

扩散偶制备技术发展及其应用

毕亚男, 吴先月, 陈 松*, 谢 明, 方继恒, 刘 曦
(昆明贵金属研究所 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 昆明 650106)

摘 要: 针对在材料科研领域已得到广泛应用的扩散偶技术, 总结了扩散偶技术的特征、发展和优势, 介绍了传统制备扩散偶的多种方法, 以及当前较为新颖的放电等离子烧结法、激光成型、薄膜法、多元扩散法等制备高通量扩散偶的技术路线和相关技术。在此基础上总结了扩散偶技术在相图测定、扩散动力学数据测定、钎焊性能研究及高通量制备技术方面的应用。最后, 结合贵金属材料体系的特点对贵金属扩散偶制备的工艺提出了具体的要求及建议。

关键词: 扩散偶; 制备方法; 应用; 高通量; 贵金属

中图分类号: TG146.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2019)S1-0062-11

Development and Application of Diffusion Couple Preparation Technology

BI Yanan, WU Xian Yue, CHEN Song*, XIE Ming, FANG Jiheng, LIU Xi
(Kunming Institute of Precious Metals, State Key Laboratory of Advanced Technologies for
Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Kunming 650106, China)

Abstract: The characteristics, development and advantages of diffusion couple technology in the field of material research were summarized. The traditional methods of preparing diffusion couples, the current novel discharge plasma sintering, techniques for preparing high-throughput diffusion couples, such as methods, laser forming, thin film methods, multi-diffusions, and related techniques, were introduced. On this basis, the application of diffusion couple technology in phase diagram measurement, diffusion kinetic data measurement, brazing performance research and high-throughput preparation technology were summarized. Finally, combined with the characteristics of precious metal materials system, specific requirements and suggestions for the preparation of noble metal diffusion couples were put forward.

Key words: diffusion couple; preparation method; application; high flux; precious metal

扩散偶最早出现于材料、冶金科学的研究中。一般扩散偶是指两个材料通过扩散后冶金结合在一起的试样, 并在垂直于冶金结合面方向发生了扩散, 形成了具有一定厚度的由材料 1 到材料 2 的成分连续过渡, 或形成了相界面, 过渡层厚度可以满足用电子探针测定成分分布的需要。这个过渡层或相界面虽然在宏观上是一个二维的面, 一般基于局部平

衡原理认为界面两侧是处于局域平衡状态。早期的扩散偶多是二元, 后期随着相图测试技术的发展出现了三元、四元扩散偶, 特别是 2012 年来随着材料基因组工程高通量制备技术的快速发展, 出现了扩散多元节、薄膜掩膜法等基于扩散偶思想的大量新技术和新方法, 而目前对于该技术的发展和特征还没有系统的总结和归纳, 基于此本文进行了相应

收稿日期: 2019-05-20

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFB0305700); 国家自然科学基金(51461023, 51767011, 51267007, U1602275, U1602271); 云南省重大科技项目(2018ZE020); 云南省自然科学基金(2015FA042, 2010CD126, 2012FB195); 新金属材料国家重点实验室开放基金(2016-Z08); 云南省技术创新人才项目(2015HB024); 云南省创新团队项目(2012HC027)

第一作者: 毕亚男, 男, 硕士研究生, 研究方向: 贵金属相图。E-mail: byn0902@163.com

*通讯作者: 陈 松, 男, 博士, 研究员, 研究方向: 计算材料。E-mail: cs@ipm.com.cn

的研究和总结。

1 扩散偶制备技术国内外发展情况

扩散偶法最早见于碳原子在钢铁中的扩散特性的研究,首先提出这一概念的是 Girchner。20 世纪 40 年代出现了扩散偶法应用到二元系相关测定的报告^[1]。该方法主要用于测定扩散系数或者研究二元系中相关关系研究,而且由于当时测试技术比较落后,主要采用光学、硬度法和常规化学分析方法进行研究,所以该技术的发展比较缓慢。

从上世纪 80 年代开始,中南大学金展鹏院士^[2]首先根据扩散偶局部平衡原理,针对三元扩散偶,采用电子探针微区成分分析手段,进行三元相图的测定,并在国际上产生重要影响,该方法也被称为 Changshang-Jin 方法。并逐渐在国内外推广开来,成为测量多元合金相图和扩散动力学的高效方法。目前,扩散偶/电子探针技术还广泛应用于:二元或多元金属体系的相平衡关系^[3]、界面反应^[4]、块状相变^[5]、亚稳相转变^[6]、以及测定 Spinodal 分解型相图的溶混间隙区^[7-8]等方面。

近年来,美国俄亥俄州立大学的赵继成教授提出了多元扩散节方法^[9],大大提高了材料热力学和动力学测试的效率,南方科技大学项晓东教授团队在上世纪九十年代在美国期间提出了材料芯片技术中的薄膜掩膜法技术,该技术将薄膜法和扩散偶思想结合后,在三元相图等温截面的研究中取得巨大成功,大大提高了相图的研究效率和速度^[10]。

国内应用这一技术测定相图发展相对比较晚,但是近几年扩散偶法在相图的研究中却取得了长足的发展。中南大学的杜勇等^[11-12]采用扩散偶技术测定了 Fe-Nb-Ti 系 900℃ 等温截面图和 Nb-Ti-Si 系 1000℃ 等温截面。北京科技大学的王炜等^[13]通过扩散偶技术分析了 Si/(Ni-Cr)和 Cu/(Ni-Cr)两个界面的反应驱动力,测定了 950℃ 下界面反应产物的表观序列。北京科技大学的任中山等^[14]利用扩散偶法研究了在氩气气氛下 1323~1473K 时的 Fe₂O₃-TiO₂ 体系的固相反应,计算了该体系的扩散系数。东北大学的郝士明等^[15]通过扩散偶技术研究了 Nb-Fe-B 三元系的相平衡,测得 Nb-Fe-B 系 1000℃ 等温截面。东北大学的赵刚等^[16]利用扩散偶技术实测了 Ti-Al-Nb-Cr 系中 $X_{Nb} \leq 8\%$, $X_{Cr} \geq 5\%$ 范围内的 $\alpha(\alpha_2)/\gamma$ 相

平衡成分。东北大学的刘兴军等^[17]利用扩散偶技术获得了 Fe-Mn-Al 系 1200℃ 下 α/γ 和 1300℃ 下 α/γ 、 α/L 的相平衡关系和相应的等温截面。上海大学的徐晓军等^[18]利用扩散偶技术得到了面心立方 Ni-Cu 合金在 1123K、1273K 下的互扩散系数和 Ni-Mn 合金在 1273K 下的互扩散系数。另外,上海大学何燕霖等^[19]采用扩散偶法测定了 Fe-Al-Si 合金元素的成分浓度梯度,对元素的扩散行为进行了动力学计算,测定结果与计算结果相吻合。2016 年上海交通大学汪洪、张澜庭采用自主搭建的高通量材料芯片制备设备,成功构建了 Fe-Co-Ni 三元合金相图样品,并采用同步辐射技术进行了物相、成分测定,并使用大数据技术进行了数据处理和分析,开拓了相图研究的新方法^[20]。

近年来国内外采用扩散偶技术研究多元体系的扩散动力研究也是研究热点。国内外利用该技术在材料热力学和动力学数据库方面的构建方面取得了可喜的成就。Wang 等^[21]首先对 Ni-Cu 扩散过程进行了研究,利用 DICTRA 软件包评价了面心立方 Ni-Cu 合金的扩散迁移率,进而得到了可靠的理论研究模型。

总体来说随着扩散偶制备技术在材料和冶金科学研究领域得到了越来越广泛的应用,越来越受到科研工作者的重视,特别是在相图测定、材料热力学和动力学研究方面的应用一直是研究热点。

2 扩散偶制备技术的特点

扩散偶方法是当前合金体系测定,特别是固态关系测定中最适用、最高效、最可靠的一种方法。使用该方法能直接测定相平衡关系和相平衡成分,也能在一个扩散偶试样上能得到许多的合金成分,极大的缩短了实验时间,提高了工作效率。该方法能找到相区边界,求得共轭线,加快相图实测进程,为研究有序-无序转变提供了方便。扩散偶方法还具有实验过程简单、准确性高、原材料消耗少,适用于相变速率较慢体系等优点,其突出的优点是避免合金法测相图时引起的“过冷效应”,对固态相平衡的研究非常重要。

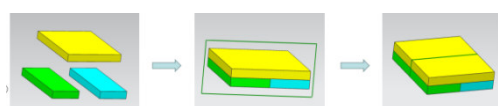
通常,按扩散偶组元所处的状态来分类,扩散偶制备的方法可以分为固/固扩散法、固/液扩散法和固/气扩散法。

3 主要的扩散偶制备技术

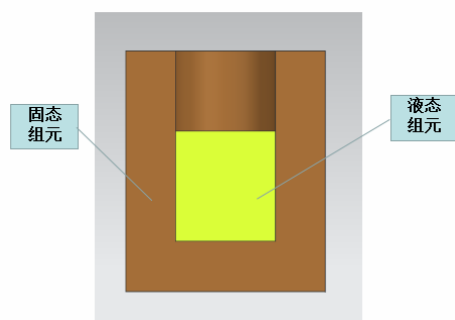
按扩散偶所含组元的数目来分类, 扩散偶制备的方法可以分为二元扩散偶、三元扩散偶、四元及更高元扩散偶。对于二元扩散偶的制备一般有“捆绑法”, “铆钉法”, “轧合法”, “固-液蘸取法”等。对于三元扩散偶的制备常见的有“品”字形结合法和“铆钉法”以及“火层法”等。对于四元及更高元的扩散偶制备通常是以上多种方法的结合使用。

3.1 传统的制备扩散偶的方法

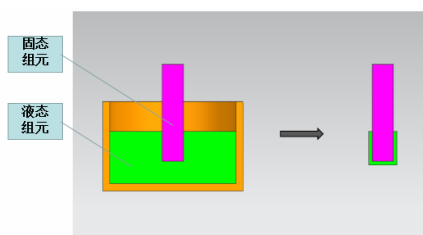
图 1 列示了几种制备扩散偶的传统方法。



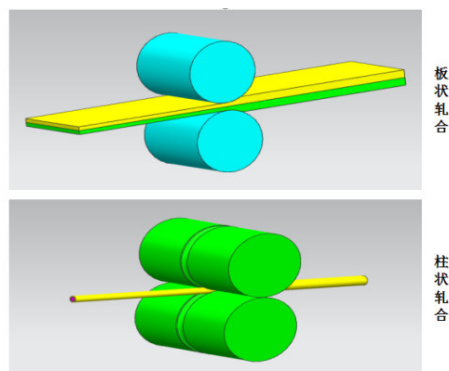
(a). 捆绑法扩散偶(Bundling method);



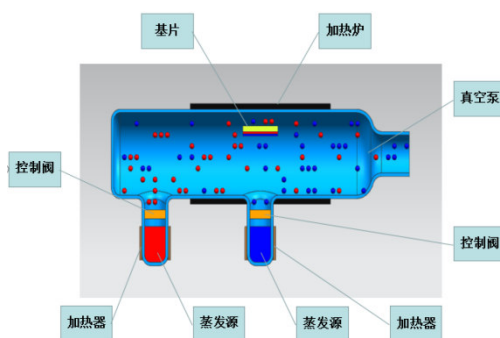
(b). 坩埚式扩散偶(Crucible type);



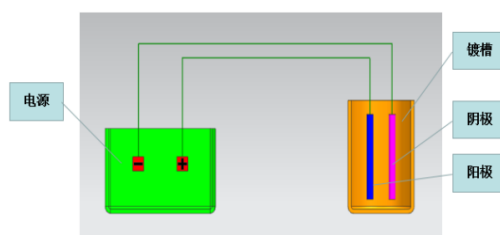
(c). 蘸取式扩散偶(The dip method);



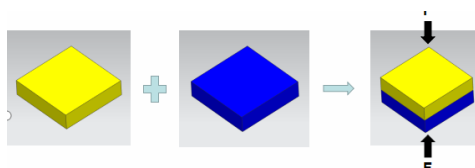
(d). 轧合式扩散偶(Rolling method);



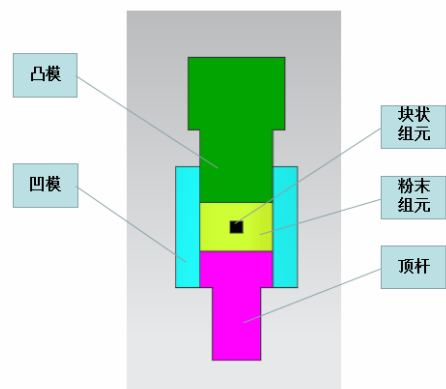
(e). 蒸镀式扩散偶(Evaporation method);



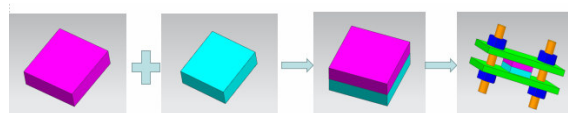
(f). 沉积法扩散偶(Deposition method);



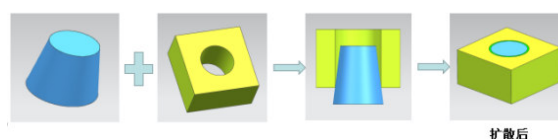
(g). 扩散焊法扩散偶(Diffusion welding method);



(h). 粉末压样法扩散偶(Powder compression method);



(i). 夹具法扩散偶(Fixture method);



(j). 铆钉法扩散偶(Rivet method)

图 1 几种制备扩散偶的传统方法

Fig.1 Several traditional methods for preparing diffusion couples

3.1.1 捆绑法

将两组元待扩散面磨平，抛光呈镜面，然后把两组元叠加起来，使两镜面相互接触，用铝丝将两组元捆牢，放入石英管，抽真空、密封，制成扩散偶的方法称为捆绑法。

中南大学的王日初等^[22]利用捆绑法成功制备了 Ni-Cr-Mo 品字形三元扩散偶，借助电子探针微区成分分析法分析了 Ni-Cr-Mo 三元扩散偶的相区成分，研究了其相平衡关系，测定了 Ni-Cr-Mo 三元系 1358K 时的等温截面。

北京科技大学的任中山等^[23]采用捆绑法成功制备了 $\text{Fe}_x\text{O-TiO}_2$ 二元扩散偶，研究了在 1323~1473K 下该体系的固相反应，对 Fe^{2+} 、 Ti^{4+} 和 O^{2-} 离子的扩散浓度轮廓进行定量分析，绘制了铁离子的扩散路径图，描述了该体系的固相反应机理。

3.1.2 坩埚法

该方法通常应用于熔点相差较大的两组元，将熔点较高的组元作为基体材料，在基体上加工盲孔，制成“坩埚”，对盲孔进行抛光处理，去除表面氧化物和杂质，将熔点较低的组元制成小块状或丝状保证能放入盲孔即可。在较高温度(两组元熔点之间的温度)加热时，便构成了固/液扩散偶。

东北大学的郝士明等^[24]使用坩埚法成功制备了 Fe-Ni 合金和铝的固/液扩散偶，经平衡处理后观察其显微组织和进行垂直于扩散界面方向的成分点分析，测得 850-1150℃ 的六个温度的等温截面，并求得 Fe-NiAl 伪二元状态图和两相分解面透视图。

3.1.3 蘸取法

该方法应用于熔点相差较大的两组元，将熔点较高的组元加工成规则块状，熔点较低的组元加工成合适大小，经过预磨去除氧化层并用超声波清洗干净，将两组元放入石英管中，抽真空石英管或者在石英管中充入惰性气体、密封，然后将石英管放入加热炉中加热至两组元熔点之间的温度，然后冷却让低熔点组元凝固对高熔点实现包覆即可制成固/液扩散偶。

常州大学的苏旭平等^[25]采用蘸取法制备了 $\text{Ni}_3\text{Si/Zn}$ 扩散偶，经一定时间扩散后淬火，并对其反应形貌进行了观察和分析，证明周期性层片状组织是由于不同元素以不同的扩散速率引起相的析出和长大而造成。

3.1.4 轧合法

将待扩散的两组元切成小块，再将待扩散面磨平，抛光呈镜面，用液压机对两组元缓慢的施加压

力，使两组元在外加压力的作用下紧密贴合在一起，然后将贴合在一起的试样放入石英管，抽真空、密封，制成扩散偶。

江西理工大学的张迎晖等^[26]通过轧合法成功制备了 Cu/Al 扩散偶，并建立了不同轧制压下率时的扩散层生长动力学模型。研究了不同轧制压下率对界面扩散层生长的影响，发现当压下率为 75% 时，界面形成激活中心数量达到峰值。在退火温度较高时，压下率对扩散层生长影响显著。

3.1.5 蒸镀法

蒸镀法是将待扩散组元 A 和 B 置于蒸镀设备中，在一定温度和真空环境下，采用分层蒸镀的方法，通过控制阀控制待扩散组元蒸镀的先后顺序，使其依次蒸镀到基片上制成扩散偶。

同济大学的戚同非等^[27]采用分层蒸镀的方法，成功在玻璃基片上依次蒸镀二氨基二苯醚(ODA)和均苯四甲酸二酐(PMDA)两种单体，并在空气环境下对样品进行不同时间和温度的热亚胺化处理，最后二者在交界面上反应生成了聚酰亚胺。

3.1.6 沉积法

沉积法主要用来制备薄膜类扩散偶，主要的方式有化学或电化学沉积和气相沉积。电化学沉积是指在含有金属离子的溶液中，在电场作用下，金属离子在阴极得到电子被还原，从而沉积在阴极金属表面。而气相沉积技术指的是利用等离子激励或等加热等方式，在沉积室内使气态或蒸汽态的化学物质直接沉积或经化学反应沉积成固态的沉积层。

昆明贵金属研究所的胡昌义^[28]等采用化学气相沉积(CVD)技术成功制备了 Ir-Re 二元管状扩散偶。研究了铼元素在铱涂层中的扩散规律，得到了 1400~2000℃ 温度范围的实验扩散系数，推算了 Ir-Re 复合材料在 2200℃ 时的工作寿命。

东北大学的许智峰等^[29]采用电化学沉积法成功制备了 Cu-Ni 二元扩散偶，并采用金相显微镜、数字显微镜、电子探针等手段研究了强磁作用下 Cu-Ni 扩散偶的柯肯达尔效应，分析了强磁场对 Cu-Ni 扩散偶扩散过程的影响机理。

3.1.7 扩散焊法(真空热压法)

真空热压法是使用砂纸将待扩散材料的表面进行打磨，使其表面平整洁净，并有一定粗糙度，对其表面进行清洗，去除表面氧化物和油脂，在一定温度和真空条件下，对待扩散组元施加压力，通过原子间的扩散将待扩散组元连接在一起，制得扩散偶试样。

东北大学的刘宇翔等^[30]利用真空热压法成功制备了 Zn-Cu 合金和铝的扩散偶试样,经扩散退火处理后,观察其显微组织和进行电子探针微区成分定量分析。测定了 Al-Zn-Cu 系低铜侧的相平衡成分,研究了铜对 Al-Zn 固溶体中扩散行为的影响。

3.1.8 粉末压样法

将待扩散的一组元制成粉末状,另一组元制成棒状,利用特制模具实现粉末状组元对棒状组元的包覆,并压制成块状,放入石英管,抽真空、密封,制成扩散偶。

北京科技大学的任中山等^[31]利用粉末压样法成功制备了 Fe₂O₃-TiO₂ 二元扩散偶。对其表面形貌进行了观察和线扫描能谱分析,计算了 Fe₂O₃-TiO₂ 扩散偶的互扩散系数,并利用空位扩散机理讨论了 Fe₂TiO₅ 的形成。

3.1.9 夹具法

夹具法是将不同组元材料的待扩散界面用磨金相组织的方法磨成镜面,并清洗干净,使两界面贴合,保证两个磨好的待扩散界面平直,两界面接触无缝隙、无光线透过,防止与实验无关杂质进入界面,放在夹具中间位置,用夹具固定,然后将试样放入石英管,抽真空、密封,制成扩散偶试样。

湘潭大学的谭铮等^[32]使用夹具法成功制备了 Zn/Fe 和 Zn/Fe-Si 扩散偶,并分析了其在 380℃ 下的扩散显微组织,找出了 Zn-Fe 合金层生长动力学规

律以及不同的硅含量对 Zn-Fe 合金层生长情况和形貌的影响。

3.1.10 铆钉法

铆钉法是指两种热膨胀系数相差较大的材料,其中热膨胀系数较小的材料作为基体材料,正中间加工为通孔,热膨胀系数较大的材料加工为具有一定锥度的圆锥,用砂纸对圆锥表面和通孔表面进行打磨,去除氧化膜。通过外界压力快速将圆锥从小端压入加工好的通孔中,实现铆钉与基体的过盈配合,制成扩散偶试样。

西安工业大学的桑英明^[33]通过铆钉法成功制备了 Mg-Gd、Mg-Y 二元扩散偶和 Mg-Zn/Gd(Y)三元扩散偶。经过热扩散处理后,通过金相显微镜观察扩散偶接触界面,扫描电镜及能谱仪进行扩散层能谱分析和相组成分析,发现 Mg-Gd 在 300℃ 和 400℃ 时可分为 7 个相区, Mg-Y 在 300℃ 和 400℃ 时可分为 6 个相区, Mg-xZn/Gd(x=2, 4, 质量分数,下同)的 2 种扩散偶和 Mg-xZn/Y(x=2, 4)两种扩散偶在 200℃ 时的单相区分布与计算所得相图的相区分布一致。

中国石油大学的甄西彩等^[34]利用铆钉法成功制备了 Al-Cu-Mg 三元扩散偶,经真空退火处理后,研究了其界面处扩散反应层的特征,分析了影响扩散层形成、长大的因素和扩散层的形成机理。

表 1 所示为几种传统制备扩散偶方法的比较。

表 1 几种传统制备扩散偶方法的比较

Tab.1 Comparison of several traditional methods for preparing diffusion couples

制备方法	优点	缺点	要求	主要影响因素	组元类型
捆绑法	适用于金属材料;操作简单,对设备要求比较低,能进行大面积连接,获得不同尺寸扩散偶;适用于测定相图;	接触不紧密,易存在空隙,扩散难以进行,不易形成扩散层;待扩散组元氧化严重,成功率低;为便于捆绑,要求试样体积较大,对应石英管较粗,不易封管;不适合用于扩散层生长动力学的研究;	待扩散界面平直,表面未被氧化,结合紧密;并且待焊界面两侧材料的成分和组织扩散前不发生显著变化;	捆绑方式;材料表面粗糙度;材料表面平行度;	固/固扩散
坩埚法	能实现两待扩散组元的充分、紧密接触,扩散充分;操作简单;	制成“坩埚”组元内表面的氧化膜不易处理;不适合用于熔点相近的组元;	两组元的熔点相差较大;待扩散组元纯度较高;	扩散温度;“坩埚”:组元材料表面纯度;	固/液扩散
蘸取法	操作简单;对设备要求不高;	成功率不高;低熔点组元容易被氧化,形成一层氧化膜;组元间不易发生扩散;接触不紧密,扩散难以进行;	两组元的熔点相差较大;待扩散组元纯度较高;	扩散温度;组元纯度;	固/液扩散
轧合法	成功率较高;扩散时间较短;	材料膨胀系数大时易分层;扩散层易弯曲;	在轧合前对材料表面进行脱脂去油处理并保持材料表面具有一定粗糙度;	轧合时间、轧合温度、压力大小及样品的表面粗糙度	固/固扩散
蒸镀法	扩散偶表面粗糙度极低;可自由控制材料组成;容易形成致密样品;	成本高、耗时长;不易制备较厚样品;	待蒸镀材料有较高的纯度;	蒸镀温度、蒸镀时间;蒸镀材料的升华温度;基片材料的选择;	固/固扩散

续表 1 (Tab.1 continued)

制备方法	优点	缺点	要求	主要影响因素	组元类型
沉积法	用来制备薄膜类扩散偶，扩散偶间内应力极小；界面平整度和结合力好；获得的阳极金属纯度较高；有利于保证实验研究的精确度；	操作繁琐，工艺过程复杂；	需要对表面进行预处理，使表面平整，表面粗糙度小于镀膜厚度；	待扩散组元纯度；	固/固扩散
扩散焊法 (真空热压法)	操作简单，对设备要求低；能进行大面积接触；能获得不同尺寸扩散偶；	接触不紧密，扩散难以进行；元素氧化严重；制备金属氧化物扩散偶时，发生不可控扩散，无法进行后续可控变量实验进程；不适用于脆性材料；	在热压前对材料表面进行脱脂去油处理；扩散面平直，结合紧密；	热压时间；热压温度；热压压强；样品表面粗糙度；	固/固扩散
粉末压样法	成功率高；扩散层生长连续且均匀；	粉末状组元原始状态为粉末状不是块状，不能完美体现扩散层生长情况；	制成的粉末颗粒均匀；	粉末颗粒大小；压力大小；	固/固扩散
夹具法	扩散层连续、均匀；制作过程简单，所需样品体积小，节省材料；完美体现固/固扩散；	接触不紧密，扩散不易发生；材料表面易被氧化；	待扩散界面平直，表面未被氧化，结合紧密；	夹具结构；材料表面粗糙度；材料表面平行度；	固/固扩散
铆钉法	适用于金属材料；对镁稀土系合金相图的测定和验证较为适用；制作方法简单，效率高；容易实现组元间的良好接触；	基体材料易被压裂；不适用于热膨胀系数较低的材料；	需要两种热膨胀系数相差较大的材料；为保证两材料铆合时基体不产生裂痕，要保证孔打在基体正中间位置；	“铆钉”的锥度很重要，根据其基体的物理性质(延展性、硬度、膨胀系数)来决定；	固/固扩散

3.2 新颖的扩散偶制备方法

3.2.1 激光法成型方法制备高通量扩散偶

中国科学院金属研究所梁静静^[35]等发明了一种激光成形制备高通量扩散偶的方法。该方法使用大功率横轴流 CO₂ 激光器将固定好的试样沿着中间待焊合表面进行焊接，此过程采用压强为 0.1 MPa 的氩气进行保护。最后，在特定温度进行保温以获得元素成分和显微组织良好的扩散偶。其用该方法分别制备了三元扩散偶(纯金属铌、钨和镍基高温合金 DD5 试样)、二元扩散偶(纯金属铌和镍基高温合金 DD91 试样)和二元纯扩散偶(金属钨和镍基高温合金 DD91 试样)。发现由此方法制备的高通量扩散偶经过激光焊合后形成了致密的冶金结合，显微组织在界面区域过渡明显，不同位置处析出相形貌和分布不同。这就说明此发明方法制备的扩散偶完全能够表征纯金属元素对合金中析出相数量、大小、分布状态等的影响规律，可为合金成分的进一步优化提供依据。

从而，采用此方法制备的扩散偶，简单有效，试样的接触面可形成致密的冶金结合，成品率高，制备效率高，对多元扩散偶效果尤其明显。

3.2.2 放电等离子烧结方法制备金属氧化物扩散偶

昆明理工大学的张正富^[36]等发明了一种通过放电等离子烧结技术制备金属氧化物扩散偶的方法。该方法是在石墨模具中加入一种金属氧化物粉末，加压使其平整，卸压后再加入第二种氧化物粉

末，通过设定合适的工艺参数，最后通过放电等离子烧结炉进行烧结使两种金属氧化物粉末发生扩散粘结制得金属氧化物扩散偶。发现此扩散偶制备方法具有加热均匀、升温速度快、简单高效、节省了时间、减少了原材料的消耗等优点。用此方法制得的扩散偶组织细小均匀、具有较高致密度、不易分层、扩散界面平整等优点。该方法可以使材料在不产生明显扩散下的情况下粘结在一起，是粉末物料扩散偶制备的较适合的技术。

3.2.3 一种新型模具制备扩散偶

嘉兴学院的王殿梁^[37]发明了一种制备扩散偶的模具。将纯铜样品在常温下打磨干净并放入凹模，然后迅速将纯锌溶液浇入凹模，加压使金属凝固，最后取出合金放入电阻炉中对其进行保温热处理制得扩散偶。该方法与热压法相比，完全克服了金属材料接触面出现氧化的问题，也克服了材料受力不均匀，易发生开裂现象。发用现该方法很容易成功制得扩散偶，用该方法所制得的扩散偶具有较高的扩散深度。

3.2.4 扩散多元节法

扩散多元节法又称多元扩散偶法，该方法是一种制备高通量的合金制备和相图测定的方法。其最早源于二元扩散偶(基体材料放置方法为“一字型”)，随后发展成为三元或四元扩散偶(基体材料放置方法为“品”字型或“田”字型)，以此为基础，最后发展成为多元扩散节。多元扩散节一般由外框

包套和内芯两部分组成,通常外框包套为具有一定厚度的管状或框状结构的基体,内芯为大小与外框包套相匹配的方形或扇形的基体。要求内芯必须填满外框包套内的空隙位置,基体放置方法多为品字型、田字型或长方块镶嵌型。

扩散多元结法可以在一个试样上实现大成分范围内的相平衡关系,其不仅被广泛应用于三元或更多组元相图的研究,而且还被应用于相图热力学及扩散动力学的测定。赵继等采用多元扩散节方法对贵金属和稀有高熔点金属之间的相图和动力学数据进行了研究。Zhu 等^[38]成功制备了 Cr-Ni-Ru-NiAl-RuAl 扩散多元结,系统的测定了 Cr-Ni-Ru 三元相图在 1200、1000、900、800℃ 的等温截面。

图 2 为扩散多元结法制备扩散偶的示意图。

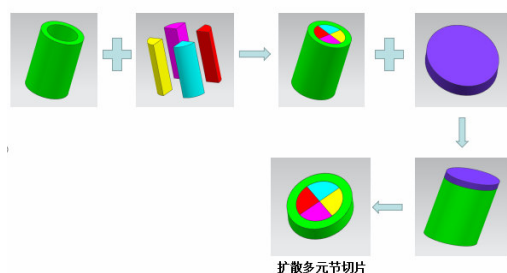


图 2 扩散多元结法制备扩散偶的示意图^[38]

Fig.2 Schematic diagram of the diffusion multiplicative method for preparing diffusion couples^[38]

4 扩散偶的主要应用

4.1 相图的测定

在相图的研究过程中,扩散偶技术是基于扩散区中相界面处达到局部平衡的一种假设,即在相界面处获得局部平衡。扩散偶技术是相图研究中一种有价值的工具,也是建立相位关系可行的强大技术。扩散偶技术应用于相图的测定是因为其具有简单性和多功能性。该方法效率高,仅通过制作一个样品,然后通过设置各种退火工艺参数便可获得关于相图的整个等温线的大量信息。同时,扩散偶技术在相图的测定时也是有缺点的。例如,在使用微量分析技术时的空间分辨率不够。

刚开始,扩散偶技术仅仅是用于建立某种相位关系之间相关性的工具。20 世纪 60 年代早期,扩散偶技术便开始应用于相图的测定。同时期也出现

许多关于多相扩散、电子探针分析(EPMA)、固态键合等应用于研究界面反应的具有开创性的论文。当前,扩散偶技术在相图测定方面得到了广泛应用。例如,多相扩散偶可用于绘制构图,并有助于选择待检合金的成分;可以从选定的平衡合金样品获得相场边界的精确位置以及等温线上的连接线的方向。在测量更为陡峭的浓度梯度和使推测界面组分导致的误差最小化方面,分析电子显微镜(AEM)比电子探针分析(EPMA)有更好的应用前景。

用扩散偶技术测定相图包括 3 个主要方面: 1) 扩散偶的准备; 2) 分析技术和样品的准备; 3) 用于电子探针分析的扩散偶样品的制备。

中南大学金展鹏院士等^[2]根据局部平衡原理,制备三元扩散偶试样配合电子探针成分分析技术,分析了扩散偶试样的相区分布和测量了相界两侧浓度曲线,得到结线三角形数据、1100℃ 时 Fe-Ni-V 相图的等温截面和 1200℃ 时 Fe-Co-Cr 相图的等温截面。发现三元扩散偶法能提供块状相变的全部成分范围。其指出仅通过制备一个优质的三元扩散偶试样,配合电子探针成分分析法,可测得每组结线,从而便可获得整个三元相图等温截面的全部数据。三元扩散偶电子探针成分分析法是研究三元相平衡和相变动力学的强有力工具。可将该法用于研究无扩散相变的成分范围、二元或三元溶解度间隙之间的相互作用以及含有间隙元素的某些多元截面。

东北大学郝士明等^[39]在二元相图 Ti-Al 研究的基础上,对具有更高铝、铬成分含量的相平衡关系进行研究。用电弧炉把纯铬(99.9%)、纯钛(99.9%)及纯铝(99.99%)经熔炼后制成各种不同成分含量的 Ti-Al-Cr 合金,并用坩埚式制备固/液扩散偶和夹具固定加预焊的方法制备固/固扩散偶,最后将扩散偶在抽真空的石英管中进行平衡处理并水淬。用电子探针成分分析及 X 射线衍射分析方法,推定出大部分扩散偶的中间相层结构。通过该方法,测定了 1000℃ 时, Ti-Al-Cr 三元相图等温截面中铝摩尔分数达 75% 以及铬摩尔分数达 70% 的大部分区域;确定了 L1₂ 结构的三元化合物相及其成分范围、β-Ti 相与 TiCr₂ 相的平衡关系及 TiCr₂ 相的成分范围;完整地测定了 TiAl₃、Ti₃Al、TiAl₂ 及 TiAl 的相区范围及相平衡关系。为今后 Ti-Al-Cr 合金的设计提供了可靠的理论依据。

东北大学刘兴军等^[17]通过夹具与扩散焊相结合的方式制得不同成分含量 Fe-Mn-Al 三元扩散偶,然后采用双层异压石英管法有效防止扩散偶氧化和

石英管因负压而破露, 对扩散偶进行 1200℃、1300℃温度下的平衡扩散处理, 最后用电子探针成分分析法获得相平衡信息。测定了 Fe-Mn-Al 相图在 1200℃、1300℃时的等温截面低铝部分。测得的 Fe-Mn-Al 相图 1200℃时的等温截面在 $\alpha+\gamma$ 两相区和 1300℃时的等温截面在 $\alpha+\gamma$ 两相区、 $\alpha+\gamma+L$ 三相区的位置与热力学计算结果大体相符。为热力学数据的进一步完善提供了有效、可靠的数据。

中南大学的甘卫平等^[40]在前人制备扩散偶技术的基础上, 构思了一种制备四元扩散偶的新方法。基于相界局部平衡原理, 用该方法成功制备了 Mo-Fe-Ni-Co 四元扩散偶, 探究了扩散偶中平衡相区与相关系的对应原理, 测定了在局部平衡时扩散偶各相的化学成分。发现只需制备一个四元扩散偶便可测得其对应温度下的 2 个三元系的等温截面, 大大提高了测量三元系等温截面的效率, 为今后多组元扩散偶的制备提供了依据, 并对多组元扩散偶的制备方法做出了大胆推测。

4.2 扩散动力学数据测定

扩散是传输物质最主要的形式之一。材料物理的研究在早期就形成了稳态扩散的菲克第一定律和非稳态扩散的菲克第二定律。后来便有了扩散的类型、影响因素、动力学等的研究。扩散是指在某种驱动力作用下, 原子(或离子)在材料中发生的迁移现象。扩散与材料中的固态相变、时效析出、扩散焊接、烧结、蠕变及氧化等诸多过程密切相关。因此扩散机理的研究与扩散动力学基础数据的测定对于材料的研究与发展显得十分重要。扩散偶技术也常应用于扩散动力学数据的测定。

1947 年, 柯肯达尔(Kirkendall)等设计了一个实验, 在黄铜(30%锌+70%铜)表面镀一层铜, 在黄铜和铜的界面预先放两排钼丝。试样在 785℃扩散退火 56 d 后, 发现两排钼丝的距离比原来减少了 0.25 mm, 并且在黄铜上留有一些孔洞。这是因为锌原子的扩散速率大于铜原子的扩散速率, 这种不用原子的扩散速率不同导致钼丝位置变化的现象就是柯肯达尔效应(Kirkendall Effect)。

任晓等^[41]对 Ni-Cu 扩散偶界面元素的扩散机制进行了研究。使用热压法把组合好的 Cu-Ni-Cu 板经热压扩散连接焊合在一起制成 Cu-Ni-Cu 扩散偶, 退火后用电子探针微区成分分析仪进行形貌观察和微区成分定量分析, 对其界面附近进行线扫描和面扫描分析, 结合 Boltzmann-Matano 法计算互扩散系数。发现铜的本征扩散系数远大于镍, 随着互扩散

区 α 固溶体中镍原子分数增加其互扩散系数也增加, 频率因子和扩散激活能也会增加, 且镍原子摩尔分数大于 60%时, 互扩散系数增加更为显著。

马会宇等^[42]利用真空热压扩散焊接技术制备了 Al/Sn 二元扩散偶。进行不同保温时间的热处理, 观察了 Al/Sn 相界面的结合状态和扩散溶解层的形貌特征, 分析了其形成机理。发现形成了锡相与铝相共存的锯齿状连续扩散界面过渡层, 锡首先沿着铝的晶界扩散, 再沿着表面扩散实现锡在铝基体表面的润湿铺展, 过渡区没有固溶体生成。为研究互溶合金体系的扩散行为打下坚实基础。

4.3 钎焊性能研究

钎焊是用熔点低于被焊母材的材料作为中间填充钎料, 钎料受热熔化, 利用毛细作用, 钎料进入固态间隙中与母材发生扩散, 使母材焊合在一起。

钎焊工艺要求焊缝性能优异、焊缝处组织一致、力学性能与基体相当、工艺简单。钎焊与其他方法相比焊接时间较短, 受热均匀, 强度高, 适于构件的大规模生产, 适用于航空航天领域新型材料的焊接和结构繁琐精密零件的焊接。

胡结等^[43]将工业纯铜和镁合金及中间层材料处理好后装配入真空扩散焊炉。通过不同的加压方式(恒压、梯度加压、间歇性梯度加压)及不同的中间夹层(铝夹层、 $ZnAl_{15}$ 中间夹层)实现镁合金和铜的焊合, 制成 AZ31B/Cu 扩散钎焊接头。观察其界面扩散区的显微组织, 分析元素分布及物相组成, 进行力学性能测试。发现采用不同加压方式和不同中间夹层对制备的扩散钎焊接头界面扩散层厚度、微观组织结构、显微硬度和剪切强度都有较大影响。

范继等^[44]采用 BAg50Cu 银基钎料对 Cu-0.15Zr/GH3030 实施真空钎焊连接, 通过各种分析测试手段检测不同工艺参数(钎焊温度、保温时间、钎焊间隙)对钎焊接头的显微组织和性能的影响。发现随扩散温度的升高, 钎料的扩散渗透作用增加, 抗拉强度随扩散温度升高先增后减; 保温时间低于 5 min 时, 随时间延长接头强度迅速提高, 高于 5 min 时, 随时间延长使接头强度明显下降; 钎焊间隙为 0.05 mm 时, (Cu-Ni)_{ss} 层 I 宽度减小, 碳化物层 II 中富集的硬脆碳化物增多, 间隙为 0.1 mm 时, I 层消失, II 层中碳化物相长大明显, 间隙为 0.15 mm 时, 钎缝中有连续的大面积孔洞。综合焊合率分析得, 采用 $T=885^{\circ}\text{C}$, $t=5\text{ min}$ 时的钎焊工艺参数时, 钎焊效果最佳, 接头强度为 253 MPa。

4.4 高通量制备技术

传统的研究材料的方法是基于经验的“试错法”，依赖于研究人员的经验和直觉，存在着耗时长，成本高，很难获得有力的、系统的材料数据库的缺点，往往一次只能研究一种或几种成分的合金。随着近年来材料种类的迅猛增长，传统方法很难满足当前新材料的研发需求。特别当对元素种类相同，只是合金成分不同时的复杂体系进行研究时，许多实验的中间过程是重复的，此时便可应用一些方法避免这些不必要的浪费，而高通量实验方法就能快速获得系统的材料信息。高通量实验方法包括高通量样品制备技术和高通量测量技术。

20 世纪 70 年代，在研究超导材料实验中，美国科学家 Hanak 提出了提高实验通量的组合材料的概念，即高通量实验方法。在金展鹏院士对多元扩散偶研究的基础上，赵继成等设计了一种高通量的试验方法——“扩散多元节法”。扩散多元节法实质是将不同种固体材料紧密接触在一起，使其在高温条件下发生相互扩散，最后形成具有浓度梯度的固溶体和化合物中间相的扩散层，然后通过各种分析测试手段测定扩散层中成分渐变的固溶体和化合物性能。该方法能快速、高效地测定相图、动力学数据，获得系统的材料信息。

赵洋等^[45]结合“扩散多元节”高通量实验方法和 CALPHAD 相图计算手段对 Cu-Ni-Sn 合金进行了研究，根据元素活度在合金中的范围大小对 Cu-Ni-Sn 三元扩散偶的 Cu-Ni、Cu-Cu₃₅Sn 和 Ni-Cu₃₅Sn 各个界面的固相序列进行了理论优化，通过 Cu-Ni-Sn 三元扩散偶实验，获得了扩散界面过渡层组织形貌，并对其可能出现的界面固相序列进行了分析。

解赓宸等^[46]通过高通量实验研究方法对 Cu-Ni/Ti-X 系铜合金的组织形貌与成分-性能关系进行了系统研究。对多元扩散偶的结构设计进行了改进，提高了多元扩散偶的制备成功率，并制备了界面结构复杂的 Cu-Ni-Ti-Cu₂₅Al-Cu₃₅Sn 多元扩散偶试样，在不同条件下进行扩散热处理，通过各种分析测试手段对多元扩散偶进行分析研究。实现了在单一试样上对 Cu-Ni-Ti、Cu-Ni-Al、Cu-Ti-Al、Cu-Ti-Sn 等多个铜合金体系进行高效研究的目的。在 600℃、650℃、700℃时分别进行 100 h、200 h、400 h 扩散热处理，在各界面处形成较理想的冶金结合，形成明显扩散层，在不同金属界面间呈现不同形貌组织。通过高分辨率测试实现了对多个二元或三元铜合金

体系成分-弹性性能关系的高通量表征。

5 发展趋势及展望

当前扩散偶技术已经广泛应用于材料研发的众多领域，是不可或缺的实验方法。但扩散偶的制备存在对设备性能要求较高、每次只能进行小批量制备、耗时长等缺点，针对不同的体系需采用不同的制备方法，许多体系还未找到合适的制备方法。扩散偶试样的制备仍然是当前的重点和难点，特别是贵金属材料体系。在制备扩散偶试样时，对原材料要求用量少、废料易回收、为避免材料的浪费需利用现有材料形状进行扩散偶制备；在熔炼贵金属时，要求能熔炼小批量、高熔点材料的熔炼设备；在热扩散处理时，要求退火炉能在较高温度下保持较长时间，要求存放扩散偶试样的密封管能在较高温度下进行抽真空且不易变形。

应该强调的是，尽管扩散偶技术是材料科学研究中独特而有力的工具，但它与其他方法的结合使用最为有用。例如，为了提高所获得的关于平衡相图的等温横截面的信息的可靠性，需要将扩散方法与所选平衡合金(或粉末压块)的研究结合起来。在制备扩散偶时，针对不同体系，只有总结前人经验，结合当前存在问题，具体问题，具体分析，才能寻找到最适合现有体系的扩散偶制备方法。

参考文献:

- [1] WANG C P, LIU X J, OHNUMA I, et al. Ordering and phase separation of the bcc phase in the Fe-Cu-Al system [J]. Zeitschrift für metallkunde, 1998, 89(12): 828-835.
- [2] 金展鹏. 三元扩散偶及其在相图研究中的应用[J]. 中南矿冶学院学报, 1984(1): 31-39.
- [3] CHUANG Y C, WU C H, CHANG Y C. Study of the 1050℃ isothermal section of the ternary system Y-Co-Fe [J]. Journal of the less-common metals, 1986, 118(1): 7-20.
- [4] GAN W P, JIN Z P. The calculation of the α C- γ Ni diagram and diffusion paths in the Fe-Ni-C ternary system[J]. Journal of materials science & technology, 1990, 6(1): 57.
- [5] XIA C, JIN Z. On the evolution of microstructure and diffusion paths in the titanium-steel explosion weld interface during heat treatment[J]. Journal of the less common metals, 1990, 162(2): 315-322.

- [6] 甘卫平, 曹平生. 四元扩散偶技术及其在相图研究中的应用(II)M-Fe-Ni 和 Mo-Ni-Co 三元系在 1200℃时的相平衡[J]. 中国有色金属学报, 1995(3):67-72.
- [7] SHI M H, TAKAYAMA T, ISHIDA K, et al. Miscibility gap in Fe-Ni-Al and Fe-Ni-Al-Co systems[J]. Metallurgical transactions A, 1984, 15(10): 1819-1828.
- [8] GAN W P, JIN Z P. Miscibility gap in the Fe-Cu-Ni system at 1173 K[J]. Journal of materials science & technology, 1992, 8(3): 181-184.
- [9] ZHAO J C, JACKSON M R, PELUSO L A, et al. A diffusion multiple approach for the accelerated design of structural materials[J]. MRS bulletin, 2002, 27(4): 324-329.
- [10] 项晓东, 汪洪, 向勇, 等. 组合材料芯片技术在新材料研发中的应用案例[J]. 科技导报, 2015, 33(10): 64-78.
- [11] 杜勇, 徐洪辉, 贺跃辉. Fe-Nb-Ti 系 900℃等温截面测定[C]. 长沙: 中国物理学会相图专业委员会. 第十二届全国相图学术会议论文集, 2004: 197-203.
- [12] 徐洪辉, 杜勇, 陈海林, 等. Nb-Ti-Si 系 1000℃等温截面测定[C]. 长沙: 中国物理学会相图专业委员会. 第十二届全国相图学术会议论文集, 2004: 218-223.
- [13] 王伟, 李长荣, 杜振民, 等. Si / (Ni-Cr 合金)/Cu 扩散偶 950℃相稳定性[J]. 北京科技大学学报, 2009, 31(3): 371-375.
- [14] 任中山, 胡晓军, 薛向欣, 等. 氩气下 Fe₂O₃-TiO₂ 体系的固相反应[J]. 北京科技大学学报, 2014(5): 597-602.
- [15] 郝士明, 徐维. Nd-Fe-B 系常压 1000℃下的等温等压相图[J]. 中国稀土学报, 1990(1): 58-62.
- [16] 赵刚, 丁进军, 蒋敏, 等. Ti-Al-Nb-Cr 系中 $\alpha(\alpha_2)/\gamma$ 的相平衡[J]. 材料研究学报, 1998(5): 471-476.
- [17] 刘兴军, 陈辉, 郝士明. Fe-Mn-Al 系相图 1200℃和 1300℃相平衡的研究[J]. 东北大学学报: 自然科学版, 1993(3): 249-252.
- [18] 徐晓军, 朱娜琼, 鲁晓刚, 等. FCC Ni-Cu 及 Ni-Mn 合金互扩散系数测定[J]. 上海金属, 2015, 37(6): 73-76.
- [19] 何燕霖, 何忠平, 李麟. Fe-Al-Si 三元扩散偶中合金元素扩散行为的动力学计算[J]. 上海金属, 2010, 32(6): 1-4.
- [20] XING H, ZHAO B, WANG Y, et al. Rapid construction of Fe-Co-Ni composition-phase map by combinatorial materials chip approach[J]. ACS combinatorial science, 2018, 20(3), 127-131.
- [21] WANG S H, MATLOCK D K, OLSON D L. An analysis of the critical conditions for diffusion-induced void formation in Ni-Cu laminate composites[J]. Materials science & engineering A, 1993, 167(1/2): 139-145.
- [22] 王日初, 冯艳, 毕豫, 等. Ni-Cr-Mo 三元系 1358K 等温截面的测定[J]. 稀有金属材料与工程, 2005, 34(9): 1369-1372.
- [23] 任中山, 胡晓军, 郑建超, 等. Fe_xO-TiO₂ 体系的固相反应机理[J]. 工程科学学报, 2015, 37(7): 867-872.
- [24] 郝士明, 高山武盛, 西沢泰二. 铝镍钴永磁合金状态图的热力学 II. 用扩散偶法测得的 Fe-Ni-Al 三元系中的两相分解面[J]. 东北大学学报: 自然科学版, 1984(2): 28-37.
- [25] 苏旭平, 李玉岱, 刘亚, 等. Ni₃Si/Zn 体系周期层片结构的断面研究[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2014, 26(1): 1-5.
- [26] 张迎晖, 王达, 赵鸿金, 等. 轧制压下率对 Cu/Al 层状复合材料界面扩散层生长的影响[J]. 特种铸造及有色合金, 2011, 31(6): 561-564.
- [27] 戚同非, 吴永刚, 王勇, 等. 分层蒸镀制备聚酰亚胺自支撑膜及其特性研究[J]. 强激光与粒子束, 2005, 17(10): 1528-1532.
- [28] 胡昌义, 陈松, 杨家明, 等. CVD 法制备的 Ir/Re 涂层复合材料界面扩散研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2003, 32(10): 796-798.
- [29] 许智峰. 强磁场条件下 Cu-Ni 扩散偶的柯肯达尔效应[D]. 沈阳: 东北大学, 2008.
- [30] 刘宇翔. Al-Zn-Cu 系低 Cu 侧相平衡及扩散行为的研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2005.
- [31] 任中山, 胡晓军, 侯新梅, 等. Fe₂O₃/TiO₂ 扩散偶的固相反应[J]. 材料导报, 2012, 26(16): 79-82.
- [32] 谭铮. Zn/Fe 和 Zn/Fe-Si 固态扩散偶及 Zn-Fe-S 三元系相图的研究[D]. 湖南湘潭: 湘潭大学, 2006.
- [33] 桑英明. Mg-Gd-Y-Zn 系多元合金平衡相图计算与验证[D]. 西安: 西安工业大学, 2013.
- [34] 甄西彩. Al/Cu/Mg 三元扩散偶相界面实验研究[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2008.
- [35] 梁静静, 周亦胃, 王猛, 等. 一种高通量扩散偶的激光成形方法: CN108296629A[P]. 2018-07-20.
- [36] 张正富, 李昊, 彭金辉, 等. 一种金属氧化物扩散偶的制备方法: CN104843646A [P]. 2015-08-19.
- [37] 王殿梁. 制备扩散偶的模具: CN202015826U[P]. 2011-10-26.
- [38] ZHU L L, QI H Y, JIANG L, et al. Experimental determination of the Ni-Cr-Ru phase diagram and thermodynamic reassessments of the Cr-Ru and Ni-Cr-Ru systems[J]. Intermetallics, 2015, 64: 86-95.
- [39] 郝士明, 曾宁华. Ti-Al-Cr 三元系相图 1000℃等温截面

- 的研究[J]. 金属学报, 1995, 16: 152-158.
- [40] 甘卫平, 曹平生. 四元扩散偶技术及其在相图研究中的应用: (I)测定相图的四元扩散偶方法[J]. 中国有色金属学报, 1995(3): 61-66.
- [41] 任晓, 陈国清, 周文龙, 等. Ni-Cu 扩散偶元素互扩散行为研究[J]. 硅酸盐通报, 2012, 31(3): 241-245.
- [42] 马会宇, 竺培显, 周生刚, 等. Al/Sn 二元扩散偶相界面扩散溶解层的形成机理[J]. 中国有色金属学报, 2013(3): 816-821.
- [43] 胡结. Mg/Cu 扩散偶界面反应及 AZ31B/CU 扩散钎焊研究[D]. 西安: 西安科技大学, 2016.
- [44] 范继. Cu-0.15Zr 合金/GH3030 高温合金真空扩散焊及钎焊接头组织与性能研究[D]. 镇江: 江苏科技大学, 2015.
- [45] 赵洋, 黄国杰, 王建伟. Cu-Ni-Sn 扩散偶的界面过渡层固相序列分析[J]. 稀有金属, 2017(2): 140-145.
- [46] 解赓宸. Cu-Ni/Ti-X 系弹性铜合金弹性性能的高通量实验研究[D]. 北京: 北京有色金属研究总院, 2017.