

浸渗-反应合成 $C_f/Ti-Al$ 复合材料的反应机理

刘艳梅, 武高辉, 修子扬, 姜龙涛, 姜国庆

(哈尔滨工业大学, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘要: 以 Ti 粉、纯 Al 和碳纤维为原料, 采用浸渗-反应合成法研制了 $C_f/Ti-Al$ 复合材料, 根据 DSC 测试结果确定反应合成温度。结果表明: 在后期加热过程中, 随着反应温度的升高, $TiAl_3$ 的含量先增多后减少, 碳纤维与 Al 的界面反应逐渐增强, Al_4C_3 和 TiC 逐渐增多, 在高温阶段, 氧参与反应, 复合材料中有 Al_2O_3 生成。通过 SEM 和 XRD 测试分析了复合材料内部的显微组织及相组成, 同时探讨了 $C_f/Ti-Al$ 复合材料中各物相形成过程的反应机理。

关键词: 钛铝金属间化合物; 复合材料; 碳纤维

中图分类号: TG 146.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)05-0807-05

钛铝金属间化合物(Ti_3Al 、 $TiAl$ 、 $TiAl_3$)具有金属键和共价键结构, 性能介于金属和陶瓷之间, 因而它兼有金属的较好塑性和陶瓷的高温强度^[1,2], 并以其低密度、优异的高温强度和抗氧化性能而被公认为最有发展潜力的高温结构材料, 但是其室温脆性和难以变形加工而严重阻碍了此类合金的实际应用。

从国内外的应用研究来看, 强韧化已成为钛铝金属间化合物走向更广泛实际应用的关键。迄今为止, 用于钛铝基复合材料中的纤维主要有 Mo、W、Ti、SiC 和 Al_2O_3 等^[3-6], 由于纤维与基体之间不可避免地发生界面反应, 使纤维受到损伤, 导致其性能急剧下降, 从而造成复合材料的力学性能显著降低, 目前广泛研究解决该问题的方法是对纤维涂覆富碳涂层来提高复合材料的综合性能^[7]。已有研究表明^[8,9], 碳纤维具有高温稳定、轻质以及强度高的优点, 因而对于解决纤维与基体之间较强的界面反应具有潜在的优势。

本研究采用轻质耐高温的碳纤维为增强体, 利用浸渗-反应合成法制备了 $C_f/Ti-Al$ 复合材料, 研究了温度对微观组织结构的影响以及 Ti-Al-C 三元体系的反应机理。

1 实验

所用纤维为 M40 碳纤维, 所用钛粉的平均粒度为 $38 \mu m$, 纯度 $>99\%$, 纯铝, 其纯度 $>99\%$ 。首先按照 Ti 和 Al 的摩尔比为 1:3 称取 Ti 粉, 用乙醇将 Ti 粉调成浆料, 并将浆料浸渗到 M40 碳纤维布中, 制成预制件, 而后采用压力浸渗法将纯 Al 浸渗到预制件中, 冷却后得到铸态的复合材料。用 STA449C 热分析仪进行

DSC 测试, 升温速率是 $10 \text{ }^\circ C/min$, 加热达到的最高温度是 $1400 \text{ }^\circ C$, 根据 DSC 测试结果确定反应合成温度, 反应合成的升温速率为 $10 \text{ }^\circ C/min$, 分别在反应合成温度处(690 、 990 、 $1260 \text{ }^\circ C$)保温 1 h。然后采用 D/max-rB X 射线衍射仪进行物相分析, 用 S-4700 扫描电镜对铸态以及反应合成后的试样进行显微组织观察。

2 结果与讨论

图 1 为 $C_f/Ti-Al$ 复合材料的 DSC 曲线。由图 1 可见, 随着温度升高, $C_f/Ti-Al$ 复合材料在 $670 \text{ }^\circ C$ 附近出现 1 个吸热峰, 与其对应的是 Al 的熔化, 在 Al 熔化之后出现 1 个较宽的放热峰($690 \text{ }^\circ C$ 附近), 而后放热程度下降, 在 $990 \text{ }^\circ C$ 附近出现第 2 个放热峰, 相对于前 1 个放热峰, 该峰较尖锐并且较小, 最后在 $1260 \text{ }^\circ C$ 又出现 1 个吸热峰, 该峰较宽, 吸收了很大一部分的热量。

根据相图可知, 除了第 1 个 Al 熔化的吸热峰外, 其他温度处的放热峰和吸热峰对应着 Ti-Al-C 间的反应, 为了确定不同温度下的反应生成物, 对 DSC 测试中各放热和吸热峰附近所合成的试样进行 XRD 的物相分析和 SEM 显微组织观察。

图 2 为 $C_f/Ti-Al$ 复合材料的 XRD 图谱。从图 2 可以看出, 铸态的 $C_f/Ti-Al$ 复合材料中只有 Ti、Al 和 C 3 种物相, 在 $690 \text{ }^\circ C$ 保温 1 h 时, 出现了 $TiAl_3$ 金属间化合物和 Al_4C_3 的衍射峰; 随着温度进一步升高, 在 $990 \text{ }^\circ C$ 时 Al_4C_3 的峰强增强, 同时出现了 TiC 和 Al_2O_3 ; 当温度达到 $1260 \text{ }^\circ C$ 时, $C_f/Ti-Al$ 复合材料的 XRD 谱图上 $TiAl_3$ 的峰强减弱, 与此同时 TiC 和 Al_4C_3

收稿日期: 2008-05-31

作者简介: 刘艳梅, 女, 1980 年生, 博士生, 哈尔滨工业大学材料学院, 黑龙江 哈尔滨 150001, E-mail: lym-1980@126.com; 通讯作者: 武高辉, 教授, 电话: 0451-86402375, E-mail: wugh@hit.edu.cn

的峰强增加, Al₂O₃ 的衍射峰峰强未见变化。可见, 随着反应合成温度的升高, TiAl₃ 的峰强先增加后减弱, Al 的衍射峰逐渐变弱, 而 Al₄C₃ 和 TiC 的峰强逐渐增加, 在高温反应阶段出现 Al₂O₃ 的衍射峰。各种生成相的变化也可以从后面图 3 和图 4 的 SEM 形貌以及图 5 的 EDS 分析结果中得到验证。

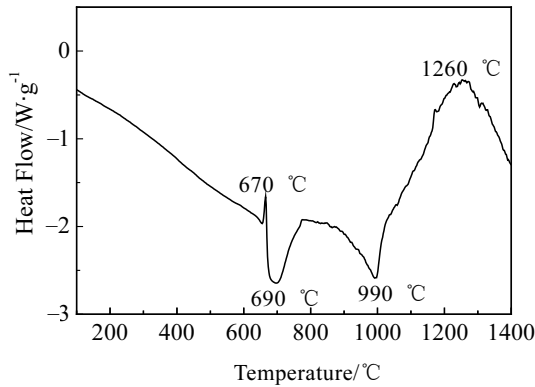


图 1 C_f/Ti-Al 复合材料的 DSC 曲线
Fig.1 DSC curves of C_f/Ti-Al composite

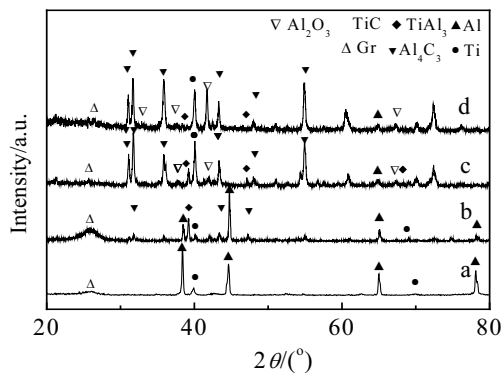


图 2 不同反应温度保温 1 h 后 C_f/Ti-Al 复合材料的 XRD 图谱
Fig.2 XRD patterns of C_f/Ti-Al composites: (a) as-cast, (b) 690 °C, (c) 990 °C, and (d) 1260 °C

从图 3a 铸态 C_f/Ti-Al 复合材料中没有观察到 Ti 与 Al 发生反应; 但从 690 °C 保温 1 h 的图 3b 中观察到, 基体中有大量块状相生成, 块状相成分为 Al:Ti≈3:1(原子比), 长度为 5~20 μm, 结合 XRD 测试分析结果判定, 块状相为 TiAl₃; 随着反应合成温度的进一步升高, 在 990 °C 保温 1 h 后基体中的块状相已经连续; 经过 1260 °C 保温 1 h 时的基体中生成大量细小粒子, EDS 结果表明 Ti:C≈1:1(原子比), 该产物为 TiC。

从图 4a 的铸态复合材料中没有观察到纤维与 Al 的界面反应生成物; 但从 690 °C 保温 1 h 的图 4b 中观察到, 纤维周围均匀地形成了一层针状或者棒状界面

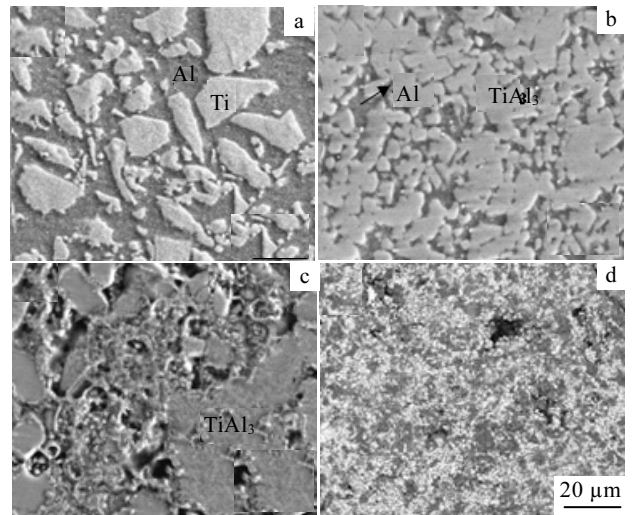


图 3 不同反应温度保温 1 h 后 C_f/Ti-Al 复合材料中基体的 SEM 照片

Fig.3 SEM images of matrix of C_f/Ti-Al composites synthesized at: (a) as-cast, (b) 690 °C, (c) 990 °C, and (d) 1260 °C

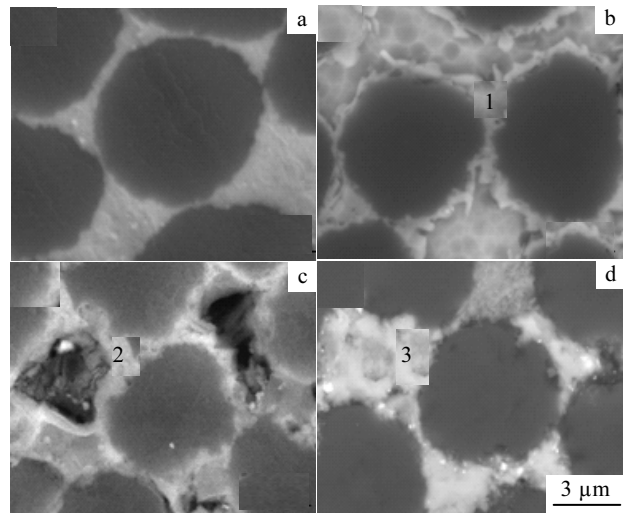


图 4 C_f/Ti-Al 复合材料中纤维的 SEM 照片

Fig.4 SEM images of fiber of C_f/Ti-Al composites synthesized at: (a) as-cast; (b) 690 °C, 1 h; (c) 990 °C, 1 h; (d) 1260 °C, 1 h

反应物, 位置 1 处的 EDS 分析结果表明, 该反应层的成分为 Al 和 C, 结合 XRD 测试分析结果判定, 该层产物为 Al₄C₃; 经过 990 °C 保温 1 h 后, 纤维与基体反应严重, 且纤维周围的反应物呈絮状; 1260 °C 保温 1 h 时纤维周围的反应产物几乎形成连续。图 5 为纤维周围界面产物中各元素的含量随温度的变化关系。可以看出, 随着反应合成温度的升高, Al 含量呈线性减少, C 和 O 的含量逐渐增加。

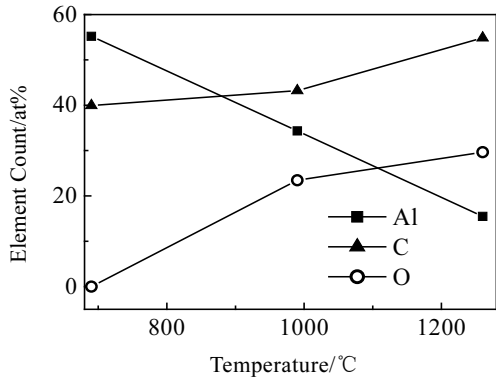
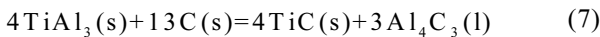
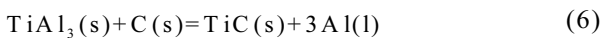
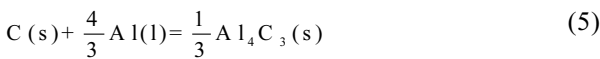
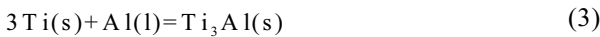
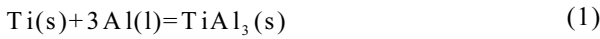


图 5 纤维周围界面产物元素含量与温度的变化关系
Fig.5 Change of element composition of interface product around fibers with temperature

随着反应合成温度的升高，Ti 和 Al 生成的 TiAl₃ 由分散的块状相形成连续相，最后在基体上有细小的粒子生成，而纤维周围 Al 和 C 的反应产物也由针状或棒状而形成连续，在高温反应产物中有氧化物生成。由此可见，该体系虽然只有 Ti-Al-C 三元反应体系，但反应过程复杂，不仅包含了金属间化合物的生成和分解过程，也包括了碳化物以及氧化物生成的复杂反应过程，为此对该体系进行了热力学和动力学探讨，对其反应机理进行了初步分析。

Ti-Al-C 体系反应过程中可能发生如下反应^[10-12]：



文献[13]给出了 Ti、Al 各金属间化合物生成能随温度的变化规律，其结果见图 6。可见，直接生成的各相中 TiAl₃ 的生成能最低，因此排除了反应式(2)TiAl 和反应式(3)Ti₃Al 作为初生相的可能性，而 TiAl₂ 和 Ti₂Al₅ 的生成能虽然略低于 TiAl₃，但其生成须以先期生成 TiAl 为条件，因此认为在液态 Al 耗尽之前，TiAl₃ 是 Ti-Al 反应界面上的唯一产物。

动力学上由于铝的熔化温度(660 °C)远低于金属钛的熔化温度(1667 °C)，液态铝流动、铺展并包围钛颗粒，使 Ti 颗粒淹没于 Al 液中心。由于 Ti 在 Al 中的固溶度低(665 °C 时 Ti 在 Al 中的平衡固溶度仅为 0.7at%^[14])，且 Ti 在 Al 中的扩散速率远小于 Al 在 Ti

中的扩散速率^[15]。由此可以推断，TiAl₃ 是 Al 向 Ti 中单向扩散的产物。

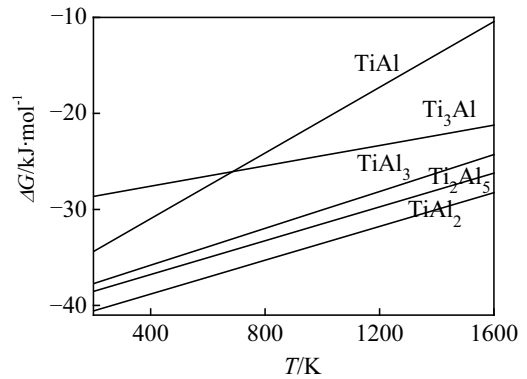


图 6 Ti-Al 系各金属间化合物生成自由能随温度的变化
Fig.6 Chang of free energy of Ti-Al intermetallic compound with temperature

Zhenbin Ge 等^[10]计算出了 Al₄C₃ 和 TiC 的自由能示于图 7。可见，在热力学上 TiC 比 Al₄C₃ 更稳定，即 C 对 Ti 的亲合力更大，TiC 比 Al₄C₃ 更容易生成，但在本反应体系中，Al 为连续相，使 Ti 和 C 原子接触的几率大大减小，因而反应式(4)不是 TiC 的主要反应，导致反应式(5)比反应式(4)更容易进行。

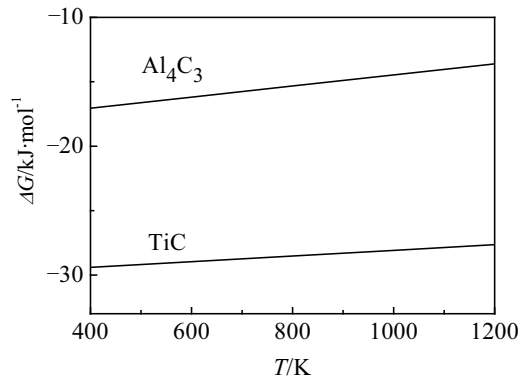


图 7 不同温度下形成 Al₄C₃ 和 TiC 的自由能随温度的变化
Fig.7 Change of free energy of Al₄C₃ and TiC with temperature

另一方面，Ti-Al-C 体系中可能存在的反应式(6)的活化能(E₆=364 kJ/mol)大于反应式(1)的活化能(E₁=149 kJ/mol)^[16]，活化能与反应速度呈幂指数关系： $v=A\exp(-E/RT)$ 。式中，v 为反应速度，E 为活化能，R 为气体常数，T 为温度。由此可见，反应式(1)的速度远大于反应式(6)的速度。所以 TiAl₃ 相优先于 TiC 相在 Al 基体中大量形成。

由于 TiAl₃ 和 Al₄C₃ 的生成均为放热反应，因而该反应体系放出大量的热，对应于图 1 上 690 °C 的放热

峰, 该分析结果与 XRD 测试和 SEM 观察分析结果相一致。

研究表明^[17], 当温度高于 900 °C 时 TiAl₃ 与 C 反应会生成 TiC, 同时 TiAl₃ 中的 Al 与 C 生成 Al₄C₃, 所以在 990 °C 时, XRD 测试结果中存在 TiC 的峰, 同时 Al₄C₃ 的峰变强, 由于在本反应体系中 Al 含量充足, 在高温阶段 Al 容易氧化, 虽然 Ti 的氧化物形成速度大于 Al 的氧化物形成速度, 但 Al 能使 TiO₂ 还原为 Ti^[18], 图 4c 中纤维周围白色产物为 Al₄C₃ 和 Al₂O₃ 的混合物, 文献[19]也曾报道在 Ti-Al 复合材料中有 Al₂O₃ 生成。

在 1000~1200 °C 时, 由 TiC 生成自由能可知 TiC 在 Al 熔体中是容易形成的; 另一方面, 在高温下, TiAl₃ 分解出活性 Ti 原子, 与经过高温活化的 C 原子反应形成 TiC^[20], 从而使得在该温度下 TiC 含量增多。DSC 曲线上 1260 °C 出现的吸热峰应来源于 TiAl₃ 分解所吸收的热量。

Ti-Al-C 体系的反应过程可以分为 4 个阶段, 其动力学模型如图 8 所示, 分别为铸态时 Ti、Al 和 C 共存阶段; 在 Al 熔点温度附近 TiAl₃ 和 Al₄C₃ 形成阶段; 在 990 °C 附近 Al₂O₃ 形成和 TiC 生成阶段以及高温时 TiAl₃ 分解而 TiC 大量形成阶段。

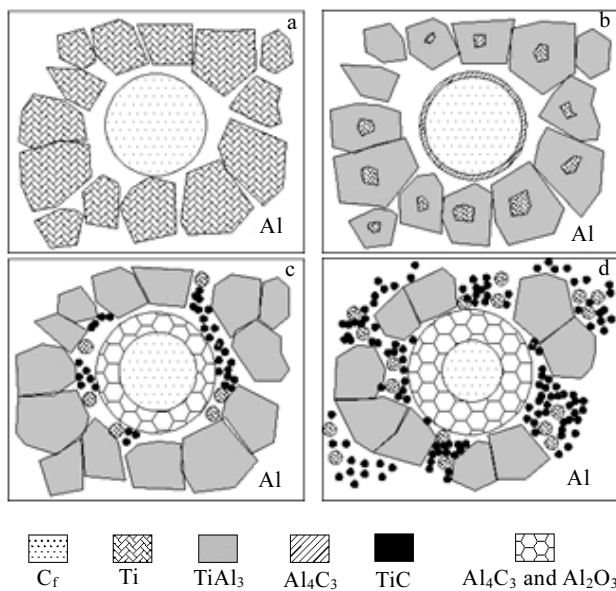


图 8 C_f/Ti-Al 复合材料浸渗-反应合成的动力学模型

Fig.8 A model of the infiltration reaction synthesis mechanism of C_f/Ti-Al composites: (a) reactants, (b) forming TiAl₃ and Al₄C₃, (c) forming TiC and Al₂O₃, and (d) decomposition of TiAl₃

在图 8a 的原料共存阶段, Ti、Al 和 C 三者之间均没有发生反应, 没有界面反应物生成; 当反应温度在 Al 的熔点附近时, TiAl₃ 和 Al₄C₃ 开始形成。Al 原子首先和 Ti 反应生成 TiAl₃, 而后 Al 通过 TiAl₃ 层进一步与 Ti 反应使 TiAl₃ 含量增加, 同时 Al 也与碳纤维分解出的 C 反应生成 Al₄C₃; 反应体系进入第 3 阶段时, Ti 完全与 Al 反应生成 TiAl₃, 并且部分 TiAl₃ 分解出活性的 Ti 原子与碳纤维分解出的 C 原子反应形成 TiC, 此时空气中的氧也参与反应, 复合材料中有 Al₂O₃ 生成, 碳纤维周围的 Al₄C₃ 含量增加; 随着合成温度的进一步升高, 反应体系处于第 4 阶段时, TiAl₃ 分解而 TiC 形成, 并有剩余的 Ti 存在, 纤维周围的界面产物 Al₂O₃ 和 Al₄C₃ 进一步增多。

3 结 论

- 1) 铸态时在 Ti-Al-C 体系中没有反应物生成。
- 2) 在 Al 的熔点附近进行反应合成时, 生成块状金属间化合物 TiAl₃, 碳纤维周围有针状或棒状的界面反应物 Al₄C₃ 生成。
- 3) 反应合成温度在 990 °C 附近时, Ti-Al-C 反应体系中有少量的 TiC 和 Al₂O₃ 生成, 纤维周围的界面产物 Al₄C₃ 和 Al₂O₃ 呈絮状。
- 4) 当体系的反应温度达到 1260 °C 时, 复合材料中部分 TiAl₃ 分解, 有大量的 TiC 生成, 纤维周围的反应产物 Al₄C₃ 和 Al₂O₃ 形成连续。
- 5) 复合材料的合成温度不宜高于 990 °C, 并且应该对碳纤维进行表面涂层以减少纤维损伤。

参考文献 References

[1] Helmut Clemens, Heinrich Kestler. *Advanced Engineering Materials*[J], 2000(2): 551

[2] Hsu C J, Chang C Y, Kao P W *et al. Acta Materialia*[J], 2006, 54: 5241

[3] Wang Wengsheng(王文生), Yan Yunqi(阎蕴琪), Li Zhongkui(李中奎). *Titanium Industry Process(钛工业进展)*[J], 2003 (2): 5

[4] Zhang Quancheng(张全成), He Guiyu(何贵玉), Wu Jiansheng(吴建生). *Material Science and Technology(材料科学与工程)*[J], 2000, 8(4): 77

[5] Sanguinetti Ferreira R A, Arvieu C, Quenisset J M. *Scripta Materialia*[J], 2005, 53: 329

[6] Ourbakhsh S N, Sahin O, Margolin H. *Acta Metal Mater*[J], 1995, 43(8): 3035

[7] Fu Y C, Shi N L, Zhang D Z *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2006, 426: 278

- [8] Sobczak N, Sobczak J, Seal S. *Materials Chemistry and Physics*[J], 2003, 81: 319
- [9] In-Hyuck S, Kyung Do K, Yoo-Dong H *et al. Materials Letters*[J], 2004, 58: 593
- [10] Ge Z B, Chen K X, Guo J M *et al. Journal of the European Ceramic Society*[J], 2003, 23: 567
- [11] Isil Kerti. *Materials Letters*[J], 2005, 59: 3795
- [12] Yang B, Chen G X, Zhang J S. *Materials and Design*[J], 2001, 22: 645
- [13] Mark Asta, Didier de Fontaine. *Physical Review B*[J], 1992, 46(9): 5055
- [14] Chen Junping(陈君平), Shi Yuxiang(施雨湘), Zhang Fan(张凡) *et al. Mechanical(机械)*[J], 2004, 31(3): 52
- [15] Fang W B, Hu L X, He W X *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2005, 403: 186
- [16] Wang T, Zhang J S. *Materials Chemistry and Physics*[J], 2006, 99: 20
- [17] Guo Junming(郭俊明), Chen Kexin(陈克新), Zhou Heping(周和平) *et al. Acta Metallurgica Sinica(金属学报)*[J], 2004, 40(1): 109
- [18] Wang Fen(王芬), Fan Zhidang(范志康), Lü Chenjing(吕臣敬). *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2006, 35(5): 791
- [19] Lü Chenjing(吕臣敬), Wang Fen(王芬), Zhang Xiqing(张希清). *Aerospace Materials and Technology(宇航材料工艺)*[J], 2005(4): 47
- [20] Kanetake N, Kobashi M. *Scripta Materialia*[J], 2006, 54: 521

Reaction Mechanism of C_f/Ti-Al Composite by Infiltration-Reaction Synthesis

Liu Yanmei, Wu Gaohui, Xiu Ziyang, Jiang Longtao, Jiang Guoqing

(Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: Carbon fiber reinforced Ti-Al composite was fabricated through infiltration-reaction synthesis process, using Ti powder, Al and carbon fiber as starting materials. The results show that the interface reaction between carbon fiber and Al intensified gradually, the content of TiAl₃ increased firstly and then decreased, and Al₄C₃ and TiC increased with increasing of temperature. Forming of Al₂O₃ took place in the composite owing to oxygen participating in high temperature stage. The microstructure and phases composition were analyzed by SEM and XRD, and reaction mechanism of the synthesis process among the components of carbon fiber reinforced Ti-Al composite was investigated.

Key words: Ti-Al intermetallic compound; composites; carbon fiber

Biography: Liu Yanmei, Candidate for Ph.D., School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, P. R. China, E-mail: lym-1980@126.com; Corresponding Author: Wu Gaohui, Professor, Tel: 0086-451-86402375, E-mail: wugh@hit.edu.cn