

DOI:10.13656/j.cnki.gxkx.20181225.006

欧阳义芳,刘珂,曹宇,等. Al-Cu 二元系在 540℃ 时的扩散行为研究[J]. 广西科学, 2018, 25(6):654-657, 662.

OUYANG Y F, LIU K, CAO Y, et al. Study on diffusion behavior of Al-Cu binary system at 540℃[J]. Guangxi Sciences, 2018, 25(6):654-657, 662.

Al-Cu 二元系在 540℃ 时的扩散行为研究 * Study on Diffusion Behavior of Al-Cu Binary System at 540℃

欧阳义芳, 刘 珂, 曹 宇, 陈红梅 **, 陶小马

OUYANG Yifang, LIU Ke, CAO Yu, CHEN Hongmei, TAO Xiaoma

(广西大学物理科学与工程技术学院, 广西南宁 530004)

(College of Physics Science and Technology, Guangxi University, Nanning, Guangxi, 530004, China)

摘要:【目的】研究 Al-Cu 二元系在 540℃ 的扩散行为, 为 Al-Cu 双金属复合结构实用化提供参考依据。【方法】利用电子探针显微分析仪(EPMA)对不同退火温度下二元扩散偶的形貌和成分进行分析研究。【结果】将 Al-Cu 二元扩散偶在 540℃ 的真空退火炉中分别退火 36 h、48 h 和 60 h 后, 在扩散区可以观察到 4 种金属间化合物(IMCs) θ (Al_2Cu)、 η_2 ($\text{Al}_{0.939}\text{Cu}_{0.987}$)、 ζ_2 ($\text{Al}_9\text{Cu}_{11.5}$) 和 γ_1 (Al_4Cu_9)。中间化合物扩散层的厚度与时间的平方根呈现线性关系, 符合抛物线生长规律。同时, 为了进一步研究 Al-Cu 之间的扩散行为, 对互扩散系数进行计算, 并对该方法做详细的介绍。【结论】随着温度的升高, 金属间化合物的生长常数和互扩散系数也随之增加, 其中 Al_4Cu_9 的生长常数和扩散系数在 4 个 IMCs 最大。金属间化合物的生长主要受到体扩散的控制。

关键词: 扩散偶 生长常数 互扩散系数 中间化合物

中图分类号: TG111.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-9164(2018)06-0654-04

Abstract:【Objective】The diffusion behavior of Al-Cu binary system at 540℃ was studied to provide a reference for the practical application of Al-Cu bimetallic composite structure.【Methods】The morphology and composition of binary diffusion couples at different annealing temperatures were analyzed and studied by electron probe micro-analyzer (EPMA).【Results】After the Al-Cu binary diffusion couple was annealed in a vacuum annealing furnace at 540℃ for 36 h, 48 h and 60 h, respectively, four inter-metallic compounds (IMCs) θ (Al_2Cu)、 η_2 ($\text{Al}_{0.939}\text{Cu}_{0.987}$)、 ζ_2 ($\text{Al}_9\text{Cu}_{11.5}$) and γ_1 (Al_4Cu_9) had been observed in the diffusion region. The thickness of the IMCs diffusion layer had a linear relationship with the square root of time, which was consistent with the parabolic growth law. At the same time, in order to further study the diffusion behavior between Al-Cu, we calculated the inter-diffusion coefficient and introduced the method

in detail.【Conclusion】With the increase of temperature, the growth constant and inter-diffusion coefficient of inter-metallic compounds also increased. The growth constant and diffusion coefficient of Al_4Cu_9 were the largest among the four IMCs. The growth of IMCs was primarily controlled by bulk diffusion.

Key words: diffusion couple, growth constant, inter-diffusion coefficient, intermediate compounds

收稿日期: 2018-08-29

作者简介: 欧阳义芳(1965—), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事材料热力学、扩散动力学、热输运性质和嵌入原子理论研究, E-mail: ouyangyf@gxu.edu.cn.

* 国家自然科学基金项目(11464001, 51531009, 51661003)和广西自然科学基金项目(2014GXNSFAA118308, 2016GXNSFBA380166)资助。

** 通信作者: 陈红梅(1973—), 女, 教授, 主要从事材料制备及性能研究, E-mail: chenhm@gxu.edu.cn.

0 引言

【研究意义】Cu 作为铝合金中常见的合金元素,对铝合金的强度,耐热性以及加工性能起到了良好的强化作用,在航空航天结构件、微电子、焊接、机械加工、粉末冶金等领域有着广泛的应用^[1-4]。由于 Al 和 Cu 在性能方面差别显著,并且 Al-Cu 接头的焊接问题是 Al-Cu 双金属复合结构实用化的关键^[5]。因此研究二者之间的扩散行为具有十分重要的意义。**【前人研究进展】**由 Al-Cu 二元相图(图 1)^[6-7]可知,不同的实验方法和处理条件,得到的中间化合物的数量有所不同。目前有人通过制作 Al-Cu 薄膜的方法,观察到了一种金属间化合物^[8],通过扩散焊方法观察到 3 层不同的组织^[9],利用扩散偶的方法得到了 4 种金属间化合物^[10],以及采用“铆钉法”观察到了 6 种化合物^[11]。**【本研究切入点】**截至目前,很少有人对中间化合物的生长行为和扩散系数的计算进行研究。**【拟解决的关键问题】**本文通过扩散偶的方法,在 540℃ 的退火温度下,观察到了全部的 4 种 IMCs,并对该温度下中间相的生长以及互扩散系数的计算进行了更为详尽的实验和理论分析,为以后进一步的研究提供参考依据。

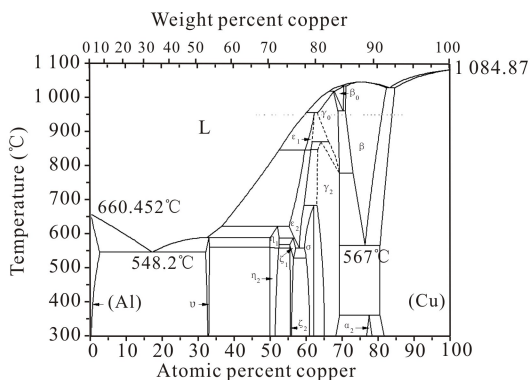


图 1 Al-Cu 二元相图^[6-7]

Fig. 1 The Al-Cu phase diagram^[6-7]

1 材料与方法

实验中选用 Al 柱(99.99 wt%)和 Cu 块(99.99 wt%)作为原始材料。将金属切成 5 mm×5 mm×5 mm 的立方体。将这些立方体镶嵌后,在酒精中用 240~3 000 目的砂纸从粗至细依次进行打磨,最后用钻石膏抛光,以此来获得高质量的表面。将磨好的样品超声清洗 2~3 次,干燥后,用不锈钢夹具将 Al 块和 Cu 块捆扎在一起,为了防止金属块与夹具之间的反应以及增大两个金属块之间的受力面积,在 Al-Cu 扩散偶的上、下表面加一层钽片,最后用螺丝紧固(图 2)。将扩散偶样品密封在真空石英玻璃管中,在

540℃ 的管式炉中分别退火 36 h、48 h 和 60 h。温度误差控制在±2℃ 的范围内。为保持样品的高温微观结构和局部化学组成,对样品进行淬火处理,最后再镶嵌、抛光。

首先在光学显微镜下观察扩散偶是否形成扩散层,然后使用具有波长色散谱(WDS)的 JEOL 8230 电子探针显微分析仪(EPMA)来获得扩散区中相层的组成分布,来测定每个扩散偶样品中 Al 和 Cu 的浓度分布。EPMA 加速电压为 15 kV,电子束电流是 20 nA。

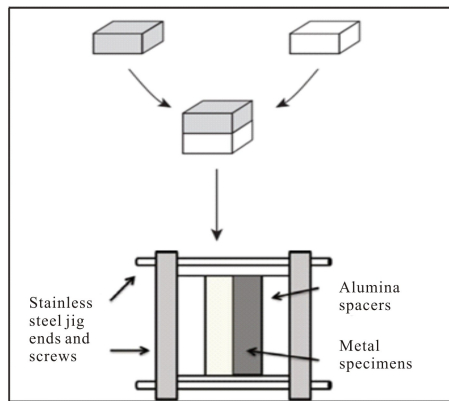


图 2 扩散偶的制备示意图

Fig. 2 The schematic diagram of diffusion couple

2 结果和分析

2.1 扩散区的微观结构

图 3 展示了 Al-Cu 扩散偶样品在 540℃ 下退火 48 h 的背散射图像,图 4 是由 EPMA 测定的浓度距离曲线。根据 Al-Cu 二元相图,在 540℃ 的温度下存在 4 个 IMCs,即 θ 、 η_2 、 ζ_2 和 γ_1 。本实验中,我们可以在所有扩散偶中观察到 4 种化合物,并且经过 EPMA 测定,可确定 4 个金属间化合物分别为 Al_2Cu 、 $Al_{0.939}Cu_{0.987}$ 、 $Al_9Cu_{11.5}$ 和 Al_4Cu_9 。在背散射图上可以看出,Al-Cu 扩散偶在界面处形成了厚度均匀的的扩散层,厚度大约为 160 μm ,并且扩散层内包含 4 个

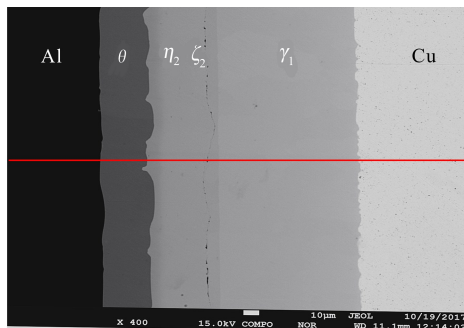


图 3 Al-Cu 扩散偶在 540℃ 退火 48 h 的背散射电子图

Fig. 3 The BSE image of the interdiffusion zone in the Al-Cu couple annealed at 540℃ for 48 h

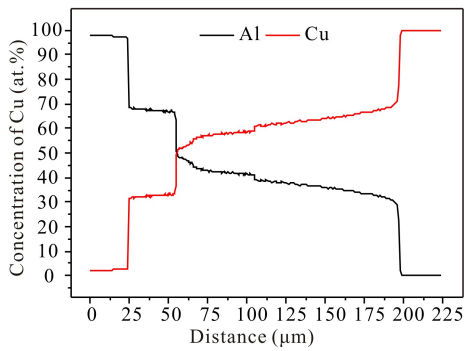


图4 Al-Cu扩散偶在540°C退火48 h的成分曲线

Fig. 4 Concentration profiles of Al-Cu couple annealed at 540°C for 48 h

衬度不同的亚层,代表4个中间相。目前的结果与Al-Cu二元相图相吻合。

2.2 金属间相的生长常数

在扩散过程中,扩散层的厚度主要受到生长动力学的影响,在相层生长的过程中可以根据层厚来确定相关的动力学参数。一般来说,扩散偶样品中,扩散层的厚度与时间可以通过下面的关系式来表示:

$$l = k_p t^n, \quad (1)$$

式中, l 是扩散层厚度, t 是退火时间, k_p 是生长常数, n 是一个变量,它的取值取决于扩散机制,若为体积扩散控制的生长, n 取 0.5,若为界面扩散控制的生长,则 n 取 1。

在扩散过程中,初始阶段的生长主要由界面扩散控制,而扩散到一定的厚度时,体积扩散将起主导作用。本实验中,为了验证在540°C下扩散层的生长机制,我们做了该温度下扩散层的厚度和时间平方根的关系图(图5),图6为金属间化合物的生长常数随Cu浓度的变化趋势。该退火温度下不同时间的扩散层的厚度见表1。显然,扩散层厚度 l 和退火时间的平方根呈现出很好的线性关系,这也就表明金属间化合物的生长是受体扩散控制的,而体扩散主要为空位扩散机制。

Al-Cu体系中间化合物和扩散层总厚度的生长常数在表2中给出。通过表2我们可以看出,随着退火时间增加,生长常数和扩散系数均有所增加。

Table 2 Growth constants and diffusion coefficients of intermetallic compounds

Phase	Al ₂ Cu	Al _{0.939} Cu _{0.987}	Al ₉ Cu _{11.5}	Al ₄ Cu ₉	Total
k_p (m ² /s)	$(7.58 \pm 0.443) \times 10^{-8}$	$(1.22 \pm 0.009) \times 10^{-8}$	$(8.74 \pm 0.346) \times 10^{-8}$	$(2.09 \pm 0.080) \times 10^{-7}$	$(3.85 \pm 0.151) \times 10^{-7}$
D_{int} (m ² /s)	3.14×10^{-13}	1.09×10^{-13}	6.91×10^{-13}	1.48×10^{-12}	—

2.3 扩散偶中各相的互扩散系数

为了更好地了解相互扩散过程,对扩散系数的计算是十分必要的。因为所有中间相的生长都是在很

窄的范围内进行的,且每个相的厚度都不是均匀不变的,不可能准确的测量出很小浓度的扩散系数。因此,Wagner^[12]提出了一种用整体扩散系数来表征均

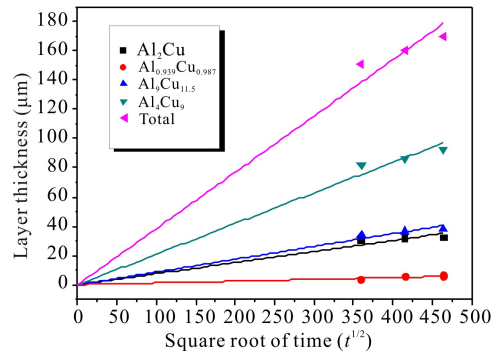


图5 540°C扩散层厚度和退火时间平方根之间的关系

Fig. 5 Layer thickness vs square root of diffusion anneal time at 540°C

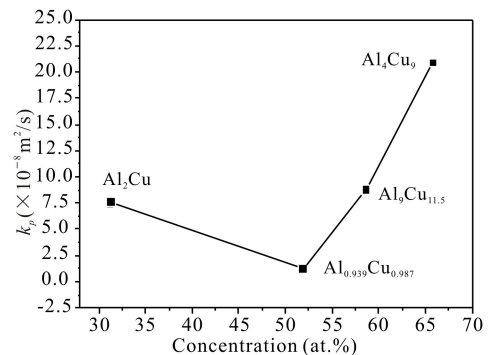


图6 540°C金属间化合物的生长常数随Cu浓度的变化趋势

Fig. 6 The growth constant of intermetallic compounds varies with the concentration of Cu at 540°C

表1 不同退火时间下金属间化合物的厚度 ($\times 10^{-6}$ m)

Table 1 Thickness of intermetallic compounds at different annealing times ($\times 10^{-6}$ m)

Phase	Al ₂ Cu	Al _{0.939} Cu _{0.987}	Al ₉ Cu _{11.5}	Al ₄ Cu ₉	Total
36 h	30.7	3.6	34.2	82.1	150.6
48 h	31.8	5.5	36.4	86.4	160.1
60 h	32.3	5.9	38.4	92.7	169.3

因此,Wagner^[12]提出了一种用整体扩散系数来表征均

均匀性范围内的互扩散系数的方法,如下所示:

$$\tilde{D}_{\text{int}} = \int_{N_i^-}^{N_i^+} \tilde{D} dN_i = \tilde{D} N_i, \quad (2)$$

其中,其中 N_i 是关于组分 i 的平均组成, $N_i = N_i^+ - N_i^-$ 是相关产物相的未知均匀性范围。因此, \tilde{D}_{int} 能够从轮廓图中估算出来。

对于生成金属间化合物的化学扩散,浓度梯度会很小,对于这种情况可以对式(2)进行优化,以此来计算平均扩散系数。计算方法的表达式为^[13]

$$D^\beta = \frac{(N_i^\beta - N_i^-)(N_i^+ - N_i^\beta)}{N_i^+ - N_i^-} \frac{\Delta x_\beta^2}{2t} +$$

$$\frac{\Delta x_\beta}{2t} \left[((N_i^+ - N_i^\beta) \sum_{v=2}^{v=\beta-1} \frac{V_m^\beta}{V_m^v} (N_i^v - N_i^-) \Delta x_v + (N_i^\beta - N_i^-) \sum_{v=\beta+1}^{v=n-1} \frac{V_m^\beta}{V_m^v} (N_i^+ - N_i^v) \Delta x_v) / (N_i^+ - N_i^-) \right], \quad (3)$$

式中 V_m^v 是第 v 相的摩尔体积,在计算中我们认为它是一个常数,它的数值可以由晶格常数计算得到。 N_i^+, N_i^-, N_i^β 分别是 β 相最右侧、最左侧和平均的浓度, Δx_β 是 β 相的宽度, t 是退火时间。

$$D_{\text{int}}^{\eta_2} = \frac{ab}{a+b} \frac{x_{\eta_2}^2}{2t} +$$

$$\frac{x_{\eta_2}^2}{2t} \left[\frac{b \left(\frac{v_m^{\eta_2}}{v_m} W \right) + a \left(\frac{v_m^{\eta_2}}{v_m} X + \frac{v_m^{\eta_2}}{v_m} Y \right)}{a+b} \right], \quad (4)$$

图7为扩散系数的计算示意图,公式(4)为以 η_2 相为例的互扩散系数的表达式。通过这个方法,我们可以比较准确地估算每个金属间化合物的平均有效互扩散系数(表2)。

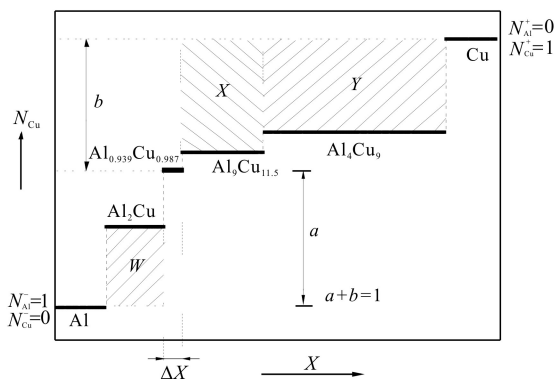


图7 中间相扩散系数的计算示意图

Fig. 7 Schematic diagram of calculation of mesophase diffusion coefficient

可以看出,扩散系数随温度的升高而增大,并且在温度相同的条件下 Al_4Cu_9 相的扩散系数最大, $\text{Al}_{0.939}\text{Cu}_{0.987}$ 相的扩散系数最小,两相的互扩散系数相差一个数量级左右。4种金属间化合物的扩散系数随Cu浓度的变化趋势如图8所示。

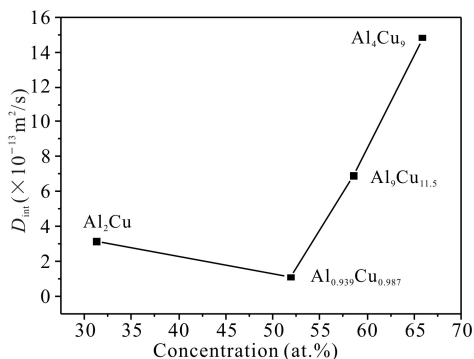


图8 540°C金属间化合物的扩散系数随Cu浓度的变化趋势

Fig. 8 Variation trend of intermetallic compound diffusion coefficient with the concentration of Cu at 540°C

3 结论

本文用扩散偶的方法对Al-Cu二元体系在540°C时的扩散行为进行研究。在所有样品中都可以观察到4种金属间化合物 θ (Al_2Cu)、 η_2 ($\text{Al}_{0.939}\text{Cu}_{0.987}$)、 ζ_2 ($\text{Al}_9\text{Cu}_{11.5}$)和 γ_1 (Al_4Cu_9)。金属间化合物的生长符合抛物线生长规律,并且我们估算了各相的抛物线生长常数。金属间化合物的生长主要受到体扩散的控制。对中间相的扩散系数的计算方法进行了详细的介绍。研究表明, Al_4Cu_9 的生长常数和扩散系数都是4个中间化合物中最大的,而且随着温度的升高,生长常数和扩散系数也在增加。

参考文献:

- [1] 张文兴,柴东朗,郝雨林,等. Al-Mg粉末烧结过程中晶界扩散的原位观察[J]. 材料热处理学报, 2004, 25(6): 1-3.
ZHANG W X, CHAI D L, XI Y L, et al. In-situ observation of sintering process of Al and Mg binary alloys system[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2004, 25(6): 1-3.
- [2] 刘惠莲,华中. Ni-Al金属间化合物机械合金化机理研究[J]. 吉林师范大学学报:自然科学版, 2007, 28(1): 10-11.
LIU H L, HUA Z. The MA Mechanism study of Ni-Al intermetallics compounds[J]. Journal of Jilin Normal University: Natural Science Edition, 2007, 28(1): 10-11.
- [3] LI Y J, WU H Q, CHEN M A, et al. Numeric simulation of thickness of intermetallic compounds in interface zone of diffusion bonding for Cu and Al[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China: English Edition, 2001, 11(6): 908-911.

(下转第662页 Continue on page 662)

crystal simulation for elastic behavior of crystals[J]. Guangxi Sciences, 2016, 23(5): 474-477.

- [16] WU K A, VOORHEES P W. Phase field crystal simulations of nanocrystalline grain growth in two dimensions[J]. Acta Materialia, 2012, 60(1): 407-419.
- [17] 黄礼琳, 叶里, 胡绪志, 等. 不同晶向取向的裂纹扩展演化模拟[J]. 广西科学, 2016, 23(5): 454-458, 469. HUANG L L, YE L, HU X Z, et al. Simulation study of crack propagation and evolution in different crystal orientations[J]. Guangxi Sciences, 2016, 23(5): 454-458, 469.
- [18] STEFANOVIC P, HAATAJA M, PROVATAS N.

Phase field crystals with elastic interaction[J]. Phys Rev Lett, 2006, 96(22): 225504.

- [19] 刘瑶, 袁龙乐, 卢强华, 等. 晶体相场模拟取向角对晶界湮灭过程的影响[J]. 广西科学, 2016, 23(5): 437-442. LIU Y, YUAN L L, LI Q H, et al. Phase-field-crystal simulation of effect of different orientation angle on annihilation of grain boundary [J]. Guangxi Sciences, 2016, 23(5): 437-442.

(责任编辑: 陆 雁)

(上接第 657 页 Continue from page 657)

- [4] 王冠, 俞伟元, 陈学定, 等. Cu 在纯铝基体中的扩散行为研究[J]. 有色金属加工, 2005, 34(1): 36-39. WANG G, YU W Y, CHEN X D, et al. Investigation of diffusion action of Cu in pure aluminum substrate[J]. Nonferrous Metal Processing, 2005, 34(1): 36-39.
- [5] 何康生, 曹雄夫. 异种金属焊接[M]. 北京: 机械工业出版社, 1986. HE K S, CAO X F. Dissimilar metal welding[M]. Beijing: China Machine Press, 1986.
- [6] WITUSIEWICZ V T, HECHT U, FRIES S G, et al. The Ag-Al-Cu system; Part I: Reassessment of the constituent binaries on the basis of new experimental data[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2004, 385(1/2): 133-143.
- [7] LIANG S M, SCHMID-FETZER R. Thermodynamic assessment of the Al-Cu-Zn system, part II: Al-Cu binary system[J]. Calphad, 2015, 51: 252-260.
- [8] 谢军, 吴卫军, 杜凯, 等. Al/Cu 微米级厚度薄膜扩散连接工艺及显微组织分析[J]. 原子能科学技术, 2004, 38(S1): 120-124. XIE J, WU W J, DU K, et al. Process and microstructure analysis in vacuum diffusion bonding of aluminum and copper films[J]. Atomic Energy Science and Technology, 2004, 38(S1): 120-124.
- [9] 孟胶东, 曲文卿, 庄鸿寿. Al-Cu 双金属复合结构的扩散

连接试验研究[J]. 材料工程, 2003(1): 34-37.

MENG J D, QU W Q, ZHUANG H S. Experimental study on diffusion bonding of Al-Cu bimetal composite structure[J]. Material Engineering, 2003(1): 34-37.

- [10] 杨睿, 李世春, 宋玉强. Al/Cu 扩散偶相界面的实验研究[J]. 中国石油大学学报: 自然科学版, 2007, 31(2): 110-113. YANG R, LI S C, SONG Y Q. Experimental study on interface of Al/Cu diffusion couple[J]. Journal of China University of Petroleum: Natural Science Edition, 2007, 31(2): 110-113.
- [11] 尹海龙, 李世春. Al-Cu 扩散偶的界面反应[J]. 热加工工艺, 2008, 37(24): 1-4. YIN H L, LI S C. Interfacial reactions in Al-Cu diffusion couples [J]. Hot Working Technology, 2008, 37(24): 1-4.
- [12] WANGER C. The evaluation of data obtained with diffusion couples of binary single-phase and multiphase systems[J]. Acta Metallurgica, 1969, 17(2): 99-107.
- [13] PAUL T, PAUL A. Interdiffusion in the Ni-Zr System [J]. Journal of Phase Equilibria & Diffusion, 2015, 36(4): 381-389.

(责任编辑: 符支宏)