

# SiC<sub>f</sub>/Ti60 复合材料的热稳定性

孔 旭, 王玉敏, 张 旭, 杨 青, 张国兴, 杨丽娜, 杨 锐

(中国科学院金属研究所, 辽宁 沈阳 110016)

**摘 要:** 对采用磁控溅射先驱丝工艺制备的 SiC<sub>f</sub>/Ti60 复合材料进行不同温度下长时间热暴露实验, 分析了热等静压态和热暴露态复合材料界面区结构稳定性及元素扩散规律。研究表明, SiC 纤维中 C、Si 元素和 Ti60 基体中 Ti 及其它合金元素进行互扩散; 界面反应层主要产物为 TiC, TiC 层外侧环绕着一层硅化物; 基体中的 TiC 主要集中在  $\alpha$  钛晶界处。SiC<sub>f</sub>/Ti60 复合材料反应层厚度长大受扩散控制并与温度的关系遵循阿伦尼乌斯规律, 界面反应层长大指数因子为  $2.27 \times 10^{-4} \text{ m/s}^{1/2}$ , 界面反应层长大激活能为 118 kJ/mol。

**关键词:** 复合材料; 热稳定性; SiC 纤维; Ti60; 界面反应

**中图分类号:** TB333

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2017)S1-071-05

连续 SiC 纤维增强钛基复合材料(TMCs)沿纤维方向具有高比强度、高比模量和优异的抗疲劳与抗蠕变性能, 已经成为新一代高推重比航空发动机的关键材料之一<sup>[1-3]</sup>。美国在高性能涡轮发动机综合技术 (IHPTET) 计划的推动下, 已经制备出空心叶片、压气机转子、叶环、连接件等部件, 部分构件在 F-22 战斗机上已经实现应用<sup>[2]</sup>。自 20 世纪 80 年代起, 关于 TMCs 的研究主要集中在纤维增强  $\beta$  和  $\alpha+\beta$  钛合金上。随着航空发动机压气机使用温度的不断提高, 国外开展了 SiC 纤维增强近  $\alpha$  高温钛合金的研究工作, 部分研究工作重点关注该类复合材料的界面热稳定性<sup>[4]</sup>。因为复合材料在前期制备和后期服役过程中, 界面反应层会长大, 如果控制不当会导致复合材料内部形成裂纹源, 严重降低复合材料力学性能。英国 M. Thomas 等<sup>[5]</sup>研究发现, Sigma 碳化硅纤维增强 IMI834 复合材料比增强 Ti-6Al-4V 复合材料需要更高的热压成型温度, 所以其界面反应层更厚。德国 H. Dudek 等<sup>[6]</sup>研究了 SCS-6 纤维增强 IMI834 复合材料在长时间热暴露实验后的热稳定性, 并利用透射电镜分析了热暴露实验后复合材料界面产物, 发现界面反应层由 TiC 和硅化物构成。

我国 TMCs 的研究起步较晚, 从 20 世纪末开始, 中国科学院金属研究所、北京航空材料研究院和西北工业大学等相继开展了碳化硅纤维制备和纤维增强  $\beta$  和  $\alpha+\beta$  钛合金等研究工作, 其中中国科学院金属研究所针对不同的应用背景, 开展了使用温度范围在 350~800 °C 之间的钛基以及钛铝基复合材料研究工作<sup>[7]</sup>。Ti60 合金是我国自主研制使用温度达 600 °C 的

高温钛合金, 合金电子浓度设计值 2.14~2.15, 优化后合金名义成分为 Ti-5.7Al-4.0Sn-3.5Zr-0.4Mo-0.4Si-0.4Nb-1.0Ta-0.05C, 已经进入应用考核阶段, 其可以作为 TMCs 的基体合金在 600 °C 下长时间使用。目前国内尚未开展关于 SiC<sub>f</sub>/Ti60 复合材料界面热稳定性系统的研究工作。为评估该类复合材料在 600 °C 甚至更高温度长时服役下的界面稳定性, 本实验选取利用磁控溅射先驱丝工艺制备的 SiC<sub>f</sub>/Ti60 复合材料, 研究不同热暴露温度下复合材料界面区的热稳定性和界面反应层长大规律, 并且利用电子探针技术 (EMPA) 分析 SiC<sub>f</sub>/Ti60 复合材料在热暴露实验后元素分布及扩散规律。

## 1 实 验

本实验选取中国科学院金属研究所采用化学气相沉积法(CVD)制备的连续钨芯碳化硅纤维, 利用磁控溅射技术在碳化硅纤维表面沉积 Ti60 合金涂层, 制备出 SiC<sub>f</sub>/Ti60 复合材料先驱丝。将复合材料先驱丝排布封装在圆柱形钛合金包套内, 再经热等静压成型, 制备出复合材料棒状样品。为研究复合材料界面热稳定性, 对复合材料样品进行热暴露实验。具体实验过程如下: 将复合材料棒材切成 5 mm 厚样品, 装入石英管真空密封后分别在 600、700、800 和 900 °C 进行热暴露, 每个温度下热暴露时间分别为 100、200、300 和 400 h。热暴露后的样品磨平抛光腐蚀后利用 Inspect F50 场发射扫描电镜观察样品形貌并测量复合材料界面反应层厚度; 利用日本理学 D/Max-2400 型 X 射线衍射仪对样品进行

收稿日期: 2016-12-13

作者简介: 孔 旭, 男, 1991 年生, 博士生, 中国科学院金属研究所, 辽宁 沈阳 110016, 电话: 024-83978948, E-mail: xkong13s@imr.ac.cn

物相分析；利用日本电子 JXA-8230 型电子探针分析仪对复合材料样品中元素分布进行分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 复合材料界面区微观形貌和物相构成

图 1 为 SiC<sub>f</sub>/Ti60 复合材料热等静压态和 700 °C/400 h 热暴露后样品在扫描电镜下的微观形貌。如图 1 所示，热等静压态样品界面区沿纤维径向从内到外依次是碳化硅、碳涂层、TiC 反应层和 α 钛，在图 1b 中可以清晰地观察到 700 °C/400 h 热暴露后基体合金中 TiC 集中分布在 α 钛晶界。

利用 X 射线衍射仪对不同温度热暴露样品进行物相分析的结果如图 2 所示。不同热暴露温度下样品 X 射线衍射峰位置基本相同，物相分析均为 β 碳化硅、

TiC 和 α 钛。其中 β 碳化硅衍射主峰(111)在图 2 中没有出现，这是由于化学气相沉积中 β 碳化硅的密排面为(111)面，β 碳化硅沿纤维径向生长，严重的择优取向导致衍射主峰消失。碳化硅(100)衍射峰的出现表明 β 碳化硅生长过程中出现了堆垛层错，这与拉曼光谱和透射电镜结果相一致<sup>[8]</sup>。Ti60 是一种近 α 高温钛合金，衍射图谱中仅得到 α 钛高强度衍射峰，这是由于复合材料热等静压温度低于 Ti60 合金 α/α+β 转变温度。热暴露温度的提高有利于界面反应层和 α 钛晶界处的碳化钛长大，900 °C/400 h 热暴露后样品在衍射角 60°附近出现明显的双峰现象，这是碳化钛(220)衍射峰与碳化硅(220)衍射峰位置重叠造成的。

### 2.2 热暴露后复合材料界面区元素分布

利用 JXA-8230 型电子探针分析仪在 20 kV 加速电压下测得热等静压态 SiC<sub>f</sub>/Ti60 复合材料界面区元素面分布，如图 3 所示。电子探针分析点数量为 300 × 300。碳元素集中分布在纤维表面碳涂层和界面反应层，此外在基体合金也出现了一些零星分布，这是 Ti60 合金原有碳化物所致。钛元素在图 3c 中出现了颗粒状贫瘠区，这是 Ti60 合金硅化物析出所致，从图 3d 硅元素的分布可以得到验证。硅元素主要分布在碳化硅纤维内部和界面反应层以及 Ti60 硅化物的析出处。锆、铝和锡集中在基体合金 α 相，在热等静压态样品中没有发现明显富集区域。钼元素在 Ti60 合金中含量比较低，受仪器分辨率等因素限制，其在 SiC<sub>f</sub>/Ti60 复合材料界面区分布规律还需要进行深入的研究。

图 4 为 900 °C/400 h 热暴露样品元素面分布图。电子探针分析点数量同样为 300 × 300。相比热等静压态样品，900 °C/400 h 热暴露后样品纤维碳涂层已经消耗殆尽，界面反应层厚度增加，这是由于热暴露温度的提高有利于碳元素快速扩散到界面区生成更多的 TiC。900 °C/400 h 热暴露样品中碳元素在基体合金中形成大量块状和长条状的富集区，这是由于热暴露温度的提高有利于基体合金 α 相晶界处 TiC 析出，长时间热暴露后，TiC 长大团聚并向 α 相内部扩展。钛元素集中在基体合金 α 相中，向纤维内部扩散非常缓慢。在图 4d 中可以看到，硅元素在界面反应层外侧出现富集区，相比热等静压态样品，基体合金内部硅元素富集区数量增多、面积增大，这是由于热暴露温度升高有利于(Ti, Zr)<sub>x</sub>Si<sub>y</sub>的生成和长大<sup>[6]</sup>。锆元素在基体合金中的富集区与硅元素富集区相吻合，在背散射电子下可以观察到白色硅化物颗粒沿界面反应层外侧和 α 相晶界分布。铝和锡元素集中分布在基体合金 α 相，与热等静压态样品类似，900 °C/400 h 热暴露样品没有发现铝和锡扩散到纤维内部。

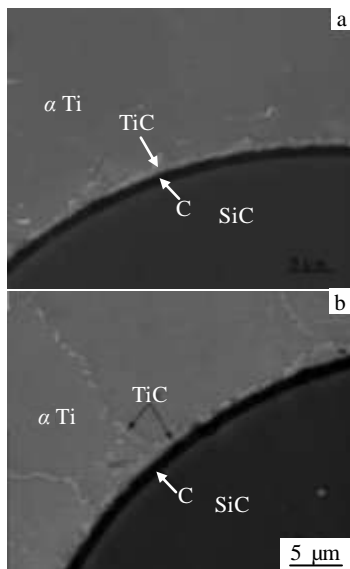


图 1 SiC<sub>f</sub>/Ti60 复合材料界面区微观形貌

Fig.1 SEM images of the interface of SiC<sub>f</sub>/Ti60 composites: (a) as-processed and (b) treated at 700 °C for 400 h

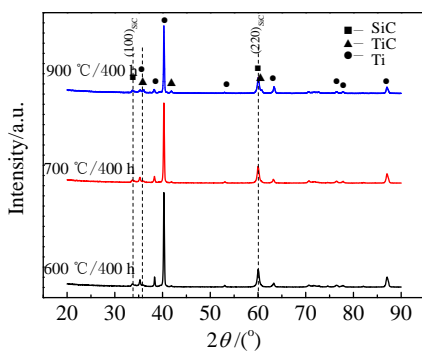


图 2 不同温度热暴露实验后 SiC<sub>f</sub>/Ti60 复合材料的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of SiC<sub>f</sub>/Ti60 composites after thermal exposure at different temperatures

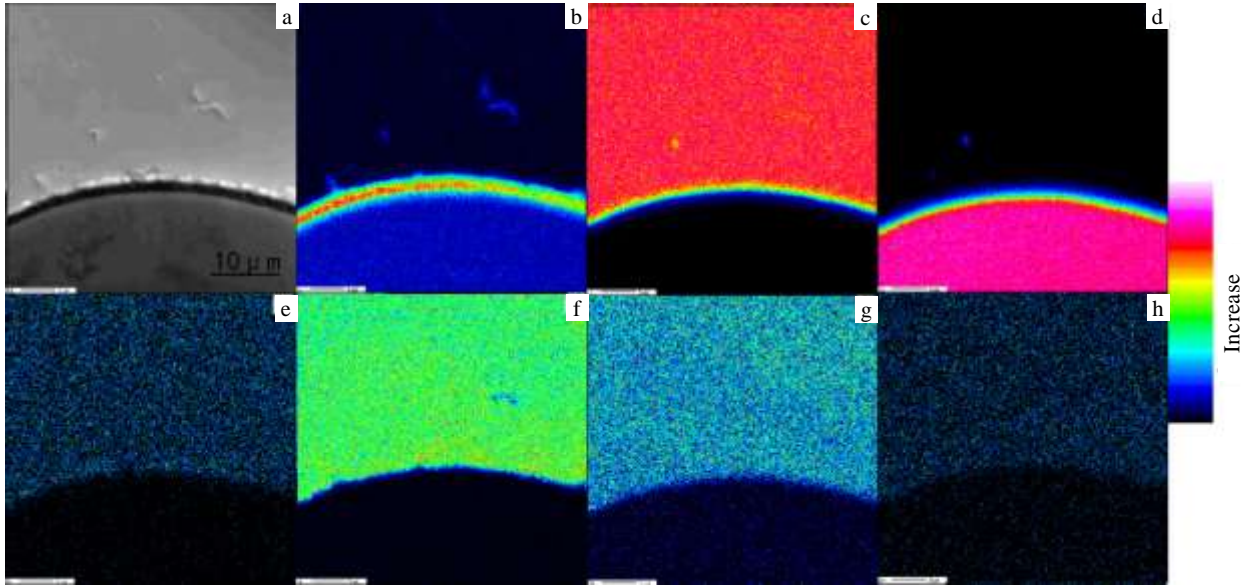


图 3 SiC<sub>f</sub>/Ti60 复合材料热等静压态样品元素面分布

Fig.3 EPMA element maps of as-processed SiC<sub>f</sub>/Ti60 composites: (a) microscopic morphology, (b) C, (c) Ti, (d) Si, (e) Zr, (f) Al, (g) Sn, and (h) Mo

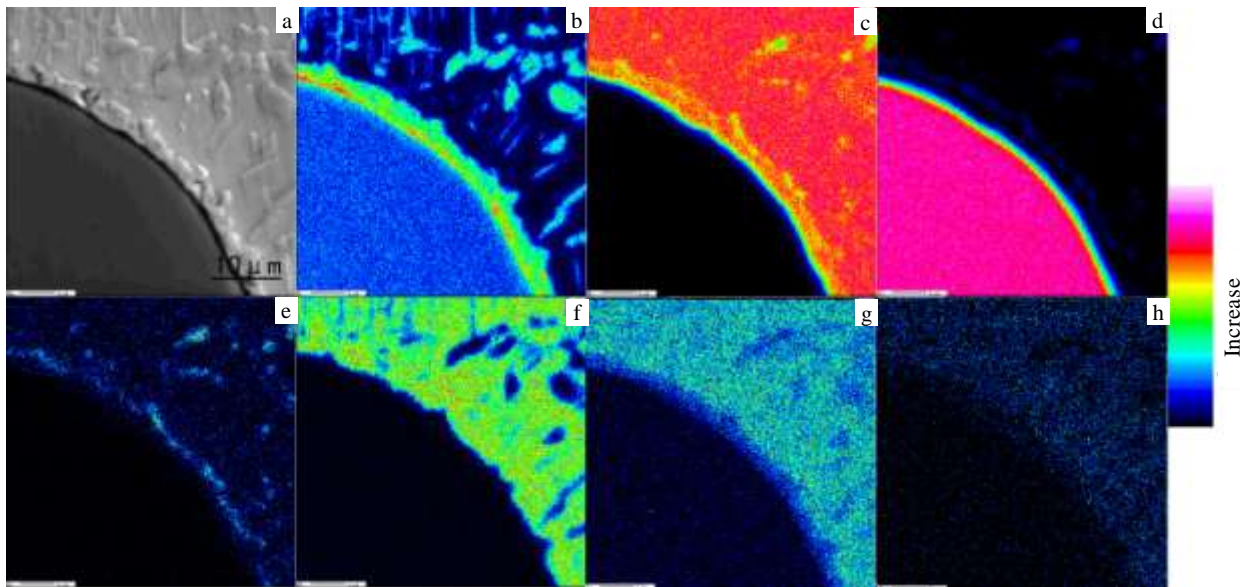


图 4 900 °C/400 h 热暴露 SiC<sub>f</sub>/Ti60 复合材料元素面分布

Fig.4 EPMA element maps of SiC<sub>f</sub>/Ti60 exposed at 900 °C for 400 h: (a) microscopic morphology, (b) C, (c) Ti, (d) Si, (e) Zr, (f) Al, (g) Sn, and (h) Mo

### 2.3 界面反应层长大规律

根据图 3a、图 1b 和图 4a 所示可知,随着热暴露温度提高和时间增长,复合材料界面反应层厚度逐渐增加。在 SiC<sub>f</sub>/Ti60 复合材料热暴露实验中,反应层厚度长大规律可以用扩散模型描述,反应层厚度与热暴露时间的关系如下:

$$x = x_0 + kt^{1/2} \tag{1}$$

$x$  表示反应层厚度,  $x_0$  表示初始反应层厚度,  $k$  表示界面反应层长大速率常数,  $t$  表示热暴露时间。图 5 给出了不同温度下反应层厚度与时间的关系曲线。Ti60 作为一种设计在 600 °C 长时间使用的高温钛合金,其复

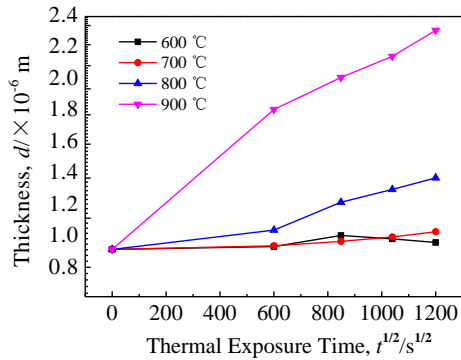


图 5 SiC<sub>f</sub>/Ti60 复合材料界面反应层厚度和热暴露时间的关系  
Fig.5 Relationship between the interfacial reaction zone thickness and thermal exposure time of SiC<sub>f</sub>/Ti60 composites

合材料在 600 °C 下界面的热稳定性是该材料作为复合材料基体实现应用的前提。根据图 5 所示，热等静压态复合材料界面反应层初始厚度为 0.87 μm。在 600 °C 热暴露实验中，界面反应层厚度相比热压态没有明显增加，这表明 SiC<sub>f</sub>/Ti60 复合材料在 600 °C 长时间热暴露下界面稳定性良好。在 700 °C 热暴露实验中，界面反应层厚度增长缓慢，400 h 后反应层厚度仅长大到 0.94 μm，反应层厚度长大速率常数经计算为 9.57×10<sup>-11</sup> m/s<sup>1/2</sup>。在 800 °C 热暴露实验中，复合材料界面反应层厚度长大速率相比 700 °C 明显加快，反应层厚度长大速率常数为 4.18×10<sup>-10</sup> m/s<sup>1/2</sup>。在 900 °C 热暴露实验中，由于温度提高有利于碳元素快速扩散至基体合金并生成 TiC，所以反应层厚度长大速率进一步加快，原始碳层消耗殆尽，反应层厚度长大速率常数为 1.15×10<sup>-9</sup> m/s<sup>1/2</sup>。

在 SiC<sub>f</sub>/Ti60 复合材料热暴露实验中，反应层厚度长大速率常数与热暴露温度的关系可以用阿伦尼乌斯关系描述<sup>[9]</sup>：

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

其中， $k_0$  为指数因子， $Q$  为界面反应层长大激活能， $R$  为气体常数， $T$  为热暴露温度。不同热暴露温度下界面反应层厚度长大速率常数与热暴露温度的关系如图 6 所示。根据式 (2) 计算可得 SiC<sub>f</sub>/Ti60 界面反应层长大激活能为 118 kJ/mol， $k_0$  为 2.27×10<sup>-4</sup> m/s<sup>1/2</sup>，与 SiC<sub>f</sub>/TC17 复合材料界面反应层长大激活能  $Q=138$  kJ/mol<sup>[10]</sup> 相比稍低。这是由于 SiC<sub>f</sub>/TC17 复合材料基体中存在一定量的 β 相，阻碍 α 稳定元素碳扩散到复合材料基体合金，从而增加了复合材料界面反应层长大激活能。

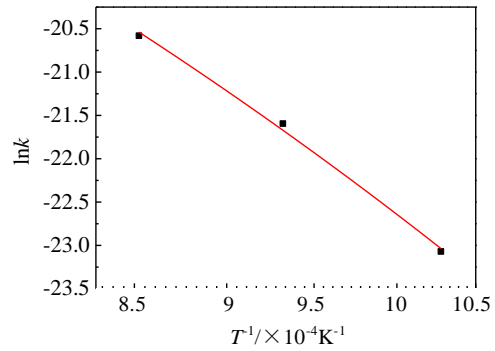


图 6 SiC<sub>f</sub>/Ti60 复合材料界面反应层厚度长大速率常数与热暴露温度的阿伦尼乌斯关系

Fig.6 Arrhennius plot for the growth rate parameter of the interfacial reaction layers thickness with thermal exposure temperature of SiC<sub>f</sub>/Ti60 composites

### 3 结 论

1) SiC<sub>f</sub>/Ti60 复合材料在热等静压过程中，Ti60 基体合金与纤维碳涂层生成 TiC 反应层，TiC 层外侧环绕着一层硅化物。界面反应层和基体合金 α 相晶界处的 TiC 随着热暴露温度升高而长大。

2) SiC<sub>f</sub>/Ti60 复合材料在 600 °C 热暴露实验中反应层厚度没有明显长大，为 SiC<sub>f</sub>/Ti60 复合材料在该温度下的长时服役提供了实验数据支撑。

3) SiC<sub>f</sub>/Ti60 复合材料界面反应层长大受扩散控制，反应层长大激活能为 118 kJ/mol。

#### 参考文献 References

[1] Yang Rui (杨 锐), Shi Nanlin(石南林), Wang Yumin(王玉敏) et al. *Titanium Industry Progress* (钛工业进展) [J], 2005, 22(5): 32

[2] Hooker J, Doorbar P. *Mater Sci Technol*[J], 2000, 16(16): 725

[3] Zhou Yigang(周义刚), Yang Yanqing(杨延清). *Acta Metallurgica Sinica* (金属学报) [J], 2002, 38(S1): 461

[4] Lv Xianghong(吕祥鸿) Yang Yanqing(杨延清) Ma Zhijun(马志军) et al. *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程) [J], 2006, 35(1): 164

[5] Thomas M, Winstone M, Robertson J. *J Mater Sci*[J], 1998, 33(14): 3607

[6] Dudek H, Borath R, Leucht R et al. *J Mater Sci*[J], 1997, 32(20): 5355

[7] Wang Yumin(王玉敏), Xiao Peng(肖 鹏), Shi Nanlin(石南林) et al. *Materials China* (中国材料进展) [J], 2010, 29(5): 9

- [8] Ward Y, Young R, Shatwell R. *J Mater Sci*[J], 2001, 36(1): 55
- [9] Martineau P, Lahaye M, Pailler R *et al. J Mater Sci*[J], 1984, 19(8): 2731
- [10] Zhang Xu(张 旭), Wang Yumin(王玉敏), Yang Qing(杨 青) *et al. Acta Metallurgica Sinica* (金属学报) [J], 2012, 48(11): 1306

## Thermal Stability of SiC<sub>f</sub>/Ti60 Composites

Kong Xu, Wang Yumin, Zhang Xu, Yang Qing, Zhang Guoxing, Yang Lina, Yang Rui  
(Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

**Abstract:** Thermal stability of SiC<sub>f</sub>/Ti60 composites under thermal exposure at different temperatures was studied. Interfacial reaction layer and element diffusion of SiC<sub>f</sub>/Ti60 composites after hot isostatic pressing and thermal exposure were also investigated. The results show that the interdiffusion of C or Si in SiC fiber and Ti or other elements in the matrix occurs. The main product of reaction layer is TiC at the interface and the outer layer of the TiC layer is surrounded by (Ti, Zr)<sub>x</sub>Si<sub>y</sub>. TiC mainly exists on the grain boundaries in the matrix. The thickness growth behavior of SiC<sub>f</sub>/Ti60 composites reaction layer is influenced by diffusion and follows an Arrhenius law with temperature. The preexponential factor and the activation energy of SiC<sub>f</sub>/Ti60 composites are  $2.27 \times 10^{-4} \text{ m/s}^{1/2}$  and 118 kJ/mol, respectively.

**Key words:** composites; thermal stability; SiC fiber; Ti60; interfacial reaction

---

Corresponding author: Wang Yumin, Ph. D., Associate Professor, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, P. R. China, Tel: 0086-24-83978948, E-mail: yuminwang@imr.ac.cn