CZT 薄膜材料

随着 MCT FPA 技术的发展,对 MCT 薄膜材料提出了大面积、组分均匀的要求,而作为衬底材料,获得大面积单晶衬底相当困难。因此,在解决大直径  $\text{CdTe}$ 、CZT 晶体生长的同时,人们利用先进的 MBE 技术,在大直径的  $\text{GaAs}$ 、 $\text{Si}$  和多晶  $\text{CdTe}$ 、CZT 基片上,用 MBE 技术外延生长了  $\text{CdTe}$  和 CZT 单晶薄膜材料,为了减少外延  $\text{CdTe}$  和 CZT 单晶薄膜的缺陷,常采用缓冲层过渡方法制备薄膜。然后在这种  $\text{CdTe}$  和 CZT 单晶薄膜材料上再外延 MCT 薄膜,以求满足 MCT FPA 制作的需求。此外,人们还利用热壁外延技术生长  $\text{CdTe}$  和 CZT 薄膜材料,也获得了大面积  $\text{CdTe}$  和 CZT 薄膜。但这种工艺设备比 MBE 设备简单得多。

### 6.3.4 红外光学材料和光学薄膜材料

红外光学材料是各种航空航天器红外光学系统中用来制造透镜、滤光片、调制盘、整

流罩及红外窗口的功能材料,它大致可以分为 玻璃、晶体、热压多晶、陶瓷和塑料等五类。代表红外光学材料的主要特性参数有:

- ① 光谱透过率及其随温度的变化;
- ② 折射率和色散及它们随温度的变化;
- ③ 机械强度、硬度及可加工性;
- ④ 耐高温、防腐、防潮及恶劣条件下使用的适应性等。

#### 6.3.4.1 红外光学玻璃

与其他红外光学材料相比,红外光学玻璃的优点是光学均匀性好,可以铸成满足使用要求的各种形状和尺寸。它不存在解理面,机械强度大,易于加工,同时价格比较便宜。

##### 1. 近红外波段

在近红外波段 ( $0 \sim 3\mu\text{m}$ )使用的红外光学玻璃是一种高折射率、低色散的火石玻璃,主要由氧化硅、氧化铝组成,属于氧化物硅酸盐玻璃。

##### 2. 中近红外波段

截止波长  $\approx 7\mu\text{m}$  的中近红外波段使用的主要是非硅酸盐玻璃,如锆酸盐玻璃、碲酸盐玻璃和铝酸盐玻璃,其中含氧化锆 ( $\text{ZrO}$ )和氧化镧 ( $\text{La}_2\text{O}_3$ )的锆酸盐玻璃,在  $6\mu\text{m}$  以下红外波段透过率  $> 80\%$ ,它的化学稳定性和热稳定性较好。

##### 3. 长红外波段

研究  $1 \sim 16\mu\text{m}$  长红外波段使用的红外光学玻璃是当前红外玻璃发展的一个重点。这类玻璃多是非氧化物玻璃,用 VI 族中较重的元素硫 (S)、硒 (Se)、碲 (Te) 代替氧作为玻璃的主要成分,再加入一些锗 (Ge) 和砷 (As) 等元素,可使透过波长延长,使用温度提高。其中有代表性的是三硫化二砷玻璃,它的透过波长达到  $11\mu\text{m}$ ,但使用温度较低,不能超过  $110^\circ\text{C}$ 。在室温下会缓慢流动变形,限制了它的应用范围。另一种硫化物玻璃是锗砷硒玻璃,国外对锗砷硒 ( $\text{GeAsSe}$ ) 玻璃的研究较多,它在  $1 \sim 16\mu\text{m}$  波段的透过率  $> 60\%$ ,软化温度  $474^\circ\text{C}$ ,最高使用温度  $400^\circ\text{C}$ ,是一种很有应用前景的红外光学玻璃。已经作为红外成像和红外瞄准系统的消色差材料大量使用。在表 6 - 15 中给出了我国  $\text{GeAsSe}$  玻璃与国际先进水平的比较,可以看出,研制水平已达到国外同类产品先进水平。

表 6 - 15  $\text{GeAsSe}$  玻璃主要参数对比表

参 数	我 国	美 TI 和 Amtir 公司
密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$	4.39	4.36
膨胀系数/ $^\circ\text{C}^{-1}$	$13.8 \times 10^{-6}$	$13.8 \times 10^{-6}$
维氏硬度/MPa	2150	2360
断裂模量/MPa	18.2	17
吸收系数/ $\text{cm}^{-1}$	0.02	0.07
折射指数均匀性	$8.5 \times 10^{-5}$	$1.1 \times 10^{-4}$

### 6.3.4.2 光学晶体材料

晶体是目前红外区域中应用最多的光学材料。晶体的优点是长波段透射限较长,折射率和色散的变化范围大,物理化学性能多样,能满足各种使用要求。许多晶体的熔点高,热稳定性好,硬度大,能满足特殊的需要。缺点是价格昂贵。晶体可分为离子晶体和半导体晶体两类。

① 离子晶体的折射率低,透过率高,光学特性稳定,易于培育大尺寸单晶。然而,碱卤族化合物晶体(如 NaCl、CsI)有吸潮性、硬度低、机械强度差等缺点,不宜在野外条件下使用。为了克服碱卤族化合物的易潮性,研究了铊卤族化合物晶体,如溴化铊(TlBr)、氯化铊(TlCl)以及 TlBr - TlI 和 TlBr - TlCl 等混合晶体,这些晶体的透射波段宽,仅微溶于水,但具有冷流变形,硬度低熔点不高,抗热冲击性差等缺点。在离子晶体中碱土 - 卤族化合物晶体比碱卤族化合物晶体的透过率高,机械强度和硬度也高,仅微溶于水或不溶于水。然而长波透射限短,不易培育大尺寸单晶,仅限于制作小尺寸窗口和滤光片基底材料。目前应用较多的是氟化钙(CaF<sub>2</sub>)材料。离子晶体中的氧化物晶体,如蓝宝石(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)和二氧化硅(SiO<sub>2</sub>),硬度大、熔点高、耐腐蚀、耐磨损、耐冲击、透过率变化不大,适于制作各种航空航天器光学系统的窗口和整流罩。缺点是长波透射限短,只能用在近、中红外区域。

② 半导体晶体,半导体晶体一般是共价晶体,其光谱透过率取决于本征吸收、杂质吸收和自由载流子吸收,因此对温度敏感。短于禁带宽度相对应的波长  $\lambda_0$ ,本征吸收强烈,即波长小于  $\lambda_0$  的光(一般是可见光)是不透明的,波长大于  $\lambda_0$  的光是透明的,但随着自由载流子吸收的增加,在更长的波长(一般是 20 ~ 30 $\mu$ m)又变得透明了。当温度升高时,电子与晶格相互作用增加,引起自由载流子吸收增强,透过率亦明显随温度增高而下降。

半导体晶体的折射率一般很高,适于作透镜和场镜,反射损失大,需镀增透膜。这类材料主要有 Ge 晶体和 Si 晶体。其中 Ge 是一种化学稳定性很好的优良的红外光学材料,可培养大直径的单晶(直径 ~ 200mm),多晶 Ge 的直径会更大些,它的缺点是较软,温度升高时,自由载流子吸收增加,透过率明显下降,实用温度限于 150 以下。Ge 的电子光吸收截面仅为空穴光吸收截面的 1/20,因此,同样的掺杂浓度, n 型 Ge 的杂质光吸收率仅为 p 型 Ge 的 1/20,所以,通常多运用 N 型高纯 Ge 材料。同时,Ge 单晶对微波有良好的透射性,所以不仅用来制作红外透镜和窗口,也可用来制作微波传输窗口。同 Ge 晶体一样, Si 晶体也是一种化学稳定性良好的红外光学晶体材料,与 Ge 相比, Si 的机械强度、硬度、耐热冲击性都比 Ge 好,它的禁带宽度比 Ge 大,自由载流子吸收少,温度升高对透过率的影响相对小一些,实用的工作温度可达 325 。Si 的折射率也很高,使用时需镀增透膜。一般 Si 单晶尺寸已达 6 英寸,多晶尺寸已达到 10 英寸以上。

### 6.3.4.3 热压多晶

随着航空航天技术的发展,迫切需要机械强度高、耐高温耐热冲击、大尺寸的红外光学材料,通常的红外光学玻璃和光学晶体材料已不能满足这些要求。为此发展了热压多晶材料。一般多晶体,决定其透过特性的是吸收和散射,其中吸收由多晶体本身的特性及杂质吸收决定,散射由多晶体内含有不同折射率的杂质以及多晶微气孔等决定。热压法的原理就是通过高温高压形成高密度热压多晶体,以消除杂质和微气孔的散射和吸收,使多晶材料的光学特性只取决于多晶元素本身。

### 1. 氟化镁 ( $\text{MgF}_2$ ) 材料

最先制成的热压多晶是  $\text{MgF}_2$  ,它是在真空状态下 ,温度  $600 \sim 700$  ,压力  $1 \sim 3\text{kPa}$  下热压而成  $3 \sim 7\mu\text{m}$  波段 ,透过率  $>80\%$  ,国内可以制作  $\phi 300\text{mm}$  的  $\text{MgF}_2$  整流罩。

### 2. 硫化锌 ( $\text{ZnS}$ ) 材料

$\text{ZnS}$  材料是用于  $8 \sim 12\mu\text{m}$  波段的重要光学材料 ,它的机械性能、热性能、化学稳定性都较好。影响  $\text{ZnS}$  光学性质的主要杂质是游离态 S ,硫酸根离子及少量有机杂质 ,使热压材料变黑 ,降低了可见及近红外区的透过率 ,所以热压成型前要对原材料进行化学处理和提纯。

美国 60 年代就开始了  $\text{ZnS}$  的研制。由于它的熔点为  $1830$  ,且在融化时有近  $4\text{MPa}$  的 S 的蒸气压 ,所以无法从熔体中生长 ,而采用  $\text{ZnS}$  粉末热压成型 ,70 年代初  $\text{ZnS}$  热压产品开始实用。到了 70 年代末期 ,由于 CVD 工艺发展 ,开始了 CVD  $\text{ZnS}$  研究 ,由于 CVD  $\text{ZnS}$  纯度高、光学性能优异 ,像玻璃一样透明 ,是一种良好的多光谱红外光学材料 ,目前国外 CVD  $\text{ZnS}$  已完全取代了热压多晶  $\text{ZnS}$ 。尺寸已达  $\phi 250 \times 8\text{mm}$  ,在  $3 \sim 5\mu\text{m}$  和  $8 \sim 12\mu\text{m}$  波段透过率  $\approx 75\%$  ,  $0.5\mu\text{m}$  处透过率  $\approx 60\%$  ,多光谱 CVD  $\text{ZnS}$  材料的研制成功 ,为多光谱红外光学材料发展奠定了基础。目前主要应该解决 CVD 工艺的稳定性以及高温高压热处理技术 ,尽快使 CVD  $\text{ZnS}$  进入实用。

### 3. 硫化锌/硒化锌复合叠层材料

随着精确制导技术的发展对长波红外光学材料提出了越来越高的要求 ,任何一种单一的红外光学材料已很难满足高透射比、高强度、高温透射性能稳定等要求。最近几年 ,国外研制成硫化锌/硒化锌 ( $\text{ZnS}/\text{ZnSe}$ ) 二元复合光学叠层材料 ,用于制作长波红外整流罩取得了成功。美国和俄罗斯采用在  $\text{ZnSe}$  衬底上用 CVD 技术叠合  $\text{ZnS}$  硬薄层 ,用这种  $\text{ZnS}/\text{ZnSe}$  叠层材料制作了大尺寸长波红外窗口整流罩 ,其高温特性和光谱特性都比单一的  $\text{ZnS}$  材料有明显提高 ,也克服了  $\text{ZnSe}$  材料硬度差的缺点 ,展示了叠层材料的优点 :

① 光学透过特性提高约  $30\%$  ,温度对透射比影响明显得到了改善。

② 由于基体材料提高了透射比 ,因此允许抗干扰电磁屏蔽膜的镀制 ,尽管屏蔽膜可能引起透射比的降低 ,但两者相抵后仍比单一材料略有提高 ,而电磁屏蔽作用却得到明显增强。

③ 由于  $\text{ZnSe}$  材料透射性能随厚度的增加变化不大 ,因此可根据强度要求 ,选择厚度设计。

④  $\text{ZnS}/\text{ZnSe}$  材料透射谱宽  $0.45 \sim 22\mu\text{m}$  ,覆盖了  $3 \sim 5\mu\text{m}$ 、 $8 \sim 14\mu\text{m}$  两个重要红外窗口 ,可直接用于抗干扰双光谱导引系统。

$\text{ZnS}/\text{ZnSe}$  复合叠层材料作为新型红外光学材料 ,随着材料工艺的不断发展和应用前景广阔。

#### 6.3.4.4 金刚石厚膜材料

金刚石是已知材料中硬度最高的一种 ,其导热性能也是金属铜的几倍 ,此外 ,其膨胀系数、化学稳定性等性能指标也极高 ,更令光学应用感兴趣的是其在  $0.225\mu\text{m}$  至  $100\mu\text{m}$  波段 ,除了  $3 \sim 5\mu\text{m}$  有一小吸收峰外 ,透过性能极其良好。而由于天然金刚石的数量极少 ,形状难以选择 ,因此多少年来人工合成金刚石一直是人们梦寐以求的事情 ,早期的人

工合成主要限于高温高压合成,得到的金刚石多为小颗粒不纯态,其应用也仅限于打孔和切削刀具上,自从低压合成技术取得突破以来,金刚石成膜技术及工艺受到强烈关注。目前,各种成膜工艺有数十种之多,其中最重要的、应用最广泛的、最为成熟的有四种:微波等离子体 CVD、热丝 CVD、燃烧火焰沉积和直流电弧等离子体喷射。目前,金刚石膜的热沉积在工具方面的应用,已进入商业化阶段。但光学应用,尤其是金刚石厚膜材料的开发,仍处于实验室研究阶段。

在光学金刚石厚膜应用方面最具前景的是直流电弧等离子体喷射技术。从沉积速率、沉积成本、成膜面积几方面综合考虑,该项技术最具优势。膜厚达毫米级,直径达 200mm 的平片和直径达 150mm 的球罩已经问世。该项技术在导弹及航天飞行器上的光学窗口或整流罩的应用前景极具诱惑力。

#### 6.3.4.5 光学薄膜材料

光学薄膜就是研究光在分层介质中的传播特性,利用分层薄膜的干涉、吸收及谐振等特性,实现下列各项功能:

##### 1. 消除光学元件表面的剩余反射,也就是通常所说的消反膜

根据工作光谱波段分为: X 光、真空紫外、远紫外、紫外、可见光、近红外、中红外、远红外等,由于不同的工作波段对材料的不同要求,所使用的材料有显著的差别,我们讨论的材料主要限于在  $0.4 \sim 12 \mu\text{m}$  光谱范围内使用。减反射膜按其减反光谱区的范围可分为单点、宽带及超宽带等几类;按膜层层数分为单层、双层及多层;按膜层厚度规整性分为规整膜系和非规整膜系。减反射膜对材料的基本要求是:

① 较好的蒸发特性:易蒸发、不喷溅、放气量小等;易蒸发指材料在现有的工艺条件下,容易蒸发且膜层质量较好。对同一种材料,材料的成形方式及前处理工艺的不同往往影响很大。不喷溅,指材料蒸发时,容易升华,不出现喷溅现象,选用晶态材料、玻璃态、真空高温烧结等形式可以使放气量减少,减少喷溅。

② 极低的吸收值和散射值,以实现较高的透光特性。极低的吸收值这一点在可见及近红外较易实现,因为这一波段可供使用的材料种类多,选择范围大,如二氧化硅、三氧化二铝、氟化镁、硫化锌等。但对某些高温氧化物材料,除了严格蒸镀工艺外,原始材料的选择也有着较强的影响,例如二氧化钛,为了获得低吸收的二氧化钛膜层,选用五氧化三钛比选用二氧化钛更易获得低吸收的二氧化钛,因为二氧化钛作为原料蒸发时,也是在达到蒸发温度前先失掉部分氧才开始蒸发,失氧过程中,伴随着放气,对蒸发工艺的稳定性有显著影响。同时,局部受热后先失氧,造成蒸发料不均匀,这样,难以保证稳定的成膜工艺;而五氧化三钛等次氧化物虽然氧化不充分,但其在蒸发过程中,放气量较小,对工艺影响也就随之明显减小。另外,其蒸发过程中不再失氧,这样就保证其前后一致性,也保证膜层的均匀、低吸收。在中远红外,尤其远红外,实现起来比较难,首先这个波段可供选择的材料极其有限,其次,材料含有的水汽、氧等一旦进入膜层并与膜层间发生化学变化或物理吸附,对可见及近红外产生的影响,可以忽略不计,但对中远红外则很难接受,如结晶水存在对膜层的理化及可见、近红外光学特性无影响,但水分子在  $9 \mu\text{m}$  附近等中远红外波段存在强烈的吸收区,这样,在这些波段使用氧化物材料就对材料及工艺提出了极为苛刻的要求。另外如硫化锌是一种广泛使用的材料,但硫化锌在材料加工及蒸发过程中易形成含氧化锌的膜层,在可见及近红外,氧化锌与硫化锌有着基本相同的折射率,且都无吸

收,这样使用和蒸发硫化锌时,就没有必要严格控制,但对中远红外波段,则截然不同,因为氧化锌在这个波段有着强吸收,因而,在材料形成及蒸发工艺过程中,必须严格控制氧化锌的出现。

散射值包括膜层的内散射和表面散射,为了控制膜层的表面散射,首先必须严格控制基片表面的缺陷,如划痕、麻点等,内散射及表面散射主要由膜层内表面、内部缺陷、应力及晶粒等产生,主要从以下几方面加以控制:选定合适的原始态材料,包括材料成分、状态等;合适的前处理工艺,如对氧化铝选白宝石晶体作为薄膜处理基片,用粉料真空烧结易获得更为均质的膜层;另外适当的掺杂,如对二氧化钛掺入一定比例的二氧化锆,获得的膜层。不论是应力还是膜层的粗糙度,都会得到显著的改善。

③ 折射率更均匀的膜层:在多层膜结构的膜层中,如典型的三层宽波段膜系:G-M<sub>2</sub>HL-A,其中:G-基片,M、H、L-中、高、低三种折射率膜料,A-空气。例如:K<sub>9</sub>基片,氧化铝,二氧化锆或二氧化钛、二氧化钛和二氧化锆混合料,氟化镁等三层膜,若认为三层膜的折射率均匀,则在450~680nm范围内剩余反射最大值小于0.4%,平均剩余反射小于0.15%;而在实际镀制中由于2H层折射率非均匀效应,最大剩余反射往往会达到3%,若对2H层进行处理,使其原始料为合适的次氧化物或/和掺入一定比例稳定剂,那么,很容易控制其最大剩余反射小于0.5%,平均剩余反射小于0.2%。

④ 牢固性、抗潮性、耐磨性更好的膜层,在薄膜材料中,氟化物等由于其低的折射率值在减反膜中通常都是作为最外层膜层。在很多情况下,增透膜的最外层被限制为氟化钙材料,其优点为透过波段(在中红外)宽于氟化镁,折射率低于氟化镁,应力低于氟化镁,但其抗潮性、牢固度远低于氟化镁,也达不到多层增透膜的环境试验要求,若在氟化钙中加入3%左右的三氧化二铝,配以一定的工艺,则环境试验完全可以达标。

## 2. 增加光学元件薄膜反射能力的高反膜

高反膜最主要的作用就是提高光学元件表面对入射光的反射,而在激光谐振腔中,高反膜的反射率等指标是决定激光器水平的关键因素之一。最常用的反射镜为金属反射镜,其主要选择材料为铝、银、金等。

激光谐振腔用全介质多层高反膜,由于其膜层数高达40多层,且对膜层的反射率、反射相位、散射、吸收、抗强光冲击、在等离子放电环境下的稳定性等都有着较高的要求。这样除了对基片本身的抛光、镀前基片的真空室处理、镀膜工艺参数、镀后处理工艺等有着严格的要求外,同时,对使用的两种或两种以上镀膜材料本身的致密性、组织的均匀性、折射率的稳定性都有着较高的要求,更为苛刻的是几种材料之间的理化匹配性能,如应力匹配、界面匹配以及界面效应的消除都有极高的要求。界面匹配的不合理,将会产生严重的界面内散射,以及对粗糙度的放大,以至产生较高的膜层散射,这些问题若出现在大功率激光器或激光陀螺等要求较高的系统谐振腔高反基片上,会使系统无法工作。因此,薄膜材料的匹配性能极其重要。如工作波长为0.6328 $\mu\text{m}$ 激光陀螺谐振用高反膜,早期采用二氧化钛和二氧化硅配对材料,后经研究发现,在二氧化钛中掺入较低折射率的五氧化二钽,或使用五氧化二钽及其混合料这类更低折射率的材料,与二氧化硅配对,利用更多的膜层即更厚的总膜层厚度,可以获得更高性能的高反膜。

除上述之外,光学薄膜的功能还有带通滤光膜,对一定光谱范围内,选取其中的一段光谱范围光让其通过,截止滤光膜,分为长波通和短波通,即对一定光谱区,仅让一定的长

波光谱通过或让一定的短波光谱通过 ;分光膜 ,分为能量分光和偏振分光 ,即对一定光谱区 ,按光能量的比例进行分光或对光的两个偏振态进行分离 ;另外还有光电应用方面的薄膜 ,如透明导电膜 ,即对一定光谱有较好的透光性外 ,还有合适的导电能力 ;电致变色膜 ,即通过对膜层施加一定的电压 ,实现对透过性能变化的控制。这些功能的应用 ,对薄膜材料的要求及选择 ,也基本与上面的分析相同。

## 6.4 信息显示、存储与传输材料

在信息技术中 ,光子材料是指利用光子为载体实现信息的产生、传输、存储、显示、探测或处理目的所用的材料。与电子相比 ,光子作为信息载体不仅响应速度快 ,而且信息容量大。电子通信载频最高只有  $10^{11}$  Hz ,而光的载频却是  $10^{14}$  Hz ,提高了三个数量级 ,但光通信技术的实现最终还是依赖于发现、研制和生产可靠性和经济性都好的材料——光纤。

### 6.4.1 信息显示材料

航空航天系统中各种信息显示器以图、表、数字等向人们提供信息 ,使信息显示器成为人机接口的主要设备 ,这种信息显示技术的基础就是信息显示材料 ,其功能就是把人眼睛看不到的电学信号变成为可见的光学信号。信息显示材料主要有 :发光材料、着色材料。

#### 6.4.1.1 发光材料

自然界中许多物质都或多或少的可以发光 ,比较有效的发光材料种类很多 ,有无机化合物和有机化合物 ,有固体、液体也有气体 ,但是 ,在显示技术中使用的发光材料主要是无机化合物固体材料。

##### 1. 电子束激光发光材料

这是一种在电子束激发下发光的材料 ,又称阴极射线发光材料 ,主要用于电子束管荧光显示屏制作。电子束管的用途不限于电视 ,它还可以用作示波器、雷达以及特殊要求的显示屏 ,发光亮度高的电子束管还可以用于投影管、飞机上的平视仪及大屏幕显示等。目前 ,电子束管在显示领域内占有统治地位 ,其销售额约占全部显示器的  $4/5$  ,使用的发光材料已达到 50 余种 ,为了寻找更高分辨率的发光材料以及特殊显示要求 ,国内外在新发光材料研究和涂屏工艺方面仍在深入探索中。表 6 - 16 中给出了不同种类雷达指示管使用的发光材料。表 6 - 17 列出了飞点扫描管使用的发光材料。

表 6 - 16 雷达指示管用发光材料种类

种 类	材 料	发光颜色	10% 余辉/ms
雷达指示管	$\text{KMgF}_3 \cdot \text{Mn}$	橙	> 250
	$\text{MgSiO}_3 \cdot \text{Mn}$	红	> 52
	$\text{ZnS} : \text{Ag} + (\text{Zn}, \text{Cd}) \text{S} : \text{Cu}$	黄绿	400

种 类	材 料	发光颜色	10% 余辉/ms
夜视雷达管	(KF, MgF <sub>2</sub> ) :Mn	橙	0.22
	CaSiO <sub>3</sub> :Pb, Mn	橙	46
炮控雷达指示管	(ZnF <sub>2</sub> , MgF <sub>2</sub> ) :Mn	橙	210
热像雷达指示管	ZnS :Ag + (Zn, Cd)S :Cu	紫蓝	5

表 6 - 17 飞点扫描管用发光材料种类

种 类	材 料	发光颜色	10% 余辉/ms
飞点扫描管	ZnO <sub>3</sub> :Zn	青白	<0.01
	(Ca, Mg) <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> :Ce	蓝紫	0.0005
	ZnO :Zn + (Zn, Cd)S :Cu	白	0.0052
	(Ca, Mg) <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> :Ti + P <sub>3</sub>	白	0.05

从表 6 - 16 和表 6 - 17 中可以看出,用于雷达显示屏的发光材料一般具有长光余辉,而飞点扫描显示的发光材料则要求有短光余辉。在表 6 - 18 中给出的是彩色显像管常用的几种发光材料。

表 6 - 18 彩色显像管常用发光材料

材 料	发光颜色	主峰波长/nm	10% 余辉/ms
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu	红	611	<1
Y <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S :Eu	红	627	<5
ZnS :Cu, Ag	绿	535	<1
ZnS :Ag	蓝	448	<1

## 2. 场致发光材料

在电极为透明导电玻璃的平板电容器中,放进几十微米厚的混有介质的发光粉,然后在两个电极之间加上约百伏电压,就可以从玻璃一面看到发光。通常,用交流电压或直流电压都可能获得场致发光,只是所用的发光材料不同而已。常用的交流场致发光材料见表 6 - 19。

表 6 - 19 交流场致发光材料

发光材料	发光颜色	光谱峰值	粒度 (<10μm 百分比)
ZnS :Cu	浅蓝	455	>60
ZnS :Cu, Al	绿	510	>55
ZnS :Cu :Mn	黄	580	>75

发光材料	发光颜色	光谱峰值	粒度 (<10 $\mu\text{m}$ 百分比)
(Zn, Cd) (S, Se) :Cu	橙	650	>75
ZnS :Cu	蓝	455	>65

常用的直流场致发光材料有 ZnS :Mn ,Cu ,亮度约 350cd/m<sup>2</sup> ,ZnS :Ag 可以发蓝光 , (ZnCd)S :Ag 可以发绿光 ,换一下配比可以发红光 ,在 100 伏电压下激发 ,亮度约 70cd/m<sup>2</sup>。近年来还研制了 CaS, SrS 为基质掺杂稀土元素的发光材料。

当前 ,在场致发光材料中 ,最受人们重视的是薄膜。薄膜的交流场致发光已经应用。1978 年日本发明了 240  $\times$  320 像元的场致发光薄膜电视。1980 年芬兰人采用原子层外延工艺制造了轻型 (340g)及超薄 (0mm)场致发光显示器有 512  $\times$  256 个像元 ,显示 80 个字符 ,有效显示面积达到 6.5m<sup>2</sup>。由于薄膜型场致发光材料不需要介质 ,而且可以在高频电压下工作 ,发光亮度高 ,发光效率可达几个 lm/W ,同时使用寿命长 ,达到 10 万 h 以上。目前 ,这种材料发展的难点是 ,由于薄膜厚度仅约 5 $\mu\text{m}$  左右 ,如何控制工艺条件 ,如真空度、蒸发源流量、基板温度等 ,以避免屏上针孔的产生。芬兰人提出的“原子层外延法”制备发光薄膜 ,通过控制基板温度 ,采用 Zn 单层原子和 S 单层原子交替蒸涂的方法 ,有效降低了 ZnS 薄膜层中针孔 ,避免了屏上针孔 ,但屏片尺寸则受工艺要求限制 ,不可能很大。

### 3. 发光二极管

发光二极管是一种在低压下发光的器件 ,一般使用单晶或者单晶薄膜材料 ,材料一般具有以下特性 :

- ① 发光在可见区 , $E_g \geq 1.8\text{eV}$  , $\lambda \leq 700\text{nm}$  ;
- ② 材料必须容易作成 p 型或者 n 型 ;
- ③ 有效率高的发光中心或者复合发光 ;
- ④ 效率降至初始值一半的时间大于 10<sup>5</sup>h ;
- ⑤ 材料要能生成单晶 ,并能大量生产 ,还必需价廉。

目前已经制成了发红光的 GaAsP ,发绿光的掺 N GaP 以及 GaAlAs 双异质结发光二极管 ,后者外量子效率达到 16% ,在 20mA 电流下 ,发光强度达到 2cd ,已能作强光源使用。此外 ,由于 GaN 和 III 族氮化物材料在短波长蓝光、紫光以及紫外光发射器件和大功率半导体器件具有广阔的应用前景 ,成为当今发光材料的研究热点。GaN 具有宽的直接带隙 ( $E_g = 3.4\text{eV}$ )、强的原子键、高热导率和强的抗辐射能力 ,不仅是短波长发光材料 ,也是高温半导体器件的换代材料。但是 ,较长一段时间 ,由于 GaN 单晶制备困难 ,薄膜晶体质量不高以及缺陷和背景施主浓度过高等原因 ,限制了这种材料的发展。随着半导体薄膜生长工艺的发展 ,特别是分子束外延 (MBE)、金属有机化合物化学气相淀积 (MOCVD,如图 6-17)以及 VPE、LPE 技术的发展 ,给 GaN 系材料带来了生机 ,图 6-18 示出 GaN 生长实验装置。90 年代初 ,采用异质外延技术 ,实现了 GaN 材料的 P 型掺杂 ,研制成功 GaN 蓝绿光发光二极管。日本日亚化学工业公司研制的波长 450nm ,输出功率 1500mW ,亮度 1200mcd 的高亮度蓝色发光二极管 (LED)其亮度比常规的 SiC LED 和 GaP LED 高近 100 倍。1992 年研制成功了 InGaN/GaN 双异质结大功率紫光 LED ,1995 年又研制成了 2cd

蓝光 (450nm)LED 和绿光 (2cd 520nm)LED ,InGaN 单量子阱和多量子阱 LED 也相继研制成功 ,其中 ,InGaS QWLED6cd 高亮度纯绿色和 2cd 高亮度蓝色 LED 均已研制成功 ,可以预见 ,今后与 AlInGaP、AlGaAs 系红色 LED 组合形成高亮度全色显示必将实现 ,GaN 系发光材料的实用化 ,预示着高可靠、长寿命 LED 为特征的时代的到来 ,日光灯和电灯泡将走完它的历史。

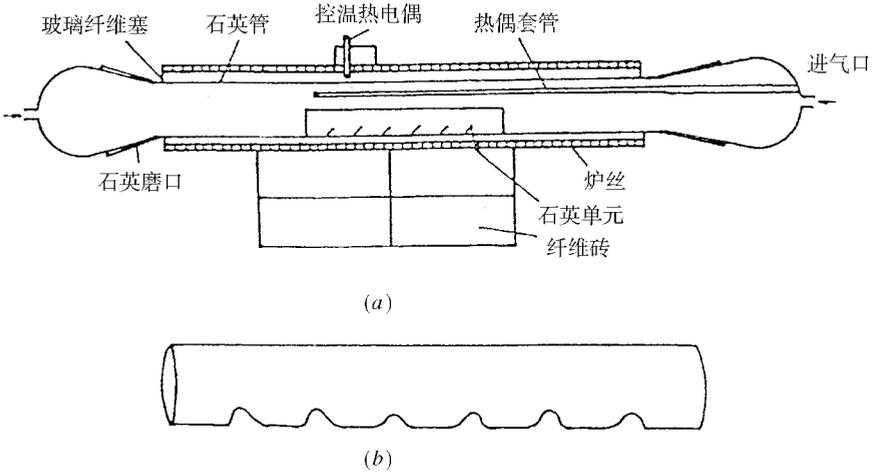


图 6 - 18 GaN 生长实验装置

(a)生长室 ;(b)石英舟。

6.4.1.2 着色材料

着色材料在电场作用下不能发光 ,但能形成着色中心 ,对可见光有选择地吸收 ,所以在可见光照射下材料能够着色。当反转电压或关掉电源时 ,材料即褪色 ,这是着色材料共有的宏观特性。但是 ,不同的着色材料的微观机理是截然不同的。

1. 液晶

液晶材料在电场作用下不发光 ,但能形成着色中心 ,在可见光照射下能够着色 ,已知

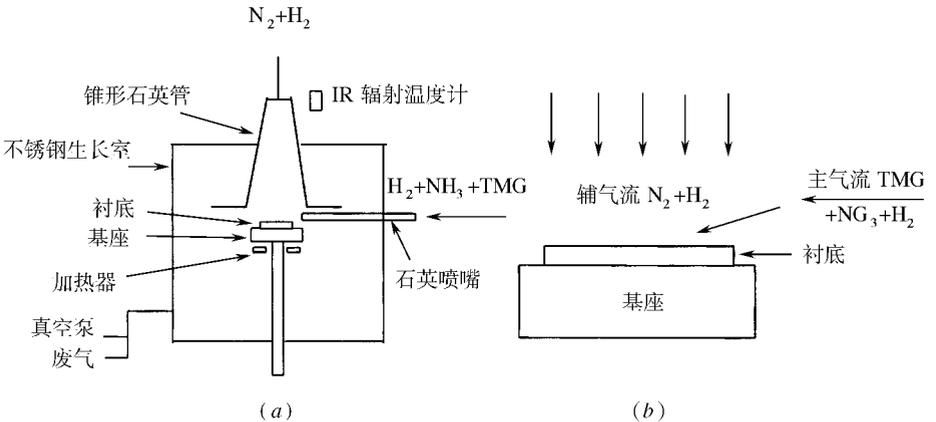


图 6 - 17 双气流 MOCVD 生长 GaN 装置

(a)生长室 ;(b)气流流动示意图。

的液晶材料都是有机化合物,是一种处于液相和固相之间的一种中间相材料。液晶材料主要分三类:

① 向列型液晶 这种材料分子的取向是长程有序的,分子的重心分布是无规则的,是应用最广泛的液晶材料。扭曲场效应向列液晶的显示原理如图 6-19 所示。

② 近晶型液晶 这种液晶分子的取向是长程有序的,分子的重心形成层状结构。

③ 胆甾型液晶 这是向列型液晶的一个特例,分子取向是连续扭转的,呈螺旋结构。

目前,常用的向列型液晶有 N(4-辛氧基苄叉)对氨基晴,对庚甲苯甲酸对氰基苯酚脂和对丁基苯甲酸对氰基苯酚脂等,胆甾型液晶主要有胆甾基壬酸酯等。

液晶显示的主要优点是功耗低(比一般数码管小几十倍),所用电压低(3~6V),在明亮的环境下对比度和分辨率都不错,缺点是响应速度慢(毫秒级),工作温度范围比较窄,无光环境中不能显示。液晶显示发展方向是彩色显示,液晶材料产生彩色的方式有两种:

① 在外部电场的作用下,使材料的分子排列从初始状态变到另一种状态,材料的光学性质产生变化,通过这种变化改变着色颜色;

② 彩色的形成依靠外界因素。如采用三基色的电子束管作光源、使用双折射薄膜等方式实现彩色显示,此时液晶功能通过以下四类组合,可以实现液晶的彩色显示:

a. 二色性方式。二色性方式通常分为宾主型及二色性液晶两类,宾主型(GH)显示是将沿分子长轴和短轴方向具有对可见光吸收各向异性的二色性染料(宾体)溶于一定取向的液晶(主体)中,加电场后,染料分子随液晶分子改变轴向,从而使染料的可见光吸收也随着改变。

b. 电控双折射(ECB)。由于折射率的各向异性,液晶中e光和O光的传输速度不同,二者之间有相位差。液晶盒位于两个正交的偏振片之间,则光通过这一组合后,e光和O光互相干涉,于是得到彩色透射光。

c. 胆甾方式。加电场于胆甾液晶,使其螺距发生变化,从而使一些光学性质,如选择性反射、圆二色散、旋光色散等发生变化,这些变化构成了液晶彩色显示。

d. 扭曲向列方式。利用 $90^\circ$ 扭曲排列向列液晶盒开关,控制通过色彩的偏振膜、双折

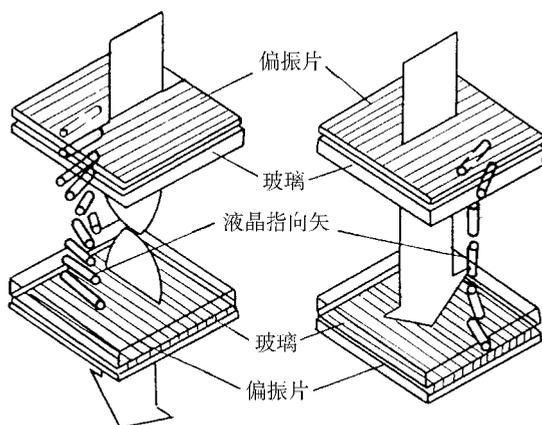


图 6-19 扭曲场效应向列液晶的显示工作原理

射膜、彩色薄膜等的光束而实现彩色显示。

## 2. 电致着色

当电流通过材料时,材料的吸收光谱发生一个持久而又可逆的变化,称为电致着色。它有两种类型:

- ① 着色或变色只是由于电子过程;
- ② 着色或变色只是由于化学过程,除有电子流外,还有离子电流。

这两类着色过程表明:材料的着色过程是外电场作用下,既有电子注入又有离子电导,在材料中形成着色中心,有选择的吸收可见光。这个过程有存储性,材料着色后,关断电源,材料的颜色可以保存,只有加上反向电压,颜色才消失。其中,电子电导改善吸收状态,而离子电导则保证电荷注入时的电中性及电流的连续性。

目前,在电致着色技术中,人们比较重视的是全固态显示器件,这种器件结构上分为两大类:

- ① ITO/WO<sub>3</sub>/SiO<sub>x</sub>/Au
- ② ITO/WO<sub>3</sub>/Na-β氧化铝/Na<sub>x</sub>WO<sub>3</sub>/ITO,其中,ITO代表铟锡氧化物的导电膜。

## 3. 电泳着色

在染料溶液中,当外加电场时,色素颗粒将要迁移,从而引起反射及颜色的变化,这就是电泳着色,但作为显示手段,要靠这个过程是可逆的。电泳显示有以下特点:

- ① 在很宽的视角下及大范围的环境光照下,它有很高的对比度;
- ② 在2.5V电压作用下,它的响应速度约几百毫秒,在50V电压作用下约为10ms,电流约为1μA/cm<sup>2</sup>;
- ③ 寿命达10<sup>7</sup>开关次;
- ④ 至少在几个月内可以控制记忆效应。

一般在电泳显示器中有两部分材料:一部分是悬浮在溶液中的微小(亚微米)色素粒子;另一部分是深色溶液。色素粒子带电,在外电场作用下,从一个电极移到另一个电极,关掉电场后,色素粒子就留在这个电极,施加反向电场后,色素粒子又离开这个电极,向反方向移动,颜色又回到原来溶液的颜色。电泳着色的一个重要特点是它的记忆能力,当关掉外加电压后,色素粒子可以留在电极上,停留时间可以从几秒到几个月。

## 6.4.2 信息存储材料

### 6.4.2.1 磁记录介质材料

磁记录介质材料可分为磁粉涂布型和连续薄膜型两大类。目前正在使用的有磁带、硬磁盘、软磁盘、磁卡片及磁鼓等。

#### 1. 磁粉涂布型介质有:

① 针状γ-F<sub>2</sub>O<sub>3</sub>磁粉。这是目前使用最多的磁粉。在一般应用上(磁带、磁盘等)占有重要位置。

② 包钴γ-F<sub>2</sub>O<sub>3</sub>磁粉。在γ-F<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子上包覆一层氧化钴,可以明显提高矫顽力。例如,日本TDK生产的Avilyn磁带,具有很好的磁性能和录放特性。在1MHz和3MHz频率下,其记录、重放特性都比γ-F<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和CrO<sub>2</sub>的好;在5MHz频率下比γ-F<sub>2</sub>O<sub>3</sub>好,仅略次于CrO<sub>2</sub>。

③  $\text{CrO}_2$  磁粉。该磁粉的矫顽力受粒子的形状大小及分布影响很大,但添加适量的  $\text{SbO}_3$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  后, $\text{CrO}_2$  磁粉的矫顽力和比表面积都有提高。通过制备工艺的改进,可以得到比表面积大、粒子细小,分布非常均匀的  $\text{CrO}_2$ ,制成录像带的记录、重放特性及信噪比都有显著提高。

④ 金属磁粉。铁和  $\text{FeCo}$  合金的磁粉具有很高的饱和磁化强度值和矫顽力,是理想的磁记录材料。铁粉易氧化、性能不够稳定的问题现已解决。

垂直磁记录用片状钡铁氧体微粉。过去由于其矫顽力太高,难以用作磁记录材料。后来用玻璃晶化法制成了磁记录用钡铁氧体片状微粉,同时用  $\text{Co}$  和  $\text{Ti}$  取代铁 ( $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Ti}_x\text{O}_{10}$ ),可使钡铁氧体磁粉的矫顽力降低,而磁化强度不明显改变。这种钡铁氧体磁粉有很好的高密度记录特性。用来制作软磁盘性能也很好,如 3.5 英寸的钡铁氧体磁盘,其存储容量可达 16MB,道密度 (TPI) 为 540,位密度 (KBPI) 为 3.5,转速每分钟 901 转,性能高于一般磁盘。

粒子的形状、分布和质量对磁粉的性能有很大的影响。近年来出现一种旋转椭球形无磁极磁粉,其特点是粒子尺寸小(长  $0.2 \sim 0.3 \mu\text{m}$ ),尺寸的分布很窄;粒子无空洞、枝叉及尖锐的棱角;粒子的形状呈旋转椭球体。因此,这种磁粉的优点是:内部无退磁源,在比表面积相同时,矫顽力较高,表面积/体积的值比较小,容易消除超顺磁性及倾斜自旋 (Canted spin) 引起的不良影响,磁粉的流布特性也不错,容易涂布薄磁层介质;高频记录特性好,信噪比高,稳定性好,耐用。表 6-20 列出了常用的几种磁粉的主要性质。

表 6-20 常用磁粉的主要性能

磁粉 特性		$\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Co} - \text{FeO}_x$ ( $1.33 < x < 1.5$ )	$\text{CrO}_2$	米粒状 $\text{Co} - \text{FeO}_x$	Ba 铁氧 体微粉	金属磁粉
		粒子尺寸					
长轴/ $\mu\text{m}$	0.2 ~ 0.5	0.2 ~ 0.5	0.2 ~ 0.5	0.1 ~ 0.3	0.05 ~ 0.5	0.2 ~ 0.5	
短轴/ $\mu\text{m}$	0.03 ~ 0.07	0.03 ~ 0.07	0.03 ~ 0.07	0.03 ~ 0.06	0.01 ~ 0.05	0.02 ~ 0.06	
矫顽力 $H_c / (\text{kA/m})$	23.9 ~ 31.8	31.8 ~ 79.6	35.8 ~ 63.7	47.7 ~ 95.5	47.7 ~ 159	47.7 ~ 207	
比饱和磁化强度 $\sigma_s$ / $(\mu\text{Wb} \cdot \text{m/kg})$	88 ~ 94	88 ~ 94	88 ~ 98	88 ~ 94	57 ~ 69	151 ~ 176	
矩形比 $B_r/B_m$	0.80 ~ 0.86	0.80 ~ 0.86	0.86 ~ 0.90	0.65 ~ 0.85	0.50 ~ 0.70	0.70 ~ 0.86	
比表面积/ $(\text{m}^2/\text{g})$	15 ~ 30	15 ~ 40	20 ~ 40	10 ~ 30	20 ~ 40	30 ~ 50	
晶体结构	立方	立方	正方	立方	六角	立方	

## 2. 连续薄膜型磁记录介质

要进一步提高磁记录介质的高密度特性,就要提高矫顽力和磁粉堆积密度,减小涂布型磁层厚度。例如,除去  $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$  介质中粘合剂、分散剂和氧。除此以外,研制高矫顽力、高剩余磁感应强度连续薄膜型介质是发展高密度记录介质的重要方向,连续薄膜型介质主要有如下几种:

① 溅射  $\text{Co} - \gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$  薄膜,其优点是用  $\text{Co}$  易于控制矫顽力,和基板的粘着力好,不怕氧化,膜厚和均匀性都比较好,用阳极化高纯铝合金基板,平直度和光洁度都很高,可减小

磁头浮动高度,提高记录密度。用这种薄膜可以制出 3200MB 的大容量磁盘存储系统。

② 用电镀和化学镀法制备的 Co 系薄膜介质,电镀 Co - Ni - P 薄膜介质有很好的电磁转换性能。当磁层厚度小于  $0.02\mu\text{m}$  时,磁头缝宽为  $0.4\mu\text{m}$ ,磁头浮动高度为  $6.2\mu\text{m}$ ,记录分辨率 D50 可达 1000BPmm。

③ 真空蒸镀 Co - Ni 合金薄膜合金磁带,将 Co - Ni 合金在真空中加热蒸发,连续沉积于聚酯薄膜上。由于这种薄膜磁带 (ME 磁带) 的磁化强度  $M_s$  高,磁层很薄,具有很好的短波长记录特性。在记录波长  $\lambda = 0.8\mu\text{m}$  时,其输出比 VHS 录像带高 16dB,比金属粉磁带 (MP) 高 6dB。

磁记录具有很多优点,如记录密度高,存储容量大,工艺成熟,可以反复使用一千到一万次,记录信息可长期保存,属于非破坏性读出,记录的频率范围宽,从直流到 15Hz 以上,记录后可立即重放再现,可多通道记录,失真小,可改变时标等。因此,在航空航天上有重要的应用。高空侦察机、资料卫星上都有磁记录装置。飞机上的“黑匣子”内也有磁记录器。

#### 6.4.2.2 磁泡材料

磁泡材料用来制造磁泡存储器,主要用作计算机外存,已有单片容量 4 兆位的磁泡存储器。磁泡材料是一种单晶薄膜,早期材料是正铁氧体  $\text{RFeO}_3$  (R 是稀土元素或 Y,是反铁磁体,其  $4\pi M_s$  较低,所以泡径很大 ( $20\mu\text{m}$ )) 并且难以生长完整的单晶薄膜,应用受到限制。目前唯一研究成功并应用的磁泡材料是液相外延 (LPE) 生长的稀土亚铁磁石榴石 ( $\text{RsFe}_3\text{O}_{12}$ , 简称 RIG) 单晶薄膜,薄膜的衬底也要求为石榴型,且是非磁性的。可用非磁性离子代换薄膜中全部磁性离子。如以  $\text{Ga}^{3+}$   $\text{Fe}^{3+}$  代换,就得到 RGG,如 R 为 Gd 时,就是 GGG ( $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{10}$ )。磁泡存储器对材料质量的要求很高,不能有任何晶体缺陷。GGG 容易长成质量好的单晶,是常用衬底材料。

用 Czochralski 提拉法从熔体中生长 GGG 单晶,GGG 是无色透明晶体,现有  $\phi 7.5\text{cm}$  的商品出售。将 GGG 定向切割成厚  $0.5\text{mm}$  的晶片,位向差要小于  $0.5^\circ$ ,再进行研磨抛光,晶面要非常平整,纳光牛顿环应少于 5 环,表面不能有加工损伤。外延时须在 1000 级净化室内用 LPE 的等温浸渍工艺进行。

在垂直于膜面的外加磁场作用下形成磁泡,磁泡是圆柱状磁畴,当外磁场增大时,泡径变形,当磁场大到临界值  $H_c$  时,磁泡缩灭,薄膜磁化到饱和。如果在磁泡缩灭前,再减小磁场,则泡径增大,当外场小于开始的场强时,出现条畴。

磁泡直径可以被控制为几微米,可以任意制造一个磁泡 (相当于写入 1) 或者消灭一个磁泡 (相当于写入 0)。也可以使磁泡沿一定轨道运动,并转移运行轨道,还可以分割磁泡,实现信息的传输、存取、复制和读出。

磁泡存储器有很多优点:因为它是固体组件,因此,其存取速度比磁记录 (MR) 快。例如,固定头磁盘、移动头磁盘和磁带的存取时间分别为 10ms、30ms 和 10ms,磁泡器件仅为几个毫秒。

MB 器件有 100kb ~ 1Mb 的组件,对小系统来说,MB 器件比较经济。和半导体器件比较,MB 器件的制备工艺较简单,每比特的成本较低。另外,MB 器件在断电后信息仍然存在,具有不挥发性,这比半导体器件优越得多。

### 6.4.2.3 铁电存储材料

铁电材料在一定的温度范围内具有自发极化,且自发极化强度与外电场之间的关系类似于铁磁体磁滞回线,称为电滞回线(图6-20)。当外加电场强度大于矫顽电场强度时,材料的正向极化达到饱和极化值 $P_s$ ,当外加电场为零时,极化值降到 $P_r$ (剩余极化值)。当外加电场反向时,材料极化反转达 $-P_s$ ,当电场又变为零时,极化值变为 $-P_r$ 。因此,当电场为零时,有两个自发极化值 $+P_r$ 和 $-P_r$ ,可以分别代表0和1,具有这种开关特性的存储器,不需要外加电场来保持记忆,具有非易失性。

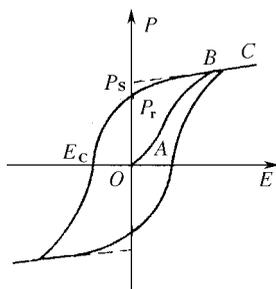


图6-20 铁电陶瓷的电滞回线

用锆钛酸铅(PZT)铁电薄膜材料可以制成非易失性铁电随机存储器(NVFERAM)。制备方法有溅射、溶胶-凝胶、脉冲激光沉积等。利用这种铁电薄膜制作开关电容器,与硅或砷化镓场效应晶体管结合在一起,利用外场引起极化的反转来写入或读出数据。在铁电薄膜开关电容器上加一大于 $E_c$ 的正向电场,断电后极化强度为 $+P_r$ ,定义为0;而加一大于 $E_c$ 的反向电场,断电后,极化强度为 $-P_r$ ,定义为1。在读出数据时,只需加一大于 $E_c$ 的正向电场于这种铁电薄膜开关电容上。如果所存的数据是0,则其极化强度由 $+P_r$ 变为 $+P_s$ ,可以测得一小的电流变化。如果存储是1,则极化强度由 $-P_r$ 变为 $+P_r$ ,可以测得一大的电流变化,由此可以断定所存数据的信息。但读出后所有的数据都变为0,因此,读出后需重新写入数据。

为了保证铁电薄膜开关电容器与半导体工艺兼容,铁电薄膜的矫顽电压要低于半导体工艺标准工作电压,即低于1V,这就使PZT铁电薄膜的厚度要在100~200nm。再者,铁电薄膜的热处理温度不能超过550。要求铁电薄膜的剩余极化值要大,矫顽场强和介电常数要小,电滞回线对称性要好,薄膜的质量要均匀。

用 $\text{SrTiO}_3$ 、 $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ 、PZT等铁电材料可以制成电动态随机存储器,利用铁电薄膜电滞回线中 $P_r \sim P_{\max}$ 这一部分,把 $P_r$ 记为0, $P_{\max}$ 记为1。因此要选择 $P_r$ 与 $P_{\max}$ 相差大或介电常数较大的材料,并且介电常数在温度或电场改变时保持稳定,同时绝缘性能也要好。在半导体DRAM器件中,贮电介质通常用 $\text{SiO}_2$ 或 $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,介电常数都很低,使DRAM单片容量较小。用高介电常数的铁电薄膜代替现有低介电常数的贮电介质,可大大提高集成度,进一步提高存储量。

另外,自发极化高,介电常数和矫顽场较小的 $\text{Bi}_{14}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 和 $\text{BaMgF}_4$ ,可制成铁电场效应晶体管(FEFET)。它利用铁电薄膜的自发极化对源-漏间的电流进行控制来存取数据。这种存储器是非易失性和非破坏性读出。

用PLZT掺入Bi或La改性的锆钛酸铅,化学式为 $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3)$ ,利用铁

电 - 反铁电相变过程 ,或利用铁电薄膜的铁电 - 顺电相变过程可以制备铁电光盘。图 6 - 21 示出介电性能不同的 PLZT 组成的电滞回线。这些不同特性的电滞回线可用来设计不同的应用模式。

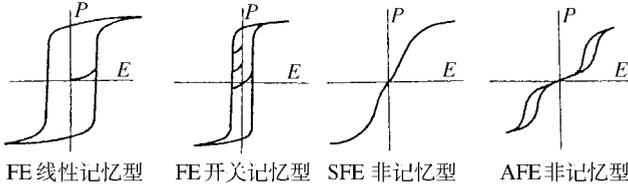


图 6 - 21 不同 PLZT 组成的典型电滞回线

表 6 - 21 和表 6 - 22 列出存储器的性能比较及展望。

表 6 - 21 存储器的特性比较

材 料	铁 电 薄 膜	磁 阻
单元构成	电容器加晶体管	两线的交点
封装	极限 IC	标准 IC 加屏蔽
优点	快速、致密、耐辐射、非挥发性、功耗低	易集成、快速写、非破坏性读出、保留期限长、不易疲劳
缺点	需提高保留特性、改善疲劳行为	存取时间长、存储单元面积大

表 6 - 22 非挥发性铁电存储器目前的性能及将来发展

参 数	目前 FERAM	将来 TERAM
容量 (kb)	16 ~ 256	
保留期限 (年) 9 ~ 7 55 ~ 125	10 1	20 ~ 100
存取时间 (ns) GaAs CMOS	20 250	10 80
耐辐射	总剂量 $\leq 10^6$ Gy ;剂量率 $\leq 10^9$ Gy $\cdot$ cm <sup>2</sup> $\cdot$ s <sup>-1</sup> ;中子流 $\leq 10^{14}$ N $\cdot$ cm <sup>0-2</sup>	

铁电存储器在军事和空间科学领域的应用之一是改进导弹的制导系统。为了克服导弹飞行过程中强电磁干扰 ,目前使用板状线来减缓这种干扰 ,但其费用非常昂贵 ,用铁电存储器可降低价格至千分之一。

在空间科学领域 ,目前卫星装载的计算机 ,采用磁芯存储器 ,如改用铁电存储器 ,当卫星通过 Van Allen 带时 ,不仅能承受 1MGy 的辐射 ,并且在重量、体积、运算速度以及供电设备等方面都有较大的改善。

6.4.2.4 光盘存储材料

光盘存储材料是用作光盘存储技术的材料。光盘存储技术大致可分为三种 :

1. 只读光盘存储 (CD - ROM)

其衬底材料一般用聚甲基丙烯酸甲酯 ,聚碳酸酯和聚烯类非晶材料制成。制造光盘先用激光收录机将音频 / 视频信号调制的激光束刻录在涂有刻胶的玻璃盘上 ,经曝光 ,显

影,脱胶等过程,制成正像母盘,然后用蒸发和电镀技术,制成金属负像盘,最后用注塑法或光聚法在金属母盘上复制光盘。只读光盘的材料与制备如图6-22所示。这种光盘存储量很大,130mm(5.25英寸)的光盘双面可存储560~600MB。

## 2. 一次写入多次读出光盘(WORM)

WORM技术利用聚焦激光在介质上产生不可逆的物理和化学变化而写入信息,如在低熔点碲合金上烧蚀出孔穴(图6-23)或用有机材料气化后起泡,或因吸热引起材料的相变。一般用多层结构,如在衬底上加一层金属铝膜,在碲合金盘上加一层 $\text{SiO}_2$ 等。一般1300mm的WORM可存储400~600MB,最大的已超过1000MB。300mm的盘已达4GB以上。这种盘主要用来取代纸张和缩微胶片进行文字密集记录。

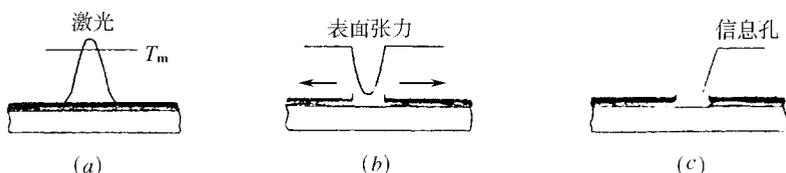


图6-23 烧蚀型信息凹坑的形成

## 3. 可擦重写光盘(CD-E)

(CD-E)在磁光型和相变型存储材料上得到应用。磁光型光盘材料是稀土-过渡金属非晶态合金薄膜(如GdTbFe, TbFeCo, CdCo, Co/Pt薄膜重叠等)。在写入信息前,用强磁场对介质进行初始磁化,使磁畴都具有相同方向,当激光进行信息写入时,该激光聚焦区由于升温而退磁,此时在光头中线圈即对该区域进行反向磁化,这就是写入过程。信息的读出是利用磁光克尔(kerr)效应。当线偏振的激光束射向磁介质时,反射激光束的偏振面会旋转。旋转角称为克尔角。信息的擦除与写入相同,只不过磁化方向与写入相反。这样,磁光盘的信息写入必须经过先擦除后写入的两次操作。

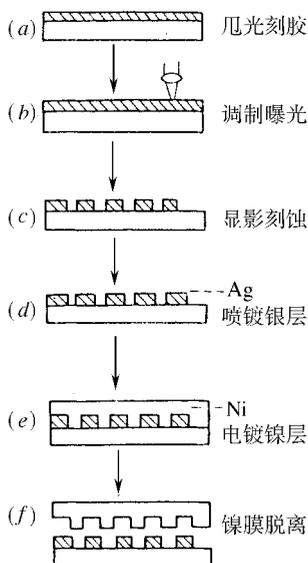


图6-22 只读光盘的材料与制备

相变型光盘,用碲基化合物材料,锑化铟(InSb)等材料制成。先将存储介质薄膜结晶成颗粒小于 $1\mu\text{m}$ 的多晶状态。写入过程是用高功率短脉宽的激光束聚焦在薄膜上,使该聚焦点的介质成为非晶态。读出时用小功率的激光来检出多晶与非晶的反射率差。擦除过程是用较低功率(低于写入,高于读出)与较长脉宽的激光束作用于记录点,使该点温度上升至低于材料的熔点而高于非晶态的转变温度,产生重结晶后又成为多晶状态,如图6-24所示。从激光热效应导致可逆相变的角度来看,材料设计应基于:光响应灵敏度高、热稳定性好、相变速率快、反衬度高等。

光盘存储的存储密度很高,达 $51\text{MB}/\text{cm}^2$ ,而磁盘的最高面密度为 $6.2\text{MB}/\text{cm}^2$ ,约为光盘的 $1/10$ 。有人用扫描近场光学显微镜(NSOM)技术,采用 $\phi 20\text{nm}$ 的光纤尖端作为记录头,用剪切显微镜控制光纤尖端与记录介质间的距离在 $10\text{nm}$ 以内,作用在薄膜磁光材料上(如GdCo等),写入磁畴尺寸接近 $60\mu\text{m}$ ,记录密度约达到 $7\text{Gb}/\text{cm}^2$ ,大大超过现有的磁记录和磁光记录技术。其写、读、擦原理如图6-25所示。一般说,一页A4文件的容量为 $2\text{kB}$ ,一张A4黑白照片为 $40\text{kB}$ ,彩照为 $5\text{MB}$ ,放 $1\text{min}$ VHS质量的活动图要占 $10\text{MB}$ ,放 $1\text{min}$ 广播的FMV就要占 $40\text{MB}$ 。用最好的 $130\text{mm}$ 磁盘只能放VHS图像 $7\text{min}$ ,用同样大小的光盘加图像压缩技术可放 $74\text{min}$ ,而用上述的光纤光头等技术,则同样大小的光盘可放VHS的图像约 $10150\text{min}$ ( $170\text{h}$ )。

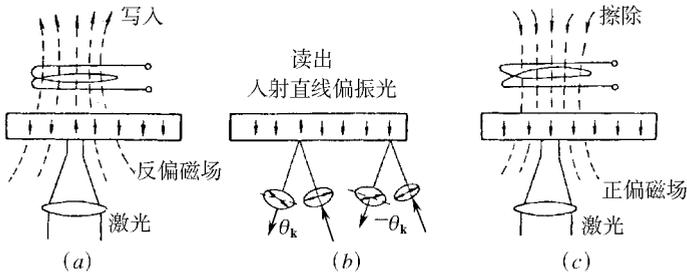


图 6-25 磁光介质的写、读、擦原理

### 6.4.3 光纤材料

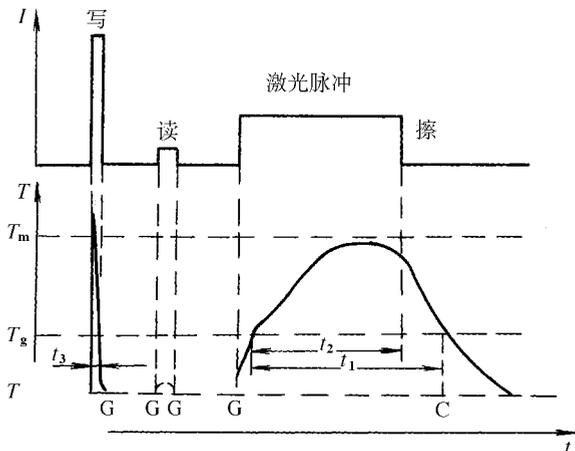


图 6-24 相变型光盘光信息的写入、读出与擦除

### 6.4.3.1 光纤材料概况

70年代前,大部分玻璃的光学损耗都超过1000dB/km,1970年康宁公司抽出了第一根损耗为20dB/km的石英光纤。人们看到了光纤通信的曙光。此后仅用了10年的时间,光纤传输损耗在1.55 $\mu\text{m}$ 处,已降至0.2dB/km,使光通信从梦想变成现实。进入90年代以后,全世界掀起建设信息高速公路的高潮,作为信息基础设施的光纤网,迅速在全球扩展,世界通信光纤铺设速度达到每秒1000m。

作为光通信的传输媒体材料,光的主要特性有损耗、色散和非线性。损耗问题到80年代末期已基本解决,光通信的两个窗口,1.545 $\mu\text{m}$ 为最低损耗波长,1.31 $\mu\text{m}$ 为最低色散波长(图6-26)。下面我们主要介绍光纤传感器中应用的光纤材料。众所周知,光纤传感器是集光学、纤维光学和微电子学技术为一体的新型传感器,这种传感器的出现,为传统的传感器带来了变革,并得到迅速发展,每年以30%的增长率持续增长,到本世纪末,发达国家光学陀螺的市场占有率将达到50%。表6-23中列出了几种主要光纤传感器

测量的物理量、物理原理和采用的光纤材料分类。表6-24中给出了今后可能发展的光纤

表6-23 几种光纤传感器的物理原理和物理量

分类	物理原理	被测量	光纤作用类型	光纤
干涉型相位调制光纤传感器	干涉、磁致伸缩 干涉、电致伸缩 Sagnac 效应 干涉、光弹效应 干涉	电流、磁场 电场、电压 角速度(光纤陀螺) 振动、压力、位移、加速度 温度	功能型光纤	单模光纤

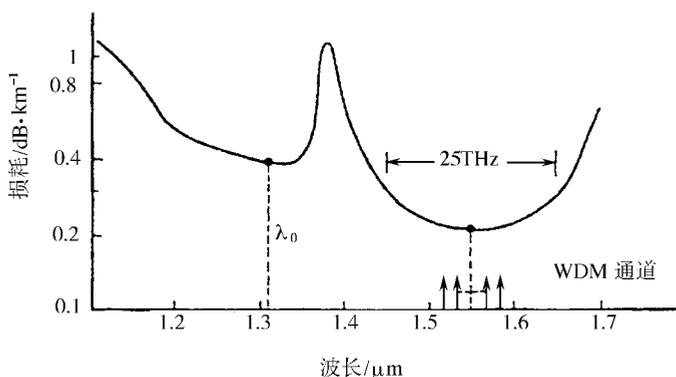


图6-26 光纤损耗范围与工作波长

分 类	物理原理	被测量	光纤作用类型	光 纤
非干涉型 强度调制光纤传感器	遮断光路 半导体的光透过率变化 荧光发射、黑体辐射 光纤微弯损耗 振动膜、液晶反射光 物质分子光吸收 光纤泄漏模	温度、压力、振动、加速度 温度 温度 振动、压力、加速度、位移、声 振动、压力、加速度、位移、声 气体成分及浓度 液位、浓度、成分	传光型光纤 传光型光纤 传光型光纤 传光型光纤 传光型光纤 传光型光纤 拾光型光纤	多膜光纤
非干涉型 偏振调制光纤传感器	法拉弟效应 泡克尔斯效应 双折射变化 光弹效应	电流、磁场 电场、电压 温度 振动、压力、位移、加速度	功能型光纤 传光型光纤 功能型光纤 传光型光纤	多模、单模 多模 单模、多模 多模
非干涉型频率调制光纤 传感器	多普勒效应 受激拉曼散射 光致发光	速度、振动、位移 气体浓度 温度	拾光型光纤 传光型光纤 传光型光纤	多模、单模

表 6 - 24 未来光纤材料及其应用

光 纤	材 料	可能的应用
磁敏光纤	高费尔德常数玻璃	电流、磁场传感器
力敏光纤	大应力弹光系数玻璃	电流、声传感器
热敏光纤	掺杂吸收离子	温度传感器
超高双折射光纤	具大应力弹光系数玻璃	干涉型光纤传感器
零温度系数光纤	具有低 $dn/dT$ 的玻璃/及负膨胀系数的包层	干涉型光纤传感器
红外光纤	红外光纤材料	光纤辐射温度计

材料及其光纤传感器应用。

目前,已实用化或尚处于实验室阶段的绝大多数光纤传感器使用的光纤材料都是通信用光纤,其原因主要是这类光纤容易获得,且价格低廉,但这影响了光纤传感器优点的充分发挥。随着光纤制造技术的不断发展,人们正在设计和制造适用于光纤传感器使用的特殊光纤:

- ① 考虑到光纤传感器使用光纤长度一般在 100m 以内,可以放宽对光纤损耗和色散特性的要求,代之以获得各种物理量、化学量、生物量有高感度的功能光纤。
- ② 采用大数值孔径的粗芯光纤,提高系统的光耦合效率,减少系统的插入损耗。
- ③ 同时具有光学测量和光学传输的特殊光学材料。

从发展看,为满足干涉型光纤传感器、光纤陀螺及无源光学器件的需求,应着重发展

高双折射偏振保持光纤和单偏振光纤并向超高双折射和超高模式鉴别损耗方向发展。同时,为满足某些功能型光纤传感器的需求,研究和发 展功能掺杂型、功能涂层型、红外探测型等功能光纤。

#### 6.4.3.2 高双折射偏振保持光纤

高双折射偏振保持光纤因其具有高双折射和良好的偏振保持特性而得名,是应用于干涉型光纤传感器的重要光纤材料。一般在干涉型光纤传感器中使用的光纤应具有良好的偏振保持特性,否则会使干涉条纹反差变小、位置漂移,引起传感器测量灵敏度和精度降低。常用的圆对称单模光纤,并非完全圆对称,具有固有形状双折射,易产生两个退化的正交偏振,在光纤干涉中产生两个干涉波,叠加结果,使干涉条纹反差变小,位置漂移,测量灵敏度降低,另外,这种固有的双折射易受压力、弯曲、扭转等环境的影响,使光纤输出偏振态不可预测,这些缺点显然使单模光纤不宜在干涉型光纤传感器上使用,而只能使用偏振保持光纤。要使光纤具有偏振保持性,就要求光纤有高度双折射,增加两个正交模的传播常数差,使之大到两个正交偏振模独立而不产生互相耦合,这样光纤传输的偏振态将保持不变。研究结果表明,通过增大单模光纤横向几何结构的各向异性,可以获得高双折射率的光纤,这就是椭芯光纤。另外,光纤应力分析表明,应力对单模双折射的贡献远大于几何各向异性的贡献,利用膨胀系数不同的材料掺杂到纤芯包层结构中,使拉应力接近材料的极限,达到高双折射率。这种光纤中较有名的是:Panda 光纤和 Bow-tie 光纤。高双折射偏振保持光纤的结构如图 6-27 所示。表 6-25 给出了几种高双折射光纤的保偏性能。

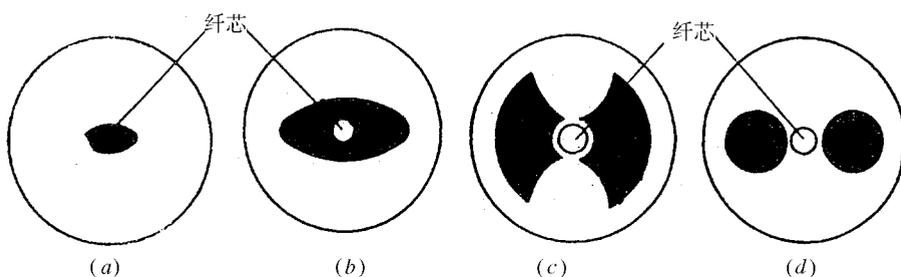


图 6-27 高双折射偏振保持光纤的横截面结构示意图

表 6-25 高双折射光纤的保偏性能

性能/光纤	边槽光纤	椭圆包层光纤	Panda 光纤	Bow-tie 光纤
模拍长度 $L_p$ /mm	2.03	2.86	5.5	1.6
归一化线性双折射 $B (\times 10^4)$	4.19	2.97	2.8	5.3
$\lambda$ / $\mu\text{m}$	0.85	0.85	1.5	0.85
研制者	美国康宁玻璃公司	美国 3M 公司	日本电工社	美国 York 技术公司

#### 6.4.3.3 单偏振光纤

单偏振光纤是光纤的高双折射与选择性偏振衰减相结合的产物,即在光纤设计中,使

在其中传播的两个正交偏振模之一受到 50dB/km 以上的衰减,而另一偏振模的衰减很小,这样在光纤中,就只能传播一种偏振光,因此称这种光纤为绝对偏振光纤或单偏振光纤。美国研制的 Bow-tie 单偏振光纤 Y 方向衰减达到 75dB/km 而 X 方向衰减仅为 54.8dB/km, X 偏振光衰减为 8.3dB/km。产生 Y 方向偏振光受抑制的原因是它的有效折射率小于 X 方向偏振光的包层折射率。单偏振光纤在光纤传感器和相干光通信系统中都有广泛的应用,它使对偏振敏感的光纤传感器的灵敏度和测量精度得到明显的提高。对于能进行光信号处理的无源光纤器件,如:光纤偏振耦合器、保偏耦合器、偏振分束器、偏振旋转耦合器以及光纤相位调制器等,单偏振光纤是不可缺少的,并为建立共线光学系统和全光纤系统创造了条件。

#### 6.4.3.4 功能掺杂光纤

由于光纤传感器采用敏感光纤,对损耗的要求并不苛刻,所以可以通过把某种元素或化合物掺杂到光纤中,以增强光纤对某个物理量、生物量或化学量的感度,从而获得各种功能光纤,使用不同的功能掺杂光纤可以制备各种功能的光纤传感器。例如,利用三价钕离子掺杂光纤可以制成光纤温度计,测量温度范围为 0~500,分辨率在 0.3~0.8 之间,利用聚苯乙烯塑料光纤可以制成良好的光纤闪烁器;在梯度型 Ge 光纤中,掺杂 Cl,可大大降低其对  $\gamma$  辐射的感度,而掺杂 P 则可大大地提高其对  $\gamma$  辐射的感度,这两种光纤可构成高灵敏度的  $\gamma$  辐射传感器。从航空航天应用角度看研制功能掺杂光纤,制备适用恶劣环境下使用的光纤传感器是相当迫切的。

#### 6.4.3.5 功能涂层光纤

在裸光纤外涂敷某种元素或化合物,也能增强和减弱光纤对某种物理量或化学量的感度,这就是所谓功能涂层光纤。例如,在裸光纤外涂敷 1mm 厚的 Hytrel 塑料,可使光纤获得每米相当于  $1\mu\text{Pa}$ 、60dB 的压力灵敏度;相反若用溅射法,在裸光纤外溅射一层  $0.04\mu\text{m}$  厚的 Cr,再溅射  $0.4\mu\text{m}$  的 Cu,最后再电镀  $15\mu\text{m}$  的 Ni,结果就构成了脱压敏光纤。显然,采用不同的涂层可以获得所需要的功能涂层光纤。目前,国际上正在研究一种压电聚合物涂层光纤,用以制造高灵敏度电场电压光纤传感器。

#### 6.4.3.6 红外光纤

随着光纤制备工艺的日渐成熟,用石英玻璃为基质控制的光纤的化学损耗已接近理论极限值,为了获得超低损耗的光纤,人们对新型光纤基质材料进了深入的研究,发现用非硅基质的红外玻璃材料控制的光纤,其光学损耗仅为硅基材料光纤的十分之一到千分之一,这种红外光纤的超低光学损耗特性,使它成为光纤材料研究的重点。红外光纤材料可以分为两大类:

① 卤化物晶体,包括单晶体和多晶体,主要用于大功率传输光纤的制备;

② 玻璃态红外光纤材料,主要有氯化物玻璃、硫化物玻璃、重金属氧化物玻璃,其中 ZrF<sub>4</sub> 系玻璃是最有希望获得超低损耗的光纤材料。

目前,红外光纤材料的研制水平远远没有达到理论值,如用 ZrF<sub>4</sub> 玻璃拉制的光纤损耗近似于 8.5dB/km,比理论值高一万倍。用于长距离通信,远远没有达到使用要求。目前主要应用在短长度、高性能、低损耗的光纤传感器上,特别是各种波段的红外测温计。

#### 6.4.4 光导纤维在传感器中的应用

光纤传感器之所以备受重视并能在短短数年内获得迅猛发展是因为它具有有一系列独

特的优点。例如,光导纤维是用石英等材料拉制而成的,所以它能耐高温、高压,绝缘强度高、可靠性高,而且能够在海洋、化学等恶劣环境条件下工作,传输性能好、抗干扰能力强。光纤传感器检测和传输的是光信号,因而测量时不干扰被测对象,只要用光电二极管就可进行光电转换,它的结构紧凑,易于与电子线路相匹配,接口容易实现,光纤传感器具有比一般传感器高得多的灵敏度,特别是位相型传感器,因为光波的波长比无线电波小几个数量级,此外还可与光纤遥测技术兼容,可用损耗极小的光纤传输系统与之相连接而实现遥测和遥控。光纤传感器虽已有很大发展,但距实用化和大规模生产还有一定距离,还有许多技术问题有待研究解决,例如噪声的抑制、探测系统的最优化、传感器的封装以及光纤的涂层等等。

光纤传感器大致可以分为两大类:功能型与非功能型。所谓功能型光纤传感器就是利用光纤本身构成传感器来使用,所谓非功能型光纤传感器是光纤只作为光的传输介质,而且是与其他类型传感器组合使用,下面简单介绍几种较有前途的传感器。

### 1. 光纤音响传感器

光纤音响传感器的结构有两种:一是利用干涉原理制成的,由激光器产生的光束,经过半透明镜被分为两束,分别进入作为信号臂的光纤传感器的光线端和作为参考臂的参考光的光纤端,当信号臂上加上音响信号,光线引起引缩,因光弹效应致使光纤的折射率发生变化,从而使光纤输出端的相位发生变化,利用信号臂与参考臂之间产生的相位差,通过零点检波法求出与音响信号之间的依赖关系而测出音压。利用此种原理制成的光纤音响传感器,在灵敏度、稳定性和重现性等方面均较优越;可检测出的最小音压为  $1\mu\text{Pa}$ ;另一种结构是根据微弯曲损耗调制光强度变化的原理而制成的光纤音响传感器,将光导纤维夹在两块皱纹板之间,声压加在皱纹板上,皱纹板的位移导致光纤微弯曲结果产生来自多模光纤芯膜的损耗,从而调制光的强度。最近利用数值孔径很小的多模光纤 ( $\text{NA} \approx 0.04$ )制成了一种高灵敏度音响传感器,可检测出的最小压力达  $6\mu\text{Pa}$ 。这一数值相当于采用  $10\text{m}$  长信号臂的干涉型光纤音响传感器的灵敏度。

### 2. 光纤角度传感器

目前最引人注目的光纤角速度传感器是光纤陀螺仪。光纤陀螺仪是在干涉型激光陀螺仪基础上发展起来的,只是用单模光纤代替了原有的光路系统。由于用光导纤维取代了光路,可以用增加光纤环路的圈数以增加光程,可成倍或成十倍地提高其灵敏度,同时还排除了因空气波动和反射镜移位所带来的误差,而大幅度提高了测量精度。光纤陀螺仪的工作原理如下:由激光器发出的直线偏振光照射在半透明镜上分成两束光,分别同时进入缠绕成圆盘状光纤的两端,并由光纤两端在光纤内相向传输,又回到半透明镜合成,在光接收器上产生干涉带。当光纤旋转时,干涉带随之产生移动,根据干涉带移动量的大小便可计算出角速度。测量角速度的精度可达到  $10^{-2}\text{rad/s}$ 。由于光纤陀螺仪的测量精度高,灵敏度也高,因而适于在飞行器上用于高精度位置控制。

此外,还有利用光纤磁致伸缩效应制成的光纤磁传感器,用于测量微弱磁场强度;利用光纤法拉第效应制成的闭锁式光纤干涉仪,用于在极大测量范围内测量电流强度的电流传感器;利用当光纤受外力作用而发生形变和应变而引起光纤传输特性变化,如极化面旋转、相位变化、振幅变化等,制成各种光纤应变传感器;以及种类繁多的光纤位移传感器等等。

## 6.5 功能陶瓷与敏感材料

### 6.5.1 功能陶瓷

科学技术的发展,对陶瓷的需求范围逐渐扩大,对陶瓷的性质、质量、种类的要求亦越来越高,促使陶瓷材料发展成为新的具有特殊功能的材料,构成了功能陶瓷这样一个庞大的族类。功能陶瓷所具有的机械的、力学的、电学的、磁学的、光学的、热力学的、化学的、辐射的以及生物学的各类功能,使其在现代航空航天工业中得到了广泛的应用,成为制备各类传感器的关键材料。由于功能陶瓷涉及到具有以上各种功能的多晶无机固体材料种类繁多,不可能在这里一一论述,本文只着重介绍航空航天系统中应用较多的微波功能陶瓷、压电陶瓷、热释电陶瓷及敏感陶瓷等功能陶瓷材料。

#### 6.5.1.1 微波功能陶瓷材料

微波功能陶瓷是制造微波介质滤波器和谐振器的关键材料,在信息技术中占有重要地位,近年来研究十分活跃,表6-26列出了一些具有代表性的微波介电陶瓷及其特性。这些器件主要应用于移动通信系统(0.41GHz)、电视接收系统(TVRO2~5GHz)、卫星通信系统(20~30GHz)等,随着移动通信的发展,微波介质陶瓷的研究越来越受到重视。

表6-26 微波介电陶瓷及其特性

No	组 分	$\epsilon_r$	Q	$f_0$ /GHz	$\tau_f \times 10^{-6} \text{ } ^{-1}$
1	MgO - CaO - TiO	20	7000 ~ 10000	6	0
2	MgO - SrO - TiO	20	7000 ~ 10000	6	0
3	MgO - CaO - La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	26	9000	6	0
4	MgTi <sub>2</sub> O <sub>2</sub> - GaTiO <sub>3</sub> - La <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	40	2000	11	0
5	BaTi <sub>4</sub> O <sub>9</sub>	38	9000	4	15
6	Ba <sub>2</sub> Ti <sub>9</sub> O <sub>20</sub>	39	9000	4	2

(续)

No	组 分	$\epsilon_r$	Q	$f_0$ /GHz	$\tau_f \times 10^{-6} \text{ } ^{-1}$
7	BaTi <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	42	5700	10	47
8	BaO · 4TiO <sub>2</sub> · 0.1WO <sub>3</sub>	35	8400	6	- 0.5
9	(Zr <sub>0.8</sub> Sn <sub>0.2</sub> )TiO <sub>4</sub>	38	7000	7	0
10	(LiNa) <sub>1/2</sub> Sm <sub>1/2</sub> TiO <sub>3</sub>	81	2050	3	+17
11	BaO - Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - TiO <sub>2</sub>	75	/	/	/
12	BaO - Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - TiO <sub>2</sub>	92	2800	2.3	- 5
13	(BaPb)O - Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - TiO <sub>2</sub>	88	2000	3	0

No	组 分	$\epsilon_r$	Q	$f_0/\text{GHz}$	$\tau_f \times 10^{-6} \text{ }^{-1}$
14	(BaSr)O - Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - TiO <sub>2</sub>	80	3700	3	0
15	BaO - (NdSm) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - TiO <sub>2</sub>	71	1600	3.9	4
16	Ba (Zn <sub>1/3</sub> Ta <sub>2/3</sub> )O <sub>3</sub>	30	14000	12	0
17	Ba (Zn <sub>1/3</sub> Nb <sub>2/3</sub> )O <sub>3</sub>	41	9200	9.5	31
18	Ba (Mg <sub>1/3</sub> Ta <sub>2/3</sub> )O <sub>3</sub> + Mn	25	17000	10.5	4
19	Ba (Mn <sub>1/3</sub> Ta <sub>2/3</sub> )O <sub>3</sub>	22	5100	11.4	34
20	Ba (Co <sub>1/3</sub> Nb <sub>2/3</sub> )O <sub>3</sub>	31	6000	/	- 6
21	Ba (Co <sub>1/3</sub> Ta <sub>2/3</sub> )O <sub>3</sub>	25	6600	/	- 16
22	Ba (Ni <sub>1/3</sub> Ta <sub>2/3</sub> )O <sub>3</sub>	23	7000	7	- 18
23	Sr (Zn <sub>1/3</sub> Nb <sub>2/3</sub> )O <sub>3</sub>	40	4000	10.3	- 39

70 年代以来,国外微波功能陶瓷的发展方向是在所使用的微波波段要求介电常数  $\epsilon$  大、品质因素 Q 高(损耗小)、谐振频率  $\tau_f$  小,这是对高性能微波功能陶瓷的基本要求。此外,材料的可加工性、器件的成本与价格、器件的一致性也是需要重视的。目前所报道研究的系统较多,归纳起来主要集中在以下三个系统:

- ① BaO - TiO<sub>2</sub> 系;
- ② BaO - Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - TiO<sub>2</sub> (Ln = La, Nd, Sm)系;
- ③ A (B'<sub>1/3</sub>B''<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> 系 (A = Ba, Sr; B' = Mg, Zr, Ni; B'' = Nb, Ta)。

近来文献报道, BaO - MgO - Ta<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系材料具有相当高的 Q 值(10GHz 时 Q = 36000),而且杂质、孔隙和点缺陷少,有序化程度很高等优良性能。还有一些系统如 ZrO<sub>2</sub> - Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ZrO - Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, (Zr, Sr)TiO<sub>4</sub> 也有一些研究。当然,微波介质谐振器对材料的介电常数和频率温度系数的要求也不是千篇一律。例如,对毫米波段的介质谐振器,若介电常数小一些可使谐振器的尺寸不致过小;又如,当需要考虑与介质谐振器相耦合的线路本身的频率温度系数时,就希望介质谐振器具有与耦合线路相反的频率温度系数,以使整个系统的频率温度系数尽可能降低。

从微波功能陶瓷的研究和发展来看, BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 和 Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub> 系微波陶瓷在 70 年代和 80 年代初研究较多,但过去 10 年中一度被忽视,尤其是 BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 系,原因是其 Q 值低且无法控制  $\tau_f$  又不易调整。但它工艺简单、原料便宜、通过掺杂 (ZnO/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 或用少量 SnO<sub>2</sub> 替代 TiO<sub>2</sub>) 可以大大降低损耗,并改善其温度稳定性。已有报道,在 4.5GHz 下,对 Ba<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub>,  $\epsilon = 38$ ,  $Q > 13K$ ,  $\tau_f = 14 \times 10^{-6}/$ ; 对 BaTi<sub>9</sub>O<sub>20</sub>,  $\epsilon = 39$ ,  $Q > 12K$ ,  $\tau_f = 4 \times 10^{-6}/$ 。这些数据已达到 ZrTiO<sub>4</sub> 基陶瓷的最好的性能。BaO - Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - TiO<sub>2</sub> 系中, BaO - Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - TiO<sub>2</sub> (BNT) 和 (Ba, Sr)O - Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - TiO<sub>2</sub> (BST) 都有较好的温度稳定性,通过调节组分比可达到  $\tau_f \approx 0 \times 10^{-6}/$ ; BNT 在小于 1GHz 时有较高的  $\epsilon$  和 Q, 随频率升高, Q 迅速下降,因此只适合于低微波频段器件。BST 虽然  $\epsilon$  略低于 BNT, 但 Q 值较高。在 3GHz 时可达 3700 (而 BNT 仅为 2000), BST 的零  $\tau_f$  是靠掺杂适量的 Sr<sup>2+</sup> 实现的。BaO - Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

-  $\text{TiO}_2$  有很高的  $\varepsilon$  和  $Q$ , 同时  $\tau_f$  也很大, 添加  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  可以对其进行温度补偿, 并促进烧结。

3cm 波段以上 (即频率在 10GHz 以上) 的陶瓷介质材料是  $A(B'_{1/3}B''_{2/3})\text{O}_3$  系列, 其中 B 位两种离子在晶体 111 方向上排列的有序化程度越高, 材料的损耗越低, 同时要求烧结温度高达 1600 以上。

陶瓷材料的制备方法已突破传统工艺——混合、研磨。近年来发展起来的化学共沉积和溶胶-凝胶法制备陶瓷粉新工艺, 可在短时间内得到非常均匀的超细粉, 从而可以大大降低烧结温度, 改善烧结性能, 使陶瓷材料制备周期缩短。

今后应着重发展军用微波器件、介质谐振腔用的高介电常数、低损耗毫米波微波介质陶瓷材料, 以及低损耗、耐高压电容器用的陶瓷材料, 高导热性基片材料, 如  $\text{AlN}$ 、 $\text{SiC}$  等。随着微波集成化和不断扩大的应用范围, 对微波介电陶瓷的要求会越来越高, 预测在数年内可实现  $\varepsilon_r$  在 2~2000 范围内可调, 因而具有广阔的发展前景, 主要发展趋势如下:

① 复合化。一般地说, 制备高介电常数而温度系数又为零的介电陶瓷是很困难的, 因而, 通常不同性质的两种或两种以上的材料复合起来以达到上述目的。例如, 将  $\text{Ba}-\text{Zr}-\text{Ti}-\text{O}$  和  $\text{Ba}-\text{Zr}-\text{Nb}-\text{O}$  复合后制备的  $\text{Ba}-\text{Zr}-\text{Ti}-\text{Nb}-\text{O}$ ,  $\tau_f$  值为  $0 \sim 28 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ , 可用于超高频广播电视和卫星电视直播。

② 高  $\varepsilon_r$  和高  $Q$  值。对于 0.8~4GHz 的材料, 今后开发重点是提高材料的  $\varepsilon_r$ 。对于 8~18GHz 材料, 关键是提高  $Q$  值并采用新的合成和烧结方法。

③ 纳米化。厚度为纳米量级的薄膜, 将是今后微波介电陶瓷的主要产品, 因为它们能很好的满足微电路集成化、小型化、高可靠和低成本等要求。采用纳米技术、超微粒材料和电子精细陶瓷的先进工艺, 必将有更高水平的介质谐振器、滤波器、振荡器和耦合器等问世。

### 6.5.1.2 压电陶瓷材料

压电效应是指在某些晶体材料上施加机械应力时, 晶体某些表面会产生电荷, 这种现象

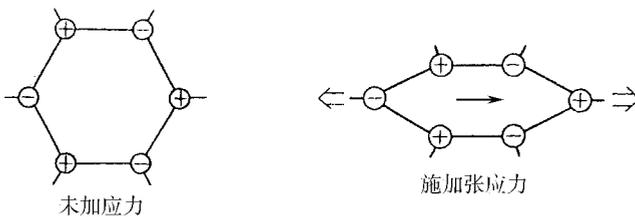


图 6-28 晶体压电效应的示意图

象通常称为正压电效应 (图 6-28) 相反在晶体的某些方向上施加电场作用时, 晶体产生几何形变, 这就是逆压电效应。压电效应只存在于非各向同性的晶体中。通常, 多数陶瓷材料宏观上表现为各向同性, 不显示压电效应, 只是通过极化处理的铁电陶瓷由各向同性变为各向异性, 才具有压电效应, 因此, 所有的压电陶瓷都是铁电陶瓷。压电陶瓷以其独特的性能而得到广泛的应用。其中包括: 在水声技术中的应用 (如水声换能器); 在超声技术中的应用 (如超声清洗、微位移控制器等); 在高电压发生装置上的应用 (如压电点火器、压电开关等); 在电声设备上的应用 (如拾音器、扬声器等); 在滤波器上的应用; 在压电陀螺、压力计、计数器等方面的应用。目前, 研究发展的压电陶瓷材料主要有:

### 1. 钛酸钡压电陶瓷

钛酸钡 ( $\text{BaTiO}_3$ ) 是第一个被发现可以制作压电陶瓷的铁电体材料, 室温下为四方结构,  $\text{BaTiO}_3$  单晶的介电常数各向异性显著, 沿极化轴方向的介电常数比垂直于极化轴方向小得多, 陶瓷的介电常数与晶粒大小和密度有关。  $\text{BaTiO}_3$  可以通过离子置换形成固溶体的方法进行改性, 如  $(\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x})\text{TiO}_3$ 、 $(\text{Pb}_x\text{Ba}_{1-x})\text{TiO}_3$  等改性材料可使某些参数提高, 以利于材料应用。但是, 受材料自身性能的限制, 特别是以锆酸铅为基体的二元、三元和多元系压电陶瓷的发展, 到目前为止,  $\text{BaTiO}_3$  材料已很少采用了。

对锆酸铅和钛酸铅二元固溶体的压电陶瓷材料的研究始于 50 年代, 60 年代得到广泛应用, 到了 70 年代锆酸铅为基体的压电陶瓷几乎垄断了整个压电陶瓷领域。

### 2. 钛酸铅压电陶瓷

钛酸铅 ( $\text{PbTiO}_3$ ) 是一种典型的钙钛矿结构铁电体。其晶格结构与锆酸铅相似, 室温下为四方相, 轴比高达 1.063, 因此其性能的各向异性非常显著, 在 490 K 时, 晶格转变为立方相, 失去铁电性, 因此钛酸铅是一种居里温度较高的铁电材料, 它的熔融温度为 1285 K。钛酸铅材料各向异性大, 矫顽电场高, 因此对致密的纯  $\text{PbTiO}_3$  材料很难获得优良的压电性能, 钛酸铅材料改性主要通过添加物改善其工艺性能, 获得介电常数低、耦合系数各向异性大、机械品质因数高的压电陶瓷, 特别是厚度振动耦合系数比径向耦合系数大得多, 非常适合高频和高温条件下使用。

### 3. 锆钛酸铅压电陶瓷

锆钛酸铅压电陶瓷是由锆酸铅 ( $\text{PbZrO}_3$ ) 和钛酸铅 ( $\text{PbTiO}_3$ ) 固溶体形成的压电陶瓷材料, 锆酸铅也是一种钙钛矿结构化合物, 但室温下为斜方反铁电体, 居里温度为 230 K, 熔融温度为 1570 K。对锆酸铅材料改性主要途径是在化学组成上作适当的变化, 即离子置换形成固溶体或添加少量杂质, 以求获得所要求的电学性能和压电性能。不同的添加物可以形成软性、硬性和介于软、硬性之间的  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  压电陶瓷材料, 这些材料具有良好的稳定性, 在水声、超声换能器中的发射和接收兼用元件以及在滤波器、延迟线换能器等高频器件中有广泛的应用。

### 4. $\text{PbZrO}_3 - \text{PbTiO}_3 - \text{ABO}_3$ 多元系压电陶瓷

在这种压电陶瓷材料中,  $\text{ABO}_3$  是用固溶办法合成的, 复合钙钛矿型化合物, 至今已研制出几十种具有复合钙钛矿型含 Pb 或不含 Pb 的铁电体, 在  $\text{ABO}_3$  结构中, B 位由两种非四价的金属离子占据, 即以  $\text{A}(\text{B}, \text{B}')\text{O}_3$  的形式出现, 有时 A 位也由两种离子构成, 在这些被称为复合钙钛矿型化合物中, 正离子 B 和 B', A 和 A' 均按严格比例以达到化学式中的电荷平衡。这些复合钙钛矿铁电体  $\text{ABO}_3$  与锆钛酸铅可以形成多元系固溶体压电陶瓷, 即  $\text{PbZrO}_3 - \text{PbTiO}_3 - \text{ABO}_3$ 。这类压电陶瓷一般具有较好的烧结性能, 烧结温度比较低, 容易获得密度高的均匀陶瓷, 使材料的机电耦合系数、介电常数和机械品质因数都有提高, 采用离子置换或添加物的方法进行改性, 可以制备出满足特定应用要求的材料。

除了上述钙钛矿结构铁电体材料以外, 还有钨青铜结构氧化物铁电体、含铋层状结构型压电陶瓷等, 常用压电陶瓷及其性能列于表 6-27。

表 6 - 27 压电陶瓷的性能

材 料	居里温度 $T_c /$	耦合系数 / %		相对介电常数 $\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$	介质损耗 $\text{tg}\delta / \%$	频率常数 / $\text{Hz} \cdot \text{m}$	
		$K_p$	$K_{31}$			$f_{31} \cdot l$	$f_{31} \cdot t$
$\text{BaTiO}_3$	$\approx 120$	36	21	1700	1.0	2200	2520
$\text{PbTiO}_3$	460 ~ 520	7 ~ 9.6	4.2 ~ 6	$\approx 150$	0.8 ~ 1.1	2200	2000
$\text{PbTiO}_3 - \text{PbZrO}_3$	180 ~ 350	25 ~ 65	15 ~ 39	460 ~ 340	1.4 ~ 2.0	1400 ~ 1900	1800 ~ 220
$\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3 - \text{PbZrO}_3$	170 ~ 350	30 ~ 75	22 ~ 43	550 ~ 9000	0.2 ~ 25	—	—
$\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3 - \text{PbZrO}_3$	220 ~ 320	24 ~ 64	14 ~ 39	350 ~ 3900	—	—	—
$\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$	420	46	27	496	1.4	2570	—
$\text{Pb}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Nb}_2\text{O}_6$	260	38	22	1500	1.0	1915	—
材 料	压电常数 / $\text{C} \cdot \text{N}^{-1}$		压电常数 / $\text{V} \cdot \text{m} \cdot \text{N}^{-1}$		弹性柔顺系数 / $\text{m}^2 \cdot \text{N}^{-1}$		机械品质 因数 $Q_m$
	$d_{33}$	$d_{31}$	$g_{33}$	$g_{31}$	$S_{33}^E$	$S_{31}^E$	
$\text{BaTiO}_3$	$190 \times 10^{-12}$	$-78 \times 10^{-12}$	$12.6 \times 10^{-2}$	$-5.2 \times 10^{-2}$	$9.5 \times 10^{-2}$	$9.1 \times 10^{-2}$	300
$\text{PbTiO}_3$	$(45 \sim 56) \times 10^{-12}$	$(-4.2 \sim -6.6) \times 10^{-12}$	$33 \times 10^{-2}$	$(-3.2 \sim -4.2) \times 10^{-2}$	$9.6 \times 10^{-2}$	$7.8 \times 10^{-2}$	500 ~ 1300
$\text{PbTiO}_3 - \text{PbZrO}_3$	$(71 \sim 590) \times 10^{-12}$	$(-27 \sim 274) \times 10^{-12}$	$(17 \sim 40) \times 10^{-2}$	$(-5.2 \sim -16) \times 10^{-2}$	$(9 \sim 20) \times 10^{-2}$	$(9 \sim 16.5) \times 10^{-2}$	65 ~ 1300
$\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3 - \text{PbZrO}_3$	$(280 \sim 450) \times 10^{-12}$	$(-79 \sim -250) \times 10^{-12}$	$\approx 30 \times 10^{-2}$	$(-6.5 \sim -126) \times 10^{-2}$	—	$(6.3 \sim 15.9) \times 10^{-2}$	55 ~ 2250
$\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3 - \text{PbZrO}_3$	—	—	—	—	—	—	—
$\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$	$127 \times 10^{-12}$	$-51 \times 10^{-12}$	$29 \times 10^{-2}$	$-11.6 \times 10^{-2}$	$10.1 \times 10^{-2}$	$8.2 \times 10^{-2}$	240
$\text{Pb}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Nb}_2\text{O}_6$	$220 \times 10^{-12}$	$-90 \times 10^{-12}$	$16.6 \times 10^{-2}$	$-6.8 \times 10^{-2}$	—	$11.5 \times 10^{-2}$	250

### 6.5.1.3 热释电陶瓷材料

早在 20 世纪 20 年代初,人们就发现了热释电现象,即当某些晶体受温度变化的影响时,由于自发极化的变化,在晶体的一定方向上产生表面电荷,这种热释电性称为热释电效应。显然,产生热释电性的前提是晶体具有自发极化——在晶体结构的某些方向上正负电荷重心不重合,存在固有电矩。显然,具有对称中心的晶体不可能产生热释电效应,只有那些各向异性的晶体才有可能产生热释电效应。由于压电晶体都有非对称中心,所以热释电晶体一定是压电晶体,但不是所有的压电晶体都是热释电晶体。在总共 32 类晶

体中,有 21 类晶体具有非中心对称结构,这 21 类晶体中只有 10 类晶体呈现自生电极化,可以产生热释电效应。按自生电极化的特点,这 10 类晶体可以分为:

- ① 自生电极化不能为外电场转向的晶体。
- ② 自生电极化可以为外电场转向的晶体。

通常人们把自极化可以波外电场转向的晶体又称为铁电晶体,这类热释电材料主要有:钛酸锂 ( $\text{LiTiO}_3$ )、硫酸三甘肽 (TGS)、铌酸锂 ( $\text{LiNbO}_3$ )、铌酸锂钡 [ $(\text{Ba} - \text{Sr})\text{Nb}_2\text{O}_6$ ]、 $\text{PbTiO}_3$ 、 $\text{Pb}(\text{ZnTi})\text{O}_3$ 、 $\text{BaTiO}_3$  等。其中, TGS、 $\text{LiNbO}_3$ 、 $\text{LiTiO}_3$ 、 $(\text{Ba} - \text{Sr})\text{Nb}_2\text{O}_6$  是单晶材料,而  $\text{PbTiO}_3$ 、 $\text{Pb}(\text{ZnTi})\text{O}_3$ 、 $\text{BaTiO}_3$  等属陶瓷材料,由于陶瓷材料制备简单,易于加工、成本低廉、性能易改性,因此已成为一类有前途的热释电材料。表 6-28 给出了部分热释电材料的主要性能。以下将对有关的热释电陶瓷材料作简要论述。

表 6-28 部分热释电材料的主要性能

材料 \ 参数	居里温度 /	相对介电常数 / $\epsilon/\epsilon_0$	介电损耗 $\tan\delta/\%$	比热容 / $\text{J} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$	密度 $/10^3 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	热释电系数 / $\text{C} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$
TGS	49	35	2.5	2.5	1.69	$2.5 \times 10^{-4}$
$\text{BaTiO}_3$	125	160	-	3.0	6.02	$4 \times 10^{-10}$
$\text{PbTiO}_3$	490	~200	0.1	3.1	7.78	$6 \times 10^{-3}$
PLZT (8/65/35)	~100	~3800	-	2.6	7.80	$1.7 \times 10^{-7}$

### 1. $\text{PbTiO}_3$ 的热释电性能

$\text{PbTiO}_3$  陶瓷不仅具有良好的压电性能,而且还是一种很有希望的热释电材料,其介电常数比其他铁电陶瓷小,密度较高,热释电系数较大约为  $6 \times 10^{-10} \text{C}/\text{cm}^2 \cdot \text{K}$ ,全面比较其性能优于  $(\text{Ba} - \text{Sr})\text{Nb}_2\text{O}_6$  晶体。 $\text{PbTiO}_3$  材料居里温度高,约 490,抗辐射性能好,在使用温度  $-20 \sim +60$  范围内,可使元件本身输出电压不变,作为热电探测器,它不需要保持恒温,因此结构上要比 TGS 探测器简单。工艺上,可采用热压烧结工艺,切成薄片后经人工极化,器件成型的后加工(包括磨片、再分割等)不影响极化状态,探测器制备工艺也相对简单。改性的  $\text{PbTiO}_3$  热释电探测器性能可与 TGS 探测器相比,今后主要应提高其高频使用性能。

### 2. 透明铁电陶瓷的热释电性能

透明铁电陶瓷 (PLZT) 材料居里温度约为 100,热释电系数  $17 \times 10^{-10} \text{C}/\text{cm}^2 \cdot \text{K}$  左右,且随 La 的添加量增加而提高,是一种可选用的热释电材料。研究结果表明,对热释电系数较大的 PLZT 材料,其介电常数和介电损耗也都比较大,显然对热释电电压灵敏度不利,特别是制备高频和大面积热释电探测器时,应选用介电损耗较低的 PLZT 材料。

### 3. $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 铁电 - 铁电相变陶瓷

许多热释电材料,热释电系数 (P) 和介电系数 ( $\epsilon$ ) 的比值  $P/\epsilon$  几乎是一个常数,因此难以获得既有大的热释电系数,又有小的介电常数的材料。然而对  $\text{PbZrO}_3 - \text{PbTiO}_3$  固溶体而言,在靠近  $\text{PbTiO}_3$  一侧的铁电 - 铁电相变材料,却有可能做到这一点。首先,当低温铁电相变为高温铁电相时,自生极化常数突变,热释电系数可达到  $4.0 \times 10^{-10} \text{C}/\text{cm}^2 \cdot \text{K}$ ,

而相对介电常数却变化不大;其次,相变前后为同一晶体,自生极化方向不变,不存在材料去极化问题。但是,这种材料相变温度高(60~150),且为一级相变,存在有10~15的热滞,所以在使用时使用温度必须提高到相变温度,温度变化要扩大20左右,为了进一步改善材料性能,降低相变温度和减少热滞,可采用添加第三组元的办法,如: $\text{Pb}(\text{Nb}_{1/2}\text{Fe}_{1/2})\text{O}_3$ 可降低相变温度(达到室温附近);添加高价离子化合物,如: $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{V}_3\text{O}_8$ ,可减少热滞、缩小温度扩展等,这些都取得了良好的效果。表6-29给出了 $\text{Pb}(\text{ZrTiO}_3)$ 陶瓷的热释电性能。

表6-29  $\text{Pb}(\text{ZrTiO}_3)$ 陶瓷热释电性能

材 料	温度 /	$T_c$ /	$\epsilon$	$\tan\delta$	$C' /$ $\text{J} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1} \times 10^{-8} \text{C} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$	$P /$	$P/C'$
$\text{Pb}(\text{Zr}_{0.975}\text{Ti}_{0.025})\text{O}_3 + 1(\text{wt}\%) \text{Nb}_2\text{O}_5$	22	215	250	0.03	~3.0	3.1	0.37
	32	215	~250	0.03	~3.0	46	5.6
$\text{Pb}(\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3 + 1(\text{wt}\%) \text{Sb}_2\text{O}_5$	22	202	280	0.024	~3.0	3.3	0.42
	34	202	~280	0.024	~3.0	41	5.2
$\text{Pb}_{0.925}\text{Bi}_{0.05}(\text{Zr}_{0.93}\text{Ti}_{0.07})\text{O}_3$	22	204	388	0.023	~2.5	3.4	0.45
	35	204	~388	0.023	~2.5	14	1.9

#### 4. 热释电陶瓷的应用

热释电陶瓷是一种热敏材料,如钛酸钡、一水合硫酸铈、亚硝酸钠、TGS(硫酸三甘肽)、 $\text{LiNbO}_3$ (铌酸锂)、 $\text{PbTiO}_3$ (钛酸铅)和 $\text{LiTaO}_3$ (钽酸锂)等。

钛酸铅陶瓷的热释电系数较大(约 $6 \times 10^{-8} \text{C}/(\text{cm}^2 \cdot \text{K})$ ),特别是它的居里温度高(约490),抗辐射性好,在-20~+60的使用温度范围内,其元件输出电压不变,不需恒温。用改性的 $\text{PbTiO}_3$ 陶瓷制成的热释电探测器,已经制成人造卫星上的红外地平仪和热释电红外辐射温度计等。

锆酸铅( $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ )和砷硒化铌( $\text{Ti}_3\text{AsSe}_3$ )也很有应用潜力。 $\text{Ti}_3\text{AsSe}_3$ 的热释电系数相当高(约 $35 \times 10^{-8} \text{C}/(\text{cm}^2 \cdot \text{K})$ ),介电常数也很小,因为它不是铁电体,不存在居里点和退化问题,其低频品质因素比TGS高得多。当然用得较多的还是TGS,它在大面积、宽频带范围内灵敏度较高。但其居里温度低,是水溶性晶体,又易解离,难以切割研磨。用重氢化(氘化)和掺杂、辐射处理等方法,可提高TGS的居里点和得到“偏置回线”,防止退极化问题。

热释电材料主要用作热释电探测器。在探测器中的热释电材料通常是一薄片,其电极面与极化轴相垂直。当外来辐射到达热释电材料薄片后,其温度发生变化,引起结构上正负电荷的相对位移,使自发极化发生变化。当温度变化达到一定频率时,这种温度变化所引起的电矩不能被内外自由电荷补偿时,即在垂直于自发极化两个端面间产生交流电压,接上负载,即有电流通过。这就是热释电探测器的工作原理。热释电探测器在工作时,不必达到热平衡,因此,可在室温下工作,响应也很快。目前热释电探测器的工作常数

达到微秒级。它灵敏响应的辐射波段很宽,从 X 射线到毫米级。因此,在空间技术中可作为辐射计、红外激光探测和热成像仪等。其主要缺点是:易受微小振动信号的影响,只能用于交流器件,在热成像系统中性能不够理想。

### 6.5.2 敏感材料

传感器技术在国民经济各个领域取得了愈来愈广泛的应用。发展传感器技术对促进我国的科学技术进步具有十分重要的意义。传感器技术的发展涉及到传感器制造原理、材料、设计、制造、检测及其应用等方面的综合性技术,而敏感元件材料则是这一技术发展的基础。目前,传感器敏感元件的发展种类繁多,涉及的敏感元件材料亦十分广泛,在这一节将对航空航天系统中广泛使用的一些敏感元件材料作一些简要的介绍。

#### 6.5.2.1 磁敏材料

在磁敏材料中,只介绍比较关键和比较先进的巨磁电阻材料。所谓巨磁电阻效应是外加磁场对材料电阻率的影响。首先应用磁电阻器件的是磁盘读出磁头。1990 年美国 IBM 公司将感应式的写入磁薄膜与坡莫合金制成的磁电子式读出磁头组合成双元件一体化磁头,在 CoPtCr 合金薄膜磁记录介质磁盘上达到了面密度为  $1\text{Gb}/\text{英寸}^2$  的高密度记录方式。所有的磁电阻材料为 Ni<sub>81</sub>Fe<sub>19</sub> 的坡莫合金。1988 年在 Fe/Cr 的多层中发现比坡莫合金大一个数量级的磁电阻效应,称为巨磁电阻效应(GMR)。1994 年 IBM 公司用 GMR 研制成硬磁盘读出磁头原型,将磁盘记录密度提高 17 倍,达  $10^{10}\text{b}/\text{英寸}^2$ ,每平方米面积可存储 16 亿个数据,超过现存光盘的记录密度。感应式磁头读出信号和感应式电动势的大小有关,感应电动势则和磁通量的变化率成正比。当磁盘直径变小时,线速度下降,使读出信号变弱,信噪比下降。因此,感应式磁头的记录密度极限为  $300\text{MB}/\text{英寸}^2$ 。但磁电阻的磁头输出信号只和磁通量有关,与磁盘或磁带相对于磁头的运动速度无关,因此,可作高密度读出磁头。巨磁电阻材料还可制作位移传感器、角度传感器等。

用分子束外延(MBE)法在(001)GaAs 基片上生长 Fe/Cr,每层厚  $9 \times 10^{-10} \sim 90 \times 10^{-10}\text{m}$ ,共 30 层,即电阻随磁场增大而减小。这种巨磁电阻效应主要来自界面电阻散射,与界面原子排列的粗糙度有关。除了界面散射外,也有铁磁层的体散射。随后又在 Co/Cu、NiFe/Cu、CoFe/Cu、Fe/Cu、Fe/Mo、Co/Ag 等多层膜系统也发现有巨磁电阻效应。

多层膜的电阻效应虽超过坡莫合金,但达到最大磁效应值的饱和磁场值较高,需  $1 \sim 2\text{T}$ ,因此,单位磁场的灵敏度并不高。提高灵敏度,降低饱和磁场是多层膜 GMR 的关键问题。自旋阀结构型的多层薄膜是解决此问题的方法之一。在保护层下面的 MnFe 合金薄膜为后铁磁层,通过交换耦合钉扎住在其下面的 FeNi 磁性合金薄膜自旋。在 FeNi 上镀一层铜,在铜层上面再镀一层 FeNi 合金。改变铜层厚度可以控制铜层两面 FeNi 合金的耦合强度。外磁场较容易改变铜层下面的 FeNi 合金膜的自旋方向,使磁滞回线位移,使磁电阻最大值移到零磁场附近,达到降低磁电阻最大值的饱和磁场目的。此外,正在研究中的巨磁电阻材料有颗粒膜。将微颗粒(如钴等铁族元素)置入互不固溶的薄膜(如银、铜)中,形成具有巨磁电阻的颗粒膜,颗粒的直径一般为几个纳米到 10 纳米。据报导,这种颗粒膜有可能在低磁场器件中获得应用。此外,还有钙钛矿型( $\text{ABO}_3$ )氧化物巨磁电阻薄膜,如在  $\text{LaAlO}_3$  单晶基片上外延 La - Ca - O 薄膜,在  $77\text{K}$ 、 $6\text{T}$  磁场下具有特大磁电阻效应(CMR), $\Delta R/R_0 \approx 100\%$ ,但这些都还在研究中。

### 6.5.2.2 压敏材料

压敏半导体陶瓷的电阻值与电压的关系具有非线性变化关系。在某一临界电压以下时电阻值非常高,几乎无电流通过;在电压超过临界电压很小时,电流急剧增加(图6-29)。用得较多的压敏材料是ZnO。但纯ZnO没有线性特性,可添加氧化物(如 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MnO}$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SbO}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 等)形成改性ZnO,不仅可以提高非线性系数 $\alpha$ 值,还可以改变其他特性。此外,还有SiC压敏电阻材料,其压敏电阻与厚度有关,非线性系数 $\alpha$ 值很低(3~7)。 $\text{BaTiO}_3$ 压敏电阻材料的压敏电压很低(1~3V), $\alpha$ 值较大(10~20),寿命高,价格便宜,适合在电子器件中使用。 $\text{SrTiO}_3$ 的非线性系数 $\alpha$ 很大,浪涌吸收量很大,无极性,静电容量大,温度特性好。

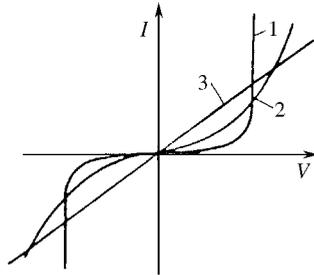


图6-29 压敏电阻器的I-V特性

1—ZnO压敏电阻 2—SiC压敏电阻 3—线性电阻。

压敏电阻器不仅可以用于过电保护,还可用于消除微型马达电刷间的火花,防止杂音和宽频带工作范围下的噪声吸收等。

### 6.5.2.3 力敏材料

#### 1. 压电式压力敏感材料

利用晶体的压电效应,将被测压力转换成电压或静态电荷变化,是压电式压力传感器的工作原理。目前,使用较多的材料是石英晶体和压电陶瓷材料(详见6.5.1.2)。

压电陶瓷特性变化范围大,应用十分广泛,其中主要有:水声换能器(水下观察、通信、探测);超声换能器(超声清洗、焊接、打孔、粉碎、分散、乳化等);压电点火器(引燃、引爆、压电开关、小型电源等);压电变压器;电声设备(拾音器、扬声器、送受话器等);滤波设备。此外,还利用压电效应感知加速度变化,测量飞行器的加速度,发动机和汽轮机叶片栅的加速度等。

半导体材料中的压电效应主要表现在具有闪锌矿晶体中,这类晶体的A面和B面一般带有相等且相反的静电荷,当外力作用到晶体时,使晶体产生非均匀应变,破坏了原有的平衡,产生了内部电场。通过测量其电学量改变可达到测量力学量的目的。这类半导体材料主要是Ⅲ-V族化合物半导体:GaAs、GaSb、ZnTe等。

#### 2. 压阻式压力敏感材料

目前,用于压阻式压力传感器材料的主要是半导体硅。当硅晶体(或薄膜)受到压力作用时,其电阻率发生各向异性的变化,通过这种变化可以测量所承受的压力。早期,多用硅晶体材料,随着薄膜技术的发展,硅薄膜材料已广泛使用,现在国内外已不再使用晶体材料,80年代末期,半导体工艺技术的进步,也促进了新型压力传感器的发展,在高介

电强度的基片上外延生长硅薄膜材料,然后采用精密光刻成型技术制作的压力传感器,工作温度可达 260℃,而且可抗辐射。一般用的基片材料为蓝宝石或尖晶石,硅薄膜生长用气相外延(VPE)工艺。目前,人们正为寻找更高工作温度的材料而努力,其中较为集中的是 SiC 材料。

利用半导体压阻效应制造的应变计具有很高的灵敏度、体积小、结构简单、耗能少、机械滞后小等优点,主要用于微型变形测量,高频、超高频应变测量,冲击波分析以及惯性导航等方面。缺点是使用温度有限。另外,用硅压阻材料的加速度传感器也有广泛的应用。

#### 6.5.2.4 湿敏、气敏材料

##### 1. 湿敏材料

(1) 硅-有机高分子薄膜材料。

通常在硅基片上淀积几百微米氮化硅以防湿,再在氮化硅膜上淀积多晶硅交叉指状电极,然后再涂上一层高分子感应膜。影响材料质量的主要因素是氮化硅的防湿效果和高分子材料的稳定性。

(2) 金属氧化物半导体(MOS)薄膜材料。

在半导体硅片上形成一层二氧化硅薄膜后,再淀积一层铝膜,利用阳极化技术形成多孔三氧化二铝,最后再淀积一层透气金膜,这就是感湿的 MOS 二极管材料。其工作原理是:当外界湿度变化时,三氧化二铝的吸湿量也随之变化,从而导致 MOS 二极管电容的变化,对湿度的测量也就变成了对 MOS 二极管电容的测量。由于集成工艺的发展,这是一种极易实现的集成化多功能化湿度传感器,受到广泛的重视。

##### 2. 气敏材料

气敏传感器是重要的化学量传感器,在航空航天上主要用于生产过程控制、环境保护和监测以及气体泄漏检测,特别是可燃气体、毒性气体的报警器浓度检测。由于气敏传感器主要是利用敏感材料的表面效应、体效应和电化学、光线等方法对有关气体进行检测,如  $\text{CO}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{NO}$ 、 $\text{HCN}$  等,所涉及的敏感材料十分广泛。60 年代后期,在金属氧化物敏感材料中添加钯、铂等贵金属作为增感剂,并克服了机械强度与稳定性等方面的问题,形成了大批量生产和广泛应用。主要的金属氧化物材料有  $\text{SnO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 。用这些材料制造的气敏传感器具有使用方便价格低廉等优点,但这些材料存在对气体的选择性不够理想的缺点。目前,针对金属氧化物的气体敏感机理,提高响应灵敏度,降低工作温度等开展了厚膜、薄膜和多层膜气敏传感器材料的研究工作,重点仍是金属氧化物。用 Pd-SiO<sub>2</sub>-Si 材料制备 PaMOSFET(Pa 栅金属-氧化物-半导体场效应晶体管),由于 Pa 对氢( $\text{H}_2$ )有极好的选择性,所以这种器件只对氢气敏感,器件的工作温度为 100~500℃,稳定性研究正在进行中。

## 6.6 隐身材料

在现代战争中,随着微电子和光电子技术的应用,各种高分辨率、高可靠性的先进探测器相继研制成功和投入应用,对导弹、飞机等航空航天武器系统的生存能力、突防能力构成了严重威胁。例如,目前巡航导弹的飞行速度大多为亚音速或高亚音速,具有射程

大、飞行时间长等特点,当射程为 150km 时,飞行时间约 500s,而射程为 1000km 以上时,巡航导弹要飞行几十分钟,甚至 1~2h,这样长的飞行时间和相对低的飞行速度是很容易被拦截的。同样,正在飞行的飞机,若过早被发现,就很有可能被对方精确制导武器系统所击落。电子对抗技术的发展,要求各种飞行武器,包括导弹、飞机采用隐身技术,使对方难以发现或不过早被发现,以达到先敌发现和近距攻击目标的目的。

隐身技术又称目标特征控制技术或低可探测技术。隐身技术的应用旨在控制和减缩武器装备的雷达波、红外、光、声等各类可探测信号,使其难以被敌方探测、识别、跟踪或攻击,所以隐身技术实际上也是一种反探测技术。

武器平台隐身性能的获取,是通过对其外形或具体部件的结构进行隐身设计,采用隐身材料,实施无源或有源阻抗加载,对发动机及其排气系统的红外辐射进行抑制以及消声、减振降噪等诸多隐身措施,以实现其低可探测性。其中,隐身材料的研究和应用一直是隐身技术发展的重要内容,已成为武器装备实现隐身所需的关键技术之一,是航空航天材料研究领域有重要发展前景的一类特殊用途的功能材料。

在现代战争中,雷达是探测目标的最有效、最可靠方法,所以研究有效降低目标的雷达特征信号的雷达隐身材料一直是隐身材料研究的重点,随着 IRFPA 技术的发展和运用,红外探测器的灵敏度、作用距离已有很大提高且能全天候使用,人们对兼容雷达波、可见光、近红外、中远红外的隐身材料的需求也越来越迫切。

隐身材料按所抑制的特征信号类型,可分为雷达波隐身材料,红外隐身材料,可见光隐身材料,声隐身材料。如按材料应用形式分类,则可分为涂敷型隐身材料(含涂层材料和贴片材料,如雷达吸波涂层、红外隐身涂层、可见光近红外伪装涂层、放射性等离子体涂层等)、结构型隐身材料(如树脂基、陶瓷基隐身复合材料及其吸波结构)、薄膜型隐身材料(含多层膜或周期结构光栅)。根据电磁波在介质中的传播和相互作用机理,雷达波隐身材料通常还分为干涉型(谐振型)、吸收型(包括多层梯度吸收平板和角锥、圆锥等几何不均匀形式)、放射性同位素型。随着新的隐身机制研究的不断深入和材料技术本身的发展,一类具有感知、判断和执行功能的新型隐身材料——智能隐身材料(如自适应涂层系统)和智能隐身结构在国外已经面世。

为适应未来高技术条件下作战环境要求,飞行器所需的隐身材料应满足工作频带宽、厚度薄、质量轻、隐身效果好的要求,并能兼容雷达波、红外、可见光多频谱隐身和融结构承载、防热、抗核辐射、抗烧蚀、隐身多功能于一体。

### 6.6.1 雷达吸波材料的吸波机理和电性能优化设计

根据雷达作用距离方程,采用雷达吸波材料(RAM)吸收入射电磁波能量,减小飞行器的雷达回波强度从而降低其雷达散射面积(RCS),是飞行器实现雷达隐身的重要技术途径。

目标被雷达照射所产生的回波信号,通常由类似角反射器部位产生的镜面反射回波和由边缘、表面不连续或表面曲率突变等部位产生的非镜面回波两部分组成。对于旨在减少镜面雷达回波的雷达吸波材料而言,根据材料与电磁波的相互作用机理,可以将材料设计为干涉型和吸收型,其典型结构分别如图 6-30 和图 6-31 所示。

干涉型吸波材料是指电磁波( $E_0$ )入射吸波材料表面时,从材料表面反射的表面反射

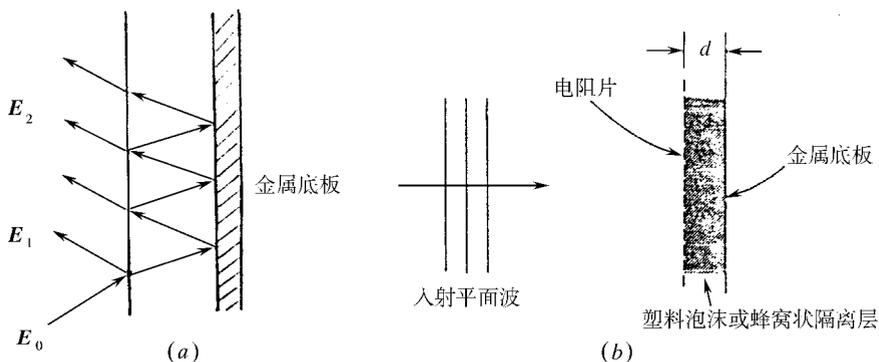


图 6-30 干涉型吸波材料典型结构示意图

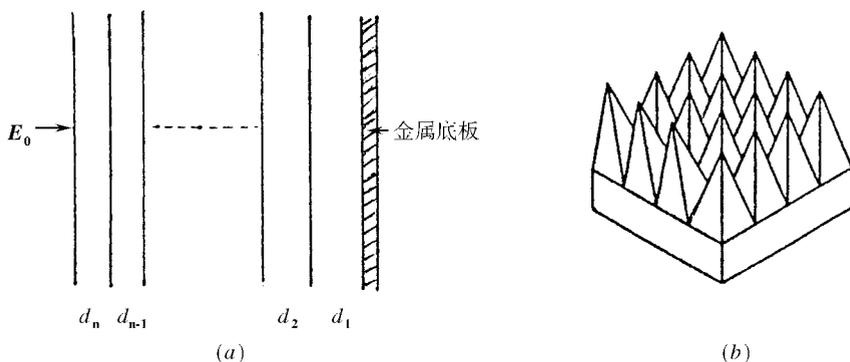


图 6-31 吸收型吸波材料典型结构示意图

波 ( $E_1$ ) 和进入材料内部并经基底 (通常为金属) 反射的多次出射波 ( $E_2$ ) 发生干涉, 从而使总反射波减小的一类材料 (图 6-30 (a))。根据干涉原理所设计的吸波材料通常为窄带吸波材料, 其反射率 - 频率特性曲线有明显的谐振吸收峰, 所以干涉型吸波材料有时又称谐振型吸波材料。为实现最小反射, 干涉型吸波材料的厚度一般为四分之一介质波长的奇数倍, 对厚度的均匀性要求比较严格。Salisbury 屏是干涉型吸波材料最早期的形式, 其结构是在金属基底前的低介电隔离层上放置一块电阻片 (图 6-30 (b)), 隔离层的厚度为四分之一介质波长, 电阻片的电阻值为  $377\Omega/\text{m}^2$ 。

吸收型吸波材料是指电磁波入射材料表面时, 电磁波能几乎无反射地进入材料内部, 并在材料内部被损耗或被吸收的一类材料。吸收型吸波材料的设计原理是: ①通过沿电磁波入射厚度方向的各层阻抗的缓慢变化以获得最小反射; ②通过材料内部有损耗介质的电磁损耗以实现最大吸收。显然, 吸收型吸波材料有效吸收电磁波的基本条件是: ①为使电磁波几乎无反射地进入材料内部, 材料必须具有和自由空间近似的表面阻抗 (即阻抗匹配特性); ②为使电磁波能在材料内部被全部吸收掉, 材料必须具有足够大的损耗衰减 (即吸收衰减特性)。基于上述原理, 吸收型吸波材料通常设计成多层形式 (图 6-31 (a)), 或采用棱锥、圆锥等几何不均匀方式过渡 (图 6-31 (b))。吸收型吸波材料的吸收频带较宽, 其反射率 - 频率特性曲线变化比较平缓, 但材料的厚度一般都比较

厚。

若以传输线理论为基础分析，单层或多层涂敷于金属基底上的雷达波吸收体，可视为终端短路的多节有耗传输线段，其等效电路如图 6-32 所示。这时，吸收体的电性能设计就可以简化为有耗分布网络的设计，它必须使自由空间阻抗与被覆盖的导体阻抗相匹配。

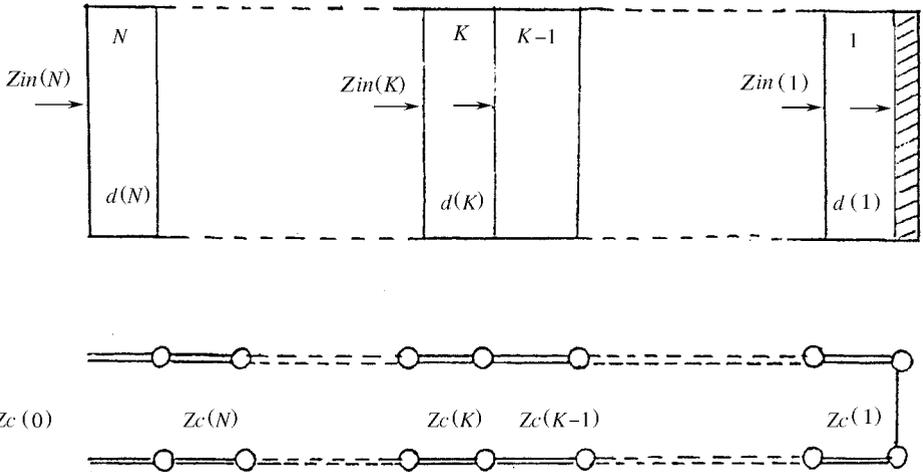


图 6-32 多层吸收体的结构示意图和等效电路示意图

由传输线原理可知，如图 6-32 所示的第 K 层端面处的输入阻抗  $Z_{in}(K)$  为：

$$Z_{in}(K) = Z_c(K) \frac{Z_{in}(K-1) + Z_c(K) \times \text{th}[\gamma(K) \times d(K)]}{Z_c(K) + Z_{in}(K-1) \times \text{th}[\gamma(K) \times d(K)]} \quad (1)$$

其中  $Z_c(K)$  为第 K 层材料的特性阻抗，

$$Z_c(K) = \sqrt{\mu_0 / \varepsilon_0} \times \sqrt{\mu(K) / \varepsilon(K)} \quad (2)$$

$Z_{in}(K-1)$  为第 K-1 层端面处的输入阻抗；

$\gamma(K)$  为第 K 层的传输系数，

$$\gamma(K) = j2\pi f / C \times \sqrt{\mu_r(K) \times \varepsilon_r(K)} \quad (3)$$

f 为入射电磁波频率，C 为光速；

$\varepsilon_r(K)$  为第 K 层介质的相对复介电常数；

$\mu_r(K)$  为第 K 层介质的相对复磁导率；

d(K) 为第 K 层的厚度。

这时，由 N 层吸收介质组成的 N 层吸收体的反射系数  $\Gamma(N)$  和反射率  $R(N)$  由下式决定：

$$\Gamma(N) = \frac{Z_{in}(N) - Z_c(0)}{Z_{in}(N) + Z_c(0)} \quad (4)$$

$$R(N) = 20 \log |\Gamma(N)| \quad (5)$$

其中  $Z_c(0)$  为自由空间特性阻抗  $Z_c(0) = \sqrt{\mu_r/\epsilon_r}$

$Z_{in}(N)$  为第  $N$  层的输入阻抗  $Z_{in}(N)$  由 (1) 式得出。

由 (1)、(2)、(3) 和 (4)、(5) 式得知, 当组成  $N$  层吸收体的各层  $\epsilon_r$ 、 $\mu_r$ 、 $d$  和电磁波的入射频率  $f$  已知时, 可以计算出  $N$  层吸收体的反射系数或反射率。因此, 多层吸波材料的电性能优化设计的实质就是在给定的工作带宽、吸收率和材料总厚度的条件下, 求解目标函数为反射系数的各层电磁参数 ( $\epsilon_r$ 、 $\mu_r$ ) 和厚度 ( $d$ ) 的数学最佳值, 其目的是选择合适的层数  $N$  和优化各层的电磁参数  $\epsilon_r(K)$ 、 $\mu_r(K)$  和厚度  $d(K)$ , 使吸波材料的反射率  $R(N)$  最小化。

国内外已有基于数值算法、遗传算法等多种吸波材料电性能优化设计软件投入使用。值得注意的是, 反射率  $R(N)$  并不是各层电磁参数  $\epsilon_r(K)$ 、 $\mu_r(K)$  和厚度  $d(K)$  的线性函数。因此, 多层吸收体的电性能优化设计是一个多变量非线性目标函数的优化问题, 且结果并非唯一。除此之外, 吸波材料的电性能优化设计依赖于各层材料的  $\epsilon_r$  和  $\mu_r$  的测量, 而且  $\epsilon_r$  和  $\mu_r$  一般随频率变化将发生明显变化。因此  $\epsilon_r$  和  $\mu_r$  的测量精度和频散效应会对电性能优化设计结果产生影响, 应通过试验对优化设计结果作必要的调整。

### 6.6.2 雷达吸波材料的电磁性能表征

在隐身技术中具有工程实用价值的吸波材料, 通常为不同组分 (且往往为多相) 组成的单层或多层结构形式。根据电磁场理论中熟知的麦克斯韦方程, 物质与电磁波的相互作用, 可以通过两个基本复电磁参数, 即复介电常数  $\epsilon_r$  和复磁导率  $\mu_r$  来描述。因此, 吸波材料 (混合煤质) 及吸波材料所使用的吸收剂、粘结剂 (载体) 的复介电常数  $\epsilon_r$  和复磁导率  $\mu_r$  是表征吸波材料电磁特性的最本质参量, 将决定材料对所入射电磁波的反射、吸收、透射或折射等传播行为。通过已知的  $\epsilon_r$  和  $\mu_r$ , 可以进行电性能优化设计并预估吸波材料的电性能; 也可以反过来为获得具有给定性能要求的材料, 选择混合煤质的原始组分并确定混合比例, 还可以为有耗目标的 RCS 计算提供基本数据。因此, 材料的  $\epsilon_r$  和  $\mu_r$  测量是一项重要的基础性工作。采用网络参数测试系统测量复电磁参数 ( $\epsilon_r$  和  $\mu_r$ ) 的测量系统组合框图示于图 6-33。

平板形状吸波材料电性能的测量, 既是材料电性能设计结果正确与否的验证, 又是对成品材料的电性能评定的依据。平板材料电性能除反射特性外, 还应包括散射性能、空间插入损耗以及它们随入射电磁波的频率、极化方向、入射角度变化、温度变化等方面的性能。平板形状吸波材料的反射率测试方法已形成国家军用标准 (GJB2038-94), 远场 RCS 测试法和近场弓形法测试系统的组合框图分别示于图 6-34 和图 6-35。

为考察吸波材料的应用效果, 通常通过一些能模拟目标散射特性的几何体 (如角反射器、圆柱、球锥、长椭球锥等标准模型)、部件 (如进气道) 或整机的缩比模型采用吸波材料前后的雷达散射面积 (RCS) 的对比测量来予以评价。

雷达吸波材料在研制和使用过程中的性能或行为表征应予考虑的电磁性能和表征参

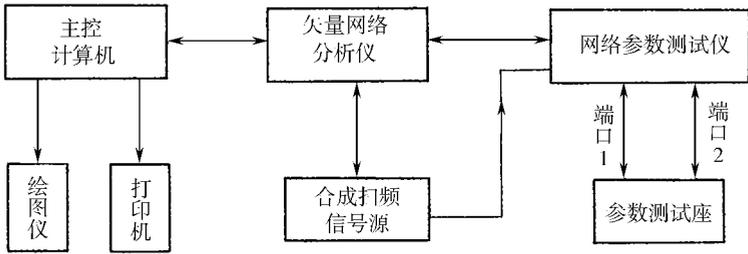


图 6-33 RAM复电磁参数 ( $\epsilon_r, \mu_r$ ) 测量系统框图

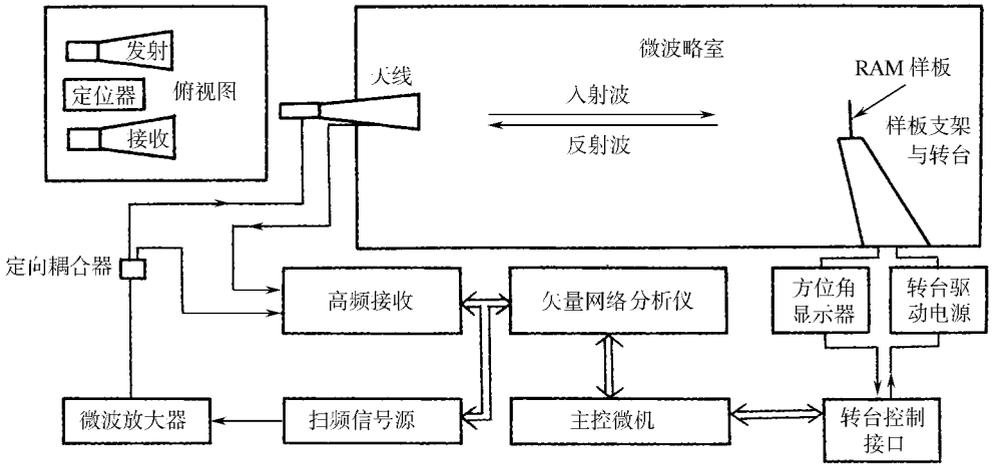


图 6-34 RAM反射率远场 RCS 法测量系统框图

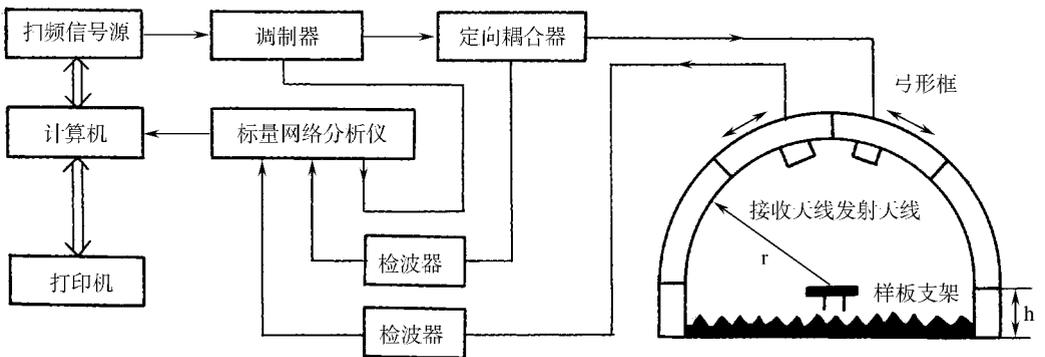


图 6-35 RAM反射率近场弓形法测量系统框图

量示于图 6-36。

### 6.6.3 涂敷型雷达吸波材料

涂敷型雷达吸波材料是一种以覆盖层形式施加于目标表面的雷达隐身材料。除吸波涂层外,采用胶粘剂粘贴于飞行器表面的吸波胶片或预制多层薄膜也可划归涂敷型吸波材料之列。常用的涂敷型吸波材料是将其制备成类似于“油漆”的吸波材料,采用喷涂或

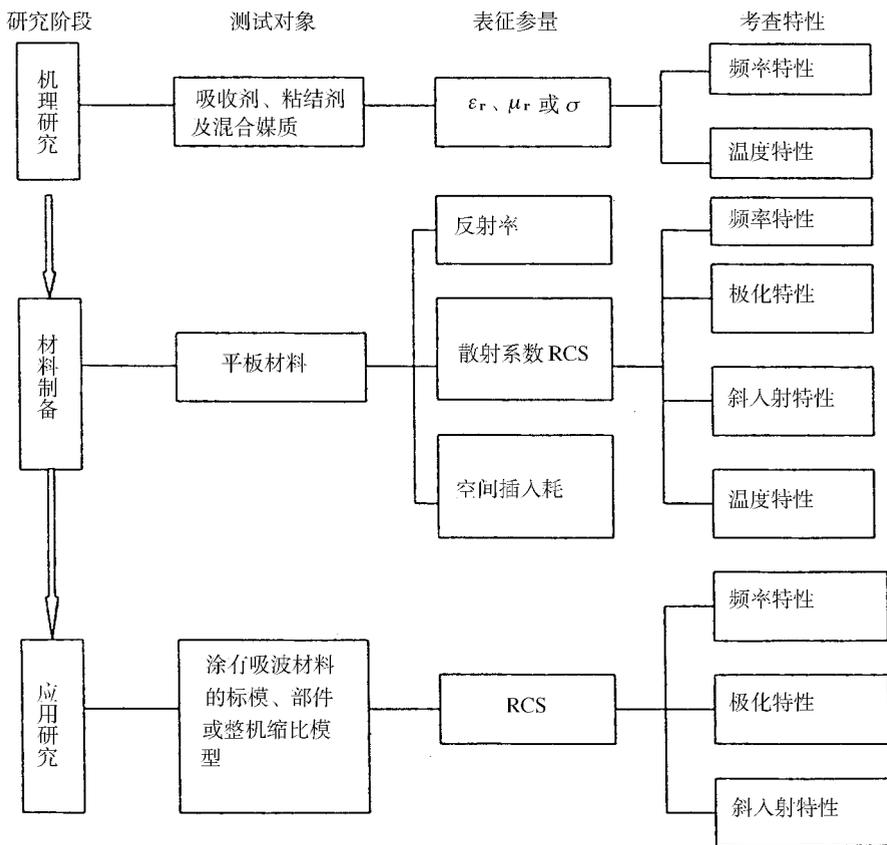


图 6 - 36 雷达吸波材料的电磁性能表征参量

刷涂工艺涂敷于飞行器表面以达到衰减雷达波的目的。涂敷型吸波材料的应用因对武器装备的原设计牵动不大,使用比较简便,相对其他隐身措施而言比较经济和单一,因而具备适用面广的优点。美国的第一代、第二代隐身飞机 F - 117A 和 B - 2 均大面积使用隐身涂料,据报道单机用量曾高达 900kg,至今仍在降低维护维修成本和提高隐身材料的耐用性、可靠性方面进行适应性改进。

吸波涂料通常由吸收剂、粘结剂(载体)和其他添加剂组成,其中,吸收剂的电磁特性决定了吸波涂层的吸收性能和最终应用效果,而粘结剂作为吸波涂层的成膜物质,则决定吸波涂层的理化性能、力学性能和耐环境性能,当然也要选择介电性能好的粘合剂。目前,应用较多的涂敷型吸波材料按所使用的吸收剂分类有如下几种。

#### 6.6.3.1 铁氧体吸波涂料

铁氧体是以氧化铁( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )为主要成分,由一种或多种金属氧化物复合而成的磁性材料,其组成用化学式  $\text{MO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  或  $\text{M} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_4$  表示,其中 M 代表二价或复合二价金属离子,可以是 Ni - Zn、Ni - Mg - Zn、Mn - Zn、Mg - Cu - Zn、Co - Ni - Zn、Li - Cd 等。铁氧体吸波材料常用的铁氧体为尖晶石型面心立方晶系或磁铅石型六角晶系结构。铁氧体具有优异的微波磁性,在高频电磁场作用下能产生较大的电磁损耗,因而对入射电磁波具有较好的吸波性能,即使是在 VHF/UHF 频段,较薄(和入射波长相比)的铁氧体吸波材料仍

有很好的吸收效果,所以铁氧体材料自 50 年代至今一直被广泛应用,并在进一步提高磁导率、拓宽吸收频带、降低粉体密度、提高温度稳定性等方面开展了大量研究。

日本在研制铁氧体吸波涂层方面居世界领先地位,日本电气化学工业公司研制的铁氧体、三氧化二铁复合吸收剂橡胶型吸波涂料,厚度为 1.7~2.5mm 时,对 5~10GHz 频率范围的电磁波,衰减可达 30dB。

#### 6.6.3.2 金属微粉或超微粉吸波涂料

磁性金属粉末因其居里温度高(770K),温度稳定性好,具有很高的饱和磁化强度,微波磁导率高,是一类较为理想的宽频吸收剂。磁性金属微粉或超微粉由于粒子的细化,比表面积增加,单个颗粒中的原子数目相应减少,表面原子所占的比例增加,量子尺寸效应、量子干涉效应等各种量子效应显著,材料的基本物理特性发生变化,与光、电、磁的作用也发生质的变化,表现出对入射电磁波有更为明显的吸收效果,所以磁性金属微粒或超微颗粒近年来以其高磁导率、高磁损耗和优良的温度稳定性正在逐步取代铁氧体粉末,在吸波材料研究领域已获得广泛应用。

超微粉吸波涂料通常以具有最高饱和磁化强度的 Fe、Co、Ni 类磁性金属微粒为主,粒子尺度大于原子团簇而小于通常的微米级粉体,粒径一般在 1~1000nm 之间。其中粒径在 1000nm (1 $\mu$ m)~100nm (0.1 $\mu$ m)的颗粒又称超细粉,而粒径在 100nm~1nm 的超微粒子则通常称为纳米粒子。

#### 6.6.3.3 磁性纤维吸波涂料

根据现有吸收机理进行电性能优化设计的结果表明:研制薄层、宽带吸波涂层所使用的吸收物质,必须具备高磁导率、高磁损耗,且  $\varepsilon$  能随频率变化并有很好的频响特性。理论分析和试验结果均表明,各向同性磁性金属微粒  $\mu_r$  和  $\mu_r'$  的大幅度提高似不太可能,使其  $\varepsilon$  具有理想的频响特性也相当困难。

磁性纤维是一种以铁或其他磁性合金为主要成分,其结晶形态为单晶、多晶、微晶或非晶的纤维材料。磁性纤维因具有显著的形状各向异性,纤维的直径和长径比可调,既有较强的磁损耗,又有较强的介电损耗,已成为国内外新型吸收剂及吸波材料研究热点。美国 GAMMA 公司研制的羰基铁纤维吸波材料,在纤维体积含量仅为 3%~5% 时,可以吸收 90% 以上的雷达波能量,而材料面密度仅为 1.5~2.0kg/m<sup>2</sup>,较常规吸收剂减重 40%~60%。

随着纤维类吸收剂的出现,各向异性材料的等效电磁参数的表征、电性能优化设计将成为吸波材料研究领域的新课题,而纤维的分散技术、取向技术以及纤维类多层材料制备技术将成为这类吸波材料能否成功应用并具有工程实用价值的关键。

#### 6.6.3.4 纳米吸波涂层和纳米多层膜

纳米材料的特殊尺寸结构引起的效应导致它对电磁波的透射、吸收不同于微米级材料,其成分、尺寸和结构的可设计性以及本构特性的尺寸相关效应使纳米材料有可能实现雷达波隐身和红外隐身兼容,因此,发达国家都将纳米材料作为新一代隐身材料正在加紧研究。所研究的纳米吸波材料含各种纳米低维组元,如纳米粉末(零维)、纳米纤维(一维)、纳米薄膜或颗粒膜(二维)、纳米包覆微粉结构形式。

据报道,法国研制成功 CoNi 纳米材料与绝缘层构成的多层复合结构,经粉碎后与粘结剂混合制成宽带吸波涂层,在 0.1~18GHz 频率范围内,材料的  $\mu_r$ 、 $\mu_r'$  均大于 6,涂层在

50MHz ~ 50GHz 频率范围内有良好的吸波性能。

#### 6.6.3.5 放射性同位素等离子体吸收涂层

在飞行器表面涂一层放射性同位素材料,它能与飞行器表面相邻的空气产生电离,形成一层能够吸收电磁波的等离子屏。其吸收机理是:等离子体中自由电子在入射电磁波的作用下产生振荡,振荡中与分子、原子、离子等粒子相碰撞,将电磁场能量转化为热能从而衰减电磁波。其特点是涂层本身非常薄且轻,在空间形成吸收电磁波的环境,通过对所产生的等离子体设计,可以吸收较宽频率范围的雷达波和红外辐射,并可抗静电。对能产生等离子体反射性同位素涂层的要求是:

① 对人体及其他生物不造成危害且可以有效防护;

② 应具有合适的半衰期和足够的活度,使飞行器周围的空气不断被电离形成等离子屏;

③ 材料易得,价格低廉。

俄罗斯在等离子体隐身技术方面另辟新径,他们将等离子体发生器布置于飞行器的某些部位,在飞行过程中释放的等离子体流不仅大大减少了飞行阻力,还可以与入射电磁波相互作用,其吸收效果随波长增加而增加,克服了传统隐身材料的吸收效果在低频端厚度必须增加的弊病,为飞行器的有源隐身提供了新的技术途径。

#### 6.6.4 结构型雷达吸波材料和吸波-承载复合材料结构

结构型吸波材料(SRAM)特指具有承载和吸收雷达波双重功能的复合材料和结构,如树脂基吸波复合材料和吸波复合材料结构,陶瓷基吸波复合材料和陶瓷吸波结构。结构吸波材料有时又称吸波复合材料或隐身复合材料。

结构吸波材料或吸波结构因不增加武器平台的额外重量,还可通过结构设计、铺层设计和各层之间的阻抗匹配设计,实现所要求的吸波和承载性能,精确成型形状复杂的吸波-承载部件,且其吸波效果好,吸收频带宽,是隐身材料技术的重要发展方向。

美国的 B-2、F-22 等新一代隐身飞机的尾翼、机身蒙皮、机翼前缘进气道以及 SSM-1 导弹的弹翼等部位均大量采用了结构吸波复合材料和吸波结构。麦道公司正在试验的一项旨在提高承载吸波结构的稳定性、可重复使用的低成本制造技术(RFA),已在 8 英尺长的吸波机翼前缘获得成功。

树脂基结构吸波材料或吸波结构通常有层板型和夹层型两种结构形式。

##### 6.6.4.1 层板型结构吸波材料

层板型结构吸波材料和常规复合材料层板一样,根据所使用部位的承载和减缩 RCS 要求,对材料的电性能和力学性能进行一体化铺层设计,然后采用合适的工艺将其固化成型。一种可承载的宽频层板隐身材料,通常由透波层(面层)、损耗层(中间层)和反射层(底层)三个不同结构层次、多达十几层或数十层组成。其中,透波层(面层)一般为玻璃纤维、芳纶纤维或石英纤维增强低介电损耗树脂基体;损耗层(中间层)可能是树脂基体中充填电磁损耗物质或树脂本身具有较高损耗,也可以由多层高低损耗层交替组成复合形式的中间层;反射层(底层)为碳纤维增强复合材料(见图 6-37)。

英国 Plessey 公司研制的 K-RAM 是一种具有上述结构形式的典型产品,厚度可在 5 ~ 10mm 范围内根据使用频率和力学性能要求进行调整,在 2 ~ 40GHz 频率范围内反射衰



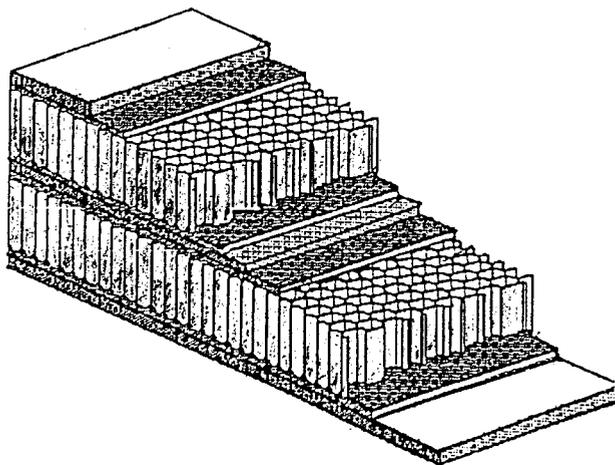


图 6-39 夹层吸波结构示意图

#### 6.6.5 红外隐身材料

红外隐身材料是用于降低武器系统的可探测红外特征信号,以达到红外隐身要求的功能材料。红外隐身材料有时又称红外伪装材料。红外探测器只能在三个大气窗口 ( $0.8 \sim 1.2\mu\text{m}$ 、 $3 \sim 5\mu\text{m}$  和  $8 \sim 14\mu\text{m}$ ) 采取主动式或被动式探测目标,与此相适应的红外隐身材料也各具特色。在近红外区 ( $0.8 \sim 1.2\mu\text{m}$ ),为防止夜视仪、激光雷达主动式探测,隐身材料具有低反射率、高比辐射率特征。在中远红外区 ( $3 \sim 5\mu\text{m}$  和  $8 \sim 14\mu\text{m}$ ),为防止红外制导武器被动式探测,隐身材料具有低比辐射率特征。在远红外区 ( $8 \sim 14\mu\text{m}$ ),为防止热像仪的成像探测,隐身材料具有适当的比辐射率使目标的表现温度与背景相近,或具有热迷彩功能。

根据波耳兹曼定律,不透明物体的红外辐射强度与物体绝对温度的四次方成正比,与物体的发射率(或比辐射率)成反比。因此,以降低目标自身红外辐射为特征的红外隐身材料应具备尽可能低的红外比辐射率和红外镜面反射率。

按照作用原理,红外隐身材料有控制比辐射率和控制温度两类。控制红外比辐射率的红外隐身材料有红外隐身涂料、红外隐身薄膜、红外伪装网等。涂料通常由颜料和粘结剂组成,金属颜料(其中主要是铝)对降低涂料的红外比辐射率最有效,而且颜料的粒子最好为鳞片状。但是过高的金属颜料含量不利于雷达隐身和可见光隐身,可以使用掺杂半导体代替金属作为涂料的非着色颜料,通过适当选择半导体的载流子参数,使涂料兼顾红外隐身和雷达隐身要求,同时通过选用着色颜料来改善涂料的可见光隐身性能。涂料的粘结剂除要求有物理、力学性能外,还应该对红外透明。

控制温度型的红外隐身材料包括隔热材料、吸热材料和高比辐射率聚合物。隔热材料的主要作用是阻止系统内部发出的热量难以外传,从而减小自身的红外辐射能量,吸热材料则是利用高焓值、高熔融热、高相变热等贮热材料的可逆过程,将热辐射源的温度-时间曲线拉平以减少升温过程引起的红外辐射能量,高比辐射率的聚合物涂层一般涂敷

在气动加热升温的飞行器表面,这种涂层应当在气动加热所达到的温度范围内具有高的比辐射率,使飞行器有很好的辐射散热能力,使飞行主动段后期表面温度能迅速降下来,但在室温和低温条件下还应具有低的比辐射率。

#### 6.6.6 多频谱兼容隐身材料

中远红外、近红外、可见光和雷达波等多波段探测器和复合制导技术(如红外和雷达复合制导)已被广泛应用于目标探测、识别、瞄准和制导,对各类导弹、飞机、坦克等诸多军事装备和地面、舰载设施构成了严重威胁。为实现多频谱隐身,未来的隐身材料必须可以对付从可见光、近红外、中远红外到雷达波的主动式或被动式探测。要实现这一目的,有如下两种途径:

① 研制一种隐身材料,既有吸收雷达波功能同时又具有可见光、近红外和中远红外的伪装性,这是一种可见光、近红外、中远红外和雷达波兼容的材料,通常是薄膜型和半导体型材料。

② 分别研制可见光、近红外、中远红外伪装材料和高性能雷达吸波材料,然后再把他们复合在一起,使材料同时兼容可见光、近红外、中远红外和雷达波隐身,这类材料一般是复合型涂层材料。

多频谱兼容隐身复合涂层通常由可见光/近红外伪装面层、中远红外隐身材料中间层和雷达吸波材料底层组成。

其中,可见光/近红外伪装面层一般由粘结剂(载体)、颜料和填料调配而成。

中远红外隐身材料中间层本身可有两种形式:①中远红外低吸收涂层与高反射基材组成中远红外隐身涂层。由于涂层吸收率随厚度增加而增加,这类材料属厚度敏感型材料,低辐射的基底是其必备条件,应用较多的有热控涂层。②由红外低吸收粘结剂与高反射填料组成中远红外隐身涂层。这类涂层具有很高的表面反射和体积反射,中远红外不能穿透涂层,因涂层辐射率不受基底的影响,属于厚度不敏感材料,已在飞机、舰艇的发热部位获得应用。

多频谱兼容复合涂层的第三层是雷达吸波涂料(详见6.6.3)。由于雷达吸波涂料大都是高红外辐射的,所以与上述第一种中远红外隐身涂层不相容,而只与第二种中远红外隐身涂层相容。但这类材料大多以金属微粒为填料,有较高的介电常数,当它与雷达吸波涂层复合后,可能会对雷达吸波性能产生一定影响。但是,由于可见光/近红外伪装涂层一般由远红外粘结剂、颜料、填料调配而成,其介电常数和磁导率较小,从而改善了复合后材料的雷达波阻抗匹配性能,缓解了雷达波在红外隐身涂层表面反射与原吸波材料前界面反射的不一致,因此涂层复合后材料的吸收率可能会有所改善。

## 6.7 智能结构材料

近年来,一些机敏材料如形状记忆合金、压电陶瓷等加上控制功能即可构成一个智能系统。这种系统是能够对外界环境变化做出适时、灵敏和恰当响应的材料体系,其本身具有传感、控制及驱动三种功能,即具有类似于生物的自适应性。因此,目前常称之为智能材料(Intelligent or Smart materials)。

智能材料与结构系统在一些重要工程和尖端技术领域具有巨大的潜在应用背景,如航空、航天和原子能等领域应用的各种材料,除了相应的使用性能外,必须确保安全可靠,要求能够做到诸如自诊断、损伤抑制、自修复和剩余寿命预告等。智能材料及结构系统即是实现这些要求的手段。美国目前智能材料结构系统研究的重点在航空、航天、航海和机器人上的应用,它的研究和突破将推动或促进许多技术进步,因此引起世界各技术发达国家的高度重视,美国国防部和空军已把智能材料与结构系统列为最优先发展的项目之一。90年代以来,先后在美国、日本和苏格兰召开的国际智能材料研讨会主要致力于未来空间应用,如空间飞行器、运载火箭和空间站等。

美国弗吉尼亚大学的智能材料研究中心承担了飞机结构智能化研究。飞机的一些关键结构件是由先进复合材料制造的,与金属连接时,由于结构的不连续性,在结点处存在很高的应变能。采用复合材料及自适应结构,可以调节、转换应变能,从而提高结构的疲劳寿命十倍以上。在飞机座舱壁上使用智能材料可减弱振动及噪声,使飞机更加平稳。在构成机翼的复合材料中嵌入光纤材料,能像神经那样感受机翼上不同部位受到的压力,一旦出现裂纹,光纤就会断裂,从而发出报警信号。有人研究自动加固的直升飞机旋翼叶片,当叶片在飞行中一旦遇到恶劣天气而发生剧烈振动,分布在叶片中的电流变体就会变成固体,从而自动加固。目前不少人认为,近期内有可能在飞机控制、在线监控、无损检测及安全预防等方面采用智能材料与结构并取得某些突破。美国马里兰大学正在投巨资研究猫头鹰式的无声直升飞机智能系统。

智能材料与结构系统主要由传感、驱动和控制等组元组成,作为智能材料的组元材料很多,下面就目前国内外研究比较集中的分别介绍。

## 6.7.1 智能结构传感元件材料

### 6.7.1.1 光导纤维

以光纤为基础的传感器很有前途。将其置入智能化飞机的复合材料结构可对飞机各个系统进行监控。将光纤置入复合材料的研究比较普遍受到重视。

英国宇航公司所属索耳比研究中心将一种 Bragg 的光栅微型器件植入光学纤维,然后再置入碳纤维复合材料结构中,用于测试飞机蒙皮上的应变与温度情况。

目前存在的问题是光纤用作复合材料中的热或应力传感器时,难以承受过高的温度及载荷,特别是当复合材料在热压罐中固化时,温度较高,光纤需要防热的柔性涂层。

另外,光纤的埋设对于临近的增强纤维会带来干扰从而损害结构整体性,为此,在光纤埋设过程中如何确保不致明显降低复合材料结构的整体性,即成为焦点问题。

### 6.7.1.2 电阻应变丝

电阻应变计是目前测量结构表面点应变最常用的传感元件,性能受基底和胶层的影响。采用电阻应变丝埋入复合材料结构内部,根据受力分析的情况组成阵列,由于丝和基底材料胶合,性能比较稳定,而且形状、面积可以根据需要确定,如可以采用  $2 \times 2$  丝绕制法,防电磁干扰影响,应用模式识别或人工神经网络的方法,就可以测量结构内部的场应变。

电阻应变丝的直径很小,仅  $3 \sim 10 \mu\text{m}$ ,埋入材料中不会影响结构的强度,而且可以和

基体材料结合得很好。

实际使用时,电阻应变丝必须组成电桥,并加上外电压,这样电阻应变丝将变热,采用 Inframetrics600 红外热像仪测量通电后电阻应变丝的温度仅升高  $2 \sim 3$ ,因此将电阻应变丝埋入复合材料后,并不影响结构材料的强度。

电阻应变丝本身并不绝缘,在导电的复合材料(如碳纤维复合材料)中使用时,必须将电阻应变丝经过特殊的涂层处理,这样可以解决其绝缘问题。

在智能材料结构中应用电阻应变丝测量应变的主要优点是:

① 电阻应变丝的性能稳定,而且很容易研制成与结构材料相配合的丝材,这种丝材仅受应变影响,不受温度的影响;

② 电阻应变丝埋入材料对原材料强度影响很小;

③ 相配合的仪表很成熟,很容易与计算机及其他设备兼容。

其存在的问题为:

① 电阻应变丝的输出信号小,易受干扰,因此必须采取防干扰措施;

② 为了提高检测灵敏度,需要研究最佳的布置方案。

埋入结构中的电阻应变丝的性能必须稳定,并且不受外界环境变化的影响,主要性能要求如下:

(1) 热输出要小,并接近于零;

(2) 零点漂移要小;

(3) 蠕变要小;

(4) 机械滞后要小;

(5) 疲劳寿命要高。

### 6.7.1.3 疲劳寿命丝(箔)

疲劳寿命丝(箔)的合金配方为  $43\text{Ca} - 55\text{Ni} - 2\text{Mn}$  及少量 C、S、Si,经特殊处理,Ni 原子在其中形成杆状和片状集聚体,平均有 27 个原子大小,平均空间  $1.2\text{nm}$ 。集聚体在常温下为稳定结构,它的电阻率小。经交变应变作用后,位错通过集聚体发生交互作用,使其分解。材料的电阻率因而增加,效应的数值由交变循环次数决定。因此,疲劳寿命丝(箔)具有独特的疲劳响应特性,即当疲劳寿命丝安装在承受交变载荷的试件上时,经一定循环次数后,其电阻值随循环次数的增加而单调增加,载荷卸除后,电阻值增加保持不变。疲劳寿命丝(箔)在智能结构中的应用主要有:

① 预报结构件中的剩余疲劳寿命,若将疲劳寿命丝埋入复合材料结构中,合理布置,并采用人工神经网络处理,将可预测构件的疲劳寿命。

② 利用疲劳寿命丝(箔)比较结构设计的优势。

## 6.7.2 智能结构驱动元件材料

将致动器嵌入复合材料仅有几年历史,目前这类材料主要包括形状记忆合金、压电材料、电流变液及磁流变液等。

### 6.7.2.1 形状记忆合金

这类材料用作致动器的研究实例有:改变直升机复合材料旋翼叶片的气动外形,以适应飞行条件的变化;改变直升机复合材料旋翼叶片刚性而达到阻振目的;复合材料裂纹愈

合及机翼前缘除冰等。

形状记忆合金的最大缺点是要有热源,长期使用会产生蠕变,由于它的电阻系数高,加热要用较大的电流。

以往的镍钛形状记忆合金由于厚度达不到要求,因此作致动器时反应速度慢,需 15min。最近美国加利福尼亚州的一家镍钛合金公司开发出了一种快速反应的形状记忆合金,寿命期具有百万次循环,且输出功率高,以它作致动器时,可大大缩短响应时间,仅为 10min,被用于制造阀门。如做成薄膜材料,致动时间还可大大缩短。

#### 6.7.2.2 压电材料

压电陶瓷具有传感器和致动器的双重功能,特别适用于低频传感器以及自适应系统,能用于天线、干扰器等的振动控制及精确定向、形状控制和快速重新瞄准等。目前受到广泛重视的是锆钛酸铅(PZT)压电陶瓷,将其镶嵌在一个复合材料梁内,可将阻尼比由 0.5% 增至 40%,压电陶瓷的主要缺点是易脆裂。

另一种压电材料是压电膜,其密度低、机械韧性好,耐冲击强度高,压电性能稳定,可塑性要比陶瓷高 10 倍,其柔性可使其在较宽范围内有平坦的频率响应,从而消除了易碎压电材料的自身响应,是探测结构中微小裂纹的良好传感元件。同时它还具备热电性能,可用于飞机飞行除冰系统、振动阻尼系统、机身噪声振动控制系统等,目前较为引人注目的材料是聚偏二氟乙烯(PVDF)。

压电膜的致命弱点是压电常数低,不能作致动器用材,从而限制了其使用范围。此外,其使用温度也较低,仅达 100,而压电陶瓷耐温可达 400。

近两年对传统的 PVDF 压电膜进行了改良,生产出 PCDF 共聚物压电膜,该产品由偏二氟乙烯与三氟乙烯共聚而成,与 PVDF 比较,其耐温能力可提高到 145,传感器的分辨率也明显优于前者。

以往的 PVDF 传感器阵列是通过薄膜表面的电路蚀刻来实现的,但由于薄膜与衬底粘接时,机械及热方面的设计条件的约束使元件尺寸受到限制。而 PCDF 共聚物则通过旋转法将材料直接淀积于硅晶片上,从而避免了上述问题。

另外还有一种压电材料为电致伸缩或磁致伸缩材料。其中磁致伸缩合金是近年来受到广泛重视的一种材料,作为致动器,其压缩强度、弹性模量及响应时间均明显优于形状记忆合金,因此适于作承载构件,它的另一个优点是激化磁场强度低,而工作能力为普通压电陶瓷的 10 倍,上述优点决定了它在阻尼系统中作传感及致动元件的候选地位十分牢固。

Terfenol-D 磁致伸缩材料在磁场中的伸长量是其他磁致伸缩材料的 40 倍。美国 Lord 公司与 Etrema 公司的一项课题为用该合金制造发动机阻尼减振系统,旨在降低发动机的噪声,力求使传至客舱的噪声减至 20dB。该减振机安装在发动机安装架内,同时在客舱内安装传感器以检测振动噪声,并将信号输给计算机,计算机控制致动器改变材料响应以抵消振动噪声。

另外,美国麦道直升机系统及 Etrema 公司已研制出一种利用磁致伸缩材料作致动器的结构方案,它有可能取代目前直升机旋翼系统中的旋转倾转盘及其相关零部件,这一方案首次应用可能是在运输直升机而非武装直升机上。

### 6.7.2.3 电流变液

电流变液在应用于智能飞机的减振降噪阻尼系统中具备极大潜力,目前在飞机座舱噪声控制、直升机水平旋翼叶片自动加固、直升机衰减结构以及损伤愈合等方面,国外已进行了不少研究工作。

过去困扰着电流变液应用的诸如低强度及工作温度范围窄的缺陷已逐个获得解决,目前的电流变液材料在性能上明显改善,如屈服强度达到 3kPa,工作温度范围在  $-25 \sim 125$ 。尽管如此,仍有下面一些问题阻碍着它的广泛应用。

其一是电流变液不能承受普通的杂质(如水),杂质在加工和使用当中即会分离出来,因此,对于生产环境要求相当苛刻,需在严格的质量控制条件下进行。此外,相同的配比而不同批的电流变液在性能上会表现出相当大的差异。

另一缺点是电流变液使用要求有几千伏高电压。因此,电流变液工业化难以做到大容量、低价格。近年来,它的同类材料磁流变液已受到广泛的关注。

### 6.7.2.4 磁流变液

近年来,磁流变液在一系列研究项目上取得了重大突破,其高强度、低粘滞度以及宽范围的稳定性均得到显著提高。

与电流变液相似,磁流变液的发明可追溯到 20 世纪 40 年代,由于某些原因,在过去的 40 年中,研究与发展的重点集中在电流变液而非磁流变液上,仅在最近才又对磁流变液重新感兴趣。

虽然磁流变液的物理性质与电流变液相似,但实际性能却有着明显差异。

磁流变液可表现出与电流变液相似的塑性,但其屈服强度却明显高于后者,达到 80kPa,而目前电流变液屈服强度最高仅 3kPa 左右。

此外,它的另一个明显优点是环境适应力强,当在  $-40 \sim 150$  下工作时,其屈服强度仅产生微小变化。

磁流变液在磁场作用下响应时间为毫秒级。与电流变液相似,典型的磁流变液阻尼器在磁场作用下到达悬浮流变体平衡状态的时间小于 6.5ms,影响响应时间的两个重要因素包括特殊装置的适应性以及产生磁场的速率。

与电流变液不同的是,磁流变液不受通常在加工和使用中混入的化学杂质的影响,此外,它的原料无毒,对环境无污染。

目前已能生产出多种标准的磁流变液产品,如作减振器已在汽车上获得应用,相信在不久的将来,必定可用于 21 世纪的智能飞机。

### 6.7.2.5 导电高分子材料

导电高分子材料包括共轭  $\pi$  电子系高分子材料(如聚乙炔、聚吡咯和聚对苯撑等)与离子导电高分子材料(如聚氧乙烯、聚氧丙烯和四氟富丙烯等)。这类材料在电场作用下可发生 10% 的尺寸变化,因此也可作为驱动材料。

由上述可见,所谓“智能材料”是由几种材料通过科学方法复合或组合构成的,并最终赋予材料结构系统的“智能”特性。因此,任何一种单一的材料都难以称之为智能材料。表 6-30 列出了一些智能材料的性能比较。

表 6 - 30 各种智能材料的性能比较

材 料	反应应力 /MPa	反应应变 /%	效率 /%
记 忆 合 金	500	7	3
压 电 陶 瓷	50	0.1	50
磁致伸缩材料	35	0.2	80
电致伸缩材料	50	0.2	50
可收缩高分子	0.3	0.2	50
肌 肉	0.35	0.2	30

近几年来,在利用智能材料实现振动主动控制、遏制复合结构分层破坏、光纤传感与智能结构、智能材料自适应结构以及用电流变液体作激励器的机敏结构等方面都开展了一些研究工作,打下了一定基础,但目前尚处于应用基础研究阶段。

### 参 考 文 献

- 1 Anner George E. Planar Processing Primer, Library of Congress Cataloging-in-publication Data, 1990
- 2 国家科委科技信息司. 美国国家关键技术 (1995 年版). 北京: 航天工业总公司科技信息研究所, 1996. 3
- 3 张汉三. 中国半导体产业现状. 半导体技术. 1995, (1) : 1
- 4 赵正平. 九十年代 GaAs 微电子的发展. 半导体技术. 1995. (4) : 11
- 5 黄义贞. 半导体材料. 半导体技术. 1994. (4) : 4
- 6 关兴国. 半导体微结构材料的发展. 半导体情报. 1994. 31 (2) : 1
- 7 Proc. of The Third Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing, Honolulu, Hawaii, USA July 12 ~ 16, 1998
- 8 Changxu Shi, Hengde Li and Alexander Scott. The proc. of The First Pacific Rim International Conference on advanced Materials and Processing. China Hangzhou. June 23 ~ 27, 1992
- 9 国家自然科学基金委员会. 半导体科学与技术 (自然科学学科发展战略调研报告). 北京: 科学出版社. 1995
- 10 康昌鹤, 杨树人. 半导体超晶格材料及其应用. 北京: 国防工业出版社. 1995
- 11 李爱珍, 钟金权主编. 第三届全国分子束外延学术会议论文集. 浙江省建德市, 1997
- 12 张翔九, 胡际璜主编. 第四届全国分子束外延学术会议论文集. 浙江省无锡市, 1997
- 13 郑文灏主编. 固态技术. 北京: 《今日电子》杂志社. 1998
- 14 《高技术新材料要览》编辑委员会. 高技术新材料要览. 北京: 中国科学技术出版社. 1993
- 15 F. T. 阿雷克, E. O. 舒尔茨 - 杜波依斯主编. 激光器——激光手册第二分册. 北京: 科学出版社. 1980
- 16 R. K. 威拉德森, A. C. 比尔. 红外与激光. 《红外与激光》编辑组译. 北京: 国防工业出版社. 1973
- 17 航空航天工业部科学技术司. 红外与激光技术. 北京: 航空航天部科技情报所. 1991
- 18 沈世绵主编. 飞航导弹材料. 北京: 宇航出版社. 1994
- 19 《功能材料及其应用手册》编写组. 功能材料及其应用手册. 北京: 机械工业出版社. 1991
- 20 Klocek P. Handbook of infrared optical Materials. Marced Dekrer Inc New York. 1991
- 21 Macleod H A. Thin Film optical Filters McGRAW-Hill, New York, 1986
- 22 Field (ed) J E. The properties of Natural and Synthetic Diamond Academic Press. 1992
- 23 Harris D C. Infrared window and Dome Materials. SPIE Volume TTIO. 1992

- 24 Vorlicek V. Diamond and Related Material. 1997, (7) 704
- 25 Wormer E. Diamond and Related ,Material. 1996. (5) 688
- 26 Graebner J E. Phys. Rev. B. 1994 50 (6) 3702
- 27 谢崇木. 光电子新材料 GaN 研究进展. 半导体情报. 1997. 34 (4) :1 ~ 8
- 28 陶宝祺. 智能材料结构 ,北京 :国防工业出版社. 1997
- 29 Otsuka K and Wayman C M. Shape Memory Materials. Cambridge Universing Press. 1998
- 30 Duerig T W ,Melton K N ,Stockel D ,et al. Engineering Aspects of Shape Memory Alloys. Butterworth-Heinemann. 1990
- 31 陈治明 ,王建农. 半导体器件的材料物理学基础. 北京 :科学出版社. 1999
- 32 马如璋 ,蒋民华 ,徐祖雄主编. 功能材料学概论. 北京 :冶金工业出版社. 1999
- 33 吴宗凡 ,柳美琳 ,张绍举等. 红外与微光技术. 北京 :国防工业出版社. 1998. 6
- 34 克拉特 E F 等. 雷达散射截面 - 预估、测量和减缩. 阮颖铮 ,陈海等译. 北京 :电子工业出版社. 1988
- 35 郝跃 ,彭军 ,杨银堂. 碳化硅宽带隙半导体技术. 北京 :科学出版社. 2000
- 36 蒋民华. 从电子材料到光子材料. 材料导报. 2000 ,13 (6) 5 ~ 9
- 37 王占国. 半导体材料研究的新进展. 稀有金属材料与工程. 2000 29 (增刊 1) :17 ~ 21

## 内 容 简 介

《航空航天材料》是航空航天科学与工程方面在 21 世纪初出版的一本专著,其主要内容包括:航空航天高技术产业的发展概况及航空航天材料的重要作用与发展方向;Al、Mg、Ti 轻合金及超高强度钢;高温钛合金、镍基高温合金、金属间化合物及难熔金属及合金;聚合物基复合材料;金属基复合材料、陶瓷基复合材料及 C/C 复合材料;航空航天功能材料等共六章约 50 万字,约含图 160 幅、表 170 个。全书内容反映了国内外航空航天材料的发展规律和趋势,并从材料科学的高度给予了理论联系实际描述,具有新颖性、科学性和实用性。全书所包括的数据和信息量丰富,图文并茂,具有广泛的理论和实用价值,适合于广大科技工作者以及教师和学生等阅读。

Aerospace Materials is a special publication in the field of aerospace materials science and technology at the beginning of 21<sup>st</sup> century. The main contents of this book are as follows: The development situation of aerospace hi-tech industry and the important role and development trends of aerospace materials; Al, Mg, Ti light metals and alloys, ultrahigh-strength steels; High temperature titanium alloys, nickel base alloys, intermetallic alloys, refractory metals and alloys; Polymer matrix composites, Metal matrix composites, Ceramic matrix composites and C/C composites; Aerospace functional materials etc. ,totally about 500,000 words, including 160 figures and 170 tables. The main contents of this book reflects the development laws and trends of aerospace materials, and also the combination of theory and practice at the materials science highlights. This book is innovative, scientific, and practical. The technical data and information in this book is plentiful and abundant both in figures and writings, thus it is valuable both theoretically and practically. This book is suitable for reading for scientific and technical persons of wide spectrum, including teachers and students etc. .

表 5 - 36 典型 SiC 纤维的性能

纤维性能	Nicalon 系列			Tyranol 系列				Sylramic	UF - HM	Sinterd Fiber
	NL - 20	Hi - Nicalon	Hi - Nicalon (S)	Lox M	Lox E	ZE	SA <sup>①</sup>			
组成 / % 原子	SiC <sub>1.34</sub> O <sub>0.36</sub>	SiC <sub>1.39</sub> O <sub>0.01</sub>	SiC <sub>1.05</sub>	SiTi <sub>0.02</sub> C <sub>1.37</sub> O <sub>0.32</sub>	SiTi <sub>0.02</sub> C <sub>1.59</sub> O <sub>0.16</sub>	SiTi <sub>&lt;0.01</sub> C <sub>1.52</sub> O <sub>0.05</sub>	SiC Al <sub>0</sub> O <sub>&lt;0.08</sub>	SiCTi <sub>0.02</sub> O <sub>0.02</sub> B <sub>0.09</sub>	SiC	SiC
抗拉强度 / GPa	3.0	2.8	2.6		3.3	3.4		2.8	2.75	1.86
抗拉模量 / GPa	220	270	420	187	206	233	300	400		
断裂应变 / %	1.4	1.0	0.6	1.8	1.7	3.5	0.8	0.7		
密度 / g · cm <sup>-3</sup>	2.55	2.74	3.10	2.48	2.55	1.5		3.1	3.1 ~ 3.2	
直径 / μm	14	14	12	11	11	11	10	10	10 ~ 15	20
比电阻 / Ω · cm	10 <sup>3</sup> ~ 10 <sup>4</sup>	1.4	0.1			2.5				
膨胀系数 / 10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>		3.5				0.3		5.4		
使用温度 /	900	1400	1600				2200			

① : SA 的使用温度仅供参考。

表 5 - 38 SiC 基复合材料及其性能

制 造 者	法国 SEP		德国 MAN		日本 Toshiba	日本 Tyoto	中国 NWPU		中国 SNMTI
	2DC/SiC	2DSiC/SiC	2DC/SiC	2DSiC/SiC	1DSiC/SiC	2DSiC/SiC	3DC/SiC	3DSiC/SiC	3DC/SiC
CMC 体系									
制造技术	ICVI	ICVI	FCVI	FCVI	CVI + RMI	CVI + PIP	ICVI	ICVI	CVI + PIP
开口孔隙率/%	10	10	10 ~ 15	10 ~ 15	2	8	16		
纤维体积分数/%	45	40	42 ~ 47	40 ~ 50	30	35	40	40	40
体积密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	2.1	2.5	2.1 ~ 2.2	2.3 ~ 2.5	3.0	2.55	2.06	2.5	2.107
抗拉强度/MPa	317	187	270 ~ 330	300 ~ 350	556	350	200 ~ 210		
拉伸断裂应变/%	0.93	0.22	0.6 ~ 0.9	0.5 ~ 0.8	0.9	0.2	0.58		
弹性模量/GPa	76	211	90 ~ 100	180 ~ 220	240				
泊松比/%			0.2		0.2				
抗弯强度/MPa	454	259	450 ~ 500	500 ~ 600		620	430 ~ 500	862	553
真空 1300 抗弯强度/MPa							370 ~ 400	890 ~ 1000	
真空 1600 抗弯强度/MPa							445		
抗压强度/MPa	520	800	450 ~ 570	440			447		
剪切强度/MPa	26		45 ~ 55	65 ~ 75			30	67	55 ~ 56
断裂韧性/ $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$		25				25	20	35	15.6
断裂功/ $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$		10					24 ~ 33	46	
1300 断裂功/ $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$									
冲击韧性/ $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$							62	36	
热膨胀系数/ $10^{-6} \text{K}^{-1}$	//3.0	//3.0	//2.0	//4.0	//4.9		3.83	4.9	
	⊥5.0	⊥1.7	⊥5.0	⊥4.0	⊥4.7				
导热系数/ $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$		//25.0			RT50	//55.0			
		⊥6.0			1000 30				

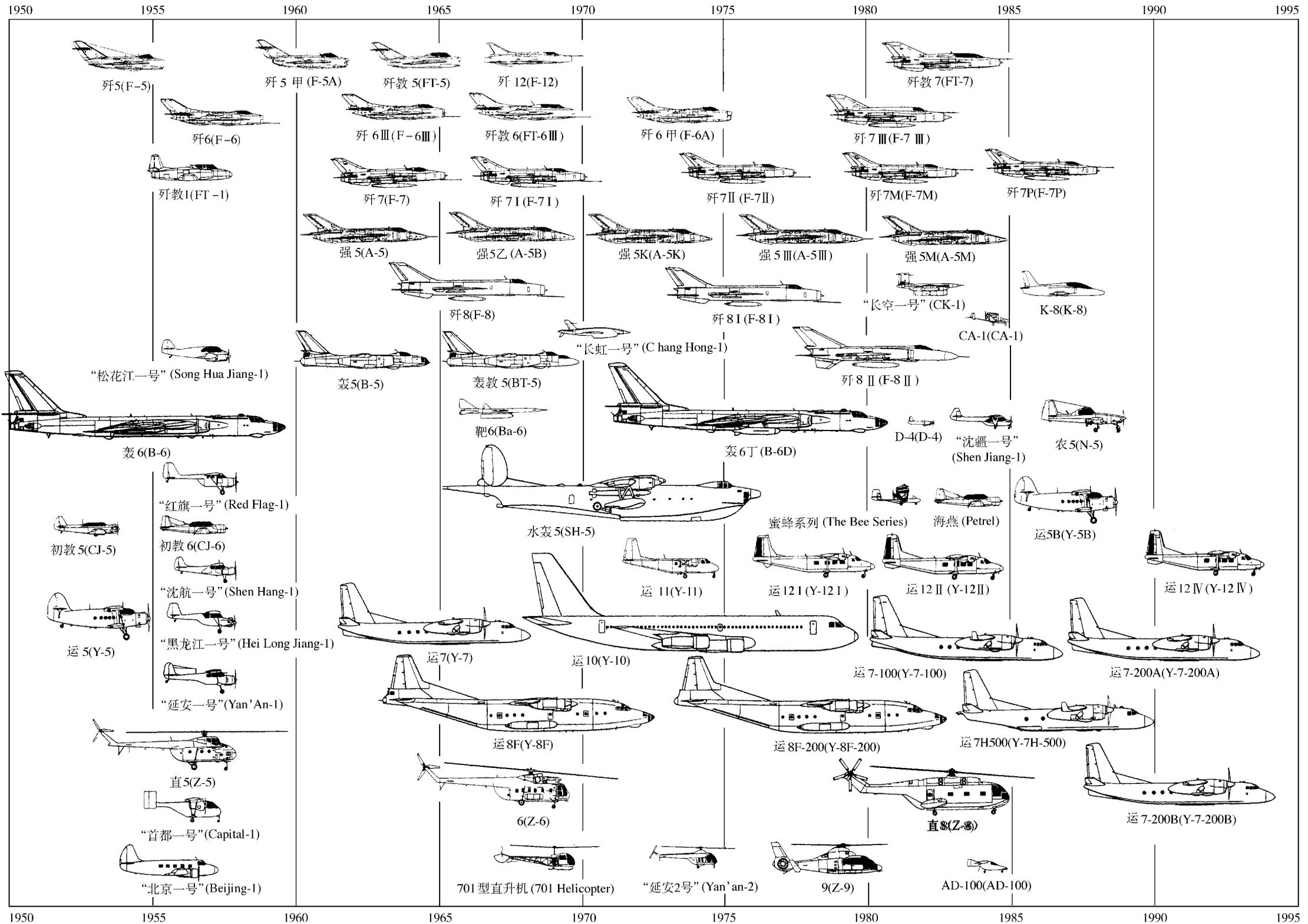


图1.1 中国国产飞机谱系

图1-1 中国国产飞机谱系(截至1995年)