

近熔态扩散新工艺制备 SiC 纤维增强 Al 基复合材料的界面分析

TEM Analysis of Interface in SiC Fibre Reinforced Aluminium Matrix Composite Prepared with Semi-solid Diffusing Method

冀 鸽, 王玉敏, 石南林

(中国科学院 金属研究所, 沈阳 110016)

Ji Ling, Wang Yǔ-min, Shi Nan-lin

(Institute of Metal Research, Chinese Academy of Science, Shenyang 110016, China)

摘要: 采用近熔态扩散新工艺制备了 SiC/Al(5A02) 铝合金基复合材料, 采用透射电镜(TEM)和 X 射线能谱(EDX)分析了界面产物和反应机理。与采用传统固态扩散法制备的样品相对比, 样品界面处没有形成脆性相 Al_4C_3 , 且 Al_2O_3 被 MgO 取代; 而固态扩散工艺制得的样品界面处发现针状或块状的 Al_4C_3 在 C 涂层或附着在 C 涂层上的 Al_2O_3 边缘形成, 并向基体中生长, 破坏了界面的连续性。采用近熔态扩散法制备的样品由于合金元素 Mg 在从半液态冷却过程中偏聚到界面附近, 并与 Al_2O_3 发生反应, 生成细小的 MgO 颗粒, 阻碍了 C 的扩散, 并抑制了脆性相 Al_4C_3 的形成, 有利于对界面有害反应的控制。

关键词: SiC; Al; 复合材料; 近熔态扩散; 界面; TEM

中图分类号: TB331 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2009)06-0046-05

Abstract: A novel processing called semi-solid diffusing (SSD) method was used to manufacture CVD SiC/Al(5A02) composite. The interface reactions and the products were compared with that of specimen manufactured by solid diffusing bonding (SDB) method. In the case of specimen manufactured with SSD method, an interface without Al_4C_3 formed and some MgO particles were detected. However, in the specimen manufactured with SDB, Al_4C_3 formed and grew into the matrix from the Al_2O_3 film attached on the carbon coating, which destroyed the continuity of interface. Because Mg enriched around the surface of SiC fiber and MgO was formed, the diffusion of C in the interface was decreased and the forming of brittle Al_4C_3 was restricted, which was beneficial to control the negative reaction of interface.

Key words: SiC; Al; composite; semi-solid diffusing (SSD); interface; TEM

化学气相沉积法(CVD)SiC 纤维增强 Al 基复合材料具有很高的比强度和比刚度, 在航空航天等高新技术领域中有广阔的应用前景。目前制备这种复合材料最为成熟的方法是热模铸法和固态扩散法^[1-4]。热模铸法是在铝合金的液相或液-固相温度区域采用低压成型。SiC 纤维长时间暴露在熔融铝中, 会与铝产生反应生成脆性相 Al_4C_3 ^[5,6], 大量的 Al_4C_3 会破坏纤维表面连续性, 增加界面出现裂纹的几率, 同时高温条件下界面反应难以控制, 纤维表面损伤严重等问题都会使复合材料性能降低。固态扩散法是在较低的液相线温度下施加压力, 进行纤维和铝基体的扩散结合, 形成复合材料体系。由于 Al 在空气中非常活泼, 极易与氧气反应生成一层致密的氧化膜。而且 O 在 Al 中的溶解度很低, Al 箔表面的层状氧化膜在真空热压条

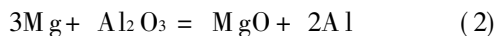
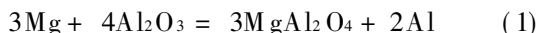
件下难以完全消除, 而是以碎片的形式保留下来, 阻碍了基体之间的扩散结合。同时由于需要进行 2h 的扩散结合过程, 过度的界面反应同样难以控制。

针对以上问题, 本试验以 CVD 法 SiC 纤维为增强体, 使用近熔态扩散新工艺制备了铝基复合材料。采用透射电镜(TEM)和 X 射线能谱(EDX)分析了界面结构、反应产物以及反应机理, 并与传统固态扩散法制备的铝基复合材料进行了对比。

1 实验设计

为避免热模铸法和固态扩散法存在的问题, 同时吸取两种工艺的的优点, 参考 AlMg 合金扩散焊工艺, 提出了近熔态扩散法新工艺制备 CVD 法 SiC 纤维/铝基

复合材料。其过程如下:先在固态条件下加压,使纤维和铝基体充分接触;再将复合材料在 AlMg 合金的固-液线之间保温,使基体处于半熔融状态,与表面氧化物发生如下反应:



以上反应生成颗粒状产物 MgAl_2O_4 和 MgO , 从而破坏了氧化膜的连续结构,同时也增加了铝基体的流动性。这给纤维和铝基体的扩散结合创造了良好条件^[7];最后再次真空热压以消除反应产生的孔洞等缺陷。采取这种方法制备温度虽高于固态扩散法,但低于热模铸法,同时由于压力低,时间短,因此有利于控制界面反应。本研究将这种在半熔融态进行扩散结合的方法称之为近熔态扩散法。

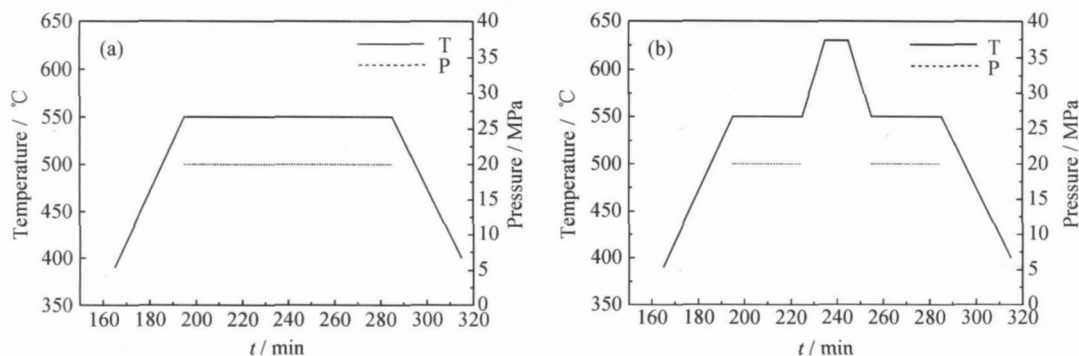


图1 固态扩散法(a)与近熔态扩散法(b)热压工艺示意图

Fig. 1 Schematics of solid diffusion method (a) and semi-solid diffusion method (b)

采用机械研磨加抛光的常规方法制备复合材料 SEM 样品,使用 JSM-6301F 型扫描电镜观察其横截面。在制备铝基复合材料的透射样品时,由于基体与基体之间以及基体与纤维之间的结合都比较弱,在使用砂纸磨到 100 μm 左右时,样品极易沿着这些界面开裂甚至断裂,在使用凹坑仪凹坑的过程中还会出现纤维顶出的现象。因此本工作将复合材料沿纤维横截面方向切成厚约 500 μm 的薄片,镶入环氧树脂中制成纽扣状样品,使用常规方法将纽扣样研磨至 50 μm 后,在凹坑仪上凹坑。当薄片凹坑至 15 μm 左右后,放入丙酮中浸泡与树脂分离。然后在离子减薄仪上减薄,离子束入射角为 4°,电压为 4 kV。透射及能谱分析在 TECNAI G2 型透射电镜上进行。

3 结果及讨论

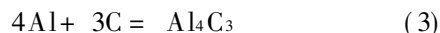
图2为 SiC 纤维与基体界面的 SEM 形貌。可以

2 实验方法

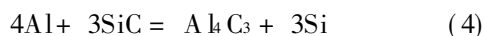
本研究所用基体为 5A02 铝合金箔,含 2.5% (质量分数) Mg,厚约为 100 μm。增强体为中国科学院金属研究所自行研制的 W 芯 SiC 纤维,直径为 100 μm,表面覆盖 1~2 μm 厚的富碳层^[8,9]。复合材料使用箔纤维-箔(FFF)法制备,即用绕线机组将 SiC 纤维按一定间距均匀缠绕到圆柱形滚筒上,用粘结剂固定并干燥,制成纤维预制带,将预制带与铝箔裁切成同样大小的长方形薄片,交替层叠放入纯钛箔包套中,将包套放入模具中进行真空热压成型,工艺参数如图1所示。图1a为传统固态扩散法,参数为 550 °C/90min/20 MPa;图1b为近熔态扩散法,参数为 550 °C/30min/20 MPa+630 °C/10min/20 MPa+550 °C/30min/20 MPa。

看出采用固态扩散法和近熔态扩散法制备的样品界面均比较光滑,但在 C 涂层和基体之间有一层颜色较 C 涂层深,厚度约为 200~500 nm,这是 C 涂层和基体之间的反应以及各元素在界面处的扩散造成的。

图3是经 550 °C 热压 90 min 的样品的界面形貌。图中所标各区域成分如表1所示,可知在基体与 C 涂层之间有一层厚约 100 nm 的 Al_2O_3 ,许多 Al_4C_3 细小颗粒分布其中,长约 150 nm 的针状 Al_4C_3 ^[10] 从 Al_2O_3 表面向基体内生长。这些 Al_2O_3 来自铝箔表面的氧化膜,在热压温度下不易溶解,而是在压力的作用下破裂并以碎片的形式残留下来。同时涂层中的 C、Si 元素扩散到氧化层中并与其中的 Al 反应生成了颗粒状 Al_4C_3 ,可能的反应式有:



$$G_{800\text{K}} = -165.82 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$G_{800\text{K}} = -34.52 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

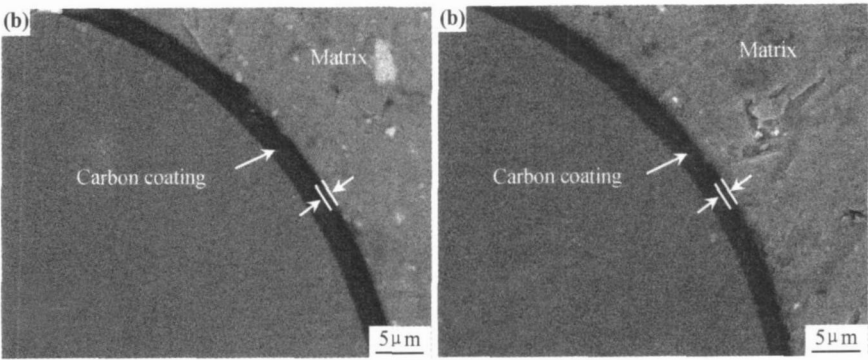


图 2 SiC_f(CVD)/5A02 基复合材料(a)固态扩散法与(b)近熔态扩散法界面 SEM 形貌
Fig. 2 SEM micrograph of interface in CVD SiC_f/5A02 composites prepared with solid diffusion method (a) and semi-solid diffusion method (b)

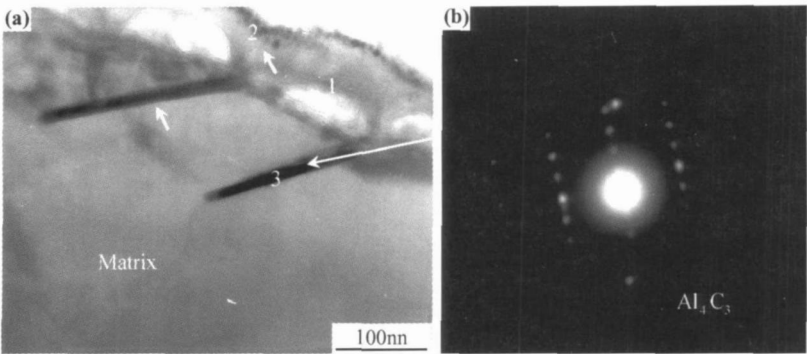


图 3 固态扩散法 SiC_f(CVD)/5A02 基复合材料界面 TEM 形貌 (a) 及 Al₄C₃ 电子衍射斑点(b)
Fig. 3 TEM micrograph of interface in CVD SiC_f/5A02 composite prepared with solid diffusion method (a) and electron diffraction pattern of Al₄C₃ (b)

各反应在 800K 的吉布斯自由能根据热力学数据算出^[11]。反应式(4)的 G 为正值,说明该反应在样品制备条件下无法进行,因此 Al₄C₃ 仅为反应式(3)的产物。

表 1 固态扩散法制备复合材料界面
各区域元素原子分数(%)

Table 1 Atom fraction of element in the interface of composite prepared by solid diffusion method(%)

Element	Al	Mg	C	Si	O
1	25.1	3.9	24.8	3.4	42.8
2	63.0	2.1	27.6	1.0	6.3
3	77.0	2.2	18.3	1.4	1.1

随着扩散的进一步深入,一部分 C 穿过 Al₂O₃ 层,在其表面生成 Al₄C₃ 并沿一定的晶体取向生长,形成了针状结构的 Al₄C₃。适当的反应可以提高界面结合强度,但过度的反应会侵蚀纤维表面,增加纤维对表面裂纹的敏感性。而且 Al₄C₃ 为脆性相,在拉应力的作用下有可能成为裂纹源^[12, 13]。因此必须严格控制这一反应来保证复合材料的力学性能。

图 4 为采用近熔态扩散法制备的样品的界面形貌。在基体与 C 涂层之间有一层包含 Al, Mg 和 O 的化合物,层中含有许多直径小于 100nm 的细小颗粒,该层成分如表 2 所示。与采用固态扩散法制备的样品的界面成分(表 1)相比,层中 Al, C 含量大幅度降低,而 Mg 含量显著增加,该区衍射斑点呈环状结构,根据相机常数与衍射环半径的比值可知其为 MgO(200)和(220)晶面的衍射环,判断出该颗粒为 MgO。由此可知界面处发生了如式(2)所示的氧化还原反应,Al₂O₃ 被 Mg 还原生成了 MgO。该反应 $G_{800K} = -120.78 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,因此在 500℃ 以上时就可以进行,但此时反应受到 Mg, Al 元素扩散速度的限制而难以进行,当温度达到合金固液线区间后,部分基体熔化,处于可流动的半固态,此时反应大大加快,促进了 MgO 的生成。由于 Al-Mg 合金极易氧化,一部分置换出来的 Al 被重新氧化层 Al₂O₃,导致界面处 O 含量升高。该层中 C 含量很低,说明并没有发生反应(3)生成 Al₄C₃,或者反应程度很小。

对比两种氧化层的成分,可以看出 MgO 层中 Mg 含量很高,而 C 含量却要低的多。在使用液态法制备

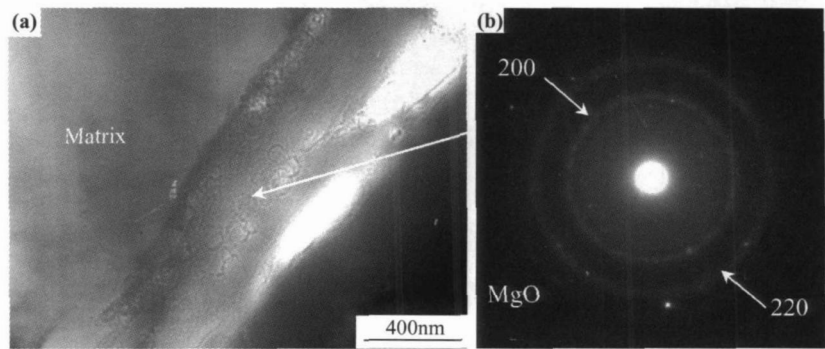


图 4 近熔态扩散法 SiC(CVD)/5A02 基复合材料界面 TEM 形貌 (a) 及 MgO 电子衍射斑点(b)

Fig 4 TEM micrograph of interface in CVD SiC/ 5A02 composites prepared with semi-solid diffusion method (a) and electron diffraction pattern of Al₄C₃(b)

Al 基纤维增强复合材料时, Mg 有向纤维表面富集的趋势^[14, 15], 如上所述, 样品在 630 ℃, 即基体合金固液线温度之间保温 10min, 基体在这段时间内部分融化而处于半固态。由于陶瓷纤维热容较大(800K 时 $C_{Al} = 30.98 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $C_{SiC} = 46.26 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$), 散热较慢, 导致纤维周围的基体在冷却过程中温度下降较慢, 成为最后凝固的部分。合金基体中的低熔点溶质 Mg 便向纤维表面富集, Mg 局部浓度的升高与基体的流动性使得 Mg 与 Al₂O₃ 反应生成 MgO, 形成了单质 Al 与 MgO 颗粒混合生长的界面。由于氧化层中 MgO 颗粒较为密集, 而且 Mg 的富集使 Al 相对含量有所降低, Al₄C₃ 难以长大成形。另外, C 在 Mg 中几乎不固溶(在 Al 中固溶度为 0.04%~0.08% 原子分数)^[16], 也不能生成化合物, 这阻碍了 C 向基体中的进一步扩散, 抑制了 Al₄C₃ 在界面处形成。

表 2 近熔态扩散法复合材料
界面层状物成分(原子分数/ %)

Table 2 Components of layer in the interface of composite prepared by semi-solid diffusion method(atom fraction/ %)

Al	Mg	C	Si	O
18.8	16.9	7.7	1.4	55.3

文献[17] 指出适量的 Mg 可以提高 C 纤维增强 Al 基复合材料的抗拉强度。Joshua Pelleg 和 B Revzin 等人从另一个角度阐述了 Mg 在 Al/C 系统中的作用^[18]。通过计算得到 C/(Al, Mg) 三元系统的混合能比 C/Al 二元系统高的多, 这表示 C 溶入 Al-Mg 中比溶入纯 Al 中需要更多的能量, 即作为合金元素的 Mg 降低了 C 在 Al 中的固溶度, 这些因素减少了界面处 Al₄C₃ 的形成, 这可能对减少纤维的损伤并提高复合材料力学性能起到积极的作用。

由以上分析可知, 采用近熔态扩散法制备的样品由于合金元素 Mg 在纤维周围富集, 与 Al₂O₃ 反应生成 MgO 颗粒, 阻碍了 C 的扩散, 抑制了脆性相 Al₄C₃ 在界面处的形成, 这一结果对复合材料界面反应的控制有一定的指导意义。

4 结论

- (1) 固态扩散法制备的样品界面处, C 涂层与基体发生反应, 形成了针状或块状的 Al₄C₃, 破坏了界面的连续性。
- (2) 在采用近熔态扩散法制备的样品中, 基体合金在 630 ℃ 保温时部分熔融, Mg 偏聚到纤维周围, 并与界面处的 Al₂O₃ 薄膜发生氧化还原反应形成细小的 MgO 颗粒, C 的扩散受到阻碍, 抑制了脆性相 Al₄C₃ 的形成, 界面有害反应得到控制。

参考文献

[1] 朱祖铭, 郭延风, 石南林. SiC_f/Al 复合材料的界面性能及机制[J]. 材料研究学报, 2002, 16(1): 59- 66.

[2] 朱祖铭, 石南林. SiC_f/Al 复合材料断裂机制的声发射研究[J]. 材料研究学报, 1997, 11(1): 15- 20.

[3] 朱祖铭, 石南林. 声发射方法测定 SiC_w/Al 复合材料的界面强度[J]. 金属学报, 1996, 32(9): 998- 1002.

[4] 朱祖铭, 石南林. SiC 纤维表面改性对 SiC_w/Al 复合材料界面强度的影响[J]. 金属学报, 1996, 32(9): 1003- 1008.

[5] URENA A, RAMS J, ESCALERA M D, et al. Characterization of interfacial mechanical properties in carbon fiber/ aluminium matrix composites by the nanoindentation technique[J]. Compos Sci Technol, 2005, 65: 2025- 2038.

[6] LAMCIN M, MARHIC C. TEM study of carbon fibre reinforced aluminium matrix composites: influence of brittle phases and interface on mechanical properties[J]. J Eur Ceram Soc, 2000, 20: 1493- 1503.

[7] 牛济泰, 王慕珍. 扩散焊条件下 Al₂O₃p/ 6061Al 复合材料中氧化

- 膜的行为[J]. 材料研究学报, 2000, 14(3): 244- 248.
- [8] 石南林. 高性能 CVD 法 SiC 纤维的研制[J]. 材料导报, 2000, 7: 53- 54.
- [9] 石南林, 刘清民. SiC 纤维的强度与表面微观形貌[J]. 金属学报, 1990, 26(3): 225- 228.
- [10] YANG H N, GU M Y, JIANG W J. Interface microstructure and reaction in Ge-Al metal matrix composites[J]. J Mater Sci, 1996, 31: 1903- 1907.
- [11] 梁英教, 车荫昌. 无机物热力学数据手册[M]. 沈阳: 东北大学出版社, 1993.
- [12] 黄玉东, 孔宪仁, 张志谦. 界面层对纤维与基体间载荷传递能力的影响[J]. 复合材料学报, 1996, 13(3): 21- 24.
- [13] 荀飞, 胡更开, 黄筑平. 连续变化界面层对复合材料弹性性能的影响[J]. 复合材料学报, 2004, 21(1): 134- 138.
- [14] LONG S, FLOWER H M. Interfaces of SiC fibres and Al-5% Mg developed under systematically varied processing conditions [J]. Composites Part A, 1996, 27 (9): 703- 708.
- [15] RATNAPARKHI P L, HOWE J M. Amorphous phase formation by solid state reaction at a diffusion-bonded Al/SiC interface [J]. Metall Mater Trans A, 1994, 25: 617- 627.
- [16] MASSALSKI. Binary alloy phase diagrams[M]. 2nd ed. America: ASM International, 1997. 130- 537.
- [17] CHEN Xi-qin, HU Ceng-xiang. The effect of matrix alloying on the tensile strength of carbon fibre reinforced aluminium composites[J]. Mater Sci Eng, 1986, 84: 171- 176.
- [18] PELLEG J, ASHKENAZI D, GANOR M. The influence of a third element on the interface reactions in metal-matrix composites (MMC): Al-graphite system[J]. Mat Sci Eng A, 2000, 281: 239- 247.

收稿日期: 2007-11-28; 修订日期: 2008-03-20

作者简介: 冀鸽(1978), 男, 博士研究生, 主要从事金属基复合材料方面的研究. 联系地址: 沈阳市沈河区文化路 72 号中国科学院金属研究所钛合金室(110016), E-mail: ljiimr@126.com

美国施乐(Xerox)公司在高性能、低成本场效应薄膜晶体管研究方面取得优异进展

有机场效应晶体管是有机电子学中最重要单元器件之一, 由于其制备工艺简单、成本低和柔韧性好等优点, 在智能卡、电子商标、电子纸、存储器、射频标签、传感器和有源矩阵显示器等应用方面前景广阔, 因而备受学术界和工业界的关注。施乐公司目前在基于有机半导体材料聚噻吩的有机场效应晶体管的研究取得了很大的进展, 其主要技术指标已基本达到应用的要求。

聚噻吩类是有机光电器件中重要的聚合物主体材料, 具有优异的成膜性, 良好的载流子存储能力和宽的带隙等优点。施乐公司加拿大研究中心的研究团队合成了系列的聚噻吩类有机半导体材料, 采用液体成膜工艺制备上电极结构的有机场效应晶体管: 以 Si 基片为门电极, 以 Si 基片表面 30nm 厚的 SiO₂ 层为介电层。制备的场效应有机薄膜晶体管, 迁移率大于 0.25 cm²/V s, 开关比大于 10⁶, 显著高于其他工作者所达到的指标。

另外, 对于有机光电器件, 电极的功函和有机半导体的能级决定了载流子的注入, 并很大程度上影响器件的性能。目前广泛使用的源漏电极材料为高成本的金电极, 从实际应用角度考虑最好使用低成本的金属电极, 如铜和银等, 但由于它们具有低的功函数, 采用铜或银为源漏电极制备的场效应器件的性能不理想。该公司研究人员研究了电极形貌以及电极/半导体接触状况与器件性能的关系, 发展了采用有机分子链修饰的纳米银, 通过打印喷涂技术在有机半导体层表面构筑纳米结构银电极作为有机场效应的源漏电极并得到了性能显著提高的器件。显著降低载流子注入的势垒和接触电阻, 同时显著降低了器件的夹断电压, 从而实现了在器件中起始栅极电压对器件阈值电压的有效调控。

施乐公司加拿大研究中心在无机场效应晶体管的研究上也取得优异进展。在基于低成本的溶液过程的氧化锌薄膜晶体管的研究上, 所达到的主要性能指标接近高成本的真空溅射技术制备的氧化锌薄膜晶体管, 显著高于其他工作者采用同类方法所能达到的性能指标。

(李辰砂)