

石墨烯/聚合物纳米复合材料研究进展

陈昊 王欣欣 李杰飞 曹新鑫 何小芳

(河南理工大学材料科学与工程学院, 焦作 454000)

文 摘 介绍了近年来石墨烯改性聚合物和功能化石墨烯改性聚合物纳米复合材料的研究现状。其中, 在石墨烯改性聚合物方面, 主要论述了石墨烯改性聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚苯乙烯(PS)以及聚苯胺(PANI)纳米复合材料的制备方法和性能改善; 在功能化石墨烯改性聚合物方面, 主要论述了二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、十八烷基胺(ODA)、氯化铝(AlCl_3)等对石墨烯的修饰以及改性后的石墨烯对聚合物的影响。最后, 对石墨烯/聚合物纳米复合材料的潜在应用和发展前景做出了展望。

关键词 石墨烯, 复合材料, 改性, 力学性能, 导电性能

中图分类号: TB332

DOI: 10.3969/j.issn.1007-2330.2016.05.001

Recent Progress on Graphene/Polymer Nanocomposites

CHEN Hao WANG Xinxin LI Jiefei CAO Xinxin HE Xiaofang

(School of Material Science and Engineering of Henan Polytechnic University, Henan 454000)

Abstract Recent progress on the polymer nanocomposites modified by graphene and functional graphene were reviewed. The preparations and properties of the nanocomposites of polyethylene (PE), polypropylene (PP), polystyrene (PS) and polyaniline (PANI) modified by graphene were mainly discussed. The graphene modified by diphenylmethane diisocyanate (MDI), octadecyl amine (ODA), aluminum chloride (AlCl_3) and other modifications and improvement of properties of polymers after functional graphene addition were then discussed. Finally, the potential applications and prospects of graphene/polymer nanocomposites were pointed out.

Key words Graphene, Composite, Modify, Mechanical property, Conductivity

0 引言

石墨烯(GNs)自2004年由英国曼彻斯特大学Geim课题组运用机械剥离的方法得到以来^[1], 引起了科研人员的极大兴趣。GNs是由碳原子以 sp^2 杂化相连接的单原子层蜂窝状二维平面结构晶体, 可看作构成富勒烯(0维)、碳纳米管(1维)以及石墨(3维)等其他碳材料的基本单元(图1), 其厚度只有0.3354 nm, 是目前世界上最薄的二维材料^[2]。除此之外, 还具有高的弹性模量(1 100 GPa)、断裂强度

(125 GPa)、比表面积($2\ 600\ \text{m}^2/\text{g}$)、热导率 $[5\ 000\ \text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})]$ 、电导率($6\ 000\ \text{S}/\text{cm}$), 其硬度是同厚度钢的100倍^[3,4]。此外, 单层GNs是一种零带隙材料, 具有高透明度, 透光率达97.7%^[5]。由于其优越的物理和化学性能, 在传感器、电子元件、锂离子电池、纳米和生物技术等方面得到了广泛的应用。为了得到纯度更高、性能更好的GNs, 研究人员探索出了机械剥离法、化学气相沉积法、外延生长法以及氧化还原法等多种方法来制备GNs^[6]。几种常见的碳材

收稿日期: 2016-02-10

基金项目: 国家自然科学基金青年基金(51403056), 河南省安全生产科技发展计划(H12-089, H12-082), 河南理工大学博士基金(B2013-010)

作者简介: 陈昊, 1979年出生, 博士研究生, 主要从事复合材料改性方面的研究。E-mail: chenhao@hpu.edu.cn

通讯作者: 曹新鑫, 1979年出生, 副教授, 主要从事聚合物共混改性方面的研究。E-mail: cxxhxf@126.com

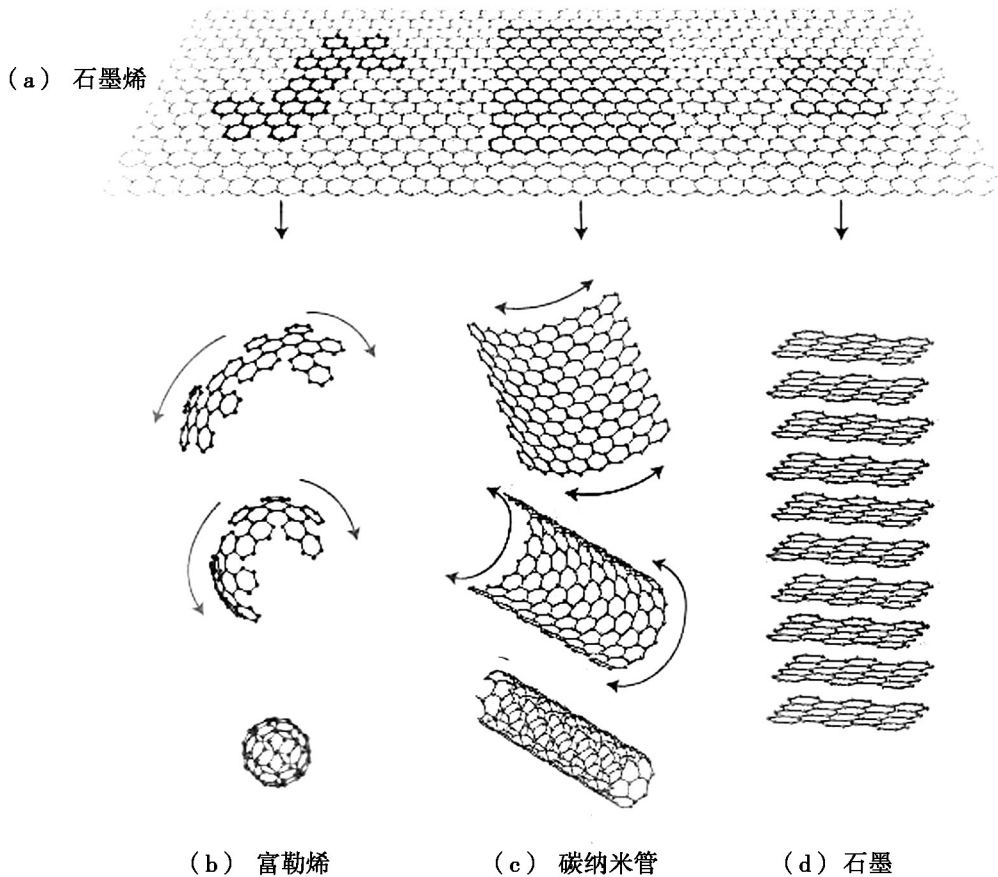


图 1 几种常见的碳材料结构^[6]

Fig. 1 Some common structures of carbon materials^[6]

聚合物纳米复合材料自从被 Toyota 研究小组制备出以来^[7], 广泛应用于材料领域。起初, 大多数复合材料以天然的无机填料为主, 如蒙脱石硅酸盐化合物、黏土等, 然而这些填料的导电性和热导率都非常低。为了弥补这些缺点, 碳纳米管 (MWCNTs) 被认为是最有效的替代品, 但是由于其高的生产成本而无法实现大规模的生产^[8-9]。经性能对比 (表 1), GNs 完全可以取代 MWCNTs 作为新型的聚合物基纳米填料, 使聚合物的导电性、热稳定性等性能显著提高^[10]。本文将分别论述石墨烯/聚合物纳米复合材料、功能化石墨烯/聚合物纳米复合材料的制备方法及其性能的研究进展。

表 1 GNs 和 MWCNTs 的物理性质比较^[10]

Tab. 1 Comparison of the physical properties of graphenes and carbon nanotubes^[10]

| 材料 | 弹性模量 /GPa | 拉伸强度 /GPa | 热导率 /kW·(m·K) ⁻¹ | 比表面积 /m ² ·g ⁻¹ |
|--------|--------------|--------------|--------------------------------|--|
| GNs | 1100 | 130±10 | 5 | 2600 |
| MWCNTs | 1240 | 60~150 | 3.5 | 200 |

1 石墨烯/聚合物纳米复合材料

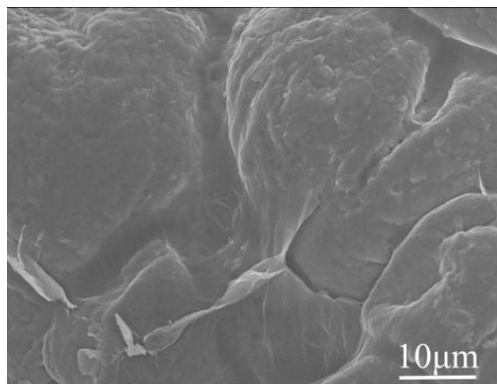
1.1 石墨烯/聚乙烯纳米复合材料

F. C. FIM 等^[11]将 GNs、PE 单体、引发剂均匀混合, 通过原位聚合的方法制得 GNs/PE 纳米复合材料, 并通过热重分析法测试了其热稳定性。分析数据得出, GNs 的添加对复合材料的热降解特征温度均有所提升。GNs 含量为 6.6wt% 的复合材料的降解起始温度为 472℃, GNs 含量为 15.3wt% 的复合材料的降解峰值温度为 510℃, 均比未改性的 PE 提高了 30℃。由此可见, GNs 的添加提高了 PE 的热稳定性。

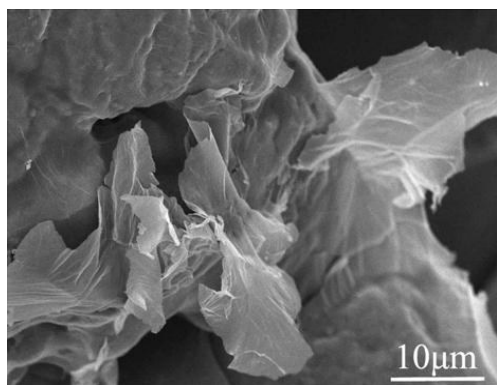
GNs 不仅能提高 PE 的热稳定性, 也能改善其力学性能。M. ELACHABY 等^[12]用熔融共混的方法分别制备出 3 种不同填充量 (0.5wt%、1wt%、3wt%) 的 GNs/HDPE 和 MWCNTs/HDPE 纳米复合材料。经对比, GNs 的增强作用明显强于 MWCNTs。当两者含量均为 3wt% 时, GNs/HDPE 纳米复合材料的拉伸强度 (47 MPa) 高出纯 HDPE (26 MPa) 77%, 而 MWCNTs/HDPE 纳米复合材料仅比纯 HDPE 高出 58%。二者

弹性模量与纯的 HDPE 相比,前者增加了 87% (从 1 086 ~ 2 033 MPa),后者仅仅增加了 57%。由此可见,GNs 对 HDPE 的力学增强效果优于 MWCNTs。

HU 等^[13]研究出了一种新的方法来制备 GNs/聚合物纳米复合材料。第一步将氧化石墨烯片覆盖到聚合物表面上;第二步还原氧化石墨烯,再经 200℃ 的热压得到复合材料。这种方法能够有效地防止 GNs 在聚合物基质中的团聚。他们运用这一方法制备出了 GNs/UHMWPE 纳米复合材料。



(a) 两步合成法



(b) 熔融共混法

图 2 GNs/UHMWPE 纳米复合材料的扫描电镜图像^[13]

Fig. 2 SEM images of GNs/UHMWPE nanocomposite^[13]

经扫描电镜观察,发现氧化石墨烯片被剥落成一层一层并均匀地覆盖在 UHMWPE 表面[图 2 (a)],而经熔融共混法合成的复合材料,有些聚合物的表面因 GNs 的团聚现象而没有被完全覆盖[图 2 (b)]。经对比发现,用此方法制备出的复合材料,其渗流阈值(0.028vol%)比用熔融共混法制备出的复合材料的渗流阈值(0.085vol%)低。因此,可看出运用两步合成法可以有效阻止氧化石墨烯在还原过程中的聚合,降低了渗流阈值,增强了导电性。

1.2 石墨烯/聚丙烯纳米复合材料

M. A. MILANI 等^[14]使用茂金属配合物 rac-Me₂Si(Ind)₂ZrCl₂ 和甲基铝氧烷(MAO)作为催化剂,采用原位聚合法制得 GN_s/iPP 纳米复合材料。通过透宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2016 年 第 5 期

射电子显微镜和扫描电子显微镜观察到 GN_s 均匀地分散在 iPP 中。运用差示扫描量热法和热重分析法对复合材料的热力学性能进行了分析,结果发现,当 GN_s 的含量为 12.3wt% 时其结晶温度和降解温度分别提高了 10 和 20℃。此外,复合材料的力学性能较之前也有明显提高,其中弹性模量从 1 280 MPa 增加到 1 920 MPa (GN_s 含量为 17.4wt%),拉伸强度为 2.6 MPa,增加了约 25% (GN_s 含量为 4.8wt%)。与纯的 iPP 电导率(1.5×10⁻¹³ S/cm)相比,当 GN_s 含量为 17.4wt% 时,复合材料的电导率(3.4×10⁻⁵ S/cm)约为纯 iPP 的 10⁸ 倍。

WANG 等^[15]将氧化石墨烯放在 PP 乳胶里进行还原,然后经过滤得到复合材料,并对其导电性做了研究。发现随着 GNs 的添加,复合材料表现出从绝缘体到导体的渗滤过渡,渗流阈值达 0.033vol%,介电常数也较以往提高了 3 个数量级。并且发现介电常数和温度有关,随着温度的上升,介电常数也在变大。J. E. AN 等^[16]通过熔融混合和热压的方法制备了 GNs/PP 纳米复合材料。发现当 GNs 含量小于 1.0wt% 时,电阻率没有明显的变化(约为 10¹⁶ Ω·cm)。当增加到 3wt% 时,其电阻率下降了 10 个数量级(约为 10⁶ Ω·cm),导电性显著增强。

XU 等^[17]通过差示扫描量热仪、偏光显微镜和同步加速器广角 X 射线衍射仪研究了 GNs/iPP 纳米复合材料的等温和非等温结晶行为。非等温结晶测试结果表明(图 3),GNs 的微量添加可以影响 iPP 的结晶峰温度,在不同的冷却速率(2、5、10、20℃/min)下,GNs 含量分别为 0.05wt% 和 0.1wt% 时,复合材料的结晶峰温度较纯的 iPP(121.5℃)都分别提高了 8~9 和 9~10℃,而且其成核因子分别为 0.61 和 0.56,然而得到相同因子所需的 MWNTs 含量为 1.0wt%。由此可见,GNs 具有强的诱导 iPP 成核能力。从等温结晶分析,GNs 的添加大大缩短了诱导期并减少了一半结晶时间,同步加速器(WAXD)表明 GNs 的存在不影响 iPP 的多态性,表明 GNs 可以作为 iPP 强有力的 α-成核剂。

LIANG 等^[18]用毛细管流变仪测量 GNs/PP 复合材料的熔体挤出膨胀率,实验温度设定在 180~230℃,仪器的表观剪切速率变化从 100~4 000 s⁻¹,以此来研究填料含量和测试条件对复合材料熔体挤出膨胀行为的影响。结果发现,复合材料的挤出膨胀率随表观剪切速率的增大而增大,二者之间服从幂指数的关系,然而随着温度的升高挤出膨胀率的值却逐渐减小,GNs 的添加也使得复合材料的膨胀率减小。

1.3 石墨烯/聚苯乙烯纳米复合材料

DING 等^[19]采用熔融混合以及热压的方法制备 GNs/PS 纳米复合材料,研究了 PS 和复合材料之间的热稳定性差异以及复合材料层面和层面间热传导系数的各向异性。实验数据显示,添加了 10wt% GNs 的复合材料,其热导率 $[0.244 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})]$ 较纯的 PS $[0.147 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})]$ 提高了 66%。根据传热方向不同,复合材料的热传导系数表现出各向异性行为,在层面内的热传导系数 $(1.463 \text{ mm}^2/\text{s})$ 高出层面间 $(0.123 \text{ mm}^2/\text{s})$ 10 倍之多,并且当 GNs 的添加量为 10wt% 时,两者的热传导系数都有所增加,分别增长到 1.622、0.136 mm^2/s 。由此可见,GNs 可以增强 PS 的热稳定性。

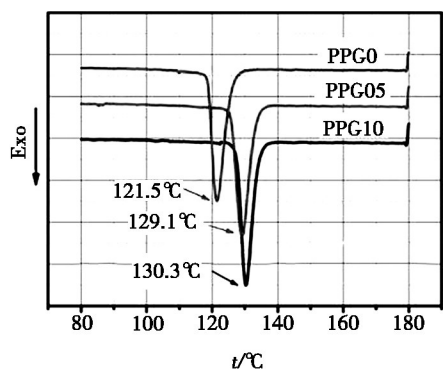
F. NASIRPOURI 等^[20]采用化学剥离法从石墨中剥离得到氧化石墨烯,再经还原得到 GNs,然后通过原位乳液聚合的方法使 GNs 均匀地分散到 PS 基体中制得复合材料。研究发现,当 GNs 含量为 2wt% 时复合材料的电导率达到最高值 0.01 S/m。他们运用这一性能将复合材料作为压敏电阻用于压力传感器以提高其灵敏度和小型化。

TANG 等^[21]研究了 GNs/PS 复合材料的蠕变和恢复行为。发现 GNs 的添加能够显著提高 PS 的蠕变阻力和恢复特性,并且和 CB、CNT 相比,GNs 的改善效果最好。这主要是因为 GNs 的波纹结构和高的比表面积,使得其在 PS 中更好地分散,并且和 PS 产生了强的交互作用,从而增强了复合材料的力学性能和热重行为。DMTA 和 TGA 测试表明,与纯的 PS、CB/PS 和 CNT/PS 复合材料相比,GNs/PS 复合材料的黏弹性更强,其储能模量为 2.75 GPa,较纯的 PS 提升了 37%,并且 T_g 和 T_d 分别提高了 6.2、11 $^{\circ}\text{C}$,这更加说明了 GNs 的添加使 PS 的流动性受到限制,增强了其热稳定性。

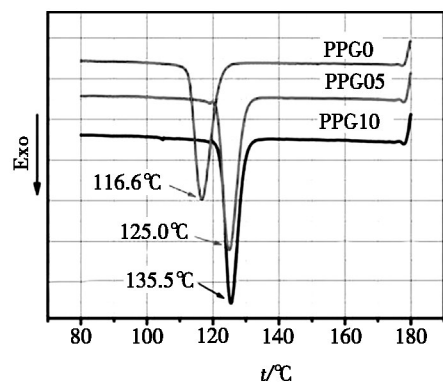
1.4 石墨烯/聚苯胺纳米复合材料

聚苯胺(PANI)由于其独特的导电性、热稳定性及光学特性而被广泛应用于电子器件、生物传感器和能源储存等多个领域^[22]。一些研究者将 GNs 添加到 PANI 中,以改善其导电性、力学性能、生物特性等性能。

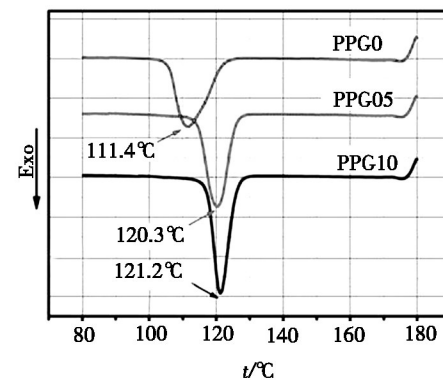
MU 等^[23]采用原位聚合法制备出了球壳状的 GNs/PANI 复合材料。经 TEM 观察其内径大约为 2 μm ,经电化学测试,在 1.0 mol/L H_2SO_4 的电解液中复合材料的比电容能达到 633 F/g,是纯 PANI 的近 4 倍。如此高的比电容可能是由于其独特的球壳结构和两种材料的协同效应。它们独特的结构增加了比



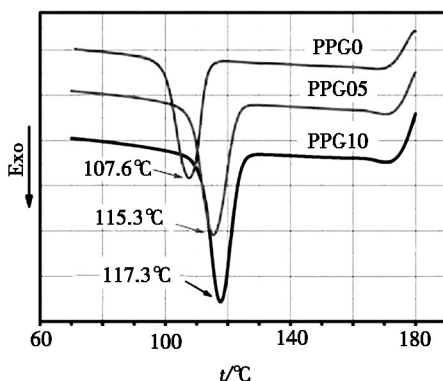
(a) 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$



(b) 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$



(c) 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$



(d) 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$

图3 不同冷却速率下 PPG0(GNs 0%)、PPG05(GNs 0.05 wt%)、PPG10(GNs 0.1%) 的非等温 DSC 放热曲线^[17]

Fig.3 Nonisothermal DSC exothermic curves of PPG0(GNs 0%), PPG05(GNs 0.05 wt%), PPG10(GNs 0.1%)^[17]

表面积,并且为电荷传输缩短了迁移距离。另外,GNs/PANI 纳米复合材料经过 1 000 次循环伏安法测试后,其电容只降低了 8%。如此好的循环稳定性使得 GNs/PANI 纳米复合材料可用于制备高性能的超级电容器。

LI 等^[24]首次将 GNs/PANI 纳米复合材料作为电涂层应用于固相微萃取技术。首先,运用原位电沉积法将 GNs/PANI 复合材料涂到不锈钢管的内表面,然后利用 SEM 和 FTIR 对复合涂层的形态和形成进行了测试,对一些可能影响萃取和分离的实验参数,如涂层厚度、管的内径、取样流率以及样品体积进行了优化。与纯的 PANI 涂层相比,复合涂层表现出高的力学性能、寿命长、比表面积大和良好的生物相容性等特点。由于此固相微萃取技术具有较高的富集效率、更快的分析速度和更高的自动化水平,被广泛用于测定人呼出气体中醛的浓度,来检验人是否患有癌症。

FENG 等^[25]运用电化学聚合法在丙烯碳酸盐电解质中合成了 GNs/PANI 纳米复合材料,然后掺入葡萄糖氧化酶制得生物传感器。分别 SEM、CV 和 EIS 表征所制备的生物传感器的形态和性能。结果发现,生物传感器中电流与浓度(10.0 ~ 1 480 $\mu\text{mol/L}$)存在一定的线性关系,并表现出良好的选择性和高的灵敏度,可以用来测定人血浆中葡萄糖浓度。由此可见,GNs/PANI 纳米复合材料可作为葡萄糖生物传感器的好基体。

2 功能化石墨烯/聚合物纳米复合材料

虽然 GNs 具有极大的比表面积、良好的电导率等优良特性,但是由于其内部 $\pi-\pi$ 键之间的相互作用,导致很容易发生团聚现象,不利于其在聚合物基质中的分散,影响其在聚合物中功能的发挥^[26]。研究发现,添加一些功能化试剂,例如二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、十八烷基胺(ODA)、 AlCl_3 等能够促进 GNs 在聚合物中的分散,大大提升复合材料的导电性能、力学性能等。

2.1 MDI 改性石墨烯

QIU 等^[27]将氧化石墨烯片与二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、硬脂酸混合得到功能化石墨烯片,以改善 GNs 与 PP 的相容性,然后通过熔融共混和热压法得到功能化石墨烯/聚丙烯(FGNs/iPP)复合材料。运用 DSC、XRD、TGA 和拉伸试验分别对 FGNs/iPP、GNs/iPP 两种复合材料的结晶行为、热稳定性以及力学性能做了测试。结果发现,FGNs 具有良好的分散性且与 iPP 之间有很强的交互作用,这使得 FGNs/宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2016 年 第 5 期

iPP 纳米复合材料的稳定性和力学性能有了显著提高。从实验数据可看出,当 FGNs、GNs 的添加量均为 0.1wt% 时,FGNs/iPP 纳米复合材料的 T_{initial} 和 T_{max} 较 GNs/iPP 分别提高了 23、37 $^{\circ}\text{C}$ 。此外,与 GNs/iPP 复合材料相比,FGNs/iPP 复合材料具有更高的弹性模量和屈服强度。

此外,H. KIM 等^[28]也研究了 MDI 对 GNs 复合材料的增容作用。首先,将氧化石墨烯进行热剥离和还原得到 GNs,然后与 LLDPE、MDI 相容剂分别采用溶液混合、熔融共混的方法制备得到复合材料。两种制备方法比较,用溶液混合法制备出的复合材料,其相容性较好,力学性能提升较高。TEM 图像显示,添加 MDI 相容剂的复合材料中 GNs 均匀分布,而未添加 MDI 相容剂的复合材料中出现了相分离。而且经对比,添加 MDI 相容剂的复合材料的拉伸强度高出未添加 MDI 相容剂复合材料 4.6 MPa,但是导电性却相反。H. KIM 等认为这可能是由于 GNs 与 LLDPE 之间的相分离导致 GNs 自身的相浓缩,在整个共混物中彼此相连接产生了显著的电渗流行为。

2.2 ODA 改性石墨烯

T. KUILA 等^[29]用十八烷基胺(ODA)作表面活性剂在水性介质中与 GNs 共混得到 FGNs,然后又通过溶液混合的方法制备出 FGNs/EVA 复合材料。从原子力显微镜观察到 FGNs 的平均厚度约为 1.9 nm,拉伸实验的测量结果显示,该复合材料(1wt% FGNs)的拉伸强度为 47.6 MPa,比纯的 EVA 高 74%。DM-TA 分析表明,该复合材料的储能模量比纯 EVA 要高得多。FGNs 含量为 8wt% 的复合材料的 T_g 比纯的 EVA 高 42 $^{\circ}\text{C}$,电阻率却减小到了 1.3 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}$ 。由此可见,ODA 的添加使得 GNs 对 EVA 力学性能、热稳定性以及导电性有了更大的提升。

2.3 AlCl_3 改性石墨烯

由于 GNs 之间牢固的范德华力,导致其在聚合物基质中结块发生团聚现象而影响其力学性能。 AlCl_3 能够引发傅克反应,使得 GNs 的 $\pi-\pi$ 共轭电子对与聚合物之间形成强的界面交互作用,从而促进 GNs 的分散。GUO 等^[30]通过熔融共混的方法分别制得 GNs/HDPE 和 GNs/HDPE/ AlCl_3 纳米复合材料。通过 TEM 观察发现,添加了 AlCl_3 之后 GNs 的团聚现象明显减弱,GNs 的良好分散提高了复合材料的力学性能,其拉伸强度(27.3 MPa)和弹性模量(910 MPa)

较之前分别提高了 3、50 MPa。

2.4 SDS 改性石墨烯

A. S. PATOLE 等^[31]采用十二烷基硫酸钠(SDS)作为表面改性剂,通过原位乳液聚合的方法制备了 FGNs/PS 纳米复合材料。此方法能够使两者之间产生强的交互作用,从而形成良好的兼容性,由此提高其热稳定性和导电性。实验研究发现,当 GNs 的添加量为 20wt% 时,其 T_d 增加了 16℃,热稳定性得到提高。当 GNs 的添加量为 3wt% 时,其电导率为 4.5×10^{-5} S/m,已经超过了抗静电标准 (10^{-6} S/m),并且随着 GNs 的添加,其电导率会不断地升高,导电性显著增强。

2.5 重氮改性石墨烯

FANG 等^[33]添加重氮作为引发剂将 GNs 接枝在 PS 的侧链上制得 GNs/PS 纳米复合材料,GNs 的接枝率达 82wt%。分析实验数据得出,当 GNs 的添加量为 12wt% 时,复合材料的 T_g 较纯的 PS 提高了 15℃。当 GNs 的添加量为 0.9wt% 时,复合材料较纯 PS 的拉伸强度(24.44 MPa)和弹性模量(1.45 GPa)分别提高了 69.5%、57.2%。

3 结语

石墨烯由于其独特而优越的物理化学性质广泛应用于各个领域,其中在聚合物中的应用已经取得了比较大的成就。但是石墨烯与聚合物之间的相容性不是很好,而且目前对聚合物的改性主要集中在电学性能和力学性能上。因此,今后可从以下几个方面对石墨烯/聚合物复合材料进行研究:

(1)探索更为简单有效的复合材料制备方法,使石墨烯更好地分散在聚合物中;

(2)开拓石墨烯与其他学科的交叉领域,探索石墨烯新的应用领域,如晶体管、太阳能电池和传感器等;

(3)增加功能化试剂对石墨烯的修饰,使之更具功能化,拓展其对聚合物热学性能、光学性能及生物医学性能等的研究领域。

参考文献

[1] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films [J]. Science, 2004, 306: 666–669.

[2] UDDIN M E, KUILA T, NAYAK G C, et al. Effects of various surfactants on the dispersion stability and electrical conductivity of surface modified graphene[J]. Journal of Alloys and

Compounds, 2013, 562: 134–142.

[3] YANG Z, GAO R, HU N, et al. The prospective two-dimensional graphene nanosheets: preparation, functionalization and applications [J]. Nano-Micro Letters, 2012, 4(1): 1–9.

[4] NORAZLINA H, KAMAL Y. Graphene modifications in polylactic acid nanocomposites: a review [J]. Polymer Bulletin, 2015, 72(4): 931–961.

[5] GADIPELLI S, GUO Z X. Graphene-based materials: Synthesis and gas sorption, storage and separation [J]. Progress in Materials Science, 2015, 69: 1–60.

[6] ZHANG C, LIU T X. A review on hybridization modification of graphene and its polymer nanocomposites [J]. Chinese Science Bulletin, 2012, 57(23): 3010–3021.

[7] KUILA T, BHADRA S, YAO D, et al. Recent advances in graphene based polymer composites [J]. Progress in Polymer Science, 2010, 35(11): 1350–1375.

[8] ZAMAN I, MANSHOOR B, KHALID A, et al. From clay to graphene for polymer nanocomposites—a survey [J]. Journal of Polymer Research, 2014, 21(5): 1–11.

[9] GUPTA A, SAKTHIVEL T, SEAL S. Recent development in 2D materials beyond graphene [J]. Progress in Materials Science, 2015, 73: 44–126.

[10] VERMA D, GOPE P C, SHANDILYA A, et al. Mechanical-thermal-electrical and morphological properties of graphene reinforced polymer composites: a review [J]. Transactions of the Indian Institute of Metals, 2014, 67(6): 803–816.

[11] FIM F C, BASSO N R S, GRAEBIN A P, et al. Thermal, electrical and mechanical properties of polyethylene-graphene nanocomposites obtained by in situ polymerization [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 128(5): 2630–2637.

[12] ELACHABY M, QAISS A. Processing and properties of polyethylene reinforced by graphene nanosheets and carbon nanotubes [J]. Materials & Design, 2013, 44: 81–89.

[13] HU H, ZHANG G, XIAO L, et al. Preparation and electrical conductivity of graphene/ultrahigh molecular weight polyethylene composites with a segregated structure [J]. Carbon, 2012, 50(12): 4596–4599.

[14] MILANI M A, GONZALEZ D, QUIJADA R, et al. Polypropylene/graphene nanosheet nanocomposites by in situ polymerization: Synthesis, characterization and fundamental properties [J]. Composites Science and Technology, 2013, 84: 1–7.

[15] WANG D, ZHANG X, ZHA J W, et al. Dielectric properties of reduced graphene oxide/polypropylene composites with ultralow percolation threshold [J]. Polymer, 2013, 54(7):

[16] AN J E, JEON G W, JEONG Y G. Preparation and properties of polypropylene nanocomposites reinforced with exfoliated graphene [J]. *Fibers and Polymers*, 2012, 13(4): 507–514.

[17] XU J Z, LIANG Y Y, HUANG H D, et al. Isothermal and nonisothermal crystallization of isotactic polypropylene/graphene oxide nanosheet nanocomposites [J]. *Journal of Polymer Research*, 2012, 19(10): 1–7.

[18] LIANG J Z, DU Q, WEI L Y, et al. Melt extrudate swell behavior of graphene nano-platelets filled-polypropylene composites [J]. *Polymer Testing*, 2015, 45: 179–184.

[19] DING P, ZHANG J, SONG N, et al. Anisotropic thermal conductive properties of hot-pressed polystyrene/graphene composites in the through-plane and in-plane directions [J]. *Composites Science and Technology*, 2015, 109: 25–31.

[20] NASIRPOURI F, POURMAHMOUDI H, ABBASI F, et al. Modification of chemically exfoliated graphene to produce efficient piezoresistive polystyrene-graphene composites [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2015, 44: 1007/s11664-015-3799-0.

[21] TANG L C, WANG X, GONG L X, et al. Creep and recovery of polystyrene composites filled with graphene additives [J]. *Composites Science and Technology*, 2014, 91: 63–70.

[22] CIRIC-MARJANOVIC G. Recent advances in polyaniline composites with metals, metalloids and nonmetals [J]. *Synthetic Metals*, 2013, 170: 31–56.

[23] MU B, ZHANG W, WANG A. Template synthesis of graphene/polyaniline hybrid hollow microspheres as electrode materials for high-performance supercapacitor [J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2014, 16(6): 1–12.

[24] LI Y, XU H. Development of a novel graphene/polyaniline electrodeposited coating for on-line in-tube solid phase mi-

croextraction of aldehydes in human exhaled breath condensate [J]. *Journal of Chromatography A*, 2015, 1395: 23–31.

[25] FENG X, CHENG H, PAN Y, et al. Development of glucose biosensors based on nanostructured graphene-conducting polyaniline composite [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2015, 70: 411–417.

[26] LONKAR S P, DESHMUKH Y S, ABDALA A A. Recent advances in chemical modifications of graphene [J]. *Nano Research*, 2014, 8(4): 1039–1074.

[27] QIU F, HAO Y, LI X, et al. Functionalized graphene sheets filled isotactic polypropylene nanocomposites [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2015, 71: 175–183.

[28] KIM H, KOBAYASHI S, ABDURRAHIM M A, et al. Graphene/polyethylene nanocomposites: Effect of polyethylene functionalization and blending methods [J]. *Polymer*, 2011, 52(8): 1837–1846.

[29] KUILA T, KHANRA P, MISHRA A K, et al. Functionalized-graphene/ethylene vinyl acetate co-polymer composites for improved mechanical and thermal properties [J]. *Polymer Testing*, 2012, 31(2): 282–289.

[30] GUO Z, RAN S, FANG Z. Promoting dispersion of graphene nanoplatelets in polyethylene and chlorinated polyethylene by friedel-crafts reaction [J]. *Composites Science and Technology*, 2013, 86: 157–163.

[31] PATOLE A S, PATOLE S P, KANG H, et al. A facile approach to the fabrication of graphene/polystyrene nanocomposite by in situ microemulsion polymerization [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, 350(2): 530–537.

[32] FANG M, WANG K, LU H, et al. Covalent polymer functionalization of graphene nanosheets and mechanical properties of composites [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, 19(38): 7098–7105.

钛合金在飞行器中的作用

吴崇周

(北京航空材料研究院,北京 100095)

文 摘 介绍国内 50 多年以来,发展比较成熟和使用性能稳定可靠的一些钛合金,可供设计人员选用。同镍基高温合金和不锈钢相比,钛合金的组织比较复杂,对制造工艺比较敏感,这也是在制造钛合金零部件时,必需注意的问题。本文介绍和推荐了高强钛合金 TC18、TC21 和 TB6 的一些基本性能,高温钛合金则介绍和推荐了 TC25、TC11、TC6、TC4、TA19 和 TA15 合金,与国外的 Ti-100、IMI834、BT18Y、BT25Y 和 BT36 等高温钛合金相比,TC25 和 TA15 合金综合性能较好,加工制造工艺比较简单,成本低,更适合在国内推广应用。同时也对钛合金的发展趋势作了一些说明。

关键词 飞行器,合金,强度,高温强度

中图分类号: TG146.2+3

DOI:10.3969/j.issn.1007-2330.2016.05.002

Effects of Titanium Alloy on Flying Equipments

WU Chongzhou

(Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095)

Abstract Here some titanium alloys of commonly used and with stable mechanical properties after developed more than fifty years in china, are introduced, which can be selected venturously for designers. Compared with nickel alloys and steel alloys, the structures of titanium alloys are complicated and sensitive to the producing process, and it has big effects on the properties of titanium alloys, and great care must be taken when the titanium alloy product were made. The basic mechanical properties of TC18、TC21 and TB6 are introduced and recommended as high strength titanium alloys. The TC25、TC11、TC6、TC4、TA19 and TA15 alloys are introduced at high temperature alloys. Compared with those of Ti-100、IMI834、BT18Y、BT25Y and BT36 alloys, the TC25 and TA15 high temperature alloys have good comprehensive mechanical properties, with lower costs and were easy to be produced. The TC25 and TA15 alloys are more suitable to be used enormously in china. The titanium alloys developing trends are also discussed.

Key words Flying equipments, Alloys, Strength, High temperature strength

0 引言

钛合金由于具有比强度高、耐高温、抗腐蚀能力强等优点,成为航空航天领域的重要结构材料,是飞行器机体结构和飞行器发动机的主要使用材料之一^[1-5]。

飞行速度和飞行距离更加凸显其重要作用,更加合理的设计和大量使用轻质高强的材料成为人们不可避免的选择。本文介绍了一些比较成熟和使用性能安全可靠的钛合金,例如 TA15、TA19、TC4、TC6、TC18 等一些钛合金已经在飞机上得到应用,这些钛

合金综合性能都比较好,值得扩大范围推广应用,更值得在其他行业中推广应用。

1 3 种合金的性能及应用

3 种合金的比强度分别为钛合金 $225 \sim 330 \text{ MPa/g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 不锈钢为 $160 \sim 220 \text{ MPa/g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 铝合金为 $187 \sim 215 \text{ MPa/g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。飞机零部件分别在高、中和低三个温度范围内工作,高温区 $>600^\circ\text{C}$, 中温区为 $>300 \sim 600^\circ\text{C}$, 低温区为 $\leq 300^\circ\text{C}$ 。一些工作部位零部件的使用温度较高,需要使用镍基高温合金或耐高温陶瓷;另外一些低温或室温工作部位零部件所处应力

收稿日:2016-01-06;修稿日:2016-05-23

作者简介:吴崇周,1965 出生,硕士,主要从事钛合金技术工艺的研究。E-mail:WCZ999888@163.com

水平很高,需要使用超高强度钢(强度大于 2 GPa,例如强度可达 2.4 GPa 的 18Ni 超高强度钢)来满足使用要求;其余部分就都可以使用钛合金,甚至还可以使用强度更低的树脂基复合材料,从发展角度来看,钛合金材料和树脂基复合材料有不断提高使用量的趋势。

受力较小的飞行器零部件,可以用树脂基复合材料;应力水平在 400 ~ 1 200 MPa 的结构件和承力件等各种零部件,都可以用钛合金来制造,在满足受力要求的同时,可以减轻结构质量和提高推重比,在这一情况下,钛合金有明显的竞争优势。

2 钛合金的应用情况

2.1 高强钛合金性能与应用

现在世界上各种高速飞行器(飞机、火箭等)都广泛采用高强钛合金作为结构材料,尤其是在航空航天结构件中应用越来越多,战斗机中的钛比例已从最初的 1% 提高到现在的 41%,美国在 80 年代以后设计的各种先进军用战斗机和轰炸机中的钛合金用量为 20%,第三代战斗机 F-15 中钛合金用量占 27%,而第四代战斗机 F-22,钛合金用量占 41%。俄罗斯研制出的 BT22 钛合金拉伸强度超过 1 100 MPa,该合金已成功地用来作 IL-86 和 IL-96-300 的机身、机翼、起落架和其他高应力承载零部件。

目前使用高强度钛合金,主要用来代替飞行器结构中常用的高强结构钢,可使结构件质量减轻 30% ~ 40%。

表 1^[1-5] 为国内外高强度钛合金在实际应用时,可以达到的应力强度级别,这是一个综合指标要求,在达到强度要求级别时,还要有足够的塑性,避免加工制造和使用过程中过早发生脆性断裂,并同时满足

形状和尺寸的要求。

表 1 高强结构钛合金室温性能

Tab.1 Room temperature tensile properties of high strength titanium alloys

| 合金 | 化学成分 | σ_b /MPa | δ /% | Ψ /% |
|------|----------------------------------|-----------------|-------------|-----------|
| TC18 | Ti-5Al-5Mo-5V-1Cr-1Fe | 1080 ~ 1230 | 8 | 20 |
| TC21 | Ti-6Al-2Zr-2Sn-3Mo-1Cr-2Nb-0.1Si | 1030 ~ 1100 | 8 | 15 |
| TB6 | Ti-10V-2Fe-3Al | 1103 ~ 1241 | 6 | 10 |

2.2 高温钛合金性能与应用

在发动机中,钛合金的使用量也不断提高,A320/A321 空中客车的 V2500 发动机用钛量占结构质量的 31%,装备 F15 战斗机的 F100 发动机用钛量为 36%。俄罗斯的发动机中钛合金的使用量也不断增加。

各国使用高温钛合金的牌号和成分见表 2,高温钛合金的室温和高温强度见表 3 ~ 表 4^[1-5]。

表 2 ~ 表 4 所列数据,也为国内外高温钛合金在实际应用时,可以承受的温度范围和能够达到的性能指标级别,在这一范围内都可以使用钛合金来制造各种零部件。

TC25 钛合金强度与使用温度的关系见图 1^[6-10],可以看出,600℃ 以后,钛合金的高温强度随着温度的增加而快速下降,说明在目前条件下,超过 600℃ 后不宜使用钛合金制造的零部件,若在 600℃ 以上要使用钛合金时,需要耐高温涂层的保护,或者采用镍基高温合金制造零部件。同时,由于 TA15 和 TC25 钛合金的加工制造工艺比较简单,成本比较低,更适合在国内大量推广应用。

表 2 高温钛合金的化学成分¹⁾

Tab.2 Chemical compositions and using temperature of high temperature titanium alloys

| 合金 | Al | Sn | Zr | Mo | Nb | Si | 其他 |
|----------|-----|-----|-----|-----|----|------|--------|
| 美 Ti1100 | 6.2 | 2.7 | 4 | 0.4 | - | 0.45 | - |
| 英 IM1834 | 5.5 | 4 | 4 | 0.3 | 1 | 0.5 | 0.06C |
| 俄 BT18 | 8 | - | 8 | 0.6 | 1 | 0.22 | 0.15Fe |
| BT18Y | 6.5 | 2.5 | 4 | 0.7 | 1 | 0.25 | 0.7W |
| BT25 | 6.8 | 2 | 1.7 | 2 | - | 0.2 | - |
| BT25Y | 6.5 | 2 | 4 | 4 | - | 0.2 | 1.0W |
| BT36 | 6.2 | 2 | 3.6 | 0.7 | - | 0.15 | 5.0W |
| 中 Ti60 | 5.8 | 4.8 | 2 | 1 | - | 0.35 | 0.85Nd |

注:1)这些钛合金的使用温度为 500 ~ 600℃。

表3 高温钛合金的室温性能

Tab. 3 Room temperature mechanical properties of high temperature titanium alloys

| 合金 | 使用最高温度/°C | 化学成分 | σ_b /MPa | δ /% | Ψ /% |
|------|-----------|----------------------------------|-----------------|-------------|-----------|
| TC25 | 500 ~ 600 | Ti-6.7Al-1.5Sn-4Zr-2Mo-1W-0.15Si | 1030 ~ 1225 | 10 ~ 15 | 20 ~ 30 |
| TC11 | 500 | Ti-6.5Al-1.5Zr-3.5Mo-0.3Si | 1030 | 9 | 25 |
| TC6 | 400 | Ti-6Al-2.5Mo-1.5Cr-0.5Fe-0.3Si | 980 ~ 1180 | 6 | 20 |
| TC4 | 400 | Ti-6Al-4V | 895 | 8 | 20 |
| TA19 | 480 ~ 525 | Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo-0.1Si | 895 | 10 | 25 |
| TA15 | 500 | Ti-6.5Al-2Zr-1Mo-1V | 930 ~ 1130 | 8 | 20 |
| TA7 | 350 | Ti-5Al-2.5Sn | 785 | 8 | 20 |

表4 高温钛合金的高温性能

Tab. 4 High temperature mechanical properties of high temperature titanium alloys

| 合金 | 试验温度/°C | σ_b /MPa | δ /% | Ψ /% |
|------|---------|-----------------|-------------|-----------|
| TC25 | 550 | 686 | - | - |
| TC11 | 500 | 685 | 12 | 40 |
| TC6 | 400 | 705 | 14 | 40 |
| TC4 | 400 | 600 | 12 | 40 |
| TA19 | 480 | 620 | 15 | 35 |
| TA15 | 500 | 635 | - | - |
| TA7 | 350 | 460 | 15 | 40 |

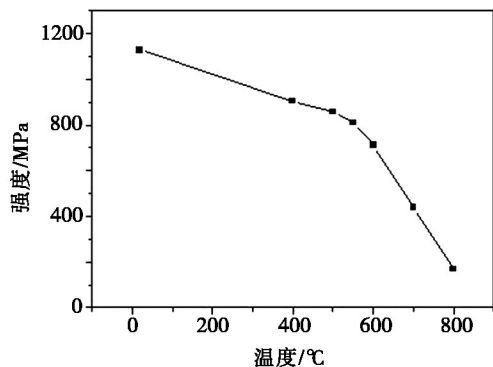


图1 TC25 钛合金的高温强度

Fig. 1 High temperature strength of TC25 titanium alloy

2.3 组织的复杂性

镍基高温合金和不锈钢通常为细小晶粒中含有强化的析出相,而钛合金则比较复杂,不但有细小晶粒中析出的强化相,还有等轴组织、双态组织、网篮组织、过渡组织以及不同 α 相含量的组织,不同的热加工过程都会得到不同的组织类型,不同的组织类型又对应有不同的机械性能,而同一组织类型经过不同的热处理后,其使用性能差别也很大。对钛合金零部件,根据不同的使用性能,采用不同的热加工工艺,工艺稍有变化,性能差别就会比较显著。

3 发展与困难

3.1 合金的设计

在钛合金中,常用[Mo]当量和[Al]当量的计算公式如下:

$$[\text{Mo}] = 1.0\text{Mo} + 0.67\text{V} + 2.9\text{Fe} + 1.6\text{Cr} + 0.44\text{W} + 0.28\text{Nb} + 0.22\text{Ta}$$

$$[\text{Al}] = 1.0\text{Al} + 0.33\text{Sn} + 0.17\text{Zr} + 4\text{Si} + 100$$

在飞机结构材料和发动机材料中,常用钛合金的[Mo]当量和[Al]当量见表5。

发动机使用钛合金的[Al]当量为6.3 ~ 10, [Mo]当量为0.4 ~ 4。发动机使用钛合金的[Al]当量在9附近时,可以在600°C左右下长期使用,适用于发动机中温阶段的叶片中使用,这也是国内外发动机中最常使用的发动机材料。当[Al]当量超过10后,由于脆性析出相较多,钛合金将出现脆性化趋势,在制造和使用过程中容易出现脆性断裂,导致发动机零件的制造成本过高,或者使用过程中在某一个冲击载荷作用下,就会使钛合金叶片过早断裂,导致整个发动机不能使用。

表5 飞机结构材料和发动机材料中常用钛合金的[Mo]当量和[Al]当量

Tab. 5 Mo equivalent and Al equivalent of titanium alloys in common used in the structure and engine for airplanes

| 合金 | [Mo] | [Al] | 合金 | [Mo] | [Al] |
|------|-------|------|----------|-------|------|
| TC18 | 12.85 | 5 | 美 Ti1100 | 0.4 | 9.57 |
| TC21 | 5.16 | 7.4 | 英 IM1834 | 0.58 | 9.5 |
| TB6 | 12.5 | 3 | 俄 BT18 | 1.315 | 9.36 |
| TC25 | 2.44 | 8.48 | BT18Y | 1.29 | 9.01 |
| TC11 | 3.5 | 7.75 | BT25 | 2 | 8.55 |
| TC6 | 6.8 | 7.2 | BT25Y | 4.44 | 8.64 |
| TC4 | 2.9 | 6 | BT36 | 2.7 | 8.07 |
| TA19 | 2.0 | 8.33 | 中 Ti60 | 1 | 9.12 |
| TA15 | 1.7 | 6.3 | | | |
| TA7 | - | 6.8 | | | |

而飞机结构零件使用钛合金的[Al]当量在3~7.4之间,[Mo]当量在1.7~13之间。在表6中[Mo]当量为25~33,这种[Mo]当量偏高的钛合金,在国内外飞机结构中并不常使用。钛合金强度与[Mo]当量的关系见图2,可见在钛合金中,[Mo]当量在15前后,合金的强度处于峰值的最高强度范围,离中心值[Mo]当量15越远,则强度越低。所以较高[Mo]当量值的钛合金在飞机结构零件中不常使用。钛合金[Mo]当量在15~30之间时为亚稳定钛合金,钛合金淬火后的相组成与 β 稳定元素含量的关系见图3,可见亚稳定钛合金分为热不稳定和机械不稳定钛合金。热不稳定钛合金就是在使用过程中受热时,会产生相分解,产生脆性析出相,使合金变脆;机械不稳定钛合金就是在使用过程中受载荷力作用下,会产

生相分解,产生脆性析出相,使合金变脆。由于飞机中的结构材料和发动机中使用的材料都是长期多次循环使用,不是一次性使用后就扔掉作废(由于加工制造技术比较成熟,即使是一次性使用后就扔掉的飞行器,也可以大量使用飞机结构和发动机中使用的钛合金材料),所以在选材时较少使用热不稳定或机械不稳定的钛合金,多数使用的钛合金都是[Mo]当量小于15。

表6 高[Mo]当量的钛合金

Tab.6 High Mo equivalent titanium alloys

| 合金 | 化学成分 | [Mo] | [Al] |
|--------------|-----------------|------|------|
| 俄 4201 | Ti-33Mo | 33 | 0 |
| 俄 BT15 | Ti-3Al-7Mo-11Cr | 25.3 | 3 |
| 美 Ti-13-11-3 | Ti-3Al-13V-11Cr | 27.6 | 3 |

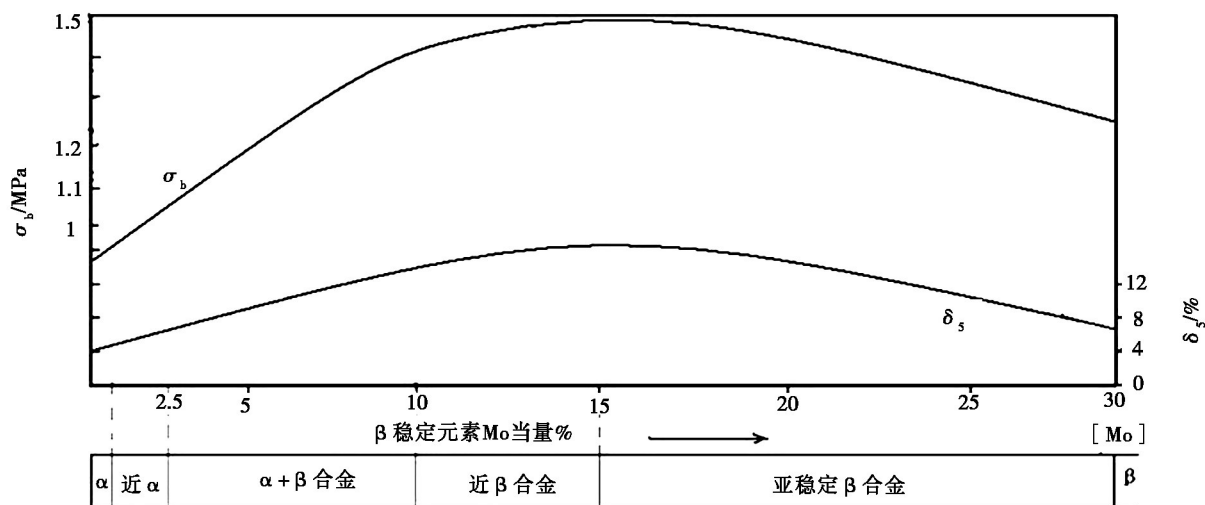


图2 [Mo]当量与钛合金强度和塑性对应关系图

Fig.2 Relationship between the Mo equivalent and the mechanical properties of titanium alloys

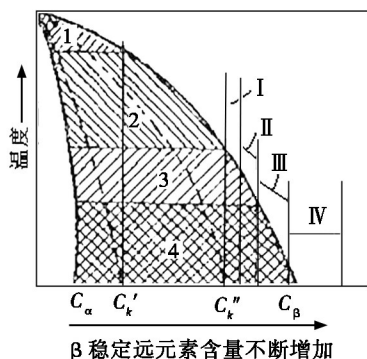


图3 钛合金淬火后的相组成与 β 稳定元素含量的关系

Fig.3 Relationship between the phases after quenching

and the β stabilizers of titanium alloys

I 为 $\beta+\omega$ 相区; II 为 β 相热不稳定区;

III 为 β 相机械不稳定区; IV 为 β 相稳定区。

钛合金加热后,快冷时($>25^{\circ}\text{C}/\text{s}$)可以促使合金中 α' 、 α'' 、 ω 和亚稳 β 相保留到室温。从 β 区淬火时,这些相充满整个 β 晶粒内;从 $(\alpha+\beta)$ 区淬火时,这些相只出现在初生 α 片之间的中间层。

α' 和 α'' 相是 α 晶粒中的过饱和固溶体(典型马氏体),为薄片组成形态,在光学金相中很难区分其组织差别。两种相的弥散度不同,内部存在着大量的孪晶,高密度位错和堆积层错。采用x光方法,根据晶体点阵参数的变化可以区分 α' 相和 α'' 相,还发现剩余 β 相以中间层形式存在于马氏体片之间。

亚稳定的 ω 相也是一种过饱和固溶体,又称特殊类型的马氏体。它是按照马氏体转变所特有的切变机理通过非扩散途径形成的。但是它不呈片状形态,在金相试样表面也不出现马氏体特有的浮凸。 ω 相很小,与 β 相晶体共格,在光学显微镜下观察不到。不同合金、不同条件下所得到的 ω 相质点,其形

3.2 相的作用

貌和尺寸也都有所不同。例如,利用复型和薄膜进行电镜观察时,发现 ω 相为长20~60 nm,直径4 nm的椭圆形质点。

由 ω 相析出造成的强化又会引起合金脆化,故在实际生产中没有应用。

3.3 超强合金的发展

减少飞行结构质量,将有限的能源用于飞行时达到更远的飞行距离和更快的飞行速度,是每一个飞行器设计人员所追求的目标。更高强度级别的钛合金见表7^[1-5],这些超高强度钛合金所能承受的应力水平又大幅提高一个台阶。

超高钛合金的[Mo]当量见表8,[Mo]当量仍然小于15,与高强度钛合金的差别在于热处理制度,强度在1~1.2 GPa的钛合金为退火状态使用,适用于大型飞机结构件,加工制造过程更容易;而强度在1.3~1.5 GPa的超高强度钛合金则为淬火时效状态,只能制造尺寸小一些的零部件,加工制造过程也

更困难。

在飞机结构件和发动机中已经选用并长期使用的钛合金具有扩大推广使用的意义,值得在导弹、火箭及其他飞行器中广泛推广使用,其选材思路具有独特之处,选材时,并不只是单独考虑强度指标,或者塑性指标,而是进行了综合考虑,综合了强度、塑性、断裂韧度、裂纹扩展速率以及疲劳强度等指标,还考虑了制造成本、制造难易程度、使用时的稳定性等多项综合指标。

超高强度钛合金与不锈钢,都是通过淬火加时效来提高强度,所使用零件的厚度都有一定限制,使用时可尽量减少使用零件的厚度;钛合金和超高强度钢的价格贵,发展低成本高性能的钛合金和超高强度钢,可以减轻使用成本的压力;钛合金和超高强度钢的加工工艺比较复杂,困难较多。改进合金加工工艺,降低成本,可有效提高钛合金在飞行器中的使用量。

表7 超高强度钛合金室温性能

Tab.7 Room temperature mechanical properties of super-strength titanium alloys

| 合金 | 化学成分 | 热处理 | σ_b /GPa | δ /% |
|-------------|------------------------------|-------|-----------------|-------------|
| BT23 | Ti-5Al-4.5V-2Mo-1Cr-0.6Fe | | 1.460 | ≥ 5 |
| BT22 | Ti-5Al-5Mo-5V-1Cr-1Fe | 淬火+时效 | 1.475 | 8 |
| β CEZ | Ti-5Al-2Sn-4Zr-4Mo-2Cr-1.2Fe | | 1.506 | 13 |

表8 超高强度钛合金的[Mo]当量和[Al]当量

Tab.8 Mo equivalent and Al equivalent of super-strength titanium alloys

| 合金 | [Mo] | [Al] |
|-------------|-------|------|
| BT23 | 8.36 | 5 |
| BT22 | 12.85 | 5 |
| β CEZ | 10.68 | 6.34 |

4 结语

(1) 在一些超高温工作部位的零件使用陶瓷耐高温材料和镍基高温合金制造;在少数超大应力工作部位的零件使用超高强度钢(强度大于2 GPa)制造;

(2) 在飞行器中其他工作部位的零部件,可大量使用钛合金制造;

(3) 飞行器发动机中也可大量使用钛合金。

参考文献

[1] 吴崇周,黄旭.钛合金热处理分册.航空制造工程手册[M].北京:航空工业出版社,2010:332-377.

[2] 吴崇周,黄旭.钛及钛合金热处理工艺[S].HB/Z 137-2014.

[3] 吴崇周,黄旭.航空用钛及钛合金自由锻件和模锻件规范[S].GJB2744-2007.

[4] 王鼎春.高强钛合金的发展与应用[J].中国有色金属学报,2010(10):958-96.

[5] 师昌绪.我国高温合金的发展与创新[J].金属学报,2010(11):1281-1288.

[6] 魏寿庸.航空发动机用BT25和BT25Y热强钛合金评述[J].钛工业进展,2013,30(4):9-14.

[7] 魏寿庸.航空发动机用BT25和BT25Y热强钛合金[C].钛钎钎分会2012年年会论文集,2012:73-83.

[8] 杨卫国.BT25Y钛合金的组织结构与力学性能[D].沈阳:东北大学,2003.

[9] 王永强.TC25钛合金材料的组织与性能[C].第12届有色金属学会材料科学与合金加工学术研讨会论文集,2007:187-192.

[10] 董洁.TC25钛合金环材 β 锻造工艺对组织性能的影响[C].钛钎钎分会2013年年会论文集,2013:80-85.