

# Fe-C-Sb 合金中液态急冷获得的 $\epsilon$ 相的分解

陈熙琛 易孙圣 王祖嵩

(中国科学院物理研究所)

吴德海 林子为 李春立 梁光启 卢锦文

(清华大学)

1980年9月17日收到

## 提 要

本工作用示差热分析法,淬火样品X射线衍射法和 Guinier-Lenné 透射式高温单色聚焦粉末照相法研究了 Fe-C-Sb 合金中液态急冷获得的  $\epsilon$  相的高温分解过程。实验结果指出,  $\epsilon$  相在 125℃ 开始分解,首先分解成  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>C, 而后在 450℃ 分解成  $\alpha$ -Fe, 并析出 Sb 和 Fe<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>, 还保留有  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>C; 在 550℃ 以后  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>C 转变成 Fe<sub>3</sub>C, 并在 770℃ 时发生 Fe 的  $\alpha \rightarrow \gamma$  转变,在 800℃ 时主要组成相为:  $\gamma$  Fe, Sb, Fe<sub>3</sub>C (Fe<sub>3</sub>Sb 分解); 在冷却过程中 750℃ 发生 Fe 的  $\gamma \rightarrow \alpha$  转变,冷至室温时的主要组成相是:  $\alpha$  Fe, Fe<sub>3</sub>C, Sb, Fe<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>。

## 一、前 言

近年来铁及其合金中的  $\epsilon$  相引起了人们的极大关注。 $\epsilon$  相是铁在高压 (>130 千巴) 下的一个密排六方的相<sup>[1]</sup>。Wohlfarth 等认为  $\epsilon$  相可能是低温 ( $T_c \leq 0.25$  K) 的超导体<sup>[2]</sup>。Ruhl 和 Cohen 于 1976 年曾发现这一高压相可以用液态急冷法在 Fe-C, Fe-C-Si 合金中在常压下获得<sup>[3,4]</sup>。本文作者不久前曾在 Fe-C(3.9%)-Sb(5.6%) 中用液态急冷法获得了  $\epsilon$  相<sup>[5]</sup>, 它的晶格常数是:  $a = 2.642$  埃,  $c = 4.346$  埃,  $c/a = 1.645$ 。在常温常压下的  $\epsilon$  相将有更大的研究价值。Cohen 对 Fe-C-Si 合金中液态急冷法获得的  $\epsilon$  相的分解进行了较详细的研究<sup>[4]</sup>。本文的目的在于研究 Fe-C-Sb 合金中用液态急冷法获得的  $\epsilon$  相的高温分解。

## 二、实验方法及结果分析

合金(3.9% C, 5.6% Sb, 90.5% Fe, 重量百分比)置于石英管中,在氩气保护下用高频炉熔化。将合金熔体射在以 3000 转/分速度旋转的铍青铜轧辊间,以  $10^5$ — $10^6$ ℃/秒的冷却速度制成薄带。经 X 射线分析,确定它是  $\epsilon$  相。

本工作对这一  $\epsilon$  相的分解进行了示差热分析和 X 射线分析,采用了两种 X 射线物相分析方法:一是将  $\epsilon$  相样品加热至预定温度淬火来固定高温结构,而后在常温下对不同

温度淬火的样品进行 X 射线衍射分析;二是用 Guinier-Lenné 透射式高温单色聚焦粉末衍射照相机对  $\epsilon$  相在不同温度下直接进行照相。

示差热分析 在 Dupont-990 型示差热分析仪上进行,用高纯氮保护,差热分析曲线见图 1。从图 1 中可见当升温速度为  $10^\circ\text{C}/\text{分}$  时,在  $180^\circ\text{C}$  出现了一个较大的放热峰,在

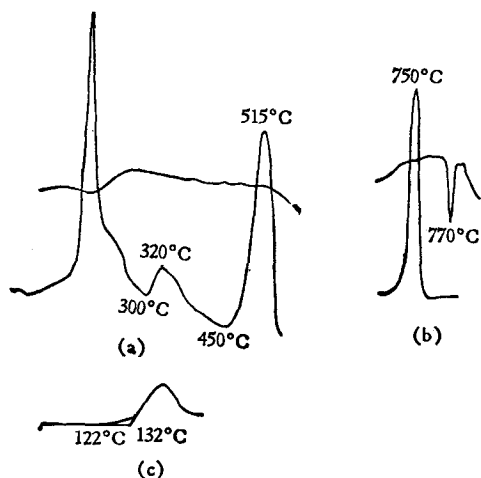


图 1 差热分析曲线

- (a)—— $10^\circ\text{C}/\text{分}$ , 2 毫伏/厘米;  
 (b)—— $10^\circ\text{C}/\text{分}$ , 0.4 毫伏/厘米;  
 (c)—— $1^\circ\text{C}/\text{分}$ , 0.4 毫伏/厘米

$320^\circ\text{C}$  出现了一个小的放热峰,而后当温度升至  $510^\circ\text{C}$  时又出现了一个较大的放热峰。在  $770^\circ\text{C}$  出现了一个明显的吸热峰。温度升至  $800^\circ\text{C}$  以后以同样的速度冷却,在冷却过程中,仅仅在  $750^\circ\text{C}$  出现了一个放热峰,而在其它温区未曾发现热效应。差热分析指明在  $750-770^\circ\text{C}$  之间存在着一个可逆相变,而在升温曲线上的其它放热峰均属不可逆过程的反映。当升温速率为  $1^\circ\text{C}/\text{分}$  (图 1(c)) 时,在  $132^\circ\text{C}$  可观察到一个很小的放热峰,而当升温过快时它将被湮没。这一点说明了在  $132^\circ\text{C}$  分解热效应较小。

淬火样品衍射分析 将  $\epsilon$  相样品置于石英管中,抽空至  $4 \times 10^{-2}$  托,然后冲入适量的氦气做传热介质,封成安瓶。将封好的样品在淬火炉中进行热处理。升温速度为  $10^\circ\text{C}/\text{分}$ ,

当温度升至  $125^\circ\text{C}$ ,  $300^\circ\text{C}$ ,  $450^\circ\text{C}$ ,  $550^\circ\text{C}$  和  $800^\circ\text{C}$  时依次淬火于  $15^\circ\text{C}$  水中。淬火后的样品用 Iso-Debyeffe 型衍射仪进行衍射分析。分析时用的辐射是  $\text{FeK}_\alpha$ , 管压为 30 千伏,管流为 12 毫安。物相分析结果见表 1。

表 1

| No. | 淬火温度<br>( $^\circ\text{C}$ ) | 相 组 成                                                                 |
|-----|------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|
| 1   | 110                          | $\epsilon$ 相                                                          |
| 2   | 125                          | $\epsilon$ 相, $\epsilon\text{-Fe}_2\text{C}$                          |
| 3   | 300                          | $\epsilon\text{-Fe}_2\text{C}$                                        |
| 4   | 450                          | $\epsilon\text{-Fe}_2\text{C}$ , $\text{Fe}_3\text{Sb}_2$             |
| 5   | 550                          | $\alpha\text{-Fe}$ , $\text{Fe}_3\text{C}$ , $\text{Fe}_3\text{Sb}_2$ |
| 6   | 800                          | 马氏体 $\text{Fe}_3\text{C}$                                             |

高温照相 用 Guinier-Lenné 透射式高温单色聚焦粉末衍射照相机对  $\epsilon$  相在不同温度下进行照相。为了防止样品在高温下氧化,样品室的真空度始终保持在  $5 \times 10^{-5}$  托。照相用的 X 射线辐射是  $2 \times 10$  毫米<sup>2</sup> 的大焦点 Co 靶,管压为 35 千伏。管流为 20 毫安。每拍一张照片需要两小时。样品加热温度是用 DWK-702 精密温度控制仪控制,控温精度为  $\pm 1^\circ\text{C}$ 。照相温度是根据差热分析结果确定的。为了仔细观察  $\epsilon$  相在较低温区分解的过程,在  $125^\circ\text{C}$  以下也进行了不同温度的拍照。各种温度下  $\epsilon$  相分解产物见表 2。

表 2

| No. | 照相温度<br>(°C) | 主 要 组 成 相                                                                         |
|-----|--------------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| 1   | 室温(25)       | $\epsilon$ 相                                                                      |
| 2   | 110          | $\epsilon$ 相                                                                      |
| 3   | 125          | $\epsilon$ 相, $\epsilon$ -Fe <sub>2</sub> C                                       |
| 4   | 450          | $\epsilon$ -Fe <sub>2</sub> C, Fe <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub> , Sb, $\alpha$ -Fe |
| 5   | 600          | Fe <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub> , Fe <sub>3</sub> C, Sb, $\alpha$ -Fe             |
| 6   | 800          | Fe <sub>3</sub> C, Sb, $\gamma$ -Fe                                               |
| 7   | 冷至室温         | Fe <sub>3</sub> C, Fe <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub> , Sb, $\alpha$ -Fe             |

从表 2 可知,在温度低于 110°C 没有观察到结构相变。在 125°C 时开始出现  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>C ( $\epsilon$  碳化物),但是  $\epsilon$  相尚未完全消失。在 125—300°C 温度区间衍射线变得很宽且弥散。因此,要较准确地测定点阵常数是困难的。在 300°C 时除了衍射线还很弥散外,而且衍射线的位置产生了明显的位移,这可能是由于  $\epsilon$  碳化物的膨胀引起的。在 450°C 时析出  $\alpha$ -Fe, Sb 和 Fe<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>。当温度升到 600°C 时开始出现 Fe<sub>3</sub>C。这时主要组成相是 Fe<sub>3</sub>C, Sb,  $\alpha$ -Fe, Fe<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>。在 800°C 时出现了  $\gamma$ -Fe。在 800°C 保温两小时后随炉冷却至室温,并拍摄室温照片。经过上述加热过程之后, $\epsilon$  相分解成 Fe<sub>3</sub>C, Fe<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>, Sb 和  $\alpha$ -Fe。

综合以上三种方法所得到的结果,可以看出  $\epsilon$  相的高温分解过程是 132°C [差热分析曲线上的小放热峰(图 1(c))]标志着  $\epsilon$  相开始分解;在 180°C 出现的较大的放热峰(图 1(a))是由于  $\epsilon$  相分解成  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>C 所产生的。在差热分析曲线中 320°C 处的小放热峰可能是由于 Sb 的析出,  $\alpha$ -Fe 和 Fe<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub> 的产生而引起的,而在 510°C 处的较大的放热峰则是形成 Fe<sub>3</sub>C 的反映。770°C 处的吸热峰(图 1(b))显然是  $\alpha$ -Fe  $\rightarrow$   $\gamma$ -Fe 转变的反映,在降温过程中于 750°C 所出现的放热峰则是  $\gamma$ -Fe  $\rightarrow$   $\alpha$ -Fe 转变的反映。可见 750—770°C 区间出现的吸、放热峰是一个可逆的相变过程,而在 600°C 以前的各放热峰均系不可逆的相变。

从淬火样品 X 射线衍射分析结果与高温 X 射线照相结果相比较,可以看出,二者所得到的结果不完全一致,其原因可能是由于淬火样品是在连续升温过程中取样的,保温时间短以及衍射仪的灵敏度较差,故而 Sb 的衍射线没有明显观察到。

$\epsilon$  相在加热过程中在各个温度下所得产物的高温照片中的 X 射线衍射线都是比较宽的,这可能是由于  $\epsilon$  相分解产物的晶粒比较细小,也可能是分解时产生的应力较大所致。为了验证这一看法,我们在相同的条件下,对在 Fe-C-Si 合金中用液态急冷法获得的  $\epsilon$  相进行了高温照相。从所得照片中可以看到,在 460°C 以前  $\epsilon$  相及其分解产物的 X 射线衍射线比较弥散,但比同一温区 Fe-C-Sb 的线条弥散程度要小得多。而且在 600°C 以上的 X 射线衍射线却十分清晰,没有弥散现象。因此,作者们认为 Fe-C-Sb 合金中  $\epsilon$  相分解时产生的应力要比在 Fe-C-Si 合金中的应力大。

### 三、结 论

1. Fe-C-Sb 合金中液态急冷获得的  $\epsilon$  相在常温下较稳定,经 150 天尚无分解的迹象。
2. 这一  $\epsilon$  相在 110°C 以下没有产生分解。它的高温分解过程是: 在 125—300°C 之

间  $\epsilon$  相分解成  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{C}$ ; 在  $450^\circ\text{C}$ ,  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{C}$  分解成  $\alpha\text{-Fe}$ ,  $\text{Fe}_3\text{Sb}_2$ , Sb 和保存一定量的  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{C}$ ; 当温度升至  $550^\circ\text{C}$  开始生成  $\text{Fe}_3\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$  时的主要相为  $\alpha\text{-Fe}$ ,  $\text{Fe}_3\text{C}$ ,  $\text{Fe}_3\text{Sb}_2$ , Sb; 在  $770^\circ\text{C}$  发生  $\alpha\text{-Fe} \rightarrow \gamma\text{-Fe}$  转变,  $800^\circ\text{C}$  时的主要组成相为  $\gamma\text{-Fe}$ ,  $\text{Fe}_3\text{C}$  和 Sb (显然  $\text{Fe}_3\text{Sb}_2$  分解); 在冷却过程中  $750^\circ\text{C}$  发生  $\gamma\text{-Fe} \rightarrow \alpha\text{-Fe}$  转变, 冷至室温后的主要组成相则为  $\alpha\text{-Fe}$ ,  $\text{Fe}_3\text{C}$ , Sb 和  $\text{Fe}_3\text{Sb}_2$  (在冷却过程中重新析出)。

### 参 考 文 献

- [1] R. L. Clendenen, H. G. Drickamer, *J. Phys. and Chem. of Solids*, **25**(1964), 865.
- [2] E. P. Wohlfarth, *Phys. Lett.*, **A75**(1979), 141.
- [3] R. C. Ruhl, M. Cohen, *Acta Metallurgica*, **15**(1967), 159.
- [4] R. C. Ruhl, M. Cohen, *Trans. of the Metallurgical Society of AIME*, **245**(1969), 241.
- [5] 吴德海等, 物理学报 **30**(1981), 260.

## DECOMPOSITION OF THE $\epsilon$ -PHASE OBTAINED BY MEANS OF SPLAT QUENCHING IN THE Fe-C-Sb ALLOY

CHEN SY-SEN YI SUN-SHENG WANG ZU-LUN

(Institute of Physics, Academia Sinica)

WU DE-HAI LIN ZHI-WEI LI CUN-LI LIANG QUANG-QI LU JIN-WEN

(Qinghua University)

### ABSTRACT

This work investigates the high temperature decomposition process of the  $\epsilon$ -phase obtained by means of splat quenching in the Fe-C-Sb alloy by using differential thermal analysis, quenching sample X-ray diffraction analysis and powder photography employing Guinier-Lenne transmission high temperature monochromatic focusing camera. The results indicate that the  $\epsilon$ -phase begins to decompose at  $125^\circ\text{C}$ . At first, it decomposes into  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{C}$ , then  $\alpha\text{-Fe}$ , Sb and  $\text{Fe}_3\text{Sb}_2$  appear at  $450^\circ\text{C}$ , but  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{C}$  remains at that temperature. Above  $550^\circ\text{C}$ , the  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{C}$  phase transforms into  $\text{Fe}_3\text{C}$ . The transformation of the  $\alpha\text{-Fe} \rightarrow \gamma\text{-Fe}$  was found to be at  $770^\circ\text{C}$ , and at  $800^\circ\text{C}$  the main phases are:  $\gamma\text{-Fe}$ , Sb and  $\text{Fe}_3\text{C}$ . The transformation of the  $\gamma\text{-Fe} \rightarrow \alpha\text{-Fe}$  was found to take place at  $750^\circ\text{C}$  during the cooling. The main phases at room temperature are:  $\alpha\text{-Fe}$ ,  $\text{Fe}_3\text{C}$ , Sb and  $\text{Fe}_3\text{Sb}_2$ .