第9卷 第2期 复合材料学报 Vol.9 No.2
1992年 4月 ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA April 1992

C/Al复合材料界面反应动力学

吴建新 李鹏兴 吴人洁

(上海交通大学复合材料研究所，200030)

施蓓培

(上海交通大学信息存储研究中心，200030)

摘要：本文通过对扩散控制C/Al界面反应的理论分析和试验测量，建立了模拟复合材料界面反应的动力学方程。理论分析求解的是一组反应扩散方程；实验测量界面反应层厚度用的是扫描俄歇微探针深度剖面分析方法。实验测量的结果很好地验证了理论分析所建立的界面反应动力学方程，并给出了所用样品界面反应的激活能。

关键词：C/Al复合材料，界面反应动力学，扩散，激活能，扫描俄歇微探针深度分析

一、引 言

在纤维增强金属基复合材料中，纤维和基体之间界面的微结构和性能对复合材料的物理和力学性能起着决定性的作用。因此，获得并保持一个较为理想的界面状态是界面研究的目的之一。然而，绝大多数的金属基复合材料是热力学非平衡系统，界面上的化学位梯度是制造和使用过程中所发生的扩散和化学反应的驱动力[1]。尽管少量的化学反应能增强纤维和基体之间的结合，但脆性界面反应层的出现往往使复合材料性能恶化。所以，仔细研究界面的物理化学性质是十分必要的。

目前，还没有成熟的铝—碳相图供参考。铝和碳之间相互不润湿，在较高温度下会发生化学反应生成Al_4C_3。不过，对于复合材料中碳纤维和铝基体之间的界面反应还没有定量研究报道。从对其它体系金属基复合材料界面反应的研究可知[2]，一般地，界面反应受扩散控制，界面相互作用层厚度Z和反应时间t满足半经验公式[3]

$$Z=k\sqrt{t} \tag{1}$$

其中，k是速率常数，和温度T的关系由Arrhenius公式决定

本文1990年12月15日收到

$$k=A\ \exp(-\frac{Q}{RT}) \qquad (2)$$

这里，Q是界面反应激活能，A是常数。

为了对C/Al复合材料界面反应及其控制因素有一个定量的认识，下面将在理论分析和实验测量的基础上，推导界面反应动力学方程，并与半经验公式（1）比较，确证该动力学过程的控制因素。

二、 实验过程和结果

在碳纤维增强铝基复合材料中，通常碳纤维的直径在7μm左右，体积分数在0.3～0.6之间，因此纤维之间最短的基体间隔平均地比纤维直径还小。图1是C/Al—0.78wt%Ti复合材料的纵截面透射电镜照片，放大倍数6000倍，中间明亮部分是基体，间隔约为1μm。该样品曾经620℃/1hr退火。显而易见，纤维和基体之间的界面不是平直的，呈现不同程度的几何不规则性。此外，基体晶界已达两根相邻纤维。这些因素都会引起界面反应层生长的空间不均匀性。所以，在这样的真实样品中测量界面反应层厚度，存在两个严重的问题：（1）界面尺寸太小，而且埋在纤维和基体中，现有的表面分析仪器都难达到要求；（2）界面反应生长速率在不同空间位置的差异可能会掩盖因退火工艺不同而产生的界面反应层厚度的差异。

图1 C/Al—0.78wt%Ti复合材料透射电镜照片，放大倍数6000×，白色为基体，其余为纤维

鉴于此，本工作试图撇开诸多复杂因素，抓住基本问题，进行研究，达到认识界面反应本质规律的目的。于是，设计了C/Al系平面模拟样品，即将Al通过溅射仪溅射到石墨片上，得到大面积二维界面。这样的界面完全适合于现有表面分析仪器对样品的要求，而且没有如前所述的真实复合材料中界面的那些与界面反应本身无本质联系的几何因素，大大简化了问题，突出了问题的实质，结果是可靠的。

实验用基片取材于上海碳素厂生产的高强度、高模量和高密度石墨。靶材为纯度优于99.87wt%的纯铝，在Anelva312型溅射仪上制备薄膜样品。

为了得到界面反应的动力学方程，需要定量测定各个退火温度下不同保温时间内样品的界面反应层厚度。退火在优于8×10^{-2}Pa的真空炉内进行，温度控制精度为±0.5℃，退火时间误差小于1分钟。

样品的界面特征在Perkin-ElmerΦ610 SAM上由扫描俄歇微探针深度剖面分析获得。实验测得的是被测元素的俄歇信号强度随溅射时间的关系，而不是直接与深度Z的函数关

系。所用粒子束为3KeVA_r^+，并保持每个样品的测试条件相同，这样便可以近似认为溅射速率是个常数。于是，从扫描俄歇微探针深度剖面分析图上便能直接读取界面反应层厚度的信息。图 2 为C/Al样品经540℃/3600sec退火后的扫描俄歇微探针深度剖面分析图，界面反应层的宽度由熟知的84—16%法确定，溅射速率约为334Å/min。试验结果如图 3 所示。

三、　界面反应动力学方程的理论推导

从图 3 看出，任何退火温度下，随等温时间的延长，C和Al的界面反应层就越厚，这说明反应的过程就是原子扩散的过程。于是，提出如图 4 的反应扩散模型。对于无限大平面的

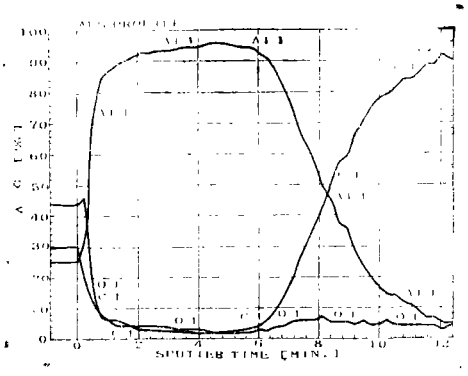

图 2　C/Al样品经540°C/3600退火后的扫描俄歇微探针深度剖面分析图，所显示的是C、Al和O三种元素的原子百分数

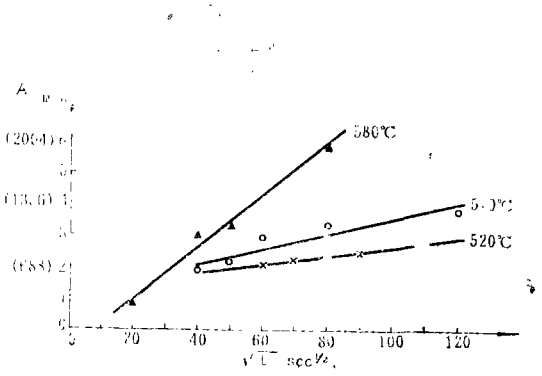

图 3　C/Al界面反应动力学曲线（Z的两个单位的值按溅射速率334Å/min换算）

碳、铝接触，退火时，界面反应层不断生长，为方便称之为β层，反应完全由扩散控制。在低温下，β层为Al_4C_3化合物；在高温下，β层为成分可变的化合物[4]。原子迁移的情况是：C原子穿过β层，至β/Al界面处与Al反应生成新的β层。设在C/β界面处达到局部热力学平衡，碳的体积浓度为C_{max}，对应于摩尔浓度x_{max}，且在C/β界面处的β中保持这个恒定浓度。同理，在β/Al界面上，碳在β相中的体积浓度为C_{min}，对应于摩尔浓度x_{min}，且在β/Al界面处保持这个恒定浓度。

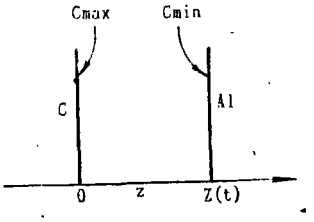

图 4　扩散控制界面反应模型

于是，反应扩散的数学方程

$$\begin{cases} \text{Fick第二定律：} \dfrac{\partial c}{\partial t}=D\dfrac{\partial^2 c}{\partial z^2}, \quad 0\leqslant z\leqslant Z(t) \\ \text{边界条件：} z=0,\ c=C_{max} \\ \qquad\qquad z=Z(t),\ c=C_{min} \end{cases} \tag{3}$$

其中，D是碳在β中的扩散系数，在此视为常数，t为扩散时间。方程（3）中出现两个未知函数c（z，t）和Z（t），还应该列出一个方程。由质量守恒知道，在dt时间内，通过z=Z(t)界面的碳原子就是dZ(t)厚度内生成β相的碳原子，所以，Z(t)应满足微分方程

$$\begin{cases} \dfrac{x_{min}}{M_{min}} \cdot \rho_{min} \cdot \dfrac{dZ(t)}{dt} = -D \cdot \nabla c \Big|_{z=Z(t)} \\ Z(t=0)=0 \end{cases} \tag{4}$$

其中，M_{min}指在一定温度下，碳浓度最小时的β层的平均原子量，$M_{min}=M_{Al}(1-x_{min})+M_C x_{min}$，$\rho_{min}$为相应的密度，$\nabla c$为梯度。求解方程（3）和（4）得出

$$Z=2\varphi\sqrt{Dt} \tag{5}$$

其中φ由下式确定

$$\varphi e^{\varphi^2}\mathrm{erf}(\varphi)=\frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{V_{min}}{V_{max}}\cdot\frac{x_{max}}{x_{min}}-1\right) \tag{6}$$

这里的V_{max}和V_{min}是摩尔体积，分别对应于x_{max}和x_{min}。（5）式就是界面反应层生长的动力学方程。

一般地，扩散系数D受温度T的影响可以表示为

$$D=D_0\exp\left(-\frac{Q_D}{RT}\right) \tag{7}$$

其中，D_0为扩散常数，Q_D是碳在β中的扩散激活能，由式（7）代入（5）得

$$Z=2\varphi\sqrt{D_0}\exp\left[-\frac{(Q_D/2)}{RT}\right]\sqrt{t} \tag{8}$$

与半经验公式（1）和（2）比较得

$$\begin{cases} A=2\varphi\sqrt{D_0} \\ Q_D=2Q \end{cases} \tag{9}$$

可见，对于扩散控制界面反应，极限浓度x_{max}、x_{min}和扩散系数D完全确定了界面反应动力学。与半经验公式（1）和（2）不同的是，方程（8）通过φ显含了诸如溶解度之类的参数，能提供更多的信息。

四、 试验结果分析

将实验结果按（8）式回归分析，得到图（3）中的直线，各参数为：

动力学方程 $Z=3.1626\times10^2\exp\left(-\frac{43186.25}{RT}\right)\sqrt{t}$ (10)

界面反应激活能 $Q=43.186\mathrm{kcal/mol}$ (11)

其中，方程（10）中界面反应层厚度Z的单位是m。

按（19）式，可以估算出碳在β层中的扩散激活能

$$Q_D=2Q=86.372\mathrm{kcal/mol} \tag{12}$$

五、结　论

通过对模拟C/Al复合材料样品界面反应的理论分析和实验测量，得到以下结论。

1．动力学方程（8）很好地描述了退火温度和时间对界面反应的贡献，即界面反应完全由碳在β层中的溶解度和扩散系数决定。

2．对于本次实验用样品，界面反应动力学方程为

$$Z=3.1626\times10^{2}\exp\left(-\frac{43186.25}{RT}\right)\sqrt{t}$$

这里Z的单位是m，T为温度，t为时间，R是气体常数。

参 考 文 献

〔1〕 K.I. Portnoi, S.E. Salibekov, I.L. Svetnor and V.I. Chubarov, Structure and Properties of Composite Materials, Moscow; Machine-Construction Publisher, 1979, Chapt. Ⅱ.

〔2〕 金属基复合材料原理及工艺，上海交通大学材料科学系，第三章，1982。

〔3〕 E.Ma and M-A.Nicolet, Phys.Sci. (a) 110, 599 (1988)

〔4〕 吴建新，C/Al系复合材料界面反应热力学和动力学，上海交通大学博士论文，1990

KINETICS OF INTERFACIAL REACTION C/Al COMPOSITE MATERIALS

Wu Jianxin　Li Pengxing　Wu Renjie

Shanghai Jiaotoug Univevsity, Institute of Composite Materials

Shi Beipei

Shanghai Jiaotoug Univevsity, Center of Information Storage

Abstract　The kinetic equation of interfacial reaction in simulating C/Al composite materials is established based on the theoretical analysis of diffusion limited interfacial reaction and experimental measurement. A set of reaction diffusion equations was analytically solved, and Scanning Auger Microprobe Depth Profile was applied to mersure the thickness of interfacial reaction zone. The results of experimental measurement verified well the kinetic equation of interfacial reaction proposed here, and gave the activation energy of interfacial reaction for the present specimens.

Key words　composite materials, C/Al, interfacial reaction, kinetics