

快凝 Al-Fe-(Cr, Mo)-Si 合金中准晶相 的非等温转变动力学^①

关绍康 沈宁福

(郑州工业大学材料科学与工程系, 郑州 450002)

胡汉起

(北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083)

摘 要 利用示差扫描量热仪(DSC)分析方法,研究了快凝 Al-Fe-(Cr, Mo)-Si 合金中准晶相的转变动力学特征。结果表明:采用 Jeziorny 数学模型对准晶相的转变非等温 DSC 曲线进行分析,其转变动力学特征参数表征的物理意义与透射电镜(TEM)的分析结果基本一致。因此,建立了宏观分析与微观显微组织之间的内在联系。

关键词 快速凝固 准晶相 DSC 转变动力学

由于航天航空工业的高速发展,具有轻质、高强、耐高温特征的快凝 Al-Fe 基合金结构材料有着重要的应用前景^[1, 2]。快凝热强 Al-Fe-(Cr, Mo)-Si 合金易形成准晶相,然而,准晶相的存在及准晶相的转变结果会直接影响其综合力学性能。因此,利用示差扫描量热仪分析方法,深入研究快凝合金中的准晶相转变动力学特征,对更好地控制准晶相的转变过程,具有重要的理论指导意义。

1 实验方法

Al-4.2%Fe-(0.3%Cr, 0.3%Mo)-1.8%Si (摩尔分数)合金是在真空感应电炉中氩气保护下熔炼的。在快凝单辊旋铸机上制备厚度为 60 μm 左右、宽为 5 mm 的条带。TEM 样品采用双喷电解减薄及离子减薄,电解液为 10% 高氯酸与 10% 甘油的酒精溶液。TEM 分析在配有 LINK AN 10000 能谱分析仪的 JEOL-2000FX 电镜上进行。研究快凝铝合金中准晶相的转变及其动力学特征分析是在 Perkin Elmer DSC-2C 型示差扫描量热仪上进行的,温位和热量

均采用美国国家标准局(NBS)提供的标准钢和锌进行校准和标定,在干燥氮气气氛中,用空铝皿为参比,由 TADS-3600 数据站记录 DSC 曲线。

2 实验结果与讨论

2.1 快凝 Al-Fe-(Cr, Mo)-Si 合金中准晶相及其转变的电镜分析

图 1 是快凝 Al-Fe-(Cr, Mo)-Si 合金典型的显微结构 TEM BF 像,呈现有一定体积分数的弥散相和圆球状颗粒相分布在 $\alpha\text{-Al}$ 基体组织上,其中弥散相经 XRD 分析为二十面体准晶相,对圆球状“A”颗粒进行 ED 和微区 EDXS 能谱分析,如图 1 右上角所示,呈现准晶相的 2 次轴衍射花样,经全面衍射分析,确认为二十面体准晶相。能谱半定量分析结果为: 76.29% Al, 9.21% Fe, 4.55% Cr, 2.93% Mo, 7.02% Si (摩尔分数)。

图 2 是快凝 Al-Fe-(Cr, Mo)-Si 合金中准晶相的转变过程的典型 TEM BF 像,它的中心区域结构为准晶相,已呈现显著的斑点衬度;

① 国家“八六三”高技术项目(715-26-02-02)及河南省自然科学基金项目(954042200)

收稿日期: 1996-06-24; 修回日期: 1996-08-25 关绍康, 男, 34, 副教授, 博士

另外, 由于准晶相与相关晶体相之间的体积比不同, 在转变过程中, 体积因收缩而形成 30 nm 左右的孔洞, 由此可说明, 准晶相颗粒外围的小颗粒晶体相是由准晶相转变的结果。相关晶体相经 μ -D 和 EDXS 分析表明为体心立方结构的 $\text{Al}_{13}(\text{Fe}、\text{Cr}、\text{Mo})_3\text{Si}$ 相, 形貌为近似小圆球状。

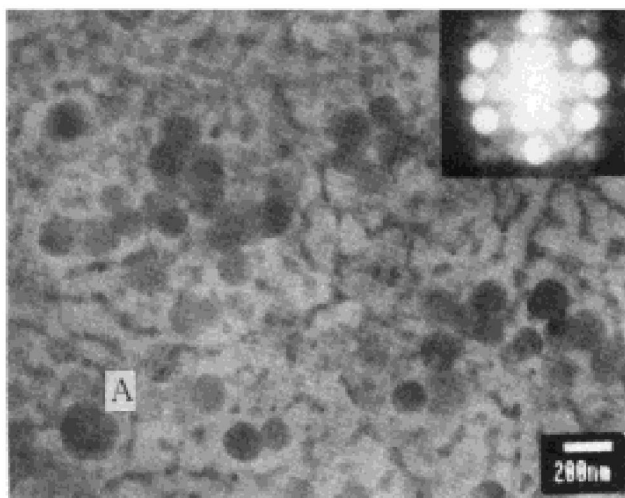


图1 快凝 Al-Fe-(Cr, Mo)-Si 合金典型的 TEM BF 显微结构像

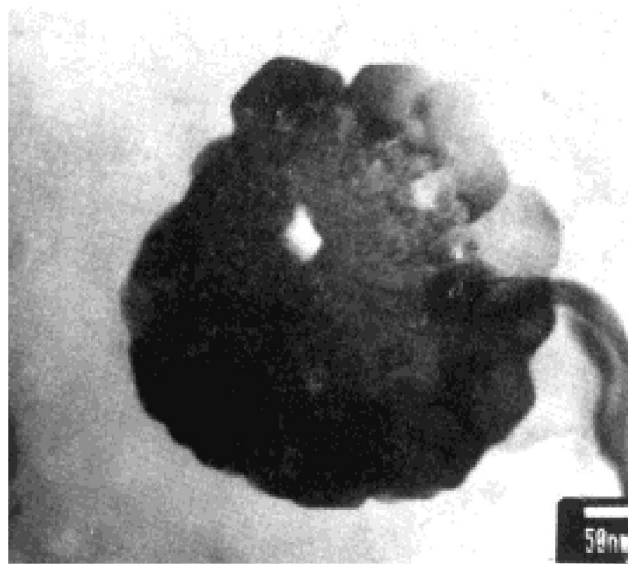


图2 准晶相转变过程典型的 TEM BF 像

2.2 准晶相向相关晶体相转变的激活能

将快凝 Al-Fe-(Cr, Mo)-Si 合金显微结构中准晶相形成的条带粉碎后, 在 Perkin-Elmer 公司生产的 DSC-2C 示差扫描量热仪上进行非等温热分析, 分别以 5 K/min, 10 K/min, 20 K/min, 40 K/min 的加热速率, 使样品加热到

700K, 得到如图 3 所示的不同加热速率的 DSC 曲线。根据 Kissinger 数学模型, 可做出图 4 所示的直线, 从直线斜率求出转变激活能 E 为 274.8 kJ/mol, 线性度为 0.998 297, 说明其数据可靠, 这一数据比 Al-Mn 合金中测量的准晶相转变激活能 160~200 kJ/mol 较大^[3], 说明快凝 Al-Fe-(Cr, Mo)-Si 合金中准晶相转变成相关晶体相所需要的激活能较大。

2.3 准晶相向相关晶体相的转变动力学特征及分析

根据快凝 Al-Fe-(Cr, Mo)-Si 合金条带的非等温 DSC 曲线, 利用 Jeziorny^[4] 数学模型, 可得以下 5 个方程:

$$\ln[-\ln(1-x)] = \ln Z_t + n \ln t \quad (1)$$

$$\ln Z_x = \ln Z_t / H \quad (2)$$

$$G = (\pi / \ln 2)^{1/2} \cdot K_{\max} \cdot \frac{D}{2} \quad (3)$$

$$G_x = G / H \quad (4)$$

$$K_{\max} = \frac{\int_{t_0}^{t_{\max}} V_x(t) dt}{\int_{t_{\max}}^{t_e} V_x(t) dt} \cdot t_{\max}^{-1} \quad (5)$$

式中 Z_t 为样品在 t 时刻的转变速率常数;

Z_x 为样品非等温转变速率常数;

H 为样品降温速率;

G 为样品动力学转变能力;

x 为 t 时刻的转变体积分数;

D 为 DSC 曲线中转变峰的半高宽;

G_x 为非等温动力学转变能力;

t 为转变起始时刻;

t_e 为转变终止时刻;

$t_{\max}$ 为从转变开始到出现转变峰所经过的时间;

$V_x(t)$ 为 DSC 转变曲线;

$K_{\max}$ 为对应于 DSC 转变峰温度 $T_{\min}$ 的最大转变速率常数。

为了计算方便, 对曲线进行如下简化处理 (图 5): 用积分面积表示体积分数 x , 首先将曲线峰值处理成所谓动力学曲线图, 忽略两边, 取 T_o 与 T_e 中间值计算; 然后, 将中间面积分成十等份, 整个面积为放热量。外切起始

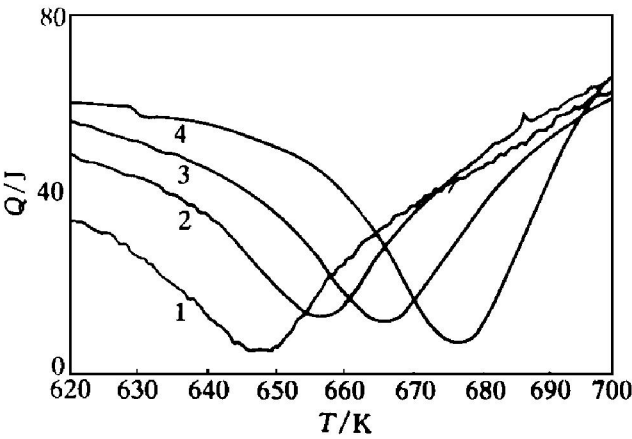


图 3 准晶相的非等温 DSC 曲线
1—650/ 5; 2—657/ 10; 3—666/ 20; 4—676/ 40

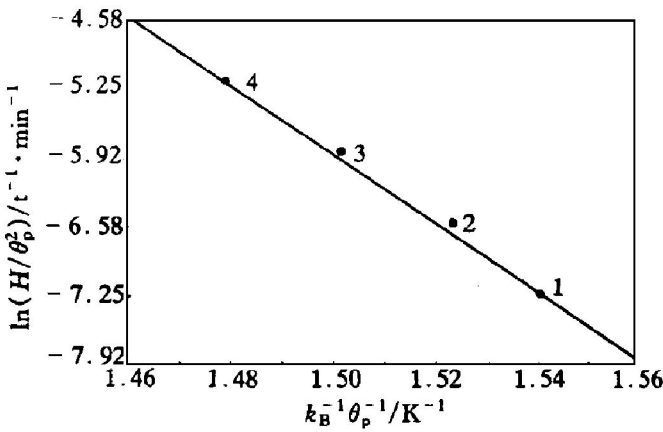


图 4 $\ln(H/T_p^2)$ 与 $(1/k_B T_p)$ 关系图

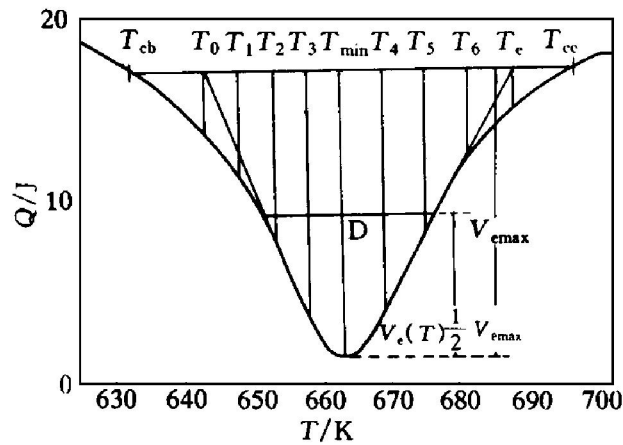


图 5 DSC 动力学计算图

温度与基线高于一点 T_o 为外推起始点。这样, 把高斯分布变成三角分布, 外推终止点为 T_e 。 T_o 、 T_e 做为动力学计算的起终点, 以峰位 T_{min} 为中心分成两部分并均分。

温度可从 DSC 转变曲线直接读取, 各个积分值可利用面积软件求解, 利用 (1) ~ (5) 式, 可求出样品的非等温转变动力学的一切特征参数, n 、 Z_x 、 K_{max} 和 G_x 值, 如表 1 所示。

表 1 快凝 AlFe(Cr, Mo)-Si 合金
准晶相转变动力学特征参数

合金	n	Z_x	K_{max}	G_x
AlFe(Cr, Mo)-Si	2.131 52	1.022 85	1.955 02	3.307 26E-02
AlFeV-Si	2.028 83	0.996 78	1.148 24	3.504 47E-02

注: 做为对比的 AlFeV-Si 合金中准晶相的转变动力学特征参数是在相同的测试条件下计算的^[5]。

下面就具体转变动力学特征参数的物理意义及其与样品转变性质之间的关系简要进行分析讨论。

(1) Avrami 指数 n

n 是描述转变过程及生长颗粒形状特征的参数。 n 值在 1.5~ 2.5 范围内, 说明是新相由小尺寸长大并受扩散控制, 同时形核率减少^[6]。 n 值越大, 形核率减小越快, 本研究中 $n \rightarrow 2$, 说明新相在相界面处形核并生长成球形, 这与快凝 AlFe(Cr, Mo)-Si 合金显微结构中准晶相转变为相关晶体相的 TEM 分析结果一致。

(2) Jeziorny 转变速率常数 Z_x

Z_x 是描述非等温转变全过程的宏观特征参数。 Z_x 与时间无关, 是表征样品转变动力学特征的主要参数之一。 Z_x 越小, 越不容易转变, 在转变量相同的前提下, Z_x 越大, 转变过程越短, 若转变量不同, 就不具备可比性。因此, 快凝 AlFe(Cr, Mo)-Si 合金条带与快凝 AlFeV-Si 合金条带的转变量不同, 无法对比。

(3) 对应于 T_{min} 温度的最大转变速率常数 K_{max}

K_{max} 是描述达到峰值时的瞬时参数。它主

要取决于达到峰值时的体积分数和达到峰值的时间,它是转变前期的信息参数。 $K_{\max}$ 越大,说明转变前期的形核率越高,达到峰值时的体积分数也越大,即快凝 $\text{Al-Fe}(\text{Cr, Mo})\text{-Si}$ 合金中准晶相转变为相关晶体相颗粒的体积分数大,这与实验事实是一致的。

(4) 非等温动力学转变能力 G_x

G_x 是综合反映样品非等温转变过程中热力学和动力学两方面因素的参数,从总体上反映样品的转变特性。它取决于样品本身的性质,而与加热速率无关。 G_x 值越大,说明转变越容易进行。因此,快凝 $\text{Al-Fe}(\text{Cr, Mo})\text{-Si}$ 合金和快凝 Al-Fe-V-Si 合金中准晶相向相关相颗粒的动力学转变能力基本相当。这与经温度处理后的 XRD 和 TEM 分析结果是一致的。

3 结论

(1) 快凝 $\text{Al-Fe}(\text{Cr, Mo})\text{-Si}$ 合金中准晶

相呈现二十面体对称,准晶相的转变是由准晶颗粒边界形核并转变为相关晶体相的。

(2) 快凝 $\text{Al-Fe}(\text{Cr, Mo})\text{-Si}$ 合金中准晶相转变为相关晶体相的激活能为 274.8 kJ/mol ,比 Al-Mn 合金中准晶相转变激活能大。

(3) 利用 Jeziorny 数学模型,求出快凝合金中准晶相的非等温转变动力学特征参数,表明参数的物理意义与透射电镜分析结果基本一致。

参考文献

- 1 Das S K, Davis L A. Mater Sci Eng, 1988, 98: 1.
- 2 Chu M G, Granger D A. Metall Trans, 1990, 21A: 205.
- 3 Hood G M, Schultz R J. Phil Mag, 1971, 23: 1479.
- 4 Jeziorny A. Polymer, 1978, 19: 1142.
- 5 关绍康. 博士论文. 北京科技大学, 1995: 105.
- 6 徐祖耀. 相变原理. 北京: 科学出版社, 1988: 188.

KINETICS OF NON-ISOTHERMAL TRANSFORMATION ON QUASICRYSTALLINE PHASES IN A RAPIDLY SOLIDIFIED $\text{Al-Fe}(\text{Cr, Mo})\text{-Si}$ ALLOY

Guan Shaokang, Shen Ningfu

School of Materials Science and Engineering,

Zhengzhou University of Technology, Zhengzhou 450002

Hu Hanqi

School of Materials Science and Engineering,

University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083

ABSTRACT Differential Scanning Calorimetry (DSC) was used to study kinetic characteristics of transformation on quasicrystalline phases in a rapidly solidified $\text{Al-Fe}(\text{Cr, Mo})\text{-Si}$ alloy. It is shown that the description of kinetic parameters on transformation of quasicrystalline phases is basically consistent with the results of TEM analysis, by analysing the non-isothermal DSC curves of quasicrystalline phases transformation by Jeziorny's mathematical model. Therefore, the internal relations between kinetic parameters and microstructures of materials have been built up.

Key words rapid solidification quasicrystalline phase DSC kinetics of transformation

(编辑 黄劲松)