

文章编号:1000-6281(2011)06-0505-07

AlCoNi 十次准晶与金属铜间扩散机制分析

刘刚^{1,2}, 宋述鹏^{1,2*}, 王今朝³, 范丽霞², 吴润²

(1. 冶金工业过程系统科学湖北省重点实验室(武汉大学), 湖北 武汉, 430081; 2. 武汉大学材料与冶金学院, 湖北 武汉, 430081; 3. 湖北大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉, 430062)

摘要: 本文利用扫描电镜和透射电镜分析了粉末冶金法制备的 $Al_{72}Co_{20}Ni_8$ 十次准晶颗粒与 Cu 基体之间的扩散行为与反应机制。研究发现 700℃ 下, Cu 原子沿两个方向扩散进入准晶颗粒, 一是沿着准晶晶粒的晶界, 二是垂直于准晶周期轴方向扩散进入其晶粒内部。 $Al_{72}Co_{20}Ni_8$ 准晶由于 Al 原子向外扩散先转变为片层状 $Al(Co, Ni)_x$ 过渡晶体相, 最终生成 Al-Co 相。 $Al_{72}Co_{20}Ni_8$ 准晶颗粒中的 Al 原子过饱和固溶到基体 Cu 之中, 冷却后析出 Cu-Al 相。

关键词: 十次准晶; Al-Co-Ni; 扩散

中图分类号: O753+.3; TG115.21+.5.3 **文献标识码:** A

准晶由于特殊的结构和性能, 作为金属基复合材料增强相的研究已经广泛展开。目前, 准晶增强金属基复合材料的方法主要有 3 种: 粉末冶金法^[1]、粉末热压法^[2] 和凝固搅拌法^[3]。此类研究中, 准晶与基体间的作用对复合材料的可行性有重要影响, 一直是研究的重点。Cheng^[4] 在 670℃ 的铝熔液中加入 $Al_{72}Ni_{12}Co_{16}$ 准晶颗粒, 冷却后发现 $Al/Al_{72}Ni_{12}Co_{16}$ 界面生成了 $Al_9(Co, Ni)_2$ 柱状晶, 搅拌使得 $Al_9(Co, Ni)_2$ 均匀分布在基体之中, 起到了弥散强化铝基体的作用。李小平^[5] 用粉末热压法制备的 Al-Cu-Fe 增强 Mg 基复合材料, 准晶颗粒与基体结合良好, 经过挤压后均匀分布在 Mg 基之中, 只有颗粒的边缘生成了少量的金属间化合物。Kaloshkin^[6] 等对含 10wt.% 的 $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$ 的 Al 基复合材料进行不同温度的热处理, 发现 300℃ 下准晶颗粒还保持完好, 但是 600℃ 保温后, $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$ 分解为了 Al_7Cu_2Fe 和 Al_2Cu 晶体。

以上的研究都针对于准晶与镁、铝合金之间的相互作用, 而本文将铜作为基体, 采用粉末冶金法制备 10 wt.% 准晶含量的铜基材料。通过适当的热处理使准晶与 Cu 基发生相变反应, 观察准晶颗粒随保温时间的形貌变化, 分析准晶与金属铜之间的扩散机制。本实验选用 $Al_{72}Co_{20}Ni_8$ 准晶作为外加颗粒, 主要是因为此类 Al 系准晶属于热力学稳定相^[7]。

1 实验

在高纯 Ar 气保护下, 高纯 Al、Co 和 Ni 粉按照不同配比在感应炉中熔炼制成铸锭, 通过快速冷却处理后得到热力学稳定的 Al-Co-Ni 铸锭。将铸锭试样通过 Nova-400 型 SEM 观察形貌, 用能谱仪 (EDAX 系统) 给出成分。

基体采用 AR 级高纯铜粉, 其标准粒度为 200 目。将块状 Al-Co-Ni 准晶放入高速球磨机中球磨 4 h, 制成标准为 10 ~ 50 μm 的准晶粉。用丙酮溶液超声波清洗准晶粉 20 min 后烘干, 以增强准晶和铜基的浸润性。将准晶粉与铜粉按 1:9 的质量比进行干混, 用保护膜密封间隙, 施加一定压力使之结合紧密, 造成一个自封闭系统。卸载后, 进一步密封并用钢模压制成 $\Phi 20 mm \times 5 mm$ 的冷压坯。在制得冷压坯后, 需要对其进行热处理, 将样品分为 4 组, 放入高纯 Ar 气氛保护管式电阻炉中进行退火热处理。热处理温度均为 700℃, 保温时间分别为 20 min、40 min、80 min 和 120 min。利用 DJ-2000 制冷型双喷电解减薄仪制备透射电镜样品, 电解液为 30% ~ 50% 磷酸-酒精溶液。分别用 Nova-400 型扫描电镜和 FEI-Tecna G20 型透射电镜对试样进行组织形貌观察和能谱分析。文中高分辨透射电镜 (HRTEM) 像是在武汉大学电镜中心 JEM-2010-FEF 型透射电镜上拍摄的。

收稿日期: 2011-09-05; 修订日期: 2011-09-25

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (No. 50901053); 绿色制造与节能减排科技研究中心项目 (No. B0906) 资助。

作者简介: 刘刚 (1987 -), 男 (汉族), 湖北人, 硕士。

* 通讯作者: 宋述鹏 (1979 -), 男 (汉族), 湖北人, 副教授。E-mail: spsong@wust.edu.cn

2 结果和讨论

2.1 扫描电镜实验

名义成分为 $\text{Al}_{72}\text{Co}_{20}\text{Ni}_8$ (at. %) 合金铸锭试样通过扫描电镜观察形貌,从图 1a 箭头所示位置可见

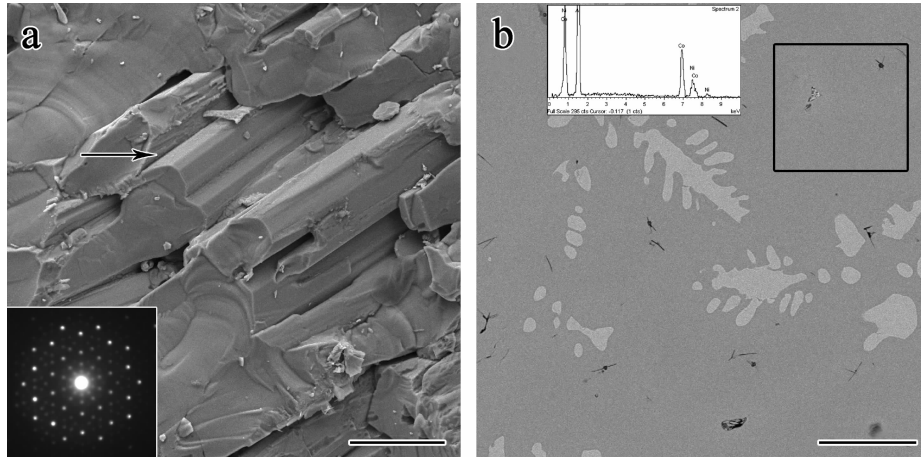


图 1 名义成分为 $\text{Al}_{72}\text{Co}_{20}\text{Ni}_8$ 的合金铸锭的 SEM 像。a: 呈现棱柱状形貌特征的二次电子像; b: 抛光试样的背散射电子像。

a: Bar = 5 μm ; b: Bar = 5 μm

Fig. 1 a: SEM image with prismatic shape; b: EDS results of alloy cast ingot with nominal composition about $\text{Al}_{72}\text{Co}_{20}\text{Ni}_8$. a:

Bar = 5 μm ; b: Bar = 5 μm

图 2 a 为发生扩散初期的背散射电子像,图中箭头显示由于准晶颗粒与 Cu 基界面处刚开始发生扩散导致准晶颗粒出现波浪状条纹。图 2 b 是发生完全扩散后颗粒的背散射电子像,图中平行的黑色小箭头所指可见准晶相转变为层状的新相,层与层平行,具有纳米级的间距,片层排列呈现出不同的取向分布,大的黑色箭头所示 Cu 原子扩散进入准晶颗粒内部形成的高频扩散通道。

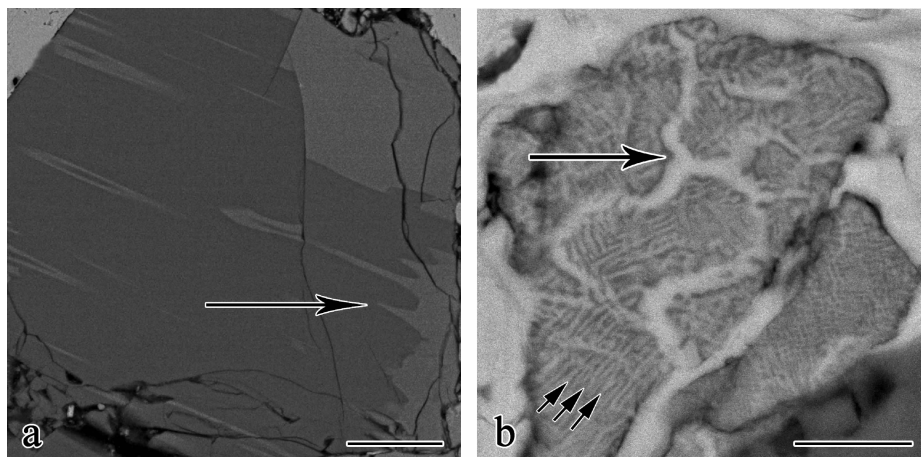


图 2 经过热处理后 Al-Co-Ni 准晶颗粒。a: 发生扩散初期; b: 完全扩散到内部的背散射电子像。

a: Bar = 10 μm ; b: Bar = 2 μm

Fig. 2 a: Primary stage of diffusion and b: entirely diffusion backscattered electron images of Al-Co-Ni quasicrystalline particles after heat treatment. a: Bar = 10 μm ; b: Bar = 2 μm

明显的十次准晶的棱柱状外形。同时,扫描电镜附载的能谱仪可以给出成分,如图 1b 所示为合金铸锭的形貌和对应区域的能谱图,其中黑色方框对应的区域定量分析得到成分为 $\text{Al}_{71.7}\text{Co}_{20.3}\text{Ni}_{8.0}$ (at. %), 为富 Co 态十次准晶相^[8]。

图 3(a~d) 为在 700 $^{\circ}\text{C}$ 不同保温时间下准晶颗粒的 SEM 像。此处均选用径宽约 30 μm 的颗粒进行比较,随着保温时间的延长,可见准晶颗粒内部的变化趋势。与前面提到 Al 系准晶和镁、铝合金结合不同的是, $\text{Al}_{72}\text{Co}_{20}\text{Ni}_8$ 准晶颗粒与 Cu 基之间的相互扩散行为具有特殊性。而且在持续保温条件下, Cu 原子能够扩散进入准晶内部,诱发 $\text{Al}_{72}\text{Co}_{20}\text{Ni}_8$ 发生相转变。图 3a 说明保温 20 min 后原始准晶颗粒已经发生

转变,准晶颗粒中心 a2 区域和周围 a1 区域呈现出两种不同的形貌,a2 部分隐约显现出白色的细条纹,a1 处白色条纹更宽更明显。

图 3b 同样显示存在两个明显不同的区域,通过比较可见,a2 和 b2 中黑色区域具有类似的组织特征,即均分布有白色细纹,说明基体 Cu 与 $\text{Al}_{72}\text{Co}_{20}\text{Ni}_8$ 没有形成严格的反应层,而是沿着一定的通道扩散进入准晶颗粒内部。随保温时间的增加,a2 区域的层状形态已经发生钝化,可见 b2 区域的白色条

纹更长更宽,开始呈网状分布。图 3c 中网状分布的白色条纹进一步明显,而且完全看不到层状结构。图 3d 中白色条纹汇聚成大片白色区域,层状特征完全消失。从图 3 可见,随着保温时间的延长,Cu 原子沿着特定的通道扩散进入准晶内部,使原始准晶的形态发生改变。产物形态由开始纳米厚度的细小片层状逐渐转变为不规则状,随着进入准晶颗粒内部 Cu 的增加,初始的细长白色条纹逐渐汇聚成大片白区。

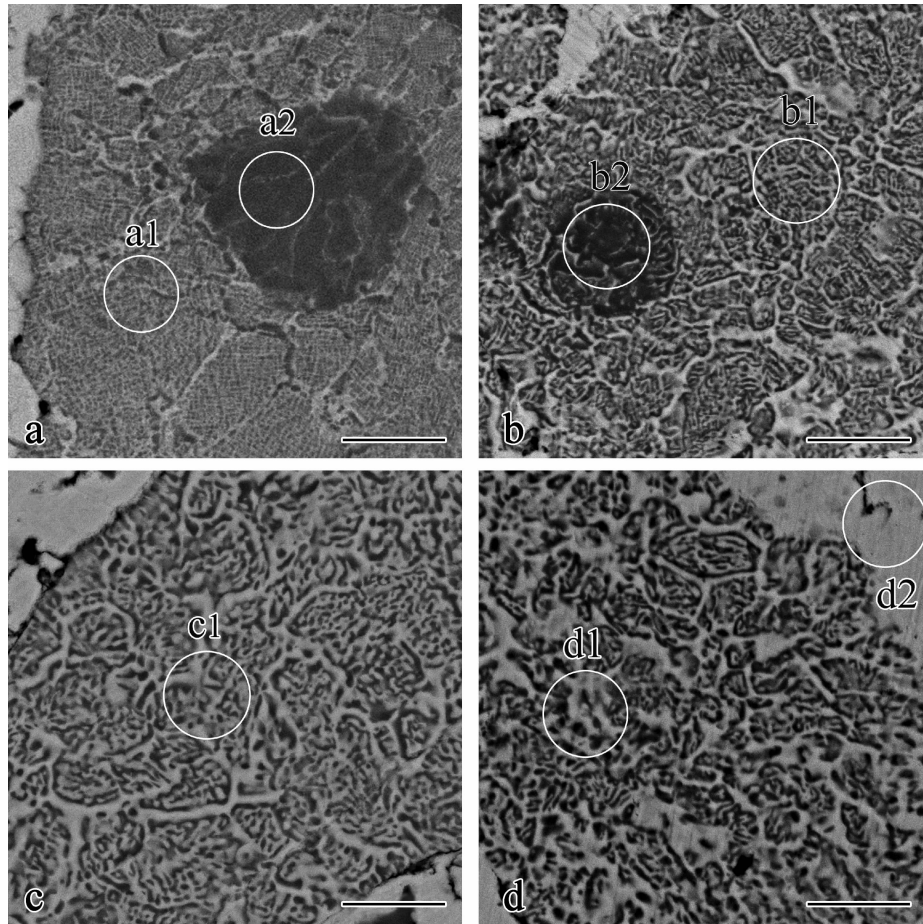


图 3 经过 700°C 不同保温时间热处理后 Al-Co-Ni 准晶颗粒的 SEM 像。

a:20 min; b:40 min; c:80 min; d:120 min。Bar = 5 μm

Fig. 3 SEM images of Al-Co-Ni particles after 700°C heat treatment with different holding time.

a:20 min, b:40 min, c:80 min, d:120 min. Bar = 5 μm

表 1 是图 3 中不同区域的扫描电镜能谱分析结果。通过对比 a1 与 a2、b1 与 b2 区域和原始 Al-Co-Ni 准晶颗粒的成分,可知随着 Cu 原子含量的增加,颗粒内部 Al 原子的含量相对 Co 和 Ni 下降了很多,说明在扩散的初期,准晶颗粒中的 Al 原子率先达到扩散激活能,与基体中铜原子发生了互扩散。

图 4 是不同保温时间下 a1、b1、c1 和 d1 区域能谱分析成分对比图。可见,Al 原子和 Cu 原子含量

变化明显,分别呈下降和上升趋势,而 Co 和 Ni 曲线基本维持水平。也就是说,随着保温时间的延长,基体中的 Cu 大量进入准晶颗粒,而准晶颗粒中的 Al 原子大量扩散至基体之中,Co 和 Ni 原子相对百分比基本维持不变。对保温 120 min 之后,准晶颗粒周边 d2 区域进行能谱分析,可知 Al 约 17.1% (at. %) 以及 Cu 约 82.9% (at. %),几乎没有 Co 和 Ni,说明在热处理过程中,准晶由于 Al 原子离开

表1 图3中各区域能谱分析结果

Table 1 EDS analysis results of local areas' composition in Fig.3 (at. %)

区域	Al	Co	Ni	Cu
a1	41.4	19.1	7.0	32.5
a2	53.3	27.1	10.5	9.1
b1	39.1	18.0	6.0	36.9
b2	49.6	27.5	12.5	10.4
c1	34.5	19.0	8.1	38.4
d1	30.7	19.9	7.3	42.1
d2	17.2			82.8

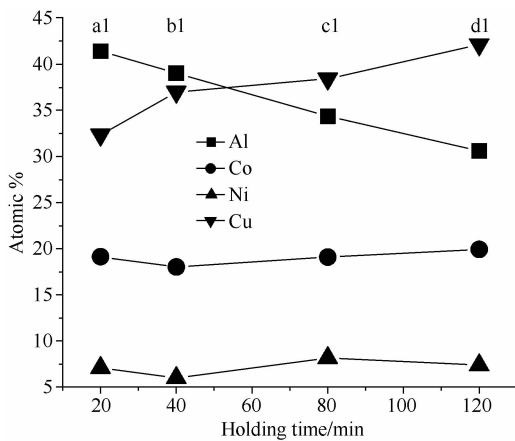


图4 图3中a1、b1、c1、d1区域元素含量变化图。

Fig. 4 Elements change curves of these zones in Fig. 3.

平衡位置而发生失稳分解。

2.2 透射电镜实验

图5(a,b)是Al-Co-Ni十次准晶颗粒沿二次轴的HRTEM像,图中箭头所示为周期轴c方向,图5a右上角为HRTEM像的快速傅立叶变换(FFT)图,说明电子束是垂直于十次准晶c轴并沿2D轴入射。图5b是Al-Co-Ni准晶颗粒沿二次轴局部放大的HRTEM像。图像经过傅立叶变换滤波处理,背底的部分噪音被去除。其右上角为图中投影原子列的水平扫描强度分布曲线,说明垂直于c轴方向为二维的准周期原子面,其HRTEM像中水平线的相位衬度的强度分布是准周期的。Cu原子进入Al-Co-Ni准晶颗粒后,垂直于二维的准周期原子面进行扩散难以克服较强的准周期势垒,而易于向垂直于准晶的周期c轴方向扩散。图5c是发生扩散初期的Al-Co-Ni颗粒TEM明场像,可见颗粒边缘区域存在大量位错。图5d是对应该区域附近的HRTEM像,位错核心作为扩散通道是高度无序的,并且具有较高的扩散系数,所以基体Cu原子易于向位错

方向扩散。

图6a为700℃保温20 min基体Cu与准晶颗粒发生完全扩散之后的TEM明场像。该图右上角为该准晶颗粒所在区域的能谱分析结果,能谱中除准晶颗粒的元素以及扩散进入的Cu元素外,还有实验过程中配置的减薄液磷酸中残余的P元素。在制备TEM样品过程中,减薄酸液把大部分进入 $Al_{72}Co_{20}Ni_8$ 准晶颗粒的铜腐蚀掉,而准晶颗粒本身具有更高的耐腐蚀性得以保留,使得原颗粒被腐蚀成为一个多孔结构。图6b为图6a中局部区域的放大图,图中显示在700℃下基体中Cu已经大量扩散进入 $Al_{72}Co_{20}Ni_8$ 准晶颗粒内部, $Al_{72}Co_{20}Ni_8$ 发生失稳分解,无法与基体Cu结合形成良好的界面,即在700℃时,就已经无法保持原 $Al_{72}Co_{20}Ni_8$ 准晶颗粒的完整性。图6b'为该图中黑色方框区域的放大图片,显示存在许多纳米量级的小颗粒,这可能是Al原子过饱和和固溶至 $\alpha-Cu$ 中,冷却过程中脱溶析出的Al-Cu相。可见通过透射电镜同样观察到在升温过程中,基体Cu已经大量扩散进入 $Al_{72}Co_{20}Ni_8$ 准晶颗粒内部,在700℃的长时间保温,随着Al原子的扩散可使准晶颗粒发生失稳并分解。

2.3 实验结果讨论

由实验结果可知基体Cu和 $Al_{72}Co_{20}Ni_8$ 准晶颗粒发生了固相反应。实验所用的 $Al_{72}Co_{20}Ni_8$ 准晶颗粒的基本结构是二维准周期平面层垂直于十次轴呈周期性堆垛^[9],属于高温稳定相。加热到700℃时,其准晶结构都不会发生改变,但是在700℃的时候, $Al_{72}Co_{20}Ni_8$ 中的Al原子会变得异常活跃^[10],离开平衡位置,进入Cu基体,也就是说Al的长程扩散是 $Al_{72}Co_{20}Ni_8$ 准晶结构开始发生改变的标志。

$Al_{72}Co_{20}Ni_8$ 升温速度相对于Cu较慢,虽然在升温的过程中,Al原子热振动动能逐渐增大,但是不足以摆脱平衡位置, $Al_{72}Co_{20}Ni_8$ 自身并没有发生相变,因此升温前期,基体Cu与 $Al_{72}Co_{20}Ni_8$ 之间主要发生的是Cu原子的扩散。然而,升温至700℃之后,Al原子异常活跃,能量大到足够离开平衡位置,再加上基体铜为Al的扩散提供了一个浓度梯度,使得Al原子发生扩散,Al转变为片层状结构的 $Al(Co,Ni)_x$ 过渡晶体相。如图2b中细的平行的黑色条纹所示, $Al(Co,Ni)_x$ 形成初期,其取向分布与原准周期晶层相对应。扩散的Al原子会固溶到基体 $\alpha-Cu$ 之中。 $Al(Co,Ni)_x$ 的形成为Cu原子的扩散提供了条件。

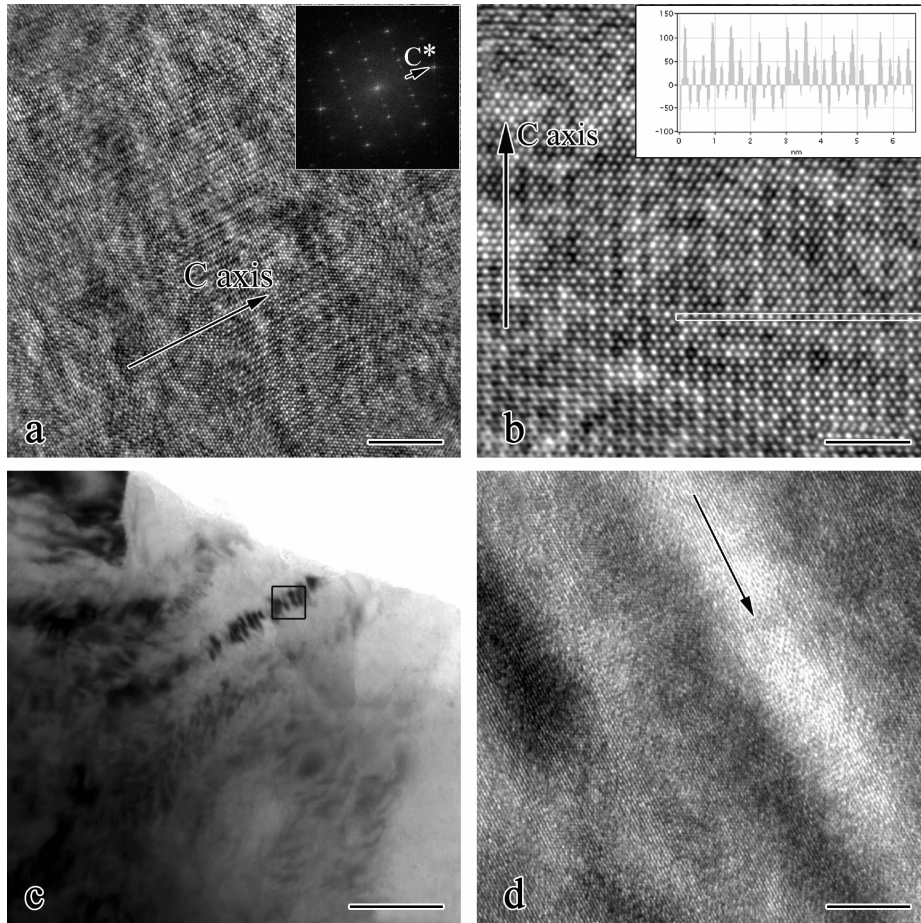


图 5 a: 原始的 Al-Co-Ni 准晶颗粒沿二次轴的 HRTEM 像及其 FFT 图;b: 对应区域放大的 HRTEM 像及原子准周期排列示意图;c: 发生扩散初期的 Al-Co-Ni 颗粒 TEM 明场像;d: 对应区域附近的 HRTEM 像。

a: Bar = 5 nm; b: Bar = 2 nm; c: Bar = 50 nm; d: Bar = 5 nm

Fig. 5 a and b: HRTEM images of original Al-Co-Ni_q quasicrystal and related FFT image; c and d: BF and HRTEM images of Al-Co-Ni particle on initial stage of diffusion. a: Bar = 5 nm; b: Bar = 2 nm; c: Bar = 50 nm; d: Bar = 5 nm

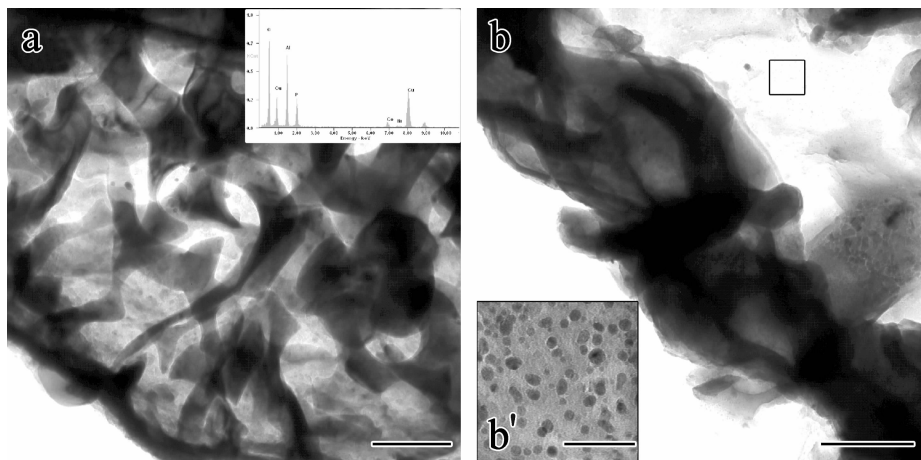


图 6 700°C 热处理后的 Al-Co-Ni 准晶颗粒 TEM 像及能谱图。a: Bar = 2 μm; b, b': Bar = 200 nm, 50 nm

Fig. 6 TEM micrograph and EDS result of Al-Co-Ni_q quasicrystalline particle which annealing at 700°C.

a: Bar = 2 μm; b, b': Bar = 200 nm, 50 nm.

Cu 原子的扩散大概可以分为三个阶段:第一阶段,Cu 原子沿 Al₇₂Co₂₀Ni₈ 准晶颗粒表面迁移,并覆

盖准晶的过程。由于 Cu 的导热性远大于准晶,其烧结温度在 400°C 左右以及粉末混合冷压制备的样

品中,Cu 和准晶颗粒并没有完全接触,使得基体 Cu 的升温速度远大于准晶,率先达到烧结温度,发生显著的扩散作用,通过表面扩散布满准晶颗粒的表面。第二阶段,随着温度升高 Cu 原子的活性进一步提高,不仅仅在准晶表面进行迁移,而且获得了足够的能量穿过准晶表面,进入准晶颗粒内部。从图 3 中 a2 区域的形貌可以看出,Cu 原子沿着一定的白色通道进入 $\text{Al}_{72}\text{Co}_{20}\text{Ni}_8$ 内部,这是由于准晶和晶体一样,缺陷(晶界、位错)的密度是很高的,原子排布不是完全规则,Cu 在准晶缺陷扩散比在向完整准晶晶内扩散具有更高的扩散系数,呈无规则分布构成高频率的扩散通道网络。第三阶段,随着 Al 原子的流失,造成了 $\text{Al}_{72}\text{Co}_{20}\text{Ni}_8$ 准周期层之间的结合力降低,势垒降低,使得 Cu 原子能够穿过准周期层之间的间隙进行扩散。从实验的结果来看,Cu 原子有两种扩散方向,一是沿原 $\text{Al}_{72}\text{Co}_{20}\text{Ni}_8$ 准晶颗粒中位错方向;二是垂直于周期 c 轴方向。随着保温时间的延长,大量的 Al 原子流失,使得准晶不能维持原来的准周期结构,转变为片层状的 $\text{Al}(\text{Co},\text{Ni})_x$ 过渡晶体相。

准晶转变为 $\text{Al}(\text{Co},\text{Ni})_x$ 之后,由表 1 和图 4 可知,原 Co 和 Ni 含量变化不大,Al 和 Cu 含量变化明显。准晶转变为小的片层状 $\text{Al}(\text{Co},\text{Ni})_x$ 增加了系统的总界面能,为了降低总界面能,在随后的保热过程中, $\text{Al}(\text{Co},\text{Ni})_x$ 逐渐汇聚在一起,准晶颗粒区域也出现如图 3d 所示的大量白色富 Cu 区。此时系统中的界面主要为 $\text{Al}(\text{Co},\text{Ni})_x$ 与 Cu 的界面。由于界面处存在化学势差,Al 原子渗入 α -Cu 固溶体, $\text{Al}(\text{Co},\text{Ni})_x$ 继续分解。能谱分析表明 Cu 基体弥散分布的为 Cu-Al 以及少量的 Al-Co 相,可能是高温下 Al 原子过饱和固溶至 α -Cu 中,冷却过程中脱溶析出,Al-Co 相可能是 $\text{Al}(\text{Co},\text{Ni})_x$ 完全分解之后的产物。Ni 原子本身含量最少,无法表征,很可能已经完全固溶到 Cu 之中,因为 Ni 在 Cu 是无限固溶的。

3 结论

通过粉末冶金法制备了 $\text{Al}_{72}\text{Co}_{20}\text{Ni}_8$ 准晶颗粒

增强 Cu 基复合材料。使用扫描电镜及能谱分析比较不同保温时间下 $\text{Al}_{72}\text{Co}_{20}\text{Ni}_8$ 准晶颗粒与金属 Cu 之间扩散行为,认为 Cu 原子扩散进入 $\text{Al}_{72}\text{Co}_{20}\text{Ni}_8$ 准晶颗粒有两种方式,一是沿着准晶晶粒的晶界;二是垂直准晶周期轴方向扩散进入其晶粒内部。利用透射电镜及能谱分析发现 Cu 与 $\text{Al}_{72}\text{Co}_{20}\text{Ni}_8$ 准晶无法形成良好的界面,Cu 扩散进入 $\text{Al}_{72}\text{Co}_{20}\text{Ni}_8$ 准晶内部,使 $\text{Al}_{72}\text{Co}_{20}\text{Ni}_8$ 准晶发生分解。

参考文献:

- [1] Tsai A P, Aoki K, Inoue A. Synthesis of stable quasicrystalline particle-dispersed Al-base composite alloys[J]. *J Mater Res*, 1993, 8: 5.
- [2] Tiberio A, Gomes R M. Investigation of quasicrystal reinforced aluminium metal matrix composite by hot extrusion[J]. *MSF*, 2010, 643: 125 - 129.
- [3] Cheng Suling, Yang Gencang, et al. Microstructure and mechanical properties of an Al-Ni-Co intermetallics reinforced Al matrix composite[J]. *J Mater Sci*, 2009, 44: 3420 - 3427.
- [4] Cheng Suling, Yang Gencang, et al. Interfacial reaction between $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{12}\text{Co}_{16}$ decagonal quasicrystalline particles and liquid aluminium[J]. *J Mater Sci*, 2010, 45: 1438 - 1442.
- [5] 李小平. $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ 准晶与镁、铝及其合金复合过程的研究[D]. 上海:上海交通大学,2006.
- [6] Kaloshkin S D, Tcherdyntsev V V. Structure and mechanical properties of mechanically alloyed Al/Al-Cu-Fe composites [J]. *Materials science*, 2004, 39: 5299 - 5409.
- [7] 王仁卉,胡承正,桂嘉年. 准晶物理学[M]. 北京:科学出版社,2004.
- [8] Ritsch S, Beeli C, Nissen H U, et al. The existence regions of structural modifications in decagonal Al-Co-Ni quasicrystals [J]. *Phil Mag Lett*, 1998, 78: 67 - 75.
- [9] 郭可信. 准晶研究 [M]. 杭州:浙江科学技术出版社,2004.
- [10] Hocker S, Gahler F. Aluminium diffusion in decagonal quasicrystals[J]. *Phys Rev Lett*, 2004, 93: 075901.

Analysis of diffusion behavior between Al-Co-Ni decagonal quasicrystal and Cu

LIU Gang^{1,2}, SONG Shu-peng^{1,2*}, WANG Jin-zhao³, FAN Li-xia², WU Run²

(1. Hubei Province Key Laboratory of Systems Science in Metallurgical Process (Wuhan University of Science and Technology), Wuhan Hubei 430081; 2. College of Materials Science and Metallurgical Engineering, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan Hubei 430081; 3. College of Materials Science and Engineering, Hubei University, Wuhan Hubei 430062, China)

Abstract: Diffusion behavior between $\text{Al}_{72}\text{Co}_{20}\text{Ni}_8$ quasicrystalline particles and Cu was investigated by powder metallurgy. Experimental results showed that Cu atoms diffuse along two directions within quasi-crystal particles. After different heat treatment, $\text{Al}_{72}\text{Co}_{20}\text{Ni}_8$ decagonal quasicrystal transformed into lamellae of the $\text{Al}(\text{Co},\text{Ni})_x$ transitional crystal phase, and then decomposed into Al-Co phase.

Keywords: decagonal quasicrystal; Al-Co-Ni; diffuse

* Corresponding author