

Fe-Si-Al 合金结构的研究*

徐温崇 苏绣锦

(北京钢铁研究院)

提 要

本文叙述了利用电子显微镜对含 10%Si 和 5%Al 的 Fe-Si-Al 高导磁合金薄膜进行的结构研究。发现了基体为有序面心立方 $Fe_3(Al, Si)$ 结构, 其晶格参数为 $5.70 \pm 0.03 \text{ \AA}$, 该值在 Fe_3Si 和 Fe_3Al 晶格参数之间, 说明部分 Si 原子为 Al 原子所置换。并获得三套基体和析出相合成的电子衍射图, 相应确定了基体和析出相的取向关系: $(001)_{基} \parallel (110)_{相}$; $[100]_{基} \parallel [001]_{相}$; $[010]_{基} \parallel [110]_{相}$ 。

对析出相的萃取碳复型, 在电子显微镜中进行选区衍射, 获得了立方 $Fe_3(Al, Si)C_x$ 相的结构。提出: Fe 原子占据面心; Al 或 Si 原子占据顶角; C 原子占据体心的看法。

一、引 言

在 Fe-Si-Al 三元合金系中, 较早 Masumoto^[1,2] 曾找出成份接近 Fe-10%Si-5%Al 的合金, 具有高的导磁性能和高的电阻率, 这种合金被命名为“Sendust”。目前, 由于它具有高硬度和良好的抗磨性能, 故在磁带录象机上被广泛采用。

合金的电性和磁性与组织结构密切相关。为了探讨 Fe-Si-Al 合金的电性和磁性, Селицкий 等人^[3,4] 对该合金的相变过程及其条件进行过研究。实验证明, 在冷却过程中这类合金将发生如下的相变: 即从无序的 α 相转变到 B_2 型 $Fe(Si, Al)$ 有序结构, 再转变为 DO_3 型 $Fe_3(Si, Al)$ 有序结构。在 Селицкий 所研究的 Fe-Si-Al 合金中, 碳含量都控制在 0.001% 以下, 但是工业的材料中碳含量一般则达 0.025% 左右。因此, 在晶粒内和晶界上存在大量的棒状析出物, 从而使磁性能下降。析出相估计为碳化物^[5,6]。

本工作的目的是鉴定析出相和确定析出相与基体的取向关系。这对于探讨析出相与磁性能的关系, 和进一步改进材料的磁性能都是有价值的。

二、实验方法和结果

合金在真空感应炉内熔炼, 通氩气保护, 铸成直径为 15—25mm 的圆棒, 再经单晶炉提纯, 其化学成份如表 1。

1. 形貌观察和成份分析

* 1978 年 2 月 11 日收到。

表 1 Fe-Si-Al 合金的化学成分(重量 %)

元 素	C	Si	Al	P	S	Fe
%	0.018	9.90	5.38	微量	微量	其余

试样经 40% HNO₃ 水溶液化学腐蚀后, 在扫描电子显微镜下观察, 结果表明: 晶粒内和晶界均有析出相, 析出相呈棒状, 如图 1。试样在 1150°C 氢气保护下退火两小时后, 析出相减少, 磁性能增高。析出相的尺寸约为原铸态的四分之一, 如图 2 所示。



图 1 Fe-Si-Al 合金铸态扫描电子显微镜照片 500×

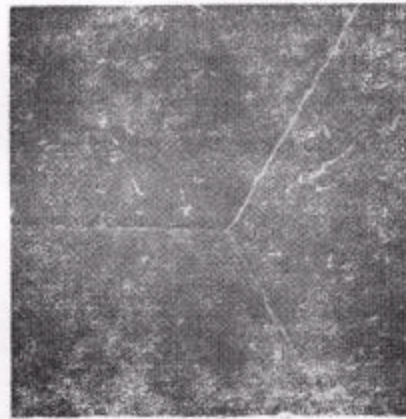


图 2 Fe-Si-Al 合金在 1150°C 氢气保护下退火两小时, 扫描电子显微镜照片 1000×

用 X 射线能谱仪对合金的基体和析出相进行元素定性分析, 结果表明基体和析出相均含有 Fe, Si 和 Al, 如图 3 和图 4 所示。

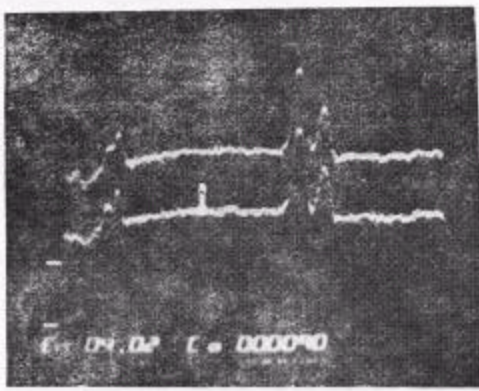


图 3 Fe-Si-Al 合金能谱曲线

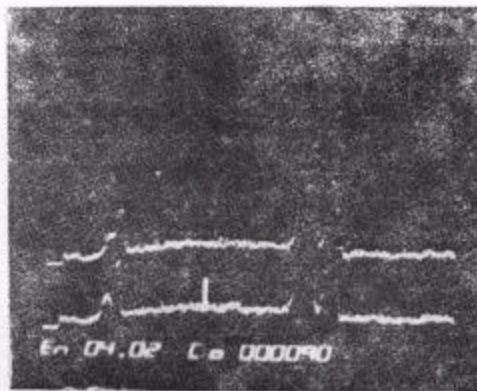


图 4 Fe-Si-Al 合金能谱曲线(对数坐标)

上曲线代表基体, 下曲线代表析出相

用电子探针对 Fe-Si-Al 铸态合金进行基体和析出相的成份分析, 所测数据均经吸收效应和原子序数效应修正, 其结果见表 2。

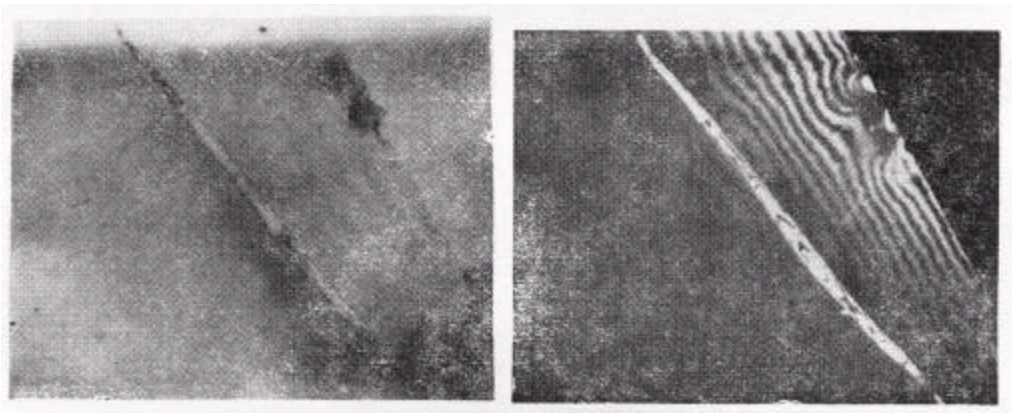
表 2 电子探针分析数据

		Fe	Si	Al	C	
基 体	修 正 前	重量 %	87.62	7.39	4.96	—
	修 正 后	重量 %	83.95	8.84	7.2	—
		原子比	3	0.62	0.54	—
析 出 相	修 正 前	重量 %	88.31	4.68	5.85	1.144
	修 正 后	重量 %	84.6	5	7.45	2.95
		原子比	3	0.36	0.48	0.25

2. 结构分析

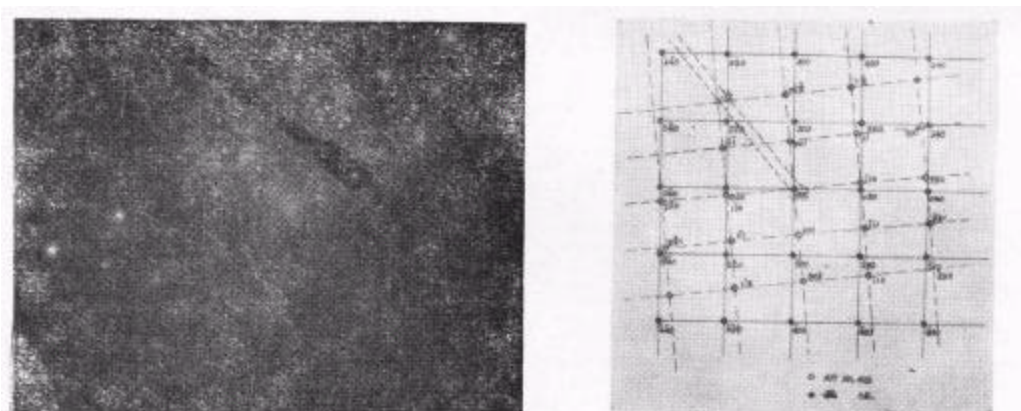
合金在 50ml 的 HF 和 100ml 的甘油加 850ml 的甲醇溶液中电解, 温度 -5°C , 电流密度为 $0.015\text{A}/\text{cm}^2$. 对获得的析出相粉末进行 X 射线粉末照相, 证实为立方 $\text{Fe}_3(\text{Al}, \text{Si})\text{C}_x$ 相.

对析出相的萃取碳复型, 进行选区衍射, 获得 $\text{Fe}_3(\text{Al}, \text{Si})\text{C}_x$ 相的 $[001]$ 和 $[112]$ 等晶带的单晶电子衍射图.



(a) $(001)_{\text{基}}$ 膜面的透射电子显微镜照片(明场象) $35000\times$

(b) $(110)_{\text{析}}$ 膜面的透射电子显微镜照片(暗场象)



(c) $(001)_{\text{基}}$ 膜面与 $(110)_{\text{析}}$ 膜面的合成电子衍射图

(d) 电子衍射图的指标化

图 5 Fe-Si-Al 合金薄膜透射象和合成电子衍射图

此外,将试样切成 0.1mm 厚的薄片,经用 80ml 的 H_2O_2 + 7.5ml 的 HF + 15ml 的 H_2O 水溶液化学减薄至 20—30 μ m,然后在 80% 乙醇 + 20% 高氯酸溶液中电解抛光,制成的薄膜在 JSEM-200 电子显微镜下观察,获得了三套基体和析出相的合成的电子衍射图,即 $(001)_{基} \parallel (110)_{相}$; $(013)_{基} \parallel (120)_{相}$; $(\bar{1}13)_{基} \parallel (3\bar{1}4)_{相}$ 。其一如图 5 所示。

根据电子衍射图的计算,合金的基体为面心立方(有序)结构,晶格参数为 $5.70 \pm 0.03 \text{ \AA}$,介于 Fe_3Al 和 Fe_3Si 之间。析出相为 $Fe_3(Si, Al)C_x$,晶格参数为 $3.80 \pm 0.03 \text{ \AA}$ 。

为了确定基体与析出相的取向关系,我们从三套合成电子衍射图中,获得了基体与析出相具有下列取向关系:

第一套	$(001)_{基} \parallel (110)_{相}$,	(1)
	$[100]_{基} \parallel [00\bar{1}]_{相}$,	(2)
	$[010]_{基} \parallel [\bar{1}10]_{相}$,	(3)
第二套	$(013)_{基} \parallel (120)_{相}$,	(4)
	$[100]_{基} \parallel [00\bar{1}]_{相}$,	(5)
第三套	$(\bar{1}13)_{基} \parallel (3\bar{1}4)_{相}$,	(6)
	$[110]_{基} \parallel [\bar{1}\bar{1}\bar{1}]_{相}$.	(7)

三、结果的讨论

1. 关于基体的结构与晶格参数

我们从 Fe-Si-Al 铸态合金和在 1150 $^{\circ}C$ 经两小时氢气退火的合金的薄膜中,获得了单晶电子衍射图,发现到基体为有序面心立方 $Fe_3(Al, Si)$ 结构,其晶格参数为 $5.70 \pm 0.03 \text{ \AA}$,该值处于 Fe_3Si 和 Fe_3Al 晶格参数之间,说明部份 Si 被 Al 所置换。所获得的晶格参数与 Селицкий^[7] 的结果相比恰好大一倍,其原因是 Селицкий^[7] 将基体视为体心立方结构。我们知道, $Fe_3(Al, Si)$ 无序时是体心立方结构,有序化后变为由八个基体单胞构成的面心立方点阵,点阵常数为体心点阵常数的两倍。在这个超点阵中有四套面心立方亚点阵,Fe 原子占有其中三套,Al 原子占有其余的一套。如图 6 所示。

2. 关于析出相与基体的取向关系

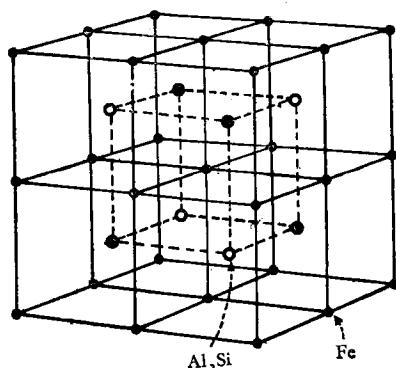


图 6 $Fe_3(Al, Si)$ 的超点阵结构

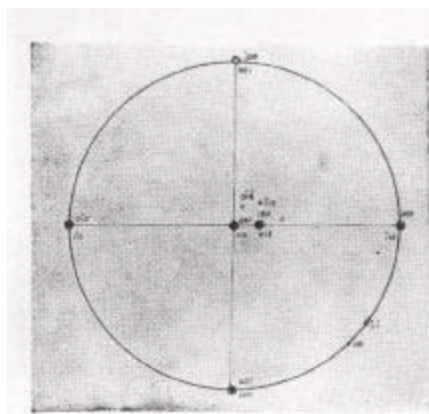


图 7 $(001)_{基} \parallel (110)_{相}$ 的极射赤面投影图

我们将图 5(d) 的合成电子衍射图(实线为基体, 虚线为析出相)用极射赤面投影图 7 来表示, 实点是基体, 圆圈是析出相, 两者相重表示晶向有平行的关系。

$$\begin{aligned} \text{如} \quad & (001)_{\text{基}} \parallel (110)_{\text{相}}, & (1)' \\ & [100]_{\text{基}} \parallel [00\bar{1}]_{\text{相}}, & (2)' \\ & [010]_{\text{基}} \parallel [\bar{1}10]_{\text{相}}, & (3)' \\ & (013)_{\text{基}} \parallel (120)_{\text{相}}. & (4)' \end{aligned}$$

此外, 还有一些晶向对有接近平行关系, 如

$$\begin{aligned} & (\bar{1}13)_{\text{基}} \parallel (3\bar{1}\bar{4})_{\text{相}} \quad \text{差 } 10^\circ, & (5)' \\ & [110]_{\text{基}} \parallel [\bar{1}\bar{1}\bar{1}]_{\text{相}} \quad \text{差 } 10^\circ. & (6)' \end{aligned}$$

这正好是上述 (1) — (7) 式七种晶向平行的关系, 但 (5)' 和 (6)' 式误差较大, 这是由于用斑点衍射图测定晶体取向的不准确性造成的。从理论上讲, 晶体转动, 倒易点阵也随之转动, 斑点衍射图也应随之变化。但是, 在实际上, 当晶体转动的角度不大时, 斑点衍射图往往并无明显变化。因此, 上述 (5)' 和 (6)' 式很可能属于 $(001)_{\text{基}} \parallel (110)_{\text{相}}$, $[100]_{\text{基}} \parallel [00\bar{1}]_{\text{相}}$, $[010]_{\text{基}} \parallel [\bar{1}10]_{\text{相}}$ 十八种取向关系中的一种, 而不是新的取向关系。由于碳化物与基体存在着良好的取向关系, 所以容易析出, 而且稳定。

3. 关于析出相 $\text{Fe}_3(\text{Al}, \text{Si})\text{C}_x$ 的化学成份

Fe-Si-Al 合金中晶内和晶界均有立方结构, 棒状析出相 $\text{Fe}_3(\text{Al}, \text{Si})\text{C}_x$ 。用电子探针测得 C 含量为 3% (重量), 其结果偏低。这是由于 C 为轻元素, 激发量少。另一原因是析出相太细, 选区分析尺寸可能包含部分基体所致。探针和能谱均证实基体和析出相均含有 Fe, Si, Al 三元素。但由于它们的化学性质类似, 分离很困难, 获得的粉末量很少, 所以未能获得化学分析的定量结果。析出相随着退火温度的提高而尺寸变小和数量减小, 晶粒粗化, 磁性得到改善。

4. 关于析出相的结构

从析出相萃取碳复型的电子衍射图中得知, 全奇全偶指数的衍射斑强度较强, 奇偶混合的指数其强度弱; $\{110\}$ 衍射比 $\{100\}$ 衍射弱得多, 也就是说 $h + k + l = \text{偶数}$ 的斑点比 $h + k + l = \text{奇数}$ 的斑点要弱得多, 见图 8。

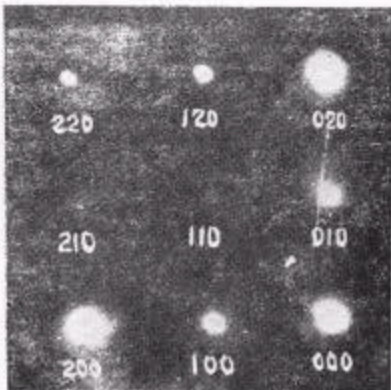


图 8 $\text{Fe}_3(\text{Al}, \text{Si})\text{C}_x$ 相 $[001]$ 晶带的电子衍射谱

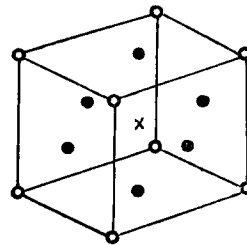


图 9 $\text{Fe}_3(\text{Al}, \text{Si})\text{C}_x$ 晶胞

“●”为 Fe 原子; “○”为 Al 原子; “x”为 C 原子。

这不能简单用 Fe, Al, Si 原子作 Cu_3Au 型有序面心立方分布的衍射强度规律来解释, 还要考虑 C 原子有序分布对衍射的贡献。

根据间隙原子在面心立方结构中, 具有三种排列规律^[6]。我们假定 $\text{Fe}_3(\text{Al}, \text{Si})\text{C}_x$ 晶胞内原子分布如图 9 所示。Fe 原子在面心位置, Al, Si 原子在顶角, C 原子在体心。计算 $\text{Fe}_3(\text{Al}, \text{Si})\text{C}_x$ 相的结构因子:

$$F(h, k, l) = f_{\text{Al, Si}} + f_{\text{Fe}} \left[\exp 2\pi i \left(\frac{h}{2} + \frac{k}{2} \right) + \exp 2\pi i \left(\frac{k}{2} + \frac{l}{2} \right) + \exp 2\pi i \left(\frac{l}{2} + \frac{h}{2} \right) \right] + f_{\text{C}} \exp 2\pi i \left(\frac{h}{2} + \frac{k}{2} + \frac{l}{2} \right),$$

$$\text{当 } h + k + l = 2n \text{ 时 } \quad F = f_{\text{Al, Si}} - f_{\text{Fe}} + f_{\text{C}},$$

$$\text{当 } h + k + l = 2n + 1 \text{ 时 } \quad F = f_{\text{Al, Si}} - f_{\text{Fe}} - f_{\text{C}}.$$

根据电子对轻重原子散射能力差别不是太大, 所以

$$f_{\text{Fe}} \approx f_{\text{Al, Si}} + f_{\text{C}},$$

因此

$$|f_{\text{Al, Si}} + f_{\text{C}} - f_{\text{Fe}}| < |f_{\text{Al, Si}} - f_{\text{C}} - f_{\text{Fe}}|.$$

这与实际观察结果符合得很好。由此看来, 本文提出的 $\text{Fe}_3(\text{Al}, \text{Si})\text{C}_x$ 相的结构模型是可信的。Oshima 等人^[9]对 Fe_3AlC 相的结构进行过研究, 其结果与本实验对 $\text{Fe}_3(\text{Al}, \text{Si})\text{C}_x$ 所获得的结果有相似的情形。

四、结 论

1. Fe-Si-Al 合金存在着两种有序相, 在较低温度下呈 DO_3 型, 在较高温度下呈 B_2 型。 DO_3 型的 $\text{Fe}_3(\text{Al}, \text{Si})$ 的晶格参数为 $5.70 \pm 0.03 \text{ \AA}$ 。

2. 基体与析出相的取向关系如下:

$$(001)_{\text{基}} \parallel (110)_{\text{相}},$$

$$[100]_{\text{基}} \parallel [00\bar{1}]_{\text{相}},$$

$$[010]_{\text{基}} \parallel [\bar{1}10]_{\text{相}}.$$

3. 析出相 $\text{Fe}_3(\text{Al}, \text{Si})\text{C}_x$ 的化学成份为 $\text{Fe}_3\text{Al}_{0.48}\text{Si}_{0.36}\text{C}_{0.25}$ 。

4. 析出相的结构为 Fe 原子在面心位置, Al, Si 原子在顶角, C 原子在体心的立方结构。其晶格参数为 $3.80 \pm 0.03 \text{ \AA}$ 。

本工作得到我院戴礼智、马翔、孙桂琴、王振昌、帅仁杰等同志的协助, 特此志谢。

参 考 文 献

- [1] H. Masumoto, *Sci. Res. Tohoku Univ.*, ser. 1 (1936), 388.
- [2] C. Heck, *Magnetic Materials and their Applications* (1974), p. 345.
- [3] A. M. Глезер, Б. В. Молотилов, В. Е. Полищук, Я. П. Селицкий, *ФММ*, **32**(1971), 713.
- [4] Д. А. Кешельсон, В. Е. Полищук, *ФММ*, **36** (1973), 321.
- [5] D. J. Schmatz, V. F. Zackay, *Trans. ASM*, **51** (1959), 299.
- [6] Н. Г. Лахман, Б. Г. Лившиц, *Изв. Выс. Учеб. Зав. (чер. Мет.)*, **9** (1960), 148.

- [7] Я. П. Селицкий, ЖФХ, **20** (1946), 597.
[8] 冯端等, «金属物理»上册, 科学出版社, p. 145.
[9] R. Oshima *et al.*, *Met. Trans.*, **3** (1972), 2163.

AN INVESTIGATION ON THE STRUCTURE OF Fe-Si-Al ALLOY

XU WEN-CHONG SU XIU-JIN

(*Beijing Institute of Iron and Steel Research*)

ABSTRACT

The structure of the high magnetic permeability Fe-Si-Al alloy containing about 10 percent Al and 5 percent Si has been investigated. By using the foil specimen technique of electron microscope, the structure of matrix was found as ordered fcc $Fe_3(Al, Si)$ phase, its lattice parameter being $5.70 \pm 0.03\text{\AA}$. This value lies between the values of the lattice parameter of Fe_3Si and Fe_3Al . This explains that a proportion of the silicon atoms is replaced by the aluminium atoms. Three sets of electron diffraction patterns of the matrix combined with the precipitated phase were obtained and their orientation relationships determined.

The carbon replica of the extracted precipitated phase in selected regions is diffracted by contrast in the electron microscope. The $Fe_3(Al, Si) C_2$ phase is a cubic structure. It might be suggested that the Fe atoms occupy the positions of face centres, Al(Si) atoms occupy the cube corners, and the carbon atoms occupy the body centres.