

[文章编号] 1004-0609(2000)04-0487-04

快速凝固 Al-Fe-V-Si-Nd 合金中 纳米相转变动力学^①

庞 华, 邓江宁, 张宝金, 曾梅光
(东北大学 理学院, 沈阳 110006)

[摘 要] 应用 Mössbauer 谱, X 射线衍射(XRD)和差式扫描量热法(DSC)研究了颗粒弥散的快速凝固 Al-4.3Fe-0.7V-1.7Si-1.0Nd(摩尔分数, %)合金中纳米相的转变和相变动力学, 并用 Arrami 公式 $X = 1 - \exp(-Kt^n)$ 计算了纳米相转变的激活能。结果表明: 快速凝固纳米合金在加热过程中发生 $\text{Al}_8\text{Fe}_4\text{Nd}$ 相向 $\alpha\text{-Al}_{13}(\text{Fe}, \text{V})_3\text{Si}$ 相转变, $\alpha\text{-Al}_{13}(\text{Fe}, \text{V})_3\text{Si}$ 相生成所需的激活能 $E = (2.48 \pm 0.09) \text{ eV}$, 与 Fe 原子在 $\alpha\text{-Al}$ 中的扩散激活能相一致, 说明 $\alpha\text{-Al}_{13}(\text{Fe}, \text{V})_3\text{Si}$ 相的形核长大主要由 Fe 原子的体扩散控制。

[关键词] Al-Fe-V-Si-Nd 合金; 快速凝固; 相变动力学; 激活能

[中图分类号] TG113

[文献标识码] A

快速凝固(RS)Al-Fe-V-Si 合金以其优异的室温和高温综合力学性能成为近年来航空、航天新材料研究开发的热点^[1]。研究发现^[2], 在快速凝固 Al-Fe-V-Si 合金中加入适量稀土元素将抑制快速凝固过程中弥散相 $\alpha\text{-Al}_{13}(\text{Fe}, \text{V})_3\text{Si}$ 的析出, 代之以亚稳的 $\text{Al}_8\text{Fe}_4\text{Mm}$ (Mm 代表稀土元素) 纳米粒子; 经高温热处理后, 稀土相 $\text{Al}_8\text{Fe}_4\text{Mm}$ 转变成高温稳定相 $\alpha\text{-Al}_{13}(\text{Fe}, \text{V})_3\text{Si}$, 从而提高材料的高温热稳定性和力学性能。亚稳稀土相 $\text{Al}_8\text{Fe}_4\text{Mm}$ 向稳定相 $\alpha\text{-Al}_{13}(\text{Fe}, \text{V})_3\text{Si}$ 转变的机理未见报导。本文利用 Mössbauer 谱、XRD 和 DSC 技术, 研究了快速凝固 Al-Fe-V-Si-Nd 合金加热过程中纳米相的转变及相变动力学, 并进一步讨论了纳米相转变的微观机制。

1 实验方法

采用 99.99% Al, 99.9% Fe, 99.93% Si, Fe-86.7% V 和 99.9% Nd(质量分数)为原料, 用真空感应炉熔炼 Al-4.3Fe-0.7V-1.7Si-1.0Nd 母合金。用单辊法喷制合金薄带, 熔池温度为 1300 K, 保温 5 min, 辊轮转速 2000 r/min。得到的快速凝固薄带试样厚约 40~50 μm , 宽约 15~20 mm。

快速凝固试样 XRD 分析在 D/MAX-RB 型

Rigaku 衍射仪上进行, 采用 $\text{CuK}\alpha$ 辐射。DSC 分析在 Perkin-Elmer DSC-7 差动扫描量热卡中进行, 升温速率为 10 K/min, 温度范围 473~773 K。

真空热处理是将试样用玻璃管密封, 管内真空度达 10^{-2} Pa , 在 633 K, 648 K 和 663 K 下进行不同时间的热处理。室温 ^{57}Fe 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 25mCiPd 基 ^{57}Co 放射源, 用室温下厚 20 μm 的 $\alpha\text{-Fe}$ 标样谱作为速度定标, 数学拟合精度 $x^2 \sim 1.0$ 。

2 结果及讨论

快速凝固 Al-4.3Fe-0.7V-1.7Si-1.0Nd 合金薄带试样的 DSC 曲线如图 1 所示, 在 473~773 K 的温度范围内出现了一个吸热峰。可见含 1% Nd 的快速凝固合金组织处于亚稳态, 升温到一定温度即发生相变。由图 1 可见相变起始温度 $T_1 = 631.6 \text{ K}$, 结束温度 $T_2 = 719.8 \text{ K}$, 峰位在 678.2 K。据此确定真空热处理所用温度。

快速凝固试样和热处理试样的 X 射线衍射谱如图 2 所示。从图 2 可以看出, 快速凝固试样主要由两种相组成: $\alpha\text{-Al}$ 固溶体和 $\text{Al}_8\text{Fe}_4\text{Nd}$, 未发现 $\alpha\text{-Al}_{13}(\text{Fe}, \text{V})_3\text{Si}$ 相的衍射峰; 而热处理试样($T = 648 \text{ K}$, $t = 30 \text{ min}$) 的衍射谱上对应于 $\text{Al}_8\text{Fe}_4\text{Nd}$ 相

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目(55791020)

[收稿日期] 1999-07-30; [修订日期] 1999-12-08

[作者简介] 庞 华(1970), 博士研究生。

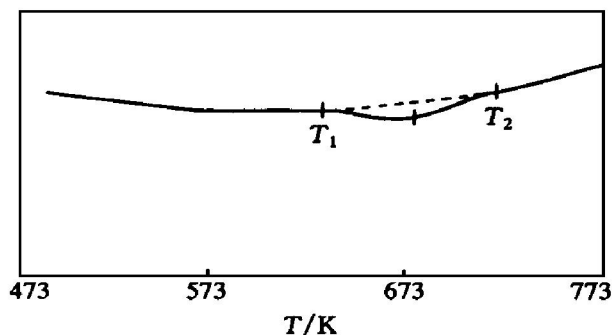


图 1 快速凝固 Al-4.3Fe-0.7V-1.7Si-1.0Nd 合金薄带的 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curve for rapidly solidified Al-4.3Fe-0.7V-1.7Si-1.0Nd ribbons

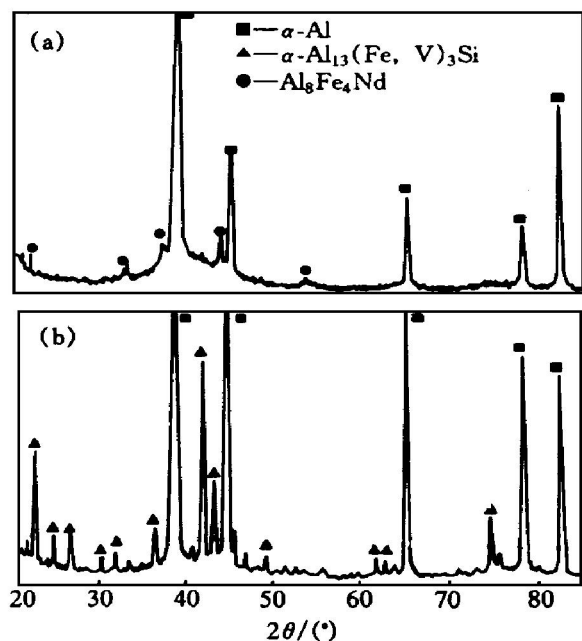


图 2 快速凝固 Al-Fe-V-Si-Nd 合金薄带(a)及热处理试样(b)的 XRD 图谱

Fig. 2 X-ray diffraction spectra of RS Al-Fe-V-Si-Nd ribbons (a) and heat treatment samples (b)

的衍射峰消失, 出现了 $\alpha\text{-Al}_{13}(\text{Fe}, \text{V})_3\text{Si}$ 相的衍射峰, 表明在热处理后, $\text{Al}_8\text{Fe}_4\text{Nd}$ 向 $\alpha\text{-Al}_{13}(\text{Fe}, \text{V})_3\text{Si}$ 转变。这与文献[2]的报道相符。

图 3 是快速凝固试样和在 648 K 下经不同时间热处理试样的穆斯堡尔谱拟合图。表 1 列出了实验所用的 Mössbauer 谱拟合参数。对快速凝固试样的穆斯堡尔谱进行拟合, 得到两套亚谱(单峰 A, 双峰 B), 也即 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^[3, 4], 双峰 B 代表位于稀土相 $\text{Al}_8\text{Fe}_4\text{Nd}$ 中的 Fe 原子组态^[1], 与 X 射线衍射谱分析的结果一致, 没有发现 Fe-Fe 二

聚态。对热处理试样的穆斯堡尔谱进行拟合, 单用 A 和 B 两套亚谱达不到拟合精度, 必须引入第三套亚谱, 即双峰 C, 其谱参量与文献[5]中 $\alpha\text{-Al}_{13}(\text{Fe}, \text{V})_3\text{Si}$ 相似, 代表位于 $\alpha\text{-Al}_{13}(\text{Fe}, \text{V})_3\text{Si}$ 中的 Fe 原子组态。

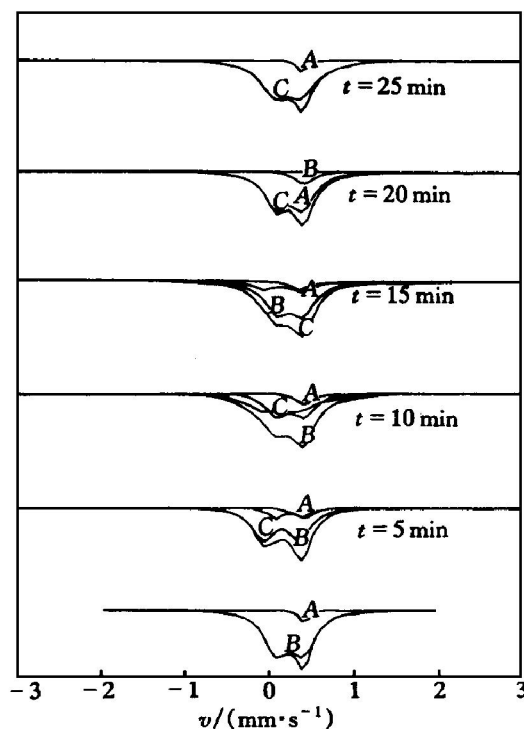


图 3 快速凝固试样和经 648 K 热处理试样的 Mössbauer 谱

Fig. 3 Mössbauer spectra of as-cast sample and samples heat-treated at 648 K
A — $\alpha\text{-Al}$; B — $\text{Al}_8\text{Fe}_4\text{Nd}$; C — $\alpha\text{-Al}_{13}(\text{Fe}, \text{V})_3\text{Si}$

由图 3 可见, 随热处理时间增加, 对应于 $\text{Al}_8\text{Fe}_4\text{Nd}$ 相的亚谱面积(双峰 B)减小, 而对应于 $\alpha\text{-Al}_{13}(\text{Fe}, \text{V})_3\text{Si}$ 的亚谱面积(双峰 C)增加, 这说明在热处理过程中, $\text{Al}_8\text{Fe}_4\text{Nd}$ 向 $\alpha\text{-Al}_{13}(\text{Fe}, \text{V})_3\text{Si}$ 转变。633 K, 663 K 热处理试样的穆斯堡尔谱也有类似的情况。并且发现随着温度升高, $\alpha\text{-Al}_{13}(\text{Fe}, \text{V})_3\text{Si}$ 亚谱面积增加速度加快。

表 1 Mössbauer 谱拟合参数

Table 1 Mössbauer spectra parameters

Subspectrum	Isomer shift / ($\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$)	Quadruple 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

图 4 是各热处理温度下 $\text{Al}_8\text{Fe}_4\text{Nd}$ 和 $\alpha\text{-Al}_{13}(\text{Fe}, \text{V})_3\text{Si}$ 两相的亚谱面积分数与热处理时间的关

系曲线。可见, 在等温热处理过程中, 随时间增加, $\text{Al}_8\text{Fe}_4\text{Nd}$ 亚谱面积减小, 而 $\alpha\text{Al}_{13}(\text{Fe}, \text{V})_3\text{Si}$ 的亚谱面积增大。温度对纳米相的相变过程有明显的影响, 随着温度升高, 相变速率明显加快。以 663 K 热处理为例, 从图 4 可以测得两相转变一半的时间, $\text{Al}_8\text{Fe}_4\text{Nd}$ 约为 8 min, $\alpha\text{Al}_{13}(\text{Fe}, \text{V})_3\text{Si}$ 约为 10 min, 说明 $\text{Al}_8\text{Fe}_4\text{Nd}$ 分解速度较快, 而 $\alpha\text{Al}_{13}(\text{Fe}, \text{V})_3\text{Si}$ 的转变速度相对较慢。因此在研究纳米相转变的动力学时, 可用 $\alpha\text{Al}_{13}(\text{Fe}, \text{V})_3\text{Si}$ 相亚谱面积作参量。由于新相 $\alpha\text{Al}_{13}(\text{Fe}, \text{V})_3\text{Si}$ 为球形粒子^[2], 可以用 Arrami 方程来描述在等温相变过程中 $\alpha\text{Al}_{13}(\text{Fe}, \text{V})_3\text{Si}$ 相的生长过程^[6, 7]:

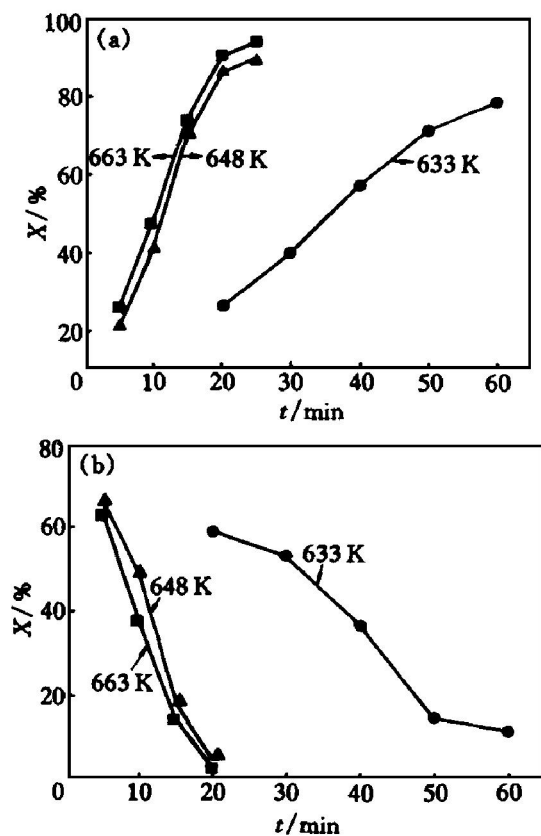


图 4 $\alpha\text{Al}_{13}(\text{Fe}, \text{V})_3\text{Si}$ 和 $\text{Al}_8\text{Fe}_4\text{Nd}$ 相的亚谱面积分数与热处理时间的关系

Fig. 4 Area fraction of $\alpha\text{Al}_{13}(\text{Fe}, \text{V})_3\text{Si}$ and $\text{Al}_8\text{Fe}_4\text{Nd}$ in annealed samples vs annealing time
(a) — $\alpha\text{Al}_{13}(\text{Fe}, \text{V})_3\text{Si}$; (b) — $\text{Al}_8\text{Fe}_4\text{Nd}$

$$X = 1 - \exp(-Kt^n) \quad (1)$$

式中 X 代表 $\alpha\text{Al}_{13}(\text{Fe}, \text{V})_3\text{Si}$ 相亚谱的面积百分数, n 为 Arrami 指数, 是和相变类型有关的常数, t 为时间, K 是与温度 T 和相变激活能 E_a 有关的速度常数, 可表示为:

$$K = K_0 \exp(-E_a/RT) \quad (2)$$

首先由式(1)作出 633, 648 和 663 K 下的 $\ln[1/(1 - X)] - \ln t$ 图, 均近似为直线, 由直线的斜率可求得三个温度下的 n 值分别为 1.6, 1.8, 1.9。在进一步计算相变激活能时, 取其算术平均值为 Arrami 指数, $n = 1.76$ 。由式(2)得到 $\ln t - 1/T$ 的关系曲线, 见图 5, 为一近似直线。由直线的斜率求出相变激活能 $E = (2.48 \pm 0.09) \text{ eV}$ 。已知 Fe 在固态 αAl 中的原子扩散激活能为 1.9~2.7 eV 之间^[8~10]。可见, 在 $\alpha\text{Al}_{13}(\text{Fe}, \text{V})_3\text{Si}$ 的形核长大过程中, 原子扩散机制起主要作用。

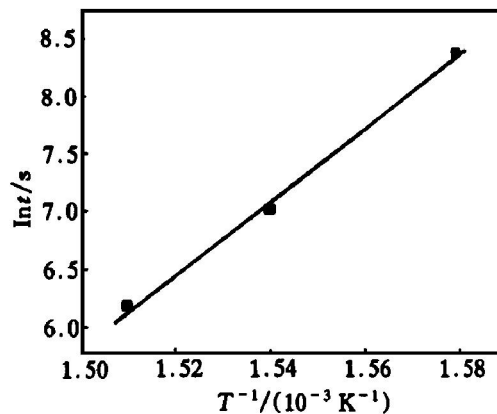


图 5 $\text{Al}_8\text{Fe}_4\text{Nd}$ 向 $\alpha\text{Al}_{13}(\text{Fe}, \text{V})_3\text{Si}$ 转变的 Arrhenius 曲线 ($n = 1.76$)

Fig. 5 Arrhenius plot for transformation of $\text{Al}_8\text{Fe}_4\text{Nd}$ to $\alpha\text{Al}_{13}(\text{Fe}, \text{V})_3\text{Si}$ ($n = 1.76$)

上述实验结果与分析表明, 在 $\text{Al}_8\text{Fe}_4\text{Nd} \rightarrow \alpha\text{Al}_{13}(\text{Fe}, \text{V})_3\text{Si}$ 相变过程中, $\text{Al}_8\text{Fe}_4\text{Nd}$ 分解, 其量随热处理时间增加而减少; 而 $\alpha\text{Al}_{13}(\text{Fe}, \text{V})_3\text{Si}$ 相的生成是一个形核长大过程, 其含量随热处理时间增加而增加; $\alpha\text{Al}_{13}(\text{Fe}, \text{V})_3\text{Si}$ 相的形核长大主要由 Fe 原子的体扩散来控制。

3 结论

1) 快速凝固 Al-4.3Fe-0.7V-1.7Si-1.0Nd 合金由两相组成: αAl 固溶体和 $\text{Al}_8\text{Fe}_4\text{Nd}$ 纳米相。经热处理后, 亚稳的 $\text{Al}_8\text{Fe}_4\text{Nd}$ 相向 $\alpha\text{Al}_{13}(\text{Fe}, \text{V})_3\text{Si}$ 相转变。

2) 亚稳相 $\text{Al}_8\text{Fe}_4\text{Nd}$ 向 $\alpha\text{Al}_{13}(\text{Fe}, \text{V})_3\text{Si}$ 的转变主要由原子扩散控制, 其相变激活能 $E = (2.48 \pm 0.09) \text{ eV}$ 。

[REFERENCES]

- [1] WANG Jian-qiang (王建强), CHAO Yue-sheng (晁月盛) and Tseng M K (曾梅光). Effect of rare earth elements on the microstructural characterization in rapidly

- quenched thermal-strengthened aluminum alloys [J]. J Rare Earths, 1996, 14(3): 201.
- [2] WANG Jian-qiang(王建强). Investigation on the microstructures and mechanical behavior of rapidly solidified Al-Fe-V-Si and Al-Fe-V-Si-Mn alloys [D]. Northeastern University, 1996. 80.
- [3] Nagy S, Homonnay Z, Vertes A, et al. Mössbauer investigation of iron in aluminum (I) —Al-Fe samples [J]. Acta Metall, 1987, 35(3): 735.
- [4] Badan B, Magrini M and Ramous E. Structure, characterization of rapidly quenched Al-Fe alloys [J]. Scripta Metall, 1989, 23: 2121.
- [5] Nagy S, Homonnay Z, Vertes A, et al. Mössbauer investigation of iron in aluminum (II) —Al-Fe-Si samples [J]. Acta Metall, 1987, 35(3): 741.
- [6] Murgas L and Homonnay Z. Investigation of phase transformation in an Al-0.58 W-Fe alloy by Mössbauer spectroscopy [J]. Metall Trans, 1988, 19(A): 259.
- [7] YU Zu-yao(徐祖耀). Principle of Phase Transformation (相变原理) [M]. Beijing: Science Press, 1988. 441.
- [8] Mantl S, Pertry W, et al. Diffusion of iron in aluminum studied by Mössbauer spectroscopy [J]. Phys Rev B, 1983, 27: 5313.
- [9] Mood G. M. The diffusion of iron in aluminum [J]. Phil Mag, 1970, 21: 305.
- [10] Tonejc B. Annealing and diffusion kinetics of transition metals Cr, Mn, Fe, and Ni in aluminum [J]. Phil Mag, 1973, 27: 753.

Dynamics of phase transformation in rapidly solidified Al-Fe-V-Si-Nd nano-alloy

PANG Hua, DENG Jiang-ning, ZHANG Bao-jin, ZENG Me-guang(M. K. Tseng)
(College of Sciences, Northeastern University, Shenyang 110006, P. R. China)

[Abstract] The dynamics and mechanism of phase transformation in rapidly solidified (RS) Al-Fe-V-Si-Nd nano-alloy were investigated by Mössbauer spectroscopy, DSC and XRD analyses. The results indicated that the metastable phase $\text{Al}_8\text{Fe}_4\text{Nd}$ transformed to $\alpha\text{-Al}_{13}(\text{Fe}, \text{V})_3\text{Si}$ phase when the alloy was heated. The activation energy $E = (2.48 \pm 0.09) \text{ eV}$ is agree with that of Fe atom diffusion in aluminum. That is to say that $\text{Al}_8\text{Fe}_4\text{Nd}$ transformation to $\alpha\text{-Al}_{13}(\text{Fe}, \text{V})_3\text{Si}$ phase is controlled by atomic diffusion of Fe atom.

[Key words] Al-Fe-V-Si-Nd alloy; rapid solidification; dynamics of phase transformation; activation energy

(编辑 杨 兵)