

# 粉末烧结形成 Al 基金属间化合物的研究

Study on Al Based Intermetallic Compound

Formed by Powders Sintering

宋玉强, 李世春

(中国石油大学(华东) 机电学院, 山东 东营 257061)

SONG Yu-qiang, LI Shi-chun (College of Mechanical and Electronic

Engineering, China University of Petroleum, Dongying 257061, Shandong, China)

**摘要:** 采用粉末烧结方法, 利用光学显微镜、扫描电子显微镜和 X 射线衍射技术研究了二元 Co/Al 和 Mn/Al 混合粉末的扩散反应, 并依据 TFDC 电子理论对实验结果进行了讨论。结果表明: 对于 Al-Co 体系, Al 原子向 Co 扩散, 扩散的前锋在靠近 Co 的一端, 在粉末颗粒界面处形成了  $\text{CoAl}$ 、 $\text{Co}_2\text{Al}_5$  金属间化合物, 这些化合物中  $\text{CoAl}$  数量最多, 该化合物的成分离 Co 最近; 对于 Al-Mn 体系, Mn 原子向 Al 扩散, 扩散的前锋在靠近 Al 的一端, 在粉末颗粒界面处形成了  $\text{Mn}_5\text{Al}_8$ 、 $\text{Mn}_{22}\text{Al}_{78}$ 、 $\text{MnAl}_6$  金属间化合物, 这些化合物中  $\text{MnAl}_6$  数量最多, 成分最接近 Al。

**关键词:** Co-Al; Mn-Al; 金属间化合物; 扩散反应; 粉末冶金

**中图分类号:** TG111.6    **文献标识码:** A    **文章编号:** 1001-4381(2007)04-0012-03

**Abstract:** The diffusion reaction in the system of Co/Al and Mn/Al was researched with OM, SEM and X-ray diffraction method. The specimen of Co/Al and Mn/Al was prepared through powder metallurgy technology. The experiment was analyzed according to the TFDC model. The results showed that, due to the adhesive energy of Co crystal was larger than that of Al crystal, Al atoms may diffuse into Co crystal in Co/Al system, and the intermetallic compounds CoAl and  $\text{Co}_2\text{Al}_5$  were formed, and the former was more than the latter. The composition of CoAl was closer to Al than that of  $\text{Co}_2\text{Al}_5$ . In Mn/Al system, due to the adhesive energy of Al crystal was larger than that of Mn crystal, Mn atoms may diffuse into Al crystal, and the intermetallic compounds  $\text{Mn}_5\text{Al}_8$ ,  $\text{Mn}_{22}\text{Al}_{78}$ ,  $\text{MnAl}_6$  were formed. The quantity of  $\text{MnAl}_6$  was larger than others, and its composition was closer to that of Al.

**Key words:** Co-Al; Mn-Al; intermetallic compound; diffusion reaction; powder metallurgy

金属间化合物的制备方法主要有熔炼法、扩散法和气相沉积法<sup>[1]</sup>。扩散法制备金属间化合物的方式之一是粉末固相烧结。金属粉末的烧结实质上就是粉末发生扩散反应的过程, 有关扩散反应的粉末烧结理论已经进行了大量研究<sup>[2-7]</sup>, 这些研究主要集中在烧结影响因素以及所形成的金属间化合物性能方面, 而对于粉末扩散反应形成金属间化合物的规律研究的不多。20 世纪 90 年代, 程开甲<sup>[8]</sup>提出了改进的 TFD (Thomas Fermi-Dirac) 理论 (TFDC 电子理论), 并给出了界面研究的边界条件。李世春<sup>[9-12]</sup>先后完成了“原子作用体积”、“二原子模型”、“原子相图”等铺垫模型, 并依据 TFDC 电子理论计算了元素的结合能。目前, 利用 TFDC 电子理论研究粉末固相扩散反应的报道较少。

本工作借助于粉末烧结的实验方法, 选择 Co 和 Mn 粉分别与 Al 粉进行固相烧结, 研究混合粉末接触

界面处金属间化合物的形成, 并利用 TFDC 电子理论对金属间化合物的形成机理进行讨论。该项研究对于在原子层次上研究 Al 基金属间化合物的形成规律具有一定的探索意义。

## 1 实验材料与方法

实验采用粒度为 50~60 $\mu\text{m}$ , 纯度均为 99.5% 左右的 Mn、Co 和 Al 粉末。试样制备工艺流程为: 混料 一次冷压 保温 30min (200 $^{\circ}\text{C}$ ) 二次温压 冷却 烧结 冷却 烧结体。样品尺寸为  $\phi 16\text{mm} \times 4\text{mm}$ 。在 WE-30B 液压式万能实验机上用自制模具压制; 在 SX210-12 箱式电阻炉中以不同烧结温度和保温时间烧结, 烧结温度依据相图手册<sup>[13]</sup>选定。对烧结试样, 用光学显微镜进行显微组织观察; 用 JSM-5410LV 型扫描电子显微镜进行表面微观形貌分析; 用 X 射线衍

射法分析试样的相组成。

2 结果和分析

2.1 烧结体的显微组织分析

将两种混合粉末压制生坯进行烧结,得到的烧结体光学显微组织如图 1 所示。由图 1 可知,显微组织中仍然可以看到 Co 和 Mn 粉末颗粒分布于 Al 颗粒基体上,说明混合粉末没有反应完。通过与生坯的显

微组织对比可知,Co 和 Mn 粉末颗粒稍微有些变小,而且形状趋于规则,“白色”基体 Al 的区域增多,接触界面更加清晰了,这些都说明粉末之间发生了扩散反应。扩散反应使得粉末颗粒接触界面之间凹凸被“填充”,尤其是 Co-Al 的显微组织变化比较明显(见图 1a),Al 颗粒均匀包裹着 Co 颗粒,呈网状分布,这主要是 Al 颗粒烧结时发生蠕变流动的结果。显微组织观察初步得知粉末与 Al 之间已经发生了扩散反应,但没有观察到扩散反应区域。

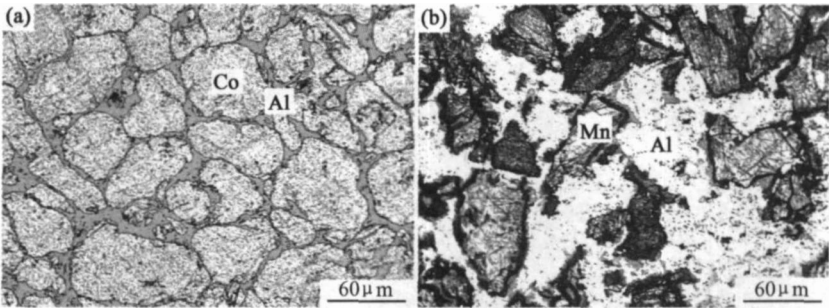


图 1 烧结体的光学显微组织 (a) Co-Al(500 °C, 50h); (b) Mn-Al(600 °C, 12h)  
Fig. 1 Micrographs of lump sintered (a) Co-Al(500 °C, 50h); (b) Mn-Al(600 °C, 12h)

为了能够观察扩散反应区域,对上述两种烧结体进行扫描电子显微镜观察,烧结体的微观形貌如图 2 所示。在烧结体的 SEM 照片中,可以清楚地看到粉末颗粒以及颗粒之间的界面;同时,在每个烧结体的颗粒接触界面处,围绕着粉末颗粒都有一条“亮带”(图中箭头所指),这条“亮带”就是 Co 和 Mn 粉末颗粒与 Al 颗粒的扩散反应区域——扩散反应产物的存在区域。

2.2 烧结体的相分析

为了鉴别存在于扩散反应区域的扩散反应产物,对两种烧结体进行了 X 射线衍射分析,如图 3 所示。由 X 射线衍射分析可知,混合粉末经过压制和烧结

后,通过扩散反应分别产生了 CoAl, Co<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>, Mn<sub>5</sub>Al<sub>8</sub>, Mn<sub>22</sub>Al<sub>78</sub>和 MnAl<sub>6</sub> 金属间化合物。

3 讨论

金属和 Al 以熔炼的方式可以形成 Al 基二元合金,Al-Mn 和 Al-Co 二元合金相图中存在的相如表 1 所示。表 1 中所列化合物以 Al 的原子分数为序,与相图中“横向”的化合物左右顺序位置一致。表 1 中同时列出了烧结体中产生的化合物以及其中数量最多的化合物。

表 1 Co-Al 和 Mn-Al 化合物分析

Table 1 Compound analyse about Co-Al and Mn-Al

Binary alloy	Compound in phase diagram (atom fraction of Al/%)	Compound produced in sample	Maximum compound in sample
Co-Al	CoAl(0.5), Co <sub>2</sub> Al <sub>5</sub> (0.71), Co <sub>4</sub> Al <sub>13</sub> (0.76), Co <sub>2</sub> Al <sub>9</sub> (0.82)	CoAl, Co <sub>2</sub> Al <sub>5</sub>	CoAl
Mn-Al	Mn <sub>4</sub> Al(0.2), MnAl(0.5), Mn <sub>5</sub> Al <sub>8</sub> (0.62), MnAl <sub>6</sub> Mn <sub>22</sub> Al <sub>78</sub> (0.78), MnAl <sub>4</sub> (0.8), MnAl <sub>6</sub> (0.86)	Mn <sub>5</sub> Al <sub>8</sub> , Mn <sub>22</sub> Al <sub>78</sub> , MnAl <sub>6</sub>	MnAl <sub>6</sub>

在 500 °C 时,相图中的 Co-Al 化合物中,CoAl 最靠近 Co 端,而实验结果是形成的 CoAl 最多;在 600 °C 时,相图中的 Mn-Al 化合物中,MnAl<sub>6</sub> 最靠近 Al 端,而实验结果是形成的 MnAl<sub>6</sub> 最多。

文献[14, 15]研究表明,对于 Al-Zn 体系,Al 粉和 Zn 粉扩散烧结可形成共析组织。Zn 可以扩散进入到 Al 晶体中,而 Al 却不容易扩散进入 Zn 晶体中,因为

Al 晶体的结合能大于 Zn 晶体的,因此,Zn 的晶格更容易解体,结果 Zn 扩散进入到 Al 晶体,形成 Al(Zn) 固溶体。对于 Ni-Cu 体系<sup>[16]</sup>,虽然 Ni 和 Cu 可以形成无限固溶体,但是在固态扩散时,Cu 可以进入 Ni 中,反过来却不行,这就是 Ni/Cu 扩散偶的克肯达耳效应。

对于本实验的 Al-Co 体系,Al 与 Co 接触时,Co

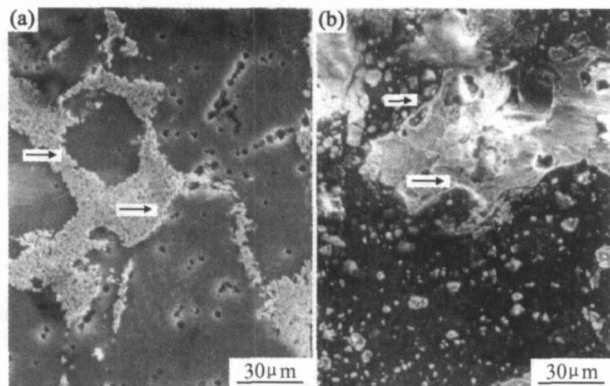


图 2 烧结体的 SEM 照片 (a) Co-Al; (b) Mn-Al

Fig. 2 SEM micrographs of lump sintered  
(a) Co-Al; (b) Mn-Al

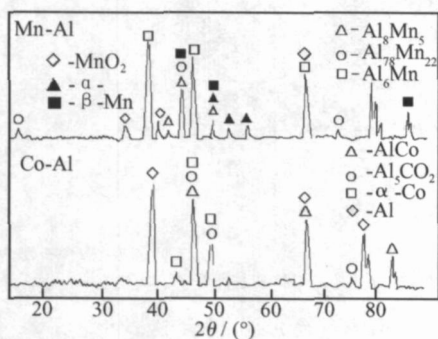


图 3 烧结体的 X 射线衍射图谱

Fig. 3 XRD spectra of lump sintered

的结合能是 Al 的 1.3 倍, 因此, Al 晶体比较容易解体。在热激活条件下, Al 原子向 Co 扩散迁移并且进入到 Co 晶体, 而 Co 原子却进入不了 Al 晶体, 因此, 扩散的前锋在靠近 Co 的一端。实验结果表明, CoAl 的数量最多, 其含 Al 量为 50% (原子分数), 和其他的 Co-Al 化合物比较, CoAl 最靠近 Co 晶体一端。

同样, 对于 Al-Mn 体系, Al 与 Mn 接触时, Mn 的结合能比 Al 的小, 这意味着 Mn 的晶体结构容易解体, Mn 晶体解体之后, Mn 原子向 Al 扩散迁移并且进入到 Al 晶体, 而 Al 原子却不容易进入到 Mn 晶体。Mn 原子扩散进入到 Al 晶体中, 因此, 扩散的前锋在靠近 Al 的一端。实验结果表明, MnAl<sub>6</sub> 的数量最多, 含 Al 量为 86% (原子分数)。

相界面处异类原子扩散的机理比较复杂<sup>[14, 15]</sup>, 原子的扩散方向与结合能有关, 而扩散过程与原子半径、原子外层电子密度有密切关系。TFDC 理论认为<sup>[17]</sup>, 固体中原子的边界条件就是原子表面电子密度相等的条件, 电子密度相等就是量子力学波函数连续的条件。两组元形成固溶体或化合物时, 组元的原子半径要发生变化, 以满足原子接触界面的电子密度连续。电子

密度大的原子要膨胀半径, 电子密度小的原子要收缩半径。然而膨胀的原子和收缩的原子其原子半径并不是等量地变化, 其变化量与其他物理参数有关。对于扩散问题, 只考虑组元的结合能就可以了<sup>[12]</sup>。Co 的电子密度和结合能都大于 Al 的, 因此, 在 Co 和 Al 接触的时候, Al 的晶格首先解体, 结果 Al 原子扩散到 Co 晶体里, 这就是为什么最多的化合物是 CoAl, 而且在所有的化合物中, CoAl 的成分最靠近 Co 晶体一端。在 Mn 和 Al 接触的时候, Mn 的晶格首先解体, 结果 Mn 原子扩散到 Al 晶体里, 这就是为什么最多的化合物是 MnAl<sub>6</sub>, 而且在所有的化合物中, MnAl<sub>6</sub> 的数量最多, 含 Al 量为 86%, 最靠近 Al 晶体一端。

## 4 结论

(1) Co 粉末与 Al 粉末在 500 °C, 50h 固相烧结的过程中, Al 原子向 Co 扩散, 扩散的前锋在靠近 Co 的一端, 在粉末颗粒界面处形成了 CoAl, Co<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> 金属间化合物, 成分接近 Co 的 CoAl 数量最多。

(2) Mn 粉末与 Al 粉末在 600 °C, 12h 固相烧结的过程中, Mn 原子向 Al 扩散, 扩散的前锋在靠近 Al 的一端, 在粉末颗粒界面处形成了 Mn<sub>5</sub>Al<sub>8</sub>, Mn<sub>22</sub>Al<sub>78</sub>, MnAl<sub>6</sub> 金属间化合物, 成分接近 Al 的 MnAl<sub>6</sub> 数量最多。

## 参考文献

- [1] 山口正治, 马越佑吉. 金属间化合物[M]. 丁树深译. 北京: 科学出版社, 1991.
- [2] 黄培云. 粉末冶金原理(第二版)[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1997.
- [3] 果世驹. 粉末烧结理论[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2002.
- [4] 程远方, 果世驹, 赖和怡. 烧结理论进展——1. 烧结单元模型建立方法之比较[J]. 粉末冶金技术, 1999, 17(3): 216-221.
- [5] 程远方, 果世驹, 赖和怡. 烧结理论进展——2. 烧结初期多种扩散机制耦合作用的烧结模型[J]. 粉末冶金技术, 1999, 17(4): 257-263.
- [6] LASZLO GRANASY. Diffuse interface model of crystal nucleation[J]. Journal of Non-crystalline Solids, 1997, 219: 49-56.
- [7] YUNG PARK. Model of a diffuse domain wall[J]. Solid State Communications, 2001, 117: 523-525.
- [8] 程开甲, 程漱玉. TFD 模型和余氏理论对材料设计的应用[J]. 自然科学进展, 1993, 3(5): 417-432.
- [9] LI Shi-chun. Quantum effect of the superplasticity in Zn-5Al alloy[J]. Progress in Natural Science, 1999, 9(9): 656-661.
- [10] 李世春. 晶体价键理论和电子密度理论的沟通[J]. 自然科学进展, 1999, 9(3): 229-235.
- [11] 李世春. TFD 相图[J]. 自然科学进展, 2003, 13(11): 1154-1159.

(下转第 19 页)

表 7  $\phi 150\text{mm}$  容器性能对比

Table 7 Comparison of  $\phi 150\text{mm}$  vessel performance

Reinforced material	S2 glass		F-12 (2A)		F-12 (2A) [7, 8]
Sample number	SN1#	SN2#	SN3#	SN4#	n= 3 bottles
Formula matrix	B6	B6	B6	B6	HR18
Manufacture method	Wet filament winding				
Burst pressure / MPa	31.0	32.5	34.5	35.0	—
Vessel performance factor ( $P/W_c$ ) / km	20.2	21.5	37.3	38.0	37-40
Translation of delivered hoop strength/ %	98.9	99.1	79.5	78.2	> 70
Fracture position	Longitudinal and hoop destroy				

维树脂固化热应力所致,其详细机理有待于进一步研究。

3 结论

(1)研制的低粘度、次中温固化的 TDE-85/ 芳香胺体系(代号 B6), 综合性能优良, 适合于干湿法缠绕成型。作为湿法缠绕用时, 在 25℃和 35℃温度下的使用期分别为 10h 和 6.6h; 而作为干法缠绕用时, 该配方体系配制好以后于冰箱中(  $\leq 4^{\circ}\text{C}$ ) 存放 5d 后仍具有较好的性能, 预浸带在冰箱(  $\leq 4^{\circ}\text{C}$ ) 冷藏条件下具有 2d 的使用期。

(2)该体系(B6)的固化物力学性能数据较高, 说明该配方体系具有较高的强度和刚度, 用萃取法测试的固化度也说明了其在 60℃左右能够完全固化。

(3)NOL 环和容器实验表明: 该配方体系与高强 2<sup>#</sup> 玻璃纤维和 F-12 芳纶纤维均具有较高的粘结性能, 并且 F-12/ B6 的容器特性系数  $P/W_c$  值与高温固化体系 F-12/ HR18 接近, 尤其明显的是高强度转化率, 高强 2<sup>#</sup> 玻璃纤维和 F-12 纤维最高值分别达到 99.1%和 79.5%。

参考文献

[1] 谢瑞广, 丘哲明, 王斌, 等. 发射筒用中温固化树脂基体的研究[J]. 化学与粘合, 2004, (2): 67- 69.

[2] 郑亚萍, 宁荣昌, 乔生儒. TDE85/ 芳香族胺固化体系动力学研究[J]. 宇航材料工艺, 2000, 30(4): 41- 44.

[3] 郑亚萍, 宁荣昌, 杨柱王, 等. 高模量树脂基体的研究[J]. 宇航材料工艺, 2000, 30(6): 23- 27.

[4] 乔海涛, 赖士洪, 邹贤武. SY-H2 中温固化糊状胶粘剂性能研究[J]. 材料工程, 2002, (7): 27- 28.

[5] 毛卫杰. 中温固化环氧树脂基体在复合材料钓鱼竿上的应用[J]. 玻璃钢/ 复合材料, 1999, (2): 23- 24.

[6] 苏祖君, 梁国忠, 曾金芳. 湿法缠绕用次中温固化的环氧树脂配方[J]. 纤维复合材料, 2004, (3): 6- 8.

[7] 王斌, 杨建奎, 张翔, 等. 芳纶纤维湿法缠绕容器研究进展[J], 宇航材料工艺, 1999, 29(4): 37- 40.

[8] 王斌, 杨建奎, 张翔, 等. 芳纶复合材料用湿法环氧配方的研究[J]. 固体火箭技术, 1999, 22(2): 52- 55.

收稿日期: 2006-05-24; 修订日期: 2006-10-22

作者简介: 王斌(1970- ), 男, 博士研究生, 高级工程师, 主要从事高性能纤维复合材料成型工艺及其界面性能研究, 联系地址: 陕西省西安市 101 信箱研发中心(710025)。

(上接第 14 页)

[12] 李世春, 张磊. TFDC 模型和元素晶体结合能[J]. 自然科学进展, 2004, 14(6): 705- 708.

[13] BRANDES E A, BROOK G B. Smithells metals reference book [M]. England: Butterworth-Heinemann Ltd, 1992.

[14] 李世春. 共晶合金超塑性的研究[D]. 北京: 清华大学, 2000.

[15] 李世春. Zn-Al 共晶合金超塑变形相界滑移的扩散-溶解层控制机制[J]. 科学通报, 2004, 49(14): 1355- 1356.

[16] 宋玉强, 王引真, 李世春, 等. 铜粉和镍粉反应的试验研究[J]. 金属热处理, 2002, 27(6): 12- 15.

[17] CHEN Kai-jia, CHEN Shu-yu. Theoretical foundations of condensed materials[J]. Progress in Nature Science, 1996, 6(1): 12- 20.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50371059)

收稿日期: 2006-05-08; 修订日期: 2006-11-22

作者简介: 宋玉强(1972- ), 男, 副教授, 博士研究生, 主要进行材料界面的实验研究, 联系地址: 山东省东营市中国石油大学(华东)机电学院材料系(257061)。