

SiC_f/TC25G 复合材料界面热稳定性研究

孙 武^{1,2}, 张育铭², 杨丽娜^{2*}, 杨 青², 刘 迪¹, 王玉敏²

(1. 沈阳化工大学材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110142; 2. 中国科学院金属研究所师昌绪先进材料创新中心, 辽宁 沈阳 110016)

摘 要: TMCs 在高温服役长使用过程中, 基体与纤维会发生严重的界面反应, 导致复合材料力学性能下降。以磁控溅射先驱丝法+热等静压工艺制备的 SiC_f/TC25G 复合材料作为研究对象, 结合 TC25G 钛合金服役温度, 系统设计了不同热暴露条件下复合材料界面热稳定性试验, 分析了热等静压态和热暴露态 SiC_f/TC25G 复合材料界面形貌和界面产物。结合 SEM、TEM、EPMA、XRD、EBSD 等技术分析表明, 热等静压态的 SiC_f/TC25G 复合材料界面反应层主要产物为 TiC, 反应层靠近基体侧和基体中存在硅化物的析出。随着热暴露温度和保温时间增加, 界面反应层厚度增加。根据界面反应层增量, 总结出 SiC_f/TC25G 复合材料界面长大规律, 利用 Arrhenius 公式计算获得 SiC_f/TC25G 复合材料界面反应层长大激活能为 50.53 kJ/mol, 反应层长大指数因子为 $1.23 \times 10^{-7} \text{ m/s}^{1/2}$ 。

关键词: 钛基复合材料; TC25 G; SiC 纤维; 热稳定性; 界面反应

中图分类号: TF823, TB333

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2024)05-0074-09

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2024.05.010

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Study on interfacial thermal stability of SiC_f/TC25G composites

Sun Wu^{1,2}, Zhang Yuming², Yang Lina^{2*}, Yang Qing², Liu Di¹, Wang Yumin²

(1. School of Materials Science and Engineering, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, Liaoning, China; 2. Shi-changxu Innovation Center for Advanced Materials, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, Liaoning, China)

Abstract: The prolonged exposure of TMCs to high temperatures results in severe interfacial reactions between the matrix and the fiber, leading to a degradation in the mechanical properties of the composites. In this study, SiC_f/TC25G composites were prepared using a magnetron sputtering precursor wire method followed by hot isostatic pressing process. The interface reaction and thermal stability of the composites were investigated. Specifically designed interfacial thermal stability experiments under different thermal exposure conditions were conducted based on the service temperature of TC25G titanium alloy. The resulting interfacial morphology and products of the composites under hot isostatic pressure and hot exposure were analyzed using various techniques including SEM, TEM, EPMA, XRD, and EBSD techniques. The primary product of the interface reaction layer in SiC_f/TC25G composites under hot isostatic pressure is validated as TiC, and the silicides in the reaction layer near the matrix side and the matrix precipitate in the form of (Ti, Zr)₆Si₃. As thermal exposure temperature and holding time increased, both the thickness of the interface reaction layer increases while that of the C coating decreases. Based on these observations, a growth law for SiC_f/TC25G composite was summarized. The activation

收稿日期: 2024-04-16

基金项目: 国家部委计划重点研究项目 (No.TMC-00-02)。

作者简介: 孙武, 1999 年生, 男, 硕士研究生, 主要从事纤维增强钛基复合材料研究, E-mail: sunwu1102@163.com; * 通讯作者: 杨丽娜, 1983 年生, 女, 辽宁辽阳人, 博士, 副研究员, 主要从事纤维增强钛基复合材料研究, E-mail: linyang@imr.ac.cn。

energy for the growth of the interfacial reaction layer in SiC_f/TC25G composites is 50.53 kJ/mol, and the exponential factor for the reaction layer growth is $1.23 \times 10^{-7} \text{ m/s}^{1/2}$.

Key words: titanium matrix composites, TC25 G, SiC fiber, thermal stability, interfacial reaction

0 引言

随着现代航空航天技术发展,发动机部件用钛合金性能已经接近材料极限,为满足对材料高温性能和结构减重方面的需求,亟需开发新型材料,优化工艺流程。连续单丝 SiC 纤维具有高比强度和高比模量等优点,将其作为金属基复合材料的增强体,所制备的 SiC 纤维增强钛基复合材料 (titanium matrix composites, TMCs) 相比于传统钛合金密度更低、强度更高,疲劳和蠕变性能均有提升,是未来航空航天核心部件中极具优势的候选材料^[1-5]。

20 世纪 80 年代开始,美国、英国、德国等国家相继开展 TMCs 研制与结构件制备技术研究工作^[6-7]。TMCs 通常应用于航空航天关键结构件,需要满足在高温服役条件下长时间使用的要求,因此,研究人员将 TMCs 界面热稳定性作为一个研究重点,如 Singh 等^[8]通过界面研究分析了 TMCs 显微结构及承载失效断裂机理,高温条件下 SiC 纤维与钛合金基体界面会发生化学反应,形成的界面反应层与复合材料的力学性能具有密切的关系;Fu 等^[9]研究发现 SiC/Ti-6Al-4V 复合材料界面反应产物主要为 TiC 颗粒,靠近纤维碳涂层的 TiC 颗粒层为细晶层,靠近钛合金基体一侧为较粗 TiC 颗粒与 Ti₃Si₃ 颗粒混合层;Baik 等^[10]的研究结果表明,1 140+SiC/Ti-6Al-4V 复合材料中 TiC 界面反应层中的 C 主要来源于纤维表面碳涂层而非基体;杨延清等^[11]对 SCS-6SiC 纤维增强 Super α₂、Ti₂AlNb 和 IMI834 这 3 种复合材料中界面反应层厚度与复合材料力学性能的关系开展了系列研究,结果表明复合材料界面反应层增厚会导致力学性能下降。综上所述,界面反应产物因基体而异,界面反应层厚度对复合材料强度也有着一定影响。因此,在 TMCs 结构件设计与制造前,须考虑 TMCs 界面热稳定性,从而对 TMCs 结构件的寿命预测和成型工艺提供重要的技术支撑。

TC25G 钛合金为 α+β 两相钛合金,其成分是在 BT25 钛合金成分基础上增加了 Mo 和 Zr 元素的含量,从而提高了材料的强韧性。TC25G 合金的使用温度为 550 ℃,具有耐高温、高强和高韧的特性^[12],主要应用于飞机发动机转子等中温关键部件,如压气机整体叶盘。与 TC25G 钛合金相比,利用连续单丝 SiC 纤维增强 TC25G 钛合金制备的 SiC_f/

TC25G 复合材料的强度、模量均有提升,密度下降,其结构优化的叶环减重效果明显,力学性能提升显著^[13],如室温拉伸性能提升 90%,高温拉伸性能可提升 115%。但对于 SiC_f/TC25G 复合材料的界面热稳定性尚未见公开报道。笔者依据基体 TC25G 钛合金的长时间服役环境温度,并考虑复合材料在更高温度下使用的可能性,针对 SiC_f/TC25G 复合材料设计了系统的热暴露试验并对其热稳定性开展研究,如界面形貌表征、界面层形成与长大机制和基体相转变过程,以期 SiC_f/TC25G 复合材料结构件在航空航天工业中的应用提供设计判据。

1 试验方法

SiC_f/TC25G 复合材料中 SiC 纤维增强体采用化学气相沉积法 (CVD) 制得,纤维直径约 100 μm。TC25G 钛合金的名义成分 (质量分数, %) 为 Ti-6.5Al-2Sn-4Zr-4Mo-1W-0.2Si, 利用磁控溅射技术将 TC25G 合金沉积在 SiC 纤维表面获得 SiC_f/TC25G 复合材料先驱丝,先驱丝中纤维体积分数约为 50%。SiC_f/TC25G 复合材料试样的制备方法是先将先驱丝剪裁成一定长度,排布在 TC25G 钛合金包套内,包套经真空电子束焊封,再经热等静压致密化成型,得到 SiC_f/TC25G 复合材料试样毛坯,制备过程如图 1 所示。为保证热暴露试样一致性,将同一支 SiC_f/TC25G 复合材料试样毛坯沿纤维轴向切取系列样品,样品长度均为 3 mm。试样经超声清洗后单独封装在 Ar 气保护的石英管内进行热暴露试验。考虑到 TC25G 钛合金的使用温度为 550 ℃,按 550、700、850 ℃ 温度梯度设计 SiC_f/TC25G 复合材料热暴露试验,热暴露时间设为 50、100、200 h 和 300 h,冷却方式为空冷。

对热等静压态和热暴露态 SiC_f/TC25G 复合材料的界面形貌、相组成及元素分布进行表征。利用 Sigma 300 型场发射扫描电子显微镜 (SEM) 观察复合材料纤维-基体界面形貌,测量复合材料界面反应层厚度;利用 D/Max-2 400 型 X 射线衍射仪 (XRD) 分析 SiC_f/TC25G 复合材料物相组成;利用 SHI-MADZU-1 600 型电子探针 (EPMA) 对 SiC_f/TC25G 复合材料样品界面区域的元素分布进行面扫描分析;利用 JEM-2 100F 场发射透射电子显微镜 (TEM) 观察 SiC_f/TC25G 复合材料纤维-基体界面微观形貌,

并通过选区电子衍射 (SAED) 花样确定界面反应产物。利用 Sigma 300 SEM 附带的电子背散射衍射仪 (EBSD) 结合 Channel 5 软件包中的 Tango 软件测量 $\text{SiC}_f/\text{TC25G}$ 复合材料晶粒的平均面积尺寸和在基体中的面积分数。测量热等静压态和不同热暴露条件下的 $\text{SiC}_f/\text{TC25G}$ 复合材料界面反应层厚度时, 每支试样均在复合材料芯部区域选取 10 根纤维

作为观察区域, 每根纤维的界面反应层均采用 3 点钟方向进行观察, SEM 放大倍数均为 2 000 倍。将 SEM 图像按照高度进行 10 等分, 测量每个等分点对应的界面反应层厚度, 将测量结果进行统计, 计算得出界面反应层厚度平均值。利用 Arrhenius 公式, 计算得到 $\text{SiC}_f/\text{TC25G}$ 复合材料界面反应层长大激活能, 以评估其界面热稳定性。

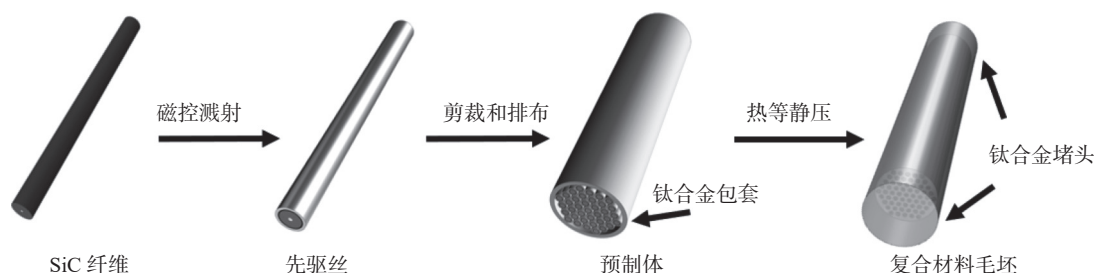


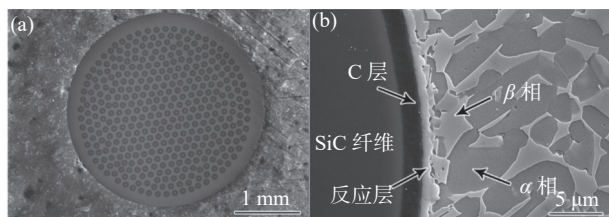
图 1 $\text{SiC}_f/\text{TC25G}$ 复合材料试样棒毛坯制备流程

Fig. 1 Schematic of $\text{SiC}_f/\text{TC25G}$ composites sample blank preparation (HIP—hot isostatic pressing)

2 试验结果

2.1 热等静压态 $\text{SiC}_f/\text{TC25G}$ 复合材料微观形貌与物相组成

热等静压态 $\text{SiC}_f/\text{TC25G}$ 复合材料横截面和界面形貌的 SEM 像如图 2 所示。可见, SiC 表面为碳涂层结构, 碳涂层厚度为 $(1.57 \pm 0.07) \mu\text{m}$, 碳涂层与基体 TC25G 之间为界面反应层, 界面反应层厚度为 $(0.87 \pm 0.25) \mu\text{m}$ 。TC25G 基体为 $\alpha + \beta$ 两相组织, 其中 α 相为等轴结构, 呈深灰色, β 相分布在 α 相晶界处, 为浅灰色。



(a) 横截面; (b) 界面

图 2 热等静压态 $\text{SiC}_f/\text{TC25G}$ 复合材料的 SEM 形貌

Fig. 2 SEM images of HIPed $\text{SiC}_f/\text{TC25G}$ composites

热等静压态 $\text{SiC}_f/\text{TC25G}$ 复合材料界面区域的 XRD 谱如图 3 所示。可见, 热等静压成型态 $\text{SiC}_f/\text{TC25G}$ 复合材料中主要包含 SiC 、 $\alpha\text{-Ti}$ 、 $\beta\text{-Ti}$ 和 TiC 相, 与图 2 观察结果相符。

利用 EPMA 对热等静压态 $\text{SiC}_f/\text{TC25G}$ 复合材料界面元素分布进行定量分析, 如图 4 所示。可见, Si 、 W 和 C 元素主要分布在纤维和碳涂层上, 同时界面反应层中含有少量 C 元素; Ti 、 Al 和 Sn 元素

主要分布在 TC25G 基体中, 在 α 相内偏聚; Mo 、 W 元素在基体中向 β 相偏聚。 Zr 元素主要分布于基体中, 未见明显偏聚现象。此外, 在基体靠近反应层区域存在分散的白色颗粒, 主要为 Ti 、 Si 和 Zr 元素富集。

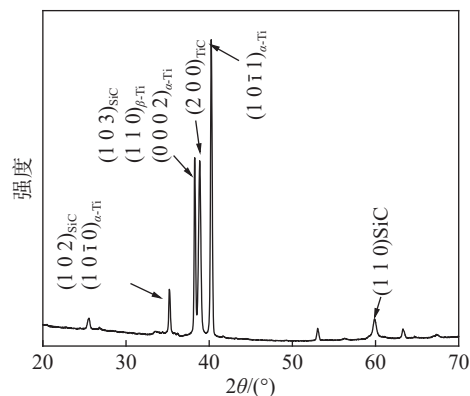
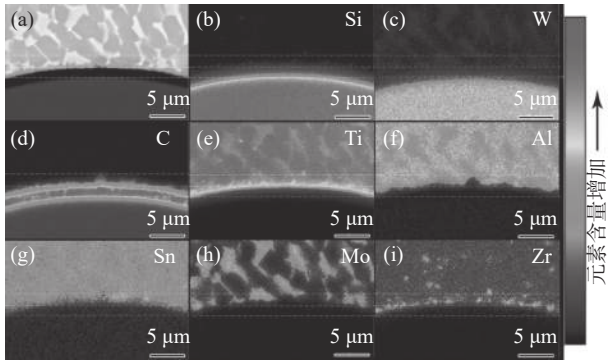


图 3 热等静压态 $\text{SiC}_f/\text{TC25G}$ 复合材料界面区域的 XRD 谱
Fig. 3 XRD spectra of the interface region of HIPed $\text{SiC}_f/\text{TC25G}$ composites

为进一步探究 $\text{SiC}_f/\text{TC25G}$ 复合材料界面反应层成分与组成, 图 5 给出了热等静压成型态 $\text{SiC}_f/\text{TC25G}$ 复合材料纤维-基体界面区域的 TEM 像及 EDS 面扫描图, 图 6 为图 5(a) 局部区域放大图及不同区域的 SAED 花样。可见, 纤维-基体界面区域从上往下依次为碳涂层、界面反应层和 TC25G 钛合金基体。从图 6(a) 可以看出, 反应层由 TiC 细晶层和 TiC 粗晶层组成^[9,14], 靠近碳涂层一侧是由细小 TiC 构成的细晶层, 厚度为 60 ~ 180 nm; 靠近基体一侧的是粗大 TiC 等轴晶层, 厚度为 580 ~ 780 nm。基体主要

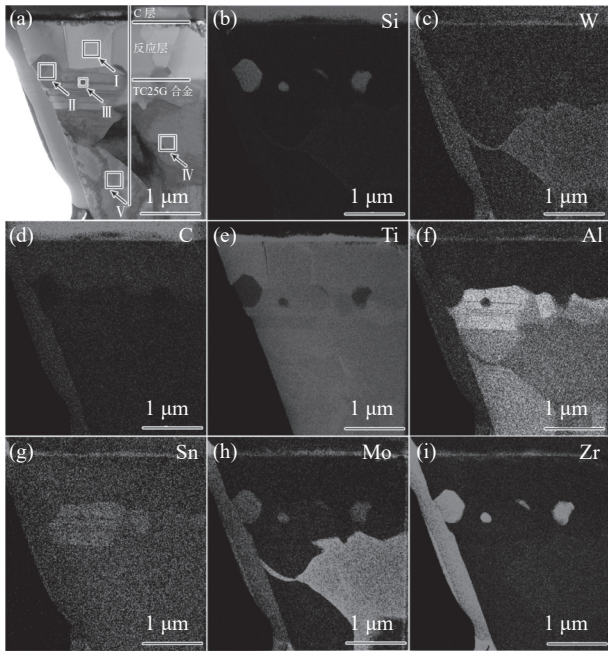
包含 α -Ti、 β -Ti 和少量硅化物, 硅化物主要存在于反应层靠近基体一侧和基体中的 α -Ti 中, 较大硅化物的颗粒直径约为 370 nm (图 5(a) 中区域 II), 较小颗粒约为 150 nm (图 5(a) 中区域 III)。图 6(b)~(f) 的 SAED 花样分别对应 TiC、(Ti, Zr)₆Si₃、 β -Ti、 α -Ti 相, 证明了硅化物 (Ti, Zr)₆Si₃ 的生成。



(a)EBSD; (b)Si; (c)W; (d)C; (e)Ti; (f)Al; (g)Sn; (h)Mo; (i)Zr

图4 热等静压态 SiC_f/TC25G 复合材料界面的背散射电子像和 EPMA 元素面分布

Fig. 4 Backscattered electron image and EPMA maps of elements in the interface region of HIPed SiC_f/TC25G composites



(a)TEM; (b)Si; (c)W; (d)C; (e)Ti; (f)Al; (g)Sn; (h)Mo; (i)Zr

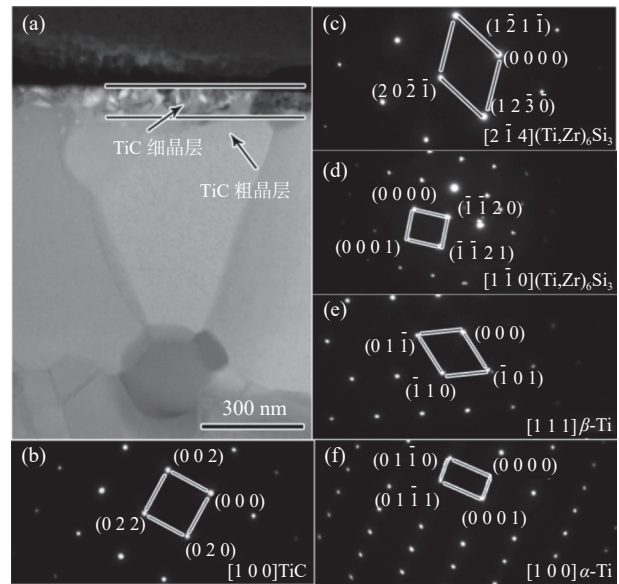
图5 热等静压态 SiC_f/TC25G 复合材料界面的 TEM 像及 EDS 元素面扫描图

Fig. 5 TEM image and corresponding EDS maps of elements of the interface of HIPed SiC_f/TC25G composites

2.2 热暴露态 SiC_f/TC25G 复合材料微观形貌与物相组成

SiC_f/TC25G 复合材料热等静压态以及经过 550、700 和 850 °C 保温 300 h 后的界面反应层及基体组

织形貌如图 7 所示。对比发现 SiC_f/TC25G 复合材料界面反应层和基体组织晶粒平均面积尺寸在 850 °C、300 h 条件下有着明显增加。图 8 为热等静压态和不同温度保温 300 h 的 SiC_f/TC25G 复合材料样品局部基体的 EBSD 相分布, 其中红色表示 α -Ti, 绿色、黄色和蓝色分别表示 β -Ti、TiC 和 (Ti, Zr)₆Si₃。通过 EBSD 对不同状态 SiC_f/TC25G 复合材料基体中晶粒面积尺寸进行统计, 结果如表 1 所示。可见, 随着热暴露温度的升高, α -Ti 和 β -Ti 晶粒平均面积尺寸增加。TiC 和 (Ti, Zr)₆Si₃ 晶粒的平均面积尺寸在 700 °C 有小幅下降, 总体随温度的升高呈长大趋势。此外, 对 SiC_f/TC25G 复合材料各相在基体中面积分数统计结果如表 2 所示。从热等静压态到 700 °C 及以下温度热暴露过程中 α -Ti 和 β -Ti 在基体面积分数呈下降趋势, 这主要是因为随着温度的升高 TiC 的占比增多, 从而导致 α -Ti 和 β -Ti 占比下降。在 850 °C、300 h 热暴露条件下各晶粒明显长大, 并且由于 850 °C 更接近相变点 (980±5) °C, α -Ti 进一步向 β -Ti 发生转变, 此时 α -Ti 在基体面积分数 64.2%, β -Ti 在基体面积分数为 23.7%。



(a)图 5(a) 局部区域放大; (b)~(f) 图 5(a) 中 I、II、III、IV 和 V 位置衍射花样

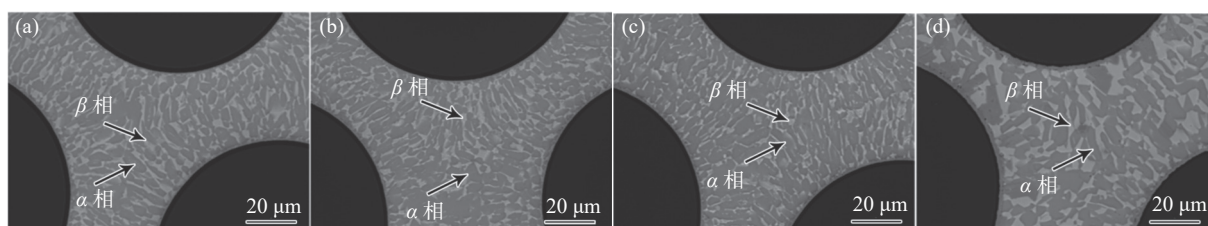
图6 热等静压态 SiC_f/TC25G 复合材料界面的 TEM 及不同区域的 SAED 花样

Fig. 6 Magnification of the rectangle region and SAED patterns regions

不同热暴露制度下界面反应层和基体微观形貌的 SEM 像如图 9 所示, 界面反应层厚度列于表 3。热等静压态 SiC_f/TC25G 复合材料反应层厚度为 (0.87±0.25) μm, 碳涂层厚度为 1.57±0.07 μm, 经过 550 和 700 °C 保温 300 h 后界面反应层厚度增量较

小, 850 ℃、300 h 热暴露后, 界面反应层厚度增长显著, 达到 $(1.71 \pm 0.47) \mu\text{m}$, 碳涂层厚度减小至 $(0.83 \pm$

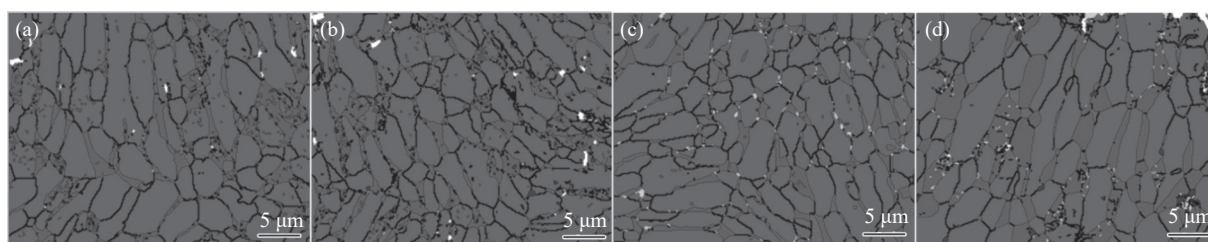
$0.13) \mu\text{m}$ 。由此可见, 随着热暴露温度和保温时间增加, 界面反应层逐渐增厚, 碳涂层逐渐减薄。



(a)热等静压成型态; (b)550 ℃; (c)700 ℃; (d)850 ℃

图 7 热等静压态和不同热暴露温度保温 300 h 后 $\text{SiC}_f/\text{TC25G}$ 复合材料界面反应层及基体形貌的 SEM 像

Fig. 7 SEM images of interfacial reaction layer and matrix of HIPed $\text{SiC}_f/\text{TC25G}$ composites after 300 h exposure to different temperatures



(a) 热等静压态; (b) 550 ℃; (c) 700 ℃; (d) 850 ℃

图 8 热等静压态和不同热暴露温度保温 300 h 后 $\text{SiC}_f/\text{TC25G}$ 复合材料局部基体的 EBSD 相分布

Fig. 8 EBSD phase distribution images of matrix in HIPed $\text{SiC}_f/\text{TC25G}$ composites, and samples after 300 h thermal exposure to different temperatures

表 1 热等静压态和不同热暴露温度保温 300 h 后 $\text{SiC}_f/\text{TC25G}$ 复合材料的晶粒平均面积尺寸

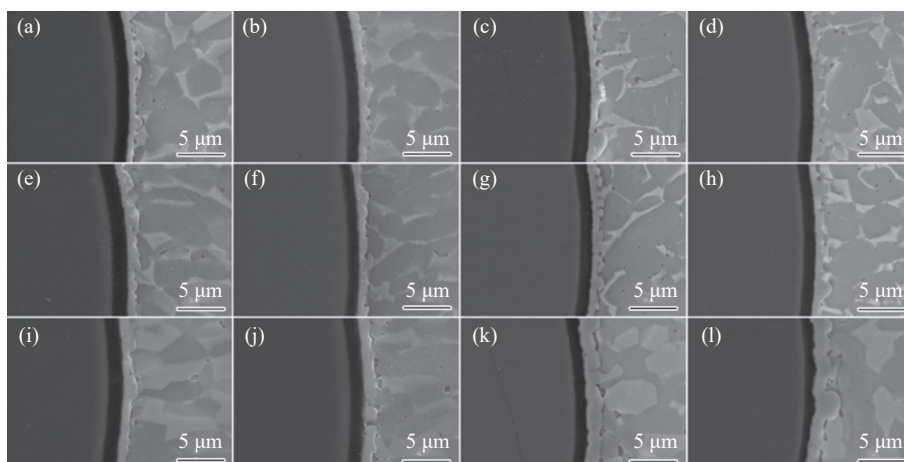
Table 1 The average grain area sizes of HIPed $\text{SiC}_f/\text{TC25G}$ composites after 300 h thermal exposure to different temperatures

物相	热等静压态	平均面积/ μm^2		
		550 ℃/300 h	700 ℃/300 h	850 ℃/300 h
$\alpha\text{-Ti}$	0.52	0.65	1.07	2.21
$\beta\text{-Ti}$	0.11	0.14	0.22	0.80
TiC	0.15	0.22	0.21	0.36
$(\text{Ti,Zr})_6\text{Si}_3$	0.05	0.09	0.07	0.16

表 2 热等静压态和不同热暴露温度保温 300 h 后 $\text{SiC}_f/\text{TC25G}$ 复合材料不同相在基体中的面积分数

Table 2 The area fraction of different phases in $\text{SiC}_f/\text{TC25G}$ composites matrix

物相	热等静压态	面积分数/%		
		550 ℃/300 h	700 ℃/300 h	850 ℃/300 h
$\alpha\text{-Ti}$	83.2	81.0	80.4	64.2
$\beta\text{-Ti}$	15.7	15.7	12.3	23.7
TiC	0.9	2.8	6.9	11.0
$(\text{Ti,Zr})_6\text{Si}_3$	0.1	0.4	0.3	1.0



(a)~(d)550 ℃; (e)~(h)700 ℃; (i)~(l)850 ℃; (a)(e)(i) 50 h; (b)(f)(j) 100 h; (c)(g)(k)200 h; (d)(h)(l)300 h

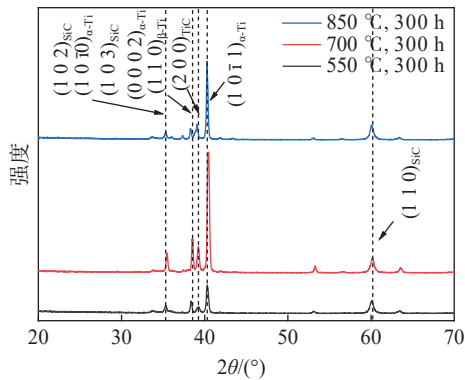
图 9 $\text{SiC}_f/\text{TC25G}$ 复合材料不同热暴露条件下界面反应层和基体微观形貌的 SEM 像

Fig. 9 SEM images of interfacial reaction layer and matrix of $\text{SiC}_f/\text{TC25G}$ composites after thermal exposure

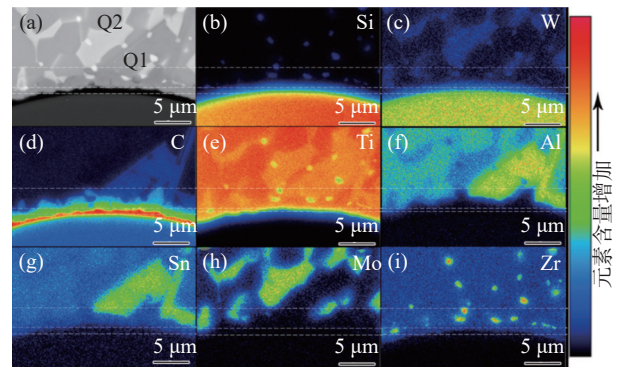
表 3 SiC_f/TC25G 复合材料在不同热暴露条件下界面反应层的厚度Table 3 Thicknesses of interfacial reaction layer of SiC_f/TC25G composites under different thermal exposure conditions

温度/℃	反应层厚度/μm			
	50 h	100 h	200 h	300 h
550	0.93±0.28	0.94±0.24	0.95±0.32	0.97±0.27
700	0.95±0.26	0.97±0.27	0.98±0.25	0.98±0.23
850	1.17±0.32	1.31±0.29	1.52±0.32	1.71±0.47

不同热暴露温度下保温 300 h 后 SiC_f/TC25G 复合材料的 XRD 谱如图 10 所示。可见, 经过 550、700 和 850 ℃ 保温 300 h 后, SiC_f/TC25G 复合材料物相种类包括 α -Ti、 β -Ti、TiC 和 SiC, 与热等静压成型态物相组成相同 (图 3), 表明热暴露没有改变 SiC_f/TC25G 复合材料主要物相组成。

图 10 SiC_f/TC25G 复合材料在不同热暴露温度下保温 300 h 后的 XRD 谱Fig. 10 XRD spectra of SiC_f/TC25G composites under different thermal exposure temperatures for 300 h

SiC_f/TC25G 复合材料经 850 ℃、300 h 热暴露后的背散射电子像和界面元素面分布见图 11。Si 和 W 元素仍然在纤维中富集, C 元素偏聚在碳涂层中, 基体中 Ti、Al 和 Sn 元素在 α 相内偏聚, Mo 元素仍然聚集在 β 相中。另外, 在靠近反应层位置的 α 相中有明显的元素富集, EPMA 结果显示 Al 和 Sn 元素在该相中偏聚, 在新析出相中还含有 C 元素。研究^[15-16]表明新析出相为 Ti₃AlC, 由于 Sn 和 Al 元素同属共晶型二元系, 该共晶系在热暴露过程中 Sn 原子占据 Al 原子位置形成 Ti₃Al(Sn) 固溶体, C 与 Ti₃Al(Sn) 在一定条件下形成 Ti₃Al_(1-x)Sn_xC, 因此 Ti₃AlC 也可认为是 Ti₃Al_(1-x)Sn_xC。850 ℃、300 h 热暴露处理后的试样基体中白色硅化物颗粒仍然富集 Ti、Zr 和 Si 元素。白色硅化物颗粒的尺寸与热等静压成型态 (图 4) 相比变大, 并且在界面反应层前沿和基体中分布更加均匀, 这是因为热暴露温度的升高会加速硅化物的析出和长大^[17]。

图 11 SiC_f/TC25G 复合材料 850 ℃、300 h 热暴露处理样品背散射电子像和 EPMA 元素面分布Fig. 11 Backscattered electron image and EPMA maps of elements in SiC_f/TC25G composites after thermal exposure at 850 ℃ for 300 h

3 分析讨论

3.1 元素扩散规律

SiC_f/TC25G 复合材料制备初期为界面反应初始阶段, 热等静压过程中碳涂层的 C 元素与钛合金基体中的 Ti 元素首先接触, 发生界面反应形成 TiC。由于原子通过薄的界面层的数目大于界面化学反应消耗的原子数, 因此该界面反应层的形成受 C 与 Ti 原子的化学反应速率控制。形成的 TiC 受晶核密度影响, 晶粒长大相互阻碍导致生长缓慢, 大多形成细小的 TiC 晶粒。随着界面反应的持续, 界面反应层增厚, 导致原子扩散所经过的路程也增加, 参加反应的原子供给速率随之降低, 此时的界面反应受原子扩散速率控制。而 C 原子的扩散系数比 Ti 原子大 5 个数量级^[18], C 原子需穿过细晶层与 C 层附近的 Ti 原子发生界面反应, 由于该反应受原子扩散控制, TiC 晶核数量减少, 晶粒长大的阻碍也在减少, 即形成 TiC 粗晶等轴。另外, 通过反应层扩散到另一侧的 C 原子数量要高于 Ti 原子数量, 所以界面反应层生长方向偏向于基体一侧。此外, 有研究^[19]显示界面反应初始阶段 SiC 分解产生的 Si 原子向基体一侧扩散形成硅化物。钛合金在界面反应层处生成的硅化物主要分为 3 种类型^[20]: Ti₅Si₃、Ti₆Si₃ 和 Ti₃Si, 高温钛合金中硅化物常以 Ti₆Si₃ 的形式析出。因为 Si 原子对 Zr 原子亲和力比 Ti 原子大, 所以部分 Ti 原子被 Zr 原子置换^[21]形成 (Ti, Zr)₆Si₃。(Ti, Zr)₆Si₃ 为六方晶体, Ti 与 SiC 同为立方晶体。根据形核动力学, TiC 优先在界面反应层形核。因为 Si 的原子半径小于 Ti, Si 原子要比 Ti 原子更容易在 TiC 反应层中扩散, 因此硅化物首先在界面反应层靠近基体侧生成。

在热暴露过程中界面元素持续扩散, 界面反应层继续长大, 反应层靠近基体一侧和基体中的 $(\text{Ti}, \text{Zr})_6\text{Si}_3$ 也持续形成并长大。当热暴露温度足够高时, α 相尺寸变大, 对周围 C 原子固溶能力提高, 造成 TiC 溶解。C 原子半径较小, 扩散机制为间隙扩散, Ti 和 Al 原子半径接近且扩散机制为空位扩散, 因此 C 原子扩散占据 hcp 结构 α -Ti 间隙位置, 而 β -Ti 相内 Al 元素向 α -Ti 相偏聚, 取代部分 Ti 原子, α -Ti 相转变为 Ti_3Al 。根据热力学分析, $\text{Ti}_3\text{Al} + \text{C} \rightarrow$

Ti_3AlC 反应的 Gibbs 自由能 $\Delta_r G$ 为 -527 kJ/mol , 反应可自发进行。另一方面, Ti_3Al (0001) 和 Ti_3AlC (111) 原子排列一致, 面间距接近 ($d_{001}=0.23 \text{ nm}$, $d_{111}=0.24 \text{ nm}$), 更容易发生 $\text{Ti}_3\text{Al} + \text{C} \rightarrow \text{Ti}_3\text{AlC}$ 反应, 而 Al 和 Sn 元素同属共晶型二元系。因此, 最终在靠近界面反应层的 α -Ti 相中出现 Ti_3AlC 。 $\text{SiC}_f/\text{TC25 G}$ 复合材料从热等静压到 850°C 热暴露保温 300 h 过程中界面物相分布和各元素扩散路径示意图如图 12 所示。

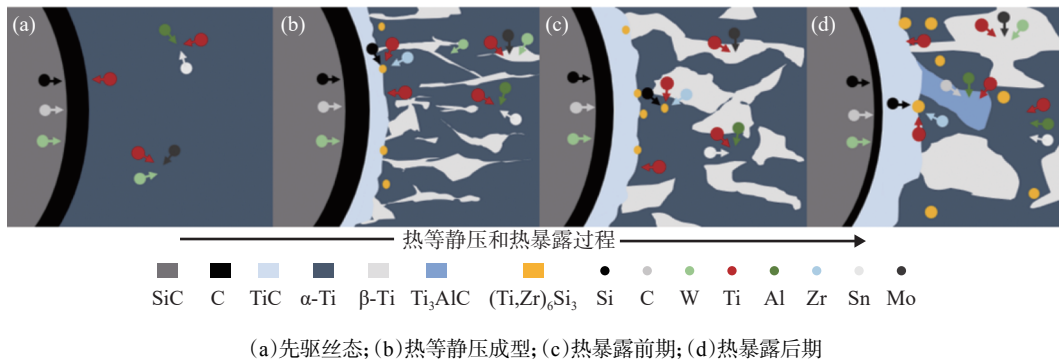


图 12 $\text{SiC}_f/\text{TC25G}$ 复合材料从热等静压到 850°C 热暴露保温 300 h 过程中界面物相分布和各元素扩散路径示意

Fig. 12 Schematics showing the interface phase distributions and element diffusion paths of $\text{SiC}_f/\text{TC25G}$ composites during HTP state to thermal exposure to 850°C for 300 h

3.2 界面反应层长大规律

随着热暴露温度的升高和热暴露时间的增加, $\text{SiC}_f/\text{TC25G}$ 复合材料界面反应层厚度与热暴露时间的平方根满足以下线性关系^[22]:

$$x = kt^{1/2} + x_0 \quad (1)$$

式中, x 为界面反应层厚度; x_0 为反应层初始厚度; t 为热暴露时间; k 为界面反应层长大速率常数。

不同热暴露条件下 $\text{SiC}_f/\text{TC25G}$ 复合材料界面反应层厚度随时间变化曲线如图 13 所示, 曲线斜率为界面反应层长大速率。 $\text{SiC}_f/\text{TC25G}$ 复合材料在 550 和 700°C 下热暴露时斜率较小, 而在 850°C 下斜率增加明显, 说明 850°C 时界面反应速率较快。根据式 (1) 对数据进行拟合得出 550、700 和 850°C 下 k 分别为 1.02×10^{-10} 、 1.29×10^{-10} 和 $7.76 \times 10^{-10} \text{ m/s}^{1/2}$, 随着热暴露温度和时间的增加, 界面反应层长大速率随之增大。

界面反应层长大激活能反映了界面反应长大速率对温度的敏感程度, 激活能越小, 界面反应长大速率对温度越不敏感。 $\text{SiC}_f/\text{TC25G}$ 复合材料的反应层长大速率常数与热暴露温度满足 Arrhenius 关系^[23]:

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

式中, 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 为热力学温度。

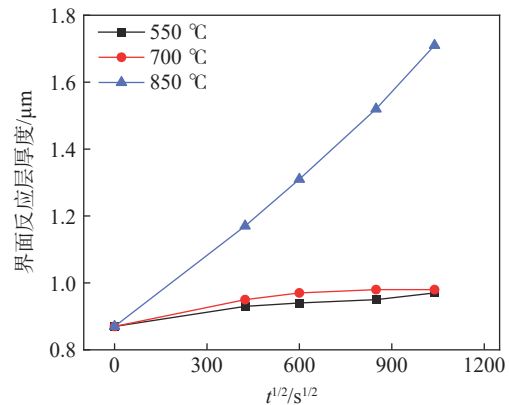


图 13 $\text{SiC}_f/\text{TC25G}$ 复合材料界面反应动力学曲线
Fig. 13 Interfacial reactive kinetic curves of $\text{SiC}_f/\text{TC25G}$ composites

不同热暴露条件下界面反应层长大速率常数与热暴露温度关系如图 14 所示, 拟合直线斜率偏差较大这主要是因为 $\text{SiC}_f/\text{TC25G}$ 复合材料界面反应层厚度在 550 和 700°C 增长缓慢, 而在 850°C 增长迅速所导致。由式 (2) 计算出 $\text{SiC}_f/\text{TC25G}$ 复合材料 $Q=50.53 \text{ kJ/mol}$, $k_0=1.23 \times 10^{-7} \text{ m/s}^{1/2}$, $\text{SiC}_f/\text{TC25G}$ 复合材料界面反应层长大激活能小于 $\text{SiC}_f/\text{TC17}$ ^[16]、 $\text{SiC}_f/$

Ti60^[24]、SiC_f/Ti65^[25] 复合材料,但高于 SiC_f/Ti₂AlNb^[26] 复合材料,不同牌号 TMCs 的 Q 值如表 4 所示。

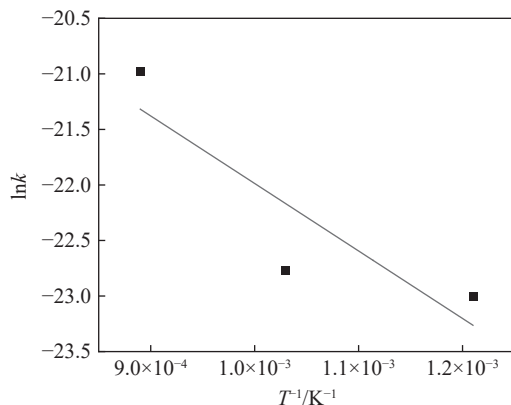


图 14 SiC_f/TC25G 复合材料界面反应层长大 Arrhenius 关系
Fig. 14 Arrhenius diagram of the interfacial reaction layer growth of SiC_f/TC25G composites

表 4 不同材料的指数因子 (k_0) 和界面反应层长大激活能 (Q)
Table 4 Exponential factors (k_0) and interfacial reactive layer growth activation energy (Q) of different materials

牌号	$k_0/(m \cdot s^{-1/2})$	$Q/(kJ \cdot mol^{-1})$
SiC _f /TC17 ^[16]	4.64×10^{-3}	138
SiC _f /Ti60 ^[24]	2.27×10^{-4}	118
SiC _f /Ti65 ^[25]	2.37×10^{-5}	93
SiC _f /Ti ₂ AlNb ^[26]	2.80×10^{-4}	24.27
SiC _f /TC25G	1.23×10^{-7}	50.53

实验结果表明, SiC_f/TC25G 复合材料在 550 ℃、300 h 及以下时间段热暴露后界面反应层厚度与热等静压态界面反应层厚度长大没有明显变化, 因此 SiC_f/TC25G 复合材料在 550 ℃ 使用温度及其以下温度呈现良好的热稳定性。

4 结论

1) SiC_f/TC25G 复合材料热等静压成型态界面由 SiC 纤维、碳涂层、界面反应层和基体组成。界面反应层主要为 TiC, 靠近碳涂层一侧的是细晶层, 靠近基体一侧的是粗晶层。在基体中除了 α 相和 β 相还有少量 (Ti, Zr)₆Si₃ 硅化物。

2) SiC_f/TC25G 复合材料界面反应层厚度随热暴露温度和时间增加而增厚。界面反应层长大速率随热暴露温度和时间增加而增加, 满足 Arrhenius 定律, SiC_f/TC25G 复合材料界面反应层长大激活能为 50.53 kJ/mol, 反应层长大指数因子为 $1.23 \times 10^{-7} m/s^{1/2}$ 。

3) SiC_f/TC25G 复合材料在 550 ℃、300 h 热暴露条件下界面反应层厚度无明显增长, 表现出良好的热稳定性, 可在 550 ℃ 及以下温度稳定使用。

参考文献

- [1] Fu Hengzhi. Challenges and development trends of aero-engine materials in the future[J]. J. Aerona. Mater., 1998(4): 54. (傅恒志. 未来航空发动机材料面临的挑战与发展趋向 [J]. 航空材料学报, 1998(4): 54.)
- [2] Mackay R, Brindley P, Froes F. Continuous fiber-reinforced titanium aluminide composites[J]. JOM, 1991, 43: 23.
- [3] Larsen J M, Russ S M, Jones J. An evaluation of fiber-reinforced titanium matrix composites for advanced high-temperature aerospace applications[J]. Metall. Mater. Trans. A., 1995, 26: 3211.
- [4] Yang Rui, Shi Nanlin, Wang Yumin, *et al.* Research progress of SiC fiber reinforced titanium matrix composites[J]. Titanium Ind. Prog., 2005(5): 37. (杨锐, 石南林, 王玉敏, 等. SiC 纤维增强钛基复合材料研究进展 [J]. 钛工业进展, 2005(5): 37.)
- [5] Zhang Xuesong, Chen Yongjun, Hu Junling. Recent advances in the development of aerospace materials[J]. Prog. Aeosp. Sci., 2018, 97: 22-34.
- [6] Wang Yumin, Zhang Guoxing, Zhang Xu, *et al.* Research progress of continuous SiC fiber reinforced titanium matrix composites[J]. Acta. Metall. Sin., 2016, 52(10): 1153. (王玉敏, 张国兴, 张旭, 等. 连续 SiC 纤维增强钛基复合材料研究进展 [J]. 金属学报, 2016, 52(10): 1153.)
- [7] Leyens C, Kocian F, Hausmann J, *et al.* Materials and design concepts for high performance compressor components[J]. Aerosp. Sci. Technol., 2003, 7: 201.
- [8] Singh M, Dickerson R M, Olmstead F A, *et al.* SiC (SCS-6) fiber reinforced-reaction formed SiC matrix composites: Microstructure and interfacial properties[J]. J. Mater. Res., 2011, 12(3): 706-713.
- [9] Fu Y C, Shi N L, Zhang D Z, *et al.* Effect of C coating on the interfacial microstructure and properties of SiC fiber-reinforced Ti matrix composites[J]. Mater. Sci. Eng. A., 2006, 426(1): 278.
- [10] Baik K H, Grant P S. Chemical interaction between sigma 1140+ SiC fibre and Ti-6Al-4V[J]. Scr. Mater., 2001, 44(4): 607.

- [11] Yang Yanqing, Zhu Yan, Zhang Jingyu, *et al.* Interfacial reaction of SCS-6SiC fiber reinforced titanium matrix composites[J]. *Acta. Metall. Sin.*, 2002, 38(suppl): 4.
(杨延清, 朱艳, 张晶宇, 等. SCS-6SiC 纤维增强钛基复合材料的界面反应 [J]. 金属学报, 2002, 38(增刊): 4.)
- [12] Liu Qiaomu. Microstructure and texture of wrought TC25G titanium alloy bar[J]. *Trans. Mater. Heat Treat.*, 2018, 39(6): 5.
(刘巧沐. 锻态 TC25G 钛合金棒材的显微组织和织构 [J]. 材料热处理学报, 2018, 39(6): 5.)
- [13] Yang Qing. Study on preparation and tensile properties of SiC_f/BT25 composites [D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2018.
(杨青. SiC_f/BT25 复合材料制备工艺及其拉伸性能研究 [D]. 北京: 中国科学院大学, 2018.)
- [14] Wu Ming, Zhang Kan, Huang Hao, *et al.* Interfacial reactions in SiC_f/C/Ti17 composites dominated by texture of carbon coatings[J]. *Carbon*, 2017, 124: 238.
- [15] Xiao Peng. Study on interface optimization and residual stress of SiC fiber reinforced Ti-22Al-26Nb composites [D]. Beijing: Graduate School of Chinese Academy of Sciences, 2010.
(肖鹏. SiC 纤维增强 Ti-22Al-26Nb 复合材料的界面优化及残余应力研究 [D]. 北京: 中国科学院研究生院, 2010.)
- [16] Zhang Xu, Wang Yumin, Lei Jiafeng, *et al.* Interfacial thermal stability and element diffusion mechanism of SiC_f/TC17 composites[J]. *Acta. Metall. Sin.*, 2012, 48(11): 1306.
(张旭, 王玉敏, 雷家峰, 等. SiC_f/TC17 复合材料界面热稳定性及元素扩散机理 [J]. 金属学报, 2012, 48(11): 1306.)
- [17] Dudek H J, Borath R, Leucht R, *et al.* Transmission electron microscopy of the fibre-matrix interface in SiC-SCS-6-fibre-reinforced IMI834 alloys[J]. *J. Mater. Sci.*, 1997, 32(20): 5355.
- [18] Lü Xianghong, Yang Yanqing, Ma Zhijun, *et al.* Research progress on interfacial reaction-diffusion of SiC continuous fiber reinforced Ti matrix composites[J]. *Rare Metal Mat. Eng.*, 2006, 35(1): 164.
(吕祥鸿, 杨延清, 马志军, 等. SiC 连续纤维增强 Ti 基复合材料界面反应扩散研究进展 [J]. 稀有金属材料与工程, 2006, 35(1): 164.)
- [19] Zeng Kejun, Jin Zhanpeng. Interfacial reaction mechanism of SiC fiber reinforced titanium matrix composites[J]. *Acta Mater. Compos. Sin.*, 1989(4): 5.
(曾科军, 金展鹏. SiC 纤维增强钛基复合材料界面反应机理 [J]. 复合材料学报, 1989(4): 5.)
- [20] Ghosal P, Prasad R, Ramachandra C. Microstructural stability of the ($\alpha + \beta$) Solution-treated and quenched near- α titanium alloy Ti-5.8Al-4Sn-3.5Zr-0.70Nb-0.50Mo-0.35Si-0.06C[J]. *Metall. Mater. Trans. A.*, 1995, 26(10): 2751.
- [21] Madsen A, Andrieu E, Ghonem H. Microstructural changes during aging of a near- α titanium alloy[J]. *Mater. Sci. Eng. A.*, 1993, 171(1-2): 191.
- [22] Yang J M, Jeng S M. Interfacial reactions in titanium-matrix composites[J]. *JOM*, 1989, 41(11): 56.
- [23] Martineau P, Lahaye M, Paillet R, *et al.* SiC filament/titanium matrix composites regarded as model composites[J]. *J. Mater. Sci.*, 1984, 19(8): 2731.
- [24] Kong Xu, Wang Yumin, Zhang Xu, *et al.* Thermal stability of SiC_f/Ti60 composites[J]. *Rare Metal Mat. Eng.*, 2017(S1): 5.
(孔旭, 王玉敏, 张旭, 等. SiC_f/Ti60 复合材料热稳定性研究 [J]. 稀有金属材料与工程, 2017(S1): 5.)
- [25] Wang Chao, Zhang Xu, Wang Yumin, *et al.* Mechanism of interfacial reaction and matrix transformation of SiC_f/Ti65 composites[J]. *Acta. Metall. Sin.*, 2020, 56(9): 1275.
(王超, 张旭, 王玉敏, 等. SiC_f/Ti65 复合材料界面反应与基体相变机理 [J]. 金属学报, 2020, 56(9): 1275.)
- [26] Fu Yuechun, Wei Zeqi, Yang Lina, *et al.* Interfacial reaction and thermal stability of SiC_f/Ti₂AlNb composites[J]. *J Northeastern Univ(Nat Sci)*, 2022(8): 43.
(符跃春, 韦泽麒, 杨丽娜, 等. SiC_f/Ti₂AlNb 复合材料的界面反应及热稳定性 [J]. 东北大学学报: 自然科学版, 2022(8): 43.)

编辑 张继东