

SiC 纤维增强 Ti-Al 金属间化合物基复合材料的界面反应

张 迪, 孙彦波, 赵业青, 李焕喜, 马朝利

(北京航空航天大学 材料科学与工程学院 空天材料与服役教育部重点实验室, 北京 100191)

摘 要: 金属 Ti 箔-纤维-金属 Al 箔经过自蔓延燃烧反应和扩散反应过程生成连续 SiC 纤维增强 Ti-Al 金属间化合物基复合材料。结果表明: 该复合材料基体是层状分布的 $TiAl_3$, $TiAl_2$, $TiAl$, Ti_3Al , α -Ti 相和少量纯 Ti 相, SiC/基体的界面反应和 Ti/Al 反应同时发生, 利用背散射电子(BSE)、能谱(EDS)分析界面的形貌和元素分布。SiC/基体界面处的主要反应产物是 Ti, Si 和 C 的化合物, 反应层中 Al 元素含量少; 在富 Ti 的 α -Ti 及 Ti_3Al 层中的 SiC 与基体界面反应层厚度大于富 Al 的 $TiAl_3$ 和 $TiAl_2$ 层中的 SiC 与基体界面反应层厚度; Ti_3Al 中的 SiC/基体界面层分为两层, 反应产物包括 TiC, $Ti_5Si_3C_x$, $Al_4C_3Si_x$, Ti_3AlC 和 Ti_2AlC 等。

关键词: Ti-Al 金属间化合物基复合材料; SiC 纤维; 界面反应; 微叠层结构

中图分类号: TG 146.23

文献标志码: A

Interface reaction of SiC fibers reinforced Ti-Al intermetallic-matrix composites

ZHANG Di, SUN Yan-bo, ZHAO Ye-qing, LI Huan-xi, MA Chao-li

(Key Laboratory of Aerospace Materials and Performance, Ministry of Education,
School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China)

Abstract: Continuous SiC fibers reinforced Ti-Al intermetallic-matrix composites were prepared from Ti, Al foils and SiC fibers through self-propagating combustion reaction and diffusion reaction. The microstructure and elemental distributions in the interfacial reaction layer were examined with backscattered electron(BSE), energy dispersive spectrometer(EDS). The results show that the phases in lamellar matrix were $TiAl_3$, $TiAl_2$, $TiAl$, Ti_3Al , α -Ti and pure titanium. The SiC/matrix interfacial reaction occurred simultaneously along with the reaction of Ti/Al. The main interfacial products are the compounds of Ti, Si and C elements. The content of Al element is limited in the interfacial reaction zone. The SiC/matrix reaction layer in the titanium riched phase is thicker than the reaction layer in the aluminum riched phase. The reaction layer in Ti_3Al is divided into two layers. Complex compounds as TiC, $Ti_5Si_3C_x$, Ti_3AlC and $Al_4C_3Si_x$ are speculated to be the interfacial diffusion products.

Key words: Ti-Al intermetallic-matrix composites; SiC fibers; interfacial reaction; micro-lamellar structure

Ti-Al 金属间化合物具有低密度、高比强度、高比刚度及高抗氧化性等优点, 是重要的高温结构材料。使用连续 SiC 纤维增强 Ti-Al 金属间化合物, 可以进一步提高其强度、刚度、蠕变抗力和断裂韧性。但是, 在复合材料的制备和高温服役过程中, SiC 纤维和 Ti-Al 基体之间会发生界面反应, 使 SiC 纤维损伤, 在

界面处生成脆性相, 这些脆性相成为裂纹源并使界面的稳定性降低, 材料性能急剧下降^[1]。因此, 需要对复合材料的界面反应产物及其生成机制进行分析, 以利于采取有效措施, 阻止或减少界面反应。本文作者介绍一种新的连续 SiC 纤维增强 Ti-Al 金属间化合物基复合材料制备方法, 并且研究制备过程中产生的界

面反应。为了便于分析界面反应的产生,首先分析了复合材料的形貌和基体相组成。

1 实验

本研究所用的增强体连续 SiC 纤维是日本碳公司生产的 Nicalon 纤维,直径约为 10~15 μm 。实验所用的 Ti 箔和 Al 箔的厚度分别是 50 μm 和 27 μm ,纯度为 99.9%。

制备前,先把每 500 根拧成一束的 SiC 纤维真空封入石英管中,在 800 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下预处理 2 h,以去除纤维表面的粘合物,使纤维可以单根分开。复合材料的制备过程如下(见图 1):根据设定好的纤维含量比,依照一定次序把 Ti 箔、Al 箔和 SiC 纤维铺叠于模具中, SiC 纤维单一取向,模具紧固后置于真空环境中,在 950 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下烧制 0.5 h,对烧制后的试样进行真空热压,热压的条件是 950 $^{\circ}\text{C}$ 、22 MPa、80 min。部分试样在 1 000 $^{\circ}\text{C}$ 下烧制 5 h 后在 1 000 $^{\circ}\text{C}$ 、34 MPa、4 h 条件下热压作为对比以研究界面反应的产生。

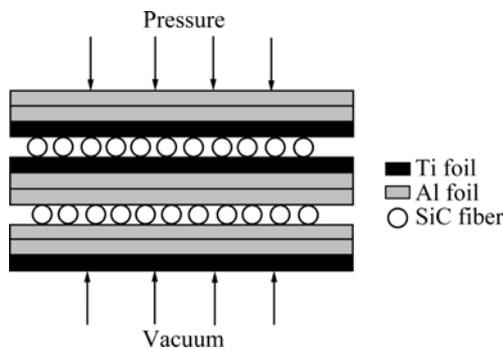


图 1 SiC/Ti-Al 复合材料的制备过程示意图

Fig.1 Schematic diagram of preparation method

沿垂直于 SiC 纤维方向切下样品,打磨抛光后,利用 JXA-8100 电子探针(EPMA)、能谱(EDS)和 D/max X 线衍射(XRD)分析复合材料形貌,相组成以及界面的形貌和元素分布。

2 结果与分析

2.1 复合材料的形貌和基体相组成分析

图 2(a)所示为 SiC/Ti-Al 复合材料垂直于纤维方向横截面的背散射电子形貌图(BEI)。由图 2(a)可以看出, SiC 纤维和基体以及基体箔之间都形成了良好的固

结。一些纤维存在于颜色浅的相中,另一些存在于颜色深的相中。图 2(b)所示为图 2(a)的局部放大图,放大后可以清楚看到微米级层状分布的各相以及暗色相中存在的孔洞。结合图 3 的 X 线衍射(XRD)分析结果和表 1 的 EDS 点分析结果,可以得出,复合材料基体中层状分布的相从颜色深到浅分别是 TiAl_3 , TiAl_2 ,

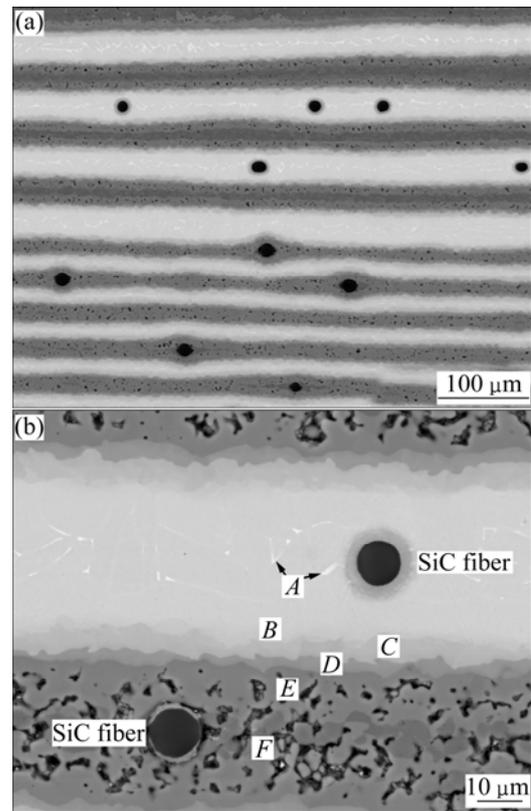


图 2 SiC/Ti-Al 复合材料的断面形貌

Fig.2 BEI micrographs of cross section of composites: (a) Lower magnified; (b) Higher magnified

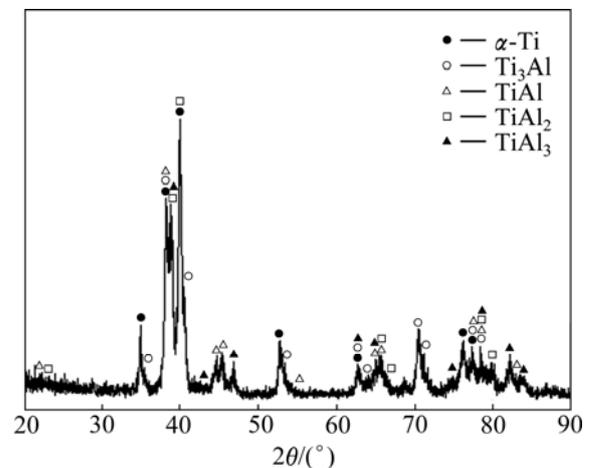


图 3 SiC/Ti-Al 复合材料的 XRD 谱

Fig.3 XRD spectrum of cross section of composites

表 1 SiC/Ti-Al 复合材料基体相的 EDS 点分析

Table 1 EDS analysis of point in matrix shown in Fig.2(b) (molar fraction, %)

Point	Ti	Al	Possible phase
A	100.0	0	Pure titanium
B	95.1	4.9	α -Ti
C	74.3	25.7	Ti ₃ Al
D	48.5	51.5	TiAl
E	35.6	64.4	TiAl ₂
F	27.3	72.7	TiAl ₃

TiAl, Ti₃Al, α -Ti 相以及残留的纯 Ti。最初铺叠于 Ti 箔间的纤维反应后存在于 α -Ti 相中, 最初铺叠于 Al 箔间的纤维反应后存在于 TiAl₃ 或 TiAl₂ 相中。

层状相的形成经历了固固扩散反应和自蔓延燃烧反应两个过程。CHE 等^[2]的研究表明, 当加热铺叠好的样品时, Ti 原子向 Al 箔方向扩散, 而 Al 原子反之, 最先在界面处发生 Ti 和 Al 之间的固固扩散反应。在低于 Al 的熔点时, Al 在 Ti 中的扩散速率比 Ti 在 Al 中的扩散速率略大, 同时, Ti 在 Al 中的固溶度远小于 Al 在 Ti 中的固溶度, 因而, Al 是主要的扩散组元^[3-4], 固固扩散反应的产物是 TiAl₃ 相。当温度升高至 Al 的熔点以上时, Al 箔熔化, 液 Al 浸润 Ti 箔, Ti 和 Al 之间非扩散控制的自蔓延燃烧反应开始, 反应剧烈, 放出大量的热, 随着温度不断升高, 熔化的铝迅速耗尽, 这个过程的产物依然是 TiAl₃^[3]。自蔓延燃烧反应之后, 扩散反应接着进行, TiAl₃ 相中的 Al 原子继续向剩余的 Ti 箔扩散, Ti 原子沿相反方向扩散。根据 Ti-Al 两相相图, 随着扩散的进行, TiAl₂, TiAl, Ti₃Al 和 α -Ti 逐渐在界面层出现, 这些相以微米级的层状分布, 如图 2(b)所示。由于扩散并不充分, 依然残存一些纯 Ti。

在 TiAl₃ 和 TiAl₂ 相中存在一些孔洞, 这些孔洞的产生可能有两个原因: 一是柯肯达尔效应^[5], 在实验温度下, Ti 原子的扩散速度比 Al 的扩散速度慢, Ti 在 Al 中的固溶度远小于 Al 在 Ti 中的固溶度, 随着扩散的进行, 孔洞产生; 二是因为 Al 箔的融化, 液 Al 在压力的作用下游离分散, 从而在扩散凝固后产生孔洞。这些孔洞需要进行进一步的研究以去除。

2.2 SiC/基体界面层的微观结构和元素分布分析

图 4(a)、5(a)和 6(a)是纤维/基体界面的 BEI 形貌图, 相应的 EDS 线扫描图谱分别如图 4(b)、5(b)和 6(b)所示。图 4 和图 6 所示为 950 °C 下制备的试样界面的

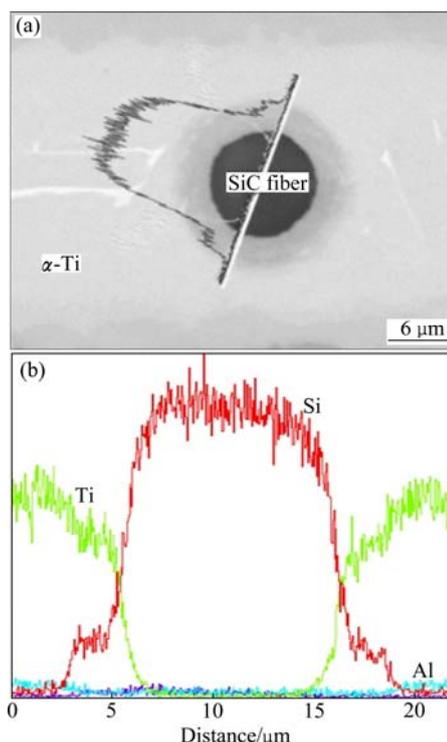


图 4 SiC/ α -Ti 界面反应层的 BE 像(a)和 EDS 线扫描谱(b)
Fig.4 BE image (a) and EDS line scanning curves (b) of interfacial reaction zone in α -Ti phase

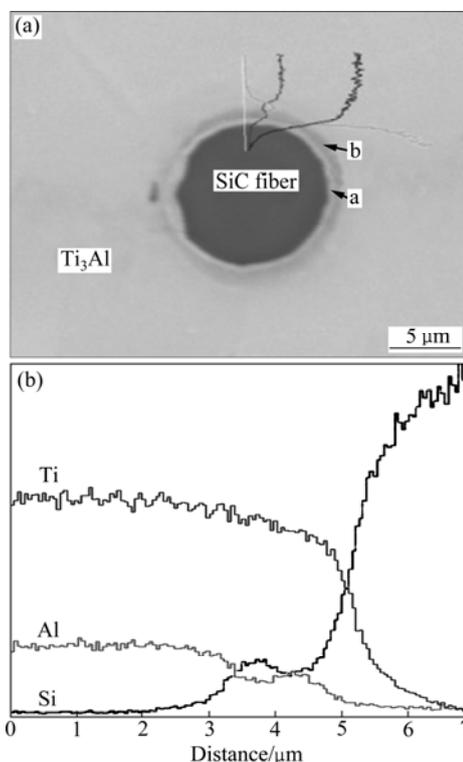


图 5 SiC/ Ti₃Al 界面反应层的 BEI 图(a)和 EDS 线扫描图谱(b)
Fig.5 BEI macrograph (a) and EDS line analysis result (b) of interfacial reaction zone in Ti₃Al phase

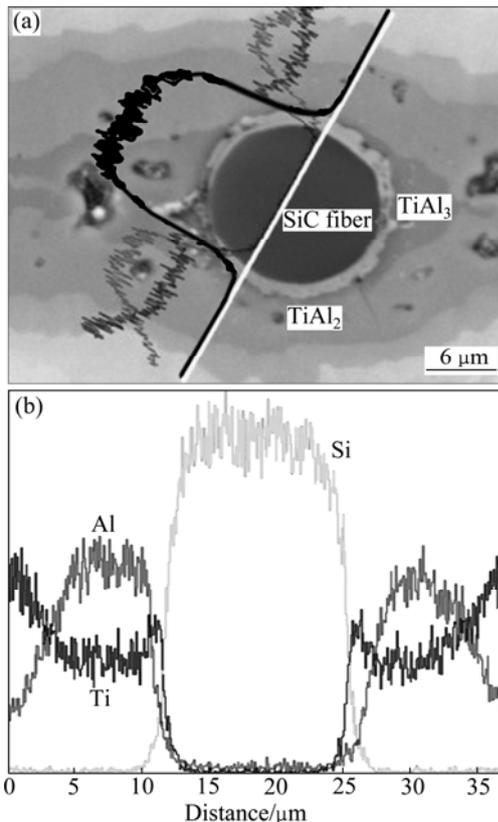


图6 SiC/TiAl₃(TiAl₂)界面反应层的BEI图(a)和EDS线扫描曲线(b)

Fig.6 BEI macrograph (a) and EDS line analysis result (b) of interfacial reaction zone in TiAl₃ and TiAl₂ phases

分析结果, 图5所示为1 000 °C下制备的试样的界面分析结果。从BEI图片中可以看到纤维与基体之间明显的界面反应层, EDS线分析曲线显示了Si, Ti和Al在界面层中的元素含量变化趋势, 3种元素的扩散都表现出下坡扩散的特征。虽然EDS未能准确测量C元素的含量变化, 但是C原子也参与了界面层的扩散反应。

图4(a)中的基体是 α -Ti, 界面是单一的一层; 图5(a)中的基体是Ti₃Al, 界面层分成a、b两层; 图6(a)中的基体是TiAl₃和TiAl₂, 界面和前两者都不同。为了解释这些现象, 进行如下的分析:

1) SiC/基体的界面反应是和Ti/Al之间的扩散和自蔓延燃烧反应同时发生;

2) C原子的直径比较小, 比Si原子的扩散速度快($d_C=0.0914\text{ nm}$, $d_{Si}=0.1320\text{ nm}$), 根据动力学和热力学分析, C与Ti反应生成TiC: $\text{Ti}+\text{C}\rightarrow\text{TiC}^{[6]}$;

3) Si原子扩散至TiC区域, 和Ti和TiC反应形成Ti₅Si₃C_x: $\text{Ti}+\text{Si}+\text{TiC}\rightarrow\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_x^{[6]}$;

4) Al原子并不显著地参与反应, 只有当Al原子

扩散至纤维近处时可能形成复杂的化合物^[6]。

因此, 当扩散至Ti的Al原子较少, 纤维处于基体 α -Ti中时, 界面反应主要是Ti、C和Si原子的反应, 界面反应产物可能是TiC和Ti₅Si₃C_x的混合物, 两者均匀的混合在一起, 形成单一的界面层。

当扩散至Ti箔的Al原子较多, 使纤维周边基体是Ti₃Al时, 界面反应表现为Ti, Si, C和Al原子之间的反应。这些原子之间的反应比较复杂, Ti、C、Si原子反应生成TiC和Ti₅Si₃C_x, 根据Al/Ti/C三元相图, Al可能与生成的TiC反应生成Ti₃AlC和Ti₂AlC等化合物, 同时, Al占据Si原子的晶格位置^[7], 因此, 在图5中a层处Al的含量出现一个峰值, 被占据晶格位置的Si向基体的方向继续扩散, 因此, 在b层中Si含量出现一个峰值。由此, 界面层被分为两层。

比较图4(a)和6(a)中的纤维/基体界面, 可以发现, 位于富Ti相中的界面层比位于富Al相中的界面层厚。MARTINEAU等^[8]的研究表明, Al原子在SiC/基体界面扩散的速率较小, Al原子并不显著地参与反应, 当富Al贫Ti的TiAl₃和TiAl₂相作为基体的时候, 界面层就相对较薄, 如图6(a)所示。同时, SiC/Al界面反应伴随着Ti/Al界面扩散反应和自蔓延燃烧反应的进行而进行。根据WEN等^[9]的研究, Al/SiC界面反应时首先出现的产物是Al₄C₃Si_x。在图6(a)的界面层中, Ti元素的含量比Al元素的含量高, Ti与SiC的反应是显著的, 于是界面层应该是TiC, Ti₅Si₃C_x, Al₄C₃Si_x, Ti₃AlC和Ti₂AlC等的混合物。

从这些现象可知, 如果在制备复合材料前, 将SiC纤维表面涂覆一层Al涂层, 可以有效地阻碍纤维与基体之间的界面反应, 从而有效地控制界面反应层的厚度。界面层产物的确定需要探索其他的测试方法。

3 结论

1) 制备的SiC纤维增强Ti-Al金属间化合物基复合材料基体呈现微叠层结构。基体中层状分布的相是TiAl₃, TiAl₂, TiAl, Ti₃Al, α -Ti和残留的纯Ti, 层状相的形成经历了固固扩散反应和自蔓延燃烧反应两个过程。

2) SiC/基体界面反应和Ti/Al界面反应同时发生, SiC/基体界面处的主要反应产物是Ti, Si和C的化合物。反应层中Al含量少。在富Ti的 α -Ti及Ti₃Al层中的SiC与基体界面反应层厚度大于富Al的TiAl₃, TiAl₂层中的SiC与基体界面反应层厚度。Ti₃Al中的SiC/基体界面层分为两层。根据分析, TiC, Ti₅Si₃C_x,

$Al_4C_3Si_x$, Ti_3AlC , Ti_2AlC 等化合物可能是界面反应产物。

致谢

本实验获得科技部国际合作项目(2010DFA51650)的支持,部分实验在西北工业大学周万成教授实验室完成。在此表示感谢。

REFERENCES

- [1] LÜ Xiang-hong, YANG Yan-qing, MA Zhi-jun. Kinetics and mechanism of interfacial reaction in SCS-6 SiC continuous fiber-reinforced Ti-Al intermetallic matrix composites [J]. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2006, 16(1): 77-83.
- [2] CHE H C, FAN Q C. Microstructural evolution during the ignition/quenching of pre-heated Ti/3Al powders [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 475: 184-190.
- [3] FU E KY, RAWLINQS R D, MCSHANE H B. Reaction synthesis of titanium aluminides [J]. *J Mater Sci*, 2001, 36: 5537.
- [4] YANG Bing. Manufacturing of TiAl based alloy through element powder process [J]. *Powder Metallurgy Technology*, 1999, 17(4): 286-290.
- [5] GERMAN R M. Sintering theory and practice [M]. New York: Jone Wiley and Sons Inc., 1996: 197-201.
- [6] SILVAIN J F, BIHR J C, LEPETITCORPS Y. EPMA and XPS studies of TiAl-SiC interfacial chemical compatibility [J]. *Composites A*, 1996, 27: 691-695.
- [7] ZHANG Guo-xing, KANG Qiang, LI Ge-ping. Interfacial reaction of SiC_f reinforced Ti-48Al-1.5Mn matrix composite [J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 39(3): 329-331.
- [8] MARTINEAU P, PAILLER R, LAHAVE M. SiC filament/titanium matrix composites regarded as model composites II: Fiber/matrix chemical interactions at high temperature [J]. *Journal of Materials Science*, 1984, 19: 2749-2770.
- [9] HUANG Wen, XIE Xu, XIA Yuan-ming. An experimental study on the in situ strength of SiC fiber in unidirectional SiC/Al composites [J]. *Composites A*, 2003, 34: 1161-1166.

(编辑 刘华森)