

Al-Cu-Co十次准晶颗粒增强铝基复合材料的微观组织和制备中的相转变

朱 满, 杨根仓, 程素玲, 王兵辉, 周尧和
(西北工业大学 凝固技术国家重点实验室, 陕西 西安 710072)

摘要:采用电弧炉熔炼配置成分为 $Al_{65}Cu_{15}Co_{20}$ 十次准晶合金锭,并以 $Al_{65}Cu_{15}Co_{20}$ 准晶颗粒为增强相, $Al-4.5\%Cu$ 合金为基体,采用熔体机械搅拌法制备准晶颗粒增强铝基复合材料。利用XRD、SEM及EDS分析 $Al_{65}Cu_{15}Co_{20}$ 准晶合金及颗粒增强铝基复合材料的相成分、微观组织及各组成相的分布,并详细分析准晶颗粒加入熔体前后的形貌、相成分和结构的变化。由于准晶颗粒与熔体之间的相互扩散作用,使得准晶颗粒加入熔体后迅速失稳,其形貌则由加入前的不规则多边形状转变成块状和板条状,并发生如下相转变: $D-Al_{62.10}Cu_{17.46}Co_{20.44}\rightarrow\theta-Al_{79.58}Cu_{1.10}Co_{19.32}$,在随后的凝固过程中,由于“界面推移效应”使得 θ 相沿晶界处均匀分布。

关键词: Al-Cu-Co 准晶颗粒; 铝基复合材料; 机械搅拌法; 相转变

中图法分类号: TG 146.2⁺

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)09-1584-05

自从D.Schetchman等^[1]首次报道了二十面体准晶以来,这种同时具有准周期性平移序和非晶体学对称性的固态相引起了人们的极大关注。1987年,蔡安邦报道了稳定Al-Cu-Fe二十面体准晶的存在^[2],之后许多学者^[3,4]便采用Al-Cu-Fe准晶作为增强相来制备高性能材料。齐育红等^[5]采用热压法系统地研究了准晶及其类似相颗粒增强铝基复合材料。

Al-Cu-Co准晶是一种典型的十次准晶。目前,人们对于准晶相形成的成分范围、机制、生长形貌及微观结构等方面的研究已较全面^[6~8]。由于它具有较高的硬度、耐磨性、不粘性及耐热性等特点,因此被认为是一种非常适宜的强化相。然而,以往的研究大多局限于粉末冶金法,而采用准晶颗粒外加法制备高性能的铝基复合材料时,准晶颗粒在熔体中的结构稳定性以及与熔体之间的界面反应等重要问题却很少有报道。本研究采用机械搅拌法制备Al-Cu-Co准晶颗粒增强铝基复合材料,系统研究准晶颗粒加入到熔体前后的形貌和相成分改变,为准晶颗粒增强铝基复合材料做了有益的探索性研究。

1 实验

按照一定的化学计量比于电弧炉中熔配 $Al_{65}Cu_{15}Co_{20}$ 准晶合金锭,实验所采用的原料为纯

$Al(\geq 99.7\%)$ 、 $Cu(\geq 99.7\%)$ 和电解 $Co(\geq 99.8\%)$ 。将熔配好的准晶合金锭,经机械粉碎→球磨→筛分后获得 $53\sim 147\ \mu m$ 的粉末颗粒。经球磨后制备所得的准晶颗粒呈棱角分明的不规则多边形状,且大颗粒表面吸附有细小的颗粒及夹杂物。故在使用前必须用丙酮反复清洗3~5次。

采用 $Al-4.5\%Cu$ 合金和 $Al_{65}Cu_{15}Co_{20}$ 准晶颗粒。首先将合金液升温到 $740\ ^\circ C$ 左右进行 C_2Cl_6 精炼处理和氩气吹气处理,然后将熔体降温,至半固态温度时边搅拌边加入经过预热的准晶颗粒,搅拌时间为10 min,再将含有颗粒的合金液升温到 $710\ ^\circ C$ 并持续搅拌5 min,然后立即浇注到已预热($300\ ^\circ C$ 左右)金属模中成形。实验过程中机械搅拌的速度控制在600~900 r/min之间。

在 $Al_{65}Cu_{15}Co_{20}$ 准晶合金锭上截取试样,采用Philips X'pert型X射线衍射仪(XRD; CuK α)进行物相鉴定。采用扫描电镜(SEM; Cambridge S-360)及其附带的能量谱(EDS; Noran NSS-300)分析Al-Cu-Co准晶合金锭的相组成及成分,并观测其断面处准晶晶粒的微观形貌。采用同步差热扫描量热法(DSC; SDT Q600)分析 $Al_{65}Cu_{15}Co_{20}$ 准晶合金在冷却过程中的相变反应,其中加热及冷却速率为 $10\ K/min$ 。

从制备得到的 $(Al_{65}Cu_{15}Co_{20})_p/Al-4.5\%Cu$ (质量分

收稿日期: 2008-09-10

基金项目: 国家自然科学基金项目(50571081)和航空科学基金项目(04G53042)

作者简介: 朱满,男,1982年生,博士生,西北工业大学凝固技术国家重点实验室,陕西西安710072,电话: 029-88491484, E-mail: zm0428@mail.nwpu.edu.cn

数,下同)复合材料中截取试样并抛光成金相样品。在 Cambridge S-360 型扫描电镜上进行复合材料的微观组织分析,并采用能谱分析(Noran NSS-300)对组织中各相进行微区成分分析。

2 实验结果

2.1 Al-Cu-Co 准晶材料的微观组织及成分分析

图 1a 为 $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{15}\text{Co}_{20}$ 准晶合金的背散射照片, 表 1 给出了图 1a 中对应各相的能谱分析结果。 $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{15}\text{Co}_{20}$ 准晶合金主要由 4 种成分相组成: 黑色相(1, 6 点)为十次准晶相(D 相), 其晶粒尺寸粗大, 粒度为 $20\sim50 \mu\text{m}$, 成分为 $\text{Al}_{62.10}\text{Cu}_{17.46}\text{Co}_{20.44}$; 在其外层有厚度约为 $2 \mu\text{m}$ 的灰色相, 成分为 $\text{Al}_{54.30}\text{Cu}_{36.01}\text{Co}_{9.69}$ (3, 4 点); 白色部分成分为 $\text{Al}_{46.16}\text{Cu}_{51.94}\text{Co}_{1.90}$ (5, 7 点), 为 $\text{AlCu}(\text{Co})$ 相; 晶界处深黑色相为 $\text{Al}_{64.02}\text{Cu}_{34.73}\text{Co}_{1.25}$ (2 点), 近似为 Al_2Cu 相。这与 Grushko 等^[9]的研究结果相一致。图 1b 为 $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{15}\text{Co}_{20}$ 准晶合金粉末的 XRD 图谱。从图 1b 中可以看出, 准晶合金锭中包括十次准晶相 D 相、 AlCu 相及 Al_2Cu 相, 而 $\text{Al}_{54.30}\text{Cu}_{36.01}\text{Co}_{9.69}$ 相由于含量较低难以鉴定。十次准晶相具有非常明锐的布拉格峰值, 而 AlCu 及 Al_2Cu 相的峰值则比较微弱, 强度也不高。

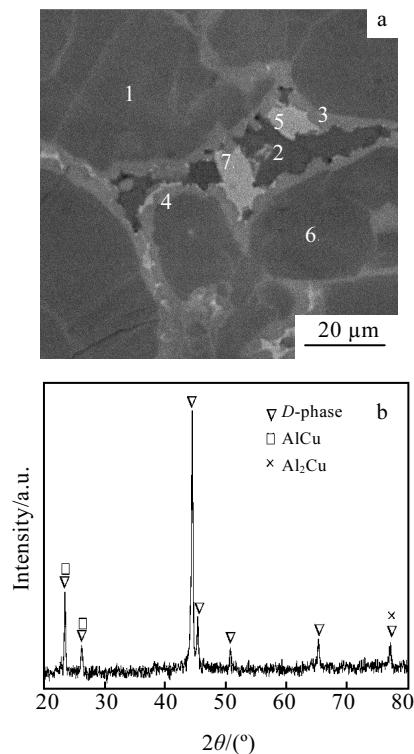


图 1 Al-Cu-Co 准晶合金的微观组织及对应的 XRD 图谱

Fig.1 Microstructures (a) and XRD pattern (b) of $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{15}\text{Co}_{20}$ quasicrystalline alloy prepared by arc melting

表 1 图 1a 中各点 EDS 成分分析

Table 1 Chemical composition of different points in Fig.1a by EDS analysis

Zone	Al		Cu		Co	
	$\omega/\%$	at%	$\omega/\%$	at%	$\omega/\%$	at%
1#	41.69	61.84	29.28	18.44	29.03	19.72
2#	43.10	64.02	55.07	34.73	1.83	1.25
3#	33.57	53.92	51.97	35.44	14.46	10.63
4#	34.18	54.67	53.86	36.58	11.95	8.75
5#	26.60	45.99	70.92	52.05	2.48	1.96
6#	42.30	62.35	26.31	16.47	31.39	21.19
7#	26.87	46.33	70.80	51.83	2.33	1.84

利用 SEM 对 $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{15}\text{Co}_{20}$ 准晶合金锭断口进行观察发现, 在断口的疏松处可以观测到大量自由生长的、形态和取向各异的十棱柱形貌(如图 2 所示)。由于准晶相的本征脆性, 其断口为脆性断裂且断面收缩处面积细小, 因此, 难以观测到十棱柱的正视截面图。图中可观测到不完整截面上的 5 条边(如图 2 中箭头所示), 其邻边之间的夹角约为 144° , 而与十次轴方向垂直的侧面则可以被观测到。图中亦可观测到一个较长的十棱柱的一个侧面上生长出较小的十棱柱, 二者之间有一定的夹角(图 2 中矩形方框所示)。上述形貌特征表明观察到的柱体确实属于正十棱柱。图 2 中较长的正十棱柱, 正十边形的直径约为 $50 \mu\text{m}$, 而其沿十次轴方向的长度为 $0.025\sim0.15 \text{ mm}$, 这种生长形貌也反映了它的晶体学特性。十次准晶是一种二维准晶, 沿着高次轴方向的结构呈周期性排列, 而与其垂直的原子面呈准周期性排列, 故它沿着十次轴方向生长最快, 而沿与其垂直的二次轴方向生长较慢^[10,11]。

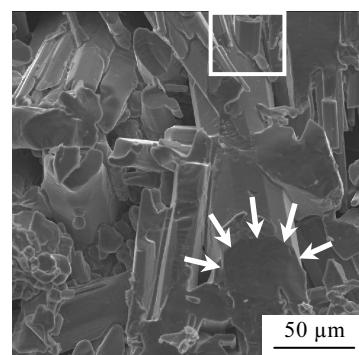


图 2 $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{15}\text{Co}_{20}$ 十次准晶相的晶体学形貌

Fig.2 Morphology of $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{15}\text{Co}_{20}$ decagonal quasicrystal observed along the fracture surface

2.2 $(\text{Al}_{65}\text{Cu}_{15}\text{Co}_{20})_p/\text{Al}-4.5\%\text{Cu}$ 复合材料的微观组织及成分分析

图 3 为 $(\text{Al}_{65}\text{Cu}_{15}\text{Co}_{20})_p/\text{Al}-4.5\%\text{Cu}$ 复合材料的微观组织。从图 3 中可以看出, 其组织主要包括 3 种成分相: 黑色基体相(A), 白色晶界相(B)和灰色的不规则颗粒(C)。能谱分析结果表明, 呈现块状和条状的颗粒其成分是相同的, 为 $\text{Al}_{80.25}\text{Co}_{18.76}\text{Cu}_{0.99}(\theta \text{ 相})$; 晶界处白色相成分是 $\text{Al}_{69.32}\text{Cu}_{29.51}\text{Co}_{1.17}$, 为 Al_2Cu 相中固溶了少量的 Co 元素; 基体组织为 $\alpha\text{-Al}$ 枝晶, EDS 分析表明 $\alpha\text{-Al}$ 基体中仅固溶了 1.62 at%Cu 而没有 Co 元素。复合材料中的颗粒主要呈现两种形态: 块状和板条状, 它们均匀地分布于晶界处。块状颗粒尺寸为 8~40 μm , 而条状颗粒尺寸为(1~2) $\mu\text{m} \times (25\sim 75) \mu\text{m}$, 这与加入前的 53~147 μm 相比, 有了明显的减小。颗粒由加入前的棱角分明的不规则状转变为块状和条状, 这主要是由于当颗粒尖锐的棱角处表面能较高, 其加入到熔体后首先溶解而使得其棱角钝化。由于准晶的本征脆性和较低的热膨胀系数, 以及颗粒在搅拌加入过程中受到剪切力作用, 使得准晶颗粒与熔体之间原子扩散作用更加强烈, 从而在一定程度上加速了颗粒与熔体之间的反应并导致了颗粒尺寸的减小。

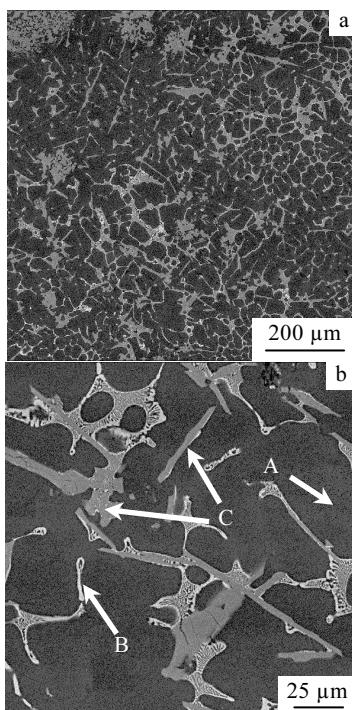


图 3 $(\text{Al}_{65}\text{Cu}_{15}\text{Co}_{20})_p/\text{Al}-4.5\%\text{Cu}$ 复合材料的微观组织

Fig.3 Microstructures of $(\text{Al}_{65}\text{Cu}_{15}\text{Co}_{20})_p/\text{Al}-4.5 \text{ wt\% Cu}$ composite at low-magnification (a) and high-magnification (b), respectively

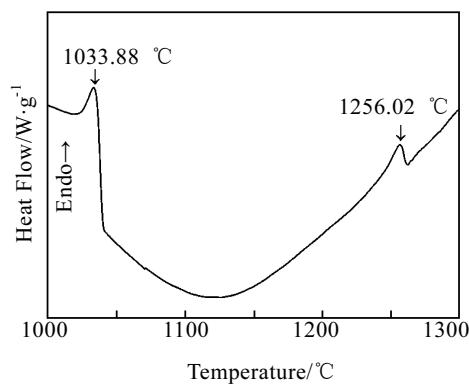
3 分析与讨论

3.1 Al-Cu-Co 准晶合金的凝固过程

基于 XRD 和附带 EDS 的 SEM 分析结果可知, $\text{Al}-\text{Cu}-\text{Co}$ 十次准晶合金中含有 D 相、 $\text{Al}_{54.30}\text{Cu}_{36.01}\text{Co}_{9.69}$ 相以及少量的 AlCu 相和 Al_2Cu 相。由 $\text{Al}_{65}\text{Co}_x\text{Cu}_{35-x}(x=15\% \sim 22.5\%)$ (原子分数)的垂直截面相图可知^[8], 成分为 $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{15}\text{Co}_{20}$ 合金在凝固过程中首先从液相中析出初生相 $\text{Al}_{55}(\text{Co}, \text{Cu})_{45}$ (bcc, CsCl-type), 随着温度的降低, 液相与初生相发生包晶而形成 D 相, D 相在一个较大的成分范围内可以稳定存在。文献[8]通过对 $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{15}\text{Co}_{20}$ 合金在 1050 °C 退火 1 h 后水淬获得了这种包晶反应的组织, 而这一点也被冷却过程中的 DSC 曲线(如图 4 所示)所证实。由图 4 可知, 在从 1300 °C 冷却到 1000 °C 的过程中存在 2 个放热峰: 1256.02 和 1033.88 °C, 它们分别对应于以下两个反应: $L \rightarrow \text{Al}_{55}(\text{Co}, \text{Cu})_{45}$ 和 $L + \text{Al}_{55}(\text{Co}, \text{Cu})_{45} \rightarrow D$ 。随着温度的降低, 残余液相与已形成的 D 相发生包晶反应而形成 $\text{Al}_{54.30}\text{Cu}_{36.01}\text{Co}_{9.69}$ 相(CsCl-type); 在随后的冷却过程中, 则从残余液相中析出 AlCu 相和 Al_2Cu 相^[9], 这与图 1 观测到的凝固组织相一致。

3.2 熔体中的 $D \rightarrow \theta$ 转变

由表 1 的能谱分析结果可知, 准晶相的成分为 $\text{Al}_{62.10}\text{Cu}_{17.46}\text{Co}_{20.44}$ 。当将准晶颗粒加入到熔体中后, 颗粒中的 Cu、Co 原子都会向基体中扩散, 从而在基体中形成固溶体; 与此同时, 熔体中的 Al 原子也向颗粒中扩散。由 $\text{Al}-\text{Cu}$ ^[12], $\text{Al}-\text{Co}$ ^[13]二元合金平衡相图可知, Cu 和 Co 在 $\alpha\text{-Al}$ 的最大固溶度分别为 2.48 at% 和 0.009 at%, 即 Cu 在 $\alpha\text{-Al}$ 中的最大固溶度远大于 Co 在 $\alpha\text{-Al}$ 中的最大固溶度。因此, 在颗粒和基体相互扩散的过程中, 颗粒中的 Co 原子难以向基体中扩散, 而颗粒中的 Cu 原子则很容易向基体中扩散, 从而使得颗粒中 Cu 原子含量减少, 这将导致颗粒中 Co 的含量与原始颗粒比较接近, 而 Cu 含量则大量降低。实验中未发现基体 Al 中固溶有 Co 元素, 而且也未发现含 Co 的化合物相析出。因此, 可以认为, 准晶颗粒的相变是由于颗粒中 Cu 原子向基体中扩散而使其 Cu 含量降低和基体中 Al 原子向颗粒中扩散而使 Al 含量增加所引起的。基于 EDS 分析结果可知, 基体中固溶了 1.62 at%Cu 而没有固溶 Co 元素, 这都小于 Cu、Co 在基体中的最大固溶度。颗粒中的 Cu 原子固溶到基体 $\alpha\text{-Al}$ 中, 在随后的凝固过程中, $\alpha\text{-Al}$ 发生脱溶转变形成 Al_2Cu 相。晶界上 Cu 原子含量较高, Co 原子沿晶界的扩散能力比沿晶粒内部的扩散能力强, 因此, 冷却后脱溶转变过程中析出的 Al_2Cu 相中含有较多的 Co 原子。

图 4 Al₆₅Cu₁₅Co₂₀十次准晶合金在冷却过程中的 DSC 曲线Fig.4 DSC cooling curve of Al₆₅Cu₁₅Co₂₀ decagonal quasicrystalline alloy

由于准晶相的本征脆性及疏松的存在,使得其作为一种结构材料几乎是不可能的。文献[5,14]的研究表明,采用热压法分别以Al₆₅Cu₂₀Cr₁₅和Al₆₃Cu₂₅Fe₁₂准晶合金制备Al基复合材料过程中,准晶颗粒发生了相变反应。李小平等^[15]采用粉末热压法制备的(Al₆₃Cu₂₅Fe₁₂)_p/Mg基复合材料过程中,发现准晶颗粒大部分仍保持其原有的成分和结构,仅在其边沿存在5 μm厚的界面反应层。同时还发现块状Al-Cu-Fe准晶材料与熔融纯Mg之间存在界面反应^[16]。这都说明当准晶相做为一种增强相时,将不可避免地与基体之间发生界面反应而使得其发生完全晶化或部分晶化现象。由于扩散作用使得准晶颗粒加入到熔体后,将发生如下相转变: D-Al_{62.10}Cu_{17.46}Co_{20.44}→θ-Al_{79.58}Cu_{1.10}Co_{19.32}。大量的实验结果表明,将准晶颗粒加入到熔体后,准晶颗粒的成分、形貌和结构都将发生改变,从而导致其结构在熔体中失稳。但之后随着温度的增加和保温时间的延长,颗粒的成分将保持不变,此时系统已经达到平衡。

准晶颗粒与熔体反应后形成θ相,在随后的凝固过程中,由于受到固/液界面的推移作用从而使θ相偏聚于晶界处。M.K.Surappa 和 P.K.Rohatgi^[17]研究认为,增强颗粒是被凝固界面前沿捕获或者被排斥主要由热力学判据 $\alpha = \sqrt{\lambda_p C_p \rho_p} / \sqrt{\lambda_M C_M \rho_M}$ 所决定。其中,λ_p, λ_M分别为增强颗粒和基体的热导系数,C_p, C_M分别为增强颗粒和基体的比热,ρ_p, ρ_M分别为增强颗粒和基体的密度。当α<1时,颗粒将被固/液界面排斥;反之,当α>1时,颗粒被固/液界面所捕获。

4 结 论

1) Al-Cu-Co十次准晶合金的原始组织主要包括4种成分相:D相+Al_{54.30}Cu_{36.01}Co_{9.69}相+AlCu相+Al₂Cu相。其中D相为十次准晶相,成分为Al_{62.10}Cu_{17.46}Co_{20.44},它具有十棱柱状的生长形貌。合金凝固时,于1256.02 °C首先从液相中析出初生相Al₅₅(Co,Cu)₄₅,之后在1033.88 °C时残余液相与初生相发生包晶反应而形成D相;随着温度降低,残余液相与D相发生包晶反应生成Al_{54.30}Cu_{36.01}Co_{9.69}相,最后析出相为AlCu和Al₂Cu相。

2) 准晶颗粒加入熔体后将失稳而导致其成分、形貌和结构发生改变。由加入前的不规则状转变为块状和板条状,且块状和板条状颗粒的成分保持一致,均为Al_{79.58}Cu_{1.10}Co_{19.32}。当系统达到平衡后,颗粒的成分不再随熔体温度的增加和保温时间的延长而变化。在随后的凝固过程中,θ相主要沿晶界处分布。

参 考 文 献 References

- [1] Shetchman D, Blech I, Gratias D et al. *Phys Rev Lett* [J], 1984, 53(20): 1951
- [2] Tsai A P, Inoue A, Masumoto T. *Japanese Journal of Applied Physics* [J], 1987, 26(9): L1505
- [3] Fleury E, Lee S M, Choi G et al. *Journal of Materials Science* [J], 2001, 36: 963
- [4] Lee S M, Jung J H, Fleury E et al. *Materials Science and Engineering A* [J], 2000, (294~296): 99
- [5] Qi Yuhong(齐育红). *Studies on the Particles of Quasicrystals and Its Approximants/Al Matrix Composite*(准晶及其类似相颗粒增强Al基复合材料的研究)[D]. Dalian: Dalian Maritime University, 1997
- [6] Tsai A P, Inoue A, Masumoto T. *Materials Transactions JIM* [J], 1989, 30(4): 300
- [7] Kuo K H, Zhang Z. *Prog Crystal Growth and Charact* [J], 1997, 34: 191
- [8] Guo J Q, Abe E, Sato T J et al. *Jpn J Appl Phys* [J], 1999, 38: L1049
- [9] Grushko B, Urban K. *J Mater Res* [J], 1991, 16(12): 2629
- [10] Tsai A P, Inoue A, Masumoto T. *Materials Transactions JIM* [J], 1999, 21(4): 300
- [11] Dong Chuang(董闯). *Quasicrystalline Materials*(准晶材料)[M]. Beijing: National Defence Industry Press, 1998: 1
- [12] Subramanian P R, Chakrabarti D J, Laughlin D E. *Phase Diagrams of Binary Copper Alloys* [M]. New York: ASM International Materials Park, 1994: 18
- [13] Yu Jueqi(虞觉奇)et al. *Illustrated Handbook of Binary Phase Diagrams*(二元合金状况图集) [M]. Shanghai: Shanghai

- Scientific & Technical Press, 1987: 134
- [14] Qi Yuhong(齐育红), Zhang Zhanping(张占平), Hei Zukun(黑祖昆) et al. *Journal of Dalian Maritime University*(大连海事大学学报)[J], 2003, 29(3): 9
- [15] Li Xiaoping(李小平), Xu Zhou(徐洲), Yan Feng(严峰).
- Shanghai Metals*(上海金属)[J], 2006, 28(5): 31
- [16] Xu Zhou(徐洲), Li Zhiqiang(李志强), Wang Shuo(王硕). *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2001, 11(S2): 167
- [17] Surrapa M K, Rohatgi P K. *J Mater Sci*[J], 1981, 16(2): 562

Microstructures and Phase Transformation of Al-Based Composite Materials Reinforced by Al-Cu-Co Decagonal Quasicrystalline Particles

Zhu Man, Yang Gencang, Cheng Suling, Wang Binghui, Zhou Yaohe

(State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{15}\text{Co}_{20}$ decagonal quasicrystalline alloys were prepared by an arc-melting furnace. The aluminium-based composites were fabricated by using the $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{15}\text{Co}_{20}$ decagonal quasicrystalline particles as reinforcing phase and Al-4.5 wt%Cu alloy as matrix with mechanical stirring. The microstructures, the phase composition, and the distribution of $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{15}\text{Co}_{20}$ were characterised by XRD, SEM, EDS and TEM for the $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{15}\text{Co}_{20}$ quasicrystalline alloys and the reinforced composites. And the morphology, chemical composition and structure changes of the quasicrystalline particles before and after adding to the melt were also analysed. As the interdiffusion occurs between the quasicrystalline particles and the melt, the quasicrystalline particles can not exist stably in the melt. The morphology of the particles turns from irregular polygons to block and lath-like in shape as following: $D\text{-Al}_{62.10}\text{Cu}_{17.46}\text{Co}_{20.44} \rightarrow \theta\text{-Al}_{79.58}\text{Cu}_{1.10}\text{Co}_{19.32}$ after adding the quasicrystalline particles into the melt. During the solidification process, the θ phase distributes uniformly along the grain boundaries because of the “interfacial pushing effect”.

Key words: Al-Cu-Co decagonal quasicrystal; aluminium-based composite; mechanical stirring; phase transformation

Biography: Zhu Man, Candidate for Ph.D., State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, P. R. China , Tel: 0086-29-88491484, E-mail: zm0428@mail.nwpu.edu.cn