

[文章编号] 1004- 0609(2000)03- 0370- 04

快凝 Al-Fe-V-Si-Nd 合金中第二相选择^①

庞 华, 邓江宁, 张宝金, 林锦新, 曾梅光

(东北大学 理学院, 沈阳 110006)

[摘 要] 用 X 射线衍射和穆斯堡尔谱研究了快凝 Al-Fe-V-Si-Nd 合金的组织结构, 并用与时间有关的非均匀形核理论计算了在快凝过程中合金第二相 $\alpha\text{-Al}_{13}(\text{Fe}, \text{V})_3\text{Si}$ 和 $\text{Al}_8\text{Fe}_4\text{Nd}$ 的起始形核温度与形核过冷度。结果表明, 在相同的冷却速度下, 亚稳相 $\text{Al}_8\text{Fe}_4\text{Nd}$ 的形核孕育期短, 并且满足优先形核的动力学条件而析出, $\alpha\text{-Al}_{13}(\text{Fe}, \text{V})_3\text{Si}$ 相被抑制。

[关键词] 弥散相; 快凝; 相选择; 孕育期

[中图分类号] TG113

[文献标识码] A

$\alpha\text{-Al}_{13}(\text{Fe}, \text{V})_3\text{Si}$ 是快凝 Al-Fe-V-Si 合金中的弥散相, 对于提高材料的高温力学性能起着主要作用^[1,2]。文献[3]报道, 向合金中添加混合稀土, 能使 $\alpha\text{-Al}_{13}(\text{Fe}, \text{V})_3\text{Si}$ 弥散相被抑制, 亚稳稀土相 $\text{Al}_8\text{Fe}_4\text{Nd}$ 析出。实质上这是快凝过程中竞争相之间的相选择问题。以往的研究注重于讨论稀土元素的作用, 对竞争相的形核动力学还缺乏研究。本文用与时间有关的非均匀形核理论计算快凝 Al-Fe-V-Si-Nd 合金中弥散相 $\alpha\text{-Al}_{13}(\text{Fe}, \text{V})_3\text{Si}$ 和 $\text{Al}_8\text{Fe}_4\text{Nd}$ 的起始形核温度与形核过冷度, 从形核动力学的角度来探讨 $\alpha\text{-Al}_{13}(\text{Fe}, \text{V})_3\text{Si}$ 相被抑制的原因, 有助于完善快凝工艺, 发展快速凝固理论研究。

1 实验方法

用真空感应炉熔炼 Al-4.3Fe-0.7V-1.7Si 和 Al-4.3Fe-0.7V-1.7Si-1.0Nd(摩尔分数, %) 两种母合金。用单辊法喷制合金薄带, 熔池温度约 1 273 K, 保温 5 min。辊轮转速 2 000 r/min, 得到的合金薄带厚 40~ 50 μm , 宽 15~ 20 mm, 计算出最大冷却速度约为 $1.98 \times 10^6/\text{s}$ ^[3]。

对两种快凝合金薄带急冷态试样在 Rigaku X 射线衍射仪上做 X 射线衍射分析(D/max-RA, 12 kW, $\text{CuK}\alpha$)。室温下⁵⁷Fe 透射穆斯堡尔谱测定在恒加速 FH-198 微机控制穆斯堡尔谱仪上进行, 使用 25 mCiPd 基⁵⁷Co 放射源, 用室温下厚 20 μm 的 $\alpha\text{-Fe}$ 标样谱作为速度定标, 数学拟合优度 χ^2/ch 趋于

1.0, 拟合参数列于表 1。

表 1 快凝 Al-Fe-V-Si-Nd 合金的 Mössbauer 谱拟合参数

Table 1 Mössbauer spectrum parameters of rapidly solidified Al-Fe-V-Si-Nd samples

Subspectrum	Isomer shift /($\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$)	Quadrupole splitting /($\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$)	Line width /($\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$)
A	0.41		0.12
B	0.14	0.43	0.18
C	0.24	0.32	0.15

2 实验结果

快凝 Al-Fe-V-Si, Al-Fe-V-Si-Nd 合金薄带的 X 射线衍射谱如图 1 所示。从图中可见, Al-Fe-V-Si 试样的 X 射线衍射谱对应 $\alpha\text{-Al}$, $\alpha\text{-Al}_{13}(\text{Fe}, \text{V})_3\text{Si}$ 两种相的衍射峰; 含 1.0% Nd 的试样则只有 $\alpha\text{-Al}$ 和 $\text{Al}_8\text{Fe}_4\text{Nd}$ 相, 未发现 $\alpha\text{-Al}_{13}(\text{Fe}, \text{V})_3\text{Si}$ 的衍射峰。表明合金中加入 1% Nd 就可以抑制 $\alpha\text{-Al}_{13}(\text{Fe}, \text{V})_3\text{Si}$ 弥散相在快凝过程中的析出。

两种合金薄带急冷态试样的穆斯堡尔谱都可用两套亚谱来拟合, 见图 2。在 Al-Fe-V-Si 试样中, Fe 原子存在两种原子组态: 单峰 A 对应于 $\alpha\text{-Al}$ 固溶体中的单 Fe 原子组态, 双峰 C 代表位于 $\alpha\text{-Al}_{13}(\text{Fe}, \text{V})_3\text{Si}$ 中的 Fe 原子组态^[3]。在 Al-Fe-V-Si-Nd 试样中, 除了单峰 A 外, 双峰 B 对应于稀土相 $\text{Al}_8\text{Fe}_4\text{Nd}$ 中的 Fe 原子组态^[4]。X 射线与穆斯堡尔测试结果都表明, 在快凝 Al-Fe-V-Si-Nd 合金中, $\text{Al}_8\text{Fe}_4\text{Nd}$ 相的析出抑制了 $\alpha\text{-Al}_{13}(\text{Fe}, \text{V})_3\text{Si}$ 相的析出。

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目(55791020)

[收稿日期] 1999- 07- 06; [修订日期] 1999- 11- 08

[作者简介] 庞 华(1971-), 女, 博士生。

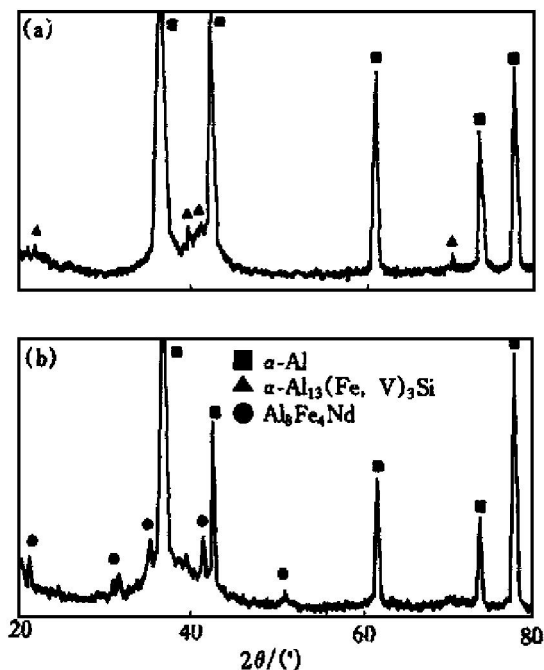


图1 快凝合金薄带试样的X射线衍射谱

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of RS alloys

(a) —Al-Fe-V-Si; (b) —Al-Fe-V-SrNd

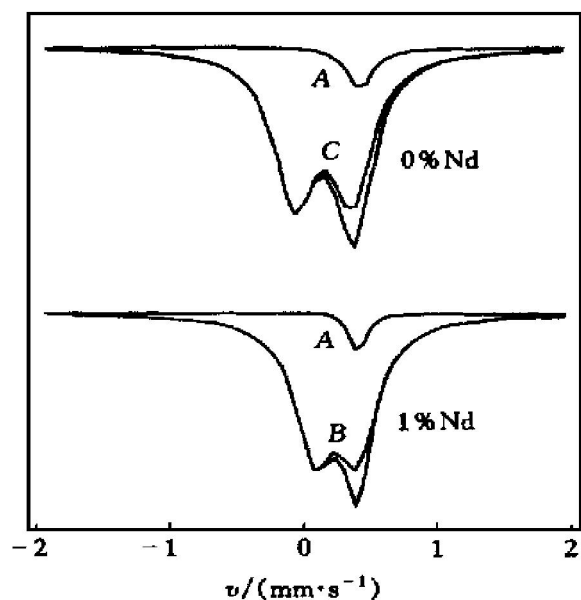


图2 快凝薄带试样的穆斯堡尔谱拟合结果

Fig. 2 Mössbauer spectra of RS alloys

A — α -Al; B — $\text{Al}_8\text{Fe}_4\text{Nd}$; C — $\alpha\text{-Al}_{13}(\text{Fe}, \text{V})_3\text{Si}$

3 分析与讨论

3.1 理论分析

快速凝固过程中, 固相的形核往往在很大的过冷度下发生, 液态金属远离热力学平衡状态, 使一些在近平衡凝固过程中不可能形成的亚稳相获得一定的形核驱动力, 可能形核长大。在可能形成的竞争相中, 母相只要在动力学上形成亚稳相比形成稳

定相更容易、更有利, 就可能抑制稳定相而形成亚稳相^[7]。 $\alpha\text{-Al}_{13}(\text{Fe}, \text{V})_3\text{Si}$ 被 $\text{Al}_8\text{Fe}_4\text{Nd}$ 相抑制, 实质是快凝过程中相选择的结果, 因此本文从形核动力学的角度予以分析。

在快凝 Al-Fe-V-SrNd 合金中, 假设亚稳相 $\text{Al}_8\text{Fe}_4\text{Nd}$ 与稳定相 $\alpha\text{-Al}_{13}(\text{Fe}, \text{V})_3\text{Si}$ 在性质相同的异质衬底上形核, 根据非均匀形核理论, $\text{Al}_8\text{Fe}_4\text{Nd}$ 优先形核的动力学条件为^[7]

$$\frac{\sigma_1^3 f(\theta_1) T_{m1}^2}{(\Delta H_{m1})^2 (\Delta T_1)^2} < \frac{\sigma_2^3 f(\theta_2) T_{m2}^2}{(\Delta H_{m2})^2 (\Delta T_2)^2} \quad (1)$$

式中 θ_1 为 $\text{Al}_8\text{Fe}_4\text{Nd}$ 对异质衬底的接触角, $f(\theta) = 0.25(2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta)$; T_{m1} 为 $\text{Al}_8\text{Fe}_4\text{Nd}$ 相熔点; ΔH_{m1} 为 $\text{Al}_8\text{Fe}_4\text{Nd}$ 相融化潜热, 可近似为 $\Delta H_{m1} = S_{m1} \cdot T_{m1}$, S_{m1} 是 $\text{Al}_8\text{Fe}_4\text{Nd}$ 相摩尔融化熵; ΔT_1 是 $\text{Al}_8\text{Fe}_4\text{Nd}$ 相形核过冷度; σ_1 是 $\text{Al}_8\text{Fe}_4\text{Nd}$ 相固液界面能; 其他为 $\alpha\text{-Al}_{13}(\text{Fe}, \text{V})_3\text{Si}$ 的同等参数。由约化表面张力的定义, 固液界面能可以表示为

$$\sigma_{LS} = \frac{\alpha^3 \Delta H_m^3}{N V^2} \quad (2)$$

式中 N 为阿佛加德罗常数, V 是固相平均原子体积, 可以用 Ω/n (Ω 是单胞体积, n 是单胞中的原子数) 求得。对于大多数金属材料来说, 在熔点时的约化表面张力 α_m 可以约等于 0.86。在简单近似下, 可以认为 α 与温度成线性关系, 即 $\alpha = \alpha_m T_r$, 将其代入式(2), 有

$$\sigma_{LS} = \frac{\alpha_m T_r \Delta S_m T_m}{(N/V^2)^{1/3}} \quad (3)$$

式中 $T_r = T/T_m$ 是约化温度, 将式(3)代入式(1), 并假设两相的接触角一样, 约去 $f(\theta)$ 项, 经整理得到

$$M = \frac{S_{m1}}{S_{m2}} \cdot \left[\frac{V_2}{V_1} \right]^2 \cdot \left[\frac{T_1}{T_2} \right]^3 \cdot \left[\frac{\Delta T_2}{\Delta T_1} \right]^2 \quad (4)$$

于是亚稳相形核的动力学条件可简化为判断 M 是否小于 1。为求解 M 必须要知道固相的起始形核温度 T 和形核过冷度 ΔT , 本文从形核孕育期与温度的关系曲线上求得。

Shao G 等用与时间有关的非均匀形核理论, 推出了适合于描述快凝过程的形核孕育期与温度的关系^[8]:

$$\tau = \frac{7.2 R f(\theta)}{1 - \cos\theta} \cdot \frac{\alpha^4}{d_a^2 \cdot x_{L, \text{eff}}} \cdot \frac{T_r}{D S_m \Delta T_r^2} \quad (5)$$

式中 d_a 是固相平均原子直径, 可以用公式 $d_a = \left[\sum x_i w_i / N_0 \rho \right]$ 来求得 (x_i 是原子 i 的摩尔分数, w_i 是原子 i 的摩尔质量, ρ 是固相的密度), S_m 是固相的摩尔熔融熵。 $x_{L, \text{eff}}$ 是合金的有效成分, $x_{L, \text{eff}}$

$= x_{L,A}/x_{S,A}$ (当固相中富 A 时), $x_{L,A}$, $x_{S,A}$ 分别代表液相和固相中 A 元素的摩尔分数。 α 是原子跃迁距离, D 是原子的自扩散系数。利用液态金属的扩散系数 D 与粘度 η 之间的 Stokes-Einstein 关系^[8], D 可表示为温度的函数:

$$D = \frac{10^{3.3} kT}{6d_{a,L}} \cdot \exp\left[\frac{3.34T_L}{T_g - T}\right] \quad (6)$$

式中 $d_{a,L}$ 是液态金属的平均原子直径, 与 d_a 的求法一样。由式(5)、(6)得到快凝中各相的形核孕育期与温度的关系, 作出 $T-\tau$ 曲线。从 $T-\tau$ 曲线与速度线的交点, 可以求出固相的起始形核温度 T 与形核过冷度 ΔT , 代入式(4), 即可求解动力学条件。

3.2 计算参数的确定

$\alpha\text{Al}_{13}(\text{Fe}, \text{V})_3\text{Si}$ 是复杂立方结构, 点阵常数为 12.56 nm, 单位晶胞中含 138 个原子^[9,10]; $\text{Al}_8\text{Fe}_4\text{Nd}$ 为 ThMn_{12} 结构, 点阵常数 $a = 0.08$ nm, $c = 5.05$ nm, 单位晶胞中有 26 个原子^[5,6]。计算中所用的温度参数来自 DTA 实验结果, 接触角 θ 按一般非均匀形核, 令 θ 等于 40° 。 $\text{Al}_8\text{Fe}_4\text{Nd}$ 和 $\alpha\text{Al}_{13}(\text{Fe}, \text{V})_3\text{Si}$ 的融化熵由 Richard 规律, 近似为 $8.3\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。在 Al 基合金中, 原子的跃迁距离 a 一般取为 5 nm。玻璃化温度 T_g 取为 $0.25 T_L$ ^[8], 计算所用的其他参数来自实验值和文献[3,4]。

3.3 结果与讨论

快凝 $\text{Al-Fe-V-Si-1\% Nd}$ 合金中 $\text{Al}_8\text{Fe}_4\text{Nd}$ 和 $\alpha\text{Al}_{13}(\text{Fe}, \text{V})_3\text{Si}$ 相的形核孕育期与温度的关系如图 3 所示。可见, $\alpha\text{Al}_{13}(\text{Fe}, \text{V})_3\text{Si}$ 的 $T-\tau$ 曲线完全在 $\text{Al}_8\text{Fe}_4\text{Nd}$ 的 $T-\tau$ 曲线之右。在连续冷却时, 速度曲线总是先与 $\text{Al}_8\text{Fe}_4\text{Nd}$ 的 $T-\tau$ 曲线相交, $\text{Al}_8\text{Fe}_4\text{Nd}$ 先形核长大。从图中可以看出, 在实验所用快凝冷却速度下, $\text{Al}_8\text{Fe}_4\text{Nd}$ 的起始形核温度 $T_1 = 1240\text{K}$, 过冷度 ΔT_1 约为 300 K, 形核孕育期为 $5 \times 10^{-8}\text{s}$; 而 $\alpha\text{Al}_{13}(\text{Fe}, \text{V})_3\text{Si}$ 的起始形核温度 $T_2 = 1148\text{K}$, 过冷度 ΔT_2 约为 210 K, 形核孕育期为 $4 \times 10^{-5}\text{s}$ 。

将 $\text{Al}_8\text{Fe}_4\text{Nd}$ 和 $\alpha\text{Al}_{13}(\text{Fe}, \text{V})_3\text{Si}$ 的有关参数代入式(4), 可得到

$$M = \left[\frac{14.358}{15.041}\right]^2 \cdot \left[\frac{1240}{1148}\right]^3 \cdot \left[\frac{210}{300}\right]^2 = 0.563$$

显然, $M < 1$, 在实验所用的冷却速度下, 亚稳相 $\text{Al}_8\text{Fe}_4\text{Nd}$ 满足优先形核的动力学条件。

一个相是否能形成不仅要有一定过冷度, 还

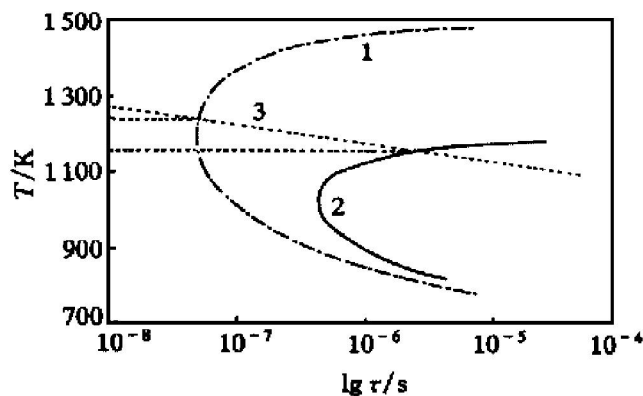


图 3 快凝 Al-Fe-V-Si-1.0Nd 合金中 $\text{Al}_8\text{Fe}_4\text{Nd}$ 和 $\alpha\text{Al}_{13}(\text{Fe}, \text{V})_3\text{Si}$ 的形核孕育期与温度的关系

Fig. 3 T vs τ curves for $\text{Al}_8\text{Fe}_4\text{Nd}$ and $\alpha\text{Al}_{13}(\text{Fe}, \text{V})_3\text{Si}$ phases in RS Al-Fe-V-Si-1.0Nd alloy
1— $\text{Al}_8\text{Fe}_4\text{Nd}$; 2— $\alpha\text{Al}_{13}(\text{Fe}, \text{V})_3\text{Si}$;
3—Cooling rate, $v = 1.7 \times 10^6 \text{K}\cdot\text{s}^{-1}$

要求有一定的浓度起伏。 $\text{Al}_8\text{Fe}_4\text{Nd}$ 和 $\alpha\text{Al}_{13}(\text{Fe}, \text{V})_3\text{Si}$ 形核都需要 Fe 元素的参与。如上所述, 在快凝中, $\text{Al}_8\text{Fe}_4\text{Nd}$ 优先形核长大, 可能由于 $\text{Al}_8\text{Fe}_4\text{Nd}$ 形核率大, 生长速率高, 当熔体过冷到适合 $\alpha\text{Al}_{13}(\text{Fe}, \text{V})_3\text{Si}$ 形核时, 熔体中 Fe 溶质浓度起伏已不能达到形核的要求, 从而抑制 $\alpha\text{Al}_{13}(\text{Fe}, \text{V})_3\text{Si}$ 的形核与长大。

亚稳相 $\text{Al}_8\text{Fe}_4\text{Nd}$ 抑制 $\alpha\text{Al}_{13}(\text{Fe}, \text{V})_3\text{Si}$ 的生成是上述因数的综合作用。

4 结论

1) 向快凝 Al-Fe-V-Si 合金中添加 1% 稀土元素 Nd 将完全抑制 $\alpha\text{Al}_{13}(\text{Fe}, \text{V})_3\text{Si}$ 相在快凝过程中的析出。

2) 在快凝过程中, 与 $\alpha\text{Al}_{13}(\text{Fe}, \text{V})_3\text{Si}$ 相比, $\text{Al}_8\text{Fe}_4\text{Nd}$ 的形核孕育期短、形核过冷度大、满足优先形核的动力学条件, 先形核长大, 抑制 $\alpha\text{Al}_{13}(\text{Fe}, \text{V})_3\text{Si}$ 相析出。

[REFERENCES]

- [1] Frank R E and Hawk J A. Effect of very high temperature on the mechanical properties of Al-Fe-V-Si alloy [J]. Scripta Metall, 1989, 23: 113.
- [2] Skinner D J, Bye R L and Brown A M. Dispersion strengthened Al-Fe-V-Si alloys [J]. Scripta Metall, 1986, 20: 687.

- [3] WANG Jian-qiang(王建强). 快凝 Al-Fe-V-Si 和 Al-Fe-V-Si-Mn 合金薄带微观结构与力学行为研究[D]. Shenyang: Northeastern University, 1996. 28.
- [4] CHEN Long-qing(陈隆庆), SHEN Ning-fu(沈宁富) and SUN Guo-xiong(孙国雄). Al-Fe-V-Si 快速凝固热强铝合金中“块状相”的产生条件[J]. Acta Metallurgica Sinica(金属学报), 1995, 31(7): B295.
- [5] Felner I and Nowik I. Crystal structure magnetic properties and hyperfine interactions in RFe_4Al_8 (R = Rare earth) systems [J]. J Phys Chem Solids, 1978, 39: 951.
- [6] Moze O, Ibbenson R M and Buschow K H J. On the preferential site occupation of Fe in RFe_4Al_8 and related compound [J]. J Phys Condens Matter, 1990, 2: 1677.
- [7] YU Zu-yao(徐祖耀). Principle of Phase Transformation (相变原理)[M]. Beijing: Science Press, 1988. 151.
- [8] Shao G and Tsakiroopoulos P. Prediction of phase selection in rapid solidification using time dependent nucleation theory [J]. Acta Metall Mater, 1994, 42(9): 2937.
- [9] Radriquez M A and Skinner D J. Compositions analysis of the cubic silicide intermetallics in dispersion strengthened Al-Fe-V-Si alloys [J]. J Mater Sci Letters, 1990, 9: 1292.
- [10] Cooper N. The crystal structure of the ternary alloy α (AlFeSi) [J]. Acta Crystal, 1967, 23: 1106.

Phase selection between dispersed phases during rapid solidification of Al-Fe-V-Si-Nd alloy

PANG Hua, DENG Jiang-ning, ZHANG Bao-jin, LIN Jin-xin, ZENG Mei-guang
(College of Science, Northeastern University, Shenyang 110006, P. R. China)

[Abstract] The microstructures of rapidly solidified (RS) Al-Fe-V-Si-Nd alloys were investigated using X-ray diffraction and Mossbauer spectroscopy. Time depended nucleation theory was applied to calculate the nucleation temperatures and under coolings for the competing phases of $\alpha-Al_{13}(Fe, V)_3Si$ and Al_8Fe_4Nd . It was found that the incubation time of the metastable phase Al_8Fe_4Nd is shorter and the kinetics condition for Al_8Fe_4Nd to form as the primary phase during the RS procedure is satisfied, which results in the depressing of $\alpha-Al_{13}(Fe, V)_3Si$ phase in RS alloy with 1% (mass fraction) Nd.

[Key words] dispersed phase; rapid solidification; phase selection; incubation time

(编辑 朱忠国)