

[文章编号] 1004-0609(2001)S2-0167-05

Al-Cu-Fe 准晶及其晶体类似相与纯 Mg 的界面反应^①

徐 洲, 李志强, 王 硕

(上海交通大学 教育部高温材料及高温测试开放实验室, 上海 200030)

[摘 要] 分析了按照 $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ 配比常规凝固制备的 AlCuFe 准晶材料的相组成, 研究了块状 AlCuFe 准晶材料与熔融纯镁的界面反应, 发现在界面处存在物质交换作用。镁与 AlCuFe 准晶材料有良好的浸润性, 这归因于准晶材料中孔隙的存在、亚稳相的分解和表面氧化层与 Mg 的反应。

[关键词] AlCuFe 准晶; 类似相; 镁; 界面反应

[中图分类号] TG 139

[文献标识码] A

自从 1982 年 Shechtman 等首次发现准晶以来^[1], 人们对该新材料进行了深入、广泛的研究。早期发现的准晶是亚稳的, 对其的研究以微观结构、形成机制为主; 稳定准晶的发现为其性能和应用的研究提供了条件^[2]。

Al-Cu-Fe 准晶为典型二十面体稳定准晶, 对其的研究较为全面, 该准晶在力学性能方面具有高硬度、低摩擦系数、不粘性、耐蚀性、耐热性和耐磨性等特点。Al-Cu-Fe 准晶的硬度为 HV 800~1000, 可以与氧化硅的硬度相比 (HV 750~1200), 比它的组成金属要硬得多 (低碳钢为 HV 70~200, 铜为 HV 40~105, 铝为 HV 25~45)^[3]。准晶材料在室温下的本质脆性限制了其应用, 目前对于 Al-Cu-Fe 准晶的应用主要是作为表面改性材料^[4] 和复合材料中的增强颗粒^[5]。

常规方法制备的准晶材料中含有结构缺陷, 准晶相与其晶体类似相共存, 这些问题对于其应用于复合材料影响不大^[6]。为了探讨 Al-Cu-Fe 准晶颗粒应用于镁基复合材料的可行性, 本文作者采用常规的真空感应炉制备 Al-Cu-Fe 准晶材料, 在此基础上研究了块状 Al-Cu-Fe 准晶材料 (包含准晶相及其晶体类似相) 与熔融纯 Mg 的界面反应情况。

1 实验

根据相图及最近的研究报道^[5,6], 本文作者按照 $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ 的成分配料制备准晶材料, 原料为工业纯级别。真空感应炉熔炼后, 在室温 Ar 气保

护环境下浇铸在铁模内。制备的 Al-Cu-Fe 准晶材料中含有准晶相和其晶体类似相, 脆性较大, 取一部分敲击成小块, 尺度 5 mm 左右。把 Al-Cu-Fe 小块放入到熔融的纯镁中, 在 720 °C 保温 30 min 冷却凝固后分析界面处的反应情况。对于 Al-Cu-Fe 准晶材料的微观形貌和相组成进行分析, 相分析采用粉末 X 射线衍射, 设备为 Rigaku TMD/MAX-3A 衍射仪, $\text{Cu K}\alpha$ 辐射, 管压为 40 kV; 采用 2910 MDSC DTA1600 热分析仪分析铸态的准晶试样。对于块状 Al-Cu-Fe 准晶材料与纯镁的界面进行分析, 金相组织观察的腐蚀剂为 4% HNO_3 酒精腐蚀; 采用 EDAX 能谱分析界面处的成分。

2 结果

2.1 Al-Cu-Fe 准晶材料的粉末 X 射线衍射分析

图 1 所示为 Al-Cu-Fe 准晶材料铸锭中取样的粉末 X 射线衍射图, 主要包含二十面体准晶 I 相、立方结构 β 相 (AlFe 结构) 和单斜结构 λ 相 ($\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$)。在分析标定过程中, 对于准晶 I 相采用六维 Cahn 指数^[7]。值得注意的是, 其中有衍射峰的重叠, 标定时要参考 2θ 角在 20~30° 的小角度峰。对于 λ 相, 在扫描电镜分析中发现其含量相对较高, 但因为其属于单斜晶系, 对称性低, 其衍射线比较分散, 强度普遍较低。

2.2 Al-Cu-Fe 准晶材料的示差热分析

为了说明原始 Al-Cu-Fe 铸锭中的多相结构, 并

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目 (50071030)

[收稿日期] 2001-03-01; [修订日期] 2001-05-01

[作者简介] 徐 洲 (1955-), 男, 教授, 博士。

判断其相组成,进行了示差热分析(DTA),如图 2 所示。

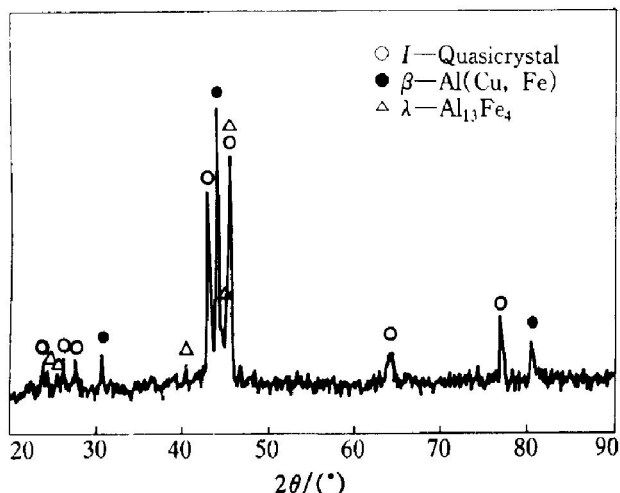


图 1 铸态 $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ 合金 X 射线衍射谱

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ alloy as cast

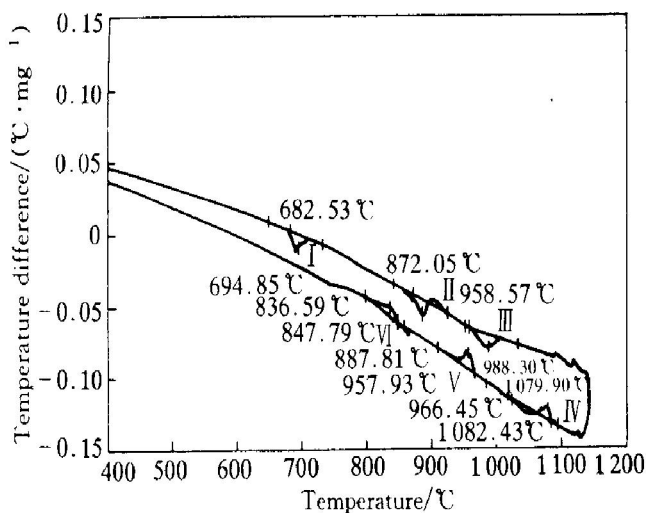


图 2 $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ 铸态的示差热分析曲线, 升温与降温速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

Fig. 2 DTA curves of $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ alloy as cast with rate $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

图 2 中的升温曲线中有 3 个吸热峰,在降温曲线中有 3 个放热峰。II-VI 是一组,对应于准晶相的相变;III-V 是一组,对应于 λ 相的相变。说明本论文中原始铸态的 Al-Cu-Fe 准晶相是通过包晶反应 $L + \lambda \rightarrow I$ 生成的。 $695\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的吸热峰 I 对应于亚稳相转变,因其在冷却过程中未出现,该亚稳相可能是在 Grushko 的研究中所称的 τ 相^[8], τ 和 β 成分组成类似,具有相似的晶体结构,都为 AlFe 结构, Cu 原子置换了 Fe,占据了 Fe 在点阵中的位置。在文献中 τ 与 β 经常混淆^[9], τ 相与 β 相的区别在于, β 相是热力学稳定的,且其熔点高于准晶 I 相, τ 相

的熔点低于 I 相^[10], 本研究中将 τ 相归入 β 相。放热峰 IV 在缓冷过程中出现,可能是 μ 相 (Al_5Fe_2) 或 ω 相 ($\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$)。

DTA 分析结果与 XRD 分析的结果相对应,证实了 $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ 铸锭中主要由准晶 I 相、 β (τ) 相和 λ 相组成。

2.3 Al-Cu-Fe 准晶材料与纯镁的界面金相组织观察

图 3(a) 和 (b) 所示为块状准晶材料与纯镁界面处的金相组织形貌。

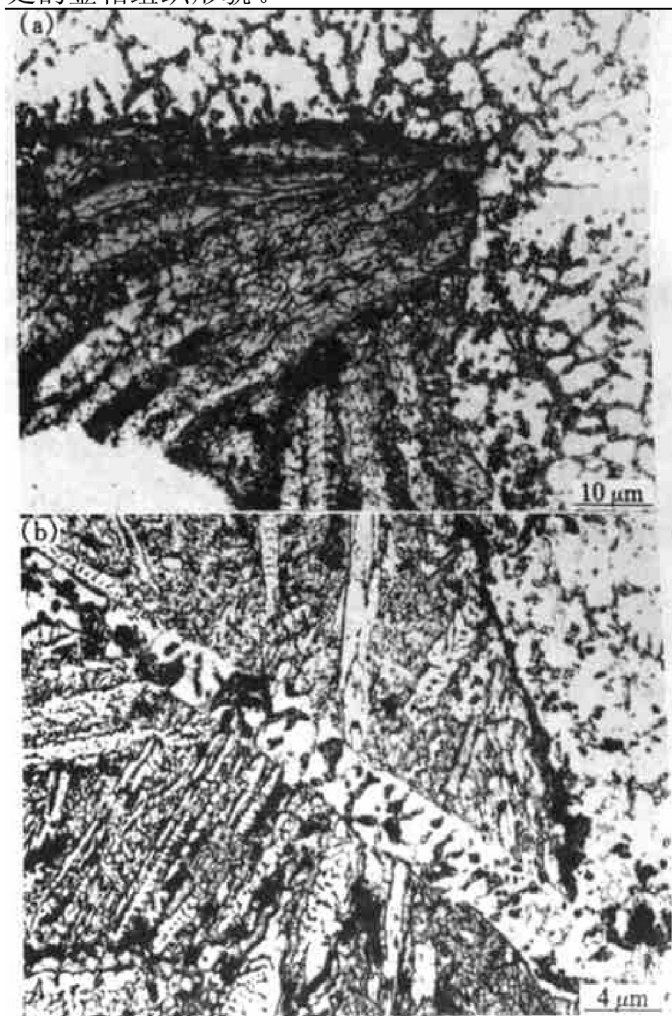


图 3 熔融纯 Mg 与块状 $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ 合金的界面金相组织形貌

Fig. 3 Optical micrographs of interface microstructure of pure Magnesium with $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ alloy

图 3(a) 中所示黑白条状区域为 Al-Cu-Fe 准晶材料与 Mg 之间的过渡层。图中的白色区域为 α -Mg, 在白色区域之间条带状组织为共晶组织,其中含有较多的合金元素,所以其凝固点比 α -Mg 低^[11], 冷却时,最后凝固在 α -Mg 之间的交界处。从共晶组织的分布来看,在过渡层附近相对密集一些,与合金元素的分布有关。合金元素的来源,因

为选择的是纯镁, 所以合金元素主要应来自于 Al-Cu-Fe 准晶材料。图 3(b) 所示为放大 250 倍时的金相组织, 可见过渡层仍保持有 Al-Cu-Fe 准晶材料原始态的枝晶形貌, 但局部存在与 Mg 基体的融合, 所以过渡层属于准晶材料部分镁液的渗入而形成, 说明镁液与准晶材料有良好的浸润性。

2.4 界面处成分的能谱(EDAX)分析

在金相组织观察的基础上, 对 Al-Cu-Fe 准晶材料与纯镁的界面处进行了能谱分析, 以判断合金元素在界面及其附近的分布情况。

图 4 所示是熔融 Mg 与 Al-Cu-Fe 准晶材料凝固形成的界面示意图, 本研究中分别选取了 A, B, C, D 4 个位置进行成分分析, 定量分析结果列在表 1 中。

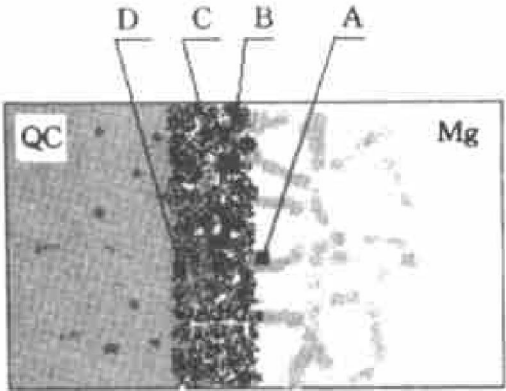


图 4 Al-Cu-Fe 准晶材料与 Mg 的示意图

Fig. 4 Sketch map of pure Mg/AlCuFe

A —Eutectic structure; B —Transitional layer(near Mg);
C —Middle layer; D —Near AlCuFe

根据表 1 中各元素在界面不同区域的含量, 可以发现 Mg, Al 和 Cu 发生了迁移, 而 Fe 元素变化不大, 没有扩散到 Mg 基体中, 只在界面处浓度稍有增高, 这可能与 Fe 和 Mg 互不固溶, 且无中间相生成有关^[12]。在 B 区域测得有 O 元素存在, 其原因可能是与准晶材料的表面氧化有关。为了分析其来源, 将在空气中室温环境下放置 1 000 h 以上的

Al-Cu-Fe 准晶材料样品, 对其表面进行了 EDAX 分析, 如图 5 所示。

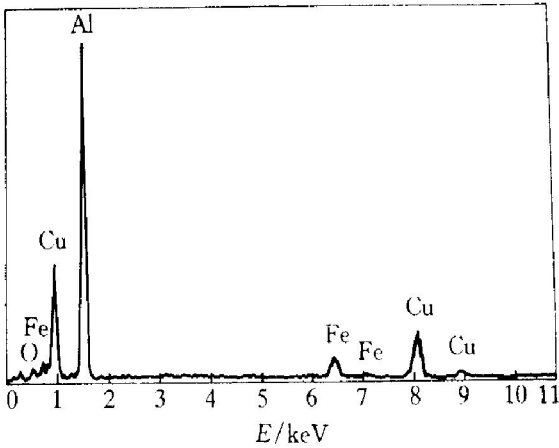


图 5 Al-Cu-Fe 准晶材料的表面 EDAX 图

Fig. 5 EDAX to surface of Al-Cu-Fe quasicrystal material

对同一样品的定量分析结果(摩尔分数, %)表明: O 6.86, Al 68.37, Cu 19.25, Fe 5.52。可见 Al-Cu-Fe 准晶材料在空气中放置一段时间后, 表面会有氧化物生成, 其中 Al 元素的富集说明氧化物以 Al₂O₃ 为主。Pinhero 等^[11]对 Al-Cu-Fe 准晶材料的表面氧化进行较为详细的研究, 证实与纯 Al 类似, 即在表面生成一层氧化物钝化膜, 在熔融 Mg 液中易与 Mg 发生反应, 促进 Mg 液向准晶相中的浸润。

3 讨论

置于熔融纯 Mg 的块状 Al-Cu-Fe 准晶材料为多相结构, 在 720 ℃, 其中含有的 β 相亚稳部分发生分解, β 相是富 Cu 相, 在与熔融 Mg 接触的界面处, 分解的 β 相的成分溶入到 Mg 液中, 使 Mg 液中的 Al 和 Cu 元素含量提高; Mg 液通过占据分解的亚稳 β 的位置以及通过准晶中的孔洞向准晶材料渗入。在冷却过程中, 进入 Mg 液的 Al 和 Cu 元素一部分形成 Mg 的固溶体, 一部分与 Mg 形成化

表 1 Mg+ Al-Cu-Fe 准晶材料界面处微区 EDAX 分析结果

Table 1 Compositions analysis of pure Mg/Al-Cu-Fe quasicrystal material by EDAX

Elements region	Mg		Al		Cu		Fe		O	
	w / %	x / %	w / %	x / %	w / %	x / %	w / %	x / %	w / %	x / %
A	78.60	86.65	7.55	7.51	13.85	5.84	—	—	—	—
B	25.95	30.75	39.18	41.84	5.53	2.51	21.75	11.22	7.59	13.67
C	9.12	13.25	45.70	59.92	23.30	12.97	21.88	13.86	—	—
D	2.96	4.73	41.96	60.38	40.45	24.72	14.63	10.17	—	—

合物, 得到共晶组织; 渗入 Al-Cu-Fe 准晶中的 Mg 液则形成过渡层, 过渡层中的 Fe 含量较稳定, 说明准晶材料中的 λ 相 ($\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$) 在整个过程中较稳定, 而准晶 I 相和未分解的 β 相则存在元素的扩散。Mg 液的渗入, 说明 Al-Cu-Fe 准晶材料与 Mg 有良好的浸润性。

在图 4 所示的 B 区域, 即过渡层近 Mg 处, 有氧的存在, 氧的来源有以下两个途径:

1) 块状 Al-Cu-Fe 准晶材料置于熔融纯 Mg 时, 其表面与孔洞中所附着的单质 O;

2) 准晶材料表面具有一层与纯 Al 类似的 Al 的氧化物, 即化合态的 O, 与 Mg 反应生成 Mg 的氧化物, 如式 (1) 和 (2) 所示。



图 6(a) ~ (e) 所示为纯 Mg + Al-Cu-Fe 准晶材料界面处物质交换的全过程。图 6(a) 表示将块状 Al-Cu-Fe 准晶材料置于熔融纯 Mg 中; 图 6(b) 表示准晶中的 β 相的亚稳部分失稳分解; 图 6(c) 表示 Mg 液与准晶的氧化层发生反应, 准晶中的 Al 和 Cu 原子进入 Mg 液中, Mg 渗入其中; 图 6(d) 表示在冷却过程中, Mg 液中的 α -Mg (含 Al 和 Cu 元素的 Mg 基固溶体) 先凝固; 图 6(e) 表示温度进一步降低, Mg 中的剩余液相以大共晶形式析出, 准晶材料中的 Mg 渗入部分形成过渡层。

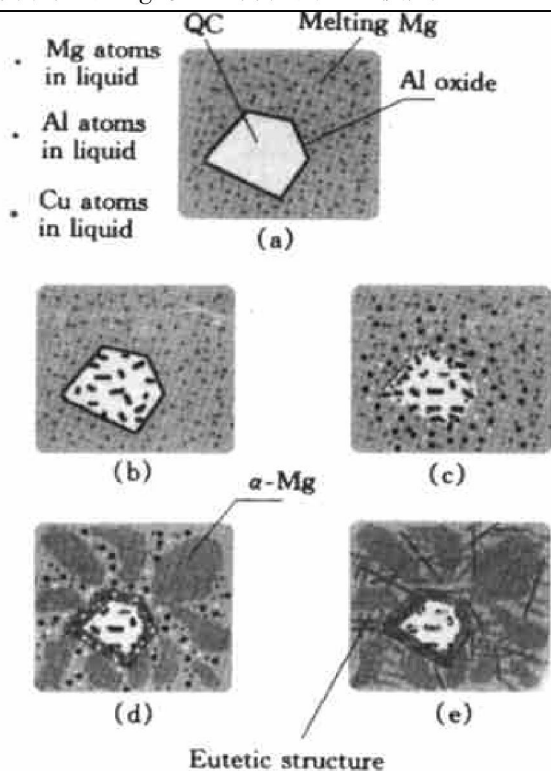


图 6 Mg 与 Al-Cu-Fe 准晶材料的界面形成示意图

Fig. 6 Illustration rendering interface of pure Mg/Al-Cu-Fe quasicrystal material

4 结论

1) Al-Cu-Fe 准晶材料常规凝固得到的铸态组织为多相结构, 主要由 I + λ + β 组成。其中 I 相是准晶相, 其典型成分在 $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ 附近; λ 相为 $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ 相; β 相为富 Cu 相, 部分是亚稳的, 在 700 °C 附近发生分解。

2) 纯 Mg 与 Al-Cu-Fe 准晶材料界面处的成分复杂, 界面产物也较复杂, 界面处出现了明显的过渡层。

3) 过渡层说明 Mg 与 Al-Cu-Fe 准晶有良好的浸润性, 其中准晶材料中 β 相亚稳部分的分解、表面的氧化层、内部的孔洞以及 Mg 本身的活性都对提高浸润性有促进作用。

[REFERENCES]

- [1] Shechtman D, Blech I, Gratias D, et al. Metallic phase with long-range orientational order and no translational symmetry [J]. Phys Rev Lett, 1984, 53: 1951– 1953.
- [2] Tsai A P, Inoue A, Masumoto T. A stable quasicrystal in Al-Cu-Fe system [J]. Jpn J Appl Phys, 1987, 26: L1587– 1590.
- [3] Kang S S, Dubois J M. Compression testing of quasicrystalline materials [J]. Philos Mag A, 1992, A66: 151– 163.
- [4] Jenks C J, Thiel P A. Surface properties of quasicrystals [J]. MRS Bulletin, 1997, 22(11): 55– 58.
- [5] Biner S B, Sordet D J, Lograsso B J, et al. Composite Material Reinforced with Atomized Quasicrystalline Particles and Method of Making Same [P]. U. S. Patent, No. 5851317, 1998.
- [6] DONG Chuang(董 闯). Quasicrystal Material(准晶材料) [M]. Beijing: National Defence Industry Press, 1998.
- [7] Quiquandon M, Katz A, Puyraimond F, et al. Indexing approximants of icosahedral quasicrystals [J]. Acta Cryst, 1999, A55: 975– 983.
- [8] Grushko B, Wittenberg R, Morize D H. Solidification of Al-Cu-Fe forming icosahedral phase [J]. J Mater Res, 1996, 11(9): 2177– 2185.
- [9] Zhang L M, Zhang H C, Zhou Q G, et al. Friction measurement on Al-Cu-Fe quasicrystalline and B2-type materials [J]. Wear, 1999, 225– 229: 784– 788.
- [10] Rudiger A, Koster U. Corrosion of Al-Cu-Fe quasicrystals and related crystalline phases [J]. J Non-Cryst

- Solids, 1999, 250– 252: 898– 902.
- [11] Pinhero P J, Anderegg J W, Sordelet D J, et al. Surface oxidation of a quasicrystalline Al-Cu-Fe alloy: No effect of surface orientation and grain boundaries on the final state [J]. J Mater Res, 1999, 14(8): 3185– 3188.
- [12] Nayer-Hashemi A A, Clark J B, Swartzendruber L J. The Fe-Mg (iron-magnesium) system [J]. Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 1985, 6(3): 235– 238.

Interfacial reaction of Al-Cu-Fe quasicrystal and crystal approximates with pure magnesium

XU Zhou, LI Zhi-qiang, WANG Shuo

(Open Laboratory of the Educational Ministry for High Temperature Materials & Tests,
Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030, P. R. China)

[Abstract] Interfacial reaction of Al-Cu-Fe quasicrystal and crystal approximates with pure magnesium is studied, at the base of analysis of Al-Cu-Fe as-cast samples with accurate atomic composition $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$. It is found that there is exchange action of alloy elements around the interface between quasicrystal material with magnesium. Magnesium has good wettability with Al-Cu-Fe quasicrystal material. This attributes to porosity, transition of metastable phase in Al-Cu-Fe quasicrystal material, and surface oxide reaction with magnesium.

[Key words] Al-Cu-Fe quasicrystal; approximate; magnesium; interfacial reaction

(编辑 何学锋)