

[文章编号] 1004- 0609(2001)S1- 0167- 05

固态置换反应的界面稳定性^①

甘国友, 孙加林, 陈敬超, 陈永翀, 严继康

(昆明理工大学 材料与冶金工程学院, 昆明 650093)

[摘 要] 通过建立界面扰动模型, 推导了三元固态置换反应系界面稳定性的化学势梯度判据。结果表明: 如果扰动微区前沿速率控制元素的化学势梯度升高小于 20.7%, 平面界面稳定长大, 将形成层状结构; 若大于 20.7%, 平面界面不稳定长大, 将形成束集型结构。计算了某一常见假设下棒状束集型结构的束集密度。

[关键词] 固态置换反应; 原位复合材料; 界面稳定性; 束集密度

[中图分类号] TB 332

[文献标识码] A

固态置换反应原位合成复合材料不但具有热力学稳定性好、增强相分布均匀等特点, 而且可获得其它方法无法合成的特殊组织。因此, 固态置换反应制备复合材料技术在梯度复合材料和高温结构复合材料领域具有广阔的应用前景^[1~ 5]。

半个世纪前, Wagner^[6]就贵金属合金(Cu-Au 合金)的氧化腐蚀问题进行了较深入的研究, 区别了合金扩散反应区的两种不同结构(层片型和束集型), 首次分析了反应区的界面稳定性问题。

20 世纪 70 年代, 随着电子材料和涂层材料的开发, 各种固态置换反应体系(尤其是涉及氧化物的体系, 如 Ni/Cu₂O, Co/Cu₂O, Fe/Cu₂O 和 Fe/NiO 等)相继出现, 发现了一种束集型结构的“变体”, 即所谓的“网联束集型结构”。Rapp 等^[7~ 10]对这两种不同的束集结构进行了详细的动力学研究。

20 世纪 90 年代初又发现了一种周期层片型结构^[11]。Cao 等^[12]进行了层片型结构的稳定性分析。指出在图 1(b)简单层片型结构中, 若在 B₂C/BC₂相界面上元素 A 的活度(或化学势)超过一定值, 则图 1(b)层片结构将被图 1(c)周期层片型结构取代。

至此, 人们发现了固态置换反应扩散偶的 4 种结构: 简单层片型、周期层片型、棒状束集型和网联束集型, 如图 2 所示。

1 问题的提出

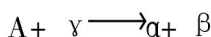
层片型结构与束集型结构在形貌上有本质区别, 但在形成机理方面, 周期层片型结构与束集型

结构却有一个共同点: 在 A-B-C 三元系中, 元素迁移率 $M_A \gg M_B$ ($M_C \cong 0$)。也就是说, 相变受 B 原子的扩散控制。为什么其中有些固态置换反应系生成束集型结构而另外一些则生成周期型结构?

Wagner^[6]曾经指出, 束集型结构的形成伴随有扩散反应区的塑性变形。关于周期性层片结构的形成, 由局域平衡假设可知, AB、BC₂ 和 B₂C 三相平衡是 AB 相在 BC₂/B₂C 界面形核长大的必要条件, 图 1(a)所示。这些都是在分析结构成因时必须考虑的因素。但仅仅考虑这些因素是远远不够的, 在前人研究的基础上, 有可能提出新的界面稳定性分析模型。

2 界面稳定性分析

设有简单 A-B-C 三元固态置换反应系



式中 γ 反应相是元素 B 和 C 的化合物, α 生成相是元素 A 和 B 的化合物, β 生成相是含 C 元素的任意化合物。固态置换反应系满足 1) 局域平衡假设; 2) 元素迁移率 $M_A \gg M_B$ ($M_C \cong 0$)。下面, 从建立数学模型出发, 考察图 3 所示 α/β 界面的稳定性。

2.1 数学模型的建立

撇开繁琐的扩散方程求解和一系列近乎苛刻的假设, 逆向出发, 假设平面界面形成后, 给予界面微小的扰动, 研究界面的变化。

如图 3, 假设扰动后有一近似半球形的扰动微

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目(59672033)

[收稿日期] 2000- 07- 17; [修订日期] 2001- 02- 05

[作者简介] 甘国友(1965-), 男, 副教授。

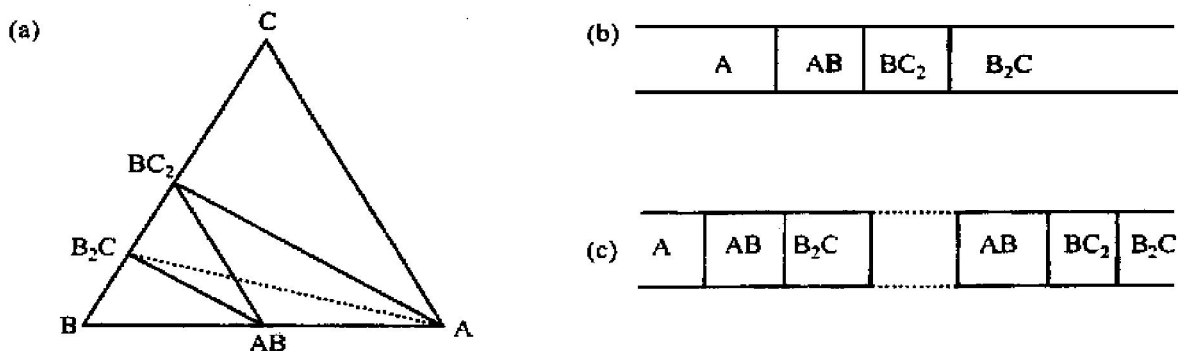


图1 (a) 设想的包含 AB, B₂C 和 BC₂ 中间相的简单 A-B-C 三元系相图,

扩散偶 B₂C/A 虚线连接表示; B₂C/A 扩散偶退火后形成的(b)简单层片型结构和(c)周期层片型结构

Fig. 1 (a) Hypothetical phase diagram A-B-C with three intermediate phase, AB, B₂C and BC₂, diffusion couple under consideration, B₂C/A, is connected by dashed line;
(b) Simple-layered structure and (c) periodic-layered structure in diffusion couples after formation of B₂C/A diffusion couple

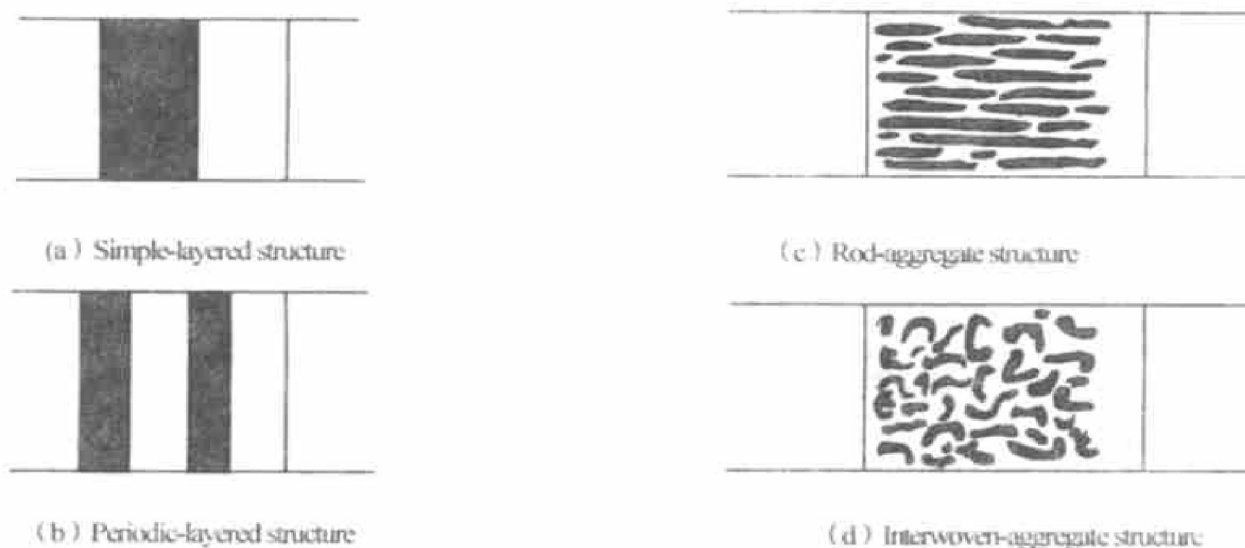


图2 固态置换反应扩散偶的4种结构

Fig. 2 Four types of structure of solid-state displacement reactions in diffusion couples

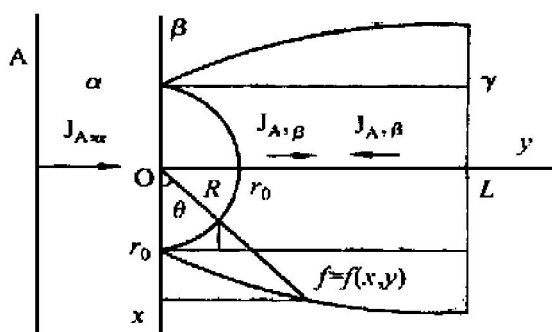


图3 固态置换反应的界面稳定性分析模型

Fig. 3 Interface stability analysis model of solid-state displacement reactions

区形成,微区半径等于 r_0 。在图示二维方向建立笛卡尔坐标系($X-Y$)和极坐标系($R-\theta$)。为方便叙

述,只限于区域($x \geq 0, y \geq 0$)讨论。

如果

$$u_{\alpha, R=r_0} > u_{\alpha, y=0} \quad (1)$$

即扰动微区的推进速率 $u_{\alpha, R=r_0}$ 大于未扰动界面的生长速率 $u_{\alpha, y=0}$, 那么界面是不稳定的, α 相将以束集状方式生长。反之, 若

$$u_{\alpha, R=r_0} \leq u_{\alpha, y=0} \quad (2)$$

界面将保持稳定。

假设界面相变受 B 原子的扩散控制, 化学势梯度是 B 原子扩散的唯一动力, 若界面不稳定, 那么在 Δt 时间内, 有

$$|J_{B, R=r_0}| \Delta t > |J_{B, y=0}| \Delta t \quad (3)$$

式中

$$|J_{B, R=r_0}| \approx D_{B, \beta}^{\mu} \Delta \mu_{B, R=r_0} / \Delta R$$

$$|J_{B, y=0}| \approx D_{B, \beta}^{\mu} \Delta \mu_{B, y=0} / \Delta y$$

因此, 对于 β 相域 ($x \leq r_0, R \geq r_0$) 内的任一点, 有

$$\Delta \mu_{B, R=r_0} / \Delta R > \Delta \mu_{B, y=0} / \Delta y \quad (4)$$

式中

$$\Delta \mu_{B, R=r_0} = \mu_{B, \beta} - \mu_{B, R=r_0}, \quad \Delta R = R - r_0$$

$$\Delta \mu_{B, y=0} = \mu_{B, \beta} - \mu_{B, y=0},$$

$$\Delta y = y - 0 = R \sin \theta$$

显然, 若要式(4)成立, 只需在域 $x = r_0$ 上, 满足

$$(\mu_{B, \beta} - \mu_{B, R=r_0}) / \Delta R > (\mu_{B, \beta} - \mu_{B, y=0}) / \Delta y \quad (5)$$

式中

$$\Delta R = R - r_0 = r_0(1/\cos \theta - 1) \quad (6)$$

$$\Delta y = R \sin \theta = r_0 \tan \theta \quad (7)$$

式(6), (7)代入式(5), 得

$$(\mu_{B, \beta} - \mu_{B, R=r_0}) / r_0(1/\cos \theta - 1) > (\mu_{B, \beta} - \mu_{B, y=0}) / r_0 \tan \theta \quad (8)$$

又因为

$$(\mu_{B, R=r_0} - \mu_{B, y=0}) / r_0 \sin \theta \cong \partial \mu_{B, \alpha} / \partial y \quad (9)$$

即

$$[(\mu_{B, \beta} - \mu_{B, y=0}) - (\mu_{B, \beta} - \mu_{B, R=r_0})] / r_0 \sin \theta \cong \partial \mu_{B, \alpha} / \partial y \quad (10)$$

并注意到

$$(\mu_{B, \beta} - \mu_{B, y=0}) / r_0 \tan \theta \cong \partial \mu_{B, \beta} / \partial y \quad (11)$$

将式(10), (11)代入式(8), 得

$$[(r_0 \tan \theta) \partial \mu_{B, \beta} / \partial y - (r_0 \sin \theta) \partial \mu_{B, \alpha} / \partial y] > [r_0(1/\cos \theta - 1) \partial \mu_{B, \beta} / \partial y] \quad (12)$$

消除 r_0 , 并整理得

$$\partial \mu_{B, \alpha} / \partial y > [(\sin \theta \cos \theta) / (\sin \theta + \cos \theta - 1)] \cdot \partial \mu_{B, \beta} / \partial y \quad (13)$$

令

$$f(\theta) = (\sin \theta \cos \theta) / (\sin \theta + \cos \theta - 1), \quad \theta \in [0, \pi/2] \quad (14)$$

求得

$$f(\theta)_{\max} = (\sqrt{2} + 1)/2, \quad f(\theta)_{\min} = 1 \quad (15)$$

结合式(15), 要使式(13)成立, 只需

$$\partial \mu_{B, \alpha} / \partial y > [(\sqrt{2} + 1)/2] \partial \mu_{B, \beta} / \partial y \quad (16)$$

这就是说, 如果微扰动能使扰动微区前沿 B 原子的化学势梯度升高至少 20.7%, 那么平面界面将是不稳定的。 α 相以束集状方式生长。

下面, 我们就此进行进一步的讨论。

2.2 讨论一

由式(14), 有

当 $\theta = \pi/4$ 时,

$$f(\theta) = f(\theta)_{\max} = (\sqrt{2} + 1)/2$$

当 $\theta \rightarrow 0$ 及 $\theta \rightarrow \pi/2$ 时,

$$\lim f(\theta) = f(\theta)_{\min} = 1$$

也就是说, 扰动微区在持续涨大的过程中, 微区前沿的斜方向 ($\theta = \pi/4$ 附近) 要比微区前沿正方向 ($\theta = \pi/2$) 更容易长大。

图 4(a) 代表临界状态, 扰动 r_0 即不长大也不消失。图 4(b), (c) 表示虽然扰动微区前沿正方向满足条件 $\partial \mu_{B, \alpha} / \partial y > \partial \mu_{B, \beta} / \partial y$, 但由于斜方向不满足条件 $\partial \mu_{B, \alpha} / \partial y > [(\sqrt{2} + 1)/2] \partial \mu_{B, \beta} / \partial y$, 因此, 扰动 r_0 虽然长大了, 但 α 相无法持续长大。图 4(d) 和 (e) 代表了目前为此发现的两种典型束集状生长方式(棒型和网状联型), 扰动微区的斜方向 ($\theta = \pi/4$ 附近) 满足条件 $\partial \mu_{B, \alpha} / \partial y > [(\sqrt{2} + 1)/2] \partial \mu_{B, \beta} / \partial y$, 但图 4(e) 的扰动微区前沿正方向条件 $\partial \mu_{B, \alpha} / \partial y > \partial \mu_{B, \beta} / \partial y$ 不满足。

2.3 讨论二

如果扰动后扰动微区前沿 B 原子的化学势梯度保持不变, 即

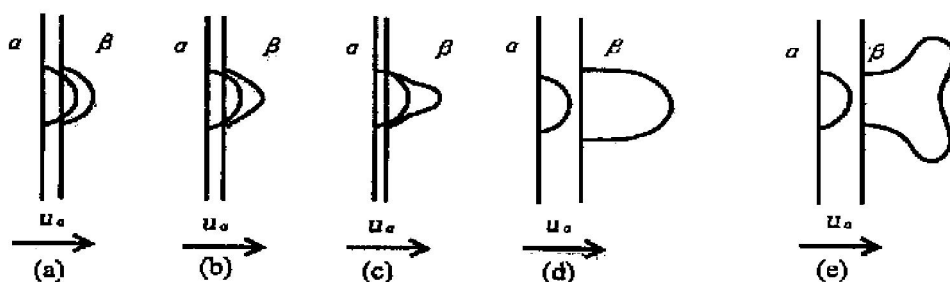


图 4 不同梯度条件下的界面扰动示意图

Fig. 4 Schematic of interface perturbations with regard to different chemical potential gradients

$$\partial \mu_{B, \beta} / \partial y = \partial \mu_{B, \alpha} / \partial y \quad (17)$$

则由式(16)可知, 界面是稳定的, 扰动微区将消失。或者注意到

$$\mu_{B, R=0} = \mu_{B, y=r_0 \sin \theta} \quad (18)$$

所以有

$$\begin{aligned} & (\mu_{B, \beta} - \mu_{B, R=r_0}) / r_0 (1/\cos \theta - 1) = \\ & (\mu_{B, \beta} - \mu_{B, y=r_0 \sin \theta}) \sin \theta / r_0 (1/\cos \theta - 1) \sin \theta = \\ & (\mu_{B, \beta} - \mu_{B, y=0}) \sin \theta / r_0 \tan \theta \\ & \leq (\mu_{B, \beta} - \mu_{B, y=0}) / r_0 \tan \theta \quad (|\sin \theta| \leq 1) \end{aligned} \quad (19)$$

结合式(8)可知, 平面界面保持稳定。

2.4 讨论三

如果扰动区前沿 B 原子的化学势与平面界面的化学势相等, 即

$$\mu_{B, R=r_0} = \mu_{B, y=0} \quad (20)$$

那么, 将上式代入式(8), 有

$$(1/\cos \theta - 1) > \tan \theta$$

即

$$\sin \theta + \cos \theta > 1 \quad (21)$$

当 $\theta \in (0, \pi/2)$, 式(21)自然成立, 因此这种情况下的平面界面是不稳定的。

下面, 我们讨论该条件下 α 相的束集密度 A_{ggr} 。

图3中, 存在曲线 $f = f(x, y)$, 满足

$$(\mu_{B, \beta} - \mu_{B, R=r_0}) / \Delta R = (\mu_{B, \beta} - \mu_{B, y=0}) / \Delta y \quad (22)$$

因为有式(20)成立, 所以上式化为

$$\Delta R = \Delta y \quad (23)$$

得曲线 f 方程

$$\sqrt{x^2 + y^2} - r_0 = y \quad (x \geq 0, y \geq 0) \quad (24)$$

将 β 中间相厚度 $y = L$ 代入上式, 得

$$x = \sqrt{r_0(2L + r_0)} \quad (25)$$

因此, 可求得束集密度

$$A_{\text{ggr}} = \pi r_0^2 / 4x^2 = \pi / 4(4L/D_0 + 1) \quad (26)$$

式中 $D_0 = 2r_0$, 为棒状 α 相平均截面直径。

设在 Δt 时间内, α 相生长 Δx , β/γ 相界面移动 ΔL 。考察 B 原子的转移, 由物质守恒律, 得

$$\begin{aligned} & m_{B, \alpha} \Delta y \pi r_0^2 / V_{\alpha} + m_{B, \beta} (\Delta L - \Delta y) \cdot \\ & \pi x_0^2 / V_{\beta} = m_{B, \gamma} \Delta L \pi x_0^2 / V_{\gamma} \end{aligned} \quad (27)$$

式中 $m_{B, \alpha}$, $m_{B, \beta}$, $m_{B, \gamma}$ 分别为 α , β , γ 相中 B 原子的摩尔分数; V_{α} , V_{β} , V_{γ} 分别为 α , β , γ 相的摩尔体积。

式(27)两边同时除以 Δt , 整理得

$$\begin{aligned} \mu_{\beta} / \mu_{\alpha} = & (4m_{B, \alpha} A_{\text{ggr}} / \pi V_{\alpha} - m_{B, \beta} / V_{\beta}) / \\ & (m_{B, \gamma} / V_{\gamma} - m_{B, \beta} / V_{\beta}) \end{aligned} \quad (28)$$

式中 $\mu_{\beta} \cong \Delta L / \Delta t$, β/γ 相界面移动速率; $\mu_{\alpha} \cong \Delta L / \Delta t$, α 相生长速率。

3 结论

推导了固态置换反应界面稳定性的化学势梯度判据: 如果扰动微区前沿速率控制元素的化学势梯度升高小于 20.7%, 平面界面稳定长大, 将形成层状结构; 大于 20.7%, 平面界面不稳定长大, 将形成束集型结构。

[REFERENCES]

- [1] Henager C H, Jr Brimhall J L, Brush L N. Tailoring structure and properties of composites synthesized in situ using displacement reactions [J]. Mater Sci Eng, 1995, A195: 65-74.
- [2] Fishman S G. Workshop on In-Situ Processing of Composites [C]. Woods Hole, MA, USA, 1994. 7-9.
- [3] Kao C R, Woodford J, Kim Sungtae, et al. Synthesis of in situ composites through solid-state reactions: thermodynamic, mass-balance and kinetic considerations [J]. Mater Sci Eng, 1995, A195: 29-37.
- [4] Radhakrishnan R, Hemaer C H, Jr Brimhall R A, et al. Synthesis of $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{SiC}$ and TiSi_2/SiC composites using displacement reactions in the Ti-Si-C system [J]. Scripta Materialia, 1996, 34(12): 1809-1814.
- [5] Pan J, Surappa M K, Saravanan R A, et al. Fabrication and characterization of SiC/MoSi_2 composites [J]. Mater Sci Eng, 1998, A244: 191-198.
- [6] Carl Wagner. Formation of composites scales consisting of oxides of different metals [J]. J Electrochem Soc, 1956, 103(10): 571-580.
- [7] Rapp R A, Ezis A, Yurek G J. Displacement reactions in the solid state [J]. Metall Trans, 1973, 4: 1283-1292.
- [8] Yurek G J, Rapp R A, Hirth J P. Kinetics of the displacement reaction between iron and Cu_2O [J]. Metall Trans, 1973, 4: 1293-1299.
- [9] Yurek G J, Rapp R A, Hirth J P. Kinetics of the displacement reaction between Fe and Cu_2O at temperatures between 800 and 1050 °C [J]. Metall Trans, 1979, 10A: 1473-1480.
- [10] Tangchittvittaya C, Hirth J P, Rapp R A. Mechanism of

- the solid-state displacement reaction between iron and
nicked oxide at 1 000 °C [J]. Metall Trans, 1982,
13A: 585– 593.
- [11] Purdy G R. Fundamentals and Applications of Ternary
Diffusion [M]. New York: Pergmon Press, 1990.
- [12] Cao C R and Chang Y A. A theoretical analysis for the
formation of periodic layered structure in ternary diffu-
sion couples involving a displacement type of reactions
[J]. Acta Metall Mater, 1993, 41(12): 3463– 3471.

Interface stability analysis of solid-state displacement reaction

GAN Guo-you, SUN Jia-lin, CHEN Jing-chao, CHEN Yong-chong, YAN Ji-kang

(School of Materials and Metallurgy Engineering, Kunming University of Science and Technology,
Kunming 650093, P. R. China)

[Abstract] A new interface-perturbation model of ternary system is suggested and the interface-stability criterion is derived in the form of chemical potential. If the chemical potential of rate-control element at frontier of tiny perturbative zone goes up less than 20.7%, linear interface will grow up stably and form layered structure; if it goes up more than 20.7%, linear interface is not stable and will form aggregate structure. The aggregate density of rod-aggregate structure is also calculated on the basis of a common presumption.

[Key words] solid-state displacement reaction; in-situ composite; interface stability; aggregate density

(编辑 黄劲松)

(上接第 149 面)

Al₂O₃ and Al₃Ti reinforced composites prepared by exothermic dispersion synthesis technology

ZHU He-guo^{1,2}, WU Sheng-qing¹, WANG Hen-zhi², WU Chang²

(1. Department of Materials Science and Engineering, South East University,
Nanjing 210096, P. R. China;

2. Department of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Science and Technology,
Nanjing 210094, P. R. China)

[Abstract] Al₂O₃ and Al₃Ti reinforced aluminum matrix composites were prepared by means of exothermic dispersion (XD) in-situ synthesis technique. Its kinetic mechanism was also discussed. The results show that Al-TiO₂ system can be reacted in very short time. The reaction is propagated in combustion wave. It is also shown that aluminum initially react with TiO₂ to form Al₂O₃ and reduced Ti by X-ray diffraction and scanning electronic microscopy. Then the reaction between reduced Ti and aluminum is subsequently followed. The Al₂O₃ and Al₃Ti take the shapes of equiaxed particle and block respectively. A certain heating rate and content of aluminum are needed, if thermal explosion occurs commonly in the Al-TiO₂ system. The aluminum content and green density also have influences on the combustion temperature and bulk shrinkage. The combustion temperature would be lower for higher aluminum content, but its bulk shrinkage would be higher.

[Key words] in-situ chemical reaction; thermodynamic; combustion wave; aluminum matrix composites

(编辑 朱忠国)