

高体积分数 SiC_p/ Al 复合材料中界面现象研究

TEM and XRD Investigation of Interfacial Phenomenon
in High Volume Fraction SiC_p/ Al Composites

喇培清 (中科院兰州化物所)

许广济 丁雨田 (甘肃工业大学)

La Peiqing (Lanzhou Institute of Chemical Physics)

Xu Guangji Ding Yutian (Gansu University of Technology)

[摘要] 利用 XRD 及 TEM 方法测定了真空气压渗流法制备的四种基体复合材料及其界面区域的相组成。结果表明, 复合材料中界面处出现了新相, 认为新相的出现是界面反应的结果。应用热力学及动力学方法分析讨论了界面反应及其产物的形成过程。指出, 通过控制基体中的添加元素含量便可控制复合材料中界面反应及出现的相, 界面反应对材料的制备过程及其性能有重要的影响。

关键词 体积分数 SiC_p/ Al 复合材料 真空气压渗流法 界面反应

[Abstract] The phase constituent of four SiC_p/ Al composites and its distribution within an interface region was examined with XRD and TEM. These composites have been manufactured by the vacuum-assisted gas pressure infiltration. New phases have been appeared in interfacial zone of composites, which is resulted by interface reaction. The interface reaction is discussed by the thermodynamics and kinetics. It is pointed that the reaction can be controlled by adding alloying elements to matrix in order to improve composites properties.

Keywords volume fraction SiC_p/ Al composite vacuum-assisted gas pressure infiltration interface reaction

1 前言

高体积分数增强体的金属基复合材料是一种理想的电子封装材料, 而真空气压渗流法则是制备粒子型高体积分数金属基复合材料的有效手段^[1,2]。界面现象是金属基复合材料需要研究的重要问题, 国内外对低体积分数增强体复合材料中界面现象的研究已趋成熟, 而对高体积分数增强体复合材料中界面现象的研究却不多见^[3]。本文通过对高体积分数增强体复合材料中界面反应产物的研究来确定发生的界面反应, 探讨不同的合金元素在其中的作用以及界面反应对材料制备过程与性能的影响。

2 材料制备

复合材料中的增强体, 选用平均粒径为 10 μ m 的 SiC 粒子(郑州磨料研究所产); 基体选用工业纯 Al、Al-10% wt Cu、Al-10% wt Mg 及 Al-20% wt Si。

试验用复合材料在真空气压渗流装置上制取, 有关制备过程及装置原理见文献 [4]。

3 实验结果

3.1 X 射线分析结果

为了解复合材料制取过程中在界面上发生的反应, 对具有 50% SiC 粒子的纯 Al、Al-Cu、Al-Mg、Al-Si 基复合材料, 在 D/MAX-B 型 X 射线衍射仪 (XRD) 上进行相测定。结果表明: 纯 Al 试样中出现了 Si 和 Al₄C₃ 新相; Al-Mg 试样中有 Mg₂Si 新相; Al-Cu 试样中有 Si 及 CuAl₂ 新相; 而 Al-Si 试样中无新相出现。由此可初步认定, 在复合材料制取过程中, 除 Al-Si 基复合材料外, 其它复合材料均发生了界面反应。

3.2 透射电镜分析结果

为了进一步验证 X 射线衍射分析结果及确定出现的新相是否存在于界面上, 对以上四种复合材料薄膜试样做了透射电子显微镜 (TEM) 分析。结果表明: 在基

体-粒子界面处, 确有新相存在。利用微区衍射分析技术进一步证明, 纯 Al 复合材料界面处的新相为 Al₄C₃和 Si 相 (图 1a, b); Al-Mg 复合材料中界面处出现的相为

Mg₂Si (图 1c); Al-Cu 基复合材料的界面处为 CuAl₂相、Si 相 (图 1d, e); Al-Si 基复合材料界面处则有 Si 相 (图 1f) 出现。

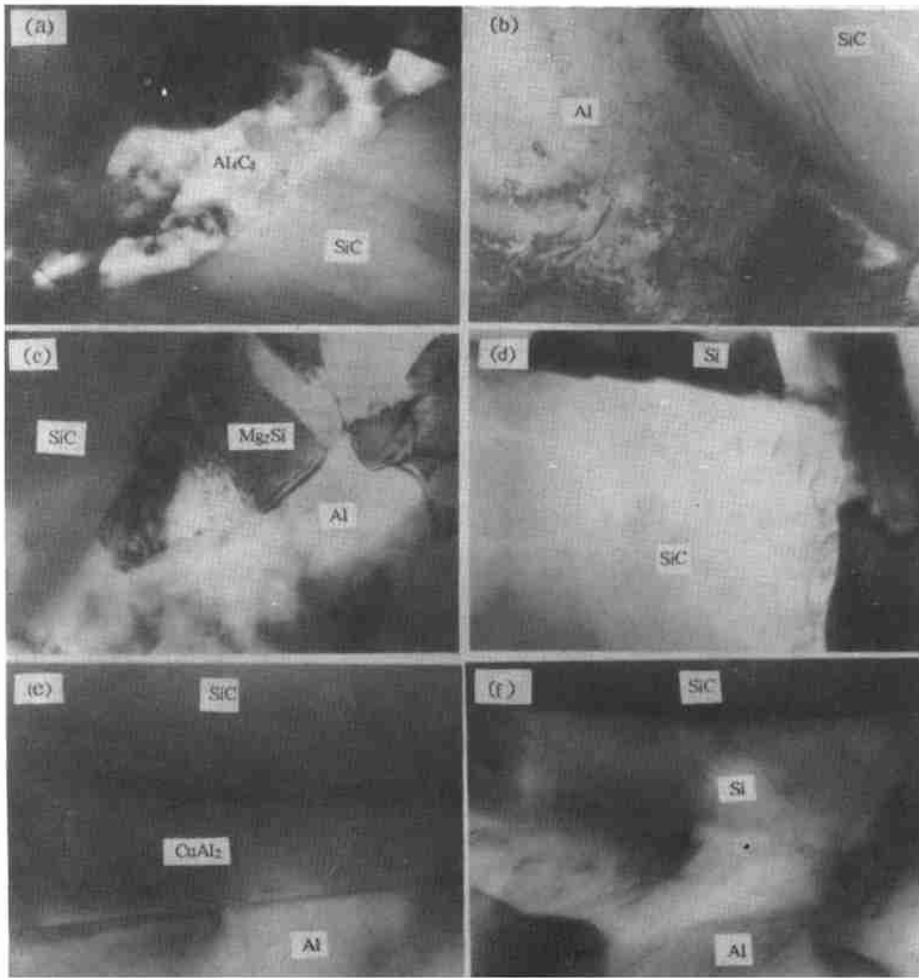


图1 SiC_p/ Al 复合材料透射电镜观察

(a), (b) 纯 Al 复合材料界面显微结构 35 × , 40 × ; (c) Al-Mg 基复合材料界面显微结构 50 × ;
(d), (e) Al-Cu 基复合材料界面显微结构 30 × , 60 × ; (f) Al-Si 基复合材料界面显微结构 80 ×

Fig.1 TEM micrographs of an interface region in SiC_p/ Al composites

(a), (b) microstructure of the interface region in SiC_p/ Al composite; (c) microstructure of the interface region in SiC_p/ Al-Mg composite;
(d), (e) microstructure of the interface region in SiC_p/Al-Cu composite; (f) microstructure of the interface region in SiC_p/ Al-Si composite

4 界面反应的热力学条件及动力学过程分析

Al 液与 SiC 相接触时可能发生的反应及相应的 Gibbs 自由能的变化如表 1。对表中的 [a] 式反应, 求得的 Al₄C₃ 标准生成自由焓 ΔG 为:

$$\Delta G = 113900 - 12.05 \ T \ \ln T + 8.91 \times 10^{-3} \ T^2$$

+ 7.53 × 10⁴ T⁻¹ + 21.5 T + R T lnK
式中 K 为反应平衡常数

$$K = (a_{Al_4C_3} \ a_{Si}^3) / (a_{SiC}^3 \ a_{Al}^4)$$

表1 Al与SiC的化学反应及自由能变化

Table 1 Chemical reactions of Al with SiC and changes in free energy

反应	ΔG_0 (kJ/mol)
[a] $3\text{SiC (S)} + 4\text{Al (L)} = \text{Al}_4\text{C}_3 \text{ (S)} + 3\text{Si (L)}$	$103.9 - 0.01648T$
[b] $\text{SiC (S)} = \text{Si (L)} + \text{C (L)}$	$123.47 - 0.03757T$
[c] $\text{Al}_4\text{C}_3 \text{ (S)} = 4\text{Al (L)} + 3\text{C (L)}$	$266.52 - 0.0923T$
[d] $\text{Si (S)} = \text{Si (L)}$	$50.63 - 0.03008T$

其中： $a_{\text{Al}_4\text{C}_3}$ 、 a_{Si} 、 a_{SiC} 及 a_{Al} 分别表示 Al_4C_3 、Si、SiC及Al的活度。如将 $a_{\text{Al}_4\text{C}_3}$ 、 a_{SiC} 、 a_{Al} 的活动视为1，则从上可得 $K = a_{\text{Si}}^3$ ，将此代入（1）式则有

$$\Delta G = 113900 - 12.05T \ln T + 8.91 \times 10^{-3} T^2 + 7.53 \times 10^{-4} T^{-1} + 21.5T + R T \ln a_{\text{Si}}^3$$

由此可见，在Al液与SiC（S）系统中 Al_4C_3 （S）的形成与T及 a_{Si} 紧密相关。T越高 a_{Si} 越小就越利于 Al_4C_3 的生成。

文献[5]中根据Al及Si的活度数据，求得在1073K~1273K温度范围内Si的克分子浓度对 ΔG 的影响。指出，在1173K及1273K温度处，当Si的浓度<10%时， Al_4C_3 是稳定的；而当含Si量为18%时，SiC是稳定的。

本实验在纯Al基复合材料中观察到了 Al_4C_3 的存在，而Al-Si基复合材料中则未观察到 Al_4C_3 的存在，这与上述分析相吻合。

Al液中的SiC在热力学上是不稳定的^[6,7]。用液相法制备Al/SiC复合材料时，SiC/Al液之间的界面反应由如下过程组成：

- （1）SiC在Al液的作用下溶解；
- （2）Si和C的原子自SiC表面向Al液中扩散；
- （3）Si和C在浓度及温度合适的条件下会在SiC/Al液界面处发生化学反应，形成界面反应产物；
- （4）增强体粒子溶解于基体溶液必将影响基体合金的凝固过程。反之，SiC/Al液界面和界面反应也将受到上述变化的影响。

SiC在Al液中的溶解速度与Si和C在Al液中的扩散速度相关。用铸造法制备SiC/Al复合材料时，SiC粒子与Al液接触会发生快速溶解反应，而且Si在Al液中的扩散速度与温度相关^[8]。本研究中，由于Al液中不含Si，所以在纯Al液/SiC粒子的界面处便为生成 Al_4C_3 创造了条件。微量游离C和Si的存在使得不同晶面取向的SiC粒子表面同Al液接触时，某些部位（如有

游离C存在的部位或含C量高的晶面处）便会发生[a]式所示的反应，导致该处形成 Al_4C_3 ，产生腐蚀坑并形成Si的富集，为Si在SiC粒子表面非自发生核创造了条件。即：

- （1）纯Al液与SiC粒子相接触时，SiC粒子发生分解并溶入界面前沿的液相之中；
- （2）当C或 Al_4C_3 在界面前沿的溶液中处于过饱和状态时，就要在SiC粒子表面上发生 Al_4C_3 的生核反应；
- （3）伴随着SiC粒子的溶解和 Al_4C_3 晶核的长大，C和Si的扩散速度将显著降低。

对Al-Si基复合材料来说，由于含Si量高，SiC的溶解反应将被抑制，故无 Al_4C_3 生成。在凝固过程中，Si优先依附于SiC粒的某些晶面而生长，而在界面处生成了粗大的Si相，见图1f。Al-Mg基复合材料中虽然也存在SiC粒子的溶解反应，但在界面前沿的溶液中原先的二元系已变成了Al-Mg-Si三元系状态，故有 Mg_2Si 生成，且该相首先依附于SiC粒子表面上的某些有利晶面而非自发形核长大。 CuAl_2 相及Si相在Al-Cu基复合材料中的存在及在界面上的生长也是同样的道理。Al-Mg及Al-Cu基复合材料中有因粒子溶解反应而生成的C元素存在，因而界面处也应有 Al_4C_3 相的存在，但此相在XRD及TEM中均未检测到。我们认为这可能是由于Mg及Cu元素在Al液中的存在改变了C元素在其中的活度，使C元素在Al液中的存在很微量，生成 Al_4C_3 相的反应受到了抑制，也可能由于微量而未被检测到。

5 界面反应对制备过程及材料性能的影响

Al液与SiC粒子接触后发生的溶解反应，将使Al液与SiC粒子由不润湿变为润湿，这将有利于渗流过程的进行^[2]。而界面处不同相的出现将会对材料的力学性能及热膨胀性能产生有利或不利的影 响，通过对加入的合金元素的控制可获得具有最优性能的材料，这将在以后的文章中加以详细讨论。

6 结论

- （1）复合材料中出现的新相是界面反应的结果，界面反应具有较充分的热力学及动力学条件。
- （2）高Si含量复合材料中无界面反应。
- （3）Al液中Mg及Cu元素的存在抑制了 Al_4C_3 相的形成。
- （4）界面反应的存在有利于材料的制备。

（下转封三）

量在 0.05% ~ 0.0025% 范围内测定, 相对误差 $\pm 10\%$ 。

4 结论

- (1) 本方法适用于日常分析和生产控制分析。
- (2) 分析程序简便快速, 灵敏度高, 优于其它分析方法。
- (3) 大量测定数据证实, 本分析方法的精密度与准确令人满意。

* * * * *

(上接第14页)

面有冒口改进的余地和空间, 且定向不会出现露头晶, 不利因素是靠三根圆柱引晶, 不利于柱晶生长。方案2是小头朝上, 其优点是利于柱晶生长; 缺点是不利于补缩, 冒口改进余地小, 且容易出现露头晶。考虑到叶片铸造时出现的主要问题是疏松问题, 因此, 选用利于补缩和冒口改进余地大的定向柱晶方式为主方案。

定向方式确定之后, 设计了多种浇注系统, 进行了30多次的浇注试验, 并对浇注温度、壳型温度及抽拉速度进行全面试验。通过工作现场的全面考核, 确定较好的浇注系统和浇注参数, 基本消除了各种裂纹和疏松。

然而, 实验室确定的方案转入批量生产时又遇到了很多问题。针对暴露出的问题采取了如下措施:

- (1) 采用成型冒口: 在试验阶段, 根据需要变动冒口的尺寸、形状和位置, 并采用代用品。而在批量生产中, 为了保证合格率水平和较高的生产率, 改为采用成型冒口, 以便于冒口定位、操作和保证质量;
- (2) 对每一叶片上的浇注系统进行严格检查, 以免

* * * * *

(上接第30页)

参考文献

- 1 喻学斌, 吴人洁等. 金属基电子封装复合材料的研究现状及发展. 材料导报, 1994, (30): 64~66
- 2 喇培清. 真空气压渗流法制备高体积分分数粒子型铝基复合材料的. 甘肃工业大学硕士论文, 1996
- 3 J. M. Howe. International Materials Reviews, 1993, 38(5): 233~239
- 4 喇培清等. 合金元素的加入及工艺参数对真空气压渗流过程的影响研究. 九届全国复合材料学术会议论文集. 世界图书出版社, 1996
- 5 佐藤健二等. 熔融 Al-Si 合金と单结晶 α -SiC との界面反应

参考文献

- 1 中国金属学会理化检验学会, 第二届痕量元素分析化学学术会议论文摘要集, 1987
- 2 T. Taketatsu et al. Chem. Lettess. 1974, 989
- 3 竹田津富次. 分析化学 (日), 1976, 25: 134
- 4 第二次全国稀土分析报告会, 学术报告选编. 1979, 368
- 5 第二次全国稀土分析报告会, 学术报告选编. 1979, 405
- 6 陈婉如, 潘教麦, 徐钟隼. 冶金分析. 1989, 6(4): 33
- 7 施泳琴. 冶金分析. 1988, 8(3): 28

有漏焊、毛刺、孔洞等缺陷出现, 发现问题立即补救或报废;

(3) 严格控制壳型的脱蜡、焙烧制度, 使由壳型引起的夹杂、漏钢减少到最低水平;

(4) 熔炼控制: 除严格控制浇注温度和壳型温度外, 还需注意熔池的清洁度, 尽量减少氧化膜。

由于采用了以上几项措施, IC6合金二级导向叶片在台份生产中达到了较高的合格率水平, 达到了工程化的要求。

4 结束语

IC6合金二级导向叶片经过近三年的试验和试生产, 初步完成了工程化过程, 现已通过了试车和试飞。由于 IC6合金具有高的使用温度、低的比重和低廉的成本, 已经成为下一代发动机的候选材料。相信, 随着航空发动机高推重比的要求, IC6合金将会在更多的发动机上发挥作用。

. 轻金属, 1992: 42(8): 429~434

- 6 A. I. Cook et al. Pressure Infiltration Casting of metal matrix composites. Materials science and engineering, 1991, A144: 189~206
- 7 H. Ribes, M. Suery, G. Lespevance et al. Microscopic Examination of the Interface Region in 6061/ SiC Composites Reinforced with As-Received and Oxidized SiC Particles. Metallurgical Transactionsa, 1990, 21A: 2489~2496; 1994, 9(11): 24~26
- 8 Ray. Y. Lin et al. Interfacial reaction kinetics of Al/ SiC composites during casting, Interface in Metal-Ceramics composites. The Minerals, Metal & Materials society, 1989, 324~331