

# Ti 基复合材料界面反应扩散的微观分析

## Micro-analysis of Interfacial Reaction Diffusion in

## Ti Matrix Composite

吕祥鸿<sup>1</sup>, 杨延清<sup>2</sup>

(1 西安石油大学 材料与工程学院, 西安 710065; 2 西北工业大学 材料学院, 西安 710072)

LU Xiang-hong<sup>1</sup>, YANG Yan-qing<sup>2</sup>

(1 School of Material Science and Engineering, Xi'an

Shiyou University, Xi'an 710065, China; 2 School of Materials

Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

**摘要:** 通过 SiC 连续纤维增强 Ti 基复合材料的制备及在不同条件下的热处理试验, 利用 TEM, SEM, EDS 及 XRD 分析技术研究复合材料的界面反应以及产物相的形成。研究结果表明: SiC / Ti 复合材料界面发生了反应扩散, 反应元素 C, Ti, Si 在界面反应层中出现浓度波动; 界面反应产物被确认为  $Ti_3SiC_2$ , TiC 和  $Ti_5Si_3$ , 在靠近 SiC 侧出现  $Ti_3SiC_2$  和  $Ti_5Si_3$  单相区, 靠近 Ti 基体侧为  $Ti_5Si_3$  单相区, 中间为 TiC +  $Ti_5Si_3$  双相区; SiC / Ti 复合材料界面相序列为 SiC |  $Ti_3SiC_2$  |  $Ti_5Si_3$  | TiC +  $Ti_5Si_3$  |  $Ti_5Si_3$  | Ti。

**关键词:** SiC / Ti 复合材料; 微观分析; 反应扩散; 界面相

中图分类号: TG146.23 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2008)06-0021-04

**Abstract:** SiC continuous fiber reinforced Ti matrix composites were fabricated and then heat-treated in vacuum under different conditions. The interfacial reaction and the formation of interfacial phases were studied by using of TEM, SEM, EDS and XRD methods. The results showed that there exists reaction diffusion at the interface of SiC fibers and Ti matrix, and the content fluctuation of reactive elements such as C, Ti and Si appears in interfacial reaction layers. The interfacial reaction products are identified as  $Ti_3SiC_2$ , TiC and  $Ti_5Si_3$ .  $Ti_3SiC_2$  and  $Ti_5Si_3$  single phase zones come forth in turn adjacent to SiC fibers, and  $Ti_5Si_3$  single phase zone appears adjacent to Ti side, between which is TiC +  $Ti_5Si_3$  double phase zone. The formed interfacial phase sequences is to be SiC |  $Ti_3SiC_2$  |  $Ti_5Si_3$  | TiC +  $Ti_5Si_3$  | Ti from SiC fiber to Ti matrix.

**Key words:** SiC / Ti composite; micro-analysis; reaction diffusion; interfacial phase

在金属基复合材料(MMCs)的制备以及服役条件下, 增强体与基体之间的化学相容性是主要关心的问题。在界面处的化学反应可能导致形成一些不利的界面反应产物, 显著影响着复合材料的力学性能。对于 SiC 连续纤维增强 Ti 基复合材料(TMCs)来说, 由于 Ti 的化学活性, 在复合材料的复合固结过程中以及复合材料的高温服役条件下, SiC 纤维和基体之间很容易发生界面反应, 形成一些脆性的界面反应化合物。这些脆性的反应产物可能成为裂纹源, 从而使界面丧失稳定性和传递载荷的能力<sup>[1]</sup>。

国内外的很多学者, 例如 Ratliff, Martineau, Naraka 以及 Sambasivan 等<sup>[2-5]</sup>, 对 SiC/Ti 之间的界面反应扩散进行了大量的研究。尽管这些研究为本研究探讨 SiC 与 Ti 合金之间的反应扩散提供的便利, 但是由

于基体合金系以及 SiC 种类的选择不同, 并不能完全揭示 Ti 基复合材料制备或服役条件下的界面反应产物的形成序列以及界面反应产物层的生长动力学。同时大量的研究表明, 不论基体合金系的如何选择, Ti 基复合材料的界面反应产物总是为 Ti 的碳化物或硅化物, 其中可能固溶少量的合金元素<sup>[6, 7]</sup>。

为了研究 SiC 纤维和 Ti 基体之间的界面反应以及产物相的形成序列, 选择工业纯钛和化学气相沉积的  $\beta$ -SiC 制备复合材料, 并在不同条件下进行热处理, 运用 SEM, TEM, EDS 和 XRD 技术对界面反应区的形貌、元素分布以及成分进行分析。研究旨在预测界面反应产物的形成序列以及反应元素的扩散路径, 为 Ti 合金及金属间化合物复合材料的界面反应提供参照。

## 1 实验

### 1.1 实验设备

选用 ZKG-13 型真空高温烧结炉, 采用辐射加热方式。加热系统用 JSGH 型磁性调压器调节热压时所需的电压, 其加热功率可在 10~24kW 内变动。运用热电偶测量真空室温度, 测量误差为  $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 。加压系统为液压加压系统, 液压站提供 0.5~50t 的压力。真空系统可以保证真空室在工作时, 真空度在  $1.33 \times 10^{-2}\text{Pa}$  以上。

### 1.2 实验材料

实验材料选用牌号为 TA1 的工业纯钛, 化学成分见表 1。采用射频加热装置, 通过化学气相沉积形成  $\beta\text{-SiC}$ 。

表 1 实验材料 TA1 的化学成分(质量分数/%)

Table 1 Compositions of TA1 (mass fraction/%)

O	N	C	H	Fe	Si
< 0.10	< 0.03	< 0.05	< 0.015	< 0.15	< 0.10

### 1.3 复合材料及分析试样的制备

选用  $100\mu\text{m}$  厚的 TA1 箔材, 在箔材上单向排列 SiC 纤维, 然后根据箔-纤维-箔法叠加, 经真空高温热压(VHP)复合固结, 以达到充分致密化。温度为  $850^{\circ}\text{C}$ , 压力为 30MPa, 复合固结时间为 30min。对于复合材料试样的热处理, 设备选用自制的真空封焊设备。将复合材料试样放入 1Cr18Ni9Ti 不锈钢管, 在常温下抽真空, 真空度为  $4 \times 10^{-4}\text{Pa}$ , 然后将不锈钢管封焊, 放入 SX-613 电阻加热炉分别进行  $800^{\circ}\text{C}$ ,  $900^{\circ}\text{C}$  及  $1000^{\circ}\text{C}$  热处理, 温度误差为  $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 。

用慢速金刚石切割机按垂直于界面切取分析试样, 将试样分别用 400#, 600#, 1000# 砂纸逐级打磨以消除机加工的刀痕, 最后在抛光机上进行抛光。抛光后进行腐蚀大约 2s, 腐蚀剂的配比为:  $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}=1:3:7$ 。腐蚀后的试样立即在自来水中冲洗并用滤纸吸干后, 置于无水酒精或丙酮中浸泡 3~5min 脱水, 脱水后的试样经热风吹干, 用定性滤纸包住, 用于 SEM, EDS 及 X 射线微区衍射分析。

TEM 分析试样的制备步骤如下: 用慢速金刚石切割机按垂直于界面切取毛胚, 厚度约为 0.2~0.3mm; 在自动磨抛机上将样品减薄至 0.1mm, 然后选用特制的小型冲床从薄片(界面区)上直接冲下直径为 3mm 的样品, 用机械研磨的方法将样品继续减薄到小于  $50\mu\text{m}$ ; 采用离子减薄技术, 由于 SiC 与 Ti 的性能差别较大, 相比于 Ti 来说, SiC 很容易减薄, 因此, 为了得到所需要的薄区, 并保证样品不致断裂, 在离子

减薄仪上用大电流, 高电压, 小角度减薄, 直至出现穿孔。

使用日本生产的 JSM 6460 型扫描电镜和 JEM 2010 型透射电镜观察复合材料界面反应产物的表面形貌, 用 Panalytical 公司的 X'Pert PRO X 射线微区衍射仪分析界面反应产物的成分, 用牛津 INCA7574 能谱仪分析界面产物的元素含量。

## 2 结果与分析

图 1, 2 分别为 SiC/TA1 复合材料在制备状态及  $800^{\circ}\text{C}$  热处理 500h 时界面反应区的 TEM 微观形貌。从图上可以看出, 在制备状态下, 已经有约为  $1\mu\text{m}$  的界面反应产物生成, 靠近 SiC 纤维为一些细小晶粒的界面产物, 紧接着是等轴状的大晶粒, 而靠近基体为一些条状的界面反应产物。当  $800^{\circ}\text{C}$  热处理 500h 时, 靠近基体及 SiC 纤维都出现明显的单相区, 而中间为一些较为细小晶粒堆积层, 并且界面反应产物层明显增厚, 约为  $8\mu\text{m}$  左右。

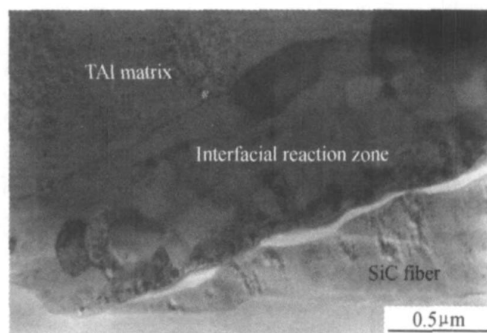


图 1 制备状态下 SiC/TA1 复合材料界面反应区 TEM 微观形貌

Fig 1 TEM micrograph of interfacial reaction of SiC/TA1 composite in fabrication

图 3 为 SiC/TA1 复合材料  $1000^{\circ}\text{C}$  热处理 40h 界面反应产物的 EDS 线扫分析。从图上可以看出, 反应元素 C, Si 及 Ti 在界面反应层中出现浓度波动, 表明 Si 和 C 原子从 SiC 向 Ti 侧扩散, 而 Ti 原子按反方向扩散, 界面反应产物由碳化物和硅化物交替排列而成。

为了更直观地认识复合材料界面反应区的微观形态和组成成分, 本研究对  $800^{\circ}\text{C}$  热处理 500h 条件下复合材料界面反应区进行 TEM 分析, 见图 4。可以看出其界面反应区靠近 TA1 侧为粗大晶粒的  $\text{Ti}_3\text{Si}_3$  层(A 区), 中间层为  $\text{Ti}_3\text{Si}_3 + \text{TiC}$  双相区(B+C 区), 紧接着为一层较为连续的单相区(D 区), 经电子衍射谱分析, 其为  $\text{Ti}_3\text{Si}_3$ , 而靠近 SiC 侧为连续的细小晶粒层, 由于

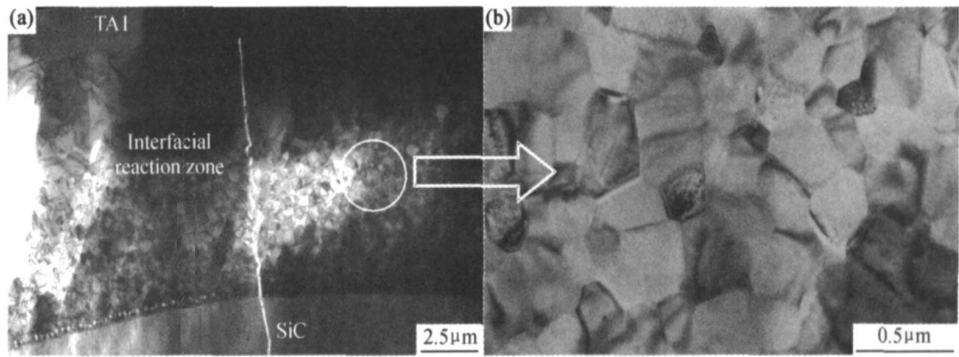


图 2 SiC/TA1 复合材料界面反应区 TEM 微观形貌(800℃,500h)  
Fig. 2 TEM micrograph of interfacial reaction of SiC/TA1 composite (800℃, 500h)

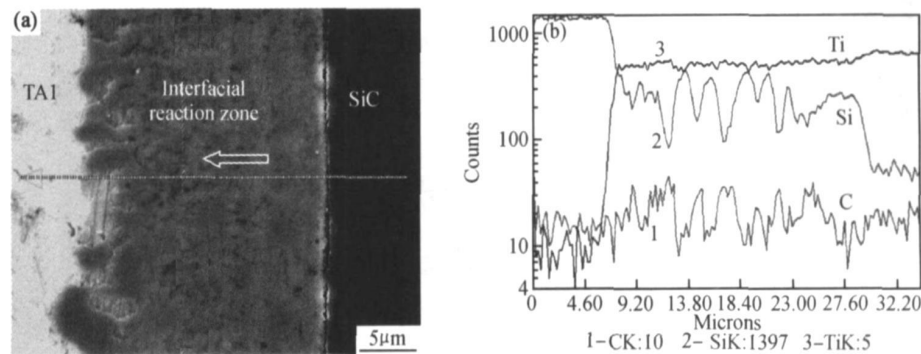
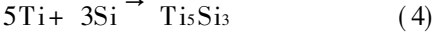
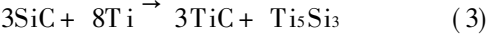
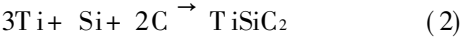


图 3 复合材料界面反应区线扫分析 (1000℃,40h)  
(a) 线扫分析位置;(b) EDS 图谱  
Fig. 3 EDS line analysis result of interfacial reaction zone (1000℃, 40h)  
(a) line analysis position; (b) EDS pattern

其晶粒度很小,从 X 射线微区衍射图谱(图 5),可以直观的看到,  $Ti_3SiC_2$  确实存在,因此,紧靠 SiC 的细小晶粒层为  $Ti_3SiC_2$  层。

3 讨论

SiC/Ti 以及 Ti 合金复合材料界面反应由大量的化学,热力学和动力学因素控制<sup>[8]</sup>。从上面的分析, SiC/Ti 的界面反应产物已经被确认为  $Ti_3SiC_2$ , TiC,  $Ti_5Si_3$ 。在目前制备和热处理条件下, C, Si 和 Ti 基体之间的反应是热力学可行的。



对于 SiC/ Ti 复合材料来说,在 1000K 时,以上四个反应的自由能变化分别为 - 170.9, - 1356, - 895.4, 及 - 578.5J/mol<sup>[9]</sup>。因此,从热力学观点来说,在制备和热处理条件下, SiC 和 Ti 之间的界面反应是自发进行的。

在复合材料制备和热处理试验过程中,界面反应最初由化学反应控制,形成的界面反应产物为  $Ti_5Si_3$  和 TiC,其中  $Ti_5Si_3$  靠近 SiC 侧, TiC 靠近 Ti 侧。随着界面反应的进行,界面产物层越来越厚,界面反应受扩散控制, Si, C 和 Ti 通过界面反应层互扩散,由于生成 TiC 并不具有连续性,内层初生的  $Ti_5Si_3$  和外层 TiC 同样都同时与 Ti 基体发生反应扩散。相对 Ti 合金基体来说, Ti 的扩散系数一般情况下远大于合金元素的扩散系数<sup>[10, 11]</sup>,因此界面反应层/基体向前推进的速度仅取决于 Ti 原子的扩散,而界面反应前沿需要少量的 Ti 扩散,就能够达到  $Ti_5Si_3$  和 TiC 在 Ti-Si-C 相图中的物系点。因此,当  $Ti_5Si_3$ /Ti 界面前沿达到 TiC 的物系点时形成 TiC,当 TiC/Ti 界面前沿达到  $Ti_5Si_3$  的物系点时形成  $Ti_5Si_3$ ,如此反复,就形成了并不连续的层片状。随着 C, Si 的进一步扩散,以及初生  $Ti_5Si_3$  + TiC 层的变厚,没有过多的 Ti 原子到达 SiC/ $Ti_5Si_3$  + TiC 界面,但是在此界面上堆积了大量的 C,从而形成三元相  $Ti_3SiC_2$ 。由于界面反应层变得越来越厚,从 SiC 侧扩散到界面反应层/基体界面的 C, Si 原子越来越少,而 C 在 Ti 基体中的扩散速率很快,可以进行长

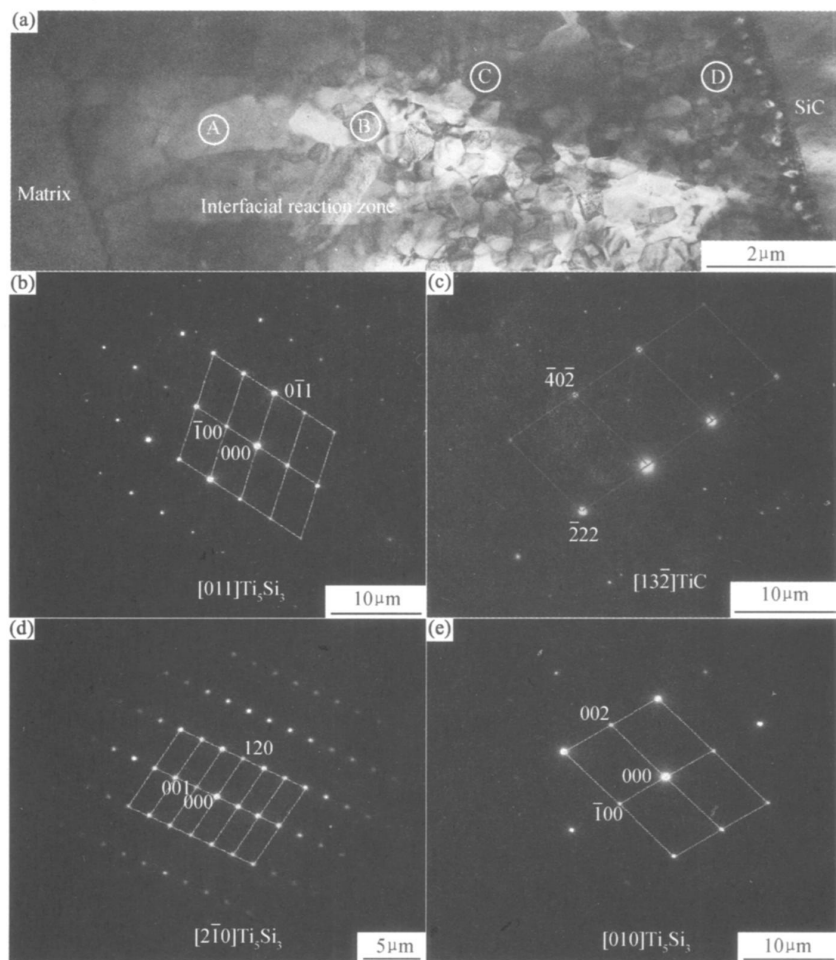


图 4 800℃ 热处理 500h 复合材料界面反应区 TEM 微观形貌及反应产物电子衍射谱

(a) 界面反应区微观形貌; (b) A 区; (c) B 区; (d) C 区; (e) D 区

Fig 4 TEM micrograph of interfacial reaction zone and electron diffraction patterns of diffusion couple in 800°C for 500h

(a) micrograph of interfacial reaction zone; (b) A zone; (c) B zone; (d) C zone; (e) D zone

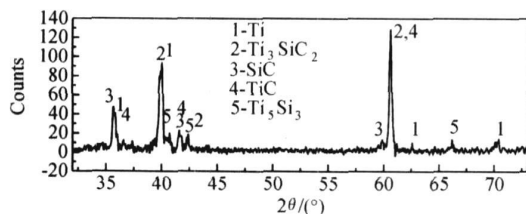


图 5 SiC/TiAl 复合材料界面反应产物的 X 射线微区衍射图

Fig 5 X-ray micro area diffraction pattern of SiC/TiAl diffusion couples

## 4 结论

(1) SiC / Ti 复合材料界面发生了反应扩散, 反应元素 C, Ti, Si 在界面反应层中出现浓度波动。

(2) 界面反应产物被确认为  $Ti_3SiC_2$ , TiC 和  $Ti_5Si_3$ ; SiC/Ti 复合材料界面相序列为  $SiC | Ti_3SiC_2 | Ti_5Si_3 | TiC + Ti_5Si_3 | Ti_5Si_3 | Ti$ 。

## 参考文献

- [1] YANG Y Q, DUDEK H J, KUMPFERT J. Interfacial reaction and stability of SCS 6 SiC/Ti 25Al-10Nb-3V-1Mo composites [J]. Materials Science and Engineering, 1998, A246: 213- 220.
- [2] RATLIFF J L, POWELL G W. Research on diffusion in multi-phase ternary systems [R]. Springfield: US Department of Commerce, 1971.

(下转第 28 页)

程扩散进入基体形成固溶体, 很难达到 TiC 物系点, 在靠近基体处形成 TiC; 相对来说, Si 在基体中的扩散速率要小得多, 很容易在界面反应区/基体界面形成连续的硅化物层。此时, 从 SiC 侧到 Ti 侧, 反应元素的扩散路径为:  $SiC | Ti_3SiC_2 | Ti_5Si_3 | TiC + Ti_5Si_3 | Ti_5Si_3 | Ti$ 。

布比较均匀; 而 SR 板材厚向应变则呈对称分布。

(2) AR 可获得平均晶粒度约为  $8.9\mu\text{m}$  均匀分布的等轴晶组织; 而 SR 板材晶粒分布不均匀且有大量的孪晶存在, 平均晶粒度达  $13.2\mu\text{m}$ 。

(3) 与 SR 相比, AR 可明显削弱板材的(0002) 基面晶粒取向。

(4) AR 和 SR 板材微观组织的差异主要是由于 AR 过程中沿板材厚向引入了强烈的剪切应变所致。

#### 参考文献

- [1] MABUCHIM, IWASAKI H, YANASE K, et al. Low temperature superplasticity in an AZ91 Magnesium alloy processed by ECAE[J]. Scripta Materialia, 1997, 36(6): 681– 686.
- [2] KIM W J, HONG S I, KIM Y S, et al. Texture development and its effect on mechanical properties of an AZ61 Mg alloy fabricated by equal channel angular pressing[J]. Acta Materialia, 2003, 51: 3293– 3307.
- [3] HORITA Z, FURUKAWA M, NEMOTOM, et al. Superplastic forming at high strain rates after severe plastic deformation[J]. Acta Materialia, 2000, 48(14): 3633– 3640.
- [4] YOSHIDA Y, CISAR L, KAMADO S, et al. Effect of microstructural factors on tensile properties of an ECAE-Processed AZ31 magnesium alloy[J]. Materialia Transaction, 2003, 44(4): 468– 475.
- [5] WATANABE H, MUKAI T, ISHIKAWA K. Differential speed rolling of an AZ31 magnesium alloy and the resulting mechanical properties[J]. Journal of Materials Science, 2004, 39: 1477 –

1480.

- [6] WATANABE H, MUKAI T, ISHIKAWA K. Effect of temperature of differential speed rolling on room temperature mechanical properties and texture in an AZ31 magnesium alloy[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2007, 182: 644– 647.
- [7] JI Y H, PARK J J, KIM W J. Finite element analysis of severe deformation in Mg 3Al 1Zn sheets through differential speed rolling with a high speed ratio[J]. Materials Science and Engineering, 2007, A454– 455: 570– 574.
- [8] LEES H, LEE D N. Analysis of deformation textures of asymmetrically rolled steel sheets[J]. International Journal of Mechanical Sciences, 2001, 43: 1997– 2015.
- [9] GAO H, RAMALINGAM S C, BARBER G C, et al. Analysis of asymmetrical cold rolling with varying coefficients of friction[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2002, 124: 178– 182.
- [10] 李尧. 异步轧制对 3004 铝合金变形织构及制耳率的影响[J]. 中国有色金属学报, 1997, 7(2): 113– 117.
- [11] 钟家湘, 郑秀华, 刘颖. 金属学教程[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 1995.
- [12] 于九明, 于大克, 穆晓森, 等. 大延伸异步连轧实验研究[J]. 钢铁, 1999, 34(2): 29– 31.

基金项目: 湖南省自然科学基金资助项目(07JJ3092); 湖南省教育厅资助科研项目(06c031); 湖南省科技计划项目(2007FJ3095)

收稿日期: 2007-06-28; 修订日期: 2007-11-09

作者简介: 张文玉(1967—), 男, 副教授, 研究方向为材料加工, 模具设计与制造, 联系地址: 湖南衡阳湖南工学院机械系(421002)。

(上接第 24 页)

- [3] MARTINEAU P, PAILLER R, LAHAYE M, et al. SiC filament/titanium matrix composites regarded as model composites: Part 2 fibre/matrix chemical interactions at high temperatures[J]. Journal of Materials Science, 1984, 19: 2749– 2770.
- [4] NAKA M, FENG J C, SCHUSTER J C. Phase reaction and diffusion path of SiC/Ti system[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1997, 28A: 1385– 1390.
- [5] SAMBASIVAN S, PETUSKEY W T. Phase relationships in the Ti-Si-C system at high pressures[J]. J Mater Res, 1992, 7(6): 1473– 1479.
- [6] YANG Y Q, DUDEK H J, KUMPFERT J. Interface stability in SCS-6 SiC/Super  $\alpha_2$  composites[J]. Scripta Materialia, 1997, 37(4): 503– 510.
- [7] YANG Y Q, DUDEK H J, KUMPFERT J. TEM investigations of the fiber/matrix interfaces in SCS-6 SiC/Ti-25Al-10Nb-3V-1Mo composites[J]. Composites Part A, 1998, 29A: 1235– 1241.
- [8] XUN Y W, TAN M J, ZHOU J T. Processing and interface str

bility of SiC fiber reinforced Ti-15V-3Cr matrix composites[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2000, 102: 215– 220.

- [9] 朱艳. SiC 纤维增强 Ti 基复合材料界面反应研究[D]. 西安: 西北工业大学博士学位论文, 2003.
- [10] SARIAN S. Diffusion of Ti in  $\text{TiC}_x$ [J]. Journal of Applied Physics, 1969, 40(9): 3515– 3520.
- [11] F J J VAN LOO, BASTIN G F. On the diffusion of carbon in titanium carbide[J]. Metallurgical Transaction A, 1989, 20A: 401– 411.

基金项目: 航空科学基金(04G53044); 西安石油大学科技基金研究资助项目(YS29030407)

收稿日期: 2007-10-25; 修订日期: 2008-03-11

作者简介: 吕祥鸿(1971—), 男, 讲师, 博士, 现从事金属基复合材料方面研究工作, 联系地址: 西安石油大学材料科学与工程学院(710065). E-mail: lxhong71@sina.com.cn