

研 究 簡 报

用中子衍射方法研究钒对 50% 鉄-鈷合金 长程有序的影响*

杜光庭 何开元 陈煜廉

Fe-Co 合金的有序相为 CsCl 型结构, 在 Hall, Conard 和 Libsch^[1] 研究磁场热处理和合金有序度关系的工作中, 曾利用 X 光方法估计了超结构线的相对强度. 由于 Fe 和 Co 原子的 X 光散射振幅很相近, 因此作为对有序度的定量测量来说, 这是不够准确的. Shull 和 Siegel^[2] 首先用中子衍射法测得了经十分缓慢冷却的 FeCo 合金有序结构的衍射谱. 近来, Лященко^[3] 等人用中子衍射测定了不同成分的 Fe-Co 合金在退火状态下的有序度. 结果表明, 在很宽的成分范围内, 该合金系都有显著的长程有序存在. 他们将这一特征归因于 Fe-Co 合金有序能的来源和铁磁作用有关.

在 Fe-Co 合金中加入 V 可提高其冷加工塑性, 至于提高塑性的原因至今莫衷一是. 有些作者^[4] 将提高塑性的原因归之于 V 降低了合金有序化的能力. 但近来也有人提出^[5], 含 V 的 Fe-Co 合金在淬火状态下可以生成有利于塑性的马氏体相, 而由有序化所引起的脆性仅占次要地位. 这两种解释虽有很大分歧, 但他们似乎都一致默认着一个相沿已久的看法, 即 V 加入合金中会在很大程度上降低其有序化的能力^[6]. 实际上, V 对合金有序状态究竟起怎样的影响, 以及其影响程度如何, 都未曾见过可靠的理论或实验根据.

Josso^[7] 曾用测定微分膨胀系数的方法研究含 Co 为 36% 的 Fe-Co 合金中 Cr 对其有序化的影响. 结果表明: 加入 0.86% 的 Cr 可使合金有序化的能力大为下降, 而当加入 1.6% 的 Cr 时, 则可使长程有序完全消失, 作者认为加入 V 可起相同的作用, 但这点并无实验证据; 在含 35~50% Co 的 Fe-Co 合金中加入 1% 的 Cr 或 V, 可使合金的有序居里点下降约 10°C. 显然, 在象这种仅仅测量热膨胀的实验中, 除了可以正确测定有序转变的临界温度外, 要直接确定第三元素对有序度的定量影响是不可能的.

最近 Kleinstrück^[8] 报导了关于含 2% V 的 Fe-Co 合金经不同热处理后的中子衍射测量结果, 由于所研究的片状冷轧试样带有明显的晶体结构, 因此未能作出合金有序度的定量测定.

本工作是用中子衍射方法测定 V 对 Fe-Co 合金长程有序的影响. 企图在进一步的工作中探讨这种影响与合金冷加工塑性和磁性的关系. 试样是用纯净的 Fe, Co, V 原料在 5 公斤真空感应炉中进行熔炼及浇注, 各炉合金的主要化学成分如表 1 所示. 其余的 C, Si, Mn 等杂质含量皆小于 0.05%. 合金锭经高温锻造成直径 15 毫米、长 200 毫米的圆棒, 然后加热到 850°C 保温 2 小时后在水中淬火. 淬火后的圆棒车制成直径 10 毫米、

* 1964 年 4 月 18 日收到, 1964 年 9 月 5 日收到修改稿.

长 28 毫米的圆柱体。取其中的一部分试样再经缓冷退火 (850℃ 保温 2 小时, 以每小时 5℃ 的速度冷却到 300℃)。将这些经过淬火的及再经缓冷退火处理的试样进行中子衍射试验。

表 1 合金的化学成分 (重量, %)

炉号 元素 含量	A	B	C	D	E
Fe	49.25	49.00	48.80	48.55	49.37
Co	50.66	50.57	50.24	50.27	49.27
V	<0.05	0.43	0.96	1.18	1.47

中子衍射试验采用德拜-谢乐多晶方法。中子波长 $\lambda = 1.06 \text{ \AA}$ 。用 CHM-7 型 BF_3 正比计数管作记录中子脉冲的探测器。从探头到试样中心的距离为 51.5 厘米。为消除晶粒大小不均匀对衍射强度的影响, 将试样绕其长轴旋转。衍射强度的测定采用逐点记录方式, 积分计数误差小于 4%。本工作中子衍射谱仪的详细构造和性能已另有报导^[9]。

Fe-Co 合金的超结构线 (100) 和结构线 (110) 的结构因子分别为

$$F_{(100)}^2 = (b_{\text{Fe}} - b_{\text{Co}})^2 S^2, \quad (1)$$

$$F_{(110)}^2 = 4(C_{\text{Fe}}b_{\text{Fe}} + C_{\text{Co}}b_{\text{Co}})^2, \quad (2)$$

式中 $b_{\text{Fe}} = 0.96 \times 10^{-12}$ 厘米, $b_{\text{Co}} = 0.28 \times 10^{-12}$ 厘米, 它们分别是 Fe 和 Co 的核散射振幅; C_{Fe} 和 C_{Co} 是合金中 Fe 和 Co 的原子浓度; S 是按布拉格-威廉理论定义的长程有序度。在研究少量 V 对 Fe-Co 合金有序度的影响时, 仍可近似地采用 (1), (2) 两式。因为, 我们仅关心 Fe 和 Co 原子的排列, 故其有序状态仍宜应用二元合金的参数来描述; 同时所研究的合金中 V 含量很少, 且 V 的核散射振幅 ($b_{\text{V}} = -0.05 \times 10^{-12}$ 厘米) 比 Fe 和

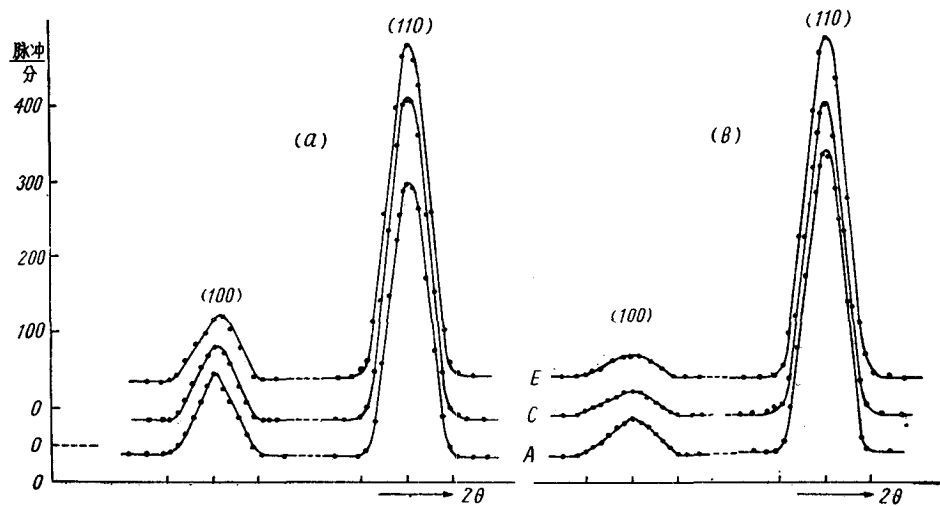


图 1 试样 A, C, E 的超结构线 (100) 和结构线 (110) 的中子衍射强度曲线
(a) 退火; (b) 淬火

Co 的都小得多,故对强度的贡献可忽略不计.在略去磁散射在积分强度上的贡献^[10]和温度因子的修正后,由圆柱试样的中子衍射积分强度公式^[14],通过结构线(110)和超结构线(100)的强度比可求得 S :

$$S = 2.02 \frac{C_{Fe}b_{Fe} + C_{Co}b_{Co}}{b_{Fe} - b_{Co}} \sqrt{P_{(100)}/P_{(110)}}. \quad (3)$$

图 1 示出几个不同 V 含量合金的典型的衍射谱线. 图 2 示出根据 (3) 式计算的 S

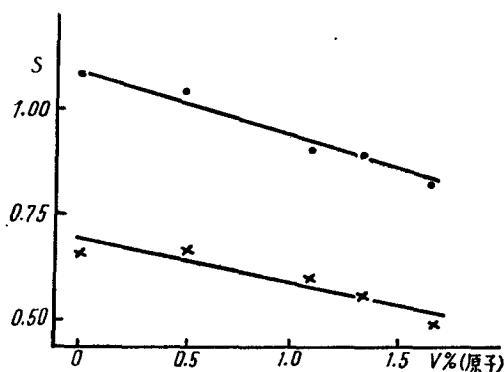


图 2 合金的有序度 S (S 值为两个样品之平均值) 和含 V 量的关系

●——退火; ×——淬火

值随 V 含量变化的实验结果. 由图 2 可看出,在同样的热处理条件下,含 V 的 Fe-Co 合金的 S 较低,它随 V 含量的增加而近似线性地下降. 对于缓冷退火及淬火的合金, S 随 V 含量而下降的速率分别是 $\left(\frac{dS}{dX}\right)_{\text{退火}} \approx -0.12$ 及 $\left(\frac{dS}{dX}\right)_{\text{淬火}} \approx -0.08$.

其中 $X = 100C$, C 是合金中 V 原子的浓度. 对于含 V 和不含 V 的合金,在退火状态下 S 值在 0.8—1.08 之间¹⁾;而淬火合金的 S 值有明显的下降,其值在 0.5—0.7 之间,同时看到有明显的衍射线本底的增大

(大约 15%). 分析各个试样的衍射线宽发现,对于热处理相同的不同 V 含量的合金来说,超结构线的半宽度大致保持不变;但对同一含 V 量的合金,退火试样的超结构线半宽度较淬火的要小,而这两种状态下合金的结构线半宽度则相差不大. 看来,这种超结构线宽的减小(在退火状态下)与有序畴的长大有关. 根据 Scherrer-Селяков 公式对合金有序畴大小的粗略估计得到,在淬火状态下等于 $54 \text{ \AA}$,在退火状态下等于 $65 \text{ \AA}$. 由此可见,在有序化过程中,除了有较多的原子陆续参加有序排列外,同时还进行着有序畴的合并过程.

在已有的文献中,对于不同含 V 量的 Fe-Co 合金在淬火状态下的有序状态的描述是有分歧的. Goldman 和 Smoluchowski^[12] 曾提到,淬火合金的中子衍射测量结果是稍有序的,但未列出定量数据. Shull^[2] 曾用中子衍射方法测得,在淬火状态下 Fe-Co 合金是无序的. 这与上述文献[12]及我们的结果不一致. 这些分歧可能是由于淬火条件的不同所致,看来,形成长程有序的临界速度较通常的大块样品在水中淬火的冷却速度要高一些. Кадыкова 和 Селицкий^[13] 曾用测量电阻的方法说明,只有当 Fe-Co 合金从有序转变点以上的温度开始,以大于 $6000^\circ\text{C}/\text{秒}$ 的速度冷却时,才能完全抑制有序的产生. 但是,由于短程有序对电阻值起显著影响,故从这一工作中难以确切地说明形成长程有序的临界冷却速度. Hall^[1] 认为 Fe-Co 合金在淬火状态下已形成短程序,若再稍经退火即很快生成长程有序. 事实上,从我们的工作看来,在不是太快的淬火冷却速度下,合金的 S 值已达 0.5 以上.

合金的 S 值因 V 原子的加入而下降的实验结果表明, V 对合金长程有序度的影响已超出了简单混合作用的范围. 因为,如按布拉格-威廉理论计算,在后一情况下,浓度为 C

1) 这种 S 大于 1 的实验数据,可能是由某种误差引起的,在文献[2,11]中也有过类似的结果.

的第三元素对 CsCl 结构的二元合金的 S 值的影响为 $\left(\frac{dS}{dX}\right) = -0.02$, 这比实验值要小得多。显然, 由于少量 V 在 Fe-Co 合金中可显著地改善合金的塑性及降低饱和磁化强度, 它必然和近邻原子有较强的相互作用, 因此这个结果是在意料之中的。

本实验没有进行关于合金脆性的试验, 对塑性和合金有序度之间的联系问题尚不能作出明确的回答, 但从含 V 合金在淬火状态下的有序度的数据看来, 在通常工业上为冷轧这种合金薄片所进行的淬火冷却速度下, 其 S 值必然在 0.5 以下。

在进行此项工作时, 曾得到了戴礼智、吴乾章、柯成先生的关怀和鼓励; 杨继廉、朱家瑄、李光定、程玉芬、霍光天、张传厉等同志也给予了许多帮助和方便, 在此一并致以深切的谢意。

参 考 文 献

- [1] Hall, R. C., Conard, G. P., Libsch, J. E., *J. Met.*, **7** (1955), 9.
- [2] Siegel, S., Shull, C. G., *Bull. Amer. Phys. Soc.*, **23** (1948), 4, 5; Shull, C. G., Siegel, S., *Phys. Rev.*, **75** (1949), 1008.
- [3] Лященко, Б. Г., Литвин, Д. Ф., Абов, Ю. Г., *Кристаллография*, **6** (1961), 4, 553.
- [4] Stanley, J. K., *Trans. Amer. Soc. Metals*, **42** (1950), 168.
- [5] Chen C. W. (陈志文), *J. Appl. Phys.*, **32** (1961), 348S.
- [6] Кадыкова, Г. Н., Селицкий, Я. П., *ФММ*, **3** (1956), 486.
- [7] Josso, E., *Rev. Met.*, **43** (1952), 727.
- [8] Kleinstrück, K., "Материалы рабочего совещания по физике медленных нейтронов" (7—12 Декабря 1961 г., Дубна), 1962 г.
- [9] 安万寿、张焕乔、杨继廉、朱家瑄、李光定, *物理学报*, **17** (1961), 222.
- [10] Shull, C. G., *Bull. Amer. Phys. Soc.*, **25** (1950), 10.
- [11] Chipman, D., Warren, B. E., *J. Appl. Phys.*, **21** (1950), 696.
- [12] Goldman, J. E., Smoluchowski, R., *Phys. Rev.*, **75** (1949), 140.
- [13] Кадыкова, Г. Н., Селицкий, Я. П., *ФММ*, **3** (1956), 497.
- [14] Bacon, G. E., *Neutron Diffraction*, Oxford, 1962.