

活性元素对 C/NiAl 复合材料界面润湿及浸渗组织的影响

方华婵, 於广军, 肖鹏, 熊翔

(中南大学粉末冶金国家重点实验室, 湖南长沙 410083)

摘要: 采用座滴法研究了真空、1800 °C 下 NiAl 在碳、TiC、SiC 和 ZrC 上的润湿性, 并通过铺展实验和熔渗实验优化了 NiAl 改性 C/C 复合材料的活性添加元素及添加量。采用真空熔渗法制备 NiAl 改性 C/C 复合材料, 采用 X 射线衍射仪和扫描电镜分析了复合材料的微观结构和渗透机制。结果表明, NiAl 与 C 或 SiC 的润湿性较差, 与 TiC 或 ZrC 的润湿性很好; 添加 Ti 能改善 NiAl 和 C 的润湿性, Ti 粉含量为 15% (质量分数) 时, C/C 复合材料熔渗 NiAl 的效果最佳, NiAl 渗透层的厚度为 0.8~0.9 mm; 添加 Ti 利于 C/C 复合材料渗 NiAl 的主要原因是 Ti 与 C 反应形成 TiC, 改善了 NiAl 在 C/C 复合材料中的化学吸附和物理吸附特性, NiAl 通过毛细管力作用渗入到 C/C 复合材料坯体中。

关键词: C/C 复合材料; 熔渗; NiAl; 钛; 润湿性

中图分类号: TB332

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)04-0997-06

现代航天航空装备和武器系统不断朝着高服役性能、高可靠性的目标发展, 各项性能指标不断推向极端。实现这一目标的重要基础是航空航天装备本体结构要实现轻量化、高可靠性和功能高效化^[1]。飞行器的轻质化推动了复合材料的发展, 使材料复合化成为新材料的重要发展趋势之一。

C/C 复合材料具有高比强度、比模量、断裂韧性, 良好的热稳定性、化学稳定性、尺寸稳定性, 以及耐高温等优点^[2], 使其成为高性能航空发动机热端部件以及飞行器热防护系统的理想材料。但是, 极易氧化和低膨胀系数的特点极大限制了 C/C 复合材料的应用^[3]。金属材料, 特别是金属间化合物具有密度小、强度高以及抗氧化性优异等特点^[4], 是新一代航空航天器的候选材料之一。利用金属材料的耐高温、抗氧化、高强度、高导热率, 以及高温超塑性和高抗热压性, 与 C/C 材料进行复合, 以制备出兼具二者优点的材料是当前的重要发展方向。但是大多金属与 C 的润湿性较差, 必须通过合金化、表面润湿涂层处理或施加外场等进行改善^[5]。C/Cu 复合材料具有良好导热、导电、耐磨减磨, 以及高温稳定等优点^[6,7], 是目前研究最广泛的材料之一。通常采用添加 Ti、Cr 等活性元素来降低 Cu 与碳基体间的界面能, 并与碳表面反应生成界面润湿的碳化物来改善 Cu 与碳的润湿性。W、Mo、Ta 等

难熔金属也可通过在高温下与碳原位反应生成碳化物, 实现与 C/C 复合材料的连接^[8-11]。

本研究基于 NiAl 金属间化合物的高熔点、低的延-脆转变温度、高温超塑性, 以及高导热率等优点^[12-14], 通过对 NiAl 与碳、不同碳化物 (TiC、SiC 和 ZrC) 的润湿性进行比较, 进而优化 NiAl 改性 C/C 复合材料的活性添加元素及含量, 并采用真空熔渗法制备 NiAl 改性 C/C 复合材料, 研究材料的微观结构和渗透机制。

1 实验

采用化学气相渗透工艺, 对聚丙烯腈碳纤维预制体增密, 制成密度 1.35 g/cm³ 的 C/C 坯体, 将坯体加工成 20 mm×20 mm×5 mm 的块体。鉴于碳化物陶瓷粉末难以压实致密, 且成型困难, 为避免孔隙过大对润湿性的影响, 本实验采用化学气相沉积法 (CVD), 在 C/C 坯体上制备 SiC、TiC、ZrC 涂层作为碳化物基板。采用真空熔炼法制备的 NiAl 金属间化合物经 1350 °C 真空均匀化退火 5 h 后, 研磨、过筛成 150 μm 的 NiAl 粉。Ti 粉纯度大于 99%, 粒度为 50 μm。

分别将 NiAl 粉, 以及不同质量比 (100:0、95:5、90:10、85:15、80:20) 的 NiAl、Ti 的混合粉压成直径 12 mm, 厚 2 mm 的圆片, 放在 C/C 坯体或 ZrC、TiC、SiC 涂层试样上, 真空下 1800 °C 保温 1 h, 真空度 10

收稿日期: 2015-04-16

基金项目: 国家重点基础研究发展计划 (“973” 计划) (2011CB605804); 中国博士后科学基金资助 (2013M531810); 中南大学博士后基金资助 (109001)

作者简介: 方华婵, 女, 1982 年生, 博士, 讲师, 中南大学粉末冶金国家重点实验室, 湖南长沙 410083, 电话: 0731-88830131, E-mail: fanghc@csu.edu.cn

Pa, 根据铺展和粘结的情况考察 NiAl 熔液对碳或碳化物的润湿性, 以及 Ti 含量对 NiAl/C 润湿性的影响。

根据铺展实验获得改善 NiAl 与 C/C 润湿性的最佳 Ti 配比, 采用真空熔渗法制备 NiAl 改性 C/C 复合材料, 熔渗温度 1800 °C, 保温时间 1 h。用 Canon Power Shot G12 数码相机记录铺展实验和熔渗样品截面的宏观形貌; 用 RIGAKU-3014 型 X 射线衍射仪分析材料物相; 用 NOVATM Nano SEM230 型扫描电镜分析熔渗样品截面的微观结构和成分。

2 实验结果

2.1 碳与 NiAl 的宏观润湿性分析

NiAl 座滴在 C/C 基板上的润湿情况见图 1。由图可知, 两者接触角很大, 为 75°~90°; 且凝固后的 NiAl 块可轻易从基板上剥落, 说明 NiAl 与碳的润湿性较差。

2.2 不同碳化物与 NiAl 的宏观润湿性分析

CVD 法制备的 SiC、TiC、ZrC 涂层的 SEM 照片和 XRD 图谱见图 2。TiC 涂层为不规则多面体颗粒状晶粒堆积 (图 2b 和 2e), ZrC 涂层形貌与 SiC 类似, 为菜花状晶粒堆积, 且 ZrC 涂层凸点晶粒较多 (图 2c 和 2f)。3 种涂层堆积致密度较高, 表面不存在明显的裂纹和孔洞。

NiAl 座滴在 TiC、SiC、ZrC 基板上的润湿情况见图 3。NiAl 在 SiC 基板上几乎没有铺展, 明显不润湿 (图 3b), 在 TiC、ZrC 基板上几乎完全铺展, 接触角很小, 明显润湿 (图 3a 和 3c), 且 NiAl 与 TiC 的接触角要略小于 ZrC 的。说明与 SiC 相比, TiC 和 ZrC

与 NiAl 具有更好的润湿性。

2.3 Ti 的添加量对 NiAl/C 润湿性的影响

不同质量比的 NiAl 和 Ti 混合粉在 C/C 坯体的铺展宏观形貌见图 4。添加 5%Ti 时, NiAl 与 C/C 略有粘结, 并开始铺展 (图 4b); 10%Ti 时, NiAl 与 C/C 开始粘结, 并渗入 C/C 中, 两者润湿性显著提高 (图 4c); 15%Ti 时, 润湿性最佳 (图 4d); 20%Ti 时, 铺展性能较好, 但润湿性反而变差 (图 4e)。

2.4 C/C 复合材料熔渗(NiAl, Ti)的组织

图 5 为 15%Ti 和 85%NiAl 混合粉熔渗制备的 NiAl 改性 C/C 复合材料截面的宏观形貌和 XRD 图谱。观察发现, 材料截面有金属光泽, XRD 显示主要由 C、NiAl 和 TiC 组成, 无单质 Ti 存在, 表明 Ti 与 C 完全反应, 同时未发现 Ti 和 NiAl 的反应相。

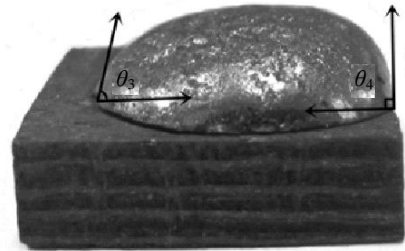


图 1 NiAl 金属间化合物在 C/C 基板上的润湿宏观照片
Fig.1 Wetting macrograph of NiAl intermetallic compound on carbide substrates

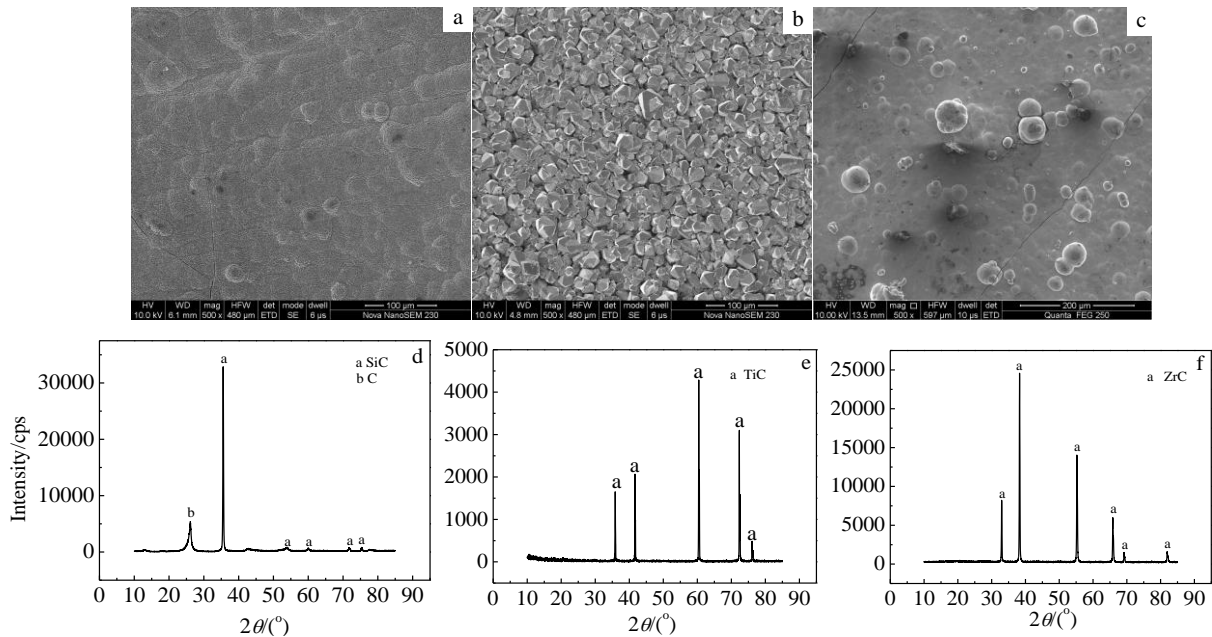


图 2 CVD 制备的不同碳化物涂层的 SEM 照片和 XRD 图谱

Fig.2 SEM images (a, b, c) and XRD patterns (d, e, f) of different carbide coatings by CVD: (a, d) SiC, (b, e) TiC, and (c, f) ZrC

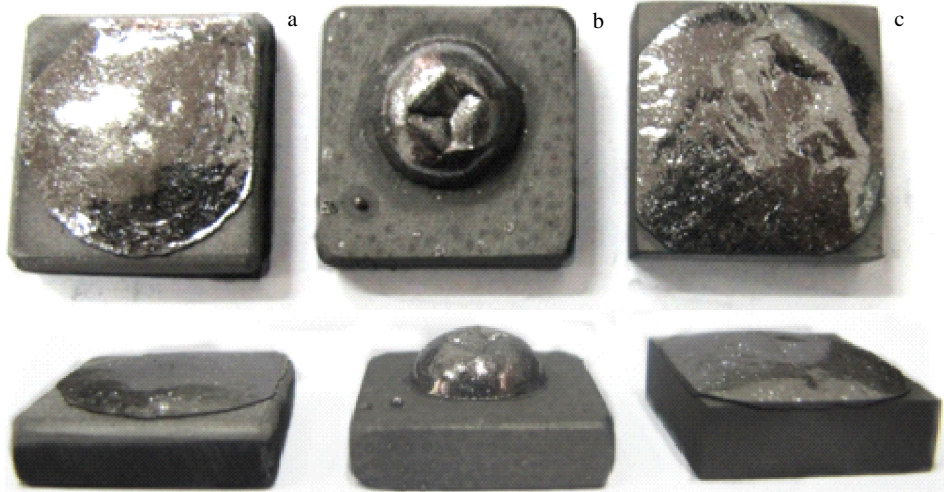


图 3 NiAl金属间化合物在不同碳化物基板上的润湿宏观照片

Fig.3 Wetting macrographs of NiAl intermetallic compound on different carbide substrates: (a) TiC, (b) SiC, and (c) ZrC

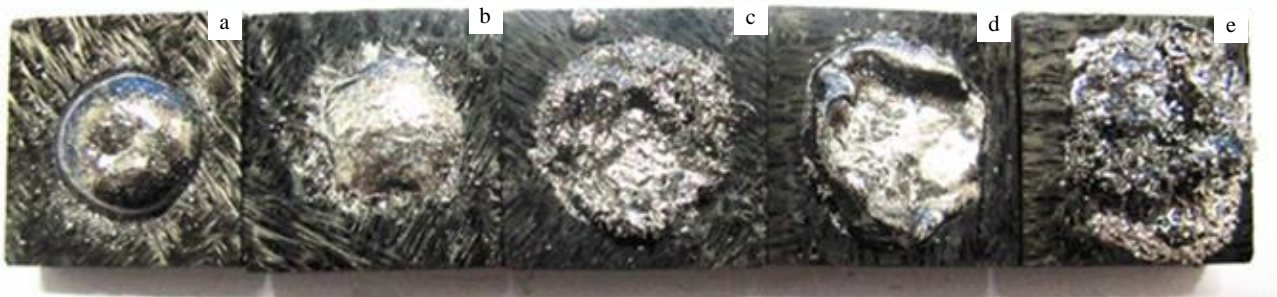


图 4 不同比例 Ti 和 NiAl 粉末压片在 C/C 基板上的润湿宏观照片

Fig.4 Wetting macrographs of wafer compacted by Ti and NiAl powders on carbide substrates: (a) 100%NiAl, (b) 95%NiAl+5%Ti, (c) 90%NiAl+10%Ti, (d) 85%NiAl+15%Ti, and (e) 80%NiAl+20%Ti

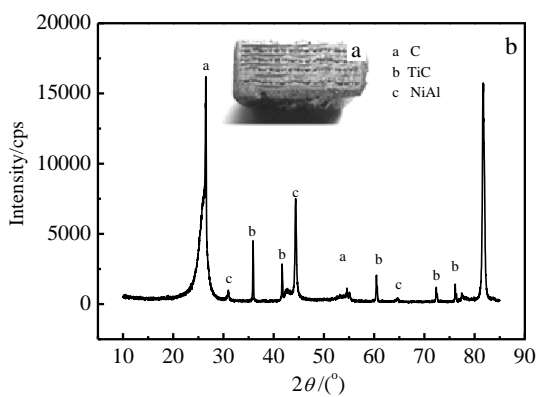


图 5 NiAl 改性 C/C 复合材料截面宏观形貌和 XRD 图谱

Fig.5 Cross-sectional micrograph (a) and XRD patterns (b) of NiAl-modified C/C composites

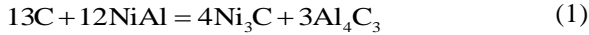
图 6 为 NiAl 改性 C/C 复合材料截面的 SEM 照片。可见 I 区为表面金属层，II 区为 NiAl 渗透层，III 区为 C/C 基体。II 区中白色相填充碳纤维的间隙，白色相内镶嵌大量灰色颗粒，且颗粒沿碳纤维分布非常致密，远离碳纤维则分布较少。能谱结合 XRD 分析，白色相由 Al、Ni 组成，原子比接近 1:1，推断为 NiAl；灰色颗粒由 Ti、C 组成，为 C、Ti 反应生成的 TiC 相。NiAl 渗透层的厚度 0.8~0.9 mm，说明尽管采用最佳的粉末配比，但 NiAl 仍难以渗透到 C/C 基体内部。

3 分析与讨论

3.1 NiAl-C 体系热力学稳定性评价

通过热力学计算分析 1800 °C(2073 K)时 NiAl-C 体系内可能存在的物相的热稳定性。NiAl 与 C 可能发

生以下反应:



C、NiAl、Ni 以及 Al_4C_3 的部分热力学数据见表 1。对数据进行拟合,并计算 1800 °C 时各物质的吉布斯自由能。由于 Ni_3C 的热力学数据缺乏,因此建立式(2)的反应,通过实验间接考察 Ni 和 C 是否发生反应,以获得 Ni_3C 的吉布斯自由能的取值范围。



拟合得到 C、Ni、NiAl、 Al_4C_3 的公式(3)~(6):

$$y = y_0 + Ae^{R_0x} = -16.74325 + 14.10334e^{7.50077 \times 10^{-4}x} \quad (3)$$

$$y = y_0 + Ae^{R_0x} = -84.31218 + 79.13579e^{4.92455 \times 10^{-4}x} \quad (4)$$

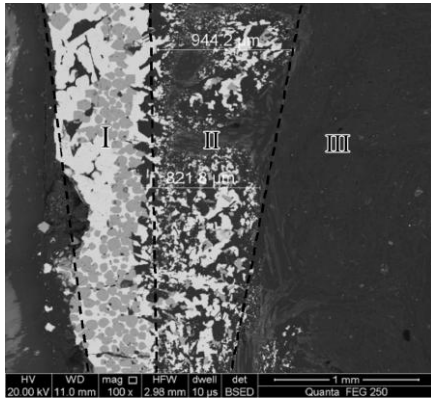


图 6 NiAl 改性 C/C 复合材料纵截面 SEM 照片

Fig.6 Vertical section SEM image of NiAl-modified C/C composites

表 1 C、Ni、NiAl、 Al_4C_3 部分热力学数据

Table 1 Partial thermodynamics data of C, Ni, NiAl, Al_4C_3 ($kJ mol^{-1}$)

T/K	G_C	G_{Ni}	G_{NiAl}	$G_{Al_4C_3}$
298	-1.71	-8.91	-134.54	-218.17
400	-2.45	-12.37	-140.78	-230.79
500	-	-16.50	-	-
600	-4.79	-21.23	-156.42	-265.68
700	-	-26.53	-	-
800	-8.25	-32.27	-175.47	-311.37
1000	-12.70	-44.90	-197.17	-365.67
1100	-15.26	-	-	-
1200	-18.01	-58.85	-221.12	-427.17
1400	-24.09	-73.97	-247.02	-494.90
1600	-30.83	-90.12	-274.67	-568.16
1800	-38.18	-107.94	-303.93	-646.40
1912	-	-	-320.96	-
2000	-46.06	-127.96	-337.56	-
2100	-	-	-356.75	-
2200	-	148.84	-	-

$$y = e^{(a+bx+cx^2)} = e^{(4.71619+5.86089 \times 10^{-4}x-1.64539 \times 10^{-8}x^2)} \quad (5)$$

$$y = e^{(a+bx+cx^2)} = e^{(5.11267+8.37805 \times 10^{-4}x-4.4803 \times 10^{-8}x^2)} \quad (6)$$

1800 °C 时, C、Ni、NiAl 和 Al_4C_3 的吉布斯自由能为: $G(C)=-50.03 kJ/mol$, $G(Ni)=-135.34 kJ/mol$, $G(NiAl)=-350.88 kJ/mol$, $G(Al_4C_3)=-778.14 kJ/mol$ 。

代入式(1)、(2), 得:

$$\Delta G_1 = 4G(Ni_3C) + 2526.53 kJ/mol \quad (7)$$

$$\Delta G_2 = G(Ni_3C) + 456.05 kJ/mol \quad (8)$$

通过 XRD 证实, Ni 和 C 在 1800 °C 处理后只检测到 C、Ni 单质相, 未发现 Ni_xC 相。推测该温度下, C 和 Ni 不会发生反应, 式(2)不存在, 即:

$$\Delta G_2 > 0 \rightarrow G(Ni_3C) > -456.05 kJ/mol \quad (9)$$

同时, 式(1)要发生, 必满足:

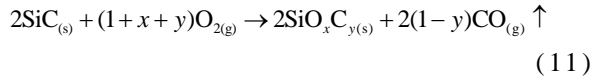
$$\Delta G_1 < 0 \rightarrow G(Ni_3C) < -631.63 kJ/mol \quad (10)$$

式(9)和(10)互相矛盾, 说明式(1)、(2)均无法进行, 即 NiAl-C 体系在 1800 °C 时热力学稳定。

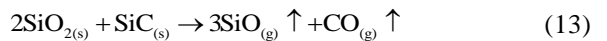
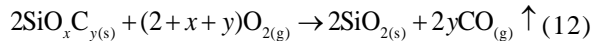
3.2 不同碳化物与 NiAl 的润湿机制

由图 3 可知, NiAl 与 SiC 的润湿性较差, 与 TiC 和 ZrC 的润湿性较好。这是由于 SiC 属共价晶体, 且 Si 和 C 具有相当的电负性, 所以 SiC 表现出极强的共价特性。而 NiAl 具有共价性和金属性, 主要表现为金属性, 根据相似相容原理, SiC 对 NiAl 表现为惰性行为, 具有较差的本征润湿性。

此外, 在 10 Pa 低真空和 1800 °C 下, SiC 会发生主动氧化^[15], 即 SiC 首先氧化生成 SiO_xC_y 中间相:



SiO_xC_y 在 O_2 条件下不稳定, 两者反应生成 SiO_2 :



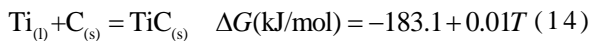
低真空中, O_2 含量有限, 式(12)和(13)因为 O_2 缺失而很快停止, 而 SiC 表面的一部分 C 流失, 使得 SiC 中存在大量的 SiO_xC_y 和 SiO_2 相, 且 SiO_2 蒸气无法完全去除。虽然 CO、SiO 气相的产生使熔体膨胀, 促使熔体铺展, 但也会阻止熔体与基板接触, 在驱动力与阻碍力达到平衡时, 铺展过程终止。NiAl-SiC 体系中, 气相的阻挡作用起绝对效果, 最终导致 NiAl 在 SiC 基板上形成了“汉堡包”状的铺展状态。

TiC 和 ZrC 属过渡金属碳化物, 兼具共价键、离子键和金属键 3 种不同性质的化学键, 其金属性直接影响金属/陶瓷体系的界面性质。润湿过程中, TiC 和 ZrC 基板中的[Ti]和[Zr]对 NiAl 均表现出较强的亲和力, 促进两者润湿。同时, 基板金属原子的溶解, 降低了熔体与基板的化学势差, 提供铺展驱动力。其次, 良好的物理化学相容性, 使 NiAl 在 TiC 和 ZrC 基板

上顺利铺展。碳化物的金属性越强则与金属的润湿性越好，由于 ZrC 中 Zr-C 键的键能大于 TiC 中 Ti-C 键，因而 TiC 显示出更强的金属性，导致与 NiAl 的润湿性优于 ZrC。

3.3 Ti 对 NiAl/C 的润湿机制

图 4 显示，Ti 与 NiAl 粉以一定比例混合后，NiAl 与碳的润湿性明显改善。Ti 主要在碳纤维和基体周围，以 TiC 形式存在（见图 6）。说明(NiAl, Ti)-C 是一种典型的界面反应驱动润湿体系。高温下，NiAl 和 Ti 粉发生熔化，Ti 与热解炭反应生成 TiC，在 C 表面形成 TiC 颗粒层，反应式如下：



1800 °C 时， $\Delta G = -162.37$ kJ/mol，说明 Ti 与 C 发生剧烈反应。然后 NiAl 凭借与 TiC 良好的润湿性，在 TiC 表面铺展开。图 7 是(NiAl, Ti)与 C 润湿过程的示意图。

3.4 (NiAl, Ti)在 C/C 复合材料中的渗透过程及机制

NiAl 与 Ti 混合粉向 C/C 复合材料渗透过程分 4 个阶段：(1) Ti 熔化且与热解炭反应生成 TiC，伴随反应扩散渗进 C/C 基体；(2) NiAl 随着 TiC 界面在基体内渗透，借助孔洞和孔隙毛细管力进入 C/C 基体；(3) 热解炭进入熔体向外扩散在熔体中和表面形成 TiC；(4) 渗入孔隙中的 Ti 消耗完毕，TiC 形成终止，NiAl 的渗透过程终止。

图 8 为毛细管中 NiAl 渗透的模型。根据 Laplace-Young 公式：

$$\Delta p = \frac{2\gamma \cos \theta}{R - x} \quad (15)$$

式中： Δp 为内外压差，即渗透驱动力； γ 为熔体表面张力； θ 为润湿角； R 为毛细管半径； x 为 TiC 层的厚度。影响 NiAl 渗透的因素有 NiAl 熔体的表面张力，NiAl 与 TiC 界面层的润湿角、孔隙半径、TiC 层的生长厚度。

NiAl 与 TiC 具有良好的润湿性，趋近 1。孔径大小对 NiAl 渗透有较大影响，孔径较大时，渗透驱动力降低；孔径极小时，渗透驱动力极大，但是 TiC 层在

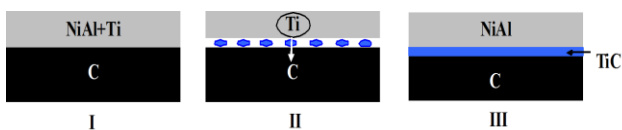


图 7 (NiAl, Ti)与 C 润湿过程示意图

Fig.7 Schematic diagram of the wetting process of NiAl and Ti on carbide substrate

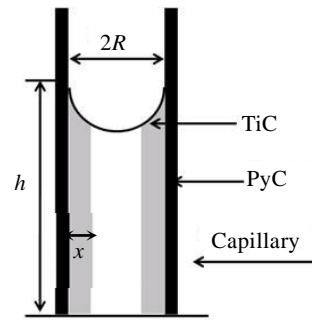


图 8 毛细管中 NiAl 的渗透模型

Fig.8 Percolation model of NiAl in carbon capillary

孔隙壁的生成也极快，即式(15)中 x 越大，容易产生封孔效应，影响 NiAl 渗透。当 $x=R$ 时孔洞封闭，渗透无法进行。

尽管采用最佳的 Ti 配比，但是渗透效果依然有限。除了 Ti 与 C 反应生成颗粒状 TiC 可能堵塞 C/C 的孔隙，造成 NiAl 熔液无法渗入外，Ti 和 C 在 TiC 层中的扩散影响了渗透。TiC 层的厚度受扩散反应控制，即 C 在 TiC 中的扩散和 Ti 在 TiC 中的扩散。1800 °C 时，C 和 Ti 在 TiC 中的扩散系数分别为 2.734×10^{-2} 和 1.565×10^{-4} m²/s，C 的扩散系数远高于 Ti。因此 C 的扩散决定 TiC 界面层的厚度。当 TiC 覆盖层形成时，C 可以快速扩散到表面，继续与 Ti 反应生成 TiC，而表面的 Ti 向内扩散受阻，导致 NiAl 的渗透效果变差。

4 结论

- 1) NiAl 与 C 不润湿，与 SiC 润湿性差，与 TiC 或 ZrC 润湿性很好。
- 2) 利用 Ti 与 C 反应生成的 TiC 界面改善 NiAl 与 C 的润湿性，提高 NiAl 渗透效果，NiAl 渗透层厚度可达 0.8~0.9 mm。
- 3) 由于反应生成的 TiC 分布不均匀、TiC 富集造成的堵孔效应以及 TiC 层形成后，表面的 Ti 向内扩散受阻，导致 NiAl 的渗透效果变差。

参考文献 References

[1] Mouritz A P. *Introduction to Aerospace Materials*[M]. Sawston: Woodhead Publishing Limited, 2012: 36
 [2] Savage G. *Carbon-Carbon Composites*[M]. London: Chapman & Hall, 1993: 31
 [3] Luo Wenfei, Fu Yewei, Zhang Shouyang *et al. Ceramics International*[J], 2014, 40(4): 6319
 [4] Zhang Yonggang(张永刚), Han Yafang(韩雅芳), Chen

- Guoliang (陈国良) *et al.* *Structural Intermetallics*(金属间化合物结构材料)[M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2001: 26
- [5] Yoshitaka Kubota, Sei Nagasaka, Toru Miyauchi *et al.* *Wear*[J], 2013, 302 (1-2): 1492
- [6] Jian Yin, Hongbo Zhang, Cui Tan *et al.* *Wear*[J], 2014, 312 (1-2): 91
- [7] Ran Liping, Peng Ke, Yi Maozhong *et al.* *Materials Letters*[J], 2011, 65(13): 2076
- [8] Wang Xing (王 兴), Cheng Laifei (成来飞), Fan Shangwu(范尚武) *et al.* *Rare Metal Materails and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(9): 1544
- [9] Guo Lingjun (郭领军), Guo Chen (郭 琛), Li Hejun (李贺军) *et al.* *Rare Metal Materails and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(1): 111
- [10] Yu Guangjun (於广军), Xiao Peng (肖 鹏), Fang Huachan (方华婵). *The Chinese Journal of Nonferrous Metals* (中国有色金属学报)[J], 2013, 23(12): 3316
- [11] Zeng Y, Xiong X, Li G D *et al.* *Carbon*[J], 2013, 54: 300
- [12] Hu Jing (胡 静), Lin Dongliang (林栋樑). *Rare Metal Materails and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(5): 817
- [13] Guo Jianting (郭建亭). *Journal of Central South University, Science and Technology*(中南大学学报, 自然科学版)[J], 2007, 38(6): 1012
- [14] Li Hutian (李虎田), Guo Jianting (郭建亭), Ye Hengqiang (叶恒强). *Rare Metal Materails and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(7): 1162
- [15] Neuer G, Weiland G J. *Inter J Thermophysics*[J], 1998, 19(3): 917

Effect of Active Element on Interface Wettability and Microstructure of NiAl-Modified C/C Composites Prepared by Infiltration

Fang Huachan, Yu Guangjun, Xiao Peng, Xiong Xiang

(State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Wetting behavior of carbon, TiC, SiC or ZrC by molten NiAl intermetallic compound at 1800 °C was investigated by the sessile drop technique under vacuum. Active element and addition quantity were optimized by spreading and infiltrating experiments in the NiAl-modified C/C composite. NiAl-modified C/C composites were prepared by the vacuum molten infiltration. The microstructures and infiltration mechanism were analyzed by X-ray diffraction (XRD) and scanning electronic microscopy (SEM). The results show that NiAl has lower wettability on carbon or SiC, while has higher wettability on TiC or ZrC. It is indicated that adding Ti can improve the wettability between C/C composites and NiAl intermetallic. NiAl with about 15%Ti (mass fraction) possesses good wettability on the surface of C/C composites. The depth of NiAl permeable layer on C/C composite is about 0.8~0.9 mm. The molten NiAl intermetallic compound containing titanium infiltrates into the C/C composites preform, and TiC phase forms in the NiAl-modified C/C composites. Ti addition can improve the molten NiAl infiltration into the C/C composites preform, which is attributed to the better chemical and physical adsorption characteristics of NiAl on the composites brought about by TiC. The liquid NiAl infiltrates into the preform under the capillary pressure.

Key words: C/C composite; infiltration; NiAl intermetallic compound; Ti; wettability

Corresponding author: Xiao Peng, Ph. D., Professor, Powder Metallurgy Research Institute, Central South University, Changsha 410083, P. R. China, Tel: 0086-731-88830131, E-mail: xiaopeng@csu.edu.cn