

SiC_f/TC17 复合材料界面热稳定性及元素扩散机理*

张旭 王玉敏 雷家峰 杨锐

(中国科学院金属研究所, 沈阳 110016)

摘要 采用磁控溅射先驱丝法并结合真空热压技术制备 SiC_f/TC17 复合材料, 并在 973, 1023, 1073 和 1123 K 进行长时热暴露实验. 结果表明, 在热压和热暴露过程中, 界面附近的元素扩散形式主要为化学反应和浓度梯度导致的界面互扩散, 以及基体相变扩散. 化学反应扩散是 C 和 Ti 扩散的主要动力, 也是反应层形成和长大的原因; 原子浓度梯度使 Si, Al, Mo, Cr, Zr 和 Sn 在 C 层/反应层界面进行下坡扩散, 但扩散程度有限; 基体相变扩散使 Al 向 α 相偏聚, Mo 和 Cr 向 β 相偏聚, Sn 向 Ti₃AlC 偏聚, 同时使这些元素的界面互扩散受到抑制. 界面热稳定性研究表明, SiC_f/TC17 复合材料的反应层长大激活能为 138 kJ/mol, 该材料界面在 973 K 及以下温度是长时稳定的.

关键词 钛基复合材料, SiC 纤维, 界面反应, 元素扩散, 相变

中图分类号 TG146.23 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2012)11-1306-09

THE INTERFACIAL THERMAL STABILITY AND ELEMENT DIFFUSION MECHANISM OF SiC_f/TC17 COMPOSITE

ZHANG Xu, WANG Yumin, LEI Jiafeng, YANG Rui

Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

Correspondent: WANG Yumin, associate professor, Tel: (024)83978948, E-mail: yuminwang@imr.ac.cn

Manuscript received 2012-06-11, in revised form 2012-08-21

ABSTRACT SiC_f/TC17 composites were fabricated by a method of precursor wire with magnetron sputtering using a vacuum hot pressing (VHP) process and then exposed in vacuum at 973, 1023, 1073 and 1123 K for different times, respectively. The results show that element diffusions include interdiffusion caused by interfacial reaction and concentration gradient, and phase transformation diffusion in matrix. C and Ti mainly carry on reaction diffusion which is the reason of formation and growing up of reaction layer. Si, Al, Mo, Cr, Zr and Sn carry on downhill diffusion at interface of C-coating layer and reaction layer, but this type of diffusion is not obvious. Phase transformation diffusion in matrix lead to that Al diffuse to α phase, Mo and Cr diffuse to β phase, and Sn diffuse to Ti₃AlC, so the interfacial interdiffusions of these elements is suppressed. The results of the interfacial thermal stability show that the activation energy of reaction lay growing up is 138 kJ/mol, and the interface of SiC_f/TC17 composite is stable for long time while it is used not above 973 K.

KEY WORDS titanium matrix composite, SiC fiber, interfacial reaction, element diffusion, phase transformation

SiC 纤维增强钛合金基复合材料相比于钛合金具有更高的比强度、比模量和工作温度, 被认为是下一代航空发动机的重要新型材料, 在航空航天领域具有广阔的应用前景^[1-4]. 然而, 在其复合成型以及高温服役的过程中, 基体与纤维会发生元素扩散和化学反应, 反应产物都是脆

性相, 通常是复合材料破坏的裂纹起源, 会降低材料的力学性能^[5], 因此, 界面反应及其控制是一项非常重要的研究内容. 由于纤维、基体种类和制备条件等因素的不同, 界面反应产物及元素扩散路径存在差异. Kyeong 和 Patrick^[6] 及 Jones 等^[7] 分别对 Sigma 1140+/Ti-6Al-4V, SCS-6/Ti-6Al-4V 复合材料的界面产物进行了研究, 结果表明, 在 C 层未消耗完之前界面反应产物都主要是 TiC, 不同的是后者的 TiC 层与基体间存在一层很薄的硅化物细晶层; Lerch 等^[8] 发现, SCS-6/Ti-15-3 复合材料反应层由 TiC 和 Ti₅Si₃ 细晶组成; Das^[9] 发现, SCS-

* 收到初稿日期: 2012-06-11, 收到修改稿日期: 2012-08-21

作者简介: 张旭, 男, 1983 年生, 博士生

DOI: 10.3724/SP.J.1037.2012.00347

6/IMI829 复合材料的反应产物为 TiC 和 TiSi₂. Grace 等^[10]对 SCS-6/Ti-48Al 复合材料的研究发现, 界面反应层中除 TiC 细晶外, 还存在 Ti₃AlC 和 Ti₂AlC 晶粒以及 Ti₅(Si, Al)₃ 晶粒; Smith 等^[11]和 Hall 等^[12]的研究结果表明, SCS-6/Ti₂AlNb 复合材料界面反应层的产物有 TiC, Ti₅Si₃ 和 Al(Ti, Nb)₃C, 长时热暴露后基体中出现了 Ti₃AlC 颗粒. 综上所述, SiC 纤维增强钛合金基复合材料热压态和经热暴露过程后的界面产物主要是 Ti 的碳化物或硅化物, 当基体合金中的某种合金元素 (如 Al, Nb 等) 含量较多时, 也会有含该合金元素的反应产物形成. 反应产物的形成基于 C, Si, Ti 和 Al 等元素的互扩散, 即扩散方向受化学反应和原子浓度梯度控制, 而除互扩散外的其它重要扩散路径以及存在上坡扩散的可能, 尚未见报道. 但是, 在材料高温服役过程中, 在界面反应层长大的同时, 基体中的相也会发生变化, 两者势必会争夺界面附近的元素, 从而影响材料中元素的分布状态, 甚至影响材料的力学性能. 因此, 研究元素的全面扩散路径具有非常重要的意义.

TC17(Ti-5Al-2Sn-2Zr-4Cr-4Mo) 是 $\alpha+\beta$ 两相合金, 作为制备涡轮发动机盘锻件的重要材料^[13], 已成为 Ti-MMCs 的首选基体材料之一. 利用 SiC 纤维增强 TC17 合金制备的环形件取代传统 TC17 合金盘状件, 可进一步减轻发动机重量, 大幅提高工件的周向力学性能. 然而, TC17 基体中含 5 种合金元素 (Al, Sn, Zr, Cr 和 Mo), 高温服役时, 合金元素的扩散路径极为复杂, 对界面反应产物、基体相组成以及材料力学性能的影响尚不明确, 目前, 关于 SiC_f/TC17 复合材料界面问题的研究尚未见报道. 本工作采用磁控溅射先驱丝法并结合真空热压技术制备 SiC_f/TC17 复合材料, 并进行长时热暴露实验, 研究了界面反应层形成、长大及基体相转变过程, 给出了纤维和 TC17 基体中各元素的全面扩散路径.

1 实验方法

实验所用 SiC 纤维采用化学气相沉积法 (CVD) 生产^[14,15], 直径 100 μm , 表面有厚度约为 2.3 μm 的 C 层. 采用磁控溅射法^[16]将基体 TC17 合金沉积到 SiC 纤维表面制成复合材料先驱丝. 先驱丝经缠绕、剪裁、层铺等过程后装入石墨模具中, 进行真空热压制成复合材料, 热压工艺为: 温度 1123 K, 压力 50 MPa, 时间 3 h.

对 SiC_f/TC17 复合材料在 973, 1023, 1073 和 1123 K 进行真空热暴露实验, 时间为 50, 100, 200, 300, 500, 700 和 1000 h. 利用 HITACHI S-3400N 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察样品形貌并测量界面反应层厚度, 测量时在每个样品中随机选取 20 根纤维, 对每根纤维的反应层厚度分别测量 10 次, 测量结果为多次测量的统计平均值. 利用 SHIMADZU-1600 型电子探针 (EPMA)

对界面区域的元素分布进行定性分析, 并且对界面反应层及基体各相中的元素含量进行定量分析, 其中对界面反应层中元素含量的定量分析考虑了反应层厚度、反应层中元素梯度变化和反应层紧邻的基体相种类对测试值的影响, 测试结果是多次测试后的统计平均值. 利用 TECNAI F30 型场发射透射电子显微镜 (TEM) 观察热压态样品界面微观形貌, 并利用选区电子衍射 (SAED) 确定界面反应产物. 利用 SEM 中附带的 OXFORD X 射线能谱仪 (EDS) 分析先驱丝中纤维、C 涂层及基体的各元素含量. 利用 RIGAKU D/MAX 2500PC 型 X 射线衍射仪 (XRD) 确定先驱丝、热压态和热暴露后基体的相组成, 其中先驱丝的 XRD 测试样品是将其充分研磨后制备的粉末样品.

2 实验结果

2.1 SiC_f/TC17 先驱丝形貌及成分

图 1 是磁控溅射法生产的 SiC_f/TC17 先驱丝横截面形貌. 可见, 纤维与基体结合良好, 基体厚度均匀. 此外, EDS 元素定量分析选取的位置也示于图 1 中, 其结果如表 1 所示. 可见, 基体中 Ti 及 5 种合金元素分布均匀, 没有出现元素偏聚现象. C 涂层中除富含 C 外, 还存在少量 Si, 这是因为 C 层结构中含有少量游离 SiC, 且含量由纤维一侧向基体一侧递减.

2.2 SiC_f/TC17 复合材料热压态界面区域微结构及成分

热压成型之后复合材料横截面形貌如图 2 所示. 可见, SiC 纤维的 C 层与基体间形成了平均厚度为 0.67 μm 的连续界面反应层, 反应层内侧未消耗的 C 层平均厚度为 2.17 μm , 外侧的基体为 α, β 两相等轴组织, 且两相分布均匀, 基体中零星分布一些白色颗粒, EDS 分析表明这些颗粒为 TiC. 赵永庆等^[17]在 SiC_f/Ti40 复合材料中也发现了 TiC 颗粒析出物. TEM 观察 (图 3) 显示, 界面反应层由 3 部分组成, 靠近 C 层的是由 TiC 和少量 SiC 构

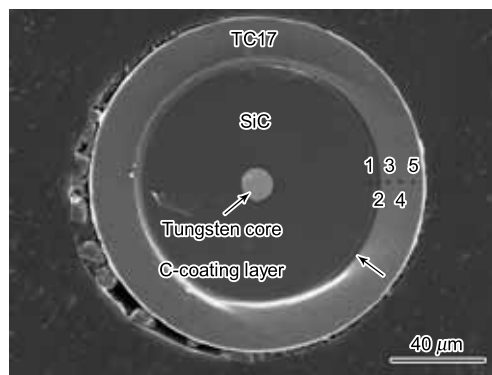


图 1 SiC_f/TC17 复合材料先驱丝横截面形貌及 EDS 元素定量分析选取的位置
Fig.1 Cross-section of SiC_f/TC17 precursor wire and the selected positions 1—5 of EDS quantitative analysis

表 1 图 1 中 5 处位置的元素定量分析结果

Table 1 EDS quantitative analysis results of element contents of the five positions in Fig.1

Position	(mass fraction, %)								Total
	C	Si	Ti	Al	Mo	Cr	Zr	Sn	
1	40.01	59.99	—	—	—	—	—	—	100.00
2	82.66	17.34	—	—	—	—	—	—	100.00
3	—	—	85.55	5.56	1.57	4.36	1.42	1.55	100.00
4	—	—	85.32	5.42	1.84	4.18	1.57	1.67	100.00
5	—	—	85.68	5.71	1.38	4.18	1.33	1.72	100.00

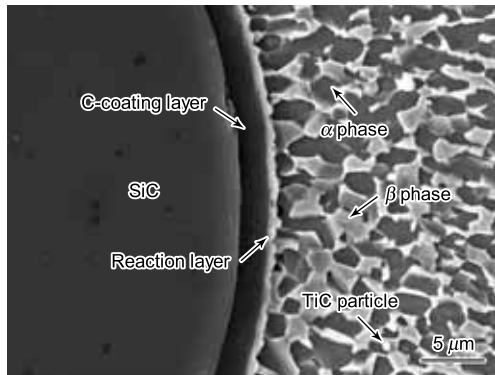
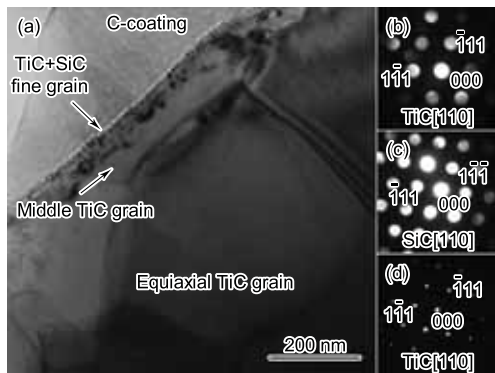
图 2 SiC_f/TC17 复合材料热压态的界面区域形貌Fig.2 SEM image of interfacial region in as-processed SiC_f/TC17 composite图 3 SiC_f/TC17 复合材料界面反应层的 TEM 像及界面反应产物的 SAED 花样

Fig.3 TEM image of interfacial reaction layer (a), SAED patterns of TiC (b), SiC (c) in fine grain layer and TiC equiaxed grain (d)

成的细晶层,厚度约为 20 nm;紧邻细晶层的是晶粒稍大的 TiC 中间过渡层,厚度为 40—100 nm,晶粒尺寸大小不一;靠近基体一侧的是 TiC 粗大等轴晶层,厚度为 300—600 nm.可见, SiC_f/TC17 复合材料界面反应层的主要产物为 TiC,仅在细晶层中存在少量的 SiC 颗粒,这很可能是 C 涂层中原有的游离 SiC,但在反应层中并未发现含 Ti 的硅化物.

EPMA 可以清晰地反映出界面区域各元素分布状况,但图像分辨能力有限,因此,结合已测得的 C 涂层及反应层厚度数据,绘制出图像中部 SiC/C 涂层、C 涂层/反

应层、反应层/基体的界面位置. SiC_f/TC17 复合材料热压态的背散射电子像和元素分布结果如图 4 所示.可见,反应层中存在的元素有 C, Ti 及 5 种基体合金元素, Si 相对于其在 SiC 纤维中含量较小因而没有在反应层中显现;基体中 Ti 倾向于在 α 相中聚集, 5 种合金元素的分布呈现出不同特点, Al 在 α 相中偏聚, Mo 和 Cr 在 β 相中偏聚, Zr 和 Sn 没有明显的规律性分布,这是由于 Al 是 α 相稳定元素, Mo 和 Cr 是 β 相稳定元素,而 Zr 和 Sn 是相中性元素,对 α/β 相界没有影响.

2.3 SiC_f/TC17 复合材料热暴露后界面反应层长大及基体相变

图 5 显示了 SiC_f/TC17 复合材料热压态样品和在 1073 K 长时热暴露过程后界面反应层及基体形貌.可见,随热暴露的进行, SiC_f/TC17 复合材料界面反应层厚度增加, C 涂层厚度减小,且反应层厚度增加量大于 C 涂层厚度减小量,表明反应层主要在基体一侧生长.从图 5 还可以看出,热暴露过程中基体发生了显著变化,主要特征是 α 相和 β 相尺寸增大,且与热压态相比, β 相体积分数增加.此外,热压态时基体中的白色 TiC 颗粒在 1073 K 热暴露开始后,颗粒数量逐渐增多,至热暴露 500 h 时, TiC 沿原先驱丝晶界以链状排列,并以 SiC 纤维为中心,将整个截面划分为密排六边形网格,热暴露进行 700 h 以后, TiC 颗粒大部分溶解, α 相中有新相析出,经 EPMA 分析表明该相为 Ti₃AlC,其中固溶的 Sn 含量明显偏高,是基体其它位置的 3 倍左右.这是由于 Sn 的熔点 (504.9 K)^[18] 很低, Al-Sn 为二元低熔共晶系,热暴露过程中该共晶系形成液态小熔池,可加速 Al 和 Ti 的扩散.另外, Sn 占据 Al 位置,可以形成 Ti₃Al(Sn) 固溶体,促进 α 相向 Ti₃AlC 的转变.因此,该析出相也可认为是 Ti₃Al_(1-x)Sn_xC. EPMA 结果如表 2 所示,其中白色 TiC 颗粒中的 Ti 含量偏高可能是由于电子束束斑直径过大所致.

图 6 为在 1073 K 经 700 h 热暴露样品界面区域的背散射电子像和 EPMA 面分析.结果表明,反应层中存在 C, Ti, Zr 和 Sn,但合金元素 Al, Mo 和 Cr 含量较热压态时大幅减小或出现缺失;基体中, Ti 和 Al 在 α 相中的偏聚现象更加明显, Mo 和 Cr 进一步向 β 相中偏聚,

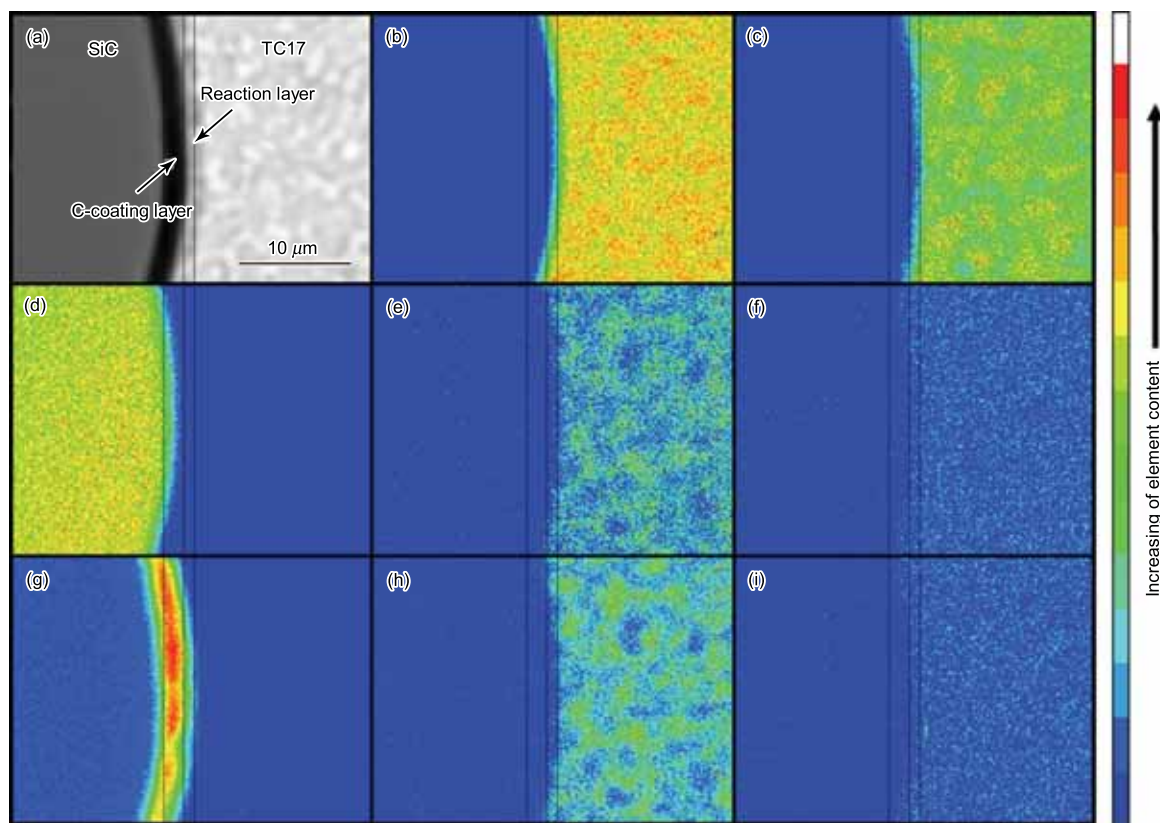


图 4 $\text{SiC}_f/\text{TC17}$ 复合材料热压态的背散射电子像和 EPMA 元素面分布

Fig.4 Backscatter electron image (a) and EPMA element maps of Ti (b), Al (c), Si (d), Mo (e), Zr (f), C (g), Cr (h) and Sn (i) in as-processed $\text{SiC}_f/\text{TC17}$ composites

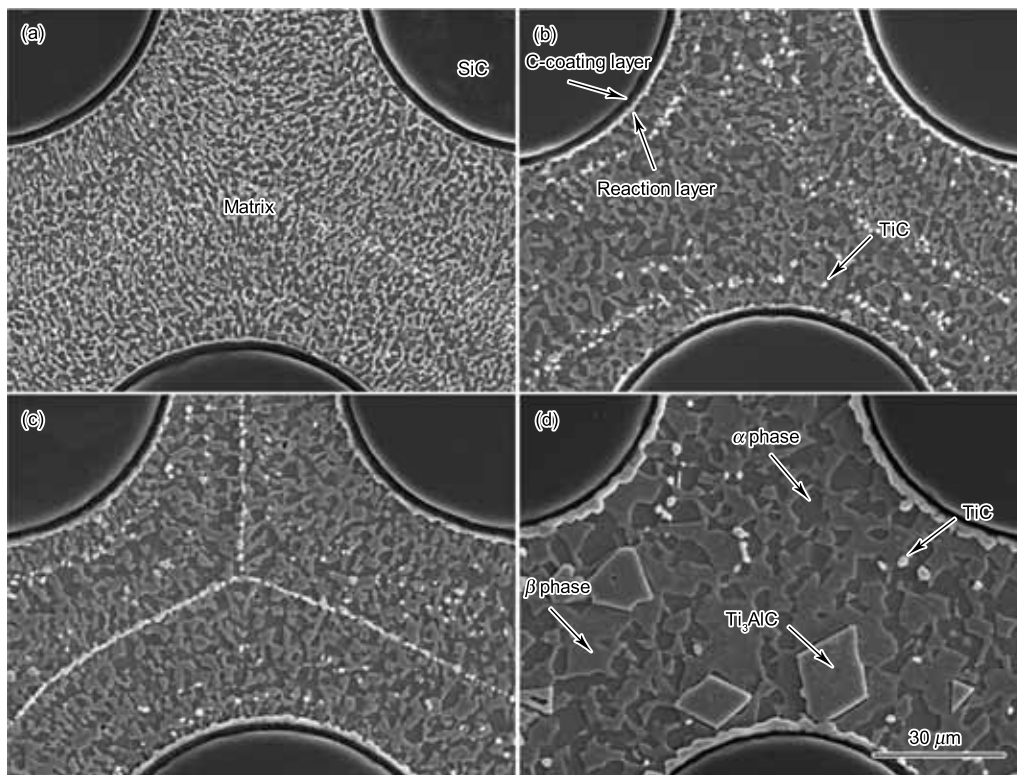


图 5 热压态及在 1073 K 经不同热暴露时间的 $\text{SiC}_f/\text{TC17}$ 复合材料界面反应层及基体形貌

Fig.5 Interfacial reaction layer and matrix morphologies in $\text{SiC}_f/\text{TC17}$ composite of as-processed sample (a), and samples after thermal exposure for 300 h (b), 500 h (c) and 700 h (d) at 1073 K

表 2 在 1073 K 经 700 h 热暴露后基体中各相的 EPMA 元素定量分析结果
Table 2 EPMA element quantitative results of some phases in SiC_f/TC17 composites matrix exposed at 1073 K for 700 h

Precipitated phase in matrix	(atomic fraction, %)							
	C	Si	Ti	Al	Mo	Cr	Zr	Sn
White particle (TiC)	23.98	0.19	69.29	3.90	0.49	0.91	0.67	0.57
Polygon in α phase (Ti ₃ AlC)	14.00	0.05	64.56	18.82	0.04	0.08	0.70	1.75
α phase	3.62	0.06	82.86	11.37	0.18	0.51	0.85	0.55
β phase	2.73	0.06	79.59	6.65	3.05	6.74	0.79	0.39

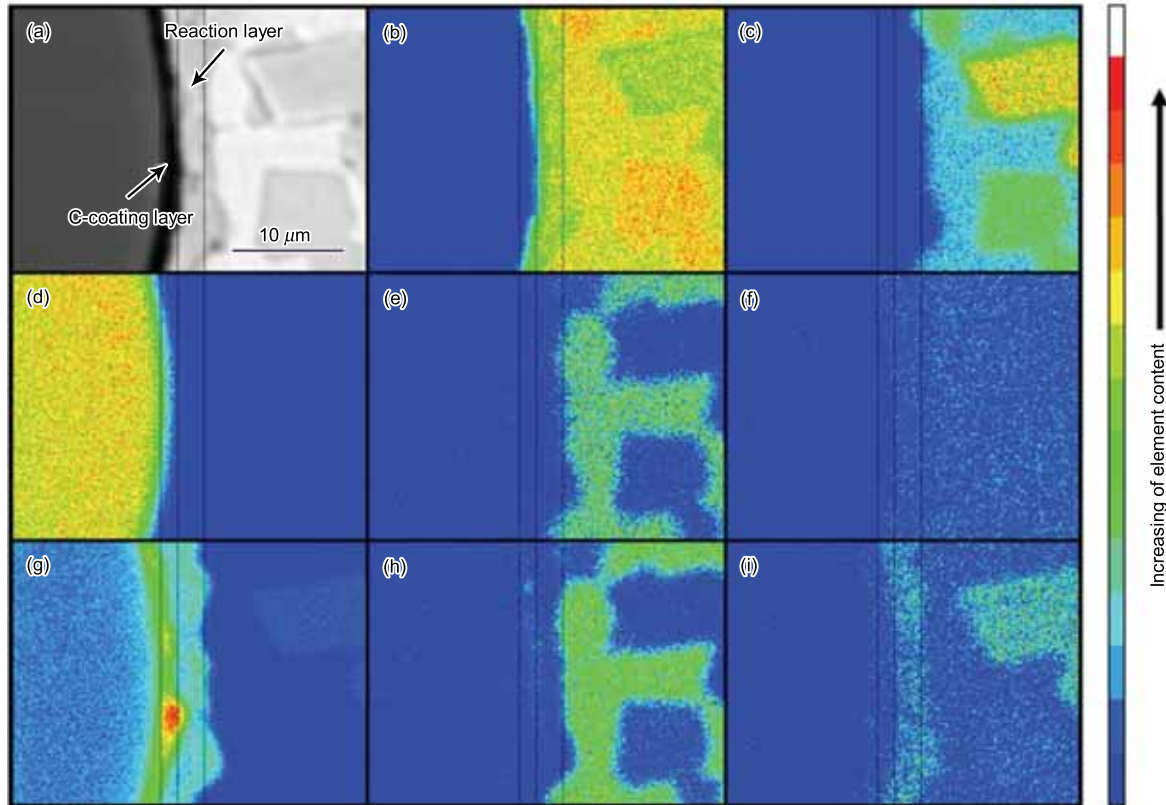


图 6 SiC_f/TC17 复合材料在 1073 K 经 700 h 热暴露样品的背散射电子像和 EPMA 元素面分布
Fig.6 Backscatter electron image (a) and EPMA element maps of Ti (b), Al (c), Si (d), Mo (e), Zr (f), C (g), Cr (h) and Sn (i) in SiC_f/TC17 composites after thermal exposure at 1073 K for 700 h

Sn 则偏聚于 α 相中的新析出相, Zr 仍均匀分布. 这些现象表明, 纤维和基体中各元素除进行界面互扩散外, 部分元素还参与基体相变扩散, 特别是对于 Al, Mo 和 Cr 等合金元素, 后者对于元素扩散方向和扩散速率的影响更大, 扩散主要朝着基体中相应稳定相中进行, 造成了这些元素在反应层中的缺失或含量大幅减少.

3 分析与讨论

3.1 元素扩散规律

通常认为界面的化学反应扩散分为 2 个过程, 在界面反应的最初阶段, 原子通过薄的界面层的数目大于界面化学反应消耗的原子数, 界面反应受 C 与 Ti 的化学反应控制, 当反应层越来越厚, 相关原子在反应层中的扩散路程

加大, 界面反应的原子供应量降低, 界面反应转入受扩散控制^[19]. 互扩散理论^[20]认为, SiC 纤维与钛合金基体发生界面反应时, 界面附近各元素进行互扩散, C 和 Si 从纤维向基体一侧扩散, Ti 和 Al 等基体合金元素向纤维一侧扩散. 但该理论只基于界面附近 C, Si 和 Ti 及其它合金元素进行反应扩散和原子浓度梯度扩散为前提, 并没有考虑基体发生相变对参与界面互扩散原子的“争夺”. 因此, 若要确定基体中各元素的真实扩散路径, 必须明确界面互扩散和基体相变哪个因素起主导作用.

3.1.1 热压过程中界面反应层及基体相形成 热压过程中, 因 C 在 TiC 中的扩散系数比 Ti 大 5 个数量级以上^[21], C 向基体一侧快速扩散并与 Ti 反应, 使反应

层主要向基体一侧生长, 形成 TiC 中间层和粗晶层. Si 扩散速率远低于 C, 且含量很低, 能够扩散至反应层中的含量更少, 难以形成硅化物. Ti 由基体扩散至 C 涂层时与 C 反应生成细小的 TiC 晶粒, 它们与涂层中原有的少量 SiC 共同形成了连续的 TiC+SiC 细晶层. Ti 未与 SiC 发生反应的可能原因是 C 涂层中靠基体一侧边缘的 SiC 含量较少 (SiC 与 C 的计量比介于 0—4%^[22]). 简言之, 细晶层是在原 C 涂层位置形成的, 是 Ti 向纤维一侧反应扩散的前沿.

按照互扩散理论, 合金元素 Al, Mo 和 Cr 应向浓度梯度减小的方向扩散, 即朝 C 涂层一侧扩散, 但实际上参与互扩散的原子数量有限, 绝大多数原子受到基体相变影响向基体中各自的稳定相中进行相变扩散. 结合 XRD(图 7) 结果分析, 热压前 SiC_f/TC17 先驱丝中未发现 bcc-Ti 的衍射峰, 表明 β 相缺失或含量相对很少. 热压开始之后, 合金元素 Al, Mo 和 Cr 向各自的稳定相中聚集, 发生相变反应, β 相体积分数增多, XRD 谱中出现了 bcc-Ti 的衍射峰. 考虑到 C 原子半径 (<0.1 nm) 较小, 其扩散属于间隙扩散机制, 扩散速度远大于以空位机制进行扩散的 Al, Mo 和 Cr, 因此, 当热压结束后界面反应层中存在一定量的合金元素, 并非是它们由基体向纤维一侧扩散的结果, 而是因反应层生长速度过快, 而被淹没在反应层中. Zr 和 Sn 属于中性元素, 热压过程中不参与相变及其它反应扩散, 扩散动力主要是原子浓度梯度, 但因原子半径较大、数量较少, 故向 C 涂层中的扩散速度很慢, 扩散数量很少. 同样, 热压完成后反应层中存在的 Zr 和 Sn 也主要是由于反应层占据原基体所致.

由于材料制备方式的原因, 基体中除 Ti 和 5 种合金元素外, 还存在少量的 C, 特别是在热压后先驱丝之间基体扩散结合的边界, 即原先驱丝的外表面, C 含量较高. 加之 C 层中的 C 不断地向基体中快速扩散, 使得基体的 C 含量逐渐增加. 热压完成后 β 相增多使 C 在整个基体中的固溶度下降 (C 在 β 相中的固溶度仅为 α 相中的 1/3 左右), TiC 析出, 其在含 C 量较少的区域以点状分布, 含 C 量较高的位置以连续或间断的链状分布^[23].

3.1.2 热暴露过程中界面反应层长大及基体相变热暴露过程中, 界面附近 C, Si 和 Ti 继续进行互扩散, 反应层持续长大. 然而, 反应层的主要产物是 fcc-TiC, 其致密化程度高于 bcc-Ti(β 相), 更高于 hcp-Ti(α 相), 因此, 不断增长的反应层厚度也意味着各元素在反应层中的扩散路程增加, 扩散阻力增大. 特别是对于靠间隙机制扩散的 C 而言, 影响更为明显, 加之反应层中 Si 含量增加, 造成参与界面互扩散的 C 扩散系数降低. C 扩散后在 C 涂层中遗留的大量空位成为 Si 的扩散通道, 随着 Si 的不断扩散, 反应层中可能形成少量硅化物. 界面附近基体中的 Ti 一方面受到反应层长大的影响, 向纤维一侧扩散

的阻力加大; 另一方面受基体 α 相长大的作用, 不断地向邻近的 α 相中聚集, 从而导致参与界面互扩散的 Ti 扩散系数降低.

热暴露过程中基体发生了复杂的相变, 增加了合金元素扩散路径的复杂性. 图 8 是 1073 K 热暴露过程中反应层内各合金元素含量随时间的变化关系, 可以反映出基体相变对合金元素扩散路径的影响. 可以看出, 反应层中 Al, Mo 和 Cr 含量随着热处理时间延长迅速下降, 热暴露 700 h 后无明显变化, 表明随着热暴露的进行, Al, Mo 和 Cr 进一步向其稳定相中偏聚, 反应层中的这些元素也受到基体相变影响, 向基体一侧进行扩散, 促使基体中 α 相与 β 相的尺寸持续长大, 直至热暴露 700 h 以后, 基体中 α 相与 β 相的尺寸趋于稳定. Zr 在整个热暴露过程中不受基体相变影响, 均匀分布于基体和反应层中, 无明显扩散. Sn 则显示出特别的扩散路径, 扩散开始时, Sn 缓慢地向反应层中扩散, 当热暴露进行到一定程度后, Sn 转而在 Ti₃AlC 相中偏聚, 反应层中的 Sn 受相变影响也向该三元相进行上坡扩散, 造成反应层中 Sn 含量呈现先升高后下降的趋势. 当然, 在 C 涂层/反应层界面, 合金元素

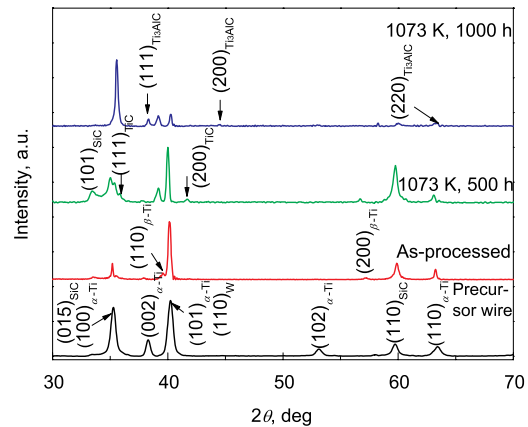


图 7 不同状态的 SiC_f/TC17 复合材料的 XRD 谱

Fig.7 XRD patterns of SiC_f/TC17 composites in different states

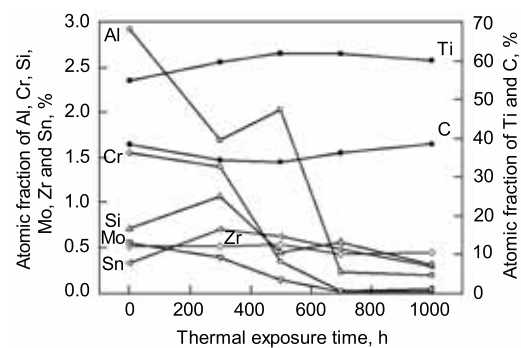


图 8 1073 K 热暴露时界面反应层中各元素含量与热暴露时间的关系

Fig.8 Relationships between element content in the interfacial reaction layer and thermal exposure time at 1073 K

向纤维一侧的扩散仍有发生, 只是由于基体相对反应层内原子的争夺, 以及反应层厚度的不断增加, 使参与界面互扩散的合金元素原子供应量减小, 扩散非常缓慢. 热压及热暴露过程界面区域各元素的全面扩散路径如图 9 所示.

XRD 结果 (图 7) 揭示了热暴露过程中基体发生的 TiC 颗粒长大、溶解, 直至 Ti_3AlC 相析出的一系列变化. 热暴露开始后, 基体中的 C 在以晶界扩散和体扩散 2 种方式向晶界处聚集, 随着 C 含量的增多, TiC 长大并逐渐连接成链状, 形成网格分布. 热暴露继续进行, 当 α 相的尺寸增大到一定程度后, 对附近区域 C 的固溶能力增加, 造成 TiC 溶解, C 扩散进入 α 相并占据 hcp-Ti 结构的八面体间隙位置. 与此同时, 随着 Al 在 α 相中的持续偏聚, 当 25% 的 Ti 位置被 Al 取代时, α 相转变为 Ti_3Al , 并与 C 反应, 生成具有钙钛矿结构的 Ti_3AlC 相, 其中 Al 占据立方体的顶点位置, Ti 占据面心位置, C 在 6 个 Ti 原子构成的八面体间隙中心. 从热力学角度分析, $\text{Ti}_3\text{Al} + \text{C} = \text{Ti}_3\text{AlC}$ 反应的 Gibbs 自由能 $\Delta_r G$ 为 $-527.3 \text{ kJ/mol}^{[24]}$, 即该反应可自发进行. 从晶体学角度来看, hcp- Ti_3Al 的 (0001) 晶面与 Ti_3AlC 的 (111) 面的原子排列形式极为相似, 且面间距分别为 0.2319 nm (PDF-090098) 和 0.2396 nm (PDF-893207),

表明两者可形成低能量的共格界面. 另外, Ti_3Al 保持了 α 相的 hcp 结构, 仅是 Al 替代部分 Ti 使晶格常数发生了微小变化, 因此 hcp-Ti(0001) 面可以成为 Ti_3AlC 的形核基底.

3.2 界面热稳定性

热压后期及热暴露过程中, 界面反应受原子的扩散控制, 反应层厚度可用下式表示:

$$x = x_0 + kt^{1/2} \quad (1)$$

式中, x 是界面反应层厚度, x_0 是界面反应层初始厚度, k 是反应层长大速率常数, t 是反应时间. 可见, x 长大符合抛物线规律, 与 $t^{1/2}$ 成线性关系. k 与温度之间满足 Arrhenius^[20] 关系

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{Q}{RT} \quad (2)$$

式中, T 是热力学温度, Q 是反应层长大激活能, R 是气体常数, k_0 是频率因子. Q 与 k_0 是与温度无关的常数, 其大小决定于化学反应本身.

依据热暴露后测得的反应层厚度数据 (表 3) 可以作出 $x-t^{1/2}$ 关系曲线, 如图 10 所示. 可见, 1073 和 1123 K 热暴露后期 x 与 $t^{1/2}$ 不再遵循线性关系, 反应层厚度突

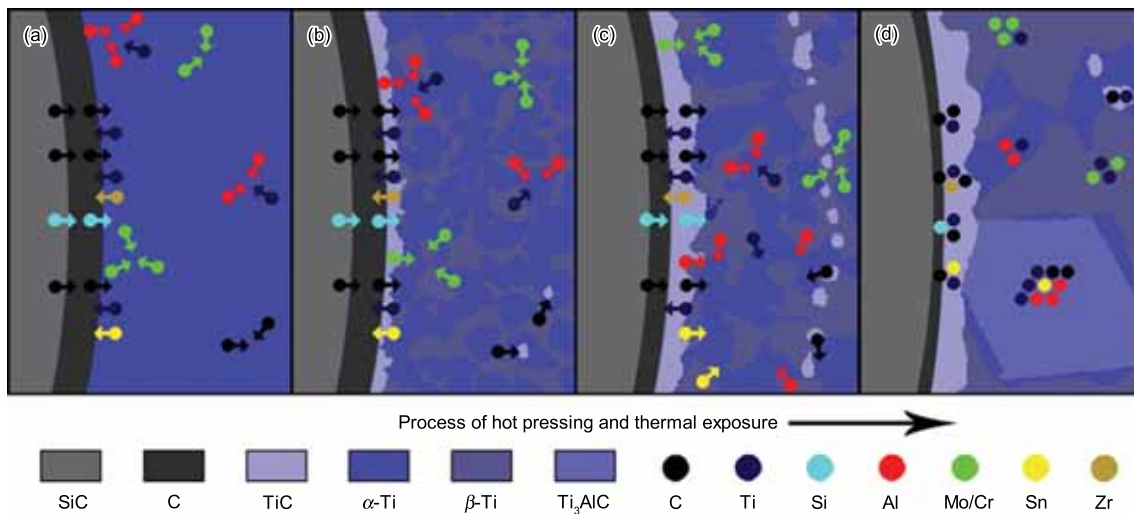


图 9 $\text{SiC}_f/\text{TC17}$ 复合材料中各元素在真空热压及 1073 K 热暴露过程中的元素扩散路径

Fig.9 Element diffusion paths of $\text{SiC}_f/\text{TC17}$ composites in the process of hot pressing (a) and thermal exposure at 1073 K (b, c, d)

表 3 热暴露后界面反应层厚度及未消耗 C 涂层厚度

Table 3 Thicknesses of interfacial reaction layer and residual C-coating layer after thermal exposing

Temperature, K	Thickness of interfacial reaction layer, μm				Thickness of residual C-coating layer, μm			
	300 h	500 h	700 h	1000 h	300 h	500 h	700 h	1000 h
973	0.71	0.83	0.96	1.05	2.21	2.15	2.14	2.03
1023	0.93	1.12	1.34	1.48	2.06	2.08	2.08	2.01
1073	1.17	1.42	2.32	2.51	2.00	1.95	1.66	1.43
1123	1.53	3.27	3.23	3.48	1.96	1.15	0.97	0.83

然大幅增加, 然后缓慢增长, 主要原因是基体相变使参与界面互扩散的 C 和 Ti 的扩散速率发生改变. 若考虑基体相变对反应层长大的影响, 将 1073 和 1123 K 的 $x-t^{1/2}$ 曲线也近似为直线. 对 973, 1023, 1073 和 1123 K 的 $x-t^{1/2}$ 曲线按线性拟合后, 得到 k 分别为 1.86×10^{-10} , 4.16×10^{-10} , 9.68×10^{-10} 和 17.50×10^{-10} m/s^{1/2}. 可见, 随着热暴露温度升高, 反应层长大速率提高, 界面稳定性下降. 另外, 在 973 K 时 k 仅为 1.86×10^{-10} m/s^{1/2}, 经历 1000 h 热暴露后, C 层厚度仅减少 6.62%, 表明 SiC_f/TC17 复合材料在该温度时界面热稳定性良好, 可以在 973 K 及以下温度长期使用.

利用 973, 1023, 1073 和 1123 K 的 k 绘制 $\ln k-T^{-1}$ 关系曲线, 如图 11 所示. 再结合式 (2) 计算出 $Q = 138$ kJ/mol, $k_0 = 46.4 \times 10^{-4}$ m/s^{1/2}, 前者与 Sigma 1140+/Ti-6Al-4V 的反应层长大激活能 (159 kJ/mol)^[6] 接近, 低于 SCS-6/Ti-6Al-4V 的反应层长大激活能 (248 kJ/mol)^[25], 表明 SiC_f/TC17 与 Sigma 1140+/Ti-6Al-4V 的界面热稳定性相似, 界面反

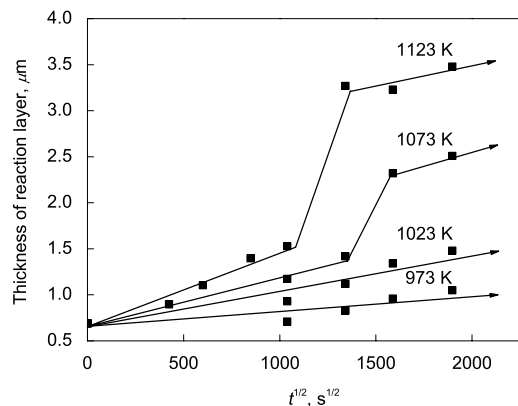


图 10 SiC_f/TC17 复合材料界面反应动力学曲线

Fig.10 Interfacial reaction kinetic curves of SiC_f/TC17 composites

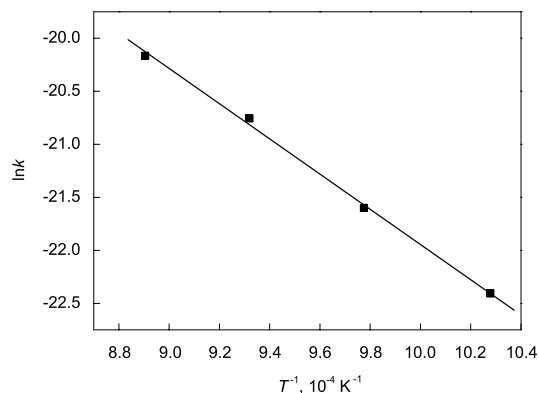


图 11 SiC_f/TC17 复合材料界面反应层长大的 Arrhenius 关系图

Fig.11 Arrhenius diagram of the interfacial reaction layer growth in SiC_f/TC17 composites

应层长大速率对温度的敏感性低于 SCS-6/Ti-6Al-4V, 这是由于 SCS-6 纤维的 C 涂层中混有一定量游离 Si 及 SiC^[26], 其界面反应包括多种硅化物的生成反应, 这些反应能否发生以及反应程度都受制于温度变化.

4 结论

(1) SiC_f/TC17 复合材料在热压及热暴露过程中, 界面附近的元素扩散形式有化学反应和浓度梯度导致的界面互扩散, 以及基体相变扩散. 化学反应扩散是反应层形成及长大的原因, 是 C 和 Ti 扩散的主要动力; 原子浓度梯度使 Si, Al, Mo, Cr, Zr 和 Sn 在 C 层/反应层界面区域进行下坡扩散, 但扩散程度较小; 基体相变扩散对界面互扩散起到一定的抑制作用, 导致界面反应层长大速率降低及元素扩散路径改变, 特别是对于合金元素 Al, Mo 和 Cr, 使其扩散分别朝着各自的稳定相方向进行, 而 Sn 向 Ti₃AlC 的偏聚现象明显.

(2) SiC_f/TC17 复合材料的反应层长大激活能为 138 kJ/mol, 在 973 K 经 1000 h 热暴露后, C 层也无明显消耗, 该材料界面在 973 K 及以下温度是长时稳定的.

参考文献

- [1] Mukherjee S, Ananth C R, Chandra N. *Composites*, 1998; 29A: 1213
- [2] Wadsworth J, Froes F H. *J Met*, 1989; 41: 12
- [3] Doychak J. *J Met*, 1992; 44: 46
- [4] Jeng S M, Allassoeur P, Yang J M, Aksoy S. *Mater Sci Eng*, 1991; A148: 67
- [5] Yang Y Q, Zhu Y, Zhang J Y, Ma Z J, Chen Y. *Acta Metall Sin*, 2002; 38(suppl): 466
(杨廷清, 朱 艳, 张晶宇, 马志军, 陈 彦. 金属学报, 2002; 38(增刊): 466)
- [6] Kyeong H B, Patrick S G. *Scr Mater*, 2001; 44: 607
- [7] Jones C, Kiely C J, Wang S S. *J Mater Res*, 1989; 4: 327
- [8] Lerch B A, Hull D R, Leonhardt T A. *Composites*, 1990; 21: 216
- [9] Das G. *Metall Mater Trans*, 1990; 21A: 1571
- [10] Grace K G, Jeffrey A G, Martha L M. *Scr Metall Mater*, 1992; 26: 1043
- [11] Smith P R, Graves J A, Rhodes C G. *Metall Mater Trans*, 1994; 25A: 1267
- [12] Hall I W, Lirn J L, Rizza J. *J Mater Sci Lett*, 1991; 10: 263
- [13] Rodney B, Gerhard W, Collings E W. *Materials Properties Handbook: Titanium Alloys*. United States of America: ASM International, 1994: 453
- [14] Shi N L. *Mater Rev*, 2000; 14: 53
(石南林. 材料导报, 2000; 14: 53)
- [15] Shi N L, Liu Q M, Chang X C, Quan R, Xia F. *Acta Metall Sin*, 1990; 26: 153
(石南林, 刘清民, 常新春, 全 荣, 夏 非, 金属学报, 1990; 26: 153)
- [16] Subramanian P R, Krishnamurthy S, Keller S T, Mendiratta M G. *Mater Sci Eng*, 1998; A244: 1
- [17] Zhao Y Q, Zhou L, Alain V. *Rare Met Mater Eng*, 2003;

- 32: 161
(赵永庆, 周 廉, Alain V. 稀有金属材料与工程, 2003; 32: 161)
- [18] Han X, Wang M Z, Liang B Y. *Rare Met Mater Eng*, 2010; 39(suppl): 204
(韩 欣, 王明智, 梁宝岩. 稀有金属材料与工程, 2010; 39(增刊): 204)
- [19] Dybkov V I. *J Mater Sci*, 1986; 21: 3078
- [20] Martineau P, Lahaye M, Pailler R, Naslain R, Couzi M, Cruege F. *J Mater Sci*, 1984; 19: 2749
- [21] Xun Y W, Tan M J, Zhou J T. *J Mater Process Technol*, 2000; 102: 215
- [22] Wang Y M. *PhD Thesis*, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang, 2005
(王玉敏. 中国科学院金属研究所博士学位论文, 沈阳, 2005)
- [23] Zhang S Z. *PhD Thesis*, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang, 2004
(张尚洲. 中国科学院金属研究所博士学位论文, 沈阳, 2004)
- [24] Yang Y Q, Zhu Y, Ma Z J, Chen Y. *Scr Mater*, 2004; 51: 385
- [25] Lü X H, Yang Y Q, Ma Z J, Chen Y. *Rare Met Mater Eng*, 2006; 35: 164
(吕祥鸿, 杨延青, 马志军, 陈 彦. 稀有金属材料与工程, 2006; 35: 164)
- [26] Ning X J, Pirouz P. *J Mater Res*, 1991; 6: 2234

(责任编辑: 肖素红)