

纤维 C 涂层对 SiC_f/Ti6Al4V 界面及拉伸性能的影响Influence of Fiber C Coating on Interface and Tensile Properties of SiC_f/Ti6Al4V

北京航空制造工程研究所 廖金华 赵冰 侯红亮 姜波
空军驻华北地区军事代表室 高志勇

[摘要] 通过对 SiC 纤维增强 Ti6Al4V 复合材料的拉伸试件断口与界面观察,研究了 SiC 纤维 C 涂层对基体与纤维元素扩散、界面反应层厚度与成分、拉伸断口的影响。结果表明,与纤维无 C 涂层的 SiC_f/Ti6Al4V 相比较,有纤维 C 涂层的 SiC_f/Ti6Al4V 界面结合强度较弱、反应层厚度较厚,涂层能有效防止纤维性能在复合过程中下降,提高了复合材料拉伸强度。

关键词: 界面反应层 拉伸断口 纤维 C 涂层

[ABSTRACT] The fracture profile and interface of SiC fiber reinforced Ti6Al4V (SiC_f/Ti6Al4V) are analyzed, the influence of C coating on the inter-diffusion between fiber and matrix, the thickness and composition of reaction layer, tensile fracture profile is researched. It indicates that SiC_f/Ti6Al4V composites made of C coated fiber has a weaker interface and a thicker reaction layer comparing with uncoated fiber, the coating can prevent the fiber mechanical properties from decreasing during the consolidation process, and a high tensile strength is achieved.

Keywords: Interface reaction layer Tensile fracture Fiber C coating

长纤维增强的钛基复合材料的性能取决于钛合金、纤维及两者之间的界面^[1]。界面是联系钛合金与纤维的纽带,界面的结合状态对钛基复合材料性能有非常重要的影响。钛基复合材料的屈服强度、断裂韧性、疲劳强度及裂纹扩展行为均与界面反应层及其厚度有关^[2]。

影响界面结合状态的因素较多,其中纤维涂层对界面的形成及其状态具有重要的作用。本课题将研究纤维 C 涂层对 TMC 界面反应层厚度、反应层成分、断口及界面结合强度的影响。

1 材料与方法

在试验中选用的基体材料为 Ti6Al4V 箔材,厚度为 0.1mm;增强纤维选用国产有 C 涂层的 SiC 纤维和无 C 涂层的 SiC 纤维 2 种,纤维直径为 100~120 μm, C 涂层厚度在 2.5~3.0 μm 之间。

利用箔-纤维-箔法经真空热压制备钛基复合材料 SiC_f/Ti6Al4V,复合工艺为 920 °C /70MPa/60min,

制备了纤维单向增强的复合材料面板,面板厚度约为 1.0mm。

在 MTS810 拉伸机上,测试了 SiC_f/Ti6Al4V 复合材料沿纤维方向的室温拉伸强度;利用扫描电镜和能谱分析仪对复合材料的界面和拉伸断口进行了观察与分析,检测了界面反应层的厚度、反应层成分,观察了断口形态。

2 结果与分析

2.1 反应层厚度

图 1、图 2 是 2 种纤维材料界面反应层图片。从图中可以看出,界面反应层厚度都存在不均匀现象,纤

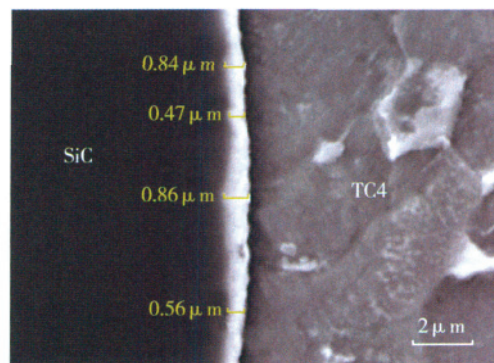


图1 无C涂层纤维的界面区域

Fig.1 Interface images of SiC_f/Ti6Al4V reinforced by uncoated fiber

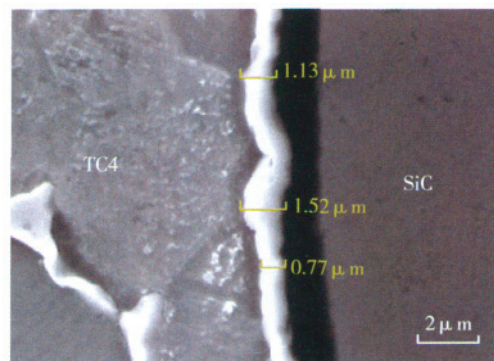


图2 有C涂层纤维的界面区域

Fig.2 Interface images of SiC_f/Ti6Al4V reinforced by C coated fiber

维有涂层的材料反应层较厚。无 C 涂层的界面反应层厚度为 $0.47\sim 0.90\ \mu\text{m}$ ；有 C 涂层的界面反应层厚度为 $0.77\sim 1.52\ \mu\text{m}$ 。

研究表明^[3]，界面反应层厚度(h)与界面反应时间(t)和扩散系数 k 有关，符合抛物线规律，即

$$h = k \cdot t^{1/2} \quad (1)$$

对无 C 涂层的 SiC 纤维， $k=0.0105^{[3]}$ ，而对有碳涂层的 SiC 纤维， $k=0.0183^{[3]}$ 。根据公式(1)，这 2 种纤维的材料形成反应层厚度的时间为 $30\sim 110\text{min}$ 。

试验研究表明，同一反应层中反应层厚度不一致，作者认为主要有 3 个方面的原因：其一是由于箔-纤维-箔这种复合材料制备方法的特点所决定的，即材料的复合过程就是箔材在压力作用下挤压纤维并逐渐包覆纤维的过程，在这一过程中纤维径向不同部位与箔材接触的时间不同，导致径向反应层厚度存在差异；其二是由于纤维表面粗糙、存在大的沉积颗粒；其三是由于纤维和钛合金的 α 相和 β 相的反应速度不同，与 β 相的反应速度要高于 α 相。如图 1 和图 2 所示，试验中反应层厚度在局部存在明显的差异，涂层表面质量应是主要原因。

2.2 反应层成分分析

图 3 (a) 是无涂层界面反应区的形貌和能谱仪线分析位置。元素线分析结果见图 3 (b)，起始点在 SiC 纤维中，Si 和 C 的含量大约各占 1/2，几乎没有其他元素。随着线分析位置逐渐向界面反应区靠近，Ti 元素增多，进入反应区，靠近纤维一侧，Si 和 C 含量接近，但 C 的含量降低很快，而 Si 含量基本保持不变。

在反应层出现前，纤维与基体直接接触，Si 和 C 含量接近，此时可能形成的反应产物是 Ti_5Si_3 和 TiC 。热力学计算表明，在 $\text{SiC}/\text{Ti}-6\text{Al}-4\text{V}$ 复合材料体系中^[4]，该反应式的吉布斯自由能变化为 $\Delta G=-895.4\text{kJ/mol}$ ，界面

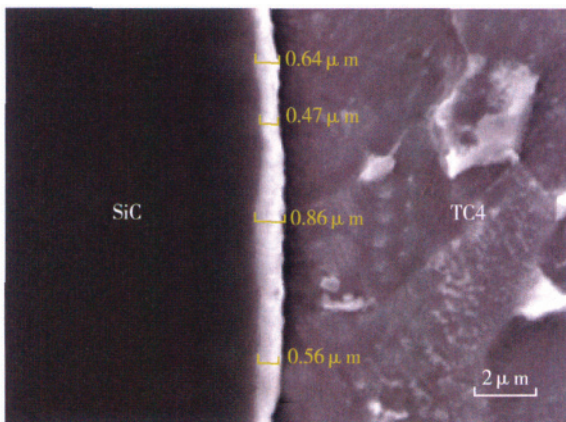
反应式为： $3\text{SiC}+8\text{Ti}=\text{Ti}_5\text{Si}_3+3\text{TiC}$ 。当初始反应层出现后，随后的反应要受到元素扩散的控制。由于 C 的扩散比 Si 的扩散要快，此时的反应产物是 TiC ，反应 $\text{Ti}+\text{C}=\text{TiC}$ 的吉布斯自由能变化为 $\Delta G=-170.9\text{kJ/mol}^{[5]}$ 。在 TiC 形成时，Si 的扩散一直在进行，当积累到一定程度后，就会在反应前沿即在靠近基体钛合金处，形成钛的硅化物，如 Ti_5Si_3 或者 Ti_3Si 。

图 4 是有 C 涂层试样的能谱仪成分线分析结果，线分析从 C 涂层开始，分析位置见图 4 (a)。图 4 (b) 表明，能谱分析起始点的成分主要为 C，并检测到的少量 Si 元素，随着向反应层靠近，元素 Ti 含量逐渐增多，进入反应层后，元素 Ti 和 C 的含量极高，Si 的含量变得更少。从成分上看，在整个界面反应区形成的反应产物都是 TiC 。同时 C 涂层的存在，使纤维中元素 Si 扩散速率降低了。

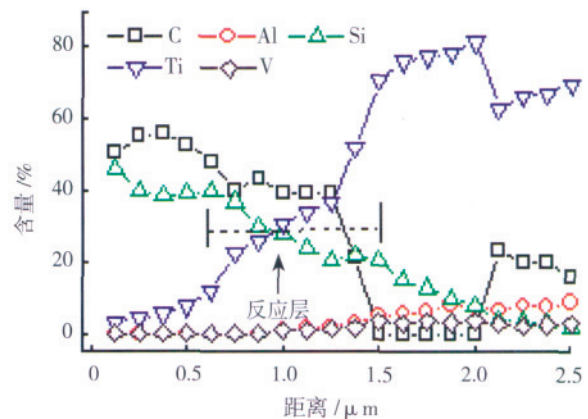
从图 4 可看出，界面反应产物与元素的扩散有关。在复合时，对于无 C 涂层纤维的复合材料，基体与纤维中的元素发生互扩散，即 Ti 原子向 SiC 纤维中扩散，C 和 Si 原子向基体中扩散；C 与 Ti 首先发生反应，生成 TiC ，而 Si 原子则与 Ti 反应形成 Ti_5Si_3 ；对于有碳涂层纤维的复合材料，除涂层中的 C 与基体发生反应外，也发生基体与纤维中的元素的互扩散，但涂层和反应层对纤维元素的扩散起到了一定的抑制作用。在 $\text{SiC}/\text{Ti6Al4V}$ 复合材料中，基体中的合金元素(特别是 Al)并没有明显出现在界面反应生成物中，有的研究认为这是由于合金元素在基体中扩散很慢，在反应层的前沿堆积，显著降低界面反应层的生长速度，故认为提高合金基体中合金元素，特别是 Al 含量有利于降低界面反应程度。

2.3 拉伸性能与断口

试验测量了 $\text{SiC}_f/\text{Ti}-6\text{Al}-4\text{V}$ 的室温拉伸性能，复合材料的纤维体积分数(V_f)为 24.6%，有碳涂层纤维复合



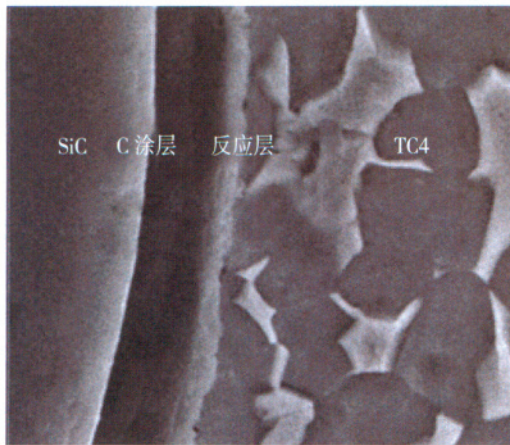
(a) 界面区域能谱仪线分析位置



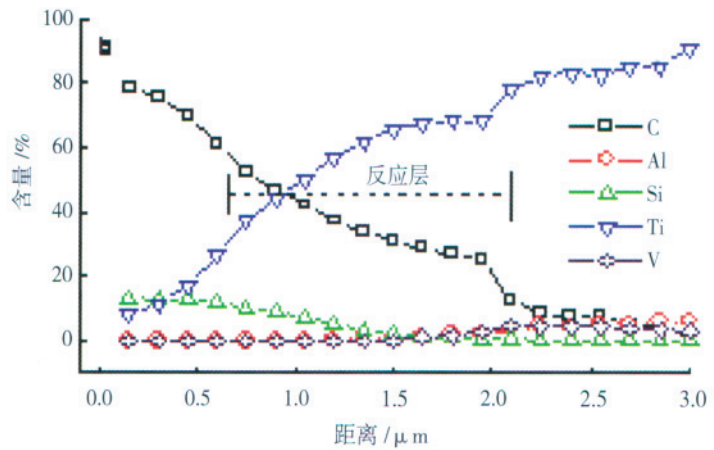
(b) 线分析曲线

图3 纤维无涂层的 $\text{SiC}_f/\text{Ti6Al4V}$ 试件界面反应层能谱仪成分分析

Fig.3 EDX line analysis of interface reaction layer in $\text{SiC}_f/\text{Ti6Al4V}$ made of uncoated fiber



(a) 界面区域能谱仪线分析位置



(b) 线分析曲线

图4 纤维有涂层的SiC/Ti6Al4V试件界面反应层能谱仪成分分析

Fig.4 EDX line analysis of interface reaction layer in SiC/Ti6Al4V made of C coated fiber

材料沿纤维方向的拉伸强度为 1300MPa,无碳涂层纤维复合材料沿纤维方向的拉伸强度仅为 719MPa。

同时,对拉伸试件断口观察发现,无碳涂层的试件断口平整,所有纤维几乎在同一位置断裂,没有明显的纤维拔出、桥联现象,如图 5 所示;有 C 涂层的试件,断口中有很多纤维拔走后留下的空洞,裂纹扩展引起部分界面脱粘,形成纤维桥接裂纹(图 6)。结果表明,纤维 C 涂层的存在,明显提高了复合材料力学性能,分析有以下原因。

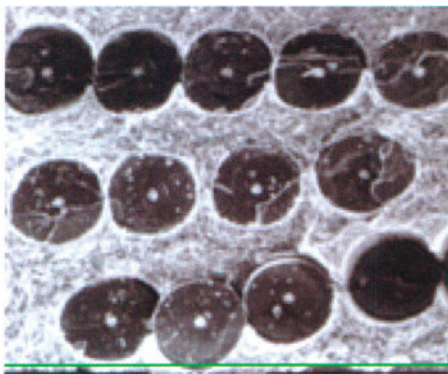


图5 无C纤维涂层的SiC/Ti6Al4V试件拉伸断口
Fig.5 Fracture of SiC/Ti6Al4V sample made of uncoated fiber after stretching

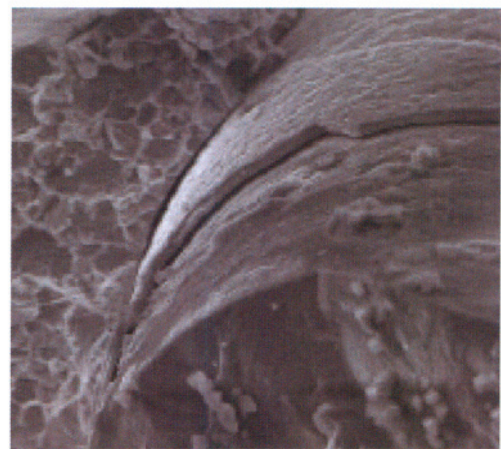


图6 有C纤维涂层的SiC/Ti6Al4V试件拉伸断口
Fig.6 Fracture of SiC/Ti6Al4V sample made of C coated fiber after stretching

减缓纤维和基体元素的扩散,以减缓基体与纤维的反应,达到一定条件的动力学相容性;在 C 涂层未消耗完的情况下, SiC 与 TC4 之间存在 3 个界面,即 TC4/ 反应层、反应层 /C、C/SiC,但这 3 种界面的结合类型不同,其结合力大小也不同;拉伸时, TC4 相对于反应层和 SiC 纤维具有较好的塑性,裂纹最先向基体中扩展,当裂纹将相邻的纤维连接后,就将沿这个界面扩展,有利于保护纤维,如图 7 所示。

综上所述,纤维 C 涂层的存在改变了界面的结合类型,起到了阻止裂纹继续向纤维内部发展的作用, C 涂层对裂纹不敏感,使扩展到 C 涂层中的裂纹被抑制,转而沿 C/ 反应层界面和 SiC/ 反应层扩展,引起界面剥离,避免了裂纹向纤维内部扩张,降低了纤维断裂的概率,提高材料的性能。

(1) 碳涂层改善了界面区域的受力情况, C 涂层的弹性模量低于 TC4 (Ti6Al4V) 和 SiC,有利于减少界面区域的热残余应力,在一定程度上可有效避免在 SiC 纤维上产生应力集中^[6]。

(2) C 涂层的作用就是通过涂层与 TC4 反应来保护 SiC 或延缓 SiC 与 TC4 的反应^[7],并与反应产物一起

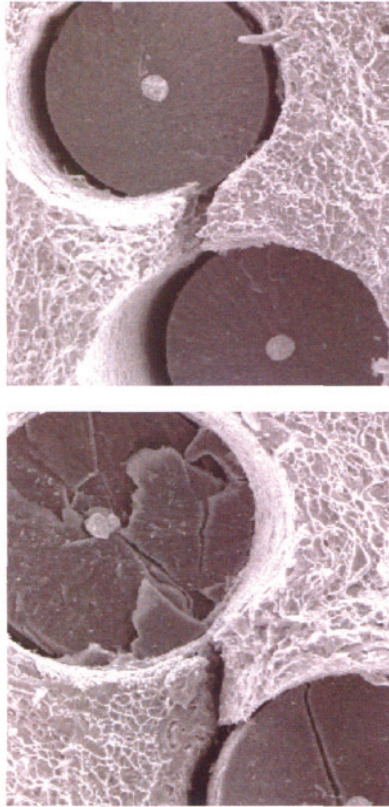


图7 带涂层试件拉伸断口形貌

Fig.7 Fracture microstructure of C coated sample

3 结论

纤维 C 涂层可有效抑制或减少 SiC 纤维元素的扩散,减少了纤维表面损伤而造成纤维性能降低。

C 涂层的存在使界面结合强度较弱,在裂纹扩展中造成界面剥离,降低了纤维断裂的概率,形成纤维桥接裂纹机制,提高了材料的拉伸性能。

参考文献

- [1] 克莱因,瑟斯. 金属基复合材料导论. 北京: 冶金工业出版社, 1996.
- [2] Gundel D B, Miracle D B. The influence of interface structure and composite on the response of single-fiber SiC/Ti-6Al-4V composite to transverse tension. *Applied Composite Materials*, 1998, 5 (2): 95-108.
- [3] Bednarczyk B A, Arnold S M. Micromechanics-based deformation and failure prediction for longitudinally reinforced titanium composites. *Composites Science and Technology*, 2001, 61 (5): 705-729.
- [4] 杨延清,朱艳. SCS-6 SiC 纤维增强钛基复合材料的界面反应. *金属学报*, 2002 (9): 466-469.
- [5] 张国兴,康强. SiC 纤维增强钛基复合材料的界面反应长大动力学分析. *金属学报*, 2002 (增刊): 474-476.
- [6] 谭毅,李敬锋. 新材料概论. 北京: 冶金工业出版社, 2004.
- [7] 郝元恺,肖加余. 高性能复合材料学. 北京: 化学工业出版社, 2004.

(责编 良辰)

(上接第 121 页)

微小的凸凹不平点,图 9 (c)、图 9 (d) 则比较光滑;2 个试样界面表面颜色有明显差别,开裂的试样钢侧呈现蓝黑色,钛侧呈现暗灰色,都是典型的氧化物颜色。但是在 850℃ (图 3) 和 900℃ (图 4) 结合界面 X 射线相分析中并未检测到氧化物,可能是氧化物衍射峰掩盖在临近或重叠的化合物衍射峰中而不容易识别。综合图 5~9 分析断定: 由于纯钛和 Q235 钢都是极易氧化的金属,复合时两金属表面韧而软的氧化膜严重阻碍了复合的进行,不能产生新鲜活化的金属,挤入咬合形成结合点,对初始结合非常不利,继而影响到原子的扩散,不易实现金属冶金结合,因此,复合前的表面处理是结合成败的一个关键因素。判断 900℃ 开裂试样结合不良的原因有: 两金属表面清理不够理想,初结合不良和复合温度较高,化合物连续层状分布,导致界面脆化。

3 结论

(1) TA1/Q235 累积叠轧复合过程中,两侧母材元素易在界面处发生界面反应,生成脆性金属间化合物 TiC 和 Fe₂Ti,不利于金属的复合。

(2) TA1/Q235 复合前的表面处理是结合成败的一个关键因素,去除氧化膜,并在待结合面上制造一层脆性覆膜,有利于冶金结合。

参考文献

- [1] Saito Y, Utsunomiya H. Novel ultra-high straining process for bulk materials—development of the accumulative roll-bonding (ARB) process. *Acta Mater*, 1999, 47 (2): 579-83.
- [2] Saito Y, Tsuji N, Utsunomiya H, et al. Ultra-fine grained bulk aluminum produced by accumulative roll-bonding (ARB) process. *Scripta Materialia*, 1998, 39 (9): 1221-1227.
- [3] 李炎,祝要民,吴逸贵,等. 爆炸复合板与轧制复合板界面结构的研究. *材料开发与应用*, 1996, 11 (1): 24-25.
- [4] 郝斌,张震. 轧制钛钢复合板的制造方法. *钛工业进展*, 1995, 6: 35.
- [5] 黄金昌. NKK 开发钛钢轧制复合板. *稀有金属快报*, 2002, 6 (3): 34-36.
- [6] Luo J, Acoff V L. Using cold roll bonding and annealing to process Ti/Al multi-layered composites from elemental foils. *Materials Science and Engineering A*, 2004, 379: 164-172.
- [7] Xia C, Jin Z. Proc. of the First Int. Conf. on the Metallurgy and Materials Science of Tungsten, Titanium, Rare Earths and Antimony. 1988: 1100-1105.
- [8] 欧国容,倪礼忠. 复合材料基体与界面. 上海: 华东化工学院出版社, 1991.
- [9] Bay N. Cold pressure welding—The mechanisms governing bonding (1). *Journal of Engineering for Industry*, 1979, 101: 121-127.
- [10] 吕庆功,陈光南,周家琮,等. 热轧钢板的织构. *钢铁钒钛*, 2001, 22 (2): 1-8.

(责编 三丰)