

文章编号: 1000-324X(2004)04-0859-06

3Y-TZP/Fe-Al 复合材料化学相容性分析

李 嘉^{1,2}, 尹衍升², 刘俊友³, 范润华²

(1. 济南大学材料学院, 济南 250022; 2. 山东大学材料液态结构与遗传性教育部重点实验室, 工程陶瓷山东省重点实验室, 济南 250061; 3. 北京科技大学材料学院, 北京 100083)

摘 要: 根据热力学原理, 考察了 Fe-Al 系金属间化合物与 ZrO_2 陶瓷基体的化学相容性。结果表明, 当 Fe-Al 金属间化合物中 $Al < 42at\%$ 时, Fe-Al 金属间化合物与 ZrO_2 基体不易发生化学反应。XRD、SEM 及 HREM 分析验证了此结论。HREM 观察表明 Fe_3Al 与基体 3Y-TZP 之间界面干净, 无反应层和过渡层的存在, Fe_3Al 与 ZrO_2 界面两侧的原子排列不是一一对应的, 只是部分互相匹配, 形成半共格关系。界面上晶面间错配度 $\delta=30\%$, 界面上存在着错配位错。

关 键 词: 复合材料; 化学相容性; 热力学计算; 界面

中图分类号: TQ 174 **文献标识码:** A

1 引言

自 Gupta 首次报道了四方氧化锆陶瓷 (TZP) 材料以来^[1,2], TZP 材料的研究一直是方兴未艾。TZP 陶瓷是氧化锆增韧陶瓷 (ZTC) 中室温力学性能最高的一种材料, 其强度和断裂韧性分别可高达 1.5GPa 和 $15MPa \cdot m^{1/2}$, 其硬度、耐磨性和耐化学腐蚀性也较好^[3]。但遗憾的是, TZP 材料除了具有陶瓷材料所固有的脆性之外, 由于应力诱导相变对温度的敏感性, 使高温下 $t-ZrO_2$ 的稳定性增高, 导致相变增韧失效致使材料的强度和韧性随温度上升而急剧下降^[4]。加之在低温环境下时效导致强度和韧性下降 (低温老化)^[5] 和较差的抗热震性能^[6] 等缺点大大削弱了其与传统金属材料竞争的优势, 限制了其的规模开发和应用。目前国内外针对 TZP 的弱点采取了一系列措施, 如利用高模量高强度的晶须、颗粒及片晶与 TZP 进行复合^[7~9]。这些措施虽在改善 TZP 材料中高温性能上取得了较好的效果, 但往往伴随着室温力学性能的下降。寻求一种新的复合思路和方法, 进一步改善 TZP 的综合性能, 无疑对拓宽其应用领域, 增加其与传统金属材料的竞争力具有重要意义。

Fe-Al 金属间化合物具有长程有序的特殊结构, 其高温强度、高温蠕变和抗氧化耐腐蚀性能优于大部分金属材料, 韧性优于陶瓷材料, 它是介于高温合金与陶瓷之间的一种新型高温结构材料^[10]。Fe-Al 金属间化合物与 ZrO_2 相近的热膨胀系数、较高的热导率及金属间化合物所特有的在一定温度范围内强度随温度升高的特性, 使其可望在增韧的同时改善 ZrO_2

收稿日期: 2003-07-18, 收到修改稿日期: 2003-09-05

基金项目: 国家 863 计划 (2002AA332100); 国家自然科学基金 (50242008)

作者简介: 李 嘉 (1968-), 女, 博士研究生, 副教授。E-mail: rose717@vip.sina.com

的抗热震性能及中温力学性能。在对 $\text{ZrO}_2/\text{Fe-Al}$ 复合材料体系进行设计时, 考察增韧相与基体的化学相容性是非常重要的环节, 根据热力学计算, 预测增韧相与基体的化学反应性, 一方面可确定适宜的 Fe-Al 金属间化合物种类 (用作结构材料, 根据 Al at% 含量的不同, 可分为 Fe_3Al 、 FeAl 两大类^[11]), 另一方面, 通过热力学预测, 可以改进合金组分和工艺条件, 从而为降低乃至抑制界面反应提供理论依据。本文根据热力学原理, 对 3Y-TZP/Fe-Al 体系的化学相容性进行了分析, 并通过实验进行了验证。

2 热力学原理

选用最小自由焓原理作为判断复合材料中两组元之间在一定温度, 一定环境下是否发生化学反应以及化学反应程度基本判据:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln J_a = -RT \ln K_a + RT \ln J_a = RT \ln (J_a / K_a) \quad (1)$$

式中 $\Delta G^0 = \sum \gamma_i G_i^0$ 为反应的标准自由焓变; $J_a = \alpha_i \gamma_i$ 为反应的活度熵; K_a 为反应的平衡常数; α_i 为活度; γ_i 为分子式系数; G_i^0 为各组元标准自由焓。若反应能自发进行, ΔG 应小于零, 即 $J_a < K_a$ 。此与只用 ΔG^0 是否小于零作为反应是否自发进行的判据相比要进了一步, 因为 $\Delta G^0 < 0$, 仍有可能 $\Delta G > 0$, 反应同样不能自发进行^[12]。

3 计算结果及讨论

3.1 Fe-Al 合金中组元的活度

对于 Fe-Al 二元系, 本文引用 Radcliffe S V^[13] 采用电化学法测定的 1273K 铝活度值, 用 Gibbs-Duhem 方程求出铁的活度, 以固态纯铝和纯铁为标准态。并近似地按正则溶液模型中活度系数与温度的关系式:

$$\ln \gamma(T_2) / \ln \gamma(T_1) = T_1 / T_2 \quad (2)$$

将活度换算至 1673K (结果见表 1)。

表 1 1273K, 1673K 时 Fe-Al 中组元的活度 α
Table 1 Activities of Fe or Al in iron aluminides at 1273K and 1673K

Al/at%	10	15	20	22	24	26	28	30	35	40	42	44	46	48	50
α_{Al}	1273	0.06	0.19	0.44	0.57	0.73	0.92	1.13	1.38	2.13	3.11	3.57	4.07	4.61	5.84
	1673	0.20	0.57	1.09	1.37	1.67	2.03	2.42	2.88	4.17	5.74	6.44	7.32	7.98	9.76
α_{Fe}	1273	83.2	73.4	63.7	60.0	56.3	52.7	49.3	45.8	38.2	31.2	28.4	26.1	24.0	19.9
	1673	84.7	75.9	67.9	63.9	60.5	57.2	53.9	50.7	43.3	36.5	33.7	31.3	29.1	24.8

3.2 $\text{ZrO}_2/\text{Fe-Al}$ 体系可能的反应产物

计算基体与增韧相之间可能的各种化学反应时, 由于基体元素与增韧相元素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。

对于 $\text{ZrO}_2/\text{Fe-Al}$ 体系, 首先要确定 Fe、Al 元素在 ZrO_2 基体中可能的化合物。Fe 在 ZrO_2 基体中可能的产物由 Fe-O、Fe-Zr 二元相图确定。根据 Fe-O 相图, Fe 与 O 可能的反

应产物为 Fe_2O_3 、 FeO 和 Fe_3O_4 . 反应方程列于表 2 中. 由表 2 可见, 在 1673K, 当 Fe 与 O_2 反应分别形成 Fe_2O_3 、 FeO 和 Fe_3O_4 时, Fe 的平衡活度均小于 Fe 在 Fe-(10~50at%)Al 中的活度, 反应都有可能进行. 比较形成 Fe_2O_3 、 FeO 和 Fe_3O_4 三种产物的 Fe 的平衡活度, 形成 Fe_2O_3 时 Fe 的活度最低 (5.81×10^{-8}), 故 Fe_2O_3 为最稳定的产物. 由 Fe-Zr 二元相图, Fe 与 Zr 共有 Fe_3Zr 、 Fe_2Zr 、 FeZr 、 FeZr_2 、 FeZr_3 、 FeZr_4 五种二元化合物. 由于缺乏 Fe_3Zr 、 FeZr 、 FeZr_2 、 FeZr_3 、 FeZr_4 的热力学数据, 故先只考虑 Fe_2Zr . 由 (4) 式可见, 形成 Fe_2Zr 时 Fe 的平衡活度为 0.151, 小于 Fe-(10~50at%)Al 合金中 Fe 的活度, 故反应趋于形成 Fe_2Zr . 由此可见, Fe 在 ZrO_2 中可能的产物为 Fe_2Zr 和 Fe_2O_3 .

表 2 ZrO_2 基体中含 Fe 产物的判定Table 2 Determination of Fe-containing product in ZrO_2 matrix (1673K)

Chemical reaction	$\Delta G^0/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Equilibrium constant, K	Result
(1) $[\text{Fe}] + 2\text{O}_2 = \text{Fe}_3\text{O}_4$	-334.4	2.81×10^{10}	$\alpha_{\text{Fe}} > (1/K_1)^{1/3} = 3.29 \times 10^{-4}$
(2) $[\text{Fe}] + \text{O}_2 = 2\text{FeO}$	-363.6	2.29×10^{11}	$\alpha_{\text{Fe}} > (1/K_2)^{1/2} = 2.11 \times 10^{-6}$
(3) $4[\text{Fe}] + 3\text{O}_2 = 2\text{Fe}_2\text{O}_3$	-926.4	8.80×10^{28}	$\alpha_{\text{Fe}} > (1/K_3)^{1/4} = 5.85 \times 10^{-8}$
(4) $[\text{Fe}] + \text{Zr} = \text{Fe}_2\text{Zr}$	-50.9	43.6	$\alpha_{\text{Fe}} > (1/K_4)^{1/2} = 0.151$

Note: The thermodynamic data in this paper are all taken from reference 15 and 16

同理, Al 在 ZrO_2 基体中可能的反应产物由 Al-Zr、Al-O 二元相图确定. 根据 Al-Zr 二元相图, Al-Zr 系存在 Zr_3Al 、 Zr_2Al 、 Zr_3Al_2 、 ZrAl 、 Zr_2Al_3 、 ZrAl_2 、 Zr_4Al_3 、 ZrAl_3 八种二元化合物. 由文献 [14], Zr-Al 系二元化合物的 ΔH_f^0 比较接近, 化合物的形成受 Zr 在液相 Al 中的溶解度控制, 因此具有较高 Al 含量的一致熔化合物 ZrAl_2 为优先形成的稳定产物, 故本文只将 Al 含量较高的 ZrAl_2 、 Zr_2Al_3 和 Zr_4Al_3 作为可能的反应产物进行考虑. 由表 3 中式 (5)、(6) 和 (7), 在 1673K 分别形成 ZrAl_2 、 Zr_2Al_3 和 Zr_4Al_3 时, 形成 ZrAl_2 的 Al 的平衡活度最小 (0.035), 故 ZrAl_2 是三者中最稳定的产物, 反应趋向于形成 ZrAl_2 . 由 Al-O 二元相图, Al 与 O 的可能产物为 Al_2O_3 , 由表 3 中 (8) 式知, 在 1673K 形成 Al_2O_3 时, Al 的平衡活度为 6.47×10^{-20} , 也远小于 Fe-Al 合金中 Al 的活度, 反应趋向于形成 Al_2O_3 . 因此, Al 在 ZrO_2 中可能的稳定产物为 ZrAl_2 和 Al_2O_3 .

表 3 ZrO_2 基体中含 Al 产物的判定Table 3 Determination of Al-containing product in ZrO_2 matrix (1673K)

Chemical reaction	$\Delta G^0/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Equilibrium constant, K	Result
(5) $2[\text{Al}] + \text{Zr} = \text{ZrAl}_2$	-85.4	807	$\alpha_{\text{Al}} > (1/K_5)^{0.5} = 0.035$
(6) $3[\text{Al}] + 2\text{Zr} = \text{Zr}_2\text{Al}_3$	-80.2	541	$\alpha_{\text{Al}} > (1/K_6)^{1/3} = 0.123$
(7) $4[\text{Al}] + 3\text{Zr} = \text{Zr}_4\text{Al}_3$	-64.5	159	$\alpha_{\text{Al}} > (1/K_7)^{0.25} = 0.280$
(8) $4[\text{Al}] + 3\text{O}_2 = 2\text{Al}_2\text{O}_3$	-2456.6	5.44×10^{76}	$\alpha_{\text{Al}} > (1/K_8)^{0.25} = 6.47 \times 10^{-20}$

3.3 ZrO_2 与增韧相 Fe-Al 的化学反应及 Fe-Al 合金组成的确定

由前述分析可知, Fe_2Zr 、 Fe_2O_3 和 Al_2O_3 、 ZrAl_2 分别为 Fe、Al 元素在 ZrO_2 中的可能产物, 根据此, 将 Fe、Al 与 ZrO_2 可能的化学反应列于表 4. 表 4 中 (9)、(10)、(11) 式在 1673K 时的 ΔG^0 均为正, 反应不可能自发进行. 虽然缺乏 Fe_3Zr 、 FeZr 、 FeZr_3 及 FeZr_4

的热力学数据,但从理论上讲它们与已知的 Fe_2Zr 是接近的,因此,根据 (10) 的结果,可以排除形成 Fe_3Zr 、 FeZr 、 FeZr_3 及 FeZr_4 的可能性.

对于 (12) 式, ΔG^0 为负值, Al 的平衡活度为 0.0584, 小于 Fe-(42~50)Al 中 Al 的活度 (0.0644~0.0976), 大于 Fe-(10~42)Al 中 Al 的活度 (0.0020~0.0574), 故原子百分比 >42% 的 Fe-Al 金属间化合物 (Fe-40~50at%) 用作增韧相时, 将与 ZrO_2 基体发生化学反应, 生成 Al_2O_3 和 ZrAl_2 , 而原子百分比 <42% 的 Fe_3Al 金属间化合物 (Fe-28at%Al) 则不易与基体发生化学反应. 从化学相容性的角度考虑, Fe_3Al 是较为适宜的增韧相.

表 4 ZrO_2 基体与增韧相 Fe-Al 可能的化学反应

Table 4 Determination of Al-containing product in ZrO_2 matrix

Chemical reaction	$\Delta G^0/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Equilibrium constant, K	Result
(9) $[\text{Fe}]+3\text{ZrO}_2=2\text{Fe}_2\text{O}_3+3\text{Zr}$	393.9		Impossible
(10) $11[\text{Fe}]+6\text{ZrO}_2=4\text{Fe}_2\text{O}_3+3\text{FeZr}_2$	2970		Impossible
(11) $4[\text{Al}]+3\text{ZrO}_2=2\text{Al}_2\text{O}_3+3\text{Zr}$	42.29		Impossible
(12) $10[\text{Al}]+3\text{ZrO}_2=2\text{Al}_2\text{O}_3+3\text{ZrAl}_2$	-394.6	2.13×10^{12}	$\alpha_{\text{Al}} > (1/K_9)^{0.1}=0.0584$

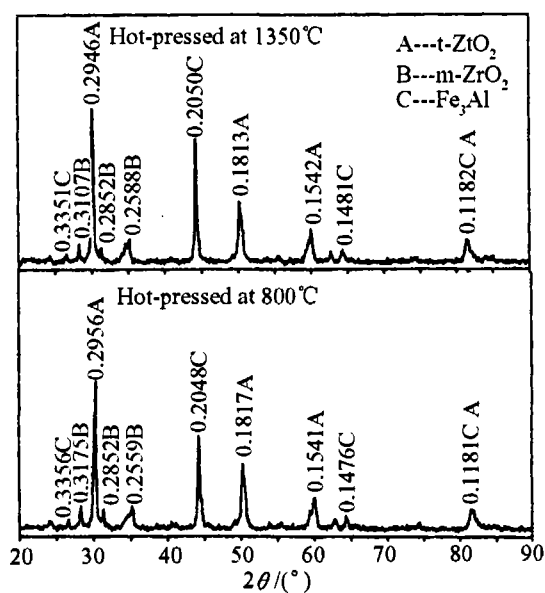


图 1 热压烧结试样的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of hot-pressed samples

采用单边切口梁法 (SENB) 测定断裂韧性, 试样尺寸为 $2\text{mm}\times 4\text{mm}\times 36\text{mm}$, 切口宽度为 0.25mm, 测定时跨距为 20mm, 加载速率为 0.5mm/min. 利用 X 射线衍射仪 (XRD, D/max-rA, 日本理学株式会社) 测试烧结体的晶相组成. 利用 SEM (Hitachi S2500) 观察试样的断口. $\text{ZrO}_2/\text{Fe}_3\text{Al}$ 复合材料经聚焦离子束方法 (FBI) 减薄后由高分辨电镜 (JEM2010, JEOL) 观察其界面结构.

3.4.2 $\text{ZrO}_2/\text{Fe}_3\text{Al}$ 复合材料的晶相组成及界面结构

图 1 为 $\text{ZrO}_2/\text{Fe}_3\text{Al}$ 混合粉体分别在 800 和 1350°C 热压烧结后的 XRD 谱图. 图中衍射

3.4 实验验证

3.4.1 试样的制备和烧结

实验所用的原料 $\text{ZrO}_2(3\text{Y})$ 为江苏泰兴纳米材料有限公司生产的粒度 $<0.1\mu\text{m}$ 的粉体. 所选 Fe_3Al 粉为机械合金化及 750°C 培烧合成, 粒度 $<0.2\mu\text{m}$. 将 $\text{ZrO}_2(3\text{Y})$ 和 Fe_3Al 粉按 40vol% Fe_3Al , 60vol% ZrO_2 称量后, 加入少量的分散剂 (无水乙醇) 采用湿法球磨进行混合. 用 $\phi 42\text{mm}$ 钢模对 $\text{ZrO}_2(3\text{Y})$ - Fe_3Al 混合粉末进行冷压成型, 成型压力为 180MPa. 冷压块在多功能烧结炉 (日本富士电波工业株式会社) 进行热压烧结, 升温速率 50°C/min, 真空度为 $3\times 10^{-3}\text{Pa}$. 试样在 500°C 除气 30min. 最高烧结温度为 1350°C, 保温时间 30min, 压力 40MPa.

峰分别对应于 $t\text{-ZrO}_2$ 、 Fe_3Al 及 $m\text{-ZrO}_2$ 相, 未见其它晶相, 此表明 ZrO_2 和 Fe_3Al 在烧结过程中没有发生明显的化学反应. 但当形成微量的界面反应产物时, 在 XRD 谱图中不能准确地反应出来, 故需借助于其它手段进行验证分析.

图 2 为 Fe_3Al 与基体 3Y-TZP 界面的高分辨像. Fe_3Al 与基体 3Y-TZP 之间界面干净, 无反应层和过渡层的存在, 即基体与增韧相之间不存在很强的化学键合. 从图中还可见, Fe_3Al 与 ZrO_2 界面两侧的原子排列不是一一对应的, 只是部分互相匹配, 形成半共格关系. Fe_3Al 结构的 (220) 面间距为 $d(220)=0.205\text{nm}$, $t\text{-ZrO}_2$ 的 (111) 面间距为 $d(111)=0.296\text{nm}$, 界面

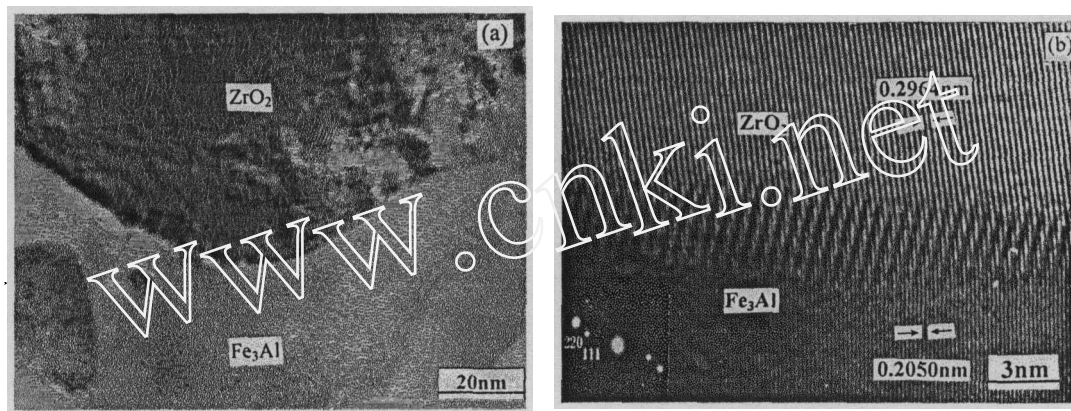


图 2 3Y-TZP/ Fe_3Al 复合材料界面的高分辨照片

Fig. 2 High resolution transmission electron microscope image of the interface of 3Y-TZP/ Fe_3Al

(a) appearance image (b) grain lattice image

上晶面间错配度 $\delta=30\%$, 界面上存在着错配位错. 运用扫描电镜对 3Y-TZP/ Fe_3Al 试样的断口进行观察分析, 发现大量韧性断裂的 Fe_3Al 颗粒, Fe_3Al 颗粒在断裂破坏前发生了明显的颈缩变形 (见图 3), 表明基体将外界载荷有效地传递给桥联颗粒, 有利于其发生塑性变形, 由于在塑性变形过程中消耗了大量裂纹尖端的能量, 使复合材料断裂韧性与单相基体相比有了较大幅度地提高, 由单相 $\text{ZrO}_2(3\text{Y})$ 的 $10\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 提高至 $36\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, 有关复合材料的力学性能及增韧机制的进一步分析将另文报道.

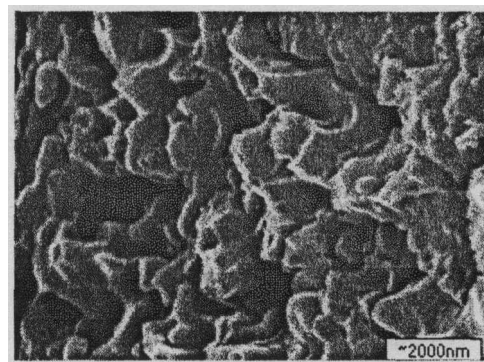


图 3 试样的断口形貌

Fig. 3 SEM image of fracture surface of the materials

4 结论

热力学计算表明当 Fe-Al 金属间化合物中 $\text{Al}<42\text{at}\%$ 时, Fe-Al 金属间化合物与 ZrO_2 基体不易发生化学反应. XRD、HREM 结果验证了此结论. HREM 观察表明 Fe_3Al 与基体 3Y-TZP 之间界面干净, 无反应层和过渡层的存在, Fe_3Al 与 ZrO_2 界面两侧的原子排列不是一一对应的, 只是部分互相匹配, 形成半共格关系. 界面上晶面间错配度 $\delta=30\%$, 界面上存在着错配位错.

参考文献

- [1] Gupta T K, Bechtold J H, Kuznicki R C. *J. Mater. Sci.*, 1977, **12**: 2421-2426.
- [2] Gupta T K. *Sci. Sinica*, 1978, **10** (3): 205-216.
- [3] Masaki T. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1986, **69** (8): 634-640.
- [4] Swain M V, Rose L R F. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1986, **69** (7): 511-518.
- [5] Sato T, Ohtake S, Shimada M. *J. Mater. Sci.*, 1985, **20**: 1466-1470.
- [6] Masayuki I, Tsugio S, Tadashi E. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1990, **73** (8): 2523-2525.
- [7] Dougherty S E, Nieh G, Wadsworth J. *J. Mater. Res.*, 1995, **10** (1): 113-118.
- [8] Hong J, Gao L, Shaw B A, et al. *Br. Ceram. Trans.*, 1995, **94** (5): 201-204.
- [9] Miao X, Rainforth W M, Lee W E. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1997, **17**: 913-920.
- [10] Stoloff N S. *Mater. Sci. Eng.*, 1998, **A 258**: 1-14.
- [11] 陈国良, 林均品. 有序金属间化合物结构材料. 北京: 冶金工业出版社. 1999. 251-253.
- [12] 司为民, 郑灵仪, 李鹏兴, 等. 复合材料学报, 1996, **13** (1): 68-74.
- [13] Radcliffe S V, Averbach B L, Cohen M. *Acta Metall.*, 1961, **9**: 169-175.
- [14] Anselmi-Tamburini U, Spinola G, Ekor C, et al. *Journal of Alloys and Compounds*, 1997, **247**: 190-194.
- [15] 梁英教, 车雨昌主编. 无机物热力学数据手册. 沈阳: 东北大学出版社, 1993. 43-438.
- [16] Hultgren R, Desai P D, Hawkins D T, et al. *Selected values of thermodynamic properties of alloys*. ASM, Metals Park, OH, 1973, **234-237**: 909-910.

Chemically Compatibility Analysis of 3Y-TZP/Fe-Al Composite

LI Jia^{1,2}, YIN Yan-Sheng², LIU Jun-You³, FAN Run-Hua²

(1. Dept. of Material Science and Engineering, Jinan University, Jinan 250022, China; 2. Key Lab for Liquid Structure and Heredity of Ministry of Education, Engineering Ceramics Key lab of Shandong Province, Shandong University, Jinan 250061, China; 3. Dept. of Material Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: The chemical compatibility of iron aluminide with zirconia matrix was analyzed by thermodynamic theory. The results show that the chemical interaction between iron aluminide intermetallic and zirconia matrix will not take place when Al<42at%, and this result was certified by XRD, SEM and HREM. HREM image exhibits that the interface between Fe₃Al and 3Y-TZP is clean, and no reaction phase exists at the interface. The atom arrangement beside interface between Fe₃Al and ZrO₂ is partly corresponding, existing at semicoherent state. The mismatch degree δ of spacing between planes in crystal is 30%, and the dislocation induced by mismatch exists at interface.

Key words composite; chemical compatibility; thermodynamic calculation; interface