

文章编号: 1000-324X(2003)04-0885-07

SiC/Fe 界面固相反应模型

汤文明¹, 郑治祥¹, 丁厚福¹, 金志浩², 汤 涛³

(1. 合肥工业大学材料科学与工程学院, 合肥 230009; 2. 西安交通大学材料科学与工程学院, 西安 710009; 3. 南京工业大学材料科学与工程学院, 南京 210009)

摘 要: 使用 XRD、EPMA 和 SEM 等研究了 SiC/Fe 界面固相反应产物的相组成、反应区的显微结构以及反应区中反应物原子的浓度分布。SiC/Fe 界面固相反应形成 Fe_3Si 、 $\text{Fe}(\text{Si})$ 和石墨态 C 沉积物, Fe_3Si 的形成成为该反应提供了足够的热力学驱动力。1100°C×3h 热处理后, 反应区由调整的 C 沉积物区 / 均匀的 C 沉积物区 / 无 C 沉积物区 (从 SiC 侧至 Fe 侧) 构成。建立 SiC/Fe 界面固相反应模型以解释 SiC/Fe 界面固相反应的微观机理。在 SiC/Fe 界面固相反应过程中, SiC 分解是不连续的, 从而在 SiC 界面前沿形成调整的 C 沉积物区独特结构。

关 键 词: 固相反应; SiC 分解; 固态扩散

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

1 引言

众所周知, SiC 在高温结构陶瓷、金属基复合材料等领域内有广阔的应用前景。SiC/金属界面结构和性能决定着 SiC/金属高温复合构件或 SiC/金属复合材料的力学性能及使用性能^[1~3]。研究表明, SiC 与绝大多数过渡金属 (Fe、Ni、Co、Ti 等) 都有大的高温反应活性, 界面相容性低, 严重地制约了 SiC/金属高温复合构件和 SiC/金属复合材料的发展^[4,5]。研究能阻止或有效抑制 SiC/金属界面固相反应的技术是实现 SiC 在上述领域内应用的关键, 为此, 首先要对 SiC/金属界面固相反应过程有充分的认识。

SiC/Fe 作为一个典型的 SiC/(过渡)金属系统, 其界面固相反应的研究早在上世纪六十年代就开始了, 但绝大多数的研究工作是针对于 $\text{SiC}_{\text{f(p)}}$ /Fe 基复合材料具体的工艺过程来开展的, 杂质、粉末粒度、孔隙等复杂的外部条件增加了研究的难度^[4,6,7], 以至于迄今对 SiC/Fe 界面固相反应过程、反应区结构及反应的微观机制等关键问题尚缺乏较全面的认识。本文采用高纯度的 SiC、Fe 作为实验材料, 以平面界面的 SiC/Fe 扩散偶作为实验部件, 以更为规范的实验方法研究 SiC/Fe 界面固相反应产物的形成与长大, 反应层的显微结构以及反应过程中反应物原子固态扩散的规律, 建立 SiC/Fe 界面固相反应模型。

2 实验材料与方法

采用中科院上海硅酸盐研究所提供的高致密烧结 α -SiC (致密度 >98%, 含有 1.5wt% 左右的 C、B 等杂质) 和纯度为 99.99wt% 的高纯 Fe 作为实验材料。SiC 被切成 10mm×10mm×2mm

收稿日期: 2002-06-03, 收到修改稿日期: 2002-09-12

基金项目: 南京工业大学无机及其复合新材料省级重点实验室项目 (KJS02066)

作者简介: 汤文明 (1969-), 男, 博士, 副教授。E-mail: wmtang@hfut.edu.cn

的薄片,并分别经 3、1 μm SiC 粉研磨;同尺寸的 Fe 片分别经 400、600 目 SiC 砂纸研磨.研磨后的试样均用 1 μm 金刚石抛光膏抛光,再放入丙酮中超声波清洗 5min,蒸馏水漂洗,冷风吹干.

将 SiC 与 Fe 片的抛光面叠合在一起构成平面界面的反应偶.该反应偶被置于管状炉中,在 800~1100 $^{\circ}\text{C}$ 温度范围内进行高温热处理,炉管中通入 $\text{Ar}+20\text{vol}\%\text{H}_2$ 混合气体作为保护气氛,气氛中两种气体的相对量及气流总量由玻璃转子流量计控制.在热处理过程中,反应偶上施加约 2MPa 的正压力以确保 SiC 片与 Fe 片的紧密结合.热处理后的 SiC/Fe 反应偶用环氧树脂镶嵌后沿垂直界面的方向用金刚石刀片将其切开.反应偶纵截面经研磨、抛光后,再经 3vol% HNO_3 酒精溶液腐蚀.用光学显微镜 (PME, Olympus, Jpn)、扫描电子显微镜 (SEM, X650, Hitachi, Jpn) 观察 SiC/Fe 界面固相反应区的显微结构,电子探针显微分析仪 (EMPA, JXA-8800M, JEOL, Jpn) 分析反应区中 Fe、Si 元素的浓度分布.为分析反应区的相组成,首先要将反应区从反应偶中完整地剥离,再使用精密 X 射线衍射仪 (XRD, MXP18AHF, MAC Science Co. Ltd., Jpn) 对剥离下来的反应区抛光面进行衍射分析.

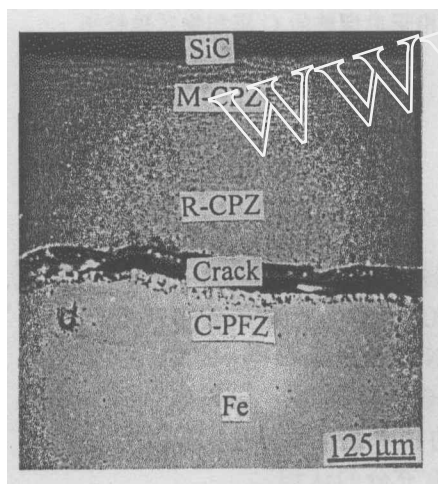


图 1 1100 $^{\circ}\text{C}\times 3\text{h}$ 热处理后的反应区全貌

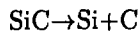
Fig. 1 Overall view of the reaction zone after annealing the SiC/Fe couple at 1100 $^{\circ}\text{C}$ for 3h

3 实验结果和讨论

3.1 SiC/Fe 界面固相反应

图 1 为经 1100 $^{\circ}\text{C}\times 3\text{h}$ 热处理的 SiC/Fe 界面固相反应区纵截面形貌. SiC/Fe 界面固相反应十分显著,形成由 Fe_3Si 、 $\text{Fe}(\text{Si})$ (Si 在 Fe 中的固溶体) 和石墨态 C 沉积物颗粒构成的反应区 (图 2). 该反应区的 EMPA 分析 (图 3) 表明:从 Fe 侧到 SiC 侧,反应区中 Fe 的浓度分布逐渐降低,而 Si 的浓度分布从 SiC 侧向 Fe 侧逐渐降低,均呈现“下坡扩散”的特征.在 SiC 一侧的反应区中,Fe、Si 元素浓度曲线较平坦,反应区中有近似相同的 Fe/Si 浓度比,表明在 SiC 一侧的反应区中只含有一种 Fe 硅化物,即 Fe_3Si . Fe 侧的反应区中的 Si 原子浓度从反应区向 Fe 侧的方向逐渐降低,为 $\text{Fe}(\text{Si})$ 固溶体区.

在 SiC 的结构中, Si、C 原子通过 sp^3 杂化,形成强的共价键 (含 88% 的共价键成分), SiC 晶体中 Si-C 键的键能 (约 452kJ/mol) 很高, SiC 为热力学十分稳定的化合物^[6]. 从下列反应的热力学分析可以看出, SiC 热分解反应的能垒很高,成为 SiC/Fe 界面固相反应的主要阻力.



$$\Delta G_T^0 = 113400 - 6.97T (25^{\circ}\text{C} < T < 1410^{\circ}\text{C})$$

$$\Delta G_T^0 = 160860 - 34.99T (1410^{\circ}\text{C} < T < 1527^{\circ}\text{C})$$

因此, SiC/Fe 界面固相反应需要补充足够的能量,提供足够大的反应驱动力.如表 1 所示,由于铁硅化物均具有较大的形成焓,因此,铁硅化物的形成可以为 SiC/Fe 界面固相反应提供热力学驱动力.对表 1 中的数值进一步分析可知: 1) 铁硅化物形成焓的数值大致随其中

的 Si/Fe 原子比的增加而降低, 2) 在表 1 中所列的铁硅化物与 SiC 的形成焓 (-71.4kJ/mol Si)^[9] 的差值中, 惟有 $\Delta H_{\text{Fe}_3\text{Si}} - \Delta H_{\text{SiC}}$ 和 $\Delta H_{\text{FeSi}} - \Delta H_{\text{SiC}}$ 两项为负, 但后者的数值非常小,

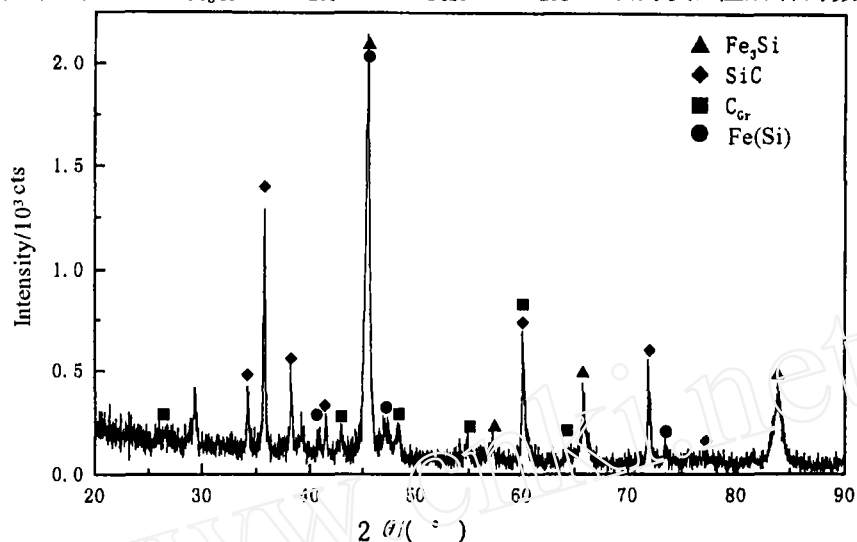


图 2 反应区的 XRD 衍射分析

Fig. 2 XRD pattern of the reaction zone

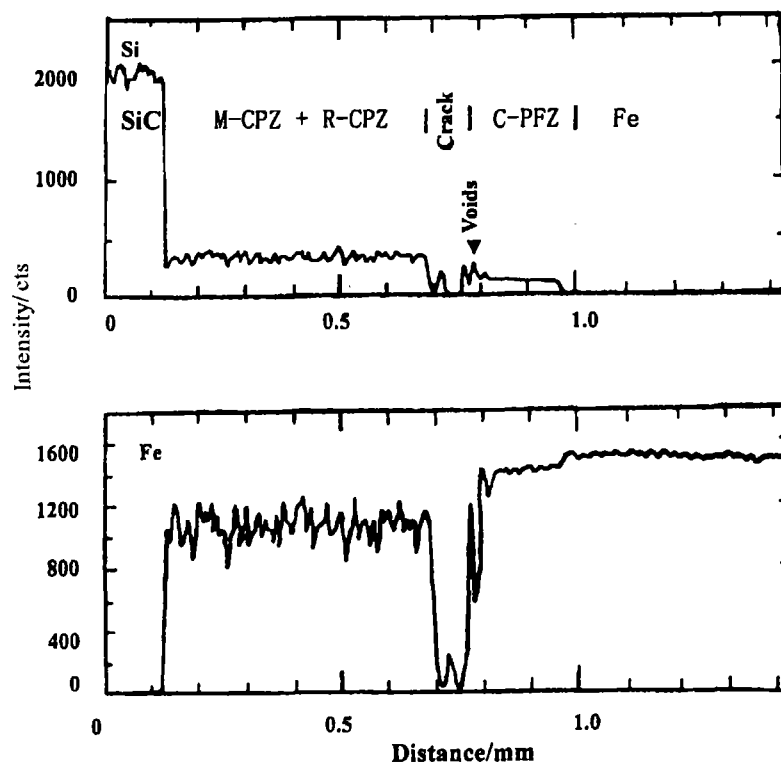


图 3 反应区中 Fe、Si 元素的 EMPA 成分分析

Fig. 3 EMPA concentration profiles of Fe, Si cross the reaction zone

值得注意的是, 在 SiC/Fe 界面固相反应过程中, 除了 SiC 热分解构成反应的阻力, 反应区中

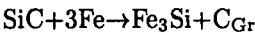
C 沉积物颗粒形成所产生的界面能和弹性应变能也需要补充额外的能量. 所以, 如果 SiC/Fe 界面固相反应形成 FeSi, 将难以提供足以克服反应阻力的驱动力, 反应的热力学条件不具备. 而 SiC/Fe 界面固相反应形成 Fe₃Si 时, 反应需要克服的能垒最小, 反应的热力学条件是完全可以满足的.

表 1 铁硅化物的形成焓 (kJ/mol Si) 及其与 SiC 形成焓的差

Table 1 Formation enthalpies(kJ/mol Si) of the Fe silicides and the differences between the values and that of SiC

Fe silicide	$\Delta H_{298, \text{Fe silicide}}^0$ [8]	$\Delta H_{298, \text{Fe silicide}}^0 - \Delta H_{298, \text{SiC}}^0$
Fe ₃ Si	-94.1	-22.7
Fe ₅ Si ₃	-51.7	19.7
FeSi	-73.9	-2.5
FeSi ₂	-36.5	34.9

综上所述, SiC/Fe 界面固相反应过程如下式所示:



$\Delta G_T^0 = -38220 + 5.64T, \Delta G_{1100^\circ\text{C}}^0 = -31.3\text{kJ/mol}$

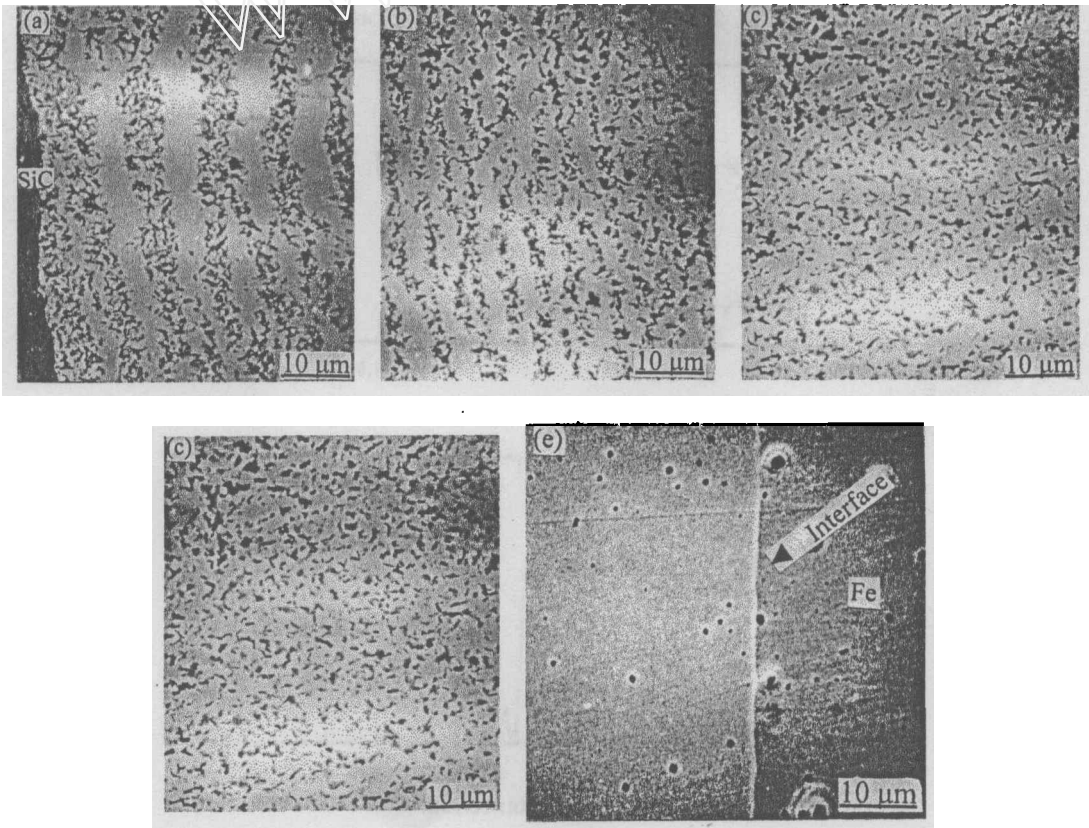


图 4 1100°C×3h 热处理后的反应区形貌

Fig. 4 High magnification views of the reaction zone of the couple annealed at 1100°C for 3h
(a) SiC and M-CPZ; (b) Transition zone from M-CPZ to R-CPZ; (c) R-CPZ; (d) C-PFZ and voids; (e) C-PFZ/Fe interface and Fe

SiC/Fe 界面固相反应属于氧化-还原反应, 这种反应也是陶瓷/金属界面固相反应中最重要的一种类型^[10]. SiC/Fe 界面固相反应形成最稳定的 Fe_3Si 符合反应产物的生成序与稳定序一致的米德洛夫-别托杨规则^[11].

3.2 SiC/Fe 界面固相反应区的显微结构

图 4 为经过 $1100^\circ\text{C} \times 3\text{h}$ 热处理后的 SiC/Fe 界面固相反应区中各微区的特征形貌. SiC 侧反应区中的亮层为单相 Fe_3Si 层, 暗层则是由 Fe_3Si 和 C 沉积物颗粒构成. 在邻近 SiC 的反应区中, 亮层和暗层交替排列或称作含 C 沉积物层 (暗层) 在反应区中周期性分布形成“三明治”状的区域, 称之为调整的碳沉积物区 (modulated carbon precipitation zone, M-CPZ) (图 4(a)). 从 Fe-Si-C 三元相图的等温截面图上可以看出^[12], C 可以与 Fe_3Si 两相共存, 所以, SiC/Fe 界面固相反应区中的 C 沉积物一旦形成, 就会在连续的 Fe_3Si 基体中稳定地存在, 形成 $\text{Fe}_3\text{Si} + \text{C}_{\text{Gr}}$ 混合物层 (如 M-CPZ 中的暗层); SiC 不能与 Fe_3Si 两相共存, 但可与 $\text{Fe}_3\text{Si} + \text{C}_{\text{Gr}}$ 三相共存, 因此, SiC/反应区界面不会是 $\text{SiC}/\text{Fe}_3\text{Si}$, 而只能是 $\text{SiC}/(\text{Fe}_3\text{Si} + \text{C}_{\text{Gr}})$. 这与实验观察到的 SiC 界面前沿总是暗层的实验结果 (图 4(a)) 完全一致.

在远离 SiC 反应界面的 M-CPZ 中, 亮层和暗层的厚度逐渐减小, C 沉积物颗粒正经历聚集长大和重新分布的过程, C 沉积物颗粒的尺寸逐渐增大, 长径比减小, 趋于球化, 且分布更加均匀 (图 4(b)), 直至形成一个 C 沉积物颗粒在 Fe_3Si 基体中完全均匀分布的区域, 称为均匀的碳沉积物区 (random carbon precipitation zone, R-CPZ) (图 4(c)). 这一过程的进行有利于降低 C 沉积物颗粒在 Fe_3Si 基体中总的界面能, 符合能量最低原则, 是可以自发进行的. Fe 侧的反应区中不含有 C 沉积物颗粒, 称为无碳沉积物区 (carbon precipitation free zone, C-PFZ) (图 4(d)). 其中, 临近裂缝约 $30 \sim 40 \mu\text{m}$ 的微小区域 (图 1) 结构疏松, 含有较多的孔隙, 并成列分布. 因为 Fe(Si) 和 Fe 耐蚀性不同, C-PFZ/Fe 界面清晰可辨 (图 4(e)).

反应区中裂缝的形成可能基于下列两点: 1) 存在于 C-PFZ 前沿的空隙造成 C-PFZ/R-CPZ 界面结构疏松, 结合强度极低; 2) 由于 R-CPZ 和 C-PFZ 相组成不同, 热膨胀系数存在差异, 在冷却过程中由此产生的应力集中促进了裂纹的形成与扩展.

3.3 SiC 不连续分解与 SiC/Fe 界面固相反应模型

M-CPZ 是 SiC/Fe 界面固相反应区显微结构的一个重要特征, 但不是所有的 SiC/(过渡)金属界面固相反应都能形成 M-CPZ. Wagner 等^[13]应用 Ostwald 的过饱和理论总结了固相反应形成周期性结构反应区的条件, 将其应用于 SiC/金属界面固相反应过程, 则在其反应区中形成 M-CPZ 必须具备三个条件: 1) 金属原子与 Si 的亲合力大, 与 C 的亲合力小, 以形成稳定的金属硅化物; 2) SiC 反应界面上金属原子的浓度足够高, 以使 SiC 分解; 3) C 在金属硅化物中的溶解度低. 显然, SiC 与过渡金属中的碳化物形成元素 (如 Mo、Nb、Ti、Cr) 反应时不可能形成 M-CPZ. 因为 Fe_3Si 为稳定化合物, 而 Fe 的碳化物为不稳定化合物 (如 $\Delta H_{\text{Fe}_3\text{C}} = 25.2 \text{ kJ/mol}$)^[8], 所以 Fe 与 Si 的亲合力大大高于其与 C 的亲合力. 由于 Si 为强石墨化元素, 随 Si 含量的增加, Fe 中的 C 含量降低, 在 Si 含量大于 15at% 的铁固溶体和所有的铁硅化物中 C 的含量极低^[12]. 因此, 对 SiC/Fe 界面固相反应而言, 条件 1)、3) 是满足的.

当 SiC/Fe 界面固相反应发生时, Fe 向 SiC 中扩散, 促使 SiC 分解成 Si、C. Si 原子优先与 Fe 反应形成 Fe_3Si , 同时阻碍 C 向 Fe 中的扩散, 造成 C 在 SiC 反应界面前沿的富积, 形成富碳区, 反过来也增加了 Fe 在该富碳区中的扩散阻力, 造成 SiC 界面前沿的 Fe 含量显著降低, 不再满足条件 2), SiC 分解逐渐停止 (图 5(a)). 此后, 伴随着 Fe 向 SiC 界面的不断扩

散, SiC 界面前沿的 Fe 原子浓度逐渐提高, 在满足了 SiC 分解所需的 Fe 原子浓度后, SiC 分解反应又重新进行. 因此, 在 SiC/Fe 界面固相反应过程中, SiC 分解呈现不连续性, 它

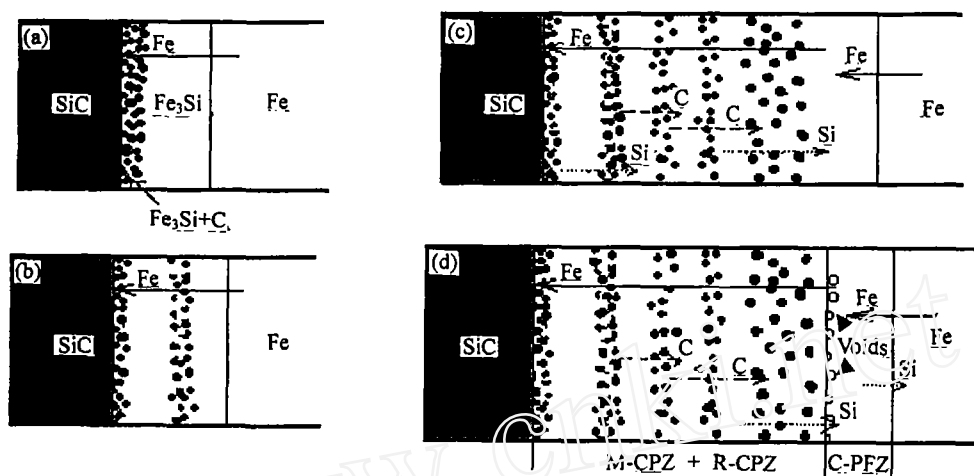


图 5 SiC/Fe 界面固相反应模型示意图

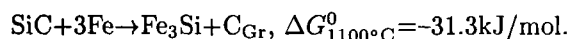
Fig. 5 Model of the solid state reaction between SiC and Fe

造成不含 C 沉积物的铁硅化物层 (亮层) 和富含 C 的铁硅化物 + 碳沉积物层 (暗层) 在反应区中交替排列, 形成 M-CPZ (图 5(b)). 在早期形成的反应区中, 借助于 C 原子的扩散, 铁硅化物层和铁硅化物 + 碳沉积物层的界限变得越来越模糊, 反应区逐渐向 R-CPZ 过渡 (图 5(c)). 在热处理过程中, 位于 Fe 侧的 C-PFZ 中 Fe₃Si 中的 Si 原子向 Fe 中扩散, 同时, 自身的 Si 含量降低, 形成 Fe(Si).

由于 Fe 原子在 Fe₃Si 中的扩散速率远大于 Si 原子在其中的扩散速率以及 Fe 在 Fe(Si) 中的扩散速率 (1100°C 时 Fe、Si 在 Fe₃Si 中的扩散系数为 7×10^{-11} 、 $3 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ ^[14], Fe 在含 18at%Si 的 Fe(Si) 中的扩散系数为 $3 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ ^[15]), 因此, 从 C-PFZ 前沿向 SiC 界面扩散并与之反应而消耗的 Fe 原子的量远大于从 R-CPZ 中扩散至 C-PFZ 中来补充的 Si 原子的量以及从 Fe 中扩散至 C-PFZ 中来补充的 Fe 原子的量. 反应物原子的不平衡扩散就在 C-PFZ 前沿形成孔隙, 这种现象称为 Kirkendall 效应, 该种孔隙也就称为 Kirkendall 孔隙. SiC/Fe 界面固相反应区形貌及反应过程中原子扩散的特征如图 5(d) 所示.

4 结论

1. SiC/Fe 界面固相反应形成 Fe₃Si、Fe(Si) 和石墨态 C 沉积物. Fe₃Si 的形成为该反应提供了足够的热力学驱动力. 反应方程式为:



2. 经 1100°C × 3h 热处理的 SiC/Fe 界面固相反应区由调整的 C 沉积物区 / 均匀的 C 沉积物区 / 无 C 沉积物区 (从 SiC 侧至 Fe 侧) 构成. 因为反应过程中, 反应物原子的不平衡扩散在均匀的 C 沉积物区 / 无 C 沉积物区界面形成一系列几乎与 SiC 界面平行的孔隙.

3. 建立了 SiC/Fe 界面固相反应模型. 在 SiC/Fe 界面固相反应过程中, SiC 分解具有不

连续性, 它是调整 C 沉积物区形成的基本原因。

参考文献

- [1] Chou T C, Joshi A. *Scripta Metall. Trans.*, 1993, **29**: 255-260.
- [2] Warriar S G, Rangaswamy P, Krishnamuthy S. *Mater. Sci. Eng.*, 1999, **259A**: 220-227.
- [3] Okamoto T. *ISIJ Inter.*, 1990, **30**: 1033-1040.
- [4] Pelleg J. *Mater. Sci. Eng.*, 1999, **269A**: 241-255.
- [5] Bartlett A, Evans A G. *Acta Metall. Mater.*, 1993, **141**: 497-504.
- [6] Schneidmiller R, White J. In: Advanced Fibres Reinforced Composites, Proc. Of the 10th National Symp. and Exhibit of the Society of Aerospace Mater. and Eng. San Diego, CA. 1966. E53-62.
- [7] Schiepers R C J, Van Loo Frans J J, With de Cusbertus. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1983, **71**: c284-287.
- [8] Weast R C, Astle M J, Beyer W H. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 69th edition. Boca Raton, FL: CRC Press Inc, 1988-1989.
- [9] Chou T C, Joshi A, Wadsworth J. *J. Van. Sci. Technol.*, 1991, **9A**: 1525-1535.
- [10] Howe J M. *Inter. Mater. Rev.*, 1993, **33**: 233-261.
- [11] 陆佩文主编. 无机材料科学基础. 武汉: 武汉工业大学出版社, 1996. 243-253.
- [12] Schuster J C. *Int. J. Refractory Metal Hand Materials*, 1993-1994, **12**: 173-177.
- [13] Wagner C. *J. Colloid Sci.*, 1950, **5**: 85-97.
- [14] Meher H. *Mater. Trans. JIM*, 1996, **37**: 1259-1280.
- [15] Borg R J, Lai D Y. *J. Appl. Phys.*, 1970, **41**: 5193-5200.

A Model of the Solid State Reaction of SiC/Fe

TANG Wen-Ming¹, ZHENG Zhi-Xiang¹, DING Hou-Fu¹, JIN Zhi-Hao², TANG Tao³

(1. Department of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China; 2. Department of Materials Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China; 3. Department of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: The phase components, microstructure and Fe, Si element distributions of the reaction zone of the solid state reaction of SiC/Fe were studied by employing XRD, EPMA and SEM, etc. The reaction products of Fe₃Si, Fe(Si) and graphitic carbon precipitates were generated. The reaction zone is composed of the band structure, i.e. the modulated carbon precipitation zone (M-CPZ)/ the random carbon precipitation zone (R-CPZ)/the carbon precipitation free zone (C-PFZ) from the SiC terminal to the Fe terminal, when the couple annealed at 1100°C for 3h. A model was established to explain the mechanism of SiC/Fe solid state reaction. During the reaction, the decomposition of SiC is discontinuous, which results in the formation of the M-CPZ of the reaction.

Key words solid state reaction; decomposition of SiC; solid state diffusion