

Ti 在 SiC_f/Cu 复合材料中用作界面改性剂的研究

罗 贤, 杨延清, 黄 斌, 李建康, 原梅妮, 陈 彦

(西北工业大学, 陕西 西安 710072)

摘 要: 利用箔-纤维-箔法制备了 SiC_f/Ti/Cu 复合材料, 用于模拟研究 Ti 在 SiC 纤维增强铜基复合材料中用作界面改性剂涂层时的作用及其界面反应情况。室温拉伸测试表明, 该复合材料的轴向抗拉强度相对于基体 Cu 和 Ti 的提高了 58%。采用 SEM, EDS 和 XRD 等方法研究了断口特征、SiC_f/Ti 界面和 Ti/Cu 界面反应产物。结果表明: SiC 纤维与 Ti 的结合良好, Ti/Cu 界面有多层反应产物, 而 Ti 层与 Cu 层的脱粘多发生在不同反应层之间; SiC/Ti 界面反应产物为 TiC; Ti/Cu 界面的反应产物主要为 4 层分布, 分别为 CuTi₂、CuTi、Cu₄Ti₃ 和 Cu₄Ti。

关键词: SiC 纤维; 界面反应; 铜基复合材料; 强度

中图分类号: TG 146.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2008)03-0517-04

美国在近 10 多年的海军舰船武器中心计划中, 已开始研制 SiC 纤维增强铜基复合材料, 目前已在纤维体积分数为 20%~33% 的范围达到按混合物规则预估强度的 85%^[1]。德国的 A. Brendel 和 C. Popescu 等人的研究认为, 该复合材料在未来的核聚变反应堆中可被作为热转移器的首选材料, 因为目前所用的铜合金在中子辐射下的最高工作温度约为 350 °C, 而连续 SiC 纤维增强铜基复合材料同时具备高的热传导率和高机械强度, 能使工作温度在中子辐射下高达 550 °C, 从而可以提高核反应堆的效率^[2-4]。然而已有研究表明^[5], SiC 纤维与铜之间既无界面反应又不相互润湿, 界面结合强度很低, 因此力学性能很差。文献[2~4]采用 Ti 作为界面改性涂层, 大大增强了 SiC 纤维与基体铜之间的结合强度, 因为纤维表面的 C 涂层与 Ti 反应生成了 TiC, 但是对 Ti 涂层与基体 Cu 之间的作用分析较少, 而且没有公开报道该复合材料的宏观力学性能。已有研究表明^[6-9], Ti 与 Cu 的界面反应产物主要有 CuTi、CuTi₂、Cu₃Ti₂、Cu₂Ti、Cu₄Ti₃、Cu₄Ti 等, 并随着处理条件的不同而出现不同的反应产物。本实验利用箔-纤维-箔法制备 SiC_f/Ti/Cu 复合材料, 测试其抗拉强度, 并研究 SiC/Ti 界面和 Ti/Cu 界面的反应结合情况。

1 实 验

实验所用纤维为国产 SiC 纤维, 直径约为 100 μm, 最外层有厚约 1 μm 的碳涂层, 其平均抗拉强度为 3000 MPa。所用 Ti 箔为 TA1, 厚度约为 50 μm, 所用铜箔

为 T1, 厚度约为 100 μm。SiC_f/Ti/Cu 复合材料采用箔-纤维-箔法真空热压 (VHP) 而成, 如图 1 所示。纤维最终被 Ti 所包围, Cu 与纤维之间被 Ti 所隔离。热压温度为 840 °C, 压力为 30 MPa, 保温时间为 50 min。SiC 纤维体积分数约为 8%。将热压试样加工成 4 个狗骨型板状拉伸试样在 Instron1195 电子拉伸机上进行拉伸测试。采用 JSM-6360LV 扫描电镜、KYKY-Finder1000 能谱仪和 Panalytical X'Pert PRO 衍射仪分析了微观形貌和界面反应产物。

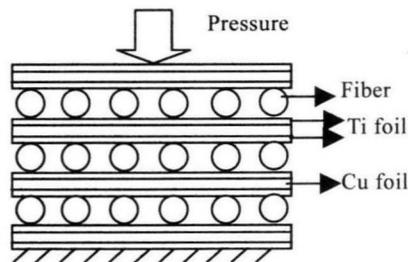


图 1 SiC_f/Ti/Cu 复合材料真空热压示意图

Fig.1 The schematic of preparing SiC_f/Ti/Cu composite

2 结果与分析

2.1 拉伸测试及其断口分析

室温轴向拉伸实验测得所制备的 SiC_f/Ti/Cu 复合材料抗拉强度为 (441±11) MPa。而热轧下的 T1 和 TA1 的抗拉强度分别约为 220 MPa 和 340 MPa。本实验所用 Ti 箔和 Cu 箔的体积相等, 假定 Ti-Cu 完美结

收稿日期: 2007-02-23

基金项目: 航空科学基金资助 (04G53044)

作者简介: 罗 贤, 男, 1980 年生, 博士生, 西北工业大学材料学院, 陕西 西安 710072, 电话: 029-88486091

合，则整个基体的抗拉强度由混合原则可知为 280 MPa。因此 SiC_f/Ti/Cu 复合材料的抗拉强度提高了 58%。图 2 为该复合材料的断口形貌。从图 2a 可以看出，纤维与 Ti 之间结合得很好，很少有被拔出现象。但是 Ti 层与 Cu 层之间有明显的分层，通过图 2b 进一步观察发现，Ti 层与 Cu 层之间至少有 3 层不同的反应层，而且中间还有一较厚的脆性反应层（如箭头所示）。Ti 层与 Cu 层之间的脱粘几乎都发生在这些不同反应层之间。因此，制备用 Ti 作界面改性涂层的 SiC 纤维增强铜基复合材料时，应当尽量降低制备温度或减少高温保温时间，以尽可能减少 Cu-Ti 之间的界面反应。

2.2 显微组织分析及其界面反应产物的确定

图 3a 所示为 SiC_f/Ti/Cu 复合材料垂直于纤维方向横截面的 BSE 扫描形貌。可以看出 Ti/Cu 界面有明显的反应过渡层。图 3b 所示为 SiC_f/Ti 界面的 BSE 照片。可以看出 Ti 与 SiC 纤维表面的 C 涂层之间有约为 0.5 μm 厚的反应层，文献[3~5, 10~11]认为该层为 TiC。图 3c 所示为 Ti/Cu 界面反应区的 BSE 照片及其 EDS 线分析。从中可以初步看出有 B、C、D、E 共 4 个反应层，总反应层厚度平均约为 12.5 μm。从 EDS 线分析结果可以看出，B、C、D、E 4 个不同区域的 Ti、Cu 含量明显不同，Ti 的含量从左向右的总体趋势是递增的，相应的 Cu 含量递减；在 B、D 区域中，Ti、Cu 的含量趋于恒定值，说明这两区域可能分别为不同的单一反应产物；在 C、E 区域中，Ti、Cu 含量存在着坡度，而这并不能反映真实含量趋势，因为 C、E 反应层比较薄（C 层厚 < 2 μm，E 层厚 < 1 μm），而通常

EDS 的探测区域约为 φ1 μm。

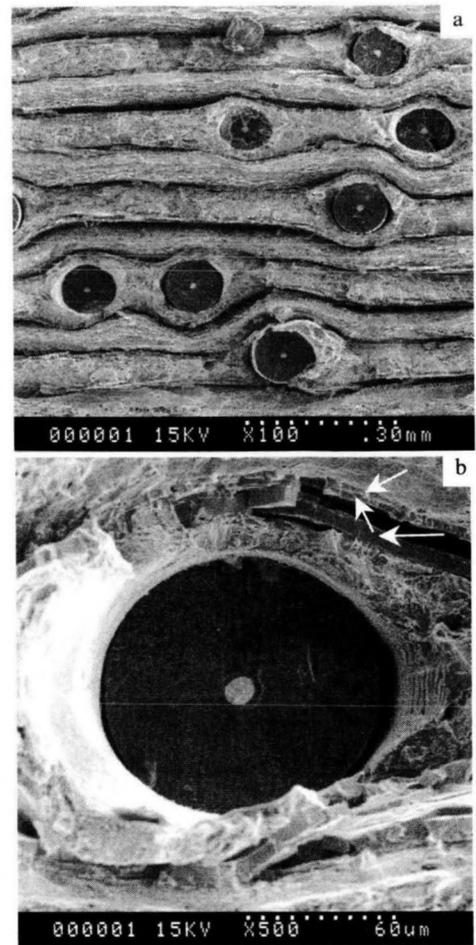


图 2 SiC_f/Ti/Cu 复合材料的断口形貌
Fig.2 The tensile fractographies of SiC_f/Ti/Cu composites

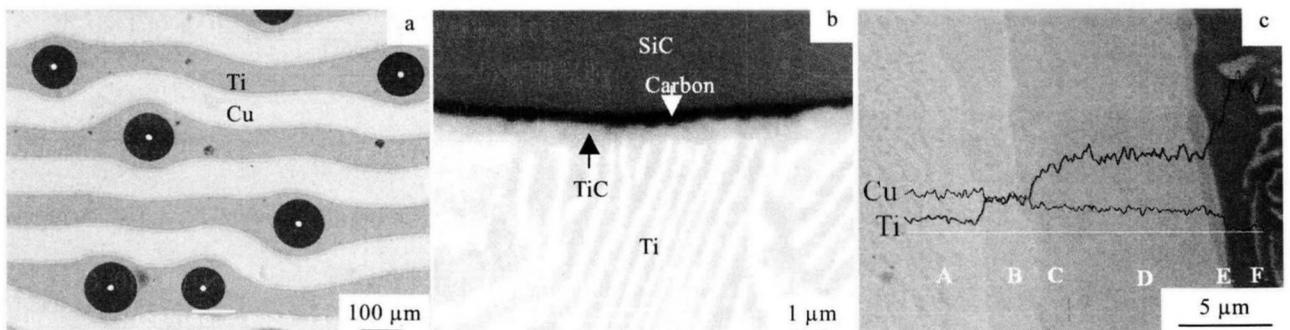


图 3 SiC_f/Ti/Cu 复合材料的横截面 BSE 照片

Fig.3 Cross-sectional BSE images of the SiC_f/Ti/Cu composite: (a) whole composite, (b) SiC_f/Ti interface, and (c) Ti/Cu interface

表 1 是对图 3c 中 A~F 区域的 EDS 点分析结果。对于较宽的反应区域如 B、C、D 区域，进行不同位置的点分析，结果均近似相等，因此所给结果为平均值。对于 E 区域的点分析是不能让人信服的，因为该层宽

度 < 1 μm。这些点分析结果与上述线分析基本一致。由 Cu-Ti 二元相图^[12]可知，随着 Ti 含量的增加，可能的化合物有 Cu₄Ti、Cu₃Ti₂、Cu₄Ti₃、CuTi、CuTi₂、CuTi₃。结合点分析的 Ti、Cu 原子比，可知 A 区域为溶有少

量 Ti 原子的 Cu, B、C、D、E 区域分别主要是 Cu₄Ti、Cu₄Ti₃、CuTi、CuTi₂, F 区域为溶有少量 Cu 的 Ti, 如表 1 所示。

表 1 Ti/Cu 界面区的 EDS 点分析及其对应可能的反应产物
Table 1 EDS point analysis of the Ti/Cu interfacial zone and corresponding potential reaction products (at%)

| Regions | A | B | C | D | E | F |
|---------|---------|--------------------|---------------------------------|-------|-------------------|---------|
| Cu | 95.34 | 80.43 | 57.26 | 49.99 | 42.56 | 10.23 |
| Ti | 4.66 | 19.57 | 42.74 | 50.01 | 57.44 | 89.77 |
| Phase | Cu-rich | Cu ₄ Ti | Cu ₄ Ti ₃ | CuTi | CuTi ₂ | Ti-rich |

采用 X 射线衍射 (XRD) 对 SiC_f/Ti/Cu 复合材料的 Ti/Cu 界面反应区进行了微区分析。结果如图 4 所示。从中可以进一步证实有反应产物 Cu₄Ti、Cu₄Ti₃、CuTi 和 CuTi₂。

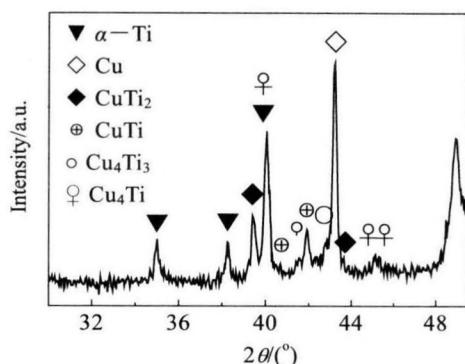


图 4 Ti/Cu 界面的微区 XRD 谱

Fig.4 X-ray micro area diffraction pattern of the Ti/Cu interface

2.3 关于 Cu/Ti 界面反应的讨论

Shiue 等人研究了使用银基铜合金, 采用红外线焊接 (980 °C, 30 s) Cu 和 Ti 之后的界面反应, 发现从 Ti 界面开始分别有 CuTi₂, CuTi, Cu₄Ti₃ 3 层反应产物, 总厚度约为 2.6 μm, 其中 CuTi 最厚, Cu₄Ti₃ 次之, CuTi₂ 最薄^[6]。这与本研究所得的分布规律基本一致, 而且比较两者可知, 界面反应越严重, CuTi 层厚度越远远厚于其他反应层。本实验在 840 °C 下保温了 50 min, 所得到的 Ti/Cu 界面反应区厚度约为 12.5 μm, 其中 CuTi 层的厚度就有约 8 μm。从图 2b 可知 CuTi 层为脆性相, 断裂时表现为脆性断裂, 因此对复合材料沿着纤维方向的力学性能不利。Shiue 等人还在铜焊区分析出 Cu₄Ti 和 Cu₂Ti 两相并存, 这与本研究中该层只有 Cu₄Ti 不一致。从 Cu-Ti 二元相图可知, Cu₂Ti 为不稳定化合物, 在 840 °C 以下是不存在的。Shiue 等人之所以分析有 Cu₂Ti, 是由其工艺制备产生

的, 即在 980 °C 高温下迅速冷却致使生成的 Cu₂Ti 得以保留。

Batani 等人为了提高铜基片的耐磨性能, 通过包埋法在铜表面制备了 Ti-Cu 金属间化合物涂层 (800 °C, 6 h)。制备后的试样表面区可分为 3 层: 外层为含有 α-Ti 和 Ti₂Cu 的 β-Ti; 中间层为 TiCu 和 Ti₂Cu; 内层为 Ti 在铜中的固溶体。XRD 分析时 Ti₂Cu 和 TiCu 的衍射峰强度都比较高, 说明中间层比较厚, 但不存在 Cu₄Ti 的衍射峰, 因为其厚度太薄^[9]。Batani 的分析中没有发现像本实验那样明显的不同反应层, 也没有 Cu₄Ti₃ 反应物。

Breder 等人分析的 Ti/Cu 界面只有 Cu₄Ti^[3], 这是由其制备温度低 (650 °C) 和 Ti 涂层薄 (100~200 nm) 的双重原因产生的。温度越低, Ti、Cu 互扩散得越慢, 但 Cu 扩散得相对较快, 在互扩散的同时发生反应而生成 Cu₄Ti; 靠近纤维的 Ti 原子还要与纤维表面的 C 原子反应生成 TiC。如此反应下去, 直到 Ti 几乎被反应完为止。

3 结论

1) 通过对 SiC_f/Ti/Cu 复合材料的制备, 模拟研究了用 Ti 作为界面改性涂层时的界面结合特征。一方面 SiC 纤维表面的 C 涂层与 Ti 反应生成 TiC, 另一方面 Ti 与 Cu 也会发生界面反应, 生成 CuTi₂、CuTi、Cu₃Ti₂ 和 Cu₄Ti 4 层反应产物。这就使得 SiC_f、Ti 和 Cu 三者之间紧密结合, 显著改善了纤维与基体的结合强度, 并最终提高了复合材料的强度。

2) Ti 与 Cu 在较高温度下能发生严重的界面反应, 生成脆性的 TiCu 化合物, 造成 Ti 层与 Cu 层之间脱粘开裂。因此在实际制备复合材料时, 一方面要适当降低制备温度或减少高温保温时间, 以减少界面反应; 另一方面可尽量减少 Ti 涂层的厚度, 从而从根本上避免界面反应生成过厚的脆性产物。

参考文献 References

- [1] Meluin A Mittnick. *Sample Journal*[J], 1990, 26: 49
- [2] Breder A, Popescu C, Leyens C et al. *J Nucl Mater*[J], 2004, 329~333: 804
- [3] Breder A, Popescu C, Schurmann H et al. *Surf Coat Technol*[J], 2005, 200: 161
- [4] Brendel A, Woltersdorf J, Pippel E et al. *Mater Chem Phys*[J], 2005, 91: 116
- [5] Luo X, Yang Y Q, Liu Y C et al. *Mater Sci Eng A*[J], 2007, 459: 244
- [6] Shiue R K, Wu S K, Chan C H. *J Alloys Compd*[J], 2004, 372:

- 148
- [7] Li J H, Lin R Y. *Mater Sci Eng A*[J], 2004, 381:39
- [8] Kundu S, Ghosh M, Laik A *et al. Mater Sci Eng A*[J], 2005, 407:154
- [9] Bateni M R, Ashrafizadeh F, Szpunar J A *et al. Wear*[J], 2002, 253:626
- [10] Martineau, Pailler R, Lahaye M *et al. J Mater Sci*[J], 1984, 19: 2749
- [11] Yang Y Q, Zhu Y, Ma Z J *et al. Scripta Mater*[J], 2004, 51:385
- [12] Okamoto H. *J Phase Equilib*[J], 2002, 26: 549

Interfacial Reaction of Ti as Interfacial Binder in SiC_f/Cu Composites

Luo Xian, Yang Yanqing, Huang Bin, Li Jiankang Yuan Meini, Chen Yan

(Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: SiC_f/Ti/Cu composite was prepared by foil-fiber-foil method in order to model the effects of Ti as interfacial binder on SiC fiber reinforced copper matrix composites and the corresponding interfacial reactions. Room temperature tensile tests show that the axial tensile strengths of the composites were improved by 58% in comparison with that of Cu-Ti matrix. The fracture surface, SiC_f/Ti interface and Ti/Cu interface were studied by means of SEM, EDS and XRD. The results show that the cohesion of SiC_f/Ti interface was good. There were several layers of reaction products between Ti/Cu interface, while the debonding between Ti and Cu occurred mainly between different reaction layers; the reaction product between SiC/Ti interface was TiC; and the interfacial reaction products in the Ti/Cu interface, were distributed in four layers e.g., CuTi₂, CuTi, Cu₄Ti₃ and Cu₄Ti.

Key words: SiC fiber; interfacial reaction; copper matrix composites; strength

Biography: Luo Xian, Candidate for Ph. D., School of Materials Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, P. R. China, Tel: 0086-29-88486091