

Al/Fe 液-固界面扩散反应层生长动力学分析

Growth Kinetics Analysis on Diffusion Reaction

Layer in Al/Fe Liquid-solid Interface

蒋淑英,李世春

(中国石油大学(华东)机电工程学院,山东 青岛 266555)

JIANG Shu-ying, LI Shi-chun

(College of Mechanical and Electronic Engineering,

China University of Petroleum, Qingdao 266555, Shandong, China)

摘要: 采用镶嵌式技术制备了 Al/Fe 扩散偶,在铝熔点以上铁熔点以下进行扩散热处理,对 Al/Fe 液-固界面扩散反应层的生长动力学进行了分析,并建立了生长动力学方程。结果表明,Fe₂Al₅ 是热处理保温过程中唯一生成的新生相。在 Fe₂Al₅ 连续单相层形成之前,其生长受 Al 原子和 Fe 原子的化学反应控制;一旦连续的 Fe₂Al₅ 单相层形成,其生长则主要依赖于 Al 原子沿其晶界的扩散控制,且伴随着其晶粒尺寸的长大。在 800℃ 以下热处理,可忽略晶粒长大对原子扩散的影响,其生长动力学方程为: $y=2020.96\exp(-78490/RT)t^{0.25}$ 。但当热处理温度超过铁熔点的 0.7 倍后,则不能忽略晶粒长大的影响,应适当减小生长动力学方程中的生长指数值。

关键词: Al/Fe 液-固界面;扩散反应层;生长机理;动力学方程

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2015.05.011

中图分类号: TG146 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2015)05-0062-05

Abstract: The Al/Fe diffusion couples were prepared by using the inset technology and diffusion heat treated at the temperature above the melting point of aluminum and below the melting point of iron. The growth kinetics of the diffusion reaction layer (DRL) of Al/Fe liquid-solid interface was analyzed and the growth kinetics equation was established. The results show that Fe₂Al₅ is the only new phase formed during the heat treatment temperature holding process. The growth of the Fe₂Al₅ is controlled by the chemical reaction of the Al atoms and Fe atoms before the Fe₂Al₅ continuous single-phase layer is formed. Once the continuous Fe₂Al₅ single-phase layer is formed, its growth is primarily dependent on the diffusion of Al atoms along Fe₂Al₅ grain boundaries, accompanied with Fe₂Al₅ grain size increasing. When heat treatment below 800℃, the effect of the grain growth on the diffusion of atoms can be ignored, and the growth kinetics equation is $y=2020.96\exp(-78490/RT)t^{0.25}$. But, when the heat treatment temperature is 0.7 times exceeding the melting point of iron, the effect of grain growth can not be ignored, and the value of the growth index in the growth kinetics equation should be reduced appropriately.

Key words: Al/Fe liquid-solid interface; diffusion reaction layer; growth mechanism; kinetics equation

铝和铁具有极好的互补性,由铝和铁形成的复合材料或复合结构,可以使铝的低密度、高导热性和良好的耐腐蚀性与铁的高强度、高韧性和耐磨性结合起来,在石油、化工、电力、机械、能源等领域具有广泛的研究和应用^[1,2]。在铁铝复合材料或复合结构的制备工艺中,液-固复合技术是一种十分有效的方法,例如液-固复合法制备铝-不锈钢复合带^[3,4],高温扩散法制备铁铝金属间化合物涂层^[5],固-液反应球磨法制备铝铁合金粉^[6],热浸镀铝加后续热处理制备铁铝合金涂层^[7]。在液-固界面,通过异类原子的扩散、溶解与反应,形成

金属间化合物新相层——扩散反应层(Diffusion Reaction Layer, DRL),扩散反应层的性能和厚度在很大程度上影响甚至决定复合材料或复合结构的性能。例如,在 Al/Fe 扩散连接中,扩散反应层厚度太小,接头结合不良,厚度太大,则可能使接头脆性增加。因此,对 Al/Fe 液-固界面扩散反应层的组织、结构以及生长动力学进行研究,进而预测与控制扩散反应层的性能和生长具有重要的理论与实际应用价值。目前,尽管已有一些文献对 Al/Fe 液-固界面的扩散反应进行了研究,但在界面扩散反应层的组织结构演变过程

以及生长动力学方面,仍未达成共识。Bahadur 等^[8]、Eggeler 等^[9]、Wang 等^[10]观察到 Al/Fe 液-固界面只有 Fe₂Al₅ 生成,而 Bouche 等^[11,12]、Tanaka 等^[13]、Bouayad 等^[14]指出扩散反应层有 Fe₂Al₅ 和 FeAl₃ 两个亚层。Bouayad 等认为 Fe₂Al₅ 的生长由扩散机制控制,FeAl₃ 在保温后期出现,其生长由化学反应机制控制。本文作者蒋淑英等通过实验对 Al/Fe 液-固界面扩散反应层的组织结构及其演变过程进行了研究分析,得出了与 Bouayad 等不同的结论,认为 Fe₂Al₅ 是热处理保温过程中唯一生成的新生相,FeAl₃ 相则是在冷却的过程中形成^[15]。本工作将在之前的研究基础上,对 Al/Fe 液-固界面扩散反应层的生长动力学进行分析,并建立其生长动力学方程。

1 实验方法

本工作采用镶嵌式技术制作 Al/Fe 扩散偶。在工业纯铝的铸锭上截取 10mm×10mm×10mm 的铝块作为外围基体材料,在钻床上钻出 φ4.8mm 通孔,用锉刀和砂纸将铝块表面及内孔的氧化膜除去;在工业纯铁的铸锭上锯取 7mm×7mm×10mm 的铁条按照铝块内孔直径大小锉成等锥度销子,并用砂纸打磨光滑,然后将销子采用过盈配合的方式压入铝块内孔铆合;将铆合好的试样放入小型陶瓷坩埚内加热到铝熔点温度以上铁熔点温度以下,铝块熔化后,铝液包围铁丝,形成液-固扩散偶。为避免铝液粘锅,扩散偶放入坩埚之前,在坩埚底部铺洒一层 Al₂O₃ 陶瓷粉末。

为了研究扩散偶的组织结构演变及生长动力学,将扩散偶在铝熔点和铁熔点之间的不同温度下保温不同时间,得到不同热处理条件下的扩散反应层。从实际的工业应用考虑,热处理温度不宜过高,一方面是节约能源,另一方面是扩散反应对温度极其敏感,温度太高不容易控制扩散反应层的生长,但热处理温度要保证铝溶液对固态铁有良好的润湿性,因此,选择的热处理条件为在 700,750,800,850,900℃ 的热处理温度下分别保温 5,20,30,60min。

扩散偶经不同热处理条件处理后,再经打磨、抛光、腐蚀,在金相显微镜下观察界面结合情况及扩散反应层的形貌特征,测量扩散反应层的厚度;利用电子探针能谱定点分析及线分析技术测定扩散反应层各定点成分及元素分布情况,结合相图判定扩散反应层的物相组成。

2 实验结果

扩散反应层在所有的热处理条件下均由很厚的

Fe₂Al₅ 相层和极薄的 FeAl₃ 相层组成,如图 1 所示。Fe₂Al₅ 相层与基体铁的连接界面非常不规则,呈舌形形状,向铁基方向伸展,厚度随热处理温度的升高和保温时间的延长而增加;FeAl₃ 相层与基体铝的连接界面比较规则,呈起伏较小的锯齿形,厚度基本不随热处理温度的升高或者保温时间的延长而变化,始终都只有极薄的一层。经分析确定 Fe₂Al₅ 是保温过程中唯一生成的新生相,FeAl₃ 相则是在冷却的过程中形成^[15]。因此,在测量扩散反应层的厚度时,只测量 Fe₂Al₅ 相层厚度。Fe₂Al₅ 相层与 Fe 基界面极不规则,呈起伏较大的舌状形态,本工作测量的厚度是从舌根到舌尖部分的长度。由于 Fe₂Al₅ 相层中舌形长度并不均匀,分别测量 3 个不同截面求平均值(\bar{y})。测量值如表 1 所示。

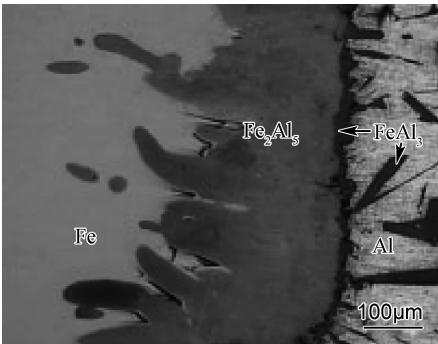


图 1 腐蚀后的 Al/Fe 扩散反应层形貌
Fig. 1 Morphology of Al/Fe DRL after etching treatment

表 1 Al/Fe 扩散反应层的测量厚度
Table 1 Thickness of Al/Fe DRL

| T/℃ | t/min | y/mm | | | |
|-----|-------|------|------|------|-----------|
| | | 1 | 2 | 3 | \bar{y} |
| 700 | 5 | 0.18 | 0.19 | 0.17 | 0.18 |
| | 20 | 0.24 | 0.26 | 0.25 | 0.25 |
| | 30 | 0.27 | 0.31 | 0.29 | 0.29 |
| | 60 | 0.34 | 0.32 | 0.33 | 0.33 |
| 750 | 5 | 0.28 | 0.30 | 0.32 | 0.30 |
| | 20 | 0.42 | 0.43 | 0.41 | 0.42 |
| | 30 | 0.49 | 0.48 | 0.47 | 0.48 |
| | 60 | 0.55 | 0.53 | 0.54 | 0.54 |
| 800 | 5 | 0.42 | 0.43 | 0.44 | 0.43 |
| | 20 | 0.58 | 0.59 | 0.57 | 0.58 |
| | 30 | 0.66 | 0.68 | 0.70 | 0.68 |
| | 60 | 0.75 | 0.77 | 0.76 | 0.76 |
| 850 | 5 | 0.62 | 0.63 | 0.64 | 0.63 |
| | 20 | 0.79 | 0.85 | 0.82 | 0.82 |
| | 30 | 0.95 | 0.94 | 0.96 | 0.94 |
| | 60 | 1.08 | 1.07 | 1.09 | 1.08 |
| 900 | 5 | 0.91 | 0.93 | 0.92 | 0.92 |
| | 20 | 1.13 | 1.14 | 1.09 | 1.12 |
| | 30 | 1.27 | 1.26 | 1.25 | 1.26 |
| | 60 | 1.46 | 1.43 | 1.43 | 1.44 |

3 扩散反应层生长动力学分析

3.1 温度和时间对扩散反应层厚度的影响

根据显微测量所得的扩散反应层厚度值,分别绘出相同的热处理温度下扩散反应层厚度与保温时间的关系曲线和相同的保温时间下扩散反应层厚度与温度的关系曲线,如图 2 和图 3 所示。

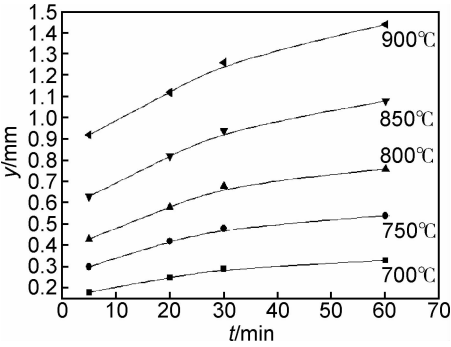


图 2 保温时间与 Al/Fe 扩散反应层厚度的关系
Fig. 2 The relationship between the holding time and the thickness of Al/Fe DRL

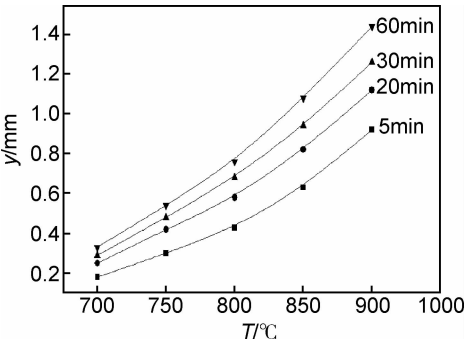


图 3 温度与 Al/Fe 扩散反应层厚度的关系
Fig. 3 The relationship between the temperature and the thickness of Al/Fe DRL

从图 2 可以看出,在相同的热处理温度下,扩散反应层的厚度与保温时间基本成幂函数关系,表现出固相扩散的特征。Al/Fe 扩散偶在本实验的最低热处理温度下(700℃)和最短保温时间(5min)内,已经形成了相当厚度(0.18mm)的连续的单相层,笔者在之前研究 Al/Fe 液-固界面扩散反应层形成机理^[15]中指出,热处理开始,Fe 原子快速向液相 Al 溶解并迅速在界面处达到饱和,随后过饱和的 Fe 原子与 Al 在界面处发生化学反应生成 Fe₂Al₅。Fe₂Al₅ 先沿界面横向生长,之后连成整体,形成连续的 Fe₂Al₅ 单相层。在 Fe₂Al₅ 连续单相层形成之前,由于 Fe 原子向液相铝中的溶解速度很快,加之反应在界面附近进行,Fe 原子需要扩散的路径极短,因此 Fe₂Al₅ 的生长受 Al 原

子和 Fe 原子的化学反应速度控制,横向生长速度很快,早在 5min 之前连续的 Fe₂Al₅ 单相层即已形成。一旦连续的 Fe₂Al₅ 单相层形成,Fe 基和液相铝的接触即被阻断。此后,Fe₂Al₅ 层的生长则主要依赖于 Al 原子在固相 Fe₂Al₅ 层中的扩散,因此,在本研究所测的时间范围内,Al/Fe 扩散反应层的生长机制已经转变为由 Al 原子在固相 Fe₂Al₅ 层中的扩散所控制,扩散反应层的厚度与保温时间成幂函数关系。

从图 3 可以看出,在相同的保温时间下,Al/Fe 扩散反应层的厚度随热处理温度的升高迅速增长,满足 Arrhenius 关系,即指数关系。这是因为扩散反应层的生长受原子的扩散过程控制,而合金中原子的扩散系数与温度之间存在指数关系,因此,扩散反应层的生长速度与温度之间成指数关系,厚度与温度自然也表现为指数关系。显然,热处理温度对扩散反应层厚度的影响要远远大于保温时间对扩散反应层厚度的影响。

3.2 Al/Fe 扩散反应层生长动力学模型

从 Al/Fe 扩散反应层厚度与时间的关系曲线可以看出,在本实验的热处理温度和保温时间范围内,Al/Fe 扩散反应层的生长规律符合幂函数关系,即满足:

$$y = K \left(\frac{t}{t_0} \right)^n \tag{1}$$

两边取对数:

$$\ln y = \ln K + n \ln \left(\frac{t}{t_0} \right) \tag{2}$$

式中: y 为扩散反应层厚度, mm; t 为保温时间, min; t₀ 为与 t 计量单位一致的单位时间,用来构成幂函数的无量纲的自变量; n 为扩散反应层生长指数; K 为扩散反应层生长常数, mm。

根据实验测量值,采用线性拟合,绘出不同热处理温度下 ln y 与 ln t 的关系曲线。根据公式(2),确定不同热处理温度下扩散反应层的生长指数 n 值和生长常数 K 值,如图 4 所示。

从图 4 可以看出,在 700~900℃ 的温度区间, Al/Fe 扩散反应层生长指数 n 均小于 0.25,且随着温度的升高,生长指数逐渐减小,在 700℃ 时,接近 0.25。Tanaka 等研究发现生长指数小于 0.25 时,扩散反应层的生长主要受晶界扩散控制,且伴随着晶粒尺寸的长大^[16]。因此, Al 原子在 Fe₂Al₅ 层中的扩散主要是沿 Fe₂Al₅ 的晶界进行,且随着保温时间的延长, Fe₂Al₅ 晶粒不断长大,而温度越高,晶粒长大速度越快,有效晶界面积减小,最终降低晶界扩散,因此,随着温度的升高,生长指数减小。

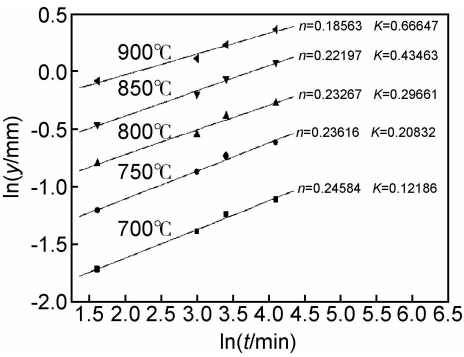


图 4 Al/Fe 扩散反应层厚度与保温时间的双对数关系曲线

Fig. 4 Double logarithm curve of Al/Fe DRL thickness and the holding time

由图 3 可知, Al/Fe 扩散反应层厚度与温度之间满足 Arrhenius 关系, 因此温度对反应速率的影响可由 Arrhenius 方程描述:

$$K = K_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \tag{3}$$

式中: K 为扩散反应层生长常数; K_0 为生长常数的系数; Q 为生长激活能, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$; R 为气体常数 ($8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

两边取对数:

$$\ln K = \ln K_0 - \frac{Q}{RT} \tag{4}$$

采用直线拟合的方式, 根据图 4 得出的生长常数 K 值, 绘出 $\ln K$ 与 $1/T$ 的关系曲线, 如图 5 所示。根据直线斜率, 求出 Al/Fe 扩散反应层的生长激活能 $Q = 78.49 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 生长常数的系数 $K_0 = 2020.96 \text{ mm}$ 。

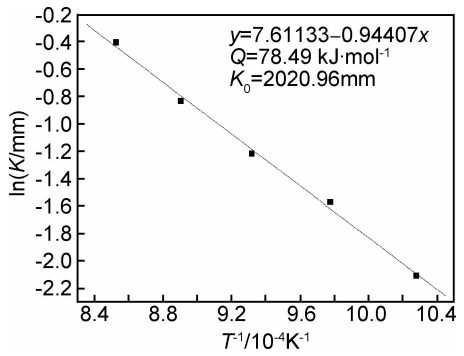


图 5 $\ln K$ 与 T^{-1} 的关系曲线

Fig. 5 The relationship between $\ln K$ and T^{-1}

由上述分析可知, 在 $700 \sim 900^\circ\text{C}$ 的温度区间, Al/Fe 扩散反应层的生长主要受晶界扩散控制, 且伴随着晶粒尺寸的长大。如果忽略晶粒长大对原子扩散的影响, 可取扩散反应层的生长指数 $n = 0.25$, Al/Fe 扩散反应层的生长动力学模型为:

$$y = 2020.96 \exp\left(\frac{-78490}{RT}\right) t^{0.25} \tag{5}$$

式中: y 为扩散反应层厚度, mm ; T 为热处理温度, K ; t 为保温时间, min 。

根据公式(5)绘出不同热处理温度下 Al/Fe 扩散反应层的生长厚度与保温时间的关系曲线, 如图 6 所示。将实验值与理论计算值对比, 发现在较低的热处理温度下 (800°C 以下), 由于晶粒长大缓慢, 可以忽略晶界变化对扩散速率的影响, 实验值与理论计算值吻合良好; 而在较高温度下 (800°C 以上), 短时间 (5 min) 内由于晶粒还没有明显长大, 实验值与理论计算值吻合良好; 但随着保温时间的延长, 晶粒明显长大, 导致晶界面积减小, 进一步降低晶界扩散, 由于理论值忽略了晶粒长大的影响, 因此实验值较理论计算值偏小。 Fe_2Al_5 的熔点为 1169°C , 800°C 的温度为其熔点的 0.684 倍, 因此当热处理温度超过其熔点的 0.7 倍后, 就不能忽略晶粒长大的影响, 应适当减小生长动力学方程中的生长指数值。

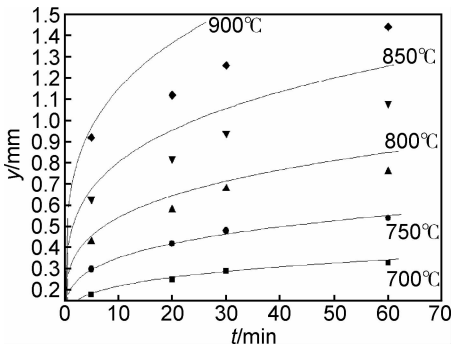


图 6 Al/Fe 扩散反应层的理论生长曲线与实验值

Fig. 6 Theory growth curves and the experimental thickness

4 结论

(1) 在 Al/Fe 液-固扩散偶的保温过程中, Fe_2Al_5 是唯一生成的新生相。在 Fe_2Al_5 连续单相层形成之前, 其生长受 Al 原子和 Fe 原子的化学反应控制; 一旦连续的 Fe_2Al_5 单相层形成, Fe 基和液相铝的接触即被阻断, 此后, Fe_2Al_5 层的生长主要依赖于 Al 原子在固相 Fe_2Al_5 层中的扩散, 反应在 Fe_2Al_5 层与 Fe 基的固-固界面进行。

(2) 在相同的保温时间下, 热处理温度与 Al/Fe 扩散反应层厚度之间存在指数关系; 在相同的热处理温度下, 保温时间与扩散反应层厚度存在幂函数关系; 在 $700 \sim 900^\circ\text{C}$ 的温度区间, Al/Fe 扩散反应层的生长主要受晶界扩散控制, 且伴随着晶粒尺寸的长大。

(3)800℃以下热处理,可忽略晶粒长大对原子扩散的影响,Al/Fe 扩散反应层的生长动力学方程为:

$$y = 2020.96 \exp\left(\frac{-78490}{RT}\right) t^{0.25}。$$

(4)当热处理温度超过铁熔点的 0.7 倍后,不能忽略晶粒长大的影响,应适当减小生长动力学方程中的生长指数值。

参考文献

- [1] STOLOFF N S. Iron aluminides: present status and future prospects[J]. Materials Science and Engineering: A, 1998, 258(1—2): 1—14.
- [2] DEEVI S C, SIKKA V K, LIU C T. Processing, properties, and applications of nickel and iron aluminides[J]. Progress in Materials Science, 1997, 42(1—4): 177—192.
- [3] 崔建忠. 液-固相轧制复合法生产铝不锈钢复合带[J]. 材料导报, 2001, (2): 56—61.
CUI Jian-zhong. Composite band of aluminum and stainless steel prepared by liquid-solid rolling method[J]. Materials Review, 2001, (2): 56—61.
- [4] 李红, 韩静涛. 金属板材轧制-扩散复合机理研究进展[J]. 材料工程, 2006, (增刊 1): 507—514.
LI Hong, HAN Jing-tao. Progress in diffusion-rolling bonding mechanism of metal plate[J]. Journal of Materials Engineering, 2009, (Suppl 1): 507—514.
- [5] 王灿明, 孙宏飞. 高温扩散法制备铁铝金属间化合物涂层[J]. 材料保护, 2003, 36(3): 35—37.
WANG Can-ming, SUN Hong-fei. Fe-Al intermetallic compound coating prepared by high temperature diffusion[J]. Materials Protection, 2003, 36(3): 35—37.
- [6] 陈鼎, 陈振华, 陈刚, 等. 固液反应球磨制备 TiAl、NiAl 和 FeAl 金属间化合物[J]. 湖南大学学报: 自然科学版, 2003, 30(2): 20—25.
CHEN Ding, CHEN Zhen-hua, CHEN Gang, et al. Fabrication of TiAl, NiAl & FeAl intermetallic compounds powder by solid-liquid reaction milling[J]. Journal of Hunan University: Natural Sciences, 2003, 30(2): 20—25.
- [7] GLASBRENNER H, WEDEMEYER O. Comparison of hot dip aluminised F82H-mod steel after different subsequent heat treatments[J]. Journal of Nuclear Materials, 1998, 257(3): 274—281.
- [8] BAHADUR A, MOHANTY O N. Aluminium diffusion coatings on medium carbon steel[J]. Materials Transactions JIM, 1995, 36(9): 1170—1175.
- [9] EGgeler G, AUER W, KAESCHE H. Reactions between low alloyed steel and initially pure as well as iron-saturated aluminium melts between 670 and 800 degree C[J]. Z Metallkd, 1986, 77(4): 239—244.
- [10] WANG H T, LI C J, JI G C, et al. Annealing effect on the intermetallic compound formation of cold sprayed Fe/Al composite coating[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2012, 21(3—4): 571—577.
- [11] BOUCHE K. Etude thermocinétique de la dissolution des métaux solides (fer et nickel) dans l'aluminium liquide[D]. France: University of Provence, 1995.
- [12] BOUCHÉ K, BARBIER F, COULET A. Intermetallic compound layer growth between solid iron and molten aluminium[J]. Materials Science and Engineering: A, 1998, 249(1—2): 167—175.
- [13] TANAKA Y, KAJIHARA M. Kinetics of isothermal reactive diffusion between solid Fe and liquid Al[J]. Journal of Materials Science, 2010, 45(20): 5676—5684.
- [14] BOUAYAD A, GEROMETTA C, BELKEBIR A, et al. Kinetic interactions between solid iron and molten aluminium[J]. Materials Science and Engineering: A, 2003, 363(1—2): 53—61.
- [15] 蒋淑英, 李世春. Al/Fe 液/固复合界面扩散溶解层研究[J]. 材料工程, 2009, (增刊 2): 236—240.
JIANG Shu-ying, LI Shi-chun. Diffusion solution zone of Al/Fe liquid/solid interface [J]. Journal of Materials Engineering, 2009, (Suppl 2): 236—240.
- [16] TANAKA Y, KAJIHARA M, WATANABE Y. Growth behavior of compound layers during reactive diffusion between solid Cu and liquid Al[J]. Materials Science and Engineering: A, 2007, 445—446(2): 355—360.

基金项目: 山东省自然科学基金(ZR2011EL023); 中央高校基本科研业务基金(12CX04057A)

收稿日期: 2012-09-19; 修订日期: 2015-03-05

通讯作者: 蒋淑英(1974—), 女, 博士, 副教授, 主要从事材料连接、表面处理及材料界面方面的研究工作, 联系地址: 山东省青岛市经济技术开发区长江西路 66 号中国石油大学(华东)机电学院材料系(266555), E-mail: jsy0430@gmail.com