第 12 卷 第 1 期 复 合 材 料 学 报 Vol. 12 No. 1
1995 年 2 月 ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA Feb. 1995

金属间化合物基复合材料的界面反应
——热力学计算预测

司为民 郑灵仪 李鹏兴 吴人洁
(上海交通大学材料科学系复合材料研究所,上海 200030)

摘 要 采用热力学基本原理,在已有假设和两个模型基础上,编制了一套通用的计算程序。系统研究了五种金属间化合物:Ti_3Al、TiAl、FeAl、NiAl 和 $NbAl_3$,和十种陶瓷材料:B_4C、SiC、TiC;TiB、TiB_2、AlB_{12};TiN、AlN;SiO_2、Al_2O_3 的化学反应性。从而对于上述金属间化合物基体,初步确认了合适的增强剂材料。

关键词 复合材料,金属间化合物基体,陶瓷增强剂,界面反应,热力学计算

1 引 言

有序金属间化合物是一种新型金属基高温材料,由于具有低密度、高熔点、良好的高温性能和抗氧化性等优点,被认为是一种有希望的取代高温合金的新一代高温结构材料[1,2]。目前,研究较多的有 Ti_3Al、TiAl、Ni_3Al、NiAl 和 FeAl 等[3]。在这些金属间化合物中加入高强度、高模量和低密度的纤维,可以弥补蠕变强度之不足。另外,通过设计增强剂/基体的界面强度,类似于陶瓷复合材料,提高材料的室温韧性。因此,金属间化合物基复合材料(intermetallics matrix composites, 简写为 IMCs)是一种较为理想的高温结构材料。

对于某一确定的金属间化合物基体,选择增强剂乃至涂层材料的重要因素是考虑其化学稳定性。根据热力学计算,预测增强剂-基体体系的化学反应性,可以缩小增强剂选择范围,从而减少大量实验工作,同时,热力学预测,也可以改进合金组份和工艺参数,从而为降低乃至抑制界面反应提供理论依据。

Misra[4]对于 Fe-40Al 基体,采用热力学计算确定了几种相容的增强剂材料,并为此建立了一些基本模型和假设。Meschter[5]借助于 SOLGIMIX 相图计算程序和 FACT 提供的热力学参数,计算了 Mo-Si-C 等三元系的高温等温截面,从而估算了 $MoSi_2$ 与几种陶瓷材料的化学反应性。Wiedemeir[6]研究了 Si_3N_4 与几种陶瓷的化学稳定性和界面反应。但是,这些研究结果均是针对某一特定基体或体系进行的热力学分析,对于众多的 IMCs 中不同增强剂-基体的组合,尚无比较完整的分析。

由于 IMCs 中增强剂与基体存在不同组合,可能产生的化学反应又不止一种,因此,计算量是十分庞大的。本文是根据基本热力学原理进行假设,并建立了两个模型,从而简化计算量,并编制了一套通用计算程序来完成计算工作。研究五种金属间化合物 Ti_3Al、TiAl、FeAl、NiAl

本文于 1993 年 9 月 17 日收到修改稿,1992 年 12 月 30 日收到初稿。国家自然科学基金重大项目资助课题

和 $NbAl_3$,和十种陶瓷材料:B_4C、SiC、TiC;TiB_2、TiB、AlB_{12};TiN、AlN;SiO_2、Al_2O_3 的化学相容性,初步确认了对于某种金属间化合物基体,哪些增强剂不会发生反应,哪些会发生反应以及反应的程度,从而达到初步筛选增强剂和涂层材料的目的。

2 基本原理

2.1 热力学原理

判断复合材料中两组无(增强剂/基体)之间在一定温度、一定环境下是否发生化学反应以及化学反应程度,选用了最小自由焓原理为基本判据,即在恒温、恒压条件下,封闭体系中过程自发进行的方向,是使其自由焓降低($dG<0$)的方向。将这个原理应用于化学反应方程中,得到进一步判据。设在一个恒温、恒压的封闭体系中有下列化学反应:

$$fF + hH = mM + nN \tag{1}$$

发生一个单位反应时,体系自由焓变 ΔG:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT\ln J_a = -RT\ln K_a + RT\ln J_a = RT\ln(J_a/K_a) \tag{2}$$

式中　$\Delta G^\circ = \sum \gamma_i G_i^\circ$　为反应的标准自由焓变;$J_a = \pi a_i^{\gamma_i}$ 为反应的活度熵;

K_a:反应的平衡常数;a_i:活度;γ_i 分子式系数;G_i°:各组元的标准自由焓。

显然,如果反应(1)能正向进行,ΔG 应小于零,即 $J_a<K_a$。这与以往判断一个反应是否进行只判断 ΔG° 是否小于零相比要进了一步,因为 $\Delta G^\circ<0$,仍可能 $\Delta G>0$,反应同样不能正向进行。

2.2 模型建立

计算基体 A、B 和增强剂 C、D 之间可能发生的各种化学反应时,由于基体元素 A、B 与增强剂元素 C、D 之间可能生成两元甚至多元化合物,而且有许多种类,因此,假设只考虑生成两元反应产物。这主要是由于多元化合物的热力学数据无法查询,在此基础上,为简化计算,建立了两个基本模型[4]。

(1) 稳定产物模型

对于基体元素 A、B 与增强剂 C、D 之间两两可能生成的某种化合物,可以从二元相图中查找。例如,基体 FeAl 和增强剂 TiB_2 之间的反应,为了得到可能的反应产物,分别查找了四个二元相图:Fe-Ti、Fe-B、Al-Ti、Al-B[7],从这些相图得知可能的反应产物有:Fe_2Ti、FeTi、Fe_2B、FeB;Ti_3Al、TiAl、$TiAl_3$;AlB_2、AlB_{12},在这些可能的产物中,最终最稳定的含 Ti 的产物应该只有一种,含 B 的产物也只有一种。根据文献[4]的方法,以 TiB_2/FeAl 为例,含 Ti 的稳定产物为 AlTi,含 B 的稳定产物为 FeB。

对于某一确定的 IMCs 体系,判断出稳定产物后,可以大大减少要考虑的化学方程式的数量。因为产物的范围大大缩小了。

(2) 可能反应模型

根据基体 A、B 与增强剂 C、D 之间可能的化学反应进行分类建立了三种可能的反应模型。

① 基体的一个元素与增强剂发生置换反应。

$$\text{Ex. } \underline{A} + CD \longrightarrow AC + D \tag{A}$$

这类反应中假设基体元素 A 以外的其它物质的活度为 1(单位活度)。例如:

$$4\underline{Fe} + B_4C = 4FeB + C \tag{3}$$

$J = 853.7152$, $K = 6.11065E + 07$, $\Delta G = -46.14701$ kcal

反应式(3)的计算结果表明,在 1300K 温度时,FeAl 与 B_4C 之间会发生化学反应。

② 基体的一个元素(或两个元素)与增强剂反应,生成两种化合物。

$$\text{Ex. } 2\underline{A} + CD \longrightarrow AC + AD \tag{B_1}$$

$$\underline{A} + \underline{B} + CD \longrightarrow AC + BD \tag{B_2}$$

对于这种情况的处理方法与①类似,究竟发生 B_1、B_2 何种反应,则要由 AC、AD、BD 中哪些是稳定产物而定,例如:

$$8\underline{Ti} + 3SiC = Ti_5Si_3 + 3TiC \tag{4}$$

$J = 2.325681E + 07$, $K = 4.304643E + 36$, $\Delta G = -217.124$ kcal

$$5Ti + 4Al + 3SiO_2 = Ti_5Si_3 + 2Al_2O_3 \tag{5}$$

$J = 3.388738E + 10$, $K = 1.701412E + 38$, $\Delta G = -284.497$ kcal

③ 反应物溶解于增强剂中或增强剂的元素溶解于基体。

考虑这种类型是对①②类型的补充。例如在反应式(A)中,设 $a_{AC} = a_D = 1$,这样计算得到的 J 值是 $(J)_{max}$,若 $(J)_{max} > K$,并不意味反应一定不能正向进行。在实际反应中,如 A + CD ⟶ AC + D,若 AC 溶解于 CD 中,D 溶解于基体中,显然 a_{AC}、a_D 值小于 1。所以,实际活度商 J 要小于 $(J)_{max}$。处理方法是假设反应产物中只有一种物质,如 AC,是非单位活度($a_{AC} < 1$),而由 $J_{eq} = K$ 计算得到这种物质的平衡活度 $[a_{AC}]_{eq}$,若这个平衡活度 $[a_{AC}]_{eq}$ 较大(如大于 10^{-3}),则说明 AC 可能较多地溶解于增强剂 CD 中,即 AB 与 CD 会发生化学反应,如果 $[a_{AC}]_{eq}$ 远小于 10^{-3},则认为不起化学反应,而 $[a_{AC}]_{eq}$ 处于 10^{-3} 附近,则认为介于反应与不反应之间情形(borderline situation)。

以下方程式为三种不同情形的反应:

$$\underline{Al} + 3TiB_2 = AlTi_3 + 6B \tag{6}$$

$J = 259.7403$, $K = 3.121379 \times 10^{-28}$, $\Delta G = 163.002$ kcal

$(a_{Ti_3Al})_{eq} = 1.201731 \times 10^{-30}$, $(a_B)_{eq} = 1.031101 \times 10^{-5}$

$$\underline{Fe} + SiC = \underline{FeSi} + \underline{C} \tag{7}$$

$J = 5.405406$, $K = 0.1904969$, $\Delta G = 4.268$ kcal

$(a_{FeSi})_{eq} = (a_C)_{eq} = 3.524193 \times 10^{-2}$

$$\underline{Al} + TiN = \underline{Al}N + \underline{Ti} \tag{8}$$

$J = 14.92537$, $K = 2.710594 \times 10^{-2}$, $\Delta G = 9.286999$ kcal

$(a_{AlN})_{eq} = 1.816098 \times 10^{-3}$

3 计算过程

3.1 基体和增强剂的确定

本文考虑的金属间化合物有 Ti_3Al、TiAl、FeAl、NiAl 和 $NbAl_3$,其中 $NbAl_3$ 为预期使用于 1500K 温度的一种金属间化合物。

选用的增强剂主要为陶瓷材料,列于表 1 中,采用这些材料主要是出于对其高熔点和化学惰性的考虑。

表 1　本文考虑的陶瓷增强剂材料

carbides	borides	oxides	nitrides
B_4C	TiB_2	Al_2O_3	TiN
SiC	TiB	SiO_2	AlN
TiC	AlB_{12}		

3.2　热力学数据的收集

热力学数据包括基体、增强剂和可能产物的标准自由焓,以及基体中组元的活度值。

(1) 标准自由焓

本文统一计算的是 IMCs 中,在 1300K 时,各种基体和增强剂体系的化学反应性。

各种可能物质在 1300K 的标准自由焓 G 值,可由手册[8]查到,若未查到,可由如下的方法进行估算。

设一摩尔长程有序合金 A_xB_y,近似将其视为是由 x 摩尔 A 和 y 摩尔 B 组成的二元系,于是 A_xB_y 的自由焓可表达为[9]

$$G = x\overline{G}_A + y\overline{G}_B \tag{9}$$

式中　$\overline{G}_i = G_i^\circ + RT\ln a_i (i = A, B)$,$G_i^\circ$为处于标准态 i 物质的偏摩尔自由焓。

当以 T 温度时的纯物质为标准态时,则 $G_i^\circ = G_i^\circ$(纯态),这可以从手册中查到。因此,只要知道 A_xB_y 中 A、B 组元的标准自由焓和活度值,即可计算出 A_xB_y 的自由焓 G,反之也可以从自由焓计算出活度值。

(2) 活度值

关于金属间化合物中组元的活度值的数据不多,文献[10]对这些数据进行了小结,并通过一定的近似计算,获得了 Ti_3Al、TiAl、NiAl、FeAl 和 $NbAl_3$ 中组元在 1300K 时的活度值,列于表 2。

表 2　几种金属间化合物组元的活度(T=1300K)

intermetallic compound	a_{Me}	a_{Al}
Ti_3Al	0.580	1.185×10^{-3}
FeAl	0.185	0.067
NiAl	0.012	3.85×10^{-3}
$NbAl_3$	0.235	0028
TiAl	0.0785	0.033

3.3　程序设计

本文以 IBM-PC BASIC 的随机文件为基础[11],进行计算程序的编写。整个软件包括相辅相承的三个程序:GOM2、GOM20 和 GOM21。GOM2 是收集和检查标准自由焓的基本数据库,自由焓值储存于随机文件 GDATA 中,供后面的程序调用。GOM20 是判断最稳定产物的程序。GOM21 是计算判断某种基体与增强剂是否发生化学反应的程序。

4　计算结果与讨论

4.1　稳定产物

通过对程序 GOM20 运行结果的分析,得到 1300K 时各种基体与增强剂 CD 中元素 C 或

D 作用的稳定产物，如表 3 所示。

表 3 几种基体中不同元素的可能稳定产物

element \ matrix	Ti_3Al	TiAl	FeAl	NiAl	$NbAl_3$
C	TiC	TiC	Al_4C_3	/	Nb_2C
N	TiN	TiN	AlN	AlN	NbN
O	Al_2O_3	Al_2O_3	Al_2O_3	Al_2O_3	Al_2O_3
Si	Ti_5Si_3	Ti_5Si_3	Fe_2Si	NiSi	Nb_5Si_3
B	TiB	TiB_2	FeB	NiB	NbB_2
Ti	Ti_3Al	TiAl	Ti_3Al	Ti_3Al	TiAl
Al	Ti_3Al	TiAl	FeAl	NiAl	Nb_2Al

在表 3 中，有些栏目空白，是由于缺乏相应产物的热力学数据，如标准自由焓。

4.2 体系中的化学反应性

程序 GOM21 的结果显示了所有反应与不反应体系。如表 4 所示，考虑温度为 1300K，其中√表示发生反应，×表示不发生反应，* 则表示处于临界状态。这三种反应情形分别对应于反应型、不反应不溶解型和不反应但溶解型界面[12]。

表 4 各种基体-增强剂组合的化学反应性

ceramics \ matrix	Ti_3Al	TiAl	FeAl	NiAl	$NbAl_3$
B_4C	√	√	√	√	√
TiC	×	×	×	×	√
SiC	√	√	√	√	√
TiB_2	√	×	*	×	×
TiB	√	√	×	×	*
AlB_{12}	√	√	√	√	√
TiN	×	*	*	×	×
AlN	√	√	×	×	√
SiO_2	√	√	√	√	√
Al_2O_3	√	*	×	×	×

4.3 分析与讨论

这里以 Ti_3Al 合金与各种增强剂的化学反应性为例，其它基体的情况类似。

表 5 中列出了发生 **2.2** 中①②类反应的增强剂，并列出了可能的方程式，表 6 列出了③类反应的增强剂及相应的方程式和平衡活度。

对于 Ti_3Al 基体，表 5 中所列的增强剂，如 B_4C、SiC、SiO_2、AlB_{12}、TiB_2、AlN 等是会与基体发生反应的。表 6 中所列的增强剂，对于 TiB、Al_2O_3，其可能反应产物的平衡活度在 10^{-2}左右，被认为是会发生反应，而 TiC、TiN，可能反应产物的平衡活度均远小于 10^{-3}，因此，被认为是不发生化学反应、稳定的。

从表 6 可以看出，在那些不发生化学反应的体系中，增强剂即是增强剂中某种组元在基体中的稳定产物。如在 Ti_3Al 基体中，与 Ti_3Al 不反应的增强剂是 TiC 和 TiN，而 TiC 和 TiN 正是在 Ti_3Al 中含 C、N 的最稳定产物，如表 3 所示，即使是 Al_2O_3 和 TiB，其可能反应产物的平

衡活度也是比较小的(10^{-2})。

表 5　发生①②类反应的增强剂及相应的反应方程式

ceramic materials	chemical reaction
B_4C	$5\,\underline{Ti}+B_4C=4TiB+TiC$
SiC	$8\,\underline{Ti}+3SiC=Ti_5Si_3+3TiC$
SiO_2	$4\,\underline{Al}+5\,\underline{Ti}+3SiO_2=Ti_5SiO_3+2Al_2O_3$
TiB_2	$\underline{Ti}+TiB_2=2TiB$
AiB_{12}	$15\,\underline{Ti}+AlB_{12}=12TiB+Ti_3Al$
	$12\,\underline{Ti}+AlB_{12}=12TiB+Al$
AlN	$4\,\underline{Ti}+AlN=TiN+Ti_3Al$
	$\underline{Ti}+AlN=TiN+Al$

表 6　发生③类反应的增强剂及相应反应方程式

ceramic materials	chemical reaction and equilibrium activity
TiB	$2\,\underline{Ti}+\underline{Al}+2TiB=\underline{TiB_2}+\underline{Ti3Al}$
	$a_{TiB_2}=1.07\times10^{-2}$
Al_2O_3	$15\,\underline{Ti}+2Al_2O_3=3\,\underline{TiO_2}+4\,\underline{Ti_3Al}$
	$a_{TiO_2}=2.04\times10^{-2}$
TiC	$2\,\underline{Ti}+\underline{Al}+TiC=\underline{Ti_3Al}+\underline{C}$
	$a_{Ti_2Al}=2.59\times10^{-7}$, $a_C=2.59\times10^{-7}$
TiN	$3\,\underline{Al}+\underline{Ti}+2TiN=\underline{Ti_3Al}+\underline{2AlN}$
	$a_{Ti_2Al}=3.07\times10^{-9}$, $a_{AlN}=5.54\times10^{-5}$

需要说明的是,在建立的基本反应模型中,存在一定的局限性。只对反应产物为二元的情况进行了估算,未考虑生成三元或多元化合物的化学反应,这与某些体系的情况是不符的,因而会对某些体系造成“漏判”,即虽不能发生生成二元化合物的反应,却能生成三元(或多元)化合物,而三元(多元)化合物是最稳定产物。但这不是基本原理和程序设计上的缺陷,而是缺乏三元(多元)化合物的热力学参数。这在计算相图(CALPHAD)中也遇到类似情况。因此,对于本文热力学预测的结果,需通过实验进行验证[10]。

虽然热力学预测化学反应有一定局限,即使这样,从计算结果中可能判定,与 Ti_3Al 基体发生反应的增强剂,如 SiC、B_4C、SiO_2、TiB_2、AlB_{12}、AlN 等,在实际使用过程中,很可能发生预测的反应,或是生成更稳定的三元化合物的反应,而那些不反应或是轻微反应的增强剂,如 TiC、TiN 和 TiB、Al_2O_3 等,则需要进一步的研究,对于后一类强增剂,可以从计算平衡活度的大小,初步估计反应的程度。

因此,对于那此与基体发生化学反应的增强剂,在实际使用时,必须引入一与基体不发生反应的扩散阻挡层。对于处于所谓临界状态的体系,可以通过控制工艺条件(温度、时间)等调整反应情况。

5 结 论

对于不同 IMCs 体系，本文系统地对可能的化学反应进行了总结。

(1) 对于几种有希望的 IMCs 基体：Ti_3Al、TiAl、FeAl、NiAl 和 $NbAl_3$，确定了与不同的增强剂：B_4C、SiC、TiC；TiB、TiB_2、AlB_{12}；TiN、AlN；SiO_2、Al_2O_3 的化学反应性。为初步筛选可能的 IMCs 体系以及涂层材料提供了一些理论指导。

(2) 编制了三个相关的计算程序，程序本身具有删改、检查、补充等功能，具有一定的灵活性，可以完成繁杂的热力学计算，大大简化了计算量，是一个小型通用程序包。

(3) 以 Ti_3Al 基体为例，增强剂如 B_4C、SiC、SiO_2、Al_2O_3、TiB、TiB_2、AlB_{12}、AlN 等，会与基体发生反应，其中 Al_2O_3、TiB 的反应程度较弱，而增强剂 TiC、TiN 与之不发生反应。

参 考 文 献

1 Stoloff N S. High temperature ordered intermetallic alloys Ⅰ. MRS Symp Proc, C C Koch, C T Liu, N S Stoloff eds. MRS, Pittsburgh, P A, 1985; 39: 3

2 Pope D P. High temperature ordered intermetallic alloys Ⅱ. MRS Symp Proc, N S stoloff, C C Koch, C T Liu, and O Izumi eds. MRS Pittsburgh, P A, 1987; 81: 3

3 仲增墉. 材料科学进展. 1990; 4(2): 132

4 Misra A K. Metall Trans, 1990; 21A: 441

5 Meschter P J and Schwartz D S. JOM, Nov, 1989: 52

6 Wiedemeier H and Singh M. Interfaces in metal-ceramics composites. R Y Lin, R J Arsenault, G P Martins and S G Fishman eds. TMS, 1989: 35

7 虞觉奇，易文质，陈邦迪，陈宏鉴 编译. 二元合金状态图集. 上海科学技术出版社，1987

8 Barin I and Knacke O. Thermochemical properties of inorganic substances. Springer-Verlag, New York: NY, 1973, Supplement, 1977

9 徐祖耀. 金属材料热力学. 科学出版社，1981

10 司为民. 上海交通大学材料科学系博士论文，1992

11 谭浩强、田淑清编. BASIC 语言学习辅导. 科学普及出版社，1988: 178

12 Metcalf A G. Interfaces in metal matrix composites. Metcalf A G ed. London: Academic Press, 1974: 67—120

INTERFACIAL REACTION OF INTERMETALLICS MATRIX COMPOSITES ——A THERMODYNAMIC PREDICTION

Si Weimin Zheng Lingyi Li pengxing Wu Renjie

(Institute of Composite Materials, Department of Materials Science, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200030)

Abstract According to the basic thermodynamic principle and the previous models, a computer program is developed to analyse the interfacial reaction of intermetallics matrix composites. Five intermetallics matrices, Ti_3Al, TiAl, FeAl, NiAl and $NbAl_3$, and ten ceramocs reinforcements, B_4C, SiC, TiC; TiB, TiB_2, AlB_{12}; TiN, AlN; SiO_2, Al_2O_3 are investigated. Thus, for a given intermetallics matrix, the potential suitable reinforcement materials are identified.

Key words composite, intermetallics matrices, ceramics reinforcement, interfacial reaction, thermodynamis calculation