

# TiC<sub>x</sub>/Ni<sub>3</sub>Al 复合材料相界面显微结构 及界面纳米硬度与弹性模量分布\*

华文深 吴杏芳

(北京科技大学材料物理系, 北京 100083)

陆 华 沈电洪

(中国科学院物理研究所表面物理国家重点实验室, 北京 100080)

**摘 要** 采用 SEM, EDS 等对融渗工艺制备的 C/Ti 比  $x$  分别为 0.6、0.7、0.8 和 0.9 的四种不同 TiC<sub>x</sub>/Ni<sub>3</sub>Al 复合材料进行了研究, 证实 Ti 元素向金属相存在较强的扩散, 而 Ni 和 Al 元素几乎没有向陶瓷相中扩散, 扩散的结果形成了两相界面之间直接的原子结合, 增加了复合材料相界面结合的强度和韧性. 利用纳米压痕技术研究了复合材料相界面附近的纳米硬度  $H$  和弹性模量  $E$ , 二者在相界面附近均呈连续梯度分布特征, 并且 TiC<sub>0.7</sub>/Ni<sub>3</sub>Al 复合材料在界面处具有较高的纳米硬度值.

**关键词** 显微结构, 纳米硬度, 弹性模量, 复合材料, 界面

中图法分类号 TG113

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2002)10-1109-06

## INTERFACIAL MICROSTRUCTURE AND DISTRIBUTIONS OF NANOHARDNESS AND MODULUS NEAR INTERFACE OF TiC<sub>x</sub>/Ni<sub>3</sub>Al COMPOSITES

HUA Wenshen, WU Xingfang

Department of Materials Physics, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083

LU Hua, SHEN Dianhong

State Key Laboratory for Surface Physics, Institute of Physics, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080

Correspondent: WU Xingfang, professor, Tel: (010)62332516, E-mail: xfwu@mater.ustb.edu.cn

Supported by the Ministry of Science and Technology of China (No.ZYJ01-01)

Manuscript received 2001-12-26, in revised form 2002-04-27

**ABSTRACT** The morphologies and the elements diffusion status of TiC<sub>x</sub>/Ni<sub>3</sub>Al composites with four C/Ti ratios fabricated by pressureless melt-infiltration processing were studied using SEM and EDS. The TiC<sub>x</sub> particle size decreased with the C/Ti ratio increasing from 0.6 to 0.9. The strong diffusion of Ti from the ceramic phase to the intermetallic resulted in enhancement of the interfacial strength owing to the atomic bonding at the interface. The mechanical properties at the interfaces of TiC<sub>x</sub>/Ni<sub>3</sub>Al composites were investigated using the nanoindentation technique. It was found that the nanohardness and the elastic modulus from the phase TiC<sub>x</sub> to the Ni<sub>3</sub>Al are a gradient distribution. As  $x$  increased from 0.6 to 0.9, elastic modulus at the interface decreased and the interfacial nanohardness reached its higher value at  $x$  equal to 0.7.

**KEY WORDS** microstructure, nanohardness, elastic modulus, TiC/Ni<sub>3</sub>Al composite, interface

采用各种复合工艺来改进陶瓷的本征脆性是非常有效的方法, 金属间化合物 Ni<sub>3</sub>Al 具有可韧化的特点和独

特的高温强度<sup>[1]</sup>, 由 Ni<sub>3</sub>Al 和 TiC 构成的复合材料是一种极具潜力的高温结构材料, 已引起各界的广泛重视和研究<sup>[2,3]</sup>. 由于二者之间具有很好的浸润性, 所以本文采用融渗复合工艺<sup>[4]</sup>, 借助于毛细作用将金属间化合物 Ni<sub>3</sub>Al 与 TiC<sub>x</sub> 进行复合, 得到 C/Ti 比  $x$  分别为 0.6、0.7、0.8 和 0.9 的四种不同 TiC<sub>x</sub>/Ni<sub>3</sub>Al 复合材料, 并且利用扫描电镜研究了相界面的显微组织和元素扩散情况. 作为

\* 国家科技部资助项目 ZYJ01-01

收到初稿日期: 2001-12-26, 收到修改稿日期: 2002-04-27

作者简介: 华文深, 男, 1967 年生, 博士生

结构复合材料, 相界面处的结合强度是其性能优劣的关键因素之一, 因此研究界面处的力学性能具有非常重要的实际意义. 虽然凭借微分析手段可以比较直接地观察相界面的显微结构, 但是由于界面尺度小, 界面力学性能的测量和表征一直是界面问题研究的难点, 常规方法是依据观察裂纹走向和断口形貌来定性分析界面的力学行为. 近年来可测微区力学性能的纳米压痕仪逐渐发展成熟起来, 成为一种在纳米尺度上研究材料力学性能的先进技术, 不仅载荷低、压痕尺寸小 (纳米数量级), 而且由于采用了先进的光机电一体化技术, 加载、定位非常准确; 并且可以准确记录载荷-位移变化的全过程. 通过对载荷-位移曲线的分析, 自动给出弹性模量和纳米硬度值. 最新型的纳米压痕系统, 由于和原子力扫描显微镜的结合, 还可以及时地记录压痕的位置和形貌, 已经成为在纳米尺度上研究材料局部力学性能的一种强有力的工具<sup>[5-10]</sup>. 在半导体材料、生物医学材料以及表面改性材料等许多方面得到了应用<sup>[11-16]</sup>. 本文利用与原子力扫描显微镜结合在一起的新型纳米压痕系统测量界面处的力学性能, 可以同时得到材料细微部位 (纳米尺度) 的纳米硬度和弹性模量.

## 1 实验方法

复合材料的制备分两步进行, 首先将 TiC 粉末与 Ti 粉末按照一定的比例混合, 压制成毛坯, 在真空炉 ( $10^{-3}$  Pa) 中 1800 °C 烧结 2 h, 得到所需 C/Ti 比的  $\text{TiC}_x$  骨架; 第二步将适量的金属间化合物  $\text{Ni}_3\text{Al}$  粉末放在  $\text{TiC}_x$  的骨架上, 动态真空状态下加热到 1450 °C, 保温 30 min, 使融化的  $\text{Ni}_3\text{Al}$  渗入到  $\text{TiC}_x$  骨架中; 这样就得到四种不同 C/Ti 比的  $\text{TiC}_x/\text{Ni}_3\text{Al}$  复合材料 ( $x=0.6$ 、0.7、0.8 和 0.9, 以下叙述均按此顺序).

利用 LEO-1450(带 KeveX 能谱附件) 扫描电镜观

察复合材料中相的分布特征、成分分析和元素分布图. 采用配备有 TriboScope<sup>®</sup> 标准压头系统 (Hysitron Inc., Minneapolis, MN) 的原子力显微镜 NanoScope III<sup>TM</sup> (digital instruments, CA) 进行纳米硬度测量, 所用的压头为 Berkovich 型三棱锥. 测量的基本过程<sup>[10]</sup>是, 在校正好仪器状态后, 设定加载方式 (包括最大载荷和加载速度等), 并选定试样待测位置; 测试系统自动连续记录加载与卸载过程中的载荷-位移 (深度) 曲线. 通过计算机系统对该曲线的分析给出有效弹性模量  $E_r$  (reduced elastic modulus) 和纳米硬度值  $H$

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{A}} s; \quad H = \frac{P_{\max}}{A}$$

其中  $A$  是压痕的投影面积, 与压头几何形状有关. 对于 Berkovich 型三棱锥压头,  $A$  与接触深度的关系为  $A=24.5 h_c^2$ , 而接触深度  $h_c = h_{\max} - 0.75P_{\max}/s$ , 其中  $h_{\max}$  是压痕的最大深度;  $P_{\max}$  为最大载荷.  $s$  是初始卸载时的接触刚度, 等于初始卸载曲线的斜率  $s=dp/dh$ . 有效弹性模量  $E_r$  与压痕局部待测材料以及压头本身材料有关, 三者弹性模量之间满足如下关系:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu_i^2}{E_i} + \frac{1-\nu_s^2}{E_s}$$

其中  $E_i$  和  $\nu_i$  是压头材料的弹性模量和 Poisson 比, 对于金刚石压头分别为 1141 GPa 和 0.07;  $E_s$  和  $\nu_s$  是待测材料的弹性模量和 Poisson 比.

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 复合材料中两相的分布特点

复合材料中两相的分布状态和尺寸特征如图 1 所

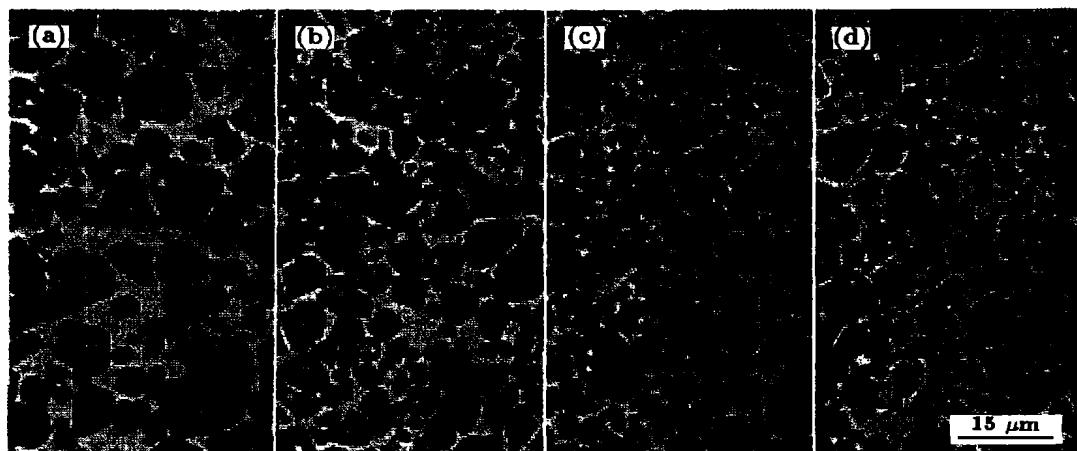


图 1 四种复合材料的背散射 SEM 形貌

Fig.1 Backscattering SEM micrographs of the four  $\text{TiC}_x/\text{Ni}_3\text{Al}$  composites (white net  $\text{Ni}_3\text{Al}$  bonded the black  $\text{TiC}_x$  particles)

- (a)  $x=0.6$ ,  $\text{Ni}_3\text{Al}$  area ratio=23%      (b)  $x=0.7$ ,  $\text{Ni}_3\text{Al}$  area ratio=30%  
 (c)  $x=0.8$ ,  $\text{Ni}_3\text{Al}$  area ratio=19%      (d)  $x=0.9$ ,  $\text{Ni}_3\text{Al}$  area ratio=24%

示, 暗衬度的陶瓷颗粒被亮衬度的金属间化合物粘接在一起, 在  $\text{TiC}_x$  颗粒上有一些黑色衬度的孔洞, 这可能是在第一步烧结过程中形成的闭孔, 除此之外, 在两相界面上几乎没有孔洞存在, 说明两相之间的浸润性很好, 第二步融渗过程比较充分, 两相之间有很好的结合. 经过图象分析和统计平均, 四种复合材料中金属间化合物  $\text{Ni}_3\text{Al}$  的渗入量按面积比分别为 23%、30%、19%、24%. 渗入量的多少不仅取决于第一步预制  $\text{TiC}_x$  骨架的孔隙率, 而且取决于两相之间的浸润性; 上述渗入量的差别表明预制骨架的空隙率以及两相之间浸润性的改善程度均与  $C/\text{Ti}$  比有关. 图 1 还反映出四种不同  $C/\text{Ti}$  比的  $\text{TiC}_x/\text{Ni}_3\text{Al}$  复合材料中  $\text{TiC}_x$  颗粒大小的明显变化, 随着  $C/\text{Ti}$  比的增加, 陶瓷颗粒变小, 这是第一步烧结过程中由于 Ti 含量的不同所造成的.

表 1 为四种  $\text{TiC}_x/\text{Ni}_3\text{Al}$  复合材料能谱分析的结果, Si、Fe 等为杂质元素. 能谱测量过程中, 为了降低测量误差, 采用很小的 SEM 束斑尺寸, 使其影响范围在  $1\ \mu\text{m}$  以内, 同时所选测量点在  $10\ \mu\text{m}$  以上颗粒的中央. 表 1 的结果表明, 在金属相中存在一定量的 Ti 成分, 而陶瓷相中只存在极其少量的 Ni 和 Al; 这说明在制备过程中, 尤其是第二步的融渗凝固过程, 陶瓷相中过量的 Ti

元素扩散到金属相, 而 Ni 和 Al 的反向扩散几乎没有进行. 不同  $C/\text{Ti}$  比的  $\text{TiC}_x/\text{Ni}_3\text{Al}$  复合材料中, Ti 元素的扩散量有变化, 随着  $C/\text{Ti}$  比增大, 即  $x$  从 0.6 变化到 0.9, Ti 元素的扩散量呈递减趋势; 同时金属相中的 Al 元素却呈递增变化. 图 2 为  $\text{TiC}_{0.6}/\text{Ni}_3\text{Al}$  复合材料中元素的面分布图, 直观地说明了复合材料中元素的分布状态和扩散情况, 其他三种复合材料中元素的面分布情况类似, 只是扩散量不同. Ti 元素的扩散可以改善两相之间的浸润性<sup>[17]</sup>, 提高界面的结合强度.

表 1 四种  $\text{TiC}_x/\text{Ni}_3\text{Al}$  复合材料 EDS 的定量分析结果

Table 1 EDS analysis results of the four  $\text{TiC}_x/\text{Ni}_3\text{Al}$  composites

		(atomic fraction, %)				
$x$	Region	Ti	Ni	Al	Si	Fe
0.6	Intermetallic	30.00	43.70	21.87	3.85	0.58
	Ceramic	97.02	0.32	1.34	1.32	
0.7	Intermetallic	15.29	51.99	29.43	1.71	1.58
	Ceramic	98.57	0.20	0.48	0.76	
0.8	Intermetallic	12.98	49.07	34.83	1.52	1.22
	Ceramic	98.23	0.23	0.54	0.99	
0.9	Intermetallic	10.99	46.55	38.39	1.46	2.07
	Ceramic	98.20	0.35	0.61	0.84	

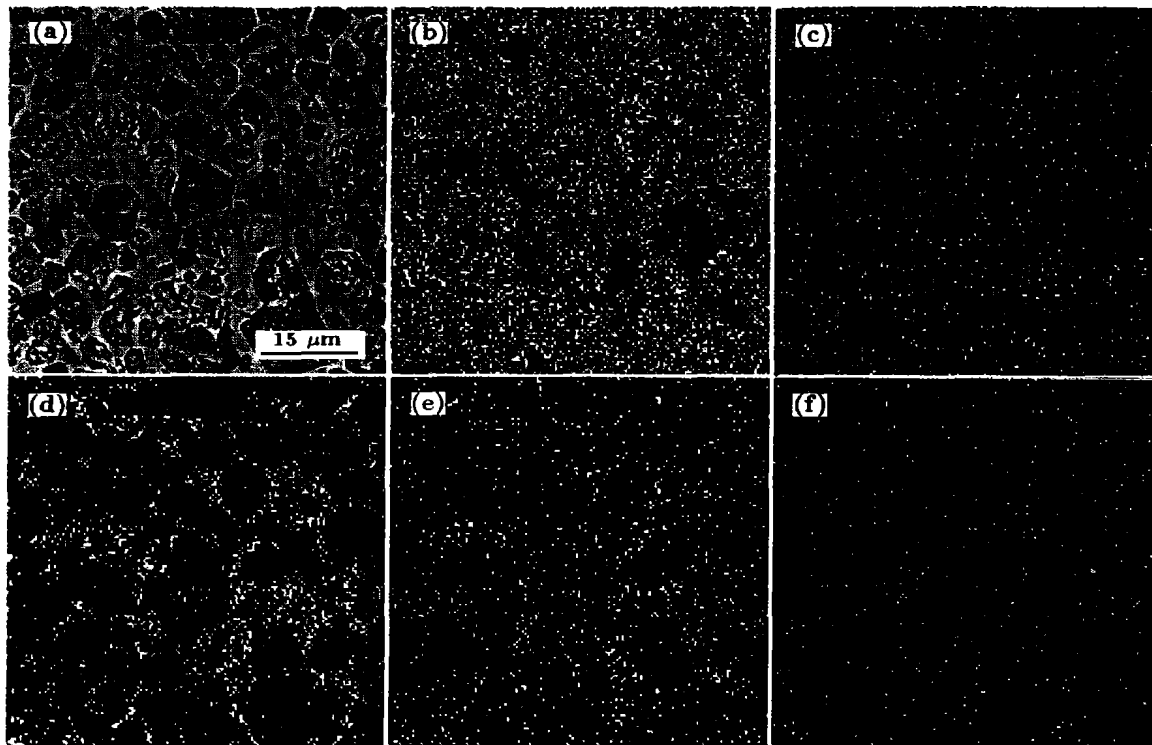


图 2  $\text{TiC}_{0.6}/\text{Ni}_3\text{Al}$  复合材料的背散射形貌和元素的面分布

Fig. 2 Backscattering SEM image of  $\text{TiC}_{0.6}/\text{Ni}_3\text{Al}$  composite (a), and the corresponding element mappings of Ti (b), C (c), Ni (d), Al (e) and O (f)

2.2 复合材料相界面附近的  $H$  和  $E_r$  分布

由于相界面狭窄, 纳米硬度实验采用较小的载荷, 最大载荷设定为 4 mN, 加载速度和卸载速度均为 2 mN/s; 载荷-时间曲线为正等边三角型, 为了准确地确定压痕的位置, 图 3 给出四种材料中压痕的原子力扫描图象, 图中的数字代表压痕点的顺序, 压痕周围的白色区域是材料的

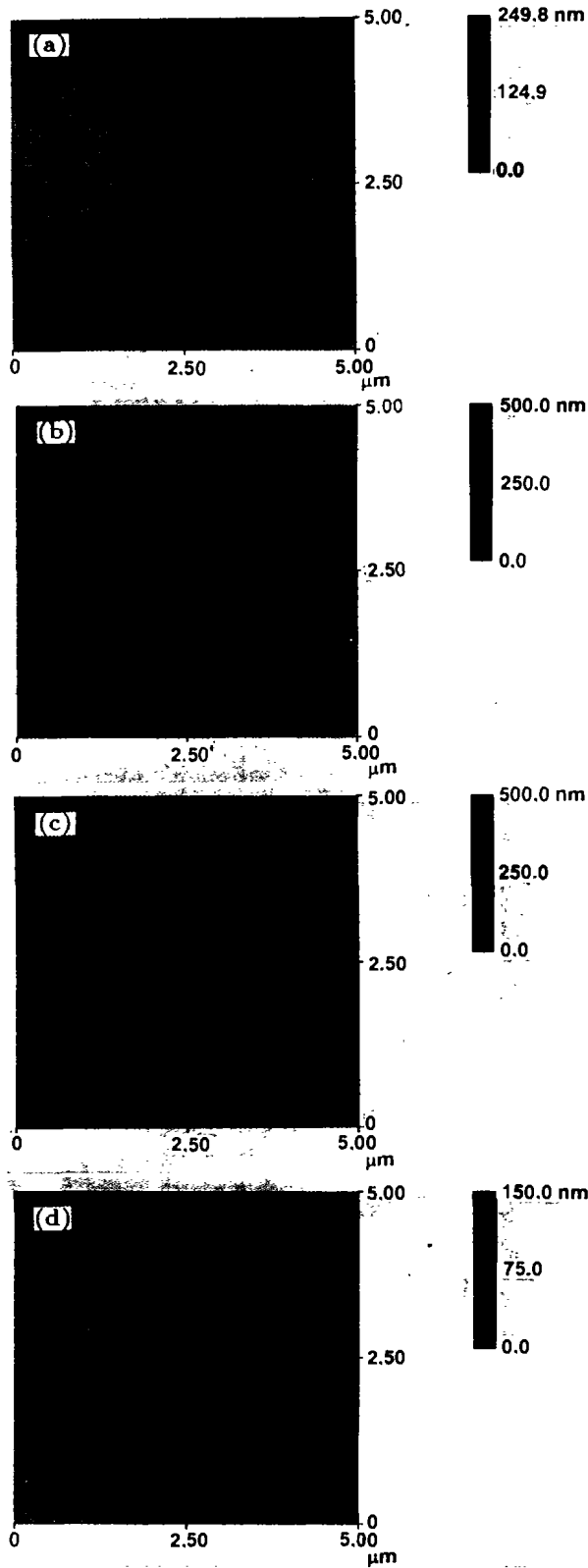


图 3 纳米压痕的原子力扫描图象

Fig.3 AFM images of nanoindentation imprints for  $x=0.6$  (a),  $0.7$  (b),  $0.8$  (c) and  $0.9$  (d) of  $TiC_x/Ni_3Al$  composites (Numbers in each photo are the order of nanoindentation and the white part around each imprint are the pileup reflecting the strain zone)

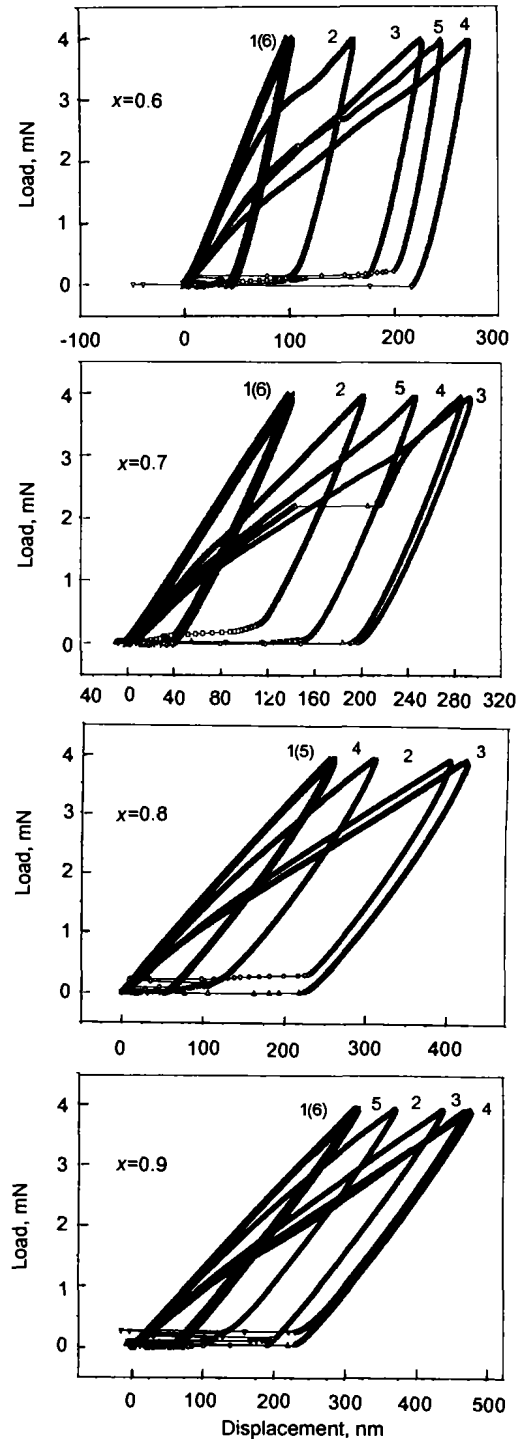


图 4 四种复合材料不同压痕位置处的载荷-位移曲线

Fig.4 Load-displacement curves obtained by nano-indentation on the four composites

隆起, 表示应变区域的范围. 压痕的大小、形状与不同位置处材料的性质有关. 与图 3 相对应, 图 4 为每一压痕位置加载和卸载的载荷 - 位移曲线, 图 4a, b, d 中第 6 个、图 4c 中第 5 个压痕位置的载荷 - 位移曲线与第 1 个压痕位置的曲线重合. 这些曲线都是非线性的, 而且卸载时弹性恢复程度不一; 有些曲线几乎是完全重合的, 说明不同部位的相同相之间的力学性能是均匀一致的, 随机选区具有代表性. 图 4b 中第 4 号曲线的加载部分出现位移的突进现象 (pop-in), 表明该位置存在孔隙或微小裂纹. 相界面附近不同压痕位置处的纳米硬度和弹性模量如图 5

所示, 显然界面附近材料局部力学性能均呈现为连续的梯度变化, 说明由于融渗过程中 Ti 元素的扩散导致界面位置原子间的直接结合. 由于 C/Ti 比以及金属间化合物的渗入量不同, 四种复合材料界面附近的力学性能也不同, 如图 6 所示, 随着 C/Ti 比的减小, Ti 的含量增加, 不仅使得第一步烧结的陶瓷骨架颗粒变大, 而且使得两相之间的浸润性更好, 界面附近的弹性模量具有增大的趋势. 另外, C/Ti 比  $x$  为 0.7 的复合材料, 由于金属间化合物渗入量较大, 两相之间的浸润性好, 界面粘接强度较大, 使得界面处的纳米硬度值较高.

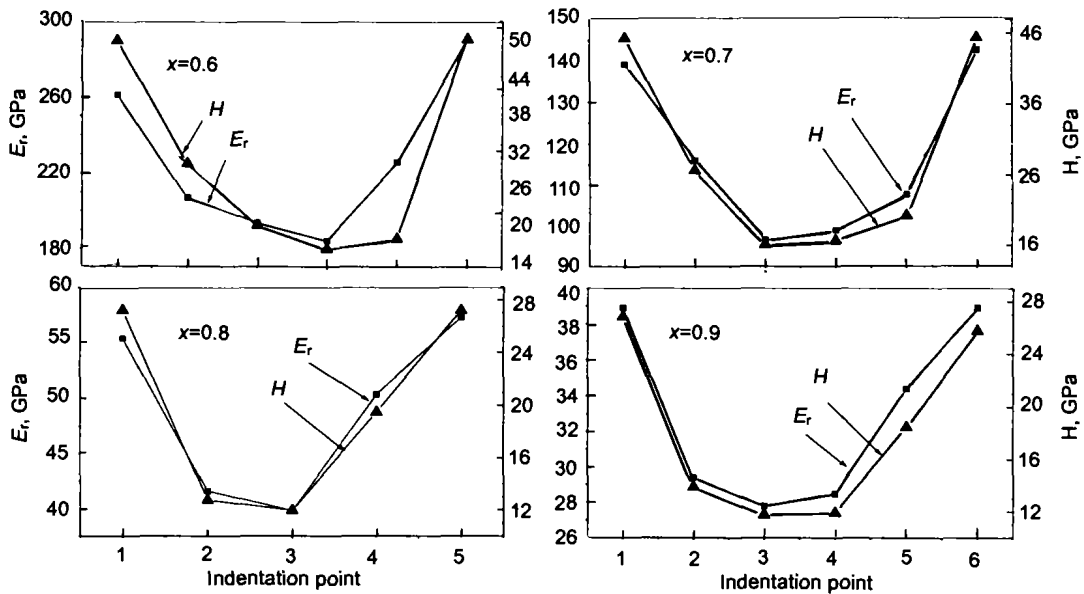


图 5 不同位置处的纳米硬度  $H$  和弹性模量  $E_r$

Fig.5 Reduced elastic modulus  $E_r$  and nanohardness  $H$  measured at different positions, showing  $E_r$  and  $H$  possessing gradient distributions characteristics

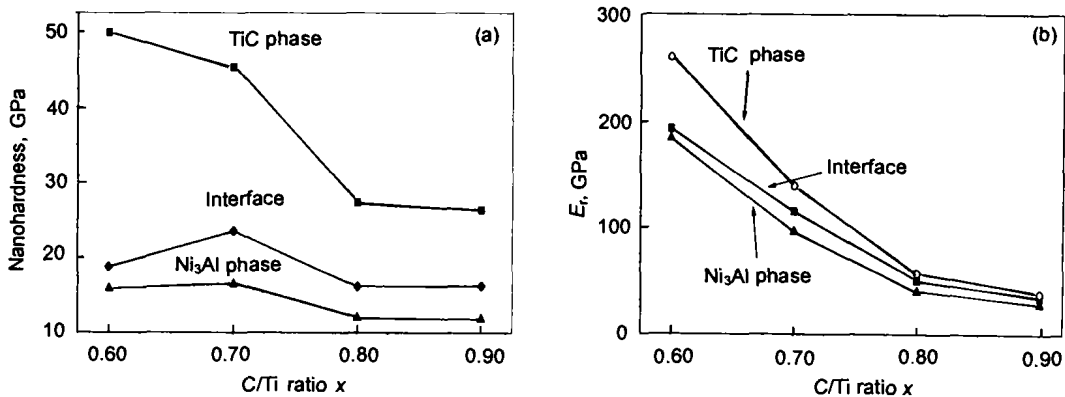


图 6 四种不同复合材料界面附近纳米硬度和弹性模量的比较

Fig.6 Nanohardness (a) and reduced elastic modulus (b) as the function of  $x$  for different  $\text{TiC}_x/\text{Ni}_3\text{Al}$  composites (when  $x=0.7$ , the nanohardness at phase interface has higher value)

### 3 结论

采用融渗工艺制备的非当量的  $\text{TiC}_x/\text{Ni}_3\text{Al}$  复合材料, 随着 C/Ti 比的增加, 陶瓷颗粒的尺寸减小; Ti 元素的扩散进一步改进了两相之间的浸润性, 导致了界面之间直接的原子结合. 在纳米尺度上, 不同 C/Ti 比的  $\text{TiC}_x/\text{Ni}_3\text{Al}$  复合材料的力学性能在界面附近均呈连续梯度变化状态, 随着 C/Ti 比减小, 复合材料界面附近的弹性模量增加; 由于  $\text{Ni}_3\text{Al}$  的渗入量较大, C/Ti 比为 0.7 的复合材料相界面附近的纳米硬度较高.

#### 参考文献

- [1] Liu C T, Stiegler J O. *Science*, 1984; 226: 636
- [2] Zhang L M, Yuan R Z, Oomori M, Hirai T. *J Mater Sci Lett*, 1995; 14: 1620
- [3] Becher P F, Plucknett K P. *J Europ Ceramic Society*, 1997; 18: 395
- [4] Subramanian R, Schneibel J H, Alexander K B, Plucknett K P. *Scr Mater*, 1996; 35: 583
- [5] Miyahara K, Nagashima N, Ohmura T, Matsuoka S. *NanoStructured Materials*, 1999; 12: 1049
- [6] Woirgard J, Dargent J C, Tromas C, Audurier V. *Surf & Coat Technol*, 1998; 100-101: 103
- [7] Tabor D. *Phil Mag*, 1996; 147A: 1207
- [8] Randall N X, Schmutz C J, Soro J M. *Surf & Coat Technol*, 1998; 108-109: 489
- [9] Pethica J B, Hutchings R, Oliver W C. *Philos Mag*, 1983; 48A: 593
- [10] Oliver W C, Pharr G M. *J Mater Res*, 1992; 7: 1564
- [11] Habelitz S, Marshall S J, Marshall Jr G W, Balooch M. *Achives of Oral Biology*, 2001; 46: 173
- [12] Boudoukha L, Halitim F, Paletto S, Fantozzi G. *Ceramics International*, 1998; 24: 189
- [13] Ding Y Q, Zhang Y, Northwood D O, Alpas A T. *Surf & Coat Technol*, 1997; 94-95: 483
- [14] Mante F K, Baran G R, Lucas B. *Biomaterials*, 1999; 20: 1051
- [15] Hainsworth S V, Page T F. *J Mater Sci*, 1994; 29: 5529
- [16] Mayo M J, Siegel R W, Narayanasamy A, Nix W D. *J Mater Res*, 1990; 5: 1073
- [17] Zhang L M, Tu R, Yuan R Z. *Acta Mater Comp Sin*, 1995; 12: 22  
(张联盟, 涂 溶, 袁润章. 复合材料学报, 1995; 12: 23)