

SiC_f/Ti6Al4V/Cu 复合材料的界面行为及力学性能

罗 贤, 杨延清, 原梅妮, 李建康, 陈 彦, 李晓芹

(西北工业大学 材料学院, 西安 710072)

摘 要: 采用箔-纤维-箔法制备 SiC_f/Ti6Al4V/Cu 复合材料, 研究 Ti6Al4V 在连续 SiC 纤维增强 Cu 基复合材料中作界面改性涂层时的界面反应结合特征。利用光学显微镜、扫描电镜和能谱仪分析复合材料显微组织、断口形貌以及 SiC_f/Ti6Al4V 界面和 Ti6Al4V/Cu 界面的反应扩散特征。结果表明: 该复合材料的抗拉强度并没有显著提高; SiC_f/Ti6Al4V 界面反应非常微弱; 而 Ti6Al4V/Cu 界面反应非常明显, 主要是 Ti 原子与 Cu 原子之间的反应, 反应层厚度约为 20 μm; 反应产物主要呈 4 层分布, 分别为 CuTi₂、CuTi、Cu₄Ti₃ 和 Cu₄Ti。

关键词: SiC 纤维; Ti6Al4V/Cu 界面; 铜基复合材料; 界面反应

中图分类号: TG 146.4 文献标识码: A

Interfacial behavior and mechanical properties of SiC_f/Ti6Al4V/Cu composite

LUO Xian, YANG Yan-qing, YUAN Mei-ni, LI Jian-kang, CHEN Yan, LI Xiao-qin

(School of Materials Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: SiC_f/Ti6Al4V/Cu composite was prepared by foil-fiber-foil method in order to study the interfacial reaction and bonding characteristics when Ti6Al4V was used as interfacial modification coating on the continuous SiC fiber reinforced copper matrix composites. The microstructure, fracture surface, SiC_f/Ti6Al4V interface and Ti6Al4V/Cu interface were studied by optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM) and energy-dispersive spectrometry (EDS). The results show that the tensile strength of the composites is not improved distinctly. The SiC_f/Ti6Al4V interfacial reaction is very weak, while the Ti6Al4V/Cu interfacial reaction is obvious, with about 20 μm thick reaction layer, which occurs mainly between Ti and Cu atoms. The reaction products distribute in four layers, which are CuTi₂, CuTi, Cu₄Ti₃ and Cu₄Ti.

Key words: SiC fiber; Ti6Al4V/Cu interface; copper matrix composites; interfacial reaction

SiC 纤维增强 Cu 基复合材料同时具有较高的热导率和机械强度, 在中子辐射下工作温度高达 550 °C, 有望用于未来核聚变反应堆中的热转移器中^[1-4]。美国在近十多年的海军舰船武器中心计划中, 也已开始研制 SiC 纤维增强 Cu 基复合材料, 目前已在 SiC 纤维体积分数为 20%~33%时, 复合材料的强度可以达到按混合物定则估计的强度的 85%^[5]。然而, 由于 SiC 纤维与 Cu 间既无界面反应且相互不润湿, 纤维/基体界

面结合强度很低, 因而复合材料的力学性能很差。文献[2-4]采用 Ti 作为界面改性涂层, 使纤维表面的 C 涂层与 Ti 反应生成 TiC, 大大增强了 SiC 纤维与基体 Cu 间的结合强度, 但对 Ti 涂层与基体 Cu 间的反应结合问题则分析较少。根据 Cu-Ti 二元相图^[6], Ti 能与 Cu 反应生成固溶体、Cu₄Ti、Cu₃Ti₂、Cu₄Ti₃、CuTi 和 CuTi₂ 等, 且已有大量文献对 Ti/Cu 界面反应进行研究。结果表明, Ti 与 Cu 的界面反应产物主要有

CuTi、CuTi₂、Cu₃Ti₂、Cu₂Ti、Cu₄Ti₃和Cu₄Ti等^[7-10]，工艺条件的不同而出现不同的反应产物。本文作者将利用箔-纤维-箔法制备 SiC_f/Ti6Al4V/Cu 复合材料，研究 SiC_f/Ti6Al4V 界面和 Ti6Al4V/Cu 界面的反应结合情况及其对复合材料力学性能的影响，为进一步研究制备高性能的 SiC_f/Cu 基复合材料提供依据。

1 实验

实验所用纤维为 CVD 法制备的国产 SiC 纤维(W 芯)，其直径约为 100 μm，最外层有厚约 1~3 μm 的 C 涂层，纤维平均抗拉强度约为 3 GPa。所用 Ti6Al4V 箔厚度约为 65 μm，所用 Cu 箔的牌号为 T1，厚度约为 100 μm。SiC_f/Ti6Al4V/Cu 复合材料采用箔-纤维-箔法经真空热压而成(见图 1) 纤维最终被 Ti6Al4V 所包围，Cu 与纤维之间被 Ti6Al4V 所隔离。升温过程中炉内真空度保持在 4 mPa 以上，以防止 Ti6Al4V 和 Cu 被氧化。由于纤维两端有有机胶固定，为了排除有机胶的污染，将温度升至 400 并保温 40 min，然后再升温到热压温度。热压工艺为温度 840 ，压力 45 MPa，保温时间 90 min。SiC 纤维体积分数约为 5%。将热压试样加工成 3 个狗骨型板状拉伸试样(见图 2) 在 Instron1195 电子拉伸机上进行拉伸测试，试样厚度约为 1.4 mm，拉伸速率为 1 mm/min。采用 Olympus PMG3 光学显微镜、SUPRA 55 扫描电镜和 Oxford INCA 能谱仪分析显微形貌和界面反应产物。

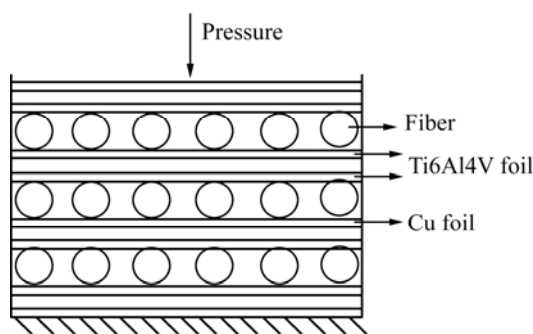


图 1 热压制备 SiC_f/Ti6Al4V/Cu 复合材料示意图

Fig.1 Schematic diagram of SiC_f/Ti6Al4V/Cu composite prepared by hot pressing

2 结果与分析

2.1 复合材料的拉伸断口分析

图 3 所示为所制备 SiC_f/Ti6Al4V/Cu 复合材料的截面金相显微照片。由图 3 可以看出，SiC 纤维、Ti6Al4V

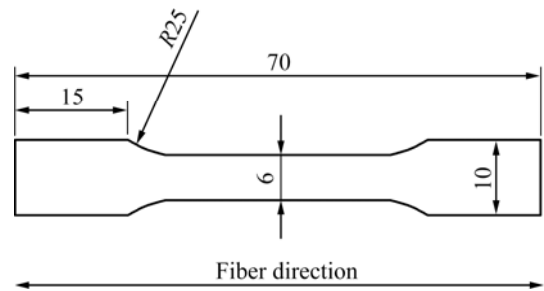


图 2 拉伸试样的尺寸

Fig.2 Dimensions of tensile test specimens (mm)

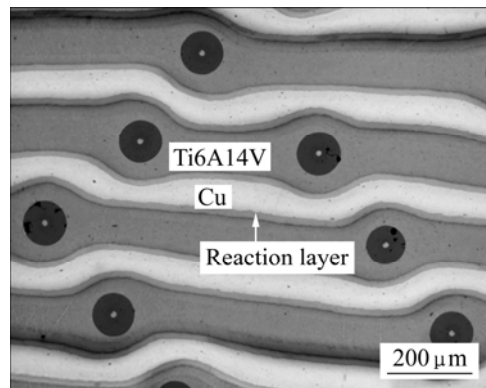


图 3 SiC_f/Ti6Al4V/Cu 复合材料的截面金相显微照片

Fig.3 Cross-sectional metallograph of SiC_f/Ti6Al4V/Cu composite

箔和 Cu 箔三者间结合良好，基本上没有裂缝或孔洞等缺陷，表明热压温度和压力满足要求。此外，试样中的 Ti6Al4V/Cu 界面反应层清晰可见。室温轴向拉伸实验测得 SiC_f/Ti6Al4V/Cu 复合材料的抗拉强度为 (621 ± 14)MPa，其典型的应力-位移曲线如图 4 所示。

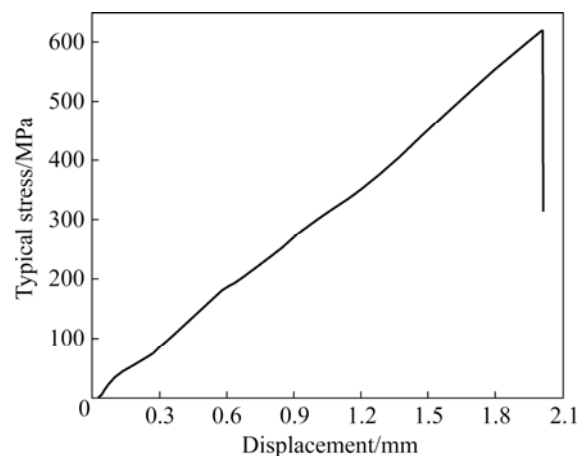


图 4 SiC_f/Ti6Al4V/Cu 复合材料的典型应力—位移曲线

Fig.4 Typical stress—displacement curve of SiC_f/Ti6Al4V/Cu composite

由图 4 可知, 该复合材料的失效形式为无明显屈服阶段的脆性断裂。然而, 热轧下的 T1 和 Ti6Al4V 的抗拉强度分别约为 200^[11]和 900 MPa^[12]。根据本实验所用 Ti6Al4V 箔和 Cu 箔的体积比, 假定 Ti6Al4V/Cu 完美结合, 由混合定律可以推算, 整个 Ti6Al4V-Cu 基体的抗拉强度约为 600 MPa, 因此, SiC_f/Ti6Al4V/Cu 复合材料的抗拉强度并没有明显提高。

图 5(a)所示为该复合材料的断口 SEM 像。从图 5(a)可以看出, 纤维与 Ti6Al4V 之间存在间隙, 而且纤维呈现明显被拔出的迹象, 表明 SiC_f/Ti6Al4V 界面结合较弱, 这正是纤维的增强效果没有充分发挥的重要因素。此外, 纤维周围的 Ti6Al4V 箔与 Ti6Al4V 箔之间有细微的三角形拉伸裂缝(见箭头所指), 这是由于该处两层 Ti6Al4V 箔之间的扩散连接不够充分, 因而在轴向拉伸过程中易于被撕裂开来。因此, 在制备以 Ti6Al4V 为界面改性涂层的 SiC 纤维增强 Cu 基复合材料时, 应当适当提高制备温度或延长高温保温时间, 以使 SiC 纤维与 Ti6Al4V 之间有适中的界面反应结合强度。从图 5(a)还能明显看出, Ti6Al4V 层与 Cu 层之间有明显的分层。通过图进一步的观察发现(见图 5(b)), Ti6Al4V 层与 Cu 层之间有较厚的脆性反应层(见箭头所示), 这与图 3 中所观察的 Ti6Al4V/Cu 界面现象相一致。Ti6Al4V 层与 Cu 层之间的脱粘几乎都发

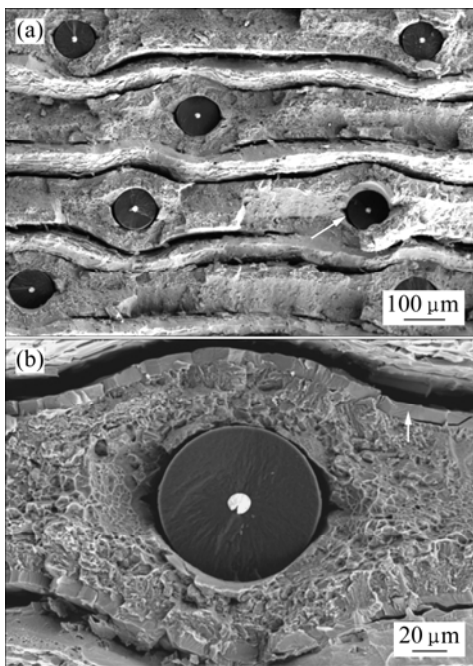


图 5 SiC_f/Ti6Al4V/Cu 复合材料的断口形貌
Fig.5 Tensile fractographs of SiC_f/Ti6Al4V/Cu composite: (a) Low magnification; (b) High magnification

生在这个脆性反应层与 Cu 层之间。

2.2 SiC_f/Ti 界面和 Ti6Al4V/Cu 的界面分析

为了进一步表征 SiC_f/Ti6Al4V 界面和 Ti6Al4V/Cu 界面的反应情况, 图 6 和图 7(a)所示分别为 SiC_f/Ti6Al4V 和 Ti6Al4V/Cu 两界面区域的高倍率 SEM 像。从图 6 可看出, 纤维与 Ti6Al4V 之间并未存在明显的反应层, 这与 2.1 节中的断口分析相符合。图 7(a)所示的 Ti6Al4V/Cu 界面反应区则非常明显, 反应层厚度大约为 20 μm, 而且可以分为 4 个厚薄不一

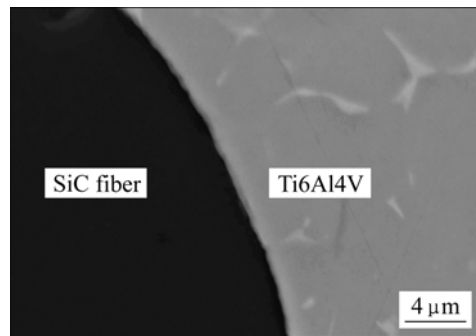


图 6 SiC_f/Ti6Al4V 界面的 SEM 像

Fig.6 SEM image of SiC_f/Ti6Al4V interface

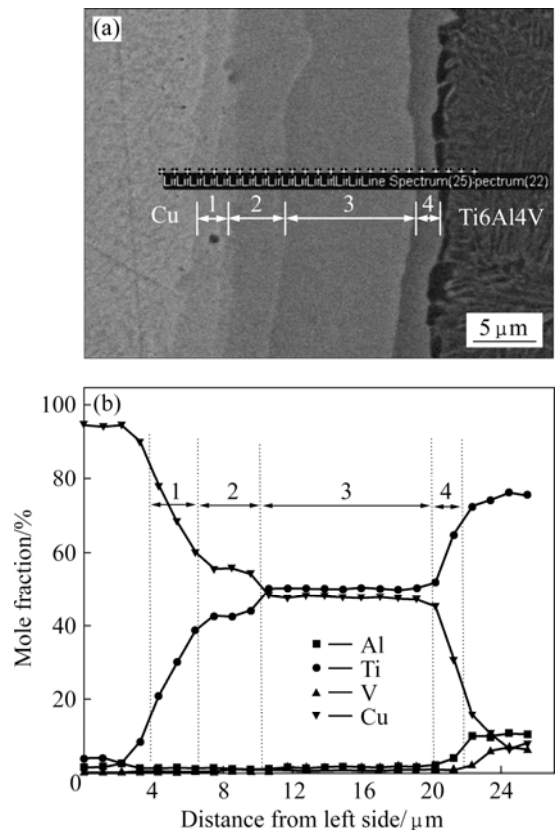
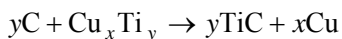


图 7 Ti6Al4V/Cu 界面的 SEM 像及相应的 EDS 线分布曲线
Fig.7 SEM image (a) of Ti6Al4V/Cu interface and corresponding EDS line scanning of elements (b)

的亚层,分别标记为1~4亚层。图7(b)所示为图7(a)界面区域的相应EDS线分布曲线。由图7(b)可以看出,在界面反应区内,基本上只有Ti原子和Cu原子的成分波动,而Al和V原子则基本上没有发生扩散。根据Cu-Ti二元相图^[6]和Ti、Cu原子的含量可确定1~4层的反应产物分别为Cu₄Ti、Cu₄Ti₃、CuTi和CuTi₂,其中CuTi相最厚,占据了整个反应层的1/2以上。这里需要指出的是,第1和4层的成分偏差稍偏大,这是由于EDS分析的空间分辨率大约为1 μm,而第1和4层的厚度在1~2 μm之间,其边缘的EDS分析容易受到附近成分的影响,所以分析结果有所偏差,而只有靠近中间的分析结果比较可靠。结合图7(a)与图5(b)可以得知,CuTi相为脆性金属间化合物,且Ti6Al4V层与Cu层的脱粘基本上在CuTi相与Cu₄Ti₃相间。

文献[2, 4]在制备SiC_f/Cu基复合材料时,使用的Ti中间层厚度约为100~200 nm,研究中并没有发现Ti/Cu界面反应。这是由于热等静压前的热处理和650

热等静压过程使绝大部分的Ti原子与SiC纤维表面的C原子反应生成TiC。这可以从热力学角度进行解释。表1所列为527 °C时TiC的标准生成Gibbs自由能 ΔG_f^\ominus ^[13],以及500 °C时TiC、Cu₄Ti、CuTi和CuTi₂的 ΔG_f^\ominus ^[14]。通过比较可知,TiC的 ΔG_f^\ominus 最低。因此,当自由Ti原子消耗完后,Ti-Cu化合物能继续与C原子反应而生成TiC和Cu,其反应式可表示为



式中: x 和 y 为Ti-Cu化合物的化学计量系数。C原子体积小,其扩散主要以间隙扩散为主,很容易通过长程扩散而穿过TiC^[15]。因此,C原子仍然能够与Ti-Cu化合物反应。由此可见,减小Ti6Al4V中间层的厚度能减少或避免Ti-Cu界面反应。

表1 TiC、Cu₄Ti、CuTi和CuTi₂的标准生成Gibbs自由能
Table 1 Standard Gibbs free energy of formation for TiC, Cu₄Ti, CuTi and CuTi₂

Reaction	$t/$	$\Delta G_f^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
Ti+C=TiC	527	-175
4Cu+Ti=Cu ₄ Ti	500	-22.6
Cu+Ti=CuTi	500	-18.8
Cu+2Ti=CuTi ₂	500	-26.3

3 结论

1) SiC_f/Ti6Al4V界面反应比较微弱,导致复合材料力学性能没能被明显提高;而Ti6Al4V/Cu界面反应则非常明显,但反应生成的脆性金属间化合物也对复合材料力学性能不利。

2) Ti6Al4V/Cu界面反应主要是Ti和Cu原子之间的反应,Al和V原子不参与界面反应。反应产物分为4个亚层,从Cu侧开始分别为Cu₄Ti、Cu₄Ti₃、CuTi和CuTi₂。Ti6Al4V/Cu界面脱粘主要发生在Cu₄Ti₃层CuTi层之间。

3) 减少Ti6Al4V中间层厚度可以避免或减小Cu-Ti界面反应。

REFERENCES

- [1] YOU J H, BOLT H. Overall mechanical properties of fiber-reinforced metal matrix composites for fusion applications[J]. Journal of Nuclear Materials, 2002, 305(1): 14-20.
- [2] BRENDDEL A, POPESCU C, LEYENS C, WOLTERS DORF J, PIPPEL E, BOLT H. SiC-fibre reinforced copper as heat sink material for fusion applications[J]. Journal of Nuclear Materials, 2004, 329/333(1): 804-808.
- [3] BRENDDEL A, POPESCU C, SCHURMANN H, BOLT H. Interface modification of SiC-fibre/copper matrix composites by applying a titanium interlayer[J]. Surface & Coating Technology, 2005, 200(1/4): 161-164.
- [4] BRENDDEL A, WOLTERS DORF J, PIPPEL E, BOLT H. Titanium as coupling agent in SiC fibre reinforced copper matrix composites[J]. Materials Chemistry and Physics, 2005, 91(1): 116-123.
- [5] MELUINEL A, MITTNICK. Continuous SiC fiber reinforced metals [J]. SAMPE Journal, 1990, 26(5): 49-54.
- [6] OKAMOTO H. Cu-Ti (copper-titanium)[J]. Journal of Phase Equilibria, 2002, 26(6): 549-550.
- [7] SHIUE R K, WU S K, CHAN C H. The interfacial reactions of infrared brazing Cu and Ti with two silver-based braze alloys[J]. Journal of Alloys and Compound, 2004, 372(1/2): 148-157.
- [8] LI J H, LIN R Y. Active joining of Ti-6Al-4V with electroplated Cu thin film[J]. Mater Sci Eng A, 2004, 381(1/2): 39-50.
- [9] KUNDU S, GHOSH M, LAIK A, BHANUMURTHY K. Diffusion bonding of commercially pure titanium to 304

- stainless steel using copper interlayer[J]. Mater Sci Eng A, 2005, 407(1/2): 154–160.
- [10] BATENI M R, ASHRAFIZADEH F, SZPUNAR J A, DREW R A L. Improving the tribological behavior of copper through novel Ti-Cu intermetallic coatings[J]. Wear, 2002, 253(5/6): 626–639.
- [11] FABRITSIEV S A, ZINKLE S J, SINGH B N. Evaluation of copper alloys for fusion reactor divertor and first wall componets[J]. Journal of Nuclear Materials, 1996, 233/237(1): 127–137.
- [12] LI Jian-kang, YANG Yan-qing, YUAN Mei-ni, LUO Xian, LI Li-li. Effect of properties of SiC fibers on longitudinal tensile behavior of SiC_f/Ti-6Al-4V composites[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2008, 18(3): 523–530.
- [13] BARIN I. 纯物质热化学数据手册[M]. 程乃良, 译. 北京: 科学出版社, 2003: 1674.
- BARIN I. Thermochemical data of pure substances[M]. CHENG Nai-niang, transl. Beijing: Science Press, 2003: 1674.
- [14] ARITA M, KINAKA R, SOMENO M. Application of the metal-hydrogen equilibration for determining thermodynamic properties in the Ti-Cu system[J]. Metallurgical Transactions A, 1979, 10(5): 529–34.
- [15] 吕祥鸿. SiC连续纤维增强Ti 基复合材料的界面扩散行为研究[D]. 西安: 西北工业大学, 2006.
- LÜ Xiang-hong. Study on the interfacial diffusion behavior of SiC continuous fiber reinforced Ti-matrix composites[D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2006.

(编辑 龙怀中)