

碳化硅纤维增强体钛铝基体的原位合成 与控制及其动力学解析

曲海涛^{1,2}, 任学平¹, 侯红亮², 赵冰²

(1. 北京科技大学, 北京 100083)

(2. 北京航空制造工程研究所, 北京 100024)

摘要: 利用磁控溅射, 采用钛靶和铝靶按照一定功率比在 SiC 纤维表面沉积钛与铝, 制备 SiC 纤维的 Ti-Al 基复合先驱丝, 按密排堆垛置于包套之中并经热等静压制备碳化硅纤维增强钛铝基试样。通过扫描电镜观察组织形貌, 研究热等静压及真空热处理对组织结构、界面反应层的影响, 应用 XRD 与能谱分析, 研究磁控溅射功率对原子比的影响以及钛铝原位反应过程中相比例的变化规律, 采用差示扫描量热法 (DSC, differential scanning calorimetry) 对钛铝反应进行动力学分析。结果表明, 钛靶与铝靶的溅射功率直接影响钛铝的原子比, TC4 和 Al 靶功率分别为 13 和 4.5 kW/m², 其铝含量为 27at%; TC4 和 Al 靶功率分别为 13 和 8.3 kW/m², 其铝含量为 49at%。此外, 动力学研究表明, Al₃Ti 是钛铝反应的优先生成相, 随着 Al 的扩散, 逐渐形成 TiAl、Al₂Ti 和 Ti₃Al, 但经过 Al 的充分扩散, 其最终形成的稳定相取决于钛铝的原子比, 若原子比为 1:1, 则最终形成 TiAl 相, 且不同原子比区域形成的 TiAl、Ti₃Al 可共存。

关键词: 碳化硅纤维; 钛铝; 原位合成; 动力学; 磁控溅射

中图分类号: TB333

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2014)02-0351-05

碳化硅纤维增强钛基复合材料是集长纤维的高强度、高刚度和高抗蠕变性与钛合金和钛铝金属间化合物的高损伤容限性为一体的复合材料, 是未来航空航天工业中极具应用价值的材料之一^[1-5], 其中钛铝金属间化合物基复合材料较钛基复合材料有着更优越的高温性能^[6-9], 使用温度可提高至 750~900 °C, 与 Ni 基高温合金相近, 但其密度远低于 Ni 基高温合金, 因此成为最具发展前景的高推重比航空发动机高温部件(压气机盘、叶片等)的候选材料之一^[10-13]。

物理气相沉积^[14]是连续纤维增强钛铝金属间化合物基复合材料最主要的制备方法, 即通过物理加热的方法使钛铝合金靶材蒸发形成原子并沉积在 SiC 纤维上, 将带涂层的复合先驱丝按照一定规则铺叠或缠绕形成预制增强体, 然后将其置入基体结构内部经热压或热等静压成形。本实验提出了一种通过钛、铝原位反应合成碳化硅纤维增强体中钛铝金属间化合物基体的新方法, 即利用磁控溅射通过采用钛靶和铝靶按照一定功率比在 SiC 纤维表面沉积钛与铝, 从而制备 Ti-Al 复合先驱丝, 并使其在后续的热等静压过程中发生原位反应形成钛铝金属间化合物基体。因此, 该方法采用钛、铝等廉

价金属通过原位合成钛铝金属间化合物基体, 既节约成本, 又缩短工艺流程。本实验主要研究磁控溅射功率对钛、铝涂层原子比的影响, 并分析钛、铝原位合成反应及其反应动力学, 为该方法的应用提供科学依据。

1 实验

利用磁控溅射, 通过采用钛靶和铝靶, 按照一定功率比在 SiC 纤维表面沉积钛与铝, 制备 SiC 纤维的 Ti-Al 基复合先驱丝, 按密排堆垛置于密闭的圆柱形包套之中, 经热等静压压实并在其过程中进行原位合成碳化硅纤维增强钛铝基试样。

其中 Ti-Al 复合先驱丝是在 JCP800I 型磁控溅射镀膜设备上, 分别利用一对 Ti6Al4V 靶(纯度 ≥ 99.8%) 和一对纯 Al 靶(纯度 ≥ 99%) 在 SiC 纤维表面溅射沉积 Ti、Al, 磁控溅射试验的工艺参数见表 1。溅射过程中是通过改变铝靶溅射功率控制钛、铝先驱丝的原子比, 其中先驱丝 3 是按先驱丝 2 的工艺参数沉积 18 h, 再按先驱丝 1 的工艺参数沉积 4 h。热等静压设备型号为 mini hip q1h9, 控温精度为 ± 3 °C, 热等静压参数为 950 °C/170 MPa/2 h。为使热等静压后钛铝原位反

收稿日期: 2013-01-16

基金项目: 国家自然科学基金 (51205376)

作者简介: 曲海涛, 男, 1986 年生, 博士生, 北京科技大学材料学院, 北京 100083, 电话: 010-82376475, E-mail: quhaitao526@126.com

表 1 磁控溅射参数

Table 1 Magnetron sputtering parameters

Parameters	
Base pressure/Pa	$\leq 2.5 \times 10^{-3}$
Working pressure/Pa	2.0
Argon flow/mL min ⁻¹	25
Heating temperature/°C	350
Precursor wire 1:	
Target power	TC4 (13 kW/m ²) + Al (4.5 kW/m ²), 26 h
Precursor wire 2:	
Target power	TC4 (13 kW/m ²) + Al (8.3 kW/m ²), 22 h
Precursor wire 3:	
	TC4 (13 kW/m ²) + Al (8.3 kW/m ²), 18 h
	TC4 (13 kW/m ²) + Al (4.5 kW/m ²), 4 h

应更加充分, 需进行后续真空热处理, 具体参数为: 920 °C, 1~5 h。

试样经切割后采用 Kroll 试剂侵蚀, 并利用扫描电镜观察组织形貌与能谱分析。物相结构采用 X 射线衍射仪进行分析, 扫描范围为 10°~100°, 步宽为 0.02°, 扫描速度 10°/min, Cu 靶 K α , 管束流为 20 mA, 并采用 Jade5.0 软件对 XRD 图谱进行分析。

通过差示扫描量热法 (DSC, differential scanning calorimetry) 对钛铝反应进行动力学分析。首先通过混粉机按照 1: 1 的化学计量比将 Ti6Al4V 粉 (纯度 $\geq 99.8\%$, 75 μm) 与铝粉 (纯度 $\geq 99\%$, 150 μm) 进行均匀混合, 并在 400 MPa 的压力下冷压成坯, 然后在 NETZSCH- STA409C 热流型 DSC 仪上进行反应试验, 升温速率分别为 10, 15, 20 K/min, 气氛为流动氩气, 参比物为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

2 结果分析

2.1 Ti-Al 原子比控制

磁控溅射制备的 Ti-Al 复合先驱丝的显微组织形貌及 XRD 图谱如图 1 所示。从组织形貌上观察, 先驱丝涂层的钛、铝原子扩散较为充分, 各晶粒外延生长, 形成均匀的柱状晶组织, 柱状晶直径在 2 μm 以内。通过分析 Ti-Al 复合先驱丝的 XRD 图谱可知, 先驱丝涂层是由 Ti、Al 混合组成。EDS 能谱分析表明, 先驱丝 1 中铝含量为 27at%, 与 Ti₃Al 的原子比相接近, 先驱丝 2 中铝含量为 49at%, 与 TiAl 的原子比相接近, 由此可得, 磁控溅射制备的 Ti-Al 复合涂层, 通过优化沉积功率, 可精确控制涂层中钛铝的原子比。

2.2 Ti-Al 反应与组织形貌

Ti-Al 复合先驱丝 2 经热等静压 (950 °C/170 MPa/2 h) 的显微组织形貌如图 2 所示。分析表明, 纤维以密排堆垛的方式均匀分布, 体积分数达到 64%, 纤维分布均匀, 体积分数高, 且沉积在纤维上的涂层经热等静

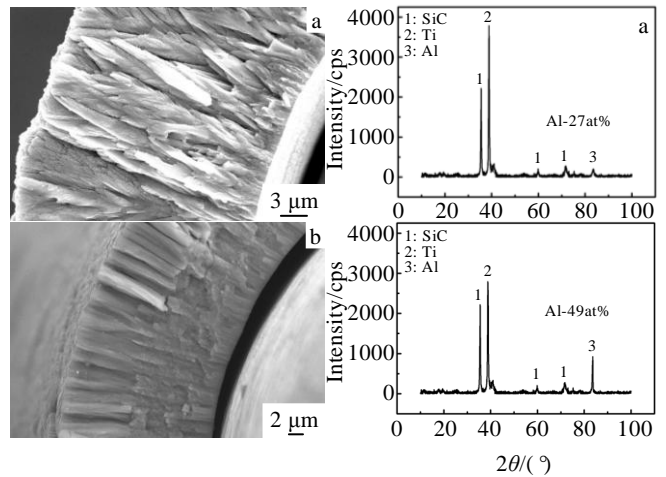


图 1 Ti-Al 复合先驱丝的组织形貌及 XRD 图谱

Fig.1 Structure morphologies and XRD patterns of Ti-Al precursor wire: (a)precursor wire 1:TC4 target 13 kW/m² and Al target 4.5 kW/m²; (b) precursor wire 2: TC4 target 13 kW/m² and Al target 8.3 kW/m²

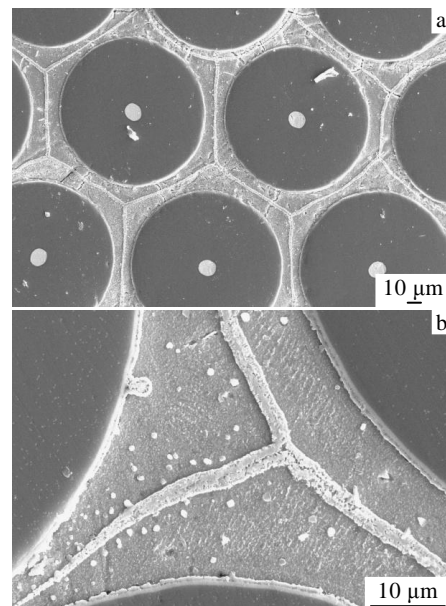


图 2 热等静压原始样品的显微组织形貌

Fig.2 Microstructure of the HIPed sample (a) and its magnification (b)

压后, 外轮廓呈规则的正六边形, 说明样品在热等静压过程中变形均匀。高倍组织分析表明, 基体组织致密, 无缺陷, 基体与纤维结合良好。

图 3 是热等静压后经 920 °C 下真空热处理 5 h 后的钛铝基复合材料显微组织。通过对比可以发现, 经过真空热处理后, SiC 纤维/基体界面反应层厚度增大, 测量可知, 经过热等静压后, SiC 纤维/基体界面反应层厚度

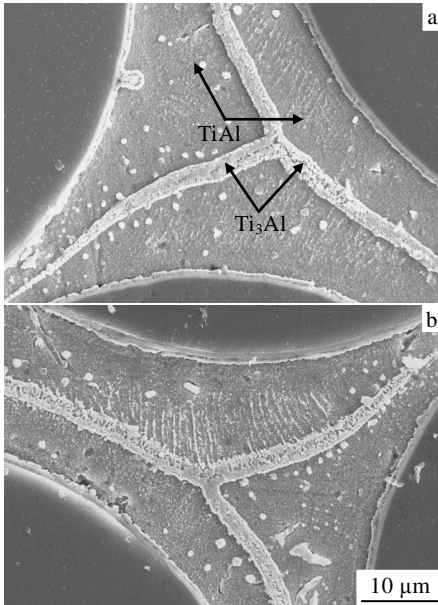


图 3 样品的显微组织形貌

Fig.3 Microstructure of the samples: (a) HIPed sample and (b) HIPed sample after vacuum heat treatment for 5 h

为 1.25 μm，而经过热等静压并 920 °C 真空热处理 5 h 后，界面反应层厚度为 1.56 μm。此外，真空热处理对基体的组织形貌影响不明显。

样品的 XRD 图谱如图 4 所示。根据图 4 中热等静压后原始样品的 XRD 图谱，并结合能谱分析可知，涂层中内部按先驱丝 2 工艺沉积的钛铝层，经热等静压原位合成 TiAl，而外层按先驱丝 1 工艺沉积的钛铝层，经热等静压原位合成 Ti₃Al，表明通过控制溅射功率可以控制基体中 TiAl、Ti₃Al 的原位合成。根据图 4 中热等静压+真空热处理钛铝反应的 XRD 图谱，分析表明，材料中只存在 SiC、Ti₃Al、TiAl 3 相，进一步结合能谱分析表明，经 920 °C 下真空热处理 5 h 后，Ti₃Al 处铝含量维持在 29at%左右，表明 Ti₃Al 与 TiAl 高温下的元

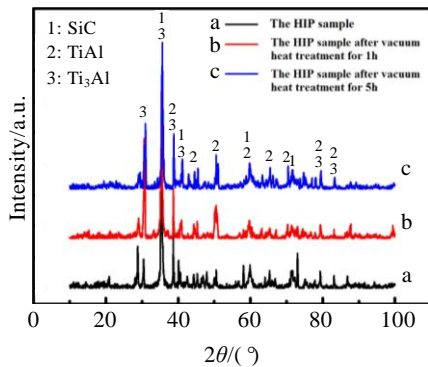


图 4 样品的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of the samples

素扩散不明显，说明 TiAl 与 Ti₃Al 相可共存。

通过 Jade5.0 分析 XRD 结果发现，材料在经过热等静压后，其基体相成分的衍射峰向小角度偏移，真空热处理 1 h 后的样品，衍射峰向小角度偏移的程度减小，真空热处理 5 h 后的样品，衍射峰向小角度偏移的程度最小。这是由于晶格畸变，晶格常数膨胀，面间距增大，根据布拉格方程 $2d\sin\theta = n\lambda$ ，最终导致布拉格角减小。由此可知，热等静压后，基体组织结构处于亚稳态，面间距偏大，导致衍射峰向小角度偏移，真空热处理后趋于稳态。

2.3 Ti-Al 反应动力学分析

图 5 和图 6 分别是 DSC 试验得到的曲线图和反应产物的 XRD 图谱。分析表明，不同的升温速率下试验得到的 DSC 曲线上均在 670 °C 左右存在 1 个吸热峰，这是由于铝融化吸热引起的，在 755 °C 左右存在 1 个放热峰，这是由于钛铝发生放热反应引起的。且曲线上的吸热峰与放热峰部分重叠，说明铝的融化，与钛接触面积增大，促使钛铝发生反应。根据 XRD 结果分析表明，反应产物为 Ti₃Al、TiAl、Al₂Ti、Al₃Ti，还有剩余的 Ti。利用 Kissinger 微分法^[15]对 DSC 曲线进行分析，可得：

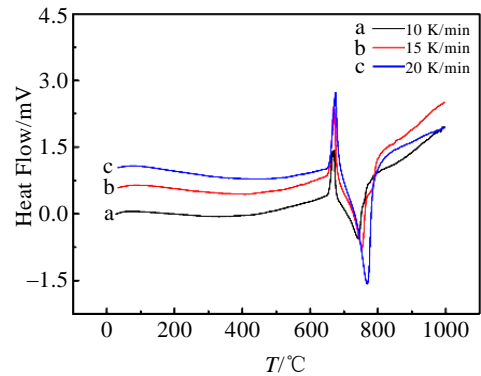


图 5 DSC 试验曲线

Fig.5 Curves of DSC

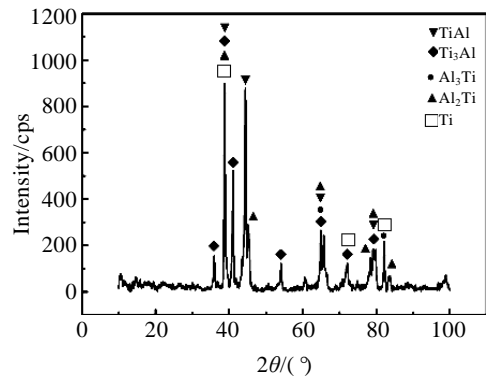


图 6 DSC 试验反应产物 XRD 图谱

Fig.6 XRD pattern of reaction products during DSC

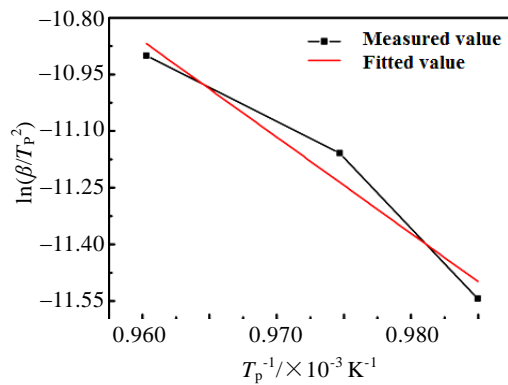


图 7 $\ln \frac{\beta}{T_p^2} - \frac{1}{T_p}$ 关系图

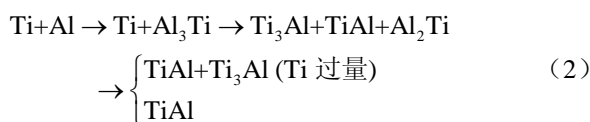
Fig.7 Curve of $\ln \frac{\beta}{T_p^2} - \frac{1}{T_p}$

$$\frac{d(\ln \frac{\beta}{T_p^2})}{d(\frac{1}{T_p})} = -\frac{E}{R} \quad (1)$$

确定出与各 β 值相对应的峰顶温度 T_p ，并计算得 $\frac{1}{T_p}$ ，

$\ln \frac{\beta}{T_p^2}$ 各数值，然后绘制出 $\ln \frac{\beta}{T_p^2} - \frac{1}{T_p}$ 关系图，如图 7 所示。根据式 (1)，通过所得直线的斜率，计算可得反应活化能 $E_a = 211 \text{ kJ/mol}$ 。接近于 Ti-Al₃Ti 扩散偶通过 TiAl、Al₂Ti 和 Ti₃Al 的互扩散激活能 206 kJ/mol^[16]。

根据 DSC 试验的反应产物和计算得到的反应激活能可知，钛铝反应过程是优先生成 Al₃Ti，然后 Al₃Ti 与剩余的 Ti 发生扩散反应。由于钛在铝中的固溶度远远小于铝在钛中的固溶度，所以铝是主要的扩散组元，因此，Al₃Ti 中的铝元素向 Ti 中扩散，进而生成 Al₂Ti、TiAl 和 Ti₃Al，由于 DSC 试验升温至 1000 °C，未保温，就冷却至室温，导致铝元素扩散不充分，DSC 试验反应产物既有 Al₂Ti、TiAl 和 Ti₃Al，又有 Al₃Ti，还有未反应的 Ti。如果铝元素充分扩散，且钛铝原子比接近 1，最终会生成 TiAl，当钛过量时生成 TiAl、Ti₃Al，与 2.1 的试验结果吻合。因此，钛铝的反应过程可表述为：



3 结 论

1) 利用磁控溅射通过优化溅射功率与时间参数可以精确调控碳化硅增强体中钛铝基体的原子比，若钛靶与铝靶同时溅射，靶材功率成为控制钛铝原子比的唯一

因素，TC4 和 Al 靶分别为功率 13 和 4.5 kW/m²，其铝含量为 27at%；TC4 和 Al 靶功率分别为 13 和 8.3 kW/m²，其铝含量为 49at%。

2) 通过钛铝原位反应可制备钛铝金属间化合物基体，其反应过程为，Al₃Ti 是钛铝反应的优先生成相，随着 Al 的扩散，逐渐形成 TiAl、Al₂Ti 和 Ti₃Al，但经过 Al 的充分扩散，其最终形成的稳定相取决于钛铝的原子比，若原子比为 1:1，则最终形成 TiAl 相，且不同原子比区域形成的 TiAl、Ti₃Al 可共存。

参考文献 References

[1] Feng Guanghai(冯广海), Yang Yanqing(杨延清), Luo Xian(罗贤) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(1): 215

[2] Carrere N, Martin E, Coutand B. *Composites Part A*[J], 2003, 34: 1065

[3] Huang Bin(黄斌), Yang Yanqing(杨延庆), Mei Yunwang(梅运旺) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(10): 1703

[4] Bettge D, Gunther B, Wedell W *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2007, 452-453: 536

[5] Li Jiankang(李建康), Yang Yanqing(杨延清), Luo Xian(罗贤) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(3): 426

[6] Subramanian P R, Krishnamurthy S, Keller S T *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 1998, 244: 1

[7] Yuan Meini(原梅妮), 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], 2007, 36(6): 1115

[8] Lhymn C, Tempelmeyer K E, Davis P K. *Composites*[J], 1985, 16(2): 127

[9] Dai Zhiqiang(代志强), Yang Yanqing(杨延清), Zhang Wei(张伟) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(5): 790

[10] Feillardt P. *Acta Materialia*[J], 1996, 44(2): 643

[11] Li Zhiqiang(李志强), Han Jiecai(韩杰才), He Xiaodong(赫晓东) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2002, 31(1): 4

[12] Sarala Djanarthany, Jean-Cluade Viala, Jean Bouix. *Materials Science and Engineering A*[J], 2001, 300 (1-2): 211

[13] Yang Yanqing(杨延清), Zhu Yan(朱艳), Chen Yan(陈彦) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2002, 31(3): 201

[14] Miriam Wood, Malcolm Ward-Close. *Materials Science and Engineering A*[J], 1995, 192 : 590

[15] Kissinger H E. *Analytical Chemistry*[J], 1957, 29(11): 1702

丽) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2002,

[16] Zhang Junshan(张俊善), Wang Tao(汪涛), Zhu Meili(祝美

38(10): 1027

Kinetic Analysis and Control of In-situ Synthesis of Titanium-Aluminium Intermetallic Compound Matrix in SiC Fiber Reinforced Composites

Qu Haitao^{1,2}, Ren Xueping¹, Hou Hongliang², Zhao Bing²

(1. University of Science and Technology Beijing, Beijing 10083, China)

(2. Beijing Aeronautical Manufacturing Technology Research Institute, Beijing 100024, China)

Abstract: Titanium and aluminum were deposited on the SiC fiber by magnetron sputtering according to a certain power ratio. The precursor wires of SiC fibers with Ti-Al matrix were fabricated and then close-packed in the canning. The specimens of SiC fiber reinforced titanium-aluminium intermetallic compound matrix composites were prepared by hot isostatic pressing. Microstructure was observed by SEM, the effects of hot isostatic pressing and vacuum heat treatment on the interfacial layer were analyzed. The influences of magnetron sputtering power on the Ti/Al atomic ratio and variation of phase composition during titanium aluminum in-situ reaction were researched using X-ray diffraction and energy spectrum analysis. Kinetic analysis of Ti-Al reaction was conducted through differential scanning calorimetry. The results show that Ti/Al atomic ratio is directly affected by the sputtering power of Ti and Al targets. When the power of TC4 and Al targets is 13 and 4.5 kW/m², respectively, the Al content is 27at%; when the power of TC4 and Al targets is 13 and 8.3 kW/m², respectively, the Al content is 49at%. In addition, studies on kinetics show that Al₃Ti is the priority generation phase of Ti-Al in-situ reaction. TiAl, Al₂Ti and Ti₃Al will be gradually formed with the diffusion of Al. However, after full diffusing of Al, the final stable reaction product depends on Ti/Al atomic ratio. When the Ti/Al atomic ratio is 1:1, TiAl can be obtained, and TiAl and Ti₃Al can coexist in the region with the different Ti/Al atomic ratios.

Key words: SiC fiber; Ti-Al; in situ synthesis; kinetics; magnetron sputtering

Corresponding author: Ren Xueping, Professor, School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 10083, P. R. China, Tel: 0086-010-82376475, E-mail: rxp33@ustb.edu.cn