

文章编号: 1000-3851(2003) 03-0085-04

# 活性金属 / 陶瓷粘着功

陈 建<sup>1</sup>, 顾明元<sup>1</sup>, 潘复生<sup>2</sup>

(1. 上海交通大学 金属基复合材料国家重点实验室, 上海 200030; 2. 重庆大学 材料科学与工程学院, 重庆 400044)

**摘 要:** 把金属/陶瓷界面反应处理成表面相之间的反应, 运用表面热力学基本原理研究了活性金属/陶瓷体系的粘着功。提出了一个活性体系的粘着功计算方法, 并和文献实验结果进行了验证。研究表明, 活性体系的最终粘着功由两部分组成: 一部分是每单位面积的金属/陶瓷表面相之间反应自由能的变化, 另一部分是陶瓷或固相产物与基体金属的粘着功。界面反应越剧烈, 固相产物与金属粘着功越大, 则活性体系最终粘着功越大, 这就为改善金属/陶瓷润湿性和粘着功提供了理论依据。

**关键词:** 粘着功; 界面反应; 反应强度; 固相产物

中图分类号: TB331 文献标识码: A

## WORK OF ADHESION FOR REACTIVE METAL/ CERAMIC SYSTEMS

CHEN Jian<sup>1</sup>, GU Mingyuan<sup>1</sup>, PAN Fusheng<sup>2</sup>

(1. State Key Laboratory of MMCs, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030, China;

2. College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

**Abstract:** The work of adhesion for reactive metal/ ceramic systems was investigated on the basis of a detailed description of the surface thermodynamics. A method to estimate the work of adhesion was developed. The calculated results from the method are approximately in agreement with experimental values. The results show that the work of adhesion depends on both the reactivity in a system and the detailed chemistry and structure of the reaction products.

**Key words:** work of adhesion; interfacial reaction; reactivity; reaction products

金属/陶瓷的润湿和粘着状况对于金属与陶瓷的结合、复合材料的制备、涂层材料的开发等都很重要。金属/陶瓷粘着功是衡量金属/陶瓷界面结合强度最重要的参数之一。目前大多数金属/陶瓷粘着功模型都是针对非活性系统提出的。如 McDonald<sup>[1]</sup>认为在金属(M)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系统中, 于界面上约 1/3 的位置存在 M-O<sup>2-</sup>的化学相互作用。因此提出如下模型:

$$W = - a G_F^0 + b \quad (a, b > 0) \quad (1)$$

这就解释了在实验中经常观察到的金属/氧化物陶瓷体系的粘着功随金属氧化物的标准形成自由能 ( $G_F^0$ ) 的增负而增加的现象。但他们认为式中的 b 在不同的体系中是大致相同的, 这一点在后来的实验中未被证实。Chatain 等人<sup>[2]</sup>则认为在更一般的

M/MeO<sub>n</sub> 系统中, 除了 M-O<sup>2-</sup>的相互作用外, 同时还应考虑 M-Me 的相互作用, 故

$$W_{M/MeO_n} = - c K_M^{-1} [ \overline{H_O} + 1/n \overline{H_{Me}} ] \quad (2)$$

式中, n 为氧化物陶瓷 (MeO<sub>n</sub>) 中氧和金属的化学比;  $\overline{H_O}$  和  $\overline{H_{Me}}$  分别是 MeO<sub>n</sub> 中的 O 和 Me 在无限稀溶液 (M) 中的偏摩尔溶解焓; K<sub>M</sub> 是溶液 M 的表面原子平均摩尔表面积; c 为取决于氧化物性陶瓷质的一个经验常数, 一般取值 0.21 ± 10%。

然而, 对于界面反应形成新固相产物的活性金属/陶瓷系统而言, 目前还没有理论模型可以定量计算粘着功, 而且对于这种体系粘着功的决定性因素, 国际上也存在很大的争议。如 Aksay 等人<sup>[3]</sup>认为界面反应越剧烈, 活性体系粘着功值越大。Kritsalis 等人<sup>[4]</sup>则认为最终粘着功值与界面反应程度无关, 而

是取决于界面反应形成的固相产物的性质, 最终的粘着功是固相产物与基体金属的粘着功。另外, 即使在非活性金属/陶瓷系统中, 也发生一些氧化物陶瓷在金属中的溶解, 在界面存在局部化学结合, 如式(1)和(2)所示的非活性金属/陶瓷体系。因此, 本文中提出了一个活性金属/陶瓷粘着功计算方法, 不但可以定量计算粘着功, 解决关于活性体系粘着功影响因素的争议, 而且对于在界面存在局部化学结合的非活性体系也是适用的。

## 1 粘着功公式的推导

在热力学非平衡条件下, 金属溶体 M 中的活性元素(Re)和陶瓷(MeX<sub>a</sub>)中的非金属组元(X = O, N 或 C 等)按下式反应:



a 分别是固相产物和陶瓷中的化学计量数。

根据物理化学基本原理, 反应式(3)的吉布斯能变化  $G^{\text{bulk}}$  可表示为

$$G^{\text{bulk}} = G^0(\text{ReX}) - \frac{1}{a} G^0(\text{MeX}_a) + \frac{1}{a} RT \ln x_{\text{Me}} - RT \ln x_{\text{Re}} + \frac{1}{a} \overline{H}_{\text{Me}} - \overline{H}_{\text{Re}} \quad (4)$$

式中:  $G^0(\text{ReX})$ 、 $G^0(\text{MeX}_a)$  分别是固相产物和陶瓷的标准形成自由能;  $x_{\text{Re}}$ 、 $x_{\text{Me}}$  分别是 Re 和 Me 在液态金属 M 中的摩尔分数;  $\overline{H}_{\text{Me}}$ 、 $\overline{H}_{\text{Re}}$  分别是 Me 和 Re 在 M 中的偏摩尔溶解焓。

然而上述  $G^{\text{bulk}}$  是针对体相之间的反应自由能变化。金属/陶瓷界面反应首先是金属表面相和陶瓷表面相之间的反应, 固/液界面能的降低正是由于这种表面相之间的反应造成的。表面相中的分子和处于体相内的分子, 无论是组成、结构、能量状态或受力状况等诸方面都是有差别的, 其中最主要的差别是表面相中的分子和体相内的分子能量及结构状态是不相同的。考虑到表面相和体相的结构和能量的差异, 直接引起固/液界面能降低的金属/陶瓷界面反应自由能变化( $G^{\text{inter}}$ )与体相之间反应自由能变化是不同的, 但同时二者又是紧密相关的<sup>[5]</sup>, 即

$$G^{\text{inter}} = 0.24 G^{\text{bulk}} \quad (5)$$

当界面反应形成一个连续的固相产物层, 即原来的陶瓷/金属界面完全被固相产物/金属界面取代时, 界面反应引起的固/液界面能变化( $G_r$ )为单位

面积的界面反应自由能变化

$$G_r = \frac{G^{\text{inter}}}{K_{\text{sl}}} = \frac{0.24 G^{\text{bulk}}}{K_{\text{sl}}} \quad (6)$$

其中,  $K_{\text{sl}}$ ——固/液界面原子的平均摩尔界面面积, 可用下式计算<sup>[1]</sup>:

$$K_{\text{sl}} = 1.091 N_0^{1/3} V_A^{2/3} \quad (7)$$

其中,  $V_A$ ——活性元素的摩尔体积;  $N_0$ ——为阿弗伽得罗常数。

根据粘着功的定义, 当陶瓷/金属界面完全被固相产物/金属界面取代时, 每单位面积的金属与固相产物相互作用引起的自由能变化

$$G_w = W_a^{\text{M/ReX}} - W_a^{\text{M/MeX}_a} \quad (8)$$

式中:  $W_a^{\text{M/MeX}_a}$ ——在不存在任何界面反应情况下金属与陶瓷的粘着功;  $W_a^{\text{M/ReX}}$ ——固相产物与金属的粘着功。

因此, 界面反应引起的活性体系粘着功变化可表示为

$$W = -G_r + G_w \quad (9)$$

根据式(8)和(9), 界面反应后活性系统的最终粘着功(W)可表示为

$$W = W_a^{\text{M/MeX}_a} + W = -G_r + W_a^{\text{M/ReX}} \quad (10)$$

## 2 分析与讨论

根据式(10)就可以计算活性金属/陶瓷体系的粘着功, 为此我们计算了十多个活性体系的最终粘着功( $W_{\text{cal}}$ ), 并与文献实验结果( $W_{\text{exp}}$ )进行了比较, 如图1所示。从图中可以看出, 计算值与实验值较好地吻合。

从式(10)可以看出, 活性体系的最终粘着功取决于界面反应自由能变化和固相产物/金属粘着功, 界面反应越剧烈, 固相产物/金属粘着功越大, 则最终粘着功越大。图1的结果说明了这一点, 下面进行具体的分析。

根据式(9), 界面反应引起的粘着功变化由两部分组成: 界面反应自由能变化导致的粘着功变化( $G_r$ )和固相产物/金属相互作用引起的粘着功变化( $G_w$ )。因此, 根据固相产物和陶瓷标准形成自由能的相对大小可以将图1中的活性体系分为两类:

$$(1) \quad G^0(\text{ReX}) < \frac{1}{a} G^0(\text{MeX}_a)$$

即当固相产物比陶瓷稳定时, 根据式(4)和式(6),  $G_r$  总是一负值, 由式(9)可知对这类活性系统, 负的  $G_r$  值总是引起最终粘着功的增加。然而

图 1 粘着功计算值与实验值比较<sup>[5,6]</sup>Fig. 1 Comparison between experimental and calculated values of work of adhesion<sup>[5,6]</sup>

$G_w$  的贡献并不一定导致最终粘着功的增大, 这取决于固相产物的性质。

$$A: W_a^{M/ReX} > W_a^{M/MeX_a}$$

Naidich 研究<sup>[7]</sup>表明: 陶瓷的金属性能增加金属/陶瓷的粘着功, 即陶瓷的金属性越强, 金属/陶瓷的粘着功越大。当固相产物是一种具有金属性的化合物时, 这种固相产物/金属的粘着功大于相应的金属/陶瓷的粘着功, 根据式(8)和式(9), 此时正的  $G_w$  值引起活性体系粘着功的增大。如图 1 中的 Cu-3O/ $Al_2O_3$ , Cu-12.6Ti/C, Si/C, Al/C 和 AgCu-5Ti/SiC 体系, 负的  $G_r$  和正的  $G_w$  共同作用引起活性体系粘着功的剧烈增加。

$$B: W_a^{M/ReX} < W_a^{M/MeX_a}$$

当固相产物是一种共价键型化合物如  $Al_2O_3$  和 AlN 时, 这种共价键型化合物/金属的相互作用主要是物理作用, 这种弱的物理作用比起其他的化学作用来说是可以忽略的, 同时由于在不存在任何界面反应情况下金属与陶瓷的粘着功也较小, 这二者的差别是可以忽略的。即  $G_w$  能被近似地认为是 0, 结合式(8)和式(9), 可将式(10)简化为

$$W = W_a^{M/MeX_a} + W = - G_r + W_a^{M/MeX_a} \quad (11)$$

从上式可以看出, 当固相产物为共价键型化合物时, 界面反应自由能变化是决定体系粘着功的关键因素:  $G_r$  越负, 即界面反应越剧烈, 粘着功越大。如图 1 的 Al/CaO, Al/SiO<sub>2</sub> 和 Al/BN 三个体系中, Al/BN 体系的粘着功最高是由于它的  $G_r$  值最负

(-956 N/m)。在 Al/CaO 体系中, 由于  $G_r$  的贡献大小, 它的粘着功值几乎等于 Al/ $Al_2O_3$  体系的粘着功。

对比式(1)和式(11)

$$G_r = a G_F^0 \quad (12a)$$

$$b = W_a^{M/MeX_a} \quad (12b)$$

根据上述分析, 只有当固相产物或陶瓷为共价键型化合物时, 在不同体系中式(1)中的  $b$  才能大致看成一个常数。然而, 当固相产物或陶瓷不是共价键型化合物时, 不同体系的  $b$  值差别可能是很大的, 这取决于固相化合物的金属性强弱, 如式(10)所示。

$$(2) \quad G^0(ReX) = \frac{1}{a} G^0(MeX_a)$$

在这种情况下, 由于固相产物不如陶瓷稳定, 根据式(4)在一般情况下界面反应将不会进行。除非陶瓷金属(Me)的偏摩尔溶解焓是一个很负的负值, 界面反应才会进行, 但反应不剧烈。

当仅发生陶瓷金属在基体金属中的溶解, 固/液界面处并无新的固态产物相生成, 陶瓷的表面成分不发生变化时, 即  $W_a^{M/MeX_a}$  不变, 此时的粘着功可用式(11)计算。忽略在不存在任何界面反应情况下金属与陶瓷的粘着功, 式(11)可简化为

$$W = - G_r = - \frac{0.24 G^{bulk}}{K_{sl}} \quad (13)$$

对比式(2)和式(13)

$$G^{bulk} = \left[ \frac{1}{H_o} + \frac{1}{n H_{Me}} \right] \quad (14a)$$

$$c = 0.24 \quad (14b)$$

Kritsalis 的研究表明<sup>[4]</sup>对于半金属性的  $Ti_2O_3$ /金属体系根据式(2)得到的粘着功计算值和实验值差异高达  $1515 \text{ mJ/m}^2$ 。从式(13)的推导过程可以看出, 只有当陶瓷为共价键型化合物时, 才可以忽略较小的  $W_a^{M/MeX_a}$ 。但当陶瓷为金属性化合物如  $Ti_2O_3$  时, 由于  $W_a^{M/MeX_a}$  值较高, 是不能忽略的, 最终粘着功应用式(11)计算。Chatain<sup>[2]</sup>通过对实验结果的回归分析认为  $c$  取值为 0.21 左右, 与我们的理论取值 0.24 相差不大。

当界面反应形成新的固相产物时, 这类体系界面反应的发生是由于较负的偏摩尔溶解焓, 界面反应自由能变化很小, 相对金属与固相产物相互作用引起的自由能变化来说是可以忽略的, 式(10)可简化为

$$W = W_a^{M/ReX} \quad (15)$$

此时, 最终粘着功不取决于界面反应强度, 而是

决定于界面产物的性质。即界面产物与金属的粘着功越大,活性体系的最终粘着功越大。如图 1 中的 Al/SiC, Fe/SiC 和 Cu-20Ti/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 体系,最终粘着功几乎等于固相产物/金属粘着功。这也解释了 Naidich<sup>[7]</sup> 观察到的相同金属在 4 种不同氧化物基底上的接触角几乎相等,粘着功相差不到 2% 的实验结果。基于同样的原因, Eustathopoulos<sup>[8]</sup> 的结果表明在 1473 K 下 CuPd-15Ti 在三种氧化物上的粘着功相等。

### 3 结 论

提出了一个计算活性金属/陶瓷体系粘着功的方法,并用文献实验结果进行了验证。活性体系的最终粘着功由两部分组成:一是界面反应自由能变化引起的粘着功变化,二是固相产物/金属粘着功。

当固相产物为比陶瓷更稳定的共价键型化合物时,活性体系粘着功主要取决于界面反应自由能变化,界面反应越剧烈,粘着功越高。相反,固相产物为不如陶瓷稳定的金属性化合物时,活性体系粘着功主要取决于固相产物与金属粘着功。固相产物与金属粘着功越大,则活性体系最终粘着功越高。

致 谢: 感谢国家自然科学基金委员会对本课题的资助。

### 参考文献:

- [1] McDonald J E, Eberhart J G. Adhesion in aluminum oxide-metal systems [J]. Trans Metall Soc, AIME, 1965, 233: 512-517.
- [2] Laurent V, Chatain D, Eustathopoulos N. Wettability of SiO<sub>2</sub> and oxidized SiC by aluminum [J]. Mater Sci and Eng, 1991, A 135: 89- 94.
- [3] Aksay I A, Hoge C E, Pask J A. Wetting under chemical equilibrium and nonequilibrium conditions [J]. The Journal of Physical Chemistry, 1974, 78(12): 1178- 1183.
- [4] Kritsalis P, Drevet B, Valignat N, Eustathopoulos N. Wetting transitions in reactive metal/oxide systems [J]. Scripta Metall Mater, 1994, 30(9): 1127- 1132.
- [5] 陈 建. 金属/陶瓷润湿性研究 [D]. 重庆大学, 1999. 12.
- [6] Meier A, Chidambaram P R, Edwards G R. Generation of isothermal spreading data and interfacial energy data for liquid reactive metals on ceramic substrate: The copper-titanium/ alumina system [J]. J Mater Sci, 1995, 30: 3791- 3798.
- [7] Naidich J V, Chuvashov J N. Wettability and contact interaction of gallium-containing melts with non-metallic solids [J]. J Mater Sci, 1983, 18(7-9): 2071- 2080.
- [8] Espie L, Drevet B, Eustathopoulos N. Experimental study of the influence of interfacial energies and reactivity on wetting in metal/oxide systems [J]. Metallurgical and materials transactions A, 1994, 25A: 599- 605.