

碳纤维增强纯钛烧结过程中 TiC 形成的影响因素及形态特征

席少静, 刘喜明

(长春工业大学, 吉林 长春 130012)

摘要: 以 Ti 粉和碳纤维为原料, 采用氩气保护常压烧结的工艺方法, 改变烧结温度等工艺参数和碳纤维的形态, 获得了 α -Ti 与 C 纤维复合材料样品。利用 SEM 分析、微区成分分析和 XRD 物相分析, 证明了烧结过程中 Ti 原子与 C 原子在 Ti 基体与碳纤维的界面反应生成了 TiC, 并有以碳纤维为导向形成 TiC 纤维的趋势。通过显微组织、显微硬度等辅助分析, 考察了工艺参数对 TiC 形成及微观形态的影响规律。结果表明, 氩气保护常压烧结时, 随着烧结温度的提高, Ti 基体与碳纤维的界面形成的 TiC 形态发生了显著变化, 由致密的纤维状向具有显著颗粒构成的纤维状转化, 碳纤维粉末化后加入时形成了分散的粒状 TiC。

关键词: 烧结; 碳纤维; Ti 基体; TiC 纤维

中图分类号: TG146.2+3

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)11-3288-05

钛及钛合金作为优异的轻量化结构材料, 具有较高的比强度、比刚度和良好的耐蚀性与耐高温性能, 在航空航天、船舶汽车和医疗器械等领域有着广阔的应用前景。但耐磨性差、硬度较低等弱点阻碍其在工程中的应用。而颗粒或纤维增强的钛基复合材料则具备更高的抗拉强度、抗蠕变性能、显微硬度和杨氏模量, 能够满足更高需求^[1-3]。人们对碳化钛增强 Ti 基材料的研究相对成熟^[2-4], Ti-C 反应体系成本低, 原位生成的 TiC 增强相熔点高, 与钛相容性良好, 能够很好的提高基体的性能。然而, 该类研究多集中于 TiC 颗粒增强, 关于碳化钛纤维增强钛基合金的报道很少。吕维洁等人通过高速球磨真空热压烧结利用碳纤维制备的 TiC 短纤维增强钛基复合材料, 与纯钛相比, 晶粒尺寸减小, 室温强度、硬度等性能取得相应提高^[5]。借助碳纤维的纤维构型, 以碳纤维为导向合成碳化钛的研究具有一定探索价值。

PAN 基碳纤维是一种由沿纤维轴高度取向的二维乱层石墨组成的纤维材料^[6], 制造工艺相对简单, 具有低密度、低膨胀系数、高强度、高模量等优异性能, 兼有纺织纤维的柔软性和可编织性。本研究利用 PAN 基碳纤维的各向异性的纤维结构特征, 通过氩气保护常压烧结的方法, 以碳纤维为导向原位合成碳化钛, 考察了工艺参数对 TiC 的形成及微观形态的影响, 探

究了该系统中碳纤维和 Ti 的界面扩散反应使纤维由柔性碳纤维向刚性 TiC 纤维转化的趋势, 为碳化钛纤维增强钛基材料的探索提供补充。

1 实验

实验用 Ti 粉粒度为 60~70 μm , 纯度 > 99%; 所用 PAN 基碳纤维, 由大连兴科碳纤维有限公司提供, 型号规格 T300-3K, 直径 5~8 μm ; 碳纤维球磨粉。将碳纤维置于丙酮中浸泡去胶处理: 超声 1 h 后静置 24 h, 去离子水 3 次震荡清洗, 自然晾干。

在预制模具中层铺盛放钛粉和定长的碳纤维压型制取压坯。压型试样的总长度为 60 mm, 在纤维层铺时, 为确保冷压成型, 纤维长度取 54 mm; 纤维层宽度 2.5 mm; 单捻纤维铺层厚度约为 0.06 mm, 半捻纤维铺层厚度约为 0.03 mm。试样在 20 MPa 压力下预压后, 使用平板硫化机进行 250 MPa 压力压制。

将预制压坯置于氩气保护管式炉中进行常压烧结, 保持氩气持续流通, 烧结缓慢升温至设定温度, 保温 2 h 后随炉冷却得到复合材料试样如表 1 所示。

使用拉伸试验机拉断样品后, 沿纤维排列方向线切割出 XRD 检测试样, 确保纤维多层裸露。采用 D/max-r II A 型 (日本理学) X 射线衍射仪进行物相分析。选用 Cu 靶, 工作电压 40 kV, 电流 100 mA,

收稿日期: 2016-11-15

基金项目: 吉林省科技攻关项目 (20070305)

作者简介: 席少静, 女, 1990 年生, 硕士生, 长春工业大学材料科学与工程学院, 吉林 长春 130012, E-mail: xisijing@163.com

表 1 材料与压型烧结条件
Table 1 Material and pressing and sintering condition

Sample No.	Material	Mixing	Pressing/MPa		Sintering condition	
			Prepressing	Pressing	Temperature/°C	Time/h
1	Ti	-	20	250	1450	2
2	Ti+CF powder	C content, φ /%=5%	20	250	1450	2
3	Ti+CF	10 twisted CF for 10 layers	20	250	1450	2
4	Ti+CF	5 twisted CF for 10 layers	20	250	1500	2
5	Ti+CF	10 twisted CF for 10 layers	20	250	1500	2

扫描速度 4°/min, 衍射角扫描范围为 20°~100°。

利用 JSM-5500Lv 型 (日本电子) 扫描电子显微镜观察试样微观形貌, 仪器工作电压 25 kV。借助 EDS 分析微区元素成分, 结合 XRD 结果判定物质相成分。使用 Zeiss 金相显微镜观察金相显微组织。并选用 FM700 显微硬度计测量显微硬度, 实验载荷 0.98 N, 保压时间 15 s。通过显微硬度可辅助判断反应产物。

2 结果与分析

2.1 反应机理

PAN 基碳纤维的基本结构单元是石墨层片, 碳骨架结构是类石墨或石墨碳结构^[7]。纤维表面主要由活性高的无定形碳和低活性的片层石墨碳组成。石墨层片的层平面内部基础原子受力平衡, 化学键键能高, 表面活性低; 层平面边缘晶格缺陷处的碳原子受力不平衡, 含孤对电子, 化学键键能低, 表面活性较高。故, 基体的钛原子首先与纤维表面的少量活性高的碳原子发生 Ti+C→TiC 反应, 逐步递进。

S. G. Warrier 和 R. Y. Lin^[8]在对液相浸渗法制备 C_f/Ti 合金复合材料的 TiC 形成研究中, 认为界面反应分 2 个阶段: (1) TiC 的生成与溶解; (2) 由 C 在 TiC 层中的扩散控制 TiC 的长大。而现有研究结果^[9,10]表明, 自蔓延高温的钛碳原位合成 TiC 增强体的生长机制则包括扩散机制和溶解-析出机制。但本实验生成 TiC 的反应在固态条件下进行, Ti 原子和 C 原子只能以扩散的方式运动, 因此反应以扩散为主。可概括 3 个阶段: 第 1 阶段, 基体的 Ti 原子和碳纤维表面的活性 C 原子在纤维表面形成 TiC 层, 即碳化钛富集层。第 2 阶段, TiC 的生长——具有相对活性的碳原子在碳化钛的扩散, 该阶段碳纤维表面的结构已被破坏, 部分碳原子的活性提高, 保证了原位反应的进一步推进。由于纤维含量少, 体系碳原子含量低, 碳化钛复合层中碳不足, 加之碳原子体积小更易填充晶体间隙, 所以碳原子通过复合层向基体扩散的速率远高于钛原子向纤维方向的扩散速率。第 3 阶段, 纤维整体结构被大量破坏, Ti、C 原子以 TiC 为桥梁的相互扩散, 最终纤维中的 C 原子完全参与化合反应, 得到 TiC 为主

要成分的一类纤维体结构。该阶段 Ti 原子能够向纤维中扩散的主要原因是原碳纤维大量 C 原子流失, 为 Ti 原子提供了扩散空间。

在实验体系中, 当反应温度时间受限制, 碳纤维提供的活性碳原子相对有限, 不易使碳纤维彻底转化为 TiC 纤维, 而是先在纤维表面生成了富含 TiC 壳层。随着体系反应温度的升高, 得到的壳层与纤维和基体的界限越不明显, 碳纤维反应更彻底, 最终生成 TiC 为主要成分的一类纤维体。

2.2 物相与成分分析

对 2 种温度下烧结 2 h 的复合材料进行了 XRD 分析, 确定其物相组成, 其衍射图谱见图 1。曲线对应的 TiC 峰为 (111) (200) (220) (311) (222) (400) 晶面。由图 1 中试样 2 与试样 3 可见, 钛粉加入碳纤维球磨粉(C 的体积分数为 5%) 在 1450 °C 下烧结 2 h, 碳纤维粉全部参与反应生成 TiC, 没有碳原子剩余, 说明该烧结温度和时间可行。然而在其他条件相同时, 钛粉中加入碳纤维 (层铺) 烧结, 在相检索时发现碳仍有微量剩余。对比图 1 中试样 3、试样 5, 保持其它条件相同, 提高烧结温度为 1500 °C 后, 只检测到 Ti 的衍射峰和 TiC 的衍射峰, 说明碳纤维反应较为彻底。可见, 提高烧结温度, 反应进一步深入, 碳原子剩余减少。碳纤维层为集束, 存在一定厚度, 纤维的直径只有 5~8 μm 并且纤维间隙很小, 与 60~70 μm 钛粉相比, 形态和尺寸差异大, 阻碍钛原子的扩散和原位反应的

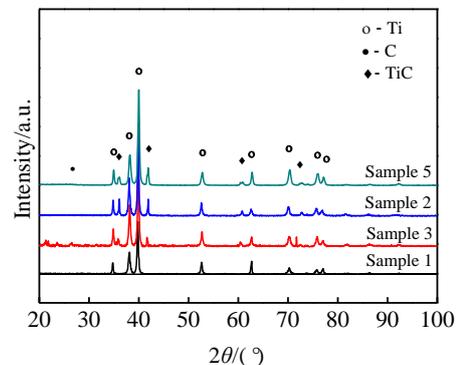


图 1 不同条件下的试样的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of samples under different conditions

顺利进行。碳纤维球磨后与钛粉的混合烧结，碳颗粒均匀细小，与钛粉之间接触面积大，能够在实验温度下发生完全的原位反应。由于实验钛粉过量，得到的产物中 Ti 衍射峰最强。

图 2 为拉伸实验复合材料纤维表面的 SEM 形貌。图 3 为图 2d 中 EDS 面扫描分析结果。测得该矩形区域的 Ti 元素质量分数 86.26% 和 C 元素质量分数 13.74%，说明颗粒状物质为碳化钛。结合衍射图 1 中试样 5 的 XRD 物相分析结果，1500 °C 烧结后物质的主相为 Ti、TiC，可判定该条件下碳纤维基本转化为 TiC。

综上可判定，Ti 与 C 原子在基体与纤维界面确实反应生成了大量的碳化钛。温度越高，反应越彻底。

2.3 形态分析

2.3.1 扫描电子显微分析

图 2a, 2b 是试样 3 拉断后的 SEM 微观形貌。图 2c, 2d 是试样 4 拉断后的微观形貌。

由图 2a, 2b 可见，试样在 1450 °C 烧结后，在碳纤维表面明显生成 TiC 壳层，由于各处纤维与基体的接触情况不同，TiC 壳层的厚度为 1~3 μm 不等。纤维与基体接触良好则生成的 TiC 壳层较厚，并伴有“焊接”纤维的倾向；与基体接触较差时则会生成较薄的光滑的 TiC 壳层。然而 TiC 壳也存在局部开裂脱层现象，如图 2b 所示，说明其与碳纤维的结合强度有限，造成 TiC 壳层成块脱落。

由图 2c, 2d 可见，相比 1450 °C 下烧结，在 1500 °C 下烧结反应后的纤维没有明显 TiC 壳层的结构，而是

直径由原碳纤维的 5~8 μm 增加至 9.5~13.5 μm，结合 XRD 和 EDS 分析可判断原碳纤维已转化为类纤维结构的 TiC。因碳纤维的结构特性，TiC 增强体在宏观上仍保持纤维形态，而微观上呈现直径为 1~3 μm 的颗粒状。图 2c 显示类纤维结构之间存在少量孔隙，这是在混料压型时带入空气所致。图 2d 中，局部未见明显的界面裂纹，说明纤维增强体与基体的结合良好，类纤维体间的“焊接”强度更高。这是由于高温下碳纤维中的碳原子经热扩散和基体反应得到大量的兼容性好的碳化钛和钛的混合相。

2.3.2 显微组织观察与显微硬度

实验金属基体为纯钛，烧结温度超过 β/α 转变温度时，由密排六方结构的 α-Ti 相转化为体心立方的 β-Ti 相，在随炉冷却后，β-Ti 无法保留至常温，而是再次转变为 α-Ti。最终实验所得的基体主要是 α-Ti。在 Ti-C 体系中，TiC 的溶解度极小，析出成为第二相^[11]。TiC 的 C 原子填充于 α-Ti 的密排六方八面体间隙，形成面心立方结构，其空间几何结构和化学键合完全对称，从而不存在优先生长的晶面，形核时的 TiC 在对称面的生长速率相同，为此原位生成的碳化钛多呈等轴状。

在钛粉中均匀混合碳纤维球磨粉 5% (体积分数) 进行烧结，见图 4a。可知原位生成了等轴状的 TiC 颗粒，尺寸一般为 15 μm 左右。原位反应彻底，TiC 颗粒相均匀分布，测得弥散的 TiC 相区的硬度 (HV) 最高可达 12 000 MPa。TiC 相与钛基体界面光滑，结合良好。

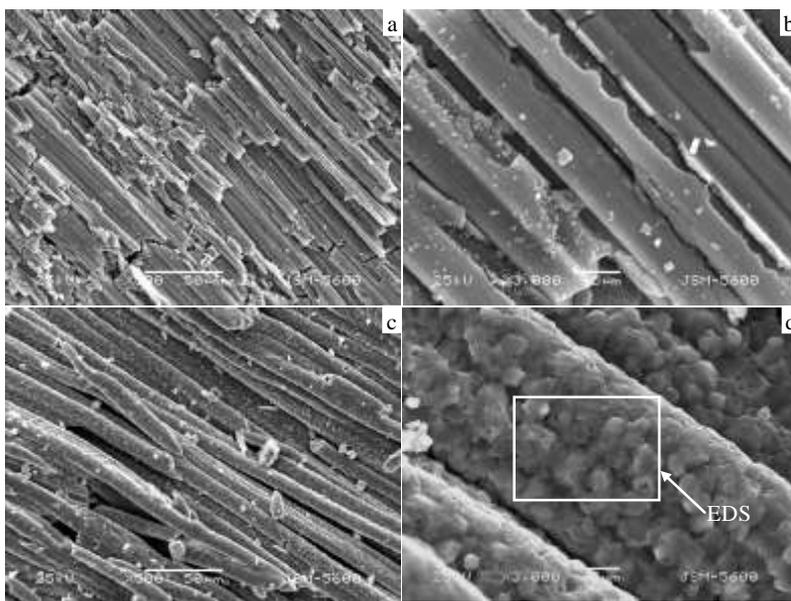


图 2 拉伸实验复合材料纤维表面的 SEM 微观形貌

Fig.2 SEM images of fracture surfaces: (a, b) 1450 °C/2 h and (c, d) 1500 °C/2 h

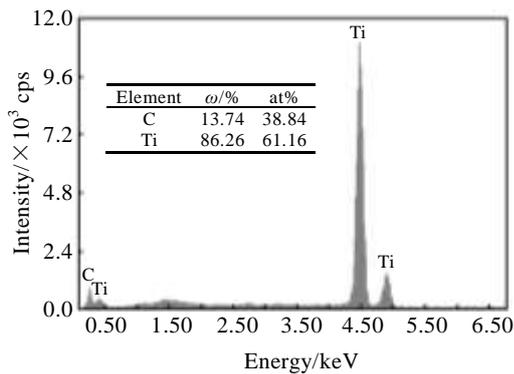


图 3 图 2d 中 1500 °C 烧结样品的纤维表面的 EDS 面扫描分析结果

Fig.3 EDS analysis results of fracture surface of sintered samples at 1500 °C in Fig.2d

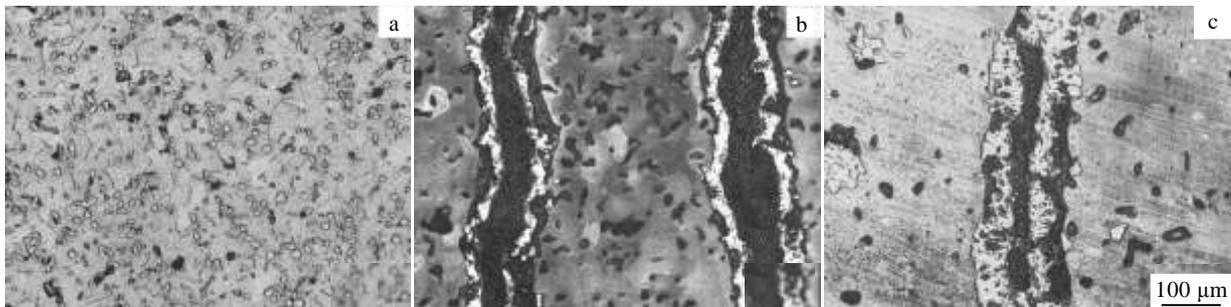


图 4 高温 2 h 烧结后试样的金相组织

Fig.4 OM microstructures of different samples: (a) sample 2, (b) sample 3, and (c) sample 4

区，即 TiC、TiC 与 α -Ti 的混合物。而测得钛基体的硬度 (HV) 只有 4500 到 2000 MPa，其中接近白亮过渡带的硬度相对偏高。显微硬度的测量再次验证了 TiC 的合成。过渡带较宽说明体系在反应的第 3 阶段，Ti、C 原子以 TiC 为桥梁相互扩散反应时，后者的扩散阻力小，C 原子向 Ti 基体的扩散反应比 Ti 原子向碳纤维结构内部扩散反应更容易发生，这也是 1500 °C 烧结得到的类 TiC 纤维的直径比碳纤维先驱体直径大的原因。

3 结论

1) C 纤维和 Ti 合金在烧结过程中，在其界面能够生成 TiC，因 C 纤维的特性使生成的 TiC 保持了纤维形态。

2) 随着烧结温度、时间的改变，所生成的 TiC 的微观形态会发生显著变化，随着温度提高，宏观上仍然保留呈纤维状 TiC，但微观上 TiC 颗粒化倾向增大。

在钛粉中添加层铺的碳纤维进行烧结，发现 Ti 基体中出现了分散的第二相组织，经 XRD 物相分析和能谱分析判定是 TiC。本实验中，试样高温反应 2 h，有利于碳化钛相的均匀长大，在碳纤维薄层附近会得到等轴晶状的碳化钛。试样随炉缓慢冷却，长大的 TiC 颗粒会发生局部球化。

由上分析可知，碳纤维与纯钛高温反应后得到 TiC 壳层包覆的碳纤维或 TiC 的类纤维结构。而在图 4b, 4c 中，明显可观察到具有一定宽度的白亮色的过渡带。1450 °C 烧结试样的过渡带平均宽度约 20 μm ，1500 °C 烧结试样的过渡带平均宽度约为 35 μm ，这是高温扩散反应更彻底的结果。从纤维向基体方向测量白亮区域的显微硬度 (HV)，由 18 500 到 8000 MPa 变化。可见，这些白亮的过渡带是碳钛化合物的富集

- [1] Zhao Yongqing(赵永庆), Zhou Lian(周 廉), Alain Vassel *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2003, 32(3): 161
- [2] Lv Weijie(吕维洁), Zhang Di(张 荻). *Fabrication, Microstructure and Mechanical Properties of in Situ Synthesized Titanium Matrix Composites*(原位合成钛基复合材料的制备、微结构及力学性能)[M]. Beijing: Higher Education Press, 2005: 17
- [3] Zhang S, Wu W T, Wang M C *et al.* *Surface & Coatings Technology*[J], 2001, 138: 95
- [4] Wang Yulin(王玉林), Liu Yong(刘 咏), Liu Yanbin(刘延斌) *et al.* *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*(粉末冶金材料科学与工程)[J], 2011, 16(2): 272
- [5] Lv Weijie(吕维洁), Zhang Jiuxiao(李九霄), Zhang Di(张 荻). *Chinese Patent*(中国专利), 104073750[P]. 2014
- [6] Li Yali(李丽娅), Huang Qizhong(黄启忠), Zhang Hongbo(张红波). *Journal of Central South University (Science and Technology)*(中南大学学报自然科学版)[J], 2005, 36(2): 193

- [7] Li Xiangshan(李向山), Hua Zhong(华中). *Carbon Techniques* (炭素技术)[J], 1995, 2(5): 29
- [8] Warriar S G, Lin R Y. *Scripta Metallurgical et Materialia* [J], 1993, 29(2): 147
- [9] Nukami T, Flemings M C. *Metallurgical and Materials Transaction A*[J], 1995, 26(7): 1877
- [10] Tong X C, Fang H S. *Metallurgical and Materials Transaction A*[J], 1998, 29(3): 875
- [11] Hao Shiming(郝士明). *Thermodynamic Analysis of Material Design*(材料设计的热力学解析)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2011: 274

Influencing Factors of TiC Formation and Its Morphological Characteristics in Carbon Fiber Reinforced Titanium Sintering Process

Xi Shaojing, Liu Ximing

(Changchun University of Technology, Changchun 130012, China)

Abstract: The α -Ti and C fiber composite material samples were produced through pressure-less sintering in argon atmosphere with different process parameters such as sintering temperature and carbon fiber morphology, using Ti powder and carbon fiber as raw materials. During the sintering, TiC is generated from the reactions of Ti atom and C atom between Ti and carbon fiber, and there is a trend that the TiC fiber is formed with carbon fiber as the orientation. The influence of process parameters on TiC formation and its micro-morphology was explored by additional analysis of microstructure and micro-hardness. The results show that with the increase of sintering temperature, the morphology of TiC, formed at the interface of Ti matrix and carbon fiber, changes dramatically from a dense fibrous shape to the fibrous shape composed of remarkable transformation particles during the sintering. However, dispersible granular TiC is produced by the addition of carbon fiber powder.

Key words: sintering; carbon fiber; Ti matrix; TiC fiber

Corresponding author: Liu Ximing, Professor, School of Materials Science & Engineering, Changchun University of Technology, Changchun 130012, P. R. China, Tel: 0086-431-85716136, E-mail: liuxm@mail.ccut.edu.cn