

箔冶金法制备的 SiC_f/TiAl 复合材料 微观组织研究

刘江平, 王佳, 王锐

苏州工业职业技术学院精密制造工程系 江苏苏州 215104

摘要: 将钛箔与夹有 SiC 纤维的铝箔交替叠置, 在 $650^\circ\text{C} \times 5\text{h} + 1000^\circ\text{C} \times 3\text{h} + 1320^\circ\text{C} \times 2\text{h}$ 的条件下真空热压, 制备了 SiC_f/TiAl 复合材料板材。板材的基体为 α_2/γ 全片层组织, 在基体-纤维-基体交界的部分位置有“耳”状孔洞产生。基体和 SiC 纤维之间发生界面反应, 反应产物从纤维到基体依次是 $\text{SiC} | \text{TiC} | \text{Ti}_3\text{SiC}_2 | \text{Ti}_5\text{Si}_3 | \text{Ti}_5(\text{Si}, \text{Al})_3 + \text{Ti}_2\text{AlC} | \gamma | \alpha_2/\gamma$ 团簇; 从热力学、动力学和晶体学的角度分析了界面产物 Ti_5Si_3 、 Ti_3SiC_2 以及 TiC 的产生机理。

关键词: SiC_f/TiAl 复合材料; 显微组织; 界面反应

Study on the microstructure of SiC_f/TiAl composite materials prepared by foil metallurgy method

LIU Jiangping, WANG Jia, WANG Kun

Precision Manufacturing Engineering Department of Suzhou Vocational And Technical College of Industry,
Suzhou 215104, Jiangsu, China

Abstract: SiC_f/TiAl composite was prepared by hot pressing alternative Ti foil/Al foil/ SiC fiber in vacuum at $650^\circ\text{C} \times 5\text{h} + 1000^\circ\text{C} \times 3\text{h} + 1320^\circ\text{C} \times 2\text{h}$. A fully lamellar microstructure in the matrix and reactions at the interface of fiber and matrix are observed. Ear-like holes exist at the matrix/fiber/matrix interface. The interfacial phases from the fiber to the matrix, are $\text{SiC} | \text{TiC} | \text{Ti}_3\text{SiC}_2 | \text{Ti}_5\text{Si}_3 | \text{Ti}_5(\text{Si}, \text{Al})_3 + \text{Ti}_2\text{AlC} | \gamma | \alpha_2/\gamma$ colony, accordingly. The phases formation mechanism are explained from views of kinetics, dynamics and crystallography.

Keywords: SiC_f/TiAl composites; microstructure; interface reaction

1 序言

TiAl 合金具有高比强度、比弹性模量等优点, 但是其室温力学性能一般, 且最高使用温度为 760°C 左右, 不能满足性能要求。 SiC 具有优异的高温强度和耐腐蚀性能^[1], 因此制备 SiC 增强的 TiAl 基复合材料成为提高 TiAl 合金性能的一种途径。目前, 制备

SiC 颗粒增强 TiAl 基复合材料主要采用的是原位生成法^[2]和粉末冶金法^[3]。原位生成法可能会因带入有害副产物而降低材料性能, 或由于放热反应而造成温度不易控制。粉末冶金法中, 粉末颗粒的比表面积大, 容易污染, 会将杂质引入到基体中。目前, 制备 SiC 纤维增强 TiAl 基复合材料的主要方法是箔材-

基金项目: 苏州工业职业技术学院科研启动费项目(2019kyqd004)。

纤维-箔材法^[4]，这种方法是将 γ -TiAl基合金箔与纤维层交替叠置后热压使其致密，但由于 γ -TiAl基合金的本质脆性，因此很难用低成本的方法制备比较薄的 γ -TiAl合金箔。制备纤维增强复合材料的方法还有基体涂层单带法^[5]和基体涂层纤维法^[6]，这两种方法都需要将基体合金沉积到纤维上，对设备要求高。

本文以SiC纤维和较易获得的Ti箔、Al箔为原料，尝试通过热压方法制备具有全片层基体组织的SiC/TiAl复合材料，主要分析了复合材料的微观组织、纤维-基体界面反应产物及其产生机理。

2 试验材料及方法

箔材采用的是纯钛箔（厚度0.03mm）和纯铝箔（厚度0.023mm）。钛箔经过酸洗，铝箔经过碱洗，以除去表面的氧化膜，之后进行水洗、酒精清洗，最后烘干备用。SiC纤维直径约为0.09mm。箔材的叠置形式是双层铝箔与双层钛箔交替放置，SiC纤维位于铝箔与铝箔之间。通过该种叠置方式获得的板材名义成分是Ti-46Al。

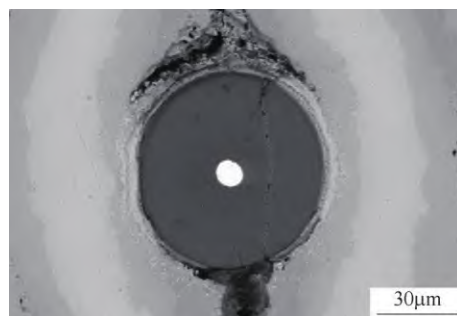
箔材和纤维排布好之后，置于热处理炉中热压，热压过程可以分为3步。第一步为 $650^{\circ}\text{C} \times 5\text{h}$ ，压力25MPa，如果热压温度 $>660^{\circ}\text{C}$ ，会引起铝箔熔化而造成铝液在模具中渗漏，使板材最终成分偏离目标成分，因此将逐层叠置复合好的原料板在低于铝熔点温度保压、保温，待铝箔完全转变为TiAl₃相层后再进行高温热压；第二步为 $1000^{\circ}\text{C} \times 3\text{h}$ ，该步的初衷是使纤维和基体间形成良好的结合，且不至于发生很严重的界面反应；第三步是 $1320^{\circ}\text{C} \times 2\text{h}$ ，在该温度保温过程中各相完成向 α 相的转变，冷却后基体会形成全片层组织。因此热压工艺选为 $650^{\circ}\text{C} \times 5\text{h} + 1000^{\circ}\text{C} \times 3\text{h} + 1320^{\circ}\text{C} \times 2\text{h}$ 。

微区X射线衍射是在微区XRD衍射分析仪（D8 Discover, GADDS, Bruker）上进行，管电压为40kV，电流为30mA，扫描角度为 $20^{\circ} \sim 85^{\circ}$ 。

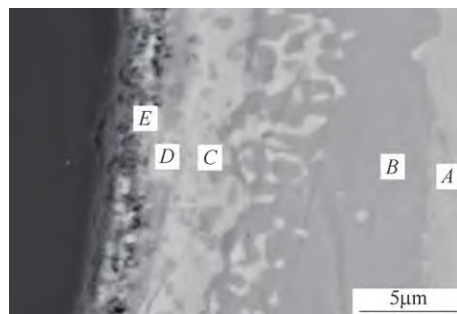
3 试验结果与分析

3.1 组织分析

图1所示为复合有SiC纤维的钛/铝箔经过 $650^{\circ}\text{C} \times 5\text{h} + 1000^{\circ}\text{C} \times 3\text{h}$ 热处理后的横截面显微组织。从图1可看出，SiC/基体界面已发生了反应，界



a) 整体形貌



b) SiC纤维和基体的界面反应区

图1 $650^{\circ}\text{C} \times 5\text{h} + 1000^{\circ}\text{C} \times 3\text{h}$ 热处理后横截面显微组织

面反应层的厚度约为 $10\mu\text{m}$ 。SiC纤维和基体的界面反应区A、B、C、D、E点的成分见表1。从表1可看出，紧靠 γ -TiAl相层的反应产物层是Ti₅Si₃层，其次是Ti₃AlC₂层，靠近SiC纤维的是TiC层。 γ -TiAl层中分布着Ti₅Si₃颗粒。Ti₅Si₃的形貌有两种：距离SiC纤维较远的Ti₅Si₃分散分布于 γ -TiAl层中；距离SiC纤维较近的Ti₅Si₃中弥散分布一些 γ -TiAl相。

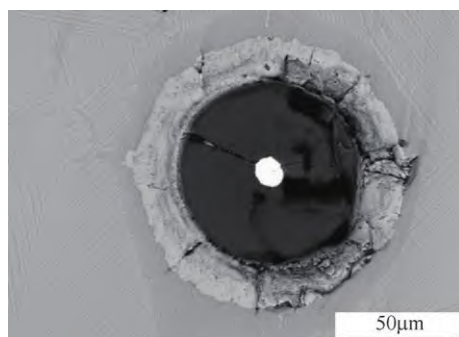
表1 界面反应区各点的成分（原子分数）（%）

位置	Ti	Al	Si	C	相
A	71.45	25.32	0.13	3.00	α_2 -Ti ₃ Al
B	44.57	45.29	0.20	9.03	γ -TiAl
C	48.43	7.44	25.52	18.60	Ti ₅ (Si, Al) ₃
D	38.35	12.08	5.17	44.40	Ti ₃ AlC ₂
E	42.01	2.69	6.36	48.94	TiC

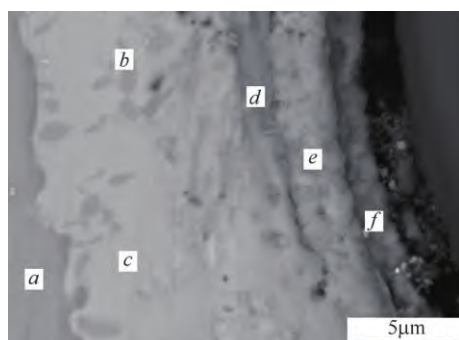
从图1a还可看出，在箔材-纤维-箔材三者交界的地方出现了“耳状”孔洞，这种孔洞在本文的各试验中一直存在。GUO等^[7]研究了箔-纤维-箔制备复合材料时箔-纤维接触前沿孔洞的形成原因，认为这种孔洞的形成与纤维的排列方式有关，在六边形的排列中，孔洞主要由基体的弯曲造成。而在矩形排列中，孔洞的形成与纤维和箔材间的位移有关，此类孔洞呈“耳”状。若使纤维增强复合材料中纤维

与基体接触良好,且没有“耳”状孔洞,选材时应尽量选用细纤维和厚箔材。后续的试验可采用这种思路来避免“耳”状孔洞的产生。

图2所示为 $650^{\circ}\text{C} \times 5\text{h} + 1000^{\circ}\text{C} \times 3\text{h} + 1320^{\circ}\text{C} \times 2\text{h}$ 工艺制备的 SiC_f/TiAl 复合材料横截面的显微组织。从图2可看出,界面反应层的厚度约为 $20\mu\text{m}$ 。 SiC 纤维和基体的界面反应区 a 、 b 、 c 、 d 、 e 、 f 点的EDS分析结果见表2。从表2可看出,基体为全片层结构,基体和纤维之间存在明显的反应层。从纤维到基体,反应产物第一层为 TiC ,第二层为 Ti_3SiC_2 ,第三层为 Ti_5Si_3 ,第四层为 $\text{Ti}_5(\text{Si}, \text{Al})_3$,在第四层中间分布着 Ti_2AlC ,与反应层接触的基体相是 $\gamma\text{-TiAl}$ 。图3所示为反应层的微区XRD分析结果,其中没有出现 Ti_2AlC 的衍射峰,可能是由于该相含量极少。



a) 整体形貌



b) SiC 纤维和基体的界面反应区

图2 $650^{\circ}\text{C} \times 5\text{h} + 1000^{\circ}\text{C} \times 3\text{h} + 1320^{\circ}\text{C} \times 2\text{h}$ 热处理后横截面显微组织

3.2 各反应层的产生机理

Ti 、 Al 、 Si 、 C 4种元素能形成的化合物很多,成分也比较复杂。就目前已有的研究结果来看,这4种元素之间形成的化合物多为二元或三元,也有四元化合物,且四元化合物多是由第四种元素原子部分地替换三元化合物中某种原子而形成的,各相的

表2 界面反应区各点的成分(原子分数)(%)

位置	Ti	Al	Si	C	相
a	42.47	57.53	—	—	$\gamma\text{-TiAl}$
b	47.47	23.72	0.84	27.97	Ti_2AlC
c	50.55	05.78	26.25	17.41	$\text{Ti}_5(\text{Si}, \text{Al})_3$
d	37.53	0.86	26.92	34.68	Ti_5Si_3
e	33.56	0.58	13.63	52.23	Ti_3SiC_2
f	60.88	0.73	4.26	34.13	TiC

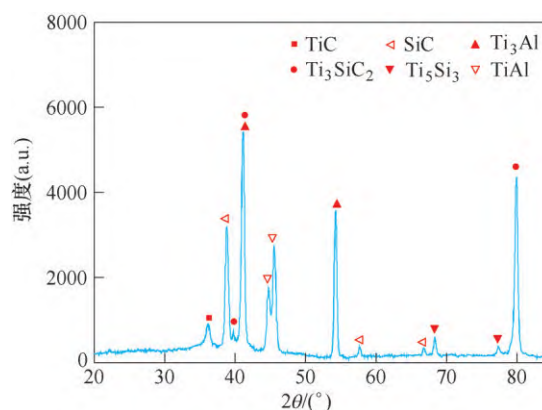


图3 纤维/基体界面的XRD分析结果

产生与长大是热力学与动力学相互作用的结果。

(1) TiC 层 在 650°C 热压时有2个扩散偶,即钛/铝箔扩散偶和 Al/SiC 扩散偶。 Ti/Al 扩散偶当中会有 TiAl_3 相生成,直至 Al 箔层完全转变为 TiAl_3 相层^[8]。人们对 Al-SiC 之间的反应进行了广泛研究,但对界面反应没有统一的结论^[9, 10]。

在制备 SiC/Al 复合材料时,会有界面产物 Al_4C_3 生成, Al_4C_3 多为 Al 液与 SiC 的反应产物,或为 SiC 表面的 C 涂层与 Al 液的反应产物。在本文的试验条件下,如果有 Al_4C_3 生成,则应是反应 $3\text{C} + 4\text{Al} = \text{Al}_4\text{C}_3$ 的结果。 CLEMENS 等^[11]研究 Al-C-Si 三元系统中稳定和亚稳定的平衡关系时,提出了一个热力学模型来描述 Al 与 SiC 之间的反应,该模型认为 650°C 是一个临界温度,低于 650°C 时上述反应不可能发生,只有高于 650°C 时上述反应才可以发生。因此,在本文试验条件中,动力学因素决定该反应能否发生。本试验中 SiC 纤维表面没有 C 涂层, C 从 SiC 中扩散出去需要破坏 C-C 键和 Si-C 键,这就需要克服一定的势垒,增加了 C 原子的扩散难度。此外, C 原子脱离化学键束缚后会优先参与 TiC 的合成,因为有限的 C 原子参与合成 TiC 时的 Gibbs 自由能变为负值,且比合

成 Al_4C_3 时要低^[12]。因此,本试验中不会有 Al_4C_3 的产生,这与CHEN等^[13]的研究结果一致。

在650℃保温5h后,Al箔已经全部转变为 TiAl_3 ,扩散反应层变成 $\text{Ti}/\text{TiAl}_3/\text{SiC}$ 。在高温热暴露情况下,界面会发生扩散反应。从 TiAl_3 -Si-C扩散系在1000℃时的等温相图^[14]可以看出,在紧靠 TiAl_3 一角处有TiC生成,当碳含量较多时会有 Ti_3SiC_2 生成,当Si含量较多时,界面会有 Ti_5Si_3 和 $\text{Ti}(\text{Al},\text{Si})_2$ 生成。由于C原子的半径比Si原子小,因此C原子在 TiAl_3 中的扩散比较快。SiC中的C原子率先到达前沿的 TiAl_3 相与Ti形成TiC,这样就形成了SiC/TiC/ TiAl_3 扩散反应层。图2中之所以没有发现 TiAl_3 相,是因其在高温时完全反应而转变为 TiAl_2 或者TiAl。

(2) Ti_3SiC_2 层 研究发现,在紧靠TiC位置处有 Ti_3SiC_2 生成,可能是反应 $\text{TiC} + \text{Si} + \text{C} \rightarrow \text{Ti}_3\text{SiC}_2$ 的结果。由1000℃时的等温相图^[14]可知, Ti_3SiC_2 的成分范围较窄,且多数情况下与TiC同时出现。TANG等^[15]研究了由热压元素粉末的方法制备 Ti_3SiC_2 后发现, Ti_3SiC_2 和TiC有如下位向关系: $(0001)_{\text{Ti}_3\text{SiC}_2} // (111)_{\text{TiC}}$ 、 $(10\bar{1}5)_{\text{Ti}_3\text{SiC}_2} // (00\bar{2})_{\text{TiC}}$ 、 $[\bar{1}2\bar{1}0]_{\text{Ti}_3\text{SiC}_2} // (110)_{\text{TiC}}$,且 $(0001)_{\text{Ti}_3\text{SiC}_2}$ 和 $(111)_{\text{TiC}}$ 都是Ti原子的密排面,二者是共格关系,因此从晶体学上讲, Ti_3SiC_2 可在TiC上形核长大。SUN等^[16]的试验也观察到了 Ti_3SiC_2 沿TiC晶粒长大。因此,试验中TiC的存在有利于 Ti_3SiC_2 的生成。VEISZ等^[17]在SiC上依次镀上Al和Ti,试样在1000℃退火后发现界面处生成了 TiAl_3 和 Ti_3SiC_2 ,但该文献中没有明确指出这两相中哪个相首先生成。由于 Ti_3SiC_2 的生成需要Ti原子扩散“穿越”Al层,或者Si、C原子扩散“穿越”Al层,但是试验结果中没有发现含C、Al、Si化合物,显然,是Ti原子向Al层扩散来参与 Ti_3SiC_2 的合成。在Ti/Al扩散偶的扩散反应中,在Al完全消耗之前,Ti/Al界面只有一种生成物即 TiAl_3 ,Ti在Al中的扩散主要是用来合成 TiAl_3 ,因此 TiAl_3 是先于 Ti_3SiC_2 生成的。 TiAl_3 的(010)面上[201]方向上的原子间距和 Ti_3SiC_2 的(0001)面上[11 $\bar{2}$ 0]方向的原子间距错配度约为5%,可以视为共格关系,Si原子部分取代Ti、Al原子后,晶格经过适当变形后,会完成 $\text{TiAl}_3 \rightarrow \text{Ti}_3\text{SiC}_2$ 的转变,因此 TiAl_3 的存在也有利于 Ti_3SiC_2 的生成。

另外,热力学分析也表明反应 $\text{TiAl}_3 + \text{Si} + 2\text{TiC} = \text{Ti}_3\text{SiC}_2 + 3\text{Al}$ 是可以发生的,虽然其Gibbs自由能变的值在所有的反应中是最大的,但在复杂的 TiAl_3/SiC 界面处,动力学因素起决定作用。从 TiAl_3 -Si-C扩散系在1000℃时的等温相图可以看出^[14], Ti_3SiC_2 的成分点离 TiAl_3 最近,在同样的扩散能力下,其成分最容易得到满足,因此动力学上也支持 Ti_3SiC_2 的生成。

(3) Ti_5Si_3 层 从热力学角度讲,一个反应发生的前提是该反应的Gibbs自由能变小于零。在Ti-Al-Si-C反应体系中,存在多种可能反应,且所有反应的Gibbs自由能变在本文的研究温度范围内都小于零,因此从热力学上讲所有反应都有可能发生^[12]。从Gibbs自由能变负值的大小,可以判断生成 Ti_5Si_3 的反应最优先发生。另外,对于由单质合成化合物的反应而言,反应的Gibbs自由能变从某种程度上反映了产物的稳定性,可以看出 Ti_5Si_3 的稳定性应是最高的。相对于TiSi和 TiSi_2 而言, Ti_5Si_3 需要的Si原子较少。而相对于 Ti_3Si 和 Ti_5Si_4 而言, Ti_5Si_3 的动力学条件更有利,因此界面反应层中出现 Ti_5Si_3 是热力学和动力学相互作用的结果^[18]。

现在来总结图2中组织的形成过程。在650℃热处理时,Al箔和Ti箔反应生成 TiAl_3 ,直至Al箔完全变成 TiAl_3 相层。高温反应时,C原子扩散至 TiAl_3 前沿,形成TiC,从而形成TiC/ TiAl_3 扩散偶。热力学以及晶体结构上都支持在TiC/ TiAl_3 界面生成 Ti_3SiC_2 。随着保温时间的增加,Ti不断向 TiAl_3 中扩散, TiAl_3 转变为 γ -TiAl,就会形成 $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{TiAl}$ 扩散偶。Si和C也不断地向 γ -TiAl中扩散,当Si在TiAl中的浓度达到一定值时, Ti_5Si_3 会形核长大,距 γ -TiAl较近的 Ti_5Si_3 相会富Al而形成 $\text{Ti}_5(\text{Si},\text{Al})_3$ 。C浓度达到一定值时, Ti_2AlC 出在 $\text{Ti}_5(\text{Si},\text{Al})_3$ 中析出。紧靠片层基体的 γ -TiAl相存在的原因是该处的 γ -TiAl相层在1320℃热压时未完成向 α -Ti的转变,从而冷却后不能形成全片层基体。远离SiC纤维的基本在1320℃全部变为 α -Ti,冷却到室温后便形成全片层结构。

4 结束语

综上所述,可得出如下结论。

1) 将Ti箔与夹有SiC纤维的Al箔交替叠置,在

650℃×5h+1000℃×3h+1320℃×2h的真空热压条件下,可以获得基体为全片层的SiC_r/TiAl复合材料。

2) 在箔材-纤维-箔材三者交界的地方出现了“耳状”的孔洞。这种孔洞的产生与压力不足有关,孔洞降低了板材的承载面积,弱化了材料的力学性能,可以通过增大压力和保温时间来减少孔洞的产生。

3) 纤维与基体的反应产物的生成序列是: SiC | TiC | Ti₃SiC₂ | Ti₅Si₃ | Ti₅(Si,Al)₃ + Ti₂AlC | γ | α₂/γ 团簇。

参考文献:

[1] 黄旭, 齐立春, 李臻熙. TiAl 基复合材料的研究进展[J]. 稀有金属材料与工程, 2006, 35 (11): 1845-1847.

[2] 艾桃桃. Nb₂O₅对Al₂O₃/TiAl复合材料结构与性能的影响[J]. 特种铸造及有色金属, 2009, 29 (6): 549-552.

[3] WANG Y, LIN J, HE Y, et al. Microstructural characteristics of Ti-45Al-8.5Nb/TiB₂ composites by powder metallurgy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 468 (1-2): 505-511.

[4] BRUNET A, VALLE R. Intermetallic TiAl-based matrix composites: investigation of the chemical and mechanical compatibility of a protective coating adapted to an alumina fiber[J]. Acta Materialia, 2000, 48 (20): 4763-4774.

[5] DJANARTHANY S, VIALA J C, BOUIX J. Development of SiC/TiAl composites: processing and interfacial phenomena[J]. Materials Science and Engineering: A, 2001, 300 (1-2): 211-218.

[6] 张国兴, 康强, 李阁平, 等. SiC增强Ti-48Al-1.5Mn复合材料的界面反应[J]. 金属学报, 2003, 39 (3): 329-331.

[7] GUO G, DERBY B. Fibre uniformity and cavitation during the consolidation of metal-matrix composite via fibre-mat and matrix-foil diffusion bonding[J]. Acta Metallurgica et Materialia, 1993, 41 (11): 3257-3266.

[8] LIU J P, SU Y Q, XU Y J, et al. First phase selection in solid Ti/Al diffusion couple[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2011, 40 (5):

753-756.

[9] 陈建, 潘复生, 刘天模. Al/SiC界面结合机制的研究现状[J]. 轻金属, 2000, 9 (21): 52-54.

[10] 邱丰, 佟昊天, 沈平等. 综述: SiC/Al界面反应与界面结构演变规律及机制[J]. 金属学报, 2019, 55 (1): 87-100.

[11] CLEMENS H, KESTLER H. Processing and applications of intermetallic γ-TiAl-based alloys[J]. Advanced Engineering Materials, 2000, 2 (9): 551-570.

[12] 刘江平. 箔冶金法制备γ-TiAl基复合板材技术基础研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2011.

[13] CHEN Y L, YAN M, SUN Y M, et al. The phase transformation and microstructure of TiAl/Ti₂AlC composites caused by hot pressing[J]. Ceramics International, 2009, 35 (5): 1807-1812.

[14] VIALA J, PEILLON N, BOSSELET F, et al. Phase equilibria at 1000℃ in the AlCSiTi quaternary system: an experimental approach[J]. Materials Science and Engineering: A, 1997, 229 (1-2): 95-113.

[15] TANG K, WANG C, HUANG Y, et al. A study on the orientation relationship between Ti₃SiC₂ and TiC grains[J]. Materials Letters, 2002, 57 (1): 106-109.

[16] SUN Z M, YANG S, HASHIMOTO H. Ti₃SiC₂ powder synthesis[J]. Ceramics International, 2004, 30 (7): 1873-1877.

[17] VEISZ B, PECZ B. Polarity dependent Al-Ti contacts to 6H-SiC[J]. Applied Surface Science, 2004, 233 (1-4): 360-366.

[18] GOO G K, GRAVES J A, MECARTNEY M L. Interfacial reaction of coated SiC fibers with γ-TiAl[J]. Scripta Metallurgica et Materialia, 1992, 26 (5): 35-41.

MW 20240221