

激光熔覆 $\text{SiC}_f/\text{Ti-6Al-4V}$ 复合材料界面特性 与微观力学性能研究

韩振中¹, 赵琪¹, 冉庆选^{1,2}, 韩日宏^{1,2}, 蒋晓军^{1,2}, 齐海波^{1,2}

(1. 石家庄铁道大学 材料科学与工程学院, 河北 石家庄 050043)

(2. 河北省交通工程与环境协同发展新材料重点实验室, 河北 石家庄 050043)

摘要: 针对激光熔覆制备 $\text{SiC}_f/\text{Ti-6Al-4V}$ 复合材料过程中反应时间短和扩散时间短的问题, 开展了不同真空热暴露条件下 $\text{SiC}_f/\text{Ti-6Al-4V}$ 复合材料界面特性和微观力学性能的研究。借助扫描电子显微镜(SEM)、能谱仪(EDS)、透射电子显微镜(TEM)、纳米压痕仪, 表征了经不同温度、不同时间真空热暴露后界面反应层厚度、界面处化学成分、微观力学性能。研究发现, 激光熔覆叠层技术制备复合材料过程中增强体、C 涂层、基体之间会发生界面反应, 其主要界面反应产物为 TiC。短时真空热暴露会使得界面反应层厚度增加, C 涂层厚度减小, 随着热暴露时间延长, 反应层的生长符合抛物线规律, 反应的动力学参数频率因子 $k_0=6.005 \times 10^{-3} \text{ m s}^{-1/2}$, 反应激活能 $Q=143.13 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。经 900 °C 短时真空热暴露, 纤维、C 涂层、基体及界面反应层的硬度和弹性模量没有发生明显的变化, 表明该材料在 900 °C 及以下温度具有良好的短时热稳定性。

关键词: TMCs; 真空热暴露; 界面特性; 微观力学性能

中图分类号: TB333

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)09-3360-06

连续 SiC_f 纤维增强钛基复合材料 (TMCs) 具有高比刚度、高比强度、耐高温及优异的抗疲劳和蠕变性能, 在航空航天领域有着极大的应用前景^[1-4]。近年来, 由于成形速度快、无需热等静压的特性, 激光熔覆叠层制造技术制备 $\text{SiC}_f/\text{Ti-6Al-4V}$ 复合材料备受关注^[5,6], 但不同于箔-纤维-箔法 (FFF)、纤维涂层法 (MCF) 等传统制备方法^[7,8], 其急冷急热的特点使纤维和金属之间的元素扩散时间短, 界面均匀程度和界面产物的控制困难。因此, 本研究将采用激光熔覆叠层技术制备的复合材料分别在 900、950 °C 下进行 25、49、72 h 的短时真空热暴露; 然后借助扫描电子显微镜 (SEM)、能谱仪 (EDS)、纳米压痕仪等研究经不同温度、不同热暴露时间下的复合材料界面反应机制和微观力学行为^[7-11], 为 TMCs 构件的服役稳定性提供一定的理论指导依据。

1 实验

$\text{SiC}_f/\text{Ti-6Al-4V}$ 复合材料激光熔覆叠层制造设备为本实验室自行开发^[6,12], 由铺拉丝装置、三维运动平台、熔覆头、激光器、气体循环净化装置、惰性室等组成。激光器为 IPG 公司 YLS-4000 光纤激光器;

熔覆头为德国 PRECITEC 公司 YC52 激光熔覆头; 铺拉丝装置负责将多根纤维平铺在成形平台上; 三维运动平台带动激光熔覆头运动; 气体循环净化设备提供氧含量小于 100 $\mu\text{L/L}$ 的成形气氛。

成形材料包括钛合金基板、钛合金粉末和 SiC_f 纤维。其中, 钛合金基板是由陕西宝钛集团有限公司生产具有 $\alpha+\beta$ 双相组织的 TC4 钛板; 钛合金粉末为加拿大 A&P 公司生产的 TC4 钛合金粉末, 其粒径为 45~110 μm , 使用之前放在 100 °C 干燥箱中烘干 2 h^[13]; SiC_f 纤维是中国科学院金属所提供的带有 C 涂层的连续 SiC_f 纤维, 纤维直径约 110 μm , 抗拉强度约 3800 MPa。

首先利用电火花线切割机将钛板切割成尺寸为 160 mm×60 mm×6 mm 的长方形基板, 打磨除去表面氧化皮, 乙醇擦洗干净后用夹具夹紧固定在惰性成形室成形平台上; 其次通过自动绕丝装置将单盘单丝纤维缠绕、贮存在储丝机构中; 并将绕丝装置的储丝机构转移到铺丝装置中, 两者相互配合将纤维拉伸、铺设在钛基板上; 开启空气循环净化装置的气体置换功能对成形室进行脱水、脱氧处理, 待氧含量计示数降为 0, 转至循环净化功能^[6]。激光熔覆成形试验工艺参

收稿日期: 2021-09-25

基金项目: 国家自然科学基金 (51775359)

作者简介: 韩振中, 男, 1996 年生, 硕士生, 石家庄铁道大学材料科学与工程学院, 河北 石家庄 050043, E-mail: hzz_1631204@163.com

数^[13]：激光功率 $P=250\text{ W}$ 、扫描速度 $V=10\text{ mm/s}$ 、送粉量 2.5 g/min 、离焦量 $+1\text{ mm}$ 、保护气流量 11 L/min 。图 1 是 LCLD 制备 SiC_f/Ti-6Al-4V 复合材料工艺流程图，先将 SiC_f 纤维平铺到钛基板上，再在其上激光熔覆钛合金，最终得到 $30\text{ mm}\times 20\text{ mm}$ 的长方形试样，厚度约为 1 mm ，其宏观形貌如图 2a 所示，微观 SEM 照片如图 2b 所示。

将制备的 SiC_f/Ti-6Al-4V 板材复合材料切割成 $10\text{ mm}\times 16\text{ mm}\times 6\text{ mm}$ 的试样，再将切割后的试样分别封装到真空石英管后放入温度设定为 900 、 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 的马弗炉中进行 25 、 49 、 72 h 的短时真空热暴露，得到所需的试验样品。真空热暴露完成后，采用热镶嵌机将样品镶嵌到热镶树脂中，使需要观察的面裸露，然后沿垂直于纤维的方向进行打磨、抛光、腐蚀以便观察纤维与基体的界面结合情况、界面反应层的厚度、测定各种元素的分布、硬度及弹性模量。

2 结果与分析

2.1 界面热稳定性

复合材料界面反应层的形成是界面元素扩散和化

学反应结合的结果^[9,11]，为研究界面扩散机制，对复合材料分别在 $900\text{ }^\circ\text{C}/25\text{ h}$ 、 $900\text{ }^\circ\text{C}/49\text{ h}$ 、 $900\text{ }^\circ\text{C}/72\text{ h}$ 、 $950\text{ }^\circ\text{C}/25\text{ h}$ 、 $950\text{ }^\circ\text{C}/49\text{ h}$ 、 $950\text{ }^\circ\text{C}/72\text{ h}$ 下进行不同温度、不同时间的真空热暴露。图 3 为经不同温度、不同时间真空热暴露后界面反应层的 SEM 形貌，利用 Image J 软件多次测量不同热暴露条件下界面反应层和 C 涂层的厚度并取平均值。

可以看出，一方面，随着热暴露时间的延长和温度的升高，界面反应层的厚度增加，与之相反，C 涂层被消耗，厚度减小。但界面的反应层的生长速度略微大于 C 涂层的消耗速度，这是因为反应层是靠近基体的一侧长大。另一方面，反应层的形状不均匀，外侧表现为锯齿状^[10]，因此选择多个位置来测量反应层的厚度和 C 涂层的厚度。反应层厚度不均匀可能是由以下 3 个原因造成：其一是激光熔覆送粉的过程中，纤维受到拉丝装置预紧力的作用轴向不同部位与粉末的接触时间不同导致轴向反应层的厚度不均匀；其二是纤维表面粗糙，表面存在较大的沉积颗粒^[14]；其三是基体 Ti-6Al-4V 中的 α 相和 β 相与纤维的反应速度不同，在反应过程中部分区域 C 涂层被全部消耗掉。

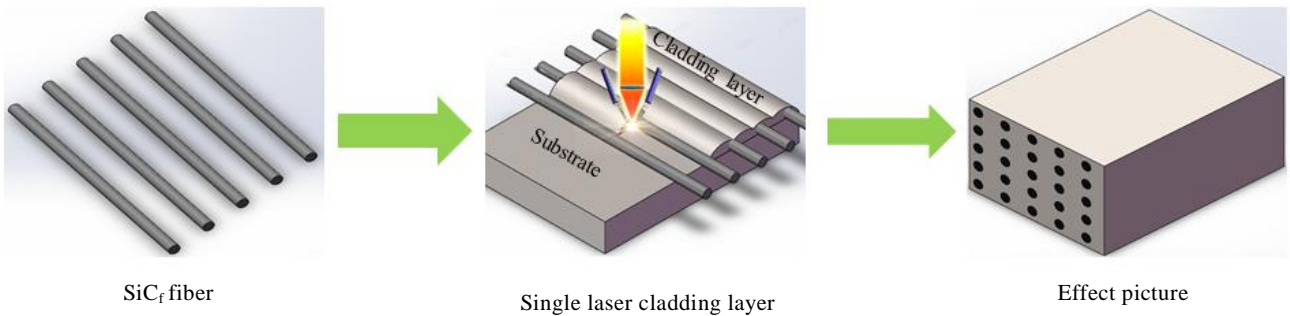


图 1 LCLD 制备 SiC_f/Ti-6Al-4V 复合材料工艺流程图

Fig.1 Process flow chart of SiC_f/Ti-6Al-4V composite prepared by LCLD

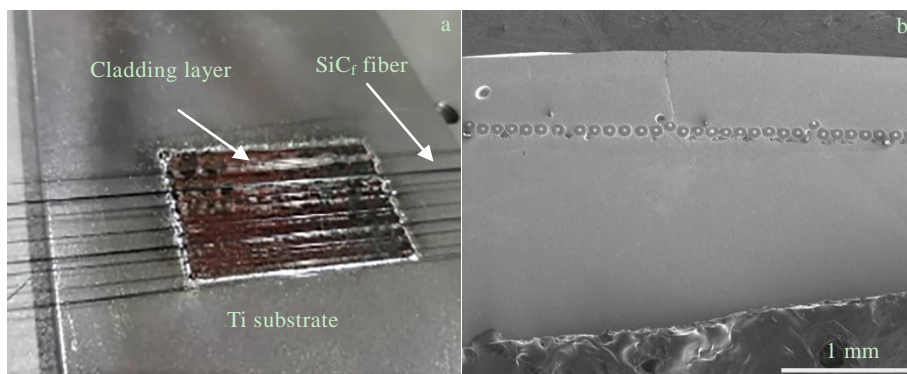


图 2 单层 SiC_f/Ti-6Al-4V 复合材料宏观形貌及 SEM 照片

Fig.2 Macroscopic morphology (a) and SEM image (b) of single-layer SiC_f/Ti-6Al-4V composite

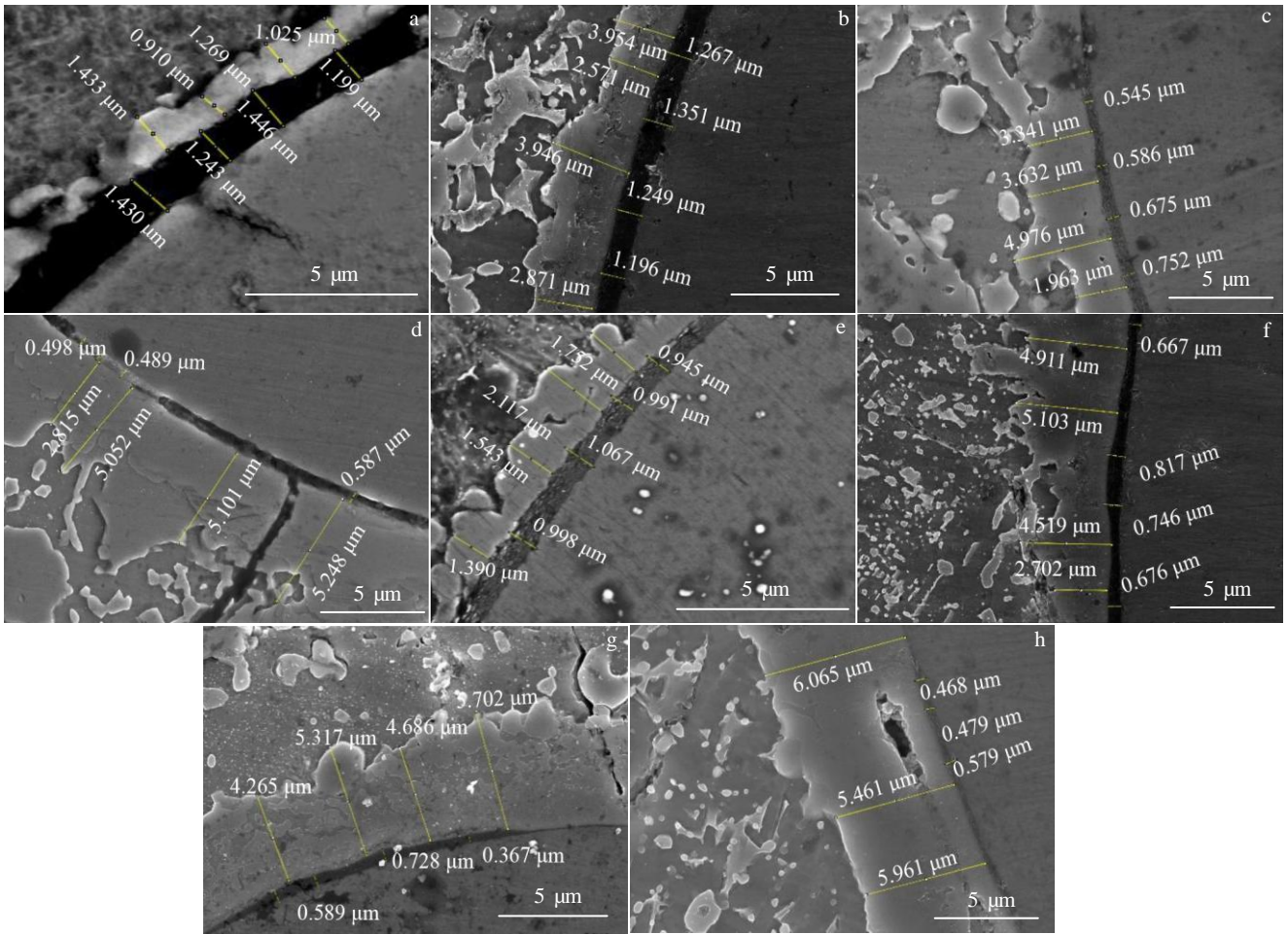


图 3 不同真空热暴露条件的界面反应层 SEM 形貌

Fig.3 SEM morphologies of interfacial reaction layer under different vacuum thermal exposure conditions: (a) 900 °C/0 h; (b) 900 °C/25 h; (c) 900 °C/49 h; (d) 900 °C/72 h; (e) 950 °C/0 h; (f) 950 °C/25 h; (g) 950 °C/49 h; (h) 950 °C/72 h

根据测量结果，绘制出界面反应层厚度和反应时间平方根的关系曲线，如图 4 所示。经拟合发现，在 900、950 °C 短时热暴露后，反应层厚度和反应时间平方根均呈线性关系，表明界面反应层的生长是符合抛物线规律的，即反应层厚度 x 与热暴露时间 t 有如下关系：

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

式中， k 为依赖于温度的反应速率， x_0 为界面反应层的初始厚度。

对 900、950 °C 的关系曲线拟合结果为：

$$900\text{ °C}: x = 1.159 + 0.3902t^{1/2} \tag{2}$$

$$950\text{ °C}: x = 1.675 + 0.5270t^{1/2} \tag{3}$$

故在 900、950 °C 下反应速率分别为 $0.3902\text{ }\mu\text{m h}^{1/2}$ 、 $0.527\text{ }\mu\text{m h}^{1/2}$ 。反应速率 k 与温度的关系遵循 Arrhenius 方程：

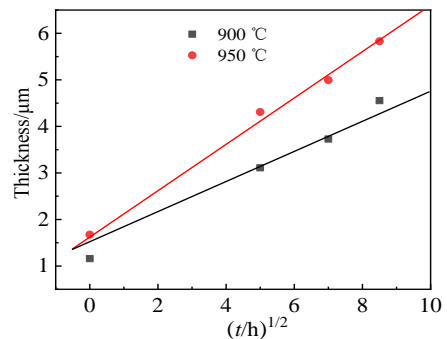


图 4 不同温度下复合材料界面反应动力学
Fig.4 Interface reaction kinetics of composites at different temperatures

$$k = k_0 \exp(-Q/2RT) \quad (4)$$

式中, k_0 为频率因子, Q 是反应激活能, R 是气体常数, T 是绝对温度。将上式两边同时取对数就能计算出 k_0 和 Q , 得出 $k_0 = 6.005 \times 10^{-3} \text{ m s}^{-1/2}$, $Q = 143.13 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。

2.2 界面反应层成分分析

SiC_f/Ti-6Al-4V 复合材料界面反应层的形成是由于基体元素和 SiC_f 纤维元素相互扩散并发生反应的结果, 界面反应会直接影响纤维与基体的结合^[11]。因此, 对界面反应层成分的分析十分重要。图 5 为未高温暴露下 SiC_f/Ti-6Al-4V 复合材料界面反应层 EDS 元素线扫描结果, 起始点是 Ti-6Al-4V 合金基体, 终点在 SiC_f 纤维上。

对经 900 °C 下进行 72 h 的真空热暴露后的复合材料进行 EDS 元素线扫描分析, 图 6 为 900 °C/72 h 下 SiC_f/Ti-6Al-4V 复合材料界面反应层 EDS 元素线扫描结果。可知, 基体中的 Ti、Al、V 元素向纤维中扩散, 纤维中的 Si、C 元素向基体扩散。对比分析经 72 h 的真空热暴露, SiC_f 纤维的部分区域 C 涂层被消耗完之前, 界面反应层的扩散元素仍主要为 Ti、C、Si。

基体 Ti 元素扩散到纤维 SiC 位置时, 会促使 SiC_f 分解为 Si、C 原子, 发生 SiC → Si + C 反应。在 C 涂层未被消耗完之前, Ti 和 C 起主导作用, C 原子扩散比较快与 Ti 发生 Ti + C → TiC 反应。之后随着反应的继续, 部分区域 C 涂层被全部消耗完, 此时 Si 与 Ti 起主导作用, 会发生 Si + Ti → Ti₅Si₃ 反应。因而, 经短

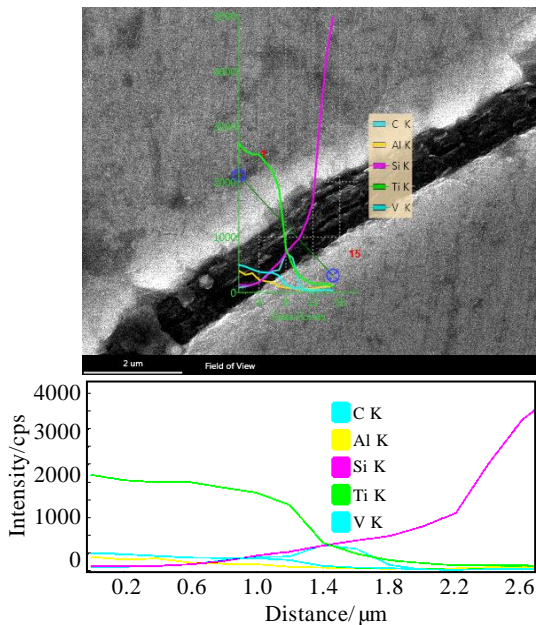


图 5 未高温暴露下 SiC_f/Ti-6Al-4V 复合材料界面反应层 EDS 元素线扫描分析

Fig.5 EDS element line scanning of interfacial reaction layer of SiC_f/Ti-6Al-4V composites before high temperature heat exposure

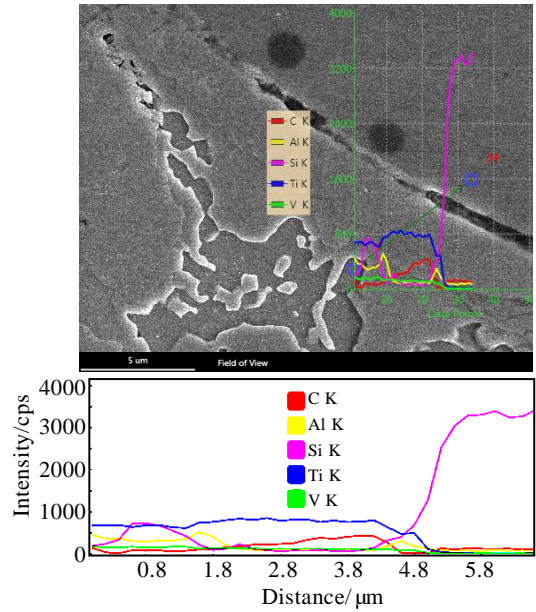


图 6 900 °C/72 h 下复合材料界面反应层 EDS 元素线扫描分析
Fig.6 EDS element line scanning of interfacial reaction layer of composites after 900 °C/72 h exposure

时真空热暴露后的界面反应层的主要界面产物是 TiC, 部分产物是 Ti₅Si₃。表 1 为界面反应和界面反应产物热力学依据^[5]。可知, 界面反应产物 TiC 和 Ti₅Si₃ 吉布斯自由能均小于 0, 因而 Ti、C 生成 TiC 的反应与 Ti、Si 生成 Ti₅Si₃ 的反应是自发进行的。

为了进一步确定界面产物主要为 TiC, 对未经高温暴露的 SiC_f/Ti-6Al-4V 复合材料试样进行了 TEM 分析。图 7 为 SiC_f/Ti-6Al-4V 复合材料界面反应层的 TEM 形貌及其选区电子衍射花样。从图中可以看到, 在界面上存在不同的物质, 晶粒大小不一, 能观察到的衍射斑点的为 TiC, 容易观察获取, 说明 TiC 是界面反应层的主要成分。

2.3 界面微观力学分析

对 900 °C 下经不同真空热暴露时间的 SiC_f/Ti-6Al-4V 复合材料试样进行了纳米压痕测试。起始点在 SiC_f 纤维上, 终止点在基体, 从左往右等距打了 8 个点, 间距为 2 μm。多次测量取平均值后分别绘制弹性

表 1 界面反应和界面反应产物热力学依据

Table 1 Thermodynamic basis of interfacial reaction and interfacial reaction products^[5]

No.	Reaction	$\Delta G_{(1000 \text{ K})}/\text{kJ mol}^{-1}$
1	Ti+SiC=Si+TiC	-105.6
2	Ti+C=TiC	-170.9
3	5Ti+3Si= Ti ₅ Si ₃	-578.5

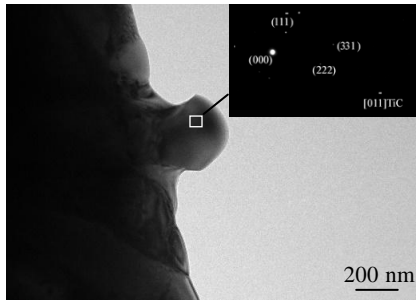


图 7 SiC_f/Ti-6Al-4V 复合材料界面反应层的 TEM 形貌及选区电子衍射花样

Fig.7 TEM morphology and SAED pattern of the interfacial reaction layer of SiC_f/Ti-6Al-4V composites

模量、硬度随真空热暴露时间变化的关系曲线，用以观测它们之间的变化趋势。

如图 8 所示，弹性模量和硬度值从左到右是逐渐降低，但 SiC_f 纤维、C 涂层、界面反应层及基体的弹性模量和硬度值随热暴露时间延长波动不大。根据反应扩散原理和 Ti-C 相图可知，C、Si 向基体中扩散与 Ti 反应生成脆性和硬度较大的 TiC、Ti₅Si₃ 而导致硬度随着距基体距离减小而降低^[15]。另外，经 900 °C/72 h 热暴露后 C 涂层厚度被消耗了 0.809 μm，界面反应层厚度增加了 3.395 μm 使得参与扩散的元素原子供应量减少，元素扩散越来越困难^[16]。图 9 为热暴露试样界面处能谱分析定点，图 10 为图 9 中 900 °C 热暴露界面处能谱定点各元素含量与热暴露时间的关系。其中 Spot 1 为靠近 C 涂层的界面反应层、Spot 2 为中间界面反应层、Spot 3 为靠近基体的界面反应层。可以看出经高温热暴露后各点界面反应层主要成分 Ti 和 C 的含量随热暴露时间的延长变化不大。综上说明复合材料在 900 °C 及以下温度具有良好的短时稳定性。

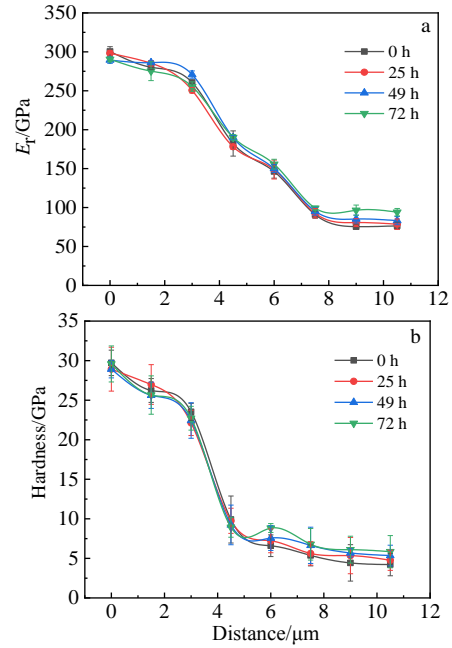


图 8 弹性模量及硬度与热暴露时间的关系

Fig.8 Relationship between elastic modulus and thermal exposure time (a); relationship between hardness and thermal exposure time (b)

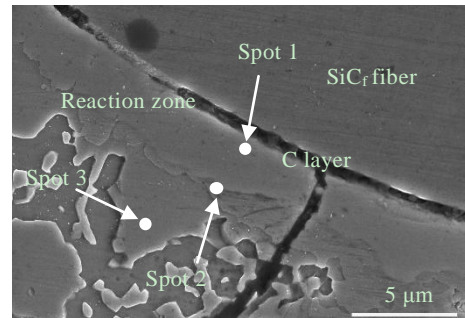


图 9 热暴露界面标识处能谱分析定点

Fig.9 EDS analysis fixed-point of thermal exposure interface

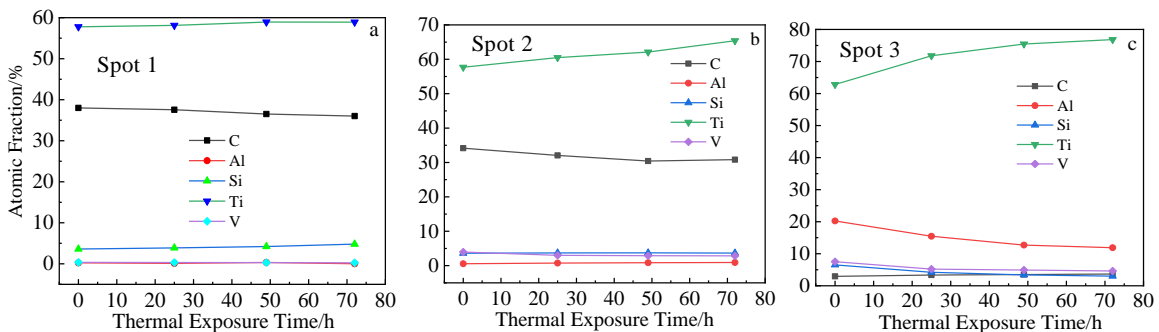


图 10 图 9 中 900 °C 热暴露界面处能谱定点各元素含量与热暴露时间的关系

Fig.10 Relationships between the element contents and the thermal exposure time of EDS fixed point for the thermal exposure interface at 900 °C in Fig.9

3 结 论

1) 采用激光熔覆叠层技术制备 SiC_f/Ti-6Al-4V 复合材料虽成形时间短, 但 SiC_f 纤维、C 涂层、基体之间也会发生界面反应, 界面反应产物主要为 TiC。

2) 热暴露时间越长, 温度越高, 界面反应越严重。C 涂层可以降低 SiC_f 纤维元素向基体中的扩散程度, C 涂层未消耗完之前界面产物主要为 TiC, C 涂层消耗完会有 Ti₅Si₃ 的生成。

3) 界面反应层长大受元素扩散控制, 反应的动力学参数 $k_0=6.005 \times 10^{-3} \text{ m s}^{-1/2}$, 激活能 $Q=143.13 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。

4) 越靠近纤维中心的位置, 硬度越大。经 900 °C 短时热暴露 SiC_f 纤维、C 涂层、界面反应层及基体的弹性模量和硬度值变化不大。

致谢: 感谢为本研究提供 SiC 纤维中国科学院金属所王玉敏研究员和李金国研究员。

参考文献 References

- [1] Zhang X S, Cheng Y J, Hu J L. *Progress in Aerospace Sciences*[J], 2018, 97: 22
- [2] Wang Yumin(王玉敏), Zhang Guoxing(张国兴), Zhang Xu(张旭) *et al. Acta Metallurgica Sinica(金属学报)*[J], 2016, 52(10): 1153
- [3] Mahaviradhan N, Sivaganesan S, Padma S N *et al. Materials-today: Proceedings*[J], 2021, 39: 743
- [4] Luo Xian(罗 贤), Yang Yanqing(杨延清), Wang Chen(王 晨) *et al. Materials Reports(材料导报)*[J], 2011, 25(3): 23
- [5] Lin Qi(林 齐). *Thesis for Master(硕士论文)*[D]. Shijiazhuang: Shijiazhuang Tiedao University, 2019
- [6] Tang Huicong(唐会聪). *Thesis for Master(硕士论文)*[D]. Shijiazhuang: Shijiazhuang Tiedao University, 2020
- [7] Zhu Yan(朱 艳), Yang Yanqing(杨延清). *Rare Metals Express(稀有金属快报)*[J], 2003(10): 4
- [8] Lin Song(林 松), Zhao Bing(赵 冰), Hou Hongliang(侯红亮) *et al. Aeronautical Manufacturing Technology(航空制造技术)*[J], 2016, 59(8): 93
- [9] Wang Jing(王 京). *Thesis for Master(硕士论文)*[D]. Taiyuan: North University of China, 2017
- [10] Lou Juhong(娄菊红), Yang Yanqing(杨延清), Hu Jinzhi(胡晋智) *et al. Journal of Taiyuan University of Science and Technology(太原科技大学学报)*[J], 2017, 38(3): 218
- [11] Lin Song(林 松). *Thesis for Master(硕士论文)*[D]. Shijiazhuang: Shijiazhuang Tiedao University, 2015
- [12] Qi Haibo(齐海波), Tang Huicong(唐会聪), Lin Qi(林 齐) *et al. Chinese Patent(中国专利)*, CN108675811A[P]. 2018
- [13] Yang H Q, Tang H C, Hao L H *et al. Journal of Materials Processing Technology*[J], 2021, 291: 117 037
- [14] Liao Jinhua(廖金华), Zhao Bing(赵 冰), Hou Hongliang(侯红亮) *et al. Aeronautical Manufacturing Technology(航空制造技术)*[J], 2011, 54: 122
- [15] 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): 200
- [16] Zhang Xu(张 旭), Wang Yumin(王玉敏), Lei Jiafeng(雷家峰) *et al. Acta Metallurgica Sinica(金属学报)*[J], 2012, 48(11): 1306

Interface Characteristics and Micromechanical Properties of Laser Cladding SiC_f/Ti-6Al-4V Composites

Han Zhenzhong¹, Zhao Qi¹, Ran Qingxuan^{1,2}, Han Rihong^{1,2}, Jiang Xiaojun^{1,2}, Qi Haibo^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Shijiazhuang Tiedao University, Shijiazhuang 050043, China)

(2. Hebei Key Laboratory of New Materials for Coordinated Development of Traffic Engineering and Environment, Shijiazhuang 050043, China)

Abstract: Aiming at the problems of short reaction time and diffusion time during laser cladding preparation of SiC_f/Ti-6Al-4V composites, the instrument interfacial properties and micromechanical properties of SiC_f/Ti-6Al-4V composites under different vacuum thermal exposure conditions were studied. The thickness of the reaction layer, chemical composition at the interface and micromechanical properties at different temperatures and time after vacuum thermal exposure were characterized by SEM, EDS, TEM and nanoindentation instrument. It is found that the interfacial reaction between reinforcer, C coating and matrix occurs in the process of laser cladding laminated composites, and the main interfacial reaction product is TiC. Short time vacuum thermal exposure increases the thickness of the interfacial reaction layer and decreases the thickness of the C coating. With the extension of thermal exposure time, the growth of the reaction layer conforms to a parabolic law. The kinetic parameters of the reaction are frequency factor $k_0=6.005 \times 10^{-3} \text{ m s}^{-1/2}$, and activation energy $Q=143.13 \text{ kJ mol}^{-1}$. The hardness and elastic modulus of fiber, C coating, substrate and interfacial reaction layer do not change obviously at 900 °C for short-time vacuum thermal exposure, indicating that the material has good short-time thermal stability at 900 °C and below.

Key words: TMCs; vacuum thermal exposure; interface characteristics; micromechanical properties

Corresponding author: Qi Haibo, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Shijiazhuang Tiedao University, Shijiazhuang 050043, P. R. China, E-mail: qhb@stdu.edu.cn