

两种不同涂层的 Ti 纤维增强 TiAl 基复合材料^①

何贵玉 胡世平 储双杰 李烈凤

(西北工业大学 401 教研室, 西安 710072)

张太贤 蔡学章

(西北有色金属研究院, 西安 710076)

摘 要 研究了涂覆单一涂层 Y_2O_3 或 Al_2O_3 的 Ti 纤维增强 γ -TiAl 基复合材料的界面和性能。运用物理气相沉积法在 Ti 纤维表面涂覆 Y_2O_3 或 Al_2O_3 涂层后, 然后用类似箔叠法制得 $Ti/Y_2O_3/\gamma$ -TiAl 和 $Ti/Al_2O_3/\gamma$ -TiAl 复合材料。复合材料的弯曲强度从 449 MPa 提高到 562 MPa ($Ti/Y_2O_3/\gamma$ -TiAl) 或 573 MPa ($Ti/Al_2O_3/\gamma$ -TiAl), 而且高于纯 Ti 纤维增强 TiAl 基复合材料的弯曲强度。纤维与基体间的界面反应层厚度由 30 μm (Ti/γ -TiAl) 减少为 14 μm ($Ti/Y_2O_3/\gamma$ -TiAl) 或 20 μm ($Ti/Al_2O_3/\gamma$ -TiAl)。

关键词 Ti 纤维 TiAl 基复合材料 Y_2O_3 涂层 Al_2O_3 涂层

金属间化合物由于它的有序结构及原子间金属键和共价键的共存, 及其高温性能介于高温合金与陶瓷之间等特点, 而倍受人们重视, 并在研究中取得了很大的进展。相比之下, AB 型(如 TiAl、FeAl、NiAl) 的塑性未取得重大突破, 其高温蠕变和持久强度也没有超过高温合金。因此, 目前国外在金属间化合物研究领域, 一方面开始研制可在 1 000 $^{\circ}C$ 以上工作的新型金属间化合物; 另一方面是发展金属间化合物基复合材料, 纤维增强 TiAl 基复合材料^[1, 2]。

纤维增强金属间化合物基复合材料存在的问题是纤维和基体间热膨胀系数不匹配、化学不相容及纤维与基体间的化学反应。为此, 本文研究了 Y_2O_3 和 Al_2O_3 涂层 Ti 纤维单向增强 TiAl 基复合材料的界面和性能^[3]。

1 实验内容与方法

实验用 Ti 纤维直径为 200 μm , 采用 DMD-50 型光学镀膜机在 Ti 纤维表面上涂覆

2.5 μm 厚的 Y_2O_3 或 Al_2O_3 ^[4]。用真空自耗炉将 TiAl 铸锭(d 90 mm $\times$ 110 mm) 重熔 2 次, 经 1 070 $^{\circ}C$ 真空退火 72 h, 沿轴向线切割成 0.5 mm 薄片。采用类似箔叠纤维法沿 TiAl 片长度方向把纤维铺在 TiAl 片上, 多层叠加, 经真空热压成多层状的 Ti 纤维增强 γ -TiAl 基复合材料。其工艺参数: 1 200 $^{\circ}C$ 真空热压 2.5 h, 压力 10 MPa, 真空室压力 1.33×10^{-2} Pa, 然后沿其长度方向切成 40 mm $\times$ 4 mm $\times$ 3 mm 的 3 点弯曲试样。

Ti 纤维拉伸强度和复合材料的抗弯强度测试在 Instron-1196 型万能试验机上进行。纤维拉伸试样的格距为 100 mm, 拉伸速度为 1 mm/min。3 点弯曲试样的跨距 30 mm, 压头位移速度为 0.2 mm/min。不同条件下, 均取 10 个试样强度的平均值作为该条件下的强度值。利用光学显微镜及 JXA-840 型扫描电镜测量纤维涂层厚度, 观察组织及断口形貌。再用 D/MAX-3C 自动 X 射线衍射仪进行界面相结构分析, 用 H-800 透射电镜观察位错组态, 用 PHI-600 型俄歇谱仪测定复合材料界面成分及分布等。

① 国家自然科学基金(59281002)和航空科学基金(91G53114)资助项目 收稿日期: 1995-08-24; 修回日期: 1995-10-28
何贵玉, 男, 55 岁, 副教授

2 实验结果分析及讨论

2.1 涂层对 Ti 纤维性能的影响

在扫描电镜下测定 Y_2O_3 或 Al_2O_3 涂层 Ti 纤维剪切断口上的涂层厚度约 $2.5\mu m$ 。经涂覆 Y_2O_3 或 Al_2O_3 的 Ti 纤维与纯 Ti 纤维相比, 其强度与延伸率总体来讲变化不大(表 1), 即涂层对 Ti 纤维力学性能无明显影响。这主要是纯 Ti 纤维在成材后进行 $700\text{ }^{\circ}C$ 再结晶退火, 后经过表面清洗, 在 $300\text{ }^{\circ}C$ 进行涂覆处理, 其内部组织尚无变化, 而纤维表面损伤甚微, 数据的少许分散性也与其表面在涂覆过程中形成缺陷的随机性有关。

表 1 Ti 纤维与涂层 Ti 纤维的拉伸性能比较

纯 Ti 纤维		涂 Y_2O_3 的 Ti 纤维		涂 Al_2O_3 的 Ti 纤维	
$\bar{\sigma}_b$ /MPa	$\bar{\delta}$ / %	$\bar{\sigma}_b$ /MPa	$\bar{\delta}$ / %	$\bar{\sigma}_b$ /MPa	$\bar{\delta}$ / %
415	18	415	17	405	17

2.2 涂覆 Y_2O_3 或 Al_2O_3 的 Ti 纤维增强 TiAl 基复合材料界面

图 1 表明分别涂覆 Al_2O_3 和 Y_2O_3 的 Ti 纤维增强 TiAl 基复合材料的显微组织, 即有明显的界面反应层。经 X 射线衍射仪分析发现, 界面上生成了 TiAl 或 Ti_3Al 、 Ti_2Al 相(图 2)。在高温真空热压条件下, 由于涂层不够致密, 界面两侧的基体和纤维仍然相互发生化学反应, 即 Ti 原子与 Al 原子相互扩散形成了近基

体 γ -TiAl 一侧富 Ti 贫 Al, 且随着界面距离不同, 其富 Ti 贫 Al 不同, 而出现了 Ti_3Al 、TiAl 相区。在靠近 Ti 纤维一侧, Al 扩散到处于 β -Ti 的纤维表面, 在随后的冷却中析出了 Ti_3Al 或形成了 α -Ti 和 Ti_3Al 相区。另一方面, 在高温高压下, Al_2O_3 (或 Y_2O_3) 已起不到理想的保护作用, 在 $1200\text{ }^{\circ}C$ 发生分解, 分解后的氧原子就主要偏聚于 Ti 纤维表面形成氧化物, 这在俄歇谱成分分布曲线(图 3)或激光拉曼谱上

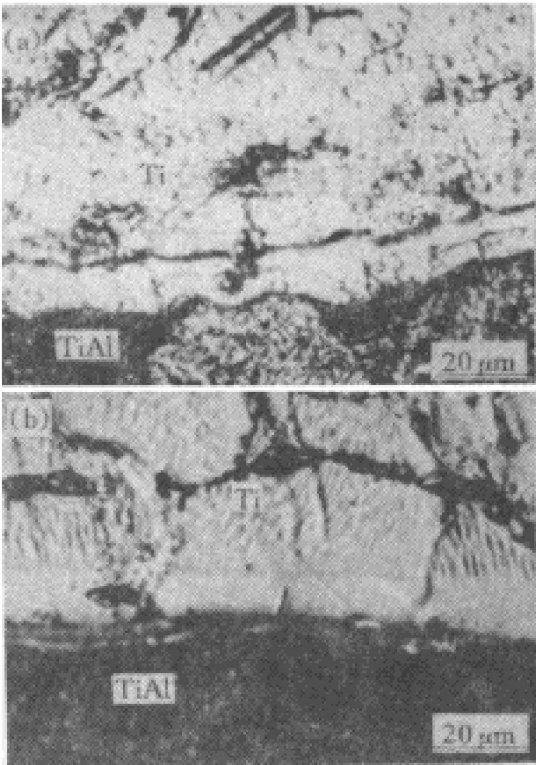


图 1 Ti/TiAl 复合材料的显微组织
(a) —涂覆 Al_2O_3 ; (b) —涂覆 Y_2O_3

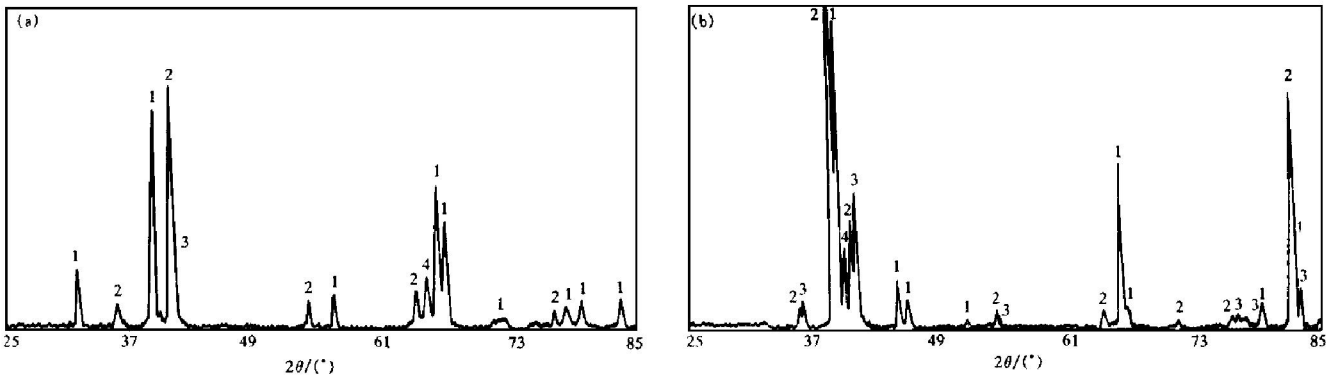


图 2 Ti/TiAl 复合材料界面 X 射线衍射谱
(a) —涂覆 Al_2O_3 ; (b) —涂覆 Y_2O_3 ; 1—TiAl; 2—Ti; 3— Ti_3Al ; 4— Ti_2Al

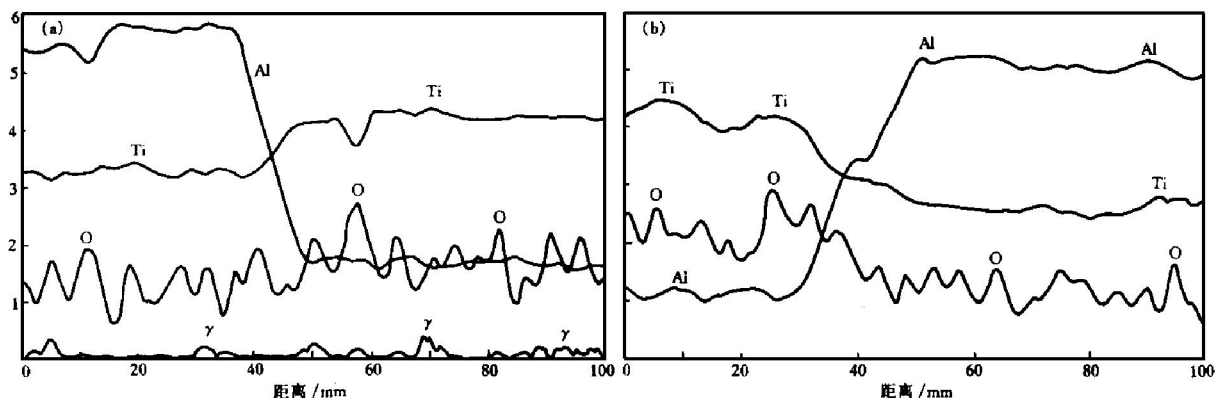


图3 Ti/TiAl复合材料界面俄歇谱

(a) —涂覆 Y_2O_3 ; (b) —涂覆 Al_2O_3

得到证实,也与文献[5]的结论相一致。

从金相组织和俄歇谱综合分析可知,涂覆 Y_2O_3 的界面反应层厚度约为 $14\mu m$,涂覆 Al_2O_3 的Ti纤维增强TiAl基复合材料的界面反应层厚度约为 $20\mu m$,前者比后者的界面层厚度小,即 Y_2O_3 有好的稳定性或扩散阻挡层作用。涂层Ti纤维增强的TiAl基复合材料比未涂层的界面反应层厚度^[6]为小。界面上 Ti_3Al 的生成,致使界面附近的 γ -TiAl 细化,使基体组织更加片层化。另外,透射电镜分析可见,近基体一侧片层组织与位错的交互作用(图4),是复合材料强化的重要机制。

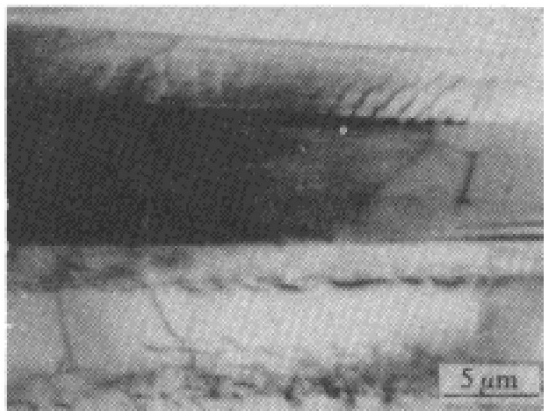


图4 近界面基体一侧片层组织中的位错

2.3 涂覆 Y_2O_3 或 Al_2O_3 的Ti纤维增强TiAl基复合材料性能的变化

表2表示出单相 γ -TiAl、涂覆 Y_2O_3 或 Al_2O_3 的Ti纤维增强TiAl基复合材料的弯曲

强度及弯曲挠度。由表2可见,涂覆 Y_2O_3 或 Al_2O_3 的Ti纤维增强TiAl基复合材料的弯曲强度均比 γ -TiAl 的提高,弯曲挠度变化不大。

性能的提高应归结于纤维的桥接作用和对裂纹萌生及其扩展的钝化作用,使复合材料经过多次局部断裂而不易发生整体破坏,导致破坏应变增加,提高了材料的强度。

其次,复合材料的性能与界面性质紧密相关。靠近界面侧出现了 γ 相和 γ/α_2 相双态组织,组织细化作用及第二相与位错的交互作用都有利于复合材料强度的提高。

此外,在富Ti的 γ -TiAl中,多余的Ti原子占据Al原子亚点阵,增加了Ti原子周围的Ti-Ti原子的配位数,使部分原来存在于 $\langle 110 \rangle$ 方向的Ti-Ti间的电子吸引到 $\langle 101 \rangle$ 方向的Ti-Ti原子间来,从而提高了电荷分布的对称性,Peierls应力趋于对称平缓,使轴比 c/a 趋于1,大大降低普通位错与超位错间的差别,有利于塑性改善^[7]。在 α_2 - Ti_3Al 相区,由于 α_2 相比 γ 相对间隙原子有更大的固溶度,因而一定量的 α_2 相可以使原固溶于 γ 相中大部分间隙原子重新分布在 α_2 相内,使 γ 相内的 c/a 进一步下降,对称性提高,增加了超位错的可动性^[8]。但在复合材料形成过程中,由于TiAl塑性变形较差,即使在热压之后,界面结合并非处处完整,偶尔可见到界面上小的孔洞(图5),这些缺陷成了材料承受外力变形时的高应力集中区,降低了材料的强度和塑性。在界面局部

脆性层内, 首先出现裂纹, 而且脆性层裂纹随其厚度增大而增大, 当裂纹具有一定长度时, 裂纹迅速扩展, 使纤维和基体几乎同时发生断裂。尽管复合材料的断口和 γ -TiAl 的断口形貌不同(图 6), 却同属于解理断裂。

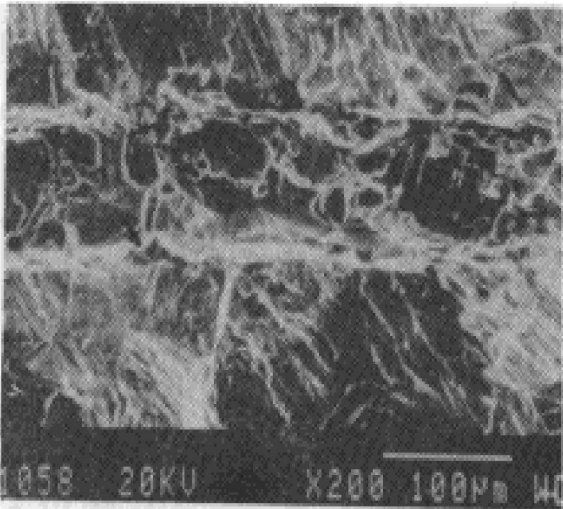


图 5 Ti/TiAl 复合材料中的缺陷

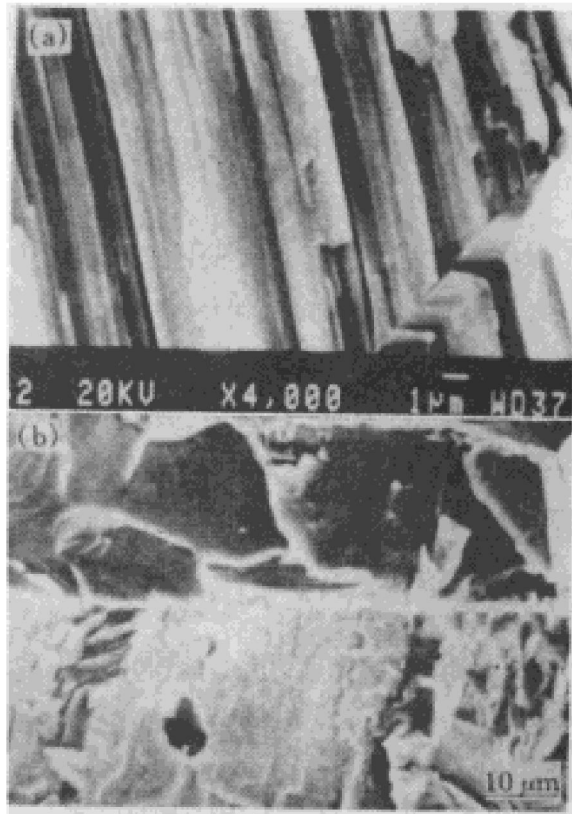


图 6 不同材料的扫描断口形貌
(a) 单相 γ -TiAl;
(b) Ti/TiAl 复合材料

表 2 不同材料的弯曲性能

γ -TiAl		Ti/TiAl		Ti/TiAl	
σ_{bb}	f	σ_{bb}	f	σ_{bb}	f
/MPa	/mm	/MPa	/mm	/MPa	/mm
450	0.40	562	0.35	573	0.36

3 结论

- (1) 涂覆 Y_2O_3 或 Al_2O_3 的 Ti 纤维增强 TiAl 基复合材料的界面均存在化学反应, 主要生成 Ti_3Al 相。
- (2) 涂覆 Y_2O_3 或 Al_2O_3 的 Ti 纤维与 TiAl 间的界面反应层厚度分别为 $14\text{ }\mu\text{m}$ 或 $20\text{ }\mu\text{m}$, 涂层纤维与基体间的界面反应层厚度均小于纯 Ti 纤维与基体间的界面层厚度($30\text{ }\mu\text{m}$), Y_2O_3 有较好的稳定性和扩散障碍作用。
- (3) 两种不同涂层 Ti 纤维增强 TiAl 基复合材料的弯曲强度均比未涂层的 Ti 纤维复合材料的 449 MPa 高, 涂覆 Y_2O_3 的 Ti 纤维复合材料提高到 562 MPa , 涂覆 Al_2O_3 的提高到 573 MPa 。
- (4) 复合材料的断口形貌与 γ -TiAl 的不同, 但仍为解理断裂。

参考文献

1 仲增墉, 叶恒强主编. 见: 金属间化合物—全国首届高温结构金属间化合物学术论文集. 北京: 机械工业出版社, 1992: 1- 9.

2 Sorensen Jim. In: Darolta R *et al* ed, Structural Intermetallics. The Minerals, Metals and Materials Society , 1993: 717- 726.

3 Clyne T W, Watson M C. Composites Science and Technology, 1991, 42: 25- 55.

4 Deve H E *et al.* Acta Metall Mater, 1990, 38(8): 1491.

5 Misra AJAY K. Metall Trans A, 1991, 22A: 715- 721.

6 胡世平, 何贵玉等. 稀有金属材料与工程, 1994, 23(3): 23- 26.

7 Greenberg B A. Scripta Metall, 1989, 23(5): 631.

8 Kawabata T *et al.* Metall Trans A, 1993, 24A: 141.

- Metals Park, OH, 1973.
- 12 Desai P D. J Phys Chem Ref Date, 1987, 16(1): 109.
- 13 Xu J H *et al.* Phys Rev B, 1987, 36(8): 4187.
- 14 Carlsson A E, Sanchez J M. Solid State Commun, 1988, 65(6): 52.

DEBYE TEMPERATURE AND PHYSICAL PROPERTIES OF Ni_3Al

Zhang Yingjiu, Xie Youqing, Li Weimin, Tang Renzheng, Gao Kunyuan, Lü Weijie

*Department of Materials Science and Engineering,
Central South University of Technology, Changsha 410083*

ABSTRACT The Debye temperature (Θ_D) of intermetallic compound Ni_3Al has been determined as 550 K by two X-Ray diffraction ways. The cohesive energy, formation heat, bulk modulus of elasticity and the curve of specific heat and linear coefficient of thermal expansion as a function of temperature have been calculated, using the newly developed potential function of interactions of many atoms in solids and by measuring Debye temperature of Ni_3Al alloy.

Key words Ni_3Al X-Ray diffraction Debye temperature physical properties

(编辑 朱忠国)

(上接 113 页)

TiAl MATRIX COMPOSITES REINFORCED BY Ti-FIBER COATED WITH Y_2O_3 OR Al_2O_3

He Guiyu, Hu Shiping, Chu Shuangjie, Li Liefeng

Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072

Zhang Taixian, Cai Xuezhong

Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710076

ABSTRACT The interface and properties of γ -TiAl intermetallic matrix composites reinforced by single Y_2O_3 or Al_2O_3 coat Ti-fiber were investigated. The surfaces of Ti-fibers were coated with Y_2O_3 or Al_2O_3 by physical vapor deposition (PVD), then the $\text{Ti}/\text{Y}_2\text{O}_3/\gamma\text{-TiAl}$ or $\text{Ti}/\text{Al}_2\text{O}_3/\gamma\text{-TiAl}$ composites were prepared by near lamination. The results indicate that the bending strength of the composites not only increases from 449 MPa to 562 MPa ($\text{Ti}/\text{Y}_2\text{O}_3/\gamma\text{-TiAl}$) or 573 MPa ($\text{Ti}/\text{Al}_2\text{O}_3/\gamma\text{-TiAl}$), but also is larger than that of TiAl matrix composites reinforced by pure Ti-fiber. The thickness of interface of fiber matrix decreases from 30 μm ($\text{Ti}/\gamma\text{-TiAl}$) to 14 μm ($\text{Ti}/\text{Y}_2\text{O}_3/\gamma\text{-TiAl}$) or 20 μm ($\text{Ti}/\text{Al}_2\text{O}_3/\gamma\text{-TiAl}$).

Key words Ti-fiber TiAl matrix composite Y_2O_3 coat Al_2O_3 coat

(编辑 黄劲松)